



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월27일
(11) 등록번호 10-1833091
(24) 등록일자 2018년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
G02B 1/11 (2015.01) H01L 21/027 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7033016
(22) 출원일자(국제) 2012년06월05일
심사청구일자 2017년06월02일
(85) 번역문제출일자 2013년12월12일
(65) 공개번호 10-2014-0034823
(43) 공개일자 2014년03월20일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2012/001117
(87) 국제공개번호 WO 2012/168785
국제공개일자 2012년12월13일
(30) 우선권주장
13/153,765 2011년06월06일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20090317739 A1
US20080161217 A1
US20060046205 A1
US20060292485 A1

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세
250
(72) 발명자
쿠도 타카노리
미국 07921 뉴저지주 베드민스터 리드 레인 2002
디오시스 알베르토 디
미국 18902 펜실베이니아주 도일스타운 링커 서클러
5421
(74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 14 항

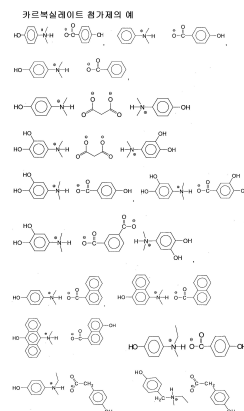
심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 하부 반사 방지 코팅 조성물 및 이의 방법

(57) 요약

본 발명은 가교제, 1개 이상의 발색단 기 및 1개 이상의 히드록실 및/또는 카르복실 기를 포함하는 중합체, 및 첨가제를 포함하는 반사 방지 코팅 조성물에 관한 것이며, 여기서, 추가로 첨가제는 화학식 1의 구조를 갖고, 1개 이상의 아릴렌-히드록실 모이어티를 포함하며, Y는 카르복실레이트 음이온 또는 술포네이트 음이온으로부터 선택되며, R₂ 및 R₃는 독립적으로 비치환 C₁-C₈ 알킬, 치환 C₁-C₈ 알킬, 아릴 및 아릴렌-히드록실로부터 선택되며; X₁, X₂ 및 X₃는 독립적으로 직접 원자가 결합 및 C₁-C₈ 알킬렌기로부터 선택되며, n은 1, 2 또는 3이다. 본 발명은 추가로 본 조성물의 사용 방법에 관한 것이다.

대표도



(72) 발명자

웅 에드워드 더블유

미국 08502 뉴저지주 벨 미드 태거트 드라이브
2602

차크라파니 스리니바산

미국 08807 뉴저지주 브리지워터 텐 브룩 코트 21

파드마나반 무니라트나

미국 08807 뉴저지주 브리지워터 듀몽 코트 1

명세서

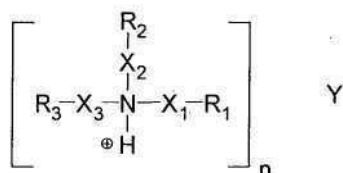
청구범위

청구항 1

- a) 산의 존재 하에 가교성 중합체와 가교될 수 있고, 멜라민, 메틸올, 글리콜루틸, 중합체형 글리콜루틸, 벤조 구아나민, 우레아, 히드록시 알킬 아마이드, 에폭시 및 에폭시 아민 수지, 블록 이소시아네이트, 디비닐 단량체, 단량체형 멜라민, 방향족 메틸올, 비닐 에테르 말단 가교제로 이루어진 군으로부터 선택되는 가교제,
- b) 적어도 히드록실 및/또는 카르복실 기를 함유하는 치환 또는 비치환 비닐 단량체에 기초하고, 치환 페닐기, 비치환 페닐기, 치환 안트라실기, 비치환 안트라실기, 치환 페난트릴기, 비치환 페난트릴기, 치환 나프틸기, 비치환 나프틸기, 산소, 질소 및 황으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 치환 복소환식 방향족 고리, 및 산소, 질소 및 황으로부터 선택되는 헤테로원자를 함유하는 비치환 복소환식 방향족 고리와 이들의 혼합물로부터 선택되는 1개 이상의 발색단 기 및 가교성 기를 포함하는 중합체, 및
- c) 하기 화학식 1의 구조를 갖고, 1개 이상의 아릴렌-히드록실 모이어티를 포함하는 첨가제

를 포함하는 반사 방지 코팅 조성물:

화학식 1



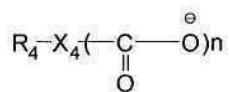
상기 식에서, Y는 카르복실레이트 음이온 또는 술포네이트 음이온으로부터 선택되며, R₁, R₂, 및 R₃은 독립적으로 비치환 C₁-C₈ 알킬, 치환 C₁-C₈ 알킬, 아릴 및 아릴렌-히드록실로부터 선택되며; X₁, X₂ 및 X₃은 독립적으로 직접 원자가 결합 및 C₁-C₈ 알킬렌기로부터 선택되며, n은 1, 2 또는 3이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

Y는 하기 화학식 2의 구조로서,

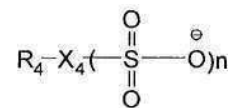
화학식 2



상기 식에서, R₄는 비치환 C₁-C₈ 알킬, 치환 C₁-C₈ 알킬, 아릴, 비치환 C₁-C₈ 알킬렌, 치환 C₁-C₈ 알킬렌, 아릴렌, 아릴렌-히드록실 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며; X₄는 직접 원자가 결합 또는 C₁-C₈ 알킬렌 기이며; n은 1, 2 또는 3이거나; 또는

Y는 하기 화학식 3의 구조로서,

화학식 3



상기 식에서, R₄는 C₁-C₈ 알킬, 아릴, C₁-C₈ 알킬렌, 아릴렌, 아릴렌-히드록실 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으

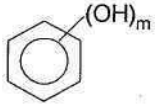
로부터 선택되며; X_4 는 직접 원자가 결합 또는 C_1-C_8 알킬렌기이며; n 은 1, 2 또는 3

인 반사 방지 코팅 조성물.

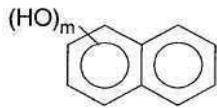
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 아릴렌-히드록실 모이어티는 하기 화학식 4의 구조, 5의 구조 및 6의 구조로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 반사 방지 코팅 조성물:

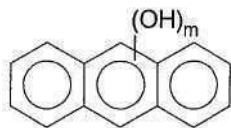
화학식 4



화학식 5



화학식 6

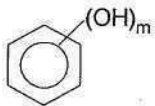


상기 식에서, m 은 1, 2 또는 3이다.

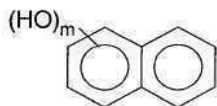
청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, Y 는 하기 화학식 4의 구조, 5의 구조 및 6의 구조로부터 선택되는 아릴렌-히드록실 모이어티를 포함하는 것인 반사 방지 코팅 조성물:

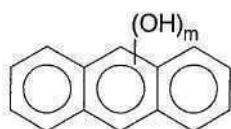
화학식 4



화학식 5



화학식 6



상기 식에서, m 은 1, 2 또는 3이다.

청구항 5

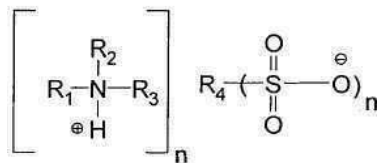
제1항 또는 제2항에 있어서, R_1 , R_2 및 R_3 중 하나 이상은 아릴렌-히드록실 모이어티인 반사 방지 코팅 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

첨가제는 하기 화학식 10의 구조로서,

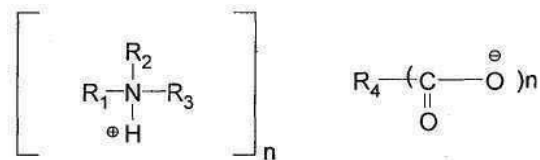
화학식 10



상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 C₁-C₈ 알킬, 아릴 및 아릴렌-히드록실로부터 선택되며; R₄는 C₁-C₈ 알킬, 아릴, C₁-C₈ 알킬렌, 아릴렌, 아릴렌-히드록실 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며; n은 1, 2 또는 3이며, 추가로 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 중 하나 이상이 아릴렌-히드록시기이거나; 또는

첨가제는 하기 화학식 12의 구조로서,

화학식 12



상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 C₁-C₈ 알킬, 아릴 및 아릴렌-히드록실로부터 선택되며; R₄는 C₁-C₈ 알킬, 아릴, C₁-C₈ 알킬렌, 아릴렌, 아릴렌-히드록실 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며; n은 1, 2 또는 3이며, 추가로, R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 중 하나 이상이 아릴렌-히드록시기

인 반사 방지 코팅 조성물.

청구항 7

제2항에 있어서, R₄는 아릴렌-히드록시기를 포함하거나 아릴렌-히드록실 모이어티인 반사 방지 코팅 조성물.

청구항 8

제1항, 제2항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 히드록실 및/또는 카르복실 기는 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알코올, 히드록시스티렌으로부터 선택되는 단량체, 히드록시스티렌과 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올을 함유하는 비닐 단량체의 공중합체로부터 유도되는 것인 반사 방지 코팅 조성물.

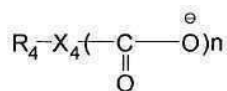
청구항 9

제1항, 제2항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 발색단 기 및 히드록실 및/또는 카르복실 기는 동일한 단량체 단위에 존재하는 것인 반사 방지 코팅 조성물.

청구항 10

제1항, 제2항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, Y는 하기 화학식 2의 구조이며,

화학식 2



상기 식에서, R₄는 C₁-C₈ 알킬, 아릴, C₁-C₈ 알킬렌, 아릴렌, 아릴렌-히드록실 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으

로부터 선택되고; X_4 는 직접 원자가 결합 또는 C_1-C_8 알킬렌기이며; n 은 1, 2 또는 3이고,

추가로, 비닐 에테르 말단 가교제는 하기 구조로 나타내어지고,



상기 식에서, R 은 (C_1-C_{30}) 선형, 분지형 또는 환식 알킬, 치환 또는 비치환 (C_6-C_{40}) 아릴, 및 치환 또는 비치환 (C_7-C_{40}) 지환족 탄화수소로부터 선택되며; $p \geq 2$ 인 반사 방지 코팅 조성물.

청구항 11

- 제1항, 제2항 및 제7항 중 어느 한 항의 하부 광이미지 형성성 반사 방지 코팅 조성물의 코팅을 기판 상에 형성하는 단계;
 - 반사 방지 코팅을 베이킹하는 단계;
 - 상부 포토레지스트층의 코팅을 하부 코팅 위에 제공하는 단계;
 - 포토레지스트층 및 하부 코팅층을 동일 파장의 화학선에 이미지식으로 노광시키는 단계;
 - 기판 상의 포토레지스트층 및 하부 코팅층을 노광후 베이킹하는 단계; 및
 - 포토레지스트층 및 하부 코팅층을 수성 알칼리 용액으로 현상시킴으로써 포토레지스트 및 반사 방지 코팅 필름에 패턴을 형성하는 단계
- 를 포함하는, 포지티브형 이미지의 형성 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 반사 방지 코팅은, 포토레지스트층을 코팅하기 전 베이킹 단계 후에 유기 용매 및 수성 알칼리 용액에 불용성으로 되며, 포토레지스트층 및 하부 반사 방지 코팅층을 현상하기 전 화학선에의 노광 후에 수성 알칼리 용액에 가용성으로 되는 것인 포지티브형 이미지의 형성 방법.

청구항 13

- 제1항, 제2항 및 제7항 중 어느 한 항의 반사 방지 코팅 조성물의 코팅을 기판 상에 형성하는 단계;
 - 반사 방지 코팅을 베이킹하는 단계;
 - 상부 포토레지스트층의 코팅을 하부 코팅 위에 제공하는 단계;
 - 포토레지스트를 동일 파장의 화학선에 이미지식으로 노광시키는 단계;
 - 기판 상의 포토레지스트층 및 하부 코팅층을 노광후 베이킹하는 단계; 및
 - 포토레지스트를 수성 알칼리 용액으로 현상시킴으로써 포토레지스트 패턴을 반사 방지 코팅 상에 형성하는 단계
- 를 포함하는, 포지티브형 이미지의 형성 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, R_4 는 아릴렌-히드록실 모이어티를 포함하는 것인 반사 방지 코팅 조성물.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 신규한 반사 방지 코팅 조성물 및 반사 기판과 포토레지스트 코팅 사이에 신규한 반사 방지 코팅 조성물의 박층을 형성함에 의한 이미지 프로세싱에 있어서의 이의 용도에 관한 것이다. 이러한 조성물은 포토리소그래피 기술에 의한 반도체 소자의 제작, 특히 심자외선을 이용한 노광을 필요로 하는 것에 특히 유용하다.

