



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0077790  
(43) 공개일자 2009년07월15일

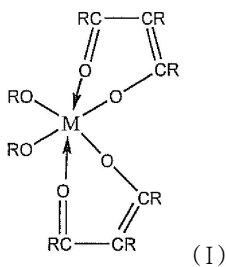
- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/><i>G03F 7/004</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7008244</p> <p>(22) 출원일자 2007년09월21일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2008년04월22일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2007/079217</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2008/039705<br/>국제공개일자 2008년04월03일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>11/858,546 2007년09월20일 미국(US)<br/>60/826,875 2006년09월25일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/>브레우어 사이언스 인코포레이션<br/>미국 미주리주 65401 롤라 브레우어 드라이브 2401</p> <p>(72) 발명자<br/>선, 샘 엑스.<br/>미국, 미주리주 65401, 롤라, 커리 코트 12520</p> <p>(74) 대리인<br/>장명구</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 24 항

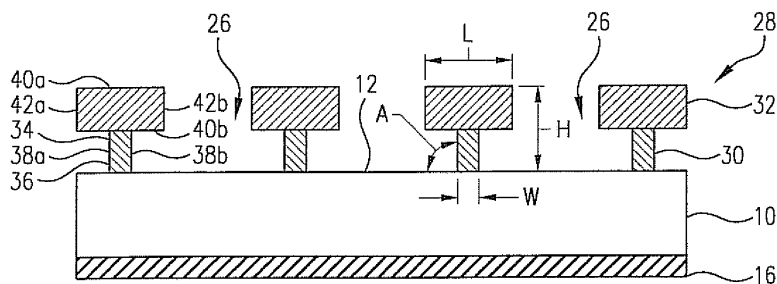
**(54) 현상제로 트리밍된 경질 마스크를 사용하여 포토리소그래피 구조물을 형성하는 방법**

**(57) 요약**

현상제에 용해성인 신규한 경질 마스크 조성물 및 상기 조성물을 사용하여 마이크로전자 구조물을 제조하는 방법이 제공된다. 조성물은 용매 시스템에 현상 속도 조절을 위한 화합물로서 화학식 (I)의 화합물, 그리고 가교제를 포함한다. 상기 방법에는 기판에 조성물을 도포하고 조성물을 경화하는 방법이 포함된다. 이미징 레이어를 조성물에 도포하고, 노광과 현상이 이어지며, 현상하는 동안 이미징 레이어의 노광된 부분이 상기 노광된 부분에 인접한 경질 마스크 조성물 부분과 함께 제거된다. 경질 마스크 조성물 구조물의 크기는 현상 속도로써 조절되고 이미징 레이어 피처 사이즈보다 더 작은 피처 사이즈를 야기하며, 최종적으로는 기판에 전사될 수 있는 패턴을 제공한다.



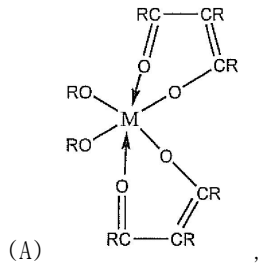
대표도 - 도1B



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

경질 마스크 레이어로서 유용한 조성물에 있어서, 다음을 포함하는 조성물:



여기서 M은 Ti와 Zr로 이루어진 그룹에서 선택되고, 각각의 R은 수소와 알킬로 이루어진 그룹에서 개별적으로 선택됨;

(B) 적어도 하나의 -OH기를 포함하는 화합물;

(C) 가교제(crosslinking agent); 및

(D) 용매 시스템,

여기서 (A), (B), (C)는 용매 시스템에 용해되거나 분산됨.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 화합물 (B)가 알콕시기를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 경질 마스크 레이어로서 유용한 조성물.

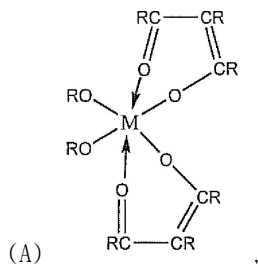
**청구항 3**

제1항에 있어서, 가교제가 아미노플라스트(aminoplast) 가교제인 것을 특징으로 하는 경질 마스크 레이어로서 유용한 조성물.

**청구항 4**

마이크로전자 구조물을 형성하는 방법에 있어서, 제1 조성물을 마이크로전자 기관 또는 마이크로전자 기관상의 중간 레이어(intermediate layer)에 도포하여 경질 마스크 레이어를 형성하는 것을 포함하는 방법,

여기서 제1 조성물은 다음을 포함함:



여기서 M은 Ti와 Zr로 이루어진 그룹에서 선택되고, 각각의 R은 수소와 알킬로 이루어진 그룹에서 개별적으로 선택됨;

(B) 적어도 하나의 -OH기를 포함하는 화합물;

(C) 가교제; 및

(D) 용매 시스템,

여기서 (A), (B), (C)는 용매 시스템에 용해되거나 분산됨.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 경질 마스크 레이어 또는 경질 마스크상의 중간 레이어에 이미징 레이어(imaging layer)를 도포하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 이미징 레이어를 400 nm 내지 10 nm의 파장을 가지는 빛에 선택적으로 노출시켜 이미징 레이어의 노광된(light-exposed) 부분을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 이미징 레이어와 경질 마스크 레이어를 노광 후에 현상제와 접촉시켜, 노광된 부분 및 노광된 부분에 인접한 경질 마스크 레이어 부분이 현상제에 의하여 제거되어 패터화 레이어(patterned layer)를 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 다음 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법:

- (a) 패터화 레이어를 열처리(baking)하는 단계; 및
- (b) 제2 조성물을 패터화 레이어에 도포하여 패터화 레이어상에 제2 경질 마스크 레이어를 형성하는 단계.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 다음 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법:

- (c) 제2 경질 마스크 레이어를 열처리하는 단계;
- (d) 이미징 레이어를 제2 경질 마스크 레이어에 도포하는 단계;
- (e) 이미징 레이어를 빛에 노출시켜 이미징 레이어에 노광된 부분을 형성하는 단계; 및
- (f) 노광된 부분을 현상제와 접촉시켜 노광된 부분 및 노광된 부분에 인접한 경질 마스크 레이어 부분을 기판으로부터 제거하여, 제2 패터화 레이어를 형성하는 단계.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 다음 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법:

- 단계 (b)에서 (e)를 임의선택적으로 한 번 이상 반복하는 단계; 및
- 패터화 레이어의 패터를 기판에 전사(transferring)하는 단계.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 전사가 패터화 레이어와 기판을 식각하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 12**

다음을 포함하는 마이크로전자 구조물:

표면을 가지는 마이크로전자 기판, 기판은 식각률(etch rate)을 가짐;

기판 표면 또는 기판 표면상의 중간 레이어 위의 T-형 구조물, T-형 구조물은 다음을 포함함:

식각률을 가지는 경질 마스크를 포함하는 수직 다리, 상기 다리는 서로 마주하는 수직 측면벽에 의하여 연결된 상부와 하부를 가지고, 수직 측면벽은 대체로 기판 표면에 수직이며, 하부는 기판 표면 또는 중간 레이어와 접촉함;

상부 또는 상부상의 중간 레이어에 인접하고, 수직 측면벽에 대체로 수직인, 이미징 레이어를 포함하는 대체로

수평인 부분,

상기 경질 마스크 식각물은 기판 식각물의 적어도 3배임.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 다리가 수직 측면벽 사이의 가장 먼 거리에서 측정되는 "W"를 가지고, 수평 부분은 "W"에 대체로 평행한 평면을 따라 가장 먼 거리인 길이 "L"을 가지며, "W"는 "L"의 80% 이하임을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 14**

제12항에 있어서:

수평 부분이 윗면을 가지고;

T-형 구조물이 기판 표면에서 윗면까지의 가장 먼 거리로 정의되는 높이 "H"를 가지며;

다리는 수직 측면벽 사이의 가장 먼 거리로 정의되는 너비 "W"를 가지고;

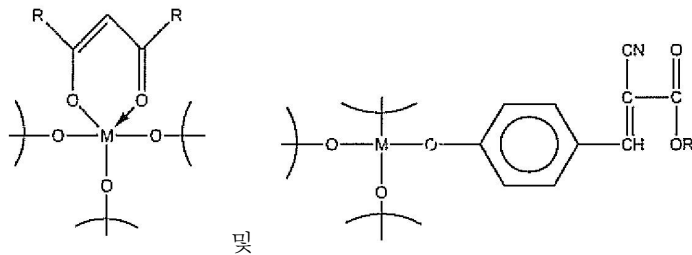
"H"/"W"는 2 내지 5임을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 15**

제12항에 있어서, 수직 측면벽과 기판 표면이 기판 표면 80° 내지 100°의 각도를 형성하는 것을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 16**

제12항에 있어서, 경질 마스크가



및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 구조물을 포함하고, 여기서 M은 Ti와 Zr로 이루어진 그룹에서 선택되고, 각각의 R은 수소와 알킬로 이루어진 그룹에서 개별적으로 선택되는 것을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 17**

제12항에 있어서, 실리콘, 실리콘 옥사이드, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥시니트라이드, 알루미늄, 텅스텐, 텅스텐 실리사이드, 갈륨 아르세나이드, 게르마늄, 탄탈럼, 탄탈럼 니트라이드, 및 SiGe로 이루어진 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 18**

