

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
G03F 7/09

(45) 공고일자 2004년06월 16일

(11) 등록번호 10-0399848

(24) 등록일자 2003년09월 18일

(21) 출원번호	10-1996-0701887	(65) 공개번호	10-1996-0705260
(22) 출원일자	1996년04월 12일	(43) 공개일자	1996년 10월 09일
번역문제출일자	1996년04월 12일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1994/011570	(87) 국제공개번호	WO 1995/10798
(86) 국제출원일자	1994년 10월 12일	(87) 국제공개일자	1995년 04월 20일
(81) 지정국	국내특허 : 중국 일본 대한민국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		

(30) 우선권주장 08/135036 1993년10월 12일 미국(US)

(73) 특허권자 클라리언트 파이낸스 (비브이아이)리미티드  
브리티시 버진 아일랜드 토르톨라 로드 타운 피오 박스 662 위크햄스 케이 시트코 빌딩

(72) 발명자 산자 자인  
미합중국, 뉴저지 08807, 브리지워터, 아드슬리 레인 891  
루디거 폰크

(74) 대리인 독일연방공화국, 데-65207 비스바덴, 칼리엔슈트라세 22  
이광현, 나영환, 김두규, 나영환, 신정건, 이상섭, 이상섭

심사관 : 김현숙

(54) 반사방지성표면코팅필름

명세서

<1> 발명의 분야

<2> 본 발명은 패턴화된 기재 상의 비평면 특징물(features)에 대한 반사에 의해 야기되는 패턴 변형을 실질적으로 제거함으로써, 수성 현상 가능한 포토레지스트(photoresist)의 성능을 향상시키기 위한 개량된 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 개량된 수용성의 반사 방지성 표면 코팅(top coating) 조성물은 도포하기 쉽고, 보다 양호한 이미지 형성 제어 방법을 제공하며, 수용성이므로 현존하는 리소그래피 공정에 의해 쉽게 제거되고, 환경에 대한 위험을 최소화 하며, 상기 리소그래피 공정의 비용을 상당히 증가시키지 않는다.

<3> 발명의 배경

<4> 사진용 및 기타 용도의 설비에 있어서의 렌즈와 같은 광학 장치에 반사 방지성 코팅을 사용하는 것은 종래 기술에 충분히 공지되어 있다. 이들 코팅은 프레넬(Fresnel) 공식에 기재된 관계에 따른 잇점들을 가진다. 상부에 위치하는 물질의 굴절 지수는 하부에 위치하는 물질의 굴절 지수의 거의 채급근이어야 하며, 코팅 또는 층의 두께는 입사 방사선의 1/4 파장의 홀수배(정수), 즉 "1/4 파장 두께"이어야 하는 것은 잘 확립되어 있다.

<5> 미국 특허 제4,759,990호(Y-T. Yen)에서는, 반사 방지성 코팅에 대한 개념을 반도체 웨이퍼의 제조에 사용되는 광학 막 부재[박막(pellicle)]상에 사용하는 데에도 적용시키고 있다. 상기 박막은 통상적으로 박막 호올더상에서 연신되는 니트로셀룰로오즈 필름으로부터 제조된다. 상기 특허에는 폴리비닐 나프탈렌, 폴리메틸스티렌 또는 폴리스티렌과 같은 방향족 비닐 중합체의 제1 코팅층, 이어서 3 M에서 시판되는 FC-721 또는 FC-77과 같은 플루오로카본층으로서의 용도가 개시되어 있다. 박막은 이들이 기계적으로 파손되거나 또는 오염으로 커버되기 전까지 다수회 사용될 수 있다. 상기 박막은 세정, 재가공 또는 대체될 수 있다.

<6> 다나카(Tanaka) 등에 의한 문헌[J. Electrochem. Soc., 137, 3900(1990)] (Tanaka I)에는 반사 방지성 코팅물을 포토레지스트의 상부상에 직접 도포하는 방법이 개시되어 있다. 상기 기법은 0.5 μm 이하의 기하학적 형태를 갖는 ULSI를 얻기 위해, 패턴의 조밀화 정도를 증가시키는 경우의 반사율에 의해 야기되는 문제점들을 해결하고자 시도된 것이었다.

