

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
G03C 1/492

(11) 공개번호 특2001-0031185  
(43) 공개일자 2001년04월16일

(21) 출원번호 10-2000-7004121  
(22) 출원일자 2000년04월17일  
    번역문제출일자 2000년04월17일  
(86) 국제출원번호 PCT/US1998/22143 (87) 국제공개번호 W0 1999/21058  
(86) 국제출원출원일자 1998년10월20일 (87) 국제공개일자 1999년04월29일  
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크  
스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크  
모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴  
국내특허 : 캐나다 중국 일본 대한민국 싱가포르

(30) 우선권주장 8/954,425 1997년10월20일 미국(US)  
(71) 출원인 브루어 사이언스 인코퍼레이티드 브루어 테리 엘.  
미국 미주리 롤라 브루어 드라이브 2401  
(72) 발명자 샤오자이  
미국미주리65401롤라맥파랜드드라이브25  
헤스터콜린  
미국미주리65401롤라피.오.박스1585  
플레이모토니디.  
미국미주리65559세인트제임즈박스3257루트3  
브루어테리엘.  
미국미주리65401롤라박스297루트2  
(74) 대리인 박종혁, 장용식

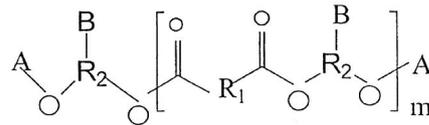
심사청구 : 없음

(54) 다층 포토레지스트 공정에 사용하기 위한 열경화성폴리에스테르 반사방지 코팅

요약

높은 광학밀도, 신속한 플라즈마 에치 속도, 바람직한 코팅 용매에서 높은 용해도, 및 용액에서 개선된 안정성을 보이는 열경화성, 바닥-도포된 폴리머 반사방지 코팅이 개시된다. 이 신규한 반사방지 코팅의 주성분은 하나 이상의 이작용성 지방족 카르복실산과 화학량론적으로 과량의 이- 및/또는 삼작용성 지방족 일차알코올과의 반응에 의해 생산된 폴리에스테르 수지이고, 이때 디카르복실산중의 적어도 하나는 반응성 메틸렌기를 포함한다. 생성하는 폴리에스테르 수지 반응생성물은 흡광기를 수지위에 존재하는 반응성 메틸렌기(존재하는 경우) 및/또는 히드록시기의 몇몇 또는 전부에 붙임으로써 더욱 변형된다. 염료-부착된 폴리에스테르 수지는 아미노플라스트 교차결합제 및 적절한 용매계 중의 산 촉매와 조합함으로써 최종 반사방지 코팅을 형성한다.

대표도



여기서  $1 \leq m \leq 100$  이고;

$R_1$ 은 2가 유기 라디칼이고;

$R_2$ 는 2가 또는 3가의 유기 라디칼이고;

$R_2$ 가 2가일때,  $B = -H$  이고,  $R_2$ 가 3가일때

$B$ 는  $-OH$ 또는  $-O-A$ 이고; 그리고

$A$ 는  $-H$ 또는  $-CO-R_3$ 이고  $R_3$ 는 다음 빛의 파장:

193nm, 248nm, 365nm, 및 436nm 중의 하나 이상에서 또는 근처에서 광학 출광성을 제공하는 방향족 유기 라디칼이다.

색인어

열경화성, 폴리에스테르, 반사방지 코팅, 다층 포토레지스트.

영세서

기술분야

본 발명은 다층 포토레지스트계에 사용되는 바닥층, 열경화성 폴리머 반사방지 코팅, 특히 플라즈마 에치 속도, 광학밀도, 바람직한 코팅 용매에서 용해도, 특징 커버리지, 및 저장 안정성에서 개선점을 가지는 코팅에 관련된다.

배경기술

마이크로리소그래피 공정에서 좋은 임계치수(critical dimension, CD) 제어를 얻기위한 바닥층 폴리머 반사방지 코팅의 효율성이 잘 정립되어 있다(미국 특허 제 4,910,122호). 장치 최소배선폭이 이제 서브-0.5 치수 체제로 감소함에 따라, 포토레지스트 층 내에서 정재파 형성을 막고, 마이크로일렉트로닉 기판에서 후방산란된 빛을 제거하고, 그리고 스윙 곡선 진폭을 감소시키는 그러한 반사방지 코팅을 사용하는 것이 꼭 필요하게 되었다.

현재의 바닥층 폴리머 반사방지 코팅 기술은 서브-0.5 마이크로론 최소배선폭을 생산하는데 있어 심한 제한을 가지고 있다. 가장 현저하게, 열경화성 반사방지 코팅(참고문헌으로서 여기에 반영된 미국특허 제 5,234,990호, 5,294,680호, 및 5,532,332호)과 가로누운 포토레지스트층 사이의 혼합은 단면에서 보았을 때 패턴화된 특징의 기저에 식별할수 있는 변형을 일으킨다. 이러한 변형의 크기가 극히 작은 최소배선폭 때문에 이제 중요하게 되었고, 선모양(line shape)에서 어떤 그러한 변형은 장치 제조에서 받아들일 수 없게 만든다.

포토레지스트 층과의 혼합에 더 높은 저항을 나타내는 열경화성 반사방지 코팅은 열가소성 반사방지 코팅의 제한을 극복하기 위해 최근에 도입되었다. 참고문헌으로써 여기에 반영된 본 발명자들의 함께 계류 중인 미국특허출원 제 08/517,089호, 발명의 명칭: 열경화성 반사방지 코팅 및 방법은 울리고머의, 히드록시-작용성 수지; 아미노플라스트 교차결합제; 양성자산 촉매; 및 적절한 용매 비히클(여기서 히드록시-작용성 수지는 페놀 또는 카르복실산 염료와 3에서 10개의 에폭시 작용기를 가지는 저분자량 에폭시 수지와 반응 생성물이다) 로 주로 이루어진 열경화성 반사방지 코팅을 기술한다. 코팅은 150°C 이상의 온도에서 30 내지 120초 동안 베이킹함으로써 경화된다.

본 발명자들의 함께 계류중인 미국특허출원 제 08/517,089호에 개시된 열경화성 반사방지 코팅의 경화 메커니즘은 참고문헌으로써 여기에 반영된 미국특허 제 3,744,904호, 제 4,149,888호, 제 4,316,940호, 제 4,341,859호, 제 4,478,932호, 제 4,518,676호, 제 4,734,444호, 제 5,034,304호, 및 제 5,376,504호에 기술된 것과 같은 아미노플라스트-함유 산업용 코팅 및 포토레지스트의 것과 유사한 교차결합 메커니즘을 가지고 있다. 그러나 이러한 종래의 산업용 코팅 또는 포토레지스트 조성물 어느것도 반사방지 코팅을 사용하는데 있어, 특히 0.05-0.20 마이크로론의 전형적인 반사방지 코팅 두께에서 충분한 광 감쇠를 제공하는 것과 관련해 요건을 충족시키지 못했음을 주목해야만 한다.

비록 저분자량 에폭시 수지로부터 유도된 염료-부착된 열경화성 반사방지 코팅이 많은 예상치 못한 이점들을 제공하지만 결점도 있다. 그러한 결점의 하나가 비록 이 문제를 종종 적절한 조제물 변화에 의해 바로잡을 수 있을지라도, 실리콘 디옥사이드, 실리콘 니트ريد, 및 이온 이식된 마이크로일렉트로닉 기판 위에 디웨팅하는 경향이다. 더욱 심각한 결점은 반사방지 코팅층에의 플라즈마 에칭 이미지에서 일어난다. 예를들면, 본 발명자들의 함께 계류중인 출원의 하나의 바람직한 원자외선 실시예에 있어, 산소

플라즈마 에칭은 미국특허 제 5,234,990호에 기술된 열가소성 폴리아릴에테르술폰 반사방지 코팅보다 1.25배보다 빠르지 않은 속도로 진행한다. 폴리아릴에테르술폰 반사방지 코팅은 원자외선 포토레지스트보다 더 느리게 에칭하는 것으로 일반적으로 알려져 있으므로 이는 함께 계류중인 출원에 기술된 열경화성 반사방지 코팅이 패턴 이전 단계동안에 포토레지스트와 근사적으로 동일한 속도로 에칭할 것임을 암시한다. 반사방지 코팅층 두께는 전형적으로 0.05-0.10 마이크로론이므로, 플라즈마 에치 과정이 크게 비등방성이 아닌 상당한 네거티브 에치 바이어스가 0.30 마이크로 이하의 레지스트 최소배선폭에서 관찰될 수 있다.

고분자량 아크릴 폴리머로부터 유도된 신속하게 에칭하는, 열경화성 반사방지 코팅이 개시되어왔다. 예를들면, 유럽특허출원 제 92118070.9호는 염료-부착된 아크릴 코폴리머 및 아미노플라스트 교차결합제를 포함하는 반사방지 코팅 조성물을 기술한다. 그러나 그러한 시스템의 광학밀도, 혹은 흡광력은 높은 수준의 염료 부착에서 폴리머 불용성에 의해 제한된다. 이것은 중간 파장-자외선 영역(mid-ultraviolet)에서 알려진 염료 구조들이 작은 흡광성을 가지고 있고 효과적인 필름 광학밀도를 얻기 위해서는 고농도로 존재해야만 하기 때문에 중간 파장-자외선 반사방지 코팅에 있어 결정적인 제한이다.

유럽특허출원 제 93305124.3호는 그밖에 하나 이상의 글리시딜 작용을 가지는 적어도 하나의 화합물(보통은 폴리머 또는 올리고머), 적어도 하나의 페놀성 안트라센 염료, 그리고 이들 화합물을 용해시킬 수 있는 용매를 포함하는 열경화성 반사방지 코팅을 개시한다. 그러나, 앞에서 논의한 아미노플라스트-함유 반사방지 코팅 조성물과는 달리, 표제 조성물은 코팅을 불용해화시키기 위해 고온에서 수분간 가열해야만 한다. 이러한 긴 경화 사이클은 웨이퍼 생산량을 감소시키고 과정을 일반적으로 제조자에게 수용할 수 없게 만든다. 게다가 표제 반사방지 코팅의 제조, 특히 페놀성 안트라센 염료 성분의 제조는 많은 단계를 포함하고 코팅이 너무 비싸 실용적 기초에서 생산 및 사용할 수 없게 만든다.

