(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0041475
(43) 공개일자 2025년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
H01L 21/311 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0042 (2013.01)
H01L 21/0274 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0124247
(22) 출원일자 2023년09월18일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
윤효재
서울특별시 광진구 아차산로70길 62, 310동 1402호 (광장동, 광장현대3단지아파트)
고차원
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

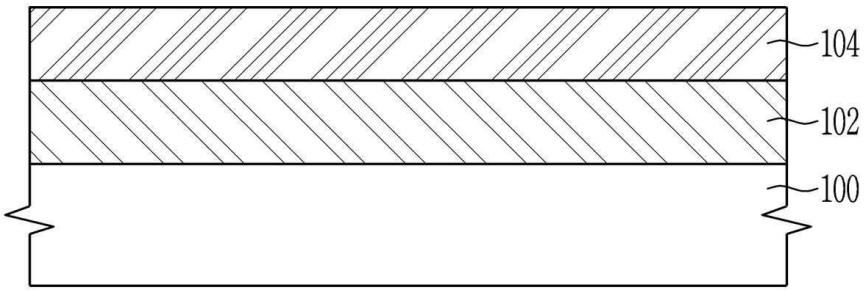
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **포토레지스트용 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법**

(57) 요 약

금속, 금속에 배위 결합된 제1 헤테로 원자, 및 금속에 공유 결합된 제2 헤테로 원자를 포함하는 고리 화합물, 및 고리 화합물에 치환 또는 융합된 방향족 고리 화합물을 포함하는 유기 금속 화합물; 그리고 용매;를 포함하는 포토레지스트용 조성물을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 21/31144 (2013.01)
Y10S 430/1055 (2013.01)
(72) 발명자
니시 츠네히로
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
임가영
서울특별시 강서구 공항대로71길 54, 105동 501호 (염창동, 태진한솔아파트)

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속, 상기 금속에 배위 결합된 제1 헤테로 원자, 및 상기 금속에 공유 결합된 제2 헤테로 원자를 포함하는 고리 화합물, 및

상기 고리 화합물에 치환 또는 융합된 방향족 고리 화합물

을 포함하는 유기 금속 화합물; 그리고

용매;

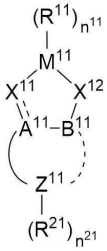
를 포함하는 포토레지스트용 조성물.

청구항 2

제1항에서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 M^{11}은 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 X^{11} 및 X^{12}는 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고,

상기 A^{11} 및 B^{11}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 Z^{11}은 상기 A^{11}에 치환된 방향족 고리 화합물이거나, 또는 상기 Z^{11}은 상기 A^{11} 및 B^{11}와 융합되어 방향족 고리 화합물을 이루는 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 R^{11} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 상기 R^{11}은 상기 M^{11}에 배위 결합된 용매이거나, 또는 상기 R^{11} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합

을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11}은 상기 M^{11}의 치환 가능 자리수이고,

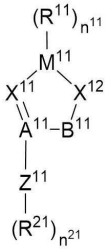
상기 n^{21}은 상기 방향족 고리 화합물의 치환 가능 자리수이다.

청구항 3

제2항에서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

상기 M^{11}은 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 X^{11} 및 X^{12}는 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고,

상기 A^{11} 및 B^{11}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 Z^{11}은 상기 A^{11}에 치환된 방향족 고리 화합물이고,

상기 R^{11} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 상기 R^{11}은 상기 M^{11}에 배위 결합된 용매이거나, 또는 상기 R^{11} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11}은 상기 M^{11}의 치환 가능 자리수이고,

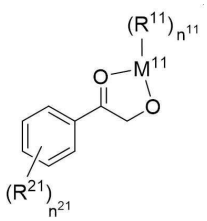
상기 n^{21}은 상기 방향족 고리 화합물의 치환 가능 자리수이다.

청구항 4

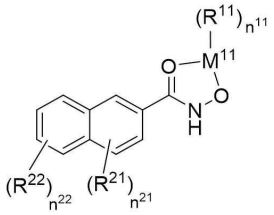
제3항에서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 2-1 또는 하기 화학식 2-2로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



상기 화학식 2-1 및 상기 화학식 2-2에서,

상기 M^{11}은 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 R^{11}, R^{21}, 및 R^{22}는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 상기 R^{11}은 상기 M^{11}에 배위 결합된 용매이거나, 또는 R^{11}, R^{21}, 및 R^{22}는 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11}은 상기 M^{11}의 치환 가능 자리수이고,

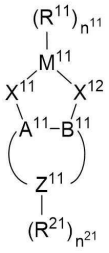
상기 n^{21} 및 n^{22}는 상기 방향족 고리 화합물의 치환 가능 자리수이다.

청구항 5

제2항에서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

상기 M^{11}은 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W,

Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 X^{11} 및 X^{12}는 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고,

상기 A^{11} 및 B^{11}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 Z^{11}은 상기 A^{11} 및 B^{11}와 융합되어 방향족 고리 화합물을 이루는 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 R^{11} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 상기 R^{11}은 상기 M^{11}에 배위 결합된 용매이거나, 또는 상기 R^{11} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11}은 상기 M^{11}의 치환 가능 자리수이고,

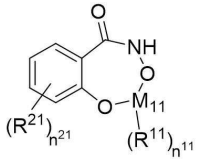
상기 n^{21}은 상기 방향족 고리 화합물의 치환 가능 자리수이다.

청구항 6

제5항에서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 3-1로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

[화학식 3-1]



상기 화학식 3-1에서,

상기 M^{11}은 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 R^{11} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 상기 R^{11}은 상기 M^{11}에 배위 결합된 용매이거나, 또는 상기 R^{11} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11}은 상기 M^{11}의 치환 가능 자리수이고,

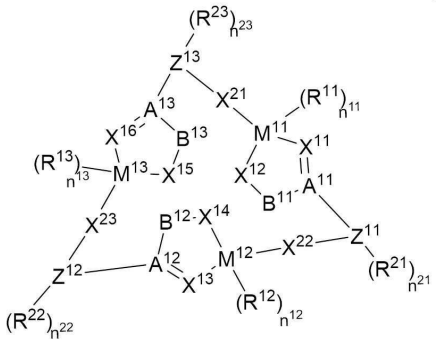
상기 n^{21}은 상기 방향족 고리 화합물의 치환 가능 자리수이다.

청구항 7

제2항에서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

상기 M^{11} 내지 M^{13}은 각각 독립적으로 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 X^{11} 내지 X^{16}은 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고,

상기 A^{11} 내지 A^{13}, 상기 B^{11} 내지 B^{13}, 및 상기 X^{21} 내지 X^{23}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 Z^{11} 내지 Z^{13}은 각각 독립적으로 상기 A^{11} 내지 A^{13}에 치환된 방향족 고리 화합물이고,

상기 R^{11} 내지 R^{13} 및 상기 R^{21} 내지 R^{23}은 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 상기 R^{11} 내지 R^{13}은 각각 상기 M^{11} 내지 M^{13}에 배위 결합된 용매이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11} 내지 n^{13}은 각각 독립적으로 상기 M^{11} 내지 M^{13}의 치환 가능 자리수이고,

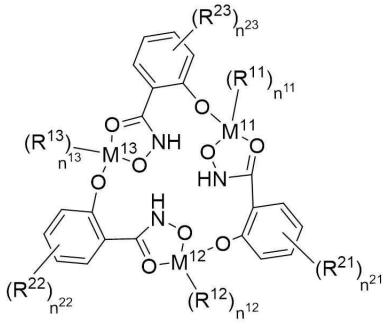
상기 n^{21} 내지 n^{23}은 각각 독립적으로 상기 Z^{11} 내지 Z^{13}의 치환 가능 자리수이다.

청구항 8

제7항에서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 4-1로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

[화학식 4-1]



상기 화학식 4-1에서,

상기 M^{11} 내지 M^{13}은 각각 독립적으로 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 R^{11} 내지 R^{13} 및 상기 R^{21} 내지 R^{23}은 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 상기 R^{11} 내지 R^{13}은 각각 상기 M^{11} 내지 M^{13}에 배위 결합된 용매이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11} 내지 n^{13}은 각각 독립적으로 상기 M^{11} 내지 M^{13}의 치환 가능 자리수이고,

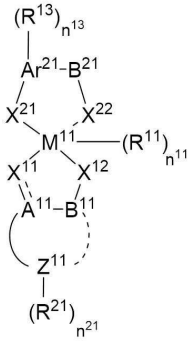
상기 n^{21} 내지 n^{23}은 각각 독립적으로 상기 방향족 고리 화합물의 치환 가능 자리수이다.

청구항 9

제2항에서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

상기 M^{11}은 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 X^{11}, X^{12}, X^{21}, 및 X^{22}는 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고,

상기 A^{11}, B^{11}, 및 B^{21}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO,

O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 Z^{11}은 상기 A^{11}에 치환된 방향족 고리 화합물이거나, 또는 상기 Z^{11}은 상기 A^{11} 및 B^{11}와 융합되어 방향족 고리 화합물을 이루는 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 Ar^{21}은 상기 X^{21} 및 B^{21}에 치환된 방향족 고리 화합물이고,

상기 R^{11}은 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 상기 R^{11}은 상기 M^{11}에 배위 결합된 용매이고,

상기 R^{13} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 또는 상기 R^{13} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11} 내지 n^{13}은 각각 독립적으로 상기 M^{11} 내지 M^{13}의 치환 가능 자리수이고,

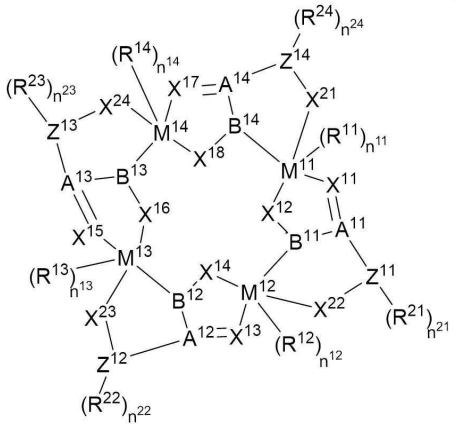
상기 n^{21} 내지 n^{23}은 각각 독립적으로 상기 Z^{11} 내지 Z^{13}의 치환 가능 자리수이다.

청구항 10

제2항에서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 6으로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

[화학식 6]



상기 화학식 6에서,

상기 M^{11} 내지 M^{14}는 각각 독립적으로 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 X^{11} 내지 X^{18}은 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고,

상기 A^{11} 내지 A^{14}, 상기 B^{11} 내지 B^{14}, 및 상기 X^{21} 내지 X^{24}는 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 Z^{11} 내지 Z^{14}는 각각 독립적으로 상기 A^{11} 내지 A^{14} 및 X^{11} 내지 X^{14}에 치환된 방향족 고리 화합물이고,

상기 R^{11} 내지 R^{14} 및 상기 R^{21} 내지 R^{24}는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 상기 R^{11} 내지 R^{14}는 각각 상기 M^{11} 내지 M^{14}에 배위 결합된 용매이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11} 내지 n^{14}는 각각 독립적으로 상기 M^{11} 내지 M^{14}의 치환 가능 자리수이고,

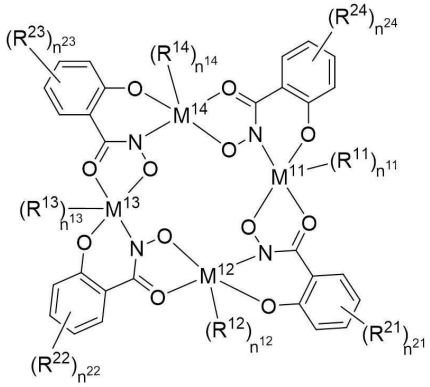
상기 n^{21} 내지 n^{24}는 각각 독립적으로 상기 Z^{11} 내지 Z^{14}의 치환 가능 자리수이다.

청구항 11

제10항에서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 6-1로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

[화학식 6-1]



상기 화학식 6-1에서,

상기 M^{11} 내지 M^{14}는 각각 독립적으로 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 R^{11} 내지 R^{14} 및 상기 R^{21} 내지 R^{24}는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 상기 R^{11} 내지 R^{14}는 각각 상기 M^{11} 내지 M^{14}에 배위 결합된 용매이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11} 내지 n^{14}는 각각 독립적으로 상기 M^{11} 내지 M^{13}의 치환 가능 자리수이고,

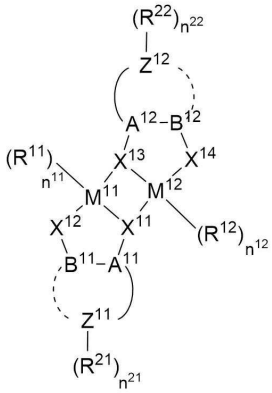
상기 n^{21} 내지 n^{24}는 상기 방향족 고리 화합물의 치환 가능 자리수이다.

청구항 12

제2항에서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 7로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

[화학식 7]



상기 화학식 7에서,

상기 M^{11} 및 M^{12}는 각각 독립적으로 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 X^{11} 내지 X^{14}는 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고,

상기 A^{11}, A^{12}, B^{11}, 및 B^{12}는 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 Z^{11} 및 Z^{12}는 각각 독립적으로 상기 A^{11}에 치환된 방향족 고리 화합물이거나, 또는 상기 Z^{11} 및 Z^{12}는 각각 독립적으로 상기 A^{11} 및 B^{11} 또는 상기 A^{12} 및 B^{12}와 융합되어 방향족 고리 화합물을 이루는 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 R^{11} 및 R^{12}는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 상기 R^{11} 및 R^{12}는 각각 상기 M^{11} 및 M^{12}에 배위 결합된 용매이고,

상기 R^{21} 및 R^{22}는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 또는 상기 R^{21} 및 R^{22}는 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11} 및 n^{12}는 각각 독립적으로 상기 M^{11} 및 M^{12}의 치환 가능 자리수이고,

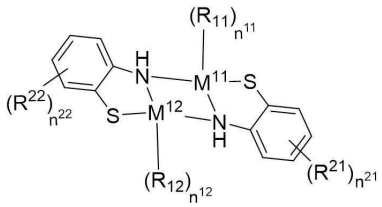
상기 n^{21} 및 n^{22}는 각각 독립적으로 상기 Z^{11} 및 Z^{12}의 치환 가능 자리수이다.

청구항 13

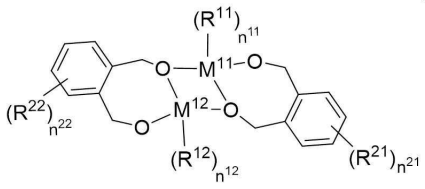
제12항에서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 7-1 내지 하기 화학식 7-3으로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

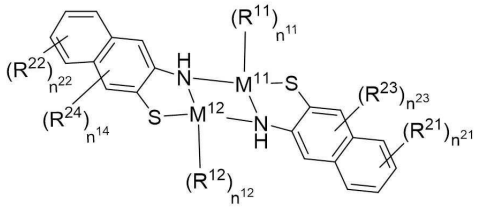
[화학식 7-1]



[화학식 7-2]



[화학식 7-3]



상기 화학식 7-1 내지 화학식 7-3에서,

상기 M^{11} 및 M^{12}는 각각 독립적으로 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 R^{11} 및 R^{12}는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 상기 R^{11} 및 R^{12}는 각각 상기 M^{11} 및 M^{12}에 배위 결합된 용매이고,

상기 R^{21} 내지 R^{24}는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 또는 상기 R^{21} 및 R^{24}는 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11} 및 n^{12}는 각각 독립적으로 상기 M^{11} 및 M^{12}의 치환 가능 자리수이고,

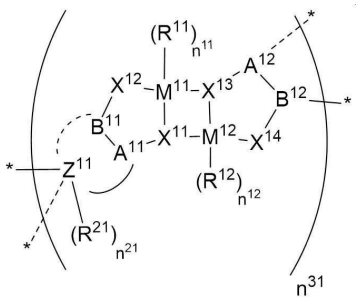
상기 n^{21} 내지 n^{24}는 상기 방향족 고리 화합물의 치환 가능 자리수이다.

청구항 14

제2항에서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 8로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

[화학식 8]



상기 화학식 8에서,

상기 M^{11} 및 M^{12}는 각각 독립적으로 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 X^{11} 내지 X^{14}는 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고,

상기 A^{11}, A^{12}, B^{11}, 및 B^{12}는 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 Z^{11}은 상기 A^{11}, B^{11}, A^{12}, 및 B^{12}와 융합되어 방향족 고리 화합물을 이루는 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 R^{11}, R^{12}, 및 R^{21}은 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 상기 R^{11} 및 R^{12}는 각각 상기 M^{11} 및 M^{12}에 배위 결합된 용매이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11} 및 n^{12}는 각각 독립적으로 상기 M^{11} 및 M^{12}의 치환 가능 자리수이고,

상기 n^{21}은 상기 Z^{11}의 치환 가능 자리수이고,

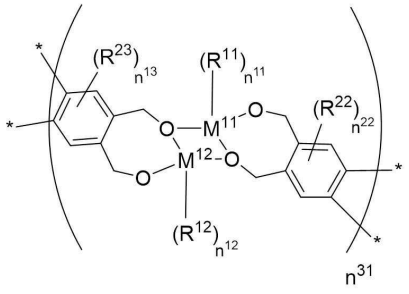
상기 n^{31}은 1 내지 100의 정수이다.

청구항 15

제14항에서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 8-1로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

[화학식 8-1]



상기 화학식 8-1에서,

상기 M^{11} 및 M^{12}는 각각 독립적으로 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 R^{11}, R^{12}, R^{22}, 및 R^{23}은 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고, 상기 R^{11} 내지 R^{12}는 각각 상기 M^{11} 및 M^{12}에 배위 결합된 용매이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11} 및 n^{12}는 각각 독립적으로 상기 M^{11} 및 M^{12}의 치환 가능 자리수이고,

상기 n^{13} 및 n^{22}는 상기 방향족 고리 화합물의 치환 가능 자리수이고,

상기 n^{31}은 1 내지 100의 정수이다.

청구항 16

제1항에서,

상기 유기 금속 화합물은, 상기 금속을 포함하는 금속 전구체와, 상기 금속에 결합되는 제1 헤테로 원자 및 제2 헤테로 원자가 치환된 방향족 고리 화합물을 포함하는 유기 리간드가 배위 결합되어 형성되며,

상기 금속 전구체는 하기 화학식 9로 표시되고,

상기 유기 리간드는 하기 화학식 11 내지 15로 표시되는, 포토레지스트용 조성물:

[화학식 9]



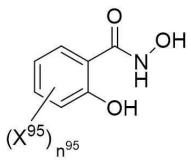
상기 화학식 9에서,

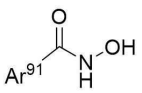
상기 M^{11}은 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

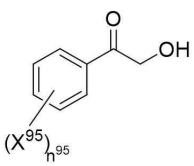
상기 R^{91}은 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

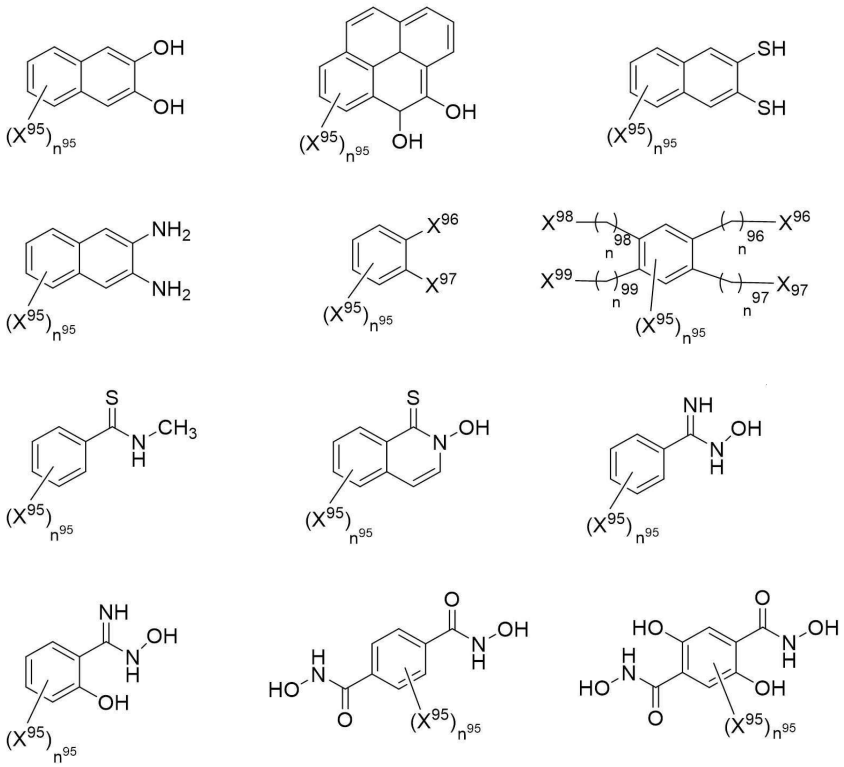
상기 n^{91}은 상기 M^{11}의 치환 가능 자리수이고,

[화학식 11] 내지 [화학식 25]









상기 화학식 11 내지 화학식 25에서,

상기 Ar^{91}은 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합이고,

상기 X^{96} 및 X^{99}는 각각 독립적으로 OH, OR', SH, SR', 또는 NR'를 포함하는 치환기이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 X^{95}는 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{95}는 상기 X^{95}가 치환된 방향족 고리 화합물의 치환 가능 자리수이다.

청구항 17

제1항에서,

상기 포토레지스트용 조성물은 상기 포토레지스트용 조성물 전체 중량에 대하여 상기 유기 금속 화합물을 1 중량% 내지 30 중량%로 포함하는, 포토레지스트용 조성물.