[0001]

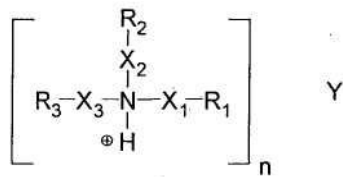
배경 기술

- [0002] 포토레지스트 조성물은 컴퓨터 칩 및 집적 회로의 제작에서와 같이 소형화된 전자 부품의 마이크로리소그래피 제조 공정에서 사용된다. 일반적으로, 이들 공정에 있어서, 포토레지스트 조성물의 필름의 얇은 코팅은 먼저 기판 재료, 예컨대 집적 회로 제조에 사용되는 규소 웨이퍼에 적용된다. 그 후, 코팅된 기판은 포토레지스트 조성물 중의 임의의 용매가 증발되고 코팅이 기판 상에 고정되도록 베이킹된다. 다음, 기판의 베이킹되고 코팅된 표면은 방사선에의 이미지식 노광으로 처리된다.
- [0003] 이러한 방사선 노광은 코팅된 표면의 노광된 영역에서 화학적 변환을 야기한다. 가시광, 자외(UV)광, 전자 빔 및 X선 복사 에너지는 오늘날 마이크로리소그래피 공정에서 일반적으로 사용되는 방사선의 유형이다. 이러한 이미지식 노광 후, 코팅된 기판을 현상액으로 처리하여 포토레지스트의 방사선 노광된 또는 비노광된 영역을 용해시켜 제거한다.
- [0004] 2가지 유형의 포토레지스트 조성물, 즉 네가티브 작용성 및 포지티브 작용성 조성물이 있다. 포지티브 작용성 포토레지스트 조성물이 방사선에 이미지식으로 노광될 때, 방사선에 노광된 포토레지스트 조성물의 영역은 현상액에 가용성으로 되는 반면, 포토레지스트 코팅의 비노광된 영역은 이러한 용액에 비교적 불용성인 채로 남아있다. 따라서, 노광된 포지티브 작용성 포토레지스트를 현상제로 처리하면 포토레지스트 코팅의 노광된 영역이 제거되고 상기 코팅에서 포지티브 이미지가 형성되며, 이로써 포토레지스트 조성물이 침적된 하부의 기판 표면의 원하는 부분이 벗겨지게 된다. 네가티브 작용성 포토레지스트에 있어서, 현상제는 노광되지 않은 부분을 제거한다.
- [0005] 반도체 소자의 소형화 추세는 점점 더 작아지는 파장의 방사선에 대하여 감응성인 새로운 포토레지스트의 사용, 및 또한 이러한 소형화와 관련된 어려움을 극복하는 정교화된 다중레벨(multilevel) 시스템의 사용 둘 모두로 이어졌다.
- [0006] 포토리소그래피에서의 흡수성 반사 방지 코팅의 사용은 고도 반사 기판으로부터의 광의 역반사에서 생기는 문제점을 감소시키는 더욱 간단한 접근법이다. 하부 반사 방지 코팅이 기판 상에 적용되고, 그 후 포토레지스트층이 상기 반사 방지 코팅의 상부 상에 적용된다. 상기 포토레지스트는 이미지식으로 노광되며, 현상된다. 그 후, 노광된 영역 내의 반사 방지 코팅은 전형적으로 에칭되며, 포토레지스트 패턴은 그에 따라 기판으로 전사된다. 종래 기술에서 공지된 대부분의 반사 방지 코팅은 건식 에칭되도록 설계된다. 반사 방지 필름의 에칭률은, 반사 방지 필름이 에칭 공정 동안 레지스트 필름의 과도한 손실 없이 에칭되도록 포토레지스트에 비해 비교적 높은 필요가 있다. 2가지의 공지된 유형의 반사 방지 코팅, 즉 무기 코팅 및 유기 코팅이 있다. 이러한 유형의 코팅은 건식 에칭에 의한 제거에 대해 설계되었다.
- [0007] 게다가, 포토레지스트 패턴은 반사 방지 코팅의 건식 에칭률이 반사 방지 코팅의 상부 상에 코팅된 포토레지스트의 에칭률과 유사하거나 이보다 더 작은 경우, 기판에 정확하게 전사되지 않거나 손상될 수 있다. 유기 코팅의 제거를 위한 에칭 조건도 기판을 손상시킬 수 있다. 따라서, 건식 에칭될 수 있는 유기 하부 반사 방지 코팅과, 건식 에칭 없이 포토레지스트 현상제에 의해 제거될 수 있고, 또한 에칭 손상에 민감한, 우수한 리소그래픽 성능을 특히 화합물 반도체 유형의 기판에 제공할 수 있는 유기 하부 반사 방지 코팅 둘 모두에 대한 필요성이 있다.
- [0008] 본 출원의 신규한 접근법은 흡수성 하부 반사 방지 코팅 필름; 특히 수성 알칼리 현상액에 의해 현상되거나 건식 에칭될 수 있는 하부 반사 방지 코팅을 사용하는 것이다. 하부 반사 방지 코팅의 습식 제거는 코팅의 건식 에칭률 요건을 없애고, 비용 집약적 건식 에칭 가공 단계를 감소시키고, 또한, 건식 에칭에 의해 야기되는 기판에의 손상을 방지한다. 본 발명의 신규한 하부 반사 방지 코팅 조성물은 신규한 첨가제, 가교 화합물 및 중합체를 함유한다.

발명의 내용

- [0009] 본 발명은 가교제, 첨가제, 및 1개 이상의 발색단 기 및 1개 이상의 히드록실 및/또는 카르복실 기를 포함하는 중합체를 포함하는 반사 방지 코팅 조성물에 관한 것이며, 추가로, 상기 첨가제는 하기 화학식 1의 구조를 갖고, 1개 이상의 아릴렌-히드록실 모이어티(moiety)를 포함한다:

화학식 1



[0010]

[0011]

상기 식에서, Y는 카르복실레이트 음이온 또는 술포네이트 음이온으로부터 선택되며, R₁, R₂, 및 R₃은 독립적으로 비치환 C₁-C₈ 알킬, 치환 C₁-C₈ 알킬, 아릴 및 아릴렌-히드록실로부터 선택되며; X₁, X₂ 및 X₃은 독립적으로 직접 원자가 결합 및 C₁-C₈ 알킬렌기로부터 선택되며, n은 1, 2 또는 3이다. 본 발명은 추가로 이러한 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012]

도 1은 카르복실레이트 함유 첨가제의 구조의 예를 도시한다.

도 2는 술포네이트 함유 첨가제의 구조의 예를 도시한다.

도 3은 중합체의 예를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013]

본 발명은 건식 에칭 또는 수성 알칼리 현상제에 의한 포토레지스트의 패터닝 후 제거되는 하부 반사 방지 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 조성물은 중합체, 가교제 및 첨가제를 포함한다. 중합체는, 가교제와 가교되는 가교성 기를 포함하는 가교성 중합체일 수 있다. 중합체는, 가교제와 가교되며, 추가로 중합체 내의 산 불안정성 기의 탈가교에 의해 수성 알칼리 현상제에 가용성으로 되는 가교성 기를 포함하는 중합체일 수 있다. 본 발명은 추가로 이러한 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이며, 이는 특히 약 12 nm 내지 약 450 nm의 방사선을 이용한 이미징을 위한 것이다.

[0014]

일 실시양태에서, 본 발명의 반사 방지 코팅 조성물은 중합체, 비닐 에테르 말단 가교제 및 1개 이상의 아릴렌-히드록실 모이어티를 함유하는 신규한 가교 첨가제를 포함하는 신규한 흡수성 광이미지 형성성 수성 현상성 포지티브형 이미지 형성 반사 방지 코팅 조성물에 관한 것이며, 추가로, 상기 중합체는 1개 이상의 발색단 기 및 1개 이상의 히드록실 및/또는 카르복실 기와, 임의로, 산 불안정성 기를 형성하도록 소정의 화합물로 캡핑된(capped) 히드록실 및/또는 카르복실 기를 함유하는 하나의 단위를 포함한다. 임의로, 본 조성물은 광산 발생제, 비닐 에테르 가교제로도 작용하는 비닐 에테르를 포함하는 광산 발생제, 비닐 에테르와 가교될 수 있는 히드록실기를 포함하는 광산 발생제, 아민으로 이루어진 염기 첨가제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1가지 이상의 화합물을 추가로 함유할 수 있다. 기판으로부터의 포토레지스트에서의 반사를 방지하기 위하여, 신규 조성물을 이용하여 포지티브 포토레지스트 아래에 그리고 기판 상에 코팅되는 필름을 형성한다. 이러한 반사 방지 코팅은 상부 포토레지스트와 동일한 파장의 광으로 광이미지 형성성하며, 또한, 전형적으로 포토레지스트의 현상에 사용되는 것과 동일한 수성 알칼리 현상액으로 현상 가능하고, 그에 따라 신규한 반사 방지 코팅 필름에 패턴을 형성하게 된다. 본 반사 방지 코팅 조성물은 중합체, 가교제 및 신규한 첨가제를 포함한다. 본 반사 방지 코팅 조성물은 반사 기판 상에 코팅된다. 그 후, 스핀 공정 동안 형성될 수 있는 에지비드(edgebead)는 에지비드 제거 용매를 사용하여 제거될 수 있으며, 그 이유는 중합체가 에지비드 제거제로서 사용되는 용매에 여전히 가용성이기 때문이다. 그 후, 코팅을 베이킹하여 코팅액의 용매를 제거하고, 또한 코팅을 가교시켜서 층들 사이의 상호 혼합을 방지하거나 상기 혼합의 정도를 최소화하고 코팅이 수성 알칼리 현상제에 불용성이 되도록 한다. 이론에 구애되지 않으나, 베이킹 단계 동안 반응이 가교제, 특히 비닐 에테르 말단기를 함유하는 화합물과, 반사 방지 코팅 내의, 히드록실 및/또는 카르복실 기를 갖는 중합체 사이에 일어나서 코팅 내에 산 불안정성 기가 형성되는 것으로 생각된다. 베이킹 및 경화 후, 반사 방지 코팅은 알칼리 현상액 및 포토레지스트의 용매 둘 모두에 본질적으로 불용성이다.

[0015]

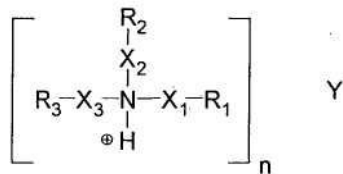
그 후, 포지티브 포토레지스트를 경화된 반사 방지 코팅의 상부 상에 코팅하고 베이킹하여 포토레지스트 용매를 제거한다. 화학 방사선에의 노광 전에, 포토레지스트 및 반사 방지 코팅 둘 모두는 포토레지스트의 수성 알칼리

현상액에 불용성이다. 그 후, 상기 2레벨(bilevel) 시스템은 하나의 단일 단계에서 방사선에 이미지식으로 노광되며, 여기서, 그 후 산이 상부 포토레지스트 및 하부 반사 방지 코팅 둘 모두에서 생성된다. 광산 발생체가 반사 방지 코팅에 존재할 경우, 이것은 광분해된다. 광산 발생체가 반사 방지 코팅에 존재하지 않을 때, 산은 포토레지스트로부터 반사 방지 코팅 내로 확산될 수 있다. 후속 베이킹 단계에서, 노광된 영역에서 산 불안정성 기(예컨대, 산 불안정성 아세탈기)를 포함하는 가교된 부위를 갖는 반사 방지 코팅의 중합체에 있어서, 상기 산 불안정성 기는 광발생된 산의 존재 하에서 탈가교됨으로써 중합체, 그리고 그에 따라 반사 방지 코팅이 수성 알칼리 현상제에 가용성으로 되게 한다. 그 후, 수성 알칼리 현상제를 이용한 후속 현상 단계는 포지티브 포토레지스트 및 반사 방지 코팅 둘 모두의 노광된 영역을 용해시킴으로써 포지티브형 이미지를 생성하고, 기판을 추가의 가공을 위하여 투명한 채로 남긴다. 본 신규 조성물은 현상 가능한 하부 반사 방지 코팅 조성물로서의 기능을 한다.

[0016] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 가교성 기 및 발색단을 포함하는 중합체, 가교제 및 신규한 첨가제를 포함하는 반사 방지 코팅 조성물에 관한 것이다. 이 실시양태에서, 코팅은 포토레지스트 필름의 이미징 및 패터닝에 사용되는 수성 알칼리 현상제에 의해서는 제거되지 않는 가교된 코팅이 형성되도록 베이킹된다. 이러한 신규한 코팅은 건식 에칭 챔버에서 가스(들)를 이용하여 건식 에칭시킴으로써 제거된다. 상기 중합체와 가교제 사이에서는 산 불안정성 기가 형성되지 않는다. 포토레지스트 코팅은 반사 방지 코팅 필름 위에 형성되며, 이미지식으로 노광되며, 현상된다. 수성 알칼리 현상 공정 동안 반사 방지 코팅 필름에서는 패턴이 형성되지 않는다.

[0017] 본 발명의 반사 방지 코팅 조성물은 중합체, 가교제, 및 하기 화학식 1의 구조를 갖는 신규한 아미늄 첨가제를 포함하며, 여기서, 암모늄 보조제는 히드록시아릴 또는 아릴렌-히드록실 모이어티를 포함하고, 본원에서 아릴렌-히드록실은 m 이 1, 2 또는 3인 $Ar-(OH)_m$ 이며, 1개 이상의 아릴렌-히드록실 모이어티가 첨가제에 존재한다:

[0018] 화학식 1

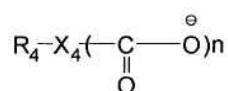


[0019]

[0020] 상기 식에서,

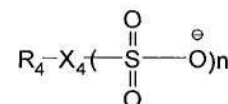
[0021] Ar은 1-4개의 방향족 기(아릴렌)(예컨대 2가 페닐, 나프틸, 안트라실 등)이며; Y는 카르복실레이트 및 술포네이트 음이온(예컨대, 하기 화학식 2의 구조 및 3의 구조를 갖는 것)으로 이루어진 군으로부터 선택되며; R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 비치환 C_1-C_8 알킬, 치환 C_1-C_8 알킬, 아릴 및 아릴렌-히드록실로부터 선택되며; R_4 는 비치환 C_1-C_8 알킬, 치환 C_1-C_8 알킬, 아릴, 비치환 C_1-C_8 알킬렌, 치환 C_1-C_8 알킬렌, 아릴렌, 아릴렌-히드록실 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며; X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 독립적으로 직접 원자가 결합 및 C_1-C_8 알킬렌(치환 또는 비치환) 기로부터 선택되며, n 은 1, 2 또는 3이다.

화학식 2



[0022]

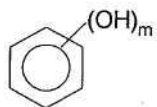
화학식 3



[0023]

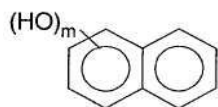
[0024] 일 실시양태에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 C_1 - C_8 비치환 또는 치환(예컨대 플루오로, 클로로, 니트로, 시아노, 히드록실, 알콕시와 같은 헤테로기) 알킬기, 1 내지 3개의 방향족 고리를 함유하는 아릴렌-히드록실 모이어티(예컨대, m 이 1, 2 또는 3인 하기 화학식 4의 구조, 5의 구조 및 6의 구조로 예시된 것), 아릴 모이어티(예컨대, 하기 화학식 7의 구조, 8의 구조 또는 9의 구조로 예시된 것)로부터 선택되며; R_4 는 또한 n 이 2 또는 3인 경우 치환 또는 비치환 알킬렌 또는 치환 또는 비치환 아릴렌 모이어티일 수 있으며; X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 직접 원자가 결합 또는 C_1 - C_8 알킬렌기 중 어느 하나를 나타내며; n 은 1, 2, 3이며 이로써 암모늄 이온의 수가 산 모이어티의 수와 같게 된다.

