



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0075046  
(43) 공개일자 2015년07월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01L 21/762* (2006.01) *C08L 25/06* (2006.01)  
*C08L 33/14* (2006.01) *H01L 21/768* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-0187562
- (22) 출원일자 2014년12월23일
- 심사청구일자 2014년12월23일
- (30) 우선권주장  
61/920,344 2013년12월23일 미국(US)

(71) 출원인  
**롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨**  
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455  
**다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨**  
미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040  
**롭엔드하스전자재료코리아유한회사**  
충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)

(72) 발명자  
**심재환**  
경기 성남시 분당구 정자동76번길 10, 203동 501호 (정자동, 상록마을라이프2단지아파트)  
**박진홍**  
부산광역시 금정구 장전2동 산 30  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
**최규팔**

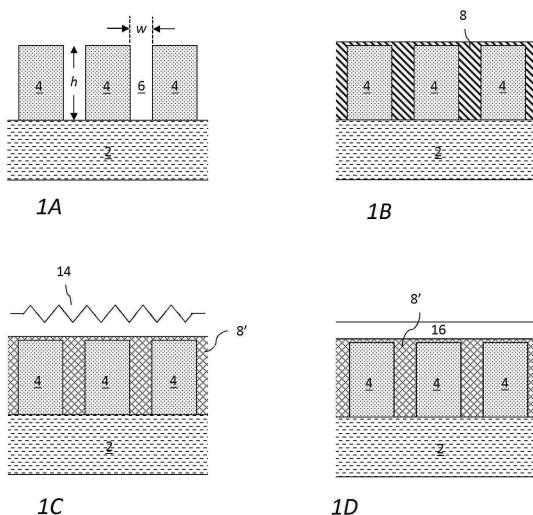
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **캡-충전 방법**

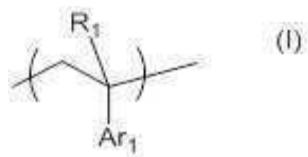
**(57) 요약**

캡-충전 방법은 (a) 기판의 표면에 다수의 충전될 캡을 포함하는 릴리프 이미지를 갖는 반도체 기판을 제공하고;  
(뒷면에 계속)

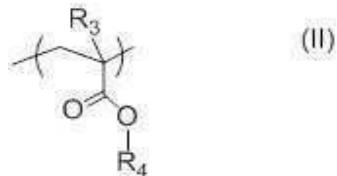
**대 표 도 - 도1**



(b) 릴리프 이미지 위에 캡-충전 조성물을 적용하고(여기에서 캡-충전 조성물은 비-가교된 가교결합성 폴리머, 산 촉매, 가교제 및 용매를 포함하고, 가교결합성 폴리머는 다음 일반 화학식 (I)의 제 1 유닛:



여기에서, R<sub>1</sub>은 수소, 불소, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 및 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 플루오로알킬로부터 선택되고; Ar<sub>1</sub>은 가교결합성 그룹이 없는 임의로 치환된 아릴 그룹이고; 및 다음 일반 화학식 (II)의 제 2 유닛을 포함하고:



여기에서, R<sub>3</sub>은 수소, 불소, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 및 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 플루오로알킬로부터 선택되고; R<sub>4</sub>는 임의로 치환된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub> 칙쇄, 분자쇄 또는 사이클릭 알킬, 및 임의로 치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>15</sub> 아릴로, 임의로 헤테로원자를 포함하고, 여기에서 적어도 하나의 수소 원자는 독립적으로 하이드록실, 카복실, 티올, 아민, 에폭시, 알콕시, 아미드 및 비닐 그룹으로부터 선택되는 작용기로 치환된다); 및 (c) 폴리머의 가교를 야기하는 온도에서 캡-충전 조성물을 가열하는 것을 포함한다. 이 방법은 높은 종횡비 캡의 충전을 위한 반도체 장치의 제조에 특히 적용 가능하다.

#### (72) 발명자

##### 림재봉

충남 천안시 서북구 충무로 5-16, 109동 503호 (쌍용동, 동일하이빌아파트)

##### 조정규

울산 중구 유곡로 10, 210동 2304호 (우정동, 선경아파트2차)

##### 슈 챙-바이

미국 매사추세츠주 01772 사우스보로 데이비스 로드 7

##### 박종근

미국 매사추세츠주 01581 웨스트버리 원저 럿지 드라이브 1905

##### 리 링키

미국 매사추세츠주 01545 슈루즈버리 버치 브러시로드 14

##### 히스태드 웰립 디.

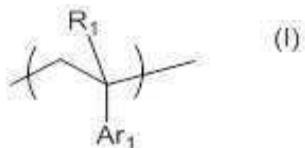
미국 매사추세츠주 01760 나이크 플로렌스 스트리트 10

명세서

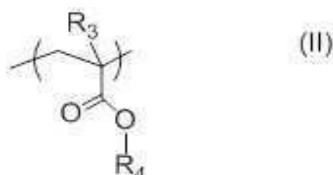
청구법위

청구항 1

- (a) 기판의 표면에 다수의 충전될 캡을 포함하는 릴리프 이미지를 갖는 반도체 기판을 제공하고;  
 (b) 릴리프 이미지 위에 캡-충전 조성물을 적용하고(여기에서 캡-충전 조성물은 비-가교된 가교결합성 폴리머, 산 촉매, 가교제 및 용매를 포함하고, 가교결합성 폴리머는 다음 일반 화학식 (I)의 제 1 유닛:



[여기에서, R<sub>1</sub>은 수소, 불소, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 및 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 플루오로알킬로부터 선택되고; Ar<sub>1</sub>은 가교결합성 그룹, 예를 들어 하이드록실 그룹이 없는 임의로 치환된 아릴 그룹이다]; 및 다음 일반 화학식 (II)의 제 2 유닛을 포함하고:

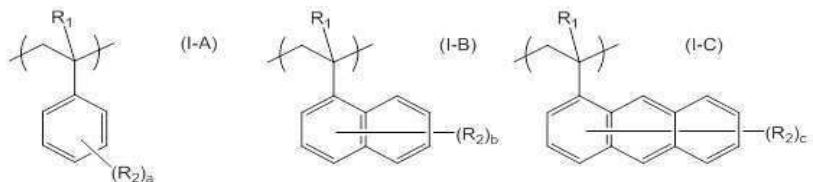


[여기에서,  $R_3$ 는 수소, 불소,  $C_1-C_3$  알킬 및  $C_1-C_3$  플루오로알킬로부터 선택되고;  $R_4$ 는 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  칙쇄, 분지쇄 또는 사이클릭 알킬, 및 임의로 치환된  $C_6$  내지  $C_{15}$  아릴이고, 임의로 헤테로원자를 포함하고, 여기에서 적어도 하나의 수소 원자는 하이드록실, 카복실, 티올, 아민, 에폭시, 알콕시, 아미드 및 비닐 그룹으로부터 돌립적으로 선택되는 작용기로 치환된다]; 및

- (c) 폴리머의 가교를 야기하는 온도에서 캡-충전 조성물을 가열하는 것을 포함하는, 캡-충전 방법.

청구항 2

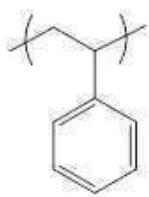
제 1 항에 있어서, 제 1 유닛이 다음 화학식 (I-A), (I-B) 및 (I-C)로부터 선택되는 하나 이상의 유닛으로부터 선택되는 방법:



여기에서, R<sub>1</sub>은 수소, 불소, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 및 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 플루오로알킬로부터 선택되고; R<sub>2</sub>는 독립적으로 할로겐, 니트로, 시아노 및 임이로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 칙체, 분지쇄 또는 사이클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴, 및 이들의 조합으로부터 선택되고, R<sub>3</sub>는 가교결합성 그룹이 없고; a는 0 내지 5의 정수이고; b는 0 내지 7의 정수이고; c는 0 내지 9의 정수이다.

청구항 3

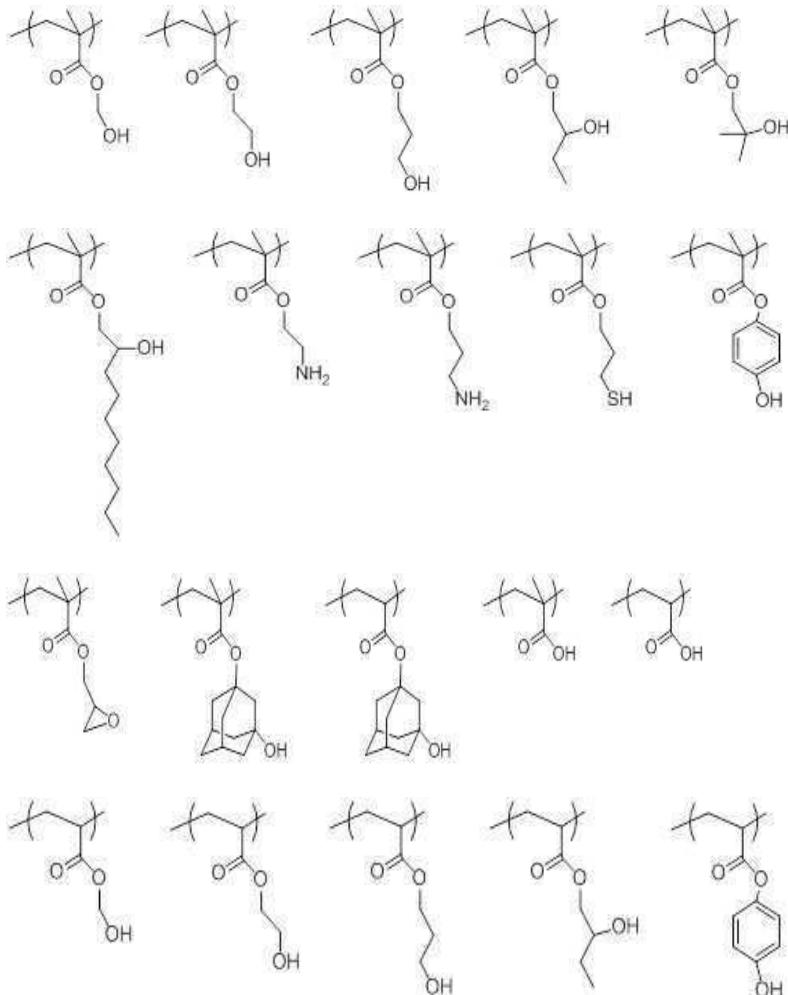
제 2 항에 있어서, 제 1 유닛이



인 방법.

