



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월08일
(11) 등록번호 10-2262814
(24) 등록일자 2021년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0065976
(22) 출원일자 2014년05월30일
심사청구일자 2019년05월24일
(65) 공개번호 10-2014-0141518
(43) 공개일자 2014년12월10일
(30) 우선권주장
13/907,789 2013년05월31일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2012137729 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
(72) 발명자
윌리엄스 3세 윌리엄
미국 매사추세츠주 01532 입스위치 뉴마치 스트리트 14
류 공
미국 매사추세츠주 01545 슈르즈버리 크랜브룩 로드 10
슈 쉐-바이
미국 매사추세츠주 01772 사우스보로 데이비스 로드 7
(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김효석

(54) 발명의 명칭 **카바메이트 성분을 포함하는 포토레지스트**

(57) 요약

본 발명은 1) 카바메이트 그룹과 2) 에스테르 그룹을 포함하는 카바메이트 화합물을 포함하는 신규한 포토레지스트 조성물을 제공한다. 본 발명의 바람직한 포토레지스트는 산 불안정성 그룹을 갖는 수지; 산 발생체 화합물; 및 포토레지스트 코팅층의 미노광 영역으로부터 바람직하지 않은 광생성산(photogenerated-acid) 확산을 감소시키는 작용을 할 수 있는 카바메이트 화합물을 포함할 수 있다.

(56) 선행기술조사문헌

JP2012073606 A*

JP2011057663 A*

JP2011197067 A*

JP2012072062 A*

JP2012073279 A*

JP2013011905 A*

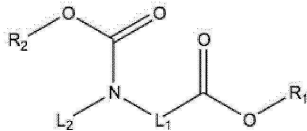
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 수지;
- (b) 산 발생제; 및
- (c) 하기 화학식 I의 구조를 갖는 카바메이트 화합물;을 포함하는,
포토레지스트 조성물:



I

상기 화학식 I에서,

R₁ 및 R₂는 각각 같거나 다른 비수소 치환체이되, 단, R₁은 페닐기를 포함하지 않고;

L₁은 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 링커 그룹이고;

L₂는, 임의로 치환된 (C₁-C₃₀)알킬, 임의로 치환된 (C₁-C₃₀)알콕시, 임의로 치환된 (C₁-C₃₀)알킬설퍼이드, 임의로 치환된 (C₁-C₃₀)알킬설피닐, 임의로 치환된 (C₁-C₃₀)알킬설포닐, 임의로 치환된 탄소지환족 기, 임의로 치환된 헤테로지환족 기 및 임의로 치환된 카보사이클릭 아릴기로 구성된 군에서 선택되는 비수소 치환체이고;

여기에서:

L₂ 및 R₂는 임의로 함께 결합하여 환 구조를 형성할 수 있고;

L₁ 및 L₂는 임의로 함께 결합하여 환 구조를 형성할 수 있고;

R₁ 및 L₁ 또는 R₁ 및 L₂는 임의로 함께 결합하여 환 구조를 형성할 수 있고;

R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 산 불안정성 잔기를 포함한다.

청구항 2

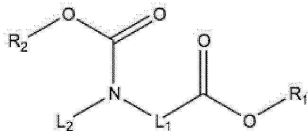
제1항에 있어서, R₁ 및 R₂ 양자가 모두 산 불안정성 잔기를 포함하는, 포토레지스트 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나가 3급 알킬 그룹을 포함하고/하거나, R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나가 아세탈 또는 케탈 그룹을 포함하는, 포토레지스트 조성물.

청구항 4

- (a) 수지;
- (b) 산 발생제; 및
- (c) 하기 화학식 I의 구조를 갖는 카바메이트 화합물;을 포함하는,
포토레지스트 조성물:



I

상기 화학식 I에서,

R₁ 및 R₂는 각각 같거나 다른 비수소 치환체이고;

L₁은 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 링커 그룹이고;

L₂는 수소 또는 비수소 치환체이고;

추가로 여기에서:

R₁ 및 R₂ 양자가 모두 산 불안정성 잔기를 포함하고;

L₂ 및 R₂가 서로 결합하여 환 구조를 형성하거나; L₁ 및 L₂가 서로 결합하여 환 구조를 형성하거나; 또는, R₁ 및 L₁ 또는 R₁ 및 L₂가 서로 결합하여 환 구조를 형성한다.

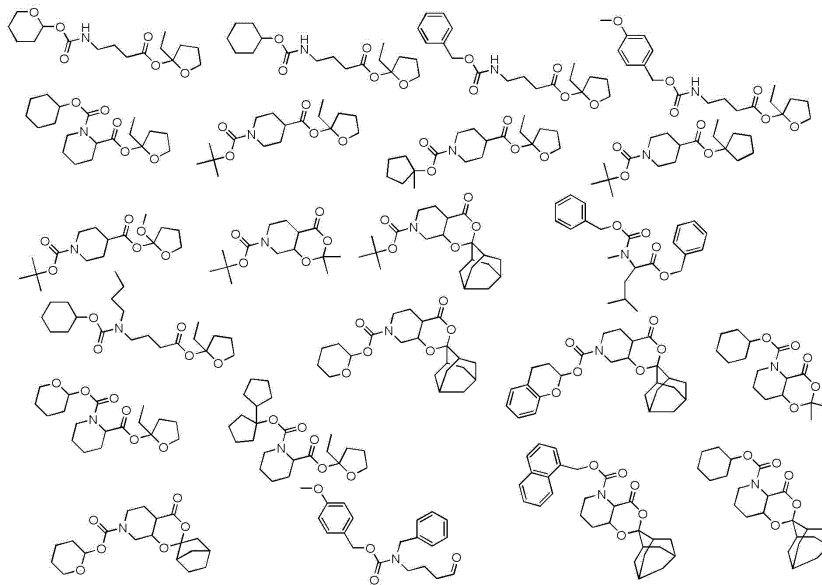
청구항 5

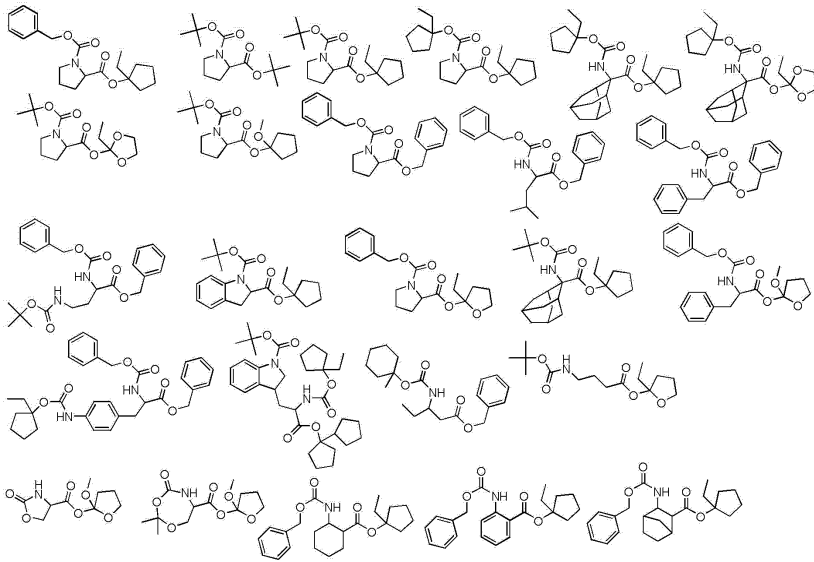
(a) 수지;

(b) 산 발생제; 및

(c) 하기로부터 선택되는 하나 이상의 카바메이트 화합물;을 포함하는,

포토레지스트 조성물:





청구항 6

(a) 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 포토레지스트 조성물의 코팅층을 기판 상에 적용하는 단계; 및
 (b) 상기 포토레지스트 코팅층을 패터화된 활성 조사선에 노광하고, 노광된 포토레지스트 층을 현상하여 릴리프 이미지를 제공하는 단계;를 포함하는,
 포토레지스트 릴리프 이미지의 형성방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 활성 조사선이 EUV 또는 전자빔 조사선인, 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 1) 카바메이트 그룹과 2) 에스테르 그룹을 포함하는 카바메이트 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 바람직한 포토레지스트는 산 불안정성 그룹을 갖는 수지; 산 발생제; 및 포토레지스트 코팅층의 미노광 영역으로부터 바람직하지 않은 광생성산(photogenerated-acid) 확산을 감소시키는 작용을 할 수 있는 카바메이트 화합물을 포함할 수 있다.

배경 기술

[0002] 포토레지스트는 이미지를 기판에 전달하는 감광성 필름이다. 포토레지스트는 네거티브 또는 포지티브 이미지를 형성한다. 기판에 포토레지스트를 코팅한 후, 코팅을 패터화된 포토마스크를 통해 자외선 같은 활성 에너지 광원에 노광하여 포토레지스트 코팅에 잠상을 형성한다. 포토마스크는 하부 기판에 전달되어야 하는 이미지를 갖는, 활성 조사선에 대해 투명한 영역과 불투명한 영역을 갖는다.

[0003] 기존의 포토레지스트는 현재의 수많은 상업적 적용에 충분한 해상도와 크기를 갖는 피처(feature)를 제공할 수

있다. 그러나, 다른 많은 적용에 있어서는 서브-쿼터-마이크론($< 0.25 \mu\text{m}$) 크기의 고해상도 이미지를 제공할 수 있는 새로운 포토레지스트가 필요하다.

