(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
G03F 7/09 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년03월14일
(11) 등록번호 10-0694777
(24) 등록일자 2007년03월07일

(21) 출원번호 10-2002-7001515
(22) 출원일자 2002년02월04일
심사청구일자 2005년03월21일
번역문 제출일자 2002년02월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2000/007228
국제출원일자 2000년07월27일
(65) 공개번호 10-2002-0071839
(43) 공개일자 2002년09월13일
(87) 국제공개번호 WO 2001/11429
국제공개일자 2001년02월15일

(81) 지정국 국내특허 : 중국, 일본, 대한민국, 싱가포르,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 09/368,740 1999년08월05일 미국(US)

(73) 특허권자
에이제토 엘렉토로닉 마티리알즈 가부시키가이샤
일본 도쿄도 분쿄쿠 혼코마고메 2초메 28-8 분쿄그린코트

(72) 발명자
딩슈지
미국뉴저지주08876브랜치버그윈드롭드라이브9

칸나디네쉬엔
미국뉴저지주08822플레밍턴서튼팜로드7

스파크마크에이
미국뉴저지주08837에디슨원할로스트리트

더럼다나엘
미국뉴저지주08822플레밍턴커퍼페니로드41

샨지안후이
미국뉴저지주08829하이브리지로빈레인2

곤잘레스엘리자
미국뉴저지주07003블룸필드조지스트리트80

(74) 대리인
김성기
김진회

(56) 선행기술조사문헌
WO-A-9814834
KR10199702470 A
KR1019990047613 A
KR1019990032102
WO-A-9849603
KR1019970049041 A
KR1019980024818 A

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김광철

전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 포토레지스트 조성물용 반사방지 코팅

(57) 요약

본 발명은 신규한 반사방지 코팅 용액 및 포토리쏘그래피에서 그 사용 방법에 관한 것이다. 상기 반사방지 코팅 용액은 신규한 중합체 및 유기 용매 또는 유기 용매들의 혼합물을 포함하고, 이때 신규한 중합체는 약 180 nm 내지 약 450 nm의 빛을 흡수하는 염료를 함유하는 단위를 포함하고, 가교결합기는 포함하지 않는다.

특허청구의 범위

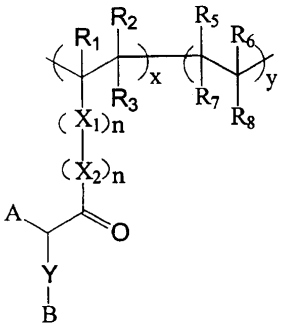
청구항 1.

a) 하기 화학식 1의 구조를 가진 중합체와,

b) 용매

를 함유하는 포토리쏘그래피에 사용하기 위한 코팅 조성물:

화학식 1



상기 식 중,

R_1~R_3은 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이고,

R_5~R_8은 가교결합기를 갖지 않고, 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알콕시, 히드록시알킬, 니트로, 할라이드, 시아노, 아릴, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐, SO_2CF_3, COOZ, SO_3Z, COZ, OZ, NZ_2, SZ, SO_2Z, NHCOZ, SO_2NZ_2로서, 이때 Z는 H 또는 (C_1~C_{10})알킬, 히드록시(C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알킬$OCOCH_2COCH_3$이거나, 또는 R_7과 R_8은 함께 고리기를 형성하고,

X_1은 C=O, OCO, CONH, O, 아릴, (C_1~C_{10})알킬, 시클로헥실, 피리딘 또는 피롤리돈이며,

X_2는 S, S(C_1~C_{10})알킬, O, O(C_1~C_{10})알킬, NH, N(C_1~C_{10})알킬, 알킬, 또는 히드록시알킬(C_1~C_{10})알킬이고,

n은 독립적으로 0 내지 2이며,

A는 전자 당김기이고,

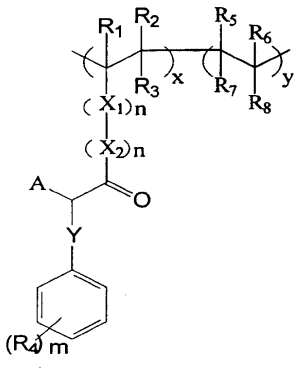
Y는 N=N, CW=CW, CW=N 및 N=CW 로 이루어진 군으로부터 선택되는 공역부(conjugated moiety)이고, 여기서 W는 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이며,

x > 0, y ≥0이고,

B는 5원 내지 10원의 방향족기, 폴리방향족 기 또는 헤테로시클릭 방향족 기로부터 선택된다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 중합체가 하기 화학식을 갖는 것인 코팅 조성물:



상기 식 중,

R_1~R_3은 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이고,

R_5~R_8은 가교결합기를 갖지 않고, 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알콕시, 히드록시알킬, 니트로, 할라이드, 시아노, 아릴, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐, SO_2CF_3, COOZ, SO_3Z, COZ, OZ, NZ_2, SZ, SO_2Z, NHCOZ, SO_2NZ_2로서, 이때 Z는 H 또는 (C_1~C_{10})알킬, 히드록시(C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알킬$OCOCH_2COCH_3$이거나, 또는 R_7과 R_8은 함께 고리기를 형성하고,

X_1은 C=O, OCO, CONH, O, 아릴, (C_1~C_{10})알킬, 시클로헥실, 피리딘 또는 피롤리돈이며,

X_2는 S, S(C_1~C_{10})알킬, O, O(C_1~C_{10})알킬, NH, N(C_1~C_{10})알킬, 알킬, 또는 히드록시알킬(C_1~C_{10})알킬이고,

n은 독립적으로 0 내지 2이며,

A는 전자 당김기이고,

R_4는 H, (C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알콕시, 니트로, 할라이드, 시아노, 아릴, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐 또는 SO_2CF_3, COOZ, SO_3Z, COZ, OZ, NZ_2, SZ, SO_2Z, NHCOZ, SO_2NZ_2로서, 이때 Z는 H 또는 (C_1~C_{10})알킬이며,

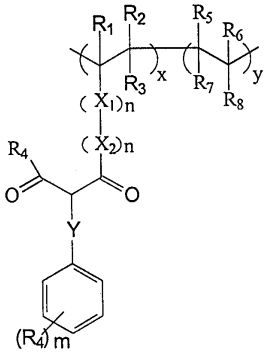
Y는 N=N, CW=CW, CW=N 및 N=CW 로 이루어진 군으로부터 선택되는 공역부이고, 여기서 W는 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이고,

m은 1 내지 5이며,

x > 0, y ≥0이다.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 중합체가 하기 화학식을 갖는 것인 코팅 조성물:



상기 식 중,

R_1~R_3은 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이고,

R_5~R_8은 가교결합기를 갖지 않고, 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알콕시, 니트로, 할라이드, 시아노, 아릴, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐, SO_2CF_3, COOZ, SO_3Z, COZ, OZ, NZ_2, SZ, SO_2Z, NHCOZ, SO_2NZ_2로서, 이때 Z는 H 또는 (C_1~C_{10})알킬, 히드록시(C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알킬$OCOCH_2COCH_3$이거나, 또는 R_7과 R_8은 함께 고리기를 형성하고,

X_1은 C=O, OCO, CONH, O, 아릴, (C_1~C_{10})알킬, 시클로헥실, 피리딘 또는 피롤리돈이며,

X_2는 S, S(C_1~C_{10})알킬, O, O(C_1~C_{10})알킬, NH, N(C_1~C_{10})알킬, 알킬, 또는 히드록시알킬(C_1~C_{10})알킬이고,

n은 독립적으로 0 내지 2이며,

R_4는 H, (C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알콕시, 니트로, 할라이드, 시아노, 아릴, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐, SO_2CF_3, COOZ, SO_3Z, COZ, OZ, NZ_2, SZ, SO_2Z, NHCOZ, SO_2NZ_2로서, 이때 Z는 H 또는 (C_1~C_{10})알킬이며,

Y는 N=N, CW=CW, CW=N 및 N=CW 로 이루어진 군으로부터 선택되는 공역부이고, 여기서 W는 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이고,

m은 1 내지 5이며,

x > 0, y ≥0이다.

