



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0036827  
(43) 공개일자 2010년04월08일

(51) Int. Cl.

G03F 7/027 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0096224

(22) 출원일자 2008년09월30일

심사청구일자 2008년09월30일

(71) 출원인

금호석유화학 주식회사

서울특별시 종로구 신문로1가 115번지 금호아시아나 본관

(72) 발명자

주현상

대전시 서구 탄방동 한양공작아파트 11동 205호

김진호

대전시 유성구 상대동 438-16 평화이지아파트 101동 505호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

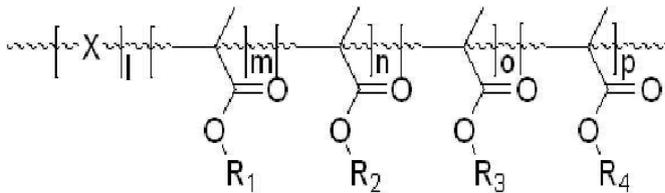
특허법인무한

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 레지스트용 중합체 및 이를 이용하여 제조된 레지스트 조성물

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식(1)으로 표시되는 화학중폭형 레지스트용 중합체 및 이를 포함하는 화학중폭형 레지스트 조성물을 제공한다.



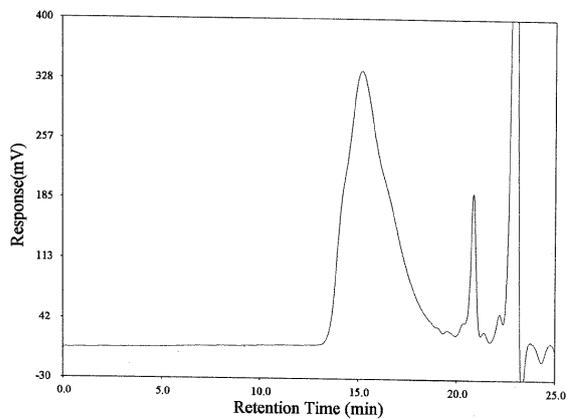
(1)

상기 화학식(1)에서, X는 비닐에테르(vinyl ether) 유도체 또는 올레핀 유도체이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중 적어도 하나는 수소원자, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 에폭시기, 니트릴기 및 알데히드기 중 적어도 하나의 관능기를 함유하는 탄소 수 1 내지 30인 알킬기이고, l, m, n, o 및 p는 각각의 반복단위를 나타내고, 상기 l은 0.05 내지 0.5인 실수이고, 상기 m 및 n은 각각 0.1 내지 0.7인 실수이고, 상기 o 및 p는 각각 0 내지 0.7인 실수이며 상기 l, m, n, o 및 p의 합은 1이다.

대표도

< Run Conditions >  
System: T60A + External RI  
Solvent: THF  
Columns: G4000Hhr+G2500Hhr  
Inj. Vol.: 100.0 uL  
Concentration: 0.000 mg/mL  
Flow Rate: 1.000 mL/min  
Analyst: HYH

< GPC Data Summary >  
Mn: 3,770 Pd: 2.28  
Mw: 8,610 Mp: 8,510  
Mz: 14,700  
% Below 1,000: 3.6  
% Above 20,000: 8.7



(72) 발명자

**홍용화**

충남 천안시 수신면 장산리 555-9

**이창수**

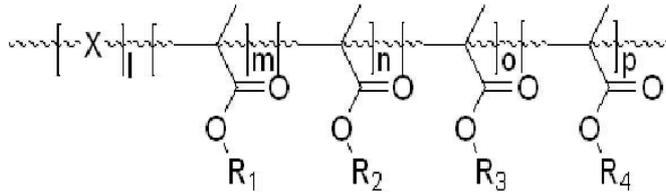
서울시 강서구 등촌동 568-12 대산세르빌 402

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식(1)으로 표시되는 화학중폭형 레지스트용 중합체.



(1)

(상기 화학식(1)에서, X는 비닐에테르(vinyl ether) 유도체 또는 올레핀 유도체이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>중 적어도 하나는 수소원자, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 에폭시기, 니트릴기 및 알데히드기 중 적어도 하나의 관능기를 함유하는 탄소 수 1 내지 30인 알킬기이고, l, m, n, o 및 p는 각각의 반복단위를 나타내고, 상기 l은 0.05 내지 0.5인 실수이고, 상기 m 및 n은 각각 0.1 내지 0.7인 실수이고, 상기 o 및 p는 각각 0 내지 0.7인 실수이며 상기 l, m, n, o 및 p의 합은 1이다.)

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 올레핀 유도체 중 적어도 하나는 이중 결합 위치에 전자 끌개(electron withdrawing group)의 관능기를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 화학중폭형 레지스트용 중합체.

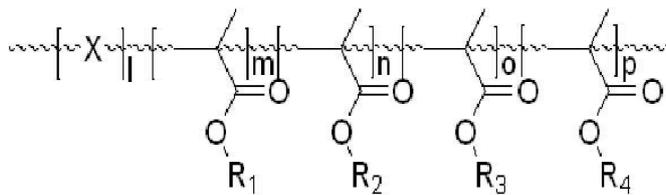
**청구항 3**

제2항에 있어서,

상기 전자 끌개 관능기는 할로젠기, 니트릴기(-CN), 니트로기(-NO<sub>2</sub>), 트리플루오로메틸(-CF<sub>3</sub>) 및 설폰기(-SO<sub>2</sub>)를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학중폭형 레지스트용 중합체.

**청구항 4**

하기 화학식(1)으로 표시되는 중합체 100 중량부;



(1)

산 발생제 0.5 내지 15 중량부;

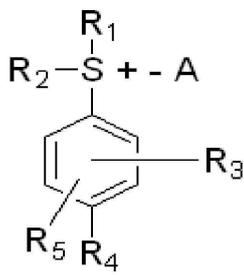
염기성 첨가제 0.01 내지 5 중량부; 및 용매 500 내지 3000 중량부를 포함하는 화학중폭형 레지스트 조성물.

(상기 화학식(1)에서, X는 비닐에테르(vinyl ether) 유도체 또는 올레핀 유도체이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>중 적어도 하나는 수소원자, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 에폭시기, 니트릴기 및 알데히드기 중 적어도 하나의 관능기를 함유하는 탄소 수 1 내지 30인 알킬기이고, l, m, n, o 및 p는 각각의 반복단위를 나타내고, 상기 l은 0.05 내지 0.5인 실수이고, 상기 m 및 n은 각각 0.1 내지 0.7인 실수이고, 상기 o 및 p는 각각 0 내지 0.7인 실수이며 상기 l, m, n, o 및 p의 합은 1이다.)

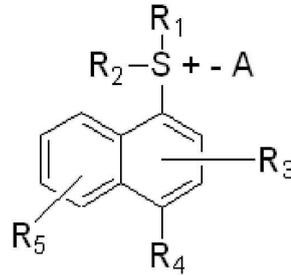
**청구항 5**

제5항에 있어서,

상기 산 발생제는 하기 화학식(2) 또는 화학식(3)으로 표시되는 화합물들 중 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.



(2)



(3)

(상기 화학식(2) 및 (3)에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 알킬기, 알릴기, 퍼플루오로알킬기, 벤질기 또는 아릴기를 나타내고, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 수소, 알킬기, 할로젠기, 알콕시기, 아릴기, 티오펜옥시기(thiophenoxy), 티오알콕시기(thioalkoxy) 또는 알콕시카르보닐메톡시기(alkoxycarbonylmethoxy)를 나타내고, A는 플루오르 함유 화합물이다.)

**청구항 6**

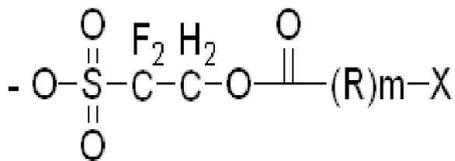
제5항에 있어서,

상기 A는 SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, OSO<sub>2</sub>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, N(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, N(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 또는 C(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>3</sub>인 것을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.

**청구항 7**

제5항에 있어서,

상기 음이온 부위(-A)는 하기 화학식(4)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.



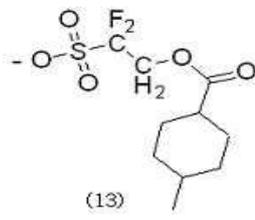
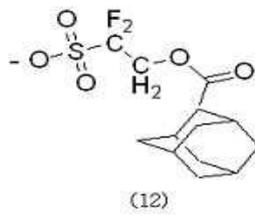
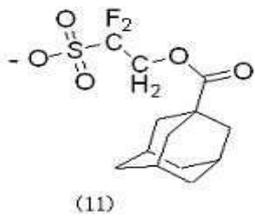
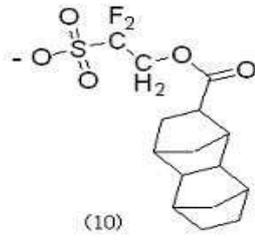
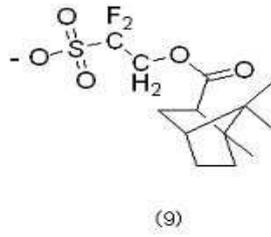
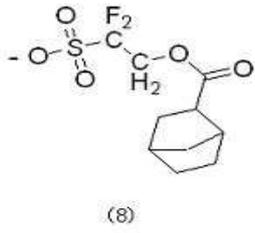
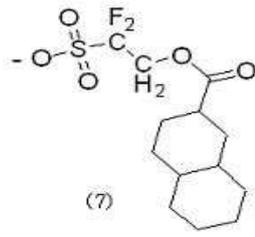
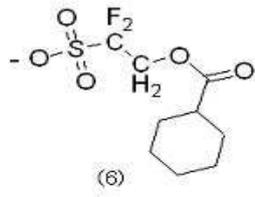
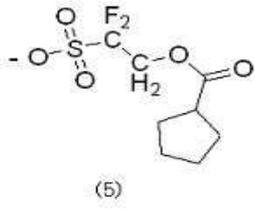
(4)

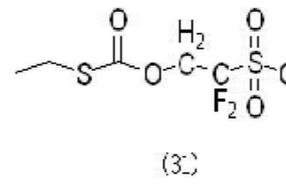
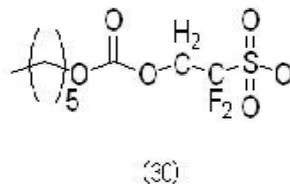
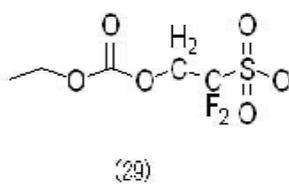
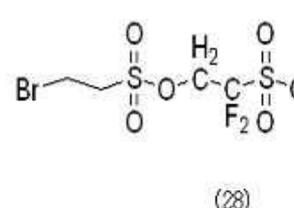
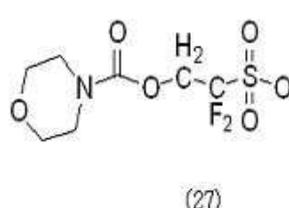
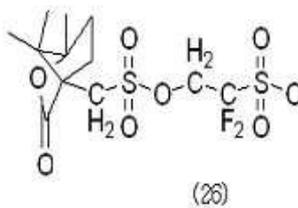
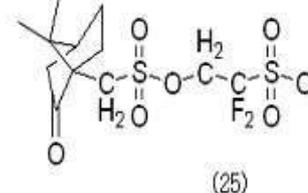
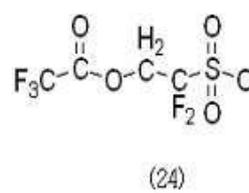
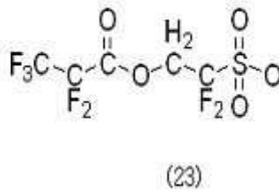
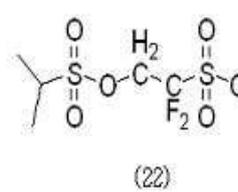
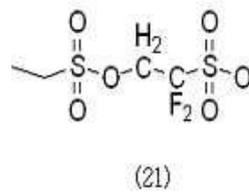
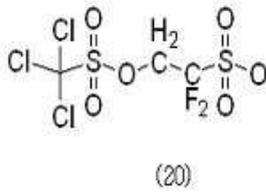
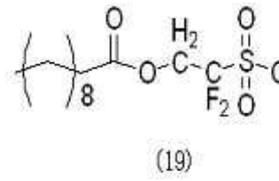
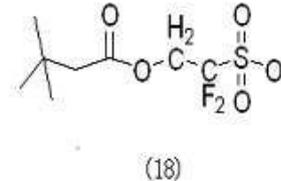
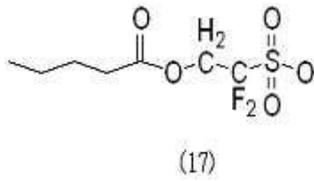
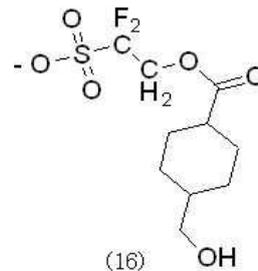
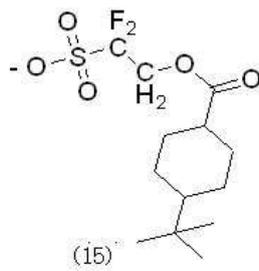
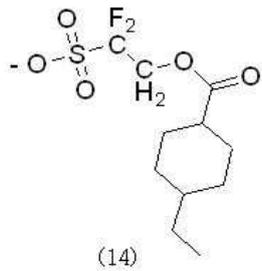
(상기 화학식(4)에서, X는 탄소 수 3 내지 30의 일환식 또는 다환식 탄화수소, 벤질기 또는 아릴기; 적어도 하나 이상의 수소가 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 니트릴기, 시아노기, 하이드록시기, 카르복실기 또는 알데히드기로 치환된 탄소 수 1 내지 20의 알킬기, 알릴기, 퍼플루오로알킬기, 할로알킬기 또는 알킬술폰기; 또는 탄소 수 1 내지 4의 퍼플루오로 알킬기를 나타내고, R은 탄소 수 1 내지 10의 알킬기; 탄소 수 1 내지 10의 알콕시기 또는 N, S, F 및 O로부터 선택된 헤테로 원자이고, m은 0 내지 2의 정수이다.)

**청구항 8**

제5항에 있어서,

상기 음이온 부위(-A)는 하기 화학식(5) 내지 화학식(31)으로 표시되는 화합물 군으로부터 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.





청구항 9

제4항에 있어서,

상기 용매는 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노프로필 에테르, 메틸셀로솔브 아세테이트, 에틸셀로솔브 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 메틸 이소프로필 케톤, 시클로헥사논, 메틸 2-히드록시프로피오네이트, 에틸 2-히드록시프로피오네이트, 2-헵타논, 에틸 락테이트 및 감마-

부티로락톤으로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.

**청구항 10**

제4항에 있어서,

자외선 조사, X-레이 조사 및 e-빔 조사 중 어느 하나의 조사(irradiation)에 의하여 패턴닝 되는 것을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 레지스트용 중합체 및 이를 이용하여 제조된 레지스트 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저 등의 원적외선, 싱크로트론 방사선 등의 X-선 및 전자선(e-beam) 등의 하전 입자선과 같은 각종 방사선을 사용하여 이루어지는 미세 가공에 유용한 레지스트를 제조하는데 사용할 수 있는 신규 중합체 및 이를 함유하는 레지스트 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근 반도체 소자의 고집적화 추세에 따라 초-LSI 등의 제조에 있어서도 0.10 미크론 이하의 초 미세 패턴이 요구되고 있으며, 이에 따라 노광 파장도 종래에 사용하던 g-선이나 i-선 영역에서 더욱 단파장화되어 원자외선, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, 극자외선(EUV) 및 전자빔을 이용한 리소그래피에 대한 연구가 주목받고 있다. 특히 차세대 0.10 미크론 이하의 패턴을 요구하는 리소그래피에서 가장 주목을 받는 광원은 ArF 엑시머 레이저와 EUV 레이저이다.

[0003] 이와 같은 레지스트 조성물은 산 민감성 관능기를 갖는 성분(중합체)과 방사선 조사에 의해 산을 발생시키는 성분(산 발생제) 그리고 용제로 구성되어 있으며, 경우에 따라서는 다양한 첨가제들을 포함할 수 있다. 레지스트의 주원료로 사용되는 중합체는, 노광 파장에서 광의 흡수를 최소화할 수 있어야 한다. 종전에 사용하던 ArF 엑시머 레이저에 사용하는 화학증폭형 레지스트의 경우에는 아크릴계 중합체를 주원료로 한 것이 대부분이지만, 중합체 중의 다량의 산소원자로 인하여 건식 플라즈마(dry plasma) 에칭 내성이 낮다는 단점이 있다. 에칭 내성이 낮을 경우 이를 보완해 주기 위해 레지스트 패턴의 두께를 높여야 하며 패턴의 두께가 커지게 되면 레지스트 패턴의 안정성이 낮아지는 문제점이 있다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

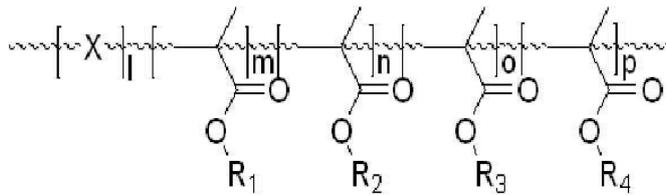
[0004] 본 발명은 에칭 내성이 우수하고 레지스트 용매에 대한 용해도가 우수한 화학증폭형 레지스트용 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0005] 또한, 본 발명은 상기 중합체를 이용하여 제조되고 투명성, 감도, 해상도 및 현상성이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 화학증폭형 레지스트 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제 해결수단**

[0006] 본 발명의 일 측면에 따른 화학증폭형 레지스트용 중합체는 하기 화학식(1)로 표시된다.

**화학식 1**



[0007]

[0008]

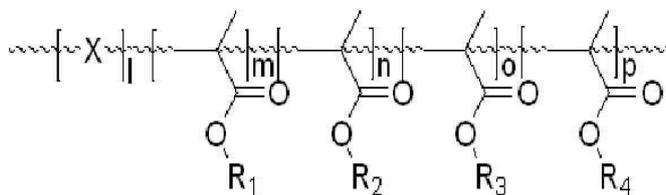
상기 화학식(1)에서, X는 비닐에테르(vinyl ether) 유도체 또는 올레핀 유도체이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>중 적어도 하나는 수소원자, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 에폭시기, 니트릴기 및 알데히드기 중 적어도 하나의 관능기를 함유하는 탄소 수 1 내지 30인 알킬기이고, l, m, n, o 및 p는 각각의 반복단위를 나타내고, 상기 l은 0.05 내지 0.5인 실수이고, 상기 m 및 n은 각각 0.1 내지 0.7인 실수이고, 상기 o 및 p는 각각 0 내지 0.7인 실수이며 상기 l, m, n, o 및 p의 합은 1이다.

[0009]

본 발명의 다른 측면에 따른 화학증폭형 레지스트 조성물은 하기 화학식(1)으로 표시되는 중합체 100 중량부, 산 발생제 0.5 내지 15 중량부, 염기성 첨가제 0.01 내지 5 중량부, 및 용제 500 내지 2000 중량부를 포함한다.

[0010]

[화학식 1]



[0011]

[0012]

상기 화학식(1)에서, X는 비닐에테르(vinyl ether) 유도체 또는 올레핀 유도체이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>중 적어도 하나는 수소원자, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 에폭시기, 니트릴기 및 알데히드기 중 적어도 하나의 관능기를 함유하는 탄소 수 1 내지 30인 알킬기이고, l, m, n, o 및 p는 각각의 반복단위를 나타내고, 상기 l은 0.05 내지 0.5인 실수이고, 상기 m 및 n은 각각 0.1 내지 0.7인 실수이고, 상기 o 및 p는 각각 0 내지 0.7인 실수이며 상기 l, m, n, o 및 p의 합은 1이다.

