

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 3월 28일 (28.03.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/042973 A2

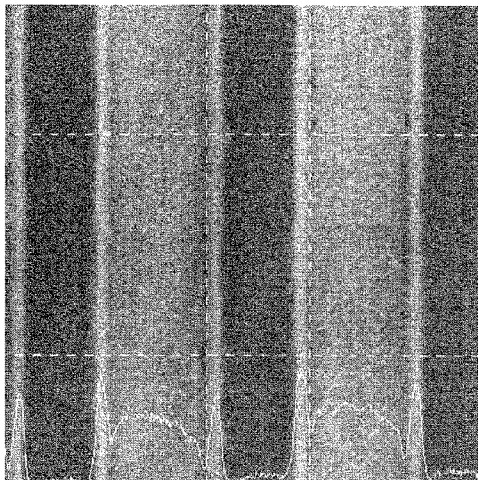
- (51) 국제특허분류: *G03F 7/26* (2006.01) *G03F 7/16* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/007576
- (22) 국제출원일: 2012년 9월 21일 (21.09.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2011-0095754 2011년 9월 22일 (22.09.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 동진세미켄 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 404-817 인천시 서구 백범로 644, Incheon (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (71) 출원인 (US 에 한하여): **이정열 (LEE, Jung-Youl)** [KR/KR]; 430-711 경기도 안양시 만안구 안양천서로 245 진흥아파트 18동 401호, Gyeonggi-do (KR). **장유진 (JANG, Eu-Jean)** [KR/KR]; 445-937 경기도 화성시 향남읍 신광길 18-5 동우빌라 8동 402호, Gyeonggi-do (KR). **이재우 (LEE, Jae-Woo)** [KR/KR]; 420-751 경기도 부천시 원미구 장말로 102 만달마을 1824동 1105호, Gyeonggi-do (KR). **김재현 (KIM, Jae-Hyun)** [KR/KR]; 137-779 서울시 서초구 서초중앙로 200 삼풍아파트 2동 801호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: **이상헌 (LEE, Sang-Hun)**; 135-910 서울시 강남구 테헤란로 25길 15-4 2층 한누리특허사무소, 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, BN, 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, PA, 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, 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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: I-LINE PHOTORESIST COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING FINE PATTERN USING SAME

(54) 발명의 명칭 : I-선 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 미세패턴 형성 방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: Disclosed are an I-line photoresist composition having thermal stability at a high temperature (200 to 250°C) and able to form a fine pattern by using an acid diffusion barrier, and a method for forming the fine pattern using the I-line photoresist composition. The I-line photoresist composition comprises: 1 to 99 mol% of a repeat unit that is represented by chemical formula 1 of the present description, and a polymer containing 1 to 99 mol% of a repeat unit, which is selected from a group consisting of a repeat unit that is represented by chemical formula 2 of the present description, a repeat unit that is represented by chemical formula 3 of the present description, and a mixture of the above repeat units; a photosensitive compound containing at least two diazonaphthoquinone (DNQ) groups; and an organic solvent.

(57) 요약서: 고온(200 내지 250°C)에서의 열적 안정성이 우수하고, 산화산막을 이용한 패턴의 미세화가 가능한 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있는 I-선(line) 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 미세패턴 형성 방법이 개시된다. 상기 I-선(line) 포토레지스트 조성물은 본 명세서의 화학식 1로 표시되는 반복단위 1 내지 99몰%, 및 본 명세서의 화학식 2로 표시되는 반복단위, 본 명세서의 화학식 3으로 표시되는 반복단위 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 반복단위를 1 내지 99몰% 포함하는 고분자; 2개 이상의 디아조나프토퀴논(DNQ)기를 포함하는 감광성 화합물; 및 유기용매를 포함한다.

WO 2013/042973 A2



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))

명세서

발명의 명칭: I-선 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 미세패턴 형성 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 I-선(line) 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 미세패턴 형성 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 고온(200 내지 250°C)에서의 열적 안정성이 우수하고, 산화산막을 이용한 패턴의 미세화가 가능한 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있는 I-선 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 미세패턴 형성 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 반도체 디바이스의 소형화 및 집적화에 수반하여, 미세패턴의 구현이 요구되고 있으며, 이러한 미세패턴의 형성을 위한 방법으로는 노광 장비의 개발 또는 추가적인 공정의 도입을 통한 포토레지스트 패턴의 미세화가 가장 효과적이다.

- [4] 이러한 추가적인 공정 중, 블록공중합체(block copolymer: BCP)의 자가정렬을 이용한 DSA(directed self assembly) 공정은, 광학적인 패턴 형성 방법의 한계로 여겨지는 패턴 선폭의 사이즈가 20nm 이하인 패턴을 구현할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

[5]

- [6] 상기 DSA 공정은 블록공중합체의 무질서한 배향을 기존의 포토레지스트 패턴 공정과 접목하여 패턴의 배향성을 일정한 방향으로 향하게 함으로써 미세화된 반도체 패턴을 형성할 수 있는 방법이다. 즉, 상기 DSA 공정은 BCP의 배향을 위하여, BCP를 포토레지스트 패턴이 형성된 웨이퍼(wafer) 또는 ITO글라스 등의 박막에 코팅 및 가열하여 BCP 코팅막을 형성한 다음, 코팅된 박막을 BCP의 글라스전이온도(Tg) 이상의 온도로 가열하여 BCP가 재배열되게 함으로써 일정한 규칙성을 가지는 자가정렬 패턴을 얻을 수 있는 것이다.

- [7] 따라서, 현재 상기 BCP를 이용한 공정(DSA 공정)을 이용하여 패턴이 일정한 배열성을 갖게 하는 연구가 진행되고 있으며, 기존의 ArF, KrF 및 I-선(line) 포토레지스트 조성물, 특히, I-선 포토레지스트 조성물(I-선(365nm)을 광원으로 사용하는 포토레지스트 재료)을 이용하여 가이드 패턴을 형성한 후, 패턴과 패턴 사이의 스페이스(space) 부위에 BCP를 채우고 이를 가열하여 자가배열하도록 함으로써 미세패턴을 형성하는 것이, 신규한 노광 장비를 개발하거나 기존의 타 공정에 비하여, 소형화 및 집적화 된 반도체, LCD 등을 생산하는 원가를 효과적으로 낮출 수 있다.

- [8] 그러나, 상기 DSA 공정의 경우, BCP의 자가배열을 위하여 200 내지 250°C에서 높은 온도(BCP의 Tg 이상의 온도)에서 가열 공정이 진행되어야 하므로, 열적

안정성이 우수하지 못한 노블락 고분자를 포함하는 통상적인 I-선 포토레지스트 조성물을 이용한 가이드 패턴에는 DSA 공정을 적용하기 어려운 문제점이 있다.

