



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0043230
(43) 공개일자 2025년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0042 (2013.01)
G03F 7/038 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0072595
(22) 출원일자 2024년06월03일
심사청구일자 2024년06월03일
(30) 우선권주장
1020230126592 2023년09월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
이진균
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30 (송도동, 송도금호어울림아파트) 106동 102호
이규영
경기도 안산시 상록구 화랑로 527(성포동, 주공10단지아파트) 1010동 1006호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 고려

전체 청구항 수 : 총 20 항

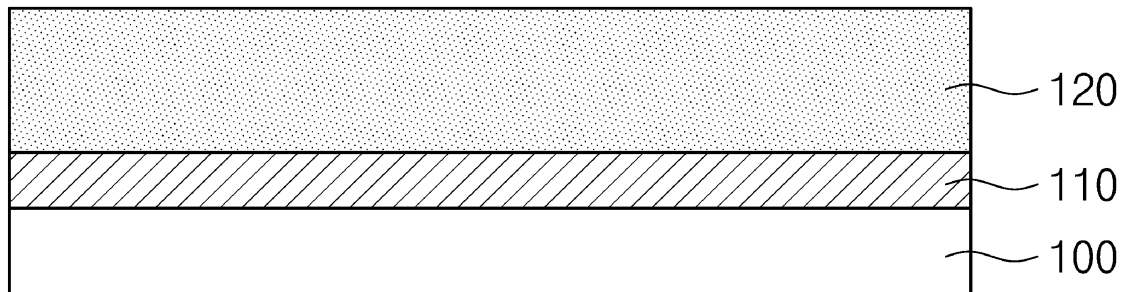
(54) 발명의 명칭 포토리소그래피용 레지스트 조성물 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법

(57) 요약

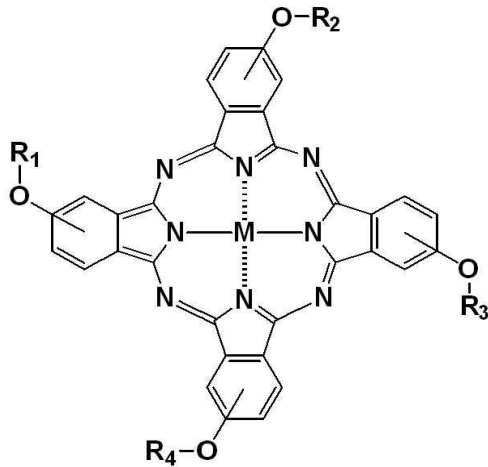
포토리소그래피용 레지스트 조성물 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법이 제공된다. 상기 레지스트 조성물은 화학식1로 표시되는 금속 프탈로시아닌 화합물을 포함한다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도8

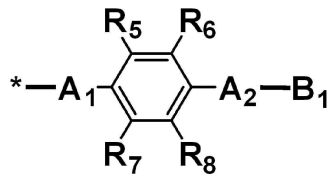


[화학식1]



상기 화학식1에서, M은 금속이고, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 화학식2로 표시되는 작용기이다.

[화학식2]



상기 화학식2에서, A1 및 A2는 각각 독립적으로 단일 결합, $-C_nH_{2n}-$ (n은 1 내지 4의 정수), $-O-$, 또는 $-C_nH_{2n}-O-$ (n은 1 내지 4의 정수)로 표시되는 연결기이고, R5, R6, R7 및 R8은 각각 독립적으로 수소 또는 할로젠이고, B1은 비닐기, 탄소수 1 내지 20의 할로젠화 알킬기(halogenated alkyl), 탄소수 2 내지 20의 할로젠화 알킬 에테르 할로젠화 알킬기(halogenated alkyl ether halogenated alkyl), 탄소수 3 내지 20의 할로젠화 알킬 에테르 할로젠화 알킬렌 에테르 할로젠화 알킬기(halogenated alkyl ether halogenated alkylene ether halogenated alkyl) 또는 탄소수 6 내지 20의 할로젠화 아릴기(halogenated aryl)이고, *는 상기 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/2004 (2013.01)

(72) 발명자

최민규

경기도 의왕시 갈미로 7 (내손동, 대원칸타빌1단지) 104동 703호

구예진

인천광역시 연수구 먼우금로83번길 12 (동춘동, 건영아파트) 116동 104호

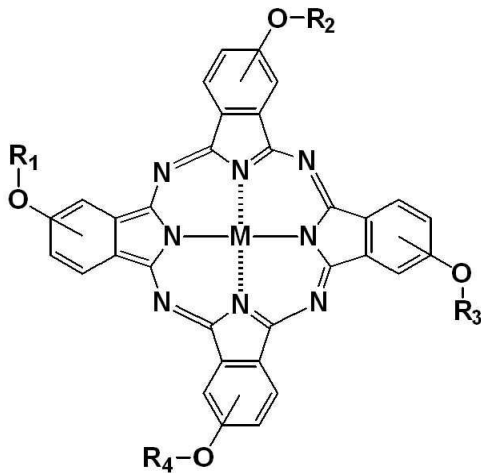
명세서

청구범위

청구항 1

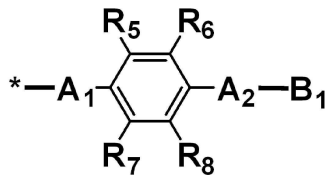
화학식1로 표시되는 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물을 포함하는 포토리소그래피용 레지스트 조성물

[화학식1]



상기 화학식1에서, M은 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 납(Pb), 스트론튬(Sr) 및 망간(Mn) 중에서 선택된 적어도 하나의 금속이고, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 화학식2로 표시되는 작용기이다.

[화학식2]



상기 화학식2에서, A1 및 A2는 각각 독립적으로 단일 결합, $-C_nH_{2n}-$ (n은 1 내지 4의 정수), $-O-$, 또는 $-C_nH_{2n}O-$ (n은 1 내지 4의 정수)로 표시되는 연결기이고, R5, R6, R7 및 R8은 각각 독립적으로 수소 또는 할로젠이고, B1은 비닐기, 탄소수 1 내지 20의 할로젠화 알킬기(halogenated alkyl), 탄소수 2 내지 20의 할로젠화 알킬 에테르 할로젠화 알킬기(halogenated alkyl ether halogenated alkyl), 탄소수 3 내지 20의 할로젠화 알킬 에테르 할로젠화 알킬렌 에테르 할로젠화 알킬기(halogenated alkyl ether halogenated alkylene ether halogenated alkyl) 또는 탄소수 6 내지 20의 할로젠화 아릴기(halogenated aryl)이고, *는 상기 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식2에서, R5, R6, R7 및 R8은 각각 독립적으로 불소인 포토리소그래피용 레지스트 조성물.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 화학식2에서, B1은 비닐기, 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화

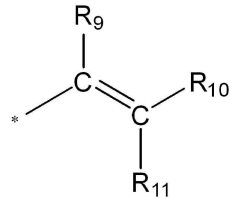
알킬 에테르 불소화 알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화 알킬 에테르 불소화 알킬렌 에테르 불소화 알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl) 또는 탄소수 6 내지 20의 불소화 아릴기(fluoroaryl)인 포토리소그래피용 레지스트 조성물.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 화학식2에서, B1은 화학식3-1, 화학식3-2 또는 화학식3-3으로 표시되는 치환기인 포토리소그래피용 레지스트 조성물.

[화학식3-1]



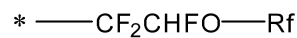
상기 화학식3-1에서, R9, R10 및 R11은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, *는 상기 화학식2의 A2에 결합되는 부분이다.

[화학식3-2]



상기 화학식3-2에서, a는 0 내지 19의 정수이고, *는 상기 화학식2의 A2에 결합되는 부분이다.

[화학식3-3]



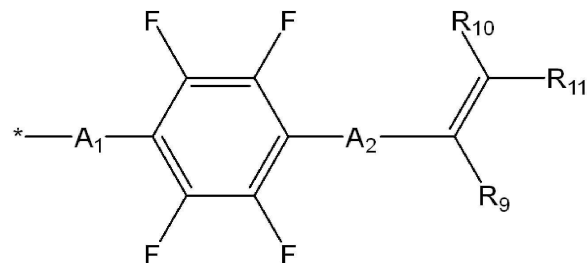
상기 화학식3-3에서, R_f는 -C_xF_{2x+1} 또는 -C_xF_{2x}-O-C_yF_{2y+1}의 구조를 가지고, x와 y는 각각 1 이상의 정수이고, x+y는 2 내지 10의 정수이며, *는 상기 화학식2의 A2에 결합되는 부분이다.

청구항 5

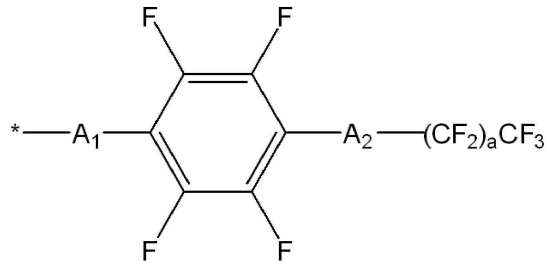
청구항 1에 있어서,

상기 화학식1에서, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 화학식2-1, 화학식2-2 또는 화학식2-3으로 표시되는 불소화 방향족 작용기인 포토리소그래피용 레지스트 조성물.

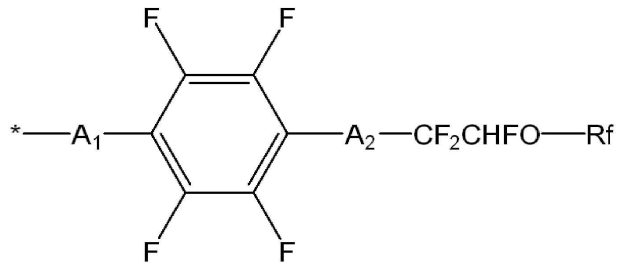
[화학식2-1]



[화학식2-2]



[화학식2-3]



상기 화학식2-1에서, R9, R10 및 R11은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

상기 화학식2-2에서, a는 0 내지 19의 정수이고,

상기 화학식2-3에서, Rf는 $-C_xF_{2x+1}$ 또는 $-C_xF_{2x}-O-C_yF_{2y+1}$ 의 구조를 가지고, x와 y는 각각 1 이상의 정수이고, x+y는 2 내지 10의 정수이고,

상기 화학식2-1 내지 상기 화학식2-3에서, A1 및 A2는 각각 독립적으로 단일 결합, $-C_nH_{2n}-$ (n은 1 내지 4의 정수), $-O-$, 또는 $-C_nH_{2n}-O-$ (n은 1 내지 4의 정수)로 표시되는 연결기이고, *는 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

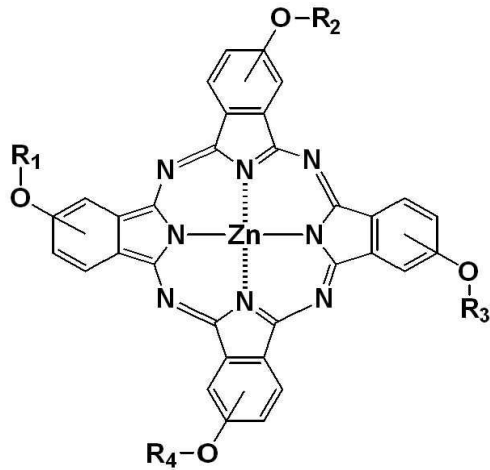
상기 화학식1에서, R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 두 개는 상기 화학식2-1 내지 상기 화학식2-3 중 서로 다른 구조를 갖는 불소화 방향족 작용기들인 포토리소그래피용 레지스트 조성물.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 화학식1로 표시되는 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물은 화학식1-1로 표시되는 아연 프탈로시아닌 화합물인 포토리소그래피용 레지스트 조성물.

[화학식1-1]



상기 화학식1-1에서, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 상기 화학식2-1, 상기 화학식2-2 또는 상기 화학식2-3으로 표시되는 불소화 방향족 작용기이고, R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 두 개는 상기 화학식2-1 내지 상기 화학식2-3 중 서로 다른 구조를 갖는 불소화 방향족 작용기들이다.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

용매를 더 포함하되,

상기 용매는 유기 용매 또는 불소 함유 용매를 포함하는 포토리소그래피용 레지스트 조성물.