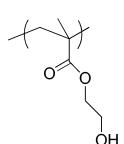
#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 2 유닛이 다음 유닛의 하나 이상으로부터 선택되는 방법:

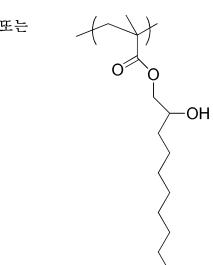


#### 청구항 5

제 4 항에 있어서, 제 2 유닛이



또는



인 방법.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 가교결합성 폴리머가 일반 화학식 (I) 및 일반 화학식 (II)의 유닛으로 구성되는 방법.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 가교결합성 폴리머가 9000 보다 큰 중량 평균 분자량을 갖는 방법.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 캡이 50 nm 보다 작은 폭 및 2 이상의 종횡비(aspect ratio)를 갖는 방법.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 캡 충전 조성물의 가교를 야기하기 전에 캡-충전 조성물이 다수의 캡을 충전하도록 하는 온도에서 캡-충전 조성물을 가열하는 것을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 다수의 캡을 충전하기 위한 가열 및 가교를 위한 가열이 단일 공정으로 수행되는 방법.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은 일반적으로 전자 디바이스의 제조에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 반도체 디바이스 제조에 응용성을 갖는 캡-충전 방법에 관한 것이다. 본 방법은 디바이스 분리를 위한 트렌치와 같은 캡을 충전하는데 특별한 용도를 갖는다.

**배경 기술**

[0002] 반도체 제조 산업에서 많은 전자 장비가 반도체 기판에서 가공된다. 새로운 각 디자인 노드에서의 집적 밀도는 점점 더 높아지며, 디바이스들은 점점 더 작아진 기하로 서로 패킹되며 사이 간격이 더욱 좁아진다. 결과적으로, 종횡비가 증가하여, 각종 공정상의 문제점이 발생된다.

[0003] 이러한 문제점 중 하나는 트랜치, 홀 또는 선간 간격과 같은 캡이 평판화, 분리 또는 다른 목적을 위해 물질로 채워지는 캡-충전 공정에 존재한다. 캡-충전 공정의 일 예시인, 샐로우 트랜치 분리(STI)는 디바이스간의 작은 기하 및 간격으로부터 초래되는 인접 트랜지스터간 전류 누설을 방지하기 위해 사용된다. STI 공정은 예를 들면 US5854112A에 기재되어 있다. 이 공정에서, 트랜치 구조는 포토레지스트층에 먼저 트랜치 패턴을 이미징하여 형성된다. 이후, 포토레지스트 패턴을 예컨대, 실리콘 기판 또는 기판상 다른 층과 같은 하부 기판에 통상 애니소트로픽 드라이-에칭에 의해 전송된다. 이후, 트랜치는 예를 들면 화학 증기 침착(CVD) 또는 스핀-온 글라스(SOG) 공정을 이용하여 실리콘 옥사이드와 같은 유전체 물질로 충전된다. 과잉의 유전체 물질은 통상 화학 기계 평탄화(CMP)에 의해 제거된다.

[0004] 디바이스가 서브-20 나노미터 기하에 인접하므로, 트랜치, 홀 및 다른 캡과 같은 피쳐들은 통상 높은 종횡비를 갖는다. 이러한 높은 종횡비를 갖는 피쳐들은 일반적인 방법으로는 충전하기 힘들고, 상당량의 보이드가 생성될 수 있다. 보이드의 존재는 디바이스 신뢰성에 부정적인 영향을 미치고/거나 결함을 유발할 수 있는 각종 문제를 일으킬 수 있다. STI 공정의 경우에서, 예를 들면, 보이드 형성은 전기 절연의 불량을 초래하여 인접 디바이스 간 전류 누출을 야기할 수 있다. 형성된 디바이스에서 결함을 방지하기 위해, 캡은 보이드-프리 방식으로 충전 되는 것이 요망된다. 그러나, 이는 캡-충전 물질 및 공정 조건상의 제약 및 디멘션의 감소를 고려해볼 때 어렵다.

[0005] 반도체 제조 산업 분야에서 높은 종횡비를 갖는 것들을 포함하여 캡의 충전에 유용한 개선된 방법에 대한 지속적인 요구가 있다.

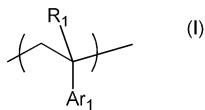
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 반도체 제조 산업 분야에서 높은 종횡비를 갖는 것들을 포함하여 캡의 충전에 유용한 개선된 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

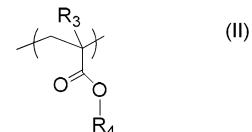
[0007] 본 발명의 제1측면에 따라 캡-충전 방법이 제공된다. 본 방법은 (a) 복수의 충전될 캡을 기판 표면에 포함하는 릴리프 이미지를 갖는 반도체 기판을 제공하는 단계; (b) 비-가교된 가교결합성 폴리머, 산 촉매, 가교제 및 용매를 포함하는 캡-충전 조성물을 릴리프 이미지상에 적용하는 단계, 여기에서, 가교결합성 폴리머는 하기 화학식 (I)의 제1 유닛:



[0008]

[0009] (상기 식에서, R<sub>1</sub>은 수소, 불소, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 및 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 플루오로알킬에서 선택되고; Ar<sub>1</sub>은 임의로 치환된, 가교결합성 기가 없는, 아릴기이다); 및

[0010] 하기 화학식 (II)의 제2 유닛:



[0011]

[0012] (상기 식에서, R<sub>3</sub>은 수소, 불소, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 및 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 플루오로알킬에서 선택되고; R<sub>4</sub>는 임의로 치환된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub> 선형, 분자 또는 사이클릭알킬, 및 임의로 치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>15</sub> 아릴에서 선택되며, 이는 임의로 헤테로원소를 함유하며, 여기에서 적어도 하나의 수소 원자는 하이드록실, 카복실, 티올, 아민, 에폭시, 알콕시, 아미드 및 비닐기로부터 독립적으로 선택되는 작용기로 치환된다); 및 (c) 캡-충전 조성물을 폴리머가 가교하는 온도로 가열하는 단계를 포함한다. 본 방법은 반도체 디바이스 제조에 있어 높은 종횡비를 갖는 캡의 충전에 특히 응용성이 높다.

[0013]

여기에 사용되는 용어는 특정 실시형태를 기술하는 목적을 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한할 의도로 사용된 것이다. 여기에서 단수 형태 "a", "an" 및 "the"는 달리 명시되지 않는 한 복수 형태도 포함하여 사용된 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0014] 본 발명을 그림을 참조하여 후술하며, 도면에서 동일한 참조 번호는 동일한 피쳐를 나타낸다.

도 1A-D는 본 발명에 따른 제1 캡-충전 공정 흐름도를 도시한 것이다.

도 2A-F는 본 발명에 따른 제2 캡-충전 공정 흐름도를 도시한 것이다.

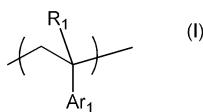
도 3A-B는 충전후 트랜치 패턴의 SEM 광현미경 사진을 도시한 것이다.

도 4A-D는 충전후 트랜치 패턴의 SEM 광현미경 사진을 도시한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

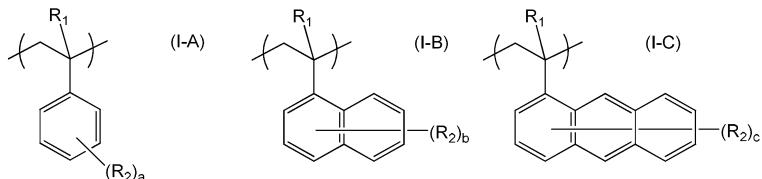
[0015] 본 발명의 캡-충전 방법은 기판 표면상의 릴리프 이미지상에 캡-충전 조성물을 적용하는 것을 포함한다. 캡-충전 조성물은 비-가교된 가교결합성 폴리머, 산 촉매, 가교제 및 용매를 포함하며, 하나 이상의 부가적인 임의 성분을 포함할 수 있다.

비-가교된 가교결합성 폴리머(여기에서, 가교결합성 폴리머로도 지칭된다)는 하기 화학식 (I)의 제1 유닛을 포함한다:



상기 식에서,  $R_1$  은 수소, 불소,  $C_{1-3}$  알킬 및  $C_{1-3}$  플루오로알킬에서 선택되고, 통상 수소이고;  $Ar_1$  은 임의로 치환된 아릴기이다. 바람직하게,  $Ar_1$  은 1, 2 또는 3개의 방향족 카보사이클릭 및/또는 헤테로방향족 고리를 포함한다. 바람직하게 아릴기는 단일 방향족 고리를 포함하고, 더욱 바람직하게 페닐 고리를 포함한다. 다수의 방향족 고리가 존재할 때, 고리는 융합될 수 있으며, 예를 들면, 나프틸 또는 안트라세닐이다. 아릴기는 임의로 예를 들면, 할로겐, 니트로, 시아노, 임의로 치환된  $C_{1-C_{15}}$  선형, 분지 또는 사이클릭 알킬, 예를 들면, 불소화 또는 비불소화된 부틸, 이소부틸, 헥실, 테실, 사이클로헥실, 아다만틸 및 노보닐, 알케닐, 알키닐,  $C_{6-C_{18}}$  아릴, 예를 들면, 벤질, 페닐, 나프틸 또는 안트라닐 및 이들의 조합으로 치환된다.  $Ar_1$  은 예를 들면 하이드록실기를 포함하여 가교결합성기가 없다.

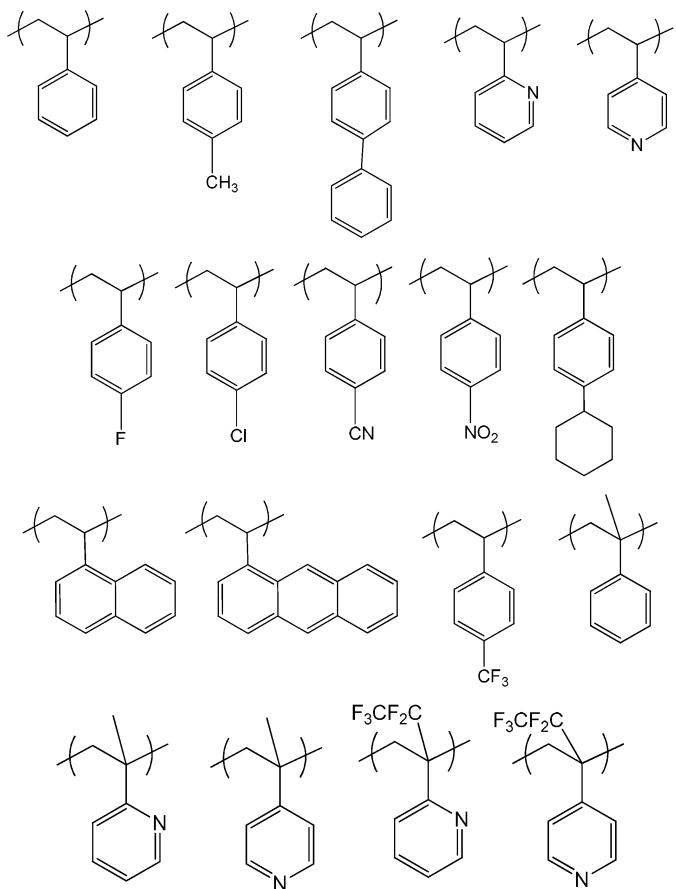
화학식 (I)의 제1 유닛으로 바람직한 것은 하기 식 (I-A), (I-B) 및 (I-C)에서 선택된 유닛이다:



