



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월01일
(11) 등록번호 10-1324052
(24) 등록일자 2013년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/02 (2006.01) G03F 7/075 (2006.01)
G03F 7/09 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7019774
(22) 출원일자(국제) 2006년12월07일
심사청구일자 2011년11월04일
(85) 번역문제출일자 2008년08월12일
(65) 공개번호 10-2008-0094686
(43) 공개일자 2008년10월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/046810
(87) 국제공개번호 WO 2007/094848
국제공개일자 2007년08월23일
(30) 우선권주장
60/772,619 2006년02월13일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US06177143 B1*
US06448331 B1*
JP2000510520 A
JP2002284997 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 코닝 코포레이션
미국 미시간주 48686 미드랜드 웨스트 살츠버그
로드 2200
(72) 발명자
푸 팡-페이
미국 미시간주 48642 미들랜드 레드펜 씨클 5004
모이어 에릭 스콧
미국 미시간주 48642 미들랜드 안드레 스트리트
4500
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 **반사방지 코팅 재료**

(57) 요약

본 발명은 (i) 화학식 $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_m \text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_n (\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_p$ (여기서, Ph는 페닐 그룹이고, Me는 메틸 그룹이고, x는 0, 1 또는 2의 값이고, m은 0.01 내지 0.99의 값이고, n은 0.01 내지 0.99의 값이고, p는 0.01 내지 0.99의 값이고, m + n + p는 약 1이다)의 실세스퀴옥산 수지, (ii) 폴리에틸렌 옥사이드 유체 및 (iii) 용매를 포함하는 반사방지 코팅; 및 반사방지 코팅을 전자 디바이스 위에 형성시키는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) (i) 화학식 $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_m\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_p$ (여기서, Ph는 페닐 그룹이고, Me는 메틸 그룹이고, x는 0, 1 또는 2의 값이고, m은 0.01 내지 0.99의 값이고, n은 0.01 내지 0.99의 값이고, p는 0.01 내지 0.99의 값이고, m + n + p는 1이다)의 실세스퀴옥산 수지, (ii) 화학식 $\text{R}^1(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{R}^2$ (여기서, R^1 및 R^2 는 H, 탄소수 1 내지 3의 탄화수소 그룹, 불포화 탄화수소 그룹 및 아세틸 그룹($\text{CH}_3\text{CO}-$)으로부터 독립적으로 선택되고, z는 폴리에틸렌 옥사이드 유체의 분자량이 50 내지 5000g/mol이 되도록 하는 수이다)의 폴리에틸렌 옥사이드 유체 및 (iii) 용매를 포함하는 반사방지 코팅(ARC: antireflective coating) 조성물을 전자 디바이스에 도포하는 단계 및

(B) 용매를 제거하고 실세스퀴옥산 수지를 경화시켜, 반사방지 코팅을 전자 디바이스 위에 형성시키는 단계를 포함하는, 전자 디바이스 위에 반사방지 코팅(ARC)을 형성시키는 방법.

청구항 2

(A) (i) 화학식 $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_m\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_p$ (여기서, Ph는 페닐 그룹이고, Me는 메틸 그룹이고, x는 0, 1 또는 2의 값이고, m은 0.01 내지 0.99의 값이고, n은 0.01 내지 0.99의 값이고, p는 0.01 내지 0.99의 값이고, m + n + p는 1이다)의 실세스퀴옥산 수지, (ii) 화학식 $\text{R}^1(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{R}^2$ (여기서, R^1 및 R^2 는 H, 탄소수 1 내지 3의 탄화수소 그룹, 불포화 탄화수소 그룹 및 아세틸 그룹($\text{CH}_3\text{CO}-$)으로부터 독립적으로 선택되고, z는 폴리에틸렌 옥사이드 유체의 분자량이 50 내지 5000g/mol이 되도록 하는 수이다)의 폴리에틸렌 옥사이드 유체 및 (iii) 용매를 포함하는 반사방지 코팅(ARC) 조성물을 전자 디바이스에 도포하는 단계,

(B) 용매를 제거하고 실세스퀴옥산 수지를 경화시켜, 반사방지 코팅을 전자 디바이스 위에 형성시키는 단계 및

(C) 반사방지 코팅 위에 레지스트 이미지를 형성시키는 단계

를 포함하는, 전자 디바이스 위에 반사방지 코팅(ARC)을 형성시키는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 레지스트 이미지가

(a) 반사방지 코팅의 최상단에 레지스트 조성물의 필름을 형성시키는 단계,

(b) 레지스트 필름을 방사선에 이미지에 따라 노광시켜 노광 필름을 제조하는 단계 및

(c) 노광 필름을 현상하여 이미지를 형성시키는 단계

에 의해 형성되는, 전자 디바이스 위에 반사방지 코팅(ARC)을 형성시키는 방법.

