



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년04월14일
(11) 등록번호 10-0893120
(24) 등록일자 2009년04월06일

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0023159

(22) 출원일자 2007년02월22일

심사청구일자 2007년04월06일

(65) 공개번호 10-2007-0085174

(43) 공개일자 2007년08월27일

(30) 우선권주장

11/706,243 2007년02월15일 미국(US)

60/776,610 2006년02월22일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

W02006057782 A*

W02006011606 A

KR1020070083917 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드
미합중국 펜실베이니아주 18195-1501 알렌타운시 해
밀턴 블라바아드 7201

(72) 발명자

웨이젤 스콧 제프리

미국 펜실베이니아 18104 앨른타운 이름 로드 246
장 펄

미국 펜실베이니아 18951 웨이커타운 그레이 폭스
서클 1344

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

강승옥, 김성기

전체 청구항 수 : 총 42 항

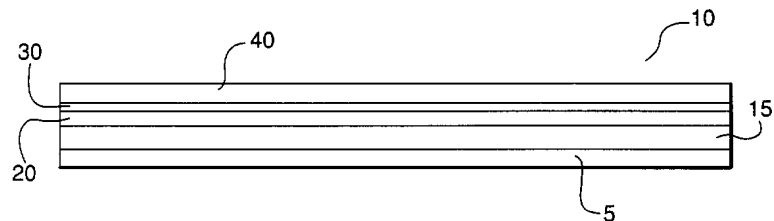
심사관 : 오현식

(54) 리소그래피 공정용 탑 코트

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 실리카 공급원을 가수분해 및 축합시켜 제조된 규소-함유 중합체; 용매; 선택적으로 촉매; 및 선택적으로 물을 포함하는 탑 코트 조성물을 제공하며, 상기 규소-함유 중합체는 수성 염기-함유 용액에 노출 시 탈중합된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

브라이머 토마스 알버트

미국 펜실베이니아 18103 앨런타운 다이아몬드 애버
뉴 2923

패리스 진 에버레드

미국 펜실베이니아 18036 쿠퍼스버그 페퍼민트 로드
1953

특허청구의 범위

청구항 1

하기의 단계를 포함하는 리소그래피 공정용 탈중합성 탑 코트 물질의 제조 방법:

하나 이상의 실리카 공급원을 졸-겔 처리하여 제조한 규소-함유 중합체를 포함하는 조성물의 층을 포토레지스트 층에 인접하여 도포하는 단계; 및

탑 코트 물질 층에 50 내지 200℃의 온도를 가하는 단계,

여기서,

상기 하나 이상의 실리카 공급원은 화학식 $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ 으로 표시되는 하나 이상의 실리카 공급원을 포함하고,

상기 화학식에서 R은 독립적으로 수소 원자 또는 퍼플루오로알킬 기이고,

R^1 은 독립적으로 1 가 유기 기이고,

a는 1 내지 3의 정수이고,

상기 탑 코트 물질의 규소-함유 중합체는 수성 염기-함유 용액에 노출시 탈중합됨.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 실리카 공급원을 추가로 포함하는 것인 방법:



여기서, R은 독립적으로 불소 원자 또는 1 가 유기 기이고;

R^1 은 독립적으로 1 가 유기 기이며;

a는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 3

제1항에 있어서, R은 수소 원자인 방법.

청구항 4

하기의 단계를 포함하는, 물품 상에 패턴 층의 형성 방법:

물질 층을 포함하는 물품을 제공하는 단계;

상기 물질 층 위에 포토레지스트 층을 형성시키는 단계;

하나 이상의 실리카 공급원을 졸-겔 처리하여 제조한 규소-함유 중합체를 포함하는 탑 코트 물질을 상기 포토레지스트 층에 인접하여 도포하여 코팅 물품을 형성시키는 단계;

패턴 마스크 및 탑 코트 물질을 통해서 포토레지스트 층을 이미지화 방사선에 노출시키는 단계;

상기 물품을 수성 염기-함유 용액에 접촉시켜서 탑 코트 물질 및 포토레지스트 층의 일부를 동시에 제거하여 물질 층위에 패턴화된 포토레지스트 층을 형성시키는 단계; 및

상기 포토레지스트 층의 패턴을 물질 층에 전사시키는 단계,

여기서,

상기 하나 이상의 실리카 공급원은 화학식 $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ 으로 표시되는 하나 이상의 실리카 공급원을 포함하고,

상기 화학식에서 R은 독립적으로 수소 원자 또는 퍼플루오로알킬 기이고,

R^1 은 독립적으로 1 가 유기 기이고,

a는 1 내지 3의 정수이고,

상기 탑 코트 물질의 중합체 성분은 수성 염기-함유 용액과 접촉시 탈중합됨.

청구항 5

제4항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 실리카 공급원을 추가로 포함하는 것인 방법:



여기서, R은 독립적으로 불소 원자 또는 1 가 유기 기이고;

R^1 은 독립적으로 1 가 유기 기이며;

a는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 6

제4항에 있어서, R은 수소 원자인 것인 방법.

청구항 7

제2항 또는 제5항에 있어서, 화학식 $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ 로 표시되는 하나 이상의 실리카 공급원은 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-n-프로폭시실란, 메틸트리아이소프로폭시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리-n-프로폭시실란, 트리아이소프로폭시실란, 트리-n-부톡시실란, 트리-sec-부톡시실란, 트리-tert-부톡시실란, 및 트리페톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물인 것인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 화합물은 트리에톡시실란인 것인 방법.

청구항 9

제2항 또는 제5항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 Si, O, H, C, 및 F를 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제2항 또는 제5항에 있어서, 실리카 공급원은 하나 이상의 플루오로알킬 기를 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제4항에 있어서, 실리카 공급원은 하나 이상의 퍼플루오로알킬 기를 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제2항 또는 제5항에 있어서, 하나 이상의 1가 유기 기는 하나 이상의 플루오로알킬 기를 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 펜타플루오로페닐트리에톡시실란, 펜타플루오로페닐프로필트리메톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)-트리에톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리메톡시실란, 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로데실트리에톡시실란, 노나플루오로헥실트리메톡시실란, (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리메톡시실란, 및 (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 실리카 공급원은 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란을 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제2항 또는 제5항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-n-프로폭시실란, 메틸트라이소프로폭시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리-n-프로폭시실란, 트라이소프로폭시실란, 트리-n-부톡시실란, 트리-sec-부톡시실란, 트리-tert-부톡시실란, 및 트리페녹시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물; 및

3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 펜타플루오로페닐트리에톡시실란, 펜타플루오로페닐프로필트리메톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)-트리에톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리메톡시실란, 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로데실트리에톡시실란, 노나플루오로헥실트리메톡시실란, 헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리메톡시실란, 및 (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 트리에톡시실란 및 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제1항 또는 제4항에 있어서, 탑 코트 물질은 발색체를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 발색체는 5,8-디하이드록시-1,4-나프토퀴논을 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 발색체는 2,4-헥사디엔산을 포함하는 것인 방법.

청구항 20

하기의 것을 포함하는 조성물:

하나 이상의 실리카 공급원을 줄-겔 처리하여 제조한 규소-함유 중합체;

안정화제; 및

용매,

여기서,

상기 하나 이상의 실리카 공급원은 화학식 $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ 으로 표시되는 하나 이상의 실리카 공급원을 포함하고,

상기 화학식에서 R은 독립적으로 수소 원자 또는 퍼플루오로알킬 기이고,

R^1 은 독립적으로 1 가 유기 기이고,

a는 1 내지 3의 정수이고,

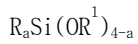
상기 조성물의 pH가 8 미만임.

청구항 21

제20항에 있어서, 촉매, 물, 또는 이들 모두를 더 포함하는 조성물.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 실리카 공급원을 추가로 포함하는 것인 조성물:



여기서, R은 독립적으로 불소 원자 또는 1 가 유기 기이고;

R^1 은 독립적으로 1 가 유기 기이며;

a는 1 내지 3의 정수임.

청구항 23

제20항 또는 제21항에 있어서, R은 수소 원자인 조성물.

청구항 24

제1항 또는 제4항에 있어서, 실리카 공급원은 하나 이상의 펜타플루오로실페라닐 기를 포함하는 것인 방법.

청구항 25

하기의 단계에 의해 제조되는 리소그래피 공정용 탑 코트:

하나 이상의 실리카 공급원을 졸-겔 처리하여 제조한 규소-함유 중합체를 포함하는 조성물의 층을 포토레지스트 층에 인접하여 도포하는 단계 (여기서 상기 층은 탑 코트로 즉시 사용가능함),

여기서,

상기 하나 이상의 실리카 공급원은 화학식 $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ 으로 표시되는 하나 이상의 실리카 공급원을 포함하고,

상기 화학식에서 R은 독립적으로 수소 원자 또는 퍼플루오로알킬 기이고,

R^1 은 독립적으로 1 가 유기 기이고,

a는 1 내지 3의 정수이고,

상기 탑 코트 물질의 규소-함유 중합체는 수성 염기-함유 용액에 노출시 탈중합됨.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 탑 코트는 탑 코트 물질 층에 50 내지 200℃의 온도를 가하는 단계를 더 포함하여 제조되는 것인 탑 코트.

청구항 27

제25항 또는 제26항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 하기 화학식으로 표시되는 하나 이상의 실리카 공급원을 추가로 포함하는 것인 탑 코트:



여기서, R은 독립적으로 불소 원자 또는 1 가 유기 기이고;

R^1 은 독립적으로 1 가 유기 기이며;

a는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 28

제25항 또는 제26항에 있어서, R은 수소 원자인 것인 탑 코트.

청구항 29

제27항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-n-프로폭시실란, 메틸트리아이소프로폭시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리-n-프로폭시실란, 트리아이소프로폭시실란, 트리-n-부톡시실란, 트리-sec-부톡시실란, 트리-tert-부톡시실란, 및 트리페녹시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물인 것인 탑 코트.

청구항 30

제29항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 트리에톡시실란을 포함하는 것인 탑 코트.

청구항 31

제27항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 Si, O, H, C, 및 F를 포함하는 것인 탑 코트.

청구항 32

제27항에 있어서, 실리카 공급원은 하나 이상의 플루오로알킬 기를 포함하는 것인 탑 코트.

청구항 33

제25항 또는 제26항에 있어서, 실리카 공급원은 하나 이상의 퍼플루오로알킬 기를 포함하는 것인 탑 코트.

청구항 34

제31항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 펜타플루오로페닐트리에톡시실란, 펜타플루오로페닐프로필트리메톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)-트리에톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리메톡시실란, 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로데실트리에톡시실란, 노나플루오로헥실트리메톡시실란, (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리메톡시실란, 및 (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 탑 코트.

청구항 35

제31항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란을 포함하는 것인 탑 코트.

청구항 36

제27항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-n-프로폭시실란, 메틸트리아이소프로폭시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리-n-프로폭시실란, 트리아이소프로폭시실란, 트리-n-부톡시실란, 트리-sec-부톡시실란, 트리-tert-부톡시실란, 및 트리페녹시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물; 및

3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 펜타플루오로페닐트리에톡시실란, 펜타플루오로페닐프로필트리메톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)-트리에톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리메톡시실란, 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로데실트리에톡시실란, 노나플루오로헥실트리메톡시실란, (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리메톡시실란, 및 (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 탑 코트.

청구항 37

제36항에 있어서, 하나 이상의 실리카 공급원은 트리에톡시실란 및 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란을 포함하는 것인 탑 코트.

청구항 38

제25항 또는 제26항에 있어서, 탑 코트는 발색체를 더 포함하는 것인 탑 코트.

청구항 39

제38항에 있어서, 발색체는 5,8-디하이드록시-1,4-나프토크논을 포함하는 것인 탑 코트.

청구항 40

제38항에 있어서, 발색체는 2,4-헥사디엔산을 포함하는 것인 탑 코트.

청구항 41

하기의 단계에 의해 제조되는 리소그래피 공정용 탑 코트:

하나 이상의 실리카 공급원을 졸-겔 처리하여 제조한 규소-함유 중합체를 포함하는 조성물의 층을 포토레지스트 층에 인접하여 도포하는 단계 (여기서 상기 층은 탑 코트로 즉시 사용가능함),

여기서,

하나 이상의 실리카 공급원은

메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-n-프로폭시실란, 메틸트리아이소프로폭시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리-n-프로폭시실란, 트리아이소프로폭시실란, 트리-n-부톡시실란, 트리-sec-부톡시실란, 트리-tert-부톡시실란, 및 트리페녹시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물; 및

3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 펜타플루오로페닐트리에톡시실란, 펜타플루오로페닐프로필트리메톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)-트리에톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리메톡시실란, 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로데실트리에톡시실란, 노나플루오로헥실트리메톡시실란, (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리메톡시실란, 및 (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하고,

상기 탑 코트 물질의 규소-함유 중합체는 수성 염기-함유 용액에 노출시 탈중합됨.

청구항 42

제41항에 있어서, 탑 코트는 탑 코트 물질 층에 50 내지 200℃의 온도를 가하는 단계를 더 포함하여 제조되는 것인 탑 코트.

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<3> 관련 출원들에 대한 상호 참조

<4> 본 출원은 2006년 2월 22일에 출원된 선행 미국 특허 출원 제60/776,610호에 대한 35 U.S.C. § 119(e) 하의 우선권의 이익을 향유한다. 상기 선행 미국 특허 출원은 그 전문이 참고 인용된다.

<5> 발명의 배경

<6> 본 발명은 리소그래피 공정에 있어서의 탑 코트 물질 및 그 용도에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 도포하기 용이하고, 수불용성이며, 수성 염기-함유 현상제 중에서 탈중합되는 탑 코트 물질에 관한 것이다. 본 발명의 탑 코트는 건식 리소그래피 공정용으로 또한 액침 리소그래피 공정용으로 유용하다. 상기 액침 리소그래피 공정에 있어서는 노광 도구의 렌즈 고정구 및 포토레지스트-코팅 웨이퍼 사이의 노광 매질로서 예컨대 물과 같은 액체를 사용한다.

<7> 포토리소그래피는 컴퓨터 칩 및 집적 회로의 제조에서와 같은 소형화 전자 구성요소의 제조에 이용되는 공정이다. 일반적으로, 이러한 공정에서는, 먼저, 집적 회로 제조용으로 사용되는 실리콘 웨이퍼와 같은 기판 물질에 포토레지스트 조성물의 필름의 얇은 코팅을 도포한다. 그 다음, 코팅된 기판을 소성시켜 포토레지스트 조성물 중의 임의의 용매를 증발시키고 기판 상에 코팅을 고정시킨다. 그 다음, 기판 상에 코팅된 포토레지스트를 방사선에 이미지화 노광 처리한다.

<8> 방사선 노광에 의하여 코팅 표면의 노광 영역에 화학적 변형이 일어난다. 가시광, 자외광(UV), 전자빔 및 X-선 방사 에너지는 마이크로리소그래피 공정에서 오늘날 통상적으로 사용되는 방사선 유형들이다. 상기 이미지화 노광 처리 후, 코팅된 기판을 현상액으로 처리함으로써 포토레지스트의 방사선 노광 영역 또는 비노광 영역 중 어느 하나를 용해시켜 제거한다.

<9> 반도체 소자의 소형화 추세는 액침 리소그래피의 발전을 유도하였다. 액침 리소그래피는 통상적인 투사 리소그래피에 비해 주어진 노광 파장에서 더 나은 해상도 개선 및 더 높은 개구수를 제공할 수 있다. 예를 들어, 액침 리소그래피는 193 nm 파장에서 45 nm 노드 및 그 미만으로 리소그래피를 확장할 수 있고, 이에 따라 157 nm 노광 파장, 극자외선(EUV), 및 다른 잠재 기술에 대한 대안을 마련할 수 있다.

<10> 광학 리소그래피 시스템으로 인쇄할 수 있는 최소 배선(minimum feature) 폭(W)은 레일리(Rayleigh) 방정식 $W = (k_1 \lambda) / (NA)$ 로 결정되며, 여기에서, k_1 은 해상도 계수이고, λ 는 노광 방사선의 파장이며, NA는 개구수이다. 개구수(NA)는 방정식 $NA = n \sin \alpha$ 를 이용해 결정되는데, 여기에서, n은 렌즈를 둘러싼 매질의 굴절률이고, α 는 렌즈의 수광각이다. 렌즈와 웨이퍼 사이의 매질로서 공기를 이용하는 노광 시스템을 위한 개구수의 물리적 한계는 1이다. 빛이 유리를 떠날 때 굴절률은 비교적 큰 벤딩(bending)을 야기할 수 있기 때문에, 공기는 가장 바람직하지 않은 매질이다. 물과 유리의 굴절률은 각각 약 1.44 및 1.52이기 때문에, 훨씬 더 적은 벤딩이 일어나서 더 뚜렷하고 더 깊은 초점을 제공한다.

<11> 액침 리소그래피에서, 렌즈와 기판 사이의 공간은 본원에서 액침 유체라고 언급한, 1 초과의 굴절률을 가지는 액체로 채워진다. 액침 유체는, 바람직하게, 작동 파장, 예컨대, 193 nm 및 157 nm에서 낮은 흡광도를 나타내고, 포토레지스트 및 렌즈 물질과 양립할 수 있으며, 균일하고, 오염되지 않아야 한다. 193 nm 액침 리소그래피용의 바람직한 액침 유체는 초순수 물이다. 초순수 물은 굴절률이 약 1.44이고, 6 mm 이하의 작업 거리에서 5% 미만의 흡광도를 나타내며, 포토레지스트 및 렌즈와 양립할 수 있고, 초순수 형태로 오염되지 않은 것이다.

$n=1.44$ 를 사용하는 레일리 방정식을 적용하고 $\sin \alpha$ 가 0.93에 이를 수 있다고 가정한다면, 193 nm의 배선평은 이론적으로 36 nm의 최소 해상도에 도달할 수 있다. 요컨대, 렌즈와 포토레지스트 사이의 매질의 굴절률을 증가시키면, 더 우수한 해상력 및 초점 깊이를 제공할 수 있다. 이는 다시 IC 소자의 제조에 있어서 더 큰 공정 허용도를 가능하게 한다.

