



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년12월05일
(11) 등록번호 10-0871772
(24) 등록일자 2008년11월26일

(51) Int. Cl.

C08F 220/34 (2006.01) C08F 220/42 (2006.01)

C08F 220/44 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0094271

(22) 출원일자 2007년09월17일

심사청구일자 2007년09월17일

(56) 선행기술조사문헌

JP10316663 A*

KR1020020070804 A*

JP2006104215 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 효성

서울특별시 마포구 공덕동 450번지

(72) 발명자

김준우

경기 군포시 산본동 주공11단지아파트 1101동 411호

조인식

서울 서초구 반포동 32-8 삼호가든아파트 F-501

소병환

경기 안양시 동안구 호계동 914-36 진성아파트 나동 302호

(74) 대리인

한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김은정

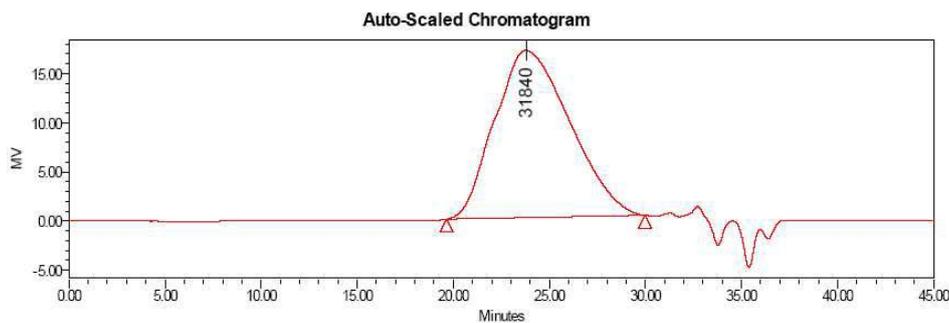
(54) 이소시아네이트계 유도체를 포함하는 공중합체, 상기공중합체의 제조방법, 상기 공중합체를 포함하는유기 반사방지막 조성물 및 상기 조성물을 포함하는유기반사방지막

(57) 요약

본 발명은 반도체 소자 제조 시 원자외선을 이용한 초미세회로 가공공정에 사용 가능한 피라졸이 보호된 이소시아네이트 가교단을 포함하는 공중합체, 상기 공중합체의 제조방법, 상기 공중합체를 포함하는 유기 방사방지막 조성물 및 상기 조성물을 이용한 유기 반사방지막에 관한 것이다.

본 발명에 따른 피라졸이 보호된 이소시아네이트 가교단을 포함하는 공중합체를 이용한 유기 반사방지막은 기가 비트급 디램의 고집적 소자 제조에 사용될 경우, 기관과의 접촉력을 개선하고 회로의 층간 난반사 및 정제과 현상을 억제하여 60nm 내지 150nm급의 고해상도 미세회로를 안정적으로 형성함으로써 반도체 소자의 생산 수율을 증대시킬 수 있다.

대표도 - 도1



GPC Results

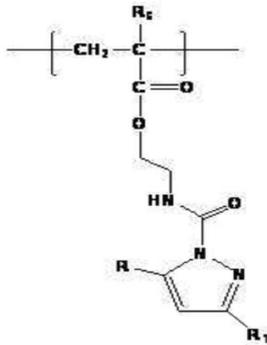
Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	17244	36942	31840	69743	112179		2.142268		

특허청구의 범위

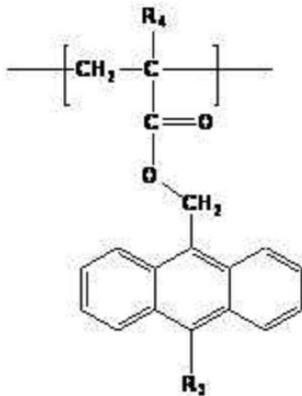
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는, 피라졸기가 보호된 이소시아네이트계 유도체와 하기 화학식 4로 표시되는 구조단위를 단량체로 포함하고 중량평균분자량이 5,000 내지 100,000인 것을 특징으로 하는 이소시아네이트계 유도체를 포함하는 공중합체.

<화학식 1>



<화학식 4>



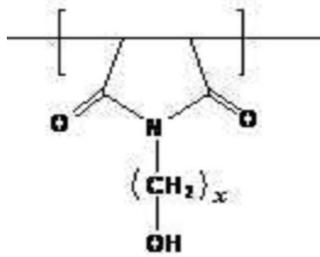
상기 화학식 1 및 화학식 4에서, R 및 R₁은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 히드록시알킬기를 나타내고, R₃는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시알킬기, 탄소수 1 내지 6의 히드록시알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 할로겐화 알킬기를 나타내고, R₄는 수소 또는 메틸기를 나타내고, R₆는 수소 또는 메틸기를 나타낸다.

청구항 2

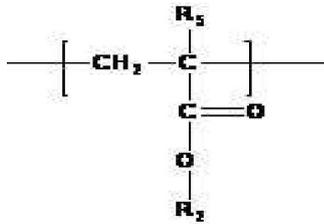
청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 유도체와 상기 화학식 4로 표시되는 구조단위에 추가하여, 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 구조단위 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 공단량체로 포함하는 것을 특징으로 하는 공중합체:

<화학식 2>



<화학식 3>



상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

R₂는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고,

R₁는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기를 나타내고,

x는 1 내지 6의 자연수를 나타내며,

상기 공중합체에서 상기 화학식 1 내지 4로 표시되는 구조단위의 몰분율을 각각 k, l, m 및 n으로 하고, 구조단위의 총 몰분율 k + l + m + n을 기준으로 하여 k는 0.1 내지 0.7, l은 0 내지 0.4, m은 0.1 내지 0.7, n은 0.1 내지 0.5이다.

