



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월02일
(11) 등록번호 10-2679790
(24) 등록일자 2024년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/075 (2006.01) C07C 41/03 (2006.01)
C07C 43/253 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
G03F 7/32 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0755 (2013.01)
C07C 41/03 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0186255
(22) 출원일자 2022년12월27일
심사청구일자 2022년12월27일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020190020817 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
이진균
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호 (송도동, 송도금호어울림아파트)
김가영
경기도 화성시 동탄대로6길 20 (산척동, 더레이크 시티부영4단지) 3007동1903호
구예진
인천광역시 연수구 민우금로83번길 12, 116동 104호 (동춘동, 건영아파트)
(74) 대리인
특허법인 고려

전체 청구항 수 : 총 20 항

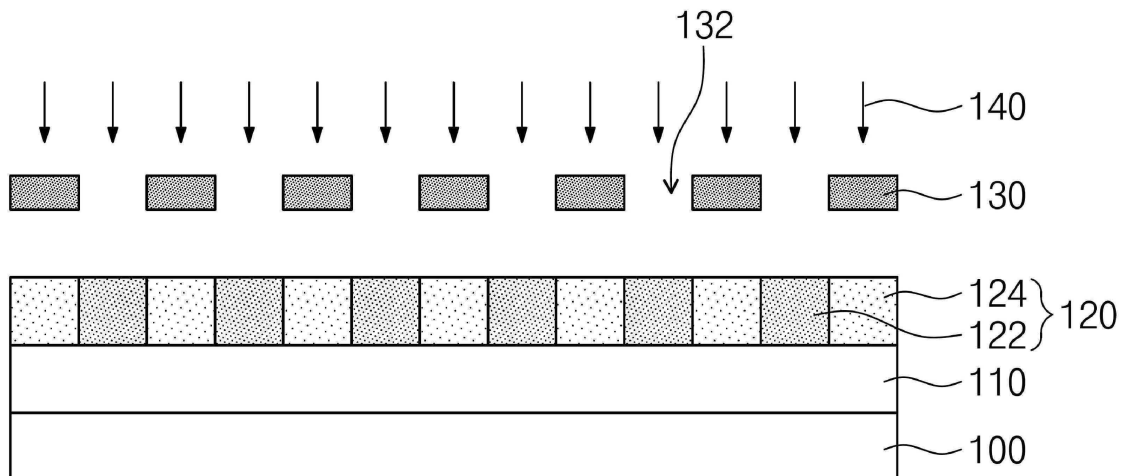
심사관 : 안선형

(54) 발명의 명칭 포토리소그래피용 레지스트 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법

(57) 요약

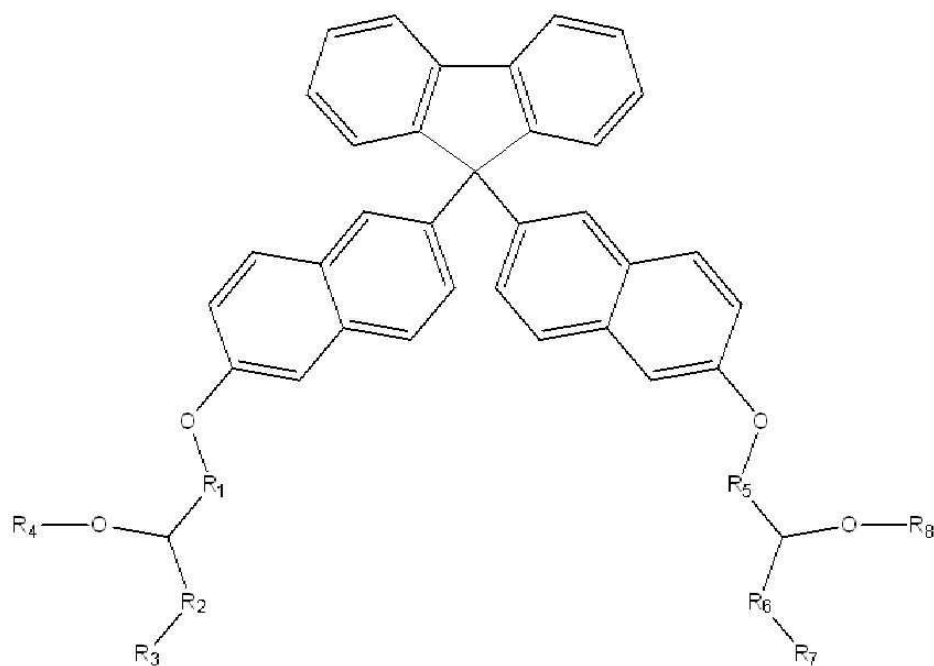
포토리소그래피용 레지스트 화합물, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법이 제공된다. 상기 (뒷면에 계속)

대표도 - 도4



레지스트 화합물은 화학식1로 표시된다.

[화학식1]



(52) CPC특허분류

C07C 43/253 (2013.01)

C07F 7/0834 (2013.01)

G03F 7/32 (2013.01)

H01L 21/0274 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR102303833 B1

KR1020220057567 A

JP2020180063 A

KR1020190053776 A

KR1020170076555 A

JP2014166988 A

JP2018013568 A

JP2017219838 A

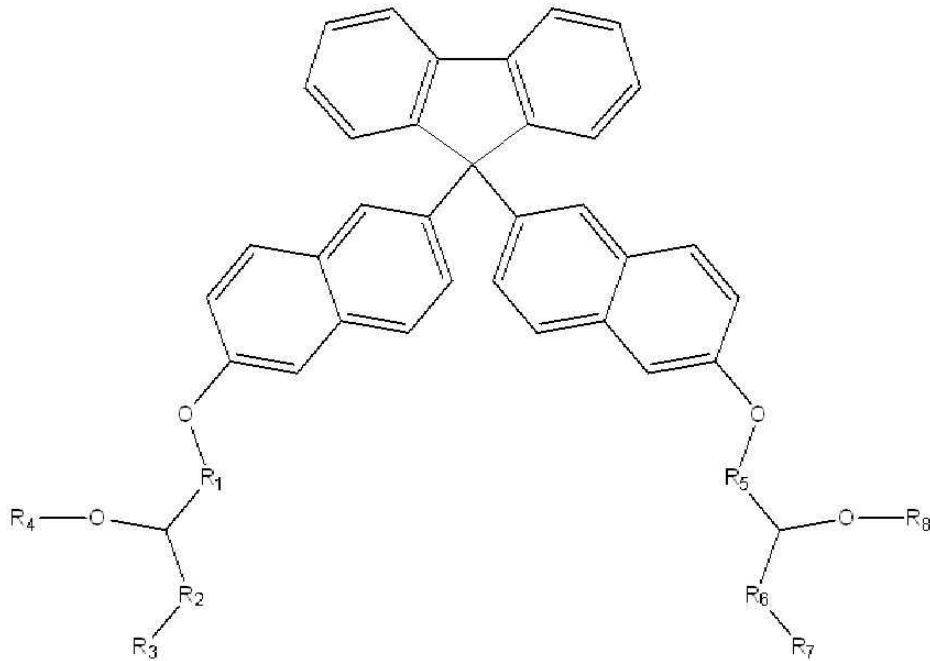
명세서

청구범위

청구항 1

화학식1로 표시되는 포토리소그래피용 레지스트 화합물.

[화학식1]



상기 화학식1에서, R₁ 및 R₅는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고, R₂ 및 R₆는 각각 독립적으로 단일결합 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고, R₃ 및 R₇은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 불소화알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬렌 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl) 또는 탄소수 6 내지 20의 불소화아릴기(fluoroaryl)이고, R₄ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소, 중수소 또는 비닐 실릴기이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

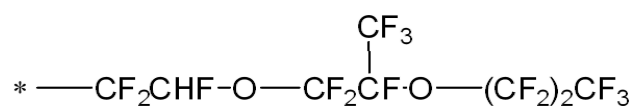
상기 화학식1에서, R₃ 및 R₇은 각각 독립적으로 화학식2-1, 화학식2-2, 화학식2-3 또는 화학식2-4로 표시되는 작용기인 포토리소그래피용 레지스트 화합물.

[화학식2-1]



화학식2-1에서, a는 1 내지 19의 정수이다.

[화학식2-2]



[화학식2-3]



[화학식2-4]



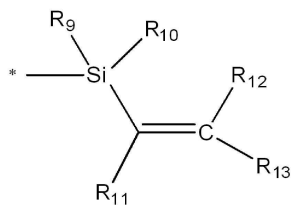
화학식2-1 내지 화학식2-4에서, *는 화학식1의 탄소에 결합하는 부분이다.

청구항 3

청구항1에 있어서,

상기 화학식1에서, R_4 및 R_8 은 각각 독립적으로 화학식3으로 표시되는 작용기인 포토리소그래피용 레지스트 화합물.

[화학식3]



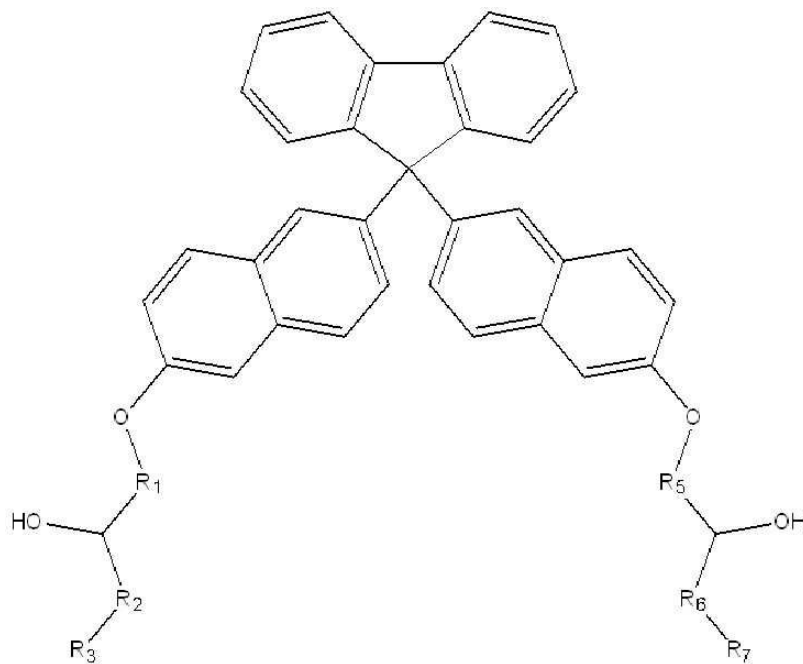
상기 화학식3에서, R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} 및 R_{13} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, *는 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

청구항 4

청구항1에 있어서,

상기 화학식1로 표시되는 물질은 화학식4로 표시되는 물질을 포함하는 포토리소그래피용 레지스트 화합물.

