



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년03월31일
(11) 등록번호 10-0891046
(24) 등록일자 2009년03월23일

(51) Int. Cl.
G03F 7/26 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7011458
(22) 출원일자 2003년09월01일
심사청구일자 2007년02월12일
번역문제출일자 2003년09월01일
(65) 공개번호 10-2004-0030522
(43) 공개일자 2004년04월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/005658
국제출원일자 2002년02월22일
(87) 국제공개번호 WO 2002/71155
국제공개일자 2002년09월12일
(30) 우선권주장
09/798,178 2001년03월02일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US 4401749 A
전체 청구항 수 : 총 27 항

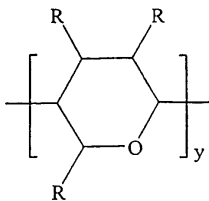
(73) 특허권자
브레우어 사이언스 인코포레이션
미국 미주리주 65401 롤라 브레우어 드라이브
2401
(72) 발명자
미도지미디
미국미주리63021볼윈그라나디어레인1126
바브맨다알
미국미주리65401롤라포럼드라이브2020
아파트먼트27
(74) 대리인
김창선, 서대석

심사관 : 손창호

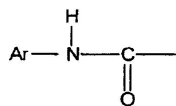
(54) 하이드록시프로필 셀룰로스의 아릴 우레탄을 함유하는 열경화성 반사방지 코팅

(57) 요약

본 발명은 신규한 폴리머 및 이를 함유하는 반사방지 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 폴리머는 다음과 같은 화학식에 따르는 리큐어 모노머를 함유하며,



이 화학식에서, 각각의 R은 -OH, -CH₂OH, -O-R¹-O-X, 또는 -CH₂-O-R¹-O-X 이고, R¹은 각각 분지형 및 비분지형 2가 알킬기이며, 각 X는 다음 화학식



이고, 여기서, Ar은 아릴기이며, y는 모노머 반복단위이다. 본 발명의 조성물은 높은 식각비와 광학 밀도를 가지는 반사방지 코팅을 제조하는 데에 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

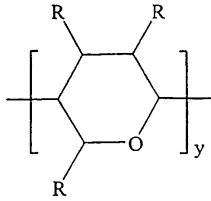
베이스 재료나 베이스 재료에 형성된 홀을 보호하기 위한 반사방지 조성물에 있어서,

상기 조성물은 용매계에 용해되어 있는 폴리머를 함유하며, 상기 폴리머는 아릴 이소시아네이트와 반응시킨 히드록시알킬 셀룰로스를 함유하는 것을 특징으로 하는 반사방지 조성물.

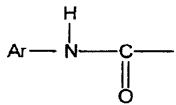
청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 조성물은 다음과 같은 화학식에 따르는 리큐어링 모노머를 함유하며,



이 화학식에서, 각각의 R은 -OH, -CH₂OH, -O-R¹-O-X, 및 -CH₂-O-R¹-O-X 으로 구성된 군으로부터 선택되고, y는 모노머 반복단위를 나타내며, R중에 적어도 하나는 -O-R¹-O-X 또는 -CH₂-O-R¹-O-X 이며, R¹은 각각 분지형 및 비분지형 2가 알킬기로 구성된 군으로부터 선택되고, X는 각각 다음 화학식



을 가지며, 여기서 Ar은 아릴기인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

적어도 하나의 R¹은 C₁ ~ C₈ 의 2가 알킬기로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

적어도 하나의 R¹은 에틸기 및 프로필기로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기 아릴 이소시아네이트가 C₆ ~ C₁₂아릴 이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 아릴 이소시아네이트는 페닐 이소시아네이트, 벤질 이소시아네이트, 2-메톡시 페닐 이소시아네이트, 및 2-니트로페닐 이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 19

제 14 항에 있어서,

상기 폴리머는 폴리머의 총 중량을 100중량%로 취하였을 때, 이를 기준으로 41 ~ 66중량%의 상기 모노머를 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 20

제 13 항에 있어서,

상기 용매계는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 2-헵타논, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, N-메틸피롤리디논, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 용매를 포함하는

것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 21

제 13 항에 있어서,

상기 용매계는 비등점이 118 ~ 202℃인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 22

제 13 항에 있어서,

상기 조성물은 가교결합제, 촉매, 염료, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 화합물은 아미노플라스트 가교결합제인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 24

제 22 항에 있어서,

상기 화합물은 p-톨루엔술포산, 피리디늄 토실레이트, 4,4'-술폰닐디페놀, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 촉매인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 25

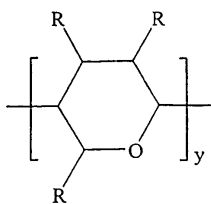
표면을 가진 기판과 이 기판 표면에 큐어 보호층이 구비된 배합체에 있어서,

상기 큐어 보호층은 아릴 이소시아네이트와 반응시킨 히드록시알킬 셀룰로스를 함유하는 폴리머를 함유하는 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 배합체.