청구항 18

제1항에서,

상기 용매는 방향족 화합물류, 알콜류, 에테르류, 에스테르류, 케톤류, 나프타류, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 포토레지스트용 조성물.

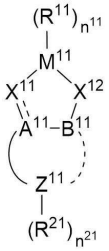
청구항 19

하기 화학식 1로 표시되는 유기 금속 화합물; 그리고

용매;

를 포함하는 포토레지스트용 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 M^{11}은 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고,

상기 X^{11} 및 X^{12}는 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고,

상기 A^{11} 및 B^{11}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 Z^{11}은 상기 A^{11}에 치환된 방향족 고리 화합물이거나, 또는 상기 Z^{11}은 상기 A^{11} 및 B^{11}와 융합되어 방향족 고리 화합물을 이루는 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 R^{11} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 상기 R^{11}은 상기 M^{11}에 배위 결합된 용매이거나, 또는 상기 R^{11} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고,

상기 R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고,

상기 n^{11}은 상기 M^{11}의 치환 가능 자리수이고,

상기 n^{21}은 상기 방향족 고리 화합물의 치환 가능 자리수이다.

청구항 20

기판 위에 식각 대상 막을 형성하고;

상기 식각 대상 막 위에 제1항에 따른 포토레지스트용 조성물을 적용하여 포토레지스트 막을 형성하고;

상기 포토레지스트 막을 패터닝하여 포토레지스트 패턴을 형성하고; 그리고

상기 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 이용하여 상기 식각 대상막을 식각하는, 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 기재는 포토레지스트용 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것이고, 보다 상세하게는 다핵성 금속 기반 초분자를 포함하는 극자외선 리소그래피용 포토레지스트용 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법에 관한

것이다.

배 경 기 술

[0002] 차세대의 반도체 디바이스를 제조하기 위한 요소 기술의 하나로서, 극자외선(extreme ultraviolet, EUV) 리소그래피가 주목받고 있다. EUV 리소그래피는 노광 광원으로서 파장 13.5 nm의 EUV 광을 이용하는 패턴 형성 기술이다. EUV 리소그래피에 의하면, 반도체 디바이스 제조 프로세스의 노광 공정에서, 극히 미세한 패턴(예를 들어 20 nm 이하)을 형성할 수 있다.

[0003] EUV 리소그래피의 구현은 16 nm 이하의 공간 해상도(spatial resolutions)에서 수행할 수 있는 호환 가능한 포토레지스트들의 현상(development)을 필요로 한다. 현재, 전통적인 화학 증폭형(chemically amplified, CA) 포토레지스트들은, 차세대 디바이스들을 위한 해상도(resolution), 광속도(photospeed), 및 피쳐 거칠기(feature roughness), 라인 에지 거칠기(line edge roughness, LER)에 대한 사양(specifications)을 충족시키기 위해 노력하고 있다.

[0004] 이들 고분자형 포토레지스트들에서 일어나는 산 촉매 반응들(acid catalyzed reactions)에 기인한 고유의 이미지 흐려짐(intrinsic image blur)은 작은 피쳐(feature) 크기들에서 해상도를 제한하는데, 이는 전자빔(e-beam) 리소그래피에서 오랫동안 알려져 왔던 사실이다. 화학 증폭형(CA) 포토레지스트들은 높은 민감도(sensitivity)를 위해 설계되었으나, 그것들의 전형적인 원소 구성(elemental makeup)이 13.5 nm의 파장에서 포토레지스트들의 흡광도를 낮추고, 그 결과 민감도를 감소시키기 때문에, 부분적으로는 EUV 노광 하에서 더 어려움을 겪을 수 있다.

[0005] 또한, CA 포토레지스트들은 작은 피쳐 크기들에서 거칠기(roughness) 이슈들로 인해 어려움을 겪을 수 있고, 부분적으로 산 촉매 공정들의 본질에 기인하여, 광속도(photospeed)가 감소함에 따라 라인 에지 거칠기(LER)가 증가한다.

[0006] CA 포토레지스트들의 결점들 및 문제들에 기인하여, 반도체 산업에서는 새로운 유형의 고성능 포토레지스트들에 대한 요구가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 개시의 일 측면은 극자외선(extreme ultraviolet, EUV)을 이용하여 20 nm 이하 크기의 패턴 형성이 가능하며, 1 회 노광 공정만으로도 고해상도 및 낮은 라인 에지 거칠기(Line Edge Roughness, LER)를 구현할 수 있고, 수분 안정성 및 환경 안정성이 우수하여 웨이퍼간(wafer-to-wafer) 임계 치수(critical dimension, CD) 편차를 줄일 수 있고, 비노광부의 포토레지스트 잔여물을 줄여 결함 발생을 줄일 수 있는 포토레지스트용 조성물을 제공한다.

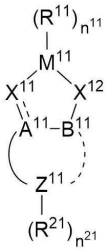
[0008] 본 개시의 다른 측면은 포토레지스트용 조성물을 이용한 패턴 형성 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 측면에 따른 포토레지스트용 조성물은 금속, 금속에 배위 결합된 제1 헤테로 원자, 및 금속에 공유 결합된 제2 헤테로 원자를 포함하는 고리 화합물, 및 고리 화합물에 치환 또는 융합된 방향족 고리 화합물을 포함하는 유기 금속 화합물; 그리고 용매;를 포함한다.

[0010] 다른 측면에 따른 포토레지스트용 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 금속 화합물; 그리고 용매;를 포함한다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 화학식 1에서, M^{11}은 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고, X^{11} 및 X^{12}는 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고, A^{11} 및 B^{11}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고, Z^{11}은 A^{11}에 치환된 방향족 고리 화합물이거나, 또는 Z^{11}은 A^{11} 및 B^{11}와 융합되어 방향족 고리 화합물을 이루는 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고, R^{11} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, R^{11}은 M^{11}에 배위 결합된 용매이거나, 또는 R^{11} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고, R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고, n^{11}은 M^{11}의 치환 가능 자리수이고, n^{21}은 방향족 고리 화합물의 치환 가능 자리수이다.

[0014] 또 다른 측면에 따른 패턴 형성 방법은 기판 위에 식각 대상 막을 형성하고; 식각 대상 막 위에 상술한 포토레지스트용 조성물을 적용하여 포토레지스트 막을 형성하고; 포토레지스트 막을 패터닝하여 포토레지스트 패턴을 형성하고; 그리고 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 이용하여 식각 대상막을 식각한다.

발명의 효과

[0015] 실시예들에 따르면, 포토레지스트용 조성물은 극자외선을 이용하여 20 nm 이하 크기의 패턴 형성이 가능하며, 1회 노광 공정만으로도 고해상도 및 낮은 라인 에지 거칠기를 구현할 수 있고, 수분 안정성 및 환경 안정성이 우수하여 웨이퍼간 임계 치수 편차를 줄일 수 있고, 비노광부의 포토레지스트 잔여물을 줄여 결함 발생을 줄일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1 내지 도 5는 패턴 형성 방법의 중간 단계를 나타내는 단면도들이다.

도 6 내지 도 8은 합성예 1에서 제조된 유기 금속 화합물의 NMR 분광법 스펙트럼 결과로서, 각각 양성자 NMR, ^{13}C NMR, 및 ^{119}Sn NMR 결과를 나타낸다.

도 9는 합성예 1에서 제조된 유기 금속 화합물의 열중량 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 10은 전자빔에 대한 광반응성 테스트에서 노광 전후의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 11은 EUV에 대한 광반응성 테스트에서 패턴 현상 후 검사(after develop inspection, ADI) 결과에 대한 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 개시의 여러 실시예들에 대하여 본 개시가 속하는 기술 분야에서 통상의

지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 개시는 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예들에 한정되지 않는다.

[0018] 본 개시를 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.

[0019] 또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내므로, 본 개시가 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다. 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타낸다. 그리고 도면에서, 설명의 편의를 위해, 일부 층 및 영역의 두께를 과장되게 나타낸다.

[0020] 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 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. 또한, 기준이 되는 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 하는 것은 기준이 되는 부분의 위 또는 아래에 위치하는 것이고, 반드시 중력 반대 방향 쪽으로 "위에" 또는 "상에" 위치하는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0021] 또한, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0022] 본 기재에서 별도의 정의가 없는 한, "치환"이란 수소 원자가 중수소, 할로겐기, 히드록시기, 시아노기, 니트로기, -NRR'(여기서, R 및 R'은, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 포화 또는 불포화 지환족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 탄화수소기이다), -SiRR'R"(여기서, R, R', 및 R"은, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 포화 또는 불포화 지환족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 방향족 탄화수소기이다), C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 할로알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 또는 이들의 조합으로 치환된 것을 의미한다. "비치환"이란 수소 원자가 다른 치환기로 치환되지 않고 수소 원자로 남아있는 것을 의미한다.

[0023] 본 기재에서 "알킬(alkyl)기"란, 다른 설명이 없는 한, 치환 또는 비치환된 직쇄형 또는 분지쇄형의 지방족 탄화수소기를 의미한다. 알킬기는 이중 결합이나 삼중 결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"일 수 있다.

[0024] 일 예로, 알킬기는 C1 내지 C8인 알킬기일 수 있고, 예를 들어, C1 내지 C7 알킬기, C1 내지 C6 알킬기, C1 내지 C5 알킬기, 또는 C1 내지 C4 알킬기일 수 있다. 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, 아이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 또는 2,2-디메틸프로필기일 수 있다.

[0025] 본 기재에서 "알킬렌(akylene)기"란, 다른 설명이 없는 한, 치환 또는 비치환된 직쇄형 또는 분지쇄형의 2 개의 다른 기를 함께 연결할 수 있는, 특정 수의 탄소 원자를 갖는 2 가 하이드로카빌기를 의미한다. 알킬렌기는 $-(CH_2)_n-$(이때, n은 1 내지 8의 정수이고, 예를 들어 n은 1 내지 4의 정수이다)를 지칭할 수 있다.

[0026] 일 예로, 알킬렌기는 C1 내지 C8인 알킬렌기일 수 있고, 예를 들어, C1 내지 C7 알킬렌기, C1 내지 C6 알킬렌기, C1 내지 C5 알킬렌기, 또는 C1 내지 C4 알킬렌기일 수 있다. 예를 들어, C1 내지 C4 알킬렌기는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 아이소프로필렌기, n-부틸렌기, 아이소부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 또는 2,2-디메틸프로필렌기일 수 있다.

[0027] 본 기재에서 "알콕시(alkoxy)기"란, 다른 설명이 없는 한, 알킬 부분이 특정 수의 탄소 원자를 갖는 1 가 -O-알킬기를 의미한다. 알콕시기의 알킬 부분은 치환 또는 비치환된 직쇄형 또는 분지쇄형의 알킬기일 수 있다.

[0028] 일 예로, 알콕시기는 C1 내지 C8인 알콕시기일 수 있고, 예를 들어, C1 내지 C7 알콕시기, C1 내지 C6 알콕시기, C1 내지 C5 알콕시기, 또는 C1 내지 C4 알콕시기일 수 있다. 예를 들어, C1 내지 C4 알콕시는 메톡시($-OCH_3$), 에톡시($-OCH_2CH_3$), 이소프로폭시($-OCH(CH_3)_2$), 또는 tert-부틸옥시($-OC(CH_3)_3$)일 수 있다.

[0029] 본 기재에서 "사이클로알킬(cycloalkyl)기"란, 다른 설명이 없는 한, 치환 또는 비치환된 1 가의 고리형 지방족 포화 탄화수소기를 의미한다.

[0030] 일 예로, 사이클로알킬기는 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 예를 들어, C3 내지 C10 사이클로알킬기, C3 내지 C8 사이클로알킬기, C3 내지 C7 사이클로알킬기, C3 내지 C5 사이클로알킬기, 또는 C3 내지 C4 사이클로알킬기일

수 있다. 예를 들어, 사이클로알킬기는 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 또는 사이클로헥실기 등일 수 있다.

[0031] 본 기재에서, "헤테로사이클로알킬(hetero(cycloalkyl)기"는, 다른 설명이 없는 한, 사이클로알킬기 내에 N, O, S, P, Si, 또는 이들의 조합을 포함하는 헤테로 원자를 적어도 한 개 함유하는 고리형 지방족 포화 탄화수소기를 의미한다. 2 이상의 헤테로사이클로알킬기는 시그마 결합을 통하여 직접 연결되거나, 헤테로사이클로알킬기가 2 이상의 고리를 포함할 경우 2 이상의 고리들은 서로 융합될 수 있다. 헤테로사이클로알킬기가 융합 고리인 경우, 각각의 고리마다 헤테로 원자를 1 개 내지 3 개 포함할 수 있다.

[0032] 일 예로, 헤테로사이클로알킬기는 C3 내지 C20 헤테로사이클로알킬기, 예를 들어, C3 내지 C10 헤테로사이클로알킬기, C3 내지 C8 헤테로사이클로알킬기, C3 내지 C7 헤테로사이클로알킬기, C3 내지 C6 헤테로사이클로알킬기, C3 내지 C5 헤테로사이클로알킬기, 또는 C3 내지 C4 헤테로사이클로알킬기일 수 있다. 예를 들어, 헤테로사이클로알킬기는 피롤리딘(pyrrolidine), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 테트라하이드로티오펜(tetrahydrothiophene), 또는 피페리딘(piperidine) 등일 수 있다.

[0033] 본 기재에서, "아릴(aryl)기"는, 다른 설명이 없는 한, 고리형인 치환기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 치환 또는 비치환된 방향족 고리기를 의미하고, 모노사이클릭 또는 융합 고리 폴리사이클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리)을 포함한다.

[0034] 일 예로, 아릴기는 C3 내지 C20 아릴기, 예를 들어, C3 내지 C10 아릴기, C3 내지 C8 아릴기, C3 내지 C7 아릴기, C3 내지 C6 아릴기, C3 내지 C5 아릴기, 또는 C3 내지 C4 아릴기일 수 있다. 예를 들어, 아릴기는 벤젠, 바이페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 파이렌, 또는 페릴렌(peylene) 등일 수 있다.

[0035] 본 기재에서, "헤테로아릴(heteroaryl)기"는, 다른 설명이 없는 한, 아릴기 내에 N, O, S, P, Si, 또는 이들의 조합을 포함하는 헤테로 원자를 적어도 한 개 함유하는 방향족 고리기를 의미한다. 2 이상의 헤테로아릴기는 시그마 결합을 통하여 직접 연결되거나, 헤테로아릴기가 2 이상의 고리를 포함할 경우 2 이상의 고리들은 서로 융합될 수 있다. 헤테로아릴기가 융합 고리인 경우, 각각의 고리마다 헤테로 원자를 1 개 내지 3 개 포함할 수 있다.

[0036] 일 예로, 헤테로아릴기는 C3 내지 C20 헤테로아릴기, 예를 들어, C3 내지 C10 헤테로아릴기, C3 내지 C8 헤테로아릴기, C3 내지 C7 헤테로아릴기, C3 내지 C6 헤테로아릴기, C3 내지 C5 헤테로아릴기, 또는 C3 내지 C4 헤테로아릴기일 수 있다. 예를 들어, 헤테로아릴기는 플루오렌, 퀜탈렌, 피라졸, 이미다졸, 티아졸, 트리아졸, 카바졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 인다졸, 인돌리진, 벤즈이미다졸, 벤즈티아졸, 벤조티오펜, 벤조퓨린, 이소퀴놀린, 또는 퓨린 등일 수 있다.

[0037] 본 기재에서, "알케닐(alkenyl)기"란, 다른 설명이 없는 한, 하나 이상의 이중 결합을 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 직쇄형 또는 분지쇄형의 지방족 탄화수소기를 의미한다. 일 예로, 알케닐기는 C1 내지 C8인 알케닐기일 수 있고, 예를 들어, 바이닐기, 알릴기, 1-프로페닐기, 1-메틸-1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 또는 3-부테닐기 등일 수 있다.

[0038] 본 기재에서, "사이클로알케닐(cycloalkenyl)기"란, 다른 설명이 없는 한, 하나 이상의 이중 결합을 포함하고 있는 고리형 지방족 탄화수소기를 의미한다. 일 예로, 사이클로알케닐기는 C3 내지 C20 사이클로알케닐기일 수 있다.

[0039] 본 기재에서, "알카이닐(alkynyl)기"란, 다른 설명이 없는 한, 하나 이상의 삼중 결합을 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 직쇄형 또는 분지쇄형의 지방족 불포화 탄화수소기를 의미한다. 일 예로, 알카이닐기는 C1 내지 C8인 알카이닐기일 수 있고, 예를 들어 에타이닐기, 1-프로파이닐기, 1-메틸-1프로파이닐기, 2-프로파이닐기, 2-메틸-2-프로파이닐기, 1-부타이닐기, 2-부타이닐기, 또는 3-부타이닐기 등일 수 있다.

[0040] 본 기재에서, "사이클로알카이닐(cycloalkynyl)기"란, 다른 설명이 없는 한, 하나 이상의 삼중 결합을 포함하고 있는 고리형 지방족 불포화 탄화수소기를 의미한다. 일 예로, 사이클로알카이닐기는 C3 내지 C20 사이클로알카이닐기일 수 있다.

[0041] 본 기재에서 "하이드록시기"는, 다른 설명이 없는 한, -OH 기를 지칭한다.

[0042] 본 기재에서 "할로" 또는 "할로겐기"란, 다른 설명이 없는 한, 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 또는 요오드(I)를 의미한다.

[0043] 본 기재에서 다른 설명이 없는 한, "*"는 화합물의 구조 단위 또는 화합물 부분(moiety)의 연결 지점을 가리킨다.

[0044] 몇몇 실시예들에 따른 포토레지스트용 조성물은 유기 금속 화합물 및 용매를 포함한다.

[0045] 유기 금속 화합물은 고리 화합물과, 고리 화합물에 치환 또는 융합된 방향족 고리 화합물을 포함한다.

[0046] 고리 화합물은 금속과, 금속에 결합된 제1 헤테로 원자 및 제2 헤테로 원자를 포함한다. 제1 헤테로 원자 및 제2 헤테로 원자는 각각 독립적으로 금속에 공유 결합 또는 배위 결합되고, 제1 헤테로 원자 및 제2 헤테로 원자 중 적어도 어느 하나는 금속에 배위 결합된다.

[0047] 이러한 유기 금속 화합물을 포함하는 포토레지스트용 조성물은 극자외선을 이용하여 20 nm 이하 크기의 패턴 형성이 가능하며, 1 회 노광 공정만으로도 고해상도 및 낮은 라인 에지 거칠기를 구현할 수 있고, 수분 안정성 및 환경 안정성이 우수하여 웨이퍼간 임계 치수 편차를 줄일 수 있고, 비노광부의 포토레지스트 잔여물을 줄여 결함 발생을 줄일 수 있다.

[0048] 화학 증폭형 포토레지스트들의 경우 산 촉매에 의해 생성된 H^+가 이동하면서 고유 이미지 흐려짐이 발생하고, 라인 에지 거칠기(LER)가 좋지 않기 때문에, 극자외선을 이용하여 1 회 노광 공정만으로 고해상도 및 낮은 라인 에지 거칠기를 구현할 수 없다.

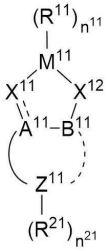
[0049] 반면, 유기 금속 화합물의 경우 광흡수 또는 이에 의해 생성된 이차 전자에 의해 유기 리간드가 해리되면서, 주변 사슬과의 옥소 결합을 통한 가교를 통해 유기계 현상액으로 제거되지 않는 네거티브 톤 패터닝이 가능하다. 유기 금속 화합물은 해상도, 라인 에지 거칠기를 유지하면서도 비약적으로 감도가 향상됨에 따라, 극자외선을 이용하여 1 회 노광 공정만으로 고해상도 및 낮은 라인 에지 거칠기를 구현할 수 있다.

[0050] 다만, 종래의 유기 금속 화합물들의 경우, 수분과 열에 의하여 쉽게 산화되는 특성 때문에 수분, 열 등의 환경 민감성에 취약하다. 이는 웨이퍼간 임계 치수 편차가 커서 수율 저하를 가져오고, 보관 안정성이 나빠서 양산에 적용하기 어렵다. 특히, 유기 금속 화합물이 금속과 결합된 하이드록시기(-OH)를 포함하는 경우, 이 부분이 수분과의 반응성이 크다.

[0051] 몇몇 실시예들에 따른 유기 금속 화합물은 금속에 하이드록시기(-OH)가 치환되는 것이 아니라, 고리 화합물 내에 금속과 결합된 2 개의 헤테로 원자들을 포함함에 따라, 수분이 공격하더라도 2 개의 헤테로 원자들의 결합이 동시에 깨지기 어려우며, 고리 화합물에 치환 또는 융합된 방향족 고리 화합물의 안정성 및 비친수성에 의하여, 수분 안정성 및 환경 안정성이 우수하여 웨이퍼간 임계 치수 편차를 줄일 수 있고 양산 가능하다.

[0052] 몇몇 실시예들에 따른 유기 금속 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0053] [화학식 1]

[0054] 

[0055] 화학식 1에서, M^{11}은 금속을 나타내고, X^{11}과 X^{12}는 금속과 결합된 제1 헤테로 원자 및 제2 헤테로 원자를 나타낸다. M^{11}, X^{11}, X^{12}, A^{11}, 및 B^{11}은 고리 화합물을 이루고 있다. 또한, Z^{11}은 방향족 고리 화합물로서 고리 화합물에 치환되거나, Z^{11}은 연결기로서 Z^{11}, A^{11}, 및 B^{11}과 함께 방향족 고리 화합물을 이루어 고리 화합물에 융합될 수 있다.