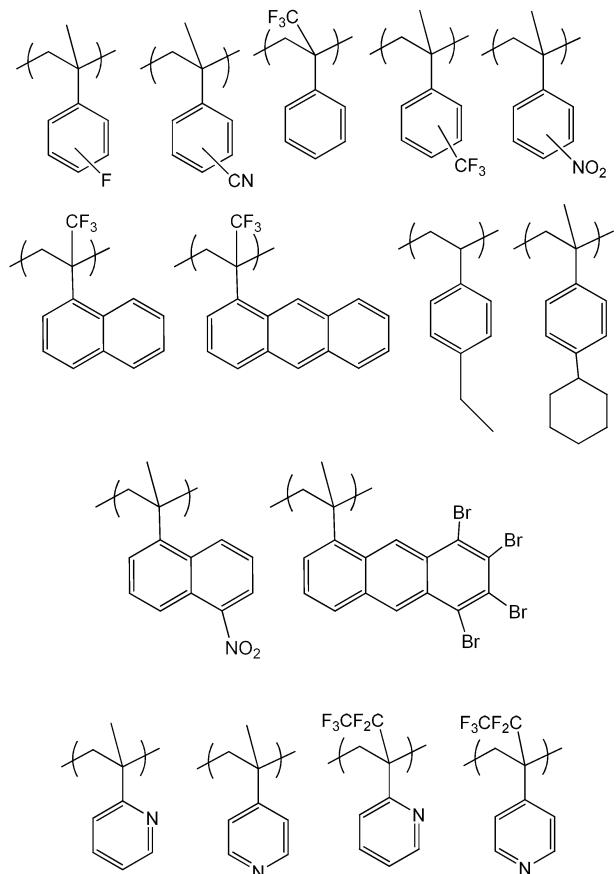
상기 식에서,  $R_1$  은 수소, 불소,  $C_1-C_3$  알킬 및  $C_1-C_3$  플루오로알킬에서 선택되고, 통상 수소이고;  $R_2$  는 할로젠, 니트로, 시아노, 및 임의로 치환된  $C_1-C_{15}$  선형, 분지 또는 사이클릭 알킬, 예를 들면, 불소화 또는 비불소화된 부틸, 이소부틸, 헥실, 테실, 사이클로헥실, 아다민틸 및 노보닐, 알케닐, 알키닐,  $C_6-C_{18}$  아릴, 예를 들면, 벤질, 폐닐, 나프틸 또는 안트라닐 및 이들의 조합에서 독립적으로 선택되고, 통상 수소이며,  $R_2$  는 가교결합성기, 예컨대 하이드록실기가 없으며;  $a$ 는 0 내지 5의 정수이고, 통상 0 또는 1이며;  $b$ 는 0 내지 7의 정수이고, 통상 0 내지 2, 또는 0 또는 1이며; 및  $c$ 는 0 내지 9, 통상 0 내지 3, 또는 0 또는 1의 정수이다. 제1 유닛은 표면 에너지, 광학 성질(예,  $n$  및  $k$  값) 및/또는 비-가교결합된 가교결합 가능한 폴리머의 유리 전이 온도를 조율하는데 유용하다.

[0022]

제1 유닛을 위해 적합한 구조는, 예컨대 하기와 같다:



[0023]



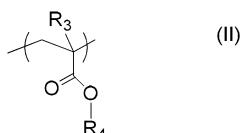
[0024]

[0025]

이들 구조 중에서, 스티렌이 바람직하다. 제1 유닛은 일반적으로 비-가교결합된 가교결합 가능한 폴리머중에 폴리머를 기준으로 30 내지 99 mol%, 바람직하게 80 내지 98 mol%의 함량으로 존재한다.

[0026]

비-가교결합된 가교결합 가능한 폴리머는 하기 화학식 (II)의 제2 유닛을 포함한다:

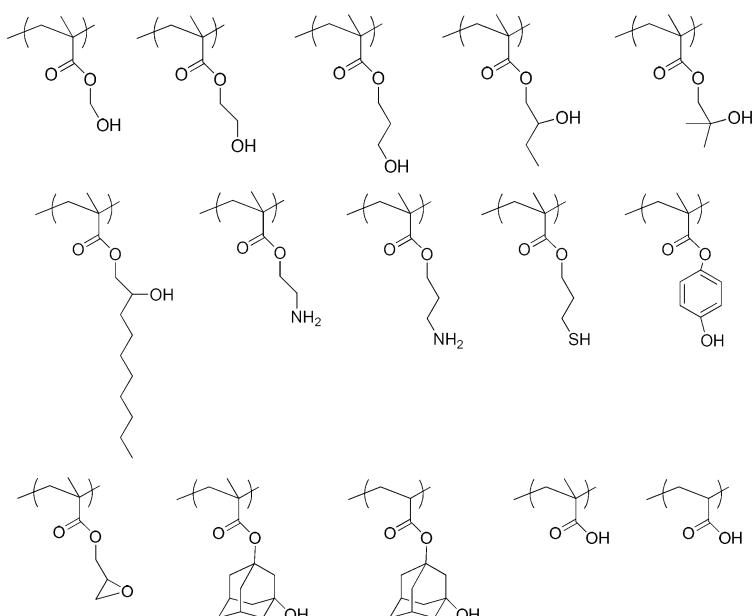


[0027]

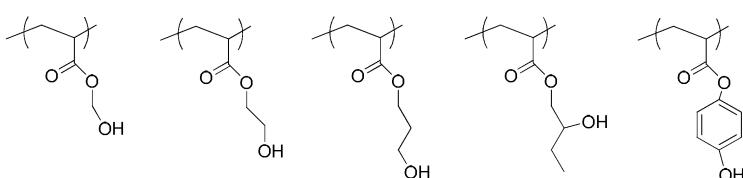
[0028]

식에서,  $R_3$  는 수소, 불소,  $C_1-C_3$  알킬 및  $C_1-C_3$  플루오로알킬에서 선택되고;  $R_4$  는 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  선형, 분지 또는 사이클릭알킬; 및 임의로 헤테로원자를 포함하는 임의로 치환된  $C_6$  내지  $C_{15}$  아릴(예, 페닐, 나프틸, 안트라세닐)에서 선택되며; 적어도 하나의 수소 원자는 하이드록실, 카복실, 티올, 아민, 에폭시, 알콕시, 아미드 및 비닐기로부터 독립적으로 선택되는 작용기로 치환된다. 이 중에서, 하이드록실이 바람직하다.  $R_4$  상에서 기능기에 대한 위치는 제한되지 않으며, 예컨대, 1차, 2차 또는 3차 위치 상일 수 있다. 예를 들면, 하이드록실기의 경우, 1차, 2차 또는 3차 알콜이 사용될 수 있다.

[0029] 제2 유닛을 위한 적합한 구조는 예컨대 다음과 같다:



[0030]



[0031]

[0032]

제 2 유닛은 전형적으로 폴리머에 대하여 1 내지 70 mol%, 예를 들어 1 내지 50 mol%, 1 내지 20 mol%, 또는 1 내지 10 mol%의 양으로 가교결합성 폴리머 중에 존재한다. 제 2 유닛에 대하여 제 1 유닛의 함량이 너무 낮으면 작은, 고도의 종횡비(aspect ratio) 캡을 위한 캡-충전 능력이 약화될 수 있고, 너무 높으면 폴리머 팽윤과 스트립 저항성이 불충분한 가교결합으로 인해 약화될 수 있다.

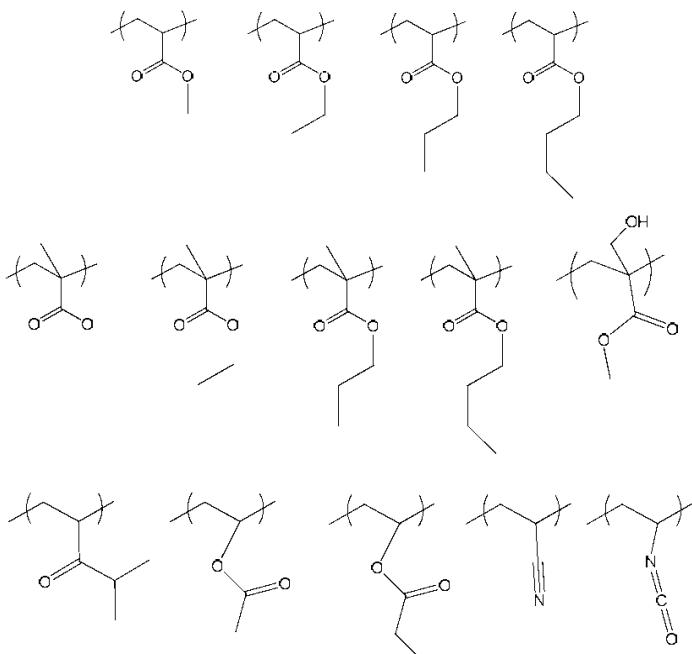
[0033]

일 측면에서, 비가교결합된 가교결합성 폴리머의 반복 유닛은 화학식 (I)과 화학식 (II)의 유닛만을 포함하는데, 즉 폴리머가 화학식 (I)과 화학식 (II)의 유닛으로 구성된다. 이 경우, 비가교결합된 가교결합성 폴리머는 화학식 (I) 유닛의 단일 타입 및 화학식 (II) 유닛의 단일 타입으로 이루어질 수 있다. 선택적으로, 가교결합 가능한 폴리머는 상이한 타입의 화학식 (I) 유닛 및/또는 상이한 타입의 화학식 (II) 유닛으로 이루어 질 수 있다.

[0034]

다른 측면에서, 비가교결합된 가교결합성 폴리머는 화학식 (I)과 (II) 이외의 하나 이상의 추가 단위를 포함할 수 있다. 폴리머는, 예를 들어 캡-충전 조성물의 특성, 예를 들어 예칭 속도 및 용해도를 조절하기 위해 하나 이상의 추가 유닛을 포함할 수 있다. 적합한 추가 유닛은, 예를 들어 용해도를 위한 (메트)아크릴레이트, 빠른 예칭을 위한 비닐 에테르, 비닐 케톤 및 비닐 에스테르에서 선택된 하나 이상의 유닛을 포함하며, 바람직하게 측쇄에 가교결합성 그룹이 없다.

[0035] 적합한 추가 유닛은, 예를 들어 다음을 포함한다:



[0036]

[0037] 하나 이상의 추가 유닛이 비가교결합된 가교결합성 폴리머 내에 존재하는 경우 폴리머에 대하여 최대 69 mol%, 바람직하게 5 내지 50 mol%의 양으로 사용될 수 있다.

