



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월18일
 (11) 등록번호 10-1441705
 (24) 등록일자 2014년09월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/09 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7003758
 (22) 출원일자(국제) 2007년08월07일
 심사청구일자 2012년06월14일
 (85) 번역문제출일자 2009년02월24일
 (65) 공개번호 10-2009-0038020
 (43) 공개일자 2009년04월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2007/002340
 (87) 국제공개번호 WO 2008/017954
 국제공개일자 2008년02월14일
 (30) 우선권주장
 11/502,706 2006년08월10일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2005097867 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 에이제토 엘렉트로닉 마티리얼즈 아이피 (재팬)
 가부시키가이샤
 일본, 113-0021, 도쿄도, 분쿄구 혼코마고메,
 2-28-8, 분쿄그린코트
 (72) 발명자
 유 헹펭
 미국 뉴저지주 08844 힐스버로우 카프리콘 드라이
 브 186 아파트먼트 6
 지양 종
 미국 플로리다주 32814 올란도 볼드윈 파크 스트
 리트 5481
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 11 항

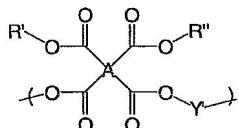
심사관 : 김현숙

(54) 발명의 명칭 **포토레지스트용 반사 방지 코팅 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 중합체, 가교제 및 산 발생제를 포함하는 포토레지스트 층을 위한 반사 방지 코팅 조성물로서, 여기서 중합체는 하기 화학식 1의 하나 이상의 단위를 포함하는 조성물에 관한 것이다:

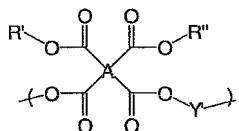
[화학식 1]



상기 식에서,

A는 비방향족 연결 부분이고, R' 및 R''는 독립적으로 수소, Z 및 W-OH에서 선택되고, 여기서 Z는 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 부분이고 W는 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 연결 부분이고, Y'는 독립적으로 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 연결 부분이다. 본 발명은 또한 반사 방지 코팅 조성물을 화상화하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도



(72) 발명자

쯔양 홍

미국 뉴저지주 08869 레리탄 본즈 래인 57

산 지안후이

미국 뉴저지주 08534 페닝턴 코번 로드 24

음 지안

미국 뉴저지주 08807 브리지워터 프란시스 드라이

브 36

야오 후이통

미국 뉴저지주 08536 플레인즈보로 메디슨 드라이
브 45

루 꿩-홍

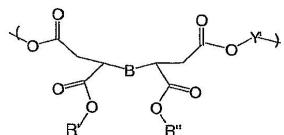
미국 뉴저지주 08807 브리지워터 스티플 체이스 래
인 473

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 하기 화학식 2의 단위를 포함하는 중합체, 가교제 및 산 발생제를 포함하는 포토레지스트 층을 위한 반사 방지 코팅 조성물:

[화학식 2]



상기 식에서,

B는 단일 결합 또는 C₁-C₆ 비방향족 지방족 부분이고,

R' 및 R"는 독립적으로 수소, Z 및 W-OH에서 선택되고, 여기서 Z는 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 부분이고 W는 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 연결 부분이고,

Y'는 독립적으로 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 연결 부분이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 하이드로카르빌 부분은 지방족 (C₁-C₂₀) 알킬렌 기, 지방족 (C₁-C₂₀) 알킬 기, 지방족 (C₁-C₂₀) 시클로알킬 기, 티아-알킬렌 지방족 (C₁-C₂₀) 기, 시클로알킬렌, 벤질, 알콕시 알킬렌, 알콕시아릴, 아릴, 지방족 (C₁-C₂₀) 알킬렌아릴, 헤테로시클로알킬렌, 헤�테로아릴, 옥소시클로헥실, 환형 락톤, 히드록시 알킬, 히드록시알콕실, 알콕시 알킬, 알콕시아릴, 알킬아릴, 알케닐, 아릴 에스테르, 방향족 치환기를 갖는 에스테르, 헤테로시클로알킬, 헤�테로아릴, 니트로알킬, 할로알킬, 알킬이미드, 알킬 아미드, 또는 이의 혼합물에서 선택되는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, Y'는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 페닐에틸렌, 알킬니트로알킬렌, 네오펜틸렌, 알킬렌 아릴레이트, 디티아옥틸렌, 브로모니트로알킬렌, 페닐, 나프틸, 페닐의 유도체, 나프틸의 유도체, 및 안트라실의 유도체에서 선택되는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, Y'는 1-페닐-1,2-에틸렌, 네오펜틸렌, 에틸렌페닐레이트, 2-브로모-2-니트로-1,3-프로필렌, 2-브로모-2-메틸-1,3-프로필렌, 폴리에틸렌글리콜, 1-페닐레이트-1,2-에틸렌, 1-벤질레이트-1,2-에틸렌, -CH₂OCH₂-, -CH₂CH₂OCH₂CH₂-, -CH₂CH₂SCH₂CH₂-, -CH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂-, 프로필렌페닐 아세테이트, 2-프로필렌페닐 아세테이트 (-CH₂CH₂(CH₂CO₂CH₂Ph)), 프로필렌 페닐 에테르 (-CH₂CH₂(CH₂OPh)), 프로필렌 페놀레이트 (-CH₂CH₂(CH₂CO₂Ph)), 프로필렌 나프토에이트, 프로필렌프탈이미드, 프로필렌숙신이미드, 프로필렌 크로틸리덴 아세테이트 (-CH₂CH₂(CH₂CO₂CHCHCHCHCH₃))에서 선택되는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 가교체는 멜라민, 글리콜유릴, 중합체 글리콜유릴, 히드록시 알킬 아미드, 에폭시 및 에폭시 아민 수지, 차단된 이소시아네이트, 및 디비닐 단량체에서 선택되는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 산 발생제는 열산 발생제이고, 유기산의 알킬 암모늄 염, 폐놀계 설포네이트 에스테르, 니트로 벤질 토실레이트, 및 금속 무함유 요오도늄 및 설포늄 염에서 선택되는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 중합체는 부분적으로 가교된 중합체인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 폴리히드록시스터렌, 노볼락, 폴리아릴레이트 및 폴리메틸메타크릴레이트에서 선택된 다른 중합체를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 11

제1항의 반사 방지 코팅 조성물 층 및 그 위에 중합체와 광활성 화합물을 포함하는 포토레지스트 코팅을 갖는 기판을 포함하는 물품.

청구항 12

- a) 제1항의 반사 방지 코팅 조성물로 기판을 코팅하고 소성하는 단계;
 - b) 반사 방지 코팅의 상부에 포토레지스트 막을 코팅하고 소성하는 단계;
 - c) 포토레지스트를 화상 형성 방식으로 노광시키는 단계;
 - d) 포토레지스트에서 화상을 현상하는 단계;
 - e) 경우에 따라, 노광 단계 이후에 기판을 소성하는 단계
- 를 포함하는 화상 형성 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 가교체는 메틸올을 포함하는 것인, 조성물.

명세서**기술 분야**

[0001] 본 발명은 신규한 반사 방지 코팅 조성물 및 반사성 기판과 포토레지스트 코팅 사이에 신규한 반사 방지 코팅 조성물의 얇은 층을 형성함으로써 화상화 공정에서의 이의 용도에 관한 것이다. 그러한 조성물은 포토리소그래피 기법에 의한 반도체 소자의 제작에 특히 유용하다.

배경기술

[0002] 포토레지스트 조성물은, 예컨대 컴퓨터 칩 및 집적 회로의 제작과 같이 소형화된 전자 부품을 제조하는 마이크로리소그래피 공정에 사용된다. 일반적으로, 이러한 공정에서는, 예를 들어 집적 회로의 제조에 사용되는 실리콘 웨이퍼와 같은 기판 재료에 포토레지스트 조성물 막의 얇은 코팅을 우선 도포한다. 이후 코팅된 기판을 소성시켜 포토레지스트 조성물 중 임의의 용매를 증발시켜 기판 상에 코팅을 고정시킨다. 다음에는, 기판의 소성된 코팅 표면을 방사선에 화상 형성 방식(image-wise)으로 노광시킨다.

[0003] 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 화상 형성 방식 노광 후, 코팅된 기판에 현상액을 처리하여 포토레지스트의 방사선 노광 또는 비노광 부분을 용해 및 제거

한다.

[0004] 반도체 소자의 소형화로의 경향은 점점더 낮은 방사선의 파장을 감지하는 신규 포토레지스트의 사용을 유도하고 이러한 소형화와 관련한 난점을 극복하기 위해 또한 정교한 다단계 시스템의 사용을 유도한다.

[0005] 포토리소그래피에서 고흡광 반사 방지 코팅의 사용은 고 반사성 기판에서 광의 후반사로 야기되는 난점들을 감소시키는 하나의 접근법이다. 후반사의 2개의 주요 단점은 박막 간섭 효과 및 반사 노칭(notching)이다. 박막 간섭, 또는 정상파(standing wave)는 포토레지스트의 두께가 변화함에 따라 포토레지스트 막에서의 총 광도가 변화되는 것으로 인해 임계 선폭 치수(critical line width dimension)를 변화시킨다. 반사 노칭은, 포토레지스트를 지형(topographical feature)을 포함하는 기판 상에서 패턴화할수록 심해지는데, 상기 지형은 포토레지스트 막을 통해 광을 산란시켜 선폭 변형을 일으키고, 극단적인 경우에는, 포토레지스트가 완전히 소실된 영역을 형성하게 한다.