화학식 4



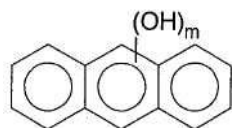
[0025]

화학식 5



[0026]

화학식 6



[0027]

화학식 7



[0028]

화학식 8



[0029]

화학식 9



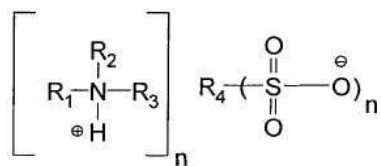
[0030]

[0031] 아릴렌-히드록시($\text{Ar}-(\text{OH})_m$, 여기서, m 은 1, 2 또는 3임) 모이어티는 R_1 , R_2 , R_3 중 하나 이상에 존재할 수 있지만, R_4 상에는 존재하지 않을 수 있다. 아릴렌-히드록시 모이어티는 R_4 에는 존재할 수 있지만, R_1 , R_2 , R_3 에는 존재하지 않을 수 있다. 아릴렌-히드록시 모이어티는 R_1 , R_2 , R_3 중 하나 이상에, 그리고 또한 R_4 에 존재할 수 있다. 따라서, 아릴렌-히드록시기는 음이온에만 존재하거나, 양이온에만 존재하거나, 또는 음이온과 양이온 둘 모두에 존재할 수 있다. 아릴렌-히드록시 모이어티는 1개 이상의 히드록실기가 페닐, 나프틸, 안트라실 등과 같은 방향족 구조의 아릴렌(Ar)에 부착된 것이며, 상기 방향족 구조는 C_1 - C_8 알킬기로 추가로 치환될 수 있다. 3개 이하의 히드록실기가 아릴렌기에 부착될 수 있다. 일반적으로, 첨가제는 중합체와 가교제의 가교를 돕는다.

[0032] 신규한 반사 방지 코팅이 건식 예칭되는 실시양태에서, Y가 화학식 3의 구조의 것인 화학식 1의 구조의 첨가제가 사용될 수 있다. 아미늄 술포네이트의 추가의 실시양태가 본원에 주어져 있다.

[0033] 술포네이트 첨가제의 또 다른 실시양태에서, 첨가제는 하기 화학식 10의 구조로 나타낼 수 있다:

화학식 10

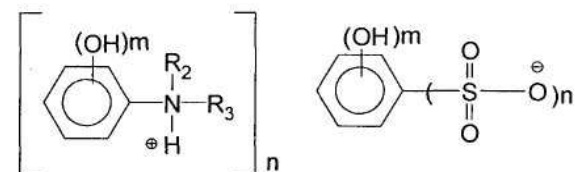


[0034]

[0035] 상기 식에서, n 및 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 상기에 기술된 바와 같으며, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 중 하나 이상은 아릴렌-히드록시기이다.

[0036] 첨가제의 또 다른 실시양태는 첨가제가 화학식 1의 구조를 갖는 술포네이트염인 경우이며, 여기서, Y는 화학식 3의 구조이며, n 은 1이며, X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 직접 원자가 결합이며, R_1 은 m 이 1인 화학식 4의 구조와 같으며, R_2 및 R_3 은 독립적으로 C_1 - C_8 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며, R_4 는 m 이 1인 화학식 4의 구조이며, 단 하나의 술포네이트기가 존재한다($n=1$). 신규한 첨가제는 또한 하기 화학식 11의 구조로 나타낼 수 있다:

화학식 11



[0037]

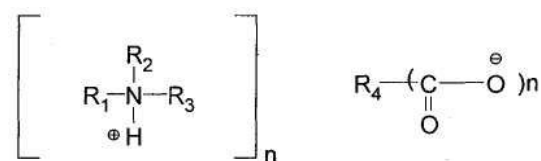
[0038] 상기 식에서, R_2 및 R_3 은 독립적으로 C_1 - C_8 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며; m 은 1, 2 또는 3이며; n 은 1이다. 구체적으로, R_2 및 R_3 은 메틸, 프로필, 부틸 등으로부터 선택될 수 있다.

[0039] 신규한 반사 방지 코팅을 수성 알칼리 현상제로 현상시켜 이 코팅에서 패턴을 형성하는 실시양태에서, Y가 화학식 2의 구조의 것인 화학식 1의 구조의 첨가제가 사용된다. 아미늄 카르복실레이트 첨가제의 추가의 실시양태가

본원에 주어져 있다.

[0040] 일 실시양태에서, 첨가제는 하기 화학식 12의 구조로 나타낼 수 있다:

화학식 12

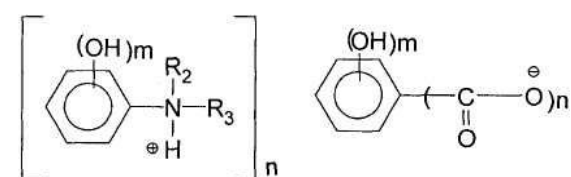


[0041]

[0042] 상기 식에서, n 및 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 상기에 기술된 바와 같으며, R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 중 하나 이상은 아릴렌-히드록시기이다.

[0043] 첨가제의 또 다른 실시양태는 첨가제가 화학식 1의 구조의 아미늄 카르복실레이트염인 경우이며, 여기서, Y는 화학식 2의 구조이며; n은 1-3이며; X₁, X₂, X₃ 및 X₄는 직접 원자가 결합이며, R₁은 m이 1인 화학식 4의 구조와 같으며, R₂ 및 R₃은 독립적으로 C₁-C₈ 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며, R₄는 m이 1인 화학식 4의 구조이다. 한 경우에서, 단 하나의 카르복실기가 존재한다(n=1). 예로서, 신규한 첨가제는 하기 화학식 13의 구조로 나타낼 수 있다:

화학식 13



[0044]

[0045] 상기 식에서, R₂ 및 R₃은 독립적으로 C₁-C₈ 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며, m은 1, 2 또는 3이며; n은 1이다. 구체적으로, R₂ 및 R₃은 메틸, 프로필, 부틸 등으로부터 선택될 수 있다.

[0046] 첨가제의 또 다른 실시양태에서, 이것은 화학식 10의 구조의 것일 수 있으며, 여기서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 C₁-C₈ 알킬기, 1 내지 3개의 방향족 고리를 함유하는 아릴렌-히드록실 모이어티(예컨대, m이 1, 2 또는 3인 화학식 4의 구조, 5의 구조 및 6의 구조로 예시된 것) 및 아릴 모이어티(예컨대, 화학식 7의 구조, 8의 구조 또는 9의 구조로 예시된 것)로부터 선택되며, R₁, R₂ 및 R₃ 중 하나 이상은 화학식 4의 구조, 5의 구조 또는 6의 구조로부터 선택될 수 있는 아릴렌-히드록실 모이어티이며, R₄는 화학식 4의 구조, 5의 구조 또는 6의 구조로부터 선택될 수 있는 아릴렌-히드록실 모이어티이다. 따라서, 양이온과, 술포네이트 함유 음이온 둘 모두는 아릴렌-히드록실 모이어티를 함유한다.

[0047] 첨가제의 또 다른 실시양태에서, 이것은 화학식 12의 구조의 것일 수 있으며, 여기서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 C₁-C₈ 알킬기, 1 내지 3개의 방향족 고리를 함유하는 아릴렌-히드록실 모이어티(예컨대, m이 1, 2 또는 3인 화학식 4의 구조, 5의 구조 및 6의 구조로 예시된 것) 및 아릴 모이어티(예컨대, 화학식 7의 구조, 8의 구조 또는 9의 구조로 예시된 것)로부터 선택되며, R₁, R₂ 및 R₃ 중 하나 이상은 화학식 4의 구조, 5의 구조 또는 6의 구조로부터 선택될 수 있는 아릴렌-히드록실 모이어티이며, R₄는 화학식 4의 구조, 5의 구조 또는 6의 구조로부터 선택될 수 있는 아릴렌-히드록실 모이어티이다. 따라서, 양이온과, 카르복실레이트 함유 음이온 둘 모두는 아릴렌-히드록실 모이어티를 함유한다.

[0048] 첨가제의 또 다른 실시양태에서, 이것은 화학식 10의 구조의 것일 수 있으며, 여기서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으

로 C₁-C₈ 알킬기, 아릴 모이어티(예컨대, 화학식 7의 구조, 8의 구조 또는 9의 구조로 예시된 것)로부터 선택되며, R₄는 화학식 4의 구조, 5의 구조 또는 6의 구조로부터 선택될 수 있는 아릴렌-히드록실 모이어티이다. 따라서, 술포네이트 이온은 아릴렌-히드록실 모이어티를 포함한다.

[0049] 첨가제의 또 다른 실시양태에서, 이것은 화학식 12의 구조의 것일 수 있으며, 여기서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 C₁-C₈ 알킬기, 아릴 모이어티(예컨대, 화학식 7의 구조, 8의 구조 또는 9의 구조로 예시된 것)로부터 선택되며, R₄는 화학식 4의 구조, 5의 구조 또는 6의 구조로부터 선택될 수 있는 아릴렌-히드록실 모이어티이다. 따라서, 카르복실레이트 이온은 아릴렌-히드록실 모이어티를 포함한다.

[0050] 도 1은 카르복실레이트 첨가제의 예를 예시한다. 도 2는 술포네이트 첨가제의 예를 예시한다. 첨가제의 예로는 트리에틸아미늄 4-히드록시벤젠술포네이트, 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 트리에틸아미늄 4-히드록시페닐아세테이트, 트리헥실아미늄 4-히드록시페닐아세테이트, 트리에틸아미늄 3-(4-히드록시페닐)프로피오네이트, 3-히드록시페닐-N,N-디메틸아미늄 4-히드록시페닐아세테이트, 및 비스(3-히드록시페닐-N,N-디메틸아미늄)말로네이트가 있다.

[0051] 알킬은 바람직한 수의 탄소 원자 및 원자가를 갖는 선형 또는 분지형 알킬을 의미한다. 일반적으로 알킬기는 지방족이며, 환식 또는 비환식(즉, 비환형)일 수 있다. 적합한 비환식 기는 메틸, 에틸, n- 또는 이소-프로필, n-, 이소 또는 tert-부틸, 선형 또는 분지형 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실, 도데실, 테트라데실 및 헥사데실일 수 있다. 달리 진술되지 않으면, 알킬은 1-10개의 탄소 원자의 모이어티를 나타낸다. 환식 알킬기는 단환식 또는 다환식일 수 있다. 단환식 알킬기의 적합한 예는 치환 시클로펜틸, 시클로헥실, 및 시클로헵틸기를 포함한다. 치환체는 본원에 기술된 비환식 알킬기들 중 임의의 것일 수 있다. 적합한 이환식 알킬기는 치환 비시클로[2.2.1]헵탄, 비시클로[2.2.2]옥탄, 비시클로[3.2.1]옥탄, 비시클로[3.2.2]노난, 및 비시클로[3.3.2]데칸 등을 포함한다. 삼환식 알킬기의 예는 트리스클로[5.4.0.0.^{2,9}]운데칸, 트리스클로[4.2.1.2.^{7,9}]운데칸, 트리스클로[5.3.2.0.^{4,9}]도데칸, 및 트리스클로[5.2.1.0.^{2,6}]데칸을 포함한다. 본원에서 언급된 바와 같이, 환식 알킬기는 비환식 알킬기들 중 임의의 것을 치환체로서 가질 수 있다.

[0052] 알킬렌기는 이상에서 언급된 알킬기들 중 임의의 것으로부터 유도된 다가 알킬기이다. 알킬렌기를 나타낼 때, 이는 알킬렌기의 주 탄소 사슬에서 (C₁-C₆)알킬기로 치환된 알킬렌 사슬을 포함한다. 알킬렌기는 또한 알킬렌 모이어티 내에 1개 이상의 알킨기를 포함할 수 있으며, 여기서, 알킨은 삼중 결합을 나타낸다. 본질적으로 알킬렌은 골격으로서의 2가 탄화수소기이다. 따라서, 2가 비환식 기는 메틸렌, 1,1- 또는 1,2-에틸렌, 1,1-, 1,2-, 또는 1,3-프로필렌, 2,5-디메틸-헥센, 2,5-디메틸-헥스-3-인 등일 수 있다. 이와 유사하게, 2가 환식 알킬기는 1,2- 또는 1,3-시클로펜틸렌, 1,2-, 1,3-, 또는 1,4-시클로헥실렌 등일 수 있다. 2가 트리스클로 알킬기는 본원에서 상기에 언급된 삼환식 알킬기들 중 임의의 것일 수 있다. 본 발명에서 특히 유용한 삼환식 알킬기는 4,8-비스(메틸렌)-트리스클로[5.2.1.0.^{2,6}]데칸이다.

[0053] 아릴기는 6 내지 24개의 탄소 원자를 함유하며, 이는 페닐, 톨릴, 자일릴, 나프틸, 안트라실, 비페닐, 비스-페닐, 트리스-페닐 등을 포함한다. 이들 아릴기는 적절한 치환체들 중 임의의 것, 예를 들어 이상에서 언급된 알킬, 알콕시, 아실 또는 아릴기로 추가로 치환될 수 있다. 이와 유사하게, 적절한 다가 아릴기, 아릴렌이 본 발명에서 사용될 수 있다. 2가 아릴기의 대표적인 예는 페닐렌, 자일릴렌, 나프틸렌, 비페닐렌 등을 포함한다.

[0054] 본 신규 조성물은 중합체, 가교제 및 신규 첨가제를 포함한다. 중합체는 가교성 기를 포함할 수 있다. 중합체는 가교성 기 및 발색단을 포함할 수 있다. 중합체는 산 불안정성 기를 추가로 포함할 수 있다. 신규한 첨가제가 사용될 수 있는 반사 방지 조성물은 하기 미국 특허 및 미국 특허 출원에 기술되어 있으며, 이는 본원에 참고로 포함된다: 미국 특허 제7,824,837호, 미국 특허 공개 제2008/0090184호, 미국 특허 공개 제2010/0119972호, 미국 특허 공개 제2011/0086312호 및 미국 특허 출원 제12/944,420호(2010년 11월 11일에 출원됨).

