



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. G03F 7/027 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월12일 10-0682168 2007년02월06일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-1999-0031297 1999년07월30일 2001년04월19일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2001-0011767 2001년02월15일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

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

(72) 발명자                        노치형  
                                      경기도이천시관고동503-10번지

(74) 대리인                        이후동  
                                      특허법인태평양

심사관 : 조성신

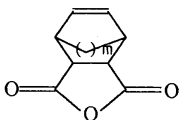
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 신규의 포토레지스트용 공중합체 및 이를 이용한 포토레지스트조성물

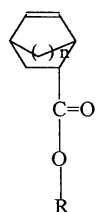
(57) 요약

본 발명은 신규의 포토레지스트용 중합체 및 그 중합체를 이용한 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, (a) 하기 화학식 1의 화합물과, (b) 한 종류 이상의 하기 화학식 2의 화합물과, (c) 하기 화학식 3의 말레익 안하이드라이드의 공중합체 및 이 중합체를 함유하는 본 발명의 포토레지스트 조성물은 예칭 내성, 내열성 및 접착성이 우수할 뿐만 아니라 현상액인 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (TMAH) 수용액에 현상 가능하여 고집적 반도체 소자의 미세회로 제조시 원자외선 영역의 광원을 이용한 리소그래피 공정에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

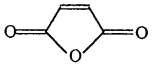
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



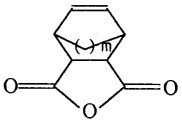
상기 식에서 R, m 및 n은 명세서에 정의한 바와 같다.

**특허청구의 범위**

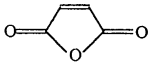
**청구항 1.**

(a) 하기 화학식 1의 부가중합 반복단위, (b) 하기 화학식 3의 부가중합 반복단위, (c) 하기 화학식 4의 부가중합 반복단위 및 (d) 하기 화학식 5의 부가중합 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 공중합체.

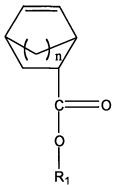
화학식 1



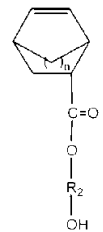
화학식 3



화학식 4



화학식 5



상기 식에서,

R<sub>1</sub>은 산에 민감한 보호기로서, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

R<sub>2</sub>는 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이며,

m 및 n은 1 또는 2이다.

**청구항 2.**

제 1항에 있어서,

상기 중합체는 3,000 내지 100,000의 분자량을 가지는 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 공중합체.

**청구항 3.**

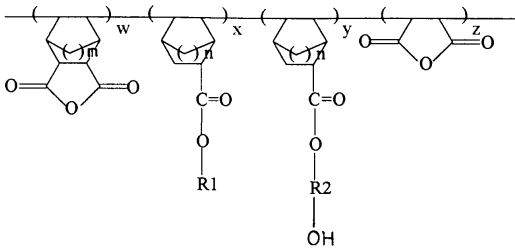
삭제

**청구항 4.**

제 1항에 있어서,

상기 공중합체는 하기 화학식 6의 화합물인 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 공중합체.

화학식 6



상기 식에서, w, x, y 및 z는 각각 z를 기준으로 할 때, 몰 당량비가  $w : x : y : z = 0.1 \sim 0.9 : 0.1 \sim 0.9 : 0.1 \sim 0.9 : 1$ 이며, R<sub>1</sub>은 산에 민감한 보호기로서, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 측쇄 알킬이고, R<sub>2</sub>는 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이며, m 및 n은 같거나 다르며 각각 1 또는 2이다.

**청구항 5.**

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 시스-5-노르보넨-엔도-2,3-디카르복실릭 안하이드라이드 또는 시스-바이사이클로-[2.2.2]옥트-5-엔-엔도-2,3-디카르복실릭 안하이드라이드이고;

상기 화학식 4의 화합물은 t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 또는 t-부틸 바이사이클로[2.2.2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트이며;

상기 화학식 5의 화합물은 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 또는 2-하이드록시에틸 바이사이클로 [2.2.2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트인 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 공중합체.

**청구항 6.**

제 1항에 있어서,

상기 공중합체는 폴리(말레익 안하이드라이드 / 시스-5-노르보넨-엔도-2,3-디카르복실릭 안하이드라이드 / 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 / t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트) 또는 폴리(말레익 안하이드라이드 / 시스-5-노르보넨-엔도-2,3-디카르복실릭 안하이드라이드 / 2-하이드록시에틸 바이사이클로[2.2.2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트 / t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트)인 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 공중합체.