청구항 4

(A) (i) 화학식 $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_m\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_p$ (여기서, Ph는 페닐 그룹이고, Me는 메틸 그룹이고, x는 0, 1 또는 2의 값이고, m은 0.01 내지 0.99의 값이고, n은 0.01 내지 0.99의 값이고, p는 0.01 내지 0.99의 값이고, m + n + p는 1이다)의 실세스퀴옥산 수지, (ii) 화학식 $\text{R}^1(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{R}^2$ (여기서, R^1 및 R^2 는 H, 탄소수 1 내지 3의 탄화수소 그룹, 불포화 탄화수소 그룹 및 아세틸 그룹($\text{CH}_3\text{CO}-$)으로부터 독립적으로 선택되고, z는 폴리에틸렌 옥사이드 유체의 분자량이 50 내지 5000g/mol이 되도록 하는 수이다)의 폴리에틸렌 옥사이드 유체 및 (iii) 용매를 포함하는 반사방지 코팅(ARC) 조성물을 전자 디바이스에 도포하는 단계,

(B) 용매를 제거하고 실세스퀴옥산 수지를 경화시켜, 반사방지 코팅을 전자 디바이스 위에 형성시키는 단계,

(C) 반사방지 코팅 위에 레지스트 이미지를 형성시키는 단계 및

(D) 반사방지 필름에서 패턴을 식각하는 단계

를 포함하는, 전자 디바이스 위에 반사방지 코팅(ARC)을 형성시키는 방법.

청구항 5

(A) (i) 화학식 $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_m\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_p$ (여기서, Ph는 페닐 그룹이고, Me는 메틸 그룹이고, x는 0, 1 또는 2의 값이고, m은 0.01 내지 0.99의 값이고, n은 0.01 내지 0.99의 값이고, p는 0.01 내지 0.99의 값이고, $m + n + p$ 는 1이다)의 실세스퀴옥산 수지, (ii) 화학식 $\text{R}^1(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{R}^2$ (여기서, R^1 및 R^2 는 H, 탄소수 1 내지 3의 탄화수소 그룹, 불포화 탄화수소 그룹 및 아세틸 그룹($\text{CH}_3\text{CO}-$)으로부터 독립적으로 선택되고, z는 폴리에틸렌 옥사이드 유체의 분자량이 50 내지 5000g/mol이 되도록 하는 수이다)의 폴리에틸렌 옥사이드 유체 및 (iii) 용매를 포함하는 반사방지 코팅(ARC) 조성물을 전자 디바이스에 도포하는 단계,

(B) 용매를 제거하고 실세스퀴옥산 수지를 경화시켜, 반사방지 코팅을 전자 디바이스 위에 형성시키는 단계,

(C) 반사방지 코팅 위에 레지스트 이미지를 형성시키는 단계,

(D) 반사방지 필름에서 패턴을 식각하는 단계 및

(E) 레지스트 이미지와 반사방지 필름을 제거하는 단계

를 포함하는, 전자 디바이스 위에 반사방지 코팅(ARC)을 형성시키는 방법.

