



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월20일
(11) 등록번호 10-0804873
(24) 등록일자 2008년02월12일

(51) Int. Cl.
G03F 7/09 (2006.01) G03F 7/075 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7015525(분할)
(22) 출원일자 2006년07월31일
심사청구일자 2006년07월31일
번역문제출일자 2006년07월31일
(65) 공개번호 10-2006-0097744
(43) 공개일자 2006년09월14일
(62) 원출원 특허 10-2001-7015888
원출원일자 2001년12월10일
심사청구일자 2003년01월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/015772
국제출원일자 2000년06월08일
(87) 국제공개번호 WO 2000/77575
국제공개일자 2000년12월21일
(30) 우선권주장
09/330,248 1999년06월10일 미국(US)
09/491,166 2000년01월26일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US04308371A1
전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자
얼라이드시그널 인코퍼레이티드
미국 뉴저지 모리스타운 피.오.박스 2245 콜롬비아 로드 101(우:07962-2245)
(72) 발명자
스피어, 리차드
미국 95117 캘리포니아 샌어제이 골든 메도우 스퀘어 1437
해커, 니켈, 피.
미국 94201 캘리포니아 팔로 알토 링컨 애브뉴 991
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
남상선

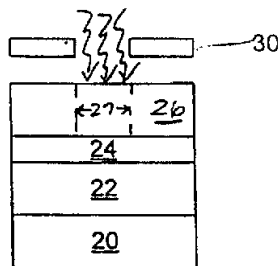
심사관 : 오세주

(54) 포토리소그래피용 SOG 반사방지 코팅

(57) 요약

본 발명의 원자외선 포토리소그래피용 반사방지 코팅물은 SOG(spin-on-glass) 물질에 혼입되는 하나 이상의 유기 흡광 화합물을 포함한다. 적합한 흡광 화합물은 포토리소그래피에 사용될 수 있는 365nm, 248nm 및 193nm와 같은 파장 근처의 파장 범위에 대해 강력하게 흡광한다. 흡광 SOG 물질을 제조하는 방법은 SOG 물질의 합성 동안에 하나 이상의 유기 흡광 화합물을 알콕시실란 또는 할로실란 반응물과 혼합하는 것을 포함한다.

대표도 - 도2d



(72) 발명자

발드윈, 테레사

미국 94539 캘리포니아 프레몬트 압푸 웨이 10

케네디, 죠셉

미국 95112 캘리포니아 샌어제이 포스 스트리트
717

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 가나, 감비아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아, 모잠비크

