



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월30일
(11) 등록번호 10-2608648
(24) 등록일자 2023년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/027 (2006.01) H01L 21/04 (2006.01)
H01L 21/3065 (2006.01) H01L 21/311 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/0275 (2013.01)
H01L 21/0475 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0044336
(22) 출원일자 2016년04월11일
심사청구일자 2021년04월01일
(65) 공개번호 10-2016-0121454
(43) 공개일자 2016년10월19일
(30) 우선권주장
62/145,683 2015년04월10일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003316019 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
도쿄엘렉트론가부시키키가이사
일본 도쿄도 미나토구 아카사카 5초메 3반 1고
(72) 발명자
라쓰색 벤자민 엠
미국 텍사스주 78739 오스틴 바스토뉴 루프 11205
서머벨 마크 에이치
미국 텍사스주 78737 오스틴 첼서리 코트 101
(74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 16 항

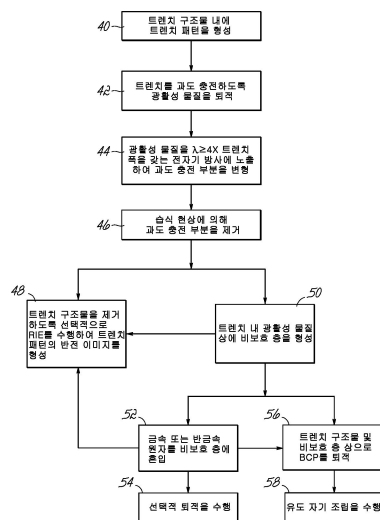
심사관 : 민경구

(54) 발명의 명칭 이미지 반전, 유도 자기 조립, 및 선택적 퇴적에 도움을 주는 서브 해상도 개구 이용

(57) 요약

화학 템플릿을 형성하기 위해 마이크로 전자 기관을 처리하는 방법은 기관(10)을 패터닝하여 규정된 트렌치 폭(W)의 복수의 트렌치들(20)을 가진 트렌치 구조물(18)을 형성하는 단계와, 트렌치 구조물(18)을 과도 충전하도록 기관(10) 상에 광활성 물질(22)을 퇴적하여 복수의 트렌치들(20) 내의 충전 부분 및 트렌치 구조물(18) 위의 과도 충전 부분을 형성하는 단계를 포함한다. 방법은 또한 광활성 물질을 규정된 트렌치 폭(W)보다 적어도 4배 큰 과장을 포함하는 전자기 방사(24)에 노출하여 과도 충전 구역이 노출에 의해 변형되도록 하는 반면 전자기 방사(24)가 복수의 트렌치들(20) 쪽으로 침투하지 못하도록 하여 충전 부분을 변형 없이 남게 하는 단계와, 광활성 물질(22)의 변형된 과도 충전 부분을 제거하여 선택적 반응성 이온 에칭, 선택적 퇴적, 또는 유도 자기 조립을 위한 화학 템플릿으로서 사용하기 위한 평탄화된 충전된 트렌치 구조물을 형성하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

H01L 21/3065 (2013.01)
H01L 21/31138 (2013.01)
H01L 21/67069 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110002800 A*
JP11014312 A
US20110248315 A1
US20130189627 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

화학 템플릿을 형성하기 위해 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법에 있어서,

상기 기판을 패터닝하여 규정된 트렌치 폭의 복수의 트렌치들을 가진 트렌치 구조물을 형성하는 단계;

상기 트렌치 구조물을 과도 충전하도록 상기 기판 상에 광활성 물질을 퇴적하여 상기 복수의 트렌치들 내의 충전 부분 및 상기 트렌치 구조물 위의 과도 충전 부분을 형성하는 단계;

상기 화학 템플릿을 변형하기 위해 상기 광활성 물질의 상기 충전 부분의 상부에 층을 형성하는 단계 - 상기 층을 형성하는 단계는,

상기 기판을 산으로 처리하는 단계; 및

상기 산을 상기 충전 부분으로 확산하도록 상기 기판을 베이킹하여 상기 층을 형성하는 단계를 포함함 -;

상기 광활성 물질을 전자기 방사에 노출하여 상기 과도 충전 부분이 상기 노출에 의해 변형되도록 하는 반면 상기 전자기 방사가 상기 복수의 트렌치들 쪽으로 침투하지 못하도록 하여 상기 충전 부분을 변형 없이 남게 하는 단계 - 상기 전자기 방사의 파장은 상기 규정된 트렌치 폭보다 적어도 4배 큰 파장임 -; 및

상기 광활성 물질의 상기 변형된 과도 충전 부분을 제거하여 선택적 반응성 이온 에칭, 선택적 퇴적, 또는 유도 자기 조립(directed self-assembly)을 위한 화학 템플릿으로서 사용하기 위한 평탄화된 충전된 트렌치 구조물을 형성하는 단계

를 포함하는, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 2

화학 템플릿을 형성하기 위해 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법에 있어서,

상기 기판을 패터닝하여 규정된 트렌치 폭의 복수의 트렌치들을 가진 트렌치 구조물을 형성하는 단계;

상기 트렌치 구조물을 과도 충전하도록 상기 기판 상에 광활성 물질을 퇴적하여 상기 복수의 트렌치들 내의 충전 부분 및 상기 트렌치 구조물 위의 과도 충전 부분을 형성하는 단계;

상기 화학 템플릿을 변형하기 위해 상기 광활성 물질의 상기 충전 부분의 상부에 층을 형성하는 단계;

상기 화학 템플릿을 추가로 변형하기 위해 금속 또는 반금속 원자를 상기 층에 혼입시키는 단계;

상기 광활성 물질을 전자기 방사에 노출하여 상기 과도 충전 부분이 상기 노출에 의해 변형되도록 하는 반면 상기 전자기 방사가 상기 복수의 트렌치들 쪽으로 침투하지 못하도록 하여 상기 충전 부분을 변형 없이 남게 하는 단계 - 상기 전자기 방사의 파장은 상기 규정된 트렌치 폭보다 적어도 4배 큰 파장임 -; 및

상기 광활성 물질의 상기 변형된 과도 충전 부분을 제거하여 선택적 반응성 이온 에칭, 선택적 퇴적, 또는 유도 자기 조립(directed self-assembly)을 위한 화학 템플릿으로서 사용하기 위한 평탄화된 충전된 트렌치 구조물을 형성하는 단계

를 포함하는, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 트렌치 구조물은 상기 광활성 물질에 대해 에칭 선택도를 갖는 물질을 포함하며,

상기 방법은, 상기 화학 템플릿을 선택적으로 반응성 이온 에칭하여 상기 트렌치 구조물을 제거하는 단계를 더 포함하며, 상기 광활성 물질의 상기 충전 부분은 상기 트렌치 구조물의 패턴 이미지가 반전된 패턴 이미지를 가

진 채로 남아 있는 것인, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 층의 두께는 5nm와 15nm 사이인 것인, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방법은, 상기 변형된 화학 템플릿을 선택적으로 반응성 이온 에칭하여 상기 트렌치 구조물을 제거하는 단계를 더 포함하며,

