

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> (45) 공고일자 2005년10월10일  
G03F 7/039 (11) 등록번호 10-0520183

(24) 등록일자 2005년09월30일

(21) 출원번호 10-1999-0035046

(65) 공개번호 10-2001-0018905

(22) 출원일자 1999년08월23일

(43) 공개일자 2001년03월15일

(73) 특허권자 주식회사 하이닉스반도체  
경기 이천시 부발읍 아미리 산136-1

(72) 발명자 이근수  
경기도이천시부발읍삼익아파트103동302호

정재창  
경기도이천시대월면사동리현대전자사원아파트107동1304호

백기호  
경기도이천시증포동대우아파트203-402

(74) 대리인 이후동  
이정훈

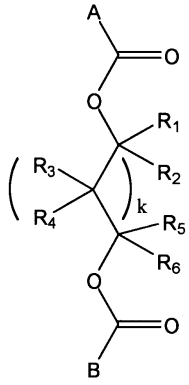
심사관 : 김현숙

(54) 두 개의 이중결합을 가지는 가교제를 단량체로 포함하는 포토레지스트용 공중합체

요약

본 발명은 두 개의 이중결합을 가지는 가교제를 단량체로 포함하는 포토레지스트 공중합체에 관한 것으로, 구체적으로 두 개의 이중결합을 가지는 하기 화학식 1의 화합물을 단량체로 포함하는 본 발명의 포토레지스트 공중합체는 내구성, 내 에칭성, 재현성 및 해상력이 뛰어날 뿐만 아니라, 산에 의해 가교 단량체의 가교 결합이 끊어짐으로써 노광 지역과 비노광 지역 사이의 대조비를 향상시켜 패턴의 양상은 개선되면서 집착성이 보강된 포토레지스트 조성물을 제조할 수 있으며, 이 포토레지스트 조성물은 원자외선 광원을 이용하여 1G 이하의 DRAM은 물론 4G 및 16G DRAM의 초미세 패턴을 형성할 수 있다.

[화학식 1]



상기 식에서,

A, B, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> 및 k 는 명세서에 정의한 바와 같다.

**대표도**

도 1

**명세서**

**도면의 간단한 설명**

- 도 1은 실시예 7의 조성물을 이용하여 얻어진 포토레지스트 패턴이고,
- 도 2는 실시예 8의 조성물을 이용하여 얻어진 포토레지스트 패턴이며,
- 도 3은 실시예 9의 조성물을 이용하여 얻어진 포토레지스트 패턴이고,
- 도 4는 실시예 10의 조성물을 이용하여 얻어진 포토레지스트 패턴이며,
- 도 5는 실시예 11의 조성물을 이용하여 얻어진 포토레지스트 패턴이고,
- 도 6은 실시예 12의 조성물을 이용하여 얻어진 포토레지스트 패턴이다.

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 신규한 포토레지스트 중합체 및 그 중합체를 이용한 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고 집적 반도체 소자의 미세화로 제조시 원자외선 영역의 광원을 이용한 리소그래피 공정에 사용하기에 적합한, 산에 의해 끊어질 수 있는 가교 단량체를 공단량체로 포함하는 공중합체, 그 중합체를 이용한 포토레지스트 조성물 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

반도체 제조의 미세가공 공정에서 고감도를 달성하기 위하여, 근래에는 KrF (248nm), ArF (193nm) 또는 EUV와 같은 화학증폭성인 원자외선 (DUV: Deep Ultra Violet) 영역의 광원을 사용하는 리소그래피에 적합한 포토레지스트가 각광을 받고 있으며, 이러한 포토레지스트는 광산 발생제 (photoacid generator)와 산에 민감하게 반응하는 구조의 포토레지스트 용 중합체를 배합하여 제조된다.

리소그래피 공정에서 해상도는 광원의 파장에 의존하여 광원의 파장이 작아질수록 미세 패턴을 형성시킬 수 있으며, 이에 따라 이러한 광원에 적합한 포토레지스트가 요구되고 있다.

또한, 일반적으로 포토레지스트는 우수한 에칭 내성과 내열성 및 접착성을 가져야 하며, 공지의 현상액, 예를 들어 2.38% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (TMAH) 수용액에 현상 가능한 것이 공정비용을 절감할 수 있는 등, 여러 측면에서 유리하다. 그러나 이러한 모든 성질을 만족하는 중합체 특히, 원자의선용 포토레지스트를 제조하기는 매우 어렵다. 예를 들어 주쇄가 폴리아크릴레이트계인 중합체는 합성하기는 쉽지만, 에칭 내성의 확보 및 현상 공정에 문제가 있다. 에칭 내성을 확보하기 위하여는 주쇄에 지방족환형 단위체를 첨가하는 방안을 고려할 수 있으나, 주쇄를 모두 지방족환형 단위체로 구성하기는 매우 어렵다.

현재까지의 주요 연구방향은 193nm 파장의 광원에서 높은 투명성을 나타냄과 동시에 에칭 내성이 노블락 수지와 같은 정도의 수준인 수지의 탐색에 모아져 왔으며, 이에 따라 주사슬에 지방족환 그룹(alicyclic unit)을 넣어 주어 내에칭 특성을 향상시키고자 하는 연구가 벨 연구소(Bell Lab.) 등을 중심으로 연구되어 왔다.

