

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0098784
(43) 공개일자 2020년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/027 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2019-0016033
 (22) 출원일자 2019년02월12일
 심사청구일자 2019년02월12일

(71) 출원인
 인하대학교 산학협력단
 인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
 (72) 발명자
 이진균
 인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30 (송도동, 송도금호어울림아파트) 106동 102호
 정석현
 인천광역시 남구 인하로91번길 134-1 301호 (용현동, 리더스캠프)
 오현택
 인천광역시 계양구 경명대로1142번길 3 (계산동, 주공아파트) 105동 204호
 (74) 대리인
 특허법인 고려

전체 청구항 수 : 총 18 항

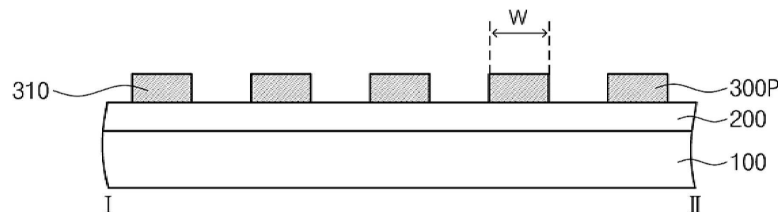
(54) 발명의 명칭 레지스트 화합물, 이를 사용한 패턴 형성 방법, 및 이를 사용한 반도체 소자 제조 방법

(57) 요약

레지스트 화합물, 이를 사용한 패턴 형성 방법, 및 반도체 소자 제조 방법이 제공된다. 본 발명에 따르면, 레지

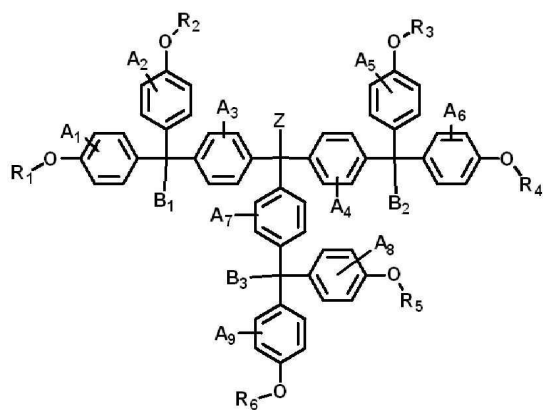
(뒷면에 계속)

대표도 - 도4



스트 화합물은 아래의 화학식 1로 표시될 수 있다.

[화학식 1]



(52) CPC특허분류

G03F 7/2004 (2013.01)

G03F 7/32 (2013.01)

H01L 21/027 (2013.01)

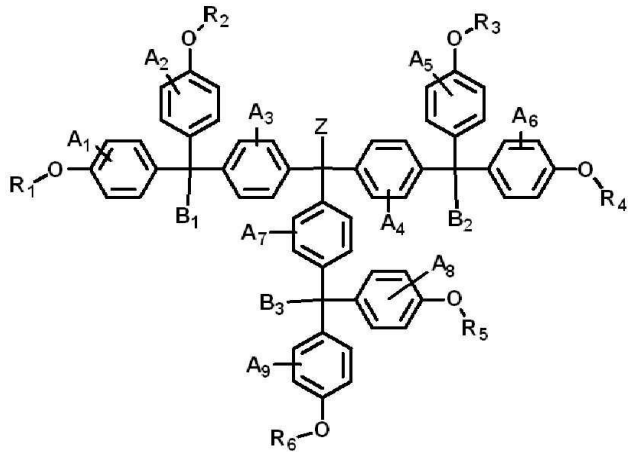
명세서

청구범위

청구항 1

아래의 화학식 1로 레지스트 화합물.

[화학식 1]



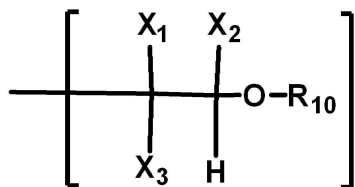
화학식 1에서, A₁, A₂, A₃, A₄, A₅, A₆, A₇, A₈, 및 A₉는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, B₁, B₂, 및 B₃는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, Z는 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 및 탄소수 5 내지 15의 치환 또는 비치환된 탄화 수소 고리이고, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 3 내지 20의 할로젠 치환된 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알케닐기 (alkenyl), 탄소수 1 내지 10의 실릴기, 및 탄소수 2 내지 10의 카보닐기 중에서 적어도 하나를 포함한다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 적어도 하나는 아래의 화학식 2로 표시되는 레지스트 화합물.

[화학식 2]



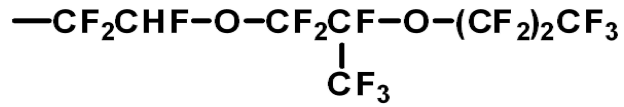
화학식 2에서, X₁, X₂, 및 X₃는 각각 독립적으로 할로젠이고, R₁₀은 하나는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로젠화 알킬 (perhalogenated alkyl) 또는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로젠화 알킬 에테르 할로젠화 알킬 (perhalogenated alkyl ether halogenated alkyl)를 포함한다.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 물질은 아래의 화학식 2-1 내지 화학식 2-3으로 표시되는 물질들 중에서 선택된 어느 하나를 포함하는 레지스트 화합물.

[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



[화학식 2-3]

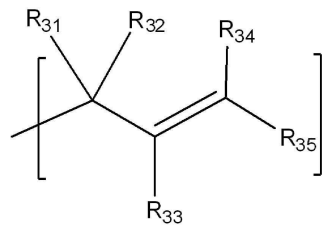


청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 다른 하나는 화학식 3으로 표시되는 레지스트 화합물.

[화학식 3]



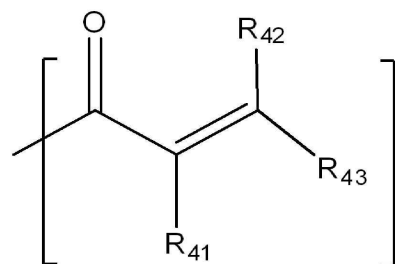
화학식 3에서, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄ 및 R₃₅은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

청구항 5

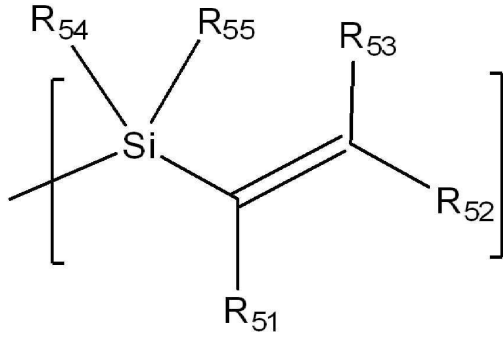
제 2항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 다른 하나는 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 레지스트 화합물.

[화학식 4]



[화학식 5]



화학식 4에서, R₄₁, R₄₂, 및 R₄₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

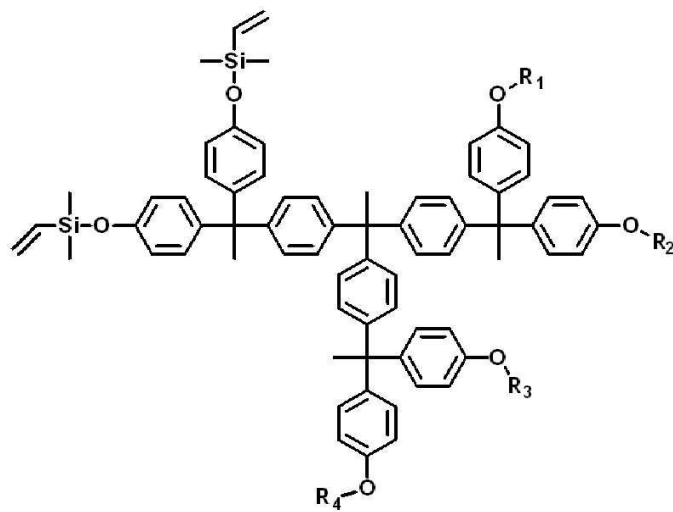
화학식 5에서, R₅₁, R₅₂, R₅₃, R₅₄, 및 R₅₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 물질은 아래의 화학식 6G으로 표시되는 물질을 포함하는 레지스트 화합물.

[화학식 6G]



청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 레지스트 화합물은 100℃ 내지 180℃의 유리 전이 온도를 갖는 레지스트 화합물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 아래의 화학식 6으로 표시되는 물질을 포함하는 레지스트 화합물.

제 10항에 있어서,

상기 화학식 1의 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 퍼할로겐화 알킬(perhalogenated alkyl) 또는 탄소수 1 내지 20의 퍼할로겐화 알킬 에테르(perhalogenated alkyl ether) 할로겐화 알킬을 포함하는 반도체 소자 제조 방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 화학식 1의 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 다른 하나는 탄소수 3 내지 20의 알케닐기를 포함하는 반도체 소자 제조 방법.

청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 레지스트막을 패터닝하는 것은:

상기 레지스트막 상에 빛을 조사하는 것; 및

상기 현상액을 사용하여, 상기 레지스트막의 일부를 제거하는 것을 포함하고,

상기 빛은 전자선 또는 극자외선을 포함하고,

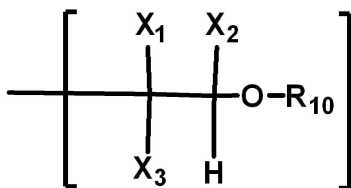
상기 현상액은 고불소계 용액을 포함하는 반도체 소자 제조 방법.

청구항 14

제 10항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 적어도 어느 하나는 아래의 화학식 2로 표시되는 반도체 소자 제조 방법.

[화학식 2]



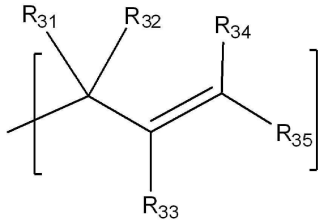
화학식 2에서, X_1 , X_2 , 및 X_3 는 각각 독립적으로 할로겐이고, R_{10} 은 하나는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로겐화 알킬(perhalogenated alkyl) 또는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로겐화 알킬 에테르 할로겐화 알킬(perhalogenated alkyl ether halogenated alkyl)를 포함한다.

청구항 15

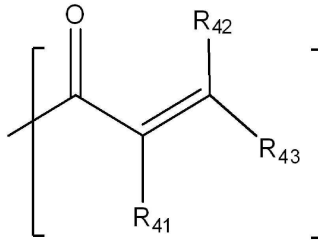
제 14항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 다른 하나는 화학식 3, 화학식 4, 또는 화학식 5로 표시되는 반도체 소자 제조 방법.

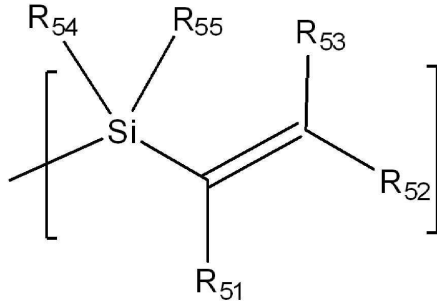
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



화학식 3에서, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄ 및 R₃₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

화학식 4에서, R₄₁, R₄₂, 및 R₄₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

화학식 5에서, R₅₁, R₅₂, R₅₃, R₅₄, 및 R₅₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

청구항 16

제 14항에 있어서,

상기 화학식 2에서, X₁, X₂, 및 X₃는 불소이고,

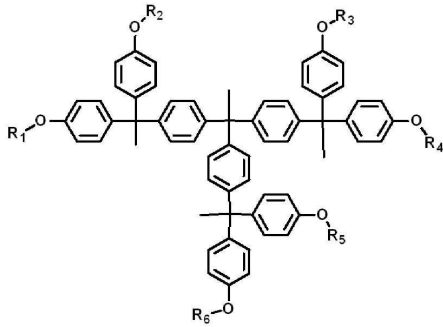
R₁₀은 탄소수 1 내지 18의 퍼플루오르화 알킬(perfluoroalkyl) 또는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로젠화 알킬 에테르 플루오르화 알킬(perfluoroalkyl ether fluoroalkyl)인 반도체 소자 제조 방법.

청구항 17

제 10항에 있어서,

상기 레지스트 화합물은 아래의 화학식 6으로 표시되는 반도체 소자 제조 방법.

[화학식 6]



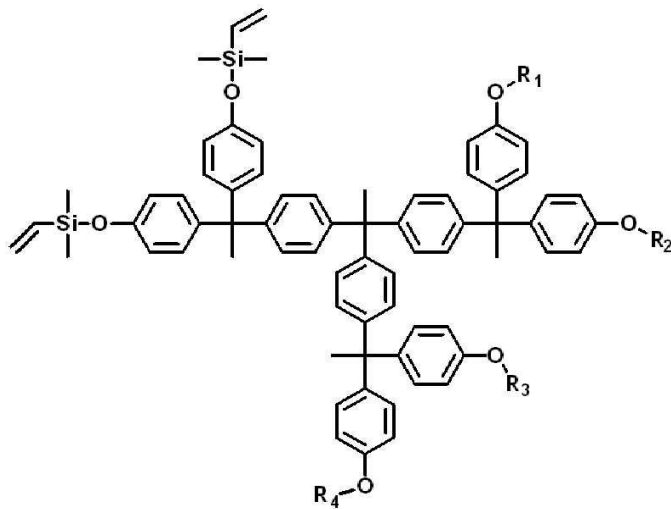
화학식 6에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 퍼할로젠화 알킬(perhalogenated alkyl), 탄소수 1 내지 20의 퍼할로젠화 알킬 에테르(perhalogenated alkyl ether) 할로젠화 알킬, 또는 탄소수 3 내지 20의 알케닐기(alkenyl)를 포함한다.

청구항 18

제 10항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 물질은 아래의 화학식 6G으로 표시되는 물질을 포함하는 반도체 소자 제조 방법.

[화학식 6G]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 레지스트 화합물에 관한 것으로, 구체적으로 반도체 소자의 제조에 사용되는 레지스트 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 포토리소그라피는 특정 파장의 빛을 레지스트막에 조사하여 레지스트막의 화학적 구조 변화를 유발하고, 레지스트막의 노광된 부분과 비노광된 부분의 용해도 차이를 이용하여, 노광된 부분과 비노광된 부분을 선택적으로 제거하는 공정을 포함할 수 있다.

[0003] 최근 반도체 소자가 고집적화 및 소형화됨에 따라, 반도체 소자의 구성 요소들이 미세 피치 및 폭(width)를 가질 것이 요구되고 있다. 미세 패턴을 형성하기 위한 레지스트 화합물에 대한 중요도가 증가되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

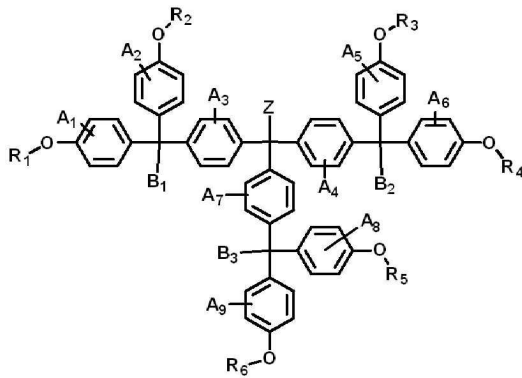
[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 미세한 폭의 패턴을 형성하는 방법 및 이에 사용되는 레지스트 화합물을 제공하는데 있다.