[0055] 본 발명의 일 실시양태에서, 코팅을 베이킹하여 가교된 코팅을 형성하는데, 상기 코팅은 건식 에칭에 의해서는 제거되지만 포토레지스트의 이미징에 사용되는 수성 알칼리 현상제에 의해서는 제거되지 않는다. 이 경우, 본 발명은 가교성 기 및 발색단을 포함하는 중합체, 가교제 및 신규한 첨가제를 포함하는 반사 방지 코팅 조성물에 관한 것이다. 이 실시양태에서, 코팅을 베이킹하여 가교된 코팅을 형성하는데, 상기 코팅은 포토레지스트의 이미징에 사용되는 수성 알칼리 현상제에 의해서는 제거되지 않는다. 상기 중합체와 가교제 사이에서 산 불안정성 기가 형성되지 않는다. 상기 중합체는 가교성 중합체일 수 있다. 가교성 중합체는 본 발명의 중합체와 가교될

수 있는 반응기를 포함하는 중합체들 중 하나 또는 상기 중합체들의 혼합물이다. 다양한 유형의 가교성 중합체의 비제한적인 예로는 산, 알코올, 에스테르, 에테르 등과 같이 가교되는 작용기를 함유하는 것이 있다. 특히 바람직한 것은 히드록실기, 카르복실산기, 카르복실산 에스테르, 에폭시기, 우레탄 및 아미드를 함유하는 중합체이다. 가교성 중합체, 예컨대 공중합체형의 폴리히드록시스티렌, 폴리(히드록시나프탈렌), 폴리(메타)크릴레이트, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 및 알키드 수지(지방족 폴리에스테르)가 사용될 수 있다. 유용한 중합체는 폴리(히드록시스티렌-메틸메타크릴레이트), 하기 단량체들: 스티렌, 히드록시스티렌, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 중 1가지 이상의 중합에 의해 수득되는 단일중합체 및/또는 공중합체, 미국 특허 제6,465,148호, 미국 특허 제5,733,714호, 미국 특허 제6,737,492호, 미국 특허 제6,187,506호, 미국 특허 제5,981,145호 및 미국 특허 공개 제2004/0101779호에 기술된 중합체에 의해 예시되는데, 상기 미국 특허 및 미국 특허 공개 모두는 본원에 참고로 포함된다.

[0056] 가교성 중합체의 구체적인 예로는 폴리(히드록시스티렌-스티렌-메타크릴레이트), 폴리(히드록시스티렌-스티렌-메타크릴레이트), 폴리(4-히드록시스티렌), 및 폴리(피로멜리트산 2무수물-에틸렌 글리콜-프로필렌 옥시드)가 있다. 다양한 가교제가 본 발명의 조성물에서 사용될 수 있다. 산의 존재 하에 가교성 중합체를 가교시킬 수 있는 임의의 적합한 가교제가 사용될 수 있다. 이러한 가교제의 예로는, 제한 없이, 멜라민, 메틸올, 글리콜루릴, 중합체형 글리콜루릴, 벤조구아나민, 우레아, 히드록시 알킬 아미드, 에폭시 및 에폭시 아민 수지, 블록 이소시아네이트, 및 디비닐 단량체를 함유하는 수지가 있다. 단량체형 멜라민, 예컨대 헥사메톡시메틸 멜라민; 글리콜루릴, 예컨대 테트라키스(메톡시메틸)글리콜루릴; 및 방향족 메틸올, 예컨대 2,6 비스히드록시메틸 p-크레졸이 사용될 수 있다. 본원에 참고로 포함된 미국 특허 공개 제2006/0058468호에 개시된 가교제가 사용될 수 있으며, 여기서, 상기 가교제는 1가지 이상의 글리콜루릴 화합물을 1개 이상의 히드록시기 및/또는 1개 이상의 산기를 함유하는 1가지 이상의 반응성 화합물과 반응시킴으로써 수득되는 중합체형 글리콜루릴이다. 첨가제는 본원에 기술된 임의의 것이다.

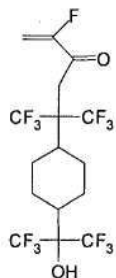
[0057] 반사 방지 조성물이 수성 알칼리 현상제를 사용하여 이 코팅 내에서 패턴이 형성되도록 현상 가능한 포지티브 하부 광이미지 형성성 반사 방지 코팅 조성물인 실시양태에서, 조성물은 신규한 첨가제, 가교제 및 중합체를 포함하며, 여기서, 상기 중합체는 1개 이상의 히드록실 및/또는 카르복실 기 및/또는 1개 이상의 흡수성 발색단을 포함한다. 히드록실 및/또는 카르복실 기 및 흡수성 기는 동일한 반복 단위 내에 존재할 수 있거나, 중합체는 히드록실 및/또는 카르복실 기를 갖는 1개 이상의 반복 단위 및 흡수성 발색단을 갖는 1개 이상의 반복 단위를 포함한다. 본 발명의 실시양태에 유용한 중합체는 히드록실 및/또는 카르복실 기를 갖는 1개 이상의 단위 및 흡수성 발색단을 갖는 1개 이상의 단위를 포함할 수 있다. 흡수성 발색단의 예로는 1 내지 4개의 개별 고리 또는 융합 고리를 갖는 탄화수소 방향족 모이어티 및 복소환식 방향족 모이어티가 있으며, 여기서, 각각의 고리에는 3 내지 10개의 원자가 있다. 중합될 수 있는, 흡수성 발색단을 갖는 단량체의 예로는 피롤리디닐, 피라닐, 피페리디닐, 아크리디닐, 퀴놀리닐과 같이, 산소, 질소, 황 또는 이들의 조합과 같은 헤테로원자를 함유하는 치환 및 비치환 복소환식 고리, 치환 및 비치환 나프틸, 치환 및 비치환 페난트릴, 치환 및 비치환 안트라실, 치환 및 비치환 페닐을 함유하는 비닐 화합물이 있다. 치환체는 임의의 히드록시카르빌기일 수 있으며, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황 또는 이들의 조합을 추가로 함유할 수 있다. 이러한 기의 예로는 (C₁-C₁₂) 알킬렌, 에스테르, 에테르 등이 있다. 또한 사용될 수 있는 다른 발색단이 미국 특허 제6,114,085호 및 미국 특허 제5,652,297호, 미국 특허 제5,981,145호, 미국 특허 제6,187,506호, 미국 특허 제5,939,236호 및 미국 특허 제5,935,760호에 기술되어 있으며, 이는 본원에 참고로 포함된다. 단량체는 비닐 화합물, 예컨대, 비닐 에스테르 화합물, 비닐 에테르 화합물, 비닐 방향족, 비닐 알킬렌방향족 화합물 등일 수 있다. 바람직한 발색단 단량체는 치환 및 비치환 나프틸, 치환 및 비치환 안트라실 및 치환 및 비치환 페닐의 비닐 화합물이며; 더 바람직한 단량체는 스티렌, 히드록시스티렌, 아세톡시스티렌, 비닐 벤조에이트, 비닐 4-tert-부틸벤조에이트, 에틸렌 글리콜 페닐 에테르 아크릴레이트, 페녹시프로필 아크릴레이트, N-메틸 말레이미드, 2-(4-벤조일-3-히드록시페녹시)에틸 아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 페놀 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 9-안트라세닐메틸 메타크릴레이트, 9-비닐안트라센, 2-비닐나프탈렌, N-비닐프탈리미드, N-(3-히드록시)페닐 메타크릴아미드, N-(3-히드록시-4-히드록시카르보닐페닐아조)페닐 메타크릴아미드, N-(3-히드록시-4-에톡시카르보닐페닐아조)페닐 메타크릴아미드, N-(2,4-디니트로페닐아미노페닐) 말레이미드, 3-(4-아세토아미노페닐)아조-4-히드록시스티렌, 3-(4-에톡시카르보닐페닐)아조-아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-히드록시페닐)아조-아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 3-(4-술포페닐)아조아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트의 테트라히드로암모늄 술페이트염 및 등가의 구조이다. 적절한 노광 파장에서 흡수하는 임의의 발색단이 단독으로 또는 다른 발색단과 조합되어 사용될 수 있다는 것은 본 발명의 범주 내이다. 치환체는 히드록실, 알킬, 에스테

르, 에테르, 알콕시카르보닐, 플루오로알코올, 비닐옥시알킬렌 등일 수 있다.

[0058]

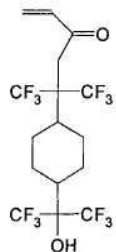
알칼리 용해성을 제공하는 히드록실 및/또는 카르복실 기를 갖는 1개 이상의 단위 및 가교 부위를 포함하는 중합체에 있어서, 상기 중합체의 1가지 기능은 우수한 코팅 품질을 제공하는 것이며, 또 다른 것은 이미징 공정 동안 반사 방지 코팅이 용해성을 변화시킬 수 있게 하는 것이다. 중합체 내의 히드록실 또는 카르복실 기는 용해성 변화에 필요한 성분들 중 하나를 제공한다. 중합체에 이러한 단위를 제공하는 단량체의 예로는 제한 없이, 히드록실 및/또는 카르복실 기를 함유하는 치환 또는 비치환 비닐 단량체, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알코올, 히드록시스티렌, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, N-(히드록시메틸)아크릴아미드, 4-히드록시페닐옥시 메타크릴레이트, 4-히드록시페닐옥시 아크릴레이트, 5-히드록시나프틸옥시 메타크릴레이트, 5-히드록시나프틸옥시 아크릴레이트, 1,1',2,2',3,3'-헥사플루오로-2-프로판올을 함유하는 비닐 단량체가 있지만, 중합체가 알칼리 가용성이 되게 하는, 바람직하게는 수불용성이 되게 하는 임의의 단량체가 사용될 수 있다. 중합체는 히드록실 및/또는 카르복실 기를 함유하는 단량체 단위들의 혼합물을 함유할 수 있다. 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올기를 함유하는 비닐 단량체는 하기 화학식 14의 구조 내지 19의 구조 및 이들의 치환된 등가물로 나타낸다.

화학식 14



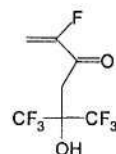
[0059]

화학식 15



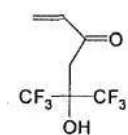
[0060]

화학식 16



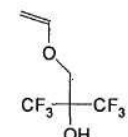
[0061]

화학식 17



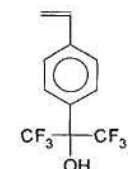
[0062]

화학식 18



[0063]

화학식 19



[0064]

[0065]

따라서, 중합체는 히드록실 또는 카르복실 기를 함유하는 단량체를 흡수성 발색단을 함유하는 단량체와 중합시킴으로써 합성될 수 있다. 당업자라면, 어떠한 발색단이 관심있는 노광 파장에서 유용한지를 인지한다. 대안적으로, 알칼리 가용성 중합체를 히드록실 또는 카르복실 기를 제공하는 화합물 및 흡수성 발색단을 제공하는 화합물과 반응시킬 수 있다. 최종 중합체에서, 히드록실 또는 카르복실 기를 함유하는 단위(들)의 몰%는 5 내지 95, 바람직하게는 10 내지 90, 더 바람직하게는 20 내지 80의 범위일 수 있으며, 최종 중합체 중 흡수성 발색단 단위의 몰%는 5 내지 95, 바람직하게는 10 내지 90, 더 바람직하게는 20 내지 80의 범위일 수 있다. 히드록실 또는 카르복실 기가 흡수성 발색단에 부착되거나, 발색단이 히드록실 또는 카르복실 기에 부착되는 것, 즉, 상기 둘 모두의 기가 동일 단위에 존재하는 것도 본 발명의 범위 내이다. 예로서, 이전에 기술된 발색단 기는 펜던트 히드록실 및/또는 카르복실 기를 가질 수 있거나, 상기 발색단 기 및 히드록실기 및/또는 카르복실기는 동일 기에 부착된다.

[0066]

히드록실 및/또는 카르복실 기 및 흡수성 발색단을 함유하는 단위에 더하여, 중합체는 다른 비흡수성 단량체 단위를 함유할 수 있으며, 이러한 단위는 다른 바람직한 특성을 제공할 수 있다. 당업자라면, 관심있는 노광 파장에서 비흡수성 단량체 단위가 유용할 수 있음을 인지한다. 제3 단량체의 예는 $-CR_1R_2-CR_3R_4-$ 를 포함하며, 여기서, R_1 내지 R_4 는 독립적으로 H, (C_1-C_{10}) 알킬, (C_1-C_{10}) 알콕시, 니트로, 할라이드, 시아노, 알킬아릴, 알케닐, 디시아노비닐, SO_2CF_3 , $COOZ$, SO_3Z , COZ , OZ , NZ_2 , SZ , SO_2Z , $NHCOZ$, SO_2NZ_2 (여기서, Z는 H, 또는 (C_1-C_{10}) 알킬, 히드록시 (C_1-C_{10}) 알킬, (C_1-C_{10}) 알킬OCOCH₂COCH₃임)이거나, R_2 및 R_4 는 조합되어 환식 기, 예컨대 엔하이드라이드, 피리딘 또는 피롤리돈을 형성하거나, R_1 내지 R_3 는 독립적으로 H, (C_1-C_{10}) 알킬, (C_1-C_{10}) 알콕시이고, R_4 는 친수성 기이다. 친수성 기의 예는 본원에 주어졌지만, 이들로 한정되는 것은 아니다: $O(CH_2)_nOH$, $O(CH_2)_{20}(CH_2)OH$, $(CH_2)_nOH$ (여기서, n은 0-4임), $COO(C_1-C_4)$ 알킬, $COOX$ 및 SO_3X (여기서, X는 H, 암모늄, 알킬 암모늄임). 중합체의 형성에 사용될 수 있는 다른 친수성 비닐 단량체로는 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 알코올, 말레인 무수물, 말레인산, 말레이미드, N-메틸 말레이미드, N-히드록시메틸 아크릴아미드 및 N-비닐 피롤리돈이 있다. 다른 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트 및 히드록시프로필 메타크릴레이트일 수 있다. 산 불안정성 기를 함유하는 단량체 단위, 예컨대 산 불안정성 기로 캡핑된 (메

트)아크릴산, 비닐 알코올, 히드록시스티렌이 또한 사용될 수 있다. 산 불안정성 기의 예로는, 제한 없이, 1개 이상의 β 수소를 갖는 이차 및 삼차 알킬(20개 이하의 탄소 원자), 아세탈 및 케탈, 트리메틸실릴, 및 β -트리메틸실릴 치환된 알킬이 있다. 산 불안정성 기의 대표적인 예로는 tert-부틸, tert-펜틸, 이소보르닐, 1-알킬시클로헥실, 1-알킬시클로헥틸, 시클로헥실, 2-알킬-2-아다만틸, 2-알킬-2-노르보르닐이 있다. 산 불안정성 기의 다른 예로는 테트라히드로푸라닐, 테트라히드로피라닐, 치환 또는 비치환 메톡시카르보닐, β -트리알킬실릴알킬기(예를 들어, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}(\text{-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$, $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$) 등이 있다.

