



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0000111
(43) 공개일자 2012년01월03일

(51) Int. Cl.

G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/09 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7027434(분할)

(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년03월23일

심사청구일자 2011년11월24일

(62) 원출원 특허 10-2006-7022194

원출원일자(국제출원일자) 2005년03월23일

심사청구일자 2010년02월10일

(85) 번역문제출일자 2011년11월17일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2005/000773

(87) 국제공개번호 WO 2005/093513

국제공개일자 2005년10월06일

(30) 우선권주장

10/808,884 2004년03월25일 미국(US)

(71) 출원인

에이제트 일렉트로닉 머트리얼즈 유에스에이
코프.

미국 뉴저지주 08876 섬머빌 메이스터 애버뉴 70

(72) 발명자

수이 유

일본 시즈오카켄 오가사군 다이토초 키하마 3810
클래리언트 (재팬) 가부시키가이샤 나이

유 행��

미국 뉴저지주 08844 헬스 베로우 카프리콘 드라
이브 186 에이피티. 6

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희, 강승옥

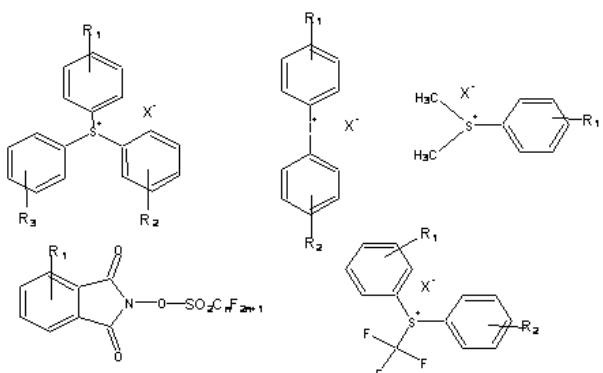
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 포지티브형 광이미지화 가능한 하부 반사 방지 코팅

(57) 요 약

본 발명은 수성 알칼리성 현상제 중에서 현상가능한 포지티브형 하부 광이미지화 가능한 반사 방지 코팅 조성물을 관한 것으로서, 상기 반사 방지 코팅 조성물은 발색단 기를 보유하는 하나 이상의 반복 단위 및 히드록실 및/ 또는 카르복실기를 보유하는 하나의 반복 단위를 포함하는 중합체, 비닐 에테르 말단화 가교체, 및 임의로는, 광산 발생제 및/또는 산 및/또는 발열성 산 발생제를 포함한다. 본 발명은 또한 이러한 조성물을 이용하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

캉 웬빙

일본 시즈오카켄 오가사군 다이토초 키하마 3810
클래리언트 (재팬) 가부시키가이샤 나이

네이서 마크 오

미국 뉴저지주 08889 화이트하우스 스테이션 인디
언 퍼처스 12

가타야마 토모히데

일본 시즈오카켄 오가사군 다이토초 키하마 3810
클래리언트 (재팬) 가부시키가이샤 나이

덩-리 슈지 에스

미국 뉴저지주 08876 브랜치버그 윈스롭 드라이브
9

히시다 아리타카

미국 뉴저지주 07921 베드민스터 웨스트콧 코트 50

오버랜더 조셉 이

미국 뉴저지주 08865 필립스버그 웨스포드 코트 31

토우키 페드햇 에이

미국 뉴저지주 08822 플레밍تون 유잉 드라이브 10

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 하부 광이미지화 가능한 반사 방지 코팅 조성물의 코팅을 형성시키는 단계로서, 이때 상기 조성물은 수성 알칼리성 현상제 중에서 현상될 수 있고, 하나 이상의 발색단 기 및 하나 이상의 히드록실기 및/또는 카르복실기를 보유하는 중합체, 및 비닐 에테르 말단화 가교체를 포함하는 것인 단계;
 - b) 반사 방지 코팅을 소성시키는 단계;
 - c) 하부 코팅 상에 상부 포토레지스트층의 코팅을 제공하는 단계;
 - d) 포토레지스트층 및 하부 코팅층을 동일한 과장의 화학 방사선에 이미지 방식으로 노광시키는 단계;
 - e) 기판 상에 포토레지스트층 및 하부 코팅층을 노광후 소성시키는 단계; 및
 - f) 포토레지스트층 및 하부 코팅층을 알칼리성 수용액으로 현상하여 포토레지스트층 및 방사 방지 코팅층에 패턴을 형성하는 단계
- 를 포함하는 포지티브형 이미지 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 발색단 기는 중합체에 화학적으로 결합하며, 방향족 탄화수소 고리, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 안트라실기, 치환 또는 비치환된 페난트릴기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 산소, 질소, 황, 및 이의 혼합물로부터 선택되는 혼테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 혼테로시클릭 방향족 고리로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 발색단 기는 중합체에 화학적으로 결합하며, 치환 또는 비치환된 안트라실기인 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 반사 방지 코팅 조성물을 코팅한 후에 그리고 소성시키기 전에 에지 비드(edge bead)의 제거 단계를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 반사 방지 코팅은 소성 단계 후 포토레지스트층을 코팅하기 전에는 유기 용매 및 알칼리성 수용액에 불용성이 되며, 화학 방사선에 노광시킨 후 포토레지스트층 및 하부 반사 방지 코팅층을 현상하기 전에는 알칼리성 수용액에 가용성이 되는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 이미지 방식 노광이 50 nm 내지 450 nm 범위인 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 현상제가 테트라메틸암모늄 히드록시드인 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 히드록실기 및/또는 카르복실기를 포함하는 반사 방지 코팅의 반복 단위는 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알콜, 히드록시스터렌, 히드록시스터렌과 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올을 포함하는 비닐 단량체와의 공중합체에서 선택된 단량체로부터 유도되는 것인 방법.

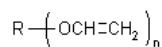
청구항 9

제1항에 있어서, 반사 방지 코팅 조성물의 발색단 기 및 히드록실기 및/또는 카르복실기는 동일한 반복 단위 내

에 존재하는 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 비닐 에테르 말단화 가교제가 하기 화학식으로 나타내는 것인 방법:



상기 식 중, R은 (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 탄화수소로부터 선택되며; $n \geq 2$ 이다.

청구항 11

제1항에 있어서, 반사 방지 코팅 조성물이 산 또는 열적 산 발생제(thermal acid generator)를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 산 또는 열적 산 발생제로부터 유도된 산은 1.0 초파의 pK_a 를 가지는 것인 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 열적 산 발생제로부터 유도된 산은 220°C 미만의 온도에서 반사 방지 코팅으로부터 제거되는 것인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 반사 방지 코팅 조성물이 염료를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 반사 방지 코팅 조성물이 0.1 내지 1.0 범위의 k 값을 가지는 것인 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 반사 방지층은 포토레지스트 두께 미만의 두께를 가지는 것인 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규의 포지티브형이고, 광이미지화 가능하며, 수성의 현상 가능한 반사 방지 코팅 조성물, 및 반사성 기판 및 포토레지스트 코팅 사이에 신규한 반사 방지 코팅 조성물의 박층을 형성함으로 인한 이미지 처리 방법에 있어서 이의 용도에 관한 것이다. 이러한 조성물은 포토리소그래피 기법 특히, 극자외선 방사선에 노광시켜야 하는 기술에 의하여 반도체 장치를 제조하는데 특히 유용하다. 이러한 코팅은 에지 비드(edge bead) 제거 기로서 사용을 위해 적절하다.

배경기술

[0002] 포토레지스트 조성물은 소형화된 전기 부품 제조를 위한 마이크로리소그래피 방법 예컨대, 컴퓨터 칩 및 집적회로 제조에 사용된다. 일반적으로, 이러한 방법에서는 처음에 포토레지스트 조성물의 박막 코팅 필름이 기판 예컨대, 집적 회로 제조에 사용되는 규소 웨이퍼에 도포된다. 이후 코팅된 기판은 포토레지스트 조성물중 잔류하는 임의의 용매를 증발시키고 코팅을 이 기판에 고정시키기 위하여 소성된다. 그 다음, 소성되어 코팅된 기판의 표면은 방사선에 이미지 방식으로(image-wise) 노광된다.

[0003] 이러한 방사선 노광은 코팅된 표면의 노광된 영역을 화학적으로 변형시킨다. 가시 광선, 자외(UV) 광선, 전자빔 및 X-선 복사 에너지는 오늘날 마이크로리소그래피 방법에서 일반적으로 사용되는 방사선의 종류이다. 이와같이

이미지 방식으로 노광 후, 코팅된 기판은 현상 용액으로 처리되어 포토레지스트의 방사선-노광된 영역 또는 노광되지 않은 영역을 용해 및 제거한다.

[0004] 포토레지스트 조성물에는 두가지 유형 즉, 네가티브형(negative-working) 조성물 및 포지티브형(positive-working) 조성물이 존재한다. 포지티브형 포토레지스트 조성물이 이미지 방식으로 방사선에 노광될 때, 이 방사선에 노광된 포토레지스트 조성물의 영역은 현상 용액에서 가용성으로 되고, 포토레지스트 코팅의 노광되지 않은 영역은 이러한 용액에 비교적 불용성이 된다. 그러므로, 노광된 포지티브형 포토레지스트를 현상제로 처리하면, 포토레지스트 코팅의 노광된 영역이 제거되고 코팅 중 포지티브 이미지를 형성하게 되어, 그 결과 포토레지스트 조성물이 증착된 표면의 밑에 존재하는 표면의 목적 부분이 노광된다. 네가티브-작용성 포토레지스트에 있어서, 현상제는 노광되지 않은 부분을 제거한다.

