



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0078305
(43) 공개일자 2019년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) C08G 64/02 (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
G03F 1/80 (2012.01) G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G03F 7/11 (2013.01)
C08G 64/0241 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0180154
(22) 출원일자 2017년12월26일
심사청구일자 2019년03월19일

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

(72) 발명자
백재열
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
김성환
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
팬코리아특허법인

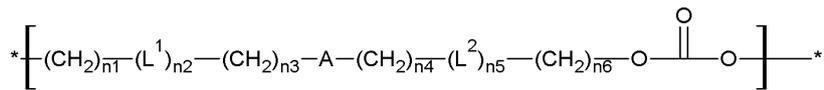
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 레지스트 하층막용 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법

(57) 요약

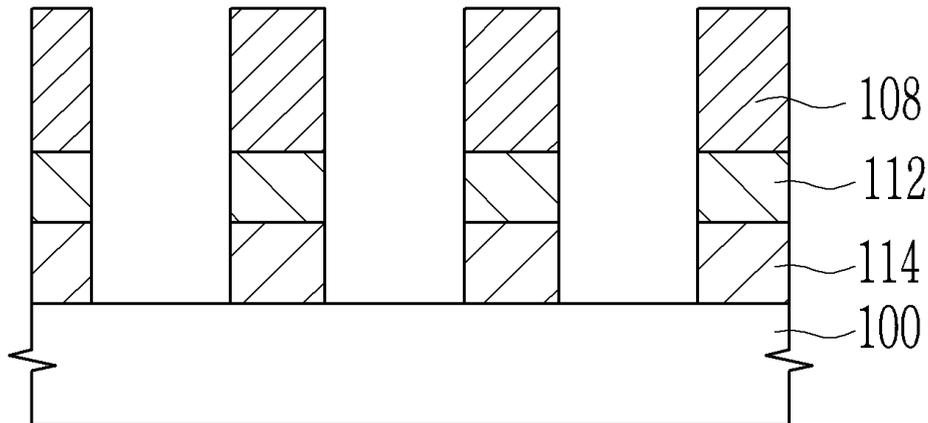
하기 화학식 1로 표시되는 구조단위를 포함하는 중합체, 및 용매를 포함하는 레지스트 하층막용 조성물을 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1의 정의는 명세서 내에 기재한 바와 같다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

C08G 73/0633 (2013.01)
C08G 73/0644 (2013.01)
C08L 69/00 (2013.01)
G03F 1/80 (2013.01)
G03F 7/0002 (2013.01)
G03F 7/40 (2013.01)
H01L 21/0274 (2013.01)

(72) 발명자

주범준

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

권순형

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

박현

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

배신호

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

최유정

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

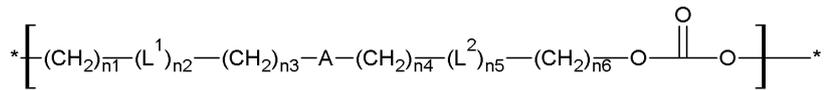
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 구조단위를 포함하는 중합체, 및 용매를 포함하는 레지스트 하층막용 조성물:

[화학식 1]

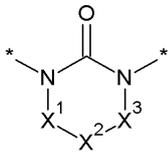


상기 화학식 1에서,

L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로, 단일결합, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(=\text{O})-$, $-\text{S}(=\text{O})_2-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-(\text{CO})\text{O}-$, $-\text{O}(\text{CO})\text{O}-$, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기, 또는 이들의 조합이고,

A는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3으로 표시되고:

[화학식 2]



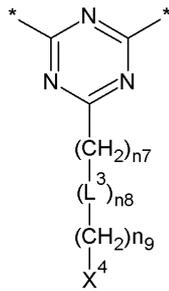
상기 화학식 2에서,

X^1 및 X^3 은 각각 독립적으로 CR^aR^b 또는 $-\text{C}(=\text{O})-$ 이고,

X^2 는 CR^aR^b 또는 NR^c 이고,

상기 R^a , R^b 및 R^c 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 에폭시기, 비닐기, (메트)아크릴레이트기, 옥세탄기, 티올기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 티오알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 티오아릴기, 또는 이들의 조합이고;

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

L^3 는 각각 독립적으로, 단일결합, $-O-$, $-S-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-C(=O)-$, $-NH(CO)-$, $-NH(CO)O-$, $-(CO)O-$, $-O(CO)O-$, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 알킬닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기, 또는 이들의 조합이고,

X^4 는 수소, 중수소, 할로젠기, 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 에폭시기, 비닐기, (메트)아크릴레이트기, 옥세탄기, 티올기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 티오알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 티오아릴기, 또는 이들의 조합이고,

상기 화학식 1 내지 3에서, n_1 내지 n_9 는 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수중 하나이고,

*은 연결지점이다.

청구항 2

제1항에서,

상기 화학식 1에서,

상기 A는 C1 내지 C30 알킬렌기, C6 내지 C30 아릴렌기, 상기 화학식 2 및 상기 화학식 3 중 어느 하나로 표시되는 조성물.

청구항 3

제1항에서,

상기 중합체는 상기 화학식 1로 표시되나, 서로 다른 구조를 가지는 2 이상의 구조단위를 포함하는 조성물.

청구항 4

제3항에서,

상기 중합체는 서로 다른 제1 구조단위 및 제2 구조단위를 포함하는, 조성물.

청구항 5

제4항에서,

상기 제1 구조단위는 상기 화학식 1의 A가 상기 화학식 2로 표시되는 구조단위이며,

상기 제2 구조단위는 상기 화학식 1의 A가 상기 화학식 3으로 표시되는 구조단위인, 조성물.

청구항 6

제4항에서,

상기 제1 구조단위 및 상기 제2 구조단위가 모두 상기 화학식 1의 A가 상기 화학식 2로 표시되는 구조단위이거나, 또는 상기 제1 구조단위 및 상기 제2 구조단위가 모두 상기 화학식 1의 A가 상기 화학식 3으로 표시되는 구조단위인, 조성물.

청구항 7

제4항에서,

상기 중합체는 상기 제1 구조단위 및 상기 제2 구조단위 각각과 상이한 제3 구조단위를 더 포함하는, 조성물.

청구항 8

제7항에서,

상기 제1 구조단위는 상기 화학식 1의 A가 C1 내지 C30 알킬렌기 또는 C6 내지 C30 아릴렌기이고,

상기 제2 구조단위는 상기 화학식 1의 A가 상기 화학식 2로 표시되는 구조단위이며,

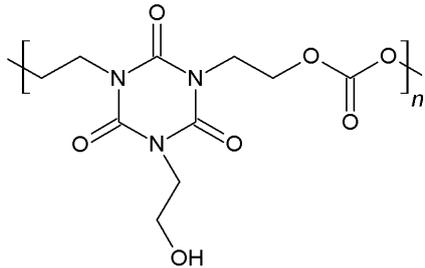
상기 제3 구조단위는 상기 화학식 1의 A가 상기 화학식 3으로 표시되는 구조단위인, 조성물.