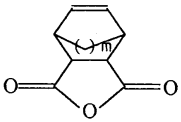
**청구항 7.**

(a) 하기 화학식 1의 화합물, 하기 화학식 3의 말레익 안하이드라이드, 하기 화학식 4의 화합물 및 하기 화학식 5의 화합물을 유기용매에 용해시키는 단계;

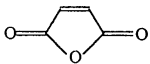
(b) 상기 (a)단계의 결과물 용액에 중합 개시제를 첨가하는 단계; 및

(c) 상기 (b)단계의 결과물 용액을 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 60 내지 70°C 온도로 4 내지 24 시간 동안 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제 1 항 기재의 포토레지스트용 공중합체의 제조방법.

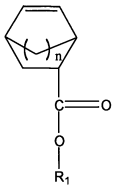
화학식 1



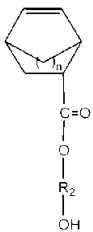
화학식 3



화학식 4



화학식 5



상기 식에서,

R<sub>1</sub>은 산에 민감한 보호기로서, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

R<sub>2</sub>는 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이며,

m 및 n은 1 또는 2이다.

**청구항 8.**

제 7항에 있어서,

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

**청구항 9.**

제 7항에 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 10.**

삭제

**청구항 11.**

제1항 기재의 포토레지스트용 공중합체와, 유기용매와, 광산 발생제를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물

**청구항 12.**

삭제

**청구항 13.**

제 11 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 14.**

제 11항에 있어서,

상기 광산 발생제는 상기 공중합체 100중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부로 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

**청구항 15.**

제 11항에 있어서,

상기 유기용매는 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트 및 사이클로헥사논으로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

### 청구항 16.

제 11항에 있어서,

상기 포토레지스트용 공중합체는 상기 유기용매 100 중량부에 대해 10 내지 30 중량부로 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

### 청구항 17.

(a) 제 11항에 기재된 포토레지스트 조성물을 웨이퍼 상에 도포하는 단계;

(b) 상기 결과물을 베이킹하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

(c) 상기 포토레지스트 막을 노광원으로 노광하는 단계;

(d) 상기 노광된 포토레지스트 막을 베이킹하는 단계; 및

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

### 청구항 18.

삭제

### 청구항 19.

삭제

### 청구항 20.

제 17항에 있어서,

상기 노광원은 ArF, KrF 및 EUV를 포함하는 원자외선 (DUV; Deep Ultra Violet), E-빔, X-선 및 이온빔으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

### 청구항 21.

삭제

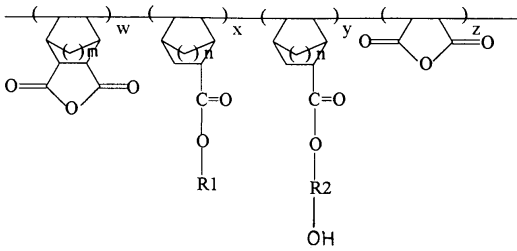
### 청구항 22.

제 17항 기재의 방법을 이용하여 제조된 반도체 소자.

### 청구항 23.

하기 화학식 6으로 표시되는 중합반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트용 공중합체.

화학식 6



상기 식에서,

R<sub>1</sub>은 t-부틸이고, R<sub>2</sub>는 에틸렌이며,

m은 1이고, n은 1 또는 2이며,

w : x : y : z = 0.2 : 0.6 : 0.2 : 1이다.

명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

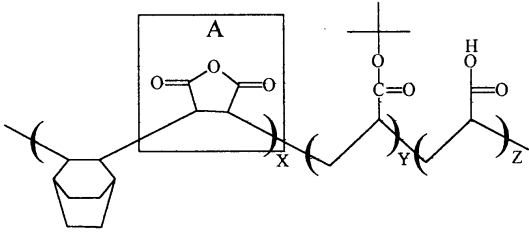
본 발명은 신규의 포토레지스트용 중합체 및 그 중합체를 이용한 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고 집적 반도체 소자의 미세화로 제조시 원자외선 영역의 광원을 이용한 리소그래피 공정에 사용하기에 적합한 포토레지스트용 중합체, 그 중합체를 이용한 포토레지스트 조성물 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

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 포토레지스트용 중합체를 배합하여 제조된다.