[0038]

가교결합성 폴리머가 조성물 중에서 가교결합되지 않기 때문에, 흘, 트렌치 및 라인과 다른 피쳐들 사이의 공간 같은 작은 디멘션된 높은 종회비 캡을 보다 효과적으로 충전할 수 있다. 이는 가교결합된 물질과 비교하였을 때 낮은 분자량과 부피의 결과인 것으로 생각된다.

[0039]

비가교결합된 가교결합성 폴리머는 바람직하게 폴리스티렌과 유사한 소수성 특징을 나타낸다. 특정 이론에 결부되는 것을 바라는 것은 아니지만, 소수성 폴리머가 기판의 다양한 표면과 상호작용시 상대적 불활성 성질을 갖는 것으로 보인다. 한편, 친수성 그룹, 예컨대 하이드록실과 카복실은 전형적으로 공유적으로 또는 비공유적으로 기판 표면과 상호작용한다. 친수성 그룹에 의한 표면파의 이러한 상호작용이 코팅 과정에서 조성물의 효과적인 캡-충전을 억제하는 것으로 생각된다. 소수성도는 그래디언트 폴리머 용출 크로마토그래피 (GPEC)에 의해 측정할 수 있다. 본 발명의 바람직한 캡-충전 조성물은 GPEC 분석에 따른 폴리스티렌에 대한 값의 90% 이내에서 최대 피크의 체류 시간을 갖는다.

[0040]

비가교결합된 가교결합가능한 폴리머의 중량평균분자량  $M_w$ 는 전형적으로 6000 초과, 예를 들어 6000 내지 30,000, 바람직하게 8000 초과, 9000 초과 또는 10,000 초과이고, 8000 초과 내지 20,000 미만, 9000 내지 18,000 및 10,000 내지 15,000이 전형적이다. 바람직한 분자량은 합성에서 적절한 수율과 캡-충전 조성물이 사용시 접촉하는 용매, 예를 들어 바닥 무반사 코팅(BARC), 포토레지스트 및 현상액 물질에서 사용된 용매에 대하여 낮은 팽윤/높은 스트리핑 저항성을 가능하게 한다. 높은 팽윤/낮은 스트리핑 저항성은 오버코팅된 포토레지스트의 패턴화 과정에 패턴 붕괴를 유발할 수 있다.

[0041]

비가교결합된 가교결합가능한 폴리머의 다분산도 지수(PDI)는 특별히 제한되지 않는다. 전형적으로 가교결합가능한 폴리머의 다분산도 지수(PDI)는 1.05 이상, 전형적으로 1.05 내지 2.0이다.

[0042]

바람직하게, 비가교결합된 가교결합가능한 폴리머의 유리전이온도( $T_g$ )는 폴리머 가교결합을 위한 시작 온도보다 10 °C 이상, 바람직하게 15 °C 이상, 20 °C 이상 또는 30 °C 이상 더 낮다. 본 원에서 언급된 바와 같이, 유리전이온도는 시차주사열량측정법(DSC, 분당 20 °C의 증가 속도)으로 측정된다. 시작 온도와 유리전이온도 간의 이러한 온도 차이는 다음 식에 의해 정의된다:

$$\Delta T_{o-g} = T_o - T_g.$$

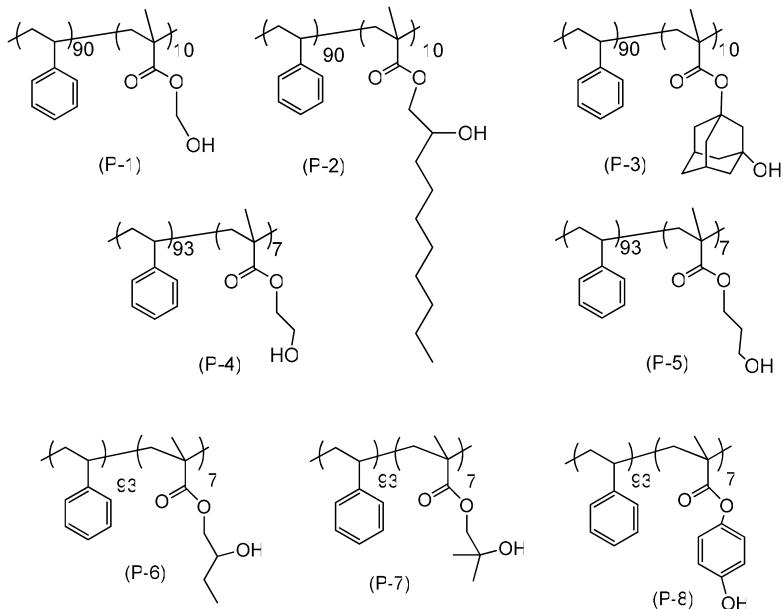
[0043]

[0044]

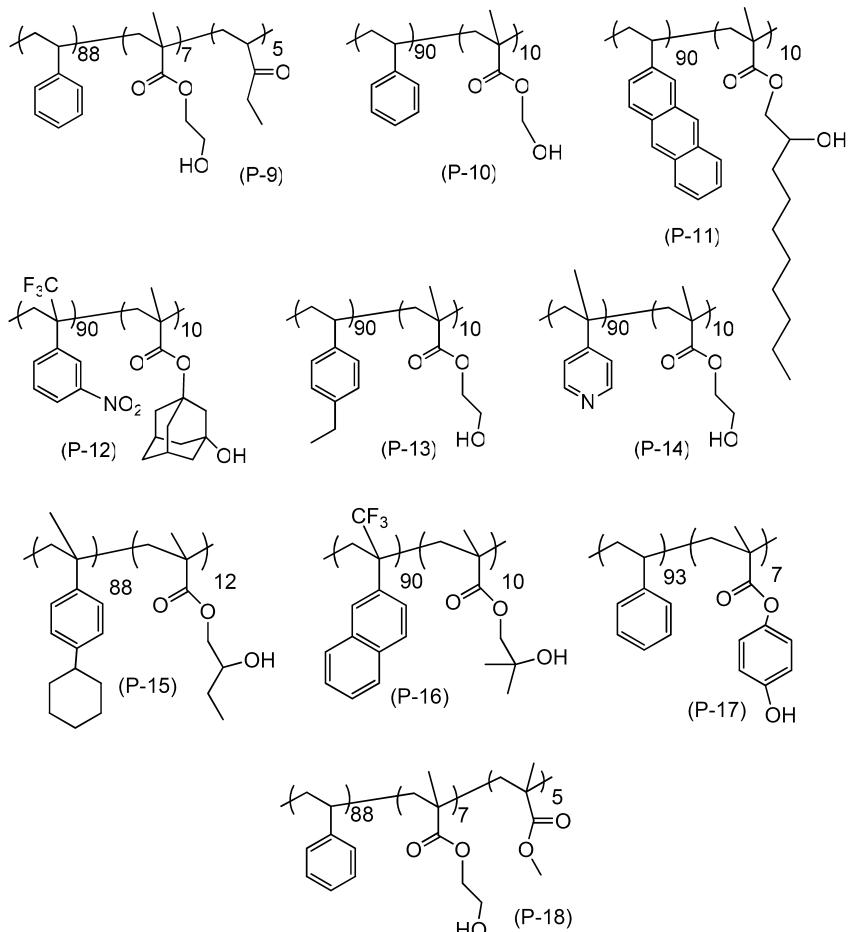
충분히 높은  $\Delta T_{o-g}$ 를 갖는 가교결합성 폴리머를 선택하므로써, 소프트 베이킹 및 하기한 임의의 캡-충전 베이킹 과정에서처럼 조성물이 가열될 때 폴리머의 초기 가교결합을 피할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 충분히 높은  $\Delta T_{o-g}$ 를 갖는 비가교결합된 가교결합가능한 폴리머를 함유하는 캡-충전 조성물은 전형적으로 매우 양호한 평탄화(planarization)를 보인다. 비가교결합된 가교결합가능한 폴리머는 전형적으로 캡-충전 조성물에 조성물의 전체 고체에 대하여 60 내지 95 wt%, 예를 들어 85 내지 95 wt% 또는 90 내지 95 wt%의 양으로 존재한다.

[0045]

본 발명의 방법에서 사용하는데 적합한 가교결합성 폴리머는, 예를 들어 다음을 포함한다:



[0046]



[0047]

[0048]

본 발명에서 유용한 가교결합제는 가교결합성 폴리머와 산 촉매화 가교결합을 수행할 수 있는 것들이다. 적합한 가교결합제는, 예를 들어 디-, 트리-, 테트라-, 또는 그 이상의 다작용성 에틸렌계 불포화 모노머를 포함한다. 본 발명에서 유용한 가교결합제는, 예를 들어: 트리비닐벤젠, 디비닐톨루엔; 디비닐피리딘, 디비닐나프탈렌, 디비닐자일렌, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 트리비닐사이클로헥산, 알릴 메타크릴레이트("ALMA"), 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트("EGDMA"), 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트("DEGDMA"), 프로필렌글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 ("TMPTMA"), 디비닐 벤젠("DVB"), 글리시딜 메타크릴레이트, 2,2-디메틸 프로판 1,3 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에톡실레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트, 에톡실레이티드 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리(부탄디올) 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리에톡시 트리아크릴레이트, 글리세릴 프로포시 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 모노하이드록시펜타아크릴레이트, 디비닐 실란, 트리비닐 실란, 디메틸 디비닐 실란, 디비닐 메틸 실란, 메틸 트리비닐 실란, 디페닐 디비닐 실란, 디비닐 페닐 실란, 트리비닐 페닐 실란, 디비닐 메틸 페닐 실란, 테트라비닐 실란, 디메틸 비닐 디실록산, 폴리(메틸 비닐 실록산), 폴리(비닐 하이드로 실록산), 폴리 (페닐 비닐 실록산), 테트라( $C_1-C_8$ )알콕시글리코루릴, 예컨대 테트라메톡시글리코루릴 및 테트라부톡시글리코루릴, 및 이들의 조합을 포함한다. 바람직하게, 가교결합제는 테트라알콕시알킬 글리코루릴, 헥사메틸올 멜라민 또는 산 촉매 가교결합에 적합한 다작용성 그룹을 갖는 방향족 화합물이다. 적합한 가교결합제는 상업적으로 입수할 수 있다. 가교결

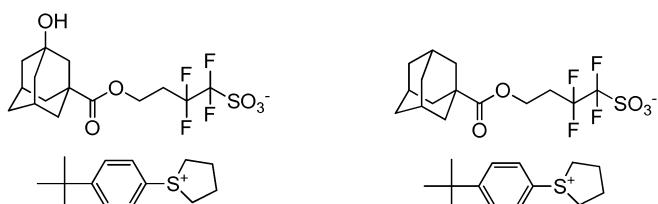
합체는 전형적으로 조성물의 전체 고체에 대하여 4 내지 25 wt%, 예를 들어 10 내지 22 wt%의 양으로 존재한다.