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제들에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 따르면, 레지스트 화합물, 이를 사용한 패턴 형성 방법, 및 이를 사용한 반도체 소자 제조 방법이 제공된다. 본 발명에 따르면, 레지스트 화합물은 아래의 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0007] [화학식 1]

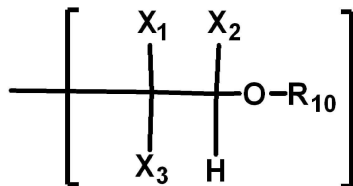


[0008]

[0009] 화학식 1에서, A₁, A₂, A₃, A₄, A₅, A₆, A₇, A₈, 및 A₉는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, B₁, B₂, 및 B₃는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, Z는 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 및 탄소수 5 내지 15의 치환 또는 비치환된 탄화 수소 고리이고, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 3 내지 20의 할로젠 치환된 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알케닐기(alkenyl), 탄소수 1 내지 10의 실릴기, 및 탄소수 2 내지 10의 카보닐기 중에서 적어도 하나를 포함한다.

[0010] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 적어도 하나는 아래의 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0011] [화학식 2]

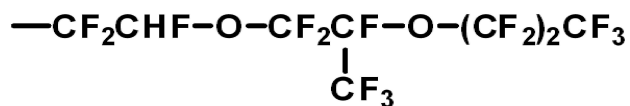


[0012]

[0013] 화학식 2에서, X₁, X₂, 및 X₃는 각각 독립적으로 할로젠이고, R₁₀은 하나는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로젠화 알킬(perhalogenated alkyl) 또는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로젠화 알킬 에테르 할로젠화 알킬(perhalogenated alkyl ether halogenated alkyl)를 포함한다.

[0014] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 물질은 아래의 화학식 2-1 내지 화학식 2-3으로 표시되는 물질들 중에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0015] [화학식 2-1]



[0016]

[0017] [화학식 2-2]

[0018]



[0019]

[화학식 2-3]

[0020]

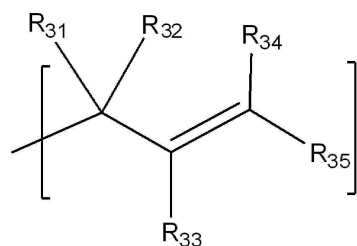


[0021]

실시예들에 따르면, 상기 화학식1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 다른 하나는 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0022]

[화학식 3]



[0023]

[0024]

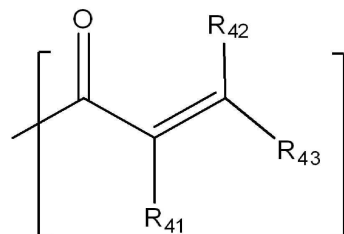
화학식 3에서, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄ 및 R₃₅은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[0025]

실시예들에 따르면, 상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 다른 하나는 화학식 4 또는 화학식 5로 표시될 수 있다.

[0026]

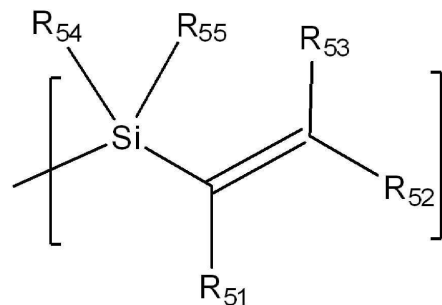
[화학식 4]



[0027]

[0028]

[화학식 5]



[0029]

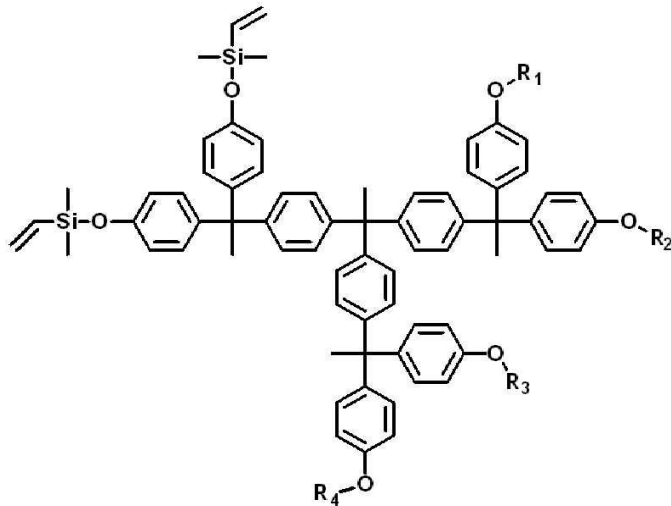
[0030]

화학식 4에서, R₄₁, R₄₂, 및 R₄₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, 화학식 5에서, R₅₁, R₅₂, R₅₃, R₅₄, 및 R₅₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[0031]

실시예들에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 물질은 아래의 화학식 6G으로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0032] [화학식 6G]

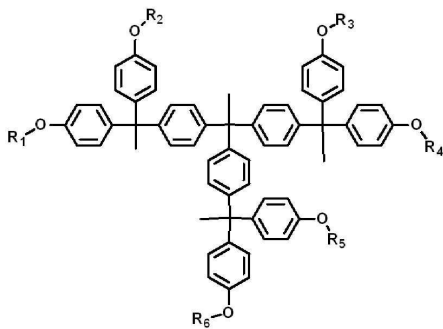


[0033]

[0034] 실시예들에 따르면, 상기 레지스트 화합물은 100℃ 내지 180℃의 유리 전이 온도를 가질 수 있다.

[0035] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 1은 아래의 화학식 6으로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0036] [화학식 6]



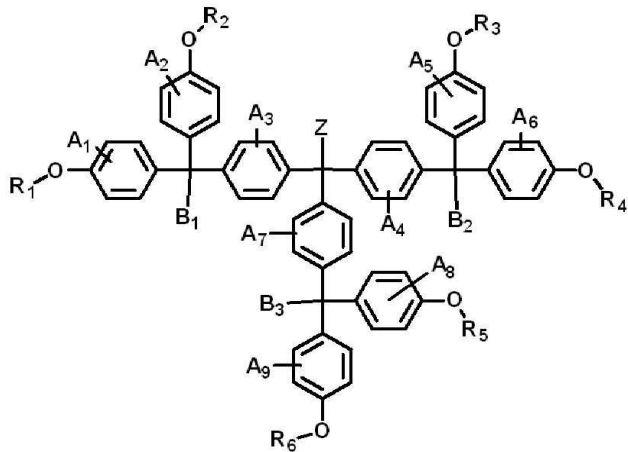
[0037]

[0038] 화학식 6에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 퍼할로겐화 알킬(perhalogenated alkyl), 탄소수 1 내지 20의 퍼할로겐화 알킬 에테르(perhalogenated alkyl ether) 할로겐화 알킬, 또는 탄소수 3 내지 20의 알케닐기(alkenyl)를 포함한다.

[0039] 실시예들에 따르면, 패턴 형성 방법은 상기 레지스트 화합물을 사용하여 수행될 수 있다.

[0040] 본 발명에 따르면, 반도체 소자의 제조 방법은 기판 상에 아래의 화학식 1로 표시되는 화합물을 도포하여, 레지스트막을 형성하는 것; 및 상기 레지스트막을 패턴닝하는 것을 포함할 수 있다.

[0041] [화학식 1]



[0042]

[0043] 화학식 1에서, A₁, A₂, A₃, A₄, A₅, A₆, A₇, A₈, 및 A₉는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, B₁, B₂, 및 B₃는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, Z는 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 및 탄소수 5 내지 15의 치환 또는 비치환된 탄화 수소 고리이고, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 3 내지 20의 할로젠 치환된 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알케닐기(alkenyl), 탄소수 1 내지 10의 실릴기, 및 탄소수 2 내지 10의 카보닐기 중에서 적어도 하나를 포함한다.

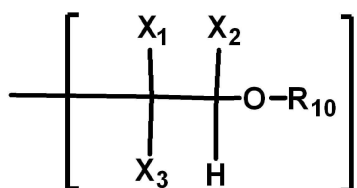
[0044] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 1의 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 퍼할로겐화 알킬(perhalogenated alkyl) 또는 탄소수 1 내지 20의 퍼할로겐화 알킬 에테르(perhalogenated alkyl ether) 할로겐화 알킬를 포함할 수 있다.

[0045] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 1의 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 다른 하나는 탄소수 3 내지 20의 알케닐기를 포함할 수 있다.

[0046] 실시예들에 따르면, 상기 레지스트막을 패터닝하는 것은: 상기 레지스트막 상에 빛을 조사하는 것; 및 상기 현상액을 사용하여, 상기 레지스트막의 일부를 제거하는 것을 포함하고, 상기 빛은 전자선 또는 극자외선을 포함하고, 상기 현상액은 고불소계 용액을 포함할 수 있다.

[0047] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 적어도 어느 하나는 아래의 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0048] [화학식 2]

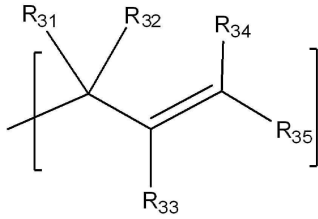


[0049]

[0050] 화학식 2에서, X₁, X₂, 및 X₃는 각각 독립적으로 할로젠이고, R₁₀은 하나는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로겐화 알킬(perhalogenated alkyl) 또는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로겐화 알킬 에테르 할로겐화 알킬(perhalogenated alkyl ether halogenated alkyl)를 포함한다.

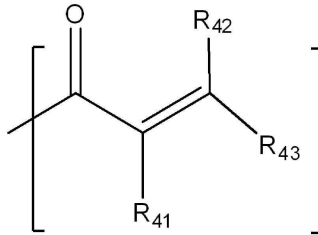
[0051] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 다른 하나는 화학식 3, 화학식 4, 또는 화학식 5로 표시될 수 있다.

[0052] [화학식 3]



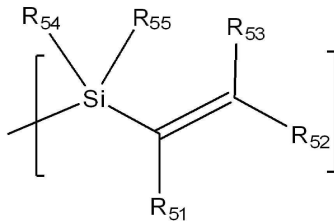
[0053]

[0054] [화학식 4]



[0055]

[0056] [화학식 5]



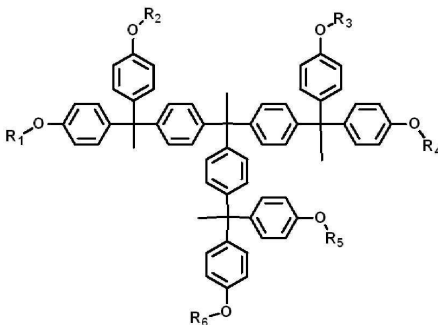
[0057]

[0058] 화학식 3에서, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄ 및 R₃₅은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, 화학식 4에서, R₄₁, R₄₂, 및 R₄₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, 화학식 5에서, R₅₁, R₅₂, R₅₃, R₅₄, 및 R₅₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[0059] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 2에서, X₁, X₂, 및 X₃는 불소이고, R₁₀은 탄소수 1 내지 18의 퍼플루오르화 알킬(perfluoroalkyl) 또는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로젠화 알킬 에테르 플루오르화 알킬(perfluoroalkyl ether fluoroalkyl)이다.

[0060] 실시예들에 따르면, 상기 레지스트 화합물은 아래의 화학식 6으로 표시될 수 있다.

[0061] [화학식 6]

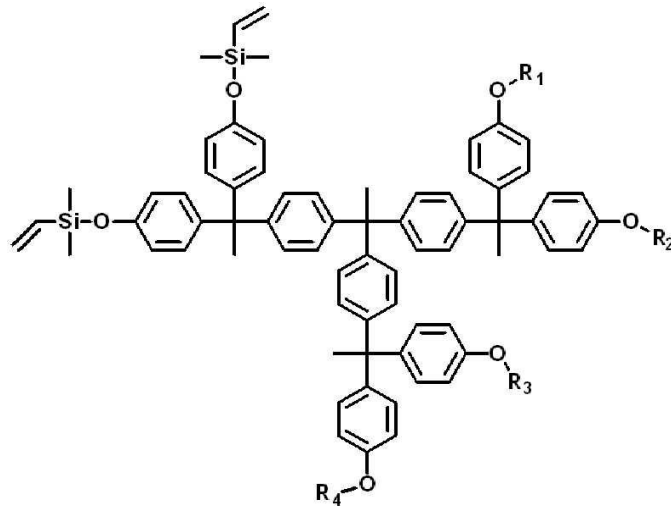


[0062]

[0063] 화학식 6에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 퍼할로젠화 알킬(perhalogenated alkyl), 탄소수 1 내지 20의 퍼할로젠화 알킬 에테르(perhalogenated alkyl ether) 할로젠화 알킬, 또는 탄소수 3 내지 20의 알케닐기(alkenyl)를 포함한다.

[0064] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 물질은 아래의 화학식 6G으로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0065] [화학식 6G]



[0066]

발명의 효과

[0067] 본 발명에 따르면, 레지스트 화합물을 사용하여 좁은 폭의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 레지스트 화합물은 전자선 및/또는 극자외선에 대해 높은 흡광도를 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0068] 도 1은 실시예들에 따른 레지스트 패턴을 도시한 평면도이다.

도 2 내지 도 5는 실시예들에 따른 하부 패턴 형성 방법을 설명하기 위한 도면들이다.

도 6 및 도 7은 다른 실시예들에 따른 하부 패턴의 형성을 설명하기 위한 도면들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0069] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예들을 설명한다. 그러나 본 발명은, 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라, 여러 가지 형태로 구현될 수 있고 다양한 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예들의 설명을 통해 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다. 당해 기술분야에서 통상의 기술을 가진 자는 본 발명의 개념이 어떤 적합한 환경에서 수행될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0070] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 ‘포함한다(comprises)’ 및/또는 ‘포함하는(comprising)’은 언급된 물질, 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 물질, 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0071] 본 명세서에서, 알킬기는 선형 알킬기, 가지 달린 알킬기, 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 5의 알킬기일 수 있다. 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, t-부틸기, i-부틸기, 2-에틸부틸기, 3, 3-디메틸부틸기, n-펜틸기, i-펜틸기, 네오펜틸기, t-펜틸기, 및 시클로펜틸기 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0072] 본 명세서에서, 알케닐기는 선형 알케닐기 또는 가지 달린 알케닐기일 수 있다. 알케닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 1 이상 20이하 일 수 있다. 알케닐기의 예로는 비닐기, 1-부테닐기, 1-펜테닐기, 1,3-부타디에닐 아릴기, 스티레닐기, 및 스티릴비닐기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0073] 본 명세서에서, 알케닐기는 알릴기를 포함할 수 있다.

[0074] 본 명세서에서, 실릴기는 알킬 및/또는 알케닐기로 치환된 실릴기를 포함할 수 있다. 실릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 10일 수 있다. 실릴기의 예로는 비닐 실릴기 및 그 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지

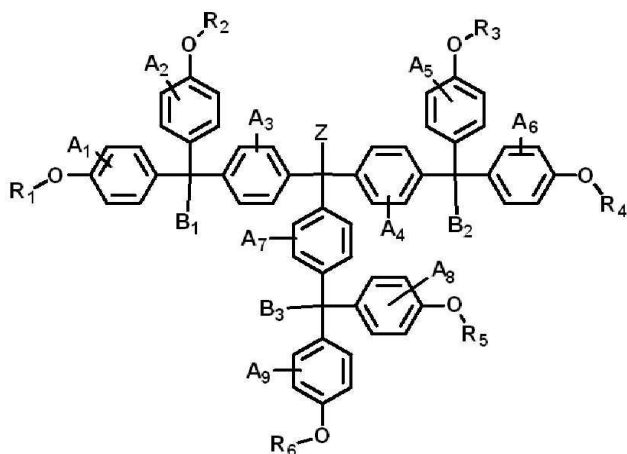
않는다.

