



등록특허 10-2107367



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월07일  
(11) 등록번호 10-2107367  
(24) 등록일자 2020년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*G03F 7/32* (2006.01) *C11D 1/40* (2006.01)  
*H01L 21/027* (2006.01)

(52) CPC특허분류

*G03F 7/32* (2013.01)  
*C11D 1/40* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7003355

(22) 출원일자(국제) 2013년07월01일  
심사청구일자 2018년06월28일

(85) 번역문제출일자 2015년02월06일

(65) 공개번호 10-2015-0036461

(43) 공개일자 2015년04월07일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2013/055392

(87) 국제공개번호 WO 2014/009847

국제공개일자 2014년01월16일

(30) 우선권주장

61/669,686 2012년07월10일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP1999295902 A

JP2009237169 A

KR1020030012692 A

KR1020050078903 A

(73) 특허권자  
巴斯프 에스이  
독일 루드비히sha펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38

(72) 발명자  
클리프 안드레아스  
독일 67245 람브스하임 퍼크토리아링 15  
흔치우크 안드레이  
독일 67063 루드비히sha펜 슈말레 가쎄 1  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 18 항

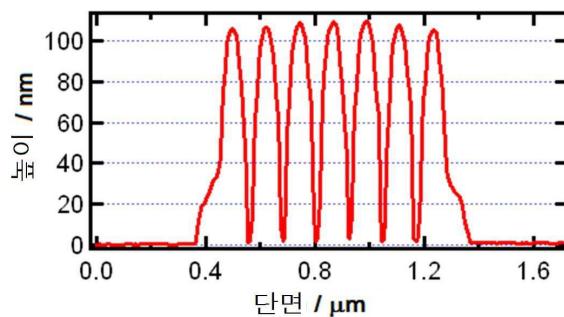
심사관 : 안선형

(54) 발명의 명칭 제미니 첨가제를 포함하는 항 패턴 붕괴 처리용 조성물

### (57) 요약

반도체 기판 처리용 조성물에 있어서의 제미니 첨가제의 용도가 제공된다. 상기 조성물은 집적 회로 소자, 광학 소자, 미세기계 및 기계 정밀 소자의 제조, 특히 포토레지스트의 현상 및 식각후 잔류물 제거에 의한 패턴 붕괴 방지 과정에 유용하다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류

**H01L 21/0274** (2013.01)

(72) 발명자

**외터 컨터**

독일 67227 프랑켄탈 한스-폰-마레스-슈트라쎄 21

---

**비트너 크리슈티안**

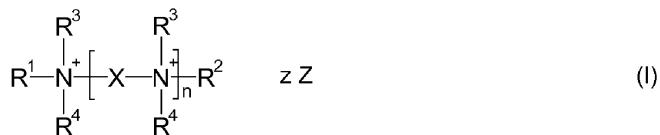
독일 64625 벤스하임 니더발트슈트라쎄 50

## 명세서

## 청구범위

## 청구항 1

포토레지스트의 현상 후 반도체 기판의 결합 감소 린스를 위한 수성 조성물에 있어서 하기 일반식 I의 제미니(gemini) 첨가제:



식 중,

X는 각각의 반복 단위 1 내지 n에 대해 독립적으로 하기로부터 선택되는 2가 기이고

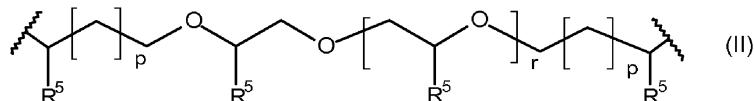
(a) 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알칸디일 (이는 임의로 치환될 수 있고, O 및 N로부터 선택되는 5개 이하의 헤테로원자에 의해 임의로 개입될 수 있음),

(b) C<sub>5</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알칸디일 (이는 임의로 치환될 수 있고, O 및 N로부터 선택되는 5개 이하의 헤테로원자에 의해 임의로 개입될 수 있음),

(c) 화학식 -X<sup>1</sup>-A-X<sup>2</sup>- (식 중, X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>7</sub> 선형 또는 분지형 알칸디일로부터 선택되고,

A는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>12</sub> 방향족 모이어티 또는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>30</sub> 시클로알칸디일로부터 선택됨)의 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 유기 기 (이의 H 원자는 임의로 치환될 수 있고, 이의 C 원자는 O 및 N로부터 선택되는 5개 이하의 헤테로원자로 임의로 개입될 수 있음),

(d) 하기 화학식 II의 폴리옥시알킬렌 2가 라디칼:

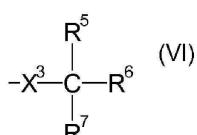


(식 중, p는 0 또는 1이고, r은 1 내지 100의 정수이고, R<sup>5</sup>는 H 및 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬 기로부터 선택됨);

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 히드록시알킬, 또는 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 옥시알킬렌 단독 또는 공중합체 (이들은 모두 임의로 추가로 치환될 수 있음)로부터 선택되는 1가 기이고;

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 독립적으로,

하기 화학식 VI :



(식 중,

X<sup>3</sup>은 화학 결합 및 선형 또는 분지형, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알칸디일, 및 메탄디일로부터 선택되고,

$R^5$  는 OH, H 및 선형 또는 분지형  $C_1-C_5$  알킬, 및 메틸로부터 선택되고,

$R^6$  은  $H$  및 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬,  $C_1$  내지  $C_{20}$  시클로알킬,  $C_1$  내지  $C_{20}$  아릴,  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬아릴 및  $C_1$  내지  $C_{20}$  아릴알킬로부터 선택되고,

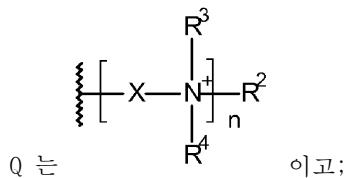
$R^7$  은 H 및 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬, 메틸 및 tert. 부틸로부터 선택됨) 및

$C_2$  내지  $C_4$  옥시알킬렌 단독 또는 공중합체 (이들은 모두 임의로 치환될 수 있음)

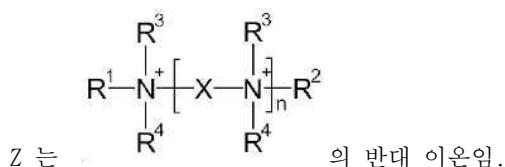
로부터 선택되는 1가 기이고,

쌍 (pair-wise)  $R^3 - R^4$  및 인접한  $R^4 - R^4$  및  $R^3 - R^3$  은 임의로 함께 2가 기 X 를 형성할 수 있고, 또한 분지에 의해 문자의 연속 Q 일 수 있고, n 이 2 이상인 경우,  $R^3, R^4$  또는  $R^3$  및  $R^4$  는 또한 수소 원자일 수 있고;

$n$  은 1 내지 5 의 정수이거나, 또는,  $X$ ,  $R^3$  및  $R^4$  중 하나 이상이  $C_2$  내지  $C_4$  폴리옥시알킬렌 기를 포함하는 경우에,  $n$  은 1 내지 10000 의 정수일 수 있고, 다만, 하나 이상의  $Q$  가 존재하는 경우,  $n$  은 분자  $Q$  의 모든 반복 단위를 포함하고;



$z$  는 전체적 계면활성제가 전기적으로 하전되지 않도록 선택되는 정수이고;



청구항 2

제 1 항에 있어서, X 는 미치환 선형 또는 분지형  $C_3-C_{12}$  알카니일로부터 선택되는 제미니 첨가제.

청구항 3

제 1 항에 있어서, X 는 부탄-1,6-디일, 헥산-1,6-디일, 또는 옥탄-1,8-디일로부터 선택되는 세미니 철가재.

청구항 4

제 1 항에 있어서, X 는 화학식  $X^3-O-X^4$ 로부터 선택되고, 식 중  $X^3$  및  $X^4$  는 선형 또는 분지형  $C_1-C_9$  알칸디일인 제미니 칡가제.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,  $X^1$  및  $X^2$  는 독립적으로 메탄디일, 에탄디일, 프로판디일 및 부탄디일로부터 선택되고, A 는 벤젠 및 안트라센으로부터 선택되는 제미니 첨가제.

청구항 6

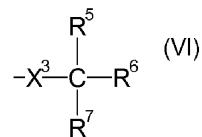
제 1 항에 있어서,  $R^1$  및  $R^2$  는 독립적으로  $C_1-C_{12}$  알칸디일로부터 선택되는 제미니 첨가제.

청구항 7

제 1 항에 있어서,  $R^1$  은 H로부터 선택되고,  $R^2$  는 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 히드록시알킬, 또는 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 옥시알킬렌 단독 또는 공중합체 (이들은 모두 임의로 추가로 치환될 수 있음)로부터 선택되는 제미니 첨가제.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,  $R^3$  및  $R^4$  는 하기 화학식 VI 으로부터 선택되는 제미니 첨가제:



식 중,

$X^3$  은 화학 결합 및 선형 또는 분지형, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알칸디일, 및 메탄디일로부터 선택되고,

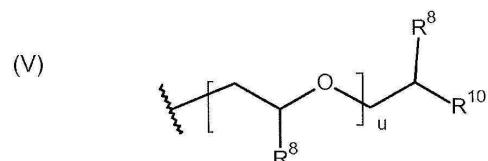
$R^5$  는 OH, H 및 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> 알킬, 및 메틸로부터 선택되고,

$R^6$  은 H 및 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬아릴 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴알킬로부터 선택되고,

$R^7$  은 H 및 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, 메틸 및 tert. 부틸로부터 선택됨.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,  $R^3$  및  $R^4$  는 하기 화학식 V 으로부터 선택되는 제미니 첨가제:



식 중,

u 는 0 내지 100 의 정수이고;

$R^8$  은, 각각의 반복 단위 u 에 대해 독립적으로, H 및 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>2</sub> 알킬 기로부터 선택되고,

$R^{10}$  은 히드록시 (-OH), 카르복시 (-CO-OH 또는 그것의 염), 아민 (-NH<sub>2</sub>), 아미드 (-CO-NH<sub>2</sub>), 술톤아미드 (-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), 술포네이트 (-SO<sub>2</sub>OH 또는 그것의 염), 술페이트 (-OSO<sub>2</sub>OH 또는 그것의 염), 포스포네이트 (-PO(OH)<sub>2</sub> 또는 그것의 염) 및 포스페이트 (-O-PO(OH)<sub>2</sub>, 또는 그것의 염) 으로부터 선택됨.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 기판이 30 nm 이하의 개구 (aperture) 를 포함하는 구조를 포함하는 제미니 첨가제.