상기 층을 가진 상기 광활성 물질의 상기 충전 부분은, 상기 트렌치 구조물의 패턴 이미지가 반전된 패턴 이미지를 가진 채로 남아 있는 것인, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 금속 또는 반금속 원자를 혼입하는 단계는, 상기 기판을 실릴화제로 처리하여 실리콘 원자를 상기 층으로 혼입시키는 단계를 포함하는 것인, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 금속 또는 반금속 원자를 혼입시키는 단계는, 상기 기판을 아크릴 중합체로 처리하여 알루미늄을 상기 층으로 혼입시키는 단계를 포함하는 것인, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 방법은, 상기 추가로 변형된 화학 템플릿을 선택적으로 반응성 이온 에칭하여 상기 트렌치 구조물을 제거하는 단계를 더 포함하며,

내부에 상기 금속 또는 반금속 원자를 함유하는 상기 층을 가진 상기 광활성 물질의 상기 충전 부분은, 상기 트렌치 구조물의 패턴 이미지가 반전된 패턴 이미지를 가진 채로 남아 있는 것인, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 방법은, 블록 공중합체를 상기 추가로 변형된 화학 템플릿 상으로 퇴적하는 단계와 유도 자기 조립을 수행하는 단계를 더 포함하며,

상기 블록 공중합체의 제 1 블록의 적어도 일부는, 상기 금속 또는 반금속 원자 위에서 조립되며 상기 블록 공중합체의 제 2 블록은, 상기 트렌치 구조물 위에서 조립되는 것인, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리메틸 메타크릴레이트(polystyrene-block-polymethyl methacrylate, PS-*b*-PMMA)를 포함하는 것인, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방법은, 블록 공중합체를 상기 변형된 화학 템플릿 상으로 퇴적하는 단계와 유도 자기 조립을 수행하는 단계를 더 포함하며,

상기 블록 공중합체의 제 1 블록의 적어도 일부분은, 상기 층 위에서 조립되며 상기 블록 공중합체의 제 2 블록은, 상기 트렌치 구조물 위에서 조립되는 것인, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리메틸 메타크릴레이트(polystyrene-block-polymethyl methacrylate, PS-*b*-PMMA)를 포함하는 것인, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 화학 템플릿을 추가로 변형하도록 유기 물질을 상기 층에 이식하여 상기 층 상에 노출된 하이드록사이드 그룹을 제공하는 단계를 더 포함하는, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 방법은, 상기 추가로 변형된 화학 템플릿을 선택적으로 반응성 이온 에칭하여 상기 트렌치 구조물을 제거하는 단계를 더 포함하며,

상기 노출된 하이드록사이드 그룹을 함유하는 상기 층을 가진 상기 광활성 물질의 상기 충전 부분은, 상기 트렌치 구조물의 패턴 이미지가 반전된 패턴 이미지를 가진 채로 남아 있는 것인, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 방법은, 블록 공중합체를 상기 추가로 변형된 화학 템플릿 상으로 퇴적하는 단계와 유도 자기 조립을 수행하는 단계를 더 포함하며,

상기 블록 공중합체의 제 1 블록의 적어도 일부분은 크로스 에스테르화 공정에서 상기 노출된 하이드록사이드 그룹 위에서 조립되고 상기 노출된 하이드록사이드 그룹과 반응하며, 상기 블록 공중합체의 제 2 블록은 상기 트렌치 구조물 위에서 조립되는 것인, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 16

화학 템플릿을 형성하기 위해 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법에 있어서,

상기 기판을 패터닝하여 규정된 트렌치 폭의 복수의 트렌치들을 가진 트렌치 구조물을 형성하는 단계;

상기 트렌치 구조물을 과도 충전하도록 상기 기판 상에 광활성 물질을 퇴적하여 상기 복수의 트렌치들 내의 충전 부분 및 상기 트렌치 구조물 위의 과도 충전 부분을 형성하는 단계;

상기 광활성 물질을 전자기 방사에 노출하여 상기 과도 충전 부분이 상기 노출에 의해 변형되도록 하는 반면 상기 전자기 방사가 상기 복수의 트렌치들 쪽으로 침투하지 못하도록 하여 상기 충전 부분을 변형 없이 남게 하는 단계 - 상기 전자기 방사의 파장은 상기 규정된 트렌치 폭보다 적어도 4배 큰 파장임 -;

상기 광활성 물질의 상기 변형된 과도 충전 부분을 제거하여 평탄화된 충전된 트렌치 구조물을 형성하는 단계;

상기 평탄화된 충전된 트렌치 구조물을 산으로 피복하는 단계;

상기 산을 상기 충전 부분으로 확산하여 상기 광활성 물질의 상기 충전 부분의 상부에 층을 형성하는 단계; 및

금속 또는 반금속 원자를 상기 층에 혼입하여 선택적 반응성 이온 에칭, 선택적 퇴적, 또는 유도 자기 조립을 위한 화학 템플릿을 형성하는 단계

를 포함하는, 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이미지 반전(image reversal), 유도 자기 조립(directed self-assembly) 및 선택적 퇴적(selective deposition)에 도움을 주는 서브해상도 개구를 이용하기 위한 장치 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 디바이스의 생산 시 비용과 성능 면에서 경쟁력을 유지할 필요성은 집적 회로의 디바이스 밀도를 지속적으로 증가해야 하는 부담을 높여준다. 반도체 집적 회로에서 소형화를 통해 집적도를 더 높이기 위해, 반도체 기판상에서 형성된 회로 패턴의 크기를 줄이는 강한 방법론이 요구된다. 이러한 추세와 요구 사항은 회로 패턴 제작 중에 전기적 구조물의 격리를 마련하는 능력에 더 많은 과제를 주고 있다.

[0003] 포토리소그래피는 마스크 상의 기하학적 형상과 패턴을 반도체 웨이퍼의 표면에 전사함으로써 반도체 집적 회로를 제조하는데 사용되는 주력 기술이다. 원리적으로, 감광 물질은 패턴된 광에 노출되어 현상액 내에서 물질의 용해도를 변화시킨다. 일단 결상되고 현상되면, 현상 화학반응으로 용해 가능한 감광 물질의 일부분이 제거되고, 회로 패턴이 남는다. 또한, 광학 리소그래피를 진행하고, 그에 더하여 그 결함을 수용하기 위해, 대안의 패턴 전략을 수립하는 지속적인 발전이 이루어져서 반도체 제조 산업이 30nm 이하 기술 노드를 위한 장비를 갖추게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 최신의 패터닝 기술과 보조를 맞추어, 30nm 이하 특징을 전사하기 위해서는 진보된 고도의 선택적 에칭 기술이 요구된다. 또한, 진보된 에칭 방식은 무엇보다도 프로파일 제어, 이방성, 및 속도의 요건을 충족하는 것이 과제이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 화학 템플릿(chemical template)을 형성하기 위해 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법을 제공한다. 방법은 기판을 패터닝하여 규정된 트렌치 폭의 복수의 트렌치들을 가진 트렌치 구조물을 형성하는 단계와, 트렌치 구조물을 과도 충전하도록 광활성 물질을 기판상에 퇴적하여 복수의 트렌치들 내의 충전 부분 및 트렌치 구조물 위의 과도 충전 부분을 형성하는 단계를 포함한다. 방법은 또한 광활성 물질을 규정된 트렌치 폭보다 적어도 4배 큰 과장을 포함하는 전자기 방사에 노출하여 과도 충전 부분이 노출에 의해 변형되도록 하는 반면 전자기 방사가 복수의 트렌치들 쪽으로 침투하지 못하도록 하여 충전 부분을 변형 없이 남게 하는 단계를 포함한다. 방법은 또한 광활성 물질의 변형된 과도 충전 부분을 제거하여 선택적 반응성 이온 에칭, 선택적 퇴적, 또는 유도 자기 조립을 위한 화학 템플릿으로서 사용하기 위한 평탄화된 충전된 트렌치 구조물을 형성하는 단계를 포함한다.

