



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월03일

(11) 등록번호 10-1598826

(24) 등록일자 2016년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/038 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0121408
 (22) 출원일자 2015년08월28일
 심사청구일자 2015년08월28일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110022227 A

(73) 특허권자
영창케미칼 주식회사
 경상북도 성주군 선남면 유서리길 174-12, 365동 12호
 (72) 발명자
이승훈
 대구광역시 달성군 다사읍 죽곡1길 42,103동 180 5호 (대실역 e-편한세상아파트)
이승현
 대구광역시 달서구 학산남로 90, 111동 1902호 (송현동, 우방송현하이츠아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 해담

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김현숙

(54) 발명의 명칭 **에칭 내성이 우수한 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물**

(57) 요약

본 발명은 에칭 내성이 우수한 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 종래 I-선용 네가티브형 포토레지스트 대비 우수한 에칭 내성을 나타낼 수 있는 반도체 공정에 적용하기에 적합한 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

(72) 발명자

윤상용

서울 강남구 도곡로78길 22, 103동 2106호 (대치동, 삼성아파트1차)

최영철

경북 구미시 흥안로 75, 105동 401호 (옥계동, 대동한마을타운)

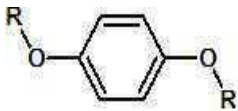
명세서

청구범위

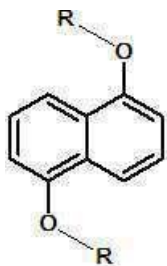
청구항 1

하기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물.

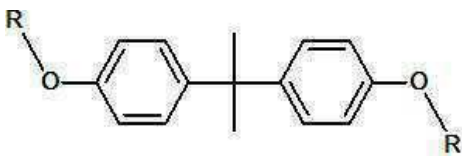
[화학식 1]



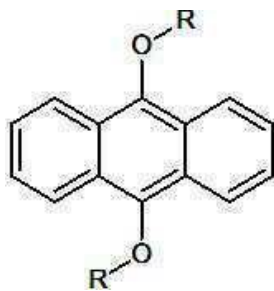
[화학식 2]



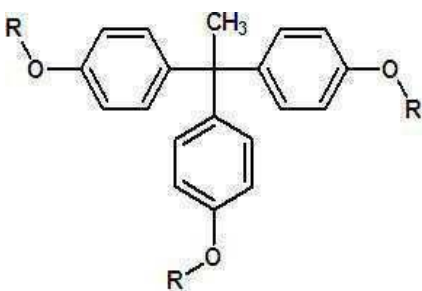
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 식에서, R은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 아크릴로일(Acryloyl), 알릴(Allyl), 3-에톡시아크릴로일(3-Etoxyacryloyl), 다이메틸실란알릴(Dimethylsilaneallyl), 메틸아크릴(Methylacryl), 트랜스-

3-(벤조일)아크릴(trans-3-(Benzoyl)acryl), 3-(2퓨릴)아크릴(3-(2furyl)acryl) 및 4-(벤질록시)벤질(4-(benzyloxy)benzyl)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 화합물은 각각 1,4-하이드로퀴논(1,4-Hydroquinone), 나프탈렌-1,5-다이올(Naphthalene-1,5-diol), 비스페놀에이(BisphenolA), 안트라센-9,10-다이올(Anthracene-9,10-diol) 및 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄(1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane)에 아크릴로일클로라이드를 치환 반응하여 얻은 화합물인 것을 특징으로 하는 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 화합물은 각각 중량평균분자량이 163 내지 500인 것을 특징으로 하는 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 조성물은 조성물 총 중량에 대하여, 중합체 수지 5 내지 50 중량%, 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물 0.1 내지 10 중량%, 가교제 1 내지 10 중량%, 광산발생제 0.1 내지 10 중량% 및 산확산방지제 0.01 내지 5 중량% 및 나머지는 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 중합체 수지는 수산기가 포함된 페놀 중합체 수지 및 크레졸 중합체 수지로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 페놀 중합체 수지는 4-하이드록시-3-메틸 벤조산(4-Hydroxy-3-methyl benzoic acid), 4-하이드록시-2-메틸 벤조산(4-Hydroxy-2-methyl benzoic acid), 5-하이드록시-2-메틸 벤조산(5-Hydroxy-2-methyl benzoic acid), 3,5-디-터셔리-부틸-4-하이드록시 벤조산(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy benzoic acid), 4-하이드록시-3,5-디메틸 벤조산(4-Hydroxy-3,5-dimethyl benzoic acid), 4-하이드록시 이소프탈릭산(4-Hydroxy isophthalic acid), 2,4,6-하이드록시 톨루엔(2,4,6-Hydroxy toluene), 2,4,6-트리하이드록시 벤조산 모노하이드레이트(2,4,6-Trihydroxy benzoic acid monohydrate), 2,4,6-트리하이드록시 벤즈알데히드(2,4,6-Trihydroxy benzaldehyde)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 모노머로부터 얻어지는 것이고, 크레졸 중합체 수지는 오르소 크레졸(o-cresol), 파라 크레졸(p-cresol), 메타 크레졸(m-cresol), 에폭시 오르소 크레졸(Epoxy o-cresol), 에폭시 파라 크레졸(Epoxy p-cresol) 및 에폭시 메타 크레졸(Epoxy m-cresol)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 모노머로부터 얻어지는 것을 특징으로 하는 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 가교제는 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아누레이트(Tris(2,3-epoxypropyl)isocyanurate), 트리메틸올메탄트리글리시딜에테르(Trimethylolmethanetriglycidylether), 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르(Trimethylolpropanetriglycidylether), 헥사메틸올멜라민(Hexamethylolmelamine), 트리에틸올에탄트리글리시딜에테르(Trimethyloethanetriglycidylether), 헥사메톡시메틸멜라민(Hexamethoxymethylmelamine), 헥사메톡시에틸멜라민(Hexamethoxyethylmelamine), 테트라메틸올2,4-디아미노-