[9]

[10] 또한, 통상적인 I-선 포토레지스트 조성물은, 광산발생제(photo acid generator: PAG) 등을 이용한 산화산 공정에 의하여 패턴이 형성되는 화학 증폭형 레지스트 조성물이 아닌, 일반적인 노블락 구조의 고분자와 감광성 화합물(photo active compound: PAC)의 반응에 의한 용해억제 작용을 이용하는 것으로서, 노광부위와 비노광부위의 컨트라스트(contrast) 차이(현상속도 차이)를 이용하여 패턴을 구현하는 것이다. 따라서, 통상적인 I-선 포토레지스트 조성물로부터 형성된 패턴은, 산화산막을 이용한 패턴의 미세화를 위한 추가적인 공정(산이 포함된 수용성 코팅 조성물의 도포, 가열 및 현상 공정)을 적용하지 못하는 단점이 있다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 따라서, 본 발명의 목적은, 열적 안정성이 우수하여, 포토레지스트 패턴 형성 후, 추가적인 가열 공정에서 흐름 현상(reflow)이 일어나지 않는 I-선 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

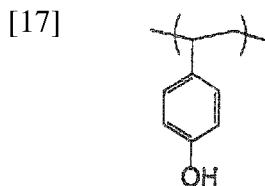
[13] 본 발명의 다른 목적은, 산화산막을 이용한 패턴의 미세화가 가능한 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있는 I-선 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

[14]

과제 해결 수단

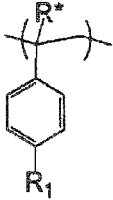
[15] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 1 내지 99몰%, 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 반복단위를 1 내지 99몰% 포함하는 고분자; 2개 이상의 디아조나프토퀴논(DNQ)기를 포함하는 감광성 화합물; 및 유기용매를 포함하는 I-선 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[16] [화학식 1]



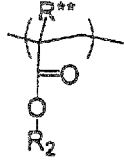
[18] [화학식 2]

[19]



[20] [화학식 3]

[21]



[22] 상기 화학식 2 및 3에서, R* 및 R**은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고, R₁은 수소 원자, 또는 산소 원자를 1 내지 4개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 3 내지 15의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소기이며, R₂는 산소 원자를 1 내지 4개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 30의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소기이다.

[23]

발명의 효과

[24] 본 발명에 따른 I-선(line) 포토레지스트 조성물은, 고온(200 내지 250°C)에서의 열적 안정성이 우수하고, 산화산막을 이용한 패턴의 미세화가 가능한 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있는 것으로서, 본 발명에 따른 I-선 포토레지스트 조성물을 이용하여 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성한 웨이퍼에 산이 포함된 수용성 고분자 층(산화산막)을 형성한 후, 가열을 통하여 산화산을 진행하고, 현상액을 이용하여 현상함으로써 1 μ m 이상의 해상도(선폭 사이즈)를 가지는 패턴을 0.2 μ m 선폭 사이즈를 가지는 패턴으로 미세화시킬 수 있다. 본 발명에 따른 I-선 포토레지스트 조성물은 기존의 일반적인 노블락 구조의 고분자가 아닌 보호기를 갖는 고분자를 포함함으로써, 이러한 산화산 공정이 가능한 것이며, 그 결과 장비의 한계 해상도 이상의 패턴을 형성할 수 있다.

[25] 또한, 상기 포토레지스트 조성물에 의해 형성된 패턴은 열적 안정성이 우수하므로, 열적 안정성 부족에서 기인한 흐름 현상(reflow)를 방지할 수 있고, DSA(directed self assembly) 공정을 사용하여 패턴 선폭의 사이즈가 20nm이하의 미세 패턴 형성 시, 경제적인 가이드 패턴으로도 사용 가능하다.

[26]

도면의 간단한 설명

[27] 도 1은 본 발명의 실시예 2-1에 따른 포토레지스트 패턴의 주사전자현미경 사진.

[28] 도 2는 본 발명의 실시예 3-1에 따른 포토레지스트 패턴의 주사전자현미경 사진.

[29] 도 3은 본 발명의 비교예 3에 따른 포토레지스트 패턴의 주사전자현미경 사진.

[30] 도 4는 본 발명의 실시예 4-1에 따른 포토레지스트 패턴(미세패턴)의 주사전자현미경 사진.

[31]

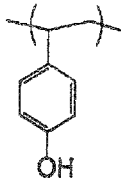
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[32] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[33] 본 발명에 따른 I-선(line) 포토레지스트 조성물은 I-선(365nm)을 광원으로 사용하여 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있는 것으로서, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 1 내지 99몰%, 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 반복단위를 1 내지 99몰% 포함하는 고분자, 2개 이상의 디아조나프토퀴논(diazonaphthoquinone: DNQ)기를 포함하는 감광성 화합물(photo active compound: PAC), 및 유기용매를 포함한다.

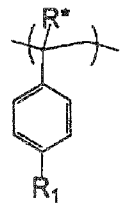
[34] [화학식 1]

[35]



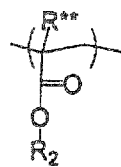
[36] [화학식 2]

[37]



[38] [화학식 3]

[39]



[40] 상기 화학식 2 및 3에서, R* 및 R**은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고, R₁은 수소 원자, 또는 산소 원자를 1 내지 4개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 3 내지 15, 바람직하게는 4 내지 10의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소기, 예를 들면, 1-(1-에톡시-에톡시)기, 1-(1-테트라부틸옥시-에톡시)기, 1-(1-사이클로헥실옥시-에톡시)기, 테트라부톡시기, 카보닉 에시드 테트라부틸 에스테르기, 카보닉 에시드 1,1-디메틸-프로필 에스테르기 등이며, R₂는 산소 원자를 1 내지 4개, 바람직하게는 1 내지 2개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 15의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소기, 예를 들면, 메틸기, 메톡시기, 에틸기, 에톡시기, 노말프로필기, 아이소프로필기,

노말부틸기, 아이소부틸기, 테트라부틸기, 노말펜틸기, 아이소펜틸기, 2-메틸부틸기, 노말헥실기, 아이소헥실기, 2,3-디메틸-2부틸기, 사이클로헥실기, 노말헵탄기, 노보넨기, 7-옥사-비사이클로[2.2.1]헵탄기, 노말옥탄기, 노말데칸기, 아다만탄기, 옥타하이드로-4,7-메타노-인덴기, 디노보넨기, 디하이드로-푸란-2-온기, 테트라하이드로-피란-2-온기, 옥세판-2-온기, 4-옥사-트리사이클로[4.2.1.0^{3,7}]노난-5-온기, 4,8-디옥사-트리사이클로[4.2.1.0^{3,7}]노난-5-온기, 5-옥사-트리사이클로[5.2.1.0^{3,8}]데칸-4-온기, 5,9-디옥사-트리사이클로[5.2.1.0^{3,8}]데칸-4-온기, 메틸-사이클로펜탄기, 에틸-사이클로펜탄기, 아이소프로필-사이클로펜탄기, 메틸-사이클로헥산기, 에틸-사이클로헥산기, 아이소프로필-사이클로헥산기, 2-메틸-아다만탄기, 2-에틸-아다만탄기, 2-아이소프로필-아다만탄기, 메탄-메톡시기, 메탄-테트라부톡시기, 메탄-사이클로헥실기 등이다.