청구항 3

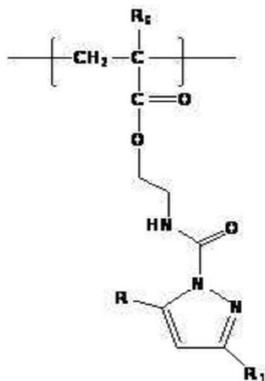
하기 화학식 1로 표시되는 유도체, 하기 화학식 4로 표시되는 구조단위 및 개시제를 중합용매에 용해시키고,

불활성 기체 분위기 하에 50 내지 90℃의 온도에서 2 시간 내지 24시간 동안 라디칼 중합방법에 따라 반응시키고,

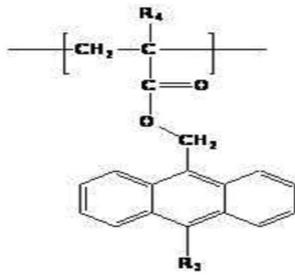
상기 개시제는 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 디-t-부틸옥시드(DTBP), 아세틸 퍼옥시드(APO), 벤조일 퍼옥시드(BPO) 및 아조비스발레로니트릴(AIVN)로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상이고,

상기 중합용매는 디옥산, 테트라히드로푸란 및 메틸에틸케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 청구항 1에 따른 공중합체의 제조방법:

<화학식 1>



<화학식 4>



상기 화학식 1 및 화학식 4에서, R 및 R₁은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 히드록시알킬기를 나타내고, R₃는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시알킬기, 탄소수 1 내지 6의 히드록시알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 할로젠화 알킬기를 나타내고, R₄는 수소 또는 메틸기를 나타내고, R₆는 수소 또는 메틸기를 나타낸다.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 화학식 1으로 표시되는 유도체 1몰에 대하여,

상기 개시제 0.1 내지 10 몰을 상기 중합용매 1 내지 50 몰에 용해시키는 것을 특징으로 하는 공중합체의 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

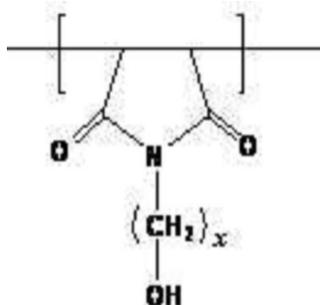
청구항 7

청구항 3에 있어서,

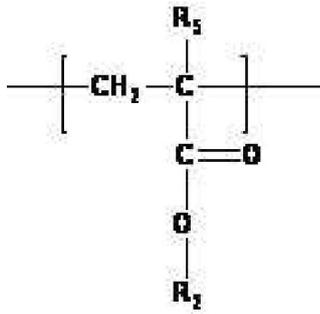
상기 화학식 1로 표시되는 유도체 1몰에 대하여,

상기 화학식 4로 표시되는 구조단위와, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 구조단위 중에서 선택되는 1종 또는 2종을 0.1 내지 15몰로 상기 중합용매에 용해시키는 것을 특징으로 하는 공중합체의 제조방법:

<화학식 2>



<화학식 3>



상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

R₂는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고,

R₅는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기를 나타내며,

x는 1 내지 6의 자연수를 나타낸다.

청구항 8

삭제

청구항 9

청구항 1의 기재에 따른 공중합체; 및

유기용매를 포함하고,

상기 유기용매는 부티롤락톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 디메틸 아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 에틸락테이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 유기 반사방지막 조성물.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 공중합체 0.1 내지 20 중량%; 및

상기 유기용매 80 내지 99.9 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 반사방지막 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

청구항 9에 있어서,

상기 유기 반사방지막 조성물은 첨가제를 더 포함하고,

상기 첨가제는 가교반응 촉진제, 표면균염제, 접착촉진제 및 소포제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 유기 반사방지막 조성물.

청구항 13

삭제

청구항 14

청구항 12에 있어서,

상기 첨가제를 조성물 총 중량에 대하여 0.001 내지 10 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 반사방지막 조성물.

청구항 15

청구항 9의 기재에 따른 유기 반사방지막 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 반사방지막.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 짧은 파장의 원자외선을 이용한 고집적 반도체의 미세회로 형성을 위한 노광공정인 광미세 가공기술 (photolithography)에서, 포토레지스트 하부의 기질층에서 일어나는 난반사(reflective notching)를 억제하고 사용 광원 및 포토레지스트의 두께 변화에 따른 정재파(standing wave) 효과를 제거할 수 있는 피라졸이 보호된 이소시아네이트 가교단을 포함하는 공중합체, 상기 공중합체의 제조방법, 상기 공중합체를 포함하는 유기 반사 방지막 조성물 및 상기 조성물을 이용한 유기 반사방지막에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 반사방지막(antireflective coating = ARC)은 매우 얇은 광흡수 감광재료층으로서, 기가비트(Gb)급 초고집적 반도체를 생산하는데 필수적인 60nm 내지 150nm 및 그 이하의 초미세회로를 안정적으로 형성시키기 위한 광미세회로 가공공정에 사용된다. 따라서, 반사방지막은 기존의 반도체 생산공정에 사용되고 있는 고해상도 포토레지스트(photoreist: PR) 재료와 상호 접촉계면 및 광 특성이 서로 잘 맞아야 한다.
- <3> 이와 같은 반사방지막 중 원자외선 노광 공정 중 포토레지스트층의 하단에 먼저 도포되는 것을 바닥 반사방지막(BARC, bottom ARC)이라 부른다. 현재의 발달된 고집적 반도체 광미세가공 공정에서 높은 흡광도의 유기 바닥 반사방지막이 일반적으로 사용되고 있다.
- <4> 유기 반사방지막은 특정 노광 파장에 대한 광흡수도가 높아야 하므로 고집적 반도체 미세 가공 기술 공정의 발달에 따른 광원의 단파장화(G-line, I-line, KrF, ArF, F2 등)에 대응할 수 있어야 한다[M. Padmanaban et al., Proc. SPIE, 3678, 550(1999); G. E. Bailey et al. Proc. SPIE, 3999, 521 (2000); M. Padmanaban et al., Proc. SPIE, 333, 206 (1998)].
- <5> 최근 초고집적 반도체 제조 공정 분야의 기술이 괄목할 만큼 발전하였다. 하지만 실리콘 웨이퍼 상에 감광재료인 포토레지스트를 회전 도포하여 노광하는 종래의 광미세 가공기술만으로는 60nm 내지 150nm급의 초미세회로를 안정적으로 제작하기 불가능하게 되었다. 따라서, 포토레지스트층을 도포하기 이전에 노광공정에서 반사를 방지하는 특별한 박막의 도포가 필요하게 되었다.
- <6> 반사방지막은 노광 시에 포토레지스트층 내부에서 입사광과 기질로부터 반사광의 간섭에 의해 발생하는 정재파 효과를 방지한다. 또한 종래의 공정에서 만들어진 회로층으로부터 기인하는 단차(topography)에 따른 반사 또는 모서리에서의 난반사를 방지하거나 또는 현저히 감소시키는 작용을 하게 된다. 따라서 원하는 초미세 회로 치수(critical dimension, "CD")를 정확하게 제어하게 됨으로써 제조공정 조건의 허용도(process latitude)를 크게 하는 역할을 한다. 반사방지막은 그 조성에 따라 회전 도포하는 유기물계와 화학 기상 증착을 이용하는 무기물계가 있다. 하지만, 근래에는 대부분 공정상 편리한 유기물계의 반사방지막을 사용하고 있다.
- <7> 단파장 원자외선 중에서 특히 248nm 파장의 크립톤 플루오라이드(KrF) 엑시머 레이저를 이용하는 광 미세회로 가공 공정이 본격화된 이후에 반사방지막의 역할은 더욱 중요하게 되었다. 또한, 150nm 이하, 즉 100nm 급의 초미세 회로 제작을 위해 원자외선 영역의 높은 흡광성을 가진 안트라센 또는 나프탈렌과 같은 발색단 함유 방향족계 유도체를 이용한 유기 고분자 반사방지막 재료가 널리 사용된다 [J. Meador et al., Proc. SPIE, 3678, 800 (1999); G. Taylor et al., Proc. SPIE, 3678, 174 (1999); X. Shao et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 14, 481 (2001); MyoungSoo Kim et al., Proc. SPIE, 5753, 644 (2005); K. Mizutani et al., Proc. SPIE, 3678, 518 (1999)]. 이러한 기술은 미합중국 특허 제 5693691, 5886102, 5919599, 6033830, 6080530, 6156479 및 6602652호에 개시되어 있다.
- <8> 초미세 회로 제작을 위하여 원자외선 노광 공정에서 사용되는 유기 바닥 반사방지막은 다음과 같은 여러 가지