[0056] 일 예로, 화학식 1에서, 금속인 M^{11}과 제1 헤테로 원자인 X^{11}은 배위 결합될 수 있고, 금속인 M^{11}과 제2 헤테로 원자인 X^{12}은 공유 결합될 수 있다. 화학식 1에서, X^{11}과 A^{11} 사이의 점선(dash line)은 M^{11}과 X^{11}이 배위 결합되는 경우 X^{11}과 A^{11} 사이는 이중 결합이 될 수 있음을 표시한다.

[0057] 특정한 이론에 구속되려 함은 아니지만, 후술하는 바와 같이 M^{11}이 주석(Sn)이고, A^{11}=X^{11}이 카보닐(C=O)인 경우, 주석(Sn)의 산화수를 고려할 때, 카보닐(C=O)기의 O가 별도의 전하(charge)를 가지지 않고 주석(Sn)에 배위되는 형식으로 결합하므로, A^{11}=X^{11}-M^{11}(C=O-Sn)로 표시할 수 있다. 다만, 에너지 안정화를 고려할 때, 실제로는 전자가 편재화 되지 않고 비편재화 되어 있을 가능성이 상당히 높으나, A^{11}-X^{11}-M^{11}(C-O-Sn)로 표시하는 경우, 카보닐(C=O)의 산소(O)도 별도의 전하(charge)를 가지고 있음을 의미할 수 있어 주석(Sn)의 산화수에 대한 오해가 생길 수 있으므로, A^{11}=X^{11}-M^{11}(C=O-Sn)로 표시한다.

[0058] M^{11}은 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고, 예를 들어 Sn일 수 있다.

[0059] X^{11} 및 X^{12}는 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고, R'는 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이다. 여기서, 이들의 조합은 예를 들어 알킬기와 하이드록시기가 조합된 알킬-하이드록시기, 알킬기와 아릴기가 조합된 알킬-아릴기, 알킬기에 할로겐기가 치환된 할로겐화알킬기, 또는 아릴기에 하이드록시기가 치환된 페놀기 등일 수 있다.

[0060] A^{11} 및 B^{11}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이다. 여기서, 이들의 조합은 예를 들어 알킬렌기와 CO가 조합된 알킬렌-CO, 알킬렌기와 NR'가 조합된 알킬렌-NR', 또는 NR'와 CO가 조합된 NR'CO 등일 수 있다.

[0061] 상술한 바와 같이, Z^{11}은 방향족 고리 화합물로서 고리 화합물의 A^{11} 위치(site)에 치환되거나, Z^{11}은 연결기로서 Z^{11}, A^{11}, 및 B^{11}과 함께 방향족 고리 화합물을 이루어 고리 화합물에 융합될 수 있다.

[0062] 화학식 1에서, Z^{11}과 A^{11} 사이의 실선은 Z^{11}이 A^{11}에 치환된 경우를 표시하고, Z^{11}과 B^{11} 사이의 점선(dash line)은 Z^{11}, A^{11}, 및 B^{11}이 방향족 고리 화합물을 이루어 고리 화합물에 융합되는 경우를 표시한다.

[0063] Z^{11}이 방향족 고리 화합물인 경우, 방향족 고리 화합물은 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합일 수 있다. 여기서, 이들의 조합은 예를 들어 벤젠과 벤젠이 단일 결합으로 연결된 비페닐, 벤젠과 벤젠이 융합된 나프탈렌, 또는 퓨란에 벤젠이 치환된 벤질 퓨란 등일 수 있다.

[0064] Z^{11}이 A^{11} 및 B^{11}와 융합되어 방향족 고리 화합물을 이루는 경우, Z^{11}은 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기일 수 있다. 여기서, 이들의 조합은 예를 들어 알킬렌기와 CO가 조합된 알킬렌-CO, 알킬렌기와 NR'가 조합된 알킬렌-NR', 또는 NR'와 CO가 조합된 NR'CO 등일 수 있다.

[0065] R'는 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이다. 여기서, 이들의 조합은 예를 들어 알킬기와 하이드록시기가 조합된 알킬-하이드록시기, 알킬기와 아릴기가 조합된 알킬-아릴기, 알킬기에 할로겐기가 치환된 할로겐화알킬기, 또는 아릴기에 하이드록시기가 치환된 페놀기 등일 수 있다.

[0066] R^{11} 및 R^{21}은 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이다. 여기서, 이들의 조합은 예를 들어 알킬기와 하이드록시기가 조합된 알킬-하이드록시기, 알킬기와 아릴기가 조합된 알킬-아릴기, 알킬기에 할로겐기가 치환된 할로겐화알킬기, 또는 아릴기에 하이드록시기가 치환된 페놀기 등일 수 있다.

[0067] 한편, M^{11}에는 선택적으로 용매 또는 잔여 반응물이 배위 결합될 수 있다. 이 경우, R^{11}은 용매(sol.)를 포함할 수 있다. 용매는 배위 결합이 가능한 유기 용매일 수 있고, 예를 들어 피리딘, 테트라하이드로퓨란(THF), 에테르, 알코올, 아민, 아세톤, 디메틸술폭사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF), 아세트산, 또는 이들의 조합일

수 있다.

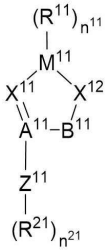
[0068] n^{11}은 M^{11}의 치환 가능 자리수로서, 예를 들어 0 이상의 정수, 1 이상의 정수, 2 이상의 정수, 3 이상의 정수, 4 이상의 정수, 또는 5 이상의 정수일 수 있고, 예를 들어 6 이하의 정수, 5 이하의 정수, 4 이하의 정수, 3 이하의 정수, 2 이하의 정수, 또는 1 이하의 정수일 수 있다. 일 예로, M^{11}이 주석(Sn)인 경우, 주석(Sn)의 산가는 +3 가 또는 +4 가일 수 있고, 주석(Sn)에 배위 결합된 제1 헤테로 원자(X^{11})와의 결합은 차감하지 않고, 공유 결합된 제2 헤테로 원자(X^{12})와의 결합만 차감하면, 주석(Sn)에 치환될 수 있는 치환기(R^{11})의 개수(n^{11})은 최대 3일 수 있다. 따라서, 화학식 1에서, n^{11}은 M^{11}의 산화수에서 1을 뺀 정수일 수 있다.

[0069] n^{21}은 방향족 고리 화합물의 치환 가능 자리수로서, 예를 들어 0 이상의 정수, 1 이상의 정수, 2 이상의 정수, 3 이상의 정수, 4 이상의 정수, 5 이상의 정수, 6 이상의 정수, 10 이상의 정수, 20 이상의 정수, 또는 30 이상의 정수일 수 있고, 예를 들어 30 이하의 정수, 20 이하의 정수, 10 이하의 정수, 6 이하의 정수, 5 이하의 정수, 4 이하의 정수, 3 이하의 정수, 2 이하의 정수, 또는 1 이하의 정수일 수 있다. 일 예로, 방향족 고리 화합물이 벤젠이고, Z^{11}이 A^{11}에 치환된 방향족 고리 화합물인 경우, A^{11}과의 결합을 차감하면, 벤젠에 치환될 수 있는 치환기(R^{21})의 총 개수(n^{21})는 수소기를 포함하여 최대 5일 수 있다.

[0070] 한편, 화학식 1로 표시되는 유기 금속 화합물은 다른 화학식 1로 표시되는 유기 금속 화합물과 연결될 수 있고, 이 경우 유기 금속 화합물은 고리형 구조 또는 래더(ladder)형 구조의 초분자(supermolecular)일 수 있다. 이때, 유기 금속 화합물은 M^{11}에 치환된 R^{11}들 중 어느 하나, Z^{11}에 치환된 R^{21}들 중 어느 하나, 또는 A^{11} 및 B^{11}가 NR'인 경우 R'에 의하여 다른 유기 금속 화합물들과 연결될 수 있다. 이 경우 R^{11}, R^{21}, 또는 R'은 각각 독립적으로, 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기일 수 있다.

[0071] 일 예로, 유기 금속 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다. 즉, 화학식 2로 표시되는 유기 금속 화합물은 Z^{11}이 방향족 고리 화합물로서 고리 화합물에 치환된 경우이다.

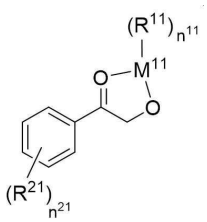
[0072] [화학식 2]

[0073] 

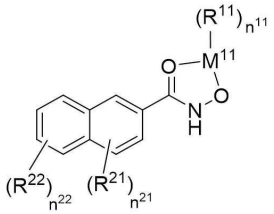
[0074] 화학식 2에서, M^{11}, X^{11}, X^{12}, A^{11}, B^{11}, R^{11}, R^{21}, n^{11}, 및 n^{21}에 대한 설명은 화학식 1에서 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다. 다만, Z^{11}은 방향족 고리 화합물로서, 방향족 고리 화합물은 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0075] 일 예로, 화학식 2로 표시되는 유기 금속 화합물은 하기 화학식 2-1 또는 하기 화학식 2-2로 표시될 수 있다.

[0076] [화학식 2-1]

[0077] 

[0078] [화학식 2-2]



[0079]

[0080] 화학식 2-1 및 화학식 2-2에서, M^{11}, R^{11}, R^{21}, 및 n^{11}에 대한 설명은 화학식 1에서 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다. 다만, 화학식 2-1에서 n^{21}은 5의 정수이고, 화학식 2-2에서 n^{21}은 3의 정수이다.

[0081] 또한, 화학식 2-2에서, R^{22}는 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 또는 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기일 수 있다. n^{22}는 4의 정수이다.

[0082] 화학식 2-1에서, M^{11}이 주석(Sn)이고, R^{11}이 모두 CH_3이고, n^{11}이 3의 정수이고, R^{21}이 모두 수소기인 경우, 하기 화학식 2-1-1로 표시될 수 있다.

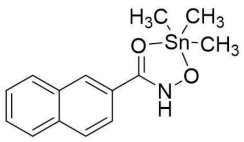
[0083] [화학식 2-1-1]



[0084]

[0085] 화학식 2-2에서, M^{11}이 주석(Sn)이고, R^{11}이 모두 CH_3이고, n^{11}이 3의 정수이고, R^{21} 및 R^{22}가 모두 수소기이고, n^{22}가 4의 정수인 경우, 하기 화학식 2-2-1로 표시될 수 있다.

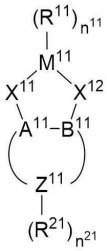
[0086] [화학식 2-2-1]



[0087]

[0088] 유기 금속 화합물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다. 즉, 화학식 3으로 표시되는 유기 금속 화합물은 Z^{11}이 연결기로서 Z^{11}, A^{11}, 및 B^{11}과 함께 방향족 고리 화합물을 이루어 고리 화합물에 융합된 경우이다.

[0089] [화학식 3]



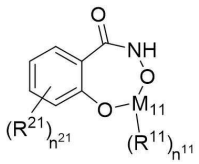
[0090]

[0091] 화학식 3에서, M^{11}, X^{11}, X^{12}, A^{11}, B^{11}, R^{11}, R^{21}, n^{11}, 및 n^{21}에 대한 설명은 화학식 1에서 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다. 다만, Z^{11}은 연결기로서, 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O),

SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0092] 일 예로, 화학식 3으로 표시되는 유기 금속 화합물은 하기 화학식 3-1로 표시될 수 있다.

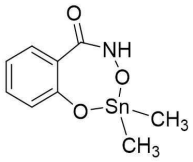
[0093] [화학식 3-1]

[0094] 

[0095] 화학식 3-1에서, M^{11}, R^{11}, R^{21}, 및 n^{11}에 대한 설명은 화학식 1에서 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다. 다만, 화학식 3-1에서 n^{21}은 4의 정수이다.

[0096] 화학식 3-1에서, M^{11}이 주석(Sn)이고, R^{11}이 모두 CH_3이고, n^{11}이 2의 정수이고, R^{21}이 모두 수소기이고, n^{21}이 4의 정수인 경우, 하기 화학식 3-1-1으로 표시될 수 있다.

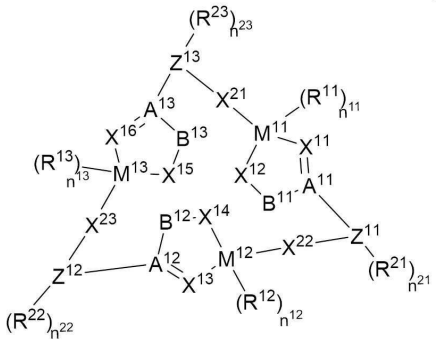
[0097] [화학식 3-1-1]

[0098] 

[0099] 유기 금속 화합물은 하기 화학식 4로 표시될 수 있다. 즉, 화학식 4로 표시되는 유기 금속 화합물은 고리형 구조의 초분자로서, 화학식 2로 표시되는 유기 금속 화합물 3 개가 R^{21}의 연결기를 통하여 서로 연결된 경우이다. 예를 들어, 첫 번째 유기 금속 화합물의 R^{21}은 두 번째 유기 금속 화합물의 M^{11}에 연결되고, 두 번째 유기 금속 화합물의 R^{21}은 세 번째 유기 금속 화합물의 M^{11}에 연결되고, 세 번째 유기 금속 화합물의 R^{21}은 첫 번째 유기 금속 화합물의 M^{11}에 연결된다. 화학식 4에서 다른 유기 금속 화합물과 연결되는 R^{21}들은 각각 X^{21}, X^{22}, 및 X^{23}으로 표시된다.

[0100] 화학식 4와 같이, 유기 금속 화합물이 고리형 구조를 가지는 경우, 감도가 향상되어 극자외선을 이용하여 1 회 노광 공정만으로 고해상도를 구현할 수 있고, 수분 안정성 및 환경 안정성이 더욱 우수하면서도, 2 개 내지 4 개의 금속만을 포함하여 분자 크기가 작음에 따라, 라인 에지 거칠기를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0101] [화학식 4]

[0102] 

[0103] 화학식 4에서, M^{11} 내지 M^{13}은 각각 독립적으로 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 M^{11}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0104] X^{11} 내지 X^{16}은 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화

학식 1에서 X^{11} 및 X^{12}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0105] A^{11} 내지 A^{13}, B^{11} 내지 B^{13}, 및 X^{21} 내지 X^{23}은 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 A^{11} 및 B^{11}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0106] Z^{11} 내지 Z^{13}은 각각 독립적으로 A^{11} 내지 A^{13}에 치환된 방향족 고리 화합물이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 Z^{11}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0107] R^{11} 내지 R^{13} 및 R^{21} 내지 R^{23}은 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, R^{11} 내지 R^{13}은 각각 M^{11} 내지 M^{13}에 배위 결합된 용매이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 R^{11} 및 R^{21}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0108] R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 R'에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

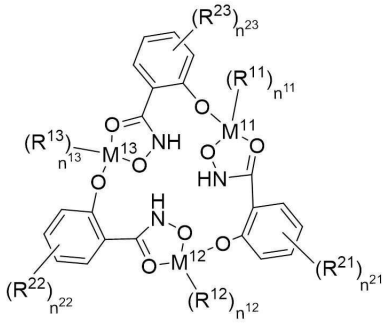
[0109] n^{11} 내지 n^{13}은 각각 독립적으로 M^{11} 내지 M^{13}의 치환 가능 자리수로서, 예를 들어 0 이상의 정수, 1 이상의 정수, 2 이상의 정수, 3 이상의 정수, 4 이상의 정수, 또는 5 이상의 정수일 수 있고, 예를 들어 6 이하의 정수, 5 이하의 정수, 4 이하의 정수, 3 이하의 정수, 2 이하의 정수, 또는 1 이하의 정수일 수 있다. 일 예로, M^{11}이 주석(Sn)인 경우, 주석(Sn)의 산가는 +3 가 또는 +4 가일 수 있고, 주석(Sn)에 배위 결합된 제1 헤테로 원자(X^{11})와의 결합은 차감하지 않고, 공유 결합된 제2 헤테로 원자(X^{12})와의 결합 및 다른 유기 금속 화합물의 방향족 고리 화합물(Z^{13})과 연결기(X^{21})를 통한 결합을 차감하면, 주석(Sn)에 치환될 수 있는 치환기(R^{11})의 개수(n^{11})은 최대 2일 수 있다. 따라서, 화학식 4에서, n^{11} 내지 n^{13}은 M^{11} 내지 M^{13}의 산화수에서 2를 뺀 정수일 수 있다.

[0110] n^{21} 내지 n^{23}은 각각 독립적으로 Z^{11} 내지 Z^{13}의 치환 가능 자리수이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 n^{21}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0111] n^{21} 내지 n^{23}은 Z^{11} 내지 Z^{13}의 치환 가능 자리수로서, 예를 들어 0 이상의 정수, 1 이상의 정수, 2 이상의 정수, 3 이상의 정수, 4 이상의 정수, 5 이상의 정수, 6 이상의 정수, 10 이상의 정수, 20 이상의 정수, 또는 30 이상의 정수일 수 있고, 예를 들어 30 이하의 정수, 20 이하의 정수, 10 이하의 정수, 6 이하의 정수, 5 이하의 정수, 4 이하의 정수, 3 이하의 정수, 2 이하의 정수, 또는 1 이하의 정수일 수 있다. 일 예로, Z^{11}이 벤젠인 경우, A^{11}과의 결합과 X^{22}와의 결합을 차감하면, 벤젠에 치환될 수 있는 치환기(R^{21})의 총 개수(n^{21})는 수소기를 포함하여 최대 4일 수 있다.

[0112] 일 예로, 화학식 4로 표시되는 유기 금속 화합물은 하기 화학식 4-1로 표시될 수 있다.

[0113] [화학식 4-1]

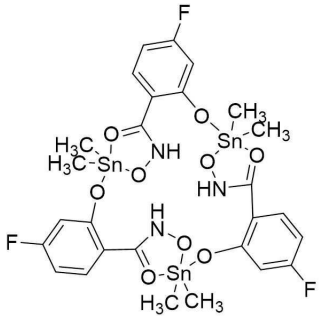


[0114]

[0115] 화학식 4-1에서, M^{11} 내지 M^{13}, R^{11} 내지 R^{13}, R^{21} 내지 R^{23}, 및 n^{11} 내지 n^{13}에 대한 설명은 화학식 4에서 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다. 다만, 화학식 4-1에서 n^{21} 내지 n^{23}은 4의 정수이다.

[0116] 화학식 4-1에서, M^{11} 내지 M^{13}이 주석(Sn)이고, R^{11} 내지 R^{13}이 모두 CH_3이고, n^{11} 내지 n^{13}이 2의 정수이고, 각각의 방향족 고리 화합물에서 1 개의 R^{21} 내지 R^{23}은 불소(F)이고, 나머지 R^{21} 내지 R^{23}은 모두 수소기이고, n^{21} 내지 n^{23}이 4의 정수인 경우, 하기 화학식 4-1-1으로 표시될 수 있다.

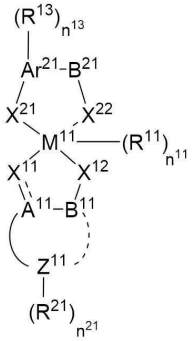
[0117] [화학식 4-1-1]



[0118]

[0119] 유기 금속 화합물은 하기 화학식 5로 표시될 수 있다. 즉, 화학식 5로 표시되는 유기 금속 화합물은 M^{11}의 치환기(R^{11})들이 융합되어 고리 화합물을 이루는 경우이다.

[0120] [화학식 5]



[0121]

[0122] 화학식 5에서, M^{11}, X^{11}, X^{12}, A^{11}, B^{11}, Z^{11}, R^{11}, R^{21}, 및 n^{21}에 대한 설명은 화학식 1에서 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0123] X^{21} 및 X^{22}는 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 X^{11} 및 X^{12}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0124] B^{21}은 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 B^{11}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0125] Ar^{21}은 X^{21} 및 B^{21}에 치환된 방향족 고리 화합물이고, 방향족 고리 화합물은 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합일 수 있다. 여기서, 이들의 조합은 예를 들어 벤젠과 벤젠이 단일 결합으로 연결된 비페닐, 벤젠과 벤젠이 융합된 나프탈렌, 또는 퓨란에 벤젠이 치환된 벤질 퓨란 등일 수 있다.

[0126] R^{13}은 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 또는 R^{13}은 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 R^{11} 및 R^{21}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0127] R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 R'에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0128] n^{11}은 M^{11}의 치환 가능 자리수로서, 예를 들어 0 이상의 정수, 1 이상의 정수, 2 이상의 정수, 3 이상의 정수, 4 이상의 정수, 또는 5 이상의 정수일 수 있고, 예를 들어 6 이하의 정수, 5 이하의 정수, 4 이하의 정수, 3 이하의 정수, 2 이하의 정수, 또는 1 이하의 정수일 수 있다. 일 예로, M^{11}이 주석(Sn)인 경우, 주석(Sn)의 산가는 +3 가 또는 +4 가일 수 있고, 주석(Sn)에 배위 결합된 제1 헤테로 원자(X^{11})와의 결합은 차감하지 않고, 공유 결합된 제2 헤테로 원자(X^{12}), X^{21}과의 결합, 및 X^{22}과의 결합을 차감하면, 주석(Sn)에 치환될 수 있는 치환기(R^{11})의 개수(n^{11})은 최대 1일 수 있다. 따라서, 화학식 5에서, n^{11}은 M^{11}의 산화수에서 3을 뺀 정수일 수 있다.