다음을 포함하는 마이크로전자 구조물:

표면을 가지는 마이크로전자 기판; 및

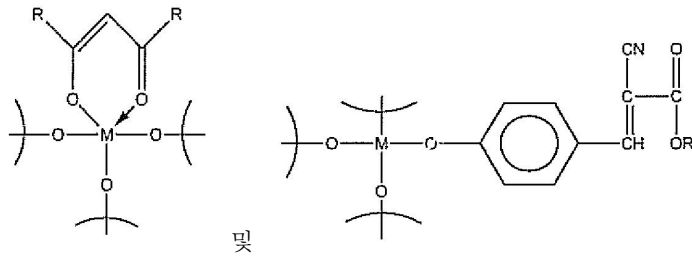
기판 표면 또는 기판 표면상의 중간 레이어 위에 있는 T-형 구조물, T-형 구조물은 다음을 포함함:

서로 마주하는 수직 측면벽에 의하여 연결된 상부와 하부를 가지는 수직 다리, 하부는 기판 표면 또는 중간 레이어와 접촉하며, 수직 측면벽과 기판 표면은 80° 내지 100°의 각도를 형성함;

상부 또는 상부상의 중간 레이어에 인접하고, 수직 측면벽에 대체로 수직인, 대체로 수평인 부분.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 수직 다리가



및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 구조를 포함하고, 여기서 M은 Ti와 Zr로 이루어진 그룹에서 선택되고; 각각의 R은 수소와 알킬로 이루어진 그룹에서 개별적으로 선택되는 것을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 20**

제18항에 있어서, 실리콘, 실리콘 옥사이드, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥시니트라이드, 알루미늄, 텅스텐, 텅스텐 실리사이드, 갈륨 아르세나이드, 게르마늄, 탄탈럼, 탄탈럼 니트라이드, 및 SiGe로 이루어진 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 21**

제18항에 있어서, 다리가 수직 측면벽 사이의 가장 먼 거리에서 측정되는 "W"를 가지고, 수평 부분은 "W"에 대체로 평행한 평면을 따라 가장 먼 거리인 길이 "L"을 가지며, "W"는 "L"의 80% 이하임을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 22**

제18항에 있어서:

수평 부분이 윗면을 가지고;

T-형 구조물이 기판 표면에서 윗면까지의 가장 먼 거리로 정의되는 높이 "H"를 가지며;

다리는 수직 측면벽 사이의 가장 먼 거리로 정의되는 너비 "W"를 가지고;

"H"/"W"는 2 내지 5임을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 23**

다음 단계를 포함하는 마이크로전자 구조물 형성 방법:

표면 및 하나 이상의 선택적인 표면상의 중간 레이어를 가지는 마이크로전자 기판을 제공하는 단계, 기판은 식각물을 가짐;

경질 마스크 조성물을 기판 표면 또는 기판 표면상의 중간 레이어에 도포하여 경질 마스크 레이어를 형성하는 단계, 경질 마스크 레이어는 식각물을 가지고 경질 마스크 식각물은 기판 식각물의 3배 이상임;

경질 마스크 레이어상에 하나 이상의 중간 레이어를 선택적으로 형성하는 단계;

경질 마스크 레이어 또는 경질 마스크상의 중간 레이어에 이미징 레이어를 형성하는 단계;

이미징 레이어를 빛에 노출시켜 노광된 이미징 레이어 부분을 형성하는 단계;

노광 후에 이미징 레이어를 현상해서 노광된 부분 및 노광된 부분에 인접한 경질 마스크 레이어 부분을 제거하는 단계, 현상은 기판 표면 또는 기판 표면상의 중간 레이어에 T-형 구조물을 형성하고, T-형 구조물은 다음을 포함함;

서로 마주하는 수직 측면벽에 의하여 연결된 상부와 하부를 가지는 수직 다리, 수직 측면벽은 기판 표면에 대체

로 수직이고 하부는 기판 표면 또는 중간 레이어와 접촉함;

상부 또는 상부상의 중간 레이어에 인접하고 수직 측면벽과 대체로 수직인, 대체로 수평인 부분.

**청구항 24**

다음 단계를 포함하는 마이크로전자 구조물 형성 방법:

표면 및 하나 이상의 선택적인 표면상의 중간 레이어를 가지는 마이크로전자 기판을 제공하는 단계;

기판 표면 또는 기판 표면상의 중간 레이어에 경질 마스크 조성물을 도포하여 경질 마스크 레이어를 형성하는 단계;

경질 마스크 레이어에 하나 이상의 중간 레이어를 선택적으로 형성하는 단계;

경질 마스크 레이어 또는 경질 마스크상의 중간 레이어에 이미징 레이어를 형성하는 단계;

이미징 레이어를 빛에 노출시켜 노광된 이미징 레이어 부분을 형성하는 단계;

노광 후에 이미징 레이어를 현상해서 노광된 부분 및 노광된 부분에 인접한 경질 마스크 레이어 부분을 제거하는 단계, 현상은 기판 표면 또는 기판 표면상의 중간 레이어에 T-형 구조물을 형성하고, T-형 구조물은 다음을 포함함:

서로 마주하는 수직 측면벽에 의하여 연결된 상부와 하부를 가지는 수직 다리, 수직 측면벽은 기판 표면에 대체로 수직이고, 하부는 기판 표면 또는 중간 레이어와 접촉하고, 기판 표면은 80° 내지 100°의 각도를 형성함;

상부 또는 상부상의 중간 레이어와 인접하고 수직 측면벽에 대체로 수직인, 대체로 수평인 부분.

**명세서**

**기술분야**

- <1> 관련 출원
- <2> 본 출원은 발명의 명칭이 현상제로 트리밍된 경질 마스크를 사용하여 포토리소그래피 구조물을 형성하는 방법인, 2006년 9월 25일에 출원된 일련번호 60/826,875의 가출원을 우선권으로 주장하고, 이는 본 명세서에 참고문헌으로 첨부된다.
- <3> 발명의 분야
- <4> 본 발명은 신규한 현상제 용해성의(developer-soluble) 경질 마스크 조성물 및 경질 마스크 조성물을 사용하여 반도체 기판에 구조물(structure)을 형성하는 방법에 널리 관한다.

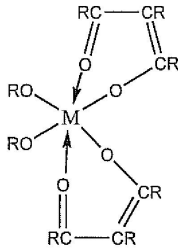
**배경기술**

- <5> 집적회로 칩 제조사들이 계속하여 더 높은 회로 밀도를 요구함에 따라, 이러한 회로를 제작하는 공정은 끊임없이 포토리소그래피(photolithography)의 한계에 도전하고 있다. 이에 대해서 최근 몇 년간 이루어진 가장 두드러진 성취는 ArF 기술의 완성과 액침(immersion) 포토리소그래피의 발전이다.
- <6> 이러한 기술에서 기울이는 노력은, 광학의 기본 원리, 즉 투사이미지 해상도가 투사렌즈의 수치구경(numerical aperture)과 입사 파장의 역수에 비례한다는 것에 기초한다. 그러나 해상도를 향상시키기 위하여 이러한 원리를 사용하는 대가로 초점심도(depth of focus (DOF))가 상당히 감소된다.
- <7> DOF는 포토리소그래피 공정의 강건성(robustness) 및 궁극적으로 최종 디바이스(device)의 수율(yield)을 결정하는 매우 실질적인 사안이다. DOF 손실을 보상하기 위하여, 감광제(photoresist) 두께가 얇아져야 한다. 유감스럽게도, 전통적인 단일레이어(single-layer) 설계에서는 감광제 두께 감소에 한계가 있다. 한계는 식각(etch) 깊이 및 기판에 대한 감광제의 선택도에 따라 결정된다. ArF 감광제의 식각 선택도는 최근 몇 년간 상당히 향상되어 온 반면, 유기 고분자계 감광제의 개선은 미미했다.
- <8> 식각 선택도 측면에서 감광제 두께를 줄이기 위하여 이중레이어(bilayer) 또는 다중레이어(multilayer) 설계 같은 여러 가지 새로운 포토리소그래피 공정이 탐구되어 왔다. 사용되어 온 다른 선택사항은 등방성(isotropic) 식각 동안의 감광제 트리밍(trimming) 공정이다. 트리밍 공정은 포토리소그래피의 능력 이상으로 피쳐(feature)

크기를 줄일 수 있는데, 예를 들어 트리밍된 라인(trimmed line)은 디바이스 속도를 향상시키기 위한 트랜지스터 게이트를 제작하는데 매우 중요할 수 있다. 그러나 이 공정에는 두 가지의 근본적인 단점이 있다. 첫 번째, 감광제 패턴이 수평 뿐만 아니라 수직으로도 트리밍된다는 점이다. 본질적으로, 수직 식각률(etch rate)은 보통 수평 식각률의 세 배이다. 따라서 이미 딱 맞게 예상된 감광제 두께가 트리밍 공정에서 상당히 손실된다. 두 번째, 트리밍 플라즈마(plasma)는 불가피하게 아래에 있는 레이어를 식각할 것이다. 이러한 원하지 않는 식각은 때로 심각할 수 있다.

