



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0032045  
 (43) 공개일자 2009년03월31일

(51) Int. Cl.

*G03F 7/09* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7031470

(22) 출원일자 2008년12월24일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년12월24일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2007/002067

국제출원일자 2007년07월11일

(87) 국제공개번호 WO 2008/010079

국제공개일자 2008년01월24일

(30) 우선권주장

11/456,868 2006년07월12일 미국(US)

(71) 출원인

에이제트 일렉트로닉 머트리얼즈 유에스에이  
 코프.

미국 뉴저지주 08876 섬머빌 메이스터 애버뉴 70

(72) 발명자

오버랜더 조세프 이

미국 08865 뉴저지주 필립스버그 웨스포드 코트  
 31

(74) 대리인

김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 7 항

#### (54) 반사방지 코팅 조성물

#### (57) 요 약

본 발명에서는 (a) 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 1 이상의 작용기를 포함하는 중합체, 및 (b) 가열 시 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 구성 성분 부분을 해리되는 열산 발생제를 포함하고 탈기가 감소된 반사방지 코팅 조성물이 개시된다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(a) 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 1 이상의 작용기를 포함하는 중합체, 및 (b) 가열 시 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 구성 성분 부분으로 해리되는 열산 발생제를 포함하는 반사방지 코팅 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 반사방지 코팅 필름을 형성하는 반사방지 코팅 조성물의 가열 시 열산 발생제의 구성 성분 부분이 상호작용을 통해 중합체의 작용기에 결합하게 되어, 반사방지 코팅 필름으로부터의 탈기를 감소시키는 것인 반사방지 코팅 조성물.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체의 작용기는 히드록실인 것인 반사방지 코팅 조성물.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열산 발생제의 구성 성분 부분은 아세탈 또는 케탈 형성을 통해 중합체의 작용기에 결합하게 되는 것인 반사방지 코팅 조성물.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체는 임의로 치환된 아크릴산 에스테르, 임의로 치환된 아크릴산, 임의로 치환된 메타크릴산 에스테르, 임의로 치환된 메타크릴산, 임의로 치환된 아크릴아미드, 임의로 치환된 메타크릴아미드, 임의로 치환된 알릴 화합물, 임의로 치환된 스티렌, 임의로 치환된 히드록시스티렌, 임의로 치환된 히드록시이소프로필스티렌, 임의로 치환된 메틸스티렌, 임의로 치환된 히드록시메틸스티렌, 임의로 치환된 히드록실- $\alpha$ -메틸스티렌, 임의로 치환된 비닐 에테르, 임의로 치환된 비닐 에스테르, 임의로 치환된 크로톤산, 임의로 치환된 크로톤산 에스테르, 임의로 치환된 말레산 무수물, 임의로 치환된 디알킬 이타코네이트, 말레산 또는 푸마르산의 임의로 치환된 모노알킬 또는 디알킬 에스테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 1 이상의 단량체를 함유하는 것인 반사방지 코팅 조성물.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 반사방지 코팅 조성물을 기판에 도포하는 단계, 및 상기 반사방지 코팅 조성물을 가열하여 기판 상에 반사방지 코팅 필름을 형성하는 단계를 포함하고, 열산 발생제의 구성 성분 부분은 상호작용들을 통해 중합체의 작용기에 결합하게 되어, 반사방지 코팅 필름으로부터의 탈기를 감소시키는 것인 반사방지 코팅 필름의 탈기 감소 방법.

### 청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 반사방지 코팅 조성물의 반사방지 코팅 필름을 상부에 갖는 기판을 포함하는 코팅 기판.

## 명세서

### 기술 분야

&lt;1&gt;

본 발명은 신규한 반사방지 코팅 조성물, 및 반사성 기판과 포토레지스트 코팅 사이에 신규한 반사방지 코팅 조성물의 박막 형성에 의한 이미지 가공에서의 이의 용도에 관한 것이다. 이러한 조성물은 포토리소그라피 기법, 특히 원자외 방사선(deep ultraviolet radiation)에 의한 노광이 필요한 기법으로 반도체 소자를 제작하는 데 특히 유용하다.

