



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월26일

(11) 등록번호 10-1532102

(24) 등록일자 2015년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 165/00 (2006.01) G02B 1/11 (2015.01)
G03F 7/09 (2006.01) HO1L 21/027 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7026046

(22) 출원일자(국제) 2008년05월20일

심사청구일자 2013년05월10일

(85) 번역문제출일자 2009년12월14일

(65) 공개번호 10-2010-0023868

(43) 공개일자 2010년03월04일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2008/001284

(87) 국제공개번호 WO 2008/142546

국제공개일자 2008년11월27일

(30) 우선권주장

11/752,040 2007년05월22일 미국(US)

11/872,962 2007년10월16일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP11249311 A*

US05607824 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

메르크 파렌트 게엠베하

독일 64293 다클스타트 프랑크푸르터 스트라세
250

(72) 발명자

훌리한 프란시스

미국 뉴저지주 07946 밀링턴 미드베일 애브뉴 127

압달라 데이비드

미국 뉴저지주 07924 베나즈빌 서머셋 애브뉴 3
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

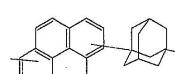
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 19 항

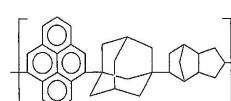
심사관 : 박종철

(54) 발명의 명칭 **융합된 방향족 환을 포함하는 반사방지 코팅 조성물****(57) 요약**

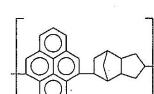
본 발명은 중합체의 골격 내에 3 이상의 융합된 방향족 환을 갖는 1 이상의 단위 및 중합체의 골격 내에 지방족 부분을 갖는 1 이상의 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 유기 스핀 코팅 가능한 반사방지 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 본 발명의 조성물을 이미지화하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2

중합체 1



중합체 2



중합체 3

(72) 발명자

라흐만 엠. 달릴

미국 뉴저지주 08822 플레밍턴 콩코드 럿지 로드
42

맥켄지 더글라스

미국 펜실베니아주 18045 이스턴 댄버리 드라이브
4003

장 투지

미국 뉴저지주 08534 페닝턴 블레이크 드라이브 33

팀코 알렌 지.

미국 뉴저지주 08822 플레밍턴 록타운 플레밍턴 로드
141

김 우규

미국 뉴저지주 08807 브릿지워터 세인트 조지 로드
711

루 꿩-형

미국 뉴저지주 08807 브릿지워터 스티플 체이스 레인
473

명세서

청구범위

청구항 1

중합체의 골격 내에 3 이상의 융합된 방향족 환을 갖는 1 이상의 단위 및 중합체의 골격 내에 고리지방족 (cycloaliphatic) 부분을 갖는 1 이상의 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 유기 스펀 코팅 가능한 반사방지 코팅 조성물로서,

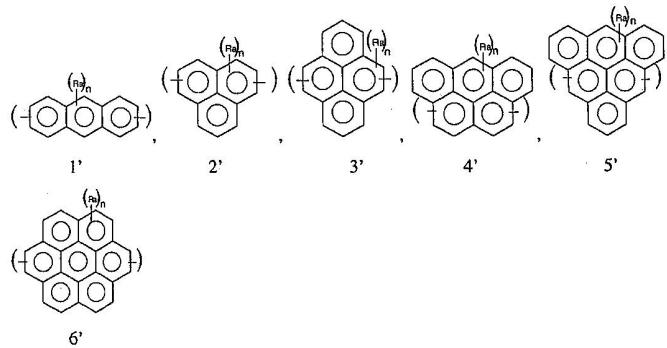
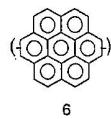
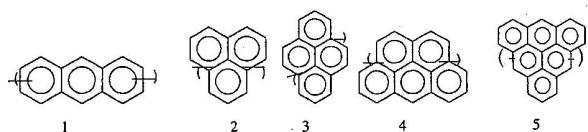
상기 3 이상의 융합된 방향족 환은 상기 고리지방족 부분에 직접 결합되고, 상기 중합체의 탄소 함량은 원소 분석에 의해 측정할 때 80% 초과인 반사방지 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 융합된 방향족 환을 갖는 단위는 3 내지 8의 방향족 환의 범위를 갖는 것인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 융합된 방향족 환을 갖는 단위는 하기 화학식 1-6 및 1'-6'로부터 선택되는 것인 조성물:



상기 식 중,

R_a 는 오가노 치환기이고,

n은 1~12이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 고리지방족 단위는 1 초과의 고리지방족 단위를 포함하는 블록 단위를 형성하거나, 또는 고리지방족 부분은 비치환된 알킬렌과 치환된 알킬렌의 조합인 것인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 고리지방족 부분은 하이드록시, 하이드록시알킬, 하이드록시알킬아릴, 카르복실산 기, 카르복실산 에스테르 기, 알킬에테르 기, 알콕시 알킬, 알킬아릴, 에테르 기, 할로알킬, 알킬카르보네이트 기, 알킬알

데하이드 기 및 케톤 기로부터 선택된 1 이상의 기로 치환된 것인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 중합체는 1 이상의 피렌 기 및 1 이상의 아다만틸렌 또는 사이클로펜틸렌 기를 포함하는 것인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 중합체는 비치환된 페닐, 치환된 페닐, 비치환된 나프틸 및 치환된 나프틸 중 1 이상으로부터 선택된 기를 포함하는 단량체 단위를 추가로 포함하고/하거나 중합체는 비치환된 페놀, 치환된 페놀, 비치환된 나프톨, 치환된 나프톨, 비치환된 비페닐 및 치환된 비페닐 중 1 이상으로부터 선택된 기를 포함하는 단량체 단위를 추가로 포함하는 것인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 중합체는 질소 함유 펜던트 기를 함유하지 않는 것인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 고리지방족 부분을 갖는 단위는 가교결합제와 반응할 수 있는 부위를 갖는 것인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 조성물은 포토이미지 형성 가능하지 않은 것인 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 조성물은 가교결합제를 추가로 포함하고/하거나 산 발생제를 추가로 포함하는 것인 조성물.

청구항 12

마이크로전자 장치의 제조 방법으로서,

- (a) 기판에 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따르는 반사방지 코팅 조성물의 제1 층을 제공하는 단계,
- (c) 반사방지 코팅 층 위에 포토레지스트 층을 코팅하는 단계,
- (d) 포토레지스트 층을 이미지 방식으로 노광시키는 단계, 및
- (e) 포토레지스트 층을 수성 알칼리 현상액으로 현상하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 제1 반사방지 코팅 층은 0.05 내지 1.0 범위의 k 값을 갖는 것인 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

제12항에 있어서, 포토레지스트는 240 nm 내지 12 nm의 방사선 또는 나노임프린팅(nanoimprinting)으로 이미지 형성 가능한 것인 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, (b) 제1 반사방지 코팅 조성물 층 위에 적어도 제2 반사방지 코팅 층을 제공하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 제1 반사방지 코팅 층은 0.05 내지 1.0 범위의 k 값을 갖고/갖거나 제2 반사방지 코팅 층은 0.05 내지 0.5 범위의 k 값을 갖는 것인 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 제2 반사방지 코팅은 규소를 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제16항에 있어서, 포토레지스트는 240 nm 내지 12 nm의 방사선 또는 나노임프린팅(nanoimprinting)으로 이미지 형성 가능한 것인 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 융합된 방향족 환을 갖는 단위는 4 이상의 방향족 환의 범위를 갖는 것인 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중합체의 골격 내에 3 이상의 융합된 방향족 환을 갖는 중합체를 포함하는 흡광성 반사방지 코팅 조성물 및 반사방지 코팅 조성물을 사용하는 이미지의 형성 방법에 관한 것이다. 본 발명은 원자외선(DUV) 및 극자외선(EUV) 영역에서 방사선을 사용하여 포토레지스트를 이미지화하는데 특히 유용하다.

배경 기술

[0002] 포토레지스트 조성물은 소형 전자 부품을 제조하기 위한 마이크로리소그래피(microlithography) 공정에, 예컨대 컴퓨터 칩 및 집적 회로의 제작에 사용된다. 일반적으로, 이러한 공정에서, 포토레지스트 조성물의 막의 얇은 코팅을 우선 집적 회로를 제조하는데 사용되는 규소계 웨이퍼와 같은 기판 재료에 도포한다. 이어서, 그 코팅된 기판을 베이킹하여 포토레지스트 조성물 중의 임의의 용매를 증발시키고 코팅을 기판 위에 고정한다. 그 다음에, 기판의 베이킹된 코팅 표면을 방사선에 이미지 방식으로(imagewise) 노광 처리한다.

[0003] 이러한 방사선 노광은 코팅 표면의 노광 영역에서 화학 변형을 일으킨다. 가시광선 광, 자외선(UV) 광, 전자빔 및 X선 방사 에너지는 마이크로리소그래피 공정에서 오늘날 통상 사용되는 방사선 유형이다. 이러한 이미지 방식 노광 후에, 코팅된 기판을 현상액으로 처리하여 포토레지스트의 방사선 노광 영역 또는 비노광 영역 중 어느 한 영역을 용해 및 제거한다.

[0004] 반도체 장치의 소형화에 대한 경향은 점점 더 낮은 방사선 파장에 감광성인 신규한 포토레지스트의 사용을 유도하고, 또한 이러한 소형화와 관련된 난제를 극복하기 위한 정교한 멀티레벨 시스템의 사용을 유도한다.

[0005] 포토리소그래피에서 흡광성 반사방지 코팅 및 기층(under layer)은 고반사 기판으로부터의 광의 역반사로부터 기인하는 문제점을 감소시키는데 사용된다. 역반사의 2가지 주요 단점은 박막 간섭 효과 및 반사성 노칭(reflective notching)이다. 박막 간섭, 또는 정상파는 포토레지스트의 두께가 변화함에 따라 결과적으로 포토레지스트 막에서 전체 광 강도의 변동에 의해 유발된 임계 선폭 치수(critical line width dimension)의 변화를 발생시키거나 또는 반사 및 입사 노광 방사선의 간섭은 포토레지스트의 두께에 걸쳐 방사선의 균일성을 왜곡하는 정상파 효과를 야기할 수 있다. 반사성 노칭은 포토레지스트가 지형적 피처(topographical feature)를 함유하는 반사성 기판 위에 패턴화되면서 심각해지고, 이 피처는 포토레지스트 막에 걸쳐 광을 산란시켜, 선폭 변동을 일으키고, 극단적인 경우에는, 포토레지스트가 완전히 소실되는 영역을 형성한다. 포토레지스트 밑에 그리고 반사성 기판 위에 코팅된 반사방지 코팅은 포토레지스트의 리소그래피 성능에 상당한 개선을 제공한다. 통상적으로, 바닥 반사방지 코팅을 기판 위에 도포하고 이어서 포토레지스트 층을 반사방지 코팅의 정상부 위에 도포한다. 반사방지 코팅을 반사방지 코팅과 포토레지스트 사이의 상호혼합을 막도록 경화시킨다. 포토레지스트를 이미지 방식으로 노광하고 현상한다. 노광 영역에서의 반사방지 코팅을 이어서 통상적으로 다양한 에칭 가스를 사용하여 건식 에칭하고, 포토레지스트 패턴을 이어서 기판으로 전사한다. 다수의 반사방지 층 및 기층이 신규한 리소그래피 기술에 사용되고 있다. 포토레지스트가 충분한 건조 내식성(dry etch resistance)을 제공하지 못하는 경우에, 기판 에칭 동안 하드 마스크로서 작용하고 매우 내식성이 포토레지스트에 대한 기층 또는 반사방지 코팅이 바람직하고, 하나의 접근법은 규소를 유기 포토레지스트 층 밑의 층으로 혼입하는 것이다. 추가로, 또 다른 고 탄소 함량의 반사방지 또는 마스크 층을 규소 반사방지 층 밑에 첨가하고, 이는 이미지화 공정의 리

소그래피 성능을 개선시키는데 사용된다. 규소 충은 스픬 코팅 가능할 수 있거나 또는 화학 증착에 의해 침착시킬 수 있다. 규소는 O₂ 에칭이 사용되는 공정에서 매우 내식성이고, 규소 반사방지 층 밑에 고 탄소 함량의 유기 마스크 층을 제공함으로써 매우 높은 종횡비를 얻을 수 있다. 따라서, 고 탄소 함량의 유기 마스크 층은 이 층 위의 포토레지스트 또는 규소 층보다 훨씬 더 두꺼울 수 있다. 유기 마스크 층은 더 두꺼운 층으로서 사용할 수 있고 원래 포토레지스트보다 더 우수한 기판 에칭 마스킹을 제공할 수 있다.

