



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0103201
(43) 공개일자 2019년09월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/768 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 21/76837 (2013.01)
H01L 21/02118 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7020559
- (22) 출원일자(국제) 2018년01월15일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년07월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/013745
- (87) 국제공개번호 WO 2018/136366
국제공개일자 2018년07월26일
- (30) 우선권주장
62/448,488 2017년01월20일 미국(US)
15/691,096 2017년08월30일 미국(US)

- (71) 출원인
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 테이버 로드 115
- (72) 발명자
팬디, 야미니
미국 07950 뉴저지 모리스 플레인 포스트박스 377
엠/에스 4디3 테이버 로드 115 허니웰 인터내셔널
아이앤씨 인텔렉처 프로펠티-페이턴트 서비스즈
위, 헬렌 시아오
미국 07950 뉴저지 모리스 플레인 포스트박스 377
엠/에스 4디3 테이버 로드 115 허니웰 인터내셔널
아이앤씨 인텔렉처 프로펠티-페이턴트 서비스즈
케네디, 조셉 티.
미국 07950 뉴저지 모리스 플레인 포스트박스 377
엠/에스 4디3 테이버 로드 115 허니웰 인터내셔널
아이앤씨 인텔렉처 프로펠티-페이턴트 서비스즈
- (74) 대리인
남호현

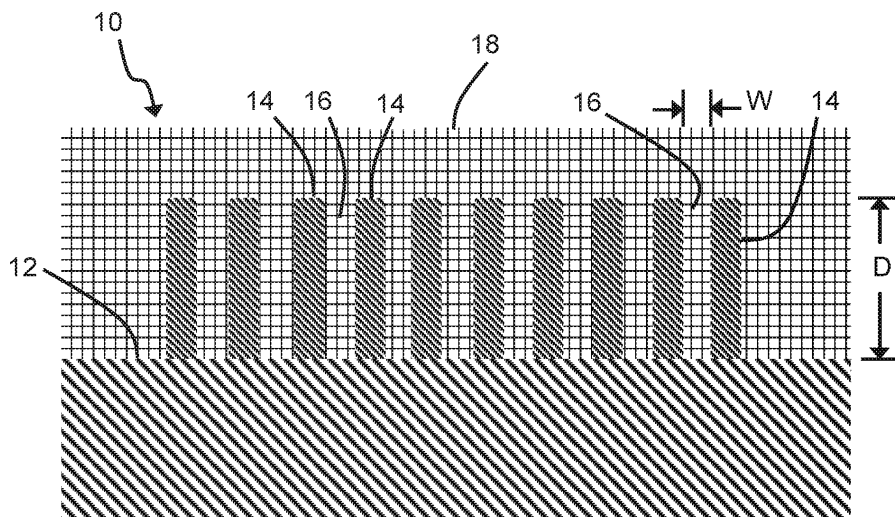
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **간극 충전 유전체 재료**

(57) 요약

반도체 디바이스 표면을 평탄화하기 위한 조성물은 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지, 4차 암모늄 염과 아미노프로필트라이에톡시실란 염 중 적어도 하나, 및 적어도 하나의 용매를 포함한다. 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지는 조성물의 1 중량% 내지 40 중량%의 범위이다. 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지는 중량 평균 분자량이 500 Da 내지 5,000 Da이다. 4차 암모늄 염과 아미노프로필트라이에톡시실란 염 중 적어도 하나는 조성물의 0.01 중량% 내지 0.20 중량%의 범위이다. 적어도 하나의 용매는 조성물의 잔부를 구성한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01L 21/76819 (2013.01)

H01L 21/76828 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

반도체 디바이스 표면을 평탄화(planarizing)하기 위한 조성물로서,

상기 조성물의 1 중량% 내지 40 중량% 범위의, 중량 평균 분자량이 500 Da 내지 5,000 Da인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지;

상기 조성물의 0.01 중량% 내지 0.20 중량% 범위의, 4차 암모늄 염과 아미노프로필트라이에톡시실란 염 중 적어도 하나; 및

상기 조성물의 잔부를 구성하는 적어도 하나의 용매

를 포함하는, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 용매는,

프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트; 및

N-부틸 아세테이트

를 포함하는 용매 혼합물이며,

상기 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 대 n-부틸 아세테이트의 중량비는 0.5:1 내지 2:1의 범위인, 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 조성물의 0.05 중량% 내지 8 중량% 범위의 페닐 실세스퀴옥산을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리(메틸 실세스퀴옥산)은 중량 평균 분자량이 1,200 Da 내지 4,300 Da인, 조성물.

청구항 5

평탄화 조성물을 제조하기 위한 방법으로서,

중량 평균 분자량이 500 Da 내지 5,000 Da인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 제공하는 단계;

하나 이상의 용매들을 제공하는 단계;

상기 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 상기 하나 이상의 용매들에 용해시켜 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액을 형성하는 단계; 및

4차 암모늄 염과 아미노프로필트라이에톡시실란 염 중 적어도 하나를 상기 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액에 용해시켜 상기 평탄화 조성물을 형성하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 하나 이상의 용매들을 제공하는 단계는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 및 n-부틸 아세테이트를 함께 블렌딩하는 단계를 포함하며, 상기 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 대 n-부틸 아세테이트의 중량비는 0.5:1 내지 2:1의 범위인, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 하나 이상의 용매들을 제공하는 단계는 고비점 용매를 상기 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 및 상기 n-부틸 아세테이트와 함께 블렌딩하는 단계를 추가로 포함하며, 상기 고비점 용매는 비점이 154℃ 내지 274℃의 범위인, 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,
 페닐 실세스퀴옥산을 제공하는 단계;
 상기 페닐 실세스퀴옥산을 용매에 용해시켜 페닐 실세스퀴옥산 용액을 형성하는 단계; 및
 상기 페닐 실세스퀴옥산 용액을 상기 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액과 블렌딩하여 상기 평탄화 조성물을 형성하는 단계
 를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 9

반도체 디바이스를 위한 평탄화 필름으로서,
 중량 평균 분자량이 500 Da 내지 5,000 Da인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 중합체 사슬들로 형성된 경화된 폴리(메틸 실세스퀴옥산)
 을 포함하는, 평탄화 필름.

청구항 10

제9항에 있어서, 4차 암모늄 염과 아미노프로필트라이에톡시실란 염 중 적어도 하나의 잔류물을 추가로 포함하는, 평탄화 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2017년 1월 20일자로 출원된 미국 가특허 출원 제62/448,488호에 대한 우선권을 주장하며, 이의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 명백히 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 유전체 재료에 관한 것이며, 특히 반도체 제조를 위한 간극 충전 유전체 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 첨단 반도체 제조에서, 반도체 디바이스의 표면 상에 스핀-코팅되어 디바이스 구조체들 사이의 좁은 공간 또는 간극을 충전하여 후속 디바이스 층 가공에 적합한 비교적 평면인 표면을 제공할 수 있는 유전체 재료에 대한 필요성이 존재한다.

[0006] 폭이 약 20 나노미터 이하인 간극을 갖는 첨단 반도체 디바이스에 평탄화(planarization)를 제공하기 위해서는 평탄화 유전체 재료의 개선이 필요하다. 그러한 유전체 재료는 공극(void)이 없고 유전체 재료를 통한 전류 유동(누설 전류)을 실질적으로 억제할 수 있는 것이 중요하다.