[41]

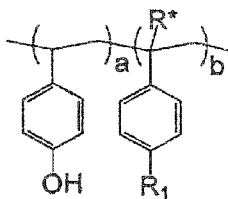
[42]

본 발명에 사용되는 고분자는, 분자 내에 산에 의해 탈보호되는 보호기(Protection group)를 포함하는 것으로서, 상기 감광성 화합물(PAC)과 고분자의 하이드록시와의 디아조커플링반응에 의한 레지스트막의 용해도를 저하시키며, 광원을 이용하여 디아조커플링 분해반응을 이용한 패터닝 형성과 열산발생제(TAG), 광산발생제(PAG) 등의 산촉매에 의하여 아세탈 또는 어닐링 타입의 보호기의 탈보호 반응 즉, 화학적인 산 증폭반응이 가능한 것이다. 상기 고분자의 대표적인 예로는, 하기 화학식 1a 내지 1d로 표시되는 고분자를 예시할 수 있다.

[43]

[화학식 1a]

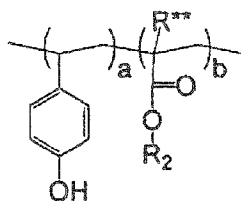
[44]



[45]

[화학식 1b]

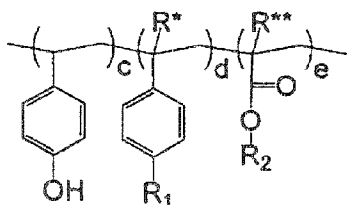
[46]



[47]

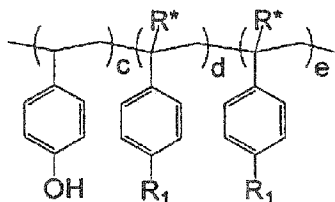
[화학식 1c]

[48]



[49] [화학식 1d]

[50]



[51] 상기 화학식 1a 내지 1d에서, R*, R**, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 상기 화학식 2 내지 3에서 정의한 바와 같고, a, b, c, d 및 e는 고분자를 구성하는 반복단위의 몰%로서, a는 1 내지 99몰%, 바람직하게는 10 내지 90몰%, 더욱 바람직하게는 60 내지 90몰%, 가장 바람직하게는 75 내지 85몰%이고, b는 1 내지 99몰%, 바람직하게는 10 내지 90몰%, 더욱 바람직하게는 10 내지 40몰%, 가장 바람직하게는 15 내지 25몰%이고, c는 1 내지 98몰%, 바람직하게는 5 내지 90몰%, 더욱 바람직하게는 60 내지 90몰%, 가장 바람직하게는 75 내지 85몰%이고, d 및 e는 각각 독립적으로 1 내지 98몰%, 바람직하게는 5 내지 90몰%, 더욱 바람직하게는 5 내지 35몰%, 가장 바람직하게는 7.5 내지 17.5몰%이다.

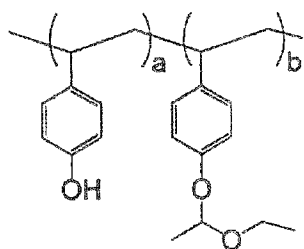
[52] 상기 고분자에서, 화학식 1로 표시되는 반복단위(a 및 c 반복단위)의 몰%가 너무 낮을 경우(또는, 화학식 2 및 3으로 표시되는 반복단위(b, d 및 e 반복단위)의 몰%가 너무 높을 경우), I-선(line) 노광 후 현상과정에서 고분자의 용해속도가 충분하지 못해 패턴의 형성이 어려워질 우려가 있고, 화학식 1로 표시되는 반복단위의 몰%가 너무 높으면(또는, 화학식 2 및 3으로 표시되는 반복단위의 몰%가 너무 낮으면), 패턴 미세화 공정에서 패턴의 트리밍(trimming) 정도가 낮을 우려가 있다.

[53]

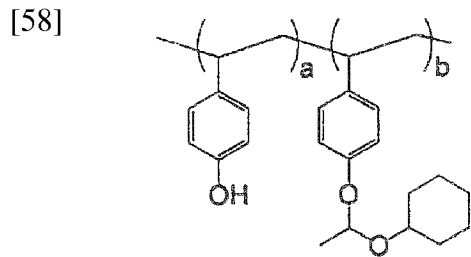
[54] 상기 화학식 1a 내지 1d로 표시되는 고분자의 대표적인 예로는, 하기 화학식 2a 내지 2f로 고분자를 예시할 수 있다.

[55] [화학식 2a]

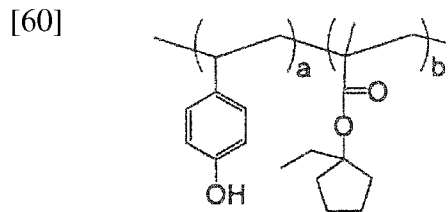
[56]



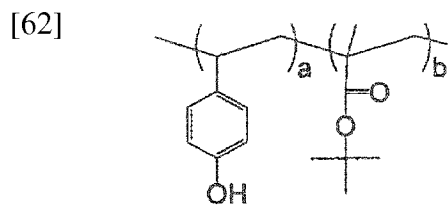
[57] [화학식 2b]



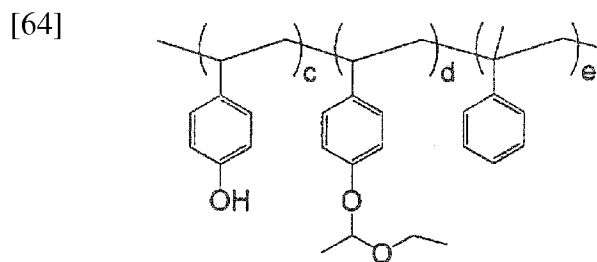
[59] [화학식 2c]



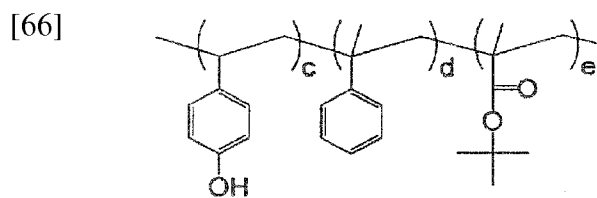
[61] [화학식 2d]



[63] [화학식 2e]



[65] [화학식 2f]



[67] 상기 화학식 2a 내지 2f에서, a, b, c, d 및 e는 상기 화학식 1a 내지 1d에서 정의한 바와 같다.

[68]

[69] 상기 고분자의 함량은, 전체 I-선(line) 포토레지스트 조성물에 대하여, 5 내지 50중량%, 바람직하게는 10 내지 30중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 25중량%이다. 상기 고분자 함량이 5중량% 미만이면, 목표로 하는 두께의 코팅막 형성이 어려워질 우려가 있고, 50중량%를 초과하면, 코팅막 형성 시 코팅막의

균일도가 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 고분자의 중량평균분자량(Mw)은 2,000 내지 50,000, 바람직하게는 4,000 내지 10,000이다. 상기 고분자의 중량평균분자량이 2,000 미만이면, 균일한 코팅막의 형성이 어렵고, 열적인 안정성이 떨어질 우려가 있고, 50,000을 초과하면, 현상과정에서 고분자의 용해도가 낮아 현상시간이 길어질 우려가 있다.