[0129] 한편, M^{11}에는 선택적으로 용매 또는 잔여 반응물이 배위 결합될 수 있다. 이 경우, R^{11}은 용매(sol.)를 포함할 수 있다. 용매는 배위 결합이 가능한 유기 용매일 수 있고, 예를 들어 피리딘, 테트라하이드로퓨란(THF), 에테르, 알코올, 아민, 아세톤, 디메틸술폭사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF), 아세트산, 또는 이들의 조합일 수 있다.

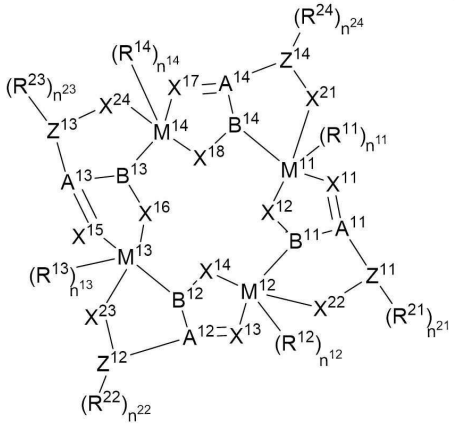
[0130] n^{13}은 Ar^{21}의 치환 가능 자리수로서, 예를 들어 0 이상의 정수, 1 이상의 정수, 2 이상의 정수, 3 이상의 정수, 4 이상의 정수, 5 이상의 정수, 6 이상의 정수, 10 이상의 정수, 20 이상의 정수, 또는 30 이상의 정수일 수 있고, 예를 들어 30 이하의 정수, 20 이하의 정수, 10 이하의 정수, 6 이하의 정수, 5 이하의 정수, 4 이하의 정수, 3 이하의 정수, 2 이하의 정수, 또는 1 이하의 정수일 수 있다. 일 예로, Ar^{21}이 벤젠인 경우, X^{21} 및 B^{21}과의 결합을 차감하면, 벤젠에 치환될 수 있는 치환기(R^{13})의 총 개수(n^{13})는 수소기를 포함하여 최대 4일 수 있다.

[0131] 유기 금속 화합물은 하기 화학식 6으로 표시될 수 있다. 즉, 화학식 6으로 표시되는 유기 금속 화합물은 고리형 구조의 초분자로서, 화학식 2로 표시되는 유기 금속 화합물 4 개가 R^{21}의 연결기 및 B^{11}을 통하여 서로 연결된 경우이다. 예를 들어, 첫 번째 유기 금속 화합물의 R^{21} 및 B^{11}은 두 번째 유기 금속 화합물의 M^{11}에 연결되어 고리 화합물을 이루고, 두 번째 유기 금속 화합물의 R^{21} 및 B^{11}은 세 번째 유기 금속 화합물의 M^{11}에 연결되어 고리 화합물을 이루고, 세 번째 유기 금속 화합물의 R^{21} 및 B^{11}은 네 번째 유기 금속 화합물의 M^{11}에 연결되어 고리 화합물을 이루고, 네 번째 유기 금속 화합물의 R^{21} 및 B^{11}은 첫 번째 유기 금속 화합물의 M^{11}에 연결되어 고리 화합물을 이룬다. 화학식 4에서 다른 유기 금속 화합물과 연결되는 R^{21}들은 각각 X^{21}, X^{22}, X^{23}, 및 X^{24}로 표시된다.

[0132] 화학식 6과 같이, 유기 금속 화합물이 고리형 구조를 가지는 경우, 감도가 향상되어 극자외선을 이용하여 1 회

노광 공정만으로 고해상도를 구현할 수 있고, 수분 안정성 및 환경 안정성이 더욱 우수하면서도, 2 개 내지 4 개의 금속만을 포함하여 분자 크기가 작음에 따라, 라인 에지 거칠기를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0133] [화학식 6]



[0134]

[0135] 화학식 6에서, M^{11} 내지 M^{14}는 각각 독립적으로 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 M^{11}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0136] X^{11} 내지 X^{18}은 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 X^{11} 및 X^{12}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0137] A^{11} 내지 A^{14}, 및 X^{21} 내지 X^{24}는 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 A^{11}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0138] 한편, B^{11} 내지 B^{14}는 다른 유기 금속 화합물의 금속과 결합되는 치환기를 가지는 연결기일 수 있고, 예를 들어 NR' 또는 NHC(=O)이거나, 또는 NR' 또는 NHC(=O)와, 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, 또는 OCO와의 조합일 수 있다.

[0139] Z^{11} 내지 Z^{14}는 각각 독립적으로 A^{11} 내지 A^{14} 및 X^{11} 내지 X^{14}에 치환된 방향족 고리 화합물이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 Z^{11}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0140] R^{11} 내지 R^{14} 및 R^{21} 내지 R^{24}는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 R^{11} 및 R^{21}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0141] R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 R'에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0142] n^{11} 내지 n^{14}는 각각 독립적으로 M^{11} 내지 M^{14}의 치환 가능 자리수로서, 예를 들어 0 이상의 정수, 1 이상의 정수, 2 이상의 정수, 3 이상의 정수, 4 이상의 정수, 또는 5 이상의 정수일 수 있고, 예를 들어 6 이하의 정수, 5 이하의 정수, 4 이하의 정수, 3 이하의 정수, 2 이하의 정수, 또는 1 이하의 정수일 수 있다. 일 예로, M^{11}이 주석(Sn)인 경우, 주석(Sn)의 산가는 +3 가 또는 +4 가일 수 있고, 주석(Sn)에 배위 결합된 제1 헤테로 원자(X^{11})와의 결합은 차감하지 않고, 공유 결합된 제2 헤테로 원자(X^{12})와의 결합, 다른 유기 금속 화합물의 방향족 고리

화합물(Z^{14})과 연결기(X^{21})를 통한 결합, 및 다른 유기 금속 화합물의 B^{14}와의 결합을 차감하면, 주석(Sn)에 치환될 수 있는 치환기(R^{11})의 개수(n^{11})은 최대 1일 수 있다. 따라서, 화학식 6에서, n^{11} 내지 n^{14}는 각각 독립적으로 M^{11} 내지 M^{14}의 산화수에서 3을 뺀 정수일 수 있다.

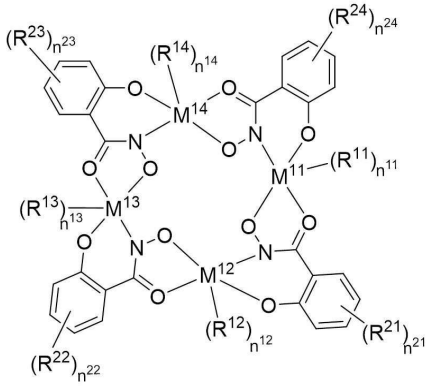
[0143] 한편, M^{11} 내지 M^{14}에는 선택적으로 용매 또는 잔여 반응물이 배위 결합될 수 있다. 이 경우, R^{11} 내지 R^{14}는 용매(sol.)를 포함할 수 있다. 용매는 배위 결합이 가능한 유기 용매일 수 있고, 예를 들어 피리딘, 테트라하이드로퓨란(THF), 에테르, 알코올, 아민, 아세톤, 디메틸술폭사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF), 아세트산, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0144] n^{21} 내지 n^{24}는 각각 독립적으로 Z^{11} 내지 Z^{14}의 치환 가능 자리수이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 n^{21}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0145] n^{21} 내지 n^{24}는 Z^{11} 내지 Z^{14}의 치환 가능 자리수로서, 예를 들어 0 이상의 정수, 1 이상의 정수, 2 이상의 정수, 3 이상의 정수, 4 이상의 정수, 5 이상의 정수, 6 이상의 정수, 10 이상의 정수, 20 이상의 정수, 또는 30 이상의 정수일 수 있고, 예를 들어 30 이하의 정수, 20 이하의 정수, 10 이하의 정수, 6 이하의 정수, 5 이하의 정수, 4 이하의 정수, 3 이하의 정수, 2 이하의 정수, 또는 1 이하의 정수일 수 있다. 일 예로, Z^{11}이 벤젠인 경우, A^{11}과의 결합과 X^{22}와의 결합을 차감하면, 벤젠에 치환될 수 있는 치환기(R^{21})의 총 개수(n^{21})는 수소기를 포함하여 최대 4일 수 있다.

[0146] 일 예로, 화학식 6으로 표시되는 유기 금속 화합물은 하기 화학식 6-1로 표시될 수 있다.

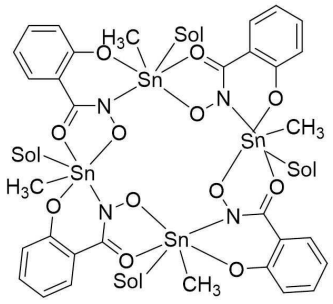
[0147] [화학식 6-1]

[0148] 

[0149] 화학식 6-1에서, M^{11} 내지 M^{14}, R^{11} 내지 R^{14}, R^{21} 내지 R^{24}, 및 n^{11} 내지 n^{14}에 대한 설명은 화학식 1에서 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다. 다만, 화학식 6-1에서 n^{21} 내지 n^{24}는 4의 정수이다.

[0150] 화학식 6-1에서, M^{11} 내지 M^{14}가 주석(Sn)이고, R^{11} 내지 R^{14}가 CH_3이고, n^{11} 내지 n^{14}가 1이고, R^{21} 내지 R^{24}가 모두 수소기이고, n^{21} 내지 n^{24}가 4의 정수인 경우, 하기 화학식 6-1-1으로 표시될 수 있다. 화학식 6-1-1에서, 각각의 주석(Sn)에 치환된 Sol은 주석(Sn)에 배위 결합된 용매를 나타낸다.

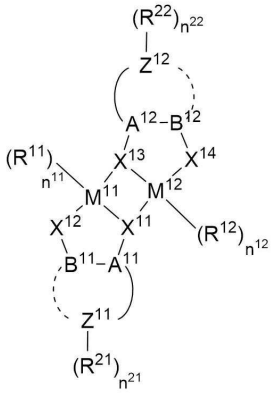
[0151] [화학식 6-1-1]



[0152]

[0153] 유기 금속 화합물은 하기 화학식 7로 표시될 수 있다. 즉, 화학식 7로 표시되는 유기 금속 화합물은 래더형 구조의 초분자로서, 화학식 1로 표시되는 유기 금속 화합물 2 개의 금속(M^{11})들 및 배위 결합된 제1 헤테로 원자(X^{11})들이 고리 화합물을 이루면서 서로 연결된 경우이다. 예를 들어, 첫 번째 유기 금속 화합물의 X^{11}은 두 번째 유기 금속 화합물의 M^{11}에 연결되고, 두 번째 유기 금속 화합물의 X^{11}은 첫 번째 유기 금속 화합물의 M^{11}에 연결되어 고리 화합물을 이룬다.

[0154] [화학식 7]



[0155]

[0156] 화학식 7에서, M^{11} 및 M^{12}는 각각 독립적으로 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 M^{11}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0157] X^{11} 내지 X^{14}는 각각 독립적으로 O, S, 또는 NR'를 포함하는 헤테로 원자이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 X^{11} 및 X^{12}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다. 이때, 첫 번째 유기 금속 화합물의 X^{11}은 M^{11}과는 배위 결합되기 때문에, X^{11}은 A^{11} 및 두 번째 유기 금속 화합물의 M^{12}와 결합될 수 있고, 두 번째 유기 금속 화합물의 X^{12}는 M^{12}와는 배위 결합되기 때문에, X^{12}는 A^{12} 및 첫 번째 유기 금속 화합물의 M^{11}과 결합될 수 있다.

[0158] A^{11}, A^{12}, B^{11}, 및 B^{12}는 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 A^{11} 및 B^{11}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0159] Z^{11} 및 Z^{12}는 각각 독립적으로 A^{11}에 치환된 방향족 고리 화합물이거나, 또는 Z^{11} 및 Z^{12}는 각각 독립적으로 A^{11} 및 B^{11} 또는 A^{12} 및 B^{12}와 융합되어 방향족 고리 화합물을 이루는 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 Z^{11}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0160] R^{11} 및 R^{12}는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, R^{11} 및 R^{12}는 각각 M^{11} 및 M^{12}에 배위 결합된 용매이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 R^{11}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0161] R^{21} 및 R^{22}는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 또는 R^{21} 및 R^{22}는 각각 독립적으로 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 R^{21}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

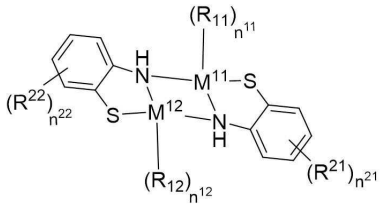
[0162] R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 R'에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0163] n^{11} 및 n^{12}는 각각 독립적으로 M^{11} 및 M^{12}의 치환 가능 자리수로서, 예를 들어 0 이상의 정수, 1 이상의 정수, 2 이상의 정수, 3 이상의 정수, 4 이상의 정수, 또는 5 이상의 정수일 수 있고, 예를 들어 6 이하의 정수, 5 이하의 정수, 4 이하의 정수, 3 이하의 정수, 2 이하의 정수, 또는 1 이하의 정수일 수 있다. 일 예로, M^{11}이 주석(Sn)인 경우, 주석(Sn)의 산가는 +3 가 또는 +4 가일 수 있고, 주석(Sn)에 배위 결합된 제1 헤테로 원자(X^{11})와의 결합은 차감하지 않고, 공유 결합된 제2 헤테로 원자(X^{12})와의 결합 및 다른 유기 금속 화합물의 제1 헤테로 원자(X^{13})와의 결합을 차감하면, 주석(Sn)에 치환될 수 있는 치환기(R^{11})의 개수(n^{11})은 최대 2일 수 있다. 따라서, 화학식 7에서, n^{11} 및 n^{12}는 M^{11} 내지 M^{12}의 산화수에서 2를 뺀 정수일 수 있다.

[0164] n^{21} 및 n^{22}는 각각 독립적으로 Z^{11} 및 Z^{12}의 치환 가능 자리수이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 n^{21}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

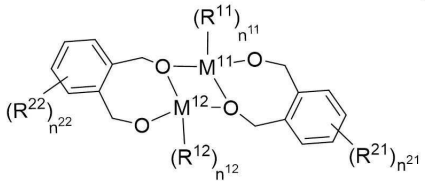
[0165] 일 예로, 화학식 7로 표시되는 유기 금속 화합물은 하기 화학식 7-1 내지 화학식 7-3으로 표시될 수 있다.

[0166] [화학식 7-1]



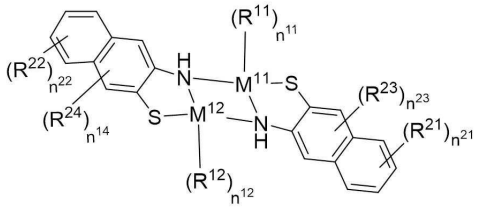
[0167]

[0168] [화학식 7-2]



[0169]

[0170] [화학식 7-3]



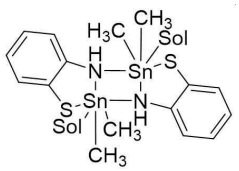
[0171]

[0172] 화학식 7-1 내지 화학식 7-3에서, M^{11}, M^{12}, R^{11}, R^{12}, R^{21}, R^{22}, n^{11}, 및 n^{12}에 대한 설명은 화학식 7에서 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다. 다만, 화학식 7-1에서 n^{21} 및 n^{22}는 4의 정수이다.

[0173] R^{23} 및 R^{24}는 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이거나, 또는 단일 결합, 이중 결합, 알킬렌기, O, S, NR', NHC(=O), SO, SO_2, CO, O-CO-O, C(=O)O, OCO, 또는 이들의 조합을 포함하는 연결기일 수 있다. n^{23} 및 n^{24}는 2의 정수이다.

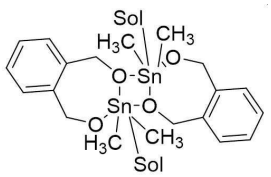
[0174] 화학식 7-1 내지 화학식 7-3에서, M^{11} 및 M^{12}가 주석(Sn)이고, R^{11} 및 R^{12}가 모두 CH_3이고, n^{11} 및 n^{12}가 2의 정수이고, R^{21} 및 R^{22}가 모두 수소기이고, n^{21} 및 n^{22}가 4이고, R^{23} 및 R^{24}가 모두 수소기이고, n^{23} 및 n^{24}가 2의 정수인 경우, 하기 화학식 7-1-1 내지 화학식 7-3-1으로 표시될 수 있다. 화학식 7-1-1 내지 화학식 7-3-1에서, 각각의 주석(Sn)에 치환된 Sol은 주석(Sn)에 배위 결합된 용매를 나타낸다.

[0175] [화학식 7-1-1]



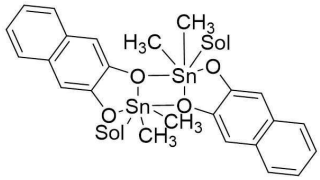
[0176]

[0177] [화학식 7-2-1]



[0178]

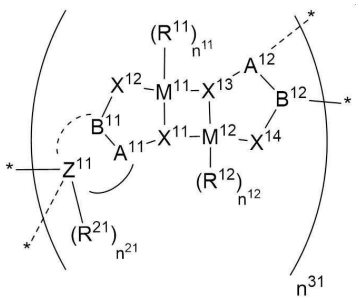
[0179] [화학식 7-3-1]



[0180]

[0181] 유기 금속 화합물은 하기 화학식 8로 표시될 수 있다. 즉, 화학식 8로 표시되는 유기 금속 화합물은 화학식 7로 표시되는 래더형 구조의 유기 금속 화합물이 반복되는 구조이다. 예를 들어, 첫 번째 유기 금속 화합물의 Z^{11}은 두 번째 유기 금속 화합물의 A^{12} 및 B^{12}와 함께 방향족 고리 화합물을 이룬다.

[0182] [화학식 8]



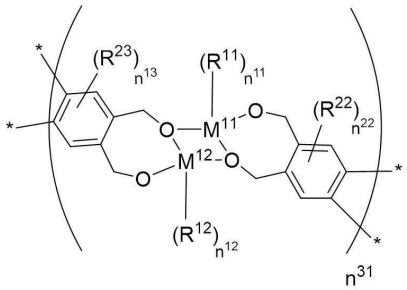
[0183]

[0184] 화학식 8에서, M^{11}, M^{12}, X^{11} 내지 X^{14}, A^{11}, A^{12}, B^{11}, B^{12}, R^{11}, R^{12}, R^{21}, Z^{11}, n^{11}, n^{12}, 및 n^{21}에 대한 설명은 화학식 7에서 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0185] 화학식 8에서, n^{31}은 유기 금속 화합물의 반복 횟수로서, 예를 들어 1 이상의 정수, 2 이상의 정수, 3 이상의 정수, 4 이상의 정수, 5 이상의 정수, 10 이상의 정수, 20 이상의 정수, 30 이상의 정수, 40 이상의 정수, 50 이상의 정수, 60 이상의 정수, 70 이상의 정수, 80 이상의 정수, 90 이상의 정수, 또는 100 이상의 정수일 수 있고, 예를 들어 100 이하의 정수, 90 이하의 정수, 80 이하의 정수, 70 이하의 정수, 60 이하의 정수, 50 이하의 정수, 40 이하의 정수, 30 이하의 정수, 20 이하의 정수, 10 이하의 정수, 6 이하의 정수, 5 이하의 정수, 4 이하의 정수, 3 이하의 정수, 2 이하의 정수, 또는 1 이하의 정수일 수 있다.

[0186] 일 예로, 화학식 8로 표시되는 유기 금속 화합물은 하기 화학식 8-1로 표시될 수 있다.

[0187] [화학식 8-1]



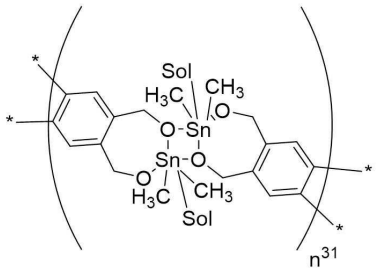
[0188]

[0189] 화학식 8-1에서, M^{11}, M^{12}, R^{11}, R^{12}, n^{11}, 및 n^{12}에 대한 설명은 화학식 8에서 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다. 다만, 화학식 8-1에서 n^{13} 및 n^{22}는 2의 정수이다.

[0190] R^{22} 및 R^{23}은 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 R^{21}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0191] 화학식 8-1에서, M^{11} 및 M^{12}가 주석(Sn)이고, R^{11} 및 R^{12}가 모두 CH_3이고, n^{11} 및 n^{12}가 2의 정수이고, R^{22} 및 R^{23}이 모두 수소기이고, n^{13} 및 n^{22}가 2의 정수인 경우, 하기 화학식 8-1-1로 표시될 수 있다. 화학식 8-1-1에서, 각각의 주석(Sn)에 치환된 Sol은 주석(Sn)에 배위 결합된 용매를 나타낸다.

[0192] [화학식 8-1-1]

[0193] 

[0194] 몇몇 실시예에 따른 유기 금속 화합물은, 금속을 포함하는 금속 전구체와, 금속에 결합되는 제1 헤테로 원자 및 제2 헤테로 원자가 치환된 방향족 고리 화합물을 포함하는 유기 리간드가 배위 결합되어 형성될 수 있다.

[0195] 금속 전구체는 하기 화학식 9로 표시될 수 있다.