발명의 내용

[0007] 반도체 디바이스 표면을 평탄화하기 위한 조성물은 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지, 4차 암모늄 염과 아미노프로필트라이에톡시실란 염 중 적어도 하나, 및 적어도 하나의 용매를 포함한다. 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지는 조성물의 1 중량% 내지 40 중량%의 범위이다. 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지는 중량 평균 분자량이 500 Da 내지 5,000 Da이다. 4차 암모늄 염과 아미노프로필트라이에톡시실란 염 중 적어도 하나는 조성물의 0.01 중량%

내지 0.20 중량%의 범위이다. 적어도 하나의 용매는 조성물의 잔부를 구성한다.

[0008] 다양한 실시 형태가 반도체 디바이스 표면을 평탄화하기 위한 조성물에 관련된다. 본 조성물은 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지, 4차 암모늄 염과 아미노프로필트라이에톡시실란 염 중 적어도 하나, 및 적어도 하나의 용매를 포함한다. 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지는 조성물의 1 중량% 내지 40 중량%의 범위이다. 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지는 중량 평균 분자량이 500 Da 내지 5,000 Da이다. 4차 암모늄 염과 아미노프로필트라이에톡시실란 염 중 적어도 하나는 조성물의 0.01 중량% 내지 0.20 중량%의 범위이다. 적어도 하나의 용매는 조성물의 잔부를 구성한다. 일부 실시 형태에서, 4차 암모늄 염과 아미노프로필트라이에톡시실란 염 중 적어도 하나는 아미노프로필트라이에톡시실란 트라이플레이트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 용매는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 및 n-부틸 아세테이트를 포함하는 용매 혼합물이며, 이때 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 대 n-부틸 아세테이트의 중량비는 0.5:1 내지 2:1의 범위이다. 일부 특정 실시 형태에서, 본 조성물은 조성물의 0.05 중량% 내지 5 중량% 범위의 고비점 용매를 추가로 포함하며, 고비점 용매는 비점이 154°C 내지 274°C의 범위이다. 일부 추가의 실시 형태에서, 고비점 용매는 1-옥탄올, 벤질 알코올, 헥실 알코올, 에틸렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 다이프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 트라이프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 아니솔, 및 프로필렌 카르보네이트 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 조성물의 0.05 중량% 내지 8 중량% 범위의 페닐 실세스퀴옥산을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 조성물의 0.25 중량% 내지 1 중량% 범위의 계면활성제를 추가로 포함한다. 일부 특정 실시 형태에서, 계면활성제는 폴리에테르-개질된 폴리다이메틸실록산 계면활성제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폴리(메틸 실세스퀴옥산)은 중량 평균 분자량이 1,200 Da 내지 4,300 Da이다.

[0009] 다양한 실시 형태가 평탄화 조성물을 제조하기 위한 방법에 관련된다. 본 방법은 중량 평균 분자량이 500 Da 내지 5,000 Da인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 제공하는 단계, 하나 이상의 용매를 제공하는 단계, 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 하나 이상의 용매에 용해시켜 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액을 형성하는 단계, 및 4차 암모늄 염과 아미노프로필트라이에톡시실란 염 중 적어도 하나를 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액에 용해시켜 평탄화 조성물을 형성하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 4차 암모늄 염과 아미노프로필트라이에톡시실란 염 중 적어도 하나는 아미노프로필트라이에톡시실란 트라이플레이트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 하나 이상의 용매를 제공하는 단계는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 및 n-부틸 아세테이트를 함께 블렌딩하는 단계를 포함하며, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 대 n-부틸 아세테이트의 중량비는 0.5:1 내지 2:1의 범위이다. 일부 특정 실시 형태에서, 하나 이상의 용매를 제공하는 단계는 고비점 용매를 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 및 n-부틸 아세테이트와 함께 블렌딩하는 단계를 추가로 포함하며, 고비점 용매는 비점이 154°C 내지 274°C의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 페닐 실세스퀴옥산을 제공하는 단계, 페닐 실세스퀴옥산을 용매에 용해시켜 페닐 실세스퀴옥산 용액을 형성하는 단계, 및 페닐 실세스퀴옥산 용액을 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액과 블렌딩하여 평탄화 조성물을 형성하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액에 계면활성제를 용해시키는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 일련의 2개 이상의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 평탄화 조성물을 여과하는 단계를 추가로 포함한다.

[0010] 다양한 실시 형태가 반도체 디바이스를 위한 평탄화 필름을 포함한다. 필름은 중량 평균 분자량이 500 Da 내지 5,000 Da인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 중합체 사슬들로 형성된 경화된 폴리(메틸 실세스퀴옥산)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 평탄화 필름은 4차 암모늄 염과 아미노프로필트라이에톡시실란 염 중 적어도 하나의 잔류물을 추가로 포함한다. 특정 실시 형태에서, 4차 암모늄 염과 아미노프로필트라이에톡시실란 염 중 적어도 하나의 잔류물은 아미노프로필트라이에톡시실란 트라이플레이트의 잔류물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 평탄화 필름은 페닐 실세스퀴옥산의 잔류물을 추가로 포함한다.

[0011] 첨부 도면과 관련하여 취해진 본 발명의 실시 형태들의 하기의 설명을 참조함으로써, 본 발명의 전술한 그리고 다른 특징과, 이들을 성취하는 방식이 더욱 명백해질 것이고 본 발명 자체가 더 잘 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 평탄화될 표면 토포그래피(topography)를 예시하는 반도체 디바이스의 일부분의 개략 단면도이다.

도 2는 본 발명의 실시 형태에 따른 평탄화 필름에 의한 표면 토포그래피의 평탄화를 예시하는, 도 1의 반도체 디바이스의 일부분의 개략 단면도이다.