[0067] 중합체에서 사용될 수 있는 산 불안정성 기를 함유하는 단량체의 예는 메틸아다만탄의 메타크릴레이트 에스테르, 메발로닉 락톤의 메타크릴레이트 에스테르, 3-히드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트, 베타-히드록시-감마-부티로락톤의 메타크릴레이트 에스테르, t-부틸 노르보르닐 카르복실레이트, t-부틸 메틸 아다만틸 메타크릴레이트, 메틸 아다만틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트 및 t-부틸 메타크릴레이트; t-부톡시 카르보닐 옥시 비닐 벤젠, 벤질 옥시 카르보닐 옥시 비닐 벤젠; 에톡시 에틸 옥시 비닐 벤젠; 비닐 페놀의 트리메틸 실릴 에테르, 및 메틸 메타크릴레이트의 2-트리스(트리메틸실릴)실릴 에틸 에스테르를 포함한다.

[0068] 전술한 중합체의 예는 도 3에 예시되어 있다.

[0069] 신규한 광이미지 형성성 반사 방지 코팅 조성물에서 유용한 가교제는 하기 일반 구조(14)로 나타낼 수 있는 것과 같은, 비닐 에테르 말단 가교제일 수 있다:



(14)

[0070]

[0071] 상기 식에서, R은 ($\text{C}_1\text{-C}_{30}$) 선형, 분지형 또는 환식 알킬렌, 치환 또는 비치환 ($\text{C}_6\text{-C}_{40}$) 아릴렌, 또는 치환 또는 비치환 ($\text{C}_7\text{-C}_{40}$) 지환족 탄화수소로부터 선택되며; $p \geq 2$ 이다. 말단 비닐 에테르기가 중합체의 히드록실 또는 카르복실 기와 반응하여 산 불안정성 아세탈 연결체를 제공하는 것으로 생각된다. 이러한 비닐 에테르 말단 가교제의 예는 비스(4-비닐옥시 부틸) 아디페이트; 트리스(4-비닐옥시부틸)-1,2,5-시클로헥산트리카르복실레이트, 비스(4-비닐옥시 부틸) 숙시네이트; 비스(4-비닐옥시 부틸) 이소프탈레이트; 비스(4-비닐옥시메틸 시클로헥실메틸) 글루타레이트; 트리스(4-비닐옥시 부틸) 트리멜리테이트; 비스(4-비닐옥시 메틸 시클로헥실 메틸) 테레프탈레이트; 비스(4-비닐옥시 메틸 시클로헥실 메틸) 이소프탈레이트; 비스(4-비닐옥시 부틸) (4-메틸-1,3-페닐렌) 비스카르바메이트; 비스(4-비닐옥시 부틸) (메틸렌 디-4,1-페닐렌) 비스카르바메이트; 및 트리에틸렌글리콜 디비닐에테르, 1,4-시클로헥산디메탄올 디비닐 에테르, 알드리치 컴퍼니(Aldrich Company)에 의해 공급되는 다양한 벡토머(Vectomer)[®] 비닐 에테르 단량체, 및 펜던트 비닐옥시기를 보유한 중합체를 포함한다. 또한 사용될 수 있는 다른 비닐 에테르 말단 가교제가 문헌[T. Yamaoka, et al., Trends in Photochem. Photobio., 7:45 (2001)]; 문헌[S. Moon, et al., Chem. Mater., 6:1854 (1994)]; 또는 문헌[H. Schacht, et al., ACS Symp. Ser. 706:78 (1998)]에 기술되어 있으며, 이는 본원에 참고로 포함된다. 비닐 에테르 가교제는 중합체와 가교되어 산 불안정성 구조를 제공하며, 상기 구조는 산의 존재 하에 탈가교될 수 있는데, 이는 광이미지 형성성 반사 방지 코팅 조성물에 특히 유용하다.

[0072] 비닐 에테르 말단 가교제는 중합체 상의 반응기당 0.20-2.00 몰당량의 비닐 에테르 가교 작용기를 제공하거나, 반응기당 0.50-1.50개의 반응성 등가물을 제공하는 비율로 반사 방지 코팅에 첨가된다.

[0073] 반사 방지 코팅 조성물이 임의적 광산 발생제를 포함하는 일 실시양태에서, 반사 방지 코팅 중 광산 발생제 및 포토레지스트 중 광산 발생제는 동일 파장의 광에 민감하며, 따라서 동일한 복사 파장의 광은 상기 둘 모두의 층에서 산이 형성되게 할 수 있다. 반사 방지 필름에서 광산 발생제로부터의 광발생을 통하여 또는 포토레지스트로부터의 확산을 통하여 존재하는, 반사 방지 코팅의 노광된 영역 내의 산은 산 불안정성 가교제와 반응하여 중합체를 탈가교시킴으로써, 반사 방지 코팅의 노광된 영역이 수성 알칼리 현상제에 가용성이 되게 한다. 선택되는 반사 방지 코팅의 광산 발생제는 사용될 포토레지스트에 따라 달라진다. 신규한 조성물의 광산 발생제(PAG)는 요망되는 노광 파장, 바람직하게는 심자외선 포토레지스트의 경우 248 nm, 193 nm 및 157 nm, 극자외선의 경우 13.5 nm에서 흡수하는 것, 및 365 nm, 436 nm 및 광대역 포토레지스트의 경우 나프토퀴논은 디아지드 또는 술포늄염으로부터 선택된다. 산 발생 감광성 화합물의 적합한 예는 제한 없이, 이온성 광산 발생제(PAG), 예컨대 디아조늄염, 요오도늄염, 술포늄염, 또는 비이온성 PAG, 예컨대 디아조술포닐 화합물, 술포닐옥시 이미드 및 니트로벤질 술포네이트 에스테르를 포함하지만, 조사시에 산을 생성하는 임의의 감광성 화합물이 사용될

수 있다. 오탁염은 일반적으로 유기 용매 중에 가용성인 형태로, 대부분 요오도늄 또는 술포늄염으로서 사용되며, 그 예로는 디페닐요오도늄 트리플루오로메탄 술포네이트, 디페닐요오도늄 노나플루오로부탄 술포네이트, 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄 술포네이트, 트리페닐술포늄 노나플루오로부탄 술포네이트 등이 있다. 사용될 수 있는, 조사시에 산을 형성하는 다른 화합물로는 트리아진, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아졸, 치환 2-피론이 있다. 페놀릭 술포닉 에스테르, 비스-술포닐메탄, 비스-술포닐메탄 또는 비스-술포닐디아조메탄, 트리페닐술포늄 트리스(트리플루오로메틸술포닐)메티드, 트리페닐술포늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, 디페닐요오도늄 트리스(트리플루오로메틸술포닐)메티드, 디페닐요오도늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 및 이들의 동족체가 또한 가능한 후보이다. 광활성 화합물의 혼합물도 사용될 수 있다. 일 실시양태에서, 반사 방지 코팅 조성물은 비닐 에테르기를 포함하는 임의적 광산 발생제를 포함하는데, 이는 히드록실 모이어티와 반응하는 가교제로서 작용할 수 있다. 이러한 가교제의 예가 미국 특허 공개 제2010/0119972호에 주어지 있다.

[0074] 반사 방지 코팅용 용매는 이것이 반사 방지 코팅의 모든 고형 성분을 용해시킬 수 있도록 선택된다. 반사 방지 코팅 조성물에 적합한 용매의 예로는 시클로헥사논, 시클로펜타논, 아니솔, 2-헵타논, 에틸 락테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 부틸 아세테이트, 감마 부티로아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 피루베이트, 2-메톡시부틸 아세테이트, 디아세톤 알코올, 디에틸 카르보네이트, 2-메톡시에틸 에테르가 있지만, 에틸 락테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 또는 이들의 혼합물이 바람직하다. 더욱 낮은 정도의 독성 및 우수한 코팅 및 용해도 특성을 갖는 용매가 일반적으로 바람직하다.

[0075] 본 발명의 조성물은 어떠한 히드록시아릴렌 모이어티도 함유하지 않는 열적 산 발생제와 같은 추가의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 임의의 공지된 열적 산 발생제가 사용될 수 있으며, 이는 제한 없이, 2,4,4,6-테트라브로모시클로헥사디엔, 벤조인 토실레이트, 스쿠아르산, 2-니트로벤질 토실레이트, 클로로아세트산, 톨루엔술포산, 메탄술포산, 노나플레이트산, 트리플릭산, 유기 술포산의 다른 알킬 에스테르, 이러한 언급된 산의 염으로 예시될 수 있다. 열적 산 발생제는 중간 정도의 산도의 산, 즉, pK_a (산 해리 상수의 $-\log_{10}$)가 1.0 초과인 산을 방출하는 성분일 수 있다. 광이미지 형성성 반사 방지 코팅 조성물에 있어서, pK_a 가 5.0 미만, 1.0 초과인 산을 방출하는 열적 산 발생제가 또한 바람직하다. 산, 또는 중간 정도의 산도를 갖는 열적 산 발생제로부터 유도되는 산의 예로는, 제한 없이, 말레산(1.83의 pK_a), 클로로아세트산(1.4의 pK_a), 디클로로아세트산(1.48의 pK_a), 옥살산(1.3의 pK_a), 신남산(4.45의 pK_a), 타르타르산(4.3의 pK_a), 글리콜산(3.8의 pK_a), 푸마르산(4.45의 pK_a), 말론산(2.8의 pK_a), 시아노아세트산(2.7의 pK_a) 등이 있다. 열적 산 발생제를 형성하기 위하여 염기에 의해 블록된 산이 바람직하다. 산, 예컨대 상기에 기술된 것은 염기, 예컨대 아민으로 블록될 수 있다. 전형적인 염기는 트리에틸 아민, 트리프로필 아민, 트리메틸 아민, 트리부틸 아민, 트리펜틸 아민, 트리도데실 아민 등이다. 추가로, 카르복실산 또는 아릴 카르복실산과 같은 약산의 음이온을 갖는 디아릴 또는 트리알킬 술포늄염이 사용될 수 있다. 염기에 의해 블록된 산은 산과 염기를 조합함으로써 형성될 수 있으며, 여기서, 산:염기의 비는 약 1:1 내지 약 1:3의 범위이다. 첨가제는 반사 방지 조성물에 고형물의 0.1 내지 25 중량%, 특히 0.1 내지 약 5 중량%의 범위의 수준으로 존재할 수 있다. 반사 방지 코팅이 비가역적으로 가교되고, 건식 에칭되어야 하는 실시양태에서, pK_a 가 1.0 미만인 산을 방출하는 열적 산 발생제가 또한 바람직하다. 산, 또는 강한 산도를 갖는 열적 산 발생제로부터 유도된 산의 예로는 제한 없이, 톨루엔술포산, 옥탄술포산, 트리플릭산, 퍼플루오로부탄술포산 등이 있다. 열적 산 발생제를 형성하기 위하여 염기에 의해 블록된 산이 바람직하다. 산, 예컨대 상기에 기술된 것은 염기, 예컨대 아민으로 블록될 수 있다. 전형적인 염기는 트리에틸 아민, 트리프로필 아민, 트리메틸 아민, 트리부틸 아민, 트리펜틸 아민, 트리도데실 아민 등이다. 추가로, 강산, 예컨대 아릴술포산, 알킬 술포산 또는 퍼플루오로알킬 술포산의 음이온을 포함하는 디아릴 또는 트리알킬 술포늄염이 사용될 수 있다. 염기에 의해 블록된 산은 산과 염기를 조합함으로써 형성될 수 있으며, 여기서, 산:염기의 비는 약 1:1 내지 약 1:3의 범위이다. 첨가제는 반사 방지 조성물에 고형물의 0.1 내지 25 중량%, 특히 0.1 내지 약 5 중량%의 범위의 수준으로 존재할 수 있다.

[0076] 본 발명의 반사 방지 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 약 15 중량% 이하의 고형물, 바람직하게는 8% 미만의 고형물을 포함할 수 있다. 고형물은 반사 방지 코팅 조성물의 전체 고형물 함량을 기준으로, 화학식 1의 구조를 갖는 신규한 첨가제 1 내지 15 중량%, 임의적 광산 발생제 0.5 내지 25 중량%, 임의적 가교 광산 발생제 0.5 내지 25 중량%, 중합체 50 내지 99 중량%, 가교제 1 내지 50 중량% 및 임의로, 추가의 열적 산 발생제 0.1 내지 10 중량%를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 광산 발생제 수준은 약 0.01 내지 약 20 중량%의 범위이다. 바람직하게는, 신규한 첨가제는 전체 고형물의 약 0.1 내지 10 중량%의 범위이며, 가교제는 전체 고형물의 약 5 내지 약 40 중량% 또는 10 내지 35 중량%의 범위이다. 고형 성분을 용매, 또는 용매들의 혼합물에 용해

시키고, 여과하여 불순물을 제거한다. 본 반사 방지 코팅의 성분은 또한 이온 교환 컬럼, 여과, 및 추출 공정에 통과시키는 것과 같은 기술로 처리하여 생성물의 품질을 향상시킬 수 있다.