#### 청구항 11

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 반도체 기판의 클리닝을 위한 제미니 첨가제.

## 청구항 12

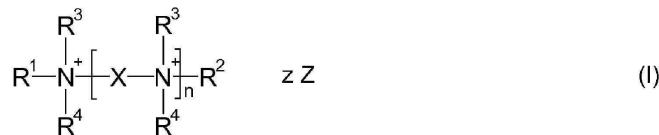
삭제

## 청구항 13

하기 단계를 포함하는, 접적 회로 소자, 광학 소자, 미세기계 및 기계 정밀 소자의 제조 방법:

- (a) 기판을 제공하는 단계,
- (b) 기판에 포토레지스트 층을 제공하는 단계,
- (c) 포토레지스트 층을 액침 (immersion) 용액의 존재 또는 부재 하에 마스크 (mask) 를 통하여 화학 방사선에 노광 (exposure) 시키는 단계,
- (d) 기판을 포토레지스트 현상용 조성물과 1 회 이상 접촉시켜 선-공간 치수 (line-space dimension) 32 nm 이하 및 종횡비 (aspect ratio) 2 초과를 갖는 패턴 (pattern) 을 수득하는 단계,
- (e) 기판을 수성 클리닝 조성물과 1 회 이상 접촉시키는 단계,

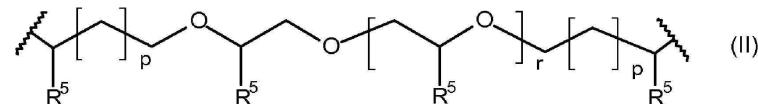
여기서 단계 (e) 의 하나 이상의 클리닝 조성물은 하기 화학식 (I) 의 제미니 침가제를 포함함:



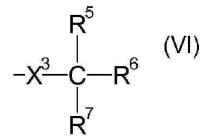
식 중,

X 는 각각의 반복 단위 1 내지 n 에 대해 독립적으로 하기로부터 선택되는 2가 기이고

- (a) 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알칸디일 (이는 임의로 치환될 수 있고, O 및 N로부터 선택되는 5 개 이하의 헤테로원자에 의해 임의로 개입될 수 있음),
- (b) C<sub>5</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알칸디일 (이는 임의로 치환될 수 있고, O 및 N로부터 선택되는 5 개 이하의 헤테로원자에 의해 임의로 개입될 수 있음),
- (c) 화학식 -X<sup>1</sup>-A-X<sup>2</sup>- (식 중, X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup> 는 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>7</sub> 선형 또는 분지형 알칸디일로부터 선택되고, A 는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>12</sub> 방향족 모이어티 또는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>30</sub> 시클로알칸디일로부터 선택됨) 의 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 유기 기 (이의 H 원자는 임의로 치환될 수 있고, 이의 C 원자는 O 및 N로부터 선택되는 5 개 이하의 헤테로원자로 임의로 개입될 수 있음),
- (d) 하기 화학식 II 의 폴리옥시알킬렌 2가 라디칼:

(식 중, p 는 0 또는 1 이고, r 은 1 내지 100 의 정수이고, R<sup>5</sup> 는 H 및 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬 기로부터 선택됨);R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 히드록시알킬, 또는 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 옥시알킬렌 단독 또는 공중합체 (이들은 모두 임의로 추가로 치환될 수 있음)로부터 선택되는 1가 기이고;R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 독립적으로,

하기 화학식 VI :



(식 중,

$X^3$  은 화학 결합 및 선형 또는 분지형,  $C_1$  내지  $C_4$  알칸디일, 및 메탄디일로부터 선택되고,

$R^5$  는  $OH$ ,  $H$  및 선형 또는 분지형  $C_1-C_5$  알킬, 및 메틸로부터 선택되고,

$R^6$  은  $H$  및 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬,  $C_1$  내지  $C_{20}$  시클로알킬,  $C_1$  내지  $C_{20}$  아릴,  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬아릴 및  $C_1$  내지  $C_{20}$  아릴알킬로부터 선택되고,

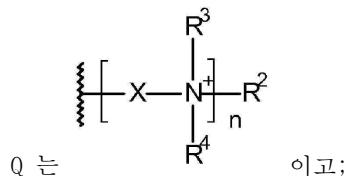
$R^7$  은  $H$  및 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬, 메틸 및 tert. 부틸로부터 선택됨) 및

$C_2$  내지  $C_4$  옥시알킬렌 단독 또는 공중합체 (이들은 모두 임의로 치환될 수 있음)

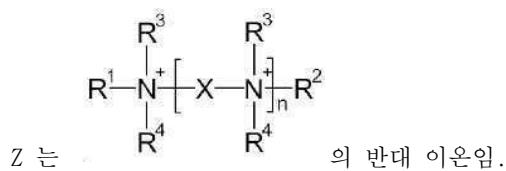
로부터 선택되는 1가 기이고,

쌍 (pair-wise)  $R^3-R^4$  및 인접한  $R^4-R^4$  및  $R^3-R^3$  은 임의로 함께 2가 기  $X$  를 형성할 수 있고, 또한 분지에 의해 분자의 연속  $Q$  일 수 있고,  $n$  이 2 이상인 경우,  $R^3, R^4$  또는  $R^3$  및  $R^4$  는 또한 수소 원자일 수 있고;

$n$  은 1 내지 5 의 정수이거나, 또는,  $X, R^3$  및  $R^4$  중 하나 이상이  $C_2$  내지  $C_4$  폴리옥시알킬렌 기를 포함하는 경우에,  $n$  은 1 내지 10000 의 정수일 수 있고, 다만, 하나 이상의  $Q$  가 존재하는 경우,  $n$  은 분자  $Q$  의 모든 반복 단위를 포함하고;



$z$  는 전체적 계면활성제가 전기적으로 하전되지 않도록 선택되는 정수이고;



#### 청구항 14

제 13 항에 있어서, 패턴화된 재료 층은 선-공간 치수 32 nm 이하 및 비-포토레지스트 구조의 경우 종횡비 10 초과 및 포토레지스트 구조의 경우 종횡비 2 초과를 갖는, 집적 회로 소자, 광학 소자, 미세기계 및 기계 정밀 소자의 제조 방법.

#### 청구항 15

제 13 항에 있어서, 패턴화된 재료 층은 패턴화된 현상된 포토레지스트 층, 패턴화된 장벽 재료 층, 패턴화된 멀티-스택 재료 층 및 패턴 유전 재료 층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 집적 회로 소자, 광학 소자, 미세기계 및 기계 정밀 소자의 제조 방법.

#### 청구항 16

제 13 항에 있어서, 조성물이, 용액의 전체 중량을 기준으로, 0.0005 내지 1 중량% 의 제미니 첨가제를 함유하는, 집적 회로 소자, 광학 소자, 미세기계 및 기계 정밀 소자의 제조 방법.

### 청구항 17

제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 기판이 하기 단계를 포함하는 포토리소그래픽 공정에 의해 제공되는, 집적 회로 소자, 광학 소자, 미세기계 및 기계 정밀 소자의 제조 방법:

- (i) 기판에 액침 포토레지스트, EUV 포토레지스트 또는 eBeam 포토레지스트 층을 제공하는 단계;
- (ii) 포토레지스트 층을 액침 용액의 존재 또는 부재 하에 마스크를 통하여 화학 방사선에 노광시키는 단계;
- (iii) 노광된 포토레지스트 층을 현상 용액으로 현상시켜 선-공간 치수 32 nm 이하 및 종횡비 2 초과를 갖는 패턴을 수득하는 단계;
- (iv) 화학적 린스 용액을 현상된 패턴화된 포토레지스트 층에 적용하는 단계; 및
- (v) 화학적 린스 용액의 적용 후에 반도체 기판을 회전 건조 (spin drying) 시키는 단계;

여기서 액침 용액 및 화학적 린스 용액 중 하나 이상은 제미니 첨가제를 포함하는 수성 용액임.

### 청구항 18

제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 패턴 붕괴의 방지, 선 모서리 조도 (line edge roughness)의 감소, 워터마크 결함 (watermark defect)의 방지 및 제거 및 입자 제거에 의한 결함의 감소를 위해 사용되는 것을 특징으로 하는, 집적 회로 소자, 광학 소자, 미세기계 및 기계 정밀 소자의 제조 방법.

### 청구항 19

제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 집적 회로 소자가 고밀도 집적 (large-scale integration) (LSI), 초-고밀도 집적 (very-large-scale integration) (VLSI) 또는 극-고밀도 집적 (ultra-large-scale integration) (ULSI)을 갖는 집적 회로를 포함하는 것을 특징으로 하는, 집적 회로 소자, 광학 소자, 미세기계 및 기계 정밀 소자의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 집적 회로 소자, 광학 소자, 미세기계 및 기계 정밀 소자의 제조, 특히 포토레지스트 (photoresist)의 현상 및 식각후 잔류물 제거에 의한 항 패턴 (pattern) 붕괴 방지 과정에 유용한 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] LSI, VLSI 및 ULSI 를 갖는 IC 의 제조 공정에서, 패턴화된 재료 층 예컨대 패턴화된 포토레지스트 층, 티탄 니트리드, 탄탈륨 또는 탄탈륨 니트리드를 함유하거나 그것으로 이루어지는 패턴화된 장벽 재료 층, 예를 들어 교대 폴리실리콘 및 실리콘 디옥시드 층의 스택을 함유하거나 그것으로 이루어지는 패턴화된 멀티-스택 재료 층, 및 실리콘 디옥시드 또는 저-k 또는 극-저-k 유전 재료를 함유하거나 그것으로 이루어지는 패턴화된 유전 재료 층은 포토리소그래픽 기술에 의해 생산된다. 오늘날, 그러한 패턴화된 재료 층은 22 nm 미만의 치수 (dimension) 및 높은 종횡비 (aspect ratio) 의 구조를 포함한다.