[0004] 작용특성의 성능을 개선하기 위해 포토레지스트 조성물의 구성을 변경하려는 수많은 노력들이 시도되었다. 특히, 포토레지스트 조성물에서 사용하기 위한 다양한 베이스(base) 화합물들이 보고되고 있다[예를 들어, 미국 특허 제6,486,058호, 제6,607,870호 및 제7,379,548호, 일본 특허공고 JP 1103086 및 1231538 참조. 또한 U.S. 2011/0223535, US 2012/0077120 및 US 2012/0141938 참조].

[0005] 고해상도의 작은 피치를 생산하기 위해 193 nm 같은 단파장 이미지가 사용되기도 하였다. 또한, 극자외선(EUV) 및 e-빔 이미지화 기술이 사용되었다(미국 특허 제7,459,260호 참조). EUV는 전형적으로 1 nm 내지 40 nm의 단파장 조사선을 이용하며, 대개 13.5 nm 조사선이 사용된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] EUV 포토레지스트 현상은 EUV 리소그래피(EUVL) 기술 구현에 있어서 지속적인 과제이다. 낮은 선폭 조도(LWR) 및 웨이퍼 쓰루풋(throughput)을 제공하는 충분한 감도 등의 고해상도 미세 피치를 제공할 수 있는 물질의 개발이 필요하다.

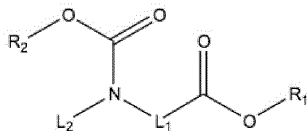
과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 수지, 산 발생제, 및 1) 카바메이트 그룹과 2) 에스테르 그룹을 포함하는 카바메이트 함유 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[0008] 바람직한 카바메이트 화합물은 포토레지스트 조성물 코팅층의 리소그래피 공정 동안 광산 확산 조절제로서 작용할 수 있다. 이러한 확산 조절은 아미드 화합물을 함유하지 않는 기타 비교할 만한 레지스트의 릴리프 이미지와 관련하여 아미드 화합물을 포함하는 레지스트의 현상된 릴리프 이미지의 향상된 해상도에 의해 적합하게 평가될 수 있다.

[0009] 바람직한 카바메이트 화합물은 산 불안정성인 에스테르 그룹 및/또는 카바메이트 그룹을 포함할 수 있다.

[0010] 바람직한 특정 측면에서, 카바메이트 화합물은 다음 화학식 I에 해당한다:



I

[0011] 상기 화학식 I에서,

[0012] R1 및 R2는 각각 같거나 다른 비수소 치환체이고;

[0013] L1은 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 링커 그룹이고;

[0014] L2는 수소 또는 비수소 치환체이고;

[0015] 여기에서:

[0016] L2 및 R2는 임의로 함께 결합하여 환 구조를 형성할 수 있고;

[0017] L1 및 L2는 임의로 함께 결합하여 환 구조를 형성할 수 있고;

[0018] R1 및 L1 또는 R1 및 L2는 임의로 함께 결합하여 환 구조를 형성할 수 있고;

[0019] R1 및 R2 중 적어도 하나는 산 불안정성 잔기를 포함한다.

[0020] 화학식 I에서, 바람직하게 R1 및 R2는 각각 별개의 산 불안정성 잔기를 포함한다. 예를 들어, R1과 및/또는 R2는 아세탈 또는 에스테르 산 불안정성 그룹을 포함할 수 있다. 에스테르 산 불안정성 그룹에 있어서, R1 및 R2는 적합하게 3급 알킬 그룹을 포함할 수 있다.

[0022] 본 원에서 R1 및/또는 R2가 산 불안정성 잔기를 포함할 수 있다는 것은 1) R1 및/또는 R2가 상기 화학식 I(또는 하기 화학식 IA, IB 및 IC 중 어느 하나)에 표시된 어떠한 다른 원자도 포함하지 않는 산 불안정성 그룹을 함유하는 경우, 예를 들어 R1 및/또는 R2가 t-부틸 에스테르를 함유하는 경우, 및 2) R1 및/또는 R2가 화학식 I(또는 하기 화학식 IA, IB 및 IC 중 어느 하나)에서 위에 기술된 바와 같이 -OC(=O)- 잔기와 결합한 잔기를 함유하여 산 불안정성 잔기를 형성하는 경우, 예컨대 R1 및/또는 R2가 t-부틸 또는 메틸아다만틸이고, 그리하여 화학식 I(또는 하기 화학식 IA, IB 및 IC 중 어느 하나)에서 위에 기술된 바와 같이 -OC(=O)- 잔기에 4차 탄소를 결합하여 산 불안정성 그룹을 형성하는 경우를 모두 포함한다.

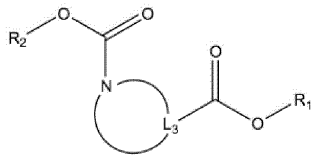
[0023] 바람직한 특정 측면에서, R1 및/또는 R2가 산 불안정성 그룹을 포함하면, R1 및/또는 R2는 화학식 I 또는 하기 화학식 IA, IB 및 IC 중 어느 하나에 기술된 바와 같이 -OC(=O)- 잔기와 산 불안정성 그룹을 형성하는 t-부틸 같은 잔기이다.

[0024] 특정 측면에서, 화학식 (I)에서, L1 및 L2는 비방향족(지환족) 환을 형성할 수 있다. 예를 들어, L1 및 L2는 함께 결합하여 표시된 질소를 환의 원자로서 포함하는 5원 또는 6원환을 형성할 수 있다.

[0025] 특정 측면에서, R2 및 L2는 비방향족(지환족) 환을 형성할 수 있다. 예를 들어, R2 및 L2는 함께 결합하여 표시된 산소를 환의 원자로서 포함하는 5원 또는 6원환을 형성할 수 있다.

[0026] 특정 측면에서, 언급된 바와 같이, 치환체는 함께 결합하여 환 구조를 형성할 수 있다. 바람직한 특정 측면에서, L1 및 L2는 함께 결합하여 환(예를 들어, 표시된 질소를 환의 원자로서 포함하는 지환족 5 또는 6원환)를 형성할 수 있고, 임의로 R1이 또한 그 환에 결합하여 바이사이클릭(bicyclic) 융합 환 구조를 형성할 수 있다.

[0027] 따라서, 특정 측면에서, 다음 화학식 IA의 카바메이트 화합물이 바람직하다:



IA

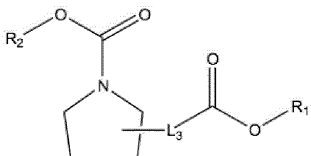
[0028] [0029] 상기 화학식 IA에서,

[0030] R1 및 R2는 화학식 I에 대하여 본 원에서 기술된 것과 같고:

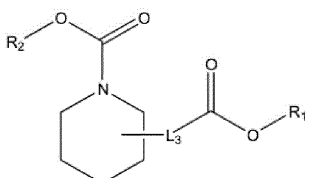
[0031] N과 L3 사이의 표시된 2개 반원형 선은 함께 임의로 치환된 단일환 또는 N과 5 내지 20개 원자를 갖는 다중환 구조를 나타내고, L3의 하나 이상의 원자는 환 원자이며;

[0032] L3는 1 내지 16, 보다 전형적으로 1 내지 8, 또는 1, 2, 3 또는 4개의 탄소 또는 헤테로원자(N, O 또는 S)를 함유한다. 특정 측면에서, L3는 탄소 원자만을 함유한다. 예를 들어, L3는 적합하게 CH, 또는 CHCH₂ 또는 CHCH₂CH₂일 수 있다.

[0033] 특정 측면에서, N과 L3가 5원 또는 6원환, 예컨대 다음 화학식 IB 및 IC의 화합물의 환 원자인 카바메이트 화합물이 바람직하다:



IB



IC

[0035]

- [0036] 상기 화학식 IB 및 IC에서, R1, R2 및 L3는 각각 화학식 IA에 대해 위에서 정의된 바와 같다.
- [0037] 포토레지스트에서 사용하기 위한 본 발명의 바람직한 카바메이트 화합물은 중합성 또는 비중합성일 수 있고, 비 중합성 카바메이트 화합물이 다양한 사용을 위해 바람직하다. 바람직한 카바메이트 화합물은 상대적으로 저분자량을 가질 수 있으며, 예를 들어 3000 이하, 더욱 바람직하게 ≤ 2500, ≤ 2000, ≤ 1500, ≤ 1000, ≤ 800 또는 더 더욱 바람직하게 ≤ 500의 분자량을 가질 수 있다.
- [0038] 본 발명의 포토레지스트는 포지티브 활성이거나 네거티브 활성일 수 있고, 바람직하게 포지티브 활성이다.
- [0039] 바람직한 측면에서, 본 발명의 포토레지스트는 193 nm 같은 단파장 이미지화 사용뿐만 아니라 EUV 또는 e-빔 이미지화에도 사용된다.
- [0040] 본 발명의 특히 바람직한 포토레지스트는 이머전 리소그래피 용도에서 사용될 수 있다.
- [0041] 또한, (서브-50 nm 또는 서브-20 nm 크기를 갖는 패턴화된 라인을 포함하는)본 발명의 포토레지스트 조성물의 릴리프 이미지를 형성하는 방법이 제공된다. 또한, 본 발명의 포토레지스트 조성물이 코팅된 마이크로전자 웨이퍼 같은 기판이 제공된다.