[0049] 본 발명에서 유용한 산 촉매는 자유 산과 산 발생제를 포함한다. 본 발명의 조성물과 혼화할 수 있고 폴리머와 가교결합제의 가교결합을 촉매하는 자유 산이 본 발명에서 사용하는데 적합하다. 자유 산은, 예를 들어 설폰산, 예컨대 메탄 설폰산, 에탄 설폰산, 프로필 설폰산, 페닐 설폰산, 툴루엔 설폰산, 도데실벤젠 설폰산, 및 트리플루오로메틸 설폰산을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0050] 적합한 산 발생제는 열산 발생제(TAG), 광산 발생제(PAG) 및 이들의 조합을 포함한다. 열산 발생제는 가열했을 때 산성 잔기를 발생할 수 있는 화합물이다. 열산 발생제는 비이온성이거나 이온성일 수 있다. 적합한 비이온성 열산 발생제는, 예를 들어 사이클로헥실 p-톨루엔설포네이트, 메틸 p-톨루엔설포네이트, 사이클로헥실 2,4,6-트리이소프로필벤젠 설포네이트, 니트로벤질 에스테르, 벤조인 토실레이트, 2-니트로벤질 토실레이트, 트리스(2,3-디브로모프로필)-1,3,5-트리아진-2,4,6-트리온, 유기 설폰산의 알킬 에스테르, 예컨대 p-톨루엔설폰산, 도데실벤젠설폰산, 옥살산, 프탈산, 인산, 캄포설폰산, 2,4,6-트리메틸벤젠 설폰산, 트리이소프로필나프탈렌 설폰산, 5-니트로-o-톨루엔 설폰산, 5-설포살리실산, 2,5-디메틸벤젠 설폰산, 2-니트로벤젠 설폰산, 3-클로로벤젠 설폰산, 3-브로모벤젠 설폰산, 2-플루오로카프릴나프탈렌 설폰산, 도데실벤젠 설폰산, 1-나프탈-5-설폰산, 2-메톡시-4-하이드록시-5-벤조일-벤젠 설폰산, 및 이들의 염, 및 이들의 조합을 포함한다. 적합한 이온성 열산 발생제는, 예를 들어, 도데실벤젠설폰산 트리에틸아민염, 도데실벤젠디설폰산 트리에틸아민염, p-톨루엔 설폰산-암모늄염, 설포네이트염, 예컨대 카보사이클릭 아릴(예를 들어, 페닐, 나프틸, 안트라세닐 등) 및 헤테로아릴(예를 들어, 티에닐) 설포네이트염, 지방족 설포네이트염 및 벤젠설포네이트염을 포함한다. 활성화에서 설폰산을 발생하는 화합물이 일반적으로 적합하다. 적합한 열산 발생제는 p-톨루엔설폰산 암모늄염을 포함한다.

[0051] 광산 발생제는 활성조사선에 노광되었을 때 산성 잔기를 발생할 수 있는 화합물이다. 적합한 광산 발생제는, 예를 들어 설파이드 및 오늄 타입 화합물을 포함한다. 광산 발생제는, 예를 들어 디페닐 요오다이드 핵사플루오로포스페이트, 디페닐 요오다이드 핵사플루오로아제네이트, 디페닐 요오다이드 핵사플루오로안티모네이트, 디페닐 p-메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐 p-톨루에닐 트리플레이트, 디페닐 p-이소부틸페닐 트리플레이트, 디페닐 p-tert-부틸페닐 트리플레이트, 트리페닐설포늄 핵사플루오로포스페이트, 트리페닐설포늄 핵사플루오로아제네이트, 트리페닐설포늄 핵사플루오로안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트, (4-t부틸페닐)테트라메틸렌설포늄 (3-하이드록시아다만틸 에스테르)-테트라플루오로-부탄설포네이트, (4-t부틸페닐)테트라메틸렌설포늄 (아다만틸 에스테르)-테트라플루오로-부탄설포네이트 및 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 바람직한 PAG는 테트라메틸렌설포늄 화합물을 포함한다.

[0052] 특정 광산 발생제가 활성화 조사선 또는 열에 노출시 산을 발생하는 열산 발생제로서 기능할 수 있다. 예를 들어, 하기 화합물이 PAG 또는 TAG로서 기능할 수 있다:



[0053]

[0054] TAG로서 사용되는 경우, 이들 화합물은 암모늄 염에 의해 가교화가 상대적으로 느려(높은 가교화 시작 온도) 높은  $\Delta T_{o-g}$ 가 실현될 수 있다.

[0055] 산 촉매 조합이 본 발명에서 사용될 수 있다. 적합한 조합은 예를 들어 자유산과 광산 발생제, 자유산과 열산 발생제 또는 열산 발생제와 광산 발생제를 포함한다.

[0056] 적합한 산 촉매는 상업적으로 입수 가능하다. 산 촉매는 전형적으로 조성물의 전체 고체를 기준으로 0.1 내지 8 wt%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 5 wt%의 양으로 조성물 중에 존재한다.

[0057] 캡-충전 조성물은 단일 용매 또는 용매 혼합물을 포함할 수 있는 용매를 추가로 포함한다. 캡-충전 조성물을 제형화하고 캐스트하는 적절한 용매 물질은 캡-충전 조성물의 비-용매 성분에 의해 매우 좋은 용해도 특징을 보이나, 하부 텔리프 이미지(relief image) 또는 캡-충전 조성물과 접촉하게 되는 기판 표면의 다른 물질을 현저히 용해시키지는 않는다. 용매는 전형적으로 물, 수용액, 유기 용매 및 그들의 혼합물에서 선택된다. 용매는 바람직하게는 유기 용매이다. 적절한 유기 용매 또는 캡-충전 조성물은 예를 들어 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부틸 알

코올, tert-부틸 알코올, 2-메틸-1-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 2-헥산올, 2-헵탄올, 2-옥탄올, 3-헥산올, 3-헵탄올 및 4-옥탄올과 같은 직쇄, 분지쇄 또는 사이클릭 C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> 일가 알코올과 같은 알코올; 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-부탄올, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1-펜탄올 및 2,2,3,3,4,4,5,5,6-데카플루오로-1-헥산올, 및 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1,5-펜坦디올, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1,6-헥산 디올 및 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로-1,8-옥탄디올과 같은 C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> 불소화 디올; 에스테르계 용매, 예컨대 n-부틸 아세테이트와 같은 알킬 아세테이트, n-펜틸 프로피오네이트, n-헥실 프로피오네이트 및 n-헵틸 프로피오네이트와 같은 프로피오네이트, 및 n-부틸 부티레이트, 이소부틸 부티레이트 및 이소부틸 이소부티레이트와 같은 알킬 부티레이트; 디에틸 카보네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 감마-부티로락톤, 감마-발레로락톤, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 글리콜 디아세테이트, 메톡시 트리글리콜 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, n-부틸 프로피오네이트, i-아밀 프로피오네이트, 디에틸 옥살레이트, 디-n-부틸 옥살레이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, n-부틸 락테이트, n-아밀 락테이트, 디에틸 말로네이트, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 2-하이드록시이소부티르산 메틸 에스테르 등; 2,5-디메틸-4-헥사논 및 2,6-디메틸-4-헵타논과 같은 케톤; n-헵탄, n-노난, n-옥탄, n-데칸, 2-메틸헵탄, 3-메틸헵탄, 3,3-디메틸헥산 및 2,3,4-트리메틸펜탄과 같은 지방족 탄화수소, 및 베플루오로 헵탄과 같은 불소화된 지방족 탄화수소; 이소 펜틸 에테르 및 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르와 같은 에테르; 및 하나 이상의 이 용매들의 혼합물을 포함한다. 이들 유기 용매중에서, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 감마-부티로락톤, 2-하이드록시이소부티르산 메틸 에스테르 및 이들의 조합이 바람직하다. 캡-충전 조성물의 용매 성분은 캡-충전 조성물의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 80 내지 99 wt%, 더 전형적으로 90 내지 99 wt% 또는 95 내지 99 wt%의 양으로 존재한다.

[0058] 캡-충전 조성물은 예를 들어, 계면활성제 및 항산화제를 포함하는 하나 이상의 임의적인 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 임의적인 첨가제는 사용될 경우, 캡-충전 조성물의 전체 고체를 기준으로 0.01 내지 10 wt%와 같은 소량으로 조성물중에 존재한다.

[0059] 전형적인 계면활성제는 동시에 친수성 및 소수성이 있는 것을 의미하는 양쪽성 특성을 나타내는 것을 포함한다. 양쪽성 계면활성제는 물에 강력한 친화성을 가지는 친수성 헤드 그룹 또는 그룹 및 유기친화적이고 물을 밀어내는 긴 소수성 꼬리를 보유한다. 적절한 계면활성제는 이온성 (예를 들어, 음이온성, 양이온성) 또는 비이온성이다. 계면활성제의 추가의 예는 실리콘 계면활성제, 폴리(알킬렌 옥사이드) 계면활성제, 및 플루오로화학 계면활성제를 포함한다. 적절한 비-이온성 계면활성제는 트리iton™ X-114, X-100, X-45, X-15과 같은 옥틸 및 노닐 폐놀 에톡실레이트 및 TERGITOL™ TMN-6 (다우 케미컬 회사, 미시건 USA)와 같은 분지쇄 2차알코올 에톡실레이트를 포함하되 이에 국한되지는 않는다. 추가의 예시적인 계면활성제는 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.J의 Manufacturers Confectioners Publishing Co에 의해 출판된 North American Edition for the Year 2000에 기재된 다른 계면활성제를 포함한다. 아세틸렌성 디올 유도체인 비이온성 계면활성제가 또한 적절할 수 있다. 그러한 계면활성제는 펜실베니아 엘렌타운 소재의 Air Products and Chemicals로부터 시판되어 입수 가능하고 SURFYNOL™ 및 DYNOL™ 상품명으로 판매된다. 추가의 적절한 계면활성제는 트리-블록 EO-PO-EO 코-폴리머 PLURONIC™ 25R2, L121, L123, L31, L81, L101 및 P123 (BASF사)와 같은 다른 폴리머 화합물을 포함한다.