<7> 빛의 간섭은 선폭(linewidth)을 변화시키며, 렌즈를 통한(TTL) 배열 표시의 검출을 저하시킨다. 다나카 I 세는 레지스트 필름에서의 입사광의 반복된 반사에 기인한 다중 간섭 효과를 억제하기에 충분한 반사 방지성 필름을 포토레지스트상에 형성시키는 방법에 대해 기술하였다. 상기 반사 방지성 필름은 투명하고; 최적의 두께와 굴절 지수를 가지며; 종래의 방식으로 포토레지스트를 코팅 및 소성시키는 단계,

상기 포토레지스트상에 반사 방지성 코팅 필름을 스핀-코팅하는 단계, 상기 복합 구조물을 이미지화시키는 단계, 상기 반사 방지성 필름을 제거하는 단계, 및 상기 포토레지스트를 현상시키는 단계를 수반하는 방법에 사용된다. 상기 방법은 반사 방지성 필름을 스핀-코팅 및 제거하는 단계를 추가로 포함한다.

<8> 프레스넬 공식을 사용하여, 다나카 I 세는 반사 방지성 물질의 굴절 지수가, 사용되는 이미지화 포토레지스트의 굴절 지수의 거의 제곱근인지를 측정하였다. 다나카 I 세는 굴절 지수가 1.64인 포토레지스트를 사용하였으며, 그 결과 이상적인 반사 방지성 코팅의 굴절 지수는 1.28이었다. 다나카 I 세가 사용한 물질은 (1) 반사 효과를 억제하며, 유기 용매의 제거를 필요로 하는 물질; 및 (2) 수성 제거 가능하되, 매우 적은 가공 잇점을 제공하는 물질로 구분된다(굴절 지수  $\geq 1.48$ ).

<9> 다나카(Tanaka) 등에 의한 문헌[J. App. Phys., 67, 2617(1990)](Tanaka II)에는 단일층 및 이중 필름용의 반사 방지성 물질로서 퍼플루오로알킬 폴리에테르 및 디-프로폭시-비스(아세틸-아세토네이트)티타늄을 사용하여, 계면 반사율을 조절하는 방법, 및 상기 반사율을 측정하는 방법이 개시되어 있다. 상기 다나카 II 세에 의한 방법은 상기 개시된 단일층 및 이중 코팅을 고정시키기 위해 소성(baking) 단계의 사용을 필요로 한다. 그러나, 상기 문헌에는 반사 방지성 층(들)을 제거하기 위한 후-조사 및 현상 방법의 사용에 관하여는 언급하고 있지 않다.

<10> 다나카(Tanaka) 등에 의한 문헌[Chem. Abs. 107 : 87208y(1987)](Tanaka III)은 일본 특허 제62,520호에 개시된 물질에 관한 것이다. 상기 문헌에는 퍼플루오로알킬-폴리에테르, 퍼플루오로알킬아민, 또는 퍼플루오로알킬-폴리에테르-퍼플루오로알킬아민 혼합 필름을 포함할 수 있는 반사 방지성 코팅을 포토레지스트에 코팅하는 방법이 개시되어 있다. 상기 반사-방지용 필름은 Freon?, 즉 클로로-플루오로카본("CFC") 용매를 사용하여 패턴화 방식으로 노출된 후에 제거된다.

<11> 소정의 굴절 지수를 갖는 상기 다나카가 제시한 물질은 사용하기에는 지나치게 고가이다. 또한, 상기 반사 방지성 물질을 제거하는 데에는 부가의 공정 단계가 요구된다. 그리고, 상기 제거 단계는 제조 또는 구입하기에는 지나치게 고가인 유기 용매를 필요로 하며, 또한 안전하게 취급 및 처리하기 위한 시간 및 비용도 요구한다. 마지막으로, 다나카 기술에서 사용한 용매(예 : CFC)는 환경적인 손상을 방지하도록 극도로 세심한 주의를 필요로 하는 특성을 갖는다. 상기 다나카에 의한 반사-방지용 물질의 폐기물 취급시 고려해야 할 또다른 점은 사용시 이들 폐기물의 총량이 매우 무겁다는 점이다.