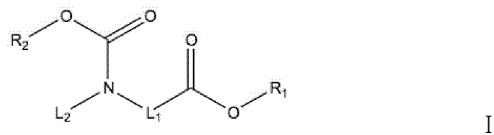
발명의 효과

- [0042] 본 발명자들은 포토레지스트 조성물, 예를 들어 화학적으로 증폭된 포토레지스트 조성물에 본 카바메이트 화합물을 사용하여 레지스트의 릴리프 이미지(예를 들어, 미세 라인)의 해상도를 상당히 증강할 수 있는 것을 발견하였다. 구체적으로, 본 발명자들은 본 원에 기술된 카바메이트 화합물이, 예를 들어 상이한 염기성 첨가제를 대신 함유하는 포토레지스트와 다른 점에서 동일한 비교가능한 포토레지스트와 관련하여 상당히 증강된 리소그래피 결과를 제공하는 것을 발견하였다. 본 원에 기술된 카바메이트 화합물을 사용하여 본 화합물을 함유하는 포토레지스트의 품질수명을 개선할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

카바메이트 화합물

- [0043] 상기한 바와 같이, 바람직한 특정 측면에서, 본 발명의 카바메이트 화합물은 다음 화학식 I에 해당한다:

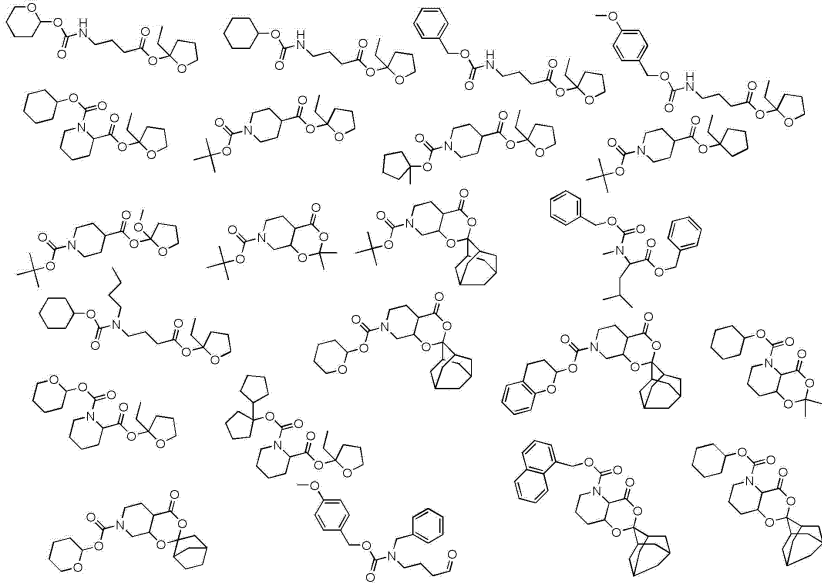


- [0044] 상기 화학식 I에서,
- [0045] R1 및 R2는 각각 같거나 다른 비수소 치환체이고;
- [0046] L1은 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 링커 그룹이고;
- [0047] L2는 수소 또는 비수소 치환체이고;
- [0048] 여기에서:
- [0049] L2 및 R2는 임의로 함께 결합하여 환 구조를 형성할 수 있고;
- [0050] L1 및 L2는 임의로 함께 결합하여 환 구조를 형성할 수 있고;
- [0051] R1 및 L1 또는 R1 및 L2는 임의로 함께 결합하여 환 구조를 형성할 수 있고;
- [0052] R1 및 R2 중 적어도 하나는 산 불안정성 잔기를 포함한다.
- [0053] 본 원에서 "환 구조"(화학식 I, IA, IB 및 IC에서 인용된 "환 구조"라는 용어를 포함)란 비제한적으로 단일환 그룹뿐만 아니라 융합, 스피로, 가교 또는 다른 방법으로 결합된 환 그룹의 비-, 트리- 또는 더 큰 구조를 포함할 수 있는 다중환 그룹을 포함한다.
- [0054] 본 원에서 지칭된, 산 불안정성 그룹 또는 잔기는 전형적으로 노광후 열 처리와 함께, 리소그래피 공정, 즉 활성 조사선, 예컨대 193 nm, EUV 조사선, e-빔 조사선, 또는 다른 조사선 공급원에 대한 노광 시 더 극성인 그룹(예를 들어, 에스테르 또는 -OH에서 유래된 것과 같은 -OH, 또는 -COO-)을 생성할 수 있는 에스테르 또는 아세

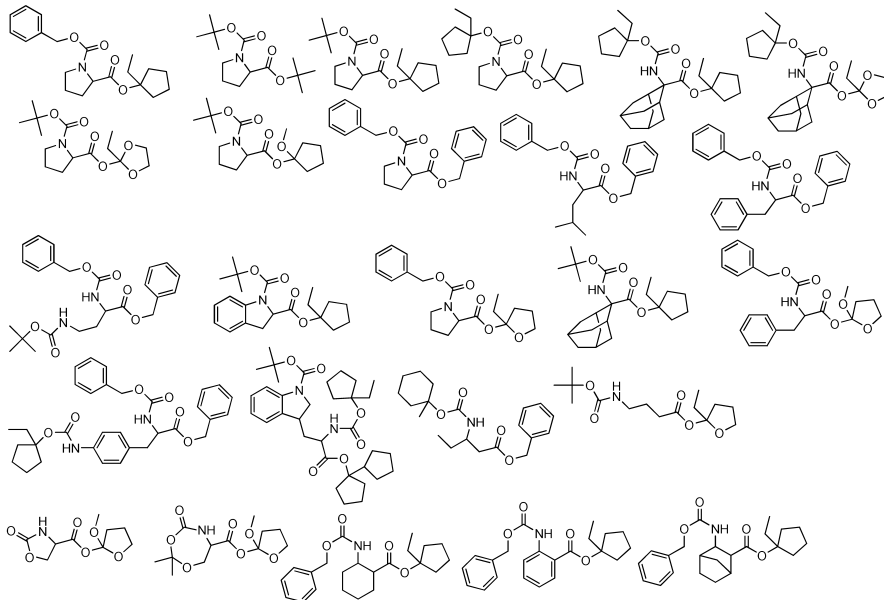
탈과 같은 것들이다.

- [0057] 상기한 화학식 I, IA, IB 및 IC에서, 적합한 R1 및 R2 잔기는 임의로 치환된 (C₁-C₃₀)알킬, 임의로 치환된 (C₁-C₃₀)헤테로알킬 (예컨대 (C₁-C₃₀)알콕시, (C₁-C₃₀)알킬설파이드, (C₁-C₃₀)알킬설피닐 또는 (C₁-C₃₀)알킬설포닐), 임의로 치환된 탄소지환족 (비방향족 환의 모든 환 원자는 탄소임), 임의로 치환된 헤테로지환족 (비방향족 환의 하나 이상의 환 원자는 N, O 또는 S임), 및 임의로 치환된 카보사이클릭 아릴, 예컨대 임의로 치환된 페닐, 나프틸 또는 안트라세닐로부터 독립적으로 선택된 것들을 포함한다. 바람직한 특정 측면에서, R1 및 R2는 같거나 다른 임의로 치환된 (C₁-C₃₀)알킬, 임의로 치환된 탄소지환족 또는 임의로 치환된 헤테로지환족이다.
- [0058] 상기 화학식 I에서, L1은 적합하게 적어도 하나의 탄소 원자를 함유하고, 적합하게 1 내지 약 12개의 탄소 원자 및 1 내지 약 6개 헤테로원자(N, O 또는 S)를 함유할 수 있다. L1 그룹은 또한 임의로 치환될 수 있다.
- [0059] 상기 화학식 I에서, L2는 적합하게 수소 또는 비수소 치환체, 예컨대 임의로 치환된 (C₁-C₃₀)알킬, 임의로 치환된 (C₁-C₃₀)헤테로알킬(예컨대 (C₁-C₃₀)알콕시, (C₁-C₃₀)알킬설파이드, (C₁-C₃₀)알킬설피닐 또는 (C₁-C₃₀)알킬설포닐), 임의로 치환된 탄소지환족(비방향족 환의 모든 환 원자는 탄소임), 임의로 치환된 헤테로지환족 (비방향족 환의 하나 이상의 환 원자는 N, O 또는 S임), 및 임의로 치환된 카보사이클릭 아릴, 예컨대 임의로 치환된 페닐, 나프틸 또는 안트라세닐이다.
- [0060] 또한, 위에서 언급된 바와 같이, L2 및 R2; L1 및 L2; 및 R1 및 L1 또는 R1 및 L2 각각은 이들이 결합된 원자와 함께 임의로 결합하여 환 구조, 예를 들어 임의로 치환된 4- 내지 30원 헤테로사이클릭 단일환 또는 다중환 구조를 형성할 수 있다.
- [0061] R1, R2 및 L2에 있어서, 적합한 탄소지환족 그룹은 단일 환 또는 다중 융합 또는 가교된 환 구조로 5 내지 약 30 탄소 원자를 가질 수 있으며, 예컨대 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸 및 아다만틸이다. R1, R2 및 L2에 있어서, 적합한 헤테로지환족 그룹은 단일환 또는 다중 융합 또는 가교된 환 구조로 5 내지 약 30개 탄소 원자와 1 내지 6개 이상의 헤테로원자(N, O, 또는 S)를 가질 수 있으며, 예컨대 테트라하이드로푸란이다. R1, R2 및 L2에 있어서, 바람직한 카보사이클릭 그룹은 페닐, 나프틸 및 안트라세닐을 포함한다.
- [0062] 언급된 바와 같이, R1, R2, L1, L2 및 L3는 임의로 치환된 잔기일 수 있다. 치환된 잔기는 하나 이상의 가능한 위치에서, 예를 들어 카복실(-CO₂H); 카복시(C₁-C₃₀)알킬; (C₁-C₃₀)알킬; (C₁-C₃₀)알콕시; 설포닐; 설포산; 설포네이트 에스테르; 시아노; 할로; 케토, 카보사이클릭 아릴, 예컨대 페닐, 나프틸 또는 안트라세닐; 헤테로방향족, 예컨대 1-3개의 N, O 또는 S 환 원자를 함유하는 C₅₋₃₀ 헤테로방향족; 탄소지환족(비방향족 환의 모든 환 원자는 탄소임); 및 임의로 치환된 헤테로지환족(비방향족 환의 하나 이상의 환 원자는 N, O 또는 S임)으로 적합하게 치환된다. 바람직한 치환체 그룹은 카복실, 카복시(C₁-C₁₀)알킬, (C₁-C₁₀)알콕시, 설포닐, 설포산, 설포네이트 에스테르, 시아노, 할로 및 케토; 더욱 바람직하게 카복실, 카복시(C₁-C₈)알킬, (C₁-C₈)알콕시, 설포닐, 설포산, 설포네이트 에스테르, 시아노, 할로 및 케토이다. 바람직한 에스테르 그룹(카복시알킬)은 카복시(C₁-C₆)알킬이다. 바람직한 알콕시 그룹은 (C₁-C₆)알콕시, 더욱 바람직하게 (C₁-C₅)알콕시이다. "치환된"이란 하나 이상의 수소가, 예를 들어 카바메이트 화합물의 탄소상에서 하나 이상의 상기한 치환체 그룹으로 대체된 것을 의미한다. 이러한 치환체 그룹의 혼합물을 사용할 수 있다. 치환체 그룹의 존재는 아미드 화합물에 바람직한 용해도를 제공하거나 카바메이트 화합물의 퀀칭(quenching) 작용을 조절하기 위해 사용될 수 있다.
- [0063] L2 및 R2; L1 및 L2; 및 R1 및 L1 또는 R1 및 L2, R1 중 어느 하나가 이들이 결합된 원자와 함께 결합하여 헤테로사이클릭 환을 형성할 경우, 이들은 단일 헤테로사이클릭 환 또는, 융합, 가교되거나 스피로사이클릭일 수 있는 다중환을 형성할 수 있다. L1 및 L2가 이들이 결합된 원자와 함께 결합하여 임의로 치환된 4- 또는 5- 내지 10원환, 더욱 바람직하게 임의로 치환된 5- 내지 8원환, 더 더욱 바람직하게 임의로 치환된 5 내지 6원환이 형성되는 것이 바람직하다.