**효과**

[0013]

상기 화학증폭형 레지스트용 중합체는 예칭 내성이 우수하고 레지스트 용매에 대한 용해도가 우수하다. 따라서 상기 중합체를 이용하여 제조된 레지스트 조성물을 반도체 공정에 적용할 경우 투명성, 감도, 해상도 및 현상성이 우수한 패터닝 작업이 가능하다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0014]

본 발명에 따른 화학증폭형 레지스트 조성물은 화학증폭형 레지스트용 중합체, 염기성 첨가제 및 용매를 포함한다.

[0015]

이하에서는 상기 화학증폭형 레지스트 조성물에 포함되는 각각의 성분 대하여 자세하게 설명하도록 한다.

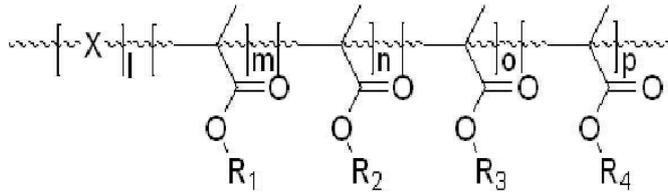
[0016]

**중합체**

[0017]

본 발명에서 사용되는 중합체는 메타크릴레이트와 올레핀 단량체를 반복 단위로 갖는다. 경우에 따라서는 비닐 에테르를 추가하여 중합체를 합성할 수도 있다. 또한 상기 중합체는 그 자체가 알칼리 수용액에 대하여 일반적으로는 불용성 또는 난용성이지만, 경우에 따라서는 가용성일 수도 있다. 또한 상기 중합체는 측쇄 부분에 산-민감성(acid-labile) 관능기를 가지지만 경우에 따라서는 관능기를 가지지 않을 수도 있다. 중합체 내의 단량체의 종류 및 함량 변화에 따라 그 용해성은 증가하거나 감소할 수 있다. 일반적으로 소수성기가 증가할수록 알칼리 수용액에 대한 용해성은 떨어진다. 상기 중합체는 하기 화학식(1)로 표시되는 다원 공중합체이다.

[0018] [화학식 1]



[0019]

[0020]

상기 화학식(1)에서, X는 비닐에테르(vinyl ether) 유도체 또는 올레핀 유도체이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>중 적어도 하나는 수소원자, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 에폭시기, 니트릴기 및 알데히드기 중 적어도 하나의 관능기를 함유하는 탄소 수 1 내지 30인 알킬기이고, l, m, n, o 및 p는 각각의 반복단위를 나타내고, 상기 l은 0.05 내지 0.5인 실수이고, 상기 m 및 n은 각각 0.1 내지 0.7인 실수이고, 상기 o 및 p는 각각 0 내지 0.7인 실수이며 상기 l, m, n, o 및 p의 합은 1이다.

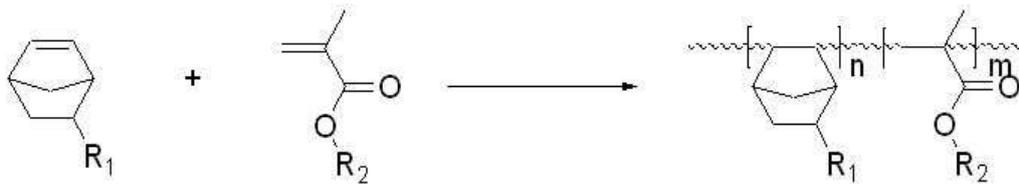
[0021]

상기 올레핀 유도체 중 적어도 하나는 이중 결합 위치에 전자 끌개(electron withdrawing group)의 관능기를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 상기 전자 끌개 관능기로서는 할로젠기, 니트릴기(-CN), 니트로기(-NO<sub>2</sub>), 트리플루오로메틸(-CF<sub>3</sub>), 설폰기(-SO<sub>2</sub>) 등이 사용될 수 있다.

[0022]

통상적으로, 하기 반응식(1)로 표시되는 것과 같은 올레핀과 메타크릴레이트 간의 반응은 거의 이루어지지 않아, 일반적으로 메타크릴레이트만으로 이루어진 중합체만이 존재한다. 그러나 본 발명에 따른 상기 중합체는 메타크릴레이트와 올레핀의 부분적인 반응을 포함하고 있다. 본 발명에 따른 중합체는 메타크릴레이트만으로 이루어진 공중합체와 물성 면에서 많은 차이를 갖는다.

**반응식 1**



[0023]

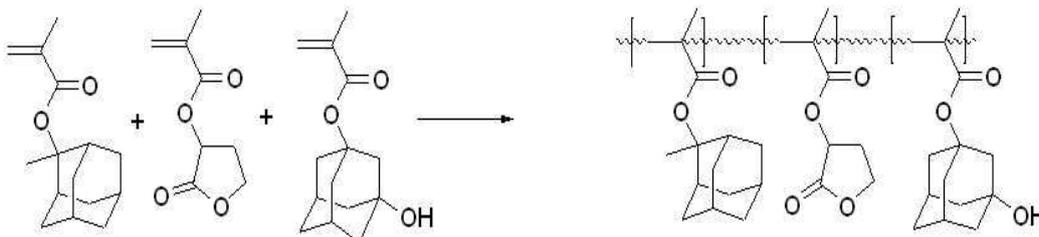
[0024]

올레핀 함유 중합체의 특성 평가

[0025]

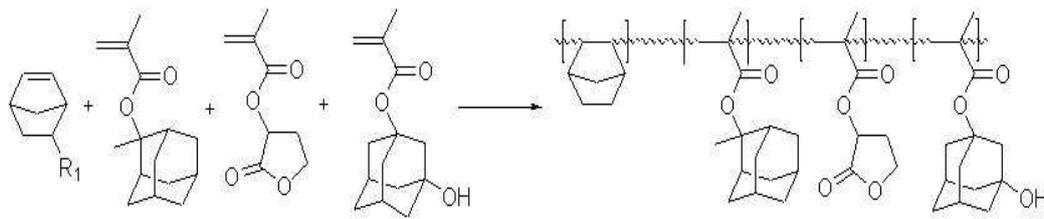
비교를 위하여 하기 반응식(2)에 의하여 생성된 메타크릴레이트만으로 이루어진 중합체(비교 중합체)와 하기 반응식(3)에 의하여 생성된 노보넨 포함 중합체(본 발명 중합체)를 합성한 후 레지스트 특성을 관찰하였다.

**반응식 2**



[0026]

반응식 3



[0027]

[0028]

1. 비교 중합체

[0029]

(1) 반응 후 용액(solution) GPC: 분자량 8,610, Pd 2.28, % below 1,000 3.6, % above 20,000 8.7

[0030]

(2) 침전 후 고체(solid) GPC: 분자량 9,120, Pd 2.16, % below 1,000 2.7, % above 20,000 9.8

[0031]

(3) DSC 분석(Tg): ND

[0032]

(4) TGA 분석: onset temperature 205.9 °C

[0033]

(5) NMR 분석: 노보넨에 의한 특정 피크(peak)을 찾기가 어려움

[0034]

(6) 중합 수율: 85%

[0035]

2. 본 발명 중합체

[0036]

(1) 반응 후 용액(solution) GPC: 분자량 6,230, Pd 2.41, % below 1,000 8.5, % above 20,000 3.8

[0037]

(2) 침전 후 고체(solid) GPC: 분자량 8,880, Pd 1.86, % below 1,000 1.3, % above 20,000 8.1

[0038]

(3) DSC 분석(Tg): ND

[0039]

(4) TGA 분석: onset temperature 208.4 °C

[0040]

(5) NMR 분석: 노보넨에 의한 특정 피크를 찾기가 어려움

[0041]

(6) 중합수율: 69%

[0042]

상기 비교 중합체와 본 발명 중합체에 관한 각종 데이터(GPC, DSC, TGA, NMR)는 도면에 기재되어 있다.

[0043]

도 1은 반응식(2)에 따른 비교 합성예의 반응 후 GPC 데이터를 도시한 도면이다. 도 2는 반응식(2)에 따른 비교 합성예의 침전 후 GPC 데이터를 도시한 도면이다. 도 3은 반응식(3)에 따른 합성예의 반응 후 GPC 데이터를 도시한 도면이다. 도 4는 반응식(3)에 따른 비교 합성예의 침전 후 GPC 데이터를 도시한 도면이다.

[0044]

도 5는 비교 합성예 및 합성예에 따라 합성된 중합체의 TGA 데이터를 도시한 도면이다. 도 6은 비교 합성예 및 합성예에 따라 합성된 중합체의 DSC 데이터를 도시한 도면이다. 도 5 및 도 6에서 (1)번 데이터가 반응식(2)에 관한 것이고, (2)번 데이터가 반응식(3)에 관한 것이다.

[0045]

도 7은 비교 합성예에 따라 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다. 도 8은 합성예에 따라 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.

[0046]

도 9는 반응식(2)에 의하여 합성된 중합체를 사용한 레지스트의 CD SEM 사진이다. 도 10은 반응식(3)에 의하여 합성된 중합체를 사용한 레지스트의 CD SEM 사진이다.

[0047]

상기 레지스트 특성 평가는 아래의 조건하에서 이루어졌다.

[0048]

- 평가조건: 0.78NA, SOB/PEB=110°C/110°C, 두께 2,000Å, Dipole

[0049]

도 1 내지 도 10을 참조하면, 순수한 메타크릴레이트로 이루어진 중합체(비교 합성예)와 노보넨 유도체를 도입한 중합체(합성예)와는 물성 면에서 많은 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 올레핀과 메타크릴레이트와의 반응은 거의 진행되지 않는 것으로 알려져 있으나 첨가하는 노보넨 양에 따라 메타크릴레이트 내에 노보넨이 일부 치환되어 기존의 순수한 메타크릴레이트의 물성을 변화시킨 새로운 물성을 갖는 중합체가 만들어짐을 확인할 수 있었다. 또한, 노보넨은 메타크릴레이트의 중합 메커니즘을 변화시켜 기존의 순수한 메타크릴레이트로 이루어진 중합체와 다른 물성의 중합체를 만들어지게 함을 알 수 있었다. 이러한 사실은 도 9 및 도 10에서도 알

수 있듯이, 메타크릴레이트와 함께 올레핀을 사용하여 제조한 중합체를 사용한 레지스트가 더 좋은 라인 에지조도를 나타내었다. 또한 라인에지조도가 좋음으로써 해상도가 동시에 좋아지고 레지스트 용매에 대한 용해도도 기존의 순수한 메타크릴레이트 중합체에 비하여 더 좋아지는 결과를 보일 수 있었다.

[0050] 한편, 합성예의 중합체를 사용한 레지스트에 있어서 메타크릴레이트를 사용한 종래의 레지스트가 갖는 양호한 접착력의 성질은 그대로 유지되었다. 따라서 올레핀과 메타크릴레이트간에 반응성은 좋지 않으나, 올레핀은 반응에 참여하여 올레핀을 사용하지 않았을 경우와 비교하여 물성을 변화시켜 이를 레지스트에 사용할 때 라인 에지조도와 해상도가 향상되고 접착력이 우수한 레지스트의 제조가 가능할 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 중합체는 블록 공중합체, 랜덤 공중합체 또는 그래프트 공중합체일 수도 있다. 상기 화학식(1) 표시되는 중합체의 중합방법은 통상적인 방법에 의해 중합될 수 있으나 라디칼 중합이 바람직하다. 라디칼 중합 개시제로는 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 벤조일 퍼옥시드 (BPO), 라우릴 퍼옥시드, 아조비스이소카프로니트릴, 아조비스이소발레로니트릴, 그리고 tert-부틸 히드로 퍼옥시드 등과 같이 일반 라디칼 중합개시제로 사용하는 것이면 특별한 제한은 없다. 중합 반응은 괴상중합, 용액중합, 현탁중합, 괴상-현탁중합, 유화중합 등의 방법으로 시행할 수 있다. 한편, 중합용매로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 할로겐화벤젠, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 에스테르류, 에테르류, 락톤류, 케톤류, 아미드류 등이 사용될 수 있다. 상기 용매는 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0052] 상기 화학식(1)로 표시되는 중합체들의 중합온도는 촉매의 종류에 따라 적절히 선택하여 사용한다. 중합체의 분자량 분포는 중합 개시제의 사용량과 반응시간을 변경하여 적절히 조절할 수 있다. 중합이 완료된 후 반응 혼합물에 남아있는 미반응 단량체 및 부생성물들은 용매에 의한 침전법으로 제거하는 것이 바람직하다.

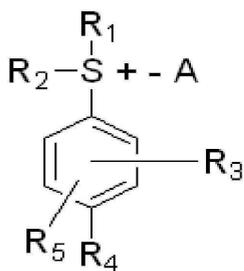
[0053] 본 발명에서 사용되는 중합체의 겔퍼미션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 (이하 "Mw"라 함)은 2,000 내지 1,000,000이다. 포토레지스트로서의 현상성, 도포성, 내열성 등을 고려하면 3,000 내지 50,000이 바람직하다. 또한, 중합체의 분자량 분포는 1.0 내지 5.0이 바람직하고, 특히 1.0 내지 3.0이 바람직하다.

[0054] 산 발생제

[0055] 본 발명에 따른 화학중폭형 레지스트 조성물에 사용되는 산 발생제로서는 오니움염계인 요드니움염(iodonium salts), 술포니움염(sulfonium salts), 포스포니움염, 디아조니움염, 피리디니움염, 이미드류 등을 사용할 수 있다.

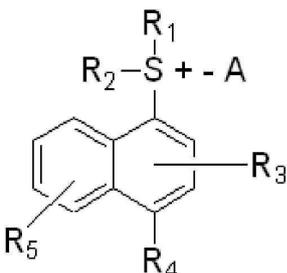
[0056] 상기 산 발생제의 바람직한 예로서는 하기 화학식(1) 또는 화학식(3)의 화합물을 들 수 있다.

**화학식 2**



[0057]

**화학식 3**



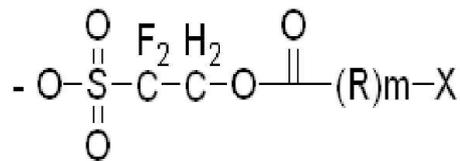
[0058]

[0059] 상기 화학식(2) 및 (3)에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 알킬기, 알릴기, 퍼플루오로알킬기, 벤질기 또는 아릴기를 나타내고, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 수소, 알킬기, 할로겐기, 알콕시기, 아릴기, 티오펜옥시기(thiophenoxy), 티오알콕시기(thioalkoxy) 또는 알콕시카르보닐메톡시기(alkoxycarbonylmethoxy)를 나타내고, 'A'는 플루오르 함유 화합물이다.

[0060] 한편, 상기 'A'의 플루오르 함유 화합물의 예로서는 상기 A는 SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, OSO<sub>2</sub>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>, N(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, N(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, C(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>3</sub> 등을 들 수 있다.

[0061] 또한, 상기 화학식(2) 또는 화학식(3)에서, 상기 음이온 부위(-A)의 예로서는 하기 화학식(4)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