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우

특허청구의 범위

청구항 1

실록산 중합체, 및 375nm 미만의 파장 범위에서 10nm 이상의 폭의 파장 범위에 대해 강력하게 흡광하는 혼입가능한 유기 흡광 화합물을 포함하는 흡광 SOG(spin-on-glass) 조성물로서, 상기 유기 흡광 화합물은 1 내지 3개의 벤젠 고리, 및 히드록실기, 아민기, 카르복실산기, 및 규소에 알콕시기 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기가 결합되어 있는 치환된 실릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 반응성 기를 포함하며, 상기 반응성 기는 벤젠 고리에 직접 결합되거나 탄화수소 브릿지를 통해 결합된 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 파장 범위가 260nm 미만임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 유기 흡광 화합물이 실리콘에톡시, 실리콘디에톡시, 실리콘트리에톡시, 실리콘메톡시, 실리콘디메톡시, 실리콘트리메톡시, 클로로실릴, 디클로로실릴 및 트리클로로실릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 반응성 기를 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 유기 흡광 화합물이 실리콘트리에톡시 반응성 기를 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 유기 흡광 화합물이 안트라플라브산, 9-안트라센 카르복실산, 9-안트라센 메탄올, 알리자린(alizarin), 퀴니자린(quinizarin), 프리물린(primuline), 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤, 로졸산(rosolic acid), 트리에톡시실릴프로필-1,8-나프탈이미드, 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 4-페닐아조페놀, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 흡광 화합물을 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 유기 흡광 화합물이 9-안트라센 메탄올, 알리자린, 퀴니자린, 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤, 로졸산, 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 흡광 화합물을 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 유기 흡광 화합물이 페닐트리에톡시실란을 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 실록산 중합체가 메틸실록산, 메틸실세스퀴옥산, 페닐실록산, 페닐실세스퀴옥산, 메틸페닐실록산, 메틸페닐실세스퀴옥산 및 실리케이트 중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제1항의 SOG 조성물 및 용매 또는 용매 혼합물을 포함하는 코팅액.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <3> 보다 빠른 성능 요건에 부합하기 위해, 집적 회로 디바이스의 특정 배선펙의 치수는 계속 감소되어야 한다. 보다 작은 배선펙 크기를 갖는 장치의 제조는 반도체 제조시에 통상적으로 사용되는 많은 공정에 있어서 새로운 도전이다. 이러한 제조 공정중 가장 중요한 것 중 하나가 포토리소그래피이다.
- <4> 포토리소그래피에 의해 제조된 패턴에서의 선펙 변동은 반도체 웨이퍼 상의 하부층(underlying layer)에서의 광 반사로부터의 광학적 간섭에 기인할 수 있는 것으로 오랫동안 인식되어 왔다. 하부층의 표면 형태(topography)로 인한 포토레지스트(photoresist) 두께의 변동은 또한 선펙 변동을 유도한다. 포토레지스트층 아래에 도포되는 반사방지 코팅(ARC)은 조사 빛의 반사로부터의 간섭을 방지하기 위해 사용되어 왔다. 또한, 반사방지 코팅은 부분적으로 웨이퍼 표면 형태를 평탄화시켜, 포토레지스트 두께가 보다 균일하게 되기 때문에 공정 단계 동안에 선펙 변동을 개선시키도록 도와준다.
- <5> 유기 중합체막, 특히 포토레지스트를 노출시키기 위해 통상적으로 사용되는 i-선(365nm) 및 g-선(436nm) 파장에서 흡광하는 것들과 최근 사용되는 248nm 파장에서 흡광하는 것들이 반사방지 코팅으로서 사용되어 왔다. 그러나, 유기 ARC가 유기 포토레지스트와 많은 화학적 특성을 공유한다는 사실이 사용가능한 공정 순서를 제한할 수 있다. 더우기, 유기 ARC는 포토레지스트 층과 상호혼합될 수 있다. 상호혼합을 피하기 위한 해결책 중 하나는 예를 들어, 미국 특허 제 5,693,691호(Flaim et al.)에 기술된 바와 같이 유기 ARC의 추가 성분으로서 열경화성 결합제를 도입하는 것이다. 미국 특허 제 4,910,122호(Arnold et al.)에 기술된 바와 같이, 염료 또한 유기 ARC에 혼입될 수 있으며, 뿐만 아니라 임의로 습윤제, 접착 촉진제, 방부제 및 가소제와 같은 추가의 첨가제가 혼입될 수 있다.
- <6> 옥시질화규소(silicon oxynitride)는 반사방지 코팅으로서 사용되어 온 또 다른 물질이다. 그러나, 옥시질화규소는 흡광에 의해서라기 보다는 상층 간섭 과정에 의해서 ARC로서 작용하는데, 이는 옥시질화규소 두께를 매우 엄격하게 조절할 필요가 있고, 이러한 물질이 매우 가변성인 표면 형태에 대해 ARC로서는 잘 작용하지 않을 수 있음을 의미한다. 추가로, 옥시질화규소는 일반적으로 화학 기상 증착(chemical vapor deposition)에 의해 증착되나, 포토레지스트층은 일반적으로 스핀-코터(spinner)를 사용하여 도포된다. 이러한 부가적인 화학 기상 증착 공정은 공정의 복잡성을 부가시킬 수 있다.
- <7> 반사방지층으로서 사용될 수 있는 또 다른 부류의 물질은 염료를 함유하는 SOG 조성물이다. 미국 특허 제 4,587,138호(Yau et al.)는 약 1중량%의 양으로 SOG와 혼합된 베이직 옐로우(basic yellow) 11번과 같은 염료를 기재하고 있다. 미국 특허 제 5,100,503호(Allman et al.)에는 TiO₂, Cr₂O₇, MoO₄, MnO₄, 또는 ScO₄와 같은 무기 염료를 함유하는 가교된 폴리유기실록산 및 접착 촉진제가 기술되어 있다. 이 특허에서는 추가로, SOG 조성물이 또한 평탄화 층으로서 작용함을 교시하고 있다. 그러나, 지금까지 개시된 SOG 염료 배합물은 작은 배선펙 크기를 갖는 장치를 제조하기 위해 사용하는 광원인 원자외선(deep ultraviolet), 특히 248 내지 193nm에 노출되기에 적합하지 않다. 또한, 모든 염료가 임의의 SOG 조성물에 용이하게 혼입될 수 있는 것도 아니다.
- <8> 필요한 것은 원자외선 스펙트럼 영역에서 강력하고 균일하게 흡광하는 흡광 SOG 반사방지 코팅 물질이다. ARC 층은 포토레지스트 현상액(developer)에 대해 불침투성인 것이 바람직하다. 또한, 소정 범위의 흡광 화합물을 다양한 SOG 물질에 혼입하면서 원래의 SOG 물질의 바람직한 특성을 보유시키는 방법을 제공하는 것이 요망된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 본 발명은 일반적으로 SOG(spinner-on glass) 물질, 보다 구체적으로는 포토리소그래피(photolithography)에서 반사방지층으로 사용하기 위한 흡광 SOG 물질, 및 이러한 물질을 제조하는 방법에 관한 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <10> 발명의 요약
- <11> 원자의선 포토리소그래피용 반사방지 코팅 물질은 SOG 물질에 혼입되는 하나 이상의 유기 흡광 화합물을 포함한다. SOG 물질은 메틸실록산, 메틸실세스퀴옥산, 페닐실록산, 페닐실세스퀴옥산, 메틸페닐실세스퀴옥산 및 실리케이트 중합체를 포함한다. 본원에 사용되는 바와 같은, SOG 물질은 또한 일반식 $(H_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_x$ 의 수소실록산 중합체 및 일반식 $(HSiO_{1.5})_x$ 의 수소실세스퀴옥산 중합체(여기에서, x는 약 8보다 크다)를 포함한다. 또한, 수소실세스퀴옥산 및 알콕시히드ريد실록산 또는 히드록시히드ريد실록산이 포함된다. SOG 물질은 추가로 일반식 $(H_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_n(R_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_m$ 의 유기히드ريد실록산 중합체 및 일반식 $(HSiO_{1.5})_n(RSiO_{1.5})_m$ 의 유기히드ريد실세스퀴옥산 중합체(여기에서, m은 0보다 크고, n과 m의 합은 약 8보다 크며, R은 알킬 또는 아릴이다)를 포함한다. 흡광 화합물이 혼입되는 SOG 물질의 코팅 용액은 집적 회로 디바이스의 여러 층상에서 반사방지막을 형성하는데 사용된다.
- <12> 본 발명에 사용하기에 적합한 흡광 화합물은 약 375nm 미만 또는 약 260nm 미만의 파장에서 강력하게 흡광한다. 특히, 적합한 흡광 화합물은 248nm, 193nm 또는 포토리소그래피에서 사용될 수 있는 365nm과 같은 그 밖의 자외선 파장 근처에서 적어도 약 10nm 폭의 파장 영역에서 강력하게 흡광한다. 적합한 화합물의 발색단은 일반적으로 용해되거나 용해되지 않을 수 있는 1 내지 3개의 벤젠 고리를 갖는다. 혼입가능한 흡광 화합물은 발색단에 결합되는 용이한 반응성 기를 가지며, 이러한 반응성 기는 히드록실기, 아민기, 카르복실산기, 및 규소에 1개, 2개 또는 3개의 알콕시기 또는 할로젠 원자 치환기가 결합되어 있는 치환된 실틸기를 포함한다. 이러한 반응성 기는 발색단에 직접 결합되거나, 탄화수소 브릿지를 통해 발색단에 결합될 수 있다.
- <13> 적합한 유기 흡광 화합물의 예는 안트라플라브산, 9-안트라센 카르복실산, 9-안트라센 메탄올, 알리자린, 퀴니자린, 프리플린, 2-히드록시-4(3-트리에톡시실틸프로폭시)-디페닐케톤, 로졸산(rosolic acid), 트리에톡시실틸프로필-1,8-나프탈이미드, 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 아조 화합물, 예컨대 4-페닐아조페놀, 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- <14> 본 발명의 또 다른 일면에 따르면, 흡광 SOG 조성을 합성하는 방법이 제공된다. SOG 물질은 통상적으로 트리에톡시실란, 테트라에톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 테트라메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 디페닐디에톡시실란 및 디페닐디메톡시실란과 같은 실란 반응물로부터 합성된다. 할로실란, 특히 클로로실란, 예를 들어, 트리클로로실란, 메틸트리클로로실란, 에틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란, 테트라클로로실란, 디클로로실란, 메틸디클로로실란, 디메틸디클로로실란, 클로로트리에톡시실란, 클로로트리메톡시실란, 클로로메틸트리에톡시실란, 클로로에틸트리에톡시실란, 클로로페닐트리에톡시실란, 클로로메틸트리메톡시실란, 클로로에틸트리메톡시실란, 및 클로로페닐트리메톡시실란 또한 실란 반응물로서 사용된다.
- <15> 흡광 SOG 조성을 제조하는 방법은 하나 이상의 알콕시실란, 또는 하나 이상의 할로실란, 하나 이상의 혼입가능한 유기 흡광 화합물, 산/물 혼합물, 예컨대, 질산/물 혼합물, 및 하나 이상의 용매를 혼합시켜 반응 혼합물을 형성시키는 단계; 및 이 반응 혼합물을 환류시켜 흡광 SOG 조성을 형성시키는 단계를 포함한다. 이와 같이 해서 형성된 SOG 조성물은 하나 이상의 용매로 희석되어 다양한 두께의 막을 형성하는 코팅 용액을 제공한다. 할로실란 및 상전이 촉매를 사용하는 방법을 포함하는, 흡광 SOG 조성을 제조하는 대안적인 방법 또한 제공된다.
- <16> 본 발명의 또 다른 일면에 따르면, 화학 성분 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란의 흡광 화합물이 제공된다. 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란을 합성하는 방법은 9-안트라센 카르복실산, 클로로메틸트리에톡시실란, 트리에틸아민 및 용매를 혼합하여 반응 혼합물을 형성시키는 단계; 이 반응 혼합물을 환류시키는 단계; 환류된 반응 혼합물을 냉각시켜 침전물 및 잔류 용액을 형성시키는 단계 및 잔류 용액을 여과하여 액체인 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란을 제조하는 단계를 포함한다.
- <17> 발명의 상세한 설명
- <18> 원자의선 포토리소그래피용 반사방지 코팅 물질은 SOG 물질에 혼입되는 하나 이상의 유기 흡광 화합물을 포함한다. 이러한 흡광 SOG 조성물은 적합한 용매에 용해되어 코팅 용액을 형성하고, 반도체 디바이스(device) 제조 시 여러 물질 층에 도포된다. 흡광 SOG 반사방지 코팅은 기존의 반도체 제조 공정에 용이하게 일체화되도록 설계되었다. 일체화 제공 특성은 현상액 내성, 표준 포토레지스트 공정 동안의 열적 안정성 및 하부층에 대한 선택적 제거능을 포함한다.