[0006] 본 발명은 고 탄소 함량의 신규한 유기 스픬 코팅 가능한 반사방지 코팅 조성물 또는 유기 마스크 기층에 관한 것이고, 다층 중 1개의 단일 층으로서 포토레지스트 층과 기판 사이에 사용할 수 있다. 통상적으로, 신규한 조성물은 본질적으로 내식성이 반사방지 코팅 층, 예컨대 규소 반사방지 코팅 밑의 층을 형성하는데 사용할 수 있다. 탄소 하드 마스크 기층으로도 공지된 신규한 반사방지 코팅에서 고 탄소 함량은 고해상 이미지 전사를 높은 종횡비로 허용한다. 신규한 조성물은 포토레지스트를 이미지화하는데, 또한 기판을 에칭하는데 유용하다. 신규한 조성물은 포토레지스트로부터 기판으로 우수한 이미지 전사를 가능하게 하고, 또한 반사를 감소시키고 패턴 전사를 증대시킨다. 추가로, 반사방지 코팅과 이 코팅 위에 코팅된 막 사이에 상호혼합은 실질적으로 존재하지 않는다. 반사방지 코팅은 또한 우수한 용액 안정성을 갖고 코팅 품질이 우수한 막을 형성하고, 이 막은 리소그래피에 특히 유리하다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

[0008] 본 발명은 중합체의 골격 내에 3 이상의 융합된 방향족 환을 갖는 1 이상의 단위 및 중합체의 골격 내에 지방족 부분을 갖는 1 이상의 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 유기 스픬 코팅 가능한 반사방지 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 본 발명의 조성물을 이미지화하는 방법에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 알킬렌 공단량체 단위의 예(지방족 부분의 예)를 도시한 것이다.

[0011] 도 2는 몇몇 중합체의 예(중합체 단위의 예)를 도시한 것이다.

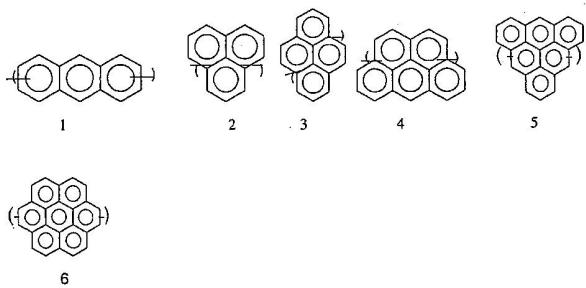
[0012] 도 3은 이미지화 공정(3층의 이미지화 공정)을 도시한 것이다.

발명의 상세한 설명

[0014] 본 발명은 중합체의 골격 내에 3 이상의 융합된 방향족 환을 갖는 1 이상의 단위 및 중합체의 골격 내에 지방족 부분을 갖는 1 이상의 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 신규한 유기 스픬 코팅 가능한 마스크 층 및 반사방지 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 신규한 반사방지 코팅 층 위에 코팅된 포토레지스트 층을 이미지화하는 방법에 관한 것이다.

[0015] 본 발명의 신규한 반사방지 코팅은 가교결합할 수 있는 고 탄소 함량의 신규한 중합체를 포함하여, 이 코팅은 이 코팅 위에 코팅된 물질의 용매 중에 불용성이 된다. 신규한 코팅 조성물은 자가-가교결합(self-crosslinking)할 수 있거나 또는 이 중합체와 가교결합할 수 있는 가교결합 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 조성물은 다른 첨가제, 예컨대 유기 산, 열산 발생제(thermal acid generator), 광산 발생제(photoacid generator), 계면활성제, 다른 고 탄소 함량의 중합체 등을 추가로 포함할 수 있다. 신규한 조성물의 고체 성분은 1 이상의 유기 용매를 포함하는 유기 코팅 용매 조성물 중에 용해된다. 본 신규한 조성물은 포토이미지 형성 가능하지 않은 것이다.

[0016] 신규한 조성물의 중합체는 중합체의 골격 내에 3 이상의 융합된 방향족 환을 갖는 1 이상의 단위 및 중합체의 골격 내에 지방족 부분을 갖는 1 이상의 단위를 포함한다. 다른 공단량체 단위, 예컨대 치환된 또는 비치환된 페닐, 또는 치환된 또는 비치환된 나프틸이 또한 존재할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 중합체는 어떠한 페닐 또는 단일 환 방향족 부분도 함유하지 않을 수 있다. 융합된 방향족 환은 코팅에 흡광을 제공하고, 흡광 발색단이다. 중합체의 융합된 방향족 환은 하기 구조 1-6 및 이들의 이성체로 예시되는 단위와 같은 융합된 환 구조를 형성하는 공통의 결합을 갖는 6원 방향족 환을 포함할 수 있다:



[0017]

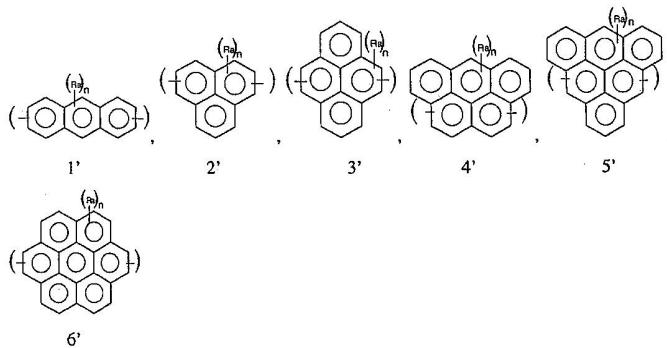
융합된 환은 안트라센, 페난트렌, 피렌, 플루오란텐 및 코로넨 트리페닐렌을 예시할 수 있다.

융합된 환은 방향족 구조 내에 임의의 부위에서 중합체의 골격을 형성할 수 있고 부착 부위는 중합체 내에 변할 수 있다. 융합된 환 구조는 분지형 올리고며 또는 분지형 중합체를 형성하는 2 이상의 부착점을 가질 수 있다. 본 발명의 하나의 실시양태에서, 융합된 방향족 환의 수는 3~8로 변할 수 있고, 중합체의 다른 실시양태에서, 중합체는 4 이상의 융합된 방향족 환을 포함하고, 더 특히 중합체는 구조 3에 도시된 피렌을 포함할 수 있다. 융합된 방향족 환은 1 이상의 헤테로-방향족 환을 포함할 수 있고, 헤테로원자는 구조 7에 도시한 바대로 질소 또는 황일 수 있다.



[0020]

중합체의 하나의 실시양태에서, 발색단을 분리시키기 위해, 융합된 방향족 단위는 지방족 탄소 부분에 연결된다. 중합체의 융합된 방향족 환은 비치환될 수 있거나 1 이상의 오가노 치환기, 예컨대 알킬, 알킬아릴, 에테르 기, 할로알킬, 카르복실산 기, 카르복실산의 에스테르 기, 알킬카르보네이트 기, 알킬알데하이드 기, 케톤 기로 치환될 수 있다. 치환기의 추가의 예로는 $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2\text{O}$ 알킬, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (알킬), $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}(0-\text{알킬})$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{Cl}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{Br}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{O}-\text{알킬}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{알킬}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{O}-\text{C}=\text{O}(0-\text{알킬})$, $-\text{HC}=\text{O}$, $-\text{알킬렌}-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{알킬렌}-\text{C}=\text{O}(0-\text{알킬})$, $-\text{알킬렌}-\text{OH}$, $-\text{알킬렌}-\text{할로}$, $-\text{알킬렌}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (알킬), $-\text{알킬렌}-\text{O}-\text{C}=\text{O}(0-\text{알킬})$, $-\text{알킬렌}-\text{HC}=\text{O}$ 가 있다. 중합체의 하나의 실시양태에서, 융합된 방향족 기는 어떠한 질소 함유 펜던트 부분도 함유하지 않는다. 방향족 환에서의 치환기는 코팅 용매 중의 중합체의 용해도에 도움을 줄 수 있다. 융합된 방향족 구조에서의 치환기 중 일부는 또한 경화 동안 열분해될 수 있어, 이는 경화된 코팅 중에 잔존하지 않을 수 있으며, 예칭 공정 동안 유용한 고 탄소 함량의 막을 여전히 제공할 수 있다. 융합된 방향족 기는 더 일반적으로 하기 구조 1'-6'에 도시되어 있고, 여기서 R_a 는 오가노 치환기, 예컨대 수소, 하이드록시, 하이드록시 알킬아릴, 알킬, 알킬아릴, 카르복실산 기, 카르복실산의 에스테르 기 등이고, n 은 환에서의 치환기의 수이다. 치환기의 수(n)는 1~12 범위일 수 있다. 통상적으로 n 은 1~5 범위일 수 있고, R_a 는 수소를 배제하고, 알킬, 하이드록시, 하이드록시알킬, 하이드록시알킬아릴, 알킬아릴, 에테르, 할로알킬, 알콕시, 카르복실산 기, 카르복실산의 에스테르 기, 알킬카르보네이트 기, 알킬알데하이드 기, 케톤 기와 같은 기로부터 독립적으로 선택된 치환기이다. 치환기의 추가의 예로는 $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2\text{O}$ 알킬, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (알킬), $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}(0-\text{알킬})$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{Cl}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{Br}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{O}-\text{알킬}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{알킬}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{O}-\text{C}=\text{O}(0-\text{알킬})$, $-\text{HC}=\text{O}$, $-\text{알킬렌}-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{알킬렌}-\text{C}=\text{O}(0-\text{알킬})$, $-\text{알킬렌}-\text{OH}$, $-\text{알킬렌}-\text{할로}$, $-\text{알킬렌}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (알킬), $-\text{알킬렌}-\text{O}-\text{C}=\text{O}(0-\text{알킬})$, $-\text{알킬렌}-\text{HC}=\text{O}$ 가 있다.



[0022]

중합체는 본원에 기재된 융합된 방향족 구조 중 1 이상의 유형을 포함할 수 있다.

[0023]