[70]

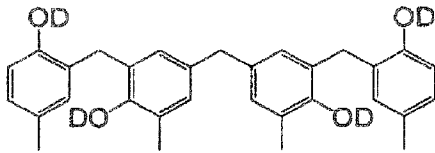
[71] 본 발명에 사용되는 감광성 화합물(photo active compound: PAC)은 화합물에 2개 이상, 바람직하게는 2 내지 8개의 디아조나프토퀴논(diazonaphthoquinone: DNQ)기를 포함하는 것으로서, 감광성 화합물의 DNQ기는 고분자의 히드록시기(-OH)와 아조 커플링 반응을 일으키며, I-선(365nm) 광원으로 노광 시, DNQ가 재배열되어, 노광 부분과 비노광 부분의 용해도가 차이 나도록 한다. 또한, 상기 감광성 화합물은 DNQ가 가교제의 역할을 하므로, 패턴의 열적 안정성이 증가된다.

[72] 상기 감광성 화합물의 대표적인 예로는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물, 하기 화학식 5로 표시되는 화합물, 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다.

[73]

[74] [화학식 4]

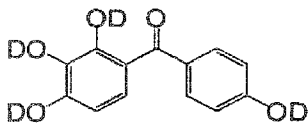
[75]



[76]

[화학식 5]

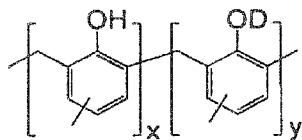
[77]



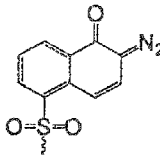
[78]

[화학식 6]

[79]

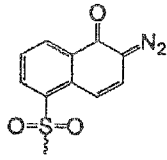


[80]

[81] 상기 화학식 4 내지 6에서, D는 수소 원자 또는  (여기서, ~~~는

연결부(connecting bond)를 나타낸다)이며, x 및 y는 상기 감광성 화합물을 구성하는 반복단위의 몰%로서, 각각 독립적으로, 20 내지 80몰%, 바람직하게는 40 내지 60몰%이다.

- [82] 여기서 상기 D의 2개 이상이 (여기서, $\sim\sim$ 는 연결부(connecting



bond)를 나타낸다)인 것이 바람직하다. 또한, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물의 중량평균분자량(Mw)은 예를 들면, 1,000 내지 20,000, 바람직하게는 1,100 내지 10,000, 더욱 바람직하게는 1,200 내지 4,800이다.

- [83] 상기 감광성 화합물의 함량은, 전체 I-선(line) 포토레지스트 조성물에 대하여, 10 내지 35중량%, 바람직하게는 15 내지 30중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 25중량%이다. 상기 감광성 화합물 함량이 10중량% 미만이면, 아조 커플링의 수가 적어 비노광 부위 레지스트막이 현상액에 과다하게 녹거나, 열적인 안정성이 떨어질 우려가 있고, 35중량%를 초과하면, 아조 커플링의 양이 과다하여 열적인 안정성은 우수하나, 산화산 공정에서 패턴의 미세화를 수행하지 못할 우려가 있다.

[84]

- [85] 본 발명에 사용되는 유기용매로는 통상적인 포토레지스트 조성물에 사용되는 유기용매를 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, n-부틸아세테이트(nBA), 에틸락테이트(EL), 감마-부티로락톤(GBL), 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.

- [86] 상기 유기용매의 함량은 전체 I-선(line) 포토레지스트 조성물에 대하여, 상기 고분자 및 감광성 화합물을 제외한 나머지이다.

[87]

- [88] 본 발명에 따른 I-선(line) 포토레지스트 조성물은, 필요에 따라, 가교첨가제, 계면활성제 등의 첨가제를 더욱 포함할 수 있다.

- [89] 본 발명에 사용되는 가교첨가제는 패턴 형성 시, 패턴의 열적 안정성을 향상시킬 수 있는 것으로서, 예를 들면, 1,4-디하이드록시벤젠, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 비스페놀 A, 9,9'-디하이드록시플러렌, 이들의 혼합물 등의 분자 내 1개 이상의 벤젠 구조를 포함하며, 2개 이상의 하이드록시기가 치환된 화합물을 사용할 수 있다. 상기 가교첨가제 사용 시, 상기 가교첨가제의 함량은 전체 I-선(line) 포토레지스트 조성물 100중량부에 대하여, 1 내지 15중량부, 바람직하게는 3 내지 10중량부, 더욱 바람직하게는 5 내지 8중량부이다. 상기 가교제 함량이 1중량부 미만이면, 열적인 안정성에 변화가 없고, 15중량부를 초과하면, 코팅막 형성 시 균일한 코팅막의 형성이 어려워질 우려가 있다.

[90]

- [91] 본 발명에 사용되는 계면활성제는 상기 I-선 포토레지스트 조성물의 코팅성을

증가시키기 위한 것으로서, 통상의 계면활성제를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제 또는 양쪽성 계면활성제를 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 계면활성제의 구체적인 예로는 알킬벤젠술폰산염계 계면활성제, 고급아민할로겐화물, 제사암모늄염계 계면활성제, 알킬피리디늄염계 계면활성제, 아미노산계 계면활성제, 술폰이미드계 계면활성제 등을 예시할 수 있다. 상기 계면활성제 사용 시, 상기 계면활성제의 함량은, 전체 I-선 포토레지스트 조성물 100중량부에 대하여, 0.01 내지 5중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1중량부이다. 상기 계면활성제의 함량이 전체 I-선(line) 포토레지스트 조성물 100중량부에 대하여, 0.01중량부 미만이면, 포토레지스트막의 균일성이 저하될 우려가 있으며, 5중량부를 초과하면, 포토레지스트막 형성 시 계면활성제에 의해 발생된 거품에 의하여 막질이 불량해지거나, 포토레지스트 패턴을 형성하는 과정(현상 과정)에서 과량의 계면활성제에 의한 포토레지스트 패턴에 손실이 발생될 우려가 있다.

[92]

[93] 본 발명에 따른 I-선 포토레지스트 조성물은 통상적인 I-선 포토레지스트 조성물과 같이, 감광성 화합물(PAC)에 의한 레지스트 컨트라스트(contrast) 차이(현상속도 차이)를 이용하여 패턴을 형성할 수 있으며, 고분자에 보호기가 도입되어 있으므로, 산촉매를 이용한 보호기의 탈보호 작용을 이용하여, 레지스트의 용해도 차이를 더욱 부여하고 패턴을 형성할 수도 있다. 또한, 통상의 I-선 포토레지스트 조성물과는 달리, 추가적인 장비의 도입 없이도, 형성된 패턴에 산화산 과정을 수행할 수 있으므로, 예를 들면, 1 μm 선폭 사이즈를 갖는 패턴을 0.2 μm 선폭 사이즈를 갖는 패턴으로 축소(미세화)할 수 있다.

[94]

[95] 본 발명에 따른 포토레지스트 미세패턴 형성 방법으로는, 통상적인 I-선 포토레지스트 조성물을 사용한 패턴 형성 방법, 즉, 감광성 물질(PAC)에 의한 레지스트의 컨트라스트(contrast) 차이를 사용하여, 1차 패턴을 형성한 후, 그 위에 산화산막(산화산층) 형성용 조성물을 코팅하여, 산화산막을 형성하고, 이를 가열 및 현상하는 산화산 과정을 수행하여, 패턴을 미세화는 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 산화산 과정을 통한 포토레지스트 미세패턴 형성 방법은, (a) 피식각층이 형성된 반도체 기판 상에 본 발명의 I-선(line) 포토레지스트 조성물을 도포하고, 가열(소프트 베이킹(soft bake))하여 포토레지스트막을 형성하는 단계, (b) 상기 포토레지스트막을 소정의 포토마스크 및 I-선 노광기로 노광 및 노광 후 가열(post exposure bake: PEB)하는 단계, (c) 상기 노광 및 노광 후 가열된 포토레지스트 막을 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계, (d) 상기 포토레지스트 패턴 위에 산화산막 형성용 조성물을 코팅하여 산화산막을 형성하는 단계, 및 (e) 상기 산화산막이 형성된 포토레지스트 패턴을 가열 및 현상하여, 패턴의 선폭을 축소시키는 단계를 포함할 수 있다.

