

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 6월 21일 (21.06.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/081863 A2

- (51) 국제특허분류: G03F 7/004 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/009503
- (22) 국제출원일: 2011년 12월 9일 (09.12.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2010-0127028 2010년 12월 13일 (13.12.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 동진세미켄 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 인천 서구 백범로 644, 440-817 Incheon (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **오승근 (OH, Seung-Keun)** [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3 주식회사 동진세미켄 내, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). **이재우 (LEE, Jae-Woo)** [KR/KR]; 경기도 부천시 원미구 상동 반달마을 1824 동 1105 호, 420-030 Gyeonggi-Do (KR). **김정식 (KIM, Jeong-Sik)** [KR/KR]; 경기도 화성시 향남읍 4-9 번지 102 호, 445-920 Gyeonggi-Do (KR). **이정열 (LEE, Jung-Youl)** [KR/KR]; 경기도 안양시 만안구 안양 1 동 97-3 진흥아파트 18 동 401 호, 430-011 Gyeonggi-Do (KR). **김재현 (KIM, Jae-Hyun)** [KR/KR]; 서울 서초구 서초 4 동 삼풍아파트 2 동 801 호, 137-779 Seoul (KR).
- (74) 대리인: **이상현 (LEE, Sang-Hun)**; 서울 강남구 역삼동 739-5 영원빌딩 503 호 한누리특허사무소, 135-924 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17 에 의한 선언서:

— 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 (규칙 4.17(ii))

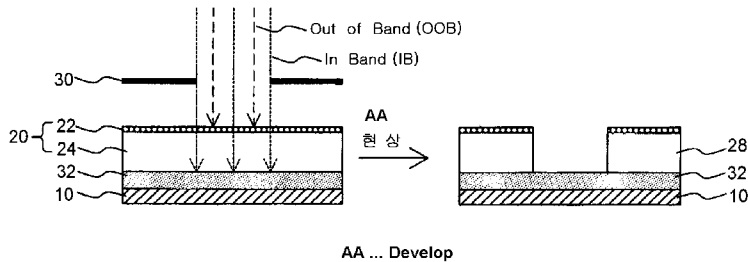
공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: PHOTSENSITIVE POLYMER, PHOTORESIST COMPOSITION INCLUDING SAME, AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 감광성 고분자, 이를 포함하는 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 레지스트 패턴 형성방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: Disclosed are a photosensitive polymer, which allows penetration of extreme ultraviolet (EUV) waves but stops waves that are longer than ultraviolet waves in a photolithography process for forming a semiconductor element, a photoresist composition including same, and a method for forming a resist pattern using same. The photosensitive polymer is represented by chemical formula 1 of claim 1.

(57) 요약서: 반도체 소자 형성을 위한 포토리소그래피 공정에서, 극자외선(Extreme ultraviolet; EUV) 파장의 광은 통과시키되, 극자외선 보다 장파장의 광은 차단시키는 감광성 고분자, 이를 포함하는 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 레지스트 패턴 형성방법이 개시된다. 상기 감광성 고분자는 청구항 1 의 화학식 1 로 표시된다.

WO 2012/081863 A2

명세서

발명의 명칭: 감광성 고분자, 이를 포함하는 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 레지스트 패턴 형성방법

기술분야

- [1] 본 발명은 감광성 고분자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 반도체 소자 형성을 위한 포토리쓰그래피 공정에서, 극자외선(Extreme ultraviolet; EUV) 파장의 광은 통과시키되, 극자외선 보다 장파장의 광은 차단시키는 감광성 고분자, 이를 포함하는 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 레지스트 패턴 형성방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근, 반도체 소자의 소형화 및 집적화에 따라, 반도체 소자 형성을 위한 레지스트 패턴이 미세화되고 있다. 레지스트 패턴의 미세화를 위해서는, 노광원의 파장이 작아져야 하고, 현재는 13.5 nm 파장의 노광원을 이용하는 극자외선 리소그래피(Extreme ultraviolet lithography; EUVL) 기술을 이용하여, 30 nm 급의 반도체 소자를 제조하고 있다. 이와 같은 레지스트 패턴의 미세화에 따라, 여러 가지 문제점들이 발생하고 있으며, 예를 들면, 레지스트 패턴 불량, 스컴(scum) 발생, LWR(line width or edge roughness) 수치 증가, 패턴 쓰러짐 등과 같은 흠결(defect)이 발생하여, 반도체 소자의 생산 수율을 저하시킨다. 따라서, 레지스트 패턴의 미세화에 따른 각종 문제를 해결하기 위하여, 레지스트 재료를 개선하는 등의 다양한 대응 기술이 개발되고 있다.

[4]

- [5] 극자외선 리소그래피(EUVL) 공정에서는, 광원에서 13.5 nm의 인밴드(in band; IB) 파장의 광뿐만 아니라 아웃 오브 밴드(out of band; OOB) 파장의 광이 발생하여, 패턴의 해상력 저하, 프로파일 왜곡, 표면 거칠기 심화 등을 야기한다. 즉, 현재의 EUVL 공정에서는, 사용하고자 하는 13.5 nm 파장의 광 이외에, 약 5% 정도의 100 내지 300 nm 영역의 파장대를 갖는 아웃 오브 밴드(OOB) 광도 동시에 방출되므로, 아웃 오브 밴드(OOB) 광에 의한 악영향을 제거할 필요가 있다(Proc. of SPIE Vol. 7273, 1W, 2009). 또한, EUVL 공정에 있어서는, 최종 반도체 소자(회로)의 성능을 결정하는 중요한 변수로서, 패턴의 표면 거칠기에 해당하는 LWR(Line Width Roughness)을 면밀히 관리하여야 한다.

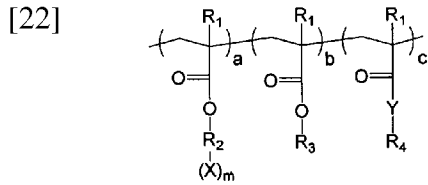
[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 목적은, 광원에서 발생하는 아웃 오브 밴드(OOB) 광을 차단하여, 아웃 오브 밴드 광에 의한 문제를 감소시킬 수 있는 감광성 고분자를 제공하는

[21] [화학식 1]



[23] 상기 화학식 1에서, R_1 은 각각 독립적으로 수소 원자(H), 불소 원자(F), 메틸기(-CH₃), 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 히드록시알킬기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 10의 사슬형, 분지형 또는 고리형 탄화수소기로서, 바람직하게는 탄소수 5 내지 10의 고리형 탄화수소기, 더욱 바람직하게는 탄소수 5 내지 10의 고리형 알킬렌(alkylene, 즉, 2가(divalent) 고리형 알킬기, m이 1인 경우)기 또는 알킬리딘(alkylidene, 즉, 3가(trivalent) 고리형 알킬기, m이 2인 경우)기이고, X는 $\left[\text{CF}_3 \right]_n \text{OH}$ 또는 $\left[\text{CF}_3 \right]_n \text{O} \text{C} \text{O} \text{C} \text{O} \text{C}$ (여기서, n은 0

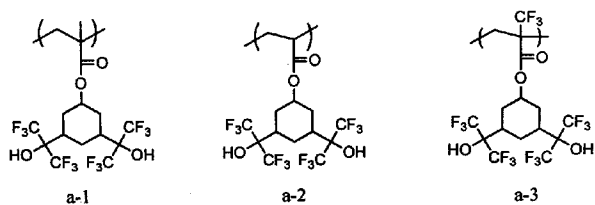
내지 5의 정수, 바람직하게는 0 또는 1이며, 굽곡선은 결합 위치를 나타낸다.)이며, m은 X의 개수로서, 1 또는 2이다.

