



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월20일

(11) 등록번호 10-1537833

(24) 등록일자 2015년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/11 (2006.01) C07C 211/03 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7011146

(22) 출원일자(국제) 2008년10월21일

심사청구일자 2013년10월21일

(85) 번역문제출일자 2010년05월20일

(65) 공개번호 10-2010-0090270

(43) 공개일자 2010년08월13일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2008/002847

(87) 국제공개번호 WO 2009/053832

국제공개일자 2009년04월30일

(30) 우선권주장

11/876,793 2007년10월23일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070043698 A

US20030129531 A1

US20050287816 A1

(73) 특허권자

메르크 파렌트 게엠베하

독일 64293 다클스타트 프랑크푸르터 스트라세
250

(72) 발명자

훌리한 프란시스 엠.

미국 07946 뉴저지주 밀링턴 미드베일 에비뉴 127

미야자키 신지

일본 437-0042 시즈오카켄 후쿠로이 야마나쵸
1-16-406

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 16 항

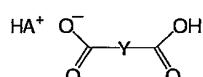
심사관 : 조승현

(54) 발명의 명칭 버팀 반사방지 코팅 조성물

(57) 요약

본 발명은 다층 시스템으로서, 제2 층의 용매에 실질적으로 용해성인 광산 발생제를 함유하는 적어도 제1 층 및 이 시스템에 존재하는 임의의 제3 층을 포함하는 다층 시스템에 관한 것이다. 또한 본 발명은 기판, 상기 반사방지 코팅 조성물의 층, 및 포지티브 또는 네가티브 포토레지스트 조성물의 층을 포함하는 포지티브 및 네가티브 현상 가능한 버팀 반사방지 코팅 조성물 및 코팅된 기판에 관한 것이다. 또한 본 발명은 이미지를 형성하는 방법에 관한 것이다.

[화학식 1]



(72) 발명자

네이서 마크 오.

미국 08889 뉴저지주 화이트하우스 스테이션 인디
안 퍼체이스 12

디오시스 알베르토 디.

미국 18901 펜실베니아주 도일스타운 린커 써클
5421

오버랜더 조세프 이.

미국 08865 뉴저지주 필립스버그 웨스포드 코트 31

명세서

청구범위

청구항 1

수성 알칼리 현상제에 의해 현상될 수 있고, 포지티브 포토레지스트 아래에 코팅될 수 있는, 화학선 방사선을 흡수하는 포지티브 베텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물(positive bottom photoimageable antireflective coating composition)로서,

상기 반사방지 코팅 조성물은 중합체, 열산 발생제 및 광산 발생제를 포함하며,

상기 광산 발생제는 포토레지스트의 용매에 불용성이고, 추가로 상기 광산 발생제는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 화학선 방사선을 흡수하는 포지티브 베텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물:

- (i) 양이온이 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 1가 양이온이고, 음이온이 205 \AA^3 이하의 부피를 갖는 2가 음이온이며, 그리고 광산 발생제가 80°C 이상의 융점을 갖는 광산 발생제;
- (ii) 양이온이 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 1가 양이온이고, 음이온이 220 \AA^3 이하의 부피를 갖는 3가 음이온이며, 그리고 광산 발생제가 80°C 이상의 융점을 갖는 광산 발생제;
- (iii) 양이온이 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 2가 양이온이고, 음이온이 165 \AA^3 이하의 부피를 갖는 1가 음이온이며, 그리고 광산 발생제가 130°C 이상의 융점을 갖는 광산 발생제; 및
- (iv) 이들의 혼합물.

청구항 2

적어도 제1 층 및 제2 층을 포함하는 다층 시스템으로, 상기 제1 층은 제1항의 반사방지 코팅 조성물의 층인 것인 다층 시스템.

청구항 3

제1항에 있어서, 광산 발생제는 비스(트리페닐설포늄)메탄디설포네이트, 비스-(트리페닐)설포늄 1,3-프로판디설포네이트, 비스(트리페닐설포늄)페플루오로부탄디설포네이트, 트리스 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄 1,3,5-벤젠트리설포네이트, 트리스 트리스(4-tert부틸페닐)설포늄-1,3,5-벤젠티리설포네이트, 비스-트리스(4-tert부틸페닐)설포늄 메탄디설포네이트, 비스-트리스(4-tert부틸페닐)설포늄 1,2-에탄디설포네이트, 비스-트리스(4-tert부틸페닐)설포늄 1,3-프로판디설포네이트, (티오디-4,1-페닐렌)비스디페닐설포늄 노나플레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 반사방지 코팅 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 하나 이상의 휘발성 아민을 추가로 포함하는 것인, 반사방지 코팅 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 중합체는 헤드록실 및/또는 카르복실 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위 및 흡수성 발색단을 갖는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 것인, 반사방지 코팅 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 흡수성 발색단은 치환 및 비치환된 방향족 탄화수소 고리, 치환 및 비치환된 페닐, 치환 및 비치환된 안트라실, 치환 및 비치환된 페난트릴, 치환 및 비치환된 나프틸, 산소, 질소, 황 또는 이들의 조합 중에서 선택된 헤테로원자를 함유하는 치환 및 비치환된 헤테로시클릭 방향족 고리를 함유하는 화합물 중에서 선택되는 것인, 반사방지 코팅 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서, 염료를 추가로 포함하는 것인, 반사방지 코팅 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 염료는 단량체 염료, 중합체 염료 및 단량체 염료와 중합체 염료의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인, 반사방지 코팅 조성물.

청구항 9

제5항에 있어서, 중합체는 산 반응성 기를 추가로 포함하는 것인, 반사방지 코팅 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 산 반응성 기는 $-(CO)O-R$, $-O-R$, $-O(CO)O-R$, $-C(CF_3)_2O-R$, $-C(CF_3)_2O(CO)O-R$ 및 $-C(CF_3)_2(COOR)$ 중에서 선택되고, 상기 R은 알킬, 치환된 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 옥소시클로헥실, 시클릭 락톤, 벤질, 치환된 벤질, 알콕시 알킬, 아세톡시 알콕시옥시 알킬, 테트라하이드로퓨란일, 메틸 아다만틸, 멘틸, 테트라하이드로피란일 및 메발론산 락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 반사방지 코팅 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 비닐 에테르 말단화된 가교 결합제를 추가로 포함하는 것인, 반사방지 코팅 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 비닐 에테르 말단화된 가교 결합제는 $R^1-(OCH=CH_2)_n$ 이며, 여기서, R^1 은 (C_1-C_{30}) 선형, 분지형 또는 환형 알킬, 치환 또는 비치환된 (C_6-C_{40}) 아릴, 및 치환 또는 비치환된 (C_7-C_{40}) 치환족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 ≥ 2 인 것인, 반사방지 코팅 조성물.

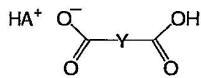
청구항 13

제1항에 있어서, 중합체는 동일한 반복 단위에 흡수성 발색단과 히드록실 및/또는 카르복실 기를 포함하는 것인, 반사방지 코팅 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 열산 발생제는 하기 화학식 I의 화합물인 것인, 반사방지 코팅 조성물:

[화학식 I]



여기서, Y는 직접 결합 및 연결기 중에서 선택되고, A는 비치환 또는 치환된 아민 화합물임.

청구항 15

제1항의 반사방지 코팅 조성물의 층 및 상기 반사방지 코팅 조성물 상의 포지티브 포토레지스트 조성물의 층을 상부에 갖는 기판을 포함하는 코팅된 기판.

청구항 16

하기 단계를 포함하는 이미지 형성 방법:

- 제1항의 버텀 포토이미지 형성 가능한 반사방지 코팅 조성물의 코팅을 기판 상에 형성하는 단계;
- 반사방지 코팅을 소성하는 단계;
- 반사방지 코팅 상에 탑 포토레지스트 층의 코팅을 제공하는 단계;
- 포토레지스트 및 반사방지 코팅 층을 동일한 과정의 화학선 방사선에 이미지 방식으로 노광하는 단계;
- 기판 상의 포토레지스트 및 반사방지 코팅 층을 노광후 소성하는 단계; 및

f) 포토레지스트 및 반사방지 코팅 층을 수성 알칼리 용액으로 현상하는 단계.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다층 시스템에서 코팅 층으로서 유용한 현상가능한 수성 코팅 조성물 및 여기에 사용하기 위한 신규화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 여러 가지 산업(예, 광택제, 인쇄용 잉크, 페인트 및 리소그래피 시장)에서는 각종 기판과 관련하여 다층 시스템을 사용한다. 일부 예에서, 이러한 시스템은 산경화성 수지를 함유한다. 산경화성 수지 조성물은 산 촉매 중 축합할 수 있는 하나 이상의 성분을 함유한다. 이러한 물질은 당업자에게 익숙하며; 이는 수많은 적용에 적절하게 물질의 성질을 변형시키면서 다양으로 공업적으로 생성된다. 산경화성 수지 조성물은, 예를 들어 알카드 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 구아나민 수지, 폐놀계 수지, 폴리에스테르 수지, (메트)아크릴계 수지, 폴리비닐 수지, 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 스티렌/치환 스티렌 수지, 폴리이미드 수지, 애폐시드 수지, 우레탄 수지 및 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 혼합물을 예는, 비제한적 예로서, 멜라민/(메트)아크릴계 수지, 멜라민/폴리에스테르 수지, 멜라민/알카드 수지, 비닐 에테르/(메트)아크릴계 수지, 비닐 에테르/치환 스티렌 수지 등을 포함한다. 다층 시스템이 사용되는 일례로는 마이크로리소그래피 또는 포토리소그래피 산업이 있다.

[0003] 소형화된 전자 부품을 제조하기 위한 마이크로리소그래피 공정, 예컨대 컴퓨터 칩 및 집적 회로의 제작에서는 포토레지스트 조성물이 사용된다. 일반적으로, 이러한 공정에서는, 우선 포토레지스트 조성물 막의 얇은 코팅을 집적 회로의 제조에 사용되는 실리콘 웨이퍼와 같은 기판 재료에 도포한다. 그리고나서 이 코팅된 기판을 소성시켜 포토레지스트 조성물 중 임의의 용매를 증발시키고 기판 상에 코팅을 고정시킨다. 다음으로는, 기판의 소성되고 코팅된 표면을 방사선에 이미지 방식(image-wise)으로 노광시킨다. 이러한 방사선 노광은 코팅된 표면의 노광된 부분에 화학적 변형을 유도한다. 가시광선, 자외선(UV), 전자빔 및 X-선 방사 에너지는 최근 마이크로리소그래피 공정에 통상적으로 사용되는 방사선 유형이다. 이러한 이미지 방식 노광 후, 코팅된 기판에 현상액을 처리하여 포토레지스트의 방사선 노광 또는 비노광 부분을 용해 및 제거한다.

[0004] 포토레지스트 조성물에는 네가티브 작용(negative-working) 및 포지티브 작용(positive-working)의 두가지 유형이 있다. 포지티브 작용 포토레지스트 조성물을 방사선에 이미지 방식으로 노광시키는 경우, 방사선에 노광된 포토레지스트 조성물 부분은 현상액에 용해성이 되는 반면, 포토레지스트 코팅의 노광되지 않은 부분은 상기 용액에 대해 비교적 불용성을 유지하게 된다. 따라서, 노광된 포지티브 작용 포토레지스트를 현상제로 처리하면 포토레지스트 코팅의 노광 부분이 제거되고 코팅에 포지티브 이미지가 형성되어 포토레지스트 조성물이 증착되는 이면의 기판 표면의 목적하는 부위가 노광된다. 네가티브 작용 포토레지스트에서는, 현상제가 노광되지 않은 부위를 제거한다.

[0005] 반도체 소자의 소형화로의 추세는 점점 더 낮은 방사선의 파장에 감광성인 신규한 포토레지스트의 사용을 유도하고 또한 그러한 소형화와 관련된 난점을 극복하기 위해 정교한 다단계 시스템의 사용을 유도하고 있다.

[0006] 이러한 다단계 또는 다층 시스템에서, 예를 들어, 포토리소그래피에서 고도의 흡수성 반사방지 코팅의 사용은 고도의 반사 기판으로부터 광의 후반사를 초래하는 문제를 감소시키기 위한 보다 간단한 접근법이다. 현상가능한 버텀 반사방지 코팅을 기판 상에 도포한 후 포토레지스트 층을 반사방지 코팅의 탑 상에 도포한다. 이 포토레지스트를 이미지 방식으로 노광시키고 현상하였다. 현상가능한 버텀 반사방지 코팅은 또한 통상 포토레지스트를 현상하는데 사용되는 것과 동일한 수성 알칼리 현상액으로 현상할 수 있다. 추가적으로, 다층 시스템에는 또한 배리어 코팅 또는 탑 반사방지 코팅 또는 침지 보호용 코팅이 사용된다.

[0007] 종종, 코팅 산업에 사용되는 제제는 실온 이상의 온도에서 소성된다. 소성 온도는 도포된 코팅 유형 및 이의 목적하는 용도에 따라 달라질 수 있다. 일부 예에서는, 낮은 분해 온도를 갖고 결국에는 낮은 소성 온도와 관련되는 열산 발생제(thermal acid generator)를 함유하는 코팅을 갖는 것이 유리하다.

발명의 내용

발명의 개요

[0009] 적어도 제1 층 및 제2 층을 갖는 다층 시스템이 개시되어 있으며, 여기서 제1 층은 제2 층의 용매에 실질적으로

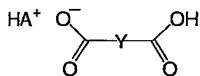
는 불용성을 갖는 광산 발생제(photoacid generator)를 함유한다는 것이 개시된다. 다층 시스템은 경우에 따라 제1 층 아래에 존재하는 제3 층을 가질 수 있는데, 제1 층의 광산 발생제는 제3 층의 용매에 실질적으로는 불용성을 갖는다.

[0010] 또한, 수성 알칼리 현상제에 의해 현상될 수 있고 포지티브 포토레지스트 아래에 코팅되는 포지티브 버텀 포토 이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물(positive bottom photoimageable antireflective coating composition)이 개시되고, 여기서 반사방지 코팅 조성물은 중합체, 및 약 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 양이온 및 음이온을 포함하는 광산 발생제를 포함하며, 이 광산 발생제는 포토레지스트의 용매에 실질적으로 불용성을 갖는다.

[0011] 또한, 수성 알칼리 현상제에 의해 현상될 수 있고 네가티브 포토레지스트 아래에 코팅되는 네가티브 버텀 포토 이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물(negative bottom photoimageable antireflective coating composition)이 개시되고, 여기서 반사방지 코팅 조성물은 약 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 양이온 및 음이온을 포함하는 광산 발생제, 가교 결합제 및 중합체를 포함한다. 네가티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅은 약 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 양이온 및 음이온을 포함하는 광산 발생제, 가교 결합제 및 흡수성 발색단을 갖는 하나 이상의 단위를 포함하는 알칼리 용해성 중합체를 포함할 수 있거나; 또는 네가티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅은 약 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 양이온 및 음이온을 포함하는 광산 발생제, 가교 결합제, 염료, 및 알칼리 용해성 중합체를 포함하는 조성물로서, 흡수성 발색단은 중합체 내에 존재하거나 조성물에서 첨가제로서 존재하는 것인 조성물을 포함하거나; 또는 네가티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물은 약 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 양이온 및 음이온을 포함하는 광산 발생제 및 수성 염기에서 이의 용해도가 노광 후 용해성에서 불용성으로 변화하도록 광분해된 광활성 화합물의 존재 하에 극성 또는 작용성을 변화시키는 중합체로 이루어지고, 흡수도는 중합체에 대한 고유성을 갖거나 첨가된 염료에서 기인한다.

[0012] 본원에 기술된 다층 시스템에 유용한 열 활성화된 산경화성 수지 조성물에 사용하기에 매우 우수한 열산 발생제가 제조되는 특정한 디카르복실산의 단일 작용기화된 암모늄 염, 화학식 I의 화합물이 또한 개시된다. 열 활성화된 산경화성 수지 조성물은 불가역적 가교 결합된 시스템을 형성하는 것, 예컨대 페인트 및 현상불가능한 반사방지 코팅(탄소계 및 규소계), 예를 들어 페인트 및 코팅, 뿐만 아니라 가역적 가교 결합된 시스템을 형성하는 것, 예컨대 현상가능한 반사방지 코팅 및 포토레지스트 코팅일 수 있다.

[0013] [화학식 I]



[0014] [0015] 상기 식에서, Y는 직접 결합 및 연결기 중에서 선택되고; A는 비치환 또는 치환된 아민 화합물이다. 산 촉매 중 측합할 수 있는 하나 이상의 수지 및 화학식 I의 화합물을 포함하는 열 활성화된 산경화성 수지 조성물이 또한 개시된다. 연결기 Y는 경우에 따라 하나 이상의 헤테로원자(예, O, S, SO, SO₂, -C(=O)-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-O-, -OC(=O)-)를 함유하는 C₁-C₈ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, C₃-C₈ 비치환 또는 치환된 시클로알킬렌, C₂-C₈ 비치환 또는 치환된 알케닐렌, 및 C₆-C₁₂ 비치환 또는 치환된 아릴렌 중에서 선택될 수 있다. 추가적으로, 이것은 경우에 따라 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 C₁-C₈ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, 심지어 또한 경우에 따라 하나 이상의 O 원자를 함유하는 C₁-C₈ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, 및 심지어 또한 C₁-C₈ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, C₁-C₃ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, 또는 심지어 히드록실 및/또는 알킬로 치환된 C₁-C₃ 알킬렌 쇄일 수 있다.

[0016] 아민 화합물은 화학식 I의 화합물을 함유하는 조성물이 열 경화되는 온도에서 휘발되도록 선택될 수 있다. 아민 화합물의 예는



[0017]

로 이루어진 군 중에서 선택된 화합물을 포함한다:

여기서 R_{20} , R_{22} , R_{24} 및 R_{26} 은 각각 수소, 비치환 또는 치환된 알킬, 비치환 또는 치환된 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴, 및 비치환 또는 치환된 아르알킬 중에서 개별적으로 선택되고; R_{28} 은 C_3-C_7 비치환 또는 치환된 알킬렌 중에서 선택되거나 R_{28} 은 이것이 결합된 원자와 함께 C_6-C_{12} 비치환 또는 치환된 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴을 형성한다. 추가에는 암모니아, 비치환 및 치환된 트리알킬아민, 비치환 및 치환된 디알킬아민, 및 비치환 및 치환된 모노알킬아민, 비치환 및 치환된 트리시클로알킬아민, 비치환 및 치환된 모노시클로알킬아민, 비치환 및 치환된 모노아릴디알킬아민, 비치환 및 치환된 디아릴모노알킬아민, 비치환 및 치환된 트리아릴아민, 비치환 및 치환된 디아릴아민, 및 비치환 및 치환된 모노아릴아민, 비치환 및 치환된 트리아르알킬아민, 비치환 및 치환된 디아르알킬아민, 및 비치환 및 치환된 모노아르알킬디알킬아민, 비치환 및 치환된 모노아릴모노알킬아민, 비치환 및 치환된 모노아르알킬모노알킬아민, 비치환 및 치환된 모노아릴모노시클로알킬아민, 및 비치환 및 치환된 모노아릴모노시클로알킬아민 등을 포함한다. 추가에는 트리메틸아민, 디메틸에틸아민, 디메틸프로필아민, 디메틸부틸아민, 메틸디에틸아민, 메틸디프로필아민, 메틸디부틸아민, 메틸에틸프로필아민, 메틸에틸부틸아민, 메틸프로필부틸아민, 트리에틸아민, 에틸디프로필아민, 에틸디부틸아민, 디에틸프로필아민, 디에틸부틸아민, 에틸프로필부틸아민, 트리프로필아민, 프로필디부틸아민, 트리부틸아민, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 시클로헥실 아민 등을 포함한다.