### 배경 기술

- <2> 포토레지스트 조성물은 소형화 전자 부품 제작을 위한 마이크로리소그라피 공정, 예컨대 컴퓨터 칩 및 집적 회로 제작에 사용된다. 일반적으로, 이러한 공정에서 포토레지스트 조성물의 필름의 얇은 코팅을 우선 기판 물질, 예컨대 집적 회로 제조에 사용되는 규소 웨이퍼에 도포한다. 이어서, 상기 코팅 기판을 베이킹하여 포토레지스트 조성물 내의 임의의 용매를 증발시키고 기판에 코팅을 고정시킨다. 베이킹되고 코팅된 기판 표면을 이후 방사선에 이미지 형성 방식으로 노광 처리한다.
- <3> 이러한 방사선 노광으로, 코팅된 표면의 노광 영역에서 화학적 변성을 유도한다. 가시광, 자외선(UV) 광, 전자빔 및 X-선 복사 에너지는 오늘날 마이크로리소그라피 공정에서 일반적으로 사용되는 방사선 유형이다. 이러한 이미지 형성 노광 후에, 코팅된 기판을 현상액으로 처리하여 포토레지스트의 방사선 노광되거나 미노광된 영역을 용해시키고 제거한다.
- <4> 포토레지스트 조성물에는 2가지 유형, 네거티브 작용성 및 포저티브 작용성이 있다. 포저티브 작용성 포토레지스트 조성물이 방사선에 이미지 형성 방식으로 노광되는 경우, 방사선에 노광된 포토레지스트 조성물의 영역은 현상액에 가용성 이게 되는(예를 들어, 재배열 반응이 발생) 반면에, 포토레지스트 코팅의 미노광된 영역은 상기 용액에 상대적으로 불용성 이게 남는다. 따라서, 노광된 포저티브 작용성 포토레지스트를 현상제로 처리하여 포토레지스트 코팅의 노광된 영역을 제거하고 상기 코팅에 포저티브 이미지를 형성함으로써 상기 포토레지스트 조성물이 침적된 하부 기판 표면의 소정의 부분을 노출시키게 된다. 네거티브 작용성 포토레지스트에서 현상제는 노광되지 않는 부분을 제거한다.
- <5> 반도체 소자의 소형화 추세로 인해 더욱 낮은 방사선 파장에 민감한 새로운 포토레지스트를 사용하고, 또한 이러한 소형화와 관련된 난점을 극복하기 위한 복잡한 다단계 시스템을 사용하게 되었다.
- <6> 높은 해상도, 화학 증폭형의 원자외선(100~300 nm) 포저티브 및 네거티브 톤 포토레지스트를 1/4 미만의 미크론 기하 형태를 갖는 이미지 패턴화에 이용할 수 있다. 소형화에 상당한 발전을 기여한 2가지의 주된 원자외선(UV) 노광 기법이 있으며, 이들은 248 nm 및 193 nm의 방사선을 발산하는 레이저들이다. 이러한 포토레지스트의 예는 하기 특허에 제시되어 있으며, 본 원에서 참조 인용되어 있다: 미국 특허 4,491,628호, 5,350,660호, EP-A-0794458호 및 GB-A-2320718호. 248 nm용 포토레지스트는 치환된 폴리히드록시스테린 및 이의 공중합체를 기반으로 하는 것이 전형적이다. 한편, 193 nm용 포토레지스트는 비방향족 중합체를 필요로 하는데, 이는 방향족이 상기 파장에서 불투명하기 때문이다. 일반적으로, 지환족 탄화수소를 상기 중합체에 혼입하여 방향족 작용기 제거로 인해 상실하게 되는 내식각성을 대체한다. 더욱이, 더욱 낮은 파장의 경우에 기판으로부터의 반사는 포토레지스트의 리소그라피 성능에 점차 악영향을 주게 된다. 따라서, 상기 파장에서 반사방지 코팅은 중요하게 된다.
- <7> 포토리소그라피에서 고흡수성 반사방지 코팅을 사용하는 것이 고반사성 기판으로부터의 광의 배면 반사로부터 유발되는 문제를 감소시키는 더욱 단순한 방법이다. 배면 반사의 2가지 주된 단점은 박막 간섭 효과 및 반사 노칭(notching)이다. 박막 간섭 또는 정상파로 인해, 레지스트 두께 변화에 따른 레지스트 필름 내 전체 광 강도의 변화에 의해 선폭 치수가 상당히 변하게 된다. 반사 노칭은 국소형태적 특징부를 함유하는 기판 상에서 포토레지스트를 패턴화시킬 때 심각하며, 상기 특징부는 포토레지스트 필름을 통해 광을 산란시켜 선폭을 변하게 하고, 심한 경우, 완전히 포토레지스트가 손실된 영역을 형성한다.
- <8> 바닥부 반사방지 코팅을 사용하여 반사성 제거에 대한 최상의 해결책을 제시한다. 바닥부 반사방지 코팅을 기판 상에 도포한 후, 포토레지스트 층을 상기 반사방지 코팅 상부에 도포한다. 상기 포토레지스트를 이미지 형성 방식으로 노광시키고 현상시킨다. 이어서, 노광된 영역의 반사방지 코팅을 에칭 처리하는 것이 전형적이며, 이로써 포토레지스트 패턴이 상기 기판에 전사된다.
- <9> 발명의 개요
- <10> 본 발명은 (a) 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 1 이상의 작용기를 포함하는 중합체, 및 (b) 가열 시에 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 구성 성분 부분으로 해리되는 열산 발생제를 포함하는 반사방지 코팅 조성물에 관한 것이다. 반사방지 코팅 필름을 형성하는 반사방지 코팅 조성물을 가열할 시에, 열산 발생제의 구성 성분 부분은 상기 상호작용을 통해 상기 중합체의 작용기에 결합하게 되어, 반사방지 코팅 필름으로부터의 탈기를 감소시킨다.
- <11> 본 발명은 또한 반사방지 코팅 필름의 탈기 감소 방법으로서, (a) 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 1 이상의 작용기를 포함하는 중합체, 및 (b) 가열 시에 공

유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 구성 성분 부분으로 해리되는 열산 발생제를 포함하는 반사방지 코팅 조성물을 기판에 도포하는 단계; 및 상기 반사방지 코팅 조성물을 가열하여 상기 기판 상에 반사방지 코팅 필름을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 열산 발생제의 구성 성분 부분은 상기 상호작용을 통해 중합체의 작용기에 결합하게 되어, 상기 반사방지 코팅 필름으로부터의 탈기를 감소시키는 것인 방법에 관한 것이다.

<12> 본 발명은 또한 (a) 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 1 이상의 작용기를 포함하는 중합체, 및 (b) 가열 시에 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 구성 성분 부분으로 해리되는 열산 발생제를 상부에 갖는 기판을 포함하는 코팅 기판에 관한 것이다.

### 발명의 상세한 설명

<13> 본 발명은 (a) 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 1 이상의 작용기를 포함하는 중합체, 및 (b) 가열 시에 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용, 바람직하게는 공유 결합 또는 이온 결합이 가능한 구성 성분 부분으로 해리되는 열산 발생제를 포함하는 반사방지 코팅 조성물에 관한 것이다. 반사방지 코팅 필름을 형성하는 반사방지 코팅 조성물을 가열할 시에, 열산 발생제의 구성 성분 부분은 상기 상호작용을 통해 상기 중합체의 작용기에 결합하게 되어, 반사방지 코팅 필름으로부터의 탈기를 감소시킨다.

<14> 본 발명은 또한 반사방지 코팅 필름의 탈기 감소 방법으로서, (a) 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 1 이상의 작용기를 포함하는 중합체, 및 (b) 가열 시에 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 구성 성분 부분으로 해리되는 열산 발생제를 포함하는 반사방지 코팅 조성물을 기판에 도포하는 단계; 및 상기 반사방지 코팅 조성물을 가열하여 상기 기판 상에 반사방지 코팅 필름을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 열산 발생제의 구성 성분 부분은 상기 상호작용을 통해 중합체의 작용기에 결합하게 되어, 상기 반사방지 코팅 필름으로부터의 탈기를 감소시키는 것인 방법에 관한 것이다.

<15> 본 발명은 또한 (a) 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 1 이상의 작용기를 포함하는 중합체, 및 (b) 가열 시에 공유 결합, 이온 결합 및 수소 결합으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 상호작용이 가능한 구성 성분 부분으로 해리되는 열산 발생제를 상부에 갖는 기판을 포함하는 코팅 기판에 관한 것이다.