[0005] 반도체 장치의 소형화 추세로 인하여 보다 짧은 파장의 방사선에 민감성인 신규한 포토레지스트와, 이러한 소형화와 관련된 문제점들을 극복하기 위하여 정교한 다층 시스템을 모두 사용하게 되었다.

[0006] 고해상도의, 화학적으로 증폭된, 극자외선(100~300 nm) 포지티브 및 네가티브 톤(tone)의 포토레지스트는 0.25 마이크론 미만의 기하학적 형상을 갖는 이미지를 패턴화시킬 수 있다. 소형화를 상당히 촉진시키는 주요 극자외선(UV) 노광 기술에는 2 가지가 있으며, 이 기술에서는 248 nm 및 193 nm에서 방사선을 방사시키는 레이저가 사용된다. 이러한 포토레지스트의 예는 본원에 참고용으로 인용되어 있는 다음의 특허 문헌 즉, 미국 특허 제 4,491,628호, 등 제5,350,660호, 유럽 특허 제794458호 및 영국 특허 제2320718호에 제시되어 있다. 248 nm 용의 포토레지스트는 통상적으로 치환된 폴리히드록시스테렌 및 이의 공중합체를 주성분으로 한다. 다른 한편, 193 nm 노광용의 포토레지스트는 방향족 화합물이 상기 파장에서 불투명하기 때문에 비-방향족의 중합체를 필요로 한다. 일반적으로, 비시클릭 탄화수소는 중합체에 혼입되어 방향성 작용기를 제거함으로써 에칭 내성이 변하게 된다. 더욱이, 짧은 파장에서는 기판로부터 반사되는 경우, 포토레지스트의 리소그래피 성능에 점차적으로 악영향을 미치게 된다. 따라서, 이러한 파장에서 반사 방지 코팅은 매우 중요하다.

[0007] 포토리소그래피에 있어서 흡광성이 매우 큰 반사 방지 코팅을 사용하는 것은 매우 반사성이 큰 기판로부터의 빛이 재귀 반사됨으로 인한 문제점을 줄이는 보다 간단한 방법이다. 하부 반사 방지 코팅은 기판상에 도포되고, 그 후 포토레지스트 층은 반사 방지 코팅의 상부에 도포된다. 포토레지스트는 이미지 방식으로 노광되어 현상된다. 노광된 영역에 있는 반사 방지 코팅은 이후 통상적으로 에칭되므로, 상기 포토레지스트 패턴은 기판에 전사된다. 당업계에 공지되어 있는 대부분의 반사 방지 코팅은 건식 에칭되도록 디자인된다. 반사 방지 필름의 에칭 속도는 포토레지스트의 에칭 속도에 비하여 빨라야 하므로, 반사 방지 필름은 에칭 과정 중 레지스트 필름을 과도하게 상실하지 않으면서 에칭된다. 반사 방지 코팅에는 2가지 유형 즉, 무기 코팅 및 유기 코팅이 있다. 그러나, 이와 같은 코팅의 2가지 유형들은 지금까지 건식 에칭에 의하여 제거되도록 디자인되어 왔다.

[0008] 또한, 반사 방지 코팅의 건식 에칭 속도가 반사 방지 코팅의 상부에 코팅되어 있는 포토레지스트의 에칭 속도와 유사하거나 또는 그보다 느릴 경우, 포토레지스트 패턴은 손상 입을 수 있거나, 또는 기판에 정확하게 전사되지 않을 수 있다. 유기 코팅을 제거하기 위한 에칭 조건도 또한 기판을 손상시킬 수 있다. 그러므로, 에칭으로 인한 손상에 영향을 받는 복합 반도체 유형 기판에 특이적으로 건식 에칭될 필요가 없는 하부 유기 반사 방지 코팅이 필요하다.

[0009] 본 출원의 신규한 방법은, 건식 에칭에 의하여 제거될 수 있기 보다는 알칼리 수용액에 의하여 현상될 수 있는, 흡광성, 광이미지화 가능한 포지티브 작용성의 하부 반사 방지 코팅을 사용하는 것이다. 하부 반사 방지 코팅의 수중 제거는 코팅의 건식 에칭 속도에 관한 조건이 필요없고, 비용 집약적 건식 에칭 공정 단계수를 줄일 뿐만 아니라, 건식 에칭에 의하여 유발되는 기판을 손상시키지 않는다. 본 발명의 흡광성 하부 반사 방지 코팅 조성물은 가교 화합물 및 중합체를 함유한다. 코팅을 경화시킨 후, 이를 상부 포지티브 포토레지스트를 노광시키는데 사용되는 것과 동일한 파장의 빛에 노광시키면, 포토레지스트를 현상시키는데 사용되는 것과 동일한 현상제 중에서 이미지를 형성시킬 수 있게 된다. 이 방법은 공정의 다수 단계들을 생략함으로써 리소그래피 과정을 매우 단순화시킨다. 반사 방지 코팅이 감광성이므로, 반사 방지 코팅의 제거 정도는 잠재적 광이미지에 의하여 한정되며, 이를 통하여 반사 방지 코팅 중에 잔류하는 포토레지스트 이미지의 묘사가 용이하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이중층 구조의 포토레지스트는 예를 들어 미국 특허 제4,863,827호에 공지되어 있으나, 상부 및 하부 포토레지

스트에 대하여 각각 상이한 2개의 과장에 노광시켜야 하고, 이로써 리소그래피의 공정을 복잡하게 만든다.

[0011] 반사 방지 코팅 조성물에 관하여 개시된 특허는 다수 존재하지만, 이를 코팅은 모두 현상 수용액에 불용성으로서 경화되기 때문에, 건식 애칭에 의하여 제거되어야 한다. 미국 특허 제5,939,236호에는 중합체, 산 또는 발열성 산 발생제, 그리고 광산(photoacid) 발생제를 함유하는 반사 방지 코팅에 관하여 기술되어 있다. 그러나, 이 필름은 완전히 가교되어 알칼리성 현상 수용액 중에서 완전히 불용성이된다. 상기 필름은 플라즈마 가스 애칭에 의하여 제거된다. 기타 반사 방지 코팅에 관한 특허의 예로서는 미국 특허 제5,886,102호, 동 제6,080,530호 및 동 제6,251,562호가 있다.

[0012] 미국 특허 제4,910,122호에는 수성의 현상 가능한 반사 방지 코팅에 관하여 개시되어 있으나, 전체 필름의 용해도는 소성 조건에 따라서 조절된다. 이와 같은 반사 방지 코팅은 광이미지 형성이 불가능하므로, 필름내에는 명백하게 한정되어 있는 가용성 및 불용성 영역이 존재하지 않는다. 반사 방지 코팅의 용해는 소성 조건에 의하여 조절되므로, 상기 반사 방지 코팅은 현상액의 노르말농도와 현상 시간에 매우 민감성일 뿐만 아니라, 해상도도 떨어지게 된다. 노르말농도가 높은 현상액 및/또는 오랜 현상 시간은 반사 방지 코팅을 필요 이상으로 제거한다.

[0013] 그러나, 반사 방지 코팅을 사용하여 포토레지스트에 이미지를 형성시키는 다른 방법은 미국 특허 제5,635,333호에 개시되어 있으나, 반사 방지 코팅은 포토레지스트와 동시에 현상되지는 않는다.

[0014] 미국 특허 제5,882,996호에는 현상제 가용성 반사 방지 코팅 중간층이 사용되는 경우에 이중의 물결 무늬 접속부를 패턴화시키는 방법에 관하여 기술되어 있다. 반사 방지 코팅은 2개의 포토레지스트 층간에 형성되어 있고, 그의 바람직한 두께는 300~700 Å이며, 굴절률은 1.4~2.0이고, 수용성이다. 반사 방지 코팅은 광이미지 형성 가능한은 아니며, 반사 방지 코팅의 화학적 특성에 관하여는 기술되어 있지 않다.

[0015] 다른 화학 특성을 이용한 산 민감성 반사 방지 코팅에 관하여는 미국 특허 제6,110,653호, 제6,319,651호, 제6,054,254호 및 제2004/0018451호에 개시되어 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 신규한 반사 방지 조성물은 광이미지화 가능한, 수성 알칼리 현상성, 포지티브형 반사 방지 코팅에 관한 것이다. 본 발명의 반사 방지 코팅 조성물은, 기판으로부터 포토레지스트에서의 반사를 막지하기 위해 포지티브형 포토레지스트층을 도포하기 전에 기판 상에 코팅한다. 반사 방지 코팅의 고체 성분들이 통상적인 포토레지스트 용매에 가용성이어서 코팅을 형성할 수 있고, 또한 에지 비드 제거기 용매와 상용성이다. 에지 비드 제거기 용매는 스펀 코팅 공정 동안 형성된 반사 방지 코팅의 에지 상의 이물질(build-up)을 제거하는데 사용된다. 상기 반사 방지 코팅은 그 위에 도포된 상부 포토레지스트층과 동일한 과장의 화학 방사선에서 이미지화 가능하고, 또한 통상적으로 포토레지스트를 현상하는데 사용하는 것과 동일한 수성 알칼리성 현상액으로 현상가능하다. 단일의 노광 단계와 단일의 현상 단계를 병행하면, 리소그래피 공정을 상당히 단순화시키게 된다. 뿐만 아니라, 수성의 현상 가능한 반사 방지 코팅은 방향성 작용기를 포함하지 않는 포토레지스트 예컨대, 193 nm 및 157 nm에 노광시킬때 사용되는 포토레지스트로 이미지 형성하는데 매우 바람직하다.