청구항 6

(i) 화학식 $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_m\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_p$ (여기서, Ph는 페닐 그룹이고, Me는 메틸 그룹이고, x는 0, 1 또는 2의 값이고, m은 0.01 내지 0.99의 값이고, n은 0.01 내지 0.99의 값이고, p는 0.01 내지 0.99의 값이고, $m + n + p$ 는 1이다)의 실세스퀴옥산 수지, (ii) 화학식 $\text{R}^1(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{R}^2$ (여기서, R^1 및 R^2 는 H, 탄소수 1 내지 3의 탄화수소 그룹, 불포화 탄화수소 그룹 및 아세틸 그룹($\text{CH}_3\text{CO}-$)으로부터 독립적으로 선택되고, z는 폴리에틸렌 옥사이드 유체의 분자량이 50 내지 5000g/mol이 되도록 하는 수이다)의 폴리에틸렌 옥사이드 유체 및 (iii) 용매를 포함하는, 반사방지 코팅(ARC) 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, m이 0.05 내지 0.5의 값이고, n이 0.1 내지 0.7의 값이고, p가 0.1 내지 0.7의 값인, 반사방지 코팅(ARC) 조성물.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 불포화 폴리에틸렌 옥사이드 유체가 화학식 $\text{R}^1(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{R}^2$ 를 갖고, 여기서, R^1 은 알릴이고, R^2 는 H, 탄소수 1 내지 3의 탄화수소 그룹, 불포화 탄화수소 그룹 및 아세틸 그룹($\text{CH}_3\text{CO}-$)으로부터 독립적으로 선택되고, z는 폴리에틸렌 옥사이드 유체의 분자량이 통상적으로 50 내지 5000g/mol이 되도록 하는 수인, 반사방지 코팅(ARC) 조성물.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

명세서

배경 기술

[0001] 반도체 산업에서 더욱 작은 크기가 계속 요구됨에 따라, 193nm 광학 리소그래피가 100nm 이하 디바이스의 제조를 위한 기술로서 매우 최근에 개발되었다. 이와 같은 더욱 짧은 파장의 광을 사용하는 것은, 기판 위의 반사를 감소시키며 포토레지스트를 통과한 광을 흡수함으로써 포토레지스트 스윙 경화(swing cure)를 완충시키기 위한 바닥부 반사방지 코팅(BARC: bottom antireflective coating)을 필요로 한다. 시판중인 반사방지 코팅(ARC: antireflective coating)은 유기 재료 및 무기 재료 둘 다로 이루어진다. 통상적으로, 식각(etch) 내성이 양호한 무기 ARC는 CVD를 기본으로 하며, 급격한 지형으로 인하여 총체적으로 불리하다. 유기 ARC 재료는 스핀-온 방법으로 도포되며, 충전 및 평탄화 특성이 뛰어나지만, 유기 포토레지스트에 대한 식각 선택성이 불량하다. 그 결과, 무기 및 유기 ARC 재료의 조합된 이점을 제공하는 재료가 매우 바람직하다.

[0002] 본 발명은 193nm의 광에서 반사방지 코팅 특성을 나타내는 실세스퀴옥산 수지에 관한 것이다. 당해 반사방지 코팅은 제거 단계에서 스트리핑될 수 있으며, 실세스퀴옥산 수지는 저장시 안정하다. 또한, 실세스퀴옥산 수지 중의 하이드라이드 그룹의 존재는, 193nm ARC 재료로서, 목적하는 경화 특성 및 스트리핑성을 위해 필수적이다.

[0003] [발명의 요약]

[0004] 본 발명은

[0005] (A) (i) 화학식 $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_m\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_p$ (여기서, Ph는 페닐 그룹이고, Me는 메틸 그룹이고, x는 0, 1 또는 2의 값이고, m은 0.01 내지 0.99의 값이고, n은 0.01 내지 0.99의 값이고, p는 0.01 내지 0.99의 값이고, m + n + p는 약 1이다)의 실세스퀴옥산 수지, (ii) 폴리에틸렌 옥사이드 유체 및 (iii) 용매를 포함하는 ARC 조성물을 전자 디바이스에 도포하는 단계 및

[0006] (B) 용매를 제거하고 실세스퀴옥산 수지를 경화시켜, 반사방지 코팅을 전자 디바이스 위에 형성시키는 단계를 포함하는, 전자 디바이스 위에 반사방지 코팅을 형성시키는 방법에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

[0007] 반사방지 코팅의 제조에 사용되는 실세스퀴옥산 수지(i)는 화학식 $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_m\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_p$ (여기서, Ph는 페닐 그룹이고, Me는 메틸 그룹이고, x는 0, 1 또는 2의 값이고, m은 0.01 내지 0.99의 값이고, n은 0.01 내지 0.99의 값이고, p는 0.01 내지 0.99의 값이고, m + n + p는 약 1이다)의 화합물이다. 그렇지 않으면, m은 0.05 내지 0.50의 값이고, n은 0.10 내지 0.70의 값이고, p는 0.10 내지 0.70의 값이다.