- [0075] 본 명세서에서, 카보닐기는 알킬 및/또는 알케닐기로 치환된 카보닐기를 포함할 수 있다. 카보닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 2 내지 10일 수 있다. 카보닐기의 예로는 치환 또는 비치환된 아크릴기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0076] 본 명세서에서, 탄화수소 고리는 지방족 탄화수소 고리 및 방향족 탄화수소 고리를 포함한다. 탄화수소 고리는 단환 또는 다환일 수 있다. 헤테로 고리는 지방족 헤테로 고리 및 방향족 헤테로 고리를 포함한다. 헤테로 고리는 단환 또는 다환일 수 있다.
- [0077] 본 명세서에서, 할로겐의 예로 플루오린(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 아이오딘(I) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0078] 본 명세서에서, “치환 또는 비치환된”은 수소원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 하이드록시기, 알콕시기, 에테르기, 할로겐화 알킬기, 할로겐화 알콕시기, 할로겐화 에테르기, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 탄화수소 고리 및 헤테로 고리기로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 것을 의미할 수 있다. 또한, 상기 예시된 치환기 각각은 치환 또는 비치환된 것일 수 있다. 예를 들어, 할로겐화 알콕시기는 알콕시기로 해석될 수 있다.
- [0079] 본 명세서의 화학식에서 별도의 정의가 없는 한, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가 결합되어 있음을 의미할 수 있다.
- [0080] 본 명세서에서, 전문에 걸쳐 동일한 참조 부호는 동일한 구성 요소를 지칭할 수 있다.

[0082] 이하, 본 발명의 개념에 따른 레지스트 화합물을 설명한다.

[0083] 본 발명에 따르면, 레지스트 화합물은 패턴의 형성 또는 반도체 소자의 제조에 사용될 수 있다. 예를 들어, 레지스트 화합물은 반도체 소자의 제조를 위한 패턴링 공정에 사용될 수 있다. 레지스트 화합물은 극자외선(EUV) 레지스트 화합물 또는 전자선 레지스트 화합물일 수 있다. 극자외선은 10nm 내지 124nm의 파장, 상세하게, 13.0nm 내지 13.9nm의 파장, 보다 상세하게 13.4nm 내지 13.6nm의 파장을 갖는 자외선을 의미할 수 있다. 실시예들에 따르면, 레지스트 화합물은 아래의 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0084] [화학식 1]

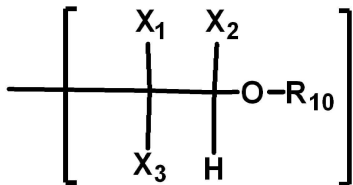


- [0085]
- [0086] 화학식 1에서, A₁, A₂, A₃, A₄, A₅, A₆, A₇, A₈, 및 A₉는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, B₁, B₂, 및 B₃는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, Z는 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 및 탄소수 5 내지 15의 치환 또는 비치환된 탄화 수소 고리이고, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 3 내지 20의 할로겐 치환된 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 알케닐기(alkenyl), 탄소수 1 내지 10의 실릴기, 및 탄소수 1 내지 10의 카보닐기 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0088] 실시예들에 따르면, 화학식 1의 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 퍼할로젠화 알킬(perhalogenated alkyl) 또는 퍼할로젠화 알킬 에테르(perhalogenated alkyl ether) 할로젠화 알킬을 포함할 수 있다. 보다 상세하게, 상기 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 적어도 하나는 탄소수 3 내지 20의 퍼플루오르화 알킬(perfluoro-alkyl) 또는 퍼할로젠화 알킬 에테르(perfluoro-alkyl ether) 할로젠화 알킬을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 에테르기는 모노 에테르기 및 폴리에테르기를 포함할 수 있다.

[0089] 실시예에 따르면, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 적어도 하나는 아래의 화학식 2로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

[0090] [화학식 2]



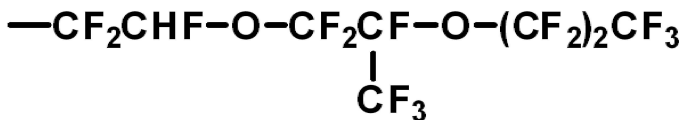
[0091]

[0092] 화학식 2에서, X_1 , X_2 , 및 X_3 는 각각 독립적으로 할로젠이고, R_{10} 은 하나는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로젠화 알킬(perhalogenated alkyl) 또는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로젠화 알킬 에테르 할로젠화 알킬(perhalogenated alkyl ether halogenated alkyl)를 포함할 수 있다.

[0093] 일 예로, 화학식 2의 X_1 , X_2 , 및 X_3 는 불소일 수 있다. 화학식 2의 R_{10} 은 탄소수 1 내지 18의 퍼플루오르화 알킬(perfluoroalkyl) 또는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로젠화 알킬 에테르 플루오르화 알킬(perfluoroalkyl ether fluoroalkyl)일 수 있다.

[0094] 화학식 2로 표시되는 물질은 아래의 화학식 2-1 내지 화학식 2-3으로 표시되는 물질들 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0095] [화학식 2-1]



[0096]

[0097] [화학식 2-2]



[0098]

[0099] [화학식 2-3]

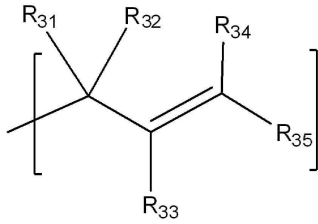


[0100]

[0102] 실시예들에 따르면, 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 적어도 하나는 알릴기를 포함할 수 있다.

[0103] 실시예들에 따르면, 화학식1에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 적어도 하나는 화학식 3으로 표시될 수 있다. 일 예로 화학식1에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 적어도 하나는 화학식 2로 표시되고, 다른 하나는 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0104] [화학식 3]

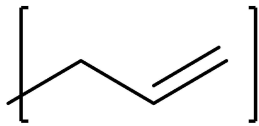


[0105]

[0106] 화학식 3에서, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄ 및 R₃₅은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[0107] 예를 들어, 화학식 3은 아래의 화학식 3-로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.)

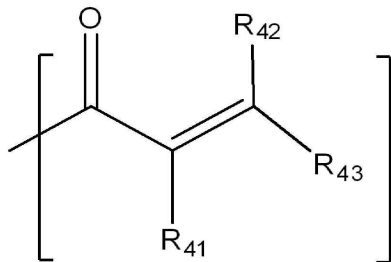
[0108] [화학식 3-1]



[0109]

[0111] 화학식 1에서, 탄소수 1 내지 10의 실릴기는 화학식 4로 표시될 수 있다. 탄소수 1 내지 10의 카보닐기는 화학식 5로 표시될 수 있다. 즉, 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 적어도 하나는 화학식 4 또는 화학식 5로 표시될 수 있다.

[0112] [화학식 4]

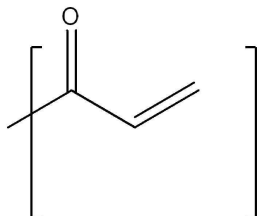


[0113]

[0114] 화학식 4에서, R₄₁, R₄₂, 및 R₄₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다.

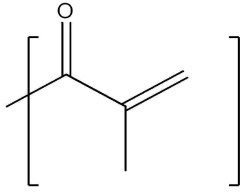
[0116] 화학식 4는 치환 또는 비치환된 아크릴기를 포함할 수 있다. 화학식 4는 아래의 화학식 4-1 또는 화학식 4-2로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0117] [화학식 4-1]



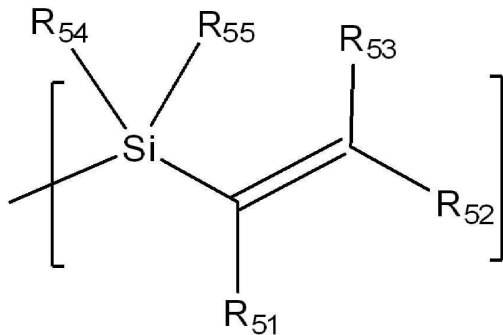
[0118]

[0119] [화학식 4-2]



[0120]

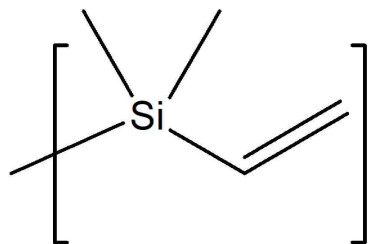
[0122] [화학식 5]



[0123]

[0124] 화학식 5에서, R₅₁, R₅₂, R₅₃, R₅₄, 및 R₅₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다. 화학식 5는 비닐 실릴기 및 그 유도체를 포함할 수 있다.

[0125] 화학식 5는 아래의 화학식 5-1로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.



[0126]

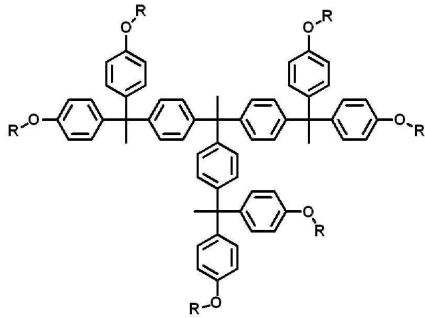
[0128] 화학식 1의 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 적어도 하나가 화학식 5로 표시되는 경우, 상기 레지스트 화합물을 포함하는 레지스트막은 노광 공정에서 향상된 감도를 나타낼 수 있다. 이에 따라, 반도체 소자 제조 공정 효율이 향상될 수 있다.

[0130] 일 실시예로 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 적어도 하나는 화학식 2로 표시되고, 다른 하나는 화학식 3, 화학식 4, 또는 화학식 5로 표시될 수 있다. 보다 구체적으로, 화학식1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 4개는 화학식 2로 표시되고, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 나머지 2개는 화학식 3, 화학식 4, 또는 화학식 5로 표시될 수 있다. 예를 들어, 화학식1에서, R₁, R₂, R₃, 및 R₄는 화학식 2로 표시되고, R₅ 및 R₆는 화학식 3, 화학식 4, 또는 화학식 5로 표시될 수 있다.

[0132] 실시예들에 따르면, 화학식 1에서, Z는 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 및 탄소수 5 내지 15의 치환 또는 비치환된 방향족 고리를 포함할 수 있다.

[0134] 실시예들에 따르면, 화학식 1로 표시되는 레지스트 화합물은 아래의 화학식 6A, 화학식 6B, 화학식 6C, 화학식 6D, 화학식 6E, 화학식 6F, 화학식 6G, 및/또는 화학식 6H로 표시되는 물질들을 포함할 수 있다.

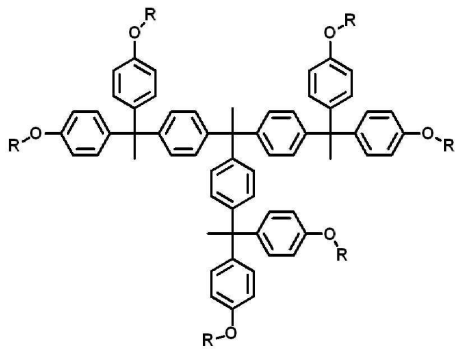
[0135] [화학식 6A]



[0136]

[0137] 화학식 6A에서, R은 화학식 2-1로 표시될 수 있다.

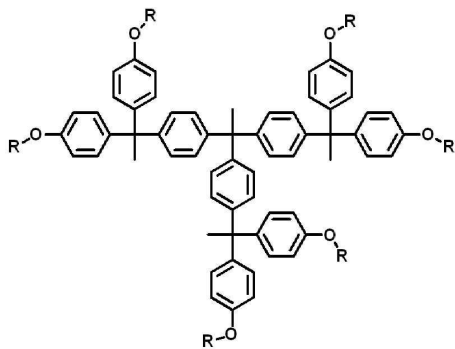
[0139] [화학식 6B]



[0140]

[0141] 화학식 6B에서, R은 화학식 2-2로 표시될 수 있다.

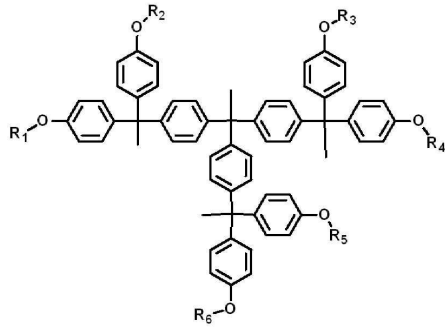
[0143] [화학식 6C]



[0144]

[0145] 화학식 6C에서, R은 화학식 2-3으로 표시될 수 있다.

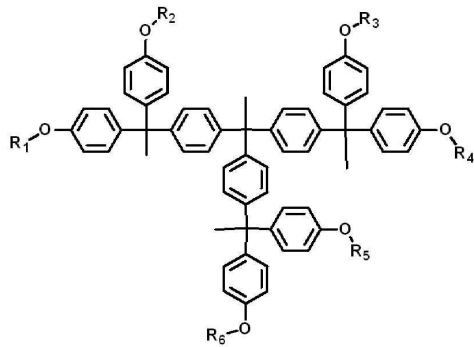
[0147] [화학식 6D]



[0148]

[0149] 화학식 6D에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 는 각각 독립적으로 상기 화학식 2-1 또는 화학식 3-1로 표시될 수 있다. 이 때, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 적어도 하나는 화학식 2-1로 표시되는 작용기를 포함하고, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 다른 하나는 화학식 3-1로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

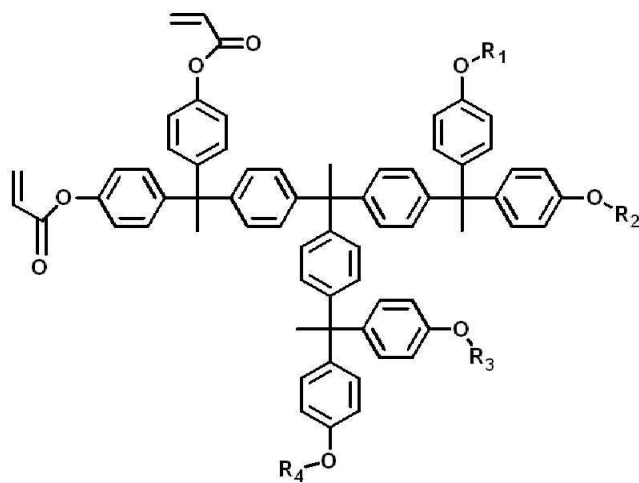
[0151] [화학식 6E]



[0152]

[0153] 화학식 6E에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 는 각각 독립적으로 상기 화학식 2-2 또는 화학식 3-1로 표시될 수 있다. 이 때, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 적어도 하나는 화학식 2-2로 표시되는 작용기를 포함하고, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 다른 하나는 화학식 3-1로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

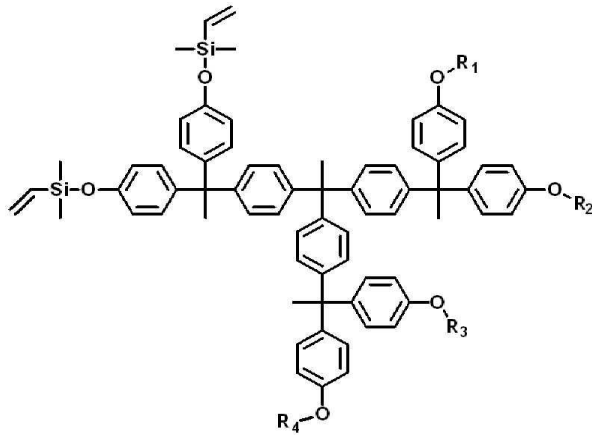
[0155] [화학식 6F]



[0156]

[0157] 화학식 6F에서, R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 상기 화학식 2-2로 표시될 수 있다.