[화학식4]



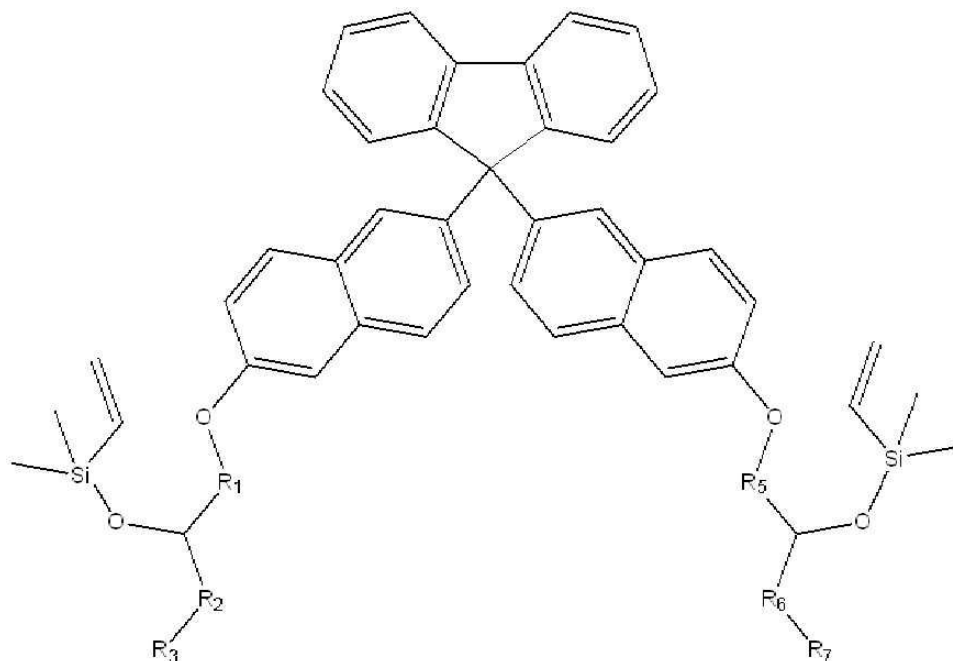
상기 화학식4에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_5 , R_6 및 R_7 은 화학식1에서 정의한 바와 같다.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 화학식1로 표시되는 물질은 화학식5로 표시되는 물질을 포함하는 포토리소그래피용 레지스트 화합물.

[화학식5]



상기 화학식5에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_5 , R_6 및 R_7 은 화학식1에서 정의한 바와 같다.

청구항 6

적어도 6개의 벤젠 고리들을 포함하는 코어 구조를 갖는 단분자를 제공하는 것; 및

상기 코어 구조에 작용기를 결합시키는 것을 포함하되,

상기 코어 구조에 상기 작용기를 결합시키는 것은, 불소 함유 작용기(fluorine-containing group) 및 하이드록시기(hydroxy group, -OH)를 포함하는 예비 작용기를 상기 코어 구조에 결합시키는 것을 포함하고,

상기 예비 작용기를 상기 코어 구조에 결합시키는 것은, 상기 코어 구조를 갖는 상기 단분자, 및 상기 불소 함유 작용기를 갖는 탄소수 2 내지 5의 산소 헤테로고리 화합물을 이용한 S_N2 타입의 개환반응을 수행하는 것을 포함하고,

상기 예비 작용기는 상기 코어 구조의 상기 벤젠 고리들 중 하나에 결합하는 포토리소그래피용 레지스트 화합물의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 산소 헤테로고리 화합물은 에폭사이드(epoxide)인 포토리소그래피용 레지스트 화합물의 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 코어 구조에 상기 작용기를 결합시키는 것은, 상기 예비 작용기의 하이드록시기(hydroxy group, -OH)를 비

닐 실릴기(vinyl silyl group)로 치환하는 것을 더 포함하는 포토리소그래피용 레지스트 화합물의 제조방법.

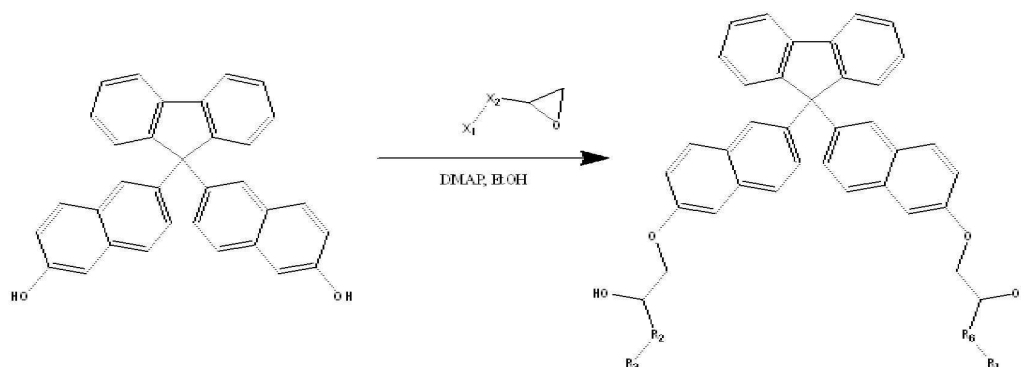
청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 산소 헤테로고리 화합물은 에폭사이드(epoxide)이고,

상기 코어 구조를 갖는 상기 단분자, 및 상기 불소 함유 작용기를 갖는 상기 에폭사이드를 이용한 S_N2 타입의 개환반응은 반응식2에 따라 수행되는 포토리소그래피용 레지스트 화합물의 제조방법.

[반응식2]



상기 반응식2에서, X_1 , R_3 및 R_7 은 상기 불소 함유 작용기이고, X_1 , R_3 및 R_7 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 불소화알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬렌 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl) 또는 탄소수 6 내지 20의 불소화아릴기(fluoroaryl)이고, X_2 , R_2 및 R_6 는 각각 독립적으로 단일결합 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고, DMAP는 4-Dimethylaminopyridine이고, EtOH는 에탄올이다.

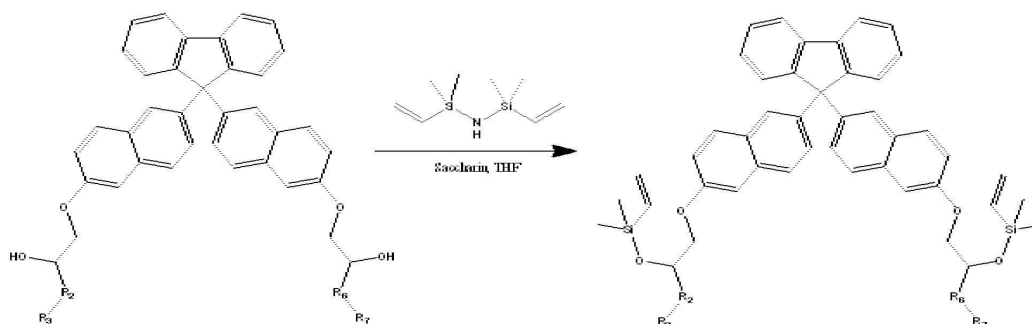
청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 코어 구조에 상기 작용기를 결합시키는 것은, 상기 예비 작용기의 하이드록시기(hydroxy group, -OH)를 비닐 실릴기(vinyl silyl group)로 치환하는 것을 더 포함하고,

상기 예비 작용기의 상기 하이드록시기(hydroxy group, -OH)를 상기 비닐 실릴기(vinyl silyl group)로 치환하는 것은 반응식3에 따라 수행되는 포토리소그래피용 레지스트 화합물의 제조방법.

[반응식3]



상기 반응식3에서, R_2 , R_3 , R_6 및 R_7 은 상기 반응식2에서 정의한 바와 같고, THF는 tetrahydrofuran이다.

청구항 11

기판 상에 하부막을 형성하는 것; 및

상기 하부막 상에 포토레지스트막을 형성하는 것을 포함하되,

상기 포토레지스트막은 유기 단분자 구조를 갖는 레지스트 화합물을 포함하고,

상기 레지스트 화합물은 적어도 6개의 벤젠 고리들을 포함하는 코어 구조, 및 상기 코어 구조의 상기 벤젠 고리들 중 하나에 결합된 작용기를 포함하고,

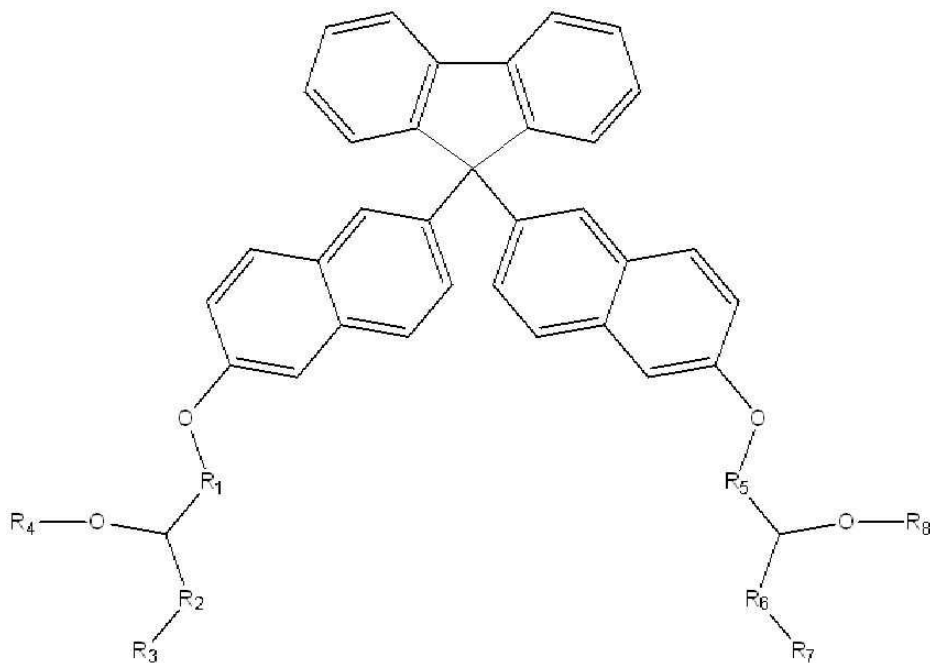
상기 작용기는 탄소수 1 내지 20의 불소화알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬렌 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl), 탄소수 6 내지 20의 불소화아릴기(fluoroaryl) 및 비닐 실릴기 중 적어도 하나를 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 레지스트 화합물은 화학식1로 표시되는 반도체 소자의 제조방법.