[0064] 본 원에 기술된 포토레지스트 조성물에서 사용하기 위한 특히 바람직한 카바메이트 화합물은 다음을 포함한다:



[0065]



[0066]

[0067] 본 발명에 유용한 카바메이트 화합물은 일반적으로 상업적으로 입수가능하거나 용이하게 합성될 수 있다. 예시적인 합성은 이후 실시예에서 기재된다.

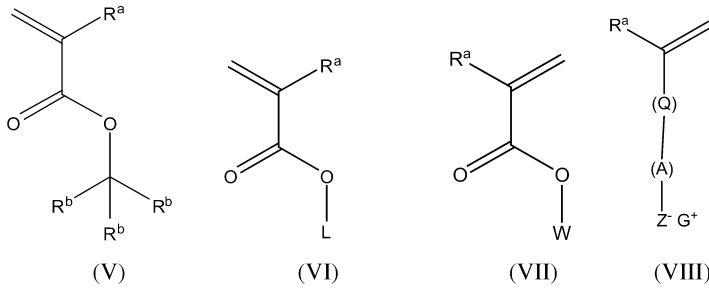
[0068] 포토레지스트 조성물

[0069] 본 발명의 포토레지스트 조성물은 전형적으로 폴리머, 하나 이상의 산 발생제 및 본원에 기술된 바와 같은 하나 이상의 카바메이트 화합물을 포함한다. 바람직하게 레지스트 폴리머는 레지스트 조성물에 알칼리성 수성 현상성을 부여하는 작용기를 갖는다. 예를 들어, 극성 작용기, 예로서 하이드록실 또는 카복실레이트, 또는 리소그래피 가공시 그러한 극성 부분을 방출시킬 수 있는 산-불안정 그룹을 포함하는 폴리머가 바람직하다. 바람직하게는 폴리머는 레지스트가 알칼리성 수용액으로 현상될 수 있도록 하기에 충분한 양으로 레지스트 조성물에 사용된다.

[0070] 산 발생제는 또한 예로서 페놀을 포함하는 임의로 치환된 페닐, 임의로 치환된 나프틸, 및 임의로 치환된 안트라센과 같은 방향족 그룹을 함유하는 반복 단위를 포함하는 폴리머와 함께 적합하게 사용된다. 임의로 치환된 페닐 (페놀 포함) 함유 폴리머가 EUV 및 e-빔 방사선으로 이미징되는 것들을 포함한, 수많은 레지스트 시스템에 특히 적합하다. 포지티브-작용성 레지스트의 경우, 상기 폴리머는 또한 바람직하게는 산-불안정기를 포함하는 반복 단위를 하나 이상 함유한다. 예를 들어, 임의로 치환된 페닐 또는 기타 방향족 그룹을 함유하는 폴리머의

경우, 폴리머는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 화합물의 모노머를 산-불안정 에스테르 (예, t-부틸 아크릴레이트 또는 t-부틸 메타크릴레이트)와 중합시킴으로써 형성되는 폴리머와 같이 산-불안정 부분 하나 이상을 함유하는 반복 단위를 포함할 수 있다. 그러한 모노머는 임의로 페닐과 같은 방향족기(들)를 포함하는 다른 모노머, 예를 들면, 스티렌 또는 비닐 페놀 모노머 하나 이상과 공중합될 수 있다.

[0071] 그러한 폴리머를 형성시키기 위하여 사용되는 바람직한 모노머는 다음을 포함한다: 하기 화학식 (V)를 갖는 산-불안정성 모노머, 화학식 (VI)의 락톤-함유 모노머, 알칼리성 현상액에서의 용해 속도를 조절하기 위한, 화학식 (VII)의 염기-가용성 모노머, 및 화학식 (VIII)의 산-발생 모노머, 또는 전술한 모노머를 적어도 1종 포함하는 조합물:

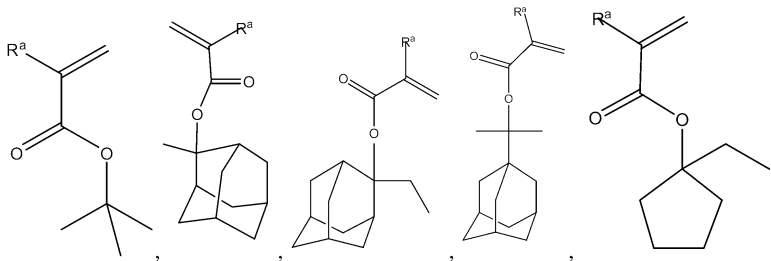


[0072] 상기 식에서
 [0073]

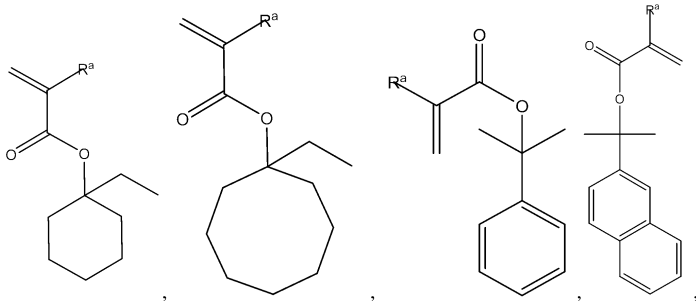
[0074] 각 R^a는 독립적으로 H, F, -CN, C₁₋₁₀ 알킬, 또는 C₁₋₁₀ 플루오로알킬이다.

[0075] 상기 화학식 (V)의 산-탈보호가능한 모노머에서, R^b는 독립적으로 C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₆₋₂₀ 아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아르알킬이고, 각 R^b는 분리되어 있거나 적어도 하나의 R^b는 인접한 R^b에 결합하여 사이클릭 구조를 형성한다. 화학식 (VI)의 락톤-함유 모노머에서, L은 모노사이클릭, 폴리사이클릭, 또는 융합된 폴리사이클릭 C₄₋₂₀ 락톤-함유 그룹이다. 화학식 (VII)의 염기 가용화 모노머에서, W는 할로겐화되거나 비할로겐화된 방향족 또는 비-방향족 C₂₋₅₀ 하이드록실-함유 유기기로서 이의 pKa는 12 이하이다. 화학식 (VIII)의 산 발생 모노머에서, Q는 에스테르-함유 또는 에스테르 비함유 및 불소화 또는 비-불소화된 C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₆₋₂₀ 아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아르알킬 그룹이며, A는 에스테르-함유 또는 에스테르 비함유 및 불소화 또는 비-불소화된 C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 사이클로알킬, C₆₋₂₀ 아릴, 또는 C₇₋₂₀ 아르알킬이고, Z⁻는 카복실레이트, 설포네이트를 포함하는 음이온성 부분, 설포아미드의 음이온, 또는 설포이미드의 음이온이며, G⁺는 설포늄 또는 요오도늄 양이온이다.

[0076] 일례의 산-탈보호가능한 모노머로는 하기와 같은 것들 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합물이 있으나, 이들로 제한되지는 않는다:



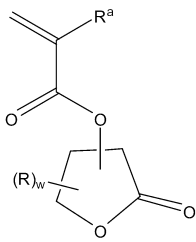
[0077]



[0078]

[0079] (여기서, R^a는 H, F, -CN, C₁₋₆ 알킬, 또는 C₁₋₆ 플루오로알킬이다).