[0006] 본 발명은 화학 템플릿을 형성하기 위해 마이크로 전자 기판을 처리하는 다른 방법을 제공한다. 방법은 기판을 패터닝하여 규정된 트렌치 폭의 복수의 트렌치들을 가진 트렌치 구조물을 형성하는 단계와, 트렌치 구조물을 과도 충전하도록 기판상에 광활성 물질을 퇴적하여 복수의 트렌치들 내의 충전 부분 및 트렌치 구조물 위의 과도 충전 부분을 형성하는 단계를 포함한다. 방법은 또한 광활성 물질을 규정된 트렌치 폭보다 적어도 4배 큰 과장을 포함하는 전자기 방사에 노출하여 과도 충전 부분이 노출에 의해 변형되도록 하는 반면 전자기 방사가 복수의 트렌치들 쪽으로 침투하지 못하도록 하여 충전 부분을 변형 없이 남게 하는 단계와, 광활성 물질의 상기 변형된 과도 충전 부분을 제거하여 평탄화된 충전된 트렌치 구조물을 형성하는 단계를 포함한다. 또한, 방법은 평탄화된 충전된 트렌치 구조물을 산으로 피복하는 단계와, 산을 충전 부분으로 확산하여 광활성 물질의 충전 부분 상에 비보호 층을 형성하는 단계와, 금속 또는 반금속 원자를 비보호 층에 혼입하여 선택적 반응성 이온 에칭, 선택적 퇴적, 또는 유도 자기 조립을 위한 화학 템플릿으로서 사용하기 위한 평탄화된 충전된 트렌치 구조물을 형성하는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0007] 본 명세서의 일부에 포함되고 그 일부를 구성하는 첨부 도면은 본 발명의 실시예를 예시하며, 앞에서 제시된 본 발명의 개괄적인 설명과 함께 아래에서 제시되는 상세한 설명은 본 발명을 설명하는 역할을 한다.

도 1a 내지 도 1d는 화학 템플릿을 형성하기 위한 실시예에 따른 방법을 도시하는 개략적인 예시도이다.

도 2는 도 1d의 화학 템플릿을 이용한 트렌치 패터닝의 이미지 반전 이후의 기판을 도시하는 개략적인 예시도이다.

도 3a 및 도 3b는 비보호 층(deprotected layer)을 갖는 화학 템플릿을 형성하기 위한 실시예에 따른 방법을 도시하는 개략적인 예시도이다.

도 4a는 금속 또는 반금속 원자를 함유하는 비보호 층을 갖는 화학 템플릿을 도시하는 개략적인 예시도이다.

도 4b는 도 4a의 화학 템플릿을 이용한 트렌치의 이미지 반전 이후의 기판을 도시하는 개략적인 예시도이다.

도 5a 및 도 5b는 화학 에피택시(chemo-epitaxy) 유도 자기 조립(directed self-assembly)을 위한 화학 템플릿을 이용하기 위한 실시예에 따른 방법을 도시하는 개략적인 예시도이다.

도 6은 화학 템플릿을 형성하고 이용하기 위한 실시예를 도시하는 개략적인 예시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명의 실시예는 일반적으로 화학 템플릿을 형성하기 위해 마이크로 전자 기판을 처리하는 방법에 관한 것이다. 화학 템플릿은 트렌치 패터닝과 같은 시작 패터닝의 이미지 반전, 화학 에피택시 유도 자기 조립(directed

self-assembly, DSA), 및 물질 층의 선택적 성장과 같은 선택적 퇴적에 사용될 수 있다. 전반적으로 도 1a 내지 도 1d 및 도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예에서, 트렌치 패턴을 추가 처리하기 위한 화학 템플릿을 생성하는 방법이 도시된다. 도 1a는 제 1 층(12), 제 2 층(14) 및 제 3 층(16)을 포함하는 마이크로 전자 기관(10)을 도시한다. 예를 들어 한정하지 않고, 제 1 층(12)은 실리콘 웨이퍼일 수 있으며 제 2 층(14)은 선천적인 산화물 층이다. 제 3 층(16)의 예시적인 물질은 아래에서 상세히 논의된다. (40)에서, 트렌치 구조물(18)은 마이크로 전자 기관(10) 위로 패터닝되고 폭(W)만큼씩 분리된 일련의 트렌치(20)를 규정한다. 예를 들어 한정하지 않고, 묘사된 트렌치 구조물(18)은 트렌치들(20) 사이의 트렌치 구조물(18)의 폭이 트렌치 폭(W)의 3x배인 것을 말하는 3:1의 듀티 사이클로 형성된다.

[0009] (42)에서, 도 1b에서 도시된 바와 같이, 트렌치(20)는 충전 물질로 과도하게 충전되어 광활성 필름(22)을 형성한다. 광활성 필름(22)용의 유기 충전 물질은 이 물질이 트렌치 구조물(18)의 물질로부터 여러 광학적 특성을 갖도록 맞춤 주문될 수 있다. 예를 들면, 광활성 필름(22)은 특정 파장을 위한 상이한 굴절률(n) 및 특정 파장에 대해 상이한 흡수도(k)를 갖도록 맞춤 주문될 수 있다. 이렇게 할 때, 특정 파장의 광은 주목할만하게 트렌치(20) 내부에 침투할 수 없고 그 대신 트렌치 구조물(18)의 위에 있는 광활성 필름(22) 부분을 노광할 뿐이다. 광활성 필름(22)용 충전 물질은 광활성 필름(22)의 과도 충전된 부분이 처리되게 한 다음 습식 현상 공정(아래에서 설명됨)을 통해 제거되게 하는 소멸 전환 메커니즘(dissolution switching mechanism)을 포함한다. 예를 들면, 미처리된 충전 물질은 특정 화학반응을 일으키는 습식 현상에 의해서는 용해될 수 없지만 처리된 충전 물질은 특정 화학반응에서 용해될 수 있게 바뀐다.