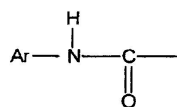
청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 폴리머는 다음 화학식의 리큐어 모노머를 함유하며,



이 화학식에서, 각각의 R은 -OH, -CH₂OH, -O-R¹-O-X, 및 -CH₂-O-R¹-O-X 으로 구성된 군으로부터 선택되고, y는 모노머 반복단위를 나타내며, R중에 적어도 하나는 -O-R¹-O-X 또는 -CH₂-O-R¹-O-X 이며, R¹은 각각 분지형 및 비분지형 2가 알킬기로 구성된 군으로부터 선택되고, X는 각각 다음 화학식



을 가지며, 여기서 Ar은 아릴기인 것을 특징으로 하는 배합체.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

적어도 하나의 R¹은 C₁ ~ C₈ 의 2가 알킬기로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 배합체.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

적어도 하나의 R¹은 에틸기 및 프로필기로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 배합체.

청구항 29

제 25 항에 있어서,

상기 아릴 이소시아네이트는 C₆ ~ C₁₂ 아릴 이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 배합체.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

상기 아릴 이소시아네이트가 페닐 이소시아네이트, 벤질 이소시아네이트 및 2-니트로페닐 이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 배합체.

청구항 31

제 26 항에 있어서,

상기 폴리머는 폴리머의 총 중량을 100중량%로 취하였을 때, 이를 기준으로 41 ~ 66중량%의 상기 모노머를 함유하는 것을 특징으로 하는 배합체.

청구항 32

제 25 항에 있어서,

상기 층은 193nm의 파장에서 적어도 96%의 빛을 흡수하는 것을 특징으로 하는 배합체.

청구항 33

집적회로를 제조하는데 사용하기 위한 전구체 구조물을 제조하는 방법에 있어서,

다량의 제 13 항에 기재된 반사방사 조성물을 기관의 표면에 도포함으로써 상기 기관 표면에 반사방지 층을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 34

제 33 항에 있어서,

상기 도포 단계는 상기 조성물을 상기 기관 표면에 스핀-코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 35

제 33 항에 있어서,

상기 도포단계 후에 상기 반사방지 층을 적어도 150℃의 온도에서 베이킹하는 단계를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 36

제 35 항에 있어서,

상기 베이킹된 반사방지 층에 포토레지스트(photoresist)를 도포하는 단계를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 37

제 36 항에 있어서,
 상기 포토레지스트 층의 적어도 일부를 활성 방사선에 노출시키고,
 상기 노출된 포토레지스트 층을 현상시킨 다음,
 상기 현상된 포토레지스트 층을 에칭하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

마이크로리소그래피 공정에 사용되는 반사방지 조성물에 유용한 폴리머의 제조방법으로서,
 용매계에서 아릴 이소시아네이트와 히드록알킬 셀룰로스를 반응시키는 단계를 포함하고, 상기 용매 계가 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

마이크로리소그래피 공정에 사용되는 반사방지 조성물에 유용한 폴리머의 제조방법으로서,
 이소시아네이트의 C=O기의 탄소원자가 히드록시알킬 셀룰로스의 -OH기에 결합하여 이들 사이에 우레탄 링키지가 형성되는 결과를 발생시키는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

명세서

기술분야

- <1> 관련출원
- <2> 본 출원은 1998년 4월 29일자 출원 미국 특허 출원 제 09/069,573호의 계속출원인 2000년 8월 22일자 출원 미국 특허 출원 제 09/643,695호의 일부계속출원(CIP)이다.
- <3> 본 발명은 마이크로 전자장치(microelectronic device)의 제조에 사용되는 반사방지 조성물을 제조하는데 사용될 수 있는 신규한 폴리머에 관한 것이다. 이 폴리머는 아릴 이소시아네이트와 반응시킨 히드록시알킬 셀룰로스를 함유한다.