또한 메타크릴레이트 및 아크릴레이트계 화합물이 일본의 후지쯔 및 미국 시프리스 등에 의해 활발하게 연구되고 있으나 여전히 에칭 내성의 문제가 남아 있으며, 생산시 지방족환 그룹을 펜던트로 도입함으로 인하여 합성 단가가 높아지는 문제를 안고 있다. 또한 대부분의 포토레지스트의 경우 낮은 접착성으로 인하여 150nm 이하의 밀집된 L/S 패턴에서 패턴이 쓰러지는 현상을 보인다는 문제점이 있다.

이에 본 발명자들은 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 노력하여 오던 중, 노광된 지역에서 산에 의해 끊어질 수 있으며, 두 개의 이중결합을 가지는 가교 단량체를 포함하는 포토레지스트 중합체 및 이를 함유한 포토레지스트 조성물을 제조하고, 상기 포토레지스트 조성물을 이용하여 포토레지스트 패턴을 형성하였을 때 노광 지역과 비노광 지역의 대조비를 향상시켜 패턴 양상이 개선되고 접착성도 보장될 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 패턴의 양상이 개선되고 접착성이 보장될 뿐만 아니라 고해상력, 고감도, 뛰어난 내구성 및 재현성을 가지며, 대량 생성이 용이한 포토레지스트를 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

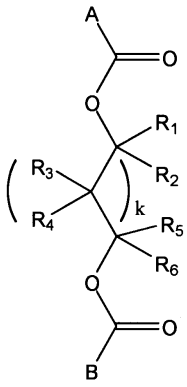
상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 산에 의해 끊어질 수 있으며, 두 개의 이중결합을 가지는 가교 단량체를 포함하는 포토레지스트 중합체 및 그의 제조방법; 상기 중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물; 및 상기 포토레지스트 조성물을 이용하여 제조된 반도체 소자를 제공한다.

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

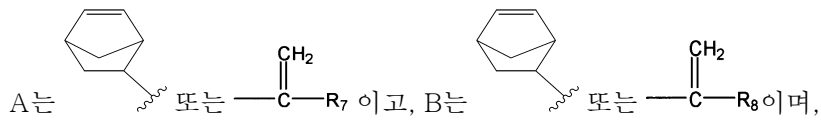
본 발명에서는 우선, 산에 의해 끊어질 수 있으며, 두 개의 이중결합을 가지는 가교제를 단량체로 포함하는 포토레지스트용 공중합체를 제공한다.

이때, 상기 가교제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

[화학식 1]



상기 식에서,



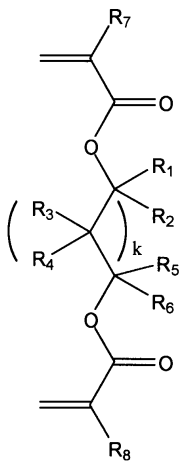
$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  및  $R_6$  은 탄소수가 1-5인 알킬 그룹이고,

$R_7$  및  $R_8$  은 H 또는  $\text{CH}_3$  이며,

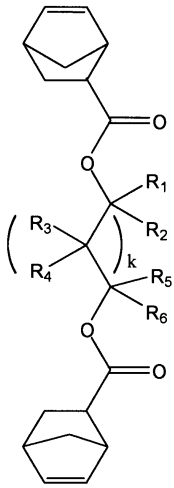
$k$  는 0 내지 3 중에서 선택되는 정수이다.

또한 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3의 화합물인 것이 바람직하다.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  및  $R_6$  은 탄소수가 1-5인 알킬 그룹이고,

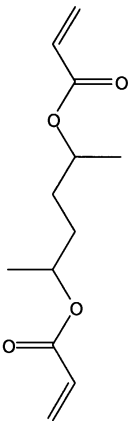
$R_7$  및  $R_8$  은 H 또는  $CH_3$  이며,

$k$  는 0 내지 3 중에서 선택되는 정수이다.

이 때 화학식 2의 화합물은 하기 화학식 4 내지 화학식 9로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 것이 바람직하다 :

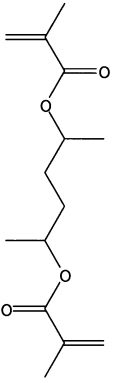
2,5-헥산디올디아크릴레이트;

[화학식 4]



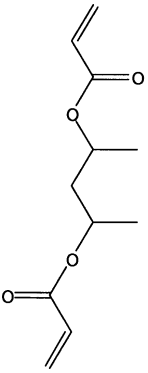
2,5-헥산디올디메타크릴레이트;

[화학식 5]



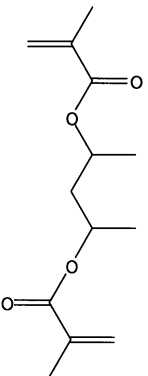
2,4-펜탄디올디아크릴레이트;

[화학식 6]



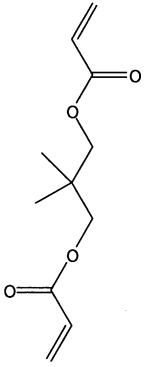
2,4-펜탄디올디메타크릴레이트;

[화학식 7]