- <19> 본 발명의 일면에 따른 조성물에 사용되는 SOG 물질은 메틸실록산, 메틸실세스퀴옥산, 페닐실록산, 페닐실세스퀴옥산, 메틸페닐실록산, 메틸페닐실세스퀴옥산 및 실리케이트 중합체를 포함한다. 본원에 사용되는 바와 같은, SOG 물질은 또한 일반식 $(H_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_x$ 의 수소실록산 중합체 및 일반식 $(HSiO_{1.5})_x$ 의 수소실세스퀴옥산 중합체(여기에서, x는 약 8보다 크다)를 포함한다. 또한, 수소실세스퀴옥산과 알콕시히드ريد실록산 또는 히드록시히드ريد실록산의 공중합체가 포함된다. SOG 물질은 추가로 일반식 $(H_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_n(R_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_m$ 의 유기히드ريد실록산 중합체 및 일반식 $(HSiO_{1.5})_n(RSiO_{1.5})_m$ 의 유기히드ريد실세스퀴옥산 중합체(여기에서, m은 0보다 크고, n과 m의 합은 약 8보다 크며, R은 알킬 또는 아틸이다)를 포함한다. 일부 유용한 유기히드ريد실록산 중합체는 n과 m의 합이 약 8 내지 약 5000이고, R이 C₁-C₂₀ 알킬기 또는 C₆-C₁₂ 아틸기이다. 유기히드ريد실록산 및 유기히드ريد실세스퀴옥산 중합체는 다르게는 스핀-온-중합체(spin-on-polymer)로 명명된다. 특정예로는 메틸히드ريد실록산, 에틸히드ريد실록산, 프로필히드ريد실록산, t-부틸히드ريد실록산, 페닐히드ريد실록산, 메틸히드ريد실세스퀴옥산, 에틸히드ريد실세스퀴옥산, 프로필히드ريد실세스퀴옥산, t-부틸히드ريد실세스퀴옥산, 페닐히드ريد실세스퀴옥산 및 이들의 조합물이 포함된다.
- <20> 많은 나프탈렌- 및 안트라센 기재 화합물은 248nm 이하에서 상당히 흡광한다. 본원에서 페닐 기재 화합물과 동등하게 지칭되는 벤젠 기재 화합물은 200nm 미만의 파장에서 상당히 흡광한다. 이러한 나프탈렌-, 안트라센- 및 페닐-기재 화합물은 흔히 염료로서 언급되지만, 이들 화합물의 흡광은 스펙트럼의 가시 영역내 파장으로 제한되지 않기 때문에 본원에서는 흡광 화합물이라는 용어가 사용된다. 그러나, 이러한 흡광 화합물이 모두 ARC 물질로서 사용하기 위해 SOG에 혼입될 수 있는 것은 아니다. 본 발명에 사용하기에 적합한 흡광 화합물은 예컨대, 248nm, 193nm 또는 포토리소그래피에서 사용될 수 있는 365nm와 같은 다른 자외선 파장 근처를 중심으로 하여 적어도 약 10nm 폭의 파장 영역에 대해 흡광 피크를 갖는다. 이들 파장 주변에 단지 예를 들어 2nm 폭 미만의 협소한 흡광 피크를 갖는 흡광 화합물은 바람직하지 않다.
- <21> 적합한 흡광 화합물의 발색단은 일반적으로 용합되거나 용합되지 않을 수 있는 1개, 2개 또는 3개의 벤젠 고리를 갖는다. 혼입가능한 흡광 화합물은 발색단에 결합되는 용이한 반응성 기를 가지며, 이러한 반응성 기는 히드록실기, 아민기, 카르복실산기 및 규소에 1개, 2개 또는 3개의 "이탈기", 예컨대, 알콕시기 또는 할로겐 원자가 결합되어 있는 치환된 실릴기를 포함한다. 에톡시기 또는 메톡시기 또는 염소 원자가 이탈기로서 흔히 사용된다. 따라서, 적합한 반응성 기는 실리콘에톡시, 실리콘디에톡시, 실리콘트리에톡시, 실리콘메톡시, 실리콘디메톡시, 실리콘트리메톡시, 클로로실릴, 디클로로실릴 및 트리클로로실릴기를 포함한다. 이러한 반응성 기는 예를 들어, 페닐트리에톡시실란에서와 같이 발색단에 직접 결합될 수 있거나, 예를 들어, 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란에서와 같이 탄화수소 브릿지를 통해 발색단에 결합될 수 있다. 예를 들어, 발색단 상에 실리콘트리에톡시기를 함유시키면 흡광 SOG 막의 안정성을 촉진시키는데 특히 유리한 것으로 밝혀졌다. 아조기 -N=N-, 및 용이한 반응성 기를 함유하는 흡광 화합물, 특히 아조기 결합 벤젠 고리를 함유하는 흡광 화합물 또한 365nm 주변에서의 흡광이 요망되는 경우에 특히 유용하다.
- <22> 흡광 SOG 조성물에서, 흡광 화합물은 초기에 SOG 매트릭스에 틈새에 혼입될 수 있다. 다르게는, 흡광 화합물은 SOG 중합체에 화학적으로 결합된다. 어떠한 이론에 결부되지 않고, 본 발명자들은 용이한 반응성 기를 통해 SOG 중합체 주쇄(backbone)에 혼입가능한 흡광 화합물을 결합시키는 것이 유리한 결과를 제공할 것임을 제시하였다.
- <23> 본 발명에 사용하기에 적합한 흡광 화합물의 예에는 안트라플라브산(1), 9-안트라센 카르복실산(2), 9-안트라센 메탄올(3), 알리자린(4), 퀴니자린(5), 프리물린(6), 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤(7), 로졸산(8), 트리에톡시실릴프로필-1,8-나프탈이미드(9), 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란(10), 페닐트리에톡시실란(11), 4-페닐아조페놀(12), 및 이들의 혼합물이 포함된다. 흡광 화합물(1-12)의 화학식은 도 1a-1b에 도시되어 있다. 유리한 결과는, 예를 들어, 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란(10)의 경우, 9-안트라센 메탄올(3), 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤(7) 및 로졸산(8)의 조합물의 경우, 그리고, 페닐트리에톡시실란(11)의 경우에 얻어졌다.
- <24> *흡광 화합물(1-9) 및 (12)는 예를 들어, 알드리치 케미컬 컴퍼니(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)로부터 구입할 수 있다. 흡광 화합물(10)은 바로 다음에 기술되는 바와 같은 에스테르화 방법을 사용하여 합성된다. 흡광 화합물(11)은 겔레스트, 인코포레이티드(Gelcast, Inc., Tullytown, PA)로부터 구입할 수 있다. 흡광 화합물(11) 뿐만 아니라 페닐 기재 흡광 화합물의 예는, 많은 것이 또한 겔레스트, 인코포레이티드로부터 구입할 수 있으며, 페닐 고리 또는 메틸페닐, 클로로페닐 및 클로로메틸페닐과 같은 치환된 페닐과 결합된 규소