<9> 발명의 요약

<10> 본 발명은 상기한 결점을 가지지 않는 신규한 조성물 및 방법을 제공하여 선행 기술의 문제점을 극복한다. 본 발명은 경질 마스크 레이어로서 유용한 조성물을 포함한다. 상기 조성물은 다음을 포함한다:



<11> (A)

<12> (B) 적어도 하나의 -OH기를 포함하는 화합물;

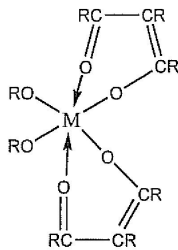
<13> (C) 가교제(crosslinking agent); 및

<14> (D) 용매 시스템, 여기서 (A), (B), (C)는 상기 용매 시스템에 용해되거나 분산된다.

<15> 또한 본 발명은 이러한 현상제에 용해성인 경질 마스크 조성물을 사용하여 나노크기 피치를 가지는 마이크로전자 구조물을 형성하는 방법을 제공한다. 마지막으로, 본 발명은 또한 이러한 방법으로 형성된 구조물에 관한다.

**발명의 상세한 설명**

<23> 본 발명은 마이크로전자 디바이스를 제작(fabrication)하는 동안에 경질 마스크로서 유용한 신규한 조성물 및 경질 마스크를 사용하는 신규한 방법에 관한다. 상기 조성물은 바람직하게는



<24> (I) 을 포함하고,

<25> 여기서 M은 Ti와 Zr로 이루어진 그룹에서 선택되고, 각각의 R은 수소와 알킬(분지형 또는 비분지형 - 바람직하게는 대략 C<sub>1</sub>에서 대략 C<sub>n</sub>, 더욱 바람직하게는 대략 C<sub>1</sub>에서 대략 C<sub>6</sub>)로 이루어진 그룹에서 개별적으로 선택된다.

특히 바람직한 구체예에서, R은 수소, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>로 이루어진 그룹에서 선택된다 (상표명 Tyzor<sup>®</sup>로 DuPont에서 구입가능).

<26> 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로, 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 20중량%, 더욱 바람직하게는 약 2중량% 내지 약 15중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 3중량% 내지 10중량%의 화학식(I) 화합물을 포함한다. 특히, 화학식(I) 화합물은 고체의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로, 약 5중량% 내지 약 40중량%, 더욱 바람직하게는 약 10중량% 내지 약 30중량% 수준의 M을 포함한다.

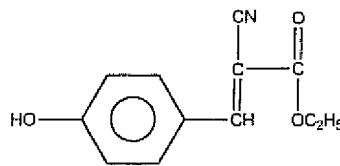
<27> 화학식(I) 화합물 이외에도 조성물은 또한 바람직하게는, 상기 화학식(I)의 M과 공유 결합을 형성할 수 있는 하나 이상의 작용기를 포함하는 화합물(II)를 포함한다. 이러한 바람직한 작용기는 -OR<sup>1</sup>을 포함하는데, 여기서 R<sup>1</sup>은 수소와 알킬(분지형 또는 비분지형 - 바람직하게는 대략 C<sub>1</sub>에서 대략 C<sub>12</sub>, 더욱 바람직하게는 대략 C<sub>1</sub>에서

C<sub>6</sub>)로 이루어진 그룹에서 선택된다. 특히 바람직한 구체예에서, 이 작용기는 -OH와 -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>로 이루어진 그룹에서 선택된다.

<28> 화합물(II)는 전자등급(electronic grade)이어야 하고, 또한 경질 마스크 배합물(formulation)에서 안정해야 한다. 즉, 화합물은 주위의 저장 환경(예를 들어, 20-25℃)에서 적어도 약 30일 동안 용액에 잔존해야 한다.

<29> 이 화합물(II)는 현상 속도 제어에 중요하다. 다시 말해서, 상기 화합물을 다량 사용하면 빠른 현상 속도를 가지는 조성물을 얻을 것이고, 반면에 소량 사용하면 느린 현상 속도를 가지는 조성물을 얻을 것이다. 당업자는 화합물의 양을 조절해서, 수행하는 특정 공정을 위한 원하는 현상 속도를 달성할 수 있다. 그렇기는 하지만, 화합물의 양은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로, 보통 약 0.1중량% 내지 약 15중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.2중량% 내지 약 10중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 0.2중량% 내지 약 2중량%일 것이다.

<30> 한 구체예에서, 이 화합물(II)는 또한 원하는 파장의 빛을 흡수하도록 선택된 광감쇠(light attenuating) 부분을 포함할 수 있다. 이러한 부분은 약 400 nm 내지 약 10 nm 파장의 빛을 흡수하도록 선택될 수 있고, 적절한 광흡수 부분의 예에는 벤질 고리가 포함된다. 본 발명에서 사용하기 위한 한 바람직한 화합물(II)는 다음 화학식을 가진다.



<31>

<32> 본 발명의 조성물은 또한 바람직하게는 가교제를 포함한다. 바람직한 가교제는 아미노플라스트(aminoplast), 글리코유틸(glycouril), 에폭시로 이루어진 그룹에서 선택되는 가교제이고, 아미노플라스트가 가장 바람직하다. 특히 바람직한 가교제(crosslinker) 군이 Cymel<sup>®</sup>이라는 상표명으로 Cytec Industries Inc.에 의하여 판매된다. 가교제는 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로, 바람직하게는 약 0.1중량% 내지 약 15중량%, 더욱 바람직하게는 약 1% 내지 약 10중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 1중량% 내지 약 5중량% 수준으로 조성물에 포함된다.

<33> 또한 조성물은 원하는 경우에 다양한 임의선택 성분을 포함할 수 있다. 적절한 임의선택 성분의 예에는 계면활성제(surfactant)와 접착 촉진제(adhesion promoter)로 이루어진 그룹에서 선택된 것이 포함된다. 한 구체예에서, 조성물이 임의의 촉매를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다 (즉, 약 0.1중량% 이하, 바람직하게는 약 0중량%). 촉매는 광산발생제(photoacid generator) 및 빛에 노출시키거나 열로 고분자화 또는 가교를 개시할 수 있는 임의의 다른 작용제(agent)를 포함한다. 따라서 조성물은 바람직하게는 비광감성(non-photosensitive)이다 (즉, 약 1 J/cm<sup>2</sup>에 노출될 경우에는 레이어에 패턴이 결정될 수 없다).

<34> 상기 모든 성분들은 용매 시스템에 분산되거나 용해된다. 경질 마스크 조성물에서 사용되는 용매 시스템은 약 100℃ 내지 약 300℃, 바람직하게는 약 120℃ 내지 약 200℃의 끓는점을 가져야 한다. 사용되는 용매 시스템은 경질 마스크 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 약 70% 내지 약 98중량%, 바람직하게는 약 80% 내지 약 95중량% 수준이어야 한다. 바람직한 용매 시스템은 유기용매이고, 프로필렌글리콜 프로필 에테르, 메틸 이소아밀 케톤, 디(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸 락테이트, 사이클로헥산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 용매가 이에 포함된다.

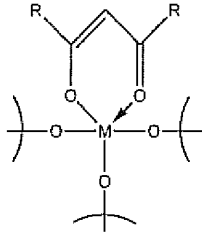
<35> 본 발명의 공정은 도 1에 도해되고, 도 1A에서 기관(10)이 제공된다. 기관(10)은 실리콘, 실리콘 옥사이드, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥시니트라이드, 알루미늄, 텅스텐, 텅스텐 실리사이드, 갈륨 아르세나이드, 게르마늄, 탄탈럼, 탄탈럼 니트라이드 및 SiGe로 이루어진 그룹에서 선택된 것을 포함하는 임의의 전형적인 마이크로전자 기관일 수 있다. 기관(10)은 윗면(12)과 아랫면(14)을 가지고, 명시된 구체예에 아랫면(14)에 인접한 식각저지 레이어(etch stop layer)(16)가 나타난다.

<36> 상기 기재된 것과 같은 경질 마스크 조성물은 기관(10)의 윗면(12)에 도포되어 윗면(20)을 가지는 경질 마스크 레이어(18)를 형성한다. 조성물은 공지된 임의의 도포 방법으로 도포될 수 있고, 바람직한 한 방법은 약 1,000 rpm 내지 약 3,000 rpm, 바람직하게는 약 1,500 rpm 내지 약 2,500 rpm의 속도에서, 약 10초 내지 약 90초, 바람직하게는 약 20초 내지 약 60초 동안 조성물을 스핀 코팅(spin-coating)하는 것이다. 한편 도 1A에 도시된 구

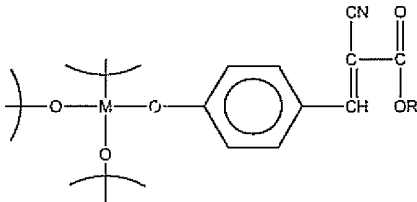
체예가 기판(10)의 윗면(12)에 직접 도포된 레이어(18)를 나타내기는 하지만, 여러 가지의 임의선택적인 중간 레이어(예를 들어, 반사 방지 레이어, 저 k 유전 레이어, 실리콘 니트라이드 레이어, 카본 필름)가 기판(10)과 레이어(18) 사이에 포함되고 레이어(18)가 중간 레이어의 최상층에 도포될 수 있다는 것이 이해될 것이다.