청구항 9

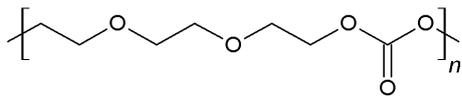
제1항에서,

상기 중합체는 하기 화학식 4 내지 화학식 9로 표시되는 구조단위 중 하나 이상을 포함하는 레지스트 하층막용 조성물:

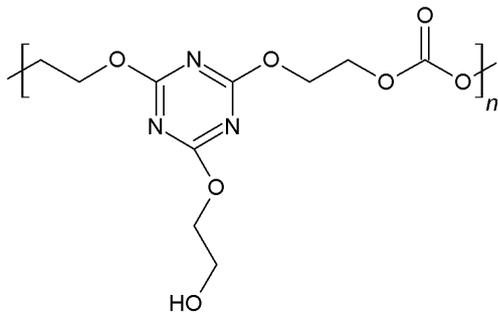
[화학식 4]



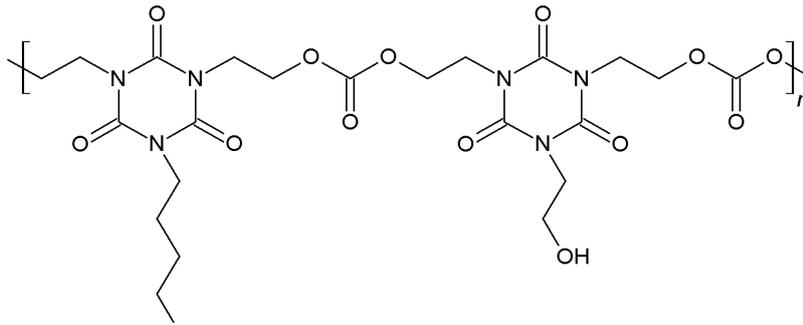
[화학식 5]



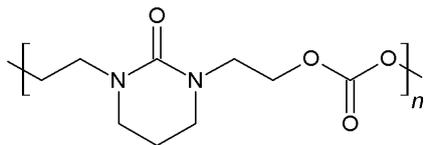
[화학식 6]



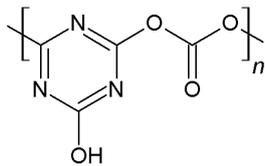
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



청구항 10

제1항에서,

상기 중합체의 중량평균분자량이 1,000 내지 100,000인 레지스트 하층막용 조성물.

청구항 11

제1항에서,

상기 중합체는 조성물의 총 함량에 대하여 0.1 내지 50 중량%, 포함되는 상기 레지스트 하층막용 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 조성물은 가교 사이트를 2개 이상 가지는 가교제를 더 포함하는 레지스트 하층막용 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 조성물은 계면활성제, 열산 발생제, 가소제 또는 이들의 조합의 첨가제를 더 포함하는 레지스트 하층막용 조성물.

청구항 14

기판 위에 식각 대상 막을 형성하는 단계,

상기 식각 대상 막 위에 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 레지스트 하층막용 조성물을 적용하여 레지스트 하층막을 형성하는 단계,

상기 레지스트 하층막 위에 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계, 그리고

상기 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 이용하여 상기 레지스트 하층막 및 상기 식각 대상막을 순차적으로 식각하는 단계

를 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 15

제14항에서,

상기 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계는

상기 레지스트 하층막 위에 포토레지스트 막을 형성하는 단계,

상기 포토레지스트 막을 노광하는 단계, 그리고

상기 포토레지스트 막을 현상하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 16

제14항에서,

상기 레지스트 하층막을 형성하는 단계는 상기 레지스트 하층막용 조성물의 코팅 후 100 내지 500의 온도로 열처리하는 단계를 더 포함하는 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 기재는 레지스트 하층막용 조성물, 및 이를 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 반도체 산업은 수백 나노미터 크기의 패턴에서 수 내지 수십 나노미터 크기의 패턴을 가지는 초미세 기술로 발전하고 있다. 이러한 초미세 기술을 실현하기 위해서는 효과적인 리소그래픽 기법이 필수적이다.

[0003] 리소그래픽 기법은 실리콘 웨이퍼 등의 반도체 기판 상에 포토레지스트 막을 코팅하고 노광 및 현상을 하여 박막을 형성하고, 그 위에 디바이스의 패턴이 그려진 마스크 패턴을 개재하여 자외선 등의 활성화 조사선을 조사하고, 현상하여, 얻어진 포토레지스트 패턴을 보호막으로 하여 기판을 에칭처리함으로써, 기판 표면에 상기 패턴에 대응하는 미세패턴을 형성하는 가공법이다.

[0004] 초 미세패턴 제조기술이 요구됨에 따라, 포토레지스트의 노광에 사용되는 활성화 조사선도 i-line(365nm), KrF 엑시머 레이저(파장 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193nm) 등의 단파장이 이용되고 있으며. 이에 따라, 활성화 조사선의 반도체 기판으로부터의 난반사나 정재파 등으로 인한 문제점을 해결하기 위해 레지스트와 반도체 기판 사이에 최적화된 반사율을 갖는 레지스트 하층막(Resist Underlayer) 을 개재하여 해결하고자 하는 많은 검토가 이루어지고 있다

[0005] 한편, 상기 활성화 조사선 외에 미세패턴 제조를 위한 광원으로써, EUV(Extreme ultraviolet; 파장 13.5 nm), E-Beam(전자빔)등의 고에너지선을 이용하는 방법도 이루어지고 있으며, 해당 광원의 경우 기판으로부터의 반사는 없으나, 패턴 미세화에 따라 형성된 패턴의 무너짐 현상을 개선하기 위해 레지스트와 하부막질의 접촉성을 개선하는 연구도 널리 검토되고 있다. 또한, 상기와 같이 광원으로부터 야기되는 문제를 감소시키기 위한 검토와 더불어 에치(etch) 선택비와 내화학성을 개선하려는 연구도 널리 검토되고 있다.

[0006] 또한, 상기와 같이 광원으로부터 야기되는 문제를 감소시키기 위한 검토와 더불어 에치(etch) 선택비와 내화학성 및 레지스트와의 접촉성을 개선하려는 시도도 이어지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

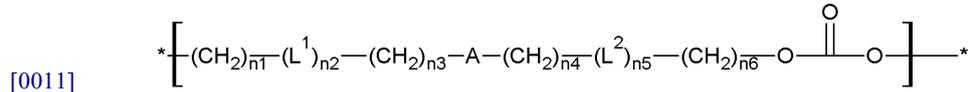
[0007] 일 구현예는 우수한 코팅성 및 빠른 식각 속도(etch rate)를 가지는 레지스트 하층막용 조성물을 제공한다.

[0008] 다른 구현예는 상기 레지스트 하층막용 조성물을 이용한 패턴 형성 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위를 포함하는 중합체, 및 용매를 포함하는 레지스트 하층막용 조성물을 제공한다.