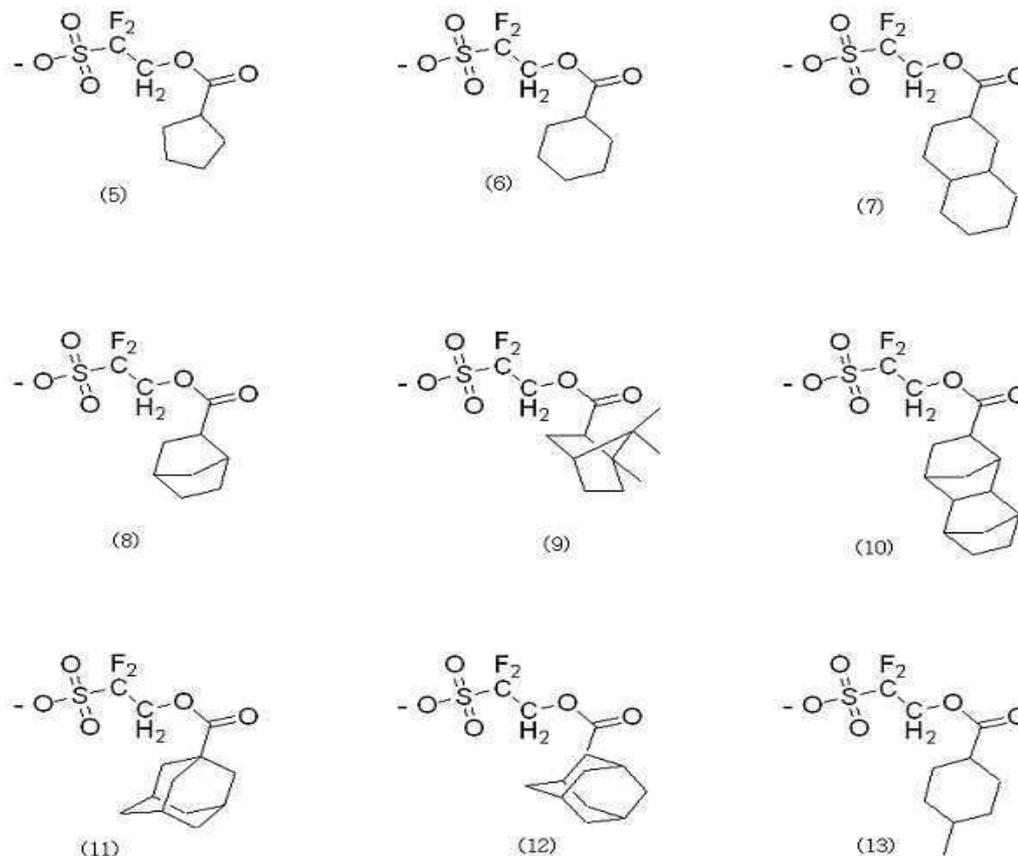
**화학식 4**



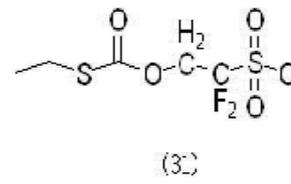
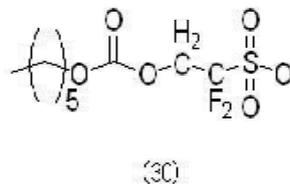
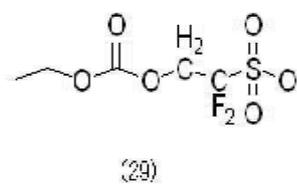
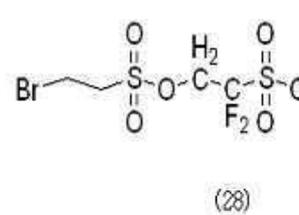
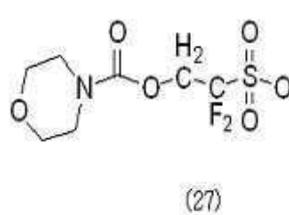
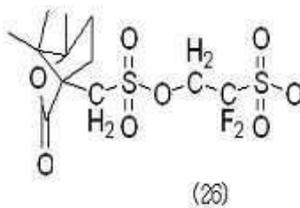
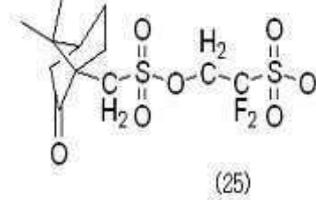
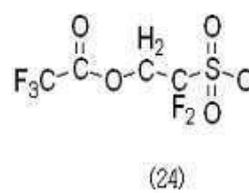
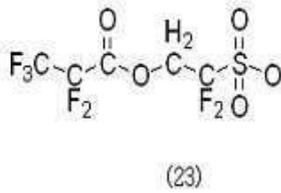
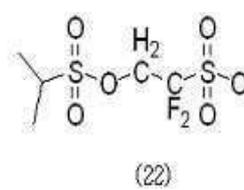
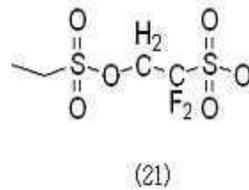
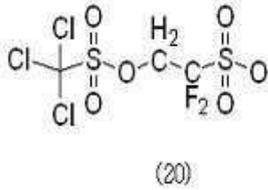
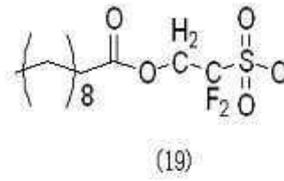
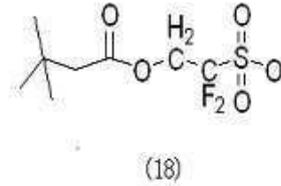
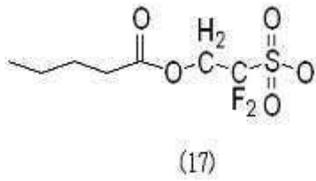
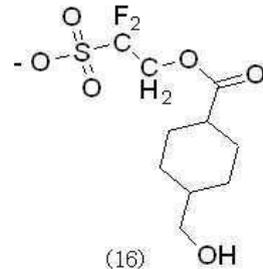
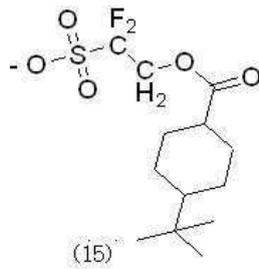
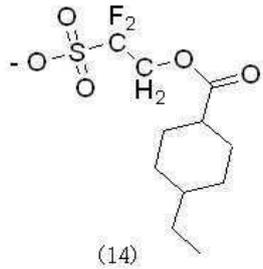
[0062] 상기 화학식(4)에서, X는 탄소 수 3 내지 30의 일환식 또는 다환식 탄화수소, 벤질기 또는 아릴기; 적어도 하나 이상의 수소가 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 니트릴기, 시아노기, 하이드록시기, 카르복실기 또는 알데히드기로 치환된 탄소 수 1 내지 20의 알킬기, 알릴기, 퍼플루오로알킬기, 할로알킬기 또는 알킬술폰닐기; 또는 탄소 수 1 내지 4의 퍼플루오로 알킬기를 나타내고, R은 탄소 수 1 내지 10의 알킬기; 탄소 수 1 내지 10의 알콕시기 또는 N, S, F 및 O로부터 선택된 헤테로 원자이고, m은 0 내지 2의 정수이다.

[0064] 또한, 화학식(2) 또는 화학식(3)에서 음이온 부위(-A)의 구체적인 예로서는 하기 화학식(5) 내지 화학식(31)으로 표시되는 화합물들을 들 수 있다.

[화학식 5 - 31]



[0066]



[0067]

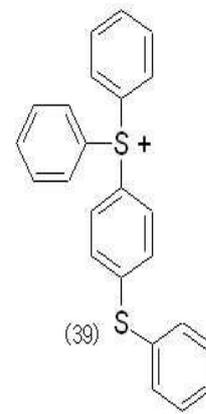
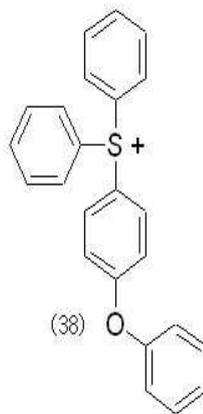
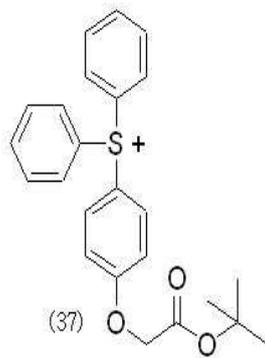
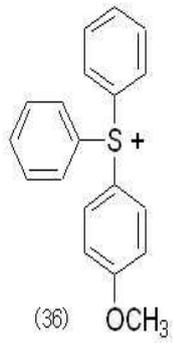
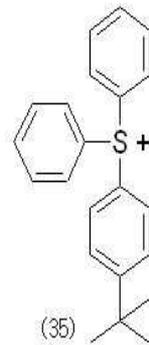
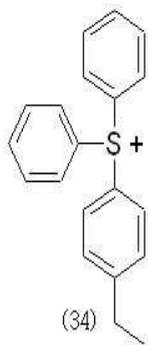
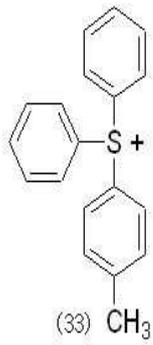
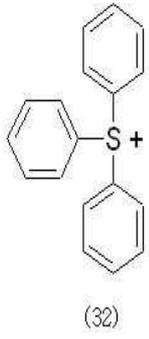
[0068]

[0069]

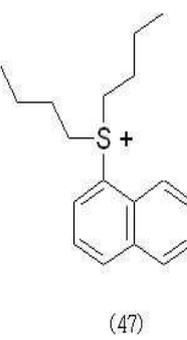
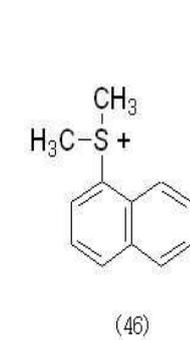
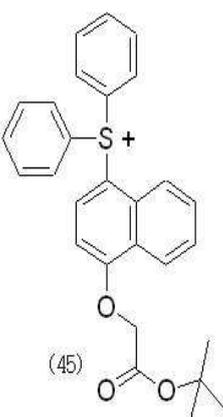
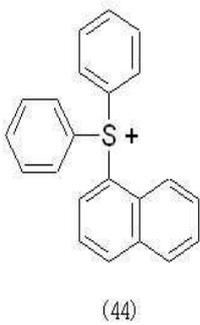
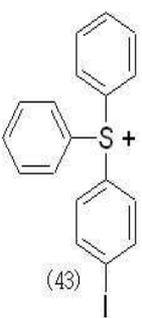
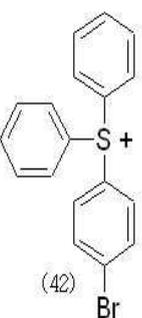
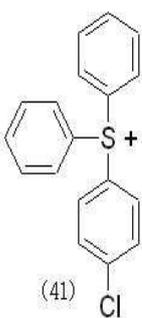
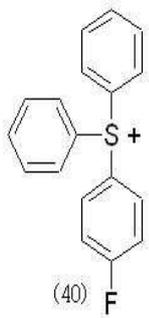
[0070]

상기 음이온 부위(-A)에 대응하는 양이온 부분의 구체적인 예로서는 하기 화학식(32) 내지 화학식(47)으로 표시되는 화합물들을 들 수 있다.

[0071] [화학식 32 - 47]



[0072]



[0073]

[0074] 상기 화학증폭형 레지스트 조성물 내의 상기 산 발생제의 함량은 상기 중합체 고형분 함량 100 중량부에 대해

0.5 중량부 내지 15 중량부이다. 상기 산 발생제의 함량이 15 중량부를 초과하면 형성되는 패턴의 수직성이 현저히 떨어지고, 반면에 상기 산 발생제의 함량이 5 중량부 미만이면 굴곡성이 나빠지게 되는 문제점이 있다. 상기 산 발생제의 함량은 바람직하게는 상기 중합체 고형분 대비 2 중량부에서 10 중량부이다. 상기 산 발생제는 단독으로 사용될 수도 있고 둘 이상의 조합으로 사용될 수도 있다.

[0075] 본 발명에 따른 레지스트 조성물이 균일하고 평탄한 도포막을 얻기 위해서는 적당한 증발속도와 점성을 가진 용매에 용해시켜 사용한다. 이러한 물성을 가진 용매로서는 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노프로필 에테르, 메틸셀로솔브 아세테이트, 에틸셀로솔브 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 메틸 이소프로필 케톤, 시클로헥사논, 메틸 2-히드록시프로피온네이트, 에틸 2-히드록시프로피온네이트, 2-헵타논, 에틸 락테이트, 감마-부티로락톤 등을 들 수 있다. 상기 용매는 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 용매의 사용량은 용매의 물성 즉, 휘발성, 점도 등에 따라 적당량 사용하여 웨이퍼 상에 균일하게 형성될 수 있도록 조절한다. 상기 용매의 함량은 바람직하게는 상기 중합체 고형분 100 중량부 대비 500 중량부 내지 3000 중량부이다.

[0076] 본 발명에 따른 레지스트 조성물을 용액의 형태로 제조하여 웨이퍼 기판상에 도포하고 건조함으로써 레지스트 도막을 형성할 수 있다. 이때, 기판 상에 도포 방법으로는 레지스트 용액을 제조하여 여과한 후, 이 용액을 회전도포, 흘림도포 또는 롤도포 등의 방법으로 기판상에 도포할 수 있다.

[0077] 이와 같은 방법에 의해 도포시킨 레지스트 막은 미세패턴을 형성하기 위하여 부분적으로 방사선을 조사해야 한다. 이때 사용하는 방사선은 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면 자외선인 I-선, 원자외선인 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F2 엑시머 레이저, X-선, 하전 입자선인 전자선 등으로 산 발생제의 종류에 따라서 선택적으로 사용될 수 있다.

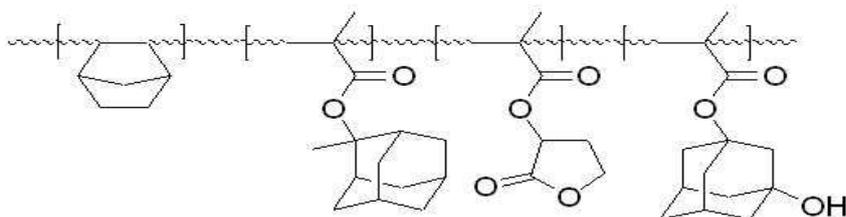
[0078] 현상액으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메탄규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 트리에틸아민, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드 등을 함유하는 수용액에서 선택하여 사용한다, 특히 이들 중 테트라메틸암모늄 히드록시드가 바람직하다. 필요에 따라서는 계면활성제, 수용성 알콜류 등을 첨가제로 사용할 수도 있다.

[0079] 이하에서는 구체적인 실시예들을 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하도록 한다. 그러나 하기 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상이 한정되는 것은 아니다.

[0080] [합성예 1]

[0081] 중합용 단량체 2-메틸 2-아다만틸 메타크릴레이트(2-methyl 2-adamantyl methacrylate)/ $\gamma$ -부티로락틸 메타크릴레이트( $\gamma$ -butyrolactyl methacrylate)/3-히드록시 1-아다만틸 메타크릴레이트(3-hydroxy 1-adamantyl methacrylate)를 각각 10.0g/7.3g/10.1g씩을 1,4-dioxane 31g에 먼저 녹였다. 다음에 250ml 플라스크에 노보넨 4g, 중합개시제로 AIBN 2.0g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane)을 94.2g 넣은 후 질소 가스 주입 하에 상온에서 1시간 동안 교반 시켰다. 반응조의 온도를 65℃로 유지하면서 상기의 비이커에 녹인 중합용 단량체들을 1시간에 걸쳐 서서히 적가해준 후 16시간 동안 반응시켜 중합이 완료된 용액을 상온까지 냉각시켰다. 상온까지 냉각된 반응 용액을 헥산에 침전시킨 후 여과시켰다. 여과 시에는 동일한 용매로 수회 세척 후 감압 건조하여, 중합체 21g(수득율 67%)을 얻었다. 이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 8,840, 분자량분포(중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비, Mw/Mn)는 1.86 이었다. 또한, 합성예 1에서 제조된 중합체는 전술한 반응식(3)에 의하여 합성된 중합체에 대응하는 중합체이다. 따라서 상기 합성예 1에서 합성된 중합체의 GPS 데이터 및 NMR 데이터는 전술한 도 3 및 4, 및 도 8에 도시되어 있다. 하기 화학식(48)은 상기 합성예 1에서 합성된 중합체를 표시하고 있다.

**화학식 48**

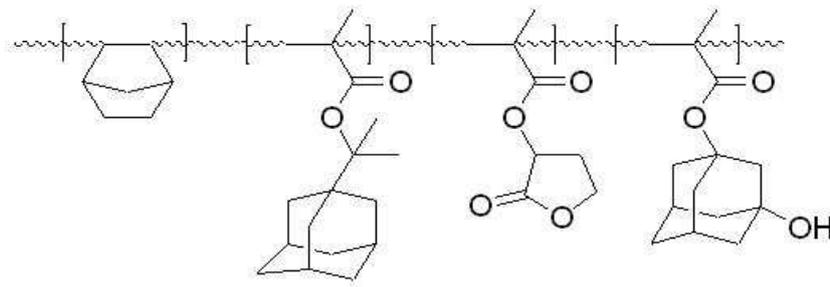


[0082]

[0083] [합성에 2]

[0084] 중합용 단량체 이소프로필 아다만틸 메타크릴레이트(Isopropyl adamantyl methacrylate)/ $\gamma$ -부티로락틸 메타크릴레이트( $\gamma$ -butyrolactyl methacrylate)/3-히드록시 1-아다만틸 메타크릴레이트(3-hydroxy 1-adamantyl methacrylate)를 각각 11.2g/7.3g/10.1g씩을 1,4-dioxane 28.6g에 먼저 녹였다. 다음에 250ml 플라스크에 노보넨 4g, 중합개시제로 AIBN 2.0g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane)을 85.8g 넣은 후 질소 가스 주입 하에 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 반응조의 온도를 65°C로 유지하면서 상기의 비이커에 녹인 중합용 단량체들을 1시간에 걸쳐 서서히 적가해준 후 16시간 동안 반응시켜 중합이 완료된 용액을 상온까지 냉각시켰다. 상온까지 냉각된 반응 용액을 헥산에 침전시킨 후 여과시켰다. 여과 시에는 동일한 용매로 수회 세척 후 감압 건조하여, 중합체 22.1g(수득률 68%)을 얻었다. 이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 7,810 분자량분포(중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비, Mw/Mn)는 2.0 이었다. 하기 화학식(49)은 상기 합성에 2에서 합성된 중합체를 표시하고 있다.

**화학식 49**



[0085]

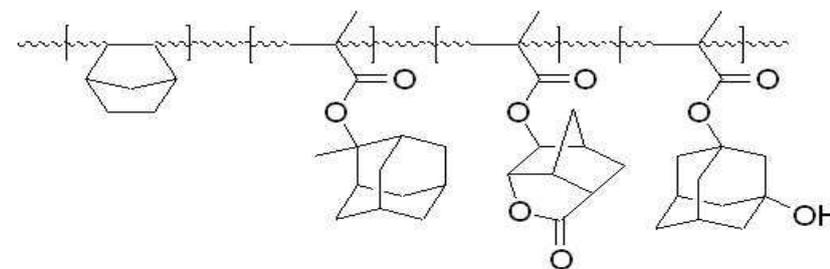
[0086] 한편, 도 11은 합성에 2에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다. 도 12는 합성에 2에서 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.

[0087] [합성에 3]

[0088] 중합용 단량체 2-메틸 2-아다만틸 메타크릴레이트(2-methyl 2-adamantyl methacrylate)/5-메타크릴로일옥시-2,6-노보난카보락톤(5-methacryloyloxy-2,6-norbornane carbolactone)/3-히드록시 1-아다만틸 메타크릴레이트(3-hydroxy 1-adamantyl methacrylate)를 각각 10.0g/9.5g/10.1g씩을 1,4-다이옥산(1,4-dioxane) 30g에 먼저 녹였다. 인다. 다음에 250ml 플라스크에 노보넨 4g, 중합개시제로 AIBN 2.0g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane)을 89g 넣은 후 질소 가스 주입 하에 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 반응조의 온도를 65°C로 유지하면서 상기의 비이커에 녹인 중합용 단량체들을 1시간에 걸쳐 서서히 적가해준 후 16시간 동안

[0089] 반응시켜 중합이 완료된 용액을 상온까지 냉각시켰다. 상온까지 냉각된 반응 용액을 헥산에 침전시킨 후 여과시켰다. 여과 시에는 동일한 용매로 수회 세척 후 감압 건조하여, 중합체 23.7g(수득률 80%)을 얻었다. 이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 7,530, 분자량분포(중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비, Mw/Mn)는 2.3 이었다. 하기 화학식(50)은 상기 합성에 3에서 합성된 중합체를 표시하고 있다.

**화학식 50**



[0090]

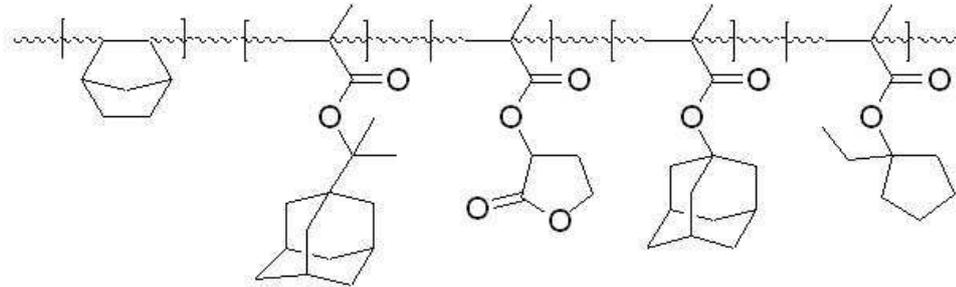
[0091] 한편, 도 13은 합성에 3에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다.

[0092] [합성에 4]

[0093] 중합용 단량체 이소프로필 아다만틸 메타크릴레이트(Isopropyl adamantyl methacrylate)/2-에틸-2-시클로펜틸

메타크릴레이트(2-ethyl-2-cyclopentyl methacrylate)/ $\gamma$ -부티로락틸 메타크릴레이트( $\gamma$ -butyrolactyl methacrylate)/1-아다만틸 메타크릴레이트(1-adamantyl methacrylate)를 각각 15.4g/4.3g/10g/12.9g씩을 1,4-다이옥산(1,4-dioxane) 30.8g에 먼저 녹였다. 다음에 250ml 플라스크에 노보넨 6.6g, 중합개시제로 AIBN 2.0g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane)을 91.4g 넣은 후 질소 가스 주입 하에 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 반응조의 온도를 65°C로 유지하면서 상기의 비이커에 녹인 중합용 단량체들을 1시간에 걸쳐 서서히 적가해준 후 16시간 동안 반응시켜 중합이 완료된 용액을 상온까지 냉각시켰다. 상온까지 냉각된 반응 용액을 헥산에 침전시킨 후 여과시켰다. 여과 시에는 동일한 용매로 수회 세척 후 감압 건조하여, 중합체 31.8g(수득률 65%)을 얻었다. 이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 9,210, 분자량분포(중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비,  $M_w/M_n$ )는 2.5이었다. 하기 화학식(51)은 상기 합성예 4에서 합성된 중합체를 표시하고 있다.

**화학식 51**



[0094]

[0095]

한편, 도 14는 합성예 4에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다. 도 15는 합성예 4에서 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.