[0003] 포토리소그래피는 마스크 (mask) 위의 패턴이 기판 예컨대 반도체 웨이퍼 위로 투영되는 방법이다. 반도체 포토리소그래피는 전형적으로 반도체 기판의 상부 표면에 포토레지스트의 층을 적용하고, 포토레지스트를 마스크를 통하여 화학 방사선, 특히, 예를 들어 193 nm 파장의, UV 방사선에 노광 (exposure) 시키는 단계를 포함한다. 193 nm 포토리소그래피를 22 nm 및 15 nm 기술 노드 (technology node) 까지 확장하기 위해, 해상도 증강 기술로서 액침 (immersion) 포토리소그래피가 개발되었다. 이러한 기술에서, 광학 시스템의 최종 렌즈와 포토레지스트 표면 사이의 공기 간극은 굴절률 1 초과를 갖는 액체 매질, 예를 들어, 파장 193 nm 에 대해 굴절률 1.44 를 갖는 초순수 (ultrapure water) 로 대체된다. 그러나, 침출, 물-흡수 및 패턴 붕괴를 방지하기 위해, 장벽 코팅 또는 내수성 포토레지스트가 사용되어야 한다. 그러나 이들 조치는 제조 공정의 복잡성을 증가시키고, 그러므로 불리하다.

- [0004] 193 nm-액침 리소그래피 외에도 훨씬 더 얕은 파장을 이용하는 기타 조명 기술이 20 nm 노드 이하의 인쇄될 피처 (feature) 크기의 추가 축소의 필요를 충족시키는 해결책으로 고려된다. e-Beam 노광 외에도 대략 13.5 nm 의 파장을 이용하는 극자외선 (Extreme Ultraviolet: EUV) 리소그래피가 장래에 액침 리소그래피를 대체할 가장 유망한 후보로 보인다. 노광 후의 후속 공정 흐름에 있어서 액침 리소그래피와 EUV 리소그래피는 꽤 유사하다.
- [0005] 선택적 노광후 베이크 (Post-Exposure Bake: PEB) 가 종종 수행되어 노광된 포토레지스트 중합체가 절단되는 것을 허용한다. 절단된 중합체 포토레지스트를 포함하는 기판은 그 후 현상 체임버로 옮겨져서 수성 현상 조성물에 가용성인 노광된 포토레지스트가 제거된다. 전형적으로, 그러한 현상 조성물은 테트라알킬암모늄 히드록시드, 예컨대 그에 제한되는 것은 아니나 테트라메틸암모늄 히드록시드 (TetraMethylAmmonium Hydroxide: TMAH) 를 포함하고, 레지스트 표면에 페들 (puddle) 형태로 적용되어 노광된 포토레지스트가 현상된다. 그 후 탈염수 린스가 기판에 적용되어 포토레지스트의 용해된 중합체가 제거된다. 그 후 기판은 회전 건조 공정 (spin drying process) 으로 보내진다. 그 후, 기판은 포토레지스트 표면으로부터 임의의 수분을 제거하는 하드 베이크 공정 (hard bake process) 을 포함할 수 있는 후속 공정 단계로 옮겨질 수 있다.
- [0006] 그러나 노광 기술과 무관하게 작은 패턴의 습식 화학 공정은 복수의 문제를 수반한다. 기술이 진보하고 치수 요건이 점점 엄격해지면서, 포토레지스트 패턴은 포토레지스트의 비교적 얇고 키가 큰 구조 또는 피처, 즉, 높은 종횡비를 갖는 피처를 기판 위에 포함시킬 것을 요구받는다. 이들 구조는, 특히, 회전 건조 공정 동안, 화학적 린스 및 회전 건조 공정으로부터 잔류하여 인접한 포토레지스트 피처 사이에 위치하게 된 린싱 액체 탈염수의 액체 또는 용액의 과도한 모세관력으로 인해 굽힘 및/또는 붕괴 (소위 패턴 붕괴) 를 겪을 수 있다. 모세관력에 의해 야기되는 작은 피처 사이의 계산된 최대 응력  $\sigma$  은 Namatsu et al. Appl. Phys. Lett. 66(20), 1995 에 따라 다음과 같이 기술될 수 있다:
- $$\sigma = \frac{6 \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{D} \cdot \left( \frac{H}{W} \right)^2$$
- [0007] 식 중,  $\gamma$  는 유체의 표면 장력이고,  $\theta$  는 피처 재료 표면 위의 유체의 접촉각이고,  $D$  는 피처 사이의 거리이고,  $H$  는 피처의 높이이고,  $W$  는 피처의 너비임.
- [0008] 최대 응력을 낮추기 위해, 일반적으로 하기 접근법이 존재한다:
- [0009] (a) 유체의 표면 장력  $\gamma$  을 낮춤,
- [0010] (b) 피처 재료 표면 위의 유체의 접촉각을 낮춤.
- [0011] 액침 리소그래피 동안 최대 응력  $\sigma$  을 낮추는 또 다른 접근법은 더욱 소수성이 되도록 개질된 중합체를 함유하는 포토레지스트를 사용하는 것을 포함할 수 있다. 그러나, 이러한 용액은 현상 용액의 습윤성을 감소시킬 수 있다.
- [0012] 종래의 포토리소그래픽 공정의 또 다른 문제는 레지스트 및 광학 해상도 한계로 인한 선 모서리 조도 (Line Edge Roughness) (LER) 및 선 폭 조도 (Line Width Roughness) (LWR) 이다. LER 는 피처의 이상적 형태로부터의 수평 및 수직 편차를 포함한다. 특히 임계 치수가 줄어들면서, LER 및 LWR 는 더욱 문제가 되고 IC 소자의 제조 공정에서 수율 손실을 야기할 수 있다.
- [0013] 치수의 축소로 인해, 결함 감소를 달성하기 위한 입자의 제거도 결정적 인자로 된다. 이는 포토레지스트 패턴 뿐만 아니라 광학 소자, 미세기계 및 기계 정밀 소자의 제조 동안 생성되는 기타 패턴화된 재료 층에도 적용된다.
- [0014] 종래의 포토리소그래픽 공정의 부가적 문제는 워터마크 결함 (watermark defect) 의 존재이다. 탈염수 또는 린스 액체가 포토레지스트의 소수성 표면으로부터 회전 제거 (spin off) 될 수 없으므로, 포토레지스트 위에 워터마크가 형성될 수 있다. 포토레지스트는 특히 고립된, 또는 밀도 높지 않은, 패턴화의 부위에서 소수성일 수 있다. 워터마크는 수율 및 IC 소자 성능에 유해한 효과를 갖는다.
- [0015] 그러나, 위에 기재된 린싱/클리닝 단계 외에도, 또한 포토레지스트 현상 단계에서 포토레지스트의 팽윤은 패턴 붕괴의 위험을 증가시킬 수 있고, 그러므로 방지되어야 한다.
- [0016] EP 1 553 454 A2 는 선-공간 치수 (line-space dimension) 90 nm 를 갖는 패턴용 린싱 조성물 중 양이온성 계면활성제로서의 세틸메틸암모늄, 스테아릴메틸암모늄, 세틸트리메틸암모늄, 스테아릴트리메틸암모늄, 디스테아

릴디메틸암모늄, 스테아릴디메틸벤질암모늄, 도데실메틸암모늄, 도데실트리메틸암모늄, 벤질메틸암모늄, 벤질트리메틸암모늄, 및 벤즈알코올 클로리드의 사용을 개시한다.

[0018] US 6670107 B2 는 임계 미셀 농도 이하의 농도로 양이온성 및 비-이온성 계면활성제를 포함하는 전자 소자에서 결합의 감소 방법을 개시한다. US 2010/0248164 A1 은 음이온성 계면활성제, 아민 및 물로 이루어지는 패턴 붕괴 방지용 린스 용액을 개시한다.

[0019] 특히 출원 US 2000/53172 A1 은 아세틸렌 디올-유형의 계면활성제 용액이 포토레지스트의 표면을 친수성으로 만 들어서 린스 또는 용액의 습윤성을 개선함으로써 패턴 붕괴를 방지하는 것을 개시한다.

[0020] 요약하면, 패턴 붕괴는 일반적으로 하기에 의해 야기될 수 있다:

A. 현상 단계에서 포토레지스트의 팽윤,

B. 린스의 마지막에 액체 회전-제거 (spin-off) 동안 린싱/클리닝 조성물의 모세관 작용,

C. 하층에 대한 패턴화된 구조의 불량한 부착,

D. 구조의 팽윤 및 약화를 초래하는 재료 불화합성.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0025] 본 발명은 주로 A 및 B 하의 문제, 즉 포토레지스트의 현상 후에 결합 감소 린스를 사용함으로써 포토레지스트의 팽윤을 방지하고 패턴 붕괴를 방지하는 것을 다룬다.

[0026] 그러므로 본 발명의 목적은 50 nm 이하의 노드, 특히 32 nm 이하의 노드, 특히 22 nm 이하의 노드를 위한 집적 회로의 제조 방법을 제공하는 것이며, 상기 방법은 선행 기술 제조 방법의 단점을 더이상 나타내지 않는다.

본 발명의 추가의 목적은 50 nm 이하의 노드, 특히 32 nm 이하의 노드, 특히 22 nm 이하의 노드를 위한 포토리소그래피 마스크의 제조 방법을 제공하는 것이며, 상기 방법은 선행 기술 제조 방법의 단점을 더이상 나타내지 않는다.

[0027] 특히, 본 발명에 따른 화합물은 하기를 허용할 것이다:

포토레지스트 층의 액침 포토리소그래피,

마스크를 통하여 화학 방사선에 노광된 포토레지스트 층의 현상,

[0030] 패턴 붕괴, LER, LWR 및 워터마크 결합의 증가를 야기하지 않으면서, 높은 종횡비 및 선-공간 치수 50 nm 이하, 특히 32 nm 이하, 특히 22 nm 이하를 갖는 패턴을 포함하는

[0031] 패턴화된 재료 층의 화학적 린스,

포토리소그래피 마스크의 화학적 린스.

[0032] 본 발명에 따른 성분은 현상된 포토레지스트 패턴의 표면 조도를 매끄럽게 함으로써 LER 및 LWR 의 유의한 감소를 허용할 것이다. 본 발명에 따른 성분은 또한 패턴화된 재료 층, 특히, 그에 제한되는 것은 아니나 포토레지스트 패턴 위에서 워터마크 결합의 효율적 방지 및/또는 제거를 허용할 것이다. 게다가 본 발명에 따른 성분은 패턴화된 재료 층 위에서 유의한 결합 감소를 달성하기 위한 입자의 효율적 제거를 허용할 것이다.