<12> 미국 특허 제4,701,390호(Grunwald 등)에는 기재상에 형성되는 포토레지스트 이미지층을 열 안정화시키는 방법이 개시되어 있는 바, 후-현상 소성전에 상기 이미지층을 포토레지스트에 결합하는 보호용 물질로 코팅하나, 후-소성 단계후에 상기 노출된 기재로부터 즉시 씻겨 내어지므로, 상기 포토레지스트 이미지의 최종 제거를 비롯한, 이후의 임의의 패턴 형성 단계의 소정의 작업을 방해하지 않는다. 상기 보호용(즉, 열 안정화) 물질은 화합물이거나, 또는 크로모트르프산, 퍼플루오로카본 카르복실산, 퍼플루오로카본 설폰산, 퍼플루오로카본 인산(및 상기 산의 알칼리 금속염, 암모늄염 및 아민염), 에톡시화 퍼플루오로카본 알코올, 및 N-퍼플루오로-N',N"-디알킬아민의 4차 암모늄염에서 선택되는 2 종 이상의 화합물들의 혼합물일 수 있다.

<13> 미국 특허 제5,139,879호에는 가교 결합 가능한 불소화 삼중합체와 무정형 플루오로중합체의 혼합물을 포함하는 반사 방지성 코팅 조성물이 개시되어 있다. 가열시, 상기 코팅은 경화된다. 상기 코팅 조성물은 특정한 불소화 유기 용매에서만 가용성일 뿐 물에서는 그러하지 아니하다. 이것을 사용하는 경우, 안경, 창문, 디스플레이상에 반사 방지성 코팅을 형성시킬 수 있다.

<14> 유럽 특허 제522,990호에 의한 반사 방지성 코팅 조성물은 굴절 지수가 1.3 내지 1.4인 플루오로카본 중합체를 포함한다. 상기 플루오로카본 중합체는 수성 매질중에서 용해 또는 제거되지 못한다. 반사 방지성 코팅 조성물을 수용성으로 만들기 위해서, 상기 조성물에는 폴리비닐알코올 또는 폴리(아크릴산)과 같은 적합한 결합제가 첨가된다. 상기 특허에는, 추가 설명 없이, 상기 결합제 중합체에 불소를 혼입시킴으로써 "추가 잇점"이 도출될 수 있다고 언급하고 있다.

#### <15> 발명의 요약

<16> 상기 물질 및 종래 기술의 표면 반사 방지 공정의 결점을 해결하기 위해서, 본 발명은 굴절 지수가 약 1.20 내지 약 1.40 이고, 바람직하게는 1.29 내지 약 1.40 이상이며, 1/4 파장 두께로 도포될 수 있으며, 하부에 위치하는 포토레지스트용 현상제 또는 물에 의해 제거될 수 있는 반사 방지성 코팅 조성물을 제공한다.

<17> 본 발명은 포토레지스트용의 신규 수용성 반사 방지성 표면 코팅 물질에 관한 것이다. 상기 신규의 물질은 신규의 불소화 중합체군, 및 바람직하게는 상기 중합체의 수-용해도를 증가시키기 위한 첨가제를 포함한다. 바람직하게는, 상기 첨가제는 계면활성제이며, 가장 바람직하게는 불소화 계면활성제이다. 상기 표면 코팅물은 포토레지스트상에 스핀 코팅되며, 이미지화는 통상의 방법으로 수행된다. 표면 코팅물 중 독특한 물질들은 수용성이며, 따라서 표면 코팅물 용액을 포토레지스트 상에 스핀 코팅하는 경우, 두께 층간의 상호 혼합은 발생하지 않는다. 또한, 물을 주성분으로 하는 표면 코팅물은 유기 물질을 주성분으로 하는 용액보다 환경에 더 안정적이다. 불소화 중합체가 그 자체로 물에 용해되거나 또는 가열시 물에 용해되는 경우, 첨가제는 필요없다.

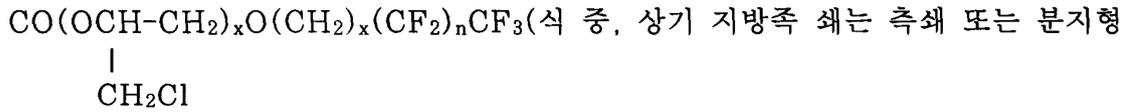
<18> 본 발명의 반사 방지성 코팅물을 구성하는 중합체류는 하기의 단위체들을 함유 하는 공중합체로서, 굴절 지수가 약 1.20 내지 약 1.40 이고, 1/4 파장 두께로 도포될 수 있으며, 포토레지스트용 현상제 또는 물에 의해 제거될 수 있다 :