1,3,5-트리아진(Tetramethylol 2,4-diamino-1,3,5-triazine), 테트라메톡시메틸-2,4-디아미노-1,3,5-트리아진(Tetramethoxymethyl-2,4-diamino-1,3,5-triazine), 테트라메틸올글리코우릴(Tetramethylolglycoluril), 테트라메톡시메틸글리코우릴(Tetramethoxymethylglycoluril), 테트라메톡시에틸글리코우릴(Tetramethoxyethylglycoluril), 테트라메틸올우레아(Tetramethylolurea), 테트라메톡시메틸우레아(Tetramethoxymethylurea), 테트라메톡시에틸우레아(Tetramethoxyethylurea) 및 테트라메톡시에틸-2,4-디아미노-1,3,5-트리아진(Tetramethoxyethyl-2,4-diamino-1,3,5-troazine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 광산발생제는 트리스(트리클로로메틸)트리아진(Tris(trichloromethyl)triazine), 1,1-비스(p-클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄(1,1-Bis(p-chlorophenyl)-2,2,2,-trichloroethane), 트리스(메탄설포닐)벤젠(Tris(methanesulfonyl)benzene), 1,1-비스(클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄올(1,1-Bis(chlorophenyl)-2,2,2,-trichloroethanol), 2,4,6-트리스(트리브로모메틸)-s-트리아진(2,4,6-tris(tribromomethyl)-s-triazine), 2-메틸-4,6-비스(트리브로모메틸)-s-트리아진(2-methyl-4,6-bis(tribromomethyl)-s-triazine), 2-페닐-4,6-비스(트리브로모메틸)-s-트리아진(2-phenyl-4,6-bis(tribromomethyl)-s-triazine), 2-(4-메톡시-페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진(2-(4-methoxy-phenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine), 2,4,6-트리스(클로로메틸)1,3,5-트리아진(2,4,6,-tris(chloromethyl)1,3,5-triazine), 트리페닐설포늄트리플레이트(Triphenylsulfoniumtriflate), 및 트리브로모페닐설포(Tribromophenylsulfone)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물.

청구항 9

제4항에 있어서, 상기 산화산방지제는 메틸트리아민(Methyltriamine), 에틸트리아민(ethyltriamine), 디메틸아민(Dimethylamine), 디에틸아민(Diethylamine), 트리메틸아민(Trimethylamine), 트리에틸아민(Triethylamine), 트리부틸아민(Tributhylamine), 메탄올트리아민(Methanoltriamine), 에탄올트리아민(Ethanoltriamine), 디메탄올아민(Dimethanolamine), 디에탄올아민(Diethanolamine), 트리메탄올아민(Trimethanolamine), 트리에탄올아민(Triethanolamine) 및 트리부탄올아민(Tributhanolamine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에칭 내성이 우수한 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에는 반도체 제조 공정기술의 발전으로 반도체 소자의 소형화 및 고집적화가 요구됨에 따라 수십 nm 이하의 선폭을 갖는 초미세 패턴을 구현하고자 하는 기술이 요구되고 있다. 이러한 초미세 패턴을 형성하기 위한 기술의 진보는 더 작은 파장을 가지는 광원, 광원에 따른 공정 기술 개발, 광원에 적합한 포토레지스트(Photoresist)의 개발 등에 의해 이루어져 왔다.

[0003] 각종 패턴 형성을 위한 사진식각공정(Photholithography)에서는 포토레지스트가 사용된다. 포토레지스트는 광의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하여 노광 패턴에 대응하는 화상을 얻는 것이 가능한 감광성 수지를 의미한다.

[0004] 상기 포토레지스트 패턴 형성방법으로는, 네가티브 톤 현상액을 이용하는 것(NTD, Negative Tone Development)과 포지티브 톤 현상액을 이용하는 것(PTD, Positive Tone Development)이 있다.

[0005] 상기 네가티브 톤 현상액을 이용한 패턴 형성방법은 비노광 영역을 네가티브 톤 현상액으로 선택적 용해 및 제

거함으로써 패턴을 형성하는 것이며, 포지티브 톤 현상액을 이용한 패턴 형성방법은 노광 영역을 포지티브 톤 현상액으로 선택적 용해 및 제거함으로써 패턴을 형성하는 것이다.

[0006] 상기 네가티브 톤 현상액을 이용한 패턴 형성방법은 포지티브 톤 현상액을 이용한 패턴 형성방법과 비교하였을 경우 노광량 부족으로 형성하기 어려운 컨택홀 패턴이나 트렌치 패턴 등에서도 역상의 패턴을 구현함으로써, 동일 패턴 구현 시 패턴의 형성이 용이하고, 노광되지 않은 부분을 제거하기 위한 현상액으로서 유기용매를 사용하므로, 보다 효과적으로 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0007] 한편, 일반적으로 포토레지스트 조성물을 이용한 포토리소그래피 공정은 웨이퍼 상에 포토레지스트를 코팅하는 공정, 코팅된 포토레지스트를 가열하여 용제를 증발시키는 소프트베이킹 공정, 포토마스크를 통과한 광원에 의해 이미지화하는 공정, 현상액을 이용하여 노광부, 비노광부의 용해도 차이에 의해 패턴을 형성하는 공정, 이를 식각하여 회로를 완성하는 공정으로 이루어진다.

[0008] 상기 포토레지스트 조성물은 엑사이머 레이저 조사에 의해 산을 발생하는 감광제(Photo Acid Generator)와 기초수지 및 기타 첨가제로 이루어져 있다. 기초수지에는 페놀 구조에 수산기가 있는 구조로 폴리스타이렌 중합체, 크레졸 중합체, 노볼락 중합체가 기본적으로 사용이 되며, 감광제로는 특정 파장에서 산(H⁺)을 발생시킬 수 있으면 모두 가능하며, 주로 설포늄염계, 설포닐디아조계, 벤조설포닐계, 요오드계, 염소계, 카르복실산계 등의 유기산 및 무기산이 주로 사용되고 있다.