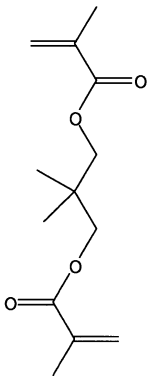
네오펜틸글리콜디아크릴레이트;

[화학식 8]



네오펜틸글리콜디메타크릴레이트;

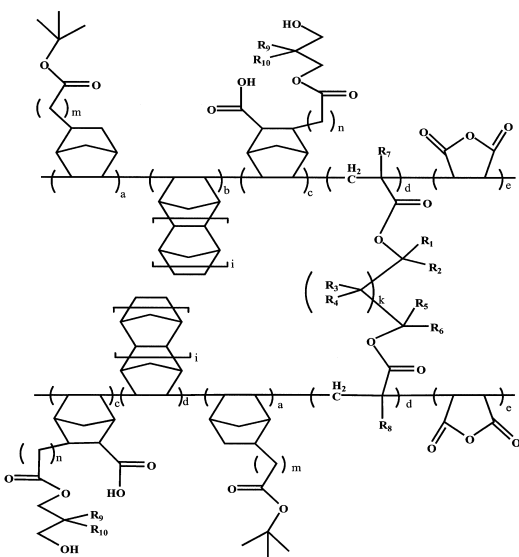
[화학식 9]



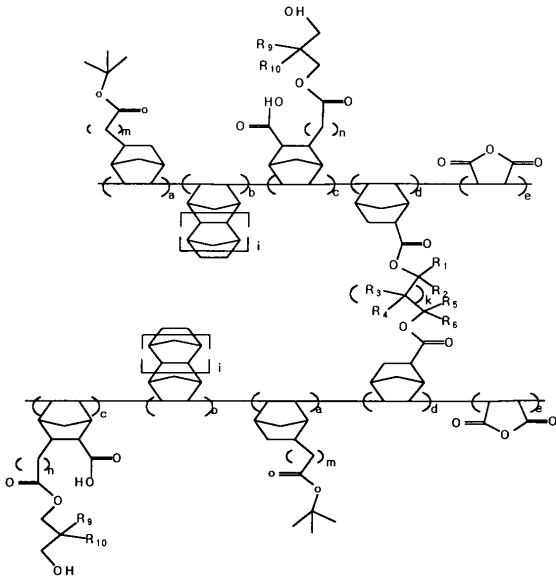
또한, 본 발명에서는 (i) 상기 화학식 1의 가교 단량체와, (ii) 1 이상의 포토레지스트 공단량체로 구성된 중합반복단위를 포함하는 포토레지스트 중합체를 제공한다.

상기 중합반복단위는 하기 화학식 10 또는 화학식 11로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[화학식 10]



[화학식 11]



상기 화학식 10 및 화학식 11에서,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_9$  및  $R_{10}$  은 탄소수가 1-5인 알킬 그룹이고,

$R_7$  및  $R_8$  은 H 또는  $CH_3$  이며,

$i$  는 0 또는 1이고,

$k$  는 0 내지 3 중에서 선택되는 정수이며,

$m$  은 0 내지 2 중에서 선택되는 정수이고,

$a : b : c : d : e$  의 몰%비는 (0-80) : (1-30) : (1-30) : (0.1-48) : (10-50) 이다.

상기 화학식 1의 화합물은 중합 시 두 개의 이중결합에 의해 다른 포토레지스트 단량체들과 중합될 때 가교 결합을 형성하는데, 이러한 고분자 내의 가교 결합은 노광 부위에서 발생된 산에 의해 끊어짐으로써 노광 지역과 비노광 지역의 대조비가 증가되는 한편, 5-노르보넨-2-*t*-부틸카르복실레이트와는 달리 이소부텐과 같은 가벼운 가스를 생성시키지 않아 가스 발생 효과는 줄어든다는 장점을 가진다. 또한 화학식 2 및 화학식 3의 화합물은 쉽게 구입 또는 합성이 가능한 물질들로서 대량 생산하기에도 편리하다.

한편 화학식 10 및 화학식 11에서 볼 수 있는 바와 같이 중합단위를 구성하는 각 단량체들은 입체적으로 큰 그룹으로 이루어져 있다. 따라서 상대적으로 입체적 장애가 적은 노르보닐렌 및 테트라사이크로도데켄을 일정량 넣어주면 폴리머의 분자량을 5000 내지 8000으로 조절하고 중합 수율을 40% 이상으로 향상시키며, 높은 열안정성을 확보할 수 있다. 한편 이들 노르보닐렌기 및 테트라사이크로도데켄을 도입하면 기존의 원자외선 포토레지스트에 비하여 에칭 속도가 감소되는 효과를 가져오는데,  $Cl_2$  가스 사용할 때 원자외선 포토레지스트의 에칭속도를 1로 할 때, 노르보넨기 및 테트라사이크로도데켄을 도입하면 0.8-0.92의 에칭속도를 나타낸다.

