



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월09일
(11) 등록번호 10-1967191
(24) 등록일자 2019년04월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-0061493
(22) 출원일자 2010년06월28일
심사청구일자 2015년05월07일
- (65) 공개번호 10-2011-0002796
(43) 공개일자 2011년01월10일
(30) 우선권주장
61/269,600 2009년06월26일 미국(US)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문현
WO2008070060 A2*
WO2008143301 A1*
JP2008268855 A
JP2008298862 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 12 항

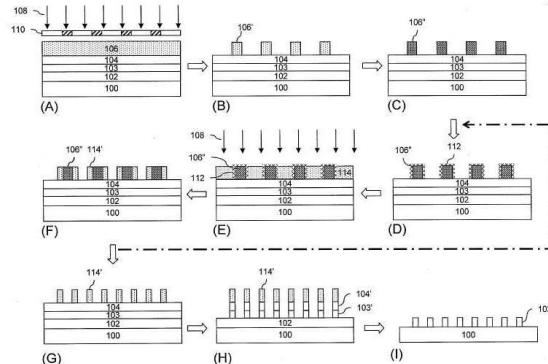
심사관 : 계원호

(54) 발명의 명칭 자기 정렬 스페이서 다중 패터닝 방법

(57) 요약

자기 정렬 스페이서 다중 패턴화 방법이 제공된다. 이 방법은 포토레지스트 패턴을 알칼리 처리하고, 고밀도 레지스트 패턴을 형성하도록 하는 단계를 포함한다. 이 방법은 반도체 장비 제조에 특히 유용하다.

대 표 도



(30) 우선권주장

61/281,553 2009년11월19일 미국(US)

61/281,681 2009년11월19일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 패턴화 될 하나 이상의 층을 포함하는 반도체 기판을 제공하는 단계;
 - (b) 제1 수지 성분 및 제1 광활성 성분을 포함하는 제1 감광성 조성물의 제1 층을 패턴화 될 하나 이상의 층 상에 도포하는 단계;
 - (c) 제1 층을 패턴화 포토마스크를 통해 활성화 조사선에 노광시키는 단계;
 - (d) 노광된 제1 층을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 단계;
 - (e) 하드베이킹 공정에서 레지스트 패턴을 열처리하는 단계;
 - (f) 하드베이킹된 레지스트 패턴을 레지스트 패턴의 표면을 알칼리성으로 하기에 효과적인 물질로 처리하는 단계;
 - (g) 제2 수지 성분 및 광산 발생제를 포함하는 제2 감광성 조성물의 제2 층을 패턴화 될 하나 이상의 층 상에 레지스트 패턴의 알칼리 표면과 접촉하여 도포하는 단계;
 - (h) 제2 층을 활성화 조사선에 노광시키는 단계; 및
 - (i) 노광된 제2 층을 현상하여 패턴화될 하나 이상의 층 상에 제2 층의 현상 동안 제거되지 않는 제2 층 부분들을 포함하는 스페이서를 형성하는 단계를 포함하는,
- 자기 정렬 스페이서 다중 패턴화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제2 층의 노광 단계가 플러드(flood) 노광인, 자기 정렬 스페이서 다중 패턴화 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 제2 층의 노광 및 현상 단계로 각각 레지스트 패턴이 노광되고 현상되는, 자기 정렬 스페이서 다중 패턴화 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 제2 층의 노광 및 현상 단계 후에 레지스트 패턴을 제거하는 단계를 추가로 포함하는, 자기 정렬 스페이서 다중 패턴화 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 마스크로서 스페이서를 사용하여 스페이서 아래에 놓인 하나 이상의 층을 패턴화하는 단계를 추가로 포함하는, 자기 정렬 스페이서 다중 패턴화 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

- (i) 스페이서 측벽상에 제2 층과 상이한 물질로 이루어진 스페이서 층을 형성하는 단계; 및
 - (j) 기판으로부터 제1 스페이서를 선택적으로 제거하여 스페이서 층으로부터 형성된 제2 스페이서를 패턴화 될 하나 이상의 층 상에 남기는 단계
- 를 추가로 포함하는, 자기 정렬 스페이서 다중 패턴화 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 레지스트 패턴의 가열 처리가 150 °C 또는 그 이상의 온도에서 수행되는, 자기 정렬 스페이서 다중 패턴화 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 레지스트 패턴을 레지스트 패턴의 표면을 알칼리성으로 하기에 효과적인 물질로 처리하는 단계가 레지스트 패턴을 알칼리 물질 및 계면활성제로 처리하는 단계를 포함하는, 자기 정렬 스페이서 다중 패턴화 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 레지스트 패턴을 레지스트 패턴의 표면을 알칼리성으로 하기에 효과적인 물질로 처리하는 단계가 레지스트 패턴을 일차 또는 이차 아민으로 처리하는 단계를 포함하는, 자기 정렬 스페이서 다중 패턴화 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 레지스트 패턴의 표면을 알칼리성으로 하기에 효과적인 물질이 수성 염기성 현상제를 포함하는, 자기 정렬 스페이서 다중 패턴화 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 수성 염기성 현상제가 4차 암모늄 하이드록사이드 용액인, 자기 정렬 스페이서 다중 패턴화 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 4차 암모늄 하이드록사이드 용액이 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 용액인, 자기 정렬 스페이서 다중 패턴화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2009년 6월 26일 출원된 미국 가출원 제61/269,600호, 2009년 11월 19일 출원된 미국 가출원 제61/281,553호 및 2009년 11월 19일 출원된 미국 가출원 제61/281,681호에 대하여 35 U.S.C. § 119(e)하의 우선권의 이익을 주장하며, 이들 출원의 전체 내용은 본 명세서에 참조로서 삽입된다.

[0002] 본 발명은 개괄적으로 전자 장치의 제조에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 자기 정렬(self-aligned) 스페이서(spacer) 리소그래피 기술을 이용하여 전자 장치를 형성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 고밀도 리소그래피 패턴 및 피처(feature)를 형성하기 위한 반도체 장치의 제조에 특히 유용하다. 본 발명에 따라 2배 이상의 패터닝을 수행할 수 있다.

배경 기술

[0003] 반도체 제조 산업에 있어서, 포토레지스트 물질은 이미지를 하나 이상의 하부에 위치하는(underlying) 층, 예컨대 기판 자체뿐만 아니라, 반도체 기판 위에 배치된 금속, 반도체 또는 유전체 층에 전달하는데 사용된다. 반도체 장치의 집적 밀도를 증가시키고 나노미터 범위의 크기를 갖는 구조물의 형성을 가능케 하기 위하여, 고해상능을 가진 포토레지스트 및 포토리소그래피 공정 툴(tools)이 개발되었고 계속 개발중이다.

[0004] 반도체 장치에서 나노미터(nm)-스케일 피처 크기를 달성하기 위한 한 방법은 화학적으로 증폭된 포토레지스트의 노광 동안 빛의 단파장, 예를 들어 193nm 이하의 단파장을 사용하는 것이다. 침지(immersion) 리소그래피는, 예를 들어 KrF 또는 ArF 광원을 갖는 스캐너와 같은 이미징 장치의 렌즈의 개구수(numerical aperture)를 효과적으로 증가시킨다. 이는 이미징 장치의 최종 표면과 반도체 웨이퍼의 상부 표면 사이에 상대적으로 고굴절 인덱스 유체(예를 들어, 침지 유체)를 사용함에 의해 달성된다. 침지 유체는 공기 또는 비활성 가스 매체를 사용한 경우보다 훨씬 많은 양의 빛이 레지스트 층에 집중되게 할 수 있다.

[0005] 레일리 방정식(Rayleigh equation)에 의해 정의되는 이론적 분해 한계(resolution limit)를 아래에

나타내었다:

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

[0006]

상기 식에서, k_1 은 공정 인자(process factor)이고, λ 는 이미징 툴의 파장이며, NA 는 이미징 렌즈의 개구수이다. 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, 193nm 침지 스캐너가 유일하게 36nm 절반(half)-피치 라인 및 스페이스 패턴을 분해할 수 있다. 접촉 홀 또는 임의의 2D 패턴을 프린팅하기 위한 해상도는, k_1 에 대한 이론적 한계가 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 50nm로 제한된다. 표준 침지 리소그래피 공정은 보다 높은 해상도를 요구하는 장치의 제조에는 일반적으로 적합하지 않다.

[0008]

보다 높은 해상도를 달성하고 기준의 제조 툴의 능력을 확대하기 위한 노력으로, 다양한 더블 패터닝 기술이 제안되어 왔다. 그러한 기술의 하나가 자기 정렬 더블 패터닝(self-aligned double patterning, SADP)이다. 이 공정에서는, 스페이서 층을 미리-패턴화된 라인 위에 형성한다. 이어서 에칭하여 상기 라인 및 스페이스의 수평면상의 모든 스페이서 층 물질을 제거하고, 라인의 사이드월(sidewall)상의 물질만을 남긴다. 이후, 원래의 패턴화된 라인을 에칭시키고, 하나 이상의 하부(underlying) 층을 에칭하기 위해 마스크로 사용된 사이드월 스페이서를 남긴다. 각 라인마다 2개의 스페이서가 있으므로, 라인 밀도는 효과적으로 두 배가 된다. 스페이서 방법은 단 1회의 리소그래피 노광만을 요하는 점에서, 이전에 기재된 기술과 비교하여 특유하다. 그 결과로, 연속적 노광 사이의 오버레이(overlap)와 관련된 문제를 피할 수 있다.