[0010] [화학식 1]

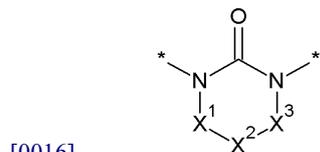


[0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로, 단일결합, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(=\text{O})-$, $-\text{S}(=\text{O})_2-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-(\text{CO})\text{O}-$, $-\text{O}(\text{CO})\text{O}-$, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기, 또는 이들의 조합이고,

[0014] A는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3으로 표시되고:

[0015] [화학식 2]



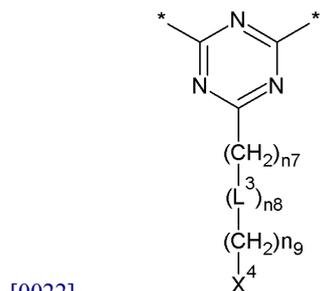
[0017] 상기 화학식 2에서,

[0018] X^1 및 X^3 은 각각 독립적으로 CR^aR^b 또는 $-\text{C}(=\text{O})-$ 이고,

[0019] X^2 는 CR^aR^b 또는 NR^c 이고,

[0020] 상기 R^a , R^b 및 R^c 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 에폭시기, 비닐기, (메트)아크릴레이트기, 옥세탄기, 티올기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 티오알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 티오아릴기, 또는 이들의 조합이고;

[0021] [화학식 3]



- [0023] 상기 화학식 3에서,
- [0024] L^3 는 각각 독립적으로, 단일결합, $-O-$, $-S-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-C(=O)-$, $-NH(CO)-$, $-NH(CO)O-$, $-(CO)O-$, $-O(CO)O-$, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 이들의 조합이고,
- [0025] X^4 는 수소, 중수소, 할로젠기, 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 에폭시기, 비닐기, (메트)아크릴레이트기, 옥세탄기, 티올기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 티오알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 티오아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합이고,
- [0026] 상기 화학식 1 내지 3에서, n1 내지 n9는 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수 중 하나이고,
- [0027] *은 연결지점이다.
- [0028] 다른 구현예에 따르면, 기판 위에 식각 대상 막을 형성하는 단계, 상기 식각 대상 막 위에 일 구현예에 따른 레지스트 하층막용 조성물을 적용하여 레지스트 하층막을 형성하는 단계, 상기 레지스트 하층막 위에 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계, 그리고 상기 포토레지스트 패턴을 식각 마스크를 이용하여 상기 레지스트 하층막 및 상기 식각 대상막을 순차적으로 식각하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0029] 일 구현예에 따른 레지스트 하층막용 조성물은 우수한 코팅성 및 빠른 식각 속도(etch rate)를 가짐에 따라, 결함 발생 가능성을 감소시킬 수 있는 레지스트 하층막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

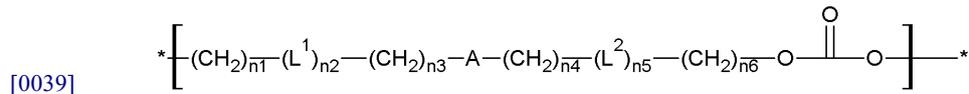
- [0030] 도 1 내지 도 5는 일 구현예에 따른 레지스트 하층막용 조성물을 이용한 패턴 형성방법을 설명하기 위한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명의 구현예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.
- [0032] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [0033] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '치환된'이란, 화합물 중의 수소 원자가 할로젠 원자(F, Br, Cl, 또는 I), 히드록시기, 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 비닐기, C1 내지 C20 알킬기, C2 내지 C20 알케닐기, C2 내지 C20 알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C7 내지 C30 아릴알킬기, C6 내지 C30 알릴기, C1 내지 C30 알콕시기, C1 내지 C20 헤테로알킬기, C3 내지 C20 헤테로아릴알킬기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C15의 사이클로알케닐기, C6 내지 C15 사이클로알킬기, C3 내지 C30 헤테로사이클로알킬기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0034] 또한, 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '헤테로'란, N, O, S 및 P에서 선택된 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유한 것을 의미한다.
- [0035] 또한, 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '*'는 화합물 또는 화합물 부분(moiety)의 연결 지점을 가리킨다.
- [0036] 이하, 일 구현예에 따른 레지스트 하층막용 조성물에 관하여 설명한다.

[0037] 일 구현예에 따른 레지스트 하층막용 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위를 포함하는 중합체 및 용매를 포함한다.

[0038] [화학식 1]

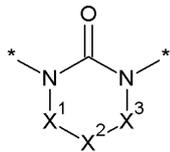


[0040] 상기 화학식 1에서,

[0041] L¹ 및 L²는 각각 독립적으로, 단일결합, -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -C(=O)-, -(CO)O-, -O(CO)O-, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 알킬닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기, 또는 이들의 조합이고,

[0042] A는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3으로 표시되고:

[0043] [화학식 2]



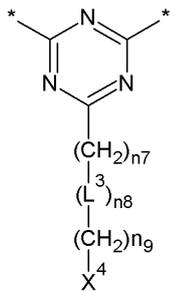
[0044] [0045] 상기 화학식 2에서,

[0046] X¹ 및 X³은 각각 독립적으로 CR^aR^b 또는 -C(=O)-이고,

[0047] X²는 CR^aR^b 또는 NR^c이고,

[0048] 상기 R^a, R^b 및 R^c는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 에폭시기, 비닐기, (메트)아크릴레이트기, 옥세탄기, 티올기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 티오알킬기 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 티오아릴기, 또는 이들의 조합이고;

[0049] [화학식 3]



[0050] [0051] 상기 화학식 3에서,

[0052] L³는 각각 독립적으로, 단일결합, -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -C(=O)-, -NH(CO)-, -NH(CO)O-, -(CO)O-, -O(CO)O-, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 알케닐렌기, 치환 또는

는 비치환된 C2 내지 C10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기, 또는 이들의 조합이고,

- [0053] X^4 는 수소, 중수소, 할로젠기, 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 에폭시기, 비닐기, (메트)아크릴레이트기, 옥세탄기, 티올기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 티오알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 티오아릴기, 또는 이들의 조합이고,
- [0054] 상기 화학식 1 내지 3에서, n1 내지 n9는 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수 중 하나이고,
- [0055] *은 연결지점이다.
- [0056] 일 구현예에 따른 상기 조성물 내 상기 중합체는 카보네이트기를 포함하는 구조단위를 포함한다. 상기 중합체가 카보네이트기를 포함하는 구조단위를 포함하는 조성물의 경우, 카보네이트기를 포함하지 않는 구조단위를 포함하는 경우와 비교하여, 포토레지스트 막에 대한 건식 에칭 공정에서 포토레지스트 막보다 빠른 속도로 에칭될 수 있다. 또한, 반도체 기판, 일 예로 실리콘 기판에 박막으로 코팅될 때, 보다 높은 접착력을 확보할 수 있고 보다 균일한 두께로 코팅될 수 있어 보다 높은 코팅 균일성을 확보할 수 있다.
- [0057] 일 실시예에서, 상기 화학식 1에서 A는 C1 내지 C30 알킬렌기, C6 내지 C30 아릴렌기, 상기 화학식 2 및 상기 화학식 3 중 어느 하나로 표시될 수 있다.
- [0058] 일 예로, 상기 화학식 1에서 A는 C1 내지 C10 알킬렌기이고, L^1 및 L^2 는 각각 -O-이고, n2 및 n4는 각각 1이고, n3 및 n4는 각각 0일 수 있다.
- [0059] 일 예로, 상기 화학식 1에서 A는 상기 화학식 2로 표시될 수 있으며,
- [0060] 화학식 2에서, X^1 및 X^3 는 각각 -C(=O)이고, X^2 는 NR^c 이고,
- [0061] 여기서, R^c 는 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 티오알킬기, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0062] 다른 일 실시예에서, 상기 화학식 1의 A는 상기 화학식 2로 표시될 수 있으며, 상기 화학식 2에서, X^1 내지 X^3 는 각각 CR^aR^b 이고, 여기서,
- [0063] R^a 및 상기 R^b 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 에폭시기, 티올기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 티오알킬기, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0064] 또한, 다른 일 실시예에서, 상기 화학식 1의 A는 상기 화학식 3으로 표시되고, 상기 화학식 3에서, L^3 은 -O-, 또는 -S-이고,
- [0065] X^4 는 하이드록시기, 또는 티올기이고,
- [0066] n7 및 n9는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수 중 하나이고,
- [0067] n8은 0 또는 1일 수 있다.
- [0068] 일 실시예에서, 상기 중합체는 상기 화학식 1로 표시되거나 서로 다른 구조를 가지는 2 이상의 구조단위를 함께 포함할 수 있다.
- [0069] 상기 중합체가 서로 다른 제1 구조단위와 제2 구조단위를 포함하는 경우, 제1 구조단위는 상기 화학식 1의 A가