[0080] 적합한 락톤 모노머는 하기 화학식 (IX)의 것일 수 있다:



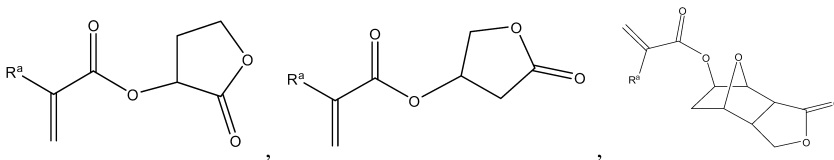
[0081]

(IX)

[0082] 상기 식에서, R^a는 H, F, -CN, C₁₋₆ 알킬, 또는 C₁₋₆ 플루오로알킬이고, R은 C₁₋₁₀ 알킬, 사이클로알킬, 또는 헥테로사이클로알킬이며, w는 0 내지 5의 정수이다.

[0083] 화학식 (IX)에서, R은 락톤 환에 직접 부착되거나 통상적으로는 락톤 환 및/또는 하나 이상의 R 그룹에 부착되며, 에스테르 부분은 락톤 환에 직접, 또는 R을 통하여 간접적으로 부착된다.

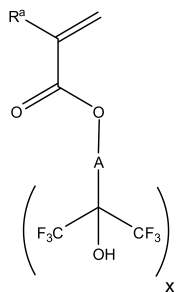
[0084] 락톤-함유 모노머의 예는 하기와 같은 것들, 또는 이들 모노머 중 적어도 하나를 포함하는 조합물이 있다:



[0085]

[0086] (상기 식에서 R^a는 H, F, -CN, C₁₋₁₀ 알킬, 또는 C₁₋₁₀ 플루오로알킬이다).

[0087] 적합한 염기-가용성 모노머는 하기 화학식 (X)의 것일 수 있다:

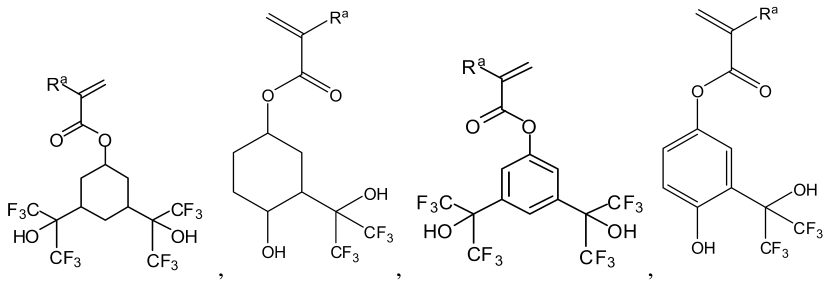


[0088]

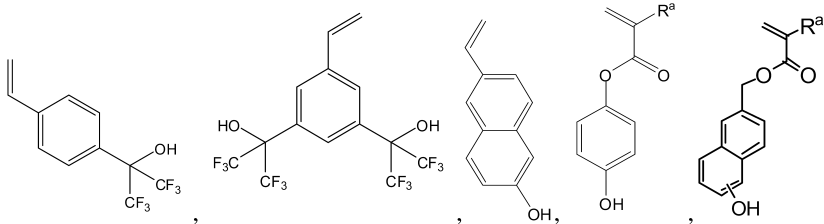
(X)

[0089] 상기 식에서, R^a는 독립적으로 H, F, -CN, C₁₋₁₀ 알킬, 또는 C₁₋₁₀ 플루오로알킬이고, A는 하이드록실-함유 또는 하이드록실 비함유, 에스테르-함유 또는 에스테르 비함유, 불소화 또는 비-불소화 C₁₋₂₀ 알킬렌, C₃₋₂₀ 사이클로알킬렌, C₆₋₂₀ 아릴렌, 또는 C₇₋₂₀ 아르알킬렌이며, x 는 0 내지 4의 정수이되, x가 0인 경우, A는 하이드록실-함유 C₆₋₂₀ 아릴렌이다.

[0090] 염기 가용성 모노머의 예는 하기와 같은 것들, 또는 이들 모노머 중 적어도 하나를 포함하는 조합물이 있다:



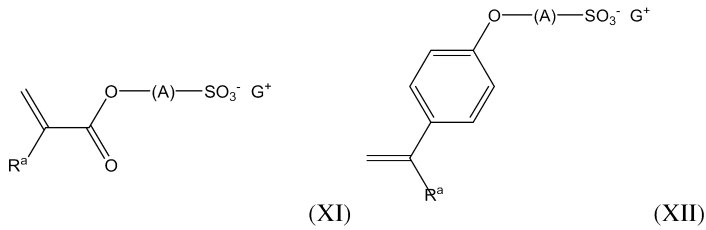
[0091]



[0092]

[0093] (상기 식에서 R^a는 H, F, -CN, C₁₋₆ 알킬, 또는 C₁₋₆ 플루오로알킬이다).

[0094] 바람직한 산 발생 모노머로는 화학식 (XI) 또는 (XII)의 것들이 있다:

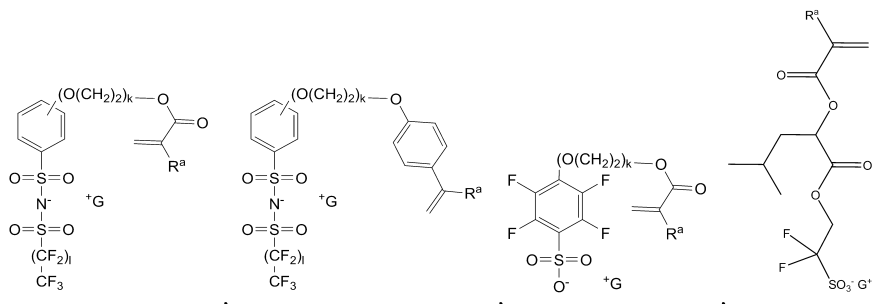


[0095]

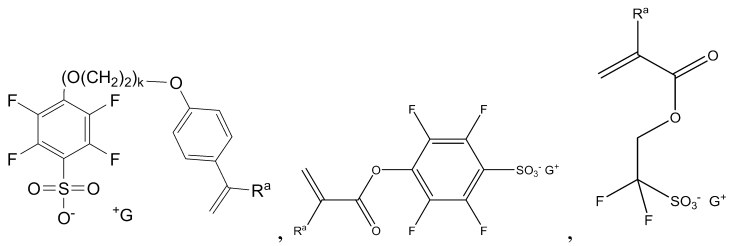
[0096] 상기 식에서, 각 R^a는 독립적으로 H, F, -CN, C₁₋₆ 알킬, 또는 C₁₋₆ 플루오로알킬이고, A는 불소-치환된 C₁₋₃₀ 알킬렌 그룹, 불소-치환된 C₃₋₃₀ 사이클로알킬렌 그룹, 불소-치환된 C₆₋₃₀ 아릴렌 그룹, 또는 불소-치환된 C₇₋₃₀ 알킬렌-아릴렌 그룹이며, G⁺는 설포늄 또는 요오도늄 양이온이다.

[0097] 바람직하게는, 화학식 (XI) 및 (XII)에서, A는 -[(C(R¹))₂xC(=O)]_b-C((R²))_y(CF₂)_z- 그룹, 또는 o-, m- 또는 p- 치환된-C₆F₄- 그룹으로, 여기서 각각의 R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 H, F, -CN, C₁₋₆ 플루오로알킬, 또는 C₁₋₆ 알킬이고, b는 0 또는 1이며, x는 1 내지 10의 정수이고, y 및 z는 독립적으로 0 내지 10의 정수이며, y+z의 합은 적어도 1이다.

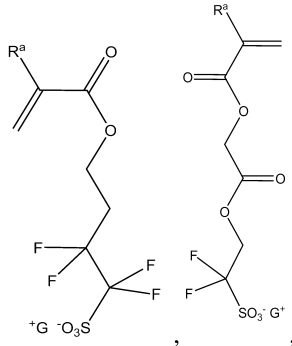
[0098] 산 발생 모노머의 바람직한 예는 다음과 같은 것들, 또는 하기 기술되는 것 중 적어도 1종을 포함하는 조합이 있다:



[0099]



[0100]



[0101]

[0102] 여기서 각각의 R^a 는 독립적으로 H, F, -CN, C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-6} 플루오로알킬이고, k는 적합하게는 0 내지 5의 정수이며; G^+ 는 설포늄 또는 요오도늄 양이온이다. 여러 화학식을 통해 본원에서 언급되는 G^+ 는 본원에서 개시된 산 발생제일 수 있으며, 옥소-디옥솔란 부분 및/또는 옥소-디옥산 부분을 포함한다.

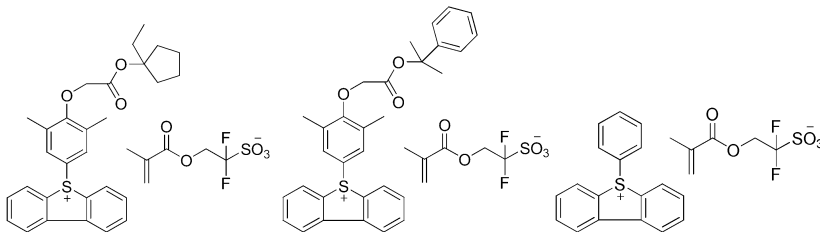
[0103] 바람직한 산-발생 모노머는 설포늄 또는 요오도늄 양이온을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 화학식 (IV)에서, G^+ 는 화학식 (XIII)의 것이다:



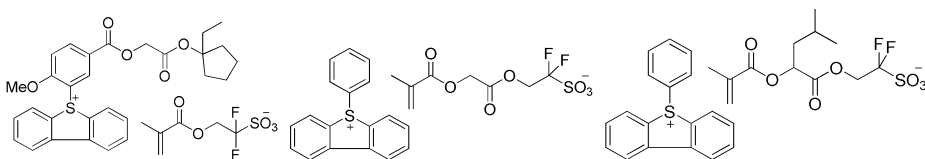
[0104]

[0105] 상기 식에서 X는 S 또는 I이고, 각 R^0 은 할로겐화 또는 비-할로겐화되고 독립적으로 C_{1-30} 알킬 그룹; 폴리사이클릭 또는 모노사이클릭 C_{3-30} 사이클로알킬 그룹; 폴리사이클릭 또는 모노사이클릭 C_{4-30} 아릴 그룹; 또는 전술한 것 중 적어도 1종을 포함하는 조합물이며, X가 S일 때, R^0 그룹 중 하나는 단일 결합에 의해 인접한 R^0 그룹에 임의로 부착되고, a는 2 또는 3이며, X가 I일 때, a는 2이거나, X가 S일 때, a는 3이다.