[0009] 그러나, 상기와 같은 조성물을 이용하여 제조된 네가티브형 포토레지스트는 하부에 위치하는 감광제가 충분한 양의 산(H⁺)을 발생시키지 못하는 등의 단점으로 인해 원하는 모양을 형성하지 못하게 되며, 보다 미세한 패턴을 형성하는 공정인 경우 더욱 좋지 못한 프로파일이 만들어지는 문제점이 있다.

[0010] 상기와 같은 공정에 주로 사용하고 있는 광원은 I-선, KrF 엑사이머 레이저, ArF 엑사이머 레이저 광원을 이용한 365 nm 내지 193 nm의 파장 영역이며, 짧은 파장일수록 더욱더 미세한 패턴을 형성할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그 중에서도 I-선 네가티브형 포토레지스트 기술에 대한 종래 특허로는, 대한민국공개특허공보 제2013-0032071호 「I-선 포토레지스트조성물 및 이를 이용한 미세패턴 형성 방법», 미국등록특허공보 제5627011호 「High resolution i-line photoresist of high sensitivity」 등이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허공보 제2013-0032071호
(특허문헌 0002) 미국등록특허공보 제5627011호

발명의 내용

해결하려는 과제

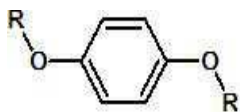
[0012] 본 발명의 목적은 종래 I-선용 네가티브형 포토레지스트 대비 우수한 에칭 내성을 나타내는 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[0014]

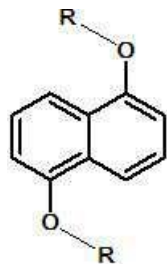
[화학식 1]



[0015]

[0016]

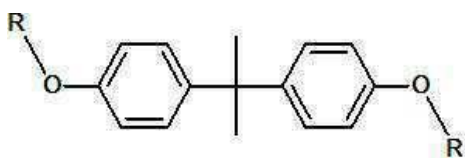
[화학식 2]



[0017]

[0018]

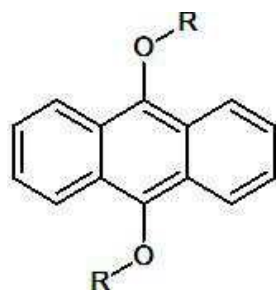
[화학식 3]



[0019]

[0020]

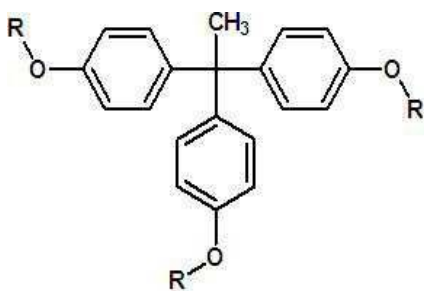
[화학식 4]



[0021]

[0022]

[화학식 5]



[0023]

[0024]

상기 식에서, R은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 아크릴로일(Acryloyl), 아릴(Allyl), 3-에톡시 아크릴로일(3-Etoxyacryloyl), 디메틸실란아릴(Dimethylsilaneallyl), 메틸아크릴(Methylacryl), 트랜스-

3-(벤조일)아크릴(trans-3-(Benzoyl)acryl, 3-(2퓨릴)아크릴(3-(2furyl)acryl, 4-(벤질록시)벤질(4-benzyloxy)benzyl 및 1,4-비스아크릴로일피페라진(1,4-bisacryloylpiperazine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

[0025] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 화합물은 각각 1,4-하이드로퀴논(1,4-Hydroquinone), 나프탈렌-1,5-다이올(Naphthalene-1,5-diol), 비스페놀에이(BisphenolA), 안트라센-9,10-다이올(Anthracene-9,10-diol) 및 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄(1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane)에 모노머를 치환 반응하여 얻은 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0026] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 화합물은 각각 중량평균분자량이 100 내지 20,000인 것을 특징으로 한다.

[0027] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 조성물은 조성물 총 중량에 대하여, 중합체 수치 5 내지 50 중량%, 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물 0.1 내지 10 중량%, 가교제 1 내지 10 중량%, 광산발생제 0.1 내지 10 중량% 및 산화산방지제 0.01 내지 5 중량% 및 나머지는 용매를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 중합체 수치는 수산기가 포함된 페놀 중합체 수치 및 크레졸 중합체 수치로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 페놀 중합체 수치는 4-하이드록시-3-메틸 벤조산(4-Hydroxy-3-methyl benzoic acid), 4-하이드록시-2-메틸 벤조산(4-Hydroxy-2-methyl benzoic acid), 5-하이드록시-2-메틸 벤조산(5-Hydroxy-2-methyl benzoic acid), 3,5-디-터셔리-부틸-4-하이드록시 벤조산(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy benzoic acid), 4-하이드록시-3,5-디메틸 벤조산(4-Hydroxy-3,5-dimethyl benzoic acid), 4-하이드록시 이소프탈릭산(4-Hydroxy isophthalic acid), 2,4,6-하이드록시 톨루엔(2,4,6-Hydroxy toluene), 2,4,6-트리하이드록시 벤조산 모노하이드레이트(2,4,6-Trihydroxy benzoic acid monohydrate), 2,4,6-트리하이드록시 벤즈알데히드(2,4,6-Trihydroxy benzaldehyde)이고, 크레졸 중합체 수치는 오르소 크레졸(o-cresol), 파라 크레졸(p-cresol), 메타 크레졸(m-cresol), 에폭시 오르소 크레졸(Epoxy o-cresol), 에폭시 파라 크레졸(Epoxy p-cresol) 및 에폭시 메타 크레졸(Epoxy m-cresol)인 것을 특징으로 한다.