이러한 포토레지스트의 작용 기전은 광원으로부터 자외선 빛을 받은 광산 발생제가 산을 발생시키고, 이렇게 발생된 산에 의해 노광부위의 중합체 주쇄 또는 측쇄가 반응하여 분해된 후, 현상액에 용해되는 반면, 비노광부위는 현상액 처리후에도 본래의 구조를 그대로 갖기 때문에 마스크의 상이 기판 위에 양화상으로 남겨진다. 이와 같은 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 예칭 내성과 내열성 및 접착성을 가져야 하며, 공지의 현상액, 예를 들어 2.38% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 (TMAH) 수용액에 현상 가능한 것이 공정비용 절감 등의 측면에서 유리하다. 그러나 이러한 모든 성질을 만족하는 중합체 특히, 원자외선용 포토레지스트를 제조하기는 매우 어렵다. 예를 들어 주쇄가 폴리아크릴레이트계인 중합체는 합성하기는 쉽지만, 예칭 내성의 확보 및 현상 공정에 문제가 있다. 예칭 내성을 확보하기 위하여는 주쇄에 지방족환형 단위체를 첨가하는 방안을 고려할 수 있으나, 주쇄를 모두 지방족환형 단위체로 구성하기는 매우 어렵다.

상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 주쇄가 노르보닐렌, 아크릴레이트, 말레익 안하이드라이드로 치환된 하기와 같은 구조의 중합체가 벨 연구소에서 개발된 바 있다.



그러나, 이 수지는 지방족 환형올레핀기를 중합시키기 위해 사용되는 말레익 안하이드라이드 부분(A)이 비노광시에도 2.38% TMAH에 매우 잘 용해되는 문제가 있다. 따라서, 비노광 부분에서 중합체의 용해를 억제하기 위해서는 t-부틸이 치환된 Y 부분의 비율을 증가시켜야 하나, 그렇게 되면 상대적으로 기판 (substrate)과의 접착력을 증가시켜 주는 Z 부분의 비율이 감소하여 패터닝시 포토레지스트가 떨어지는 문제가 있었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 상기 수지에 콜레스테롤계의 용해 억제제를 2 성분계로 넣어 주었으나, 이들 용해 억제제는 수지의 30 중량%나 되는 다량으로 첨가되어야 하기 때문에, 재현성이 떨어지고 제조비용이 상승하는 등의 단점이 있어 포토레지스트 수지로 사용하기가 곤란하였다.

이 외에도 포토레지스트 수지의 에칭 내성을 증가시키기 위한 많은 연구가 보고되었으나 (Journal of photopolymer science and Technology Vol. 10, No. 3, 511-520 (1997)), 0.10 $\mu$ m 이하의 초미세 패턴 형성시 필수적으로 포토레지스트의 두께가 0.3  $\mu$ m 이하가 되어야 하는데, 이러한 두께에서 에칭 가스에 견딜 수 있는 포토레지스트는 아직 개발되지 않았다.

이에 본 발명자들은 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 노력하여 오던 중, 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3의 화합물들이 뛰어난 접착성을 가지는 동시에 에칭 내성이 우수한 지방족환 올레핀 구조를 가진다는 점에 착안하여 이들 화합물이 주쇄에 포함된 중합체를 합성하고, 이들 중합체가 에칭 내성 및 접착성을 가질 뿐만 아니라 현상액에 대한 노광 부위와 비노광 부위에서의 용해도 차가 현저하다는 점을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

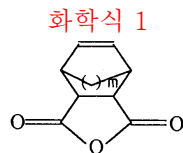
본 발명의 목적은 신규의 포토레지스트용 공중합체 및 상기 공중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

**발명의 구성**

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 신규의 포토레지스트용 공중합체 및 그의 제조방법; 상기 공중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물; 및 상기 포토레지스트 조성물을 이용하여 제조된 반도체 소자를 제공한다.

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

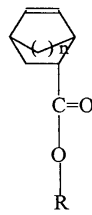
본 발명에서는 우선 (a) 하기 화학식 1의 화합물과, (b) 한 종류 이상의 하기 화학식 2의 화합물과, (c) 하기 화학식 3의 말레익 안하이드라이드를 포함하는 포토레지스트용 공중합체를 제공한다.



상기 식에서, m은 1 또는 2이다.

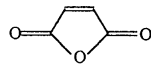


화학식 2



상기 식에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 알콜이며, n은 1 또는 2이다.