융합된 방향족 단위 이외에, 신규한 반사방지 코팅의 중합체는 추가로 중합체의 골격 내에 주로 지방족인 부분을 갖는 1 이상의 단위를 포함하고, 그 부분은 주로 탄소/수소 비방향족 부분인 알킬렌과 같은 중합체의 골격을 형성하는 비방향족 구조를 갖는 임의의 부분이다. 중합체는 중합체 내에 지방족 골격만을 형성하는 1 이상의 단위를 포함할 수 있고, 중합체는 단위 -(A)- 및 -(B)-를 포함하는 것으로 기재될 수 있으며, 여기서, A는 상기 기재된 선형 또는 분지형일 수 있는 임의의 융합된 방향족 단위이고, B는 지방족 골격만을 갖는다. B는 추가로 펜던트 치환된 또는 비치환된 아릴 또는 아르알킬 기를 가질 수 있거나 연결되어 분지형 중합체를 형성할 수 있다. 중합체 내의 지방족 부분인 알킬렌은 선형, 분지형, 고리형 부분 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 여러 유형의 알킬렌 단위가 중합체 내에 존재할 수 있다. 알킬렌 골격 단위에는 몇몇 펜던트 기, 예컨대 하이드록시, 하이드록시알킬, 알킬, 알켄, 알켄알킬, 알킬알킨, 알킨, 알콕시, 아릴, 알킬아릴, 아르알킬 에스테르 기, 에테르 기, 카르보네이트 기, 할로(예, Cl, Br)가 존재할 수 있다. 펜던트 기는 중합체에 유용한 특성을 부여할 수 있다. 몇몇 펜던트 기는 경화 동안 열 제거되어 예를 들면 가교결합 또는 제거를 통해 불포화 결합을 형성하는 고 탄소 함량의 중합체를 생성할 수 있다. 하이드록시아다만틸렌, 하이드록시사이클로헥실렌, 올레핀 고리지방족 부분과 같은 알킬렌 기는 중합체의 골격 내에 존재할 수 있다. 이러한 기는 또한 경화 단계 동안 중합체를 가교결합시키기 위한 가교결합 부위를 제공할 수 있다. 알킬렌 부분에서의 펜던트 기, 예컨대 상기 기재된 펜던트 기는 유기 용매, 예컨대 조성물의 코팅 용매 또는 옛지 비드 제거에 유용한 용매 중의 중합체의 용해도를 증대시킬 수 있다. 지방족 공단량체 단위의 더 구체적인 기로는 아다만틸렌, 디사이클로펜틸렌 및 하이드록시 아다만틸렌을 예시할 수 있다. 몇몇 알킬렌 부분의 구조는 도 1에 기재되어 있고, 여기서 R_b는 수소, 하이드록시, 하이드록시알킬, 하이드록시알킬아릴, 알킬, 알킬아릴, 에테르 기, 할로, 할로알킬, 카르복실산 기, 카르복실산의 에스테르 기, 알킬카르보네이트 기, 알킬알데하이드 기, 케톤 기 및 다른 공지된 치환기로부터 독립적으로 선택되고, m은 치환기의 수이다. 치환기의 수(m)는 단위의 크기에 따라 1~40 범위일 수 있다. 상이한 또는 동일한 알킬렌 기는 함께 연결되어 블록 단위를 형성할 수 있고 이러한 블록 단위는 이어서 융합된 방향족 환을 포함하는 단위에 연결될 수 있다. 몇몇 경우에, 블록 공중합체가 형성될 수 있고, 몇몇 경우에 불규칙 공중합체가 형성될 수 있으며, 다른 경우에 교대 공중합체가 형성될 수 있다. 공중합체는 2 이상의 상이한 지방족 공단량체 단위를 포함할 수 있다. 공중합체는 2 이상의 상이한 융합된 방향족 부분을 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 중합체는 2 이상의 상이한 지방족 공단량체 단위 및 2 이상의 상이한 융합된 방향족 부분을 포함할 수 있다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 중합체는 1 이상의 융합된 방향족 단위 및 방향족 화합물을 함유하지 않는 지방족 단위(들)를 포함한다. 지방족 기를 갖는 단위의 하나의 실시양태에서, 사이클로알킬렌 기는 환식 구조를 통해 중합체 골격에 연결되는 비스사이클로알킬렌 기, 트리스사이클로알킬렌 기, 테트라사이클로알킬렌 기로부터 선택되고, 이러한 환식 구조는 단환식, 이환식 또는 삼환식 구조 중 어느 하나의 구조를 형성한다. 중합체의 또 다른 실시양태에서, 중합체는 골격 내에 융합된 방향족 환을 갖는 단위 및 지방족 부분을 갖는 단위를 포함하고, 지방족 부분은 비치환된 알킬렌과 치환된 알킬렌의 조합이며, 치환기는 하이드록시, 카르복실산 기, 카르복실산 에스테르 기, 알킬에테르 기, 알콕시 알킬, 알킬아릴, 에테르 기, 할로알킬, 알킬카르보네이트 기, 알킬알데하이드 기, 케톤 기 및 이들의 조합일 수 있다.

[0025]

본원에 사용된 알킬렌은 선형 알킬렌, 분지형 알킬렌 또는 고리지방족 알킬렌(사이클로알킬렌)일 수 있다. 알킬렌 기는 임의의 공지된 알킬 기로부터 유도된 2가 알킬 기이고, 약 20~30까지의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 알킬렌 단량체 단위는 사이클로알켄, 선형 및/또는 분지형 알킬렌 단위의 조합, 예컨대 -CH₂-사이클로헥산일-CH₂-를 포함할 수 있다. 알킬렌 기를 언급할 때, 알킬렌 기는 또한 알킬렌 기의 주요 탄소 골격 내에 (C₁-C₂₀)알

킬 기로 치환된 알킬렌을 포함할 수 있다. 알킬렌 기는 또한 알킬렌 부분 내에 1 이상의 알켄 및/또는 알킨 기를 포함할 수 있고, 여기서 알켄은 이중 결합을 의미하고 알킨은 삼중 결합을 의미한다. 불포화 결합(들)은 고리지방족 구조 내에 또는 선형 또는 분지형 구조 내에 존재할 수 있지만, 바람직하게는 융합된 방향족 단위와 공액되어 존재하지 않는다. 알킬렌 부분은 그 자체가 이중 또는 삼중 결합을 포함하는 불포화 결합일 수 있다. 알킬렌 기는 하이드록시, 하이드록시알킬, 하이드록시알킬아릴, 카르복실산 기, 카르복실산 에스테르 기, 알킬 에테르 기, 알콕시 알킬, 알킬아릴, 에테르 기, 할로알킬, 알킬카르보네이트 기, 알킬알데하이드 기 및 케톤 기와 같은 치환기를 함유할 수 있다. 치환기의 예로는 $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2\text{O}$ 알킬, $-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}=0$ (알킬), $-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}=0(0-\text{알킬})$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{Cl}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{Br}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{O}-\text{알킬}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{O}-\text{C}=0-\text{알킬}$, $-\text{CH}(\text{알킬})-\text{O}-\text{C}=0(0-\text{알킬})$, $-\text{HC}=0$, $-\text{알킬}-\text{C}=0(0-\text{알킬})$, $-\text{알킬}-\text{OH}$, $-\text{알킬}-\text{할로}$, $-\text{알킬}-\text{O}-\text{C}=0(\text{알킬})$, $-\text{알킬}-\text{O}-\text{C}=0(0-\text{알킬})$ 및 $-\text{알킬}-\text{HC}=0$ 가 있다. 하나의 실시양태에서, 알킬렌 골격은 아릴 치환기를 가질 수 있다. 본질적으로 알킬렌 부분은 적어도 2가 탄화수소 기이고, 가능한 치환기를 갖는다. 따라서, 2가 비환식 기는 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌, 이소-프로필렌, n-부틸렌, 이소-부틸렌, tert-부틸렌, 선형 또는 분지형 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 헤실렌, 도데실렌, 테트라데실렌 및 헥사데실렌 및 1,1-에틸렌, 1,2-에틸렌, 1,1-프로필렌, 1,2-프로필렌, 1,3-프로필렌, 2,5-디메틸-3-헥센, 2,5-디메틸-헥스-3-인 등일 수 있다. 유사하게, 2가 환식 알킬렌 기는 단환식 또는 많은 고리형 환을 함유하는 다환식일 수 있다. 단환식 부분은 1,2-사이클로펜틸렌, 1,3-사이클로펜틸렌, 1,2-사이클로헥실렌, 1,3-사이클로헥실렌, 1,4-사이클로헥실렌 등을 예시할 수 있다. 바이사이클로 알킬렌 기는 바이사이클로[2.2.1]헵틸렌, 바이사이클로[2.2.2]옥틸렌, 바이사이클로[3.2.1]옥틸렌, 바이사이클로[3.2.2]노닐렌 및 바이사이클로[3.3.2]데실렌 등을 예시할 수 있다. 환식 알킬렌은 또한 구조 8에 도시된 바대로 사이클로 또는 스피로알칸 부분을 통해 중합체 골격에 연결되는 스피로환식 알킬렌을 포함한다.



8.

[0026]

[0027] 2가 트리사이클로 알킬렌 기는 트리사이클로[5.4.0.0^{2,9}]운데실렌, 트리사이클로[4.2.1.2.0^{7,9}]운데실렌, 트리사이클로[5.3.2.0.0^{4,9}]도데실렌 및 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데실렌을 예시할 수 있다. 디아다만틸은 알킬렌의 예이다. 알킬렌 부분의 추가의 예는 도 1에 도시되어 있고, 이들은 중합체 단독으로 또는 조합 또는 반복 단위로서 존재할 수 있다. 고리지방족 단위는 1 초과의 고리지방족 단위를 포함하는 블록 단위를 형성할 수 있다.

[0028] 알킬 기는 일반적으로 지방족이고, 바람직한 탄소 원자 수 및 원자가를 갖는 환식 또는 비환식(즉, 비고리형) 알킬일 수 있다. 적합한 비환식 기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 선형 또는 분지형 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 헤실, 도데실, 테트라데실 및 헥사데실일 수 있다. 달리 언급되지 않는 한, 알킬은 1~20의 탄소 원자 부분을 의미한다. 환식 알킬 기는 단환식 또는 다환식일 수 있다. 단환식 알킬 기의 적합한 예로는 치환된 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로헵틸 기를 포함한다. 치환기는 본원에 기재된 비환식 알킬 기 중 어떠한 기일 수도 있다. 적합한 이환식 알킬 기는 치환된 바이사이클로[2.2.1]헵탄, 바이사이클로[2.2.2]옥탄, 바이사이클로[3.2.1]옥탄, 바이사이클로[3.2.2]노난 및 바이사이클로[3.3.2]데칸 등을 포함한다. 삼환식 알킬 기의 예로는 트리사이클로[5.4.0.0^{2,9}]운데칸, 트리사이클로[4.2.1.2.0^{7,9}]운데칸, 트리사이클로[5.3.2.0.0^{4,9}]도데칸 및 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸을 포함한다. 본원에 언급된 바대로, 환식 알킬 기는 치환기로서 비환식 알킬 기 또는 아릴 기 중 어떠한 기도 가질 수 있다.

[0029] 폐닐, 톨릴, 크실릴, 나프틸, 안트라실, 비페닐, 비스-페닐, 트리스-페닐 등을 비롯하여 아릴 기는 6~24의 탄소 원자를 함유한다. 이러한 아릴 기는 상기 언급된 알킬, 알콕시, 아실 또는 아릴 기와 같은 임의의 적절한 치환기로 추가로 치환될 수 있다. 유사하게, 적절한 다가 아릴 기는, 원하는 바대로, 본 발명에서 사용할 수 있다. 2가 아릴 기의 대표적인 예로는 폐닐렌, 크실릴렌, 나프틸렌, 비페닐렌 등을 포함한다.

[0030] 알콕시는 1~20의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알콕시를 의미하고, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 노난일옥시, 테칸일옥시, 4-메틸헥실옥시, 2-프로필헵틸옥시 및 2-에틸옥틸옥시를 포함한다.

[0031] 아르알킬은 치환기가 부착된 아릴 기를 의미한다. 치환기는 알킬, 알콕시, 아실 등과 같은 임의의 치환기일 수 있다. 7~24의 탄소 원자를 갖는 1가 아르알킬의 예로는 폐닐메틸, 폐닐에틸, 디페닐메틸, 1,1-디페닐에틸,

1,2-디페닐에틸, 1,1-디페닐프로필, 1,2-디페닐프로필, 2,2-디페닐프로필, 1,3-디페닐프로필 등을 포함한다. 바람직한 원자가를 갖는 본원에 기재된 치환된 아르알킬 기의 적절한 조합을 다가 아르알킬 기로서 사용할 수 있다.