본 발명의 반사방지 코팅 조성물의 층; 및 상기 반사방지 코팅 조성물 상의 포토레지스트 조성물 층을 상부에 갖는 기판을 포함하는 코팅된 기판이 또한 개시된다. a) 본 발명의 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물의 코팅을 기판 상에 형성하는 단계; b) 반사방지 코팅을 소성하는 단계, c) 반사방지 코팅 상에 탑 포토레지스트 층의 코팅을 제공하는 단계; d) 포토레지스트 및 반사방지 코팅 층을 동일한 과장의 화학선 방사선에 이미지 방식 노광하는 단계; e) 포토레지스트 및 반사방지 코팅 층을 기판 상에 노광후 소성하는 단계; 및 f) 포토레지스트 및 반사방지 코팅 층을 수성 알칼리 용액으로 현상하는 단계를 포함하는 이미지 형성 방법이 또한 개시된다.

본 발명의 코팅 조성물은 또한 조성물이 사용되는 과장에서 사용된 수지 시스템이 투과되는(흡수되지 않는) 경우 배리어 층으로서 사용될 수도 있다. 이것이 배리어 층으로서 사용되는 경우, 포토레지스트와 기판 사이에 배치되어 오염 및 결함(예, 스커밍, 풋팅 등) 발생을 방지한다.

발명의 상세한 설명

적어도 제1 층 및 제2 층을 갖는 다층 시스템이 개시되어 있으며, 여기서 제1 층은 제2 층의 용매에 실질적으로는 불용성을 갖는 광산 발생제를 함유한다는 것이 개시된다. 다층 시스템은 경우에 따라 제1 층 아래에 존재하는 제3 층을 가질 수 있는데, 제1 층의 광산 발생제는 제3 층의 용매에 실질적으로는 불용성을 갖는다.

또한, 수성 알칼리 현상제에 의해 현상될 수 있고 포지티브 포토레지스트 아래에 코팅되는 포지티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물이 개시되고, 여기서 반사방지 코팅 조성물은 중합체, 및 약 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 양이온 및 음이온을 포함하는 광산 발생제를 포함하며, 이 광산 발생제는 포토레지스트의 용매에 실질적으로 불용성을 갖는다.

또한, 수성 알칼리 현상제에 의해 현상될 수 있고 네가티브 포토레지스트 아래에 코팅되는 네가티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물이 개시되고, 여기서 반사방지 코팅 조성물은 약 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 양이온 및 음이온을 포함하는 광산 발생제, 가교 결합제 및 중합체를 포함하며, 상기 광산 발생제는 포토레지스트의 용매에 실질적으로 불용성을 갖는다. 네가티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅은 약 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 양이온 및 음이온을 포함하는 광산 발생제, 가교 결합제 및 흡수성 발색단을 갖는 하나 이상의 단위를 포함하는 알칼리 용해성 중합체를 포함하며, 상기 광산 발생제는 포토레지스트의 용매에 실질적

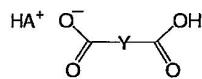
으로 불용성을 가질 수 있거나; 또는 네가티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅은 약 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 양이온 및 음이온을 포함하는 광산 발생제, 가교 결합제, 염료, 및 알칼리 용해성 중합체를 포함하는 조성물로서, 염료는 중합체 내에 존재하거나 조성물에서 첨가제로서 존재하는 것인 조성물을 포함하며, 광산 발생제는 포토레지스트의 용매에 실질적으로 불용성을 갖거나; 또는 네가티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물은 약 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 양이온 및 음이온을 포함하는 광산 발생제 및 음이온 및 수성 염기에서 이의 용해도가 노광 후 용해성에서 불용성으로 변화하도록 광분해된 광활성 화합물의 존재 하에 극성 또는 작용성을 변화시키는 중합체를 포함하고, 흡수도는 중합체에 대한 고유성을 갖거나 첨가된 염료에서 기인하며, 광산 발생제는 포토레지스트의 용매에 실질적으로 불용성을 갖는다.

[0026]

본원에 기술된 다층 시스템에 유용한 열 활성된 산경화성 수지 조성물에 사용하기에 매우 우수한 열산 발생제가 제조되는 특정한 디카르복실산의 단일 작용기화된 암모늄 염, 화학식 I의 화합물이 또한 개시된다. 열 활성된 산경화성 수지 조성물은 불가역적 가교 결합된 시스템을 형성하는 것, 예컨대 페인트 및 현상불가능한 반사방지 코팅(탄소계 및 규소계), 예를 들어 페인트 및 코팅, 뿐만 아니라 가역적 가교 결합된 시스템을 형성하는 것, 예컨대 현상가능한 반사방지 코팅 및 포토레지스트 코팅일 수 있다.

[0027]

[화학식 I]



[0028]

상기 식에서, Y는 직접 결합 및 연결기 중에서 선택되고; A는 비치환 또는 치환된 아민 화합물이다. 산 측면 중 축합할 수 있는 하나 이상의 수지 및 화학식 I의 화합물을 포함하는 열 활성된 산경화성 수지 조성물이 또한 개시된다. 연결기 Y는 경우에 따라 하나 이상의 헤테로원자(예, O, S, SO, SO₂, -C(=O)-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-O-, -OC(=O)-)를 함유하는 C₁-C₈ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, C₃-C₈ 비치환 또는 치환된 시클로알킬렌, C₂-C₈ 비치환 또는 치환된 알케닐렌 및 C₆-C₁₂ 비치환 또는 치환된 아릴렌 중에서 선택될 수 있다. 추가적으로, 이것은 경우에 따라 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 C₁-C₈ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, 심지어 또한 경우에 따라 하나 이상의 O 원자를 함유하는 C₁-C₈ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, 및 심지어 또한 C₁-C₈ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, C₁-C₃ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, 또는 심지어 히드록실 및/또는 일킬로 치환된 C₁-C₃ 알킬렌 쇄일 수 있다.

[0030]

아민 화합물은 화학식 I의 화합물을 함유하는 조성물이 열 경화되는 온도에서 휘발되도록 선택될 수 있다. 아민 화합물의 예는



[0031]

로 이루어진 군 중에서 선택된 화합물을 포함한다:

[0032]

여기서 R₂₀, R₂₂, R₂₄ 및 R₂₆은 각각 수소, 비치환 또는 치환된 알킬, 비치환 또는 치환된 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴, 및 비치환 또는 치환된 아르알킬 중에서 개별적으로 선택되고; R₂₈은 C₃-C₇ 비치환 또는 치환된 알킬렌 중에서 선택되거나 R₂₈은 이것이 결합된 원자와 함께 C₆-C₁₂ 비치환 또는 치환된 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴을 형성한다. 추가예는 암모니아, 비치환 및 치환된 트리알킬아민, 비치환 및 치환된 디알킬아민, 및 비치환 및 치환된 모노알킬아민, 비치환 및 치환된 트리시클로알킬아민, 비치환 및 치환된 디시클로알킬아민, 및 비치환 및 치환된 모노시클로알킬아민, 비치환 및 치환된 모노시클로알킬디알킬아민, 비치환 및 치환된 디시클로알킬모노알킬아민, 비치환 및 치환된 모노아릴디알킬아민, 비치환 및 치환된 디아릴모노알킬아민, 비치환 및 치환된 트리아릴아민, 비치환 및 치환된 디아르알킬아민, 및 비치환 및 치환된 모노아릴아민, 비치환 및 치환된 트리아르알킬아민, 비치환 및 치환된 디아르알킬아민, 및 비치환 및 치환된 모노아르알킬디알킬아민, 비치환 및 치환된 디아르알킬모노알킬아민, 비치환 및 치환된 모노아르알킬모노알킬아민, 비치환 및 치환된 모노시클로알킬

모노알킬아민, 및 비치환 및 치환된 모노아릴모노시클로알킬아민 등을 포함한다. 추가에는 트리메틸아민, 디메틸에틸아민, 디메틸프로필아민, 디메틸부틸아민, 메틸디에틸아민, 메틸디프로필아민, 메틸디부틸아민, 메틸에틸프로필아민, 메틸에틸부틸아민, 메틸프로필부틸아민, 트리에틸아민, 에틸디프로필아민, 에틸디부틸아민, 디에틸프로필아민, 디에틸부틸아민, 에틸프로필부틸아민, 트리프로필아민, 디프로필부틸아민, 프로필디부틸아민, 트리부틸아민, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 시클로헥실 아민 등을 포함한다.

[0034] 본 발명의 반사방지 코팅 조성물의 층; 및 상기 반사방지 코팅 조성물 상의 포토레지스트 조성물 층을 상부에 갖는 기판을 포함하는 코팅된 기판이 또한 개시된다. a) 기판 상에 본 발명의 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물의 코팅을 형성하는 단계; b) 반사방지 코팅을 소성하는 단계, c) 반사방지 코팅 상에 탑 포토레지스트 층의 코팅을 제공하는 단계; d) 포토레지스트 및 반사방지 코팅 층을 동일한 파장의 화학선 방사선에 이미지 방식 노광하는 단계; e) 기판 상에 포토레지스트 및 반사방지 코팅 층을 노광후 소성하는 단계; 및 f) 포토레지스트 및 반사방지 코팅 층을 수성 알칼리 용액으로 현상하는 단계를 포함하는 이미지 형성 방법이 또한 개시된다.

[0035] 본 발명의 코팅 조성물은 또한 조성물이 사용되는 파장에서 사용된 수지 시스템이 투과되는(흡수되지 않는) 경우 배리어 층으로서 사용될 수도 있다. 이것이 배리어 층으로서 사용되는 경우, 포토레지스트와 기판 사이에 배치되어 오염 및 결함(예, 스커밍, 풋팅 등) 발생을 방지한다.

[0036] 상기 언급된 바와 같이, 포토레지스트에는 포지티브 및 네가티브의 두가지 유형이 있고, 따라서 보완성 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물에도 포지티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물 및 네가티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물의 2가지 유형이 존재한다.

[0037] 포지티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물에 관해서는, 포지티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물에 유용한 중합체는 (i) 산 반응성 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 중합체; (ii) 산 반응성 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위 및 흡수성 발색단을 갖는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 중합체 또는 (iii) 히드록실 및/또는 카르복실 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위 및 흡수성 발색단을 갖는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 중합체로 이루어진 군 중에서 선택된 중합체를 포함한다.

[0038] 포지티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물에 유용한 하나의 중합체는 (i) 산 반응성 기를 갖는 하나 이상의 단위를 포함하는 중합체이다. 중합체의 하나의 작용은 우수한 코팅 품질을 제공하는 것이고 또 다른 것은 반사방지 코팅이 노광부터 현상까지 용해도를 변화시킬 수 있다는 것이다. 중합체에서 산 반응성 기는 필요한 용해도 변화를 제공한다. 산 반응성 기가 없는 중합체는 수성 알칼리 용액에서 용해성이지만, 산 반응성 기로 보호되는 경우에는 불용성이 된다. 알칼리 용해도를 부여하는 단량체의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알콜, 히드록시스티렌, 1,1',2,2',3,3'-헥사플루오로-2-프로판올을 함유하는 비닐 단량체 및 셀폰아미드(예, 2-트리플루오로메탄설포닐아미노에틸 메타크릴레이트 및 2-설포닐아미노-2,2-디플루오로에틸메타크릴레이트)이긴 하지만, 중합체 알칼리를 용해성으로 만드는 임의의 기가 사용될 수 있다. 친수성 작용성은 산 반응성 기, 예컨대 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 옥소시클로헥실, 시클릭 락톤, 벤질, 실릴, 알킬 실릴, 치환된 벤질, 알콕시 알킬, 예컨대 에톡시 에틸 또는 메톡시 에톡시 에틸, 아세톡시알콕시 알킬, 예컨대 아세톡시 에톡시 에틸, 테트라히드로퓨란일, 멘틸, 테트라히드로피란일 및 메발론산 락톤으로 보호될 수 있다. 산 반응성 기의 예는, 비제한적 예로서, t-부톡시카르보닐, 트리시클로(5.3.2.0)데칸일, 2-메틸-2-아다만틸, 이소보르닐, 노르보르닐, 아다만틸옥시에톡시 에틸, 멘틸, 3차 부틸, 테르라히드로피란일, 3-옥소시클로헥실, 3-히드록시-1-아다만틸, 2-메틸-2-아다만틸, 베타-(감마-부티로락토닐) 및 메발론산 락톤을 포함한다. 단량체 중 일부는 상기 언급된 반응성 기를 갖는 비닐 화합물이다. 산으로 분해될 수 있는 산 반응성 기는 중합체에 결합될 수 있으며, 산의 존재 하에 알칼리 용해성 중합체를 제공한다. 보호된 단량체는 중합되어 단독중합체를 제공할 수 있거나 또는 필요에 따라 다른 비보호된 단량체와 중합시킬 수 있다. 대안적으로는, 알칼리 용해성 단독중합체 또는 공중합체는 산 반응성 기를 제공하는 화합물 또는 화합물들과 반응할 수 있다. 이 중합체가 반사방지 코팅 조성을 형성하는데 사용되는 경우, 염료, 뿐만 아니라 광산 발생제는 통상 조성을 내에 존재할 것이다. 이 염료는 단량체, 중합체 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 첨가제 흡수성 화합물에 함유될 수 있는 흡수성 기의 예는 치환 및 비치환된 페닐, 치환 및 비치환된 안트라실, 치환 및 비치환된 페난트릴, 치환 및 비치환된 나프틸, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황 또는 이들의 조합을 함유하는 치환 및 비치환된 헤테로시클릭 고리, 예컨대 피롤리디닐, 피라닐, 피페리디닐, 아크리디닐, 퀴놀리닐이다. 사용될 수 있는 흡수성 중합체 염료는 상기 열거된 흡수성 부분의 중합체이며, 이 중합체 골격은 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리설휘 및 폴리카르보네이트일 수 있다. 일부 염료는 히드록시스티렌과 메틸 메타크릴레이트의 공중합체, 및 아조 중합체 및 단량체 염료이다. 염료

의 예는 하기 언급되는 발색단 리스트의 단량체 또는 중합체이다.

[0039]

포지티브 베텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물에 유용한 또다른 중합체는 (ii) 산 반응성 기를 갖는 하나 이상의 단위 및 흡수성 발색단을 갖는 하나 이상의 단위를 포함하는 중합체이다. 당업자라면 어떤 발색단이 관심 노광 과장에서 유용한지를 알 것이다. 흡수성 발색단의 예는 1~4개의 별도의 고리 또는 융합된 고리를 갖는, 탄화수소 방향족 부분 및 헤테로시클릭 방향족 부분이고, 각 고리에는 3~10개의 원자가 존재한다. 산 반응성 기를 함유하는 단량체와 중합될 수 있는 흡수성 발색단을 갖는 단량체의 예는 치환 및 비치환된 페닐을 함유하는 비닐 화합물, 치환 및 비치환된 안트라실, 치환 및 비치환된 페난트릴, 치환 및 비치환된 나프틸, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황 또는 이들의 조합을 함유하는 치환 및 비치환된 헤테로시클릭 고리, 예컨대 피롤리디닐, 피라닐, 피페리디닐, 아크리디닐, 퀴놀리닐이다. 또한 사용될 수 있는 다른 발색단은 미국 특허 번호 6,114,085, 및 미국 특허 번호 5,652,297, 미국 특허 번호 5,763,135, 미국 특허 번호 5,981,145, 미국 특허 번호 6,187,506, 미국 특허 번호 5,939,236, 및 미국 특허 번호 5,935,760에 기술되어 있고, 본원에 참고 인용된다. 단량체의 예는, 비제한적 예로서, 스티렌, 히드록시스티렌, 아세톡시스티렌, 비닐 벤조에이트, 비닐 4-tert-부틸벤조에이트, 에틸렌 글리콜 폐널 에테르 아크릴레이트, 폐녹시프로필 아크릴레이트, 2-(4-벤조일-3-히드록시페녹시)에틸 아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트, 폐널 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트, 9-비닐안트라센, 2-비닐나프탈렌, N-비닐프탈아미드, N-(3-히드록시)페닐 메타크릴아미드, N-(3-히드록시-4-히드록시카르보닐페닐아조)페닐 메타크릴아미드, N-(2,4-디니트로페닐아미노페닐)말레이미드, 3-(4-아세토아미노페닐)아조-4-히드록시스티렌, 3-(4-에톡시카르보닐페닐)아조-아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-히드록시페닐)아조-아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-설포페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트의 테트라히드로암모늄 셀레이트 염 및 등가 구조를 포함한다. 적당한 노광 과장에서 흡수되는 임의의 발색단은 단독으로 또는 다른 발색단과 함께 조합되어 사용될 수 있다. 따라서, 중합체는 흡수성 발색단을 함유하는 단량체와 산 반응성 기를 함유하는 단량체를 중합시킴으로써 형성될 수 있다. 대안적으로, 알칼리 용해성 중합체는 산 반응성 기를 제공하는 화합물 및 흡수성 발색단을 제공하는 화합물과 반응할 수 있다. 최종 중합체에서 산 반응성 단위의 몰%는 5~95의 범위일 수 있고 최종 중합체에서 흡수성 발색단 단위의 몰%는 5~95의 범위일 수 있다. 또한, 산 반응성 기는 흡수성 발색단에 결합되거나 또는 발색단이 산 반응성 기에 결합되며, 예를 들어 단량체는 $\text{CH}_2=\text{CHX-Ar-(CO)}_n\text{O-R}$ ($n=0-1$), $\text{CH}_2=\text{CHX-Ar-OC(O)O-R}$, $(\text{CH})=\text{CHX-Ar-C(CF}_3)_2\text{O-R}$, $\text{CH}_2=\text{CHX-Ar-C(CF}_3)_2\text{O(CO)O-R}$, $\text{CH}_2=\text{CHX-Ar-C(CF}_3)_2\text{(COOR)}$, $\text{CH}_2=\text{CHX-C(O)O-Ar-OC(O)-R}$, $\text{CH}_2=\text{CHX-CON(X)-Ar-O-R}$, 및 $-(\text{CO})\text{O-R-Ar}$, $-\text{OC(O)O-R-Ar}$, $-\text{C(CF}_3)_2\text{O-R-Ar}$, $-\text{C(CF}_3)_2\text{O(CO)O-R-Ar}$, $\text{C(CF}_3)_2\text{(COOR-Ar)}$ 을 함유하는 비닐 화합물일 수 있고, 여기서 X는 H 또는 알킬이고, Ar은 치환 및 비치환된 페닐, 예컨대 페닐 또는 벤질, 치환 및 비치환된 안트라실, 예컨대 안트라실메틸, 치환 및 비치환된 페난트릴, 치환 및 비치환된 나프틸, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황 또는 이들의 조합을 함유하는 치환 및 비치환된 헤�테로시클릭 방향족 고리, 예컨대 피롤리디닐, 피라닐, 피페리디닐, 아크리디닐, 퀴놀리닐이고, R은 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 옥소시클로헥실, 시클릭 락톤, 벤질, 치환된 벤질, 알콕시 알킬, 예컨대 에톡시 에틸 또는 메톡시 에톡시 에틸, 아세톡시 에틸, 테트라히드로퓨란일, 멘틸, 테트라히드로피란일, 메발론산 락تون이다. R의 예는, 예를 들어 t-부톡시카르보닐 트리시클로(5.3.2.0)테칸일, 2-메틸-2-아다만톨, 이소보르닐, 노르보르닐, 아다만틸옥시에톡시 에틸, 멘틸, 3차 부틸, 테트라히드로피란일, 3-옥소시클로헥실을 포함한다.