청구항 4.

제1항에 있어서, 용매가 유기 용매들의 혼합물을 포함하는 것인 코팅 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 용매가 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르아세테이트, 에틸 락테이트, 헵타논, 시클로헵타논, 시클로헥사논, 감마 부티로락톤 및 물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 코팅 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, Y가 N=N인 코팅 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, y = 0인 코팅 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 중합체가 비흡수성 및 비가교 결합성인 하나 이상의 비닐 단량체를 더 포함하는 것인 코팅 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, R_8가 히드록시, 알킬 히드록실, 카르복실산 또는 그 에스테르, 설폰산 또는 그 에스테르, 페놀, 에테르, 아크릴아미드 및 N-(3-히드록시페닐메타크릴아미드)로부터 선택되는 것인 코팅 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, R_8과 R_7이 함께 무수물, 피리딘, 말레이미드 또는 피롤리돈을 형성하는 것인 코팅 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 중합체가 친수성 비닐 단량체 또는 친수성이 될 수 있는 비닐 단량체로부터 유도된 하나 이상의 단위를 더 포함하는 것인 코팅 조성물.

청구항 12.

제11항에 있어서, 친수성 기가 $O(CH_2)_2$-O-(CH_2)-OH, $O(CH_2)_2$-OH, $(CH_2)_n$-OH(식 중, n = 1~4임), $COO(C_1 \sim C_4)$알킬, COOX 및 SO_3X(식 중, X는 H, 알칼리 금속, 암모늄, 알킬 암모늄)로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 수성 반사방지 조성물.

청구항 13.

제1항에 있어서, 염료를 더 포함하는 코팅 조성물.

청구항 14.

제1항에 있어서, 가교결합제를 더 포함하는 코팅 조성물.

청구항 15.

제14항에 있어서, 산을 더 포함하는 코팅 조성물.

청구항 16.

제14항에 있어서, 산 발생제를 더 포함하는 코팅 조성물.

청구항 17.

제16항에 있어서, 산 발생제가 열활성화된 산 발생제인 코팅 조성물.

청구항 18.

제1항에 있어서, 중합체의 중량 평균 분자량이 500 내지 1,000,000 범위인 코팅 조성물.

청구항 19.

제1항에 있어서, 금속 이온 함량이 각 금속 이온 당 50 ppb 이하인 코팅 조성물.

청구항 20.

a) 제1항의 코팅 조성물로 된 코팅을 기재 상에 제공하는 단계,

b) 감광성 물질로 된 코팅을 제공하는 단계,

c) 감광성 물질을 결상 방식으로(imagewise) 노출시키는 단계,

d) 결상 방식으로 노출된 감광성 물질을 현상시키는 단계, 및

e) 코팅 조성물을 건식 에칭시키는 단계

를 포함하는, 기재 상에 이미지를 형성시키는 방법.

청구항 21.

제20항에 있어서, 감광성 물질이 노볼락 수지, 감광성 화합물 및 용매를 포함하는 것인 방법.

청구항 22.

제20항에 있어서, 감광성 물질이 치환된 폴리히드록시스티렌, 광활성 화합물 및 용매를 포함하는 것인 방법.

청구항 23.

제20항에 있어서, 감광성 물질이 폴리히드록시스티렌, 광활성 화합물, 용해 억제제 및 용매를 포함하는 것인 방법.

청구항 24.

삭제

청구항 25.

제20항에 있어서, 코팅 조성물의 필름 두께가 0.1 미크론 내지 10 미크론 범위인 방법.

청구항 26.

제20항에 있어서, 현상제가 금속 이온이 유리된 알칼리 수산화물 수용액인 방법.

청구항 27.

제20항에 있어서, 감광성 물질이 실릴화될 수 있는 것인 방법.

청구항 28.

제20항에 있어서, 현상 이후 및 건식 에칭 이전에, 감광성 물질을 실릴화 물질과 반응시키는 단계를 포함하는 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 신규한 반사방지 코팅 조성물, 및 반사성 기재와 감광성 코팅 사이에 박층을 형성시키는 데 있어 그 용도에 관한 것이다. 그러한 조성물은 포토리쏘그래피 기술(photolithographic techniques)에 의한 반도체 장치의 제조에 특히 유용하다. 또한, 본 발명의 신규한 중합체는 포토레지스트 제제 중의 흡수 중합체로 사용할 수도 있다.

배경기술

포토레지스트 조성물은 컴퓨터 칩 및 집적 회로의 제조 시와 같이 소형 전자 부품을 제조하는 마이크로리쏘그래피 공정에 사용된다. 통상적으로, 이러한 공정에서는, 먼저 포토레지스트 조성물 필름을 집적 회로의 제조에 사용되는 규소 웨이퍼 등의 기재 물질에 얇은 코팅으로 도포한다. 이어서, 코팅된 기재를 소성시켜 포토레지스트 조성물 중의 임의의 용매를 증발시키고, 상기 코팅을 기재 상에 고정시킨다. 소성시킨 기재의 코팅면은 이어서 방사선에 결상 방식으로(image-wise) 노출시킨다.

이 방사선 노출은 코팅면의 노출 영역에 있어 화학적 변형을 유발시킨다. 가시광선, 자외(UV)선, 전자광선 및 X 선 방사에너지는 오늘날 마이크로리쏘그래피 공정에 통상으로 사용되는 방사선 유형이다. 이러한 결상 방식의 노출 후에는, 코팅된 기재를 현상제 용액으로 처리하여, 포토레지스트의 방사선 노출된 영역 또는 비노출된 영역을 용해시키고 제거한다.

반도체 장치의 소형화 경향은, 그러한 소형화와 관련된 난점을 해소하기 위한 복잡한 다단계 시스템의 사용을 유도하였다. 포토리쏘그래피에 있어 고흡수성 반사방지 코팅의 사용은, 고반사 기재로부터의 빛의 역반사에 기인한 문제를 감소시키는 보다 간단한 접근 방식이다. 역반사의 2가지 유해한 영향은 박막 간섭 및 반사 노칭이다. 박막 간섭은, 레지스트의 두께 변화에 따른 레지스트의 전체 광 강도의 변화로 인해 유발되는 임계적 선폭 치수의 변화를 유도한다. 선폭의 변화는 스윙비(S)에 비례하므로, 보다 우수한 선폭 제어를 위해 최소화시켜야 한다. 스윙비는 이하의 식으로 정의한다.

$$S = 4(R_1R_2)^{1/2}e^{-\alpha D}$$

상기 식 중,

R_1은 레지스트/공기 또는 레지스트/상면 코트 계면에서의 반사도이고,

R_2는 레지스트/기재 계면에서의 반사도이며,

α는 레지스트의 광학적 흡수 계수이고,

D는 필름의 두께이다.

반사방지 코팅은, 포토레지스트를 노출시키는 데 사용되는 방사선을 흡수하는, 다시 말하면 R_2를 감소시켜 스윙비를 감소시키는 작용을 한다. 반사방지 노칭은, 포토레지스트가 지형적 특징을 포함하는 기판 상에 패턴화되는 경우에 더욱 심각해지며, 이 경우 포토레지스트 필름을 통해 빛이 산란되어 선폭이 변화하며, 심각한 경우에는 레지스트가 완전히 손실된 영역이 형성된다.

과거에는, 이러한 반사 문제를 해소하기 위해 염색된 포토레지스트를 사용하였다. 그러나, 염색된 레지스트는 기재로부터의 반사도를 줄이는 것일뿐 완전히 없애지는 못하는 것으로 알려져 있다. 또한, 염색된 레지스트는 포토레지스트의 리쏘그래피 성능을 감소시키며, 또한 염료의 가능한 승화 및 레지스트 필름 내 염료의 비상용 현상이 유발될 수도 있다. 스윙비의 추가 감소 또는 제거가 요구되는 경우에는, 포토레지스트로 코팅하기 전, 그리고 노출 이전에 기재에 반사방지 코팅을 도포한다. 레지스트는 결상 방식으로 노출시킨 후 현상시킨다. 이어서, 노출된 영역 내 반사방지 코팅은 통상적으로 산소계 플라스마 중에서 에칭하고, 이로써 레지스트 패턴이 기재로 전이된다. 반사방지 필름의 에칭비는, 에칭 과정 중에 레지스트 필름의 과도한 손실없이 반사방지 필름이 에칭되도록 비교적 높아야 한다.