[0006] 선폭 변형의 추가적인 감소 또는 제거가 필요한 경우, 하부 반사 방지 코팅의 사용은 반사성을 제거하는데 최상의 해법을 제공한다. 포토레지스트로 코팅하기 전, 그리고 노광하기 전에 하부 반사 방지 코팅을 기판에 도포한다. 포토레지스트를 화상 형성 방식으로 노광하고 현상한다. 이후 노광된 부분의 반사 방지 코팅은 일반적으로 기상 플라즈마에서 에칭되고, 이에 따라 기판에 포토레지스트 패턴이 전사된다. 반사 방지 막의 에칭률은, 에칭 공정 동안 포토레지스트 막의 과도한 손실없이 반사 방지 막이 에칭되도록 포토레지스트와 비교하였을 때 비교적 높아야 한다. 반사 방지 코팅은 또한 바람직한 리소그래피 특징을 실현하기 위해 노광 과정에서 정확한 흡광율 및 굴절률을 보유해야 한다.

[0007] 230 nm 미만의 노광에서 잘 작용하는 하부 반사 방지 코팅을 갖는 것이 필요하다. 그러한 반사 방지 코팅은 높은 에칭률을 갖고 반사 방지 코팅으로 작용하기 위해 정확한 굴절률로 충분하게 흡광하는 것이 필요하다.

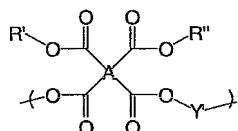
[0008] 독특한 화학적 구조를 기초로 하는 신규한 폴리에스테르 중합체를 포함하는 본 발명의 신규한 반사 방지 코팅은 포토레지스트에서 기판으로의 양호한 화상 전사를 할 수 있는 전식 에칭 특성이 탁월하고 또한 반사 노칭 및 선폭 변화 또는 정상파를 방지하기 위한 특히 193 nm에서의 흡광성이 탁월하다는 것을 발견하였다. 본 발명의 반사 방지 코팅은 포토레지스트 층의 두께에 손실을 최소화하면서 반사 방지 코팅을 제거하도록 비교적 높은 에칭률을 갖는다. 또한, 실질적으로 반사 방지 코팅과 포토레지스트 막 사이에는 혼합(intermixing)이 존재하지 않는다. 반사 방지 코팅은 또한 양호한 용액 안정성을 가지며 특히 코팅 품질이 탁월한 박막을 형성하고, 후자는 리소그래피에 특히 유리하다. 화상화 공정에서 포토레지스트를 반사 방지 코팅에 사용하는 경우, 리소그래피 특징이 탁월한 청정한 화상을 얻게된다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

[0010] 본 발명은 중합체, 가교제 및 산 발생제를 포함하는 포토레지스트 층을 위한 반사 방지 코팅 조성물로서, 여기서 중합체는 하기 화학식 1의 하나 이상의 단위를 포함하는 조성물에 관한 것이다:

화학식 1



[0011]

[0012] 상기 식에서,

[0013] A는 비방향족 연결 부분이고,

[0014] R' 및 R''는 독립적으로 수소, Z 및 W-OH에서 선택되고, 여기서 Z는 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 부분이고 W는 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 연결 부분이고,

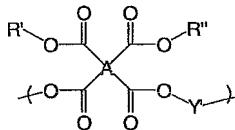
[0015] Y'는 독립적으로 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 연결 부분이다.

[0016] 본 발명은 또한 반사 방지 코팅 조성물의 화상화 방법에 관한 것이다.

[0017] 발명의 상세한 설명

[0018] 본 발명은 중합체, 가교제 및 산 발생제를 포함하는 신규한 반사 방지 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 특히 193 nm에서 신규한 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 중합체는 하기 화학식 1에서 선택된 하나 이상의 단위를 포함한다:

[0019] [화학식 1]



[0020]

[0021] 상기 식에서,

[0022] A는 비방향족 연결 부분이고,

[0023] R' 및 R''는 독립적으로 수소, Z 및 W-OH에서 선택되고, 여기서 Z는 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 부분이고 W는 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 연결 부분이고,

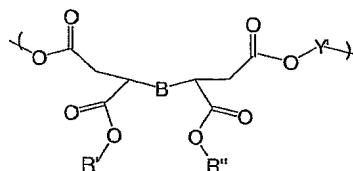
[0024] Y'는 독립적으로 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 연결 부분이다.

[0025] 본 발명의 중합체에서, 조성물 A는 4개의 카르복실 (C(0)O) 기와 결합하는 비방향족 연결 부분 또는 비방향족 기이다. A기는 비방향족 지방족 기로 정의될 수 있다. 일 구체예에 있어서, A는 C₁-C₂₀ 비치환된 알킬렌, C₁-C₂₀ 치환된 알킬렌, C₁-C₂₀ 비치환된 시클로지방족, C₁-C₂₀ 치환된 시클로지방족, C₁-C₂₀ 비치환된 헤테로시클로지방족, 및 C₁-C₂₀ 치환된 헤�테로시클로지방족에서 선택된다. A의 일부 예는 도 1에 도시된다. 또 다른 구체예에 있어서, A는 C₄-C₁₀ 비치환된 알킬렌, C₄-C₁₀ 치환된 알킬렌, C₁-C₂₀ 비치환된 헤�테로시클로지방족, 및 C₁-C₂₀ 치환된 헤�테로시클로지방족에서 선택된다. 또 다른 구체예에 있어서, A는 C₄-C₁₀ 비치환된 알킬렌 및 C₄-C₁₀ 치환된 알킬렌에서 선택된다. 또 다른 구체예에 있어서, A는 부틸렌이다. 전형적으로 중합체는 하나 이상의 디올과 하나 이상의 지방족 이무수물을 반응시킴으로써 얻어진다. 생성된 중합체는 말단 캡핑 반응물(end capping reactant)과 추가로 반응시켜 유리산 기 중 하나 이상을 캡핑할 수 있다. 중합 형태 A 하에서의 지방족 이무수물의 예는 도 2에 도시된다.

[0026] 조성물의 중합체의 일 구체예에 있어서, 중합체는 하나 이상의 지방족 A 부분으로써만 표시되는데, 즉 상기 중합체는 추가의 방향족 무수물에서 유도되지 않는다.

[0027] 일 구체예에 있어서, 중합체는 하기 화학식 2의 하나 이상의 단위를 포함한다:

화학식 2



[0028]

[0029] 상기 식에서,

[0030] B는 단일 결합 또는 C₁-C₆ 비방향족 지방족 부분이고,

[0031] R' 및 R''는 독립적으로 수소, Z 및 W-OH에서 선택되고, 여기서 Z는 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 부분이고 W는 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 연결 부분이고,

[0032] Y'는 독립적으로 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 연결 부분이다.

- [0033] 일 구체예에 있어서, B는 단일 결합 및 C₁-C₆ 알킬렌에서 선택되고 이는 선형 또는 분지형일 수 있다. 또 다른 구체예에 있어서, B는 단일 결합이다.
- [0034] 중합체 화학식 1의 추가 예는 도 3에 도시되고, 여기서 R' 및 R"는 독립적으로 수소, Z 및 W-OH에서 선택되고, Z는 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 부분이고 W는 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 연결 부분이고, Y'는 독립적으로 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 연결 부분이다.
- [0035] 중합체는 하나 이상의 지방족 이무수물에서 유도될 수 있고 다른 지방족 및/또는 방향족 이무수물을 포함할 수 있다. 디올 하나 또는 디올 혼합물은 이무수물(들)과 반응시켜 중합체를 형성하는데 사용될 수 있다. 방향족 이무수물의 예는 피로멜리트산 이무수물, 3,6-디페닐피로멜리트산 이무수물, 3,6-비스(트리플루오로메틸)피로멜리트산 이무수물, 3,6-비스(메틸)피로멜리트산 이무수물, 3,6-디요오도피로멜리트산 이무수물, 3,6-디브로모피로멜리트산 이무수물, 3,6-디클로로피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논 테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,3,3'4'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',6,6'-바이페닐테트라카르복실산 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(2,5,6-트리플루오로-3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물 (4,4'-옥시디프탈산 이무수물), 비스(3,4-디카르복시페닐)설휴 이무수물 (3,3',4,4'-디페닐설휴테트라카르복실산 이무수물), 4,4'-[4,4'-이소프로필리덴-디(p-페닐렌옥시)]비스(프탈산 무수물), N,N-(3,4-디카르복시페닐)-N-메틸아민 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)디에틸실란 이무수물; 2,3,6,7-나프탈렌 테트라카르복실산 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌-테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,6-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물, 티오펜-2,3,4,5-테트라카르복실산 이무수물, 피라진-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 피리딘-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 2,3,9,10-페릴렌 테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-(1,4-페닐렌)비스(프탈산)이무수물, 4,4'-메틸렌디(1,4-페닐렌)비스(프탈산)이무수물, 하이드로퀴논디에테르 이무수물, 4,4'-바이펜옥시 이무수물, 및 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물이다.
- [0036] 본 발명의 중합체에 있어서, Y'는 하이드로카르빌 부분이다. 전형적으로 Y'는 디올 반응물로부터 유도되어 중합체를 형성한다. 하나 이상의 디올 유형을 사용하여 중합체를 형성할 수 있다. R' 및 R"는 독립적으로 수소, Z 및 W-OH에서 선택되고, 여기서 Z는 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 부분이고 W는 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 연결 부분이고, Y'는 독립적으로 (C₁-C₂₀) 하이드로카르빌 연결 부분이다. 전형적으로, R' 및 R"가 W 또는 W-OH인 경우, R' 및 R"는 자유 카르복실산 및 말단 캡핑 반응물의 반응으로부터 유도된다.
- [0037] 본원에 사용된 바와 같이, 그리고 본 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "하이드로카르빌" 또는 "하이드로카르빌 치환기" 또는 "하이드로카르빌 기" 또는 "하이드로카르빌 연결 부분" 또는 "하이드로카르빌 부분"은 당업자에게 잘 공지된 이의 일반적인 의미로 사용된다. 특히, 이는 분자에 직접 결합하는 탄소 원자(들)과 주로 탄화수소의 특징을 갖는 기를 말한다. 하이드로카르빌 기의 예는
- [0038] (1) 지방족 (예, 알킬, 알킬레닐 또는 알케닐 또는 알킬렌), 치환족(예, 시클로알킬, 시클로알케닐 또는 시클로알킬렌), 방향족, 치환된 방향족 및 치환된 방향족 치환기, 및 고리가 분자의 또 다른 부분을 통해 완전(예, 2개의 치환기는 함께 치환족 라디칼을 형성함)하게 되는 환형 치환기인 탄화수소 기;
- [0039] (2) 탄소 및 수소 이외의 원자(여기서 다른 원자의 예는 황, 산소 또는 질소임)를 포함하지만 사실상 주로 탄화수소이며, 이들은 단독(예, 티아 또는 에테르) 또는 에스테르, 카르복실, 카르보닐, 환형 에테르 등과 같은 작용성 연결로서 존재할 수 있는 탄화수소 기;
- [0040] (3) 본 발명에서 주로 탄화수소 치환기를 변성시키지 않는 비탄화수소 기를 포함하는 치환기인 치환된 탄화수소 기(예, 할로(특히 클로로 및 플루오로), 헤드록시, 알콕시, 머캅토, 알킬머캅토, 니트로, 니트로소, 및 설픽시);
- [0041] (4) 본 발명에서 주로 탄화수소 특징을 갖는 반면, 고리 또는 쇄 내에 탄소 이외의 것을 포함하거나 그렇지 않은 경우 탄소 원자로 이루어진 치환기인 헤테로 치환기
- [0042] 를 포함한다. 헤테로원자는 황, 산소, 질소를 포함하고 피리딜, 퓨릴, 티에닐 및 이미다졸릴으로서 치환기를 포