도 3은 고분자량 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지로부터 형성된 평탄화 필름의 TEM 현미경 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시 형태에 따라 형성된 평탄화 필름의 TEM 현미경 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시 형태에 따라 형성된 다른 평탄화 필름의 TEM 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명의 실시 형태는, 반도체 디바이스 표면을 평탄화시키기 위해 반도체 디바이스의 표면 상에 스핀-코팅하기 위한 조성물에 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 사용할 수 있다. 본 발명의 실시 형태에 따른 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 조성물을 경화시킴으로써 형성된 평탄화 필름은 탁월한 유전 특성 및 낮은 누설 전류 수준을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 평탄화 필름은 또한 질소 중에서 최대 450℃에서 열적으로 안정하고 치수적으로 안정성인 것으로 밝혀졌다.
- [0014] 도 1은 평탄화될 표면 토포그래피를 예시하는 반도체 디바이스의 일부분의 개략 단면도이다. 도 1은 기재(substrate)(12) 및 복수의 핀(fin)(14)을 포함하는 디바이스(10)를 도시한다. 기재(12)는, 예를 들어, 이산화규소 또는 질화규소와 같은 절연 재료의 층일 수 있다. 기재(12)는 다른 디바이스 층(도시되지 않음) 위에 있을 수 있다. 복수의 핀(14)은, 예를 들어, 도핑된 규소, 구리, 또는 알루미늄과 같은 전도성 재료의 핀일 수 있다. 복수의 핀(14)은 복수의 간극(16)을 형성하며, 각각의 간극(16)은, 도 1에 나타난 바와 같이, 인접한 한 쌍의 핀(14)에 의해 한정된다. 도 1에 추가로 나타난 바와 같이, 각각의 간극(16)은 폭(W) 및 깊이(D)를 갖는 것으로 설명될 수 있다. 따라서, 각각의 간극(16)은 종횡비에 의해 추가로 한정될 수 있다. 본 발명의 목적상, 각각의 간극(16)의 종횡비는 종종 D:W로 표시되는 그의 깊이(D) 대 그의 폭(W)의 비이다. 4:1, 6:1, 8:1, 또는 10:1 이상과 같은 더 높은 종횡비를 갖는 간극은 평탄화 필름에 의해 완전히 또는 실질적으로 완전히 충전하기가 어려울 수 있다.
- [0015] 도 2는 본 발명의 실시 형태에 따른 평탄화 필름에 의한 표면 토포그래피의 평탄화를 예시하는, 도 1의 반도체 디바이스(10)의 일부분의 개략 단면도이다. 도 2는 본 발명의 실시 형태에 따른 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 조성물로부터 평탄화 필름(18)을 형성한 후의 디바이스(10)를 도시한다. 평탄화 필름(18)은 복수의 간극(16)의 각 각을 충전하여 탁월한 유전 특성을 제공하고 인접한 핀(14)들 사이의 누설 전류를 최소화한다. 평탄화 필름은 또한 후속 디바이스 층(도시되지 않음)이 위에 형성될 수 있는 실질적으로 평면인 표면을 제공한다.
- [0016] 도 1 및 도 2는 본 발명의 실시 형태에 따른 평탄화 필름이 이용될 수 있는 한 가지 예를 예시한다. 본 발명의 실시 형태에 따른 평탄화 필름은 전도성, 비전도성, 및 반전도성 재료들의 다양한 배열을 수반하는 많은 다른 토포그래피에 이용될 수 있는 것으로 이해된다.
- [0017] 본 조성물 내의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지의 중량 평균 분자량(Mw)을 5,000 달톤(Da) 이하로 제한함으로써, 본 조성물은, 폭이 약 20 나노미터 이하이며 종횡비가 4:1 이상인 간극을 포함하는 토포그래피를 갖는 첨단 반도체 디바이스에 평탄화를 제공할 수 있다. 대조적으로, Mw가 10,000 Da 초과인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 포함하는 조성물은, 후속하여 경화된 필름에서의 공극을 포함한 상당한 결함 없이는, 종횡비가 4:1 이상인 20 나노미터 폭의 간극을 충전할 수 없는 것으로 밝혀졌다. 임의의 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 더 낮은 분자량의 폴리(메틸 실세스퀴옥산)에 의해 제공되는 더 낮은 점도는 20 나노미터 폭 및 높은 종횡비의 간극의 충전을 가능하게 하는 것으로 여겨진다.
- [0018] 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 500 Da, 600 Da, 700 Da, 800 Da, 1,000 Da, 또는 1,200 Da만큼 낮거나, 1,600 Da, 2,100 Da, 2,600 Da, 3,400 Da, 4,300 Da, 또는 5,000 Da만큼 높거나, 또는 전술한 값들 중 임의의 2개의 값들에 의해 정의되는 임의의 범위 이내이다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지의 Mw는 500 Da 내지 5,000 Da, 600 Da 내지 4,300 Da, 1,000 Da 내지 2,100 Da, 1,200 Da 내지 4,300 Da, 또는 1,200 Da 내지 1,600 Da의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 조성물 내의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지의 Mw는 약 1,300 Da이다. Mw는 당업계에 공지된 바와 같이 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정될 수 있다.
- [0019] 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지 내의 규소의 90% 이상은, 중량 평균 분자량이 5,000 Da 이하인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 중합체 사슬들에 존재하고, 본 조성물 내 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지 내의 규소의 10% 미만은 중량 평균 분자량이 5,000 Da 초과인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 중합체 사슬들에 존재한다. 일부 실시 형태에서, 조성물 내의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지 내의 규소의 92%, 94%, 96%, 98%, 또는 99% 이상(또는 임의의 전술한 값들 사이의 임의의 값)은 중량 평균 분자량이 5,000 Da 이하인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 중합체 사슬들에 존재하고, 조성물 내의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지에 존재하는 규소의 8%, 6%, 4%, 2% 또는 1% 이하 (또는 임의의 전술한 값들 사이의 임의의 값)는 중량 평균 분자량이

5,000 Da 초과인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 중합체 사슬들에 존재한다.

- [0020] 본 조성물은 중량 평균 분자량이 500 Da 내지 5,000 Da인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지, 및 폴리(메틸 실세스퀴옥산)을 용액으로 만드는 적어도 하나의 용매를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 용매는 단일 용매, 예를 들어 글리콜 에테르, 글리콜 에테르 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 케톤, 또는 알코올을 포함할 수 있다. 글리콜 에테르는, 예를 들어 프로필렌 글리콜 프로필 에테르 또는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르를 포함할 수 있다. 글리콜 에테르 아세테이트는, 예를 들어, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 2-에톡시에틸 아세테이트, 또는 2-메톡시에틸 아세테이트를 포함할 수 있다. 케톤은, 예를 들어, 아세톤 또는 다이에틸 케톤을 포함할 수 있다. 알코올은, 예를 들어, 아이소프로필 알코올, 부탄올, 또는 에탄올을 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 적어도 하나의 용매는 전술한 용매들 중 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 용매는 PGMEA와 같은 상대적으로 온건한 비점을 갖는 용매와, n-부틸 아세테이트와 같은 상대적으로 낮은 비점을 갖는 다른 용매의 혼합물을 포함할 수 있다. PGMEA를 n-부틸 아세테이트와 블렌딩함으로써, 생성되는 평탄화 필름은 용매로서 PGMEA만을 포함하는 실시 형태와 비교할 때 더 적은 줄무늬(striation) 및 풍문(wind ripple) 결함을 나타내는 것으로 밝혀졌다.
- [0021] 일부 실시 형태에서, PGMEA 대 n-부틸 아세테이트의 중량비는 0.5:1, 0.6:1, 0.7:1, 0.8:1 또는 0.9:1만큼 낮을 수 있거나, 1.1:1, 1.2:1, 1.4:1, 1.6:1, 1.8:1, 또는 2:1만큼 높을 수 있거나, 또는 전술한 값들 중 임의의 2개의 값들에 의해 정의되는 임의의 범위 이내일 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, PGMEA 대 n-부틸 아세테이트의 중량비는 0.5:1 내지 2:1, 0.6:1 내지 1.8:1, 0.7:1 내지 1.6:1, 0.8:1 내지 1.4:1 또는 0.9:1 내지 1.2:1의 범위이다. 일부 실시 형태에서, PGMEA 대 n-부틸 아세테이트의 중량비는 약 1:1이다. 일부 실시 형태에서, 적어도 하나의 용매는 임의의 전술한 비의 PGMEA 및 n-부틸 아세테이트로 이루어진다.
- [0022] 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지의 농도는 조성물의 총 중량의 1 중량 퍼센트(중량%), 5 중량%, 10 중량%, 또는 15 중량%만큼 낮을 수 있거나, 25 중량%, 30 중량%, 35 중량%, 또는 40 중량%만큼 높을 수 있거나, 또는 전술한 값들 중 임의의 2개의 값들에 의해 정의되는 임의의 범위 이내일 수 있으며, 조성물의 잔부는 적어도 하나의 용매이다. 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지의 농도는 조성물의 총 중량의 1 중량% 내지 40 중량%, 5 중량% 내지 35 중량%, 10 중량% 내지 30 중량%, 또는 15 중량% 내지 25 중량%의 범위일 수 있으며, 조성물의 잔부는 적어도 하나의 용매이다.
- [0023] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 4차 암모늄 염 및/또는 아미노프로필트라이에톡시실란 염을 추가로 포함할 수 있다. 4차 암모늄 염, 예를 들어 테트라메틸 암모늄 니트레이트, 테트라부틸 암모늄 아세테이트, 테트라메틸 암모늄 아세테이트, 테트라부틸 암모늄 니트레이트, 및/또는 아미노프로필트라이에톡시실란 염, 예를 들어, 아미노프로필트라이에톡시실란 트라이플레이트를 첨가하는 것은, 조성물이 반도체 디바이스의 표면 상에 코팅된 후에 가열될 때 일어날 수 있는 조성물의 가스 방출(outgassing)을 감소시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 그러한 가스 방출은 다양한 반도체 공정에 악영향을 줄 수 있고, 장기간 디바이스 신뢰성을 감소시키고, 반도체 디바이스를 제조하는 데 사용되는 장비의 유효 수명을 단축시킬 수 있다.
- [0024] 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 4차 암모늄 염 및/또는 아미노프로필트라이에톡시실란 염의 농도는 0.01 중량%, 0.02 중량%, 0.04 중량%, 0.06 중량% 또는 0.08 중량%만큼 낮을 수 있거나, 0.12 중량%, 0.14 중량%, 0.16 중량%, 0.18 중량%, 또는 0.20 중량%만큼 높을 수 있거나, 또는 전술한 값들 중 임의의 2개의 값들에 의해 정의되는 임의의 범위 이내일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 4차 암모늄 염 및/또는 아미노프로필트라이에톡시실란 염의 농도는 조성물의 총 중량의 0.01 중량% 내지 0.20 중량%, 0.02 중량% 내지 0.18 중량%, 0.04 중량% 내지 0.16 중량%, 0.06 중량% 내지 0.14 중량%, 또는 0.08 중량% 내지 0.12 중량%의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 4차 암모늄 염 및/또는 아미노프로필트라이에톡시실란 염의 농도는 약 0.1 중량%일 수 있다.
- [0025] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 고비점 용매를 추가로 포함할 수 있다. 고비점 용매의 첨가는 평탄화 필름의 간극 충전 및 평탄화 특성을 추가로 개선할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 임의의 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 높은 증기압을 갖는 고비점 용매는 스핀-코팅 및 후속 베이킹 공정 동안 조성물 내에 더 오래 머무르는 경향이 있을 것으로 여겨진다. 고비점 용매는 조성물의 유체 특성을 개선하여, 높은 중형비의 특징부들 사이의 간극을 레벨링하고 충전하는 조성물의 능력을 개선하는 것으로 여겨진다. 일부 실시 형태에서, 고비점 용매의 비점은 154°C, 170°C, 180°C, 또는 190°C만큼 낮을 수 있거나, 213°C, 230°C, 245°C, 또는 274°C만큼 높을 수 있거나, 또는 전술한 값들 중 임의의 2개의 값들 사이일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 고비점 용매의 비점은 154°C 내지 274°C, 170°C 내지 245°C, 180°C 내지 230°C, 또는 190°C 내지 213°C의 범위일 수 있다. 고비점