미국특허 제 5,597,868호는 193nm 포토리소그래피에서 유사한 열경화성 반사방지 코팅을 개시한다. 노박 수지 같은 폴리페놀 염료는 펜단트 에폭시드 작용기를 가지는 아크릴 폴리머와 조합된다. 코팅을 가열하는 것은 염료의 페놀성 히드록실기와 폴리머의 에폭시드기 사이의 열경화성 반응을 일으킨다. 그러나 거기서 청구되듯이 경화과정은 효과적이기 위해 170°C보다 훨씬 높은 온도에서 10분이상 진행되어야 한다.

**본 발명의 요약**

종래 기술의 결점을 해소하는 신규한 열경화성 반사방지 코팅 조성물 및 이를 사용하는 방법을 제공하는 것이 따라서 본 발명의 주요한 목적이다.

다음의 바람직한 성질을 유지하면서 저분자량의 에폭시 수지로부터 유도된 염료-부착된 열경화성 반사방지 코팅에 대한 플라즈마 에치 속도를 개선하는 것이 본 발명의 구체적인 목적이다:

- 빠른 경화 속도;
- 높은 수준의 염료 부착에서도 바람직한 코팅 용매에의 적당한 용해도;
- 실온에서 긴 저장수명;
- 포토레지스트와의 혼합에 대한 높은 저항성;
- 쉬운 화학적 변형을 통한 관심있는 어떤 원하는 주 노광파장에서 높은 광학밀도; 그리고
- 합리적 비용.

저분자량 에폭시 수지로부터 유도된 염료-부착된 열경화성 반사방지 코팅과 비교해 우수한 웨팅 및 특징 커버리지를 얻는 것 또한 본발명의 구체적 목적이다.

개선된 열경화성 반사방지 코팅 조성물은 주로 1) 아미노플라스트 교차결합제와의 반응을 위한 적절한 작용기를 가지는 염료-부착된, 지방족 폴리에스테르 수지; 2) 다작용성 아미노플라스트(또는 반응적으로 당량인) 교차결합제, 및 3) 양성자산 촉매로 이루어지며, 이 모두는 적절한 용매 비히클에 용해되어 있다. 조성물은 반도체 기판위에 도포되며 그다음 중간- 및/또는 원자외선 노광 파장에서 높은 광학밀도, 실온에서 긴 저장수명, 훌륭한 특징 커버리지, 및 신속한 플라즈마 에칭 특성을 나타내는 교차결합된 코팅을 형성하기 위해 전형적으로 60초동안 가열된다. 개선된 에치 속도 및 특징 커버리지 성질은 반사방지 코팅의 부피를 구성하는 염료-부착된 폴리에스테르 수지 성분의 높은 지방족 함량 및 높은 산소 함량으로부터 나온다.

**발명의 상세한 설명**

본 발명의 열경화성 반사방지 코팅 조성물은 바람직하게 다음을 포함한다:

- a) 하나 이상의 이작용성 지방족 카르복실산과 화학양론적으로 과량의 이- 및/또는 삼작용성 지방족 일차 알코올의 반응에 의해 생산된, 필수인 반응성 히드록시기를 함유하는 폴리에스테르 수지, 여기서 디카르복실산의 적어도 하나는 반응성 메틸렌기(-CH<sub>2</sub>-)를 바람직하게 함유하고, 생성하는 폴리에스테르 반응생성물은 폴리에스테르 구조에 필수인 반응성 메틸렌기 및/또는 히드록시기들의 몇몇 또는 모두에 흡광기를 부착함으로써 더욱 변형된다;
- b) 멜라민, 우레아, 벤조구안아민, 또는 글리콜우릴로부터 유도된 알킬화된 아미노플라스트 교차결합제;
- c) 양성자산 촉매(경화용);
- d) 적어도 20 무게% 알코올을 포함하는 낮은 내지 중간 비점(70°C-180°C)의 알코올-함유 용매계.

조성물의 성분

1. 폴리에스테르 수지 및 염료 그래프트 치환체

신규한 반사방지 코팅 조성물에서 염료-부착된 폴리에스테르 수지 성분의 일반 구조가 도1에서 설명된다. 폴리에스테르 수지의 디카르복실산 구성물[H<sub>2</sub>OC-R<sub>1</sub>-COOH]은 비록 다수의 지방족 함량을 가지는 디카르복실산이 반사방지 코팅에 신속한 플라즈마 에치 속도를 부과하는데 바람직할지라도 사실상 알킬, 시클로알킬, 헤테로알킬, 알케닐, 아릴, 헤테로시클릭, 또는 폴리시클릭일 수 있다. 적절한 R<sub>1</sub> 라디칼 구조의 예가 도 2a, 2b, 및 2c에 보여진다. 보여진 구조중에서, n=0-2인 알킬 라디칼(각각 옥살산, 말론산, 및 숙신산에 대응하는) 및 주된 자외선 노광 파장에서 흡광성을 부여하는 펜던트 방향족 치환체(R<sub>4</sub>)를 가지는 이소부테닐 라디칼이 바람직하다. 치환된 이소부테닐 라디칼 구조는 높은 광학밀도를 가지는 반사방지 코팅을 얻는데 매우 바람직하다. 당업계에서 잘 알려져 있듯이, R<sub>5</sub>-치환된 이소부테닐 라디칼 구조를 가지는 디카르복실산은 말론산과 방향족 알데히드와의 반응 생성물이다.

193nm 및 365nm 노광 파장 도포에 있어, R<sub>4(1)</sub> 및 R<sub>4(11)</sub> 같은 R<sub>4</sub> 치환체가 바람직하다. R<sub>5</sub>가 수소 또는 m-메톡시이고 R<sub>6</sub>는 히드록시인 경우에 R<sub>4(1)</sub> 구조가 특히 바람직하다. 248nm 노광 파장 도포에 있어, R<sub>4(111)</sub> 및 R<sub>4(1V)</sub> 같은 R<sub>4</sub> 치환체가 바람직하다. 이들 중에서 R<sub>4(1V)</sub>가 특히 바람직하다.

폴리에스테르의 이작용성 [HO-R<sub>2</sub>-OH] 및/또는 삼작용성 [HO-R<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] 일차 알코올 구성물은 사실상 알킬, 시클로알킬, 알킬아릴, 또는 헤테로알킬일 수 있다. 적절한 R<sub>2</sub> 라디칼 구조의 예들이 도 3a, 3b, 및 3c에 보여진다. 이들 중에서, R<sub>2(1)</sub> 및 R<sub>2(11)</sub>(각각 트리메틸올 프로판 및 트리메틸올 에탄에 대응하는)가 신속한 플라즈마 에치 속도 및 흡광기를 부착하기 위한 다수의 히드록시 작용기를 가진 폴리에스테르를 제조하는데 있어 바람직하다.

흡광성은 폴리에스테르 수지의 주사슬에 함유된 R<sub>4</sub>-치환된 이소부테닐 라디칼 구조(만약 존재한다면)에 의해 그리고 수지 상에 존재하는 몇몇 또는 모든 히드록시 자리에서 에스테르 결합[-O-CO-R<sub>3</sub>]을 거쳐 부착된 R<sub>3</sub> 치환체에 의해 주어진다. R<sub>3</sub> 치환체는 바람직하게는 일가의, 치환된 혹은 치환되지 않은 페닐, 신나밀, (비닐)나프틸, (비닐)안트라세닐, 아크리디닐, 비페닐, 벤조페논, 또는 5-페닐펜타디에닐 라디칼이다; 적절한 구조가 도 4a 및 4b에 보여진다. 관심있는 주된 노광 파장에서 또는 근처에서 높은 흡광성을 제공하는 어느 그러한 방향족 치환체들이 유용한 염료-부착된 폴리에스테르 성분을 만들기 위해 당량적으로 사용될 수 있음이 이해되어진다. 193nm 노광 파장 도포에 있어, R<sub>3(1)</sub> 같은 R<sub>3</sub> 치환체가 바람직하다. 365nm 노광 파장 도포에 있어, R<sub>3(V11)</sub> 및 R<sub>3(IX)</sub> 같은 R<sub>3</sub> 치환체가 바람직하다. R<sub>7</sub>는 수소 혹은 m-메톡시이고 R<sub>8</sub>은 히드록시, 메톡시, N,N-디메틸아미노, 또는 N,N-디에틸아미노인 R<sub>3(V11)</sub> 구조가 특히 바람직하다. R<sub>7</sub>이 수소 또는 m-메톡시이고 R<sub>8</sub>이 히드록시인 경우에 R<sub>3(V11)</sub> 구조는 365nm 도포에서 가장 바람직하다. 248nm 노광 파장 도포에서, R<sub>3(IV)</sub>, R<sub>3(VI)</sub>, R<sub>3(VII)</sub>, 및 R<sub>3(X)</sub> 같은 R<sub>3</sub> 치환체가 바람직하다. 구조 R<sub>3(IV)</sub> 및 R<sub>3(XI)</sub>이 특히 바람직하다.

2. 산 촉매

p-톨루엔술폰산이 바람직한 산 촉매이지만 도데실벤젠술폰산, 옥살산, 프탈산, 인산, 및 이들의 혼합물 같은 다른 강한 양성자산도 적절하게 사용될 수 있다. 80g/mole 보다 훨씬 큰 화학식량을 가진 산 촉매들이 반사방지 코팅이 열적으로 경화될 때 승화를 방지하지하기 위해 바람직하다.