상기 화학식 2로 표시되는 구조단위일 수 있고, 제2 구조단위는 상기 화학식 1의 A가 상기 화학식 3으로 표시되는 구조단위일 수 있다. 또는, 상기 중합체가 서로 다른 제1 구조단위와 제2 구조단위를 포함하는 경우, 제1 구조단위와 제2 구조단위가 모두 상기 화학식 1의 A가 상기 화학식 2로 표시되는 구조단위이거나, 또는 제1 구조단위와 제2 구조단위가 모두 상기 화학식 1의 A가 상기 화학식 3으로 표시되는 구조단위일 수 있다.

[0070] 또는, 상기 중합체가 서로 다른 제1 구조단위와 제2 구조단위를 포함하는 경우, 제1 구조단위는 상기 화학식 1의 A가 치환 또는 비치환된 C 내지 C30 알킬렌기이고, 제2 구조단위는 상기 화학식 1의 A가 상기 화학식 2로 표시되는 구조단위이거나 또는 상기 화학식 3으로 표시되는 구조단위일 수 있다.

[0071] 또는, 상기 중합체는 상기 화학식 1로 표시되나 서로 다른 3 가지 이상의 구조단위를 포함할 수 있고, 이 경우, 예를 들어, 제1 구조단위는 상기 화학식 1의 A가 C1 내지 C30 알킬렌기 또는 C6 내지 C30 아릴렌기이고, 제2 구조단위는 상기 화학식 1의 A가 상기 화학식 2로 표시되고, 제3 구조단위는 상기 화학식 1의 A가 상기 화학식 3으로 표시되는 구조단위를 포함할 수도 있다.

[0072] 일 실시예에서, 상기 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 구조단위를 포함하되, 서로 다른 구조를 가지는 제1 구조단위 및 제2 구조단위를 포함하고, 이 때 제1 구조단위와 제2 구조단위는 모두 상기 화학식 1의 A가 상기 화학식 2로 표시되되, 제1 구조단위에서, 상기 화학식 2의

[0073] 상기 X^1 및 X^3 는 각각 $-C(=O)$ 이고,

[0074] 상기 X^2 는 NR^c 이고, 여기서,

[0075] 상기 R^c 는 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알콕시기, 또는 이들의 조합이고,

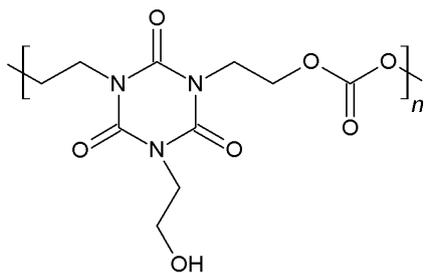
[0076] 상기 제2 구조단위에서 상기 화학식 2의상기 X^1 및 X^3 는 각각 $-C(=O)$ 이고,

[0077] 상기 X^2 는 NR^c 이고,

[0078] 상기 R^c 는 C1 내지 C30의 알킬기, C2 내지 C30의 알케닐기, C2 내지 C30의 알키닐기, C3 내지 C10의 시클로알킬기, 또는 이들의 조합일 수 있다.

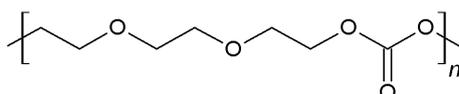
[0079] 일 실시예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 중합체는 하기 화학식 4 내지 화학식 9로 표시되는 구조단위 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0080] [화학식 4]



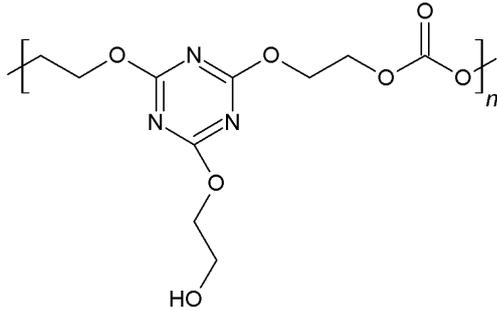
[0081]

[0082] [화학식 5]



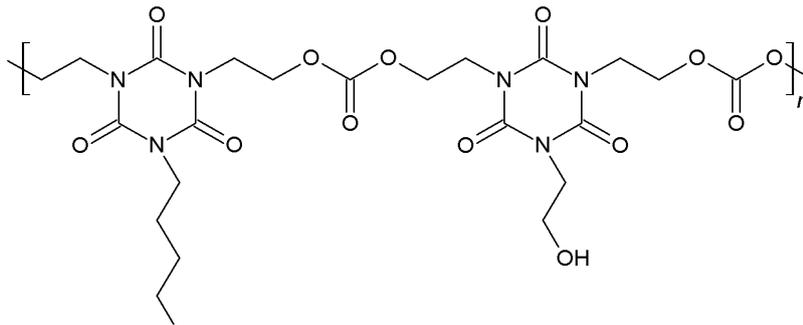
[0083]

[0084] [화학식 6]



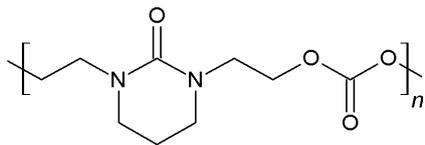
[0085]

[0086] [화학식 7]



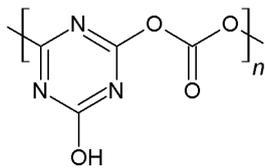
[0087]

[0088] [화학식 8]



[0089]

[0090] [화학식 9]



[0091]

[0092] 일 구현예에 따른 중합체는 상기 화학식 1로 표시한 구조단위 내에 카보네이트기를 포함하고 있기 때문에, 카보네이트기를 포함하지 않는 구조단위를 포함하는 중합체에 비해 높은 예치 속도와 접착성, 그리고 코팅 균일성을 가질 수 있다.