본 발명의 포토레지스트 공중합체는 상기 화학식 10 또는 화학식 11의 중합반복단위를 포함하며, 이들 중합반복단위를 이루는 단량체를 중합할 때 화학식 1의 가교제를 첨가함으로써 제조되는데, 이 제조방법은 하기와 같은 단계로 구성된다:

(a) (i) 상기 화학식 1의 가교 단량체; (ii) 1 이상의 포토레지스트 공단량체 및 (iii) 중합 개시제를 중합 용매 내에서 혼합하는 단계;

(b) 상기 (a)단계의 결과물을 중합시키는 단계; 및



(c) 상기 (b)단계의 결과물을 정제하는 단계.

상기 제조방법에 있어서, 상기 중합용매는 사이클로헥사논, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 용매 또는 혼합 용매를 사용한다. 또한, 중합 개시제는 벤조일퍼옥사이드, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼아세테이트, t-부틸하이드로퍼옥사이드 및 디-t-부틸퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

또한, (c) 단계에서의 정제시 사용되는 용매는 디에틸에테르; 석유에테르 (petroleum ether); 메탄올, 에탄올, 이소프로판올을 포함하는 알코올류; 물; 및 이들의 혼합용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 용매이다.

본 발명에서는 또한, 화학식 1의 가교 단량체를 포함하는 본 발명의 포토레지스트 중합체와, 유기 용매와, 광산발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

상기 광산발생제로는 디페닐요도염 헥사플루오르포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 안티모네이트, 디페닐과라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐과라톨루에닐 트리플레이트, 디페닐과라이소부틸페닐 트리플레이트, 디페닐과라-t-부틸페닐 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 포스페이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트 중에서 선택되는 황화염계 또는 오니움염계 화합물이 주로 사용되며, 상기 공중합체에 대하여 0.05 내지 10 중량% 비율로 함유되는 것이 바람직하다. 광산발생제가 0.05 중량% 미만일 때는 포토레지스트의 광에 대한 민감도가 취약하게 되고, 10 중량%가 초과할 때는 광산발생제가 원자외선을 많이 흡수하여 단면이 좋지 않은 패턴을 얻게 된다.

또한 상기 유기용매는 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트, 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 2-헵타논 및 (2-메톡시)에틸 아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 포토레지스트 중합체 100 중량부에 대해 200 내지 1000 중량부로 사용되는 것이 바람직하다. 이 비율은 원하는 두께의 포토레지스트를 얻기 위한 양인데, 본 발명의 실험에 의하면 유기용매가 수지에 대하여 500 중량부로 사용될 때 포토레지스트의 두께가 0.5 $\mu$ m이다.

상기의 포토레지스트 조성물은 본 발명의 공중합체를 유기용매에 대하여 10 내지 30 중량%로 용해시키고, 여기에 광산발생제를 상기 공중합체에 대해 0.05 내지 10 중량%로 배합하고 초미세 필터로 여과하여 제조된다.

상기와 같이 제조된 본 발명의 포토레지스트 조성물은 패턴의 양상이 개선되고, 기관에 대한 접착성이 보장될 뿐만 아니라, 고해상력, 고감도, 뛰어난 내구성 및 재현성을 가지며, 대량 생성이 용이하여, 특히 ArF 감광막으로 유용하게 사용될 수 있다.

본 발명에서는 또한 하기와 같은 단계로 이루어지는 포토레지스트 패턴 형성방법을 제공한다 :

(a) 본 발명의 포토레지스트 조성물을 웨이퍼 상에 코팅하는 단계;

(b) 상기 웨이퍼를 노광하는 단계; 및

(c) 상기 결과물을 현상액으로 현상하는 단계.

상기 과정에서, (b)단계의 i) 노광전 및 노광후; 또는 ii) 노광전 또는 노광후에 각각 베이킹 공정을 실시하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이러한 베이킹 공정은 70 내지 200 $^{\circ}$ C에서 수행된다.

또한 상기 노광공정은 광원으로서 ArF, KrF 및 EUV를 포함하는 원자외선 (DUV; Deep Ultra Violet), E-빔, X-선 또는 이온빔을 이용하고, 1 내지 100 mJ/cm<sup>2</sup>의 노광에너지로 수행되는 것이 바람직하다.

구체적으로 상기 포토레지스트 패턴 형성방법을 예로 들면; 본 발명의 포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼에 스핀 도포하여 박막을 제조한 다음, 80 내지 150℃의 오븐 또는 열판에서 1 내지 5분간 소프트 베이크하고, 원자외선 노광장치 또는 엑시머 레이저 노광장치를 이용하여 노광한 후, 100 내지 200℃에서 노광후 베이크한다. 이렇게 노광한 웨이퍼를 2.38% TMAH 수용액에서 40초간 침지함으로써 초미세 레지스트 화상을 얻을 수 있게 된다.

또한 본 발명에서는 상기 본 발명의 포토레지스트 조성물을 이용하여 제조된 반도체 소자를 제공한다.