요구 조건을 충족시켜야 한다 [H. Yoshino et al., Proc. SPIE, 3333, 655 (1998); P. Trefonas et al., Proc. SPIE, 3678, 701 (1999); S. Malik et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 14, 489 (2001); R. Huang et al., Proc. SPIE, 5753, 637 (2005); C. Y. Chang et al., Proc. SPIE, 6153, 61530M (2006)]. 첫째, 반도체 제조에 사용되는 광원에 대해 적합한 광학 상수(optical constant)인 굴절률(n) 및 광흡수 상수(k)를 가져야 한다. 둘째, 상부의 포토레지스트에 비하여 플라즈마 건식 에칭 속도에서 높은 선택비를 가져야 하며, 건식 에칭에 따른 결점이 생기지 않아야 한다. 셋째, 포토레지스트층과 반사방지막층 사이에 상호 섞임(intermixing)이 일어나지 않아야 하며, 이를 위해서는 유기 고분자 사슬 내에 적절한 가교 구조를 형성할 수 있는 반응기가 포함되어 있어야 한다. 넷째, 회전 도포에 의한 막 형성 공정 시, 적합한 박막 두께 제어 능력, 우수한 도막 형성 능력 및 도막 균일도가 요구된다.

<9> 그러나, 상기의 조건을 모두 만족하는 유기 바닥 반사방지막의 안정적인 구현은 아직까지는 미흡한 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<10> 본 발명은 상기와 같은 기술적 배경하에서 보다 우수하고 효율성 높은 성능을 나타내는 신규한 공중합체 및 이의 용도를 제공하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 초고집적 반도체 소자 제조공정 중 248nm 파장의 크립톤 플루오라이드(KrF) 및 193nm 파장의 아르곤 플루오라이드(ArF) 엑시머를 레이저 노광원으로 이용하는 초미세 회로 노광 공정에서 사용될 수 있고, 단파장 노광공정 시 하층으로부터의 난반사를 방지할 수 있고 우수한 접착력 및 가교결합 성능을 갖는 이소시아네이트 가교단(isocyanate cross-linker)을 포함하는 반사방지막용 공중합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

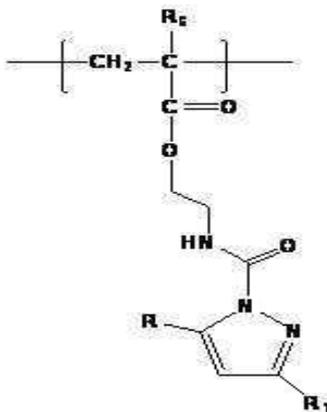
<11> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 공중합체를 포함하는 유기 반사방지막 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

<12> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 조성물을 포함한 유기 반사방지막을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<13> 상술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 피라졸기가 보호된 이소시아네이트계 유도체를 단량체로 포함하고, 중량평균분자량이 10,000 내지 100,000인 이소시아네이트계 유도체를 포함하는 중합체를 제공한다.

<14> <화학식 1>



<15> 상기 화학식 1에서, R 및 R1은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 히드록시알킬기이고, R2는 수소 또는 메틸을 나타낸다.

<17> 또한, 본 발명은 상기 유도체 및 개시제를 중합용매에 용해시키고, 불활성 기체 분위기 하에 50 내지 90℃의 온도에서 2 시간 내지 24시간 동안 라디칼 중합시키는 것인 상기 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

<18> 또한, 본 발명은 상기 공중합체; 및 유기용매를 포함하는 유기 반사방지막 조성물을 제공한다.

<19> 또한 본 발명은 상기 조성물을 포함하는 유기 반사방지막을 제공한다.

효 과

<20> 본 발명에 따른 공중합체를 기본 구조로 하는 유기 반사방지막은 열가교성 이소시아네이트 가교단을 공중합체 사슬 내에 공유결합으로 도입함으로써 고온 열가교를 진행하여도 발생하는 가스가 거의 없어 열에 의한 안정성이 뛰어나다.