기재 반응성 기를 갖는 구조를 포함한다. 특정 페닐 기재 흡광 화합물은 페닐트리메톡시실란, 벤질트리클로로실란, 클로로메틸페닐트리메톡시실란, 페닐트리플루오로실란을 포함하나, 이는 소수의 예에 불과하다. 단지 소수의 예로서 디페닐메틸에톡시실란, 디페닐디에톡시실란 및 디페닐디클로로실란과 같은 하나 또는 두개의 "이탈기"를 포함하는 디페닐 실란 또한 적합한 혼입가능한 흡광 화합물이다.

<25> 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란(10)을 합성하는 방법은 반응물로서 9-안트라센 카르복실산(2) 및 클로로메틸 트리에톡시실란을 사용한다. 반응물을, 4Å 분자체 상에서 미리 건조된 메틸이소부틸케톤(MIBK) 및 트리에틸아민과 혼합하여 반응 혼합물을 형성하고, 반응 혼합물을 가열 환류시키고, 약 6 내지 10시간 동안 환류시킨다. 환류 후, 반응 혼합물을 밤새 냉각시켜 다량의 고체 침전물을 형성시킨다. 잔류 용액을 회전 증발시키고, 실리카 겔 칼럼을 통해 여과시키고, 재차 회전 증발시켜 진한 호박색의 오일성 액체로서 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란(10)을 생성하며, 이는 정제될 수 있다.

<26> *본 발명의 또 다른 일면에 따르면, 흡광 SOG 조성물을 합성하는 방법이 제공된다. SOG 물질은 일반적으로 예를 들어, 트리에톡시실란(TEOS), 테트라에톡시실란(TEOS), 메틸트리에톡시실란(MTEOS), 디메틸디에톡시실란, 테트라메톡시실란(TMOS), 메틸트리메톡시실란(MTMOS), 트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 페닐트리에톡시실란(PTEOS), 페닐트리메톡시실란(PTMOS), 디페닐디에톡시실란 및 디페닐디메톡시실란을 포함하는 여러 실란 반응물로부터 합성된다. 할로실란, 특히 클로로실란, 예를 들어, 트리클로로실란, 메틸트리클로로실란, 에틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란, 테트라클로로실란, 디클로로실란, 메틸디클로로실란, 디메틸디클로로실란, 클로로트리메톡시실란, 클로로트리메톡시실란, 클로로메틸트리에톡시실란, 클로로에틸트리에톡시실란, 클로로페닐트리에톡시실란, 클로로메틸트리메톡시실란, 클로로에틸트리메톡시실란, 및 클로로페닐트리메톡시실란 또한 실란 반응물로서 사용된다. 흡광 SOG 조성물을 생성시키기 위해, 흡광 화합물(1-12) 또는 이들의 조합물과 같은 흡광 화합물이 SOG 물질의 합성 동안에 실란 반응물과 결합될 수 있다.

<27> 제 1 방법에서, 실란 반응물, 예를 들어, HTEOS, 또는 TEOS 및 MTEOS, 또는 TMOS 및 MTMOS; 또는 대안적으로, 테트라클로로실란 및 메틸트리클로로실란, 하나 이상의 흡광 화합물, 예컨대, 흡광 화합물(1-12); 용매 또는 용매의 조합물; 및 산/물 혼합물을 포함하는 반응 혼합물을 반응 용기 내에서 형성된다. 적합한 용매로는 아세톤, 2-프로판올, 및 그 밖의 단순한 알코올, 케톤 및 에스테르, 예컨대, 1-프로판올, MIBK, 프로폭시프로판올 및 프로필 아세테이트가 포함된다. 산/물 혼합물은 예를 들어 질산 및 물이다. 그 밖의 양성자성 산 또는 산 무수물, 예컨대, 아세트산, 포름산, 인산, 염산 또는 아세트산 무수물이 대안적으로 산 혼합물에 사용된다. 형성된 혼합물을 약 1 내지 24시간 동안 환류시켜 흡광 SOG 중합체 용액을 생성시킨다.

<28> 이러한 흡광 SOG를 적합한 용매로 희석하여 다양한 두께의 막을 생성시키는 코팅 용액을 만들 수 있다. 적합한 희석제 용매로는 아세톤, 2-프로판올, 에탄올, 부탄올, 메탄올, 프로필아세테이트, 에틸 락테이트 및 프로필렌 글리콜 프로필 에테르(통상적으로 프로파졸-P(Propasol-P)로 언급됨)가 포함된다. 에틸 락테이트 및 프로필렌 글리콜 프로필 에테르와 같은 고비점을 갖는 희석제 용매가 유리한 것으로 밝혀졌다. 고비점 용매는 막의 기포 결합 형성의 가능성을 감소시키는 것으로 여겨진다. 대조적으로, 저비점 용매는 막의 가교된 상부층 아래에 갇혀 있게 되어, 이어서 베이킹 처리 단계 동안에 방출되는 경우에 공극을 생성시킬 수 있다. 본 발명에 유용한 추가의 용매로는 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 다르게는, 글라임(glyme), 아니솔, 디부틸 에테르, 디프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 및 펜타놀이 포함된다. 임의로, 제품 FC430(3M사에 의해 제공, Minneapolis, MN) 또는 제품 메가페이스 R80(Megaface R80)(DIC사에 의해 제공, Japan)과 같은 계면활성제 또한 코팅 용액에 첨가된다. 코팅 용액은 일반적으로 약 0.5 내지 20중량% 중합체이다. 사용 전에, 코팅 용액은 표준 여과 기술에 의해 여과된다.

<29> 흡광 SOG 물질을 형성시키는 제 2의 방법에 따르면, 실란 반응물, 하나 이상의 흡광 화합물, 예컨대 흡광 화합물(1-12) 및 용매 또는 용매의 조합물을 포함하는 반응 혼합물을 반응 용기 내에서 형성시킨다. 반응 혼합물을 가열 환류시키고, 약 1 내지 24시간 동안 환류시킨다. 실란 반응물 및 용매는 상기 제 1 방법에서 기술된 바와 같다. 상기 기재된 바와 같은 산/물 혼합물을 교반하면서 반응 혼합물에 첨가한다. 형성된 혼합물을 가열 환류시키고, 약 1 내지 24시간 동안 환류시켜서 흡광 SOG 중합체를 생성시킨다. 흡광 SOG를 상기와 같이 희석하고, 여과하여 코팅 용액을 형성한다.

