



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2025-0073648  
(43) 공개일자 2025년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/004 (2006.01) C07F 5/02 (2006.01)  
C07F 7/22 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
G03F 7/0042 (2013.01)  
C07F 5/02 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2025-7013150  
(22) 출원일자(국제) 2023년12월01일  
심사청구일자 2025년04월22일  
(85) 번역문제출일자 2025년04월22일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/043095  
(87) 국제공개번호 WO 2024/122460  
국제공개일자 2024년06월13일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2022-196306 2022년12월08일 일본(JP)

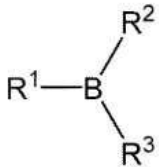
(71) 출원인  
가부시킴가이사 닛폰 쇼쿠바이  
일본국 오사카후 오사카시 추오구 고라이바시 4-  
초메 1-1  
(72) 발명자  
니시무라, 아키라  
일본 5640034 오사카후 스이타시 니시오타비쵸 5  
방 8고 가부시킴가이사 닛폰 쇼쿠바이 내  
(74) 대리인  
양영준, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 레지스트 조성물 및 그의 제조 방법

(57) 요약

감도가 높고, 낮은 노광량으로 패턴 형성이 가능해지는 레지스트 조성물을 제공한다. 유기 주석 화합물과, 하기 식에 나타내는 유기 붕소 화합물을 함유하는 레지스트 조성물. (식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기, 산소 원자로 붕소와 결합하는 산소 함유 유기기, 또는 OH를 나타낸다. 상기 산소 함유 유기기는 붕소 원자를 함유하고 있을 수도 있다. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>으로부터 선택되는 2개의 기는 연결하여 환 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)



(52) CPC특허분류

*C07F 7/2224* (2018.08)

*G03F 7/004* (2013.01)

*G03F 7/20* (2013.01)

---

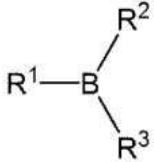
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

유기 주석 화합물과, 하기 식으로 나타내는 유기 붕소 화합물을 함유하는 레지스트 조성물.

[화 1]



(식 중,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ 은 각각 독립적으로 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기, 산소 원자로 붕소와 결합하는 산소 함유 유기기, 또는 OH를 나타낸다. 상기 산소 함유 유기기는 붕소 원자를 함유하고 있을 수도 있다.  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ 으로부터 선택되는 2개의 기는 연결하여 환 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기 주석 화합물이 Sn-O 결합과 Sn-C 결합을 갖는, 레지스트 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 주석 화합물이 주석 클러스터인, 레지스트 조성물.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 주석 클러스터가 양이온형 주석 클러스터와 카운터 음이온으로 구성되어 있는, 레지스트 조성물.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 의 적어도 하나가 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기이고,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 의 적어도 하나가 산소 원자로 붕소와 결합하는 산소 함유 유기기인, 레지스트 조성물.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 붕소 화합물이 보론산, 보론산 에스테르 및 보록신으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 레지스트 조성물.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 레지스트 조성물을 도포하는 공정 (i),

당해 레지스트 조성물의 도막을 건조하는 공정 (ii),

당해 레지스트 조성물의 도막을 노광하는 공정 (iii),

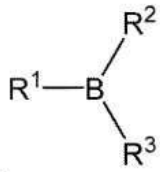
당해 레지스트 조성물의 막을 현상하는 공정 (iv)

을 포함하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

#### 청구항 8

유기 주석 화합물과, 하기 식에 나타내는 유기 붕소 화합물을 유기 용매 중에서 혼합하는 공정을 포함하는, 레지스트 조성물의 제조 방법.

[화 2]



(식 중,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ 은 각각 독립적으로 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기, 산소 원자로 붕소와 결합하는 산소 함유 유기기, 또는 OH를 나타낸다. 상기 산소 함유 유기기는 붕소 원자를 함유하고 있을 수도 있다.  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ 으로부터 선택되는 2개의 기는 연결하여 환 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 레지스트 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 레지스트 조성물로서, 금속을 포함하는 화합물이 사용되는 것이 알려져 있으며, 예를 들어 비특허문헌 1에는, 주석-옥소 케이지와,  $\text{OH}^-$ , 아세테이트 음이온, 말로네이트 음이온 혹은 토실레이트 음이온을 포함하는 화합물을 포함하는 레지스트 조성물이 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**비특허문헌**

[0003] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Jarich Haitjema et al., "Extreme ultraviolet patterning of tin-oxo cages", J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS., 16(3), 033510(2017)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 그러나, 비특허문헌 1에 기재된 레지스트 조성물로는 감도가 불충분하여, 레지스트막(레지스트 패턴)을 형성하기 위해서는 충분한 노광을 수행할 필요가 있었다.

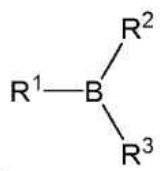
**과제의 해결 수단**

[0005] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 유기 주석 화합물과 소정의 유기 붕소 화합물을 함유하는 레지스트 조성물로 함으로써, 감도가 높고, 낮은 노광량으로 패턴 형성이 가능하게 된다는 것을 밝혀내고, 본 발명에 도달했다.

[0006] 즉, 본 발명은 이하의 구성으로 이루어진다.

[0007] [1] 유기 주석 화합물과, 하기 식으로 나타내는 유기 붕소 화합물을 함유하는 레지스트 조성물.

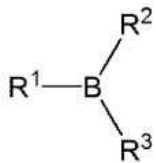
[0008] [화 1]



[0009]

- [0010] (식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 은 각각 독립적으로 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기, 산소 원자로 붕소와 결합하는 산소 함유 유기기, 또는 OH를 나타낸다. 상기 산소 함유 유기기는 붕소 원자를 함유하고 있을 수도 있다.  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 으로부터 선택되는 2개의 기는 연결하여 환 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)
- [0011] [2] 상기 유기 주석 화합물이 Sn-O 결합과 Sn-C 결합을 갖는, 상기 [1]에 기재된 레지스트 조성물.
- [0012] [3] 상기 유기 주석 화합물이 주석 클러스터인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 레지스트 조성물.
- [0013] [4] 상기 주석 클러스터가 양이온형 주석 클러스터와 카운터 음이온으로 구성되어 있는, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 조성물.
- [0014] [5] 상기  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 의 적어도 하나가 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기이고,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 의 적어도 하나가 산소 원자로 붕소와 결합하는 산소 함유 유기기인, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 조성물.
- [0015] [6] 상기 유기 붕소 화합물이 보론산, 보론산 에스테르 및 보록신으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 조성물.
- [0016] [7] 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 조성물을 도포하는 공정 (i)과, 당해 레지스트 조성물의 도막을 건조하는 공정 (ii)과, 당해 레지스트 조성물의 도막을 노광하는 공정 (iii)과, 당해 레지스트 조성물의 도막을 현상하는 공정(iv)을 포함하는, 레지스트 패턴 형성 방법.
- [0017] [8] 유기 주석 화합물과, 하기 식으로 나타내는 유기 붕소 화합물을 유기 용매 중에서 혼합하는 공정을 포함하는, 레지스트 조성물의 제조 방법.