3. 교차결합제

신규한 반사방지 코팅은 열 도포에 의해 반도체 기관에서 경화된다. 가열은 염료-부착된 폴리에스테르 성분 위의 히드록실 치환체와 아미노플라스트 교차결합제 사이의 교차결합 반응을 유도한다. 그러한 경화 메커니즘은 종래기술로부터 잘 알려져 있다(예들들면 G.D.Thornley, 미국특허 제 4,316,940호 참고). 적절한 아미노플라스트는 글리콜우릴-포름알데히드 수지, 멜라민-포름알데히드 수지, 벤조구안아민-포름알데히드 수지, 및 우레아-포름알데히드 수지를 포함한다. 이러한 수지들의 메틸화된 및/또는 부틸화된 형태의 사용은 촉매화된 조건하에서 긴 저장수명, 약 3에서 12개월의 저장수명을 얻는데 있어 매우 바람직하다. 2 미만의 중합도를 나타내는 고도로 메틸화된 멜라민-포름알데히드 수지는 일반적으로 표제 반사방지 코팅을 제조하는 데 유용하다. 모노머의, 메틸화된 글리콜우릴-포름알데히드 수지는 화학적으로 증폭된, 산-촉매된 포토레지스트와 결합되어 사용될 수 있는 열경화성 폴리에스테르 반사방지 코팅을 제조하는데 특히 유용하다. 아미노플라스트 수지는 폴리머 히드록실 작용당 반응성 알콕시메틸 교차결합 작용의 0.20-2.00 당량을 제공하는 비율로 코팅에 바람직하게 가해진다. 히드록실당 0.50-1.50 반응성 당량을 제공하는 비율이 특히 바람직하다.

4. 용매 및 첨가제

신규한 반사방지 코팅에 대한 적절한 용매는 알코올, 에스테르, 글라임(glyme), 에테르, 고리형 케톤, 및 70°C-180°C 범위에서 끓는 이들의 혼합물을 포함한다. 특히 바람직한 용매 및 공용매는 1-메톡시-2-프로판올(PGME), 시클로헥산올, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 및 에틸 락테이트를 포함한다. PGME 및 에틸 락테이트 같은 알코올은 긴 저장수명을 빌리기 위해 코팅 용매계의 적어도 20 무게 퍼센트를 포함해야 한다.

만약 용매가 코팅품질 또는 포토레지스트 비적합성 문제를 일으키지 않는다면, 코팅은 염료-부착된 폴리머 성분의 용해도를 개선시키기 위해 γ-부티로락톤 및 테트라히드로푸르푸릴 알코올 같은 종래의 고비점 반사방지 코팅 용매 소량(총 용매의 20 무게 퍼센트까지)으로 개량될 수 있다. 3M Company's

FLUORAD<sup>®</sup> FC-171 또는 FC-430 같은 계면활성제와 글리시독시프로필 트리에톡시실란 같은 접착 촉진제가 코팅 성능을 최적화하기 위해 첨가될 수 있다.

제조방법

1. 폴리에스테르 수지 합성

첫번째 단계에서, 기본적인 폴리에스테르 수지 구조는 p-톨루엔술폰산 같은 강산 촉매의 존재중에서 높은 온도, 공비 조건하에서 디카르복실산(들)과 일차 디올 및/또는 트리올 성분을 축합함으로써 제조된다. 중합은 반응기로부터 부산물인 물을 효과적으로 제거하고 이에의해 중합도를 증대시키기위해 톨루엔이나 크실렌 같은 용매가 있는 공비 조건하에서 바람직하게 수행된다. 그러한 폴리에스테르 중합 과정은 당업계에 잘 알려져있다.[예들들면, 1)프랑스 특허 제 1,256,088호(1961), 2) 프랑스 특허 제 1,137,056호(1957), 및 3) A. Ravve, G. Pasternack, K.H. Brown, 및 S.B.Radlove, Journal of polymer science(Polymer Chemistry Edition), Vol. 11, pp.1733-1752 (1973).] 형태, H00C-R<sub>3</sub>인 모노카르복실산은 염료-부착된 폴리에스테르 구조 또는 그곳에 선구물질을 직접 형성하기 위해 최초의 중합 혼합물에 가해질 수 있다. 대안적으로, 모노카르복실산은 유사한 반응조건을 사용하는 두번째 단계에서 처음에 형성된 히드록시-작용성 폴리에스테르 수지에 부착될 수 있다.

만약 폴리에스테르가 반응성 메틸렌기, 가장 현저하게는 말론산[H00C-CH<sub>2</sub>-COOH]을 포함하는 디카르복실산으로부터 제조되었다면, 이들 자리는 [-CO-C(=R<sub>4</sub>)-CO-] 형의 흡광 구조를 형성하기 위해 방향족 알데히드와의 반응에 의해 변형될 수 있다. 변형은 알데히드 및 반응성 메틸렌 작용의 Knoevenagel 축합을 촉진시키기 위해 알칼리성 촉매 존재중의 높은 온도, 공비 조건하에서 수행된다. 피페리딘, 피리딘, 또는 두아민들의 혼합물이 바람직한 촉매들이다. 그러나, 가용성 아세테이트를 포함한 다른 유기 염기, 아미노산, 알킬아민도 기꺼이 사용될 수 있다.

동일한 조건들이 이전 단계에서 방향족 알데히드와 폴리에스테르 구조에 부착된 적절하게 반응적인 모노카르복실산을 축합시키기위해 사용될 수 있다. 예를들면, 펜단트 시아노아세틱 에스테르는 R<sub>9</sub>이 시아노기(-CN)인 경우에 R<sub>3(VI11)</sub>, R<sub>3(IX)</sub>, R<sub>3(X)</sub>, 및 R<sub>3(XI)</sub> 형의 흡광 구조를 형성하기 위해 방향족 알데히드와 축합될 수 있다.

2. 반사방지 코팅 조제물

두번째 단계에서, 염료-부착된 폴리에스테르 수지 용액은 아미노플라스트, 산 촉매, 및 계면활성제 같은 다른 첨가제와 조합되고 원하는 전제 고체 농도로 희석된다. 첨가의 순서는 일반적으로 수행에 중요하지 않다. 반사방지 코팅 용액이 1000-6000 rpm에서 30-90초 동안 스프인 코팅되고 베이킹함으로써 경화되었을 때 원하는 350-2500 Å 필름 두께를 얻기 위해서는 이 용액에서 2.5-10.0 wt% 의 전체 고체 수준이 일반적으로 필요하다.

바람직한 코팅 조성물

염료-부착된 폴리에스테르 수지, 아미노플라스트 교차결합제, 및 산 촉매의 바람직한 조성의 범위(전체 수지 고체에 기초에 wt% 로 표현됨)는 다음과 같다:

성분	유용한 범위	특히 바람직한 범위
염료-부착된 폴리에스테르 수지	50-90	60-85
아미노플라스트 교차결합제	10-50	15-35
산 촉매	0.1-10	2-5

이러한 비율로 조합되었을때 반사방지 코팅은 좋은 실온 안정성 및 150-225°C 사이의 베이킹 온도에서 빠른 경화 특성 뿐만아니라 훌륭한 레지스트 적합성, 즉, 포토레지스트와의 비혼합을 나타내었다.

사용방법

열경화성 폴리에스테르 반사방지 코팅 조성물은 모든 영역은 아니지만 넓은 스펙트럼 영역, 결정성 및 다결정성 실리콘, 실리콘 디옥사이드, 실리콘 (옥시)니트리드, 알루미늄, 알루미늄/실리콘 합금, 및 텅스텐을 포함하는 (그러나 이에 국한되지는 않는다) 반도체 기판에 효과적으로 사용될 수 있다. 반사방지 코팅은 1000-6000rpm에서 30-90초동안 스프인코팅함으로써 도포된다. 1500-4000rpm의 스프인 속도가 반도체 제조에서 보통 사용되는 6" 및 8" 기판위에 균일하고 결점없는 코팅을 얻기위해 특히 바람직하다. 그다음 스프인 코팅된 필름은 열판 또는 동등한 베이킹 장치위에서 120°C-225°C에서 30-120초동안 경화된다. 150°C-200°C의 베이킹 온도 및 45-90 초의 베이킹 시간이 포토레지스트와의 혼합에 대해 높은 저항성을 얻는데 특히 효과적이다. 최종 필름 두께는 350-2500 Å로 조절되고 더욱 바람직하게는 기판형태에 따라 500-1500 Å로 조절된다.

포토레지스트는 스프인 코팅에 의해 경화된 반사방지 코팅 위로 도포되며 그다음 원하는 마스크 패턴을 만들기 위해 부드럽게 베이킹되고, 노광되고, 현상된다. 선택적인 노광후 베이킹은 현상 전에 레지스트에 도포될 수 있다. 레지스트 패턴은 그다음 마이크로리소그래피 분야에서 유기 물질을 에칭하는데 대해 효과적이라고 알려진 다양한 기체 및 기체 혼합물, 예를들면 O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, HCF<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>, 이들의 N<sub>2</sub>, Ar, 및 He과의 혼합물 등을 사용하여 반응성 이온 에칭(건조 에칭 또는 플라즈마 에칭으로도 알려짐)에 의해 반사방지 코팅 층으로 전사된다. 반사방지 코팅 층이 에칭된 후에, 반도체 기판은 레지스트 및 반사방지 코팅에 형성된 패턴을 통해 선택적으로 에칭되고, 이식되고, 또는 침착된다. 이러한 단계가 완성되면, 레지스트 및 반사방지 코팅은 플라즈마 에칭 및/또는 액체 스트리핑 화학약품 중 용해에 의해 제거된다.

그다음 스트리핑된 기판은 새로운 가공처리 사이클을 위해 준비된다.

### 도면의 간단한 설명

도1. 반사방지 코팅 조성물의 염료-부착된 폴리에스테르 수지 성분의 일반적 구조.

도2a, 2b 및 2c. 반사방지 코팅 조성물의 염료-부착된 폴리에스테르 수지 성분에서 적절한 R<sub>1</sub> 라디칼 구조.

도3a, 3b 및 3c. 반사방지 코팅 조성물의 염료-부착된 폴리에스테르 수지 성분에서 적절한 R<sub>2</sub> 라디칼 구조.