용매의 예에는 1-옥탄올, 벤질 알코올, 헥실 알코올, 에틸렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 다이프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 트라이프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 아니솔, 및 프로필렌 카르보네이트가 포함된다.

[0026] 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 고비점 용매의 농도는 조성물의 총 중량의 0.05 중량%, 0.07 중량%, 0.1 중량%, 또는 0.2 중량%만큼 낮을 수 있거나, 0.7 중량%, 1 중량%, 2 중량%, 또는 5 중량%만큼 높을 수 있거나, 또는 전술한 값들 중 임의의 2개의 값들에 의해 정의되는 임의의 범위 이내일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 고비점 용매의 농도는 조성물의 총 중량의 0.05 중량% 내지 5 중량%, 0.07 중량% 내지 2 중량%, 0.1 중량% 내지 1 중량%, 또는 0.2 중량% 내지 0.7 중량%의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 고비점 용매의 농도는 조성물의 총 중량의 약 0.5 중량%일 수 있다.

[0027] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 페닐 실세스퀴옥산을 추가로 포함할 수 있다. 페닐 실세스퀴옥산은 가스제로서 작용하여, 조성물의 유체 특성을 추가로 개선할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 페닐 실세스퀴옥산의 농도는 조성물의 총 중량의 0.05 중량%, 0.1 중량%, 0.2 중량%, 또는 0.3 중량%만큼 낮을 수 있거나, 1 중량%, 2 중량%, 4 중량%, 또는 8 중량%만큼 높을 수 있거나, 또는 전술한 값들 중 임의의 2개의 값들에 의해 정의되는 임의의 범위 이내일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 페닐 실세스퀴옥산의 농도는 조성물의 총 중량의 0.05 중량% 내지 8 중량%, 0.1 중량% 내지 4 중량%, 0.2 중량% 내지 2 중량%, 또는 0.3 중량% 내지 1 중량%의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 페닐 실세스퀴옥산의 농도는 조성물의 총 중량의 약 0.5 중량%일 수 있다.

[0028] 일부 실시 형태에서, 본 조성물은 계면활성제를 추가로 포함할 수 있다. 계면활성제는 줄무늬 및 풍문 결함을 추가로 감소시킬 수 있는 것으로 밝혀졌는데, 이는 조성물이 더 큰 직경의 반도체 디바이스 웨이퍼, 예를 들어 300 mm 직경 웨이퍼 상에 스핀-코팅되는 경우에 특히 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 계면활성제는 폴리에테르-개질된 폴리다이메틸실록산 계면활성제, 예를 들어 독일 베젤 소재의 비와이케이-케미(BYK-Chemie)로부터 입수가 가능한 BYK(등록상표)-306 또는 BYK(등록상표)-307일 수 있다.

[0029] 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 계면활성제의 농도는 조성물의 총 중량의 0.25 중량%, 0.3 중량%, 0.4 중량%, 또는 0.5 중량%만큼 낮을 수 있거나, 또는 0.7 중량%, 0.8 중량%, 0.9 중량%, 또는 1 중량%만큼 높을 수 있거나, 또는 전술한 값들 중 임의의 2개의 값들에 의해 정의되는 임의의 범위 이내일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 조성물 내의 계면활성제의 농도는 조성물의 총 중량의 0.25 중량% 내지 1 중량%, 0.30 중량% 내지 0.90 중량%, 0.40 중량% 내지 0.80 중량%, 또는 0.50 중량% 내지 0.70 중량%의 범위일 수 있다.

[0030] 본 발명의 실시 형태에 따른 평탄화 조성물을 제조하기 위한 방법은 중량 평균 분자량이 500 Da 내지 5,000 Da 인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 제공하는 단계, 및 전술한 실시 형태들 중 임의의 것에 따른 하나 이상의 용매를 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 하나 이상의 용매에 용해시켜 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액을 형성할 수 있다. 전술한 실시 형태들 중 임의의 것에 따른 4차 암모늄 염 및/또는 아미노프로필트라이에톡시실란 염을 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액에 용해시켜 평탄화 조성물을 형성할 수 있다.

[0031] 일부 실시 형태에서, 하나 이상의 용매를 제공하는 단계는 전술한 실시 형태들 중 임의의 것에 따른 비로 PGMEA 및 n-부틸 아세테이트를 함께 블렌딩하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 하나 이상의 용매를 제공하는 단계는 전술한 실시 형태들 중 임의의 것에 따른 고비점 용매 중에서 블렌딩하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0032] 일부 실시 형태에서, 평탄화 조성물을 제조하기 위한 방법은 전술한 실시 형태들 중 임의의 실시 형태에 따른 페닐 실세스퀴옥산을 제공하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 페닐 실세스퀴옥산을 하나 이상의 용매에 용해시켜 페닐 실세스퀴옥산 용액을 형성할 수 있다. 하나 이상의 용매는 폴리(메틸 실세스퀴옥산)를 용해시키기 위해 제공되는 하나 이상의 용매와 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들어, 폴리(메틸 실세스퀴옥산)은 PGMEA와 n-부틸 아세테이트의 1:1 혼합물에 용해시킬 수 있고, 페닐 실세스퀴옥산은 PGMEA에 용해시킬 수 있다. 페닐 실세스퀴옥산 용액을 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액과 블렌딩하여 평탄화 조성물을 형성할 수 있다.