이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

## I. 중합체의 제조

실시예 1. 폴리(5-노르보넨-2-히드록시메틸에틸부틸카르복실레이트-3-카르복실산 / 말레익안하이드라이드 / 노르보넨 / 5-노르보넨-2-t-부틸카르복실레이트 / 2,5-헥산디올디아크릴레이트)의 합성

5-노르보넨-2-히드록시메틸에틸부틸카르복실레이트-3-카르복실산(10mmol), 말레익안하이드라이드(100mmol), 노르보넨(33mmol), 5-노르보넨-2-t-부틸카르복실레이트(55mmol), 2,5-헥산디올디아크릴레이트(화학식 4, 2mmol), AIBN(0.30g)을 25ml의 테트라하이드로퓨란 용액에 녹인 다음 65℃에서 8시간 동안 반응시켰다. 반응후 반응 혼합물을 디에틸에테르 또는 디에틸에테르/석유에테르 혼합 용액에 떨어뜨려 고체를 순수한 상태로 얻고, 이를 여과 건조시켜 표제의 고분자를 얻었다.

실시예 2. 폴리(5-노르보넨-2-히드록시메틸에틸부틸카르복실레이트-3-카르복실산 / 말레익안하이드라이드 / 노르보넨 / 5-노르보넨-2-t-부틸카르복실레이트 / 2,4-펜탄디올디아크릴레이트)의 합성

2,5-헥산디올디아크릴레이트(화학식 4, 2mmol) 대신에 2,4-펜탄디올디아크릴레이트(화학식 6, 2mmol)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 표제의 고분자를 얻었다.

실시예 3. 폴리(5-노르보넨-2-히드록시메틸에틸부틸카르복실레이트-3-카르복실산 / 말레익안하이드라이드 / 노르보넨 / 5-노르보넨-2-t-부틸카르복실레이트 / 네오펜틸글리콜디아크릴레이트)의 합성

2,5-헥산디올디아크릴레이트(화학식 4, 2mmol) 대신에 네오펜틸글리콜디아크릴레이트(화학식 8, 2mmol)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 표제의 고분자를 얻었다.

실시예 4. 폴리(5-노르보넨-2-히드록시메틸에틸부틸카르복실레이트-3-카르복실산 / 말레익안하이드라이드 / 노르보넨 / 5-노르보넨-2-t-부틸카르복실레이트 / 2,5-헥산디올디메타크릴레이트)의 합성

2,5-헥산디올디아크릴레이트(화학식 4, 2mmol) 대신에 2,5-헥산디올디메타크릴레이트(화학식 5, 2mmol)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 표제의 고분자를 얻었다.

실시예 5. 폴리(5-노르보넨-2-히드록시메틸에틸부틸카르복실레이트-3-카르복실산 / 말레익안하이드라이드 / 노르보넨 / 5-노르보넨-2-t-부틸카르복실레이트 / 2,4-펜탄디올디메타크릴레이트)의 합성

2,5-헥산디올디아크릴레이트(화학식 4, 2mmol) 대신에 2,4-펜탄디올디메타크릴레이트(화학식 7, 2mmol)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 표제의 고분자를 얻었다.

실시예 6. 폴리(5-노르보넨-2-히드록시메틸에틸부틸카르복실레이트-3-카르복실산 / 말레익안하이드라이드 / 노르보넨 / 5-노르보넨-2-t-부틸카르복실레이트 / 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트)의 합성

2,5-헥산디올디아크릴레이트(화학식 4, 2mmol) 대신에 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트(화학식 9, 2mmol)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 표제의 고분자를 얻었다.

## II. 포토레지스트 조성물의 제조 및 패턴 형성

## 실시예 7.

상기 실시예 1에서 제조한 중합체(10g)와 광산 발생제인 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.12g을 에틸 3-에톡시프로피오네이트 용매 50g에 녹인 후 0.20 $\mu$ m 필터로 여과시켜서 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

이 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅 한 후 110 °C 에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹 후 ArF 레이저 노광장비로 노광하고 120 °C 에서 90초간 다시 베이킹 하였다. 베이킹 완료후 2.38wt% 테트라메틸암모늄 히드록사이드 수용액에 40초간 현상하여 0.13 $\mu$ m L/S 패턴을 얻었다(도 1 참조).

## 실시예 8.

상기 실시예 2에서 제조한 중합체(10g)와 광산 발생제인 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.12g을 에틸 3-에톡시프로피오네이트 용매 45g에 녹인 후 0.20 $\mu$ m 필터로 여과시켜서 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

이 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅 한 후 110 °C 에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹 후 ArF 레이저 노광장비로 노광하고 120 °C 에서 90초간 다시 베이킹 하였다. 베이킹 완료후 2.38wt% 테트라메틸암모늄 히드록사이드 수용액에 40초간 현상하여 0.13  $\mu$ mL/S 패턴을 얻었다(도 2 참조).

## 실시예 9.

상기 실시예 3에서 제조한 중합체(10g)와 광산 발생제인 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.12g을 에틸 3-에톡시프로피오네이트 용매 50g에 녹인 후 0.20 $\mu$ m 필터로 여과시켜서 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

이 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅 한 후 120 °C 에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹 후 ArF 레이저 노광장비로 노광하고 120 °C 에서 90초간 다시 베이킹 하였다. 베이킹 완료후 2.38wt% 테트라메틸암모늄 히드록사이드 수용액에 40초간 현상하여 0.13 $\mu$ m L/S 패턴을 얻었다(도 3 참조).