[24] 상기 화학식 1에서, R_3 는 산에 민감한 보호기, 즉, 산에 의하여 탈보호(deprotection)되는 보호기로서, 탄소수 1 내지 40의 탄화수소기, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 4 내지 40의 사이클로알킬기이며, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 5 내지 20의 사이클로알킬기로서, 필요에 따라, 산소 원자(O), 황 원자(S) 등의 이종 원자를 포함할 수 있다. 또한, 상기 화학식 1에서, Y는 산소 원자(O), NH 또는 질소 원자(N)이고, R_4 는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 탄화수소기로서, 바람직하게는, 탄소수 6 내지 40의 아릴(aryl)기 또는 아르알킬(aralkyl)기, 탄소수 6 내지 40의 아릴(aryl) 설포닐기(-S(=O)₂-) 또는 아르알킬(aralkyl) 설포닐기(-S(=O)₂-)이며, 필요에 따라, 산소 원자(O), 황 원자(S) 등의 이종 원자, -SO₃S⁺ 등의 설포늄염(sulfonium salt), 아이오도늄염(iodonium salt) 등을 더욱 포함할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 상기 R_2 , R_3 및 R_4 는 불소 원자(F) 등의 할로젠 원자, 히드록시기, 트리플로로메틸기(CF₃) 등으로 치환되어 있을 수 있다.

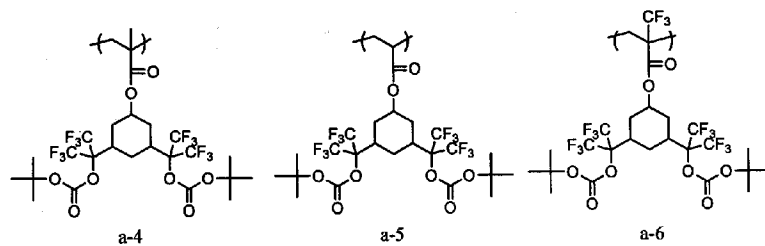
[25]

[26] 상기 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자에 있어서, 함량 비율 a에 해당하는 반복단위는 강한 소수성기인 헥사플루오르알코올기(hexafluoroalcohol; HFA)를 포함하므로, 감광성 고분자의 코팅 시, HFA에 의해, 감광성 고분자가 포토레지스트 필름의 상부 층으로 자동적으로 배열된다. 또한, 상기 HFA는 현상(development) 과정에서 감광성 고분자의 용해속도를 증가시키는 기능도 수행한다. 상기 함량 비율 a에 해당하는 반복단위의 바람직한 구조는 다음과 같다.

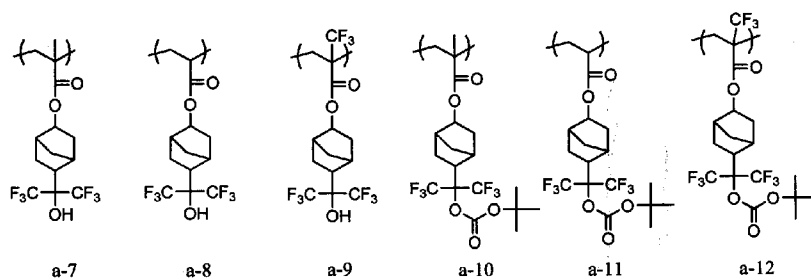
[27]



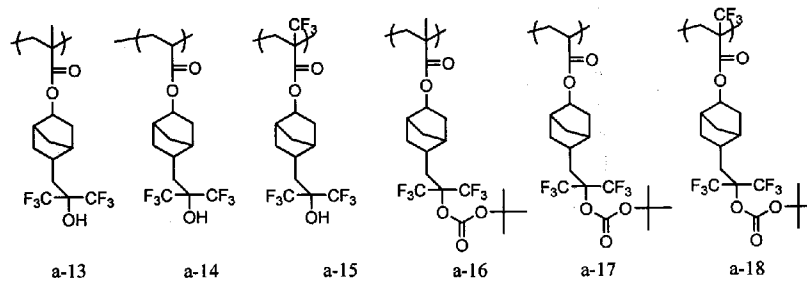
[28]



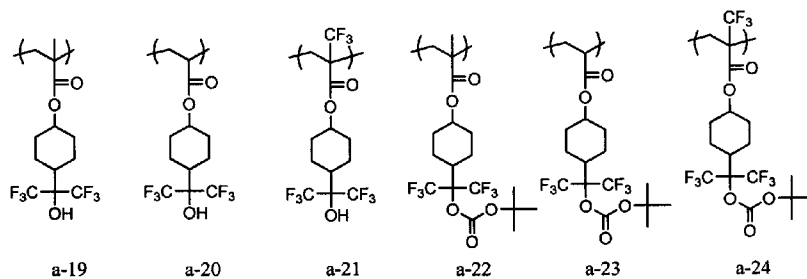
[29]



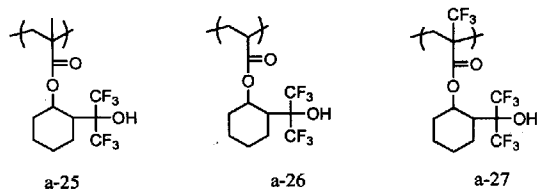
[30]



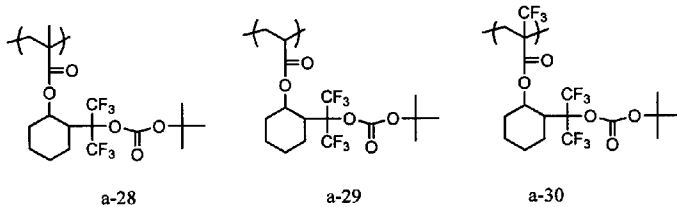
[31]



[32]



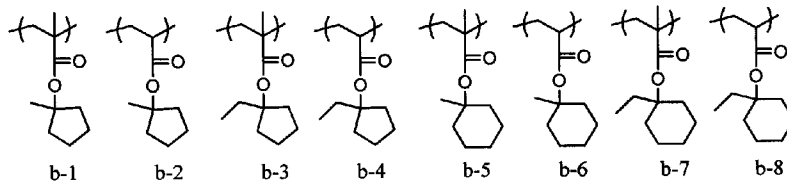
[33]



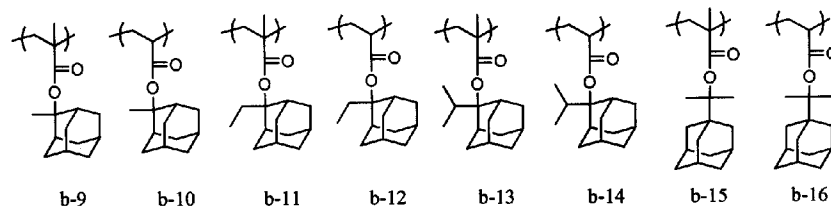
[34]

[35] 상기 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자에 있어서, 함량 비율 b에 해당하는 반복단위는 산에 민감한 보호기를 포함하는 반복단위로서, 노광 영역에서 발생한 산(acid)에 의하여 보호기가 탈보호(deprotecting)되어, 현상 과정에서 감광성 고분자가 쉽게 용해 및 제거되도록 한다. 상기 함량 비율 b에 해당하는 반복단위는 통상의 ArF, 액침(immersion) 리소그래피 공정 등에 사용되는 통상의 포토레지스트용 감광성 고분자를 구성하는 것으로서, 상기 반복단위의 바람직한 구조는 다음과 같다.