[0009]

미국특허출원공개 제2009/0146322A1호는 희생적 제1 패턴은 폴리실리콘을 포함할 수 있고, 스페이서 층은 실리콘 나이트라이드, 실리콘 옥사이드 또는 실리콘 옥시나이트라이드를 포함할 수 있는 자기 정렬 스페이서 더블 패터닝 방법을 개시하고 있다. 이 문헌은 상기 물질이 침착(deposition) 공정, 예컨대 물리적 증기 침착, 화학적 증기 침착, 전기화학적 침착, 분자 빔 에피택시(epitaxy) 또는 원자 층 침착에 의해 코팅되는 것을 추가로 개시하고 있다. 그러나 이러한 침착 공정은 반복된 에칭 단계를 요하며, 이는 비용면에서 효율적이지 못하다. 예를 들어, 실리콘 옥시나이트라이드가 사이드월 스페이서 물질로서 침착되는 경우, 공정은 레지스트 트림(trim) 에칭, 무정형 탄소층으로의 패턴 전달 에칭, 클리닝, 무정형 탄소 템플레이트 위로 나이트라이드의 침착, 나이트라이드 탑을 개방하기 위한 에칭, 무정형 탄소 코어의 애쉬(ash), 실리콘 옥사이드로의 패턴 전달 에칭 및 실리콘 옥사이드 트림 에칭과 같은 수많은 단계를 수반할 수 있다. 따라서 패턴 형성 및 스페이서 층의 코팅을 위해, 침착 공정의 사용을 피하는 자가 정렬 스페이서 방법을 이용하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010]

당업계의 현 기술 수준과 관련된 하나 이상의 상술한 문제점들을 해결하는 다중 패터닝 공정에 대한 필요성이 당업계에 지속적으로 있어 왔다.

과제의 해결 수단

[0011]

본 발명의 제1 층면에 따라, 자기 정렬 스페이서 다중 패턴화 방법이 제공된다. 상기 방법은 (a) 패턴화될 하나 이상의 층을 포함하는 반도체 기판을 제공하는 단계; (b) 제1 수지 성분 및 제1 광활성 성분을 포함하는 제1 감광성 조성물의 제1 층을 패턴화될 하나 이상의 층 상에 도포하는 단계; (c) 제1 층을 패턴화 포토마스크를 통해 활성화 조사선에 노광시키는 단계; (d) 노광된 제1 층을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 단계; (e) 하드 베이킹 공정에서 레지스트 패턴을 열처리하는 단계; (f) 하드베이킹된 레지스트 패턴을 레지스트 패턴의 표면을 알칼리성으로 하기에 효과적인 물질로 처리하는 단계; (g) 제2 수지 성분 및 광산 발생제를 포함하는 제2 감광성 조성물의 제2 층을 패턴화될 하나 이상의 층 상에 레지스트 패턴의 알칼리 표면과 접촉하여 도포하는 단계; (h) 제2 층을 활성화 조사선에 노광시키는 단계; 및 (i) 노광된 제2 층을 현상하여 패턴화될 하나 이상의 층 상에 제2 층의 현상 동안 제거되지 않는 제2 층 부분들을 포함하는 스페이서를 형성하는 단계를 포함한다.

[0012]

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

도면의 간단한 설명

[0013]

도 1A-I는 본 발명에 따른 자기 정렬 스페이서 다중 패터닝 방법에 대한 제1 예시적 공정 과정을 획단도로 나타낸 것이고;

도 2A-J는 본 발명에 따른 자기 정렬 스페이서 다중 패터닝 방법에 대한 제2 예시적 공정 과정을 획단도로 나타낸 것이며;

도 3A-H는 본 발명에 따른 자기 정렬 스페이서 다중 패터닝 방법에 대한 제3 예시적 공정 과정의 평면도(top-down view)를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014]

이하 본 발명을, 본 발명에 따른 자기 정렬 스페이서 다중 패터닝 방법에 대한 제1 예시적 공정 과정을 획단도로 나타낸 도 1A-I를 참조하여 설명한다.

[0015]

도 1A는 기판(100)을 도시한 것으로, 그 표면상에 형성된 다양한 층 및 피처를 포함할 수 있다. 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 단일 크리스탈 실리콘 또는 화합물 반도체 웨이퍼와 같은 반도체 웨이퍼이며, 그 표면상에 형성된 하나 이상의 층 및 패턴화된 피처를 가진다. 패턴화된 하나 이상의 층(102)은 기판(100) 위에 제공될 수 있다. 임의로, 하부 베이스 기판 물질 자체도 패턴화될 수 있는데, 예를 들어 기판 물질 내에 트렌치(trenches)를 형성하고자 할 때이다. 베이스 기판 물질 자체를 패터닝할 경우, 패턴은 기판의 층 내에 형성된다고 인정된다.

[0016]

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, 단-결정 실리콘과 같은 반도체층 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 에칭될 층은 플라즈마-증강 CVD, 저압력 CVD 또는 에피택시 성장과 같은 화학적 증기 증착법(CVD); 스퍼터링 또는 증발과 같은 물리적 증기 증착법(PVD); 또는 일렉트로플레이팅법 등과 같은 다양한 기술로 형성될 수 있다. 에칭될 하나 이상의 층(102)의 두께는 형성될 물질 및 장비에 의존하여 변경된다.

[0017]

에칭될 특정 층, 필름 두께 및 사용될 광리소그라피 물질 및 방법에 따라, 층(102) 위에 하드 마스크층(103) 및/또는 바닥 항반사 코팅(BARC; 104)을 배치하고 그 위에 포토레지스트층이 코팅되는 것이 요망될 수 있다. 하드마스크층은, 예를 들면, 매우 얇은 레지스트층과 함께 에칭될 층이 상당한 에칭 깊이를 필요로하고/거나 특정 부식제가 레지스트 선택성이 낮은 경우, 그 사용이 요망될 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. 통상적인 물질은, 예를 들면, 텅스텐, 티타늄, 티타늄 니트라이드, 티타늄 옥사이드, 지르코늄 옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 옥시니트라이드, 하프늄 옥사이드, 무정형 카본, 실리콘 옥시니트라이드 및 실리콘 니트라이드를 포함한다. 하드마스크층(103)은 복수 또는 단수의 상이한 물질층을 포함할 수 있다. 하드마스크층은 예를 들면, 화학적 또는 물리적 증착기술에 의해 형성될 수 있다.

[0018]

기판 및/또는 하부층이 포토레지스트 노출 동안 입사광선의 상당량을 반사하여 형성되는 패턴의 품질에 유해한 영향을 줄 수 있는 경우, 바닥 항반사 코팅(104)이 요망된다. 이러한 코팅은 초점심도, 노출위도, 라인폭의 균일성 및 CD 조절을 개선할 수 있다. 항반사 코팅은 일반적으로 레지스트가 심자외선(300 nm 이하), 예를 들면 KrF 엑시머 레이저광(248 nm), ArF 엑시머 레이저광(193 nm), 전자빔 및 소프트 x-레이에 노출될 때 사용된다. 항반사코팅(104)은 단수 또는 복수의 상이한 층을 포함할 수 있다. 적합한 항반사물질 및 형성방법은 본 기술분야에 공지이다. 항반사 물질은 상업적으로 입수할 수 있으며, 예를 들면 롬 앤 하스 전기물질 LLC(말보로, MA USA)에서 AR 상표로 시판되는 ARTM 40A 및 ARTM 124 항반사제를 들 수 있다.

[0019]

제1 감광성 조성물을 항반사층(104, 존재하는 경우)위의 기판에 적용하여 제1 감광층(106)을 형성한다. 제1 감광층 조성물은 레진 성분 및 광활성 성분을 포함한다. 본 발명에서 "감광성 물질", "감광성 조성물" 및 "포토레지스트"는 상호호환적으로 사용된다. 적합한 포토레지스트 물질은 본 기술분야에 공지되어 있으며, 예를 들면 아크릴레이트, 노볼락 및 실리콘 화학에 기초한 물질들이다. 적합한 레지스트는 예를 들면 미국 출원 공개

US20090117489A1, US20080193872A1, US 20060246373A1, US20090117489A1, US20090123869A1 및 미국특허 제7,332,616호에 개시되어 있다. 본 발명의 제1 레지스트 패턴의 형성방법에 사용되는 포토레지스트물질은 포지티브- 및 네거티브- 작용성 물질 양자를 포함한다.

[0020] 적합한 포지티브-작용성 물질은 포지티브-작용성 화학 증폭 포토레지스트를 포함하며, 이는 조성물의 하나 이상의 성분의 산-불안정성기(acid labile groups)의 광산-촉진 탈보호 반응(photoacid-promoted deprotection reaction)을 진행시켜 레지스트의 코팅층의 노출 영역이 미노출 영역보다 수성 현상제에 더욱 가용성이 되도록 한다. 전형적인 포토레지스트 레진의 광산-불안정성기는 3차 비-사이클릭 알킬 카본(예, t-부틸) 또는 에스테르의 카복실 산소에 공유결합된 3차 알리사이클릭 카본(예, 메틸아다만틸)을 함유하는 에스테르기를 포함한다. 아세탈 광산-불안정성기 또한 통상적으로 사용된다.

