



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0026991
(43) 공개일자 2012년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/027 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0091582
(22) 출원일자 2011년09월09일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
61/381,805 2010년09월10일 미국(US)

(71) 출원인
롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.
엘.씨.
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
배영철
미국 매사추세츠 02493 웨스턴 브라운 스트리트 74
카르돌라시아 토마스
미국 매사추세츠 02464 뉴턴 헤일 스트리트 9
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최규팔, 이은선

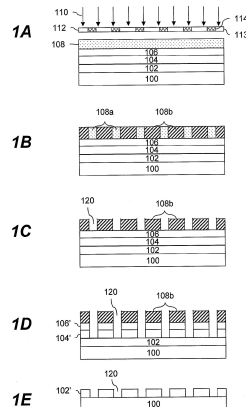
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 포토레지스트 조성물 및 포토리소그래피 패턴 형성 방법

(57) 요약

네가티브 톤 현상 공정에 의해 포토리소그래피 패턴을 형성하는데 유용한 포토레지스트 조성물이 제공된다. 네가티브 톤 현상 공정에 의한 포토리소그래피 패턴 형성 방법 및 이 포토레지스트 조성물로 코팅된 기판이 또한 제공된다. 상기 조성물, 방법 및 코팅된 기판은 반도체 디바이스의 제조에 특히 적용가능하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

순지빈

미국 매사추세츠 02180 스톤햄 스톤힐 드라이브 아
파트 4디 5

아리오라 다니엘 제이.

미국 미시간 48640 미들랜드 아버 드라이브 408

프래지어 케빈 에이.

미국 미시간 48642 미들랜드 탠우드 씨티. 1105

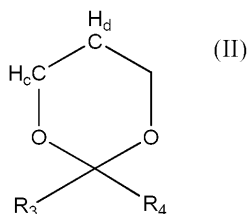
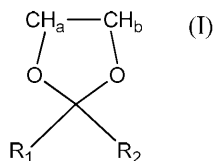
특허청구의 범위

청구항 1

중합성 작용기 및 하기 화학식 (I) 또는 화학식 (II)의 제1 부분을 포함하는 모노머로부터 형성된 제1 단위; 및 하나 이상의 추가 단위를 포함하며 절단으로 카복실산 기를 형성할 수 있는 산 절단기를 함유하지 않는 코폴리머; 및

포토에시드 발생제(photoacid generator)

를 포함하는 포토레지스트 조성물:



상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 독립적으로 (C₁-C₁₀) 선형, 분지형 및 환형 유기 기로부터 선택되거나, 또는 함께, 임의로 환을 형성하며;

a 또는 b중 하나는 1이고, a 또는 b중 다른 하나는 1 또는 2이며;

R₃ 및 R₄는 독립적으로 (C₁-C₁₀) 선형, 분지형 및 환형 유기 기로부터 선택되거나, 또는 함께, 임의로 환을 형성하며;

c 또는 d중 하나는 1이고, c 또는 d중 다른 하나는 1 또는 2이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 모노머가 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸을 추가로 포함하며, 제1 부분은 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸을 통해 중합성 기에 연결된 포토레지스트 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 제1 부분이 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸과 융합 환 구조를 형성하는 포토레지스트 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 제1 부분이 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸에 펜던트된 포토레지스트 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 모노머가 화학식 (I) 또는 화학식 (II)의 제2 부분을 추가로 포함하며, 여기에서 제1 및 제2 부분은 동일하거나 상이한 포토레지스트 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 기가 (메트)아크릴레이트 기인 포토레지스트 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 추가의 단위가 락톤 부분을 함유하는 모노머로부터 형성된 단위를 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 표면 자유 에너지가 코폴리머의 것보다 작고 10 내지 40 mJ/m^2 인 표면활성 폴리머 첨가제를 추가로 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 9

기판; 및 상기 기판 표면 위에 제 1 항 내지 8 항 중 어느 한 항의 포토레지스트 조성물층을 포함하는, 코팅된 기판.

청구항 10

- (a) 기판 표면에 패턴화될 하나 이상의 층을 포함하는 기판을 제공하는 단계;
- (b) 상기 패턴화될 하나 이상의 층 위에 제 1 항 내지 8 항 중 어느 한 항의 포토레지스트 조성물층을 도포하는 단계;
- (c) 상기 포토레지스트 조성물층을 화학 조사선에 패턴식으로 노광시키는 단계;
- (d) 상기 노광된 포토레지스트 조성물 층을 노광후 베이킹(post-exposure bake) 공정에서 가열하는 단계; 및
- (e) 상기 포토레지스트 조성물 층에 현상제를 적용하는 단계(여기서 포토레지스트 층의 비노광 영역은 현상제에 의해 제거되고, 포토레지스트 층의 노광 영역은 패턴화될 하나 이상의 층 위에 포토레지스트 패턴을 형성한다)를 포함하는, 포토리소그래피 패턴의 형성 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 전자 디바이스의 제조에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 포토레지스트 조성물 및 네가티브 톤 현상 공정을 사용하여 미세 패턴을 형성할 수 있는 포토리소그래피 공정에 관한 것이다. 포토레지스트 조성물은 특정 아세탈 부분을 포함하는 모노머로부터 부분적으로 형성된 코폴리머를 포함한다. 본 발명의 바람직한 조성물 및 방법은 포토리소그래피 처리시 두께 손실을 감소시키고, 패턴 붕괴 마진(collapse margin)을 개선시킬 수 있다.

배경기술

[0002] 반도체 제조 산업에 있어서, 포토레지스트 물질은 이미지를 하나 이상의 하부(underlying) 층, 예컨대 기판 자체뿐만 아니라, 반도체 기판 위에 배치된 금속, 반도체 및 유전체 층에 전달하는데 사용된다. 반도체 장치의 집적 밀도를 증가시키고 나노미터(nm) 범위의 크기를 갖는 구조물의 형성을 가능케 하기 위하여, 고-해상도를 가진 포토레지스트 및 포토리소그래피 처리 도구(tool)가 개발되었고 계속 개발 중에 있다.

[0003] 반도체 장치에서 나노미터-스케일 피쳐 크기를 달성하기 위한 한 방법은 화학적으로 증폭된 포토레지스트의 노광중에 단파장, 예를 들어 193 nm 이하의 광을 사용하는 것이다. 침지(immersion) 리소그래피는, 예를 들어 KrF 또는 ArF 광원을 갖는 스캐너와 같은 이미지화 장치의 렌즈 개구수(numerical aperture)를 효과적으로 증가시킨다. 이는 이미지화 장치의 최종 표면과 반도체 웨이퍼의 상부 표면 사이에 상대적으로 고 굴절율 유체(즉, 침지 유체)를 사용함으로써 달성된다. 침지 유체는 공기 또는 비활성 가스 매질을 사용한 것보다 훨씬 많은 양의 광을 레지스트 층에 집중되도록 할 수 있다.

[0004] 레일리 방정식(Rayleigh equation)에 의해 정의되는 이론적 해상 한계(resolution limit)는 다음과 같다:

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA}$$

[0005] 상기 식에서,

[0006] k_1 은 처리 인자(process factor)이고,

[0007] λ 는 이미지화 빛의 파장이며,

[0008] NA 는 이미지화 렌즈의 개구수이다.

[0009] 침지 유체로 물을 사용할 경우, 최대 개구수는, 예를 들어 1.2에서 1.35로 증가할 수 있다. 라인 및 스페이스 패턴을 프린팅하는 경우 k_1 이 0.25일 때, 193 nm 침지 스캐너는 36 nm 절반(half)-피치 라인 및 스페이스 패턴 만을 분할할 수 있을 것이다. 접촉 홀 또는 임의의 2D 패턴을 프린팅하기 위한 해상도는, k_1 에 대한 이론적 한 계가 0.35인 다크 필드 마스크(dark field mask)를 갖는 낮은 공간 이미지 콘트라스트(contrast)로 인해 보다 제한적이다. 따라서, 접촉 홀의 가장 작은 절반-피치는 약 50 nm로 제한된다. 표준 침지 리소그래피 공정은 일 반적으로 보다 높은 해상도를 요구하는 디바이스의 제조에는 적합하지 않다.

[0010] 침지 리소그래피에서 포지티브 톤 현상의 실제 해상능을 확장하기 위해 물질 및 처리 관점 모두에서 상당한 노 력이 있어 왔다. 이러한 일 예는 전통적 포지티브형 화학적 증폭 포토레지스트의 네가티브 톤 현상(negative tone development, NTD)을 포함한다. NTD는 임계 다크 필드 층의 프린팅을 위해 브라이트 필드 마스크(bright field mask)로 얻어지는 월등한 이미지화 품질을 사용할 수 있게 하는 이미지 반전 기술이다. NTD 레지스트는 전형적으로 산-불안정성(acid-labile) (또는 산-절단성(acid-cleavable)) 기 및 포토애시드 발생제(photoacid generator)를 갖는 수지를 이용한다. 화학 조사선(actinic radiation)에 노광시키면 포토애시드 발생제가 산을 형성하게 되고, 이 산이 노광후 베이킹(post-exposure baking) 동안 수지 내의 산-불안정성 기를 절단시킨다. 결과적으로, 레지스트의 노광 영역과 비노광 영역 간에 특별한 유기 현상제에서의 용해도 특성 차이가 생기며 레지스트의 비노광 영역은 현상제에 의해 제거되어 불용성의 노광 영역에 의해 생성되는 패턴이 남게 된다. 이 러한 공정은, 예를 들어, 구달(Goodall) 등의 미국 특허 제6,790,579호에 기재되어 있다. 이 문헌은 산-발생 개 시제 및 폴리머 백본을 따라 반복되는(recurring) 산-불안정성 펜던트(pendant) 기를 함유하는 폴리사이클릭 폴 리머를 포함하는 포토레지스트 조성물을 개시한다. 노광 영역을 알칼리 현상제로 선택적으로 제거하거나, 비노 광 영역을 네가티브 톤 현상을 위한 적절한 비극성 용매로 처리하여 선택적으로 제거할 수 있다.

[0011] 통상의 193 nm 포토레지스트는 네가티브 톤 현상으로부터 공중 이미지 질 개선이라는 이점을 얻을 수 있지만, 표준 포지티브 톤 현상 기술에 비해 하나 이상의 단점을 나타내는 경향이 있다. 현상된 포토레지스트는 예를 들 어, 노광전 레지스트 층보다 상당한 두께 손실을 입을 수 있다. 이같은 두께 손실은 통상 사용되는 산 불안정성 기, 예컨대 삼급 알킬 에스테르 기가 레지스트 층으로부터 절단되는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 이는 하부 층의 예칭동안 레지스트 패턴 영역이 완전 부식되는 경우 특히 문제가 된다. 필름이 두꺼워지면 패턴 붕괴 및 초점 깊이 감소와 같은 다른 문제가 발생할 수 있기 때문에, 이러한 문제는 더 두꺼운 레지스트 층을 사용하여 서 피할 수는 없다. 전형적인 193 nm 레지스트에서 패턴 붕괴 발생은 (메트)아크릴레이트-기반 폴리머로부터 특 정 산-불안정성 기, 예를 들어, 삼급 알킬 에스테르 및 아세탈 이탈기의 절단 후 포토레지스트의 노광 영역에서 발생하는 비교적 다량의 (메트)아크릴산 단위에 의해 악화되는 것으로 여겨진다. (메트)아크릴산 단위는 레지스 트 패턴과 기판 사이의 극성 미스매치에 따른 유기 및 Si-기반 무기 기판에 좋지 않은 접착성에 기여한다. 통상 의 193 nm 포토레지스트를 사용하여 일어날 수 있는 또 다른 문제는 내에칭성 손실이다. 이 문제는 또한 전형적 으로 포지티브 톤 현상 공정에 있어 포토레지스트 패턴에 내에칭성을 부여하는 산-불안정성 삼급 알킬 기의 손 실로 일어날 수 있다.