[0196] [화학식 9]

[0197] 

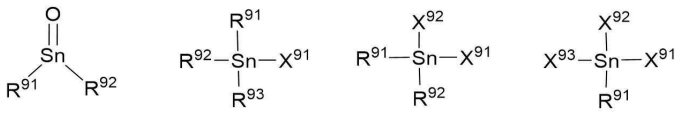
[0198] 화학식 9에서, M^{11}은 Sn, Sb, In, Bi, Ag, Te, Au, Pb, Zn, Ti, Hf, Zr, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Mn, Cu, Sr, W, Cd, Mo, Ta, Nb, Cs, Ba, La, Ce, 또는 Fe를 포함하는 금속이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 M^{11}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0199] R^{91}은 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 R^{11} 및 R^{21}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0200] n^{91}은 M^{11}의 치환 가능 자리수로서, 예를 들어 0 이상의 정수, 1 이상의 정수, 2 이상의 정수, 3 이상의 정수, 4 이상의 정수, 또는 5 이상의 정수일 수 있고, 예를 들어 6 이하의 정수, 5 이하의 정수, 4 이하의 정수, 3 이하의 정수, 2 이하의 정수, 또는 1 이하의 정수일 수 있다. 일 예로, M^{11}이 주석(Sn)인 경우, 주석(Sn)의 산가는 +3 가 또는 +4 가일 수 있으므로, 주석(Sn)에 치환될 수 있는 치환기(R^{91})의 개수(n^{91})은 3 또는 4의 정수일 수 있다. 따라서, n^{91}은 M^{11}의 산화수와 같은 값일 수 있다.

[0201] 일 예로, M^{11}이 주석(Sn)인 경우, 화학식 9로 표시되는 금속 전구체는 하기 화학식 9-1 내지 화학식 9-4로 표시될 수 있다.

[0202] [화학식 9-1] 내지 [화학식 9-4]

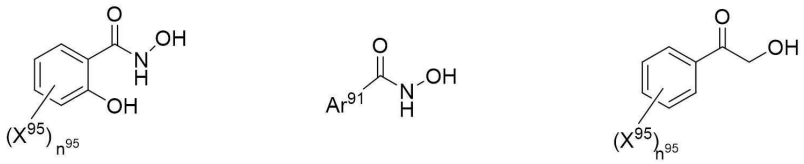
[0203] 

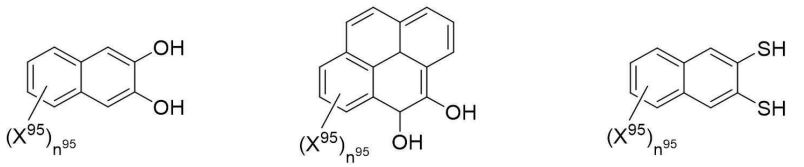
[0204] 화학식 9-1 내지 화학식 9-4에서, R^{91} 내지 R^{93}은 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고, 이에 대한 보다 상세한 설명은 화학식 1에서 R^{11} 및 R^{21}에 대하여 설명한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

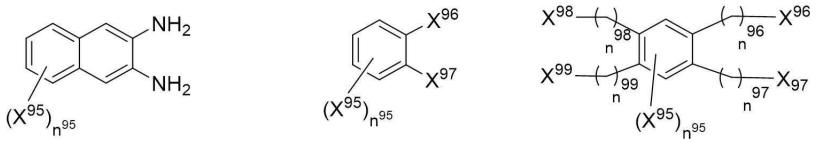
[0205] X^{91} 내지 X^{93}은 각각 독립적으로 할로겐기이고, 예를 들어 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 또는 요오드(I)일 수 있다.

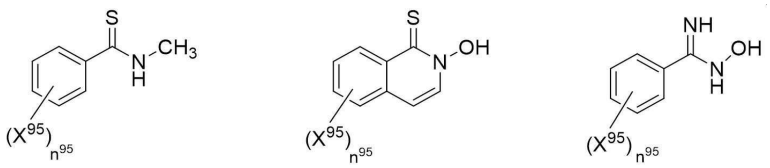
[0206] 유기 리간드는 하기 화학식 11 내지 15로 표시될 수 있다.

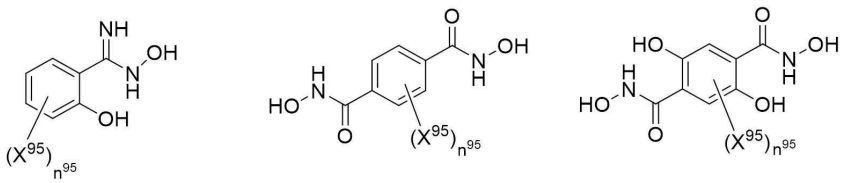
[0207] [화학식 11] 내지 [화학식 25]

[0208] 

[0209] 

[0210] 

[0211] 

[0212] 

[0213] 화학식 11 내지 15에서, Ar^{91}은 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합일 수 있다. 여기서, 이들의 조합은 예를 들어 벤젠과 벤젠이 단일 결합으로 연결된 비페닐, 벤젠과 벤젠이 융합된 나프탈렌, 또는 퓨란에 벤젠이 치환된 벤질 퓨란 등일 수 있다.

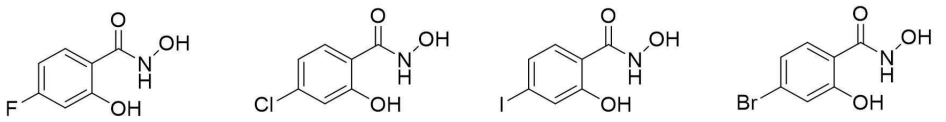
[0214] X^{96} 및 X^{99}는 각각 독립적으로 OH, OR', SH, SR', 또는 NR'를 포함하는 치환기이고, R'는 각각 독립적으로 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이다.

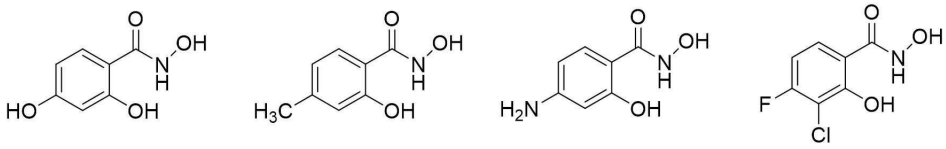
[0215] X^{95}는 수소기, 하이드록시기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 티올기, 아민기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 사이클로알케닐기, 알카이닐이기, 사이클로알카이닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합을 포함하는 치환기이고, 여기서, 이들의 조합은 예를 들어 알킬기와 하이드록시기가 조합된 알킬-하이드록시기, 알킬기와 아릴기가 조합된 알킬-아릴기, 알킬기에 할로겐기가 치환된 할로겐화알킬기, 또는 아릴기에 하이드록시기가 치환된 페놀기 등일 수 있다.

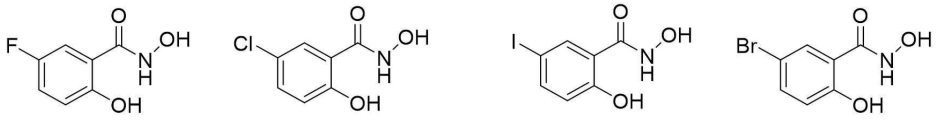
[0216] n^{95}는 X^{95}가 치환된 방향족 고리 화합물의 치환 가능 자리수로서, 예를 들어 0 이상의 정수, 1 이상의 정수, 2 이상의 정수, 3 이상의 정수, 4 이상의 정수, 5 이상의 정수, 6 이상의 정수, 10 이상의 정수, 20 이상의 정수, 또는 30 이상의 정수일 수 있고, 예를 들어 30 이하의 정수, 20 이하의 정수, 10 이하의 정수, 6 이하의 정수, 5 이하의 정수, 4 이하의 정수, 3 이하의 정수, 2 이하의 정수, 또는 1 이하의 정수일 수 있다. 일 예로, 화학식 11에서, 방향족 고리 화합물은 벤젠이므로, 벤젠에 치환된 -C(=O)-NH-OH 및 -OH와의 결합을 차감하면, 벤젠에 치환될 수 있는 치환기(X^{95})의 총 개수(n^{95})는 수소기를 포함하여 4일 수 있다.

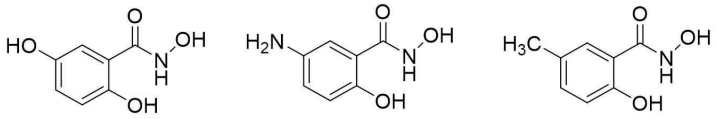
[0217] 일 예로, 화학식 11로 표시되는 유기 리간드는 하기 화학식 11-1 내지 화학식 11-15로 표시될 수 있다.

[0218] [화학식 11-1] 내지 [화학식 11-15]

[0219] 

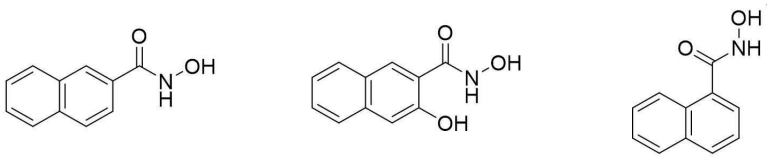
[0220] 

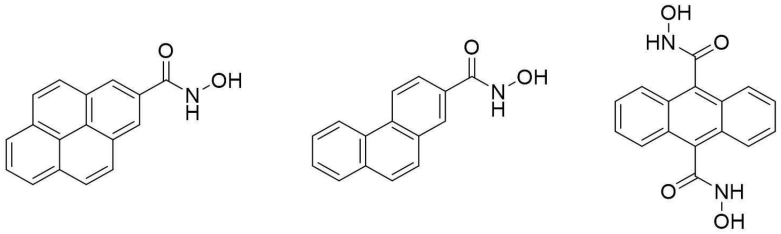
[0221] 

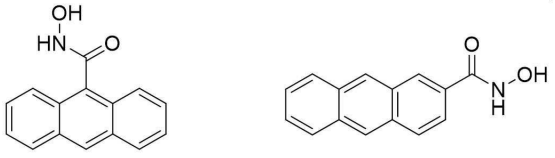
[0222] 

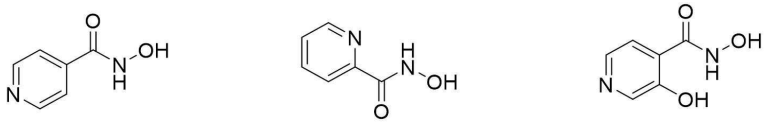
[0223] 일 예로, 화학식 12로 표시되는 유기 리간드는 하기 화학식 12-1 내지 12-28로 표시될 수 있다.

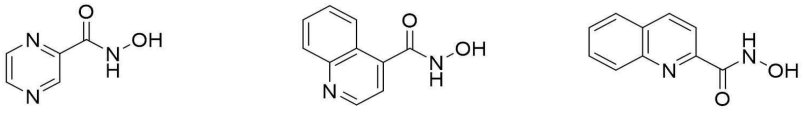
[0224] [화학식 12-1] 내지 [화학식 12-28]

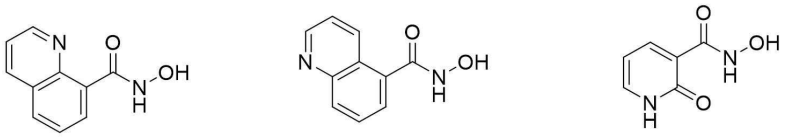
[0225] 

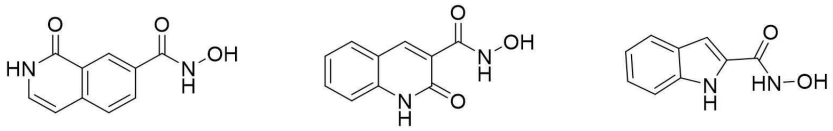
[0226] 

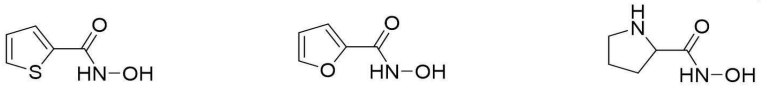
[0227] 

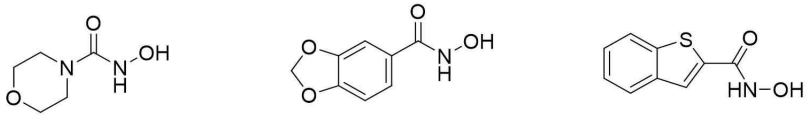
[0228] 

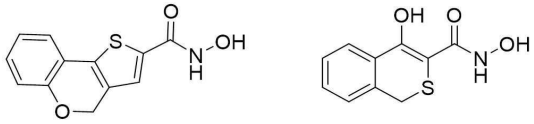
[0229] 

[0230] 

[0231] 

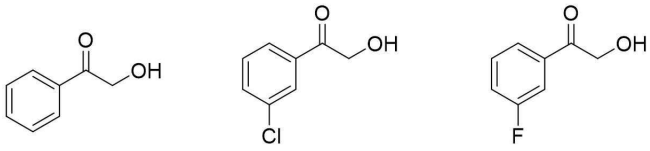
[0232] 

[0233] 

[0234] 

[0235] 일 예로, 화학식 13으로 표시되는 유기 리간드는 하기 화학식 13-1 내지 13-6으로 표시될 수 있다.

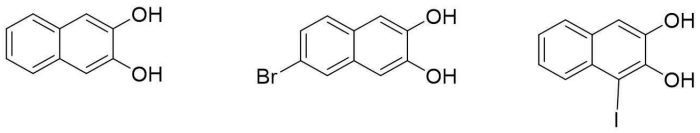
[0236] [화학식 13-1] 내지 [화학식 13-6]

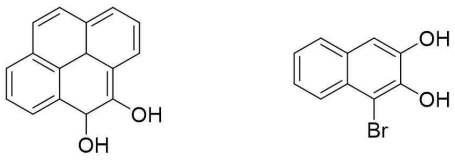
[0237] 

[0238] 

[0239] 일 예로, 화학식 14 내지 화학식 17로 표시되는 유기 리간드는 하기 화학식 14-1 내지 14-5로 표시될 수 있다.

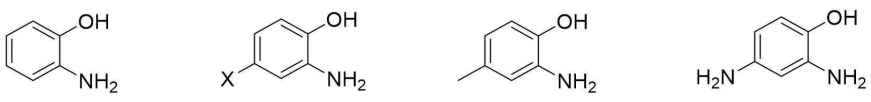
[0240] [화학식 14-1] 내지 [화학식 14-5]

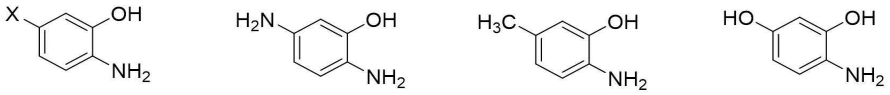
[0241] 

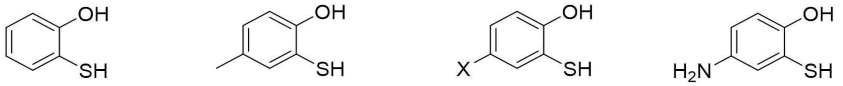
[0242] 

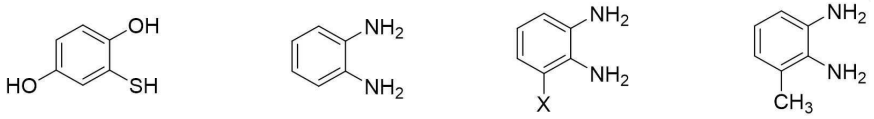
[0243] 일 예로, 화학식 18 및 화학식 19로 표시되는 유기 리간드는 하기 화학식 18-1 내지 18-31로 표시될 수 있다.

[0244] [화학식 18-1] 내지 [화학식 18-31]

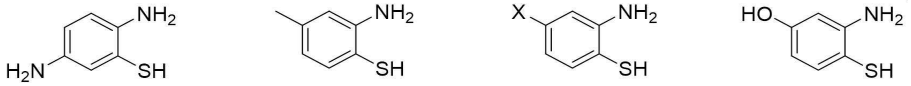
[0245] 

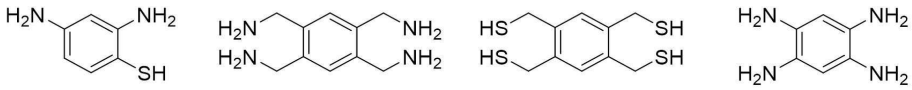
[0246] 

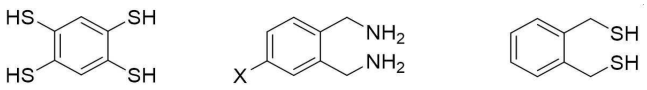
[0247] 

[0248] 

[0249] 

[0250] 

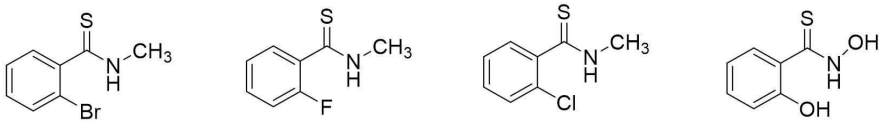
[0251] 

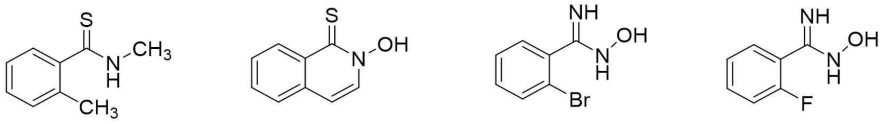
[0252] 

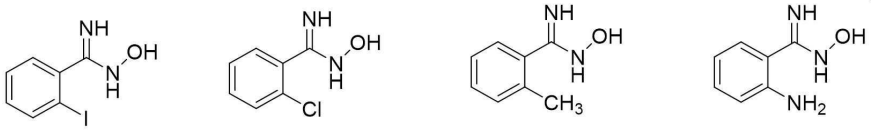
[0253] 화학식 18-1 내지 18-31에서, X는 각각 독립적으로 할로겐기이고, 예를 들어 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 또는 요오드(I)일 수 있다.

[0254] 일 예로, 화학식 20 내지 화학식 23으로 표시되는 유기 리간드는 하기 화학식 20-1 내지 20-15로 표시될 수 있다.

[0255] [화학식 20-1] 내지 [화학식 20-15]

[0256] 

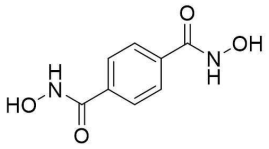
[0257] 

[0258] 

[0259] 

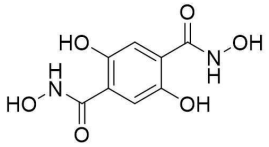
[0260] 일 예로, 화학식 24 및 화학식 25로 표시되는 유기 리간드는 하기 화학식 24-1 내지 25-1로 표시될 수 있다.

[0261] [화학식 24-1]



[0262]

[0263] [화학식 25-1]



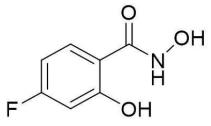
[0264]

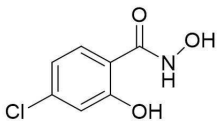
[0265] 한편, 유기 리간드들은 금속과 결합하여 형성시키는 고리 화합물의 형태에 따라, 5 각 고리 화합물을 형성하는 유기 리간드, 6 각 고리 화합물을 형성하는 유기 리간드, 또는 7 각 고리 화합물을 형성하는 유기 리간드로 나눌 수도 있다.

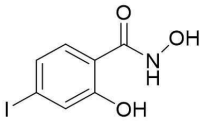
[0266] 일 예로, 5 각 고리 화합물을 형성하는 유기 리간드는 하기 그룹 1로 표시되는 화합물들일 수 있다.