[0018] [화 2]



- [0019] .
- [0020] (식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 은 각각 독립적으로 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기, 산소 원자로 붕소와 결합하는 산소 함유 유기기, 또는 OH를 나타낸다. 상기 산소 함유 유기기는 붕소 원자를 함유하고 있을 수도 있다.  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 으로부터 선택되는 2개의 기는 연결하여 환 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

**발명의 효과**

[0021] 본 개시의 레지스트 조성물을 사용함으로써, 감도가 높고, 낮은 노광량으로 패턴 형성이 가능하게 된다.

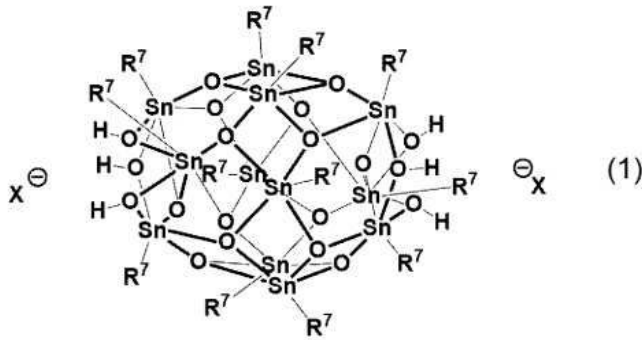
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 이하, 본 개시를 상세히 설명한다.
- [0023] 또한, 이하에서 기재하는 본 개시의 개개의 바람직한 형태를 2개 이상 조합시킨 것도 또한 본 개시의 바람직한 형태이다.
- [0024] [레지스트 조성물]
- [0025] 본 개시의 레지스트 조성물은 유기 주석 화합물과 후술하는 소정의 유기 붕소 화합물을 함유한다.
- [0026] <유기 주석 화합물>
- [0027] 유기 주석 화합물은 단핵 주석일 수도 있고, 주석 클러스터(다핵 주석)일 수도 있으나, 주석 클러스터인 것이 바람직하다. 또한, 유기 주석 화합물은 Sn-O 결합과 Sn-C 결합을 갖는 것이 바람직하다.
- [0028] <단핵 주석>
- [0029] 단핵 주석으로서는 특별히 한정되지 않으나,  $SnR_x^4(OR^5)_y(OCOR^6)_z$ (단,  $x+y+z=4$ 이며,  $x$ 는 1~3의 정수,  $y$ 는 0~3의

정수,  $z$ 는 0~3의 정수)로 표시되는 단핵 주석인 것이 바람직하고,  $(x, y, z)=(1, 3, 0)$ ,  $(1, 0, 3)$  또는  $(2, 0, 2)$ 인 것이 보다 바람직하다.

- [0030] 상기 식 중,  $R^4$ 는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~20의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3~20의 사이클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2~20의 알케닐기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2~20의 알키닐기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3~20의 알케닐 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3~20의 알키닐 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6~30의 아릴기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 7~30의 아릴 알킬기 또는 이들의 조합이며,  $x$ 가 2인 경우에는 각각 독립되어 있다.
- [0031] 상기 식 중,  $R^5$ 는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~20의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3~20의 사이클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2~20의 알케닐기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2~20의 알키닐기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6~30의 아릴기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 7~30의 아릴 알킬기 또는 이러한 조합이며,  $y$ 가 2 또는 3인 경우에는 각각 독립되어 있다.
- [0032] 상기 식 중,  $R^6$ 은 수소 원자, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~20의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3~20의 사이클로알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2~20의 알케닐기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 2~20의 알키닐기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6~30의 아릴기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 7~30의 아릴 알킬기 또는 이들의 조합이며,  $z$ 가 2 또는 3인 경우에는 각각 독립되어 있다.
- [0033] <주석 클러스터>
- [0034] 본 개시에서 주석 클러스터란, 복수의 주석 원자가 직접적으로 또는 배위자에 의해 간접적으로 연결된 주석 화합물이며, 바구니형 구조의 화합물일 수도 있다. 본 개시의 주석 클러스터는 임의이지만, 배위자로서 아쿠아 배위자, 하이드록소 배위자, 옥소 배위자, 퍼옥소 배위자, 티올라토 배위자, 설파이드 배위자, 플루오로 배위자, 클로로 배위자, 요오드 배위자, 하이드라이드 배위자, 시아나토 배위자, 아자이드 배위자, 카복실라토 배위자, 옥살라토 배위자 등으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함할 수도 있다. 본 개시의 주석 클러스터는 옥소 배위자, 퍼옥소 배위자로부터 선택되는 1종 또는 2종을 포함하는 것이 바람직하고, 복수의 주석 원자가 옥소 배위자 및/또는 퍼옥소 배위자에 의해 간접적으로 연결되어 있는 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 2개 이상의 주석 원자가 옥소 배위자를 통해 연결되는 경우,  $Sn-O-Sn$ ,  $Sn-O(-Sn)-Sn$  등의 구조를 포함하게 된다. 또한, 2개의 주석 원자가 퍼옥소 배위자를 통해 연결되는 경우,  $Sn-O-O-Sn$ 의 구조를 포함하게 된다. 주석 클러스터는 주석 옥소 클러스터, 주석 퍼옥소 클러스터 또는 주석 하이드록소 클러스터인 것이 바람직하며, 주석 옥소 클러스터 또는 주석 하이드록소 클러스터인 것이 보다 바람직하고, 주석 옥소 클러스터인 것이 보다 바람직하다.
- [0035] 본 개시의 주석 클러스터는 주석 원자의 일부 또는 전부에 유기기가 결합되어 있는 것이 바람직하다. 주석 클러스터에 유기기가 결합되어 있는 경우, 노광하면 주석 원자에 결합되어 있는 유기기가 절단되고, 유기 붕소 화합물에 포함되는 붕소 화합물의 존재에 의해, 절단된 개소를 기점으로 하여 근접한 주석 클러스터끼리가 축합하기 쉽게 되어, 매우 감도가 높은 레지스트를 얻을 수 있는 것으로 추측된다.
- [0036] 상기 주석 원자에 결합하는 유기기로서는, 알킬기, 알케닐기, 아릴기로부터 선택되는 1종 이상의 유기기인 것이 바람직하다. 상기 알킬기, 알케닐기는 직쇄상, 분지상, 환상 중 어느 하나일 수도 있다. 상기 주석 원자에 결합하는 유기기는 탄소수 1 이상, 30 이하인 유기기인 것이 바람직하며, 당해 유기기는 1 또는 2 이상인 치환기를 가지고 있을 수도 있다. 상기 주석 원자에 결합하는 유기기로서는, 탄소수가 1 이상, 20 이하인 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기가 바람직하며, 탄소수가 1 이상, 20 이하인 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수가 1 이상, 10 이하인 알킬기가 더욱 바람직하고, 탄소수 2 이상, 6 이하인 알킬기가 특히 바람직하다.
- [0037] 주석 클러스터는 1분자 중에 주석을 원자수로 2 이상 포함하는 것이 바람직하며, 30 이하 포함하는 것이 바람직하고, 20 이하 포함하는 것이 보다 바람직하고, 18 이하 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0038] 본 개시의 주석 클러스터는 양이온형 주석 클러스터와 카운터 음이온으로 구성되어 있는 것이 바람직하며, 양이온형 주석 클러스터는 2가의 양이온인 것이 바람직하다. 카운터 음이온은 수산화물 이온 또는 아세트산 이온인 것이 바람직하다.
- [0039] 구체적인 본 개시의 주석 클러스터로서는, 이하의 식 (1) 또는 식 (2)의 주석 클러스터를 들 수 있으며, 이하의 식 (1)의 클러스터인 것이 바람직하다.