[0040]

산 반응성 기 및 흡수성 발색단을 함유하는 단위 이외에, 중합체는 다른 비흡수성 단량체 단위를 함유할 수 있으며, 그러한 단위는 다른 바람직한 성질을 제공할 수 있다. 당업자라면 어떤 비흡수성 단량체 단위가 관심 노광 과장에서 유용할 수 있는지를 알 수 있다. 제3 단량체의 예는 $-\text{CR}_1\text{R}_2\text{-CR}_3\text{R}_4-$ 를 포함하고, 여기서 R_1 내지 R_4 는 독립적으로 H, $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 알킬, $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 알콕시, 니트로, 할라이드, 시아노, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐, SO_2CF_3 , COOZ , SO_3Z , COZ , OZ , NZ_2 , SZ , SO_2Z , NHCOZ , SO_2NZ_2 이며, Z는 H, 또는 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 알킬, 히드록시($\text{C}_1\text{-C}_{10}$)알킬, $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 알킬 $\text{OCOCH}_2\text{COCH}_3$ 이거나 또는 R_2 및 R_4 는 조합되어 시클릭 기, 예컨대 무수물, 피리딘, 또는 피롤리돈을 형성하거나, R_1 내지 R_3 은 독립적으로 H, $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 알킬, $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 알콕시이고 R_4 는 친수성 기이다. 친수성 기의 예는 본원에 제공되지만, 비제한적 예로서는, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, $\text{O}(\text{CH}_2)_{20}(\text{CH}_2)\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (여기서, $n=0\sim4$), $\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 알킬, COOX 및 SO_3X (여기서, X는 H, 암모늄, 알킬 암모늄임)이다. 중합체를 형성하는데 사용될 수 있는 다른 친수성 비닐 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알콜, 말레산 무수물, 말레산, 말레이미드, N-메틸 말레이미드, N-히드록시메틸 아크릴아미드 및 N-비닐 피롤리딘온이다. 다른 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 부

틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트 및 히드록시프로필 메타크릴레이트일 수 있다. 산 반응성 기로 캡핑된, 히드록시스티렌, 비닐 알콜, (메트)아크릴산과 같은 산 반응성 기를 함유하는 단량체 단위가 또한 사용될 수 있다. 산 반응성 기의 비제한적인 예로서는, 하나 이상의 β 수소, 아세탈 및 케탈을 갖는 2차 및 3차 알킬(20개 이하의 탄소 원자), 트리메틸실릴, 및 β -트리메틸실릴 치환된 알킬이 있다. 산 반응성 기의 대표 예는 tert-부틸, tert-펜틸, 이소보르닐, 1-알킬시클로헥실, 1-알킬시클로펜틸, 시클로헥실, 2-알킬-2-아다만틸, 2-알킬-2-노르보르닐이다. 산 반응성 기의 기타 예는 테트라히드로퓨란일, 테트라히드로페란일, 치환 또는 비치환된 메톡시카르보닐, β -트리알킬실릴알킬 기(예, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}(\text{-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$, $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$) 등이다.

[0041]

중합체에 사용될 수 있는 산 반응성 기를 함유하는 단량체의 예는 메틸아다만탄의 메타크릴레이트 에스테르, 메발론산 락톤의 메타크릴레이트 에스테르, 3-히드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트, 베타-히드록시-감마-부티로락톤의 메타크릴레이트 에스테르, t-부틸 노르보르닐 카르복실레이트, t-부틸 메틸 아다만틸 메타크릴레이트, 메틸 아다만틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트 및 t-부틸 메타크릴레이트; t-부톡시 카르보닐 옥시 비닐 벤젠, 벤질 옥시 카르보닐 옥시 비닐 벤젠; 에톡시 에틸 옥시 비닐 벤젠; 비닐 폐놀의 트리메틸 실릴 에테르, 및 메틸 메타크릴레이트의 2-트리스(트리메틸실릴)실릴 에틸 에스테르를 포함한다.

[0042]

흡수성 발색단을 함유하는 단량체는 트리페닐페놀, 2-히드록시플루오렌, 9-안트라센메탄올, 2-메틸페난트렌, 2-나프탈렌 에탄올, 2-나프틸-베타-d-갈락토파라노시드 하이드리드, 히드록시스티렌, 스티렌, 아세톡시스티렌, 벤질 메타크릴레이트, N-메틸 말레이미드, 비닐 벤조에이트, 비닐 4-tert-부틸벤조에이트, 에틸렌 글리콜 폐닐 에테르 아크릴레이트, 폐녹시프로필 아크릴레이트, 말레산의 벤질 메발론산 락تون 에스테르, 2-히드록시-3-페녹시 프로필 아크릴레이트, 폐닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트, 9-비닐안트라센, 2-비닐나프탈렌, N-비닐프탈이미드, N-(3-히드록시)페닐 메타크릴아미드, N-(3-히드록시-4-히드록시카르보닐페닐아조)페닐 메타크릴아미드, N-(3-히드록실-4-에톡시카르보닐페닐아조)페닐 메타크릴아미드, N-(2,4-디니트로페닐아미노페닐)말레이미드, 3-(4-아세토아미노페닐)아조-4-히드록시스티렌, 3-(4-에톡시카르보닐페닐)아조-아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-히드록시페닐)아조-아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-설포페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트의 테트라히드로암모늄 설페이트 염을 포함한다. 당업자라면 어떤 발색단이 관심 노광 과장에서 유용한지를 알 것이다.

[0043]

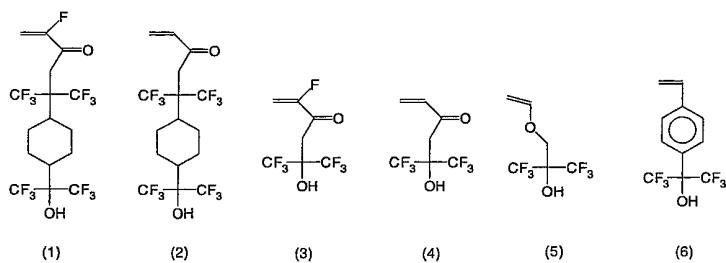
산 반응성 단위를 함유하는 중합체는 또한 상기 기술된 바와 다른 비흡수성 단량체 단위를 함유할 수도 있다. 산 반응성 기를 함유하는 중합체의 예는 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 메발론산 락تون 메타크릴레이트, 3-히드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트, 베타-히드록시-감마-부티로락톤의 메타크릴레이트 에스테르, t-부틸 노르보르닐 카르복실레이트, t-부틸 메틸 아다만틸 메타크릴레이트, 메틸 아다만틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트 및 t-부틸 메타크릴레이트의 공중합체; t-부톡시 카르보닐 옥시 비닐 벤젠, 벤질 옥시 카르보닐 옥시 비닐 벤젠; 에톡시 에틸 옥시 비닐 벤젠; 비닐 폐놀의 트리메틸 실릴 에테르, 및 메틸 메타크릴레이트의 2-트리스(트리메틸실릴)실릴 에틸 에스테르와, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알콜, 말레산 무수물, N-비닐 폴리리딘온, 말레이미드, N-메틸 말레이미드 등을 포함한다.

[0044]

포지티브 베텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물에 유용한 또다른 중합체는 (iii) 히드록실 및/또는 카르복실 기를 갖는 하나 이상의 단위 및 흡수성 발색단을 갖는 하나 이상의 단위를 포함하는 중합체이다. 흡수성 발색단의 예는 본원에 전술되어 있다.

[0045]

알칼리 용해도 및 가교 결합 위치를 제공하기 위해 히드록실 및/또는 카르복실 기를 갖는 하나 이상의 단위를 포함하는 중합체의 경우, 중합체의 하나의 작용은 우수한 코팅 품질을 제공하는 것이고 또다른 것은 반사방지 코팅이 이미징 공정(imaging process) 동안 용해도를 변화시킬 수 있다는 것이다. 중합체에서 히드록실 또는 카르복실 기는 용해도 변화에 필요한 성분 중 하나를 제공한다. 중합시 그러한 단위를 제공하는 단량체의 예는, 비제한적인 예로서, 히드록실 및/또는 카르복실 기를 함유하는 치환 또는 비치환된 비닐 단량체, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알콜, 히드록시스티렌, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, N-(히드록시메틸)아크릴아미드, 4-히드록시페닐옥시 메타크릴레이트, 4-히드록시페닐옥시 아크릴레이트, 5-히드록시나프탈옥시 메타크릴레이트, 5-히드록시나프탈옥시 아크릴레이트, 1,1',2,2',3,3'-헥사플루오로-2-프로판올을 함유하는 비닐 단량체이지만, 중합체 알칼리 용해성 및 바람직하게는 수불용성을 만드는 임의의 단량체도 사용될 수 있다. 중합체는 히드록실 및/또는 카르복실 기를 함유하는 단량체 단위의 혼합물을 함유할 수 있다. 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 기를 함유하는 비닐 단량체는 하기 구조 (1) 내지 (6) 및 이들의 치환된 등가물로 표시된다.



[0046]

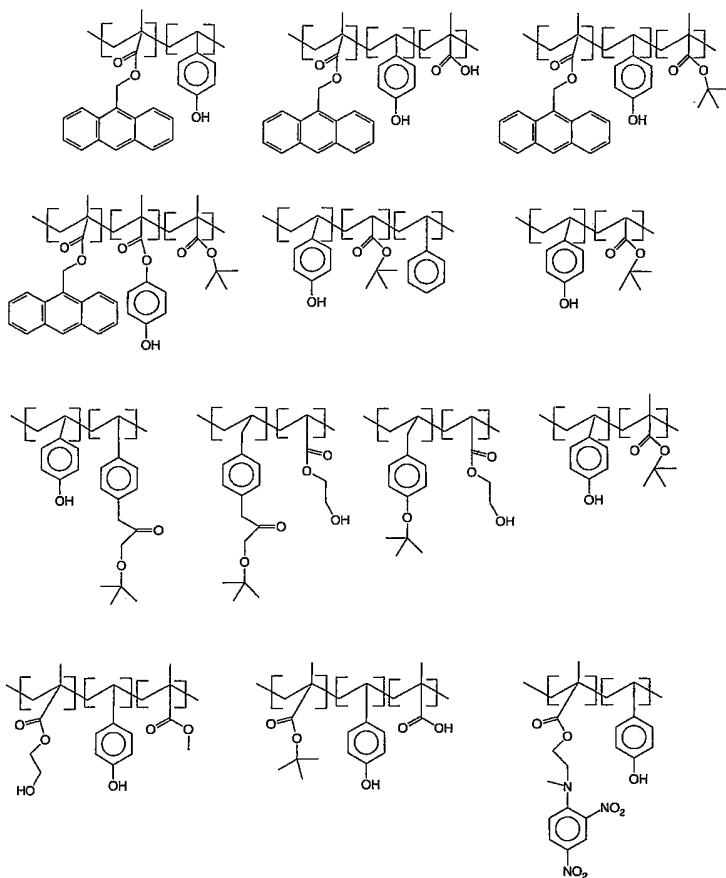
[0047]

따라서, 중합체는 흡수성 발색단을 함유하는 단량체와 히드록실 또는 카르복실 기를 함유하는 단량체를 중합시킴으로써 합성될 수 있다. 당업자라면 어떤 발색단이 관심 노광 과장에 유용한지를 알 것이다. 대안적으로, 알칼리 용해성 중합체는 히드록실 또는 카르복실 기를 제공하는 화합물 및 흡수성 발색단을 제공하는 화합물과 반응할 수 있다. 최종 중합체에서, 히드록실 또는 카르복실 기를 함유하는 단위 또는 단위들의 몫%는 5~95, 바람직하게는 10~90, 더욱 바람직하게는 20~80의 범위일 수 있고 최종 중합체에서 흡수성 발색단 단위의 몫%는 5~95, 바람직하게는 10~90, 더욱 바람직하게는 20~80의 범위일 수 있다. 또한 히드록실 또는 카르복실기가 흡수성 발색단에 결합되거나 발색단이 히드록실 또는 카르복실 기에 결합되는, 즉 양쪽 기가 동일한 단위 내에 존재하는 것은 본 발명의 범위 내에 있다. 예로서, 이전에 기술된 발색단 기는 펜던트 히드록실 및/또는 카르복실 기를 가질 수 있고 또는 발색단 기 및 히드록실 기 및/또는 카르보닐 기는 동일한 기에 결합된다.

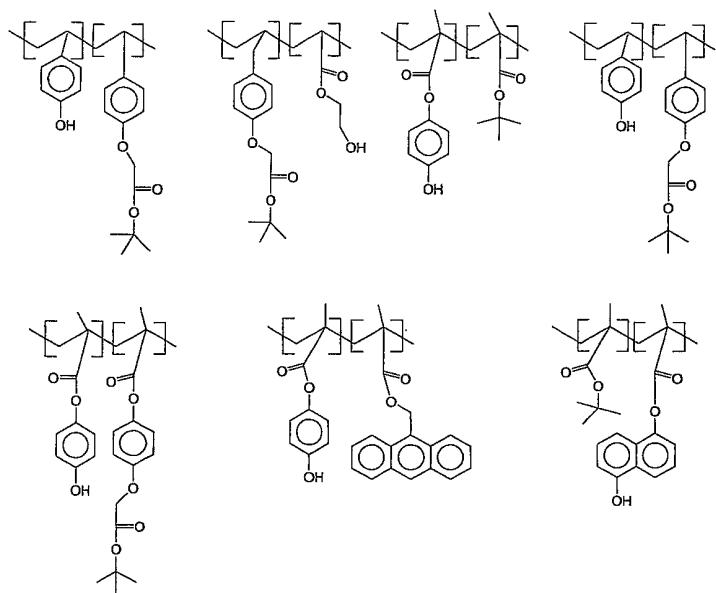
[0048]

히드록실 및/또는 카르복실 기를 함유하는 단위 및 흡수성 발색단을 함유하는 단위 이외에, 중합체는 다른 단량체 단위를 함유할 수 있으며, 그러한 단위는 다른 바람직한 성질을 제공할 수 있고, 이의 예는 전술되어 있다.

[0049]



[0050]



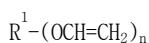
[0051]

또한, 미국 공개된 특허 출원 20030129531 및 20050214674를 참조하고, 이의 내용은 본원에 참고 인용된다.

[0053]

히드록실 및/또는 카르복실 기를 갖는 중합체를 사용하는 경우, 이와 함께 사용되는 유용한 가교 결합제는 하기 구조 (7)로 표시될 수 있는 비닐 에테르 말단화된 가교 결합제이다:

[0054]



[0055]

상기 식에서, R^1 은 $(\text{C}_1\text{--C}_{30})$ 선형, 분지형 또는 환형 알킬, 치환 또는 비치환된 $(\text{C}_6\text{--C}_{40})$ 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 $(\text{C}_7\text{--C}_{40})$ 치환족 탄화수소 중에서 선택되고; $n \geq 2$ 이다. 이는 말단 비닐 에테르 기가 중합체의 히드록실 또는 카르복실 기와 반응하여 산 반응성 아세탈 연결을 생성하는 것으로 여겨진다. 이러한 비닐 에테르 말단화된 가교 결합제의 예는 비스(4-비닐옥시 부틸)아디페이트; 비스(4-비닐옥시 부틸)숙시네이트; 비스(4-비닐옥시 부틸)이소파탈레이트; 비스(4-비닐옥시메틸 시클로헥실메틸)글루타레이트; 트리스(4-비닐옥시 부틸)트리멜리테이트; 비스(4-비닐옥시 메틸 시클로헥실 메틸)테레프탈레이트; 비스(4-비닐옥시 메틸 시클로헥실 메틸)이소프탈레이트; 비스(4-비닐옥시 부틸)(4-메틸-1,3-페닐렌)비스카르바메이트; 비스(4-비닐옥시 부틸)(메틸렌 디-4,1-페닐렌)비스카르바메이트; 및 트리에틸렌글리콜 디비닐에테르, 1,4-시클로헥산디멘타놀 디비닐 에테르, 상표명 Vectomer로 입수 가능한 각종 비닐 에테르 단량체, 예컨대 4-(비닐옥시)부틸 벤조에이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸]아디페이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸]숙시네이트, 4-(비닐옥시메틸)시클로헥실메틸 벤조에이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸]이소프탈레이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸]숙시네이트, 4-(비닐옥시메틸)시클로헥실메틸 글루타레이트, 트리스[4-(비닐옥시)부틸]트리멜리테이트, 4-(비닐옥시)부틸 스테아레이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸]헥산디일비스카르바메이트, 비스[[4-[(비닐옥시)메틸]시클로헥실]메틸]테레프탈레이트, 비스[[4-[(비닐옥시)메틸]시클로헥실]메틸]이소프탈레이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸](메틸렌디-4,1-페닐렌)비스카르바메이트, 비스[4-(비닐옥시)부틸](4-메틸-1,3-페닐렌)비스카르바메이트, 및 펜던트 비닐옥시 기를 보유하는 중합체 등을 포함한다. 또한 사용될 수 있는 다른 비닐 에테르 말단화된 가교 결합제는 문헌[T. Yamaoka, et al., Trends in Photochem. Photobio., 7:45 (2001); S. Moon, et al., Chem. Mater., 6:1854 (1994)]; 또는 문헌[H. Schacht, et al., ACS Symp. Ser. 706:78 (1998)]에 기술되고 본원에 참고 인용된다.

[0056]

비닐 에테르 말단화된 가교 결합제는 바람직하게는 중합체 상에 반응성 기 당 비닐 에테르 가교 결합성 작용기의 0.20~2.00 몰 당량이 제공되는 비율의 반사방지 코팅에 첨가되고, 반응성 기 당 0.50~1.50 반응성 당량이 특허 바람직하다.

[0057]

상기 중합체는 통상 포지티브 베텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물에 사용된다. 네가티브 베텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물의 경우, 다음의 중합체가 통상 사용된다.