함한다. 일반적으로, 2개 이하, 바람직하게는 1개 이하의 비탄화수소 치환기는 하이드로카르빌 기에서 모든 10개의 탄소 원자에 존재할 것이다.

[0043] 하이드로카르빌 기의 예는 치환 또는 비치환된 지방족 (C_1-C_{20}) 알킬렌 기, 치환 또는 비치환된 지방족 (C_1-C_{20}) 알킬 기, 치환 또는 비치환된 지방족 (C_1-C_{20}) 시클로알킬 기, 치환 또는 비치환된 티아-알킬렌 지방족 (C_1-C_{20}) 기, 치환 또는 비치환된 시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 벤질, 알콕시 알킬렌, 알콕시아릴, 아릴, 치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 지방족 (C_1-C_{20}) 알킬렌아릴, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로아릴, 옥소시클로헥실, 환형 락톤, 히드록시알킬, 히드록시알콕실, 알콕시 알킬, 알콕시아릴, 알킬아릴, 알케닐, 아릴 에스테르, 방향족 치환기를 갖는 에스테르, 헤테로시클로알킬, 헤�테로아릴, 니트로알킬, 할로알킬, 알킬이미드, 알킬 아미드, 또는 이의 혼합물이다.

[0044] 상기 정의에서 그리고 본 명세서에 걸쳐서, 지방족이란 비방향족인 주로 탄화수소 쇄를 말한다. 지방족은 선형, 분지형, 환형 또는 이의 혼합일 수 있다. 치환 또는 비치환된 알킬렌 또는 티아알킬렌 (C_1-C_{20}) 기는 알킬렌 또는 티아알킬렌 기를 의미하며 이는 주로 최대 20개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형일 수 있는 탄화수소 쇄이고, 이때 치환기는 일반적으로 쇄의 탄화수소 성질을 변화시키지 않는 것이고 당업자에게 공지된 모든 유기 화합물, 예컨대 에테르, 알킬, 에스테르, 히드록실, 알킨올, 시아노, 니트로, 아실, 할로겐 (클로로 또는 브로모), 폐닐 및 치환된 폐닐일 수 있다. 티아알킬렌 기는 쇄 내에 하나 이상의 황 기를 포함한다. 지방족 치환 또는 비치환된 티아알킬렌 (C_1-C_{20}) 기의 예는, 비제한적 예로서, 3,6-디티아-1,8-옥틸렌이다.

[0045] 상기 정의에서 그리고 본 발명에 걸쳐서, 달리 언급되지 않는 한, 사용된 용어를 하기 기술한다.

[0046] 알킬이란 바람직한 탄소 원자의 수 및 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬을 의미한다. 알킬 기는 통상 지방족이고 환형 또는 비환형(즉, 무환식)일 수 있다. 적당한 비환형 기는 메틸, 에틸, n-이소필 또는 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 또는 tert-부틸, 선형 또는 분지형 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실, 도데실, 테트라데실 및 헥사데실일 수 있다. 달리 언급되지 않는 한, 알킬이란 1~20개의 탄소 원자 부분을 말한다. 환형 알킬 기는 단일 환형 또는 다중환형일 수 있다. 단일 환형 알킬 기의 적당한 예는 치환된 시클로펜틸, 시클로헥실, 및 시클로헵틸 기를 포함한다. 치환기는 본원에 기술된 비환형 알킬 기 중 어느 하나일 수 있다. 적당한 이환형 알킬기는 치환된 바이사이클[2.2.1]헵탄, 바이시클로[2.2.2]옥탄, 바이시클로[3.2.1]옥탄, 바이시클로[3.2.2]노난, 및 바이시클로[3.3.2]데칸 등을 포함한다. 삼환형 알킬 기의 예는 트리시클로[5.4.0.0.2,9]운데칸, 트리시클로[4.2.1.2.7,9]운데칸, 트리시클로[5.3.2.0.4,9]도데칸, 및 트리시클로[5.2.1.0.2,6]데칸을 포함한다. 본원에 언급한 바와 같이, 환형 알킬 기는 치환기로서 비환형 알킬 기 중 어느 하나를 가질 수 있다.

[0047] 알킬렌 기는 상기 언급된 알킬 기 중 어느 하나에서 유도된 2가 알킬 기이다. 알킬렌 기를 언급하는 경우, 이들은 알킬렌 기의 주요 탄소 쇄 내 (C_1-C_6) 알킬 기로 치환된 알킬렌 쇄를 포함한다. 알킬렌 기는 또한 알킬렌 부분에서 하나 이상의 알킨 또는 알켄 기를 포함할 수 있고, 여기서 알킨이란 3종 결합을 말하며 알켄이란 이중 결합을 말한다. 특히 알킬렌은 골격으로서 2가 탄화수소 기이다. 따라서, 2가의 비환형 기는 메틸렌, 1,1-에틸렌 또는 1,2-에틸렌, 1,1-프로필렌, 1,2-프로필렌, 또는 1,3-프로필렌, 2,5-디메틸-2,5-헥센, 2,5-디메틸-2,5-헥스-3-신 등일 수 있다. 유사하게, 2가 환형 알킬 기는 1,2-시클로펜틸렌 또는 1,3-시클로펜틸렌, 1,2-시클로헥실렌, 1,3-시클로헥실렌, 또는 1,4-시클로헥실렌 등일 수 있다. 2가 트리시클로 알킬 기는 상기 본원에 언급된 삼환형 알킬 기 중 어느 하나일 수 있다.

[0048] 아릴 또는 방향족 기는 폐닐, 톨릴, 자일릴, 나프틸, 안트라실, 바이페닐, 비스-페닐, 트리스-페닐 등을 포함하는 6~24개의 탄소 원자를 포함한다. 이러한 아릴 기는 상기 언급된 적당한 치환기, 예컨대 알킬, 알콕시, 아실 또는 아릴 기 중 어느 하나로 추가 치환될 수 있다. 유사하게, 필요에 따라 적당한 다가 아릴 기가 본 발명에 사용될 수 있다. 2가 아릴 기의 대표 예는 폐닐렌, 자일릴렌, 나프틸렌, 바이페닐렌 등을 포함한다.

[0049] 알콕시는 탄소 원자가 1~20개인 직쇄 또는 분지쇄 알콕시를 의미하고, 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로포시, 이소프로포시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 노난일옥시, 데칸일옥시, 4-메틸 헥실옥시, 2-프로필헵틸옥시, 및 2-에틸옥틸옥시를 포함한다.

[0050] 아랄킬은 치환기가 결합된 아릴 기를 의미한다. 치환기는 알킬, 알콕시, 아실 등 임의의 것일 수 있다. 탄소 원자가 7~24개인 1가 아랄킬의 예는 폐닐메틸, 폐닐에틸, 디페닐메틸, 1,1-디페닐에틸 또는 1,2-디페닐에틸, 1,1-디페닐프로필, 1,2-디페닐프로필, 2,2-디페닐프로필, 또는 1,3-디페닐프로필 등을 포함한다. 본원에 기술된 바람직한 원자가를 갖는 치환된 아랄킬 기의 적당한 조합은 다가 아랄킬 기로 사용될 수 있다.

[0051] 알킬렌아릴은 측쇄 아릴 기를 갖는 지방족 알킬렌 부분을 의미한다. 예로는 1-페닐-1,2-에틸렌 및 1-페닐프로필렌이 있다.

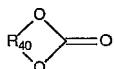
[0052] 또한, 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "치환된"은 유기 화합물의 모든 허용 가능한 치환기를 포함하는 것으로 간주된다. 광범위한 측면에 있어서, 허용 가능한 치환기는 유기 화합물의 비환형 및 환형, 분지형 및 비분지형, 탄소환형 및 복소환형, 방향족 및 비방향족 치환기를 포함한다. 예시적 치환기는, 예를 들어 상기 기술된 것을 포함한다. 허용 가능한 치환기는 하나 이상이고 적당한 유기 화합물과 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명의 경우, 혜테로원자, 예컨대 질소는 수소 치환기 및/또는 혜테로원자의 원자가를 포화시키는 본원에 기술된 유기 화합물의 임의의 허용 가능한 치환기를 가질 수 있다. 본 발명은 유기 화합물의 허용 가능한 치환기에 의한 임의의 방법으로 제한하려는 의도는 없다.