[96]

- [97] 상기 포토레지스트 미세패턴 형성 방법에서, 상기 가열(소프트 베이킹(soft bake) 온도는 예를 들면, 80 내지 130°C, 바람직하게는 100 내지 110°C이고, 노광 후 가열(post exposure bake: PEB) 온도는 예를 들면, 80 내지 130°C, 바람직하게는 100 내지 120°C이며, 현상액으로는 2.38중량% 테트라메틸암모늄하이드로사이드(TMAH) 수용액, 테트라부틸암모늄하이드로사이드(TBAH) 수용액 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 산화산막 형성용 조성물로는 통상적인 산화산막 형성용 조성물, 예를 들면, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐피롤리돈-코-이미다졸, 폴리비닐피롤리돈-코-카프로락탐, 폴리아크릴릭 애시드 등의 고분자와 파라톨루엔설포닉산, 트리플로오로메탄설포닉산, 노나플로오로부탄설포닉산 등의 산과, 트리에틸아민, 트리옥틸아민 등의 염기성 화합물을 포함하는 산화산막 형성용 조성물을 사용할 수 있으며, 제품화된 산화산막 형성용 조성물(산화산 물질)을 사용할 수 있다. 산화산막 형성 후, 가열 온도는 90 내지 180°C, 바람직하게는 100 내지 150°C이고, 가열 시간은 50 내지 180초, 바람직하게는 60 내지 90초이며, 현상액으로는 2.38중량% 테트라메틸암모늄하이드로사이드(TMAH) 수용액, 테트라부틸암모늄하이드로사이드(TBAH) 수용액 등을 사용할 수 있다.

[98]

- [99] 본 발명에 따른 I-선 포토레지스트 조성물에 의해 형성된 포토레지스트 패턴은, 통상적인 I-선 레지스트 조성물에 의해 형성된 포토레지스트 패턴에 비하여 높은 열적 안정성을 가진다. 이러한 열적 안정성은 본 발명의 포토레지스트 조성물이 2개 이상의 디아조나프토퀴논(DNQ)기를 포함하는 감광성 화합물(PAC)를 포함하여, 패턴 형성 시, 상기 감광성 화합물의 디아조나프토퀴논기가 고분자의 서로 다른 위치에 존재하는 하이드록시기와 아조커플링 반응을 일으켜 일종의 가교제 역할을 하기 때문에 얻어지는 것이다.

[100]

- [101] 일반적인 DSA(directed self assembly) 공정은, (i) 실리콘 웨이퍼 위에 폴리스타이렌-코-메타메틸아크릴에시드의 뉴트럴 레이어(neutral layer)를 도포하여, 자가정렬유도를 위한 자가정렬유도층을 형성하는 단계, (ii) 상기 자가정렬유도층이 형성된 웨이퍼 위에 포토레지스트막을 형성하는 단계, (iii) 상기 포토레지스트막을 노광 및 현상하여 가이드 패턴(1차 패턴)을 형성하는 단계, (iv) 상기 가이드 패턴이 형성된 웨이퍼에 블록공중합체(BCP)을 톨루엔에 녹인 용액을 코팅하여 BCP 코팅막을 형성하는 단계, 및 (v) 상기 BCP 코팅막이 형성된 웨이퍼를 BCP의 글라스전이온도(Tg) 이상의 온도(예를 들면, 240°C)로 1시간 이상 가열하여, 방향성을 갖는 자가정렬 패턴을 얻는 단계를 포함한다. 상기 (v) 단계에서, 가이드 패턴 표면의 극성으로 인하여, BCP의 극성 부위가 가이드 패턴의 표면에 위치하게 되고, 극성이 낮은 부위가 가이드 패턴 표면과 먼 쪽에 위치하게 되어, BCP의 자가정렬이 이루어진다.

[102]

[103] 상기 DSA 공정에서, 상기 가이드 패턴에 흐름 현상(reflow)이 발생할 경우, 가이드 패턴과 웨이퍼의 각도가 수직을 이루지 못하게 되며, 이로 인해 자가정렬되는 패턴의 각도가 웨이퍼에 수직으로 형성되지 못하게 된다. 따라서, 상기 DSA 공정을 사용하여 미세패턴을 형성하기 위해서는, 열적 안정성이 우수하여 흐름 현상이 발생하지 않는 가이드 패턴을 형성할 수 있어야 한다. 통상적인 I-선 포토레지스트 조성물에 의해 형성된 패턴의 경우, 열적 안정성이 떨어져 가이드 패턴으로 적합하지 않지만, 본 발명에 따른 I-선 포토레지스트 조성물에 의해 형성된 포토레지스트 패턴의 경우, 열적 안정성이 우수하여, 고온(예를 들어 200 내지 250°C)에서도 흐름 현상이 발생하지 않으므로, 가이드 패턴으로서 적합하다. 또한, 상기 산화산 공정을 이용한 패턴의 미세화가 가능하기 때문에, 직접도가 높은 DSA 공정의 가이드 패턴 형성용 조성물로서 유용하다.

[104]

[105] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[106]

[107] [제조예 1] 화학식 2a로 표시되는 고분자의 제조

[108] 질소 환류된 500mL 반응기에 아세트에시드 4-비닐-페닐 에스테르(acetic acid 4-vinyl-phenyl ester) 30.4g(0.19mol), 1-(1-에톡시-에톡시)-4-비닐-벤젠(1-(1-ethoxy-ethoxy)-4-vinyl-benzene) 12.0g(0.06mol) 및 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 2.05g를 넣고, 반응물을 메탄올 200g에 용해시킨 후, 80°C에서 24시간 동안 중합시켰다. 중합반응이 완결된 후, 과량의 헵탄에 상기 반응물을 천천히 적가하면서 침전시킨 다음, 드라이 오븐을 이용하여 건조한 후, 다시 메탄올로 용해시켰다. 용해된 반응물에 28% 암모니아수 12.5g을 넣고 반응기의 온도를 50°C로 올려준 후, 12시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 탈이온수에 천천히 적가하여 고분자를 침전시킨 다음, 드라이 오븐을 이용하여 50°C의 온도에서 24시간 건조시켜 상기 화학식 2a로 표시되는 고분자(a: 75몰%, b: 25몰%)를 29.7g 얻었다(수율: 86%). GPC(Gel permeation chromatography)를 이용하여 합성된 고분자의 중량평균분자량(Mw) 및 다분산도(PD: Polydispersity)를 분석하였다(Mw=12,030, PD=1.85).