[0058]

네가티브 베텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물의 경우, 중합체는 수성 알칼리 현상액에서 중합체를 용해성으로 만드는 하나 이상의 단위를 포함할 수 있다. 중합체의 하나의 작용은 우수한 코팅 품질을 제공하

는 것이고 또 다른 것은 반사방지 코팅이 노광부터 현상까지 용해도를 변화시킬 수 있다는 것이다. 알칼리 용해도를 부여하는 단량체의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알콜, 말레이미드, 티오펜, N-히드록시메틸 아크릴아미드, N-비닐 피롤리딘온이다. 더 많은 예로는 치환 및 비치환된 설포페닐의 비닐 화합물 및 이의 저급 테트라알킬암모늄 염, 예컨대 3-(4-설포페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 및 이의 저급 테트라알킬암모늄 염, 3-(4-히드록시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 및 이의 저급 테트라알킬암모늄 염, N-(3-히드록시-4-설포페닐아조)페닐 메타크릴아미드 및 이의 저급 테트라알킬암모늄 염, N-(3-히드록시-4-히드록시카르보닐페닐아조)페닐 메타크릴아미드 및 이의 저급 테트라알킬암모늄 염이 있고, 저급 알킬은 H 및 C_1-C_4 기이다.

[0059] 가교 결합될 수 있는 단량체의 예는 히드록실 작용성을 갖는 단량체, 예컨대 히드록시에틸 메타크릴레이트 또는 문헌[S.C. Fu et al. Proc. SPIE, Vol 4345, (2001) p. b751]에 기술된 것, 아세탈 작용성을 갖는 단량체, 예컨대 UK 특허 출원 2,354,763 A 및 US 특허 6,322,948 B1에 기술된 것, 이미드 작용성을 갖는 단량체, 및 카르복실산 또는 무수물 작용성을 갖는 단량체, 예컨대 문헌[Naito et al. Proc. SPIE, vol. 3333 (1998), p. 503]에 기술된 것이다.

[0060] 단량체의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알콜, 말레산 무수물, 말레산, 말레이미드, N-메틸 말레이미드, N-히드록시메틸 아크릴아미드, N-비닐 피롤리딘온. 3-(4-설포페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 및 이의 테트라히드로암모늄 염, 3-(4-히드록시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 및 이의 테트라히드로암모늄 염, N-(3-히드록시-4-히드록시카르보닐페닐아조)페닐 메타크릴아미드 및 이의 테트라히드로암모늄 염을 포함한다. 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알콜, 말레산 무수물, 말레산, 말레이미드, N-메틸 말레이미드, N-히드록시메틸 아크릴아미드, N-비닐 피롤리딘온 기는 더욱 바람직하다. 테트라히드로암모늄 염 of 3-(4-설포페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트. 알칼리 용해성 단량체는 중합되어 단독중합체를 형성할 수 있거나 필요에 따라 다른 단량체와 중합될 수 있다. 다른 단량체는 알칼리 불용성, 염료 등일 수 있다.

[0061] 네가티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물에 유용한 하나의 중합체는 알칼리 용해성인 하나 이상의 단위 및 흡수성 발색단을 갖는 하나 이상의 단위를 함유한다. 흡수성 발색단의 예는 1~4개의 별도의 고리 또는 융합된 고리를 갖는, 탄화수소 방향족 부분 및 헤테로시클릭 방향족 부분이고, 각 고리에는 3~10개의 원자가 존재한다. 산 반응성 기를 함유하는 단량체와 중합될 수 있는 흡수성 발색단을 갖는 단량체의 예는 치환 및 비치환된 페닐을 함유하는 비닐 화합물, 치환 및 비치환된 안트라실, 치환 및 비치환된 페난트릴, 치환 및 비치환된 나프틸, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황 또는 이들의 조합을 함유하는 치환 및 비치환된 헤테로시클릭 고리, 예컨대 피롤리디닐, 피라닐, 피페리디닐, 아크리디닐, 퀴놀리닐이다. 또한 사용될 수 있는 다른 발색단은 US 6,114,085, US 5,652,297, US 5,981,145, US 5,939,236, US 5,935,760 및 US 6,187,506에 기술되고, 본원에 참고 인용된다. 이러한 발색단의 예는 치환 및 비치환된 페닐의 비닐 화합물, 치환 및 비치환된 안트라실, 및 치환 및 비치환된 나프틸을 포함하고; 이러한 단량체의 예는 스티렌, 히드록시스티렌, 아세토시스티렌, 비닐 벤조에이트, 비닐 4-tert-부틸벤조에이트, 에틸렌 글리콜 페닐 에테르 아크릴레이트, 페녹시프로필 아크릴레이트, 2-(4-벤조일-3-히드록시페녹시)에틸 아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트, 9-비닐안트라센, 2-비닐나프탈렌, N-비닐나프탈레이미드, N-(3-히드록시)페닐 메타크릴아미드, N-(3-히드록시-4-니트로페닐아조)페닐 메타크릴아미드, N-(3-히드록시-4-에톡시카르보닐페닐아조)페닐 메타크릴아미드, N-(2,4-디니트로페닐아미노페닐)말레이미드, 3-(4-아세토아미노페닐)아조-4-히드록시스티렌, 3-(4-에톡시카르보닐페닐)아조-아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-히드록시페닐)아조-아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-니트로페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-메톡시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트를 포함한다.

[0062] 알칼리 용해성 기 및 흡수성 발색단을 함유하는 단위 이외에, 중합체는 다른 비흡수성의 알칼리 불용성 단량체 단위를 함유할 수 있으며, 이러한 단위는 다른 바람직한 성질을 제공할 수 있다. 제3 단량체의 예는 $-CR_1R_2-CR_3R_4-$ 이고, 여기서 R_1 내지 R_4 는 독립적으로 H, (C_1-C_{10}) 알킬, (C_1-C_{10}) 알콕시, 니트로, 할라이드, 시아노, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐, SO_2CF_3 , $COOZ$, SO_3Z , COZ , OZ , NZ_2 , SZ , SO_2Z , $NHCOZ$, SO_2NZ_2 이고, 여기서 Z는 (C_1-C_{10}) 알킬, 히드록시 (C_1-C_{10}) 알킬, (C_1-C_{10}) 알킬 $OCOCH_2COCH_3$ 이거나, 또는 R_2 및 R_4 는 조합하여 시클릭 기, 예컨대 무수물, 페리딘 또는 페롤리돈을 형성한다.

[0063] 따라서, 중합체는 흡수성 발색단을 함유하는 단량체와 알칼리 용해성 기를 함유하는 단량체를 중합시킴으로써

합성될 수 있다. 대안적으로, 알칼리 용해성 중합체는 흡수성 발색단을 제공하는 화합물과 반응할 수 있다. 최종 중합체에서 알칼리 용해성 단위의 몰%는 5~95, 바람직하게는 30~70, 더욱 바람직하게는 40~60의 범위일 수 있고, 최종 중합체에서 흡수성 발색단 단위의 몰%는 5~95, 바람직하게는 30~70, 더욱 바람직하게는 40~60의 범위일 수 있다. 알칼리 용해성 기능 흡수성 발색단에 결합되거나, 그 반대로는, 예를 들어 치환 및 비치환된 설포페닐 및 이의 저급 테트라알킬암모늄 염, 치환 및 비치환된 히드록시카르보닐페닐 및 이의 저급 테트라알킬암모늄 염의 비닐 화합물, 예컨대 3-(4-설포페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 및 이의 저급 테트라알킬암모늄 염, 3-(4-히드록시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 및 이의 저급 테트라알킬암모늄 염, N-(3-히드록시-4-설포페닐아조)페닐 메타크릴아미드 및 이의 저급 테트라알킬암모늄 염, N-(3-히드록시-4-히드록시카르보닐페닐아조)페닐 메타크릴아미드 및 이의 저급 테트라알킬암모늄 염인 것으로 여겨지며, 여기서 저급 알킬은 H 및 C₁-C₄ 기이다.

[0064] 알칼리 용해성 기능 흡수성 발색단 모두를 포함하는 중합체의 예는 N-메틸 말레이이미드, N-알키놀 말레이이미드, 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알콜, 말레산, 말레이이미드, N-히드록시메틸 아크릴아미드, N-비닐 피롤리딘온, 3-(4-설포페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 및 이의 테트라히드로암모늄 염, 3-(4-히드록시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 및 이의 테트라히드로암모늄 염, N-(3-히드록시-4-히드록시카르보닐페닐아조)페닐 메타크릴아미드 및 이의 테트라히드로암모늄 염 중 하나 이상과, 스티렌, 히드록시스티렌, 아세톡시스티렌, 비닐 벤조에이트, 비닐 4-tert-부틸벤조에이트, 에틸렌 글리콜 페닐 에테르 아크릴레이트, 폐녹시프로필 아크릴레이트, 2-(4-벤조일-3-히드록시페녹시)에틸 아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 9-안트세닐메틸 메타크릴레이트, 9-비닐안트라센, 2-비닐나프탈렌, N-비닐프탈이미드, N-(3-히드록시)페닐 메타크릴아미드, N-(3-히드록시-4-나트로페닐아조)페닐 메타크릴아미드, N-(3-히드록실-4-에톡시카르보닐페닐아조)페닐 메타크릴아미드, N-(2,4-디나트로페닐아미노페닐)말레이이미드, 3-(4-아세토아미노페닐)아조-4-히드록시스티렌, 3-(4-에톡시카르보닐페닐)아조-아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-히드록시페닐)아조-아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-나트로페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 중 하나 이상의 공중합체를 포함한다.

[0065] 네가티브 버팀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물에서 유용한 또다른 중합체는 수성 알칼리 현상액, 염료, 가교 결합제 및 광산 발생제에서 중합체를 용해성으로 만드는 하나 이상의 단위를 갖는 중합체이다. 반사방지 코팅에 필요한 흡수는 중합체 내 단위에 의해 제공되지 않지만, 노광 과정에서 흡수되는 첨가제의 혼입에 의해 제공된다. 염료는 중합체로 혼입될 수 있거나 또는 조성물 내 첨가제로서 혼입될 수 있다. 이러한 염료는 단량체, 중합체 또는 이의 혼합물일 수 있다. 그러한 염료의 예는 치환 및 비치환된 페닐, 치환 및 비치환된 안트라실, 치환 및 비치환된 페난트릴, 치환 및 비치환된 나프틸, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황 또는 이들의 조합을 함유하는 치환 및 비치환된 헤테로시클리 고리, 예컨대 피롤리디닐, 피라닐, 피페리디닐, 아크리디닐, 퀴놀리닐이다. 사용될 수 있는 흡수성 중합체 염료는 상기 나열된 흡수성 부분의 중합체이며, 여기서 중합체 골격은 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리설폰 및 폴리카르보네이트일 수 있다. 염료 중 일부는 예를 들어 US 6,114,085에 개시된 히드록시스티렌과 메틸 메타크릴레이트의 공중합체이고, 및 예를 들어 US 5,652,297, US 5,763,135, US 5,981,145, US 5,939,236, US 5,935,760, 및 US 6,187,506에 개시된 아조 중합체 염료이며, 이를 모두는 본원에 참고 인용된다.

[0066] 트리페닐페놀의 단량체 또는 단독중합체 또는 공중합체의 예는, 2-히드록시플루오렌, 9-안트라센메탄올, 2-메틸페난트렌, 2-나프탈렌에탄올, 2-나프틸-베타-d-갈락토파라노시드 하이드리드, 말레산의 벤질 메발론산 락톤 에스테르, 3-(4-설포페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 및 이의 테트라히드로암모늄 염, 3-(4-히드록시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 및 이의 테트라히드로암모늄 염, N-(3-히드록시-4-히드록시카르보닐페닐아조)페닐 메타크릴아미드 및 이의 테트라히드로암모늄 염, 스티렌, 히드록시스티렌, 아세톡시스티렌, 비닐 벤조에이트, 비닐 4-tert-부틸벤조에이트, 에틸렌 글리콜 페닐 에테르 아크릴레이트, 폐녹시프로필 아크릴레이트, 2-(4-벤조일-3-히드록시페녹시)에틸 아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트, 9-비닐안트라센, 2-비닐나프탈렌, N-비닐프탈이미드, N-(3-히드록시)페닐 메타크릴아미드, N-(3-히드록시-4-나트로페닐아조)페닐 메타크릴아미드, N-(3-히드록실-4-에톡시카르보닐페닐아조)페닐 메타크릴아미드, N-(2,4-디나트로페닐아미노페닐)말레이이미드, 3-(4-아세토아미노페닐)아조-4-히드록시스티렌, 3-(4-에톡시카르보닐페닐)아조-아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-히드록시페닐)아조-아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-나트로페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-메톡시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트이다.

[0067]

이러한 중합체의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알콜, 말레산 무수물, 티오펜 말레산, 말레이미드, N-메틸 말레이미드, N-비닐 피롤리딘온 또는 이들의 혼합물과, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 스티렌, 히드록시스티렌 또는 이들의 혼합물의 공중합체를 포함한다.

[0068]

네가티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물에 유용한 또 다른 중합체는 수성 염기에서 이의 용해도가 노광 후 용해성에서 불용성으로 변화하도록 광분해된 광활성 화합물의 존재 하에 극성 또는 작용성으로 변화하는 중합체이다. 흡수도는 중합체에 대한 고유성을 갖거나 첨가된 염료에서 기인한다. 중합체는, 예를 들어 산의 존재 하에 작용성 또는 극성으로 변화하는 단량체, 예컨대 산의 존재 하에 락톤화되는 감마 히드록시 카르복실산을 함유하는 단량체로부터 합성되며, 예컨대 문헌[Yokoyama et al. Proc. SPIE, Vol. 4345, (2001), p. 58-66] 및 문헌[Yokoyama et al. J. of Photopolymer Sci. and Techn. Volume 14, No. 3, p. 393]에 기술된다. 이러한 단량체의 또 다른 예는 피나콜 작용성을 함유하는 단량체이며, 예를 들어 문헌[S. Cho et al., Proc SPIE, Vol. 3999, (2000) pps. 62-73]에 기술된다. 용해도의 변화는 가교 결합성 메카니즘에서 기인되는 것이 아니다.

[0069]

네가티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물로 유용한 상기 중합체의 예는 다음을 포함한다:

[0070]

아세톡시스티렌, 히드록시스티렌, 스티렌, 벤질 메타크릴레이트, 폐닐 메타크릴레이트, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트, 9-비닐안트라센, 3-(4-메톡시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-히드록시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상과, 말레이미드, N-메틸 말레이미드, N-메틸올 말레이미드, 비닐 알콜, 알릴 알콜, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물, 티오펜, 베타-히드록시-감마-부티로락톤의 메타크릴레이트 에스테르, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 3-히드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트, 메발론산 락톤의 메타크릴레이트 에스테르 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상의 공중합체(히드록시스티렌, 스티렌 및 N-메틸 말레이미드의 중합체에 의해 추가로 예시되며, 바람직하게는 말레이미드는 30~70 몰%의 범위이고, 스티렌은 5~50 몰%의 범위이고 히드록시스티렌은 5~50 몰%의 범위이고, 더욱 바람직하게는 말레이미드는 40~60 몰%의 범위이고, 스티렌은 10~40 몰%의 범위이고 히드록시스티렌은 10~40 몰%의 범위이고, 더욱 더 바람직하게는 스티렌 및 히드록시스티렌은 각각 20~30 몰%의 범위임);

[0071]

말레이미드, N-메틸말레이미드, 비닐 알콜, 알릴 알콜, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물, 티오펜, 베타-히드록시-감마-부티로락톤의 메타크릴레이트 에스테르, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 중 하나 이상과, 메틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 3-히드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트, 스티렌, 히드록시스티렌 및 메발론산 락톤의 메타크릴레이트 에스테르 중 하나 이상의 공중합체;

[0072]

아세톡시스티렌, 히드록시스티렌, 스티렌, 벤질 메타크릴레이트, 폐닐 메타크릴레이트, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트, 9-비닐안트라센, 3-(4-메톡시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 및 3-(4-히드록시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 중 하나 이상의 단량체와, 말레산 무수물 또는 말레이미드 및 5(2,3-디히드록시-2,3-디메틸)부틸바이시클로[2.2.1]헵트-2-엔 중 하나 이상의 단량체의 공중합체;

[0073]

아세톡시스티렌, 히드록시스티렌, 스티렌, 벤질 메타크릴레이트, 폐닐 메타크릴레이트, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트, 9-비닐안트라센, 3-(4-메톡시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 및 3-(4-히드록시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 중 하나 이상의 단량체와, 나트륨 보로하이드리드로 처리하여 중합체 결합된 무수물을 감마 히드록시 산으로 환원시키는 말레산 무수물 중 하나 이상의 단량체의 공중합체;

[0074]

나트륨 보로하이드리드로 처리하여 중합체 결합된 무수물을 감마 히드록시 락톤으로 환원시키는 말레산 무수물 노르보르넨 중 하나 이상의 단량체의 공중합체;

[0075]

말레이미드 또는 말레산 무수물의 하나 이상의 단량체와 5(2,3-디히드록시-2,3-디메틸)부틸바이시클로[2.2.1]헵트-2-엔의 공중합체.

[0076]

중합체는 공지된 임의의 중합 방법, 예컨대 금속 유기 촉매를 사용하는, 개환 복분해, 자유 라디칼 중합, 촉합 중합, 또는 음이온성 또는 양이온성 공중합 기술을 이용하여 합성될 수 있다. 중합체는 용액, 유화액, 벌크, 혼탁액 중합 등을 이용하여 합성될 수 있다. 본 발명의 중합체는 중합되어 약 1,000~약 1,000,000, 바람직하게는 약 2,000~약 80,000, 더욱 바람직하게는 약 4,000~약 50,000의 중량 평균 분자량을 갖는 중합체를 제공한다. 중량 평균 분자량이 1,000 이하인 경우, 반사방지 코팅이 우수한 필름을 형성하는 성질을 얻지 못하고 중량 평균 분자량이 너무 높은 경우에는, 성질, 예컨대 용해도, 보관 안정성 등을 절충될 수 있다. 자유 라디칼 중합체

의 다분산성(M_w/M_n)(여기서, M_w 는 중량 평균 분자량이고 M_n 은 수평균 분자량임)은, 1.5~10.0의 범위일 수 있으며, 중합체의 분자량은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정될 수 있다.

[0077] 네가티브 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물은 또한 가교 결합체를 함유할 수 있다. 본 발명의 조성물에는 각종 가교 결합체가 사용될 수 있다. 산의 존재 하에 중합체를 가교 결합할 수 있는 임의의 적당한 가교 결합체가 사용될 수 있다. 당업계에 공지된 임의의 가교 결합체, 예컨대 본원에 참고 인용되는 US 5,886,102 및 US 5,919,599에 개시된 것이 사용될 수 있다. 이러한 가교 결합체의 예는 멜라민, 메틸올, 글리콜우릴, 히드록시 알킬 아미드, 에폭시 및 에폭시 아민 수지, 차단된 이소시아네이트, 및 디비닐 단량체이다. 멜라민, 예컨대 헥사메톡시메틸 멜라민 및 헥사부톡시메틸멜라민; 글리콜우릴, 예컨대 테트라카스(메톡시메틸)글리콜우릴 및 테트라부톡시글리콜우릴; 및 방향족 메틸올, 예컨대 2,6 비스히드록시메틸 p-크레졸이 바람직하다. 다른 가교결합체는 3차 디올, 예컨대 2,5-디메틸-2,5-헥산디올, 2,4-디메틸-2,4-펜탄디올, 피나콜, 1-메틸시클로헥산올, 테트라메틸-1,3-벤젠디메탄올, 및 테트라메틸-1,4-벤젠디메탄올, 및 폴리페놀, 예컨대 테트라메틸-1,3-벤젠디메탄올이다.