배경기술

- <4> 집적 회로 제조자들은 수율을 향상시키고 장치의 케이스를 축소시키며 온-칩(on-chip) 컴퓨팅 파워를 증가시키기 위해 기관 웨이퍼 사이즈는 최대화시키고 장치 특성 치수는 최소화시키려는 연구를 끊임없이 하고 있다. 실리콘이나 기타 다른 칩에 대한 장치 특성 사이즈는 현재 고성능 원자외선 마이크로리소그래피(Deep Ultra Violet Microlithography: DUV Microlithography)의 출현과 함께 서브미크론 사이즈이다.
- <5> 그러나, 반도체 장치의 제조시 포토레지스트에 의해 빈번히 발생하는 문제점은 포토레지스트가 지지되어 있는 기관에 의해 활성 방사선이 포토레지스트로 반사되어 돌아온다는 점이다. 이러한 반사현상은 포토레지스트의 해상도(resolution)를 저하시키는 흐릿한 패턴을 야기시키는 경향이 있다. 처리된 포토레지스트에서의 이미지의

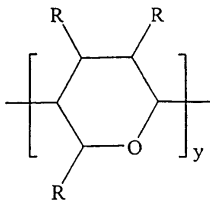
저하는 기관이 비평면 및/또는 높은 반사성인 경우에 특히 문제가 된다. 이러한 문제점을 처리하기 위한 하나의 방법으로 포토레지스트 층아래의 기관에 반사방지 코팅(Anti-Reflective Coating: ARC)을 도포하는 것이 있다.

- <6> 이러한 ARC 층을 형성시키기 위해 어떤 때에는 전형적인 노출 파장에서 높은 광학 밀도를 가진 조성물을 사용하여 왔다. ARC 조성물은 일반적으로 코팅 특성을 제공하는 유기 폴리머와 빛을 흡수하기 위한 염료로 구성된다. 염료는 조성물에 혼합되어 있을 수도 있고, 폴리머에 화학적으로 결합되어 있을 수도 있다. 열경화성 ARC는 폴리머와 염료외에도 가교결합제를 함유한다. 가교결합은 개시되어야 하며, 이는 통상적으로 조성물에 존재하는 산 촉매에 의해 이루어진다.
- <7> 이러한 ARC는 포토레지스트로 반사되어 되돌아오는 빛의 양을 감소시키는데 효과적이긴 하지만, 대부분의 종래 기술의 ARC조성물은 식각비(etch rate)가 충분히 높지 못하다는 점에서 부족한 면이 있다. 결과적으로 종래 기술의 ARC조성물은 서브미크론(예를들면 0.3 μ m) 수준으로 사용하기 어렵거나 불가능하게 만드는 심각한 한계를 가진다. 따라서, 관련 파장에서 빛을 흡수시키면서 서브미크론 특성을 가지는 집적 회로를 형성하는데 효과적으로 사용될 수 있는 개선된 ARC 조성물의 필요성이 요구된다.

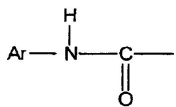
발명의 상세한 설명

- <8> 본 발명은 마이크로 전자장치의 제조에 사용되는 반사방지 조성물을 제조하는데 사용하기 위한 신규한 폴리머에 관한 것이다. 이 신규한 폴리머는 아릴 이소시아네이트와 반응시킨 히드록시알킬 셀룰로즈를 함유한다.
- <9> 보다 상세히 설명하면, 폴리머는 화학식 1에 따르는 부분을 함유한다.

화학식 1



- <10>
- <11> 화학식 1에서, 각각의 R은 -OH, -CH₂OH, -O-R¹-O-X, 및 -CH₂-O-R¹-O-X 으로 구성된 군으로부터 선택되며, y는 모노머 반복단위를 나타낸다. R중에 적어도 하나는 -O-R¹-O-X 또는 -CH₂-O-R¹-O-X 인 것이 바람직하다. R¹은 각각 분지형 및 비분지형, 치환 및 비치환 2가 알킬기(바람직하게는 C₁ ~ C₈, 보다 바람직하게는 C₁ ~ C₄)로 구성된 군으로부터 선택되며, X는 각각 다음 화학식



을 가지며, 여기서 Ar을 아릴기이며, 각각 치환 및 비치환 아릴(바람직하게는 C₆ ~ C₁₂) 이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택된다. 이중 가장 바람직한 아릴 이소시아네이트는 페닐 이소시아네이트, 벤질 이소시아네이트, 2-메톡시 페닐 이소시아네이트, 및 2-니트로페닐 이소시아네이트 등을 포함한다.