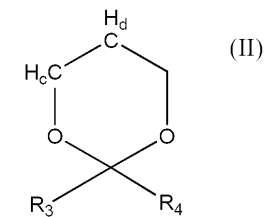
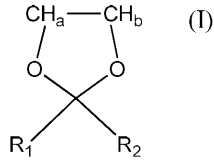
발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 전자 디바이스 제조에서 미세 패턴을 형성할 수 있고 당업계가 직면하고 있는 하나 이상의 문제점을 다룬 개선 된 네가티브 톤 현상용 조성물 및 포토리소그래피 방법이 당업계에서 지속적으로 요구된다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 제1 측면에 따라, 포토레지스트 조성물이 제공된다. 이 포토레지스트 조성물은 중합성 작용기 및 하기 화학식 (I) 또는 화학식 (II)의 제1 부분을 포함하는 모노머로부터 형성된 제1 단위 및 하나 이상의 추가 단위를 포함하며 절단으로 카복실산 기를 형성할 수 있는 산 절단기를 함유하지 않는 코폴리머; 및 포토에시드 발생제(photoacid generator)를 포함한다:



상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 독립적으로 (C₁-C₁₀) 선형, 분지형 및 환형 유기 기로부터 선택되거나, 또는 함께, 임의로 환을 형성하며;

a 또는 b중 하나는 1이고, a 또는 b중 다른 하나는 1 또는 2이며;

R₃ 및 R₄는 독립적으로 (C₁-C₁₀) 선형, 분지형 및 환형 유기 기로부터 선택되거나, 또는 함께, 임의로 환을 형성하며;

c 또는 d중 하나는 1이고, c 또는 d중 다른 하나는 1 또는 2이다.

또 다른 측면에 따라, 포토리소그래피 패턴의 형성 방법이 제공된다. 본 방법은 (a) 기판 표면에 패턴화될 하나 이상의 층을 포함하는 기판을 제공하는 단계; (b) 상기 패턴화될 하나 이상의 층 위에 본 발명의 포토레지스트 조성물의 층을 도포하는 단계; (c) 상기 포토레지스트 조성물 층을 화학 조사전에 패턴식(patternwise)으로 노광시키는 단계; (d) 상기 노광된 포토레지스트 조성물 층을 노광후 베이킹(post-exposure bake) 공정에서 가열하는 단계; 및 (e) 상기 포토레지스트 조성물 층에 현상제를 적용하는 단계를 포함한다. 포토레지스트 층의 비노광 영역은 현상제에 의해 제거되고, 포토레지스트 패턴의 노광 영역은 패턴화될 하나 이상의 층 위에 포토레지스트 패턴을 형성한다.

코팅 기판이 또한 제공된다. 코팅 기판은 기판과 기판 표면에 본 원에 기재된 본 발명의 포토레지스트 조성물 층을 포함한다.

본 원에 기재된 본 발명의 네가티브 톤 현상 방법에 의해 형성된 전자 디바이스도 또한 제공된다.

본 원에서, "g"는 그램을 의미하고; wt%는 중량 퍼센트를 의미하며; "L"은 리터를 의미하고; "mL"은 밀리리터를 의미하며; "nm"은 나노미터를 의미하고; "mm"은 밀리미터를 의미하며; "min"은 분을 의미하고; "h"는 시간을 의미하며; "Å"은 앙스트롬을 의미하고; "mol%"는 몰 퍼센트를 의미하며; "Mw"는 중량평균분자량을 의미하고; "Mn"은 수평균분자량을 의미하며; 단수는 복수의 개념도 포함하고; 용어 "코폴리머"는 2 이상의 상이한 구조의 모노머로부터 유도된 폴리머를 의미한다.

본 발명을 하기 도면을 참조하여 설명한다. 도면상에서 동일한 참조 숫자는 동일한 특징을 나타낸다.

발명의 효과

본 발명의 바람직한 조성물 및 방법은 포토리소그래피 처리시 두께 손실을 감소시키고, 패턴 붕괴 마진을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1A-E는 본 발명에 따른 포토리소그래피 패턴 형성을 위한 공정 흐름을 나타낸다.
- 도 2-6은 실시예의 포토레지스트 조성물에 대한 콘트라스트 곡선이다.
- 도 7A-C는 실시예의 포토레지스트 조성물을 사용하여 형성된 패턴의 SEM 현미경사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

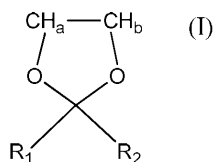
[0029] 포토레지스트 조성물

- [0030] 본 발명의 바람직한 포토레지스트 조성물은 네가티브 톤 현상 공정에서 매우 미세한 패턴을 형성하는데 사용되는 경우, 통상의 포지티브-톤 기술에 비해 패턴 붕괴의 제거 또는 감소 및 상부 손실 감소를 제공할 수 있다. 바람직한 포토레지스트 조성물은 초점 허용범위(focus latitude) 및 노광 허용범위(exposure latitude) 개선, 라인 및 접촉에서 기하학적으로 균일한 레지스트 패턴, 및 결함 감소를 추가로 제공할 수 있다. 이들 이점들은 건식 리소그래피(dry lithography) 또는 침지 리소그래피(immersion lithography) 공정에 본 원에 기재된 조성물을 사용하는 경우 이뤄질 수 있다.

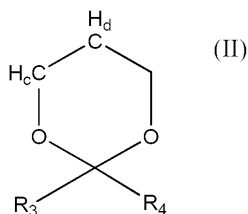
[0031] A. 매트릭스 폴리머

- [0032] 포토레지스트 조성물은 매트릭스 코폴리머를 포함한다. 매트릭스 코폴리머는 포토레지스트 조성물층의 일부로서 소프트베이킹(softbake), 활성화 조사전에 노광 및 노광후 베이킹 후에 포토에시드 발생제로부터 발생된 산과 반응함으로써 유기 현상제에서의 용해도 변화를 겪는다. 매트릭스 코폴리머는 아세탈기 및 환 구조를 가지는 부분을 포함하는 모노머로부터 형성된 제1 단위를 포함한다. 아세탈기의 특징인, 두개의 산소 원자 및 이들 산소 원자에 연결된 제2 탄소원자("아세탈 제2 탄소 원자")는 환 구조의 일부를 형성한다. 연결된 아세탈 제2 탄소 원자는 환 구조에 펜던트된 두 개의 형태를 취할 수 있거나, 아세탈 제2 탄소 원자와 함께, 환 구조의 형태를 취할 수 있는 구조이다. 아세탈 제2 탄소 원자는 펜던트 기(들)와 함께 산 불안정성이고, 활성화 조사전 및 열 처리에 노출시 포토에시드-촉진 탈보호 반응을 겪는다. 아세탈 제2 탄소 원자 및 펜던트 기(들)의 절단으로 전자의 아세탈 산소 원자를 가지는 하이드록시 기가 형성될 것으로 판단된다. 이는 코폴리머가 레지스트층을 형성하기 위해 사용된 유기 용매에 덜 가용성있게 하여 네가티브형 이미지를 형성하도록 만든다.

- [0033] 더욱 구체적으로, 모노머는 중합성 작용기; 및 하기 화학식 (I) 또는 화학식 (II)의 제1 부분을 포함한다:



[0034]



[0035]

- [0036] 상기 식에서,

- [0037] R₁ 및 R₂는 독립적으로 (C₁-C₁₀), 바람직하게는 (C₁-C₆) 선형, 분지형 및 환형 유기 기로부터 선택되거나, 또는 함께, 임의로 환을 형성하며;

- [0038] a 또는 b중 하나는 1이고, a 또는 b중 다른 하나는 1 또는 2이며;

- [0039] R₃ 및 R₄는 독립적으로 (C₁-C₁₀), 바람직하게는 (C₁-C₆) 선형, 분지형 및 환형 유기 기로부터 선택되거나, 또는 함께, 임의로 환을 형성하며;

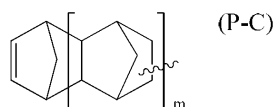
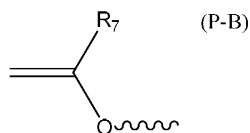
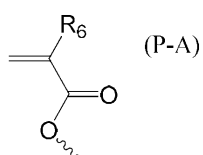
[0040] c 또는 d중 하나는 1이고, c 또는 d중 다른 하나는 1 또는 2이다.

[0041] R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는, 예를 들어 (C_1-C_{10}), 바람직하게는 (C_1-C_6), 탄화수소, 예컨대 (C_1-C_6)알킬 또는 (C_4-C_7)사이클로알킬; (C_1-C_{10})알콕시, (C_1-C_{10})알킬카보닐, (C_1-C_{10})알콕시카보닐, (C_1-C_{10})알킬카보닐옥시, 알킬아민, 알킬황 함유 물질 등일 수 있다. R_1 및 R_2 또는 R_3 및 R_4 가 함께, 환을 형성하는 경우, 이 환은 전형적으로 C_4-C_6 사이클로알칸이다. R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 기는 임의로 치환될 수 있으며, 즉 하나 이상의 수소원자가 다른 원자나 기로 대체될 수 있다.

[0042] 모노머는 바람직하게는 제1 부분에 부착된 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸이며, 예를 들어, 제1 부분은 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸에 펜던트되거나 융합된다. 바람직한 락톤은 5-원 환 구조를 갖는 것으로부터 선택된다. 바람직한 사이클릭 에테르는 5- 및 6-원 환 구조를 갖는 것으로부터 선택된다. 바람직한 사이클릭 알칸은 6-원 환 구조를 갖는 것으로부터 선택된다. 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸은 전형적으로 중합성 기에 직접 결합하나, 임의로는 스페이서(spacer) 단위를 통해 중합성 기에 결합될 수 있으며, 스페이서 단위는 예를 들어 임의로 $-O-$, $-S-$, $-COO-$ 및 $-COONR_5-$ (여기에서, R_5 는 수소 및 (C_1-C_{10}) 선형, 분지형 및 사이클릭 탄화수소로부터 선택된다) 중에서 선택되는 하나 이상의 연결 부분을 가지는 선형 및 분지형 지방족으로부터 선택된다. R_5 탄화수소는 임의로 치환될 수 있다. 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸이 모노머에 존재하는 경우, 제1 부분은 바람직하게는 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸을 통해 중합성 기에 간접적으로 결합된다. 제1 부분은 예를 들어, 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸에 펜던트되거나 융합된 환 구조를 형성할 수 있다. 제1 부분 및 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸에 적합한 구조는 예를 들어, 당, 예컨대 글루코스 및 프럭토스를 포함하는 천연 탄수화물과 케톤의 반응으로 유도된 것이다. 이러한 물질은 상업적으로 입수가 가능하다.