청구항 9

기판 상에 식각 대상막을 형성하는 것;

상기 식각 대상막 상에 포토레지스트막을 형성하는 것; 및

상기 포토레지스트막 상에 노광 공정을 수행하는 것을 포함하되,

상기 노광 공정은 극자외선 또는 전자선을 이용하여 수행되고,

상기 포토레지스트막은 불소화 방향족 작용기가 도입된 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물을 포함하고,

상기 불소화 방향족 작용기는 비닐기, 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화 알킬 에테르 불소화 알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화 알킬 에테르 불소화 알킬렌 에테르 불소화 알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl) 및 탄소수 6 내지 20의 불소화 아릴기(fluoroaryl) 중 적어도 하나의 치환기를 갖는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 포토레지스트막은 서로 다른 구조를 갖는 불소화 방향족 작용기들이 도입된 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물을 포함하고,

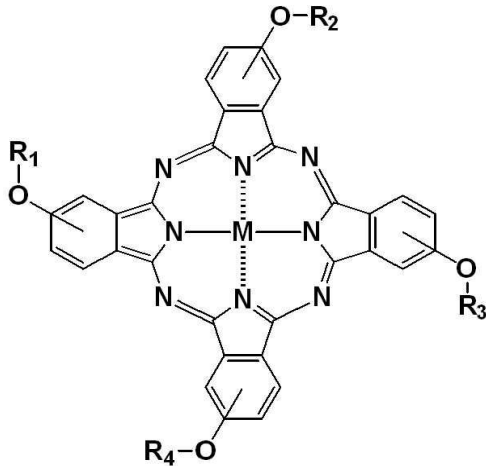
상기 불소화 방향족 작용기들은 비닐기, 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화 알킬 에테르 불소화 알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화 알킬 에테르 불소화 알킬렌 에테르 불소화 알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl) 및 탄소수 6 내지 20의 불소화 아릴기(fluoroaryl) 중 서로 다른 치환기들을 각각 갖는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

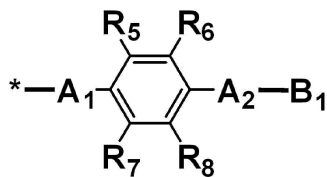
상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물은 화학식1로 표시되고,

[화학식1]



상기 화학식1에서, M은 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 납(Pb), 스트론튬(Sr) 및 망간(Mn) 중에서 선택된 적어도 하나의 금속이고, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 화학식2로 표시되는 상기 불소화 방향족 작용기이고,

[화학식2]



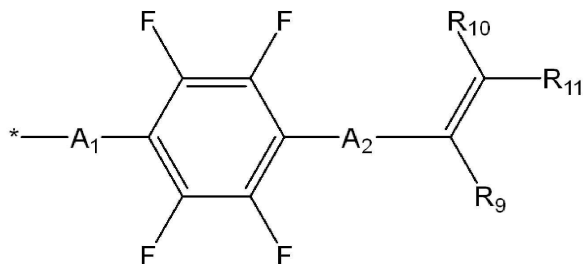
상기 화학식2에서, A1 및 A2는 각각 독립적으로 단일 결합, $-C_nH_{2n}-$ (n은 1 내지 4의 정수), $-O-$, 또는 $-C_nH_{2n}O-$ (n은 1 내지 4의 정수)로 표시되는 연결기이고, R5, R6, R7 및 R8은 불소이고, B1은 상기 치환기로서 비닐기, 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화 알킬 에테르 불소화 알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화 알킬 에테르 불소화 알킬렌 에테르 불소화 알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl) 또는 탄소수 6 내지 20의 불소화 아릴기(fluoroaryl)인 반도체 소자의 제조방법.

청구항 12

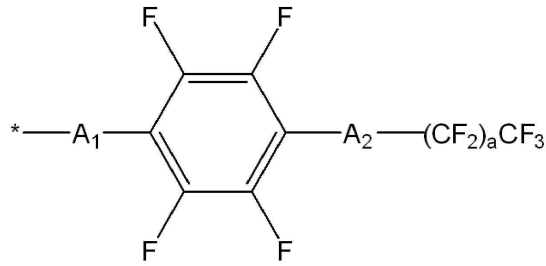
청구항 11에 있어서,

상기 화학식1에서, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 화학식2-1, 화학식2-2 또는 화학식2-3으로 표시되는 상기 불소화 방향족 작용기인 반도체 소자의 제조방법.

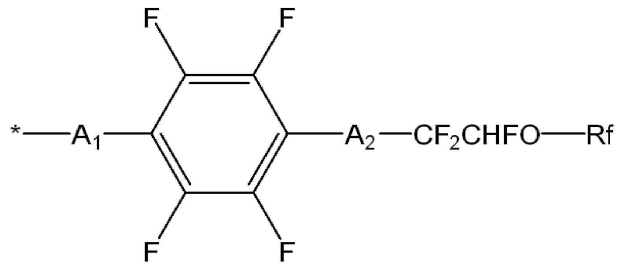
[화학식2-1]



[화학식2-2]



[화학식2-3]



상기 화학식2-1에서, R9, R10 및 R11은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

상기 화학식2-2에서, a는 0 내지 19의 정수이고,

상기 화학식2-3에서, Rf는 $-C_xF_{2x+1}$ 또는 $-C_xF_{2x}-O-C_yF_{2y+1}$ 의 구조를 가지고, x와 y는 각각 1 이상의 정수이고, x+y는 2 내지 10의 정수이고,

상기 화학식2-1 내지 상기 화학식2-3에서, A1 및 A2는 각각 독립적으로 단일 결합, $-C_nH_{2n}-$ (n은 1 내지 4의 정수), $-O-$, 또는 $-C_nH_{2n}-O-$ (n은 1 내지 4의 정수)로 표시되는 연결기이고, *는 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 화학식1에서, R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 두 개는 상기 화학식2-1 내지 상기 화학식2-3 중 서로 다른 구조를 갖는 불소화 방향족 작용기들인 반도체 소자의 제조방법.

청구항 14

청구항 9에 있어서,

상기 포토레지스트막은 상기 노광 공정에 의해 노광된 제1 부분, 및 상기 노광 공정에 의해 노광되지 않은 제2 부분을 포함하고,

현상 공정을 수행하여 상기 포토레지스트막의 상기 제2 부분을 선택적으로 제거하는 것을 더 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

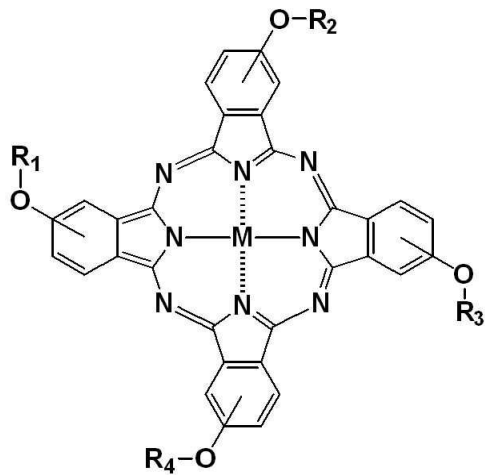
청구항 15

기판 상에 식각 대상막을 형성하는 것; 및

상기 식각 대상막 상에 포토레지스트막을 형성하는 것을 포함하되,

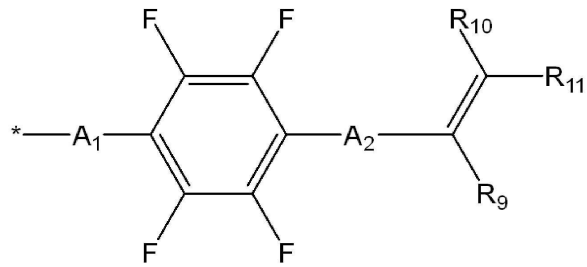
상기 포토레지스트막은 화학식1로 표시되는 금속 프탈로시아닌 화합물을 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

[화학식1]

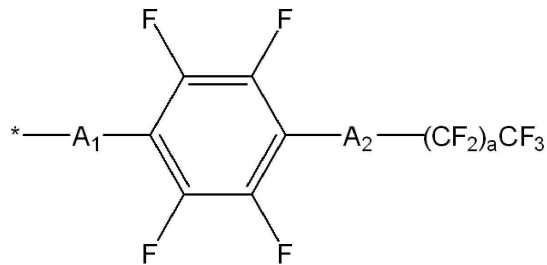


상기 화학식1에서, M은 주석(Sn) 또는 아연(Zn)이고, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 화학식2-1, 화학식2-2 또는 화학식2-3으로 표시되는 불소화 방향족 작용기이고,

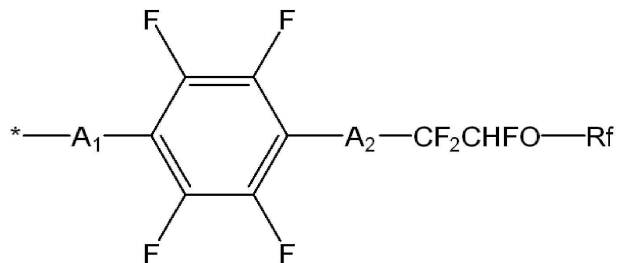
[화학식2-1]



[화학식2-2]



[화학식2-3]



상기 화학식2-1에서, R9, R10 및 R11은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

상기 화학식2-2에서, a는 0 내지 19의 정수이고,

상기 화학식2-3에서, Rf는 $-C_xF_{2x+1}$ 또는 $-C_xF_{2x}-O-C_yF_{2y+1}$ 의 구조를 가지고, x와 y는 각각 1 이상의 정수이고, x+y는 2 내지 10의 정수이고,

상기 화학식2-1 내지 상기 화학식2-3에서, A1 및 A2는 각각 독립적으로 단일 결합, $-C_nH_{2n}-$ (n은 1 내지 4의 정수), $-O-$, 또는 $-C_nH_{2n}-O-$ (n은 1 내지 4의 정수)로 표시되는 연결기이고, *는 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 화학식1에서, R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 두 개는 상기 화학식2-1 내지 상기 화학식2-3 중 서로 다른 구조를 갖는 불소화 방향족 작용기들인 반도체 소자의 제조방법.

청구항 17

청구항 15에 있어서,

상기 포토레지스트막 상에 노광 공정을 수행하는 것을 더 포함하되,

상기 노광 공정은 극자외선 또는 전자선을 이용하여 수행되는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 포토레지스트막은 상기 노광 공정에 의해 노광된 제1 부분, 및 상기 노광 공정에 의해 노광되지 않은 제2 부분을 포함하고,

상기 포토레지스트막의 상기 제1 부분은 상기 화학식1로 표시되는 금속 프탈로시아닌 화합물들이 서로 가교결합된 구조를 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 포토레지스트막의 상기 제2 부분은 상기 화학식1로 표시되는 금속 프탈로시아닌 화합물의 단분자 구조를 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 20

청구항 19에 있어서,

현상 공정을 수행하여 상기 포토레지스트막의 상기 제2 부분을 선택적으로 제거하는 것을 더 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 소자의 제조에 이용되는 포토리소그래피용 레지스트 조성물 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법에 대한 것이다.

[0002] 본 연구는 삼성미래기술육성사업의 지원을 받아 수행되었다(과제번호: SRFC-TA1703-51)

배경 기술

[0003] 포토리소그래피는 노광 공정 및 현상 공정을 포함할 수 있다. 노광 공정을 수행하는 것은 특정 파장의 빛을 레지스트막에 조사하여 레지스트막의 화학적 구조 변화를 유발하는 것을 포함할 수 있다. 현상 공정을 수행하는 것은 레지스트막의 노광된 부분과 비노광된 부분의 용해도 차이를 이용하여, 노광된 부분 또는 비노광된 부분을 선택적으로 제거하는 것을 포함할 수 있다.

[0004] 최근 반도체 소자가 고집적화 및 소형화됨에 따라, 반도체 소자 내 패턴들의 선폴이 미세화되고 있다. 미세 패턴들의 형성을 위해, 포토리소그래피에 의해 형성되는 레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시키면서 레지스

트 패턴의 붕괴를 억제하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 더하여, 식각 공정에 대한 우수한 내식각성을 갖는 레지스트 패턴에 대한 요구도 증가되고 있다.

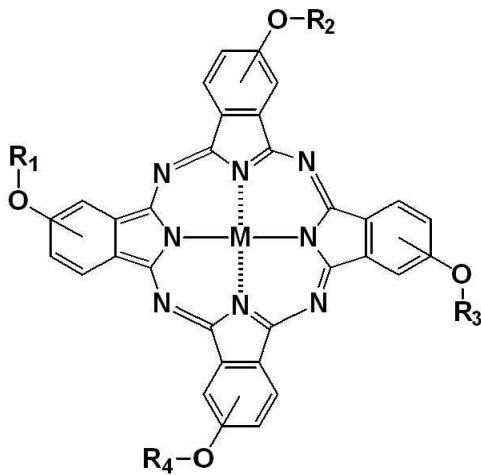
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명이 이루고자 하는 일 기술적 과제는 용해 안정성(dissolution stability) 및 코팅성이 개선된 레지스트 조성물을 제공하는데 있다.
- [0006] 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 포토레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 상기 포토레지스트 패턴의 내식각성을 증가시킬 수 있는 레지스트 조성물을 제공하는데 있다.
- [0007] 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상술한 레지스트 조성물을 이용한 반도체 소자의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제들에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

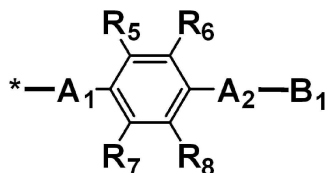
과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명에 따른 포토리소그래피용 레지스트 조성물은 화학식1로 표시되는 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물을 포함할 수 있다.
- [0010] [화학식1]



- [0011]
- [0012] 상기 화학식1에서, M은 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 납(Pb), 스트론튬(Sr) 및 망간(Mn) 중에서 선택된 적어도 하나의 금속이고, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 화학식2로 표시되는 작용기이다.