<20> 상기 식 중에서,

<21> X는 CO<sub>2</sub>L, SO<sub>3</sub>L, OH, CO(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>OH, CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>L, PO<sub>3</sub>L<sub>2</sub> 또는 CONH<sub>2</sub>(이들 식 중, L은 H, 제I 족 또는 제II족 금속의 양이온, 또는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이며, X는 0 내지 10임)이고 ;

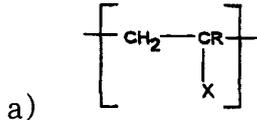
<22> Y는 바람직하게는 COO(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub>, CO(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub> 또는



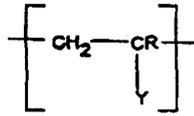
<24> 일 수 있으며, n은 0 내지 14이고, x는 0 내지 10임)에서 선택되는 불소-함유 지방족 유기 치환기, 또는 불소이며 ;

<25> R은 H, 할로겐, CF<sub>3</sub>, C<sub>1-8</sub> 알킬 또는 CN이다.

<26> 본 발명은 또한 포토레지스트용의 반사 방지성 코팅 조성물을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상기 코팅은 굴절 지수가 약 1.20 내지 약 1.40 이상이고, 1/4 파장 두께로 도포될 수 있으며, 하부에 위치하는 포토레지스트용 현상제 또는 물에 의해 제거될 수 있고, 상기 방법은 하기 단위체들을 함유하는 공중합체를 제공한다:



<28> b) 8개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 에스테르 알콜기를 포함하는 아크릴

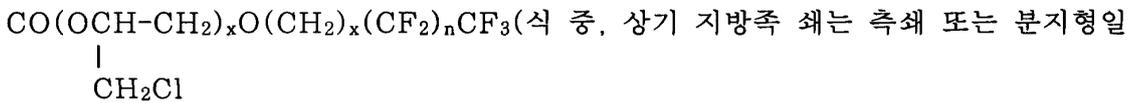


산 퍼플루오로알킬 에스테르 또는

<30> 상기 식 중에서,

<31> X는 CO<sub>2</sub>L, SO<sub>3</sub>L, OH, CO(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>OH, CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>L, PO<sub>3</sub>L<sub>2</sub> 또는 CONH<sub>2</sub>(이들 식 중, L은 H, 제I 족 또는 제II족 금속의 양이온, 또는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이며, X는 0 내지 10임)이고 ;

<32> Y는 바람직하게는 COO(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub>, CO(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub> 또는



<34> 수 있으며, n은 0 내지 14이고, x는 0 내지 10임)에서 선택되는 불소-함유 지방족 유기 치환기, 또는 불소이며 ;

<35> R은 H, 할로겐, CF<sub>3</sub>, C<sub>1-8</sub> 알킬 또는 CN이다.

<36> 바람직하게는, 상기 중합체는 CH<sub>2</sub>=CH-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-CF<sub>3</sub>(식 중, x는 7 내지 11임) 및 아크릴산의 공중합체이다.

<37> 첨가제는 상기 중합체가 그 자체로는 불용성이거나 물속에서 불충분하게 가용성인 경우에 상기 중합체를 가용성으로 만드는데 일조하는 화합물이다. 상기 화합물은 통상적으로 계면활성제, 유화제 또는 분산제이다. 수용성인 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 사용될 수 있는 첨가제로는 암모늄 펜타데카플루오르옥타노에이트, 퍼플루오르옥탄산의 아민염, 암모늄 퍼플루오르옥타노설포네이트 및 암모늄 라우릴 설페이트가 있다.

<38> **실시예 1**

<39> 환류 응축기 및 교반기가 장착되어 있는 0.5 l 플라스크에 시클로헥산 185 ml, Fluowet EA 812 아크릴레이트(에스테르 알콜올 기내에 탄소 원자 8 내지 12 개를 갖는 아크릴산 퍼플루오로알킬-에스테르) 16 g, 아크릴산 4 g 및 디라우로일 퍼록사이드 0.4 g을 첨가하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 가열 환류(80°C) 시켰다. 20 내지 30 분후, 침전되는 백색 분말로 중합을 측정하였다. 환류하에서 추가로 3 시간 동안 교반한 후, 중합을 완료하였다. 이것을 여과하여 중합체(미세한 백색 분말)를 분리한 후, 80°C에서 진공 건조시켰다.