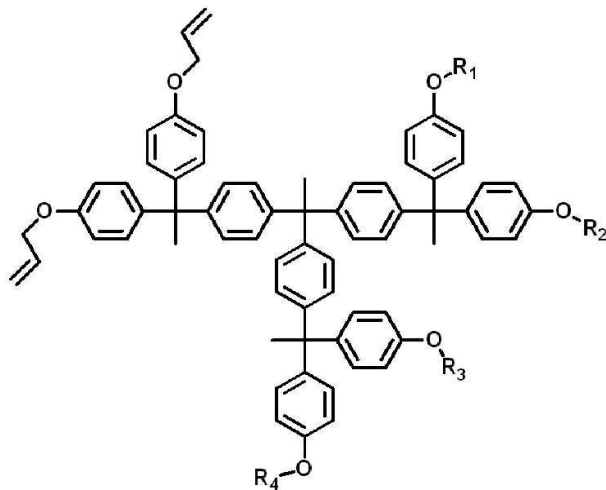
[0159] [화학식 6G]



[0160]

[0161] 화학식 6G에서, R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 상기 화학식 2-2로 표시될 수 있다.

[0163] [화학식 6H]



[0164]

[0165] 화학식 6H에서, R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 상기 화학식 2-2로 표시될 수 있다.

[0166] 레지스트 화합물은 코어 및 작용기를 포함할 수 있다. 레지스트 화합물의 코어는 단분자일 수 있다. 레지스트 화합물의 코어는 덴드리머(dendrimer) 형상을 가질 수 있다. 예를 들어 레지스트 화합물의 코어는 적어도 6개의 탄화수소 고리형 화합물, 상세하게, 적어도 6개의 벤젠 고리를 포함할 수 있다. 레지스트 화합물의 코어가 단분자를 포함하므로, 레지스트 화합물은 비교적 작은 분자량을 가질 수 있다. 예를 들어, 레지스트 화합물은 약 800 내지 3500의 분자량을 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 레지스트 화합물은 사용한 현상 공정에서, 레지스트 화합물이 현상액에 대해 높은 용해도를 가질 수 있다.

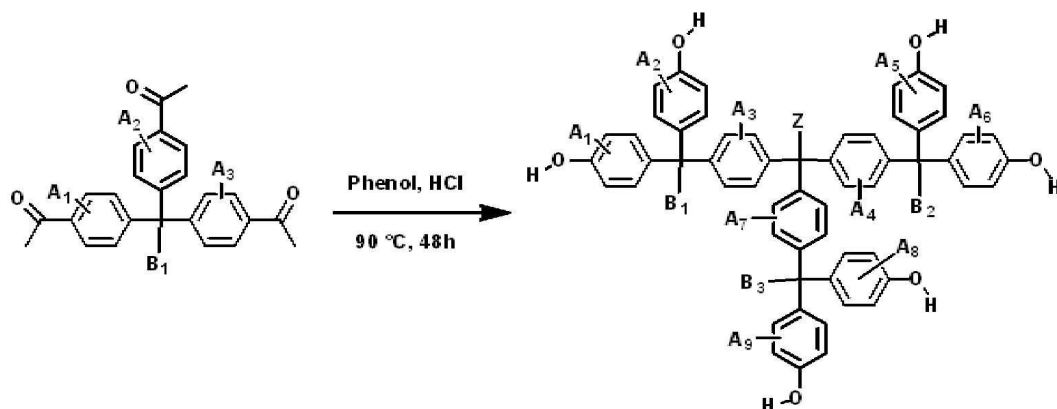
[0167] 레지스트 화합물이 코어를 포함하여, 비교적 높은 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 예를 들어, 레지스트 화합물은 대략 130℃ 이상, 보다 상세하게, 130℃ 내지 180℃의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 이에 따라, 레지스트 화합물을 사용하여 형성된 패턴은 높은 내구성 및 안정성을 가질 수 있다.

[0168] 레지스트 화합물의 작용기는 코어에 결합될 수 있다. 예를 들어, 작용기는 벤젠 고리들 중 어느 하나에 결합될 수 있다. 상기 레지스트 화합물의 작용기는 탄소수 3 내지 20의 할로젠 치환된 알킬기 및 탄소수 3 내지 20의 알케닐기를 포함할 수 있다.

[0170] 이하, 실시예들에 따른 레지스트 화합물의 제조 방법을 설명한다.

[0171] 일 실시예에 따른 레지스트 화합물의 제조는 코어를 합성하는 것 및 상기 코어에 작용기들을 결합시키는 것을 포함할 수 있다. 코어를 합성하는 것은 하기 반응식 1과 같이 진행될 수 있다.

[0172] [반응식 1]

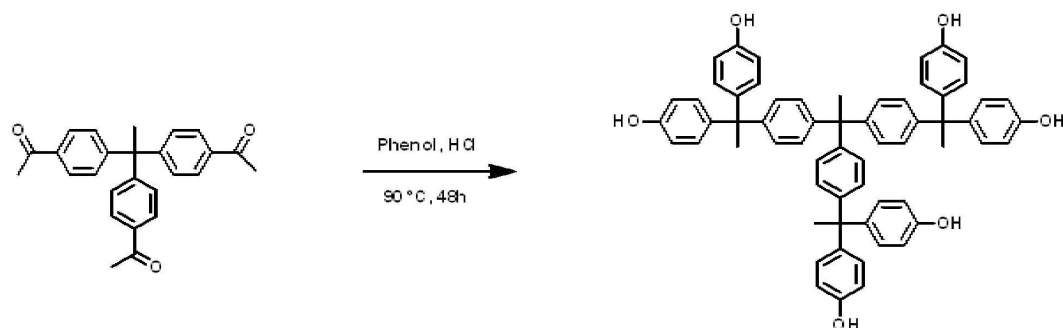


[0174]

[0175] 반응식 1에서, A₁, A₂, A₃, A₄, A₅, A₆, A₇, A₈, 및 A₉는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, B₁, 및 B₃는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, Z는 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 및 탄소수 5 내지 15의 치환 또는 비치환된 탄화수소 고리일 수 있다.

[0176] 일 예로, 반응식 1은 아래의 반응식 1-1과 같이 진행될 수 있다.

[0177] [반응식 1-1]



[0178]

[0180] 코어를 합성하는 것은 밀봉 튜브(seal tube)와 같은 가압 반응기 내에서 염산을 단일 용매로 사용하여 수행될 수 있다. 코어의 합성 과정에서 아세트산과 같은 다른 용매가 사용되지 않을 수 있다. 이에 따라, 염산 및 다른 용매 사이에 부반응이 발생하는 것이 방지될 수 있다. 실시예들에 따르면, 이에 따라, 코어의 합성 과정에서 염산의 휘발이 방지될 수 있다. 이에 따라, 중간 생성물의 석출이 방지되고, 코어의 합성 수율이 증가될 수 있다. 예를 들어, 코어의 합성 수율은 40%이상, 보다 상세하게 45% 이상 내지 100% 이하일 수 있다.

[0181] 반응식 1-1에 의해 제1 레지스트 코어가 생성될 수 있다.

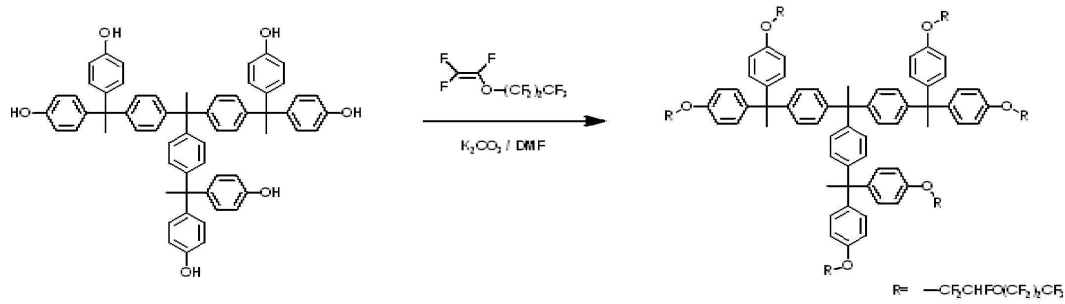
[0183] 코어에 작용기들을 결합시키는 것은 하기 반응식 2-1 또는 반응식 2-2와 같이 진행될 수 있다.



[0191] 일 실시예들에 따르면, 반응식 2-1의 보다 구체적인 예는 아래의 반응식 2A, 반응식 2B, 또는 반응식 2C와 같다. 반응식 2A, 반응식 2B, 또는 반응식 2C에 의해 제1 레지스트 화합물이 생성될 수 있다.



[0198] [반응식 2C]

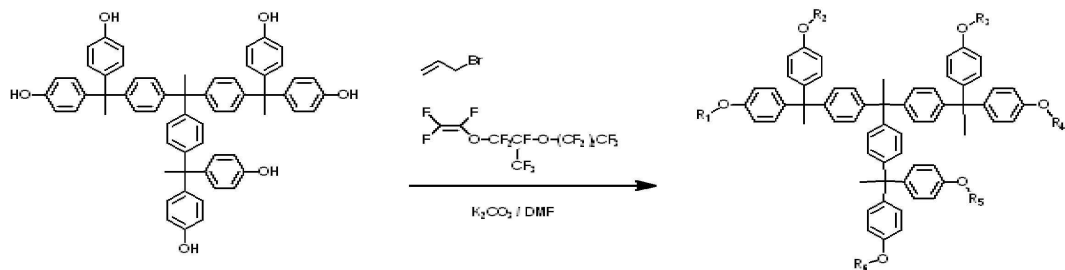


[0199]

[0200] 반응식 2A 내지 반응식 2C에서, DMF는 디메틸포름아미드(dimethylformamide)일 수 있다.

[0202] 다른 실시예들에 따르면, 반응식 2-2의 보다 구체적인 예는 아래의 반응식 2D 또는 반응식 2E와 같다.

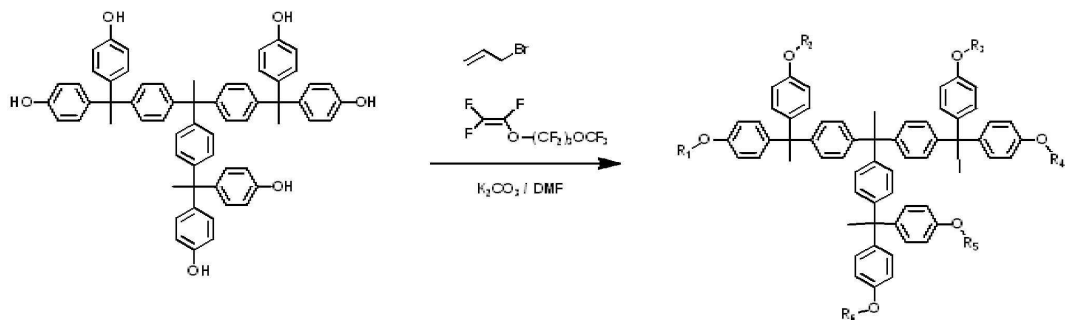
[0203] [반응식 2D]



[0204]

[0205] 반응식 2D에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆는 각각 독립적으로 상기 화학식 2-1 및 화학식 3-1로 표시될 수 있다. 이 때, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 적어도 하나는 화학식 2-1로 표시되는 작용기를 포함하고, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 다른 하나는 화학식 3-1로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다. DMF는 디메틸포름아미드(dimethylformamide)일 수 있다.

[0207] [반응식 2E]



[0208]

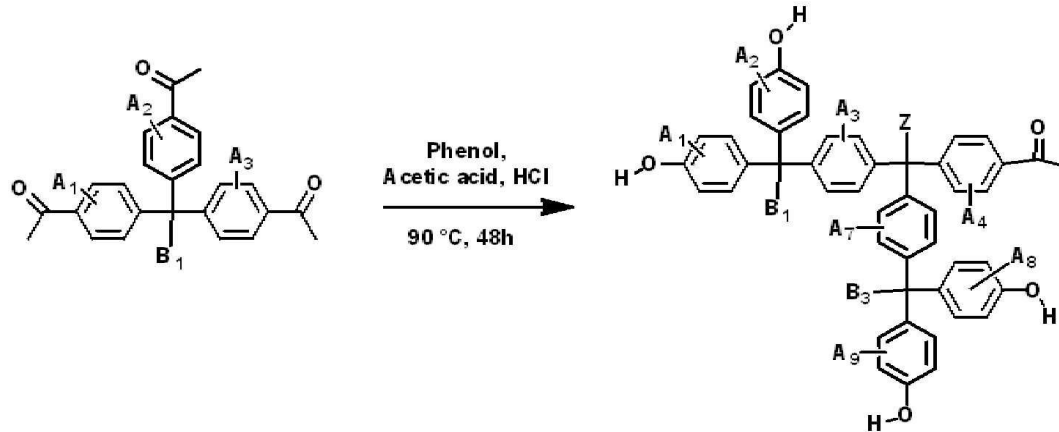
[0209] 반응식 2E에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆는 각각 독립적으로 상기 화학식 2-2 및 화학식 3-1로 표시될 수 있다. 이 때, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 적어도 하나는 화학식 2-2로 표시되는 작용기를 포함하고, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆ 중에서 다른 하나는 화학식 3-1로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다. DMF는 디메틸포름아미드(dimethylformamide)일 수 있다.

[0211] 다른 실시예에 따른, 레지스트 화합물의 제조는 제1 예비 레지스트 화합물의 제조하는 것, 상기 제1 예비 레지스트 화합물로부터 코어를 합성하여, 제2 예비 레지스트 화합물을 제조하는 것, 및 상기 제2 예비 레지스트 화

합물에 작용기들을 결합시키는 것을 포함할 수 있다.

[0212] 제1 예비 레지스트 화합물은 예비 코어 및 상기 예비 코어에 결합된 작용기들을 포함할 수 있다. 제1 예비 레지스트 화합물을 제조하는 것은 반응식 3 및 반응식 4에 의해 진행될 수 있다. 반응식 3에 의해 제1 예비 레지스트 화합물의 예비 코어가 제조될 수 있다.

[0213] [반응식 3]

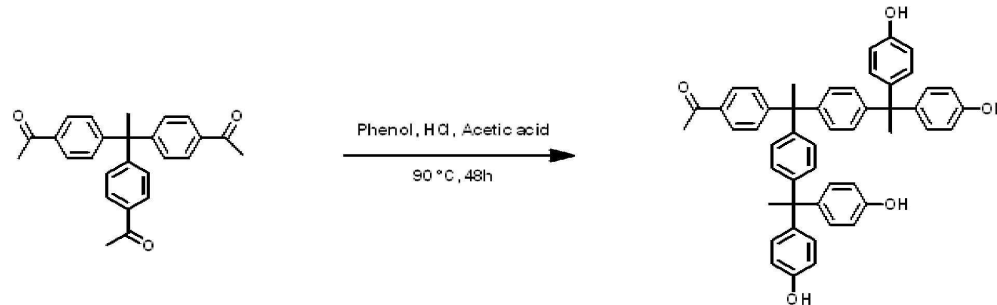


[0214]

[0215] 반응식 3에서, A₁, A₂, A₃, A₄, A₅, A₆, A₇, A₈, 및 A₉는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, B₁, B₂, 및 B₃는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, Z는 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 및 탄소수 5 내지 15의 치환 또는 비치환된 탄화수소 고리일 수 있다.

[0216] 반응식 3의 구체적인 예는 반응식 3-1과 같다.