[0032]

본 발명의 중합체 실시양태에서, 중합체는 중합체의 골격 내에 3 이상의 융합된 방향족 환을 갖는 1 이상의 단위, 중합체의 골격 내에 지방족 부분을 갖는 1 이상의 단위, 및 치환된 페닐, 비치환된 페닐, 비치환된 비페닐, 치환된 비페닐, 치환된 나프틸, 비치환된 나프틸, 비치환된 페놀, 치환된 페놀, 비치환된 나프톨, 및 치환된 나프톨로부터 선택된 기를 포함하는 1 이상의 단위를 포함한다. 3 이상의 방향족 단위를 갖는 융합된 방향족 환 및 지방족 부분은 본원에 기재되어 있다. 하나의 실시양태에서, 중합체는 어떠한 질소 함유 펜던트 부분도 함유 하지 않을 수 있다. 페닐, 비페닐 및 나프틸에서의 치환기는 극성 용매, 예컨대 에틸 락테이트, PGMEA 및 PGME 중의 중합체의 용해도를 증가시키는 1 이상의 극성 기일 수 있다. 치환기의 예로는 하이드록시, 하이드록시알킬, 할라이드 등이 있다. 페닐, 비페닐 또는 나프틸 기는 골격의 일부를 형성할 수 있거나, 또는 직접 또는 아다만틸 기, 에틸렌 기 등과 같은 연결 기를 통해 중합체 골격에 부착될 수 있고, 여기서 단량체 단위의 예는 하이드록시스티렌, 페놀, 나프톨, 및 하이드록시나프틸렌과 같은 단량체로부터 유도될 수 있다. 중합체 골격 내의 페놀 및/또는 나프톨 부분의 혼입은 고 탄소 함량의 막에 바람직하다. 치환된 페닐, 비치환된 페닐, 비치환된 비페닐, 치환된 비페닐, 치환된 나프틸 또는 비치환된 나프틸의 양은 중합체 내에서 약 5 몰% 내지 약 50 몲%, 또는 약 20 몲% 내지 약 45 몲% 범위일 수 있다. 페놀 및/또는 나프톨 기를 추가로 포함하는 본 발명의 중합체를 포함하는 조성물은 조성물의 코팅 용매가 PGMEA 또는 PGMEA와 PGME의 혼합물인 경우 유용하다. 페놀 및/또는 나프톨 기를 추가로 포함하는 본 발명의 중합체를 포함하는 조성물은 과량 조성물을 엣지 비드 제거제로 제거하고자 하고, 특히 엣지 비드 제거제가 PGMEA 또는 PGMEA와 PGME의 혼합물을 포함하는 경우 또한 유용하다. 에틸 락테이트를 포함하는 다른 엣지 비드 제거제를 또한 사용할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 조성물은 중합체의 골격 내에 3 이상의 융합된 방향족 환을 갖는 1 이상의 단위, 중합체의 골격 내에 지방족 부분을 갖는 1 이상의 단위, 및 페놀, 나프톨 및 이들의 혼합물로부터 선택된 기를 포함하는 1 이상의 단위를 포함하는 중합체를 포함한다. 피렌을, 융합된 방향족 부분으로서, 사용할 수 있다. 조성물은 추가로 PGMEA를 포함하는 용매를 함유할 수 있다. 본원에 기재된 다른 첨가제를 조성물에서 사용할 수 있다.

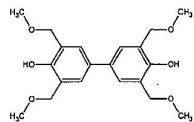
[0033]

본 발명의 신규한 조성물의 중합체는 (a) 융합된 환이 중합체의 골격을 형성하도록 친전자성 치환을 할 수 있는 3 이상의 융합된 방향족 환을 포함하는 1 이상의 방향족 화합물을 (b) 1 이상의 주로 지방족인 화합물과 반응시킴으로써 합성할 수 있다. 방향족 화합물은 원하는 방향족 단위, 더 특히 구조 1-6 또는 1'-6' 또는 등가물을 제공하는 단량체로부터 선택될 수 있고, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 플루오란텐 및 코로넨 트리페닐렌과 같은 화합물로부터 추가로 선택될 수 있다. 융합된 방향족 환은 친전자성 치환을 위한 부위인 2 이상의 반응성 수소를 제공한다. 지방족 화합물은 중합체 내에 지방족 단위를 형성할 수 있고, 또한 산의 존재하에 카르보양이온을 형성할 수 있는 본질적으로 선형, 분지형 또는 고리형 치환된 또는 비치환된 알킬 화합물이고, 지방족 디올, 지방족 트리올, 지방족 테트롤, 지방족 알켄, 지방족 디엔 등과 같은 화합물로부터 선택될 수 있다. 상기 기재된 신규한 조성물의 중합체 내에 알킬렌 단위를 형성할 수 있는 임의의 화합물을 사용할 수 있다. 지방족 단량체는 1,3-아다만탄디올, 1,5-아다만탄디올, 1,3,5-아다만탄트리올, 1,3,5-사이클로헥산트리올 및 디사이클로펜타디엔을 예시할 수 있다. 페놀 및/또는 나프톨과 같은 다른 단량체를 또한 반응 혼합물에 첨가할 수 있다. 반응은 셀 폰산과 같은 강산의 존재하에 촉매할 수 있다. 임의의 셀 폰산을 사용할 수 있고, 이의 예로는 트리플산, 노나플루오로부탄 셀 폰산, 비스퍼플루오로알킬이미드, 트리스퍼플루오로알킬카바이드 또는 다른 비친핵성 강산이 있다. 반응은 용매 부재하에 또는 존재하에 수행할 수 있다. 용매를 사용하는 경우, 고체 성분을 용해시킬 수 있는 임의의 용매, 특히 강산에 대해 비반응성인 용매를 사용할 수 있고, 클로로포름, 비스(2-메톡시에틸 에테르), 니트로벤젠, 염화메틸렌, 및 디글라임과 같은 용매를 사용할 수 있다. 중합체가 형성될 때까지, 반응물을 적합한 온도에서 적합한 시간 동안 혼합할 수 있다. 반응 시간은 약 3 시간 내지 약 24 시간 범위일 수 있고, 반응 온도는 약 80°C 내지 약 180°C 범위일 수 있다. 중합체는 침전 및 세척을 통해 적절한 용매, 예컨대 메탄올, 사이클로헥사논 등 중에 분리 및 정제한다. 공기된 중합체 반응, 분리 및 정제 기술을 사용할 수 있다. 중합체의 중량 평균 분자량은 약 1,000 내지 약 50,000, 또는 약 1,300 내지 약 20,000 범위일 수 있다. 중합체의 n (굴절율) 및 k (흡광율)는 이용된 노광 파장, 예컨대 193 nm에서 굴절율의 경우 약 1.3 내지 약 2.0, 그리고 흡광율의 경우 약 0.05 내지 약 1.0 범위일 수 있다. 중합체의 탄소 함량은 원소 분석에 의해 측정할 때 80% 초과, 바람직하게는 85% 초과이다.

본 발명의 신규한 조성물의 중합체는 도 2에 도시된 구조 단위를 가질 수 있다.

본 발명의 신규한 조성물은 중합체를 포함하고 추가로 가교결합제를 포함할 수 있다. 통상적으로 가교결합제는

친전자체로서 작용할 수 있고 단독으로 또는 산의 존재하에 카르보양이온을 형성할 수 있는 화합물이다. 따라서, 알코올, 에테르, 에스테르, 올레핀, 메톡시메틸아미노, 메톡시메틸페닐과 같은 기 및 다수의 친전자성 부위를 함유하는 다른 분자를 함유하는 화합물은 중합체와 가교결합할 수 있다. 가교결합제일 수 있는 화합물의 예로는 1,3-아다만탄 디올, 1,3,5-아다만탄 트리올, 다작용성 반응성 벤질 화합물, 하기 구조 9의 테트라메톡시메틸-비스페놀(TMOM-BP), 아미노플라스트 가교결합제, 글리콜루릴, Cymel, Powderlink 등이 있다.



9

[0036]

중합체를 포함하는 신규한 조성물은 또한 산 발생제 및 임의로 가교결합제를 포함할 수 있다. 산 발생제는 가열시 강산을 생성할 수 있는 열산 발생제일 수 있다. 본 발명에서 사용된 열산 발생제(TAG)는 가열시 본 발명에서 존재하는 중합체와 반응하여 그 중합체의 가교결합을 전파할 수 있는 산을 생성하는 1 이상의 열산 발생제일 수 있고, 특히 세론판산과 같은 강산이 바람직하다. 바람직하게는, 열산 발생제는 90°C 초과, 더 바람직하게는 120°C 초과, 훨씬 더 바람직하게는 150°C 초과에서 활성화된다. 열산 발생제의 예로는 금속 비함유 설포늄 염 및 요오도늄 염, 예컨대 비친핵성 강산의 트리아릴설포늄, 디알킬아릴설포늄 및 디아릴알킬설포늄 염, 비친핵성 강산의 알킬아릴요오도늄 및 디아릴요오도늄 염; 및 비친핵성 강산의 암모늄, 알킬암모늄, 디알킬암모늄, 트리알킬암모늄 및 테트라알킬암모늄 염이 있다. 또한, 공유 열산 발생제, 예를 들면 열 분해되어 유리 세론판산을 제공하는 알킬 또는 아릴세론판산의 2-니트로벤질 에스테르 및 세론판산의 다른 에스테르도 유용한 첨가제로서 고려된다. 예로는 디아릴요오도늄 퍼플루오로알킬설포네이트, 디아릴요오도늄 트리스(플루오로알킬설포닐)메티드, 디아릴요오도늄 비스(플루오로알킬설포닐)메티드, 디아릴요오도늄 비스(플루오로알킬설포닐)이미드, 디아릴요오도늄 4차 암모늄 퍼플루오로알킬설포네이트가 있다. 불안정한 에스테르의 예로는 2-니트로벤질 토실레이트, 2,4-디니트로벤질 토실레이트, 2,6-디니트로벤질 토실레이트, 4-니트로벤질 토실레이트; 벤젠설포네이트, 예컨대 2-트리플루오로메틸-6-니트로벤질 4-클로로벤젠설포네이트, 2-트리플루오로메틸-6-니트로벤질 4-니트로벤젠설포네이트; 페놀설포네이트 에스테르, 예컨대 폐닐 4-메톡시벤젠설포네이트; 4차 암모늄 트리스(플루오로알킬설포닐)메티드, 및 4차 알킬 암모늄 비스(플루오로알킬설포닐)이미드, 유기 산의 알킬 암모늄 염, 예컨대 10-캄포르세론판산의 트리에틸암모늄 염이 있다. 미국 특허 제3,474,054호, 제4,200,729호, 제4,251,665호 및 제5,187,019호에 개시된 것을 비롯하여 다양한 방향족(안트라센, 나프탈렌 또는 벤젠 유도체) 세론판산 아민 염을 TAG로서 사용할 수 있다. 바람직하게는 TAG는 170~220°C의 온도에서 매우 낮은 휘발성을 갖는다. TAG의 예로는 Nacure 및 CDX 명칭하에 킹 인더스트리즈(King Industries)에 의해 시판되는 것들이 있다. 이러한 TAG는 Nacure 5225, 및 CDX-2168E이고, 이는 킹 인더스트리즈(미국 06852 코네티컷주 노르워 소재)로부터 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 중에 25~30% 활성으로 제공되는 도데실 벤젠 세론판산 아민 염이다.

[0038]

신규한 조성물은 공지된 광산 발생제 중 1 이상을 추가로 함유할 수 있고, 이의 예로는 오늄 염, 설포네이트 화합물, 니트로벤질 에스테르, 트리아진 등(이들에 국한되지는 않음)이 있다. 바람직한 광산 발생제는 하이드록시이미드의 오늄 염 및 설포네이트 에스테르, 특히 디페닐 요오도늄 염, 트리페닐 설포늄 염, 디알킬 요오도늄 염, 트리알킬설포늄 염, 및 이들의 혼합물이다. 이러한 광산 발생제는 산을 형성하기 위해 반드시 광분해되는 것은 아니고, 열 분해된다.

[0039]

본 발명의 반사방지 코팅 조성물은 1 중량% 내지 약 15 중량%의 융합된 방향족 중합체, 및 바람직하게는 4 중량% 내지 약 10 중량%의 총 고체를 함유한다. 가교결합제는, 조성물에서 사용될 때, 총 고체의 약 1 중량% 내지 약 30 중량%로 존재할 수 있다. 산 발생제는 반사방지 코팅 조성물의 총 고체의 약 0.1 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 0.3 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 2.5 중량% 범위로 혼입될 수 있다.

[0040]

반사방지 코팅 조성물의 고체 성분은 반사방지 코팅의 고체 성분을 용해시키는 용매 또는 용매 혼합물과 혼합한다. 반사방지 코팅 조성물에 적합한 용매로는 예를 들면 글리콜 에테르 유도체, 예컨대 에틸 셀로솔브, 메틸 셀로솔브, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 또는 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르; 글리콜 에테르 에스테르 유도체, 예컨대 에틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 또는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트; 카르복실레이트, 예컨대 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 아밀 아세테이트; 이염기성 산의 카르복실레이트, 예컨대 디에틸옥실레이트 및 디에틸말로네이트; 글리콜의 디카르복실레이트, 예컨대 에틸렌 글리콜 디아세테이트 및 프로필렌 글리콜 디아세테이트; 및 하이드록시 카르복

실레이트, 예컨대 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 에틸 글리콜레이트, 및 에틸-3-하이드록시 프로피오네이트; 케톤 에스테르, 예컨대 메틸 피루베이트 또는 에틸 피루베이트; 알콕시카르복실산 에스테르, 예컨대 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 에틸 2-하이드록시-2-메틸프로피오네이트, 또는 메틸에톡시프로피오네이트; 케톤 유도체, 예컨대 메틸 에틸 케톤, 아세틸 아세톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논 또는 2-헵타논; 케톤 에테르 유도체, 예컨대 디아세톤 알코올 메틸 에테르; 케톤 알코올 유도체, 예컨대 아세톨 또는 디아세톤 알코올; 락톤, 예컨대 부티로락톤; 아미드 유도체, 예컨대 디메틸아세트아미드 또는 디메틸포름아미드, 아니솔, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0041] 반사방지 코팅 조성물은 중합체를 포함하고, 단량체 염료, 저급 알코올(C_1-C_6 알코올), 표면 평활제(surface leveling agent), 접착력 향상제, 소포제 등과 같은 다른 성분을 코팅의 성능을 증대시키기 위해 첨가할 수 있다.