[화학식1]



상기 화학식1에서, R₁ 및 R₅는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고, R₂ 및 R₆는 각각 독립적으로 단일결합 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고, R₃ 및 R₇은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 불소화알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬렌 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl) 또는 탄소수 6 내지 20의 불소화아릴기(fluoroaryl)이고, R₄ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소, 중수소 또는 비닐 실릴기이다.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 포토레지스트막 상에 노광 공정을 수행하는 것을 더 포함하되,

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

상기 노광 공정은 전자선 또는 극자외선을 이용하여 수행되는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 포토레지스트막의 상기 제1 부분에서, 상기 레지스트 화합물은 상기 전자선 또는 상기 극자외선의 조사에 의해 생성된 탄소 라디칼을 포함하고,

상기 포토레지스트막의 상기 제1 부분에서, 상기 레지스트 화합물은 상기 탄소 라디칼 및 상기 비닐 실릴기의 결합 반응에 의해 상기 화학식1로 표시되는 분자들이 서로 결합된 구조를 포함하는 반도체 소자의 제조 방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 포토레지스트막의 상기 제2 부분에서, 상기 레지스트 화합물은 상기 화학식1로 표시되는 단분자 구조를 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 16

청구항 13에 있어서,

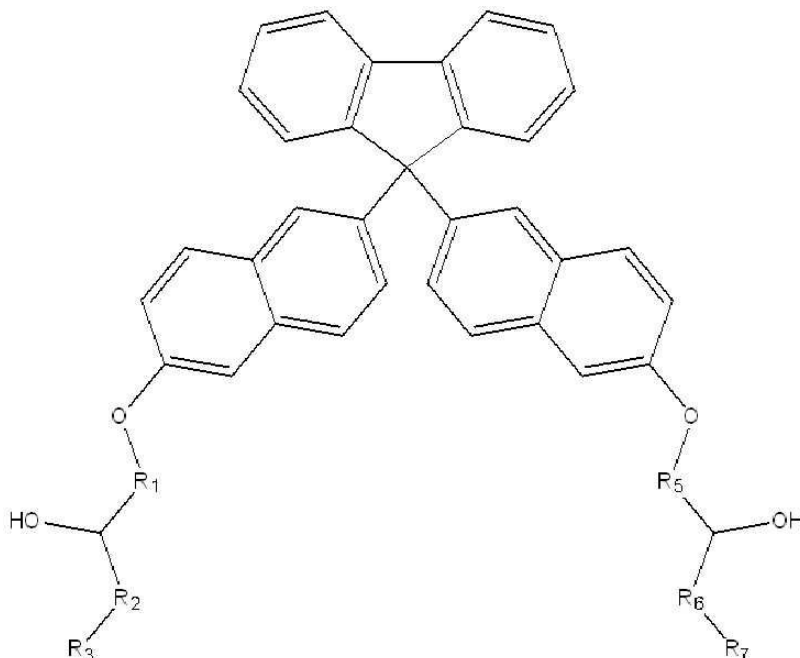
현상 공정을 수행하여 상기 포토레지스트막의 상기 제2 부분을 선택적으로 제거하는 것을 더 포함하되, 상기 현상 공정은 불소계 용제를 포함하는 현상액을 이용하여 수행되는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 17

청구항 12에 있어서,

상기 화학식1로 표시되는 물질은 화학식4로 표시되는 물질을 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

[화학식4]



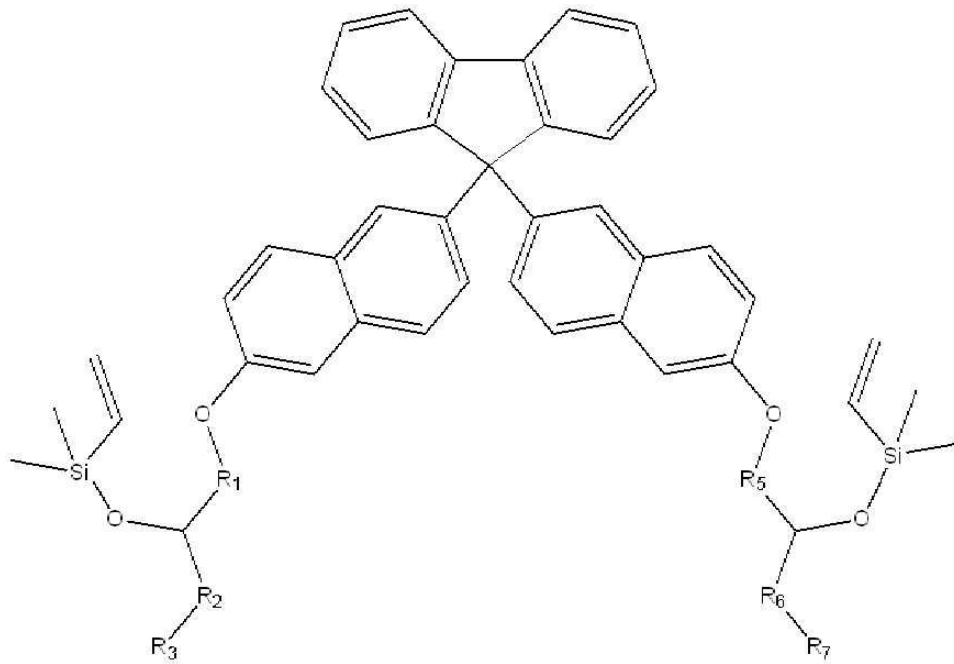
상기 화학식4에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_5 , R_6 및 R_7 은 화학식1에서 정의한 바와 같다.

청구항 18

청구항 12에 있어서,

상기 화학식1로 표시되는 물질은 화학식5로 표시되는 물질을 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

[화학식5]



상기 화학식5에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_5 , R_6 및 R_7 은 화학식1에서 정의한 바와 같다.

청구항 19

청구항 12에 있어서,

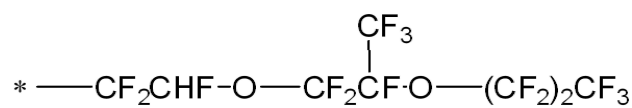
상기 화학식1에서, R_3 및 R_7 은 각각 독립적으로 화학식2-1, 화학식2-2, 화학식2-3 또는 화학식2-4로 표시되는 작용기인 반도체 소자의 제조방법.

[화학식2-1]



화학식2-1에서, a 는 1 내지 19의 정수이다.

[화학식2-2]



[화학식2-3]



[화학식2-4]



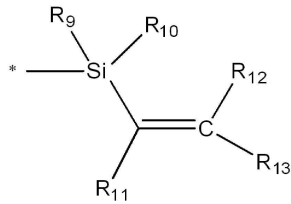
화학식2-1 내지 화학식2-4에서, *는 화학식1의 탄소에 결합하는 부분이다.

청구항 20

청구항12에 있어서,

상기 화학식1에서, R_4 및 R_8 은 각각 독립적으로 화학식3으로 표시되는 작용기인 반도체 소자의 제조방법.

[화학식3]



상기 화학식3에서, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, *는 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 소자의 제조에 이용되는 포토리소그래피용 레지스트 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 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.

[0003] 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 레지스트 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

[0004] 본 발명이 이루고자 하는 일 기술적 과제는 포토레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 상기 포토레지스트 패턴의 내식각성을 증가시킬 수 있는 레지스트 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법을 제공하는데 있다.

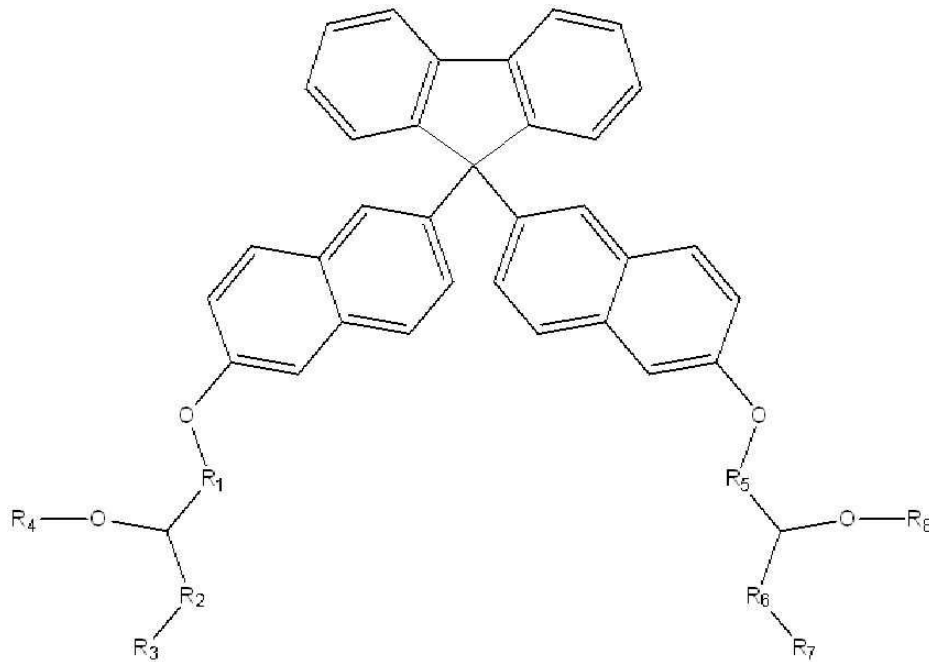
[0005] 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 포토레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있는 레지스트 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0006] 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

[0007] 본 발명에 따른 포토리소그래피용 레지스트 화합물은 화학식1로 표시될 수 있다.

[0008] [화학식1]



[0009]

[0010] 상기 화학식1에서, R₁ 및 R₅는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고, R₂ 및 R₆는 각각 독립적으로 단일결합 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고, R₃ 및 R₇은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 불소화알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬렌 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl) 또는 탄소수 6 내지 20의 불소화아릴기(fluoroaryl)이고, R₄ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소, 중수소 또는 비닐 실릴기이다.