발명의 효과

[0017] 신규의 조성물은 포토레지스트로부터 기판로 이미지를 우수하게 전사시킬 수 있으며, 또한 흡광성이 우수하여 포토레지스트에 반사성 노칭 및 선폭 변화 또는 스탠딩 웨이브(standing wave)가 발생되지 않도록 한다. 또한, 반사 방지 코팅과 포토레지스트 필름간은 상호 혼합되지 않는다. 반사 방지 코팅은 또한 용액 안정성이 우수하여 품질이 우수한 코팅 박막을 형성하는데, 여기서 우수한 품질의 코팅 박막은 리소그래피에 있어서 특히 유리하다. 이미지 형성 과정에서 반사 방지 코팅이 포토레지스트와 함께 사용될 때, 기판을 손상시키지 않고 선명한 이미지를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 광활성 화합물, 즉 광산 발생제의 구조의 예를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

발명의 개요

[0020]

본 발명은 수성 알칼리성 현상제 중에서 현상될 수 있는 포지티브형 하부 광이미지화 가능한 반사 방지 코팅 조성물로서, 상기 반사 방지 코팅 조성물은 발색단 기를 보유하는 하나 이상의 반복 단위 및 히드록실 및/또는 카르복실기를 보유하는 하나의 반복 단위를 포함하는 중합체, 비닐 에테르 말단화 가교제, 및 임의로는, 광산 발생제를 포함하는 것인 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 산 또는 발열성 산 발생제, 바람직하게는 산 또는 발열성 산 발생제로부터 생성된 산이 1.0 이상의 pKa를 갖는 것인 산 또는 발열성 산 발생제를 포함할 수 있다. 본 발명은 또한 특히 에지 비드 제거 단계를 이용하여, 본 발명의 반사 방지 조성물을 이용한 이미지화 방법에 관한 것이다.

[0021]

발명의 상세한 설명

[0022]

본 발명은 신규한 흡광성이고, 광이미지 가능하며 수성 현상성 포지티브형 반사 방지 코팅 조성물에 관한 것으로서, 본 조성물은 히드록실 및/또는 카르복실기를 보유하는 하나 이상의 반복 단위 및 흡광성 발색단을 갖는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 중합체, 비닐 에테르 말단화 가교제, 및 임의로는, 광산 발생제를 포함한다. 바람직하게는 중합체는 알칼리 가용성 및 수용성이다. 본 발명은 또한 특히 약 50 nm 내지 약 450 nm의 방사선에 대한 이러한 조성물을 이용하는 방법에 관한 것이다.

[0023]

본 발명의 반사 방지 코팅 조성물은, 포토레지스트에서 기판로부터의 반사를 방지하기 위하여, 기판상에 그리고 포지티브 포토레지스트 밑에 코팅된다. 이러한 반사 방지 코팅은 상부 포토레지스트에 대한 광파장과 동일한 광파장으로 광이미지를 형성시킬 수 있을 뿐만 아니라, 통상적으로 포토레지스트를 현상하는데 사용되는 것과 동일한 수성 알칼리 현상 용액으로 현상 가능하여, 반사 방지 코팅에 패턴을 형성한다. 반사 방지 코팅 조성물은 중합체, 가교제 및, 임의로는, 광산 발생제를 포함한다. 반사 방지 코팅 조성물은 반사성 기판상에 코팅한다. 이후 스펀 공정 동안 형성될 수 있는 에지 비드는 중합체가 에지 비드 제거기로서 사용되는 용매 중에 여전히 가용성이기 때문에, 에지 비드 제거 용매를 이용하여 제거될 수 있다. 이후 코팅은 소성시켜 코팅 용액의 용매를 제거하고, 또한 층들 사이에 상호 혼합의 정도를 방지, 또는 최소화하여 상기 코팅을 수성 알칼리성 현상액 중에 불용성으로 하기 위해, 코팅을 가교시킨다. 이론에 구속되지 않더라도, 소성 단계 동안 가교제, 특히 비닐 에테르 말단기를 포함하는 화합물과 반사 방지 코팅 내에 히드록실기 및/또는 카르복실기를 보유하는 중합체 사이에 반응이 발생하여, 코팅 내에 산 불안정기를 형성하는 것으로 생각된다. 소성 및 경화 후, 반사 방지 코팅은 본질적으로 알칼리성 현상액과 포토레지스트 용매 모두에 불용성이다.

[0024]

이후 포지티브형 포토레지스트를 경화된 반사 방지 코팅의 상부에 코팅하고 소성시켜 포토레지스트 용매를 제거한다. 포토레지스트의 코팅 두께는 일반적으로 밑에 존재하는 반사 방지 코팅보다 두껍다. 포토레지스트 및 반사 방지 코팅 둘 다는 노광되기 이전에는, 포토레지스트의 수성 알칼리 현상 용액 중에서 불용성이다. 산이 상부 포토레지스트 및 하부 반사 방지 코팅 모두에서 생성될 경우, 이후 이중 시스템은 하나의 단계에서 방사선에 이미지 방식으로 노광된다. 광산 발생제가 반사 방지 코팅에 존재하는 경우, 이는 광용해된다. 광산 발생제가 반사 방지 코팅에 존재하지 않는 경우, 산은 포토레지스트로부터 반사 방지 코팅으로 확산될 수 있다. 추후의 소성 단계에서, 노광 영역에서 가교 부위를 갖는 반사 방지 코팅의 중합체(산 불안정기)는 광발생된 산의 존재 하에 탈가교되어, 중합체와 반사 방지 코팅을 수성 알칼리성 현상액 중에서 가용성으로 만든다. 이후의 현상 단계는 포지티브형 포토레지스트 및 반사 방지 코팅 모두의 노광된 영역을 용해시켜, 추가 처리를 위해 기판을 깨끗하게 만들게 된다.

[0025]

본 발명의 신규한 방법에 유용한 신규한 반사 방지 코팅은 가교제, 중합체, 및 임의로는, 광산 발생제를 포함한다. 중합체는 히드록실기 및/또는 카르복실기를 보유하는 하나 이상의 단위 및 흡광성 발색단을 갖는 하나 이상의 단위를 포함한다. 흡광성 발색단은 코팅의 소성 공정 동안 유리 염료의 분해 또는 승화를 피하기 위해, 조성물 내에 유리 염료가 되지 않고, 중합체 사슬 내에 결합한다.

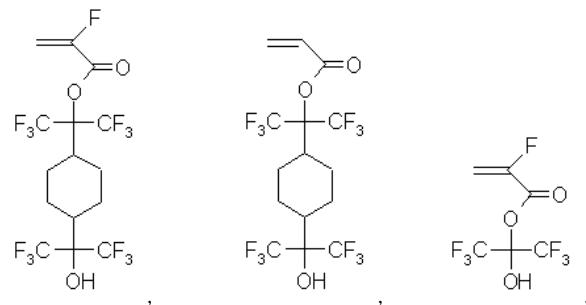
[0026]

본 발명의 반사 방지 코팅의 중합체는 히드록실기 및/또는 카르복실기를 보유하는 하나 이상의 단위와 흡광성 발색단을 갖는 하나 이상의 단위를 포함한다. 흡광성 발색단의 예로서는, 각 고리마다 3~10개의 원자가 존재하는 1~4개의 분리 또는 융합된 고리를 보유하는 탄화수소 방향족 부분 및 헤테로시클릭 방향족 부분이 있다. 히드록실기 및/또는 카르복실기를 보유하는 단량체와 중합될 수 있는 흡광성 발색단을 보유하는 단량체의 예로서는 치환 및 비치환된 페닐, 치환 및 비치환된 안트라실, 치환 및 비치환된 페난트릴, 치환 및 비치환된 나프틸, 헤테로원자 예컨대, 산소, 질소, 황 또는 이들의 조합체를 함유하는 치환 및 비치환된 헤테로시클릭 고리, 예컨대, 피롤리디닐, 피라닐, 피페리디닐, 아크리디닐, 쿠놀리닐을 포함하는 비닐 화합물이 있다. 치환체는 임의의 히드로카르빌기일 수 있으며, 추가로 산소, 질소, 황 또는 이들의 조합체와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있다. 이러한 기들의 예로서는 (C₁-C₁₂) 알킬렌, 에스테르, 에테르 등이 있다. 미국특허 제6,114,085호, 미국특허 제

5,652,297호, 미국특허 제5,981,145호, 미국특허 제6,187,506호, 미국특허 제5,939,236호, 및 미국특허 제5,935,760호에 기술된 기타 발색단을 사용할 수 있으며, 이들 문헌 모두 본원에 참고로서 포함된다. 바람직한 발색단 단량체는 치환 및 비치환 폐닐, 치환 및 비치환 안트라실 및 치환 및 비치환 나프틸의 비닐 화합물이 있으며; 더욱 바람직한 단량체로서는 스티렌, 히드록시스티렌, 아세톡시스티렌, 비닐 벤조에이트, 비닐 4-tert-부틸벤조에이트, 에틸렌 글리콜 폐닐 에테르 아크릴레이트, 폐녹시프로필 아크릴레이트, N-메틸 말레이미드, 2-(4-벤조일-3-히드록시페녹시)에틸 아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트, 폐닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트, 9-비닐안트라센, 2-비닐나프탈렌, N-비닐프탈이미드, N-(3-히드록시)폐닐 메타크릴아미드, N-(3-히드록시-4-히드록시카르보닐폐닐아조)폐닐 메타크릴아미드, N-(3-히드록실-4-에톡시카르보닐폐닐아조)폐닐 메타크릴아미드, N-(2,4-디니트로페닐아미노페닐) 말레이미드, 3-(4-아세토아미노페닐)아조-4-히드록시스티렌, 3-(4-에톡시카르보닐폐닐)아조-아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-히드록시페닐)아조-아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-설포페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트의 테트라하드로암모늄 설페이트염 및 이와 동등한 구조들이 있다. 적당한 노광 파장을 흡수하는 임의의 발색단이 단독으로 사용될 수 있거나 또는 기타 발색단과 함께 사용될 수 있다는 사실은 본 발명의 범위 내에 있다.

