



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월31일

(11) 등록번호 10-2346372

(24) 등록일자 2021년12월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/16 (2006.01) *G03F 1/22* (2012.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/16 (2013.01)
G03F 1/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7000995(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2016년10월12일
 심사청구일자 2021년01월12일
- (85) 번역문제출일자 2021년01월12일
- (65) 공개번호 10-2021-0008151
- (43) 공개일자 2021년01월20일
- (62) 원출원 특허 10-2018-7013486
 원출원일자(국제) 2016년10월12일
 심사청구일자 2019년01월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/056637
- (87) 국제공개번호 WO 2017/066319
 국제공개일자 2017년04월20일
- (30) 우선권주장
 62/240,812 2015년10월13일 미국(US)
 62/297,540 2016년02월19일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 W02014150411 A1*
 W02015026482 A2*
 EP01067595 A2*
 GB2466486 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 인프리아 코포레이션
 미국 오레건주 97330 코볼리스 스위트 360 노스이스트 서클 블러바드 1100
- (72) 발명자
 메이어스, 스티븐, 티.
 미국 오레건 97330 코발리스 노스웨스트 우드랜드 드라이브 1755
 앤더슨 제레미, 티.
 미국 오레건 97330 코발리스 노스웨스트 멘로 드라이브 1845
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 김애라

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김효석

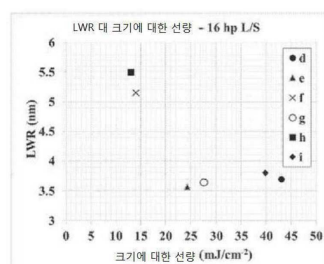
(54) 발명의 명칭 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 패터닝 조성물, 전구체 및 패터닝

(57) 요약

금속 옥사이드 하이드록사이드 화합을 기초로 한 고해상도 리소그래피(lithography) 패터닝 코팅 형성을 위한 유기 금속 전구체가 기재되어 있다. 상기 전구체 조성물은 일반적으로 온화한 조건하에 수증기 또는 다른 OH 공급원 조성물에 의해 쉽게 가수분해될 수 있는 리간드를 포함한다. 상기 유기 금속 전구체는 일반적으로 비교적 낮

(뒷면에 계속)

대표도 - 도12



은 방사선 선량(radiation dose)에서 고해상도 패터닝에 효과적일 수 있고 EUV 패터닝에 특히 유용한 코팅을 제공할 수 있는, 주석과의 방사선 민감성 유기 리간드를 포함한다. 상기 전구체 조성물은 상업적으로 적합한 조건 하에서 쉽게 처리할 수 있다. 현장(in situ) 가수분해 또는 증기 기반 증착(deposition)을 이용한 용액 상(solution phase) 처리로 상기 코팅을 형성할 수 있다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/0025 (2013.01)

G03F 7/031 (2013.01)

(72) 발명자

카르디네우, 브라이언, 제이.

미국 오레건 97330 코발리스 노스웨스트 우드랜드
드라이브 1504

에드슨, 조셉, 비.

미국 오레건 97333 코발리스 사우스이스트 베이쇼
어 씨클 908

지앙, 카이

미국 오레건 97333 코발리스 사우스웨스트 버디 드
라이브 1511

캐럴리, 더글라스, 에이.

미국 오레건 97330 코발리스 노스웨스트 로리 플레
이스 8927

텔레키, 앨런, 제이.

미국 오레건 97321 올버니 노스웨스트 클러스터 오
크 에비뉴 2080

명세서

청구범위

청구항 1

금속 탄소 결합 및 금속 산소 결합을 갖는 유기 리간드를 갖는 금속 양이온과의 옥소-하이드록소 네트워크를 포함하는 방사선 패터화가능한 코팅의 형성 방법으로서, 상기 방법은

주위 대기로부터 차단된 증착 챔버(deposition chamber)에, 식 R_nSnX_{4-n} (여기서, n 은 1 내지 3이고, R 은 금속-탄소 결합을 이용해 Sn 에 결합된 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 유기 리간드이고, X 는 Sn 과 가수분해성 결합을 갖는 리간드이다)으로 표시되는 조성물을 포함하는 제1 전구체 증기를 투입하고,

그 후에 또는 동시에, 상기 증착 챔버내 조건하에 상기 제1 전구체 증기내 상기 조성물과 반응할 수 있는 산소 함유 화합물을 포함하는 제2 전구체 증기를 투입하여 X 리간드(들)를 갖는 반응 생성물을 포함하는 비휘발성 성분들과 1개의 휘발성 성분을 갖는 조성물을 형성하는 것을 포함하고,

여기서, 기관은 상기 조성물의 비휘발성 성분을 수용하는 표면을 갖는 것으로 구성되는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 전구체 증기가 수증기를 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 증착 챔버가 0.01 Torr 내지 25 Torr의 압력을 갖는 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 증착 챔버가 40℃ 내지 175℃의 온도를 갖는 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 전구체 증기를 투입하는 각 사이클 사이에 불활성 퍼지 가스를 투입하는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 증착 챔버에, ML_v (여기서, $2 \leq v \leq 6$ 이고, L 은 산화성 리간드 또는 가수분해성 $M-L$ 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합이고, M 은 원소주기율표의 2족 내지 16족의 금속이다)를 포함하는 제3 전구체를 별도로 투입하는 것인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, n 은 1 또는 2이고, R 은 메틸, 에틸, i -프로필, n -부틸, s -부틸 또는 t -부틸이며, X 는 알킬아미도 또는 디알킬아미도($-NR^1R^2$, 여기서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다)인 방법.

청구항 8

유기 용매;

용액 중 총 금속 함량의 10mole% 이상의, 식 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 또는 식 R_nSnX_{4-n} (여기서, $0 < (z+x) \leq 4$ 이고, $0 < z$ 이며, n 은 1 내지 3이고, R 은 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹이고, X 는 가수분해성 $Sn-X$ 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합이다) 또는 이들의 혼합물로 표시되는 제1 유기 금속 조성물; 및
용액 중 총 금속 함량의 10mole% 이상의, 식 $R'_ySnX'_{4-y}$ (여기서, y 는 1 내지 3이고, R' 는 R 과는 다른 하이드로카빌 그룹이고, X' 는 가수분해성 $Sn-X'$ 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합으로서 X 와 동일하거나 상이하다)로 표시

되는 제2 유기 금속 조성물을 포함하는 코팅 용액.

청구항 9

제8항에 있어서, R이 t-부틸이고 R'가 메틸인 것인 코팅 용액.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, X 및 X'가 알킬아미도 또는 디알킬아미도($-NR^1R^2$, 여기서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 실옥소($-OSiR^1R^2R^3$, 여기서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 실릴아미도($-N(SiR^1_3)(R^2)$, 여기서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 디실릴아미도($-N(SiR^1_3)(SiR^2_3)$, 여기서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 알콕소 및 아릴옥소($-OR$, 여기서 R은 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 알킬 또는 아릴 그룹이다), 아지도($-N_3$), 알키니도($-C\equiv CR$, 여기서 R은 1 내지 9개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 아미데이토($-NR^1(COR^2)$, 여기서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 아미디네이토($-NR^1C(NR^2)R^3$, 여기서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 이미도($-N(COR^1)(COR^2)$, 여기서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 또는 이들의 불소화 유사체, 또는 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 것인 코팅 용액.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 용액 중에 0.0025M 내지 1.5M의 주석이 존재하고, 상기 용매가 알콜, 에스테르 또는 이들의 혼합물인 것인 코팅 용액.

청구항 12

제8항 또는 제9항에 있어서, 용액 중 총 금속 함량의 10mole% 이상의, 식 $R''_ySnX''_{4-y}$ (여기서, y는 1 또는 2이고, R'' 는 R 및 R'와는 다른 하이드로카빌 그룹이고, X'' 는 가수분해성 Sn-X'' 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합으로서, X, X', 또는 X와 X' 둘 다와 동일하거나 상이하다)로 표시되는 제3 유기 금속 조성물을 추가로 포함하는 코팅 용액.

청구항 13

제8항 또는 제9항에 있어서, R 또는 R'가 메틸, 에틸, i-프로필, n-부틸, s-부틸 또는 t-부틸 그룹인 것인 코팅 용액.

청구항 14

표면 및 상기 표면 상의 코팅을 갖는 기판을 포함하는 코팅된 기판으로서, 상기 코팅이 식 $y(R_zSnO_{(2-(z/2)-(w/2))}(OH)_w \cdot zMO_{((m/2)-1/2)}(OH)_1)$ (여기서, R은 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹 또는 이의 조합이고, $0 < (z + w) \leq 4$ 이며, $0 < z$ 이고, m은 M^{m+} 의 공식 원자가이고, $0 \leq 1 \leq m$ 이고, y/z는 (0.05 내지 0.6)이고, M은 M' 또는 Sn이고, M'는 원소주기율표의 2족 내지 16족의 비-주석 금속이다)로 표시되는 유기 금속 조성물을 포함하는 것인 코팅된 기판.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 언급

[0002] 본원은 2015년 10월 13일에 출원된 동시 계류 중인 미국 가특허출원 제62/240,812호(Meyers et al., 발명의 명칭: "전구체 증기 증착을 이용한 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 패터닝 조성물"), 및 2016년 2월 19일에 출원된 동시 계류 중인 미국 가특허출원 제62/297,540호(Cardineau et al., 발명의 명칭: "유기주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트 필름용 전구체 조성물")를 우선권 주장하며, 이들은 모두 본원에 참조로 도입된다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명은 유기주석 옥사이드 하이드록사이드를 포함하는 코팅을 형성하기 위해 코팅될 수 있고 현장(in situ) 가수분해될 수 있는 전구체 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 낮은 선폭 거칠기(line width roughness, LWR)를 갖는 고해상도 패턴을 형성하기 위한 자외선(ultraviolet, UV)광, 극자외선(extreme ultraviolet, EUV)광 또는 전자 빔 방사선(electron-beam radiation)에 의해 효과적으로 패턴화될 수 있는 방사선 민감성 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 코팅에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 반도체 기반 장치 뿐만 아니라 다른 전자 장치 또는 다른 복합 미세 구조물의 형성을 위하여, 일반적으로 구조물을 통합하기 위해 재료를 패턴화한다. 따라서, 구조물은 일반적으로 다양한 재료의 패턴이 형성되는 순차적 증착(deposition) 및 에칭(etching) 단계의 반복 공정을 통하여 형성된다. 이러한 방식으로, 다수의 장치가 작은 영역으로 형성될 수 있다. 본 기술의 일부 진보는 장치에 대한 차지 공간(footprint)의 감소를 수반할 수 있고, 이는 성능 향상에 바람직할 수 있다.

[0006] 유기 조성물은 방사선 패턴화된 레지스트로서 이용될 수 있어서, 방사선 패턴은 상기 패턴에 대응하는 유기 조성물의 화학 구조를 변경하는데 사용된다. 예를 들어, 반도체 웨이퍼의 패터닝 공정은 방사선 민감성 유기 물질의 박막으로부터 원하는 이미지의 리소그래피 전사를 수반할 수 있다. 레지스트의 패터닝은 일반적으로 레지스트를, 예컨대 마스크를 통해, 선택된 에너지원에 노광시켜 잠상(latent image)을 기록하는 단계 및 이어서 상기 레지스트의 선택된 영역을 현상 및 제거하는 단계를 포함하여 몇몇 단계들을 포함한다. 포지티브 톤 레지스트(positive-tone resist)의 경우, 노광된 영역은 이러한 영역이 선택적으로 제거될 수 있도록 변형되는 반면, 네가티브 톤 레지스트(negative-tone resist)의 경우는, 비노광 영역이 더 용이하게 제거될 수 있다.

[0007] 일반적으로, 패턴을 방사선, 반응성 기체 또는 액체 용액으로 현상하여 레지스트의 선택적으로 민감한 부분을 제거할 수 있는 한편, 레지스트의 다른 부분은 보호성 에칭방지층(protective etch-resistant layer)으로서 작용한다. 액체 현상제는 잠상의 현상에 특히 효과적일 수 있다. 기판은 보호성 레지스트층의 나머지 영역에 있는 윈도우 또는 갭을 통해 선택적으로 에칭될 수 있다. 그렇지 않으면, 보호성 레지스트층의 나머지 영역에 있는 현상된 윈도우 또는 갭을 통해 하부(underlying) 기판의 노광 영역에 물질을 증착시킬 수 있다. 궁극적으로, 보호성 레지스트층은 제거한다. 상기 공정을 반복하여 패턴화된 물질의 추가 층들을 형성할 수 있다. 상기 물질을 화학적 증기 증착, 물리적 증기 증착 또는 다른 원하는 방법을 이용하여 증착시킬 수 있다. 전도성 물질의 증착 또는 도펀트의 주입과 같은 추가 처리(processing) 단계를 이용할 수 있다. 마이크로 및 나노 제조 분야에서, 집적 회로 내 피처(feature) 크기는 높은 집적 밀도를 달성하고 회로 기능을 개선시키기 위하여 매우 작아져 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 제1 측면에서, 본 발명은 유기 용매, 제1 유기 금속 조성물, 및 가수분해성 리간드-금속 결합을 갖는 금속 화합물을 포함하는 코팅 용액에 관한 것이다. 몇몇 양태에서, 상기 제1 유기 금속 조성물은 식 $R_z\text{SnO}_{(2-(z/2)-(x/2))}(\text{OH})_x$ 또는 식 $R_n\text{SnX}_{4-n}$ (여기서, $0 < z \leq 2$ 이고, $0 < (z+x) \leq 4$ 이고, n 은 1 또는 2이고, R 은 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹이고, X 는 가수분해성 M-X 결합을 갖는 리간드이다) 또는 이들의 혼합물로 표시될 수 있다. 상기 가수분해성 금속 화합물은 식 MX'_n (여기서, M 은 원소주기율표의 2족 내지 16족에서 선택되는 금속이고, X' 는 가수분해성 M-X' 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합이고, n 은 상기 금속의 원자와 상기 리간드의 전하에 의해 결정된다)으로 표시될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 추가의 측면에서, 본 발명은 유기 용매, 총 금속 함량의 약 10mole% 이상의 제1 유기 금속 조성물 및 총 금속 함량의 약 10mole% 이상의 제2 유기 금속 조성물을 포함하는 코팅 용액에 관한 것이다. 몇몇 양태에서, 상기 제1 유기 금속 조성물은 식 $R_z\text{SnO}_{(2-(z/2)-(x/2))}(\text{OH})_x$ 또는 식 $R_n\text{SnX}_{4-n}$ (여기서, $0 < z \leq 2$ 이고, $0 < (z+x) \leq 4$ 이고, n 은 1 또는 2이고, R 은 하이드로카빌 그룹이고, Sn-X 는 가수분해성 화학 결합이다) 또는 이들의 혼합물로 표시될 수 있다. 상기 제2 유기 금속 조성물은 식 $R'_y\text{SnX}'_{4-y}$ (여기서, y 는 1 또는 2이고, R' 는 R 과는 다른 하이드로카빌 그룹이고, X' 는 가수분해성 Sn-X' 결합을 갖는 리간드로서 X 와 동일하거나 상이하다)로 표시될 수 있다.

[0010] 다른 측면에서, 본 발명은 방사선 패턴화가능한 코팅의 형성 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 기판 상의 전구체 코팅을 수증기에 노출시키는 것을 포함하고, 여기서 상기 전구체 코팅은 제1 유기 금속 조성물 및 제2 가수분해성 조성물을 포함한다. 상기 제1 유기 금속 조성물은 식 $R_z\text{SnO}_{(2-(z/2)-(x/2))}(\text{OH})_x$ 또는 식 $R'_n\text{SnX}_{4-n}$ (여기서, $0 < z \leq 2$ 이고, $0 < (z+x) \leq 4$ 이고, n 은 1 또는 2이고, R 및 R' 는 독립적으로 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹이다)으로 표시될 수 있다. 상기 제2 가수분해성 조성물은 식 $R''_y\text{SnX}'_{4-y}$ (여기서, y 는 1 또는 2이고, R'' 는 R' 와는 다르고, X' 는 가수분해성 Sn-X' 결합을 갖는 리간드로서 X 와 동일하거나 상이하다)로 표시되는 제2 유기 금속 조성물이거나, 무기 조성물 ML_v (여기서, $2 \leq v \leq 6$ 이고, L 은 가수분해성 M-L 결합을 갖는 리간드로서 X 및 X' 와 동일하거나 상이하다)이다. 몇몇 양태에서, 상기 노출 결과 상기 전구체 코팅 조성물이 가수분해되어 $((R \text{ 또는 } R')_a(R'')_b)\text{SnO}_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(\text{OH})_w$ (여기서, $0 < (a+b) \leq 2$ 이고, $0 < (a+b+w) < 4$ 이다) 또는 $y((R \text{ 또는 } R')_a(R'')_b)\text{SnO}_{(2-((a+b)/2)-(w/2))}(\text{OH})_w \cdot z\text{MO}_{((m/2)-1/2)}(\text{OH})_1$ (여기서, $0 < (a+b) \leq 2$ 이고, $0 < (a+b+w) < 4$ 이고, m 은 M^{mt} 의 공식 원자가(formal valence)이고, $0 \leq 1 \leq m$ 이고, y/z 는 (0.05 내지 0.6)이고, M 은 M' 또는 Sn 이고, M' 는 원소주기율표의 2족 내지 16족의 비-주석 금속이다)을 포함하는 코팅을 형성한다.

[0011] 추가적인 측면에서, 본 발명은 금속 탄소 결합 및 금속 산소 결합을 갖는 유기 리간드를 갖는 금속 양이온과의 옥소-하이드록소 네트워크를 포함하는 방사선 패턴화가능한 코팅의 형성 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 주위 대기로부터 차단된 증착 챔버(deposition chamber)에, 화합물 $R_n\text{SnX}_{4-n}$ (여기서, n 은 1 또는 2이고, R 은 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹이고, X 는 가수분해성 또는 산화성 리간드이다)을 포함하는 제1 전구체 증기 및 상기 증착 챔버내 조건하에 상기 제1 전구체 증기를 가수분해하거나 산화시킬 수 있는 산소 함유 화합물을 포함하는 제2 전구체 증기를 투입하여 가수분해된 또는 산화된 조성물을 형성하는 것을 포함한다. 일반적으로, 기판이 상기 가수분해된 또는 산화된 조성물을 수용하는 표면을 갖는 것으로 구성될 수 있다.

[0012] 다른 측면에서, 본 발명은 표면 및 상기 표면 상의 코팅을 갖는 기판을 포함하는 코팅된 기판에 관한 것으로, 상기 코팅은 $y(R_z\text{SnO}_{(2-(z/2)-(w/2))}(\text{OH})_w \cdot z\text{MO}_{((m/2)-1/2)}(\text{OH})_1$ (여기서, $0 < z \leq 2$ 이고, $0 < (z+w) \leq 4$ 이고, m 은 M^{mt} 의 공식 원자가이고, $0 \leq 1 \leq m$ 이고, y/z 는 (0.05 내지 0.6)이고, M 은 M' 또는 Sn 이고, M' 는 원소주기율표의 2족 내지 16족의 비-주석 금속이고, R 은 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹이다)로 표시되는 유기 금속 조성물을 포함한다.

[0013] 또한, 본 발명은 기판과, 약 6.125mJ/cm² 이하의 단위겔당 선량(dose-to-gel, D_g)을 갖는 알킬 금속 옥사이드 하이드록사이드를 포함하는 방사선 민감성 코팅에 관한 것이다.

[0014] 또한, 본 발명은 표면을 따라 무기 반도체층과 방사선 민감성 코팅 물질을 포함하는 기판에 관한 것이다. 몇몇 양태에서, 상기 방사선 코팅 물질은 13.5nm 파장의 EUV광으로 32nm 피치(pitch)의 16nm 라인(line) 패턴으로 패

턴화되어 약 $8\text{mJ}/\text{cm}^2$ 내지 약 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 선량(dose)으로 약 4nm 이하의 선폭 거칠기(LWR)를 갖는 16nm의 임계치수(critical dimension)를 달성할 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본원에 기재된 개선된 전구체는 합리적인 코팅 용액 및 현장 가수분해에 기초한 패터화가능한 코팅의 조성물에 대한 더 많은 가능성을 제공한다. 현장 가수분해는 용액 기반 처리에 대한 적절한 대체물로서 기상 증착 방법의 범위에 대한 능력을 제공한다. 방사선 민감성 리간드를 갖는 패터화가능한 코팅의 조성물을 조절하는 능력을 통해, 보다 낮은 방사선 선량 및 양호한 패터 품질을 갖는 개선된 패터닝을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 잠상이 형성된 방사선 패터화된 구조물의 개략적인 투시도이다.