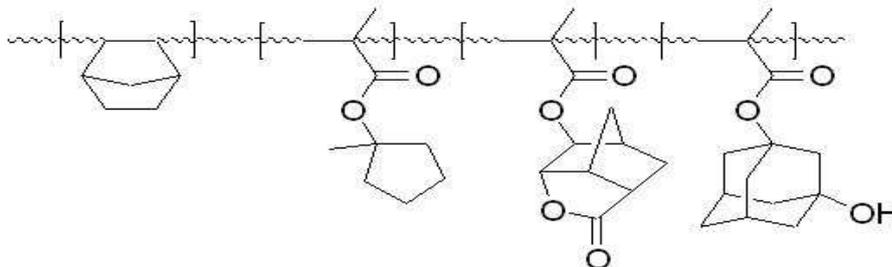
[0096]

[합성예 5]

[0097]

중합용 단량체 2-메틸-2-시클로펜틸 메타크릴레이트(Isopropyl adamantyl methacrylate)/5-메타크릴로일옥시-2,6-노보난카보락톤(5-methacryloyloxy-2,6-norbornane carbolactone)/3-히드록시 1-아다만틸 메타크릴레이트(3-hydroxy 1-adamantyl methacrylate)를 각각 7.3g/9.5g/10.1g씩을 1,4-다이옥산(1,4-dioxane) 27g에 먼저 녹인다. 다음에 250ml 플라스크에 노보넨 4g, 중합개시제로 AIBN 2.0g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane)을 81g 넣은 후 질소 가스 주입 하에 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 반응조의 온도를 65°C로 유지하면서 상기의 비이커에 녹인 중합용 단량체들을 1시간에 걸쳐 서서히 적가해준 후 16시간 동안 반응시켜 중합이 완료된 용액을 상온까지 냉각시켰다. 상온까지 냉각된 반응 용액을 헥산에 침전시킨 후 여과시켰다. 여과 시에는 동일한 용매로 수회 세척 후 감압 건조하여, 중합체 25.6g(수득률 83%)을 얻었다. 이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 7,340, 분자량분포(중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비,  $M_w/M_n$ )는 2.06 이었다. 하기 화학식(52)은 상기 합성예 5에서 합성된 중합체를 표시하고 있다.

**화학식 52**



[0098]

[0099]

한편, 도 16은 합성예 5에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다. 도 17은 합성예 5에서 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.

[0100]

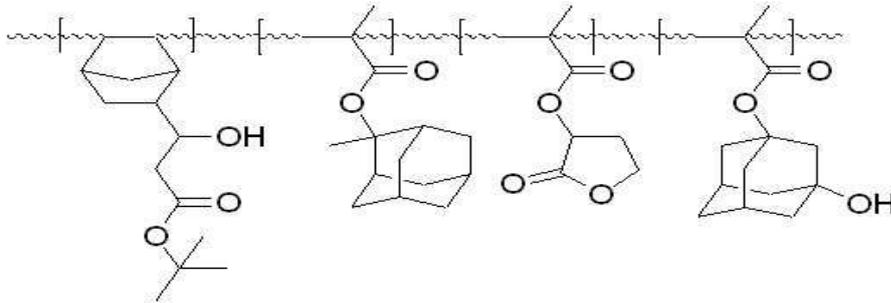
[합성예 6]

[0101]

중합용 단량체 2-메틸 2-아다만틸 메타크릴레이트(2-methyl 2-adamantyl methacrylate)/ $\gamma$ -부티로락틸 메타크릴레이트( $\gamma$ -butyrolactyl methacrylate)/3-히드록시 1-아다만틸 메타크릴레이트(3-hydroxy 1-adamantyl

methacrylate)를 각각 10.0g/7.3g/10.1g씩을 1,4-다이옥산(1,4-dioxane) 31g에 먼저 녹였다. 다음에 250ml 플라스크에 3-바이사이클로[2,2,1]헵트-5-엔-2-일-3-히드록시-프로피오닉-산 t-부틸 에스테르(3-Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-yl-3-hydroxy-propionic-acid t-butyl ester) 10.2g, 중합개시제로 AIBN 2.0g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane)을 93g 넣은 후 질소 가스 주입 하에 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 반응조의 온도를 65°C로 유지하면서 상기의 비이커에 녹인 중합용 단량체들을 1시간에 걸쳐 서서히 적가해준 후 16시간 동안 반응시켜 중합이 완료된 용액을 상온까지 냉각시켰다. 상온까지 냉각된 반응 용액을 헥산에 침전시킨 후 여과시켰다. 여과 시에는 동일한 용매로 수회 세척 후 감압 건조하여, 중합체 21.4g(수득률 57%)을 얻었다. 이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 6,460, 분자량분포(중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비, Mw/Mn)는 1.7 이었다. 하기 화학식(53)은 상기 합성에 6에서 합성된 중합체를 표시하고 있다.

**화학식 53**



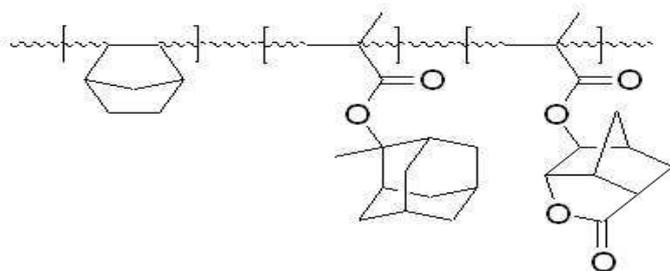
[0102]

[0103] 한편, 도 18은 합성에 6에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다. 도 19는 합성에 6에서 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.

[0104] [합성에 7]

[0105] 중합용 단량체 2-메틸 2-아다만틸 메타크릴레이트(2-methyl 2-adamantyl methacrylate)/ 5-메타크릴로일옥시-2,6-노보난카보락톤(5-methacryloyloxy-2,6-norbornane carbolactone)을 각각 10.0g/9.5g씩을 1,4-다이옥산(1,4-dioxane) 20g에 먼저 녹인다. 다음에 250ml 플라스크에 노보넨 4g, 중합개시제로 AIBN 2.0g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane)을 60g 넣은 후 질소 가스 주입 하에 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 반응조의 온도를 65°C로 유지하면서 상기의 비이커에 녹인 중합용 단량체들을 1시간에 걸쳐 서서히 적가해준 후 16시간 동안 반응시켜 중합이 완료된 용액을 상온까지 냉각시켰다. 상온까지 냉각된 반응 용액을 헥산에 침전시킨 후 여과시켰다. 여과 시에는 동일한 용매로 수회 세척 후 감압 건조하여, 중합체 14.6g(수득률 62%)을 얻었다. 이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 2,800 분자량분포(중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비, Mw/Mn)는 1.68 이었다. 하기 화학식(54)은 상기 합성에 7에서 합성된 중합체를 표시하고 있다.

**화학식 54**



[0106]

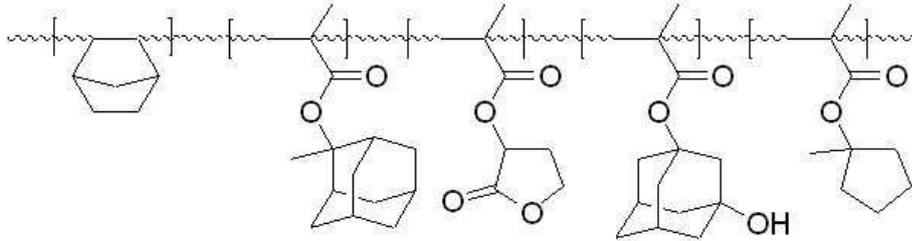
[0107] 한편, 도 20은 합성에 7에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다. 도 21은 합성에 7에서 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.

[0108] [합성에 8]

[0109] 중합용 단량체 2-메틸 2-아다만틸 메타크릴레이트(2-methyl 2-adamantyl methacrylate)/γ-부티로락틸 메타크릴레이트(γ-butyrolactyl methacrylate)/3-히드록시 1-아다만틸 메타크릴레이트(3-hydroxy 1-adamantyl methacrylate)/2-메틸-2-시클로펜틸 메타크릴레이트를 각각 10.0g/7.3g/10.1g/7.3g씩을 1,4-다이옥산(1,4-

dioxane) 34.7g에 먼저 녹였다. 다음에 250ml 플라스크에 노보넨 4g, 중합개시제로 AIBN 2.0g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane)을 104g 넣은 후 질소 가스 주입 하에 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 반응조의 온도를 65℃로 유지하면서 상기의 비이커에 녹인 중합용 단량체들을 1시간에 걸쳐 서서히 적가해준 후 16시간 동안 반응시켜 중합이 완료된 용액을 상온까지 냉각시켰다. 상온까지 냉각된 반응 용액을 헥산에 침전시킨 후 여과시켰다. 여과 시에는 동일한 용매로 수회 세척 후 감압 건조하여, 화학식 12로 표시되는 중합체 31g(수득률:80%)을 얻었다. 이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 6,680 분자량분포(중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비, Mw/Mn)는 2.4이었다. 하기 화학식(55)은 상기 합성에 8에서 합성된 중합체를 표시하고 있다.

**화학식 55**



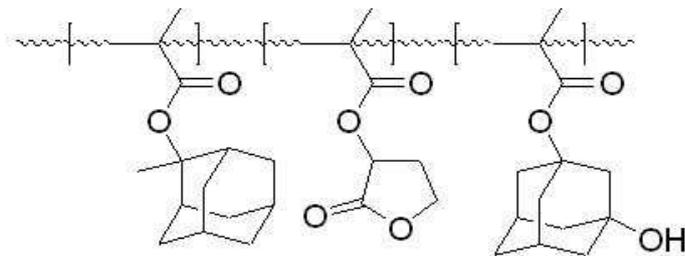
[0110]

[0111] 한편, 도 22는 합성에 8에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다. 도 23은 합성에 8에서 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.

[0112] [비교 합성에 1]

[0113] 중합용 단량체 2-메틸 2-아다만틸 메타크릴레이트(2-methyl 2-adamantyl methacrylate)/ $\gamma$ -부티로락틸 메타크릴레이트( $\gamma$ -butyrolactyl methacrylate)/3-히드록시 1-아다만틸 메타크릴레이트(3-hydroxy 1-adamantyl methacrylate)를 각각 10.0g/7.3g/10.1g씩 섞어 1,4-다이옥산(1,4-dioxane) 82g에 녹인 후 서서히 bath 온도를 65℃까지 올렸다. 반응온도 65℃를 유지하면서 16시간 동안 반응시켜 중합이 완료된 용액을 상온까지 냉각시켰다. 상온까지 냉각된 반응 용액을 헥산에 침전시킨 후 여과시키고, 여과 시에는 동일한 용매로 수회 세척 후 감압 건조하여, 중합체 23.3 g을 (수득률 85%) 얻었다. 이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 8,610 분자량분포(중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비, Mw/Mn)는 2.28 이었다. 하기 화학식(56)은 상기 합성에 8에서 합성된 중합체를 표시하고 있다.

**화학식 56**



[0114]

[0115] 한편, 도 24는 비교 합성에 1에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다. 도 25는 비교 합성에 1에서 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.

[0116] 레지스트 조제 및 평가

[0117] [실시예1]

[0118] 상기 합성에 1에서 얻어진 중합체 100 중량부에 대하여 산발생제로 트리페닐 술포니움 노나플레이트 2.5 중량부와 염기성 첨가제로 테트라메틸 암모늄히드록시드 0.75 중량부를 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트 1,000 중량부에 용해시킨 다음 0.2 $\mu$ m 막 필터로 여과시켜 레지스트 조성액을 조제하였다. 얻어진 레지스트액을 스피너를 사용하여 기판에 도포하고 110℃에서 60초간 건조시켜 0.2 $\mu$ m 두께의 피막을 형성시켰다. 형성된 피막에 ArF 엑시머 레이저 스텝퍼(렌즈 개구수:0.78)를 사용하여 노광시킨 후 110℃에서 60초간 열처리시켰다. 이어

서 2.38wt% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 40초간 현상, 세척, 건조하여 레지스트 패턴을 형성시켰다. 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 대한 현상성과 형성된 레지스트 패턴의 기판에 대한 접착성은 양호하였으며, 해상도는 0.08 $\mu\text{m}$ , 감도는 68  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  이었다. 상기 제조된 레지스트 라인에지조도는 CD SEM에 의하여 측정하였고 그 정도를 5단계로 나누어 1(아주나쁨), 2(나쁨), 3(보통), 4(좋음), 5(아주좋음)등으로 표기하였다. 또한, 감도의 경우, 현상 후 형성된 0.10 $\mu\text{m}$  라인 앤드 스페이스(L/S) 패턴을 1 대 1의 선폭으로 형성하는 노광량을 최적노광량으로 하고 이 최적노광량을 감도로 하였으며, 이때 해상되는 최소 패턴 치수를 해상도라 하였다.

[0119] [실시에 2 내지 10]

[0120] 하기 표 1에서와 같은 조성을 사용하는 것 외에, 상기 실시예 1에서와 동일하게 다음 표 1에 나타난 레지스트 조성물을 조제한 후, 양성 레지스트 패턴을 형성한 후 각종 물성 평가를 실시 하였으며, 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

**표 1**

[0121]

합량(중량부)	중합체	산발생제(1)	염기성 첨가제(2)	감도 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	해상도 ( $\text{nm}$ )	LER
실시예 2	화학식48(100)	2.5	0.75	69	80	4
실시예 3	화학식49(100)	2.5	0.75	67	90	4
실시예 4	화학식53(100)	2.5	0.75	69.5	90	3
실시예 5	화학식48(100)	3.0	0.75	65	90	4
실시예 6	화학식49(100)	3.0	0.75	63	80	5
실시예 7	화학식53(100)	3.0	0.75	65	90	3
실시예 8	화학식48(100)	3.0	1	68	80	4
실시예 9	화학식49(100)	3.0	1	67	100	3
실시예 10	화학식53(100)	3.0	1	69	80	4

(주)  
 (1)산발생제 : Triphenylsulfonium nonaflate(PAG)  
 (2)염기성 첨가제 : Tetramethylammonium hydroxide

[0122] 상기 표 1의 결과에서 확인할 수 있는 바와 같이, 각 실시예에서 얻어진 레지스트 패턴의 라인 에지조도 및 현상성은 우수하였다.

[0123] [비교예 1 내지 3]

[0124] 비교 합성예 1에서 합성된 순수한 메타크릴레이트 중합체를 사용하는 것을 제외하고는, 다음 표 2에 나타난 조성을 이용하여 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 레지스트 조성물을 조제하였다. 얻어진 각 조성물 용액에 대하여 ArF 엑시머 레이저 노광장치(렌즈 개구수 0.75)를 사용하여, 상기 실시예 1에서와 동일하게 양성 레지스트 패턴을 형성한 후 각종 평가를 실시하였으며, 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

**표 2**

[0125]

합량:중량부	중합체	산발생제(1)	염기성 첨가제(2)	감도 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	해상도 ( $\mu\text{m}$ )	LER
비교예 1	화학식 13(100)	2.5	0.75	75	110	2
비교예 2	화학식 13(100)	3.0	0.75	75	100	1
비교예 3	화학식 13(100)	3.0	1	78	110	2

(주)  
 (1)산발생제 : Triphenylsulfonium nonaflate(PAG)  
 (2)염기성 첨가제 : Tetramethylammonium hydroxide

[0126] 상기 표 2의 결과에서 확인할 수 있는 바와 같이, 표 1과 비교해 볼 때 비교예에서의 평가결과 해상도가 현저히 낮아졌으며 라인에지 조도가 L/S의 패턴에서 비교해 볼 때 현저히 부족하였다.

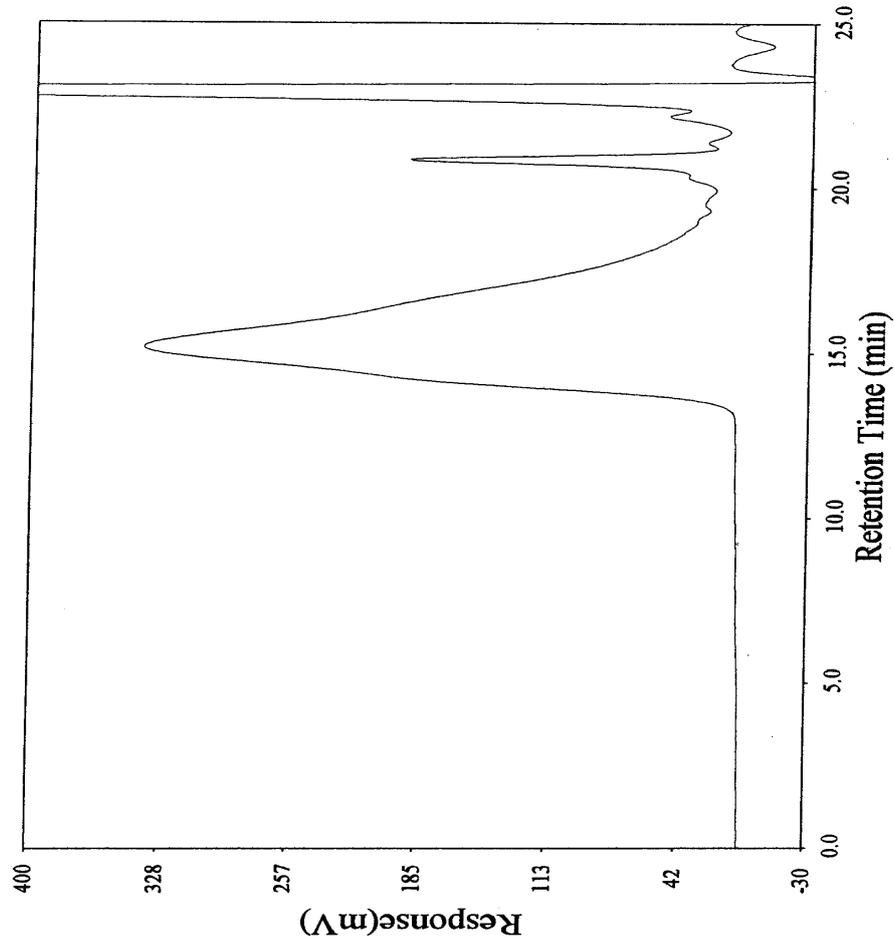
[0127]

**도면의 간단한 설명**

- [0128] 도 1은 반응식(2)에 따른 비교 합성예의 반응 후 GPC 데이터를 도시한 도면이다.
- [0129] 도 2는 반응식(2)에 따른 비교 합성예의 침전 후 GPC 데이터를 도시한 도면이다.
- [0130] 도 3은 반응식(3)에 따른 합성예의 반응 후 GPC 데이터를 도시한 도면이다.
- [0131] 도 4는 반응식(3)에 따른 비교 합성예의 침전 후 GPC 데이터를 도시한 도면이다.
- [0132] 도 5는 비교 합성예 및 합성예에 따라 합성된 중합체의 TGA 데이터를 도시한 도면이다.
- [0133] 도 6은 비교 합성예 및 합성예에 따라 합성된 중합체의 DSC 데이터를 도시한 도면이다.
- [0134] 도 7은 비교 합성예에 따라 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.
- [0135] 도 8은 합성예에 따라 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.
- [0136] 도 9는 반응식(2)에 의하여 합성된 중합체를 사용한 레지스트의 CD SEM 사진이다.
- [0137] 도 10은 반응식(3)에 의하여 합성된 중합체를 사용한 레지스트의 CD SEM 사진이다.
- [0138] 도 11은 합성예 2에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다.
- [0139] 도 12는 합성예 2에서 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.
- [0140] 도 13은 합성예 3에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다.
- [0141] 도 14는 합성예 4에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다.
- [0142] 도 15는 합성예 4에서 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.
- [0143] 도 16은 합성예 5에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다.
- [0144] 도 17은 합성예 5에서 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.
- [0145] 도 18은 합성예 6에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다.
- [0146] 도 19는 합성예 6에서 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.
- [0147] 도 20은 합성예 7에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다.
- [0148] 도 21은 합성예 7에서 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.
- [0149] 도 22는 합성예 8에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다.
- [0150] 도 23은 합성예 8에서 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.
- [0151] 도 24는 비교 합성예 1에서 합성된 중합체의 GPS 데이터를 도시한 도면이다.
- [0152] 도 25는 비교 합성예 1에서 합성된 중합체의 NMR 데이터를 도시한 도면이다.