[0093] 한편, 상기 중합체는 1,000 내지 100,000의 중량평균분자량을 가질 수 있다. 보다 구체적으로 상기 중합체는 1,000 내지 50,000, 또는 1,000 내지 20,000의 중량평균분자량을 가질 수 있다. 상기 범위의 중량평균분자량을 가짐으로써 상기 중합체를 포함하는 레지스트 하층막용 조성물의 탄소 함량 및 용매에 대한 용해도를 조절하여 최적화할 수 있다.

[0094] 상기 중합체는 상기 레지스트 하층막용 조성물의 총 함량에 대하여 0.1 내지 50 중량%, 0.1 내지 30 중량%, 또는 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함됨으로써 레지스트 하층막의 두께, 표면 거칠기 및 평탄화 정도를 조절할 수 있다.

[0095] 또한, 상기 중합체는 유기 용매 및 열에 대하여 안정하므로, 상기 중합체를 포함하는 레지스트 하층막용 조성물을 예컨대 포토레지스트 하층막 재료로 사용할 경우, 포토레지스트 패턴을 형성하기 위한 공정을 수행하는 동안 용매 또는 열에 의해 박리되거나 화학 물질 발생 등에 따른 부산물 발생을 최소화할 수 있으며, 상부의 포토레지스트 용매에 의한 두께 손실을 최소화할 수 있다.

- [0096] 또한, 상기 중합체는 용해성이 우수하여 코팅 균일성(coating uniformity)이 우수한 레지스트 하층막을 형성할 수 있고, 상기 중합체를 레지스트 하층막용 재료로서 사용할 경우, 베이킹 공정 중 핀-홀 및 보이드의 형성이나 두께 산포의 열화 없이 균일한 박막을 형성할 수 있을 뿐만 아니라 하부 기관 (혹은 막)에 단차가 존재하는 경우 혹은 패턴을 형성하는 경우 우수한 갭-필 및 평탄화 특성을 제공할 수 있다.
- [0097] 일 구현예에 따른 레지스트 하층막용 조성물은 코팅 균일성이 우수하고, 안정성이 뛰어나며, 높은 굴절률을 구현할 수 있고, 식각 속도 역시 빠르기 때문에, 활성화 조사선도 i-line(365nm), KrF 엑시머 레이저(파장 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193nm) 등 단파장 범위의 광원을 이용한 리소그래피 공정뿐만 아니라, EUV(Extreme Ultraviolet) 리소그래피 공정과 같은 초미세 패턴 공정에 적용될 수 있다. EUV 리소그래피 공정은 10nm 내지 20nm 파장, 일 예로 13.5nm와 같은 매우 짧은 파장의 빛을 이용하는 리소그래피 기술로서, 20nm 이하의 폭을 가지는 초미세 패턴을 형성할 수 있는 공정이다.
- [0098] 상기 용매는 상기 중합체에 대한 충분한 용해성 또는 분산성을 가지는 것이면 특별히 한정되지 않으나, 예컨대 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 디아세테이트, 메톡시 프로판디올, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 부틸에테르, 트리(에틸렌글리콜)모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 사이클로헥산, 에틸라테이트, 감마-부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 메틸피롤리돈, 메틸피롤리돈, 아세틸아세톤 및 에틸 3-에톡시프로피오네이트에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0099] 상기 레지스트 하층막용 조성물은 추가적으로 가교제를 더 포함할 수 있다.
- [0100] 상기 가교제는 예컨대 멜라민계, 치환요소계, 또는 이들 폴리머계 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 적어도 2개의 가교 형성 치환기를 갖는 가교제로, 예를 들면, 메톡시메틸화 글리코루틸, 부톡시메틸화 글리코루틸, 메톡시메틸화 멜라민, 부톡시메틸화 멜라민, 메톡시메틸화 벤조구아나민, 부톡시메틸화 벤조구아나민, 메톡시메틸화요소, 부톡시메틸화요소, 메톡시메틸화 티오요소, 또는 부톡시메틸화 티오요소 등의 화합물을 사용할 수 있다.
- [0101] 상기 가교제로는 내열성이 높은 가교제를 사용할 수 있으며, 예를 들어 분자 내에 방향족 고리(예를 들면 벤젠 고리, 나프탈렌 고리)를 가지는 가교 형성 치환기를 함유하는 화합물을 사용할 수 있다. 상기 가교제는 예컨대 2개 이상의 가교 사이트(site)를 가질 수 있다.
- [0102] 또한, 상기 레지스트 하층막용 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 구조단위를 포함하는 중합체 외에 아크릴계 수지, 에폭시계 수지, 노블락계 수지, 글루코우릴계 수지 및 멜라민계 수지 중 하나 이상의 다른 중합체를 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0103] 상기 레지스트 하층막용 조성물은 추가적으로 계면활성제, 열산 발생제, 가소제 또는 이들의 조합의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0104] 상기 계면활성제는 예컨대 알킬벤젠설포산 염, 알킬피리디늄 염, 폴리에틸렌글리콜, 제4 암모늄 염 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0105] 상기 열산발생제는 예컨대 p-톨루엔설포산, 트리플루오로메탄설포산, 피리디늄p-톨루엔설포산, 살리실산, 술폰 살리실산, 구연산, 안식향산, 하이드록시안식향산, 나프탈렌카르본산 등의 산성 화합물 또는/및 2,4,4,6-테트라브로모시클로헥사디엔, 벤조인토실레이트, 2-니트로벤질토실레이트, 그 밖에 유기설포산알킬에스테르 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0106] 상기 첨가제는 상기 레지스트 하층막용 조성물 100 중량부에 대하여 약 0.001 내지 40중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함함으로써 레지스트 하층막용 조성물의 광학적 특성을 변경시키지 않으면서 용해도를 향상시킬 수 있다.
- [0107] 또 다른 구현예에 따르면, 상술한 레지스트 하층막용 조성물을 사용하여 제조된 레지스트 하층막을 제공한다. 상기 레지스트 하층막은 상술한 레지스트 하층막용 조성물을 예컨대 기관 위에 코팅한 후 열처리 과정을 통해 경화된 형태일 수 있다. 상기 레지스트 하층막은 예컨대 반사방지막일 수 있다.
- [0108] 이하 상술한 레지스트 하층막용 조성물을 사용하여 패턴을 형성하는 방법에 대하여 도 1 내지 5를 참고하여 설명한다.
- [0109] 도 1 내지 도 5는 본 발명에 따른 레지스트 하층막용 조성물을 이용한 패턴 형성방법을 설명하기 위한 단면도들이다.