코팅 특성을 제공하기 위해 빛 및 유기 중합체의 흡수를 위한 염료를 함유하는 반사방지 코팅은 공지되어 있다. 그러나, 이러한 유형의 반사방지 조성물은, 가열 과정 중에 염료가 포토레지스트 층 내로 승화되고 확산될 수 있기 때문에 바람직하지 않을 수 있다.

중합체 유기 반사방지 코팅은 EP 583,205 및 US 5,525,457에 기재된 바와 같이 당업계에 공지되어 있으며 본문에 참고문헌으로 인용하고 있다. 그러나, 이들 반사방지 필름은 유기 용매, 예를 들어 시클로헥사논 및 시클로펜타논을 사용하여 성형한다. 유기 용매를 사용하여 작업했을 때의 잠재적 위험으로 인해, 본 발명의 반사방지 코팅이 개발되었는데, 본 발명의 반사방지 코팅의 고형 성분은 독성 위험이 보다 덜한 용매 중에 가용성이면서 이 용매에 의한 스핀 성형이 가능하다. 반도체 산업 분야에서 무엇보다도 독성이 낮은 것으로 공지된 바람직한 용매는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르(PGME) 및 에틸 락테이트이다.

또다른 실시 형태에서는, 친전자성 치환기 및 공단량체를 적절히 선택함으로써, 물을 사용하여 본 발명의 중합체를 성형할 수 있다. 수계 코팅은 바람직할 뿐 아니라, 취급 용이성으로 인해 반도체 산업 분야에서 바람직할 뿐 아니라 독특한 이점을 제공한다.

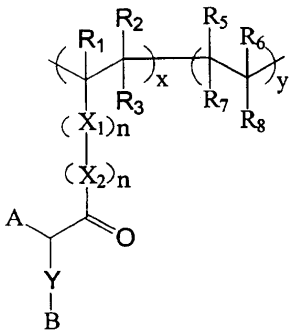
US 5,652,297 및 US 5,652,317에 개시된 중합체 코팅은 바람직한 용매 중에 가용성이나, 본 발명과는 다른 펜던트 발색단을 포함한다. US 5,733,714에 개시된 발색단은 본 발명의 것과 유사하나, US 5,733,714에 개시된 공단량체는 가교결합기를 포함한다. US 5,733,714에 개시된 것과 유사한 펜던트 발색단을 포함하는 동종 중합체와, 동일한 펜던트 발색단을 함유하는 단량체 및 가교 결합기를 갖지 않은 공단량체로부터 합성된 공중합체는 모두 포토레지스트를 위한 바닥 코트

(bottom coat)로서, 또는 포토레지스트 중의 첨가제로서 효과적으로 작용한다는 의외의 사실이 밝혀졌다. 가교 결합기는 용액 또는 코팅의 불안정성 또는 불용해성을 유발시킬 수 있기 때문에, 일부 경우에는 이러한 가교결합기를 가진 공단량체를 함유하지 않은 중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 중합체는 특이적 염료 작용성을 포함하고, 또한, 상기 중합체는 동종 중합체이거나, 또는 가교결합기를 포함하지 않은 특이적 유형의 단량체와 공중합될 수 있다. 양호한 코팅은 본 발명의 반사방지 코팅에 의해 형성되고, 또한 반사방지 코팅과 포토레지스트 필름 사이에 혼합이 이루어지지 않는다. 또한, 이 중합체로 형성된 코팅은 포토레지스트용 바닥 코트로 사용할 경우 우수한 건식 에칭 특성을 가지며, 이로써 레지스트로부터 기재로의 이미지 전사가 양호하게 이루어지고 양호한 흡수 특성이 제공되므로, 반사 노칭 및 선폭 변화를 방지할 수 있다.

개요

본 발명은 신규한 반사방지 코팅 조성물 및 포토리쏘그래피에 있어 그 사용 방법에 관한 것이다. 반사방지 코팅 조성물의 중합체는 염료 작용기를 가지고 가교 결합기를 갖지 않은 하나 이상의 단위를 포함한다. 염료 작용기는 약 180 nm 내지 약 450 nm의 방사선을 강하게 흡수하는 것이다. 반사방지 코팅 조성물은 하기 화학식의 구조를 가진 중합체와 용매를 포함한다.



상기 식 중,

R_1~R_3은 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이고,

R_5~R_8은 가교결합기를 갖지 않고, 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알콕시, 히드록시알킬, 니트로, 할라이드, 시아노, 아릴, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐, SO_2CF_3, COOZ, SO_3Z, COZ, OZ, NZ_2, SZ, SO_2Z, NHCOZ, SO_2NZ_2로서, 이때 Z는 H 또는 (C_1~C_{10})알킬, 히드록시(C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알킬$OCOCH_2COCH_3$이거나, 또는 R_7과 R_8은 함께 고리기를 형성하고,

X_1은 C=O, OCO, CONH, O, 아릴, (C_1~C_{10})알킬, 시클로헥실, 피리딘 또는 피롤리돈이며,

X_2는 S, S(C_1~C_{10})알킬, O, O(C_1~C_{10})알킬, NH, N(C_1~C_{10})알킬, 알킬, 또는 히드록시알킬(C_1~C_{10})알킬이고,

n은 독립적으로 0 내지 2이며,

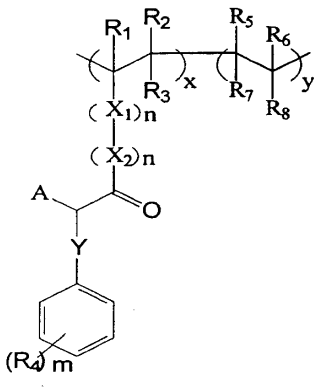
A는 전자 당김기이고,

Y는 공역부, 예를 들어 N=N, CW=CW, CW=N 또는 N=CW이고, 여기서 W는 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이며,

$x > 0$, $y \geq 0$이고,

B는 5원 내지 10원의 방향족기, 폴리방향족 기 또는 헤테로시클릭 방향족 기 중에서 선택된다.

상기 중합체는 이하의 구조를 갖는 것이 바람직하다.



상기 식 중,

R_1~R_3은 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이고,

R_5~R_8은 가교결합기를 갖지 않으며, 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알콕시, 히드록시알킬, 니트로, 할라이드, 시아노, 아릴, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐, SO_2CF_3, COOZ, SO_3Z, COZ, OZ, NZ_2, SZ, SO_2Z, NHCOZ, SO_2NZ_2로서, 이때 Z는 H 또는 (C_1~C_{10})알킬, 히드록시(C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알킬$OCOCH_2COCH_3$이거나, 또는 R_7과 R_8은 함께 고리기를 형성하고,

X_1은 C=O, OCO, CONH, O, 아릴, (C_1~C_{10})알킬, 시클로헥실, 피리딘 또는 피롤리돈이며,

X_2는 S, S(C_1~C_{10})알킬, O, O(C_1~C_{10})알킬, NH, N(C_1~C_{10})알킬, 알킬, 또는 히드록시알킬(C_1~C_{10})알킬이고,

n은 독립적으로 0 내지 2이며,

A는 전자 당김기이고,

R_4는 H, (C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알콕시, 니트로, 할라이드, 시아노, 아릴, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐 또는 SO_2CF_3, COOZ, SO_3Z, COZ, OZ, NZ_2, SZ, SO_2Z, NHCOZ, SO_2NZ_2로서, 이때 Z는 H 또는 (C_1~C_{10})알킬이며,

Y는 공역부, 예를 들어 N=N, CW=CW, CW=N 또는 N=CW이고, 여기서 W는 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이며,

m은 1 내지 5이고, $x > 0$ 및 $y \geq 0$이다.