도면

도면1



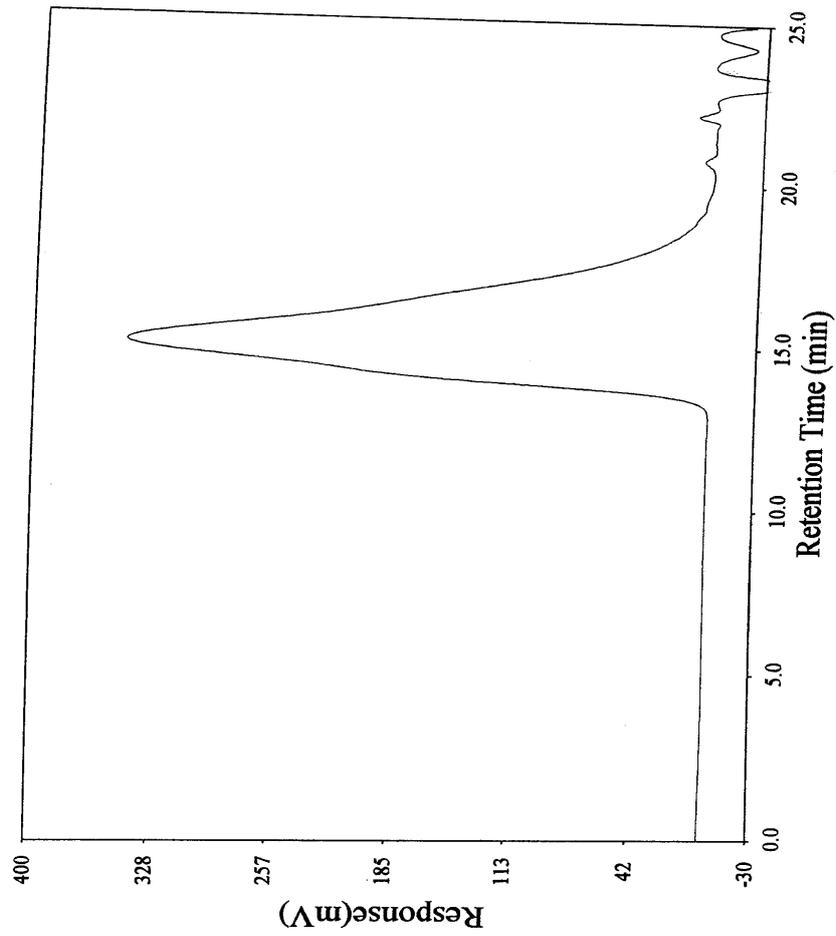
<Run Conditions >

System: T60A + External RI  
 Solvent: THF  
 Columns: G4000Hhr+G2500Hhr  
 Inj. Vol.: 100.0 uL  
 Concentration: 0.000 mg/mL  
 Flow Rate: 1.000 mL/min  
 Analyst: HYH

<GPC Data Summary >

Mn: 3,770 Pd: 2.28  
 Mw: 8,610 Mp: 8,510  
 Mz: 14,700  
 % Below 1,000: 3.6  
 % Above 20,000: 8.7

도면2



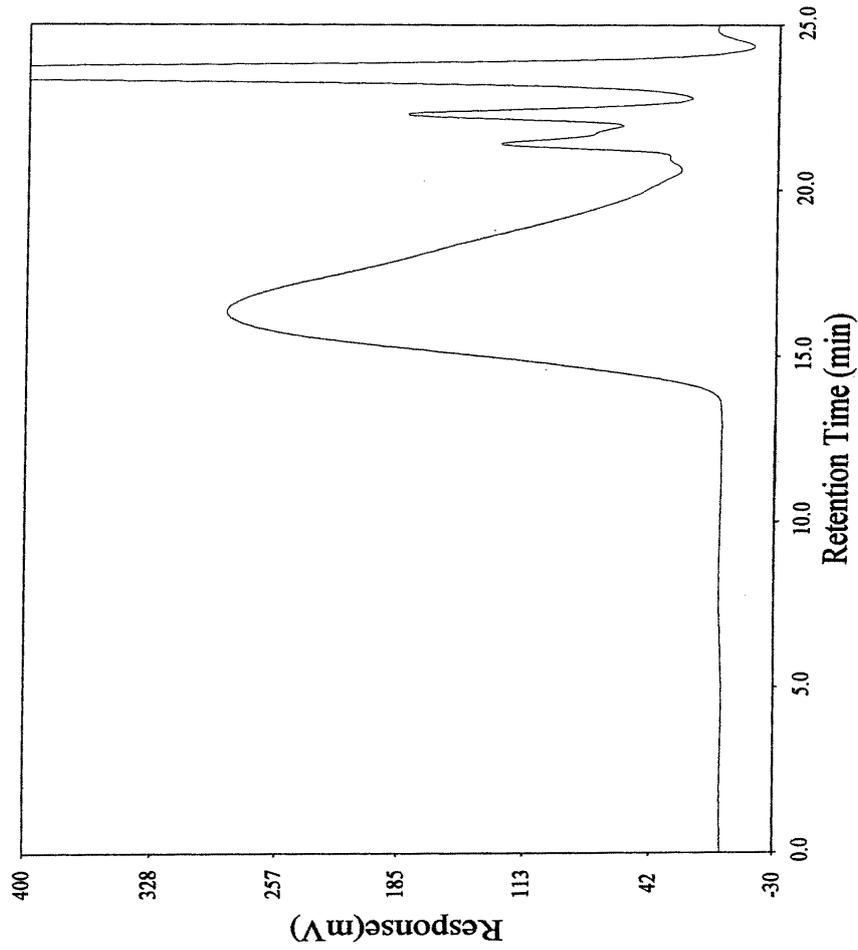
< Run Conditions >

System: T60A + External RI  
 Solvent: THF  
 Columns: G4000Hhr+G2500Hhr  
 Inj. Vol.: 100.0 uL  
 Concentration: 0.000 mg/mL  
 Flow Rate: 1.000 mL/min  
 Analyst: HYH

< GPC Data Summary >

Mn: 4,220 Pd: 2.16  
 Mw: 9,120 Mp: 8,660  
 Mz: 15,300  
 % Below 1,000: 2.7  
 % Above 20,000: 9.8

도면3



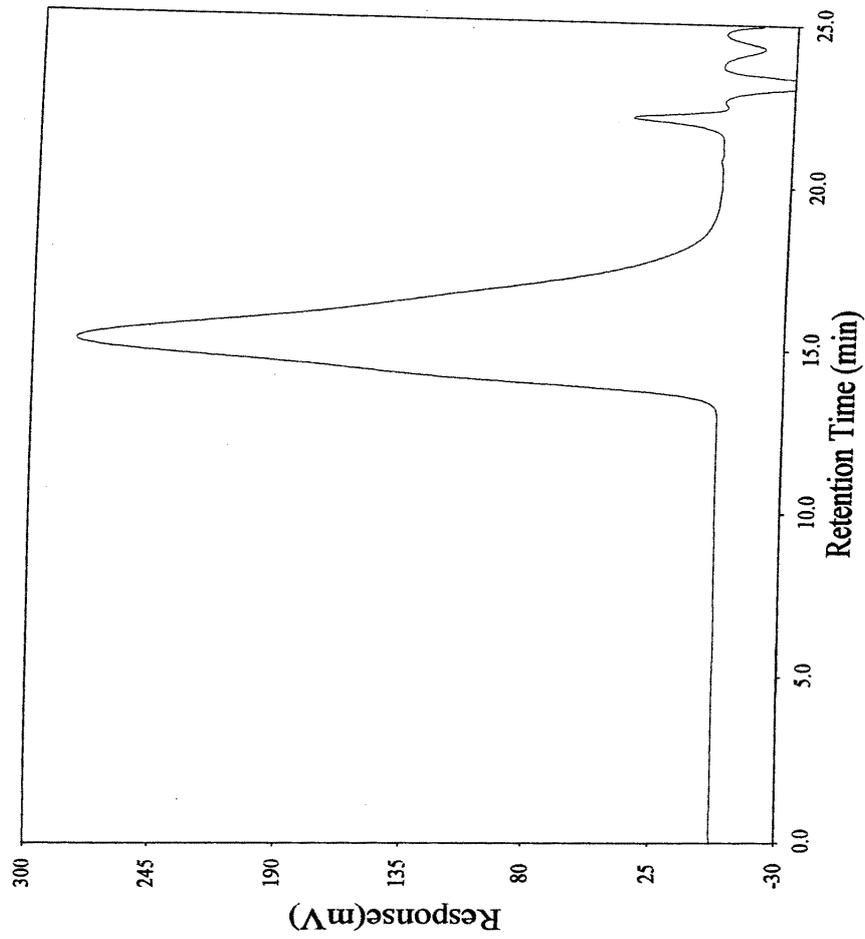
< Run Conditions >

System: T60A + External RI  
 Solvent: THF  
 Columns: G4000Hhr+G2500Hhr  
 Inj. Vol.: 100.0 uL  
 Concentration: 0.000 mg/mL  
 Flow Rate: 1.000 mL/min  
 Analyst: HYH

< GPC Data Summary >

Mn: 2,590 Pd: 2.41  
 Mw: 6,230 Mp: 5,660  
 Mz: 11,600  
 % Below 1,000: 8.5  
 % Above 20,000: 3.8

도면4



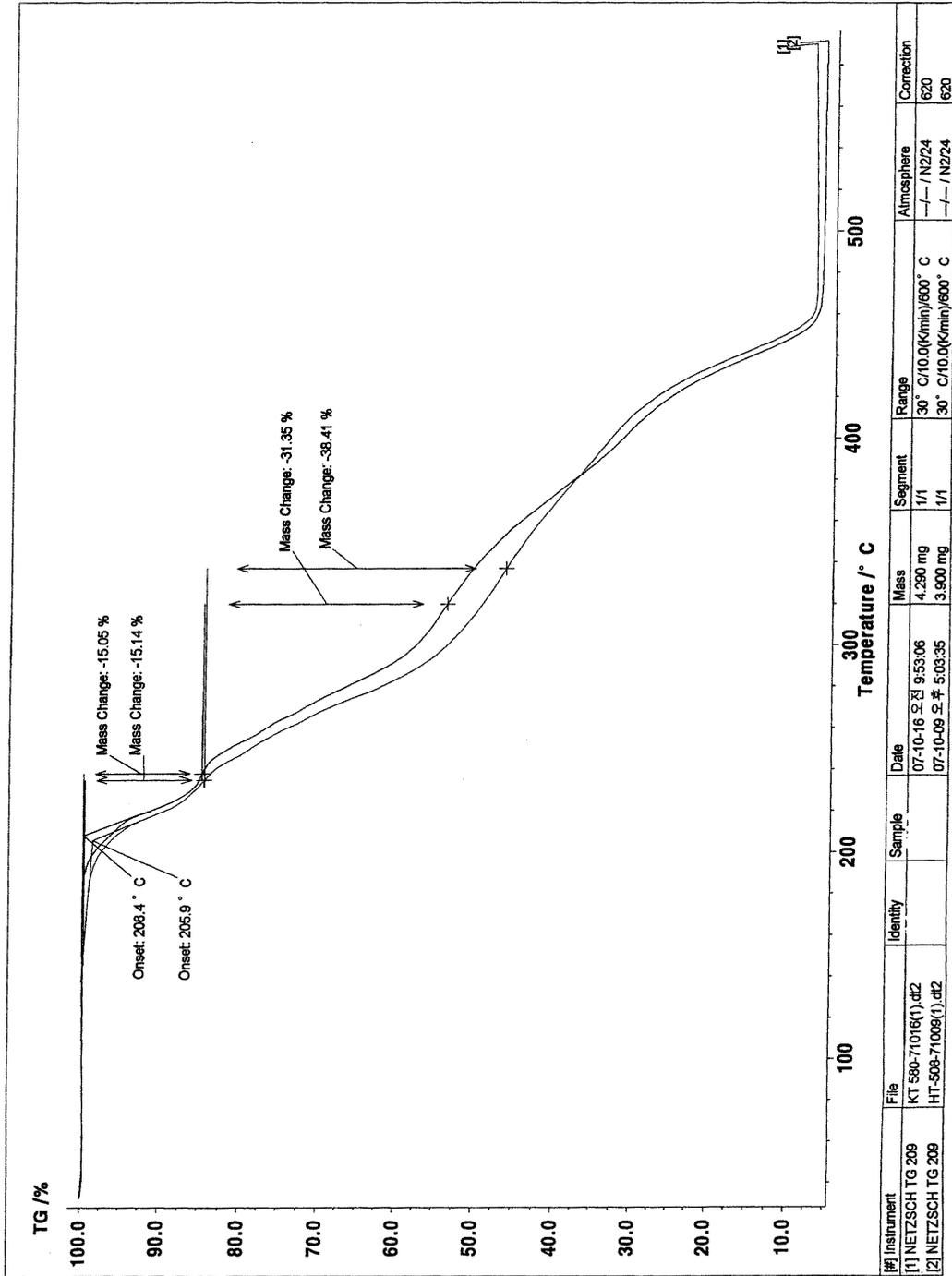
< Run Conditions >

System: T60A + External RI  
 Solvent: THF  
 Columns: G4000Hhr+C2500Hhr  
 Inj. Vol.: 100.0 uL  
 Concentration: 0.000 mg/mL  
 Flow Rate: 1.000 mL/min  
 Analyst: HYH

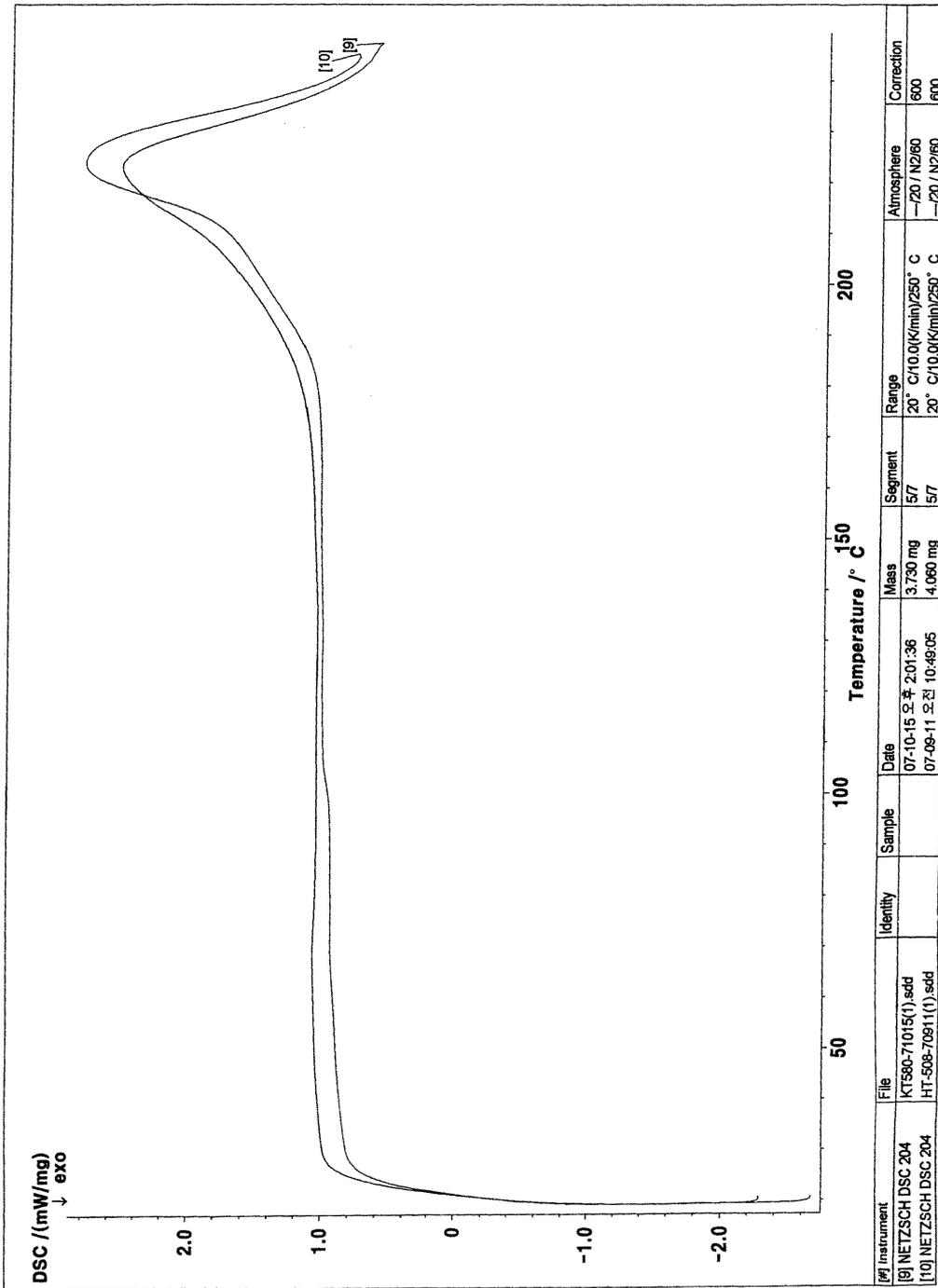
< GPC Data Summary >

Mn: 4,780 Pd: 1.86  
 Mw: 8,880 Mp: 8,360  
 Mz: 14,000  
 % Below 1,000: 1.3  
 % Above 20,000: 8.1