[0267] [그룹 1]

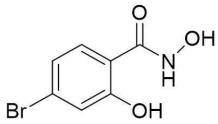
[0268]

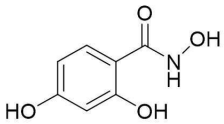






[0269]

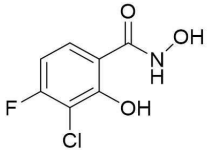


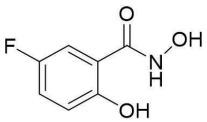




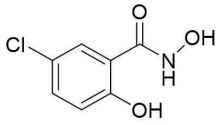
[0270]

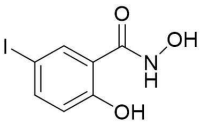


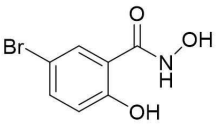




[0271]

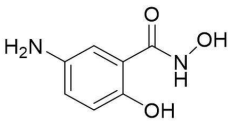


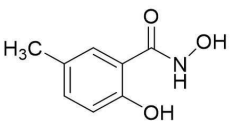




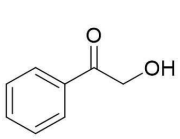
[0272]

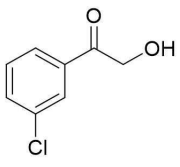


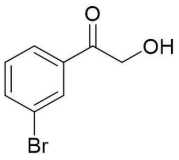




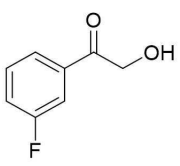
[0273]

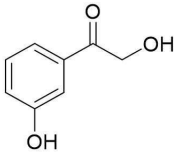


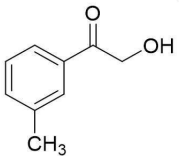




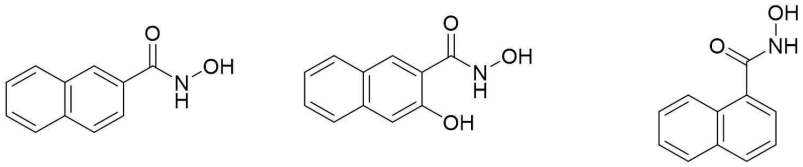
[0274]



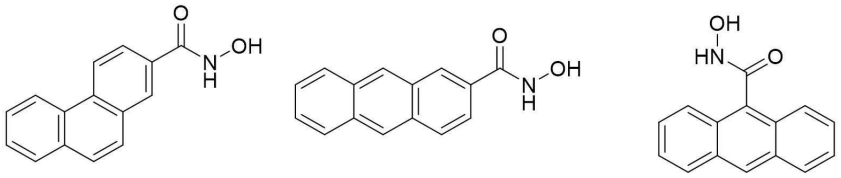




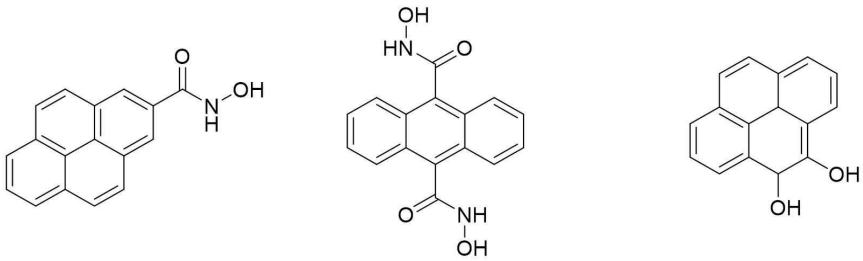
[0275]



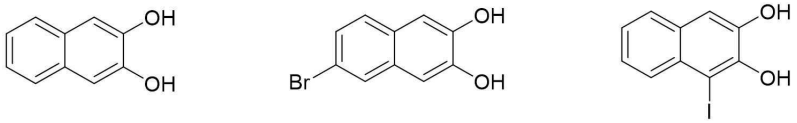
[0276]



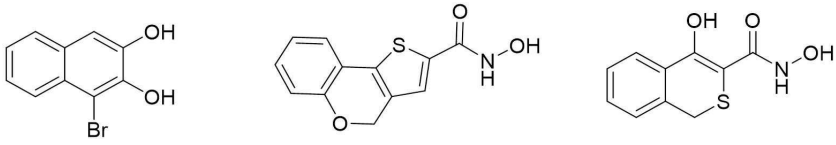
[0277]



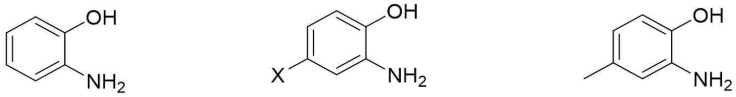
[0278]



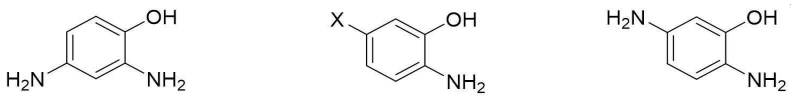
[0279]



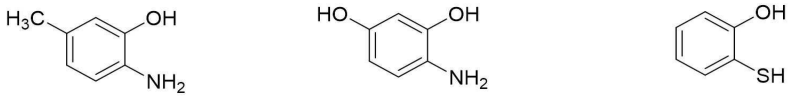
[0280]



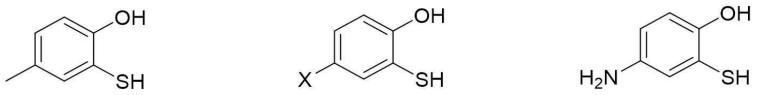
[0281]



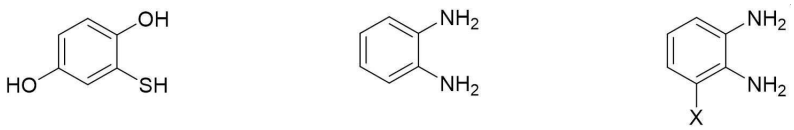
[0282]



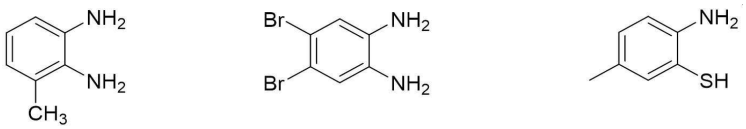
[0283]

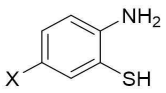
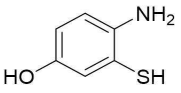
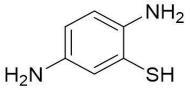


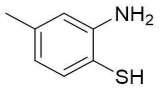
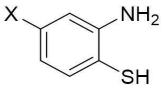
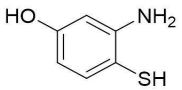
[0284]

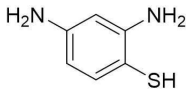
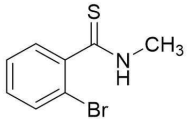
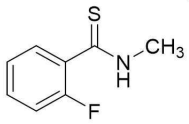


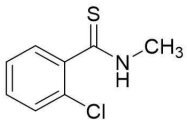
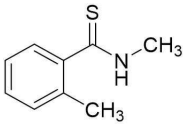
[0285]

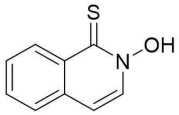


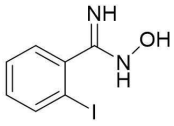
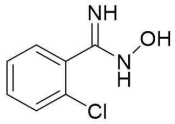
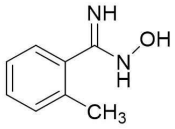
[0286]   

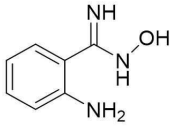
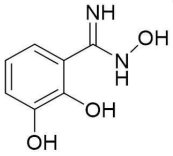
[0287]   

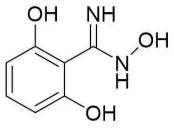
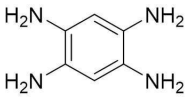
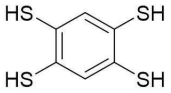
[0288]   

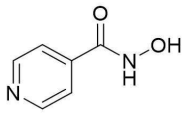
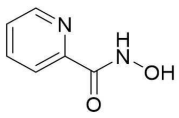
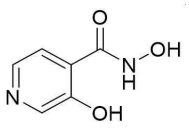
[0289]   

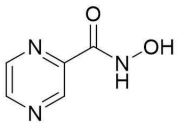
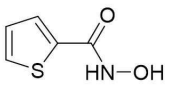
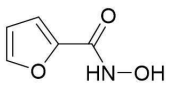
[0290]   

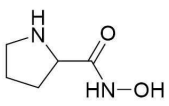
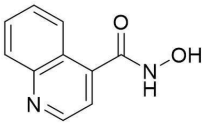
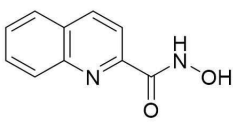
[0291]   

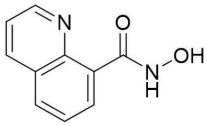
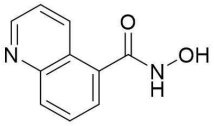
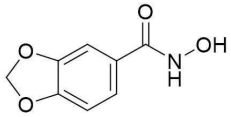
[0292]   

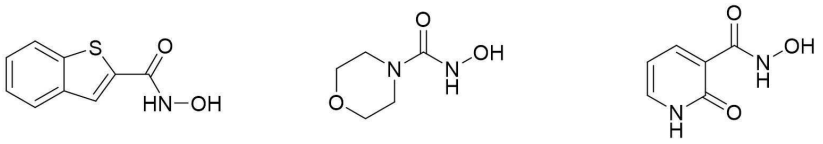
[0293]   

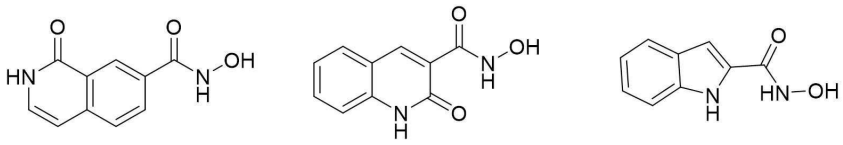
[0294]   

[0295]   

[0296]   

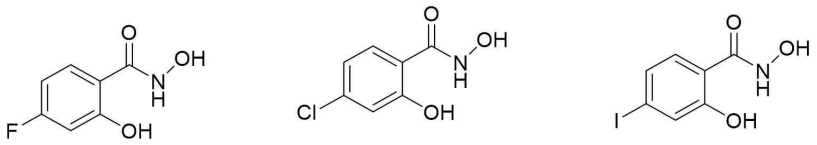
[0297]   

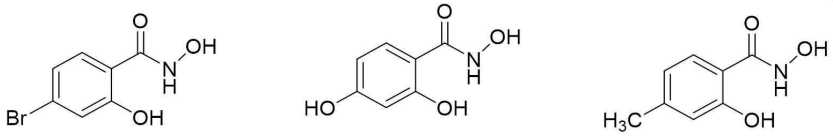
[0298] 

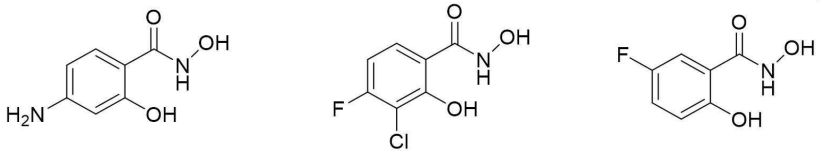
[0299] 

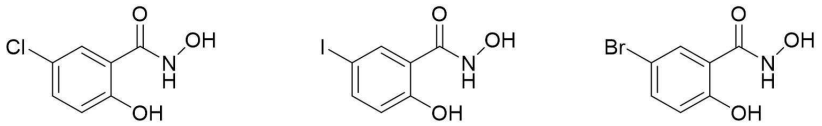
[0300] 일 예로, 6 각 고리 화합물을 형성하는 유기 리간드는 하기 그룹 2로 표시되는 화합물들일 수 있다.

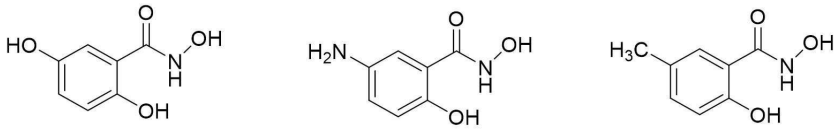
[0301] [그룹 2]

[0302] 

[0303] 

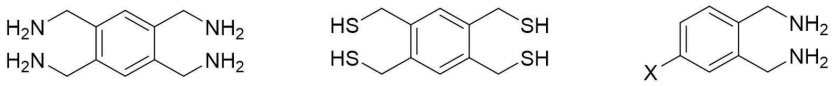
[0304] 

[0305] 

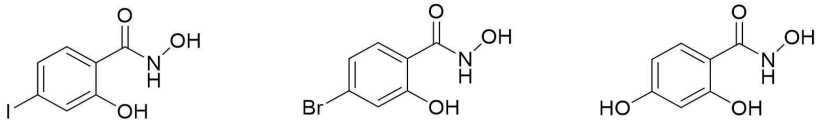
[0306] 

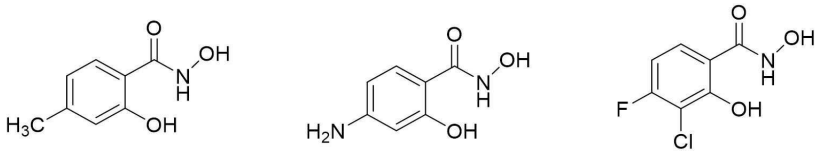
[0307] 일 예로, 7 각 고리 화합물을 형성하는 유기 리간드는 하기 그룹 3으로 표시되는 화합물들일 수 있다.

[0308] [그룹 3]

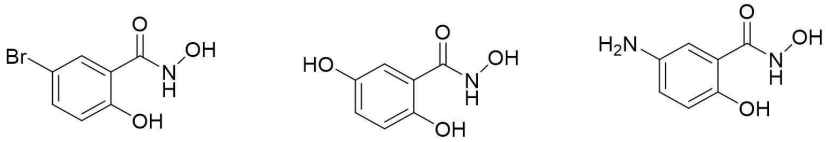
[0309] 

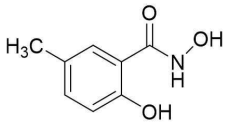
[0310] 

[0311] 

[0312] 

[0313] 

[0314] 

[0315] 

[0316] 상술한 바와 같이, 유기 금속 화합물은 금속 전구체와 유기 리간드를 배위 결합시켜 형성될 수 있으며, 합성된 최종 생성물은 용매를 감압 하에 농축시킴으로써 얻어질 수 있다.

[0317] 얻어진 유기 금속 화합물은 재결정시킬 수 있고, 재결정은 용매의 가열 후 냉각을 통해 수행될 수 있다. 재결정 용매는 메탄올, 에탄올, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 톨루엔, 헥산, 또는 헵탄 등이 사용될 수 있다.

[0318] 다른 재결정 방법으로, 침전시킴으로써 생성물이 수득될 수 있으며, 이는 일반적으로 용매에 대한 용해도 차이에 따라 침전된다. 침전에 적합한 용매는 탄화수소(펜탄, 헥산, 헵탄, 또는 옥탄 등의 지방족 탄화수소; 시클로헥산 또는 메틸시클로헥산 등의 지환식 탄화수소; 또는 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌 등의 방향족 탄화수소); 할로겐화 탄화수소(염화 메틸렌, 클로로포름, 또는 사염화 탄소 등의 지방족 할로겐화 탄화수소; 또는 클로로벤젠 또는 디클로로벤젠 등의 방향족 할로겐화 탄화수소); 니트로 화합물(니트로메탄 또는 니트로에탄 등); 니트릴(아세토니트릴 또는 벤조니트릴 등); 에테르(디에틸에테르, 디이소프로필에테르 또는 디메톡시에탄 등의 선형 에테르; 또는 테트라히드로푸란 또는 디옥산 등의 환상 에테르); 케톤(아세톤, 메틸에틸케톤, 또는 디이소부틸케톤 등); 에스테르(에틸아세테이트 또는 부틸 아세테이트 등); 카보네이트(디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 또는 프로필렌 카보네이트 등); 알코올(메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필 알코올, 또는 부탄올 등); 카르복실산(아세트산 등); 물; 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다. 침전 또는 재침전 용매의 사용량은 효율 및 수율을 고려하여 적절하게 선택될 수 있다.

[0319] 포토레지스트용 조성물은 전체 중량에 대하여 유기 금속 화합물을 1 중량% 내지 30 중량%로 포함할 수 있고, 예를 들어, 1 중량% 내지 25 중량%, 1 중량% 내지 20 중량%, 1 중량% 내지 15 중량%, 1 중량% 내지 10 중량%, 또는 1 중량% 내지 5 중량%로 포함할 수 있다. 유기 금속 화합물이 이와 같은 범위의 함량으로 포함될 경우, 포토레지스트용 조성물의 보관 안정성 및 용해도 특성이 향상되고, 박막 형성이 용이해지며, 감도 및 해상도 특성이 개선될 수 있다.

[0320] 한편, 상술한 바와 같이, 유기 금속 화합물의 금속(M^{11})은 용매 내에서 용매의 비공유 전자쌍에 대해 추가의 배위 결합 자리를 제공하므로, 유기 금속 화합물 및 용매 간 결합이 유도된 클러스터를 형성할 수 있다.

[0321] 이러한 클러스터 형태는 일반적인 단분자 형태와 비교하여 추가 배위 결합으로 인해 금속의 배위수가 충족되고 구조적으로 금속 원자가 가려지는 형태가 되므로 수분 안정성이 향상되고, 가수분해 후축합 반응에 의한 응집 현상이 방지되어 장기 보관 안정성도 증가될 수 있다. 이에 따라 코팅 공정에서 디펙트가 효과적으로 감소되어 코팅 안정성에도 영향을 줄 수 있다.

[0322] 또한, 응집 현상이 방지됨에 따라 스핀 코팅 시 첨가제의 사용 없이도 비정질 형태로 코팅될 수 있고, 이에 따라 감도 향상 및 코팅성이 개선될 수 있다.

[0323] 몇몇 실시예에 따른 포토레지스트용 조성물에 포함되는 용매는 방향족 화합물류, 알콜류, 에테르류, 에스테르류, 케톤류, 나프타, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0324] 방향족 화합물류는 예를 들어, 벤젠, 자일렌, 또는 톨루엔 등일 수 있다.

[0325] 알콜류는 예를 들어, 4-메틸-2-펜탄올, 4-메틸-2-프로판올, 1-부탄올, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알콜, 1-프로판올, 또는 부탄올 등일 수 있다.

[0326] 에테르류는 예를 들어, 디메톡시메탄, 디에틸에테르, 메틸-tert-부틸에테르, 아니솔, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 사이클로펜틸 메틸 에테르, 또는 디옥산 등일 수 있다.

[0327] 에스테르류는 예를 들어, n-부틸 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 락테이트, 또는 아세트산 에틸 등일 수 있다.

[0328] 케톤류는 예를 들어, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 또는 2-헵타논 등일 수 있다.

[0329] 선택적으로, 포토레지스트용 조성물은 광개시제를 더 포함할 수 있다.

[0330] 광개시제는 빛에 의해 산을 발생하도록 구성된 PAG(photoacid generator), 빛에 의해 라디칼을 발생하도록 구성된 PRG(photoradical generator), 또는 PAG와 PAG와의 조합으로 이루어질 수 있다.

[0331] PAG는 KrF 엑시머 레이저(248 nm), ArF 엑시머 레이저(193 nm), F2 엑시머 레이저(157 nm), 또는 EUV 레이저(13.5 nm)의 광에 노광되면 산을 발생시키는 것일 수 있다.

[0332] 일 예로, PAG는 트리아릴술포늄염(triarylsulfonium salts), 디아릴이오도늄염(diaryliodonium salts), 술포네이트(sulfonates), 또는 그 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들면, PAG는 트리페닐술포늄 트리플레이트(triphenylsulfonium triflate), 트리페닐술포늄 안티모네이트(triphenylsulfonium antimonate), 디페닐이오도늄 트리플레이트(diphenyliodonium triflate), 디페닐이오도늄 안티모네이트(diphenyliodonium antimonate), 메톡시디페닐이오도늄 트리플레이트(methoxydiphenyliodonium triflate), 디-t-부틸디페닐이오도늄 트리플레이트(di-t-butyldiphenyliodonium triflate), 2,6-디니트로벤질 술포네이트(2,6-dinitrobenzyl sulfonates), 피로갈롤 트리스(알킬술포네이트)(pyrogallol tris(alkylsulfonates)), N-히드록시숙신이미드 트리플레이트(N-hydroxysuccinimide triflate), 노보넨-디카르복스이미드-트리플레이트(norbornene-dicarboximide-triflate), 트리페닐술포늄 노나플레이트(triphenylsulfonium nonaflate), 디페닐이오도늄 노나플레이트(diphenyliodonium nonaflate), 메톡시디페닐이오도늄 노나플레이트(methoxydiphenyliodonium nonaflate), 디-t-부틸디페닐이오도늄 노나플레이트(di-t-butyldiphenyliodonium nonaflate), N-히드록시숙신이미드 노나플레이트(N-hydroxysuccinimide nonaflate), 노보넨-디카르복스이미드-노나플레이트(norbornene-dicarboximide-nonaflate), 트리페닐술포늄 퍼플루오로부탄술포네이트(triphenylsulfonium perfluorobutanesulfonate), 트리페닐술포늄 퍼플루오로옥탄술포네이트(PFOS)(triphenylsulfonium perfluorooctanesulfonate), 디페닐이오도늄(diphenyliodonium PFOS), 메톡시디페닐이오도늄(methoxydiphenyliodonium PFOS), 디-t-부틸디페닐이오도늄 트리플레이트(di-t-butyldiphenyliodonium triflate), N-히드록시숙신이미드(N-hydroxysuccinimide PFOS), 노보넨-디카르복스이미드(norbornene-dicarboximide PFOS), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0333] 일 예로, PRG는 KrF 엑시머 레이저(248 nm), ArF 엑시머 레이저(193 nm), F2 엑시머 레이저(157 nm), 또는 EUV 레이저(13.5 nm)의 광에 노광되면 광을 흡수하고 라디칼을 발생시킴으로써 포토레지스트용 조성물에 포함된 유기 금속 화합물의 중합을 개시할 수 있다.

[0334] 예를 들어, PRG는 아실포스핀옥사이드계(acylphosphine oxide-based) 화합물, 또는 옥심 에스테르계(oxime ester-based) 화합물 등을 포함할 수 있다. 아실포스핀옥사이드계 화합물로는 예를 들면 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphine oxide), 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드(bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphine oxide), 또는 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸펜틸) 포스핀 옥사이드(bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)phosphine oxide) 등을 들 수 있다. 옥심 에스테르계 화합물로는 예를 들면 1-페닐프로판-1,2-디온-2-(O-에톡시카르보닐) 옥심(1-phenylpropane-1,2-dione-2-(O-ethoxycarbonyl)oxime), 1-페닐부탄-1,2-디온-2-(O-메톡시카르보닐) 옥심(1-phenylbutane-1,2-dione-2-(O-methoxycarbonyl)oxime), 1,3-디페닐프로판-1,2,3-트리온-2-(O-에톡시카르보닐) 옥심(1,3-diphenylpropane-1,2,3-trione-2-(O-ethoxycarbonyl)oxime), 1-[4-(페닐티오) 페닐]옥탄-1,2-디온-2-(O-벤조일) 옥심(1-[4-(phenylthio)phenyl]octane-1,2-dione-2-(O-benzoyl)oxime), 1-[4-[4-(카르복시페닐)티오]페닐]프로판-1,2-디온-2-(O-아세틸) 옥심(1-[4-[4-(carboxyphenyl)thio]phenyl]propane-1,2-dione-2-(O-

acetyl)oxime), 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9 H-카르바졸-3-일]에타논-1-(O-아세틸) 옥심(1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzoyl)-9H-carbazol-3-yl]ethanone-1-(O-acetyl)oxime), 또는 1-[9-에틸-6-[2-메틸-4-[1-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일) 메틸옥시]벤조일]-9 H-카르바졸-3-일]에타논-1-(O-아세틸) 옥심(1-[9-ethyl-6-[2-methyl-4-[1-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-yl)methyloxy]benzoyl]-9H-carbazol-3-yl] ethanone-1-(O-acetyl)oxime) 등을 들 수 있다.