[0010] 이제 도 1c, 1d 및 도 6을 참조하면, (44)에서, 광활성 필름(22)의 과도 충전된 물질이 처리되며, (46)에서 제거된다. (44)에서, 광활성 필름(22)은 도 1c에서 도시된 바와 같이, 트렌치(20)의 폭(W)보다 4배 큰 광(24)의 파장을 가진 전자기 방사선의 전면 노광에 노출된다. 광학 특성이 달라지도록 맞춤 주문된 하나의 사례에서, 파장 λ 의 광은 λ 의 1/4보다 적은 개구를 침투할 수 없다. 따라서, 적절한 크기의 트렌치 또는 트렌치들의 패턴이 트렌치 구조물(18)의 물질과 광학적으로 상이한 광활성 물질로 충전되거나 과도 충전되어 있을 때, 트렌치 내부의 광활성 물질의 부분은 광에 노출됨으로써 화학적으로 변경되지 않을 수 있는데, 예를 들면 특정한 습식 현상 화학반응에서 용해되지 않도록 만들어질 수 있다. 그러나 트렌치 바깥 또는 트렌치 위쪽의 광활성 물질은 노광의 결과로서 화학적으로 변경될 수 있는데, 예를 들면 특정한 습식 현상 화학반응에서 용해될 수 있게 만들어질 수 있다. 이러한 방식으로, 광활성 물질의 부분은 선택적으로 변경될 수 있어서, 변경된 부분 및 변경되지 않은 부분은 후속 처리에 대해 상이한 방법으로 반응할 수 있다. 그러므로 트렌치(20) 내 감광성의 광활성 필름(22)은 마이크로 전자 기관(10)이 광(24)에 노출되었을 때 영향을 받지 않을 수 있거나 줄어든 영향을 받을 수 있다. 이와 같이, 트렌치(20) 내부의 광활성 필름(22)의 변경되지 않은 부분에 들어 있는 광산(photoacid)은 도 1c에서 도시된 전면 노광에 노출되지 않으며, 그래서 트렌치(20) 내부의 물질은 노광 이후 산성이 아닌 채로 남는다. 다시 말해서, 트렌치(20) 내부의 필름(22)의 변경되지 않은 부분(즉, 충전 부분)은 노광되지 않은 광활성 물질의 특성을 그대로 유지할 수 있지만, 트렌치(20) 바깥의 필름(22)의 변경된 부분(즉, 과도 충전 부분)은 노광된 광활성 물질의 특성을 가질 수 있다. (46)에서, 도 1d에서 도시된 바와 같이, 이후 습식 현상 공정이 수행되어 전면 노광에 노출되었던 광활성 필름(22)의 변경된 과도 충전 부분이 제거된다.

[0011] 이 공정에 뒤이어, 화학 템플릿을 형성하기 위한 순서는 광활성 필름(22)의 불균일성때문에 생기는 잠재적인 문제를 없애준다. 도 1a에서 도시된 것과 동일한 크기이되, 5:1의 듀티 사이클의 트렌치로 구성된 배열(도시되지 않음)을 고려해보면, 광활성 필름(22)은 도 1a에서 도시된 조밀한 트렌치(20)보다 더 조밀하게 과도 충전된 트렌치가 될 것이다. 그런 다음 전면 노광은 상이한 트렌치 밀도 전체의 필름 높이를 대등하게 또는 평탄하게 해준다. 트렌치(20)는 더 밀집한 트렌치에 영향을 미치지 않고 적당한 노광으로 덜 밀집한 트렌치 어레이로부터 잉여 필름을 제거하는데 사용될 수 있도록 광을 필터링하는 작용을 한다. 광활성 필름(22)의 과도 충전된 부분이 제거될 때, 광활성 필름(22)은 트렌치 구조물(18) 전체에서 불연속적일 수 있다. 또한, 트렌치 구조물(18) 및 광활성 필름(22)은 도 1d에서 도시된 바와 같이 평탄화된 표면이라고도 지칭될 수 있는 연속적인 표면을 형성할 수 있다.

[0012] 트렌치 구조물(18)은 본 발명의 방법의 일 실시예에 따라서 반전될 수 있다. 도 2 및 도 6을 참조하면, (48)에서, 도 1d의 화학 템플릿을 이용하여, 마이크로 전자 기관(10)이 선택적으로 에칭되어 트렌치 구조물(18)이 제거된다. 일단 트렌치 구조물(18)이 제거되면, 광활성 필름(22)은 1:3의 듀티 사이클을 갖는 일련의 트렌치(20')를 규정한다. 트렌치(20')는 도 1a에 도시된 트렌치(20)에 의해 규정된 이미지가 반전된 이미지를 규정한다. 예를 들면, 트렌치 구조물(18)의 물질이 산화물로 구성된 실시예에서, 광활성 필름(22)에 사용된 유기 물질은 화학 템플릿의 추가 변형 없이 이미지 반전이 완료될 수 있는 특정한 화학반응을 일으키기에 충분한 에칭 선택

도를 가질 수 있다. 예를 들면, 반응성 이온 에칭(reactive ion etching, RIE)은 트렌치 구조물(18)을 선택적으로 제거하는데 사용될 수 있다. 에칭 화학반응 및 공정 조건은 사용된 특정 산화물 및 유기 물질에 따라서 본 기술에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 확인될 수 있다. 광활성 필름(22)에 의해 형성된 패턴은 광활성 필름(22)이 마스크로서 작용하는 하부 층으로 전사된다(전사 공정은 도시되지 않음). 층(12, 14, 16)의 조성물은 특정 응용에 따라서 본 기술에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 확인될 수 있다. 예를 들면, 하부 층은 광활성 필름(22)의 물질에 대해 에칭 선택도를 가질 수 있다. 광활성 필름(22)이 유기 물질인 실시예에서, 제 3 층(16)은 SiN과 같은 비유기성 물질로 구성될 수 있다.

[0013] 이제 전반적으로 도 3a, 도 3b 및 도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예에서, 시작 패턴의 이미지 반전, 유도 자기 조립, 또는 선택적 퇴적을 위한 화학 템플릿을 추가로 형성하기 위한 방법이 도시된다. 본 실시예의 방법은 기관(10)을 도 1a 내지 도 1d에서 도시된 바와 같은 공정을 거치게 하여, 기관(10) 상에 화학 템플릿을 형성하는 것으로 시작한다. 도 3a 및 도 3b에서 유사한 참조 부호는 도 1a 내지 도 1d에서의 유사한 부품을 지칭하는데 사용된다. (50)에서, 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 이후 비보호 층(26)이 광활성 필름(22) 내에서 형성되어서 선택적 에칭이나 퇴적 또는 유도 자기 조립을 위한 토대로서 작용할 수 있는 표면 화학반응에서 차이가 나는 변형된 화학 템플릿을 제공하게 된다. 예를 들면, 비보호 층(26)을 형성하기 위해, 도 3a에서 도시된 바와 같이, 기관(10)은 광활성 필름(22)의 상부에 산(28)을 전해주는 산성 린스(acid rinse)로 처리된다. 그 다음에는 산(28)을 광활성 필름(22) 아래쪽으로 밀어내는 도 3b에서 도시된 확산 베이킹(diffusion bake)이 수행되고 비보호 층(26)을 생성한다. 이러한 확산의 시간 길이는 비보호를 얼마나 깊게 만들지를 결정한다(즉, 비보호 층(26)의 두께를 결정한다). 본 기술에서 통상의 지식을 가진 자라면 확산 베이킹의 시간 길이 및 온도는 물질 및 의도한 응용에 따라서 변할 수 있다는 것을 인식할 것이다. 예를 들면, 베이킹의 온도는 약 70-200 °C를 범위로 할 수 있으며, 베이킹은 약 10분 또는 그 보다 적게 지속할 수 있다. 실시예에서, 비교적 소량의 확산 및 비보호가 일어난다. 예를 들면, 비보호 층(26)의 두께는 5 nm과 15 nm 사이일 수 있거나 약 10nm일 수 있다. 트렌치 구조물(18) 및 광활성 필름(22)의 원 물질이 도 1d의 화학 템플릿에게 충분히 다른 표면 화학반응을 제공하지 않는 경우, 광활성 필름(22)이 표면 비보호 층(26)을 갖는 도 3b의 변형된 화학 템플릿은 블록 공중합체의 이미지 반전, 선택적 퇴적, 또는 유도 자기 조립에 필요한 선택적 에칭을 달성하는데 필요한 표면 화학반응을 제공할 수 있다.