[0030] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 가교제는 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아누레이트(Tris(2,3-epoxypropyl)isocyanurate), 트리메틸올메탄트리글리시딜에테르(Trimethylolmethanetriclycidylether), 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르(Trimethylolpropanetriclycidylether), 헥사메틸올멜라민(Hexamethylolmelamine), 트리에틸올에탄트리글리시딜에테르(Trimethylolethanetriclycidylether), 헥사메톡시메틸멜라민(Hexamethoxymethylmelamine), 헥사메톡시에틸멜라민(Hexamethoxyethylmelamine), 테트라메틸올2,4-디아미노-1,3,5-트리아진(Tetramethylol 2,4-diamino-1,3,5-triazine), 테트라메톡시메틸-2,4-디아미노-1,3,5-트리아진(Tetramethoxymethyl-2,4-diamino-1,3,5-triazine), 테트라메틸올글리코우릴(Tetramethylolglycoluril), 테트라메톡시메틸글리코우릴(Tetramethoxymethylglycoluril), 테트라메톡시에틸글리코우릴(Tetramethoxyethylglycoluril), 테트라메틸올우레아(Tetramethylolurea), 테트라메톡시메틸우레아(Tetramethoxymethylurea), 테트라메톡시에틸우레아(Tetramethoxyethylurea) 및 테트라메톡시에틸2,4-디아미노-1,3,5-트리아진(Tetramethoxyethyl-2,4-diamino-1,3,5-troazine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0031] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 광산발생제는 트리스(트리클로로메틸)트리아진(Tris(trichloromethyl)triazine), 1,1-비스(p-클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄(1,1-Bis(p-chlorophenyl)-2,2,2,-trichloroethane), 트리스(메탄설포닐)벤젠(Tris(methanesulfonyl)benzene), 1,1-비스(클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄올(1,1-Bis(chlorophenyl)-2,2,2,-trichloroethanol), 2,4,6-트리스(트리브로모메틸)-s-트리아진(2,4,6-tris(tribromomethyl)-s-triazine), 2-메틸-4,6-비스(트리브로모메틸)-s-트리아진(2-methyl-4,6-bis(tribromomethyl)-s-triazine), 2-페닐-4,6-비스(트리브로모메틸)-s-트리아진(2-phenyl-4,6-bis(tribromomethyl)-s-triazine), 2-(4-메톡시-페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진(2-(4-methoxy-phenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine), 2,4,6-트리스(클로로메틸)1,3,5-트리아진(2,4,6,-tris(chloromethyl)1,3,5-triazine), 트리페닐설포늄트리플레이트(Triphenylsulfoniumtriflate), 및 트리브로모페닐설포(Tribromophenylsulfone)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0032] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 산화산방지제는 메틸트리아민(Methyltriamine), 에틸트리아민

(ethyltriamine), 디메틸아민(Dimethylamine), 디에틸아민(Diethylamine), 트리메틸아민(Trimethylamine), 트리에틸아민(Triethylamine), 트리부틸아민(Tributhylamine), 메탄올트리아민(Methanoltriamine), 에탄올트리아민(Ethanoltriamine), 디메탄올아민(Dimethanolamine), 디에탄올아민(Diethanolamine), 트리메탄올아민(Trimethanolamine), 트리에탄올아민(Triethanolamine) 및 트리부탄올아민(Tributhanolamine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따른 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물은 종래 I-선용 네가티브형 포토레지스트 대비 우수한 에칭 내성을 나타냄으로써, 반도체 공정에 적용하기에 적합하다.

[0034]

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0036] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

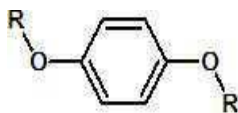
[0037] 본 발명에서 '포토레지스트(Photoresist)'라 함은 고분자와 감광제가 섞인 혼합물로 빛에 의해 그 화학적인 성질이 변화하여 어떤 파장의 빛에 노출시키면 특정 용매에 대한 용해도가 바뀌게 되는데, 그 용매에 대한 노광부와 비노광부의 용해 속도에 차이가 나서 일정 시간의 용해 시간이 지나면 미처 다 녹지 않은 부분이 남아 패턴 형성이 되는 것을 의미한다.

[0038] 본 발명에서 '광식각(Photolithographic) 공정'이라 함은 상기와 같은 포토레지스트의 성질을 이용하여 반도체가 그려진 설계도를 새겨 넣은 마스크(Mask)를 광원과 실리콘 웨이퍼 위에 코팅된 포토레지스트 막 사이에 넣고 광원을 쬐면 마스크에 새겨진 회로가 그대로 포토레지스트에 옮겨지게 되는 것을 의미한다.

[0039] 본 발명에서 'I-선'이라 함은 365nm의 파장 영역을 갖는 광원을 의미한다.

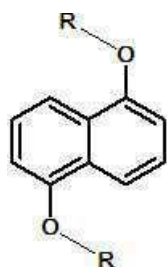
[0040] 본 발명의 일 구현예는, 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

[0041] [화학식 1]



[0042]

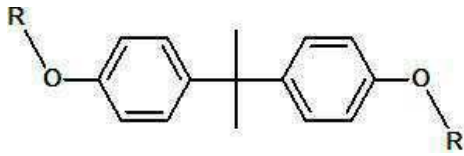
[0043] [화학식 2]



[0044]

[0045]

[화학식 3]



[0046]

[0047]

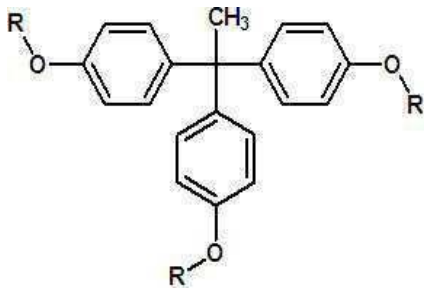
[화학식 4]