[0335] 일 예로, PRG로서 IRGACURE 651, IRGACURE 184, IRGACURE 1173, IRGACURE 2959, IRGACURE 127, IRGACURE 907, IRGACURE 369, IRGACURE 379, IRGACURE TPO, IRGACURE 819, IRGACURE OXE01, IRGACURE OXE02, IRGACURE MBF, 또는 IRGACURE 754 등의 시판 제품(BASF사 제품, 상품명)을 사용할 수도 있다.

[0336] 일 예로, 포토레지스트용 조성물은 광개시제를 전체 중량에 대하여 2 중량% 내지 60 중량%로 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0337] 선택적으로, 반도체 레지스트용 조성물은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0338] 일 예로, 첨가제는 계면활성제, 가교제, 레벨링제, 분산제, 유기산, 흡습제, 커플링제, 억제제(quencher), 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0339] 계면활성제는 포토레지스트용 조성물의 코팅 균일성을 향상시키고 습윤성(wettability)을 향상시키는 역할을 할 수 있다. 일 예로, 계면활성제는 황산 에스테르염, 설폰산염, 인산 에스테르, 비누, 아민염, 4급 암모늄염, 폴리에틸렌글리콜, 알킬페놀에틸렌옥사이드 부가물, 다가 알콜, 질소 함유 비닐 고분자, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 계면활성제는 알킬벤젠설폰산염, 알킬피리디늄염, 폴리에틸렌글리콜, 또는 제4 암모늄염을 포함할 수 있다. 포토레지스트용 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 계면활성제는 포토레지스트용 조성물 전체 중량에 대하여 0.001 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.

[0340] 가교제는 예를 들어, 멜라민계 가교제, 치환요소계 가교제, 아크릴계 가교제, 에폭시계 가교제, 또는 폴리머계 가교제 등일 수 있다. 또한, 적어도 2 개의 가교형성 치환기를 갖는 가교제로, 예를 들면, 메톡시메틸화 글리코루릴, 부톡시메틸화 글리코루릴, 메톡시메틸화 멜라민, 부톡시메틸화 멜라민, 메톡시메틸화 벤조구아나민, 부톡시메틸화 벤조구아나민, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 아크릴산, 우레탄 아크릴레이트, 아크릴 메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디클리시딜 에테르, 글리시돌, 디글리시딜 1,2-시클로헥산 디크르복실레이트, 트리메틸프로판 트리글리시딜 에테르, 1,3-비스(글리시독시프로필)테트라메틸디실록산, 메톡시메틸화요소, 부톡시메틸화요소, 또는 메톡시메틸화 티오요소 등의 화합물을 사용할 수 있다.

[0341] 레벨링제는 인쇄시 코팅 평탄성을 향상시키기 위한 것으로, 상업적인 방법으로 입수 가능한 공지의 레벨링제를 사용할 수 있다.

[0342] 분산제는 포토레지스트용 조성물을 구성하는 각 구성 성분들이 포토레지스트용 조성물 내에서 균일하게 분산되도록 하는 역할을 할 수 있다. 일 예로, 분산제는 에폭시 수지, 폴리비닐알콜, 폴리비닐부티랄(polyvinyl butyral), 폴리비닐피롤리돈, 글루코스, 소듐도데실설페이트, 소듐시트레이트, 올레산, 리놀레산, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 포토레지스트용 조성물이 분산제를 포함하는 경우, 분산제는 포토레지스트용 조성물의 전체 중량에 대하여 0.001 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0343] 유기산은 p-톨루엔설폰산, 벤젠설폰산, p-도데실벤젠설폰산, 1,4-나프탈렌디설폰산, 메탄설폰산, 플루오르화 술포늄염, 말론산, 시트르산, 프로피온산, 메타크릴산, 옥살산, 락트산, 글리콜릭산, 석시닉산, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0344] 흡습제는 포토레지스트용 조성물에서 수분에 의한 악영향을 방지하는 역할을 할 수 있다. 일 예로, 흡습제는 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르(polyoxyethylene nonylphenolether), 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 포토레지스트용 조성물이 흡습제를 포함하는 경우, 흡습제는 포토레지스트용 조성물의 전체 중량에 대하여 0.001 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

[0345] 커플링제는 포토레지스트용 조성물을 레지스트 하층막 상에 코팅할 때 레지스트 하층막과의 밀착력을 향상시키는 역할을 할 수 있다. 일 예로, 커플링제는 실란 커플링제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 실란 커플링제는 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐 트리클로로실란, 비닐트리스(β-메톡시에톡시)실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, p-스티릴 트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 또는 트리메톡시[3-(페닐아미노)프로필]실란을 포함

할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 포토레지스트용 조성물이 커플링제를 포함하는 경우, 커플링제는 포토레지스트용 조성물의 전체 중량에 대하여 0.001 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0346] 억제제(quencher)는 디페닐(p-트릴) 아민, 메틸 디페닐 아민, 트리페닐 아민, 페닐렌디아민, 나프틸아민, 디아미노나프탈렌, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0347] 포토레지스트용 조성물에서, 용매가 유기 용매 만으로 이루어지는 경우, 포토레지스트용 조성물은 물을 더 포함할 수 있다. 이 경우, 포토레지스트용 조성물 전체 중량에 대하여 물 함량은 0.001 중량% 내지 0.1 중량%일 수 있다.

[0348] 포토레지스트용 조성물은 높은 종횡비(aspect ratio)를 가지는 패턴을 형성해도 패턴 무너짐이 발생하지 않을 수 있다. 따라서, 예를 들어, 5 nm 내지 100 nm의 폭을 가지는 미세 패턴, 예를 들어, 5 nm 내지 80 nm의 폭을 가지는 미세 패턴, 5 nm 내지 70 nm의 폭을 가지는 미세 패턴, 5 nm 내지 50 nm의 폭을 가지는 미세 패턴, 5 nm 내지 40 nm의 폭을 가지는 미세 패턴, 5 nm 내지 30 nm의 폭을 가지는 미세 패턴, 또는 5 nm 내지 20 nm의 폭을 가지는 미세 패턴을 형성하기 위하여, 5 nm 내지 150 nm 파장의 광을 사용하는 포토레지스트 공정, 예를 들어, 5 nm 내지 100 nm 파장의 광을 사용하는 포토레지스트 공정, 5 nm 내지 80 nm 파장의 광을 사용하는 포토레지스트 공정, 5 nm 내지 50 nm 파장의 광을 사용하는 포토레지스트 공정, 5 nm 내지 30 nm 파장의 광을 사용하는 포토레지스트 공정, 또는 5 nm 내지 20 nm 파장의 광을 사용하는 포토레지스트 공정에 사용할 수 있다.

[0349] 다른 일 실시예에 따르면, 상술한 포토레지스트용 조성물을 사용하여 패턴을 형성하는 방법이 제공될 수 있다.

[0350] 몇몇 실시예에 따른 패턴 형성 방법은 기판 위에 식각 대상 막을 형성하고, 식각 대상 막 위에 상술한 포토레지스트용 조성물을 적용하여 포토레지스트 막을 형성하고, 포토레지스트 막을 패터닝하여 포토레지스트 패턴을 형성하고, 그리고 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 이용하여 식각 대상막을 식각한다.

[0351] 이하, 도 1 내지 도 5를 참조하여, 상술한 포토레지스트용 조성물을 사용하여 패턴을 형성하는 방법에 대하여 설명한다. 도 1 내지 도 5는 패턴 형성 방법의 중간 단계를 나타내는 단면도들이다.

[0352] 도 1을 참조하면, 우선 식각 대상물을 마련한다.

[0353] 일 예로, 식각 대상물은 반도체 기판(100) 상에 형성되는 박막(102)일 수 있다.

[0354] 일 예로, 기판(100)은 반도체 기판을 포함할 수 있고, 박막(102)은 절연막, 도전막, 또는 반도체막일 수 있다. 예를 들어, 박막(102)은 금속, 합금, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 산질화물, 금속 산탄화물, 반도체, 폴리실리콘, 산화물, 질화물, 산질화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0355] 선택적으로, 박막(102) 상에 잔류하는 오염물 등을 제거하기 위해 박막(102)의 표면을 세정할 수 있다.

[0356] 또한, 선택적으로, 박막(102)의 표면 상에 레지스트 하층막(104)을 형성할 수 있다.

[0357] 레지스트 하층막(104)은 기판(100)과 후술하는 도 2에 도시된 포토레지스트 막(106) 사이에 형성되어, 기판(100)과 포토레지스트 막(106)의 계면 또는 층간 하드마스크(hardmask)로부터 반사되는 조사선이 의도되지 않은 포토레지스트 영역으로 산란되는 경우 포토레지스트 선폭(linewidth)의 불균일 및 패턴 형성성을 방해하는 것을 방지할 수 있다.

[0358] 일 예로, 세정된 박막(102)의 표면 상에 레지스트 하층막(104)을 형성하기 위한 레지스트 하층막 형성용 조성물을 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 나이프 엣지 코팅 방법을 적용하거나, 또는 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅 등의 프린팅 방법을 적용하여 코팅한 후, 건조 및 베이킹 공정을 수행하여 박막(102) 상에 레지스트 하층막(104)을 형성할 수 있다. 베이킹 처리는 100 ° C 내지 500 ° C에서 수행하고, 예컨대 100 ° C 내지 300 ° C에서 수행할 수 있다.

[0359] 일 예로, 레지스트 하층막(104)은 KrF 엑시머 레이저용, ArF 엑시머 레이저용, EUV 레이저용, 또는 다른 임의의 광원용 유기 또는 무기 ARC(anti-reflective coating) 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 레지스트 하층막(104)은 BARC(bottom anti-reflective coating) 막 또는 DBARC(developable bottom anti-reflective coating) 막을 포함할 수 있다. 또한, 레지스트 하층막(104)은 흡광 구조를 갖는 유기 성분을 포함할 수 있다. 흡광 구조는, 예를 들면, 하나 이상의 벤젠 고리 또는 벤젠 고리들이 퓨즈된 구조의 탄화수소 화합물일 수 있다. 레지스트 하층막(104)은 1 nm 내지 100 nm의 두께로 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0360] 도 2를 참조하면, 레지스트 하층막(104) 위에 상술한 포토레지스트용 조성물을 코팅하여 포토레지스트 막(106)

을 형성한다.

[0361] 일 예로, 포토레지스트 막(106)은 상술한 포토레지스트용 조성물을 박막(102)이 형성된 기판(100) 상에 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 나이프 엣지 코팅 방법을 적용하거나, 또는 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅 등의 프린팅 방법 등으로 도포한 후, 도포된 포토레지스트용 조성물을 건조하여 형성할 수 있다. 즉, 포토레지스트 막(106)은 기판(100) 상에 형성된 박막(102) 위에 상술한 포토레지스트용 조성물을 코팅한 후 열처리 과정을 통해 경화된 형태일 수 있다.

[0362] 이어서, 포토레지스트 막(106)이 형성되어 있는 기판(100)을 가열하는 제1 베이킹 공정을 수행할 수 있다. 제1 베이킹 공정은 80 ° C 내지 180 ° C의 온도에서 30 초 내지 3 분간 수행할 수 있다.

[0363] 도 3을 참조하면, 포토레지스트 막(106)을 선택적으로 노광한다.

[0364] 일 예로, 노광 공정에서 사용할 수 있는 광의 예로는 활성화 조사선도 i-line(파장 365 nm), KrF 엑시머 레이저(파장 248 nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193 nm) 등의 단파장을 가지는 광 뿐만 아니라, EUV(Extreme UltraViolet; 파장 13.5 nm), 또는 E-Beam(전자빔) 등의 고에너지 파장을 가지는 광 등을 들 수 있다. 예를 들어, 노광용 광은 5 nm 내지 150 nm 파장 범위를 가지는 단파장 광일 수 있으며, EUV, 또는 E-Beam 등의 고에너지 파장을 가지는 광일 수 있다.

[0365] 포토레지스트 막(106) 중 노광된 영역(106a)은 유기 금속 화합물 간의 축합 등 가교 반응에 의해 중합체를 형성함에 따라 포토레지스트 막(106)의 미노광된 영역(106b)과 서로 다른 용해도를 갖게 된다.

[0366] 이어서, 기판(100)에 제2 베이킹 공정을 수행할 수 있다. 제2 베이킹 공정은 120 ° C 내지 200 ° C의 온도에서 30 초 내지 3 분간 수행할 수 있다. 제2 베이킹 공정을 수행함으로 인해, 포토레지스트 막(106)의 노광된 영역(106a)은 현상액에 용해가 어려운 상태가 된다.

[0367] 도 4를 참조하면, 현상액을 이용하여 미노광된 영역(106b)에 해당하는 포토레지스트 막(106)을 용해시켜 제거함으로써 포토레지스트 패턴(108)을 형성한다. 일 예로, 2-헵타논(2-heptanone) 등의 유기 용매를 사용하여 미노광된 영역(106b)에 해당하는 포토레지스트 막(106)을 용해시킨 후 제거함으로써 네가티브 톤 이미지에 해당하는 포토레지스트 패턴(108)이 완성된다.

[0368] 일 예로, 현상액은 유기 용매일 수 있고, 예를 들어 메틸에틸케톤, 아세톤, 사이클로헥사논, 2-헵타논 등의 케톤류, 또는 4-메틸-2-프로판올, 1-부탄올, 이소프로판올, 1-프로판올, 메탄올 등의 알코올 류, 또는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 락테이트, n-부틸 아세테이트, 부티로락톤 등의 에스테르류, 또는 벤젠, 자일렌, 톨루엔 등의 방향족 화합물, 또는 이들의 조합일 수 있다. 또한, 현상액은 전체 중량에 대하여 산성 물질 또는 염기성 물질을 9 중량% 이하로 포함하는 유기 용매일 수 있다.

[0369] 다만, 몇몇 실시예에 따른 패턴 형성 방법이 네가티브 톤 이미지로 형성되는 것에 한정되는 것은 아니며, 포지티브 톤 이미지를 갖도록 형성될 수도 있다. 이 경우, 포지티브 톤 이미지 형성을 위해 사용될 수 있는 현상액은 예를 들어 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드, 또는 이들의 조합과 같은 제4 암모늄 하이드록사이드 조성물 등을 들 수 있다.

[0370] 패턴 형성 방법에 의해 형성된 포토레지스트 패턴(108)은 5 nm 내지 100 nm의 폭을 가질 수 있고, 예를 들어 5 nm 내지 90 nm, 5 nm 내지 80 nm, 5 nm 내지 70 nm, 5 nm 내지 60 nm, 5 nm 내지 50 nm, 5 nm 내지 40 nm, 5 nm 내지 30 nm, 또는 5 nm 내지 20 nm의 폭을 가질 수 있다.

[0371] 또한, 포토레지스트 패턴(108)은 50 nm 이하, 예를 들어 40 nm 이하, 30 nm 이하, 20 nm 이하, 15 nm 이하의 반피치(half-pitch)를 가질 수 있고, 10 nm 이하, 5 nm 이하, 3 nm 이하, 또는 2 nm 이하의 선폭 거칠기를 갖는 피치를 가질 수 있다.

[0372] 이어서, 포토레지스트 패턴(108)을 식각 마스크로 하여 레지스트 하층막(104)을 식각함으로써, 유기막 패턴(112)을 형성한다. 유기막 패턴(112)도 상술한 포토레지스트 패턴(108)과 대응되는 폭을 가질 수 있다.

[0373] 도 5를 참조하면, 포토레지스트 패턴(108)을 식각 마스크로 적용하여 노출된 박막(102)을 식각하여 박막 패턴(114)을 형성한다.

[0374] 일 예로, 박막(102)의 식각은 습식 식각 또는 건식 식각으로 수행될 수 있고, 건식 식각의 경우 예를 들어 CHF_3, CF_4, Cl_2, BCl_3, 또는 이들의 혼합 가스를 포함하는 식각 가스를 사용할 수 있다.

[0375] 박막 패턴(114)은 포토레지스트 패턴(108)에 대응되는 폭을 가질 수 있다. 일 예로, 박막 패턴(114)는 5 nm 내지 100 nm의 폭을 가질 수 있고, 예를 들어 5 nm 내지 90 nm, 5 nm 내지 80 nm, 5 nm 내지 70 nm, 5 nm 내지 60 nm, 5 nm 내지 50 nm, 5 nm 내지 40 nm, 5 nm 내지 30 nm, 또는 5 nm 내지 20 nm의 폭을 가질 수 있다.

[0376] 또한, 박막 패턴(114)은 50 nm 이하, 예를 들어 40 nm 이하, 30 nm 이하, 20 nm 이하, 15 nm 이하의 반피치(half-pitch)를 가질 수 있고, 10 nm 이하, 5 nm 이하, 3 nm 이하, 또는 2 nm 이하의 선폭 거칠기를 갖는 피치를 가질 수 있다.

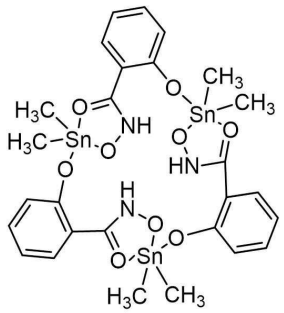
[0377] 이하, 상술한 포토레지스트용 조성물의 제조에 관한 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하도록 한다. 그러나 하기 실시예들에 의하여 본 발명의 기술적 특징이 한정되는 것은 아니다.

[0378] **[제조예 1: 유기 금속 화합물의 합성]**

[0379] **(합성예 1)**

[0380] 250 mL 둥근바닥 플라스크에 금속 전구체인 디메틸틴 옥사이드 0.3 g(1.82 mmol)을 톨루엔 100 mL에 분산시키고 유기 리간드인 살리실하이드록삼산 0.285 g(1.86 mmol)을 첨가한 후 환류(reflux) 장치 설치 하에 내부 기체를 질소 기체로 치환한다. 180 ° C에서 3 시간 교반하고 감압 하에 용매를 제거한 후 얻어진 고체 화합물을 메탄올로 씻어 하기 화학식 4-1-2로 표시되는 화합물 $C_{27}H_{33}N_3O_9Sn_3$을 65 %의 수율로 얻는다.

[0381] [화학식 4-1-2]

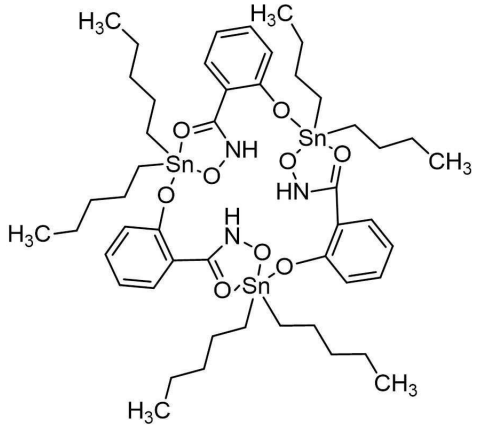


[0382]

[0383] **(합성예 2)**

[0384] 250 mL 둥근바닥 플라스크에 금속 전구체인 디부틸틴 옥사이드 0.3 g(1.21 mmol)을 메탄올 100 mL에 분산시키고 유기 리간드인 살리실하이드록삼산 0.185 g(1.21 mmol)을 첨가한 후 환류(reflux) 장치 설치 하에 내부 기체를 질소 기체로 치환한다. 120 ° C에서 3 시간 교반하고 감압 하에 용매를 제거한 후 얻어진 하기 점도 있는 유체를 톨루엔에 녹여 셀라이트 필터링 한 후 다시 농축시켜 화학식 6-1-2로 표시되는 붉은 색의 점도 있는 유체를 70 %의 수율로 얻는다.