[0042] 반사방지 막을 기판의 정상부에 코팅하고 또한 견식 애칭 처리하므로, 막은 반도체 장치의 특성이 부정적으로 영향을 받지 않는 충분한 순도 및 충분히 낮은 금속 이온 수준을 가질 것으로 생각된다. 이온 교환 컬럼을 통한 중합체 용액의 통과, 여과, 및 추출 공정과 같은 처리를 이용하여 금속 이온의 농도를 감소시키고 입자를 감소 시킬 수 있다.

[0043] 신규한 조성물의 흡광율 변수(k)는 타원계측 측정으로부터 유도할 때 노광 파장에서 약 0.05 내지 약 1.0, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.8 범위이다. 하나의 실시양태에서, 조성물은 노광 파장에서 약 0.2 내지 약 0.5 범위의 k 값을 갖는다. 반사방지 코팅의 굴절율(n)은 또한 최적화되고 약 1.3 내지 약 2.0, 바람직하게는 1.5 내지 약 1.8 범위일 수 있다. n 및 k 값은 타원계측기(ellipsometer), 예컨대 제이.에이. 울람(J.A. Woollam) WVASE VU-32™ 타원계측기를 이용하여 계산할 수 있다. k 및 n 에 대한 최적 범위의 정확한 값은 이용된 노광 파장 및 인가 형태에 따라 달라진다. 통상적으로, 193 nm의 경우 k 에 바람직한 범위는 약 0.05 내지 약 0.75이고, 248 nm의 경우 k 에 바람직한 범위는 약 0.15 내지 약 0.8이다.

[0044] 신규한 반사방지 코팅 조성물의 탄소 함량은 원소 분석에 의해 측정할 때 80 중량% 초과 또는 85 중량% 초과이다.

[0045] 반사방지 코팅 조성물은 당해 분야의 숙련된 당업자에게 널리 공지된 기술, 예컨대 침지, 스펀 코팅 또는 분무를 이용하여 기판 위에 코팅한다. 반사방지 코팅의 막 두께는 약 15 nm 내지 약 400 nm 범위이다. 임의의 잔류 용매를 제거하고 가교결합을 유도하고 이에 따라 반사방지 코팅을 불용화시켜 반사방지 코팅과 이 코팅 위에 코팅하고자 하는 층 사이의 상호혼합을 방지하기에 충분한 시간 동안 코팅을 핫 플레이트 또는 대류 오븐에서 추가로 가열한다. 온도의 바람직한 범위는 약 90°C 내지 약 280°C이다.

[0046] 다른 유형의 반사방지 코팅을 본 발명의 코팅 위에 코팅할 수 있다. 통상적으로, 코팅이 패턴 전사에 대한 하드 마스크로서 작용할 수 있도록 산소 애칭에 높은 저항성을 갖는 반사방지 코팅, 예를 들면 규소 기, 예컨대 실록산, 작용화된 실록산, 실세스퀴녹산, 또는 애칭의 속도를 감소시키는 다른 부분 등을 포함하는 반사방지 코팅을 사용한다. 규소 코팅은 스펀 코팅 가능할 수 있거나 화학 증착시킬 수 있다. 하나의 실시양태에서, 기판을 본 발명의 신규한 조성물의 제1 막으로 코팅하고, 규소를 포함하는 또 다른 반사방지 코팅의 제2 코팅을 상기 제1 막 위에 코팅한다. 제2 코팅은 약 0.05 및 0.5 범위의 흡광율(k) 값을 가질 수 있다. 포토레지스트의 막을 이어서 제2 코팅 위에 코팅한다. 이미지화 공정은 도 3에 도시되어 있다.

[0047] 포토레지스트의 막을 최상의 반사방지 코팅의 정상부에 코팅하고 베이킹하여 포토레지스트 용매를 실질적으로 제거한다. 엣지 비드 제거제를 코팅 단계 후에 도포하여 당해 분야에 널리 공지된 공정을 이용하여 기판 엣지를 세정할 수 있다.

[0048] 반사방지 코팅이 위에 형성되는 기판은 반도체 산업에서 통상적으로 사용되는 기판일 수 있다. 적합한 기판은 저유전 상수 물질, 규소, 금속 표면으로 코팅된 규소 기판, 구리 코팅된 규소 웨이퍼, 구리, 알루미늄, 중합체 수지, 이산화규소, 금속, 도핑된 이산화규소, 질화규소, 탄탈룸, 다결정 규소(polysilicon), 세라믹, 알루미늄/구리 혼합물; 비화갈륨 및 기타 이러한 III족/V족 화합물을 포함하지만, 이들에 국한되지는 않는다. 기판은 상기 기재된 물질로부터 제조된 임의의 수의 층을 포함할 수 있다.

[0049] 포토레지스트 및 반사방지 코팅 중의 광활성 화합물이 이미지화 공정에 사용된 노광 파장을 실질적으로 흡광한다면, 포토레지스트는 반도체 산업에서 사용되는 유형 중 임의의 것일 수 있다. 포토레지스트는 240 nm 내지 12 nm의 방사선 또는 나노임프린팅(nanoimprinting)으로 이미지 형성 가능하다.

[0050]

현재, 소형화에서 상당한 진보를 제공하는 몇몇 중요한 DUV 노광 기술이 존재하고, 이때 방사선은 248 nm, 193 nm, 157 및 13.5 nm이다. 248 nm의 경우 포토레지스트는 통상적으로 치환된 폴리아이드록시스티렌 및 이의 공중 합체/오늄염, 예컨대 US 제4,491,628호 및 US 제5,350,660호에 기재된 것을 기초로 한다. 반면, 193 nm 및 157 nm에서의 노광의 경우 포토레지스트는 비방향족 중합체를 필요로 하는데, 왜냐하면 방향족 화합물은 이 과정에서 불투명하기 때문이다. US 제5,843,624호 및 US 제6,866,984호는 193 nm 노광에 유용한 포토레지스트를 개시하고 있다. 일반적으로, 비환식 탄화수소를 함유하는 중합체를 200 nm 미만의 노광의 경우 포토레지스트에 사용한다. 비환식 탄화수소는 여러 이유로 중합체로 혼입하는데, 이는 주로 비환식 탄화수소가 내식성을 개선시키는 비교적 높은 탄소 대 수소 비를 갖고, 또한 낮은 과장에서 투명성을 제공하며, 비교적 높은 유리 전이 온도를 갖기 때문이다. US 제5,843,624호는 말레산 무수물과 불포화 환식 단량체의 자유 라디칼 중합반응에 의해 수득한 포토레지스트용 중합체를 개시하고 있다. 193 nm 포토레지스트의 공지된 유형 중 임의의 것, 예컨대 US 제6,447,980호 및 제US 6,723,488호에 기재되어 있고 본원에 참조로 인용된 것을 사용할 수 있다. 157 nm에서 감광성이고 펜던트 플루오로알코올 기를 갖는 불화 중합체를 기초로 하는 2가지 기본적인 종류의 포토레지스트가 이 과정에서 실질적으로 투명한 것으로 공지되어 있다. 157 nm 플루오로알코올 포토레지스트의 한 종류는 불화 노르보르넨과 같은 기를 함유하는 중합체로부터 유도되고, 금속 촉매반응 또는 라디칼 중합반응 중 어느 한 반응을 이용하여 다른 투명한 단량체, 예컨대 테트라플루오로에틸렌(US 제6,790,587호, 및 US 제6,849,377호)으로 단독중합 또는 공중합된다. 일반적으로, 이러한 물질은 더 높은 흡광성을 제공하지만 이의 높은 비환식 화합물 함량으로 인해 우수한 플라즈마 내식성을 갖는다. 더욱 최근에, 157 nm 플루오로알코올 중합체의 종류가 개시되었는데, 여기서 중합체 골격은 비대칭 디엔, 예컨대 1,1,2,3,3-펜타플루오로-4-트리플루오로메틸-4-아이드록시-1,6-헵타디엔의 고리화중합반응(US 제6,818,258호) 또는 플루오로디엔파 올레핀의 공중합반응(US 제6,916,590호)으로부터 유도된다. 이러한 물질은 157 nm에서 허용 가능한 흡광율을 제공하지만, 플루오로-노르보르넨 중합체와 비교하여 이의 더 낮은 비환식 화합물 함량으로 인해, 더 낮은 플라즈마 내식성을 갖는다. 이러한 2종류의 중합체를 종종 블렌드하여 제1 중합체 유형의 높은 내식성과 제2 중합체 유형의 157 nm에서의 높은 투명성 사이에 균형을 제공할 수 있다. 13.5 nm의 EUV 방사선을 흡광하는 포토레지스트가 또한 유용하고 당해 분야에 공지되어 있다. 신규한 코팅은 또한 나노임프린팅(nanoimprinting) 및 e-빔 리소그래피에서 사용할 수 있다.

[0051]

코팅 공정 후에, 포토레지스트를 이미지 방식으로 노광시킨다. 노광은 통상적인 노광 장비를 사용하여 수행할 수 있다. 노광된 포토레지스트를 이어서 수성 현상제 중에 현상하여 처리된 포토레지스트를 제거한다. 현상제는 바람직하게는 예를 들면 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(TMAH)를 포함하는 알칼리 수용액이다. 현상제는 계면활성제(들)를 추가로 포함할 수 있다. 임의의 가열 단계를 현상 전에 그리고 노광 후에 공정으로 도입할 수 있다.

[0052]

포토레지스트를 코팅하고 이미지화하는 공정은 당해 분야의 숙련된 당업자에게 널리 공지되어 있고 사용되는 레지스트의 특정 유형에 대해 최적화된다. 이어서, 패턴화된 기판을 반사방지 막 또는 반사방지 코팅의 다층의 노광 부분을 제거하는데 적합한 에칭 챔버 내에서 에칭 가스 또는 가스 혼합물로 건식 에칭할 수 있고, 나머지 포토레지스트는 에칭 마스크로서 작용할 수 있다. 유기 반사방지 코팅을 에칭하기 위한 다양한 에칭 가스, 예컨대 O₂, CF₄, CHF₃, Cl₂, HBr, SO₂, CO 등을 포함하는 가스가 당해 분야에 공지되어 있다.

[0053]

상기에 언급된 문헌 각각은 모든 목적을 위해 이의 전문으로 본원에 참조문헌으로 인용되어 있다. 하기의 특정한 실시예는 본 발명의 조성물을 제조하고 이용하는 방법의 상세한 예시를 제공한다. 그러나, 이러한 실시예는 본 발명의 범위를 어떠한 방식으로든 제한 또는 한정하려는 것이 아니고, 본 발명을 실행하기 위해 배타적으로 이용되어야 하는 조건, 변수 또는 값을 제공하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

실시예

[0054]

하기 실시예에서 반사방지 코팅의 굴절률(n) 및 흡광율(k) 값은 제이.에이. 윌람 VASE32 타원계측기에서 측정하였다.

[0055]

중합체의 분자량은 젤 투과 크로마토그래피에서 측정하였다.