[0048]

[0049]

[화학식 5]



[0050]

[0051]

상기 식에서, R은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 아크릴로일(Acryloyl), 알릴(Allyl), 3-에톡시아크릴로일(3-Etoxyacryloyl), 다이메틸실란알릴(Dimethylsilaneallyl), 메틸아크릴(Methylacryl), 트랜스-3-(벤조일)아크릴(trans-3-(Benzoyl)acryl, 3-(2퓨릴)아크릴(3-(2furyl)acryl, 4-(벤질록시)벤질(4-benzyloxy)benzyl 및 1,4-비스아크릴로일피페라진(1,4-bisacryloylpiperazine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

[0052]

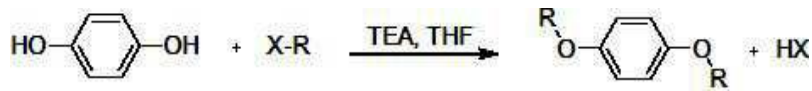
상기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 화합물은 각각 1,4-하이드로퀴논(1,4-Hydroquinone), 나프탈렌-1,5-다이올(Naphthalene-1,5-diol), 비스페놀에이(BisphenolA), 안트라센-9,10-다이올(Anthracene-9,10-diol) 및 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄(1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane)에 모노머를 치환 반응하여 얻은 화합물인 것일 수 있다.

[0053]

하기 반응식 1은 1,4-하이드로퀴논(1,4-Hydroquinone)을 기본으로 가지는 구조와 모노머와의 치환반응을 일례로 나타낸 것이다.

[0054]

<반응식 1>



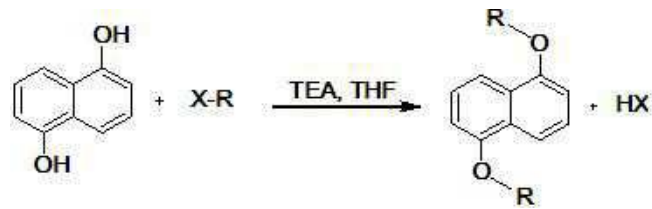
[0055]

[0056]

하기 반응식 2는 나프탈렌-1,5-다이올(Naphthalene-1,5-diol)을 기본으로 가지는 구조와 모노머와의 치환반응을 일례로 나타낸 것이다.

[0057]

<반응식 2>



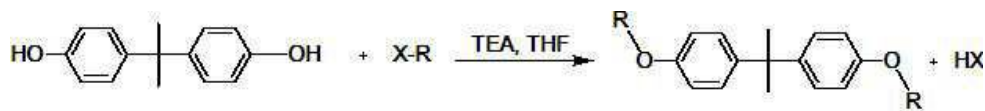
[0058]

[0059]

하기 반응식 3은 비스페놀에이(BisphenolA)를 기본으로 가지는 구조와 모노머와의 치환반응을 일례로 나타낸 것이다.

[0060]

<반응식3>



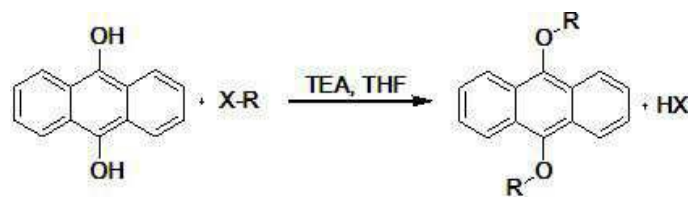
[0061]

[0062]

하기 반응식 4는 안트라센-9,10-다이올(Anthracene-9,10-diol)을 기본으로 가지는 구조와 모노머와의 치환반응을 일례로 나타낸 것이다.

[0063]

<반응식4>



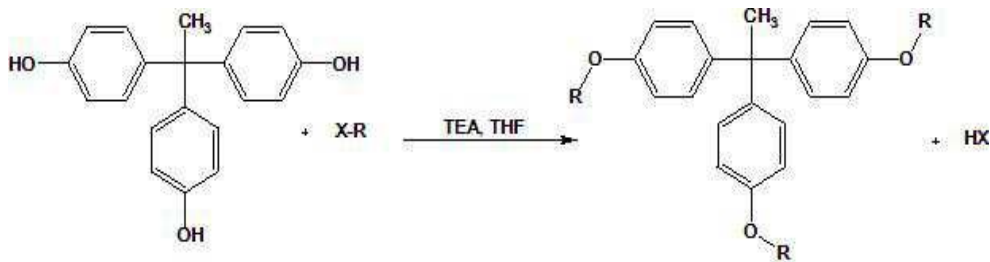
[0064]

[0065]

하기 반응식 5는 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄(1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane) 기본으로 가지는 구조와 모노머와의 치환반응을 일례로 나타낸 것이다.

[0066]

<반응식5>



[0067]

[0068]

상기 반응식 1 내지 5에서 X-R은 반응성 모노머를 나타내며, 이때, X는 Cl, NH₂, Br, OH 및 OCH₃로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이고, R은 아크릴로일(Acryloyl), 아릴(Allyl), 3-에톡시아크릴로일(3-Etoxyacryloyl), 다이메틸실란아릴(Dimethylsilaneallyl), 메틸아크릴(Methylacryl), 트랜스-3-(벤조일)아크릴(trans-3-(Benzoyl)acryl), 3-(2퓨릴)아크릴(3-(2furyl)acryl), 4-(벤질록시)벤질(4-benzyloxy)benzyl 및 1,4-비스아크릴로일피페라진(1,4-bisacryloylpiperazine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

[0069]

상기 반응성 모노머의 구체적인 예로는 아크릴로일클로라이드(Acryloylchloride), 아릴클로라이드(Arylchloride), 아크릴로일브로마이드(Acryloylbromide), 아릴클로라이드다이메틸실란(Arylchloridedimethylsilane), 아크릴에시드(Acrylicacid), 브로모아세토펜론(Bromoacetonephenone), 안트라퀴논카르보닐클로라이드(Anthraquinonecarbonyl chloride), 아릴브로마이드다이메틸실란(Arylbromidedimethylsilane), 클로로아세토펜론(Chloroacetonephenone), 클로로안트라센(Chloroanthracene), 브로모안트라센(Bromoanthracene) 등이 있다.