## 실시예 10.

상기 실시예 4에서 제조한 중합체(10g)와 광산 발생제인 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.12g을 에틸 3-에톡시프로피오네이트 용매 50g에 녹인 후 0.20 $\mu$ m 필터로 여과시켜서 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

이 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅 한 후 110 °C 에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹 후 ArF 레이저 노광장비로 노광하고 120 °C 에서 90초간 다시 베이킹 하였다. 베이킹 완료후 2.38wt% 테트라메틸암모늄 히드록사이드 수용액에 40초간 현상하여 0.13 $\mu$ m L/S 패턴을 얻었다(도 4 참조).

## 실시예 11.

상기 실시예 5에서 제조한 중합체(10g)와 광산 발생제인 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.12g을 에틸 3-에톡시프로피오네이트 용매 45g에 녹인 후 0.20 $\mu$ m 필터로 여과시켜서 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

이 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅 한 후 110 °C 에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹 후 ArF 레이저 노광장비로 노광하고 120 °C 에서 90초간 다시 베이킹 하였다. 베이킹 완료후 2.38wt% 테트라메틸암모늄 히드록사이드 수용액에 40초간 현상하여 0.13  $\mu$ mL/S 패턴을 얻었다(도 5 참조).

## 실시예 12.

상기 실시예 6에서 제조한 중합체(10g)와 광산 발생제인 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.12g을 에틸 3-에톡시프로피오네이트 용매 50g에 녹인 후 0.20 $\mu$ m 필터로 여과시켜서 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

이 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅 한 후 120 °C 에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹 후 ArF 레이저 노광장비로 노광하고 120 °C 에서 90초간 다시 베이킹 하였다. 베이킹 완료후 2.38wt% 테트라메틸암모늄 히드록사이드 수용액에 40초간 현상하여 0.13  $\mu$ mL/S 패턴을 얻었다(도 6 참조).

**발명의 효과**

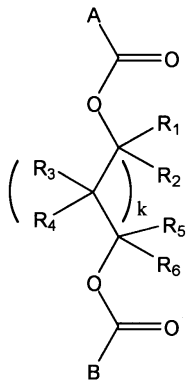
이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 포토레지스트 조성물에 사용되는 포토레지스트 중합체는 산에 의해 끊어질 수 있는 가교제를 단량체로 포함하여 노광 부위에서 발생하는 산에 의해 고분자 내의 가교가 끊어짐으로써 노광 지역과 비노광 지역의 대조비가 훨씬 증가되는 한편, 이소부텐과 같은 가벼운 가스를 생성시키지 않아 가스 발생 효과는 줄어든다는 장점을 가진다. 즉 본 발명의 포토레지스트 조성물은 패턴의 양상이 개선되고 접착성이 보장될 뿐만 아니라 고해상력, 고감도, 뛰어난 내구성 및 재현성을 가지며, 상기 가교제가 구입 또는 합성이 용이한 화합물이므로 대량 생성이 용이하다.

**(57) 청구의 범위**

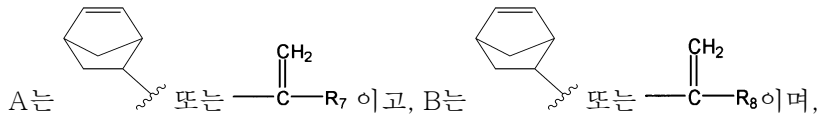
**청구항 1.**

하기 화학식 1의 화합물로 표시되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 가교제.

[화학식 1]



상기 식에서,



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub> 은 탄소수가 1-5인 알킬 그룹이고,

R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub> 은 H 또는 CH<sub>3</sub> 이며,

k 는 0 내지 3 중에서 선택되는 정수이다.

**청구항 2.**

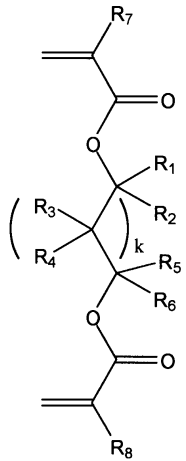
삭제

**청구항 3.**

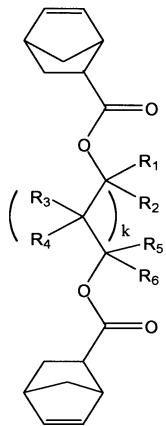
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3의 화합물인 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 가교제:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 화학식 3에서,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  및  $R_6$  은 탄소수가 1-5인 알킬 그룹이고,

$R_7$  및  $R_8$  은 H 또는  $CH_3$  이며,

$k$  는 0 내지 3 중에서 선택되는 정수이다.

#### 청구항 4.

제 3항에 있어서,

화학식 2의 화합물은

2,5-헥산디올디아크릴레이트;

2,5-헥산디올디메타크릴레이트;

2,4-펜탄디올디아크릴레이트;

2,4-펜탄디올디메타크릴레이트;

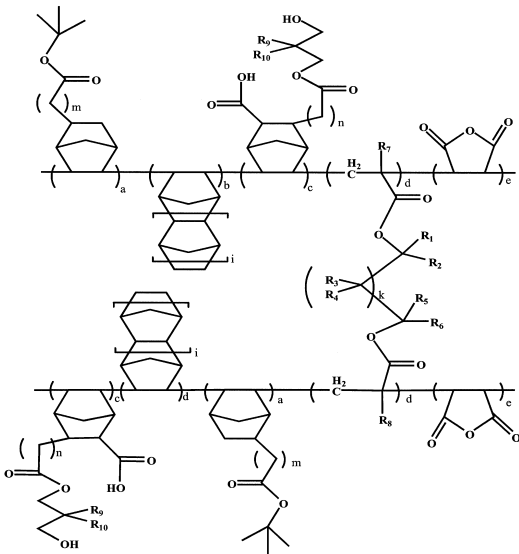
네오펜틸글리콜디아크릴레이트; 및

네오펜틸글리콜디메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 가교제.