<37> 이후 레이어(18)는 용매를 제거하기 위하여 선택적으로 도포-후 열처리(post-application bake)를 거칠 수 있다. 도포-후 열처리는 전형적으로 약 80℃ 내지 약 160℃, 더욱 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 140℃의 온도에서, 약 10초 내지 약 60초, 더욱 바람직하게는 약 20초 내지 약 40초 동안 수행될 수 있다. 이후 레이어(18)는 전형적으로 약 160℃ 내지 약 200℃, 더욱 바람직하게는 약 175℃ 내지 약 185℃의 온도에서, 약 30초 내지 약 90초, 더욱 바람직하게는 약 40초 내지 약 60초 동안 경화 열처리(curing bake)를 거친다.

<38> 이러한 경화 열처리 동안, 경질 마스크 레이어(18) 내의 성분은 서로 반응하여 경화된 레이어를 형성할 것이다. 상기 기재된 조성물이 경질 마스크 조성물로서 사용되는 구체예에서, 화학 반응이



<39> (III) 및



<40> (IV)

<41> 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 성분 사이에서 일어나 결합을 형성할 것이고, M과 R은 앞에서 정의된 바와 같다. 가교제가 화학식(I) 화합물과 반응하지 않지만, 대신 가교제가 자체적으로 가교하고, 화합물(II)와 반응할 수도 있어 (III)과 (IV)에 의하여 형성된 "매트릭스(matrix)" 내의 공간을 채운다는 것이 알려져 있다.

<42> 경화된 레이어(18)의 전형적인 두께는 약 20 nm 내지 약 120 nm, 더욱 바람직하게는 약 30 nm 내지 약 70 nm일 것이다. 레이어(18)가 반사 방지 특성을 제공하도록 배합된(formulated) 구체예에서, 경화된 레이어의 k 값은 약 400 nm 내지 약 10 nm의 파장에서 적어도 약 0.1, 바람직하게는 약 0.2 내지 약 0.6이다. 경화된 레이어의 n 값은 약 400 nm 내지 약 10 nm의 파장에서 적어도 약 1.0, 바람직하게는 약 1.5 내지 약 2.0이다.

<43> 경화된 레이어(18)는 전형적인 감광제 용매에서 실질적으로 불용성일 것이다. 따라서 스트리핑(stripping) 시험을 거칠 경우, 레이어(14)는 약 5% 이하, 바람직하게는 약 1% 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 0%의 퍼센트 스트리핑을 가질 것이다. 스트리핑 시험은 먼저 경화된 레이어의 두께 결정을 포함한다 (다섯 군데의 상이한 위치에서 측정치를 평균하여 얻음). 이것이 초기 평균 필름 두께이다. 다음, 용매(예를 들어, 에틸 락테이트, PGME, PGMEA)를 필름에 약 20초 동안 퍼들링하고, 이어서 약 2,000-3,500 rpm에서 약 20-30초 동안 스핀건조하여 용매를 제거한다. 웨이퍼의 다섯 군데의 위치에서 타원편광법(ellipsometry)을 이용하여 두께를 다시 측정하고, 측정치 평균을 결정한다. 이것이 최종 평균 필름 두께이다.

<44> 스트리핑의 양은 초기 평균 필름 두께와 최종 평균 필름 두께의 차이이다. 퍼센트 스트리핑은:

<45> % 스트리핑 = (스트리핑의 양/초기 평균 필름 두께) X 100

<46> 레이어(18)를 경화한 후, 이미징 레이어 또는 감광제(즉, 감광성) 조성물은 레이어(18)의 윗면(20)에 도포되어 윗면(24)을 가지는 이미징 레이어(22)를 형성한다. 감광제 조성물은 상업적으로 입수할 수 있는 임의의 감광제일 수 있고, 사용 파장에 따라 선택될 수 있다. 감광제는 전형적으로 스핀-도포되지만(예를 들어, 약 60초 동안 약 1,500 rpm 내지 약 2,500 rpm으로), 공지된 임의의 도포 방법이 사용될 수 있다. 이어서 레이어(22)는 전형적으로 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도에서 열처리된다. 이들은 단순히 예시적인 스핀 속도와 시간 및 열처리 온도와 시간일 뿐이다. 이러한 변수는 당업자가 선택할 수 있고, 감광제 조성물 생산자의 권장사항을 따를 수도

있다.

- <47> 열처리 후 이미징 레이어(22)의 두께는 전형적으로 약 250 nm 이하, 바람직하게는 약 100 nm 이하, 더욱 바람직하게는 약 50 nm 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 20 nm 내지 약 40 nm이다. 또한, 도 1A에 나타난 구체예가 경질 마스크 레이어(18)의 윗면(20)에 직접 도포되는 이미징 레이어(22)를 나타내기는 하지만, 상기 나열된 여러 가지의 임의선택적인 중간 레이어가 이미징 레이어(22)와 경질 마스크 레이어(18) 사이에 포함될 수 있고, 이미징 레이어(22)가 가장 위의 중간 레이어에 도포될 수 있다는 것이 이해될 것이다.
- <48> 마스크(나타나지 않음)는 이미징 레이어(22)의 표면(24) 위에 위치할 수 있고, 원하는 파장을 가지는 빛이 마스크에 조사되는데, 이 마스크는 빛이 마스크를 통과하여 이미징 레이어(22)의 표면(24)과 접촉할 수 있도록 설계된 개구(opening)를 가진다. 당업자는 개구의 배열(arrangement)이 이미징 레이어(22), 경질 마스크 레이어(18), 그리고 결국 기판 표면(12)에 형성되기 원하는 패턴에 따라 설계됨을 쉽게 이해할 것이다. 본 발명의 공정은 약 400 nm 내지 약 10 nm의 파장을 가지는 UV 광을 사용할 수 있지만, 13.5 nm, 157 nm, 193 nm, 248 nm, 및 365 nm의 파장이 가장 바람직하다.
- <49> 빛에 노출된 이미징 레이어(22) 부분은 빛에 노출되면 현상제에 용해성이 되는 반응을 겪는다. 유리하게도, 경질 마스크 레이어(18)는 노광(light exposure) 전에 현상제에 용해성이고, 노광 후에도 남아있게 된다. 본 출원서에 사용된 "현상제에 용해성"이라는 용어는 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드 및 KOH 현상제와 같은 통상적인 수성 현상제와 접촉한 부분이 이러한 현상제들에 의하여 추후에 제거될 수 있음을 의미한다. 적어도 약 95%, 바람직하게는 적어도 약 99%, 더욱 더 바람직하게는 약 100%의 부분이 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(TMAH, 전형적으로 0.26N) 및/또는 KOH (전형적으로 30-40%) 현상제와 같은 염기성 현상제에 의하여 40초 동안 접촉된 후 제거될 것이다.
- <50> 따라서 노광 후에 이미징 레이어(22)와 경질 마스크 레이어(18)는 TMAH 또는 KOH 현상제와 같은 현상제와 접촉한다. 현상제 접촉 단계는 통상적인 방법(예를 들어, 액침(immersion), 퍼들링(puddling), 분무(spray))을 통하여, 특정 공정에서 바람직한 경질 마스크 레이어(18)의 제거(남아있는 이미징 레이어(22) 부분의 아래 부분에서 경질 마스크 레이어(18)의 수평적 제거를 포함) 정도에 따라, 시간을 변화시키며 수행될 수 있다. 전형적으로, 현상제 접촉은 약 20초 내지 약 60초, 더욱 바람직하게는 약 35 초 내지 약 45 초 동안 수행될 수 있다. 접촉하는 동안, 현상제는 노광된(light-exposed) 이미징 레이어(22) 부분 및 노광된 이미징 레이어 부분 아래의 경질 마스크 레이어(18) 부분을 제거하여 개구(26)를 남긴다. 개구(26)는 홀(hole), 트렌치(trench), 스페이스(spaces) 등일 수 있고, 최종적으로 기판(10)으로 전사될 것이다. 경질 마스크 레이어(18)는 약 0.5 nm/초 내지 약 10 nm/초, 더욱 바람직하게는 약 1 nm/초 내지 약 3 nm/초의 속도로 TMAH 및 KOH 현상제 같은 현상제에 의하여 제거될 것이다.
- <51> 현상제 접촉 후에, T-형 구조물(28)이 기판(10)의 표면(12) 또는 표면(12)상에 포함된 임의의 중간 레이어(intermediate layer)상에 남게된다. 경질 마스크 레이어(18)가 현상제에 용해성이므로 T-형 구조물(28)이 형성되고, 레이어(18)의 수평 식각은 노광되지 않은 이미징 레이어(22) 부분 아래에서, 현상제 접촉 시간 증가에 따라 식각 정도가 증가하며 일어날 것이다.
- <52> T-형 구조물(28)은 수직 다리(upright leg)(30) 및 대체로 수평인 부분(32)을 포함한다. 다리(30)는 열처리 후의 경질 마스크 레이어(18)와 화학적으로 동일하고, 서로 마주하는 수직 측면벽들(vertical sidewalls)(38a, 38b)에 의하여 연결된 상부(upper portion)(34)와 하부(lower portion)(36)를 포함한다. 측면벽들(38a, 38b)은 대체로 서로 평행하고, 또한 대체로 기판 표면(12)에 수직이며, 하부(36)는 표면(12) 또는 표면(12)상에 존재할 수 있는 임의의 중간 레이어에 접촉한다. 즉, 수직 측면벽(38a 또는 38b)과 기판 표면(12)에 의하여 형성된 각도 "A"는 약 70° 내지 약 110°, 더욱 바람직하게는 약 80° 내지 약 100°, 더욱 더 바람직하게는 약 85° 내지 약 95°이다.
- <53> 부분(section)(32)은 열처리 후의 이미징 레이어(22)와 화학적으로 동일하고, 윗면(40a)과 아랫면(40b) 및 말단벽(endwall)(42a, 42b) 각각을 포함한다. 윗면(40a)과 아랫면(40b)은 대체로 서로 평행하고, 표면(12)에도 평행하며, 한편 말단벽(42a, 42b)은 대체로 서로 평행하고, 측면벽(38a, 38b)에 평행하며, 대체로 표면(12)에 수직이다. 부분(32)의 아랫면(40b)은 다리(30)의 상부(34)에 인접한다.
- <54> 도 1B에 나타나는 것과 같이, 다리(30)는 수직 측면벽(38a, 38b) 사이의 가장 먼 거리의 지점에서 측정되는 폭 "W"를 가진다. 유리하게도, 이 공정은 식각 또는 다른 공정 동안 다리(30)의 전체 높이를 손실하지 않고 상기 기재한 바와 같이 현상 시간을 조절하여, "W"가 제어되고 상대적으로 작아질 수 있도록 한다. 본 발명 공정으로