[0078] 네가티브 베텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물의 예는 다음을 포함한다:

[A] 1) 아세톡시스티렌, 히드록시스티렌, 스티렌, 벤질 메타크릴레이트, 폐닐 메타크릴레이트, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트, 9-비닐안트라센, 3-(4-메톡시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-히드록시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상과, 말레이미드, N-메틸 말레이미드, N-메틸올 말레이미드, 비닐 알콜, 알릴 알콜, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물, 티오펜, 베타-히드록시-감마-부티로락톤의 메타크릴레이트 에스테르, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 3-히드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트, 메발론산 락톤의 메타크릴레이트 에스테르, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상의 공중합체 2) 가교결합체, 예컨대 테트라카스(메톡시메틸)글리콜우릴 및 헥사알콕시메틸멜라민, 3) 본원에 개시된 광산 발생체, 4) 경우에 따라, 일부 첨가제, 예컨대 아민 및 계면활성제, 및 5) 용매 또는 혼합물, 예컨대 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 및 에틸 락테이트;

[B] 1) 말레이미드, N-메틸말레이미드, 비닐 알콜, 알릴 알콜, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 무수물, 티오펜, 메타크릴레이트 에스테르 of 베타-히드록시-감마-부티로락톤, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 중 하나 이상과, 메틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 3-히드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트, 스티렌, 히드록시스티렌 및 메발론산 락톤의 메타크릴레이트 에스테르 중 하나 이상의 공중합체, 2) 염료, 예컨대 트리페닐페놀, 9-안트라센메탄올, 말레산의 벤질 메발론산 락톤 에스테르, 벤질 메타크릴레이트, 히드록시스티렌, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트, 및 3-아세토아미노페닐아조-4-히드록시스티렌과 메틸 메타크릴레이트 및 히드록시에틸 메타크릴레이트의 중합체, 3) 가교결합체, 예컨대 테트라카스(메톡시메틸)글리콜우릴 및 헥사알콕시메틸멜라민, 4) 본원에 개시된 광산 발생체, 경우에 따라, 4) 일부 첨가제, 예컨대 아민 및 계면활성제, 및 5) 용매 또는 혼합물, 예컨대 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 에틸 락테이트;

[C] 1) 아세톡시스티렌, 히드록시스티렌, 스티렌, 벤질 메타크릴레이트, 폐닐 메타크릴레이트, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트, 9-비닐안트라센, 3-(4-메톡시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 및 3-(4-히드록시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 중 하나 이상의 단량체와, 말레산 무수물 또는 말레이미드 및 5(2,3-디히드록시-2,3-디메틸)부틸바이시클로[2.2.1]헵트-2-엔 중 하나 이상의 단량체의 공중합체, 2) 본원에 개시된 광산 발생체, 경우에 따라, 4) 일부 첨가제, 예컨대 아민 및 계면활성제, 및 5) 용매 또는 혼합물, 예컨대 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 에틸 락테이트;

[D] 1) 아세톡시스티렌, 히드록시스티렌, 스티렌, 벤질 메타크릴레이트, 폐닐 메타크릴레이트, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트, 9-비닐안트라센, 3-(4-메톡시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 및 3-(4-히드록시카르보닐페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트 중 하나 이상의 단량체와, 나트륨 보로하이드리드로 처리하여 중합체 결합된 무수물을 감마 히드록시 산으로 환원시키는 말레산 무수물 중 하나 이상의 단량체의 공중합체, 2) 본원에 개시된 광산 발생체, 및 경우에 따라, 3) 일부 첨가제, 예컨대 아민 및 계면활성제, 및 4) 용매 또는 혼합물, 예컨대 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 에틸 락테이트;

[E] 1) 나트륨 보로하이드리드로 처리하여 중합체 결합된 무수물을 감마 히드록시 락톤으로 환원시키는 말

레산 무수물 노르보르렌 중 하나 이상의 단량체의 공중합체, 2) 염료, 예컨대 트리페닐페놀, 9-안트라센메탄올, 말레산의 벤질 메발론산 락톤 에스테르, 벤질 메타크릴레이트, 히드록시스티렌, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트 및 3-아세토아미노페닐아조-4-히드록시스티렌과 메틸 메타크릴레이트 및 히드록시에틸 메타크릴레이트의 중합체, 3) 본원에 개시된 광산 발생제, 경우에 따라, 4) 일부 첨가제, 예컨대 아민, 및 5) 용매 또는 용매 혼합물, 예컨대 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 에틸 락테이트;

[0084] [F] 1) 말레이미드 또는 말레산 무수물, 및 5(2,3-디히드록시-2,3-디메틸)부틸바이시클로[2.2.1]헵트-2-엔 중 하나 이상의 단량체의 공중합체, 2) 염료, 예컨대 트리페닐페놀, 9-안트라센메탄올, 말레산의 벤질 메발론산 락톤 에스테르, 벤질 메타크릴레이트, 히드록시스티렌, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트 및 3-아세토아미노페닐아조-4-히드록시스티렌과 메틸 메타크릴레이트 및 히드록시에틸 메타크릴레이트의 중합체, 3) 본원에 개시된 광산 발생제, 및 2,1,4-디아조나프토퀴논, 경우에 따라, 4) 일부 첨가제, 예컨대 아민, 및 5) 용매 또는 용매 혼합물, 예컨대 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 에틸 락테이트.

[0085] 본 발명의 조성물은 산 또는 열산 발생제를 추가로 포함할 수 있다. 가교 결합은 열의 존재 하에서 히드록실 및 /또는 카르복실 기를 함유하는 중합체와 가교 결합제 사이에서 발생할 수 있지만, 통상 반응 시간은 연장될 수 있다. 열산 발생제 또는 산은 가교 결합 반응을 가속시키는데 사용되고 예를 들어 짧은 경화 시간이 바람직한 경우에 바람직하다. 열산 발생제는 열 처리시 산을 유리시킨다. 임의의 공지된 산 또는 열산 발생제는, 비제한적 예로서, 2,4,4,6-테트라브로모시클로헥사디에논, 벤조인 토실레이트, 스쿠아르산, 2-니트로벤질 토실레이트, 클로로아세트산, 툴루엔설폰산, 메탄설폰산, 노나플레이트산, 트리플릭산, 유기설폰산의 다른 알킬 에스테르, 이렇게 언급된 산의 염에 의해 사용될 수 있다. 하지만, 특정 성분의 경우에는, 일부 산 및 고 산성도를 가진 열산 발생제에 의해 생성된 산은 약화될 수 있고 소정의 포토이미징 공정이 발생하는 것을 방지할 수 있음을 발견하였다.

[0086] 이에 따라, 예상 외로 중간 정도의 산성도, 즉 1.0 초과의 pKa(산 해리 상수의 $-\log_{10}$)를 갖는 산이 바람직하며, 특히 비닐 말단화된 가교 결합제와 함께 조합된 산이 바람직한 것을 발견하였다. 5.0 미만 및 1.0 초과의 pKa를 갖는 산이 또한 바람직하다. 이렇게 생성된 아세탈 결합은 광발생된 산의 존재 하에 쉽게 분해될 수 있다. 산 또는 중간 정도의 산성도를 갖는 열산 발생제로부터 유도된 산의 비제한적 예는 말레산(pKa 1.83), 클로로아세트산(pKa 1.4), 디클로로아세트산(pKa 1.48), 옥살산(pKa 1.3), 신남산(pKa 4.45), 타르타르산(pKa 4.3), 글리콜산(pKa 3.8), 푸마르산(pKa 4.45), 말론산(pKa 2.8), 시아노아세트산(pKa 2.7) 등이 있다.

[0087] 염에 의해 차단되어 열산 발생제를 형성하는 산은 바람직하다. 산, 예를 들어 상기 기술된 것은 아민과 같은 염기로 차단될 수 있다. 전형적인 염기는 트리에틸 아민, 트리프로필 아민, 트리메틸 아민, 트리부틸 아민, 트리펜틸 아민, 트리도데실 아민 등이다. 추가적으로, 약 산, 예컨대 카르복실산 또는 아릴 카르복실산의 음이온을 갖는 디아릴 또는 트리알킬 설포늄 염을 사용할 수 있다. 염기에 의해 차단되는 산은 산과 염기를 조합함으로써 형성할 수 있고, 산:염기 비는 약 1:1~약 1:3의 범위이다. 소정의 pKa를 갖는 산과 이의 염의 추가예는 이용가능한 문헌, 예컨대 CRC Press Inc.에 의해 발행된 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics]을 검토하여 당업자에 의해 찾을 수 있고, 이는 본원에 참고 인용된다. 일부 구체예에서, 일단 산이 발생하면 코팅에 영구적으로 잔류하지 못하고 이에 따라 가역 반응이 촉진되지 못하지만, 막으로부터 제거되도록 열산이 존재하는 것이 또한 바람직할 수 있다. 일단 가교 결합이 발생하면 산은 열에 의해 분해 또는 휘발되고 분해 생성물이 막으로부터 소성되거나 산이 코팅으로부터 승화될 수 있는 것으로 여겨진다. 따라서, 없거나 극히 적은 유리 산이 경화 후 막에 잔류하고, 아세탈 연결의 분해를 초래하는 가역 반응은 발생하지 않는다. 일부 경우에는 산을 발생시킬 수 있고 그리고나서 포토레지스트의 코팅 전에 제거될 수 있는 열산 발생제가 바람직하다. 막에 잔류하는 약 산은 또한 작용성을 가질 수 있으므로, 아세탈 연결의 분해를 크게 방해하지 않을 수 있다. 사용된 아민은 통상 휘발성이며, 이의 사용은 아민이 층의 열 경화 동안 반사방지 조성물 코팅 층으로부터 제거(휘발)될 수 있다는 점에서 상당한 이점을 제공한다.

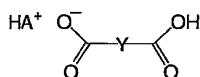
[0088] 열산 발생제 중 하나의 흥미로운 부류는 디카르복실산의 단일 작용기화된 암모늄 염을 기초로 한다. 디카르복실산의 이러한 일작용성 암모늄 염은 보다 낮은 온도에서 분해되는 것으로 밝혀졌다. 이러한 낮은 분해 온도로 인해, 이의 일부는 약 115°C정도 낮으며(TGA 개시 온도를 기초로 함), 이러한 산은, 예를 들어 히드록실 부분 및 비닐옥시 화합물을 함유하는 현상가능한 베텀 반사방지 코팅에서 가역적 가교 결합된 망상체를 형성하는데 유용하다. 이러한 산은, 냉각시 가교 결합 반응의 역전이 덜 일어나고, 부식에 덜 민감성인 더욱 가교 결합된 현상가능한 베텀 반사방지 코팅 막을 발생시킨다는 점에서 유리하다. 또한, 낮은 분해 온도를 이용하여, 임의의 잔

류 열산 발생제가 저온에서 반사방지 코팅으로부터 제거될 수 있도록 하며, 결국에는 반사방지 코팅 조성물의 소성 온도를 낮출 수 있다.

[0089] 산 또는 열산 발생제로부터 유도된 산은 바람직하게는 약 115°C ~ 약 220°C, 추가적으로는 120°C ~ 약 200°C 범위의 온도에서 반사방지 코팅으로부터 제거(분해)된다.

[0090] 디카르복실산의 단일 작용기화된 암모늄 염은 하기 화학식을 갖는다:

[0091] [화학식 I]



[0092] [0093] 상기 식에서, Y는 직접 결합 및 연결기 중에서 선택되고; A는 비치환 또는 치환된 아민 화합물이다.

[0094] 연결기 Y는 경우에 따라 하나 이상의 헤테로원자(예, O, S, SO, SO₂, -C(=O)-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-O-, -OC(=O)-)를 함유하는 C₁-C₈ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, C₃-C₈ 비치환 또는 치환된 시클로알킬렌, C₂-C₈ 비치환 또는 치환된 알케닐렌, 및 C₆-C₁₂ 비치환 또는 치환된 아릴렌 중에서 선택될 수 있다. 추가적으로, 이것은 경우에 따라 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 C₁-C₈ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, 심지어 또한 경우에 따라 하나 이상의 O 원자를 함유하는 C₁-C₈ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, 및 심지어 또한 C₁-C₈ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, C₁-C₃ 비치환 또는 치환된 알킬렌 쇄, 또는 심지어 히드록실 및/또는 알킬로 치환된 C₁-C₃ 알킬렌 쇄일 수 있다.

[0095] 아민 화합물은 화학식 I의 화합물을 함유하는 조성물이 소성되는 온도에서 휘발되도록 선택될 수 있다. 아민 화합물의 예는



[0096] [0097]로 이루어진 군 중에서 선택된 화합물을 포함한다:

[0098] 여기서 R₂₀, R₂₂, R₂₄ 및 R₂₆은 각각 수소, 비치환 또는 치환된 알킬, 비치환 또는 치환된 시클로알킬, 비치환 또는 치환된 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴, 및 비치환 또는 치환된 아르알킬 중에서 개별적으로 선택되고; R₂₈은 C₃-C₇ 비치환 또는 치환된 알킬렌 중에서 선택되거나 R₂₈은 이것이 결합된 원자와 함께 C₆-C₁₂ 비치환 또는 치환된 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴을 형성한다. 추가예는 암모니아, 비치환 및 치환된 트리알킬아민, 비치환 및 치환된 디알킬아민, 및 비치환 및 치환된 모노알킬아민, 비치환 및 치환된 트리시클로알킬아민, 비치환 및 치환된 디시클로알킬아민, 및 비치환 및 치환된 모노시클로알킬아민, 비치환 및 치환된 모노시클로알킬아민, 비치환 및 치환된 디아릴모노알킬아민, 비치환 및 치환된 트리아릴아민, 비치환 및 치환된 디아릴아민, 및 비치환 및 치환된 모노아릴아민, 비치환 및 치환된 트리아르알킬아민, 비치환 및 치환된 디아르알킬아민, 및 비치환 및 치환된 모노아르알킬아민, 비치환 및 치환된 모노아르알킬디알킬아민, 비치환 및 치환된 디아릴모노알킬아민, 비치환 및 치환된 모노아릴모노알킬아민, 비치환 및 치환된 모노아르알킬모노알킬아민, 비치환 및 치환된 모노시클로알킬모노알킬아민, 및 비치환 및 치환된 모노아릴모노시클로알킬아민 등을 포함한다. 추가예는 트리메틸아민, 디메틸에틸아민, 디메틸프로필아민, 디메틸부틸아민, 메틸디에틸아민, 메틸디프로필아민, 메틸디부틸아민, 메틸에틸프로필아민, 메틸에틸부틸아민, 메틸프로필부틸아민, 트리에틸아민, 에틸디프로필아민, 에틸디부틸아민, 디에틸프로필아민, 디에틸부틸아민, 에틸프로필부틸아민, 트리프로필아민, 디프로필부틸아민, 프로필디부틸아민, 트리부틸아민, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 시클로헥실 아민 등을 포함한다.

[0099] 본원에 사용된 바와 같이, 알킬은 메틸, 에틸, 프로필(n-프로필, i-프로필), 부틸(n-부틸, i-부틸, sec-부틸, t-부틸), 웬틸(및 이의 이성질체), 헥실(및 이의 이성질체), 헵틸(및 이의 이성질체), 옥틸(및 이의 이성질체) 등을 의미한다. 시클로알킬은 시클로헥실, 멘틸 등을 포함한다. 알케닐은 알릴, 비닐 등을 포함한다. 아릴

기는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 고리, 예컨대 폐닐, 나프틸 등을 포함한다. 아르알킬 기는 폐닐메틸(즉, 벤질), 폐닐에틸(즉, 웬에틸) 등을 포함한다. 알킬렌, 시클로알킬렌 및 아릴렌은 추가의 수소 원자가 알킬, 시클로알킬 또는 아릴로부터 제거되는 것(예, 에틸렌, 프로필렌, 시클로헥실렌, 폐닐렌 등)을 제외하고는 알킬, 시클로알킬 및 아릴에 대해 상기와 동일한 의미를 갖는다.

[0100] 본 발명자들은 디카르복실산이 과량의 아민, 예컨대 트리에틸아민과 반응하는 경우에만 일작용성 염을 단리시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 이는 적외선 분광적 분석, 양성자 NMR 및 성분 분석에 의해 확인되었다. IR 분석은 모든 이작용성 산이 산 형태($-CO_2H$) 및 카르복실레이트 형태($-CO_2^-$) 둘다에서 카르복실 부분과 상응한 2개의 카르보닐 피크를 갖는다는 것을 보여준다. 이는 $\sim 1600-1620\text{ cm}^{-1}$ 에서 하나의 피크만을 제공하는 일작용성 카르복실산의 암모늄 염 스펙트럼에서 발견되는 것과는 대조적이다. 유사하게도, 성분 분석은 이작용성 산 1몰 당 트리에틸아민 2몰의 사용에도 불구하고 하나의 산 당 하나의 암모늄 부분만을 갖는 일관된 결과를 얻었다.

[0101] 열 분해의 측면에서, 이러한 화합물은 약 115~약 140°C의 온도에서 DSC에서 확인된 TGA 개시 온도 또는 불가역적 전이에 의해 판단되는 바와 같이 분해를 시작한다(표 1). 글루타레이트 및 숙시네이트 염은 보다 높은 개시 온도를 형성하지만 다른 염과 비교하였을 때 보다 낮은 온도에서 유사량이 손실된다. 이러한 물질은 유사한 분해 온도에서 실시되어 유리 산을 형성하지만, 일단 이것이 일어나면, 발생된 산은 상이한 온도에서 분해되는 것으로 여겨진다. 예를 들어, 말론산 유도체(~135°C 분해) 및 말산(~140°C 분해)은 낮은 분해 온도를 갖는 것으로 공지되어 있는 한편, 옥살산(~190°C mp/분해), 글루탐산(304°C bp/분해), 숙신산(235°C bp/분해)은 보다 높은 분해 온도를 갖는 것으로 공지되어 있다([Merck Index Tenth Edition, Martha Windholz Editor 1983]으로부터의 산 분해 온도).