[0011]

본 발명에 따른 포토리소그래피용 레지스트 화합물의 제조방법은, 적어도 6개의 벤젠 고리들을 포함하는 코어 구조를 갖는 단분자를 제공하는 것; 및 상기 코어 구조에 작용기를 결합시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 코어 구조에 상기 작용기를 결합시키는 것은, 불소 함유 작용기(fluorine-containing group) 및 하이드록시기(hydroxy group, -OH)를 포함하는 예비 작용기를 상기 코어 구조에 결합시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 예비 작용기를 상기 코어 구조에 결합시키는 것은, 상기 코어 구조를 갖는 상기 단분자, 및 상기 불소 함유 작용기를 갖는 탄소수 2 내지 5의 산소 헤테로고리 화합물을 이용한 S_N2 타입의 개환반응을 수행하는 것을 포함할 수 있다. 상기 예비 작용기는 상기 코어 구조의 상기 벤젠 고리들 중 하나에 결합할 수 있다.

[0012]

본 발명에 따른 반도체 소자의 제조방법은, 기판 상에 하부막을 형성하는 것; 및 상기 하부막 상에 포토레지스트막을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막은 유기 단분자 구조를 갖는 레지스트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 레지스트 화합물은 적어도 6개의 벤젠 고리들을 포함하는 코어 구조, 및 상기 코어 구조의 상기 벤젠 고리들 중 하나에 결합된 작용기를 포함할 수 있다. 상기 작용기는 탄소수 1 내지 20의 불소화알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬렌 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl), 탄소수 6 내지 20의 불소화아릴기(fluoroaryl) 및 비닐 실릴기 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0013]

본 발명의 개념에 따르면, 레지스트 화합물은 화학식1로 표시되는 유기 단분자 구조를 가질 수 있고, 포토레지스트막은 상기 레지스트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막 상에 노광 공정 및 현상 공정이 수행되어 포토레지스트 패턴이 형성될 수 있다. 상기 레지스트 화합물이 화학식1로 표시되는 유기 단분자 구조를 가짐에 따라, 상기 포토레지스트 패턴의 감도 및 해상도가 향상될 수 있고, 상기 포토레지스트 패턴의 내식각성이 증가될 수 있다. 더하여, 상기 현상 공정은 불소계 용제를 현상액으로 이용하여 수행될 수 있고, 이에 따라, 상

기 포토레지스트 패턴의 패턴 붕괴(pattern collapse)가 최소화될 수 있다.

[0014] 따라서, 포토레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고, 상기 포토레지스트 패턴의 내식각성을 증가시킬 수 있으며, 상기 포토레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있는, 레지스트 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1a는 실험예1-1에 따라 합성된 레지스트 화합물(HNF-OH)의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다.

도 1b는 실험예1-2에 따라 합성된 레지스트 화합물(HNF-OH(s))의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다.

도 2a는 실험예2-1에 따라 합성된 레지스트 화합물(HNF-DVS)의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다.

도 2b는 실험예2-2에 따라 합성된 레지스트 화합물(HNF-DVS(s))의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3 내지 도 6은 본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 화합물을 이용한 반도체 소자의 제조방법을 나타내는 단면도들이다.

도 7은 실험예3에 따라 형성된 포토레지스트 패턴의 주사전자현미경 이미지들이다.

도 8은 실험예3에 따라 형성된 포토레지스트 박막의 용해도 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

도 9는 실험예4에 따른 포토레지스트 박막의 용해도 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

도 10은 실험예5에 따라 형성된 포토레지스트 패턴의 주사전자현미경 이미지이다.

도 11은 실험예6에 따라 형성된 포토레지스트 박막들의 식각 속도를 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] 본 명세서에서, 알킬기는 특별한 언급이 없는 한, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 1가의 포화 탄화수소기를 포함한다.

[0019] 본 명세서에서, 알킬렌기는, 특별한 언급이 없는 한, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 2가의 포화 탄화수소기를 포함한다.

[0020] 본 명세서에서, 불소화알킬(fluoroalkyl)은 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 알킬기이고, 불소화알킬렌(fluoroalkylene)은 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 알킬렌기이고, 불소화아릴(fluoroaryl)은 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 아릴기이다.

[0021] 본 명세서에서, 별도의 정의가 없는 한, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가 결합되어 있음을 의미할 수 있다

[0022] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 도면 상의 동일한 구성요소에 대해서는 동

일한 참조부호를 사용하고, 이들에 대한 중복된 설명은 생략한다.

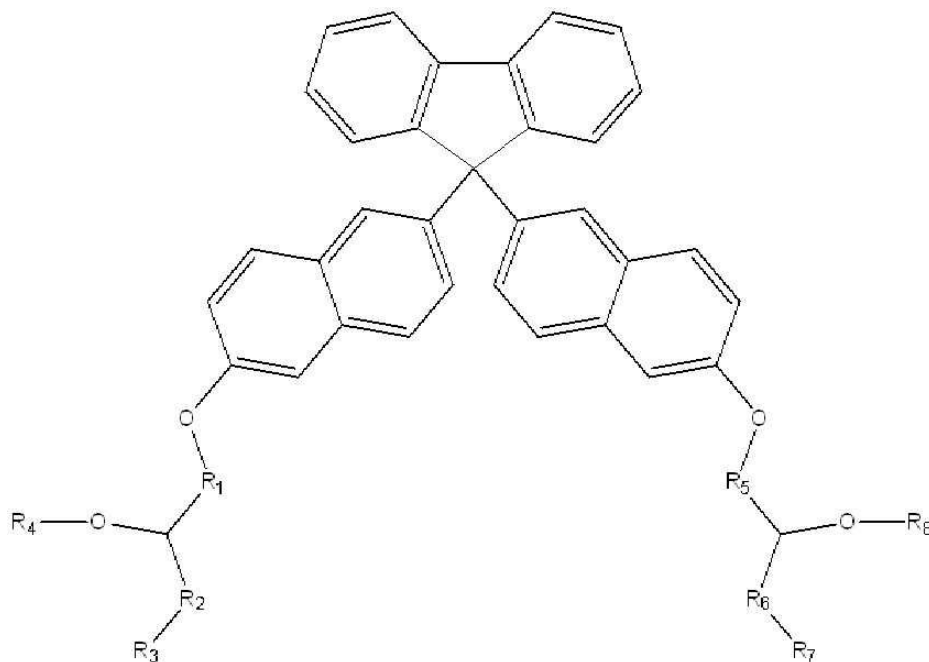
본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 화합물이 설명된다.

본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 화합물은 반도체 소자의 제조에 사용될 수 있고, 상기 반도체 소자의 제조를 위한 포토리소그래피 공정에 사용될 수 있다. 상기 레지스트 화합물은 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.

상기 레지스트 화합물은 유기 단분자 구조를 포함할 수 있다. 상기 레지스트 화합물은 코어 구조 및 상기 코어 구조에 결합된 작용기를 포함할 수 있다. 상기 코어 구조는 단분자일 수 있고, 덴드리머(dendrimer) 형태를 가질 수 있다. 일 예로, 상기 코어 구조는 적어도 6개의 탄소수 고리형 화합물, 상세하게, 적어도 6개의 벤젠 고리들을 포함할 수 있다. 상기 작용기는 상기 벤젠 고리들 중 어느 하나에 결합될 수 있다. 상기 작용기는 탄소수 1 내지 20의 불소화알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬렌 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl), 탄소수 6 내지 20의 불소화아릴기(fluoroaryl) 및 비닐 실릴기 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 레지스트 화합물은 비화학중폭형 레지스트 화합물일 수 있다.

상기 레지스트 화합물은 화학식1로 표시될 수 있다.

[화학식1]

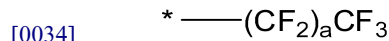


화학식1에서, R_1 및 R_5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고, R_2 및 R_6 는 각각 독립적으로 단일결합 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이다. R_3 및 R_7 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 불소화알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬렌 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl) 또는 탄소수 6 내지 20의 불소화아릴기(fluoroaryl)이다. R_4 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소, 중수소 또는 비닐 실릴기이다.

R_1 , R_2 , R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 $-C_nH_{2n}-$ 의 구조를 가질 수 있고, n 은 1 내지 4의 정수일 수 있다.

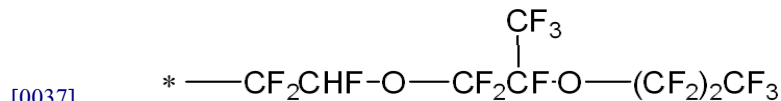
R_3 및 R_7 은 각각 독립적으로 화학식2-1, 화학식2-2, 화학식2-3 또는 화학식2-4로 표시되는 작용기일 수 있다.

[0033] [화학식2-1]

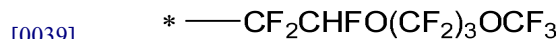


[0035] 화학식2-1에서, a는 1 내지 19의 정수이다.

[0036] [화학식2-2]



[0038] [화학식2-3]



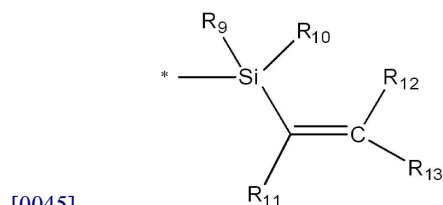
[0040] [화학식2-4]



[0042] 화학식2-1 내지 화학식2-4에서, *는 화학식1의 탄소에 결합하는 부분이다.

[0043] R₄ 및 R₈은 각각 독립적으로 화학식3으로 표시되는 작용기일 수 있다.