[0056]

실시예 1: 중합체의 합성

[0057]

니트로벤젠 10 ml 중에 용해된 퍼렌 1.8157 g(8.977×10^{-3} 몰), 1,3-아다만탄디올 1.51 g(8.977×10^{-3} 몰) 및 트리플산 0.15 g으로 구성된 용액을 제조하고, 이 용액을 환저 플라스크 내에 위치시키고, 질소로 천천히 펴징하

였다. 반응물을 오일 욕 내에서 100°C로 가열하고 이 온도에서 밤새 교반하였다. 이 시간 후에 반응 혼합물을 메탄올 500 ml 중에 침전시켰다. 회수된 고체를 공기 건조시킨 후, 사이클로헥사논 10 ml 중에 용해시키고 메탄올 중에 1회 이상 침전시켰다. 이러한 침전으로부터 분리된 물질을 사이클로헥사논 10 ml 중에 용해시키고 헥산 500 ml 중에 침전시켰다. 건조시킨 후, 중합체 1.94 g(58% 수율)을 회수하였다. 중합체는 2,200의 중량 평균 분자량(M_w) 및 2의 다분산도를 가졌다. 양성자 NMR은 1~3.2 ppm(아다만탄 단위), 7.3~9.2 ppm(페렌 단위)이었고, 적분시 3.75 내지 5의 비였으며, 이는 아다만틸 유도 단위가 과량 존재한다는 것을 나타낸다.

[0058] 막을 5 중량%에서의 사이클로헥사논과 중합체의 혼합물로부터 스피닝하고 110°C에서 베이킹하였다. 막은 193 nm에서 $n=1.68$ 및 $k=0.39$ 의 광학 특성을 가졌다.

실시예 2

[0060] 실시예 1의 중합체를 사용하여 용액을 제조하고 사이클로헥사논 중에 3 중량% 디페닐요오도늄 노나플레이트(열산 발생제, TAG) 및 10% TMOM-BP(가교결합제)를 추가로 포함하는 2.5 중량% 고용액으로서 제제화하였다. 이 용액을 1,500 rpm에서 3 분 동안 스플로터(스핀 코팅하고 250°C에서 1 분 동안 베이킹하였다. 250°C에서 1 분 동안 경화시킨 후, 막을 1 분 침지 시험에서 사이클로헥사논, PGMEA, PGME 또는 70/30 PGMEA와 PGME의 혼합물로 영향받지 않았다. 그러나, 이러한 경화 전에, 에지 비드 제거를 사이클로헥사논으로 수행하였다.

실시예 3: 중합체의 합성

[0062] 페렌(20.2 g, 0.1 몰), 1,3-아다만탄 디올(8.41 g, 0.05 몰) 및 클로로포름(100 g)을 교반기, 냉각기 및 열측정기(thermowatch)가 장착된 500 ml 플라스크 내에 위치시키고, 질소하에 실온에서 10 분 동안 혼합하였다. 페플루오로부탄(3.0 g)을 첨가하고 10 시간 동안 환류로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후 클로로포름(100 g) 및 물(100 g)을 첨가하고, 수 중의 25% 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(TMAH) 3.65 g 용액을 또한 첨가하고 30 분 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 분리 할때기로 옮기고 탈이온(DI) 수로 3회 추출하였다. 용매를 회전 증발기를 사용하여 증발시켜 매우 농축된 시럽을 만들고 메탄올 1.5 l 중에 희석하였다. 침전물이 형성되었고, 고체를 여과시키고 건조시켰다. 중합체를 클로로포름 74 g 중에 재용해시키고 헥산 1.5 l로부터 재침전시키고, 버크너(Buckner) 할때기를 통해 여과시키고 진공 오븐 내에서 건조시켰다. 수율은 65%이었고, 중량 평균 분자량(M_w)은 1,890이었으며, 다분산도는 1.85이었다.

실시예 4

[0064] 제제를 사이클로헥사논 중에 실시예 3의 중합체 2.5 g, 70:30 PGMEA:PGME 용액 중의 10% 용액으로서의 도데실벤젠설폰산(DBSA) 1.0 g 및 TMOM-BP(가교결합제) 0.25 g을 함유하는 5 중량% 고용액으로서 제조하였다. 이 용액을 1,500 rpm에서 3 분 동안 스피닝하고, 250°C에서 1 분 동안 베이킹하였다. 250°C에서 1 분 동안 경화시킨 후, 막을 1 분 침지 시험에서 사이클로헥사논, PGMEA, PGME 또는 70/30 PGMEA와 PGME의 혼합물로 영향받지 않았다. 그러나, 이러한 경화 전에, 에지 비드 제거를 70/30 PGMEA와 PGME의 혼합물로 수행하였다. 광학 특성을 측정하였고, 193 nm에서 $n=1.64$ 및 $k=0.55$ 인 것으로 밝혀졌다.

실시예 5: 중합체의 합성

[0066] 실시예 3을 단량체로서 페렌(20.2 g, 0.1 몰) 및 1,3-아다만탄 디올(16.8 g, 0.1 몰)을 사용하여 반복하였다. 중합체를 60%의 수율, 1,857의 중량 평균 분자량(M_w) 및 1.9의 다분산도로 수득하였다.

실시예 6

[0068] 제제를 사이클로헥사논 중에 실시예 5의 중합체 2.5 g, 70:30 PGMEA:PGME 용액 중의 10% 용액으로서의 DBSA 1.0 g 및 TMOM-BP(가교결합제) 0.25 g을 함유하는 5 중량% 고체로서 제조하였다. 이 용액을 1,500 rpm에서 3 분 동안 스피닝하고, 250°C에서 1 분 동안 베이킹하였다. 막을 250°C에서 1 분 동안 경화시킨 후, 막을 1 분 침지 시험에서 사이클로헥사논, PGMEA, PGME 또는 70/30 PGMEA와 PGME의 혼합물로 영향받지 않았다. 그러나, 이러한 경화 전에, 에지 비드 제거를 70/30 PGMEA와 PGME의 혼합물로 수행하였다. 막의 광학 특성을 측정하였고, 193 nm에서 $n=1.64$ 및 $k=0.50$ 인 것으로 밝혀졌다.

실시예 7: 중합체의 합성

[0070] 페렌(20.2 g, 0.1 몰), 1,3-아다만탄 디올(8.41 g, 0.05 몰), 2-메톡시에틸 에테르(150 g)를 교반기, 냉각기 및 열측정기가 장착된 500 ml 플라스크 내에 위치시키고, 질소하에 실온에서 10 분 동안 혼합하였다. 페플루오로부탄(3.0 g)을 첨가하고 10 시간 동안 환류로 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 메탄올

2 ℓ 중에 희석하였다. 침전물을 여과시켰다. 중합체를 헥산 중에 슬러리화하고, 여과시키고 헥산으로 세척하고 진공하에 건조시켰다. 건조 중합체를 클로로포름 중에 용해시키고 분리 깔때기로 옮긴 후, 물(500 g) 및 TMAH(수 중의 25%) 3.6 g을 첨가하였다. 유기 층을 DI 수로 3회 세척하였다. 클로로포름을 회전 증발기 내에서 증발 시킴으로써 용액을 농축시키고 헥산 2.0 ℓ로부터 침전시키고, 버크너 깔때기를 통해 여과시키고 진공 오븐 내에서 건조시켰다. 중합체의 수율은 55%이었고, 중량 평균 분자량(M_w)은 1,312이었으며, 다분산도는 1.72이었다.

[0071] 실시예 8

제제를 사이클로헥사논 46.35 g 중에 실시예 7의 중합체 2.5 g, 70:30 PGMEA:PGME 용액 중의 10% 용액으로서의 DBSA 1.0 g 및 TMOM-BP(가교결합제) 0.25 g을 함유하는 5 중량% 고체로서 제조하였다. 이 용액을 1,500 rpm에서 3 분 동안 스피닝하고, 250°C에서 1 분 동안 베이킹하였다. 막을 250°C에서 1 분 동안 경화시킨 후, 막을 1 분 침지 시험에서 사이클로헥사논, PGMEA, PGME 또는 70/30 PGMEA와 PGME의 혼합물로 영향받지 않았다. 그러나, 이러한 경화 전에, 애지 비드 제거를 70/30 PGMEA와 PGME의 혼합물로 수행하였다. 막의 광학 특성을 측정하였고, 193 nm에서 $n=1.64$ 및 $k=0.59$ 인 것으로 밝혀졌다.

[0073] 실시예 9: 중합체의 합성

[0074] 실시예 7을 피렌(20.2 g, 0.1 몰), 1,3-아다만탄 디올(16.8 g, 0.1 몰)로 반복하였고, 중합체를 50%의 수율, 1,312의 분자량(M_w) 및 1.61의 다분산도로 수득하였다.

[0075] 실시예 10

[0076] 제제를 사이클로헥사논 46.25 g 중에 실시예 9의 중합체 2.5 g, 70:30 PGMEA:PGME 용액 중의 10% 용액으로서의 DBSA 1.0 g 및 TMOM-BP(가교결합제) 0.25 g을 함유하는 5 중량% 고체로서 제조하였다. 이 용액을 1,500 rpm에서 3 분 동안 스피닝하고, 250°C에서 1 분 동안 베이킹하였다. 막을 250°C에서 1 분 동안 경화시킨 후, 막을 1 분 침지 시험에서 사이클로헥사논, PGMEA, PGME 또는 70/30 PGMEA와 PGME의 혼합물로 영향받지 않았다. 그러나, 이러한 경화 전에, 애지 비드 제거를 70/30 PGMEA와 PGME의 혼합물로 수행하였다. 막의 광학 특성을 측정하였고, 193 nm에서 $n=1.64$ 및 $k=0.51$ 인 것으로 밝혀졌다.

[0077] 실시예 11: 중합체의 합성

[0078] 피렌(10.2 g~0.05 몰) 및 1,3-아다만탄 디올(AD-디올, 3.0 g~0.017 몰), 디사이클로펜타디엔(DCPD, 6.5 g, 0.05 몰)을 교반기, 냉각기, 열측정기 및 N_2 유입구(sweep)가 장착된 500 ml 4구 환저 플라스크 내에 위치시켰다. 디글라임 150 g을 첨가하고 질소하에 10 분 동안 혼합하고 노나플루오로부탄 설피온(PFB) 3.0 g을 첨가하였다. 플라스크를 150°C에서 6 시간 동안 환류로 가열하였다. 반응 후에, 플라스크를 실온으로 냉각시키고 TMAH(수 중의 25%) 4 g을 첨가하였다. 혼합물을 1 시간 동안 교반하고 메탄올 3 ℓ 중에 희석하였다. 침전물이 형성되었고, 이를 버크너 깔때기를 통해 여과시키고 헥산으로 세척하고 진공하에 건조시켜 중합체 9.8 g(50% 수율)을 얻었다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

[0079] 광학 측정: (실시예 11로부터의) 중합체 0.125 g 및 사이클로헥사논 9.875 g을 20 ml 바이알 내로 계량하였다. 모든 물질이 용해될 때까지 혼합물을 혼합하였다. 이 균질한 용액을 0.2 μ m 막 필터로 여과시켰다. 이 여과된 용액을 4" 규소 웨이퍼에서 2,000 rpm에서 스픬 코팅하였다. 코팅된 웨이퍼를 핫플레이트에서 250°C에서 60 초 동안 베이킹하였다. 이어서, n 및 k 값을 제이.에이. 올람 코포레이티드에 의해 제조된 VASE Ellipsometer로 측정하였다. 막의 광학 상수 n 및 k 는 193 nm 방사선에 대해 각각 1.63 및 0.37이었다.

[0080] 실시예 12: 중합체의 합성

[0081] 피렌(20.2 g~0.1 몰) 및 1,3-아다만탄 디올(AD-디올, 3.30 g~0.02 몰), 디사이클로펜타디엔(DCPD, 13.2 g, 0.05 몰)을 교반기, 냉각기, 열측정기 및 N_2 유입구가 장착된 500 ml 4구 환저 플라스크 내에 넣었다. 디글라임 150 g을 첨가하고 질소하에 10 분 동안 혼합하고 노나플루오로부탄 3.0 g을 첨가하였다. 플라스크를 150°C에서 6 시간 동안 환류로 가열하였다. 반응 혼합물을 교반하면서 메탄올 3 ℓ 중에 첨가하고 1 시간 동안 혼합하였다. 침전물이 형성되었고, 이를 버크너 깔때기를 통해 여과시키고 진공하에 건조시켰다. 미정제 중합체를 분리하였다. 미정제 중합체를 클로로포름 100 ml 중에 용해시키고 TMAH(수 중의 25%) 4 g을 첨가하고 물로 3회 세척하였다. 유기 층을 수집하고 클로로포름을 진공하에 증발시키고 중합체를 최소량의 클로로포름 중에 재용해시키고 헥산 4 ℓ 중에 희석하였다. 침전물이 형성되었고, 이를 버크너 깔때기로 분리시키고 헥산으로 세척하고 진공하에 건조시켜 33% 수율을 얻었다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

[0082] 광학 측정: 중합체 0.125 g 및 사이클로헥사논 9.875 g을 20 ml 바이알 내로 계량하였다. 모든 물질이 용해될 때까지 혼합물을 혼합하였다. 이 균질한 용액을 0.2 μm 막 필터로 여과시켰다. 이 여과된 용액을 4" 규소 웨이퍼에서 2,000 rpm에서 스핀 코팅하였다.