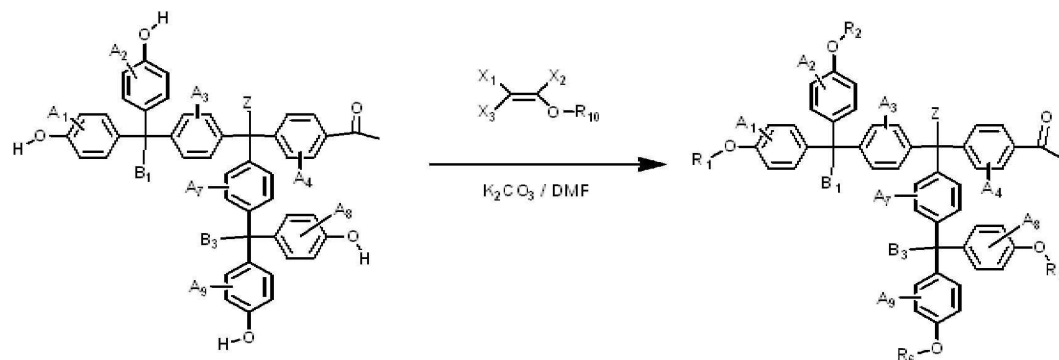
[0217] [반응식 3-1]



[0218]

[0219] 반응식 3-1에 의해 제2 레지스트 코어 전구체 A가 형성될 수 있다.

[0220] [반응식 4]



[0221]

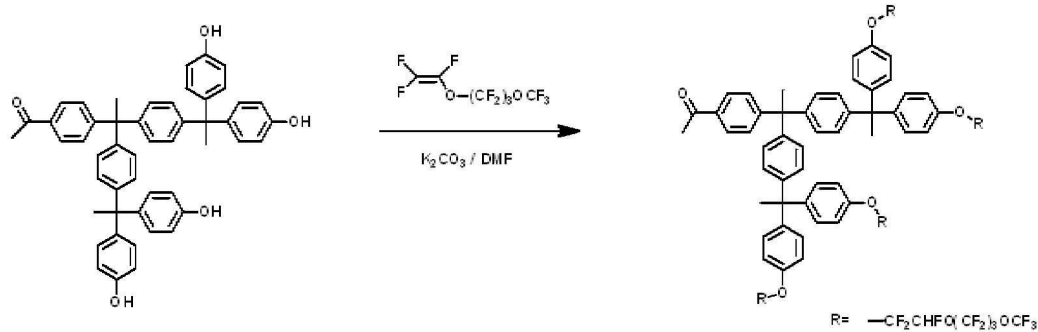
[0222] 반응식 4에서, A₁, A₂, A₃, A₄, A₅, A₆, A₇, A₈, A₉, B₁, B₂, B₃, 및 Z는 반응식 3에서 정의한 바와 같고, X₁, X₂, 및 X₃는 각각 독립적으로 할로겐이고, R₁₀은 하나는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로겐화 알킬(perhalogenated alkyl) 또는 탄소수 1 내지 18의 퍼할로겐화 알킬 에테르 할로겐화 알킬 (perhalogenated alkyl ether halogenated

alkyl)이고, R_1 , R_2 , R_5 , 및 R_6 는 화학식 1에서 정의한 바와 같을 수 있다.

[0223] 반응식 4에 의해 예비 코어에 작용기들이 결합될 수 있다.

[0224] 반응식 4의 구체적인 예는 반응식 4-1과 같다.

[0225] [반응식 4-1]



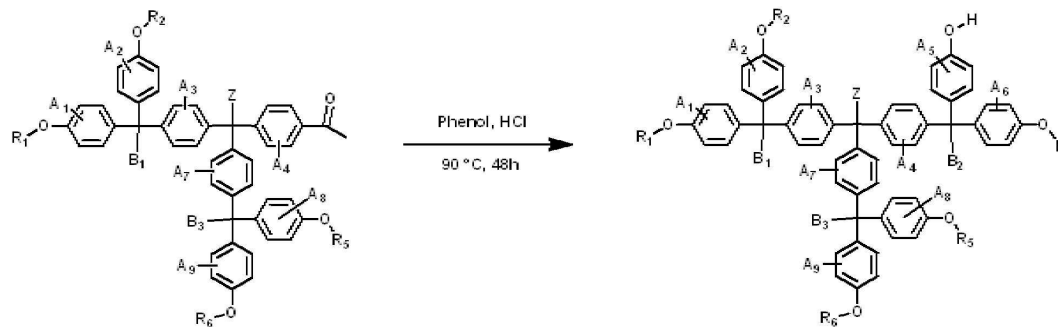
[0226] **den-(PhOH)4(PhAcyl)1**

den-(PhOPFPE-M)4(PhAcyl)1

[0227] 반응식 4-1에 의해 제2 레지스트 코어 전구체 B가 생성될 수 있다.

[0229] 제1 예비 레지스트 화합물로부터 제2 예비 레지스트 화합물을 제조하는 것은 반응식 5와 같이 진행될 수 있다. 제2 예비 레지스트 화합물은 코어를 포함할 수 있다.

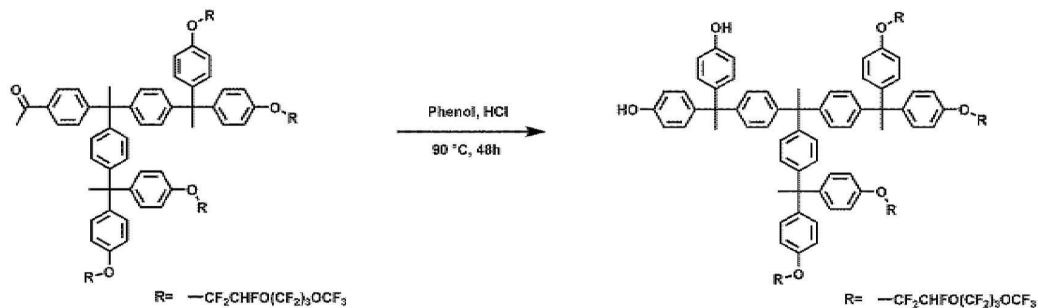
[0230] [반응식 5]



[0231]

[0232] 반응식 5의 구체적인 예는 반응식 5-1과 같다.

[0233] [반응식 5-1]



[0234] **den-(PhOPFPE-M)4(PhAcyl)1**

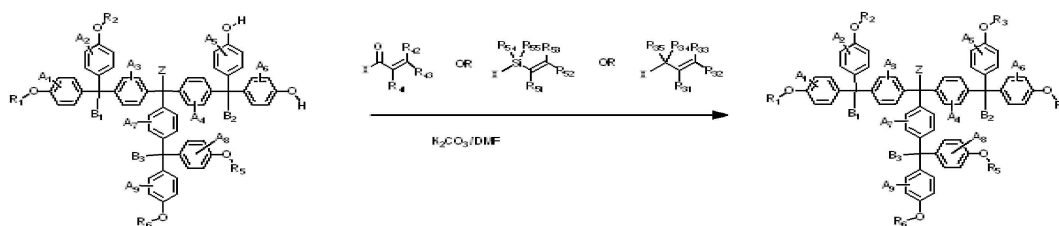
den-(PhOPFPE-M)4(PhOH)2

[0235] 반응식 5-1에 의해 제2 레지스트 코어가 생성될 수 있다.

[0237] 제2 예비 레지스트 화합물에 작용기들을 결합시켜, 레지스트 화합물의 제조가 완성될 수 있다. 제2 예비 레지스트

트 화합물에 작용기들을 결합시키는 것은 하기 반응식 6와 같이 진행될 수 있다.

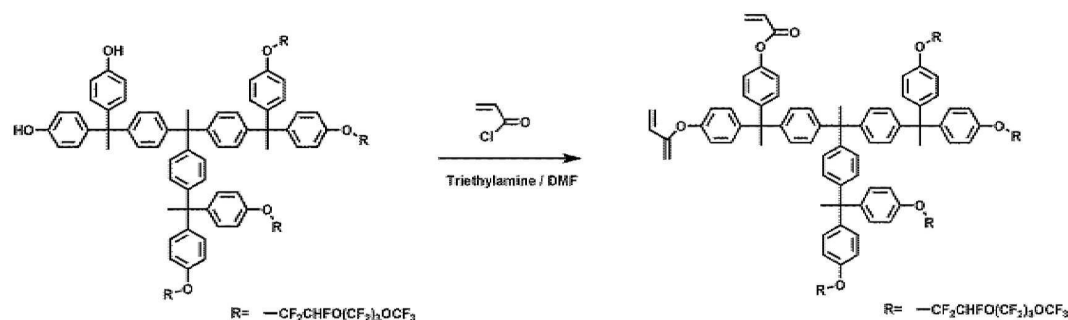
[반응식 6]



반응식 6에서, A₁, A₂, A₃, A₄, A₅, A₆, A₇, A₈, A₉, B₁, B₂, B₃, 및 Z는 반응식 3에서 정의한 바와 같고, X₁, X₂, 및 X₃는 각각 독립적으로 할로겐이고, R₄₁, R₄₂, R₄₃, R₅₁, R₅₂, R₅₃, R₅₄, 및 R₅₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆는 화학식 1에서 정의한 바와 같을 수 있다.

반응식 6의 구체적인 예는 반응식 6-1, 반응식 6-2, 및 반응식 6-3과 같다.

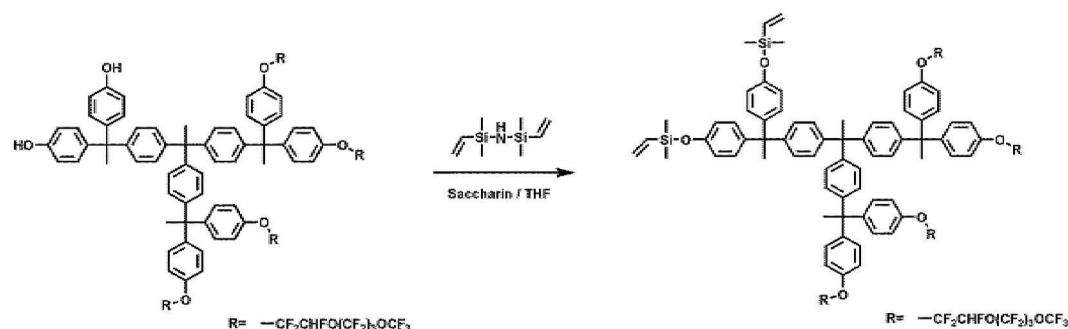
[반응식 6-1]



den-(PhOPFPE-M)4(PhOH)2

den-(PhOPFPE-M)4(PhOAcryl)2

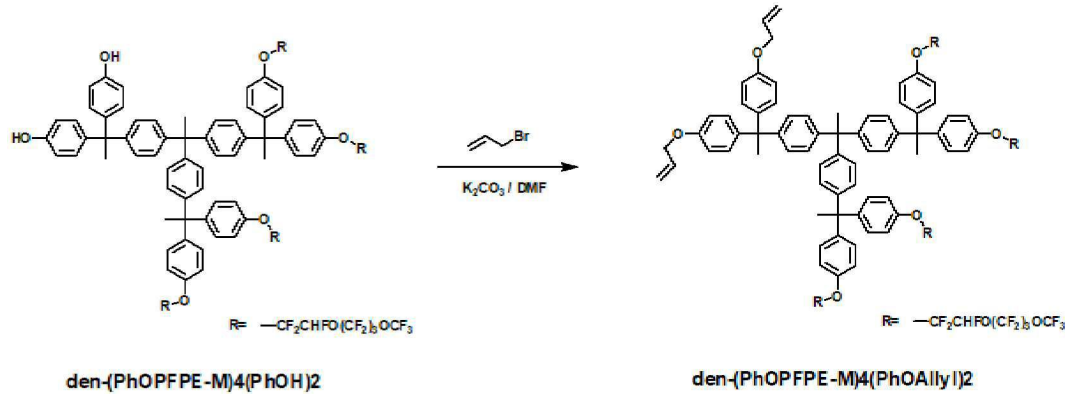
[반응식 6-2]



den-(PhOPFPE-M)4(PhOH)2

den-(PhOPFPE-M)4(PhOSi-vinyl)2

[0248] [반응식 6-3]



[0249]

[0250]

레지스트 화합물이 반응식 3 내지 6을 통해 제조되면, 화학식 1로 표시된 분자들은 서로 다른 치환기들을 가질 수 있다. 이 경우, 화학식 1로 표시된 분자들 각각의 서로 다른 치환기들의 비가 서로 동일할 수 있다. 예를 들어, 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 화학식 2로 표시되고, R_5 및 R_6 는 화학식 3, 화학식 4, 또는 화학식 5로 표시될 수 있다. 이 때, 화학식 1로 표시된 분자들에서, 화학식 2로 표시되는 치환기들의 총 개수 대 화학식 3, 화학식 4, 또는 화학식 5로 표시되는 치환기들의 총 개수의 비는 서로 동일할 수 있다. 이에 따라, 레지스트 화합물을 사용한 노광 공정의 감도가 향상될 수 있다. 레지스트 화합물을 포함하는 레지스트막은 현상 공정에서 균일하게 용해될 수 있다.

[0252]

이하, 실시예들에 따른 레지스트 화합물을 사용한 패턴 형성 방법 및 반도체 소자의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0253]

도 1은 실시예들에 따른 레지스트 패턴을 도시한 평면도이다. 도 2 내지 도 5는 실시예들에 따른 하부 패턴 형성을 설명하기 위한 도면들로, 도 1의 I-II선을 따라 자른 단면들에 대응된다.

[0254]

도 1 및 도 2를 참조하면, 기판(100)이 준비될 수 있다. 하부막(200) 및 레지스트막(300)이 기판(100) 상에 차례로 형성될 수 있다. 하부막(200)은 식각 대상막일 수 있다. 하부막(200)은 반도체 물질, 도전 물질, 및 절연 물질 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 이에 더하여, 하부막(200)은 단일막으로 형성되거나, 적층된 복수의 막들일 수 있다. 도시되지 않았으나, 기판(100) 및 하부막(200) 사이에 층들이 더 제공될 수 있다.

[0255]

화학식 1로 표시되는 레지스트 화합물이 하부막(200) 상에 도포되어, 레지스트막(300)을 형성할 수 있다. 레지스트 화합물의 도포는 스핀 코팅에 의해 진행될 수 있다. 도포된 레지스트 화합물 상에 열처리 공정이 더 수행될 수 있다. 상기 열처리 공정은 대략 80 °C 내지 200 °C에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 공정은 레지스트막(200)의 베이킹 공정에 해당할 수 있다.

[0256]

도 1 및 도 3을 참조하면, 빛(500)에 의해 레지스트막(300)이 노광될 수 있다. 상기 빛(500)은 전자선 또는 극자외선일 수 있다. 빛(500)이 조사되기 이전에, 포토 마스크(400)가 레지스트막(300) 상에 배치될 수 있다. 빛(500)이 포토 마스크(400)에 의해 노출된 레지스트막(300)의 제1 부분(310) 상에 조사될 수 있다. 레지스트막(300)에 빛(500)에 노출되면, 화학식 1로 표시되는 레지스트 화합물의 화학 결합이 끊어져 라디칼들이 형성될 수 있다. 상기 라디칼들은 자유 라디칼들일 수 있다. 레지스트 화합물은 할로젠 및 산소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 20의 할로젠 치환된 알킬기를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 중에서 적어도 하나는 퍼할로겐화 알킬(perhalogenated alkyl) 및 퍼할로겐화 알킬 에테르 할로겐화 알킬을 포함할 수 있다. 이 때, 산소 및 할로젠은 동일한 탄소 원자에 결합될 수 있다. 이 경우, 할로젠 및 산소는 전자선 및 극자외선에 대한 높은 흡광도를 가질 수 있다. 레지스트 화합물 내에 할로젠 및 산소의 함량이 증가할수록, 빛(500)의 조사에 의해 라디칼들이 보다 많이 형성될 수 있다. 레지스트 화합물이 탄소-산소 결합을 포함하여, 라디칼들이 보다 많이 형성될 수 있다.