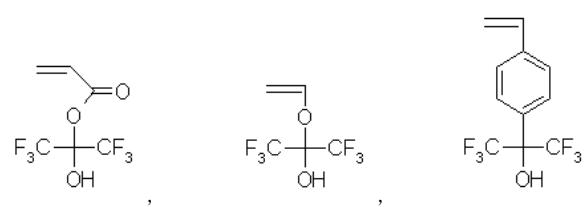
[0027]

신규한 본 발명의 중합체는 히드록실기 및/또는 카르복실기를 보유하는 하나 이상의 단위를 포함하여 알칼리 용해성, 및 가교 부위를 제공한다. 중합체의 하나의 기능은 우수한 품질의 코팅을 제공하는 것이고, 또 다른 기능은 이미지화 공정 동안 반사 방지 코팅의 용해도를 변화시키는 것이다. 중합체중 히드록실기 또는 카르복실기는 용해도 변화에 필수적인 성분들 중 하나를 제공한다. 중합시 이러한 단위를 제공하는 단량체의 예로서는 제한이 없으나, 히드록실기 및/또는 카르복실기를 함유하는 치환 또는 비치환 비닐 단량체, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알콜, 히드록시스티렌, 1,1',2,2',3,3'-헥사플루오로-2-프로파놀을 함유하는 비닐 단량체가 있지만, 상기 중합체를 알칼리 가용성이 되도록, 바람직하게는 수용성이 되도록 만드는 임의의 단량체도 사용할 수 있다. 중합체는 히드록실기 및/또는 카르복실기를 함유하는 단량체 단위의 혼합물을 포함할 수 있다. 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올기를 함유하는 비닐 단량체는 하기 구조 (1) 내지 (6)으로 나타내는 화합물 및 이들의 치환된 동등물로 예시된다.



[0028]

(1) (2) (3)



[0029]

(4) (5) (6)

따라서, 중합체는 히드록실기 또는 카르복실기를 함유하는 단량체와 흡광성 발색단을 함유하는 단량체를 중합시켜 합성될 수 있다. 대안적으로, 알칼리 가용성 중합체는 히드록실기 또는 카르복실기를 제공하는 화합물 및 흡광성 발색단을 제공하는 화합물과 반응할 수 있다. 최종 중합체중 히드록실기 또는 카르복실기를 함유하는 단위(들)의 몰%는 5 내지 95의 범위, 바람직하게는 10 내지 90 범위, 및 보다 바람직하게는 20 내지 80 범위일 수 있고, 최종 중합체중 흡광성 발색단의 몰%는 5 내지 95의 범위, 바람직하게는 10 내지 90 범위, 보다 바람직하게는 20 내지 80 범위일 수 있다. 히드록실기 또는 카르복실기가 흡광성 발색단에 결합되거나 또는 발색단이 히드록실기 또는 카르복실기에 결합되는 것은 본 발명의 범위내에 있으며, 즉 상기 기들 모두는 동일한 단위 내에 존재한다. 예로서, 상기 기술된 발색단 기는 웬던트 히드록실기 및/또는 카르복실기를 가질 수 있으며, 또는 발

색단 기 및 히드록실기 및/또는 카르복실기는 동일한 기에 결합된다.

[0033]

히드록실기 및/또는 카르복실기를 함유하는 단위 및 흡광성 발색단을 함유하는 단위 이외에, 중합체는 다른 단량체성 단위를 함유할 수 있으며, 이러한 단위는 다른 바람직한 특성을 제공할 수 있다. 제3 단량체의 예로서는 $-CR_1R_2-CR_3R_4-$ 가 있는데, 여기서 $R_1 \sim R_4$ 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 , $NHCOOZ$, SO_2NZ_2 이며, 여기서 Z는 H, (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 합해져 시클릭 예컨대, 무수물, 피리딘 또는 피롤리돈을 형성하거나, 또는 $R_1 \sim R_3$ 은 독립적으로 H, (C_1-C_{10}) 알킬, (C_1-C_{10}) 알콕시이고, R_4 는 친수성기이다. 친수성기의 예로서는 다음과 같은 것들이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다: $O(CH_2)_2OH$, $O(CH_2)_2O(CH_2)OH$, $(CH_2)_nOH$ (여기서, $n=0 \sim 4$), $COO(C_1-C_4)$ 알킬, $COOX$ 및 SO_3X (여기서 X는 H, 암모늄, 알킬 암모늄). 기타 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트 및 히드록시프로필 메타크릴레이트일 수 있다. 산 불안정기를 함유하는 단량체성 단위, 예컨대 산 불안정기로 캡핑된 히드록시스티렌, 비닐 알콜, (메트)아크릴산도 사용될 수 있다. 산 불안정기의 예로서는, 제한은 없지만, 하나 이상의 β -수소를 갖는 2차 및 3차 알킬 (20개 이하의 탄소 원자), 아세탈 및 케탈, 트리메틸실릴, 및 β -트리메틸실릴 치환된 알킬이 있다. 산 불안정기의 대표적인 예로서는 tert-부틸, tert-펜틸, 이소보르닐, 1-알킬시클로헥실, 1-알킬시클로펜틸, 시클로헥실, 2-알킬-2-아다만틸, 2-알킬-2-노르보르닐이 있다. 산 불안정기의 다른 예로서는 테트라히드로푸라닐, 테트라히드로피라닐, 치환 또는 비치환된 메톡시카르보닐, β -트리알킬실릴알킬기 (예. $CH_2-CH_2Si(CH_3)_3$, $CH(-CH_2Si(CH_3)_3)_2$, $CH_2-CH(Si(CH_3)_3)_2$ 등이 있다.

[0034]

노볼락 수지 또한 반사 방지 코팅을 위한 적절한 중합체로서 사용될 수 있다. 이러한 수지는 보통 산 촉매, 예컨대 옥살산, 말레산, 또는 무수 말레산의 존재 하에, 포름알데히드와 하나 이상의 다중 치환된 폐놀 사이의 축합 반응을 수행하여 제조된다. 전형적인 단량체는 포름알데히드, 크레졸, 레소르시놀, 크실레놀, 등일 수 있다.

[0035]

중합체의 예로서는 노볼락, 폴리히드록시스티렌, 및 히드록시스티렌의 공중합체가 있으며, 여기서 기타 공단량체는 스티렌, 비닐 알콜, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르 등이 있다.

[0036]

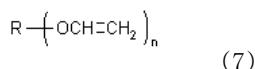
본 발명의 중합체는 금속 유기 촉매 또는 음이온 또는 양이온 공중합 기법을 이용하는 임의의 공지된 중합 방법 예컨대, 개환 복분해, 자유 라디칼 중합, 축합 중합을 사용하여 합성될 수 있다. 중합체는 용액 중합, 애멀전 중합, 벌크 중합, 혼탁 중합 등을 이용하여 합성될 수 있다. 본 발명의 중합체는 중량 평균 분자량이 약 1,000 ~ 약 1,000,000, 바람직하게는 약 2,000 ~ 약 80,000, 더욱 바람직하게는 약 6,000 ~ 약 50,000이다. 중량 평균 분자량이 1,000 미만이면, 반사 방지 코팅의 필름 형성 특성이 우수하지 못하고, 중량 평균 분자량이 너무 크면, 용해성, 저장 안정성 등과 같은 특성이 떨어진다. 자유 라디칼 중합체의 다분산도(M_w/M_n) [여기서, M_w 는 중량 평균 분자량이고, M_n 은 수 평균 분자량임]는 1.0 ~ 10.0의 범위일 수 있고, 여기서 중합체의 분자량은 젤 투과 크로마토그래피에 의하여 측정될 수 있다.

[0037]

신규한 반사 방지 코팅 조성물은 코팅한 후 가열하여 기판 상에 경화시킨다. 가열은 중합체 상의 카르복실기 또는 히드록실기와 가교제 사이에 가교 반응을 유도하며, 산 불안정 가교가 형성된다. 특정 산 불안정 아세탈 가교는 가교제가 비닐 에테르 말단화 화합물이고 중합체가 카르복실기 또는 히드록실기를 포함하는 경우 용이하게 촉진될 수 있다. 생성된 구조는 높은 내용매성을 가지며 포토레지스트 성분들의 상호 확산에 대해 영향을 받지 않는다. 이러한 경화 공정은 통상적인 열경화성 반사 방지 코팅의 공정과 동일하다.