<16> 반사방지 코팅 조성물에 사용되는 중합체는 당업자에게 공지된 것일 수 있다. 이러한 중합체의 예는, 예를 들어 미국 특허 5,294,680호, 미국 특허 5,652,317호, 미국 특허 6,165,697호 및 미국 특허 6,114,085에서 확인할 수 있고, 이는 436 nm, 365 nm, 248 nm 및 193 nm과 같은 파장에서 흡광하는 중합체를 개시하며, 이들 모두는 본 원에서 참조 인용되어 있다. 전형적으로, 상기 중합체는 임의로 치환된 아크릴산 에스테르, 임의로 치환된 아크릴산, 임의로 치환된 메타크릴산 에스테르, 임의로 치환된 메타크릴산, 임의로 치환된 아크릴아미드, 임의로 치환된 메타크릴아미드, 임의로 치환된 알릴 화합물, 임의로 치환된 스티렌, 임의로 치환된 히드록시스티렌, 임의로 치환된 히드록시이소프로필스티렌, 임의로 치환된 메틸스티렌, 임의로 치환된 히드록시메틸스티렌, 임의로 치환된 히드록실- $\alpha$ -메틸스티렌, 임의로 치환된 비닐 에테르, 임의로 치환된 비닐 에스테르, 임의로 치환된 크로톤산, 임의로 치환된 크로톤산 에스테르, 임의로 치환된 말레산 무수물, 임의로 치환된 디알킬 이타코네이트, 말레산 또는 푸마르산의 임의로 치환된 모노알킬 또는 디알킬 에스테르, 및 이들의 혼합물뿐만 아니라 상기 인용된 전술한 미국 특허에 기술된 단량체로부터 선택되는 1 이상의 단량체를 함유하게 된다. 상기 중합체는 때로는 상이한 파장에서 발색단인 추가 단위를 함유하게 된다. 발색단의 예로는 단환식 또는 다환식 탄화수소 또는 복소환식 단위가 있으며, 예를 들어, 임의로 치환된 폐닐, 임의로 치환된 폐난트릴, 임의로 치환된 안트라실, 임의로 치환된 아크리딘, 임의로 치환된 나프탈, 임의로 치환된 퀴놀리닐 및 고리 치환된 퀴놀리닐, 예컨대 히드록시퀴놀리닐 기를 들 수 있고, 폐닐 발색단 단위를 갖는 수지를 함유한다.

<17> 본 발명의 반사방지 조성물에 전형적으로 사용되는 중합체는 중량 평균 분자량( $M_w$ )이 약 1,000 ~ 약 10,000,000 달톤, 더욱 전형적으로는 약 5,000 ~ 약 1,000,000 달톤이고, 수 평균 분자량( $M_n$ )은 약 500 ~ 약 1,000,000 달톤이다. 본 발명 중합체의 분자량( $M_w$  또는  $M_n$ )은 겔 침투 크로마토그래피에 의해 측정하는 것이 적합하다.

<18> 또한, 반사방지 코팅 조성물 일부는 가교 성분이다. 가교제의 일부 예로는 아미노플라스트, 예컨대 글리콜우릴-

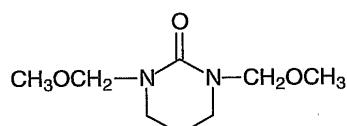
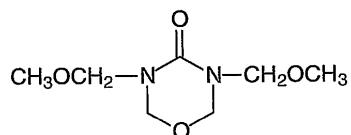
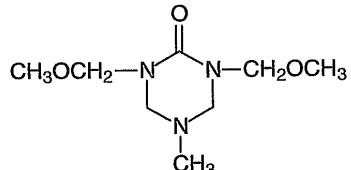
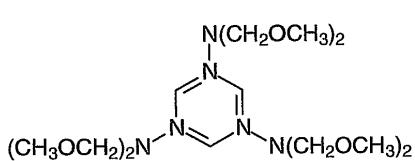
포름알데히드 수지, 멜라민-포름알데히드 수지, 벤조구아나민-포름알데히드 수지 및 우레아-포름알데히드 수지를 들 수 있다. 이러한 수지들의 메틸화 및/또는 부틸화된 형태를 사용하는 것이 결정화된 형태의 장기 저장 수명(3~12 개월)을 수득하는 데 매우 바람직하다. 중합도가 2 미만인 고도 메틸화 멜라민-포름알데히드 수지가 유용하다. 단량체의, 메틸화 글리콜우릴-포름알데히드 수지가 산감응성 포토레지스트와 병용할 수 있는 열경화성 폴리에스테르 반사방지 코팅 제조에 유용하다. 한 예로는 N,N,N,N-테트라(알콕시메틸)글리콜우릴이 있다. N,N,N,N-테트라(알콕시메틸)글리콜우릴의 예로는 N,N,N,N-테트라(메톡시메틸)글리콜우릴, N,N,N,N-테트라(에톡시메틸)글리콜우릴, N,N,N,N-테트라(n-프로포시메틸)글리콜우릴, N,N,N,N-테트라(i-프로포시메틸)글리콜우릴, N,N,N,N-테트라(n-부톡시메틸)글리콜우릴 및 N,N,N,N-테트라(t-부톡시메틸)글리콜우릴을 들 수 있다. N,N,N,N-테트라(메톡시메틸)글리콜우릴은 시텍 인더스트리즈(Cytec Industries)로부터 상품명 POWDERLINK(예를 들어, POWDERLINK 1174)로 시판되고 있다. 또 다른 예로는 메틸프로필테트라메톡시메틸 글리콜우릴 및 메틸페닐테트라메톡시메틸 글리콜우릴을 들 수 있다.

&lt;19&gt;

또 다른 아미노플라스트 가교제는 시텍 인더스트리즈로부터 상품명 CYMEL로, 및 몬산토 케미칼 컴파니(Monsanto Chemical Co.)로부터 상품명 RESIMENE으로 시판되고 있다. 다른 아민 및 아미드의 축합 생성물, 예를 들어 트리아진, 디아진, 디아졸, 구아닌, 구아니민 및 상기 화합물의 알킬 및 아릴 치환된 유도체, 예컨대 알킬 및 아릴 치환된 멜라민의 알데히드 축합물을 또한 사용할 수 있다. 이러한 화합물의 일부 예로는 N,N'-디메틸우레아, 벤조우레아, 디시안디아미드, 포르마구아나민, 아세토구아나민, 아멜린, 2-클로로-4,6-디아미노-1,3,5-트리아진, 6-메틸-2,4-디아미노-1,3,5-트라이진, 3,5-디아미노트리아졸, 트리아미노피리미딘, 2-메르캅토-4,6-디아미노-피리미딘, 3,4,6-트리스(에틸아미노)-1,3,5-트리아진, 트리스(알콕시카르보닐아미노)트리아진, N,N,N',N'-테트라메톡시메틸우레아 등이 있다.