[0014] 이제 도 4a 및 도 6을 참조하면, 다른 실시예에서, 도 3a 및 도 3b에서 도시된 방법은 (52)에서 표면 화학반응에서 원하는 차이를 만들어 내기 위해, 예를 들면 에칭 선택도를 개선하기 위해 화학 템플릿을 더 추가적으로 변형하도록 금속 또는 반금속 원자를 비보호 층(26)에 혼입하여 단계를 더 포함할 수 있다. 실시예에서, 실리콘 원자를 비보호 층(26)에 혼입하여 변형된 층(30)을 형성하는 실릴화 공정이 사용된다. 실릴화 반응은 비보호 층(26)이 실릴화를 거칠 적합한 작용성을 갖게 해야 한다. 다양한 실시예에서, 광활성 필름(22)에 사용된 충전 물질은 지방족 알코올, 페놀, 또는 폴리머 사슬 내 헥사플루오로이소프로판올 작용 그룹을 포함할 수 있다. 폴리(하이드록시스티렌)(poly(hydroxystyrene), PHOST) 내 페놀 그룹은 합당한 시간 내에서 그리고 비교적 낮은 온도에서 실릴화에 적합한 화학 반응성을 갖는다. 페놀 그룹은 유기 작용성에 필요한 적당한 산도(예를 들면, pKa=9)를 갖는다. 지방족 알코올은 실릴화될 수 있지만(예를 들면, pKa=12), 그러려면 비교적 시간이 오래 걸린다. 예를 들면, 카르복실 산은 실릴화하기 어려운데, 왜냐하면 카르복실 산의 증가된 산도(예를 들면, PKa=5)는 실릴화 반응 평형을 강제로 실릴화되지 않은 상태로 가져가려 하기 때문이다. 따라서, 본 기술에서 통상의 지식을 가진 자라면 충전 물질에서 실릴화를 거치게 될 컴포넌트의 pKa는 변할 수 있다는 것을 인식할 것이다. pKa의 예시적인 범위는 약 7-10이다. 동일한 카본에 붙은 두 개의 트리플로오로 그룹을 가진 알코올은 이 알코올이 페놀과 유사한 pKa를 갖기 때문에 낮은 온도와 시간에서도 쉽게 실릴화된다. 광활성 필름(22)의 충전 물질은 실릴화에 적합한 다른 작용성을 포함할 수 있다는 것이 인식되어야 한다. 복수의 실릴화제 중 어느 것이더라도 유용할 수 있다. 이러한 화합물은 일반적으로 아민에 붙은 사이드 그룹에서 실리콘을 함유하는 2차 또는 3차 아민이다. 예를 들면, 전형적인 실릴화제는 헥사메틸디실라잔(hexamethyldisilazane, HMDS), 트리메틸실릴디메틸아민(trimethylsilyldimethylamine, TMSDMA), 디메틸실릴디메틸아민(dimethylsilyldimethylamine, DMSDMA) 및 디메틸디실릴디메틸아민(dimethyldisilyldimethylamine, DMSDMA)을 포함한다. 실릴화제가 전형적으로 기체 상으로 투여되지만, 화학 증폭형 레지스트 라인(Chemical Amplification of Resist Line, CARL) 공정에 의해 대중화된 것과 같은 액체 실릴화제가 또한 사용될 수 있다. 예시적인 액체 실릴화제는 비스아미노프로필-올리고디메틸실록산(bisaminopropyl-oligodimethylsiloxane)이다.

[0015] 도 4a를 계속 참조하면, 다른 실시예에서, 금속 원자는 알루미늄 순차 침투 합성(aluminum sequential infiltration synthesis, SIS)을 사용하여 비보호 층(26) 내로 혼입될 수 있다. 카르보닐 작용성은 알루미늄 순차 침투 합성(SIS)을 거칠 수 있기 때문에, 각종 아크릴 및 메타크릴 중합체가 충전 물질에서 사용될 수 있다.

SIS 공정은 자전 연소 공정(self-propagating)이다. 따라서, SIS 처리의 후속 사이클은 후속하여 알루미늄을 비보호 층(26)으로 혼입하는 처리에 이르게 하고, 그 결과 예를 들면 추가 처리에 필요한 더 나은 에칭 선택도를 위한 표면 화학반응에서 더 큰 차이를 이끌어 낼 수 있다.

[0016] 이제 도 4b 및 도 6을 참조하면, 금속 또는 반금속 원자를 비보호 층(26)에 혼입한 후, (52)에서, 변형된 층(30)은 원래 트렌치 구조물(18)로 조성된 물질에 에칭 선택도를 제공한다. 상세히 말해서, 실리콘과 알루미늄은 둘 다 같은 공정에서 양호한 장벽이 되는 산화물을 형성할 수 있다. 그러므로 (48)에서, 선택적 에칭 공정을 이용하여 트렌치 구조물(18)을 제거함으로써 이미지 반전이 달성될 수 있다. 일단 트렌치 구조물(18)이 제거되면, 상부 변형 층(30)을 가진 광활성 필름(22)은 1:3의 듀티 사이클을 갖는 일련의 트렌치(20')를 규정한다. 대안으로, 도 6에서 도시된 바와 같이, (56) 및 (58)에서, 트렌치 구조물(18) 및 변형된 층(30)에 의해 형성된 변형된 화학 템플릿은 화학 에피택시 유도 자기 조립(DSA)에 사용될 수 있거나, 아니면 (54)에서 선택적 퇴적에 사용될 수 있다(두 가지 다 아래에서 설명됨). 광활성 필름(22)에 의해 형성된 패턴은 변형된 층(30)이 마스크로서 작용하는 하부 층에 전사될 수 있다(전사 공정은 도시되지 않음). 이러한 목적을 위해, 하부 층은 변형된 층(30)에 대해 에칭 선택도를 가질 수 있다. 변형된 층(30)이 실리콘을 포함하는 실시예에서, 제 3 층(16)은 예를 들면 질화물 기반 물질, TiN 기반 물질일 수 있거나, 유기 물질로 제조될 수 있다.