도 2는 도 1의 구조물의 측면 평면도이다.

도 3은 잠상을 현상하여 조사되지 않은(un-irradiated) 코팅 물질을 제거하고 패터화된 구조물을 형성한 후의 도 1의 구조물의 개략적인 투시도이다.

도 4는 도 3의 패터화된 구조물의 측면도이다.

도 5는 잠상을 현상하여 조사된 코팅 물질을 제거하고 패터화된 구조물을 형성한 후의 도 1의 구조물의 개략적인 투시도이다.

도 6은 도 5의 패터화된 구조물의 측면도이다.

도 7은 $56\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 EUV 선량(EUV dose)으로 형성된 16.7nm의 라인 간격을 갖는, 기관 상에 형성된 규칙적인 패터의 주사 전자 현미경사진(SEM)이다.

도 8은 본원에 기재된 바와 같이 현장 가수분해된 코팅된 기관에 대해 방사선 레지스트를 이용하고 계단형 선량으로 노출된 직경이 $500\mu\text{m}$ 인 50개의 원형 패드로 형성된, EUV 선량의 함수로서의 노출 및 현상 후의 필름 두께의 플롯이다.

도 9는 코팅 시 현장 가수분해로 형성된 필름과 용액 기반 가수분해로 형성된 필름을 비교한 2개의 푸리에 변환 적외선(Fourier Transform Infrared, FTIR) 스펙트럼의 플롯이다.

도 10은 현장 가수분해 전에 방사선 민감성 코팅에서 3가지 상이한 양의 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 로 형성된 코팅들에 대한 선량의 함수를 포함하는 EUV 콘트라스트 커브의 플롯 세트이다

도 11은 표시된 조성물 및 조사 선량으로 형성된 5개의 패터화된 코팅에 대한 SEM 세트이다

도 12는 16nm의 임계치수를 달성하기 위한, 13.5nm 파장의 EUV광에 의한 32nm 피치의 16nm 라인 패터으로의 패터화에 기초한 6개의 레지스트 조성물에 대해 크기에 대한 선량의 함수로서의 선폭 거칠기(LWR)와 상기 크기에 대한 선량의 플롯이다.

도 13은 방사선 민감성 그룹으로서 다양한 양의 메틸 리간드로 형성된 5개의 코팅에 대한 선량의 함수를 포함하는 EUV 콘트라스트 커브의 플롯 세트이다.

도 14는 3가지 상이한 양의 메틸 리간드를 갖는 코팅에 대한 조사 선량의 함수로서 공간 임계 치수의 플롯 세트이다.

도 15는 상이한 EUV 방사선 선량으로 형성된 패터에 대한 3개의 SEM이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 방사선 민감성 알킬-Sn 결합의 선택된 비율 및/또는 방사선 민감성 리간드를 함유하지 않는 주석 전구체의 선택된 양을 갖는 유기주석 패터닝 조성물을 이용하여 보다 낮은 방사선 선량으로 개선된 패터닝 성능을 얻을 수 있고, 상기 전구체 조성물의 현장 가수분해(solvolysis), 예를 들어, 가수분해를 이용하여 방사선 패터화가능한 코팅의 개선된 처리를 달성할 수 있다. 상기 방사선 패터화가능한 코팅은 일반적으로 $\text{R}_2\text{SnO}_{(2-(z/2)-(x/2))}(\text{OH})_x$ 조성물(여기서, $0 < z \leq 2$ 이고, $0 < (z+x) < 4$ 이고, R은 방사선 민감성 알킬이다)을 포함하고, 이것은 몇몇 양태에

서 전체 조성물에 대한 z 값을 변경하기 위해 선택된 양의 SnX_4 전구체 화합물에 의해 형성될 때 개선된 저선량 방사선 패터닝을 나타낼 수 있다. 현장 가수분해의 사용은 용액 기반 처리를 통한 전구체 조성물의 효과적인 사용을 가능케 하고, 이것은 알킬 주석 옥소-하이드록소 조성물의 직접적인 용해 및 증착을 통해서도 달성하기가 어렵거나 불가능할 수 있다. 본원에 기재된 바와 같이, 처리는 패턴화가능한 $\text{R}_z\text{SnO}_{(2-(z/2)-(x/2))}(\text{OH})_x$ 조성물을 형성하기 위한 현장 가수분해를 통해 개선된다. 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 전구체를 형성하기 위해 용액 기반 처리에 대한 대안으로서 특정 전구체 코팅의 증착을 위한 증기 증착이 유용할 수 있다. 패터닝 조성물은 감소된 선량의 EUV 패터닝에 특히 유용하고, 작은 피처에 대해 낮은 선폭 거칠기를 얻을 수 있다.

[0018] 화학식 $\text{R}_z\text{SnO}_{(2-(z/2)-(x/2))}(\text{OH})_x$ (여기서, $0 < (z+x) < 4$ 이고 $z > 0$ 이다)의 유기주석 옥사이드 하이드록사이드는, 얇은 코팅으로 증착되고 UV광, EUV광 또는 전자 빔 조사에 노출되고 적합한 용매에서 현상되는 경우, 흔히 포토레지스트로 알려져 있는 패터닝 물질로서 우수한 성능을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 이전 연구는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드가 우수한 방사선 흡수 및 현상 속도 콘트라스트를 제공하는 레지스트 층을 형성할 수 있는 안정한 전구체 용액의 형성을 위한 기초를 제공할 수 있다는 것을 보여주었다. 유기주석 조성물은 네가티브 레지스트 또는 포지티브 레지스트로서 효과적으로 사용된다. EUV 및 전자 빔 레지스트에 대한 이들 화합물의 효능은 본원에 참조로 도입된 미국 특허 제9,310,684 B2호(Meyer et al., 발명의 명칭: "유기 금속 용액 기반 고해상도 패터닝 조성물")에 기재되어 있다. 현재의 합성 방법들에 기초하여, 이들 화합물을 $(z+x) = 4$ 의 값으로 확장하여 $0 < (z+x) \leq 4$ 가 되도록 하는 것이 적합해 보인다. 분지형 알킬 리간드 및 알킬 주석 옥사이드 하이드록사이드 조성물의 블렌드(blend)로 밝혀진 개선된 패터닝 성능이 본원에 참조로 도입된 미국 특허출원 제 2016/0116839 A1호(Meyer et al., 발명의 명칭: "유기 금속 용액 기반 고해상도 패터닝 조성물 및 상응하는 방법")(이하, '839 출원)에 기재되어 있다.

[0019] 상기 문헌들은 하나 이상의 $\text{R}_n\text{SnX}_{(4-n)}$ 조성물(여기서, n 은 1 또는 2이다)의 예비가수분해에 의해 제조된 $\text{R}_z\text{SnO}_{(2-(z/2)-(x/2))}(\text{OH})_x$ 조성물을 함유하는 전구체 용액의 코팅, 유기주석 가수분해물(들)의 분리 및 정제, 및 적합한 용매들 또는 이들의 혼합물에서의 상기 옥사이드 하이드록사이드(들)의 용해에 의한 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트 필름 증착을 기재한다. 그러나, 상기 예비가수분해된 유기주석 옥사이드 하이드록사이드의 용해 및 코팅은 하나 이상의 가수분해물의 불량한 용해도를 회피함으로써 접근가능한 리간드 아이덴티티(identity) 및 화학량론 뿐만 아니라 바람직하지 않은 오염물을 도입할 가능성을 갖는 몇몇 양태에 대한 복잡 가수분해 방법에 실질적인 제한을 가질 수 있다. 또한, 가용성 레지스트 전구체 용액이 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 전구체 조성물로 제조된다고 해도, 바람직하지 않은 용매가 필요할 수 있고, 또는 필름 형태(morphology)가 손상될 수 있다.

[0020] 적합한 용매들 또는 들의 혼합물에 용해된 하나 이상의 적합한 $\text{R}_n\text{SnX}_{(4-n)}$ 화합물(여기서, X 는 가수분해성 Sn-X 결합을 갖는 리간드이다)로 이루어진 레지스트 전구체 용액의 제조에 의해 이들 제약 중 많은 것이 극복될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 전구체 $\text{R}_n\text{SnX}_{(4-n)}$ 이 수증기와 충분히 반응성이면, 물의 존재하에 현장 $-\text{M-X}$ 가수분해 및 축합을 수행하여 하기 일반적인 반응으로 예시되는 바와 같이 상응하는 옥사이드 하이드록사이드를 제조할 수 있다:



[0022]
$$\text{R}_n\text{Sn}(\text{OH})_x \rightarrow \text{R}_n\text{SnO}_{(2-(n/2)-(x/2))}(\text{OH})_x + (x/2)\text{H}_2\text{O}$$
 (여기서, $0 < (x+z) \leq 4$ 이다). 따라서, $\text{R}_n\text{SnX}_{(4-n)}$ 화합물을 포함하는 코팅 용액의 사용에 의해, 보다 넓은 범위의 $\text{R}_z\text{SnO}_{(2-(z/2)-(x/2))}(\text{OH})_x$ 조성물이 포토레지스트 코팅으로서 실용적인 방식으로 형성될 수 있다. 이러한 방법에서, R-Sn 잔기는 가수분해 및 축합 공정을 통해 적어도 부분적으로 보존되고, 생성된 필름은 M-C 및 M-O 결합을 모두 갖는다.

[0023] 현장 가수분해 공정의 한 양태에서, 전구체 $\text{R}_n\text{SnX}_{(4-n)}$ 을 용매에 용해시키고, 기판 상에, 선택적으로 수증기(예컨대, 습한 공기)의 존재하에, 직접 코팅시켜 코팅을 생성한 다음, 수증기의 존재하에 추가로 또는 대안적으로 더 베이킹시켜 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 코팅을 형성한다. 따라서, 현장 가수분해를 수행하기 위해 코팅 증착 동안 및/또는 예비패터닝 베이킹 단계 동안 가수분해용 수증기가 존재할 수 있다. 추가로, 적합한 용매 중의 다수의 $\text{R}_n\text{SnX}_{(4-n)}$ 화합물(여기서, n 은 0, 1 또는 2이고, 이에 따라 예컨대 SnX_4 , $\text{R}'\text{SnX}_3$, $\text{R}''\text{SnX}_2$ 가 되고, R, R' 및 R''는 동일하거나 상이하고, X, X' 및 X''는 동일하거나 상이하다)의 혼합에 의해, $0 < z \leq 2$ 및 $0 < (x+z) \leq 4$ 의 선택된 화학량론의 $\text{R}_z\text{SnO}_{(2-(z/2)-(x/2))}(\text{OH})_x$ 필름이 쉽게 증착될 수 있다. 유사하게, 유기주

석 옥사이드 하이드록사이드 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ (여기서, $0 < (x + z) < 4$ 이고 $z > 0$ 이다)와 하나 이상의 상이한 유기주석 옥사이드 $R'_bSnO_{(2-(b/2)-(a/2))}(OH)_a$ (여기서, $0 < (a + b) < 4$ 이고 $b > 0$ 이며, $R' \neq R$ 이다)와의 혼합물을 포함하는 혼합된 리간드 가수분해물을 이 방법으로 유사하게 제조할 수 있다. 가수분해성 $R_nSnX_{(4-n)}$ 및 $R'_bSnX_{(4-b)}$ 화합물을 공통 용매들 또는 이들의 혼합물에 용해시키고, 현장 가수분해를 위해 기판 상에 스핀 코팅할 수 있다. 두 경우 모두, 적합한 분자 유기주석 전구체 화합물의 높은 용해도 및 신속한 가수분해는 표적 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 가수분해물의 잠재적인 용해도 제한을 유리하게 회피하고 현장외(ex situ) 가수분해된 및 부분적으로 축합된 레지스트 전구체들을 단리시키기 위해 복잡하고 민감한 합성 절차들에 대한 필요성을 제거한다. 이러한 방식으로, 레지스트 전구체 제조는 상당히 간소화될 수 있고 개선된 성능의 바람직한 조성물이 가능하게 된다.

[0024] 다른 양태에서, 많은 분자의 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물의 비교적 높은 증기압 및 반응도는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 박막 포토레지스트의 증착을 위한 증기 증착 방법의 사용을 가능하게 한다. 잠재적인 증착 방법은, 예를 들어, 물리적 증기 증착(PVD), 화학적 증기 증착(CVD), 원자층 증착(ALD) 또는 이들의 변형을 포함한다. 예를 들어, 하나 이상의 가스 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물을 반응 챔버에 도입하고, H_2O 또는 그의 관련 분해 생성물과 같은 공-전구체(co-precursor)와 가스 상으로 또는 기판 표면 중 어느 하나에서 반응시킬 수 있고, 이에 따라 방사선 민감성 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 코팅을 제조할 수 있다. 가수분해성 화합물을 후속 가수분해 반응을 이용하여 표면 상에 증착시키는 경우, 이러한 공정은 현장 가수분해에 의한 PVD로 간주될 수 있지만, 연속적인 증착 공정 중에 가수분해가 발생한다면 CVD 공정으로 간주될 수 있다. 마찬가지로, 가수분해성 전구체가 기판 상에 순차적으로 흡착되거나 화학흡착(chemisorbe)되거나 분해되고, 상응하는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드를 증착하기 위한 다중 증착/반응 사이클을 통해 잔류 필름이 제2 반응성 전구체와 반응하면, 이것은 ALD 공정으로 간주될 수 있다. 증기 증착 방법의 이점은 감소된 레지스트 필름 결함 밀도, 개선된 두께 및 조성 균일성 뿐만 아니라 기판 토포그래피의 등각(conformal, 等角) 및 측벽(side-wall) 코팅을 포함한다.

[0025] 예를 들어, 이미징 선량(imaging dose), 최종 해상도 및 선폭 거칠기(LWR)를 포함하는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트 성능은 상기 포토레지스트 코팅의 조성에 따라 좌우되는 것으로 밝혀졌다. 조성물 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ (여기서, $0 < (x + z) \leq 4$ 이고 $z > 0$ 이다)의 포토레지스트 필름에 대하여, 방사선 민감성 리간드 R의 아이덴티티 뿐만 아니라 z로 표시되는 R:Sn 화학량론은 중요한 변수이다. 일반적으로, 상기 포토레지스트 필름은 충분한 방사선 민감성 리간드 R을 포함할 수 있어서 박막은 금속 양이온(z)에 대한 방사선 민감성 리간드의 몰 농도비가 약 0.1 내지 약 2이다. 이 범위의 리간드 비율을 갖는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 레지스트 필름은 적합한 화학량론 내에서 z가 1 또는 2인 다수의 $R_nSnX_{(4-n)}$ 전구체의 예비가수분해, 및 생성된 가수분해물의 코팅 용매에서의 용해에 의해 제조될 수 있는데, 이들은 용해도 및 안정성 제약 대상이다. 특정한 화학량론, 특히 $0.1 < z < 1$ 인 포토레지스트 조성물은 유리한 포토레지스트 특성을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 그러나, $z < 1$ 인 포토레지스트 조성물의 경우, 무기 $SnO_{(2-(x/2))}(OH)_x$ 가수분해물($z = 0$)의 용해도가 유기 용매에서 일반적으로 극히 낮기 때문에 특정 유기주석 R_nSnX_3 또는 R_2SnX_2 잔기와의 공동 가수분해 및 클러스터 축합에 바람직한 매우 제한된 조건이 아닌 상기한 처리 제약이 부담스러울 수 있다. 또한, 이러한 조건이 확인되고 가수분해물이 단리되고 용해되는 경우라도 전구체 용액 안정성, 화학량론, 리간드 아이덴티티 및 용매는 EUV 포토레지스트로서의 작동에 대한 바람직한 값에 대하여 불리하게 제한될 수 있다.

[0026] 이들 처리 및 조성물 제약은 하나 이상의 예비가수분해된 유기주석 옥사이드 하이드록사이드를 함유하거나, 또는 물의 존재하 또는 산소 및 수소의 다른 적합한 공급원의 존재하에서 코팅하고 베이킹시킬 때 HX 부산물 휘발과 함께 실질적으로 완전한 가수분해 및 후속 축합을 겪도록 선택된 하나 이상의 R_nSnX_3 및/또는 R_2SnX_2 화합물을 함유하는 전구체 코팅 용액에 쉽게 가수분해되는 SnX_4 화합물을 직접 첨가함으로써 극복될 수 있다. 이러한 방식으로, 전구체 코팅 용액 및 포토레지스트 필름 둘 다에서 다수의 방사선 민감성 리간드의 아이덴티티 및 상대적 화학량론 둘 다를 이완 용액 안정성 및 용해도 제약과 단순화된 전구체 합성으로써 광범위한 총 리간드 대 금속 양이온 비율에 걸쳐 독립적으로 조절할 수 있다. 따라서, 적절하게 선택된 SnX_4 조성물은 전구체 혼합물 또는 공정에 도입되어 비교가능한 조성물을 이용한 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 증기 증착을 가능하게 할 수 있다.

[0027] M-C 및 M-O 결합 모두를 갖는 유기 금속 화합물에 내재하는 안정성 및 용해도 제약을 완화시킴으로써, 대안적인

금속 종들을 또한 MX'_n (여기서, M은 2족 내지 16족 금속에서 선택된 금속 양이온이고, n은 상기 금속 양이온의 원자가 및 리간드의 전하에 의해 결정되지만, 일반적으로 3 내지 6이다) 형태의 전구체 코팅 용액 또는 반응성 가스 혼합물에 첨가할 수 있다. $M \neq Sn$ 인 경우, X' 리간드는 동일한 제제(formulation)에 사용되는 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물의 X와 동일하거나 상이할 수 있다. 두 경우 모두, 이들 리간드 및 MX'_n 은 유사한 기준, 즉 H_2O 의 존재하에서 빠르고 실질적으로 완전한 가수분해 및 상기 옥사이드 하이드록사이드 필름으로부터의 $X(X')$ 리간드 가수분해 생성물의 확산 및 휘발에 적용된다. 이러한 방식으로 상기 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 코팅으로 도입되는 대안적인 금속 양이온은 방사선 흡수, 필름 밀도, 금속-리간드 열분해, 바람직한 현상제의 현상 속도 또는 다른 원하는 포토레지스트 특성을 조정하는 데 유리할 수 있다.

[0028] 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 레지스트 필름에 존재하는 다수의 R-Sn 잔기의 아이덴티티 및 상대적 화학량론은 '839 출원에 기재된 바와 같이 개선된 패터닝 성능을 제공하는 것으로 이미 밝혀졌다. 상기 출원에 기재된 분지화된 알킬 리간드 및 관련된 배합 조성물은 용매에 용해된 예비가수분해된 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 화합물을 사용하여 적어도 부분적으로 접근가능하고, 상업적 사용에 적합한 실제적인 처리와 관련하여 리간드 아이덴티티 및 화학량론에 대한 상당한 제약이 발견되었다. 이들 제약 중 다수는 가수분해물 용해도와 관련된다. n-부틸 주석 옥사이드 하이드록사이드와 같은 몇몇 모노-유기주석 가수분해물은 광 범위한 유기 용매에서 우수한 용해도를 갖지만, 모노-tert-부틸 주석 잔기의 가수분해물, 예컨대 ${}^tBuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$ (여기서, $0 < x < 3$ 이다)는 종종 유용한 용매에 불충분하게 용해되고/되거나 원하는 용액 농도가 재생 및/또는 제어되기 어렵다. '839 출원에 나타난 바와 같이, ${}^tBuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$ 와 메탄올의 용액 및 이로부터 유도된 용매 혼합물을 제조할 수 있지만, 메탄올의 휘발성, 발화점 및 독성은 메탄올을 반도체 제조에 사용하기에 바람직하지 않은 용매로 만든다. 또한, 낮은 최대 농도는 접근가능한 필름 두께의 범위, 혼합된 전구체 제제 및 코팅의 가능한 조성물을 제한한다. 이러한 제약은 고성능 ${}^tBuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$ 포토레지스트 필름이 수증기 존재하에 4-메틸-2-펜탄올 중의 ${}^tBuSn(NEt_2)_3$ 용액의 스핀 코팅을 통해 입증되는 하기 예에서 제거된다.