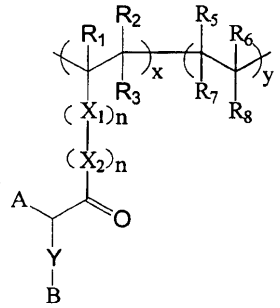
또한, 본 발명은 기재 상에 이미지를 형성시키는 방법에 관한 것이다. 기재는 본 발명의 반사방지 코팅 필름을 코팅한 후, 가열하여 임의의 잔류 용매를 제거하고 코팅을 불용화시킨다. 이어서, 포토레지스트 용액으로 제조된 필름을 반사방지 코팅의 상면에 형성시키고 추가로 가열하여, 포토레지스트 용매를 실질적으로 제거한다. 포토레지스트 필름에 약 180 nm 내지 약 450 nm의 자외선 방사선을 마스크를 통해 결상 방식으로 노출시킨 후, 알칼리 수용액 현상제 중에서 가공하여 포토레지스트 패턴을 형성시킨다. 우수한 품질의 이미지를 형성시키기 위해, 현상 단계 이전 그리고 이후에 기재를 가열할 수도 있다. 이어서, 노출된 반사방지 필름을 대개 산소 플라스마 중에서 건식 에칭할 수 있으며, 이때 포토레지스트 패턴은 에칭 마스크로 작용한다. 본 발명의 또다른 실시 형태에서는, 현상 단계 이후 그리고 에칭 단계 이전에 실릴화 단계를 도입시킨다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 코팅 조성물은 특이적 구조를 가진 염료를 포함하는 단량체를 반응시켜 얻어진 동종 중합체 또는 공중합체일 수 있는 중합체를 포함하고, 이때 염료 단량체는 가교결합기를 포함하지 않은 단량체와 반응하며, 또한 이렇게 얻어진 중합체는 180 nm 내지 약 450 nm의 파장을 가진 자외선을 강하게 흡수한다. 또한, 본 발명은 기재 상에 반사방지 코팅을 코팅하고 소성시킨 후, 반사방지 코팅의 상면에 포토레지스트 필름을 도포하고 이를 영상시킨 다음, 반사방지 코팅을 에칭하는 방법을 제공한다.

본 발명의 중합체는, 염료 작용기를 포함하는 하나 이상의 비닐 단량체를 반응시켜 동종 중합체를 형성시키거나, 또는 상기 하나 이상의 비닐 단량체를 가교결합기를 포함하지 않은 하나 이상의 다른 비닐 단량체와 반응시켜 공중합체를 형성하는 방식으로 얻는다. 염료 작용기는, 약 180 nm 내지 약 450 nm의 방사선을 강하게 흡수하는 것이다. 사용할 수 있는 염색된 단량체 단위의 바람직한 유형은 하기 화학식 1의 구조로 정의된다.

화학식 1



상기 식 중,

R_1~R_3은 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이고,

R_5~R_8은 가교결합기를 갖지 않으며, 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알콕시, 히드록시알킬, 니트로, 할라이드, 시아노, 아릴, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐, SO_2CF_3, COOZ, SO_3Z, COZ, OZ, NZ_2, SZ, SO_2Z, NHCOZ, SO_2NZ_2로서, 이때 Z는 H 또는 (C_1~C_{10})알킬, 히드록시(C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알킬$OCOCH_2COCH_3$이거나, 또는 R_7과 R_8은 함께 고리기를 형성하고,

X_1은 C=O, OCO, CONH, O, 아릴, (C_1~C_{10})알킬, 시클로헥실, 피리딘 또는 피롤리돈이며,

X_2는 S, S(C_1~C_{10})알킬, O, O(C_1~C_{10})알킬, NH, N(C_1~C_{10})알킬, 알킬, 또는 히드록시알킬(C_1~C_{10})알킬이고,

n은 독립적으로 0 내지 2이며,

A는 전자 당김기이고,

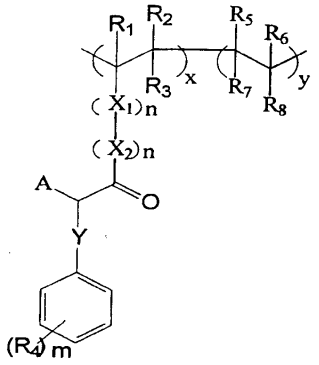
Y는 공역부, 예를 들어 N=N, CW=CW, CW=N 또는 N=CW이고, 여기서 W는 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이며,

$x > 0$ 및 $y \geq 0$이고,

B는 5원 내지 10원의 방향족 기, 폴리방향족 기 또는 헤테로시클릭 기 중에서 선택된다.

발색단의 펜던트기 B는 치환된 또는 비치환된 5원 내지 10원의 방향족 탄화수소 고리, 치환된 또는 비치환된 다핵 방향족 탄화수소 고리[예, 페닐, 나프틸 또는 안트라실 고리], 또는 치환된 또는 비치환된 헤테로시클릭 방향족 기[예, 피리딘, 인돌, 피라졸, 티오펜 등] 등의 방향족 부이다.

상기 중합체는 하기 구조를 갖는 것이 바람직하다.



상기 식 중,

R_1~R_3은 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이고,

R_5~R_8은 가교결합기를 갖지 않고, 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알콕시, 히드록시알킬, 니트로, 할라이드, 시아노, 아릴, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐, SO_2CF_3, COOZ, SO_3Z, COZ, OZ, NZ_2, SZ, SO_2Z, NHCOZ, SO_2NZ_2로서, 이때 Z는 H 또는 (C_1~C_{10})알킬, 히드록시(C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알킬$OCOCH_2COCH_3$이거나, 또는 R_7과 R_8은 함께 고리기를 형성하고,

X_1은 C=O, OCO, CONH, O, 아릴, (C_1~C_{10})알킬, 시클로헥실, 피리딘 또는 피롤리돈이며,

X_2는 S, S(C_1~C_{10})알킬, O, O(C_1~C_{10})알킬, NH, N(C_1~C_{10})알킬, 알킬, 또는 히드록시알킬(C_1~C_{10})알킬이고,

n은 독립적으로 0 내지 2이며,

A는 전자 당김기이고,

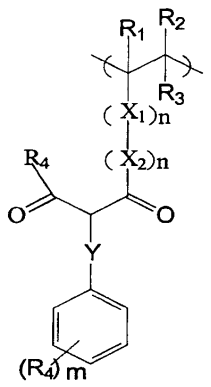
R_4는 H, (C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알콕시, 니트로, 할라이드, 시아노, 아릴, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐 또는 SO_2CF_3, COOZ, SO_3Z, COZ, OZ, NZ_2, SZ, SO_2Z, NHCOZ, SO_2NZ_2로서, 이때 Z는 H 또는 (C_1~C_{10})알킬이며,

Y는 공역부, 예를 들어 N=N, CW=CW, CW=N 또는 N=CW이고, 여기서 W는 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이며,

m = 1~5이고, x > 0, y ≥0이다.

기 A는 전자 당김기이고, COR_4, CN 또는 CZ인 것이 바람직하다.

염료 단위의 보다 바람직한 구조는 다음과 같다.



상기 식 중,

R_1~R_3은 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이고,

X_1은 C=O, OCO, CONH, O, 아릴, (C_1~C_{10})알킬, 시클로헥실, 피리딘 또는 피롤리돈이며,

X_2는 S, S(C_1~C_{10})알킬, O, O(C_1~C_{10})알킬, NH, N(C_1~C_{10})알킬, 알킬, 또는 히드록시알킬(C_1~C_{10})알킬이고,

n은 0 내지 2이며,

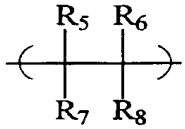
R_4는 H, (C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알콕시, 니트로, 할라이드, 시아노, 아릴, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐 또는 SO_2CF_3, COOZ, SO_3Z, COZ, OZ, NZ_2, SZ, SO_2Z, NHCOZ, SO_2NZ_2로서, 이때 Z는 H 또는 (C_1~C_{10})알킬이며,

Y는 공역부, 예를 들어 N=N, CW=CW, CW=N 또는 N=CW이고, 여기서 W는 H, (C_1~C_{10})알킬 또는 (C_1~C_{10})알콕시이며,

m = 1~5이다.