<30> 흡광 유기히드ريد실록산 물질을 형성시키는 방법은, 비극성 용매 및 극성 용매 둘 모두를 포함하는 이중상(dual phase) 용매와 상전이 촉매의 혼합물을 형성시키는 단계; 하나 이상의 유기트리할로실란, 히드ريد트리할로실란 및 하나 이상의 흡광 화합물, 예컨대 흡광 화합물(1-12)을 첨가하여 이중상 반응 혼합물을 제공하는 단계; 및 이중상 반응 혼합물을 1 내지 24시간 동안 반응시켜 흡광 유기히드ريد실록산 중합체를 생성시키는 단계

를 포함한다. 상전이 촉매는 테트라부틸암모늄 클로라이드 및 벤질트리메틸암모늄 클로라이드를 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다. 예시적 비극성 용매로는 펜탄, 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 할로젠화 용매(예컨대, 사염화탄소) 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이로 제한되는 것은 아니다. 유용한 극성 용매로는 물, 알코올 및 알코올과 물의 혼합물이 포함된다. 흡광 중합체 용액을 상기와 같이 희석하고, 여과하여 코팅 용액을 형성한다.

- <31> 흡광 SOG 코팅 용액은 특정 제조 공정에 따라, 일반적으로 통상적인 스핀-온 증착 기술에 의해 반도체 처리 공정에서 사용되는 여러 층에 도포된다. 이러한 기술은 분배 스핀(dispense spin), 두께 스핀(thickness spin) 및 열적 베이킹(thermal bake) 단계를 포함하여 흡광 SOG 반사방지막을 제조한다. 일반적인 공정은 약 20초 동안 1000 내지 4000rpm의 두께 스핀 및 각각 약 1분 동안 80℃ 내지 300℃의 온도에서 2 또는 3회의 베이킹 단계를 포함한다. 본 발명에 따른 흡광 SOG 반사방지막은 약 1.3 내지 약 2.0의 굴절 지수와 0.07 초과의 소광 계수(extinction coefficient)를 나타낸다. 하기 실시예 15-17에서 보고되는 바와 같이, 0.4 초과의 소광 계수가 얻어졌다. 대조적으로, 이산화규소, 실리케이트 및 메틸실록산과 같은 유전 물질의 소광 계수는 190nm 초과의 파장에서 약 0이다.
- <32> 집적 회로(IC) 디바이스의 제조시 포토리소그래피 공정에서 반사방지층으로서 본 발명에 따른 흡광 SOG 물질을 사용하는 일반적인 방법이 도 2a-2h에 도시되어 있다. 도 2a에 도시된 바와 같이, 유전층(22)은 기판(20)상에 증착된다. 기판(20)은 실리콘 기판이거나, 기판(20)은 IC 장치에서 하나 이상의 금속 상호연결층으로 구성된다. 유전층(22)은 예를 들어, TEOS로부터 유래된 이산화규소층, 실란 기재 이산화규소층, 열적 성장된 산화물, 또는 화학 기상 증착으로 생성된 메틸히드ريد실록산 또는 기타 원소 또는 화합물이 혼입된 이산화규소를 포함하는 여러 가지 유전 물질로 구성될 수 있다. 유전층(22)은 일반적으로 광학적으로 투명한 매체이다. 흡광 SOG 반사방지 코팅층(24)은 종래의 포지티브 포토레지스트인 포토레지스트층(26)에 의해 피복된 유전층(22)(도 2b) 위에 도포되어, 도 2c에 도시된 스택(stack)을 생성한다. 도 2c의 스택은 도 2d에 도시된 바와 같이 마스크(30)를 통해 자외선(32)에 노출된다. 노출 동안에, 흡광 SOG ARC 층(24)은 포토레지스트를 통해 투과된 UV 광(32)을 흡광한다. 유전층(22)은 UV 파장 범위에서 투명하기 때문에, 흡광 SOG ARC 층(24)이 존재하지 않는 경우, UV 광(32)은 하부 실리콘층(20)으로부터 반사하여 임계 치수, 예를 들어, 노출된 포토레지스트의 임계 치수(27)를 낮춘다. 이러한 실시예에서는, 직접적인 이미지 전달을 제공하는 포지티브 포토레지스트가 추정된다.
- <33> 노출된 스택을 현상하여 도 2e의 스택을 생성한다. 흡광 SOG ARC 층(24)은 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH)의 2.5% 용액과 같은 통상적인 포토레지스트 현상 용액에 내성을 갖는다. 대조적으로, 포토레지스트 물질의 일부 화학적 특성을 갖는 유기 ARC 층은 포토레지스트 현상액에 대해 보다 민감하다. 더우기, 흡광 SOG ARC 층은 환원 화학반응인, 기체 기재 포토레지스트 스트리핑 공정에 내성을 갖지만, 유기 ARC는 내성을 갖지 않는다. 따라서, 흡광 SOG 층을 사용하면 ARC 층을 다시 도포할 필요없이 포토레지스트 재작업을 용이하게 할 수 있다.
- <34> 이후, 포토레지스트 층(26)의 개구를 통해 흡광 SOG ARC 층(24)에 패턴을 에칭하여 도 2f의 에칭된 스택을 생성한다. 포토레지스트에 대해 높은 선택성을 갖는 플루오로카본 에칭이 흡광 SOG ARC 층(24)을 에칭하는데 사용된다. 플루오로카본 에칭에 대한 흡광 SOG 반응은 산소 플라즈마 에칭을 필요로 하는 유기 ARC 층에 비하여 흡광 SOG의 추가 이점을 제공한다. 산소 플라즈마 에칭은, 유기 기재 포토레지스트가 또한 산소 플라즈마에 의해 에칭되기 때문에, 현상된 포토레지스트의 임계 치수를 낮출 수 있다. 플루오로카본 플라즈마는 산소 플라즈마보다 포토레지스트를 덜 제거한다. UV 파장이 짧을수록, 초점 심도(depth of focus) 요건은 도 2d에 도시된 노출 단계에서 포토레지스트 층(26)의 두께를 제한할 것이다. 예를 들면, 193nm에서 포토레지스트층의 두께는 약 300nm이어야 하는 것으로 추정된다. 따라서, 이러한 짧은 파장이 사용되기 시작함에 따라, 포토레지스트에 대해 선택적으로 에칭될 수 있는 ARC 층을 갖는 것이 중요할 것이다.
- <35> 유전층(22)을 통해 플루오로카본 에칭을 계속하여 도 2g의 스택을 생성한다. 포토레지스트층(26)은 계속되는 에칭 공정 동안에 일부 제거된다. 최종적으로, 포토레지스트층(26)은 산소 플라즈마 또는 수소 환원 화학반응을 사용하여 스트리핑되고, SOG ARC 층(24)은 예를 들어, 표준 플루오르화수소산/물 혼합물과 같은 완충된 산화물 에칭액, 또는 수성 또는 비수성 유기 아민을 사용하여 스트리핑된다. 유리하게는, SOG ARC 층은 하부 유전층에 대해 우수한 선택성을 보이는 용액으로 스트리핑될 수 있다. 따라서, 도 2a-2h에 도시된 일반적인 포토리소그래피 방법은 반사방지 코팅층으로서 흡광 SOG 물질의 공정 이점을 도시하고 있다.
- <36> 흡광 SOG 물질을 합성하는 방법 뿐만 아니라 흡광 화합물 10인 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란의 합

성 방법이 하기 실시예에 예시된다.