[0033] 본 발명에 따른 성분은 또한 포토레지스트 팽윤의 유의한 감소를 허용할 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0034] 본 발명의 첫번째 양상은 반도체 기판 또는 포토리소그래피 마스크 처리용 조성물에 있어서 하기 일반식 I 의 제미니 (gemini) 첨가제의 용도이다:



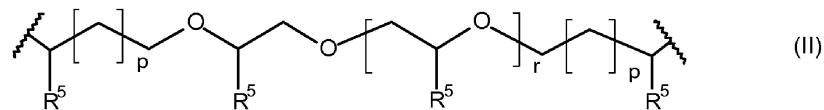
(I)

식 중:

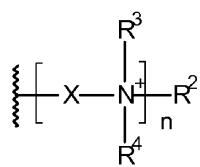
[0037] X 는 각각의 반복 단위 1 내지 n 에 대해 독립적으로 하기로부터 선택되는 2가 기이고

[0038] (a) 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알칸디일 (이는 임의로 치환될 수 있고, O 및 N로부터 선택되는 5 개 이하의 헤테로원자에 의해 임의로 개입될 수 있음),[0039] (b) C<sub>5</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알칸디일 (이는 임의로 치환될 수 있고, O 및 N로부터 선택되는 5 개 이하의 헤테로원자에 의해 임의로 개입될 수 있음),[0040] (c) 화학식 -X<sup>1</sup>-A-X<sup>2</sup>- (식 중, X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup> 는 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>7</sub> 선형 또는 분지형 알칸디일로부터 선택되고, A 는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>12</sub> 방향족 모이어티 또는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>30</sub> 시클로알칸디일로부터 선택됨) 의 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 유기 기 (이의 H 원자는 임의로 치환될 수 있고, 이의 C 원자는 O 및 N로부터 선택되는 5 개 이하의 헤테로원자로 임의로 개입될 수 있음),

[0041] (d) 하기 화학식 II 의 폴리옥시알킬렌 2가 라디칼:



(II)

[0043] (식 중, p 는 0 또는 1 이고, r 은 1 내지 100 의 정수이고; R<sup>5</sup> 는 H 및 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬 기로부터 선택됨);[0044] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 히드록시알킬, 또는 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 옥시알킬렌 단독 또는 공중합체 (이들은 모두 임의로 추가로 치환될 수 있음)로부터 선택되는 1가 기이고;[0045] R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 독립적으로 선형 또는 분지형 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>30</sub> 알킬 기, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>30</sub> 시클로알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 히드록시알킬, 및 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 옥시알킬렌 단독 또는 공중합체 (이들은 모두 임의로 치환될 수 있음)로부터 선택되는 1가 기이고, 쌍 R<sup>3</sup>-R<sup>4</sup> 및 인접한 R<sup>4</sup>-R<sup>4</sup> 및 R<sup>3</sup>-R<sup>3</sup> 은 임의로 함께 위에 정의된 바와 같은 2가 기 X 를 형성할 수 있고, 또한 분지에 의해 분자의 연속 Q 일 수 있고, n 이 2 이상인 경우, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 또는 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 또한 수소 원자일 수 있고;[0046] n 은 1 내지 5 의 정수이거나, 또는, X, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 중 하나 이상이 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 폴리옥시알킬렌 기를 포함하는 경우에, n 은 1 내지 10000 의 정수일 수 있고, 다만, 하나 이상의 Q 가 존재하는 경우, n 은 분자 Q 의 모든 반복 단위를 포함하고;

Q 는 이고;

[0048] z 는 전체적 계면활성제가 전기적으로 하전되지 않도록 선택되는 정수이고;

[0049] Z 는 반대 이온임.

- [0050] 본 발명의 또 다른 양상에 따르면 하기 단계를 포함하는 집적 회로 소자, 광학 소자, 미세기계 및 기계 정밀 소자의 제조 방법이 발견되었다:

[0051] (a) 기판을 제공하는 단계,

[0052] (b) 기판에 포토레지스트 층을 제공하는 단계,

[0053] (c) 포토레지스트 층을 액침 용액의 존재 또는 부재 하에 마스크를 통하여 화학 방사선에 노광시키는 단계,

[0054] (d) 기판을 포토레지스트 현상용 현상 조성물과 1 회 이상 접촉시켜 선-공간 치수 32 nm 이하 및 종횡비 2 이상을 갖는 패턴을 수득하는 단계,

[0055] (e) 기판을 수성 클리닝 조성물과 1 회 이상 접촉시키는 단계,

[0056] 여기서 단계 (d)의 현상 조성물 및 단계 (e)의 클리닝 조성물 중 하나 이상은 제미니 첨가제를 포함함.

## 발명의 효과

- [0057] 선행 기술에 비추어, 본 발명의 목적이 본 발명에 따른 용도 또는 방법에 의해 해결될 수 있다는 점은 놀라웠고, 당업자에 의해 예측될 수 없었다.

[0058] 놀랍게도 본 발명에 따른 제미니 첨가제의 사용은 포토레지스트 층의 액침 포토리소그래피, 마스크를 통하여 화학 방사선에 노광된 포토레지스트 층의 현상, 패턴화된 재료 층 또는 포토리소그래픽 마스크의 클리닝, 또는 그들의 조합을 허용했다.

[0059] 본 발명에 따른 계면활성제는 특히 패턴 현상 또는 선-공간 치수 50 nm 이하, 특히 32 nm 이하, 가장 특히 22 nm 이하를 갖는 패턴을 포함하는 현상된 포토레지스트 층 또는 포토리소그래픽 마스크의 클리닝에 유용하다.

[0060] 게다가, 본 발명에 따른 제미니 첨가제는, 포토레지스트의 경우 패턴 붕괴, 선 모서리 조도 (LER), 선 폭 조도 (LWR) 및 워터마크 결함을 야기하지 않으면서, 포토레지스트 구조의 경우 종횡비 2 이상, 특히, 비-포토레지스트 구조의 경우 10 이상, 및 높은 종횡비의 경우 항 패턴 붕괴, 결함 감소 및 클리닝에 특히 유용하다.

[0061] 본 발명에 따른 제미니 첨가제를 포함하는 조성물은 일반적으로 포토레지스트 구조 뿐만 아니라 높은 종횡비 (high aspect ratio) (HARS, 전형적 종횡비는 10 이상임)를 갖는 비-포토레지스트 패턴의 항 패턴 붕괴 방지에 유용하다는 점에 유의한다.

[0062] 완전히 반대로, 본 발명의 방법은 현상된 포토레지스트 패턴의 표면 조도를 매끄럽게 함으로써 LER 및 LWR의 유의한 감소, 포토레지스트 패턴 위에서 뿐만 아니라 기타 패턴화된 재료 층 위에서 워터마크 결함의 효율적 방지 및/또는 제거, 및 포토레지스트 패턴 위에서 뿐만 아니라 기타 패턴화된 재료 층 위에서 유의한 결함 감소를 위한 입자의 효율적 제거를 허용했다.

[0063] 임의의 이론에 구속되지 않으면서, 현상제 조성물 중 제미니 첨가제의 사용은 감소된 확산으로 인해 포토레지스트 층의 팽윤을 방지할 수 있을 것으로 보인다. 이는 또한 후속 단계 동안 포토레지스트의 패턴 붕괴 위험을 감소시킨다. 현상제 용액 중 제미니 첨가제의 사용은 현상제 용액과 포토레지스트의 표면 장력 및 상호 작용을 조정하는 것을 가능하게 한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- ### [0064] 하기 일반식 I 의 제미니-계면 활성제



- [0065] 는 유리하게는 IC 소자 뿐만 아니라 ~~nm~~ 치수의 패턴화된 구조가 제공되는 기타 소자의 제조 공정에서 사용된다. 제미니 첨가제는 특히 반도체 기판을 패턴화하기 위한 포토리소그래픽 공정 동안 포토레지스트 현상 조성물에서 뿐만 아니라 클리닝 또는 린싱 조성물에서 사용될 수 있다. 제미니 첨가제는 또한 유리하게는 포토리소그래픽 마스크의 제조 동안 클리닝 또는 린싱 조성물에서 사용될 수 있다. 용어 린싱 및 클리닝은 포토레지스트 현상 단계 후의 결합 감소 린싱 단계에서 동의어로 사용된다.

[0067] IC 소자, 광학 소자, 미세기계 및 기계 정밀 소자의 제조에 사용되는 임의의 관습적 공지된 기판이 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 기판은 반도체 기판, 더욱 바람직하게는 실리콘-갈륨 웨이퍼를 포함하는 실리콘 웨이퍼이며, 상기 웨이퍼는 IC 소자, 특히 LSI, VLSI 및 ULSI 를 갖는 IC 를 포함하는 IC 소자의 제조에 관습적으로 사용된다.

[0068] 상기 조성물은 특히 선-공간 치수 50 nm 이하, 특히, 32 nm 이하, 특히, 22 nm 이하를 갖는 패턴화된 재료 층, 즉 서브(sub)-22 nm 기술 노드를 위한 패턴화된 재료 층을 갖는 기판을 처리하는데 적합하다. 패턴화된 재료 층은 바람직하게는 2 초파, 바람직하게는 10 초파, 더욱더 바람직하게는 50 초파의 비율을 갖는다. 특히, 패턴화된 재료 층이 포토레지스트 구조를 포함하거나 그것으로 이루어질 때 비율은 2 초파이고, 패턴화된 재료 층이 비-포토레지스트 구조를 포함하거나 그것으로 이루어질 때 비율은 10 초파이다. 가장 바람직하게는, 예를 들어, 15 nm 플래시 소자의 경우, 종횡비는 75 이하이다.

그러한 선-공간 치수 및 종횡비의 제조에 현재 하기 유형의 리소그래피 포토 마스크가 사용되며, 둘다 몰리브덴 및 실리콘 층을 포함한다:

(a) 193 nm ArF 리소그래피 (및 더 이전 세대) 에서 사용되는 포토 마스크는 투명하고, 유리 (OMOG) 포토 마스크 위에 불투명한 몰리브덴 (Mo) 실리콘 (Si) 을 사용하는 투파-유형 포토 마스크로서 알려져 있다. 이 경우에 OMOG 포토 마스크 블랭크는 193 nm 방사선에 대해 투명한 적당한 기판, 예컨대 그에 제한되는 것은 아니나 합성 석영 기판 위로 교대 Mo/Si 층을 침적시킴으로써 제조된다. 그 후 얇은 크롬 필름이 이들 층의 상부에 침적된다. Mo/Si 층 및 크롬 층은 ArF-방사선 빛을 흡수하지만, 이들 층이 기판의 부위로부터 제거되었을 때, 빛은 그 부위를 통하여 통과한다. 이러한 방법은 표준 위상 변위 마스크보다 더 낮은 패터닝 종횡비를 허용하고, 따라서 더 미세한 디자인 노드에 더욱 적합하다. 이러한 유형의 리소그래피는 액침 용액의 존재 또는 부재 하에 사용될 수 있다.