[0008] 반사방지 코팅의 제조에 사용되는 실세스퀴옥산 수지(i)는 화학식 $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_m\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_p$ (여기서, Ph는 페닐 그룹이고, Me는 메틸 그룹이고, x는 0, 1 또는 2의 값이고, m은 0.01 내지 0.99의 값이고, n은 0.01 내지 0.99의 값이고, p는 0.01 내지 0.99의 값이고, m + n + p는 약 1이다)의 화합물이다. 그렇지 않으면, m은 0.05 내지 0.95 또는 0.05 내지 0.50의 값이고, n은 0.05 내지 0.95 또는 0.10 내지 0.70의 값이고, p는 0.05 내지 0.95 또는 0.10 내지 0.70의 값이다.

[0009] 실세스퀴옥산 수지는 필수적으로 완전히 축합될 수 있거나, 부분적으로만 축합될 수 있다. 실세스퀴옥산 수지가 부분적으로 축합되는 경우, 실세스퀴옥산 수지 중의 단위의 40mol% 미만은 Si-OH 그룹을 함유해야 한다. 당해 단위의 양이 더욱 많으면, 수지가 불안정하며 겔이 형성될 수 있다. 통상적으로 실세스퀴옥산 수지 중의 6 내지 38mol%의 단위가 Si-OH 그룹을 함유한다.

[0010] 실세스퀴옥산 수지는 중량 평균 분자량(Mw)이 500 내지 400,000, 바람직하게는 500 내지 100,000, 또는 700 내지 10,000의 범위이다.

[0011] 본원에서 유용한 실세스퀴옥산 수지는 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.05-0.50}(\text{HSiO}_{3/2})_{0.10-0.70}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.10-0.70}$ 또는 $(\text{PhSiO}_{3/2})_a(\text{HSiO}_{3/2})_b(\text{MeSiO}_{3/2})_c(\text{RSiO}_{2/2}(\text{OH}))_d(\text{RSiO}(\text{OH}))_e$ (여기서, R은 Ph, H 및 Me로부터 선택되고, a + d + e는 0.05 이상 0.50 이하이고, b + d + e는 0.10 이상 0.70 이하이고, c + d + e는 0.10 이상 0.70 이하이고, d + e는 0.06 이상 0.4 이하이고, a + b + c + d + e는 약 1이다)로 예시될 수 있지만 이에 한정되지 않는다.