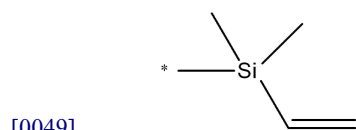
[0044] [화학식3]



[0046] 화학식3에서, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있고, *는 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

[0047] 화학식3으로 표시되는 작용기는 화학식3-1로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

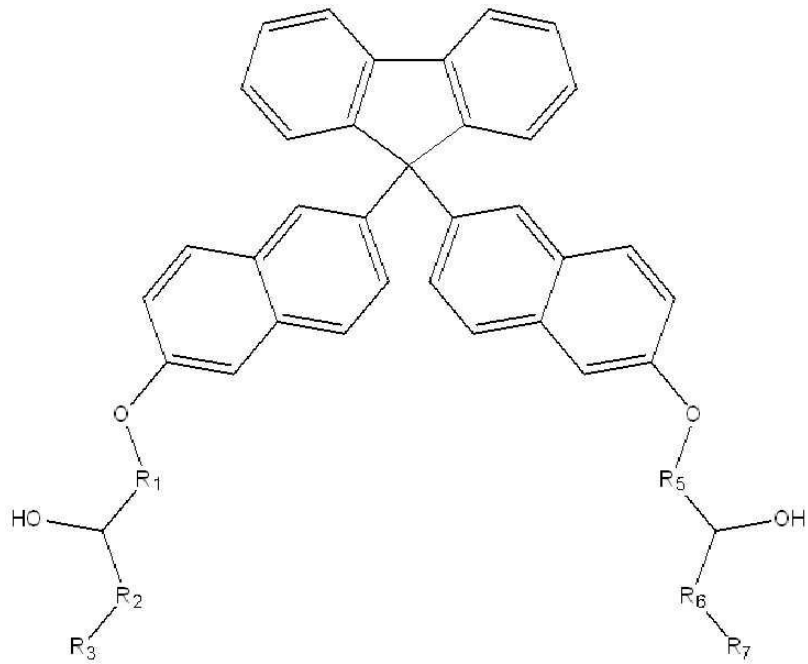
[0048] [화학식3-1]



[0050] 화학식3-1에서, *는 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

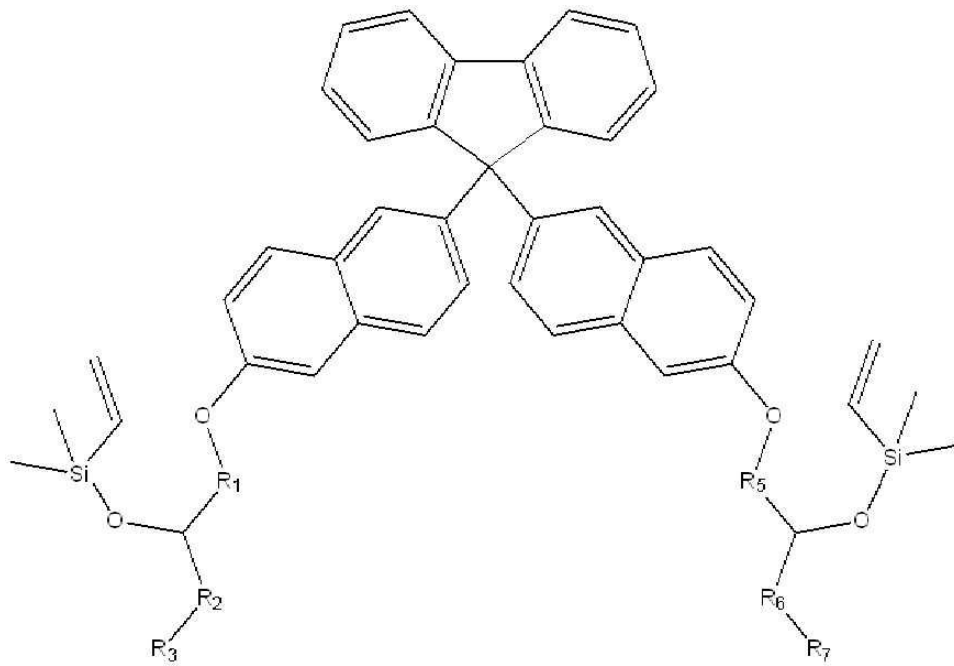
[0051] 일부 실시예들에 따르면, 화학식1로 표시되는 상기 레지스트 화합물은 화학식4 또는 화학식5로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0052] [화학식4]



[0053]

[0054] [화학식5]



[0055]

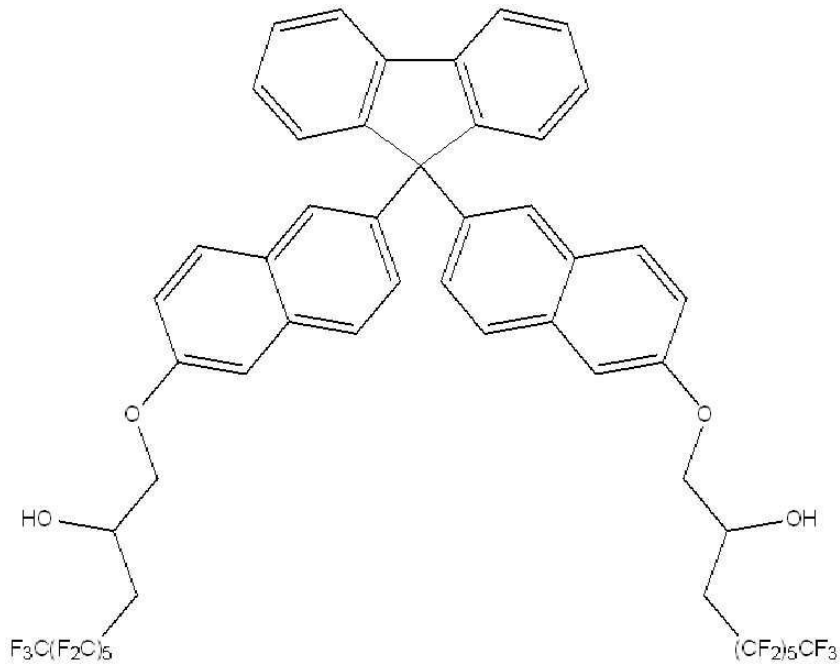
화학식4

및 화학식5에서, R₁, R₂, R₃, R₅, R₆ 및 R₇은 화학식1에서 정의한 바와 같다.

[0056]

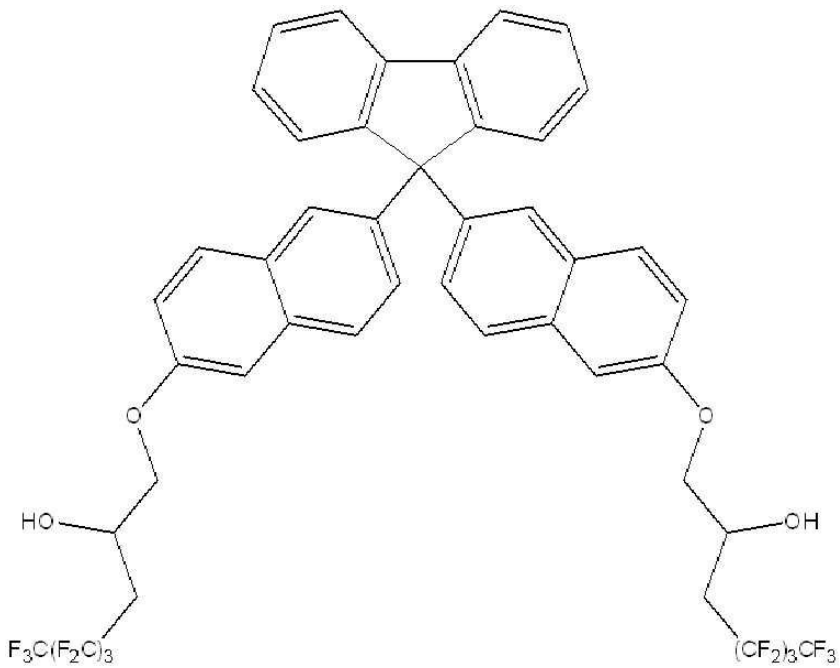
화학식4로 표시되는 상기 레지스트 화합물은 화학식4-1 또는 화학식4-2로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0057] [화학식4-1]



[0058]

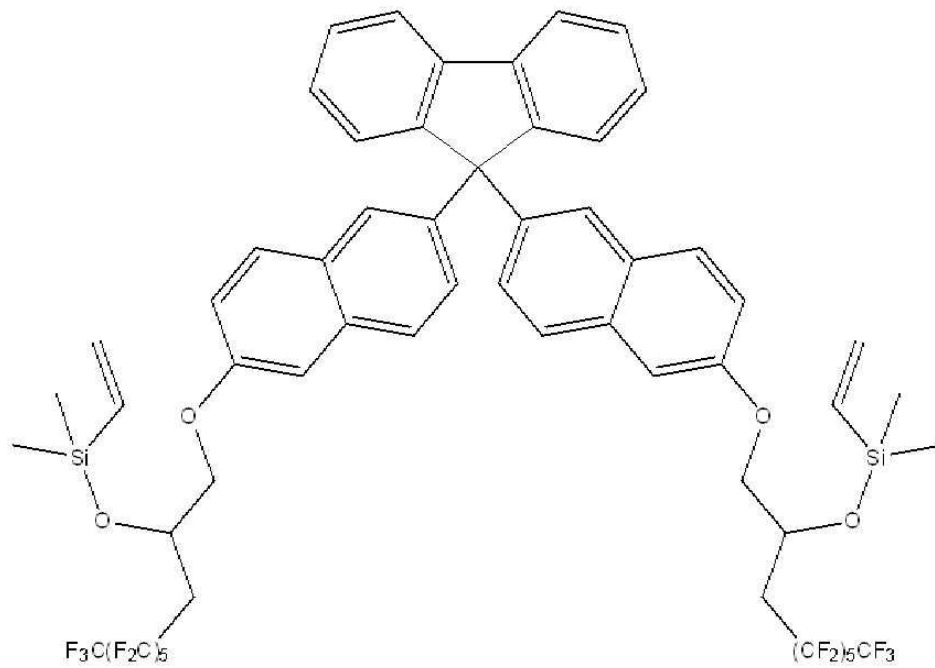
[0059] [화학식4-2]



[0060]

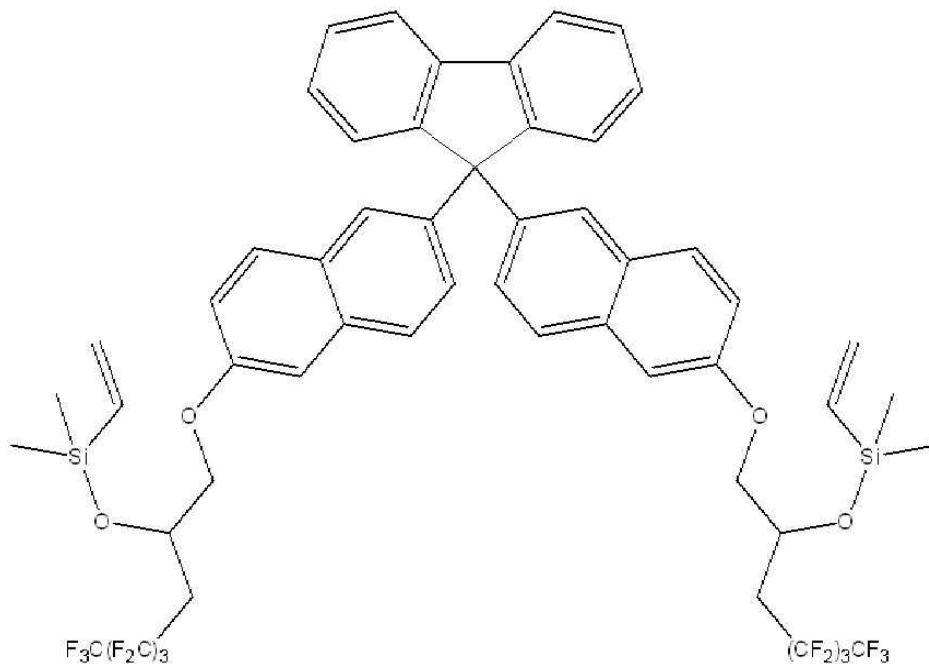
[0061] 화학식5로 표시되는 상기 레지스트 화합물은 화학식5-1 또는 화학식5-2로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0062] [화학식5-1]



[0063]

[화학식5-2]



[0064]

[0066] 본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 화합물의 제조방법이 설명된다.