[0040] [화 3]

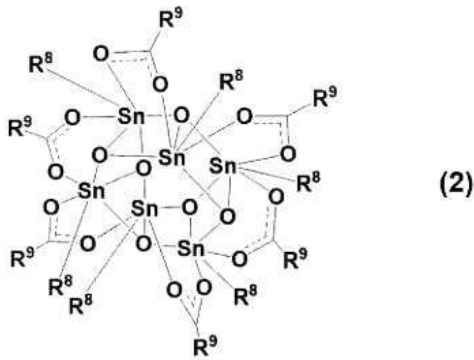


[0041]

[0042] (상기 식에서, R<sup>7</sup>은 상술한 주석 원자에 결합하는 유기기를 나타내고, X<sup>-</sup>는 카운터 음이온을 나타낸다.)

[0043] R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 탄소수가 1 이상, 20 이하인 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기가 바람직하고, 탄소수가 1 이상, 20 이하인 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수가 1 이상, 10 이하인 알킬기가 더욱 바람직하고, 탄소수 2 이상, 6 이하인 알킬기가 특히 바람직하다.

[0044] [화 4]



[0045]

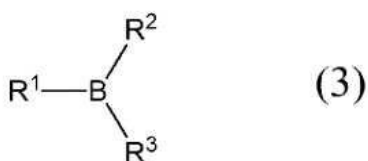
[0046] (상기 식에서, R<sup>8</sup>은 상술한 주석 원자에 결합하는 유기기를 나타내고, R<sup>9</sup>는 탄소 원자에 결합하는 유기기를 나타낸다.)

[0047] R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 탄소수가 1 이상, 20 이하인 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기가 바람직하고, 탄소수가 1 이상, 20 이하인 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수가 1 이상, 10 이하인 알킬기가 더욱 바람직하고, 탄소수 2 이상, 6 이하인 알킬기가 특히 바람직하다. R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 탄소수가 1 이상, 20 이하인 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기가 바람직하고, 탄소수가 1 이상, 20 이하인 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수가 1 이상, 10 이하인 알킬기가 더욱 바람직하고, 탄소수 1 이상, 4 이하인 알킬기가 특히 바람직하다.

[0048] <유기 붕소 화합물>

[0049] 유기 붕소 화합물은 하기 식 (3)으로 나타내는 화합물(이하, 「본 개시의 유기 붕소 화합물」이라고 한다)이다.

[0050] [화 5]



[0051]

[0052] (식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기, 산소 원자로 붕소와 결합하는 산소 함유 유기기, 또는 OH를 나타낸다. 상기 산소 함유 유기기는 붕소 원자를 함유하고 있을 수도 있다. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>,

$R^3$ 으로부터 선택되는 2개의 기는 연결하여 환 구조를 형성하고 있을 수도 있다.)