- [0012] 실세스퀴옥산 수지는 당해 기술분야에 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 실세스퀴옥산 수지는 페닐 트리알콕시실란, 하이드로젠 트리알콕시실란 및 메틸 트리알콕시실란의 혼합물의 가수분해 및 축합에 의해 제조할 수 있다. 그렇지 않으면, 이들은 페닐 트리클로로실란, 하이드로젠 트리클로로실란 및 메틸 트리클로로실란의 혼합물의 가수분해 및 축합에 의해 제조할 수 있다.
- [0013] 실세스퀴옥산 수지는 통상적으로 용매의 존재하에 제조한다. 반응시에 침강될 수 있는 관능 그룹을 함유하지 않는 임의의 적합한 유기 또는 실리콘 용매를 실세스퀴옥산 수지의 제조시 사용할 수 있다. 일반적으로 용매는 용매 및 실란 반응물의 총 중량을 기준으로 하여, 40 내지 98중량% 또는 70 내지 90중량%의 양으로 사용한다. 반응은 2상 또는 1상 시스템으로서 수행될 수 있다.
- [0014] 실세스퀴옥산 수지의 제조에 유용한 유기 용매로는 n-펜탄, 헥산, n-헵탄 및 이소옥탄과 같은 포화 지방족; 사이클로펜탄 및 사이클로헥산과 같은 사이클로지방족; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 메시틸렌과 같은 방향족; 테트라하이드로푸란, 디옥산, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르와 같은 에테르; 메틸이소부틸 케톤(MIBK) 및 사이클로헥산온과 같은 케톤; 트리클로로에탄과 같은 할로겐 치환된 알칸; 브로모벤젠 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화 방향족; 이소부틸 이소부티레이트 및 프로필 프로프로네이트와 같은 에스테르로 예시될 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 유용한 실리콘 용매로는 옥타메틸사이클로테트라실록산 및 데카메틸사이클로펜타실록산과 같은 사이클릭 실록산으로 예시될 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 용매가 단독으로 사용될 수 있거나 용매 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0015] 실세스퀴옥산 수지의 제조를 위한 반응은 상당한 겔화 또는 실세스퀴옥산 수지의 경화가 발생하지 않을 정도의 임의의 온도에서 수행될 수 있다. 통상적으로 당해 반응은 5 내지 150℃의 온도에서 수행되지만, 상온이 제안된다.
- [0016] 실세스퀴옥산 수지의 형성 시간은 온도, 실란 반응물의 유형 및 양, 및 존재하는 경우, 촉매의 양과 같은 다수의 인자에 좌우된다. 통상적으로 반응 시간은 수 분 내지 수 시간이다. 당해 기술분야의 숙련가는 반응을 완결하는 데 필요한 시간을 용이하게 결정할 것이다.
- [0017] 반응을 완결한 후에, 촉매를 임의로 제거할 수 있다. 촉매 제거 방법은 당해 기술분야에 널리 공지되어 있으며, 중화, 스트리핑 또는 물 세척 또는 이들을 조합한 방법을 포함할 수 있다. 촉매는 특히 용액 중에서 실리콘 수지의 수명에 부정적인 영향을 끼칠 수 있으므로, 제거하는 것이 제안된다.
- [0018] 실세스퀴옥산 수지의 제조 방법에서, 반응을 완결한 후에, 휘발성 물질을 감압하에 실세스퀴옥산 수지 용액으로부터 제거할 수 있다. 휘발성 물질로는 알코올 부산물, 과량의 물, 촉매, 염산(클로로실란 경로) 및 용매가 포함된다. 휘발성 물질의 제거 방법은 당해 기술분야에 공지되어 있으며, 예를 들면, 증류가 포함된다.
- [0019] 실세스퀴옥산 수지의 제조를 위한 반응 이후에, 다수의 임의의 단계를 수행하여 실세스퀴옥산 수지를 목적하는 형태로 수득할 수 있다. 예를 들면, 용매를 제거함으로써, 실세스퀴옥산 수지를 고체 형태로 회수할 수 있다. 용매의 제거 방법은 중요하지 않으며, 다수의 방법이 당해 기술분야에 공지되어 있다(예를 들면, 가열 및/또는 진공하의 증류). 실세스퀴옥산 수지를 고체 형태로 회수하면, 당해 수지는 특별한 용도를 위해 동일한 용매 또는 또 다른 용매에 임의로 다시 용해시킬 수 있다. 그렇지 않으면, 반응에 사용되는 용매와는 다른 상이한 용매가 최종 제품에 바람직한 경우, 예를 들면, 제2 용매를 첨가하고 제1 용매를 증류 제거함으로써, 용매 교환을 수행할 수 있다. 추가로, 용매의 일부를 제거하거나 추가량의 용매를 첨가함으로써, 용매 중의 수지 농도를 조절할 수 있다.
- [0020] ARC 조성물은 폴리에틸렌 옥사이드 유체를 추가로 포함한다. 폴리에틸렌 옥사이드 유체("PEO 유체")는 화학식 $R^1(CH_2CH_2O)_zR^2$ (여기서, R^1 및 R^2 는 H, 탄소수 1 내지 3의 탄화수소 그룹, 불포화 탄화수소 그룹, 아세틸 그룹(CH₃CO-) 및 기타 유기 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, z는 PEO 유체의 분자량이 통상적으로 50 내지 5000g/mol이 될 정도의 수이다)를 갖는다. R^1 또는 R^2 는 통상적으로 알릴, H, 메틸, 에틸 또는 아세틸이다. PEO 유체는 알릴 하이드록실 PEO 유체(Mw = 400), 알릴 메톡실 PEO 유체(Mw = 350) 등으로 예시될 수 있지만 이에 한정되지 않는다.
- [0021] ARC 조성물을 실세스퀴옥산 수지(i), PEO 유체(ii) 및 용매(iii)를 배합하여 제조한다. 이어서, ARC 조성물을 전자 디바이스에 도포하고, 용매를 제거하고 실세스퀴옥산 수지를 경화시켜 반사방지 코팅을 제조한다.
- [0022] 통상적으로 전자 디바이스는 반도체 부품의 제조에 사용되는 규소계 디바이스 및 비화갈륨계 디바이스와 같은

반도체 디바이스이다. 통상적으로, 당해 디바이스는 하나 이상의 반도체 층, 및 각종 도체성, 반도체성 또는 절연 재료를 포함하는 복수의 다른 층들을 포함한다.