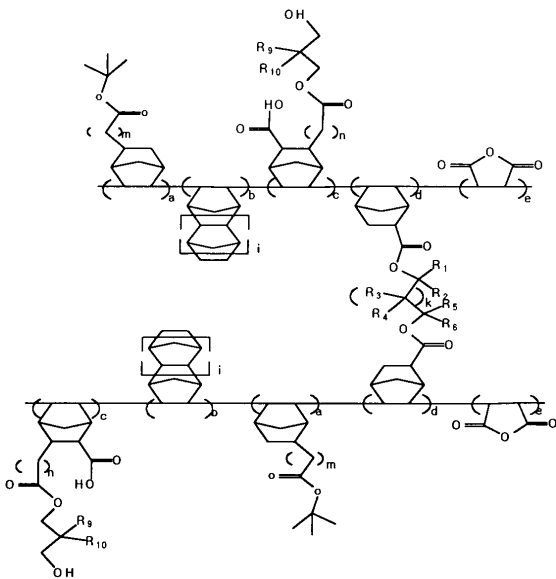
**청구항 5.**

(i) 제 1 항 기재의 포토레지스트용 가교제와 (ii) 하나 이상의 포토레지스트 공단량체를 포함하는, 하기 화학식 10 또는 하기 화학식 11의 중합반복단위로 표시되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 중합체.

[화학식 10]



[화학식 11]



상기 화학식 10 및 화학식 11에서,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>9</sub> 및 R<sub>10</sub> 은 탄소수가 1-5인 알킬 그룹이고,

$R_7$  및  $R_8$  은 H 또는  $CH_3$  이며,

$i$  는 0 또는 1이고,

$k$  는 0 내지 3 중에서 선택되는 정수이며,

$m$  은 0 내지 2 중에서 선택되는 정수이고,

$a : b : c : d : e$  의 몰%비는 (0-80) : (1-30) : (1-30) : (0.1-48) : (10-50) 이다.

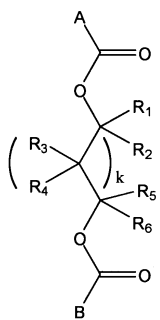
**청구항 6.**

(a) (i) 하기 화학식 1의 가교 단량체; (ii) 하나 이상의 포토레지스트 공단량체 및 (iii) 중합 개시제를 중합용매 내에서 혼합하는 단계;

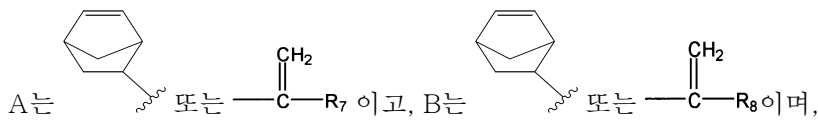
(b) 상기 단계의 결과물을 중합시키는 단계; 및

(c) 상기 (b)단계의 결과물을 정제하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 공중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 식에서,



$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  및  $R_6$  은 탄소수가 1-5인 알킬 그룹이고,

$R_7$  및  $R_8$  은 H 또는  $CH_3$  이며,

$k$  는 0 내지 3 중에서 선택되는 정수이다.

**청구항 7.**

제 6 항에 있어서,

상기 중합용매는 사이클로헥사논, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 공중합체의 제조방법.

**청구항 8.**

제 6항에 있어서,

상기 중합 개시제는 벤조일퍼옥사이드, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼아세테이트, t-부틸하이드로퍼옥사이드 및 디-t-부틸퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 공중합체의 제조방법.

**청구항 9.**

제 6항에 있어서,

상기 정제는 디에틸에테르; 석유에테르 (petroleum ether); 메탄올, 에탄올, 이소프로판올을 포함하는 알코올류; 물; 및 이들의 혼합용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 용매를 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 공중합체의 제조방법.

**청구항 10.**

제 5 항 기재의 포토레지스트용 중합체와, 유기용매와, 광산 발생제를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

**청구항 11.**

삭제

**청구항 12.**

제 10 항에 있어서,

상기 광산 발생제는 디페닐요도염 헥사플루오르포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐 트리플레이트, 디페닐파라-t-부틸페닐 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 포스페이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 하나 또는 둘 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

**청구항 13.**

제 10항에 있어서,

상기 광산발생제는 상기 수지에 대해 0.05 내지 10 중량% 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

**청구항 14.**

제 10항에 있어서,



상기 유기용매는 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트, 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 2-헵타논 및 (2-메톡시)에틸 아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

### 청구항 15.

제 10항에 있어서,

상기 유기용매는 포토레지스트 중합체 100중량부에 대해 200 내지 1000 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

### 청구항 16.

(a) 제 10항 기재의 포토레지스트 조성물을 웨이퍼 상에 코팅하는 단계;