[0029] 유사하게, 모노메틸 주석 잔기의 가수분해물, 예컨대 $MeSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ 의 낮은 용해도는 필름 두께, 및 제제 및 코팅의 조성물 범위를 제한한다. 그러나, 쉽게 가수분해되고 매우 가용성인 $MeSnX_3$ 화합물을 포함하는 레지스트 전구체 용액을 제조함으로써, 생성된 메틸-주석 옥사이드 하이드록사이드를 ${}^tBuSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x$ 와의 배합 제제에 포함하는 레지스트 필름이 증착되고 유리한 리소그래피 성능을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 의미있게도, 본원에 개시된 방법 및 전구체 용액을 사용하여, 레지스트 전구체 용액 용매 제한은 실질적으로 이완되고 레지스트 필름 화학량론은 유용한 리소그래피 특성을 달성하기 위해 더욱 용이하게 조절될 수 있다. 바람직한 포토레지스트 전구체 용액 및 후속 필름 조성물은 상이한 유기 리간드(R, R', R" 등)와 유기주석 잔기의 혼합물을 서로에 대해 넓은 범위의 몰 비로 포함하고 상기 금속 양이온은 다수의 가수분해성 유기주석 화합물 $R_nSnX_{(4-n)} + R'_zSnX'_{(4-z)} + R''_aSnX''_{(4-a)} + \dots$ (여기서, $0 \leq (n, z, a) \leq 2$ 이고 n, z, a 등의 적어도 하나는 > 0 이다)을 혼합하여 접근할 수 있다.

[0030] 대안적으로, 선택된 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물(여기서, n은 0, 1 또는 2이다)을 적절한 용매에 용해된 하나 이상의 개별적으로 합성된 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 가수분해물을 함유하는 전구체 코팅 용액에 첨가할 수 있다. 따라서, 첨가된 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물은 수증기 또는 하이드록사이드 잔기에 노출 시 가수분해될 수 있고, 코팅 및 베이킹 단계 동안 초기 유기주석 옥사이드 하이드록사이드가 축합되어 전구체 코팅 용액 중의 원래 전구체 화합물의 화학량론에 의해 결정되는 알킬 리간드 대 금속 비율을 갖는 코팅을 형성한다.

[0031] 전술한 화합물들에서 가수분해성 Sn-X 결합의 리간드(X)의 선택이 용매화(solvation) 효능, 코팅 및 성공적인 현장 가수분해를 위해 중요하다. 적절한 리간드는 루이스산의 부재하에 Sn과 안정한 결합을 형성해야 하고 산성 양성자와 빠르게 반응하여 축합 옥사이드 하이드록사이드 필름으로부터 쉽게 탈착 또는 휘발되는 종을 생성하는 일반적으로 강한 친핵체(nucleophile)여야 하는데, 이로써 보이드(void), 도메인 분리(domain segregation) 또는 기타 불균등성(inhomogeneity)이 저하된다. $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물의 경우, X는 단일 고유 리간드일 수 있지만, 특정 양태에서는 다수의 상이한 리간드의 조합, 예컨대 $R_nSnX^1_aX^2_bX^3_cX^4_d$ (여기서, $a + b + c + d - n = 4$ 이고, $0 \leq$

$n \leq 2$ 이다)를 지칭할 수 있다. 이러한 유형의 화합물의 예는 ${}^t\text{BuSn}(\text{NEt}_2)_2(\text{O}^t\text{Bu})$, ${}^t\text{BuSn}(\text{NEt}_2)(\text{NH}_2)(\text{O}^t\text{Bu})$, ${}^t\text{BuSn}(\text{NEt}_2)(\text{O}^t\text{Bu})_2$, $\text{MeSn}(\text{NEt}_2)(\text{O}^t\text{Bu})_2$, $\text{MeSn}(\text{NEt}_2)_2(\text{O}^t\text{Bu})$, $({}^t\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)(\text{O}^t\text{Bu})$, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)(\text{O}^t\text{Bu})$, $(\text{Me})({}^t\text{Bu})\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$, $(\text{Me})({}^t\text{Bu})\text{Sn}(\text{NEt}_2)(\text{O}^t\text{Bu})$, $({}^i\text{Pr})({}^t\text{Bu})\text{Sn}(\text{NMe}_2)(\text{O}^t\text{Bu})$ 및 이들의 혼합물이다.

[0032] 입체(운동) 및 정전기적(열역학적) 효과 면에서 가수분해 또는 가용매분해에 대해 주어진 Sn-X 잔기의 반응성은 금속 주위의 총 리간드 환경에 의해 변형될 것이기 때문에, -X 리간드(들)의 선택은 하이드로카빌 리간드 R의 아이덴티티, 다른 가수분해성 리간드 및 화학량론 비율인 R:Sn에 의해 부분적으로 결정될 수 있다.

[0033] 하나 이상의 $\text{R}_n\text{SnX}_{(4-n)}$ 화합물(여기서, -X는 단쇄 지방족 디알킬아미드 $-\text{NR}'_2$ 또는 알콕사이드 $-\text{OR}'$ 리간드이고, R'는 10개 미만의 탄소원자를 함유한다)을 포함하는 제제가 이러한 용도에 특히 적합한 것으로 밝혀졌다. 코팅 및 베이킹 공정 동안 대기 습기에 노출될 때, 이들 물질은 신속하게 가수분해되고, 전술한 바와 같이 다른 유기 주석 전구체 성분과 축합되어 휘발성 디알킬아민 및 알코올을 방출시키고, 우수한 포토레지스트 성능을 갖는 유기 주석 옥사이드 하이드록사이드를 형성한다. 이러한 유형의 다른 유용한 리간드는 아미도, 알킬아미도, 디알킬아미도, 알콕소, 아릴옥소, 아지도, 이미도 및 당업계의 기술자에게 알려진 다른 것들을 포함한다.

[0034] 몇몇 양태에서, 알코올과 같은 극성 용매에서의 유기주석 디알킬아미드의 용해와 같이, 상기 주석 전구체 화합물은 상기 용매와 반응할 수 있다. 상기 용매가 알콜인 경우의 가알콜분해와 같은 가용매분해 또는 유사한 반응을 통해 전체 또는 부분적 리간드 치환(metathesis)이 아래 반응식으로 예시된 바와 같이 일어날 수 있다.

[0035] $\text{R}_n\text{Sn}(\text{NR}'_2)_{(4-n)} + (4-n)\text{R}''\text{OH} \rightarrow \text{R}_n\text{Sn}(\text{OR}'')_{(4-n)} + (4-n)\text{HNR}'_2$ (2)

[0036] 위의 반응식 (2)에서의 이러한 가용매분해 및 치환 반응은 예상되고 허용가능할 뿐만 아니라, 잠재적으로 더욱 유리하게는 물 반응성, 가수분해 부산물 휘발성, 확산성에 대한 필수 특성을 갖고 적절히 습한 환경에서의 코팅 및 베이킹 시 적절한 옥사이드 하이드록사이드 필름을 생성하는 본원에서 논의된 다른 속성을 갖는 제품 주석종(예컨대 주석(IV) 알콕사이드 $\text{R}_n\text{Sn}(\text{OR}'')_{(4-n)}$)을 제공한다.

[0037] 전구체 조성물

[0038] 레지스트 코팅을 형성하기 위한 전구체 조성물은 일반적으로 적절한 방사선 민감성 하이드로카빌 안정화 리간드 및 처리를 위해 선택된 Sn에 대한 가수분해성 결합을 갖는 추가의 리간드를 갖는 주석 양이온을 포함한다. 패턴화가 가능한 코팅으로 처리하기 위해, 전구체 조성물은 일반적으로 용매, 일반적으로 용액 코팅 또는 기상 증착 공정을 통해 코팅층으로 형성될 수 있는 유기 용매를 포함하는 용액으로 형성된다. 최종 레지스트 코팅은 금속 산화물 화학에 기초하고, 알킬 리간드와의 주석 양이온의 전구체 용액은 양호한 레지스트 특성을 갖는 안정한 용액을 제공한다. 전구체 용액의 리간드는 일반적으로 용액 형성 및 관련 처리 기능을 용이하게 하도록 선택된다. 전술한 바와 같이, Sn과의 가수분해성 결합을 갖는 리간드를 갖는 전구체 조성물은 전구체 용액에 도입하여 후속 가수분해가 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 물질을 이용한 패턴화가 가능한 코팅을 제공할 수 있다는 기대로 안정한 용액으로 형성될 수 있는 조성물의 범위를 개선시킨다. 일반적으로 하나 이상의 분지형 알킬 리간드를 갖는 알킬 리간드의 블렌드를 함유하는 조성물이 원하는 패턴링 특성을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

[0039] 상기 알킬 리간드는 방사선 민감도를 제공하고, 금속에 대한 리간드와 화학량론의 특별한 선택은 방사선 민감도에 영향을 미칠 수 있다. 또한, 금속 양이온 뿐만 아니라 관련된 리간드의 선택을 기초로 하여 선택된 방사선 에너지에 대한 원하는 수준의 방사선 흡수를 달성하기 위해 전구체 용액을 설계할 수 있다. 본원에 기재된 개선된 처리에 적합한 전구체 조성물 범위의 중요한 상세사항을 위에 논의하였지만, 현장 가수분해를 위한 아릴주석 아미도/알콕시 전구체 조성물의 사용에 대한 보다 상세한 내용을 개시한다. 위에서 언급한 바와 같이, 양호한 가공성을 갖는 바람직한 용매에서 방사선 민감성 코팅으로 개선된 용해도를 제공할 수 있는 다양한 화합물을 개시한다. 방사선 패턴화가 가능한 코팅을 형성하기 위해, 일부 증기 가수분해/산화 반응물과 함께 적어도 일부 현장 가수분해를 포함하는 새로운 부류의 전구체를 통해 광범위한 전구체 조작(engineering)이 가능하다.

[0040] 일반적으로, 전구체 용액은 다음을 포함할 수 있다:

[0041] $a1 \text{ R}^1_{z1}\text{SnO}_{(3/2-z1/2-x1/2)}(\text{OH})_{x1} + a2 \text{ R}^2_{z2}\text{SnO}_{(3/2-z2/2-x2/2)}(\text{OH})_{x2} + \dots + b1 \text{ R}^{1'}_{y1}\text{SnX}^1_{4-y1} + b2 \text{ R}^{2'}_{y2}\text{SnX}^2_{4-y2} + \dots + c1\text{SnX}^{1'}_4 + c2\text{SnX}^{2'}_4 + \dots + d1\text{M}^1_{n1} + d2\text{M}^2_{n2} + \dots$ (1)

[0042] 여기서, $a_1+a_2+\dots+b_1+b_2+\dots+c_1+c_2+\dots+d_1+d_2+\dots$ 은 1이고, 즉 이들 변수는 상기 용액 중 전구체 조성물의 금속의 몰 분율이고; $(0 \leq (a_1, a_2, \dots) \leq 0.99)$, $(0 \leq (b_1, b_2, \dots) \leq 1)$, $(0 \leq (c_1, c_2, \dots) \leq 0.6)$, $(0 \leq (d_1, d_2, \dots) \leq 0.5)$ 이며, $0.01 < (b_1+b_2+\dots+c_1+c_2+\dots)$ 이고; $R(R^1, R^2, \dots)$ 및 $R'(R^1, R^2, \dots)$ 는 독립적으로 하이드로카빌 그룹 또는 이의 조합이고; $X(X^1, X^2, \dots)$, $X'(X^1, X^2, \dots)$ 및 $X''(X^1, X^2, \dots)$ 는 독립적으로 관련 금속에 대한 가수분해성 결합을 갖는 리간드 또는 이의 조합이고; M^1, M^2, \dots 는 비-주석 금속 이온이고; $(0 < (x_1, x_2, \dots) < 3)$, $(0 < (z_1, z_2, \dots) \leq 2)$, $(1 \leq (y_1, y_2, \dots) \leq 3)$ 이고; n_1, n_2, \dots 는 M^1, M^2, \dots 이온의 원자가 및 X^1, X^2, \dots 의 전하에 의해 결정된다. 일반적으로, M은 2족 내지 16족 금속이고, 다수의 금속에서 n은 2 내지 6이다. M으로 바람직한 금속은 Hf, Zr, W, Ta, Co, Ni, In, Sb, Bi, Te 등이다. 대표적인 적합한 ML_n 화합물은, 예를 들어, $Zr(O^iBu)_4$, $Hf(NMe)_4$, $In(O^iPr)_3$ 및 $Sb(OEt)_3$ 을 포함하며, 이들은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich), 알파 애서(Alfa Aesar), 젤레스트(Gelest), 스트렘 케미컬(Strem Chemical) 및 기타 공급회사에서 시판중이다. 몇몇 양태에서, 모든 "a" 매개변수값은 0이어서 모든 리간드가 현장 가수분해된다. 추가의 양태에서, $0 \leq (a_1, a_2, \dots) \leq 0.90$ 또는 $0.2 \leq (a_1, a_2, \dots) \leq 0.85$ 또는 $0.25 \leq (a_1, a_2, \dots) \leq 0.75$ 이다. 몇몇 양태에서, $0.25 \leq (b_1, b_2, \dots) \leq 1$ 또는 $0.3 \leq (b_1, b_2, \dots) \leq 0.95$ 또는 $0.35 \leq (b_1, b_2, \dots) \leq 0.9$ 이다. 추가 양태에서, $0 \leq (c_1, c_2, \dots) \leq 0.4$ 또는 $0.025 \leq (c_1, c_2, \dots) \leq 0.4$ 또는 $0.05 \leq (c_1, c_2, \dots) \leq 0.35$ 또는 $0.1 \leq (c_1, c_2, \dots) \leq 0.3$ 이고, $0 \leq (d_1, d_2, \dots) \leq 0.5$ 또는 $0.025 \leq (d_1, d_2, \dots) \leq 0.4$ 또는 $0.05 \leq (d_1, d_2, \dots) \leq 0.3$ 이다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내의 매개변수 "a", "b", "c" 및 "d"의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 본원에 사용된 부호 "<" 및 "<="는 실험 오차 내의 "약" 특정 값인 상응하는 범위 제한의 개념을 내포한다.

[0043] 요약하면, 전구체 조성물은 방사선 민감도를 제공하기 위해 금속에 대한 가수분해성 결합을 갖는 리간드를 적어도 하나 갖고 하이드로카빌 리간드를 적어도 하나 갖는 화합물을 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 조성물은 일반적으로 아래 섹션에 기재된 바와 같이 전구체 용액의 형성에 적합한 유기 용매를 이용하여 가공할 수 있도록 조작된다. 상기 전구체는 일반적으로 바람직한 패터닝 특성 뿐만 아니라 양호한 가공성을 제공하도록 조작다.

[0044] 몇몇 양태에서, 전구체 조성물은 상이한 하이드로카빌 리간드를 갖는 2개의 유기주석 화합물의 혼합물, 상이한 하이드로카빌 리간드를 갖는 3개의 유기주석 화합물의 혼합물, 또는 상이한 하이드로카빌 리간드를 갖는 3개가 넘는 유기주석 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. 또한, 전구체 조성물은 금속-탄소 결합을 갖지 않는 화합물과 금속-탄소 결합을 갖는 방사선 민감성 알킬 리간드를 갖는 하나 이상의 화합물과의 혼합물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 2성분 또는 3성분 혼합물의 경우, 해당 혼합물은 별개의 하이드로카빌 리간드를 갖는 각각의 성분을 적어도 약 5mole% 포함하고, 몇몇 양태에서는 상기 성분을 적어도 약 10mole% 포함하며, 추가의 양태에서는 상기 성분을 적어도 약 20mole% 포함한다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 성분들의 mole%의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0045] 몇몇 양태에서, 전구체 조성물은 하이드로카빌 리간드를 갖는 R-Sn 잔기의 혼합물과, 금속에 직접 결합된 알킬 리간드를 갖지 않는 유기 금속 SnX_4 또는 MX_n 화합물을 포함한다. 일반적으로, 이들 혼합물은 각각의 금속 성분을 적어도 약 0.5mole% 포함하고, 몇몇 양태에서는 상기 성분을 적어도 약 5mole% 포함하며, 추가의 양태에서는 상기 성분을 적어도 약 10mole% 포함한다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 혼합물 성분들의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 전구체 조성물의 성분들은 용액으로 배합될 수 있고, 예컨대 코팅 형성 전에 고체 혼합물로서 별도로 형성되지 않는다.

[0046] 하나 또는 다수의 별개의 하이드로카빌 리간드가 존재하는지에 상관없이, R 그룹은 선형, 분지형(즉, 금속 결합된 탄소원자에서의 2차 또는 3차) 또는 사이클릭 하이드로카빌 그룹일 수 있다. 일반적으로 각각의 R 그룹은 개별적으로 1 내지 31개의 탄소원자를 갖는데, 2차 결합 탄소원자의 경우는 3 내지 31개의 탄소원자를 갖고 3차 결합 탄소원자의 경우는 4 내지 31개의 탄소원자를 가지며, 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 분지형 알킬이 있다. 특히, 분지형 알킬 리간드는 화합물이 $R^1R^2R^3SnX_3$ (여기서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 알킬 그룹이고, R^3 은 수소 또는 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 알킬 그룹이다)에 의해 다른 표현으로 표현될 수 있는 경우 바람직하다. 몇몇 양태에서, R^1 및 R^2 는 사이클릭 알킬 잔기를 형성할 수 있고 R^3 은 사이클릭 잔기의 다른 그룹을 연결할 수 있다. 적합한 분지형 알킬 리간드는, 예를 들어, 이소프로필(R^1 및

R^2 는 메틸이고, R^3 은 수소임), tert-부틸(R^1 , R^2 및 R^3 은 메틸임), tert-아밀(R^1 및 R^2 는 메틸이고, R^3 은 -CHCH₃임), sec-부틸(R^1 은 메틸이고, R^2 는 -CHCH₃이고, R^3 은 수소임), 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 사이클로부틸 및 사이클로프로필일 수 있다. 적합한 사이클릭 그룹의 예는, 예를 들어, 1-아다만틸(3차 탄소에서 금속에 결합된 -C(CH₂)₃(CH)₃(CH₂)₃ 또는 트리사이클로(3.3.1.1^{3,7})테칸) 및 2-아다만틸(2차 탄소에서 금속에 결합된 -CH(CH₂)(CH₂)₄(CH)₂(CH₂) 또는 트리사이클로(3.3.1.1^{3,7}) 테칸)을 포함한다. 다른 양태에서, 하이드로카빌 그룹은 아릴 또는 알케닐 그룹, 예를 들어, 벤질, 알릴, 또는 알킬닐 그룹을 포함할 수 있다. 다른 양태에서, 하이드로카빌 리간드 R은 C 및 H만으로 이루어지고 1 내지 31개의 탄소원자를 함유하는 임의의 그룹을 포함할 수 있다. 예로서 선형 또는 분지형 알킬(ⁱPr, ^tBu, Me, ⁿBu), 사이클로알킬(사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸), 올레핀(알케닐, 아릴, 알릴) 또는 알킬닐 그룹, 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 추가의 양태에서, 적합한 R 그룹은 시아노, 티오, 실릴, 에테르, 케토, 에스테르 또는 할로젠화 그룹, 또는 이들의 조합을 포함하는 헤테로원자 작용기로 치환된 하이드로카빌 그룹을 포함할 수 있다.

[0047] 바람직한 리간드 구조를 갖는 몇몇 적합한 금속 조성물을 알파 에서(Alfa Aesar, MA, USA) 및 TCI 아메리카(TCI America, OR, USA)와 같은 상업적 공급처에서 구입할 수 있고, 다른 금속-리간드 조성물은 아래에 기재한 바와 같이 합성할 수 있다. 낮은 금속 오염 전구체 조성물은 적절히 낮은 오염된 출발 물질 및 적절한 정제의 사용에 기초하여 본원에 기재된 방법을 사용하여 합성할 수 있다.