- [0053] 상기 식 (3)에서,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 의 적어도 하나가 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기이고,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 의 적어도 하나가 산소 원자로 붕소와 결합하는 산소 함유 유기기인 유기 붕소 화합물인 것이 바람직하다.
- [0054] 본 개시의 유기 붕소 화합물은 붕산 에스테르, 보론산, 보론산 에스테르, 보린산, 보린산 에스테르, 보린산 무수물, 보록신, 및 치환 보란으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 보론산, 보론산 에스테르 및 보록신으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0055] 붕산 에스테르는 상기 식 (3)에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 은 각각 독립적으로 산소 원자로 붕소와 결합하는 산소 함유 유기기인 화합물을 지칭한다. 붕산 에스테르는 붕산  $C_{1-10}$  알킬 에스테르 및 붕산  $C_{6-20}$  아릴 에스테르로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 붕산  $C_{1-10}$  알킬 에스테르는 붕산 트리메틸, 붕산 트리에틸, 붕산 트리프로필 및 붕산 트리아이소프로필로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 붕산  $C_{6-20}$  아릴 에스테르는 붕산 트리페닐인 것이 바람직하다.
- [0056] 보론산은 상기 식 (3)에서,  $R^1$ 은 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기이고,  $R^2$ 와  $R^3$ 은 OH인 화합물을 지칭한다. 보론산은 알킬보론산, 알케닐보론산, 알키닐보론산, 사이클로알킬보론산, 사이클로알케닐보론산, 아릴보론산 및 헤테로아릴보론산으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 알킬보론산, 사이클로알킬보론산, 사이클로알케닐보론산 및 아릴보론산으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다.
- [0057] 알킬보론산은  $C_{1-10}$  알킬보론산인 것이 바람직하고,  $C_{1-7}$  알킬보론산인 것이 보다 바람직하고, 에틸보론산, 이소프로필보론산, 부틸보론산, 이소부틸보론산 및 헥실보론산으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 더욱 바람직하다.
- [0058] 사이클로알킬보론산은  $C_{3-8}$  사이클로알킬보론산인 것이 바람직하고,  $C_{4-7}$  사이클로알킬보론산인 것이 보다 바람직하고, 사이클로펜틸보론산 및 사이클로헥실보론산으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 더욱 바람직하다.
- [0059] 사이클로알케닐보론산은  $C_{3-8}$  사이클로알케닐보론산인 것이 바람직하고,  $C_{4-7}$  사이클로알케닐보론산인 것이 보다 바람직하고, 1-사이클로펜테닐보론산인 것이 더욱 바람직하다.
- [0060] 아릴보론산은 아릴모노보론산 및 아릴디보론산으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 아릴모노보론산은  $C_{6-12}$  아릴모노보론산인 것이 바람직하고,  $C_{6-10}$  아릴모노보론산인 것이 보다 바람직하고, 페닐보론산, 4-메틸페닐보론산, 4-플루오로페닐보론산, 3,5-디플루오로페닐보론산, 4-클로로페닐보론산, 2-브로모페닐보론산, 4-시아노페닐보론산, 4-메톡시페닐보론산, 2,3-디메톡시페닐보론산, 3,4-디메톡시페닐보론산, 4-비닐페닐보론산, 4-아세틸페닐보론산, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐보론산, 4-(디메틸아미노)페닐보론산, 4-이소프로필페닐보론산, 4-(메톡시카보닐)페닐보론산, 4-(트리플루오로메틸)페닐보론산 및 1-나프탈렌보론산으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 아릴디보론산은 비페닐디보론산인 것이 바람직하고, 4,4'-비페닐디보론산인 것이 바람직하다.
- [0061] 보론산 에스테르는 상기 식 (3)에서,  $R^1$ 은 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기이고,  $R^2$ 와  $R^3$ 이 각각 독립적으로 산소 원자로 붕소와 결합하는 산소 함유 유기기인 화합물을 지칭한다. 보론산 에스테르는 상술한 보론산의 에스테르, 즉 알킬보론산 에스테르, 알케닐보론산 에스테르, 알키닐보론산 에스테르, 사이클로알킬보론산 에스테르, 사이클로알케닐보론산 에스테르, 아릴보론산 에스테르 및 헤테로아릴보론산 에스테르로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 알케닐보론산 에스테르, 알키닐보론산 에스테르, 사이클로알킬보론산 에스테르, 사이클로알케닐보론산 에스테르 및 아릴보론산 에스테르로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다.
- [0062] 알케닐보론산 에스테르는  $C_{1-6}$  알케닐보론산 에스테르인 것이 바람직하고,  $C_{2-3}$  알케닐보론산 에스테르인 것이 보다 바람직하고, 2-아릴-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 알릴보론산 디이소프로필, 2-비닐-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 및 비닐보론산 디부틸로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 더욱 바람직하다.
- [0063] 알키닐보론산 에스테르는  $C_{1-6}$  알키닐보론산 에스테르인 것이 바람직하고,  $C_{1-4}$  알키닐보론산 에스테르인 것이 보다 바람직하고, 에틸보론산 에스테르인 것이 더욱 바람직하고, 2-에틸-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란인 것이 특히 바람직하다.

- [0064] 사이클로알킬보론산 에스테르는 C<sub>3-8</sub> 사이클로알킬보론산 에스테르인 것이 바람직하고, C<sub>3-6</sub> 사이클로알킬 에스테르인 것이 보다 바람직하고, 2-사이클로프로필-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 및 2-사이클로헥실-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 더욱 바람직하다.
- [0065] 사이클로알케닐보론산 에스테르는 C<sub>3-8</sub> 사이클로알케닐보론산 에스테르인 것이 바람직하고, C<sub>4-7</sub> 사이클로알케닐보론산 에스테르인 것이 보다 바람직하고, 사이클로헥세닐보론산 에스테르인 것이 더욱 바람직하고, 2-(1-사이클로헥세닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란인 것이 특히 바람직하다.
- [0066] 아릴보론산 에스테르는 C<sub>6-12</sub> 아릴보론산 에스테르인 것이 바람직하고, 2-페닐-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(4-메틸페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(4-플루오로페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(3,5-디플루오로페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(4-클로로페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(2-브로모페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(4-시아노페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(4-메톡시페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(2,3-디메톡시페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(3,4-디메톡시페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(4-비닐페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(4-아세틸페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(4-(디메틸아미노)페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(4-이소프로필페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(4-(메톡시카보닐)페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 2-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 및 2-(1-나프탈렌)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0067] 보린산은 상기 식 (3)에서, R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기이고, R<sup>3</sup>은 OH인 화합물을 지칭한다. R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 C<sub>1-4</sub> 알킬기, C<sub>4-7</sub> 사이클로알킬기 또는 C<sub>6-12</sub> 아릴기인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 보린산은 디메틸보린산, 디에틸보린산, 디프로필보린산, 디이소프로필보린산, 디부틸보린산, 에틸부틸보린산, 디사이클로헥실보린산, 디페닐보린산, 디(4-플루오로페닐)보린산, 디(4-메틸페닐)보린산, 디(4-메톡시페닐)보린산 및 디(4-(트리플루오로메틸)페닐)보린산으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다.
- [0068] 보린산 에스테르는 상기 식 (3)에서, R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기이고, R<sup>3</sup>은 산소 원자로 붕소와 결합하는 산소 함유 유기기인 화합물을 지칭한다. R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 C<sub>1-4</sub> 알킬기 또는 C<sub>6-12</sub> 아릴기인 것이 바람직하고, 페닐기인 것이 보다 바람직하다. R<sup>3</sup>은 산소 원자에 아미노 C<sub>1-6</sub> 알킬기가 결합해 있는 것이 바람직하고, 산소 원자에 아미노 C<sub>1-4</sub> 알킬기가 결합해 있는 것이 보다 바람직하고, 산소 원자에 아미노에틸기가 결합해 있는 것이 더욱 바람직하다. 구체적으로는, 보린산 에스테르는 디아릴보린산 2-아미노알킬인 것이 바람직하고, 디페닐보린산 2-아미노알킬인 것이 보다 바람직하고, 디페닐보린산 2-아미노에틸인 것이 더욱 바람직하다.
- [0069] 보린산 무수물은 B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O에 포함되는 4개의 수소 원자가 유기기로 치환되어 있으며, 치환된 4개의 유기기는 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기인 화합물을 지칭한다. 보린산 무수물은 디알킬보린산 무수물 및 디아릴보린산 무수물로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 디페닐보린산 무수물인 것이 보다 바람직하다.
- [0070] 보록신은 B<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>에 포함되는 3개의 수소 원자가 유기기로 치환되어 있으며, 치환된 3개의 유기기는 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기 또는 산소 원자로 붕소와 결합하는 산소 함유 유기기인 화합물을 지칭한다. 보록신은 트리알콕시보록신, 트리아릴보록신 및 트리알킬보록신으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 2,4,6-트리페닐보록신 및 2,4,6-트리메톡시보록신으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0071] 치환 보란은 모노보란(BH<sub>3</sub>)의 붕소 원자에 결합해 있는 3개의 수소 원자가 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>으로 치환되어 있으며, R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 탄소 원자로 붕소와 결합하는 유기기인 화합물을 지칭한다. 치환 보란은 모노보란의 3개의 수소 원자가 치환기를 가질 수도 있는 아릴기로 치환된 트리 치환 보란인 것이 바람직하고, 트리페닐보란 및 트리스(펜타플루오로페닐)보란으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 특히 바람직하다.