&lt;20&gt;

다른 가능한 가교제로는 2,6-비스(히드록시메틸)-p-크레졸 및 하기 구조를 갖는 화합물, 및 이의 유사체 및 유도체, 예컨대 일본 공개 특허 출원 1-293339호[토소(Tosoh)]에서 확인될 수 있는 화합물뿐만 아니라, 캐나다 특허 1 204 547호[시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals)]에서 확인될 수 있는 에테르화된 아미노수지, 예를 들어 메틸화되거나 부틸화된 멜라민 수지(각각 N-메톡시메틸- 또는 N-부톡시메틸-멜라민) 또는 메틸화/부틸화된 글리콜우릴을 들 수 있다:



&lt;21&gt;

&lt;22&gt;

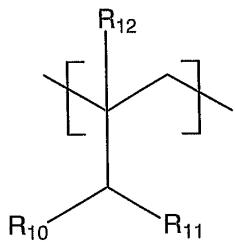
기타 예로는 N,N,N,N-테트라하이드록시메틸글리콜우릴, 2,6-디히드록시메틸-p-크레졸, 2,6-디히드록시메틸페놀, 2,2',6,6'-테트라하이드록시메틸-비스페놀 A, 1,4-비스[2-(2-히드록시프로필)]벤젠 등을 들 수 있다. 가교제의 기타 예로는 US 4581321, US4889789 및 DE-A 36 34 371에 기술되어 있는 것을 들 수 있으며, 이의 내용은 참조 인용되어 있다. 다양한 멜라민 및 우레아 수지가 상품명 Nicalacs[산와 케미칼 컴파니(Sanwa Chemical Co.)], Plastopal[巴斯夫 아게(BASF AG)] 또는 Maprenal[클라리안트 게엠베하(Clariant GmbH)]로 시판되고 있다.

&lt;23&gt;

이소시아네이트를 또한 가교제로서 사용할 수 있고, 이의 용도, 구조 및 합성은 당업자에게 공지되어 있다. 이소시아네이트 가교제의 예는 미국 특허 5,733,714호에서 확인할 수 있으며, 이의 내용은 본 원에서 참조 인용되어 있다.

&lt;24&gt;

다른 가교제로는 하기 화학식의 화합물을 들 수 있다:

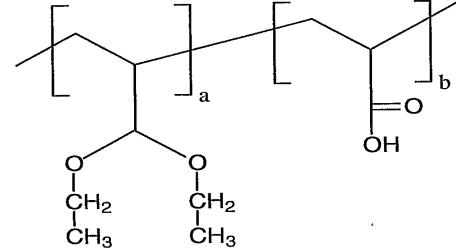
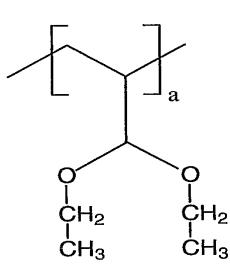
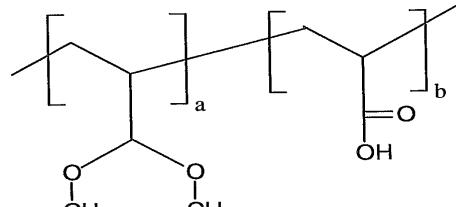
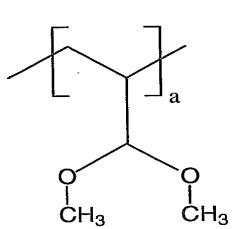
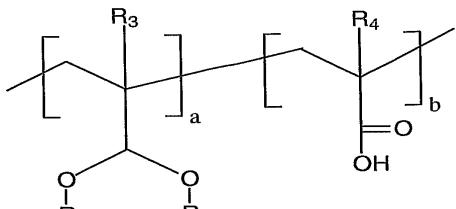
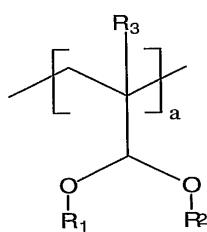


&lt;25&gt;

<26> 상기 식 중, R<sub>10</sub> 및 R<sub>11</sub>은 각각 독립적으로 임의로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알콕시이고; R<sub>12</sub>는 수소 또는 알킬이다. 상기 화합물은 미국 특허 6,489,432에 기술되어 있으며, 이의 내용은 본 원에서 참조 인용되어 있다.

&lt;27&gt;

또다른 가교제로는 미국 특허 6,319,654호에서 확인되는 화합물을 들 수 있으며, 이의 내용은 본 원에서 참조 인용되어 있다. 이들 화합물의 예로는 하기 화합물을 들 수 있다:

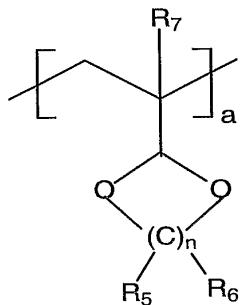


&lt;28&gt;

&lt;29&gt;

상기 식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 개별적으로 직쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 알킬, 직쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 에스테르, 직쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 케톤, 직쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 카르복실산, 직쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 아세탈, 1 이상의 히드록실기를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 알킬, 1 이상의 히드록실기를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 에스테르, 1 이상의 히드록실기를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 케톤, 1 이상의 히드록실기를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 카르복실산, 및 1 이상의 히드록실기를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 아세탈을 나타내고; R<sub>3</sub>는 수소 또는 메틸을 나타내며; R<sub>4</sub>는 수소 또는 메틸을 나타내고; a 및 b는 개별적으로 공단량체의 상대적인 양을 나타내며, 각각 0보다 큰 양의 정수이다.

<30> 미국 특허 6,319,654에서 확인되는 또다른 예로는 하기를 들 수 있다:



<31>

상기 식 중, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> 및 R은 개별적으로 칙쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 알킬, 칙쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 에스테르, 칙쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 케톤, 칙쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 카르복실산, 칙쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 아세탈, 1 이상의 히드록실기를 포함하는 칙쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 알킬, 1 이상의 히드록실기를 포함하는 칙쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 에스테르, 1 이상의 히드록실기를 포함하는 칙쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 케톤, 1 이상의 히드록실기를 포함하는 칙쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 카르복실산, 및 1 이상의 히드록실기를 포함하는 칙쇄형 또는 분지쇄형 C<sub>1-10</sub> 아세탈을 나타내고; R<sub>7</sub>은 수소 또는 메틸을 나타내며; m은 0 또는 1을 나타내고; a는 0보다 큰 양의 정수이며; n은 1~5의 수를 나타낸다.