(b) 상기 웨이퍼를 베이킹하는 단계;

(c) 상기 베이킹한 웨이퍼를 노광하는 단계;

(d) 상기 노광한 웨이퍼를 베이킹하는 단계; 및

(e) 상기 결과물을 현상액으로 현상하여 원하는 패턴을 얻는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

### 청구항 17.

삭제

### 청구항 18.

삭제

### 청구항 19.

제 16항에 있어서,

상기 노광공정은 광원으로서 ArF, KrF 및 EUV를 포함하는 원자외선 (DUV; Deep Ultra Violet), E-빔, X-선 또는 이온빔을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

### 청구항 20.

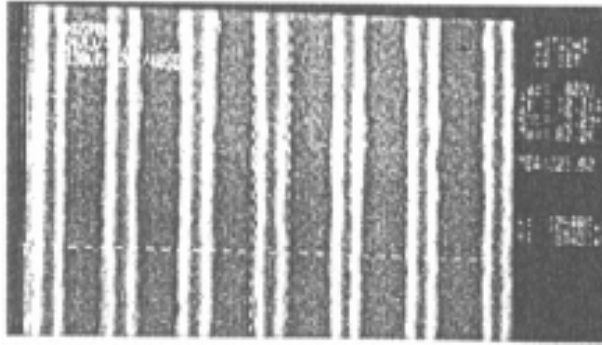
삭제

### 청구항 21.

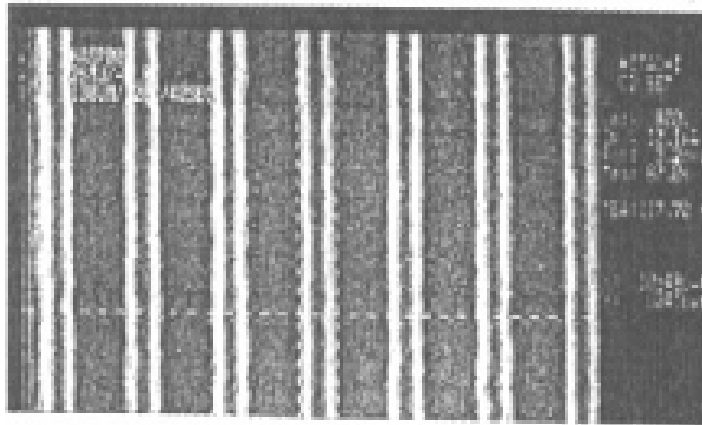
제 16항 기재의 방법을 이용하여 제조된 반도체 소자.

도면

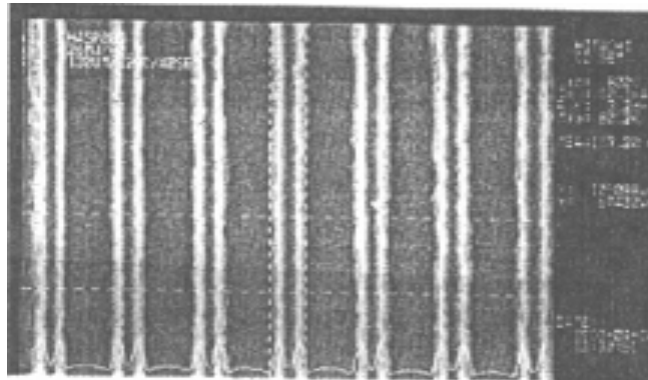
도면1



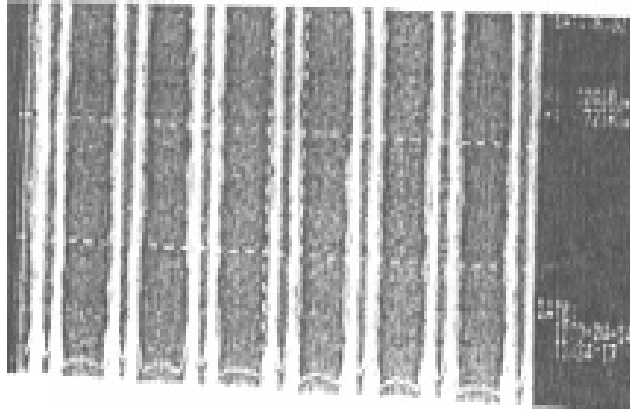
도면2



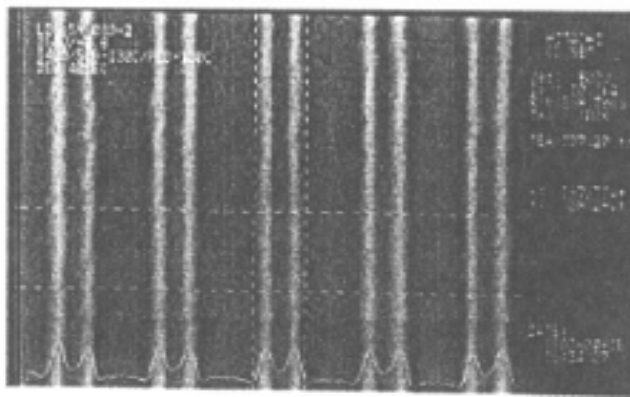
도면3



도면4



도면5



도면6