[0048] 분지된 알킬 리간드를 갖는 전구체 화합물을 사용하여 바람직한 패터닝 결과가 얻어졌다. 이러한 리간드 선택의 이점은 혼합된 알킬 리간드의 사용을 통해 달성되었고, 서로 다른 리간드에 의해 부여되는 선량(dose) 및 선평 거칠기와 같은 개별적인 유리한 패터닝 특성들이 본원의 교시를 통해, 제공된 실시예에 예시된 바와 같은 다수의 알킬 리간드의 혼합을 통해 수득될 수 있다. 현장 가수분해된 전구체들을 이용한 처리는 바람직한 용매들에 기초하여 전구체 용액에서 메틸 리간드를 갖는 주석 화합물의 효과적인 사용을 제공한다. tert-부틸 리간드와 메틸 리간드의 혼합물 뿐만 아니라 t-부틸 리간드를 갖는 가수분해성 화합물과 가수분해성 SnX₄ 화합물(X = NMe₂ 또는 X = O^tBu)의 혼합물을 포함하는 전구체를 이용한 효과적인 패터닝은 하기 실시예에 기재되어 있다.

[0049] 상기 방사선 경화 선량은 각각의 개별 전구체 화합물에 대한 방사선 선량에 기초하여 상이한 알킬 리간드와 전구체 화합물의 혼합물에 대해 대략 선형으로 조정될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 분지형 알킬 리간드와 함께 사용될 수 있는 보다 낮은 방사선 선량으로 인해, 일반적으로 상기 혼합물이 적어도 하나의 분지된 유기 리간드를 포함하는 것이 바람직하다. 이에 부응하여, 상이한 유기 리간드를 갖는 전구체 화합물의 혼합물로 선평 거칠기가 개선될 수 있다는 것을 발견하였다. 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 상기 혼합물 조성물에 대해 관찰되는 개선된 선평 거칠기 값은 패턴의 콘트라스트를 크게 감소시키지 않으면서 상기 혼합물 조성물에 대한 에칭 촉진으로 인한 것일 수 있다. 이러한 상황에서, 분지형 또는 비분지형 알킬을 갖는 유기주석 화합물의 조합을 함유하는 혼합 조성물로 관측을 연장할 수 있다.

[0050] X, X' 및 X" 리간드는 일반적으로 루이스 염기로서, 이는 M-X, M-X' 및 M-X" 결합의 가수분해 또는 가용매분해를 통해 물 또는 다른 루이스산의 산성 양성자와 적합하게 반응하여 쉽게 휘발되는 생성물을 형성할 수 있다. 대안적으로, 이들 리간드는 산화 또는 환원 반응을 통해 적절한 시약과 반응하여 쉽게 휘발되는 생성물을 형성할 수 있다. 리간드는 일반적으로 그의 공액산의 산 해리 상수(pK_a)로 분류될 수 있는데, 몇몇 양태에 바람직한 리간드는 약 4보다 큰 공액산 pK_a를 갖는다. 따라서, X, X' 및 X"는 일반적으로 금속, 예를 들어, 주석에 결합하는 원자를 포함하고 H₂O 및 -OH를 포함하는 친핵성 치환을 겪을 수 있다. 이후 생성된 M-OH 또는 M-OH₂ 리간드는 후속 축합 또는 탈수 단계를 통해 반응하여 옥사이드-하이드록사이드 네트워크를 형성할 수 있다.

[0051] 적합한 리간드는 알킬아미도 또는 디알킬아미도(-NR¹R², 여기서 R¹ 및 R²는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 실옥소(-OSiR¹R²R³, 여기서 R¹ 및 R²는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 실릴아미도(-N(SiR¹)₃(R²), 여기서 R¹ 및 R²는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 디실릴아미도(-N(SiR¹)₃(SiR²)₃), 여기서 R¹ 및 R²는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 알콕소 및 아릴옥소(-OR, 여기서 R은 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 알킬 또

는 아릴 그룹이다), 아지도($-N_3$), 알킨니도(alkynido)($-C\equiv CR$, 여기서 R은 1 내지 9개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹이다), 아미데이토(amidato)($-NR^1(COR^2)$, 여기서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 7개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 아미디네이토(amidinato)($-NR^1C(NR^2)R^3$, 여기서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 이미도($-N(COR^1)(COR^2)$, 여기서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 탄화수소 그룹 또는 수소이다), 또는 이들의 불소화 유사체를 포함한다.

[0052] 무기 또는 유기 금속 물질 중의 금속은 방사선 흡수에 크게 영향을 줄 수 있다. 주석은 13.5nm에서 극자외선광의 강한 흡수를 제공한다. 알킬 리간드와의 조합으로, 금속은 또한 193nm 파장에서 자외선광의 강한 흡수를 제공한다. 주석은 또한 전자 빔 방사선의 양호한 흡수를 제공한다. 흡수된 에너지는 금속-유기 상호작용에 의해 조절되는데, 이는 금속-리간드 결합의 파열 및 재료 특성에 대한 원하는 제어를 제공할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 다른 금속 조성물이 흡수 특성 및 전체 레지스트 성능에 더 영향을 주기 위해 도입될 수 있다. 전술한 바와 같이, 다른 비-주석 금속이 일반적으로 MX_n (여기서, X는 금속에 대한 가수분해성 결합을 갖는 리간드이다)으로서 도입된다.

[0053] 금속에 대한 가수분해성 결합을 갖는 리간드를 갖는 전구체 화합물의 사용은 현장 가수분해가 한정된 가수분해 생성물을 생산하는데 필요한 많은 합성 및 분리 단계를 회피하기 때문에 전구체 용액의 제조를 단순화할 수 있다. 특히, 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 가수분해물의 용액 상 가수분해와 후속 축합 및 분리는 반응 동안 상당한 용해도 변화를 수반할 수 있어서 이러한 용액 기반 단계를 피하는 것은 잠재적으로 어려운 처리 단계를 회피한다. 본 발명의 전구체 조성물의 성분이 개별적으로 가수분해된 성분을 포함할 정도까지, 이러한 특정 성분은 '839 출원에 기재된 바와 같이, 염기 촉매화된 수용액을 사용하는 것과 같은 용액 기반 가수분해를 이용하여 얻어질 수 있다. 금속에 대한 가수분해성 결합을 갖는 리간드를 갖는 성분은 일반적으로 구매할 수 있거나, 적합한 출발 물질, 예를 들어, 주석 할라이드 조성물 또는 테트라키스(디알킬아미도)주석 조성물로부터 합성할 수 있다.

[0054] 전구체 용액 형성 및 코팅 특성

[0055] 전구체 용액의 범위는 이전 섹션에서 설명한 조성물에 기초하여 만들 수 있다. 전구체 조성물은 일반적으로 어느 정도의 가수분해적으로 민감한 금속-리간드 결합을 포함하는 공통성을 갖는다. 충분한 증기압을 갖는 전구체 화합물의 경우, 가수분해는 코팅 시 또는 기상 증착 공정의 일부로서 대안으로 현장에서 수행할 수 있다. 용액 증착을 위한 전구체 용액은 일반적으로 유기 용매에 주석 양이온 및 선택적으로 하나 이상의 비-주석 금속 양이온을 포함한다.

[0056] 용액 내의 리간드 안정화된 금속 양이온의 농도는 스핀 코팅(spin coating), 슬롯 코팅(slot coating), 딥 코팅(dip coating), 스프레이(spray) 또는 에어로졸 코팅(aerosol coating), 또는 프린팅(printing)과 같은 특정 용액 증착 방법에 적합한 용액 특성을 제공하도록 선택될 수 있고, 적어도 부분적인 용매 제거 시 코팅 조성물을 형성하고 궁극적으로 조사 및/또는 열처리, 플라즈마 노출 또는 유사한 처리 시 주석 옥사이드에 의해 지배되는 무기 고체를 형성하도록 설계된다.

[0057] 알킬 안정화 리간드 및 유기 용매에 기초한 전구체 용액으로는, 코팅 및/또는 코팅 후 가수분해 및 축합 동안 주위 수증기를 이용한 가수분해 및 축합 반응을 통해 먼저 코팅 물질로, 이어서 유기 리간드를 갖는 최종 금속 옥사이드 조성물로 상기 용액을 처리하기 위한 절차의 일부로서 상기 옥사이드에 대한 진행을 제어할 수 있다. 본원에 기술된 바와 같이, 알킬 리간드, 특히 분지형 알킬 리간드 및/또는 금속에 대한 특정 화학량론 내의 알킬 리간드의 조합은 유효 방사선 레지스트 조성물에 대한 용액의 처리에 상당한 제어를 제공하는 데 사용될 수 있다. 알코올계 용매로 처리하는 것은 금속에 대한 가수분해성 결합을 갖는 초기 리간드를 알콜로부터의 알콕시 리간드로 부분적으로 또는 완전히 치환하는 것을 수반할 수 있는데, 이러한 치환은 임의의 중요한 방식으로 다운스트림 처리를 변경하지 않을 수 있다.

[0058] 전구체 용액 농도는 주석 이온 몰 농도에 기초하여 편리하게 지정할 수 있고 임의의 다른 금속의 농도는 주석에 대한 상기 금속의 몰 분율 값을 통해 상응하게 지정할 수 있다. 상기 전구체 용액 중에 0.0025M 내지 1.5M의 주석이 존재할 수 있다. 일반적으로, 전구체 용액은 약 0.005M 내지 약 1.4M의 주석 양이온을 포함하고, 또 다른 양태에서는 약 0.02M 내지 약 1.2M의 주석 양이온을 포함하고, 추가 양태에서는 약 0.1M 내지 약 1.0M의 주석 양이온을 포함한다. 전구체 용액 중의 총 비-주석 금속은 일반적으로 총 금속 이온의 약 0.025mole% 내지 약 10mole%의 범위일 수 있고, 또 다른 양태에서는 총 금속 이온의 약 10mole% 내지 약 50mole%일 수 있다. 당업계

의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 주석 양이온의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0059] 일반적으로, 바람직한 가수분해물 화합물은 유기 용매, 예를 들어, 알콜, 방향족 및 지방족 탄화수소, 에스테르 또는 이들의 조합에 용해될 수 있다. 특히, 적합한 용매는, 예를 들어, 방향족 화합물(예를 들어, 크실렌, 톨루엔), 에테르(아니솔, 테트라하이드로퓨란), 에스테르(프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 락테이트), 알콜(예를 들어, 4-메틸-2-프로판올, 1-부탄올, 메탄올, 이소프로필 알콜, 1-프로판올), 케톤(예를 들어, 메틸 에틸 케톤), 이들의 혼합물 등을 포함한다. 일반적으로, 유기 용매 선택은 용해도 파라미터, 휘발성, 가연성, 독성, 점도 및 다른 가공 재료와의 잠재적인 화학적 상호작용에 의해 영향을 받을 수 있다. 상기 용액의 성분을 용해시키고 배합한 후, 종들의 특성은 부분적 현장 가수분해, 수화 및/또는 축합의 결과로서 변할 수 있다. 용액 조성물이 본원에 언급되는 경우, 상기 언급은 상기 용액에 추가된 성분과 관련 것인데, 이는 복합 제제가 가용매분해 및 리간드 치환(metathesis)을 겪을 수 있거나 잘 특성화되지 않을 수 있는 용액 중의 금속 다핵 종을 생산할 수 있기 때문이다. 특정 용도에 있어서, 유기 용매가 약 10℃ 이하의 인화점, 다른 양태에서는 약 20℃ 이하의 인화점, 또 다른 양태에서는 약 25℃ 이하의 인화점을 갖는 것이 바람직하며, 20℃에서 약 10kPa 이하의 증기압, 몇몇 양태에서는 약 8kPa 이하의 증기압, 또 다른 양태에서는 약 6kPa 이하의 증기압을 갖는 것이 바람직하다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 인화점 및 증기압의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0060] 전구체 용액 내의 종의 농도는 상기 용액의 원하는 물리적 특성을 달성하도록 선택될 수 있다. 특히, 전체적으로 보다 낮은 농도는 스핀 코팅과 같은 특정 코팅 방법에 대한 상기 용액의 바람직한 특성을 제공할 수 있는데, 이로써 적절한 코팅 파라미터를 이용하여 보다 얇은 코팅을 달성할 수 있다. 더 얇은 코팅을 사용하여 초미세 패터닝을 달성할 뿐만 아니라 재료 비용을 감소시키는 것이 바람직할 수 있다. 일반적으로, 상기 농도는 선택된 코팅 방법에 적합하도록 선택될 수 있다. 코팅 특성은 아래에 추가로 설명한다.

[0061] 일반적으로, 전구체 용액은 형성되는 소재의 체적에 적합한 적절한 혼합장치를 이용하여 잘 혼합할 수 있다. 적합한 여과는 임의의 오염물 또는 적절하게 용해되지 않는 다른 성분을 제거하기 위해 사용할 수 있다. 몇몇 양태에서, 배합물로부터 전구체 용액을 형성하도록 배합될 수 있는 별도의 용액을 형성하는 것이 바람직할 수 있다. 구체적으로, 하나 이상의 상기 화학식(1)로 표시되는 화합물 중 하나 이상을 포함하는 별도의 용액을 형성할 수 있다. 일반적으로, 상기 별도의 용액 또는 상기 배합된 용액은 잘 혼합될 수 있다. 생성된 용액은 안정화된 금속 양이온 용액으로 지칭할 수 있다.

[0062] 전구체 용액의 안정성은 초기 용액에 대한 변화에 대해 평가할 수 있다. 구체적으로, 상 분리가 큰 졸(sol) 입자의 생성으로 발생하는 경우 또는 상기 용액이 원하는 패턴 형성을 수행할 수 있는 능력을 상실하는 경우, 그 용액은 손실 안정성을 갖는다. 본원에 기재된 개선된 안정화 방법에 기초하여, 상기 용액은 추가적인 혼합 없이 적어도 약 1주 동안, 다른 양태에서는 적어도 약 2주 동안, 또 다른 양태에서는 적어도 약 4주 동안 안정할 수 있다. 당업계의 기술자는 안정화 시간들의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 적합한 용액은 일반적으로 그 용액이 적절한 저장 수명으로 상업적으로 보급될 수 있는 충분한 안정화 시간을 갖도록 제형화될 수 있다.

[0063] 본원에 기재된 바와 같이, 금속 오염의 감소를 제공하는 처리 방법이 개발되었다. 따라서, 매우 낮은 수준의 비-주석 금속을 갖는 전구체 용액을 만들 수 있다. 일반적으로, 의도하지 않은 금속 농도는 모두 개별적으로 약 1 중량ppm(parts per million) 이하, 다른 양태에서는 약 200중량ppb(parts per billion) 이하, 추가의 양태에서는 약 50ppb 이하, 또 다른 양태에서는 약 10ppb 이하의 값으로 감소될 수 있다. 몇몇 양태에서, 처리에 영향을 미치는 다른 금속 원소들을 추가하는 것이 바람직할 수 있고, 일반적으로 이것은 적어도 약 1중량%, 몇몇 양태에서는 적어도 약 2중량%의 수준일 수 있고, 필요에 따라 오염 금속과 구별될 수 있다. 특히 감소되는 금속 오염물은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속, Au, Ag, Cu, Fe, Pd, Pt, Co, Mn 및 Ni를 포함한다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 수준 내에서 금속 수준의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0064] 금속 오염이 적은 전구체 용액 및 코팅을 생성하기 위한 이전의 노력은 '839 출원에 기술되어 있다. 가수분해를 위해 수증기를 사용하면, 오염물이 적은 주석 조성물에 기초한 오염이 적은 패턴화가능한 코팅을 효과적으로 더 형성할 수 있는 금속 오염물을 실질적으로 함유하지 않는 가수분해 반응물을 제공한다. 금속 오염이 적은 적합한 출발 물질은 상업적으로 또는 정제를 통해 얻을 수 있다.

[0065] 현장에서의 코팅 처리 및 가수분해

- [0066] 코팅 물질은 선택된 기판 상에 전구체 용액의 증착 및 후속 처리를 통해 형성될 수 있다. 본원에 기재된 전구체 용액을 사용하여, 일부 가수분해 및 축합을 코팅 중에 수행하고, 종결하거나 코팅 후에 공기 중 가열과 같은 후속 처리 단계를 거쳐 더 진행할 수 있다. 기판은 일반적으로 코팅 물질이 증착될 수 있는 표면을 제공하고, 상기 기판은 상기 표면이 최상층(upper most layer)인 것인 복수의 층을 포함할 수 있다. 몇몇 양태에서, 기판 표면은 코팅 물질의 접착을 위한 표면을 준비하기 위해 처리될 수 있다. 또한, 상기 표면은 적절하게 세척 및/또는 평활화될 수 있다. 적합한 기판 표면은 임의의 적절한 재료를 포함할 수 있다. 특정 관심대상인 몇몇 기판은 기판의 표면에 걸쳐 및/또는 층 전체에, 예를 들어, 실리콘 웨이퍼, 실리카 기판, 세라믹 재료와 같은 다른 무기 재료, 유기 중합체와 같은 중합체 기판, 이들의 복합물 및 이들의 조합을 포함한다. 임의의 적절한 형상의 구조를 사용할 수 있지만, 비교적 얇은 원통형 구조와 같은 웨이퍼가 편리할 수 있다. 중합체 기판 또는 비중합체 구조 상에 중합체층을 갖는 기판이 저비용 및 유연성에 기초하여 특정 적용에 바람직할 수 있고, 본원에 기재된 패턴화가능한 물질의 처리를 위해 사용될 수 있는 비교적 낮은 처리 온도에 기초하여 적합한 중합체를 선택할 수 있다. 적합한 중합체는, 예를 들어, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리알켄, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 표면이 평평한 기판이 특히 고해상도 응용분야에 바람직하다. 그러나, 특정 양태에서 기판은 레지스트 코팅이 특별한 패턴링 적용을 위한 피처를 채우거나 평탄하게 하도록 의도되는 실질적인 토포그래피(topography)를 가질 수 있다. 대안적으로, 본원에 기술된 증기 증착 방법을 이용하여, 기존의 토포그래피 및 피처를 특별한 패턴링 적용을 위한 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 포토 레지스트로써 등각으로(conformally) 코팅할 수 있다.
- [0067] 일반적으로, 본원에 개시된 증기 증착 공정외에도, 임의의 적합한 용액 코팅 공정이 전구체 용액을 기판으로 전달하는데 사용될 수 있다. 적합한 코팅 방법은, 예를 들어, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 나이프 에지 코팅(knife edge coating), 인쇄 방법, 예컨대 잉크젯 인쇄 및 스크린 인쇄를 포함할 수 있다. 인쇄 등에서 현재 이용되는 해상도는 본원에 설명된 바와 같이 방사선 기반 패턴링에서 이용가능한 것보다 상당히 낮은 수준의 해상도이지만, 상기 코팅 방법 중 일부는 코팅 공정 동안 코팅 물질의 패턴을 형성한다.
- [0068] 방사선을 이용한 패턴링이 수행되는 경우, 에지 효과가 있을 수 있지만 스핀 코팅이 기판을 비교적 균일하게 덮기 위한 바람직한 방법일 수 있다. 몇몇 양태에서, 웨이퍼는 약 500rpm 내지 약 10,000rpm의 속도로, 또 다른 양태에서는 약 1000rpm 내지 약 7500rpm의 속도로, 추가의 양태에서는 약 2000rpm 내지 약 6000rpm의 속도로 방사될 수 있다. 방사속도는 원하는 코팅 두께를 얻기 위해 조절할 수 있다. 스핀 코팅은 약 5초 내지 약 5분 동안, 또 다른 양태에서는 약 15초 내지 약 2분 동안 수행할 수 있다. 초기 저속 스핀, 예를 들어 50rpm 내지 250rpm은 기판을 가로질러 조성물의 초기 벌크 확산을 수행하는 데 사용할 수 있다. 임의의 에지 비드를 제거하기 위해 물 또는 다른 적합한 용매를 이용하여 후면 세척, 에지 비드 제거 단계 등을 수행될 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 스핀 코팅 파라미터들의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.
- [0069] 코팅 두께는 일반적으로 전구체 용액 농도, 점도 및 스핀 코팅을 위한 스핀 속도의 함수일 수 있다. 다른 코팅 공정에 있어서, 코팅 두께는 일반적으로 코팅 파라미터의 선택을 통해 조절할 수 있다. 몇몇 양태에서, 얇은 코팅을 사용하는 것이 후속 패턴링 공정에서 소형의 고해상도 피처의 형성을 용이하게 하기 위해 바람직할 수 있다. 예를 들어, 건조 후 코팅 물질은 약 10 μ m 이하, 다른 양태에서는 약 1 μ m 이하, 또 다른 양태에서는 약 250nm 이하, 추가 양태에서는 약 1nm 내지 약 50nm, 다른 양태에서는 약 2nm 내지 약 40nm, 일부 양태에서는 약 3nm 내지 약 25nm의 평균 두께를 가질 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 두께의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 상기 두께는 필름의 광학 특성에 기초하여 x선 반사율 및/또는 타원계의 비접촉 방법을 이용하여 평가할 수 있다. 일반적으로, 코팅은 처리를 용이하게 하기 위해 비교적 균일하다. 몇몇 양태에서, 코팅의 두께 변화는 평균 코팅 두께 \pm 50%, 또 다른 양태에서는 평균 코팅 두께 \pm 40%, 추가 양태에서는 평균 코팅 두께 \pm 약 25%로 변한다. 몇몇 양태에서, 보다 큰 기판 상의 높은 균일성 코팅(high uniformity coating)과 같이, 1cm 에지 배제(edge exclusion)를 이용하여 코팅 균일성을 평가할 수 있는데, 즉 가장자리 1cm 이내의 코팅 부분에 대해서는 코팅 균일도를 평가하지 않는 것이다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.
- [0070] 코팅 공정 자체는 용매의 일부를 증발시킬 수 있는데, 많은 코팅 공정이 보다 큰 표면적을 갖는 코팅 물질의 점적이나 다른 형태를 형성하고/하거나 증발을 자극하는 용액을 이동시키기 때문이다. 용매의 손실은 코팅 물질 내의 중의 농도가 증가함에 따라 코팅 물질의 점도를 증가시키는 경향이 있다. 코팅 공정 동안의 목적은 추가 처리를 위한 코팅 물질을 안정화시키기 위해 충분한 용매를 제거하는 것일 수 있다. 반응성 증은 코팅 또는 후

속 가열 동안 축합되어 가수분해물 코팅 물질을 형성할 수 있다.