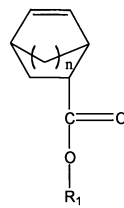
화학식 3



상기에서, 화학식 1의 화합물은 시스-5-노르보넨-엔도-2,3-디카르복실릭 안하이드라이드 또는 시스-바이사이클로-[2.2.2]옥트-5-엔-엔도-2,3-디카르복실릭 안하이드라이드이고; 화학식 2의 화합물은 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트, t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트, 2-하이드록시에틸 바이사이클로 [2.2.2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트 및 t-부틸 바이사이클로[2.2.2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 바람직하다.

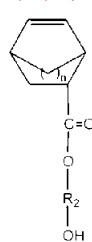
이 때 상기 화학식 2의 화합물은 다시 하기 화학식 4 및 화학식 5의 2 그룹으로 분류될 수 있는 바, 본 발명에 따른 포토레지스트 공중합체는 이들 각 그룹으로부터 선택된 단량체를 각각 하나 이상 포함하는 것이 바람직하다.

화학식 4



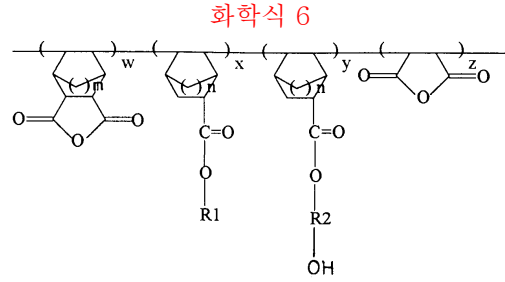
상기 식에서, R<sub>1</sub>은 산에 민감한 보호기로서, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 측쇄 알킬, 바람직하게는 t-부틸이다.

화학식 5



상기 식에서, R<sub>2</sub>는 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 측쇄 알킬이다.

또한 상기 공중합체는 하기 화학식 6의 구조를 가지며, 3,000 내지 100,000의 분자량을 가지는 것이 바람직하다.



상기 식에서, w, x, y 및 z는 각각 z를 기준으로 할 때, 몰 당량비가  $w : x : y : z = 0.1 \sim 0.9 : 0.1 \sim 0.9 : 0.1 \sim 0.9 : 1$ 이며, R<sub>1</sub>은 산에 민감한 보호기로서, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 측쇄 알킬, 바람직하게는 t-부틸이고, R<sub>2</sub>는 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 측쇄 알킬이며, m 및 n은 같거나 다르며 각각 1 또는 2이다.

상기 공중합체의 바람직한 예로는

폴리(말레익 안하이드라이드 / 시스-5-노르보넨-엔도-2,3-디카르복실릭 안하이드라이드 / 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 / t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트); 및

폴리(말레익 안하이드라이드 / 시스-5-노르보넨-엔도-2,3-디카르복실릭 안하이드라이드 / 2-하이드록시에틸 바이사이클로[2.2.2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트 / t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트) 등이 있다.

상기 본 발명의 공중합체는 상기 화학식 1의 화합물과, 한 종류 이상의 상기 화학식 2의 화합물과, 상기 화학식 3의 말레익 안하이드라이드를 유기용매에 녹인 다음, 여기에 라디칼 중합개시제를 첨가하여 라디칼 중합시킴으로써 제조되는데, 그 과정은 하기와 같은 단계로 구성된다;

- (a) 상기 화학식 1의 화합물과, 한 종류 이상의 상기 화학식 2의 화합물과, 상기 화학식 3의 말레익 안하이드라이드를 유기용매에 용해시키는 단계;
- (b) 상기 (a)단계의 결과물 용액에 중합 개시제를 첨가하는 단계; 및
- (c) 상기 (b)단계의 결과물 용액을 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 60 내지 70℃ 온도로 4 내지 24 시간 동안 반응시키는 단계.

상기 제조과정에서 라디칼 중합은 용액 중합 등으로 주로 수행되나, 벌크중합도 가능하다. 상기 용액 중합의 경우 중합용매는 사이클로헥사논, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 단독용매 또는 혼합용매를 사용하며;

중합 개시제는 벤조일퍼옥사이드, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼아세테이트, t-부틸하이드로퍼옥사이드 및 디-t-부틸퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서는 또한 상기 본 발명의 공중합체, 유기용매 및 광산 발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

상기 광산 발생제로는 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 0.1 내지 10 중량부로 함유되는 것이 바람직하다.

또한 상기 유기용매는 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트 및 사이클로헥사논으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

상기의 포토레지스트 조성물은 본 발명의 공중합체를 유기용매에 대하여 10 내지 30 중량부로 용해시키고, 여기에 광산 발생제를 공중합체에 대해 0.1 내지 10중량부로 배합하고 초미세 필터로 여과하여 제조된다.