표 1

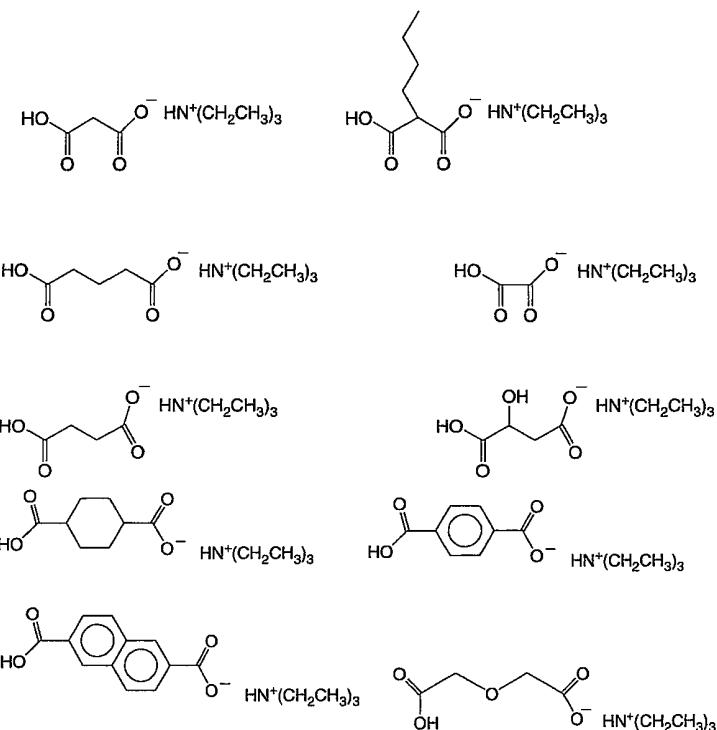
표 1		
	TGA 개시 ($^{\circ}\text{C}$)	DSC 불가역적 전이 ($^{\circ}\text{C}$)
모노트리에틸암모늄 옥살레이트	129, 188	141, 159, 178
모노트리에틸암모늄 말로네이트	125	135
모노트리에틸암모늄 1-부틸말로네이트	115	137
모노트리에틸암모늄 말레이트	179	130, 180
모노트리에틸암모늄 숙시네이트	197	128, 166
모노트리에틸암모늄 글루타레이트	196	137, 152, 206

* $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분의 가열 속도에서 열 분석 실시}$

[0102] [0103] 산 또는 열산 발생제로부터 유도된 산은 바람직하게는 약 115°C~약 220°C, 추가적으로는 120°C~약 200°C 범위의 온도에서 코팅으로부터 제거(분해)된다.

[0104]

화학식 I의 화합물의 예는 다음을 포함한다:



[0105]

[0106]

포지티브 또는 네가티브 버텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물에서 사용된 광산 발생제는 포토레지스트에서 사용된 용매에서 실질적으로 불용성이어야 한다(예, PGMEA에서 3 중량% 이하의 용해도). 포토레지스트의 용매에서 광산 발생제의 불용성은 광산 발생제의 양이온과 음이온 비의 부피와 관련되고 광산 발생제의 용점과 관련된 것으로 검토될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0107]

예를 들어, 1가 양이온이 약 243 \AA^3 이하의 부피를 갖는 경우, 상응한 1가 음이온의 최대 부피는 약 196 \AA^3 이하이다. 1가 양이온이 약 243 \AA^3 이하의 부피를 갖고 상응한 1가 음이온의 최대 부피는 약 196 \AA^3 이하인 광산 발생제의 용점의 특정 예에서, 용점은 약 130°C 초과이다.

[0108]

추가적으로, 1가 양이온이 약 440 \AA^3 이하의 부피를 갖는 경우, 상응한 1가 음이온의 최대 부피는 약 83 \AA^3 이하이다. 1가 양이온이 약 440 \AA^3 이하의 부피를 갖고 상응한 1가 음이온의 최대 부피는 약 83 \AA^3 이하인 특정 예에서, 광산 발생제의 용점은 약 200°C 초과이다.

[0109]

다른 예에서, 1가 양이온은 2가 음이온과 쌍을 이룰 수 있다. 이러한 예에서, 약 196 \AA^3 이하인 경우에, 1가 양이온은 약 440 \AA^3 이하의 부피를 갖는다는 것을 발견하였다. 이러한 예에서, 광산 발생제의 용점은 약 80°C 초과이다.

[0110]

추가 예에서, 1가 양이온은 3가 음이온과 쌍을 이룰 수 있다. 이러한 예에서, 3가 음이온 크기는 약 220 \AA^3 이하인 경우, 1가 양이온은 약 440 \AA^3 이하의 부피를 갖는다는 것을 발견하였다. 이러한 예에서, 광산 발생제의 용점은 약 80°C 초과이다.

[0111]

또다른 예에서, 2가 양이온은 1가 음이온과 쌍을 이룰 수 있다. 이러한 예에서, 2가 양이온 크기는 약 450 \AA^3 이하인 경우, 1가 음이온은 약 161 \AA^3 이하의 부피를 갖는다는 것을 발견하였다. 이러한 예에서, 광산 발생제의 용점은 약 130°C 초과이다.

[0112]

따라서, 양이온 및 음이온을 갖는 광산 발생제는 다음 중에서 선택될 수 있다:

[0113] 양이온은 약 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 1가 양이온이고 음이온은 약 84 \AA^3 이하의 부피를 갖는 1가 음이온이며 그리고 광산 발생제는 200°C 이상의 융점을 갖는 것인 예는 트리스(4-tert-부틸페닐)설포늄 트리플레이트이다.

[0114] 양이온은 약 245 \AA^3 이하의 부피를 갖는 1가 양이온이고 음이온은 약 200 \AA^3 이하의 부피를 갖는 1가 음이온이며 그리고 광산 발생제 130°C 이상의 융점을 갖는 것인 예는 트리페닐설포늄 트리플레이트, 트리페닐설포늄 시클라메이트 및 트리페닐설포늄 캄포르설포네이트를 포함한다.

[0115] 양이온은 약 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 1가 양이온이고 음이온은 약 205 \AA^3 이하의 부피를 갖는 2가 음이온이며 그리고 광산 발생제는 80°C 이상의 융점을 갖는 것인 예는 비스(트리페닐설포늄)메탄디설포네이트, 비스-(트리페닐)설포늄-1,3-프로판디설포네이트, 비스(트리페닐설포늄)페플루오로부탄디설포네이트, 비스-트리스(4-tert부틸페닐)설포늄 메탄디설포네이트, 비스-트리스(4-tert부틸페닐)설포늄-1,2-에탄디설포네이트 및 비스-트리스(4-tert부틸페닐)설포늄-1,3-프로판디설포네이트를 포함한다.

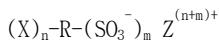
[0116] 양이온은 약 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 1가 양이온이고 음이온은 약 220 \AA^3 이하의 부피를 갖는 3가 음이온이며 그리고 광산 발생제는 80°C 이상의 융점을 갖는 것인 예는 트리스 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄-1,3,5-벤젠트리설포네이트 및 트리스 트리스(4-tert부틸페닐)설포늄-1,3,5-벤젠트리설포네이트를 포함한다.

[0117] 양이온은 약 450 \AA^3 이하의 부피를 갖는 2가 양이온이고 음이온은 약 165 \AA^3 이하의 부피를 갖는 1가 음이온이며 그리고 광산 발생제는 130°C 이상의 융점을 갖는 것인 예는 (티오디-4,1-페닐렌)비스디페닐설포늄 노나플레이트이다.

[0118] 상기 광산 발생제의 혼합물이 또한 제공된다.

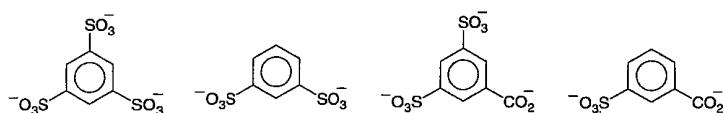
[0119] 음이온 및 양이온의 부피는 노르번 몽고메리 소프트웨어(Norgwyn Montgomery Software)에 의한 Molecular Modeling Pro plus 버전 6.1.6을 사용하여 실시되었다.

[0120] 상기 언급된 바와 같이, 일부 예에서, 음이온은 다작용성을 가질 수 있다. 따라서, 광산 발생제는 하기 화학식을 가질 수 있다:



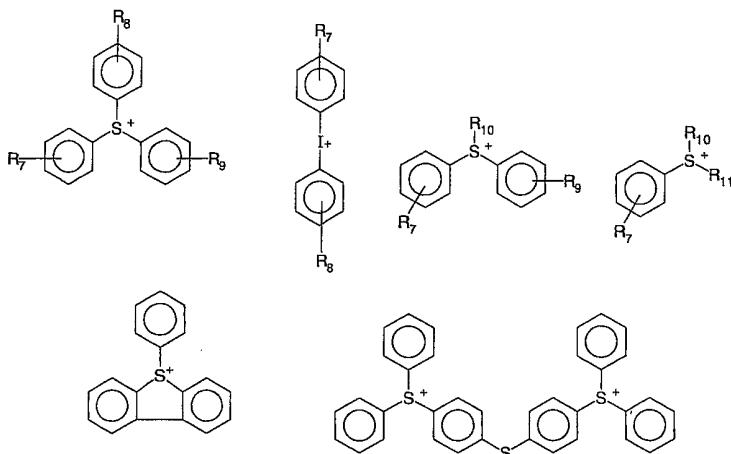
[0122] 여기서, X는 SO_3^- , SO_2^- , CO_2^- 및 PO_3^{2-} 중에서 선택된 음이온 기이고; m 및 n은 각각 1~3의 정수이고; R은 경우에 따라 현수선형 0, S 또는 N을 함유하는, 선형 또는 분지형 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 이들의 조합 중에서 선택된 스페이서 기이고, 여기서 알킬, 시클로알킬 및 아릴 기는 할로겐, 비치환 또는 치환된 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{1-8} 페플루오로알킬, 히드록실, 시아노, 세레이트 및 니트로로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환되고; Z는 양이온이다. 이러한 유형의 광산 발생제의 추가 예는 미국 공개 특허 출원 번호 20070015084에서 찾을 수 있으며, 이의 내용은 본원에 참고 인용된다. 다른 예는 미국 특허 출원 번호 11/355,400(2006년 2월 16일 출원), 미국 공개 특허 출원 2004-0229155 및 미국 공개 특허 출원 2005-0271974, 미국 특허 번호 5,837,420, 미국 특허 번호 6,111,143 및 미국 특허 번호 6,358,665에서 찾아지며, 이들의 내용은 본원에 참고 인용된다.

[0123] 이러한 음이온의 예는 $^-\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$, $^-\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}_2^-$, $^-\text{O}_3\text{S}-(\text{CF}_2)_4-\text{SO}_3^-$, $^-\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$, $^-\text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$, $^-\text{CH}(\text{SO}_3^-)_3$,



[0124] [0125] 을 포함한다.

[0126] 양이온 Z의 예는 다음을 포함한다:



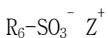
[0127]

[0128]

여기서, R_7 , R_8 및 R_9 는 각각 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 알콕시카르보닐 및 할로겐 중에서 개별적으로 선택되며, 여기서 알킬, 아릴, 알콕시 및 알콕시카르보닐은 비치환 또는 치환되고; R_{10} 및 R_{11} 은 각각 수소, 알킬 및 시클로알킬 중에서 개별적으로 선택되며 알킬 및 시클로알킬은 비치환 또는 치환된다.

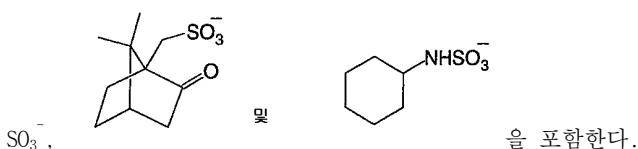
[0129]

또다른 예에서, 음이온은 작은 크기를 가질 수 있고 양이온 또한 작은 크기이고/하거나 대칭 형태이다. 이러한 광산 발생제의 화학식은 다음과 같다:



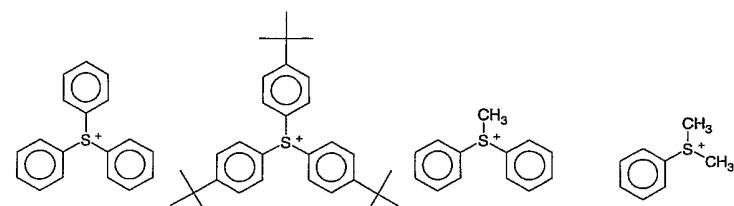
[0131]

여기서, R_6 은, 예를 들어 비치환 또는 치환된 알킬, 비치환 또는 치환된 모노시클로알킬 또는 폴리시클로알킬, 부분적으로 플루오르화된 알킬 또는 퍼플루오로알킬이다. 음이온의 예는 $CH_3-SO_3^-$, $CH_3CH_2-SO_3^-$, $CF_3-SO_3^-$, CF_3CH_2-



[0132]

양이온 Z의 화학식은 상기에서 확인된다. 양이온 Z의 예는 다음을 포함한다:



[0133]

[0134] $(X)_n-R-(SO_3^-)_m Z^{(n+m)^+}$ 와 $R_6-SO_3^- Z^+$ 광산 발생제의 혼합물은 또한 본원에서 고려된다.

[0135]

반사방지 코팅을 위한 용매는 이것이 반사방지 코팅의 모든 고체 성분을 용해시킬 수 있도록 선택되고, 또한 그 결과 생성된 코팅이 포토레지스트의 코팅 용매에 용해성을 갖지 않도록 소성 단계 동안 제거될 수 있다. 또한, 반사방지 코팅의 완전성을 그대로 유지시키기 위해, 반사방지 코팅의 중합체 뿐만 아니라, 광산 발생제는 탑 포토레지스트의 용매에 실질적으로 불용성을 갖는다. 이러한 요건은 반사 방지성 코팅 층과 포토레지스트 층을 혼합시키는 것을 방지하거나 또는 최소화시킨다. 전형적으로, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 및 에틸 락테이트는 탑 포토레지스트를 위한 바람직한 용매이다. 반사방지 코팅 조성물에 적당한 용매의 예는 시클로헥산온, 시클로펜탄온, 아닐졸, 2-헵탄온, 에틸 락테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 부틸 아세테이트,

감마 부티로아세테이트, 에틸 셀로졸브 아세테이트, 메틸 셀로졸브 아세테이트, 메틸 3-메톡시프로파오네이트, 에틸 피루베이트, 2-메톡시부틸 아세테이트, 2-메톡시에틸 에테르이지만, 에틸 락테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 또는 이들의 혼합물이 바람직하다. 일반적으로 낮은 정도의 독성과 우수한 코팅 및 용해성을 갖는 용매가 바람직하다.

[0136]

전형적인 반사방지 코팅 조성물은 코팅 조성물의 전체 중량을 기준으로 고체의 약 15 중량% 이하, 바람직하게는 8 중량% 미만을 포함할 수 있다. 고체는 반사방지 코팅 조성물의 전체 고체 성분을 기준으로 광산 발생제 0.01 ~ 25 중량%, 중합체 50~99 중량%, 가교 결합제 1~50 중량% 및 경우에 따라 산 또는 열산 발생제 0~25 중량%를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 광산 발생제의 농도는 약 0.1~약 20 중량%의 범위이다. 바람직하게는, 가교 결합제는 약 5~약 40 중량%, 더욱 바람직하게는 10~35 중량%의 범위이다. 고체 성분은 용매 또는 용매 혼합물 중에 용해되고, 여과되어 불순물을 제거한다. 반사방지 코팅 조성물은 경우에 따라 계면활성제, 염기 억제 물질 및 기타 유사 물질들을 함유할 수 있다. 반사방지 코팅 성분은 또한 이온 교환 컬럼, 여과 및 추출 공정을 통해 통과시키는 것과 같은 기술에 의해 처리되어 생성물을 품질을 향상시킬 수 있다.

[0137]

다른 성분, 예컨대 저급 알콜, 염료, 표면 평활제, 접착 촉진제, 소포제 등은 본 출원의 반사방지 조성물에 첨가되어 코팅의 성능을 향상시킬 수 있다. 이러한 첨가제는 30 중량% 수준 이하에서 존재할 수 있다. 다른 중합체, 예컨대 노블락, 폴리히드록시스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리아릴레이트는 조성물에 첨가될 수 있고, 즉 이의 성능은 악영향을 끼치지 않는다. 바람직하게는 이 중합체의 양을 조성물의 전체 고체 중 50 중량 이하, 더욱 바람직하게는 35 중량%, 더욱 더 바람직하게는 20 중량% 이하이다. 비휘발성 고체는 또한 조성물에 첨가하여 확산을 한정할 수 있다. 비휘발성 염기 및 비휘발성의 광분해성 염기는 둘다 공지된 첨가제이다. 비휘발성 염기의 예는 암모늄 히드록시드, 테트라부틸암모늄 히드록시드, 트리에탄올아민, 디에탄올 아민, 트리옥틸아민, n-옥틸아민 및 트리메틸설포늄 히드록시드를 포함한다. 비휘발성 광분해성 염기의 예는 트리페닐설포늄 히드록시드, 비스(t-부틸페닐)요오도늄 시클라메이트 및 트리스(tert-부틸페닐)설포늄 시클라메이트를 포함한다. 반사방지 코팅 조성물의 또 다른 성분은 휘발성 아민이며, 이는 저장 및 사용 동안 조성물의 안정성을 향상시키는데 유리하다. 적당한 휘발성 아민은 반사방지 코팅 조성물에 사용되는 용매의 비점 이하의 비점률을 갖는 것이다. 휘발성 아민의 예는 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디부틸아민, 디에틸아민, 모노부틸아민, 모노에틸아민, 아닐린, 치환된 아닐린 등을 포함한다.

[0138]

신규 조성물의 흡수 매개변수 (k)는 타원편광분석을 사용하여 측정한 바와 같이 약 0.1~약 1.0, 바람직하게는 약 0.15~약 0.7의 범위이다. 반사방지 코팅의 굴절률 (n)을 또한 최적화시킨다. n 및 k 값은 타원편광분석기, 예컨대 J. A. Woollam WVASE VU-302 TM 타원편광분석기를 사용하여 계산될 수 있다. k 및 n 을 위한 최적 범위의 정확한 값은 사용된 노광 파장 및 적용 유형에 따라 달라진다. 통상 193 nm의 경우 k 의 바람직한 범위는 0.1~0.75이고, 248 nm의 경우 k 의 바람직한 범위는 0.15~0.8이고, 365 nm의 경우 바람직한 범위는 0.1~0.8이다. 반사방지 코팅의 두께는 탑 포토레지스트의 두께 미만이다. 바람직하게는, 반사방지 코팅의 막 두께는 (노광 파장/굴절률) 값 미만이고, 더욱 바람직하게는 (노광 파장/2배 굴절률) 값 미만이며, 여기서 굴절률은 반사방지 코팅의 것이고 타원편광분석기로 측정될 수 있다. 반사방지 코팅의 최적의 막 두께는 노광 파장, 반사방지 코팅 및 포토레지스트의 굴절률, 탑 및 베텀 코팅의 흡수 특징, 및 기판의 광학 특징에 의해 결정된다. 베텀 반사방지 코팅이 노광 및 현상 단계에서 제거되어야 하기 때문에, 최적의 막 두께는 반사방지 코팅에 광 흡수가 존재하지 않는 경우 광학 노드를 포함으로써 측정된다. 193 nm의 경우 55 nm 미만의 막 두께가 바람직하고, 248 nm의 경우 80 nm 미만의 막 두께가 바람직하고 365 nm의 경우 110 nm 미만의 막 두께가 바람직하다.