[0043] 모노머는 하나 이상의 상술된 화학식 (I) 또는 화학식 (II)의 추가의 부분을 더 포함할 수 있으며, 제1 및 상기 추가 부분은 동일하거나 상이하다. 상기 추가 부분이 존재하는 경우, 모노머는 전형적으로 또한 상술된 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸을 포함할 것이다. 제1 및 추가 부분은 모노머에 다양한 구조로 존재할 수 있다. 예를 들어, 제1 및 제2 부분의 경우, 제1 및 제2 부분중 어느 한 부분은 상술된 바와 같이 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸에 융합될 수 있고, 제1 및 제2 부분중 다른 부분은 상술된 바와 같이 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸에 펜던트될 수 있거나, 또는 제1 및 제2 부분 둘다가 락톤, 사이클릭 에테르 또는 사이클릭 알칸에 융합되거나 펜던트될 수 있다.

[0044] 모노머내 중합성 작용기는, 예를 들어, (메트)아크릴레이트, 비닐 및 비방향족 사이클릭 올레핀(엔도사이클릭 이중결합), 예컨대 노보넨, 예를 들면 하기 화학식 (P-A), (P-B) 및 (P-C)의 것으로부터 선택된다:



[0047] 상기 식에서.

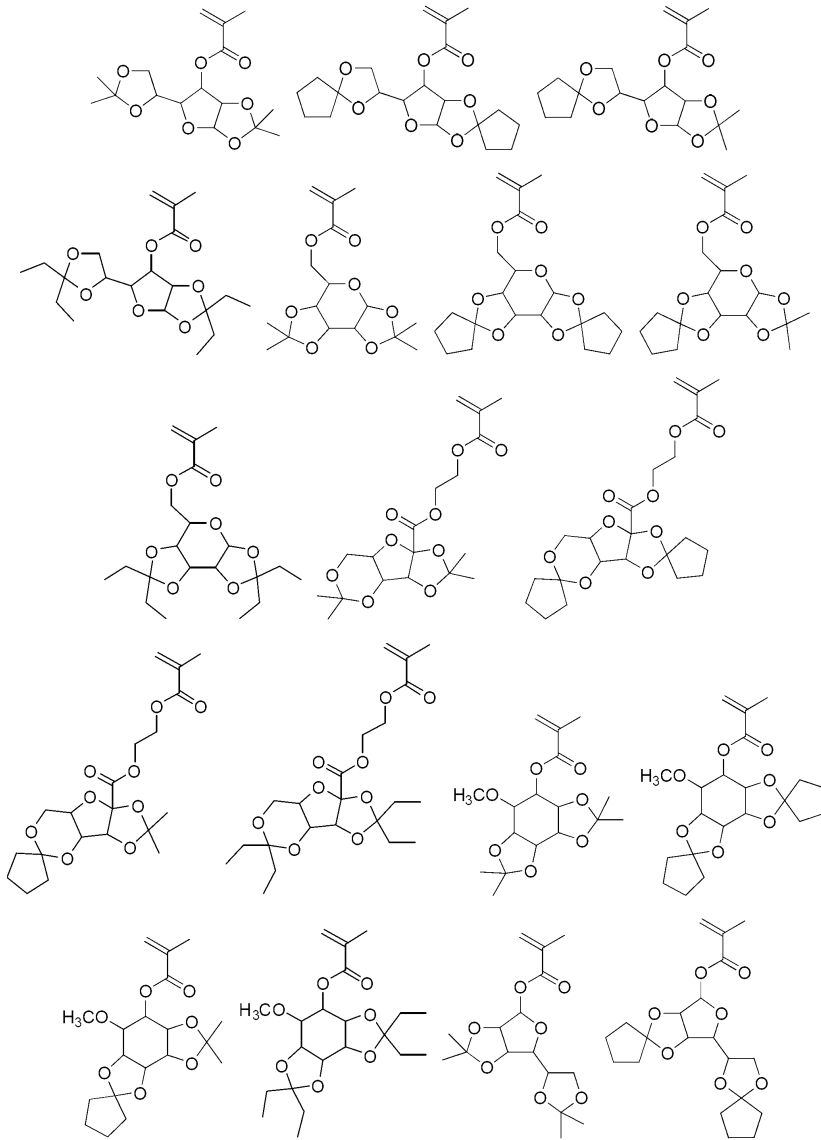
[0048] R_6 은 수소 및 C_1-C_3 알킬로부터 선택되고;

[0049] R_7 은 수소 및 C_1-C_3 알킬로부터 선택되며;

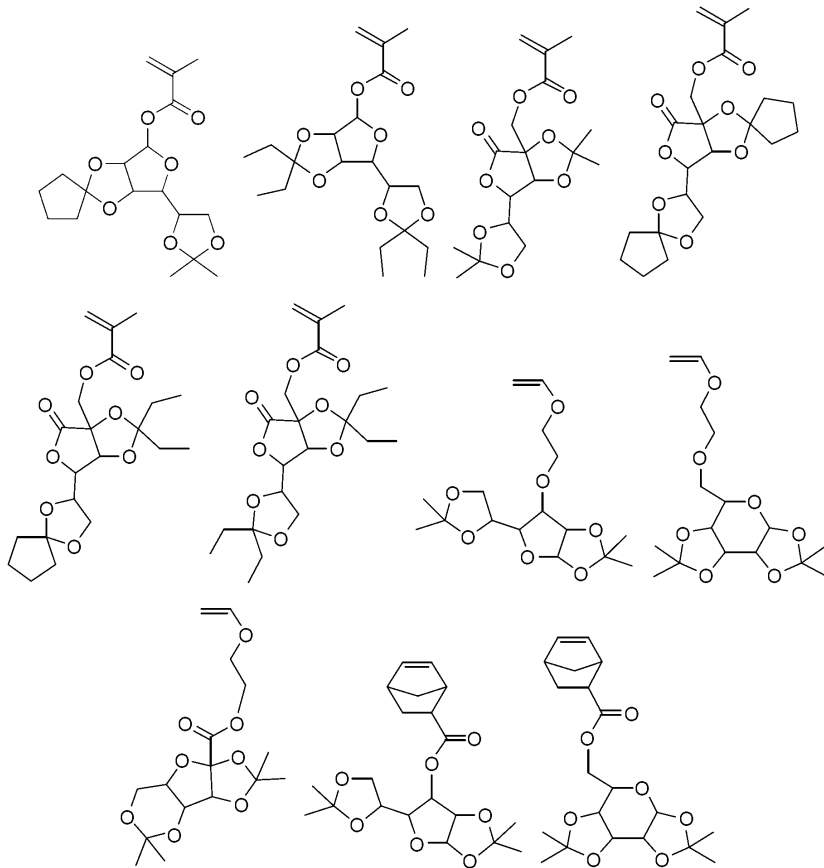
[0051] m은 0 내지 3의 정수이다.

[0052] R₆은 임의로 치환될 수 있으며, 즉 하나 이상의 수소원자가 할로젠, 예컨대 불소로 대체될 수 있다. 바람직하게, 모노머의 중합성 기 및 다른 모노머 단위는 화학식 (P-A)의 (메트)아크릴레이트 기이다.

[0053] 화학식 I 또는 II의 적절한 모노머는, 예를 들어, 다음을 들 수 있으나, 이들로 제한되지는 않는다:



[0054]



[0055]

[0056]

특정 중합성 기가 상기 모노머로 예시되나, 다른 중합성 기, 예컨대 상술된 화학식 (P-A), (P-B) 및 (P-C)의 것이 사용될 수 있음은 자명하다.

[0057]

상술된 제1 단위외에, 매트릭스 코폴리머는 하나 이상의 추가의 단위를 포함한다. 전형적으로, 추가의 단위는 제1 모노머에 사용된 것과 동일한 중합성 기를 포함할 것이나, 동일한 폴리머 백본중에 상이한 중합성 기, 예를 들어, 상술된 화학식 (P-A), (P-B) 및/또는 (P-C)의 것을 포함할 수도 있다. 코폴리머에 적합한 추가의 모노머 단위로는, 예를 들어, 하나 이상의 하기 단위들을 들 수 있다: 제1 단위와 상이한 화학식 (I) 또는 (II)의 부분을 포함하는 모노머로부터 형성된 모노머 단위; 에테르, 락톤 또는 에스테르를 포함하는 모노머 단위, 예컨대 2-메틸아크릴산 테트라하이드로푸란-3-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 2-옥소-테트라하이드로푸란-3-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 5-옥소-테트라하이드로푸란-3-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 3-옥소-4,10-디옥사트리사이클로 [5.2.1.02,6] 테크-8-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 3-옥소-4-옥사트리사이클로 [5.2.1.02,6] 테크-8-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 5-옥소-4-옥사트리사이클로 [4.2.1.03,7] 논-2-일옥시카보닐메틸 에스테르, 아크릴산 3-옥소-4-옥사트리사이클로 [5.2.1.02,6] 테크-8-일 에스테르, 및 2-메틸아크릴산 5-옥소-4-옥사트리사이클로 [4.2.1.03,7] 논-2-일 에스테르, 및 2-메틸아크릴산 테트라하이드로푸란-3-일 에스테르; 극성기, 예컨대 알콜 및 불소화 알콜을 가지는 모노머 단위, 예컨대 2-메틸아크릴산 3-하이드록시-아다만탄-1-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 2-하이드록시-에틸 에스테르, 6-비닐-나프탈렌-2-올, 2-메틸아크릴산 3,5-디하이드록시-아다만탄-1-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 6-(3,3,3-트리플루오로-2-하이드록시-2-트리플루오로메틸프로필)-비사이클로[2.2.1]헵트-2-일 및 2-비사이클로 [2.2.1] 헵트-5-엔-2-일메틸-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-프로판-2-올; 절단후 카복실산 기를 형성하는 산 불안정성 부분 이외의 산 불안정성 부분을 가지는 모노머 단위, 예컨대 2-메틸아크릴산 2-(1-에톡시-에톡시)-에틸 에스테르, 2-메틸아크릴산 2-에톡시메톡시-에틸 에스테르, 2-메틸아크릴산 2-메톡시메톡시-에틸 에스테르, 2-(1-에톡시-에톡시)-6-비닐-나프탈렌, 2-에톡시메톡시-6-비닐-나프탈렌, 및 2-메톡시메톡시-6-비닐-나프탈렌.