[0038]

본 발명에 유용한 비닐 에테르 말단화 가교제는 하기 화학식(7)으로 나타낼 있다:



[0039]

상기 식 중, R은 (C_1-C_{30}) 선형, 분지형 또는 환형 알킬, 치환 또는 비치환된 (C_6-C_{40}) 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C_7-C_{40}) 치환족 탄화수소로부터 선택되며; $n \geq 2$ 이다. 말단 비닐 에테르기는 중합체의 히드록실 또는 카르복실기와 반응하여 산 불안정 아세탈 결합을 형성하는 것으로 생각된다. 이러한 비닐 에테르 말단화 가교제의 예로서는 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, 다양한 Vectomer[®] 비닐 에테르 단량체(Aldrich Company), 및 웬던트 비닐옥시기를 함유하는 중합체를 포함한다. 기타 비닐 에테르 말단화 가교제는 문헌[T. Yamaoka, et al., Trends in Photochem. Photobio., 7:45 (2001); S. Moon, et al., Chem. Mater., 6:1854 (1994); 또는 H. Schacht, et al., ACS Symp. Ser. 706:78 (1998)]에 되어 있으며, 이들을 사용할 수 있고, 상기 참조 문헌은 본원에 참고로서 포함된다.

[0041] 비닐 에테르 말단화 가교제는 바람직하게는 중합체 상의 반응성기 당 0.20-2.00 mol 당량의 비닐 에테르 가교작용, 특히 바람직하게는 반응성기 당 0.50-1.50 반응성 당량을 제공하는 비율로 반사 방지 코팅에 첨가될 수 있다.

[0042] 반사 방지 코팅 조성물이 광산 발생제를 포함하는 한 구체예에서, 반사 방지 코팅 중의 광산 발생제 및 포토레지스트 중의 광산 발생제는 동일한 파장의 광에 민감하여, 동일한 광 방사선 파장은 상기 모두의 층에 산의 형성을 야기할 수 있다. 반사 방지 코팅의 노광 영역 중의 산은 포토레지스트로부터 확산을 통해 또는 반사 방지 필름의 광산 발생제로부터 광발생을 통해 제공되고, 산 불안정 가교제와 반응하여 중합체를 탈가교시켜, 수성 알칼리성 현상제 중에서 반사 방지 코팅의 노광 영역을 가용성으로 만든다. 선택된 반사 방지 코팅의 광산 발생제는 사용될 포토레지스트에 따라 다르다. 신규한 조성물의 광산 발생제 (PAG)는 소정의 노광 파장, 바람직하게는 극 자외선 포토레지스트에 대해서는 248 nm, 193 nm 및 157 nm의 파장에서 흡수하는 것들로부터 선택되며, 365 nm, 436 nm 및 광역 포토레지스트에 대해서는 나프토퀴논 디아지드 또는 설포늄염이다. 산을 발생하는 감광성 화합물의 적절한 예로서는, 제한은 없지만, 이온성 광산 발생제 (PAG), 예컨대 디아조늄염, 아이오도늄 염, 설포늄염, 또는 비이온성 PAG 예컨대 디아조설포닐 화합물, 설포닐옥시 이미드, 및 니트로벤질 설포네이트 애스테르가 있고, 조사시 산을 발생하는 임의의 감광성 화합물도 사용될 수 있다. 오늄염은 대부분의 경우 아이오도늄 또는 설포늄염으로서, 유기 용매 중에 가용성인 형태로 사용되는데, 이의 예로서 디페닐아이오도늄 트리플루오로메탄 설포네이트, 디페닐아이오도늄 노나플루오로부탄 설포네이트, 트리페닐설포늄 트리플루오로메탄 설포네이트, 트리페닐설포늄 노나플루오로부탄 설포네이트 등이 있다. 조사시 산을 형성하는 사용될 수 있는 기타 화합물은 트리아진, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아졸, 치환된 2-피론 등이 있다. 페놀계 설폰산 에스테르, 비스-설포닐메탄, 비스-설포닐메탄 또는 비스-설포닐디아조메탄, 트리페닐설포늄 트리스(트리플루오로메틸설포닐)메티드, 트리페닐설포늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 디페닐아이오도늄 트리스(트리플루오로메틸설포닐)메티드, 디페닐아이오도늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 및 이들의 π 동족체도 가능한 후보 물질이다. 광활성 화합물의 혼합물도 사용될 수 있다.

[0043] 도 1은 오늄염 및 유용한 히드록사민 유도체와 같은 PAG 구조의 예를 보여주는데, 여기서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 알킬, 플루오로알킬, F, OC_nH_{2n+1}, OC_nF_{2n+1}, CO₂-tert-Bu, OCH₂-CO₂-tert-Bu, OCH₂OCH₃ (n=1-4)이고; X⁻는 비친핵성 강산의 음이온, 예를 들어, $\text{O}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$, AsF₆⁻, SbF₆⁻, $-\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2$, $-\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_3$ 이다.

[0044] 365 nm에서 노광시키는데 있어서, 광산 발생제는 중합체의 산 불안정기와 반응할 수 있는 산을 생성할 수 있는 설포늄염 또는 디아조나프토퀴논 특히, 2,1,4-디아조나트포퀴논일 수 있다. 옥심 설포네이트, 치환 또는 비치환 나프탈이미딜 트리플레이트 또는 설포네이트도 광산 발생제로서 공지되어 있다. 상부 포토레지스트와 동일한 파장의 빛을 흡수하는 임의의 광산 발생제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제5,731,386호, 미국 특허 제5,880,169호, 미국 특허 제5,939,236호, 미국 특허 제5,354,643호, 미국 특허 제5,716,756호, 독일 특허 제3,930,086호, 독일 특허 제3,930,087호, 독일 특허 출원 제P 4,112,967.9, F. M. Houlihan et al., J. Photopolym. Sci. Techn., 3:259 (1990); T. Yamaoka et al., J. Photopolym. Sci. Techn., 3:275 (1990), L. Schlegel et al., J. Photopolym. Sci. Techn., 3:281 (1990) 또는 M. Shirai et al., J. Photopolym. Sci. Techn., 3:301 (1990)과 같은 문헌에 개시된 것과 같은 당업계에 공지된 광산 발생제가 사용될 수 있다. 상기 문헌들은 모두 본원에 참고로서 포함된다.

[0045] 반사 방지 코팅용 용매는 반사 방지 코팅의 고체 성분 모두를 용해시킬 수 있는 것으로 선택된다. 반사 방지 코팅 조성물의 적당한 용매의 예로서는 시클로헥사논, 시클로펜타논, 아니졸, 2-헵타논, 에틸 락테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 부틸 아세테이트, 감마 부티로아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 피루베이트, 2-메톡시부틸 아세테이트, 디아세톤 알콜, 디에틸 카르보네이트, 2-메톡시에틸 에테르, 부틸 에틸 락테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

일반적으로 독성이 약하고 코팅 특성 및 용해성이 우수한 용매가 바람직하다.

[0046]

본 발명의 조성물은 산 또는 발열성 산 발생제를 더 포함할 수 있다. 가교는 가열 하에 히드록실기 및/또는 카르복실기를 함유하는 중합체와 가교제 사이에 일어날 수 있지만, 보통 반응 시간이 길어질 수 있다. 발열성 산 발생제 또는 산은 가교 반응을 촉진시키는데 사용될 수 있으며 예를 들어 짧은 경화 시간이 바람직한 곳에서 유용하다. 발열성 산 발생제는 가열시 산을 유리시킨다. 임의의 공지된 산 또는 발열성 산 발생제가 사용될 수 있으며, 비제한적으로 2,4,4,6-테트라브로모시클로헥사디에논, 벤조인 토실레이트, 스쿠아르산(squaric acid), 2-니트로벤질 토실레이트, 클로로아세트산, 톨루엔설폰산, 메탄설폰산, 노나플레이트산, 트리플산, 유기설폰산의 기타 알킬 에스테르, 상기 언급된 산의 염이 예시될 수 있다. 그러나, 특정 성분들에 있어서, 일부 산 및 높은 산도를 갖는 발열성 산 발생제에 의해 생성된 산이 언더컷팅(undercutting)을 초래할 수 있어서, 목적하는 광이미지화 공정이 일어나는 것을 방해할 수 있다. 따라서, 중간 정도의 산도, 즉 1.0 이상의 pKa (산 해리 상수의 $-\log_{10}$)를 갖는 산이, 특히 비닐 말단화 가교제와 조합하여 사용할 때 바람직하다는 것이 예상밖으로 발견되었다. 1.0 이상 5.0 미만의 pKa를 갖는 산도 바람직하다. 생성된 아세탈 결합은 광발생된 산의 존재 하에 용이하게 분해가능하다. 중간 정도의 산도를 갖는, 산 또는 발열성 산 발생제로부터 유도된 산의 예는, 제한이 없으나, 말레산 (pKa 1.83), 클로로아세트 산 (pKa 1.4), 디클로로아세트 산 (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. 염기에 의해 봉쇄되어 발열성 산 발생제를 형성하는 산이 바람직하다. 상기 기술된 것들과 같은 산은 아민과 같은 염기로 봉쇄될 수 있다. 전형적인 염기로서는 트리에틸 아민, 트리프로필 아민, 트리메틸 아민, 트리부틸 아민, 트리펜틸 아민, 트리도데실 아민 등이 있다. 추가로, 약산, 예컨대 카르복실산 또는 아릴 카르복실산의 음이온을 갖는 디아릴 또는 트리알킬 설포늄염이 사용될 수 있다. 염기에 의해 봉쇄된 산은 산:염기 비율이 약 1:1 내지 약 1:3의 범위로 산과 염기를 혼합하여 형성될 수 있다. 목적하는 pKa를 갖는 산 및 이들 염의 추가적인 예들은 당업자라면 누구나 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., 이는 본원에 참고로서 포함됨]과 같은 시판되는 문헌을 참고하여 찾을 수 있다. 일부 구체예에서, 또한 열적 산은 일단 산이 발생되면 이것이 코팅 중에 영구히 잔류하지 않아 역 반응을 촉진하지 않지만, 필름으로부터 제거되어야 하는 것이 바람직할 수 있다. 일단 가교가 일어나면 산은 열에 의해 분해 또는 휘발되며 분해 생성물은 필름 외부로 소성되어 나오거나, 또는 산은 코팅으로부터 승화된다. 따라서, 경화 후 필름 내에 유리산은 거의 잔류하지 않거나 전무하게 되고, 아세탈 결합의 분해를 야기하는 역반응은 발생되지 않는다. 산을 발생시킨 후 포토레지스트의 코팅 전에 제거될 수 있는 발열성 산 발생제가 일부 경우에 바람직하다. 필름 내에 잔류하는 약산도 이들이 아세탈 결합의 분해를 크게 방해하지 않을 수 있기 때문에 작용성일 수 있다. 산 또는 발열성 산 발생제로부터 유도된 산은 바람직하게는 약 130°C 내지 약 220°C, 보다 바람직하게는 150°C 내지 약 200°C 범위의 온도에서 반사 방지 코팅으로부터 제거된다. 산 또는 발열성 산 발생제는 0.1 내지 25 고형분 중량%, 특히 0.1 내지 약 5 중량% 범위 수준으로 반사 방지 조성물 내에 존재할 수 있다.