[0257]

라디칼들로 인해, 화학식 1의 물질들 사이의 분자간 결합 반응이 발생할 수 있다. 레지스트 화합물이 알케닐기

를 포함하여, 분자들 사이의 분자간 결합 반응이 발생할 수 있다. 일 예로, 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 는 중에서 적어도 하나는 탄소수 3 내지 20의 알케닐기를 포함할 수 있다. 이에 따라, 빛(500)에 노출된 레지스트막(300)의 제1 부분(310)의 레지스트 화합물의 화학 구조가 변화될 수 있다.

[0258] 레지스트막(300)의 제2 부분(320)은 빛(500)에 노출되지 않을 수 있다. 레지스트막(300)의 제2 부분(320) 내의 레지스트 화합물의 화학 구조는 변화되지 않을 수 있다. 이에 따라, 빛(500)의 조사가 완료된 후, 레지스트막(300)의 제1 부분(310)은 제2 부분(320)과 다른 화학 구조를 가질 수 있다. 이 후, 포토 마스크(400)는 제거될 수 있다.

[0259] 도 1 및 도 4를 참조하면, 현상액에 의해 레지스트막(300)의 제2 부분(320)이 제거되어, 레지스트 패턴(300P)을 형성할 수 있다. 레지스트 패턴(300P)은 레지스트막(300)의 노광 및 현상 공정을 포함하는 패터닝 공정에 의해 형성될 수 있다. 레지스트 패턴(300P)은 레지스트막(300)의 제1 부분(310)에 해당할 수 있다. 현상액은 고불소계 용액을 포함할 수 있다. 고불소계 용액은 불소 함량이 높은 용액을 의미할 수 있다. 예를 들어, 현상액은 Hydrofluoroether(HFE) 및 perfluorocarbene(PFC) 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다. 고불소계 용액을 현상액으로 사용함에 따라, 현상액이 낮은 표면 장력을 가질 수 있다. 이에 따라, 현상 공정에서 레지스트 패턴(300P)의 패턴 무너짐(pattern collapse)이 방지될 수 있다. 패턴 무너짐이란 현상된 레지스트막(300)의 부분(예를 들어, 제1 부분(310))이 건조되는 동안 무너지는 것을 의미할 수 있다. 레지스트 패턴(300P)의 현상 공정은 화학적으로 안정하게 진행될 수 있다. 따라서, 레지스트 패턴(300P)이 미세한 폭(Width)(W) 및 피치로 형성될 수 있다.

[0260] 레지스트 화합물이 폴리머 또는 레진을 포함하는 경우, 레지스트 화합물은 비교적 큰 분자량을 가져, 레지스트 화합물이 현상액에 대해 낮은 용해도를 가질 수 있다. 또한, 현상 공정에서, 레지스트 화합물들의 폴리머들로 인한 사슬얽힘 현상(chain entanglement)이 발생하여, 레지스트 화합물이 현상액에 대해 낮은 용해도를 가질 수 있다. 폴리머 또는 레진은 비교적 넓은 분자량 분포(polydispersity index)를 가질 수 있다. 따라서, 폴리머 또는 레진을 포함하는 레지스트 화합물은 현상액에 대해 비교적 불균일하게 용해될 수 있다.

[0261] 실시예들에 따르면, 레지스트 화합물은 단분자를 포함하여, 비교적 작은 분자량을 가질 수 있다. 레지스트막(300)의 제2 부분(320)은 현상액에 대해 높은 용해도를 가질 수 있다. 레지스트 화합물이 비교적 좁은 분자량 분포(polydispersity index)를 가져, 레지스트막(300)의 제2 부분(320)이 현상액에 균일하게 용해될 수 있다. 이에 따라, 레지스트 화합물로부터 형성된 레지스트 패턴(300P)은 좁은 폭을 가질 수 있다. 예를 들어, 레지스트 패턴(300P)은 폭(W)은 300nm 내지 30nm일 수 있다.

[0262] 실시예들에 따르면, 화학식 1의 레지스트 화합물은 비화학증폭형(non-CAR type) 레지스트 화합물일 수 있다. 예를 들어, 도 3에서 설명한 바와 같이, 레지스트막(300)의 제1 부분(310)은 빛에 의해 직접 구조가 변화될 수 있다. 레지스트막(300)은 별도의 광산 발생제를 포함하지 않을 수 있다. 따라서, 상기 광산 발생제에 의해 레지스트 패턴(300P)의 형상이 변형되는 것이 방지될 수 있다.

[0263] 도 1과 같이 레지스트 패턴(300P)은 선형의 평면적 형상을 가질 수 있다. 예를 들어, 레지스트 패턴(300P)은 일 방향으로 연장된 부분들을 포함할 수 있다. 그러나, 레지스트 패턴(300P)의 평면적 형상은 지그재그 형상, 벌집(honeycomb) 형상, 또는 원형 등 다양하게 변형될 수 있다. 레지스트 패턴(300P)은 하부막(200)을 노출시킬 수 있다.

[0264] 도 1 및 도 5를 참조하면, 레지스트 패턴(300P)에 의해 노출된 하부막(200)이 제거되어, 하부 패턴(200P)이 형성될 수 있다. 하부막(200)의 제거는 식각 공정에 의해 진행될 수 있다. 하부막(200)은 레지스트 패턴(300P)에 대해 식각 선택성을 가질 수 있다. 하부 패턴(200P)은 기판(100)을 노출시킬 수 있다. 다른 예로, 하부 패턴(200P)은 기판(100) 및 하부 패턴(200P) 사이에 개재된 다른 층을 노출시킬 수 있다. 실시예들에 따르면, 레지스트 화합물이 높은 유리 전이 온도를 가지므로, 레지스트 패턴(300P)의 내구성 및 강도가 증가될 수 있다. 레지스트 패턴(300P)은 도 4에서 설명한 바와 같이 서로 결합된 화학식 1의 물질들을 포함할 수 있다. 상기 결합에 의해 레지스트 패턴(300P)의 내구성 및 강도가 보다 증가될 수 있다. 이에 따라, 상기 하부막(200)의 식각 공정 동안, 레지스트 패턴(300P)의 형상이 유지될 수 있다. 이 후, 레지스트 패턴(300P)은 제거될 수 있다. 이에 따라, 패턴의 형성이 완료될 수 있다. 상기 패턴은 하부 패턴(200P)을 의미할 수 있다. 하부 패턴(200P)의 폭은 레지스트 패턴(300P)의 폭(W)에 대응될 수 있다. 레지스트 패턴(300P)이 좁은 폭(W)을 가지므로, 하부 패턴(200P)은 좁은 폭으로 형성될 수 있다.

[0265] 실시예들에 따르면, 하부 패턴(200P)은 반도체 소자의 구성 요소일 수 있다. 예를 들어, 하부 패턴(200P)은 반

도체 소자 내의 반도체 패턴, 도전 패턴, 또는 절연 패턴일 수 있다. 실시예들에 따른 레지스트 화합물은 금속 원소(예를 들어, 하프늄 또는 지르코늄)를 포함하지 않을 수 있다. 이에 따라, 반도체 소자의 제조 공정에서 금속 원소에 의해 오염이 발생하는 현상이 방지될 수 있다.

[0267] 도 6 및 도 7은 다른 실시예들에 따른 하부 패턴의 형성을 설명하기 위한 도면들이다.

[0268] 도 6을 참조하면, 레지스트막(300) 및 하부막(200)이 기판(100) 상에 형성될 수 있다. 빛(500)이 레지스트막(300)의 제1 부분(310) 상에 조사될 수 있다. 기판(100), 하부막(200), 및 레지스트막(300)은 앞서 도 2에서 설명한 바와 실질적으로 동일할 수 있다. 빛(500)의 조사는 도 3에서 설명한 바와 실질적으로 동일할 수 있다. 예를 들어, 빛(500)의 조사가 완료된 후, 레지스트막(300)의 제1 부분(310)의 물질은 제2 부분(320)의 물질과 다른 화학 구조를 가질 수 있다. 이후, 현상액에 의해 레지스트막(300)의 제1 부분(310)이 제거되어, 레지스트 패턴(300P')이 형성될 수 있다. 레지스트막(300)의 제2 부분(320)은 현상액에 의해 제거되지 않을 수 있다. 레지스트 패턴(300P')은 레지스트막(300)의 제2 부분(320)에 해당할 수 있다.

[0269] 도 7을 참조하면, 하부막(200)이 식각되어, 하부 패턴(200P')을 형성할 수 있다. 다만, 하부 패턴(200P')은 레지스트 패턴(300P')의 제2 부분(320)에 대응되는 위치에 형성될 수 있다. 하부막(200)의 식각은 도 5에서 설명한 바와 방법과 실질적으로 동일할 수 있다. 이후, 레지스트 패턴(300P')은 제거될 수 있다.

[0271] 이하, 본 발명의 실험예들을 참조하여, 레지스트 화합물의 합성 및 레지스트 패턴의 제조를 설명한다.

[0272] 1. 레지스트 화합물의 합성 1

[0273] 제1 레지스트 코어의 합성_ Dendritic hexaphenol [den-(PhOH)₆]

[0274] 가압반응기(Seal tube, 10cm³)에 1,1,1-tris(4-acetylphenyl)ethane (0.20 g, 0.52 mmol), phenol (2.0 g) 및 hydrochloric acid (12 M aqueous solution, 2 cm³)를 첨가하여, 혼합물을 제조한다. 90℃에서 48 시간 동안 혼합물을 교반하며 반응식 1-1로 표시되는 반응을 진행하였다. 이 후, 혼합물을 상온(약 25℃)으로 냉각시키고, 혼합물을 여과하여, 고체상의 생성물을 얻는다. 물을 사용하여 생성물의 세척을 진행한다. 생성물을 건조시킨다. 컬럼 크로마토그래피(column chromatography) (고정상: silica gel, 이동상: tetrahydrofuran: hexane = 2 : 1)를 이용하여 생성물을 정제하여, 백색 고체의 덴드리머 형태의 페놀(Dendritic hexaphenol, 이하, den-(PhOH)₆) 생성물을 얻는다.

[0275] [수율 분석]

[0276] 최종 생성물([den-(PhOH)₆])의 질량은 0.21 g이다. 수율은 45%로 분석되었다.

[0277] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0278] ¹H NMR(400 MHz, DMSO)으로 측정된 합성된 물질의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 1.97 (s, 9H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 6.63 (d, J = 8 Hz, 12H, Ar-H), 6.81 (d, J = 8 Hz, 12H, Ar-H), 6.90 (s, 12H, Ar-H), 및 9.24 ppm (br s, 6H, Ar-OH)이었다. (본 명세서의 실험예들에서, Ar은 벤젠 고리를 의미하고, DMSO는 다이메틸설폭사이드를 의미한다.)

[0280] (1) 실험예 1A_화학식 6A의 제1 레지스트 화합물 합성 (반응식 2A)

[0281] 둥근 플라스크(100cm³)에 앞서 합성한 den-(PhOH)₆(0.3 g, 0.34 mmol), 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-(oxy)propane(1.30 g, 3.02 mmol), K₂CO₃ (0.42 g, 3.02 mmol), 및 무수(anhydrous) 다이메틸포름아마이드(이하, DMF) 5cm³를 첨가하여, 혼합물을 제조한다. 상기 혼합물을 70℃에서 2 시간 동안 교반하여, 반응식 2A로 표시되는 반응을 진행하였다. 반응이 완료되면, 생성물을 메탄올(100 cm³)에 첨가하여, 고체 침전물을 형성한다. 상기 고체 침전물을 여과한다. 생성물을 컬럼 크로마토그래피(고정상: silica gel, 이동상: ethyl

acetate: hexane = 1: 6)를 이용하여 생성물을 정제하여, 백색 고체인 최종 생성물을 얻는다.

[0282] [수율 분석]

[0283] 최종 생성물은 0.65 g이다. 수율은 55%로 분석되었다.

[0284] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0285] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3)으로 측정된 최종 생성물의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 2.13 (s, 12H, CH_3), 6.02 (d, 6H, $J = 54$ Hz, CF_2CFHO), 7.26-7.32 (m, 9H, Ar-H), 6.94 (dd, 12H, $J = 12, 28$ Hz, Ar-H), 7.05 ppm (t, 24H, $J = 10$ Hz, Ar-H)이었다.

[0286] 따라서, 합성된 실험에 1A가 화학식 6A로 표시되는 화합물인 것을 확인할 수 있다.

[0288] (2) 실험예 1B_화학식 6B의 제1 레지스트 화합물 합성 (반응식 2B)

[0289] 둥근 플라스크 (50 cm^3)에 앞서 합성한 den-(PhOH)₆ (1.0 g, 1.12 mmol), K_2CO_3 (1.85 g, 13.41 mmol), 및 anhydrous DMF (20 cm^3)를 첨가하여, 60° C에서 30분 동안 교반시킨다. 상기 혼합물에 1,1,2,2,3,3-hexafluoro-1-[(trifluoroethenyl)oxy]-3-trifluoromethoxy-propane(2.60g, 7.82 mmol)을 60° C에서 첨가한 후, 3시간 동안 반응식 2B로 표시되는 반응을 진행한다. 상기 혼합물을 상온(약 25° C)으로 냉각하고, diethyl ether를 이용하여 추출한다. 물과 염화나트륨 포화수용액으로 추출물을 세정한 후, 생성물을 무수 MgSO_4 처리하여 잔존 수분을 제거한다. 농축한 생성물을 컬럼 크로마토그래피(고정상: silica gel, 이동상: ethyl acetate : hexane = 1 : 5)를 이용하여 생성물을 정제하여, 백색 고체인 최종 생성물을 얻는다.

[0290] [수율 분석]

[0291] 최종 생성물은 2.6 g이다. 수율은 80%로 분석되었다.

[0292] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0293] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3)으로 측정된 최종 생성물의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 2.17 (s, 12H, CH_3), 6.07 (d, 6H, $J = 54$ Hz, CF_2CFHO), 6.94-7.14 ppm (m, 36H, Ar-H)이었다

[0294] 따라서, 실험예 1B의 최종 생성물이 화학식 6B로 표시되는 화합물인 것을 확인할 수 있다.

[0296] (3) 실험예 1C_화학식 6C의 제1 레지스트 화합물 합성 (반응식 2C)

[0297] 둥근 플라스크 (50 cm^3)에 den-(PhOH)₆ (1.0 g, 1.12 mmol), K_2CO_3 (2.32 g, 16.76 mmol) 및 anhydrous DMF (18 cm^3)를 첨가하여, 혼합물을 제조한다. 상기 혼합물을 60° C에서 30분 동안 교반시킨 후, 35° C로 냉각시킨다. 테트라하이드로퓨란(이하, THF)(2 cm^3)에 용해시킨 1,1,1,2,2,3,3-Heptafluoro-3-[trifluoroethenyl-oxy]propane (2.08 g, 7.82 mmol) 용액을 준비한다. 상기 혼합물에 1,1,1,2,2,3,3-Heptafluoro-3-[trifluoroethenyl-oxy]propane 용액을 35° C에서 첨가하고, 3시간 동안 반응시킨다. Ethyl Acetate를 이용하여 생성물을 추출하고 물과 염화나트륨 포화수용액으로 생성물을 세정한다. 세정된 생성물을 무수 MgSO_4 처리하여 잔존 수분을 제거한다. 농축한 생성물을 컬럼 크로마토그래피(고정상: silica gel, 이동상: ethyl acetate: hexane = 1 : 5)를 이용하여 생성물을 정제하여, 백색 고체인 최종 생성물을 얻는다.