[0053] 할로겐이란 불소, 염소 및 브롬을 말하지만, 불소 및 염소가 바람직하다.

[0054] 부분 Y'는 디올 또는 유사한 화합물에서 유도되어 중합체를 형성한다. Y'는 (C_1-C_{20}) 치환 또는 비치환된 알킬렌, 치환 또는 비치환된 티아-알킬렌 지방족 (C_1-C_{20}) 기, 치환 또는 비치환된 시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 벤질, 알콕시 알킬렌, 알콕시아릴, 흡광 발색단으로 치환된 알킬렌에스테르, 예컨대 페닐, 나프틸 또는 안트라실, 치환된 아릴, 혜테로시클로알킬렌, 혜테로아릴, 옥소시클로헥실, 환형 락톤, 벤질, 치환된 벤질, 히드록시알킬, 히드록시알콕실, 알콕시 알킬, 알콕시아릴, 알킬렌아릴, 알킬아릴, 알케닐, 치환된 아릴, 알킬렌아릴레이트, 혜테로시클로알킬, 혜테로아릴, 니트로알킬, 할로알킬, 알킬아미드 및 이의 혼합물로 예시화될 수 있다. 더욱 구체적인 예는 메틸렌 (-CH₂-), 에틸렌 (CH₂CH₂), 프로필렌, 부틸렌, 1-페닐-1,2-에틸렌, 네오펜틸렌, 에틸렌페닐레이트, 2-브로모-2-니트로-1,3-프로필렌, 2-브로모-2-메틸-1,3-프로필렌, 폴리에틸렌글리콜, 1-페닐레이트-1,2-에틸렌, 1-벤질레이트-1,2-에틸렌, -CH₂OCH₂- , -CH₂CH₂OCH₂CH₂- , -CH₂CH₂SCH₂CH₂- , 또는 -CH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂- , 페닐 유도체, 나프틸 유도체, 안트라실 유도체, 프로필렌페닐 아세테이트, 2-프로필렌페닐 아세테이트 (-CH₂CH₂(CH₂CO₂CH₂Ph)), 프로필렌 페닐 에테르 (-CH₂CH₂(CH₂OPh)), 프로필렌 페놀레이트 (-CH₂CH₂(CH₂CO₂Ph)), 프로필렌 나프토에이트, 프로필렌프탈이미드, 프로필렌숙신이미드, 프로필렌 크로틸리덴 아세테이트 (-CH₂CH₂(CH₂CO₂CHCHCHCH₃))이다. 본 발명의 중합체를 합성하는데 사용될 수 있고 Y' 성분을 표시할 수 있는 단량체의 일부는, 바람직하게는 디올, 및 글리콜이고, 이의 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1-페닐-1,2-에탄디올, 2-브로모-2-니트로-1,3-프로판 디올, 2-메틸-2-니트로-1,3-프로판디올, 디에틸비스(히드록시메틸)말로네이트, 및 3,6-디티아-1,8-옥탄디올이다. 방향족 디올의 예는 페닐아세트산과 글리시돌의 반응물, 글리시돌과 페놀의 반응 생성물, 글리시돌과 벤조산의 반응 생성물, 글리시돌과 나프토산의 반응 생성물, 글리시돌 안단트라센 카르복실산의 반응 생성물에서 유도된 2,6-비스(히드록시메틸)-p-크레솔 및 2,2-(1,2-페닐렌디옥시)-디에탄올, 1,4-벤젠디메탄올, 1-페닐레이트-1,2-에탄디올이다. 다른 것은 글리시돌과 프탈이미드의 반응 생성물, 글리시돌과 숙신이미드의 반응 생성물, 및 글리시돌과 소르브산의 반응 생성물이다.

[0055] 본 발명의 중합체는 유리산으로 존재하는 이무수물에서 유도되거나 또는 캡핑 기로 캡핑된 측쇄 카르복실 기 중 하나 이상을 가질 수 있다. 중합체의 일 구체예에 있어서, R' 및 R'' 중 하나 이상은 화학식 1 및 2에 제시된 바와 같이 Z 및/또는 -W-OH로 표시된다. Z는 이전에 기술된 하이드로카르빌 기로 표시되고 치환 또는 비치환된 지방족 (C_1-C_{20}) 알킬 기, 치환 또는 비치환된 지방족 (C_1-C_{20}) 시클로알킬 기, 치환 또는 비치환된 지방족 (C_1-C_{20}) 아릴 기, 및 치환 또는 비치환된 지방족 (C_1-C_{20}) 알킬렌아릴 기로 예시화된다. W는 이전에 기술된 하이드로카르빌 연결 기로 예시화되고 치환 또는 비치환된 지방족 (C_1-C_{20}) 알킬렌 기, 치환 또는 비치환된 지방족 (C_1-C_{20}) 시클로알킬렌 기, 치환 또는 비치환된 지방족 (C_1-C_{20}) 아릴 기, 및 치환 또는 비치환된 지방족 (C_1-C_{20}) 알킬렌 아릴 기로 예시화될 수 있다. 알콜 캡핑 기, W-OH는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 1-부탄올, 이소부탄올, 2-메틸-2-부탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3차 부탄올, 시클로펜坦올, 시클로헥산올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 1-n-옥탄올, 2-n-옥탄올, 1-페닐-1-에탄올 등으로 추가 예시화될 수 있다. 이무수물에서 유도된 카르복실산과 반응시켜 W-OH 기를 형성하는데 유용한 히드록실 형성 화합물의 예는, 방향족 산화물, 지방족 산화물, 알킬렌 카르보네이트를 포함하고, 산화스티렌, 산화프로필렌, 에틸렌 카르보네이트 등으로 추가 예시화될 수 있다. 방향족 산화물의 예는 산화스티렌, 1,2-에폭시-페녹시프로판, 글리시딜-2-메틸페닐 에테르, (2,3-에폭시프로필)벤젠, 1-페닐프로필렌 산화물, 스틸렌 산화물, 2-(또는 3- 또는 4-)할로

(클로로, 플루오로, 브로모, 요오도) 스틸벤 산화물, 벤질 글리시딜 에테르, C₁₋₁₀ 칙쇄 또는 분지쇄 알킬(예, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 등)페닐 글리시딜 에테르, 4-할로(클로로, 플루오로, 브로모, 요오도)페닐 글리시딜 에테르, 글리시딜 4-C₁₋₁₀ 칙쇄 또는 분지쇄 알콕시(예, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 헥실옥시, 헵틸옥시 등)페닐 에테르, 2,6-디할로(클로로, 플루오로, 브로모, 요오도)벤질메틸 에테르, 3,4-디벤질옥시벤질 할로겐화물(염화물, 플루오르화물, 브롬화물, 요오드화물), 2-(또는 4-)메톡시바이페닐, 3,3'-(또는 4,4')-디C₁₋₁₀ 칙쇄 또는 분지쇄 알콕시(예, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 헥실옥시, 헵틸옥시 등)바이페닐, 4,4'-디메톡시옥타플루오로바이페닐, 1-(또는 2-)C₁₋₁₀ 칙쇄 또는 분지쇄 알콕시(예, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 헥실옥시, 헵틸옥시 등)나프탈렌, 2-할로(클로로, 플루오로, 브로모, 요오도)-6-메톡시나프탈렌, 2,6-디C₁₋₁₀ 칙쇄 또는 분지쇄 알콕시(예, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 헥실옥시, 헵틸옥시 등)나프탈렌, 2,7-디C₁₋₁₀ 칙쇄 또는 분지쇄 알콕시(예, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 헥실옥시, 헵틸옥시 등)나프탈렌, 1,2,3,4,5,6-헥사할로(클로로, 플루오로, 브로모, 요오도)-7-C₁₋₁₀ 칙쇄 또는 분지쇄 알콕시(예, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 헥실옥시, 헵틸옥시 등)나프탈렌, 9,10-비스(4-C₁₋₁₀ 칙쇄 또는 분지쇄 알콕시(예, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 헥실옥시, 헵틸옥시 등)안트라센, 2-C₁₋₁₀ 칙쇄 또는 분지쇄 알킬(예, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 등)-9,10-디C₁₋₁₀ 칙쇄 또는 분지쇄 알콕시(예, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 헥실옥시, 헵틸옥시 등)안트라센, 9,10-비스(4-C₁₋₁₀ 칙쇄 또는 분지쇄 알콕시(예, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 헥실옥시, 헵틸옥시 등)페닐)-2-할로(클로로, 플루오로, 브로모, 요오도)-안트라센, 2,3,6,7,10,11-헥사메톡시트리페닐렌, 글리시딜-3-(펜타데카디에닐)페닐 에테르, 4-t-부틸페닐글리시딜 에테르, 트리페닐올메탄 트리글리시딜 에테르, [(4-(1-헵틸-8-[3-(옥시라닐메톡시)페닐]-옥틸)페녹시)메틸]옥시란, 테트라페닐올에탄 테트라글리시딜 에테르, 히드록시페놀 디글리시딜 에테르 등을 포함한다. 지방족 산화물의 예는 이소부틸렌 산화물, 1,2-부틸렌 산화물 및 2,3-부틸렌 산화물, 펜틸렌 산화물, 시클로헥센 산화물, 데실 글리시딜 에테르, 및 도데실 글리시딜 에테르를 포함하는 산화에틸렌, 산화프로필렌, 산화부틸렌을 포함한다. 알킬렌 카르보네이트의 예는 하기 화학식을 나타내는 화합물들을 포함한다:



[0056]

[0057] 상기 식에서, R₄₀은 C₂-C₄ 알킬이고, 여기서 지방족 고리 탄소는 C₁-C₁₀ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, 또는 C₆-C₁₅ 아랄킬 기에서 선택된 기로 비치환 또는 치환된다. 알킬렌 카르보네이트의 예는 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 및 부틸렌 카르보네이트이다.