"W"가 약 70 nm 이하, 바람직하게는 약 50 nm 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 40 nm 이하가 될 수 있다.

- <55> 부분(32)은 보통 "W"에 평행인 평면을 따라 가장 긴 길이인 길이 "L"을 가진다. 일부 응용에서, "W"는 "L"과 거의 같을 것이다. 그러나 바람직한 구체예에서, "W"는 "L"보다 작다. 이러한 구체예에서, "W"는 "L"의 80% 이하, 더욱 바람직하게는 약 40% 내지 약 60%이다. 또한 도 1B에 나타나는 바와 같이, T-형 구조물(28)은 기판 표면(12)에서 부분(32)의 윗면(40a)까지의 가장 먼 거리로 정의되는 전체 높이 "H"를 가진다. "H"/"W"가 약 2 내지 약 5, 더욱 더 바람직하게는 약 3 내지 약 4인 것이 바람직하다. 이렇게 선폭(line width)이 이미징 레이어(22)로써 달성된 선폭보다 감소되었고, 선행 기술에 비하여 상당한 장점을 제공한다.
- <56> 도 1C에 나타나는 바와 같이, (부분(32) 형태인) 잔여 이미징 레이어(22)가 전형적으로 유기 용매(예를 들어, 상업적으로 구입가능한 에지 헤드(edge bead) 제거제 또는 사전습윤(pre-wet) 용매)를 사용하여 제거되어 패턴화 레이어(patterned layer)(44)를 남긴다. 도 1D를 참조하면, 패턴화 레이어(44)의 패턴은 통상적인 방법(예를 들어, 식각)을 통하여 기판(10)으로 전사되어 패턴화 기판(46)을 형성한다. (다리(30) 형태인) 경질 마스크 레이어(18)는 매우 느린 식각률을 가지고, 식각은 기판에 비하여 매우 느리다. 즉, 경질 마스크 레이어(18)는 전형적인 기판(10)(예를 들어, 실리콘 기판, 금속 기판, 고분자 필름) 식각률의 약 1/3 이하, 바람직하게는 약 1/10 이하, 더욱 바람직하게는 약 1/25 이하, 더욱 더 더욱 바람직하게는 약 1/40 내지 약 1/100로 식각된다. 이는 HBr, 염소, 및 산소 식각제를 포함하는 통상의 식각제에 대하여 사실이다. 도 1D에 나타나는 구조물은 금속배선(metallization)과 같은 또 다른 제작 단계를 위하여 준비된다.
- <57> 본 발명은 유리하게는 이중 패턴화 공정을 사용할 수 있고, 따라서 달성되는 분해능을 2 팩터(factor) 이상으로 증가시킨다. 이 공정은 도 2에 도해되고, 유사한 물질을 명시하기 위하여 모든 실시예에 대하여 유사한 번호매김을 사용한다. 도 2A는 도 1C에 대응하고, 어떻게 도 1C가 도 1에 나타난 공정 대신에 이중 패턴화 공정의 일 부분으로서 사용될 수 있는지를 보여준다. 다시 말해서 코팅되고 리소그래피를 거치고 현상된 도 1C/2A의 구조가, 또 다른 패턴을 형성하기 위하여 다시 코팅되고 리소그래피를 거치고 현상될 수 있다. 도 2B를 참조하면, 다리(30)는 먼저 바람직하게는 경화 열처리를 거친다. 이는 바람직하게는 적어도 약 210°C, 더욱 바람직하게는 약 220°C 내지 약 280°C의 온도에서, 약 30초 내지 약 90초, 더욱 바람직하게는 약 30초 내지 약 60초 동안 수행된다. 경화는 또한 열처리 대신이나 열처리에 더하여, 방사선(radiation)을 사용하여 수행될 수 있다.
- <58> 다음으로, 경질 마스크 조성물을 도포하여 윗면(50)을 가지는 제2 경질 마스크 레이어(48)를 형성한다. 레이어(18)가 경화되고 이에 따라 다리(30)가 경화되므로, 이러한 제2 코팅 단계는 사전에 형성된 다리(30)가 손상되지 않게 유지시키는 동안 가능하다. 조성물 도포 단계는 도 1에 대하여 상기 기재된 것과 유사할 것이다. 또한 전형적으로는 도 1 구체예에서 사용된 것과 동일한 경질 마스크 조성물을 사용할 것이지만, 이것이 반드시 필요한 것은 아니며 원하는 경우 상이한 조성물을 사용할 수도 있다. 상기 기재된 것과 같은 동일한 열처리 조건이 뒤따르고, 유사한 두께와 식각률이 달성될 것이다. 또한 이미징 또는 감광제 레이어(22)가 앞에서 기재된 것과 같이 윗면(50)에 형성될 것이다.
- <59> 도 2C에서, 원하는 패턴이 형성된 마스크(나타나지 않음)가 이미징 레이어(22)의 표면(24) 위에 위치되고, 상기 기재된 것과 같이 노광이 반복된다. 다시, 이미징 레이어(22)에 노출된 부분이 형성되고, 이어서 현상제와 접촉시켜 노출된 레이어(22) 부분 및 노출된 부분 아래의 경질 마스크 레이어(18) 부분을 제거하여 개구(52)를 남긴다. 이러한 개구(52)는 홈, 트렌치 또는 스페이스일 수 있다. 앞에서 기술한 것과 동일한 구조 피처와 특징을 가지는 동일한 T-형 구조물(28)이 형성된다. 유기 용매를 사용하는 것과 같은 방식으로 다시 부분(32)이 제거되어 도 2D에 나타나는 구조를 남긴다. 도 2D에서 기판 표면(12)에 남아 있는 (도 1에서 논의된 다리(30)와 유사한) 양각(raised) 부분 또는 다리(30)는 전형적으로 라인(line) 또는 양각 피처로 일컫는다. 이러한 홈, 트렌치, 스페이스, 라인 및 양각 피처의 패턴은 최종적으로 기판(10)에 전사될 것이다.
- <60> 상기 코팅, 열처리, 노광, 현상, 및 이미징 레이어 제거 단계는 원하는 횟수만큼 반복될 수 있고, 특정 패턴이 기판 표면(12)에 형성되도록 할 수 있다. 도 2C의 구조물은 패턴을 기판(10)에 전사하기 위하여 앞에서 기술한 남은 단계들을 거친다. 이후 패턴화 기판은 또 다른 제작 단계(예를 들어, 금속배선)를 거친다.

**실시예**

<61> 다음의 실시예들은 본 발명에 따른 방법에 따라 제시된다. 그러나 이 실시예들은 단지 설명을 위하여 제공되었고, 본 발명의 전체 범위를 제한하는 것으로 간주하지 않는다는 것을 이해해야 한다.

<62> 실시예 1

<63> 현상제에 용해성인 경질 마스크 배합물 I

<64> 이 배합물의 성분들이 표 1에 나열되어 있다. 원료 물질을 교반하며 다음의 순서로 혼합했다: Tyzor<sup>®</sup> BTP, 에틸아세토아세테이트, 용매, Cymel<sup>®</sup> 1 303LF; 2-시아노-3-(4-하이드록시-페닐)-아크릴릭 애시드 에틸 에스테르. 상기 혼합물을 0.1-미크론 멤브레인을 통하여 여과시켜 입자를 제거했다. 최종 배합물을 2,000 rpm으로 40초 동안 실리콘 웨이퍼에 스핀-코팅하고, 이어서 120℃에서 30초 동안, 그리고 180℃에서 60초 동안 2-단계 열처리되어 nm±5 nm의 필름을 생성했다. 필름은 5 nm/초 ± 1 nm/초의 속도로 0.26-N TMAH에 용해되었다. 필름의 굴절지수(index of refraction (즉, n 값))는 193 nm에서 1.6±0.05, 248 nm에서 1.8±0.05, 365nm에서 1.7±0.05였다. 필름의 흡광계수(extinction coefficient (즉, k 값))는 193nm에서 0.44±0.05, 248nm에서 0.42±0.05, 365nm에서 0.40±0.05였다.