[0058]

코폴리머의 제1 단위 및 추가의 단위는 절단에 따라 카복실산 기를 형성하는 산 절단성 기를 함유하지 않으며, 따라서 매트릭스 코폴리머는 이러한 카복실산-형성 산 절단성 기를 함유하지 않는다. 이같은 전형적인 산 절단성 기에는 삼급 비사이클릭 알킬 탄소, 예컨대 t-부틸, 또는 매트릭스 폴리머의 에스테르에 있는 카복실 산소에

공유결합된 삼급 지환식 탄소, 예컨대 메틸아다만틸 또는 에틸펜실을 가지는 에스테르 기를 포함한다. 이러한 기는 통상 193 nm 화학증폭형 포토레지스트에 사용된다. 상술한 바와 같이, 레지스트 현상시 매트릭스 폴리머내에 카복실산 기가 고수준으로 존재하면 패턴 붕괴에 이를 수 있다. 이들 산 절단성 기가 없기 때문에, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 전형적으로 포지티브 톤 현상 처리에 통상 사용되는 수성 염기 현상제에서 포지티브 톤 콘트라스트를 나타내지 않는다. 이같은 수성 염기 현상제로는, 예를 들어, 사급 수산화암모늄 용액, 예컨대 테트라-알킬 암모늄 하이드록사이드 용액, 예컨대 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액, 전형적으로 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드를 들 수 있다. 따라서, 카복실산-유도 산 절단성 기를 가지는 매트릭스 폴리머를 포함하는 공지 포지티브형 레지스트 시스템에 비해, 본 발명의 포토레지스트 조성물의 노광 영역은 노광후 베이킹된 다음, 수성 염기 현상제에 실질적으로 불용성이다. 별키한 산 불안정성 기, 예를 들어, 193 nm 포토레지스트 폴리머에 통상 사용되는 삼급 알킬 에스테르 불안정성 기, 예컨대 알킬 아다만틸 기는 노광전 레지스트 층에 비해 상당한 두께 손실 및/또는 에칭 손실에 기여할 수 있다.

[0059] 서브-200 nm 파장, 예컨대 193 nm에서의 이미지화를 위해, 매트릭스 폴리머는 전형적으로 페닐, 벤질 또는 조사선을 상당량 흡수하는 다른 방향족 기를 실질적으로 함유하지 않는다(예를 들면 15 몰% 미만). 코폴리머는 헤테로원자, 특히 산소 및/또는 황을 가지는 반복 단위, 예를 들어, 폴리머 백본에 융합된 복소지환식 단위; 예컨대 노보넨의 중합으로 제공되는 융합된 탄소 지환식 단위; 및 하나 이상의 헤테로원자(예를 들면, 산소 또는 황)-함유 기, 예를 들어, 하이드록시 나프틸 기로 치환된 탄소환식 아릴 단위로부터 선택된 하나 이상을 함유할 수 있다.

[0060] 매트릭스 폴리머의 중량평균분자량 M_w 은 전형적으로 100,000 미만, 예를 들어, 5000 내지 100,000, 더욱 전형적으로 5000 내지 15,000이다. 적합한 매트릭스 폴리머는 상업적으로 입수가 가능한 출발물질을 사용하여 당업자가 용이하게 제조할 수 있다. 매트릭스 폴리머는 소정 두께의 균일한 코팅을 제공하기에 충분한 양으로 레지스트 조성물에 존재한다. 전형적으로, 매트릭스 폴리머는 조성물 내에 레지스트 조성물의 총 고체 기준으로 70 내지 95 wt%의 양으로 존재한다.

[0061] B. 포토에시드 발생제

[0062] 감광성 조성물은 활성화 조사선에 노광시 조성물의 코팅층에 잠상(latent image)을 생성하기에 충분한 양으로 사용되는 포토에시드 발생제(PAG)를 추가로 포함한다. 예를 들면, 포토에시드 발생제는 포토레지스트 조성물의 총 고체분의 약 1 내지 20 wt%의 양으로 적절히 존재한다. 전형적으로, 화학증폭형 레지스트에는 광활성 성분이 더 적은 것이 적합할 것이다.

[0063] 적합한 PAG는 화학증폭형 포토레지스트 업계에 공지되었으며, 예를 들어 오늄염, 예를 들면, 트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, (p-tert-부톡시페닐)디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리스(p-tert-부톡시페닐)설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리페닐설포늄 p-톨루엔설포네이트; 니트로벤질 유도체, 예를 들어, 2-니트로벤질 p-톨루엔설포네이트, 2,6-디니트로벤질 p-톨루엔설포네이트, 및 2,4-디니트로벤질 p-톨루엔설포네이트; 설포산 에스테르, 예를 들어, 1,2,3-트리스(메탄설포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄설포닐옥시)벤젠, 및 1,2,3-트리스(p-톨루엔설포닐옥시)벤젠; 디아조메탄 유도체, 예를 들어, 비스(벤젠설포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔설포닐)디아조메탄; 글리옥심 유도체, 예를 들어, 비스-O-(p-톨루엔설포닐)- α -디메틸글리옥심, 및 비스-O-(n-부탄설포닐)- α -디메틸글리옥심; N-하이드록시이미드 화합물의 설포산 에스테르 유도체, 예를 들어, N-하이드록시숙신이미드 메탄설포산 에스테르, N-하이드록시숙신이미드 트리플루오로메탄설포산 에스테르; 및 할로젠-함유 트리아진 화합물, 예를 들어, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진 및 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진을 포함한다. 하나 이상의 상기 PAG가 사용될 수 있다.

[0064] C. 용매

[0065] 본 발명의 포토레지스트 조성물에 적합한 용매로는, 예를 들어 2-메톡시에틸 에테르(디글림), 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르와 같은 글리콜 에테르; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트; 메틸 락테이트 및 에틸 락테이트와 같은 락테이트; 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 에톡시 프로피오네이트 및 메틸 2-하이드록시 이소부티레이트와 같은 프로피오네이트; 메틸 셀로솔브 아세테이트와 같은 셀로솔브(Cellosolve) 에스테르; 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 및 메틸에틸 케톤, 사

이클로핵사는 및 2-헵타논과 같은 케톤이 포함된다. 상술된 2, 3 또는 그 이상의 용매의 용매 블렌드도 적합하다. 용매는 전형적으로, 포토레지스트 조성물의 고체 함량의 90 내지 99 wt%, 더욱 전형적으로 95 내지 98 wt%의 양으로 조성물중에 존재한다.

[0066] **D. 기타 성분**

[0067] 포토레지스트 조성물은 또한 기타 임의 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 조성물은 화학선 염료, 조영제, 줄무늬 방지제(anti-striation agent), 가소제, 속도 증강제(speed enhancer), 감광제 등중의 하나 이상을 포함한다. 이러한 임의의 첨가제는 사용될 경우, 전형적으로 낮은 농도, 예컨대 포토레지스트 조성물의 총 고체를 기준으로 5 내지 30 wt%의 양으로 포토레지스트 조성물 내에 존재할 것이다.

[0068] 본 발명의 레지스트 조성물에 바람직한 임의의 첨가제는 첨가 염기로서, 예를 들면, 현상 레지스트 릴리프 이미지의 해상도를 높일 수 있는 카프로락탐이다. 그밖의 적합한 염기성 첨가제로는 알킬 아민, 예컨대 트리프로필아민 및 도데실아민, 아릴 아민, 예컨대 디페닐아민, 트리페닐아민, 아미노페놀, 2-(4-아미노페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로판 등을 들 수 있다. 첨가 염기는 비교적 소량, 예를 들어, 포토레지스트 조성물의 총 고체를 기준으로 0.01 내지 5 wt%, 바람직하게는 0.1 내지 2 wt%의 양으로 적절히 사용된다.

[0069] 표면활성 폴리머는 레지스트 층상에 톱코트(top-coat) 층을 사용할 필요가 없음으로 해서 침지 리소그래피 공정을 단순화하도록 포토레지스트 제제내에 첨가제로서 임의로 사용될 수 있다. 톱코트 층은 전형적으로 레지스트 성분, 예컨대 포토에시드 발생제가 이미지화 렌즈 표면을 오염시키지 못하도록 사용된다. 포토레지스트 제제에 첨가되는 표면활성 폴리머 첨가제는 비교적 낮은 표면 자유 에너지로 해서 코팅 공정동안 표면으로 이동한다. 표면활성 폴리머 첨가제는 표면활성 폴리머가 표면으로 이동하도록 매트릭스 폴리머보다 표면 자유 에너지가 낮아야 한다. 표면활성 폴리머 첨가제의 전형적인 표면 자유 에너지는 10 내지 40 mJ/m²이다. 적합한 표면활성 폴리머는 당업계에 알려져 있으며, 예를 들어, [Tsibouklis and Neve11 (Advanced Materials, 2003, 15, pp.647-650)]에 개시된 것을 들 수 있다. 적합한 폴리머 첨가제의 예로는 폴리(n-부틸 아크릴레이트), 폴리(n-부틸 메타크릴레이트), 폴리(i-부틸 아크릴레이트), 폴리(i-부틸 메타크릴레이트), 폴리(디에틸 실록산), 폴리(비닐 부티레이트), 폴리테트라하이드로푸란, 폴리(프로필렌 글리콜), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드) 및 불소화 폴리머를 들 수 있다. 하나 이상의 첨가제 폴리머는 전형적으로 포토레지스트 조성물중에 비교적 소량이지만 여전히 효과적인 결과를 제공하는 양으로 존재할 수 있다. 첨가제 폴리머의 함량은, 예를 들어, 리소그래피가 건식 또는 침지형 공정인지에 따라 달라진다. 예를 들어, 침지 리소그래피에 대한 첨가제 폴리머의 하한은 일반적으로 레지스트 성분의 누출 예방 필요성에 따라 달라진다. 고도의 첨가제 폴리머 함량은 전형적으로 패턴 붕괴로 이어진다. 하나 이상의 폴리머 첨가제는 전형적으로 본 발명의 조성물중에 포토레지스트 조성물의 총 고체를 기준으로 0.1 내지 10 wt%, 더욱 전형적으로는 1 내지 5 wt%의 양으로 조제한다. 첨가제 폴리머의 중량평균분자량은 전형적으로 400,000 미만, 예를 들어 5000 내지 50,000이다.

[0070] **포토레지스트 조성물의 제조**

[0071] 본 발명에 따라 사용되는 포토레지스트는 공지된 방법에 따라 일반적으로 제조된다. 예를 들어, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 포토레지스트 성분을 용매 성분에 용해시킴으로써 제조될 수 있다. 바람직한 포토레지스트의 총 고체 함량은 조성물내 특정 폴리머, 최종층 두께 및 노파 파장과 같은 인자에 따라 달라질 것이다. 전형적으로, 포토레지스트의 고체 함량은 포토레지스트 조성물의 총중량을 기준으로 약 1 내지 10 wt%, 더욱 전형적으로는 약 2 내지 5 wt%로 변한다.

[0072] **네가티브 톤 현상법**

[0073] 본 발명은 또한 본 발명의 포토레지스트를 사용한 포토레지스트 릴리프 이미지의 형성방법 및 전자 디바이스의 제조방법을 제공한다. 본 발명은 또한 본 발명의 포토레지스트로 코팅된 기판을 포함하는 신규 제품을 제공한다. 이하 본 발명이 네가티브 톤 현상으로 포토리소그래피 패턴을 형성하기 위한 예시 공정 흐름도를 나타내는 도 1A-E를 참조하여 설명된다.

[0074] 도 1A는 다양한 층 및 피처를 포함할 수 있는 기판(100)의 횡단면을 도시한 것이다. 기판은 예컨대 실리콘 또는

화합물 반도체(예를 들어, III-V 또는 II-VI)와 같은 반도체, 유리, 석영, 세라믹, 구리 등과 같은 물질일 수 있다. 전형적으로, 기판은 단결정 실리콘 또는 화합물 반도체 웨이퍼와 같은 반도체 웨이퍼이며, 그의 표면상에 형성된 하나 이상의 층 및 패턴화된 피처를 가질 수 있다. 패턴화된 하나 이상의 층(102)이 기판(100) 위에 제공될 수 있다. 임의로는, 예를 들어 기판 물질 내에 트렌치(trenches)를 형성하고자 할 경우, 하부 베이스 기판 물질 자체도 패턴화될 수 있다. 베이스 기판 물질 자체를 패턴링할 경우, 패턴은 기판의 층 내에 형성될 것으로 판단된다.