- [0013] [화학식2]



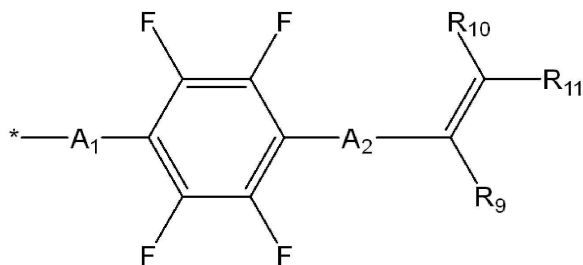
- [0014]
- [0015] 상기 화학식2에서, A1 및 A2는 각각 독립적으로 단일 결합, $-C_nH_{2n}-$ (n은 1 내지 4의 정수), $-O-$, 또는 $-C_nH_{2n}O-$ (n은 1 내지 4의 정수)로 표시되는 연결기이고, R5, R6, R7 및 R8은 각각 독립적으로 수소 또는 할로젠이고, B1은 비닐기, 탄소수 1 내지 20의 할로젠화 알킬기(halogenated alkyl), 탄소수 2 내지 20의 할로젠화 알킬 에테르 할로젠화 알킬기(halogenated alkyl ether halogenated alkyl), 탄소수 3 내지 20의 할로젠화 알킬 에테르

할로젠화 알킬렌 에테르 할로젠화 알킬기(halogenated alkyl ether halogenated alkylene ether halogenated alkyl) 또는 탄소수 6 내지 20의 할로젠화 아릴기(halogenated aryl)이고, *는 상기 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

[0016] 본 발명에 따른 반도체 소자의 제조방법은 기판 상에 식각 대상막을 형성하는 것; 상기 식각 대상막 상에 포토레지스트막을 형성하는 것; 및 상기 포토레지스트막 상에 노광 공정을 수행하는 것을 포함할 수 있다. 상기 노광 공정은 극자외선 또는 전자선을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 포토레지스트막은 불소화 방향족 작용기가 도입된 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물을 포함할 수 있다. 상기 불소화 방향족 작용기는 비닐기, 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화 알킬 에테르 불소화 알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화 알킬 에테르 불소화 알킬렌 에테르 불소화 알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl) 및 탄소수 6 내지 20의 불소화 아릴기(fluoroaryl) 중 적어도 하나의 치환기를 가질 수 있다.

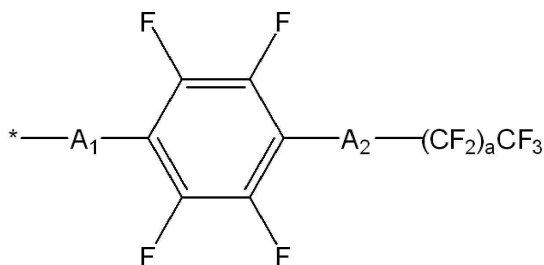
[0017] 본 발명에 따른 반도체 소자의 제조방법은 기판 상에 식각 대상막을 형성하는 것; 및 상기 식각 대상막 상에 포토레지스트막을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막은 화학식1로 표시되는 금속 프탈로시아닌 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식1에서, M은 주석(Sn) 또는 아연(Zn)일 수 있고, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 화학식2-1, 화학식2-2 또는 화학식2-3으로 표시되는 불소화 방향족 작용기이다.

[0018] [화학식2-1]



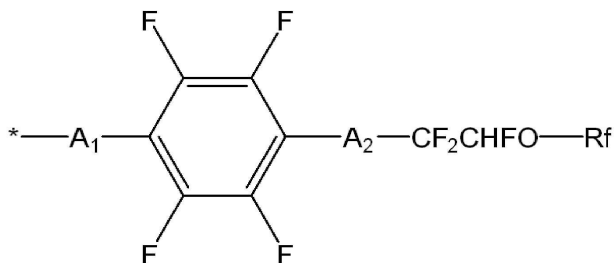
[0019]

[0020] [화학식2-2]



[0021]

[0022] [화학식2-3]



[0023]

[0024] 상기 화학식2-1에서, R9, R10 및 R11은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다. 상기 화학식2-2에서, a는 0 내지 19의 정수이다. 상기 화학식2-3에서, Rf는 $-C_xF_{2x+1}$ 또는 $-C_xF_{2x}-O-C_yF_{2y+1}$ 의 구조를 가지고, x와 y는 각각 1 이상의 정수이고, x+y는 2 내지 10의 정수이다. 상기 화학식2-1 내지 상기 화학식2-3에서, A1 및 A2는 각각 독립적으로 단일 결합, $-C_nH_{2n}$ (n은 1 내지 4의 정수), $-O-$, 또는 $-C_nH_{2n}-O-$ (n은 1 내지 4의 정수)로 표시되는 연결기이고, *는 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명의 개념에 따르면, 레지스트 조성물은 화학식1로 표시되는 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물 및 용매를 포함할 수 있고, 화학식2로 표시되는, 서로 다른 치환기(B1)를 갖는 방향족 작용기들(일 예로, 불소화 방향족 작용기들)이 상기 금속 프탈로시아닌 화합물에 도입될 수 있다. 상기 금속 프탈로시아닌 화합물의 벤젠 골격에 서로 다른 치환기(B1)를 갖는 상기 방향족 작용기들(일 예로, 상기 불소화 방향족 작용기들)이 도입됨에 따라, 상기 금속 프탈로시아닌 화합물들 사이의 응집성이 억제될 수 있고, 그 결과, 상기 용매에 대해 상기 금속 프탈로시아닌 화합물의 용해성이 증가될 수 있다. 이에 따라, 상기 레지스트 조성물의 용해 안정성 및 코팅성이 향상될 수 있다.
- [0026] 더하여, 화학식2로 표시되는 상기 방향족 작용기(일 예로, 불소화 방향족 작용기)는 극자외선 또는 전자선의 조사에 의해 라디칼을 형성할 수 있고, 이에 따라, 화학식1로 표시되는 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물들은 극자외선 또는 전자선의 조사에 의해 용이하게 가교 결합될 수 있다. 따라서, 상기 레지스트 조성물을 이용하여 형성되는 포토레지스트막은 전자선 또는 극자외선 리소그래피 공정에 대해 우수한 감도 및 해상도를 가질 수 있다. 또한, 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물에 함유된 금속으로 인해 상기 포토레지스트막의 내식각성이 증가될 수 있다.
- [0027] 따라서, 극자외선 및 전자선 리소그래피 공정에 대해 높은 해상도 및 감도를 가지고 높은 내식각성을 가지며 용해 안정성 및 코팅성이 개선된, 금속 프탈로시아닌 기반 비화학증폭형 레지스트 조성물이 제공될 수 있고, 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 실시예9에 따라 형성된 ZnPc-PFT 레지스트 박막의 광학 현미경 이미지이다.
- 도 2는 실시예10에 따라 형성된 레지스트 용액의 용해 안정성을 평가한 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 3은 실시예11 내지 실시예13에 따른 전자선 리소그래피의 현상 공정 후 레지스트 박막의 광학 현미경 이미지들이다.
- 도 4는 실시예11 내지 실시예13에 따른 전자선 리소그래피 공정에 의해 형성된 네거티브형 레지스트 패턴의 주사전자현미경 이미지들이다.
- 도 5는 실시예14 및 실시예15에 따른 극자외선 리소그래피 공정에 의해 형성된 네거티브형 레지스트 패턴의 광학 현미경 이미지들이다.
- 도 6은 실시예14 및 실시예15에 따른 극자외선 리소그래피 공정에 대한 레지스트 박막의 용해도를 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 실시예16에 따른 극자외선 리소그래피 공정에 의해 형성된 네거티브형 레지스트 패턴의 주사전자현미경 이미지이다.
- 도 8 내지 도 12는 본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 조성물을 이용한 반도체 소자의 제조방법을 나타내는 단면도들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 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.
- [0030] 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.

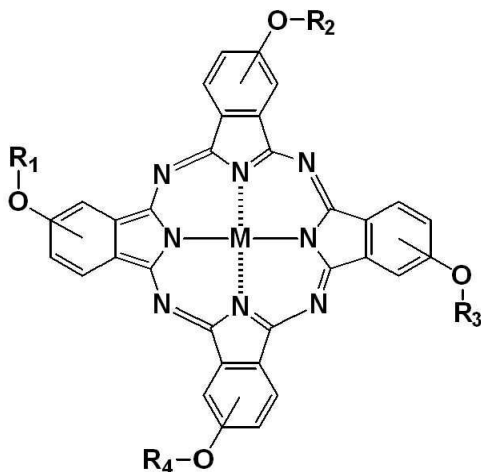
- [0031] 본 명세서에서, 알킬기는 특별한 언급이 없는 한, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 1가의 포화 탄화수소기를 포함한다.
- [0032] 본 명세서에서, 알킬렌기는, 특별한 언급이 없는 한, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 2가의 포화 탄화수소기를 포함한다.
- [0033] 본 명세서에서, 할로젠화 알킬(halogenated alkyl)은 적어도 하나의 수소가 할로젠으로 치환된 알킬기이고, 할로젠화 알킬렌기(halogenated alkylene)는 적어도 하나의 수소가 할로젠으로 치환된 알킬렌기이고, 할로젠화 아릴(halogenated aryl)은 적어도 하나의 수소가 할로젠으로 치환된 아릴기이고, 할로젠화 알콕시기는 적어도 하나의 수소가 할로젠으로 치환된 알콕시기이다.
- [0034] 본 명세서에서, 불소화 알킬(fluoroalkyl)은 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 알킬기이고, 불소화 알킬렌기(fluoroalkylene)는 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 알킬렌기이고, 불소화 아릴(fluoroaryl)은 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 아릴기이고, 불소화 알콕시기는 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 알콕시기이다.
- [0035] 본 명세서에서, 탄화수소기가 “치환기를 갖는”란, 탄화수소기의 수소 원자의 적어도 일부가 수소 원자 이외의 작용기 또는 원자로 치환되는 것을 의미한다. 일 예로, 상기 치환기는 할로젠, 하이드록시기, 알콕시기, 에테르기, 할로젠화 알킬기, 할로젠화 알콕시기, 할로젠화 에테르기, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 탄화수소 고리기 및 헤테로 고리기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0036] 본 명세서에서, 별도의 정의가 없는 한, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가 결합되어 있음을 의미할 수 있다
- [0037] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다.

[0039] **본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 조성물이 설명된다.**

[0040] 본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 조성물은 반도체 소자의 제조에 사용될 수 있고, 상기 반도체 소자의 제조를 위한 포토리소그래피 공정에 사용될 수 있다. 상기 레지스트 조성물은 일 예로, 극자외선 또는 전자선(e-beam) 리소그래피 공정에 사용될 수 있다. 상기 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.

[0041] 상기 레지스트 조성물은 화학식1로 표시되는 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물을 포함할 수 있다.

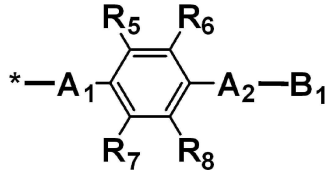
[0042] [화학식1]



[0043]

[0044] 화학식1에서, M은 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 납(Pb), 스트론튬(Sr) 및 망간(Mn) 중에서 선택된 적어도 하나의 금속이고, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 화학식2로 표시되는 작용기이다.

[0045] [화학식2]



[0046]

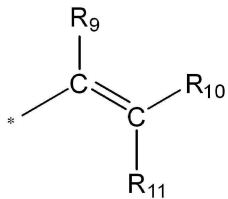
[0047] 화학식2에서, A1 및 A2는 각각 독립적으로 단일 결합, $-C_nH_{2n}-$ (n은 1 내지 4의 정수), $-O-$, 또는 $-C_nH_{2n}-O-$ (n은 1 내지 4의 정수)로 표시되는 연결기이고, R5, R6, R7 및 R8은 각각 독립적으로 수소 또는 할로젠이고, B1은 비닐기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화 알킬기(halogenated alkyl), 탄소수 2 내지 20의 할로겐화 알킬 에테르 할로겐화 알킬기(halogenated alkyl ether halogenated alkyl), 탄소수 3 내지 20의 할로겐화 알킬 에테르 할로겐화 알킬렌 에테르 할로겐화 알킬기(halogenated alkyl ether halogenated alkylene ether halogenated alkyl) 또는 탄소수 6 내지 20의 할로겐화 아릴기(halogenated aryl)이다.

[0048] 화학식2에서 *는 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

[0049] 일부 실시예들에 따르면, 화학식2에서 R5, R6, R7 및 R8은 불소일 수 있고, B1은 비닐기, 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화 알킬 에테르 불소화 알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화 알킬 에테르 불소화 알킬렌 에테르 불소화 알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl) 또는 탄소수 6 내지 20의 불소화 아릴기(fluoroaryl)일 수 있다.

[0050] 일 예로, 화학식2에서 B1은 화학식3-1, 화학식3-2 또는 화학식3-3으로 표시되는 치환기일 수 있다.