[109]

[110] [제조예 2] 화학식 2b로 표시되는 고분자의 제조

[111] 상기 1-(1-에톡시-에톡시)-4-비닐-벤젠(1-(1-ethoxy-ethoxy)-4-vinyl-benzene) 12.0g(0.06mol) 대신에, 1-(1-사이클로헥실옥시-에톡시)-비닐-벤젠(1-(1-cyclohexyloxy-ethoxy)-vinyl-benzene) 15.4g(0.06mol)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로

상기 화학식 2b로 표시되는 고분자(a: 75몰%, b: 25몰%) 30.7g을 얻었다(수율: 81%, Mw=10,010, PD=1.82).

[112]

[113] [제조예 3] 화학식 2c로 표시되는 고분자의 제조

[114] 상기 아세트에시드 4-비닐-페닐 에스테르(acetic acid 4-vinyl-phenyl ester)

30.4g(0.19mol) 및

1-(1-에톡시-에톡시)-4-비닐-벤젠(1-(1-ethoxy-ethoxy)-4-vinyl-benzene)

12.0g(0.06mol) 대신에, 아세트에시드 4-비닐-페닐 에스테르(acetic acid

4-vinyl-phenyl ester) 32.4g(0.2mol) 및 2-메틸-아크릴릭에시드

1-에틸-사이클로펜틸 에스테르(2-methyl-acrylic acid 1-ethyl-cyclopentyl ester)

9.1g(0.05mol)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 상기

화학식 2c로 표시되는 고분자(a: 80몰%, b: 20몰%) 24.9g을 얻었다(수율: 75%,

Mw=12,610, PD=1.90).

[115]

[116] [제조예 4] 화학식 2d로 표시되는 고분자의 제조

[117] 상기 2-메틸-아크릴릭에시드 1-에틸-사이클로펜틸 에스테르(2-methyl- acrylic

acid 1-ethyl-cyclopentyl ester) 9.1g(0.05mol) 대신에, 2-메틸-아크릴릭 에시드

테트라부틸 에스테르(2-methyl-acrylic acid tetrabutyl ester) 7.1g(0.05mol)을 사용한

것을 제외하고는, 상기 제조예 3과 동일한 방법으로 상기 화학식 2d로 표시되는

고분자(a: 80몰%, b: 20몰%) 25.2g을 얻었다(수율: 81%, Mw=10,620, PD=1.75).

[118]

[119] [제조예 5] 화학식 2e로 표시되는 고분자의 제조

[120] 상기 1-(1-에톡시-에톡시)-4-비닐-벤젠(1-(1-ethoxy-ethoxy)-4-vinyl-benzene)

12.0g(0.06mol) 대신에,

1-(1-에톡시-에톡시)-4-비닐-벤젠(1-(1-ethoxy-ethoxy)-4-vinyl-benzene) 6g(0.03mol)

및 알파메틸-스타이렌(alphamethyl-styrene) 3.0g(0.03mol)을 사용한 것을

제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 상기 화학식 2e로 표시되는

고분자(c: 75몰%, d 및 e: 12.5몰%) 28.0g을 얻었다(수율: 88%, Mw=11,920,

PD=1.88).

[121]

[122] [제조예 6] 화학식 2f로 표시되는 고분자의 제조

[123] 상기 1-(1-에톡시-에톡시)-4-비닐-벤젠(1-(1-ethoxy-ethoxy)-4-vinyl-benzene)

6g(0.03mol) 대신에, 2-메틸-아크릴릭 에시드 테트라부틸

에스테르(2-methyl-acrylic acid tetrabutyl ester) 4.3g(0.03mol)을 사용한 것을

제외하고는, 상기 제조예 5와 동일한 방법으로 상기 화학식 2f로 표시되는

고분자(c: 75몰%, d 및 e: 12.5몰%) 28.1g을 얻었다(수율: 92%, Mw=12,720,

PD=1.83).

[124]

[125] [실시에 1-1 내지 1-10 및 비교예 1] 포토레지스트 조성물의 제조

[126] 하기 표 1의 구성에 따라, 화학식 2a 내지 2f로 표시되는 고분자(제조예 1 내지 6) 또는 노블락 수지(분자량(Mw)= 4,600), 화학식 4 내지 6의 감광성 화합물(하기 표 1에서, 화학식 번호 옆 괄호 안에 감광성 화합물에 포함되는 DNQ기의 수를 표시하였음), 및 계면활성제(제품명: FC4430, 제조사: 3M)을 용매(프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME))에 완전히 용해시킨 후, 0.2 μ m의 디스크 필터로 여과하여 네가티브 톤 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물을 제조하였다.

[127] 표 1

[Table 1]

	고분자		감광성 물질		계면활성제		유기용매	
	제조예	사용량	화학식	사용량	화합물	사용량	PGMEA	PGME
실시에1-1	1	7.5g	4(4)	2.5g	FC 4430	0.1g	40g	-
실시에1-2	2	7.5g	4(4)	2.5g	FC 4430	0.1g	40g	-
실시에1-3	3	7.5g	4(4)	2.5g	FC 4430	0.1g	40g	-
실시에1-4	4	7.5g	4(4)	2.5g	FC 4430	0.1g	40g	-
실시에1-5	5	7.5g	4(4)	2.5g	FC 4430	0.1g	40g	-
실시에1-6	6	7.5g	4(4)	2.5g	FC 4430	0.1g	40g	-
실시에1-7	1	7.5g	5(4)	2.6g	FC 4430	0.1g	40g	-
실시에1-8	1	7.5g	6(4)	2.7g	FC 4430	0.1g	40g	-
실시에1-9	1	7.5g	5(2)	2.8g	FC 4430	0.1g	40g	-
실시에1-10	1	7.5g	6(8)	2.9g	FC 4430	0.1g	25g	15g
비교예1	노블락	7.5g	4(4)	2.5g	FC 4430	0.1g	40g	-

[128]

[129] [실시에 2-1 내지 2-10 및 비교예 2] 반도체 소자의 패턴 형성 및 평가

[130] 상기 실시에 1-1 내지 1-10 및 비교예 1에서 제조한 포토레지스트 조성물을 1 μ m의 두께로 웨이퍼(wafer) 상부에 스핀 코팅한 후, 100 $^{\circ}$ C의 오븐 또는 열판에서 90초 동안 소프트 열처리(soft bake)하여 포토레지스트 막을 형성하였다. 상기 포토레지스트막이 형성된 웨이퍼를 개구수가 0.57인 I-선(line) 노광기(장치명: NSR-2205, 제조사: 니콘)를 이용하여 노광한 후, 110 $^{\circ}$ C의 오븐 또는 열판에서 90초 동안 노광 후 가열(PEB)한 다음, 2.38중량%

테트라메틸암모늄하이드로사이드(TMAH) 수용액에 120초 동안 침지시켜 현상함으로써, 1 μ m의 패턴 선폭 사이스를 가지는 라인 앤드 스페이스 패턴(line and space pattern)을 형성하였다. 형성된 패턴의 선폭을 CD-SEM(장치명: S-8820, 제조사: 히타치)으로 측정하여, 하기 표 2에 나타내었다. 또한, 도 1에 상기 실시에 2-1에 따른 포토레지스트 패턴의 주사전자현미경 사진을 나타내었다.