본 발명의 중합체를 플라스마에 의해 에칭해야 하는 바닥 코트로서 사용하는 바람직한 실시 형태에서는, 상기 화학식 1의 구조를 가진 하나 이상의 염료 단위와 하기 화학식 2의 구조를 가진 단위를 갖는 공중합체가 바람직하다.

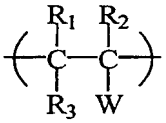
화학식 2



상기 식 중,

R_5~R_8은 가교 결합기가 아니고, 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알콕시, 니트로, 할라이드, 시아노, 아릴, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐, SO_2CF_3, COOZ, SO_3Z, COZ, OZ, NZ_2, SZ, SO_2Z, NHCOZ, SO_2NZ_2로서, 이때 Z는 H 또는 (C_1~C_{10})알킬, 히드록시(C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알킬$OCOCH_2COCH_3$이거나, 또는 R_7과 R_8은 함께 고리기를 형성한다.

또다른 실시 형태에서, 공중합체 중의 수용해도를 증진시키는 친수성 단량체 단위는 염료 작용기를 포함하는 단위와 함께 중합체 내에 존재하며, 이때 친수성 단량체는 이하의 구조로 나타낼 수 있다.



상기 식 중,

R_1~R_3은 독립적으로 H, (C_1~C_{10})알킬, (C_1~C_{10})알콕시이고, W는 친수성 기이다.

친수성 기 W의 예는 $O(CH_2)_2$-O-(CH_2)-OH, $O(CH_2)_2$-OH, $(CH_2)_n$-OH(식 중, n = 0~4임), COO(C_1~C_4)알킬, COOX 및 SO_3X(식 중, X는 H, 알칼리 금속, 암모늄, 알킬 암모늄)이나, 이들에 국한되는 것은 아니다. 상기 중합체를 형성하는 데 사용될 수 있는 다른 친수성 비닐 단량체는 말레산 무수물, 말레이미드, 비닐 피리딘 및 비닐 피롤리돈이다.

수용성 반사방지 중합체는, 화학식 1로 기재된 하나 이상의 염료 작용기를 포함하는 임의 개수의 비닐 단량체, 가교결합 작용기(화학식 2)를 포함하지 않는 임의 개수의 비닐 단량체 및/또는 임의 개수의 친수성 비닐 단량체를 반응시켜 합성할 수 있다. 다른 염료 단량체들의 혼합물, 다른 비가교결합 단량체들의 혼합물 및 다른 친수성 단량체들의 혼합물을 중합시키면, 최적의 요구되는 리쏘그래피 특성 및 물리적 특성을 가진 반사방지 코팅을 제공할 수 있다. 상기 중합 혼합물에는 상기 중합체의 작용 특성에 유해한 영향을 미치지 않는 다른 불포화 단량체를 첨가할 수 있다. 그러한 불포화 단량체의 예는 말레산 무수물, 비닐 아크릴레이트, 비닐 에테르, 비닐 아크릴아미드, 비닐 카르복실산, 비닐 설폰산 및 N-(3-히드록시페닐)메타크릴아미드이다. 또한, 상기 공중합체에 염료를 작용화시키면 본 발명의 중합체가 제공될 수 있다.

유기 용매 중에 가용성인 반사방지 중합체는, 상기 화학식 1로 기재된 하나 이상의 염료 작용기를 포함하는 임의 개수의 비닐 단량체와 화학식 2로 기재된 가교결합 작용기를 포함하지 않는 임의 개수의 비닐 단량체를 반응시켜 합성할 수 있다. 다른 치환기를 가진 화학식 1과 다른 염료 단위와 화학식 2와 다른 단위와의 혼합물은 원하는 리쏘그래피 특성 및 물리적 특성을 가진 중합체 코팅을 형성할 수 있다. 각 단량체 상의 치환기는, 이들 단량체로부터 형성된 중합체가 유기 용매 중에 용해되도록 선택할 수 있다. 반사방지 코팅의 작용에 큰 영향을 미치지 않는 다른 불포화 단량체를 중합 혼합물에 첨가할 수 있다. 대안적으로, 본 발명의 중합체를 제공하기 위해, 공중합체에 염료를 작용화시킬 수 있다.

중합에 이용된 방법은 비닐 중합체를 중합하는 것으로 당업계에 공지된 방법, 예를 들어 이온 중합법 또는 자유 라디칼 중합법 중 임의의 것일 수 있다. 형성된 중합체 구조는 교번 공중합체, 블록 공중합체 또는 램덤 공중합체로 구성될 수 있다. 중합체의 중량 평균 분자량은 약 500 내지 약 1,000,000, 바람직하게는 약 1,000 내지 약 100,000, 보다 바람직하게는 약 3,000 내지 약 40,000이다.

단량체는 유기 용매 중에서 중합시킬 수 있으며, 이때 상기 용매는 반사방지 코팅의 성형 용매와 동일한 것이고, 바람직하게는 PGMEA, PGME 또는 에틸 락테이트이다.

최종 중합체에 있어, 염료 함유 단량체의 몰%는 약 5% 내지 100%일 수 있고, 비가교 단량체(들)의 몰%는 0% 내지 약 90%일 수 있다. 또한, 상기 중합체는 중합체 제조의 합성 단계에서 유래한 미반응 전구체 및/또는 단량체를 함유할 수도 있다.

상기 코팅 조성물은 본 발명의 중합체와 적당한 용매 또는 용매들의 혼합물을 함유한다. 코팅의 성능을 향상시키기 위한 다른 성분, 예를 들어 단량체 가교결합제, 단량체 염료, 저급 알콜, 가교 결합을 촉진시키기 위한 첨가제, 산 발생제, 열활성화된 산 발생제, 산, 표면 균염제, 정착제, 소포제 등을 첨가할 수도 있다. 가교결합제의 예로는 멜라민, 히드록시 알킬 아미드, 에폭시 및 에폭시 아민 수지, 벤조쿠아나민 수지, 차폐된 이소시아네이트, 글리콜우릴, 디히드록시메틸 벤젠, 우레아-포름알데히드 수지 및 디비닐 단량체가 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다. 바람직한 실시 형태에서, 상기 코팅 조성물은 본 발명의 중합체, 가교결합제 및 용매를 함유한다. 사용할 수 있는 열활성화된 산형성제 및 산으로는 다중 히드록시 페놀 화합물의 2,1,4-디아조나프토퀴논 에스테르, 알킬 및 아릴 설폰산 및 에스테르, 방향족 설폰아미드, 알킬 및 아릴 인산 및 에스테르, 또는 100℃ 이상의 온도에서 활성화되는 것이 바람직한 열적 산 발생제가 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 반사방지 코팅에는 단량체 염료를 첨가할 수도 있으며, 그 예로는 수단 오렌지, 2,4-디니트로나프톨, 쿠쿠민, 쿠마린 등이 있다.

반사방지 코팅의 흡수는 염료 작용기 상의 치환기를 적당히 선택함으로써 특정 파장 또는 특정 범위의 파장에 최적화시킬 수 있다. 전자 당김 치환기 또는 전자 공여 치환기를 사용하는 경우, 통상적으로 흡수 파장이 각각 보다 긴 파장 또는 보다 짧은 파장으로 각각 이동한다. 또한, 특정 바람직한 용매에 있어 반사방지 중합체의 용해도는 단량체 상의 치환기를 적당히 선택하여 조절할 수 있다.

반사방지 코팅 조성물의 중합체는 용액의 총 중량을 기준으로 하여 약 1% 내지 약 40%로 존재한다. 정확한 사용 중량은 중합체의 분자량 및 원하는 코팅의 필름 두께에 따라 좌우된다. 사용할 수 있는 통상의 용매는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르아세테이트(PGMEA), 에틸 락테이트, 물, 시클로펜타논, 시클로헥사논 및 감마 부티로락톤이나, PGME, PGMEA 및 에틸 락테이트 또는 이들의 혼합물이 바람직하며, 이들은 단독으로 또는 혼합물로 사용한다. 독성도가 보다 낮고 양호한 코팅 특성 및 용해도 특성을 가진 용매가 통상적으로 바람직하다.