[0298] [수율 분석]

[0299] 최종 생성물은 2.4 g이다. 수율은 86%로 분석되었다.

[0300] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0301] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3)으로 측정된 최종 생성물의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 2.18 (s, 12H, CH_3), 6.07 (d, 6H,

$J = 54 \text{ Hz}$, CF_2CFHO), 7.00 (dd, 12H, $J = 20$, 8.5 Hz, Ar-H), 7.07-7.15 ppm (mm, 24H, Ar-H)이었다

[0302] 따라서, 실험예 1C의 최종 생성물이 화학식 6C로 표시되는 화합물인 것을 확인할 수 있다.

[0304] **(4) 실험예 1D_화학식 6D의 제1 레지스트 화합물 합성 (반응식 2D)**

[0305] 가압반응기(Seal tube)에 앞서 합성한 den-(PhOH)₆ (0.30 g, 0.34 mmol), allyl bromide (0.12 g, 1.00 mmol), potassium carbonate (0.14 g, 1.00 mmol) 그리고 무수 dimethylformamide (DMF) (5 cm³)를 첨가하여, 혼합물을 제조한다. 상기 혼합물을 70 ° C에서 2 시간 동안 교반시킨다. 이 후, 상기 혼합물에 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-(oxy)propane (0.87 g, 2.00 mmol) 와 potassium carbonate (0.28 g, 2.00 mmol)을 추가로 첨가한다. 상기 혼합물을 70 ° C에서 2 시간 동안 교반하여, 반응식 2D로 표시되는 반응을 진행하였다. 생성물을 methanol을 사용하여 여과하여, 고체 생성물을 회수한다. 상기 고체 생성물을 methanol으로 다시 세척한다. 세척된 고체 생성물을 benzotrifluoride에 완전히 녹인 후, short-pass column(Silica)에 통과시켜, 용매를 제거한다. 용매 제거 후, methanol을 사용하여 고체 생성물을 침전 및 여과시켜, 백색 고체인 최종 생성물을 얻는다.

[0306] [수율 분석]

[0307] 최종 생성물은 0.63g이다. 수율은 70%로 분석되었다.

[0308] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0309] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃)으로 측정된 최종 생성물의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 2.16 (s, 9H, CH₃), 4.53 (d, 4H, Allyl-H), 5.36 (dd, 4H, $J = 50 \text{ Hz}$, 14 Hz, Allyl-H), 6.00-6.14 (d, 4H, CF₂CFHO), 6.06 (m, 2H, Allyl-H), 6.78-7.17 (m, 36H, Ar-H)이었다.

[0310] 따라서, 실험예 1D의 최종 생성물이 화학식 6D로 표시되는 화합물인 것을 확인할 수 있다.

[0312] **(5) 실험예 1E_화학식 6E의 제1 레지스트 화합물 합성 (반응식 2E)**

[0313] 둥근 플라스크 (50 cm³)에 den-(PhOH)₆ (1.0 g, 1.12 mmol), K₂CO₃ (2.32 g, 16.76 mmol) 및 anhydrous DMF (18 cm³)를 첨가하여, 혼합물을 제조한다. 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-[trifluoroethenyl-oxy]propane (2.08 g, 7.82 mmol) 및 allyl bromide를 상기 혼합물에 60° C에서 첨가하고, 3시간 동안 반응시킨다. Ethyl Acetate를 이용하여 생성물을 추출하고 물과 염화나트륨 포화수용액으로 생성물을 세정한다. 세정된 생성물을 무수 MgSO₄ 처리하여 잔존 수분을 제거한다. 이후, 생성물을 ethyl acetate에 다시 용해시켜, 생성물 용액을 제조한다. 생성물 용액을 methanol을 사용하여 침전 및 여과시켜, 백색 고체인 최종 생성물을 얻는다.

[0314] [수율 분석]

[0315] 최종 생성물은 1.2 g이다. 수율은 48%로 분석되었다.

[0316] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0317] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃)으로 측정된 최종 생성물의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 2.18 (s, 12H, CH₃), 6.07 (d, 6H, $J = 54 \text{ Hz}$, CF₂CFHO), 7.00 (dd, 12H, $J = 20$, 8.5 Hz, Ar-H), 7.07-7.15 ppm (mm, 24H, Ar-H)이었다

[0318] 따라서, 합성된 실험예 1E가 화학식 6E로 표시되는 화합물인 것을 확인할 수 있다.

[0320] **2. 제2 레지스트 코어 합성**

[0321] **(1) 제2 레지스트 코어의 전구체 A 합성 (반응식 3-1)**

[0322] 아실기가 도입된 텐드리머 형태의 페놀 den-(PhOH)₄(PhAcyl)₁ (반응식 3-1)

- [0323] 둥근 플라스크 (250 cm³)에 den-(PhOAcyl)₃ (4.0 g, 10.40 mmol), phenol (23.50 g, 249.69 mmol), Acetic acid (24 cm³), 그리고 hydrochloric acid (12 M aqueous solution, 70 cm³)을 투입하여 90° C에서 48시간 동안 반응시킨다. 반응 완료 후, 생성물을 물에 침전하여 침전물을 수득한다. 수득한 고체를 ethyl acetate에 용해시켜 물로 세정한 후 무수 MgSO₄로 처리하여 잔존 수분을 제거한다. 이 후 농축하여 얻어진 생성물을 컬럼 크로마토그래피 (고정상: silica gel, 이동상: tetrahydrofuran : hexane = 2 : 1)기법을 이용하여 정제하여, 백색 고체의 제2 레지스트 코어의 전구체 A (이하, den-(PhOH)4(PhAcyl)1)을 얻는다.
- [0324] [수율 분석]
- [0325] 생성물의 제2 레지스트 코어의 전구체 A den-(PhOH)4(PhAcyl)1의 질량은 1.47 g이었다. 수율은 20%로 분석되었다.
- [0326] [핵자기공명(NMR) 분석]
- [0327] ¹H NMR(400 MHz, DMSO)으로 측정된 합성된 물질의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 1.98 (s, 9H, CH₃), 2.53 (s, 3H, OCOCH₃), 6.64 (d, 8H, J = 8 Hz, Ar-H), 6.81 (d, 8H, J = 8 Hz, Ar-H), 6.93 (d, 8H, Ar-H), 7.20 (d, 8H, J = 8 Hz, Ar-H), 7.87 (d, 2H, J = 8 Hz, Ar-H), 9.22 (d, 2H, Ar-H)이었다.
- [0328] 따라서, 생성물이 반응식 3-1의 생성물인 것을 확인할 수 있다.
- [0329] **(2) 제2 레지스트 코어의 전구체 B 합성 (반응식 4-1)**
- [0330] 아실기와 Perfluoroalkyl ether PFPE-M 사슬이 도입된 덴드리머 형태의 페놀 [den-(PhOPFPE-M)₄(PhAcyl)1]의 합성 (반응식 4-1)
- [0331] 쉬링크 튜브(Schlenk tube)(50 cm³)에 den-(PhOH)4(PhAcyl)1 (0.7 g, 0.96 mmol), potassium carbonate(1.6 g, 4.83 mmol), 그리고 dimethylformamide (DMF) (15 cm³)를 투입하여 60° C에서 10분 동안 교반하여, 혼합물을 제조한다. 이 후, 상기 혼합물에 1,1,2,2,3,3-hexafluoro-1-[(trifluoroethenyl)oxy]-3-trifluoromethoxypropane(1.60 g, 4.83 mmol)을 투입하여 60° C에서 2시간 동안 반응시킨다. 반응 완료 후, 생성물을 ethyl acetate를 이용하여 추출하고, 추출된 생성물을 물로 세정한 후 무수 MgSO₄ 처리하여 잔존 수분을 제거한다. 이 후 상기 생성물을 농축하고 진공오븐에 건조하여 얻은 황색의 고체인 제2 레지스트 코어의 전구체 B den-(PhOPFPE-M)4(PhAcyl)1을 얻는다.
- [0332] [수율 분석]
- [0333] 생성물인 den-(PhOPFPE-M)4(PhAcyl)1의 질량은 1.73 g이었다. 수율은 87%로 분석되었다.
- [0334] [핵자기공명(NMR) 분석]
- [0335] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃)으로 측정된 합성된 물질의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 2.14 (s, 9H, CH₃), 2.56 (s, 3H, OCOCH₃), 5.97-6.10 (d, 4H, CF₂CFHO), 6.95-7.07 (m, 24H, Ar-H), 7.20 (d, 2H, J = 8 Hz, Ar-H), 7.85 (d, 2H, J = 8 Hz, Ar-H)이었다.
- [0336] 따라서, 생성물이 반응식 4-1의 생성물인 것을 확인할 수 있다.
- [0338] **(3) 제2 레지스트 코어 합성 (반응식 5-1)**
- [0339] Perfluoroalkyl ether (PFPE-M) 사슬과 페놀기가 함께 도입된 덴드리머 형태의 페놀 [den-(PhOPFPE-M)₄(PhOH)₂]의 합성
- [0340] 가압 반응기 (Seal tube) (14 cm³)에 den-(PhOPFPE-M)₄(PhOAcyl)₁ (0.4 g, 0.19 mmol), phenol (4.0 g, 42.50 mmol) 그리고 hydrochloric acid (12 M aqueous solution, 4 cm³)을 투입하여, 혼합물을 제조한다. 혼합물을 90° C에서 72시간 동안 반응시킨다. 생성물을 물에 침전시킨다. 침전물을 필터한 후, ethyl acetate를 이용하여 추출하고 물로 세정한 후 무수 MgSO₄ 처리하여 잔존 수분을 제거한다. 이 후 농축된 생성물을 컬럼 크로

마토그래피(고정상: silica gel, 이동상: tetrahydrofuran: hexane = 1 : 3)기법을 이용하여 정제하여, 생성물인 den-(PhOPFPE-M)₄(PhOH)₂을 얻는다. 생성물은 백색 고체로 관찰되었다.

[0341] [수율 분석]

[0342] 생성물인 den-(PhOPFPE-M)₄(PhOH)₂의 질량은 0.08g이었다. 수율은 20%로 분석되었다.

[0343] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0344] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃)으로 측정된 합성된 물질의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 2.11 (s, 12H, CH₃), 6.03 (d, 4H, J = 54 Hz, CF₂CFHO), 6.60-7.08 (m, 36H, Ar-H)이었다.

[0345] 따라서, 제2 레지스트 코어는 반응식 5-1의 생성물인 것을 확인할 수 있다.

[0347] 3. 제2 레지스트 화합물의 합성

[0348] (1) 실험예 1F_화학식 6F의 레지스트 화합물 합성 (반응식 6-1)

[0349] Perfluoroalkyl ether (PFPE-M) 사슬과 아크릴기가 함께 도입된 텐드리머 형태의 페놀 [den-(PhOPFPE-M)₄(PhOAcryl)₂]의 합성

[0350] Schlenk tube(25 cm³)에 den-(PhOPFPE-M)₄(PhOH)₂(0.4g, 1.18 mmol), 무수 dimethylformamide (DMF) (4 cm³), triethylamine (0.29 g, 2.88 mmol) 그리고 4-dimethylaminopyridine (0.002 g, 0.02 mmol)를 투입하여 50° C에서 10분 동안 교반시켜, 제1 혼합물을 제조한다. 제1 혼합물에 acryloyl chloride와 DMF(1 cm³) 혼합물을 50° C에서 더 투입하고 2시간 동안 반응시킨다. 반응물을 ethyl acetate를 이용하여 추출한다. 추출물을 물로 세정한 후 무수 MgSO₄ 처리하여 잔존 수분을 제거한다. 농축된 생성물을 컬럼 크로마토그래피 (고정상: silica gel, 이동상: ethyl acetate : hexane = 1 : 3) 기법을 이용하여 정제하여, 최종 생성물인 den-(PhOPFPE-M)₄(PhOAcryl)₂를 얻는다. den-(PhOPFPE-M)₄(PhOAcryl)₂는 백색 고체로 관찰되었다.

[0351] [수율 분석]

[0352] 생성물인 den-(PhOPFPE-M)₄(PhOAcryl)₂의 질량은 0.2 g이었다. 수율은 48%로 분석되었다.

[0353] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0354] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃)으로 측정된 합성된 물질의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 2.17 (s, 12H, CH₃), 6.01 (m, 2H, Acryl-H), 6.09 (d, 4H, CF₂CFHO), 6.27-6.41 (m, 2H, Acryl-H), 6.61 (d, 2H, J = 18 Hz, Acryl-H), 6.91-7.18 (m, 36H, Ar-H), 2.11 (s, 12H, CH₃), 6.03 (d, 4H, J = 54 Hz, CF₂CFHO), 6.60-7.08 (m, 36H, Ar-H)이었다.

[0355] 따라서, 합성된 실험예 1F의 생성물이 화학식 6F로 표시되는 화합물인 것을 확인할 수 있다.

[0357] (2) 실험예 1G_화학식 6G의 레지스트 화합물 합성 (반응식 6-2)

[0358] Perfluoroalkyl ether (PFPE-M) 사슬과 Silyl vinyl기가 함께 도입된 텐드리머 형태의 페놀 [den-(PhOPFPE-M)₄(PhOSi-vinyl)₂]의 합성

[0359] Schlenk tube (25 cm³)에 den-(PhOPFPE-M)₄(PhOH)₂ (0.2g, 0.09 mmol), 1-dioxo-1,2-benzothiazol-3-one (Saccharin) (0.002 g, 0.01 mmol), 그리고 Tetrahydrofuran (3 cm³)을 투입하여 50° C에서 10분 동안 교반시켜 혼합물을 제조한다. 혼합물에 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane (0.05 g, 0.27 mmol)를 50° C에서 투입하고 2시간 동안 반응시킨다. 반응 완료 후, 상기 생성물을 상온으로 냉각하여 ethyl acetate로 추출한다. 추출물을 물로 세정한 후 무수 MgSO₄ 처리하여 잔존 수분을 제거한다. 이 후 농축된 생성물을 ethyl

acetate에 녹인 후 methanol에 침전시켜 최종 생성물 $\text{den}-(\text{PhOPFPE-M})_4(\text{PhOSilylvinyl})_2$ 를 얻는다. 최종 생성물은 옅은 노란색 고체로 관찰되었다.

[0360] [수율 분석]

[0361] 생성물인 $\text{den}-(\text{PhOPFPE-M})_4(\text{PhOSilylvinyl})_2$ 의 질량은 0.22 g이었다. 수율은 93%로 분석되었다.

[0362] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0363] ^1H NMR(400 MHz CDCl_3)으로 측정된 합성된 물질의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 6.10-6.65 (m, 12H, Ar-H), 6.27-5.76 (m, 10H, CF_2CFHO , Vinyl-H), 2.11 (s, 12H, CH_3), 0.29 (s, 12H, Si- CH_3)이었다.

[0364] 따라서, 합성된 실험에 1G의 생성물이 화학식 6G로 표시되는 화합물인 것을 확인할 수 있다.

[0366] (3) 실험예 1H_화학식 6H의 레지스트 화합물 합성 (반응식 6-3)

[0367] Perfluoroalkyl ether (PFPE-M) 사슬과 알릴기가 함께 도입된 텐드리머 형태의 페놀 [$\text{den}-(\text{PhOPFPE-M})_4(\text{PhOAllyl})_2$]의 합성.