(b) EUVL 마스크는 일반적으로 몰리브덴 (Mo) 및 실리콘 (Si) 의 다중 교대 층으로 제조되고, 반사-유형 마스크로서 알려져 있다.

EUV 광의 파장은 13.5 nm 이므로, 그것은 거의 모든 물질에 의해 흡수되고, EUV 마스크는 따라서 반사 재료를 사용한다. 이들 마스크는 유리 기판 위에 반사성 Mo 및 Si (각각 40 개 층) 의 80 개 이하의 교대 층을 침적시킴으로써 제조된다. 반사성 Mo/Si 층의 상부에 완충액 및 흡수 층(들)이 침적되고 패턴화된다. 흡수 층은 통상적으로 질소화된 탄탈륨 봉화물-기반 재료 (TaBN) 를 포함한다. 완충액 층은 통상적으로 SiO<sub>2</sub> 로 제조된다. 교대 Mo/Si 층에 부딪치는 EUV 광은 반사되고, 흡수 층에 부딪치는 EUV 광은 흡수된다.

[0069] 본 발명에 따른 조성물은 구조가 그들의 기하구조로 인해 붕괴하는 경향이 있는 한 임의의 패턴화된 재료의 기판에 적용될 수 있다.

[0070] 예로서, 패턴화된 재료 층은 하기일 수 있다:

[0071] (a) 이미 방사선에 노광되고 현상제 용액으로 현상된 포토레지스트 층,

[0072] (b) 루테늄, 티탄 니트리드, 탄탈륨 또는 탄탈륨 니트리드를 함유하거나 그것으로 이루어지는 패턴화된 장벽 재료 층,

[0073] (c) 실리콘, 폴리실리콘, 실리콘 디옥시드, 저-k 및 극-저-k 재료, 고-k 재료, 실리콘 및 폴리실리콘 이외의 반도체 및 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 둘 이상의 상이한 재료의 층을 함유하거나 그것으로 이루어지는 층의 패턴화된 멀티-스택 재료 층; 및

[0074] (d) 실리콘 디옥시드 또는 저-k 또는 극-저-k 유전 재료를 함유하거나 그것으로 이루어지는 패턴화된 유전 재료 층

(e) 임의의 포토리소그래픽 공정에서, 예를 들어 반도체 소자의 제조에서 사용되는 패턴화된 포토리소그래픽 마스크.

[0075] 제미니 첨가제를 포함하는 클리닝/린싱 조성물 뿐만 아니라 현상제 조성물은 바람직하게는 수성 용액이다.

[0076] 전형적으로, 클리닝/린싱 조성물은 pH 약 6 내지 약 8 에서 사용된다.

[0077] 전형적으로, 현상 조성물은 pH 8 이상에서, 바람직하게는 pH 9 내지 14 에서 사용된다.

[0078] "수성" 은 용매가 주용매로서 물, 바람직하게는 탈염수, 가장 바람직하게는 초순수를 포함하는 것을 의미한다.

수성 조성물은 수흔화성 극성 유기 용매를 함유할 수 있긴 하지만, 조성물의 수성 본질을 저해하지 않을 정도로 적은 양으로 함유한다. 바람직하게는 용매는 본질적으로 물, 바람직하게는 탈염수, 가장 바람직하게는 초순수로 이루어지다. 초순수의 예는 농도 5 ppt (ng/kg) 이상, 음이온 농도 5 ppb (ng/g) 이상, 총 유기 함량 (TOC) 50 ppb (ng/g) 이상이고, 0,2 mm 초과의 입자를 ml 당 10000 개 함유한다.

[0079] 본 발명에 따른 첨가제의 본질적 부분은 하기 일반식 Ia 의 제미니 암모늄 화합물이다:



[0080] [0081] 게다가, 반대이온 Z 는 중성의 이유로 존재해야 한다. 화학식 Ia 에 따른 암모늄 화합물은 또한 "제미니 첨가제" 또는 "제미니 계면활성제"로서 언급된다.

[0082] 화학식 I 에서, n 은 1 내지 5 의 정수일 수 있다. 바람직하게는 n 은 1 내지 3 의 정수이고, 가장 바람직하게는 n 은 1 이다.

[0083] 그러나, X, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 중 하나 이상이 옥시알킬렌 또는 폴리옥시알킬렌 기를 포함하는 경우에, 물에 대한 용해도는 더 높은 분자 질량 화합물의 경우에 훨씬 양호하고, 그러므로 n 은 1 내지 10000 의 정수일 수 있고, 이 경우에, 바람직하게는 n 은 1 내지 1000, 더욱 바람직하게는 1 내지 100, 더욱더 바람직하게는 1 내지 20, 더욱더 바람직하게는 1 내지 3 의 정수, 가장 바람직하게는 1 일 수 있고, 다만, 하나 이상의 Q 가 존재하는 경우, n 은 분자 Q 의 모든 반복 단위를 포함한다.

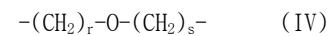
[0084] 첫번째 양상에서 X 는 각각의 반복 단위 1 내지 n 에 대해 독립적으로 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알칸디일 (이는 임의로 치환될 수 있고, O 및 N로부터 선택되는 5 개 이하의 헤테로원자에 의해 임의로 개입될 수 있음)로부터 선택되는 2가 기이다. 바람직한 양상에서 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알칸디일은 미치환 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알칸디일로부터 선택될 수 있다. 또 다른 바람직한 양상에서 X 는 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>16</sub> 알칸디일, 더욱 바람직하게는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 알칸디일, 가장 바람직하게는 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 알칸디일로부터 선택된다. 또 다른 바람직한 양상에서, X 는 선형 알칸디일이다.

[0085] 더욱 바람직하게는, X 는 하기 일반식 III 의 알칸디일 기로부터 선택된다:



[0087] 식 중, 지수 q 는 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 16, 가장 바람직하게는 4 내지 10 의 정수이다. 가장 바람직하게는, 부탄-1,4-디일, 헥산-1,6-디일, 또는 옥탄-1,8-디일이 사용된다.

[0088] 또 다른 바람직한 양상에서 X 는 X<sup>3</sup>-O-X<sup>4</sup> 이고, 식 중 X<sup>3</sup> 및 X<sup>4</sup> 는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> 알칸디일이다. 가장 바람직하게는, X 는 하기 화학식 IV 의 산소 원자에 의해 개입된 알칸디일 기로부터 선택된다:



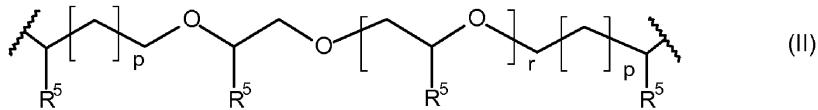
[0090] 식 중, 지수 r 및 s 는 서로 독립적으로 1 내지 8, 바람직하게는 2 내지 6, 가장 바람직하게는 3 내지 4 의 정수임.

[0091] 두번째 양상에서 X 는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알칸디일 (이는 임의로 치환될 수 있고, O 및 N로부터 선택되는 5 개 이하의 헤테로원자에 의해 임의로 개입될 수 있음)로부터 선택될 수 있다. 그러한 시클로알칸디일은 단일-고리 시클로알칸, 예컨대 그에 제한되는 것은 아니나 헥사데칸, 다중고리 시클로알칸 예컨대 그에 제한되는 것은 아니나 바이시클로헥실, 또는 폴리-시클릭 시클로알칸 예컨대 스피로 알칸, 예컨대 그에 제한되는 것은 아니나 스피로 [4.4]노난, 또는 가교된-고리 알칸으로부터 선택될 수 있다.

[0092] 세번째 양상에서 X 는 화학식 -X<sup>1</sup>-A-X<sup>2</sup>- (식 중, X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup> 는 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>7</sub> 선형 또는 분지형 알칸디일로부터 선택되고, A 는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>12</sub> 방향족 모이어티 또는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>30</sub> 시클로알칸디일로부터 선택됨) 의 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 유기 기 (이의 H 원자는 임의로 치환될 수 있고, 이의 C 원자는 O 및 N로부터 선택되는 5 개 이하의 헤테로

원자로 임의로 개입될 수 있음)로부터 선택될 수 있다. 바람직한 아릴알칸디일에서  $X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 메탄디일, 에탄디일, 프로판디일 및 부탄디일로부터 선택될 수 있다. 또 다른 바람직한 아릴알칸디일에서 A는 벤젠, 안트라센, 바이페닐, 및 나프탈렌으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는 아릴알칸디일은 1,4-크릴렌디일이다.

[0093] 네번째 양상에서 X는 하기 화학식 II의 폴리옥시알킬렌 2가 라디칼로부터 선택될 수 있다:



[0094]

식 중, p는 0 또는 1이고, r은 1 내지 100의 정수이고;  $R^5$ 는 H 및 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬 기로부터 선택된다. 바람직하게는 r은 1 내지 50, 더욱 바람직하게는 1 내지 20, 가장 바람직하게는 1 내지 10의 정수이다. 바람직하게는  $R^5$ 는 H 및 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬 기로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는  $R^5$ 는 H, 메틸, 에틸 또는 프로필이다.

[0096]

화학식 I에서  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 히드록시알킬(이들은 임의로 추가로 치환될 수 있음)로부터 선택되는 1가 기이다. 그러한 추가의 치환은 바람직하게는 히드록실, 카르복시, 카르보닐, 아미노, 아미도, 술폰아미드, 술포네이트, 및 포스페이트일 수 있다. 가장 바람직하게는  $R^1$  및  $R^2$ 는 치환되지 않거나 하나 이상의 히드록시 또는 아미노기에 의해 치환된다.  $R^1$  및  $R^2$ 는 일반적으로 동일 또는 상이 할 수 있다.