표 1

<65> 경질 마스크 배합물 I

성분	중량% <sup>A</sup>
Tyzor <sup>®</sup> BTP (폴리디부틸타타네이트, DuPont으로부터 입수)	6.28%
에틸아세토아세테이트 (Aldrich로부터 입수)	7.90%
Cymel <sup>®</sup> 303LF (Cytec Industries로부터 입수)	1.62%
2-시아노-3-(4-하이드록시-페닐)-아크릴릭 애시드 에틸 에스테르 (St-Jean Photochemicals로부터 입수)	1.62%
프로필렌글리콜프로필 에테르 (General Chemical Corp.로부터 입수)	82.58%

<66> <sup>A</sup> 조성물에 있는 모든 성분의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 함.

<67> 실시예 2

<68> KrF 감광제와 함께 현상제-트리밍된 경질 마스크

<69> 실시예 1에서 제조된 현상제에 용해성인 경질 마스크 조성물을 200-mm 실리콘 웨이퍼에 스핀-코팅했다. 경질 마스크 레이어를 205℃에서 60초 동안 고온 표면에서 열적으로 경화했다. 열경화된(thermally-set) 현상제에 용해성인 경질 마스크 레이어 필름은 70 nm의 두께를 가졌다. 상업적 KrF 감광제(UV210, Rohm & Haas에서 입수)를 에틸 락테이트로써 원래 고체 함량의 6분의 1(1/6)로 희석했다. 희석된 감광제를 스피닝(spinning)으로 경질 마스크 레이어에 도포해서 50 nm의 두께를 가지는 감광제 필름을 형성했다. 모든 필름을 가지는 웨이퍼를 130℃에서 60초 동안 도포-후 열처리(post-application bake (PAB))로 열처리했다. 이후 웨이퍼를 SVGL/ASML Microscan III(0.6 NA)상에서 248 nm의 파장에 노출시켰다. 노광-후 열처리(post-exposure bake (PEB))를 130℃에서 90초 동안 수행했다. 웨이퍼를 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH)를 사용하여 60초 동안 현상했다. 결과로 형성된 라인 패턴이 도 3에 나타난다. 경질 마스크의 라인 패턴은 42 nm의 너비를 가졌다.

<70> 실시예 3

<71> ArF 감광제와 함께 현상제-트리밍된 경질 마스크

<72> 실시예 1에서 제조된 현상제에 용해성인 경질 마스크 조성물을 200-mm 실리콘 웨이퍼에 스핀-코팅했다. 경질 마스크 레이어를 고온 표면에서, 205℃에서 60초 동안 고온 표면에서 열적으로 경화했고, 열경화된 현상제에 용해성인 경질 마스크 필름은 40 nm의 두께를 가졌다. 상업적 ArF 감광제(TArF-Sa-103, TOK로부터 입수)를 스피닝으로 경질 마스크상에 도포해서 250 nm의 두께를 가지는 필름을 형성했다. 모든 필름을 가지는 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 PAB로 처리했다. 이후 웨이퍼를 ASML PASS5500/1100 스캐너(0.75 NA, 0.89/0.65 sigma)상에서 193 nm의 파장에 노출시켰다. PEB를 110℃에서 60초 동안 수행했다. 웨이퍼를 0.26N TMAH를 사용하여 60초 동안 현상했다. 결과로 형성된 라인 패턴이 도 4에 나타난다. 경질 마스크의 결과 라인 패턴은 66 nm의 너비를 가졌다.

<73> 실시예 4

<74> 현상제에 용해성인 경질 마스크 배합물 II

<75> 이 배합물의 성분들이 표 2에 나열되어 있다. 원료 물질을 교반하며 다음의 순서로 혼합했다: 용매; Tyzor<sup>®</sup> AA-105; Cymel<sup>®</sup> 1135; 2-시아노-3-(4-하이드록시-페닐)-아크릴릭 애시트 에틸 에스테르. 상기 혼합물을 0.1-미크론 멤브레인을 통하여 여과시켜 입자를 제거했다. 최종 배합물을 2,000 rpm으로 40초 동안 실리콘 웨이퍼에 스핀-코팅하고, 이어서 120℃에서 30초 동안, 그리고 180℃에서 60초 동안 2-단계 열처리해서 40 nm ± 5 nm의 필름을 생성했다. 이 필름은 3 nm/sec ± 1 nm/sec의 속도로 0.26N TMAH에 용해되었다. 필름의 굴절지수는 193 nm에서 1.6±0.05, 248 nm에서 1.8±0.05, 365nm에서 1.7±0.05였다. 필름의 흡광계수는 193 nm에서 0.39±0.05, 248 nm에서 0.37±0.05, 365 nm에서 0.48±0.05였다.

**표 2**

<76> 경질 마스크 배합물 II

성분	중량% <sup>A</sup>
Tyzor <sup>®</sup> AA-105 (티타늄 아세틸아세토네이트, DuPont으로부터 입수)	4%
Cymel <sup>®</sup> 1135 (Cytec Industries로부터 입수)	1.2%
2-시아노-3-(4-하이드록시-페닐)-아크릴릭 애시트 에틸 에스테르 (St-Jean Photochemicals로부터 입수)	0.8%
프로필렌글리콜프로필 에테르 (General Chemical Corp.로부터 입수)	94%

<77> <sup>A</sup> 조성물에 있는 모든 성분의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 함.

<78> 경질 마스크 배합물 II를 200-mm 실리콘 웨이퍼에 스핀-코팅했고, 필름을 120℃에서 40초 동안, 이어서 180℃에서 60초 동안 고온 표면에서 열적으로 경화했다. 열경화된 현상제에 용해성인 경질 마스크는 40-nm 두께의 필름이었다. 상업적 ArF 감광제(TAI6016, TOK에서 입수)를 스퍼닝으로 경질 마스크에 도포해서 120 nm 두께를 가지는 필름을 형성했다. 모든 필름을 가지는 웨이퍼를 120℃에서 60초 동안 PAB로 열처리했다. 이후 웨이퍼를 ASML PASS5500/1100 스캐너(0.75 NA, 0.89/0.59 sigma)상에서 193 nm의 파장에 노출시켰다. PEB를 110℃에서 60초 동안 수행했다. 웨이퍼를 0.26N TMAH를 사용하여 60초 동안 현상했다. 결과로 형성된 라인 패턴이 도 5에 나타난다. 이 실시예를 위한 조건은 실시예 2와 3의 조건과 같이 최적화되지는 않았는데, 실시예 2와 3의 조건은 최적화로 달성될 수 있는 향상을 나타낸다.

<79> 실시예 5

<80> 현상제에 용해성인 경질 마스크 배합물 III

<81> 이 배합물의 성분들이 표 3에 나열되어 있다. 원료 물질을 교반하며 다음의 순서로 혼합했다: 용매, Tyzor<sup>®</sup> AA-105, Cymel<sup>®</sup> 1135, 2-시아노-3-(4-하이드록시-페닐)-아크릴릭 애시트 에틸 에스테르. 상기 혼합물을 0.1-미크론 멤브레인을 통하여 여과시켜 입자를 제거했다. 최종 배합물을 2,000 rpm으로 40초 동안 실리콘 웨이퍼에 스핀-코팅하고, 이어서 120℃에서 30초 동안, 그리고 180℃에서 60초 동안 2-단계 열처리해서 40 nm ± 5 nm의 필름을 생성했다. 이 필름은 2 nm/sec ± 1 nm/sec의 속도로 0.26N TMAH에 용해되었다. 필름의 굴절지수는 193 nm에서 1.6±0.05, 248 nm에서 1.8±0.05였다. 필름의 흡광계수는 193 nm에서 0.45±0.05, 248 nm에서 0.44±0.05였다.

**표 3**

<82> 경질 마스크 배합물 III

성분	중량% <sup>A</sup>
Tyzor <sup>®</sup> AA-105	5.1%
Cymel <sup>®</sup> 1135	1.2%
2-시아노-3-(4-하이드록시-페닐)-아크릴릭 애시트 에틸 에스테르	0.5%
프로필렌글리콜프로필 에테르	93.2%

<83> <sup>A</sup> 조성물에 있는 모든 성분의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 함.

<84> HM 배합물을 200-mm 실리콘 웨이퍼에 스핀-코팅했고, 경질 마스크 필름을 120℃에서 40초 동안, 이어서 170℃에서 60초 동안 고온 표면에서 열적으로 경화했다. 열경화된 현상제에 용해성인 경질 마스크는 40-nm 두께의 필름이었다. 상업적 ArF 감광제(TAI6016)를 스핀닝으로 경질 마스크에 도포해서 120 nm 두께를 가지는 필름을 형성했다. 모든 필름을 가지는 웨이퍼를 120℃에서 60초 동안 PAB로 열처리했다. 이후 웨이퍼를 ASML PASS5500/1100 스캐너(0.75 NA, 0.89/0.59 sigma)상에서 193 nm의 파장에 노출시켰다. PEB를 110℃에서 60초 동안 수행했다. 웨이퍼를 0.26N TMAH를 사용하여 60초 동안 현상했다. 결과로 형성된 라인 패턴이 도 6에 나타난다. 이 실시예를 위한 조건은 실시예 2와 3의 조건과 같이 최적화되지는 않았는데, 실시예 2와 3의 조건은 최적화로 달성될 수 있는 향상을 나타낸다.