[0385] [화학식 6-1-2]



[0386]

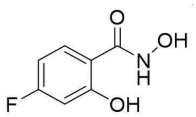
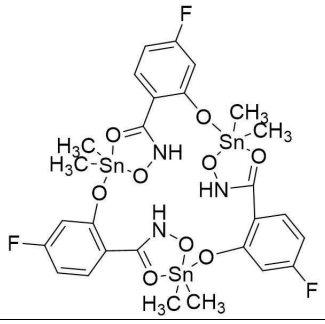
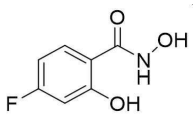
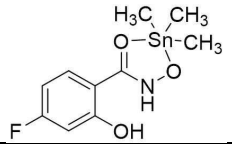
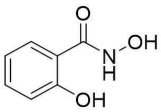
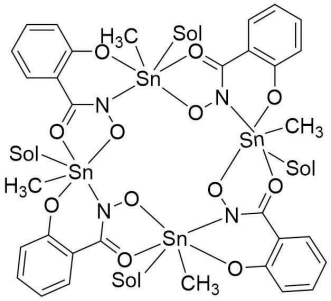
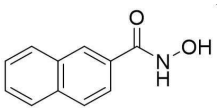
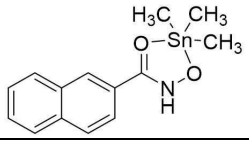
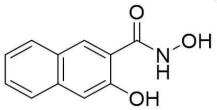
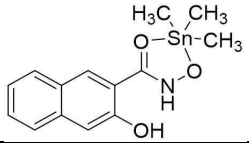
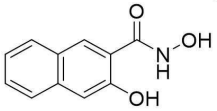
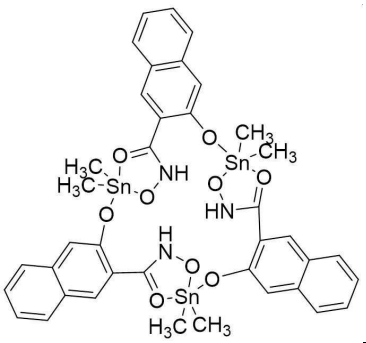
[0387] **(합성예 3 내지 합성예 19)**

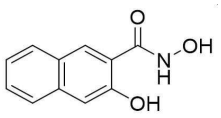
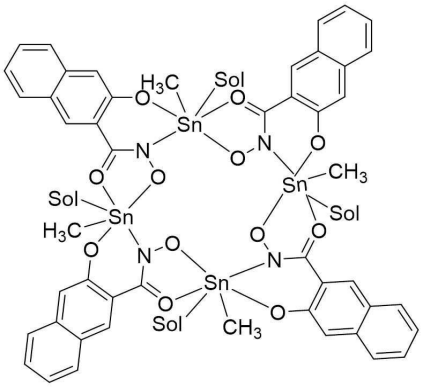
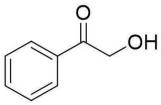
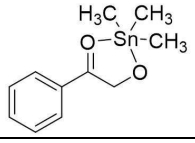
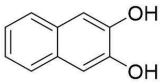
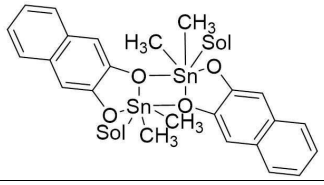
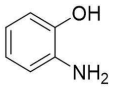
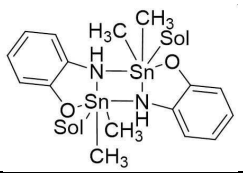
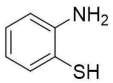
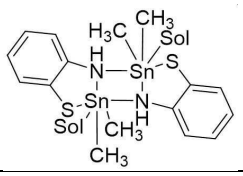
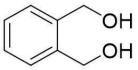
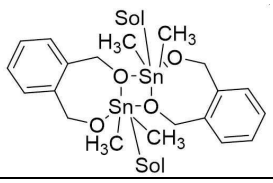
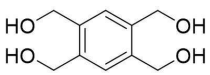
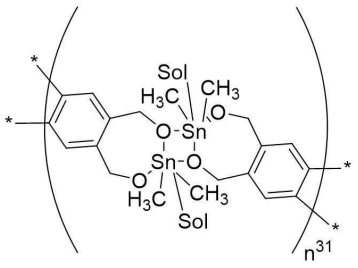
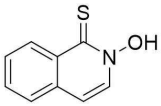
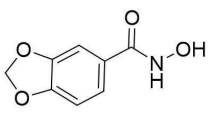
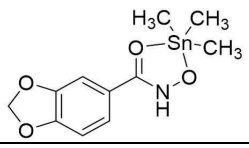
[0388] 합성예 1 또는 합성예 2와 동일한 방법을 사용하되, 아래 표 1에서 정리된 바와 같이, 금속 전구체와 유기 리간

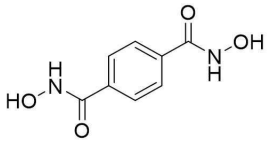
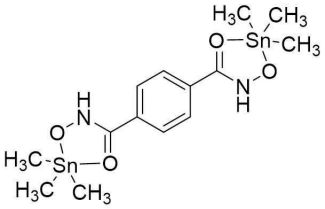
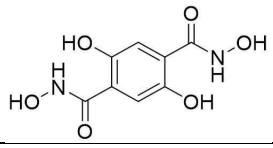
드의 종류를 변경시키며 유기 금속 화합물을 합성한다.

표 1

[0389]

	유기 리간드	금속 전구체	유기 금속 화합물
합성예 3		화학식 9-1,화학식 9-3	
합성예 4		화학식 9-2	
합성예 5		화학식 9-4	
합성예 6		화학식 9-2	
합성예 7		화학식 9-2	
합성예 8		화학식 9-1,화학식 9-3	

합성예 9		화학식 9-4	
합성예 10		화학식 9-2	
합성예 11		화학식 9-1,화학식 9-3	
합성예 12		화학식 9-1,화학식 9-3	
합성예 13		화학식 9-1,화학식 9-3	
합성예 14		화학식 9-1,화학식 9-3	
합성예 15		화학식 9-1,화학식 9-3	
합성예 16		화학식 9-2	
합성예 17		화학식 9-4	

합성예 18		화학식 9-4	
합성예 19		화학식 9-2	polymer or cluster

[0390] **[실험예 1: 유기 금속 화합물의 평가]**

[0391] 합성예 1 내지 합성예 19에서 얻어진 유기 금속 화합물에 대하여 NMR, IR 분광법, 및 X-선 회절법을 이용하여 분자 구조를 확인하고, 열중량 분석기를 이용해 열적 특성을 분석한다.

[0392] 도 6 내지 도 8은 합성예 1에서 제조된 유기 금속 화합물의 NMR 분광법 스펙트럼 결과로서, 각각 양성자 NMR, ^{13}C NMR, 및 ^{119}Sn NMR 결과를 나타낸다.

[0393] 도 6 내지 도 8을 참조하면, 양성자 NMR에서 -NH 피크가 매우 디쉴드된 13.59 ppm에서 나오는 것을 통해 주석과 결합의 상호 작용이 있다는 것을 알 수 있다. 또한, -99.24 ppm에 나오는 ^{119}Sn NMR 피크는 일반적으로 나오는 알콕시 주석 피크 범위에 해당하며, Sn-O 결합을 형성하고 있다고 볼 수 있다.

[0394] 또한, 합성예 1에서 제조된 유기 금속 화합물의 XRD 구조 분석을 통해 $C_{27}H_{33}N_3O_9Sn_3$의 화학식을 가지며, $C_9H_{11}NO_3Sn$ 세 개가 고리 형태를 이루는 초분자 구조임을 확인할 수 있다.

[0395] 또한, 도 9는 합성예 1에서 제조된 유기 금속 화합물의 열중량 분석 결과를 나타내는 그래프로서, 질량 90 %에 도달하는 분해 온도가 233 ° C로 열에 매우 안정됨을 확인할 수 있다.

[0396] **[제조예 2: 포토레지스트용 조성물의 합성]**

[0397] **(실시예 1 내지 실시예 19)**

[0398] 합성예 1 내지 합성예 19에서 얻어진 유기 금속 화합물을 톨루엔에 중량비 2 중량%로 녹이고 0.2 μm 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 시린지 필터(syringe filter)로 여과하여 포토레지스트용 조성물을 제조한다.

[0399] **[실험예 2: 포토레지스트용 조성물의 평가]**

[0400] **(평가 1: UV 실험)**

[0401] 실시예 1 내지 실시예 19에서 얻어진 포토레지스트용 조성물에 대하여 UV에 대한 광반응성을 테스트한다. 일 예로, bare Si wafer에 툴루엔 용액으로 스핀 코팅하여 일부만 254 nm의 UV에 2 시간 동안 노출시킨다.

[0402] 그 결과, UV에 노출된 에틸 아세테이트(ethyl acetate, EA), 톨루엔(toluene), 및 프로필렌 글리콜 메틸 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate, PGMEA)가 노광 여부에 따라 선택적 용해도를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0403] **(평가 2: 전자빔 실험)**

[0404] 실시예 1 내지 실시예 19에서 얻어진 포토레지스트용 조성물에 대하여 전자빔에 대한 광반응성을 테스트한다. 일 예로, 50 μC/cm^{2}을 시작으로 50 μC/cm^2 씩 증가하여 16 스텝(step)을 진행하고, 노광 전후의 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 도 10에 나타낸다.

[0405] 도 10에서 왼쪽(a)은 노광 전의 주사 전자 현미경 사진이고, 오른쪽(b)은 노광 후의 주사 전자 현미경 사진이다. 노광 전후에 도 10과 같은 변화가 관찰되는 것을 통해 전자빔에 대한 반응성을 확인할 수 있다.

[0406] **(평가 3: EUV 실험)**

[0407] 실시예 1 내지 실시예 19에서 얻어진 포토레지스트용 조성물에 대하여 EUV에 대한 광반응성을 테스트한다. 일례로, 네이티브-산화물 표면을 가지는 직경 4 인치의 원형 실리콘 웨이퍼를 박막 코팅용 기재로 사용하고, 포토레지스트용 조성물을 3000 rpm으로 30 초간 스핀 코팅한다. 100 ° C에서 90 초 소성(또는, 추가적으로 post-apply bake(PAB))하여 포토레지스트 박막을 형성한다.

[0408] 코팅 및 베이킹 후 필름의 두께는 편광계측법(ellipsometery)를 통해 측정하며, 측정 두께는 44 nm이다.

[0409] 원형 실리콘 웨이퍼 상에 코팅 방법에 의해 제조된 포토레지스트 박막을 에너지 및 포커스를 달리하여 8 nm 내지 50 nm의 line/space 패턴을 형성하도록 극자외선에 노출시킨다. 노광 후, 180 ° C에서 90 초간 소성하고, 이어서 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트로 30 초간 담갔다가 꺼낸다. 최종적으로 150 ° C에서 5 분간 소성한다.

[0410] 자외선 노광 결과, 에너지 132.3 mJ/cm^2, 초점-20 nm에서 최상의 결과를 보이므로, 에너지 132.3 mJ/cm^2, 초점-20 nm에서 수평 방향 라인/스페이스(L/S) 패턴 영역별 사이즈를 측정하고, 그 결과를 도 11 및 표 2에 나타낸다.

[0411] 도 11은 각 영역별 패턴 현상 후 검사(after develop inspection, ADI) 결과에 대한 CD-SEM 사진으로서, (a) 내지 (i)는 각각 50P100, 35P70, 22P44, 20P40, 18P36, 16P32, 15P30, 13P26, 및 11P22 결과를 나타낸다. 여기서, 50P100은 예를 들어 라인(line)의 폭이 50 nm이고, 피치(pitch)가 100 nm(즉, 스페이스의 폭이 50 nm)인 경우를 의미한다.

[0412] 표 2는 각 영역별 패턴 현상 후 검사(ADI) 결과에서, 패턴의 실제 너비 측정값과, 좌우 각각의 라인 에지 거칠기(LER) 값을 정리한다.

표 2

[0413]

Feature	측정(nm)	LER(nm) (좌/우)
50P100	50.4	1.4/1.5
45P90	44.8	1.7/2.7
40P80	44.6	1.2/1.2
35P70	38.5	1.5/1.9
30P60	50	1.5/1.9
28P56	30.2	1.7/1.7
26P52	32.9	1.1/1.4
24P48	30.1	1.9/1.9
22P44	26.7	1.9/1.3
20P40	22.8	1.2/1.1
18P36	20.0	-/-
16P32	18.9	-/-
15P30	NG	-/-
14P28	NG	-/-
13P26	NG	-/-
11P22	NG	-/-

[0414] 도 11 및 표 2를 참조하면, 20P40 영역의 패턴에서 LER ≤ 1.2 nm, LWR ≤ 5 nm 이하를 달성할 수 있고, 패턴 전사(define) 가능한 최저 해상도 영역은 16P32임을 알 수 있다.

[0415] 이상에서 본 개시의 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 개시의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 개시의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 개시의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

[0416] 100: 기판 102: 박막

104: 레지스트 하층막 106: 포토레지스트 막

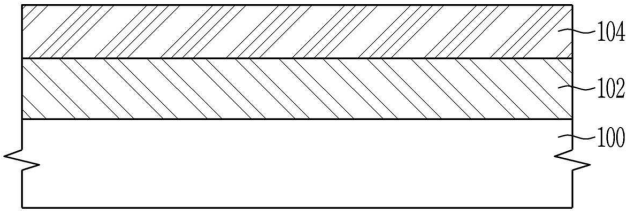
106a: 노광된 영역 106b: 미노광된 영역

108: 포토레지스트 패턴 112: 유기막 패턴

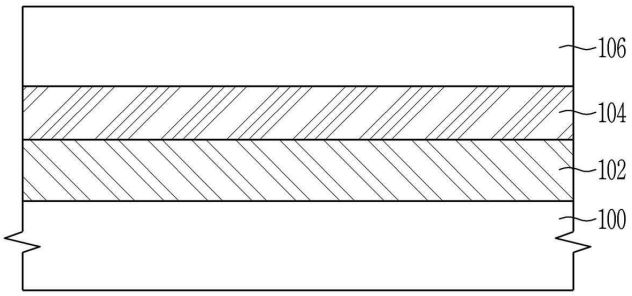
114: 박막 패턴

도면

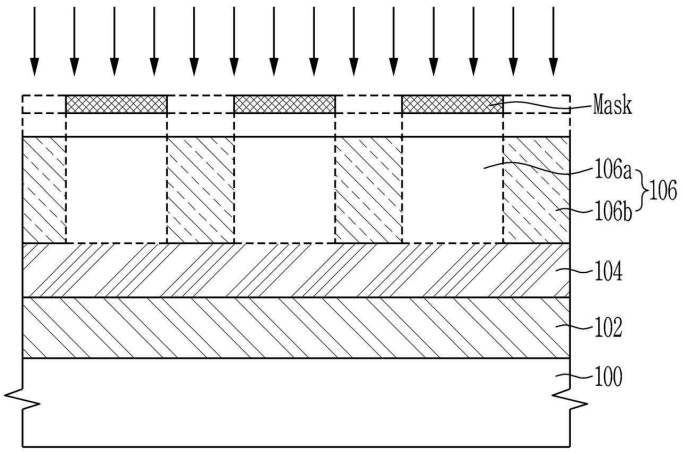
도면1



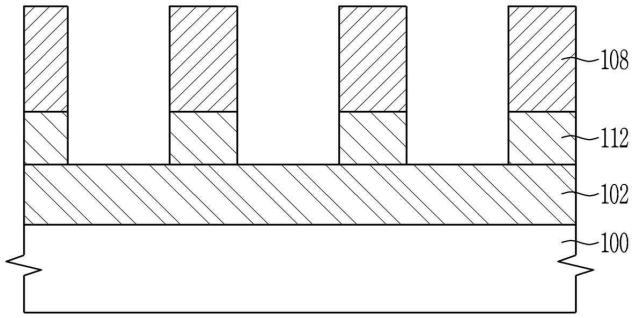
도면2



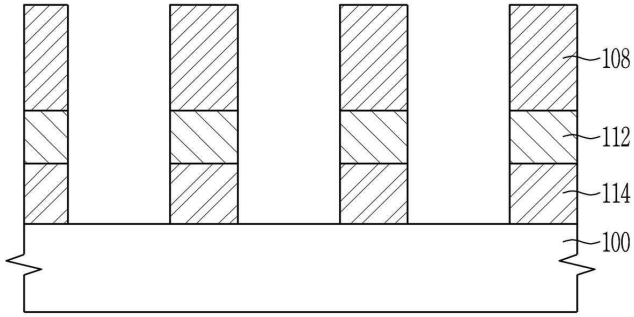
도면3



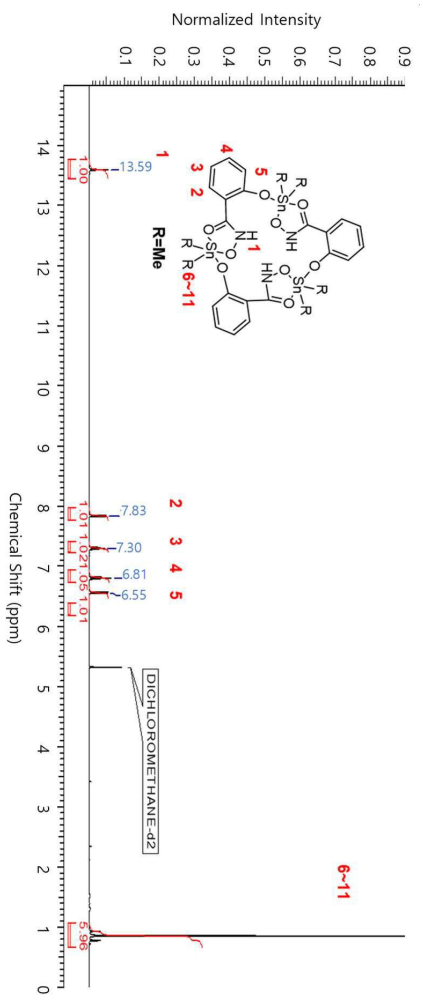
도면4



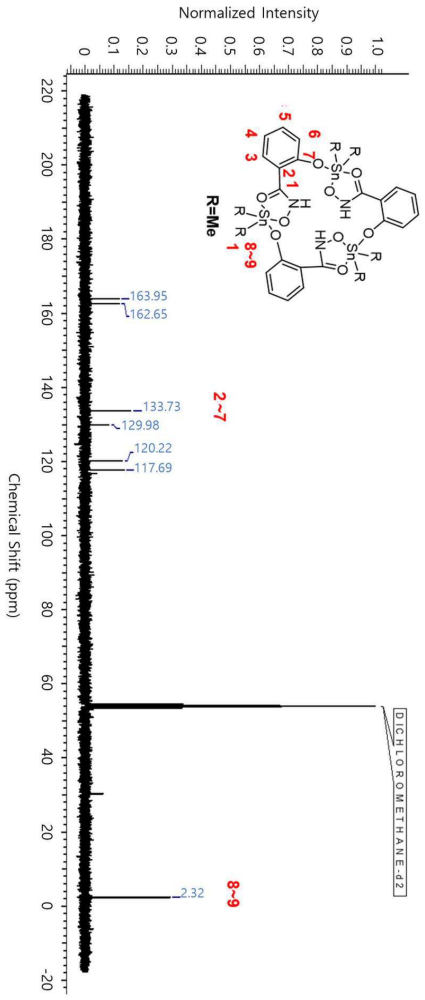
도면5



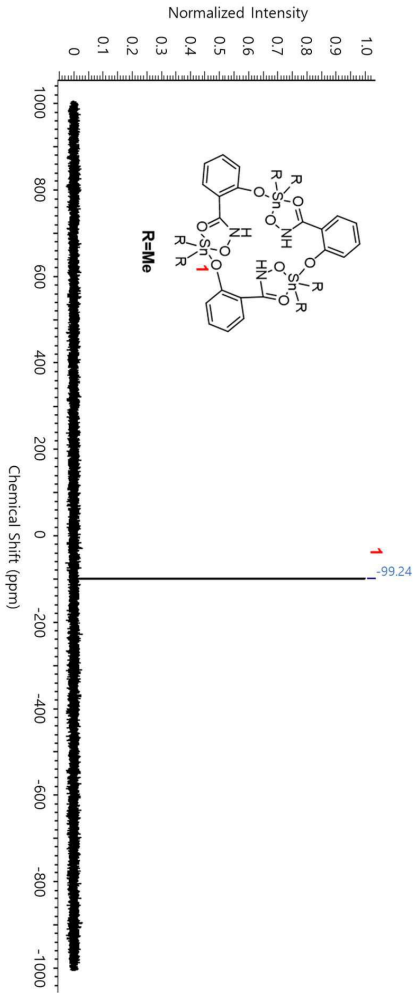
도면6


Normalized Intensity
Chemical Shift (ppm)
13.59
7.83
7.30
6.81
6.55
5.98
1.00
1.01
1.02
1.05
1.01
DICHLOROMETHANE-d2
R=Me
6~11

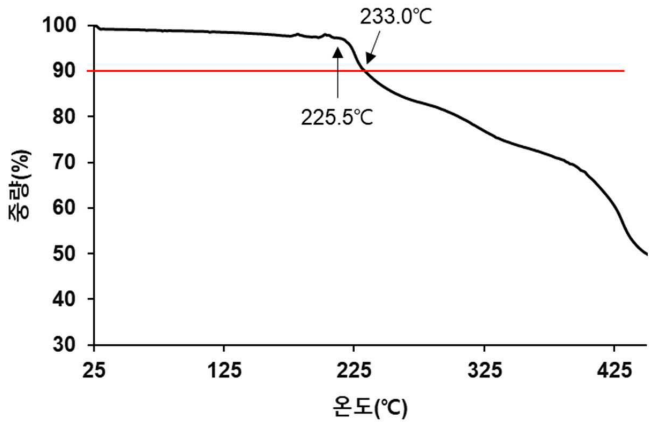
도면7


Normalized Intensity
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
Chemical Shift (ppm)
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
-20
163.95
162.65
133.73
129.98
120.22
117.69
2.32
DICHLOROMETHANE-d2
2~7
8~9
8~9
R=Me

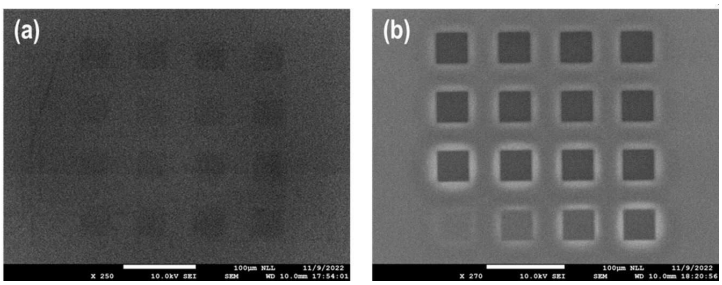
도면8


Normalized Intensity
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
1000
800
600
400
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
Chemical Shift (ppm)
-99.24
R=Me

도면9


233.0℃
225.5℃
100
90
80
70
60
50
40
30
중량(%)
25
125
225
325
425
온도(℃)

도면10



도면11