[0033] 일부 실시 형태에서, 평탄화 조성물을 제조하기 위한 방법은 전술한 실시 형태들 중 임의의 것에 따른 계면활성제를 제공하는 단계 및 계면활성제를 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액에 용해시켜 평탄화 조성물을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0034] 일부 실시 형태에서, 균질한 용액을 위해 평탄화 조성물을 롤러 혼합기에서 하룻밤 혼합할 수 있다. 일부 실시

형태에서, 일련의 2개 이상의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 평탄화 조성물을 여과할 수 있다.

[0035] 사용 중에, 본 발명의 실시 형태에 따른 평탄화 조성물을 반도체 디바이스 웨이퍼의 표면 상에 스핀-코팅하여, 표면의 토포그래피를 평탄화시킬 수 있다. 이어서, 반도체 디바이스 웨이퍼를 120°C 내지 280°C 범위의 온도에서 1분 내지 5분 범위의 시간 동안 베이킹하여 평탄화 조성물로부터 하나 이상의 용매의 실질적으로 전부를 제거할 수 있다. 이어서, 반도체 디바이스 웨이퍼를 약 400°C 내지 약 450°C 범위의 온도에서 경화시켜 평탄화 필름을 형성할 수 있다. 평탄화 필름은 반도체 디바이스의 영구적인 부분일 수 있다.

[0036] 본 발명의 실시 형태에 따른 평탄화 필름은 중량 평균 분자량이 500 Da 내지 5,000 Da인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 중합체 사슬들로 형성된 경화된 폴리(메틸 실세스퀴옥산)를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 평탄화 필름은 전술한 실시 형태들 중 임의의 것에 따른 4차 암모늄 염 및/또는 아미노프로필트라이에톡시실란 염, 예를 들어 아미노프로필트라이에톡시실란 트라이플레이트의 잔류물을 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 평탄화 필름은 전술한 실시 형태들 중 임의의 것에 따른 페닐 실세스퀴옥산의 잔류물을 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 평탄화 필름은, BYK(등록상표)-307과 같은, 폴리에테르-개질된 폴리다이메틸실록산 계면활성제를 포함하는, 전술한 실시 형태들 중 임의의 것에 따른 계면활성제의 잔류물을 추가로 포함할 수 있다.

[0037] 본 발명이 예시적인 설계에 대해 기재되었지만, 본 발명은 본 발명의 사상 및 범주 내에서 추가로 변경될 수 있다. 또한, 본 출원은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 공지된 또는 통상적인 관행 내에 있는 바와 같은 본 발명으로부터의 그러한 이탈(departure)을 포괄하도록 의도된다.

[0038] 실시예

[0039] **비교예 1**

[0040] **고분자량 폴리(메틸 실세스퀴옥산)**

[0041] 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지 GR 650을 미국 오하이오주 페리스버그 소재의 테크네글라스(Tecneglas)로부터 입수하였다. PGMEA와 n-부틸 아세테이트의 50/50 혼합물 중 45 중량% 폴리(메틸 실세스퀴옥산)의 용액을 제조하고, 이어서 이 용액을 0.1 마이크로미터 필터로 여과함으로써, 폴리(메틸 실세스퀴옥산)의 중량 평균 분자량(Mw)을 확인하였다. 이어서, Mw를 결정하기 위해 당업계에서 공지된 바와 같이, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 여과된 용액을 분석하였다. 폴리(메틸 실세스퀴옥산)의 Mw는 10,223 Da인 것으로 나타났다.

[0042] 100 그램(g)의 10,223 Da 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 400 g의 프로필렌 글리콜 모노모에틸 에테르 아세테이트(PGMEA)에 첨가하였다. 조합물을 롤러 혼합기에서 하룻밤 혼합하여 균질성을 보장하였다. 생성된 용액을 일련의 2개의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다. 약 20 nm 폭 및 약 80 nm 내지 100 nm 깊이의 높은 종횡비의 특징부를 포함하는 200 mm 직경의 패턴화된 시험 웨이퍼 상에 용액을 스핀-코팅하였다. 캐스팅된 필름을 갖는 웨이퍼를 일련의 3개의 핫 플레이트 상에서 각각 60초 동안 베이킹하였는데, 핫 플레이트는 각각 140°C, 150°C, 및 210°C의 온도를 가졌다. 베이킹된 필름을 갖는 웨이퍼를 질소 환경에서 425°C의 핫 플레이트 상에서 5분 동안 경화시키고 냉각 플레이트 상에서 즉시 냉각시켰다. 패턴화된 웨이퍼를 터널링 전자 현미경(TEM) 분석에 의해 간극 충전에 대해 평가하였다. 도 3은 10,223 Da 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지로부터 형성된 평탄화 필름의 TEM 현미경 사진을 나타낸다. 도 3에 도시된 바와 같이, 높은 종횡비의 특징부에서 많은 공극이 관찰되었다. 핫 플레이트 베이킹 동안 극심한 가스 방출이 관찰되었다.

[0043] **실시예 2**

[0044] **저분자량 폴리(메틸 실세스퀴옥산)**

[0045] 분자량이 약 1.5 K Da인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지 GR 650을 미국 오하이오주 페리스버그 소재의 테크네글라스로부터 입수하였다. PGMEA와 n-부틸 아세테이트의 50/50 혼합물 중 45 중량% 폴리(메틸 실세스퀴옥산)의 용액을 제조하고, 이어서 이 용액을 0.1 마이크로미터 필터로 여과함으로써, 폴리(메틸 실세스퀴옥산)의 실제 중량 평균 분자량(Mw)을 확인하였다. 이어서, Mw를 결정하기 위해 당업계에서 공지된 바와 같이, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 여과된 용액을 분석하였다. 폴리(메틸 실세스퀴옥산)의 Mw는 1,323 Da인 것으로 나타났다.

[0046] 100 g의 1,323 Da 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 400 g의 프로필렌 글리콜 모노모에틸 에테르 아세테이트(PGMEA)에 첨가하였다. 조합물을 롤러 혼합기에서 하룻밤 혼합하여 균질성을 보장하였다. 생성된 용액을 일련의 2개의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다. 용액을 200 mm 직경의 블랭크 규소 웨이퍼 상에 스핀-코

팅하였다. 캐스팅된 필름을 갖는 웨이퍼를 일련의 3개의 핫 플레이트 상에서 각각 60초 동안 베이킹하였는데, 핫 플레이트는 각각 140℃, 150℃, 및 210℃의 온도를 가졌다. 베이킹된 필름을 갖는 웨이퍼를 질소 환경에서 425℃의 핫 플레이트 상에서 5분 동안 경화시키고 냉각 플레이트 상에서 즉시 냉각시켰다. 200 mm 코팅된 웨이퍼를 50x 배율의 광학 현미경 하에서 필름 결함에 대해 평가하였다. 줄무늬 및 풍문 결함이 관찰되었다. 핫 플레이트 베이킹 동안 극심한 가스 방출이 또한 관찰되었다.

[0047] **실시예 3**

[0048] **저분자량 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 및 용매 블렌드**

[0049] 210 g의 PGMEA 및 210 g의 n-부틸 아세테이트를 함께 블렌딩하여 용매 혼합물을 형성하였다. 100 g의 1,323 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 420 g의 용매 혼합물과 조합하였다. 조합물을 롤러 혼합기에서 하룻밤 혼합하여 균질성을 보장하였다. 이 용액을 일련의 2개의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다.