[0139]

반사방지 코팅 조성물은 당업자에게 잘 공지된 기술, 예컨대 함침, 회전 코팅 또는 분사를 이용하여 기판 상에 코팅된다. 당업계에 공지된 각종 기판은, 예를 들어 평판형이고, 토포그래피를 갖거나 홀을 갖는 것을 사용할 수 있다. 반도체 기판의 예는 결정성 및 다결정성 규소, 이산화규소, (산)질화규소, 알루미늄, 알루미늄/규소 합금 및 텅스텐이다. 특정 경우에, 에지 비드로 지정되는 기판의 가장자리에는 포토레지스트 막의 축적물이 존재할 수 있다. 이 에지 비드는 당업자에게 잘 공지된 기술을 이용하여 용매 또는 용매 혼합물을 사용하여 제거될 수 있다. 그리고나서 코팅을 경화시킨다. 온도의 바람직한 범위는 열판 또는 동등한 가열 유닛 상에서 약 30 ~ 120초 동안 약 40°C ~ 약 240°C, 더욱 바람직하게는 45~90초 동안 약 100°C ~ 약 200°C이다. 반사방지 코팅의 막 두께는 약 20 nm ~ 약 300 nm의 범위이다. 최적의 막 두께는, 당업계에 잘 공지된 바와 같이, 우수한 리소그래피 성질이 얻어지도록, 특히 포토레지스트에 정상파가 관찰되지 않도록 결정된다. 경화된 반사방지 코팅은 또한 이 단계에서 알칼리 현상액에 불용성을 갖는다. 그리고나서 포토레지스트는 반사방지 코팅의 탑 상에 코팅될 수 있다.

[0140]

수성 알칼리 용액으로 현상되는 포지티브 포토레지스트가 본 발명에 유용하다면, 포토레지스트 및 반사방지 코

팅에서의 광활성 화합물은 포토레지스트를 위한 이미징 공정에 사용되는 것과 동일한 노광 과정에서 흡수된다. 포지티브 작용 포토레지스트 조성물을 방사선에 이미지 방식으로 노광시킬 경우 방사선에 노광된 포토레지스트 조성물의 영역은 현상액에 대한 용해성이 더욱 높아지는 반면(예, 재배열 반응 발생), 노광되지 않은 영역은 현상액에 대해 비교적 불용성을 유지하게 된다. 따라서, 노광된 포지티브 작용 포토레지스트를 현상제로 처리하면 코팅의 노광 영역이 제거되고 포토레지스트 코팅에 포지티브 이미지가 생성된다. 포토레지스트 해상도는 레지스트 조성물이 노광 및 현상 후 고도의 이미지 에지 선명도(edge acuity)로 포토마스크에서 기판으로 전사될 수 있는 가장 작은 피쳐(feature)로서 정의된다. 오늘날 다수의 제조 분야에 있어서, 1 미크론 미만의 순서로 레지스트 해상도가 필요하다. 또한, 대부분의 경우에 현상된 포토레지스트 벽 프로파일은 기판에 대해 균수직인 것이 바람직하다. 레지스트 코팅의 현상 및 미현상 영역 사이의 그러한 경계는 기판 상의 마스크 이미지를 정확한 패턴 전사로 옮긴다. 이것은 소형화로의 압박이 소자 상의 임계 치수(critical dimension)를 감소시키기 때문에 더욱 더 중요하게 된다.

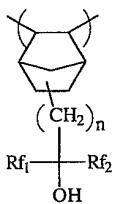
[0141] 광활성 화합물로서, 노볼락 수지 및 퀴논-디아지드 화합물을 포함하는 포지티브 작용 포토레지스트가 당업계에 잘 공지되어 있다. 노볼락 수지는 통상 옥살산과 같은 산 촉매의 존재 하에 포름알데히드 및 하나 이상의 다중-치환된 폐놀을 축합시킴으로써 제조된다. 광활성 화합물은 일반적으로 멀티히드록시페놀성 화합물과 나프토퀴논 디아지드 산 또는 이의 유도체를 반응시킴으로써 얻어진다. 이러한 유형의 레지스트의 민감도는 통상 약 300 nm ~ 440 nm의 범위이다.

[0142] 수성 알칼리 용액으로 현상되는 네가티브 포토레지스트가 본 발명에 유용하다면, 포토레지스트 및 반사방지 코팅에서의 광활성 화합물은 포토레지스트의 이미징 공정에 사용되는 것과 동일한 노광 과정에서 흡수된다. 네가티브 작용 포토레지스트 조성물을 방사선에 이미지 방식으로 노광시키는 경우, 방사선에 노광된 포토레지스트 조성물 영역은 현상액에 대한 더욱 불용성이 되는 반면(예, 가교 반응 발생), 노광되지 않은 영역은 현상액에 대해 용해성으로 남게 된다. 따라서, 노광된 네가티브 작용 레지스트를 현상제로 처리하면 포토레지스트 코팅의 비노광 영역이 제거되고 코팅에 네가티브 이미지가 생성된다. 포토레지스트 해상도는 포토레지스트 조성물이 노광 및 현상 후 고도의 이미지 에지 선명도로 포토마스크에서 기판으로 전사될 수 있는 가장 작은 피쳐로서 정의된다. 오늘날 다수의 제조 분야에 있어서, 1 미크론 미만의 순서로 포토레지스트 해상도가 필요하다. 또한, 대부분의 경우에 현상된 포토레지스트 벽 프로파일은 기판에 대해 균수직인 것이 바람직하다. 레지스트 코팅의 현상 및 미현상 영역 사이의 그러한 경계는 기판 상의 마스크 이미지를 정확한 패턴 전사로 옮긴다. 이것은 소형화로의 압박이 소자 상의 임계 치수를 감소시키기 때문에 더욱 더 중요하게 된다.

[0143] 광활성 화합물로서, 노볼락 수지 또는 폴리히드록시스티렌, 가교 결합제 및 퀴논-디아지드 화합물을 포함하는 네가티브 작용 포토레지스트가 당업계에 잘 공지되어 있다. 노볼락 수지는 통상 옥살산과 같은 산 촉매의 존재 하에 포름알데히드 및 하나 이상의 다중-치환된 폐놀을 축합시킴으로써 제조된다. 광활성 화합물은 일반적으로 멀티히드록시페놀성 화합물과 나프토퀴논 디아지드 산 또는 이의 유도체를 반응시킴으로써 얻어진다. 옥심 설포네이트는 또한 US 5,928,837에 개시되고 본원에 참고 인용되는 네가티브 포토레지스트를 위한 광산 발생제로서 기술된 바 있다. 이러한 유형의 레지스트의 민감도는 통상 약 300 nm ~ 440 nm의 범위이다.

[0144] 약 180 nm ~ 약 300 nm의 단 과정에 민감한 포토레지스트가 또한 사용될 수 있다. 이러한 포토레지스트의 예는 다음의 특허에 제공되고 본원에 참고 인용된다: 미국 특허 번호 4,491,628, 미국 특허 번호 5,350,660, 미국 특허 번호 5,069,997, EP 794458 및 GB 2320718. 248 nm를 위한 포토레지스트는 통상 폴리히드록시스티렌 또는 치환된 폴리히드록시스티렌 유도체, 광활성 화합물, 및 경우에 따라 용해도 억제제를 포함한다. 특히 바람직하게는, 193 nm 및 157 nm 노광의 경우에는 비-방향족 중합체, 광산 발생제, 경우에 따라 용해도 억제제, 및 용매를 포함하는 포토레지스트이다. 종래 기술 분야에 공지된 193 nm에서 민감한 포토레지스트는 다음의 문헌에 기술되고 참고 인용된다: WO 97/33198, 미국 특허 번호 5,585,219, Proc. SPIE, vols. 3333 (1998), 3678 (1999), 3999 (2000), 4345 (2001). 특히 바람직하게는, 193 nm 및 157 nm 노광의 경우에는 비-방향족 중합체, 광산 발생제, 경우에 따라 용해도 억제제, 및 용매를 포함하는 포토레지스트이다. 종래 기술 분야에 공지된 193 nm에서 민감한 포토레지스트는 참고 문헌[Proc. SPIE, vols. 3999 (2000), 4345 (2001)]에 기술되고 본원에 참고 인용되지만, 193 nm에서 민감한 임의의 포토레지스트는 본원의 반사방지 조성물의 탑 상에 사용될 수 있다.

[0145] 네가티브 포토레지스트의 예는 알칼리 용해성 플루오르화된 중합체, 광활성 화합물 및 가교 결합제를 포함한다. 중합체는 하기 구조 1의 하나 이상의 단위를 갖는다:



[0146]

여기서, Rf_1 및 Rf_2 는 독립적으로 퍼플루오르화되거나 부분적으로 플루오르화된 알킬 기이고; n 은 1~8이다. 네 가티브 포토레지스트 조성물은 폴리[5-(2-트리플루오로메틸-1,1,1-트리플루오로-2-히드록시프로필)-2-노르보르넨], 테트라메톡시글리콜우릴, 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트를 포함한다.

[0147]

그리고나서, 포지티브 시스템에서는 포토레지스트 막을 경화된 반사방지 코팅의 텁 상에 코팅하고 소성하여 실질적으로 포토레지스트 용매를 제거한다. 그리고나서 포토레지스트 및 반사방지 코팅 이중단계 층을 화학선 방사선에 이미지 방식으로 노광한다. 후속 가열 단계에서, 노광 단계 동안 발생된 산을 반응시켜 반사방지 코팅 조성물의 중합체를 탈가교 결합시키고 이에 따라 현상액에서 반사방지 코팅 알칼리의 노광된 영역이 용해성이 되게 된다. 노광후 소성 단계를 위한 온도는 열판 또는 동등한 가열 시스템 상에서 30~200초 동안 40°C~200°C, 바람직하게는 40~90초 동안 80°C~160°C의 범위일 수 있다. 일부 예에서는, 일부 아세탈 산 반응 성 연결과 같은 일정한 화학 반응의 경우, 실온에서 탈보호가 진행되기 때문에, 노광후 소성을 괴할 수 있다. 반사방지 코팅의 노광된 영역에서 중합체는 수성 알칼리 용액에 용해성을 갖는다. 그리고나서 이중단계 시스템은 수성 알칼리 현상제로 현상되어 포토레지스트 및 반사방지 코팅을 제거한다. 현상제는 바람직하게는 예를 들어 테트라메틸 암모늄 히드록시드를 포함하는 수성 알칼리 용액이다. 현상제는 첨가제, 예컨대 계면활성제, 중합체, 이소프로판올, 에탄올 등을 추가로 포함할 수 있다. 포토레지스트 코팅 및 반사방지 코팅의 코팅 및 이미징 방법은 당업자에게 잘 공지되어 있고 특정 유형의 포토레지스트 및 사용된 반사방지 코팅 조합물에 최적화된다. 그리고나서 화성 형성된 이중단계 시스템은 금속 침착 및 에칭과 같은 집적 회로의 제작 공정에 의해 요구되는 바대로 추가로 가공될 수 있다.

[0148]

그리고나서, 네가티브 시스템에서는 포토레지스트 막을 반사방지 코팅의 텁 상에 코팅하고 소성하여 실질적으로 포토레지스트 용매를 제거한다. 포토레지스트 및 반사방지 코팅 이중단계 층을 이미지 방식으로 노광한다. 후속 가열 단계에서, 노광 단계 동안 발생된 산을 반응시켜 중합체를 가교 결합시키고 이에 따라 현상액에서 이것이 알칼리 불용성이 되게 한다. 비노광된 영역에서, 포토레지스트 및 반사방지 코팅은 현상액에서 용해성을 갖는다. 가열 단계는 110°C~170°C, 바람직하게는 120°C~150°C의 범위일 수 있다. 그리고나서, 이중단계 시스템을 수성 현상제에서 현상하여 비노광된 포토레지스트 및 반사방지 코팅을 제거한다. 현상제는 바람직하게는 예를 들어 테트라메틸 암모늄 히드록시드를 포함하는 수성 알칼리 용액이다. 현상제는 첨가제, 예컨대 계면활성제, 중합체, 이소프로판올, 에탄올 등을 추가로 포함할 수 있다. 포토레지스트 코팅 및 반사방지 코팅의 코팅 및 이미징 방법은 당업자에게 잘 공지되어 있고 특정 유형의 포토레지스트 및 사용된 반사방지 코팅 조합물에 최적화된다. 그리고나서 화성 형성된 이중단계 시스템은 금속 침착 및 에칭과 같은 집적 회로의 제작 공정에 의해 요구되는 바대로 추가로 가공될 수 있다.

[0149]

다층 시스템, 예를 들어 삼중층 시스템 또는 공정에서, 삼중층 공정은 마모성인데, 예를 들어 기판 상에 유기 막이 형성되고, 유기 막 상에는 반사방지 막이 형성되고, 반사방지 막 상에는 포토레지스트 막이 형성된다. 유기 막은 회전 코팅 방법 등에 의해 하부 레지스트 막으로서 기판 상에 형성된다. 그리고나서 이 유기 막은 회전 코팅 방법 등에 의해 도포 후 열 또는 산으로 가교 결합되거나 될 수 없다. 유기 막 상에는, 예를 들어 중간 레지스트 막으로서 본원에 개시된 반사방지 막이 형성된다. 반사방지 막 조성물을 회전 코팅 등에 의해 유기 막에 도포한 후, 유기 용매를 증발시키고, 소성 단계를 수행하여 가교 결합 반응을 촉진함으로써 반사방지 막과 상부면(overlying) 포토레지스트 막과의 혼합을 방지한다. 반사방지 막을 형성한 후, 포토레지스트 막을 상부 레지스트 막으로서 그 위에 형성한다. 회전 코팅 방법은 반사방지 막을 형성하면서 포토레지스트 막을 형성하는데 사용될 수 있다. 회전 코팅 방법 등에 의해 포토레지스트 막 조성물을 적용한 후, 예비소성 단계를 수행한다. 이 후, 폐턴 회로 부분을 노광하고, 노광후 소성(PEB) 단계 및 현상제를 이용한 현상 단계를 수행하여 레지스트 폐턴을 얻는다.

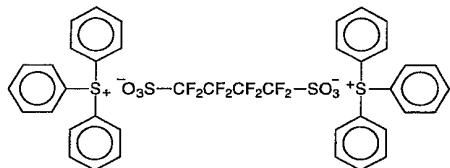
[0150]

다음의 특정 실시예는 본 발명의 조성물의 제조 및 사용 방법의 상세한 예시를 제공할 것이다. 하지만, 이러한

실시예는 어떤 방식으로도 본 발명의 범위를 한정하거나 제한하려는 의도가 아니며 본 발명을 실시하기 위해 단독으로 사용되어야 하는 조건, 매개변수 또는 값을 제공하는 것으로 이해해서는 안된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0152] 실시예 1: 비스(트리페닐설포늄)페플루오로부탄-1,4-디설포네이트의 합성



[0153]

[0154] 페플루오로부탄-1,4-디설포산 칼륨 염(2.5 g)을 150 mL의 수중의 트리페닐설포늄 브로마이드(3.5 g) 용액에 첨가하였다. 클로로포름(150 mL)을 첨가하고 5시간 동안 교반하였다. 클로로포름 충을 물로 수 회 세척하고, 무수 황산나트륨 상에서 건조시키고, 여과하고, 여과물을 오일 단계로 증발시켰다. 에테르를 오일에 첨가하고 그 혼합물을 강력하게 교반하였다. 백색 침전물이 형성되었다. 이 혼합물을 여과하고 회수된 침전물을 진공 하에 건조시켜 그 결과 백색 분물을 얻었다; mp 155°C.

[0155] 실시예 2: 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄 클로라이드의 합성

[0156] 2 ℓ 삼구 플라스크(기계 교반기, 온도계, 첨가 깔대기 및 응축기/질소 유입구가 구비됨)에 4-tert-부틸벤젠(220 g, 1.64 몰), 요오드산칼륨(100 g, 0.467 몰), 메틸렌 클로라이드(200 mL) 및 산성 무수물(155 g, 1.52 몰)을 질소 하에 첨가하고 5°C로 냉각시켰다. 5~10°C의 온도를 유지하면서 첨가 깔대기를 통해 황산을 서서히 적가하였다. 그리고나서 5시간 동안 5°C에서 반응물을 교반하고 실온에서 밤새 정치하였다. 이 반응 혼합물을 5°C로 다시 냉각시키고 200 mL의 물을 서서히 적가하면서 10°C 이하를 유지하였다. 이렇게 생성된 2 상을 분리하고 메틸렌 클로라이드 충을 중류수 100 mL 분취물로 3회 세척하였다. 그리고나서 세척된 유기 충에서 용매를 제거하고 높은 진공 하에 건조시켜 가능한 많은 잔류 tert-부틸벤젠을 제거하였다. 그리고나서 잔류물을 200 mL의 메틸렌 클로라이드 중에 재용해시키고 이 용액에 200 mL의 수중의 NaCl(27.3 g) 용액을 교반하면서 첨가하였다. 이러한 2 상 혼합물을 1000 rpm에서 밤새 교반하고, 분리시켜 유기 충을 100 mL의 중류수로 4회 세척하였다. 세척된 유기 충에서 용매를 제거하고 잔류물을 200 mL의 헥산으로 3회 분쇄하여 임의의 잔류하는 tert-부틸벤젠을 제거하였다. 최종 잔류물을 에테르 중에서 분쇄하고 여과하여 86 g의 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄 클로라이드를 얻었다.

[0157] 실시예 3: 메탄디설포네이트의 은 염의 합성

[0158] 탄산은(20 g, 0.0725 몰)을 메탄디설포산(25.55 g, 수중 50% 용액)에 첨가하고 교반하면서 25 mL의 중류수 중에 희석시켰다. 탄산은은 이산화탄소의 비등(effervescence)으로 용해시켰다. 반응을 완료한 후, 임의의 잔류하는 불용성 물질을 여과에 의해 제거하고 진공 하에 이 여과물에서 물을 제거하여 25.3 g의 순수한 은 메탄디설포네이트를 얻었다.

[0159] 화학량론을 위해 조정된 양으로 상기 절차를 이용하여, 산으로서, 다음의 물질을 사용하여 다른 은 염을 제조하였다: 1,2-에탄디설포산, 1,3-프로판디설포난산, 시클람산, 1S-10-캄포르설포산 및 1,3,5-벤젠트리설포산(1,3,5-벤젠트리설포닐 클로라이드의 가수분해에 의해 제조됨).

[0160] 실시예 4: 비스(트리페닐설포늄)메탄디설포네이트의 합성

[0161] 실시예 3으로부터의 은 메탄디설포네이트(22 g, 0.0564 몰)를 400 mL의 아세토니트릴 중에서 용해시켰다. 이 용액에 40 mL의 중류수 중에 용해된 트리페닐설포늄 브로마이드(38.74 g, 0.0113 몰)로 이루어진 용액을 교반하면서 서서히 첨가하였다. 이 반응물을 밤새 교반하고 여과하여 은 브로마이드를 제거하였다. 이 여과물에서 용매를 제거하였다. 우선 클로로포름과 아세토니트릴의 고온 혼합물의 최소량(~3/1) 중에 용해시킨 후 디에틸 에테르(~200 mL)를 첨가하여 결정화를 개시함으로써, 생성된 잔류물을 3회 결정화시켰다. 이러한 방식으로, 38 g의 순수한 비스(트리페닐설포늄) 메탄디설포네이트를 회수하였다.