<40> **실시예 2**

<41> 아크릴산과 CH<sub>2</sub>=CHCO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>x</sub>CF<sub>3</sub>(식 중, x는 7 내지 11임)을 32/68의 비율로 중합시켜, 실시예 1의 과정에 따라서 수지를 합성시켰다. 제형은 다음과 같이 제조하였다: 수지 0.31 g, 첨가제 0.68 g, 물 18.0 g. 사용된 첨가제는 펜타데카플루오르옥탄산의 테트라메틸암모늄염이었다.

&lt;42&gt;

**실시예 3**

&lt;43&gt;

아크릴산과  $\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  (식 중, x는 7 내지 11임)을 32/68의 비율로 중합시켜, 실시예 1의 과정에 따라서 수지를 합성시켰다. 제형은 다음과 같이 제조하였다: 수지 0.33 g, 첨가제 4.0 g(25 % 활성), 물 16.0 g. 사용된 첨가제는 퍼플루오로옥타노설폰산의 아민염이었다.

&lt;44&gt;

**실시예 4**

&lt;45&gt;

아크릴산과  $\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  (식 중, x는 7 내지 11임)을 39/61의 비율로 중합시켜, 실시예 1의 과정에 따라서 수지를 합성시켰다. 제형은 다음과 같이 제조하였다: 수지 0.32 g, 첨가제 4.0 g(25 % 활성), 물 16.0 g. 사용된 첨가제는 퍼플루오르옥타노설폰산의 아민염이었다.

&lt;46&gt;

**실시예 5**

&lt;47&gt;

아크릴산과  $\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  (식 중, x는 7 내지 11임)을 39/61의 비율로 중합시켜, 실시예 1의 과정에 따라서 수지를 합성시켰다. 제형은 다음과 같이 제조하였다: 수지 1.0 g, 첨가제 0.65 g, 물 15.0 g. 사용된 첨가제는 암모늄 퍼플루오르옥타노에이트였다.

&lt;48&gt;

**실시예 6**

&lt;49&gt;

아크릴산과  $\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  (식 중, x는 7 내지 11임)을 39/61의 비율로 중합시켜, 실시예 1의 과정에 따라서 수지를 합성시켰다. 제형은 다음과 같이 제조하였다: 수지 0.33 g, 첨가제 2.3 g(25 % 활성), 물 17.4 g. 사용된 첨가제는 퍼플루오르옥타노설폰산의 아민염이었다.

&lt;50&gt;

**실시예 7**

&lt;51&gt;

아크릴산과  $\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  (식 중, x는 7 내지 11임)을 39/61의 비율로 중합시켜, 실시예 1의 과정에 따라서 수지를 제조하였다. 제형은 다음과 같이 제조하였다: 수지 0.3 g, 첨가제 0.68 g, 물 18.0 g. 사용된 첨가제는 퍼플루오르옥탄산의 테트라메틸암모늄염이었다.

&lt;52&gt;

**실시예 8**

&lt;53&gt;

아크릴산과  $\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  (식 중, x는 7 내지 11임)을 20/80의 비율로 중합시켜, 실시예 1의 과정에 따라서 수지를 제조하였다. 제형은 다음과 같이 제조하였다: 수지 0.2 g, 첨가제 0.68 g, 물 18.0 g. 사용된 첨가제는 퍼플루오르옥탄산의 테트라메틸암모늄염이었다.

&lt;54&gt;

**실시예 9**

&lt;55&gt;

아크릴산과  $\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  (식 중, x는 7 내지 11임)을 20/80의 비율로 중합시켜, 실시예 1의 과정에 따라서 수지를 합성시켰다. 제형은 다음과 같이 제조하였다: 수지 0.32 g, 첨가제 2.3 g(25 % 활성), 물 17.4 g. 사용된 첨가제는 퍼플루오르옥타노설폰산의 아민염이었다.