[0023] 본원에서 유용한 용매(iii)는 실세스퀴옥산 수지의 제조에 사용되는 용매와 동일하거나 상이할 수 있다. 유용한 용매(iii)로는 1-메톡시-2-프로판올, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에틸 아세테이트(PGMEA) 및 사이클로헥산온이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. ARC 조성물은 용매를, ARC 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 약 10 내지 약 99.9중량% 또는 80 내지 95중량% 포함한다.

[0024] ARC 조성물은 경화 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 경화 촉매로는 무기 산, 광 산 생성제 및 열 산 생성제가 포함된다. 경화 촉매는 황산(H₂SO₄), (4-에틸티오펜일) 메틸 페닐 설포늄 트리플레이트 및 2-나프틸 디페닐설포늄 트리플레이트로 예시될 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 통상적으로 경화 촉매는, ARC 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 1000ppm 이하 또는 500ppm의 양으로 존재한다.

[0025] 전자 디바이스에 ARC 조성물을 도포하는 특정한 방법들로는 스핀 코팅, 침지 피복, 분무 피복, 유동 피복, 스크린 인쇄 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 바람직한 도포 방법은 스핀 코팅이다. 통상적으로 피복은, 전자 디바이스를 약 2000rpm에서 스핀하고, 스핀되는 전자 디바이스의 표면에 ARC 조성물을 첨가하는 것을 포함한다.

[0026] 용매를 제거하고 실세스퀴옥산 수지를 경화시켜, 전자 디바이스 위에 반사방지 코팅을 형성시킨다. 용매는, 공지된 방법으로, 예를 들면, 가열에 의해 또는 도포 과정에서의 스피닝(spinning)에 의해 제거할 수 있다.

[0027] 일반적으로 경화는 피복된 전자 디바이스를 경화시키기에 충분한 기간 동안 충분한 온도로 가열하는 것을 포함한다. 예를 들면, 피복된 전자 디바이스를 80 내지 450℃에서 0.1 내지 60분 동안, 또는 150 내지 275℃에서 0.5 내지 5분 동안, 또는 200 내지 250℃에서 0.5 내지 2분 동안 가열할 수 있다. 경화 단계 동안, 임의의 가열 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 피복되는 전자 디바이스를 석영 관로 또는 컨벡션 오븐에 놓거나, 핫플레이트 위에 놓을 수 있다.

[0028] 실세스퀴옥산 수지가 경화 동안 산소 또는 탄소와 반응하는 것을 예방하기 위해, 경화 단계를 불활성 분위기하에 수행할 수 있다. 본원에 유용한 불활성 분위기로는 질소 또는 아르곤이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. "불활성"은 환경에 산소가 50ppm 미만, 바람직하게는 10ppm 미만으로 함유됨을 의미한다. 경화 및 제거 단계에서의 압력은 중요하지 않다. 경화 단계는 통상적으로 대기압에서 수행되지만, 대기압 이하 또는 초대기압에서도 수행될 수 있다.

[0029] 경화되면, 반사방지 코팅을 포함하는 전자 디바이스는 포토리소그래피와 같은 추가의 기관 가공 단계에 사용할 수 있다. 포토리소그래피에서 사용되는 경우, 레지스트 이미지는 반사방지 코팅 위에 형성된다. 당해 레지스트 이미지 형성 방법은 (a) 반사방지 코팅의 최상단에 레지스트 조성물의 필름을 형성시키는 단계, (b) 레지스트 필름을 방사선에 이미지에 따라 노광시켜 노광 필름을 제조하는 단계 및 (c) 노광 필름을 현상하여 이미지를 형성시키는 단계를 포함한다. 전자 디바이스 위의 반사방지 코팅은 파장 157 내지 365nm의 자외선 또는 파장 157nm 또는 193nm의 자외선에 이미지에 따라 노광되는 레지스트 조성물에 특히 유용하다. 이미지가 레지스트 필름에 형성되면, 반사방지 코팅에서 패턴이 식각된다. 알려진 식각 재료를 반사방지 코팅의 제거에 사용할 수 있다. 추가의 단계 또는 레지스트 필름과 남아있는 반사방지 코팅의 제거 단계를 사용하여, 목적하는 구조를 갖는 디바이스를 제조할 수 있다.