<21> 또한, 기관과의 접착력이 우수하며 유기 반사방지막으로서 가져야 할 충분한 흡광도를 가지고 있다. 이로 인해 노광공정 시 하부막 층에서 일어나는 반사를 억제하고 사용 광원 및 포토레지스트의 두께 변화에 따른 정제과를 제거할 수 있다. 또한 플라즈마에 대한 높은 에칭 능력으로 인해 안정적으로 기질에 회로를 전사할 수 있다. 따라서 본 발명에 의한 중합체를 반도체 제조시 노광파장 248nm, 193nm, 157nm의 엑시머 레이저를 사용하는 노광 공정에 유기 반사방지막으로 이용하는 경우, 1기가비트 디램 이상의 메모리 소자 내지는 60nm 내지 150nm 단위의 시스템 직접 회로의 미세회로 제작을 안정적으로 수행할 수 있어 반도체 소자의 생산 수율을 증대시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

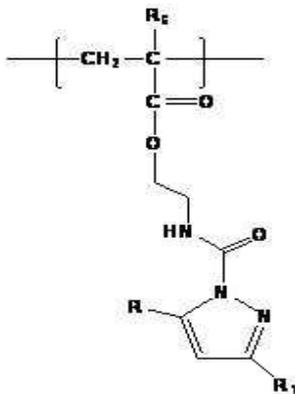
<22> 본 발명에 따른 공중합체는 248nm 및 193nm의 노광 파장에서 높은 광흡수를 일으키는 안트라센 발색단과 반사방지막 형성시 가교를 위한 피라졸이 보호된 이소시아네이트기를 포함한 단량체 및 중합체의 물성을 조절하기 위한 공단량체 등 2종 또는 4종의 서로 상이한 단량체로부터 제조되는 이원공중합체, 삼원 공중합체 또는 사원 공중합체를 포함한다.

<23> 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

1. 이소시아네이트계 유도체를 포함하는 공중합체

<25> 본 발명의 공중합체는 피라졸기, 좀 더 구체적으로 피라졸 또는 다이메틸피라졸이 보호된 이소시아네이트계 유도체를 단량체로 포함하는 중합체로서, 화학식 1로 표시될 수 있다. 상기 유도체는 상기 공중합체 제조상의 용이성을 위하여 피라졸이 보호된(protected) 화학 구조로서 노광공정 시 열처리에 의해 보호기의 탈리가 일어나 가교결합을 하는 단량체이다.

<화학식 1>



<27>
 <28> 상기 화학식 1에서, R 및 R₁은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로겐화알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 히드록시알킬기를 나타내고, R₆는 수소 또는 메틸기를 나타낸다.

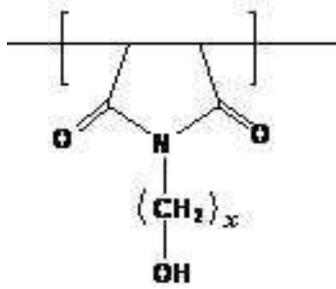
<29> 여기서, 상기 R₁이 알킬기, 알콕시알킬기, 할로겐화알킬기 또는 히드록시알킬기일 때, 탄소수 1 내지 10이면, 가교성이 우수해지는 이점이 있다.

<30> 본 발명의 공중합체는 상기 화학식 1의 유도체와 함께 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 구조단위 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 공단량체로 포함할 수 있다.

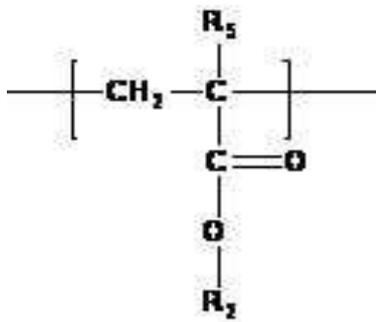
<31> 하기 화학식 2로 표시되는 구조단위는 하이드록시기를 포함한 알킬말레이미드계 단량체이고, 하기 화학식 3으로

표시되는 구조단위는 (메타)아크릴레이트계 단량체이고, 하기 화학식 4로 표시되는 구조단위는 9-안트라센메틸 메타크릴레이트계 단량체이다.