- <12> 액침 리소그래피에 있어서 중요한 고려 사항은 포토레지스트 필름으로부터 성분들의 액침 유체로의 추출이다. 이들 성분은 노광 전에 레지스트 필름 중에 존재(예: 염기 첨가제, 광산 발생제, 용매, 용해 억제제, 가소제, 평탄화제 및 냉각제)하거나, 또는 노광 중 또는 노광 직후에 레지스트 필름에 존재(예: 광산, 광산 발생제, 광 분해 단편, 중합체 또는 기타 첨가제에서 유래한 분리 단편, 광산 및 염기 첨가제의 염)할 수 있다. 이들 물질의 추출은 적어도 두 가지 이유로 문제가 된다. 첫째, 상기 추출되는 물질은 레지스트 성능에 불리한 영향을 줄 수 있다. 둘째, 액침 유체와 접촉하는 렌즈는, 종종, 상기 추출되는 물질이 서로 광반응하는 경우에 형성되는 UV-흡광 필름의 형성에 의하여 오염되게 된다.
- <13> 통상, 포토레지스트 성분들이 액침 액체로 침출되는 것을 막기 위한 액침 액체와 레지스트-코팅 기관 사이의 층으로서 탑 코트를 사용한다. 탑 코트층은 액침 액체가 포토레지스트 필름으로 침투하는 것도 막을 수 있다.
- <14> 전통적으로, 포토리소그래피에 있어서 포토레지스트 상층의 반사 방지 필름으로서 탑 코트 물질을 사용하여 왔다. 그러한 상층 반사 방지 코팅(TARC) 물질은 노광 중에 포토레지스트 층 내에서 일어나는 광의 다중 간섭을 방지할 수 있다. 그 결과, 포토레지스트 필름 두께의 편차로 인하여 야기되는 포토레지스트 패턴의 기하학적 특징의 최소 선폭 크기(CD) 변동을 최소화할 수 있다.
- <15> 탑 코트의 반사 방지 효과의 이점을 완전히 취하기 위하여, 탑 코트 물질의 굴절률(n_t)은 노광 매질의 굴절률(n_m)과 하부 포토레지스트의 굴절률(n_r)의 곱의 대략 제곱근이어야 한다. "건설" 리소그래피의 경우에서와 같이, 노광 매질이 공기인 경우, 탑 코트 물질의 최적의 굴절률(n_t)은 하부 포토레지스트의 굴절률(n_r)의 대략 제곱근이어야 한다. 왜냐하면, 공기의 굴절률이 대략 1이기 때문이다.
- <16> 탑 코트 물질은 액침 액체에 대하여 불활성이지만 통상의 수성 염기-함유 현상액에서 용이하게 제거할 수 있는 것이 바람직하다. 예를 들어, 수성 염기-함유 현상액에서 가용성인 유기 중합체들을 사용하는, 미국 특허 출원 공개 번호 US 2005/0202347 A1 및 US 2005/0202340 A1에 열거된 것들과 같은 탑 코트 물질이 개발되었다. 그러나, 그러한 가용성 유기 중합체들의 사용은 용액에서 침전을 유발하여 전술한 문제점들 중 하나 이상을 야기할 수 있다. 또한, 종래 기술의 가용성 유기 중합체들은 통상 193 nm 초과의 파장에서 광을 흡광하는데, 이는 포토레지스트에 의하여 요구되는 방사선의 강도를 감소시킨다. 이로 인해 통상 더 큰 전력 수준에서 더 긴 노광 시간이 요구되게 된다.
- <17> 액침 리소그래피와 관련된 또 다른 단점은 불량(defectivity)이다. 여러 종류의 액침 관련 결함, 예컨대 기포, 워터마크, 건조 변형, 가교 결함 및 표면 입자 결함이 있다. 이러한 결함은, 탑 코트/레지스트 잔류물과 공구 구성재료로부터의 오염물을 비롯한 각종 공급원으로부터 생길 수 있다. 최근, 스캐너 샤워 헤드 구조 변형과 레지스트 및 탑 코트의 조성 개선을 비롯하여, 결함 수준을 낮추는 데 있어서 유의적인 진전이 있었다. 그러나, 수액적이 웨이퍼 노출 후에 표면에 잔류하는 경우에 발생하는 워터마크 결함에 대한 실행가능한 해결책은 없는 실정이다. 이들 액적은 탑 코트에 침투하여 광산과 다른 레지스트 성분을 침출시켜 워터마크 결함을 형성할 수 있다.
- <18> 최근 연구는 워터마크 결함을 탑 코트 소수성과 연관시키고 있으며, 탑 코트의 소수성이 높을수록 워터마크 결함이 적어지는 경향이 있음을 제시한다. 그러나, 포토레지스트 현상제 중에서 신속한 용해율을 유지하면서 탑 코트 소수성을 증가시키는 것은 어려운 일이다. 또한, 그러한 소수성 탑 코트는 DI수 세정 단계에서 재침전 경향이 높아져, 탑 코트 잔류물에 결함을 남길 수 있다.
- <19> 따라서, 액침용 유체 중에서 불활성이나, 염기 함유 수성 현상제 중에서 제거가능한 액침 리소그래피에 사용하기 적절하며, 전술한 단점이 없는 탑 코트 물질이 필요한 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <20> 본 발명은 하나 이상의 실리카 공급원의 가수분해 및 축합에 의해 제조된 규소 함유 중합체; 용매; 경우에 따라 촉매; 및 경우에 따라 물을 포함하는 탑 코트 조성물을 제공함으로써 상기한 바와 같은 요구 조건을 충족시키는 데, 상기 규소 함유 중합체는 수성 염기-함유 용액에 노출시 탈중합된다.

- <21> 또 다른 측면에서, 본 발명은 리소그래피 공정에 사용하기 위한 탈중합성 탑 코트 물질을 제조하는 방법으로서, 하나 이상의 실리카 공급원을 졸-겔 처리하여 제조된 규소 함유 중합체를 포함하는 조성물층을 포토레지스트 층에 인접하여 도포하는 단계; 및 탑 코트 물질층에 약 50~약 200℃의 온도를 가하는 단계를 포함하고, 상기 탑 코트 물질 중의 규소 함유 중합체는 수성 염기-함유 용액에 노출시 탈중합되는 방법을 제공한다.
- <22> 또 다른 측면에서, 본 발명은 물품 상에 패턴층을 형성하는 방법으로서, 물질층을 포함하는 물품을 제공하는 단계; 상기 물질층 상에 포토레지스트 층을 형성하는 단계; 하나 이상의 실리카 공급원을 졸-겔 처리하여 제조한 규소-함유 중합체를 포함하는 탑 코트 물질을 상기 포토레지스트 층에 인접하여 도포하여 코팅 물품을 형성시키는 단계; 패턴 마스크 및 탑 코트 물질을 통해서 포토레지스트 층을 이미지화 방사선에 노출시키는 단계; 상기 물품을 수성 염기-함유 용액에 접촉시켜 탑 코트 물질 및 포토레지스트 층의 일부를 동시에 제거하여 물질 층위에 패턴화된 포토레지스트 층을 형성시키는 단계; 및 포토레지스트 층의 패턴을 물질 층에 전사시키는 단계를 포함하며, 상기 탑 코트 물질의 중합체 성분은 수성 염기-함유 용액과 접촉시 탈중합되는 방법을 제공한다.
- <23> 또 다른 측면에서, 본 발명은 하나 이상의 실리카 공급원을 졸-겔 처리하여 제조한 규소-함유 중합체를 포함하는 조성물 층을 포토레지스트 층에 인접하여 도포하는 단계(여기서 상기 층은 탑 코트로 사용됨); 및 선택적으로 탑 코트 물질층에 약 50~200℃의 온도를 가하는 단계에 의해 제조되는 리소그래피 공정에 사용하기 위한 탑 코트를 제공하며, 이 때 상기 탑 코트 물질의 규소 함유 중합체는 수성 염기-함유 용액에 노출시 탈중합된다.
- <24> 본 발명의 다수의 이점은 첨부된 도면을 참조하면 당업자들이 더욱 쉽게 이해할 수 있을 것이며, 도면에서 유사 번호는 유사 부재를 나타낸다.

발명의 구성 및 작용

- <25> 본 발명은 물에 불용성이고 193 nm 액침 리소그래피(immersion lithography)에 사용될 수 있도록 수성 염기-함유 현상액 용액 중에서의 탈중합화에 의하여 제거가능한 규소-함유 중합체를 포함하는 탑 코트(top coat) 물질에 관한 것이다. 부가적으로, 본 발명의 탑 코트 물질은 TARC로서 작용하도록 조정될 수 있고, 이로써 이미지 형성의 더 양호한 공정 조절이 이루어질 수 있다. 그것은 TARC가 미세 특징들의 해상에 도움이 되도록 반사된 빛을 흡수할 수 있기 때문이다. 본 발명의 탑 코트는 하기에 기술하는 조성물에 하나 이상의 발색체(chromophore)를 첨가함으로써 TARC가 되도록 개질시킬 수 있다. 적합한 발색체의 실례는 예컨대 5,8-디하이드록시-1,4-나프토퀴논 및 2,4-헥사디엔산, 각각 액침 리소그래피에 사용되는 193 nm 빛을 흡수할 수 있다. 노출 매질로서 물을 사용하는 193 nm 액침 리소그래피의 경우, TARC 물질의 최적 굴절률은 약 1.5 내지 1.7이다.
- <26> 도 1은 예컨대 액침 리소그래피 공정에서와 같은 리소그래피 공정을 위해 준비된 물품(10)을 도시한다. 물품(10)은 기판(substrate)(5)를 포함한다. 적합한 기판은 비화갈륨("GaAs"), 규소, 탄탈륨, 구리, 세라믹, 알루미늄/구리 합금, 폴리이미드와 같은 물질, 그리고 결정질 규소, 폴리규소, 비정질 규소, 에피택셜(epitaxial) 규소, 이산화규소("SiO₂"), 질화규소, 도핑된 이산화규소 등과 같은 규소 함유 조성물을 포함하지만, 이들에 제한되는 것은 아니다. 추가 예시적인 기판은 규소, 알루미늄, 또는 중합체 수지를 포함한다. 물품(10)은 또한 하나 이상의 물질 층(15)을 포함한다. 하나 이상의 물질 층(15)은 포토리소그래피 공정에 의해 마스크가 형성된 후 패턴화되는 층이다. 하나 이상의 물질 층(15)은 바람직하게는 고성능 집적회로 장치 및 연관된 칩 캐리어 패키지의 제조에 사용되는 것과 같이, 세라믹, 유전(낮은 또는 높은), 금속 또는 반도체 층을 포함한다.
- <27> 다시 도 1을 설명하면, 레지스트 층(20)은 하나 이상의 물질 층(15) 표면의 상부에 위치한다. 이 레지스트는 포지티브 또는 네가티브일 수 있다. 포지티브 포토레지스트 코팅에서, 노출되는 영역은 용해되어 버리지만, 방사선으로부터 마스크되는 영역은 현상 후 남게 된다. 네가티브 포토레지스트 코팅에서는 반대로 일어난다.
- <28> 도 1에서, 보호 물질 층(30)은 레지스트를 오염물질로부터 보호하기 위해 레지스트 위에 존재한다. 이 보호 물질 층(30)은 얇다. 즉, 전형적으로는 투사 빔의 방사선의 1 파장 보다 더 작다. 이 구체예에서는, 그것이 대략 50 nm 두께이다. 본 발명에 따른 물질(40)(또는 탑 코트 물질)은 보호 층(30)의 상부에 있는 탑 코트로서 코팅 시스템(하기에 더 상세하게 설명됨)에 의하여 적용된다. 이것은 기판이 리소그래피 장치의 프로젝션 영역에 들어갈 때까지 보호 층이 적용된 후에 언제든지 행하여질 수 있다. 탑 코트 물질(40)은 바람직하게는 비-감광성이며 투사 빔의 파장의 방사선에 적어도 부분적으로는 투명하다. 본 발명의 일부 구체예에서는, 포토레지스트 물질의 패턴화를 가능하게 하도록 가능한 투사 빔의 많은 방사선을 코팅이 투과시킨다. 탑 코트 물질은 약 1.2 내지 1.8 범위의 굴절률을 갖는 것이 바람직하다. 노출 매질로서 물을 사용하는 193 nm 액침 리소그래피의 경우, 탑 코트 물질의 굴절률은 가장 바람직하게는 약 1.5 내지 1.7 범위이다.

- <29> 탑 코트 물질(40)은 또한 환경 오염물질에 대한 화학적 장벽으로 작용할 수 있는데, 그 경우 보호 층(30)은 필요하지 않다.
- <30> 본 발명에 따르면, 탑 코트 물질(40)은 바람직하게는 물에 불용성이지만, 전형적으로는 당업자에게 "현상제"로 언급되는 수성 염기-함유 용액 중에서 탈중합화에 의하여 제거가능하다. 탑 코트 물질(40)을 언급할 때 여기서 사용되는 용어 "탈중합가능 (또는 탈중합성) (depolymerizable)"은 그 물질의 중합 성분이 예컨대 올리고머 및 단량체 등과 같은 더 간단한 성분으로 분해되는 것을 말한다. 이 올리고머 및 단량체 성분은 바람직하게는 수성 염기-함유 현상제에서 가용성이다.
- <31> 탑 코트 물질(40)은 바람직하게는 규소 함유 중합체를 포함하는 조성물로부터 형성된다. 이 조성물은 더욱이 하기에서 상세히 설명하는 바와 같이, 용매, 촉매, 안정화제 및 물 같은 다른 성분들을 포함할 수 있는데, 이들 성분들만으로 제한되는 것은 아니다. 이 조성물은 탑 코트 물질(40)의 층을 성형하기 전에 준비될 수 있고 또는 이 조성물은 성형 공정의 적어도 일부 동안에 형성될 수 있다.
- <32> 본 발명의 바람직한 구체예에서, 규소 함유 중합체는 바람직하게는 적어도 하나의 실리카 공급원(또한 여기서는 실리카 전구체로서 언급함)의 졸-겔 처리에 의하여 형성되는데, 이것은 궁극적으로 반응되어 규소 함유 중합체를 형성하게 된다. 여기서 사용되는 "실리카 공급원"은 규소(Si) 및 산소(O) 그리고 가능하게는 추가 치환기를 갖는 화합물이다. 추가 치환기는 알킬기 또는 아릴기와 같은 유기 기 및 할로겐 원자 또는 H, B, C, P 와 같은 다른 원소와 같은 것들인데, 이들만으로 제한되는 것은 아니다. 여기서 사용되는 용어 "알킬"은 1 내지 24 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 12 탄소원자, 더 바람직하게는 1 내지 5 탄소원자를 포함하는, 직쇄, 분지쇄, 또는 시클릭 알킬기를 포함한다. 이 용어는 할로알킬, 알킬아릴, 또는 아릴알킬 같은 다른 기에 포함된 알킬부에도 적용된다. 용어 "알킬"은 더욱이 예컨대 카르보닐 작용기로 치환된 알킬부에도 적용된다. 여기서 사용되는 "아릴"은 방향족 특성을 갖는 6 내지 12 원의 탄소 고리이다. 또 용어 "아릴"은 치환된 아릴부에도 적용된다. 실리카 공급원은 다수의 Si-O 결합을 갖는 물질을 포함할 수 있지만, 추가로 Si-O-Si 브리지, Si-R-Si 브리지, Si-C 결합, Si-H 결합, Si-F 결합, 또는 C-H 결합을 포함할 수 있다. 바람직하게는 실리카 공급원은 적어도 하나의 Si-H 결합을 갖는 물질을 포함한다.
- <33> 하기는 본 발명의 방법 및 본 발명의 탑 코트 물질(40)의 탈중합에 사용하기에 적합한 실리카 공급원의 비-제한적인 실례이다. 하기의 화학식 및 명세서 전체의 모든 화학식에서 용어 "독립적으로"는 R 기가 다른 윗 첨자를 갖는 다른 R 기에 대하여 독립적으로 선택될 뿐 아니라 동일한 R 기의 추가 화학종에 대해서도 독립적으로 선택되는 것을 나타내는 것으로 이해하여야 한다. 예를 들면, $R_aSi(OR^1)_{4-a}Si$ 식에서, a가 2일 때 두 R 기는 서로 또는 R^1 과 동일할 필요가 없다. 또, 하기 화학식에서 "1 가 유기기"란 용어는 단일 C 결합, 즉 Si-C 또는 O-C를 통해서 Si 또는 O와 같이 관심있는 원소에 결합된 유기기와 연관된다. 1 가 유기 기의 실례에는 알킬기, 아릴기, 불포화 알킬기, 및/또는 알콕시, 에스테르, 산, 카르보닐, 또는 알킬 카르보닐 작용기로 치환된 불포화 알킬기가 포함된다. 상기 알킬기는 예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 또는 펜틸 기와 같이 1 내지 5 탄소원자를 갖는 직쇄, 분지쇄, 또는 시클릭 알킬기일 수 있다. 1 가 유기 기로서 적합한 아릴기의 실례는 페닐, 메틸페닐, 에틸페닐 및 플루오로페닐을 포함한다. 어떤 구체예에서는, 알킬기내의 하나 이상의 수소가 산소 원자, 또는 할로겐 원자(즉, 불소)같은 부가적인 원자로 치환되어 카르보닐 또는 에테르 작용기를 생성할 수 있다.
- 바람직한 특정 구체예에서, 실리카 공급원은 하기 화학식: $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 R은 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 플루오로알킬기, 퍼플루오로알킬기 또는 1 가 유기기를 의미하고; R^1 은 독립적으로 1 가 유기기를 의미하며; a는 1 내지 3 범위의 정수이다. $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ 로 나타내어지는 화합물의 특정 예로는 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-n-프로폭시실란, 메틸트리-이소프로폭시실란, 메틸트리-n-부톡시실란, 메틸트리-sec-부톡시실란, 메틸트리-tert-부톡시실란, 메틸트리페녹시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리-n-프로폭시실란, 에틸트리-이소프로폭시실란, 에틸트리-n-부톡시실란, 에틸트리-sec-부톡시실란, 에틸트리-tert-부톡시실란, 에틸트리페녹시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-프로필트리-n-프로폭시실란, n-프로필트리-이소프로폭시실란, n-프로필트리-n-부톡시실란, n-프로필트리-sec-부톡시실란, n-프로필트리-tert-부톡시실란, n-프로필트리페녹시실란, 이소프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리에톡시실란, 이소프로필트리-n-프로폭시실란, 이소프로필트리-이소프로폭시실란, 이소프로필트리-n-부톡시실란, 이소프로필트리-sec-부톡시실란, 이소프로필트리-tert-부톡시실란, 이소프로필트리페녹시실란, n-부