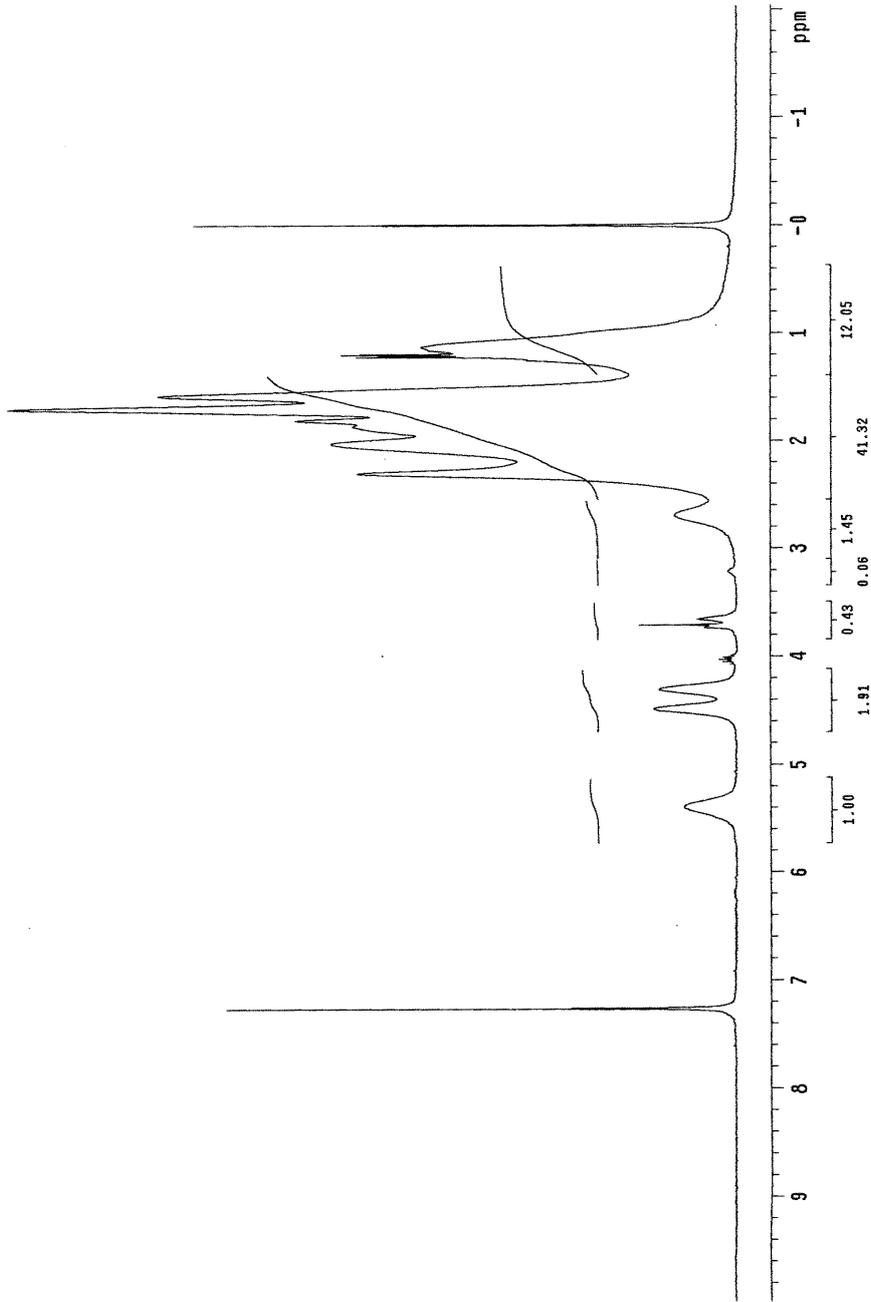
도면5



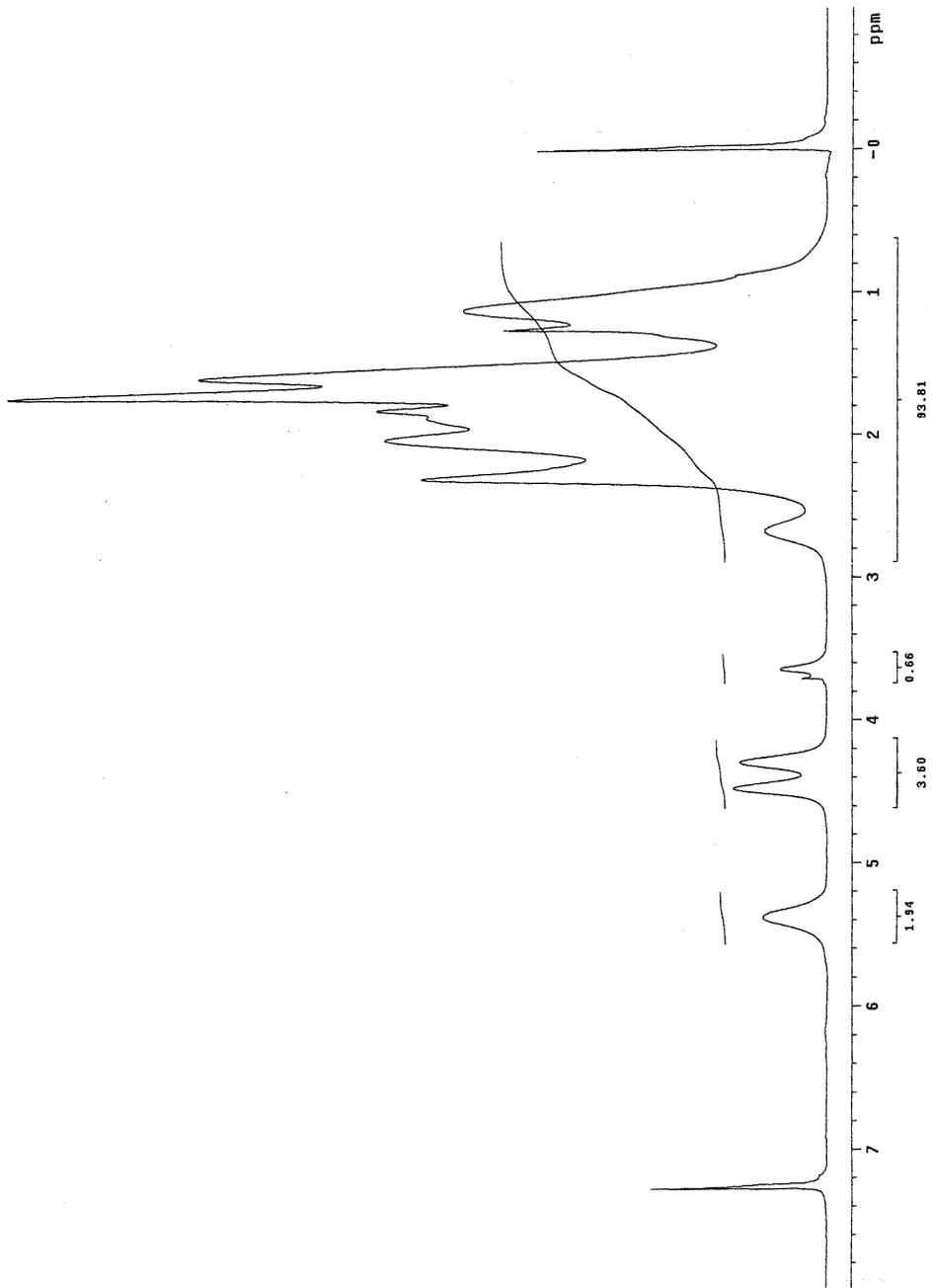
도면6



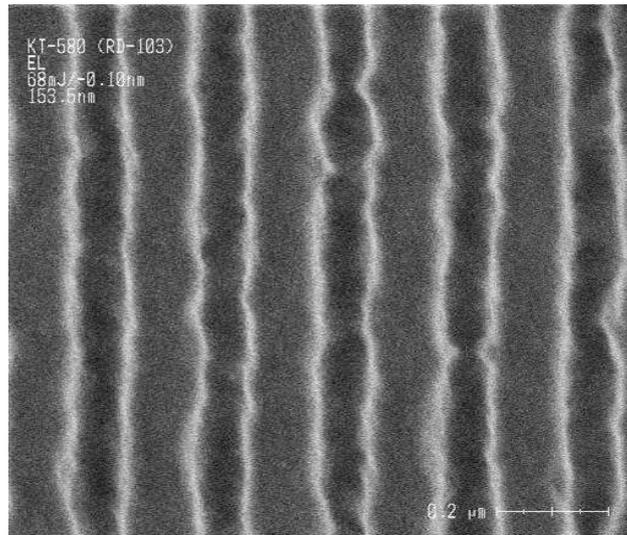
도면7



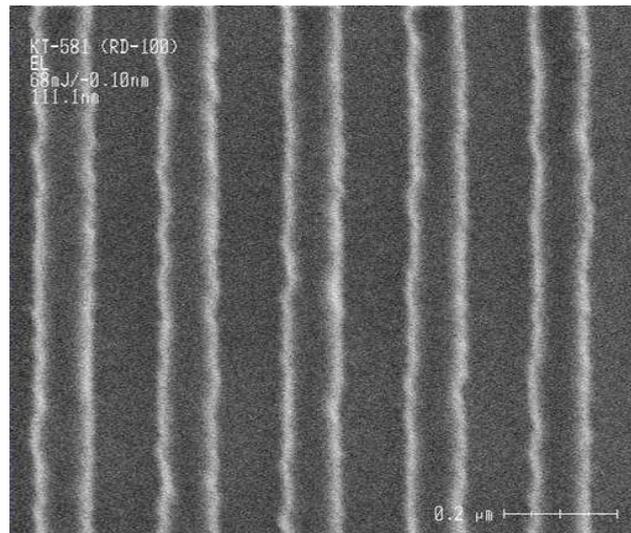
도면8



도면9



도면10



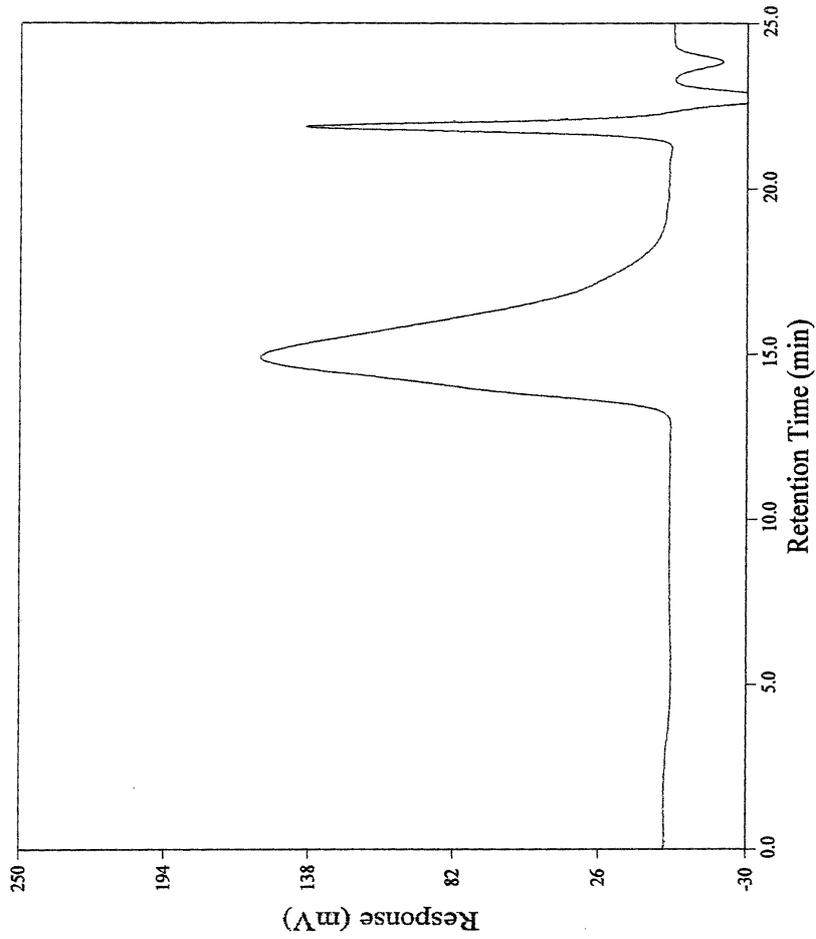
도면11

< Run Conditions >

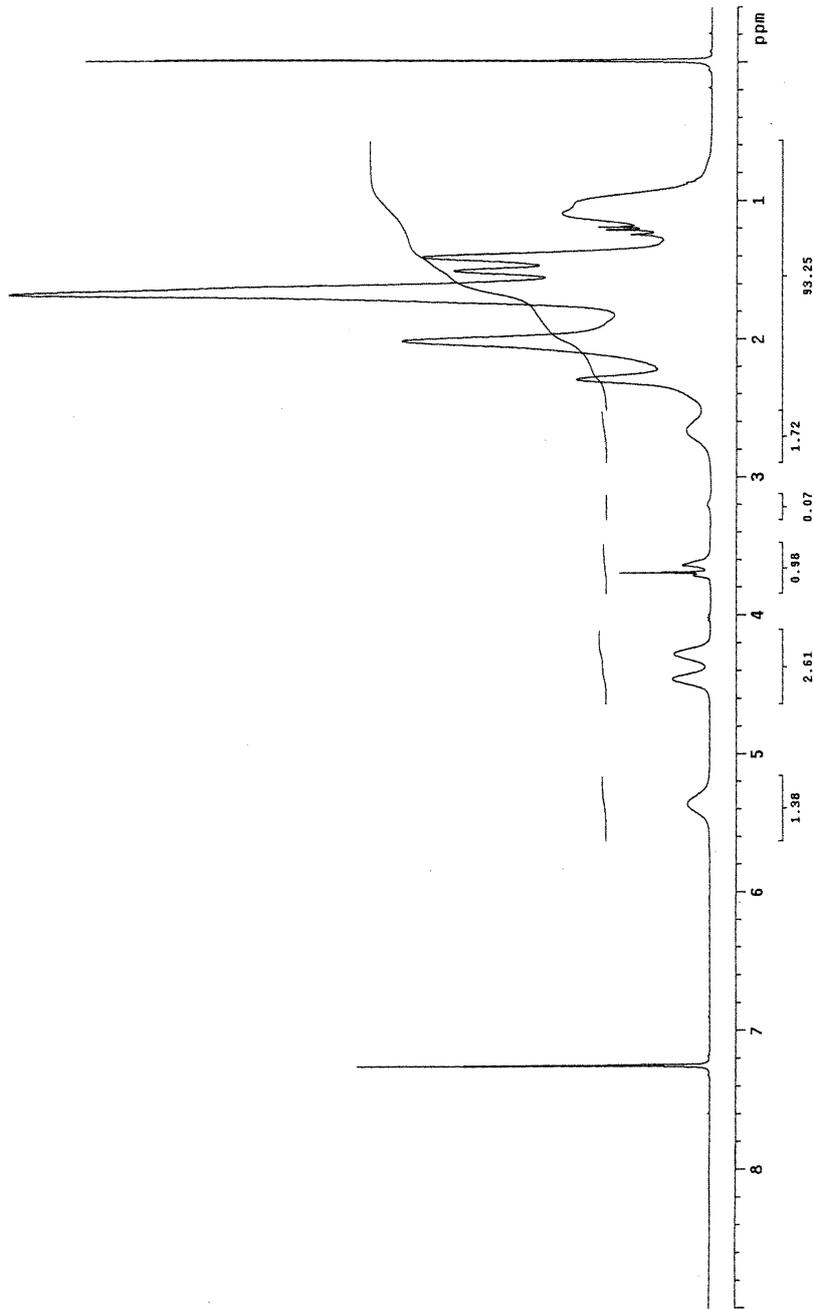
System: T60A+External RI  
 Columns: G4000Hhr+G2500Hhr  
 Solvent: THF  
 Flow Rate: 1.000 mL/min  
 Concentration: 0.000 mg/mL  
 Inj. Vol.: 100.0 uL  
 Analyst: Hong Yong Hwa

< GPC Data Summary >

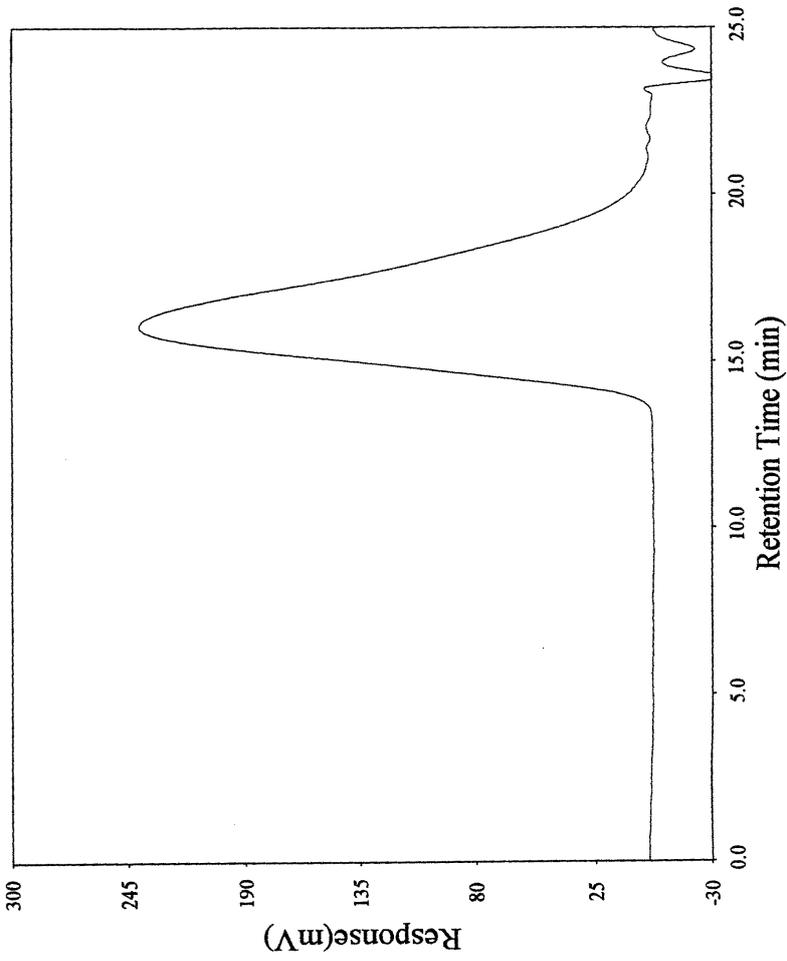
Mn: 3,990 Pd: 1.96  
 Mw: 7,810 MP: 7,860  
 Mz: 12,600  
 % Below 1,000: 73.4  
 % Above 20,000: 0.0



도면12



도면13



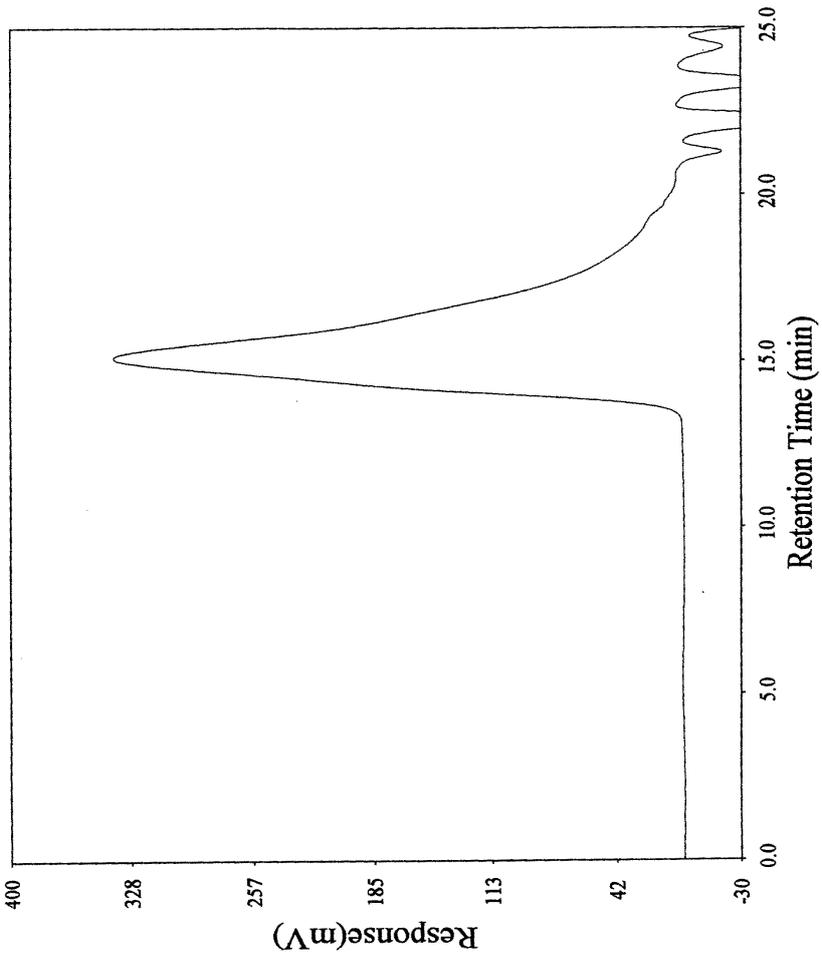
< Run Conditions >

System: T60 + External RI  
 Solvent: THF  
 Columns: G2500Hhr+G4000Hxl  
 Inj. Vol.: 100.0 uL  
 Concentration: 0.000 mg/mL  
 Flow Rate: 1.000 mL/min  
 Analyst: HYH