<37> 실시예

<38> **실시예 1**

<39> **9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<40> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g의 2-프로판올, 148g의 아세톤, 123g의 TEOS, 77g의 MTEOS, 60g의 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 115g의 부탄올, 488g의 2-프로판올, 245g의 아세톤, 329g의 에탄올, 53g의 탈이온수 및 3.8g의 10% FC 430(3M, Minneapolis, MN)를 첨가하였다. 용액을 여과하였다. 용액을 분배한 후, 20초 동안 3000rpm 두께 스핀을 수행하고, 각각 1분 동안 80℃ 및 180℃에서 베이킹하였다. 광학 특성을 엔 & 케이 테크 놀로지 모델 1200 분석기(N & K Technology Model 1200 analyzer)를 사용하여 측정하였다. 막 두께는 1635Å 이었다. 248nm에서, 굴절 지수(n)는 1.373이었고, 소광 계수(k)는 0.268이었다. 동일한 스핀 및 베이킹 공정 파라미터 및 측정 기술을 하기 실시예 모두에서 사용하였다.

<41> **실시예 2**

<42> **9-안트라센 메탄올, 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤 및 로졸산을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<43> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g의 2-프로판올, 148g의 아세톤, 123g의 TEOS, 77g의 MTEOS, 25g의 9-안트라센 메탄올, 10g의 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤, 5g의 로졸산, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 111g의 부탄올, 459g의 2-프로판올, 230g의 아세톤, 309g의 에탄올, 50g의 탈이온수 및 3.75g의 10% FC 430(3M, Minneapolis, MN)를 첨가하였다. 두께=1436Å, n=1.479, k=0.1255.

<44> **실시예 3**

<45> **9-안트라센 메탄올, 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤 및 로졸산을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<46> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g의 2-프로판올, 148g의 아세톤, 93g의 TEOS, 77g의 MTEOS, 20g의 9-안트라센 메탄올, 60g의 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤, 5g의 로졸산, 0.5599g의 0.1M 질산 및 71.90g의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g의 부탄올, 88g의 2-프로판올, 44g의 아세톤, 59g의 에탄올, 9.5g의 탈이온수 및 3.75g의 10% FC 430(3M, Minneapolis, MN)를 첨가하였다. 두께=4248Å, n=1.525, k=0.228.

<47> **실시예 4**

<48> **9-안트라센 메탄올, 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤 및 로졸산을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<49> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g의 2-프로판올, 148g의 아세톤, 108g의 TEOS, 77g의 MTEOS, 10g의 9-안트라센 메탄올, 60g의 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤, 5g의 로졸산, 0.5599g의 0.1M 질산 및 72g의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g의 부탄올, 88g의 2-프로판올, 44g의 아세톤, 59g의 에탄올, 9.5g의 탈이온수 및 3.75g의 10% FC 430(3M, Minneapolis, MN)를 첨가하였다. 두께=4275Å, n=1.529, k=0.124.

<50> **실시예 5**

<51> **2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<52> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g의 2-프로판올, 148g의 아세톤, 123g의 TEOS, 51g의 MTEOS, 60g의 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g의 부탄올, 88g의 2-프로판올, 44g의 아세톤, 59g의 에탄올, 9.5g의 탈이온수 및 3.75g의 10% FC 430(3M, Minneapolis, MN)를 첨가하였다. 두께=3592Å, n=1.563, k=0.067.

<53> **실시예 6**

- <54> **9-안트라센 메탄올을 함유하는 흡광 SOG의 합성**
- <55> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g의 2-프로판올, 148g의 아세톤, 123g의 TEOS, 77g의 MTEOS, 10g의 9-안트라센 메탄올, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g의 부탄올, 88g의 2-프로판올, 44g의 아세톤, 59g의 에탄올, 9.5g의 탈이온수 및 3.75g의 10% FC 430(3M, Minneapolis, MN)를 첨가하였다. 두께=3401Å, n=1.433, k=0.106.
- <56> **실시예 7**
- <57> **9-안트라센 메탄올, 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤 및 로졸산을 함유하는 흡광 SOG의 합성**
- <58> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g의 2-프로판올, 148g의 아세톤, 123g의 TEOS, 77g의 MTEOS, 20g의 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤, 25g의 9-안트라센 메탄올, 5g의 로졸산, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g의 부탄올, 88g의 2-프로판올, 44g의 아세톤, 59g의 에탄올, 9.5g의 탈이온수 및 3.75g의 10% FC 430(3M, Minneapolis, MN)를 첨가하였다. 두께=3503Å, n=1.475, k=0.193.
- <59> **실시예 8**
- <60> **9-안트라센 메탄올, 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤 및 로졸산을 함유하는 흡광 SOG의 합성**
- <61> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g의 2-프로판올, 148g의 아세톤, 123g의 TEOS, 77g의 MTEOS, 5g의 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤, 25g의 9-안트라센 메탄올 및 5g의 로졸산, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g의 부탄올, 88g의 2-프로판올, 44g의 아세톤, 59g의 에탄올, 9.5g의 탈이온수 및 3.75g의 10% FC 430(3M, Minneapolis, MN)를 첨가하였다. 두께=3119Å, n=1.454, k=0.175.
- <62> **실시예 9**
- <63> **9-안트라센 메탄올, 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤, 로졸산, 퀴니자린 및 알리자린을 함유하는 흡광 SOG의 합성**
- <64> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g의 2-프로판올, 148g의 아세톤, 123g의 TEOS, 77g의 MTEOS, 20g의 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤, 25g의 9-안트라센 메탄올, 및 5g의 로졸산, 2g의 퀴니자린, 2g의 알리자린, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g의 부탄올, 88g의 2-프로판올, 44g의 아세톤, 59g의 에탄올, 9.5g의 탈이온수 및 3.7g의 10% FC 430(3M, Minneapolis, MN)를 첨가하였다. 두께=3554Å, n=1.489, k=0.193.
- <65> **실시예 10**
- <66> **9-안트라센 메탄올, 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤, 로졸산 및 알리자린을 함유하는 흡광 SOG의 합성**
- <67> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g의 2-프로판올, 148g의 아세톤, 123g의 TEOS, 51.5g의 MTEOS, 5g의 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤, 25g의 9-안트라센 메탄올, 5g의 로졸산, 2g의 알리자린, 0.5599g의 0.1M 질산 및 71.90g의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 56.68g의 부탄올, 87.99g의 2-프로판올, 44.10g의 아세톤, 59.31g의 에탄올, 9.55g의 탈이온수 및 3.75g의 10% FC 430(3M, Minneapolis, MN)를 첨가하였다. 두께=3109Å, n=1.454, k=0.193.
- <68> **실시예 11**
- <69> **9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란을 함유하는 흡광 SOG의 합성**
- <70> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g의 2-프로판올, 148g의 아세톤, 123g의 TEOS, 77g의 MTEOS, 30g의 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g의 부탄올, 88g의 2-프로판올, 44g의 아세톤, 59g의 에탄올, 9.5g의 탈이온수 및 3.7g의 10% FC 430(3M, Minneapolis, MN)를 첨가하였다. 두께=3010Å, n=1.377, k=0.163.