- [0072] <유기 용매>
- [0073] 본 개시의 레지스트 조성물은 유기 용매를 포함할 수도 있다. 유기 용매로서는, 예를 들어 에탄올, 이소프로판올, 1-부탄올 등의 알코올류; 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 등의 다가 알코올류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥사논, 메틸 이소아밀 케톤, 2-헵타논 등의 케톤류; 아세트산 에틸, 아세트산 프로필, 아세트산 부틸, 젯산 메틸, 젯산 에틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 메톡시프로피온산 메틸, 메톡시프로피온산 에틸, 에톡시프로피온산 메틸, 에톡시프로피온산 에틸, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 등의 에스테르류; 아니솔, 에틸 벤질 에테르, 크레실 메틸 에테르, 디페닐 에테르, 디벤질 에테르, 페넨톨, 부틸 페닐 에테르, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 이소프로필벤젠, 아밀벤젠, 톨루엔, 크실렌, 트리메틸벤젠 등의 방향족계 유기 용매;  $\gamma$ -부티rol락톤 등의 락톤류; 디옥산 등의 환상 에테르류; N,N-디메틸아세트아미드 등의 아민류; 클로로포름, 염화메틸렌, 벤조트리플루오라이드 등의 할로젠류 등을 들 수 있다. 유기 용매는 1종류를 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상을 조합하여 이용할 수도 있다. 2종류 이상 조합하는 경우에는 그의 종류와 비율은 임의이다.
- [0074] <그 외 성분>
- [0075] 본 개시의 레지스트 조성물은 유기 주석 화합물, 본 개시의 유기 붕소 화합물, 유기 용매 이외에 임의의 성분을 포함할 수도 있다.
- [0076] <레지스트 조성물의 조성>
- [0077] 본 개시의 레지스트 조성물에 포함되는 붕소 원자와 주석의 비율은 붕소 원자 1몰에 대하여 주석이  $1 \sim 1 \times 10^5$ 몰인 것이 바람직하고,  $1 \sim 1000$ 몰인 것이 보다 바람직하고,  $1 \sim 20$ 몰인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위 내로 한 경우, 레지스트막의 막질이 향상되는 경향이 있다.
- [0078] 본 개시의 레지스트 조성물에 포함되는 유기 주석 화합물과 본 개시의 유기 붕소 화합물의 비율은 본 개시의 유기 붕소 화합물 1몰에 대하여 유기 주석 화합물이  $0.001 \sim 5 \times 10^4$ 몰인 것이 바람직하고,  $0.01 \sim 100$ 몰인 것이 보다 바람직하고,  $0.1 \sim 10$ 몰인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위 내로 한 경우, 레지스트막의 막질이 향상되는 경향이 있다.
- [0079] 본 개시의 레지스트 조성물은 붕소 원자를 1 ppm 이상 포함하는 것이 바람직하고, 10 ppm 이상 포함하는 것이 보다 바람직하고, 100 ppm 이상 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위 내로 한 경우, 레지스트막의 막질이 향상되는 경향이 있다. 또한, 본 발명에서 특별히 기재가 없는 한, 「ppm」은 질량 환산으로 구해지는 값을 의미한다(예를 들어, 10,000 ppm은 1질량%에 해당한다).
- [0080] 본 개시의 레지스트 조성물은 주석을 1 ppm 이상 포함하는 것이 바람직하고, 10 ppm 이상 포함하는 것이 보다 바람직하고, 100 ppm 이상 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 본 개시의 레지스트 조성물에서의 주석의 함유량은 60 질량% 이하인 것이 바람직하고, 50 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 40 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위 내로 한 경우, 레지스트막의 막질이 향상되는 경향이 있다. 또한, 붕소 원자의 함유량 및 주석의 함유량은 통상은 예를 들어 ICP, ICP-AES 혹은 ICP-MS 등으로 분석하는 것이 가능하다.
- [0081] 본 개시의 레지스트 조성물에서의 유기 용매의 함유량으로서 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 도포 막 두께 등에 따라 적절히 설정하면 무방하나, 본 개시의 레지스트 조성물의 고형분 총량 1 mg에 대하여, 용매를 0.005 mL 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.01 mL 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.02 mL 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 개시의 레지스트 조성물의 고형분 총량 1 mg에 대해, 용매를 0.30 mL 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.20 mL 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.10 mL 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위 내로 한 경우, 레지스트막의 막질이 향상되는 경향이 있다. 또한, 레지스트 조성물의 고형분 총량이란, 레지스트 조성물의 총량으로부터 용매의 함유량을 제외한 양을 말한다. 고형분 총량은 예를 들어 액체 크로마토그래피 혹은 가스 크로마토그래피 등의 공지의 분석 수단으로 측정하는 것이 가능하다.
- [0082] [본 개시의 레지스트 조성물의 제조 방법]
- [0083] 본 개시의 레지스트 조성물은 유기 주석 화합물과, 상기 식 (3)으로 나타내는 유기 붕소 화합물(본 개시의 유기 붕소 화합물)을 유기 용매 중에서 혼합하는 공정(이하, 「혼합 공정」이라고도 한다)을 포함하여 제조하는 것이 바람직하다.
- [0084] 유기 용매의 종류, 사용량은 상술한 바와 같이 적절히 선택하면 된다.