반사방지 필름은 기재의 상면에 코팅하고 건식 에칭 처리하기 때문에, 상기 필름은, 반도체 장치의 특성에 유해한 영향을 미치지 않기에 충분히 낮은 금속 이온 함량 및 순도를 갖는다. 중합체 용액을 이온 교환 컬럼 또는 음이온 교환 컬럼과 양이온 교환 컬럼의 조합에 통과시키는 처리, 여과 및 추출 공정 등의 처리를 이용하여 금속 이온의 농도를 저하시키고, 입자를 감소시킬 수 있다. 중합체 중의 금속 이온 함량은 각 금속당 50 ppb 이하인 것이 바람직하고, 10 ppb 이하가 더욱 바람직하며, 1 ppb 이하가 훨씬 더 바람직하다.

반사방지 코팅 조성물은 당업자에게 알려진 기술, 예를 들어 침지, 스핀 코팅 또는 분사를 이용하여 기재 상에 코팅한다. 반사방지 코팅의 필름 두께는 통상적으로 약 0.1 미크론 내지 약 1 미크론이다. 필요에 따라, 특히 지형을 기진 기재의 평면화를 위해 특히 최대 10 미크론의 보다 두꺼운 코팅을 사용할 수도 있다. 상기 코팅을 열판 또는 대류 오븐 상에서 더욱 가열하여 임의의 잔류 용매를 제거하고 필름을 불용화시키며, 여기서 가열 온도는 약 70 ℃ 내지 약 250 ℃ 의 범위이다.

반사방지 필름 상에 코팅된 포토레지스트로는 반도체 산업 분야에 사용되는 어떠한 유형도 사용할 수 있다.

포토레지스트 조성물에는 2가지 유형, 즉 양각 작용성 및 음각 작용성이 있다. 음각 작용성 포토레지스트 조성물을 결상 방식으로 방사선에 노출시키는 경우, 방사선에 노출된 레지스트 조성물 영역은 현상제 용액에 보다 덜 가용화되는 한편(예, 가교결합 반응 발생), 포토레지스트 코팅의 비노출된 영역은 그러한 용액에 비교적 가용성으로 유지된다. 따라서, 노출된 음각 작용성 레지스트를 현상제로 처리하면 포토레지스트 코팅의 비노출된 영역이 제거되어, 코팅 중에 음각 상이 형성된다. 이로써, 포토레지스트 조성물이 침착된 하부(underlying) 기재 표면의 원하는 부분이 벗겨진다.

한편, 양각 작용성 포토레지스트 조성물을 결상 방식으로 방사선에 노출시키는 경우, 방사선에 노출된 포토레지스트 조성물 영역은 현상제 용액에 보다 더 가용화되는 한편(예, 재배열 반응 발생), 노출되지 않은 영역은 현상제 용액에 비교적 불용성으로 유지된다. 따라서, 노출된 양각 작용성 포토레지스트를 현상제로 처리하면 코팅의 노출된 영역이 제거되어, 포토레지스트 코팅 중에 양각 상이 형성된다. 또한, 하부 기재의 원하는 부분이 벗겨진다.

양각 작용성 포토레지스트 조성물은 음각 작용성 포토레지스트 조성물에 비해 분해능 및 패턴 전사 특성이 보다 양호하기 때문에, 최근에는 음각 작용성 레지스트에 비해 선호된다. 포토레지스트 용액은 레지스트 조성물이 노출 및 현상 후 고도의 이미지 주변 명확성(image edge acuity)을 제공하면서 포토마스크로부터 기재로 전사될 수 있는 최소의 형상으로 정의된다. 오늘날 대다수의 제조 용도에서는, 대략 1 미크론 미만의 레지스트 분해능이 필요하다. 또한, 현상된 포토레지스트 벽의 형태는 기재에 대해 거의 수직인 것이 거의 항상 바람직하다. 레지스트 코팅의 현상된 영역과 비현상된 영역간의 그러한 경계는 마스크 이미지가 기재 상에 정확히 패턴 전사될 수 있도록 해준다. 이는, 소형화 경향에 의해 장치 상의 임계적 치수가 줄어들면서 더욱 중요해진다.

노볼락 수지와 퀴논-디아지드 화합물을 광활성 화합물로서 함유하는 양각 작용성 포토레지스트는 당업계에 알려져 있다. 노볼락 수지는 통상적으로 포름알데히드 및 하나 이상의 다중 치환된 페놀을 옥살산 등의 산 촉매의 존재 하에 축합시켜 제조한다. 광활성 화합물은 통상 다중 히드록시페놀 화합물을 나프토퀴논 디아지드 산 또는 이들의 유도체와 반응시켜 얻는다. 이들 유형의 레지스트의 감도는 통상 약 300 nm 내지 440 nm이다.

약 180 nm 내지 약 300 nm의 단파장에 민감한 포토레지스트도 사용할 수 있다. 이들 레지스트는 대개 폴리히드록시스티렌 또는 치환된 폴리히드록시스티렌 유도체, 광활성 화합물, 임의의 용해 억제제를 함유한다. US 4,491,628, US 5,069,997 및 US 5,350,660에는 사용된 포토레지스트 유형이 예시되어 있으며, 이들 문헌은 본문에 참고문헌으로 인용하였다.

본 발명의 방법은 신규한 반사방지 코팅 조성물로 기재를 코팅하는 단계, 및 포토레지스트의 코팅 용매 또는 수성 알칼리 현상제 중에 용해되지 않기에 충분한 정도로 중합체를 불용화시키기 위해, 코팅 용매를 제거하기에 충분한 시간동안 충분히 높은 온도 하의 열판 또는 대류 오븐 상에서 가열하는 단계를 더 포함한다. 평면형 기재, 지형을 가진 기재 또는 구멍을 가진 기재 등의 당업계에 공지된 각종 기재를 사용할 수 있다. 바람직한 온도 범위는 약 70℃ 내지 약 250℃, 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 200℃이다. 온도가 70℃ 이하인 경우에는, 용매의 불충분한 손실 또는 불충분한 정도의 불용화가 이루어지고, 온도가 250℃ 이상이면 중합체가 화학적으로 불안정하게 될 수도 있다. 정확한 사용 온도는 구체적 용도에 의해 결정된다. 이어서, 감광성 물질 필름을 반사방지 코팅의 상면에 코팅하고 소성시켜 포토레지스트 용매를 실질적으로 제거한다. 이어서, 포토레지스트를 결상 방식으로 노출시키고, 수성 현상제 중에서 현상시켜 처리된 레지스트를 제거한다. 현상 이전과 노출 이후에, 임의의 가열 단계를 공정에 포함시킬 수 있다. 포토레지스트의 코팅 및 영상 공정은 당업자에게 알려져 있으며, 사용된 레지스트의 구체적 유형에 최적화된다. 이어서, 패턴화된 기재를 건식 에칭시킨다. 에칭을 적당한 에칭 챔버 내에서 수행하여 반사방지 필름의 노출된 부분을 제거할 수 있으며, 잔재하는 포토레지스트는 에칭 마스크로 작용한다. 에칭 공정을 최적화하기 위해 임의의 가열 단계를 포함시킬 수도 있다. 당업계에 공지된 다양한 에칭 기술을 이용할 수도 있다.

반사방지 코팅과 포토레지스트 사이에 중간층을 배치하여 상호 혼합을 예방할 수 있으며, 상기 중간층은 본 발명의 영역 내에 포함되는 것으로 간주한다. 중간층은 용매로부터 성형된 불활성 중합체이며, 상기 중합체의 예는 폴리설폰 및 폴리이미드이다.