[0047]

본 발명의 통상적인 반사 방지 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 고형분을 약 15 중량% 이하, 바람직하게는 8% 미만 포함할 수 있다. 이 고형분은 반사 방지 코팅 조성물의 고형분 총 함량을 기준으로 광산 발생제 0~25 중량%, 중합체 50~99 중량%, 가교제 1~50 중량% 및 임의로는 산 또는 발열성 산 발생제 0~25 중량% 포함할 수 있다. 바람직하게는 광산 발생제 수준은 약 0.01 내지 약 20 중량% 범위이다. 바람직하게는 가교제는 약 5 내지 약 40 중량%, 보다 바람직하게는 약 10 내지 35 중량% 범위이다. 고형 성분은 용매 또는 용매 혼합물 중에 용해된 후 여과시켜 불순물을 제거한다. 반사 방지 코팅의 성분들은 또한 예컨대, 이온 교환 결합의 통과, 여과 및 추출 방법과 같은 기술에 의하여 처리되어 생성물의 품질을 향상시킬 수도 있다.

[0048]

코팅의 성능을 강화시키기 위하여, 다른 성분들 예컨대, 저급 알콜, 염료, 표면 평탄화제, 접착 촉진제, 소포제 등도 본원의 반사 방지 조성물에 첨가될 수 있다. 이러한 첨가제들은 30 중량% 이하로 존재할 수 있다. 기타의 중합체 예컨대, 노볼락, 폴리히드록시스터렌, 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리아릴레이트도 본 조성물에 첨가될 수 있으나, 단, 이 경우 성능에는 악영향을 미치지 않아야 한다. 이 중합체의 양은 바람직하게는 조성물의 총 고형분이 50 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 35 중량%, 및 더더욱 바람직하게는 20 중량% 미만으로 유지된다. 안정성을 강화시키기 위하여 염기를 본 조성물에 첨가할 수도 있다. 포토베이스(photobase) 및 비-포토베이스(non-photobase)는 모두 공지된 첨가제이다. 염기의 예로서는 아민, 암모늄 히드록시드 및 감광성 염기가 있다. 특히 바람직한 염기로서는 테트라부틸암모늄 히드록시드, 트리에탄올아민, 디에탄올 아민, 트리옥틸아민, n-옥틸아민, 트리메틸설포늄 히드록시드, 트리페닐설포늄 히드록시드, 비스(t-부틸페닐)아이오도늄 시클라메이트 및 트리스(tert-부틸페닐)설포늄 시클라메이트가 있다.

[0049]

신규한 조성물의 흡광성 파라미터(k)는 타원편광법에 의하여 측정한 결과 약 0.1~약 1.0, 바람직하게는 약

0.15~약 0.7의 범위에 있다. 반사 방지 코팅의 굴절률(n)도 또한 최적화된다. k 및 n 값은 타원편광기, 예컨대 J. A. Woollam WVASE VU-302 TM 타원편광기를 이용하여 계산할 수 있다. 최적 범위에서의 k 및 n 값의 정확한 수치는 사용된 노광 파장 및 용도에 따라서 다르다. 통상적으로 193 nm에 있어서 k에 대한 바람직한 범위는 0.1 ~0.75이고, 248 nm에 있어서 k에 대한 바람직한 범위는 0.15~0.8이며, 365 nm에 있어서 k에 대한 바람직한 범위는 0.1~0.8이다. 반사 방지 코팅의 두께는 상부 포토레지스트 두께 미만이다. 바람직하게는 상기 반사 방지 코팅의 필름 두께는 (노광 파장/굴절률) 값 미만이고, 더욱 바람직하게는 (노광 파장/굴절률×2) 값 미만이며, 여기서 굴절률은 반사 방지 코팅의 굴절률로서 타원편광기로 측정될 수 있다. 상기 반사 방지 코팅의 최적 필름 두께는 노광 파장, 반사 방지 코팅 및 포토레지스트의 굴절률, 그리고 상부 및 하부 코팅의 흡광 특성, 및 기판의 광학 특성에 의하여 결정된다. 상기 하부 반사 방지 코팅은 노광 및 현상 단계에 의하여 제거되어야 하므로, 최적 필름 두께는 반사 방지 코팅에서 흡광 현상이 일어나지 않는 곳인 광학적 노드를 없앰으로써 측정한다.

[0050]

반사 방지 코팅 조성물은 당업자에게 널리 공지된 기법 예컨대, 침지, 스펀 코팅 또는 도포법을 이용하여 기판 상에 코팅된다. 토포그래피(topography) 또는 구멍을 보유하는, 당업계에 공지된 다양한 기판 예컨대, 편평한 기판이 사용될 수 있다. 반도체 기판의 예로서는 결정성 및 다결정성 실리콘, 실리콘 디옥시드, 실리콘(옥시) 니트리드, 알루미늄, 알루미늄/실리콘 합금, 및 텅스텐이 있다. 특정의 경우, 기판의 가장자리에 에지 비드(edge bead)라 칭하는 포토레지스트의 이물질이 존재하게 될 수 있다. 상기 에지 비드는 당업자에게 잘 공지된 기법으로 용매 또는 용매 혼합물을 이용하여 제거될 수 있다. 본 발명의 조성물은 에지 비드 제거기와 특히 상용성이다. 에지 비드 제거기를 위해 사용되는 전형적인 용매는 에틸 락테이트, 부틸 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 또는 이의 혼합물이 있다. 이후 코팅은 경화된다. 바람직한 온도 범위는 가열판 또는 동일한 가열 유닛 상에서 약 30-120초 동안 약 120°C 내지 약 240°C, 보다 바람직하게는 45-90초 동안 약 150°C 내지 약 200°C이다. 상기 반사 방지 코팅의 필름 두께는 약 20~약 300 nm의 범위이다. 당업계에 잘 공지된 바와 같이, 우수한 리소그래피 특성이 수득되는 경우, 특히 스텠딩 웨이브 현상이 포토레지스트에서 관찰되지 않는 경우에 최적 필름 두께를 측정한다. 놀랍게도, 필름의 뛰어난 흡광성과 굴절률 특성으로 인하여 이러한 신규의 조성물이 매우 얇은 코팅을 형성하는데 사용될 수 있다는 사실을 발견하였다. 이 단계에서 반사 방지 코팅은 또한 알칼리 현상 용액에 불용성이다. 이후 포토레지스트는 반사 방지 코팅 상부에 코팅될 수 있다.

[0051]

알칼리성 수용액으로 현상되는 포지티브형 포토레지스트는 본 발명에 유용하나, 단, 포토레지스트 및 반사 방지 코팅중의 광활성 화합물은 포토레지스트에 대한 이미지 형성 과정에 사용되는 것과 동일한 노광 파장을 흡수한다. 포지티브형 포토레지스트 조성물은 이미지 방식으로 방사선에 노광되며, 이 경우 방사선에 노광된 포토레지스트 조성물의 영역은 현상 용액에 보다 가용성이 되는 반면에(예를 들어, 재정렬 반응의 발생), 이 방사선에 노광되지 않은 영역은 현상 용액에 비교적 불용성으로 남게 된다. 그러므로, 노광된 포지티브형 포토레지스트를 현상제로 처리하면, 코팅중 노광된 영역이 제거되고 포토레지스트 코팅에 포지티브 이미지가 형성된다. 포토레지스트의 해상도는, 노광 및 현상 이후 이미지 에지 정확도가 매우 뚜렷하게, 레지스트 조성물이 포토마스크로부터 기판에 전사될 수 있는 가장 작은 모양으로서 정의된다. 오늘날 다수의 제조 분야에서, 레지스트 해상도는 1 μm 미만이어야 한다. 또한, 현상된 포토레지스트의 월 프로파일(wall profile)은 기판에 대하여 거의 수직인 것이 바람직하다. 이와 같이 레지스트 코팅의 현상된 영역과 현상되지 않은 영역 사이의 구별은 기판상에 마스크 이미지가 정확하게 폐된 전사되는 것으로 나타난다. 이는 소형화 경향으로 인하여 장치 임계 치수가 감소됨에 따라서 더욱 중요해졌다.