[0021] 적합한 네거티브-작용성 레지스트는 통상 교차결합 성분을 포함한다. 교차결합 성분은 통상적으로 별도의 레지스트 성분으로 존재한다. 멜라민과 같은 아민-기초의 교차결합제, 예를 들면, 사이멜 멜라민 레진이 통상적이다. 본 발명에 유용한 네거티브-작용 포토레지스트 조성물은 산 노출시 경화, 교차결합 또는 고화하는 물질 및 본 발명의 광활성 성분의 혼합물을 포함한다. 특히 유용한 네거티브 작용성 조성물은 폐놀성 수지와 같은 레진 바인더, 교차결합제 성분 및 광활성 성분을 포함한다. 이러한 조성물 및 그 사용은 유럽특허 EP0164248B1 및 EP0232972B1, 및 미국특허 제5,128,232호에 개시되어 있다. 레진 바인더 성분으로 사용되는 전형적인 폐놀성 수지는 상술한 것과 같은 노볼락 및 폴리(비닐페놀)들을 포함한다. 전형적인 교차결합제는 멜라민, 글리콜우릴 등을 포함하는 아민-기초물질, 벤조구아나민-기초 물질 및 요소-기초 물질들을 포함한다. 멜라민-포름알데하이드 레진이 일반적으로 가장 전형적으로 사용된다. 교차결합제는 상업적으로 입수 가능하며, 예컨대 사이텍 산업에서 상표명 Cymel 300, 301 및 303로 시판하는 멜라민 레진; 사이텍 산업에서 상표명 Cymel 1170, 1171, 1172로 시판중인 글리콜우릴 레진; 테크노 아ックス사에서 상표명 Beetle 60, 65 및 80로 시판중인 요소-기초 레진; 및 사이텍 산업에서 상표명 Cymel 1123 및 1125로 시판중인 벤조구아나민레진을 들 수 있다. 서브-200 nm 파장, 예컨대 193 nm에서 이미징하는데 사용되는 전형적인 네거티브-작용성 포토레지스트는 국제출원 공개 WO 03077029에 개시되어 있다.

[0022] 제1 감광성 조성물의 레진은 바람직하게 레지스트 조성물에 알칼리 수성 현상성을 부여하는 기능기를 가진다. 예를 들면, 통상 하이드록실 또는 카복실레이트와 같은 극성 기능기를 포함하는 레진 바인더이다. 레진 성분은 조성물 내에서, 포지티브-작용성 물질의 경우 노출영역에, 또는 네거티브-작용성 물질의 경우 미노출 영역에, 수성 알칼리용액과 같은 현상제 용액에 현상성을 부여하기에 충분한 양으로 사용된다. 레진 성분은 통상 레지스트의 총 고형분의 약 70 내지 97 wt%를 구성한다.

[0023] 본 감광성 조성물은 추가적으로, 활성화 광선에 노출시 조성물의 코팅층에 잠상(latent image)을 생성하기에 충분한 양으로 사용되는 광활성 성분을 포함한다. 예를 들면, 광활성 성분은 레지스트의 총 고형분의 약 1 내지 20 wt%의 양으로 적합하게 존재한다. 레지스트 조성물의 전형적인 광활성 성분은 하나 이상의 광산 발생제이다. 적합한 PAGs는 화학 증폭 포토레지스트 분야에 공지되어 있으며, 예를 들면 하기를 포함한다: 오늄염, 예를 들면 트리페닐 설포늄염, 니트로벤질 유도체, 설폰산 에스테르, 디아조메탄 유도체, 글리وكсим 유도체, N-하이드록시이미드 화합물의 설폰산 에스테르 유도체 및 할로겐-함유 트리아진 화합물.

[0024] 레지스트의 전형적인 임의의 첨가제는 현상된 레지스트 릴리프 이미지의 해상도를 개선시킬 수 있는 부가 염기(added base), 특히 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAH), 또는 테트라부틸암모늄 락테이트이다. 193 nm에서 이미지화된 레지스트에 대해서, 전형적인 부가 염기는 디아자바이사이클로운데센(diazabicyclo undecene) 또는 디아자바이사이클로노넨(diazabicyclononene)과 같은 헌더드(hindered) 아민이다. 이 부가 염기는 적절하게는 상대적으로 적은 양으로, 예컨대 전체 고체에 대하여 상대적으로 약 0.03 내지 5 wt%로 사용된다.

[0025] 본 발명에 따라 사용되는 포토레지스트는 다른 임의의 물질들을 또한 함유할 수 있다. 예를 들어, 다른 임의의 첨가제는 줄무늬 방지제(anti-striation agent), 가소제 및 속도 증강제(speed enhancer)를 포함한다. 이러한 임의의 첨가제는 전형적으로 낮은 농도(minor concentration)로 포토레지스트 조성을 내에 존재할 것이다, 단, 필러(filler) 및 염료(dye)는 예외인데, 이들은 상대적으로 높은 농도, 예컨대 레지스트의 건조 성분 총중량을 기준으로 약 0.1 내지 10 wt%의 양으로 존재할 수 있다.

[0026] 본 발명에 유용한 포토레지스트는 공지된 방법에 따라 일반적으로 제조된다. 예를 들어, 포토레지스트의 성분들을 적절한 용매, 예컨대, 2-메톡시에틸 에테르(디글라임(diglyme)), 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르와 같은 글리콜 에테르; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트; 에틸 락테이트 또는 메틸 락테이트와 같은 락테이트; 프로피오네이트, 특히 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트 및 에

틸 에톡시 프로피오네이트; 메틸 셀로솔브 아세테이트와 같은 셀로솔브(Cellosolve) 에스테르; 틀루엔 또는 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 또는 메틸에틸 케톤, 사이클로헥사논 및 2-헵타논과 같은 케톤에 용해시키는 것에 의해 레지스트가 코팅 조성물로서 제조될 수 있다. 전형적으로, 포토레지스트의 고체 함량은 포토레지스트 조성물의 총중량을 기준으로 약 2 내지 25 wt% 사이에서 다양하다. 이러한 용매들의 블렌드(blend)도 또한 적절하다.

[0027] 본 발명의 방법은 다양한 이미징 파장, 예컨대, 400 nm 이하(sub-400 nm), 300 nm 이하(sub-300 nm) 또는 200 nm 이하(sub-200 nm)의 노출 파장을 갖는 조사선과 함께 사용가능하며, 전형적인 노출 파장은 I-라인(365 nm), 248 nm 및 193 nm, 그리고 EUV 및 157 nm이다. 예시적인 측면에서, 포토레지스트는 193 nm와 같은 200 nm 이하 파장으로 이미지화하는 데 사용하기에 적절하다. 이러한 파장에서는, 건식(dry) 공정이 사용될 수도 있지만 침지(immersion) 리소그라피의 사용이 전형적이다. 침지 리소그라피에서는, 약 1에서 약 2 사이의 굴절율(refractive index)을 갖는 유체(즉, 침지 유체)가 노광 도구와 포토레지스트 층 사이에서 노광 동안 유지된다. 탑코트(topcoat)층이 전형적으로 포토레지스트 층 위에 놓여져 침지 유체와 포토레지스트 층 간의 직접 접촉을 방지하여 포토레지스트의 성분들이 침지 유체 내로 침출(leaching)하는 것을 막는다.

[0028] 감광성 조성물은 스핀-코팅, 디핑(dipping), 롤러-코팅 또는 다른 통상적인 코팅 기술에 의해 기판에 도포될 수 있다. 이들 중에서, 스핀-코팅이 전형적이다. 스핀-코팅에 있어서 코팅 용액의 고체 함량은, 활용되는 특정 코팅 장비, 용액의 점도, 코팅 도구의 속도 및 스피닝에 허용되는 시간의 양에 기초하여 원하는 필름 두께를 얻고자 조절될 수 있다. 제1 감광층(106)의 전형적인 두께는 약 500 내지 1500Å이다. 제1 감광층은 다음으로, 층내의 용매 함량을 최소화하고자 소프트베이킹될 수 있고, 이로 인해 끈적이지 않는(tack-free) 코팅을 형성하며 기판에 대한 층의 부착력을 향상시킨다. 소프트베이킹은 핫플레이트 상에서 또는 오븐 내에서 수행될 수 있으며, 전형적으로는 핫플레이트로 한다. 소프트베이킹 온도 및 시간은, 예컨대 감광층의 특정물질 및 두께에 의존할 것이다. 전형적인 소프트베이킹은 약 90 내지 150°C의 온도에서 약 30 내지 90초의 시간 동안 수행된다.

[0029] 제1 감광층(106)이 침지 리소그라피 도구, 예컨대 193 nm 침지 스캐너를 사용하여 노광된다면, 탑코트층(표시되지 않음)이 감광층(106) 위에 배치될 수 있다. 이러한 탑코트층은 침지 유체와 하부 감광층 사이의 배리어로서 작용할 수 있다. 이러한 방식으로 감광 조성물 성분들이 침지 유체 내로 침출하는 것(이는 광학 렌즈의 오염과 침지 유체의 유효 굴절율 및 전달 물성의 변화를 낳을 수 있다)이 최소화되거나 방지된다. 적절한 탑코트 조성물, 예컨대 OPTICOAT™ 2000(롬 앤드 하스 일렉트로닉 머티리얼즈)과 같은 OPTICOAT™ 탑코트 물질들이 상업적으로 입수가능하며, 다른 것들, 예컨대 미국특허출원공개공보 제2006/0246373A1호 및 미국가출원 제61/204,007호(2008. 12. 31. 출원)에 기재된 것들이 당 분야에 알려져 있다. 이러한 조성물들은 감광 조성물에 대한 참조로 상기 기재된 바와 같은 임의의 적절한 방법에 의해 감광층 위에 도포될 수 있으며, 스핀 코팅이 전형적이다. 탑코트층 두께는 전형적으로 $\lambda/4n$ (또는 그의 홀수배(odd multiple))이며, 여기서 λ 는 노광 조사선의 파장이고, n은 탑코트층의 굴절율이다. 탑코트층이 존재한다면, 제1 감광층(106)은 탑코트층이 도포되기 전보다는 도포된 후에 소프트베이킹될 수 있다. 이 방식으로, 용매가 단일 열처리 단계에서 두 층 모두로부터 제거될 수 있다.