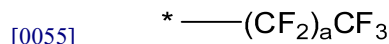
[0051] [화학식3-1]



[0052]

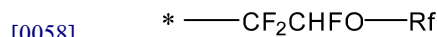
[0053] 화학식3-1에서, R9, R10 및 R11은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[0054] [화학식3-2]



[0056] 화학식3-2에서, a는 0 내지 19의 정수이다.

[0057] [화학식3-3]

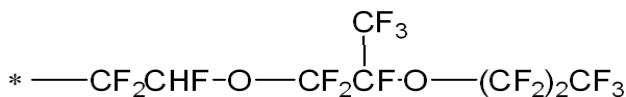


[0059] 화학식3-3에서, R_f는 $-C_xF_{2x+1}$ 또는 $-C_xF_{2x}-O-C_yF_{2y+1}$ 의 구조를 가지고, x와 y는 각각 1 이상의 정수이고, x+y는 2 내지 10의 정수이다.

[0060] 화학식3-1 내지 화학식 3-3에서, *는 화학식2의 A2에 결합되는 부분이다.

[0061] 화학식3-3으로 표시되는 치환기는 일 예로, 화학식3-3A, 화학식3-3B 또는 화학식3-3C로 표시되는 치환기를 포함할 수 있다.

[0062] [화학식3-3A]



[0063]

[0064] [화학식3-3B]

[0065] * —CF₂CHFO(CF₂)₃OCF₃

[0066] [화학식3-3C]

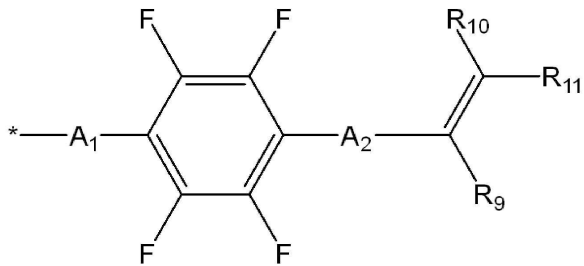
[0067] * —CF₂CHFO(CF₂)₂CF₃

[0068] 화학식3-3A 내지 화학식 3-3C에서, *는 화학식2의 A2에 결합되는 부분이다.

[0070] 화학식1에서, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로, 화학식2로 표시되는, 치환기(B1)를 갖는 방향족 작용기일 수 있다. R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 두 개는 서로 다른 치환기(B1)를 갖는 방향족 작용기들 일 수 있다. 일 예로, 화학식2에서 R5, R6, R7 및 R8은 불소일 수 있고, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로, 화학식2로 표시되는, 치환기(B1)를 갖는 불소화 방향족 작용기일 수 있다. R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 두 개는 서로 다른 치환기(B1)를 갖는 불소화 방향족 작용기들일 수 있다.

[0071] 일부 실시예들에 따르면, 화학식1에서, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 화학식2-1, 화학식2-2 또는 화학식 2-3으로 표시되는 불소화 방향족 작용기일 수 있다.

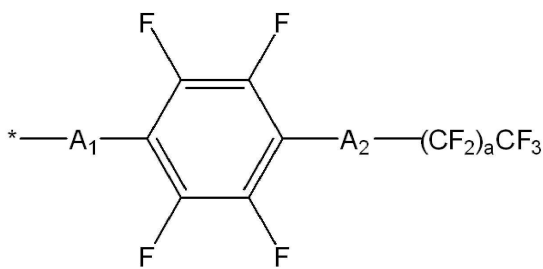
[0072] [화학식2-1]



[0073]

[0074] 화학식2-1에서, R9, R10 및 R11은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

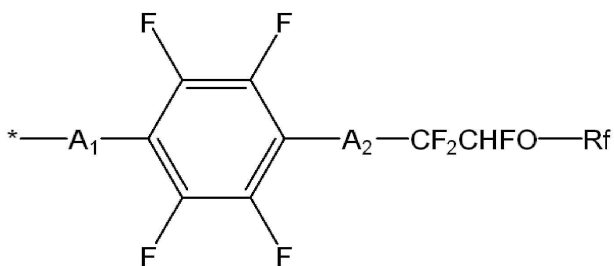
[0075] [화학식2-2]



[0076]

[0077] 화학식2-2에서, a는 0 내지 19의 정수이다.

[0078] [화학식2-3]



[0079]

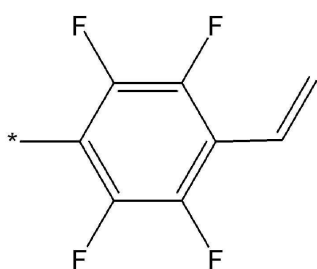
[0080] 화학식2-3에서, R_f는 -C_xF_{2x+1} 또는 -C_xF_{2x}-O-C_yF_{2y+1}의 구조를 가지고, x와 y는 각각 1 이상의 정수이고, x+y는 2 내지 10의 정수이다.

[0081] 화학식2-1 내지 화학식2-3에서, A1 및 A2는 각각 독립적으로 단일 결합, $-C_nH_{2n}-$ (n은 1 내지 4의 정수), $-O-$, 또는 $-C_nH_{2n}-O-$ (n은 1 내지 4의 정수)로 표시되는 연결기이고, *는 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

[0082] 화학식1에서, R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 두 개는 화학식2-1 내지 화학식2-3 중 서로 다른 구조를 갖는 불소화 방향족 작용기를 일 수 있다. 일 예로, R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 하나는 화학식2-1로 표시될 수 있고, R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 다른 하나는 화학식2-2 또는 화학식2-3으로 표시될 수 있다. 다른 예로, R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 하나는 화학식2-2로 표시될 수 있고, R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 다른 하나는 화학식2-1 또는 화학식2-3으로 표시될 수 있다. 또 다른 예로, R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 하나는 화학식2-3으로 표시될 수 있고, R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 다른 하나는 화학식2-1 또는 화학식2-2로 표시될 수 있다.

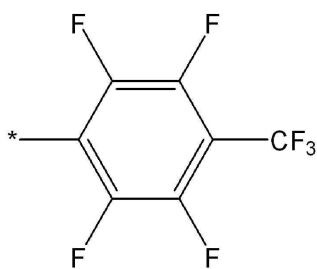
[0083] 화학식2-1로 표시되는 작용기는 화학식2-1A로 표시되는 작용기를 포함할 수 있고, 화학식2-2로 표시되는 작용기는 화학식2-2A로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다. 화학식2-3으로 표시되는 작용기는 화학식2-3A로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

[0084] [화학식2-1A]



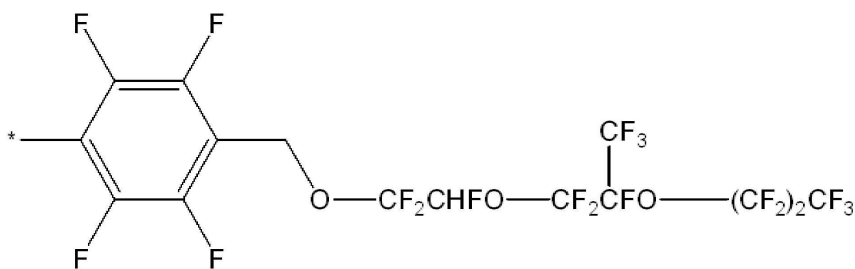
[0085]

[0086] [화학식2-2A]



[0087]

[0088] [화학식2-3A]

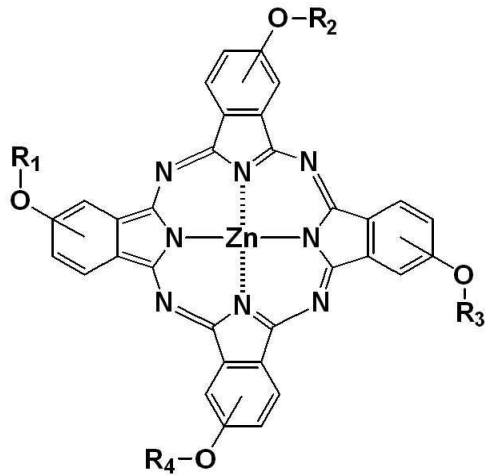


[0089]

[0090] 화학식2-1A 내지 화학식2-3A에서, *는 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

[0092] 일부 실시예들에 따르면, 화학식1로 표시되는 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물은 화학식1-1로 표시되는 아연 프탈로시아닌 화합물을 포함할 수 있다.

[0093] [화학식1-1]



[0094]

[0095] 화학식1-1에서, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 화학식2-1, 화학식2-2 또는 화학식2-3으로 표시되는 불소화 방향족 작용기이고, R1, R2, R3 및 R4 중 적어도 두 개는 화학식2-1 내지 화학식2-3 중 서로 다른 구조를 갖는 불소화 방향족 작용기들이다.

[0097] 상기 레지스트 조성물은 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 용매는 유기용매 또는 불소 함유 용매를 포함할 수 있다. 상기 유기 용매는 에테르, 알콜, 글리콜에테르, 방향족 탄화수소 화합물, 케톤, 및 에스테르 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 유기 용매는 n-부틸 아세테이트, 메틸 이소부틸 케톤(methyl isobutyl ketone, MIBK), 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜에틸에테르, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜부틸에테르, 프로필렌글리콜부틸에테르아세테이트, 에탄올, 프로판올, 이소프로필알콜, 이소부틸알콜, 4-메틸-2-펜탄올(methyl isobutyl carbion: MIBC), 헥산올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 헵타논, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸(methyl pyruvate), 피루브산에틸(ethyl pyruvate), 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸 락테이트, 부틸 락테이트, 감마-부티로락톤(gamma-butyrolactone), 메틸-2-히드록시이소부티레이트(methyl 2-hydroxyisobutyrate), 메톡시벤젠(methoxybenzene), 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, 메톡시에톡시 프로피오네이트, 에톡시에톡시 프로피오네이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 불소 함유 용매는 일 예로, 1,3-bis(trifluoromethyl)benzene (BTMB), Benzotrifluoride, 1,1,1,2,3,3-hexafluoro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxy)pentane (Novec 7600), 3-Ethoxy-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-2-(trifluoromethyl)-hexane (Novec 7500) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0098] 본 발명의 실시예들에 따르면, 상기 레지스트 조성물은 화학식1로 표시되는 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물 및 상기 용매를 포함할 수 있다. 화학식2로 표시되는, 서로 다른 치환기(B1)를 갖는 방향족 작용기들(일 예로, 불소화 방향족 작용기들)이 상기 금속 프탈로시아닌 화합물에 도입될 수 있다. 상기 금속 프탈로시아닌 화합물의 벤젠 골격에 서로 다른 치환기(B1)를 갖는 상기 방향족 작용기들(일 예로, 상기 불소화 방향족 작용기들)이 도입됨에 따라, 상기 금속 프탈로시아닌 화합물들 사이의 응집성이 억제될 수 있고, 그 결과, 상기 용매에 대해 상기 금속 프탈로시아닌 화합물들의 용해성이 증가될 수 있다. 이에 따라, 상기 레지스트 조성물의 용해 안정성 및 코팅성이 향상될 수 있다.

[0099] 더하여, 화학식2로 표시되는 상기 방향족 작용기(일 예로, 불소화 방향족 작용기)는 극자외선 또는 전자선의 조사에 의해 라디칼을 형성할 수 있고, 이에 따라, 화학식1로 표시되는 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물들은 극자외선 또는 전자선의 조사에 의해 용이하게 크로스링킹될 수 있다. 따라서, 상기 레지스트 조성물을 이용하여 형성되는 포토레지스트막은 전자선 또는 극자외선 리소그래피 공정에 대해 우수한 감도 및 해상

도를 가질 수 있다. 또한, 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물에 함유된 금속으로 인해 상기 포토 레지스트막의 내식각성이 증가될 수 있다.

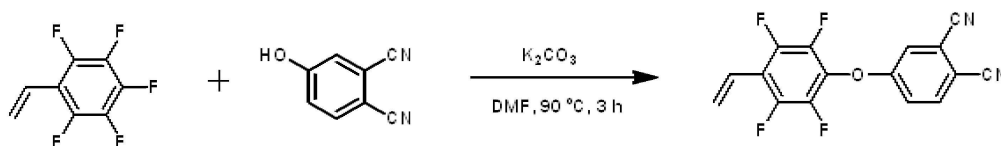
[0100] 따라서, 극자외선 및 전자선 리소그래피 공정에 대해 높은 해상도 및 감도를 가지고 높은 내식각성을 가지며 용해 안정성 및 코팅성이 개선된, 금속 프탈로시아닌 기반 비화학증폭형 레지스트 조성물이 제공될 수 있다.