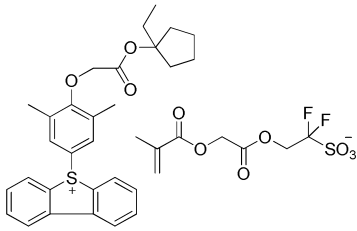
[0106] 산 발생 모노머의 예로는 하기 식을 갖는 것들이 있다:



[0107]



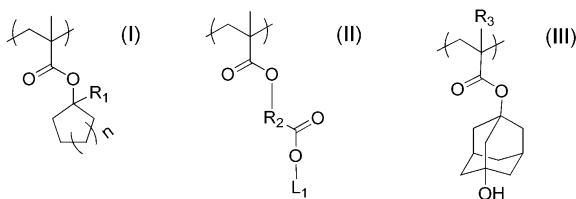
[0108]



[0109]

[0110] 본 발명의 포지티브-작용성의 화학적으로-증폭된 포토레지스트에서 사용하기에 특히 적합한, 산-불안정 탈블록킹기를 갖는 폴리머가 유럽 특허출원 0829766A2 (아세탈 및 케탈 폴리머를 갖는 폴리머) 및 유럽 특허출원 EP0783136A2 [1) 스티렌; 2) 하이드록시스티렌; 및 3) 산 불안정기, 특히 알킬 아크릴레이트 산 불안정기의 단위를 포함하는 터폴리머 및 기타 코폴리머]에 개시되어 있다.

[0111] 서브-200 nm, 예컨대 193 nm에서 이미지화될 포토레지스트에 사용하기에 바람직한 추가의 수지는 하기 화학식 (I), (II) 및 (III)의 단위를 포함한다:



[0112]

[0113] 상기 식에서, R₁은 (C₁-C₃)알킬 그룹이고; R₂는 (C₁-C₃)알킬렌 그룹이며; L₁은 락톤 그룹이고; n은 1 또는 2이다.

[0114] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기 위한 폴리머는 분자량과 다분산도에 있어서 광범위하게 적절히 변할 수 있다. 적합한 폴리머는 약 1,000 내지 약 50,000, 더욱 전형적으로는 약 2,000 내지 약 30,000의 M_w를 가지며 약 3 이하의 분자량 분포, 더욱 전형적으로는 약 2 이하의 분자량 분포를 갖는 것들이다.

[0115] 본 발명의 바람직한 네거티브-작용 조성물은 산에 노출시 경화, 가교결합 또는 고화(harden)되는 물질의 혼합물, 및 본원에 개시된 2 이상의 산 발생제를 포함한다. 바람직한 네거티브 작용 조성물은 페놀성 또는 비-방향족 폴리머와 같은 폴리머 바인더, 가교결합제 성분 및 본 발명의 광활성 성분을 포함한다. 그러한 조성물 및 이의 용도가 유럽 특허출원 0164248 및 미국 특허 제5,128,232호 (Thackeray et al.)에 개시되어 있다. 폴리머 바인더 성분으로 사용하기에 바람직한 페놀성 폴리머로는 상기 논의된 바와 같은 노블락 및 폴리(비닐페놀)이 있다. 바람직한 가교결합제로는 멜라민을 포함한, 아민-기반 물질, 글리콜우릴, 벤조구아나민-기반 물질 및 우레아-기반 물질이 있다. 멜라민-포름알데히드 폴리머가 보통 특히 적합하다. 예를 들어, 멜라민 폴리머, 글리콜우릴 폴리머, 우레아-기반 폴리머 및 벤조구아나민 폴리머와 같은 가교결합제는 상업적으로 입수가능하며, Cytec에 의해 상표명 Cymel 301, 303, 1170, 1171, 1172, 1123 및 1125와 Beetle 60, 65 및 80으로 판매되는 것들이 있다.

[0116] 특히 바람직한 본 발명의 포토레지스트는 침지 리소그래피 적용에 사용될 수 있다. 예를 들면, 바람직한 침지 리소그래피 포토레지스트 및 방법에 대한 설명은 롬 앤드 하스 일렉트로닉스 머티리얼즈(Rohm and Haas Electronic Materials)의 미국 특허 제7968268호를 참조바란다. 침지 적용에 사용하기 위한 바람직한 포토레지스트는 분리되고(공유적으로 연결되지 않음), 산-불안정기를 갖는 일차 수지와 상이한 수지(불소화되고/되거나 산-불안정기를 가질 수 있음)를 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명은 바람직한 측면으로, 1) 산-불안정기를 갖는 제 1 수지; 2) 하나 이상의 산 발생제 화합물; 3) 분리되고, 제 1 수지와 다른 제 2 수지[상기 제 2 수지는 불소화되고/되거나 산-불안정기를 가질 수 있음]; 및 4) 본 원에 개시된 바와 같은 하나 이상의 카바메이트 화합물을 포함하는 포토레지스트를 포함한다.

[0117] 본 발명의 포토레지스트는 또한 단일 산 발생제, 또는 상이한 산 발생제의 혼합물, 전형적으로 2 또는 3개의 상이한 산 발생제의 혼합물, 보다 전형적으로 총 2개의 상이한 산 발생제로 구성된 혼합물을 포함할 수 있다. 포토레지스트 조성물은 활성화 조사선에 노광시 조성물의 코팅층에 감상을 발생시키기에 충분한 양으로 사용된 산 발생제를 포함한다. 예를 들면, 산 발생제는 포토레지스트 조성물의 총 고형분에 기초하여 1 내지 20 중량%의 양으로 존재하는 것이 적합할 것이다. 전형적으로, 비화학적 증폭 물질과 비교하여 더 적은 양의 산 발생제가 화학 증폭 레지스트에 적합할 것이다.

- [0118] 적합한 산 발생제는 화학 증폭 포토레지스트 업계에 알려져 있고, 예를 들면, 다음을 포함한다: 오늄염, 예를 들면, 트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, (p-tert-부톡시페닐)디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리스(p-tert-부톡시페닐)설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리페닐설포늄 p-톨루엔설포네이트; 니트로벤질 유도체, 예를 들면, 2-니트로벤질-p-톨루엔설포네이트, 2,6-디니트로벤질-p-톨루엔설포네이트, 및 2,4-디니트로벤질-p-톨루엔설포네이트; 설펜산 에스테르, 예를 들면, 1,2,3-트리스(메탄설포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄설포닐옥시)벤젠, 및 1,2,3-트리스(p-톨루엔설포닐옥시)벤젠; 디아조메탄 유도체, 예를 들면, 비스(벤젠설포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔설포닐)디아조메탄; 글리옥심 유도체, 예를 들면, 비스-O-(p-톨루엔설포닐)- α -디메틸글리옥심, 및 비스-O-(n-부탄설포닐)- α -디메틸글리옥심; N-하이드록시이미드 화합물의 설펜산 에스테르 유도체, 예를 들면 N-하이드록시숙신이미드 메탄설포산 에스테르, N-하이드록시숙신이미드 트리플루오로메탄설포산 에스테르; 및 할로젠-함유 트리아진 화합물, 예를 들면, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 및 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진.
- [0119] 본원에서 언급되는 바와 같이, 산 발생제는 활성화 조사선, 예컨대 EUV 조사선, e-빔 조사선, 193 nm 파장의 조사선 또는 다른 조사선원에 노광시 산을 발생할 수 있다. 본원에서 칭해지는 산 발생제 화합물은 또한 광산 발생제 화합물을 의미할 수도 있다.
- [0120] 본 발명의 포토레지스트는 본원에 개시된 바와 같은 하나 이상의 카바메이트 화합물을 광범위한 양으로, 예를 들면, 산 발생제의 중량에 기초하여 0.005 내지 15 중량%, 바람직하게 0.01 내지 15 중량%, 보다 바람직하게 0.01 내지 10 중량%로 포함한다. 첨가되는 카바메이트 화합물은 산 발생제에 대해 0.01, 0.05, 0.1, 0.02, 0.3, 0.4, 0.5 또는 1 내지 10 또는 15 중량%의 양으로 사용되는 것이 적합하고, 보다 전형적으로 0.01, 0.05, 0.1, 0.02, 0.3, 0.4, 0.5 또는 1 내지 5, 6, 7, 8, 9 또는 10 중량%의 양으로 사용되는 것이 적합하다.
- [0121] 본 발명의 포토레지스트는 또한 다른 물질을 함유할 수 있다. 예를 들어, 기타 임의의 첨가제로 화학선(actinic) 및 콘트라스트(contrast) 염료, 줄흔 방지제(anti-striation agent), 가소제, 속도 향상제 및 민감제를 포함한다. 그러한 임의의 첨가제는 전형적으로 포토레지스트 조성물에 낮은 농도로 존재하게 된다.
- [0122] 달리, 또는 추가로, 다른 첨가제로서, 예를 들어, 하이드록사이드, 카복실레이트, 아민, 이민, 및 아미드를 기반으로 하는 것들과 같은 비-광과피성 염기인 퀴처를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 그러한 퀴처는 C₁₋₃₀ 유기 아민, 이민, 또는 아미드를 포함할 수 있거나, 강염기(예, 하이드록사이드 또는 알콕사이드) 또는 약염기(예, 카복실레이트)의 C₁₋₃₀ 4급 암모늄염일 수 있다. 퀴처의 예로는 아민, 예로서 트리프로필아민, 도데실아민, 트리스(2-하이드록시프로필)아민, 테트라키스(2-하이드록시프로필)에틸렌디아민; 아릴 아민, 예로서 디페닐아민, 트리페닐아민, 아미노페놀, 및 2-(4-아미노페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로판, 트로거(Troger) 염기, 입체장애된 아민, 예로서 디아자비사이클로노데센(DBU) 또는 디아자비사이클로노넨(DBN), 또는 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAH) 또는 테트라부틸암모늄 락테이트와 같은 4급 알킬 암모늄염을 포함하는 이온성 퀴처가 있다.
- [0123] 계면활성제로는 불소화 및 비-불소화 계면활성제가 있으며, 바람직하게는 비-이온성이다. 불소화된 비-이온성 계면활성제의 예로는 퍼플루오로 C₄ 계면활성제, 예로서 3M Corporation으로부터 입수가 가능한, FC-4430 및 FC-4432 계면활성제; 및 플루오로디올, 예로서 Omnova로부터의 POLYFOX PF-636, PF-6320, PF-656, 및 PF-6520 플루오로계면활성제가 있다.
- [0124] 포토레지스트는 포토레지스트에 사용되는 성분을 용해, 분배 및 코팅하는데 일반적으로 적합한 용매를 추가로 포함한다. 용매의 예로는, 아니솔, 알코올 (에틸 락테이트, 1-메톡시-2-프로판올, 및 1-에톡시-2-프로판올 포함), 에스테르 (n-부틸아세테이트, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, 메톡시에톡시프로피오네이트, 에톡시에톡시프로피오네이트 포함), 케톤 (사이클로헥산올 및 2-헵타논 포함), 및 전술한 용매 중 적어도 1종을 포함하는 조합물이 있다.
- [0125] 그러한 포토레지스트는 고형분의 총 중량을 기준으로 하여, 50 내지 99 중량%, 특히는 55 내지 95 중량%, 더욱 특히는 60 내지 90 중량%, 더 더욱 특히는 65 내지 90 중량%의 양으로 폴리머를 포함할 수 있다. 상기 광-과피성 염기는 고형분의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 5 중량%, 특히는 0.1 내지 4 중량%, 더 더욱 특히는 0.2 내지 3 중량%의 양으로 포토레지스트중에 존재할 수 있다. 계면활성제는 고형분의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 5 중량%, 특히는 0.1 내지 4 중량%, 더욱 더 특히는 0.2 내지 3 중량%의 양으로 포함될 수 있다. 퀴처는 예를 들어, 고형분의 총 중량을 기준으로 하여 0.03 내지 5 중량%의, 상대적으로 소량으로 포함될 수 있다. 다른 첨가제는 고형분의 총 중량을 기준으로 하여, 50 중량% 이하, 특히는 35 중량% 이하, 또는 더욱