< GPC Data Summary >

Mn: 3,280 Pd: 2.30  
 Mw: 7,530  
 Mz: 13,500  
 % Below 1,000: 5.0  
 % Above 20,000: 6.1

도면14



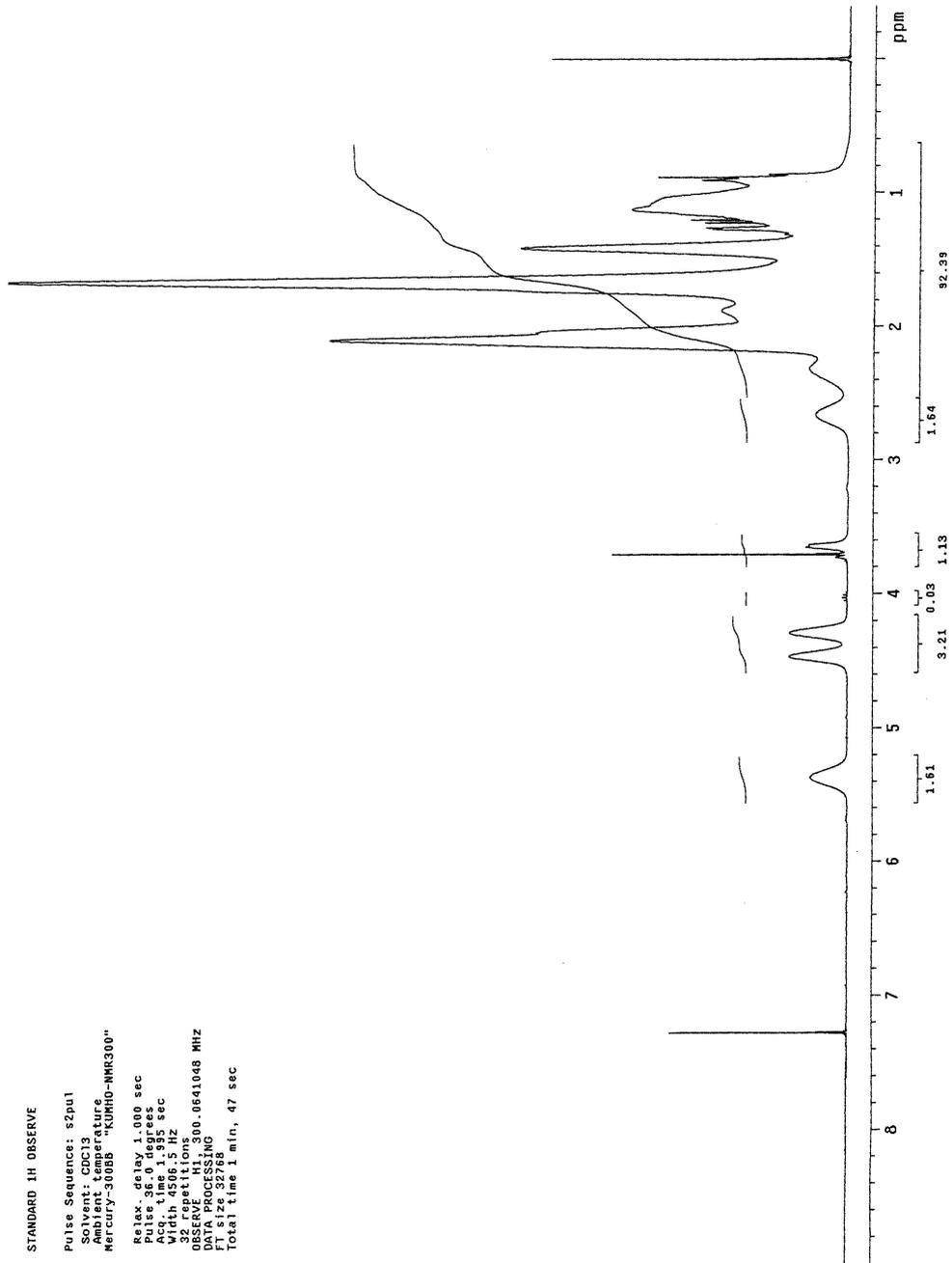
< Run Conditions >

System: T60A + External RI  
 Solvent: THF  
 Columns: G4000Hhr+G2500Hhr  
 Inj. Vol.: 100.0 uL  
 Concentration: 0.000 mg/mL  
 Flow Rate: 1.000 mL/min  
 Analyst: HYH

< GPC Data Summary >

Mn: 3,670 Pd: 2.51  
 Mw: 9,210 Mp: 10,000  
 Mz: 15,000  
 % Below 1,000: 4.8  
 % Above 20,000: 9.3

도면15



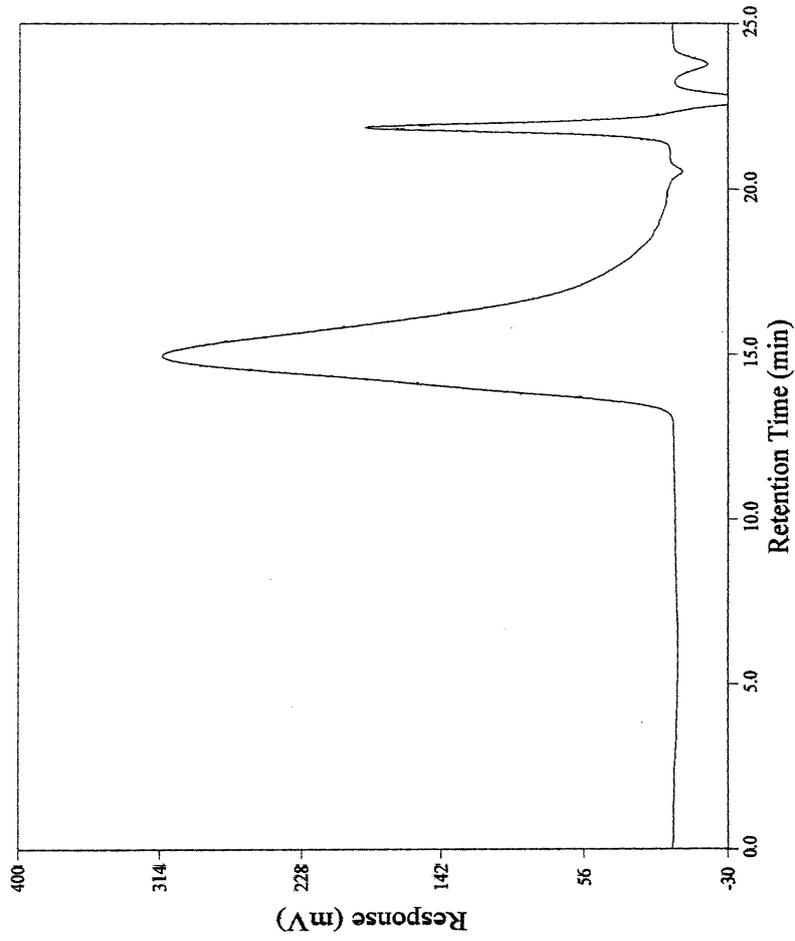
도면16

< Run Conditions >

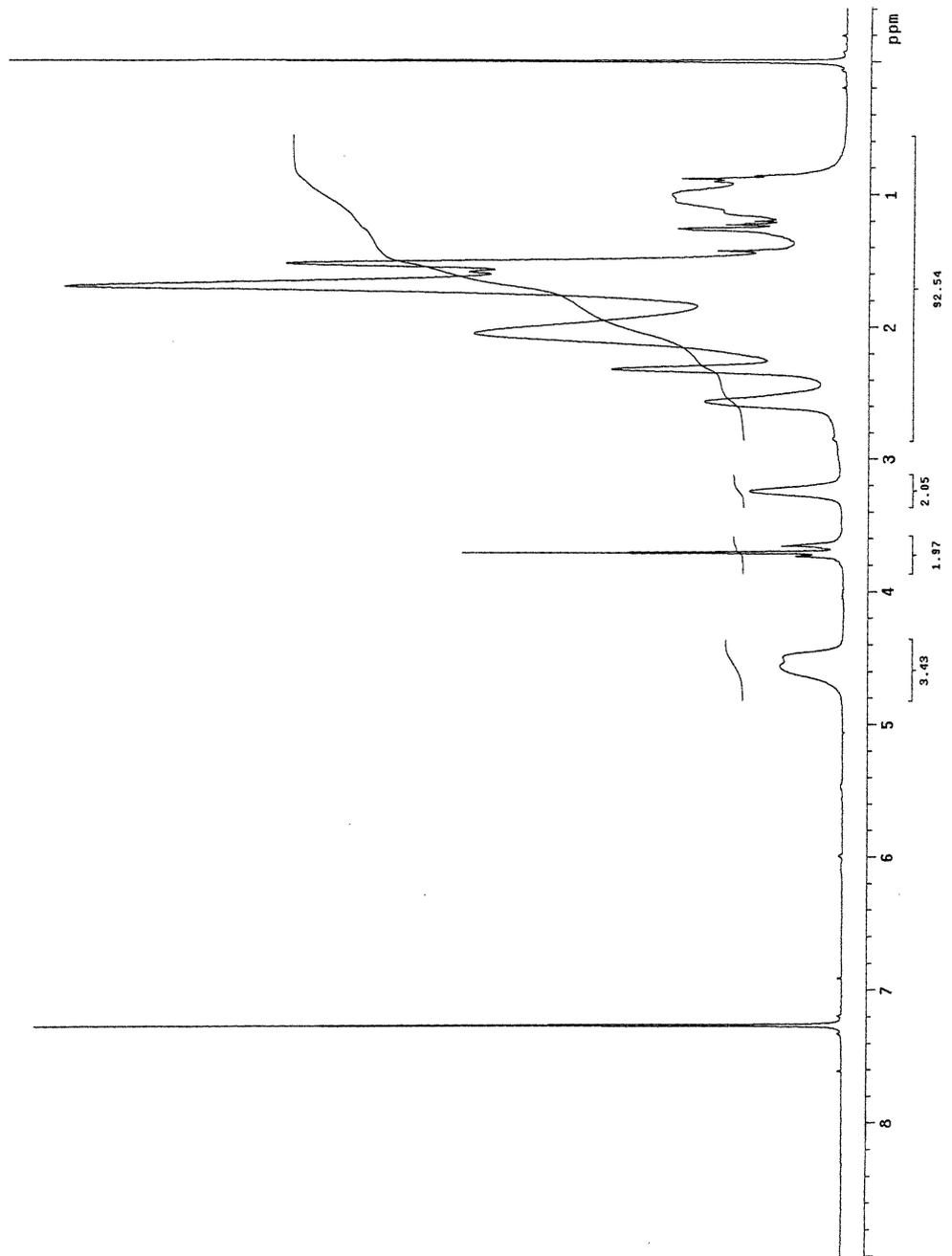
System: DM400+External RI  
 Columns: G4000Hhr+G2500Hhr  
 Solvent: THF  
 Flow Rate: 1.000 mL/min  
 Concentration: 0.000 mg/mL  
 Inj. Vol.: 100.0 uL  
 Analyst: Hong Yong Hwa

< GPC Data Summary >

Mn: 3,570 Pd: 2.06  
 Mw: 7,340 MP: 7,300  
 Mz: 11,700  
 % Below 1,000: 76.2  
 % Above 20,000: 0.0



도면17



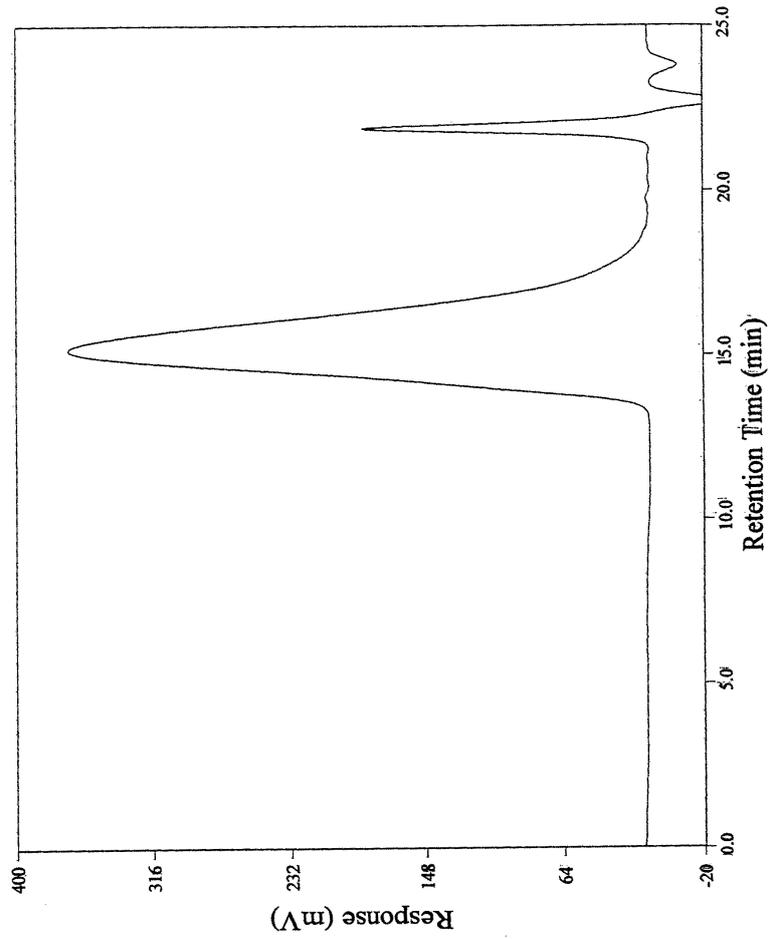
도면18

< Run Conditions >

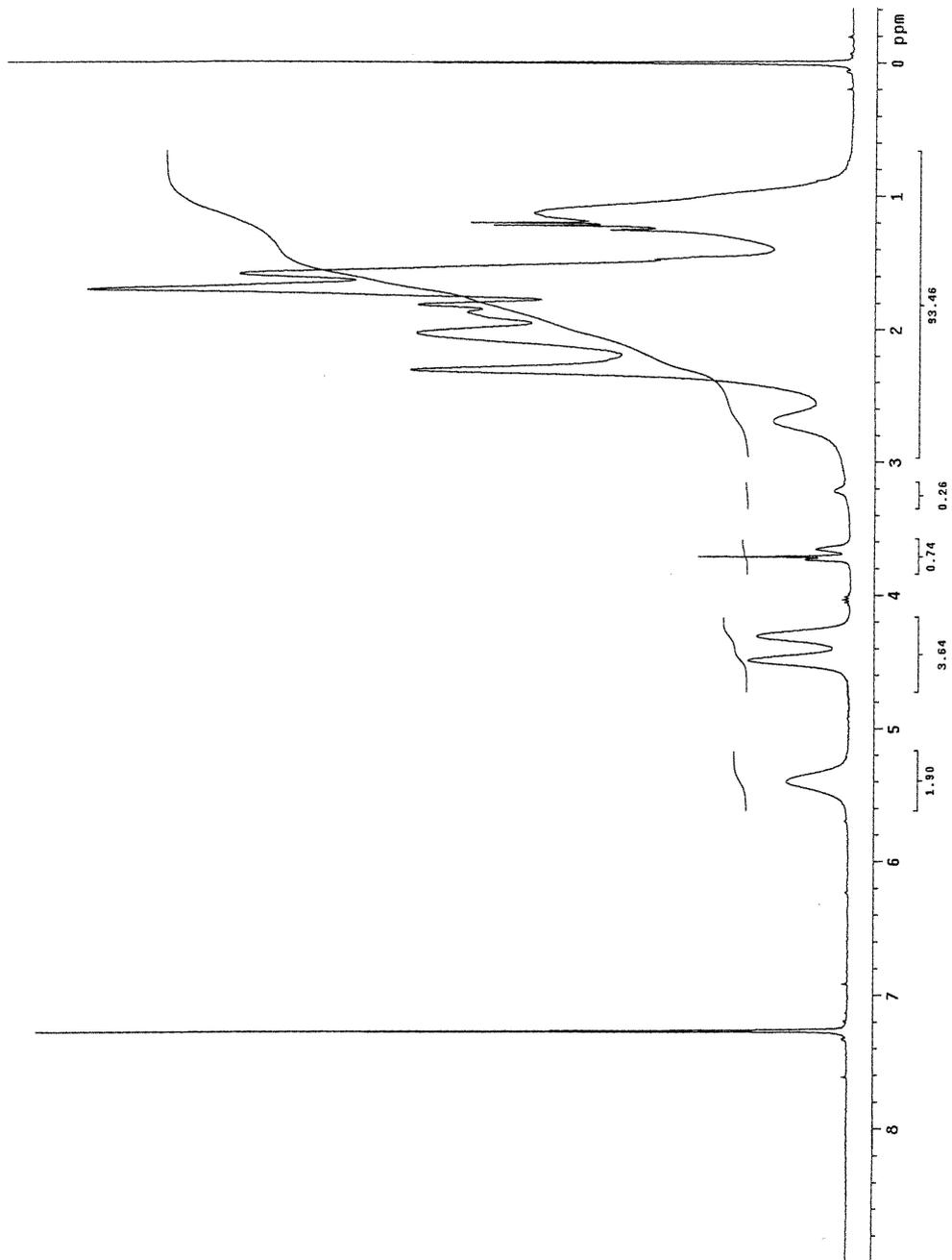
System: DM400+External RI  
 Columns: G4000Hhr+G2500Hhr  
 Solvent: THF  
 Flow Rate: 1.000 mL/min  
 Concentration: 0.000 mg/mL  
 Inj. Vol.: 100.0 uL  
 Analyst: Hong Yong Hwa

< GPC Data Summary >

Mn: 3,790 Pd: 1.70  
 Mw: 6,460 MP: 6,100  
 Mz: 10,000  
 % Below 1,000: 82.6  
 % Above 20,000: 0.0