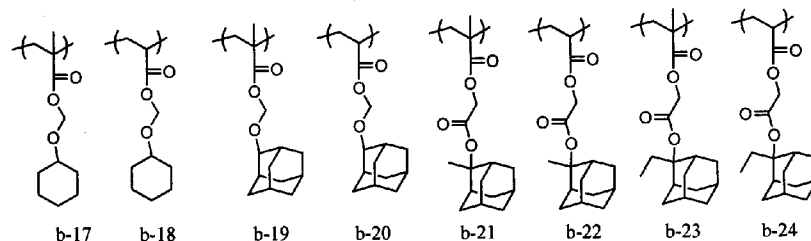
[36]



[37]



[38]

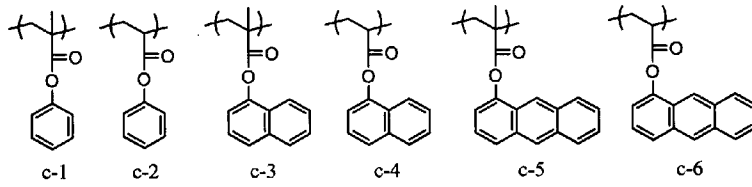


[39]

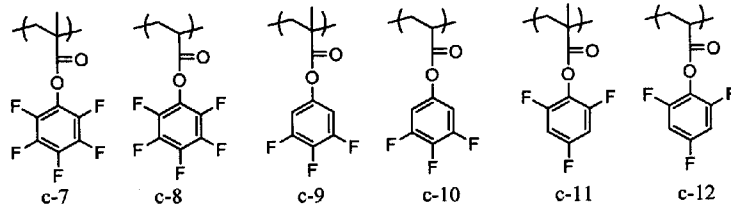
[40] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자에 있어서, 함량 비율 c에 해당하는 반복단위는, 극자외선 리소그래피(EUVL) 공정에서, 13.5 nm의 파장을 가지는 인밴드(IB) 광은 통과시키는 반면, 100 내지 500 nm, 바람직하게는 100 내지 300 nm 영역의 파장을 가지는 아웃 오브 밴드(OOB) 광을 흡수하여 차단하는 기능을 한다. 상기 함량 비율 c에 해당하는 반복단위는, 바람직하게는 염을 포함하거나 포함하지 않는 페놀류 단량체로부터 유도된 것으로서, 바람직한 구조는 다음과 같다.

[41]

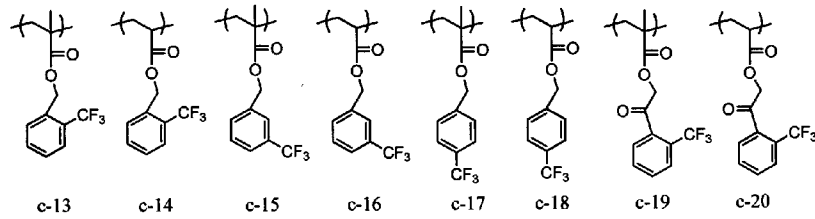
[42]



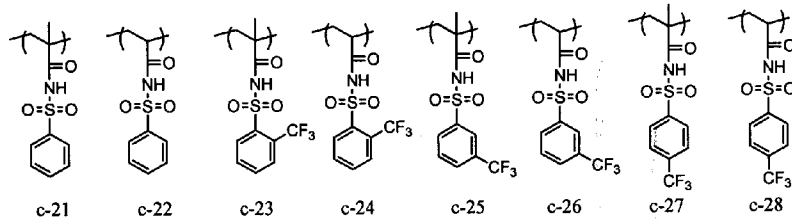
[43]



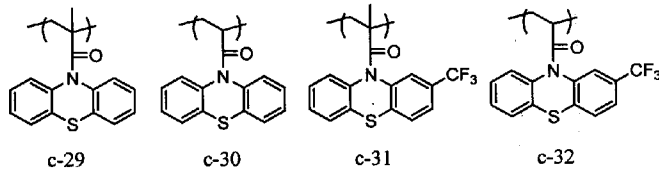
[44]



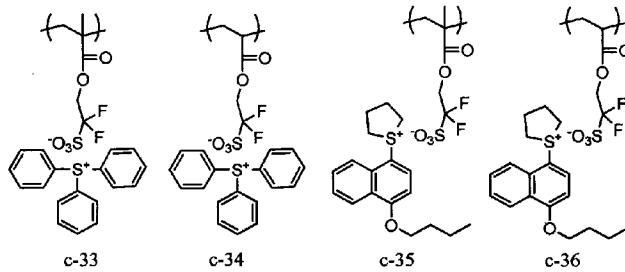
[45]



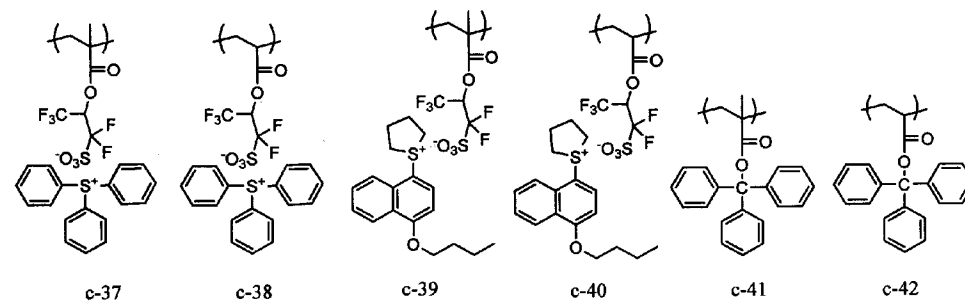
[46]



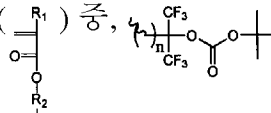
[47]



[48]



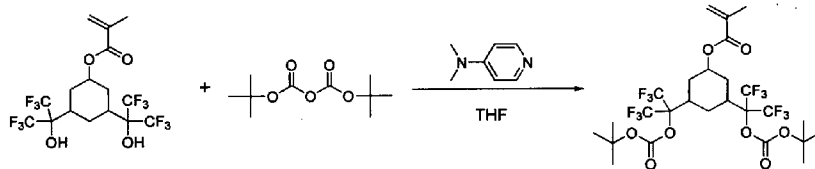
[49]

- [50] 상기 화학식 1의 반복단위를 형성하는 각각의 모노머들은 통상의 유기 합성법에 따라 제조될 수 있고, 예를 들면, 대한민국 특허공개 10-2009-0072015호, 미국특허 7,501,222호 등에 개시된 바와 같이, 히드록시기(OH)를 가지는 각각의 작용기(R_2 , R_3 , R_4)와 (메타)크릴산, (메타)크릴로일할라이드 등을 반응시켜 제조될 수 있다. 또한, 상기 함량 비율이 a인 반복단위를 형성하는 모노머(R_1) 중,  (여기서, R_1 , R_2 , X, m, n은

상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다)을 포함하는 모노머는, 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 4-디메틸아미노피리딘(4-Dimethylaminopyridine: DMAP)을 촉매로 사용하고, 테트라하이드로퓨란(THF)을 용매로 사용하여, 헥사플루오르알코올기 등을 포함하는 모노머, 예를 들면, 3,5-비스(헥사플루오르-2-히드록시-2-프로필)시클로헥실 메타크릴레이트(3,5-bis(hexafluoro-2-hydroxy-2-propyl)cyclohexyl methacrylate)의 히드록시기(-OH)와 디-tert-부틸디카보네이트(di-tert-butyl dicarbonate)를 반응시켜 얻을 수 있다.