[0097]

첫번째 바람직한 양상에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 치환되지 않는다. 또 다른 바람직한 양상에서  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>16</sub> 알킬, 더욱 바람직하게는 C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub> 알킬, 더욱 바람직하게는 C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub> 알킬, 가장 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸로부터 선택된다. 또 다른 바람직한 양상에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 선형 알킬이다. 그러한 알킬은 임의로 히드록시(-OH), 카르복시(CO-OH 또는 그것의 염), 아민(NH<sub>2</sub>), 아미드(-CO-NH<sub>2</sub>), 술폰아미드(-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), 술포네이트(-SO<sub>2</sub>OH 또는 그것의 염), 술페이트(-OSO<sub>2</sub>OH 또는 그것의 염), 포스포네이트(-PO(OH)<sub>2</sub> 또는 그것의 염) 및 포스페이트(-O-PO(OH)<sub>2</sub>, 또는 그것의 염)에 의해 치환될 수 있다. 치환은 특히 클리닝 조성물에서의 용도에 유용하다. 바람직한 양상에서  $R^1$  및  $R^2$  중 하나 이상은 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>16</sub> 히드록시알킬, 더욱 바람직하게는 C<sub>2</sub>–C<sub>12</sub> 히드록시알킬, 가장 바람직하게는 C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> 히드록시알킬로부터 선택된다. 또 다른 바람직한 양상에서  $R^1$  및  $R^2$  중 하나 이상은 하기 화학식 V로부터 선택된다:



[0098]

식 중, u는 0 내지 100의 정수이고;  $R^8$ 은, 각각의 반복 단위 u에 대해 독립적으로, H 및 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>2</sub> 알킬로부터 선택되고,  $R^{10}$ 은 히드록시(-OH), 카르복시(-CO-OH 또는 그것의 염), 아민(-NH<sub>2</sub>), 아미드(-CO-NH<sub>2</sub>), 술폰아미드(-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), 술포네이트(-SO<sub>2</sub>OH 또는 그것의 염), 술페이트(-OSO<sub>2</sub>OH 또는 그것의 염), 포스포네이트(-PO(OH)<sub>2</sub> 또는 그것의 염) 및 포스페이트(-O-PO(OH)<sub>2</sub>, 또는 그것의 염)로부터 선택된다. 바람직하게는 u는 4 내지 50, 더욱 바람직하게는 9 내지 40, 가장 바람직하게는 19 내지 30의 정수이다. 바람직하게는  $R^8$ 은 H 및 메틸로부터 선택된다.  $R^{10}$ 은 바람직하게는 히드록시, 술포네이트, 술페이트 및

포스페이트로부터 선택된다.

[0100] 특히 바람직한 양상에서  $R^1$  및  $R^2$  중 하나 이상은 기  $R^8$ 에 의해 종결되는 옥시에틸렌 또는 옥시프로필렌 단독 또는 공중합체로부터 선택된다. 그러한 공중합체는 랜덤, 블록, 교대 또는 그래디언트 (gradient) 구조를 가질 수 있다.

[0101] 현상제로서의 용도에서 바람직하게는  $R^1$ 은 H이고,  $R^2$ 는 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬,  $C_5$  내지  $C_{20}$  시클로알킬,  $C_5$  내지  $C_{20}$  아릴,  $C_6$  내지  $C_{20}$  알킬아릴,  $C_6$  내지  $C_{20}$  아릴알킬,  $C_1$  내지  $C_{20}$  히드록시알킬 (이들은 임의로 추가로 치환될 수 있음)로부터 선택된다. 특별한 양상에서  $R^2$ 는 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{16}$  알킬, 더욱 바람직하게는  $C_1-C_{12}$  알킬, 더욱 바람직하게는  $C_1-C_{10}$  알킬, 가장 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸로부터 선택된다. 또 다른 바람직한 양상에서  $R^1$  및  $R^2$ 는 선형 알킬이다.

[0102] 화학식 I에서  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 선형 또는 분지형  $C_5$  내지  $C_{30}$  알킬 기,  $C_5$  내지  $C_{30}$  시클로알킬,  $C_1$  내지  $C_{20}$  히드록시알킬, 및  $C_2$  내지  $C_4$  폴리옥시알킬렌으로부터 선택되는 1가 기이다. 그러한 폴리옥시알킬렌은 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 공중합체는 랜덤, 블록, 교대 또는 그래디언트 공중합체일 수 있다.

바람직하게는 폴리옥시알킬렌 기는 상기 화학식 V의 화합물로부터 선택되고, 이들은 모두 임의로 치환될 수 있고, 쌍  $R^3-R^4$  및 인접한  $R^4-R^4$  및  $R^3-R^3$ 은 임의로 함께 위에 정의된 바와 같은 2가 기 X를 형성할 수 있고, 또한 분지에 의해 문자의 연속 Q일 수 있고, n이 2 이상인 경우,  $R^3$ ,  $R^4$  또는  $R^3$  및  $R^4$ 는 또한 수소 원자일 수 있다.

[0103] 바람직한 양상에서  $R^3$  및  $R^4$ 는 하기 화학식 VI로부터 선택된다:



[0104] 식 중,

[0105]  $X^3$ 은 화학 결합 및 선형 또는 분지형, 바람직하게는 선형,  $C_1$  내지  $C_4$  알칸디일, 가장 바람직하게는 메탄디일로부터 선택되고,

[0106]  $R^5$ 은 OH, H 및 선형 또는 분지형  $C_1-C_5$  알킬, 바람직하게는 메틸 또는 OH로부터 선택되고,

[0107]  $R^6$ 은 H 및 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬,  $C_1$  내지  $C_{20}$  시클로알킬,  $C_1$  내지  $C_{20}$  아릴,  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬아릴 및  $C_1$  내지  $C_{20}$  아릴알킬로부터 선택되고,

[0108]  $R^7$ 은 H 및 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬, 바람직하게는 메틸 또는 tert. 부틸로부터 선택된다.

[0109] 또 다른 바람직한 양상에서  $R^6$ 은  $-(CH_2)_m-R^7$ 이고, 식 중,

[0110]  $R^7$ 은  $C_1$  내지  $C_{20}$  알킬로부터 선택되고,

[0111]  $m$ 은 1 내지 10, 바람직하게는 2 내지 6, 가장 바람직하게는 2 내지 4의 정수이다.

[0113] 추가의 바람직한 양상에서  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 하기 화학식 VII로부터 선택된다:



[0114] [0115] 식 중,  $R^{20}$ 은 OH 및 H로부터 선택되고,  $R^{21}$ 은 H 또는  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬로부터 선택되고, v는 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 가장 바람직하게는 2 내지 4의 정수이다.

[0116]  $C_2-C_4$  폴리옥시알킬렌 기는 바람직하게는 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 부틸렌옥시드 및 스티렌 옥시드의 단독 중합체 및 공중합체, 가장 바람직하게는 에틸렌옥시드 및 프로필렌옥시드의 단독중합체 및 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0117] 폴리옥시알킬렌 기를 이루는 기  $R^3$  및  $R^4$ 는 말단 기로서 히드록시 기를 가질 수 있다. 그러나, 말단 히드록시 기 또는 말단 히드록시 기의 일부는 다염기산, 바람직하게는 황산 및/또는 인산에 의해 에스테르화되어, 그에 의해 음이온성 및/또는 잠재적인 음이온성 기, 바람직하게는 술페이트 및/또는 포스페이트 에스테르 기가 수득될 수 있다. 앞서 언급된 양이온은 그러한 음이온성 기에 대한 반대이온으로서 사용될 수 있다.

[0118] 또 다른 바람직한 양상에서 각각 동일한 N 중심에 속하는  $R^3$  및  $R^4$ 는 쌍으로 함께 부탄디일, 펜탄디일, 및 헥산디일로부터 선택되는 2가 기 X를 형성할 수 있다.

[0119] 계다가, 인접한  $R^4 - R^4$  및  $R^3 - R^3$ 은 임의로 함께 위에 정의된 바와 같은 2가 기 X를 형성할 수 있다. 구조 예컨대



[0120] [0121] 가 이러한 방식으로 형성될 수 있다.

[0122]  $R^3$  및  $R^4$ 는 개별적으로 분자에 의해 분자의 연속 Q를 형성할 수 있다는 점이 강조되어야 한다.

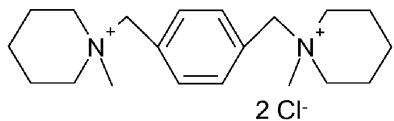
[0123] n이 2 이상인 특별한 경우에,  $R^3$ ,  $R^4$  또는  $R^3$  및  $R^4$ 는 수소 원자일 수 있다.

[0124] 4차 암모늄 염 분야에서 관습적인 공지된 임의의 유형의 유기 또는 무기 음이온 Z가 일반식 I의 양이온의 반대 이온으로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, Z는 음이온  $Z^{x-}$ 이고, 여기서 x는 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 1 또는 2로부터 선택된다. 적합한 반대 이온의 특별한 예는 히드록시드, 클로리드, 브로미드, 니트레이트, 술페이트, 모노메틸 술페이트, 포르메이트, 아세테이트 및 프로피오네이트 이온으로부터 선택되나, 본 발명은 그에 제한되지 않는다. 바람직하게는, 모노메틸 술페이트, 술페이트 또는 클로리드가 반대 이온으로서 사용된다. 더욱이, 그들은 앞서 언급된 음이온성 반대 이온을 함유할 수 있다.

[0125] 현상제 조성물에서 사용하는 경우 히드록시드가 바람직한 반대-음이온이다. 클리닝 조성물에서 사용하는 경우 바람직한 반대-음이온은 클로리드, 브로미드, 니트레이트, 술페이트, 모노메틸 술페이트, 포르메이트, 아세테이트 및 프로피오네이트로부터 선택된다.

[0126] 암모늄 화합물에서 음으로 하전된 치환기가 양으로 하전된 N 원자보다 과잉으로 존재하는 경우, Z는 또한 양이온일 수 있다. 이 경우에 비-금속 양이온이 바람직하다.