도4a 및 4b. 반사방지 코팅 조성물의 염료-부착된 폴리에스테르 수지 성분에서 적절한 R<sub>3</sub> 치환체.

### 실시에

다음의 비제한 실시예들은 본 발명을 설명하는 것이다.

실시에 1-3은 모노머 화학량론과 반응 순서가 폴리에스테르 수지의 특성을 조작하기 위해 변형될 수 있음을 설명한다.

#### 실시에 1

A. 말론산, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄 및 시아노아세트산의 1.00:1.33:2.00 몰비율을 사용한 비-염료-부착된 폴리에스테르 수지의 두단계 제조

기계식 교반기, 질소입구, 온도계 및 물 냉각된 응축기가 씌워진 Dean-Stark 트랩이 갖춰진 250ml 둥근 바닥 플라스크를 14.04g(0.135mol)의 말론산, 21.63g(0.180mol)의 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 촉매량의 para-톨루엔술포산(pTSA) 및 100g의 톨루엔으로 채웠다. 혼합물을 환류시키고 형성된 물을 모아다. 시아노아세트산(22.97g, 0.270mol)을 50g 톨루엔의 도움으로 가했다. 혼합물을 환류시키고 형성된 물을 공비적으로(azeotropically) 제거했다. 생성하는 폴리에스테르 수지를 경사분리(decantation)에 의해 반응 혼합물로부터 분리하였다. 다음의 분자량 성질을 나타내었다: M<sub>w</sub> = 2400 및 M<sub>n</sub> = 800. 진공에서 폴리에스테르를 가열함은 분자량을 M<sub>w</sub> = 6930/M<sub>n</sub> = 1330 까지 증가시켰다.

B. 단계 A에서 제조된 생성물의 변형에 의한 염료-부착된 폴리에스테르 수지의 제조

단계 A(M<sub>w</sub>=4050)에 기술된 동일한 조성물의 반응 혼합물을 피페리딘 존재하에 3 당량의 4-히드록시-3-메톡시벤즈알데히드(바닐린)와 반응시켜 변형하였다. 생성하는 염료-부착된 수지는 오렌지-레드색이었다.

#### 실시에 2

A. 말론산, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄 및 시아노아세트산의 1:1.48:2.44 몰비율을 사용한 비-염료-부착된 폴리에스테르 수지의 두단계 제조

기계식 교반기, 질소입구, 온도계 및 물 냉각된 응축기가 씌워진 Dean-Stark 트랩이 갖춰진 250ml 둥근 바닥 플라스크를 7.03g(0.0676mol)의 말론산, 12.04g(0.100mol)의 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 촉매량의 pTSA 및 50g의 톨루엔으로 채웠다. 혼합물을 환류시키고 형성된 물을 공비적으로 제거했다. 시아노아세트산(14.05g, 0.165mol)을 50g 톨루엔의 도움으로 가했다. 혼합물을 환류시키고 형성된 물을 공비 증류에 의해 제거했다. 냉각되었을때 폴리에스테르 수지를 반응혼합물로부터 점성 오일로서 분리했다.

B. 단계 A에서 제조된 생성물의 변형에 의한 염료-부착된 폴리에스테르 수지의 제조

반사방지 코팅 용도에 적합한 염료-부착된 폴리에스테르 수지를 피페리딘 존재하에 바닐린과 단계 A의 반응 혼합물을 축합시킴으로써 제조하였다. 생성물은 오렌지-레드색이었다.

#### 실시에 3

A. 말론산, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄 및 시아노아세트산의 1:1.48:2.46 몰비율을 사용한 비-염료-부착된 폴리에스테르 수지의 한단계 제조

기계식 교반기, 질소입구, 온도계 및 물 냉각된 응축기가 씌워진 Dean-Stark 트랩이 갖춰진 250ml 둥근 바닥 플라스크를 7.03g(0.0676mol)의 말론산, 12.04g(0.100mol)의 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 14.08g(0.166mol)의 시아노아세트산, 촉매량의 pTSA 및 60g 톨루엔으로 채웠다. 혼합물을 환류시키고 형성된 물을 공비적으로 제거했다. 폴리에스테르 수지를 반응 혼합물로부터 점성 오일로서 분리했다.

B. 단계 A에서 제조된 생성물의 변형에 의한 염료-부착된 폴리에스테르 수지의 제조

반사방지 코팅 용도에 적당한 염료-부착된 폴리에스테르 수지를 피페리딘 존재하에 바닐린과 단계 A의 반응 생성물을 축합시킴으로써 제조하였다. 후자는 축합반응을 시작하기 전에 최초의 반응 혼합물로부터 분리되지 않았다. 생성물은 오렌지-레드색이었다.

#### 실시에 4

A. 말론산과 에틸렌 글리콜 1:1.15의 몰비율을 사용한 선형 폴리에스테르 수지의 제조

기계식 교반기, 질소입구, 온도계 및 물 냉각된 응축기가 씌워진 Dean-Stark 트랩이 갖춰진 250ml 둥근 바닥 플라스크를 26.0g의 말론산, 17.81g의 에틸렌 글리콜, 촉매량의 pTSA 및 200g의 톨루엔으로 채웠다. 혼합물을 환류시켰다. 형성된 물을 연속적으로 제거하여 축합반응을 촉진시켰다.

B. 단계 A에서 제조된 생성물의 변형에 의한 염료-부착된 폴리에스테르 수지의 제조

단계 A에서 제조된 폴리에스테르 수지 7.16g에 바닐린(7.61g), 톨루엔(60g), 및 촉매량의 피페리딘을 가했다. 반응혼합물을 환류시키고 형성된 물을 모았다. 생성하는 염료-그래프트된 폴리에스테르를 경사 분리에 의해 톨루엔 혼합물로부터 쉽게 분리했다. 생성물은 335nm에서 자외선 흡수 피크를 나타내었다.

실시에 5

일련의 염료-부착된 폴리에스테르를 다른 방향족 알데히드가 부분적으로 또는 완전히 바닐린으로 치환되는 것을 제외하고는 실시예 4에서와 동일한 반응 조건을 사용하여 제조하였다. 반응에 사용된 알데히드(들) 및 반응물들의 몰비율을 다음 표에 요약하였다. 결과는 하나의 비-염료-부착된 폴리에스테르 구조가 쉽게 변형되어 여러 자외선광 흡수 성질을 가진 수지 생성물을 얻을 수 있음을 나타낸다.

알데히드(들)	알데히드들의 몰비율	폴리에스테르 흡수 최대값(NM)
4-히드록시벤즈-알데히드	1	325
4-(N,N-디메틸아미노)-벤즈알데히드	1	380
4-(N,N-디에틸아미노)-벤즈알데히드	1	380
4-(N,N-디메틸아미노)-벤즈알데히드/바닐린	0.5/0.5	380/360
4-(N,N-디메틸아미노)-벤즈알데히드/바닐린	0.68/0.32	385
4-(N,N-디메틸아미노)-벤즈알데히드/바닐린	0.6/0.4	—
4-(N,N-디에틸아미노)-벤즈알데히드/바닐린	0.6/0.4	390
4-(N,N-디에틸아미노)-벤즈알데히드/바닐린	0.9/0.1	390

실시에 6

삼작용성 알코올을 사용하였을 때 폴리에스테르 생성물의 겔화를 피하기 위해 디카르복실산에 대한 나머지 성분들의 비율이 정확하게 선택되어야 하는지를 알아보기 위해 실시예 1A에 기술된 조건을 사용하여 말론산, 에틸렌글리콜, 및 트리메틸올프로판으로부터 일련의 삼원혼성폴리에스테르(terpolyester)를 제조하였다. 결과를 다음 표에 요약하였다.

사용된 반응물의 몰수			
말론산	에틸렌 글리콜	TMOP★	생성물 결과
1.0	0	1.48	가용성
1.0	0	1.33	가용성
1.0	0.5	0.5	겔화
1.0	0.7	0.3	겔화
1.0	0.9	0.1	가용성
1.0	0.9	0.2	가용성
1.0	0	1.33	가용성
1.0	0	1.48	가용성

★트리메틸올프로판

실시에 7

A. 말론산 및 1,4-시클로헥산디메탄올로부터 비-염료-부착된 폴리에스테르 수지의 제조

기계식 교반기, 질소입구, 온도계 및 물 냉각된 응축기가 씌워진 Dean-Stark 트랩이 갖춰진 250ml 둥근 바닥 플라스크를 6.5g의 말론산, 9.20g의 1,4-시클로헥산비스메탄올 및 촉매량의 pTSA 및 65g의 톨루엔으로 채웠다. 혼합물을 환류시키고 부산물인 물을 공비적으로 제거하여 선형 폴리에스테르 수지를 형성하였다.

B. 단계 A에서 제조된 생성물의 변형에 의한 염료-부착된 폴리에스테르 수지의 제조

단계 A에 기술된 폴리에스테르 수지의 4.24g에, 3.04g 바닐린, 촉매량의 피페리딘, 및 60g의 톨루엔을 가하였다. 혼합물을 가열하여 환류시키고 형성된 물을 공비 증류에 의해 제거하여, 경사분리에 의해 반응혼합물로부터 분리되는 오렌지-레드 수지 생성물을 생성하였다.

실시에 8

A. 옥살산, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄 및 시아노아세트산 및 바닐린 과의 연속된 반응으로부터 폴리에스테르 수지의 제조

기계식 교반기, 질소입구, 온도계 및 물 냉각된 응축기가 씌워진 Dean-Stark 트랩이 갖춰진 250ml 둥근 바닥 플라스크를 6.00g의 옥살산, 11.87g의 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄 및 촉매량의 pTSA 및 50g의 톨루엔으로 채웠다. 혼합물을 환류시키고 부산물인 물을 중합을 완결시키기위해 공비 증류에 의해 제거했다. 시아노아세트산(13.87g) 및 40g 톨루엔을 형성된 수지에 가하고 혼합물을 공비적으로 제거되는 형성된 물과 함께 환류시키기위해 재가열하였다. 그다음 바닐린(24.82g)과 촉매량의 피페리딘을 40ml 톨루엔의 도움으로 직접 가했다. 반응혼합물을 다시 환류시키고 추가적인 부산물인 물을 제거했다. 생성하는 염료-그래프트된 폴리에스테르(Mw=6800, Mn=930)를 경사분리에 의해 톨루엔으로부터 쉽게 분리했다. 그다음 수지를 조제물을 위해 1-메톡시-2-프로판올에 용해시켰다.