틸트리메톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, n-부틸트리-n-프로폭시실란, n-부틸트리아소프로폭시실란, n-부틸트리-n-부톡시실란, n-부틸트리-sec-부톡시실란, n-부틸트리-tert-부톡시실란, n-부틸트리페녹시실란; sec-부틸트리메톡시실란, sec-부틸트리에톡시실란, sec-부틸트리-n-프로폭시실란, sec-부틸트리아소프로폭시실란, sec-부틸트리-n-부톡시실란, sec-부틸트리-sec-부톡시실란, sec-부틸트리-tert-부톡시실란, sec-부틸트리페녹시실란, tert-부틸트리메톡시실란, tert-부틸트리에톡시실란, tert-부틸트리-n-프로폭시실란, tert-부틸트리아소프로폭시실란, tert-부틸트리-n-부톡시실란, tert-부틸트리-sec-부톡시실란, tert-부틸트리-tert-부톡시실란, tert-부틸트리페녹시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 이소부틸트리에톡시실란, 이소부틸트리-n-프로폭시실란, 이소부틸트리아소프로폭시실란, 이소부틸트리-n-부톡시실란, 이소부틸트리-sec-부톡시실란, 이소부틸트리-tert-부톡시실란, 이소부틸트리페녹시실란, n-펜틸트리메톡시실란, n-펜틸트리에톡시실란, n-펜틸트리-n-프로폭시실란, n-펜틸트리아소프로폭시실란, n-펜틸트리-n-부톡시실란, n-펜틸트리-sec-부톡시실란, n-펜틸트리-tert-부톡시실란, n-펜틸트리페녹시실란; sec-펜틸트리메톡시실란, sec-펜틸트리에톡시실란, sec-펜틸트리-n-프로폭시실란, sec-펜틸트리아소프로폭시실란, sec-펜틸트리-n-부톡시실란, sec-펜틸트리-sec-부톡시실란, sec-펜틸트리-tert-부톡시실란, sec-펜틸트리페녹시실란, tert-펜틸트리메톡시실란, tert-펜틸트리에톡시실란, tert-펜틸트리-n-프로폭시실란, tert-펜틸트리아소프로폭시실란, tert-펜틸트리-n-부톡시실란, tert-펜틸트리-sec-부톡시실란, tert-펜틸트리-tert-부톡시실란, tert-펜틸트리페녹시실란, 이소펜틸트리메톡시실란, 이소펜틸트리에톡시실란, 이소펜틸트리-n-프로폭시실란, 이소펜틸트리아소프로폭시실란, 이소펜틸트리-n-부톡시실란, 이소펜틸트리-sec-부톡시실란, 이소펜틸트리-tert-부톡시실란, 이소펜틸트리페녹시실란, 네오-펜틸트리메톡시실란, 네오-펜틸트리에톡시실란, 네오-펜틸트리-n-프로폭시실란, 네오-펜틸트리아소프로폭시실란, 네오-펜틸트리-n-부톡시실란, 네오-펜틸트리-sec-부톡시실란, 네오-펜틸트리-네오-부톡시실란, 네오-펜틸트리페녹시실란 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리-n-프로폭시실란, 페닐트리아소프로폭시실란, 페닐트리-n-부톡시실란, 페닐트리-sec-부톡시실란, 페닐트리-tert-부톡시실란, 페닐트리페녹시실란, δ -트리플루오로프로필트리메톡시실란, δ -트리플루오로프로필트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디메틸디-n-프로폭시실란, 디메틸다이소프로폭시실란, 디메틸디-n-부톡시실란, 디메틸디-sec-부톡시실란, 디메틸디-tert-부톡시실란, 디메틸디페녹시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디에틸디-n-프로폭시실란, 디에틸다이소프로폭시실란, 디에틸디-n-부톡시실란, 디에틸디-sec-부톡시실란, 디에틸디-tert-부톡시실란, 디에틸디페녹시실란, 디-n-프로필디메톡시실란, 디-n-프로필디메톡시실란, 디-n-프로필디-n-프로폭시실란, 디-n-프로필다이소프로폭시실란, 디-n-프로필디-n-부톡시실란, 디-n-프로필디-sec-부톡시실란, 디-n-프로필디-tert-부톡시실란, 디-n-프로필디페녹시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디이소프로필디에톡시실란, 디이소프로필디-n-프로폭시실란, 디이소프로필다이소프로폭시실란, 디이소프로필디-n-부톡시실란, 디이소프로필디-sec-부톡시실란, 디이소프로필디-tert-부톡시실란, 디이소프로필디페녹시실란, 디-n-부틸디메톡시실란, 디-n-부틸디에톡시실란, 디-n-부틸디-n-프로폭시실란, 디-n-부틸다이소프로폭시실란, 디-n-부틸디-n-부톡시실란, 디-n-부틸디-sec-부톡시실란, 디-n-부틸디-tert-부톡시실란, 디-n-부틸디페녹시실란, 디-sec-부틸디메톡시실란, 디-sec-부틸디에톡시실란, 디-sec-부틸디-n-프로폭시실란, 디-sec-부틸다이소프로폭시실란, 디-sec-부틸디-n-부톡시실란, 디-sec-부틸디-sec-부톡시실란, 디-sec-부틸디-tert-부톡시실란, 디-sec-부틸디페녹시실란, 디-tert-부틸디메톡시실란, 디-tert-부틸디에톡시실란, 디-tert-부틸디-n-프로폭시실란, 디-tert-부틸다이소프로폭시실란, 디-tert-부틸디-n-부톡시실란, 디-tert-부틸디-sec-부톡시실란, 디-tert-부틸디-tert-부톡시실란, 디-tert-부틸디페녹시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 디페닐디-n-프로폭시실란, 디페닐다이소프로폭시실란, 디페닐디-n-부톡시실란, 디페닐디-sec-부톡시실란, 디페닐디-tert-부톡시실란, 디페닐디페녹시실란, 메틸네오펜틸디메톡시실란, 메틸네오펜틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 에틸디메톡시실란, n-프로필디메톡시실란, 이소프로필디메톡시실란, n-부틸디메톡시실란, sec-부틸디메톡시실란, tert-부틸디메톡시실란, 이소부틸디메톡시실란, n-펜틸디메톡시실란, sec-펜틸디메톡시실란, tert-펜틸디메톡시실란, 이소펜틸디메톡시실란, 네오펜틸디메톡시실란, 네오헥실디메톡시실란, 시클로헥실디메톡시실란, 페닐디메톡시실란, 메틸디에톡시실란, 에틸디에톡시실란, n-프로필디에톡시실란, 이소프로필디에톡시실란, n-부틸디에톡시실란, sec-부틸디에톡시실란, tert-부틸디에톡시실란, 이소부틸디에톡시실란, n-펜틸디에톡시실란, sec-펜틸디에톡시실란, tert-펜틸디에톡시실란, 이소펜틸디에톡시실란, 네오펜틸디에톡시실란, 네오헥실디에톡시실란, 시클로헥실디에톡시실란, 페닐디에톡시실란, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리-n-프로폭시실란, 트리아소프로폭시실란, 트리-n-부톡시실란, 트리-sec-부톡시실란, 트리-tert-부톡시실란, 트리페녹시실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, (3-아크릴옥시프로필)트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 및 (3-아크릴옥시프로필)트리메톡시실란을 들 수 있다. 바람직한 구체예에서, 화학식 $R_aSi(OR)^1_{4-a}$ 의 실리카 공급원으로는 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-n-프로폭시실란, 메틸트

리이소프로폭시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리-n-프로폭시실란, 트리아이소프로폭시실란, 트리-n-부톡시실란, 트리-sec-부톡시실란, 트리-tert-부톡시실란, 트리페녹시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 펜타플루오로페닐트리에톡시실란, 펜타플루오로페닐프로필트리메톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)-트리에톡시실란,

(트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리메톡시실란, 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실트리에톡시실란, 노나플루오로헥실트리메톡시실란, 헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리메톡시실란 및 (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리에톡시실란으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.

<34> 삭제

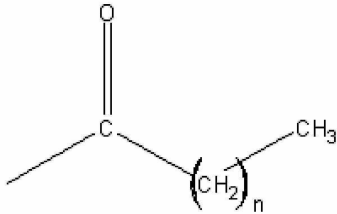
<35> 화학식 $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ 의 특허 바람직한 실리카 공급원은 R이 수소 원자인 공급원이다. 특허 바람직한 상기 실리카 공급원의 예로는 트리메톡시실란 및 트리에톡시실란을 들 수 있다.

<36> 상기 실리카 공급원은 또한 R^2 가 독립적으로 1 가 유기기를 의미하는 화학식 $Si(OR^2)_4$ 를 갖는 화합물일 수 있다. $Si(OR^2)_4$ 로 나타내어지는 화합물의 특정 예로는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라-n-부톡시실란, 테트라-sec-부톡시실란, 테트라-tert-부톡시실란, 테트라아세톡시실란 및 테트라페녹시실란을 들 수 있다. 상기 화합물 중, 바람직한 특정 화합물로는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란 또는 테트라페녹시실란을 들 수 있다.

<37> 상기 실리카 공급원은 또한 화학식 $R^3_b(R^4O)_{3-b}Si-(R^7)-Si(OR^5)_{3-c}R^6_c$ 를 갖는 화합물(여기서 R^3 및 R^6 은 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 1 가 유기기이고; R^4 및 R^5 는 독립적으로 1 가 유기기이며; b 및 c는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 0 내지 2 범위의 수이며; R^7 은 산소 원자, 페닐렌기, 비페닐, 나프탈렌기 또는, n이 1 내지 6 범위의 정수인 $-(CH_2)_n$ -로 나타내어지는 기임) 또는 이의 조합물일 수 있다. R^7 이 산소 원자인 상기 화합물의 특정 예로는 헥사메톡시디실록산, 헥사에톡시디실록산, 헥사페녹시디실록산, 1,1,1,3,3-펜타메톡시-3-메틸디실록산, 1,1,1,3,3-펜타에톡시-3-메틸디실록산, 1,1,1,3,3-펜타메톡시-3-페닐디실록산, 1,1,1,3,3-펜타에톡시-3-페닐디실록산, 1,1,3,3-테트라메톡시-1,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라에톡시-1,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라메톡시-1,3-디페닐디실록산, 1,1,3,3-테트라에톡시-1,3-디페닐디실록산, 1,1,3-트리메톡시-1,3,3-트리메틸디실록산, 1,1,3-트리에톡시-1,3,3-트리메틸디실록산, 1,1,3-트리메톡시-1,3,3-트리페닐디실록산, 1,1,3-트리에톡시-1,3,3-트리페닐디실록산, 1,3-디메톡시-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디에톡시-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디메톡시-1,1,3,3-테트라페닐디실록산 및 1,3-디에톡시-1,1,3,3-테트라페닐디실록산을 들 수 있다. 이들 중, 바람직한 화합물로는 헥사메톡시디실록산, 헥사에톡시디실록산, 헥사페녹시디실록산, 1,1,3,3-테트라메톡시-1,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라에톡시-1,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라메톡시-1,3-디페닐디실록산, 1,3-디메톡시-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디에톡시-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디메톡시-1,1,3,3-테트라페닐디실록산; 1,3-디에톡시-1,1,3,3-테트라페닐디실록산이 있다. R^7 이 $-(CH_2)_n$ -로 나타내어지는 기인 상기 화합물의 특정 예로는 비스(트리메톡시실릴)메탄, 비스(트리에톡시실릴)메탄, 비스(트리페녹시실릴)메탄, 비스(디메톡시메틸실릴)메탄, 비스(디에톡시메틸실릴)메탄, 비스(디메톡시페닐실릴)메탄, 비스(디에톡시페닐실릴)메탄, 비스(메톡시디메틸실릴)메탄, 비스(에톡시디메틸실릴)메탄, 비스(메톡시디페닐실릴)메탄, 비스(에톡시디페닐실릴)메탄, 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄, 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄, 1,2-비스(트리페녹시실릴)에탄, 1,2-비스(디메톡시메틸실릴)에탄, 1,2-비스(디에톡시메틸실릴)에탄, 1,2-비스(디메톡시페닐실릴)에탄, 1,2-비스(디에톡시페닐실릴)에탄, 1,2-비스(메톡시디메틸실릴)에탄, 1,2-비스(에톡시디메틸실릴)에탄, 1,2-비스(메톡시디페닐실릴)에탄, 1,2-비스(에톡시디페닐실릴)에탄, 1,3-비스(트리메톡시실릴)프로판, 1,3-비스(트리에톡시실릴)프로판, 1,3-비스(트리페녹시실릴)프로판, 1,3-비스(디메톡시메틸실릴)프로판, 1,3-비스(디에톡시메틸실릴)프로판, 1,3-비스(디메톡시페닐실릴)프로판, 1,3-비스(디에톡시페닐실릴)프로판, 1,3-비스(메톡시디메틸실릴)프로판, 1,3-비스(에톡시디메틸실릴)프로판 및 1,3-비스(메톡시디페닐실릴)프로판을 들 수 있다. 이들 중, 바람직한 화합물로는 비스(트리메톡시실릴)메탄, 비스(트리에톡시실릴)

메탄, 비스(디메톡시메틸실릴)메탄, 비스(디에톡시메틸실릴)메탄, 비스(디메톡시페닐실릴)메탄, 비스(디에톡시페닐실릴)메탄, 비스(메톡시디메틸실릴)메탄, 비스(에톡시디메틸실릴)메탄, 비스(메톡시디페닐실릴)메탄 및 비스(에톡시디페닐실릴)메탄이 있다.

- <38> 본 발명의 특징한 바람직한 구체예에서, 화학식 $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ 의 R^1 ; 화학식 $Si(OR^2)_4$ 의 R^2 ; 화학식 $R_b^3(R^4O)_{3-b}Si-(R^7)-Si(OR^5)_{3-c}R^6_c$ 의 R^4 및/또는 R^5 은 각각 독립적으로 하기 화학식의 1 가 유기기일 수 있다:



- <39>
- <40> 상기 식에서, n 은 0~4의 정수이다. 이러한 화합물의 특징한 예들은 다음을 포함한다: 테트라아세톡시실란, 메틸트리아세톡시실란, 에틸트리아세톡시실란, n -프로필트리아세톡시실란, 이소프로필트리아세톡시실란, n -부틸트리아세톡시실란, sec -부틸트리아세톡시실란, $tert$ -부틸트리아세톡시실란, 이소부틸트리아세톡시실란, n -펜틸트리아세톡시실란, sec -펜틸트리아세톡시실란, $tert$ -펜틸트리아세톡시실란, 이소펜틸트리아세톡시실란, 네오펜틸트리아세톡시실란, 페닐트리아세톡시실란, 디메틸디아세톡시실란, 디에틸디아세톡시실란, 디- n -프로필디아세톡시실란, 디이소프로필디아세톡시실란, 디- n -부틸디아세톡시실란, 디- sec -부틸디아세톡시실란, 디- $tert$ -부틸디아세톡시실란, 디페닐디아세톡시실란, 트리아세톡시실란. 이 화합물들 중 테트라아세톡시실란 및 메틸트리아세톡시실란이 바람직하다.

- <41> 탑 코트 (40)가 더욱 소수성인 것이 바람직한 본 발명의 구체예에서 실리카 공급원(silica source)은 하나 이상의 플루오로알킬기, 퍼플루오로알킬기, 또는 펜타플루오로실페라닐기(본 명세서 전체에 걸쳐 "불소화된 실리카 공급원"이라 칭함)를 포함한다. 불소화된 실리카 공급원은 탑 코트 물질 (40)을 형성하기 위해 채용된 조성물의 약 0.01~약 100 중량%가 바람직하고, 약 0.01~약 50 중량%가 더욱 바람직하고, 약 0.01~약 20 중량%의 범위가 가장 바람직하다. 바람직하게는 하나 이상의 플루오로알킬기, 퍼플루오로알킬기, 또는 펜타플루오로실페라닐기는 1~24개의 탄소 원자를 포함하고 F로 완전히 치환된 하나 이상의 원자를 지닌 직쇄형, 분지쇄형 또는 환형기를 포함한다. 불소-치환은 추가의 원하는 파장의 UV 빛을 흡수하지 않고 필름의 소수성을 증가시키기 위한 작용을 한다. 이러한 소수성의 증가는 수 액적 형성 방지에 도움을 주고 따라서 기관상의 워터-마크 결함의 발생을 상당히 감소시킨다. 당업자라면, 실리카 공급원 내의 불소 원자의 양을 조절하는 것으로 소수성이 조정될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 이러한 불소화된 실리카 공급원의 예는 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 펜타플루오로페닐트리에톡시실란, 펜타플루오로페닐프로필트리메톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)-트리에톡시실란, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리메톡시실란, 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실트리에톡시실란, 노나플루오로헥실트리메톡시실란, 헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리메톡시실란, (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리에톡시실란, 1-펜타플루오로실페라닐-3-트리에톡시실릴메탄, 1-펜타플루오로실페라닐-3-트리에톡시실릴에탄, 1-펜타플루오로실페라닐-3-트리에톡시실릴프로판, 1-펜타플루오로실페라닐-4-트리에톡시실릴부탄, 1-펜타플루오로실페라닐-5-트리에톡시실릴펜탄, 1-펜타플루오로실페라닐-6-트리에톡시실릴헥산, 1-펜타플루오로실페라닐-3-트리메톡시실릴-1-프로펜, 1-펜타플루오로실페라닐-4-트리메톡시실릴-1-부텐, 1-펜타플루오로실페라닐-5-트리메톡시실릴-1-펜텐, 1-펜타플루오로실페라닐-6-트리메톡시실릴-1-헥센, (1, 2, 3, 4, 5-펜타플루오로실페라닐페닐)프로필 트리메톡시실란, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 본 발명에 따라 사용하기 위한 다른 불소화된 실리카 공급원은 미국특허번호 제7,060,634호, 제7,062,145호, 제6,479,645호, 제7,060,846호, 제6,870,068호, 제6,958,415호에 개시된 것을 포함하며, 이러한 개시사항은 본 명세서에 그 전체가 참조로서 포함되어 있다.