실시예 번호 또는 샘플	굴절 지수
2	1.37
3	1.39
4	1.395
5	1.40
6	1.40
7	1.38
8	1.35
9	1.38
플리아크릴산	1.51

&lt;57&gt;

**비교예 10**

&lt;58&gt;

AZ7500?레지스트(Hoechst Celanese Corporation에서 시판)를 사용하여 필름 두께가 0.9 내지 1.3  $\mu\text{m}$  범위가 되게 여러개의 실리콘 기재를 스펀 코팅한 후, 100°C의 고온 플레이트 상에서 60 초간 연질(soft) 소성시켰다. 0.54 니콘(Nikon) i-라인 스테퍼(stepper)상에서 다양한 조사량의 i-라인 에너지로 상기 실리콘 기재를 노출한 후, 120°C 오븐내에서 60 초간 소성시켰다. 이어서, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 현상제 2.38 중량% 중에서 현상시켰다. 포토레지스트를 완전히 현상시킨 상기 조사 에너지를 레지스트 필름의 두께에 대하여 플롯하였다. 사인(sign) 곡선 플롯으로부터의 스윙(swing) 곡선은 고정된 노드에 대해 다음과 같이 계산하였다 :

$$\frac{E_{\max} - E_{\min}}{2(E_{\max} + E_{\min})}$$

<60> 상기 식 중에서,

<61>  $E_{max}$  및  $E_{min}$ 는 각각 마디의 최대 및 최소점에서의 조사 에너지를 의미한다. 상기 스윙 곡선의 값은 35.3이었다.

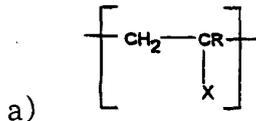
<62> **실시에 11**

<63> 필름 두께가 0.9 내지 1.3  $\mu\text{m}$  범위로 AZ7500 포토레지스트를 다수의 실리콘 기재 상에 스핀 코팅한 후, 100°C의 고온 플레이트상에서 60 초간 연소성시켰다. 실시예 8로부터의 용액을 상기 AZ 7500 레지스트상에 코팅하여 표면 코팅의 필름 두께가 680 Å이 되게 하였다. 0.54 니콘 i-라인 스테퍼상에서 다양한 조사량의 i-라인 방사선에 레지스트를 노출시켰다. 조사 후, 상기 레지스트를 120°C 오븐내에서 60 초간 소성시킨 다음, TMAH 현상제 2.38 중량% 중에서 현상시켰다. 포토레지스트를 완전히 현상 제거시키는 상기 조사 에너지를 레지스트 필름의 두께에 대하여 플롯하였다. 실시예 10에 기술한 바와 같이 스윙 곡선을 계산한 결과, 상기 값은 9.4이었다.

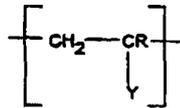
### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

코팅의 굴절 지수가 1.20 내지 1.40 이고, 하기의 단위체 a) 및 b)를 함유하는 공중합체를 포함하는 포토레지스트용 수용성 반사 방지성 코팅 조성물:



b) 8개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 에스테르 알콜기를 포함하는 아크릴



산 퍼플루오로알킬 에스테르 또는

(상기 식 중에서,

X는  $\text{CO}_2\text{L}$ ,  $\text{SO}_3\text{L}$ ,  $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ ,  $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{L}$ ,  $\text{PO}_3\text{L}_2$  또는  $\text{CONH}_2$ (이들 식 중, L은 H, 제I족 또는 제II족 금속의 양이온, 또는  $\text{NH}_4^+$ 이며, x는 0 내지 10임)이고;

Y는 불소 또는,  $-\text{COO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_{x1}\text{CF}_3$ (식 중, x1은 7 내지 11임),  $-\text{SO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{O}(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ , (이들 식 중, n은 0 내지 14이며, x는 0 내지 10임)로 구성된 군에서 선택된 불소-함유 지방족 유기 치환기이며;

R은 H, 할로겐,  $\text{CF}_3$ ,  $(\text{C}_1-\text{C}_8)$ 알킬 또는 CN이다).

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_x-\text{CF}_3$ (식 중, x는 7 내지 11임)과 아크릴산의 공중합체를 포함하는 것인 반사 방지성 코팅 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

계면활성제를 더 포함하는 것인 반사 방지성 코팅 조성물.

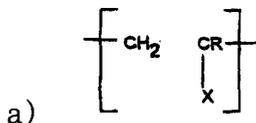
#### 청구항 4

제3항에 있어서,

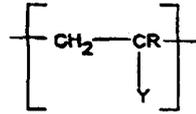
상기 계면활성제가 암모늄 퍼플루오르옥타노에이트, 퍼플루오르옥탄산의 아민염, 퍼플루오르옥탄산의 테트라메틸암모늄염, 암모늄 퍼플루오르옥타노설포네이트, 암모늄 하이드록사이드/테트라메틸암모늄 하이드록사이드 또는 암모늄 라우릴 설페이트를 포함하는 것인 반사 방지성 코팅 조성물.