B. 반사방지 코팅 조제물

상기 염료-부착된 폴리에스테르 수지용액 10.00g, CYMEL 303(LF) 메틸화된 멜라민-포름알데히드 수지(Cytec Industries사) 0.97g 및 파라-톨루엔술폰산 일수화물 0.0983g을 조합하고 39.22g의 1-메톡시-2-프로판올 및 4.72g의 에틸 락테이트로 혼합물을 희석시켜 반사방지 코팅 조제물을 제조하였다.

C. 반사방지 코팅 성질

반사방지 코팅을 성질 평가를 위해 3500rpm에서 60초동안 3" 글래스 원판 및 3" 실리콘 웨이퍼 상에 스펀코팅하였다. 견본을 60초동안 175°C에서 베이킹하였다. 필름은 365nm에서 마이크론당 6.1의 광학밀도를 가지고 있었다. 통상의 포토레지스트 용매인 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트로 수행된 중간층 테스트(이하 참조)는 36Å의 무시할만한 중간층 값을 주었다. 양결과는 조제물이 365nm 노광 파장 도포에 매우 적당함을 보여주었다.

스트리핑 테스트의 설명

반사방지층의 필름 두께 및 광학 흡광도는 코팅된 실리콘 및 유리기판을 사용하여 각각 결정된다. 그다음 표본을 5초동안 포토레지스트 용매에 잠기게 하고 30초동안 5000rpm에서 스펀 건조하고 열판위에서 100°C에서 60초동안 베이킹하였다. 필름 두께 및 광학 흡광도를 다시 재측정하였다. 만약 필름두께 및 광학 흡광도에서 몇 퍼센트 이상의 (> 5%) 감소가 용매 스트리핑으로부터 나온다면, 반사방지 코팅은 실용적 사용에 있어 불충분한 용매 저항성을 가지는 것으로 보통 판단된다.

중간층 테스트의 설명

365nm 노광 파장 (1-선) 도포를 위해 의도된 반사방지 코팅 조제물에 있어, 중간층 테스트는 일반적으로 다음과 같이 수행된다. 코팅 및 베이킹 후에, 반사방지 두께가 타원편광법에 의해 측정된다. 다음에, 고분별(high resolution) 1-선 포토레지스트의 1-마이크론 두께 층을 반사방지 코팅 위로 스펀코팅하였다. 그다음 포토레지스트를 열판위에서 100°C에서 부드럽게 베이킹하고 과노광을 보장하기위해 접촉 프린터 위에서 과다노광하고, 그다음 열판에서 60초동안 120°C에서 노광후 베이킹하였다. 그다음 노광된 포토레지스트를 깨끗이하기 위해 표본을 수성 수산화 테트라메틸암모늄 현상액에서 60초동안 현상하였다. 표본을 질소로 건조시킨 후에 두께를 재측정하였다. 만약 레지스트와 반사방지 코팅의 주목할만한 혼합이 일어났다면 반사방지 코팅 층은 두께에서 명백한 증가를 보여줄 것이고 이것은 보통 출발 반사방지 코팅 두께의 백분율로 표현될 수 있다. 매우 혼합되기 쉬운 바닥-도포된, 폴리머 반사방지 코팅은 레지스트 공정후에 두께에서 10% 이상의 증가를 보여줄 것이다. 5% 미만의 중간층 값은 받아들일 수 있는 것으로 생각된다(1000-2000Å의 출발 층 두께를 가정); 3% 미만의 값은 훌륭한 것으로 판단된다.

실시에 9

A. dl-말산, 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄 및 시아노아세트산과 바닐린과의 연속된 반응으로부터 폴리에스테르 수지의 제조

기계식 교반기, 질소입구, 온도계 및 물 냉각된 응축기가 씌워진 Dean-Stark 트랩이 갖춰진 250ml 둥근 바닥 플라스크를 6.00g의 dl-말산, 7.97g의 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄 및 촉매량의 pTSA 및 50g의 톨루엔으로 채웠다. 혼합물을 환류시키고 부산물인 물을 공비적으로 제거했다. 시아노아세트산(9.33g)과 40g의 톨루엔을 형성된 수지에 가하고 혼합물을 재가열하여 제거되는 추가적인 물과 환류시켰다. 바닐린(16.68g) 및 촉매량의 피페리딘을 40ml의 톨루엔의 도움으로 즉시 가했다. 반응 혼합물을 다시 환류시키고 형성된 물을 모았다. 냉각후에, 염료-그래프트된 폴리에스테르를 반응 혼합물로부터 분리하고 경사분리에 의해 제거했다. 그다음 조제물을 위해 300g의 PGME에 용해시켰다.

B. 반사방지 코팅 조제물

반사방지 코팅 조제물을 상기 염료-부착된 폴리에스테르 용액 9.99g, CYMEL 303(LF) 수지 0.20g 및 파라-톨루엔술폰산 일수화물 0.0163g을 조합하고 혼합물을 8.10g의 1-메톡시-2-프로판올 및 2.9g의 에틸 락테이트로 희석하여 제조하였다.

C. 반사방지 코팅 성질

반사방지 코팅을 성질 평가를 위해 3500rpm에서 60초동안 3" 글래스 원판 및 3" 실리콘 웨이퍼 상에 스펀코팅하였다. 견본을 60초동안 175°C에서 베이킹하였다. 생성하는 필름은 마이크론 필름 두께당 5.4(@ 365nm)의 광학밀도를 가지고 있었다; 중간층 값은 23Å이었다.

실시에 10

A. 말론산, 트리메틸올에탄, 시아노아세트산 및 바닐린으로부터 염료-부착된 폴리에스테르의 합성

기계식 교반기, 질소입구, 온도계 및 물 냉각된 응축기가 씌워진 Dean-Stark 트랩이 갖춰진 3리터, 사구 둥근 바닥 플라스크를 70.2g(0.67mol)의 말론산, 120.2g(1.00mol)의 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 140.5g(1.65mol)의 시아노아세트산, 촉매량의 파라-톨루엔술폰산(3.0g, 0.016mol) 및 300g의 톨루엔으로 채웠다. 혼합물을 공비적으로 제거되는 부산물인 물과 함께 4시간동안 환류하에서 가열하였다. 그다음 내용물을 실온까지 냉각시켰다. 약 50ml의 물을 이번에 모았다. 용액을 천천히 재가열하였다. 40-45°C에 도달했을때 혼합물에 바닐린(353.8g, 2.33mol)과 톨루엔(300g)을 가했다; 내용물이 55°C에 도달했을때 피페리딘(20g, 0.23mol)을 가했다. 혼합물을 2시간동안 환류시켰다. 전체 약 90ml의 물을 이 기간후에 모았다. (두 촉합단계로부터 부산물인 물의 이론적 양은 96ml였다.) 뜨거운 톨루엔을 반응혼합물로부터 분리된 염료-부착된 수지로부터 옮겨따랐다. 냉각트랩이 있는 진공 펌프를 반응 플라스크에 연결하여 잔여 톨루엔을 제거하였다. 그다음 오렌지 수지 덩어리를 1.2l의 N-메틸피롤리돈에 교반하여 용해시켰다.

B. 단계 A에서 생성된 염료-부착된 폴리에스테르 수지의 정제

오렌지 수지 덩어리를 1.2l의 N-메틸피롤리돈에 교반하여 용해시켰다. 그다음 용액을 1.5N HCl 150ml로 산성화된 4갤런의 교반하는 탈이온화된 물에 천천히 방울씩 떨어뜨렸다. 침전된 폴리머 현탁액을 방동안 교반한 다음 진공 여과로 모았다. 그다음 1.2리터의 NMP에 재용해시키고 더욱 불순물을 제거하기 위하여 산성화된 교반하는 물에서 재침전시켰다. 침전된 폴리머 현탁액을 방동안 교반한 다음 약 1시간 동안 가라앉도록 방치했다. 상층액 층을 따라냈다. 2갤런의 신선한 탈이온화된 물을 노란 고체에 가하고 20분동안 교반하였다. 그다음 씻어진 침전물을 여과하여 모으고, 1갤런의 탈이온화된 물로 씻고 진공하에서 약 40°C에서 48시간동안 건조하여 노란 고체인 폴리머 생성물 384g(64.88%)를 얻었다. 분자량 분석은 염료-부착된 수지에 대해 3500의 Mw 값을 주었다.

C. 반사방지 코팅 조제물

반사방지 코팅 조제물을 상기 폴리머 고체 4.92부(중량부)와 CYMEL 303LF 0.98부, pTSA.H<sub>2</sub>O 0.10부, 에틸 락테이트 9.40부, 1-메톡시-2-프로판올 84.60부 및 소량의 불소화된 계면활성제와 혼합함으로써 제조하였다. 혼합물을 약 1시간동안 교반하여 맑은 용액을 얻었고 종말점 필터를 사용해 0.1 마이크로(절대, absolute)까지 여과하였다.

D. 반사방지 코팅 성질

상기 조제물을 실리콘 웨이퍼 위에 스프인코팅하고 175°C에서 60초동안 베이킹하였다. 생성하는 반사방지 코팅의 필름 두께는 1350 Å 이었다. 마이크로당 약 6.2의 광학밀도를 나타내었다(@365nm). 에틸 락테이트로 수행된 스트리핑 테스트 및 중간층 테스트는 각각 6 Å과 9 Å의 값을 주었다.