[0102] [실시예1] 비닐기를 갖는 불소화 방향족 작용기(PFST)가 도입된 프탈로니트릴 (PN-PFST) 합성(반응식1)

[0103] 250 cm³ 둥근 플라스크 내에 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene (6.1 g, 31.2 mmol), 4-hydroxyphthalonitrile (3.0 g, 20.8 mmol), 탄산 칼륨 (K₂CO₃) (14.4 g, 104.0 mmol) 및 dimethylformamide (DMF, 60 cm³)를 투입하여 반응 용액을 제조하였다. 상기 반응 용액을 90 °C에서 3 시간 동안 교반하고, 상온으로 냉각하였다. 반응물을 Et₂O (Diethyl ether, 60 cm³)로 희석한 후, 물과 포화 염화 나트륨 수용액으로 세척하여 유기 용액을 형성하였다. 상기 유기 용액을 무수 MgSO₄을 사용하여 건조하였다. 감압 하에 농축하여 얻은 용액을 컬럼 크로마토그래피 (실리카겔, EtOAc(Ethyl acetate): hexane = 1:3) 방법을 통해 정제하여 고체 상 PFST-phthalonitrile (PN-PFST)을 수득하였다 (2.1 g, 수득률 : 32%).

[0104] ¹H NMR (400 MHz, acetone-d₆); δ = 8.16-8.11 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.95-7.92 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.79-7.73 (dd, *J* = 8.8, 2.6 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.81-6.71 (dd, *J* = 18, 12 Hz, 1H, vinyl *CH*), 6.18-6.09 (d, *J* = 18 Hz, 1H, vinyl *CH*₂), 5.88-5.81 (d, *J* = 12 Hz, 1H, vinyl *CH*₂)

[0105] [반응식1]



2,3,4,5,6-pentafluorostyrene

4-hydroxyphthalonitrile

PN-PFST

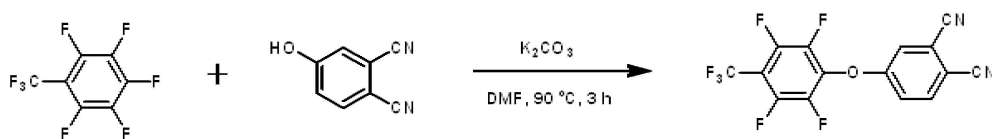
[0106]

[실시예2] 불소화 알킬기를 갖는 불소화 방향족 작용기(PFT)가 도입된 프탈로니트릴 (PN-PFT) 합성(반응식2)

[0109] 100 cm³ 둥근 플라스크 내에 octafluorotoluene (3.9 g, 16.7 mmol), 4-hydroxyphthalonitrile (2.0 g, 13.9 mmol), K₂CO₃ (2.6 g, 20.8 mmol) 및 dimethylformamide (DMF, 40 cm³)를 투입하여 반응 용액을 제조하였다. 상기 반응 용액을 90 °C에서 3 시간 동안 교반하고, 상온으로 냉각하였다. 반응물을 Et₂O (40 cm³)로 희석한 후, 물과 포화 염화 나트륨 수용액으로 세척하여 유기 용액을 형성하였다. 상기 유기 용액을 무수 MgSO₄을 사용하여 건조하였다. 감압 조건에서 농축하여 얻은 용액을 컬럼 크로마토그래피 (실리카겔, EtOAc:hexane = 1:3)방법을 통해 정제를 진행하여 고체상 PFT-phthalonitrile (PN-PFT)을 수득하였다 (3.5 g 수득률 : 70%).

[0110] ¹H NMR (400 MHz, acetone-d₆); δ = 8.21-8.14 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.99-7.92 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.86-7.80 (dd, *J* = 8.8, 2.5 Hz, 1H, Ar-*H*).

[0111] [반응식2]



octafluorotoluene

4-hydroxyphthalonitrile

PN-PFT

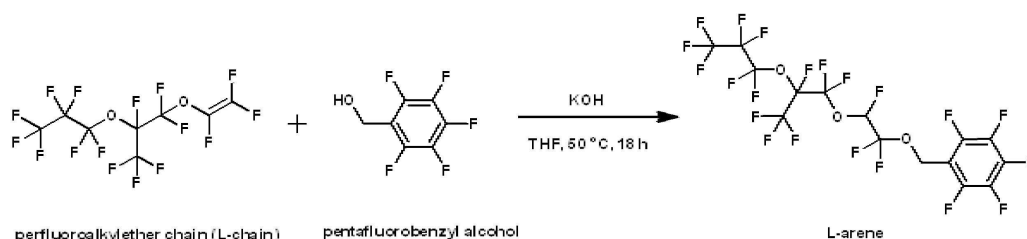
[0112]

[0114] [실시예3] 불소화알킬 에테르 사슬을 가지는 불소화 방향족 작용기(L-arene) 합성(반응식3)

[0115] 100 cm³ 둥근 플라스크 내에 pentafluorobenzyl alcohol (3.5 g, 17.6 mmol), perfluoro(5-methyl-3,6-dioxanon-1-ene) (7.6 g, 17.6 mmol), KOH (1.5 g, 26.5 mmol) 및 tetrahydrofuran (THF, 50 cm³)를 투입하여 반응 용액을 제조하였다. 상기 반응 용액을 50 °C에서 18 시간 동안 교반하고, 상온으로 냉각하였다. 반응물을 hexane (50 cm³)으로 희석한 후, 물과 포화 염화 나트륨 수용액으로 세척하여 유기 용액을 형성하였다. 상기 유기 용액을 무수 MgSO₄을 사용하여 건조하였다. 감압 조건에서 농축하여 얻은 용액을 컬럼 크로마토그래피 (실리카겔, EtOAc(Ethyl acetate): hexane = 1:8)방법을 통해 정제를 진행하여 고체상 L-arene을 수득하였다 (7.7 g 수득물 : 69%).

[0116] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃); δ = 5.95-5.75 (d, *J* = 53.6 Hz, 1H, CF₂CFH), 5.16-5.07 (s, 2H, Ar-CH₂O).

[0117] [반응식3]



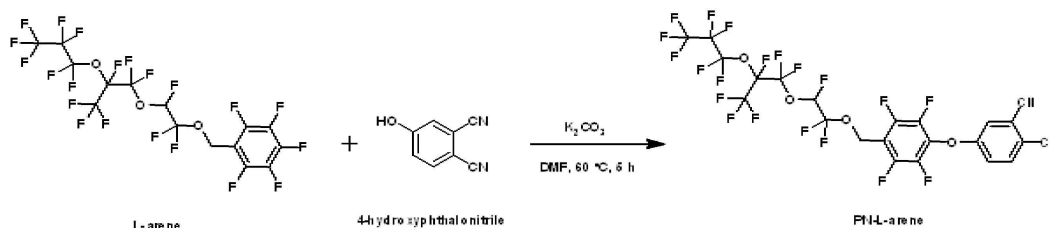
[0118]

[0120] [실시예4] 불소화알킬 에테르 사슬을 가지는 불소화 방향족 작용기(L-arene)가 도입된 프탈로니트릴 (PN-L-arene) 합성(반응식4)

[0121] 500 cm³ 둥근 플라스크에 1,2,3,4,5-pentafluoro-6-((1,1,2-trifluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-(perfluoropropoxy)propoxy)ethoxy)methyl)benzene (L-arene) (23.4 g, 37.1 mmol), 4-hydroxyphthalonitrile (7.0 g, 48.2 mmol), K₂CO₃ (25.6 g, 185.3 mmol) 및 dimethylformamide (DMF, 115 cm³)를 투입하여 반응 용액을 제조하였다. 상기 반응 용액을 60 °C에서 5 시간 동안 교반하고, 상온으로 냉각하였다. 반응물을 Et₂O (115 cm³)로 희석한 후, 물과 포화 염화 나트륨 수용액으로 세척하여 유기 용액을 형성하였다. 상기 유기용액을 무수 MgSO₄을 사용하여 건조하였다. 감압 조건에서 농축하여 얻은 용액을 컬럼 크로마토그래피 (실리카겔, EtOAc(Ethyl acetate): hexane = 1:2) 방법을 통해 정제를 진행하여 고체상 L-arene-phthalonitrile (PN-L-arene)을 수득하였다 (3.3 g 수득물 : 12%).

[0122] ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆); δ = 8.20-8.10 (s, 1H, Ar-*H*), 7.97-7.89 (s, 1H, Ar-*H*), 7.80-7.71 (s, 1H, Ar-*H*), 6.86-6.64 (d, 1H, *J* = 52.4 Hz, CF₂CFH), 5.39-5.26 (s, 2H, Ar-CH₂O).

[0123] [반응식4]



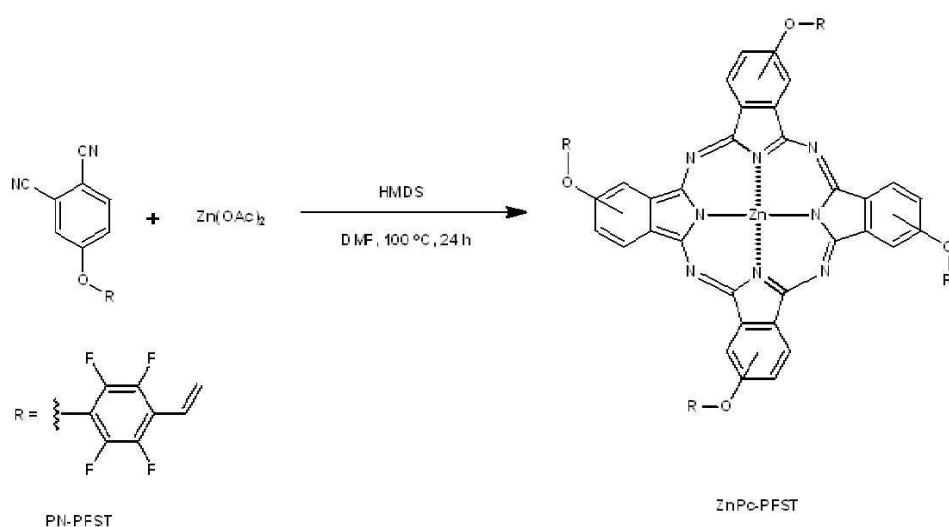
[0124]

[0126] [실시예5] PFST가 도입된 아연 프탈로시아닌 (ZnPc-PFST) 합성(반응식5)

[0127] 50 cm³ 둥근 플라스크에 PN-PFST (0.5 g, 1.57 mmol), zinc acetate (0.3 g, 0.39 mmol), hexamethyldisilazane (HMDS, 0.5 g, 3.14 mmol), N,N-dimethylformamide (DMF, 1 cm³)을 투입하여 반응 용액을 제조하였다. 상기 반응 용액을 100 °C에서 24 시간 동안 교반하고, 상온으로 냉각 후 생성물을 형성하였다. 상기 생성물을 감압 조건에서 농축하였다. 얻은 고체를 물과 메탄올로 세척하고 잔류 고체를 컬럼 크로마토그래피 (실리카겔, EtOAc(Ethyl acetate): hexane = 1:2) 방법을 통해 정제하여 고체상 ZnPc-PFST를 수득하였다 (0.2 g, 수득률 : 38%).

[0128] ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆); δ = 8.69-8.15 (m, 8H, Ar-*H*), 7.91-7.70 (td, 4H, *J* = 19.3, 8.2 Hz, Ar-*H*), 7.02-6.83 (m, 4H, vinyl *CH*), 6.38-6.23 (m, 4H, vinyl *CH*₂), 6.01-5.85 (t, 4H, vinyl *CH*₂). UV-Vis (THF): λ_{max} (nm) (log ε 670. IR [(KBR): ν_{max}, (cm⁻¹)] 3076-2923 (C-H), 1660 (C=C), 1608 (C-C), 1521-1445 (C-H), 1332 (C-C), 1284 (C-N), 1060 (C-N), 634 (C-C).

[0129] [반응식5]



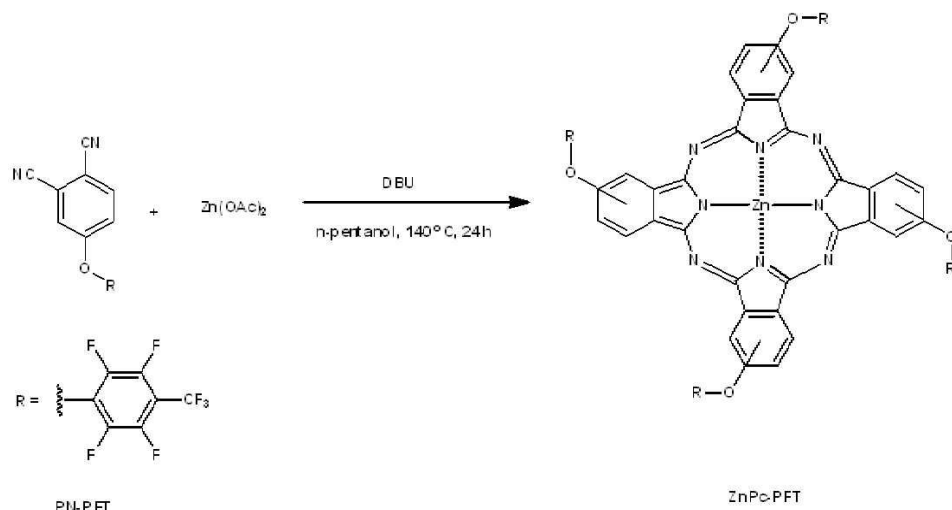
[0130]

[실시예6] PFT가 도입된 아연 프탈로시아닌 (ZnPc-PFT) 합성(반응식6)

[0133] 100 cm³ 둥근 플라스크에 PN-PFT (2.0 g, 5.55 mmol), zinc acetate (0.3 g, 1.39 mmol), 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU, 0.4 g, 2.72 mmol), n-pentanol (20 cm³)을 첨가하여 반응 용액을 제조하였다. 상기 반응 용액에 140 °C에서 24 시간 동안 환류 가열공정 (reflux)을 진행하였다. 반응물을 상온으로 냉각 후 감압 조건에서 농축하여 얻은 고체를 컬럼 크로마토그래피 (실리카겔, EtOAc(Ethyl acetate): hexane = 1:2)방법을 통해 정제를 진행하여 고체상 ZnPc-PFT를 수득하였다 (0.2 g, 수득률 : 20%).