[0058]

본 발명의 중합체는 당업계에 공지된 표준 중합 방법 중 어느 하나, 특히 축합 중합법으로 제조될 수 있다. 중합체는 용액, 유화액, 별크, 혼탁액 중합 등을 사용하여 합성될 수 있다. 통상적으로 이무수물을 고온에서, 경우에 따라 산의 존재 하에, 디올 또는 유사한 화합물로 축합되어 폴리에스테르를 형성한다. 폴리에스테르 중합체를 추가 반응시켜 중합체 내 치환기를 변성시킬 수 있다. 이무수물에서 유도된 생성된 카르복실산 치환기는 유리산 형태일 수 있고, 반응시켜 에스테르를 형성할 수 있거나, 또 다른 중합체 쇄에 결합할 수 있거나, 이를 또는 다른 치환기들과 혼합될 수 있다. 일 구체예에 있어서, 자유 카르복실산을 반응시켜 에스테르를 형성한다. 또 다른 구체예에 있어서, 중합체 내 산 기는 부분적으로 에스테르화된다. 또 다른 구체예에 있어서, 중합체는 완전하게 에스테르화되고, 즉 중합체는 어떠한 유리산도 포함하지 않는다.

[0059]

디올은 전형적으로 하나 이상의 지방족 이무수물로 축합된다. 전형적으로 선형 폴리에스테르는 적당한 용매에서 이무수물과 디올의 반응으로 우선 제조된다. 중합체는 하나의 이무수물과 하나의 디올의 반응 또는 상이한 이무수물 및/또는 디올의 혼합물의 반응에 의해 얻을 수 있고, 여기서 하나 이상의 이무수물은 지방족 이무수물이다. 폴리에스테르는 비용때로 침전시켜 단리된다. 폴리에스테르는 알콜, 알켄 산화물 또는 카르보네이트와 같은 캡핑 화합물과 자유 카르복실산 기를 반응시켜 추가 변성시킬 수 있다. 캡핑 화합물과 폴리에스테르의 반응은 중합체의 단리 이전에 또는 중합체의 단리 이후에 실시될 수 있다. 최종 중합체는 단리되거나 건조될 수 있다.

[0060]

일 구체예에 있어서, 본 조성물의 중합체는 부분적으로 가교되어 분자량이 증가된다. 일단 중합체가 합성되면

중합체는 중합체와 가교될 수 있는 기(들)을 포함하는 화합물과 추가 반응되거나, 본 명세서에 교시된 것과 같은 가교제를 사용하여 가교될 수 있다. 중합체의 가교는, 예를 들어 가열 및/또는 촉매에 의한 당업자에게 잘 공지된 기법에 의해 촉진될 수 있다. 가교의 범위는 중합체의 바람직한 물리적 및 화학적 성질에 의해 규정된다. 이후 가교된 중합체는 본 발명의 반사 방지 코팅 조성물로 제형화된다.

[0061] 중합체의 중량 평균 분자량은 약 1500~약 180,000, 바람직하게는 약 4,000~약 60,000, 더욱 바람직하게는 약 10,000~약 30,000의 범위일 수 있다. 중량 평균 분자량이 1,500 이하인 경우, 반사 방지 코팅에서 양호한 막 형성 성질을 얻지 못하고 중량 평균 분자량이 너무 높은 경우, 용해성, 저장 안정성 등과 같은 성질이 저하될 수 있다.

[0062] 반사 방지 코팅 조성물은 중합체, 가교제, 산 발생제 및 용매 조성물을 포함한다.

[0063] 다양한 가교제가 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 산의 존재 하에서 중합체를 가교할 수 있는 임의의 적당한 가교제를 사용할 수 있다. 그러한 가교제의 비제한적 예는 멜라민 함유 수지, 메틸올, 글리콜유릴, 중합체 글리콜유릴, 벤조구아나민, 우레아, 히드록시알킬아미드, 에폭시 및 에폭시 아민 수지, 차단된 이소시아네이트, 및 디비닐 단량체이다. 단량체 멜라민, 예컨대 헥사메톡시메틸 멜라민; 글리콜유릴, 예컨대 테트라카스(메톡시 메틸)글리콜유릴; 및 방향족 메틸올, 예컨대 2,6 비스히드록시메틸 p-크레솔을 사용할 수 있다. US 2006/0058468에 개시되고 본원에 참고 인용된 가교제(여기서, 가교제는 하나 이상의 히드록시 기 및/또는 하나 이상의 산 기를 포함하는 하나 이상의 반응성 화합물과 하나 이상의 글리콜유릴 화합물을 반응시킴으로써 얻어진 중합체임)를 사용할 수 있다.

[0064] 본 발명에 사용된 열산 발생제(TAG)는 가열 하에 중합체와 반응할 수 있는 산을 발생시키고 본 발명에 존재하는 중합체의 가교를 증가시키는 것 임의의 하나 이상일 수 있고, 특히 바람직하게는 강산, 예컨대 설폰산이다. 바람직하게는, 열산 발생제는 90°C 이상, 바람직하게는 120°C 이상, 더욱 더 바람직하게는 150°C 이상에서 활성된다. 포토레지스트 막을 충분한 시간 동안 가열하여 코팅과 반응시킨다. 열산 발생제의 예는 금속 무함유 요오도늄 및 설포듐 염이다. TAG의 다른 예는 니트로벤질 토실레이트, 예컨대 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-니트로 벤젠설포네이트; 페놀계 설포네이트 에스테르, 예컨대 페닐, 4-메톡시벤젠설포네이트; 유기산의 알킬 암모늄 염, 예컨대 10-캄포르설폰산의 트리에틸암모늄 염이다. 요오도늄 염은 요오도늄 플루오로설포네이트, 요오도늄 트리스(플루오로설포닐)메티드, 요오도늄 비스(플루오로설포닐)메티드, 요오도늄 비스(플루오로설포닐)이미드, 요오도늄 4차 암모늄 플루오로설포네이트, 요오도늄 4차 암모늄 트리스(플루오로설포닐)메티드, 및 요오도늄 4차 암모늄 비스(플루오로설포닐)이미드에 의해 예시화될 수 있다. 각종 방향족 (안트라센, 나프탈렌 또는 벤젠 유도체) 설폰산 아민 염은 미국 특허 번호 3,474,054, 4,200,729, 4,251,665 및 5,187,019에 기술된 것을 비롯하여 TAG로서 사용될 수 있다. 바람직하게는 TAG는 170~220°C의 온도에서 휘발성이 매우 낮을 것이다. TAG의 예는 Nacure와 CDX 명칭 하에 King Industries사에 의해 시판되는 것이다. 그러한 TAG들은 Nacure 5225 및 King Industries(미국 06852 코네티컷주 노어워크 소재)에서 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 내에 25~30% 활성에서 보충된 도데실벤젠 설폰산 아민 염인 CDX-2168E이다.

[0065] 신규한 조성물은 광산 발생제를 추가로 포함할 수 있으며, 이의 비제한적인 예는 오늄 염, 설포네이트 화합물, 니트로벤질 에스테르, 트리아진 등이 있다. 바람직한 광산 발생제는 오늄 염 및 히드록시이미드의 설포네이트 에스테르, 구체적으로는 디페닐 오드늄 염, 트리페닐 설포늄 염, 디알킬 요오도늄 염, 트리알킬설포늄 염, 및 이의 혼합물이다.

[0066] 본 발명의 조성물 내 중합체의 양은 조성물의 고체 부분과 비교하여 약 95 중량%~약 50 중량%, 바람직하게는 약 85 중량%~약 70 중량%, 더욱 바람직하게는 약 80 중량%~약 70 중량%로 다양할 수 있다. 본 발명의 조성물 내 가교제의 양은 조성물의 고체 부분과 비교하여 5 중량%~약 50 중량%, 바람직하게는 15 중량%~약 30 중량%로 다양할 수 있다. 본 발명의 조성물 내 산 발생제의 양은 조성물의 고체 부분과 비교하여 0.1 중량%~약 5 중량%, 바람직하게는 0.5 중량%~약 3 중량%, 더욱 바람직하게는 1 중량%~약 2 중량%로 다양할 수 있다.

[0067] 본 발명의 조성물로 사용될 수 있고, 혼합물로 또는 단독으로 사용되는 전형적인 용매는, 비제한적인 예로서, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 및 에틸 락테이트 (EL), 2-헵탄온, 시클로펜탄온, 시클로헥산온, 및 감마 부티로락톤이지만, PGME, PGMEA 및 EL 또는 이의 혼합물이 바람직하다. 독성의 정도가 더 낮고, 코팅 및 용해성이 양호한 용매가 보통 바람직하다.