[0067] 상기 레지스트 화합물의 제조방법은, 코어 구조를 갖는 단분자를 제공하는 것, 및 상기 코어 구조에 작용기를 결합시키는 것을 포함할 수 있다.

[0068] 상기 코어 구조는 덴드리머(dendrimer) 형태를 가질 수 있고, 일 예로, 적어도 6개의 탄소수 고리형 화합물, 상세하게, 적어도 6개의 벤젠 고리들을 포함할 수 있다. 상기 작용기는 상기 코어 구조의 상기 벤젠 고리들 중 어느 하나에 결합될 수 있다.

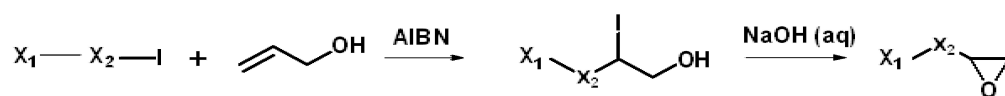
[0069] 상기 코어 구조에 상기 작용기를 결합시키는 것은, 불소 함유 작용기(fluorine-containing group) 및 하이드록시기(hydroxy group, -OH)를 포함하는 예비 작용기를 상기 코어 구조에 결합시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 불소 함유 작용기는 탄소수 1 내지 20의 불소화알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬렌 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl) 또는 탄소수 6 내지 20의 불소화아릴기(fluoroaryl)일 수 있다. 상기 불소 함유 작용기는 화학식2-1, 화학식2-2, 화학식2-3 또는 화학식2-4로 표시될

수 있다.

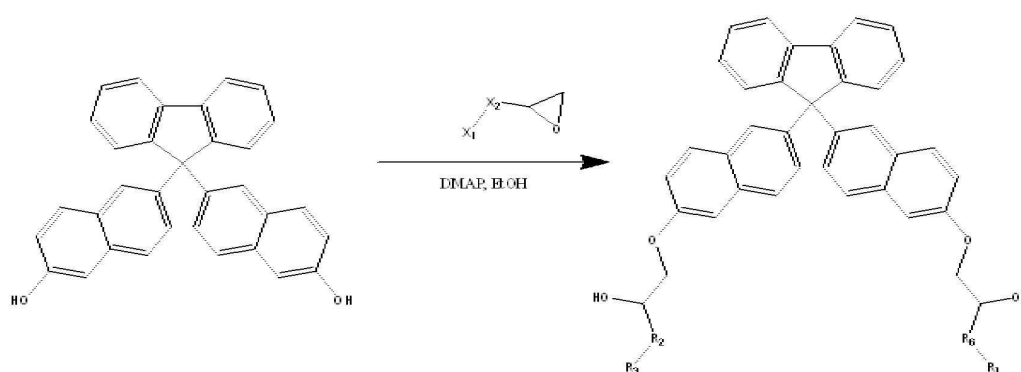
[0070] 상기 예비 작용기를 상기 코어 구조에 결합시키는 것은, 상기 코어 구조를 갖는 상기 단분자 및 상기 불소 함유 작용기를 갖는 탄소수 2 내지 5의 산소 헤테로고리 화합물을 이용한 S_N2 (이분자성 친핵성 치환반응, Bimolecular Nucleophilic Substitution) 타입의 개환반응(Ring opening reaction)을 수행하는 것을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 산소 헤테로고리 화합물은 에폭사이드(epoxide)일 수 있다.

[0071] 구체적으로, 상기 예비 작용기를 상기 코어 구조에 결합시키는 것은, 반응식1에 따라 상기 불소 함유 작용기를 갖는 에폭사이드를 제조하는 것, 및 반응식2에 따라 상기 코어 구조를 갖는 상기 단분자 및 상기 불소 함유 작용기를 갖는 에폭사이드를 이용한 S_N2 타입의 개환반응을 수행하는 것을 포함할 수 있다.

[0072] [반응식1]



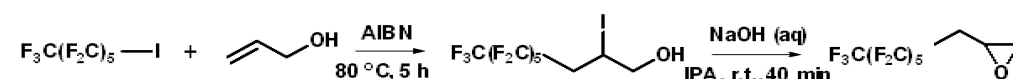
[반응식2]



[0074] 반응식1 및 반응식2에서, X_1 , R_3 및 R_7 은 상기 불소 함유 작용기이다. X_1 은 탄소수 1 내지 20의 불소화알킬기(fluoroalkyl), 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkyl), 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬렌 에테르 불소화알킬기(fluoroalkyl ether fluoroalkylene ether fluoroalkyl) 또는 탄소수 6 내지 20의 불소화아릴기(fluoroaryl)이다. X_1 은 화학식2-1, 화학식2-2, 화학식2-3 또는 화학식2-4로 표시되는 작용기일 수 있다. X_2 는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이다. R_2 , R_3 , R_6 및 R_7 은 화학식1에서 정의한 바와 같다. 반응식1에서, AIBN은 아조비스-이소부틸로니트릴이다. 반응식2에서, DMAP는 4-Dimethylaminopyridine이고, EtOH는 에탄올이다.

[0075] 반응식1은 반응식1-1 또는 반응식1-2를 포함할 수 있다.

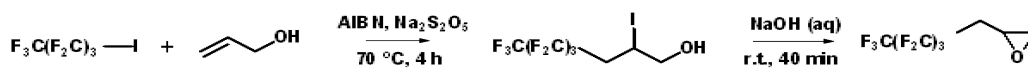
[0076] [반응식1-1]



반응식1에서,

IPA는 이소프로필 알코올이다.

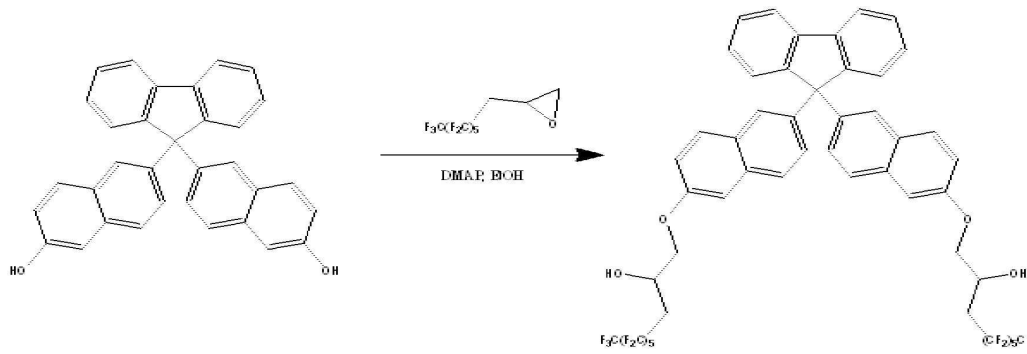
[0078] [반응식1-2]



반응식2는 반응

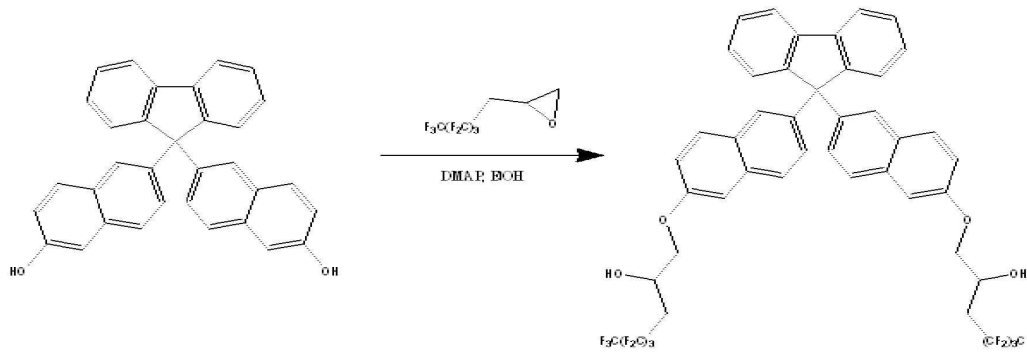
식2-1 또는 반응식2-2를 포함할 수 있다.

[0080] [반응식2-1]



해 화학식4-1로 표시되는 레지스트 화합물이 생성될 수 있다.

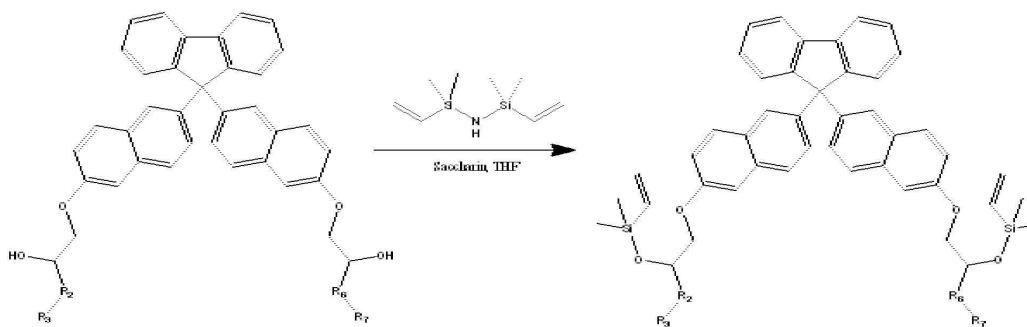
[반응식2-2]



해 화학식4-2로 표시되는 레지스트 화합물이 생성될 수 있다.