- <42> 실리카 공급원의 다른 예는 미국특허번호 제6,258,407호에 나타난 것과 같은 불소화된 실란 또는 불소화된 실록산을 포함할 수 있으며, 이는 본 명세서에 참조로서 포함되어 있다.

- <43> 실리카 공급원의 또 다른 예는 제거반응시 Si-H 결합을 생성하는 화합물을 포함할 수 있다.

- <44> 본 발명의 다른 구체예에 있어서, 실리카 공급원은 바람직하게는 Si 원자에 결합된 하나 이상의 카르복실산 에스테르를 포함할 수 있다. 이러한 실리카 공급원의 예는 테트라아세톡시실란, 메틸트리아세톡시실란, 에틸트리

아세톡시실란, 페닐트리아세톡시실란, 트리아세톡시실란, 메틸디아세톡시실란, 디메틸아세톡시실란, 트리메틸아세톡시실란을 포함한다. 카르복실레이트기가 부착된 적어도 하나 이상의 Si 원자를 갖는 하나 이상의 실리카 공급원 이외에도 이 조성물은 Si 원자에 부착된 카르복실레이트를 반드시 갖지 않아도 되는 추가 실리카 공급원을 추가로 포함할 수 있다.

<45> 또한 실리카 공급원은 직쇄형, 환형 또는 분지쇄형 실록산, 직쇄형, 환형 또는 분지쇄형 카르보실리안, 직쇄형, 환형 또는 분지쇄형 실라잔, 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 또는 이들의 혼합물을 포함할 수도 있다.

<46> 본 발명의 다른 구체예에서, 오르가노실란과 오르가노실록산은 바람직한 실리카 공급원이다. 적당한 오르가노실란 및 오르가노실록산은 예를 들면 다음을 포함한다: (a) 화학식 $R^{11}_nSiR^{12}_{4-n}$ 로 표현되는 알킬실란[이때, n은 1~3의 정수이며; R^{11} 및 R^{12} 은 독립적으로 하나 이상의 분지쇄형 또는 직쇄형 $C_1\sim C_8$ 알킬기(예를 들면, 메틸, 에틸), $C_3\sim C_8$ 치환된 또는 불포화 시클로알킬기(예를 들면, 시클로부틸, 시클로헥실), $C_3\sim C_{10}$ 부분 불포화 알킬기(예를 들면, 프로페닐, 부타디에닐), $C_6\sim C_{12}$ 치환된 또는 불포화 방향족(예를 들면, 페닐, 톨릴)이며, R^{12} 는 선택적으로 수소화물(예를 들면, 메틸실란, 디메틸실란, 트리메틸실란, 테트라메틸실란, 페닐실란, 메틸페닐실란, 시클로헥실실란, tert-부틸실란, 에틸실란, 디에틸실란, 메틸디에톡시실란, 트리메틸페녹시실란 및 페녹시실란)임]; (b) 화학식 $R^{11}(R^{12}_2SiO)_nSiR^{12}_3$ 로 표현되는 직쇄형 오르가노실록산(이때, n은 1~10의 정수), 또는 화학식 $(R^{12}_2SiO)_n$ 로 표현되는 환형 오르가노실록산[이때, n은 2~10의 정수이며, R^{11} 및 R^{12} 은 상기 정의한 바와 같음(예를 들면, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 헥사메틸시클로트리실록산, 헥사메틸디실록산, 1,1,2,2-테트라메틸디실록산, 및 옥타메틸트리실록산)]; 및 (c) 화학식 $R^{12}(SiR^{11}R^{12})_nR^{12}$ 로 표현되는 직쇄형 오르가노실란 올리고머(이때, n은 2~10의 정수), 또는 화학식 $(SiR^{11}R^{12})_n$ 로 표현되는 환형 오르가노실란[이때, n은 3~10의 정수이며, R^{11} 및 R^{12} 은 상기 정의한 바와 같음(예를 들면, 1,2-디메틸디실란, 1,1,2,2-테트라메틸디실란, 1,2-디메틸-1,1,2,2-디메톡시디실란, 헥사메틸디실란, 옥타메틸트리실란, 1,2,3,4,5,6-헥사페닐헥사실란, 1,2-디메틸-1,2-디페닐디실란 및 1,2-디페닐디실란). 특정 구체예에서, 오르가노실란/오르가노실록산은 환형 알킬실란, 환형 알콕시실란이거나 또는 Si 원자쌍 사이에 하나 이상의 알콕시 또는 알킬 브릿지, 예를 들면, 1,2-디실라노에탄, 1,3-디실라노프로판, 디메틸실라시클로부탄, 1,2-비스(트리메틸실록시)시클로부텐, 1,1-디메틸-1-실라-2,6-디옥사시클로헥산, 1,1-디메틸-1-실라-2-옥사시클로헥산, 1,2-비스(트리메틸실록시)에탄, 1,4-비스(디메틸실릴)벤젠 또는 1,3-(디메틸실릴)시클로부탄을 포함한다. 특정 구체예에서, 오르가노실란/오르가노실록산은 에폭사이드, 카르복실레이트, 알킨, 디엔, 페닐 에티닐, 구부러진 사이클릭 기 및 오르가노실란/오르가노실록산을 입체 장애 또는 구부러뜨릴 수 있는 $C_4\sim C_{10}$ 의 기, 예를 들면, 트리메틸실릴아세틸렌, 1-(트리메틸실릴)-1,3-부타디엔, 트리메틸실릴시클로펜타디엔, 트리메틸실릴아세테이트 및 디-tert-부톡시디아세톡시실란으로부터 선택된 활성 측기 포함한다.

<47> 본 발명을 위한 적당한 촉매는, 만약 적용한다면, 물 존재 하에서 실리카 공급원으로부터 치환체의 가수분해 및/또는 두 개의 실리카 공급원을 축합하여 Si-O-Si 브릿지 형성을 촉매할 수 있는 임의의 유기 또는 무기산 또는 염기를 포함한다. 촉매는 특별히 한정되는 것은 아니며 4차 암모늄염 및 수산화물, 예를 들면, 암모늄 또는 테트라메틸암모늄, 아민 예를 들면, 1차, 2차 및 3차 아민 및 아민 옥사이드와 같은 유기 염기일 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 촉매는 제한하는 것은 아니지만 질산, 염산 및 황산과 같은 무기산이다. 다른 바람직한 구체예에서, 촉매는 제한하는 것은 아니지만 말레산, 옥살산, 아세트산, 포름산, 글리콜산, 글리옥살산, 시트르산, 말산 또는 이들의 혼합물과 같은 카르복실산이다. 또 다른 바람직한 구체예에서, 촉매는 제한하는 것은 아니지만 구아닌 및 리신과 같은 아미노산이다. 가장 바람직한 구체예에서 촉매는 희석된 질산이다.

<48> 규소 함유 중합체 이외에 탑 코트 물질 (40)을 형성하는 조성물은 바람직하게는 규소 함유 중합체를 안정화시키고 원하지 않는 추가 중합을 억제하기 위해 작용을 하는 안정화제를 포함한다. 이러한 안정화제는 2,4-펜탄디온, 1-헥산산, 글리세롤, 아세트산 무수물 및 1,1,1,5,5,5-헥사메틸트리실록산을 포함한다. 또한 규소-함유 중합체가 자유 라디칼 개시에 의해 추가 중합을 할 수 있는 본 발명의 조성물에 자유 라디칼 안정화제가 채용될 수 있다. 자유 라디칼 제거제의 예로는 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(또는 부틸하이드록시톨루엔에 대한 BHT), 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘닐옥시(TEMPO), 2-tert-부틸-4-하이드록시아니솔, 3-tert-부틸-4-하이드록시아니솔, 프로필에스테르, 3,4,5-트리하이드록시-벤조산, 2-(1,1-디메틸에틸)-1,4-벤젠디올, 디페닐피크

릴하이드라질, 4-tert-부틸카테콜, N-메틸아닐린, p-메톡시디페닐아민, 디페닐아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, p-하이드록시디페닐아민, 페놀, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 테트라키스(메틸렌(3,5-디-tert-부틸)-4-하이드록시-히드로시나메이트)메탄, 페노티아진, 알킬아미도노이소우레아, 티오디에틸렌 비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-히드로시나메이트, 1,2-비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시히드로시나메이트)하이드라진, 트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 사이클릭 네오펜탄테트라일 비스(옥타데실 포스파이트), 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레솔), 2,2'-메틸렌 비스(6-tert-부틸-p-크레솔), 옥살릴 비스(벤질리덴히드라진) 및 비가공 종자유, 맥아유, 토코페롤 및 검과 같은 자연 발생 산화방지제를 포함한다.

<49> 탑 코트 물질(40)의 형성에 사용되는 조성물은 용매를 포함하는 것이 바람직하다. 본 명세서에서 사용되는 "용매"라는 용어는 다른 성분들과의 가용성을 제공하고 필름 두께를 조정하며 후속 공정 단계(예컨대, 리소그래피)를 위한 충분한 광학 투명도를 제공하며, 경화시(즉, 예를 들어 열과 같은 에너지원에 노출시) 적어도 부분적으로 제거될 수 있는 임의의 액체 또는 초임계 유체를 의미한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 용매로는, 예를 들어 반응물/성분과의 가용성을 나타내고 혼합물의 점도에 영향을 주고/주거나 기판에 증착시 혼합물의 표면 장력에 영향을 주는 임의의 용매를 포함할 수 있다. 용매는 알콜 용매, 케톤 용매, 아미드 용매, 글리콜 용매, 글리콜 에테르 용매, 또는 에스테르 용매일 수 있다. 특정 구체예에서, 본 발명에서 사용되는 하나 이상의 용매는 비교적 비점이 낮은데, 즉 160℃ 이하이다. 이러한 용매로는 에탄올, 프로판올의 이성체, 부탄올의 이성체 및 펜탄올의 이성체를 들 수 있으나 이에 국한되는 것은 아니다. 본 발명에 사용될 수 있으나 비점이 160℃보다 높은 기타 용매로는 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸 피롤리돈, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 글리세롤 및 유도체, 나프탈렌 및 치환된 형태, 아세트산 무수물, 프로피온산 및 프로피온산 무수물, 디메틸 설펜, 벤조페논, 디페닐 설펜, 페놀, m-크레솔, 디메틸 설펜, 디페닐 에테르, 테르페닐 등을 들 수 있다. 바람직한 용매로는 프로필렌 글리콜 프로필 에테르(PGPE), 3-헵탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 5-메틸-2-헥산올, 3-헥산올, 2-헵탄올, 2-헥산올, 2,3-디메틸-3-펜탄올, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르(PGBE), 1-부톡시-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 2-메톡시에틸 아세테이트, 2-부톡시에탄올, 2-에톡시에틸 아세토아세테이트, 1-펜탄올, 1-부탄올, n-프로판올, 이소프로판올 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르를 들 수 있다. 그 밖의 용매의 예로는 락테이트, 피루베이트 및 디올을 들 수 있다. 전술한 용매는 단독으로 또는 2종 이상의 용매를 조합하여 사용될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 용매는 비교적 비점이 낮은, 즉 비점이 160℃ 이하인 용매 1종 이상을 포함할 수 있다.

<50> 상기 조성물은 경우에 따라 물을 포함할 수 있다. 조성물 중에 물이 존재한다면, 이 물은 실리카 공급원의 가수분해 반응에서 반응물로서의 역할을 할 수 있다. 물은 용매로서의 역할도 할 수 있으며 촉매로서의 역할도 할 수 있다.

<51> 탑 코드 물질(40)의 제조에 사용되는 본 발명의 조성물은 p산가(pAcid value)로 표현되는 특정 산도를 갖는다. p산가는 혼합물의 산도의 추정치를 제공하며 혼합물 중의 강산 및 강염기의 양으로부터 계산할 수 있다. 이러한 목적을 위해, 강산은 pK_a 가 2 미만인 것으로 정의되며, 강염기는 그 짝산의 pK_a 가 12 초과인 것으로 정의된다. 강산의 예로는 HNO_3 , HCl , H_2SO_4 의 양 산성 양성자, 말레산의 강산 양성자, 옥살산의 강산 양성자 등을 들 수 있다. 강염기의 예로는 $NaOH$, KOH , 테트라메틸암모늄 하이드록시드(TMAH) 등을 들 수 있다. 강산의 당량수가 강염기의 당량수보다 클 경우, 혼합물의 p산가는 하기 수학적 식 (5)를 이용하여 계산할 수 있다.

<52> [수학적 식 5]

<53> $p\text{산가} = -\log[(\text{강산의 당량} - \text{강염기의 당량})/(\text{총 혼합물 kg})]$

<54> 강산의 당량수가 강염기의 당량수보다 작을 경우, 혼합물의 p산가는 하기 수학적 식 (6)을 이용하여 계산할 수 있다.

<55> [수학적 식 6]

<56> $p\text{산} = 14 + \log[(\text{강염기의 당량} - \text{강산의 당량})/(\text{총 혼합물 kg})]$

<57> 강산의 당량수가 강염기의 당량수와 동일하다면,

<58> $p\text{산} = 7$ 이다.

<59> 본 발명에 따른 조성물은 비교적 산도가 낮은데, 즉 p산가가 약 1 내지 약 9의 범위이며, 일반적으로 낮은 p산가에서 향상된 안정성을 제공하지만, 예를 들어 탑 코트 물질(40)을 제거할 필요가 있는 경우와 같이 더 높은 p

산가에서는 중합체의 탈중합을 촉진한다. 예를 들어, p산가 2 미만에서는 축합 속도에 비해 가수분해 속도가 더 빠르다. 가수분해는 공정의 초기 단계에서 거의 완료되는 경향이 있기 때문에, 성장중인 중합체는 일반적으로 제한된 클러스터-클러스터 응집 반응에 의해 성장하여, 약한 분지 구조체를 형성하게 된다. 고분자량 종의 탈중합 속도, 즉 실록산 결합 가수분해 속도는 느리기 때문에, 이러한 유형의 중합체를 형성하는 축합 반응은 실질적으로 비가역적이다. 따라서, 비평형 구조체는 역학적으로 안정화되는데, 왜냐하면 결합 파괴는 발생하지 않고 단량체 공급원 없이는 이들이 중합체 구조 내의 임의의 결합을 충전하도록 재구성될 수 없기 때문이다. p산가가 7을 초과하는 경우, 더 다량의 중합체 종의 가수분해가 거의 완료된다. 약한 분지 부위에서 탈중합이 발생하여 추가 단량체의 형성으로 이어진다. 계대로 단량체가 다량 공급되고 망상 조직의 현저한 탈중합이 발생하기 때문에, 전형적인 성장 메커니즘은 단량체-클러스터 모델이다. 탈중합 반응이 속도 제한적이라면, 형성된 구조체는 더 조밀하고 본질적으로 구형이다. 염기성 조건 하에서는, 규소 함유 중합체의 탈중합 속도가 축합 속도보다 훨씬 더 빠르다. 따라서 규소 함유 중합체 탑 코트를 염기 함유 수용액(즉, 현상액)에 노출시키면 탑 코트의 불용성 종으로의 탈중합이 일어난다. 이러한 점에서, 졸-겔 중합체 조성물은 본 명세서에서 참고 문헌으로 인용하는 문헌[Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, by C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer Academic Press, San Diego, 1990]에 상세히 기재된 바와 같이 거동한다.