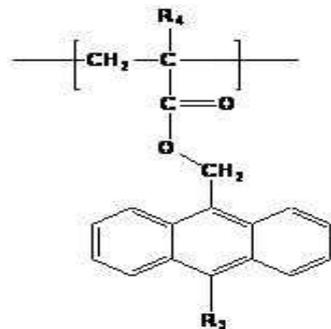
<32> <화학식 2>



<33> <화학식 3>



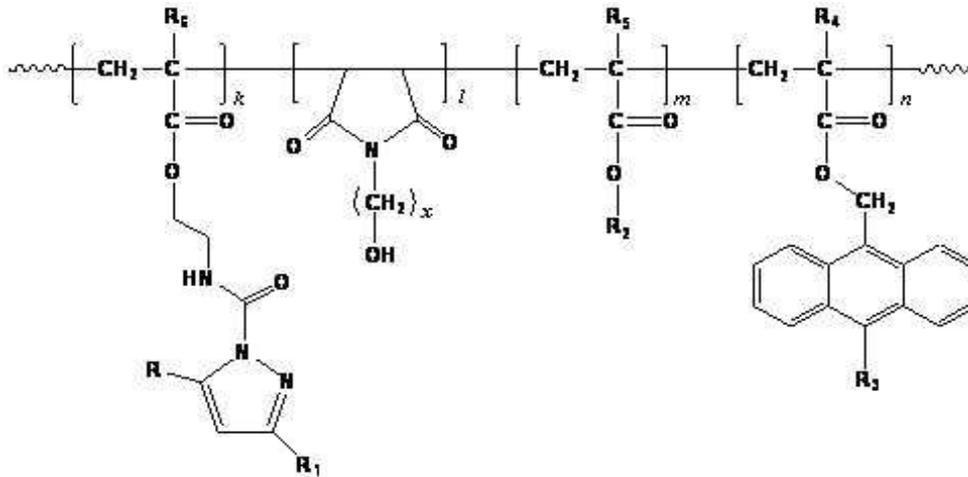
<35> <화학식 4>



- <37>
- <38> 상기 화학식 2 내지 화학식 4에서,
- <39> R₂는 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고,
- <40> R₃는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시알킬기, 탄소수 1 내지 6의 히드록시알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 할로겐화알킬기를 나타내고,
- <41> R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기를 나타내고,
- <42> x는 1 내지 6의 자연수를 나타내며,
- <43> 상기 공중합체에서 상기 화학식 1 내지 4로 표시되는 구조단위의 몰분율을 각각 k, l, m 및 n으로 하고, 구조단위의 총 몰분율 k + l + m + n을 기준으로 하여 k는 0.1 내지 0.7, l은 0 내지 0.4, m은 0.1 내지 0.7, n은 0.1 내지 0.5이다.
- <44> 상기 R₂가 알킬기일 때, 탄소수 1 내지 6이면, 내열성이 우수해지는 이점이 있다. 상기 R₃이 알킬기, 알콕시알킬기, 히드록시알킬기 또는 할로겐화알킬기일 때, 탄소수 1 내지 6이면, 광학성이 우수해지는 이점이 있다.

<45> 예를 들어, 상기 공중합체는 하기 구조식 1로 표시되는 공중합체로 대표될 수 있다. 이때, 하기 구조식 1의 각각의 구조단위는 하기 구조식 1에 한정되지 않고 랜덤으로 위치할 수 있다. 또한, 하기 구조식 1에서 기재된 모든 변수는 상기 화학식 1 내지 4의 변수와 동일하다.

<46> <구조식 1>



<47>

<48> 본 발명에 따른 이소시아네이트 가교단을 포함하는 공중합체는 종래의 히드록시 계열 가교단 유도체에 비해 웨이퍼에 대한 접착성을 대폭 증가시키고 우수한 가교성으로 포토레지스트층과의 상호 섞임(intermixing)을 방지하여 향상된 도막 형성 능력을 나타낸다.

<49> 2. 이소시아네이트계 유도체를 포함하는 공중합체의 제조방법

<50> 본 발명에 따른 공중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 유도체 및 개시제를 중합용매에 용해시키고, 질소, 아르곤 등과 같은 불활성 기체 분위기 하에 50 내지 90℃의 온도에서 2 시간 내지 24시간 동안 통상의 라디칼 중합 방법에 따라 반응시켜 제조할 수 있다. 상기 반응온도가 50℃ 미만으로 진행되면, 중합체가 형성되지 않는 문제점이 발생하고, 90℃를 초과하여 진행되면, 내열성에 문제점이 발생한다. 상기 반응시간이 2시간 미만으로 진행하면, 분자량 조절이 되지 않는 문제점이 발생하고, 24시간을 초과하여 진행하면, 생산성에 문제점이 발생한다.

<51> 상기 라디칼 중합 개시제로는 특별히 한정하지 않으나, 열중합 개시제인 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 아조비스발레로니트릴(AIVN), 벤조일 퍼옥시드(BPO) 및 디-t-부틸옥시드(DTBP)로부터 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 상기 중합 반응의 용매로는 방향족 용매인 디옥산, 테트라히드로푸란 및 벤젠으로부터 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 상기 중합 반응의 용매로는 특별히 한정하지 않으나, 방향족 용매인 디옥산, 테트라히드로푸란 및 벤젠으로부터 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

<52> 본 발명에서는 단량체와 중합용매 사이의 중량비를 조절하거나 또는 라디칼 개시제의 양을 조절함으로써, 반도체 노광공정에서 요구되는 적절한 분자량의 중합체를 제조할 수 있다.

<53> 좀 더 구체적으로 제조방법을 설명하면, 상기 화학식 1로 표시되는 유도체 1몰에 대하여, 상기 중합용매 1 내지 50 몰 및 상기 개시제 0.1 내지 10 몰을 사용하여 제조할 수 있다.

<54> 상기 중합용매가 상기 화학식 1로 표시되는 유도체 1몰에 대하여, 1 내지 50 몰로 포함되면, 용융성이 우수한 이점이 있다.

<55> 상기 개시제가 상기 화학식 1로 표시되는 유도체 1몰에 대하여, 0.1 내지 10 몰로 포함되면, 반응시간 조절이 용이한 이점이 있다.

<56> 상기 중합체는 상기 유도체와 함께 상기 화학식 2 내지 4로 표시되는 단량체 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 0.1 내지 15몰을 상기 중합용매에 용해시켜 제조할 수 있다. 상기 단량체가 상기 화학식 1로 표시되는 유도체 1몰에 대하여, 0.1 내지 15 몰로 포함되면, 중합 수율을 높일 수 있는 이점이 있다.

<57> 본 발명에 따른 중합체의 중량평균분자량은 중합 조건을 조절하는 것을 통하여 용도 및 경우에 따라 당업자가 적절히 선택할 수 있으며, 바람직하게는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)(시료물질, 폴리스티렌 환산)를 이용하여

측정한 중량평균분자량이 5,000 내지 100,000가 되도록 중합하는 것이 좋다. 상기 분자량이 5,000 내지 100,000 이면, 코팅 두께 조절이 용이한 이점이 있다.

<58> 앞에서 설명한 것과 같은 방법에 의하여 얻어지는 중합체 중 적당한 도포 능력을 갖는 분자량의 중합체를 반사 방지막 재료로 사용한다.

<59> 3. 유기 반사방지막 조성물

<60> 본 발명의 유기 반사방지막 조성물은 상기 공중합체 및 유기용매를 포함한다.

<61> 상기 유기용매는 반도체 미세회로가공 공정에서 사용되는 통상의 용매를 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 도막형성능력이 뛰어난 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA), 에틸 3-에톡시 프로피오네이트, 에틸락테이트, 메틸 3-에톡시 프로피오네이트 및 시클로헥사논으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용한다.

<62> 상기 공중합체는 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 20중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 공중합체가 0.1 내지 20 중량%로 포함되면, 가교성과 광학성이 좋은 이점이 있다.