[0017] 본 기술에서 통상의 지식을 가진 자라면 화학 템플릿을 형성하는 방법은 사용 목적에 따라서 변할 수 있다는 것을 인식하여야 한다. 화학 템플릿을 변형하여 비보호 층을 형성하고 금속 또는 반금속 원자를 비보호 층에 혼입하여 도 4a의 변형된 화학 템플릿을 형성하는 과정은 도 6의 (54)에서 후속의 선택적 퇴적에 가장 적합할 수 있다. 또한, 변형된 화학 템플릿을 사용하여 선택적으로 퇴적된 물질 층은 다양한 기술을 사용하여 형성될 수 있다는 것을 인식하여야 한다. 예를 들면, 실시예에서, (54)에서, 변형된 화학 템플릿은 필름을 선택적으로 성장 시키는데 사용될 수 있다. 성장은 퇴적된 층이 반응물과 기판 물질 간의 반응을 통해 형성되는 퇴적의 한 형태이다. 그래서, 화학 템플릿은 다른 기판 물질에 대비하여 하나의 기판 물질로부터 선택적 성장을 가능하게 하기 위해 표면에서 상이한 성장 속도를 제공하는데 사용될 수 있다. 이 점에서, 물질은 기판의 한 부분에서 다른 부분과 비교하여 내재하는 성장 속도의 차이를 가질 수 있다. 이러한 공정은 특정 어레이의 한 부분의 표면을 변화시키기 위한 잠재적인 응용을 갖는다. 그 기판은 앞의 (40, 42)에서 설명한 바와 같은 광활성 물질로 패턴링되고 충전될 수도 있다. 마찬가지로, 뒤돌아하여 (44)에서 앞에서 설명한 바와 같이, 과도 피복된 물질을 균일하게 하기 위해 전면 노광이 또한 완전하게 처리될 수도 있다. 활성 필름 물질과 비교하여 중성 트렌치 물질이 선천적으로 성장 선택도를 갖는 경우, 도 1d의 화학 템플릿은 비보호 층을 생성하지 않고 그리고 금속 원자를 혼입하지 않고 필름을 선택적으로 성장하는데 사용될 수 있다(도시되지 않음). 대안으로, 광활성 필름의 표면 특성은 (50)에서 산성 린스 및 확산 베이크를 사용함으로써 그리고 선택사양으로는 (50, 52)에서 금속 또는 반금속 원자 혼입을 사용함으로써 변경될 수 있어서 이 영역을 보호하고 (54)에서 선택적 성장에 의거하여 변형된 화학 템플릿의 트렌치 구조물(18)을 제거할 수 있게 한다.

[0018] 전반적으로 도 5a, 도 5b 및 도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예에서, DSA를 위한 화학 템플릿을 이용하기 위한 방법이 도시된다. 이 실시예의 방법은 도 1d의 화학 템플릿 또는 도 3b 또는 도 4a의 변형된 화학 템플릿에서부터 시작한다. 도 5a 및 도 5b의 예에서, 도 3b의 변형된 화학 템플릿은 도 6의 (40, 42, 44, 46, 및 50)에서와 같이 기판(10) 상에서 형성되었다. 도 5a 및 도 5b에서 유사한 참조 부호는 도 1a 내지 도 1d, 도 3a 및 도 3b의 유사한 부분을 지칭하는데 사용된다. 트렌치 구조물(18) 및 비보호 층(26)은 변형된 화학 템플릿을 형성한다. 트렌치 구조물(18)은 화학 템플릿에 퇴적시키려는 라멜라 블록 공중합체의 두 블록에 중성이다. 도 5a에서 도시된 바와 같이, 화학 템플릿은 라멜라 블록 공중합체(32)로 피복되며, 도 5b에서 도시된 바와 같이, (58)에서, 유도 자기 조립이 수행된다. 실시예에서, 블록 공중합체(32)는 폴리(스티렌)-블록-폴리(메틸 메타크릴레이트)(poly(styrene)-block-poly(methyl methacrylate)(PS-*b*-PMMA)일 수 있다. 이 경우, 도 5b에서 도시된 바와 같이, 광활성 필름(22)의 비보호 층(26)은 블록 공중합체(32)의 복수의 극성 PMMA 블록 도메인(polar PMMA block domain)(34)을 고정하는 역할을 수행할 것이며, 블록 도메인(36)은 고정된 PMMA 블록 도메인들(34) 사이의 중성 트렌치 구조물(18)의 상부에서 자가 조립할 것이다. 비보호 층(26)에 고정된 극성 PMMA 블록 도메인(34) 대 PMMA 블록 도메인(34)의 총 개수의 비율은 블록 공중합체 조성물 및/또는 트렌치 구조물(18)의 듀티 사이클에 따라서 변할 수 있다. 예를 들면, 도 5b에서 도시된 바와 같이, 트렌치 구조물(18)이 3:1의 듀티 사이클을 가질 때 PMMA 블록 도메인(34)은 하나씩 걸러 비보호 층(26)에 고정된다.

[0019] 비보호 층의 생성 및/또는 금속 또는 반금속 원자의 혼입은 화학 템플릿을 생성할 때 선택사양의 단계라는 것을 인식하여야 한다. 예를 들면, 광활성 필름(22) 자체의 물질이 고정되어 있는 실시예에서, 블록 공중합체(32)의 복수개의 블록 도메인의 각각은 광활성 필름에 고정될 수 있다(도시되지 않음). 다른 예로, 도 1d를 다시 참조

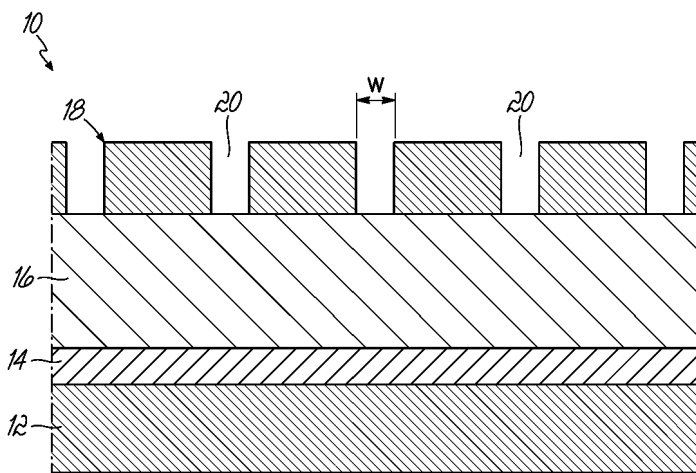
하면, 트렌치 구조물(18) 및 광활성 필름(22)은 화학 템플릿을 형성하고, 블록 공중합체(32)는 화학 템플릿에 도포될 수 있다. 이후 PMMA 블록 도메인(34)은 광활성 필름(22)에 하나씩 걸러 고정될 수 있다. 마찬가지로, 다른 실시예에서, 광활성 필름(22)의 표면에서 금속 또는 반금속 원자를 함유하도록 변형된 비보호 층이 고정되어 있는 경우, 변형된 층이 사용될 수 있으며, 블록 공중합체(32)의 블록 도메인은 변형된 층(30)에 고정될 수 있다(도시되지 않음). 다른 예로, 다시 도 4b를 참조하면, 트렌치 구조물(18) 및 변형된 층(30)은 변형된 화학 템플릿을 형성할 수 있으며, 블록 공중합체(32)는 그 화학 템플릿에 도포될 수 있다. 그러면 PMMA 블록 도메인(34)은 하나씩 걸러 변형된 층(30)에 고정될 수 있다.