- [51] [반응식 1]

[52]



- [53] 상기 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자는, 화학식 1의 반복단위를 형성하는 각각의 모노머들을 통상의 방법으로 중합하여 제조될 수 있으며, 예를 들어, 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 등 통상의 중합개시제와 테트라하이드로퓨란(THF) 등 통상의 중합 용매의 존재 하에서, 중합될 수 있다.

[54]

- [55] 상기 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자에 있어서, 각 반복단위의 몰비율(mole ratio) a : b : c는 1~50 : 1~50 : 1~30이 바람직하고, 1~30 : 1~50 : 1~10이면 더욱 바람직하며, 예를 들면, 1 : 1~10 : 0.1~5, 바람직하게는 1 : 1~5 : 0.2~1이다. 여기서, 상기 a 및/또는 c로 표시되는 반복단위의 비율이 너무 많으면, 현상액에 의한 고분자의 용해도가 떨어져 패턴 불량을 유발할 수 있고, a로 표시되는 반복단위의 비율이 너무 적으면, 감광성 고분자가 포토레지스트 필름의 상부층으로 이동되지 않을 우려가 있고, c로 표시되는 반복단위의 비율이 너무 적으면, 아웃 오브 밴드(OOB) 광의 흡수 효율이 저하될 우려가 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자의 중량평균분자량(Mw)은 1,000 내지 100,000, 바람직하게는 2,000 내지 50,000, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 10,000이며, 상기 감광성 고분자의 중량평균분자량이 너무 작으면 필름 형성이

되지 않을 우려가 있고, 너무 크면 현상액에 의해서 용해되지 않을 우려가 있다.

[56]

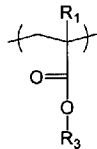
[57] 본 발명에 따른 감광성 고분자는 강한 소수성기를 가지므로, 통상의 감광성 고분자와 혼합하여(blending) 포토레지스트(PR) 필름을 형성하면, 포토레지스트 필름 코팅 과정에서, 본 발명에 따른 감광성 고분자가 필름 상부층으로 자동적으로 이동 및 배열된다. 이와 같이 포토레지스트 필름 상부에 배열된 감광성 고분자는 흡광성 작용기에 의하여 OOB 파장대의 불필요한 광을 흡수 및 차단하여, OOB 광에 의한 패턴 불량을 해결할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 감광성 고분자는, 13.5 nm의 EUV 파장을 제외한, 100 내지 500 nm, 구체적으로는 100 내지 300 nm의 광에 의한 패턴 균일도 저하 현상을 억제하여 균일한 미세패턴을 형성할 수 있다.

[58]

[59] 본 발명에 따른 감광성 고분자와 함께 사용될 수 있는 통상의 감광성 고분자로는 산에 민감한 보호기를 가지는 통상의 포토리쏘그래피 공정용 감광성 고분자를 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 감광성 고분자를 사용할 수 있다.

[60] [화학식 2]

[61]



[62] 상기 화학식 2에서, R₁ 및 R₃은 화학식 1에서 정의한 바와 같다. 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 통상적인 감광성 고분자의 중량평균분자량은 통상 1,000 내지 100,000, 바람직하게는 3,000 내지 20,000이다. 상기 감광성 고분자의 중량평균분자량이 1,000 미만이거나, 100,000을 초과하면, 레지스트 패턴이 올바르게 형성되지 못할 우려가 있다. 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자의 함량은, 전체 감광성 고분자에 대하여 바람직하게는 1 내지 30 중량%이며, 더욱 바람직하게는 2 내지 20 중량%, 더더욱 바람직하게는 3 내지 15 중량%이다. 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자의 혼합량이 1중량% 미만이면 OOB 광을 효과적으로 차단할 수 없으며, 30 중량%를 초과하면, 소수성 특성이 과도하여, 현상액에 용해되지 않을 우려가 있다.

[63]

[64] 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은, 상기 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자를 포함하는 (전체) 감광성 고분자, 광산발생제 및 용매를 포함하며, 필요에 따라 각종 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 광산발생제로는 오니움 염, 유기 술폰산 등 통상의 광산발생제를 제한 없이 사용할 수 있다. 또한, 상기 용매로는 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르,

프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 톨루엔, 크실렌, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 2-히드록시프로피온에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시초산에틸, 히드록시초산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시-2-메틸프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시 2-메틸프로피온산에틸, 초산에틸, 초산부틸 등, 통상의 포토레지스트 조성물용 용매를 제한 없이 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물에 있어서, 전체 감광성 고분자의 함량은, 포토레지스트 조성물에 대하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 2 내지 15 중량%이며, 상기 광산발생제의 함량은 전체 감광성 고분자 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 40 중량부, 더욱 바람직하게는 2 내지 15 중량부이며, 나머지 성분은 용매이다. 여기서, 상기 감광성 고분자 및 광산발생제의 함량이 상기 범위를 벗어나면, 포토레지스트 패턴이 불량해질 우려가 있다. 또한, 필요에 따라, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은, 전체 감광성 고분자 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부의 유기염기(산확산 억제제(Quencher))를 더욱 포함할 수 있으며, 상기 유기염기로는 트리에틸아민, 트리에틸소부틸아민, 트리에틸옥틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다. 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은 각각의 성분을 배합하여 제조될 수 있으며, 예를 들면, 전체 포토레지스트 조성물에 있어서, 고형분의 농도가 1 내지 30 중량%가 되도록 각 성분을 혼합하고, 이를 0.2 μm 필터로 여과하여 사용할 수 있다.

[65]

[66] 도 1은 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물을 사용한 레지스트 패턴 형성 방법을 설명하기 위한 도면이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 먼저, 스핀 코터 등의 코팅 장비를 이용하여, 실리콘 웨이퍼, 알루미늄 기관 등의 기관(10)에 본 발명의 포토레지스트 조성물을 도포하고 건조하여 포토레지스트(PR) 필름(20)을 형성한다. 상기 포토레지스트 필름(20)의 형성 과정에서, 화학식 1로 표시되는 강한 소수성기를 가지는 감광성 고분자는 필름(20) 상부로 자동적으로 이동 및 배열되어 상부 포토레지스트 필름(22)을 형성하고, 통상의 감광성 고분자는 하부 포토레지스트 필름(24)을 형성한다. 이와 같이 형성된 포토레지스트(PR) 필름(20) 상부에 마스크(30)를 장착하고, 13.5 nm 파장의 인밴드(IB) 광과 100 내지 500 nm 파장의 아웃 오브 밴드(OOB) 광을 조사하면, 상기 아웃 오브 밴드(OOB) 광은 상부 포토레지스트 필름(22)에 의하여 차단되는 반면, 상기 인밴드(IB) 광은 상부 포토레지스트 필름(22)을 통과하여, 상기 포토레지스트 필름(20) 전체를 노광시킨다. 이와 같이 노광된 포토레지스트 필름(20)을 현상 및 필요에 따라 베이킹 및 초순수로 세정하면, 아웃 오브 밴드(OOB) 광의 영향이 배제된, 포토레지스트 패턴(28)을 형성할 수 있다. 도 1에 있어서, 도면 부호 32는, 필요에 따라 기관(10) 상부에 형성되는, 광반사방지막 또는 포토레지스트 필름(20)과 기관(10)의 접착력을 향상시켜주는 HMDS(hexamethyldisilazane)

막이다. 상기 현상 공정에 사용되는 현상액으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH) 등의 알칼리성 화합물을 0.1 내지 10중량%의 농도로 용해시킨 알칼리 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 상기 현상액에는 메탄올, 에탄올 등과 같은 수용성 유기용매 및 계면활성제를 적정량 첨가할 수 있다.