<71> **실시예 12**

<72> **9-안트라센 메탄올을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<73> 1 l 들이 플라스크에, 297g의 2-프로판올, 148g의 아세톤, 123g의 TEOS, 77g의 MTEOS 및 10g의 9-안트라센 메탄올을 혼합하였다. 용액을 6시간 동안 환류시켰다. 0.6g의 0.1M 질산과 72g의 탈이온수의 혼합물을 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g의 부탄올, 88g의 2-프로판올, 44g의 아세톤, 59g의 에탄올, 9.5g의 탈이온수 및 3.75g의 10% FC 430(3M, Minneapolis, MN)를 첨가하였다.

<74> **실시예 13**

<75> **9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<76> 1 l 들이 플라스크에, 297g의 2-프로판올, 148g의 아세톤, 90g의 TMOS, 59g의 MTMOS 및 60g의 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 115g의 부탄올, 488g의 2-프로판올, 245g의 아세톤, 329g의 에탄올, 53g의 탈이온수 및 3.8g의 10% FC 430(3M, Minneapolis, MN)를 첨가하였다.

<77> **실시예 14**

<78> **9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란의 합성**

<79> 2 l 들이 플라스크에, 90.0g의 9-안트라센카르복실산, 86.0ml의 클로로메틸트리에톡시실란, 66ml의 트리에틸아민, 및 4Å 분자체(molecular sieves) 상에서 건조된 1.25 l 의 메틸이소부틸케톤(MIBK)을 교반하고, 서서히 가열하여 환류시키고, 8.5시간 동안 환류시켰다. 용액을 2 l 들이 테플론(Teflon) 병에 옮기고, 밤새 방치하였다. 다량의 고체 침전물이 형성되었다. MIBK 용액을 따라내고, 약 200g로 회전 증발시켰다. 동일 중량의 헥산을 첨가하고 혼합하였다. 침전물이 형성되었다. 20% 에틸아세테이트/80% 헥산으로 슬러리화된 실리카 겔의 직경 1.75인치 x 높이 2인치의 칼럼을 준비하였다. MIBK/헥산 용액을 감압하에서 칼럼을 통과시키고, 칼럼을 800ml의 20% 에틸아세테이트/80% 헥산으로 세척하였다. 용액을 0.2µm 필터로 여과시키고, 회전 증발시켰다. 용매의 배출이 중지되었을 때, 온도를 60분 동안 35°C로 상승시켰다. 진한 호박색 오일성 액체 생성물을 수득하였다(85g).

<80> **실시예 15**

<81> **9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<82> 1 l 들이 플라스크에, 297g(4.798몰)의 2-프로판올, 148g(2.558몰)의 아세톤, 123g(0.593몰)의 TEOS, 77g(0.432몰)의 MTEOS, 45g(0.102몰)의 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g(3.716몰)의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 43g(0.590몰)의 부탄올 및 1260g(8.344몰)의 에틸 락테이트를 첨가하였다. 두께=1156Å, n=1.502, k=0.446.

<83> **실시예 16**

<84> **9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<85> 1 l 들이 플라스크에, 297g(4.798몰)의 2-프로판올, 148g(2.558몰)의 아세톤, 123g(0.593몰)의 TEOS, 77g(0.432몰)의 MTEOS, 30g(0.102몰)의 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g(3.716몰)의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g(0.769몰)의 부탄올, 88g(1.422몰)의 2-프로판올, 44g(0.758몰)의 아세톤, 59g(1.227몰)의 에탄올, 9.5g(0.528몰)의 탈이온수 및 3.7g의 10% FC430을 첨가하였다. 두께=1385Å, n=1.324, k=0.533.

<86> **실시예 17**

<87> **9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<88> 1 l 들이 플라스크에, 297g(4.798몰)의 2-프로판올, 148g(2.558몰)의 아세톤, 123g(0.593몰)의 TEOS, 77g(0.432몰)의 MTEOS, 45g(0.102몰)의 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g(3.716몰)의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 43g(0.590몰)의 부탄올 및 981g(8.301몰)의 프로파솔-p를 첨가하였다. 두께=1407Å, n=1.334, k=0.551.

<89> **실시예 18**

<90> **9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<91> 질소 유입구, 드라이 아이스 응축기 및 기계식 교반기가 구비된 6ℓ 들이 재킷 반응기에 5000ml의 헥산, 720ml의 에탄올, 65ml의 물 및 120g의 10중량%의 테트라부틸암모늄 클로라이드 수용액 수용액을 충전하였다. 혼합물을 25℃에서 교반하면서 0.5시간 동안 평형화시켰다. 트리클로로실란(377.4g, 2.78몰), 메틸트리클로로실란(277.7g, 1.86몰) 및 (203.8g, 0.46몰)의 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란을 70분의 시간에 걸쳐 연동 펌프를 사용하여 반응기에 첨가하였다. 실란 및 흡광 화합물의 첨가가 완료되었을 때, 헥산을 10분 동안 라인을 통해 펌핑하였다. 반응물을 2.3시간 동안 교반하고, 에탄올/H₂O 층을 제거한 후, 잔류하는 헥산 용액을 3미크론(μm) 필터를 통해 여과시킨 후, 1μm 필터로 여과시켰다. 용액에 (3957g, 45.92몰)의 헥산을 첨가하였다.

<92> **실시예 19**

<93> **9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<94> 5ℓ 들이 플라스크 중에서, 508.8g (3.10몰)의 트리에톡시실란 (HTEOS), 135.8g (0.31몰)의 9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란, 및 508.8g(8.77몰)의 아세톤을 자기 교반에 의해 혼합하고, 20℃ 미만으로 냉각시켰다. 508.8g(8.77몰)의 아세톤, 46.69g(2.59몰 H₂O, 0.0009몰 HNO₃)의 0.02N 질산 및 37.03g(2.06몰)의 탈이온수를 45분에 걸쳐 5ℓ 들이 플라스크내 혼합물에 적하 깔대기를 통해 서서히 첨가하면서, 온도를 20℃ 미만으로 유지하였다. 용액을 8시간 동안 환류시켰다. 이 용액에 4631g(30.67몰)의 에틸 아세테이트를 첨가하였다.

<95> **실시예 20**

<96> **페닐트리에톡시실란을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<97> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g(4.798몰)의 2-프로판올, 148g(2.558몰)의 아세톤, 123g(0.593몰)의 TEOS, 104g(0.432몰)의 페닐트리에톡시실란, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g(3.716몰)의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g(0.769몰)의 부탄올, 88g(1.422몰)의 2-프로판올, 44g(0.758몰)의 아세톤, 59g(1.227몰)의 에탄올, 9.5g(0.528몰)의 탈이온수를 첨가하였다. 두께=1727Å, n=1.957, k=0.384.