[0020] 다른 실시예에서(도시되지 않음), 도 3a 및 도 3b에서 도시된 방법은 또한 화학 템플릿을 더욱 변형하여 표면 화학반응에서 원하는 차이를 만들어 내기 위해, 예를 들면 에칭 선택도를 개선하기 위해 또는 상이한 성장 속도를 제공하기 위해, 유기 물질을 비보호 층(26)에 이식하는 과정을 포함할 수 있다. 실시예에서, 유기 물질은 노출된 하이드록사이드 그룹(-OH)을 포함하는 변형된 층이 형성되도록(도시되지 않음) 비보호 층(26)에 이식된다. 노출된 하이드록사이드 그룹은 카르복실 산, 페놀 및 지방족 알코올과 같은 더 큰 작용 그룹의 일부일 수 있다. 노출된 하이드록사이드 그룹을 포함하는 변형된 층은 원래부터 트렌치 구조물(18)로 조성된 물질에다 에칭 선택도를 제공하여, 도 4a 내지 도 4b에서 도시된 방법과 유사하게 선택적 RIE를 통해 이미지 반전이 가능해 질 수 있다. 또한, 트렌치 구조물(18) 및 이식된 유기 물질을 포함하는 변형된 층에 의해 형성된 변형된 화학 템플릿은 앞에서 설명한 바와 같이 선택적 퇴적에 사용될 수 있거나, 아니면 도 5a 내지 도 5b에서 도시된 방법과 유사하게 화학 에피택시 유도 자기 조립(DSA)에 사용될 수 있다. 실시예에서, 블록 공중합체는 화학 템플릿에 도포되어 공중합체의 블록이 크로스 에스테르화 공정(cross-esterification process)에서 노출된 하이드록사이드 그룹과 반응하는 자가 조립된 단층(도시되지 않음)을 형성할 수 있다.

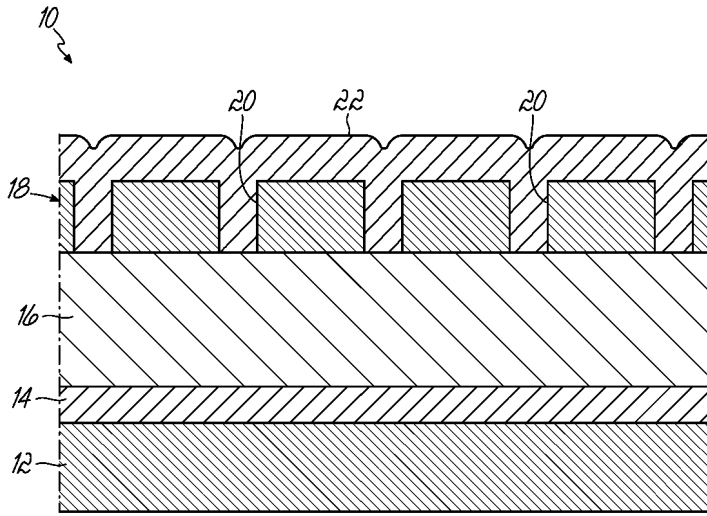
[0021] 특정 실시예가 본 발명을 예시하기 위해 상당히 상세하게 설명되었지만, 이러한 설명은 첨부된 청구범위의 범위를 제한하려거나 또는 어떤 방식으로든 한정하려는 의도가 아니다. 본 명세서에서 논의된 각종 특징은 단독으로 사용될 수도 있고 또는 임의의 조합으로 사용될 수도 있다. 본 기술에서 통상의 지식을 가진 자에게는 부가적인 장점과 변형이 쉽게 떠오를 것이다. 그러므로 본 발명은 넓은 관점에서 도시되고 설명된 특정 세부사항, 대표적인 장치와 방법, 그리고 예시적인 예로 한정되지 않는다. 따라서, 개요적인 본 발명의 개념의 범위를 벗어나지 않고 그러한 세부사항으로부터 시작될 것이다.