E. 반사방지 코팅 리소그래피 수행

포지티브-톤 포토레지스트를 스프인 코팅함으로써 반사방지 필름 위에 도포하고 90°C에서 60초동안 베이킹하여 약 0.9µm의 필름 두께를 가진 층을 형성하였다. 코팅된 웨이퍼를 약 365nm의 파장을 가지는 광원에 패턴별로 노출시킨 다음 60초동안 110°C에서 베이킹하였다. 수산화 테트라메틸암모늄으로 60초동안 현상한 후에, 0.35 마이크로같이 작은 최소배선폭에서도 변형되지 않는, 수직 측벽을 가진 포토레지스트 양각 구조를 밝히기 위해 주사 전자 현미경으로 패턴화된 웨이퍼를 검사하였다. 훌륭한 품질의 포토레지스트 특성은 포토레지스트와 반사방지 코팅 사이에 어떠한 혼합도 일어나지 않음을 나타내었다.

F. 반사방지 코팅 커버리지 성질

폭 0.4-0.6 마이크로이고 높이 0.7 마이크로인 양각 구조를 가지는 생산-품질이 좋고 인-첨가된 폴리실리콘 웨이퍼를 반사방지 코팅 조성물로 코팅하였다. 현미경 조사는 반사방지 코팅 필름이 양각 구조에 대해 연속적임을 나타내었고 디웨팅이나 틈형성의 증거가 없음을 특히 구조의 끝에서 그러한 증거가 없음을 보여주었다. 한편, 함께 계류중인 미국특허출원 제 08/517,089호에 기술된 바람직한 조성물로 수행된 테스트는 동일한 기판에 대해 심한 디웨팅을 보여주었다.

G. 반사방지 코팅 플라즈마 에치 속도

신규한 반사방지 코팅 조성물의 플라즈마 에치 속도를 미국특허 제 5,234,990호에 기술된 폴리아릴에테르술폰 반사방지 코팅(브루어 사이언스 ARC-CD 11)의 것과 비교하였다. 상대적인 플라즈마 에치 속도 결과와 여러 에칭 가스 혼합물에 대해 다음에 열거된다.

가스 혼합물	상대적인 플라즈마 에치 속도 vs. ARC-CD 11★
Ar/CF <sub>4</sub> /HCF <sub>3</sub>	2.30-3.12
CF <sub>4</sub> /He/O <sub>2</sub>	1.61-1.72
Ar/CF <sub>4</sub> /HCF <sub>3</sub> /He	1.65-2.44
Ar/CF <sub>4</sub>	1.51-1.55

★CD 11의 상대적인 플라즈마 에치 속도는 1.00으로 정의된다.

실시예 11

A. 말론산, 트리메틸올에탄, 시아노아세트산, 및 안트라알데히드와 바닐린의 혼합물로부터 염료-부착된 폴리에스테르 수지의 합성

기계식 교반기, 질소입구, 온도계 및 물 냉각된 응축기가 씌워진 Dean-Stark 트랩이 갖춰진 250ml, 삼구 둥근바닥 플라스크를 7.02g의 말론산, 12.02g의 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 14.05g의 시아노아세트산, 촉매량의 파라-톨루엔 술폰산(0.30g) 및 50g의 톨루엔으로 채웠다. 혼합물을 4시간동안 환류하에 가열시킨 다음 실온으로 냉각시켰다. 약 4.4ml의 물이 이때까지 공비적으로 제거되었다. 9-안트라알데히드(9.58g), 촉매량의 피페리딘 및 추가적인 50g의 톨루엔을 혼합물에 가한 다음 30분동안 환류시켰다. 다음에, 바닐린(28.30g)을 혼합물에 가하고 2시간 더 환류시켰다. 전체 약 8.6ml의 물을 이 일련의 촉합과정동안 모았다. 반응혼합물로부터 뜨거운 톨루엔을 기울여 따르자 끈적끈적한 폴리머 덩어리가 남았다. 냉각 트랩이 있는 진공 펌프를 반응 플라스크에 연결하여 잔여 톨루엔을 제거했다. 냉각하자마자 수지 덩어리가 오렌지-노란색의 고체로 고체화되었다. 분자량 분석은 염료-부착된 폴리에스테르 수지 생성물에 대해 2985의 Mw 값을 주었다.

B. 반사방지 코팅 조제물

반사방지 코팅 조제물을 상기 폴리머 고체 4.92부와 POWDERLINK<sup>®</sup> 1174 메틸화된 글리콜우릴-포름알데히드 수지(Cytec Industries) 0.98부, pTSA.H<sub>2</sub>O 0.10부, 에틸 락테이트 9.40부, 1-메톡시-2-프로판올 84.60부 및 소량의 불소화된 계면활성제를 조합함으로써 제조하였다. 혼합물을 약 1시간동안 교반하여 맑은 용액을 얻었고 종말점 여과지로 0.2 마이크론(절대)까지 여과했다.

C. 반사방지 코팅 성질

상기 조제물을 실리콘 웨이퍼 위에 스�핀 코팅하고 175°C에서 1분 동안 베이킹하였다. 생성하는 반사방지 코팅은 1160Å의 층 두께를 가지고 있었고 193nm 노광파장에서 6.5/μm, 248nm 노광파장에서 6.0/μm 그리고 365nm 노광파장에서 4.7/μm의 광학밀도를 보였다.

D. 반사방지 코팅 리소그래피 수행

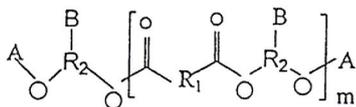
포지티브-톤 포토레지스트를 스�핀 코팅에 의해 반사방지 필름 위에 도포하고 90°C에서 60초동안 베이킹하여 약 0.9μm의 필름 두께를 가진 포토레지스트 층을 얻었다. 코팅된 웨이퍼를 약 365nm의 파장을 가지는 광원에 패턴별로 노출시키고 그다음 110°C에서 60초동안 베이킹하였다. 수성 수산화 테트라메틸암모늄 용액에서 60초동안 현상후에, 포토레지스트와 반사방지 코팅층 사이의 혼합에 의한 어떠한 푸팅도 존재하지 않는 변형되지 않은, 수직의 측벽을 가진 0.35 마이크론 폭의 포토레지스트 양각 구조를 밝히기 위해 패턴화된 웨이퍼를 주사 전자 현미경으로 조사하였다.

포지티브-작용의, 화학적으로 증폭된 원자외선 포토레지스트를 스�핀 코팅에 의해 반사방지 코팅 위에 도포하고 90°C에서 90초동안 베이킹하여 약 0.7μm 두께의 포토레지스트층을 얻었다. 코팅된 웨이퍼를 약 248nm의 파장을 가지는 광원에 패턴별로 노출시키고 그다음 110°C에서 90초동안 베이킹하였다. 현상후에, 0.35 마이크론의 아주 작은 최소배선폭에서 변형되지 않은, 수직의 측벽을 가진 포토레지스트 양각 구조를 밝히기 위해 패턴화된 웨이퍼를 주사 전자 현미경으로 조사하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a. 다음 구조를 가지는 히드록실 작용성의, 고급 지방족 폴리에스테르 수지로서:



여기서  $m \geq 1$  및  $\leq 100$ ;

여기서 R<sub>1</sub>은 2가의 유기 라디칼이고 ;

여기서 R<sub>2</sub>는 2가 또는 3가의 유기 라디칼이고;

여기서 R<sub>2</sub>가 2가 일때는 B=H 이고, R<sub>2</sub>가 3가 일때는 B는 -OH 또는 -O-CO-R<sub>3</sub>이고;

여기서 A는 -H 또는 -CO-R<sub>3</sub>이고; 그리고 R<sub>3</sub>는 하나 이상의 다음 빛의 파장: 193nm, 248nm, 365nm, 및 436nm에서 또는 근처에서 흡광성을 제공하는 방향족 유기 라디칼이고;

이 생성물은 바닥층 반사방지 코팅 용도에 효과적인 흡광성질을 가지며;

b. 멜라민, 우레아, 벤조구안아민, 또는 글리콜우릴로부터 유도된 알킬화된 아미노플라스트 교차결합제;

c. 양성자산 경화 촉매;

d. 알코올이 전체 용매 함량의 적어도 20 무게퍼센트를 이루는 낮은 내지 중간 비점의 알코올-함유 용매계; 및

e. 고체 함량의 무게로 약 50%에서 90%의 히드록실-작용성 폴리에스테르 수지; 약 10%에서 50%의 아미노플라스트 교차결합제, 및 약 0.1%에서 10%의 양성자산 촉매를 포함하는 열경화성 조성물;

을 포함하는 개선된 반사방지 코팅 조성물로서, 이 개선된 반사방지 코팅은 히드록실-작용성 수지의 연결 구조가 고급 방향족인, 반사방지 코팅보다 노보락- 및 폴리(히드록시스티렌)-기재의 포토레지스트에 대해 더 높은 플라즈마 에치 선택성을 제공하는 것을 특징으로 하는 개선된 반사방지 코팅 조성물.

**청구항 2**

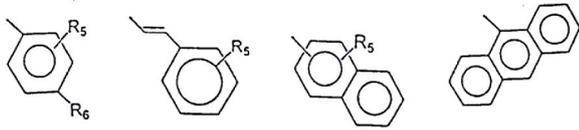
제 1항에 있어서, R<sub>1</sub>은 2가의 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴, 아릴알킬, 또는 폴리방향족 2가의, 헤테로원자 또는 비-헤테로원자- 함유 라디칼, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 3**

제 2항에 있어서, R<sub>1</sub>은 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 조성물.



여기서 R<sub>4</sub>는 다음으로 구성되는 군으로부터 선택되고:



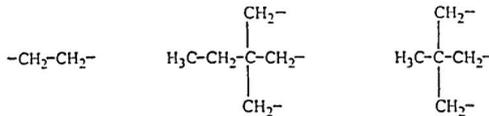
R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 독립적으로 -H, -OH, -OCH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -Cl, -F, -Br, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 또는 -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>이다.