[0070]

상기와 같이 치환반응에 의해 수득된 화학식 1 내지 화학식 3로 표시되는 화합물은 각각 중량평균분자량이 100 내지 20,000인 것일 수 있다.

[0071]

본 발명에 따른 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물은 조성물 총 중량에 대하여, 중합체 수지 5 내지 50 중량%, 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물 0.1 내지 10 중량%, 가교제 1 내지 10 중량%, 광산발생제 0.1 내지 10 중량% 및 산확산방지제 0.01 내지 5 중량% 및 나머지는 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0072]

상기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물은 조성물 총 중량에 대하여, 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 만일, 상기 화합물을 0.1 중량% 미만으로 사용할 경우에는 에칭 내성 증가에 아무런 효과가 없으며, Profile 등 성능적인 측면에서도 개선점을 확인하기 힘들며, 10 중량%를 초과하여 사용할 경우에는 에칭 내성은 증가하나, 패턴 불량 및 해상도 부족 등의 문제점의 원인이 될 수 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0073]

상기 중합체 수지는 수산기가 포함된 페놀 중합체 수지 및 크레졸 중합체 수지로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

[0074]

보다 구체적으로는 상기 페놀 중합체 수지는 상기 페놀 중합체 수지는 4-하이드록시-3-메틸 벤조산(4-Hydroxy-3-methyl benzoic acid), 4-하이드록시-2-메틸 벤조산(4-Hydroxy-2-methyl benzoic acid), 5-하이드록시-2-메틸 벤조산(5-Hydroxy-2-methyl benzoic acid), 3,5-디-터셔리-부틸-4-하이드록시 벤조산(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy benzoic acid), 4-하이드록시-3,5-디메틸 벤조산(4-Hydroxy-3,5-dimethyl benzoic acid), 4-하이드록시 이소프탈릭산(4-Hydroxy isophthalic acid), 2,4,6-하이드록시 톨루엔(2,4,6-Hydroxy toluene), 2,4,6-트리하이드록시 벤조산 모노하이드레이트(2,4,6-Trihydroxy benzoic acid monohydrate), 2,4,6-트리하이드록시 벤즈알데히드(2,4,6-Trihydroxy benzaldehyde)이고, 크레졸 중합체 수지는 오르소 크레졸(o-cresol), 파라 크레졸(p-cresol), 메타 크레졸(m-cresol), 에폭시 오르소 크레졸(Epoxy o-cresol), 에폭시 파라 크레졸(Epoxy p-cresol) 및 에폭시 메타 크레졸(Epoxy m-cresol)인 것일 수 있다.

[0075]

상기 중합체 수지는 조성물 총 중량에 대하여, 중합체 수지 5 내지 50 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 만일, 중합체 수지를 5 중량% 미만으로 사용할 경우에는 Patterning 및 현상 시 높은 노광 에너지가 요구되는 문제점이 있고, 50 중량%를 초과하여 사용할 경우에는 균일한 패턴(Pattern) 형성이 어려워 잔존물이 발생되는

문제점이 있을 수 있다.