- <60> 바람직한 구체예에서, p산가의 범위는 약 1 내지 6이다. 보다 바람직한 구체예에서, p산가는 약 2 내지 5 범위이다. 바람직한 특정 구체예에서, p산가는 강산 촉매, 즉 pK_a 2 미만의 촉매를 혼합물에 첨가하여 상기 범위로 조정할 수 있다. p산가를 혼합물의 pH의 추정치로 보고 있지만, 혼합물에 첨가되거나 실리카 공급원의 가수분해에 의해 계내(in situ)에서 생성된 아세트산과 같은 약산을 함유하는 조성물에 대한 p산가는, 약산의 양이 강산의 당량 - 강염기의 당량보다 실질적으로 더 과량으로 존재할 경우, 실제 pH의 정확한 근사치가 되지 못할 수 있다.
- <61> 본 발명에 따른 바람직한 특정 구체예에서는, 1종 이상의 실리카 공급원은 가수분해 및 축합 반응의 생성물로서 조성물에 첨가한다. 일반적으로 -30°C 내지 100°C , 바람직하게는 20°C 내지 100°C 의 온도 범위에서 0 내지 24 시간 동안 혼합물을 교반하면서, 물 및 촉매를 용매에 첨가하고, 동시에, 간헐적으로 또는 연속적으로 1종 이상의 실리카 공급원을 첨가하고 가수분해 및 축합 반응을 수행함으로써 1종 이상의 실리카 공급원의 가수분해 및 축합이 일어나게 된다. 상기 조성물은 각 제조 단계에서 용매로 희석 또는 농축을 실시함으로써 원하는 고체 함량이 되도록 조절할 수 있다.
- <62> 본 발명에 따른 탑 코트 물질(40)의 증착은 당분야에 공지된 임의의 적절한 조작법, 예를 들어 딥-코팅 또는 배류(drainage), 스핀 코팅, 액체 연무 증착, 에어로졸 분사, 또는 그 밖의 액체-고체 코팅법으로 수행할 수 있다.
- <63> 본 발명의 바람직한 구체예에서, 탑 코트 물질(40)의 증착은 스핀-코팅법으로 수행한다. 한 구체예에서, 실리카 공급원을 용매에 첨가한 후, 촉매 및 물을 첨가하여 최종 조성물을 제조하며, 이 조성물은, 예를 들어 스핀 코트 증착법에 의한 증착에 바로 사용될 수 있다.
- <64> 본 발명의 일부 구체예에서는, 고속 스핀-코팅으로 용매, 즉 첨가된 용매 또는 가수분해 및 축합 부산물을 제거하여 필름 형성을 유도한다. 임의의 특정 이론에 구속되려는 의도는 아니나, 이 공정 동안, 규소-함유 중합체는 더 반응하고 졸의 유체 성분의 증발에 의하여 농축됨으로써 물리적 또는 화학적 겔이 생성되는 것으로 생각된다. 이들 구체예에서, 탑 코트 물질은 즉석에서 탑 코트로서 사용된다. 본원에서 사용될 때, "즉석에서 탑 코트로서 사용된다"는 말은, 상기 물질이 스핀 코팅 공정 후, 예컨대 적용후 소성(post-apply bake)과 같은 추가의 가공을 필요로 하지 않고, 예컨대 액침 리소그래피 공정과 같은 포토리소그래피에서 즉석에서 탑 코트로서 사용됨을 의미한다.
- <65> 그러나, 탑 코트 물질(40)을 임의로 적용후 소성시켜, 탑 코트 조성물로부터 임의의 용매를 제거하고 탑 코트 층의 결합력을 향상시킬 수 있다. 일반적인 적용후 소성 온도는 바람직하게는 약 25°C ~ 약 200°C , 더 바람직하게는 약 50°C ~ 약 200°C , 가장 바람직하게는 약 80°C ~ 약 150°C 이다. 따라서, 한 구체예에서, 본 발명은, 하나 이상의 실리카 공급원을 졸-겔 가공하여 제조된 규소-함유 중합체를 포함하는 조성물의 층(이 층은 즉석에서 탑 코트로서 사용됨)을 포토레지스트 층에 인접하게 적용하는 단계, 및 임의로 탑 코트 물질의 층을 약 50°C ~ 약 200°C 의 온도에 노출시키는 단계(여기서, 탑 코트 물질 중의 규소-함유 중합체는 수성 염기-함유 용액에 노출시 탈중합됨)로 제조되는 리소그래피 공정에서 사용하기 위한 탑 코트를 제공한다.
- <66> 도 2 및 3은 본 발명의 물품(10)이 어떻게 나노-버퍼 결합을 감소시키는 기능을 하는지를 예시한다. 도 2에서, 물품(10)은 이미지화 동안 적어도 일부가 함침액(도시되어 있지 않음)으로 덮여 있는 도 1의 부품(탑 코트 물질

(40) 불포함)을 포함하는 표준 물질이다. 도 2에 예시되어 있는 바와 같이, 함침액 중의 버블 및/또는 입자(25)는 방사선 감지층(20)으로부터 80 nm (즉, 보호층(30)의 두께) 떨어져 있다. 이 경우, 기관 표면 상의 임의의 버블 및/또는 입자는 예컨대 초점 깊이에 존재함으로써 이미지화 품질에 심각한 영향을 줄 수 있다. 대조적으로, 도 3에 도시된 바와 같이, 탑 코트 물질(40)은 함침액 중의 임의의 버블 및/또는 입자를 방사선 감지층(20)으로부터 거리 "t" 이상 유지한다. 따라서, 리소그래피 분사 장치를 더이상 복잡하게 제조하지 않고도 (예컨대, 버블 및/또는 입자를 포커스 밖으로 제외함으로써) 버블 및/또는 입자가 이미지화 (imaging) 품질에 미치는 효과는 상당히 감소될 수 있다. 한 구체예에서, 탑 코트 물질(40)은 친수성, 예컨대 접촉각이 50~70도 이어서, 버블 형성을 억제하며 임의의 버블이 초점 외부에서 형성되도록 돕는다.

<67> 본 발명의 바람직한 구체예에서, 탑 코트 물질(40)은 소수성, 즉 접촉각이 70도 이상이다. 이러한 구체예에서, 예컨대 물때와 같은 특정 결함의 발생은, 소수성의 증대로 인하여 기관으로부터 물이 더 효율적으로 제거되므로, 유의적으로 감소된다.

<68> 본 발명의 특정 구체예에서, 탑 코트 물질(40)의 굴절률은 실질적으로 함침액의 굴절률과 동일하며, 아마도 함침액의 굴절률의 0.2 또는 0.1 이내인 것이 바람직하다. 이러한 방식으로, 탑 코트 물질(40)의 두께 변화로 야기되는 것과 같은 광학상의 효과는 무시할 수 있다. 따라서, 한 구체예에서, 탑 코트 물질(40)의 굴절률은 공기의 굴절률보다 크다. 또다른 구체예에서, 탑 코트 물질(40)의 굴절률은 함침액의 굴절률보다 크지는 않을지라도 동일한 정도이다. 또다른 구체예에서, 탑 코트 물질(40)의 굴절률은 1~1.9 범위이다.

<69> 본 발명의 특정 구체예에서, 탑 코트 물질(40)은 투사 빔의 파장보다 훨씬 두껍다. 두께 대 버블 및/또는 입자 직경 비는 10:1에 가능한 근접하거나 이보다 커야 한다. 최상의 성능을 위해 예상되는 최대 버블 및/또는 직경 크기는 1 μm 이고 탑코팅(24)의 두께는 10 μm 이상이어야 한다. 한 구체예에서, 두께는 20 μm 이상 또는 30 μm 이상 100 μm 이하이며, 이 이상에서는 코팅을 제공하기가 더 어려워지고 비용이 많이 들 수 있다.

<70> 본 발명의 또다른 양상에서, 탑 코트 물질(40)은 물질층(15)에 패턴을 형성하는 방법에서 사용될 수 있다. 물질층(15)은 예컨대 고성능 집적 회로 장치 및 관련 칩 캐리어 패키지의 제조에 사용되는 것과 같은 세라믹, 유전체, 금속 또는 반도체 층일 수 있다. 본 방법에서는, 먼저 공지된 방법에 의하여 물질층 상에 포토레지스트 조성물을 증착시켜 물질층(15) 상에 포토레지스트 층(20)을 형성한다. 레지스트층을 갖는 물질층을 소성(적용후 소성)하여 포토레지스트 조성물로부터 임의의 용매를 제거하고 레지스트층의 결합력을 개선시킬 수 있다. 일반적인 적용후 소성에서, 층은 약 80 ~ 약 150°C의 온도에 노출시킨다. 일반적인 레지스트 두께는 약 100 ~ 약 500 nm이다. 임의의 적당한 레지스트 조성물을 사용할 수 있다.

<71> 임의의 적당한 에너지를 적용후 소성에 사용할 수 있다. 에너지원의 예에는 이온화 방사선 공급원, 예컨대 α -입자, β -입자, γ -선, x-선, 전자빔 에너지원; 비이온화 방사선 공급원, 예컨대 자외선(10~400 nm), 가시광선(400~750 nm), 적외선(750~10⁵ nm), 마이크로파(> 10⁶) 및 무선 주파수(> 10⁶) 에너지파; 또는 이의 조합이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 추가의 에너지원에는 열에너지 및 플라즈마 에너지가 포함된다. 에너지원에 따라, 노출 단계는 고압, 대기압 또는 진공에서 실시할 수 있다. 환경은 불활성 환경(예컨대, 질소, CO₂, 불활성 기체(He, Ar, Ne, Kr, Xe) 등), 산화 환경(예컨대, 산소, 공기, 희석 산소 환경, 산소가 풍부한 환경, 오존, 산화질소 등) 또는 환원 환경(희석 또는 농축 수소, 탄화수소(포화, 불포화, 선형 또는 분지형 방향족) 등)일 수 있다. 압력은 바람직하게는 약 1 Torr ~ 약 1000 Torr, 더 바람직하게는 대기압이다. 다른 구체예에서, 열에너지원 및 임의의 다른 노출 수단에는 진공 내지 상압이 가능하다.

<72> 다음으로, 본 발명에 따른 탑 코트 물질(40)을 포토레지스트 층에 인접하게 적용하여 코팅된 기관을 형성한다. 이러한 맥락에서 사용될 때, 용어 "인접한"은 예컨대 보호 물질이 포토레지스트 층의 상부에 존재하는 도 1~3에 자세히 나타난 것과 같은 구체예를 포함한다. 따라서, 탑 코트는 탑 코트 및 포토레지스트 사이에 하나 이상의 다른 층이 존재하더라도 포토레지스트 층에 "인접하는" 것이다. 탑 코트층을 갖는 기관을 임의로 또다시 적용후 소성함으로써 탑 코트 조성물로부터 임의의 용매를 제거하고 탑 코트층의 결합력을 향상시킨다. 일반적인 적용후 소성 온도는 바람직하게는 약 25 ~ 약 200°C, 더 바람직하게는 약 50 ~ 약 200°C, 가장 바람직하게는 약 80 ~ 약 150°C이다.

<73> 본 발명의 다른 바람직한 구체예에서는, 포토레지스트 조성물을 물질층 상에 증착하여 물질층(15) 상에 포토레지스트 층(20)을 형성하고, 적용후 소성 없이, 탑 코트 물질(40)을 도포한 다음 포토레지스트 층(20) 및 탑 코트 물질(40)을 포함하는 복합 물질을 적용후 소성한다.

<74> 이후, 코팅 물품을 패턴 마스크를 통하여 적절한 방사선원에 노광시킨다. 한 예시 구체예에서, 이미지화 방사

선은 193 nm 방사선이다. 또다른 구체예에서, 이미지화 방사선은 157 nm 방사선이다. 또다른 구체예에서, 이미지화 방사선은 248 nm 방사선이다. 코팅 물품은 액침 리소그래피법을 사용하여 이미지화 방사선에 노광시킬 수 있으며, 여기서 이미지화 매질은 노광 전에 코팅 물품에 적용된다. 본 발명 방법에 따라 임의의 적당한 이미지화 매질을 사용할 수 있다.

<75> 다음 단계는 선택적으로, 모든 용매 그리고 노광의 모든 기체 부산물을 확실하게 제거하기 위한 노광 후 소성이다. 노광 후 소성 동안, 포토레지스트 및 탑코트(topcoat)는 포토레지스트 및/또는 탑코트를 경화 및/또는 부분적 경화시키기 위한 하나 이상의 에너지원에 의해 처리될 수 있다. 에너지원의 예에는 이온화 방사선 공급원, 예컨대 α -입자, β -입자, γ -선, x-선, 전자빔 에너지원; 비이온화 방사선 공급원, 예컨대 자외선(10~400 nm), 가시광선(400~750 nm), 적외선(750~ 10^5 nm), 마이크로파($> 10^6$) 및 무선 주파수($> 10^6$) 에너지파; 또는 이의 조합이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 추가의 에너지원에는 열에너지 및 플라즈마 에너지가 포함된다. 에너지원에 따라, 노출 단계는 고압, 대기압 또는 진공에서 실시할 수 있다. 환경은 불활성 환경(예컨대, 질소, CO₂, 불활성 기체(He, Ar, Ne, Kr, Xe) 등), 산화 환경(예컨대, 산소, 공기, 희석 산소 환경, 산소가 풍부한 환경, 오존, 산화질소 등) 또는 환원 환경(희석 또는 농축 수소, 탄화수소(포화, 불포화, 선형 또는 분지형 방향족) 등)일 수 있다. 압력은 바람직하게는 약 1 Torr ~ 약 1000 Torr, 더 바람직하게는 대기압이다. 다른 구체예에서, 열에너지원 및 임의의 다른 노출 수단에는 진공 내지 상압이 가능하다. 노광 단계의 온도는 25℃ 내지 300℃ 범위일 수 있다. 어떤 구체예에서, 온도는 0.1 내지 100℃/분의 속도로 승온될 수 있다. 전체 처리 시간은 바람직하게는 0.01분 내지 12시간이다. 바람직한 구체예에서, 노출은 25 내지 200℃의 온도에서 열에너지를 이용하여 대기 조건에서 비활성 퍼지(purge)하에 수행한다.

<76> 다음으로, 코팅된 물품을 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 또는 기타 염기와 같은 수성 염기 함유 현상제와 접촉시킴으로써, 코팅된 물품으로부터 탈중합(depolymerization)에 의해 탑 코트 물질을 제거하고 동시에 포토레지스트 층의 일부를 제거한다. 현상제와의 접촉은 물질 층 상에 패턴화된 포토레지스트 층을 형성한다. 염기, 즉 알칼리-함유 현상제 용액의 추가 예는 미국 특허 제6,455,234호, 제6,268,115호, 제6,238,849호, 제6,127,101호 및 제6,120,978호에 제공된 것들을 포함한다.

<77> 다음으로, 포토레지스트 층 내 패턴을 하부 기판상의 물질 층으로 전사할 수 있다. 전형적으로, 전사는 반응성 이온 식각 또는 기타 다른 식각 기술로 달성한다. 본 발명의 방법을 이용하여 금속 배선, 콘택트 또는 비아 홀, 절연 부위(예컨대 다마신 트렌치 또는 얇은 트렌치 분리), 축전기 구조물의 트렌치와 같은, 집적 회로 소자의 설계에서 이용할 수 있는 패턴닝된 물질 층 구조물을 생성할 수 있다.

<78> 다음의 비제한적인 실시예는 본 발명을 더욱 설명하기 위해 제공된다. 이 실시예는 예시적 목적으로만 제공되는 것이므로, 본 명세서에서 구체화된 본 발명이 이에 제한되어서는 아니된다.

<79> 실시예

<80> 실시예 1

<81> 13.5 g의 프로필렌 글리콜 프로필 에테르(PGPE 또는 1-프로시-2-프로판올)를 0.96 g의 제레스트(Gelest) 트리메톡시실란(HTES)에 첨가하였다. 혼합물을 짧은 시간 동안 흔들었다. 96 %의 0.1 M 질산 및 4 %의 0.26 M 수산화 테트라메틸암모늄(TMAH) 수용액을 함유하는 0.06 g의 산/염기 용액을 첨가하고 용액을 짧은 시간 동안 흔들어 혼합하였다. 용액의 p산가 (pAcid)는 다음과 같이 계산하였다:

실리카 g	용매 g	산 g	염기 g	전체 kg	[H ⁺]	[OH ⁻]	p산가
0.96	13.5	0.0576	0.0024	0.01452	0.00000576	0.000000624	3.45

<83> 탑코트용 바닥 필름: TARF-P6111 포토레지스트를 100 mm의 P형 1-0-0 고저항 Si 웨이퍼상에서 스피닝시켰다. 스피닝 조건: 3500 RPM에서 25초, 용액 충전-2 ml. 웨이퍼를 135℃에서 1분간 하소하였다.

<84> HTES 용액을 6일간 주위 조건에서 시효처리(age)하고, 포토레지스트 필름상에 스피닝하였다. 1.2 ml의 용액을 500 RPM에서 7초의 배출(disperse) 구획 동안 웨이퍼에 도포하였다. 배출 뒤, 웨이퍼를 1800 RPM에서 40초 동안 스피닝하였다. 웨이퍼를 핫 플레이트상에서 1분간 135℃에서 하소하였다.

<85> 다음으로, 웨이퍼를 스피너 척 상에 위치시켰다. 1 ml의 Optiyield™ 포토레지스트 현상제를 웨이퍼의 중앙에 놓았다. Optiyield™ 포토레지스트 현상제는 펜실바니아주 알렌타운의 Air Products and Chemicals, Inc.로부터

터 상업적으로 입수가가능하다. 1 분 뒤, 현상제를 스핀 오프시켰다(500 RPM에서 7 초 그리고 1800 RPM에서 40 초). 1800 RPM 구획 동안, 웨이퍼에 소량의 탈이온수를 분무하였다.

<86> 표 1은 실란 전구체로, 규소 함유 중합체가 수성 염기 혼합물에 녹는다는 것을 보여 준다.

표 1

<87>

레지스트 층		탑코트		탑코트 층 (현상 뒤)
두께(nm)	굴절률	두께(nm)	다공도(porosity)	두께(nm)
206.2	1.5262	46.71	3.3	0

<88>

실시예 2 및 3

<89>

PGPE 용액: 0.96 g의 알드리치 트리에톡시실란(HTES)을 1온스의 폴리에틸렌 병에 넣었다. 13.5 g의 슈마허(Schumacher) 프로필렌 글리콜 프로필 에테르(PGPE 또는 1-프로시-2-프로판올)를 첨가하고 혼합물을 짧은 시간 동안 흔들었다. 0.30 g의 0.01M 말레산 용액을 첨가하고 혼합물을 짧은 시간 동안 다시 흔들어 혼합하였다.

<90>

1-펜탄올 용액: 0.96 g의 알드리치(Aldrich) 트리에톡시실란(HTES)을 1온스의 폴리에틸렌 병에 넣었다. 13.5 g의 증류된 1-펜탄올을 첨가하고 혼합물을 짧은 시간 동안 흔들었다. 0.30 g의 0.01M 말레산 용액을 첨가하였다. 혼합물을 짧은 시간 동안 다시 흔들어 혼합하였다. 두 용액의 p산가(pAcid)는 다음과 같이 계산되었다:

<91>

실리카 g	용매 g	산 g	염기 g	전체 kg	[H+]	[OH-]	p산가
0.96	13.5	0.3	0	0.01476	0.000003	0	3.69

<92>

탑코트용 바닥 필름: TARF-P6111 포토레지스트를 100 mm의 P형 1-0-0 고저항 Si 웨이퍼상에서 스핀닝시켰다. 스핀닝 조건: 3500 RPM에서 25초, 용액 충전-2 ml. 웨이퍼를 135℃에서 1분간 하소하였다.

<93>

HTES 용액을 2일간 주위 조건에서 시효처리(age)하고, 포토레지스트 필름상에 스핀닝하였다. 1.2 ml의 용액을 500RPM에서 7초의 스핀 동안 웨이퍼에 도포하였다. 배출 뒤, 웨이퍼를 1500 RPM에서 35초 동안 스핀닝하였다. 웨이퍼를 핫 플레이트상에서 1분간 135℃에서 하소하였다.

<94>

다음으로, 웨이퍼를 스피너 척상에 위치시켰다. 5 ml의 Optiyield™ 포토레지스트 현상제를 각 웨이퍼의 중앙에 놓았다. 1분 뒤, 현상제를 스핀 오프시켰다(3500RPM에서 35초). 스핀 동안, 웨이퍼에 소량의 탈이온수를 분무하였다.

<95>

표 2에 열거된 결과로부터, 용매의 변경은 수성 염기 혼합물 내 코팅의 용해도에 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나, 용매의 변경은 예컨대 레지스트 계면에서의 용해와 같은 다른 효과를 나타낼 수 있다. 따라서, 낮은 레지스트 용해도를 갖는 용매가 본 발명에 따른 탑 코트 조성물에 이용하기에 보다 적합하다.