**청구항 4**

제 1항에 있어서, R<sub>2</sub>는 2가 또는 3가의 헤테로원자- 또는 비헤테로원자-함유 알킬, 시클로알킬, 또는 아릴알킬 라디칼, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 5**

제 4항에 있어서, R<sub>2</sub>는 다음 구조중 하나 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

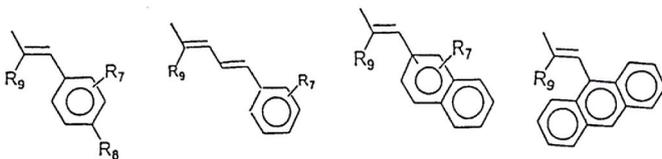


**청구항 6**

제 1항에 있어서, A는 -CO-R<sub>3</sub>이고, B는 -O-CO-R<sub>3</sub>이고 그리고 R<sub>3</sub>는 치환된 또는 치환되지 않은 페닐, 신나밀, (비닐)나프틸, (비닐)안트라센일, 아크리딘일, 비스페닐, 벤조페논, 또는 5-페닐펜타디에닐 라디칼인 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 7**

제 6항에 있어서, R<sub>3</sub>는 다음으로 구성되는 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 조성물.



여기서 R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 독립적으로 -H, -OH, -OCH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -Cl, -F, -Br, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 또는 -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 이고; R<sub>9</sub>는 -H, -CO-OR<sub>10</sub>, -CO-N(R<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, -CO-R<sub>10</sub>, -CN이고; 그리고 R<sub>10</sub>은 -H, -CH<sub>3</sub>, 또는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이다.

**청구항 8**

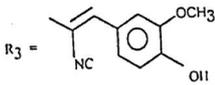
제 1항에 있어서, 반사방지 코팅은 365nm 노광파장에서 마이크로론 두께당 적어도 5.0의 광학밀도를 가지는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 9**

제 8항에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 및 B는 다음 구조를 가지고:



그리고 여기서 B는 O-CO-R<sub>3</sub>이고, A는 -CO-R<sub>3</sub>이고, 그리고:



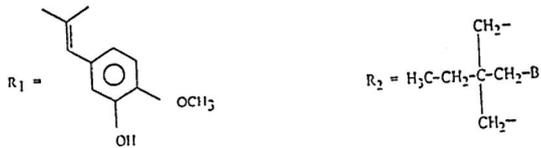
이고, 이 생성물은 365nm 노광파장에서 반사방지 코팅 용도에 특히 효과적인 흡광성질을 가지는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 10**

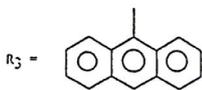
제 1항에 있어서, 반사방지 코팅은 248nm 노광파장에서 마이크로론 두께당 적어도 7.0의 광학밀도를 가지는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 11**

제 10항에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, B 및 R<sub>3</sub>는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 조성물.



여기서 B는 O-CO-R<sub>3</sub>이고, A는 -CO-R<sub>3</sub>이고, 그리고:



이다.

**청구항 12**

제 10항에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 및 B는 다음 구조를 가지고:



여기서 B= -OH 이고 A= -H이고;

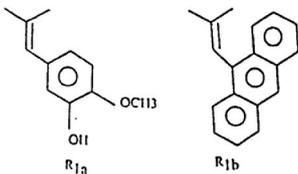
이 생성물은 248nm 노광 파장에서 반사방지 코팅 용도에 특히 효과적인 흡광성질을 가지는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 13**

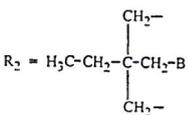
제 1항에 있어서, 반사방지 코팅은 365nm 노광파장에서 마이크로론 두께당 적어도 5.0의 광학밀도를 가지고 248nm 노광파장에서 마이크로론 두께당 적어도 7.0의 광학밀도를 가지는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 14**

제 13항에 있어서, R<sub>1</sub>은 구조 R<sub>1a</sub> 및 R<sub>1b</sub>:

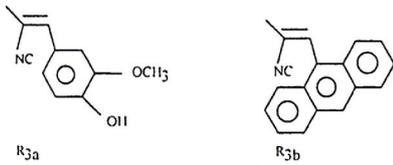


의 혼합물이고, 여기서 R<sub>1a</sub> 대 R<sub>1b</sub>의 몰비율은 1.5-4.0의 범위에 있고 R<sub>2</sub> 및 B 및 A는 다음 구조:



를 가지고 B는 O-CO-R<sub>3</sub>이고, A는 -CO-R<sub>3</sub>이고, 그리고 R<sub>3</sub>는 다음과 같이 정의되는 구조 R<sub>3a</sub> 및 R<sub>3b</sub>의 혼합물

이고:



여기서 R<sub>3a</sub> 대 R<sub>3b</sub>의 몰비율은 1.5-4.0의 범위에 있고;

생성물은 193, 248, 365nm 노광파장에서 반사방지 코팅 용도에 특히 효과적인 흡광성질을 가지는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 15**

제 1항에 있어서, 경화 산 촉매는 p-톨루엔술폰산인 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 16**

제 1항에 있어서, 아미노플라스트 교차결합제는 2.0 미만의 중합도를 가지는 고도로 알킬화된 멜라민-포름알데히드 수지인 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 17**

제 1항에 있어서, 아미노플라스트 교차결합제는 메틸화된 글리콜우릴-포름알데히드 수지인 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 18**

제 1항에 있어서, 알코올-함유 용매계는 알코올 혼합물 또는 에스테르, 글라임, 에테르, 및 케톤으로 구성되는 군으로부터 선택된 한가지 이상의 용매와 알코올의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 19**

제 18항에 있어서, 용매계는 에틸 락테이트 및/또는 1-메톡시-2-프로판올로 이루어지고, 이때 두 용매의 함량은 순수한 에틸 락테이트부터 순수한 1-메톡시-2-프로판올까지 연속적으로 변할수 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 20**

제 18항에 있어서, 용매계는 2-헵타논, 시클로헥산, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 및 테트라히드로푸르피랄 알코올로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 용매와 혼합되어 1-메톡시-2-프로판올을 포함하는 것을 특징으로하는 조성물.

**청구항 21**

제 18항에 있어서, 알코올 또는 알코올 혼합물은 용매계의 적어도 20무게 퍼센트를 이루는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 22**

제 1항에 있어서, 고체 함량 무게비로 60%에서 85%의 히드록실-작용성 폴리에스테르 수지, 15%에서 35%의 아미노플라스트 교차결합제, 및 2%에서 5%의 양성자산 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 23**

산소 플라즈마 에치 조건하에서 1.0보다 더 큰 노보락- 및 폴리(히드록시스티렌)-기재의 포토레지스트에 대한 에치 선택성을 보이는 열경화성 반사방지 코팅 조성물을 만드는 방법으로서, 상기 방법은:

- a. 촉합방법에 의해 흡광의, 히드록실-작용성의, 고급 지방족 폴리에스테르 수지를 형성하는 단계; 및
- b. 열 및/또는 진공을 가함으로써; 및/또는 수용성 용매에 상기 폴리에스테르 수지를 용해시키고 이 혼합물을 큰 부피의 산성화된 물에서 침전시키고, 그리고나서 침전된 수지를 모으고 건조함으로써 잔여 용매, 출발물질, 부산물, 및 수지에서 나온 불순물을 제거하여 상기 폴리에스테르 수지를 정제하는 단계; 및
- c. 상기 폴리에스테르 수지를 알킬화된 아미노플라스트 교차결합제 및 알코올이 용매계의 적어도 20무게 퍼센트를 이루는 낮은 내지 중간 비점의 용매계 중의 양성자산 경화 촉매와 조합하는 단계; 그리고 전체 조제물은 약 3 내지 약 10 무게 퍼센트의 전체 고체 함량을 가지며;

상기 단계들을 포함하고, 이렇게 형성된 반사방지 코팅 조성물은 반도체 기판 위에 스핀 코팅함으로써 도포된 다음 120°C에서 225°C 범위의 온도에서 베이킹되어 목적 노광파장에서 높은 광학밀도를 나타내고 뒤이어 도포된 포토레지스트와 혼합이 일어나지 않음을 보여주는 균일한, 교차결합된 필름을 제공할 수 있는 것을 특징으로 하는 열경화성 반사방지 코팅 조성물의 제조방법.

**청구항 24**

제 23항에 있어서, 고체 조성물은 고체 함량의 무게로 약 50%에서 90% 히드록실-작용성 폴리에스테르 수지; 약 10%에서 50% 아미노플라스틱 교차결합제, 및 약 0.1%에서 10% 양성자산 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 25**

제 23항에 있어서, 고체 조성물은 고체 함량의 무게로 약 60%에서 85% 히드록실-작용성 폴리에스테르 수지; 약 15%에서 35% 아미노플라스틱 교차결합제, 및 약 2%에서 5% 양성자산 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 26**

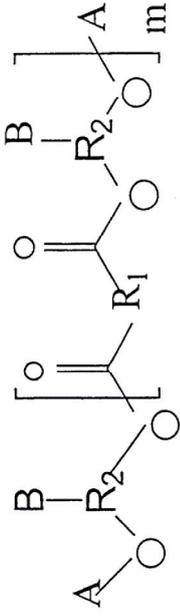
마이크로리소그래피 공정에서 다층 레지스트 구조를 제조하는 방법으로서, 반도체 기판위에, 히드록실-작용성인, 고급 지방족 폴리에스테르 수지, 알킬화된 아미노플라스틱 교차결합제, 그리고 낮은 내지 중간 비점의 알코올-함유 용매계에 용해된 양성자산 경화 촉매를 포함하는 효과적인 반사방지 코팅층을 코팅하고, 약 120℃부터 225℃에서 30초 내지 120초동안 베이킹하고, 노보락- 또는 폴리(히드록시스티렌)-기재의 포토레지스트 층을 오버코팅하고, 그리고 상기 포토레지스트 층을 베이킹하는 것을 포함하여, 이에 의해 반사방지 코팅이 히드록실-작용성 수지의 연결 구조가 고급 방향족인 반사방지 코팅보다 포토레지스트에 대해 더 높은 플라즈마 에치 선택성을 제공하는 것을 특징으로 하는 다층 레지스트 구조의 제조방법.