특히는 25 중량% 이하의 양으로 포함될 수 있다. 포토레지스트 조성물에 대한 전체 고형분 함량은 고형분과 용매의 총중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 50 중량%, 특히는 1 내지 45 중량%, 더욱 특히는 2 내지 40 중량%, 더 더욱 특히는 5 내지 30 중량%일 수 있다. 산 발생제는 레지스트의 코팅층에 잠상을 발생시킬 수 있기에 충분한 양으로 존재하여야 한다. 더욱 특히는, 상기 산 발생제 2종 이상이 적합하게는 레지스트의 전체 고형분의 약 1 내지 50 중량%의 양으로 존재한다. 고형분은 용매를 제외하고, 폴리머, 퀀처, 계면활성제 및 임의의 첨가제를 포함한다.

[0126] 코팅된 기판은 레지스트와 산 발생제의 코팅층에 잠상을 생성할 수 있도록 하기에 충분한 양으로 존재하는 산 발생제를 함유하는 포토레지스트로부터 형성될 수 있다. 그러한 코팅된 기판은 (a) 이의 표면에 패턴화될 하나 이상의 층을 갖는 기판; 및 (b) 패턴화될 하나 이상의 층 위에 산 발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물층을 포함한다. EUV 또는 e-빔 이미징의 경우, 포토레지스트는 적합하게는 상대적으로 더 높은 함량의 산 발생제 화합물을 가질 수 있으며, 예를 들어, 산 발생제 2종 이상이 레지스트의 전체 고형분의 5 내지 10 내지 약 65 중량%를 차지한다. 전형적으로, 더 적은 양의 광활성 성분이 화학적으로 증폭된 레지스트에 적합하다.

[0127] 본 발명의 포토레지스트는 일반적으로, 그러한 포토레지스트의 제제에 사용되는 이전의 광활성 화합물 대신으로 본 발명의 산 발생제 화합물을 하나 이상 사용하는 것을 제외하고, 공지 방법에 따라 제조된다. 본 발명의 포토레지스트는 공지 방법에 따라 사용될 수 있다.

[0128] 기판은 임의의 치수와 형태일 수 있으며, 바람직하게는 실리콘, 이산화실리콘, 절연체 위의 실리콘(SOI), 강화 실리콘, 갈륨 아르세나이드, 코팅된 기판 (질화실리콘, 옥시질화실리콘, 질화티탄, 질화탄탈, 산화하프늄과 같은 초박 게이트 산화물로 코팅된 것들을 포함), 금속 또는 금속 코팅된 기판 (티탄, 탄탈, 구리, 알루미늄, 텅스텐, 이들의 합금 및 이들의 조합물로 코팅된 것들을 포함)과 같은, 포토리소그래피에 유용한 것들이다. 바람직하게는, 본원에서 기판의 표면은 예를 들어, 반도체 제조용의 게이트-레벨 층 하나 이상 또는 기타 임계적 치수층을 포함하여, 패턴화될 임계적 치수층을 포함한다. 그러한 기판은 바람직하게는, 예를 들어, 20 cm, 30 cm, 또는 더 큰 직경과 같은 치수, 또는 웨이퍼 제작 생산에 유용한 다른 치수를 갖는 원형 웨이퍼로서 형성된, 실리콘, SOI, 강화 실리콘, 및 기타 그러한 기판 물질을 포함할 수 있다.

[0129] 또한, 전자 장치(electronic device)를 형성하는 방법은 (a) 기판의 표면에 포토레지스트 조성물층을 도포하는 단계; (b) 상기 포토레지스트 조성물층을 활성화 방사선에 패턴식으로 노광시키는 단계; 및 (c) 상기 노광된 포토레지스트 조성물층을 현상시켜 레지스트 릴리프 이미지를 제공하는 단계를 포함한다.

[0130] 도포(apply)는 스핀 코팅법, 분무 코팅법, 침지(dip) 코팅법, 닥터 블레이딩(doctor blading) 등을 포함한다. 임의의 적합한 방법에 의해 수행될 수 있다. 포토레지스트층을 도포하는 것은 바람직하게는 포토레지스트를 스핀닝 웨이퍼상에 분배시키는, 코팅 트랙을 사용하여 용매중의 포토레지스트를 스핀-코팅시킴으로써 수행된다. 분배 중, 웨이퍼는 4,000 rpm 이하, 바람직하게는 약 500 내지 3,000 rpm, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 2,500 rpm의 속도로 스핀닝될 수 있다. 코팅된 웨이퍼를 스핀닝시켜 용매를 제거하고, 열판에서 베이킹하여 필름으로부터 잔류 용매와 자유 용적(free volume)을 제거함으로써 균일하게 조밀한 상태로 만든다.

[0131] 이어서, 스텝퍼(stepper)와 같은 노광 기구를 사용하여 패턴식 노광을 수행하는데, 여기서는 필름을 패턴 마스크를 통해 조사하여 패턴식으로 노광시킨다. 이 방법은 극자외선(EUV) 또는 e-빔 방사선을 포함하여, 고해상을 실현할 수 있는 과정에서 활성화 방사선을 생성하는 고급 노광 기구를 사용하는 것이 바람직하다. 활성화 방사선을 사용한 노광은 노광된 영역에서 PAG를 분해시켜 산과 분해 부산물을 발생시키고, 상기 산은 폴리머에서 화학적 변화(산 감응성기를 탈블록킹하여 염기-가용성기를 발생시키거나, 달리, 노광된 영역에서 가교-결합 반응을 촉매화)를 일으킨다는 것을 알아야 한다. 그러한 노광 기구의 해상도는 30 nm 미만일 수 있다.

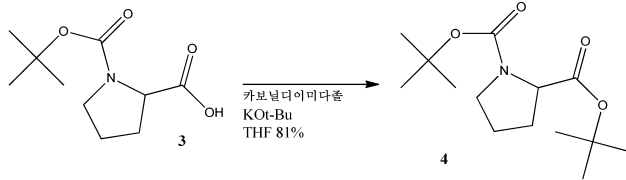
[0132] 이후, 노광된 포토레지스트층의 현상이, 필름의 노광된 부분 (포토레지스트가 포지티브 톤인 경우)을 선택적으로 제거하거나 필름의 노광되지 않은 부분 (포토레지스트가 노광된 영역에서 가교결합할 수 있는, 즉, 네거티브 톤인 경우)을 선택적으로 제거할 수 있는 적합한 현상액으로 노광된 층을 처리함으로써 수행된다. 바람직하게는, 상기 포토레지스트는 산 감응성 (탈블록가능한)기를 갖는 폴리머를 기재로 하는 포지티브 톤이고, 현상액은 바람직하게는 금속-이온이 없는 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 용액, 예를 들면, 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액이다. 현상에 의해 패턴이 형성된다.