<32>

가교체는 개별적으로 또는 서로 혼합하여 사용할 수 있다. 가교체를 중합체 상의 반응기당 가교기를 약 0.10 ~ 약 2.00 당량, 바람직하게는 약 0.50 ~ 약 1.50 당량을 제공하는 비율로 조성물에 첨가한다.

<33>

본 발명에 유용한 중합체는 당업계에 공지된 임의의 표준 중합 방법에 의해 제조할 수 있으며, 이러한 방법의 예로는 자유 라디칼, 음이온 또는 양이온 공중합 기법이 있다. 상기 중합체는 용액, 에멀션, 벌크, 혼탁액 중합 등을 사용하여 합성할 수 있다. 상기 중합체는 랜덤, 블럭, 그라프트 등과 같은 다양한 구조를 가질 수 있다. 중합체의 중량 평균 분자량은 1500 ~ 약 50,000, 바람직하게는 4,000 ~ 약 30,000, 더욱 바람직하게는 5,000 ~ 약 20,000 범위에 있을 수 있다. 이어서, 중량 평균 분자량이 1,500 미만인 경우, 반사방지 코팅에서 우수한 필름 형성 특성이 수득되지 않으며, 중량 평균 분자량이 너무 높은 경우, 가용성, 저장 안정성 등과 같은 특성이 악화될 수 있다.

<34>

열산 발생제의 예로는 비한정적으로 니트로벤질 에스테르, 벤조인 토실레이트, 2-니트로벤질 토실레이트, 트리스(2,3-디브로모프로필)-1,3,5-트리아진-2,4,6-트리온, 유기 설폰산의 알킬 에스테르, p-톨루엔설폰산, 도데실 벤젠설폰산, 옥살산, 프탈산, 인산, 캄포르설폰산, 2,4,6-트리메틸벤젠 설폰산, 트리이소프로필나프탈렌 설폰산, 5-니트로-o-톨루엔 설폰산, 5-설포살리실산, 2,5-디메틸벤젠 설폰산, 2-니트로벤젠 설폰산, 3-클로로벤젠 설폰산, 3-브로모벤젠 설폰산, 2-플루오로카프릴나프탈렌 설폰산, 도데실벤젠 설폰산, 1-나프탈-5-설폰산, 2-메톡시-4-히드록시-5-벤조일-벤젠 설폰산 및 이들의 염, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 열산 발생제의 다른 일반적인 예로는 도데실벤젠설폰산 트리에틸아민 염, 도데실벤젠티설폰산 트리에틸아민 염, 설포네이트 염, 예컨대 탄소환식 아릴(예를 들어, 페닐, 나프틸, 안트라세닐 등), 헤테로아릴(예를 들어, 티에닐) 또는 지방족 설포네이트 염, 바람직하게는 탄소환식 아릴 설포네이트 염, 임의로 치환된 벤젠설포네이트 염 등을 들 수 있다. 탄소환식 아릴 설포네이트 염은, 예를 들어 히드록시; 임의로 치환된 알킬; 임의로 치환된 알케닐; 임의로 치환된 알콕시; 임의로 치환된 탄소환식 아릴, 예를 들어 임의로 치환된 페닐, 임의로 치환된 나프틸, 임의로 치환된 안트라센 등; 임의로 치환된 아랄킬, 예컨대 아랄킬, 예를 들어 임의로 치환된 벤질 등; 및 바람직하게는 헤테로원자가 1~3개인 3~8월 고리가 1~3개인 임의로 치환된 헤테로방향족 또는 헤테로지환족 기, 예컨대 코우마리닐, 퀴놀리닐, 피리딜, 피라지닐, 피리미딜, 푸릴, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 벤조티아졸, 테트라히드로푸라닐, 테트라히드로피라닐, 피페리디닐, 모르폴리노 및 피롤린디닐; 등 중 1 이상에 의해 비치환되거나 치환될 수 있다.

<35>

상기 산들로부터 열산 발생제를 형성하는 데 사용할 수 있는 양이온의 예로는 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데-7-엔(DBU), 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔(DBN), 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 테트라메틸구아니딘(TMG), N-디메틸아미노프로필 에틸 에테르, 비스(N-디메틸아미노에틸)메틸아민, N-디메틸벤질아민, N-메틸-N-디메틸아미노에틸피페라진, N-메틸모르폴린, 화학식 [(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)NH]<sup>+</sup>로 표시되는 화합물(여기서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및

$R_3$ 는 독립적으로 수소 또는 임의로 치환된 알킬, 아릴, 헤테로알킬, 알콕시 등의 기임)을 들 수 있다.

<37> 용어 상호작용은 공유 결합뿐만 아니라, 중합체 작용기와 열산 발생제의 구성 성분 간의 인력성 이온 결합의 형성을 포함한다.