실시예

[0030] 다음 실시예는 본 발명의 양태를 입증하기 위한 것이다. 당해 기술분야의 숙련가는, 실시예에 기재된 기술들이 본 발명의 실시예에 양호하게 작용하도록 발명자에 의해 밝혀진 기술이며 따라서 본 발명의 실시를 위해 바람직한 방식들로 구성되도록 고려될 수 있음을 인지해야 한다. 그러나, 당해 기술분야의 숙련가는, 본 발명의 기재 사항에 따라, 본원에 기재된 특정 양태들에 다수의 변형이 가해질 수 있으며, 본 발명의 요지 및 범주를 벗어나지 않고 여전히 동일하거나 유사한 결과를 얻을 수 있음을 인지해야 한다. 모든 백분율은 중량%이다.

[0031] 실시예 1

- [0032] $T(\text{Ph})_{0.10}T(\text{H})_{0.30}T(\text{Me})_{0.60}$
- [0033] PGMEA(3400g) 및 탈이온수(120g)를 반응기에 부가하고 함께 혼합하였다. 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)(450g), 페닐트리클로로실란(63.4g, 0.30mol), 메틸트리클로로실란(269.0g, 1.80mol) 및 트리클로로실란(121.9g, 0.90mol)을 별도의 플라스크에서 혼합하였다. 당해 혼합물을 질소하에 1시간 10분에 걸쳐 PGMEA/탈이온수 혼합물에 첨가하였다. 반응기 중의 당해 혼합물을 탈이온수(1회당 1000g)의 첨가로 2회 세척하였다. EtOH(240g)을 첨가한 후 용액을 스트리핑하여 투명한 PGMEA 용액을 수득하였다. PGMEA를 더 첨가하여 당해 용액을 10중량%로 희석시키고, 0.2mm 테프론 필터를 통과시켜 여과하였다. 필름 두께 = 2697Å. 193nm에서 $k = 1.747$, $n = 0.150$. 1분 이내에 습기 제거율: NE-89(ATMI로부터 입수 가능)에 의해 100%.
- [0034] 실시예 2
- [0035] 실시예 1과 알리 하이드록실 PEO 유체와의 블렌드
- [0036] 실시예 1에서 제조된 수지(PGMEA 중의 10.7% 고형물, Si 40.58%) 10g 및 알리 하이드록실 PEO 유체(SW = 400, Mw = 400) 0.62g을 혼합하고, PGMEA를 더 첨가하여 목적하는 농도로 희석시켰다. 당해 용액을 0.2 μ m 테프론 필터를 통과시켜 여과하고, 스핀 코팅하였다. 필름 두께 = 1527Å. 193nm에서 $k = 1.698$, $n = 0.209$. 1분 이내에 습기 제거율: NE-89에 의해 100%.
- [0037] 실시예 3
- [0038] 실시예 1과 알리 메톡실 PEO 유체와의 블렌드
- [0039] 실시예 1에서 제조된 수지(PGMEA 중의 10.7% 고형물, Si 40.58%) 10g 및 알리 메톡실 PEO 유체(AM = 350, MW = 350) 0.62g을 혼합하고, PGMEA를 더 첨가하여 목적하는 농도로 희석시켰다. 당해 용액을 0.2 μ m 테프론 필터를 통과시켜 여과하고, 4" 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅하였다. 필름을 250°C에서 1분 동안 가열하여 경화시키고, 이의 광학 특성 및 필름 특성을 측정하였다. 필름 두께 = 1459Å. 193nm에서 $k = 1.684$, $n = 0.201$. 1분 이내에 습기 제거율: NE-89에 의해 100%.
- [0040] 실시예 4
- [0041] $T(\text{Ph})_{0.075}T(\text{H})_{0.3}T(\text{Me})_{0.625}$
- [0042] PGMEA(3400g) 및 탈이온수(120g)를 반응기에 부가하고 함께 혼합하였다. 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)(450g), 페닐트리클로로실란(63.4g, 0.30mol), 메틸트리클로로실란(269.0g, 1.80mol) 및 트리클로로실란(121.9g, 0.90mol)을 별도의 플라스크에서 혼합하였다. 당해 혼합물을 질소하에 1시간 10분에 걸쳐 PGMEA/탈이온수 혼합물에 첨가하였다. 당해 혼합물을 탈이온수(1회당 1000g)의 첨가로 2회 세척하였다. EtOH(240g)을 첨가한 후 용액을 스트리핑하여 투명한 PGMEA 용액을 수득하였다. PGMEA를 더 첨가하여 당해 용액을 10중량%로 희석시키고, 0.2mm 테프론 필터를 통과시켜 여과하였다. 필름 두께 = 2207Å. 193nm에서 $k = 1.660$, $n = 0.150$. 1분 이내에 습기 제거율: NE-89에 의해 100%.
- [0043] 실시예 5
- [0044] 실시예 4와 알리 메톡실 PEO 유체와의 블렌드
- [0045] 실시예 4에서 제조된 수지(PGMEA 중의 10.0% 고형물) 200g 및 알리 메톡실 PEO 유체(AM = 350, MW = 350) 7.67g을 혼합하고, PGMEA를 더 첨가하여 목적하는 농도로 희석시켰다. 당해 용액을 0.2 μ m 테프론 필터를 통과시켜 여과하고, 4" 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅하였다. 필름을 250°C에서 1분 동안 가열하여 경화시키고, 이의 광학 특성 및 필름 특성을 측정하였다. 필름 두께 = 2510Å. 193nm에서 $k = 1.654$, $n = 0.148$. 1분 이내에 습기 제거율: NE-89에 의해 100%.