[0075] 상기 층은, 하나 이상의 전도층, 예컨대 알루미늄층, 구리층, 몰리브덴층, 탄탈륨층, 티타늄층, 텅스텐층, 이들 금속의 합금층, 니트라이드층 또는 실리사이드층(silicides), 도핑된 무정형 실리콘층 또는 도핑된 폴리실리콘층, 하나 이상의 유전체층, 예컨대 실리콘 옥사이드층, 실리콘 니트라이드층, 실리콘 옥시니트라이드층, 또는 금속 옥사이드층, 단결정 실리콘과 같은 반도체층 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 에칭될 층은 플라즈마-증강 CVD, 저압력 CVD 또는 에피택셜 성장과 같은 화학 증착법(CVD); 스퍼터링 또는 증발과 같은 물리적 증착법(PVD); 또는 일렉트로플레이팅법 등과 같은 다양한 기술로 형성될 수 있다. 에칭될 하나 이상의 층(102)의 특정 두께는 형성될 물질 및 장비에 따라 변경될 것이다.

[0076] 에칭될 특정 층, 필름 두께 및 사용될 포토리소그래피 물질 및 방법에 따라, 층(102) 위에 하드 마스크층(104) 및/또는 바닥 반사방지 코팅(BARC; 106)을 배치하고 그 위에 포토레지스트층(108)이 코팅되는 것이 필요할 수 있다. 하드마스크층(104)은, 예를 들면, 매우 얇은 레지스트층과 함께 에칭될 층이 상당한 에칭 깊이를 필요로 하고/거나 특정 부식제가 레지스트 선택성이 낮은 경우, 그 사용이 필요할 수 있다. 하드마스크층이 사용되는 경우, 형성되는 레지스트 패턴은 하드마스크층으로 이송될 수 있으며, 이는 차례로 하부층(102)을 에칭하는 마스크로 사용될 수 있다. 적합한 하드마스크 물질 및 형성 방법은 본 기술분야에 알려져 있다. 대표적인 물질은, 예를 들면, 텅스텐, 티타늄, 티타늄 니트라이드, 티타늄 옥사이드, 지르코늄 옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 옥시니트라이드, 하프늄 옥사이드, 무정형 탄소, 실리콘 옥시니트라이드 및 실리콘 니트라이드를 포함한다. 하드마스크층(104)은 단일 또는 복수의 상이한 물질층을 포함할 수 있다. 하드마스크층은 예를 들면, 화학적 또는 물리적 증착기술에 의해 형성될 수 있다.

[0077] 기판 및/또는 하부층이 포토레지스트 노광 동안 입사광선의 상당량을 반사하여 형성되는 패턴의 품질에 유해한 영향을 줄 수 있는 경우, 바닥 반사방지 코팅(106)이 필요할 수 있다. 이러한 코팅은 초점 심도, 노출 위도, 라인폭의 균일성 및 CD 조절을 개선할 수 있다. 반사방지 코팅은 일반적으로 레지스트가 심자외선(300 nm 이하), 예를 들면 KrF 엑시머 레이저광(248 nm), ArF 엑시머 레이저광(193 nm)에 노광될 경우 사용된다. 반사방지 코팅(106)은 단일 또는 복수의 상이한 층을 포함할 수 있다. 적합한 반사방지 물질과 제조방법은 당분야에 알려져 있다. 반사방지 물질은, 예를 들면 Rohm and Haas Electronic Materials LLC (Marlborough, MA USA)가 ARTM 상표로 판매하는 제품을 구입할 수 있으며, 예를 들면 ARTM40A 및 ARTM124 반사방지 물질 등이 있다.

[0078] 본 원에 기술된 포토레지스트 조성물을 반사방지층(106)(존재한다면) 위의 기판에 적용하여 포토레지스트층(108)을 형성한다. 포토레지스트 조성물을 스핀 코팅, 딥핑, 롤러 코팅 또는 다른 일반적인 코팅방법에 의해 기판에 적용할 수 있다. 이들 중에서 스핀 코팅이 전형적이다. 스핀 코팅에 있어서, 코팅 용액 중의 고체 함량을 조절하여 사용되는 특정한 코팅 장치, 용액의 점도, 코팅 장비의 속도 및 스피닝에 허용되는 시간에 따라 원하는 필름 두께를 제공할 수 있다. 포토레지스트층(108)의 전형적인 두께는 약 500 내지 3000 Å이다.

[0079] 다음으로, 포토레지스트층을 소프트베이킹하여 층 내의 용매 함량을 최소화하고, 무점착성(tack-free) 코팅을 형성하여 기판에 대한 층의 점착을 개선한다. 소프트베이킹은 핫플레이트 상에서 또는 오븐에서 수행할 수 있으며, 핫플레이트가 전형적이다. 소프트베이킹 시간과 온도는, 예를 들면 포토레지스트의 미립자 물질 및 두께에 따라 달라질 수 있다. 전형적인 소프트베이킹은 약 90 내지 150 °C의 온도에서 약 30 내지 90초 동안 수행한다.

[0080] 포토레지스트층(108)은 제1 포토마스크(112)를 통해 활성 조사선 (110)에 노광되어 노광된 영역과 노광되지 않은 영역 사이에서 용해도 차를 생성한다. 여기에서 조성물을 활성화하는 조사선에 포토레지스트 조성물을 노광한다는 것은 조사선이 포토레지스트 조성물에서 잠상을 형성할 수 있음을 나타낸다. 포토마스크는 예시된 바와 같은 포지티브 활성 물질의 후속 현상 단계에서 각각 남는 것과 제거되는 레지스트층의 영역에 해당하는 광학적으로 투명한 영역과 광학적으로 불투명한 영역(113, 114)을 가진다. 노광 파장은 전형적으로 서브-400 nm, 서브-300 nm 또는 서브-200 nm이며, 248 nm 및 193 nm가 전형적이다. 이 방법은 침지 또는 건식(비침지) 리소그래피 방법에 사용될 수 있다. 노광 에너지는 노광 장비 및 광감성 조성물의 성분에 따라 약 10 내지 80 mJ/cm²이다.

[0081] 도 1B에 나타난 바와 같이, 노광된 레지스트층은 노광되지 않은 영역과 노광된 영역(108a, 108b)으로 구성된다.

포토리지스트층(108)을 노광한 후, 노광후 베이킹(PEB)을 수행한다. PEB는, 예를 들면 핫플레이트 또는 오븐에서 수행할 수 있다. PEB의 조건은, 예를 들면 특정 포토리지스트 조성물 및 층 두께에 따라 달라질 수 있다. PEB는 전형적으로 약 80 내지 150 °C의 온도에서 30 내지 90초 동안 수행한다.

[0082] 다음으로, 노광된 포토리지스트층을 현상하여 도 1C에 나타난 바와 같이 노광되지 않은 영역(108a)을 제거하고, 노광된 영역(108b)을 남겨 레지스트 패턴을 형성한다. 현상제는 전형적으로 유기 현상제, 예를 들면 케톤, 에스테르, 에테르, 탄화수소 및 이들의 혼합물에서 선택되는 용매이다. 적합한 케톤 용매는, 예를 들면 아세톤, 2-헥사논, 5-메틸-2-헥사논, 2-헵타논, 4-헵타논, 1-옥타논, 2-옥타논, 1-노나논, 2-노나논, 디이소부틸 케톤, 사이클로헥사논, 메틸사이클로헥사논, 페닐아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤 등이다. 적합한 에스테르 용매는, 예를 들면 메틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 아밀 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 아세테이트, 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 부틸 포르메이트, 프로필 포르메이트, 에틸 락테이트, 부틸 락테이트 및 프로필 락테이트 등이다. 적합한 에테르 용매는, 예를 들면 디옥산, 테트라하이드로푸란 및 글리콜 에테르 용매, 예를 들면 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 및 메톡시메틸 부탄올 등이다. 적합한 아미드 용매는, 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드 및 N,N-디메틸포름아미드 등이다. 적합한 탄화수소 용매는, 예를 들면 방향족 탄화수소 용매, 예를 들면 톨루엔, 크실렌 등이다. 또한 이 용매들의 혼합물, 또는 1 이상의 열거된 용매와 상기한 용매 이외의 용매 또는 물과의 혼합물을 사용할 수 있다. 이들 중에서 2-헵타논과 5-메틸-2-헥사논이 특히 바람직하다. 다른 적합한 용매로는 포토리지스트 조성물에 사용되는 용매를 사용할 수 있다.

[0083] 용매는 실질적으로 순수물로서, 예를 들면 현상제의 총 중량에 대하여 95 wt%를 초과, 98 wt%를 초과하거나 또는 99 wt%를 초과하는 양으로 존재할 수 있다. 용매의 혼합물을 현상제에서 사용하는 경우에 용매의 끓는점은 바람직하게 유사하다. 현상제의 용매는 전형적으로 현상제의 총 중량에 대하여 50 wt% 내지 100 wt%, 더욱 전형적으로 80 wt% 내지 100 wt%의 양으로 존재한다.

[0084] 현상제 물질은 임의의 첨가제, 예를 들면 포토리지스트와 관련하여 상기한 바와 같은 계면활성제 등을 포함할 수 있다. 이러한 임의의 첨가제는 전형적으로 미량 농도로 존재할 수 있으며, 예를 들면 현상제의 총 중량에 대하여 약 0.01 내지 5 wt%의 양으로 존재한다.

[0085] 현상제는 공지된 방법, 예를 들면 스핀 코팅 또는 퍼들(puddle) 코팅 등에 의해 기판에 적용할 수 있다. 현상시간은 포토리지스트의 노광되지 않은 영역을 제거하는데 효과적인 시간 동안이며, 5 내지 30초가 전형적이다. 현상은 전형적으로 실온에서 수행한다. 현상 과정은 현상 후에 세정 린스의 사용없이 수행할 수 있다. 이와 관련하여, 현상 과정은 잔사가 없는 웨이퍼 표면을 생성하여 추가의 린스 단계를 필요로 하지 않는 것이 확실하다.

[0086] BARC층(106)은, 존재할 경우, 에칭 마스크로서 레지스트 패턴(108b)을 사용하여 선택적으로 에칭하여 하부 하드 마스크층(104)을 노출한다. 이어서, 하드마스크층을 다시 에칭 마스크로서 레지스트 패턴(108b)을 사용하여 선택적으로 에칭하여, 도 1D에 나타난 바와 같이 패턴화된 BARC와 하드마스크층(106', 104')을 생성한다. BARC층과 하드마스크층을 에칭하는 적합한 에칭 기술과 화학적 방법은 당업계에 알려져 있으며, 예를 들면 이러한 층들의 특정 물질에 따라 달라질 것이다. 반응성 이온 에칭과 같은 드라이에칭 방법이 전형적이다. 다음으로, 레지스트 패턴(108b)과 패턴화된 BARC층(106')을 공지된 방법, 예를 들면 산소 플라즈마 애싱을 사용하여 기판에서 제거한다.