[0077]

다른 성분, 예를 들어 저급 알코올, 염료, 표면 레벨링제, 접착 촉진제, 소포제 등을 본 출원의 반사 방지 조성물에 첨가하여 코팅의 성능을 향상시킬 수 있다. 이들 첨가제는 30 중량% 이하의 수준으로 존재할 수 있다. 상기 성능이 부정적으로 영향을 받지 않으면, 다른 중합체, 예컨대 노블락, 폴리히드록시스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리아릴레이트를 조성물에 첨가할 수 있다. 바람직하게는 이 중합체의 양은 조성물의 전체 고형물의 50 중량% 미만, 더 바람직하게는 35 중량% 미만, 훨씬 더 바람직하게는 20 중량% 미만으로 유지된다. 염기를 또한 본 조성물에 첨가하여 안정성을 향상시킬 수 있다. 광염기 및 비광염기 둘 모두는 공지된 첨가제이다. 염기의 예로는 테트라메틸암모늄 카르복실레이트염, 아민, 수산화암모늄, 및 감광성 염기가 있다. 특히 바람직한 염기는 테트라부틸암모늄 히드록시드, 트리에탄올아민, 디에탄올 아민, 트리옥틸아민, n-옥틸아민, 트리메틸술포늄 히드록시드, 트리페닐술포늄 히드록시드, 비스(t-부틸페닐)요오도늄 시클라메이트 및 트리스(tert-부틸페닐)술포늄 시클라메이트, 테트라메틸암모늄 데옥시콜레이트, 테트라메틸암모늄 콜레이트, 테트라메틸암모늄 리소콜레이트 및 일반적으로 비등점이 130℃ 초과인 아민 염기이다.

[0078]

신규한 조성물의 흡수 파라미터(k)는 편광 해석법을 이용하여 측정할 때 약 0.1 내지 약 1.0, 바람직하게는 약 0.15 내지 약 0.7의 범위이다. 반사 방지 코팅의 굴절률(n)도 최적화된다. n 및 k 값은 엘립소미터(ellipsometer), 예컨대 제이. 에이. 울람(J. A. Woollam) WVASE VU-302 TM 엘립소미터를 사용하여 계산될 수 있다. k 및 n의 최적 범위의 정확한 값은 사용되는 노광 파장 및 적용 유형에 의존적이다. 전형적으로, 193 nm의 경우, k의 바람직한 범위는 0.1 내지 0.75이며, 248 nm의 경우, k의 바람직한 범위는 0.15 내지 0.8이며, 365 nm의 경우, 바람직한 범위는 0.1 내지 0.8이다. 반사 방지 코팅의 두께는 상부 포토레지스트의 두께 미만이다. 현상 가능한 반사 방지 코팅에 있어서, 반사 방지 코팅의 필름 두께는 (노광 파장/굴절률)의 값 미만이며, 더 바람직하게는 이것은 (노광 파장/(2 x 굴절률))의 값 미만이며, 여기서, 굴절률은 반사 방지 코팅의 굴절률이고, 엘립소미터를 이용하여 측정될 수 있다. 반사 방지 코팅의 최적 필름 두께는 반사 방지 코팅의, 그리고 포토레지스트의 노광 파장, 굴절률, 상부 및 하부 코팅의 흡수 특성, 및 기판의 광학적 특성에 의해 결정된다. 이 경우, 하부 반사 방지 코팅은 노광 및 현상 단계에 의해 제거되기 때문에, 최적 필름 두께는 광 노드의 회피에 의해 결정되며, 여기서, 광 흡수는 반사 방지 코팅에서 존재하지 않는다.

[0079]

본 반사 방지 코팅 조성물은 당업계의 숙련자에게 공지된 기술, 예컨대 침지, 스핀 코팅 또는 분무를 이용하여 기판 상에 코팅된다. 당업계에 공지된 다양한 기판, 예컨대 평면형인 것, 토포그래피(topography)를 갖는 것 또는 개구를 갖는 것이 사용될 수 있다. 반도체 기판의 예로는 결정성 및 다결정성 규소, 이산화규소, (옥시)질화규소, 알루미늄, 알루미늄/규소 합금, 및 텅스텐이 있다. 특정한 경우에, 기판의 에지에서 포토레지스트 필름의 증강이 있을 수 있으며, 이는 에지 비드로 나타낸다. 이 에지 비드는 당업계의 숙련자에게 공지된 기술을 이용하여 용매 또는 용매들의 혼합물을 사용하여 제거될 수 있다. 본 발명의 조성물은 특히 에지 비드 제거제와 상용성이다. 에지 비드 제거제로 사용되는 전형적인 용매로는 에틸 락테이트, 부틸 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 또는 이들의 혼합물이 있다. 그 후, 코팅은 경화된다. 바람직한 온도 범위는 핫플레이트(hot plate) 또는 등가의 가열 유닛 상에서 약 30-120초 동안 약 120℃ 내지 약 240℃, 더 바람직하게는 45-90초 동안 약 150℃ 내지 약 200℃이다. 반사 방지 코팅의 필름 두께는 약 20 nm 내지 약 300 nm의 범위이다. 최적 필름 두께는, 당업계에 공지된 바와 같이, 우수한 리소그래피 특성이 획득되도록, 특히 포토레지스트에서 정상파(standing wave)가 관찰되지 않도록 결정된다. 예기치 않게도, 이 신규한 조성물에 있어서, 필름의 탁월한 흡수 및 굴절률 특성으로 인하여 매우 얇은 코팅이 사용될 수 있음이 밝혀졌다. 경화된 반사 방지 코팅은 또한 이 단계에서 알칼리 현상액에 불용성이다. 그 후, 포토레지스트는 반사 방지 코팅의 상부 상에 코팅될 수 있다.

[0080]

수성 알칼리 용액으로 현상된 포지티브 포토레지스트는, 포토레지스트 중 광활성 화합물 및 반사 방지 코팅이 포토레지스트의 이미징 공정에 사용되는 동일 노광 파장에서 흡수할 경우, 본 발명에 유용하다. 포지티브 작용 포토레지스트 조성물은 방사선에 이미징식으로 노광되며, 방사선에 노광된 포토레지스트 조성물의 상기 영역은 현상액에 더 잘 용해되게 되는 반면, 노광되지 않은 영역은 현상액에 대하여 비교적 불용성인 채로 남아있다. 따라서, 현상제를 이용한 노광된 포지티브 작용 포토레지스트의 처리는 포토레지스트 코팅에 있어서 코팅의 노광된 영역의 제거 및 포지티브형 이미지의 형성을 야기한다. 포토레지스트 분할은 레지스트 조성물이 노광 및 현상 후 고도의 이미지 에지 예민성으로 포토마스크로부터 기판으로 전사될 수 있는 최소 특징부로서 정의된다. 오늘날, 많은 제조 응용에서, 대략 1 마이크로미터 미만의 레지스트 분할이 필요하다. 게다가, 현상된 포토레지스트 벽 프로파일이 기판에 대하여 거의 수직인 것이 거의 항상 바람직하다. 레지스트 코팅의 현상된 영역과 현

상되지 않은 영역 사이의 이러한 경계는 기관 상으로의 마스크 이미지의 정확한 패턴 전사로 번역된다. 이는, 소형화 쪽으로의 드라이브가 소자 상에서의 임계 치수를 감소시킬 때 훨씬 더 결정적있게 된다.

[0081] 포토레지스트는, 포토레지스트 중 광활성 화합물 및 반사 방지 코팅이 이미징 공정에 사용되는 노광 파장에서 흡수한다면, 반도체 산업에서 사용되는 임의의 유형일 수 있다.

[0082] 지금까지, 소형화에서 상당한 진보를 제공한 몇몇 주요 심자외선(uv) 노광 기술이 있으며, 이들 방사선은 248 nm, 193 nm, 157 및 13.5 nm의 것이다. 248 nm에 있어서의 포토레지스트는 전형적으로 치환 폴리히드록시스티렌 및 그의 공중합체/오늄염, 예컨대 미국 특허 제4,491,628호 및 미국 특허 제5,350,660호에 기술된 것을 기재로 하였다. 반면에, 200 nm 미만에서의 노광용의 포토레지스트는 비방향족 중합체를 필요로 하며, 그 이유는 방향족이 이 파장에서 불투명하기 때문이다. 미국 특허 제5,843,624호 및 미국 특허 제6,866,984호에는 193 nm 노광에 유용한 포토레지스트가 개시되어 있다. 일반적으로, 지환족 탄화수소를 함유하는 중합체가 200 nm 미만에서의 노광을 위한 포토레지스트에 사용된다. 지환족 탄화수소는, 주로, 이것이 에칭 내성을 개선시키는, 비교적 높은 탄소 대 수소의 비를 갖고, 또한 이것이 낮은 파장에서 투명성을 제공하고, 이것이 비교적 높은 유리 전이 온도를 갖기 때문에, 많은 이유로 중합체 내로 혼입된다. 미국 특허 제5,843,624호에는 말레산 무수물과 불포화 환식 단량체의 자유 라디칼 중합에 의해 수득되는 포토레지스트용 중합체가 개시되어 있다. 임의의 공지된 유형의 193 nm 포토레지스트, 예컨대 미국 특허 제6,447,980호 및 미국 특허 제6,723,488호에 기술된 것이 사용될 수 있으며, 이는 본원에 참고로 포함된다.

[0083] 157 nm에서 감응성인, 그리고 펜던트 플루오로알코올기를 가진 플루오르화 중합체를 기재로 하는 2가지 기본적인 포토레지스트류가 상기 파장에서 실질적으로 투명함이 공지되어 있다. 1가지의 157 nm 플루오로알코올 포토레지스트류는 플루오르화 노르보르넨과 같은 기를 함유하는 중합체로부터 유도되며, 금속 촉매된 중합 또는 라디칼 중합을 이용하여 다른 투명 단량체, 예컨대 테트라플루오로에틸렌과 단일중합되거나 공중합된다(미국 특허 제6,790,587호 및 미국 특허 제6,849,377호). 일반적으로, 이러한 물질들은 더욱 높은 흡수성을 제공하지만 우수한 플라스마 에칭 내성을 갖는데, 이는 그의 높은 지환족 함량으로 인한 것이다. 더욱 최근에는, 중합체 골격이 비대칭 디엔, 예컨대 1,1,2,3,3-펜타플루오로-4-트리플루오로메틸-4-히드록시-1,6-헵타디엔의 환화중합(문헌 [Shun-ichi Kodama et al Advances in Resist Technology and Processing XIX, Proceedings of SPIE Vol. 4690 p76 2002]; 미국 특허 제6,818,258호) 또는 플루오로디엔과 올레핀의 공중합(미국 특허 제6,916,590호)으로부터 유도되는 157 nm 플루오로알코올 중합체류가 기술되었다. 이러한 물질들은 157 nm에서 허용되는 흡수성을 제공하지만, 플루오로-노르보르넨 중합체와 비교하여 그의 더욱 낮은 지환족 함량으로 인하여, 더욱 낮은 플라스마 에칭 내성을 갖는다. 이러한 2가지 중합체류는 흔히 블렌딩되어 제1 중합체 유형의 높은 에칭 내성과 제2 중합체 유형의 157 nm에서의 높은 투과성 사이의 균형을 제공할 수 있다. 13.5 nm의 극자외선(EUV)을 흡수하는 포토레지스트가 또한 유용하며, 당업계에 공지되어 있다.

[0084] 그 후, 포토레지스트의 필름을 경화된 반사 방지 코팅의 상부 상에 코팅하고, 베이킹하여, 포토레지스트 용매를 실질적으로 제거한다.

[0085] 포토레지스트를 화학선에 이미지식으로 노광시키며, 그 후, 포토레지스트 패턴을 반사 방지 코팅 필름 내로 전사함이 없이 포토레지스트 패턴으로 이미지를 형성하도록 현상한다. 이 실시양태에서, 건식 에칭을 사용하여 신규한 반사 방지 필름을 제거한다.

[0086] 광이미지 형성성 반사 방지 코팅의 실시양태에서, 포토레지스트 및 반사 방지 코팅 2레벨 층은 그 후 화학선에 이미지식으로 노광된다. 후속적인 가열 단계에서, 노광 단계 동안 발생된 산은 반응하여 반사 방지 코팅 조성물의 중합체를 탈가교시키고 그에 따라 현상액에서 반사 방지 코팅의 노광된 영역이 알칼리 가용성이 되게 만든다. 노광후 베이킹 단계의 온도는 핫플레이트 또는 등가의 가열 시스템에서 30-200초 동안 40℃ 내지 200℃, 바람직하게는 40-90초 동안 80℃ 내지 160℃의 범위일 수 있다. 일부의 경우에, 노광후 베이킹을 회피하는 것이 가능하며, 그 이유는 특정한 화학, 예컨대 일부 아세트알 산 불안정성 결합에 있어서, 탈보호가 실온에서 진행되기 때문이다. 반사 방지 코팅의 노광된 영역 내의 중합체는 이제 수성 알칼리 용액에 가용성이다. 그 후 2레벨 시스템을 수성 알칼리 현상제에서 현상시켜 포토레지스트 및 반사 방지 코팅을 제거한다. 현상제는 바람직하게는 예를 들어 테트라메틸 암모늄 히드록시드를 포함하는 수성 알칼리 용액이다. 현상제는 추가로 첨가제, 예컨대 계면활성제, 중합체, 이소프로판올, 에탄올 등을 포함할 수 있다. 포토레지스트 코팅 및 반사 방지 코팅의 코팅 및 이미징 공정은 당업계의 숙련자에게 공지되어 있으며, 사용되는 특정한 유형의 포토레지스트 및 반사 방지 코팅의 조합물에 대하여 최적화된다. 그 후, 이미징된 2레벨 시스템은 집적 회로의 제조 공정이 필요로 할 경우 추가로 가공될 수 있으며, 예를 들어 금속 침적되고 에칭될 수 있다.

[0087] 상기에 언급된 문헌 각각은 모든 목적을 위하여 그 전체가 본원에 참고로 포함된다. 하기의 특정 실시예는 본 발명의 조성물의 제조 및 이용 방법의 상세한 설명을 제공한다. 그러나 이들 실시예는 어떠한 방식으로든지 본 발명의 범주를 한정하거나 제한하려는 것이 아니며, 본 발명을 실시하기 위하여 배타적으로 이용되어야 하는 조건, 파라미터 또는 값을 제공하는 것으로 해석되어서는 안된다.

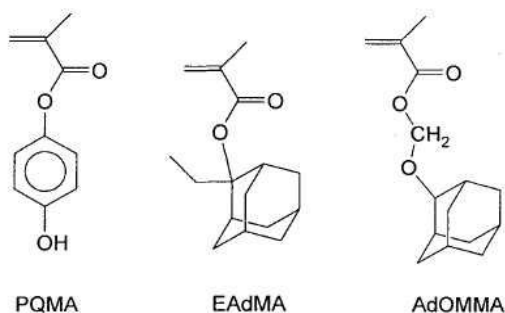
[0088] 실시예

[0089] 흡수 파라미터(k) 및 굴절률(n)을 가변각 분광 광도적 편광 해석법을 이용하여 측정하였다. 하부 반사 방지 코팅(bottom antireflective coating; B.A.R.C.) 용액을 프라이밍된 규소 웨이퍼 상에 스핀 코팅하고, 베이킹하여 주어진 필름 두께를 수득하였다. 그 후, 코팅된 웨이퍼를 제이.에이. 올람 또는 소프라 코포레이션(Sopra Corporation)에 의해 제조된 엘립소미터를 사용하여 측정하였다. 수득된 데이터를 피팅하여(fitted) B.A.R.C. 필름의 k 및 n 값을 얻었다.