<63> 또한, 상기 유기용매는 조성물 총 중량에 대하여 80 내지 99.9 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 유기용매가 80 내지 99.9 중량%로 포함되면, 반사방지막 두께 조절이 용이한 이점이 있다.

<64> 또한 상기 조성물에 첨가제를 더 포함시킬 수 있는데, 상기 첨가제의 예로는 특별히 한정되지 않으나, 가교반응 촉진제, 표면균염제, 접착촉진제 또는 소포제 등을 들 수 있다.

<65> 그 중 상기 가교반응 촉진제는 가교반응을 촉진하고 반응의 효율을 증가시키기 위한 것으로서, 가교결합제, 안정제, 저급 알코올, 산 및 산발생제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는 열가교결합제, 열산발생제 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 열가교결합제는 특별히 한정되지 않으나, 멜라민-포름알데히드 수지, 벤조구아닌-포름알데히드 수지, 글리콜우릴-포름알데히드 수지, 우레아-포름알데히드 수지, 페놀계 수지, 벤질알코올, 에폭시 화합물, 이소시아네이트 및 알콕시 메틸 멜라민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다. 상기 열산발생제도 특별히 한정되지 않으나, p-톨루엔술포산, 인산, 프탈산, 옥살산 및 도데실벤젠술포산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과 같은 다른 강한 양성자성 산들 중에서 선택될 수 있다.

<66> 상기 첨가제는 조성물 총 중량에 대하여 0.001 내지 10 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 첨가제가 0.001 내지 10 중량%로 포함되면, 패턴이 수직으로 잘 형성되는 이점이 있다.

<67> 4. 유기 반사방지막 조성물을 이용한 유기 반사방지막

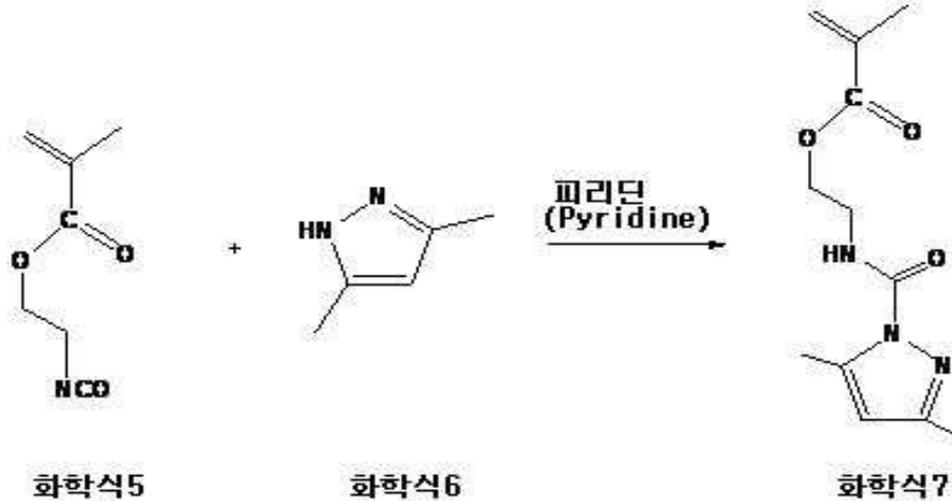
<68> 상기 유기 반사방지막용 조성물 용액을 미세 입자 여과 장치에서 여과하고, 실리콘 웨이퍼 위에 회전 도포한 다음, 적당한 온도에서 가교 반응시켜 원하는 반사방지막을 얻는다. 이와 같은 방법으로 제조된 반사방지막은 단파장 원자외선 미세회로 가공 공정에서 빛의 반사에 의해 야기되는 문제점을 제거하는 역할을 하므로 반도체 소자 생산을 원활히 수행할 수 있도록 한다.

<69> 본 발명에 따르는 피라졸이 보호된 이소시아네이트 가교단을 포함하는 공중합체는 단파장 원자외선인 248nm, 193nm, 157nm의 노광과장 영역에서 미세회로 형성을 위한 유기 반사방지막으로 우수한 성능을 나타내었으며, 종래 히드록시 가교단을 기초로 하는 반사방지막에 비해 우수한 접착성과 가교성을 가지므로, 반도체 소자 형성 시 초미세회로의 형성에 유용한 것으로 확인되었다.

<70> 이하에서는 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명한다. 그러나, 실시예는 본 발명의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

<71> 제조예 1: 피라졸이 보호된 이소시아네이트 단량체(MOI-BP)의 합성

<72> <반응식 1>



<73>

<74> 환류 냉각기가 장치된 500ml의 둥근 바닥 플라스크에 2-이소시아네이트 에틸메타크릴레이트(화학식 5) (100.00g, 0.64mol)과 다이메틸피라졸(화학식 6) (61.52g, 0.64mol)을 넣은 다음, 이를 150ml의 피리딘에 용해시키고, 40℃에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 생성된 투명색의 액체 생성물을 수득하고, 미반응물은 실리카겔 컬럼으로 분리 정제한 다음, 순수한 피라졸이 보호된 이소시아네이트인 2-[(3,5-디메틸피라졸)카복시아미노]에틸메타크릴레이트 (2-[(3,5- dimethylpyrazolyl)carboxyamino]ethylmethacrylate, 이하 “MOI-BP” 라 한다, 화학식 7)를 회수하였다. 135.03g (수율 83.6%)를 얻었으며, 끓는점은 139℃이었다.

<75> 제조예 2: 상기 화학식 4 및 7로 표시되는 단량체를 사용한 이원공중합체 합성

<76> 중합 용기에 안트라센 메틸메타크릴레이트(화학식 4) 단량체 (이하 “AMMA” 로 함, 10.22g, 36mmol), MOI-BP (화학식 7) 단량체 (18.09g, 72mmol) 및 라디칼 개시제인 AIBN 3mol 넣고 디옥산(50ml)으로 용해시킨 다음, 질소 분위기 하에서 60℃의 중합 온도로 10시간 중합하였다. 중합 반응물을 과량의 메탄올에 침전시킨 다음, 여과 및 건조과정을 거쳐 이원 공중합체인 P(MOI-BP/AMMA)를 합성하였다. 얻어진 P(MOI-BP/AMMA)의 수율은 85%이었으며, 상기 중합체에 대한 GPC 결과를 나타내는 데이터 및 그래프를 도 1에 첨부하였다.