[0368] Schlenk tube(25 cm^3)에 $\text{den}-(\text{PhOPFPE-M})_4(\text{PhOH})_2$ (0.5 g, 0.23 mmol), K_2CO_3 (0.19 g, 1.35 mmol), 그리고 anhydrous DMF (5.0 cm^3)를 투입하여 60° C에서 30분 동안 교반시켜, 제1 혼합물을 제조한다. allyl bromide(0.11 g, 0.90 mmol)와 DMF(0.5 cm^3) 혼합물을 제1 혼합물에 60° C에서 추가로 투입하여, 제2 혼합물을 제조한다. 제2 혼합물을 12시간 동안 반응시킨다. 상기 반응물을 Ethyl Acetate를 이용하여 추출한다. 추출물을 물과 염화나트륨 포화수용액으로 세정한 후 무수 MgSO_4 처리하여 잔존 수분을 제거한다. 이 후 농축하여 얻어진 생성물을 소량의 ethyl acetate에 용해시킨 후 methanol에 침전시킨다. 침전물을 여과하여, 백색 고체인 최종 생성물 [$\text{den}-(\text{PhOPFPE-M})_4(\text{PhOAllyl})_2$]를 얻을 수 있다.

[0369] [수율 분석]

[0370] 생성물인 [$\text{den}-(\text{PhOPFPE-M})_4(\text{PhOAllyl})_2$]의 질량은 0.26 g이었다. 수율은 50%로 분석되었다.

[0371] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0372] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)으로 측정된 합성된 물질의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 2.13 (s, 12H, CH_3), 4.50 (d, 4H, J = 5 Hz, Allyl-H), 5.33 (dd, 4H, J = 51 Hz, 14 Hz, Allyl-H), 5.99 (s, 2H, CF_2CFHO), 6.01-6.10 (m, 2H, Allyl-H), 6.12 (s, 2H, CF_2CFHO), 6.80 (d, 4H, J = 8 Hz, Ar-H), 6.90-7.15 (m, 32H, Ar-H)이었다.

[0373] 따라서, 제2 레지스트 코어가 반응식 6-3의 생성물인 것을 확인할 수 있다.

[0375] [레지스트 패턴의 형성_리소그래피]

[0376] <실험예 2A>

[0377] HFE-7600 (3M 사로부터 입수)에 용해시킨 실험예 1A의 레지스트 화합물 용액(5 wt/vol%)을 준비한다. 상기 레지스트 화합물 용액을 실리콘(Si) 기판 상에 3000 rpm 에서 60 초간 스핀 코팅한다. 이후, 실리콘 기판을 130° C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트막(두께 120 nm)을 형성한다. 80 keV 가속전압 하에서 10 내지 3,000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 레지스트막 상에 조사한다. FC-3283 (3M 사로부터 입수)을 현상액으로 사용하여, 상기 레지스트막의 현상 공정을 20 초간 진행하여, 네거티브 레지스트 패턴을 형성한다.

[0379] <실험예 2B>

[0380] HFE-7500 (3M 사로부터 입수)에 용해시킨 실시예 1B의 레지스트 화합물 용액(5 wt/vol%)을 준비한다. 상기 레지스트 화합물 용액을 실리콘 기판 상에 3000 rpm 에서 60 초간 스핀 코팅한다. 이후, 실리콘 기판을 130° C에서

1 분 동안 가열하여, 레지스트막(두께 120 nm)을 형성한다. 80 keV 가속전압 하에서 $10 - 3,000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 레지스트막 상에 조사한다. Gladen HT-110 (Solvay 사로부터 입수)을 현상액으로 사용하여, 상기 레지스트막의 현상 공정을 40 초간 진행하여, 네거티브 레지스트 패턴을 형성한다.

[0382] <실험예 2C>

[0383] HFE-7600 (3M)에 용해시킨 실시예 1D의 레지스트 화합물(2 wt/vol%)을 준비한다. 상기 레지스트 화합물 용액을 실리콘 기판 상에 3000 rpm 에서 60 초간 스핀 코팅한다. 이후, 실리콘 기판을 130℃에서 1 분 동안 가열하여 레지스트막(두께 100 nm)을 형성한다. 80 keV 가속전압 하에서 $10 - 3,000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 레지스트막 상에 조사한다. HFE-7300 (3M 사로부터 입수)을 현상액으로 사용하여, 상기 레지스트막의 현상 공정을 30 초간 진행하여, 네거티브 레지스트 패턴을 형성한다.

[0385] < 실험예 2D>

[0386] HFE-7500 및 PGMEA(1-Methoxy-2-Propyl Acetate)의 혼합 용매에 용해시킨 실시예 1E의 레지스트 화합물 용액(5 wt/vol%) 을 준비한다. 상기 레지스트 화합물 용액을 실리콘 기판 상에 3000 rpm 에서 60 초간 스핀 코팅한다. 이후, 실리콘 기판을 130℃에서 1 분 동안 가열하여, 레지스트막(두께 100 nm)을 형성한다. 80 keV 가속전압 하에서 $10 - 3,000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 레지스트막 상에 조사한다. HFE-7100 (3M 사로부터 입수)을 현상액으로 사용하여, 상기 레지스트막의 현상 공정을 30 초간 진행하여, 네거티브 레지스트 패턴을 형성한다.

[0388] <실험예 3>

[0389] HFE-7500에 용해시킨 실시예 1A의 레지스트 화합물(2 wt/vol%)을 준비한다. 레지스트 화합물을 실리콘 기판 상에 3000 rpm 에서 60 초간 스핀 코팅한다. 이후, 실리콘 기판을 130℃에서 1 분 동안 가열하여, 레지스트막(두께 150 nm)을 형성한다. 80 keV 가속전압 하에서 30 내지 $700 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 극자외선을 레지스트막 상에 조사한다. FC-3283 을 현상액으로 사용하여, 상기 레지스트막의 현상 공정을 20 초간 진행하여, 네거티브 레지스트 패턴을 형성한다. 상기 레지스트 패턴은 10 μm 나노미터 내지 900 μm 크기의 폭(width)을 갖는 것으로 관찰되었다.

[0391] <비교예 1>

[0392] CYTOP (AGC사로부터 입수) 고분자 및 FC-40을 1: 3의 부피비로 혼합하여, CYTOP 고분자 용액을 제조한다. CYTOP 고분자 용액을 실리콘 기판 상에 3000 rpm 에서 60 초간 스핀 코팅한다. 이후, 실리콘 기판을 100℃에서 1 분 동안 가열하여, 레지스트막(두께 130 nm)을 형성한다. 80 keV 가속전압 하에서 $100 - 500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 레지스트막 상에 조사한다. HFE-7200 (3M 사로부터 입수)을 현상액으로 사용하여, 상기 레지스트막의 현상 공정을 30 초간 진행하여, 포지티브 레지스트 패턴을 형성한다.

[0394] <비교예 2>

[0395] Hyflon AD (Solvay사로부터 입수) 및 FC-40 (3M 사로부터 입수)을 1: 3의 부피비로 혼합하여, Hyflon AD 용액을 제조한다. Hyflon AD 용액을 실리콘 기판 상에 3000 rpm 에서 60 초간 스핀 코팅한다. 이후, 실리콘 기판을 110℃에서 1 분 동안 가열하여, 레지스트막(두께 120 nm)을 형성한다. 80 keV 가속전압 하에서 $300 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 레지스트막 상에 조사한다. HFE-7600 (을 현상액으로 사용하여, 상기 레지스트막의 현상 공정을 10 초간 진행하여, 포지티브 레지스트 패턴을 형성한다.

[0397] <비교예 3>

[0398] FC-40 (3M사로부터 입수)에 용해시킨 1wt%의 Teflon AF (DuPont 사로부터 입수)고분자 용액을 준비한다.

Teflon AF 고분자 용액을 실리콘 기판 상에 3000 rpm 에서 60 초간 스핀 코팅한다. 이후, 실리콘 기판을 130℃ 에서 1 분 동안 가열하여, 레지스트막(두께 130 nm)을 형성한다. 80 keV 가속전압 하에서 500 내지 700 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 레지스트막 상에 조사한다. HFE-7600 을 현상액으로 사용하여, 상기 레지스트막의 현상 공정을 30 초간 진행하여, 포지티브 레지스트 패턴을 형성한다.

[0400] 표 1은 비교예 1 내지 3 및 실험예 2A 내지 실험예 2E의 패턴 형성 여부를 평가한 결과이다. 비교예 1 내지 3 및 실험예 2A 내지 실험예 2D의 패턴 형성 여부는 주사전자현미경을 통해 분석하였다. 실험예 2E의 패턴 형성 여부는 현미경을 통해 분석하였다.

표 1

[0401]

	패턴의 형성 여부	패턴의 폭(width)
비교예 1	0	100nm
비교예 2	0	70nm
비교예 3	0	100nm
실험예 2A	0	50nm
실험예 2B	0	70nm
실험예 2C	0	50nm
실험예 2D	0	50nm
실험예 3	0	400 μm -800 μm

[0402] 표 1 및 도 4를 참조하면, 실험예 2A 내지 실험예 2D의 경우, 레지스트 패턴(300P)이 형성됨을 확인할 수 있다. 실험예 2A 내지 실험예 2D의 레지스트 패턴(300P)은 비교적 작은 폭을 갖는다. 실험예 3의 레지스트 패턴(300P)이 형성됨이 관찰되었다.

[0403] 실험예 2A 내지 실험예 2D 및 실험예 3의 레지스트막(300)은 전자선 및 극자외선에 의해 패터닝되어, 레지스트 패턴(300P)을 형성될 수 있다. 실험예 2A 내지 실험예 2D 및 실험예 3의 레지스트 패턴들(300P) 각각은 좁은 폭을 갖는다. 예를 들어, 실험예 2A 내지 실험예 2D 및 실험예 3의 레지스트 패턴들(300P) 각각은 수십 나노미터의 폭을 갖는다.

[0405] 표 2는 실험예 1A의 레지스트 화합물의 유리 전이 온도를 평가한 결과이다. 유리 전이 온도는 시차주사열량측정법으로 평가하였다.

표 2

[0406]

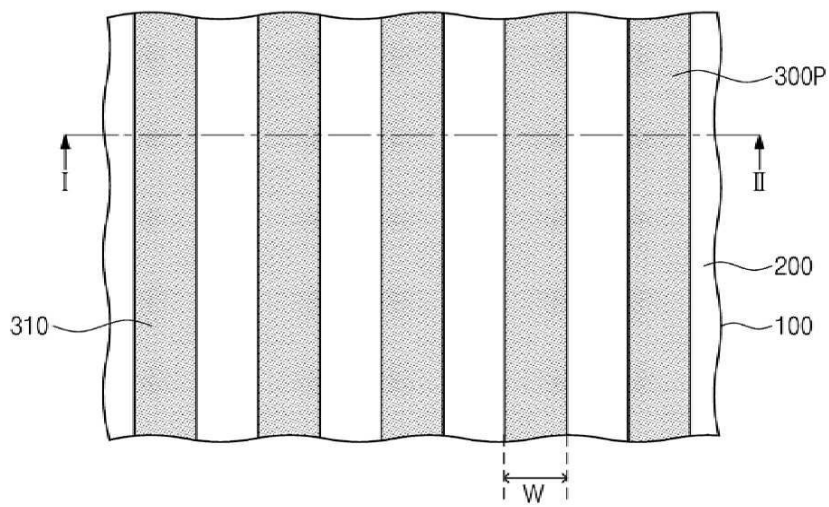
	유리 전이 온도 (T_g)
실험예 1A의 레지스트 화합물	130℃

[0407] 표 2 및 도 4를 참조하면, 실험예 1A의 레지스트 화합물은 비교적 높은 유리 전이 온도를 갖는 것으로 평가되었다. 예를 들어, 실험예 1A의 레지스트 화합물은 130℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖는다. 이에 따라, 레지스트 화합물을 사용하여 형성된 레지스트 패턴(300P)은 높은 내구성 및 안정성을 가질 수 있다.

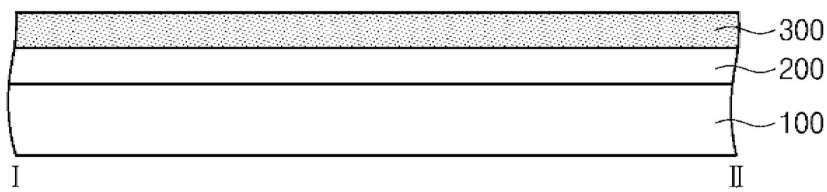
[0409] 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니며, 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

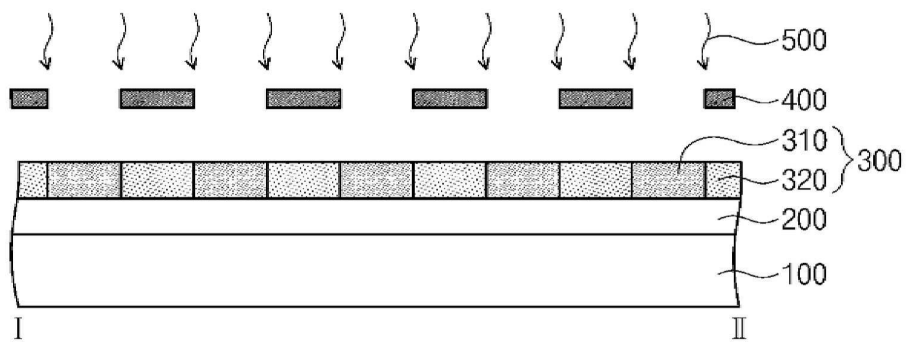
도면1



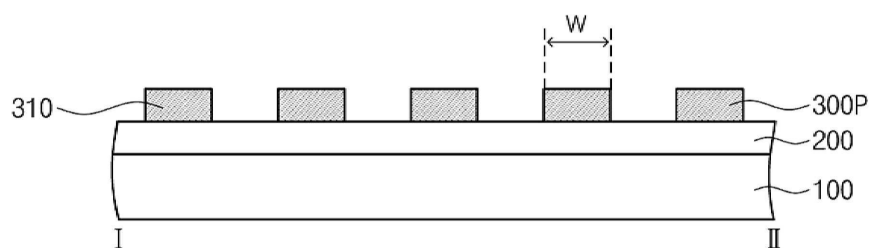
도면2



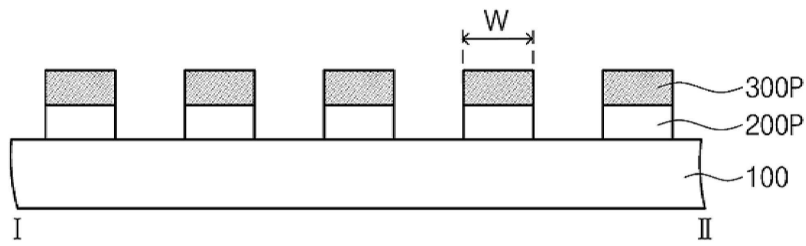
도면3



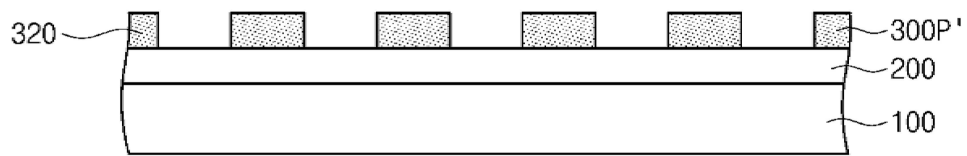
도면4



도면5



도면6



도면7