[0090] 중합체를 미국 특허 공개 제2011/0076626호에 약술된 일반적인 절차를 이용하여 라디칼 중합에 의해 수득하였다. 각각의 중합체에 있어서 괄호 안의 수는 이 절차를 이용할 때 사용되는 단량체의 몰 공급비를 나타낸다.

[0091] 슬래시로 분리된 구성 단량체들에 있어서의 두문자어로 이루어진 중합체명 이후의 괄호 안의 수는 이것을 만들 때 사용한 단량체들의 몰 공급비를 나타낸다. 이러한 실시예에 기술된 비스[트리스(4-비닐옥시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 및 PAG를 미국 특허 공개 제2010/019972호에 기술된 절차에 의해 수득하였다.

[0092] 하기는 하기 실시예의 중합체를 만드는 데 이용한 단량체들 각각의 두문자어와 관련된 구조이다.



[0093]

[0094] 사용한 포토레지스트는 스미토모 케미칼(Sumitomo Chemical), 도쿄 오키(Tokyo Ohka) 및 저팬 신테틱 러버(Japan Synthetic Rubber)와 같은 판매 회사가 판매하는 상업적으로 이용 가능한 193 nm 또는 248 nm 포토레지스트 중 어느 하나였다.

[0095] 포토레지스트 코팅용의 예비 습윤 용매로서 사용한 용매는 PGMEA, PGME, 에틸 락테이트, 시클로헥산, n-부틸 아세테이트, γ-부티로락톤 및 이들의 혼합물 중 임의의 것이다.

[0096] 합성 실시예 1

[0097] 1.52 g의 4-히드록시페닐아세트산을 40.37 g의 프로필렌 글리콜 모노 메틸에테르(PGME)에 용해시켰다. 상기 PGME 용액에 2.96 g의 트리헥실아민을 첨가하고, 혼합하였다.

[0098] 상기 용액을 감압 하에 회전 증발기를 이용하여 40℃에서 가열하고, 생성물을 분리하였다. H-NMR 스펙트럼에 의하면, 3.5 ppm의 N^+CH_2 양성자가 나타났다. 유리 카르복실기의 양성자는 관찰되지 않았으며, 카르복실산염의 형성이 확인되었다.

[0099] 합성 실시예 2 내지 합성 실시예 15

[0100] 표 1에는 PGME 중 원액으로서 만들어서 제형 실시예에서 사용한 모든 염인 실시예 1 내지 실시예 15가 열거되어 있다. 이들은, 상기 제형 실시예에서 사용할 원액으로서 PGME 중 물질을 남겨둔 것을 제외하고는 상기에 나타난 것과 동일한 방식으로 반응시켰다.

표 1

[0101]

합성 실시예	카르복실산	아민	용매
1	4-히드록시페닐 아세트산(1.52 g)	트리헥실아민(2.96 g)	PGME(40.37 g)
2	4-히드록시페닐 아세트산(1.52 g)	트리에틸아민(1.11 g)	PGME(23.71 g)
3	4-히드록시페닐 아세트산(1.52 g)	3-(디메틸아미노)페놀(1.51 g)	PGME(27.27 g)
4	4-히드록시페닐 아세트산(1.52 g)	3-(디에틸아미노)페놀(1.82 g)	PGME(30.05 g)
5	말론산(1.04 g)	3-(디메틸아미노)페놀(3.01 g)	PGME(36.52 g)
6	말론산(1.04 g)	3-(디에틸아미노)페놀(3.64 g)	PGME(42.08 g)
7	4-(4-히드록시페닐)벤조산(1.07 g)	트리헥실아민(1.48 g)	PGME(21.77 g)
8	2-(4-히드록시페닐)프로피온산(0.91 g)	트리헥실아민(1.48 g)	PGME(20.33 g)
9	4-히드록시벤조산(0.69 g)	트리헥실아민(1.48 g)	PGME(18.34 g)
10	3-(4-히드록시페닐)프로피온산(1.66 g)	트리헥실아민(2.96 g)	PGME(39.21 g)
11	3-(4-히드록시페닐)프로피온산(1.66 g)	트리에틸아민(1.11 g)	PGME(24.97 g)
12	말론산(1.04 g)	4-히드록시페닐에틸아민(3.02 g)	PGME(36.52 g)
13	4-히드록시페닐 아세트산(1.52 g)	4-히드록시페닐에틸아민(3.02 g)	PGME(27.27 g)
14	4-히드록시벤젠술폰산(1.833 g)	트리에틸아민 (1.113 g)	PGME(24.82 g)
15	4-히드록시벤젠술폰산(1.833 g)	3-(디메틸아미노)페놀(1.5089 g)	PGME(28.015 g)
비교예 16	말론산(1.73 g)	트리에틸아민(1.11 g)	PGME(22.27 g)
비교예 17	페닐 아세트산(1.36 g)	4-히드록시페닐에틸아민(3.02 g)	PGME(27.27 g)
비교예 18	테레프탈산(1.66 g)	트리에틸아민(2.22 g)	PGME(34.98 g)
비교예 19	3,4-시클로헥산디카르복실산(1.72 g)	트리에틸아민(2.22 g)	PGME(35.53 g)

[0102] 제형 및 노광 실시예 1

[0103] PQMA/EAdMA (60/40) 공중합체 (0.2218 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로헥산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.0665 g), 트리에틸아민 4-히드록시페닐아세테이트 (0.0670 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0047 g)을 13.57 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 5.81 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.241 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C.) 용액을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μ m 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.

[0104] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 핫플레이트에서 190℃에서 60초 동안 가열하여 400 Å의 필름 두께를 제공하였다. 193 nm에서 흡수(k) 값은 0.38이고, 굴절률(n) 값은 1.726이었다. B.A.R.C. 웨이퍼를 용매로 예비 습윤시키고, 193 nm 포토레지스트로 코팅하고, 핫플레이트에서 110℃에서 60초 동안 가열하여 140 nm의 필름 두께를 제공하였다. 코팅된 웨이퍼를 마스크를 통한 이미지식 노광을 위하여 니콘(Nikon) 306D 193 nm 스캐너를 사용하여 노광시켰다. 그 후, 노광된 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 노광 후 베이킹하고, 이어서 AZ[®] 300 MIF 현상제(미국 뉴저지주 서머빌 마이스터 애비뉴 70 소재의 에이제트 일렉트로닉 머티리얼즈 유에스에이 코포레이션(AZ Electronic Materials USA Corp.)으로부터 입수 가능한 2.38 중량% TMAH 수성 용액)를 사용하여 23℃에서 30초간 퍼들 현상시켰다. 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)을 사용하여, 20.0 mJ/cm²의 선량에서 B.A.R.C. 패턴이 완전히 개방된 깔끔한 트렌치(trench) 간격 및 레지스트의 깔끔한 패턴을 갖는 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)을 수득하였다. 패턴 붕괴는 26 mJ/cm² 이하에서는 관찰되지 않았다.

[0105] 제형 및 노광 실시예 2

[0106] PQMA/EAdMA (60/40) 공중합체 (0.197 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로헥산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.0579 g), 트리헥실아민 4-히드록시페닐아세테이트 (0.0991 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0058 g)를 13.57 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 5.81 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.241 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C. 용액)을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μ m 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.

[0107] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 핫플레이트에서 190℃에서 60초 동안 가열하여 400 Å의 필름 두께를 제공하였다. 193 nm에서 흡수(k) 값은 0.387이고, 굴절률(n) 값은 1.728이었다. B.A.R.C. 웨이퍼를 용매로 예비 습윤시키고, 핫플레이트에서 130℃에서 60초 동안 가열한 193 nm 포토레지스트로 코팅하여 140 nm

의 필름 두께를 제공하였다. 코팅된 웨이퍼를 이미지식 노광을 위하여 니콘 306D 193 nm 스캐너를 사용하여 노광시켰다. 그 후, 노광된 웨이퍼를 105℃에서 60초 동안 노광 후 베이킹하고, 이어서 AZ[®] 300 MIF 현상제를 사용하여 23℃에서 30초간 퍼들 현상시켰다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 23.0 mJ/cm²의 선량에서 B.A.R.C. 패턴이 완전히 개방된 깔끔한 트렌치 간격 및 레지스트의 깔끔한 패턴을 갖는 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)을 획득하였다. 패턴 붕괴는 27 mJ/cm² 이하에서는 관찰되지 않았다.

[0108] **제형 및 노광 실시예 3**

[0109] PQMA/EAdMA (60/40) 공중합체 (0.658 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로헥산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.198 g), 트리에틸아미늄 3-(4-히드록시페닐)프로피오네이트 (0.210 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0139 g)를 40.73 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 17.45 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.724 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C. 용액)을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μ m 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.

[0110] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 2에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 23.0 mJ/cm²의 선량에서 B.A.R.C. 패턴이 완전히 개방된 깔끔한 트렌치 간격 및 레지스트의 깔끔한 패턴을 갖는 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)을 획득하였다. 패턴 붕괴는 27.0 mJ/cm² 이하에서는 관찰되지 않았다.

[0111] **제형 및 노광 실시예 4**

[0112] PQMA/EAdMA (60/40) 공중합체 (0.658 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로헥산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.193 g), 트리에틸아미늄 3-(4-히드록시페닐)프로피오네이트 (0.210 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0194 g)를 40.74 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 17.45 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.724 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C. 용액)을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μ m 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.

[0113] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 2에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 23.0 mJ/cm²의 선량에서 B.A.R.C. 패턴이 완전히 개방된 깔끔한 트렌치 간격 및 레지스트의 깔끔한 패턴을 갖는 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)을 획득하였다. 패턴 붕괴는 27.0 mJ/cm² 이하에서는 관찰되지 않았다.

[0114] **제형 및 노광 실시예 5**

[0115] PQMA/AdOMMA/EAdMA (55/20/25) 삼원공중합체 (0.146 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로헥산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.045 g), 트리헥실아미늄 4-히드록시페닐아세테이트 (0.076 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0031 g)를 13.64 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 5.85 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.247 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C. 용액)을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μ m 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.

[0116] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 2에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 23.0 mJ/cm²의 선량에서 B.A.R.C. 패턴이 완전히 개방된 깔끔한 트렌치 간격 및 레지스트의 깔끔한 패턴을 갖는 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)을 획득하였다. 패턴 붕괴는 27.0 mJ/cm² 이하에서는 관찰되지 않았다.

[0117] **제형 및 노광 실시예 6**

[0118] PQMA/AdOMMA/EAdMA (55/20/25) 삼원공중합체 (0.164 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로헥산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.051 g), 트리에틸아미늄 4-히드록시페닐아세테이트 (0.051 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0035 g)를 13.64 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 5.85 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.247 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C. 용액)을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μ m 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.

- [0119] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 2에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 23.0 mJ/cm^2 의 선량에서 B.A.R.C. 패턴이 완전히 개방된 깔끔한 트렌치 간격 및 레지스트의 깔끔한 패턴을 갖는 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)을 획득하였다. 패턴 붕괴는 27.0 mJ/cm^2 이하에서는 관찰되지 않았다.
- [0120] **제형 및 노광 실시예 7**
- [0121] PQMA/EAdMA (60/40) 공중합체 (0.2258 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로hex산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.0634 g), 3-히드록시페닐-N,N-디메틸아미늄 4-히드록시페닐아세테이트 (0.0745 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0064 g)를 13.57 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 5.81 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.241 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C. 용액)을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μm 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.
- [0122] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 1에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 20.0 mJ/cm^2 의 선량에서 B.A.R.C. 패턴이 완전히 개방된 깔끔한 트렌치 간격 및 레지스트의 깔끔한 패턴을 갖는 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)을 획득하였다. 패턴 붕괴는 27 mJ/cm^2 이하에서는 관찰되지 않았다.
- [0123] **제형 및 노광 실시예 8**
- [0124] PQMA/AdOMMA/EAdMA (55/20/25) 삼원공중합체 (0.171 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로hex산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.050 g), 비스(3-히드록시페닐-N,N-디메틸아미늄)말로네이트 (0.044 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0050 g)를 13.64 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 5.84 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.25 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C. 용액)을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μm 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.
- [0125] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 2에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 23.0 mJ/cm^2 의 선량에서 B.A.R.C. 패턴이 완전히 개방된 깔끔한 트렌치 간격 및 레지스트의 깔끔한 패턴을 갖는 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)을 획득하였다. 패턴 붕괴는 27.0 mJ/cm^2 이하에서는 관찰되지 않았다.
- [0126] **제형 및 노광 실시예 9**
- [0127] PQMA/AdOMMA/EAdMA (55/20/25) 삼원공중합체 (0.160 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로hex산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.049 g), 3-히드록시페닐-N,N-디메틸아미늄 4-히드록시페닐아세테이트 (0.057 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0047g)를 13.63 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 5.84 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.25 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C. 용액)을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μm 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.
- [0128] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 2에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 23.0 mJ/cm^2 의 선량에서 B.A.R.C. 패턴이 완전히 개방된 깔끔한 트렌치 간격 및 레지스트의 깔끔한 패턴을 갖는 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)을 획득하였다. 패턴 붕괴는 27.0 mJ/cm^2 이하에서는 관찰되지 않았다.
- [0129] **제형 및 노광 실시예 10**
- [0130] PQMA/EAdMA (60/40) 공중합체 (0.232 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로hex산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.068 g), 비스(3-히드록시페닐-N,N-디메틸아미늄)말로네이트 (0.0530 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0068 g)를 13.58 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 5.81 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.241 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 감광성 반사 방지 조성물을 형성하였다. 상기 B.A.R.C. 용액을 0.2 μm 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.
- [0131] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 1에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 20.0 mJ/cm^2 의 선량에서 B.A.R.C. 패턴이 완전히 개방된 깔끔한 트렌치 간

격 및 레지스트의 깔끔한 패턴을 갖는 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)을 수득하였다. 패턴 붕괴는 27 mJ/cm^2 이하에서는 관찰되지 않았다.