<77> 제조예 3: 상기 화학식 3, 4 및 7로 표시되는 단량체를 사용한 삼원공중합체 합성

<78> 중합 용기에 메틸 메타아크릴레이트(화학식 3) 단량체 (이하 “MMA” 로 함, 7.21g, 72mmol), 9-안트라센메틸메타크릴레이트(화학식 4) 단량체 (이하 “AMMA” 로 함, 10.22g, 36mmol), MOI-BP (화학식 7) 단량체 (9.04g, 36mmol) 및 라디칼 개시제인 AIBN 3mol 넣고 디옥산(50ml)으로 용해시킨 다음, 질소 분위기 하에서 60℃의 중합 온도로 10시간 중합하였다. 중합 반응물을 과량의 메탄올에 침전시킨 다음, 여과 및 건조과정을 거쳐 삼원 공중합체인 P(MOI-BP/MMA/AMMA)를 합성하였다. 얻어진 P(MOI-BP /MMA/AMMA)의 수율은 87%이었으며, 상기 중합체에 대한 GPC 결과를 나타내는 데이터 및 그래프를 도 2에 첨부하였다.

<79> 제조예 4: 상기 화학식 2, 3, 4 및 7로 표시되는 단량체를 사용한 사원공중합체 합성

<80> 중합용기에 하이드록시에틸말레이미드(화학식 2) 단량체 (이하 “HEMI” 로 함, 5.08g, 36mmol), 메틸 메타아크릴레이트(화학식 3) 단량체 (이하 “MMA” 로 함, 7.21g, 72mmol), 9-안트라센 메틸메타크릴레이트(화학식 4) 단량체 (이하 “AMMA” 로 함, 10.22g, 36mmol), MOI-BP (화학식 7) 단량체 (9.04g, 36mmol) 및 라디칼 개시제인 AIBN 3mol 넣고 디옥산(50ml)으로 용해시킨 다음, 질소 분위기 하에서 60℃의 중합 온도로 10시간 중합하였다. 중합 반응물을 과량의 메탄올에 침전시킨 다음, 여과 및 건조과정을 거쳐 사원 공중합체인 P(MOI-BP/HEMI/MMA/AMMA)를 합성하였다. 얻어진 P(MOI-BP/HEMI/MMA/AMMA)의 수율은 88%이었으며, 상기 중합체에 대한 GPC 결과를 나타내는 데이터 및 그래프를 도 3에 첨부하였다.

<81> 실시에 1 내지 실시에 3 및 비교예 1: 유기 반사방지막 조성물의 제조

<82> 하기 표 1에 기재된 성분 및 조성비에 따라 조성물을 제조하였다. 좀 더 구체적으로 설명하면, 공중합체를 용매에 용해시키고, 열가교 결합제 및 안정제를 부가하여 교반하고, 미세기공 멤브레인 필터로 여과하여 바닥 반사방지막 조성물을 제조하였다.

표 1

<83>

	공중합체 (중량%)		열가교결합체 (중량%)		열산발생제 (중량%)		유기용매 (중량%)	
실시예1	a-1	4.8	b-1	1.1	c-1	0.1	d-1	94.0
실시예2	a-2	4.8	b-1	1.1	c-1	0.1	d-1	94.0
실시예3	a-3	4.8	b-1	1.1	c-1	0.1	d-1	94.0
비교예1	a-5	4.8	b-1	1.1	c-1	0.1	d-1	94.0

<84>

a-1: 제조예2로 제조된 공중합체

<85>

a-2: 제조예3으로 제조된 공중합체

<86>

a-3: 제조예4로 제조된 공중합체

<87>

a-4: 히드록시 계열 가교단 함유 공중합체

<88>

b-1: 벤조구아나민-포름알데히드 수지계

<89>

c-1: p-톨루엔술폰산계

<90>

d-1: 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트

<91>

시험예 1: 유기반사방지막의 제조 및 평가

<92>

실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1의 유기 반사방지막 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 도포하였고 후공정에서 형성될 포토레지스트와의 상호 섞임 현상을 방지하기 위하여 100℃ 내지는 250℃에서 10 내지 120초 동안 가교시켰다. 이후 포토레지스트를 경화된 유기 반사방지막 위에 스핀 도포하였고, 80℃ 내지는 120℃에서 30 내지 120초 동안 소프트 베이킹하여 잔존 용매를 제거한 후, 100nm 수준의 포토마스크를 통하여 노광하였으며, 2.38wt% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH)와 같은 알칼리 현상액을 사용하여 20 내지 100초 동안 현상 공정 후, 하기 표2와 같은 결과를 기재하였다.

표 2

<93>

	언더컷팅	푸팅	패턴의 CD 변화
실시예1	○	◎	130nm
실시예2	○	◎	100nm
실시예3	◎	◎	90nm
비교예1	×	△	200nm

<94>

◎: 전혀 발생하지 않음 ○: 1 내지 5% 발생함

<95>

△: 5 내지 10% 발생함 ×: 불량

<96>

표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 3의 유기 반사방지막 조성물은 노광공정 후 현상 시 포토레지스트와 산 평형을 이루어 포토레지스트 미세패턴의 하단에 언더컷팅(undercutting)이나 푸팅(footing)이 형성되지 않았으며 난반사에 기인 한 패턴의 미세회로 치수변화 역시 매우 적어 60nm 내지 150nm 급의 고해상도 미세회로 형성이 용이하게 이루어졌다.

<97>

도 4는 본 발명의 실시예 3의 유기 반사방지막 조성물을 사용하여 반도체 패턴을 형성한 경우, 90nm L/S 패턴을 보여주는 사진이다.

<98>

도 4를 참조하면, 본 발명에 의한 실시예 3의 유기 반사방지막 조성물을 사용하여 제조한 유기 반사방지막 패턴의 경우, 언더컷팅이 형성되지 않고 패턴이 수직으로 잘 형성됨을 확인할 수 있다.