[0071] 일반적으로, 코팅 물질은 전구체 조성물 내의 금속에 대한 가수분해성 결합을 가수분해하기 위해 및/또는 용매를 더 제거하고 코팅 물질의 고밀도화를 촉진하기 위해 방사선 노출 전에 대기 수분의 존재에 노출시키고 선택적으로 대기 수분 중에서 가열할 수 있다. 현장 가수분해 후 코팅 물질은 일반적으로 일부 알킬 리간드도 갖는 금속에 대한 옥소-하이드록소 리간드 결합에 기초하여 중합체성 금속 옥소-하이드록소 네트워크, 또는 다핵 금속 옥소/하이드록소 종과 알킬 리간드를 포함하는 분자 고체(molecular solid)를 형성할 수 있다.

[0072] 가수분해/용매 제거 공정은 가열된 코팅 물질의 정확한 화학량론 및/또는 상기 코팅 물질에 남아 있는 용매의 특정 양에 대해 정량적으로 제어될 수 있거나 제어되지 않을 수 있다. 또한, 본원에 나타난 식 및 조성물은 Sn에 직접 결합된 것이든 네트워크의 수소결합된 성분으로서든 추가의 물을 일부 함유할 수 있다. 생성된 코팅 물질의 특성의 경험적 평가는 일반적으로 패터닝 공정에 효과적인 처리 조건을 선택하도록 수행할 수 있다. 상기 공정의 성공적인 적용을 위해서는 가열이 필요하지 않을 수 있지만, 가공 속도를 높이기 위해 및/또는 공정의 재현성을 높이기 위해 및/또는 아민 및/또는 알콜과 같은 생성물에 의한 가수분해 증발을 용이하게 하기 위해 코팅된 기판을 가열하는 것이 바람직할 수 있다. 용매를 제거하기 위해 열이 적용되는 양태에서, 코팅 물질을 약 45℃ 내지 약 250℃, 추가의 양태에서는 약 55℃ 내지 약 225℃의 온도로 가열할 수 있다. 용매 제거를 위한 가열은 일반적으로 적어도 약 0.1분 동안, 또 다른 양태에서는 약 0.5분 내지 약 30분 동안, 추가 양태에서는 약 0.75분 내지 약 10분 동안 수행할 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 가열 온도 및 시간의 추가 범위가 고려되며, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 코팅 물질의 열처리, 가수분해 및 고밀도화의 결과로, 코팅 물질은 콘트라스트의 상당한 손실 없이 굴절률의 증가 및 방사선 흡수의 증가를 나타낼 수 있다.

[0073] 증기 기반 코팅 형성

[0074] Sn에 대한 실질적인 비가수분해성 결합을 갖는 R 그룹 및 Sn에 대한 가수분해성 결합을 갖는 X 리간드를 모두 포함하는 전구체 화합물의 개발이 방사선 패턴화가능한 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 코팅의 기상 증착의 개발을 위해 이용되어 왔다. 특히, 표 1에 나열된 것과 같은 많은 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물의 비교적 높은 증기압 및 반응도는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 박막 포토레지스트의 증착을 위한 증기 증착 방법의 사용을 가능하게 한다. 주위 대기로부터 폐쇄된 반응기 내의 기상 가수분해성 전구체의 도입을 통해, 가수분해는 증착 공정의 일부로서, 즉 화학적 증기 증착(CVD)으로서 수행될 수 있다. 잠재적인 증기 증착 방법은 화학적 증기 증착(CVD), 원자층 증착(ALD) 및 그 변형방법을 포함하고, 이들 중 다수가 금속 알킬아미드, 알콕사이드 및 할라이드 전구체로, $Sn(NMe_2)_4$ [참고문헌 5]로부터의 SnO_2 를 포함하는 [참고문헌 1 내지 4] 무기 금속 옥사이드 및 나이트라이드 필름을 증착하기 위해 이미 사용되어 왔다. 증기 증착을 수행하기 위해, 일반적으로 하나 이상의 금속 함유 전구체를, 옥사이드 및 옥사이드 하이드록사이드의 생성을 위한 O 및 H 소스로서 작용하는 H_2O , H_2O_2 , O_3 , O_2 또는 CH_3OH 와 같은 저분자 기상 시약 중 하나 이상과 반응시킨다. 필요에 따라, Sn에 대한 가수분해성 결합을 갖는 리간드를 갖는 전구체 조성물이 기상으로부터 증착되고 상기 결합은 코팅 형성 후 가수분해되는 물리적 증기 증착 방법을 수행할 수도 있지만, 기상 공정을 위해 증착 동안 가수분해/산화가 일반적으로 더 효율적일 수 있다.

표 1

화합물	증기량 (torr)	온도 (°C)
$tBuSn(NEt_2)_3$	0.3	95
$tBuSn(NMe_2)_3$	0.3	55
$tBuSn(O^iBu)_3$	3.5	~82
$iPrSn(NMe_2)_3$	1.4	53
$Sn(NEt_2)_4$	0.5	110
$Sn(NMe_2)_4$	0.1	~54
$Sn(O^iBu)_4$	0.3	65
$Sn(O^iAm)_4$	2	120
$MeSn(O^iBu)_3$	0.1	~57
$nBuSn(O^iBu)_3$	0.9	100
$nBuSn(NMe_2)_3$	0.05	80

[0075]

- [0076] CVD 방법에서, 2개 이상의 반응물 가스는 일반적으로 기판 표면 부근에 있는 챔버 내에서 혼합된다. 따라서, 바람직하지 않은 기상 반응 및 핵 형성을 제어하기 위한 반응 조건으로 충분한 안정성을 설계할 수 있다. 반응 챔버에 별도로 및 순차적으로 도입된 ALD 전구체는 일반적으로 화학흡착된 공-전구체 또는 분해 생성물과 반응하여 기판 표면을 포화시킨다. $R_nSnX_{(4-n)}$ 전구체의 바람직한 특징은, 예를 들어, 시스템 내의 기상 전달을 위한 충분한 휘발성, 조기 분해를 방지하기 위한 열 안정성 및 소정의 공정 조건 하에서 표적 생성물을 제조하기 위한 공-전구체와의 적절한 반응성을 포함한다. 반응 챔버의 압력 및 온도는 반응 공정을 제어하도록 선택할 수 있다.
- [0077] 일반적으로, 증기압이 비교적 낮은 전구체가 증기 흐름, 에어로졸 및/또는 기화 챔버로의 직접적인 액체 주입을 이용하여 도입될 수 있다. 플래시 증발기(flash evaporator)는 반응 챔버 내의 반응 공정을 상응하게 제어하기 위해 반응 챔버 내로 제어된 양의 전구체 증기를 도입하는데 사용될 수 있다. 가수분해/산화물 초래하는 2차 반응물은 상기 챔버 내부로 별도의 입구를 통해 유입될 수 있다. 상업용 CVD 장치가 사용될 수 있고, 또는 특정 장비가 사용될 수 있다. 증착을 용이하게 하기 위해, 전구체 특성에 따라 기판을 가열하거나 냉각시킬 수 있다. N_2 , Ar 등과 같은 불활성 가스를 캐리어 가스(carrier gas), 퍼지 가스 또는 압력 조절 가스로서 적절한 용량으로 순차적 및 연속적 흐름 방식 둘 다로 사용할 수 있다.
- [0078] 본원에 개시된 바와 같이 용액 기반 가수분해 또는 현장 가수분해에 의해 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트를 생성하는 것으로 입증된 $R_nSnX_{(4-n)}$ 화합물(여기서, n 은 0, 1 또는 2, 또는 이들의 조합이다) 범위가 바람직한 특성을 갖는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트의 증기 침착에 적합할 수 있다. 유용한 X 리간드는 알킬아미도 및 디알킬아미도, 클로로, 알콕소, 또는 알키니도, 실록소, 실릴아미도, 디실릴아미도, 아릴옥소, 아지도, 아미데이트, 아미디네이트, 또는 직쇄 및 분지쇄 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알케닐, 알키닐, 벤질 및 이들의 플루오르화 유도체를 포함하는 하이드로카빌 R 그룹과 조합된 이들의 플루오르화 유사체를 포함한다. 적합한 전구체는, 예를 들어, $(CH_3)_3CSn(NMe_2)_3$, $(CH_3)_2CHSn(NMe_2)_3$, $(CH_3)_2(CH_3CH_2)CSn(NMe_2)_3$, $(CH_2)_2CHSn(NMe_2)_3$, $CH_3Sn(NMe_2)_3$, $(CH_2)_3CHSn(NMe_2)_3$, $(CH_2)_4CHSn(NMe_2)_3$, $(C_6H_5)CH_2Sn(NMe_2)_3$, $(C_6H_5)(CH_3)CHSn(NMe_2)_3$, $(C_6H_5)(CH_3)CHSn(NMe_2)_3$, $(CH_3)_2(CN)CSn(NMe_2)_3$, $(CH_3)(CN)CHSn(NMe_2)_3$, 또는 $(CH_3)_3CSn(O^tBu)_3$, $(CH_3)_2CHSn(O^tBu)_3$, $(CH_3)_2(CH_3CH_2)CSn(O^tBu)_3$, $(CH_2)_2CHSn(O^tBu)_3$, $CH_3Sn(O^tBu)_3$, $(CH_2)_3CHSn(O^tBu)_3$, $(CH_2)_4CHSn(O^tBu)_3$, $(C_6H_5)CH_2Sn(O^tBu)_3$, $(C_6H_5)(CH_3)CHSn(O^tBu)_3$, $(C_6H_5)(CH_3)CHSn(O^tBu)_3$, $(CH_3)_2(CN)CSn(O^tBu)_3$, $(CH_3)(CN)CHSn(O^tBu)_3$ 또는 당업계의 기술자에게 알려진 다른 것들을 포함할 수 있다. 추가로, $Sn(NMe_2)_4$ 또는 $Sn(O^tBu)_4$ 와 같이 =O를 갖는 하나 이상의 기상 전구체 화합물은 필름의 R:Sn 비율을 변경시켜 바람직한 패터닝 특성을 달성하기 위해 유기주석 함유 전구체와 순차적으로 또는 동시에 반응시킬 수 있다.
- [0079] 따라서, 가수분해성 화합물은 상응하는 알킬 주석 옥사이드 하이드록사이드 코팅으로서 기상 가수분해를 거쳐 직접 증착될 수 있고, 그 후 적절하게 패터닝될 수 있다. 증기 증착의 이점은, 예를 들어, 감소된 레지스트 필름 결함 밀도, 개선된 두께 및 조성 균일성, 뿐만 아니라 기판 토포그래피의 등각(conformal) 및 측벽(side-wall)코팅을 포함할 수 있다.
- [0080] 식 $RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ ($0 < x < 3$)의 유기주석 옥사이드 하이드록사이드의 직접 증착을 위한 증기 증착 방법은 몇몇 양태에서 별도의 가열된 버블러 용기들에 연결된 불활성 가스 소스를 포함할 수 있다. 제1 용기는 불활성 캐리어 가스에서 이송을 위한 적절한 부분압을 생성하도록 충분한 증기압의 액체 알킬 트리스(디알킬아미도)주석 화합물을 함유한다. 제2 용기는 액체 물 또는 물/알콜 혼합물을 함유한다. 용기 온도, 불활성 가스 유속 및 총 시스템 압력을 제어함으로써, 기상 $RSn(NR'_2)_3$ 및 H_2O 가 약 0.1 Torr 미만, 보다 일반적으로 약 0.01 Torr 내지 약 25 Torr로 배기되고 몇몇 양태에서는 대기압 CVD 압력이 > 25 Torr인 챔버에 독립적으로 이송된다. 그 안에서 전구체는 혼합되고 반응하여 기판 상에 산화주석 옥사이드 하이드록사이드를 증착시킨다. 상기 기판 및/또는 챔버 및/또는 증기는 기판 표면 상의 반응 및 증착을 촉진하도록 가열될 수 있다. 몇몇 양태에서 약 200°C 이하의 반응 온도가 주석 화합물의 탈알킬화를 제한하고/하거나 상기 옥사이드 하이드록사이드의 과도한 탈수 및 축합을 방지하기 위해 바람직할 수 있다. 이러한 옥사이드 하이드록사이드 형성은 노출 영역과 비노출 영역 사이

의 포토레지스트 용해-속도 콘트라스트를 감소시킬 수 있다. 가스, 챔버 벽 및/또는 기관은 다양한 양태에서 가열될 수 있는데, 일반적으로 약 40℃ 내지 약 175℃의 온도로, 추가의 양태에서 약 50℃ 내지 약 160℃의 온도로 가열될 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 압력 및 온도의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 유사한 관련 공정에서, 적절한 지속기간 및 빈도의 수증기, 불활성 가스 및 $\text{RSn}(\text{NR}'_2)_3$ 펄스를 교차하여 ALD 방법론에 공통인 표면 제한된 흡착 및 반응 체제를 가능하게 할 수 있다.

[0081] 패터닝 및 패터닝된 구조물 특성

[0082] 가수분해, 축합 및 건조 후, 방사선을 이용하여 코팅 물질을 미세하게 패터닝할 수 있다. 위에 언급한 바와 같이, 원하는 형태의 방사선의 충분한 흡수를 위해 전구체 용액의 조성 및 그에 따른 반응하는 코팅 물질을 설계할 수 있다. 방사선 흡수는 금속과 알킬 리간드 사이의 결합을 파괴시킬 수 있는 에너지를 발생시켜 알킬 리간드 중 적어도 일부가 더 이상 이용가능하지 않도록 하여 코팅 물질을 안정화시킨다. 알킬 리간드 또는 단편을 포함하는 방사선분해(radiolysis) 생성물은 필름으로부터 확산될 수 있거나, 공정 변수 및 이러한 생성물의 아이덴티티에 따라 확산되지 않을 수도 있다. 충분한 양의 방사선을 흡수하면, 노출된 코팅 물질이 응축되고, 즉 향상된 금속 옥소-하이드록소 네트워크를 형성하고, 이는 주변 분위기로부터 흡수된 추가의 물을 포함할 수 있다. 방사선은 일반적으로 선택된 패턴에 따라 전달될 수 있다. 방사선 패턴은 조사된 영역 및 비조사된 영역을 갖는 코팅 물질 내의 대응하는 패턴 또는 잠상으로 전달된다. 상기 조사된 영역은 화학적으로 변경된 코팅 물질을 포함하고, 상기 비조사된 영역은 일반적으로 형성된 대로의 코팅 물질을 포함한다. 아래에 언급하는 바와 같이, 코팅 물질의 현상 시 비조사된 코팅 물질의 제거 또는 조사된 코팅 물질의 선택적 제거와 함께 매우 매끈한 에지(edge)가 형성될 수 있다.

[0083] 방사선은 일반적으로 마스크를 통해 코팅된 기관으로 향할 수 있거나 방사선 빔이 기관을 가로질러 제어가능하게 스캐닝될 수 있다. 일반적으로, 방사선은 전자기 방사선, 전자 빔(β 방사선) 또는 다른 적합한 방사선을 포함할 수 있다. 일반적으로, 가시광선 방사선, 자외선 방사선 또는 x선 방사선과 같은 전자기 방사선은 원하는 파장 또는 파장 범위를 가질 수 있다. 방사선 패턴에 대해 달성가능한 해상도는 일반적으로 방사선 파장에 의존하고, 일반적으로 보다 짧은 파장의 방사선에 의해 보다 높은 해상도 패턴이 달성될 수 있다. 따라서, 자외선, x선 방사선 또는 전자 빔을 이용하여 특히 높은 해상도를 달성하는 것이 바람직할 수 있다.

[0084] 본원에 참조로 도입된 국제 표준 ISO 21348(2007)에 따르면, 자외선광은 100nm 이상 내지 400nm 미만의 파장 사이에서 연장된다. 크립톤 플루오라이드 레이저(krypton fluoride laser)를 248nm 자외선광에 대한 광원으로 사용할 수 있다. 자외선 범위는 10nm 이상 내지 121nm 미만의 극자외선(EUV) 및 122nm 이상 내지 200nm 미만의 원자외선(FUV)과 같이 수용된 표준 하에서 여러 방식으로 세분될 수 있다. 아르곤 플루오라이드 레이저로부터의 193nm 라인을 FUV의 방사원으로 사용할 수 있다. EUV광은 13.5nm에서 리소그래피에 사용되어 왔고, 이 광은 고에너지 레이저 또는 방전 펄스를 이용하여 여기된 크세논(Xe) 또는 Sn 플라즈마 소스로부터 발생된다. 소프트 x선은 0.1nm 이상 내지 10nm 미만으로 정의될 수 있다.

[0085] 전자기 방사선의 양은 노출 시간 동안 통합된 복사 플럭스(radiative flux)에 의해 정의되는 플루언스(flucose) 또는 선량(dose)으로 특징지을 수 있다. 적합한 방사선 플루언스는 약 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 내지 약 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 일 수 있고, 추가의 양태에서는 약 $2\text{mJ}/\text{cm}^2$ 내지 약 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$, 추가 양태에서는 약 $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 내지 약 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 일 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 방사선 플루언스의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0086] 전자 빔 리소그래피에 대해, 일반적으로 전자 빔은 조사된 물질을 일반적으로 변경시키는 2차 전자를 유도한다. 해상도는 상기 물질 내의 2차 전자 범위의 적어도 일부에서 함수일 수 있는데 보다 높은 해상도가 일반적으로 보다 짧은 범위의 2차 전자를 초래하는 것으로 생각된다. 본원에 기재된 무기 코팅 물질을 이용하여 전자 빔 리소그래피로 달성가능한 고해상도에 기초하여, 상기 무기 물질에서 2차 전자의 범위가 제한된다. 전자 빔은 빔의 에너지가 특징일 수 있고, 적합한 에너지는 약 5V 내지 약 200kV(킬로볼트), 추가의 양태에서는 약 7.5V 내지 약 100kV의 범위일 수 있다. 30kV에서 근접-보정 빔 선량은 약 0.1마이크로쿨롱(μC)/ cm^2 내지 약 5밀리쿨롱(mC)/ cm^2 , 추가의 양태에서는 약 $0.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 약 $1\text{mC}/\text{cm}^2$, 다른 양태에서는 약 $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 약 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 범위일 수 있다. 당업계의 기술자는 본원의 교시에 기초하여 다른 빔 에너지에서 대응 선량을 계산할 수 있고, 상기 명시된 범위 내에서 전자 빔 특성들의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0087] 코팅 물질의 설계를 기초로, 응축된 코팅 물질을 갖는 조사된 영역과 비조사된 영역간에 큰 콘트라스트의 물질

특성이 있을 수 있고, 코팅 물질은 실질적으로 손상되지 않은 유기 리간드를 갖는다. 몇몇 양태에서는 주어진 선량에서의 콘트라스트에 대한 만족스러운 결과가 조사 후 열처리 없이 성취될 수 있지만, 상기 콘트라스트는 조사 후 열처리에 의해 개선될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 노출 후 열처리는 유기 리간드-금속 결합의 열 파괴(thermal break)에 기초한 코팅 물질의 비조사 영역의 현저한 응축 없이 조사된 코팅 물질의 응축을 증가시키기 위해 조사된 코팅 물질을 어닐링하는 것으로 보인다. 조사 후 열처리가 사용되는 양태의 경우, 조사 후 열처리는 약 45℃ 내지 약 250℃, 추가 양태에서는 약 50℃ 내지 약 190℃, 추가의 양태에서는 약 60℃ 내지 약 175℃의 온도에서 수행할 수 있다. 노출 후 가열은 일반적으로 적어도 약 0.1분 동안, 추가의 양태에서는 약 0.5분 내지 약 30분 동안, 추가 양태에서는 약 0.75분 내지 약 10분 동안 수행할 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 조사 후 가열 온도 및 시간의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 물질 특성에서의 이러한 높은 콘트라스트는 이하의 섹션에서 설명하는 바와 같이 현상 후 패턴 내의 매끄러운 에지를 갖는 고해상도 라인의 형성을 더욱 용이하게 한다.