[0133] 추가로, 포지티브 레지스트인 경우, 노광되지 않은 영역은 네거티브 톤 현상에 적합한 비극성 용매로 처리함으로써 선택적으로 제거될 수 있다. 포지티브 포토레지스트의 네거티브 톤 현상에 적합한 공법에 대해서는 U.S.2011/0294069를 참조한다. 네거티브 톤 현상에 전형적인 비극성 용매는 케톤, 에스테르, 탄화수소, 및 이들

의 혼합물로부터 선택되는 용매와 같은 유기 현상액, 예를 들면, 아세톤, 2-헥산온, 메틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 및 테트라하이드로푸란이다.

[0134] 포토레지스트는 하나 이상의 패틴-형성 공정에 사용되는 경우, 메모리 장치, 프로세서 칩(CPU), 그래픽 칩, 및 그러한 다른 장치와 같은 전자 및 광전자 장치를 제조하는데 이용될 수 있다.

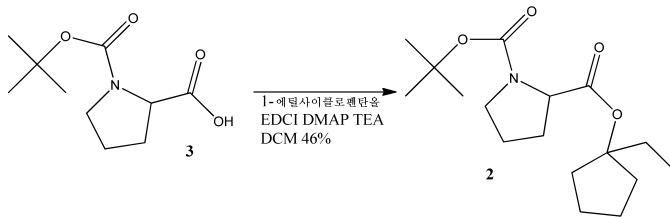
[0135] 실시예 1: 1,2-디-tert-부틸 피롤리딘-1,2-디카복실레이트의 합성:



[0136]

[0137] 140 mL THF 중의 30.00 g (139 mmol) 1-(tert-부톡시카보닐)피롤리딘-2-카복실산에 카보닐디이미다졸 (23.67 g, 1.05eq.)을 주변 온도에서 질소하에 첨가하고, 반응물을 가스 방출이 멈출 때까지 교반하였다. 반응물을 65 °C에서 2 시간동안 가열한 뒤, 주변 온도로 냉각하고, -78 °C에서 THF 중의 칼륨 tert-부톡사이드의 1 M 용액에 점진히 첨가하였다. 반응물을 밤새 주변 온도로 서서히 가온한 다음, 500 mL 물에 붓고, 1N HCl을 사용하여 pH 8로 산성화하고, NaCl로 포화시킨 후, 1L iPrOAc로 추출하였다. 유기상을 분리한 뒤, 1.4 L 0.1N 염화암모늄, 500 mL 물, 및 250 mL NaHCO₃(포화 수성)로 세척하고, Na₂SO₄에서 건조하였다. 용매를 진공에서 제거하여 30.44 g (81%)의 목적 생성물을 호박색 오일로 수득하였다.

[0138] 실시예 2: 1-tert-부틸 2-(1-에틸사이클로펜틸)피롤리딘-1,2-디카복실레이트의 합성:



[0139]

[0140] 50 mL DCM 중의 30.00 g (139 mmol) 1-(tert-부톡시카보닐)피롤리딘-2-카복실산에 21.3 mL (1.1 eq.) TEA, 이어 EDCI (29.33 g, 1.1 eq), DMAP (18.69 g, 1.1 eq) 및 140 mL 1-에틸사이클로펜탄올을 첨가하였다. 반응물을 주변 온도에서 질소하에 16 시간동안 교반한 후, 용매를 고진공하에 80 °C에서 제거하고, 잔사를 2 L iPrOAc에 용해시켰다. 유기상을 (3×) 2L 0.1 N HCl 및 500 mL NaHCO₃(포화 수성)로 세척하고, Na₂SO₄에서 건조한 뒤, 용매를 진공에서 제거하였다. 잔사를 100 mL DCM에 용해시키고, 170 g 실리카의 건조 플러그를 통해 여과하였다. 실리카를 500 mL DCM으로 용출하고, 용매를 진공에서 제거하여 20.00 g (46%)을 맑은 오일로 수득하였다.

[0141] 실시예 3: 포토레지스트 제조 및 리소그래피 처리

[0142] 하기 표 1에 나타난 성분들을 100% 고형분 함량에 기초한 중량 퍼센트로서 사용하고 고형분 잔량은 폴리머로 하여 4개의 포토레지스트를 제제화하였다.

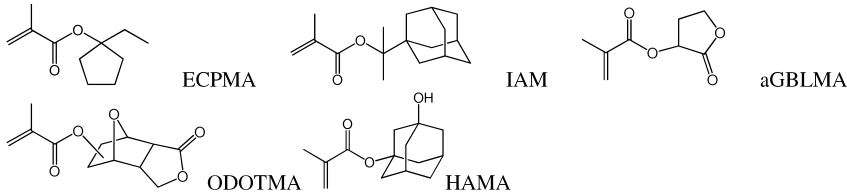
표 1

[0143]

실시예	폴리머	산 발생제	염기	SLA	PGMEA (용매의 w/w)	HBM (용매의 w/w)	고형분 %
비교 실시예 1	폴리머 1 (100)	AG1 (10%)	염기 1 (1%)	PF656 (0.1%)	50	50	4

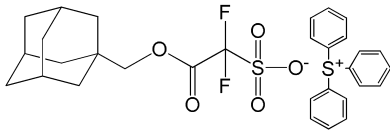
비교 실시예 2	폴리머 1 (100)	AG1 (10%)	염기 2 (1%)	PF656 (0.1%)	50	50	4
실시예 1	폴리머 1 (100)	AG1 (10%)	염기 3 (1.35%)	PF656 (0.1%)	50	50	4
실시예 2	폴리머 1 (100)	AG1 (10%)	염기 4 (1.55%)	PF656 (0.1%)	50	50	4

[0144] 폴리머 1: IAM/ECPMA/ODOTMA/a/HAMA (20/20/30/20/10) 및 Mw = 8000.



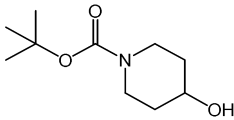
[0145]

[0146] AG 1: 트리페닐설포늄 1'-아다만탄메톡시카보닐-2,2-디플루오로메탄설포네이트



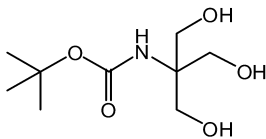
[0147]

[0148] 염기 1: N-t-부틸옥시카보닐-4-하이드록시피페리딘



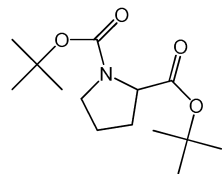
[0149]

[0150] 염기 2: N-t-부틸옥시카보닐-트리스하이드록시메틸메틸아민



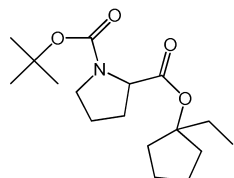
[0151]

[0152] 염기 3: 1,2-피롤리딘디카복실산, 1-(1,1-디메틸에틸) 2-(1'-에틸사이클로펜틸) 에스테르



[0153]

[0154] 염기 4: 1,2-피롤리딘디카복실산, 1-(1,1-디메틸에틸) 2-(1'-에틸사이클로펜틸) 에스테르



[0155]

[0156] 표면 레벨링제 (SLA): 불소화된 (PF 656)

[0157] 제제화된 포토레지스트를 TEL ACT-8 (Tokyo Electron) 코팅 트랙을 이용하여 바닥 반사방지 코팅 (BARC) (AR™ 77, Dow Electronic Materials)을 갖는 200 mm 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅하고 110 °C에서 60 초동안 소프트 베이킹하여 약 100 nm 두께의 레지스트를 형성하였다. 포토레지스트층을 193 nm에서 작동하는 ASML /1100, 0.75 NA 스테퍼를 사용하여 외부/내부 시그마가 0.89/0.64이고 초점 오프셋/스텝이 0.10/0.05인 환상 조명하에 90 nm

1:1 선/공간 패턴의 PSM 피쳐 크기를 가지는 포토마스크를 통해 노광하였다. 노광된 웨이퍼를 100 °C에서 60 초 동안 노광후 베이킹 (PEB)하였다. 이어 코팅 웨이퍼를 무 금속 이온 염기 현상액 (0.26N 테트라메틸암모늄 하이 드록사이드 수용액)으로 처리하여 포토레지스트층을 현상하였다. 800 볼트 (V)의 가속 전압, 8.0 피코암페어 (pA)의 프로브 전류에서 작동하는 Hitachi 9380 CD-SEM을 이용하여 톱다운 주사전자현미경 (SEM)으로 찍은 이미지를 200 Kx 확대율로 처리하여 선폭 거칠기 (LWR)를 측정하였다. LWR은 40 nm의 스텝에서 2 μm 선 길이에 걸쳐 측정하였고, 측정 영역에 대한 평균으로서 보고되었다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0158]

포토레지스트	EO	EL%	LWR
비교 실시예 1	10	좋지 않음	좋지 않음
비교 실시예 2	9.6	좋지 않음	좋지 않음
실시예 1	9.6	우수	우수
실시예 2	9.6	우수	우수

[0159]

표 2에서, Eo (Energy to clear)는 벌크 필름을 제거하는데 필요한 193 nm 파장 조사선의 mJ/cm^2 의 조사 선량이다.

[0160]

표 2에서, LWR (선폭 거칠기)은 일정 범위의 공간 주파수에 걸친 길이 너비로서 정의된다. LWR 값이 낮을수록 선이 더 평활하다.

[0161]

EL%는 조사 선량에 걸친 CD의 ±10% 내 조사 선량비를 측정하여 결정된다.