<38> 이러한 포토레지스트에 적합한 용매로는, 예를 들어 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로헥사논, 이소포론, 메틸 이소아밀 케톤, 2-헵타논 4-히드록시 및 4-메틸 2-펜타논;  $C_1-C_{10}$  지방족 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올 및 프로판올; 방향족기 함유 알콜, 예컨대 벤질 알콜; 환형 탄산염, 예컨대 탄산 에틸렌 및 탄산프로필렌; 지방족 또는 방향족 탄화수소(예를 들어, 헥산, 톨루엔, 크실렌 등); 환형 에테르, 예컨대 디옥산 및 테트라하이드로푸란; 에틸렌 글리콜; 프로필렌 글리콜; 헥실렌 글리콜; 에틸렌 글리콜 모노알킬에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르; 에틸렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트, 예컨대 메틸셀로솔브 아세테이트 및 에틸셀로솔브 아세테이트; 에틸렌 글리콜 디알킬에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 에틸렌 글리콜 메틸에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노알킬에테르, 예컨대 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르 및 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르; 프로필렌 글리콜 모노알킬에테르, 예컨대 프로필렌 글리콜 메틸에테르, 프로필렌 글리콜 에틸에테르, 프로필렌 글리콜 프로필에테르 및 프로필렌 글리콜 부틸에테르; 프로필렌 글리콜 알킬에테르아세테이트, 예컨대 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 에틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 부틸에테르 아세테이트; 프로필렌 글리콜 알킬에테르프로파오네이트, 예컨대 프로필렌 글리콜 메틸에테르프로파오네이트, 프로필렌 글리콜 에틸에테르프로파오네이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르프로파오네이트 및 프로필렌 글리콜 부틸에테르프로파오네이트; 2-메톡시에틸 에테르 (디글리ム); 에테르 및 히드록시 부분 둘 모두를 갖는 용매, 예컨대 메톡시 부탄올, 에톡시 부탄올, 메톡시 프로판올 및 에톡시 프로판올; 에스테르, 예컨대 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트 및 부틸 아세테이트 메틸-피루베이트, 에틸 피루베이트; 에틸 2-히드록시 프로파오네이트, 메틸 2-히드록시 2-메틸 프로파오네이트, 에틸 2-히드록시 2-메틸 프로파오네이트, 메틸 히드록시 아세테이트, 에틸 히드록시 아세테이트, 부틸 히드록시 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 프로필 락테이트, 부틸 락테이트, 메틸 3-히드록시 프로파오네이트, 에틸 3-히드록시 프로파오네이트, 프로필 3-히드록시 프로파오네이트, 부틸 3-히드록시 프로파오네이트, 메틸 2-히드록시 3-메틸 부탄산, 메틸 메톡시 아세테이트, 에틸 메톡시 아세테이트, 프로필 메톡시 아세테이트, 부틸 메톡시 아세테이트, 메틸 에톡시 아세테이트, 에틸 에톡시 아세테이트, 프로필 에톡시 아세테이트, 부틸 에톡시 아세테이트, 메틸 프로포시 아세테이트, 에틸 프로포시 아세테이트, 프로필 프로포시 아세테이트, 부틸 프로포시 아세테이트, 메틸 부톡시 아세테이트, 에틸 부톡시 아세테이트, 프로필 부톡시 아세테이트, 부틸 부톡시 아세테이트, 메틸 2-메톡시 프로파오네이트, 에틸 2-메톡시 프로파오네이트, 프로필 2-메톡시 프로파오네이트, 부틸 2-메톡시 프로파오네이트, 메틸 2-에톡시프로파오네이트, 에틸 2-에톡시프로파오네이트, 프로필 2-에톡시프로파오네이트, 부틸 2-에톡시프로파오네이트, 메틸 2-부톡시프로파오네이트, 에틸 2-부톡시프로파오네이트, 프로필 2-부톡시프로파오네이트, 부틸 2-부톡시프로파오네이트, 메틸 3-메톡시프로파오네이트, 에틸 3-메톡시프로파오네이트, 프로필 3-메톡시프로파오네이트, 부틸 3-메톡시프로파오네이트, 메틸 3-에톡시프로파오네이트, 프로필 3-에톡시프로파오네이트, 부틸 3-에톡시프로파오네이트, 메틸 3-프로포시프로파오네이트, 에틸 3-프로포시프로파오네이트, 프로필 3-프로포시프로파오네이트, 부틸 3-프로포시프로파오네이트 및 부틸 3-부톡시프로파오네이트; 옥시이소부티르산 에스테르, 예를 들어, 메틸-2-히드록시이소부티레이트, 메틸  $\alpha$ -메톡시이소부티레이트, 에틸 메톡시이소부티레이트, 메틸  $\alpha$ -에톡시이소부티레이트, 에틸  $\alpha$ -에톡시이소부티레이트, 메틸  $\beta$ -메톡시이소부티레이트, 에틸  $\beta$ -메톡시이소부티레이트, 메틸  $\beta$ -에톡시이소부티레이트, 에틸  $\beta$ -에톡시이소부티레이트, 메틸  $\beta$ -이소프로포시이소부티레이트, 메틸  $\beta$ -이소프로포시이소부티레이트, 이소프로필  $\beta$ -이소프로포시이소부티레이트, 부틸  $\beta$ -이소프로포시이소부티레이트, 메틸  $\beta$ -부톡시이소부티레이트, 에틸  $\beta$ -부톡시이소부티레이트, 부틸  $\beta$ -부록시이소부티레이트, 메틸  $\alpha$ -히드록시이소부티레이트, 에틸  $\alpha$ -히드록시이소부티레이트, 이소프로필  $\alpha$ -히드록시이소부티레이트 및 부틸  $\alpha$ -히드록시이소부티레이트; 에테르 및 히드록시 부분 둘 모두를 갖는 용매, 예컨대 메톡시 부탄올, 에톡시 부탄올, 메톡시 프로판올 및 에톡시 프로판올; 및 기타 용매, 예컨대 이염기성 에스테르, 및 감마-부티로락톤; 케톤 에테르 유도체, 예컨대 디아세톤 알콜 메틸 에테르; 케톤 알콜 유도체, 예컨대 아세톨 또는 디아세톤 알콜; 락تون, 예컨대 부티로락تون; 아미드 유도체, 예컨대 디메틸아세트아미드 또는 디메틸포름아미드, 아니솔, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

<39> 조성물을 기판 상에 코팅하고 추가로 전식 예칭 처리하기 때문에, 상기 조성물이 충분히 낮은 금속 이온 수준에 있게 되며, 반도체 소자의 특성이 악영향을 받게 된다는 것이 고려된다. 반사방지 코팅 조성물 용액의 이온 교

환 칼럼으로의 통과 처리, 여과, 추출 방법을 이용하여 금속 이온의 농도를 감소시키고 입자를 감소시킬 수 있다.