- [0076] 상기 가교제는 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아누레이트(Tris(2,3-epoxypropyl) isocyanurate), 트리메틸올메탄트리글리시딜에테르(Trimethylolmethanetricglycidylether), 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르(Trimethylolpropanetricglycidylether), 헥사메틸올멜라민(Hexamethylolmelamine), 트리에틸올에탄트리글리시딜에테르(Trimethylolethanetricglycidylether), 헥사메톡시메틸멜라민(Hexamethoxymethylmelamine), 헥사메톡시에틸멜라민(Hexamethoxyethylmelamine), 테트라메틸올2,4-디아미노-1,3,5-트리아진(Tetramethylol 2,4-diamino-1,3,5-triazine), 테트라메톡시메틸-2,4-디아미노-1,3,5-트리아진(Tetramethoxymethyl-2,4-diamino-1,3,5-triazine), 테트라메틸올글리코우릴(Tetramethylolglycoluril), 테트라메톡시메틸글리코우릴(Tetramethoxymethylglycoluril), 테트라메톡시에틸글리코우릴(Tetramethoxyethylglycoluril), 테트라메틸올우레아(Tetramethylolurea), 테트라메톡시메틸우레아(Tetramethoxymethylurea), 테트라메톡시에틸우레아(Tetramethoxyethylurea) 및 테트라메톡시에틸2,4-디아미노-1,3,5-트리아진(Tetramethoxyethyl-2,4-diamino-1,3,5-troazine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0077] 상기 가교제는 조성물 총 중량에 대하여, 가교제를 1 내지 10 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 만일, 가교제를 1 중량% 미만으로 사용할 경우에는 잔막물 부족 등의 원인으로 패턴 형성이 불가능해지는 경우가 발생할 수 있으며, 10 중량%을 초과할 경우에는 과도한 가교로 인한 패턴과 패턴 사이 브리지(Bridge)현상에 의한 불량이나 나타날 수 있다.
- [0078] 상기 광산발생제는 트리스(트리클로로메틸)트리아진(Tris(trichloromethyl)triazine), 1,1-비스(p-클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄(1,1-Bis(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane), 트리스(메탄설포닐)벤젠(Tris(methanesulfonyl)benzene), 1,1-비스(클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄올(1,1-Bis(chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol), 2,4,6-트리스(트리브로모메틸)-s-트리아진(2,4,6-tris(tribromomethyl)-s-triazine), 2-메틸-4,6-비스(트리브로모메틸)-s-트리아진(2-methyl-4,6-bis(tribromomethyl)-s-triazine), 2-페닐-4,6-비스(트리브로모메틸)-s-트리아진(2-phenyl-4,6-bis(tribromomethyl)-s-triazine), 2-(4-메톡시-페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진(2-(4-methoxy-phenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine), 2,4,6-트리스(클로로메틸)1,3,5-트리아진(2,4,6-tris(chloromethyl)1,3,5-triazine), 트리페닐설포늄트리플레이트(Triphenylsulfoniumtriflate), 및 트리브로모페닐설포(Tribromophenylsulfone)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0079] 상기 광산발생제는 조성물 총 중량에 대하여, 광산발생제를 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 만일, 광산발생제를 0.1 중량% 미만으로 사용할 경우에는 가교 밀도 부족으로 패턴 형성이 불가능해지며, 10 중량%을 초과할 경우에는 과도한 산 발생으로 패턴의 벽면 또는 모서리 부분의 패턴이 불량(LWR, LER)해지는 등의 패턴 불량 문제가 발생할 수 있다.
- [0080] 상기 산화산방지제는 메틸트리아민(Methyltriamine), 에틸트리아민(ethyltriamine), 디메틸아민(Dimethylamine), 디에틸아민(Diethylamine), 트리메틸아민(Trimethylamine), 트리에틸아민(Triethylamine), 트리부틸아민(Tributhylamine), 메탄올트리아민(Methanoltriamine), 에탄올트리아민(Ethanoltriamine), 디메탄올아민(Dimethanolamine), 디에탄올아민(Diethanolamine), 트리메탄올아민(Trimethanolamine), 트리에탄올아민(Triethanolamine) 및 트리부탄올아민(Tributhanolamine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0081] 상기 산화산방지제는 조성물 총 중량에 대하여, 산화산방지제를 0.01 내지 5 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 만일, 산화산방지제를 0.01 중량% 미만으로 사용할 경우에는 과도한 산 발생으로 패턴의 벽면 또는 모서리 부분의 패턴이 불량(LWR, LER)해지는 등의 패턴의 불량 문제가 발생할 수 있으며, 5 중량%을 초과할 경우에는 패턴 형성이 불가능해지는 경우가 발생할 수 있는 문제점이 있다.
- [0082] 한편, 본 발명의 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물은 사용하는 용매의 종류 및 사용량에 따라 1,000 내지 100,000Å로 사용이 가능하며, I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물은 용매 중량 대비 10 내지 90 중량%로 녹인 후 사용할 수 있다.
- [0083] 상기 용매로는 에틸렌글리콜모노메틸에테르(Ethyleneglycolmonomethylether), 에틸렌글리콜모노에틸에테르(Ethyleneglycolmonoethylether), 메틸셀로솔브아세테이트(Methylcellosolveacetate), 에틸셀로솔브아세테이트(Ethylcellosolveacetate), 디에틸렌글리콜모노메틸에테르(Diethyleneglycolmonomethylether), 디에틸렌글리콜

디에틸렌글리콜모노에테르(Diethyleneglycolmonoethylether), 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(Propyleneglycolmethyletheracetate), 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트(Propyleneglycolpropyletheracetate), 디에틸렌글리콜디메틸에테르(Diethyleneglycoldimethylether), 에틸락테이트(Ethyllactate), 톨루엔(Toluene), 자이렌(Xylene), 메틸에틸케톤(Methylethylketone), 사이클로헥사논(Cyclohexanone), 2-헵타논(2-heptanone), 3-헵타논(3-heptanone), 4-헵타논(4-heptanone) 등을 사용할 수 있으며, 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0084] 전술된 바와 같이, 본 발명으로부터 제공되는 본 발명의 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물은 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하여 이루어짐으로써, 반도체 제조 공정에서 사용하기 적합한 포토레지스트 조성물을 제공하여 I-선(365nm) 노광원에서도 에칭 내성이 우수한 프로파일을 구현할 수 있다.

[0085] [실시예]

[0086] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0087] **치환반응 예 1**

[0088] 아르곤 환류가 가능한 장치가 있는 3구 500ml 둥근 플라스크에 1,4-하이드로퀴논 22.0g, 트리에틸아민 74.5g과 무수 테트라하이드로퓨란 250ml를 넣고 마그네틱바를 사용하여 교반하였다. 아르곤 분위기하에서 10분 교반 후 아크릴로일클로라이드 36.2g을 드라퓌관벨을 사용 10분 동안 천천히 투입한 다음, 상온에서 2시간 교반 후 반응이 완료된 결과물을 필터 한 다음 물을 사용 2회 씻어주었다. 상기 필터된 결과물을 클로로포름 150ml에 완전히 녹인 후 500ml 분별깔대기를 사용하여 5회 정제하였다. 마지막으로 클로로포름에 녹인 결과물을 메틸렌클로라이드와 헥산 1:1 비율의 용매를 사용 칼럼크로마토그래피를 통하여 추가 정제하여 미 반응물을 제거하였다. 최종적으로 중량평균분자량이 163인 화학식 1(R: 아크릴로일)과 같은 구조의 흰색의 고체 결과물을 얻었으며, 겔크로마토그래피 분석을 진행 한 결과 미 반응물은 확인되지 않았다.

[0089] **치환반응 예 2**

[0090] 1,4-하이드로퀴논 대신 나프탈렌-1,5-다이올 32.0g을 사용하는 것을 제외하고는 치환반응 예 1과 동일하게 실험을 진행하였다. 최종적으로 중량평균분자량이 213인 화학식 2(R: 아크릴로일)과 같은 구조의 흰색의 고체 결과물을 얻었으며, 겔크로마토그래피 분석을 진행 한 결과 미 반응물은 확인되지 않았다.