[0162] 실시예 5: 비스(트리스(4-tert-부틸페닐)설포늄)메탄디설포네이트의 합성

[0163] 실시예 3으로부터의 은 메탄디설포네이트(1.74 g, 0.00447 몰)를 3.5 mL의 물 중에 용해시켰다. 이 용액에 50

¶의 아세토니트릴 중에 용해된 트리스(4-tert-부틸페닐설포늄) 요오다이드(5.00 g, 0.008951 몰)로 이루어진 용액을 교반하면서 서서히 첨가하였다. 반응물을 2일 동안 교반하고 여과하여 대부분의 은 요오다이드를 제거하였다. 그리고나서 이 여과물에서 용매를 제거하고, 최소의 률로로포름 중에 재용해시키고, 0.2 미크론 PTFE 필터를 통해 여과하여 잔류 고체를 제거하였다. 그리고나서 이 여과물을 에테르로 결정화시켰다. 이 재결정화를 2회 이상 반복하여 2.30 g의 순수 생성물을 얻었다.

[0164] 실시예 6: 비스(비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄)메탄디설포네이트의 합성

실시예 5의 절차에 따르지만, 트리스(4-tert-부틸페닐설포늄)요오다이드 대신에 비스(4-tert-부틸페닐요오도늄)클로라이드를 사용하여, 비스(비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄)메탄디설포네이트를 제조하였다.

[0166] 실시예 7: 비스(트리스(4-tert-부틸페닐)설포늄)-1,2-에탄디설포네이트의 합성

실시예 5의 절차에 따르지만, 은 메탄디설포네이트 대신에 은 1,2-에탄디설포네이트를 사용하여, 비스(트리스(4-tert-부틸페닐)설포늄)-1,2-에탄디설포네이트를 제조하였다.

[0168] 실시예 8: 비스(트리스(4-tert-부틸페닐)설포늄)-1,3-프로판디설포네이트의 합성

실시예 5의 절차에 따르지만, 은 메탄디설포네이트 대신에 은 1,3-프로판디설포네이트를 사용하여, 비스(트리스(4-tert-부틸페닐)설포늄)-1,3-프로판디설포네이트를 제조하였다.

[0170] 실시예 9: 트리스(4-tert-부틸페닐)설포늄 시클라메이트의 합성

실시예 5의 절차에 따르지만, 은 메탄디설포네이트 대신에 은 시클라메이트를 사용하여, 트리스(4-tert-부틸페닐)설포늄 시클라메이트를 제조하였다.

[0172] 실시예 10: 트리스(4-tert-부틸페닐)설포늄 캄포르설포네이트의 합성

실시예 5의 절차에 따르지만, 은 메탄디설포네이트 대신에 은 캄포르설포네이트를 사용하여, 비스(트리스(4-tert-부틸페닐)설포늄)캄포르설포네이트를 제조하였다.

[0174] 실시예 11: 트리스(트리스(4-tert-부틸페닐)설포늄)-1,3,5-벤젠트리설포네이트의 합성

실시예 5의 절차에 따르지만, 은 메탄디설포네이트 대신에 은 1,3,5-벤젠트리설포네이트를 사용하여, 비스(트리스(4-tert-부틸페닐)설포늄)-1,3,5-벤젠트리설포네이트를 제조하였다.

[0176] 실시예 12: 트리스(비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄)-1,3,5-벤젠트리설포네이트의 합성

실시예 5의 절차에 따르지만, 트리스(4-tert-부틸페닐설포늄)요오다이드 대신에 비스(4-tert-부틸페닐요오도늄)클로라이드 그리고 은 메탄디설포네이트 대신에 은 1,3,5-벤젠트리설포네이트를 사용하여, 트리스(비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄)-1,3,5-벤젠트리설포네이트를 제조하였다.

[0178] 실시예 13: 비스(트리페닐설포늄)-1,3-프로판디설포네이트의 합성

실시예 4의 절차에 따르지만, 은 메탄디설포네이트 대신에 은 1,3-프로판디설포네이트를 사용하여, 비스(트리페닐설포늄)-1,3-프로판디설포네이트를 제조하였다.

[0180] 실시예 14: 트리페닐설포늄 시클라메이트의 합성

실시예 4의 절차에 따르지만, 은 메탄디설포네이트 대신에 은 시클라메이트를 사용하여, 트리페닐설포늄 시클라메이트를 제조하였다.

[0182] 실시예 15: 트리페닐설포늄 캄포르설포네이트의 합성

실시예 4의 절차에 따르지만, 은 메탄디설포네이트 대신에 은 캄포르설포네이트를 사용하여, 트리페닐설포늄 캄포르설포네이트를 제조하였다.

[0184] 실시예 16: 모노트리에틸암모늄 말론에이트의 합성

건조 질소 하에 실온에서 삼구의 500 mL 둥근 바닥 플라스크(교반기가 장착된 플라스크) 내에서 말론산(10.4 g, 0.1 몰)을 300 mL의 에테르 중에 용해시켰다. 건조 질소 하에 플라스크에서 실온에서 트리에틸아민(20.2 g, 0.2 몰)을 50 mL 에테르 중에 용해시켰다. 질소 하에서 트리에틸아민 용액을 50 mL 첨가 깔대기에 첨가한 후 첨가한 깔대기를 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 연결시켰다. (건조 얼음/아세톤 냉각조를 사용한) 0~20°C의 반응 온도에서 교반하면서 4분에 걸쳐 산 용액에 아민 용액을 서서히 첨가하였다. (8시간 이상 동안 교반한) 반응 종료

시점에서, 더이상 휘발물질이 제거되지 않을 때까지 16시간 이상 동안 Rotovap(30°C 이하의 온도에서 수조 내 배치된 물질을 함유한 플라스크를 제거함)를 이용하여 진공 하에 용매를 제거하여, 백색 고체 물질(17.80 g)을 남겼다. 성분 분석 및 H^1 NMR에 의해 구조를 확인하였다: 성분 분석(이론값/측정값) - C (52.67/51.72); H (9.33/9.32); N (6.82/6.59); O (31.18/32.37) | H^1 NMR - 1.2 ppm(CH₃ 에틸, 9H), 3 ppm(CH₂ 에틸 및 CH₂ 말론에이트 8H).

[0186] 실시예 16에서의 절차를 사용하여, 실시예에서의 말론산을 동물량의 목적하는 산으로 대체하면서 모노트리에틸암모늄 말레이트, 1-부틸말론에이트, 옥살레이트, 글루타레이트 및 숙시네이트의 합성을 실시하였다.

[0187] 성분 분석 및 H^1 NMR에 의해 구조를 확인하였다: 성분 분석 (이론값/측정값): 모노트리에틸암모늄 1-부틸말론에이트 - C (59.74/58.88); H (10.41/10.4); N (5.36/5.45); O (24.49/25.2) | H^1 NMR - 0.8 ppm(CH₃ 부틸), 3H, 1.2 ppm (CH₃ 에틸 및 CH₂-CH₂ 부틸, 13H), 1.8 ppm (부틸 CH₂-말론에이트, 2H), 3.1 ppm (CH₂ 에틸 및 CH 말론에이트, 6H); 모노트리에틸암모늄 옥살레이트 - C (50.25/50.3); H (8.96/9.1); N (7.32/7.29); O (33.47/33.31) | H^1 NMR - 1.38 ppm (CH₃ 에틸, 9H), 3.2 ppm (CH₂ 에틸, 6H); 모노트리에틸암모늄 글루타레이트 - C (52.57/53.68); H (10.03/9.25); N (5.57/4.67); O (31.83/32.4) | H^1 NMR - 1.3 ppm (CH₃ 에틸, 9H), 1.9 ppm (CH₂, 2H), 2.4 ppm (CH₂CO₂, 4H), 3.05 ppm (CH₂ 에틸, 6H); 모노트리에틸암모늄 숙시네이트 - C (54.78/53.01); H (10.03/9.25); N (5.57/4.67); O (31.83/32.4) | H^1 NMR - 1.15 ppm (CH₃ 에틸, 9H), 2.45 ppm ((CH₂)₂ 숙시네이트, 4H), 3.05 ppm (CH 에틸, 6H); 모노트리에틸암모늄 말레이트 - C (51.05/50.61); H (9/8.98); N (5.95/5.38); O (34/35.03) | H^1 NMR - 1.3 ppm (CH₃ 에틸, 9H), 2.7 ppm (CH₂ 말레이트, 2H), 3.2 ppm (CH₂ 에틸, 6H), 4.2 ppm (CH 말레이트, 1H).

[0188] 실시예 17: 폴리(AdOMMA/EAdMA/ α -GBLMA/AdMA/HAdA)의 합성

[0189] 2-에틸아다만틸 메타크릴레이트(EAdMA)(19.4 g), 2-히드록시아다만탄틸 아크릴레이트(HAdA)(22.78 g), α -감마-부티로락토닐 메타크릴레이트(α -GBLMA)(34.80 g), 2-아다만타닐옥시메틸 메타크릴레이트(AdOMMA)(26.91 g), 1-아다만타닐 메타크릴레이트(AdMA)(11.28 g) 및 Perkadox-16(5.44 g)을, 환류 응축기 및 기계 교반기가 구비된 플라스크에서 질소 하에 THF(280 g)와 배합하였다. 교반하면서 질소로 퍼지 후, 이 시약을 유조에서 70°C로 가열하였다. 반응 혼합물을 5시간 동안 교반하였다. 이 시간 후, 중합체를 2800 mL의 메탄을 중에 침전시켰다. 침전물을 공기 건조시키고 400 mL의 THF 중에 용해시키고 2800 mL의 메탄을 중에 다시 침전시켰다. 침전물의 회수 단계 및 건조 단계 후, 이를 상기와 같이 용해시키고 2800 mL의 헥산 중에 2회 침전시켰다. 40°C에서 밤새 진공 오븐에서 건조시킨 후 최종 중합체 95.6 g(83%)의 백색 분말을 회수하였다.

[0190] 실시예 18: 현상가능한 버텀 반사방지 코팅 조성물

[0191] 1.842 g의 폴리(스티렌-코-4-히드록시스티렌-코-tert-부틸아크릴레이트)(20/60/20), 197.2 g의 PGME, 0.549 g의 Vectomer 5015, 0.181 g 트리에틸아민, 0.014 g 비스(트리페닐설포늄)-1,4-퍼플루오로부탄디설포네이트, 0.213 g 모노트리에틸암모늄 말론에이트(실시예 16 유래) 및 0.002 g R08 계면활성제(Dainippon Ink & Chemicals)의 용액을 제조하였다. 이 용액을 밤새 혼합시키고 0.2 미크론 PTFE 필터를 통해 여과하였다.

[0192] 실시예 18A: 부식 평가

[0193] (동물량의) 모노트리에틸암모늄 말론에이트를 위해 모노트리에틸암모늄 말레이트(실시예 18A1), 모노트리에틸암모늄 1-부틸말론에이트(실시예 18A2), 모노트리에틸암모늄 옥살레이트(실시예 18A3), 모노트리에틸암모늄 글루타레이트(실시예 18A4) 및 모노트리에틸암모늄 숙시네이트(실시예 18A5)를 치환함으로써 실시예 18의 조성물을 반복하였다.

[0194] 실리콘 웨이퍼를 실시예 18의 조성물 뿐만 아니라 이 실시예 18A의 조성물로 코팅하였다. ~2300 rpm의 회전 속도에서 실리콘 웨이퍼 상에 조성물을 회전 코팅하고 60초 동안 120°C에서 소성시켜 ~40 nm 두께의 막을 형성함으로써 웨이퍼를 제조하였다. 각 웨이퍼의 경우, AZ® EBR 70/30 또는 2.38% 테트라메틸암모늄 히드록시드에서 침액 전 그리고 8초 동안 침액 후 막 두께를 측정하였다. 이 테이타 및 결과를 하기 표 2에 제시한다.

표 2

실시예	EBR 70/30				TMAH			
	초기 FT	최종 FT	차이	변화율(%)	초기 FT	최종 FT	차이	변화율(%)
18	393	393	0	0.00%	392	391	-1	-0.26%
18A1	392	393	1	0.26%	391	390	-1	-0.26%
18A2	385	386	1	0.26%	384	383	-1	-0.26%
18A3	400	397	-3	-0.75%	399	398	-1	-0.25%
18A4	389	371	-18	-4.63%	389	387	-2	-0.51%
18A5	391	373	-18	-4.60%	390	388	-2	-0.51%

[0195]

실시예 19: 포토레지스트 조성물

(실시예 17 유래의) EA_nMA/AdOMMA/HAdA/α-GBLMA/AdMA(7.36 g), 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄 비스-페플루오로에탄 살폰이미드(0.22 g), 비스(트리페닐설포늄)페플루오로부탄-1,4-디설포네이트(0.2 g), (비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄)-1,4-페플루오로부탄디설포네이트(0.16 g), 2,6-디이소프로필아닐린(0.04 g), FC 4430(0.02 g), 메틸-2-히드록시이소부티레이트(153.58 g), PGME(36.36 g), 감마-발레로락톤(0.78 g)의 용액을 제조하였다. 이 용액을 밤새 롤링한 후 0.2 미크론 PTFE 필터를 통해 여과하였다.

실시예 20: 리소그래피 평가

2350 rpm의 회전 속도에서 규소 기판 상에 버텀 반사방지 코팅 용액을 회전 코팅하는 단계 및 60초 동안 120°C에서 약간 소성(soft baking)시킴으로써 실시예 18의 버텀 반사방지 코팅 조성물(DBARC)로 코팅된 규소 기판을 제조하였다. DBARC 막 두께는 40 nm였다. 그리고나서 실시예 19로부터의 포토레지스트 조성물을 DBARC 코팅된 규소 기판 상에 코팅하였다. 회전 속도는 1500 rpm이었고 포토레지스트 막 두께는 150 nm였고 100°C/60초의 PAB를 사용하였다. 그리고나서, NA = 0.75 및 2원 레티클을 지닌 0.6초의 시그마를 갖는 통상적인 조명을 이용하는 Nikon S306D 193 nm 노광 도구를 사용하여 코팅된 웨이퍼를 노광하였다. 노광 후, 코팅된 웨이퍼를 115°C/60초의 PEB에서 소성하고 30초 동안 21°C에서 2.38% TMAH 중에서 현상하였다. 140 nm L/S 피쳐(1:1 및 동일한 용량에서 1:5) 정도로 낮은 해상도를 ~15-20 mJ/cm² 용량으로 얻었다.

실시예 21: 현상가능한 버텀 반사방지 코팅 조성물

3개의 현상가능한 버텀 반사방지 코팅 조성물을 다음과 같이 제조하였다:

DBARC-A: 일본 도쿄도에서 입수 가능한 AZ Electronic Materials (Japan) K.K.의 AZ KrF-E01A를 그대로 사용하였음.

DBARC-B: 5 중량%의 트리페닐설포늄 노나플레이트를 첨가한 AZ KrF-E01A.

DBARC-C: 실시예 1로부터의 5 중량%의 비스(트리페닐설포늄)페플루오로부탄-1,4-디설포네이트를 첨가한 AZ KrF-E01A.

실시예 22: 리소그래피 평가

우선 규소 기판을 HMDS 처리된 (120°C/35초) 처리된 실리콘 웨이퍼로 처리함으로써 실시예 21의 버텀 반사방지 코팅 조성물(DBARC)로 코팅된 규소 기판을 제조하였다. 그 후, 실시예 21의 DBARC-A, DBARC-B 및 DBARC-C를 2500 rpm의 회전 속도에서 HMDS 처리된 실리콘 웨이퍼에 도포하고 60초 동안 180°C에서 약간 소성시켰다. DBARC-A, DBARC-B 및 DBARC-C의 막 두께는 각 90 nm였다. 그리고나서 포토레지스트 조성물(AZ LExp. TCD-14, 일본 도쿄도 소재의 AZ Electronic Materials (Japan) K.K.에서 입수 가능함)을 DBARC-A, DBARC-B 및 DBARC-C 코팅된 기판 상에 회전 코팅하였다. 회전 속도는 2500 rpm였고 포토레지스트 막 두께는 105 nm였고 120°C/90초의 PAB를 사용하였다. 그리고나서 NA = 0.63 및 2원 레티클을 갖는 1/2 환형 조명을 이용하여 Canon FPA-3000 EX5 248 nm 노광 도구를 사용하여 코팅된 웨이퍼를 노광하였다. 노광 후, 코팅된 웨이퍼를 130°C/90초의 PEB에서 소성하고 60초 동안 23°C에서 2.38% TMAH 중에 현상하였다. 이러한 조건을 사용하여, 200 nm L/S 피쳐, 이소라인(220 nm) 및 트렌치(220 nm)를 얻었다. SEM으로부터, DBARC-A 및 DBARC-B를 사용하는 코팅된 웨이퍼는 각각 DBARC-A 및 DBARC-B의 잔류물을 제시하는 반면, DBARC-C를 사용하는 코팅된 웨이퍼는 DBARC-C의 어떤 한 잔류

물도 제시하지 않음이 측정되었다.

[0207] 네가티브 베텀 포토이미지 형성가능한 반사방지 코팅 조성물의 실시예는 미국 특허 출원 번호 10/322,329(2002년 12월 18일 출원)에서 찾을 수 있으며, 이의 내용은 본원에 참고 인용된다.

[0208] 다른 시스템에서는, 보다 낮은 용매 방출의 환경적 요구를 충족시킬 수 있기 위해, 많은 오늘날의 높은 고체 및 수인성 코팅이 저 분자량 수지 및 아미노-포름알데히드 가교결합제를 기초로 한다. 온당한 경화 온도에서 이러한 조성물의 단단한 내화학성의 고성능 막으로의 전환은 촉매 사용이 필요하다. 이러한 제제에서의 일반적인 골격 수지는 아크릴, 알카드, 에폭시 및 폴리에스테르를 포함한다. 전형적인 아미노 가교 결합제는 멜라민, 우레아, 글리콜우릴 및 벤조구아나민을 포함한다. 골격 수지와 아미노 가교결합제와의 반응은 본 발명의 열산 화합물을 첨가함으로써 상당히 개선될 수 있다. 산 촉매가 가장 신속한 경화 및 더 낮은 경화 온도를 제공하는 한편, 보다 우수한 패키지 안정성이 필요한 조성물을 위해 통상 차단된 촉매가 선택된다. 또한, 문제성 촉매-안료 상호작용은 감소 또는 제거된다.

[0209] 상기 본 발명의 설명은 본 발명을 예시하고 기술하고 있다. 또한, 본 명세서는 본 발명의 특정 구체예만을 제시하고 기술하지만, 상기 언급한 바와 같이, 본 발명이 다양한 다른 조합, 변형, 및 환경을 사용할 수 있고, 본원에 표시한 바와 같이 본 발명의 개념의 범위 내에서 변화 또는 변형을 할 수 있으며, 상기 기술 및/또는 관련 분야의 기술 또는 지식에 적합한 것으로 이해된다. 상기 기술된 구체예는 또한 본 발명을 실시하기에 공지된 최상의 방식을 설명하는 것으로 간주되며 그러한 구체예 또는 다른 구체예에서 본 발명의 특정 응용 또는 용도에 의해 요구되는 다양한 변형을 함께 본 발명을 당업자가 사용할 수 있게 하는 것으로 간주된다. 따라서, 명세서는 본원에 개시된 형태로 본 발명을 한정하려는 것이 아니다. 또한, 첨부된 청구범위도 대안적인 구체예를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.