- <12> 폴리머는 상기 이소시아네이트 모노머를 폴리머의 총 중량을 100중량%로 취하였을 때, 이를 기준으로 바람직하게는 약 41 ~ 66중량%, 보다 바람직하게는 약 47 ~ 58중량% 함유한다.
- <13> 본 발명의 폴리머는 용매계에서 히드록시프로필 셀룰로즈 폴리머를 아릴 이소시아네이트와 반응시킴으로써 제조된다. 이러한 용매계로서 바람직한 것은 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(PGME), 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 2-헵타논, N-메틸피롤리디논, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 용매이다. 반응은 약 2 ~ 24시간(보다 바람직하게는 약 4시간)동안, 약 55 ~ 145℃(보다 바람직하게는 80 ~ 120℃)에서 수행되는 것이 바람직하다.
- <14> 이러한 조건하에서 히드록시프로필 셀룰로즈 폴리머와 아릴 이소시아네이트를 반응시킴으로써, 이소시아네이트의 C=O기의 탄소원자가 셀룰로즈 폴리머의 -OH기에 결합하여 이들 사이에 우레탄 링키지(linkage)가 형성된다.

또한 과량의 이소시아네이트의 존재 하에 반응을 실행함으로써, 적어도 수개의 이소시아네이트 기가 적어도 수개의 우레탄 링크지와 반응하게 될 것이다. 이러한 폴리머 제조 방법은 전체 반응이 하나의 반응기에서 실행될 수 있다는 점에서 특히 유용하다. 다시 말해서, 이러한 반응과정 중에 어떠한 중간생성 화합물도 분리시켜야 할 필요가 없다는 것이다.

<15> 본 발명의 폴리머는 적합한 용매계 내에서 본 폴리머를 용해시킴으로써 반사방지 조성물을 제조하는데 사용될 수 있다. 용매계는 비등점이 약 118 ~ 202°C 이어야 하며, 바람직하게는 약 118 ~ 160°C이다. 용매계에 용해되는 폴리머의 양은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취하였을 때, 이를 기준으로 약 7.5 ~ 20중량%, 바람직하게는 약 9 ~ 15중량%이다. 용매계는 조성물의 총 중량을 100중량%로 취하였을 때, 이를 기준으로 약 80 ~ 92.5중량%, 바람직하게는 약 85 ~ 91중량%의 양으로 사용되어야 한다. 바람직한 용매계는 PGMEA, 2-헥타논, N-메틸피롤리디논, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 용매이다.

<16> 본 발명은 가교결합제와 촉매를 또한 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 가교결합제는 폴리머로부터 분리될 수도 있고, 폴리머에 "빌트-인" 가교결합 부분으로서 포함될 수 있다. 바람직한 가교결합제에는 아미노플라스트 (예를들면, Powderlink[®] 1174, Cymel[®] 303LF)가 포함된다. 가교결합제 또는 가교결합 부분은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취하였을 때, 이를 기준으로 약 0.25 ~ 1.40중량%, 바람직하게는 약 0.3 ~ 1.2중량%의 양으로 조성물에 존재하여야 한다. 이리하여, 본 발명의 조성물은 약 125 ~ 225°C, 보다 바람직하게는 약 150 ~ 205°C에서 가교결합되어야 한다.

<17> 바람직한 촉매는 p-톨루엔술포산, 피리디늄 토실레이트, 4,4'-술폰닐디페놀, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 촉매이다. 촉매는 조성물의 총 중량을 100중량%로 취하였을 때, 이를 기준으로 약 0.025 ~ 0.20중량%, 바람직하게는 약 0.03 ~ 0.15중량%의 양으로 조성물에 존재하여야 한다.

<18> 이렇게 하여 제조된 ARC 조성물을 스핀-코팅과 같은 통상적인 방법에 의해 기판(예를들면, 실리콘 웨이퍼)의 표면에 도포함으로써, 기판에 반사방지 코팅층을 형성시킨다. 그 다음 이 기판과 층의 배합체를 적어도 약 150°C의 온도에서 베이킹한다. 베이킹한 층은 일반적으로 어느 곳의 두께도 약 250Å ~ 약 1500Å 정도 될 것이다. 그 다음, 이 ARC 층에 포토레지스트를 도포하고 난 후에, 공지의 순서에 따라서 이 포토레지스트를 원하는 파장에서 빛에 노출시키고, 이 노출된 포토레지스트 층을 현상한 다음, 이 현상된 포토레지스트 층을 모두 에칭한다.