[0087] 에칭 마스크로서 하드마스크 패턴(104')을 사용하여, 1 이상의 층(102)을 선택적으로 에칭한다. 하위층(102)을 에칭하기에 적합한 에칭 기술과 화학적 방법은 당업계에 알려져 있으며, 반응성 이온 에칭과 같은 드라이에칭 방법이 전형적이다. 패턴화된 하드마스크층(104')은 종래의 방법, 예를 들면 반응성 이온 에칭과 같은 드라이에칭 방법을 사용하여 기판 표면에서 제거할 수 있다. 생성된 구조는 도 1E에 나타난 바와 같이 에칭된 피처(feature)(102')의 패턴이다. 예시적인 대안 방법에 있어서, 층(102)을 레지스트 패턴(108b)을 사용하여 하드마스크층(104) 없이 직접 패턴화하는 것이 바람직하다. 직접 패턴화를 적용할 것인지는 관련 물질, 레지스트 선택성, 레지스트 패턴 두께 및 패턴 치수 등의 인자에 따라 결정된다.

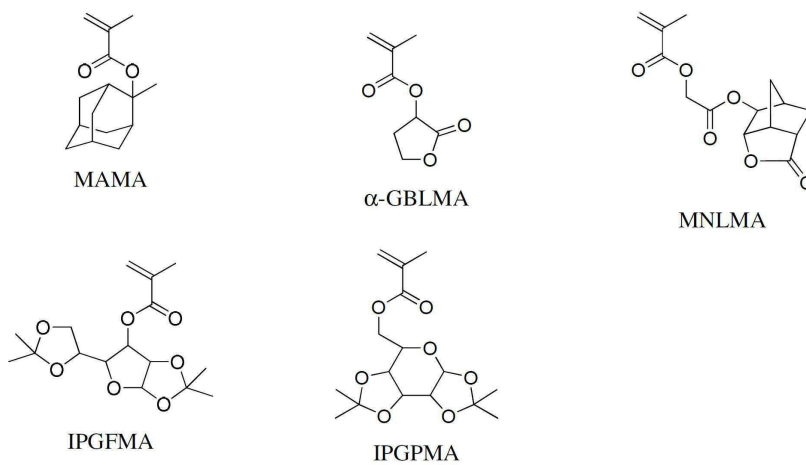
[0088] 본 발명의 네가티브 톤 현상방법은 상기한 예시적인 방법에 제한되지 않는다. 예를 들면, 본 발명의 포토리지스트 조성물은 집속홀을 제조하기 위한 네가티브 톤 현상 이중 노광법에서도 사용될 수 있다. 이러한 예시적인 방

법은 도 1을 참조로 하여 기술된 방법의 변형이지만, 제1 노광과는 상이한 패턴으로 포토레지스트층의 추가 노광을 사용한다. 이 공정에서는, 포토레지스트층을 제1 노광 단계에서 화학 조사선에 포토마스크를 통해 노광시킨다. 포토마스크는 마스크의 불투명 영역을 형성하는 일련의 평행선을 포함한다. 제1 노광 후에, 포토레지스트층의 제2 노광을 제1 포토마스크의 선들과 수직한 방향의 일련의 선들을 포함하는 제2 포토마스크를 통해 수행된다. 얻어진 포토레지스트층은 비노광 영역, 1회 노광된 영역 및 2회 노광된 영역을 포함한다.

[0089] 2차 노광 후에, 포토레지스트층을 노광후 베이킹하고 상기한 바와 같은 현상제를 사용하여 현상한다. 2개 마스크의 선들의 교차점에 해당하는 비노광 영역을 제거하고 레지스트의 1회 및 2회 노광 영역을 남긴다. 생성된 구조를 상기한 바와 같이 패턴화할 수 있으며, 도 1을 참조한다. 이 방법은 특히 전자 디바이스 제조시 접촉홀 형성에 적합하다.

[0090] 매트릭스 폴리머 합성

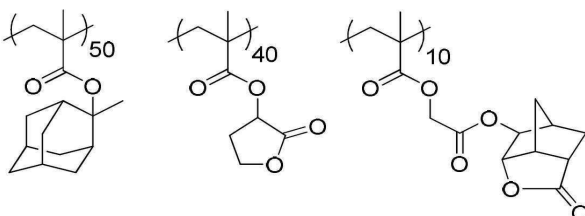
[0091] 다음 모노머가 하기 실시예에서 코폴리머의 합성에 이용되었다.



[0092]

[0093] 폴리(MAMA/α-GBLMA/MNLMA)의 합성

[0094] 27.48g의 MAMA, 15.96g의 α-GBLMA, 및 6.57g의 MNLMA를 62g의 PGMEA에 용해시켰다. 혼합물을 20분 동안 질소로 버블링하여 탈기시켰다. 콘데서, 질소 주입구 및 기계적인 스티러를 갖춘 500ml 플라스크에 35g의 PGMEA로 채우고, 용액을 80 °C의 온도로 하였다. 2.0g의 PGMEA에 용해시킨 2.52g의 V601(디메틸-2,2-아조다이소부티레이트)를 플라스크에 채웠다. 모노머 용액을 27.42 mL/h의 속도로 반응기에 공급했다. 1시간 후에, 2.0 g의 PGMEA에 용해시킨 1.26g의 V-601을 반응기에 첨가하고, 모노머 공급(feeding)을 3 시간 더 행하였다. 모노머 공급이 완료된 후, 중합 혼합물을 80 °C에서 추가로 3 시간동안 교반하였다. 총 7 시간동안의 중합 이후(4시간의 공급 및 3시간의 교반), 중합 혼합물을 상온까지 식혔다. 2.0L의 이소프로필 알콜로 침전시켰다. 여과 후, 폴리머를 건조시키고, 162g의 THF에 다시 용해시키고, 3.2L의 이소프로필 알콜로 재침전시키고, 여과하고, 45 °C 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜서 41.5g($M_w = 6498$ and $M_w/M_n = 1.62$)인 하기의 "폴리머 A"를 제조했다.

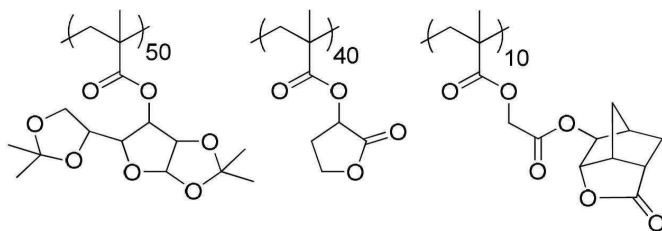


[0095]

[0096] 폴리(IPGFMA/α-GBLMA/MNLMA)의 합성

[0097] 15.77g의 IPGFMA, 6.54g의 α-GBLMA 및 2.69g의 MNLMA를 31g의 PGMEA에 용해시켰다. 혼합물을 20분 동안 질소로 버블링하여 탈기시켰다. 콘데서, 질소 주입구 및 기계적인 스티러를 갖춘 500ml 플라스크에 35g의 PGMEA로 채우고, 용액을 80 °C의 온도로 하였다. 1.0g의 PGMEA에 용해시킨 1.03g의 V601(디메틸-2,2-아조다이소부티레이트)를 플라스크에 채웠다. 모노머 용액을 13.0mL/h의 속도로 반응기에 공급했다. 1시간 후에, 1.0g의 PGMEA에

용해시킨 0.52g의 V-601을 반응기에 첨가하고, 모노머 공급을 3 시간 더 행하였다. 모노머 공급이 완료된 후, 중합 혼합물을 80 °C에서 추가로 3 시간동안 교반하였다. 총 7 시간동안의 중합(4시간의 공급 및 3시간의 교반) 후, 중합 혼합물을 상온까지 식혔다. 1.0L의 이소프로필 알콜로 침전시켰다. 여과 후, 폴리머를 건조시키고, 52g의 THF에 다시 용해시키고, 1.1L의 이소프로필 알콜로 재침전시키고, 여과하고, 45 °C 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜서 18.5g($M_w = 14378$ 및 $M_w/M_n = 1.75$)인 하기의 "폴리머 B"를 제조했다.



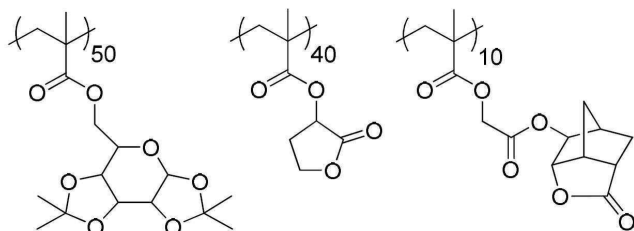
[0098]

[0099]

폴리(IPGPMA/ α -GBLMA/MNLMA)의 합성

[0100]

15.77g의 IPGPMA, 6.54g의 α -GBLMA 및 2.69g의 MNLMA를 31g의 PGMEA에 용해시켰다. 혼합물을 20분 동안 질소로 버블링하여 탈기시켰다. 콘데서, 질소 주입구 및 기계적인 스테러를 갖춘 500ml 플라스크에 18g의 PGMEA로 채우고, 용액을 80 °C의 온도로 하였다. 1.0g의 PGMEA에 용해시킨 1.03g의 V601(디메틸-2,2-아조다이소부티레이트)를 플라스크에 채웠다. 모노머 용액을 13.0mL/h의 속도로 반응기에 공급했다. 1시간 후에, 1.0g의 PGMEA에 용해시킨 0.52g의 V-601을 반응기에 첨가하고, 모노머 공급을 3 시간 더 행하였다. 모노머 공급이 완료된 후, 중합 혼합물을 80 °C에서 추가로 3 시간동안 교반하였다. 총 7 시간동안의 중합(4시간의 공급 및 3시간의 교반) 후, 중합 혼합물을 상온까지 식혔다. 1.0L의 이소프로필 알콜로 침전시켰다. 여과 후, 폴리머를 건조시키고, 52g의 THF에 다시 용해시키고, 1.1L의 이소프로필 알콜로 재침전시키고, 여과하고, 45 °C 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜서 18.0g($M_w = 15239$ 및 $M_w/M_n = 1.84$)인 하기의 "폴리머 C"를 제조했다.



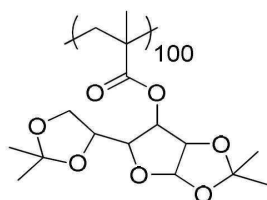
[0101]

[0102]

폴리(IPGFMA)의 합성

[0103]

15.00g의 IPGFMA를 18.56g의 PGMEA에 용해시켰다. 혼합물을 20분 동안 질소로 버블링하여 탈기시켰다. 콘데서, 질소 주입구 및 기계적인 스테러를 갖춘 500ml 플라스크에 10.56g의 PGMEA로 채우고, 용액을 80 °C의 온도로 하였다. 10.56g의 PGMEA에 용해시킨 0.42g의 V601(디메틸-2,2-아조다이소부티레이트)를 플라스크에 채웠다. 모노머 용액을 8.22mL/h의 속도로 반응기에 공급했다. 1시간 후에, 0.60g의 PGMEA에 용해시킨 0.21g의 V-601을 반응기에 첨가하고, 모노머 공급을 3 시간 더 행하였다. 모노머 공급이 완료된 후, 중합 혼합물을 80 °C에서 추가로 3 시간동안 교반하였다. 총 7 시간동안의 중합(4시간의 공급 및 3시간의 교반) 후, 중합 혼합물을 상온까지 식혔다. 0.6L의 이소프로필 알콜로 침전시켰다. 여과 후, 폴리머를 건조시키고, 24g의 THF에 다시 용해시키고, 0.4L의 이소프로필 알콜로 재침전시키고, 여과하고, 45 °C 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜서 7.4g($M_w = 9887$ 및 $M_w/M_n = 1.65$)인 하기의 "폴리머 D"를 제조했다.