[0030] 제1 감광층(106)은 다음으로, 제1 포토마스크(110)를 통해 활성화 조사선(108)에 노출되어 노광 영역과 비노광 영역 사이의 용해도 차이를 만들어 낸다. 예시된 바와 같은 포지티브-작용성 물질의 경우, 포토마스크가 광학적으로 투명하고 광학적으로 불투명한 영역을 가지며, 광학적으로 투명한 영역이 후속 현상 단계에서 제거되어야 할 감광층 영역에 대응한다. 네가티브-작용성 물질의 경우, 광학적으로 불투명한 영역이 현상으로 제거되어야 할 레지스트층 부분과 대응할 것이다. 노광 에너지는 전형적으로 약 1 내지 100 mJ/cm²이며, 노광 도구 및 감광 조성물의 성분들에 의존한다. 여기에서 조성물에 대해 활성화인 조사선에 감광 조성물을 노출한다는 언급은, 그 조사선이 광활성 성분의 반응을 야기하는 것, 예컨대 광산 발생제 화합물로부터 광산을 생성시키는 것 등에 의해 감광 조성물 내에 잠상을 형성할 수 있음을 나타낸다. 감광 조성물은 전형적으로 짧은 노출 파장, 특히 400 nm 이하, 300 nm 이하 또는 200 nm 이하의 노출 파장에 의해 광활성화되며, 전형적인 노출 파장은 I-라인(365 nm), 248 nm 및 193 nm, 그리고 EUV 및 157 nm이다.

[0031] 제1 감광층(106)의 노광에 이어서, 감광층의 노광후 베이킹(post exposure bake (PEB))이 전형적으로 이 층의 연화점 이상 온도에서 실행된다. PEB는, 예컨대 핫플레이트 위에서 또는 오븐 내에서 수행될 수 있다. PEB를 위한 조건은, 예컨대 감광층의 특정 물질 및 두께에 의존할 것이다. PEB는 전형적으로 약 80 내지 150°C의 온도에서 약 30 내지 90초의 시간 동안 수행된다.

[0032] 노광된 감광층(106)은 다음으로, 현상되어 도 1B에 나타낸 바와 같은 제1 레지스트 패턴(106')을 형성한다. 현상제 물질은 감광층(106)의 특정 물질에 의존하며, 적절한 현상제 및 현상 기술들이 당 분야에 알려져 있다. 전

형적인 현상제는 수성 염기성 현상제, 예컨대 4차 암모늄 하이드록사이드 용액, 예컨대 테트라-알킬 암모늄 하이드록사이드 용액, 예컨대 0.26 N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드를 포함한다.

[0033] 현상에 이어서, 제1 레지스트 패턴(106')은 제1 하드베이킹(hardbake) 공정에서 열처리되어, 패턴을 건조시키고도 1C에 나타낸 바와 같은 경화된 레지스트 패턴(106")을 형성한다. 이 열처리는 뒤이어서 레지스트 패턴에 적용되는 표면처리 화학물질의 흡착을 촉진한다고 믿어진다. 하드베이킹은 전형적으로 핫플레이트 또는 오븐으로 수행되며, 전형적으로 약 150°C 이상의 온도, 예컨대 약 170 내지 180°C에서 약 30 내지 120초의 시간 동안 수행된다.

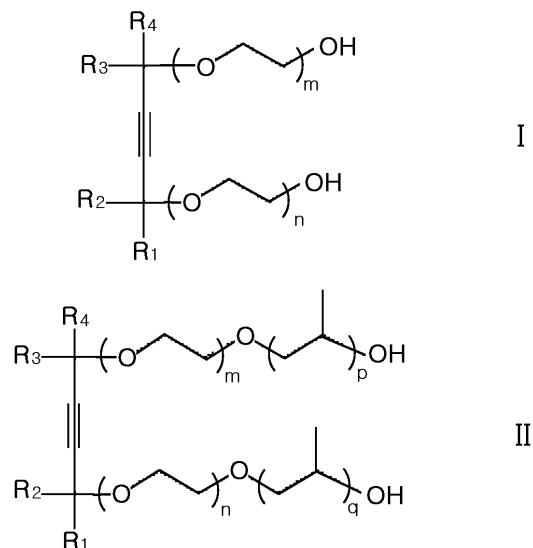
[0034] 도 1D와 관련하여, 하드베이킹된 제 1 레지스트 패턴 106"을 레지스트 패턴의 표면을 알칼리성으로 만드는데 효과적인 물질로 처리한다. 알칼리성 표면은, 후에 레지스트 패턴 상에 도포되는 감광층을 노광시키는 동안 반응을 억제시킨다. 예를 들면, 양성 작용성 감광층의 경우, 밑에 놓인 알칼리 처리된 레지스트 패턴의 바로 근처의 영역에서 산축매 탈보호 반응을 억제시킨다. 따라서, 감광층의 일부는 현상후에 그 영역에 남아있게 된다.

[0035] 이에 한정되는 것은 아니나, 특히 적절한 물질은 알칼리성 물질 및 알칼리성 물질과 상이한 계면활성제를 포함한다. 계면활성제는 레지스트 패턴을 처리한 알칼리성 물질 상에 제 2 레지스트의 코팅층을 실질적으로 균일하게 형성시키는 것을 촉진하는 것으로 알려져 있다.

[0036] 알칼리성 물질은 다양한 형태를 취할 수 있어서, 적당한 용매에 고체 화합물을 용해시킴으로써 형성되는 용액 형태일 수 있다. 레지스트 패턴을 처리하는데 적절한 알칼리성 물질은, 예를 들면, 테트라-알킬 암모늄 하이드록사이드 용액, 이를 테면, 0.26 노르말농도(N)(2.38 wt%) 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH)와 같은 4급 수산화암모늄 용액 등의 수성 염기 현상액을 포함한다. 알칼리성 물질 및 조성물에서 다르게 사용되는 용매 물질은 밑에 놓인 포토레지스트를 용해시키지 않거나 용해를 최소화시켜야 한다. 알칼리성 물질(물, 알코올 등의 임의의 용매가 없는)은 일반적으로 조성물 내에서, 총 조성물을 기준으로 약 1 내지 10 wt%의 양으로 존재한다.

[0037] 레지스트 패턴 처리 조성물에 적절한 계면활성제는 친수성 및 소수성을 동시에 갖는 것을 의미하는, 양친매성 (amphiphilic nature)을 나타내는 것들을 포함한다. 양친매성 계면활성제는 물에 강한 친화력을 갖는 친수성 머리 부분 또는 부분들과, 친유성이면서 물에 반발하는 긴 소수성 꼬리를 갖는다. 적절한 계면활성제는 이온성(즉, 음이온성, 양이온성) 또는 비이온성일 수 있다. 계면활성제의 또 다른 예들은 실리콘 계면활성제, 폴리(알킬렌 옥사이드) 계면활성제 및 불소계 계면활성제를 포함한다. 수성 용액에 사용하기에 적합한 비이온성 계면활성제에는, TRITON® X-114, X-100, X-45, X-15 등의 옥틸 및 노닐 폐놀 에톡실레이트, 및 TERGITOL™ TMN-6(The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA)등의 분지형 2차 알코올 에톡실레이트 등이 포함되나, 이에 한하지 않는다. 계면활성제의 또 다른 예에는, 알코올(1차 및 2차) 에톡실레이트, 아민 에톡실레이트, 글루코사이드, 글루카민, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리(에틸렌 글리콜-코-프로필렌 글리콜), 또는 McCutcheon's Emulsifiers and Detergents(Glen Rock, N.J. 저, Manufaturers Confectioners Publishing 사 2000년 출판, North American Edition)에 개시된 기타 계면활성제가 포함된다.

[0038] 비이온성 계면활성제는 하기식으로 나타나는 아세틸렌의 디올 유도체와 같은 계면활성제가 적절할 수 있다:

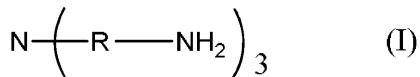


[0039]

[0040] 상기 식에서, R_1 및 R_4 는 3 내지 10 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 분기쇄 알킬; R_2 및 R_3 는 H 또는 1 내지 5 탄소원자를 적절하게 갖는 알킬쇄; 및 m , n , p , 및 q 는 0 내지 20의 수이다. 이러한 계면활성제는, *Air Products and Chemicals* 사(Allentown)의 상품명 SURFYNOL® 및 DYNOL®로부터 상업적으로 이용가능하다.