표 2

<96>

용매	포토레지스트		탑코트	현상제와의 접촉 뒤의 탑코트
	두께(μm)		두께(μm)	두께(μm)
PGPE	0.2527		0.0354	0
	0.2526		0.0356	0
	0.2526		0.0353	0
평균	0.2526	평균	0.035433	
1-PenOH	0.2544		0.0317	0
	0.2541		0.0313	0
	0.255		0.0298	0
평균	0.2545	평균	0.030933	

<97>

실시예4

- <98> 13.5 g의 슈마허(Schumacher) 프로필렌 글리콜 프로필 에테르(PGPE 또는 1-프로키-2-프로판올)를 0.96 g의 제레스트(Gelst) 트리에톡시실란(HTES)에 첨가하였다. 혼합물을 간단히 흔들었다. 0.30 g의 탈이온수를 첨가하였고, 그리고 용액을 간단히 흔들어 혼합하였다. 산이 첨가되지 않았으므로 실시예 4의 p산가는 7.0으로 가정하였다.
- <99> 그리고 나서 병을 50℃ 수조에 대략 11시간 동안 두었다.
- <100> 탑 코트를 위한 하층 필름: TARF-P6111 포토레지스트가 100 mm P 형 1-0-0 고 저항률 Si 웨이퍼로 회전시켰다. 회전 조건: 3500 RPM에서 25초, 용액 충전- 2 ml. 웨이퍼는 135℃에서 1분 동안 하소되었다.
- <101> HTES 용액을 2일 동안 대기 숙성시켰고, 그리고 포토레지스트 필름으로 회전시켰다. 1.2 ml의 용액이 3500 RPM 회전에서 25초의 초기에 웨이퍼로 적용되었다. 그리고 나서 웨이퍼가 핫 플레이트 위 135℃에서 1분 동안 하소되었다.
- <102> 그리고 나서 웨이퍼를 스피너 척(spinner chuck) 위에 두었다. 1 ml의Optiyield™ 포토레지스트 현상액이 웨이퍼의 중앙에 도포되었다. 1분 후, 현상액을 원심 분리 제거하였다(500 RPM에서 7초, 그리고 나서 1800 RPM에서 40초). 1800 RPM 구획 동안, 웨이퍼를 적은 양의 탈이온수로 분무하였다.
- <103> 표3에서 도시된 결과로부터, 촉매의 존재가 탑 코트의 기능을 위해서 필수적이지 않음을 알 수 있다.

표 3

<104>

포토 레지스트 층		탑 코트	탑 코트 (현상액 후)	
두께 (nm)	굴절률	두께 (nm)	두께 (nm)	에러
200.07	1.5267	50.87	0.04	0.25

<105> 실시예 5

- <106> 27.0 g의 슈마허 프로필렌 글리콜 프로필 에테르(PGPE 또는 1-프로키-2-프로판올)를 1.92 g의 알드리치(Aldrich) 트리에톡시실란(HTES)에 첨가하였다. 용액을 간단하게 흔들었다. 0.06 g의 0.05 M 시트르산 용액을 첨가하였고, 그리고 흔들어 혼합하였다. 그 다음, 0.24 g의 탈이온수를 첨가하였고, 그리고 용액을 흔들어 혼합하였다. 용액의 p산가를 다음과 같이 계산하였다:

<107>

g 규소	g 용매	g 산	G 염기	g 물	kg 전체	[H+]	[OH-]	p산가
1.92	27	0.06	0	0	0.02898	0.000003	0	3.98

- <108> 탑 코트를 위한 하층 필름: TARF-P6111 포토레지스트가 100 mm P 형 1-0-0 고 저항률 Si 웨이퍼로 회전하였다. 회전 조건: 3500 RPM에서 25초, 용액 충전- 2 ml. 웨이퍼는 135℃에서 1분 동안 하소되었다.
- <109> HTES 용액을 2일 동안 대기에서 숙성시켰고, 그리고 나서 포토레지스트 필름으로 회전시켰다. 분배 구획, 500 RPM에서 7초 동안 1.2 ml의 용액이 웨이퍼로 적용되었다. 분배 후, 웨이퍼를 1500 RPM에서 35초 동안 회전시켰다.
- <110> 웨이퍼가 반으로 분리되었다. 한쪽 절반, 5-A-1은 어떠한 방식으로도 하소되거나 또는 가열하지 않았으며; 다른 반, 5-A-2은 핫 플레이트 위 90℃에서 1분 동안 하소되었다. 두 부분 모두를 30초 동안 탈이온수에 담금시켰다. 그 필름을 대기 건조시키는 허용된다.
- <111> 또다른 웨이퍼, 5-B를 핫 플레이트 위 135℃에서 1분 동안 하소하였다. 그리고 나서 웨이퍼를 스피너 척에 두었다. 1 ml의 Optiyield™ 포토레지스트 현상액이 웨이퍼의 중앙에 도포되었다. 1분 후, 현상액을 원심 분리 제거하였다(3500 RPM에서 35초). 회전 동안 웨이퍼를 적은 양의 탈이온수로써 분무하였다.
- <112> 표 4에 열거된 결과로부터, 소프트 베이크가 우수한 물 안정성을 달성하고, 수성 염기 혼합물 내 용해도를 유지시키는데 필수적이지 않음을 이해할 수 있다.

표 4

<113>

	포토 레지스트 층		탑 코트		탑 코트(물 담금)	
	두께 nm	굴절률	두께 nm	굴절률	두께 nm	
5-A-1 amb. 물	205.20	1.5267	62.0	1.4443	49.84	
5-A-2 90℃ 물	205.20	1.5267	45.45	1.425	51.69	
5-B 염기 imm.	227.12	1.5267	54.64	1.4326	0	

<114>

실시예 6

<115>

27.0 g의 슈마허 프로필렌 글리콜 프로필 에테르(PGPE 또는 1-프로키-2-프로판올)를 1.92 g의 트리에톡시실란(HTES)에 첨가하였고, 그리고 용액을 간단하게 흔들었다. 0.06 g의 0.05M 시트르산 용액을 첨가하였고, 그리고 용액을 간단하게 흔들어 혼합하였다. 그 다음, 0.24 g의 탈이온수를 혼합물에 첨가하였고, 2.4 중량% 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 용액 1방울을 첨가하였다. 용액을 흔들어 혼합하였다. 용액의 p산가는 다음과 같이 계산하였다:

<116>

g 규소	g 용매	g 산	G 염기	g 물	kg 전체	[H ⁺]	[OH ⁻]	p산가
1.92	27	0.06	0.01	0.24	0.02923	0.000003	2.6E-06	4.86

<117>

하룻밤 동안의 대기 숙성 후, 용액이 겔화되었다. 필름은 더이상 진행되지 않는다. 따라서, 본 실시예는 탑 코트 혼합물의 공정이 실용적인 혼합물을 제조함에 중요하다는 것을 설명한다.

<118>

실시예 7

<119>

슈마허(Schumacher) 프로필렌 글리콜 프로필 에테르(PGPE 또는 1-프로키-2-프로판올) 13.5 g을 알드리치(Aldrich) 트리에톡시실란(HTES) 0.96 g에 첨가하였다. 이 용액을 잠시 동안 진탕시키고, 0.1 M 말레산 용액 0.30 g을 첨가하였다. 이 용액의 p산가(pAcid)는 다음과 같이 되도록 계산하였다:

<120>

g 실리카	g 용매	g 산	g 염기	g 물	kg 총	[H ⁺]	[OH ⁻]	p산가
0.96	13.5	0.3	0	0	0.01476	0.000003	0	3.69

<121>

탑 코트에 대한 바닥부 필름: TARF-P6111 포토레지스트를 2-1-000 mm P 유형 1-0-0 고 저항률 Si 웨이퍼 상에 회전시켰다. 회전 조건: 3500 RPM에서 25 초, 용액 충전 - 2 ml. 그 웨이퍼를 1 분 동안 135℃에서 하소 처리하였다.

<122>

HTES 용액을 1 일 동안 주위에서 숙성시킨 후, 포토레지스트 필름 상에서 회전시켰다. 그 용액 1.2 ml은 분배 부분(dispense segment), 500 RPM에서 7초 동안 웨이퍼에 도포하였다. 분배 후, 웨이퍼를 1500 RPM에서 35 초 동안 회전시켰다.

<123>

웨이퍼를 1/2로 분할하였다. 한쪽 절반, 7-A-1은 어떠한 방식으로든 하소 또는 열 처리하지 않았고, 다른쪽 절반, 7-A-2는 1 분 동안 90℃에서 하소 처리하였다. 둘 다를 탈이온수 중에 30 초 동안 함침시켰다. 이 필름을 공기 건조시켰다.

<124>

또다른 웨이퍼, 7-B를 열판 상에서 1 분 동안 135℃에서 하소 처리하였다. 이어서, 웨이퍼를 스핀너 척(spinner chuck) 상에 배치하였다. 옵티일드(Optiyield)TM 포토레지스트 현상제 1 ml를 웨이퍼의 중심에서 퍼들링(puddling) 처리하였다. 1 분 후, 현상제를 (3500 RPM에서 35 초 동안) 분리 제거하였다. 회전 동안, 소량의 탈이온수로 그 웨이퍼를 분무 처리하였다.

<125>

하기 표 5에 열거된 결과들은 다양한 pKa 값을 지닌 복수의 카르복실산이 본 발명의 조성물에 따라 사용하는 것이 허용가능하다는 점을 나타내 보여준다. 또한, 그 결과들은 예비 소성 및 노출후 소성이 수성 염기 혼합물 중에서 수 안정성 및 용해도를 유지하는 데 필요하지 않을 수 있다는 점도 제시하여 보여준다.

표 5

<126>

	포토레지스트 층		탑 코트		탑 코트 (함침물)	
	두께 nm	굴절률	두께 nm	굴절률	두께 nm	
7-A-1 주위 물	224.14	1.5267	50.4	1.4246	46.38	
7-A-2 90℃ 물	224.14	1.5267	48.48	1.4421	45.03	
7-B 염기 함침물	234.43	1.5267	44.87	1.4151	0	

<127>

실시예 8

<128>

프로필렌 글리콜 프로필 에테르(PGPE 또는 1-프로폭시-2-프로판올) 13.5 g을 트리에톡시실란(HTES) 0.96 g에 첨가하고, 이 용액을 잠시 동안 진탕시켰다. 0.001M 말레산 용액 0.30 g을 첨가하고, 이 용액을 다시 진탕시켰다. 이 용액의 p산가는 다음과 같이 되도록 계산하였다:

<129>

g 실리카	g 용매	g 산	g 염기	g 물	kg 총	[H ⁺]	[OH ⁻]	p산가
0.96	13.5	0.3	0	0	0.01476	0.0000003	0	4.69

<130>

탑 코트에 대한 바닥부 필름: TARF-P6111 포토레지스트를 100 mm P 유형 1-0-0 고 저항률 Si 웨이퍼 상에서 회전시켰다. 회전 조건: 3500 RPM에서 25 초, 용액 충전 - 2 ml. 그 웨이퍼를 1 분 동안 135℃에서 하소 처리하였다.

<131>

HTES 용액을 1 일 동안 주위에서 숙성시킨 후, 2개의 포토레지스트 필름 상에서 회전시켰다. 그 용액 1.2 ml는 분배 부분, 500 RPM에서 7초 동안 웨이퍼에 도포하였다. 분배 후, 웨이퍼를 1500 RPM에서 35 초 동안 회전시켰다.

<132>

웨이퍼를 1/2로 분할하였다. 한쪽 절반, 8-A-1은 어떠한 방식으로든 하소 또는 열 처리하지 않았고, 다른쪽 절반, 8-A-2는 1 분 동안 90℃에서 하소 처리하였다. 둘 다를 탈이온수 중에 30 초 동안 함침시켰다. 이 필름을 공기 건조시켰다.

<133>

또다른 웨이퍼를 열판 상에서 1 분 동안 135℃에서 하소 처리하였다. 이어서, 웨이퍼를 스피너 척 상에 배치하였다. 옵티일드™ 포토레지스트 현상제 1 ml를 웨이퍼의 중심에서 퍼들링 처리하였다. 1 분 후, 현상제를 (3500 RPM에서 35 초 동안 회전으로) 분리 제거하였다. 회전 동안, 소량의 탈이온수로 그 웨이퍼를 분무 처리하였다.

<134>

하기 표 6에 열거된 결과들은 카르복실산의 농도를 다양하게 함으로써 본 발명의 조성물에 대한 유용한 pH 범위가 크다는 점을 제시하여 보여준다.

표 6

<135>

	포토레지스트 층		탑 코트		탑 코트 (함침물)	
	두께 (nm)	굴절률	두께 (nm)	굴절률	두께 (nm)	
8-A-1 주변 (amb.) 물	226.71	1.5267	58.7	1.4336	54.13	
8-A-2 90℃ 물	226.71	1.5267	53.7	1.4288	53.29	
8-B 염기 함침물	228.26	1.5267	53.77	1.4321	0	

실시예 9

테트라메톡시실란(TMOS) 1.23 g을 1 oz 폴리에틸렌 병에서 정제된 메틸트리아세톡시실란(MTAS) 0.695 g과 배합하였다. 프로필렌 글리콜 프로필 에테르(PGPE 또는 1-프로폭시-2-프로판올) 27.0 g을 첨가하고, 이 용액을 잠시 동안 진탕시켰다. 96 % 0.1M 질산 및 4 % 0.26M 테트라메틸암모늄 히드록사이드 수용액을 함유하는 산/염기 용액 1.25 g을 첨가하였다. 이 용액을 잠시 동안 진탕시켜 혼합하였다. 이 용액의 p산가는 다음과 같이 되도록 계산하였다:

g 실리카	g 용매	g 산	g 염기	g 물	kg 총	[H ⁺]	[OH ⁻]	p산가
1.925	27	1.2	0.05	0	0.030175	0.00012	1.3E-05	2.45

주위에서 밤새 숙성 처리한 후, 용액을 4개의 P-유형 1-0-0 Si 웨이퍼 상에서 회전시켰다. 회전 조건: 분배(500 RPM 단계) 동안 500 RPM에서 7초, 이어서 1800 RPM에서 40 초에서 1.2 ml를 웨이퍼에 도포하였다.

4개의 웨이퍼를 3가지 상이한 온도 90℃(9-A), 100℃(9-B), 110℃(9-C) 및 120℃(9-D)에서 1 분 동안 하소 처리하였다. 하기 표 7은 각각의 필름 특성을 열거하였다.

표 7

샘플	두께(nm)	굴절률
9-A	48.90	1.4610
9-B	47.30	1.4610
9-C	47.10	1.4610
9-D	46.50	1.4610

웨이퍼들을 1/2로 분할하였다. 한쪽 절반 각각을 수 중에 침지시켰다. 다른쪽 절반들을 0.26M 옵티일드 (Optiyield)TM 포토레지스트 현상제 중에 1 분 동안 침지시켰다. 필름을 어느쪽에서도 제거하지 않았다. 이것은 단지 시각적 관찰이었다. 따라서, 본 실시예는, 필름이 Si-H 결합 또는 Si-OH 결합을 포함하지 않는 경우, 수성 염기 현상제 중에서 탈중합이 느리지만, 웨이퍼 안정성이 여전히 우수하다는 점을 예시하여 보여준다.

실시예 10-22

이들 실험에서는 HTES/PGPE 필름의 용해 속도를 산 촉매의 함수로서 측정하였다.

30% 산/염기 용액: HTES 0.96 g과 PGPE 13.5 g을 병에 첨가하였다. 이 혼합물을 몇 분 동안 진탕시킨 후, 96% 0.1M HNO₃/4% 0.25M TMAH 용액 0.188 g을 첨가하였다. 이 혼합물을 다시 몇 분 동안 진탕시켜 균질한 용액을 얻었다. 용액을 테스트하기 전에 주위 조건 하에 숙성시켰다.

10% 산/염기 용액: HTES 0.96 g과 PGPE 13.5 g을 병에 첨가하였다. 이 혼합물을 몇 분 동안 진탕시킨 후, 96% 0.1M HNO₃/4% 0.25M TMAH 용액 0.06 g을 첨가하였다. 이 혼합물을 다시 몇 분 동안 진탕시켜 균질한 용액을 얻었다. 용액을 테스트하기 전에 주위 조건 하에 숙성시켰다.

표 8

HTES/PGPE의 용해 속도 및 다양한 산 촉매

실시예	필름 설명	용해 유체	필름 두께 (nm)	용해 속도 (nm/초)	p산가
10	0.19 g 산/염기 용액(30%)	TMAH	88.6	1.6	2.95
11	0.06 g 산/염기 용액(10%)	TMAH	127	6.5	3.45
12	0.44 g 산/염기 용액(70%)	옵티일드 TM CD	96	4.7	2.6
13	0.06 g 산/염기 용액(10%)	옵티일드 TM CD	95	34.7	3.45
14	0.44 g 산/염기 용액(70%)	W2	149	7	2.6
15	0.06 g 산/염기 용액(10%)	W2	311	5	3.45

16	0.1 g 말레산	옵티일드™ CD	72	0.5	2.69
17	0.1 g 말레산	물	172	0	2.69
18	0.01 g 말레산	옵티일드™ CD	188	90	3.69
19	0.01 g 말레산	물	80	0	3.69
20	0.36 g 시트르산	TMAH	168	13.6	2.92
21	0.24 g 시트르산	TMAH	128	69.1	3.09
22	0.12 g 시트르산	TMAH	103	24.9	3.39
산/염기 용액 = 96% 0.1M HNO ₃ / 4% 0.25M TMAH					

<148> 실시예 23

<149> 규소 함유 탑 코트에 유용한 용매에는, 알콜, 글리콜, 글리콜 에테르, 글리콜 에테르 아세테이트, 에스테르, 케톤이 포함되며; 용매는 규소 함유 전구체, 용매, 물, 중합체 및 촉매를 포함하는 필름 형성 혼합물의 모든 성분을 가용화시키는 것이 바람직하며; 용매는 포토레지스트를 용해시키거나 팽창시키지 않는 것이 바람직하며; 용매는 포토레지스트를 탈활성화시키지 않는 것이 바람직하며; 용매는 탑 코트 혼합물이 습윤되어 모든 표면에 부착되어 고도로 균일한 필름을 형성할 수 있도록 하는데 필요한 물리적 성질, 즉, 표면 장력, 끓는점, 증발률, 점도를 가지는 것이 바람직하다. 표 9는 포토레지스트로 형성된 제품의 제조에 통상적으로 사용되는 용매인 PGME 및 PGMEA가 포토레지스트를 용해시켜 탑 코트에 적용되는 용매로 적합하지 않다는 것을 보여준다.