[0060] 항산화제가 캡-충전 조성물에서 유기 물질의 산화를 방지하거나 최소화하기 위해 첨가될 수 있다. 적절한 항산화제는, 예를 들어, 폐놀-기반 항산화제, 유기 산 유도체로 구성된 항산화제, 황-함유 항산화제, 인-기반 항산화제, 아민-기반 항산화제, 아민-알데히드 축합물로 구성된 항산화제 및 아민-케톤 축합물로 구성된 항산화제를 포함한다. 폐놀-기반 항산화제의 예는 1-옥시-3-메틸-4-이소프로필벤젠, 2,6-디-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 4-하이드록시메틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 부틸·하이드록시아니솔, 2-(1-메틸사이클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀, 2-메틸-4,6-디노닐 폐놀, 2,6-디-tert-부틸-a-디메틸아미노-p-크레졸, 6-(4-하이드록시-3,5-ди-tert-부틸·아닐리노)2,4-비스·옥틸-티오-1,3,5-트리아진, n-옥타데실-3-(4'-하이드록시-3',5'-ди-tert-부틸·페닐)프로피오네이트, 옥틸화 폐놀, 아르알

킬-치환된 폐놀, 알킬화 p-크레졸 및 입체장애 폐놀과 같은 치환된 폐놀; 4,4'-디하이드록시 · 디 폐닐, 메틸렌 · 비스(디메틸-4,6-폐놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-tert-부틸폐놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-사이클로헥실 · 폐놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4-에틸-6-tert-부틸폐놀), 4,4'-메틸렌-비스-(2,6-디-tert-부틸폐놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-α-메틸-벤질-p-크레졸), 메틸렌-가교된 다가 알킬폐놀, 4,4'-부틸리덴비스-(3-메틸-6-tert-부틸폐놀), 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-사이클로헥산, 2,2'-디하이드록시-3,3'-디-(α-메틸 사이클로헥실)-5,5'-디메틸 · 디페닐메탄, 알킬화된 비스 폐놀, 입체장애 비스폐놀, 1,3,5-트리 메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 트리스-(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 및 테트라카이스-[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄과 같은 비스-, 트리스- 및 폴리-폐놀을 포함한다. 적절한 항산화제는 상업적으로 입수가능한 것, 예를 들어, Irganox<sup>TM</sup> 항산화제 (Ciba Specialty Chemicals 사)이다.

[0061] 캡-충전 조성물은 공지 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 조성물은 조성물의 고체 성분을 용매 성분에 용해시킴으로써 제조될 수 있다. 소망하는 조성물의 총 고체 함량은 소망하는 최종 총 두께와 같은 요소에 의존적이다. 전형적으로, 캡-충전 조성물의 고체 함량은 조성물의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 wt%, 예를 들어 1 내지 10 wt%, 더 전형적으로 1 내지 5 wt%이다.

[0062] 제1 측면에 따른 본 발명의 방법은 도 1A-D의 참조로 기술된다. 도 1A는 크로스-섹션 반도체 기판 2를 나타낸다. 기판은 실리콘 또는 반도체 화합물 (예를 들어, III-V 또는 II-VI) 등과 같은 반도체 물질, 유리, 석영, 세라믹, 구리 등일 수 있다. 전형적으로, 기판은 단결정 실리콘과 같은 반도체 웨이퍼이고 하나 이상의 층 및 그 표면에 패턴화된 피쳐를 가질 수 있다. 기판의 부분을 형성하는 층은, 예를 들어, 알루미늄, 구리, 몰리브덴, 탄탈룸, 티타늄, 텉스텐, 합금, 이들 금속의 질화물 또는 규소화물, 도핑(doped) 무정형 실리콘 또는 도핑 폴리실리콘, 실리콘 옥사이드, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥시니트라이드, 또는 금속 옥사이드와 같은 하나 이상의 유전체 층, 또는 단결정 실리콘과 같은 반도체 층, 카본층 및 그들의 조합물과 같은 하나 이상의 전도층을 포함할 수 있다. 층은 예를 들어, 화학 증착 (CVD), 예컨대 플라즈마-인핸스드 CVD, 저-압력 CVD 또는 에피택셜(epitaxial) 성장, 스퍼터링 또는 증발과 같은 물리적 증착 (PVD), 전기도금, 또는 스핀-코팅과 같은 액체 코팅 기법 등의 다양한 기법으로 형성될 수 있다.

[0063] 기판의 최상층은 충전되는 캡(6)을 한정하는 릴리프 이미지(4)를 포함한다. 충전될 캡은 베이스 기판 물질 자체 또는 베이스 기판 물질 상에 형성된 층에 존재할 수 있고 다양한 형태를 가질 수 있다. 캡은 예를 들어, 트렌치 또는 홀의 형태를 가질 수 있고, 유리하게는, 폭이 극히 좁고, 큰 종횡비를 가질 수 있다.

[0064] 릴리프 이미지는 예를 들어, 포토리소그래피 등의 리소그래피 공정 또는 유도 자가-조립(DSA)과 같은 조립 공정으로 전형적으로 형성될 수 있다. 릴리프 이미지 및 캡이 형성되는 하부층으로 패턴을 전사하기 위해 이방성 드라이 에칭과 같은 에칭 제법이 전형적으로 사용된다. 캡은 예를 들어, 라인 또는 다른 피쳐 간의 홀, 트렌치 또는 공간의 형태를 취할 수 있다. 도시된 구체예에서, 캡은 릴리프 이미지가 형성되는 물질층을 통해 완전히 연장되어 하부 기판을 노출한다. 캡이 물질층을 통해 단지 부분적으로 연장되는 것이 바람직할 수 있다. 포토리소그래피 공정의 경우에서 248 nm과 같은 300 nm 미만의 노출 조사, 193 nm 또는 EUV 광장 (예, 13.4 또는 13.5 nm), 또는 전자빔 노출을 사용하는 것이 바람직하다. 캡은 예를 들어, 높이  $h$  및 폭  $w$ 을 가지는 트렌치 또는 홀의 형태를 가질 수 있으며, 상대적으로 좁은 폭과 큰 높이를 가질 수 있다. 본 발명에 따른 공정 및 조성물은 상대적으로 큰 종횡비를 가지는 캡의 충전에 사용하기에 적합하다. 여기서 사용되는 종횡비 (AR)는  $AR = h/w$ 로 정의되는데, 여기서  $h$ 는 캡 높이이고  $w$ 는 캡 폭이다. 전형적으로, 캡의 폭은 1 nm 내지 200 nm, 예를 들어, 1 nm 내지 100 nm, 1 nm 내지 50 nm 또는 1 nm 내지 25 nm 또는 1 nm 내지 10 nm, 그리고 바람직하게는 50 nm 미만, 예를 들어, 20 nm 미만, 15 nm 미만, 10 nm 미만 또는 5 nm 미만이다. 종횡비는 전형적으로 1 내지 20, 예를 들어, 2 내지 20 또는 5 내지 20이다.

[0065] 도 1B에서 보여지는 바와 같이, 본 명세서에 기재된 캡-충전 조성물(8)은 릴리프 이미지(4) 상의 웨이퍼 표면에 도포된다. 캡-충전 조성물은 스핀-코팅, 디핑, 롤러-코팅 또는 다른 기준의 코팅 기술에 의해 기판에 도포될 수 있다. 이들 중에서, 스핀-코팅이 일반적이고 바람직하다. 스핀-코팅에 대해, 채용되는 특정한 코팅 장비, 용액의 점도, 코팅 도구의 속도 및 스피닝을 위해 허용되는 시간에 기초해 바람직한 필름 두께를 제공하도록 캡-충전 조성물의 고형분이 조절될 수 있다. 캡-충전 조성물의 바람직한 코팅 두께는, 예를 들어, 충전되는 캡의 기하학적 구조에 의존할 것이다. 캡-충전 조성물(8)의 일반적인 두께는 대략 200 내지 3000 Å이다.

[0066] 이어 캡-충전 조성물은 전형적으로 층으로부터 잔여 용매를 증발시킬 수 있는 온도 및 시간으로 소프트베이킹된다. 소프트베이킹 온도는 폴리머의 조기 가교를 피하기 위해 시작 온도보다 낮다. 소프트베이킹은 핫플레이트

또는 오븐에서 수행될 수 있고, 핫플레이트에서 수행되는 것이 일반적이다. 소프트베이킹은, 예를 들어, 캡-충전 조성물의 코팅에도 사용되는 웨이퍼 트랙의 핫플레이트에서 수행될 수 있다. 소프트베이킹의 온도 및 시간은, 예를 들어, 캡-충전 조성물의 특정 조성 및 두께에 의존할 것이다. 소프트베이킹은 일반적으로 약 70 내지 150°C의 온도에서, 약 30 내지 90초의 시간으로 수행된다.

[0067] 도 1C를 참조하면, 조성물은 그 다음으로 가교결합성 폴리머가 가교하여, 그에 따라 가교된 폴리머(8')를 형성하는 온도 및 시간으로 가열된다. 가교 베이킹은 핫플레이트 또는 오븐(14)에서 수행될 수 있는데, 핫플레이트에서 수행되는 것이 일반적이다. 가교 베이킹은, 예를 들어, 캡-충전 조성물의 코팅에도 사용된 웨이퍼 트랙의 핫플레이트에서 수행될 수 있다. 가교 베이킹의 온도 및 시간은, 예를 들어, 소프트베이킹된 캡-충전 조성물의 특정한 조성물 및 두께에 의존할 것이다. 가교 베이킹은 일반적으로 약 150 내지 300°C의 온도에서 약 30초 내지 3분의 시간으로 수행될 수 있다. 가교 베이킹은, 예를 들어, 캡-충전 조성물을 단일 온도에서 가열하거나, 또는 온도를 램핑(ramping)함으로써 수행될 수 있다. 소프트베이킹 및 가교 베이킹은 동일한 히터를 이용하여 단일 절차로 수행될 수 있고, 예를 들어, 소트트베이킹부터 가교 베이킹까지 온도를 램핑(ramping)함으로써 수행될 수 있다.

[0068] 캡-충전 조성물의 가교에 뒤따라, 메모리(예를 들어 DRAM) 또는 로직 디바이스를 포함하는 최종 디바이스를 형성하기 위해 기판에 대한 추가적인 가공이 수행된다. 추가적인 가공은, 예를 들어, 도 1D에서 보여지는 바와 같이 기판 상의 하나 또는 그 이상의 층(16)의 형성을 포함할 수 있고, 폴리싱, 화학적-기계적 연마(CMP), 이온주입법(ion implantation), 어닐링, CVD, PVD, 에피택셜 성장(epitaxial growth), 전기도금 및 DSA와 포토리소그래피와 같은 리소그래피 기술이다. 유리하게, 용매를 포함하는 액상 층의 코팅은, 예를 들어, 가교된 캡-충전 조성물 상에 직접적으로 스핀-코팅 함으로써, 하부 가교된 물질과 섞이지 않고 수행될 수 있다.

[0069] 도 2A-F는 본 발명의 또 다른 측면에 따른 방법을 보여주는데, 도 2B에서 보여지는 바와 같이, 웨이퍼(2)에 대한 캡-충전 조성물(8)의 도포가 캡들을 완벽하게 충전하지 않는다. 이것은, 예를 들어, 매우 미세한 캡, 높은 점도의 캡-충전 조성물 및/또는 보다 높은 분자량의 가교결합성 폴리머 때문에 발생할 수 있다. 소프트베이킹 온도, 캡-충전 조성물 및 캡의 치수 및 기하학적 구조에 따라, 폴리머 점도가 충분히 감소하였다면, 부분적인 또는 완전한 캡-충전이 소프트베이킹 동안에 발생할 수 있다. 별도로 언급된 것을 제외하고, 도 1에서 보여지는 절차에 대한 설명은 도 2를 참조하여 기재된 절차에도 적용된다.