[0083] 코팅된 웨이퍼를 핫플레이트에서 250°C에서 60 초 동안 베이킹하였다. 이어서, n 및 k 값을 제이.에이. 울람 코포레이티드에 의해 제조된 VASE Ellipsometer로 측정하였다. 막의 광학 상수 n 및 k는 193 nm 방사선에 대해 각각 1.62 및 0.34이었다.

[0084] 표 1은 실시예 11 및 12에 대한 합성 및 결과를 요약한 것이다.

표 1

[0085] 실시예 11 및 12에 대한 합성, 제제 및 결과

실시예	페렌	AD-디올	DCPD	산	Mw/pd	수율	n/k
11	0.05 몰	0.017 몰	0.05 몰	PFBS	3358/3.31	50%	1.63/0.37
12	0.1 몰	0.02 몰	0.1 몰	PFBS	5240/4.54	33%	1.62/0.34

[0086] Mw/pd - 중량 평균 분자량/다분산도

[0087] 실시예 13

[0088] 침지 시험: (실시예 11로부터의) 중합체 1.00 g, TMOM-BP 0.1 g, 70:30 PGMEA:PGME 중의 10% 용액으로서의 도데실벤젠설플론산:트리에틸아민 염(DBSA:E, TAG) 0.4 g, 사이클로헥사논 18.5 g을 30 ml 바이알 내로 계량하였다. 모든 물질이 용해될 때까지 혼합물을 혼합하였다. 이 균질한 용액을 0.2 μm 막 필터로 여과시켰다. 이 여과된 용액을 4" 규소 웨이퍼에서 2,000 rpm에서 스핀 코팅하였다. 코팅된 웨이퍼를 핫플레이트에서 250°C에서 60 초 동안 베이킹하였다. 베이킹한 후, 웨이퍼를 실온으로 냉각시키고 PGME 중에 30 초 동안 부분 침수시켰다. 웨이퍼의 $\frac{1}{2}$ 를 막 두께 변화에 대해 검사하였다. 효과적인 가교결합의 결과로서, 막 손실이 관찰되지 않았다.

[0089] 실시예 14

[0090] 침지 시험: (실시예 12로부터의) 중합체 1.00 g, TMOM-BP 0.1 g, 70:30 PGMEA:PGME 중의 10% 용액으로서의 DBSA:E TAG 0.4 g 및 사이클로헥사논 18.5 g을 30 ml 바이알 내로 계량하였다. 모든 물질이 용해될 때까지 혼합물을 혼합하였다. 이 균질한 용액을 0.2 μm 막 필터로 여과시켰다. 이 여과된 용액을 4" 규소 웨이퍼에서 2,000 rpm에서 스핀 코팅하였다. 코팅된 웨이퍼를 핫플레이트에서 250°C에서 60 초 동안 베이킹하였다. 베이킹한 후, 웨이퍼를 실온으로 냉각시키고 PGME 중에 30 초 동안 부분 침수시켰다. 웨이퍼의 $\frac{1}{2}$ 를 막 두께 변화에 대해 검사하였다. 효과적인 가교결합의 결과로서, 막 손실이 관찰되지 않았다.

[0091] 실시예 15: 중합체의 합성

[0092] 페렌(20.2 g~0.1 몰) 및 디사이클로펜타디엔(DCPD 6.61 g, 0.05 몰)을 교반기, 냉각기, 열측정기 및 N_2 유입구가 장착된 500 ml 4구 환자 플라스크 내에 넣었다. 디글라임 150 g을 첨가하고 질소하에 10 분 동안 혼합하고 노나플루오로부탄 설플론산 3.0 g을 첨가하였다. 플라스크를 150°C에서 6 시간 동안 환류로 가열하였다. 반응 혼합물을 교반하면서 메탄올 3 l 중에 첨가하고 1 시간 동안 혼합하였다. 침전물이 형성되었고, 이를 버크너 깔 때기를 통해 여과시키고 진공하에 건조시켰다. 미정제 중합체를 분리하였다. 미정제 중합체를 클로로포름 100 ml 중에 용해시키고 TMAH(수 중의 25%) 2 g을 첨가하고 물로 3회 세척하였다. 유기 층을 수집하고 클로로포름을 진공하에 증발시키고 최소량의 클로로포름 중에 재용해시키고 헥산 4 l 중에 희석하였다. 침전물을 버크너 깔 때기로 분리시키고 헥산으로 세척하고 진공하에 건조시켜 33% 수율을 얻었다. 결과는 표 2에 기재되어 있다.

[0093] 광학 측정: 상기 중합체 0.125 g 및 사이클로헥사논 9.875 g을 20 ml 바이알 내로 계량하였다. 모든 물질이 용해될 때까지 혼합물을 혼합하였다. 이 균질한 용액을 0.2 μm 막 필터로 여과시켰다. 이 여과된 용액을 4" 규소 웨이퍼에서 2,000 rpm에서 스핀 코팅하였다. 코팅된 웨이퍼를 핫플레이트에서 250°C에서 60 초 동안 베이킹하였다. 이어서, n 및 k 값을 제이.에이. 울람 코포레이티드에 의해 제조된 VASE Ellipsometer로 측정하였다. 막의 광학 상수 n 및 k는 193 nm 방사선에 대해 각각 1.58 및 0.29이었다.

[0094] 실시예 16: 중합체의 합성

[0095] 실시예 15를 피렌 0.1 몰로 반복하였고, 결과는 실시예 15 및 16에 대해 표 2에 기재되어 있다.

표 2

[0096] 실시예 15 및 16에 대한 합성, 제제 및 결과

실시예	피렌	DCPD	산	Mw/pd	수율	n 및 k
15	0.05 몰	0.05 몰	PFBS	5824/2.03	15%	1.58/0.29
16	0.1 몰	0.05 몰	PFBS	5244/1.85	15%	1.58/0.29

실시예 17

[0098] 침지 시험: (실시예 15로부터의) 중합체 1.00 g, TMOM-BP 0.1 g, 70:30 PGMEA:PGME 중의 10% 용액으로서의 DBSA:E TAG 0.4 g 및 사이클로헥사논 18.5 g을 30 ml 바이알 내로 계량하였다. 모든 물질이 용해될 때까지 혼합물을 혼합하였다. 이 균질한 용액을 0.2 μm 막 필터로 여과시켰다. 이 여과된 용액을 4" 규소 웨이퍼에서 2,000 rpm에서 스픈 코팅하였다. 코팅된 웨이퍼를 핫플레이트에서 250°C에서 60 초 동안 베이킹하였다. 베이킹한 후, 웨이퍼를 실온으로 냉각시키고 PGME 중에 30 초 동안 부분 침수시켰다. 웨이퍼의 $\frac{1}{2}$ 를 막 두께 변화에 대해 검사하였다. 효과적인 가교결합으로, 막 손실이 관찰되지 않았다.

실시예 18

[0100] 침지 시험: (실시예 16로부터의) 중합체 1.00 g, TMOM-BP 0.1 g, 10% 용액으로서의 DBSA:E TAG 0.4 g 및 사이클로헥사논 18.5 g을 30 ml 바이알 내로 계량하였다. 모든 물질이 용해될 때까지 혼합물을 혼합하였다. 이 균질한 용액을 0.2 μm 막 필터로 여과시켰다. 이 여과된 용액을 4" 규소 웨이퍼에서 2,000 rpm에서 스픈 코팅하였다. 코팅된 웨이퍼를 핫플레이트에서 250°C에서 60 초 동안 베이킹하였다. 베이킹한 후, 웨이퍼를 실온으로 냉각시키고 PGME 중에 30 초 동안 부분 침수시켰다. 웨이퍼의 $\frac{1}{2}$ 를 막 두께 변화에 대해 검사하였다. 효과적인 가교결합으로, 막 손실이 관찰되지 않았다.

[0101] 상기 실시예에서 수행된 용매 중의 침지 시험은 새로운 코팅 막이 가교결합되고 새로운 층 위에 코팅된 층의 코팅을 형성하도록 사용된 특정 용매 중에 불용성이라는 것을 보여준다. 포토레지스트를 반사방지 코팅(들) 위에 코팅하고 이미지화할 수 있다. 반사방지 코팅(들)을 이어서 전식 에칭할 수 있다.

실시예 19

[0103] 반사방지 코팅의 블랭킷(blanket) 에칭 속도는 표 3에 기재된 산화 및 불화탄소 농후 에칭 조건 둘 다를 이용하여 NE-5000 N(ULVAC)에서 측정하였다. 약 250 nm 두께를 갖는 반사방지 코팅 막(실시예 10 및 실시예 13) 및 193 nm 포토레지스트 AZ[®] AX1120P(AZ[®] Electronic Materials(미국 뉴저지주 소머빌 소재)로부터 구입가능)를 8 인치 규소 웨이퍼 위에 코팅하고 240°C에서 1 분 동안 베이킹하였다. 막의 VASE 분석에 의해 유도된 코쉬(Cauchy) 물질 의존 상수를 이용하는 Nanospec 8000 및 5점 검사에서의 각각의 막 두께 측정 프로그램을 20 초 에칭 전에 및 후에 수행하였다. 에칭 속도를 이어서 막 두께차를 에칭 시간으로 나눠 계산하였다.

[0104] 에칭 속도 마스킹 가능성은 하기 표 4 및 표 5에 에칭 속도 데이터로 보여진다. 피렌 수지 둘 다 193 nm 포토레지스트에 대해 훨씬 더 내식성인 것으로 보여진다.

표 3

[0105] 블랭킷 에칭 속도 시험에서 사용된 에칭 조건

에칭 조건	산화 조건	불화탄소 조건
가스	Cl ₂ /O ₂ /Ar, 24/6/25 SCCM	CF ₄ /O ₂ /Ar, 50/20/150 SCCM
공정 압력	1.6 Pa	5 Pa

[0106] 플레이트 온도: 20°C; RF 전력: 50 W 바이어스로 500 W.

표 4

[0107] 산화 조건을 이용한 에칭 속도

제제	에칭 속도(A/min)	상대 에칭 속도
실시예 10	1127.167	0.57
실시예 13	1159.233	0.58
AX1120P	1986.367	1.00

표 5

[0108] 불화탄소 조건을 이용한 에칭 속도

제제	에칭 속도(A/min)	상대 에칭 속도
실시예 10	1998.844	0.76
실시예 13	2099.333	0.80
AX1120P	2625.2	1.00

[0109] 실시예 20

[0110] 리소그래피

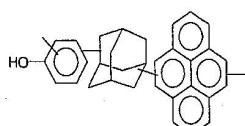
[0111] 화학 증착된 SiO_2 500 nm로 코팅된 8인치 웨이퍼를 막 제조에 대해 실시예에 기재된 것과 동일한 공정 조건을 이용하여 실시예 10으로부터의 코팅 300 nm로 코팅하였다. 규소 함유 바닥 반사방지 코팅인 S14를 실시예 10으로부터의 코팅 위에 코팅하고 240°C에서 60 초 동안 베이킹하여 경화시켰다. AZ ArF1120P 포토레지스트를 이어서 정상부에 코팅하고 100°C에서 30 초 동안 소프트 베이킹하였다. 포토레지스트를 193 nm 노광 도구를 사용하여 이미지 방식으로 노광시키고 베이킹하여 120°C에서 잠상을 증폭시킨 후, 0.26 N TMAH 수용액 중에 현상하였다.