- [0110] 도 1을 참조하면, 우선 식각 대상물을 마련한다. 상기 식각 대상물의 예로서는 반도체 기판(100) 상에 형성되는 박막(102)일 수 있다. 이하에서는 상기 식각 대상물이 박막(102)인 경우에 한해 설명한다. 상기 박막(102)상에 잔류하는 오염물 등을 제거하기 위해 상기 박막 표면을 전 세정한다. 상기 박막(102)은 예컨대 실리콘 질화막, 폴리실리콘막 또는 실리콘 산화막일 수 있다.
- [0111] 이어서, 세정된 박막(102)의 표면상에 상기 화학식 1 및 2로 표현되는 모이어티를 가지는 중합체 및 용매를 포함하는 레지스트 하층막용 조성물을 스핀 코팅방식을 적용하여 코팅한다.
- [0112] 이후 건조 및 베이킹 공정을 수행하여 상기 박막 상에 레지스트 하층막(104)을 형성한다. 상기 베이킹 처리는 약 100 내지 약 500에서 수행하고, 예컨대 약 100 내지 약 300에서 수행할 수 있다. 보다 구체적인 레지스트 하층막용 조성물에 대한 설명은 위에서 상세히 설명하였기 때문에 중복을 피하기 위해 생략한다.
- [0113] 도 2를 참조하면, 상기 레지스트 하층막(104) 위에 포토레지스트를 코팅하여 포토레지스트 막(106)을 형성한다.
- [0114] 상기 포토레지스트의 예로서는 나프토퀴논디아지드 화합물과 노블락 수지를 함유하는 양화형 포토레지스트, 노광에 의해 산을 해리 가능한 산 발생제, 산의 존재 하에 분해하여 알칼리수용액에 대한 용해성이 증대하여 화합물 및 알칼리가용성수지를 함유하는 화학 증폭형의 양화형 포토레지스트, 산 발생제 및 산의 존재 하에 분해하여 알칼리 수용액에 대한 용해성이 증대하는 수지를 부여 가능한 기를 지닌 알칼리 가용성 수지를 함유하는 화학 증폭형의 양화형 포토레지스트 등을 들 수 있다.
- [0115] 이어서, 상기 포토레지스트 막(106)이 형성되어 있는 기판(100)을 가열하는 제1 베이킹 공정을 수행한다. 상기 제1 베이킹 공정은 약 90 내지 약 120의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0116] 도 3을 참조하면, 상기 포토레지스트 막(106)을 선택적으로 노광한다.
- [0117] 상기 포토레지스트 막(106)을 노광하기 위한 노광 공정을 일 예로 설명하면, 노광 장치의 마스크 스테이지 상에 소정의 패턴이 형성된 노광 마스크를 위치시키고, 상기 포토레지스트 막(106) 상에 상기 노광 마스크(110)를 정렬한다. 이어서, 상기 마스크(110)에 광을 조사함으로써 상기 기판(100)에 형성된 포토레지스트 막(106)의 소정 부위가 상기 노광 마스크를 투과한 광과 선택적으로 반응하게 된다.
- [0118] 일 예로, 상기 노광 공정에서 사용할 수 있는 광의 예로는, 365nm의 파장을 가지는 활성화 조사선도 i-line, 248nm의 파장을 가지는 KrF 엑시머 레이저, 193nm의 파장을 가지는 ArF 엑시머 레이저와 같은 단파장 광이 있으며, 이 외에도 극자외광에 해당하는 13.5nm의 파장을 가지는 EUV(Extreme ultraviolet) 등을 들 수 있다.
- [0119] 상기 노광된 부위의 포토레지스트 막(106b)은 상기 비노광 부위의 포토레지스트 막(106a)에 비해 상대적으로 친수성을 갖게 된다. 따라서, 상기 노광된 부위(106b) 및 비노광 부위(106a)의 포토레지스트 막은 서로 다른 용해도를 갖게 되는 것이다.
- [0120] 이어서, 상기 기판(100)에 제2 베이킹 공정을 수행한다. 상기 제2 베이킹 공정은 약 90 내지 약 150의 온도에서 수행할 수 있다. 상기 제2 베이킹 공정을 수행함으로써 인해, 상기 노광된 영역에 해당하는 포토레지스트 막은 특정 용매에 용해되기 쉬운 상태가 된다.
- [0121] 도 4를 참조하면, 현상액을 이용하여 상기 노광된 영역에 해당하는 포토레지스트 막(106b)을 용해한 후 제거함으로써 포토레지스트 패턴(108)을 형성한다. 구체적으로, 수산화테트라메틸암모늄(tetra-methyl ammonium hydroxide; TMAH) 등의 현상액을 사용하여, 상기 노광된 영역에 해당하는 포토레지스트 막을 용해시킨 후 제거함으로써 상기 포토레지스트 패턴(108)이 완성된다.
- [0122] 이어서, 상기 포토레지스트 패턴(108)을 식각 마스크로 하여 상기 레지스트 하층막을 식각한다. 상기와 같은 식각 공정으로 유기막 패턴(112)이 형성된다. 상기 식각은 예컨대 식각 가스를 사용한 건식 식각으로 수행할 수 있으며, 식각 가스는 예컨대 CHF_3 , CF_4 , Cl_2 , BCl_3 및 이들의 혼합 가스를 사용할 수 있다. 앞서 설명한 것과 같이, 일 구현예에 따른 레지스트 하층막 조성물에 의해 형성된 레지스트 하층막은 빠른 식각 속도를 가지기 때문에, 단시간 내에 원활한 식각 공정을 수행할 수 있다.
- [0123] 도 5를 참조하면, 상기 포토레지스트 패턴(108)을 식각 마스크로 적용하여 노출된 박막(102)을 식각한다. 그 결과 상기 박막은 박막 패턴(114)으로 형성된다. 앞서 수행된 노광 공정에서, 활성화 조사선도 i-line(365nm), KrF 엑시머 레이저(파장 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193nm) 등의 단파장 광원을 사용하여 수행된 노광 공정에 의해 형성된 박막 패턴(114)은 수십nm 내지 수백 nm의 폭을 가질 수 있으며, EUV 광원을 사용하여 수행된 노광 공정에 의해 형성된 박막 패턴(114)은 20nm 이하의 폭을 가질 수 있다.

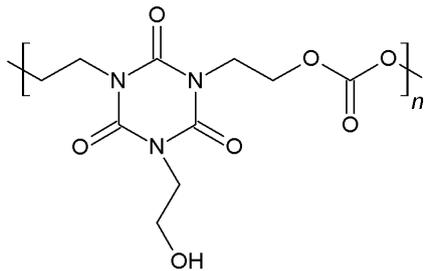
[0124] 이하, 상술한 중합체의 합성 및 이를 포함하는 레지스트 하층막용 조성물의 제조에 관한 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하도록 한다. 그러나 하기 실시예들에 의하여 본 발명의 기술적 한정되는 것은 아니다.

[0125] **합성예**

[0126] **합성예 1**

[0127] 250mL 2구 둥근 플라스크에 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate (15.67g, 0.06mol), Dimethyl carbonate (3.60g, 0.04mol), Potassium hydroxide(0.44g, 8mmol), 및 테트라하이드로퓨란 (THF) 79g을 넣고 마그네틱 바를 이용하여 60℃에서 교반하였다. 6시간 반응시킨 후에 온도를 실온으로 내린 후, 과량의 헥산(hexane)에 반응물을 넣고 교반 및 정치 후 상층액을 제거한다. 이어서, 톨루엔(toluene)에 상기 반응물 용액을 넣고 교반 및 정치 후 상층액 제거한다. 이와 같은 방법으로 저분자 및 촉매를 제거한 후 정제하여 최종적으로 하기 화학식 4로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체(Mw = 4,000)를 얻었다.