[0050] 용액을 200 mm 직경의 블랭크 규소 웨이퍼 상에 스핀-코팅하였다. 캐스팅된 필름을 갖는 웨이퍼를 일련의 3개의 핫 플레이트 상에서 각각 60초 동안 베이킹하였는데, 핫 플레이트는 각각 140℃, 150℃, 및 210℃의 온도를 가졌다. 베이킹된 필름을 갖는 웨이퍼를 질소 환경에서 425℃의 핫 플레이트 상에서 5분 동안 경화시키고 냉각 플레이트 상에서 즉시 냉각시켰다. 웨이퍼를 50x 배율의 광학 현미경 하에서 관찰하였다. 줄무늬 또는 풍문 결함이 관찰되지 않았다. 핫 플레이트 베이킹 동안 극심한 가스 방출이 관찰되었다.

[0051] **실시예 4**

[0052] **저분자량 폴리(메틸 실세스퀴옥산), 용매 블렌드, 아미노프로필트라이에톡시실란 염**

[0053] 210 g의 PGMEA 및 210 g의 n-부틸 아세테이트를 함께 블렌딩하여 용매 혼합물을 형성하였다. 100 g의 1,323 Da 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 420 g의 용매 혼합물과 조합하였다. 조합물을 롤러 혼합기에서 하룻밤 혼합하여 균질성을 보장하였다. 생성된 용액을 일련의 2개의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다. 0.33 g의 아미노프로필트라이에톡시실란 트라이플레이트를 폴리(메틸 실세스퀴옥산)의 용액에 첨가하고 롤러 혼합기에서 1시간 동안 혼합하여 균질성을 보장하였고, 이어서 일련의 2개의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다.

[0054] 약 20 nm 폭 및 약 80 nm 내지 100 nm 깊이의 높은 종횡비의 특징부를 포함하는 200 mm 직경의 패터화된 시험 웨이퍼 및 200 mm 직경의 블랭크 규소 웨이퍼 상에 용액을 스핀-코팅하였다. 캐스팅된 필름을 갖는 웨이퍼를 일련의 3개의 핫 플레이트 상에서 각각 60초 동안 베이킹하였는데, 핫 플레이트는 각각 140℃, 150℃, 및 210℃의 온도를 가졌다. 베이킹된 필름을 갖는 웨이퍼를 질소 환경에서 425℃의 핫 플레이트 상에서 5분 동안 경화시키고 냉각 플레이트 상에서 즉시 냉각시켰다. 코팅된 블랭크 규소 웨이퍼를 50x 배율의 광학 현미경 하에서 관찰하였다. 줄무늬 또는 풍문 결함이 관찰되지 않았다. 어떠한 핫 플레이트 베이킹에서도 코팅된 블랭크 규소 웨이퍼에서의 가스 방출이 관찰되지 않았다. 패터화된 시험 웨이퍼를 터널링 전자 현미경(TEM) 분석에 의해 간극 충전에 대해 평가하였다. 도 4는 1,323 Da 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지로부터 형성된 평탄화 필름의 TEM 현미경 사진을 나타낸다. 도 4에 나타난 바와 같이, 평탄화 및 간극-충전이 우수하며, 높은 종횡비의 특징부에서 공극이 관찰되지 않는다.

[0055] **실시예 5**

[0056] **저분자량 폴리(메틸 실세스퀴옥산), 용매 블렌드, 페닐 실세스퀴옥산**

[0057] 410 g의 PGMEA 및 410 g의 n-부틸 아세테이트를 함께 블렌딩하여 용매 혼합물을 형성하였다. 100 g의 1,323 Da 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 420 g의 용매 혼합물과 조합하였다. 조합물을 롤러 혼합기에서 하룻밤 혼합하여 균질성을 보장하였다. 생성된 용액을 일련의 2개의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다. 23 g의 페닐 실세스퀴옥산을 77 g의 PGMEA와 조합하여 페닐 실세스퀴옥산 용액을 형성하였다. 페닐 실세스퀴옥산 용액을 롤러 혼합기에서 하룻밤 혼합하여 균질성을 보장하였고, 이어서 일련의 2개의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다. 0.33 g의 아미노프로필트라이에톡시실란 트라이플레이트를 폴리(메틸 실세스퀴옥산)의 용액에 첨가하고 롤러 혼합기에서 1시간 동안 혼합하여 균질성을 보장하였고, 이어서 일련의 2개의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다.

[0058] 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액을 3가지 비율로 페닐 실세스퀴옥산 용액과 조합하여 평가를 위한 3개의 별개의 배치(batch)를 생성하였다. 제1 배치에서는, 90 g의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액을 10 g의 페닐 실세스퀴옥산 용액과 조합하였다. 제2 배치에서, 80 g의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액을 20 g의 페닐 실세스퀴옥산 용액과 조합하였다. 제3 배치에서, 70 g의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액을 30 g의 페닐 실세스퀴옥산 용액과 조합

하였다.

[0059] 각각의 용액을 3개의 상이한 200 mm 직경의 블랭크 규소 웨이퍼 상에 스핀 코팅하였다. 캐스팅된 필름을 갖는 웨이퍼를 일련의 3개의 핫 플레이트 상에서 각각 60초 동안 베이킹하였는데, 핫 플레이트는 각각 140℃, 150℃, 및 210℃의 온도를 가졌다. 베이킹된 필름을 갖는 웨이퍼를 질소 환경에서 425℃의 핫 플레이트 상에서 5분 동안 경화시키고 냉각 플레이트 상에서 즉시 냉각시켰다. 웨이퍼를 검사하였고, 평탄화 필름은 혼탁한 것으로 나타났다.

[0060] **실시예 6**

[0061] **저분자량 폴리(메틸 실세스퀴옥산), 용매 블렌드, 계면활성제**

[0062] 210 g의 PGMEA 및 210 g의 n-부틸 아세테이트를 함께 블렌딩하여 용매 혼합물을 형성하였다. 100 g의 1,323 Da 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 420 g의 용매 혼합물과 조합하였다. 조합물을 롤러 혼합기에서 하룻밤 혼합하여 균질성을 보장하였다. 생성된 용액을 일련의 2개의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다.

[0063] 계면활성제인 BYK(등록상표)-307을 3가지 중량 백분율로 폴리(메틸렌 실세스퀴옥산)의 용액에 첨가하였다. 제1 배치에서는, 1.5 g의 계면활성제를 150 g의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액에 첨가하여, 계면활성제가 용액의 1 중량%가 되도록 하였다. 제2 배치에서는, 0.75 g의 계면활성제를 150 g의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액에 첨가하여, 계면활성제가 용액의 0.5 중량%가 되도록 하였다. 제3 배치에서는, 0.375 g의 계면활성제를 150 g의 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 용액에 첨가하여, 계면활성제가 용액의 0.25 중량%가 되도록 하였다. 생성된 용액을 각각 롤러 혼합기에서 1시간 동안 혼합하여 균질성을 보장하였고, 이어서 일련의 2개의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다.