도면

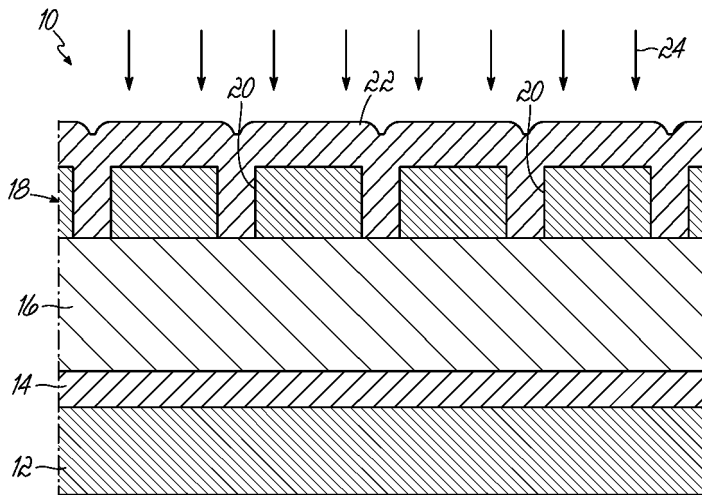
도면1a



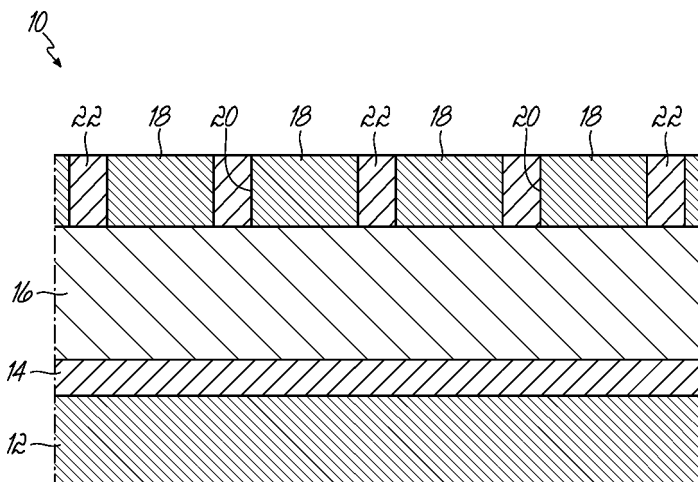
도면1b



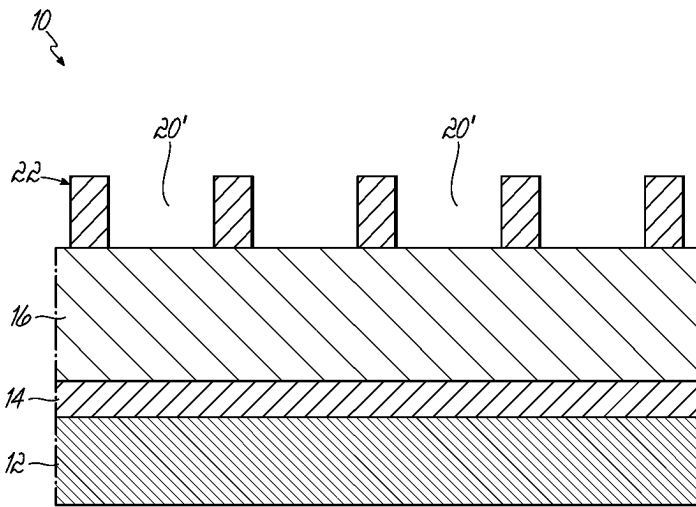
도면1c



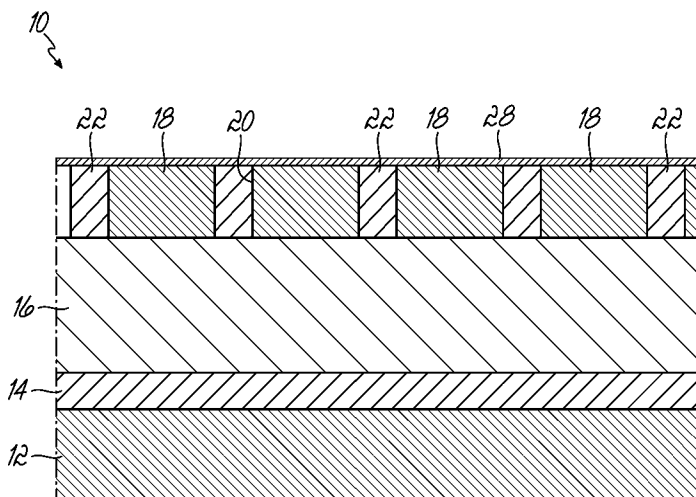
도면1d



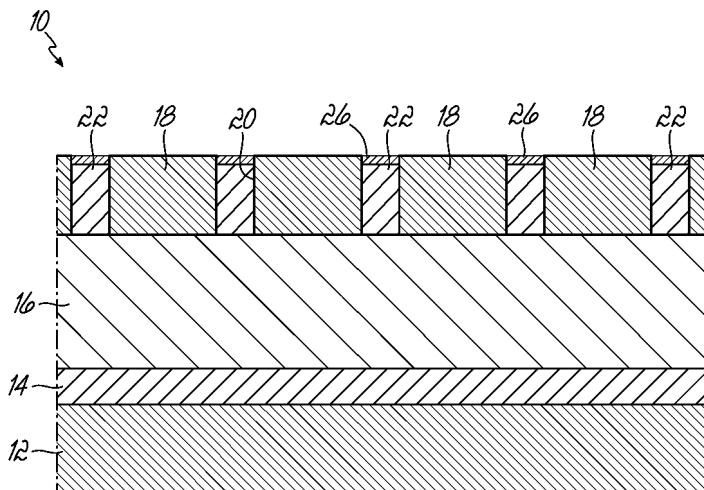
도면2



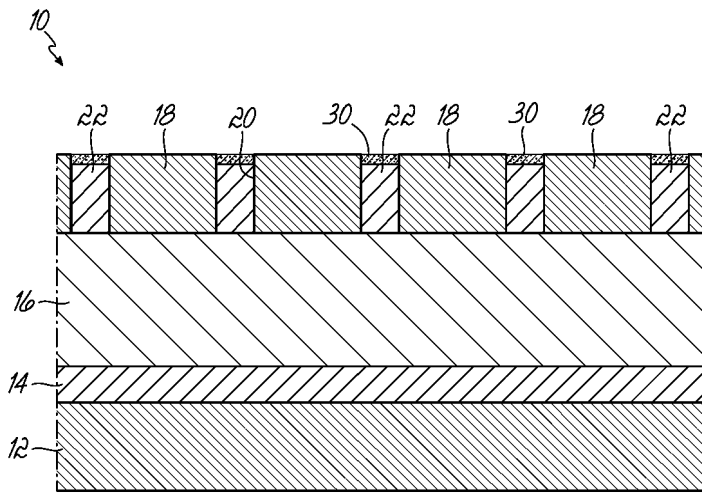
도면3a



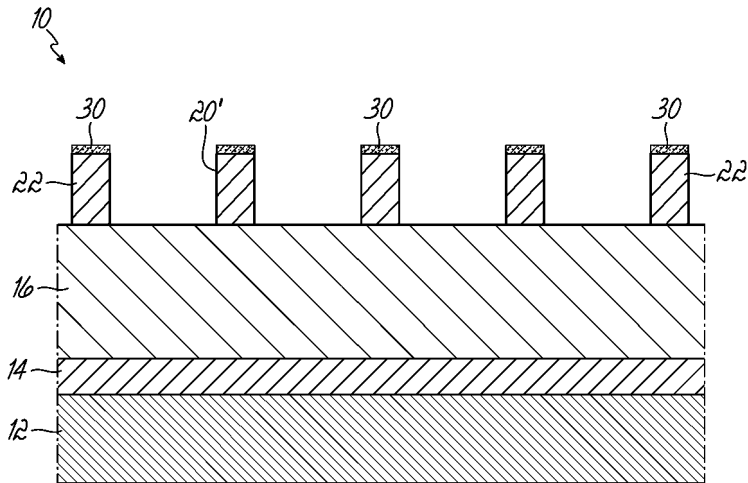
도면3b



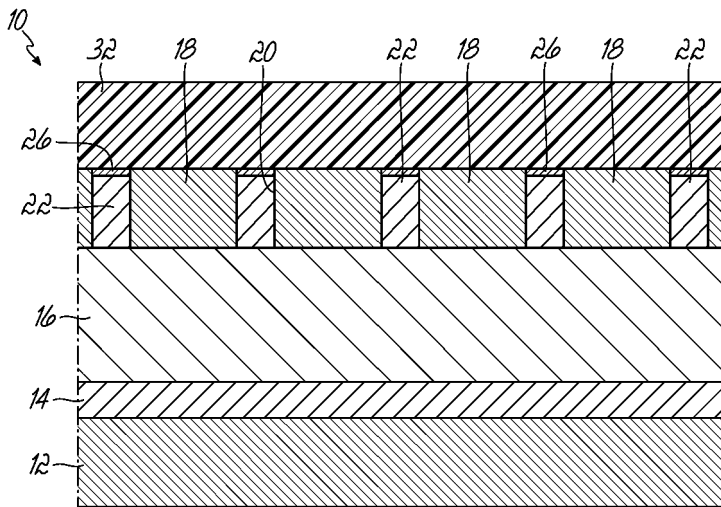
도면4a



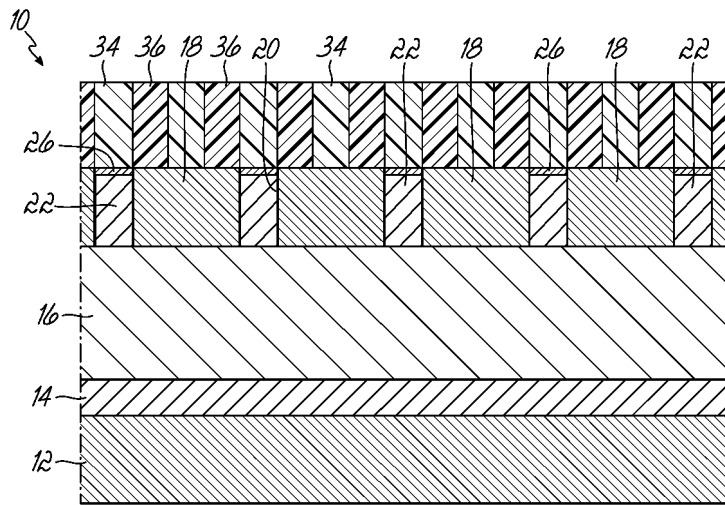
도면4b



도면5a



도면5b



도면6