[0052]

광활성 화합물인 노볼락 수지 및 퀴논-디아지드 화합물을 포함하는 포지티브형 포토레지스트는 당업계에 널리 공지되어 있다. 노볼락 수지는 통상적으로 산 촉매 예컨대, 옥살산의 존재하에서 포름알데히드와 하나 이상의 다중 치환된 폐놀을 축합시킴으로써 제조된다. 광활성 화합물은 일반적으로 다가히드록시폐놀성 화합물과 나프토퀴논 디아지드 산 또는 이의 유도체를 반응시켜 제조된다. 통상적으로 이러한 유형의 레지스트 감도는 약 300 ~440 nm이다.

[0053]

약 180~약 300 nm의 단파장에 민감성인 포토레지스트도 사용될 수 있다. 이러한 포토레지스트는 보통 폴리히드록시스티렌 또는 치환된 폴리히드록시 유도체, 광활성 화합물, 그리고 필요에 따라서 용해 억제제를 포함한다. 다음의 참고 문헌은 사용된 포토레지스트의 유형에 관하여 예시하고 있으며, 이들은 본원에 참고 문헌으로서 인용되어 있다: 미국 특허 제4,491,628호, 미국 특허 제5,069,997호 및 미국 특허 제5,350,660호. 193 nm 및 157 nm 노광에 특히 바람직한 포토레지스트는 비-방향족 중합체, 광산 발생제, 필요에 따라서는 용해 억제제 및 용매를 포함한다. 당업계에 널리 공지되어 있으며 193 nm에서 민감성인 포토레지스트는 본원에 참고용으로 인용되어 있는 다음과 같은 참고 문헌에 개시되어 있다: EP 794458, WO 97/33198 및 미국 특허 제5,585,219호. 단,

193 nm에서 감수성인 임의의 포토레지스트는 본 발명의 반사 방지 조성물의 상부에 사용될 수 있다.

[0054] 이후 포토레지스트 필름은 반사 방지 코팅의 상부에 코팅되고 소성되어 포토레지스트 용매를 실질적으로 제거한다. 포토레지스트 및 반사 방지 코팅 이중층 시스템은 이후 이미지 방식으로 노광된다. 추후의 가열 단계에서, 노광중에 생성된 산은 반응하여 중합체를 탈가교시키고, 이로써 알칼리는 현상 용액중에서 가용성이 된다. 노광 후 소성 단계의 온도는 가열판 또는 동등한 가열 시스템 상에서 40~200°C(30~200초 동안), 바람직하게는 80~160°C(40~90초 동안)일 수 있다. 임의의 화학 물질 예컨대, 아세탈 산 불안정 결합에 대한 탈보호 단계는 실온에서 진행되므로, 어떤 경우에는 노광후 소성을 생략할 수도 있다. 반사 방지 코팅의 노광된 영역에서 중합체는 이제 알칼리 수용액에서 가용성이 된다. 이후 이중층 시스템은 수용성 현상액 중에서 현상되어 처리된 포토레지스트 및 반사 방지 코팅을 제거한다. 상기 현상제는 예를 들어, 테트라메틸 암모늄 히드록시드를 포함하는 알칼리 수용액인 것이 바람직하다. 현상제는 첨가제 예컨대, 계면활성제, 중합체, 이소프로판올, 에탄올 등을 추가로 포함할 수 있다. 코팅 및 이미지 형성 포토레지스트 코팅 및 반사 방지 코팅 방법은 당업자에게 널리 공지되어 있으며, 사용되는 포토레지스트 및 반사 방지 코팅의 구체적인 유형에 대해서는 최적화되어 있다. 이미지 형성된 이중층 시스템은 이후 집적 회로의 제조 공정에 필요한 추가의 공정 예를 들어, 금속 증착 및 예칭에 의해서 가공될 수 있다.

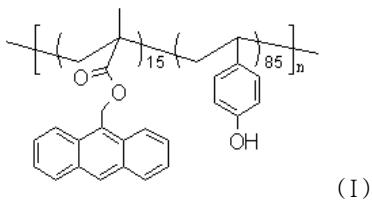
[0055] 상기 언급된 모든 문헌들은 모든 목적을 위해 본원에 그 전체로서 참고용으로 인용되었다. 이하 특정 실시예들은 본 발명의 조성물을 제조하는 방법 및 이를 사용하는 방법에 관하여 상세히 설명한다. 그러나, 이하 실시예는 어떠한 형태로든 본 발명의 범위를 제한하거나 한정하는 것으로 해석되어서는 안되며, 본 발명을 실시하기 위하여 배타적으로 사용되어야 하는 조건, 파라미터 또는 수치를 제공하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예

[0057] 흡광 파라미터(k) 및 굴절률(n)을 다변입사각 분광학적 타원편광기를 이용하여 측정하였다. 하부 반사 방지 코팅 (B.A.R.C.) 용액을 프라임 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀 코팅하고 소성시켜 소정의 필름 두께를 수득하였다. 이후 코팅된 웨이퍼를 J.A. Woollam 또는 Sopra Corporation에서 제조한 타원편광기를 이용하여 측정하였다. 수득된 데이터를 피팅하여 B.A.R.C. 필름의 k 및 n 값을 수득하였다.

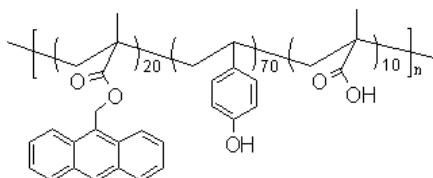
합성예 1

[0059] 응축기, 온도계, 질소 가스 유입구 및 기계적 교반자가 장착된 250 ml의 4목 플라스크에, 9-안트라센 메탄올 (AMMA)의 메타크릴레이트 에스테르 (4.2 g), 4-아세톡시스티렌 (13.8 g), 아조비스이소부틸로니트릴 (AIBN) (0.8 g) 및 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 (PGME) (50 g)를 첨가하였다. 용액을 수득하고 15분간 탈가스화하였다. 이후 반응 혼합물 70°C로 가열하고 이 온도에서 질소 흐름 하에 5시간 동안 교반하였다. 중합의 완료 후, 수득된 용액을 실온으로 냉각하고 테트라메틸암모늄 히드록시드 (물 중 26중량%) 용액 (7 g)을 첨가하였다. 반응 온도를 40°C까지 상승시키고 60°C로 상승시키기 전에 3시간 동안 유지하였다. 60°C에서 8시간 동안 가열한 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 아세트산을 이용하여 pH 6으로 산성화하였다. 생성된 중합체를 600 ml의 메탄올에 침전시켜 수득된 고체를 여과하고, 메탄올 및 탈이온수로 세척한 후 건조시켰다. 침전된 중합체를 60 g의 PGME에 재용해시키고 600 ml의 메탄올에 재침전시켰다. 고체를 여과, 세척하고 40°C, 진공하에서 건조시켰다. 수득된 중합체 (화학식 I로 나타냄)는 폴리스티렌 표준물을 이용한 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 상에서 측정했을 때, 12,800의 중량 평균 분자량 (M_w) 및 5,400의 수평균 분자량 (M_n)을 가졌다.



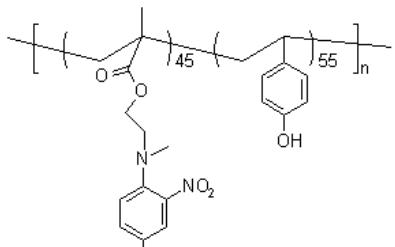
합성예 2-5

[0062] 화학식 (II) 내지 (V)를 갖는 중합체를 구조 내에 주어진 단량체 비율에 따라 다른 유형 및 다른 양의 단량체를 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1에서와 유사한 절차로 합성하였다.



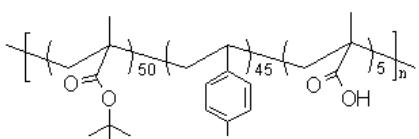
[0063]

(II)



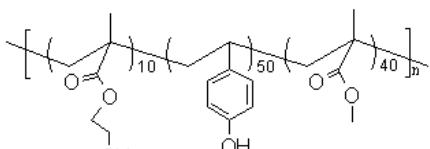
[0064]

(III)



[0065]

(IV)



[0066]

(V)

[0067] 실시예 1

화학식 I로 나타내는 합성예 1의 공중합체 (2.5 g), 트리스(4-비닐옥시 부틸) 트리멜리테이트 (0.25 g, Vectomer[®] 5015, Aldrich Co.에서 구입), 및 트리페닐설포늄 노나플레이트 (0.05 g)를 68 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (PGMEA) 및 29g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 (PGME)에 용해시켜 반사 방지 코팅 조성물을 형성하였다. 상기 용액을 0.1 μ m 필터로 여과하였다.

[0069] 실시예 2

화학식 I로 나타내는 합성예 1의 공중합체 (3 g), 비스(4-비닐옥시 부틸) 아디페이트 (0.4 g, Vectomer[®] 4060, Aldrich Co.에서 구입), 및 옥살산 (0.01 g) 을 67.6 g의 PGMEA 및 28.8 g의 PGME에 용해시켜 반사 방지 코팅 조성물을 형성하였다. 상기 용액을 0.1 μ m 필터로 여과하였다.

[0071] 실시예 3

화학식 II로 나타내는 합성예 2의 공중합체 (2.6 g), 트리스(4-비닐옥시 부틸) 트리멜리테이트 (0.26 g, Vectomer[®] 5015, Aldrich에서 구입), 및 트리페닐설포늄 노나플레이트 (0.05 g)를 68 g의 PGMEA 및 29 g의 PGME에 용해시켜 반사 방지 코팅 조성물을 형성하였다. 상기 용액을 0.1 μ m 필터로 여과하였다.