[0127] 본 발명의 특별한 양상에서  $R^1$ ,  $R^2$ 는 메틸이고,  $R^3$  및  $R^4$ 는 함께 N 원자와  $C_6$  시클릭 모이어티를 형성하기 위해 펜탄디일 2가 라디칼을 형성하고; X는 1,4-크실렌디일이다:

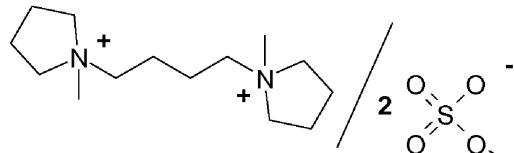


[0128]

이 경우에 클로리드 반대 이온은 위에 기재된 임의의 기타 반대 이온에 의해 교환될 수 있다.

[0129]

또다른 양상에서  $R^1$ ,  $R^2$  는 메틸이고,  $R^3$  및  $R^4$  는 함께 N 원자와 C<sub>6</sub> 시클릭 모이어티를 형성하기 위해 부탄디일 2가 라디칼을 형성하고; X 는 부탄디일이다:

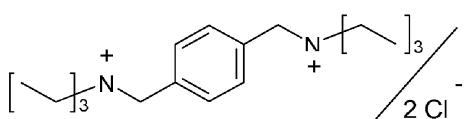


[0130]

이 경우에 술페이트 반대 이온은 위에 기재된 임의의 기타 반대 이온에 의해 교환될 수 있다.

[0131]

또다른 양상에서  $R^1=R^2=R^3=R^4$  는 에틸이고, X 는 1,4-크실렌디일이다:

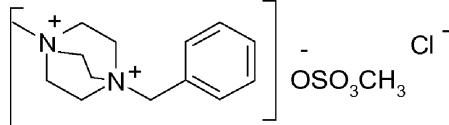


[0132]

이 경우에 클로리드 반대 이온은 위에 기재된 임의의 기타 반대 이온에 의해 교환될 수 있다.

[0133]

또다른 양상에서  $R^1=R^2=R^3=R^4$  는 에틸이고, X 는 1,4-크실렌디일이다:

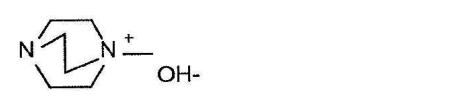


[0134]

이 경우에 클로리드 반대 이온은 위에 기재된 임의의 기타 반대 이온에 의해 교환될 수 있다.

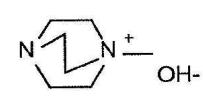
[0135]

또다른 양상에서  $R^1$  은 메틸이고,  $R^2$  는 벤질이고, 2 쌍의  $R^3$  및  $R^4$  는 함께 기 X 를 형성하고, X 는 에탄디일이다:



[0136]

또다른 양상에서  $R^1$  은 H 이고,  $R^2$  는 메틸이고, 2 쌍의  $R^3$  및  $R^4$  는 함께 기 X 를 형성하고, X 는 에탄디일이다:

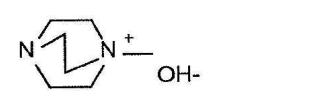


[0137]

이 경우에 모노메틸 술페이트 및 클로리드 반대 이온은 위에 기재된 임의의 기타 반대 이온에 의해 교환될 수 있다.

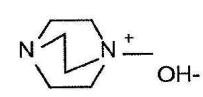
[0138]

또다른 양상에서  $R^1$  은 H 이고,  $R^2$  는 메틸이고, 2 쌍의  $R^3$  및  $R^4$  는 함께 기 X 를 형성하고, X 는 에탄디일이다:



[0139]

또다른 양상에서  $R^1$  은 H 이고,  $R^2$  는 메틸이고, 2 쌍의  $R^3$  및  $R^4$  는 함께 기 X 를 형성하고, X 는 에탄디일이다:

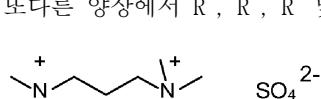


[0140]

이 경우에 히드록시드 반대 이온은 위에 기재된 임의의 기타 반대 이온에 의해 교환될 수 있다.

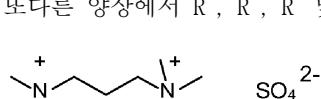
[0141]

또다른 양상에서  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  는 메틸이고, X 는 프로판디일이다:



[0142]

또다른 양상에서  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  는 메틸이고, X 는 프로판디일이다:



[0143]

이 경우에 술페이트 반대 이온은 위에 기재된 임의의 기타 반대 이온에 의해 교환될 수 있다.

특히 적합한 제미니 첨가제의 기타 예는 화학식 I 의 것이고, 식 중:

[0144]

X 는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, 바람직하게는 n-펜틸 또는 n-헥실이고,

[0147]  $R^1$  및  $R^2$  는  $C_1$  내지  $C_6$  알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸로부터 선택되고,

[0148]  $R^3$  은 화학식 IV 또는  $-(C_2H_4-O)_x-H$ 로부터 선택되고,

[0149]  $R^4$  는 화학식 IV 또는  $-(C_2H_4-O)_x-SO_3^-$ 로부터 선택되고,

[0150]  $x$  는 10 내지 40, 바람직하게는 20 내지 30의 정수이다.

[0151] 수성 린스 용액 중 제미니 첨가제의 농도는 주로 임계 미셀 농도 값 (CMC 값)에 좌우된다. 그러므로, 농도는 광범위하게 다를 수 있고, 본 발명의 제시된 방법의 특별한 요건에 가장 유리하게 적응될 수 있다. 바람직하게는, 농도는 약 0.00005 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.0002 내지 약 2 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.0005 내지 약 0.05, 가장 바람직하게는 약 0.001 내지 약 0.01 중량% 범위이며, 중량 백분율은 용액의 전체 중량에 기초한다.

[0152] 현상제 용액 중 제미니 첨가제의 농도는 전형적으로 약  $1.0 \cdot 10^{-5}$  내지 약 1.5 N (암모늄 기 또는 상응하는 히드록시드에 기초함), 바람직하게는 약  $1.0 \cdot 10^{-4}$  내지 약 1.0 N, 더욱 바람직하게는 약  $1.0 \cdot 10^{-3}$  내지 약 0.8 N, 가장 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.7 N이다.

[0153] 수성 용액은 수흔화성 극성 유기 용매를 함유할 수 있다. 적합한 용매의 예가 US 2008/0280230 A, 페이지 2, 단락 [0016]에 기재되어 있다. 가장 바람직하게는, 수성 용액은 유기 용매를 전혀 함유하지 않는다.

[0154] 추가의 첨가제가 본 발명에 따른 클리닝 용액에 존재할 수 있다. 그러한 첨가제는 하기일 수 있다:

[0155] (I) 일반적으로 습윤 능력을 개선하는 알코올 또는 아민,

[0156] (II) pH 조정을 위한 완충 성분 예컨대 그에 제한되는 것은 아니나 암모니아 함유 완충액, 트리스-히드록시메틸-아미노메탄, 가장 바람직하게는 나트륨-미함유 완충제.

[0157] (III) 표면 장력 및 습윤 능력을 개선하는 하나 이상의 추가의 비-이온성 또는 양이온성 계면활성제.

[0158] 본 발명의 방법에 따르면, 제미니 첨가제를 포함하는 수성 용액은 상이한 목적 및 대상에 사용될 수 있다. 따라서, 그것은 마스크를 통하여 화학 광선으로 조사하는 동안 포토레지스트를 액침시키기 위한 액침 용액으로서, 마스크를 통하여 화학 방사선에 노광된 포토레지스트 층에 대한 현상제 용액으로서 및 패턴화된 재료 층 및 포토리소그래픽 마스크를 린싱하기 위한 화학적 린스 용액으로서 사용될 수 있다.

[0159] 하나의 양상에서, 하기 단계를 포함하는, 집적 회로 소자, 광학 소자, 미세기계 및 기계 정밀 소자의 제조 방법이 발견되었다:

[0160] (1) 선-공간 치수 50 nm 이하 및 종횡비 2 이상을 갖는 패턴화된 재료 층을 갖는 기판을 제공하는 단계;

[0161] (2) 기판을 본원에 기재된 바와 같은 하나 이상의 제미니 첨가제를 함유하는 수성 용액과 1 회 이상 접촉시키는 단계,

[0162] 및

[0163] (3) 수성 용액을 기판과의 접촉으로부터 제거하는 단계.

[0164] 본 발명에 따른 방법의 세번째 단계에서, 수성 용액은 기판과의 접촉으로부터 제거된다. 고체 표면으로서 액체를 제거하는데 관습적으로 사용되는 임의의 공지된 방법이 이용될 수 있다. 바람직하게는, 용액 S는 회전 건조 또는 마란고니 (Marangoni) 효과를 이용하는 건조 공정에 의해 제거된다.

[0165] 바람직하게는, 본 발명의 방법의 첫번째 단계에서, 기판은 하기 단계를 포함하는 포토리소그래픽 공정에 의해 제공된다:

[0166] (i) 기판에 액침 포토레지스트, EUV 포토레지스트 또는 eBeam 포토레지스트 층을 제공하는 단계;

[0167] (ii) 포토레지스트 층을 액침 용액의 존재 또는 부재 하에 마스크를 통하여 화학 방사선에 노광시키는 단계;

[0168] (iii) 노광된 포토레지스트 층을 현상제 용액으로 현상시켜 선-공간 치수 50 nm 이하, 특히 32 nm 이하, 가장 특히 22 nm 이하 및 종횡비 2 초과, 바람직하게는 10 초과, 더욱더 바람직하게는 50, 가장 바람직하게는 75 이

하를 갖는 패턴을 수득하는 단계;

[0169] (iv) 화학적 린스 용액을 현상된 패턴화된 포토레지스트 층에 적용하는 단계; 및

[0170] (v) 화학적 린스 용액의 적용 후에 바람직하게는 회전 건조 또는 마란고니 효과를 이용하는 건조 공정에 의해 반도체 기판을 건조시키는 단계.

[0171] 임의의 관습적인 공지된 포지티브 (positive) 또는 네거티브 (negative) 액침 포토레지스트, EUV 포토레지스트 또는 eBeam 포토레지스트가 사용될 수 있다. 액침 포토레지스트는 이미 하나 이상의 불소-미함유 양이온성, 음이온성 또는 양쪽성 계면활성제 A를 함유할 수 있다. 부가적으로, 액침 포토레지스트는 비이온성 계면활성제를 함유할 수 있다. 적합한 비이온성 계면활성제가, 예를 들어, US 2008/0299487 A1, 페이지 6, 단락 [0078]에 기재되어 있다. 가장 바람직하게는, 액침 포토레지스트는 포지티브 레지스트이다.