**청구항 27**

- a. 반도체 기판;
  - b. 상기 반도체 기판위에 350Å-2500Å의 층 두께로 도포된, 고급 지방족 연결 구조를 가지고 노광 파장에서 효과적인 광학밀도를 보이는 아미노플라스틱-교차결합된, 히드록실-작용성 폴리에스테르 수지로 주로 이루어지는 열경화성 반사방지 코팅층; 그리고
  - c. 관심있는 노광 파장에 대해 광-민감성인, 상기 반사방지 코팅층 위에 도포된 노보락- 또는 폴리(히드록시스티렌)-기재의 포토레지스트층
- 을 포함하는 마이크로일렉트로닉 제조품.

**도면**

도면 1



여기서  $1 \leq m \leq 100$  이고;

$R_1$ 은 2가 유기 라디칼이고;

$R_2$ 는 2가 또는 3가의 유기 라디칼이고;

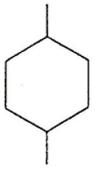
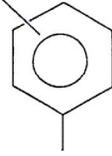
$R_2$ 가 2가일때, B = -H 이고,  $R_2$ 가 3가일때

B는 -OH또는-O-A이고; 그리고

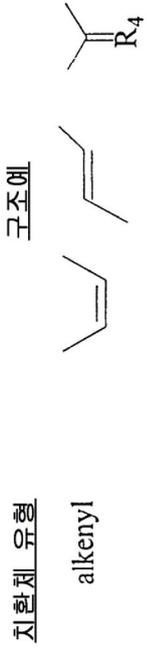
A는 -H또는-CO- $R_3$ 이고  $R_3$ 는 다음 빛의 파장:

193nm, 248nm, 365nm, 및 436nm 중의 하나 이상에서 또는 근적외선에서 광학 흡광성을 제공하는 방향족 유기 라디칼이다.

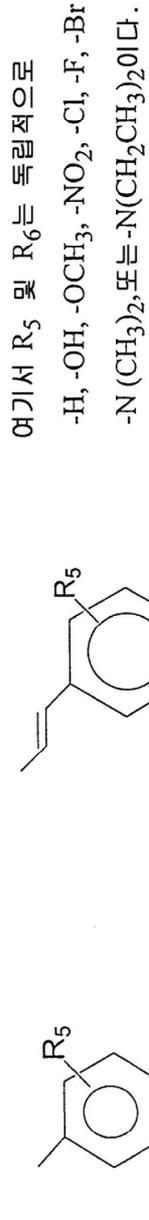
도면2a

지환체 유형	구조예
알킬	$-(CH_2)_n-$ 여기서 $N=0-4$
시클로알킬	
헤테로알킬	$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$
아릴	
헤테로시클릭	

도면2b

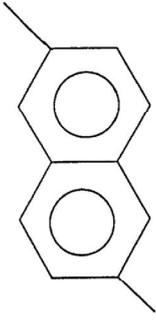


여기서 R<sub>4</sub>는 다음 구조들 중의 하나와같은 방향족 치환제이다:



도면2c

구조에



치환체 유형

폴리시클러

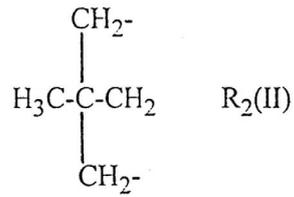
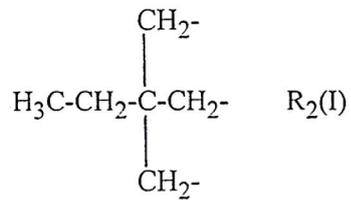
도면3a

치환체 유형

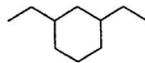
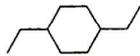
구조예

알킬

$-(CH_2)_n-$  여기서  $n = 0 - 6$



시클로알킬



알킬아릴

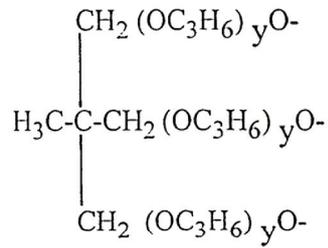
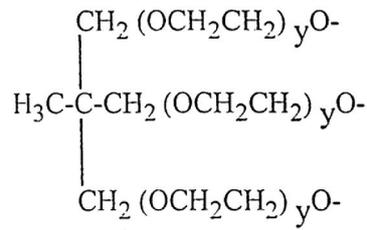
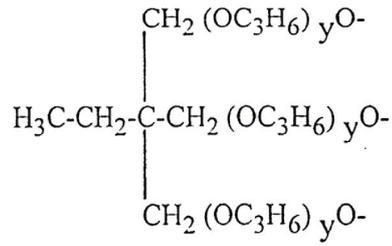
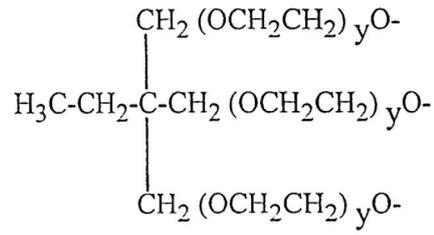


도면3b

치환체 유형

구조예

헤테로알킬

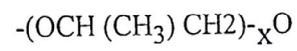
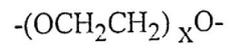
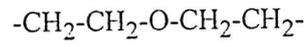


도면3c

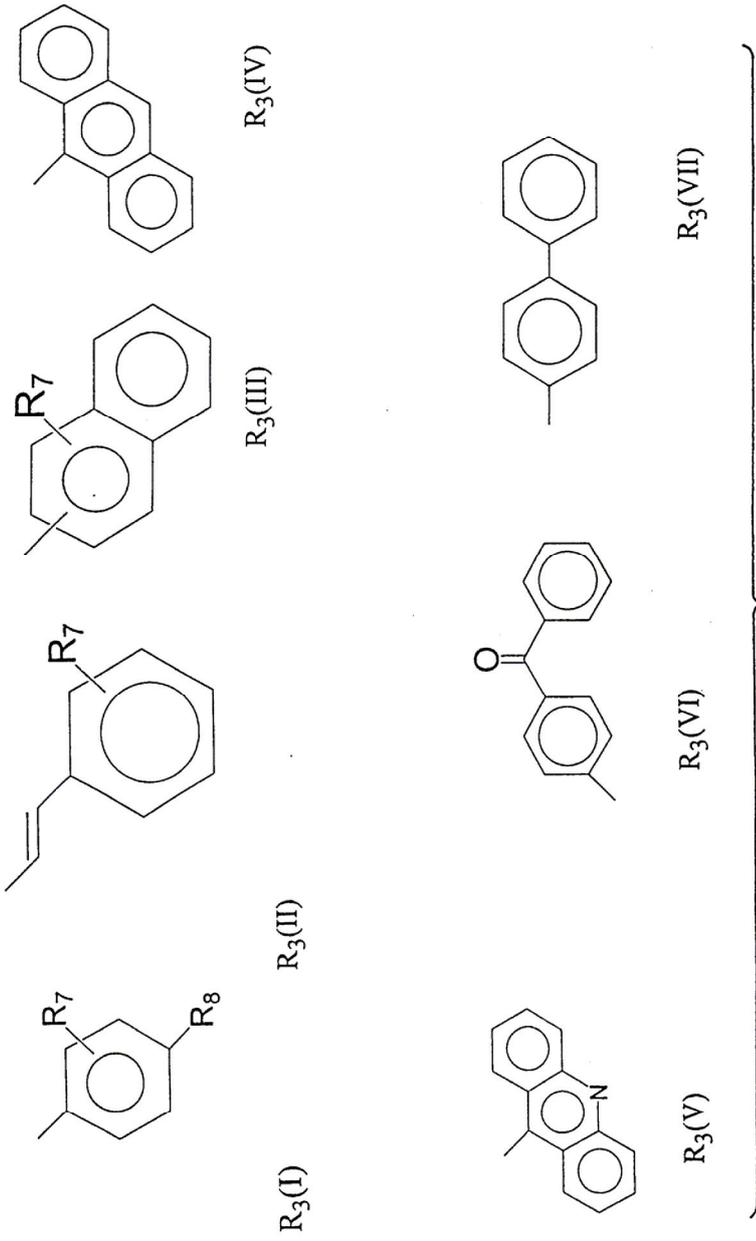
치환체 유형

구조예

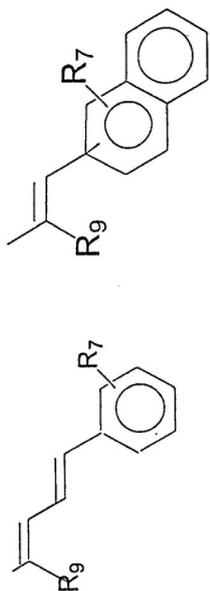
헤테로알킬



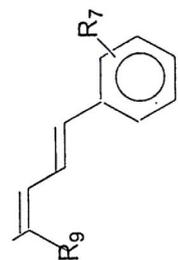
도면4a



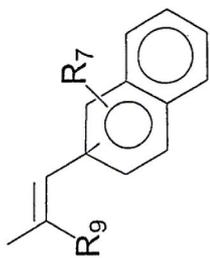
도면 4b



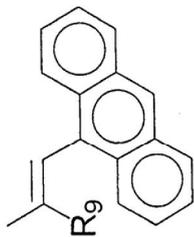
R<sub>3</sub>(VIII)



R<sub>3</sub>(IX)



R<sub>3</sub>(X)



R<sub>3</sub>(XI)

여기서 R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub> 은 독립적으로 -H, -OH, -OCH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>,  
-Cl, -F, -Br, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 또는 -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 이고;

여기서 R<sub>9</sub>는 -H, -CO-OR<sub>10</sub>, -CO-N(R<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, -CO-R<sub>10</sub>, -CN  
이고; 그리고

여기서 R<sub>10</sub>는 -H, -CH<sub>3</sub>, 또는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>이다.