[67]

발명의 실시를 위한 형태

[68] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[69]

[70] [제조예 1] 모노머의 제조[71] 1. 화학식 a-4로 표시되는 반복단위 형성 모노머의 제조

[72] 상기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 500ml 플라스크에 자석 교반 막대를 넣고, 3,5-비스(헥사플루오르-2-히드록시-2-프로필)시클로헥실 메타크릴레이트(3,5-bis(hexafluoro-2-hydroxy-2-propyl)cyclohexyl methacrylate) 100g(0.2mol), 디-tert-부틸디카보네이트(di-tert-butylidicarbonate) 94.06g (0.422mol), 4-디메틸아미노피리딘(4-dimethylaminopyridine: DMAP) 4.79g(0.038mol) 및 테트라히드로퓨란(THF) 600ml을 첨가한 후, 상온에서 20시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 감압 하에서 테트라히드로퓨란을 제거하여 화학식 a-4로 표시되는 반복단위를 형성하는 모노머 134.6g을 얻었다{수율: 96%, NMR: CH₃(1.93, 1.4), CH₂(1.64, 1.36), CH(3.91, 2.01), H(6.15, 5.58)}.

[73]

[74] 2. 화학식 c-17로 표시되는 반복단위 형성 모노머의 제조

[75] 4-(트리플루오르메틸)벤질알코올(4-(trifluoromethyl)benzylalcohol) 0.28 mol (49.32 g)과 트리에틸아민 0.32 mol(44.48 ml)을 메틸렌클로라이드(MC) 300 ml에 용해시킨 후, 적하 깔대기를 이용하여 메타크릴로일클로라이드 0.32 mol(26 ml)를 천천히 첨가하고, 실온에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 로터리 증발기(evaporator)를 사용하여 과량의 MC를 제거하고, 생성물을 물에 부었다. 생성물을 묽은 염산으로 중화하고, 디에틸에테르로 추출한 다음, 무수 마그네슘 설페이트로 건조하여, 화학식 c-17로 표시되는 반복단위 형성 모노머를 얻었다{수율: 72%, NMR: CH₃(2.01), CH₂(5.16), CH(7.55, 7.16), H(6.48, 6.40)}.

[76]

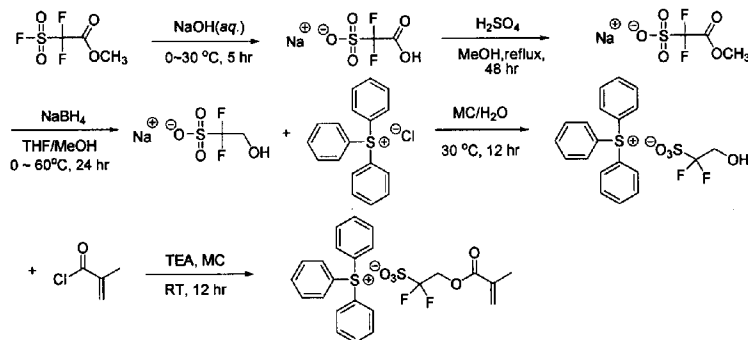
[77] 3. 화학식 c-33로 표시되는 반복단위 형성 모노머의 제조

[78] 하기 반응식 2에 따라, 화학식 c-33으로 표시되는 반복단위 형성 모노머를 얻었으며(수율: 50%), 얻어진 모노머의 H-NMR 데이터를 도 2에 나타내었다.

하기 반응식 2에서, TEA는 트리에틸아민을 나타내고, RT는 실온(room temperature)를 나타낸다.

[79] [반응식 2]

[80]



[81]

[82] 4. 기타, 상기 항목 1 내지 3에 개시된 방법 또는 히드록시기를 포함하는 작용기와 (메타)크릴산 또는 (메타)크릴로일할라이드를 반응시키는 방법을 따르거나, 시판되는 제품을 구입하여, 화학식 a-1(제조사: Central Glass, 일본), a-13(제조사: Central Glass, 일본), a-16(제조사: Central Glass, 일본), b-3(제조사: 오사카 유키, 일본), c-1, c-3 등으로 표시되는 반복단위 형성 모노머를 얻었다.

[83]

[84] [제조예 2] 통상의 EUVL용 감광성 고분자의 제조

[85] 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트 117.2 g(0.5 mol), 3-히드록시-1-아다만틸메타크릴레이트 23.6 g(0.1 mol), 노보닐락톤 메타크릴레이트(제조사: 오사카 유키, 일본, 제품명: MNBL, 5-oxo-4-oxatricyclo[4,2,1,0] nonan-2-yl methacrylate) 88.9 g(0.4 mol) 및 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 6.6 g을 무수 테트라히드로퓨란(THF) 125 g에 용해시키고, 동결방법으로 앰플(ampoule)을 사용하여 가스를 제거한 후, 68 °C에서 24시간 동안 중합시켰다. 반응이 완결된 후, 과량의 디에틸에테르에 반응물을 천천히 떨어뜨려 침전시키고, 다시 THF에 용해시킨 후, 디에틸에테르에서 재침전시켜 터폴리머(수율: 53%)를 얻었다. 얻어진 터폴리머의 중량평균분자량 (Mw)과 다중분산도(Polydispersity: PD)는 각각 8,500 및 1.8이었다.

[86]

[87] [실시에 1-1 내지 1-64] 감광성 고분자의 제조

[88] 상기 제조예 1에서 얻어진 모노머들을 하기 표 1 내지 4에 개시된 조합으로 사용하고(여기서, 각 단량체의 몰비율 a : b : c는 35 : 50 : 15로 조절), 개시제로서 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN)을 전체 단량체 100 중량부에 대하여 10 중량부 사용하고, 반응 용매로서 테트라히드로퓨란(THF)을 전체 단량체 100중량부에 대하여 300중량부 사용한 것과 중합 반응 온도는 70 °C, 반응 시간은 12시간으로 조절한 것을 제외하고는, 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 감광성 고분자(터폴리머)를 제조하였다. 얻어진 감광성 고분자의 중량평균분자량(Mw),

다중분산도(PD) 및 수율을 측정하여 표 1 내지 4에 나타내었다.