[0134] ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆); δ = 8.77-8.37 (ddd, 8H, *J* = 46.3, 37.2, 17.6 Hz, Ar-*H*), 8.01-7.81 (m, 4H, Ar-*H*). UV-Vis (THF): λ_{max} (nm) (log ε 670. IR [(KBR): ν_{max}, (cm⁻¹)] 3076-2923 (C-H), 1660 (C=C), 1608 (C-C), 1521-1445 (C-H), 1332 (C-C), 1284 (C-N), 1213 (C-F₃), 1060 (C-N), 634 (C-C).

[0135] [반응식6]



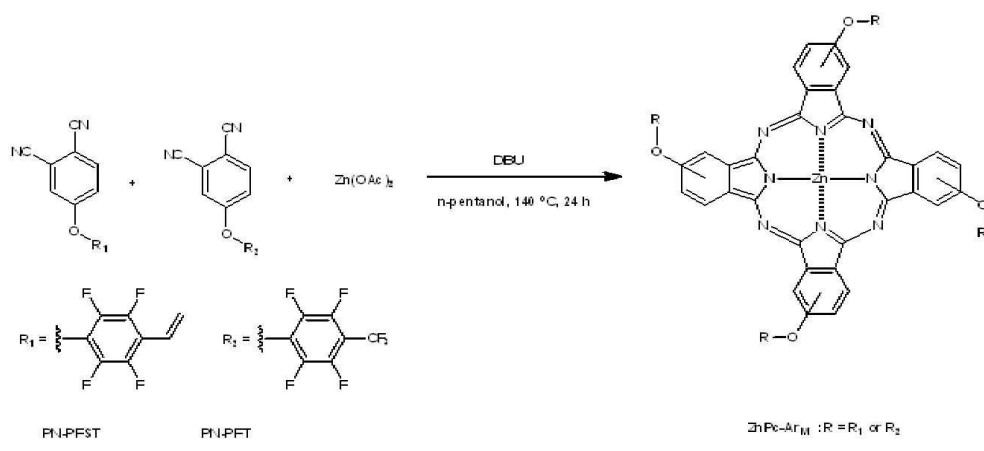
[0136]

[실시예7] 비닐기를 갖는 불소화 방향족 작용기(PFST) 및 불소화 알킬기를 갖는 불소화 방향족 작용기(PFT)가 확률적으로 도입된 아연 프탈로시아닌 (ZnPc-Ar_M) 합성(반응식7)

[0139] 100 cm³ 둥근 플라스크에 PN-PFST (0.6 g, 1.89 mmol), PN-PFT (0.7 g, 1.89 mmol), zinc acetate (0.2 g, 0.95 mmol), 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU, 0.06 g, 0.10 mmol), n-pentanol (25 cm³)을 첨가하여 반응 용액을 제조하였다. 상기 반응 용액에 140 °C에서 24 시간 동안 환류 가열공정을 진행하였다. 반응물을 상온으로 냉각 후 감압 조건에서 농축하여 얻은 고체를 컬럼 크로마토그래피 (실리카겔, EtOAc(Ethyl acetate): hexane = 1:2)방법을 통해 정제를 진행하여 고체인 ZnPc-Ar_M를 수득하였다 (0.4 g, 수득률 : 32%).

[0140] ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆): δ = 8.67-8.13 (dd, 8H, *J* = 67.9, 33.2 Hz, Ar-*H*), 7.95-7.54 (m, 4H, Ar-*H*), 7.02-6.87 (m, 2H, vinyl *CH*), 6.37-6.24 (m, 2H, vinyl *CH*₂), 5.99-5.88 (d, 2H, *J* = 10.3 Hz, vinyl *CH*₂). UV-Vis (THF): λ_{max} (nm) (log ε 670. IR [(KBr): ν_{max}, (cm⁻¹)] 3076-2923 (C-H), 1660 (C=C), 1608 (C-C), 1521-1445 (C-H), 1332 (C-C), 1284 (C-N), 1213 (C-F₃), 1060 (C-N), 634 (C-C).

[0141] [반응식7]



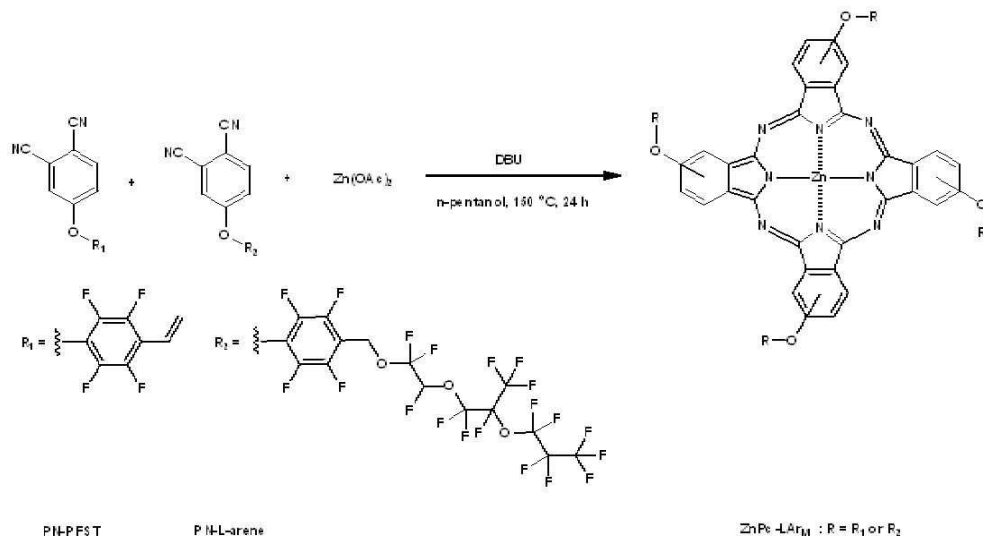
[0142]

[실시예8] 비닐기를 갖는 불소화 방향족 작용기(PFST) 및 불소화알킬 에테르 사슬을 가지는 불소화 방향족 작용기(L-arene)가 확률적으로 도입된 아연 프탈로시아닌 (ZnPc-LAr_M)의 합성(반응식8)

[0145] 100 cm³ 둥근 플라스크에 PN-PFST (0.2 g, 0.57 mmol), PN-L-arene (0.4 g, 0.57 mmol), zinc acetate (0.05 g, 0.28 mmol), 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU, 0.02 g, 0.11 mmol), n-pentanol (20 cm³)을 투입하여 반응 용액을 제조하였다. 상기 반응 용액에 150 °C에서 24 시간 동안 환류 가열공정 (reflux)를 진행하였다. 반응물을 상온으로 냉각 후 감압 조건에서 농축하여 얻은 고체를 컬럼 크로마토그래피 (실리카겔, EtOAc(Ethyl acetate): hexane = 1:2)방법을 통해 정제하여 고체인 ZnPc-LAr_M를 수득하였다 (0.23 g, 수득률 : 18%).

[0146] ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆); δ = 8.75-8.29 (d, 8H, *J* = 28.4 Hz, Ar-*H*), 7.92-7.73 (s, 4H, Ar-*H*), 6.98-6.77 (d, 4H, *J* = 50.9 Hz, vinyl *CH*, CF₂CFH), 6.36-6.21 (s, 2H, vinyl *CH*₂), 5.97-5.85 (s, 2H, vinyl *CH*₂), 5.61-5.43 (s, 4H, Ar-*CH*₂O). UV-Vis (THF): λ_{max} (nm) (log ε 670. IR [(KBR): ν_{max}, (cm⁻¹)] 1654 (C=C), 1614 (C-C), 1525-1448 (C-H), 1336 (C-C), 1247 (C-N), 1200-1100 (C-F₂), 1052 (C-N), 880 (C-N).

[0147] [반응식8]



[0148]

[실시예9] 레지스트 조성물의 코팅성 평가

[0151] 1) ZnPc-PFST를 포함하는 레지스트 조성물의 코팅성 평가

[0152] n-Butyl acetate (nBA)와 methyl isobutyl ketone (MIBK) 1:2 혼합 용제에 실시예5에서 합성한 ZnPc-PFST를 용해시켜 3 wt/vol% 용액을 제조하였다. 이 용액을 실리콘 기판 위에 3000 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 대략 100 nm)을 형성하였다.

[0153] 2) ZnPc-PFT를 포함하는 레지스트 조성물의 코팅성 평가

[0154] n-Butyl acetate (nBA)와 methyl isobutyl ketone (MIBK) 1:2 혼합 용제에 실시예6에서 합성한 ZnPc-PFT를 용해시켜 3 wt/vol% 용액을 제조하였다. 이 용액을 실리콘 기판 위에 3000 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 대략 100 nm)을 형성하였다.

[0155] 3) ZnPc-Ar_M를 포함하는 레지스트 조성물의 코팅성 평가

[0156] n-Butyl acetate (nBA)와 methyl isobutyl ketone (MIBK) 1:2 혼합 용제에 실시예7에서 합성한 ZnPc-Ar_M을 용해시켜 3 wt/vol% 용액을 제조하였다. 이 용액을 실리콘 기판 위에 3000 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 대략 100 nm)을 형성하였다.

[0157] 4) ZnPc-LAr_M를 포함하는 레지스트 조성물의 코팅성 평가

[0158] 1,3-Bis(trifluoromethyl)benzene (BTMB) 용제에 실시예8에서 합성한 ZnPc-LAr_M을 용해시켜 3 wt/vol% 용액을

제조하였다. 이 용액을 실리콘 기판 위에 3000 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 대략 100 nm)을 형성하였다.

[0160] 도 1은 실시예9에 따라 형성된 ZnPc-PFT 레지스트 박막의 광학 현미경 이미지이다.

[0161] 도 1을 참조하면, 단일 종류의 불소화 방향족 작용기가 도입된 ZnPc-PFT의 경우, 금속 프탈로시아닌 화합물들 사이의 응집성으로 인해 불균일한 레지스트 박막이 형성됨을 확인할 수 있다. 이와 달리, 단일 종류의 불소화 방향족 작용기가 도입된 ZnPc-PFST, 및 서로 다른 이종의 불소화 방향족 작용기들이 도입된 ZnPc-Ar_M 및 ZnPc-LAr_M의 경우, 대략 100nm 두께의 균일한 레지스트 박막이 형성되었다.

[0163] [실시예10] 레지스트 조성물의 용해 안정성 평가

[0164] 1) ZnPc-PFST을 포함하는 레지스트 조성물의 안정성 평가

[0165] n-Butyl acetate (nBA)와 methyl isobutyl ketone (MIBK) 1:2 혼합 용제에 실시예5에서 합성한 ZnPc-PFST를 용해시켜 3 wt/vol% 용액을 제조하였다. 시간 경과에 따라 상기 용액 내에 응집 현상이 발생하는지 관찰하였다.

[0166] 2) ZnPc-Ar_M을 포함하는 레지스트 조성물의 안정성 평가

[0167] n-Butyl acetate (nBA)와 methyl isobutyl ketone (MIBK) 1:2 혼합 용제에 실시예7에서 합성한 ZnPc-Ar_M을 용해시켜 3 wt/vol% 용액을 제조하였다. 시간 경과에 따라 상기 용액 내에 응집 현상이 발생하는지 관찰하였다.

[0168] 3) ZnPc-LAr_M을 포함하는 레지스트 조성물의 안정성 평가

[0169] 1,3-Bis(trifluoromethyl)benzene (BTMB) 용제에 실시예8에서 합성한 ZnPc-LAr_M을 용해시켜 3 wt/vol% 용액을 제조하였다. 시간 경과에 따라 상기 용액 내에 응집 현상이 발생하는지 관찰하였다.

[0171] 도 2는 실시예10에 따라 형성된 레지스트 용액의 용해 안정성을 평가한 결과를 나타내는 도면이다.

[0172] 도 2를 참조하면, 단일 종류의 불소화 방향족 작용기가 도입된 ZnPc-PFST의 경우, 5일 경과시 용액 내에 응집 현상이 나타남을 확인할 수 있다. 이와 달리, 서로 다른 이종의 불소화 방향족 작용기들이 도입된 ZnPc-Ar_M의 경우, 5일 경과 후에도 안정된 용액 상태가 유지됨을 확인할 수 있다. 더하여, 서로 다른 이종의 불소화 방향족 작용기들이 도입된 ZnPc-Ar_M 및 ZnPc-LAr_M의 경우, 2달 경과시까지도 용액 내 응집 현상 없이 안정적인 용액 상태가 유지됨을 확인할 수 있다.