- [0085] 본 개시의 레지스트 조성물의 제조 방법은 정제 공정을 마련하는 것이 바람직하다. 정제 공정으로서는, 예를 들어 상기 혼합 공정 후, 용매를 증류 제거하고, 물이나 유기 용매로 세정하는 것이 예시된다.
- [0086] 본 개시의 레지스트 조성물의 제조 방법은 용매 첨가 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 정제 공정의 후 본 개시의 레지스트 조성물에 용매를 첨가하고, 용해 혹은 분산하는 것이 바람직하다.
- [0087] 본 개시의 레지스트 조성물의 제조에 사용하는 본 개시의 유기 주석 화합물은 공지의 방법에 의해 제조하면 된다. 예를 들어, 주석 옥소 클러스터이면,  $R^A-Sn(=O)-OH$ (단,  $R^A$ 는 유기기를 나타낸다)로 표시되는 화합물을 산 촉매의 존재하에서 반응시킴으로써 제조하는 방법이 바람직하다.  $R^A$ 로서는, 탄소수가 1 이상, 20 이하인 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기가 보다 바람직하며, 탄소수가 1 이상, 20 이하인 알킬기가 더욱 바람직하고, 탄소수가 1 이상, 10 이하인 알킬기가 특히 바람직하고, 2 이상, 6 이하인 알킬기가 가장 바람직하다. 상기 산 촉매로서는, 유기산일 수도 무기산일 수도 있으며, 예를 들어 염산, 황산, 인산 등의 무기산; 파라톨루엔설폰산, 메탄설폰산, 트리플루오로메탄설폰산; 등을 사용할 수 있다.
- [0088] 본 개시의 레지스트 조성물의 제조에 사용하는 유기 붕소 화합물은 공지의 방법에 의해 제조할 수도 있고, 시판품을 사용할 수도 있다.
- [0089] [레지스트 패턴 형성 방법]
- [0090] 본 개시의 패턴 형성 방법은 본 개시의 레지스트 조성물을 도포하는 공정 (i)과, 당해 레지스트 조성물의 도막을 건조하는 공정 (ii)과, 당해 레지스트 조성물의 도막을 노광하는 공정 (iii)과, 당해 레지스트 조성물의 막을 현상하는 공정(iv)을 포함한다.
- [0091] <공정 (i)>
- [0092] 본 개시의 레지스트 패턴 형성 방법은 본 개시의 레지스트 조성물을 도포하는 공정(공정 (i))을 포함한다. 본 개시의 레지스트 조성물을 도포함으로써, 본 개시의 레지스트 조성물의 도막이 형성된다.
- [0093] 본 개시의 패턴 형성 방법에 있어서, 본 개시의 레지스트 조성물을 도포하는 방법에 대해서는 특별히 제한은 없으나, 잉크젯법, 스프레이법, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 롤 코팅법 등의 임의의 도포 방법을 이용하여 레지스트막을 형성할 수 있는데, 균일한 박막을 형성할 수 있는 관점에서 스핀 코팅법이 바람직하다.
- [0094] 본 개시의 레지스트 조성물은 예를 들어 기판 등에 도포되는데, 기판으로서는 특별히 제한은 없으며, 치수나 크기도 임의이지만, 재질로서는 실리콘, SiC, 질화물 반도체, GaAs 및 AlGaAs 등이 예시된다. 또한, 레지스트막이 형성되는 기판은 드라이 에칭 등에 의해 소망의 패턴으로 가공되는 박막을 가지고 있을 수도 있으며, 당해 박막으로서는, 폴리실리콘 박막, 또는 폴리실리콘 박막과 금속 박막의 적층막, 금속 박막, Si 산화막, Si 질화막, Si 산질화막 등의 절연체 박막 등을 들 수 있다. 상기 박막 위에 추가로 유기막을 형성할 수도 있다. 본 개시의 레지스트 조성물은 다층 레지스트 구조에서의 상층 레지스트막의 형성에 사용할 수도 있다.
- [0095] 공정 (i)에서의 본 개시의 레지스트 조성물의 도포량은 예를 들어 레지스트막이 후술하는 막 두께가 되도록 적절히 조정할 수 있다.
- [0096] <공정 (ii)>
- [0097] 본 개시의 레지스트 패턴 형성 방법은 레지스트 조성물의 도막을 건조하는 공정(공정 (ii))을 포함한다. 레지스트 조성물의 도막을 건조함으로써, 용매 함유량이 저감된 레지스트 조성물의 도막이 형성된다. 공정 (ii)는 통상 공정 (i) 후에 실시된다.
- [0098] 본 개시의 패턴 형성 방법에 있어서, 본 개시의 레지스트 조성물의 도막을 건조하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 도막을 가열함으로써 레지스트막에 잔류해 있는 유기 용매를 제거하는 것이 바람직하다. 가열 온도는 50℃ 이상이 바람직하고, 70℃ 이상이 보다 바람직하고, 90℃ 이상이 더욱 바람직하며, 300℃ 이하가 바람직하고, 250℃ 이하가 보다 바람직하고, 200℃ 이하가 더욱 바람직하다. 가열은 2개 이상의 상이한 조건으로 수행할 수도 있다. 가열 시간은 10초 이상이 바람직하고, 20초 이상이 보다 바람직하고, 30초 이상이 더욱 바람직하며, 300초 이하가 바람직하고, 200초 이하가 보다 바람직하고, 150초 이하가 더욱 바람직하다. 공정 (ii)를 상기 범위 내에서 수행한 경우, 레지스트막의 생산성이나 레지스트막의 막질이나 기판 밀착성이 향상되는 경향이 있다.
- [0099] 공정 (ii)는 감압하, 상압하, 가압하의 어느 것에서 수행할 수도 있으며, 불활성 분위기하에서 수행할 수도 있

다.