[0088] 방사선 노출 후, 상기 코팅 물질은 조사된 영역과 비조사된 영역으로 패턴닝된다. 도 1 및 도 2를 참조하면, 기판(102), 박막(103) 및 패턴화된 코팅 물질(104)을 포함하는 패턴화된 구조물(100)이 도시되어 있다. 패턴화된 코팅 물질(104)은 조사된 코팅 물질의 영역 (110), (112), (114) 및 (116)과 비조사된 코팅물질의 비응축된 영역 (118), (120) 및 (122)를 포함한다. 응축된 영역 (110), (112), (114) 및 (116)과 비응축된 영역 (118), (120) 및 (122)에 의해 형성된 패턴은 상기 코팅 물질에 잠상을 나타내고, 상기 잠상의 현상을 하기 섹션에서 설명한다.

[0089] 현상 및 패턴화된 구조물

[0090] 상(image)의 현상은 잠상을 포함하는 패턴화된 코팅 물질을 현상제 조성물에 접촉시켜 비조사된 코팅 물질을 제거하여 네가티브 상(negative image)을 형성하거나 조사된 코팅 물질을 제거하여 포지티브 상(positive image)을 형성하는 것을 포함한다. 본원에 기재된 레지스트 물질을 이용하여, 적합한 현상액을 이용하여 바람직한 해상도로, 일반적으로 동일한 코팅에 기초하여 일반적으로 효과적인 네가티브 패턴링 또는 포지티브 패턴링을 수행할 수 있다. 특히, 조사된 영역은 금속 옥사이드 특성을 높이기 위해 적어도 부분적으로 응축되어 조사된 물질이 유기 용매에 용해되지 않는 반면, 비조사된 조성물은 유기 용매에 용해된다. 응축된 코팅 물질에 대한 언급은 초기 물질에 대한 상기 물질의 옥사이드 특성을 증가시키는 의미에서 적어도 부분적인 응축을 지칭한다. 한편, 비조사된 물질은 이의 소수성 특성에 기인하여 수성 약염기 또는 약산에 덜 가용성이어서 수성 염기가 포지티브 패턴링을 위해 비조사된 물질은 유지시키면서 조사된 물질은 제거하기 위해 사용된다.

[0091] 유기-안정화 리간드를 갖는 코팅 조성물은 고유하게 소수성인 물질을 생성한다. 유기 금속 결합의 적어도 일부를 파괴하는 조사는 상기 물질을 덜 소수성인, 즉 더 친수성인 물질로 변환시킨다. 이러한 특성 변화는 조사된 코팅과 비조사된 코팅 사이의 상당한 콘트라스트를 제공하는데, 이는 포지티브 톤 패턴링(positive tone patterning)과 네가티브 톤 패턴링(negative tone patterning)이 동일한 레지스트 조성물로 이루어지는 능력을 제공한다. 구체적으로, 조사된 코팅 물질은 더 많은 금속 옥사이드 조성물로 어느 정도 응축되나, 조사된 물질이 편리한 현상제로 현상되기에 상대적으로 간단해지도록 응축 정도는 일반적으로 충분한 가열 없이 적정한 수준이다.

[0092] 네가티브 톤 이미징에 대하여 도 3 및 도 4를 참조하면, 도 1 및 도 2에 도시된 구조물의 잠상은 현상제와의 접촉을 통해 현상되어 패턴화된 구조물(130)을 형성한다. 상의 현상 후, 기판(102)은 개구 (132), (134) 및 (135)를 통해 상부면을 따라 노출된다. 개구 (132), (134) 및 (135)는 응축되지 않은 영역 (118), (120) 및 (122)의 위치에 각각 위치한다. 포지티브 톤 이미징에 대하여 도 5 및 도 6을 참조하면, 도 1 및 도 2에 도시된 구조물의 잠상은 현상되어 패턴화된 구조물(140)을 형성한다. 패턴화된 구조물(140)은 패턴화된 구조물(130)의 접합(conjugate) 이미지를 갖는다. 패턴화된 구조물(140)은 조사된 영역 (110), (112), (114) 및 (116)의 위치에 노출된 기판(102)을 갖고 상기 조사된 영역은 현상되어 개구 (142), (144), (146) 및 (148)을 형성한다.

[0093] 네가티브 톤 이미징에 있어서, 현상제는 전구체 용액을 형성하는데 사용되는 용매와 같은 유기 용매일 수 있다. 일반적으로, 현상제 선택은 조사된 코팅 물질 및 비조사된 코팅 물질 둘 다에 대한 용해도 파라미터, 뿐만 아니라 현상제 휘발성, 가연성, 독성, 점도 및 다른 공정 물질과의 잠재적인 화학적 상호작용에 의해 영향을 받을 수 있다. 특히, 적합한 현상제는, 예를 들어, 방향족 화합물(예를 들어, 벤젠, 크실렌, 톨루엔), 에스테르(예를 들어, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에스테르 아세테이트), 에틸 아세테이트, 에틸 락테이트, n-부틸 아세테이트, 부티로락톤), 알콜(예를 들어, 4-메틸-2-펜탄올, 1-부탄올, 이소프로판올, 1-프로판올, 메탄올), 케톤(예를 들어, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 사이클로헥사논, 2-헵탄온, 2-옥탄온), 에테르(예를 들어, 테트라하이드로퓨란,

디옥산, 아니솔) 등을 포함한다. 현상은 약 5초 내지 약 30분 동안, 추가의 양태에서는 약 8초 내지 약 15분 동안, 추가 양태에서는 약 10초 내지 약 10분 동안 수행할 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 추가 범위들이 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0094] 포지티브 톤 이미징에 있어서, 현상제는 일반적으로 수성 산 또는 염기일 수 있다. 몇몇 양태에서, 더 선명한 이미지를 획득하기 위해 수성 염기를 사용할 수 있다. 현상제로부터의 오염을 줄이기 위해, 금속 원자를 갖지 않는 현상제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 또는 이들의 조합과 같은 4차 암모늄 하이드록사이드 조성물이 현상제로서 바람직하다. 일반적으로, 특히 관심있는 4차 암모늄 하이드록사이드는 식 R_4NOH 로 나타낼 수 있으며, 여기서 R은 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 부틸 그룹 또는 이들의 조합이다. 본원에 기재된 코팅 물질은 일반적으로 현재 중합체 레지스트에 통상 사용되는 것과 동일한 현상제, 구체적으로는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH)로 현상할 수 있다. TMAH는 2.38중량%로 상업적으로 구입가능하고, 이 농도는 본원에 기재된 처리에 사용될 수 있다. 또한, 혼합된 4차 테트라알킬암모늄 하이드록사이드를 사용할 수 있다. 일반적으로, 현상제는 약 0.5 내지 약 30중량%, 추가의 양태에서는 약 1 내지 약 25중량%, 다른 양태에서는 약 1.25 내지 약 20중량%의 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 또는 유사한 4차 암모늄 하이드록사이드를 포함할 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 현상제 농도의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다.

[0095] 기본 현상제 조성물에 더하여, 상기 현상제는 현상 공정을 용이하게 하기 위한 추가의 조성물을 포함할 수 있다. 적합한 첨가제는, 예를 들어, 암모늄, d-블록 금속 양이온(하프늄, 지르코늄, 란타늄 등), f-블록 금속 양이온(세륨, 루테튬 등), p-블록 금속 양이온(알루미늄, 주석 등), 알칼리 금속(리튬, 나트륨, 칼륨 등) 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 양이온과 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 니트레이트, 설페이트, 포스페이트, 실리케이트, 보레이트, 퍼옥사이드, 부톡사이드, 포르메이트, 옥살레이트, 에틸렌디아민-테트라아세트산(EDTA), 텅스테이트, 몰리브데이트 등 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 음이온을 갖는 용해된 염을 포함한다. 다른 잠재적으로 유용한 첨가제는, 예를 들어, 분자 킬레이트화제, 예를 들어, 폴리아민, 알콜 아민, 아미노산, 카복실산 또는 이들의 조합을 포함한다. 선택적인 첨가제가 존재한다면, 현상제는 약 10중량% 이하, 추가의 양태에서는 약 5중량% 이하로 첨가제를 포함할 수 있다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 첨가제 농도의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 상기 첨가제는 콘트라스트, 민감도 및 선폭 거칠기를 개선시키기 위해 선택할 수 있다. 현상제 중의 첨가제는 또한 금속 옥사이드 입자의 형성 및 침전을 억제할 수 있다.

[0096] 보다 약한 현상제, 예를 들어, 코팅 현상물이 보다 낮은 저농도의 수성 현상제, 희석된 유기 현상제 또는 조성물로는 보다 높은 온도의 현상 공정을 이용하여 공정 속도를 높일 수 있다. 더 강한 현상제로는 현상 공정의 온도를 더 낮게 하여 현상 속도를 감소시킬 수 있고/있거나 현상의 동역학을 제어할 수 있다. 일반적으로, 현상 온도를 상기 용매의 휘발성과 일치하는 적절한 값 사이에서 조절할 수 있다. 추가적으로, 현상제-코팅 계면에 가까운 용해된 코팅 물질과 함께 현상제를 현상 동안 조금과로 분산시킬 수 있다.

[0097] 현상제는 임의의 합리적인 방법을 이용하여 패턴화된 코팅 물질에 적용할 수 있다. 예를 들어, 현상제를 패턴화된 코팅 물질에 분무할 수 있다. 또한, 스핀 코팅을 사용할 수 있다. 자동화된 처리를 위해, 현상제를 고정 방식으로 코팅 물질에 붓는 것을 포함하는 퍼들(puddle) 방법을 사용할 수 있다. 원하는 스핀 세척 및/또는 건조를 사용하여 현상 공정을 완료할 수 있다. 적합한 세척 용액은, 예를 들어, 네가티브 패턴의 경우 초순수, 메틸 알콜, 에틸 알콜, 프로필 알콜 및 이들의 조합을, 포지티브 패턴의 경우 초순수를 포함한다. 상 현상 후, 코팅 물질이 기판 상에 패턴으로 배치된다.

[0098] 현상 단계의 완료 후, 코팅 물질을 열처리하여 상기 물질을 추가로 응축하고 추가로 탈수, 치밀화(densify)하거나 상기 물질로부터 잔류 현상제를 제거할 수 있다. 코팅 물질의 안정화가 추가의 패턴화를 위해 바람직하다면 코팅 물질이 레지스트로서 사용되고 궁극적으로 제거되는 몇몇 양태에서 열처리를 수행하는 것이 바람직할 수 있지만, 이러한 열처리는 옥사이드 코팅 물질이 최종 장치에 혼입되는 양태에서 특히 바람직할 수 있다. 특히, 패턴화된 코팅 물질의 베이킹은 상기 패턴화된 코팅 물질이 원하는 수준의 에칭 선택도를 나타내는 조건 하에서 수행할 수 있다. 몇몇 양태에서, 패턴화된 코팅 물질은 약 100℃ 내지 약 600℃, 추가의 양태에서 약 175℃ 내지 약 500℃, 추가 양태에서 약 200℃ 내지 약 400℃의 온도로 가열할 수 있다. 가열은 적어도 약 1분 동안, 다른 양태에서는 약 2분 내지 약 1시간 동안, 추가의 양태에서는 약 2.5분 내지 약 25분 동안 수행할 수 있다. 가열은 에어(air), 진공(vacuum), 또는 Ar이나 N₂와 같은 불활성 가스 분위기에서 수행할 수 있다. 당업계의 기술

자는 상기 명시된 범위 내에서 열처리 온도 및 시간의 추가 범위가 고려되며, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 마찬가지로, 블랭킷 UV 노출 또는 O_2 와 같은 산화 플라즈마에 대한 노출을 포함하는 비열처리(non-thermal treatment)를 유사한 목적을 위해 사용할 수 있다.

[0099] 종래의 유기 레지스트를 가진 구조물의 종횡비(aspect ratio)(높이를 폭으로 나눈 값)가 너무 큰 경우, 패턴이 붕괴되기 쉽다. 패턴 붕괴는 높은 종횡비 구조물의 기계적 불안정성과 관련될 수 있어서 처리 단계와 연관된 힘, 예를 들어, 표면 장력(surface tension)이 상기 구조물 부재를 왜곡시킨다. 낮은 종횡비 구조물은 잠재적인 왜곡력에 대해 보다 안정하다. 본원에 기재된 패턴화가 가능한 코팅 물질은 이의 높은 내에칭성, 및 보다 얇은 코팅 물질 층을 갖는 구조물을 효과적으로 처리할 수 있는 능력으로 인해, 높은 종횡비의 패턴화된 코팅 물질에 대한 필요성 없이 개선된 패턴링을 달성할 수 있다. 따라서, 패턴화된 코팅 물질에서 높은 종횡비에 의존하지 않고서 매우 높은 해상도 피처(feature)가 생성되었다.

[0100] 생성된 구조물은 선폭 거칠기가 매우 낮은 예리한 에지를 가질 수 있다. 특히, 선폭 거칠기를 감소시킬 수 있는 능력 외에도, 높은 콘트라스트가 또한 피처(feature) 및 피처 사이의 공간의 형성을 가능케 할 뿐만 아니라 매우 잘 분해된 2차원 패턴(예를 들어, 예리한 코너)을 형성할 수 있게 한다. 따라서, 몇몇 양태에서, 이웃하는 구조물의 인접한 선형 세그먼트들은 평균 피치(half-피치(half-pitch))가 약 60nm(하프-피치 30nm) 이하, 몇몇 양태에서는 약 50nm(하프-피치 25nm) 이하, 추가의 양태에서는 약 34nm(하프-피치 17nm) 이하일 수 있다. 피치는 설계(design)에 의해 평가되고 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM)으로, 예를 들어, 톱-다운 이미지(top-down image)로 확인할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 피치는 공간 주기(spatial period)를 지칭하거나, 반복 구조 부재(element)의 중심 대 중심 거리(center-to-center distance)를 지칭할 수 있고, 일반적으로 당업계에서 사용되는 바와 같이, 하프-피치는 피치의 절반이다. 패턴의 피치 치수는 또한 피치의 평균 폭과 관련하여 설명될 수 있는데, 이는 일반적으로 코너 등에 의해 평가된다. 또한, 피치는 재료 부재들을 지칭하고/하거나 재료 부재들 사이의 갭을 지칭할 수 있다. 몇몇 양태에서, 평균 폭은 약 25nm 이하, 추가의 양태에서는 약 20nm 이하, 추가 양태에서는 약 15nm 이하일 수 있다. 평균 선폭 거칠기는 약 5nm 이하, 몇몇 양태에서는 약 4.5nm 이하, 추가의 양태에서는 약 2.5nm 내지 약 4nm일 수 있다. 선폭 거칠기 평가는 평균 선폭(mean line-width)으로부터 3σ 편차를 도출하도록 톱-다운(top-down) SEM 이미지 분석으로 수행한다. 상기 평균은 고주파 및 저주파 거칠기를 모두 포함하는데, 즉 짧은 상관 길이(correlation length) 및 긴 상관 길이를 각각 함유한다. 유기 레지스트의 선폭 거칠기는 주로 긴 상관 길이를 특징으로 하는 반면, 본 발명의 유기 금속 코팅 물질은 상당히 짧은 상관 길이를 나타낸다. 패턴 전자 방법에 있어서, 에칭 공정 동안 짧은 상관 거칠기가 평활화(smoothing)될 수 있어, 보다 높은 정확도의 패턴을 생성한다. 당업계의 기술자는 상기 명시된 범위 내에서 피치, 평균 폭 및 선폭 거칠기의 추가 범위가 고려되고, 이는 본 발명의 범위 내에 있다는 것을 인식할 것이다. 이러한 방법에 기초하여, 패턴링은 일반적으로 반복 패턴링 공정을 통해 전자 집적 회로와 같은 다양한 장치의 형성에 적용되어 트랜지스터 또는 다른 구성요소와 같은 적절히 적층된 구조물을 형성할 수 있다.

[0101] 웨이퍼 스루풋(wafer throughput)은 고체적(high volume) 반도체 제조에서의 EUV 리소그래피의 구현을 위한 실질적으로 제한적인 인자이고, 소정의 피처를 형성하는데 필요한 선량과 직접적으로 관련되어 있다. 그러나, 이미징 선량(imaging dose)을 감소시키기 위해 화학 전략이 존재하는 반면, 목표 피처(target feature)를 인쇄하는데 필요한 이미징 선량(imaging dose)과 LWR과 같은 피처 크기 균일성 사이의 부정적인 상관관계(negative correlation)가 50nm 미만의 피처 크기(feature size) 및 피처에서 EUV 포토레지스트에 대해 공통적으로 관찰되며, 이에 의해 최종 장치 조작성 및 웨이퍼 수율을 제한할 수 있다. 그러나, 본원에 기재된 전구체, 전구체 용액 및 포토레지스트 필름은 이러한 제한을 피하고 있으며, 상당한 선량 범위에 걸쳐 LWR의 부수적 증가 없이 EUV 이미징 선량을 감소시킬 수 있다. 하기 실시예에 상세히 나타난 바와 같이 코팅 및 베이킹 단계 동안 $R_nSnX_{(4-n)}$ 과 현장 가수분해된 SnX_4 의 블렌드를 포함하는 전구체 용액을 이용함으로써, 유사한 조건하에 처리될 때 예비가수분해된 유기주석 옥사이드 하이드록사이드 화합물들('839 출원에 기재된 바와 같이 제조)의 혼합물로부터 유도된 포토레지스트 필름에 비해 등가의 또는 더 낮은 LWR과 30% 이상 감소된 선량이 관찰된다.

[0102] 하기 실시예에 기재된 개선된 방법에 기초하여, 상기 코팅 물질의 개선된 특성을 상응하게 특징화할 수 있다. 예를 들어, 표면을 따라 무기 반도체 층 및 방사선 민감성 코팅 물질을 포함하는 기판을 13.5nm 파장의 EUV광을 이용하여 32nm 피치의 16nm 라인 패턴으로 패턴링할 수 있다. 코팅 물질을 평가하기 위해, 16nm의 임계 치수(critical dimension)를 달성하기 위한 선량(dose)을 달성가능한 선폭 거칠기(LWR)와 함께 평가할 수 있다. 개선된 코팅은 약 $8mJ/cm^2$ 내지 약 $25mJ/cm^2$ 의 선량(dose)을 이용하여 약 4nm 이하의 선폭 거칠기를 갖는 16nm의 임계 치수를 달성할 수 있다. SuMMIT 분석 소프트웨어(EUV Technology Corporation)를 사용하여 SEM 이미지로부

터 레지스트 임계 치수(CD) 및 선폭 거칠기(LWR)를 추출하였다.