- [0068] 반사 방지 코팅 조성물은 본 발명의 공중합체, 가교제 및 산 발생제 및 적당한 용매 또는 용매 혼합물을 포함한다. 단량체 염료, 저급 알콜, 표면 평활제, 접착 촉진제, 소포제 등과 같은 다른 성분들을 첨가하여 코팅 성능을 강화시킬 수 있다. 다른 중합체, 예컨대 노볼락, 폴리히드록시스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리아릴레이트를 조성물에 첨가시킬 수 있고, 단 성능은 부정적으로 영향을 미치지는 않는다. 바람직하게는 상기 중합체의 양은 조성물의 총 고체의 50 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 20 중량%, 더욱 더 바람직하게는 10 중량% 이하를 유지한다.
- [0069] 반사 방지 코팅의 광학 특성은 노광 파장 및 다른 바람직한 리소그래프 특징에 대해 최적화되어 있다. 예로서 193 nm 노광에서의 신규한 조성물의 흡광 변수(k)는 타원편광분석을 사용하여 측정된 바에 의하면 약 0.1~약 1.0, 바람직하게는 약 0.2~약 0.75, 더욱 바람직하게는 약 0.25~약 0.65의 범위이다. 굴절률 $\eta(n)$ 은 약 1.25 ~ 약 2.5, 바람직하게는 약 1.3~약 2.0, 더욱 바람직하게는 약 1.5~약 2.0의 범위이다. 193 nm에서의 상기 조성물의 양호한 흡광 특징으로 인해, 약 40 nm 정도로 매우 얇은 반사 방지 막을 사용할 수 있다. 이것은 포토레지스트 막이 얇고 반사 방지 막을 위한 에칭 마스크로서 작용해야하는 경우, 193 nm, 157 nm 및 더 낮은 파장에서 민감한 것과 같은 비방향족 포토레지스트를 사용하였을 때 특히 유리하다. 반사 방지 막을 기판 상부에 코팅하고 건식 에칭을 추가 실시하기 때문에, 반도체 소자의 성질에 불리한 영향을 끼치지 않도록 막은 순도가 충분하고 금속 이온 수준이 충분하게 낮을 것으로 전망된다. 중합체 용액을 이온 교환 컬럼을 통해 통과시키는 공정, 여과 공정, 추출 공정과 같은 처리들을 사용하여 금속 이온의 농도를 낮추고 입자를 감소시킬 수 있다.
- [0070] 반사 방지 코팅 조성물은 당업자에게 잘 공지된 기법, 예컨대 침지법, 회전 코팅법 또는 분사법을 사용하여 기판 상에 코팅된다. 반사 방지 코팅의 막 두께는 약 15 nm~약 200 nm의 범위이다. 코팅을 충분한 시간 동안 열판 또는 대류식 오븐 상에서 추가 가열시켜 임의의 잔류 용매를 제거하고 가교를 유도하여 반사 방지 코팅을 불용성화시켜 반사 방지 코팅 사이의 혼합을 방지한다. 온도의 바람직한 범위는 약 90°C~약 250°C이다. 온도가 90°C 이하인 경우 용매의 불충분한 감소 또는 가교의 불충분한 양이 발생하고, 300°C 이상의 온도에서 조성물은 화학적으로 불안정해질 수 있다. 포토레지스트 막은 이후 최상부에 반사 방지 코팅으로 코팅하고 소성시켜 실질적으로 포토레지스트 용매를 제거한다. 예지 비드 제거제는 코팅 단계 후에 도포되어 당업계에 잘 공지된 방법을 사용하여 기판의 예지를 세척할 수 있다.
- [0071] 반사 방지 코팅이 형성되는 기판은 통상 반도체 산업에서 사용되는 것 중 어느 하나일 수 있다. 적당한 기판은, 비제한적인 예로서, 규소, 금속 표면으로 코팅된 규소 기판, 구리로 코팅된 실리콘 웨이퍼, 구리, 반사 방지 코팅으로 코팅된 기판, 알루미늄, 중합체 수지, 이산화규소, 금속, 도핑된 이산화규소, 질화규소, 탄탈륨, 폴리실리콘, 세라믹, 알루미늄/구리 혼합물; 비화갈륨 및 다른 그러한 III족/V족 화합물을 포함한다. 기판은 상기 기술된 재료로부터 제조된 임의의 수의 층을 포함할 수 있다.
- [0072] 포토레지스트는 반도체 산업에서 사용되는 임의의 유형일 수 있고, 단 포토레지스트 및 반사 방지 코팅에서의 광활성 화합물은 화상화 공정에 사용된 노광 파장에서 흡광된다.
- [0073] 지금까지, 소형화, 및 248 nm, 193 nm, 157 nm 및 13.5 nm 방사선에서의 유의적인 진보를 제공하는 여러개의 주요 원자외선(uv) 노광 기법이 존재한다. 248 nm를 위한 포토레지스트는, 예컨대 US 4,491,628 및 US 5,350,660에서 기술된 바와 같이 통상 치환된 폴리히드록시스티렌 및 이의 공중합체/오듐 염을 주성분으로 하였다. 다른 한편으로는, 200 nm 이하에서의 노광을 위한 포토레지스트는 방향족이 상기 파장에서 불투과성이기 때문에 비방향족 중합체를 필요로 한다. US 5,843,624 및 US 6,866,984는 193 nm 노광에 유용한 포토레지스트를 개시한다. 일반적으로, 치환족 탄화수소를 포함하는 중합체는 200 nm 이하의 노광을 위한 포토레지스트에 사용된다. 치환족 탄화수소는 다수의 이유로 중합체에 도입되는데, 그 이유는 주로 에칭 저항성을 향상시키는 비교적 높은 탄소 대 수소 비율을 갖고, 이들이 또한 낮은 파장에서 투과성을 제공하고 비교적 높은 유리 전이 온도를 갖기 때문이다. US 5,843,624는 말레산 무수물과 불포화된 환형 단량체의 자유 라디칼 중합에 의해 얻어지는 포토레지스트를 위한 중합체를 개시한다. 193 nm 포토레지스트의 기준의 임의의 유형, 예컨대 본원에 참고 인용된 US 6,447,980 및 US 6,723,488에 기술된 것을 사용할 수 있다.
- [0074] 157 nm에 감광성이고 측쇄 플루오로알콜 기를 갖는 플루오르화된 중합체를 주성분으로 하는 2개의 기본 부류의 포토레지스트는 상기 파장에서 실질적으로 투과되는 것으로 공지되어 있다. 157 nm 플루오로알콜 포토레지스트 중 한 부류는 플루오르화된 노르보르넨과 같은 기를 포함하는 중합체에서 유도되고, 금속 촉매 또는 라디칼 중합을 사용하여 다른 투과성 단량체, 예컨대 테트라플루오로에틸렌(US 6,790,587 및 US 6,849,377)으로 단독 중합 또는 공중합된다. 통상, 이러한 재료들은 높은 흡광성을 형성하지만 높은 치환족 함량으로 인해 양호한 플라즈마 에칭 저항성을 갖는다. 가장 최근에는, 157 nm 플루오로알콜 중합체의 부류는 중합체 골격이 비대칭성 디

엔, 예컨대 1,1,2,3,3-펜타플루오로-4-트리플루오로메틸-4-히드록시-1,6-헵타디엔의 고리화 중합(Shun-ichi Kodama et al, Advances in Resist Technology and Processing XIX, Proceedings of SPIE Vol. 4690 p76 2002; US 6,818,258) 또는 올레핀과 플루오로디엔의 공중합(WO 01/98834-A1)에서 유도된 것을 기술하고 있다. 이러한 재료들은 157 nm에서의 흡광을 허용하지만, 플루오로-노르보르넨 중합체와 비교하였을 때, 낮은 자외선 함량으로 인해 낮은 플라즈마 에칭 저항성을 갖는다. 이러한 두 부류의 중합체는 종종 배합되어 제1 중합체 유형의 높은 에칭 저항성과 제2 중합체 유형의 157 nm에서의 높은 투과성 사이에 조화를 제공할 수 있다. 13.5 nm의 극 자외선 방사선(EUV)을 흡광하는 포토레지스트 또한 유용하고 당업계에 공지되어 있다.

[0075] 코팅 공정 후, 포토레지스트는 화상 형성 방식으로 노광된다. 노광은 통상적인 노광 장비를 사용하여 실시할 수 있다. 노광된 포토레지스트는 이후 처리된 포토레지스트를 제거하기 위해 수성 현상액에서 현상된다. 현상액은 바람직하게는 예를 들어 테트라메틸 암모늄 히드록시드를 포함하는 수성 알칼리 용액이다. 현상액은 계면활성제(들)을 추가로 포함할 수 있다. 현상 이전과 노광 이후 과정에 임의의 가열 단계를 도입할 수 있다.

[0076] 포토레지스트의 코팅 및 화상화 공정은 당업자에게 잘 공지되어 있고 사용되는 특정 유형의 레지스트에 최적화된다. 폐던화된 기판은 이후 적당한 에칭 챔버에서 에칭 기체 또는 기체 혼합물로 건식 에칭되어 반사 방지 막의 노광 부분을 제거할 수 있고, 잔류 포토레지스트는 에칭 마스크로 작용한다. 다양한 에칭 기체는 에칭 유기 반사 방지 코팅, 예컨대 CF₄, CF₄/O₂, CF₄/CHF₃, O₂ 또는 Cl₂/O₂를 포함하는 것으로 당업계에 공지되어 있다. 본 발명은 또한

[0077] a) 상기 정의된 반사 방지 코팅 조성물로 기판을 코팅하고 소성하는 단계;

[0078] b) 반사 방지 코팅의 상부에 포토레지스트 막을 코팅하고 소성하는 단계;

[0079] c) 포토레지스트를 화상 형성 방식으로 노광시키는 단계;

[0080] d) 포토레지스트에서 화상을 현상하는 단계;

[0081] e) 경우에 따라, 노광 단계 이후에 기판을 소성하는 단계

[0082] 를 포함하는 화상 형성 방법에 관한 것이다.

[0083] 공정에 있어서, 포토레지스트는 바람직하게는 130 nm~250 nm의 과장에서 화상 형성 방식으로 노광된다.