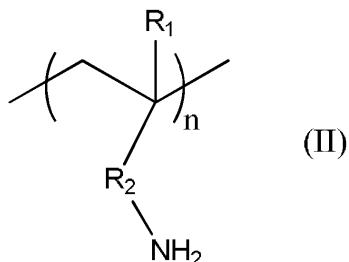
[0041] 본 발명의 코팅 조성물에 사용하기에 적합한 추가적인 계면활성제에는, 트리-블록 EO-PO-EO 코폴리머 PLURONIC® 25R2, L121, L123, L31, L81, L101 및 P123(BASF 사) 등의 기타 폴리머 화합물이 포함된다.

[0042] 특히 적절한 계면활성제에는, 아민류, 일반적으로 1급 및 2급 아민류, 즉, 각각 하나 이상의 1급 아민기 및 하나 이상의 2급 아민기를 포함하는 아민, 및 이들의 조합이 포함된다. 1급 및/또는 2급 아민기 외에 3급 아민기가 존재할 수 있다. 일반적으로, 아민은 다기능성 아민이다. 아민은 디아민, 트리아민, 또는 테트라-아민 등의 폴리아민일 수 있다. 적절한 1급 아민류에는 하기 식(I)의 화합물이 포함된다:



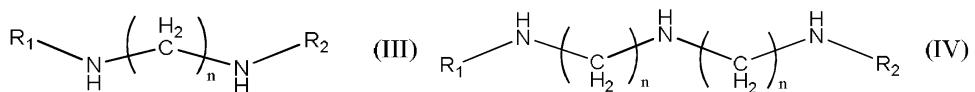
[0043]

[0044] 상기 식에서, R 은 임의로 치환된 알킬, 이를 테면, 메틸, 에틸 또는 프로필, 일반적으로 에틸 등의 임의로 치환된 C1 내지 C6 알킬 등으로부터 선택된다. 기타 적절한 1급 아민류는 하기 식(II)로 나타나는 폴리(알릴 아민류)를 포함한다:

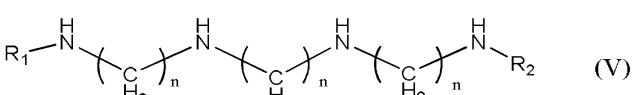


[0045]

[0046] 상기 식에서, R_1 은 수소 및 임의로 치환된 알킬, 이를 테면, C1 내지 C3 알킬로부터 선택되고; R_2 는 임의로 치환된 알킬렌, 이를 테면, C1 내지 C6 알킬렌, 일반적으로 메틸렌 또는 에틸렌으로부터 선택되며; n 은 3 이상의 정수이다. 화학식(N-II)의 예시적인 1급 아민에 있어서, R_1 은 수소 및 R_2 는 메틸렌이다. 기타 적절한 아민류에는 하기 일반식(III), (IV), 및 (V)로 표시되는 것들이 포함된다:

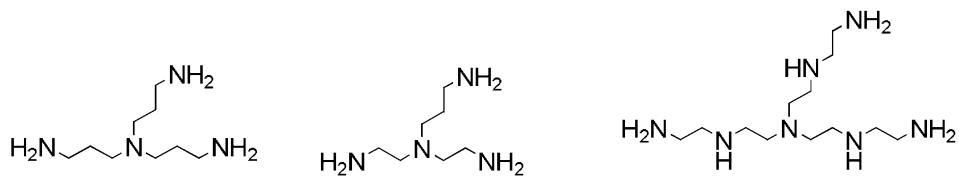


[0047]



[0048]

[0049] 상기 식에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 1 내지 10 탄소원자의 알킬기이고, n 은 1 내지 10의 정수이다. 기타 적절한 아민류는 하기를 포함한다:

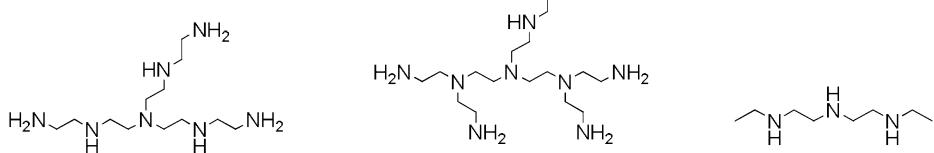


[0050]

A-1

A-2

A-3

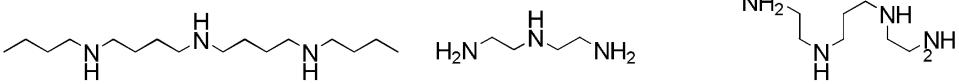


[0051]

A-4

A-5

A-6



[0052]

A-7

A-8

A-9

[0053] 여기에서, 트리스(2-아미노에틸)아민(TAEA)가 특히 바람직하다.

[0054] 계면활성제는, 일반적으로 조성물 내에서 상대적으로 적은 양, 예를 들면, 조성물 내의 총 고체의 중량(총 고체는 용매 담체를 제외한 모든 조성물 성분임)을 기준으로, 0.01 내지 5 wt%, 예를 들면, 0.01 내지 1 wt%로 존재한다.

[0055] 레지스트 패턴 처리 조성물은 알칼리성 물질 및 계면활성제 성분 외에도 하나 이상의 임의의 성분을 포함할 수 있다. 예를 들면, 조성물은 알칼리성 물질 및 계면활성제에 사용되는 임의의 용매 외에 하나 이상의 용매를 포함할 수 있다. 상술한 바와 같이, 알칼리성 물질 및 조성물에서 다르게 사용되는 용매 물질은 밑에 놓인 포토레지스트를 용해시키지 않거나 용해를 최소화시켜야 한다. 따라서, 적절한 용매는, 밑에 놓인 특정 레지스트 물질에 의존하여, 예를 들면, 물 및 n-부탄올과 같은 알코올을 포함할 수 있다. 임의의 성분은 또한, 열적 염기 발생제 화합물 및/또는 광염기 발생제 화합물 등, 하나 이상의 염기 발생제 화합물을 포함한다.

[0056] 포토레지스트 패턴 처리 조성물은, 알칼리성 물질과 계면활성제 화합물, 및 용매 및 염기 발생제 화합물과 같은 임의의 추가 성분을 임의의 순서로 혼합하여 제조할 수 있다. 하나 이상의 성분들이, 고체 또는 적절한 용매를 사용하는 미리 혼합하는 용액으로 추가될 수 있다.

[0057] 바람직하게, 알칼리 처리에는 4급 암모늄 하이드록시드 및 아민으로의 처리가 포함된다. 4급 암모늄 하이드록시드 물질 및 아민은, 예를 들면, 미리 혼합된 용액으로부터 도포하거나, 물질들을 동시에 도포함으로써, 동시에 기판에 도포할 수 있으나, *in situ*로 형성되는 경우에는 서로 구별된다. 바람직하게, 4급 암모늄 하이드록시드 물질 및 아민은 순차적으로 도포된다. 4급 암모늄 하이드록시드 및 아민 물질들은 액체, 기체 또는 증기로 도포될 수 있고, 예를 들면, 스판-코팅, 딥핑, 증기-코팅, 화학 증착(CVD) 또는 기타 통상적인 코팅술로 도포될 수 있다. 이들 중, 액체 물질의 스판-코팅이 일반적이다. 일반적으로, 4급 암모늄 하이드록시드 및 아민 물질은 수성 용액(들)으로 도포될 수 있다. 4급 암모늄 하이드록시드 및 아민이 동시에 도포되는 경우, 표면 처리된 기판을, 예를 들면, 탈이온수로 세정할 수 있다. 4급 암모늄 하이드록시드 및 아민 물질을 순차적으로 도포하는 경우, 아민은 세정수로도 작용하는 수성 용액으로 도포될 수 있다. 표면 처리된 기판을 임의로, 예를 들면, 과량의 조성물의 제거하기 위해 탈이온수로 세정할 수 있다.

[0058] 제1 레지스트 패턴의 임계 치수(critical dimension, CD)(106")는 표면 처리의 결과 레지스트 패턴의 오리지널 CD(106')와 비교시 약간 감소한다. 이 CD 감소가 표면 처리 동안 제1 레지스트 패턴의 후속 현상에 기여할 것으로 생각된다. 표면 처리가 알카라인이며, 처리 전의 것보다 라인 폭 거칠기(roughness)가 덜한 변형된 제1 레지스트 패턴 표면(112)을 형성한다.

[0059] 상기 기재된 것 같은 제2 감광 조성물이 제1 레지스트 패턴(106") 및 BARC 층(104) 위에 코팅되어 도 1E에서 나

타낸바 같은 제2 감광층(114)을 형성한다. 레지스트 패턴 상의 알카라인 표면이 레지스트 패턴 위에 후속적으로 적용되는 포토레지스트 층 내에서의 노광 동안 광반응을 방해할 것으로 생각된다. 예를 들면, 포지티브 작용성 제2 감광층의 경우, 하부 알카라인-처리된 레지스트 패턴의 바로 가까이에 있는 지역에서 상기 층 내에서의 탈보호 반응을 막는다. 그 결과, 제2 감광층의 특정 양이 현상 후에도 그들 지역 내에 남아있을 수 있다.