[0073] 실시예 4

화학식 I로 나타내는 합성예 1의 공중합체 (3 g), 트리에틸렌글리콜 디비닐에테르 (0.6 g, RAPI-CURE[®] DVE-3, ISP (Japan) Ltd.에서 구입), 및 옥살산 (0.01 g)을 67.6 g의 PGMEA 및 28.8 g의 PGME에 용해시키고 교반하여 반사 방지 코팅 조성물을 형성하였다. 상기 용액을 0.1 μ m 필터로 여과하였다.

[0075] 실시예 5

- [0076] 화학식 III으로 나타내는 합성예 3의 공중합체 (4 g), 트리스(4-비닐옥시 부틸) 트리멜리테이트 (0.5 g, Vectomer[®] 5015, Aldrich에서 구입), 및 옥살산 (0.02 g)을 70 g의 PGMEA 및 30 g의 PGME에 용해시키고 교반하여 반사 방지 코팅 조성물을 형성하였다. 상기 용액을 0.1 μ m 필터로 여과하였다.
- [0077] 실시예 6
- [0078] 화학식 IV로 나타내는 합성예 4의 공중합체 (2 g), 트리스(4-비닐옥시 부틸) 트리멜리테이트 (0.2 g, Vectomer[®] 5015, Aldrich Co.에서 구입), 및 옥살산 (0.01 g)를 70 g의 PGMEA 및 30 g의 PGME에 용해시키고 교반하여 반사 방지 코팅 조성물을 형성하였다. 상기 용액을 0.1 μ m 필터로 여과하였다.
- [0079] 실시예 7
- [0080] 화학식 V로 나타내는 합성예 5의 공중합체 (2 g), 트리스(4-비닐옥시 부틸) 트리멜리테이트 (0.2 g, Vectomer[®] 5015, Aldrich Co.에서 구입), 및 옥살산 (0.01 g)을 70 g의 PGMEA 및 30 g의 PGME에 용해시키고 교반하여 반사 방지 코팅 조성물을 형성하였다. 상기 용액을 0.1 μ m 필터로 여과하였다.
- [0081] 실시예 8
- [0082] 실시예 1에서 제조된 용액을 6인치 실리콘 웨이퍼 상에서 2500rpm으로 60초간 스픈 코팅한 후, 가열판 상에서 170°C로 90초간 소성시켜 경화된 반사 방지 코팅층을 형성하였다. 타원편광기(J.A. Woollam company 또는 Sopra corporation 제조)로 측정한 코팅의 필름 두께는 약 700Å이었다. 코팅된 웨이퍼 관찰 결과, 반사 방지 코팅 상에서 코팅 공정 동안 형성된 에지 비드는 에지 비드 제거 용매인, 30중량%의 PGMEA와 70중량%의 PGME 혼합물을 갖는 백사이드(back-side) 린스로 쉽게 제거될 수 있음을 알 수 있었다.
- [0083] 실시예 1-8에서 제조된 용액을 6인치의 실리콘 웨이퍼 상에서 스픈 코팅하고 서로 다른 온도의 가열판 상에서 소성시켰다(각 샘플 당 2개의 웨이퍼를 소성시키는 온도). B.A.R.C 코팅 세트 각각으로부터 하나의 코팅된 웨이퍼를 PGMEA, 통상의 포토레지스트 용매, 및 다른 현상제로 각각에 대해 60초간 퍼들(puddle) 현상시킨 후, 스픈 건조시켰다. 150°C 이상에서 소성시 반사 방지층에서의 이렇다할 필름 두께 변화가 웨이퍼 상에서는 관찰되지 않았는데, 이는 필름이 매우 가교성이며 내용매성이어서 포토레지스트가 B.A.R.C 상에 코팅될 때 포토레지스트 용매와의 상호 혼합이 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 비닐 에테르 말단화 가교제 없이 제조된 제제 상에서 비교 시험이 수행되는 경우, 전체 코팅이 PGMEA 및 현상제 모두에서 제거될 수 있음을 관찰되었다.
- [0084] 실시예 9
- [0085] 실시예 1-4에서 제조된 용액을 6인치 실리콘 웨이퍼 상에서 170°C로 90초간 스픈 코팅하여 60 nm 두께를 수득하였다. 이후, DUV 포토레지스트, AZ[®] DX6270P (Clariant (Japan) K.K.에서 구입)를 그 위에 코팅하고 120°C로 90초간 연성 소성시켜 0.45 μ m 두께를 수득하였다. 코팅된 웨이퍼 Cannon FPA-3000 EX5 248 nm 스텝퍼를 이용하여 이미지 방식으로 노광시켰다. 노광된 웨이퍼를 130°C에서 90초간 노광후 소성시킨 후, AZ[®] 300 MIF 현상제 (2.38 중량%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드 수용액, Clariant Corp.에서 구입)로 60초간 퍼들 현상하였다. 2차 전자 현미경 결과는 22mJ/cm²에서 0.20 μ m의 1:1 밀집선과 0.20 μ m의 분리된 선 모두가 포토레지스트층과 반사 방지 코팅층 모두에서 완전히 개방되어 있음을 보여준다. 기판의 반사로 인한 스텠딩 웨이브 현상은 패턴 프로파일 상에서 명확히 관찰되지는 않았다.
- [0086] 실시예 10
- [0087] 1.5 g의 폴리(히드록시스티렌-메타크릴레이트) (55/45 몰비), 0.075 g의 옥살산/트리에틸아민(1:1), 0.06 g의 트리페닐설포늄 트리플레이트, 및 0.225 g의 VectomerTM 5015 (Aldrich Corp.에서 구입)를 98.5 g의 에틸 락테이트에 용해시켜 B.A.R.C. 용액을 수득하였다. 용액을 0.2 μ m의 마이크로필터로 여과하였다. B.A.R.C. 코팅으로 193 nm에서의 굴절률 (n) 및 흡광도 (k)가 J. A. Woollam WVASE VU-302 TM 타원편광기로 측정했을 때 각각 1.59, 0.62 이었다.
- [0088] B.A.R.C. 용액을 프라임 실리콘 웨이퍼 상에서 코팅하고 200°C에서 60초간 가열판 상에서 가열하여 35 nm의 필름 두께를 수득하였다. B.A.R.C. 웨이퍼를 330 nm의 필름 두께의 AZ[®] 1020P 포토레지스트 (Clariant Corp. (Somerville, NJ)에서 구입)로 코팅하였다. 이후 웨이퍼를 가열판 상에서 120°C로 60초간 소성시켰다. 코팅된 웨이퍼를 이미지 방식 노광을 위해 ISI 193 nm 미니스텝퍼를 사용하여 노광시켰다. 노광된 웨이퍼를 이후

130°C로 90초간 노광후 소성시키고 AZ[®] 300 MIF 현상제를 이용하여 23°C에서 30초간 퍼들 현상하였다. 2차 전자 현미경을 이용하여, 0.15 μm 의 포토레지스트/B.A.R.C. 선 (1:1)을 40 mJ/cm^2 의 용량에서 수득하였다.

[0089] 실시예 11

[0090] 0.075 g의 폴리(히드록시스티렌-메타크릴레이트) (55/45 몰비), 0.015 g의 시아노아세트산, 및 0.022 g의 VectomerTM 5015를 8.0 g의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르에 용해시켰다. 용액을 0.2 μm 의 마이크로필터로 여과시켰다.

[0091] B.A.R.C. 용액을 프라임 실리콘 웨이퍼 상에서 코팅하고 175°C에서 60초간 가열판 상에서 가열하여 293Å의 필름 두께를 수득하였다. B.A.R.C. 웨이퍼를 AZ[®] T430 포토레지스트 (Clariant Corp. (Somerville, NJ)에서 구입)로 코팅하고, 가열판 상에서 120°C로 60초간 가열하여 116 nm의 필름 두께를 수득하였다. 코팅된 웨이퍼를 이미지 방식 노광을 위해 ISI 193 nm 미니스텝퍼를 사용하여 노광시켰다. 노광된 웨이퍼를 이후 120°C로 20초간 노광후 소성시키고 AZ[®] 300 MIF 현상제를 이용하여 23°C에서 30초간 퍼들 현상하였다. 2차 전자 현미경을 이용하여, 0.20 μm 의 포토레지스트/B.A.R.C. 선 (1:1)을 20 mJ/cm^2 의 용량에서 수득하였다.

[0092] 실시예 12

[0093] 실시예 10의 B.A.R.C. 용액을 프라임 실리콘 웨이퍼 상에서 코팅하고 175°C에서 90초간 가열판 상에서 소성하여 499Å의 필름 두께를 수득하였다. B.A.R.C. 웨이퍼를 AZ[®] T430 포토레지스트 (Clariant Corp. (Somerville, NJ)에서 구입)로 코팅하고, 가열판 상에서 120°C로 60초간 가열하여 116 nm의 필름 두께를 수득하였다. 코팅된 웨이퍼를 이미지 방식 노광을 위해 ISI 193 nm 미니스텝퍼를 사용하여 노광시켰다. 노광된 웨이퍼를 이후 120°C로 20초간 노광후 소성시키고 AZ[®] 300 MIF 현상제를 이용하여 23°C에서 30초간 퍼들 현상하였다. 2차 전자 현미경을 이용하여, 0.35 μm 의 포토레지스트/B.A.R.C. 선 (1:1)을 21 mJ/cm^2 의 용량에서 수득하였다.

도면

도면1