[0128] [화학식 4]

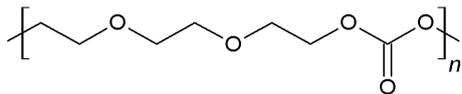


[0129]

[0130] **합성예 2**

[0131] 250mL 2구 둥근 플라스크에 Triethylene glycol (9.01g, 0.06mol), Dimethyl carbonate (3.60g, 0.04mol), Potassium hydroxide(0.44g, 8mmol), 및 테트라하이드로퓨란 (THF) 52.2g을 넣고 마그네틱 바를 이용하여 60℃에서 교반하였다. 6시간 반응시킨 후에 온도를 실온으로 내린 후, 과량의 헥산(hexane)에 반응물을 넣고 교반 및 정치 후 상층액을 제거한다. 이어서, 톨루엔(toluene)에 상기 반응물 용액을 넣고 교반 및 정치 후 상층액 제거한다. 이와 같은 방법으로 저분자 및 촉매를 제거한 후 정제하여 최종적으로 하기 화학식 5로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체(Mw = 6,500)를 얻었다.

[0132] [화학식 5]

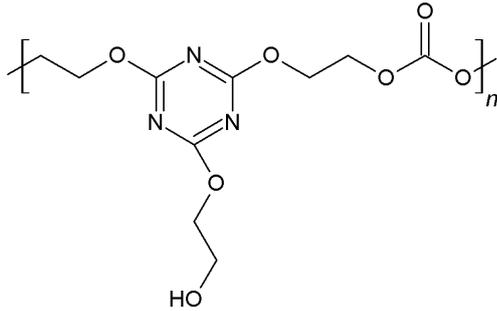


[0133]

[0134] **합성예 3**

[0135] 250mL 2구 둥근 플라스크에 2-[4,6-Bis-(2-hydroxy-ethoxy)-[1,3,5]triazin-2-yloxy]-ethanol (15.67g, 0.06mol), Dimethyl carbonate (3.60g, 0.04mol), Potassium hydroxide(0.44g, 8mmol), 및 테트라하이드로퓨란 (THF) 79g을 넣고 마그네틱 바를 이용하여 60℃에서 교반하였다. 6시간 반응시킨 후에 온도를 실온으로 내린 후, 과량의 헥산(hexane)에 반응물을 넣고 교반 및 정치 후 상층액을 제거한다. 이어서, 톨루엔(toluene)에 상기 반응물 용액을 넣고 교반 및 정치 후 상층액 제거한다. 이와 같은 방법으로 저분자 및 촉매를 제거한 후 정제하여 최종적으로 하기 화학식 6으로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체(Mw = 5,500)를 얻었다.

[0136] [화학식 6]

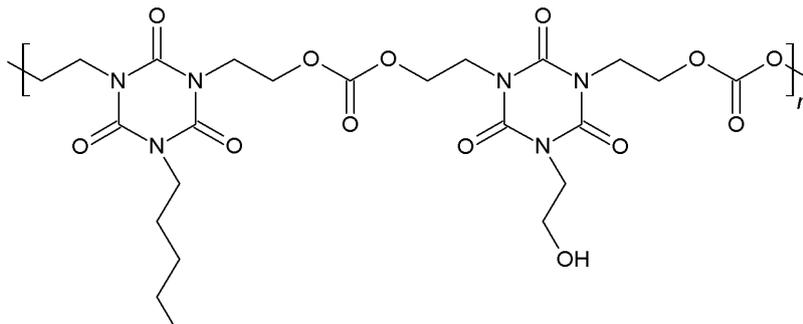


[0137]

[0138] **합성예 4**

[0139] 250mL 2구 둥근 플라스크에 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate (7.84g, 0.03mol), 1,3-di(2-hydroxyethyl),5-pentyl isocyanurate(8.61g,0.03mol), Dimethyl carbonate (3.60g, 0.04mol), Potassium hydroxide(0.44g, 8mmol), 및 테트라하이드로퓨란 (THF) 82g을 넣고 마그네틱 바를 이용하여 60℃에서 교반하였다. 6시간 반응시킨 후에 온도를 실온으로 내린 후, 과량의 헥산(hexane)에 반응물을 넣고 교반 및 정치 후 상층액을 제거한다. 이어서, 톨루엔(toluene)에 상기 반응물 용액을 넣고 교반 및 정치 후 상층액 제거한다. 이와 같은 방법으로 저분자 및 촉매를 제거한 후 정제하여 최종적으로 하기 화학식 7로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체(Mw = 3,500)를 얻었다

[0140] [화학식 7]

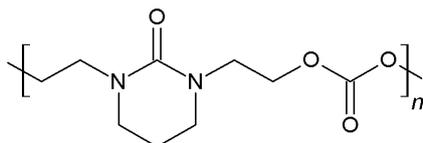


[0141]

[0142] **합성예 5**

[0143] 250mL 2구 둥근 플라스크에 1,3-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-tetrahydro-pyrimidin-2-one (11.29g, 0.06mol), Dimethyl carbonate (3.60g, 0.04mol), Potassium hydroxide(0.44g, 8mmol), 및 테트라하이드로퓨란 (THF) 60.33g을 넣고 마그네틱 바를 이용하여 60℃에서 교반하였다. 6시간 반응시킨 후에 온도를 실온으로 내린 후, 과량의 헥산(hexane)에 반응물을 넣고 교반 및 정치 후 상층액을 제거한다. 이어서, 톨루엔(toluene)에 상기 반응물 용액을 넣고 교반 및 정치 후 상층액 제거한다. 이와 같은 방법으로 저분자 및 촉매를 제거한 후 정제하여 최종적으로 하기 화학식 8로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체(Mw = 4,000)를 얻었다.

[0144] [화학식 8]



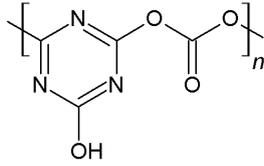
[0145]

[0146] **합성예 6**

[0147] 250mL 2구 둥근 플라스크에 Cyanuric acid (7.74g, 0.06mol), Dimethyl carbonate (3.60g, 0.04mol), Potassium hydroxide(0.44g, 8mmol), 및 테트라하이드로퓨란 (THF) 47.14g을 넣고 마그네틱 바를 이용하여 60℃에서 교반하였다. 6시간 반응시킨 후에 온도를 실온으로 내린 후, 과량의 헥산(hexane)에 반응물을 넣고 교반 및 정치 후 상층액을 제거한다. 이어서, 톨루엔(toluene)에 상기 반응물 용액을 넣고 교반 및 정치 후 상

층액 제거한다. 이와 같은 방법으로 저분자 및 촉매를 제거한 후 정제하여 최종적으로 하기 화학식 9로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체(Mw = 5,000)를 얻었다.