[131] 표 2

[Table 2]

	노광량(msec)	선폭 크기(μm)
실시예 2-1	180	0.998
실시예 2-2	200	0.983
실시예 2-3	220	1.024
실시예 2-4	210	1.011
실시예 2-5	200	1.003
실시예 2-6	250	0.991
실시예 2-7	260	0.989
실시예 2-8	280	0.993
실시예 2-9	120	1.031
실시예 2-10	320	0.980
비교예 2	180	1.020

[132]

[133] [실시예 3-1 내지 3-10 및 비교예 3] 반도체 소자의 패턴 형성 및 평가

[134] 상기 실시예 2-1 내지 2-10 및 비교예 2에서 형성된 포토레지스트 패턴의 열적 안정성(패턴의 선폭 변화량(ΔCD))이 적을수록 열적 안정성이 우수)을 평가하기 위하여, 상기 실시예 2-1 내지 2-10 및 비교예 2의 패턴이 형성된 웨이퍼를 240°C의 오븐 또는 열판에서 60초 동안 열처리(가열)한 후, 열처리된 패턴의 선폭을 주사전자현미경(CD-SEM, 장치명: S-8820, 제조사: 히타치)으로 측정하여, 하기 표 3에 나타내었다. 또한, 도 2 및 3에 상기 실시예 3-1 및 비교예 3에 따른 포토레지스트 패턴의 주사전자현미경 사진을 나타내었다.

[135] 표 3

[Table 3]

	고온 열처리 전 선폭 크기(μm)	고온 열처리 후 선폭 크기(μm)	선폭 변화량 ($\Delta\text{CD}(\mu\text{m})$)
실시예 3-1	0.998	1.01	0.012
실시예 3-2	0.983	1.001	0.018
실시예 3-3	1.024	1.044	0.02
실시예 3-4	1.011	1.023	0.012
실시예 3-5	1.003	1.021	0.018
실시예 3-6	0.991	0.998	0.007
실시예 3-7	0.989	0.999	0.01
실시예 3-8	0.993	1.02	0.027
실시예 3-9	1.031	1.034	0.003
실시예 3-10	0.98	1.006	0.026
비교예 3	1.02	-	1.02

[136]

[137] [실시예 4-1 내지 4-10 및 비교예 4] 반도체 소자의 미세패턴 형성 및 평가

[138] 상기 실시예 2-1 내지 2-10 및 비교예 2에서 형성된 포토레지스트 패턴이 형성된 웨이퍼에 산화산 물질(제품명: C-060, 제조사: 동진세미켄)을 도포하고, 130°C의 오븐 또는 열판에서 60초 동안 가열(열처리)한 다음, 2.38중량% 테트라메틸암모늄하이드로사이드(TMAH) 수용액에 60초 동안 침지시켜 현상함으로써, 패턴의 선폭이 축소된 미세패턴을 형성하였다. 형성된 미세패턴의 선폭을 CD-SEM(장치명: S-8820, 제조사: 히타치)으로 측정하여, 하기 표 4에 나타내었다. 또한, 도 4에 상기 실시예 4-1에 따른 포토레지스트 패턴(미세패턴)의 주사전자현미경 사진을 나타내었다.

[139] 표 4

[Table 4]

	패턴 축소 전 선폭 사이즈 (μm)	패턴 축소 후 선폭 사이즈 (μm)	선폭 변화량 ($\Delta\text{CD}(\mu\text{m})$)
실시예 4-1	0.998	0.426	0.572
실시예 4-2	0.983	0.443	0.54
실시예 4-3	1.024	0.462	0.562
실시예 4-4	1.011	0.455	0.556
실시예 4-5	1.003	0.458	0.545
실시예 4-6	0.991	0.492	0.499
실시예 4-7	0.989	0.521	0.468
실시예 4-8	0.993	0.569	0.424
실시예 4-9	1.031	0.368	0.663
실시예 4-10	0.98	0.785	0.195
비교예 4	1.02	0.989	0.031

[140]

[141] 상기 결과로부터, 본 발명에 따른 I-선(line) 포토레지스트 조성물은, 2개 이상의 디아조나프토퀴논(DNQ)기를 포함하는 감광성 화합물을 포함함으로써, 기존의 I-선 포토레지스트 조성물(비교예)에 비하여 열적 안정성이 우수하며(실시예 3-1 내지 3-10), 탈보호기를 포함하는 고분자를 포함함으로써, 산 확산막을 이용한 패턴의 미세화를 효과적으로 수행(실시예 4-1 내지 4-10)할 수 있음을 알 수 있다.

청구범위

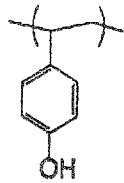
[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 1 내지 99몰%, 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 반복단위를 1 내지 99몰% 포함하는 고분자;

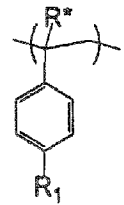
2개 이상의 디아조나프토퀸(DNQ)기를 포함하는 감광성 화합물; 및

유기용매를 포함하는 I-선 포토레지스트 조성물.

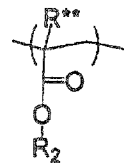
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]

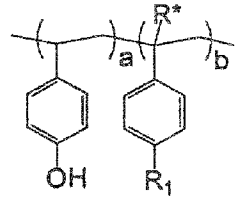


상기 화학식 2 및 3에서, R* 및 R**은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고, R₁은 수소 원자, 또는 산소 원자를 1 내지 4개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 3 내지 15의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소기이며, R₂는 산소 원자를 1 내지 4개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 30의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소기이다.

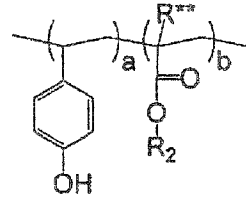
[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 고분자는 하기 화학식 1a 내지 1d로 표시되는 고분자로 이루어진 균으로부터 선택되는 것인, I-선 포토레지스트 조성물.

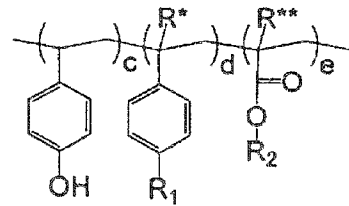
[화학식 1a]



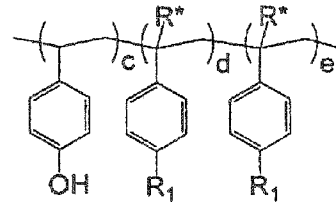
[화학식 1b]



[화학식 1c]



[화학식 1d]

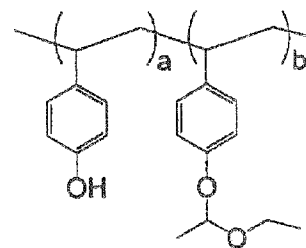


상기 화학식 1a 내지 1d에서, R*, R**, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 상기 화학식 2 내지 3에서 정의한 바와 같고, a, b, c, d 및 e는 고분자를 구성하는 반복단위의 몰%로서, a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 99몰%이고, c, d 및 e는 각각 독립적으로 1 내지 98몰%이다.

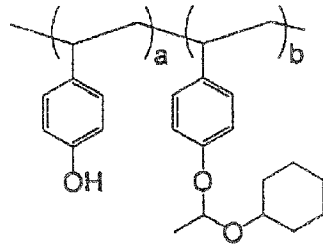
[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 고분자는 하기 화학식 2a 내지 2f로 표시되는 고분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, I-선 포토레지스트 조성물.