<19> 본 발명에 따르는 ARC는 높은 식각비를 가진다. 따라서 본 ARC는 HBr/O₂가 에칭제(etchant)로서 사용될 때, 레지스트에 대한 식각 선택비(etch selectivity)(즉, ARC 식각비를 포토레지스트 식각비로 나눈 값)이 적어도 약 1.0, 바람직하게는 적어도 약 1.2이다. 또한 본 발명의 ARC는 193nm에서 k 값(즉, 복합체 반사계수의 허수 부분)이 적어도 약 0.3, 바람직하게는 약 0.35이며, n 값(즉, 특정물질을 통하는 빛의 속도에 대한 진공을 통하는 빛의 속도의 비)이 적어도 약 1.5, 바람직하게는 적어도 약 1.6이다. 다시 말해서, 본 발명의 조성물로부터 제조된 큐어층(cured layer)은 193nm의 파장에서 적어도 약 96%, 바람직하게는 적어도 약 99%의 빛을 흡수할 것이다. 또한 본 명세서에 기술된 스트리핑 테스트(striping test)를 하였을 때, 본 발명의 ARC는 스트리핑 수준이 약 10Å 미만, 보다 바람직하게는 약 5Å 미만일 것이다.

실시예

<20> 본 실시예는 본 발명에 따르는 바람직한 방법을 설명하기 위한 것이다. 그러나 이러한 실시예는 예시의 목적으로 제공되는 것이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니라는 것을 고려하여야 한다.

<21> **실시예 1**

<22> A. 히드록시프로필 셀룰로즈에 페닐 이소시아네이트의 부가

<23> 250mL의 3-목 플라스크에 자석 교반바, 온도계, 질소 입구, 및 질소 출구를 구비한 콘덴서를 장치하였다. 이 플라스크 속에 5.0g(39.8meq 히드록실)의 히드록시프로필 셀룰로즈(Aldrich, 43,500-7로부터 구입)와 88.2g의 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)를 넣었다. 이 혼합물을 교반시키면서 질소하에 1시간동안 약 100°C로 가열한 다음, 대기온도로 냉각되게 하였다. 그 다음 4.72g(39.6 mmol)의 페닐 이소시아네이트를 가하면서 이 혼합물을 질소 하에 대기온도에서 교반시켰다. 이 혼합물을 대기온도에서 1시간, 60°C 온도에서 ½시간, 100°C에서 2½시간동안 교반시켰다. 이렇게 하여 제조된 모액은 10% 고체를 함유하였다.

<24> B. 반사방지 코팅의 제조

<25> 본 실시예의 A부분에서 제조된 폴리머 용액 약 30g(3.0g 폴리머), 62.5g의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르

(PGME), 0.66g(6.15meq)의 아미노플라스트 (Powderlink[®]1174, Cytec으로부터 구입), 및 66mg의 촉매(p-톨루엔술폰산 모노하이드레이트)를 교반시킴으로써 반사방지 코팅 조성물을 제조하였다.

<26> 이 조성물을 PGME-세척 650C 비즈(beads)를 사용하여 탈이온화하고 여과한 후에, 60초간 2500rpm으로 실리콘 웨이퍼 상에 스핀-코팅시키고, 핫플레이트 진공(hotplate vacuum) 하에 60초간 205℃에서 큐어링(curing)함으로써 평균 막 두께가 1345.6Å인 반사방지 필름을 얻었다.

<27> 이 필름의 193nm에서의 광학 밀도는 10.0/μm이었으며, 평균 흡광도는 1.3533이었다. 이 필름의 k 값은 0.39이고, n 값은 1.67이었다. 스미토모(Sumitomo)의 PAR 101 193nm 포토레지스트에 대한 에치 민감도(식각제로서 HBr/O₂(60/40)를 사용하여 LAM TCP 기기에 의해 측정)는 1.2였다. 이러한 포토레지스트를 사용하여 양호한 0.14 μm 특성이 관찰되었다.