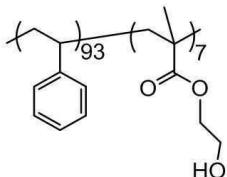
[0070] 코팅 및 소프트베이킹에 이은 캡-충전이 불완전한 경우, 소프트베이킹된 캡-충전 조성물은 소프트베이킹에 비해 높은 온도로, 캡-충전 조성물이 복수의 캡들을 충전하는 것을 야기하기에 효과적인 시간 동안, 캡-충전 베이킹에서 가열될 수 있다. 도 2C에서 보여지는 바와 같이, 캡-충전 베이킹은 핫플레이트 또는 오븐(12)에서 수행될 수 있고, 일반적으로 핫플레이트에서 수행될 수 있다. 캡-충전 베이킹은, 예를 들어, 캡-충전 조성물의 코팅 및 소프트베이킹에서도 사용된 웨이퍼 트랙의 핫플레이트에서 수행될 수 있다. 캡-충전 베이킹의 온도 및 시간은, 예를 들어, 소프트베이킹된 캡-충전 조성물의 특정 조성 및 두께에 의존할 것이다. 캡-충전 베이킹은 일반적으로 약 150 내지 200°C의 온도, 및 약 30 초 내지 10분의 시간으로 수행될 수 있다. 바람직하게는, 캡-충전 베이킹의 온도는 시작 온도에 비해 10°C 또는 그 이상으로 낮고, 바람직하게는 조성물의 시작 온도에 비해 20°C 또는 그 이상으로, 또는 30°C 또는 그 이상으로 낮다. 바람직하게는, 캡-충전 베이킹의 온도는 가교 베이킹 온도에 비해 15°C 또는 그 이상으로 낮고, 바람직하게는 가교 베이킹 온도에 비해 25°C 또는 그 이상으로, 또는 35°C 또는 그 이상으로 낮다. 캡-충전 베이킹 절차 동안, 소프트베이킹된 캡-충전 조성물(8)의 점도는 낮아지고, 도 2C 및 2D에서 보여지는 바와 같이 물질이 캡(6)을 충전하게 된다.

[0071] 도 2E를 참조하여, 조성물은 다음으로 캡-충전 베이킹의 온도보다 높은 온도로 가열되어 가교결합되지 않은 가교결합성 폴리머의 가교를 야기한다. 가교 베이킹은 핫플레이트 또는 오븐(14)에서 수행될 수 있고, 일반적으로 핫플레이트에서 수행될 수 있다. 가교 베이킹은, 예를 들어, 캡-충전 조성물의 코팅에도 사용된 웨이퍼 트랙의 핫플레이트에서 수행될 수 있다. 가교 베이킹의 온도 및 시간은, 예를 들어, 소프트베이킹된 캡-충전 조성물의 특정 조성 및 두께에 의존할 것이다. 가교 베이킹은 일반적으로 약 200 내지 300°C의 온도, 약 30초 내지 30분의 시간으로 수행된다. 임의로, 캡-충전 베이킹 및 가교 베이킹은 단일 절차로 수행될 수 있다. 캡-충전 및 가교 베이킹은, 예를 들어, 연속적으로 동일한 가열 도구를 사용하여 수행될 수 있다. 가열은, 예를 들어, 캡-충전과 가교 베이킹 작용을 모두 수행하기 위해, 연속해서 온도를 램핑하거나 또는 계단식의 온도 프로파일(terraced temperature profile)을 이용함으로써 수행될 수 있다. 캡-충전 공정 후에 최종 장치의 형성을 위해 추가 처리가 수행된다.

[0072] 하기 비-제한적 실시예는 본원의 예이다.

[0073] 실시예

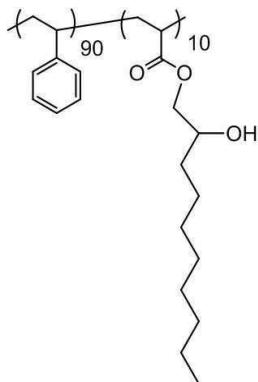
[0074] 실시예 1: 폴리(스티렌-co-HEMA)의 합성



[0075]

[0076] 폴리머 피드 용액은 100ml 유리병에 48.14g의 스티렌 모노머 (액체) 및 1.86g의 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 모노머 (액체)를 조합하여 제조하였다. 병은 모노머를 섞기 위해 약간 흔들었고, 열음조에 넣어 모노머 혼합물의 온도를 열음조와 평형에 도달하도록 허용하였다. 1.373g의 V601 아조 개시제 (하얀 분말, Wako 순수화학 공업, Ltd.)를 병에 첨가하고 병은 개시제를 완전히 용해하도록 교반하였다. 병은 열음조로 되돌렸다. 50g의 1-부탄올이 온도 조절기를 장착한 3-네크 250ml 둥근 바닥 플라스크에 옮겨지고, 플라스크는 질소로 퍼지하였다. 반응 혼합물을 포함한 3-네크 250ml 둥근 바닥 플라스크는 반응 혼합물의 온도가 80°C에 도달할 때까지 가열되었다. 모노머 피드 용액은 총 피딩 시간 ~60분 동안 0.92ml/min의 속도로 반응기에 공급되었다. 모노머의 피딩 완료 후 반응기는 1시간의 추가시간 동안 80°C로 유지되었다. 가열을 멈추고 반응기를 교반과 함께 실온으로 냉각되도록 허용하였다. 결과물인 폴리머 용액을 메틸 알코올(반응 혼합물의 10x 과량)로 침전시키고, 여과되고 진공 건조되었다.

[0077] 실시예 2: 폴리(스티렌-co-HDMA)의 합성



[0078]

[0079] 폴리머 피드 용액은 100ml 유리병에 39.79g의 스티렌 모노머 (액체) 및 10.21g의 2-하이드록시 데실메타크릴레이트 모노머 (액체)를 조합하여 제조하였다. 병은 모노머를 섞기 위해 약간 흔들었고, 열음조에 넣어 모노머 혼합물의 온도를 열음조와 평형에 도달하도록 허용하였다. 1.957g의 V601 아조 개시제 (하얀 분말, Wako 순수화학 공업, Ltd.)를 병에 첨가하고 병은 개시제를 완전히 용해하도록 교반하였다. 병은 열음조로 되돌렸다. 50g의 1-부탄올이 온도 조절기를 장착한 3-네크 250ml 둥근 바닥 플라스크에 옮겨지고, 플라스크는 질소로 퍼지하였다. 반응 혼합물을 포함한 3-네크 250ml 둥근 바닥 플라스크는 반응 혼합물의 온도가 80°C에 도달할 때까지 가열되었다. 모노머 피드 용액은 총 피딩 시간 ~60분 동안 0.83ml/min의 속도로 반응기에 공급되었다. 모노머의 피딩 완료 후 반응기는 1시간의 추가시간 동안 80°C로 유지되었다. 가열을 멈추고 반응기를 교반과 함께 실온으로 냉각되도록 허용하였다. 결과물인 폴리머 용액을 메틸 알코올(반응 혼합물의 10x 과량)로 침전시키고, 여과되고 진공 건조되었다.

[0080] 실시예 3: 갑-충전 조성물 1

[0081] 1.07g의 테트라메톡시메틸글리코우릴, 0.057g의 p-톨루엔 살포산(p-TSA) 암모늄 염 (T-1), 0.0036g 플루오로화학 계면활성제 및 108.8g의 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (PGMEA)가 조성물의 전체 중량에 기초해 4.2 wt% 용액을 얻기 위해 10 wt%의 실시예 1의 PS-HEMA 폴리머를 함유하는 PGMEA 용액에 첨가되었다. 용액

은 캡-충전 조성을 1을 얻기 위해 0.45 미크론 기공 크기의 PTFE 마이크로 필터를 통해 여과되었다.

[0082] 실시예 4: 캡-충전 조성물 2

1.07g의 테트라메톡시메틸글리코우릴, 0.057g의 p-TSA 암모늄 염 (T-1), 0.0036g의 플루오로화학 계면활성제 및 108.8g의 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (PGMEA)가 조성물의 전체 중량에 기초해 4.2 wt% 용액을 얻기 위해 10 wt%의 실시예 2의 PS-HDMA 폴리머를 함유하는 60g의 PGMEA 용액에 첨가되었다. 용액은 캡-충전 조성물 2를 얻기 위해 0.45 미크론 기공 크기의 PTFE 마이크로 필터를 통해 여과되었다.

[0084] 실시예 5: 캡-충전 조성물 3

1.07g의 테트라메톡시메틸글리코우릴, 0.07g의 테트라메틸렌설포니움 염 (T-2), 0.0036g의 플루오로화학 계면활성제 및 108.8g의 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (PGMEA)가 조성물의 전체 중량에 기초해 4.2 wt% 용액을 얻기 위해 10 wt%의 실시예 1의 PS-HEMA 폴리머를 함유하는 60g의 PGMEA 용액에 첨가되었다. 용액은 캡-충전 조성물 3을 얻기 위해 0.45 미크론 기공 크기의 PTFE 마이크로 필터를 통해 여과되었다.

[0086] 실시예 6: 용매 스트립 테스트

용매 스트립 테스트를 수행하여 가교성 폴리머의 열 가교 반응을 간접적으로 모니터링하였다. 실시예 3-5의 각 캡-충전 조성물은 1500rpm으로 각자의 민(bare) Si 웨이퍼 상에서 스판-코팅되었다. 코팅된 웨이퍼는 시작 코팅 두께 130nm ( $t_i$ )를 얻기 위해 여러 온도에서 1분동안 질소 환경 (100 ppm 보다 낮은 O<sub>2</sub> 레벨)하에서 베이킹되었다. 필름은 조성물의 비-가교된 분율을 제거하기 위해 1:1의 PGMEA:HBM (2-하이드록시이소부티르산 메틸에스테르) 용매 혼합물을 통해 세척되었다. 기질에 잔존하는 불용성 가교된 조성물의 두께( $t_f$ )가 측정되었고 ( $t_i - t_f$ )/( $t_i$ )로 두께 감소를 결정하였다. 그 결과는 표 1에 나타내었다.