[0172] e-Beam 노광 또는 대략 13.5 nm의 극자외선 방사선, 바람직하게는 파장 193 nm의 UV 방사선이 화학 방사선으로서 사용된다.

[0173] 액침 리소그래피의 경우에 바람직하게는, 초순수가 액침 용액으로서 사용된다. 더욱 바람직하게는, 액침 용액은 하나 이상의 불소-미함유 양이온성, 양쪽성 또는 쌍성이온성 제미니 첨가제를 함유한다.

[0174] 임의의 관습적인 공지된 현상 조성물이 노광된 포토레지스트 층을 현상시키는데 사용될 수 있다. 일반적으로, 그러한 현상 조성물은 추가의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0175] 바람직하게는, 테트라알킬암모늄 히드록시드, 예컨대 그에 제한되는 것은 아니나 테트라메틸암모늄 히드록시드 (TMAH)를 함유하는 수성 현상제 용액이 사용된다. 더욱 바람직하게는, 수성 현상제 용액은 하나 이상의 양이온성, 음이온성, 양쪽성 또는 쌍성이온성 제미니 첨가제를 함유한다.

[0176] 바람직하게는, 화학적 린스 용액은 수성 용액이다. 바람직하게는, 화학적 린스 용액은 노광되고 현상된 포토레지스트 층에 퍼들로서 적용된다.

[0177] 본 발명의 방법에 따른 포토리소그래픽 공정에서, 액침 용액, 현상제 용액 또는 화학적 린스 용액 중 하나 이상이 하나 이상의 이온성 제미니 첨가제를 함유하는 것이 본질적이다. 가장 바람직하게는, 하나 이상의 양이온성, 음이온성 또는 양쪽성 또는 쌍성이온성 제미니 첨가제가 화학적 린스 용액에 함유된다.

[0178] 반도체 산업에서 관습적으로 사용되는 관습적인 공지된 장비가 본 발명의 방법에 따른 포토리소그래픽 공정을 수행하는데 사용될 수 있다.

[0179] 임의의 이론에 구속되기를 바라지 않으면서, 패턴화된 층상 재료의 표면의 양 또는 음 전하는 표면의 상호적 정전기 척력을 야기하고, 이는 도 1에 도시된 바와 같은 패턴 붕괴를 방지한다고 여겨진다.

모든 퍼센트, ppm 또는 비교 값은 다르게 명시된 경우를 제외하면 각각의 조성물의 총 중량에 대한 중량을 의미한다. 본 출원에서 언급된 문헌은 전문이 참조로 포함된다.

[0180] 도면의 간단한 설명

[0181] 도 1은 예시적 본질을 가지며, 묘사된 공간 및 치수 관계가 실제 상태의 정확한 복제로 해석되어서는 안된다.

[0182] 도면에서 참조 번호는 하기 의미를 갖는다:

[0183] (1) 기판,

[0184] (2) 포토레지스트 패턴 또는 높은 종횡비 스택 (HARS),

[0185] (3) 제미니 첨가제,

[0186] (4) 제미니 첨가제를 함유하는 클리닝 용액, 및

[0187] 도 1은 포토레지스트 구조 또는 높은 종횡비 스택 (2)이 증발하는 클리닝 용액 (4)의 모세관력에 의해 서로를 향해 끌려지고, 상기 모세관력이 패턴 붕괴를 초래하는 방식을 보여준다.

[0188] 도 2는 실시예 1에 따른 제미니 계면활성제 A1의 사용에 의한 포토레지스트 선-공간 구조의 린스 처리의 결과를 보여준다.

[0189] 도 3은 실시예 2에 따른 제미니 계면활성제 A2의 사용에 의한 포토레지스트 선-공간 구조의 린스 처리의

결과를 보여준다.

[0190] 도 4 는 비교예 3에 따른 임의의 첨가제를 함유하지 않는 초순수의 사용에 의한 포토레지스트 현상 처리의 결과를 보여준다.

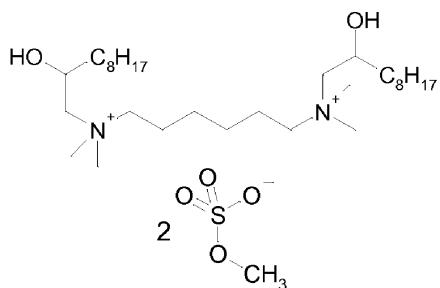
[0191] 실시예

[0192] 실시예 1

[0193] 계면활성제 (A1)를 사용하는 선-공간 구조 및 선-폭 40 nm 및 종횡비 약 2.5의 피처를 갖는 패턴화된 포토레지스트 층의 제조. 포토레지스트 선 사이의 공간은 80 nm 였다.

[0194] 실리콘 웨이퍼에 액침 포토레지스트의 100 nm 두께 층을 제공했다. 포토레지스트 층을 액침 용액으로서 초순수를 사용하여 마스크를 통하여 파장 193의 UV 방사선에 노광시켰다. 그 후, 노광된 포토레지스트 층을 베이크하고, 테트라메틸암모늄 히드록시드 (TMAH)를 함유하는 수성 현상제 용액으로 현상했다. 베이크되고 현상된 포토레지스트 층을 0.002 중량%의 계면활성제 (A1)를 함유하는 화학적 린스 용액을 사용하는 화학적 린스 처리에 적용했다.

(A1)



[0195]

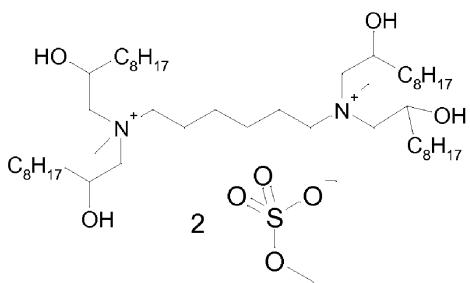
[0196] 화학적 린스 용액을 웨이퍼 위에 펴들로서 적용했다. 그 후, 실리콘 웨이퍼를 회전 건조시켰다.

[0197] 도 2는 제미니 계면활성제 A1를 사용하는 린스 처리 후에 AFM에 의해 측정된 각각의 높이 프로파일을 보여준다. 선-공간 치수 40 nm 및 종횡비 약 2.5의 패턴을 갖는 건조된 패턴화된 포토레지스트 층은 패턴 붕괴를 전혀 보이지 않았다.

[0198] 실시예 2

[0199] 화학적 린스 용액 중 제미니 계면활성제 A1 대신에 제미니 계면활성제 A2를 사용한 점을 제외하고 실시예 1을 반복했다.

(A2)



[0200]

[0201] 도 3은 제미니 계면활성제 A2를 사용하는 린스 처리 후에 AFM에 의해 측정된 각각의 높이 프로파일을 보여준다. 포토레지스트 선-폭 치수 40 nm 및 종횡비 약 2.5를 갖는 건조된 패턴화된 포토레지스트 층은 패턴 붕괴를 전혀 보이지 않았다.

[0202] 실시예 3

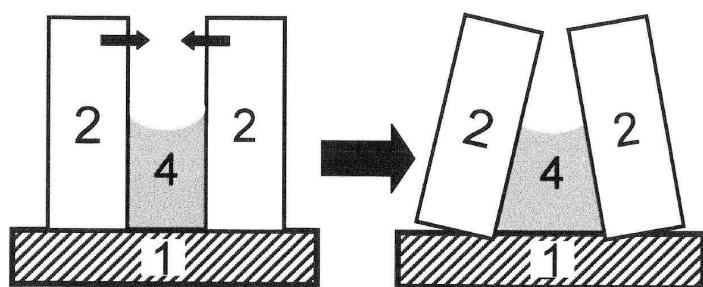
[0203] 화학적 린스 용액 중 첨가제를 전혀 함유하지 않는 초순수를 사용한 점을 제외하고 실시예 1을 반복했다.

[0204] 도 4는 임의의 첨가제를 함유하지 않는 초순수의 사용에 의한 포토레지스트 현상 처리의 결과를 보여준다.

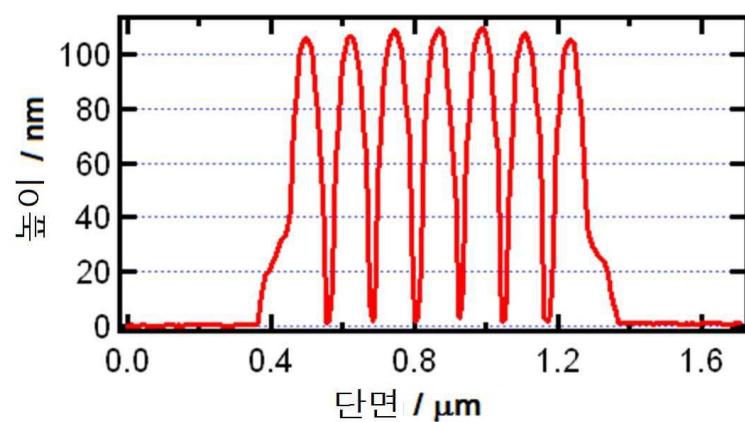
포토레지스트 선-폭 치수 40 nm 및 종횡비 약 2.5를 갖는 건조된 패턴화된 포토레지스트 층은 실시예 1 및 2에 따른 린스에 비해 유의하게 증가된 패턴 붕괴를 보였다.

도면

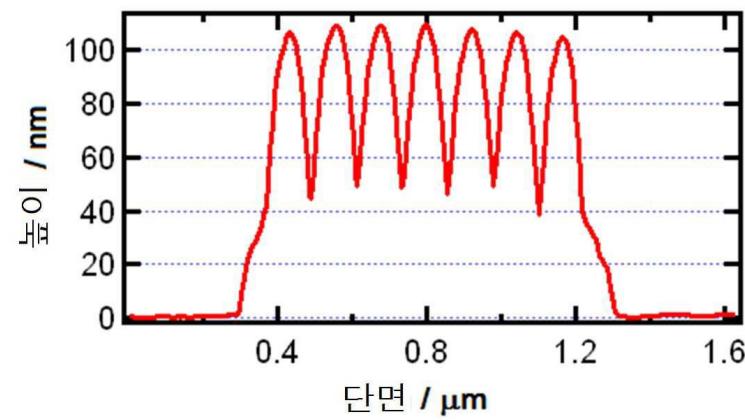
도면1



도면2



도면3



도면4