[0084] 공정에 있어서, 포토레지스트는 바람직하게는 중합체 및 광활성 화합물을 포함한다.

[0085] 공정에 있어서, 반사 방지 코팅은 바람직하게는 90°C보다 높은 온도에서 소성된다.

[0086] 상기 언급된 문헌 각각은 본원에 그 전문이 참고 인용된다. 하기 특정예는 본 발명의 조성물을 제조 및 사용하는 방법의 상세한 예시를 제공할 것이다. 하지만, 이러한 예들은 어떤 방식으로도 본 발명의 범위를 한정하거나 제한하려는 의도가 아니며 본 발명을 실시하기 위해 단독으로 사용해야 하는 제공 조건, 변수 또는 값으로 이해되서는 안된다.

실시 예

[0091] 하기 실시예의 반사 방지 코팅의 굴절률(n) 및 흡광률(k) 값은 J. A. Woollam VASETM 302 타원편광분석기로 측정되었다.

[0092] 중합체의 분자량은 Gel Permeation Chromatograph로 측정되었다.

합성예 1

[0094] 부탄테트라카르복실산 이무수물 400 g, 스티렌 글리콜 280 g, 벤질트리부틸암모늄 염화물 40 g, 및 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 1760 g을 응축기, 열 조절기 및 기계적 교반기를 구비한 5 ℥ 플라스틱에 투입하였다. 질소 하에 교반하면서, 혼합물을 110°C로 가열하였다. 상기 온도에서 투명 용액을 얻은 후, 온도를 100°C로 낮추고 4시간 동안 유지하였다. 이후 산화프로필렌 1356 g을 첨가하였다. 48시간 동안 50°C에서 이 반응을 유지하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 고속 배합기 내 대량의 물에 이를 서서히 부었다. 중합체를 수집하고 물로 충분하게 세척하였다. 최종적으로 진공 오븐에서 중합체를 건조시켰다. 중량 평균 분자량(MW)이 약 20,000 g/몰인 중합체 720 g을 얻었다.

합성예 2

[0096] 부탄테트라카르복실산 이무수물 210 g, 피로멜리트산 이무수물 36 g, 스티렌 글리콜 84 g, 네오펜틸 글리콜 80.4 g, 벤질트리부틸암모늄 염화물 3.2 g, 및 PGMEA 1500 g을 응축기, 열 조절기 및 기계적 교반기를 구비한 5 ℥ 플라스크에 투입하였다. 질소 하에 교반하면서, 혼합물을 16시간 동안 100°C로 가열하고 유지하였다. 이후 산화프로필렌 760 g과 벤질트리부틸암모늄 염화물 3.2 g을 첨가하였다. 36시간 동안 56°C에서 이 반응을 유지하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 고속 배합기 내 대량의 물에 이를 서서히 부었다. 중합체를 수집하고 물로 충분하게 세척하였다. 최종적으로 전공 오븐에서 중합체를 건조시켰다. MW가 약 30,000 g/몰인 중합체 410 g을 얻었다.

합성예 3

[0098] 글리시돌 15 g(0.2 몰) 및 페닐아세트산 27.5 g(0.2 몰)을 1000 mL 플라스크 내 PGMEA 200 g에 첨가하였다. 혼합물을 벤질트리부틸암모늄 염화물 1.3 g의 존재 하에 100°C로 가열하고 24시간 동안 100°C에서 유지하였다. 부탄테트라카르복실산 이무수물 40 g (0.2 몰) 및 벤질트리부틸암모늄 염화물 2.7 g을 상기 용액에 도입하고 균질한 용액을 얻을 때까지 온도를 110°C로 올렸다. 반응은 5시간 동안 100°C에서 유지하고 실온으로 냉각시켰다. 산화프로필렌 140 g을 상기 혼합물에 첨가하고 반응을 2일 동안 20°C에서 계속하였다. 냉각 후, 생성물을 수중에서 침전시키고 대기 건조시켰다. 중합체를 아세톤에서 재용해시키고 수중에서 재침전시켰다. 재료를 건조시키고 수집하여 중량 평균 분자량이 46,900인 중합체 생성물 약 78 g(74%)을 얻었다.

합성예 4

[0100] 부탄테트라카르복실산 이무수물 25 g (0.126 몰), 폴리에틸렌 글리콜 51 g(Mw = 400) 및 벤질트리부틸암모늄 염화물 1.0 g을 PGMEA 175 g에 첨가하였다. 균질한 용액을 얻을 때까지 온도를 105°C로 올렸다. 혼합물을 5시간 동안 105°C에서 유지되었다. PGMEA 100 g 및 산화스티렌(0.55 몰)을 상기 혼합물에 첨가하고 반응을 48시간 동안 80°C에서 유지하였다. 냉각 후, 생성물을 수중에서 침전시키고 대기 건조하였다. 중합체를 아세톤 중에서 재용해시키고 수중에서 재침전시켰다. 재료를 건조시키고 수집하였다.

합성예 5

[0102] 테트라메톡시메틸 글리콜유릴 600 g, 스티렌 글리콜 96 g 및 PGMEA 1200 g을 온도계, 기계적 교반기 및 냉수 응축기가 구비된 2 ℥ 샤크 플라스크에 투입하고 85°C로 가열하였다. 촉매량의 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 첨가한 후, 5시간 동안 상기 온도에서 반응을 유지하였다. 이후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 교반하면서 중류수에 여과물을 서서히 붓고 중합체를 침전시켰다. 중합체를 여과하고, 물을 이용하여 충분하게 세척하고 전공 오븐에서 건조시켰다(250 g을 얻었음). 얻어진 중합체는 중량 평균 분자량이 약 17,345 g/몰이고 다분산성이 2.7이었다.

합성예 6

[0104] 테트라메톡시메틸 글리콜유릴 400 g, 네오펜틸 글리콜 132 g, 3,4,5-트리메톡시벤질 알콜 51.4 g 및 PGMEA 1170 g을 온도계, 냉수 응축기 및 기계적 교반기가 구비된 2000 mL 플라스크에 투입하였다. 반응 혼합물을 85°C로 가열하였다. 촉매량의 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 첨가한 후, 6시간 동안 상기 온도에서 반응을 유지하였다. 이후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 중합체를 DI수 중에서 침전시키고 여과지에서 수집하고 물을 이용하여 충분하게 세척하고 전공 오븐에서 건조시켰다(200 g을 얻었음). 얻어진 중합체는 중량 평균 분자량이 약 8,000 g/몰이고 다분산성이 3이었다.

합성예 7

[0106] 테트라메톡시메틸 글리콜유릴 1000 g, 네오펜틸 글리콜 500 g 및 PGMEA 3000 g을 온도계, 냉수 응축기 및 기계적 교반기가 구비된 5000 mL 플라스크에 투입하였다. 반응 혼합물을 85°C로 가열하였다. 촉매량의 파라-톨루엔설폰산 일수화물을 첨가한 후, 8시간 동안 상기 온도에서 반응을 유지하였다. 이후 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 중합체를 DI수 중에 침전시키고 여과지에서 수집하고, 물을 이용하여 충분하게 세척하고 전공 오븐에서 건조시켰다(400 g을 얻었음). 얻어진 중합체는 중량 평균 분자량이 약 8,000 g/몰이고 다분산성이 3이었다.

평가예 1

[0108] 합성예 1로부터의 중합체 8.69 g, 테트라카스 (메톡시메틸)글리콜유릴(MX-270; 일본 히라츠카 소재의 Sanwa Chemicals에서 입수 가능) 2.174 g, PGMEA 167.73 g 중 p-톨루엔설폰산의 트리에틸암모늄 염 0.087 g 및 PGME

71.89 g을 용해시켜 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 0.2 μm 여과지를 통과시켜 용액을 여과시켰다.

[0109] 8" 실리콘 웨이퍼 상에서 상기 용액을 ~3000 rpm에서 회전시킨 후 웨이퍼를 60초 동안 200°C에서 소성시켜 막 두께 78 nm를 얻었다. 이후 웨이퍼를 사용하여 J. A. Woollam VUV-Vase Ellipsometer, ModelVU-302 상에서 굴절률, n 및 k를 측정하였다. 막의 굴절률은 다음과 같이 밝혀졌다: n (193 nm) = 1.858, k(193 nm) = 0.342.

[0110] 반사 방지 코팅 조제물의 성능은 AZ[®] AX1120P 포토레지스트 (미국 뉴저지주 소머빌에 소재하는 AZ Electronic Materials USA Corp. 제품)를 사용하여 평가되었다. 약 78 nm 두께의 반사 방지 코팅 막을 코팅하여 본 실시예의 반사 방지 코팅 조제물을 사용하여 실리콘 웨이퍼 상에서 60초 동안 200°C에서 소성시켰다. 이후 270 nm 두께의 AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트 용액을 코팅하고 60초 동안 130°C에서 소성시켰다. 이후 웨이퍼는 6% HTPSM 마스크를 갖는 2/3 환상 조명 0.56/0.85 시그마 하에서 0.78 NA를 갖는 Nikon NSR-S306D Scanner를 사용하여 화상 형성 방식으로 노광되었다. 노광된 웨이퍼를 60초 동안 130°C에서 소성시키고 60초 동안 2.38 중량% 수산화테트라메틸 암모늄 수용액을 사용하여 현상하였다. 30 mJ/cm²의 노광 용량에서, 90nm 1:1 피치에서의 선 및 공간이 스캐닝 전자 현미경 하에서 관찰되고 정상파가 제시되지 않고, 하부 반사 방지 코팅의 효능을 나타내었다. 상기 용량에서 상기 패턴을 위한 초점 깊이는 0.35 μm 보다 컸다.