표 9

포토레지스트					용매처리 이후 포토레지스트					
	용매	두께	평균	굴절률		오차	두께	평균	굴절률	
		(nm)			%	(nm)			%	
PGPE	239.85		1.5251	0.32		247.21		1.5231	0.30	
	239.87		1.5260	0.34		247.99		1.5238	0.30	
	239.18	239.63	1.5254	0.32		245.73	246.98	1.5238	0.30	7.34
PGMEA	239.04		1.5258	0.30		233.96		1.5283	0.24	
	239.79		1.5257	0.31		233.03		1.5286	0.24	
	239.49	239.44	1.5258	0.30		233.59	233.53	1.5285	0.25	-5.91
1-펜탄올	238.22		1.5265	0.32		235.65		1.5275	0.25	
	238.05		1.5268	0.33		237.36		1.5271	0.25	
	237.45	237.91	1.5263	0.32		237.06	236.69	1.5273	0.26	-1.22
EtOH	237.66		1.5266	0.34		235.60		1.5277	0.25	
	238.51		1.5261	0.35		236.22		1.5277	0.25	
	238.40	238.19	1.5258	0.35		236.59	236.14	1.5277	0.25	-2.05
4-메틸-2-펜탄올	247.12		1.5260	0.35		243.55		1.5260	0.27	
	245.18		1.5254	0.35		250.57		1.5254	0.28	
	245.11	245.80	1.5264	0.35		238.53	244.22	1.5267	0.25	-1.59
n-프로판올	239.15		1.5263	0.30		237.76		1.5264	0.24	
	238.54		1.5270	0.33		236.82		1.5276	0.24	
	239.33	239.01	1.5266	0.35		236.91	237.16	1.5274	0.25	-1.84
PGME	243.50		1.5257	0.34		229.83		1.5308	0.24	
	243.20		1.5271	0.35		233.02		1.5304	0.25	
	250.97	245.89	1.5256	0.37		231.83	231.56	1.5336	0.27	14.33
1-부탄올	243.72		1.5254	0.35		242.19		1.5255	0.27	
	243.83		1.5252	0.37		241.63		1.5247	0.25	
	243.41	243.65	1.5251	0.37		246.02	243.28	1.5254	0.28	-0.37

PGPE = 프로필렌 글리콜 프로필 에테르
 PGMEA = 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트
 EtOH = 에탄올
 PGME = 프로필렌 글리콜 메틸 에테르

<150>

<151> 실시예 24

<152> 실리콘이 함유된 필름의 투명도는 진공 자외선용 다변각 분광타원계로 측정하였다[VUV-VASE] (J.A. Woollam Co. Inc., Lincoln, Nebraska). 표 10은 HTES/HNO₃/PGPE를 포함하는 탑 코트 물질의 투명도를 온도의 함수로 나타낸다. 굴절률 및 산란 인자는 VUV-VASE로 193 nm에서 측정하였다:

표 10

설명	두께 (Å)	N	K
래스-스핀(As-spun)	417	1.5418	0.0
90°C	422	1.5484	0.0
110°C	410	1.5401	0.0
135°C	410	1.5350	0.0

<153>

<154> 본 발명에 따른 탑 코트 물질은 193 nm에서 투명하다.

<155> 실시예 25

<156> 바닥부 반사방지성 코팅으로 코팅된 웨이퍼를 포토레지스트 JSR 1682J(Japanese Silicon Rubber Co.)으로 코팅하였다. 실시예 7의 탑 코트 용액을 1520 RPM에서 스핀처리하고, 90°C에서 60초 동안 소성 처리하였다. 그 후, 웨이퍼를 ASML /1150i 합침 스캐너로 193 nm 광선에 노출시켰으며, 이때 합침 유체로서 물을 사용하였다. 그 후, 웨이퍼를 135°C에서 60초 동안 소성 처리하고, 0.26N TMAH 현상제에서 현상시켰다.

<157> 비교예: 바닥부 반사방지성 코팅으로 코팅된 웨이퍼를 포토레지스트 JSR 1682J(Japanese Silicon Rubber Co.)으로 코팅하였다. 실시예 7의 탑 코트 용액을 1520 RPM에서 스핀처리하고, 90°C에서 60초 동안 소성 처리하였다. 그 후, 웨이퍼를 건조 리소그래피 스캐너(ASML PAS 5500/1100)로 193 nm 광선에 노출시켰다. 그 후, 웨이퍼를 135°C에서 60초 동안 소성 처리하고, 0.26N TMAH 현상제에서 현상시켰다.

<158> 비교예: 바닥부 반사방지성 코팅으로 코팅된 웨이퍼를 280 nm의 포토레지스트 JSR 1682J(Japanese Silicon Rubber Co.)으로 코팅하였다. 그 후, 웨이퍼를 건조 리소그래피 스캐너(ASML PAS 5500/1100)로 193 nm 광선에 노출시켰다. 그 후, 웨이퍼를 135°C에서 60초 동안 소성 처리하고, 0.26N TMAH 현상제에서 현상시켰다.

<159> 상기 3개의 테스트에서 얻은 레지스트 이미지를 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰하였다. 상세하게, 상기 3개 테스트의 경우 모두 80 nm 1:1 라인/스페이스 형상에 크게 차이가 나지 않았으며, 이는 실시예 7의 탑 코트가 레지스트 프로파일 및 공정도에 부정적인 영향을 주지않으면서 사용될 수 있다는 것을 암시해준다. 합침 스캐너 사용시 습윤 조건이나 정상적인 건조 조건에서 사용되는 경우에도 큰 차이점이 없었다.

<160> 실시예 26: 탑 코트의 침출 성능(leaching performance)

<161> 포토레지스트 JSR 1682J(Japanese Silicon Rubber Co.)로 실시예 7에 따라 제조된 탑 코트로 코팅된 웨이퍼 표면에 초순수(12 ml)를 붓고, LC/MS 분석을 위해 회수하였다. 레지스트에서 광산(photoacid) 발생제의 음이온인 C₁-C₁₂ 설포네이트를 분석하여, 배리어 코팅으로서 탑 코트의 영향을 살펴보았다. 이 결과를 표 11에 나타내었다.

표 11

물 샘플 중 설포네이트에 대한 요약

샘플	C4 설포네이트* (ng/mL)
레지스트 단독	> 80
레지스트 + 실시예 7의 TC (17nm)	4.9
레지스트 + 실시예 7의TC (36nm)	3.2

* 샘플 중에 기타 설포네이트는 검출되지 않았음

<162>

<163> 이 결과는 실시예 7의 탑 코트가 광산 발생제의 침출에 대한 효과적인 배리어라는 것을 보여준다. 전형적으로, 침출 결과가 < 5 ng/ml인 경우, 탑 코트는 렌즈에 악영향을 끼치지 않으면서 합침 스캐너에 사용하기에 안전한 것으로 간주된다.

<164> 실시예 27 및 28:

<165> 실시예 27 및 28에 대하여, 다르게 언급하지 않는 한, 예시 필름을 4인치의 프라임 실리콘(prime silicon) (1-0-0) 고저항 (10-15 Ω cm) 웨이퍼에 침착하고, 하기 방식에 따라 리소그래피(lithography)식으로 가공하였다. 포토레지스트를 위한 침착 공정은, 0.2 μ m의 테플론(Teflon) 필터를 통해 1 ml의 조성물을 분배하고, 웨이퍼를 35초 동안 3500 rpm에서 회전 턴테이블(turntable)에서 스피닝(spining)함으로써 수행되었다. 포토레지스트를 웨이퍼에 침착시킨 후, 해당 필름을 1분 동안 135℃에서 도포후 베이킹(post apply bake, PAB)에 가하였다. PAB와 PEB 모두, Thermolyne에서 제작한 Cimarec Model 제2호 또는 Cimarec Model 제3호 핫플레이트를 사용하여 수행되었다. 각 핫플레이트의 최상부는 알루미늄 플레이트였고, 이는 온도를 모니터링하고 그 온도를 제어기에 전하기 위해 각 플레이트의 구멍에 열전쌍이 삽입되어 있는 것이었다. 각 핫플레이트의 온도는 Cole-Parmer에서 판매하는 온도 제어기 R/S Digisense 온도 제어기에 의해 제어되었다. 그 후, 7초 동안 500 회전/분(rpm)으로 스피닝한 다음, 35초 동안 1500 rpm으로 상승시켜 탑 코트(top coat)를 형성시키는 점을 제외하고는 포토레지스트를 웨이퍼에 도포하는 방식과 동일한 방식으로, 탑 코트를 포토레지스트에 침착시켰다. 그 후, 상기 이중층 필름을 1분 동안 90℃에서 다른 PAB에 가하였다. 상기 웨이퍼를, 펜실베이니아주의 노스 웨일스에 소재한 Laurell Technologies Corporation에서 제작한 모델 WS-400A-8-TFM/LITE 회전 턴테이블에서 스피닝하였다. 상기 실험에 사용된 포토레지스트는 TARF-P6111 (Tokyo Ohka Kogyo Co.의 상품명)이었다.

<166> 다르게 언급하는 바가 없다면, 탑 코트를 포토레지스트에 도포한 후, 30 μ 이하에서 4 μ 까지의 크기 범위 내에 있는 모양의 패턴을 갖는 석영 마스크상의 크롬을 상기 필름과 접촉 위치시킨 후, 이온화 방사광 광원에 노출시켰다.

<167> 상기 침착 및 마스크(masking)은 상기에 기재한 바에 따라 수행하였다. 그 후, 필름 중의 마스크되지 않은 부분을 1-5초 동안 "D" 벌브(bulb)를 사용하여 Fusion Systems에서 제작한 광대역 자외선 광원 (본원에서는 "UV1"으로 칭함)에 노출시켰다.

<168> 실시예 27: HTES, 1-부탄올 제형물

<169> 0.96 g의 알드리치(Aldrich) 트리에톡시실란 (HTES) 및 13.5 g의 알드리치 1-부탄올을 병에 첨가하였다. 상기 혼합물을 간략히 진탕시킨 후, 0.3 g의 0.001 M 질산 용액을 첨가하였다. 상기 혼합물을 약 1분 동안 진탕시켰다. 상기 용액의 pA (pAcid)는 다음과 같이 산출되었다:

<170>

실리카 (g)	용매 (g)	산 (g)	염기 (g)	물 (g)	합계 (kg)	[H+]	[OH-]	p산가
0.96	13.5	0.3	0	0	0.01476	0.0000003	0	4.69

<171> 탑 코트용 최저부 필름(bottom film): 약 1 ml의 TARF-P6111 포토레지스트를 100 mm의 1-0-0유형의 고저항 Si 웨이퍼상에 스피닝하였다 (스피닝 조건: 35초, 3500 rpm). 상기 웨이퍼를 핫플레이트에서 1분 동안 135℃에서 소성하였다. 상기 필름을 타원편광분석기(ellipsometry)에 넣어서 필름의 두께를 측정했다.

<172> HTES 용액을 주변 환경에서 하룻밤동안 성숙시킨 후, 포토레지스트 필름상에서 스피닝하였다. 약 1 ml의 HTES를 상기 포토레지스트 필름에 분배하였다. 상기 용액을 웨이퍼에 도포할 때, 용액을 0.2 μ 시린지 필터로 여과하였다 (스피닝 조건: 7초, 500 rpm으로 한 후, 35초, 1500 rpm). 상기 웨이퍼를 핫플레이트에서 135℃에서 소성시켰다. 웨이퍼를 타원편광분석기에 넣어서 탑 코트의 두께를 측정했다.

<173> 웨이퍼를 스피너 척(spinner chuck)에 위치시켰다. 약 1 ml의 OptiyieldTM 포토레지스트 현상제를 웨이퍼의 중앙에서 퍼들링(puddling)하였다. 1분후, 상기 현상제를 스피닝 제거(spining off)하였다 (35초, 3500 rpm). 상기 스피닝 동안에 웨이퍼를 소량의 탈이온수로 행구었다. 웨이퍼를 타원편광분석기에 넣어서, 탑 코트가 완전히 제거되었는지를 측정했다. 표 12는 본 발명에 따른 탑 코트가 기저부(underlying) 레지스트에 부정적인 영향을 주지 않으면서 수성 염기와의 접촉에 의해 손쉽게 제거된다는 것을 입증한다.

표 12

<174> 현상 전후의 필름 두께

현상전	현상전	현상후	현상후
포토레지스트 두께	탑 코트 두께	포토레지스트 두께	탑 코트 두께

(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
204.49	61.45	199.50	1.57

<175> 침착 및 마스크는 상기에서 기재한 바에 따라 수행하였다. 그 후, 필름 중의 마스크되지 않은 부분을 3초 동안 UV1에 노출시켰다. 다르게 주의되어 있지 않는 한, 노출후, 상기 필름을 1분 동안 135℃에서 노출후 베이킹(PEB)에 가하여, 잠상을 발생시켰다. PEB 이후, 필름 29를 30초 동안 0.26 N TMAH 현상제 수용액을 사용하여 현상하였다. 웨이퍼를 상기 수조(bath)에서 제거하고, 물로 행구었다. 상기 처리후, 웨이퍼는, 패터화된 코팅 기판으로도 또한 기재되는 적당한 양각 이미지 (postive image)를 가진 상기 노출된 필름 만을 포함하였다. 예시 필름을 다양한 화합물 광학 현미경으로 관찰하여, 패터화된 이미지를 검출하였다. 필름 27은 4 μ m 이하 (마스크의 한계)로 해상되는(resolved) 트렌치를 나타냈고, 라인은 8 μ m 이하로 해상되었다.

<176> 실시예 28: HTES, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 및 1-부탄올

<177> 0.93 g의 알드리치 트리에톡시실란 (HTES), 0.04 g의 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 및 13.5 g의 알드리치 1-부탄올을 병에 첨가하였다. 상기 혼합물을 간략히 진탕시킨후, 0.3 g의 0.001M 질산 용액을 첨가하였다. 상기 혼합물을 약 1분 동안 진탕시켰다. 상기 용액의 p산가는 다음과 같이 산출되었다:

<178>

실리카 (g)	용매 (g)	산 (g)	염기 (g)	물 (g)	합계 (kg)	[H+]	[OH-]	p산가
0.97	13.5	0.3	0	0	0.01477	0.0000003	0	4.69

<179> 탐 코트용 최저부 필름: 약 1 mL의 TARF-P6111 포토레지스트를 100 mm의 1-0-0 유형의 고저항 Si 웨이퍼상에 스피닝하였다 (스피닝 조건: 35초, 3500 rpm). 상기 웨이퍼를 핫플레이트에서 1분 동안 135℃에서 소성하였다. 상기 필름을 타원편광분석기에 넣어서 필름의 두께를 측정했다.

<180> HTES 용액을 주변 환경에서 하룻밤동안 성숙시킨 후, 포토레지스트 필름상에서 스피닝하였다. 약 1 mL의 HTES를 상기 포토레지스트 필름에 분배하였다. 상기 용액을 웨이퍼에 도포할 때, 용액을 0.2 μ 시린지 필터로 여과하였다 (스피닝 조건: 7초, 500 rpm으로 한 후, 35초, 1500 rpm). 상기 웨이퍼를 핫플레이트에서 135℃에서 소성시켰다. 웨이퍼를 타원편광분석기에 넣어서 탐 코트의 두께를 측정했다.

<181> 웨이퍼를 스피너 척에 위치시켰다. 1 mL의 Optiyield 포토레지스트 현상제를 웨이퍼의 중앙에서 퍼들링하였다. 1분후, 상기 현상제를 스피닝 제거하였다 (35초, 3500 rpm). 상기 스피닝 동안에 웨이퍼를 소량의 탈이온수로 행구었다. 웨이퍼를 타원편광분석기에 넣어서, 탐 코트가 완전히 제거되었는지를 측정했다. 표 13는 본 발명에 따른 탐 코트가 기저부 레지스트에 부정적인 영향을 주지 않으면서 수성 염기 현상제와의 접촉에 의해 손쉽게 제거된다는 것을 입증한다. 더욱이, 불소 원자의 존재로 인하여 부가된 소수성은 현상제 용액에서의 탈중합율 (depolymerization rate) 에 부정적인 영향을 미치지 않았다.

표 13

<182> 현상 전후의 필름 두께

현상전	현상전	현상후	현상후
레지스트 두께	탐 코트 두께	레지스트 두께	탐 코트 두께
(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
200.99	60.50	200.99	0.00

<183> 상기 HTES 용액을 주변 환경에서 하룻밤동안 숙성시킨 후, 포토레지스트 필름 (TARF-P6111)에 스피닝하였다. 침착 및 마스크는 상기에서 기재한 바에 따라 수행하였다. 그 후, 필름 중의 마스크되지 않은 부분을 3초 동안 UV1에 노출시켰다. 노출후, 상기 필름을 1분 동안 135℃에서 노출후 베이킹 (PEB)에 가하였다. PEB 이후, 필름 30을 30초 동안 0.26 N TMAH 현상제 수용액을 사용하여 현상하였다. 웨이퍼를 상기 수조에서 제거하고, 물로 행구었다. 상기 처리후, 웨이퍼는, 패터화된 코팅 기판으로도 또한 기재되는 적당한 양각 이미지를 가진 상기 노출된 필름 만을 포함하였다. 예시 필름을 다양한 화합물 광학 현미경으로 관찰하여, 패터화된 이미지를 검출하였다. 필름 30은 4 μ m 이하 (마스크의 한계)로 해상되는 트렌치 및 라인을 나타냈다.