상기 코어 구조에 상기 작용기를 결합시키는 것은, 상기 예비 작용기의 하이드록시기(hydroxy group, -OH)를 비닐 실릴기(vinyl silyl group)로 치환하는 것을 더 포함할 수 있다. 비닐 실릴기는 화학식3으로 표시될 수 있다. 상기 예비 작용기의 하이드록시기(hydroxy group, -OH)를 비닐 실릴기(vinyl silyl group)로 치환하는 것은 반응식3에 따라 수행될 수 있다.

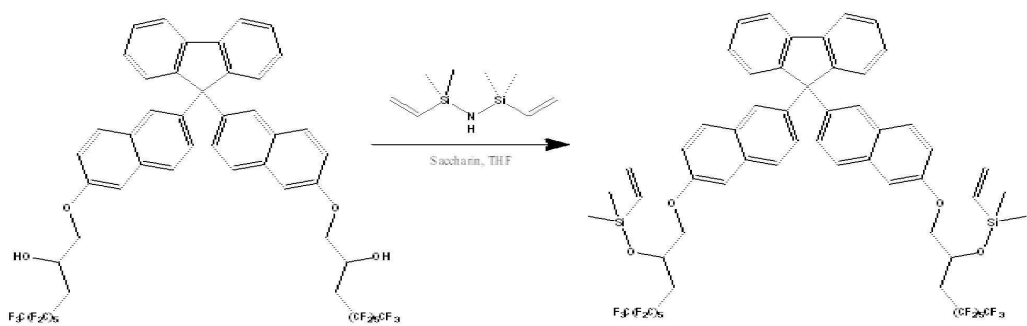
[반응식3]



R₃, R₆ 및 R₇은 화학식1에서 정의한 바와 같다. THF는 tetrahydrofuran이다.

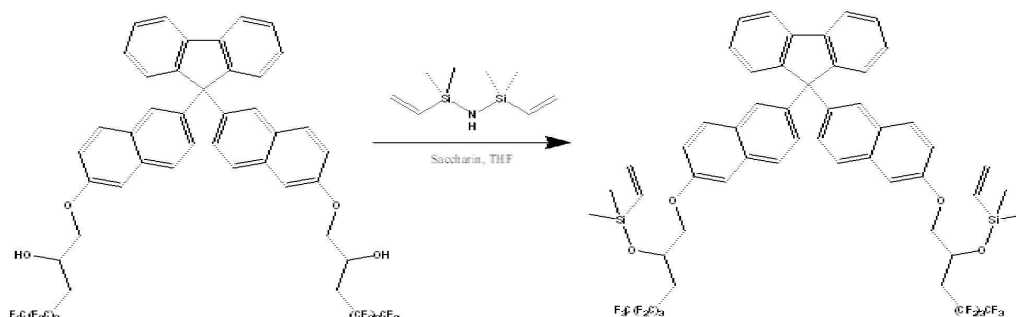
반응식3은 반응식3-1 또는 반응식3-2를 포함할 수 있다.

[반응식3-1]



해 화학식5-1로 표시되는 레지스트 화합물이 생성될 수 있다.

[반응식3-2]



반응식3-2에 의

해 화학식5-2로 표시되는 레지스트 화합물이 생성될 수 있다.

[실험예1-1] 화학식4-1로 표시되는 레지스트 화합물(HNF-OH)의 합성(반응식2-1)

100cm³ 둥근 플라스크에 9,9-Bis(6-hydroxy-2-naphthyl)fluorene(3.00g, 6.66mmol), 3-(perfluoro-n-hexyl)propenoxide(6.26g, 16.7mmol) 및 4-Dimethylaminopyridine(DMAP, 0.0200g, 0.170mmol)를 투입하고 ethanol(30 cm³)을 용매로 사용하여 혼합물을 제조한다. 상기 혼합물을 90℃의 온도에서 12시간 동안 교반하여 반응용액을 생성한다. 반응 종료 후, 상기 반응용액을 ethyl acetate(150 cm³)를 이용하여 회석시킨다. 상기 회석된 반응용액의 유기용제 층을 분리 및 회수한 후, 물로 2회 세척하고, 다시 염화나트륨 포화수용액(150 cm³)을 이용하여 1회 더 세척한다. 이 후, 무수 MgSO₄를 이용하여 상기 유기용제 층에 포함된 수분을 제거하고, 상기 유기용제 층을 감압조건 하에서 농축하여 생성물을 수득한다. ethyl acetate 및 Chloroform의 혼합물(ethyl acetate : Chloroform= 1:9)을 이동상으로 이용하는 컬럼 크로마토그래피(Column chromatography)에 의해 상기 생성물을 정제하고, 상기 생성물을 감압하여 농축시킨다. 상기 농축된 생성물을 다시 ethyl acetate(20 cm³)로 회석하고 Hexane(350 cm³)에 재침전시켜 정제하여 최종 생성물(흰색 고체 HNF-OH, 2.00g, 수율 25%)을 수득한다.

[핵자기공명(NMR) 분석 결과]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.83 (d, J = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (d, J = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.59-7.53 (m, 4H, Ar-H), 7.50 (d, J = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.44-7.36 (m, 4H, Ar-H), 7.29 (td, J = 7.5, 1.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.12-7.07 (m, 4H, Ar-H), 4.61-4.52 (m, 2H, -CH(OH)-), 4.21-4.07 (m, 4H, -OCH₂-), 2.58-2.41 (m, 6H, -CH₂CF₂-, -OH); (ESI-TOF-MS): m/z Calc for (M+CHOO)⁻, 1225.1784; found, 1225.1792. (여기서, Ar은 벤젠 고리를 의미한다.)

도 1a는 실험예1-1에 따라 합성된 레지스트 화합물(HNF-OH)의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다. 도 1a를 참조하면, 실험예1-1에 따라 합성된 레지스트 화합물이 화학식4-1의 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[실험예1-2] 화학식4-2로 표시되는 레지스트 화합물[HNF-OH(s)]의 합성(반응식2-2)

50 cm³ 쉘링 튜브에 9,9-Bis(6-hydroxy-2-naphthyl)fluorene(0.760 g, 1.69 mmol), 3-(perfluoro-n-butyl)propenoxide (1.08 g, 3.72 mmol) 및 4-Dimethylaminopyridine(DMAP, 0.0051 g, 0.0422 mmol)를 투입하고 ethanol(7 cm³)을 용매로 사용하여 혼합물을 제조한다. 상기 혼합물을 90 °C의 온도에서 12시간 동안 교반하여 반응용액을 생성한다. 반응 종료 후, 상기 반응용액을 ethyl acetate(100 cm³)를 이용하여 회석시킨다. 상기 회석된 반응용액의 유기용제 층을 분리 및 회수하여 물로 2회 세척한 후, 염화나트륨 포화수용액(100 cm³)을 이용하여 1회 더 세척한다. 이 후, 무수 MgSO₄를 이용하여 상기 유기용제 층에 포함된 수분을 제거하고, 상기 유기용제 층을 감압조건 하에서 농축하여 생성물을 수득한다. ethyl acetate 및 Chloroform의 혼합물(ethyl acetate : Chloroform= 1:15)을 이동상으로 이용하는 컬럼 크로마토그래피(Column chromatography)에 의해 상

기 생성물을 정제한다. 상기 생성물을 감압하고 농축시켜 최종 생성물(흰색 고체 HNF-OH(s), 0.66 g, 수율 39%)을 수득한다.

[0100] [핵자기공명(NMR) 분석 결과]

[0101] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.82 (d, J = 7.0 Hz, 2H, Ar- H), 7.63 (d, J = 9.0 Hz, 2H, Ar- H), 7.60-7.52 (m, 4H, Ar- H), 7.50 (d, J = 7.5 Hz, 2H, Ar- H), 7.40 (t, J = 9.0 Hz, 4H, Ar- H), 7.30 (d, J = 7.0 Hz, 2H, Ar- H), 7.09 (d, J = 8.0 Hz, 4H, Ar- H), 4.60-4.52 (m, 2H, -CH(OH)-), 4.20-4.03 (m, 4H, -OCH₂-), 2.57-2.40 (m, 6H, -CH₂CF₂-, -OH) (여기서, Ar은 벤젠 고리를 의미한다.)

[0102] 도 1b는 실험예1-2에 따라 합성된 레지스트 화합물(HNF-OH(s))의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다. 도 1b를 참조하면, 실험예1-2에 따라 합성된 레지스트 화합물이 화학식4-2의 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0103] [실험예2-1] 화학식5-1로 표시되는 레지스트 화합물(HNF-DVS)의 합성(반응식3-1)

[0104] 50cm³ seal tube에 HNF-OH(1.00g, 0.830mmol), 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane(0.340g, 1.83mmol) 및 saccharin(1.70mg, 0.00910mmol)을 투입하고 tetrahydrofuran(THF, 20cm³)을 용매로 사용하여 혼합물을 제조한다. 상기 혼합물을 60℃의 온도에서 2시간 동안 교반하여 반응용액을 생성한다. 반응 종료 후, 상기 반응용액을 ethyl acetate (100cm³)를 이용하여 희석시킨다. 상기 희석된 반응용액의 유기용제 층을 물로 2회 세척한 후, 상기 유기용제 층을 염화나트륨 포화수용액 (100cm³)을 이용하여 1회 더 세척한다. 이 후, 무수 MgSO₄를 이용하여 상기 유기용제 층에 포함된 수분을 제거하고, 상기 유기용제 층을 감압조건 하에서 농축하여 생성물을 수득한다. ethyl acetate 및 hexane의 혼합물(ethyl acetate: hexane = 1:9)을 이동상으로 이용하는 컬럼 크로마토그래피(Column chromatography)에 의해 상기 생성물을 정제하고, 상기 생성물을 감압조건 하에서 농축시켜 최종 생성물(흰색 고체 HNF-DVS, 0.800g, 수율 71%)을 수득한다.