#### 청구항 5

하기 단위체 a) 및 b)를 함유하는 공중합체의 수용액을 제조하는 단계를 포함하는, 코팅의 굴절 지수가 1.20 내지 1.40인 포토레지스트용 수용성 반사 방지성 코팅 조성물의 제조 방법:



b) 8개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 에스테르 알킬기를 포함하는 아크릴



### 산 퍼플루오로알킬 에스테르 또는

(상기 식 중에서,

X는  $\text{CO}_2\text{L}$ ,  $\text{SO}_3\text{L}$ ,  $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ ,  $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{L}$ ,  $\text{PO}_3\text{L}_2$  또는  $\text{CONH}_2$ (이들 식 중, L은 H, 제I족 또는 제II족 금속의 양이온, 또는  $\text{NH}_4^+$ 이며, x는 0 내지 10임)이고 ;

Y는 불소 또는,  $-\text{COO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ (식 중, x1은 7 내지 11임),  $-\text{SO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{O}(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ , (이들 식 중, n은 0 내지 14이며, x는 0 내지 10임)로 구성된 군에서 선택된 불소-함유 지방족 유기 치환기이며 ;

R은 H, 할로겐,  $\text{CF}_3$ ,  $(\text{C}_1-\text{C}_8)$ 알킬 또는 CN이다).

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제공되는 공중합체가  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_x-\text{CF}_3$ (식 중, x는 7 내지 11임)과 아크릴산의 공중합체인 것인 방법.

### 청구항 7

제5항에 있어서,

계면활성제를 추가하는 단계를 더 포함하는 것인 방법.

### 청구항 8

제7항에 있어서,

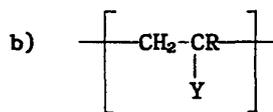
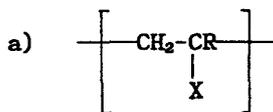
상기 계면활성제가 암모늄 퍼플루오르옥타노에이트, 퍼플루오르옥탄산의 아민염, 퍼플루오르옥탄산의 테트라메틸암모늄염, 암모늄 퍼플루오르옥타노설펜에이트 또는 암모늄 라우릴 설펜에이트를 포함하는 것인 방법.

### 청구항 9

포도레지스트층 및 반사 방지성 표면 코팅(anti-reflective top coating)을 갖는 기재로서, 상기 표면 코팅(top coating)이 입사 방사선의 1/4 파장의 홀수배 두께로 도포되고, 제1항, 제2항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 의한 조성물로 구성되며, 표면 코팅의 아래에 위치하는 포도레지스트층용 현상제 또는 물에 의해 제거될 수 있는 것인 기재.

### 요약

본 발명은 포도레지스트용의 반사 방지성 코팅 조성물, 및 굴절 지수가 약 1.20 내지 약 1.40 이상이고, 1/4 파장 두께로 도포될 수 있으며, 하부에 위치하는 포도레지스트용 현상제에 의해 제거될 수 있는 상기 코팅물의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 코팅 조성물은 하기의 단위체를 함유하는 공중합체를 포함한다 :



상기 식중에서,

X는  $\text{CO}_2\text{L}$ ,  $\text{SO}_3\text{L}$ , OH,  $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ ,  $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{L}$ ,  $\text{PO}_3\text{L}_2$  또는  $\text{CONH}_2$ (이들 식중, L은 H, 제I족 또는 제II족 금속의 양이온, 또는  $\text{NH}_4^+$ 이며, x는 0 내지 10임)이고 ;

Y는 바람직하게는  $\text{COO}(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{O}(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$

**$\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{O}(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$  또는  $\text{CO}(\text{OCH}-\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ (식중, 상기 지방족쇄는  $\text{CH}_2\text{Cl}$ )**

측쇄 또는 분지형일 수 있고, n은 0 내지 14이며, x는 0 내지 10임)에서 선택되는 불소-함유 지방족 유기 치환체, 또는 불소이며 ;

R은 H, 할로겐,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_{1-8}$ 알킬 또는 CN이다.