[0091] **치환반응 예 3**

[0092] 1,4-하이드로퀴논 대신 비스페놀에이 45.6g을 사용하는 것을 제외하고는 치환반응 예 1과 동일하게 실험을 진행하였다. 최종적으로 중량평균분자량이 281인 화학식 3(R: 아크릴로일)과 같은 구조의 흰색의 고체 결과물을 얻었으며, 겔크로마토그래피 분석을 진행 한 결과 미 반응물은 확인되지 않았다.

[0093] **치환반응 예 4**

[0094] 1,4-하이드로퀴논 대신 안트라센-9,10-다이올 42.0g을 사용하는 것을 제외하고는 치환반응 예 1과 동일하게 실험을 진행하였다. 최종적으로 중량평균분자량이 263인 화학식 4(R: 아크릴로일)와 같은 구조의 흰색의 고체 결과물을 얻었으며, 겔크로마토그래피 분석을 진행 한 결과 미 반응물은 확인되지 않았다.

[0095] **치환반응 예 5**

[0096] 1,4-하이드로퀴논 대신 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄 61.2g을 사용하는 것을 제외하고는 치환반응 예 1과 동일하게 실험을 진행하였다. 최종적으로 중량평균분자량이 359인 화학식 5(R: 아크릴로일)와 같은 구조의 흰색의 고체 결과물을 얻었으며, 겔크로마토그래피 분석을 진행 한 결과 미 반응물은 확인되지 않았다.

[0097] **실시예 1**

[0098] 기초수지로 평균분자량 5,000인 4-하이드록시-3-메틸 벤조산을 기본 구조로 가지는 페놀 중합체 수지 100g, 치환반응 예 1에서 제시한 화합물 4g, 가교제로 테트라메톡시메틸글리코우릴 10g, 광산발생제로 2-(4-메톡시-페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진 4g, 산확산방지제로 트리부틸아민 0.6g, 용매로는 에틸락테이트 150g, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 700g 혼합액을 사용하여 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물을 제조하였다. 상기 제조된 조성물을 0.1 μm 테프론 재질 실린지 필터를 사용하여 필터한 다음, 스핀 코터를 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 코팅하고 90℃에서 90초간 소프트 베이킹 후, 365nm 광원에서 노광 공정을 진행하였다. 상기 노광 공정을 마치면 110℃에서 90초간 베이킹 공정을 진행 한 후 2.38% 테트라메틸암모늄하이드록사이드로 현상하는 공정을 진행하여 패턴 형성을 하였다.

[0099] **실시예 2**

[0100] 치환반응 예 1로부터 수득된 화합물 대신 치환반응 예 2로부터 수득된 화합물 4g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실험을 진행하였다.

[0101] **실시예 3**

[0102] 치환반응 예 1로부터 수득된 화합물 대신 치환반응 예 3으로부터 수득된 화합물 4g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실험을 진행하였다.

[0103] **실시예 4**

[0104] 치환반응 예 1로부터 수득된 화합물 대신 치환반응 예 4로부터 수득된 화합물 4g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실험을 진행하였다.

[0105] **실시예 5**

[0106] 치환반응 예 1로부터 수득된 화합물 대신 치환반응 예 5로부터 수득된 화합물 4g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실험을 진행하였다.

[0107] **실시예 6**

[0108] 치환반응 예 1로부터 수득된 화합물 대신 치환반응 예 2로부터 수득된 화합물 10g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실험을 진행하였다.

[0109] **실시예 7**

[0110] 치환반응 예 1로부터 수득된 화합물 대신 치환반응 예 4로부터 수득된 화합물 10g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실험을 진행하였다.

[0111] **실시예 8**

[0112] 치환반응 예 1로부터 수득된 화합물 대신 치환반응 예 5로부터 수득된 화합물 120g을 사용하는 것을 제외하고는

실시에 1과 동일하게 실험을 진행하였다.

[0113] **비교예 1**

[0114] 치환반응 예 1로부터 수득된 화합물을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실험을 진행하였다.

[0115] **특성 측정**

[0116] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1과 같이 제조된 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물에 대한 특성을 측정하였다.

[0117] 해상도는 실시예 1 내지 실시예 8과 비교예 1에서 얻어진 웨이퍼를 패턴의 선폭(Critical Dimension)을 관찰할 수 있는 크리티칼디멘션-주사현미경(CD-SEM)을 사용하여 L/S(Line, Space) 기준으로 최소 선폭(해상도)을 관찰하여 확인하였다.

[0118] 에칭 내성은 실시예 1 내지 실시예 8과 비교예 1에서 얻어진 웨이퍼를 유도결합플라즈마 반응이온식각 장비(ICP-RIE; Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching)를 이용하여 에칭 내성을 평가하였다. 이때, 에칭 내성 측정값은 비교예 1의 에칭 내성 측정값을 1로 표준화하여 비교 평가를 하였다.

[0119] 이와 같이 측정한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0120]

구분	에칭 내성	해상도 (μm)	
실시예	1	0.98	0.5
	2	0.95	0.4
	3	0.96	0.4
	4	0.94	0.35
	5	0.97	0.4
	6	0.90	0.35
	7	0.91	0.4
	8	0.78	0.8
비교예	1	1.00	0.5

[0121] 상기 표 1에서 확인할 수 있듯이, 실시예 1 내지 7은 비교예 1과 같이 종래 일반적으로 알려진 조성물 대비 에칭 내성이 우수함을 확인할 수 있었고, 해상도는 선택되는 화합물에 따라 유사수준이거나 개선이 됨을 확인할 수 있었다. 그러나, 실시예 8은 치환반응 예 5로부터 수득된 화합물이 과량 투입되어 에칭 내성이 우수하였으나, 해상도가 감소한 것을 확인할 수 있었다.

[0122] 결과적으로, 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 최적의 함량으로 포함할 경우, 에칭 내성이 우수한 I-선용 네가티브형 포토레지스트 조성물 제공할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0123] 본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 모두 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.