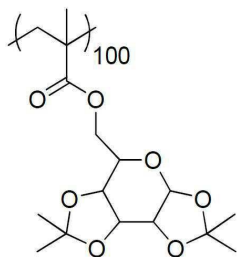
[0104]

[0105]

폴리(IPGPMA)의 합성

[0106]

15.00g의 IPGPMA를 18.56g의 PGMEA에 용해시켰다. 혼합물을 20분 동안 질소로 버블링하여 탈기시켰다. 콘테서, 질소 주입구 및 기계적인 스티어를 갖춘 500ml 플라스크에 10.56g의 PGMEA로 채우고, 용액을 80 °C의 온도로 하였다. 0.60g의 PGMEA에 용해시킨 0.42g의 V601(디메틸-2,2-아조다이소부티레이트)를 플라스크에 채웠다. 모노머 용액을 8.22mL/h의 속도로 반응기에 공급했다. 1시간 후에, 0.60g의 PGMEA에 용해시킨 0.21g의 V-601을 반응기에 첨가하고, 모노머 공급을 3 시간 더 행하였다. 모노머 공급이 완료된 후, 중합 혼합물을 80 °C에서 추가로 3 시간동안 교반하였다. 총 7 시간동안의 중합(4시간의 공급 및 3시간의 교반) 후, 중합 혼합물을 상온까지 식혔다. 0.6L의 이소프로필 알콜로 침전시켰다. 여과 후, 폴리머를 건조시키고, 22g의 THF에 다시 용해시키고, 0.4L의 이소프로필 알콜로 재침전시키고, 여과하고, 45 °C 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜서 8.8g($M_w = 10546$ 및 $M_w/M_n = 1.64$)인 하기의 "폴리머 E"를 제조했다.



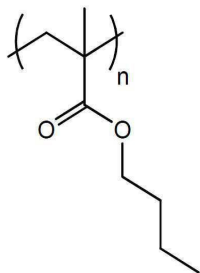
[0107]

[0108]

첨가제 폴리머 합성: 폴리(n-BMA)

[0109]

13.01g의 n-부틸 메타크릴레이트(nBMA)를 7g의 THF에 용해시켰다. 혼합물을 20분 동안 질소로 버블링하여 탈기시켰다. 콘테서, 질소 주입구 및 기계적인 스티어를 갖춘 500ml 플라스크에 8g의 THF 및 용액으로 채우고, 67 °C 온도를 유지시켰다. 2.11g의 V601(디메틸-2,2-아조다이소부티레이트, 모노머에 대해 10.0몰%)을 2g의 THF에 용해시키고, 플라스크에 채웠다. 모노머 용액을 6.29mL/h의 속도로 반응기에 공급했다. 모노머 공급을 3시간 30 분 동안 실행하였다. 모노머 공급이 완료된 후, 중합 혼합물을 67 °C에서 추가로 30분 동안 교반시켰다. 총 4 시간동안의 중합(3시간의 공급 및 30분의 교반) 후, 7g의 THF를 반응기에 첨가하였고, 중합 혼합물을 상온까지 식혔다. 0.4L의 찬 메탄올로 침전시켰다. 여과 후, 폴리머를 60 °C 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜서 8.4g($M_w = 12284$ 및 $M_w/M_n = 1.79$)인 하기의 "첨가제 A"를 제조했다.



[0110]

[0111]

포토레지스트 조성물 제법

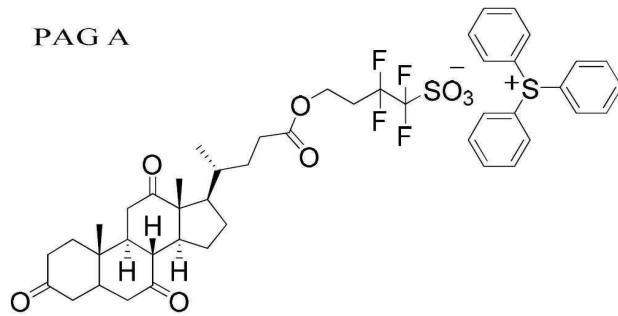
[0112]

실시예 1 (비교)

[0113]

2.921g의 폴리머 A 및 0.102g의 첨가제 A를 28.980g의 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 19.320g의 사이클로헥사논 및 48.300g의 메틸-2-하이드록시이소부티레이트에 용해시켰다. 이 혼합물에 하기 "PAG A" 0.361g, 0.007g의 1-(tert-부톡시카보닐)-4-하이드록시피페리딘, 0.010g의 1-(tert-부톡시카보닐)-4-하이드록시피페리딘 및 0.005g의 폴리폭스(POLYFOX) PF-656 계면활성제(옴노바 솔루션스 회사(Omnova Solutions Inc.))를 첨가했다. 생성된 혼합물을 롤러에 6 시간동안 롤링하고 0.2 마이크론 세공 크기의 테플론(Teflon) 필터를 통해 여과시켰다.

[0114]



[0115]

[0116] 실시예 2-9(실시예 4 내지 6, 8 및 9, 비교)

[0117] 포토레지스트 조성물은 실시예 1과 동일한 방법을 사용하고, 표 1에서 나타난 성분 및 양을 사용해서 제조되었다.

[0118] 표1

실시예	매트릭스 폴리머	첨가제 A	PAG A	퀀칭제	계면활성제	용매 A	용매 B	용매 C
비교 1	A (2.921)	0.102	0.361	0.007	0.005	28.980	19.320	48.300
2	B (2.921)	0.102	0.361	0.007	0.005	28.980	19.320	48.300
3	C (2.921)	0.102	0.361	0.007	0.005	28.980	19.320	48.300
비교 4	D (2.921)	0.102	0.361	0.007	0.005	28.980	19.320	48.300
비교 5	E (2.921)	0.102	0.361	0.007	0.005	28.980	19.320	48.300
비교 6	A (3.027)	0	0.361	0.007	0.005	28.980	19.320	48.300
비교 7	B (3.027)	0	0.361	0.007	0.005	28.980	19.320	48.300
비교 8	D (3.027)	0	0.361	0.007	0.005	28.980	19.320	48.300
비교 9	E (3.027)	0	0.361	0.007	0.005	28.980	19.320	48.300

[0119]

[0120] 퀀칭제: 1-(tert-부톡시카보닐)-4-하이드록시피페리딘; 계면활성제: 폴리폭스(POLYFOX) ? PF-656(옵노바 솔루션스 회사(Omnova Solutions Inc.)); 용매 A: 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트; 용매 B: 사이클로헥사논; 용매 C: 메틸-2-하이드록시이소부티레이트. 모든 성분량은 그램으로 나타낸다. "비교" = 비교 실시예.

[0121] 건식 리소그래피 방법 및 콘트라스트 평가

[0122] 200mm 실리콘 웨이퍼 상에 각 포토레지스트 조성물에 대한 NTD 콘트라스트 곡선을 얻기 위해 건식 리소그래피 방법을 최대 개구수(NA)가 0.75인 ASML/1100 스캐너에 연결된 TEL CleanTrack ACT 8을 사용하여 행하였다. 실리콘 웨이퍼는 ARTM 77 바닥-반사방지 코팅(BARC) 물질(롬 앤드 하스 일렉트로닉 머티리얼스(Rohm and Haas Electronic Materials))로 스핀-코팅되었고 205 °C에서 60 초동안 베이킹하여 840 Å의 필름 두께를 형성하였다. 실시예 1-9의 포토레지스트 제제를 BARC-코팅된 웨이퍼에 코팅하고, 100 °C에서 60 초동안 소프트-베이킹하였다.

[0123] 이어, 포토레지스트-코팅 웨이퍼를 0.75 NA 및 0.89 외부 시그마 및 0.64 내부 시그마를 갖는 쿼드로폴(Quadrupole) 30 조사 조건을 사용해서 블랭크 마스크를 통해 노광시켰다. 이 노광은 1.0mJ/cm²을 시작 선량으로 0.2mJ/cm²씩 증분시키며 실행하여 1.0mJ/cm² 내지 20.8mJ/cm² 선량 범위의 웨이퍼 위에 10X10 배열의 100 다이를 노광시켰다. 노광된 웨이퍼를 100 또는 110 °C의 온도에서 60 초동안 노광 후 베이킹한 다음, TEL CleanTrack ACT 8 코터/디벨로퍼 위에서 25 초동안 2-헵타논을 사용하여 현상하였다. 다른 노광 선량에 대한 남아있는 필름 두께는 써마웨이브 옵티프로브(ThermaWave Optiprobe)(KLA-Tencor) 위에서 측정되었다. 결과적으로 얻은 콘트라스트 곡선은 도 2-6에서 볼 수 있다. 콘트라스트 곡선으로부터 각 포토레지스트층에 대한 두께 손실은 증가된 노광 선량으로 최종 플래토(plateau) 필름 두께 손실에 기초해서 계산했다. 얻은 필름 두께 손실을 표 2

에 요약하였다.

표2

실시에	매트릭스 폴리머	첨가제 폴리머	두께 손실(%)	패턴 붕괴
1(비교)	A	A	~40	예
2	B	A	~10	아니오
3	C	A	~10	아니오
4(비교)	D	A	~90	*
5(비교)	E	A	~98	*
6(비교)	A	-	~36	-
7	B	-	~8	-
8(비교)	D	-	~90	-
9(비교)	E	-	~97	-

* 패턴 붕괴에 대한 침지 리소그래피 방법은 패터닝에 대한 불충분한 NTD 콘트라스트 때문에 실행되지 않았다.

도 2는 결과적으로 얻은 실시에 1-3의 조성물에 대한 콘트라스트 곡선을 보여준다. 종래의 193nm 포토레지스트 조성물을 대표하는 폴리머 A를 포함하는 비교 실시에 1은 NTD 이후 약 40%의 심각한 두께 손실을 보여주는 것으로 입증되었다. 대조적으로, 실시에 2 및 3은 NTD 이후 약 10%의 두께 손실만을 나타내는 것으로 입증되었다. 따라서, 폴리머 A의 MAMA 모노머를 IPGFMA 모노머로 교체하는 것 또는 폴리머 B 또는 C에서처럼 IPGPMA 모노머로 교체하는 것은 NTD 이후 두께 유지 성질을 의미있게 개선시켰다.