<184> 실시예 29: 트리에톡시실란 및 1-부탄올

<185> 4 온스 폴리 병에서 54.0 g의 알드리치 1-부탄올을 3.85 g의 알드리치 트리에톡시실란에 첨가하였다. 용액을 흔들고, 0.48 g의 0.0025 M의 질산을 첨가하고, 재차 혼합하였다. 용액의 p산가는 하기와 같이 계산되었다:

<186>

실리카(g)	용매(g)	산(g)	염기(g)	물(g)	총 kg	[H+]	[OH-]	p산가
3.85	54	0.48	0	0	0.05833	0.0000012	0	4.69

<187> 탑 코트용 바닥 필름: TARF-P6111 포토레지스트를 100 mm P형 1-0-0 고저항을 Si 웨이퍼 상에서 스핀시켰다. 스핀 조건: 40 초. 3500 RPM에서, 용액 장입-1 ml. 웨이퍼를 핫 플레이트 상에서 1 분 동안 135℃에서 하소시켰다.

<188> HTES 용액을 5 일 동안 상온에서 방치한 후, 포토레지스트 필름 상에 스핀시켰다. 500 RPM에서 7 초 동안 분배 구분하는 동안 1 ml의 용액을 웨이퍼에 도포하였다. 분배 후, 웨이퍼를 1500 RMP에서 35 초 동안 스핀시켰다. 웨이퍼를 핫 플레이트 상에서 1 분 동안 135℃에서 하소시켰다.

<189> 그 다음 웨이퍼를 스피너 척 위에 놓았다. 1 ml의 Optiyeild™ Photoresist Developer를 웨이퍼 중심에서 퍼들링하였다. 1 분 후 현상액을 스핀 오프시켰다(35 초, 3500 RPM에서). 스핀 동안 웨이퍼에 소량의 탈이온수를 분무하였다. 하기 필름 특성은 스트리핑된 부분에 대하여 Sentech SE800 다원편광분석기로 측정한 것이다.

<190>

포토레지스트 두께(nm)	탑 코트 두께(nm)	현상액 후 탑 코트 두께(nm)	탑 코트 손실율(%)	포토레지스트 두께(nm)	포토레지스트 유지율(%)
202.4700	63.98	1.05	98.4	201.26	99.4

<191> 이 실시예는 용액의 p산가 및 용매의 선택이 포토레지스트 두께 또는 성능에 영향을 미치지 않는 수성 염기의 단량체로 분해 가능한 필름을 제조하는 데에 중요한 매개변수임을 보여준다.

<192> 실시예 30: 트리에톡시실란 및 1-부탄올/1-프로판올

<193> 3.85 g의 알드리치 트리에톡시실란을 4 온스 폴리에틸렌 병에 첨가하였다. 43.2 g의 알드리치 1-부탄올 및 10.8 g의 알드리치 1-프로판올을 첨가하였다. 용액을 흔들고, 1.2 g의 0.001 M의 질산을 첨가하고, 재차 혼합하였다. 용액의 p산가는 하기와 같이 계산되었다:

<194>

실리카(g)	용매(g)	산(g)	염기(g)	물(g)	총 kg	[H+]	[OH-]	p산가
3.85	54	1.2	0	0	0.05905	0.0000012	0	4.69

<195> 탑 코트용 바닥 필름: TARF-P6111 포토레지스트를 100 mm P형 1-0-0 고저항을 Si 웨이퍼 상에서 스핀시켰다. 스핀 조건: 40 초. 3500 RPM에서, 용액 장입-1 ml. 웨이퍼를 핫 플레이트 상에서 1 분 동안 135℃에서 하소시켰다.

<196> HTES 용액을 7 일 동안 상온에서 방치한 후, 포토레지스트 필름 상에 스핀시켰다. 500 RPM에서 7 초 동안 분배 구분하는 동안 1 ml의 용액을 웨이퍼에 도포하였다. 분배 후, 웨이퍼를 1500 RMP에서 35 초 동안 스핀시켰다. 웨이퍼를 핫 플레이트 상에서 1 분 동안 135℃에서 하소시켰다.

<197> 그 다음 웨이퍼를 스피너 척 위에 놓았다. 1 ml의 Optiyeild™ Photoresist Developer를 웨이퍼 중심에서 퍼들링하였다. 1 분 후 현상액을 스핀 오프시켰다(35 초, 3500 RPM에서). 스핀 동안 웨이퍼에 소량의 탈이온수를 분무하였다. 하기 필름 특성은 스트리핑된 부분에 대하여 Sentech SE800 다원편광분석기로 측정한 것이다.

<198>

포토레지스트 두께(nm)	탑 코트 두께(nm)	현상액 후 탑 코트 두께(nm)	탑 코트 손실율(%)	포토레지스트 두께(nm)	포토레지스트 유지율(%)
205.29	54.15	0	100	205.07	99.9

<199> 이 실시예는 용매의 혼합물이 수성 염기-함유 용액 중에서 탑 코트의 단량체로의 분해를 변화시키거나 포토레지스트에 영향을 미치지 않을 것임을 예시한다. 그러나, 이러한 혼합물은 필름 형성 혼합물의 저장 안정성에 도움을 줄 수 있다.

<200> 실시예 31: 트리에톡시실란 및 1-프로판올

<201> 4 온스 폴리에틸렌 병에서 54.0 g의 알드리치 1-프로판올을 3.85 g의 알드리치 트리에톡시실란에 첨가하였다. 용액을 흔들고, 1.2 g의 0.001 M의 질산을 첨가하고, 재차 혼합하였다. 용액의 p산가는 하기와 같이 계산되었다:

실리카(g)	용매(g)	산(g)	염기(g)	물(g)	총 kg	[H+]	[OH-]	p산가
3.85	54	1.2	0	0	0.05905	0.0000012	0	4.69

<203> 탑 코트용 바닥 필름: TARF-P6111 포토레지스트를 100 mm P형 1-0-0 고저항을 Si 웨이퍼 상에서 스핀시켰다. 스핀 조건: 40 초. 3500 RPM에서, 용액 장입-1 ml. 웨이퍼를 핫 플레이트 상에서 1 분 동안 135℃에서 하소시켰다.

<204> HTES 용액을 13 일 동안 상온에서 방치한 후, 포토레지스트 필름 상에 스핀시켰다. 500 RPM에서 7 초 동안 분배 구분하는 동안 1 ml의 용액을 웨이퍼에 도포하였다. 분배 후, 웨이퍼를 1500 RMP에서 35 초 동안 스핀시켰다. 웨이퍼를 핫 플레이트 상에서 1 분 동안 135℃에서 하소시켰다.

<205> 그 다음 웨이퍼를 스피너 척 위에 놓고, 1 ml의 Optiyeild™ Photoresist Developer를 웨이퍼 중심에서 퍼들링 하였다. 1 분 후 현상액을 스핀 오프시켰다(35 초, 3500 RPM에서). 스핀 동안 웨이퍼에 소량의 탈이온수를 분무 하였다. 하기 필름 특성은 스트리핑된 부분에 대하여 Sentech SE800 다원편광분석기로 측정된 것이다.

포토레지스트 두께(nm)	탑 코트 두께(nm)	현상액 후 탑 코트 두께(nm)	탑 코트 손실율(%)	포토레지스트 두께(nm)	포토레지스트 유지율(%)
275.98	69.73	1.01	98.6	273.04	98.9

<207> 이 실시예는 용매 및 p산가의 변화가 수성 염기-함유 용액 중에서 탑 코트의 단량체로의 분해를 변화시키거나 포토레지스트에 영향을 미치지 않으면서 탑 코트 혼합물의 저장 안정성을 개선시키는 데 도움을 줄 수 있음을 증명한다.

<208> 실시예 32: 트리에톡시실란 및 1-부탄올

<209> 4 온스 폴리에틸렌 병에서 54.0 g의 알드리치 1-부탄올을 3.85 g의 알드리치 트리에톡시실란에 첨가하고, 용액을 흔들었다. 0.12 g의 0.1 M의 질산을 첨가하고, 재차 혼합하였다. 용액의 p산가는 하기와 같이 계산되었다:

실리카(g)	용매(g)	산(g)	염기(g)	물(g)	총 kg	[H+]	[OH-]	p산가
3.85	54	1.2	0	0	0.05905	0.00012	0	2.69

<211> 탑 코트용 바닥 필름: TARF-P6111 포토레지스트를 100 mm P형 1-0-0 고저항을 Si 웨이퍼 상에서 스핀시켰다. 스핀 조건: 40 초. 3500 RPM에서, 용액 장입-1 ml. 웨이퍼를 핫 플레이트 상에서 1 분 동안 135℃에서 하소시켰다.

<212> HTES 용액을 13 일 동안 상온에서 방치한 후, 포토레지스트 필름 상에 스핀시켰다. 500 RPM에서 7 초 동안 분배 구분하는 동안 1 ml의 용액을 웨이퍼에 도포하였다. 분배 후, 웨이퍼를 1500 RMP에서 35 초 동안 스핀시켰다. 웨이퍼를 핫 플레이트 상에서 1 분 동안 135℃에서 하소시켰다.

<213> 그 다음 웨이퍼를 스피너 척 위에 놓았다. 1 ml의 Optiyeild™ Photoresist Developer를 웨이퍼 중심에서 퍼들링 하였다. 1 분 후 현상액을 스핀 오프시켰다(35 초, 3500 RPM에서). 스핀 동안 웨이퍼에 소량의 탈이온수를 분무 하였다. 하기 필름 특성은 스트리핑된 부분에 대하여 Sentech SE800 다원편광분석기로 측정된 것이다.

포토레지스트 두께(nm)	탑 코트 두께(nm)	현상액 후 탑 코트 두께(nm)	탑 코트 손실율(%)	포토레지스트 두께(nm)	포토레지스트 유지율(%)
275.82	48.22	0.5	99.0	274.65	99.6

<215> 이 실시예는 더욱 소수성인 용매가 수성 염기 현상액 중 탑 코트의 단량체로의 분해를 변화시키거나 포토레지스트에 영향을 미치지 않으면서 포토레지스트를 효율적으로 코팅할 수 있음을 보여준다.

<216> 실시예 33:

- <217> 277.7 g 의 알드리치 1-부탄올을 폴리에틸렌 병 내 19.75g 의 알드리치 트리에톡시실란에 첨가하였다. 용액을 잠시동안 흔들어주고, 2.47g 의 0.0025M 질산을 첨가하였으며, 용액을 다시 혼합하였다. 용액의 p산가는 4.69로 계산되었다.
- <218> 탑 코트용 바닥 필름: TARF-P6111 포토레지스트를 100mm P 형 1-0-0 고저항(high resistivity) Si 웨이퍼 상에 회전시켰다. 회전 조건: 3500 RPM에서 40 초, 용액 충전량-1 ml. 웨이퍼를 핫 플레이트상에서 135℃에서 1분간 하소하였다.
- <219> HTES 용액을 4일동안 대기 숙성(ambient aged)시킨 다음, 포토레지스트 필름 상에 회전시켰다. 500RPM에서 7초, 디스펜스 세그먼트(dispense segment) 동안 용액 1ml를 웨이퍼에 도포하였다. 디스펜스 후, 웨이퍼를 1500RPM에서 35초간 회전시켰다. 웨이퍼를 핫 플레이트상에서 135℃에서 1분간 하소하였다. 이로써 두께 50.3 nm인 탑 코트가 얻어졌다.
- <220> 실시예 34:
- <221> 277.7 g 의 알드리치 1-부탄올을 폴리에틸렌 병 내 19.19g 의 알드리치 트리에톡시실란 및 0.79g의 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란에 첨가하였다. 용액을 흔들어 혼합하였고, 2.47g 의 0.0025M 질산을 첨가하였으며, 용액을 다시 혼합하였다. 용액의 p산가는 4.69로 계산되었다.
- <222> 탑 코트용 바닥 필름: TARF-P6111 포토레지스트를 100mm P 형 1-0-0 고저항 Si 웨이퍼 상에 회전시켰다. 회전 조건: 3500 RPM에서 40 초, 용액 충전량-1 ml. 웨이퍼를 핫 플레이트상에서 135℃에서 1분간 하소하였다.
- <223> HTES 용액을 4일동안 대기 숙성시킨 다음, 포토레지스트 필름 상에 회전시켰다. 500RPM에서 7초, 디스펜스 세그먼트 동안 용액 1ml를 웨이퍼에 도포하였다. 디스펜스 후, 웨이퍼를 1500RPM에서 35초간 회전시켰다. 웨이퍼를 핫 플레이트상에서 135℃에서 1분간 하소하였다. 이로써 두께 62.7 nm인 탑 코트가 얻어졌다.
- <224> 실시예 35:
- <225> 277.7 g 의 알드리치 1-부탄올을 폴리에틸렌 병 내 17.81g 의 알드리치 트리에톡시실란 및 2.63g의 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란에 첨가하였다. 용액을 잠시동안 혼합하였고, 2.47g 의 0.0025M 질산을 첨가하였으며, 용액을 다시 혼합하였다. 용액의 p산 값은 4.69로 계산되었다.
- <226> 탑 코트용 바닥 필름: TARF-P6111 포토레지스트를 100mm P 형 1-0-0 고저항 Si 웨이퍼 상에 회전시켰다. 회전 조건: 3500 RPM에서 40 초, 용액 충전량-1 ml. 웨이퍼를 핫 플레이트상에서 135℃에서 1분간 하소하였다.
- <227> HTES 용액을 4일동안 대기 숙성시킨 다음, 포토레지스트 필름 상에 회전시켰다. 500RPM에서 7초, 디스펜스 세그먼트 동안 용액 1ml를 웨이퍼에 도포하였다. 디스펜스 후, 웨이퍼를 1500RPM에서 35초간 회전시켰다. 웨이퍼를 핫 플레이트상에서 135℃에서 1분간 하소하였다. 이로써 두께 49.4 nm인 탑 코트가 얻어졌다
- <228> 실시예 33, 34 및 35로부터의 각각의 샘플을 다음과 같이 처리하였다. 여러 시간 간격에서 일련의 수 액적을 웨이퍼를 가로질러 위치시켰다. 정해진 기간의 시간 후에 샘플이 건조한 것 같이 보여질때 까지 샘플을 가로질러 건조 질소를 블로잉함으로써 물을 제거하였다. 이것은 공정 조건 1로 지칭될 것이다.
- <229> 또 다른 일련의 액적을 여러 시간 간격에서 웨이퍼의 새로운 부분 상에 위치시켰다. 정해진 기간의 시간 후에 샘플이 건조한 것 같이 보여질때 까지 샘플을 가로질러 건조 질소를 블로잉함으로써 물을 제거하였다. 그런 다음, 샘플을 100℃에서 2분간 가열하였다. 이것은 공정 조건 2로 지칭될 것이다.
- <230> 또 다른 일련의 액적을 여러 시간 간격에서 웨이퍼의 새로운 부분 상에 위치시켰다. 정해진 기간의 시간 후 여전히 수 액적을 갖는 샘플을 100℃에서 1.5분 동안 핫 플레이트 상 표면에 위치시킴으로써 물을 증발시켰다. 이것은 공정 조건 3으로 지칭될 것이다.
- <231> 각각의 공정 조건의 결과에서, 탑 코트의 표면에 임의의 워터 마크 결함(water mark defect)이 존재하는지를 결정하기 위해 샘플들을 광학 현미경으로 조사하였다. 워터 마크 결함이 관찰되었다면, 하기 표에서 있음(Y)으로 표시하고; 그렇지 않은 경우 없음(N)으로 표시한다. 자료는 표 14에 정리하였다.

표 14

<232> 소수성 탑 코트 상에서의 워터 마크 결함

실시예	공정 조건	필름 표면에서의 수 액적 시간 (물 결함 있음(Y) 또는 없음(N))			
		0.5 분	1.5 분	5.5분	10.5 분
33	1	N	N	N	N
33	2	N	N	N	N
33	3	N	N	N	N
34	1	N	N	N	N
34	2	N	N	N	N
34	3	N	N	N	N
35	1	N	N	N	N
35	2	N	N	N	N
35	3	N	N	N	N

<233> 전술한 실시예 및 바람직한 구체예의 기재는 예시로서 취해져야 하며, 본 특허청구범위에 의해 정의되는 바와 같은 본 발명을 제한하는 것은 아니다. 용이하게 이해될 수 있듯이, 본 특허청구범위에서 설명된 바와 같은 본 발명의 범주 내에서 전술한 특징의 수많은 변형 및 조합이 이용될 수 있다. 그러한 변형은 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나는 것으로 여겨지지는 않으며, 그러한 모든 변형이 하기 특허청구범위의 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다.

발명의 효과

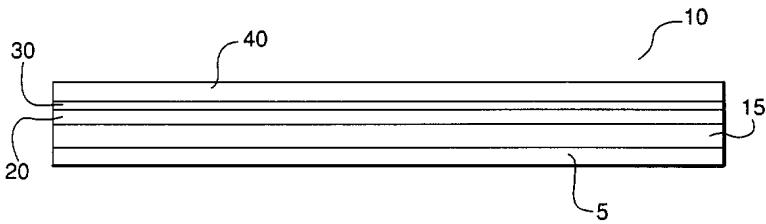
<234> 본 발명의 탑 코트는 건식 리소그래피 공정용으로 또한 액침 리소그래피 공정용으로 유용하다.

도면의 간단한 설명

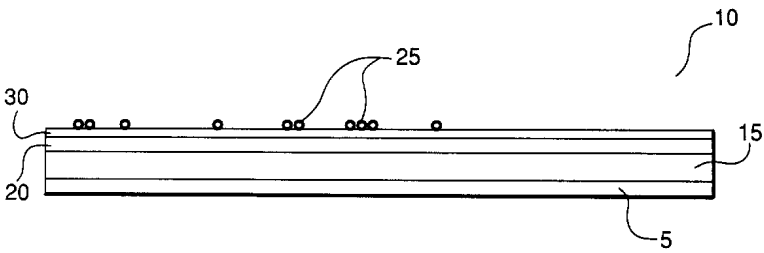
- <1> 도 1은 본 발명에 따른 기판을 도시한다.
- <2> 도 2 및 도 3은 이미지화 과정에서 투사 시스템 하에 각각 종래 기판 및 본 발명의 구체예에 따른 기판을 도시한다.

도면

도면1



도면2



도면3