[0112] 에칭

[0113] 이미지를 3의 이미지 전사 에칭 단계를 수행함으로써 SiO_2 로 전사하였다. 제1 단계는 이미지를 포토레지스트로부터 Si- 바닥 반사방지 코팅으로 전사하는 단계로, 표 3에서의 불화탄소 조건과 유사할 수 있는 불화탄소 유형의 에칭 화학을 이용한다. 제2 단계는 Si- 바닥 반사방지 코팅 이미지를 실시예 10의 피렌 코팅으로 전사하는 단계로, 표 3에서의 불화탄소 조건과 유사할 수 있는 산소 에칭 화학을 이용한다. 마지막 전사는 피렌 코팅으로부터 SiO_2 기판으로 전사하는 것이고 표 3에서의 불화탄소 조건과 유사한 불화탄소 유형의 에칭 화학을 이용한다. 전사 단계 사이에서 이전 마스크의 온화한 등방성 스트립을 수행할 수 있다.

[0114] 실시예 21

[0115] 폴리(피렌-코-페놀-코-아다만탄디올)의 합성



[0116]

[0117] 피렌(20.25 g~0.1 몰), 1,3-아다만탄 디올(16.8 g~0.1 몰) 및 폐놀(9.41 g~0.1 몰)을 교반기, 냉각기, 딘스탁 트랩(Dean Stark trap), 열측정기 및 N_2 유입구가 장착된 500 ml 4구 환저 플라스크 내에 넣었다. 디글라임 140 g 및 사이클로펜틸 메틸 에테르 40 g을 첨가하고 질소하에 10 분 동안 혼합하고 트리플루오로메탄 혈온 산 1.50 g을 첨가하였다. 플라스크를 140°C에서 3 시간 동안 환류로 가열하였다. 반응 후에, 플라스크를 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 메탄올 1.4 l 중에 희석하였고, 침전물이 형성되었고, 이를 버크너 깔때기를 통해 여과시키고 진공하에 건조시켰다. 미정제 중합체를 사이클로펜틸 메틸 에테르 중에 재용해시키고 물로 3회 세척한 후, 헥산 1.5 l 와 혼합하였고, 침전물이 형성되었다. 혼합물을 여과시키고 헥산으로 세척하고 진공하에

건조시켰고, 중합체 9.8 g이 45% 수율로 형성되었다.

[0118] 실시예 22 및 실시예 23

[0119] 반응을 표 6에 기재된 상이한 단량체 농도로 실시예 21에서처럼 반복하였다.

표 6

(페렌/아다만탄디올/페놀) 중합체

실시예/ 중합체	페렌	페놀	AD-디올	Mw/Pd	수율 (%)	n/k	ArF 희석제 중 의 중합체 용 해도
24/21	0.1 몰	0.1 몰	0.1 몰	2521/1.6	45	1.50/0.55	우수
25/22	0.1 몰	0.1 몰	0.1 몰	5085/2.5	59	1.52/0.57	우수
26/23	0.25 몰	0.25 몰	0.25 몰	3660/1.81	54	1.52/0.58	우수

[0121] ArF 희석제는 70:30 PGMEA:PGME이다.

[0122] 실시예 24 내지 실시예 26

[0123] 중합체 실시예 21 내지 중합체 실시예 23에 대한 n 및 k 값 측정: (실시예 21 내지 실시예 23으로부터의) 중합체 0.125 g 및 ArF 희석제(70:30 PGMEA:PGME) 9.875 g을 20 ml 바이알 내로 계량하였다. 모든 물질이 용해될 때까지 혼합물을 혼합하였다. 이 균질한 용액을 0.2 μm 막 필터로 여과시켰다. 이 여과된 용액을 4" 규소 웨이퍼에서 2,000 rpm에서 스핀 코팅하였다. 코팅된 웨이퍼를 핫플레이트에서 250°C에서 60 초 동안 베이킹하였다. 이어서, n 및 k 값을 제이.에이. 울람 코포레이티드에 의해 제조된 VASE Ellipsometer로 측정하였다. 193 nm 방사선에 대한 막의 광학 상수 n 및 k는 표 6, n/k 행에 기재되어 있다.

[0124] 조성물에 대한 가교결합 확인을 위한 침지 시험: (실시예 21 내지 실시예 23로부터 각각 제조된) 중합체 1.00 g, TMOM 0.1 g, 10% 용액으로서의 DBSA:E TAG 0.4 g 및 ArF 희석제 18.5 g을 30 ml 바이알 내로 계량하였다. 모든 물질이 용해될 때까지 혼합물을 혼합하였다. 이 균질한 용액을 0.2 μm 막 필터로 여과시켰다. 이 여과된 용액을 4" 규소 웨이퍼에서 2,000 rpm에서 스핀 코팅하였다. 코팅된 웨이퍼를 핫플레이트에서 250°C에서 60 초 동안 베이킹하였다. 베이킹한 후, 웨이퍼를 실온으로 냉각시키고 PGME 중에 30 초 동안 부분 침수시켰다. 웨이퍼의 $\frac{1}{2}$ 를 막 두께 변화에 대해 검사하였다. 실시예 21 내지 실시예 23의 PGMEA에 노출된 막에서 막 손실이 관찰되지 않았고, 따라서 막의 효과적인 가교결합이 존재하였다.

[0125] 실시예 27: 폴리(페렌-코-1-나프톨-코-아다만탄디올)의 합성

[0126] 페렌(20.25 g~0.1 몰) 및 1,3-아다만탄 디올(16.8 g~0.1 몰), 1-나프톨(14.4 g~0.1 몰)을 교반기, 냉각기, 딘스타크 트랩, 열측정기 및 N_2 유입구가 장착된 500 ml 4구 환저 플라스크 내에 넣었다. 디글라임 140 g 및 사이클로펜틸 메틸 에테르 40 g을 첨가하고 질소하에 10 분 동안 혼합하고 트리플루오로메탄 설피산 1.50 g을 첨가하였다. 플라스크를 140°C에서 3 시간 동안 환류로 가열하였다. 반응 후에, 플라스크를 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 메탄올 1.4 l 와 혼합하였고, 침전물이 형성되었다. 이 침전물을 베크너 깔때기를 통해 여과시키고 진공하에 건조시켰다. 미정제 중합체를 사이클로펜틸 메틸 에테르 중에 재용해시키고 물로 3회 세척한 후, 헥산 1.5 l 중에 혼합하였다. 침전물이 형성되었고, 이를 여과시키고 헥산으로 세척하고 진공하에 건조시켰다. 중합체 24.3 g을 47% 수율로 수득하였다. 중합체는 2,204의 중량 평균 분자량(Mw) 및 2.02의 다분산도를 가졌다.

[0127] 실시예 28: 폴리(페렌-코-1-나프톨-코-페놀-코-아다만탄 디올)의 합성

[0128] 페렌(10.1 g~0.05 몰) 및 1,3-아다만탄 디올(16.8 g~0.1 몰), 1-나프톨(7.2 g~0.05 몰) 및 페놀 9.4 g(0.1 몰)을 교반기, 냉각기, 딘스타크 트랩, 열측정기 및 N_2 유입구가 장착된 500 ml 4구 환저 플라스크 내에 넣었다. 디글라임 140 g 및 사이클로펜틸 메틸 에테르 40 g을 첨가하고 질소하에 10 분 동안 혼합하고 트리플루오로메탄 설피산 1.50 g을 첨가하였다. 플라스크를 140°C에서 3 시간 동안 환류로 가열하였다. 반응 후에, 플라스크를 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 메탄올 1.4 l 와 혼합하였고, 침전물이 형성되었다. 이 침전물을 베크너 깔때기를 통해 여과시키고 진공하에 건조시켰다. 미정제 중합체를 사이클로펜틸 메틸 에테르 중에 재용

해시키고 물로 3회 세척한 후, 헥산 1.5 ℥ 중에 희석하였다. 침전물이 형성되었고, 이를 여과시키고 헥산으로 세척하고 진공하에 건조시켰다. 중합체 16.0 g을 37% 수율로 수득하였고, 3,509의 중량 평균 분자량(Mw) 및 1.49의 다분산도를 가졌다.

[0129] 실시예 29: 폴리(안트라센-코-1-나프톨-코-페놀-코-아다만탄 디올)의 합성

[0130] 안트라센(8.9 g~0.05 몰) 및 1,3-아다만탄 디올(16.8 g~0.1 몰), 1-나프톨(7.2 g~0.1 몰) 및 페놀(9.4 g 0.1 몰)을 교반기, 냉각기, 딘스탁 트랩, 열측정기 및 N_2 유입구가 장착된 500 mL 4구 환저 플라스크 내에 넣었다. 디클라임 140 g 및 사이클로펜틸 메틸 에테르 40 g을 첨가하고 질소하에 10 분 동안 혼합하고 트리플루오로메탄 설피산 1.50 g을 첨가하였다. 플라스크를 140°C에서 3 시간 동안 환류로 가열하였다. 반응 후에, 플라스크를 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 메탄올 1.4 ℥ 와 희석하였고, 침전물이 형성되었다. 이 침전물을 베크너 깔때기를 통해 여과시키고 진공하에 건조시켰다. 미정제 중합체를 사이클로펜틸 메틸 에테르 중에 재용해시키고 물로 3회 세척한 후, 헥산 1.5 ℥ 중에 희석하였다. 침전물이 형성되었고, 이를 여과시키고 헥산으로 세척하고 진공하에 건조시켰다. 중합체 20.0 g을 50% 수율로 수득하였고, 2,946의 중량 평균 분자량(Mw) 및 1.57의 다분산도를 가졌다.

[0131] 실시예 30 내지 실시예 32

[0132] 실시예 24 내지 실시예 26의 조성물 및 공정은 실시예 27, 실시예 28 및 실시예 29로부터의 중합체를 사용하여 반복하였다. n 및 k 측정 및 침지 시험을 수행하였다. 결과는 표 7에 기재되어 있다.

표 7

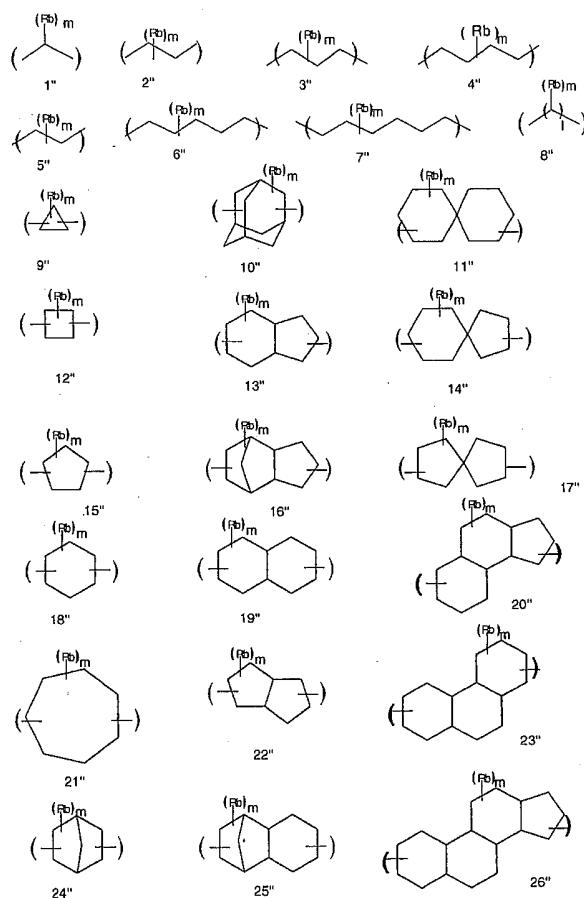
[0133] 실시예 27 내지 실시예 29의 중합체

실시예/ 중합체	Mw/Pd	수율(%)	n/k	침지 시험	ArF 희석제 중의 중합체 용해도
30/27	2204/2.02	47	1.52/0.37	우수	우수
31/28	3509/1.49	37	1.47/0.50	우수	우수
32/29	2946/1.57	50	1.47/0.47	우수	우수

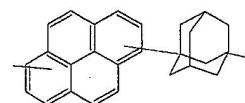
[0134] 침지 시험에서 우수는 막의 효과적인 가교결합을 의미한다.

도면

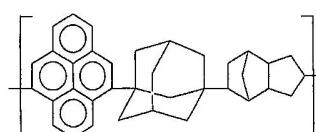
도면1



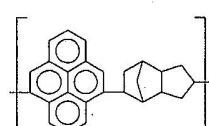
도면2



증합체 1



증합체 2



증합체 3

도면3