<28> 필름에 용매(에틸 락테이트)를 5 ~ 10초간 퍼들링함으로써 용매에 대한 필름의 저항을 측정 한 후에, 30초간 5000rpm으로 회전 건조시킴으로써 용매를 제거시켰다. 그 다음, 이 필름을 100℃에서 30초간 핫플레이트에서 베이킹하였다. 일립소메트리(ellipsometry)에 의해 웨이퍼 상의 여러 점에서 필름 두께를 측정하였다. 초기와 최종의 평균 필름 두께사이의 차를 나타내는 스트리핑 정도를 측정하였다. 본 실시예에서, 최종 평균 필름 두께는 1340Å, 스트리핑 정도는 -0.427Å 이었다. 스트리핑 후 평균 흡광도는 1.4386이고, 광학 밀도는 193nm에서 10.7/μm였다.

<29> **실시예 2**

<30> A. 히드록시프로필 셀룰로즈에 페닐 이소시아네이트의 부가

<31> 본 실시예에서는, 자석 교반바, 온도계, 질소 입구 및 질소 출구를 구비한 콘텐츠를 장치한 500mL의 3-목 플라스크 속에 5.00g(39.8meq)의 히드록시프로필 셀룰로즈(Aldrich, 43,500-7로부터 구입)와 104.7g의 PGMEA를 넣었다. 이 혼합물을 대기 조건에서 5분간 질소로 정화시킨 다음, 질소 하에 오일 조에서 98.5℃로 가열시킴으로써 불투명한 용액을 제조하였다. 여기에 6.65g(55.8meq)의 페닐 이소시아네이트를 가하고, 이 혼합물을 질소 하에 약 100℃에서 4시간동안 교반시켰다. 수율은 112.7g(96.9% 회수율)이었다.

<32> B. 반사방지 코팅의 제조(촉매로서 피리디늄 토실레이트)

<33> 본 실시예의 A부분에서 제조된 폴리머 용액 약 35.0g(3.50g 폴리머, 11.97meq 우레탄, 31.5g PGMEA), 6.7g의 PGMEA, 88.9g의 PGME 및 1.28g(11.94meq)의 Powderlink[®]1174를 대기 조건에서 교반시킴으로써 균질 용액을 제조하였다. 이것을 6.6g의 PGME-세척 650C 비즈를 사용하여 4시간동안 텀블링(tumbling)함으로써 탈이온화시켰다. 두층의 플라스틱 천을 통해 스트레이닝(straining)함으로써 비즈를 제거한 후에, 이 용액을 엔드 포인트를 통해 250mL의 널진 보틀(Nalgene bottle)로 여과시켰다. 촉매로서 피리디늄 토실레이트(169mg, 0.672meq)를 가하고, 이 반사방지 코팅 조성물을 균질화를 위해 교반시켰다.

<34> C. 반사방지 코팅의 특성

<35> 본 실시예의 B부분에서 제조된 코팅 조성물을 60초간 2500rpm으로 실리콘 웨이퍼 상에 스핀-코팅시킨 후에, 진공 하에 60초간 205℃에서 큐어링하였다. 이렇게 하여 제조된 필름은 두께가 1022Å이었으며, 에틸 락테이트 스트리핑(+2.54% 두께)을 나타내지 않았다. 이 필름의 193nm에서의 광학 밀도는 10.4/μm이었다. 이 필름은 베이킹 단계에서 연기를 방출했다.

<36> 그 다음, HBr/O₂(60/40)를 식각제로서 사용하여 LAM TCP 기기에 의해 식각 선택비를 측정하였다. 스미토모의 PAR 101에 대한 반사방지 코팅의 식각 선택비는 1.0 ~ 1 이었다.

<37> D. 반사방지 코팅의 제조(촉매로서 p-톨루엔술폰산 모노하이드레이트)

<38> 본 실시예의 A부분에서 제조된 폴리머 용액 약 35.0g(3.50g 폴리머, 11.97meq 우레탄, 31.5g PGMEA), 6.3g의 PGMEA, 88.3g의 PGME, 1.28g(11.94meq)의 Powderlink[®]1174 및 128.2mg의 p-톨루엔술폰산 모노하이드레이트를 대기 조건에서 교반시킴으로써 균질 생성물을 얻었다. 이것을 6.55g의 PGME-세척 650C 비즈를 사용하여 4시간동안 텀블링함으로써 탈이온화시켰다. 두층의 플라스틱 천을 통해 스트레이닝함으로써 비즈를 제거한 후에, 이 용액을 엔드 포인트(최종 0.2μm)를 통해 여과시켰다.