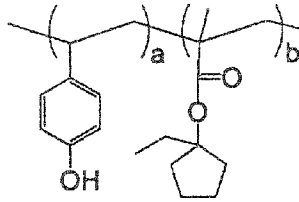
[화학식 2a]



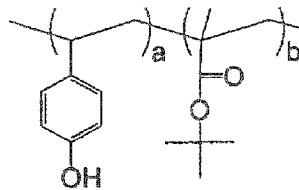
[화학식 2b]



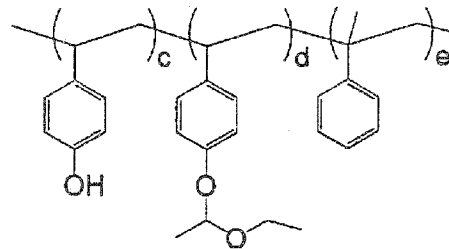
[화학식 2c]



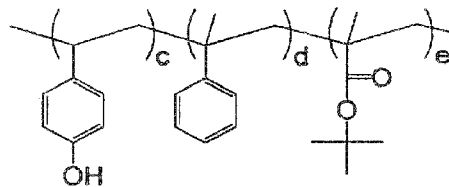
[화학식 2d]



[화학식 2e]



[화학식 2f]

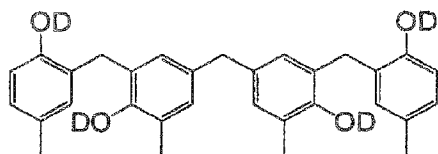


상기 화학식 2a 내지 2f에서, a, b, c, d 및 e는 고분자를 구성하는 반복단위의 몰%로서, a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 99몰%이고, c, d 및 e는 각각 독립적으로 1 내지 98몰%이다.

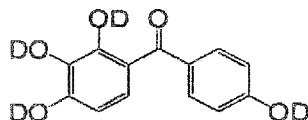
[청구항 4]

제1항에 있어서, 상기 감광성 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물, 하기 화학식 5로 표시되는 화합물, 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, I-선 포토레지스트 조성물.

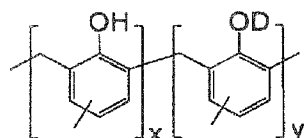
[화학식 4]



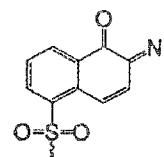
[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 4 내지 6에서, D는 수소 원자 또는



(여기서, \sim 는 연결부(connecting bond)를 나타낸다)이며, x 및 y는 상기 감광성 화합물을 구성하는 반복단위의 몰%로서, 각각 독립적으로, 20 내지 80몰%이다.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 유기용매는 n-부틸 아세테이트, 에틸 락테이트, 감마-부티로락톤, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, I-선 포토레지스트 조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서, 전체 I-선 포토레지스트 조성물에 대하여, 상기 고분자의 함량은 5 내지 50중량%이고, 상기 감광성 화합물의 함량은 10 내지 35중량%이며, 나머지는 상기 유기용매인 것인 I-선 포토레지스트 조성물.

[청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 I-선 포토레지스트 조성물은 가교첨가제, 계면활성제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제를 더욱 포함하며, 상기 첨가물 포함 시, 상기 가교첨가제의 함량은 전체 I-선 포토레지스트 조성물 100중량부에 대하여, 1 내지 15중량부이고, 상기 계면활성제의 함량은 전체 I-선 포토레지스트 조성물 100중량부에 대하여, 0.01 내지 5중량부인 것인, I-선 포토레지스트 조성물.

[청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 가교첨가제는 1,4-디하이드록시벤젠, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 비스페놀 A, 9,9'-디하이드록시플러렌

[청구항 9]

및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 것인, I-선 포토레지스트 조성물.

피식각층이 형성된 반도체 기판 상에, 청구항 1 내지 8에 따른 I-선(line) 포토레지스트 조성물을 도포하고, 가열하여 포토레지스트막을 형성하는 단계;

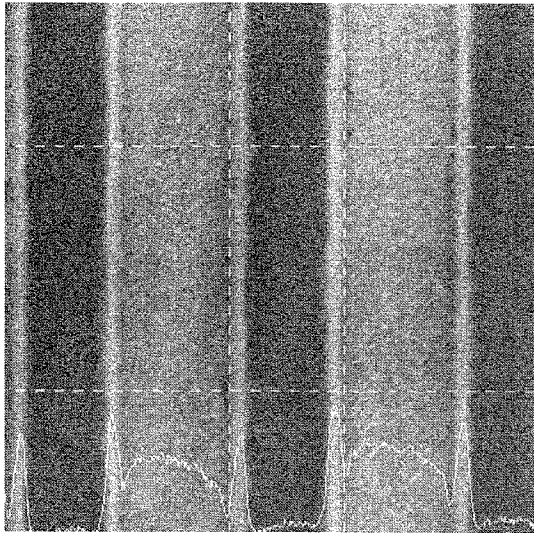
상기 포토레지스트막을 소정의 포토마스크 및 I-선 노광기로 노광 및 노광 후 가열하는 단계;

상기 노광 및 노광 후 가열된 포토레지스트 막을 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;

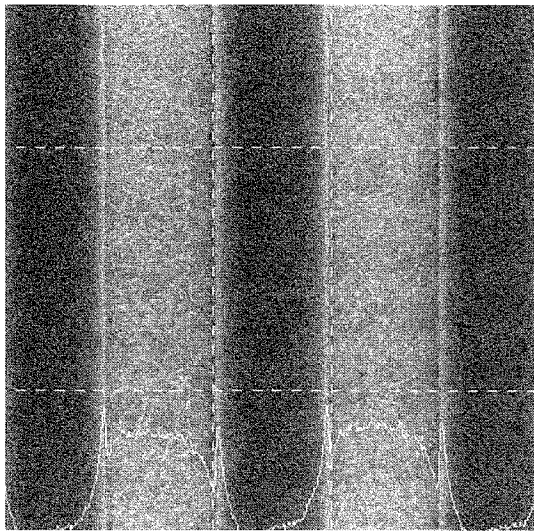
상기 포토레지스트 패턴 위에 산화산막 형성용 조성물을 코팅하여 산화산막을 형성하는 단계; 및

상기 산화산막이 형성된 포토레지스트 패턴을 가열 및 현상하여, 패턴의 선폭을 축소시키는 단계를 포함하는 포토레지스트 미세패턴 형성방법.

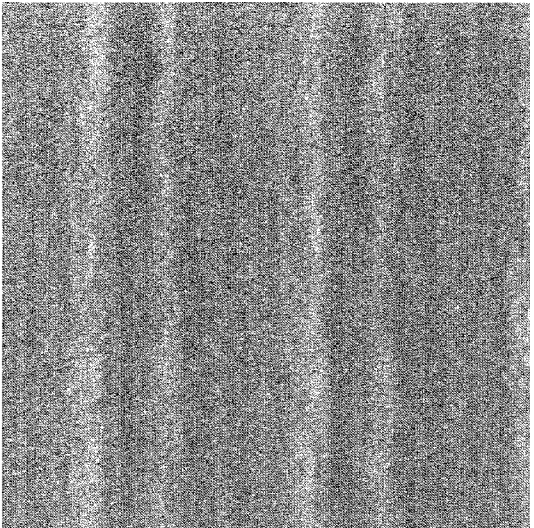
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