- [0103] 추가 양태에서, 개선된 패터닝 능력은 단위겔당 선량 값(dose-to-gel value)으로 표현될 수 있다. 기관과, 알킬 금속 옥사이드 하이드록사이드를 포함하는 방사선 민감성 코팅을 포함하는 구조물은 단위겔당 선량 값이 약 $6.125\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하, 추가의 양태에서는 약 $5.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 내지 약 $6\text{mJ}/\text{cm}^2$ 일 수 있다. 단위겔당 선량 값의 평가는 하기 실시예에서 설명한다.
- [0104] 참고문헌(본원에 참조로 도입됨):
- [0105] 1) Maeng, W. J.; Pak, S. J.; Kim, H. *J. Vac. Sci. Tech B.* 2006, 24, 2276.
- [0106] 2) Rodriguez-Reyes, J. C. F.; Teplyakov, A. V. *J. Appl. Phys.* 2008, 104, 084907.
- [0107] 3) Leskela, M.; Ritala, M. *Thin Solid Films* 2002, 409, 138.
- [0108] 4) Leskela, M.; Ritala, M. *J. Phys. IV* 1999, 9, Pr8-852.
- [0109] 5) Atagi, L. M.; Hoffman, D. M.; Liu, J. R.; Zheng, Z.; Chu, W. K.; Rubiano, R. R.; Springer, R. W.; Smith, D. C. *Chem. Mater.* 1994, 6, 360
- [0110] 실시예
- [0111] 실시예 1 - 현장 가수분해를 위한 전구체의 제조
- [0112] 본 실시예는 유기주석 옥사이드 하이드록사이드의 코팅을 형성하기 위한 현장 가수분해에 적합한 유기주석 아미도 화합물의 형성에 관한 것이다.
- [0113] 본원에 참조로 도입된 문헌(Hanssgen, D.; Puff, H.; Beckerman, N. *J. Organomet. Chem.* 1985, 293, 191)에 보고된 방법 다음에 전구체인 tert-부틸 트리스(디에틸아미도)주석($^i\text{BuSn}(\text{NEt}_2)_3$, 이하 P-1)을 합성하였다. 테트라키스(디에틸아미도)주석 및 tBuLi 시약을 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 구입하여 추가 정제 없이 사용하였다. 시약들을 무수 헥산(시그마-알드리치) 중 -78°C 에서 화학량론적 양으로 반응시켰다. 침전된 리튬 아미드 염을 여과하여 제거하고, 생성물을 헥산으로 세척한 다음, 용매를 진공하에 제거하였다. 조 생성물을 진공하(95°C 에서 약 0.3 Torr)에 증류시켰다.
- [0114] 30mL 호박색 유리 바이알에 1.177g(3.0mmol)의 P-1을 칭량한 다음 무수 4-메틸-2-펜탄올(3Å 분자체에서 24시간 건조) 15mL를 첨가하여 Ar 충전된 글로브 박스에서 용액을 제조하였다. 상기 바이알을 캡핑하고 진탕하였다. 이 스톱 용액을 코팅 전에 무수 4-메틸-2-펜탄올 2.85용적부 중 1용적부로 희석하였다.
- [0115] 전구체인 이소프로필 트리스(디메틸아미도)주석($^i\text{PrSn}(\text{NMe}_2)_3$, 이하 P-2)을 불활성 대기하에 합성하고, 이어서 톨루엔에 용해시켜 레지스트 전구체 용액을 생성하였다. 아르곤 하에, 1L 쉘랭크(Schlenk-adapted) 환저 플라스크에 LiNMe_2 (81.75g, 1.6mol, 시그마-알드리치) 및 무수 헥산(700mL, 시그마-알드리치)을 충전하여 슬러리를 생성하였다. 큰 교반 바를 첨가하고, 용기를 밀봉하였다. 양의 아르곤 압력 하에서 첨가 끝때기에 주사기를 통해 $^i\text{PrSnCl}_3$ (134.3g, 0.5mol, 젤레스트(Gelst))를 충전한 다음, 상기 반응 플라스크에 부착하였다. 상기 반응 플라스크를 -78°C 로 냉각시키고, $^i\text{PrSnCl}_3$ 를 2시간 동안 적가하였다. 반응물을 교반하면서 밤새 실온으로 가온하였다. 상기 반응은 부산물 고체를 생성하였다. 고체가 침강한 후, 양의 아르곤 압력 하에 인라인 캐놀러 필터를 통해 상기 고체를 여과하였다. 그 후, 용매를 진공하에 제거하고, 잔사를 감압(50 내지 52°C , 1.4mmHg) 하에 증류하여 담황색 액체(110g, 수율 75%)를 수득하였다. C_6D_6 용매 중의 증류물의 ^1H 및 ^{119}Sn NMR 스펙트럼을 Bruker DPX-400(400MHz, BBO 프로브) 분광계에 수집하였다. 관찰된 ^1H 공명(s, 2.82ppm, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; d 1.26ppm, $-\text{CH}_3$; m, 1.60ppm, $-\text{CH}$)은 $^i\text{PrSn}(\text{NMe}_2)_3$ 에 대해 예측된 스펙트럼에 일치한다. -65.4ppm에서의 1차 ^{119}Sn 공명은 단일 주석 환경을 갖는 주생성물과 일치하고; 화학적 이동은 보고된 모노알킬 트리스(디알킬아미도)주석 화합물에 필적한다.
- [0116] 30mL 호박색 유리 바이알에 0.662g(2.25mmol)의 P-2를 칭량하여 Ar 충전된 글로브 박스에서 용액을 제조하였다. 이어서, 15mL 용적의 무수 톨루엔(3Å 분자체에서 24시간 건조)을 첨가하여 스톱 용액(SOL-2)을 만들었다. 이어

서, 상기 바이알을 캡핑하고 진탕하였다. 이 스톱 용액을 코팅 전에 무수 톨루엔 3용적부 중 1용적부로 희석하였다.

[0117] 실시예 2 - 현장 가수분해된 포토레지스트 코팅의 패터닝

[0118] 본 실시예는 실시예 1의 조성물 및 후속 EUV 패터닝에 의해 형성된 코팅의 성공적인 현장 가수분해를 입증한다.

[0119] 자연 옥사이드 표면을 갖는 실리콘 웨이퍼(직경 100mm) 상에 박막을 증착하였다. 상기 Si 웨이퍼를 상기 아미도 전구체의 증착 전에 헥사메틸디실라잔(HMDS) 증기 프라임으로 처리하였다. 4-메틸-2-펜탄올 중의 P-1 용액을 공기 중 1500rpm으로 기판 상에 스핀 코팅하고 100℃에서 2분 동안 공기 중 열판(hot plate) 상에서 베이킹시켜 잔류 용매 및 휘발성 가수분해 생성물을 증발시켰다. 코팅 및 베이킹 후의 필름 두께를 타원계(ellipsometry)를 통해 측정된 바 약 31nm였다.

[0120] 코팅된 기판을 극자외선 방사선(Lawrence Berkeley National Laboratory Micro Exposure Tool)에 노출시켰다. 13.5nm 파장의 방사선, 다이폴 조명 및 0.3 의 개구수(numerical aperture)를 이용하여 상기 웨이퍼 상에 34nm 피치로 17nm 라인의 패턴을 투사하였다. 이어서, 패턴화된 레지스트 및 기판을 170℃에서 2분 동안 공기 중 열판 상에서 노출 후 베이킹(PEB)시켰다. 이어서, 노출된 필름을 15초 동안 2-헥산온에 침지시킨 후, 동일한 현상제로 추가 15초 동안 세정하여 네가티브 톤 이미지를 형성하였는데, 즉 상기 코팅의 비노출 부분을 제거하였다. 현상 후에 공기 중 150℃에서 최종 5분의 열판 베이킹을 수행하였다. 도 7은 2.6nm의 계산된 LWR을 갖는 56mJ/cm²의 EUV 선량에서 4-메틸-2-펜탄올로부터의 P-1 캐스트(cast)로부터 제조된 34nm 피치의 16.7nm 레지스트 라인의 SEM 이미지를 나타낸다.

[0121] 위와 같이 동일한 코팅 및 베이킹 조건을 이용하여 톨루엔 중 P-2 용액으로부터 제2 필름을 캐스팅하였다. EUV 광을 이용하여 웨이퍼 상에 직경이 약 500μm인 50개의 원형 패드의 선형 어레이를 투사하였다. 패드 노출 시간은 지수(exponential) 7% 단계를 이용하여 각각의 패드에 대한 전달된 EUV 선량이 1.38 내지 37.99mJ/cm²이도록 조절하였다. 전술한 바와 같은 PEB, 현상 및 최종 베이킹 공정 후에, 상기 노출된 패드의 잔류 두께를 측정하기 위해 J. A. Woollam M-2000 분광 타원편광기를 사용하였다. 각 패드의 두께는 전달된 EUV 선량의 함수로서 도 8에 도시하였다. 상기 잔류 필름 두께가 전달된 선량 약 0mJ/cm²에서 시작하여 최대(단위질당 선량, D_g) 약 15.8mJ/cm²에 도달하는 바와 같이, 생성된 커브는 노출 시에 발생하는 네가티브 톤 콘트라스트를 명확하게 예시한다.

[0122] 실시예 3 - 현장 가수분해된 코팅의 평가

[0123] 본 실시예는 Sn에 대한 가수분해성 결합을 갖는 전구체들에 대한 현장 가수분해 방법을 통한 실질적으로 완전한 가수분해의 증거를 제공한다.

[0124] 비교용으로, 방사선 민감성 코팅의 형성을 위해 이소프로필 주석 옥사이드 하이드록사이드를 준비하였다. 이소프로필주석 트리클로라이드(ⁱPrSnCl₃, 젤레스트) 6.5g(24mmol)을 0.5M NaOH(수성) 150mL에 격렬히 교반하면서 신속하게 첨가하여 침전물을 즉시 생성시킴으로써 이소프로필주석 트리클로라이드의 고체 가수분해물을 제조하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한 다음, No. 1 여과지(Whatman)를 통해 흡입 여과하였다. 보유했던 고체를 탈이온수 약 25mL씩으로 3회 세척한 다음 진공(약 5 Torr) 하에 실온에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 분말의 원소 분석(18.04% C, 3.76% H, 1.38% Cl; Microanalysis, Inc.; Wilmington, DE)은 이소프로필주석 트리클로라이드의 가수분해 시 클로라이드 이온이 상당량 제거됨을 나타내고 대략적인 가수분해물 실험식 ⁱPrSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x(여기서, x는 약 1)(이하 P-3)를 나타냈다(C₃H₈O₂Sn에 대한 계산치: 18.50% C, 4.14% H, 0.00% Cl).

[0125] 상기 건조된 분말을 2-부탄온에 약 0.25M의 총 Sn 농도로 용해시켜 고체 가수분해물 ⁱPrSnO_{(3/2-(x/2))}(OH)_x의 용액을 제조하였다. 앞서 기재한 바와 같이 P-2 1.47g(5.0mmol)을 4-메틸-2-펜탄올 10mL에 첨가하여 무수 4-메틸-2-펜탄올 중 P-2 용액을 제조하였다. 각각의 용액을 25mm × 25mm Si 웨이퍼 상에 스핀 코팅함으로써 박막을 캐스팅하였다. 상기 P-2 용액을 2000rpm으로 코팅하는 반면, P-3 용액을 1250rpm으로 코팅하였다. 코팅 후, 각 필름을 공기 중 150℃에서 2분 동안 베이킹시켰다. 알콜은 P-2와 반응하여 알콕사이드 리간드를 형성할 수 있고, 임의의 경우알콕사이드 리간드가 형성되면, 이것은 추가로 가수분해되어 상기 옥사이드 하이드록사이드 조성물을

형성하는 것으로 보인다.

- [0126] 상기 두 개의 필름의 푸리에 변환 적외선(Fourier Transform Infrared, FTIR) 투과 스펙트럼을, 배경(background)으로 베어(bare) 기판을 이용하여 Nicolet 6700 분광계로 수집하였다. 상기 두 개의 필름에 대한 대표적인 스펙트럼(도 8)은 질적으로 매우 유사하여 두 경우 모두에서 P-2 용액으로부터의 아마도/알킬옥소 리간드의 실질적인 가수분해 및 제거, 및 상기 옥사이드 하이드록사이드의 증착을 시사한다. 특히, 2800 내지 3000cm^{-1} 및 1100 내지 1500cm^{-1} 의 영역은 거의 동일하여 두 필름 사이의 유사한 CH_x 조성물 뿐만 아니라 실질적인 C-N 종의 부재를 나타낸다.
- [0127] 실시예 4 - 테트라키스-디아킬아미도 또는 -tert-부톡소 주석 화합물을 이용한 가수분해성 전구체의 제조
- [0128] 본 실시예는 방사선 민감성 코팅에서 금속에 대한 방사선 민감성 리간드의 화학량론 제어를 제공하기 위한 혼합된 가수분해성 전구체 화합물의 형성을 설명한다.
- [0129] 실시예 1에 기재된 바와 같이 tert-부틸 트리스(디에틸아미도)주석을 합성하였다. 테트라키스(디메틸아미도)주석($\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$, FW = 295.01)을 시그마-알드리치로부터 구입하여 추가 정제없이 사용하였다.
- [0130] 주석(V) tert-부톡사이드($\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$, FW = 411.16, 이하 P-5)를 본원에 참조로 도입된 문헌(Hampden-Smith et al., *Canadian Journal of Chemistry*, 1991, 69, 121)의 방법 다음에 제조하였고, 염화제1주석(152g/0.8mol) 및 펜탄(1L)을 자기 교반바가 장착된 오븐 건조된 3L 환저 플라스크에 첨가하여 질소로 퍼징시켰다. 질소 압력 입구를 갖는 1L 압력-등화 첨가 깔때기에 디에틸아민(402mL/3.9mol) 및 펜탄(600mL)을 충전한 다음 상기 플라스크에 부착시키고 이 플라스크를 빙욕에 잠기게 하였다. 이어서, 아민 용액을 적가하여 부드러운 환류가 유지되도록 하였다. 아민 첨가를 완료하면, 펜탄(50mL) 중의 2-메틸-2-프로판올(290g/3.9mol)을 상기 첨가 깔때기에 첨가하여 상기 플라스크에 적가하였다. 18시간 동안 교반한 후, 상기 슬러리를 공기-비함유 프릿(fritted) 필터 플라스크에 옮기고, 침전된 염을 제거하였다. 감압하에서 용매를 제거하고, 목표 화합물을 증류하였다(비점 = 60 내지 62°C , 1 Torr). ^1H NMR(C_6D_6): 1.45 ppm(s); ^{119}Sn NMR(C_6D_6): -371.4ppm(s).
- [0131] P-1($^t\text{BuSn}(\text{NEt}_2)_3$, 이하 S-1), P-4($\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$, 이하 S-2) P-5($\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$, 이하 S-3)의 스톡 용액을, 각각의 상응하는 화합물을 캐놀라를 통해 무수 4-메틸-2-펜탄올(4Å 분자체에서 24시간 건조)을 함유하는 개별 플라스크에 옮겨 제조하였다. 이어서, 추가의 무수 4-메틸-2-펜탄올을 첨가하여 상기 용액을 0.25M(Sn)의 최종 농도로 희석하였다.
- [0132] 이소프로판올/드라이아이스 빙욕에 잠겨 있고 250mL의 메탄올을 함유하는 환저 플라스크를 자기 교반 플레이트 상에서 교반하면서 41g의 P-1을 캐놀라를 통해 상기 플라스크에 주입하여 추가의 스톡 용액 S-4를 제조하였다. $^t\text{BuSn}(\text{NEt}_2)_3$ 분취량을 옮긴 후, 상기 혼합물을 함유하는 플라스크를 상기 빙욕에서 제거하고 실온에 도달하도록 하였다. 이어서, 상기 혼합물을 함유하는 플라스크를 회전 증발기에 부착된 수욕에서 50°C 가 되게 하고, 용매 증발이 실질적으로 완료되고 점성의 황색 오일이 수득될 때까지 감압(10 mTorr)에서 용매를 제거하였다. 최종적으로, 상기 황색 오일을 4-메틸-2-펜탄올 1.0L에 용해시켰다. 생성된 용액은, 용매 증발 및 SnO_2 로의 잔류 고체의 후속 열분해 후의 상기 용액의 잔류 질량을 기준으로, 0.097M(Sn)의 몰 농도를 갖는 것으로 측정되었다.
- [0133] 스톡 용액 S-1과 S-2를 0.5:1 및 9:1의 용적비로 혼합함으로써 전구체 코팅 용액 CS-a, CS-b 및 CS-c를 제조하여, 상기 혼합물에서 0mole%(a), 10mole%(b) 및 20mole%(c)의 Sn 총 농도가 $\text{Sn}(\text{NM}_2)_4$ 로부터 유도된 코팅 용액을 생성하였다. 이어서, 상기 용액을 스핀 코팅 전에 4-메틸-2-펜탄올을 이용하여 0.070M(총 Sn)로 희석하였다. 예를 들어, 200mL의 CS-b를 제조하기 위해, $\text{Sn}(\text{NM}_2)_4$ (S-2)로부터 제조된 스톡 용액 5.6mL를 $^t\text{BuSn}(\text{NEt}_2)_3$ (S-1)로부터 제조된 용액 50.4mL에 첨가하고, 격렬히 혼합하고, 무수 4-메틸-2-펜탄올을 이용하여 총 용적 200mL로 희석하였다. 전구체 코팅 용액, 농도 및 조성물의 요약은 표 2에 제시하였다.
- [0134] 스톡 용액 S-4와 스톡 용액 S-2 및 S-3을 적절한 용적비로 혼합함으로써 전구체 코팅 용액 CS-e 내지 CS-h를 제조하여, 10mole% 및 20mole%의 Sn 총 농도가 $\text{Sn}(\text{NM}_2)_4$ 로부터(각각 CS-e 및 CS-f에 해당) 및 $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 로부터(각각 CS-g 및 CS-h에 해당) 유도되도록 하고, 무수 4-메틸-2-펜탄올을 이용하여 희석하였다. 스톡 용액 S-4를 무수 4-메틸-2-펜탄올을 이용하여 Sn 최종 농도 0.042M로 직접 희석하여 전구체 코팅 용액 CS-d를 제조하였다. 일

례로서, 72.6mL의 S-4와 7.04mL의 S-3을 혼합하고 무수 4-메틸-2-펜탄올을 이용하여 총 용적 200mL로 희석하여 200mL의 전구체 코팅 용액 CS-e를 제조하였다.

표 2

전구체 코팅 용액	^t Bu-Sn 스톡 용액	총 농도 [Sn] (M)	Sn(NMe) ₄ 로 부터의 Sn mol%	Sn(O ^t Bu) ₄ 로 부터의 Sn mol%
a	1	0.070	0	0
b	1	0.070	10	0
c	1	0.070	20	0
d	4	0.042	0	0
e	4	0.044	10	0
f	4	0.044	20	0
g	4	0.044	0	10
h	4	0.044	0	20

[0135]

[0136]

예비가수분해된 t-부틸 주석 옥사이드 하이드록사이드 가수분해물을 함유하는 메탄올 용액을 예비가수분해된 i-프로필 주석 옥사이드 하이드록사이드 가수분해물의 4-메틸-2-펜탄올 용액과 혼합하고, 생성된 혼합물을 '839 출원에 기재된 바와 같이 순수 용매를 이용하여 0.03M(Sn)로 희석하여 전구체 코팅 용액 CS-i를 제조하였다. 생성된 용액은 $\text{PrSnO}_{(3/2-(x/2))}(\text{OH})_x$ 가수분해물과 $\text{tBuSnO}_{(3/2-(x/2))}(\text{OH})_x$ 가수분해물의 블렌드로서 특정화되고, 여기서 $\text{tBuSnO}_{(3/2-(x/2))}(\text{OH})_x$ 부분은 Sn의 총 몰을 기준으로 40%이다.

[0137]

실시예 5 - 선택된 정도의 방사선 민감성 리간드를 갖는 조작된 코팅을 이용한 패터닝

[0138]

본 실시예는 실시예 4에 기재된 바와 같이 제조된 코팅 용액에 의해 형성된 코팅의 패터닝에 의한 결과로서 보다 낮은 방사선 선량에 의한 개선된 패터닝을 증명한다.