<39> E. 부분D 반사방지 코팅의 특성

<40> 본 실시예의 D부분에서 제조된 코팅 조성물을 60초간 2500rpm으로 실리콘 웨이퍼 상에 스핀-코팅시킨 후에, 핫 플레이트 진공 하에 60초간 205℃에서 큐어링하였다. 이렇게 하여 제조된 필름은 두께가 1192Å이었으며, 에틸 락테이트 스트리핑(+2.54% 두께)을 나타내지 않았다. 이것의 193nm에서의 광학 밀도는 9.56/μm이었다. 이 필름은 베이킹 단계에서 연기를 방출했다.

<41> 그 다음, HBr/O₂(60/40)를 식각제로서 사용하여 LAM TCP 기기에 의해 식각 선택비를 측정하였다. 스미토모의 PAR 101에 대한 반사방지 코팅의 식각 선택비는 1.1 이었다.

<42> **실시예 3**

<43> A. 히드록시프로필 셀룰로즈에 벤질 이소시아네이트의 부가

<44> 본 실시예에서는, 자석 교반바, 온도계, 질소 입구, 및 질소 출구를 구비한 콘테서를 장치한 250mL의 3-목 플라스크 속에 5.00g(39.8meq)의 히드록시프로필 셀룰로즈(Aldrich, 43,500-7로부터 구입)와 93.3g의 PGMEA를 넣었다. 이 혼합물을 질소 하에 99.5 ~ 100℃의 온도에서 1.1시간동안 교반시킴으로써 약간 불투명한 용액을 제조하였다. 이것을 밤새 대기 조건에서 있게 함으로써 세분화된 폴리머가 재침전되었다. 이 혼합물을 대기 조건에서 1시간동안 교반시켰다. 그 다음, 2.6시간동안 온도를 57 ~ 59℃로 증가시킨 후에, 3.0시간동안 95 ~ 100.5℃로 증가시켰다. 이렇게 하여 제조된 우레탄 반응 생성물은 불투명한 용액으로서, 그 수율은 102.2g(98.9% 회수율)이었다.

<45> B. 반사방지 코팅의 제조

<46> 본 실시예의 A부분에서 제조된 용액 약 51.6g(5.00g 고체물질, 19.8meq 히드록실 또는 우레탄 작용물질, 46.6g PGMEA), 101.4g의 PGME, 1.06g(9.86meq)의 Powderlink[®] 1174 및 106mg의 p-톨루엔술포산 모노하이드레이트를 교반시킴으로써 균질 용액을 제조하였다. 이것을 7.7g의 PGME-세척 650C 비즈를 사용하여 대기 조건에서 4시간동안 텀블링함으로써 탈이온화시켰다. 두층의 플라스틱 천을 통한 스트레이닝에 의해 비즈를 제거한 후에, 이 용액을 엔드 포인트를 통해 여과시켰다.

<47> C. 반사방지 코팅의 특성

<48> 본 실시예의 B부분에서 제조된 코팅 조성물을 60초간 2500rpm으로 실리콘 웨이퍼 상에 스핀-코팅시키고, 진공 하에 60초간 205℃에서 큐어링하였다. 이렇게 하여 제조된 필름은 두께가 1130.3Å이었으며, 최소(-0.6Å 두께)의 에틸 락테이트 스트리핑을 나타내지 않았다. 이것의 193nm에서의 광학 밀도는 9.29/μm이었다. 이 필름은 베이킹 단계에서 연기를 방출했다.

<49> **실시예 4**

<50> A. 히드록시프로필 셀룰로즈에 2-메톡시페닐 이소시아네이트의 부가

<51> 본 실시예에서는, 자석 교반바, 온도계, 질소 입구, 및 질소 출구를 구비한 콘테서를 장치한 250mL의 3-목 플라스크 속에 5.00g(39.8meq)의 히드록시프로필 셀룰로즈(Aldrich, 43,500-7로부터 구입)와 98.5g의 PGMEA를 넣었다. 이 혼합물을 대기 조건에서 10분간 질소로 정화시켰다. 그 다음, 이 용액을 질소 하에 약 104℃의 온도에서 교반시킨 후에 냉각되게 하였다. 혼합온도 32℃에서, 5.94g(39.8meq)의 2-메톡시페닐 이소시아네이트를 가하였다. 이 반응 혼합물을 질소 하에 약 102℃에서 4시간동안 교반시켰다. 최종 생성물의 중량은 109.4g(96.9% 회수율)이었다.