[0132] **제형 및 노광 실시예 11**

[0133] PQMA/EADMA (60/40) 공중합체 (0.215 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로헥산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.063 g), 3-히드록시페닐-N,N-디메틸아미늄 4-히드록시페닐아세테이트 (0.0745 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0064 g)를 13.58 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 5.81 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.241 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 감광성 반사 방지 조성물을 형성하였다. 상기 B.A.R.C. 용액을 0.2 μm 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.

[0134] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 1에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 20.0 mJ/cm^2 의 선량에서 B.A.R.C. 패턴이 완전히 개방된 깔끔한 트렌치 간격 및 레지스트의 깔끔한 패턴을 갖는 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)을 수득하였다. 패턴 붕괴는 27 mJ/cm^2 이하에서는 관찰되지 않았다.

[0135] **제형 및 노광 실시예 12**

[0136] PQMA/EADMA (60/40) 공중합체 (0.232 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로헥산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.0683 g), 비스(3-히드록시페닐-N,N-디메틸아미늄) 말로네이트 (0.0525 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0068 g)를 13.58 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 5.81 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.241 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C. 용액)을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μm 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.

[0137] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 1에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 20.0 mJ/cm^2 의 선량에서 B.A.R.C. 패턴이 완전히 개방된 깔끔한 트렌치 간격 및 레지스트의 깔끔한 패턴을 갖는 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)을 수득하였다. 패턴 붕괴는 27 mJ/cm^2 이하에서는 관찰되지 않았다.

[0138] **제형 및 노광 실시예 13**

[0139] 4-히드록시스티렌/메틸메타크릴레이트 (55/45) 공중합체 (0.110 g), 4-히드록시스티렌/메틸메타크릴레이트 (30/70) 공중합체 (0.090 g), 테트라메톡시메틸글리콜루틸 (0.06 g), 및 트리에틸아미늄 4-히드록시벤젠술포네이트 (0.05 g)를 9.825 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 4.25 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 및 0.475 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 감광성 반사 방지 조성물을 형성하였다. 상기 B.A.R.C. 용액을 0.2 μm 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.

[0140] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 실시예 1에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 25.5 mJ/cm^2 의 선량에서 B.A.R.C. 필름 상에서 깔끔한 80 nm 포토레지스트 라인(1:1)을 수득하였다. B.A.R.C. 필름은 수성 알칼리 현상제를 이용한 현상 후 제거되지 않았다.

[0141] **제형 및 노광 실시예 14**

[0142] 4-히드록시스티렌/메틸메타크릴레이트 (55/45) 공중합체 (0.110 g), 4-히드록시스티렌/메틸메타크릴레이트 (30/70) 공중합체 (0.090 g), 테트라메톡시메틸글리콜루틸 (0.06 g), 및 3-히드록시페닐-N,N-디메틸아미늄 4-히드록시벤젠술포네이트 (0.05 g)를 9.825 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 4.25 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 및 0.475 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 감광성 반사 방지 조성물을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μm 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.

[0143] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 실시예 1에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 25.5 mJ/cm^2 의 선량에서 B.A.R.C. 필름 상에서 깔끔한 80 nm 포토레지스트 라인(1:1)을 수득하였다. B.A.R.C. 코팅은 수성 알칼리 현상제로 현상되지 않았다.

[0144] **제형 및 노광 실시예 15**

[0145] 4-히드록시스티렌/9-안트라센메틸메타크릴레이트 (80/20) 공중합체 (0.2509 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로헥

산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.0634 g), 트리에틸아미늄 4-히드록시페닐아세테이트 (0.0304 g) 및 트리페닐술포늄 트리플로로메탄술포네이트 (0.0157 g)를 15.9233 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 7.3875 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 1.1687 g의 γ -발레로락톤 및 0.7704 g의 에틸 락테이트의 혼합물에 용해시켜 감광성 반사 방지 조성물을 형성하였다. 상기 B.A.R.C. 용액을 0.2 μm 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.

[0146] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 핫플레이트에서 180℃에서 60초 동안 가열하여 약 600 Å의 필름 두께를 제공하였다. B.A.R.C. 웨이퍼를 용매로 예비 습윤시키고, 상업적으로 입수 가능한 248 nm 포토레지스트로 코팅하고, 핫플레이트에서 95℃에서 90초 동안 가열하여 약 200 nm의 필름 두께를 제공하였다. 코팅된 웨이퍼를 마스크를 통한 이미징식 노광을 위하여 캐논(Canon) FPA3000EX5 248 nm 스테퍼(stepper)를 사용하여 노광시킨다. 그 후, 노광된 웨이퍼를 105℃에서 90초 동안 노광 후 베이킹하고, 이어서 AZ[®] 300 MIF 현상제(미국 뉴저지주 서머빌 마이스터 애비뉴 70 소재의 에이제트 일렉트로닉 머티리얼즈 유에스에이 코포레이션으로부터 입수 가능한 2.38 중량% TMAH 수성 용액)를 사용하여 23℃에서 60초간 퍼들 현상시켰다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 현상된 포토레지스트 및 B.A.R.C. 패턴을 관찰할 수 있다.

[0147] 비교예 1

[0148] PQMA/EADMA (60/40) 공중합체 (0.2394 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로헥산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.0718 g), 비스(트리에틸아미늄)말로네이트 (0.0438 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0050 g)를 13.57 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 5.81 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.241 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C. 용액)을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μm 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다. 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 1에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 패턴을 검사하였지만, 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)은 스کم(scum)을 나타냈으며, B.A.R.C.는 인쇄를 위한 선량 (20 mJ/cm²)에서 완전히 용해되는 것은 아니었다.

[0149] 비교예 2

[0150] PQMA/EADMA (60/40) 공중합체 (0.2244 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로헥산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.0673 g), (트리에틸아미늄)페닐아세테이트 (0.0635 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0047 g)를 13.57 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 5.81 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.241 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C. 용액)을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μm 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다. 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 1에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 패턴을 검사하였지만, 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)은 스کم을 나타냈으며, B.A.R.C.는 인쇄를 위한 선량 (20 mJ/cm²)에서 완전히 용해되는 것은 아니었다.

[0151] 비교예 3

[0152] PQMA/EADMA (60/40) 공중합체 (0.2336 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로헥산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.0701 g), 비스(트리에틸아미늄)테레프탈레이트 (0.0514 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0049 g)를 13.58 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 5.82 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.241 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C. 용액)을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μm 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다. 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 2에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 패턴을 검사하였지만, 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)은 푸팅(footing)을 나타냈으며, B.A.R.C.는 인쇄를 위한 선량 (23 mJ/cm²)에서 완전히 용해되는 것은 아니었다.

[0153] 비교예 4

[0154] PQMA/EADMA (60/40) 공중합체 (0.2331 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로헥산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.0699 g), 비스(트리에틸아미늄) 시클로헥산-3,4-디카르복실레이트 (0.0521 g) 및 비스[트리스(4-비닐옥시에톡시페닐)술포늄]퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0049 g)를 13.58 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 5.82 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 0.241 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C. 용액)을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μm 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다. 상기 B.A.R.C. 용액을

규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 2에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 패턴을 검사하였지만, 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)은 푸팅을 나타냈으며, B.A.R.C.는 인쇄를 위한 선량 (23 mJ/cm^2)에서 완전히 용해되는 것은 아니었다.

[0155] **비교예 5**

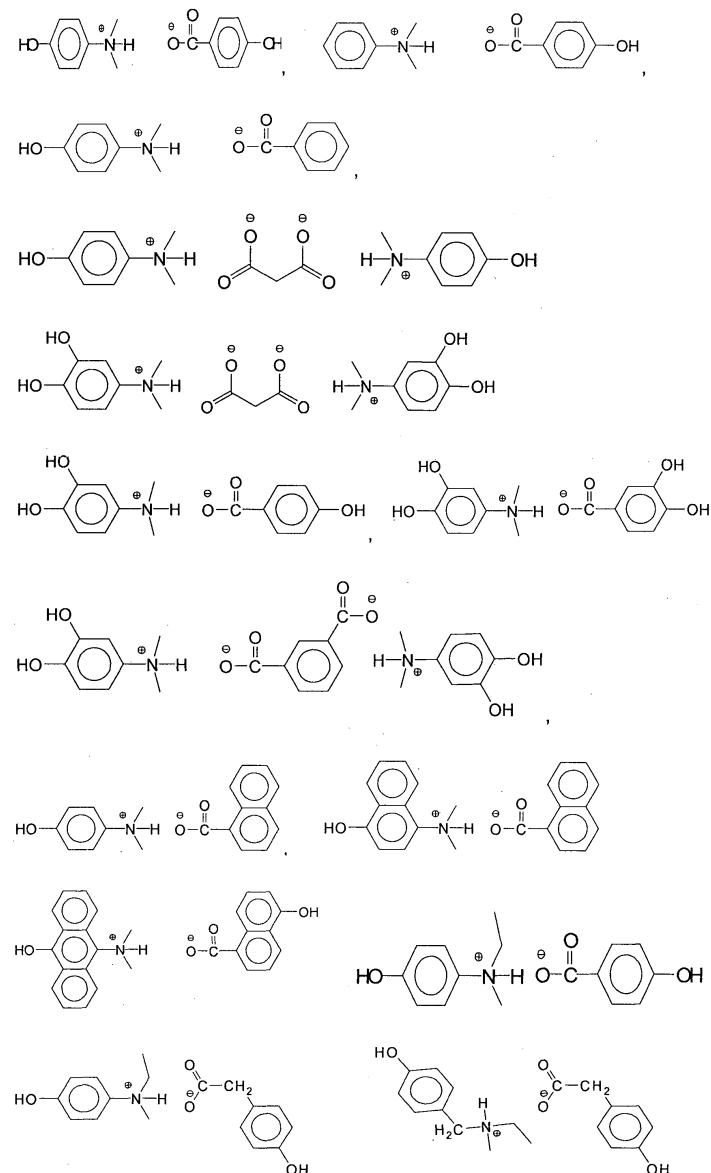
[0156] PQMA/EAdMA (60/40) 공중합체 (0.209 g), 트리스(비닐옥시부틸)시클로hex산 1,2,4-트리카르복실레이트 (0.0558 g), 비스(트리에틸아미늄)말로네이트 (0.0323 g) 및 비스(트리페닐술포늄)퍼플루오로부탄디술포네이트 (0.0023 g)를 24.68 g의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 및 0.0203 g의 γ -발레로락톤의 혼합물에 용해시켜 반사 방지 조성물(B.A.R.C. 용액)을 형성하였다. 상기 용액을 0.2 μm 마이크론 필터를 통하여 여과시켰다.

[0157] 상기 B.A.R.C. 용액을 규소 웨이퍼 상에 코팅하고, 제형 및 노광 실시예 1에 설명한 바와 같이 프로세싱하였다. 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 패턴을 검사하였지만, 125 nm 포토레지스트/B.A.R.C. 라인(1:1)은 스컴을 나타냈으며, B.A.R.C.는 인쇄를 위한 선량 (20 mJ/cm^2)에서 완전히 용해되는 것은 아니었다.

도면

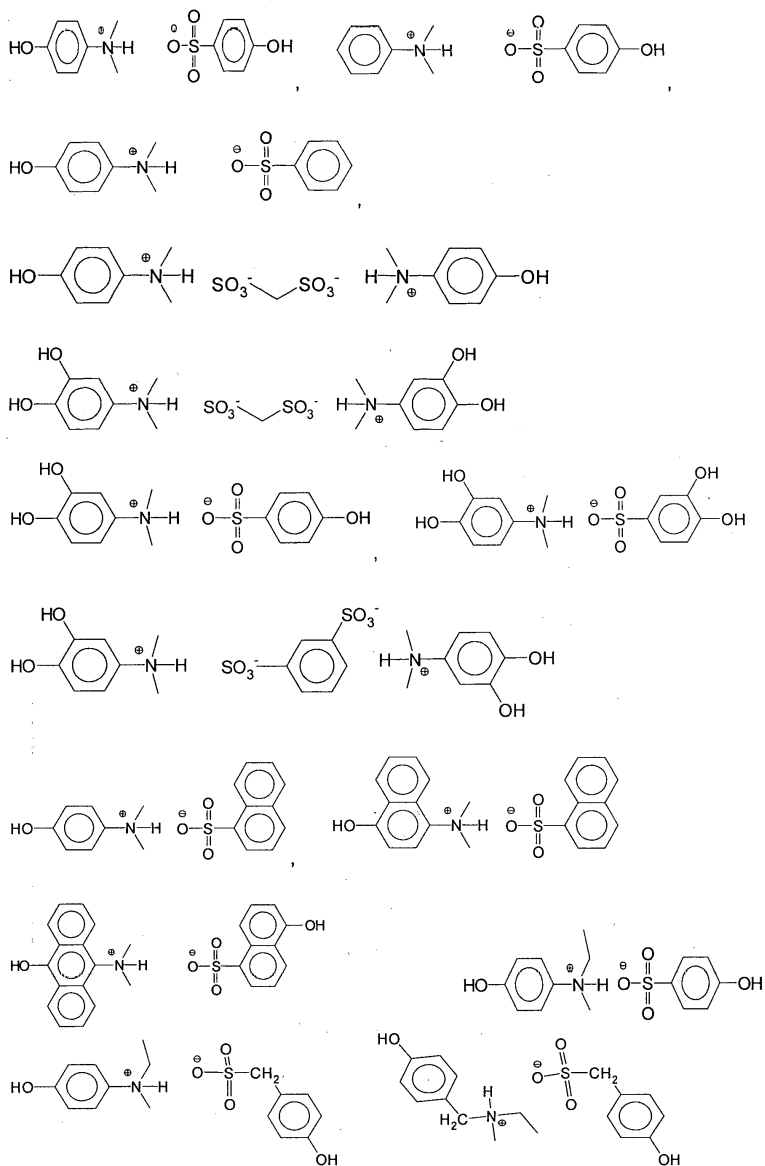
도면1

카르복실레이트 첨가제의 예



도면2

술포네이트 첨가제의 예



도면3

중합체의 예