**표 1**

캡-충전 조성물	폴리머	TAG	온도 (°C)	두께 손실(%)
3	P-4	T-1	70	97%
			90	97%
			100	97%
			105	92%
			110	30%
			120	5%
			130	2%
			150	1%
			160	1%
			180	1%
			205	1%
			215	1%
4	P-2	T-1	70	98%
			90	98%
			100	97%
			105	90%
			110	32%
			120	8%
			130	2%
			150	1%
			160	1%
			180	1%
			205	1%
			215	1%

5	P-4	T-2	70	99%
			90	99%
			100	99%
			105	99%
			110	99%
			120	97%
			130	97%
			150	97%
			160	96%
			180	39%
			205	5%
			215	5%

[0089] 캡-충전 조성물 3 및 4은 120-130°C의 시작점에서 낮은 두께 감소를 보였고, 캡-충전 조성물 5는 205°C의 시작점에서 낮은 두께 감소를 보였다. 이러한 온도는 각자의 폴리머의 가교를 위한 시작 온도를 나타내는 것이며, 낮은 두께 감소는 완전한 또는 거의 완전한 가교를 나타내는 것이다.

[0090] 실시예 7: 캡-충전 공정

[0091] 8인치 패턴화된, 실리콘 웨이퍼 상 400nm LPCVD SiO<sub>2</sub>가 제공되었다. 패턴은 300nm의 라인 및 공간을 가지는 트렌치 및 150nm의 라인 및 공간을 가지는 트렌치를 포함한다. 실시예 3의 캡-충전 조성물은 약 100nm의 필름 두께를 가지기 위해 1500 rpm로 각자의 웨이퍼의 패턴화된 표면 위로 스피ن-코팅되었다. 조성물은 폴리머의 가교를 유발하기 위해 215°C에서 1분 동안 열판 상에서 가열하였다. 가교 후 트렌치 패턴은 표 3A (종횡비 1.33을 가진 300nm의 1:1 트렌치 패턴) 및 표 3B (종횡비 2.0를 가진 150nm의 1:1 트렌치 패턴)의 SEM 현미경 사진에 나타나었다.

[0092] 실시예 8: 캡-충전 조성물

[0093] 캡-충전 조성물은 표 2에 나타낸 양으로 구성성분을 조합하여 제조하였다. 용액은 캡-충전 조성물을 제공하기 위해 0.45 미크론 기공 크기를 가지는 PTFE 필터를 통해 여과되었다.

**표 2**

캡-충전 조성물	폴리머	TAG	가교제	계면활성제	용매
1	P-1 (6g)	T-1 (57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
2	P-2 (6g)	T-1(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
3	P-2 (6g)	T-2(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
4	P-3 (6g)	T-1(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
5	P-4 (6g)	T-1(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
6	P-4 (6g)	T-2(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
7	P-4 (6g)	T-1(57mg)	C-2(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
8	P-4 (6g)	T-1(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(146.5g)/GBL(16.3g)
9	P-5 (6g)	T-1(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
10	P-5 (6g)	T-2(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
11	P-5 (6g)	T-1(57mg)	C-2(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
12	P-5 (6g)	T-1(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(146.5g)/GBL(16.3g)
13	P-6 (6g)	T-1(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
14	P-6 (6g)	T-2(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
15	P-7 (6g)	T-1(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
16	P-7 (6g)	T-2(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
17	P-8 (6g)	T-1(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)
18	P-8 (6g)	T-2(57mg)	C-1(1.07g)	F-1(3.6mg)	PGMEA(162.8g)

[0095] PGMEA = 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트; GBL = 감마-부티로락톤; T1 = p-톨루엔설폰산 암모늄 염; T2 =(4-t부틸페닐)테트라메틸렌설포늄 (3-하이드록시아다만타닐 에스테르)-테트라플루오로-부탄설포네이트); C-1 = 테트라메톡시메틸글리코우릴; C-2 = 헥사메틸올 멜라민; 및 F-1 = 플루오로화학 계면활성제.

[0096]

실시예 9: 캡-충전 공정

[0097]

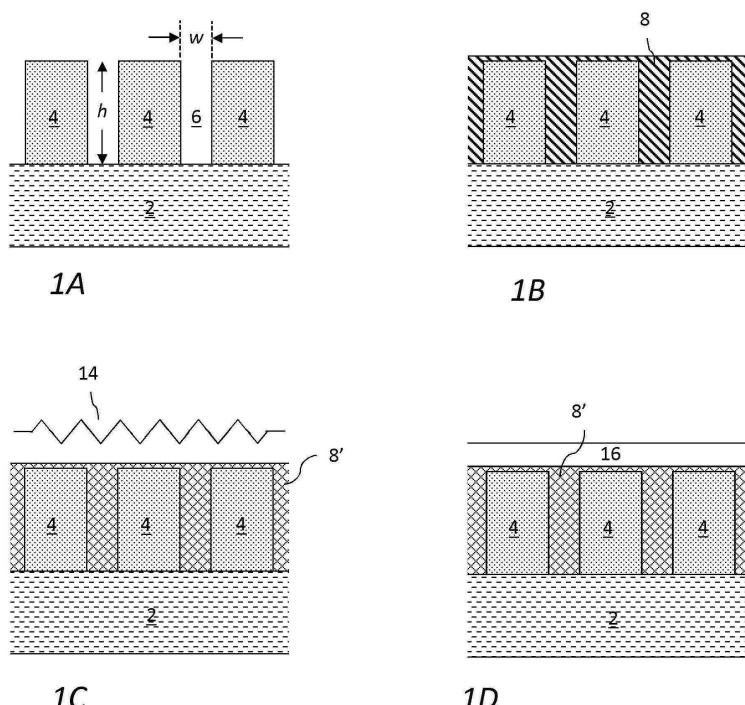
535nm 두께의 LPCVD  $\text{SiO}_2$  패턴을 가진 8-인치 실리콘 웨이퍼가 제공되었다. 패턴은 트렌치 최상부에서 58nm, 트렌치 바닥에서 20nm, 트렌치의 1/2 높이에서 45nm의 폭을 가진 트렌치를 포함한다. 캡-충전 조성물 2, 5, 9 및 13은 약 200nm의 필름 두께를 가지기 위해 1500 rpm로 각자의 웨이퍼의 패턴화된 표면위로 스핀-코팅되었다. 조성물은 폴리머의 가교를 유발하기 위해 215°C에서 1분 동안 열판 상에서 가열하였다. 가시 측정에 근거하여, 공극 없이 충진된 트렌치는 도 4A (조성물 2), 4B (조성물 5), 4C (조성물 9) 및 4D (조성물 13)에 나타내었다.

[0098]

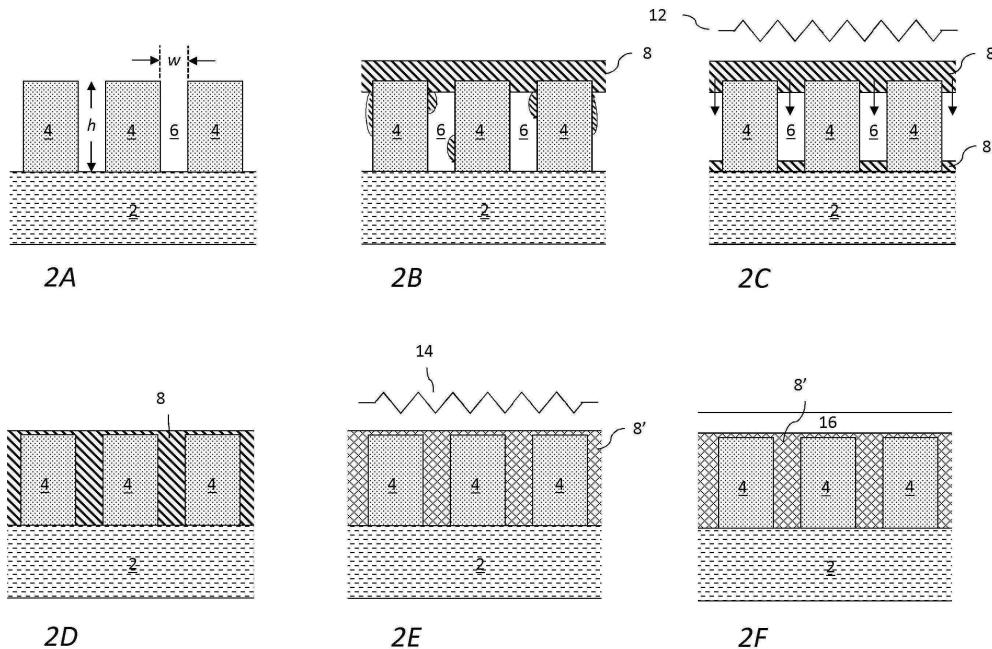
실시예 10: 캡-충전 공정

[0099]

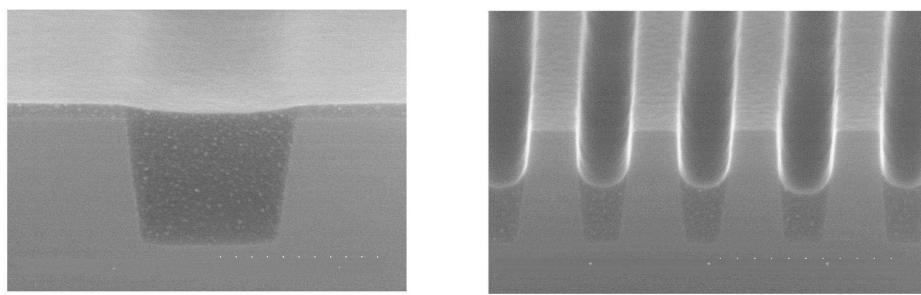
실시예 9에 기재된 공정은 캡-충전 조성물 1, 3, 4, 6-8, 10-12 및 14-18을 사용하여 반복되었다. 트렌치는 가시 측정에 근거해 공극 없는 방식으로 충진될 것으로 예상된다.

**도면****도면1**

도면2



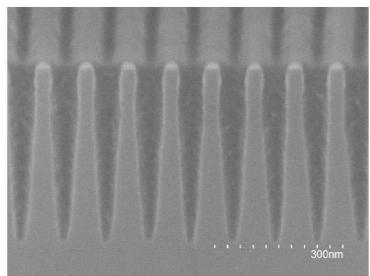
도면3



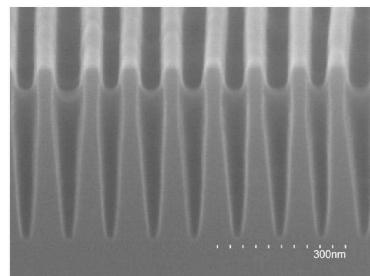
3A

3B

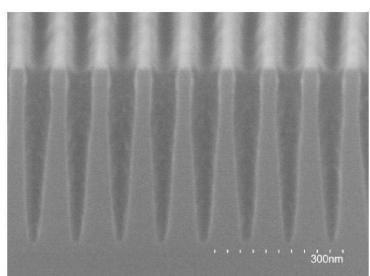
도면4



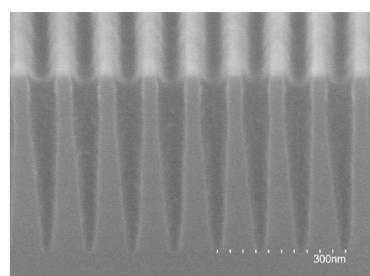
4A



4B



4C



4D