- <40> 코팅 조성물을 당업자에게 공지된 기법, 예컨대 디핑, 스판코팅 또는 분사를 이용하여 기판 상에 코팅할 수 있다. 반사방지 코팅의 필름 두께는 약 0.01 ~ 약 1  $\mu\text{m}$  범위에 있다. 상기 코팅을 열판 또는 대류식 오븐에서 또는 다른 공지된 가열 방법으로 가열하여 임의의 잔류 용매를 제거하고, 가교 및, 필요한 경우, 반사방지 코팅의 불용화에 의한 반사방지 코팅과 포토레지스트의 혼합 방지를 유도할 수 있다.
- <41> 포토레지스트 조성물에는 2가지 유형, 네거티브 작용성 및 포저티브 작용성이 있다. 네거티브 작용성 포토레지스트 조성물이 방사선에 이미지 형성 방식으로 노광되는 경우, 방사선에 노광된 레지스트 조성물의 영역은 현상액에 덜 가용성 이게 되는(예를 들어, 가교 반응이 발생) 반면에, 포토레지스트 코팅의 미노광된 영역은 상기 용액에 상대적으로 가용성 이게 남는다. 따라서, 노광된 네거티브 작용성 레지스트를 현상제로 처리하여 포토레지스트 코팅의 미노광된 영역을 제거하고 상기 코팅에 네거티브 이미지를 형성함으로써 상기 포토레지스트 조성물이 침적된 하부 기판 표면의 소정의 부분을 노출시키게 된다.
- <42> 한편, 포저티브 작용성 포토레지스트 조성물이 방사선에 이미지 형성 방식으로 노광되는 경우, 방사선에 노광된 포토레지스트 조성물의 상기 영역은 현상액에 더욱 가용성 이게 되는(예를 들어, 재배열 반응이 발생) 반면에, 노광되지 않은 상기 영역은 상기 현상액에 상대적으로 불용성이 남는다. 따라서, 노광된 포저티브 작용성 포토레지스트를 현상제로 처리하여 상기 코팅의 노광된 영역을 제거하고 상기 포토레지스트 코팅에 포저티브 이미지를 형성할 수 있다. 또한, 하부 표면의 소정의 부분을 노출시키게 된다.
- <43> 네거티브 작용성 포토레지스트 및 포저티브 작용성 포토레지스트 조성물 및 이들의 용도는 당업자에게 공지되어 있다.
- <44> 본 발명의 방법은 본 발명의 코팅 조성물로 기판을 코팅시키는 것과, 상기 기판을 열판 또는 대류식 오븐에서 또는 공지된 가열 방법으로 코팅 용매를 제거하고, 중합체를 필요할 경우 코팅이 포토레지스트의 코팅 용액 또는 수성 알칼리 현상제에 불용성이 되기에 충분한 정도로 가교시키기에 충분히 긴 시간 동안 충분한 온도에서 가열하는 것을 포함한다. 에지 비드 제거제(edge bead remover)를 당업계에 공지된 방법을 이용하여 적용함으로써 기판의 에지를 세정할 수 있다. 가열 온도는 약 70 ~ 약 250  $^{\circ}\text{C}$  범위에 있다. 상기 온도가 70  $^{\circ}\text{C}$  이하인 경우, 용매 제거가 불충분하거나, 가교의 양이 불충분할 수 있으며, 온도가 250  $^{\circ}\text{C}$  이상인 경우에는, 상기 중합체가 화학적으로 불안정하게 될 수 있다. 이어서, 포토레지스트 조성물의 필름을 반사방지 코팅 상부에 코팅하고 베이킹하여 포토레지스트 용매를 실질적으로 제거한다. 포토레지스트를 이미지 형성 방식으로 노광시키고 수성 현상제에서 현상시켜 처리된 레지스트를 제거한다. 임의의 가열 단계를 현상 전 및 노광 후에 상기 방법에 도입 할 수 있다. 포토레지스트의 코팅 및 이미징 방법은 당업계에 공지되어 있으며, 사용되는 특정 유형의 레지스트에 최적화된다. 이어서, 패턴화된 기판을 적합한 에칭 챔버에서 건식 에칭시켜 반사방지 필름의 노광 부분을 제거할 수 있으며, 여기서 잔류 포토레지스트는 에칭 마스크로서 작용한다.
- <45> 하기 실시예는 본 발명의 생산 및 이용 방법의 예를 제공한다. 그러나, 이들 실시예는 어떠한 방식으로도 본 발명의 범위를 한정하거나 제약하도록 의도되지 않으며, 본 발명을 실현하기 위해서 배타적으로 이용해야만 하는 조건, 파라미터 또는 수치를 제공하는 것으로 간주되어서는 않된다. 달리 명시하지 않는 경우, 모든 부 및 백분율은 중량에 의한 것이다.

## 실시예

- <46> 열산 발생제의 제조
- <47> 실시예 A - 트리에틸 암모늄 도데실벤젠 설포네이트
- <48> 200 mL 등근 바닥 플라스크에 도데실벤젠설폰산(6.52 g, .020 mol), 트리에틸 아민(2.2 g, 0.022 mol) 및 에테르(40 mL)를 첨가하였다. 에테르를 Rotovap를 이용하여 스트리핑 처리하고, 잔류 고체를 진공 건조시켰다. 구조를 NMR에 의해 확인하였다.
- <49> 실시예 B - N,N,N,N-테트라메틸-디아미노메탄 암모늄 파라-톨루엔 설포네이트
- <50> 200 mL 등근 바닥 플라스크에 N,N,N,N-테트라메틸-디아미노메탄(5 g, .049 mol), 파라-톨루엔 설폰산 일수화물(19 g, 0.1 mol) 및 에테르(30 mL)를 첨가하였다. 상기 용액을 1 시간 동안 혼합한 후, 밤새 실온에서 정치시켰다. 이어서, 에테르 용매를 Rotovap를 이용하여 스트리핑 처리하고, 잔류 고체를 50  $^{\circ}\text{C}$ 에서 밤새 진공 건조시켰다.

다. 구조를 NMR로 확인하였다.

<51> 실시예 C - 1,4-디아조비시클로[2,2,2]옥탄 암모늄 2-메시틸렌설포네이트

200 mL 등근 바닥 플라스크에 1,4-디아조비시클로[2,2,2]옥탄(2.8 g, 0.025 mol), 2-메시틸렌설폰산(5.95 g, 0.025 mol) 및 에테르(40 mL)를 첨가하였다. 상기 용액을 실온에서 밤새 혼합하였다. 이어서, 에테르 용매를 Rotovap를 이용하여 스트리핑 처리하고, 잔류 고체를 50°C에서 밤새 진공 건조시켰다. 구조를 NMR에 의해 확인하였다.

<52> 실시예 D - 1,4-디아조비시클로[2,2,2]옥탄 암모늄 비스 (2-메시틸렌설포네이트

200 mL 등근 바닥 플라스크에 1,4-디아조비시클로[2,2,2]옥탄(1.4 g, 0.0125 mol), 2-메시틸렌설폰산(5.95 g, 0.025 mol) 및 테트라하이드로푸란(40 mL)을 첨가하였다. 상기 용액을 실온에서 밤새 혼합하였다. 이어서, 에테르 용매를 Rotovap를 이용하여 스트리핑 처리하고, 잔류 고체를 50°C에서 밤새 진공 건조시켰다. 구조를 NMR에 의해 확인하였다.

<53> 실시예 E - 비스 트리에틸암모늄 1,5-디나프탈렌설포네이트

200 mL 등근 바닥 플라스크에 트리에틸 아민(5, 0.05 mol), 1,5-디나프탈렌설폰산 사수화물(9.0 g, 0.025 mol) 및 THF(100 mL)를 첨가하였다. 상기 용액을 실온에서 밤새 혼합하였다. 이어서, 에테르 용매를 Rotovap를 이용하여 스트리핑 처리하고, 잔류 고체를 실온에서 밤새 진공 건조시켰다. 구조를 NMR에 의해 확인하였다.