<85> 실시예 6

<86> 현상제에 용해성인 경질 마스크 배합물 IV

<87> 이 배합물의 성분들이 표 4에 나열되어 있다. 원료 물질을 교반하며 다음의 순서로 혼합했다: 용매, Tyzor<sup>®</sup> AA-105, 2-시아노-3-(4-하이드록시-페닐)-아크릴릭 애시드 에틸 에스테르. 상기 혼합물을 0.1-미크론 멤브레인을 통하여 여과시켜 입자를 제거했다. 최종 배합물을 2,000 rpm으로 40초 동안 실리콘 웨이퍼에 스핀-코팅하고, 이어서 120℃에서 30초 동안, 그리고 180℃에서 60초 동안 2-단계 열처리해서 40 nm ± 5 nm의 필름을 생성했다. 필름은 2 nm/sec ± 1 nm/sec의 속도로 0.26N TMAH에 용해되었다. 필름의 굴절지수는 193 nm에서 1.6±0.05, 248 nm에서 1.8±0.05였다. 필름의 흡광계수는 193 nm에서 0.49±0.05, 248 nm에서 0.49±0.05였다.

**표 4**

<88> 경질 마스크 배합물 IV

성분	중량% <sup>A</sup>
Tyzor <sup>®</sup> AA-105	6.9%
2-시아노-3-(4-하이드록시-페닐)-아크릴릭 애시드 에틸 에스테르	0.5%
프로필렌글리콜프로필 에테르	92.6%

<89> <sup>A</sup> 조성물에 있는 모든 성분의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 함.

<90> 실시예 7

<91> 현상제에 용해성인 경질 마스크 배합물 V

<92> 이 배합물의 성분들이 표 5에 나열되어 있다. Tyzor<sup>®</sup> BTP와 2,4-펜탄디온이 혼합되어 냉각 메커니즘이 설비된 반응기에서 중간물(intermediate)을 생성했다. 반응 온도는 발열 반응이 일어나는 동안 실온으로 유지되었다. 이 중간물을 먼저 용매와 혼합하고, 이후 교반하며 잔존하는 성분들을 첨가했다. 상기 혼합물을 0.1-미크론 멤브레인을 통하여 여과시켜 입자를 제거했다. 최종 배합물을 2,000 rpm으로 40초 동안 실리콘 웨이퍼에 스핀-코팅하고, 이어서 120℃에서 30초 동안, 그리고 180℃에서 60초 동안 2-단계 열처리해서 77 nm ± 5 nm의 필름을 생성했다. 이 필름은 4 nm/sec ± 1 nm/sec의 속도로 0.26N TMAH에 용해되었다. 필름의 굴절지수는 193 nm에서 1.6±0.05, 248 nm에서 1.8±0.05, 365 nm에서 1.7±0.05였다. 필름의 흡광계수는 193 nm에서 0.39±0.05, 248 nm에서 0.38±0.05, 365 nm에서 0.41±0.05였다.

**표 5**

<93> 경질 마스크 배합물 V

성분	중량% <sup>A</sup>
Tyzor <sup>®</sup> BTP	4.4%

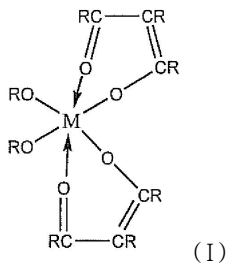
2,4-펜탄디온 (Aldrich로부터 입수)	2.6%
Cymel <sup>®</sup> 303	1.6%
2-시아노-3-(4-하이드록시-페닐)-아크릴릭 애시드 에틸 에스테르	1.4%
프로필렌글리콜프로필 에테르	90.0%

<94> <sup>A</sup> 조성물에 있는 모든 성분의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 함.

<95> 경질 마스크 배합물을 200-nm 실리콘 웨이퍼에 스핀-코팅하고, 경질 마스크 필름을 120℃에서 40초 동안, 이어서 180℃에서 60초 동안 고온 표면에서 열적으로 경화했다. 열경화된 현상제에 용해성인 경질 마스크는 40-nm 두께의 필름이었다. 상업적 ArF 감광제(TAI6016)가 스피닝으로 경질 마스크에 도포되어 120 nm의 필름을 형성했다. 모든 필름을 가지는 웨이퍼를 120℃에서 60초 동안 PAB로서 열처리했다. 이후 웨이퍼는 ASML PASS5500/1100 스캐너(0.75 NA, 0.89/0.59 sigma)상에서 193 nm의 파장에 노출시켰다. PEB를 110℃에서 60초 동안 수행했다. 웨이퍼를 0.26N TMAH를 사용하여 60초 동안 현상했다. 결과로 형성된 라인 패턴이 도 7에 나타난다.

**산업상 이용 가능성**

<96> 현상제에 용해성인 신규한 경질 마스크 조성물 및 상기 조성물을 사용하여 마이크로전자 구조물을 제조하는 방법이 제공된다. 조성물은 용매 시스템에 현상 속도 조절을 위한 화합물로서 화학식 (I)의 화합물, 그리고 가교제를 포함한다. 상기 방법에는 기판에 조성물을 도포하고 조성물을 경화하는 방법이 포함된다. 이미징 레이어를 조성물에 도포하고, 노광과 현상이 이어지며, 현상하는 동안 이미징 레이어의 노광된 부분이 상기 노광된 부분에 인접한 경질 마스크 조성물 부분과 함께 제거된다. 경질 마스크 조성물 구조물의 크기는 현상 속도로써 조절되고 이미징 레이어 피쳐 사이즈보다 더 적은 피쳐 사이즈를 야기하며, 최종적으로는 기판에 전사될 수 있는 패턴을 제공한다.

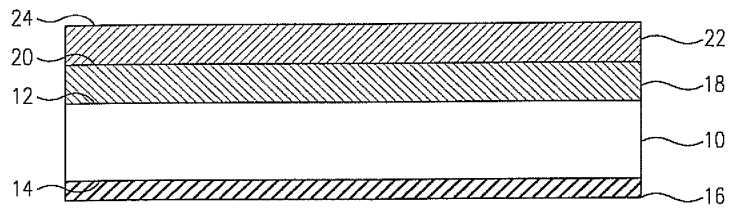


**도면의 간단한 설명**

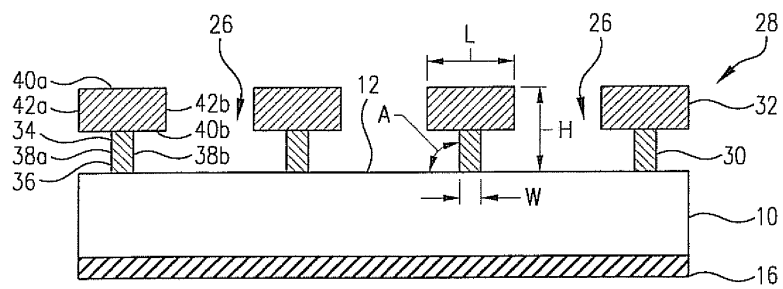
- <16> 도 1은 본 발명 공정의 한 구체예를 나타내는 개요도이다;
- <17> 도 2는 이중 패턴화(double-patterning) 공정이 사용되는 본 발명의 또 다른 공정을 나타내는 개요도이다;
- <18> 도 3은 실시예 2에서 시험된 웨이퍼의 단면을 보여주는 주사전자현미경(scanning electronic microscope) (SEM, 200 KX) 사진이다;
- <19> 도 4는 실시예 3에서 시험된 웨이퍼의 단면을 보여주는 SEM (200KX) 사진이다;
- <20> 도 5는 실시예 4에서 시험된 웨이퍼의 단면을 보여주는 SEM 사진이다;
- <21> 도 6은 실시예 5에서 시험된 웨이퍼의 단면을 보여주는 SEM (150 KX) 사진이다;
- <22> 도 7은 실시예 7에서 시험된 웨이퍼의 단면을 보여주는 SEM (200 KX) 사진이다.