평가예 2

[0112] 합성예 1로부터의 중합체 3.45 g, 합성예 5로부터의 중합체 3.45 g, PGMEA 110.17 g 중 p-톨루엔설휠산의 트리에틸암모늄 염 0.069 g 및 PGME 47.22 g을 용해시켜 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 0.2 μm 여과지를 통과시켜 용액을 여과하였다.

[0113] 8" 실리콘 웨이퍼 상에서 상기 용액을 ~3000 rpm에서 회전시킨 후 웨이퍼를 60초 동안 200°C에서 소성시켰다. 이후 웨이퍼를 사용하여 J. A. Woollam VUV-Vase Ellipsometer, ModelVU-302 상에서 굴절률, n 및 k를 측정하였다. 막의 굴절률은 다음과 같이 밝혀졌다: n(193 nm) = 1.858, k(193 nm) = 0.372.

[0114] 반사 방지 코팅 조제물의 성능은 AZ[®] AX1120P 포토레지스트 (미국 뉴저지주 브랜치버그에 소재하는 AZ Electronic Materials USA Corp. 제품)를 사용하여 평가되었다. 약 78 nm 두께의 반사 방지 코팅 막을 코팅하여 본 실시예의 반사 방지 코팅 조제물을 사용하여 실리콘 웨이퍼 상에서 60초 동안 200°C에서 소성시켰다. 이후 270 nm 두께의 AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트 용액을 코팅하고 60초 동안 130°C에서 소성시켰다. 이후 웨이퍼는 6% HTPSM 마스크를 갖는 2/3 환상 조명 0.56/0.85 시그마 하에서 0.78 NA를 갖는 Nikon NSR-S306D Scanner를 사용하여 화상 형성 방식으로 노광되었다. 노광된 웨이퍼를 60초 동안 130°C에서 소성시키고 60초 동안 2.38 중량% 수산화테트라메틸 암모늄 수용액을 사용하여 현상하였다. 30 mJ/cm²의 노광 용량에서, 90nm 1:1 피치에서의 선 및 공간이 스캐닝 전자 현미경 하에서 관찰되고 정상파가 제시되지 않고, 하부 반사 방지 코팅의 효능을 나타내었다. 상기 용량에서 상기 패턴을 위한 초점 깊이는 0.35 μm 보다 컸다.

평가예 3

[0116] 합성예 2로부터의 중합체 2.4 g, 합성예 7로부터의 중합체 1.2 g 및 PGMEA 180 g 중 10-캄포르설휠산의 트리에틸암모늄 염 0.048 g을 용해시켜 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 0.2 μm 여과지를 통과시켜 용액을 여과하였다.

[0117] 반사 방지 코팅 조제물의 성능은 AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트 (미국 뉴저지주 소머빌에 소재하는 AZ Electronic Materials로부터 입수 가능)를 사용하여 평가되었다. 상기 용액으로부터의 반사 방지 막을 실리콘 웨이퍼 상의 얇은 층 AZ[®] ArF-1C5D BARC(미국 뉴저지주 소머빌에 소재하는 AZ Electronic Materials에서 입수 가능) 상에 코팅하고 90초 동안 200°C에서 소성하였다. 반사 방지 막이 1.77 값(n) 및 0.16 값(k)을 갖는 것을 발견하였다. AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트를 사용하여 270 nm 막을 코팅하고 60초 동안 130°C에서 소성하였다. 이후 웨이퍼를 193 nm 노광 도구를 사용하여 화상 형성 방식으로 노광하였다. 노광된 웨이퍼를 60초 동안 130°C에서 소성시키고 60초 동안 2.38 중량% 수산화테트라메틸 암모늄 수용액을 사용하여 현상하였다. 스캐닝 전자 현미경 하에서 관찰되는 경우 선 및 공간 패턴에는 정상파가 제시되지 않고 하부 반사 방지 코팅의 효능을 제시하였다.

평가예 4

[0119] 합성예 2로부터의 중합체 2.4 g, 합성예 6으로부터의 중합체 1.2 g 및 PGMEA 180 g 중 10-캄포르셀론산의 트리에틸암모늄 염 0.048 g을 용해시켜 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 0.2 μm 여과지를 통과시켜 용액을 여과하였다.

[0120] 반사 방지 코팅 조제물의 성능은 AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트 (미국 뉴저지주 소머빌에 소재하는 AZ Electronic Materials로부터 입수 가능)를 사용하여 평가되었다. 상기 용액으로부터의 반사 방지 막을 실리콘 웨이퍼 상의 얇은 층 AZ[®] ArF-1C5D BARC(미국 뉴저지주 소머빌에 소재하는 AZ Electronic Materials에서 입수 가능) 상에 코팅하고 90초 동안 200°C에서 소성하였다. 반사 방지 막이 1.75 값(n) 및 0.20 값(k)을 갖는 것을 발견하였다. AZ[®] EXP AX1120P 포토레지스트를 사용하여 270 nm 막을 코팅하고 60초 동안 130°C에서 소성하였다. 이후 웨이퍼를 193 nm 노광 도구를 사용하여 화상 형성 방식으로 노광하였다. 노광된 웨이퍼를 60초 동안 130°C에서 소성시키고 60초 동안 2.38 중량% 수산화테트라메틸 암모늄 수용액을 사용하여 현상하였다. 스캐닝 전자 현미경 하에서 관찰되는 경우 선 및 공간 패턴에는 정상파가 제시되지 않고 하부 반사 방지 코팅의 효능을 제시하였다.

도면의 간단한 설명

[0087] 도 1은 연결 부분 A의 예를 도시한다.

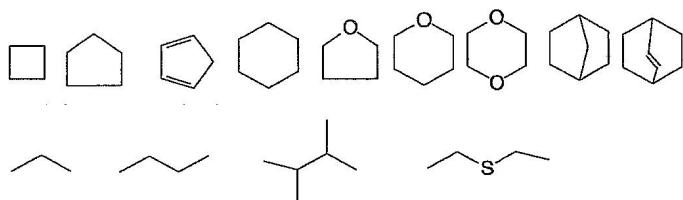
[0088] 도 2는 지방족 이무수물의 예를 도시한다.

[0089] 도 3 화학식 1의 중합체 단위의 예를 도시한다.

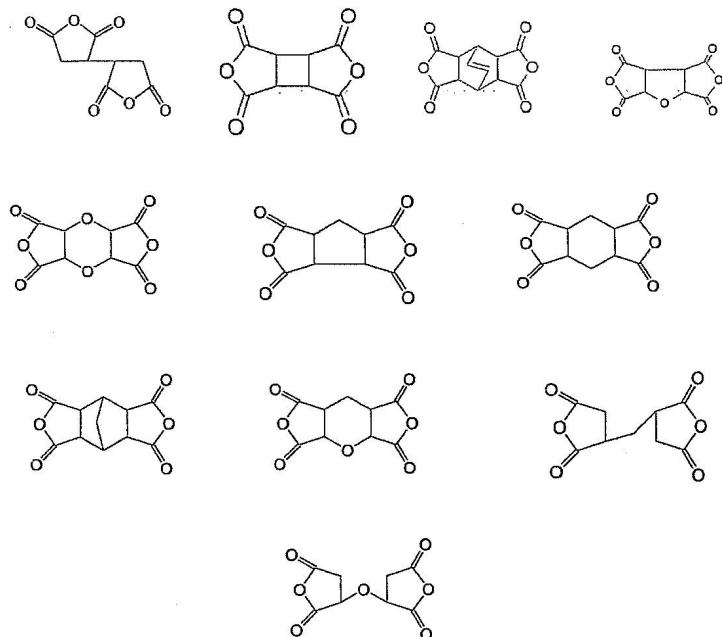
[0090] 도 4 화학식 1의 중합체 단위의 예를 더 도시한다.

도면

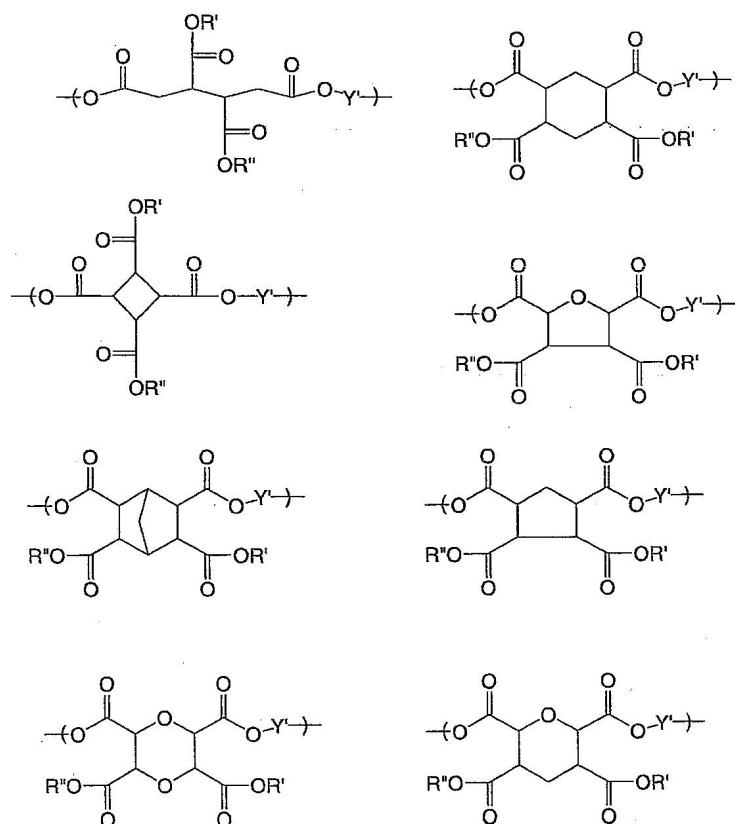
도면1



도면2



도면3



도면4