[0060] 다르게 언급되는 경우를 제외하고는 제2 감광 조성물은 상기에서 제1 감광층과 관련하여 언급된 것과 물질 및 조건을 포함하는 동일한 방식에 의하여 적용되거나 처리될 수 있다. 제1 감광층(106)이 포지티브- 또는 네거티브-작용성일 수 있는 반면에, 제2 감광층(114)은 전형적으로 포지티브-작용성이다. 예시된 제조 공정에서 제1 및 제2 감광 조성물 모두 포지티브-작용성이다. 이러한 경우, 제1 및 제2 감광층용으로 각기 다른 물질이 적용되어서 제1 레지스트 패턴(106")이 제2 감광층(114)의 공정 동안 제거되지 않을 수 있다. 예를 들면, 제1 감광층은 제2 감광층보다 높은 특징적인 노광 후 베이크 온도를 갖는 것이 선택될 수 있다. 이렇게 함으로써, 제2 감광층의 노광된 지역이 제1 레지스트의 노광된 지역 또한 제거됨이 없이 선택적으로 제거될 수 있게 해준다. 그러나 제1 레지스트 패턴(106")이 제2 감광층(114)이 현상되는 것과 동시에 제거되는 것을 원하는 수도 있다. 이 경우, 제1 및 제2 감광층에 동일 또는 유사한 물질이 사용될 수 있거나, 또는 제2 감광 조성물로서 제1 감광 조성물보다 더 높은 특징적인 노광 후 베이크 온도를 갖는 것을 선택할 수도 있다. 제1 레지스트 패턴(106") 및 제2 감광층(114)의 동시 현상의 경우에서의 공정 흐름에서는 도 1E로부터 1G로 건너뛸 수 있다.

[0061] 제2 감광층(114)은 전형적으로 이하에서 기술되는 후속 단계에서 제1 레지스트 패턴(106")의 제거를 촉진하기 위하여 표면 처리된 제1 레지스트 패턴(106")의 두께보다 얇은 두께로 코팅된다. 또한 제1 레지스트 패턴(106")을 제거하기 위하여, 사용되는 에천트(etchant)는 제2 감광 조성물에 비하여 제1 감광 패턴에 대한 뛰어난 선택성을 가져야만 한다. 따라서 제1 및 제2 감광 조성물은 반드시 달라야 한다. 예를 들면, 실세스퀴옥산-타입 폴리머 같은 실리콘계 폴리머를 제1 또는 제2 감광 조성물로 사용하는 반면에 실리콘 레진이 없는 것과 같은, 예컨대 아크릴레이트-, 노보락-, 또는 폐놀계-타입 포토레지스트, 다른 화학의 감광 조성물을 제1 또는 제2 감광 조성물의 다른 것으로 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0062] 제2 감광층(114)은 다음으로 소프트베이킹될 수 있다. 만약 제2 감광층(114)이 액침(immersion) 리소그래피 도구로 노광이 된다면, 상기 언급된 상도(topcoat) 층(나타내지 않음)이 제2 감광층(114)위에 배치될 수 있다. 만약 상도층이 사용된다면, 제2 감광층(114)이 상도층이 적용되기 전보다는 적용이 된 후에 소프트베이크될 수 있다.

[0063] 도 1(E) 관련하여서, 제2 감광층(114)은 활성화 조사선(108), 전형적으로 전면 노광(flood exposure)에 의해서, 즉 패턴화된 포토마스크의 사용 없이 노광된다. 노광된 제2 감광층은 노광 후 베이크에서 열 처리되고 현상된다. 제1 레지스트 패턴(106")의 알카라인-변형된 표면 지역(112)은 표면 지역의 근처 내에 제2 레지스트 층(114) 내의 광반응을 막는다. 그 결과, 도 1F에 나타낸 것처럼 제2 감광 조성물의 미반응 부분이 제1 레지스트 패턴(106")의 측벽 상에 스페이서(spacer)(114')로서 남는다. 이 시점에서, 만약 스페이서의 폭을 조절하는 것, 예를 들어 폭을 증가하는 것이 바람직하다면, 도 1에서 점선으로 된 화살표로 표시한 것처럼, 제1 하드베이크로부터 제2 감광 조성물의 부가 감광층의 현상까지의 공정 내의 일련의 단계들이 한 번 이상 반복될 수 있다.

[0064] 도 1G에 나타낸 것처럼, 제1 포토레지스트 패턴(106")은 다음으로 제거되어, 스페이서(114')를 남긴다. 스페이서는 전형적으로 제1 레지스트 패턴의 모든 측면의 표면상에 형성되고 레지스트 패턴이 중앙에 갖게 되기 때문에 이들은 일반적으로 폐환(closed-ring) 구조가 되게 된다. 따라서, 스페이서를 사용한 선형(line) 패턴을 형성하는 경우, 패턴의 말단을 제거함으로써 스페이서를 별개의 선형 패턴으로 분리하기 위하여 트리밍(trimming) 공정이 수행될 수도 있다. 트리밍 공정은 예를 들면, 공지된 에칭 기술을 사용하여 수행될 수 있다.

[0065] BARC 층(104)은 스페이서(114')를 에칭 마스크로서 사용하고, 하부 하드마스크 층(103)을 노광하여 선택적으로 에칭된다. 하드마스크 층은 다음으로 선택적으로 에칭되는데 다시 스페이서(114')를 에칭 마스크로서 사용하게 되는데, 그 결과 도 1H에서 나타낸 것 같은 패턴화된 BARC 및 하드마스크 층(104', 103')이 된다. 적절한 에칭 기술 및 BARC 층 및 하드마스크 층을 에칭하기 위한 화학적 성질은 당 분야에 공지되어 있고, 예를 들면 이들 층의 특정 물질에 좌우된다. 반응성 이온 에칭(reactive ion etching) 같은 드라이-에칭 공정이 전형적이다. 다음으로 스페이서(114') 및 패턴화된 BARC 층(104')이 기판으로부터 공지된 기술, 예를 들면 옥시겐 플라즈마 애싱(oxygen plasma ashing)에 의하여 제거된다.

[0066] 하드마스크 패턴(103')을 에칭 마스크로서 사용함으로써, 하나 이상의 층(102)이 선택적으로 에칭된다. 적절한 에칭 기술 및 하부 층을 에칭하기 위한 화학적 성질은 당 분야에 공지되어 있고, 반응성 이온 에칭 같은 드라이-에칭 공정이 전형적이다. 다음으로 패턴화된 하드마스크 층(103')이 공지된 기술, 예를 들면 반응성 이온 에칭

같은 드라이-에칭 공정을 사용하여 기판 표면으로부터 제거된다. 생성된 이중 패턴화된 구조는 도 1I에서 예시하는 것과 같은 예칭된 특징의 패턴이다. 다른 예시적인 방법에서, 층(102)을 하드마스크 층(103)의 사용 없이 직접 스페이서(114')를 사용하여 패턴화하는 것이 바람직할 수도 있다. 스페이서로 직접 패터닝하는 것이 적용 가능한지 여부는 포함되는 물질, 레지스트 선택성, 레지스트 패턴 두께 및 패턴 치수 같은 인자에 달려있다.

[0067] 도 2는 본 발명에 따른 자기 정렬 스페이서 다중 패터닝 방법의 추가의 예시적인 공정과정을 단면도로 나타낸다. 상기 공정 과정은 도 1에 나타난 이중 패터닝 기술이 변형된 것으로, 하나 이상의 추가의 스페이서 114a'가 각각 원래의 스페이서 114' 상에 형성되어 라인 피치를 추가적으로 감소시킨다. 다르게 언급되지 않는 한, 상기 도 1의 기재 내용은 도 2의 공정 과정에도 동일하게 적용된다.

[0068] 도 2A-F의 공정은 도 1A-F에 나타난 방법과 동일하게 실시된다. 도 2F에 나타난 바와 같이 스페이서 114'가 형성된 후, 제1 레지스트 패턴 및 제3 감광성 층으로부터 형성된 패턴 106'a이 동시에 제거되면서, 현상을 통한 첫번째 하드베이크로부터 시작되는 일련의 단계가 반복되는데 다만 이 때 다음 (제3) 감광성 층이 제1 감광성 층 106과 동일하거나 유사한 에치 선택성을 갖는 조성물이다. 제3 감광성 층은 추가적으로 포지티브로 작용해야 한다(positive-acting). 노광된 제3 감광층이 현상된 후, 제2 스페이서 106a'이 처음 형성된 스페이서 114'의 노광된 면에 남는다. 동일한 공정이 다시 반복되고, 이 때 제2 감광층 114와 동일하거나 유사한 에칭 선택성을 갖는 조성물의 제4 포지티브 작용층이 형성된다. 도 2G에 나타난 바와 같은 현상 후의 구조는 제2 스페이서 106a'의 노광된 면에 형성되는 제3 스페이서 114A'를 포함한다. 상기 스페이서 형성 공정은 임의로 추가적으로 1회 이상 반복될 수 있고 이때 제1 및 제2 감광성 층의 화학적 성질을 변화시켜 샌드위치 구조의 두 가지 유형의 추가적인 스페이서를 형성한다. 이후 제1 감광성 조성물 유형으로부터 포토레지스트 패턴 106", 106a"이 제거되고, 도 2H에 나타난 바와 같이 스페이서 114', 114a'가 남게된다. 도 1에 나타난 것과 동일한 방법으로, 상기 스페이서 114', 114a'가 에칭 마스크로 사용되어 하나 이상의 하부 층을 직접 패터닝하거나 하부 하드 마스크 층을 먼저 패터닝한 다음 하부 층을 패터닝 하기 위해 사용된다. 이는 도 2I-J에 기재되어 있다.

[0069] 도 3은 본 발명에 따른 자기 정렬 스페이서 다중 패터닝 방법의 추가의 예시적인 공정 과정을 평면도로 나타낸 것이다. 상기 공정 과정은 도 1에 나타난 이중 패터닝 기술이 변형된 것으로, 포토리소그래피와 필름 침착(film deposition) 기술을 사용하여 스페이서를 형성하는 하이브리드 방법을 사용한 삼중 패터닝 기술을 나타낸다. 다르게 언급되지 않는 한, 상기 도 1의 기재 내용은 도 3의 공정 과정에도 동일하게 적용된다.