본 발명의 경우와 같이 바닥 코트를 필요로 하는 또다른 방법은, 감광층을 실릴화시켜 바닥 코트를 에칭하기 위한 에칭 저항 마스크를 제조할 수 있는 방법이다. 그러한 방법은, 본 발명의 조성물을 사용하여 기재 상에 바닥 코트로서 코팅을 형성시키는 단계, 감광층을 형성시키는 단계, 및 감광층을 영상시킨 후 현상시키는 단계, 이 감광층을 적당한 실릴화제로 실릴화시키는 단계, 및 실릴화된 감광성 이미지를 마스크로 사용하여 바닥 코트를 에칭하는 단계를 포함한다. 실릴화 개념은 당업자에게 알려져 있으며, [Sebald et al, SPIE, Vol. 1262, pages 528-537, 1990]에 기재되어 있다. 실릴화시키고자 하는 포토레지스트는 당업계에 공지된 바와 같이 실릴화가 가능하도록 고안되었다. 본 발명의 바닥 코트는 최적의 에칭 특성을 가지기 때문에, 상기 방법에 특히 적합하다.

이하의 구체적 실시예는 본 발명의 조성물의 제조 방법 및 이용 방법을 상세히 설명하는 것이다. 그러나, 이들 실시예는 어떤 방식으로도 본 발명의 영역을 제한하는 것이 아니며, 본 발명을 실행하기 위해 독점적으로 사용해야 하는 조건, 매개변수 또는 값을 제공하는 것으로 해석해서는 안된다.

실시예

실시예 1: 중합체 1의 제조

1 리터의 둥근 바닥 플라스크에 360 ml의 메탄올, 60 ml의 농축된 염산 및 50 g의 에틸 아미노벤조에이트를 순서대로 첨가하였다. 상기 용액을 10℃로 냉각시키고, 교반하면서 35 g의 이소부틸 니트라이트를 첨가하였다. 디아조화 반응이 즉시 발생하였다. 이소부틸 니트라이트의 첨가를 완료한 후, 용액을 10℃에서 저장하고, 결합 반응을 위해 준비하였다.

2 리터 플라스크에 65.5 g의 2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트(MEAA), 65 g의 피리딘 및 1.2 리터의 메탄올을 첨가하였다. 상기 용액을 10℃로 냉각시키고, 상기 디아조늄 염을 반응기에 첨가하였다. 결합 생성물이 즉시 형성되었으며, 이것을 침전 제거하여 현탁액 용액을 제공하였다. 디아조늄 염의 첨가를 완료한 후, 반응기를 실온까지 가온하였다. 황색 고형물인 4-에톡시카르보닐페닐아조 결합 생성물(ECP)을 여과를 통해 수거하였으며, 그 수득율은 90%이었다.

1 리터 플라스크에서, 100 g의 ECP를 테트라히드로푸란(THF)에 용해시켰다. 상기 용액을 통해 질소를 약 1 시간동안 강력하게 버블링하여 상기 용액을 탈기시켰다. 17 g의 메틸 메타크릴레이트(MMA), 및 THF 중의 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(1.4 g) 용액을 상기 용액 내에 주입하고, 중합 혼합물을 30 분동안 더 탈기시켰다. 이어서, 출구 니들을 제거하고, 20 시간 동안 65℃하에 밀폐 용기를 교반하였다. 이어서, 이 용액을 5 리터의 2-프로판올 내에 침전시켰다. 상기 중합체를 황색 고형물로서 수거하였으며, 이때 수득율은 95%이었다. 상기 중합체의 에틸 락테이트 중에서의 자외선-가시 스펙트럼 결과, 356 nm에서 흡수 최대치(λmax)가 나타났다. 겔 투과 크로마토그래피 스펙트럼 결과, 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 32,769이었다.

실시예 2: 중합체 2의 제조

1 리터의 둥근 바닥 플라스크에 360 ml의 메탄올, 60 ml의 농축된 염산 및 45.5 g의 4-아미노아세트아닐리드를 순서대로 첨가하였다. 상기 용액을 10℃로 냉각시키고, 교반하면서 35 g의 이소부틸 니트라이트를 첨가하였다. 디아조화 반응이 즉시 발생하였다. 이소부틸 니트라이트의 첨가를 완료한 후, 용액을 10℃에서 저장하고, 결합 반응을 위해 준비하였다.

2 리터 플라스크에 65.5 g의 2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트(MEAA), 65 g의 피리딘 및 1.2 리터의 메탄올을 첨가하였다. 상기 용액을 10℃로 냉각시키고, 상기 디아조늄 염을 반응기에 첨가하였다. 결합 생성물이 즉시 형성되었으며, 이것을 침전 제거하여 현탁액 용액을 제공하였다. 디아조늄 염의 첨가를 완료한 후, 반응기를 실온까지 가온하였다. 황색의 4-아세토아미노페닐아조 결합 생성물(AAP)을 여과를 통해 수거하였으며, 그 수득율은 90%이었다.

1 리터 플라스크에서, 100 g의 상기 AAP 고형물을 테트라히드로푸란(THF)에 용해시켰다. 상기 용액을 통해 질소를 약 1 시간동안 강력하게 버블링하여 상기 용액을 탈기시켰다. THF 중의 AIBN(1.4 g) 용액을 상기 용액 내에 주입하고, 중합 혼합물을 30 분동안 더 탈기시켰다. 이어서, 출구 니들을 제거하고, 20 시간 동안 65℃하에 밀폐 용기를 교반하였다. 이어서, 이 용액을 5 리터의 2-프로판올 내에 침전시켰다. 상기 중합체를 황색 고형물로서 수거하였으며, 이때 수득율은 94%이었다. 상기 중합체의 에틸 락테이트 중에서의 자외선-가시 스펙트럼 결과, 389 nm에서 흡수 최대치(λmax)가 나타났다. 겔 투과 크로마토그래피 스펙트럼 결과, 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 13,100이었다.

실시예 3 내지 8: 중합체 3 내지 8의 제조

표 1은, 실시예 1에 기재된 합성 방법을 이용하여 합성한 중합체를 제시한 것이며, 이들 중합체의 에틸 락테이트(EL) 중에서의 흡수 최대치(λmax) 및 소광 계수(ε)를 제공한다.

[표 1]

중합체 번호	AAP(몰%)	ECP(몰%)	MEAA(몰%)	MMA(몰%)	GPC(Mw)	λmax(nm)	ε(L/g.cm)
2	100				13,100	389	59
3		100			40,357	356	60
4	70			30	6,479	389	49
5		75	25		44,196	356	52
6		60		40	32,000	356	53
7		34	66		19,024	356	28
8		30	40	30	42,092	356	31

실시예 9: 중합체 9의 제조

1 리터의 둥근 바닥 플라스크에 200 ml의 메탄올, 40 ml의 농축된 염산 및 25 g의 에틸 아미노벤조에이트를 순서대로 첨가하였다. 상기 용액을 10℃로 냉각시키고, 교반하면서 18 g의 이소부틸 니트라이트를 첨가하였다. 디아조화 반응이 즉시 발생하였다. 이소부틸 니트라이트의 첨가를 완료한 후, 용액을 10℃에서 저장하고, 결합 반응을 위해 준비하였다.

1 리터 플라스크에 32.0 g의 2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트, 35 g의 피리딘 및 700 ml의 메탄올을 첨가하였다. 상기 용액을 10℃로 냉각시키고, 상기 디아조늄 염을 반응기에 첨가하였다. 결합 생성물이 즉시 형성되었으며, 이것을 침전 제거하여 현탁액 용액을 제공하였다. 디아조늄 염의 첨가를 완료한 후, 반응기를 실온까지 가온하였다. ECP 고형물을 여과를 통해 수거하였으며, 그 수득율은 92%이었다.

1 리터 플라스크에서, 상기 황색 고형물 50 g을 THF에 용해시켰다. 상기 용액을 통해 질소를 약 1 시간동안 강력하게 버블링하여 상기 용액을 탈기시켰다. 27 g의 메틸 메타크릴레이트, 29.6 g의 말레산 무수물, 및 THF 중의 AIBN(2.35 g) 용액을 상기 용액 내에 주입하고, 중합 혼합물을 30 분동안 더 탈기시켰다. 이어서, 출구 니들을 제거하고, 20 시간 동안 65℃하에 밀폐 용기를 교반하였다. 이어서, 이 용액을 5 리터의 2-프로판올 내에 침전시켰다. 상기 중합체를 황색 고형물

로서 수거하였으며, 이때 수득율은 96%이었다. 상기 중합체의 에틸 락테이트 중에서의 자외선-가시 스펙트럼 결과, 356 nm에서 흡수 최대치(λmax)가 나타났다. 겔 투과 크로마토그래피 스펙트럼 결과, 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 8,044이었다.