[0148] [화학식 9]

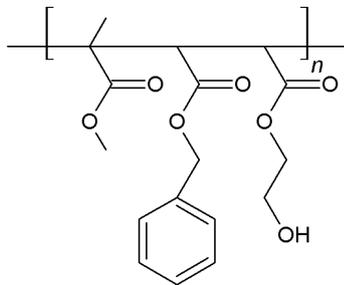


[0149]

[0150] **비교 합성예**

[0151] 500ml 2구 둥근 플라스크에 Methyl methacrylate (40g), 2-hydroxyacrylate (52.1g), Benzyl acrylate(70.4g), AIBN (2g), 및 Dioxane (306g) 를 투입하고 콘덴서를 연결하였다. 온도를 80℃로 올리고, 2.5 시간 반응 후, 해당 반응액을 상온으로 냉각시켰다. 반응액을 3 L 광구병으로 옮긴 후 헥산으로 씻어주었다. 얻어진 레진을 30℃ 진공 오븐에서 건조시켜 잔여 용매를 제거해줌으로써 최종적으로 하기 화학식 10으로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체(Mw = 12,000)를 얻었다.

[0152] [화학식 10]



[0153]

[0155] **레지스트 하층막용 조성물의 제조**

[0156] **실시예 1**

[0157] 합성예 1로부터 제조된 중합체, PD1174(TCI社; 경화제)(중합체 100중량부에 대비 15중량부) 및 Pyridinium p-toluenesulfonate (중합체 100중량부 대비 1중량부)를 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 및 에틸라테이트의 혼합 용매(혼합 중량비 = 1:1)에 녹인 후, 6시간 동안 교반하여 반사방지막 조성물을 제조하였다.

[0158] 상기 중합체 고형분 함량이 제조되는 반사방지막 조성물 전체 함량에 대하여 2 중량%가 되도록, 상기 혼합 용매의 함량을 조절하였다

[0159] **실시예 2**

[0160] 합성예 2의 중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0161] **실시예 3**

[0162] 합성예 3의 중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0163] **실시예 4**

[0164] 합성예 4의 중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0165] **실시예 5**

[0166] 합성예 3의 중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0167] **실시예 6**

[0168] 합성예 4의 중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0169] **비교예 1**

[0170] 비교합성에 1의 중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0171] **평가: 코팅 균일성 (Coating uniformity) 및 에치 선택성**

[0172] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1로부터 제조된 조성물을 각각 2 ml씩 취하여 8인치 웨이퍼 위에 각각 도포한 후 auto track(TEL社 ACT-8)를 이용하여 main spin 속도 1,500rpm으로 20초 동안 스핀코팅을 진행 후 210℃에서 90초 동안 경화를 300nm 두께의 박막을 형성하였다. 횡축으로 51point의 두께를 측정하여 uniformity를 비교하였다.

표 1

[0173]

	Coating uniformity(%)
실시예 1	1.8
실시예 2	1.9
실시예 3	1.8
실시예 4	2.1
실시예 5	2.0
실시예 6	1.8
비교예 1	2.1

[0174] 또한, 10mT / 600_35W / 120CF4 / 80CHF3 / 4102 , 22sec의 에치 조건하에 각각의 박막들의 에치선택성(etch selectivity)를 측정한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0175]

	Å/sec
실시예 1	27.5
실시예 2	29.7
실시예 3	28.8
실시예 4	29.4
실시예 5	30.1
실시예 6	27.8
비교예 1	33.5

[0177] 앞에서, 본 발명의 특정한 실시예가 설명되고 도시되었지만 본 발명은 기재된 실시예에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형할 수 있음은 이 기술의 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 일이다. 따라서, 그러한 수정예 또는 변형예들은 본 발명의 기술적 사상이나 관점으로부터 개별적으로 이해되어서는 안되며, 변형된 실시예들은 본 발명의 특허청구범위에 속한다 하여야 할 것이다.

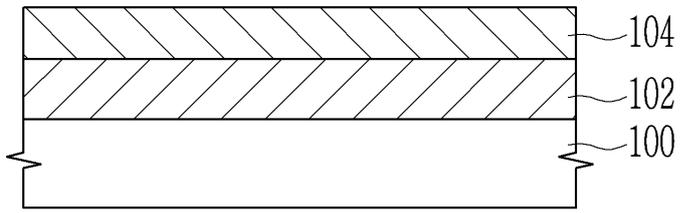
부호의 설명

[0179]

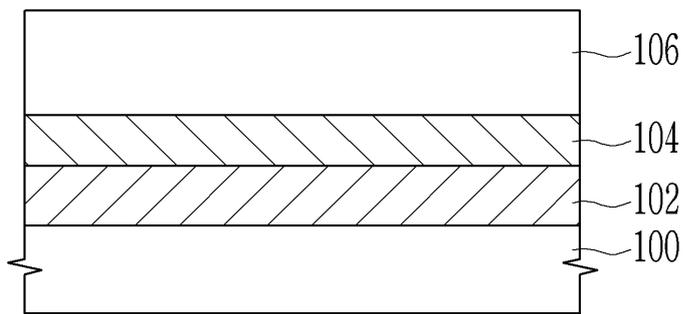
- 100: 기판 102: 박막
- 104: 레지스트 하층막 106: 포토레지스트 막
- 108: 포토레지스트 패턴 110: 마스크
- 112: 유기막 패턴 114: 박막 패턴

도면

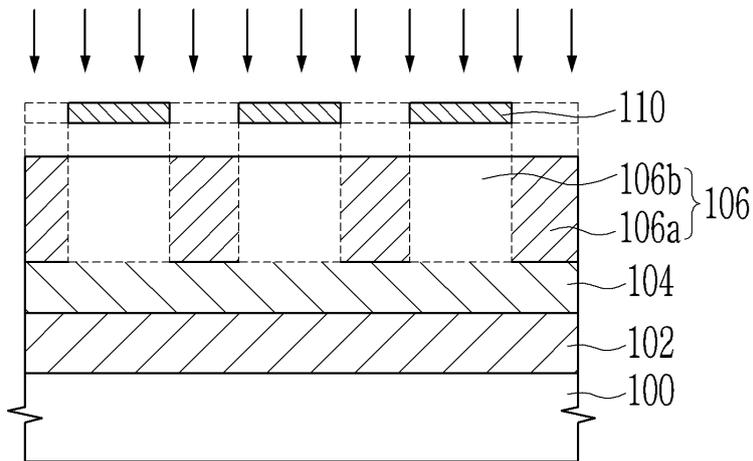
도면1



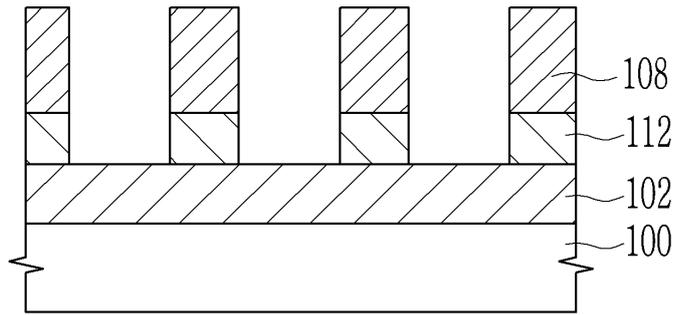
도면2



도면3



도면4



도면5