[0070] 도 3A는 제1 레지스트 패턴 106' 형성 후의 기판을 나타낸다. 알칼리성 표면 처리에 따라 개질된 제1 레지스트 패턴 표면 112를 형성하는 구조가 도 3B에 나타나 있고, 제2 감광성 층 114의 코팅 후의 구조가 도 3C에 나타나 있다. 도 3D은 제2 감광층 114의 소프트베이크(softbake) 이후의 기판을 나타낸다. 소프트베이크는 제1 레지스트 패턴 및 제2 감광성 층 모두에 알칼리성 물질이 확산되도록 한다. 확산 정도는 소프트베이크 온도 및 제1 레지스트 패턴 및 제2 감광성 층 내의 알칼리 금속의 확산 계수에 따라 조절될 수 있다. 예를 들어, 동일하거나 유사한 물질이 제1 및 제2 감광성 층에 모두 사용되는 경우, 제1 레지스트 패턴 및 제2 레지스트 층에서의 확산 계수 또한 거의 동일하다. 상기 확산의 결과 제1 레지스트 패턴 및 제2 감광성 층의 알칼리성 부분 112'이 확대된다. 제1 레지스트 패턴 106' 및 제2 감광층 114가 노광되고 현상되어, 도 3E에 나타난 바와 같이 스페이서 114'가 형성된다. 스페이서는 알칼리성 부분 112' 내의 제1 레지스트 패턴 106' 및 제2 감광층 114의 상기 부분들에 상응한다. 상기 예시된 공정에서, 제1 레지스트 패턴 및 제2 감광층의 알칼리성 물질에 의해 "오염(poisoned)"되지 않은 부분은 현상 단계에서 동시에 제거된다. 이는 노광 후 베이크 온도를 제1 및 제2 감광성 층의 특징적인 노광 후 베이크 온도와 동일하거나 높은 온도로 함으로서 이루어진다. 후술하는 바와 같이, 스페이서 114'는 하나 이상의 하부 층을 패터닝하는데 사용될 수 있는 추가의 스페이서가 형성되는 패턴 또는 템플레이트(template)로 사용될 수 있다.

[0071] 스페이서 114'는 임의로 폭이 트리밍(trimming)될 수 있고, 도 3F에 나타난 것과 같은 스페이서 114"가 형성된다. 적합한 트리밍 공정은 당업계에 공지되어 있다. 스페이서 층은 예를 들어, 화학 증기 침착(예를 들어, 플라스마-향상 CVD, 저압 CVD 또는 에피택셜 성장(epitaxial growth)), 원자층 침착(atomic layer deposition) 또는 스팍터링(sputtering)에 의해 스페이서 114"로 침착된다. 이중 통상적으로 화학 증기 침착이 사용된다. 스페이서 층으로 적합한 물질에는 예를 들어, 실리콘 옥사이드, 실리콘 니트라이드 또는 실리콘 옥시니트라이드가 있다. 스페이서 층의 두께는 예를 들어 형성되는 구조의 목적하는 크기 및 스페이서 층의 등각 정도(degree of conformality)에 따라 달라진다. 통상적으로 스페이서 층의 두께는 약 100 내지 1000 Å이다. 스페이서 층이 통상적으로 전체 기판 표면에 걸쳐 코팅되므로, 에칭에 의해 기판의 수평면에 있는 스페이서 층 물질이 제거되고 도 3G에 나타난 바와 같이 트리밍된 스페이서 패턴 114''의 측면(sidewall)에 스페이서 116가 형성된다. 손실성(sacrificial) 스페이서 114"가 제거되어 측면 스페이서 116만이 남겨져 하나 이상의 하부 층을 에칭하는

마스크로 사용된다. 트리밍된 손실성 스페이서 패턴 114"는 예를 들어 산소 플라즈마 ASH에 의해 제거된다. 생성되는 구조는 예를 들어, 스페이서 116을 도 3G에 나타난 점선을 따라 도 3H에 나타난 실선과 같이 분리시킨다.

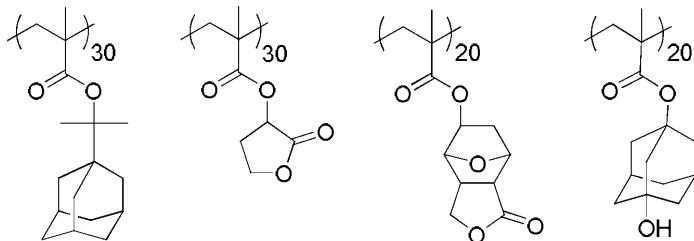
[0072] 하나 이상의 하부 층의 예칭은 도 1에 나타난 공정에 따라 이루어질 수 있다. 각각의 선마다 2개의 스페이서가 존재하고(즉, 각 면 표면마다 1개) 2개의 스페이서 공정이 사용되기 때문에 선밀도는 이중 피치-스플리팅(double pitch-splitting)에 의해 효율적으로 3배로 증가한다.

[0073] 실시예

[0074] 실시예 1

[0075] L1 레지스트 폴리머(Poly(IAM/-GBLMA/ODOTMA/HAMA)) 합성

10.51(g)의 2-메틸-아크릴산 1-이소프로필-아다만타닐 에스테르(IAM), 6.82g의 2-메틸-아크릴산 2-옥소-테트라하이드로-퓨란-3일 에스테르(α -GBLMA), 6.36g의 2-메틸-아크릴산 3-옥소-4,10-디옥사-트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데크-8-일 에스테르(ODOTMA) 및 6.31g의 2-메틸-아크릴산 3-하이드록시-아다만타닐 에스테르(HAMA)를 27g의 테트라하이드로퓨란(THF)에 용해시켰다. 혼합물에 질소를 20분 동안 베블링시켜 기체를 제거하였다. 콘덴서, 질소 주입구 및 기계적 교반기가 설치된 500 mL 플라스크에 11g의 THF를 충전시키고 용액의 온도를 67°C로 하였다. 5.23g의 디메틸-2,2-아조디이소부티레이트(총 단량체 양에 대해 17 mol%)를 5g의 THF에 용해시킨 후 플라스크에 충전시켰다. 단량체 용액을 16.0(mL/h)의 속도로 3시간 30분 동안 반응기에 주입하였다. 폴리머화된 혼합물을 추가로 67°C에서 30분 동안 교반하였다. 이후 5g의 THF를 반응기에 넣고 폴리머화된 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 1.0 L의 이소프로필 알코올에 침전시켰다. 여과 후, 폴리머를 건조시키고, 50g의 THF에 재용해시키고, 1.1 L의 이소프로필 알코올에 재침전시키고, 여과시키고, 진공 오븐에서 45°C에서 48시간 건조시켜, 하기와 같은 25.4g의 폴리(IAM/ α -GBLMA/ODOTMA/HAMA) 폴리머 (M_w = 7,934 및 M_w/M_n = ~1.46)를 수득하였다.



[0077]

[0078] L1 레지스트 제제

상술한 바와 같이 형성된 폴리머 3.169g을 70 wt% 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGMEA) 및 30 wt% 사이클로헥사논의 용매 혼합물 96.38g에 용해시켰다. 이 혼합물에 0.405g의 트리페닐설포늄(아다만탄-1-일 메톡시카보닐)-디플루오로-메탄설포네이트, 0.041g의 1-(tert-부톡시카보닐)-4-하이드록시피페리딘 및 0.005g의 POLYFOX® PF-656 계면활성제 (Omnova Solutions Inc.)를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 롤러상에서 6시간 률링한 후, 기공 크기가 0.2 미크론인 테프론 필터를 통해 여과하여 포지티브-작용성 포토레지스트 조성물을 형성하였다.

[0080]

표면 처리 용액 제제

탈이온수중 5g의 1 wt% 트리스(2-아미노에틸)아민(TAEA) (Sigma-Aldrich) 용액, 1g의 10 wt% 계면활성제 용액(TERGITOL TMN-6, Dow Chemical Company, Midland, MI, USA) 및 194g의 탈이온수를 혼합하여 표면 처리 용액을 제조하였다. 이 용액을 기공 크기가 0.1 미크론인 나일론 필터를 통해 여과하였다.

[0082]

라인 및 공간의 제1 리소그래피 (L1) 패턴화

[0083] 300 mm 실리콘 웨이퍼를 ARTM 40A 반사방지제 (Rohm and Haas Electronic Materials LLC)로 스핀코팅하여 TEL CLEAN TRACKTM LITHIUSTM i+ 코터/현상액 상에 제1 하부 반사방지 코팅(BARC)을 형성하였다. 웨이퍼를 215 °C에서 60초간 베이킹하여 막 두께 75nm의 제1 BARC를 수득하였다. 그 다음에, ARTM 124 반사방지제 (Rohm and Haas Electronic Materials)를 사용하여 제2 BARC 층을 제1 BARC 상에 코팅하고, 205 °C에서 60초간 베이킹하여 막 두께 23nm의 BARC 상부층을 생성하였다.