<52> B. 반사방지 코팅의 제조

<53> 본 실시예의 A부분에서 제조된 폴리머 용액 약 50.0g(5.0g 폴리머, 18.2meq 우레탄 작용물질, 45.0g PGMEA), 46.8g의 PGMEA, 91.8g의 에틸 락테이트, 1.96g(18.2meq)의 Powderlink[®] 1174 및 196mg의 p-톨루엔술포산 모노하이드레이트를 교반시킴으로써 용액을 제조하였다. 이것을 9.5g의 PGME-세척 650C 비즈를 사용하여 대기 조건에서 4시간동안 텀블링함으로써 탈이온화시켰다. 두층의 플라스틱 천을 통한 스트레이닝에 의해 비즈를 제거한 후에, 이 용액을 0.2/0.45μm 엔드 포인트를 통해 여과시켰다.

<54> C. 반사방지 코팅의 특성

<55> 본 실시예의 B부분에서 제조된 코팅 조성물을 60초간 2500rpm으로 실리콘 웨이퍼 상에 스핀-코팅시키고, 진공 하에 60초간 205℃에서 큐어링하였다. 이렇게 하여 제조된 조성물의 코팅 특성은 양호하였다. 이 필름은 두께가

833.5Å이었으며, 에틸 락테이트 스트리핑(+0.73Å의 두께, +2.46%의 흡광도)을 나타내지 않았다. 이 필름의 193nm에서의 광학 밀도는 7.44/μm이었다. 이 필름은 베이킹 단계에서 연기를 방출했다.

<56> 그 다음, HBr/O₂(60/40)를 식각제로서 사용하여 LAM TCP 기기에 의해 식각 선택비를 측정하였다. 스미토모의 193nm 포토레지스트 PAR 101에 대한 반사방지 코팅의 식각 선택비는 1.2이었다.

<57> **실시예 5**

<58> A. 히드록시프로필 셀룰로즈에 2-니트로페닐 이소시아네이트의 부가

<59> 본 실시예에서는, 자석 교반바, 온도계, 질소 입구, 및 질소 출구를 구비한 콘텐서를 장치한 250mL의 3-목 플라스크 속에 5.00g(39.8meq)의 히드록시프로필 셀룰로즈(Aldrich, 43,500-7로부터 구입)와 104.0g의 PGMEA를 넣었다. 이 혼합물을 질소 하에 약 100°C의 온도에서 30분동안 교반시킨 다음, 대기 조건으로 냉각시켰다. 여기에 약 6.53g(39.8meq)의 2-니트로페닐 이소시아네이트를 가하고, 이 혼합물을 질소 하에 95 ~ 100°C에서 4.5시간동안 교반시켰다. 최종 생성물의 중량은 114.4g(99.0% 회수율)이었다.

<60> B. 반사방지 코팅의 제조

<61> 본 실시예의 A부분에서 제조된 니트로페닐 우레탄 용액 약 50.0g(5.0g 폴리머, 17.25meq 우레탄 작용물질, 45.0g PGMEA), 27.9g의 PGMEA, 72.9g의 에틸 락테이트, 0.62g(5.77meq)의 Powderlink[®] 1174 및 62.0mg의 p-톨루엔술폰산 모노하이드레이트를 대기 조건에서 교반시킴으로써 용액을 제조하였다. 이것을 7.6g의 PGME-세척 650C 비즈를 사용하여 4시간동안 텀블링함으로써 탈이온화시켰다. 두층의 플라스틱 천을 통한 스트레이닝에 의해 비즈를 제거한 후에, 이 용액을 엔드 포인트를 통해 여과시켰다.

<62> C. 반사방지 코팅의 특성

<63> 본 실시예의 B부분에서 제조된 코팅 조성물을 60초간 2500rpm으로 실리콘 웨이퍼 상에 스핀-코팅시키고, 핫플레이트 진공 하에 60초간 205°C에서 큐어링하였다. 이렇게 하여 제조된 필름은 두께가 846Å이었으며, 에틸 락테이트 스트리핑을 나타내지 않았다. 이 필름의 193nm에서의 광학 밀도는 8.69/μm이었다. 이 필름은 핫플레이트 베이킹 단계에서 연기를 방출했다. 현미경조사결과, 코팅 특성은 오렌지 껍질과 같은 외관을 가지며 거칠었다.

<64> 그 다음, HBr/O₂(60/40)를 식각제로서 사용하여 LAM TCP 기기에 의해 식각 선택비를 측정하였다. 스미토모의 193nm 포토레지스트 PAR 101에 대한 반사방지 코팅의 식각 선택비는 1.2이었다.