[89] 표 1

[Table 1]

	단량체 종류			평균 분자량 (Mw)	PD	수율 (%)
	a	b	c			
실시예 1-1	a-1	b-3	c-1	5430	1.82	43.3
실시예 1-2	a-1	b-3	c-3	5430	1.74	44.7
실시예 1-3	a-1	b-3	c-5	6425	1.82	47.5
실시예 1-4	a-1	b-3	c-7	6542	1.71	69.8
실시예 1-5	a-1	b-3	c-9	4520	1.93	41.7
실시예 1-6	a-1	b-3	c-11	5400	1.92	45.0
실시예 1-7	a-1	b-3	c-17	5212	1.92	54.5
실시예 1-8	a-1	b-3	c-21	5421	1.98	54.2
실시예 1-9	a-1	b-3	c-27	5742	1.91	47.6
실시예 1-10	a-1	b-3	c-29	6033	1.98	44.0
실시예 1-11	a-1	b-3	c-31	5949	1.89	38.0
실시예 1-12	a-1	b-3	c-33	6033	1.79	38.0
실시예 1-13	a-1	b-3	c-35	5774	1.69	37.6
실시예 1-14	a-1	b-3	c-37	4555	1.67	66.0
실시예 1-15	a-1	b-3	c-39	4582	1.89	46.4
실시예 1-16	a-1	b-3	c-41	6742	1.82	43.3

[90] 표 2

[Table 2]

	단량체 종류			평균 분자량 (Mw)	PD	수율 (%)
	a	b	c			
실시예 1-17	a-4	b-3	c-1	4852	1.93	44.7
실시예 1-18	a-4	b-3	c-3	4852	1.86	47.5
실시예 1-19	a-4	b-3	c-5	5400	1.67	69.8
실시예 1-20	a-4	b-3	c-7	5000	1.84	41.7
실시예 1-21	a-4	b-3	c-9	4820	1.9	45.0
실시예 1-22	a-4	b-3	c-11	7727	1.55	43.2
실시예 1-23	a-4	b-3	c-17	7564	1.83	49.2
실시예 1-24	a-4	b-3	c-21	7094	1.67	54.7
실시예 1-25	a-4	b-3	c-27	6597	1.58	55.4
실시예 1-26	a-4	b-3	c-29	5570	1.71	41.8
실시예 1-27	a-4	b-3	c-31	5137	1.5	55.4
실시예 1-28	a-4	b-3	c-33	8689	1.82	48.9
실시예 1-29	a-4	b-3	c-35	7728	1.49	64.3
실시예 1-30	a-4	b-3	c-37	7042	1.6	60.2
실시예 1-31	a-4	b-3	c-39	4521	1.52	41.0
실시예 1-32	a-4	b-3	c-41	6547	1.65	46.3

[91] 표 3

[Table 3]

	단량체 종류			평균 분자량 (Mw)	PD	수율 (%)
	a	b	c			
실시예 1-33	a-13	b-3	c-1	6600	1.68	50.0
실시예 1-34	a-13	b-3	c-3	5987	1.65	43.4
실시예 1-35	a-13	b-3	c-5	4852	1.65	84.7
실시예 1-36	a-13	b-3	c-7	5900	1.54	46.8
실시예 1-37	a-13	b-3	c-9	8000	1.87	42.6
실시예 1-38	a-13	b-3	c-11	7443	1.52	48.4
실시예 1-39	a-13	b-3	c-17	7990	1.65	49.0
실시예 1-40	a-13	b-3	c-21	6452	1.54	52.7
실시예 1-41	a-13	b-3	c-27	6542	1.52	45.4
실시예 1-42	a-13	b-3	c-29	4582	1.51	43.4
실시예 1-43	a-13	b-3	c-31	6574	1.67	58.1
실시예 1-44	a-13	b-3	c-33	5478	1.82	43.2
실시예 1-45	a-13	b-3	c-35	4582	1.54	71.7
실시예 1-46	a-13	b-3	c-37	5425	1.52	58.2
실시예 1-47	a-13	b-3	c-39	5225	1.62	45.7
실시예 1-48	a-13	b-3	c-41	6542	1.87	47.7

[92] 표 4

[Table 4]

	단량체 종류			평균 분자량 (Mw)	PD	수율 (%)
	a	b	c			
실시예 1-49	a-16	b-3	c-1	7541	1.77	36.6
실시예 1-50	a-16	b-3	c-3	5330	1.87	37.2
실시예 1-51	a-16	b-3	c-5	6120	1.8	41.2
실시예 1-52	a-16	b-3	c-7	6239	1.66	41.4
실시예 1-53	a-16	b-3	c-9	8766	1.84	49.3
실시예 1-54	a-16	b-3	c-11	7542	1.81	49.1
실시예 1-55	a-16	b-3	c-17	7998	1.74	46.0
실시예 1-56	a-16	b-3	c-21	5472	1.76	48.5
실시예 1-57	a-16	b-3	c-27	7680	1.66	46.2
실시예 1-58	a-16	b-3	c-29	5420	1.95	64.7
실시예 1-59	a-16	b-3	c-31	6574	1.67	70.2
실시예 1-60	a-16	b-3	c-33	7251	1.84	73.0
실시예 1-61	a-16	b-3	c-35	5931	1.66	51.2
실시예 1-62	a-16	b-3	c-37	8172	1.65	42.6
실시예 1-63	a-16	b-3	c-39	6742	1.68	48.4
실시예 1-64	a-16	b-3	c-41	5425	1.79	57.4

[93]

[94] [실시예 2-1 내지 2-64] 포토레지스트 조성물 제조 및 레지스트 패턴 형성

[95] 제조에 2에서 얻어진 통상의 EUVL용 감광성 고분자와 실시예 1-1 내지 1-64에서 얻어진 감광성 고분자를 90 : 10의 중량비로 혼합한(blending) (전체) 감광성 고분자, 전체 감광성 고분자 100 중량부에 대하여, 10 중량부의 광산발생제(PAG, 트리페닐설포늄 노나플레이트(TPS-Nf)), 전체 감광성 고분자 100 중량부에 대하여, 2 중량부의 산화산 억제제(Quencher, 트리에탄올아민) 및 용매로서 전체 감광성 고분자 100 중량부에 대하여, 2000 중량부의 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA)를 혼합하고, 6시간 동안 교반하여 각 성분을 완전히 용해시킨 후, 구멍 크기가 0.01 마이크로미터인 나일론 재질의 필터와 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene: PTFE) 재질의 필터를 순차적으로 통과시켜, 포토레지스트(PR) 조성물을 제조하였다(실시예 2-1 내지 2-64).

[96]

[97] 스핀 코터를 사용하여, 실리콘 기판에 DARC-A125(제조사: 동진썬미켐)을 코팅시킴으로써 33 nm 두께의 광반사방지막을 형성한 후, 상기 포토레지스트(PR) 조성물을 사용하여 60 nm 두께의 포토레지스트 필름을 형성하였다. 이때, 상기 광반사방지막의 큐어링(curing) 온도는 220°C이었고, 포토레지스트(PR) 조성물 코팅 후 베이킹(Soft Bake: SOB) 공정은 115°C에서 60초 동안 수행되었다. 얻어진 포토레지스트 필름에 대하여, ASML사의 ADT(제품명) 노광기(0.25 NA, 0.5시그마)를 사용하여 EUVL 노광 공정을 진행하고, 125°C에서 60초 동안 노광 후 베이킹(Post Exposure Bake; PEB) 공정을 수행한 다음, 2.38중량% 테트라메틸암모늄히드록사이드 (TMAH) 수용액으로 30초 동안 현상하여, 레지스트 패턴을 형성하였다.

[98]

[99] [비교예] 포토레지스트 조성물 제조 및 레지스트 패턴 형성

[100] 감광성 고분자로서, 제조에 2에서 얻어진 통상의 EUVL용 감광성 고분자 만을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1 내지 2-64와 동일한 방법으로, 포토레지스트 조성물을 제조하고, 레지스트 패턴을 형성하였다.

[101]

[102] 실시예 2-1 내지 2-64 및 비교예의 레지스트 패턴 형성에 있어서, 포토레지스트 필름 두께(Thickness of PR: TPR)는 60 nm였고, 코팅 후 베이크(SOB)는 115°C, 노광 후 베이크(PEB)는 125°C에서 수행되었으며, EOP(Energy of Optimization, 30 nm 패턴 구현되는 정에너지)는 10.2 mJ였다. 각 막의 두께는 KLA사(일본)의 계측장비인 Opti-2600으로 측정하였고, EOP는 일본 히타치사의 Hitachi S9220 CD-SEM 장비를 사용하여 측정하였다. 또한, 일본 히타치사의 Hitachi S9220 CD-SEM 장비를 사용하여 LWR(line width roughness)을 측정하고, 그 결과를 표 5 내지 8에 나타내었다.