[0084] 상술한 바와 같이 형성된 L1 포토레지스트 조성물을 이중 BARC 상부에 코팅하고, 110 °C에서 60초간 소프트-베이킹하여 레지스트 막 두께를 750Å으로 하였다. 제1 레지스트 층을 상부코트층 (OCTM 2000 상부코트 물질, Rohm and Haas Electronic Materials)으로 코팅하고, 개구수 1.35 및 X-편광 쌍극-35Y 조명 (0.96 외부 시그마/0.76 내부 시그마)의 ASML TWINSCANTM XT:1900i 침지 스캐너를 이용하여 여러 임계 치수의 레티클을 통해 15 내지 75 mJ/cm²의 다양한 선량에 노광시켰다. 이어서, 웨이퍼를 100 °C에서 60초간 노광후 베이킹 (PEB)하고, MicropositTM MF CD-26 현상액 (Rohm and Haas Electronic Materials)을 사용하여 12초동안 현상하여 제1 리소그래피 (L1) 패턴을 만들었다.

[0085] 경화 및 표면 처리

[0086] 웨이퍼를 180 °C에서 60 초간 하드-베이킹하였다. 이어서, 웨이퍼를 후속 과정의 표면 처리 화학에 노출시켰는데, 이 과정은 먼저, 웨이퍼를 TEL GP 노즐을 사용하여 2.38wt% TMAH 수용액으로 12초동안 설정하고, TEL 웨이퍼 트랙 상에서 웨이퍼를 회전시키면서 상술된 표면 처리 용액 제제로 설정하는 것으로 이루어진다.

[0087]

[0088] 제2 리소그래피 (L2)

[0089] EPICTM 2098 포지티브 포토레지스트 (Rohm and Haas Electronic Materials)를 벗겨진 실리콘 웨이퍼상에 450Å의 막두께를 제공할 수 있는 스핀 속도로 코터/현상액에 의해 표면-처리된 L1 패턴상에 코팅하였다. 웨이퍼를 120 °C에서 60초간 소프트-베이킹하고, OCTM 2000 상부코트 물질 (Rohm and Haas Electronic Materials)로 코팅하였다. 리소그래피 공정과 동일하나 마스크 없는 플러드 노광의 스캐너 셋팅을 이용하여 12 내지 34 mJ/cm²의 선량으로 제2 리소그래피 (L2)를 수행하였다. 그 다음에, 웨이퍼를 110 °C에서 60초간 노광후 베이킹 (PEB)하고, MicropositTM MF CD-26 현상액 (Rohm and Haas Electronic Materials)을 사용하여 12초동안 현상하였다. 이로서 스페이서 구조가 형성되었다.

[0090] 실시예 2-18

[0091] TERGITOL TMN-6 계면활성제 및 TAEA 대신 표 1에 예시된 성분들을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1에 기술된 과정을 반복하였다.

표 1

[0092]

실시예	아민	계면활성제
1	A-1	TERGITOL TMN-6
2	A-2	TERGITOL TMN-6
3	A-3	TERGITOL TMN-6
4	A-4	TERGITOL TMN-6
5	A-5	TERGITOL TMN-6
6	A-6	TERGITOL TMN-6
7	A-7	TERGITOL TMN-6
8	A-8	TERGITOL TMN-6
9	A-9	TERGITOL TMN-6
10	A-1	-
11	A-2	-

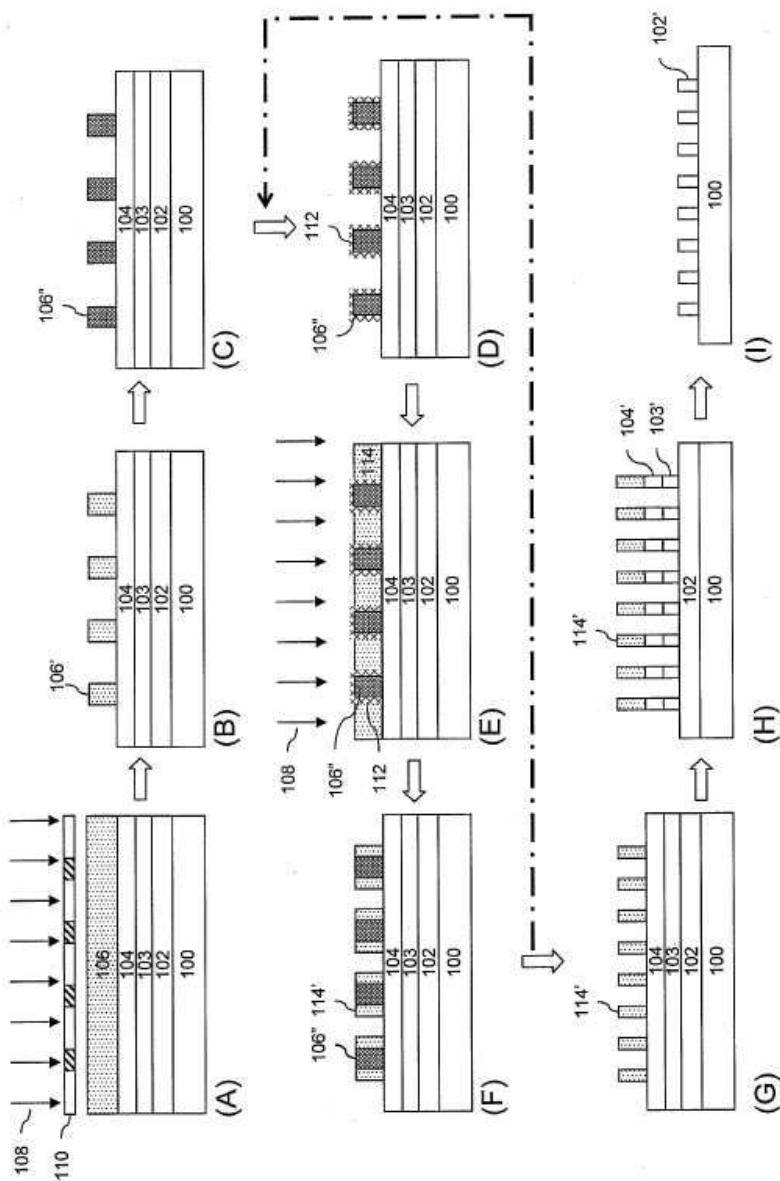
12	A-3	-
13	A-4	-
14	A-5	-
15	A-6	-
16	A-7	-
17	A-8	-
18	A-9	-

[0093]

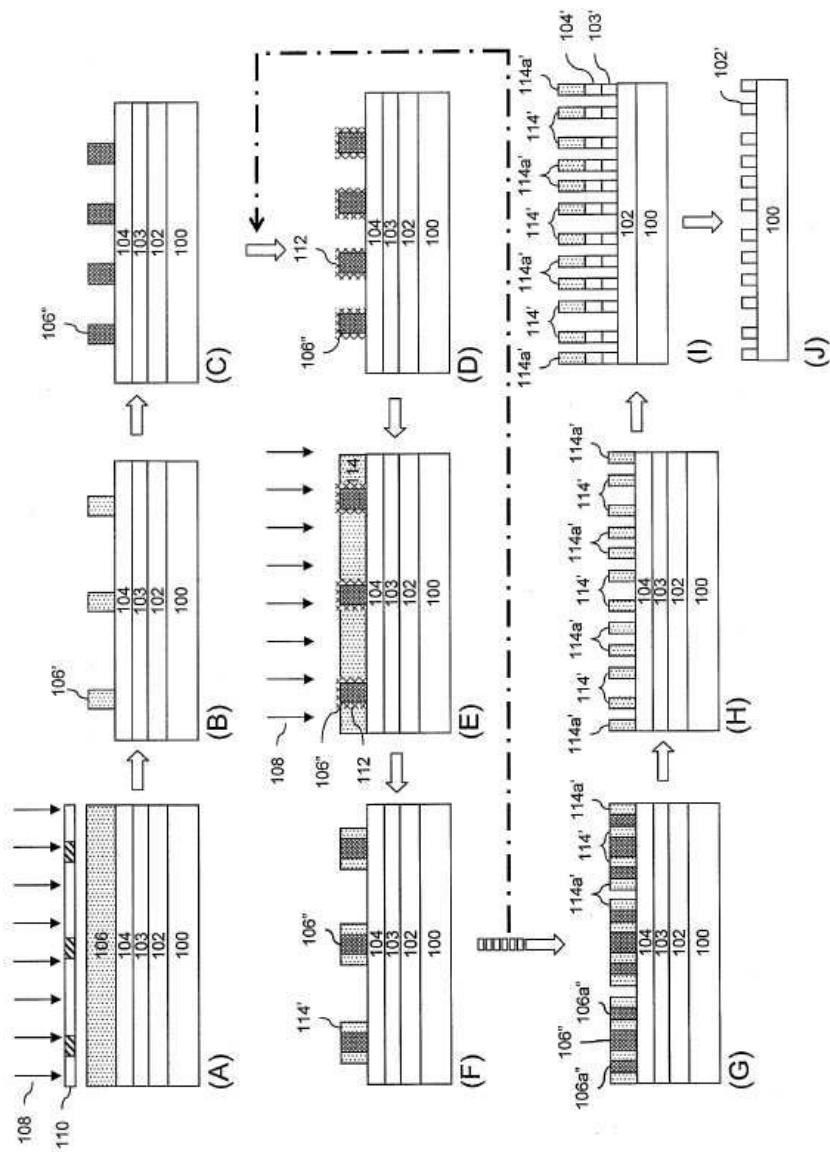
L2 현상 후 스페이서 구조가 형성되었다.

도면

도면1



도면2



도면3