[0174] [실시예11] ZnPc-PFST 박막에 대한 전자선 리소그래피 평가

[0175] n-Butyl acetate (nBA)와 methyl isobutyl ketone (MIBK) 1:2 혼합 용제에 실시예5에서 합성한 ZnPc-PFST를 용해시켜 3 wt/vol% 용액을 제조하였다. 이 용액을 실리콘 기판 위에 3000 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 대략 100 nm)을 형성하였다. 상기 레지스트 박막 상에 80 keV 가속전압 하에서 $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 $2,000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사한 후, benzotrifluoride (BTF)와 toluene의 2:1 혼합용액을 이용하여 90 초간 현상 과정을 진행하여 100 nm 크기의 네거티브형 패턴을 형성하였다.

[0177] [실시예12] ZnPc-Ar_M 박막에 대한 전자선 리소그래피 평가

[0178] n-Butyl acetate (nBA)와 methyl isobutyl ketone (MIBK) 1:2 혼합 용제에 실시예7에서 합성한 ZnPc-Ar_M를 용해시켜 3 wt/vol% 용액을 제조하였다. 이 용액을 실리콘 기판 위에 3000 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 대략 100 nm)을 형성하였다. 상기 레지스트 박막 상에 80

keV 가속전압 하에서 $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 $2,000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사한 후 isopropanol (iPrOH)을 이용하여 15 초간 현상 과정을 진행하여 70 nm 내지 100 nm 크기의 네거티브형 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0180] [실시예13] ZnPc-LAr_M 박막에 대한 전자선 리소그래피 평가

[0181] 1,3-Bis(trifluoromethyl)benzene (BTMB) 용제에 실시예8에서 합성한 ZnPc-LAr_M을 용해시켜 3 wt/vol% 용액을 제조하였다. 이 용액을 실리콘 기판 위에 3000 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 100 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 대략 100 nm)을 형성하였다. 상기 레지스트 박막 상에 80 keV 가속전압 하에서 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 $1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사한 후 benzotrifluoride (BTF) 용액을 이용하여 10 초간 현상 과정을 진행하여 90 nm 내지 100 nm 크기의 네거티브형 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0183] 도 3은 실시예11 내지 실시예13에 따른 전자선 리소그래피의 현상 공정 후 레지스트 박막의 광학 현미경 이미지들이다.

[0184] 도 3을 참조하면, 단일 종류의 불소화 방향족 작용기가 도입된 ZnPc-PFST의 경우, 전자선 리소그래피의 현상 공정 후 레지스트 박막 상에 입자 형상을 갖는 오염물이 잔존함을 확인할 수 있다. 이와 달리, 서로 다른 이중의 불소화 방향족 작용기들이 도입된 ZnPc-Ar_M 및 ZnPc-LAr_M의 경우, 전자선 리소그래피의 현상 공정 후 레지스트 박막 상에 잔여 입자들(오염물)이 잔존하지 않고 상기 레지스트 박막의 표면이 깨끗하게 유지됨을 확인할 수 있다.

[0186] 도 4는 실시예11 내지 실시예13에 따른 전자선 리소그래피 공정에 의해 형성된 네거티브형 레지스트 패턴의 주사전자현미경 이미지들이다.

[0187] 도 4를 참조하면, 단일 종류의 불소화 방향족 작용기가 도입된 ZnPc-PFST의 경우, 레지스트 패턴의 거칠기(LER, Line Edge Roughness)가 증가됨을 확인할 수 있다. 이와 달리, 서로 다른 이중의 불소화 방향족 작용기들이 도입된 ZnPc-Ar_M 및 ZnPc-LAr_M의 경우, 양호한 거칠기(LER)를 갖는 100 nm 크기의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성됨을 확인할 수 있다.

[0189] [실시예14] ZnPc-Ar_M 박막에 대한 극자외선 리소그래피 평가(용해도 변화 평가)

[0190] n-Butyl acetate (nBA)와 methyl isobutyl ketone (MIBK) 1:2 혼합 용제에 실시예7에서 합성한 ZnPc-Ar_M을 용해시켜 3wt/vol%의 용액을 제조하였다. 이 용액을 실리콘 기판위에 3000 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 대략 100 nm)을 형성하였다. 상기 레지스트 박막 상에 포항 방사광가속기에서 추출한 극자외선을 $3 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 내지 $60 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 범위의 노광량 조건으로 조사한 후 isopropanol (iPrOH)을 이용하여 12 초간 현상 과정을 실시하였다. 그 결과, 원형의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성되었다. 노광량에 따라 상기 레지스트 패턴의 두께(즉, 상기 현상 과정 후 잔존하는 레지스트 패턴의 두께)를 측정하여, 상기 레지스트 박막의 용해도 변화를 평가하였다. 상기 레지스트 패턴의 두께는 K1a-Tencor사에서 제조한 Alpha-step ®D-300 stylus profiler를 통해 측정되었다.

[0192] [실시예15] ZnPc-LAr_M 박막에 대한 극자외선 리소그래피 평가(용해도 변화 평가)

[0193] 1,3-Bis(trifluoromethyl)benzene (BTMB) 용제에 실시예8에서 합성한 ZnPc-LAr_M을 용해시켜 3wt/vol%의 용액을 제조하였다. 이 용액을 실리콘 기판 위에 3000 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 100 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 대략 100 nm)을 형성하였다. 상기 레지스트 박막 상에 포항방사광가속기에서 추출한 극자외선을 $3 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 내지 $60 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 범위의 노광량 조건으로 조사한 후 isopropanol (iPrOH)을 이용하여 10 초간 현상 과정을 실시하였다. 그 결과, 원형의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성되었다. 노광량에 따라 상기

레지스트 패턴의 두께(즉, 상기 현상 과정 후 잔존하는 레지스트 패턴의 두께)를 측정하여, 상기 레지스트 박막의 용해도 변화를 평가하였다. 상기 레지스트 패턴의 두께는 Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step ®D-300 stylus profiler를 통해 측정되었다.

[0195] 도 5는 실시예14 및 실시예15에 따른 극자외선 리소그래피 공정에 의해 형성된 네거티브형 레지스트 패턴의 광학 현미경 이미지들이고, 도 6은 실시예14 및 실시예15에 따른 극자외선 리소그래피 공정에 대한 레지스트 박막의 용해도를 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

[0196] 도 5를 참조하면, 서로 다른 이종의 불소화 방향족 작용기들이 도입된 ZnPc-Ar_M 및 ZnPc-LAr_M의 경우, 레지스트 박막 상에 극자외선 리소그래피 공정을 수행함으로써, 원형을 갖는 네거티브형 레지스트 패턴들이 형성됨을 확인할 수 있다.

[0197] 도 6을 참조하면, ZnPc-Ar_M의 경우, 레지스트 박막 상에 15 mJ/cm^2 의 극자외선이 조사될 때 레지스트 패턴의 두께가 상기 레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. ZnPc-LAr_M의 경우, 레지스트 박막 상에 8 mJ/cm^2 의 극자외선이 조사될 때 레지스트 패턴의 두께가 상기 레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다.

[0199] [실시예16] ZnPc-LAr_M 박막에 대한 극자외선 리소그래피 평가(레지스트 패턴 형성)

[0200] 1,3-Bis(trifluoromethyl)benzene (BTMB) 용제에 실시예8에서 합성한 ZnPc-LAr_M을 용해시켜 0.8 wt/vol%의 용액을 제조하였다. 이 용액을 실리콘 기판 위에 5000 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 100 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 대략 17 nm)을 형성하였다. 이 후 Lawrence Berkeley National Laboratory가 보유하고 있는 MET5 노광기를 이용하여 60 mJ/cm^2 내지 140 mJ/cm^2 범위의 노광량 조건으로 극자외선 노광을 실시한 후 benzotrifluoride(BTF) 용액을 이용하여 10 초간 현상 과정을 진행하였다. 그 결과, 네거티브형 레지스트 패턴이 형성되었다.

[0202] 도 7은 실시예16에 따른 극자외선 리소그래피 공정에 의해 형성된 네거티브형 레지스트 패턴의 주사전자현미경 이미지이다.

[0203] 도 7을 참조하면, 서로 다른 이종의 불소화 방향족 작용기들이 도입된 ZnPc-LAr_M을 약 17nm 두께의 레지스트 박막으로 형성하고, 상기 레지스트 박막 상에 극자외선 리소그래피 공정을 수행한 결과, 13.3 nm 및 26 nm의 선폭을 갖는 네거티브형 레지스트 패턴이 형성되었다.

[0205] **본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 조성물을 이용한 반도체 소자의 제조방법이 설명된다.**

[0206] 도 8 내지 도 12는 본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 조성물을 이용한 반도체 소자의 제조방법을 나타내는 단면도들이다.

[0207] 도 8을 참조하면, 기판(100) 상에 식각 대상막(110)이 형성될 수 있고, 상기 식각 대상막(110) 상에 포토레지스트막(120)이 형성될 수 있다. 상기 기판(100)은 반도체 기판일 수 있고, 일 예로, 실리콘 기판, 저머늄 기판 또는 실리콘/저머늄 기판일 수 있다. 상기 식각 대상막(110)은 반도체 물질, 도전 물질, 및 절연 물질 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 상기 식각 대상막(110)은 단일막으로 형성되거나, 상기 기판(100) 상에 적층된 복수의 막들을 포함할 수 있다.

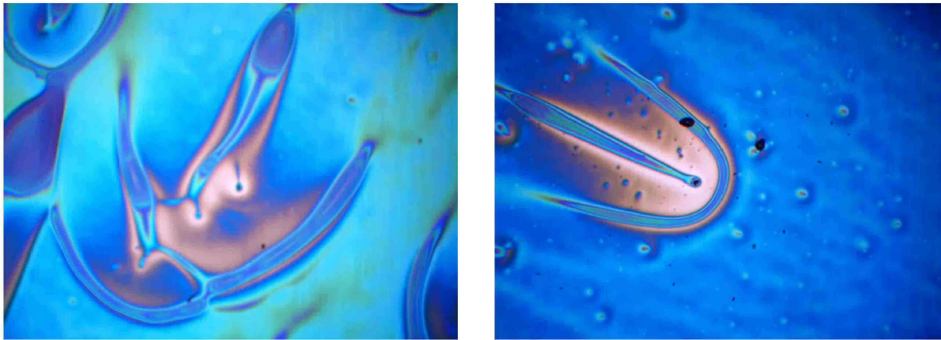
[0208] 상기 포토레지스트막(120)은 본 발명의 실시예들에 따른 상기 레지스트 조성물을 포함할 수 있다. 상기 레지스트 조성물은 화학식1로 표시되는 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물 및 상기 용매를 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)을 형성하는 것은, 일 예로, 스핀 코팅 방법을 이용하여 상기 레지스트 조성물을 상기 식각 대상막(110) 상에 도포하는 것을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)을 형성하는 것은, 상기

도포된 레지스트 조성물 상에 열처리 공정(일 예로, 소프트 베이킹 공정)을 수행하는 것을 더 포함할 수 있다.