- [0100] 공정 (ii)에서, 건조 후의 도막(건조 후의 레지스트막)은 가능한 한 용매의 잔존량이 적어지도록 실시하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 건조 후의 도막은 용매의 함유량이 1000 ppm 이하가 되도록 실시하는 것이 바람직하다.
- [0101] <공정 (iii)>
- [0102] 본 개시의 레지스트 패턴 형성 방법은 레지스트 조성물의 도막을 노광하는 공정(공정 (iii))을 포함한다. 레지스트 조성물의 도막을 노광함으로써, 노광된 부분 혹은 노광되지 않은 부분이 경화된 도막이 형성된다. 공정 (iii)는 통상 공정 (ii) 후에 실시된다.
- [0103] 본 개시의 패턴 형성 방법에 있어서, 본 개시의 레지스트 조성물의 도막을 노광하는 방법에 대해서는 특별히 한정되지 않으나, 에너지선을 조사하여 소망의 마스크 패턴을 통해 수행되는 것이 바람직하다.
- [0104] 에너지선은 예를 들어 전리 방사선, 비전리 방사선 등일 수도 있다. 전리 방사선은 원자 또는 분자를 전리시키는 데 충분한 에너지를 갖는 방사선이다. 전리 방사선은 예를 들어 극단 자외선(Extreme UltraViolet, EUV), 전자선, 이온 빔, X선,  $\alpha$ 선,  $\beta$ 선,  $\gamma$ 선, 중립자선, 양자선 등일 수도 있다. 비전리 방사선은 원자 또는 분자를 전리시키기에 충분한 에너지를 가지지 않는 방사선이다. 비전리 방사선은 예를 들어 g선, i선, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F2 엑시머 레이저 등일 수도 있다.
- [0105] <공정 (iv)>
- [0106] 본 개시의 레지스트 패턴 형성 방법은 본 개시의 레지스트 조성물의 막을 현상하는 공정(공정 (iv))을 포함한다. 현상 처리에 의해 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 공정 (iv)는 통상 공정 (iii) 후에 실시된다.
- [0107] 본 개시의 패턴 형성 방법에 있어서, 본 개시의 레지스트 조성물의 막(레지스트막)의 현상은 임의이지만, 물, 알칼리수, 유기 용매 및 이들의 혼합액을 사용하여 실시할 수 있다. 현상제로서 사용할 수 있는 용매로서는, 상기 유기 용매가 예시된다. 아주 알맞은 유기 용매로서는, 예를 들어 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소류; 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌, 메틸렌, 디에틸벤젠, 쿠멘, 시멘 등의 방향족 탄화수소류; 4-메틸-2-펜탄올, 1-부탄올, 이소프로판올, 1-프로판올, 메탄올 등의 알코올류; 젯산 에틸 등의 에스테르류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 사이클로헥사논, 메틸 이소아밀 케톤, 2-헵타논 등의 케톤류; 테트라하이드로푸란, 디옥산, 아니솔 등의 에테르류; 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 등의 아민류; 등이 예시된다.
- [0108] 현상액은 임의이지만, 소망에 따라 점도 조정제, 가용화 조제, 계면 활성제 등을 포함하고 있을 수도 있다.
- [0109] 현상 시간으로서는 10초 이상이 바람직하고, 20초 이상이 보다 바람직하고, 30초 이상이 더욱 바람직하며, 300초 이하가 바람직하고, 200초 이하가 보다 바람직하고, 100초 이하가 더욱 바람직하다. 공정 (iv)를 상기 범위 내에서 수행한 경우, 레지스트막의 생산성이나 레지스트막의 막질이나 기관 밀착성이 향상되는 경향이 있다.
- [0110] 현상의 방법으로서 특별히 제한되지 않으며, 침지법, 패들법, 스프레이법 등이 예시된다.
- [0111] <그 외 공정>
- [0112] 본 개시의 패턴 형성 방법은 상기 공정 (i), 공정 (ii), 공정 (iii) 및 공정 (iv) 이외에 임의의 공정을 포함할 수도 있다. 임의의 공정으로서, 고에너지선 노광 후의 레지스트막을 베이킹하는 공정(공정 (v)) 등이 예시되며, 상기 공정 (v)는 통상 공정 (iii) 후에 실시된다.
- [0113] [본 개시의 레지스트 조성물의 용도]
- [0114] 본 개시의 레지스트 조성물은 반도체 장치의 제조나, 반도체 제조 장치용 마스크 제조 등에 사용할 수 있다.
- [0115] [반도체 장치의 제조 방법]
- [0116] 반도체 장치의 제조 방법은 기관 위에 본 개시의 레지스트 조성물을 도포하는 공정 (i-b), 당해 레지스트 조성물의 도막을 건조하여 레지스트막을 형성하는 공정 (ii-b), 당해 레지스트 조성물의 도막을 노광하는 공정 (iii-b), 당해 레지스트 조성물의 도막을 현상하는 공정 (iv-b)를 포함한다. 특별히 언급하는 경우를 제외하고, 공정 (i-b), 공정 (ii-b), 공정 (iii-b), 공정 (iv-b)의 형태 및 바람직한 형태는 각각 상기 공정 (i), 공정 (ii), 공정 (iii), 공정 (iv)의 형태 및 바람직한 형태와 동일하다. 반도체 장치의 제조 방법은 상기 공정 이외에 임의의 공정을 포함할 수도 있다.

[0117] 본원은 2022년 12월 8일에 출원된 일본 특허 출원 제2022-196306호를 기초로 하는 우선권의 이익을 주장하는 것이다. 2022년 12월 8일에 출원된 일본 특허 출원 제2022-196306호의 명세서의 전체 내용이 본원에 참고를 위해 인용된다.

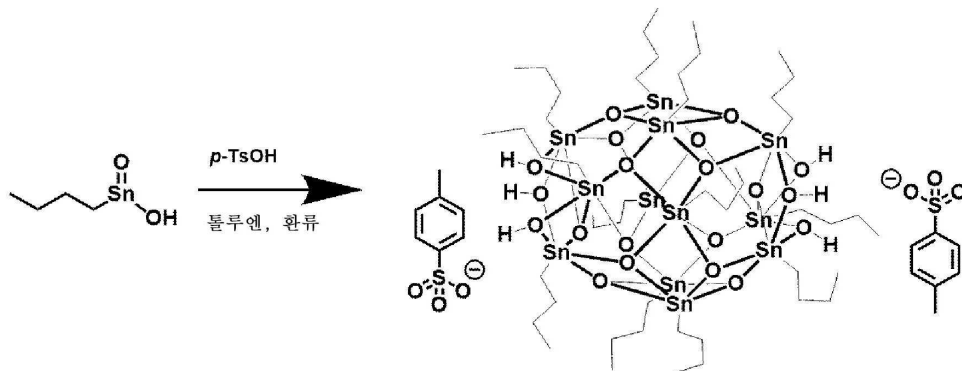
[0118] 실시예

[0119] 이하에 실시예를 게재하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다. 또한, 특별히 언급이 없는 한, 「부」는 「질량부」를, 「%」는 「질량%」를 의미하는 것으로 한다.