실시예 10 내지 14

표 2에 명시된 각 중합체 4.0 g 및 96.0 g의 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 용액에 0.48 g의 CYMEL(등록상표) 303 및 0.04 g의 CYCAT(등록상표) 600(이들은 모두 CYTEC 인더스트리스, 인코포레이티드 제품)을 첨가하였다. 이 용액을 4 인치의 규소 웨이퍼 상에서 3000 rpm으로 스핀 코팅한 후, 180℃의 열판 상에서 60 초동안 소성시켰다. 이어서, 코팅된 웨이퍼를 PGMEA 및 EL 등의 다양한 레지스트 성형 용매 중에 침지시킨 후, 스핀 건조시켰다. 침지 이전 및 침지 이후의 필름 두께를 NANOSPEC-AFT로 측정하였다. 중합체와 용매 사이의 층간 혼합도는 표 2에 나열한 중합체 필름 두께의 변화를 통해 결정하였다. 본 발명의 중합체의 통상의 포토레지스트 성형 용매 중에서의 용해도는 무시할만한 수준임이 명백하다.

[표 2]

실시예	중합체	용매	T_1(Å)	T_2(Å)
10	1	PGMEA	748	747
11	1	EL	740	743
12	3	PGMEA	801	798
13	4	PGMEA	723	723
14	5	PGMEA	776	769

<주>

T_1 : 용매 침지 이전의 중합체 필름 두께

T_2 : 용매 침지 이후의 중합체 필름 두께

실시예 15

실시예 10 및 12 내지 14에서 제조한 중합체 용액을 4인치의 규소 웨이퍼에 스핀 코팅하고, 180℃에서 60 초 동안 열판 상에서 소성시켜 약 850Å의 두께를 제공하였다. 이어서, 상기 웨이퍼를 AZ(등록상표) 7908 포토레지스트(미국 뉴저지 08876 마이스터 애비뉴 70 소재의 클라리언트 코포레이션 제품)로 코팅한 후, 90℃에서 90 초 동안 소성시켜 0.974 ㎛의 두께를 얻었다. 0.974 ㎛로 AZ(등록상표) 7908 포토레지스트에 의해 코팅되고 70초 동안 90℃ 하에 소성된 4인치 웨이퍼를 비교용으로 사용하였다.

이들 웨이퍼를 노출량이 일정 범위에 있는 NIKON(등록상표) 0.54 NA i-라인 스테퍼에 결상 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼는 110℃에서 60 초동안 소성시키고, AZ(등록상표) 300 MIF 현상제(미국 뉴저지 08876 서머빌 마이스터 애비뉴 70 소재의 클라리언트 코포레이션 제품)로 35 초동안 퍼들 현상시켰다. 이들 웨이퍼 상에 형성된 레지스트 패턴은 히타찌 S-4000 필드 방출 주사 전자 현미경으로 평가하였다. 표 3은, 본 발명의 반사방지 코팅을 바닥에 가진 AZ(등록상표) 7908 포토레지스트와 본 발명의 반사방지 코팅을 갖지 않은 상기 포토레지스트의 리쏘그래피 성능을 비교한 것이다. 본 발명의 바닥 중합체 코팅은, 감광도의 희생 없이, 분해능을 명백히 향상시키고, 웨이퍼 기재의 반사에 의해 야기된 정사파를 효과적으로 제거한다.

[표 3]

바닥 코팅	DTP(mj/㎠)	분해능(㎛)	정상파
실시예 10	175	0.28	제거

실시예 12	180	0.28	제거
실시예 13	175	0.30	제거
실시예 14	175	0.30	제거
부재	170	0.38	심각
DTP는 인쇄 조사량임.			

실시예 16

실시예 10, 13 및 14에서 제조한 중합체 용액을 4 인치 규소 웨이퍼 상에 스핀 코팅한 후, 180℃의 열판 상에서 60 초동안 소성시켜 약 850Å의 두께를 얻었다. 이어서, 상기 웨이퍼를 AZ(등록상표) 7908 포토레지스트(미국 뉴저지 08876 마이스터 애비뉴 70 소재의 클라리언트 코포레이션 제품)로 코팅한 후, 90℃에서 90 초 동안 소성시켜 0.75 ㎛ 내지 1.10 ㎛ 두께의 레지스트를 얻었다. 이들 웨이퍼를 NIKON(등록상표) 0.54 NA i-라인 스테퍼에 결상 방식으로 노출시킨 후, 110℃에서 60초 동안 소성시키고, AZ(등록상표) 300 MIF 현상제로 35 초동안 퍼들 현상시켰다. 필름을 투명하게 하는 필요한 최소 조사량을 레지스트 두께와 함수로서 구성하였으며, 이로써 얻어진 사인 곡선을 스윙 곡선으로 칭한다. 포토레지스트의 스윙비는 반도체 장치 제조에서 통상으로 발생하는 지형 또는 고반사 기재 상에서의 포토레지스트 패턴의 선폭 변화와 밀접한 관련이 있다. 스윙비가 낮을수록, 반사 기재 또는 지형 상에서의 선폭 제어가 우수하다. 스윙비는 이하 식으로 계산하였다.

스윙비 = (Emax - Emin)/(Emax + Emin)

상기 식 중,

Emax 및 Emin은 각각 스윙 곡선에 있어 최대 및 최소 레지스트 두께에서의 투명 조사량이다. 스윙 곡선은 현상 이후의 레지스트 필름을 투명하게 하는 데 필요한 조사량을 레지스트 두께와 함수로서 구성하여 작성하였다.

$$\text{스윙감소율}(\%)=\frac{(\text{규소상의스윙비}-\text{중합체상의스윙비})}{\text{규소상의스윙비}}$$

상기 식 중,

규소 상의 스윙비와 중합체 상의 스윙비는 각각 규소 웨이퍼 상에 코팅된 포토레지스트와 중합체 바닥 코팅 상에 코팅된 포토레지스트의 스윙비이다.

본 발명의 중합체 코팅 상의 AZ(등록상표) 7908 포토레지스트의 스윙 감소율(%)은 하기 표 4에 제시하였다.

[표 4]

바닥 코팅	스윙 감소율(%)
부재	0
실시예 10	88
실시예 13	75
실시예 14	85

본 발명의 중합체 코팅은 포토레지스트의 스윙비를 효과적으로 감소시킬 수 있음이 명백하다.

실시예 17

규소 웨이퍼를 Mw가 약 17,000인 30 중량%의 중합체 8의 에틸 락테이트 중의 용액으로 코팅하였다. 상기 규소 웨이퍼를 170℃에서 60 초 동안 가열하여 4 미크론의 코팅을 제공하였다. 이어서, 웨이퍼를 AZ(등록상표) CP365 포토레지스트(클라리언트 코포레이션 제품)로 코팅한 후, 110℃에서 60 초 동안 소성시켰다. 노출 에너지를 80 $mJcm^{-2}$ 내지 150 $mJcm^{-2}$로 변경시키면서 I-라인 스테퍼를 사용하여 상기 기재를 영상시켰다. 잠상은 스트림/퍼들 방식을 이용하여 60초 동안 AZ(등록상표) 300 MIF 현상제로 현상시켰다. 실릴화는 2 중량%의 Tegomer용액 실록산 중합체(신 에츠 코포레이션 제품) 헥산올을 사용하여 2 분동안 실시하였다. 산소 및 아르곤 가스를 사용하는 반응성 이온 에칭을 이용하여 패턴을 기재로 전사시켰다. 간접 전자 현미경 이미지 결과, 상의 완전 전사가 이루어짐을 알 수 있었다.