도면

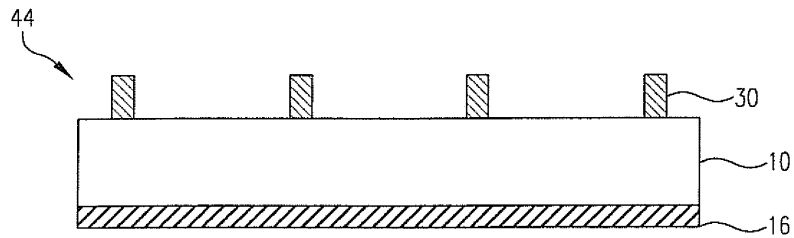
도면1A



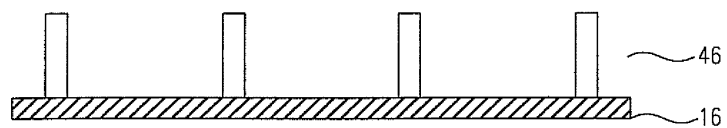
도면1B



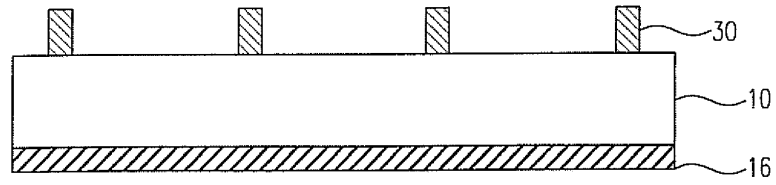
도면1C



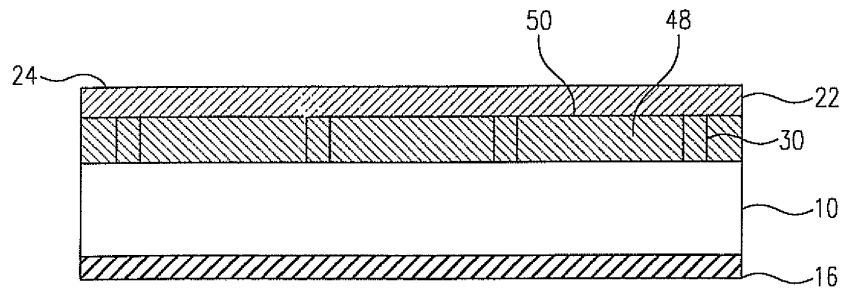
도면1D



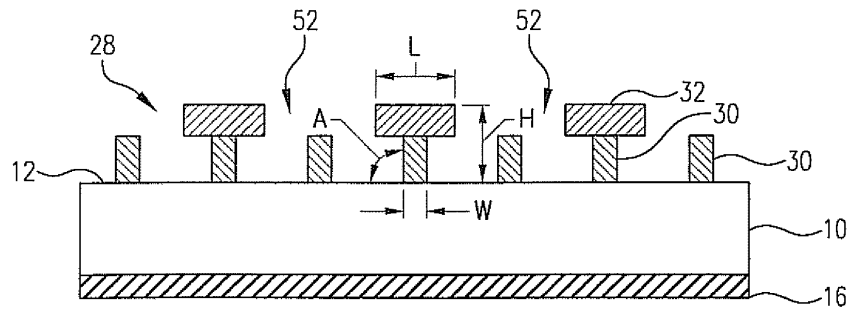
도면2A



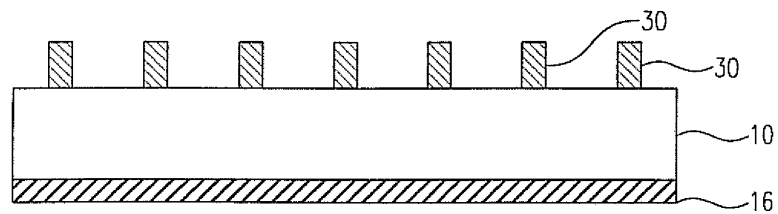
도면2B



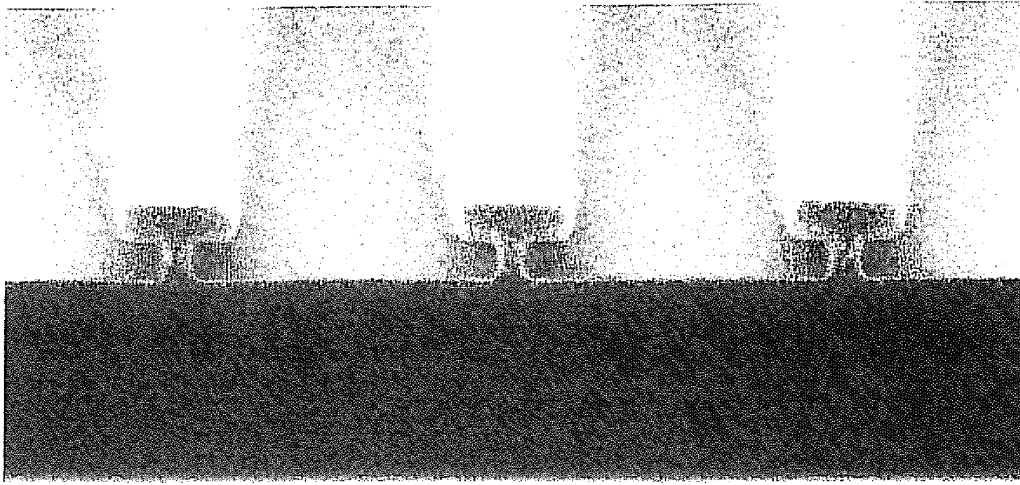
도면2C



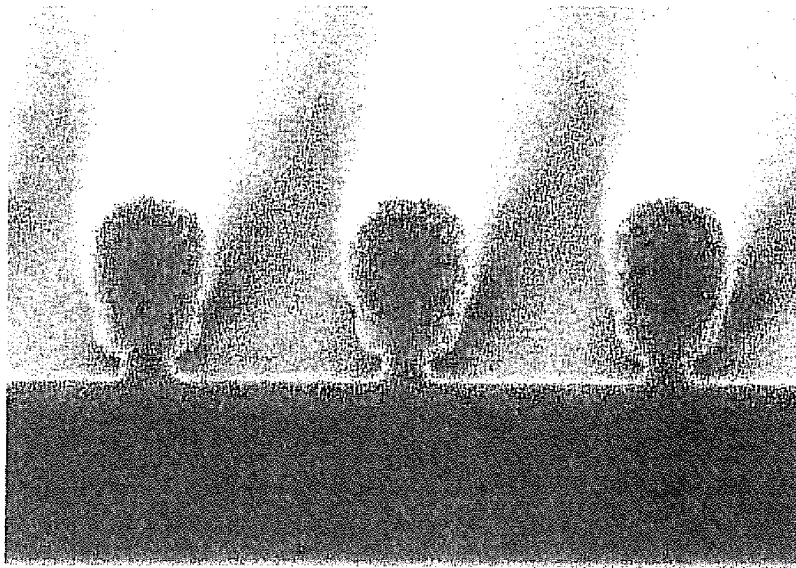
도면2D



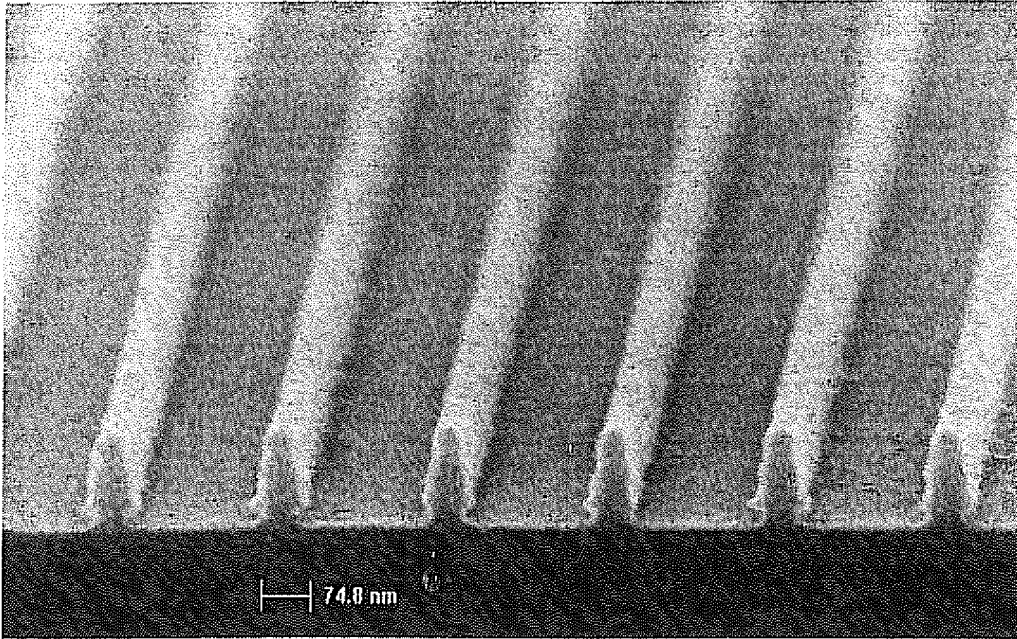
도면3



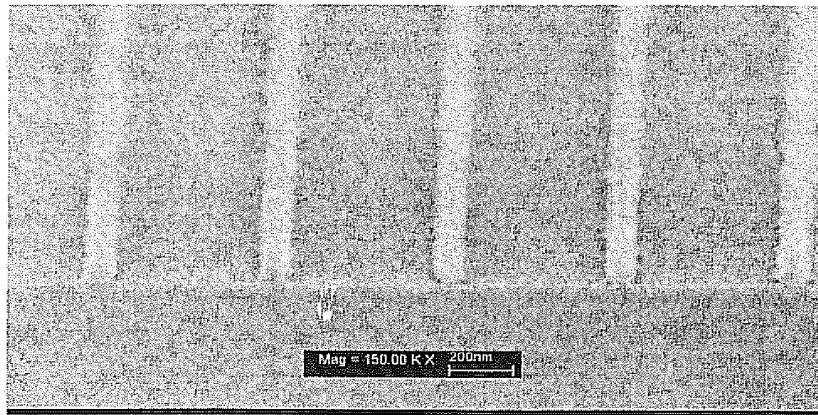
도면4



도면5



도면6



도면7