- [0209] 도 9를 참조하면, 노광 공정이 상기 포토레지스트막(120) 상에 수행될 수 있다. 상기 노광 공정은 상기 포토레지스트막(120) 상에 광(140)을 조사하는 것을 포함할 수 있다. 상기 광(140)은 극자외선 또는 전자선 일 수 있다. 일 예로, 상기 노광 공정은 상기 포토레지스트막(120) 위에 포토 마스크(130)를 정렬시키는 것, 및 상기 포토 마스크(130)를 통해 상기 포토레지스트막(120) 상으로 상기 광(140, 일 예로, 극자외선)을 조사하는 것을 포함할 수 있다. 다른 예로, 상기 노광 공정은 전자선 리소그래피 장치를 이용하여 상기 광(140, 일 예로, 전자선)을 상기 포토레지스트막(120) 상으로 조사 및 스캐닝하는 것을 포함할 수 있다.
- [0210] 상기 포토레지스트막(120)은 상기 광(140)에 노출된 제1 부분(122), 및 상기 광(140)에 노출되지 않은 제2 부분(124)을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 광(140)은 상기 포토 마스크(130)의 개구부(132)를 통해 상기 제1 부분(122)으로 조사될 수 있고, 상기 포토 마스크(130)에 의해 차단되어 상기 제2 부분(124)으로 조사되지 않을 수 있다.
- [0211] 상기 레지스트 조성물은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 라디칼을 포함할 수 있다. 화학식1로 표시되는 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물 내 방향족 작용기(화학식2)는 극자외선 또는 전자선의 조사에 의해 라디칼(일 예로, 탄소 라디칼)을 형성할 수 있고, 이에 따라, 화학식1로 표시되는 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물들 사이의 가교결합이 이루어질 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 화학식1로 표시되는 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물들이 가교 결합되어 형성된 거대 분자 구조를 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)은 화학식1로 표시되는 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물의 단분자 구조를 포함할 수 있다. 상기 노광 공정에 의해, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122) 및 상기 제2 부분(124)은 서로 다른 화학 구조를 가질 수 있다.
- [0212] 도 10을 참조하면, 상기 노광 공정 후, 상기 포토 마스크(130)는 제거될 수 있다. 상기 노광된 포토레지스트막(120) 상에 현상 공정이 수행될 수 있다. 상기 현상 공정을 수행하는 것은, 현상액을 이용하여 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)을 제거하는 것을 포함할 수 있다. 상기 현상액은 benzotrifluoride (BTF), toluene, isopropanol (iPrOH) 등과 같은 유기 용매 또는 불소 함유 용매를 포함할 수 있다. 상기 불소 함유 용매는 일 예로, 1,3-bis(trifluoromethyl)benzene (BTMB), Benzotrifluoride, 1,1,1,2,3,3-hexafluoro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxy)pentane (Novec 7600), 3-Ethoxy-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-2-(trifluoromethyl)-hexane (Novec 7500) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 현상 공정에 의해, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)이 선택적으로 제거될 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 포토레지스트 패턴으로 지칭될 수 있고, 상기 포토레지스트 패턴(122)은 네거티브형(negative tone) 패턴일 수 있다.
- [0213] 도 11을 참조하면, 상기 포토레지스트 패턴(122)을 식각 마스크로 이용하여 상기 식각 대상막(110)이 식각될 수 있다. 상기 식각 대상막(110)을 식각하는 것은 일 예로, 습식 또는 건식 식각 공정을 수행하는 것을 포함할 수 있다. 상기 식각 대상막(110)이 식각되어 하부 패턴(110P)이 형성될 수 있다. 상기 하부 패턴(110P)은 반도체 소자 내 반도체 패턴, 도전 패턴, 또는 절연 패턴일 수 있다.
- [0214] 도 12를 참조하면, 상기 하부 패턴(110P)이 형성된 후, 상기 포토레지스트 패턴(122)은 제거될 수 있다. 상기 포토레지스트 패턴(122)은 일 예로, 에칭 및/또는 스트립 공정에 의해 제거될 수 있다.
- [0215] 본 발명의 실시예들에 따르면, 상기 레지스트 조성물은 화학식1로 표시되는 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물을 포함할 수 있다. 상기 레지스트 조성물을 이용하여 형성되는 상기 포토레지스트막(120) 상에 극자외선 또는 전자선이 조사되는 경우, 화학식1로 표시되는 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물들 사이의 가교결합이 이루어질 수 있고, 이에 따라, 상기 포토레지스트막(120)은 전자선 또는 극자외선 리소그래피 공정에 대해 우수한 감도 및 해상도를 가질 수 있다. 또한, 상기 금속 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물에 함유된 금속으로 인해 상기 포토레지스트막(120)의 내식각성이 증가될 수 있다.
- [0216] 본 발명의 실시예들에 대한 이상의 설명은 본 발명의 설명을 위한 예시를 제공한다. 따라서 본 발명은 이상의 실시예들에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당해 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 상기 실시예들을 조합하여 실시하는 등 여러 가지 많은 수정 및 변경이 가능함은 명백하다.

도면

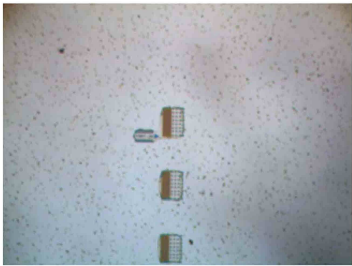
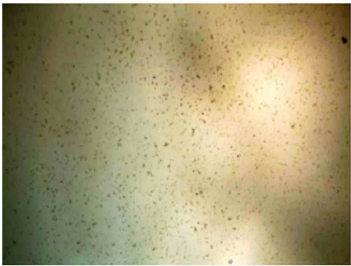
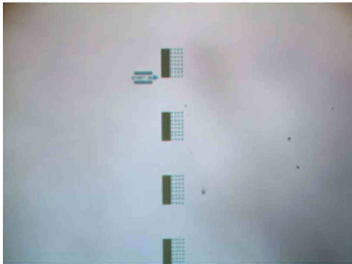
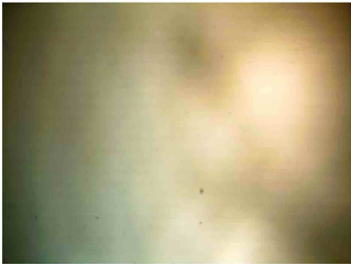
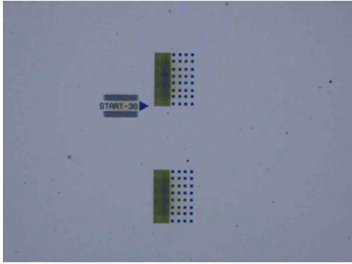
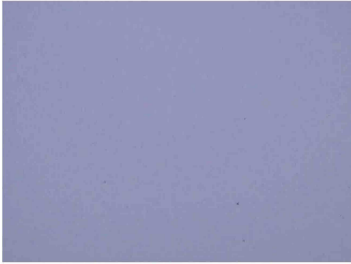
도면1



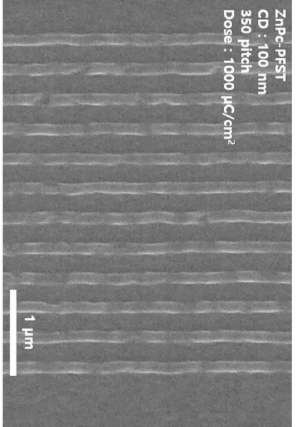
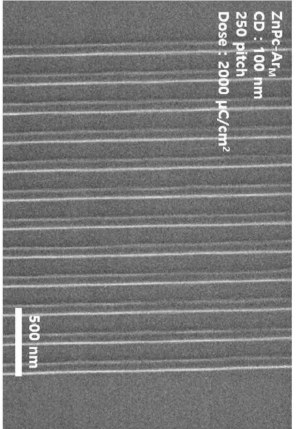
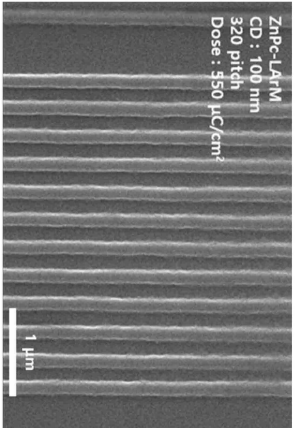
도면2

ZnPc-PFST	
ZnPc-Ar _M	
ZnPc-Ar _M (좌) ZnPc-LAr _M (우)	

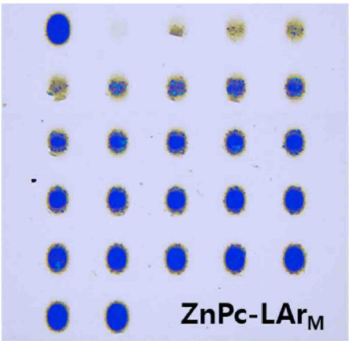
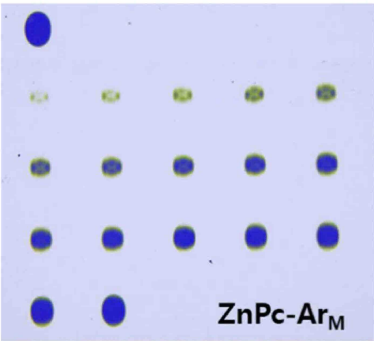
도면3

ZnPc-PFST	 
ZnPc-Ar _M	 
ZnPc-LAr _M	 

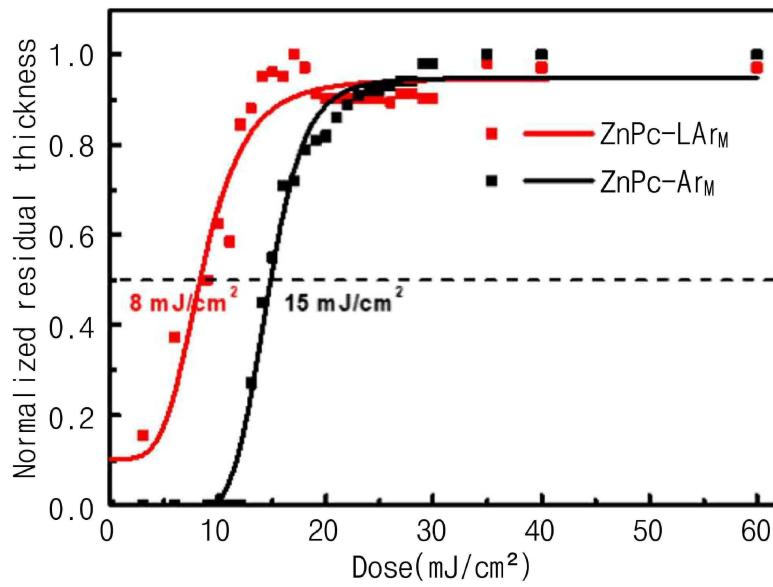
도면4

ZnPc-PFST CD : 100 nm 350 pitch Dose : 1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 	ZnPc-Ar_M CD : 100 nm 250 pitch Dose : 2000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 	ZnPc-LAr_M CD : 100 nm 320 pitch Dose : 350 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 
--	---	--

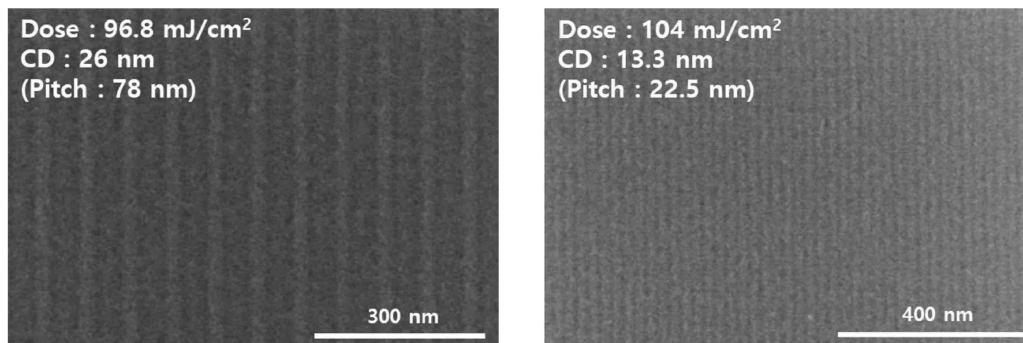
도면5



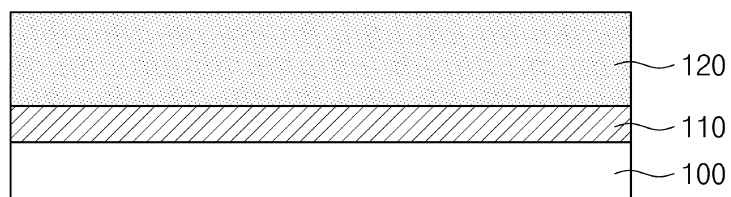
도면6



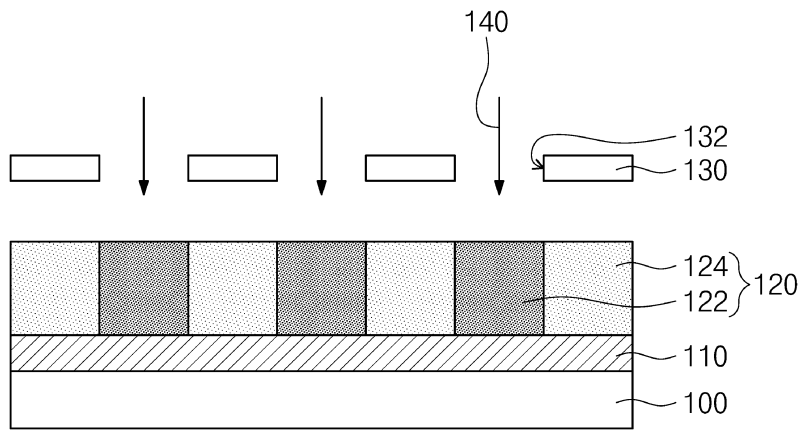
도면7



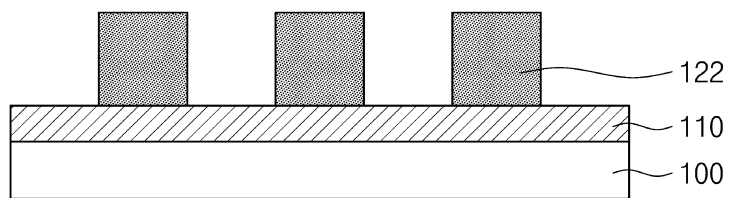
도면8



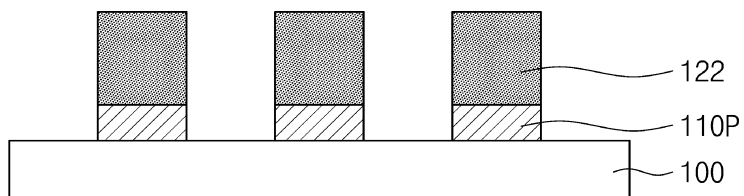
도면9



도면10



도면11



도면12