[103] 표 5

[Table 5]

실시예	감광성 고분자 혼합비(중량비)	LWR (nm)
비교예	제조예 2의 고분자만 사용	5.4
실시예 2-1	제조예 2 : 실시예 1-1 = 90 : 10	3.2
실시예 2-2	제조예 2 : 실시예 1-2 = 90 : 10	3.3
실시예 2-3	제조예 2 : 실시예 1-3 = 90 : 10	3.3
실시예 2-4	제조예 2 : 실시예 1-4 = 90 : 10	3.4
실시예 2-5	제조예 2 : 실시예 1-5 = 90 : 10	3.2
실시예 2-6	제조예 2 : 실시예 1-6 = 90 : 10	3.3
실시예 2-7	제조예 2 : 실시예 1-7 = 90 : 10	3.5
실시예 2-8	제조예 2 : 실시예 1-8 = 90 : 10	3.2
실시예 2-9	제조예 2 : 실시예 1-9 = 90 : 10	3.4
실시예 2-10	제조예 2 : 실시예 1-10 = 90 : 10	3.5
실시예 2-11	제조예 2 : 실시예 1-11 = 90 : 10	3.6
실시예 2-12	제조예 2 : 실시예 1-12 = 90 : 10	3.0
실시예 2-13	제조예 2 : 실시예 1-13 = 90 : 10	2.9
실시예 2-14	제조예 2 : 실시예 1-14 = 90 : 10	2.8
실시예 2-15	제조예 2 : 실시예 1-15 = 90 : 10	2.7
실시예 2-16	제조예 2 : 실시예 1-16 = 90 : 10	3.3

[104] 표 6

[Table 6]

실시예	감광성 고분자 혼합비(중량비)	LWR (nm)
실시예 2-17	제조예 2 : 실시예 1-17 = 90 : 10	3.3
실시예 2-18	제조예 2 : 실시예 1-18 = 90 : 10	3.4
실시예 2-19	제조예 2 : 실시예 1-19 = 90 : 10	3.5
실시예 2-20	제조예 2 : 실시예 1-20 = 90 : 10	3.2
실시예 2-21	제조예 2 : 실시예 1-21 = 90 : 10	3.2
실시예 2-22	제조예 2 : 실시예 1-22 = 90 : 10	3.4
실시예 2-23	제조예 2 : 실시예 1-23 = 90 : 10	3.5
실시예 2-24	제조예 2 : 실시예 1-24 = 90 : 10	3.1
실시예 2-25	제조예 2 : 실시예 1-25 = 90 : 10	3.5
실시예 2-26	제조예 2 : 실시예 1-26 = 90 : 10	3.4
실시예 2-27	제조예 2 : 실시예 1-27 = 90 : 10	3.5
실시예 2-28	제조예 2 : 실시예 1-28 = 90 : 10	3.0
실시예 2-29	제조예 2 : 실시예 1-29 = 90 : 10	2.8
실시예 2-30	제조예 2 : 실시예 1-30 = 90 : 10	2.7
실시예 2-31	제조예 2 : 실시예 1-31 = 90 : 10	2.5
실시예 2-32	제조예 2 : 실시예 1-32 = 90 : 10	3.5

[105] 표 7

[Table 7]

실시예	감광성 고분자 혼합비(중량비)	LWR (nm)
실시예 2-33	제조예 2 : 실시예 1-33 = 90 : 10	3.5
실시예 2-34	제조예 2 : 실시예 1-34 = 90 : 10	3.4
실시예 2-35	제조예 2 : 실시예 1-35 = 90 : 10	3.4
실시예 2-36	제조예 2 : 실시예 1-36 = 90 : 10	3.4
실시예 2-37	제조예 2 : 실시예 1-37 = 90 : 10	3.4
실시예 2-38	제조예 2 : 실시예 1-38 = 90 : 10	3.5
실시예 2-39	제조예 2 : 실시예 1-39 = 90 : 10	3.5
실시예 2-40	제조예 2 : 실시예 1-40 = 90 : 10	3.6
실시예 2-41	제조예 2 : 실시예 1-41 = 90 : 10	3.4
실시예 2-42	제조예 2 : 실시예 1-42 = 90 : 10	3.5
실시예 2-43	제조예 2 : 실시예 1-43 = 90 : 10	3.4
실시예 2-44	제조예 2 : 실시예 1-44 = 90 : 10	3.0
실시예 2-45	제조예 2 : 실시예 1-45 = 90 : 10	2.7
실시예 2-46	제조예 2 : 실시예 1-46 = 90 : 10	2.5
실시예 2-47	제조예 2 : 실시예 1-47 = 90 : 10	2.4
실시예 2-48	제조예 2 : 실시예 1-48 = 90 : 10	3.8

[106] 표 8

[Table 8]

실시예	감광성 고분자 혼합비(중량비)	LWR (nm)
실시예 2-49	제조예 2 : 실시예 1-49 = 90 : 10	3.5
실시예 2-50	제조예 2 : 실시예 1-50 = 90 : 10	3.6
실시예 2-51	제조예 2 : 실시예 1-51 = 90 : 10	3.6
실시예 2-52	제조예 2 : 실시예 1-52 = 90 : 10	3.5
실시예 2-53	제조예 2 : 실시예 1-53 = 90 : 10	3.5
실시예 2-54	제조예 2 : 실시예 1-54 = 90 : 10	3.5
실시예 2-55	제조예 2 : 실시예 1-55 = 90 : 10	3.4
실시예 2-56	제조예 2 : 실시예 1-56 = 90 : 10	3.2
실시예 2-57	제조예 2 : 실시예 1-57 = 90 : 10	3.2
실시예 2-58	제조예 2 : 실시예 1-58 = 90 : 10	3.1
실시예 2-59	제조예 2 : 실시예 1-59 = 90 : 10	3.5
실시예 2-60	제조예 2 : 실시예 1-60 = 90 : 10	3.0
실시예 2-61	제조예 2 : 실시예 1-61 = 90 : 10	2.8
실시예 2-62	제조예 2 : 실시예 1-62 = 90 : 10	2.5
실시예 2-63	제조예 2 : 실시예 1-63 = 90 : 10	2.4
실시예 2-64	제조예 2 : 실시예 1-64 = 90 : 10	3.8

[107]

[108] 상기 실시예 및 비교예로부터, 본 발명에 따른 감광성 고분자(통상의 EUVL용 감광성 고분자와 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자를 혼합(blending)한 감광성 고분자)를 포함하는 포토레지스트 조성물(실시예 2-1 내지 2-64)을 사용하여 포토레지스트 패턴을 제조하면, 통상의 감광성 고분자만을 포함하는 포토레지스트 조성물(비교예)을 사용하는 경우와 비교하여, EOP의 변화는 없으나, OOB광을 효과적으로 차단하여, 레지스트 패턴의 표면거칠기(LWR)가 감소시킴을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은, 인밴드(IB, 13.5 nm) 광은 통과시켜, 레지스트의 감도에 변화를 주지 않고, 왜곡된 파장인 OOB광의 레지스트로의 투과를 효과적으로 억제함으로써, LWR을 향상시킴을 알 수 있다.