[0064] 각각의 용액을 상이한 300 mm 직경의 블랭크 규소 웨이퍼 상에 스핀 코팅하였다. 캐스팅된 필름을 갖는 웨이퍼를 일련의 3개의 핫 플레이트 상에서 각각 60초 동안 베이킹하였는데, 핫 플레이트는 각각 140℃, 150℃, 및 210℃의 온도를 가졌다. 베이킹된 필름을 갖는 웨이퍼를 질소 환경에서 425℃의 핫 플레이트 상에서 5분 동안 경화시키고 냉각 플레이트 상에서 즉시 냉각시켰다. 코팅된 웨이퍼를 50x 배율의 광학 현미경 하에서 관찰하였다. 1 중량% 계면활성제 용액으로 코팅된 웨이퍼에서 줄무늬 및 풍문 결함이 관찰되었다. 0.5 중량% 용액 또는 0.25 중량% 용액으로 코팅된 웨이퍼에서는 줄무늬 또는 풍문 결함이 관찰되지 않았다.

[0065] **실시예 7**

[0066] **저분자량 폴리(메틸 실세스퀴옥산), 고비점 용매**

[0067] 420 g의 PGMEA 및 420 g의 n-부틸 아세테이트를 함께 블렌딩하여 용매 혼합물을 형성하였다. 200 g의 1,323 Da 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 840 g의 용매 혼합물과 조합하였다. 조합물을 롤러 혼합기에서 1시간 동안 혼합하여 용액을 형성하였다. 용액의 8개의 100 g 분액을 준비하였다. 0.5 g의 각각의 8가지 고비점 용매를 0.06 g의 아미노프로필트라이에톡시실란 트라이플레이트와 함께 8개의 100 g 분액 중 상이한 하나에 첨가하여 0.5 중량%의 고비점 용매를 함유하는 용액을 형성하였다. 생성된 분량을 각각 롤러 혼합기에서 30분 동안 혼합하고, 이어서 일련의 2개의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다. 사용된 8가지 고비점 용매는 1-옥탄올, 벤질 알코올, 헥실 알코올, 에틸렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 다이프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 트라이프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 및 아니솔이었다.

[0068] 첨가되는 고비점 용매의 양(1 g 및 5 g)을 증가시켜, 이 공정을 2회 반복하여 1 중량%의 고비점 용매를 함유하는 용액을 형성하는 8개의, 100 g 분액의 제2 세트 및 5 중량%의 고비점 용매를 함유하는 용액을 형성하는 8개의, 100 g 분액의 제3 세트를 생성하였다.

[0069] 24개의 분액의 각각을 상이한 100 mm 직경의 블랭크 규소 웨이퍼 상에 스핀 코팅하였다. 캐스팅된 필름을 갖는 24개의 웨이퍼를 일련의 3개의 핫 플레이트 상에서 각각 60초 동안 베이킹하였는데, 핫 플레이트는 각각 140℃, 150℃, 및 210℃의 온도를 가졌다. 베이킹된 필름을 갖는 웨이퍼를 질소 환경에서 425℃의 핫 플레이트 상에서 5분 동안 경화시키고 냉각 플레이트 상에서 즉시 냉각시켰다. 코팅된 웨이퍼를 50x 배율의 광학 현미경 하에서 관찰하였다. 결과가 표 1에 나타나 있다. 표 1에 나타난 바와 같이, 0.5 중량%의 고비점 용매를 함유하는 용액으로 코팅된 웨이퍼의 모두에는 어떠한 결함도 부재하는 것으로 나타났다. 1 중량%의 고비점 용매를 함유하는 용액으로 코팅된 웨이퍼의 대부분에는 어떠한 결함도 부재하는 것으로 나타났다. 5 중량%의 고비점 용매를 함유하는 용액으로 코팅된 웨이퍼의 일부에는 어떠한 결함도 부재하는 것으로 나타났다.

[0070] [표 1]

| 용매 | 비점(°C) | 0.5 중량%의 경우 필름 품질 | 1 중량%의 경우 필름 품질 | 5 중량%의 경우 필름 품질 |
|----------------------|--------|-------------------|-----------------|-----------------|
| 1-옥탄올 | 195 | 결함 없음 | 결함 없음 | 몇 개의 결함 |
| 벤질 알코올 | 205 | 결함 없음 | 결함 없음 | 몇 개의 결함 |
| 헥실 알코올 | 157 | 결함 없음 | 몇 개의 결함 | 몇 개의 결함 |
| 에틸렌 글리콜 | 197 | 결함 없음 | 결함 없음 | 결함 없음 |
| 다이프로필렌 글리콜 메틸 에테르 | 190 | 결함 없음 | 결함 없음 | 몇 개의 결함 |
| 다이프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르 | 213 | 결함 없음 | 결함 없음 | 결함 없음 |
| 트라이프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르 | 274 | 결함 없음 | 몇 개의 결함 | 많은 결함 |
| 아니솔 | 154 | 결함 없음 | 몇 개의 결함 | 많은 결함 |

[0071]

[0072] 실시예 8

[0073] 저분자량 폴리(메틸 실세스퀴옥산), 용매 블렌드, 아미노프로필트라이에톡시실란 염

[0074] 분자량이 약 5K Da인 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지 GR 650을 미국 오하이오주 페리스버그 소재의 테크네글라스로부터 입수하였다. PGMEA와 n-부틸 아세테이트의 50/50 혼합물 중 45 중량% 폴리(메틸 실세스퀴옥산)의 용액을 제조하고, 이어서 이 용액을 0.1 마이크로미터 필터로 여과함으로써, 폴리(메틸 실세스퀴옥산)의 실제 중량 평균 분자량(Mw)을 확인하였다. 이어서, Mw를 결정하기 위해 당업계에 공지된 바와 같이, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 여과된 용액을 분석하였다. 폴리(메틸 실세스퀴옥산)의 Mw는 4,114 Da인 것으로 나타났다.

[0075] 26 g의 PGMEA 및 26 g의 n-부틸 아세테이트를 함께 블렌딩하여 용매 혼합물을 형성하였다. 10 g의 4,114 Da 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 52 g의 용매 혼합물 및 0.1 g의 아미노프로필트라이에톡시실란 트라이플레이트와 조합하였다. 조합물을 롤러 혼합기에서 30분 동안 혼합하여 균질성을 보장하였다. 생성된 용액을 일련의 2개의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다.

[0076] 약 20 nm 폭 및 약 80 nm 내지 100 nm 깊이의 높은 중형비의 특징부를 포함하는 200 mm 직경의 패턴화된 시험 웨이퍼 및 200 mm 직경의 블랭크 규소 웨이퍼 상에 용액을 스핀-코팅하였다. 캐스팅된 필름을 갖는 웨이퍼를 일련의 3개의 핫 플레이트 상에서 각각 60초 동안 베이킹하였는데, 핫 플레이트는 각각 140°C, 150°C, 및 210°C의 온도를 가졌다. 베이킹된 필름을 갖는 웨이퍼를 질소 환경에서 425°C의 핫 플레이트 상에서 5분 동안 경화시키고 냉각 플레이트 상에서 즉시 냉각시켰다. 코팅된 블랭크 규소 웨이퍼를 50x 배율의 광학 현미경 하에서 관찰하였다. 줄무늬 또는 풍문 결함이 관찰되지 않았다. 어떠한 핫 플레이트 베이킹에서도 코팅된 블랭크 규소 웨이퍼에서의 가스 방출이 관찰되지 않았다. 패턴화된 시험 웨이퍼를 터널링 전자 현미경(TEM) 분석에 의해 간극 충전에 대해 평가하였다. 도 5는 4,114 Da 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지로부터 형성된 평탄화 필름의 TEM 현미경 사진을 나타낸다. 도 5에 나타난 바와 같이, 평탄화 및 간극-충전이 우수하며, 높은 중형비의 특징 부에서 공극이 관찰되지 않는다.