[0046] 필름 피복 및 특성화

[0047] 웨이퍼 위에 필름 코팅을 Karl Suss CT62 스�핀 코터 위에서 가공하였다. 수지 PGMEA 용액을 우선 0.2 μ m 테프론 필터를 통해 여과하고, 폴리싱된 표준 1면 4" 저 저항 웨이퍼 또는 폴리싱된 양면 FTIR 웨이퍼 위에 스�핀 코팅 하였다(별도의 언급이 없는 한, 스�핀 속도 = 2000rpm, 가속 속도 = 5000, 시간 = 20초). 필름을 표 1에 나타낸 바와 같이 200 내지 250 $^{\circ}$ C에서 60초 동안 급속 열 가공(RTP: rapid thermal processing) 오븐을 사용하여 질소 기체 퍼징하에 경화시켰다. J.A. 올람 타원계(J.A. Woollam ellipsometer)를 사용하여 필름 두께, 굴절률 및 k 값을 측정하였다. 기록된 두께 값은 9개 측정치의 평균이었다. PGMEA 세정 후의 필름 두께 변화를 측정함으로써, 경화 후의 PGMEA 내성을 측정하였다. 습기 제거율은, 2개의 시판용 습식 스트리핑 용액인 NE89 및 CC1로 평가하였다. 접촉각은 물과 메틸렌 요오다이드를 액체로서 사용하여 측정하고, 임계 표면 습윤 장력은 지스만(Zisman) 방법을 기본으로 하여 계산하였다. 결과는 표 1에 정리되어 있다.

표 1

[0048] Ph/H/Me 수지 및 이의 PEO 블렌드의 광학 특성 및 경화 특성의 비교

실시예	수지	PEO 유체	MW 대 Ps	Mw/Mn 대 PS	두께(Å) 250 $^{\circ}$ C 1분	Δ 두께(Å) PGMEA	Δ 두께(Å) TMAH
1	1	없음	27600	6.5	2697 2729	405	16
2	1	SW400	18700	18.4	2878 2904	42	7
3	1	AM350	20900	23.6	2844 2838	3	12
4	4	없음	23400	5.7	2207 2215	248	28
5	4	AM350	28900	21.2	2510 2494	5	13