[0139]

$\text{tBuSn}(\text{NEt}_2)_3$ 으로부터 제조된, 일부 코팅 용액의 경우에는 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 또는 $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 로부터 제조된 실시예 4로부터의 전구체 코팅 용액으로부터 tert-부틸 주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트 필름을 증착하였다. EUV 콘트라스트 커브에 대한 박막을 자연 옥사이드 표면을 갖는 실리콘 웨이퍼(직경 100mm) 상에 증착시켰다. 증착 전에 상기 Si 웨이퍼를 헥사메틸디실라잔(HMDS) 증기 프라임으로 처리하였다. $\text{tBuSn}(\text{NEt}_2)_3$ 으로부터 표 1의 사양에 따라 제조된 전구체 코팅 용액 CS-a, CS-b 및 CS-c(0.070M Sn)와 0mole%, 10mole% 및 20mole%의 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 를 공기 중에 1500rpm으로 상기 Si 기판에 스핀 코팅하고, 100℃에서 2분 동안 공기 중 열판 상에서 베이킹시켜 잔류 용매 및 휘발성 가수분해 생성물을 제거하였다. 코팅 및 베이킹 후의 필름 두께를 타원계(ellipsometry)를 통해 측정한 바 약 25 내지 28nm였다.

[0140]

직경이 약 500 μm 인 50개의 원형 패드의 선형 어레이를 Lawrence Berkeley National Laboratory Micro Exposure Tool을 이용하여 EUV광으로 각각의 웨이퍼 상에 노출시켰다. 패드 노출 시간은 지수(exponential) 7% 단계를 이용하여 각각의 패드에 대해 전달된 EUV 선량이 1.38 내지 37.99mJ/cm²이도록 조절하였다. 노출 후, 웨이퍼를 170℃에서 2분 동안 공기 중 열판 상에서 노출 후 베이킹(PEB)시켰다. 이어서, 노출된 필름을 15초 동안 2-헥산온에 침지시킨 후, 동일한 현상제로 추가 15초 동안 세정하여 네가티브 톤 이미지를 형성하였는데, 즉 상기 코팅의 비노출 부분을 제거하였다. 현상 후 공기 중 150℃에서 최종 5분의 열판 베이킹을 수행하였다. 상기 노출된 패드의 잔류 두께를 측정하기 위해 J. A. Woollam M-2000 분광 타원편광기를 사용하였다. 측정된 두께를 측정된 최대 레지스트 두께에 대해 정규화하고 노출 선량의 로그(log)에 대해 플롯팅하여 일련의 노출 후 베이킹 온도에서 각 레지스트에 대한 특성 커브를 생성하였다. 도 10을 참조한다. 정규화된 두께 대 로그 선량 커브의 최대 기울기는 포토레지스트 콘트라스트(γ)로서 정의되고, 이 점을 통해 그려진 탄젠트 라인이 1과 동일한 선

량은 단위겔당 선량(D_g)으로 정의된다. 이러한 방식으로, 포토레지스트 특성화에 사용되는 일반적인 파라미터는 문헌(Mack, C. *Fundamental Principles of Optical Lithography*, John Wiley & Sons, Chichester, U.K; pp 271-272, 2007)에 따라 근사화될 수 있다.

[0141] 각각의 레지스트 필름에 대한 잔류 패드 두께가 약 0에서 시작하여 최대 D_g 에 근접하여 도달하는 바와 같이, 생성된 커브들은 노출 시 발생하는 네가티브 톤 콘트라스트를 명확하게 예시한다. $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 에 상응하는 전구체 코팅 용액에서 Sn의 몰 분율이 0($D_g = 13.8\text{mJ}/\text{cm}^2$)에서 10%($D_g = 10.6\text{mJ}/\text{cm}^2$)로, 최종적으로 20%($D_g = 5.8\text{mJ}/\text{cm}^2$)로 증가하므로, 현상 속도 변화를 개시하는데 필요한 선량은 감소하는 것으로 명확히 관찰된다.

[0142] EUV 스캐너, 및 전구체 코팅 용액 CS-d, CS-e 및 CS-f로부터 캐스팅된 tert-부틸 주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트 필름을 사용하여 고해상도 라인-간격 패턴을 유사하게 인쇄하였다. 자연 옥사이드 표면을 갖는 실리콘 웨이퍼(직경 300mm)를 추가의 표면 처리 없이 기판으로 사용하였다. 위에 기재한 바와 같이 $^t\text{BuSn}(\text{NEt}_2)_3$ 로부터 제조되고 0mole%, 10mole% 또는 20mole%의 Sn 총 농도가 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 또는 $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 로부터 유도된 전구체 코팅 용액 CS-d 내지 CS-h 뿐만 아니라 CS-i를 공기 중에서 1000rpm 또는 1500rpm으로 Si 기판 상에 스핀-코팅하고, 100℃에서 2분 동안 공기 중 열판 상에서 베이킹시켰다.

[0143] 상기 코팅된 기판은 다이폴 60x 조명 및 0.33의 개구수(numerical aperture)를 갖는 NXE:3300B EUV 스캐너를 사용하여 극자외선 방사선에 노출시켰다. 2분 후 상기 코팅된 웨이퍼 상에 34nm 피치로 17nm 라인 패턴을 투사하고 100℃에서 적용 후 베이킹(post-apply bake, PAB)시켰다. 이어서, 노출된 레지스트 필름 및 기판을 170℃에서 2분 동안 공기 중 열판 상에서 PEB시켰다. 이어서, 노출된 필름을 2-헥산온에서 15초 동안 현상한 다음, 동일한 현상제로 추가 15초 동안 세정하여 네가티브 톤 이미지를 형성하였는데, 즉 상기 코팅의 비노출 부분을 제거하였다. 현상 후에 공기 중 150℃에서 최종 5분의 열판 베이킹을 수행하였다. 도 11은 tert-부틸 주석 옥사이드 하이드록사이드 레지스트 필름으로부터 현상된 생성된 레지스트 라인의 SEM 이미지를 나타낸다. $^t\text{BuSn}(\text{NEt}_2)_3$ (CS-d), 및 10mole% 또는 20mole%의 Sn 총 농도가 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 로부터(각각 CS-e 및 CS-f에 해당) 또는 $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 로부터(각각 CS-g 및 CS-h에 해당) 제조된 전구체 코팅 용액으로부터의 각 필름 캐스트에 대한 이미지 선량, 임계적 치수 및 선평 거칠기를 보여준다. 다시, 상기 전구체 코팅 용액에 첨가된 SnX_4 부분이 증가함에 따라 이미징 선량이 감소되는 것으로 관찰된다. 16nm의 임계 치수를 달성하기에 필요한 이미징 선량을 전구체 코팅 용액 d 내지 i로부터 캐스팅된 각 필름의 계산된 LWR에 대해 플롯팅하고 도 12에 나타냈다. 의미있게도, 선평 거칠기(LWR)의 부수적인 증가없이 CS-i에 비해 CS-e 및 CS-f로부터 캐스팅된 필름의 경우 필요한 이미징 선량이 30% 이상 감소되었고, 이것은 예비가수분해된 혼합된 알킬 리간드 제제에 걸친 중요한 개선 및 패터닝 선량과 LWR 사이의 공통으로 관찰된 역관계(inverse relationship)의 (선량 범위에 걸친) 중요한 우회임을 가리킨다.

[0144] 실시예 6

[0145] tert-부틸 및 메틸 방사선 민감성 리간드 혼합물로 제조된 코팅에 대한 패터닝 성능을 평가한다.

[0146] 구체적으로, $^t\text{BuSnX}_3$ 및 MeSnX_3 화합물을 포함하는 전구체 용액의 현장 가수분해를 통해 제조된 $^t\text{BuSnO}_{(3/2-(x/2))}(\text{OH})_x$ 와 $\text{MeSnO}_{(3/2-(x/2))}(\text{OH})_x$ 의 혼합물을 포함하는 유기 주석 옥사이드 하이드록사이드 포토레지스트 필름의 맥락에서 전구체 용액 제조, 필름 코팅 및 리소그래피 성능을 조사하였다.

[0147] $\text{MeSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (FW = 353.1, 이하 P-6)를 MeSnCl_3 (젤레스트)으로부터 다음과 같이 합성하였다. 첨가 깔대기 및 자기 교반바를 장착한 오븐 건조된 RBF에 펜탄 중 0.8M MeSnCl_3 를 충전하였다. 빙욕으로 냉각시키는 동안, 펜탄 중의 디에틸아민 4몰 당량(5.5M)을 상기 첨가 깔때기를 통해 적가하였다. 첨가가 완료되면, 펜탄에 3.25:1(용적)로 혼합된 4몰 당량의 tert-부틸 알코올을 첨가하고, 이 용액을 실온에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 여과하고 휘발물질을 진공하에 제거하여 생성물을 경유(light oil)로서 분리하였다. 이어서, 생성물을 55 내지 60℃, 약 0.1 Torr에서 증류하였다.

[0148] 무수 4-메틸-2-펜탄올에 P-6을 용해시켜 스톱 용액을 제조하였다. 위의 용액S-4와 동일한 방법으로 $\text{MeSn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$

용액을 4-메틸-2-펜탄올 중의 $t\text{-BuSn}(\text{NEt}_2)_3$ 으로부터 제조된 제2 스톱 용액과 다양한 용적비로 혼합하고 동일 용매로 희석하여 0.05M의 총 Sn 농도를 달성하였다. 이 방법으로 일련의 전구체 용액을 $\text{MeSn}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ 으로서 첨가된 총 알킬-Sn 농도가 0 내지 60mole%의 범위이도록 제조하였다. 이들 전구체 용액을 100mm Si 기판 상에 코팅하고, 100℃에서 베이킹시킨 다음, 전술한 바와 같이 콘트라스트 어레이를 생성하는 다양한 선량의 EUV 방사선에 노출시켰다.

[0149] 노출 후 코팅된 웨이퍼를 공기 중에 170℃에서 베이킹시키고, 2-헥산온에서 15초 동안 현상하고, 동일한 용매를 함유하는 세척 병으로 15초 동안 세정한 다음, N_2 하에 건조시키고 공기 중에 150℃에서 5분 동안 베이킹시켰다. 각 노출 패드의 잔류 두께를 측정하고 선량의 함수로서 플롯팅하여 도 13에 나타냈다. 추출된 레지스트 매트릭스(실시에 5 참조)를 표 3으로 작성하였다. 도 13으로부터 전구체 용액 중의 $\text{MeSn}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ 의 mole%가 증가함에 따라 D_g 가 현저히 감소되는 반면, 콘트라스트는 비교적 낮은 값의 D_g 에서조차 높게 유지되는 것으로 관찰된다. 중요하게도, 잔류 두께 $< D_g$ 는 0 근처에서 일관되는데, 이것은 레지스트가 비노출 영역에서 최소 잔류물(scum)로 클리어(clear)되는 것을 가리킨다.

표 3

$\text{MeSn}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ mol %	D_g (mJ/cm ²)	γ 콘트라스트
0	16.1	15.8
10	14.1	14.8
20	11.6	15.6
40	7.3	12.7
60	2.3	9.4

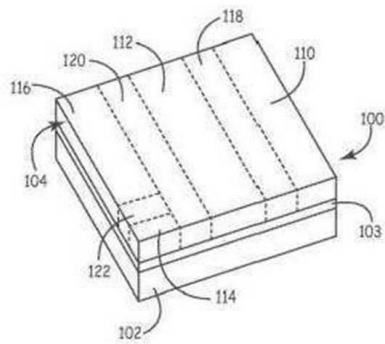
[0150]

[0151] 13.5nm 파장, 다이폴 조명 및 0.3의 개구수(numerical aperture)를 이용한 Lawrence Berkeley National Laboratory Micro Exposure Tool을 이용하여 유사하게 처리된 웨이퍼 상에 36nm 피치로 18nm 라인 패턴을 노출시켰다. SEM으로 측정하고 이미징 선량(imaging dose)에 대해 플롯팅한 선폭(CD)을 도 14에 나타냈다. 다시, 주어진 선폭을 달성하기 위해 필요한 이미징 선량이 $\text{MeSn}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ 의 몰 분율이 증가함에 따라 크게 감소되는 것으로 밝혀졌다. 동일한 웨이퍼로부터의 대표적인 SEM 이미지를 a) 20%, b) 40% 및 c) 60%의 P-6을 함유하는 전구체 용액에 대해 도 15에 도시하였다.

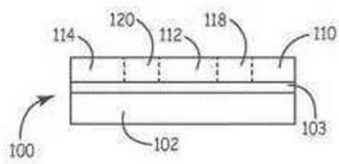
[0152] 상기 양태들은 예시적인 것이며 제한적인 것이 아니다. 추가 양태들이 특허청구범위 내에 있다. 또한, 본 발명을 특정 양태를 참조하여 설명하였지만 당업계의 기술자는 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않고 본 발명을 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 상기 참고문헌들의 임의의 통합이 제한되어, 본원의 명시적 개시와 대조되는 주제는 통합되지 않는다. 구체적인 구조, 조성물 및/또는 방법이 본원에서 구성요소, 요소, 성분 또는 다른 파티션(partition)과 함께 설명되는 정도로, 본원 개시 내용은, 달리 구체적으로 나타내지 않는 한, 본원 기재에서 제안된 바와 같이 본 발명의 기본 특성을 변경시키지 않는 추가의 특징을 포함할 수 있는 특정 양태; 특정 구성요소, 요소, 성분, 다른 파티션 또는 이들의 조합을 포함하는 양태들 뿐만 아니라 이러한 특정 구성요소, 성분 또는 다른 파티션 또는 이들의 조합으로 필수적으로 이루어진 양태들을 보호하는 것으로 이해한다.

도면

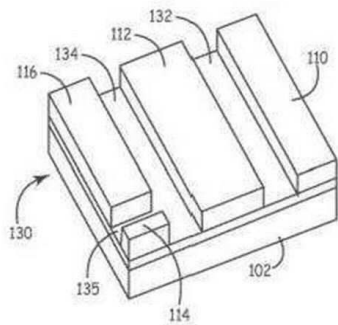
도면1



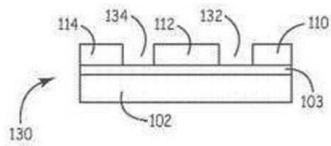
도면2



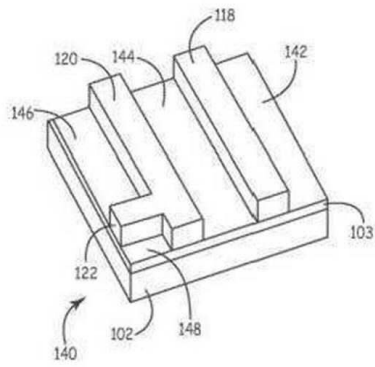
도면3



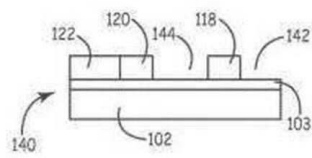
도면4



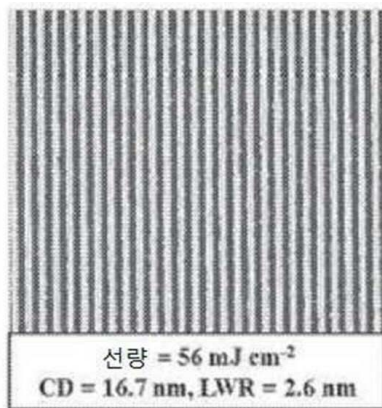
도면5



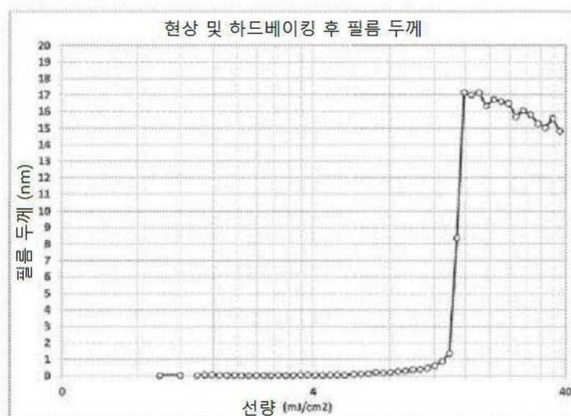
도면6



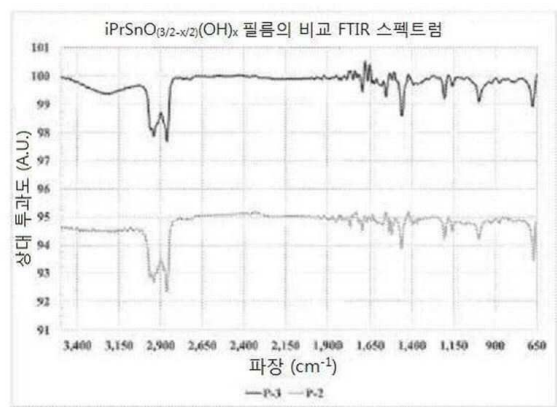
도면7



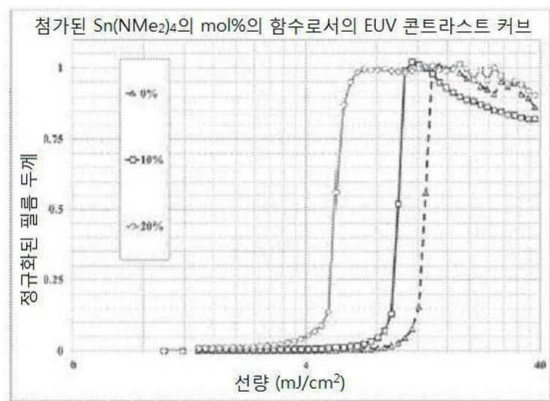
도면8



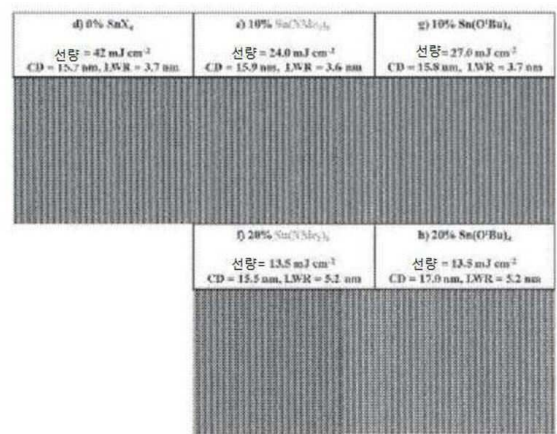
도면9



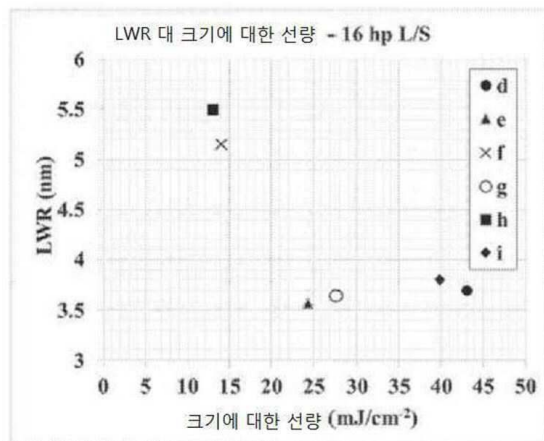
도면10



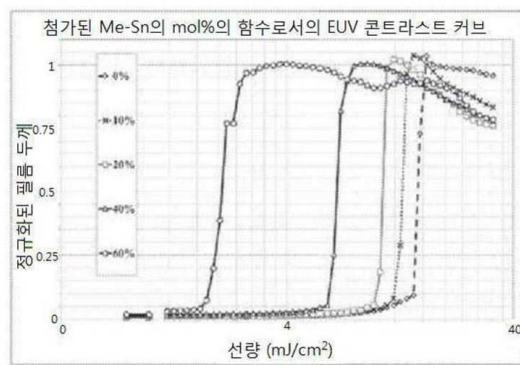
도면11



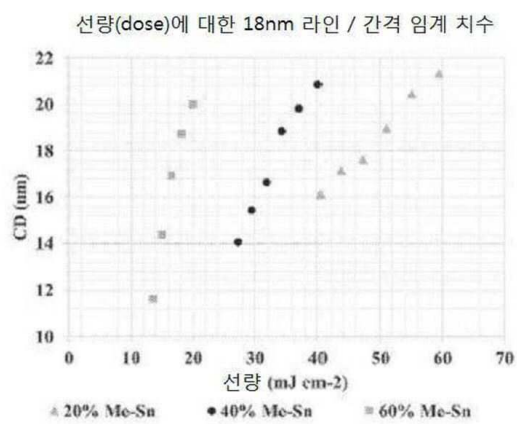
도면12



도면13



도면14



도면15