<98> **실시예 21**

<99> **페닐트리에톡시실란을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<100> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g(4.798몰)의 2-프로판올, 148g(2.558몰)의 아세톤, 93g(0.448몰)의 TEOS, 37g(0.209몰)의 MTEOS, 100g(0.418몰)의 페닐트리에톡시실란, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g(3.716몰)의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g(0.769몰)의 부탄올, 88g(1.422몰)의 2-프로판올, 44g(0.758몰)의 아세톤, 59g(1.227몰)의 에탄올, 9.5g(0.528몰)의 탈이온수를 첨가하였다. 두께=1325Å, n=1.923, k=0.364.

<101> **실시예 22**

<102> **페닐트리에톡시실란을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<103> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g(4.798몰)의 2-프로판올, 148g(2.558몰)의 아세톤, 119g(0.573몰)의 TEOS, 27g(0.153몰)의 MTEOS, 74g(0.306몰)의 페닐트리에톡시실란, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g(3.716몰)의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g(0.769몰)의 부탄올, 88g(1.422몰)의 2-프로판올, 44g(0.758몰)의 아세톤, 59g(1.227몰)의 에탄올, 9.5g(0.528몰)의 탈이온수를 첨가하였다. 두께=1286Å, n=1.889, k=0.286.

<104> **실시예 23**

<105> **페닐트리에톡시실란을 함유하는 흡광 SOG의 합성**

<106> 1ℓ 들이 플라스크에, 297g(4.798몰)의 2-프로판올, 148g(2.558몰)의 아세톤, 73g(0.351몰)의 TEOS, 45g(0.251몰)의 MTEOS, 121g(0.503몰)의 페닐트리에톡시실란, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g(3.716몰)의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g(0.769몰)의 부탄올, 88g(1.422몰)의 2-프로판올, 44g(0.758몰)의 아세톤, 59g(1.227몰)의 에탄올, 9.5g(0.528몰)의 탈이온수를 첨가하였다. 두께=1047Å, n=1.993, k=0.378.

<107> **실시예 24**

<108> **페닐트리에톡시실란 및 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤** 함유하는 흡광 SOG의 합성

<109> *1 ℓ 들이 플라스크에, 297g(4.798몰)의 2-프로판올, 148g(2.558몰)의 아세톤, 73g(0.351몰)의 TEOS, 45g(0.251몰)의 MTEOS, 103g(0.428몰)의 페닐트리에톡시실란, 12g(0.0298몰)의 2-히드록시-4(3-트리에톡시실릴프로폭시)-디페닐케톤, 0.6g의 0.1M 질산 및 72g(3.716몰)의 탈이온수를 혼합하였다. 플라스크를 4시간 동안 환류시켰다. 이 용액에, 57g(0.769몰)의 부탄올, 88g(1.422몰)의 2-프로판올, 44g(0.758몰)의 아세톤, 59g(1.227몰)의 에탄올, 9.5g(0.528몰)의 탈이온수를 첨가하였다. 두께=1514Å, n=1.969, k=0.325.

<110> 본 발명이 특정 실시예를 참조로 기술되었지만, 이러한 기술은 본원 발명의 예에 불과하며, 제한하는 것은 아닌 것으로 이해해야 한다. 기술된 실시예의 여러가지 적용 및 특징들의 조합은 하기 청구 범위에서 정하는 바와 같이 본 발명의 범위내에 있는 것이다.

발명의 효과

<111> 본 발명은 일반적으로 SOG(spin-on galss) 물질, 보다 구체적으로는 포토리소그래피(photolithography)에서 반사방지층으로 사용하기 위한 흡광 SOG 물질, 및 이러한 물질을 제조하는 방법을 얻는 발명의 효과를 갖는다.

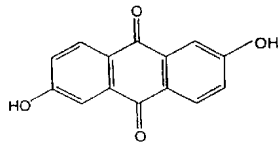
도면의 간단한 설명

<1> 도 1a 및 1b는 본 발명의 구체예에 따른 SOG 조성물에 혼입되는 흡광 화합물의 화학식을 도시한 것이다.

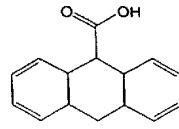
<2> 도 2a-2h는 포토리소그래피 공정에서 반사방지 코팅층으로서 본 발명의 구체예에 따른 흡광 SOG 조성물의 사용을 도시한 것이다.

도면

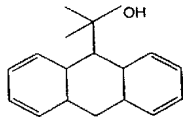
도면1a



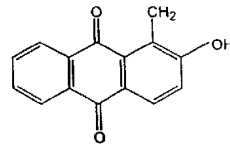
안트라플라브산
1



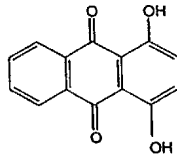
9-안트라센 카르복실산
2



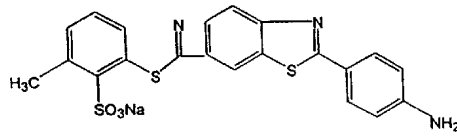
9-안트라센 메탄올
3



알리자린
4

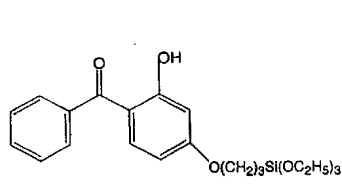


퀴니자린
5

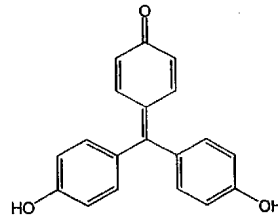


프리플린
6

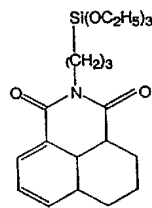
도면1b



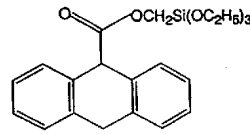
2-히드록시-4(3-트리에톡시
실릴프로폭시)-디페닐케톤
7



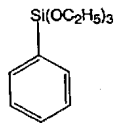
로졸산
8



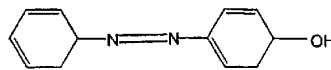
트리에톡시실릴프로필-1,8-나프탈이미드
9



9-안트라센 카르복시-메틸 트리에톡시실란
10



페닐트리에톡시실란
11



4-페닐아조페놀
12

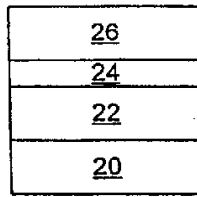
도면2a

<u>22</u>
<u>20</u>

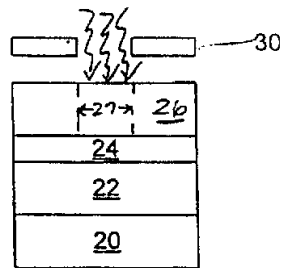
도면2b

<u>24</u>
<u>22</u>
<u>20</u>

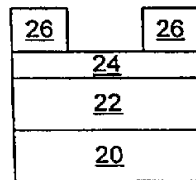
도면2c



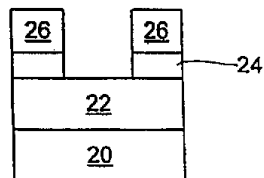
도면2d



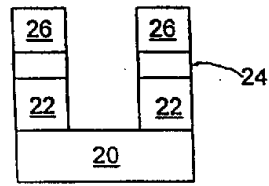
도면2e



도면2f



도면2g



도면2h