<99>

도 5은 본 발명의 비교예 1의 유기 반사방지막 조성물을 사용하여 반도체 패턴을 형성한 경우, 200nm L/S 패턴을 보여주는 사진이다.

<100>

도 5를 참조하면, 비교예 1의 유기 반사방지막 조성물을 사용하여 제조한 유기 반사방지막의 경우, 패턴에 언더

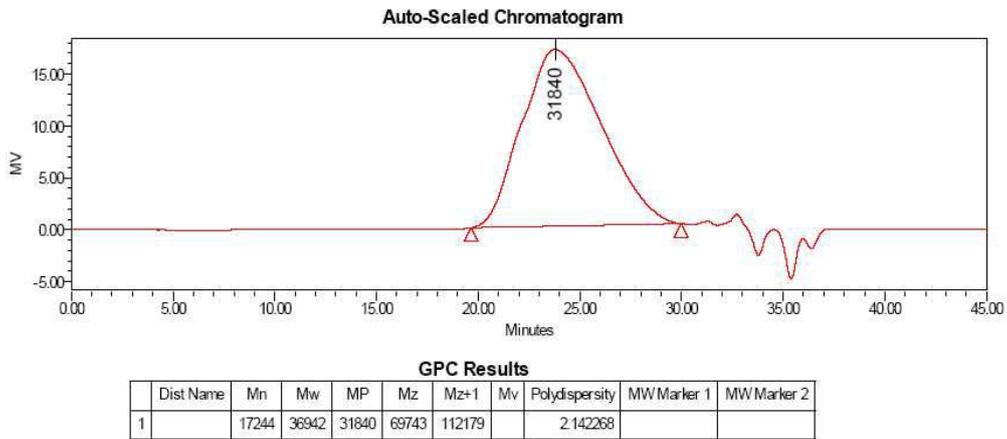
커팅이 형성되고, 실시예 3의 유기 반사방지막 패턴과 비교하여 패턴이 미세하게 형성되지 않음을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

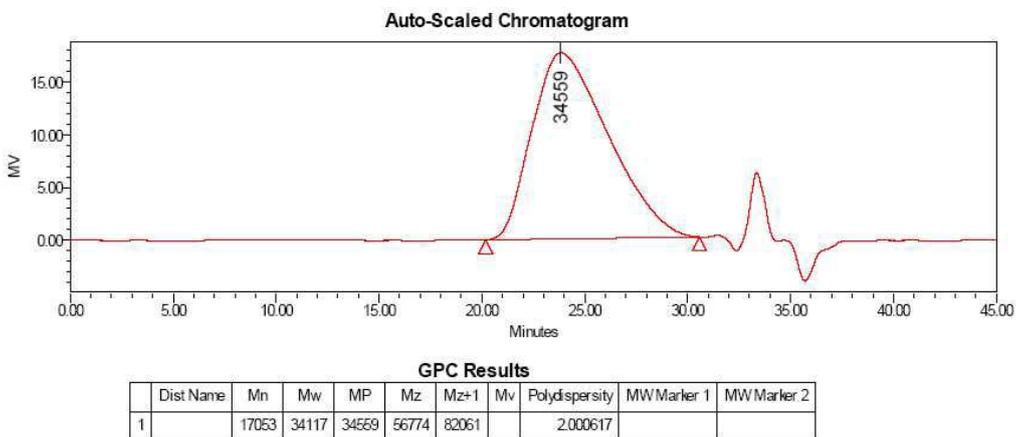
- <101> 도 1은 본 발명의 제조예 2에 따라 제조된 중합체에 대한 GPC 결과를 나타낸다.
- <102> 도 2는 본 발명의 제조예 3에 따라 제조된 중합체에 대한 GPC 결과를 나타낸다.
- <103> 도 3은 본 발명의 제조예 4에 따라 제조된 중합체에 대한 GPC 결과를 나타낸다.
- <104> 도 4는 본 발명의 실시예 3의 유기 반사방지막 조성물을 사용하여 반도체 패턴을 형성한 경우, 90nm L/S 패턴을 보여주는 사진이다.
- <105> 도 5은 본 발명의 비교예 1의 유기 반사방지막 조성물을 사용하여 반도체 패턴을 형성한 경우, 200nm L/S 패턴을 보여주는 사진이다.

도면

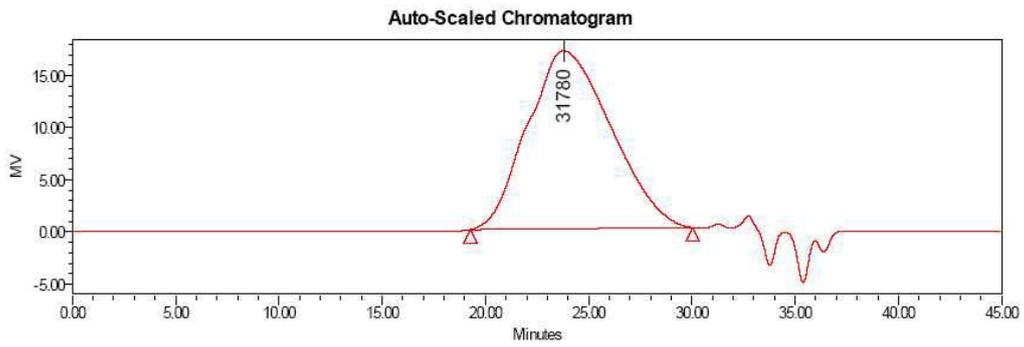
도면1



도면2



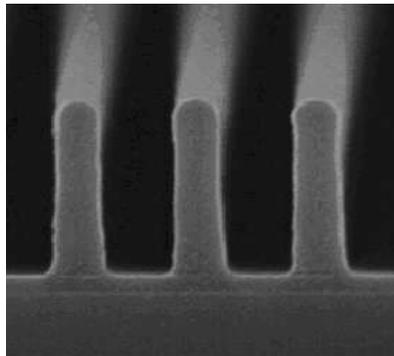
도면3



GPC Results

Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	17568	40365	31780	84022	144256		2.297060		

도면4



도면5