[0120] <합성예 1>

[0121] 1 L의 4개구 플라스크에 모노부틸주석 옥사이드 20 g(95.8 mmol), 파라톨루엔설포산 일수화물 5.8 g(30.3 mmol)을 가하고, 다시 톨루엔 500 mL를 가했다. 질소 분위기하에서, 도중에 딘스타크(Dean-Stark) 장치에 의해 반응계 중에서 생성되는 물을 제거하면서, 48시간 가열 환류를 실시했다. 그 후 실온까지 냉각하고, 미반응 고체를 여과로 여별(濾別)하고, 용액을 감압 건조(乾固)시켰다. 얻어진 고체에 1,4-디옥산을 가하고, 재결정 정제하고, 이어서 여과하여 목적물인 주석 옥소 클러스터 파라톨루엔설포산염([(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Sn)<sub>12</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>14</sub>(μ<sub>2</sub>-OH)<sub>6</sub>](4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)을 14 g 얻었다.

[0122] [화 6]



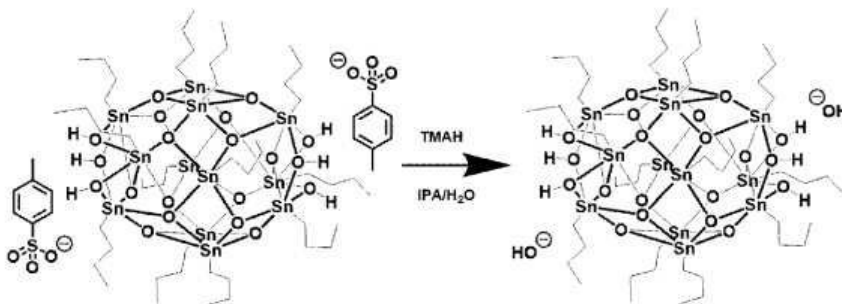
[0123]

[0124] <합성예 2>

[0125] 200 mL의 가지형 플라스크에 합성예 1에서 얻어진 주석 옥소 클러스터 파라톨루엔설포산염 11.4 g을 가하고, 이소프로필 알코올 58 mL를 가해 용해시켰다. 40℃에서 가열 교반하면서, 15 질량% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액 5.5 g, 이소프로필 알코올 5.7 mL 및 물 4 mL를 혼합한 용액을 천천히 적하했다. 적하 완료 후 10분간 교반하고, 그 후 실온까지 냉각시켰다.

[0126] 실온에서 1일 정치시키고, 얻어진 고체를 여과하고, 아세토니트릴로 세정하여, 목적물인 주석 옥소 클러스터 수산화물([(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Sn)<sub>12</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>14</sub>(μ<sub>2</sub>-OH)<sub>6</sub>](OH)<sub>2</sub>)(화합물 A)을 4.5 g 얻었다.

[0127] [화 7]



[0128]

[0129] [실시예 1]

[0130] <레지스트 도포>

- [0131] 고형분 농도 20 mg/mL가 되도록 화합물 A(54 mg)와 4-(트리플루오로메틸)페닐보론산(6 mg)을 2-부타논에 용해시켜 레지스트 용액을 조제했다. 사방 15 mm×15 mm로 잘라낸 Si 기판 위에, 이 레지스트 용액을 구멍 지름 0.2 μm의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)제의 멤브레인 필터를 통과시켜 적하하고, 1500 rpm으로 45초간 스핀 코팅한 후, 90℃에서 60초간 가열 처리함으로써 레지스트막을 얻었다.
- [0132] <노광>
- [0133] 얻어진 레지스트막에 대해 고압 수은 램프(파장 365 nm에서의 조도: 52 mW/cm<sup>2</sup>)를 이용하여 UV광을 15초간 조사했다. 이 때, 기판의 반을 알루미늄박으로 덮어, 노광부와 미노광부가 생기도록 차광했다.
- [0134] <현상>
- [0135] 노광된 기판을 에틸벤젠에 30초 함침시켜 현상한 후, 압축 공기를 내뿜음으로써 건조시켰다. 건조 후, 노광부에서는 레지스트막이 잔존하는 한편 미노광부에서는 레지스트막은 제거되어 있어, 네거티브형의 콘트라스트가 확인되었다.
- [0136] 또한, 상기 실시예 1에서는 노광량이 780 mJ/cm<sup>2</sup>(=52 mW/cm<sup>2</sup>×15초)이지만, 조도나 시간을 변경하여 노광량을 260 mJ/cm<sup>2</sup>, 1500 mJ/cm<sup>2</sup>, 3100 mJ/cm<sup>2</sup>, 4700 mJ/cm<sup>2</sup>, 6300 mJ/cm<sup>2</sup>, 9400 mJ/cm<sup>2</sup>, 12500 mJ/cm<sup>2</sup>로 한 경우에도 노광부에서는 레지스트막이 잔존하는 한편 미노광부에서는 레지스트막은 제거되어 있어, 네거티브형의 콘트라스트가 확인되었다.
- [0137] [비교예 1]
- [0138] 고형분 농도 20 mg/mL가 되도록 화합물 A를 톨루엔에 용해시키고, 실시예 1과 동일하게 레지스트 도포, 노광, 현상을 수행했다. 현상 후의 기판 위에는 노광부, 미노광부 모두 레지스트막이 잔존하고 있어, 콘트라스트는 확인되지 않았다.
- [0139] [비교예 2]
- [0140] 에틸벤젠 대신 2-헵타논을 현상액으로 사용한 이외는 비교예 1과 동일하게 레지스트 도포, 노광, 현상을 수행했다. 현상 후의 기판 위에는 노광부, 미노광부 모두 레지스트막이 잔존하고 있지 않아, 콘트라스트는 확인되지 않았다.