도 3은 실시에 2의 레지스트 조성물 대해 얻은 NTD 콘트라스트 곡선을 각각 폴리머 B 및 D를 사용한 비교 실시에 4와 비교하였다. 폴리머 D(IPGFMA 호모폴리머)를 사용한 비교 실시에 4의 조성물은 약 90%의 두께 손실을 일으키는 수용할 수 없는 NTD 콘트라스트를 제공했다. 그러나, 실시에 2에서처럼 락톤을 포함하는 메타크릴 모노머를 갖는 IPGFMA의 코폴리머를 사용하는 경우, 훌륭한 NTD 콘트라스트가 얻어졌다. 비교 실시에 5에서 IPGPMA 호모폴리머("폴리머 E")도 동일하게 관찰되었다. 실시에 3 및 비교 실시에 5에 대한 NTD 콘트라스트 곡선을 제공하는 도 4에서 나타난 것처럼, 비교 실시에 5는 약 98%의 두께 손실을 갖는 좋지 못한 NTD 콘트라스트를 제공했다. 실시에 3의 폴리머 C에서 처럼, IPGPMA가 락톤을 포함하는 메타크릴 모노머와 코폴리머화되는 경우, 훌륭한 NTD 콘트라스트가 얻어졌다. 이러한 결과에 기초로 해서, IPGFMA 또는 IPGPMA를 포함하는 코폴리머 및 락톤을 포함하는 메타크릴 모노머가 각각의 IPGFMA 또는 IPGPMA 호모폴리머와 비교해서 의미있게 개선된 NTD 콘트라스트를 보여주었다.

도 5, 6 및 표 2에서 나타난 것처럼, 각각의 실시에 1, 2, 4, 및 5와 비교할 때 표면 활성 폴리머(첨가제 A)를 사용하지 않고 제제화된 실시에 6 내지 9의 포토레지스트 조성물의 NTD 콘트라스트에 대해서도 유사한 결과를 얻었다. 따라서, 표면 활성 폴리머의 존재가 제조된 발명의 매트릭스 폴리머의 콘트라스트에 불리한 영향을 끼치지 않는 것이다.

패턴 붕괴 평가를 위한 침지 리소그래피 방법

300mm의 실리콘 웨이퍼를 ARTM 40A 반사-반사방지제(Rohm and Haas Electronic Materials)로 스핀-코팅하여 텔 클린 트랙 리트머스(TEL CLEAN TRAC LITHIUS) i+ 코터/디벨로퍼 상에 제1 바닥 반사방지 코팅(BARC)을 형성하였다. 웨이퍼를 215 °C에서 60 초동안 베이킹하여 840 Å의 제1 BARC 필름 두께를 얻었다. 제2 BARC층을 제1 BARC 위에 ARTM 124 반사방지제(Rohm and Haas Electronic Materials)를 사용하여 후속 코팅하고, 205 °C에서 60초동안 베이킹하여 200 Å 탑 BARC 층을 생성하였다. 실시에 1 내지 3의 포토레지스트 제제를 이중 BARC-코팅 웨이퍼에 코팅하고, 100 °C에서 60 초동안 텔 클린 트랙 리트머스 i+ 코터/디벨로퍼 상에 소프트 베이킹하여 1000 Å의 레지스트 층 두께를 제공하였다.

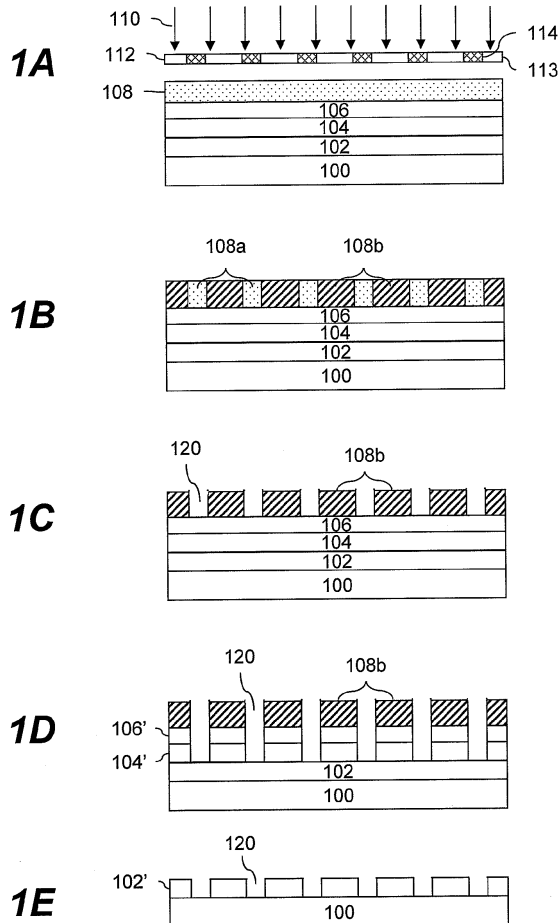
포토레지스트-코팅 웨이퍼를 마스크를 통해서 ASML TWINSCAN XT:1900i 침지 스캐너에서 최대 NA가 1.35인 침지 스캐너를 사용하여 노광하였다. 2개 노광 조건을 각각의 레지스트 조성물에 사용하였다. 단일 노광 NTD 방법에서, C-Quad 20 조사는 1.35 NA, 0.988 외부 시그마, 0.9 내부 시그마 및 XY 편광으로 사용되었다. 인쇄 접촉홀

이미지에 대해 수직 방향의 라인/스페이스 패턴의 이중 노광과 연관되어 있는 이중 노광 NTD 방법에서, 제1 노광은 1.35 NA, 0.97 외부 시그마, 0.82 내부 시그마 및 X 편광을 가지는 쌍극자 조사를 사용하여 실시하였다. 제1 노광 단계 직후에, 웨이퍼를 제1 마스크의 라인에 수직인 라인을 가지는 상이한 마스크로 1.35 NA, 0.97 외부 시그마, 0.82 내부 시그마 및 Y 편광을 가지는 쌍극자 조사를 사용하여 다시 노광하였다. 노광된 웨이퍼를 100 내지 120 °C에서 60 초동안 노광 후 베이킹한 다음, 2-헥타논을 사용하여 25 초동안 텔 클린 트랙 리트머스 i+ 코터/디벨로퍼 상에서 현상하여 네가티브 톤 패턴을 얻었다. 임계 크기(CD)를 히타치(Hitachi) CG4000 CD SEM에서 다양한 마스크 CD 및 피치로 측정하여 패턴을 패턴 붕괴 발생에 대하여 검사하였다.

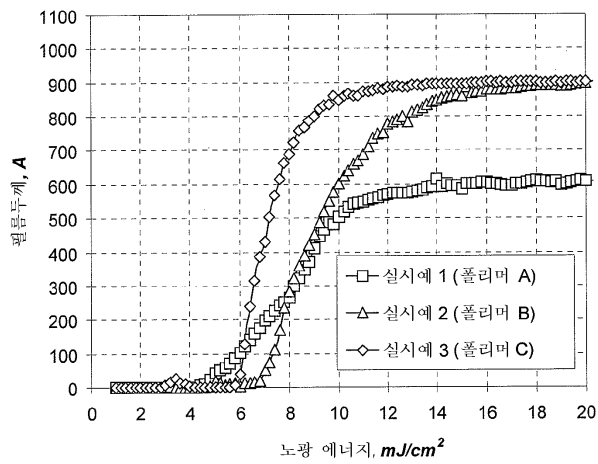
[0133] 폴리머 B 및 C를 사용하는 실시예 2와 3의 조성물은 각각 폴리머 A를 사용하는 비교 실시예 1의 조성물과 비교하여 훨씬 우수한 패턴 붕괴 마진을 나타내었다. 도 7A-C는 $32\text{mJ}/\text{cm}^2$ 에서 실시예 1 내지 3의 조성물 각각에 대해 80nm 피치에서 40nm 라인의 마스크 CD로 얻어진 CD의 SEM 현미경사진 이미지를 나타낸 것이다. 쌍극자 조사 조건은 1.35 NA, 0.97 외부 시그마, 0.82 내부 시그마 및 X 편광을 사용하였다. 비교예 1은 심각한 패턴 붕괴를 나타내는 것이 확인되었고, 실시예 2와 3은 훌륭한 붕괴 마진을 제공하는 것으로 확인되었다.

도면

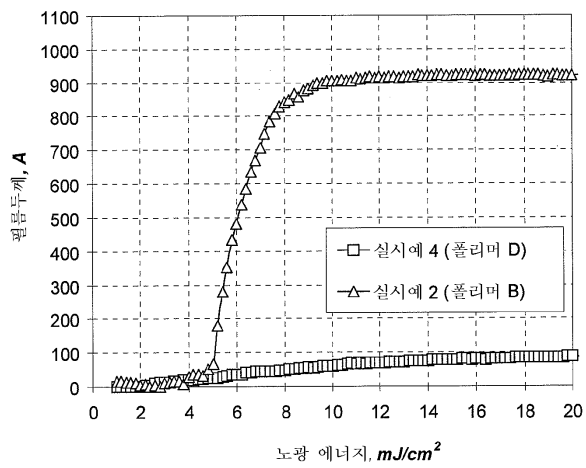
도면1



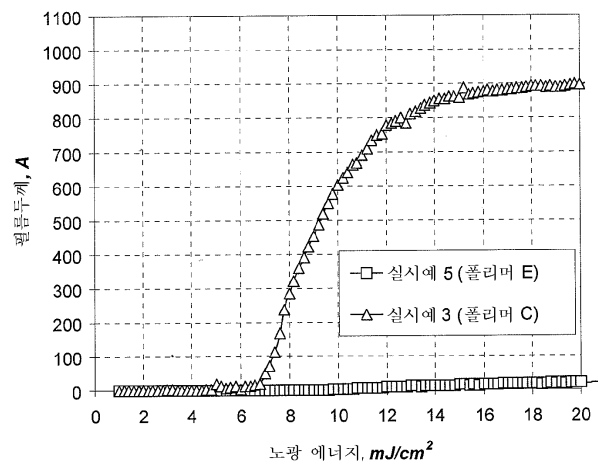
도면2



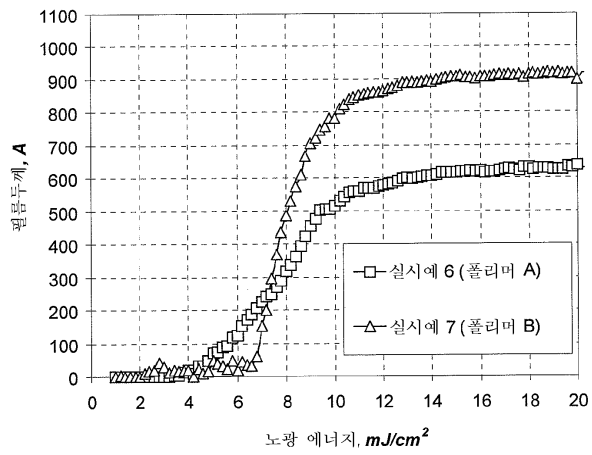
도면3



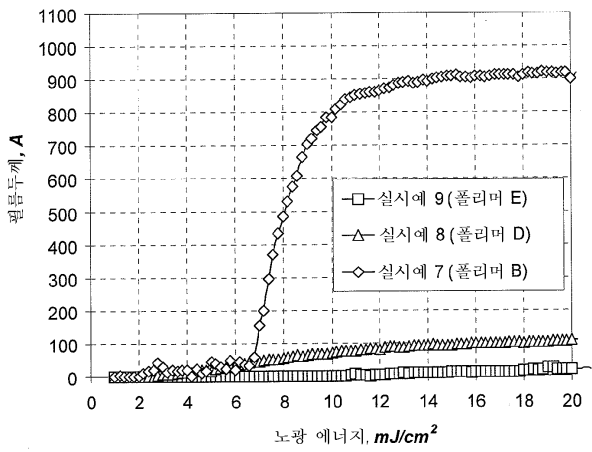
도면4



도면5



도면6



도면7