도면19



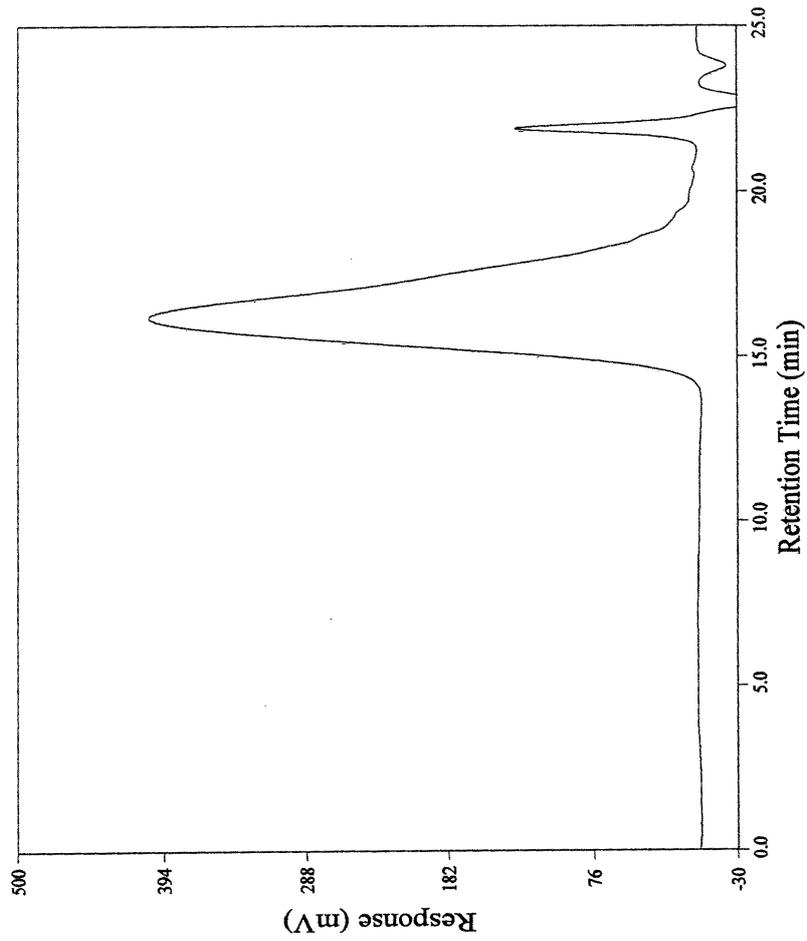
도면20

< Run Conditions >

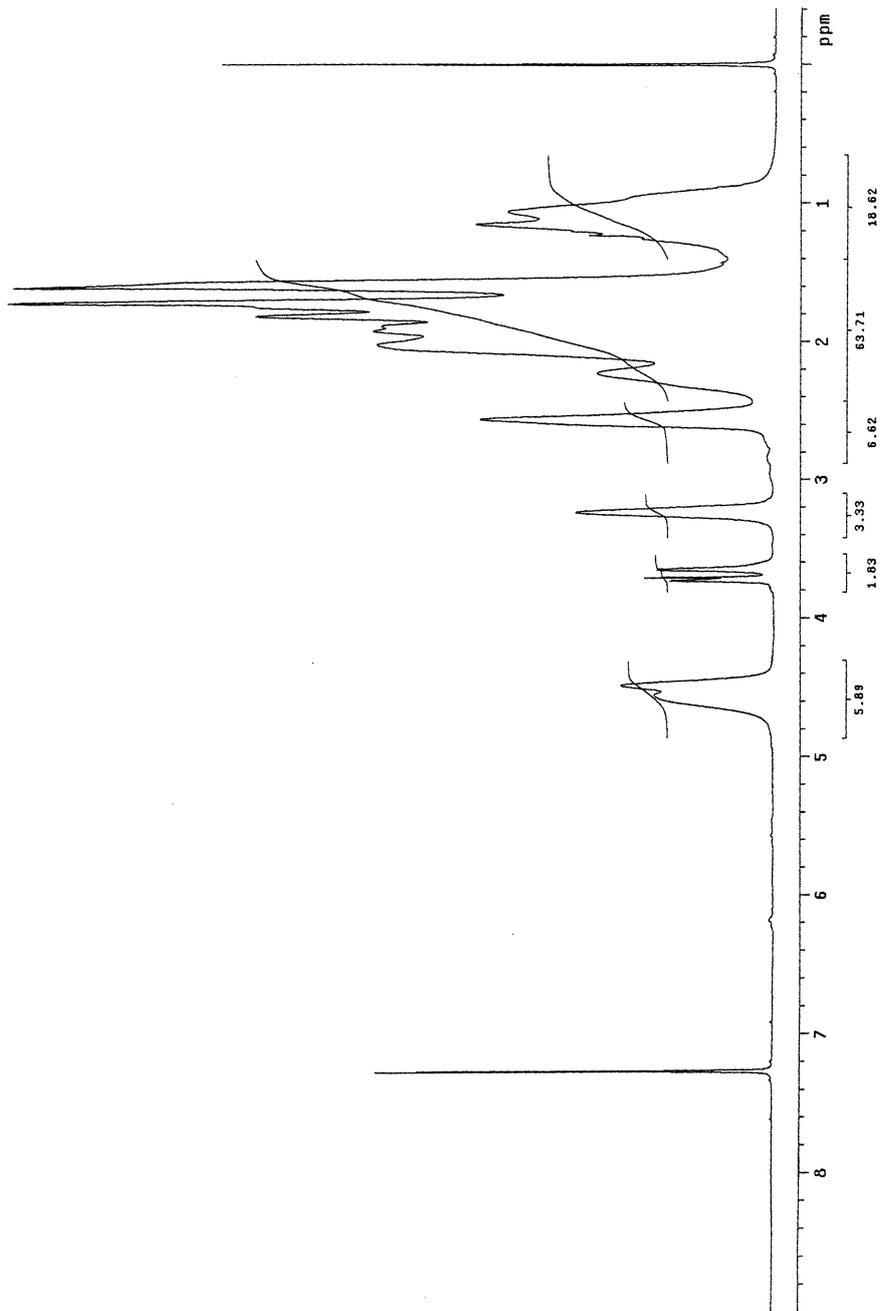
System: DM400+External RI  
 Columns: G4000Hhr+G2500Hhr  
 Solvent: THF  
 Flow Rate: 1.000 mL/min  
 Concentration: 0.000 mg/mL  
 Inj. Vol.: 100.0 uL  
 Analyst: Hong Yong Hwa

< GPC Data Summary >

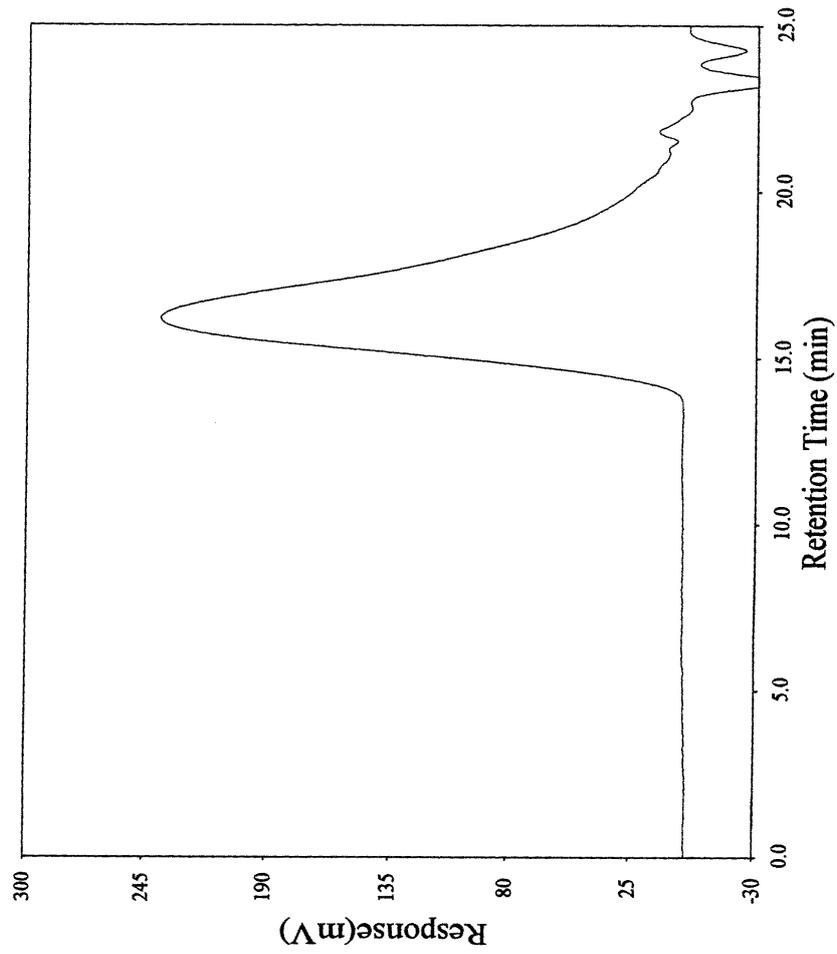
Mn: 1,670 Pd: 1.68  
 Mw: 2,800 MP: 2,740  
 Mz: 4,110  
 % Below 1,000: 99.3  
 % Above 20,000: 0.0



도면21



도면22



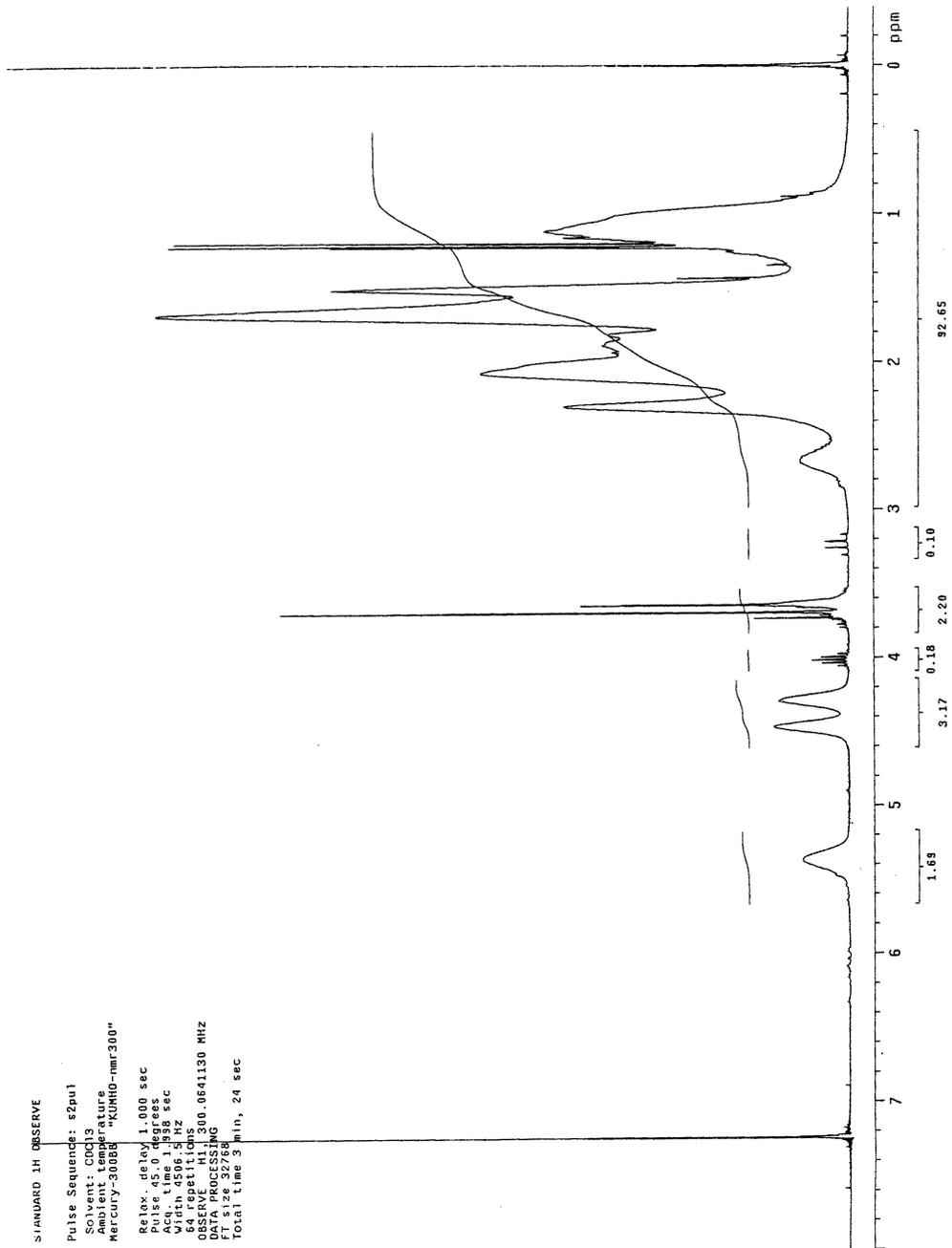
< Run Conditions >

System: T60 + External RI  
 Solvent: THF  
 Columns: G2500Hhr+G4000Hxl  
 Inj. Vol.: 100.0 uL  
 Concentration: 0.000 mg/mL  
 Flow Rate: 1.000 mL/min  
 Analyst: HYH

< GPC Data Summary >

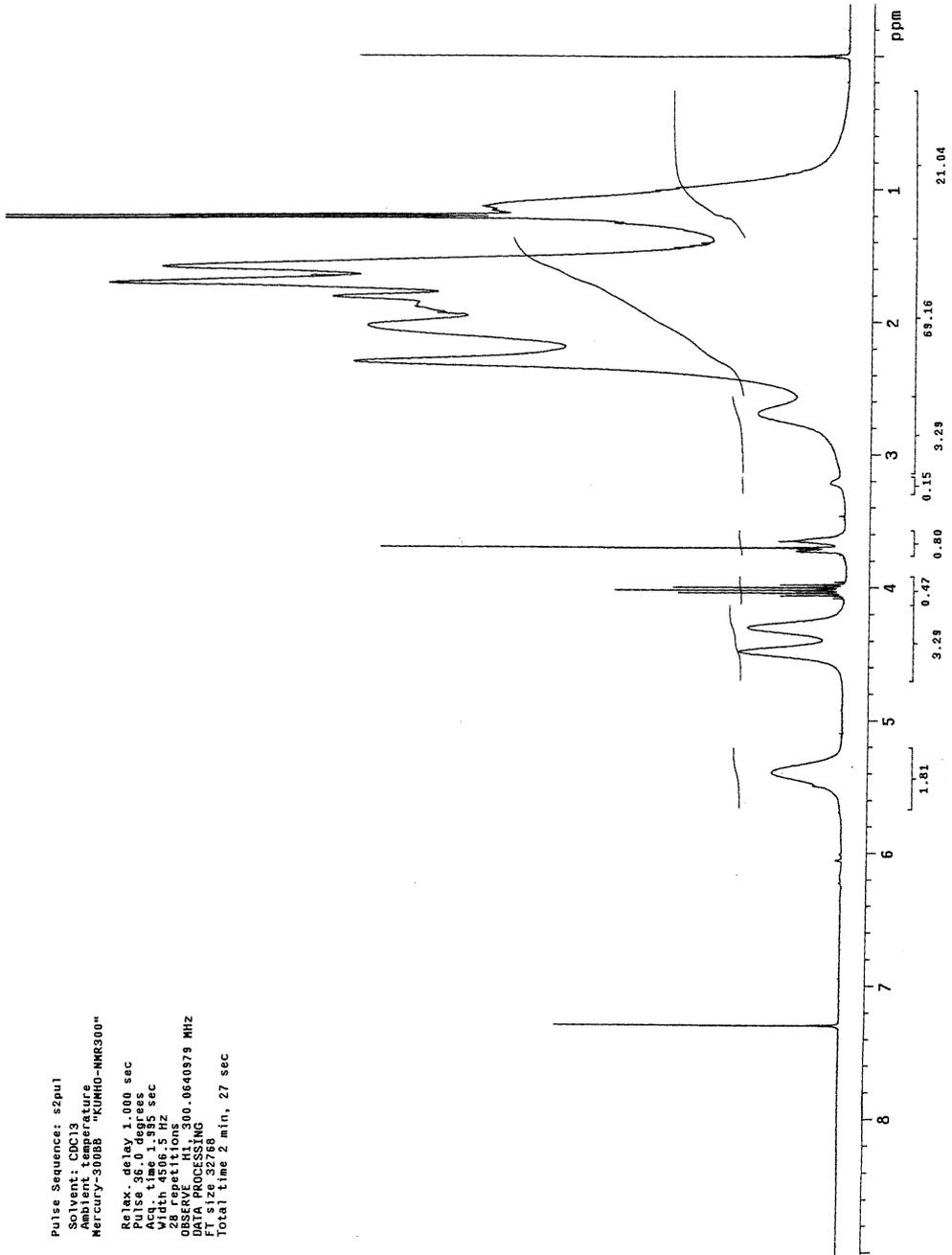
Mn: 2,810 Pd: 2.38  
 Mw: 6,680  
 Mz: 11,500  
 % Below 1,000: 7.0  
 % Above 20,000: 3.9

도면23

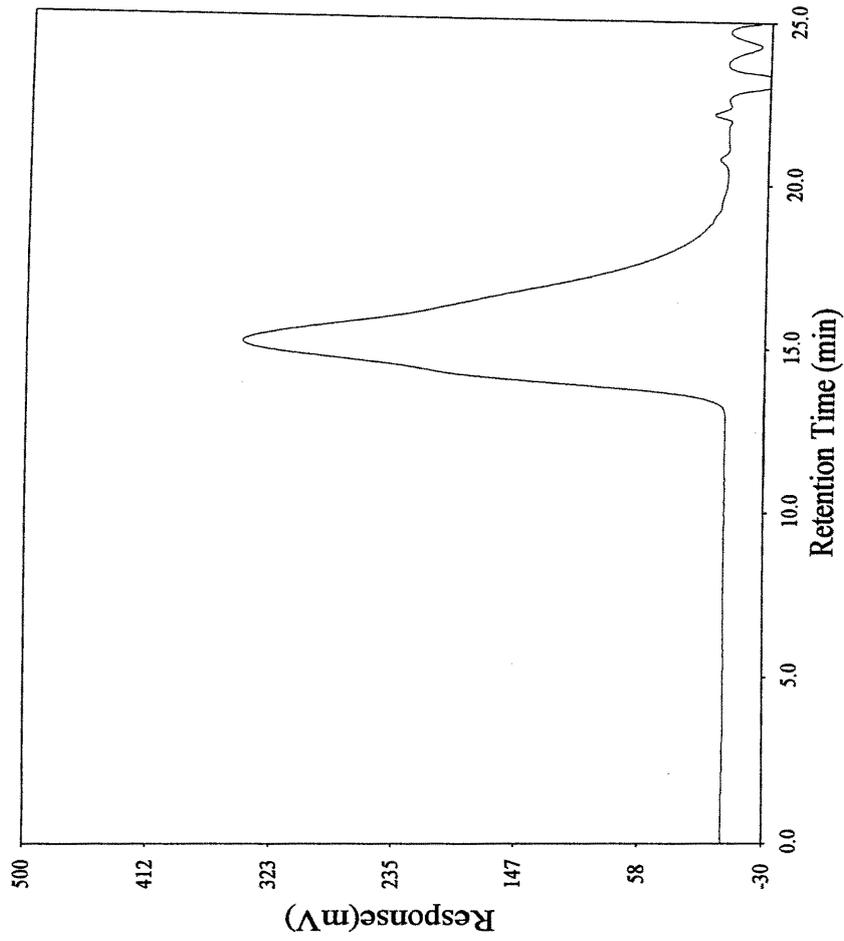


도면24

Pulse Sequence: s2pu1  
Solvent: CDC13  
Ambient temperature  
Mercury-300BB "KUMHO-MMR300"  
Relax delay 1.000 sec  
Pulsa 36.0 degrees  
Acq. time 1.995 sec  
Width 4500.5 Hz  
OBSERVE F1 300.0640979 MHz  
DATA PROCESSING  
FT size 32768  
Total time 2 min, 27 sec



도면25



< Run Conditions >

System: T60A + External RI  
 Solvent: THF  
 Columns: G4000Hhr+G2500Hhr  
 Inj. Vol.: 100.0 uL  
 Concentration: 0.000 mg/mL  
 Flow Rate: 1.000 mL/min  
 Analyst: HYH

< GPC Data Summary >

Mn: 4,220 Pd: 2.16  
 Mw: 9,120 Mp: 8,660  
 Mz: 15,300  
 % Below 1,000: 2.7  
 % Above 20,000: 9.8