<54> 실시예 F - 2-메시틸렌설폰산의 4,5-디메톡시-2-니트로벤질 에스테르

200 mL 등근 바닥 플라스크에 4,5-디메톡시-2-니트로벤질 알콜(21.8 g, 0.102 mol), 2-메시틸렌설포닐 클로라이드(21.3 g, 0.097 mol) 및 테트라하이드로페란(100 mL)을 첨가하였다. 상기 용액에 트리에틸 아민(10.1 g, 0.1 mol)을 첨가하였다. 상기 용액을 실온에서 2 시간 동안 반응하도록 한 후, 반응 혼합물에 탈이온수 200 mL를 첨가하여 켄칭 처리하였다. 이어서, 상기 혼합물을 여과시키고, 잔류 고체를 50°C에서 밤새 진공 건조시켰다. 이어서, 건조된 물질을 THF 및 헥сан을 이용하여 재결정화시켰다. 구조를 NMR에 의해 확인하였다.

<55> 실시예 G - 4-아세틸벤젠설폰산의 4,5-디메톡시-2-니트로벤질 에스테르

200 mL 등근 바닥 플라스크에 4,5-디메톡시-2-니트로벤질 알콜(10.9 g, 0.051 mol), 4-아세틸벤젠설포닐 클로라이드(10.7 g, 0.049 mol) 및 테트라하이드로페란(150 mL)을 첨가하였다. 상기 용액에 트리에틸 아민(6 g, 0.06 mol)을 첨가하였다. 상기 용액을 실온에서 2 시간 동안 반응하도록 한 후, 반응 혼합물에 탈이온수 500 mL를 첨가하여 켄칭 처리하였다. 이어서, 혼합물을 여과하였다. 잔류 고체를 아세톤/에테르로 재결정화시키고 진공 건조시켰다. 구조를 NMR에 의해 확인하였다.

<56> 실시예 1

<57> 다양한 열산 발생제(TAG)의 샘플을 Perkin Elmer 열중량 분석기(TGA) 상에서 평가하여 실온(약 25°C)에서 200°C 까지 10°C/분의 속도로 가열 시 열산 발생제의 중량% 손실을 측정하였다. 데이터는 표 1에 나타내었다.

<58> [표 1]

TGA에 의한 측정 시 200°C로의 가열에 의한 중량% 손실	
실시예의 TGA	중량% 손실
A	93.5
B	92
C	99.9
D	99.9
E	99.1

<59> 상기 열산 발생제를 가열함에 따라, 열산 발생제의 일부가 산으로 분해하고 일부가 아민으로서 남는다. 잠재적으로 자유로운 유리 아민은 중합체 상의 작용기와 이온 결합하여 열산 발생제를 덜 휘발성하게 할 수 있다. TAG B를 TAG C 및 D와 비교하면 추가적인 이점이 확인된다. TAG들 간의 차이는 사용된 아민이다. TAG C 및 D는 TAG B에 사용된 더욱 약한 염기에 비해 매우 강한 염기를 사용한다. 이는 TAG에 강염기를 사용하는 것의 이점을 제시한다.

&lt;66&gt;

실시예 2

&lt;67&gt;

폴리(히드록시스티렌/메틸 메타크릴레이트), 글리콜우릴 가교제 및 용매를 함유하는 반사방지 코팅 조성물을 제조하고, 상기 조성물의 분취액에 TAG(용매 중 TAG의 10% 용액의 10%)를 하기 표 II에 도시된 바와 같이 폴리(히드록시스티렌/메틸 메타크릴레이트)의 고체 중량을 기준으로 첨가하였다. TAG 함유 분취액의 샘플을 규소 웨이퍼 상에 스핀 코팅하고, 130°C 또는 200°C에서 60초 동안 베이킹한 후, 60초 동안 PGMEA에 침지 처리하였다. 웨이퍼는 코팅이 PGMEA 침지 후에 제거되었는지에 따라 합격 또는 불합격 처리하였다.

&lt;68&gt;

## [표 II]

&lt;69&gt;

130°C 및 200°C에서의 다양한 TAG의 가교 연구		
실시예의 TGA	130°C	200°C
A	불합격	합격
B	불합격	합격
C	불합격	합격
D	불합격	합격
E	불합격	합격

&lt;70&gt;

상기 데이터는 가교되기 위해서는 상기 TAG가 200°C/60초의 최소 소프트 베이킹을 필요로 한다는 것을 나타낸다.

&lt;71&gt;

실시예 3

&lt;72&gt;

TAG에 의한 폴리(히드록시스티렌/메틸 메타크릴레이트)('PHS/MMA')의 샘플의 중량 손실을 열중량 분석기(200°C으로 10°C/분에서 가열)를 사용하여 평가하였다. 결과를 표 III에 나타내었다.

&lt;73&gt;

## [표 III]

&lt;74&gt;

TGA 중량% 손실		
물질	200°C에서의 중량% 손실	200°C에서의 보정된 중량 손실
PHS/MMA	1.5	
PHS/MMA와 TAG F	17	31
TAG F 단독	42 <sup>**</sup>	
PHS/MMA와 TAG G	7	11
TAG G 단독	31 <sup>**</sup>	

\* 희석뿐만 아니라 PHS/MMA로부터 유발되는 중량 손실 둘 모두에 대한 보정.  
\*\* 이 값은 미희석된 TAG F 또는 G에 대한 것임.

&lt;75&gt;

표 III을 보면, PHS/MMA 중합체로부터 상당한 중량 손실 감소가 발생하여 TAG 일부가 중합체에 결합하게 되는 원인이 제공된다는 것이 용이하게 제시된다.

&lt;76&gt;

실시예 4

&lt;77&gt;

실시예 2의 프로토콜을 따른 가교 연구를 120°C, 130°C 및 200°C의 베이킹 온도를 추가하여 TAG F 및 G 상에서 실시하였다.

&lt;78&gt;

## [표 IV]

&lt;79&gt;

130°C 및 200°C에서의 TAG F 및 G의 가교 연구			
실시예의 TAG	120°C	130°C	140°C
G		합격	합격
F	합격		합격
A		불합격	합격

<80> TAG F 및 G는 200°C에서 잘 가교될 뿐만 아니라, 120°C와 같이 낮은 온도에서도 가교된다. 대조적으로, 전형적 인 TAG A는 200°C까지 수지를 가교시키지 않게 된다.