[109]

산업상 이용가능성

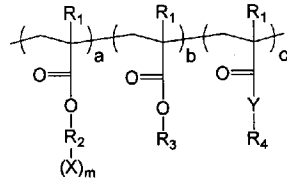
[110] 본 발명에 따른 감광성 고분자, 이를 포함하는 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 레지스트 패턴 형성방법은 극자외선 리소그래피(EUVL) 공정을 이용한 반도체 소자의 미세 패턴 형성에 유용하다.

청구범위

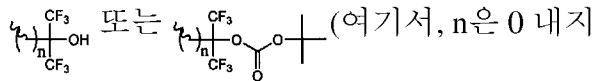
[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1 은 각각 독립적으로 수소 원자(H), 불소 원자(F), 메틸기(-CH₃), 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 히드록시알킬기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 10의 사슬형, 분지형 또는 고리형 탄화수소기이고, R_3 는 산에 의하여 탈보호되는 보호기로서, 탄소수 1 내지 40의 탄화수소기이고, R_4 는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 탄화수소기이며, X는



5의 정수이며, 굽곡선은 결합부위를 나타낸다)이고, Y는 산소 원자(O), NH 또는 질소 원자(N)이고, m은 X의 개수로서, 1 또는 2이며, a, b 및 c는 상기 고분자를 구성하는 반복단위의 몰비율(molar ratio)로서, a : b : c는 1~50 : 1~50 : 1~30이다.

[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 감광성 고분자의 중량평균분자량은 1,000 내지 100,000인 것인 감광성 고분자.

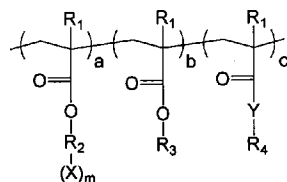
[청구항 3]

상기 화학식 1에서, R_2 는 탄소수 5 내지 10의 고리형 탄화수소기이고, R_3 는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 4 내지 40의 사이클로알킬기이며, R_4 는 탄소수 6 내지 40의 아릴(aryl)기 또는 아르알킬(aralkyl)기, 탄소수 6 내지 40의 아릴(aryl) 또는 아르알킬(aralkyl) 설포닐기(-S(=O)₂-)인 것인 감광성 고분자.

[청구항 4]

하기 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자를 포함하는 감광성 고분자 1 내지 30 중량%,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1 은 각각 독립적으로 수소 원자(H), 불소 원자(F), 메틸기(-CH₃), 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 히드록시알킬기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 10의

사슬형, 분지형 또는 고리형 탄화수소기이고, R₃는 산에 의하여 탈보호되는 보호기로서, 탄소수 1 내지 40의 탄화수소기이고, R₄는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 탄화수소기이며, X는 $\left(\text{CF}_3 \right)_n \text{OH}$ 또는 $\left(\text{CF}_3 \right)_n \text{O} \text{C} \text{O} \text{C}$ (여기서, n은 0 내지

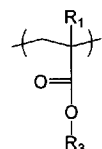
5의 정수이며, 굽곡선은 결합부위를 나타낸다)이고, Y는 산소 원자(O), NH 또는 질소 원자(N)이고, m은 X의 개수로서, 1 또는 2이며, a, b 및 c는 상기 고분자를 구성하는 반복단위의 몰비율(molar ratio)로서, a : b : c는 1~50 : 1~50 : 1~30이다; 상기 감광성 고분자 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 40 중량부의 광산발생제; 및

나머지 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물.

[청구항 5] 제4항에 있어서, 전체 감광성 고분자에서, 상기 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자의 함량은 1 내지 30 중량%인 것인 포토레지스트 조성물.

[청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 감광성 고분자에서, 상기 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자를 제외한 나머지 감광성 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 감광성 고분자인 것인 포토레지스트 조성물.

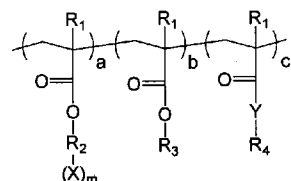
[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R₁ 및 R₃은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[청구항 7] 기판에 하기 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자를 포함하는 감광성 고분자 1 내지 30 중량%; 상기 감광성 고분자 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 40 중량부의 광산발생제; 및 나머지 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 도포하고, 건조(베이크)시켜 포토레지스트(PR) 필름을 형성하는 단계,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁은 각각 독립적으로 수소 원자(H), 불소 원자(F), 메틸기(-CH₃), 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 또는

탄소수 1 내지 5의 히드록시알킬기이고, R₂는 탄소수 1 내지 10의 사슬형, 분지형 또는 고리형 탄화수소기이고, R₃는 산에 의하여 탈보호되는 보호기로서, 탄소수 1 내지 40의 탄화수소기이고, R₄는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 탄소수 6 내지 40의

탄화수소기이며, X는 $\left[\text{CF}_3 \text{C}(\text{OH}) \text{CF}_3 \right]_n$ 또는 $\left[\text{CF}_3 \text{C}(\text{O}) \text{CF}_3 \right]_n$ (여기서, n은 0 내지

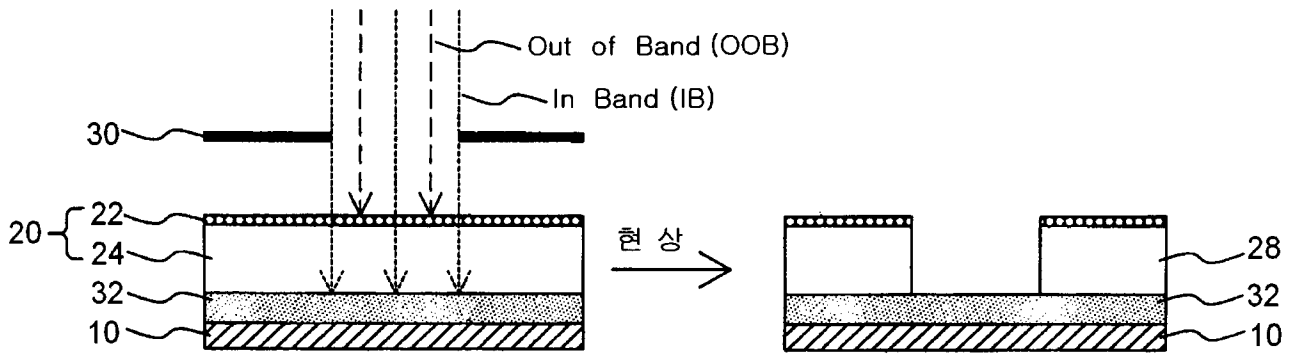
5의 정수이며, 굽곡선은 결합부위를 나타낸다)이고, Y는 산소 원자(O), NH 또는 질소 원자(N)이고, m은 X의 개수로서, 1 또는 2이며, a, b 및 c는 상기 고분자를 구성하는 반복단위의 몰비율(molar ratio)로서, a : b : c는 1~50 : 1~50 : 1~30이다; 형성된 포토레지스트(PR) 필름 상부에 마스크를 장착하고, 13.5 nm 파장의 인밴드(IB) 광과 100 내지 500nm 파장의 아웃 오브 밴드(OOB) 광을 조사하여, 포토레지스트 필름을 노광시키는 단계; 및

노광된 포토레지스트 필름을 현상하여, 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 레지스트 패턴 형성방법.

[청구항 8]

제7항에 있어서, 상기 포토레지스트 필름은 상기 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자가 필름 상부로 자동적으로 이동 및 배열되어 형성된 상부 포토레지스트 필름 및 상기 화학식 1로 표시되는 감광성 고분자를 제외한 나머지 감광성 고분자로 형성된 하부 포토레지스트 필름으로 이루어진 것인 레지스트 패턴 형성방법.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