상기와 같이 제조된 본 발명의 포토레지스트 조성물은 에칭 내성, 내열성 및 접착성이 우수할 뿐만 아니라, 2.38% TMAH 수용액에 현상 가능하여 특히, ArF 감광막으로 사용될 수 있다.

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

- (a) 본 발명의 포토레지스트 조성물을 웨이퍼 상에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;
- (b) 상기 포토레지스트 막을 노광원으로 노광하는 단계; 및
- (c) 상기 포토레지스트 막을 현상액으로 현상하여 원하는 패턴을 얻는 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℃에서 수행된다.

또한 상기 노광공정은 광원으로서 ArF, KrF 및 EUV를 포함하는 원자외선 (DUV; Deep Ultra Violet), E-빔, X-선 또는 이온빔을 이용하고, 0.1 내지 10 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 베이킹하고, 원자외선 노광장치 또는 엑시머 레이저 노광장치를 이용하여 노광한 후, 100 내지 200℃에서 노광후 베이킹한다. 이렇게 노광한 웨이퍼를 2.38% TMAH 수용액에서 1분 30초간 침지함으로써 초미세 포지티브 포토레지스트 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. 포토레지스트용 중합체의 제조

실시예 1 : 폴리(말레익 안하이드라이드 / 시스-5-노르보넨-엔도-2,3-디카르복실릭 안하이드라이드 / 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 / t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트)

말레익 안하이드라이드 1.0몰, 시스-5-노르보넨-엔도-2,3-디카르복실릭 안하이드라이드 0.2몰, 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.2몰, t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.6몰을 테트라하이드로퓨란에 녹이고, 중합 개시제인 AIBN 0.5 내지 15g 넣어 준 다음 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 약 60 내지 70 °C의 온도로 4 내지 24시간 동안 반응시켰다.

이렇게 하여 생성되는 중합체를 에틸 에테르 또는 헥산에서 침전시키고 건조하여 상기 표제화합물을 얻었다.

실시예 2 : 폴리(말레익 안하이드라이드 / 시스-5-노르보넨-엔도-2,3-디카르복실릭 안하이드라이드 / 2-하이드록시에틸 바이사이클로[2.2.2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트 / t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트)

상기 실시예 1에서 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.2몰 대신에 2-하이드록시에틸 바이사이클로[2.2.2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트 0.2몰을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

## II. 포토레지스트 조성물의 제조 및 패턴 형성

실시예 3

상기 실시예 1에서 제조한 중합체 10g을 70g의 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매에 녹인 후, 광산 발생제인 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.2g을 넣고 교반시킨 다음, 0.10 $\mu$ m 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

상기 포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼의 피식각층 상부에 스핀 도포하여 박막을 제조한 다음, 150 $^{\circ}$ C의 오븐 또는 열판에서 90초간 소프트 베이크를 하고, 193nm ArF 광원을 사용하여 노광후 140 $^{\circ}$ C에서 90초간 베이크하였다. 이렇게 노광한 웨이퍼를 2.38% TMAH 수용액에서 1분간 침지하여 형상함으로써 초미세 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이 때 포토레지스트의 두께가 약 0.45 $\mu$ m인 경우에 0.15 $\mu$ m의 수직한 L/S 패턴을 얻었다.

#### 실시예 4

실시예 1의 중합체 대신에 실시예 2에서 제조한 중합체를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이 때 포토레지스트의 두께가 약 0.45 $\mu$ m인 경우에 0.15 $\mu$ m의 수직한 L/S 패턴을 얻었다.

#### 발명의 효과

본 발명에 따른 공중합체를 이용하여 제조된 포토레지스트 조성물은 에칭 내성, 내열성 및 기관과의 접착성이 우수할 뿐만 아니라, 현상액인 2.38% TMAH 수용액에 현상 가능하여 ArF 감광막으로 유용하게 적용될 수 있는 장점이 있다.

특히, 기관과의 접착성이 뛰어난 본 발명의 포토레지스트 조성물을 이용하면 포토레지스트의 두께가 0.45 $\mu$ m인 경우에도 0.15 $\mu$ m의 L/S 패턴의 해상도와 초점점도가 만족되는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 본 발명의 포토레지스트 조성물을 이용하면 고집적 반도체 소자를 신뢰성 있게 제조할 수 있다.