[0077] 실시예 9

[0078] 저분자량 폴리(메틸 실세스퀴옥산)

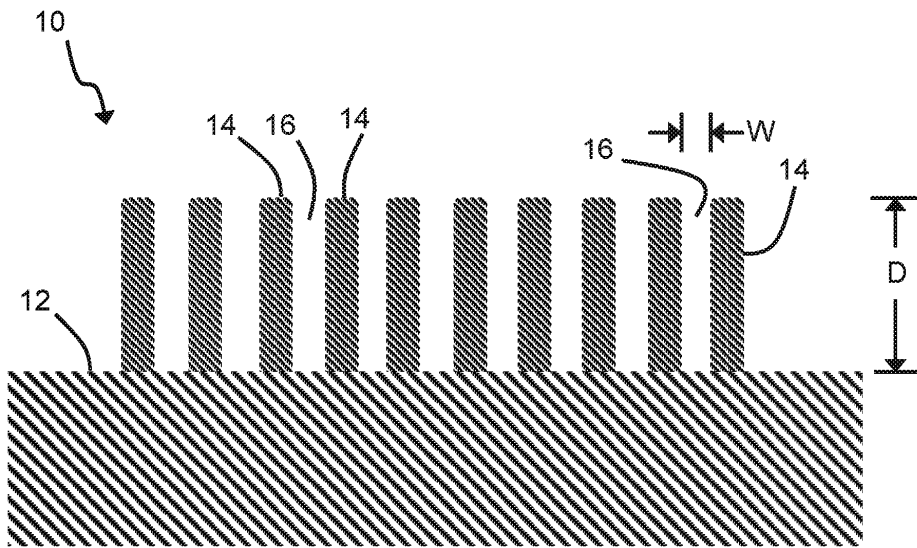
[0079] 250 g의 PGMEA 및 250 g의 n-부틸 아세테이트를 함께 블렌딩하여 용매 혼합물을 형성하였다. 100 g의 1,323 Da 폴리(메틸 실세스퀴옥산) 수지를 500 g의 용매 혼합물에 첨가하였다. 탈이온수 중 2% 테트라메틸 암모늄 니트레이트 0.15 g을 폴리(메틸 실세스퀴옥산)의 용액과 조합하고, 조합물을 롤러 혼합기에서 하룻밤 혼합하여 균질성을 보장하였다. 생성된 용액을 일련의 2개의 0.1 마이크로미터 필터를 통해 여과하였다.

[0080] 용액을 200 mm 직경의 블랭크 규소 웨이퍼 상에 스핀-코팅하였다. 캐스팅된 필름을 갖는 웨이퍼를 일련의 3개의 핫 플레이트 상에서 각각 60초 동안 베이킹하였는데, 핫 플레이트는 각각 100°C, 140°C, 및 210°C의 온도를 가졌다. 베이킹된 필름을 갖는 웨이퍼를 질소 환경에서 425°C의 핫 플레이트 상에서 5분 동안 경화시키고 냉각 플레이트 상에서 즉시 냉각시켰다. 200 mm 코팅된 웨이퍼를 50x 배율의 광학 현미경 하에서 필름 결함에 대해 평가하였다. 줄무늬 및 풍문 결함이 관찰되지 않았다. 핫 플레이트 베이킹 동안 가스 방출이 관찰되지

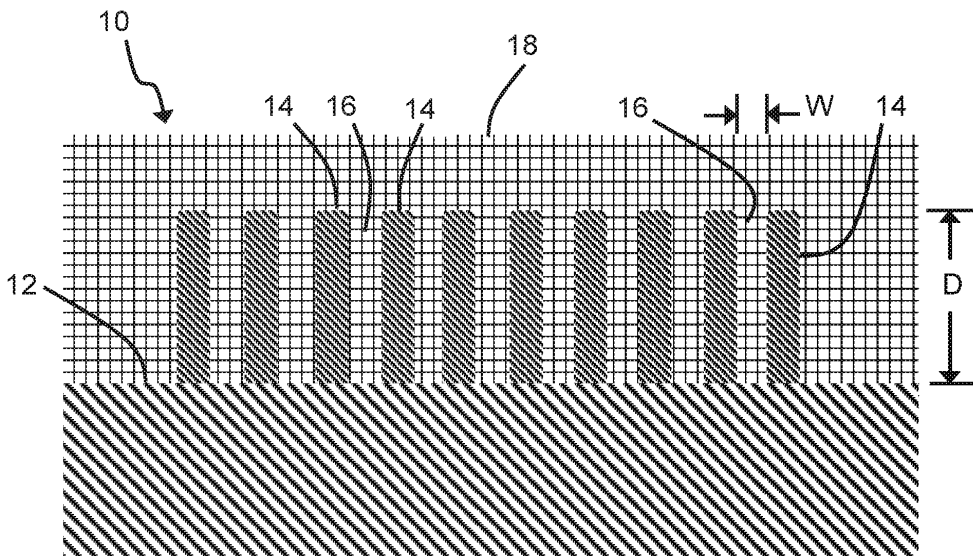
않았다.

도면

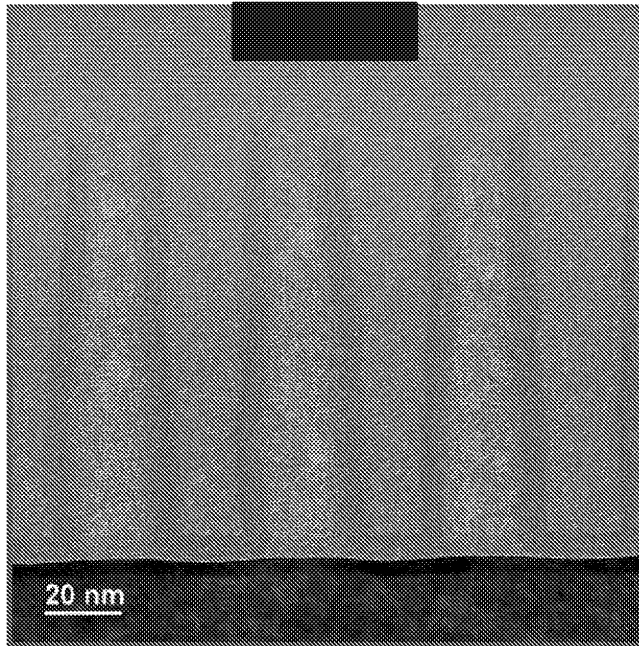
도면1



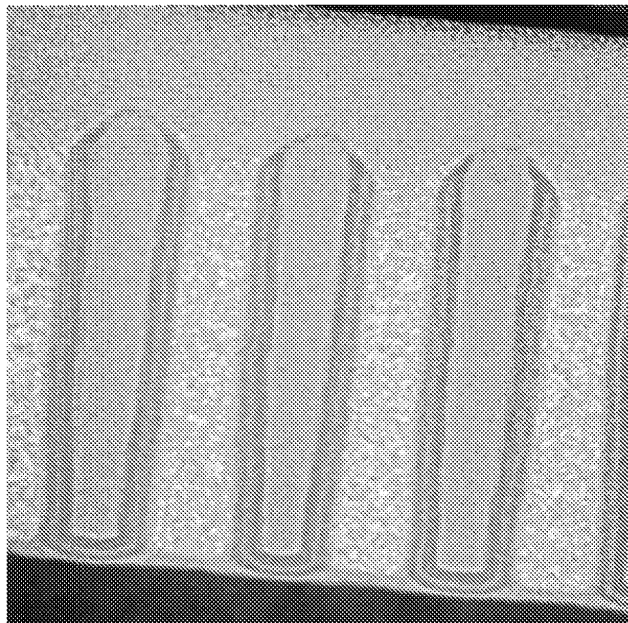
도면2



도면3



도면4



도면5