[0105] [핵자기공명(NMR) 분석 결과]

[0106] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.83 (d, J = 7.0 Hz, 2H, Ar- H), 7.63 (d, J = 9.0 Hz, 2H, Ar- H), 7.55 (d, J = 9.0 Hz, 4H, Ar- H), 7.51 (d, J = 7.5 Hz, 2H, Ar- H), 7.40 (t, J = 7.5 Hz, 4H, Ar- H), 7.29 (t, J = 7.5 Hz, 2H, Ar- H), 7.12-7.02 (m, 4H, Ar- H), 6.18 (dd, J = 20.0, 15.0 Hz, 2H, -CHCH₂), 6.04 (dd, J = 20.0, 3.5 Hz, 2 H, -CHCH₂), 5.82 (dd, J = 20.0, 3.5 Hz, 2 H, -SiCH-), 4.61-4.52 (m, 2 H, -CH(OSi)-), 4.07-3.93 (m, 4 H, -OCH₂-), 2.61-2.30 (m, 4 H, -CH₂CF₂-), 0.25 (s, 12 H, -CH₃); (ESI-TOF-MS): m/z Calc for (M+CHOO)⁻, 1415.2643; found, 1415.2682. (여기서, Ar은 벤젠 고리를 의미한다.)

[0107] 도 2a는 실험예2-1에 따라 합성된 레지스트 화합물(HNF-DVS)의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다. 도 2a를 참조하면, 실험예2-1에 따라 합성된 레지스트 화합물이 비닐 실릴기를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0108] [실험예2-2] 화학식5-2로 표시되는 레지스트 화합물[HNF-DVS(s)]의 합성(반응식3-2)

[0109] 50 cm³ seal tube에 HNF-OH(s)(0.80 g, 0.798mmol), 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane(0.325 g, 1.83 mmol) 및 saccharin(1.60 mg, 0.00878 mmol)을 투입하고 tetrahydrofuran(THF, 10 cm³)을 용매로 사용하여 혼합물을 제조한다. 상기 혼합물을 60 ℃의 온도에서 2시간 동안 교반하여 반응용액을 생성한다. 반응 종료 후, 상기 반응용액을 ethyl acetate (100 cm³)를 이용하여 희석시킨다. 상기 희석된 반응용액의 유기용제 층을 물로 2회 세척한 후, 상기 유기용제 층을 염화나트륨 포화수용액 (100 cm³)을 이용하여 1회 더 세척한다. 이 후, 무수 MgSO₄를 이용하여 상기 유기용제 층에 포함된 수분을 제거하고, 상기 유기용제 층을 감압조건 하에서 농축하여 생성물을 수득한다. ethyl acetate 및 hexane의 혼합물(ethyl acetate: hexane = 1:9)을 이동상으로 이용하는 컬럼 크로마토그래피(Column chromatography)에 의해 상기 생성물을 정제하고, 상기 생성물을 감압조건 하에서 농축시켜 최종 생성물(흰색 고체 HNF-DVS(s), 0.700 g, 수율 75%)을 수득한다.

[0110] [핵자기공명(NMR) 분석 결과]

[0111] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.82 (d, J = 7.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (d, J = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.55 (d, J = 9.0 Hz, 4H, Ar-H), 7.50 (d, J = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (t, J = 8.0 Hz, 4H, Ar-H), 7.29 (d, J = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.07 (d, J = 11.5 Hz, 4H, Ar-H), 6.18 (dd, J = 19.5, 15.0 Hz, 2H, $-\text{CHCH}_2$), 6.03 (d, J = 13.0 Hz, 2 H, $-\text{CHCH}_2$), 5.82 (d, J = 20.5 Hz, 2 H, $-\text{SiCH}$), 4.60-4.51 (m, 2 H, $-\text{CH}(\text{OSi})-$), 4.06-3.92 (m, 4 H, $-\text{OCH}_2-$), 2.60-2.31 (m, 4 H, $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$), 0.25 (s, 12 H, $-\text{CH}_3$) (여기서, Ar은 벤젠 고리를 의미한다.)

[0112] 도 2b는 실험예2-2에 따라 합성된 레지스트 화합물(HNF-DVS(s))의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다. 도 2b를 참조하면, 실험예2-2에 따라 합성된 레지스트 화합물이 비닐 실릴기를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0114] 본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 화합물을 이용한 반도체 소자의 제조방법이 설명된다.

[0115] 도 3 내지 도 6은 본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 화합물을 이용한 반도체 소자의 제조방법을 나타내는 단면도들이다.

[0116] 도 3을 참조하면, 기판(100) 상에 하부막(110)이 형성될 수 있고, 상기 하부막(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 하부막(110)은 식각 대상막 일 수 있고, 반도체 물질, 도전 물질, 및 절연 물질 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 상기 하부막(110)은 단일막으로 형성되거나, 상기 기판(100) 상에 적층된 복수의 막들을 포함할 수 있다.

[0117] 상기 포토레지스트막(120)은 본 발명의 실시예들에 따른 상기 레지스트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 레지스트 화합물은 화학식1로 표시될 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)을 형성하는 것은, 불소계 용제를 이용하여 상기 레지스트 화합물을 상기 하부막(110) 상에 도포하는 것을 포함할 수 있다. 상기 불소계 용제는 일 예로, Hydrofluoroether(HFE) 및/또는 perfluorocarbon(PFC)을 포함할 수 있다. 상기 레지스트 화합물을 상기 하부막(110) 상에 도포하는 것은, 일 예로, 스핀 코팅 방법으로 수행될 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)을 형성하는 것은, 상기 도포된 레지스트 화합물 상에 열처리 공정(일 예로, 소프트 베이킹 공정)을 수행하는 것을 더 포함할 수 있다.

[0118] 도 4를 참조하면, 노광 공정이 상기 포토레지스트막(120) 상에 수행될 수 있다. 상기 노광 공정은, 상기 포토레지스트막(120) 위에 포토 마스크(130)를 정렬시키는 것, 및 상기 포토 마스크(130)를 통해 상기 포토레지스트막(120) 상으로 광(140)을 조사하는 것을 포함할 수 있다. 상기 광(140)은 전자선 또는 극자외선일 수 있다. 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. 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.

[0119] 상기 레지스트 화합물은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 라디칼을 포함할 수 있다. 상기 레지스트 화합물 내 C-F 결합은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 2차전자에 의해 끊어질 수 있고, 이에 따라, 탄소 라디칼이 형성될 수 있다. 상기 탄소 라디칼은 상기 레지스트 화합물의 비닐 실릴기와 화학적으로 결합할 수 있다. 일 예로, 상기 비닐 실릴기의 탄소 원자들 사이의 이중결합이 끊어지면서, 상기 비닐 실릴기와 상기 탄소 라디칼이 결합할 수 있다. 상기 비닐 실릴기와 상기 탄소 라디칼의 결합 반응에 의해, 상기 레지스트 화합물은 화학식1로 표시되는 분자들이 서로 결합된(또는 가교된) 구조를 포함할 수 있다.

[0120] 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서, 상기 레지스트 화합물은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 상기 탄소 라디칼을 포함할 수 있고, 상기 비닐 실릴기와 상기 탄소 라디칼의 결합 반응에 의해 화학식1로 표시되는 분자들이 서로 결합된(또는 가교된) 구조를 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)에서, 상기 레지스트 화합물의 화학구조는 변하지 않을 수 있고, 상기 레지스트 화합물은 화학식1로 표시되는 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.

[0121] 도 5를 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 포토레지스

트막(120)의 상기 제2 부분(124)을 제거하는 것을 포함할 수 있다. 상기 현상액은 불소계 용제 및 이를 포함하는 용액을 포함할 수 있다. 상기 불소계 용제는 일 예로, Hydrofluoroether(HFE) 및/또는 perfluorocarbon(PFC)을 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.

[0122] 본 발명의 실시예들에 따르면, 상기 레지스트 화합물은 화학식1로 표시되는 유기 단분자 구조를 가질 수 있다. 상기 레지스트 화합물이 고분자 대비 작은 분자량을 갖는 유기 단분자 구조를 가짐에 따라, 상기 레지스트 합물은 낮은 압력에서 승화 공정을 통해 우수한 순도를 가지도록 정제될 수 있다.

[0123] 상기 포토레지스트막(120)은 화학식1로 표시되는 유기 단분자 구조의 상기 레지스트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 노광 공정에 의해, 상기 포토레지스트막(120)의 노광된 부분(즉, 상기 제1 부분(122))에서 상기 레지스트 화합물은 화학식1로 표시되는 분자들이 서로 결합된(또는 가교된) 구조를 포함할 수 있고, 상기 포토레지스트막(120)의 비노광된 부분(즉, 상기 제2 부분(124))에서 상기 레지스트 화합물은 화학식1로 표시되는 단분자 구조를 포함할 수 있다.

[0124] 상기 레지스트 화합물이 상기 광(140, 일 예로, 극자외선)에 대해 높은 흡광도를 갖는 불소 원소를 포함함에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서 상기 탄소 라디칼의 생성이 증가될 수 있다. 더하여, 상기 레지스트 화합물은 상기 탄소 라디칼과 결합 반응을 진행할 수 있는 비닐 실릴기를 포함할 수 있고, 이에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서 화학식1로 표시되는 분자들 사이의 결합이 용이할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)에서 상기 레지스트 화합물은 고분자 대비 작은 크기(또는 분자량) 및 좁은 분자량 분포(polydispersity index)를 갖는 단분자 구조를 가질 수 있고, 이에 따라, 상기 제2 부분(124)은 상기 현상 공정에 이용되는 상기 현상액에 대해 높은 그리고 균일한 용해도를 가질 수 있다. 따라서, 네거티브형 상기 포토레지스트 패턴(122)의 감도 및 해상도가 향상될 수 있다.

[0125] 더하여, 상기 현상 공정은 상기 불소계 용제를 현상액으로 이용하여 수행될 수 있다. 상기 불소계 용제는 인화성이 없고 독성이 낮으며 화학적으로 안정하고 상대적으로 낮은 표면장력을 가질 수 있다. 상기 현상 공정이 상대적으로 낮은 표면장력을 갖는 상기 불소계 용제를 이용하여 수행됨에 따라, 상기 포토레지스트패턴(122)의 패턴 붕괴(pattern collapse)가 최소화될 수 있다.

[0126] 도 6을 참조하면, 상기 포토레지스트 패턴(122)을 식각 마스크로 이용하여 상기 하부막(110)이 식각될 수 있다. 상기 하부막(110)을 식각하는 것은, 일 예로, 습식 또는 건식 식각 공정을 수행하는 것을 포함할 수 있다. 상기 하부막(110)이 식각되어 하부 패턴(110P)이 형성될 수 있다. 상기 하부 패턴(110P)이 형성된 후, 상기 포토레지스트 패턴(122)은 제거될 수 있다. 상기 하부 패턴(110P)은 반도체 소자 내 반도체 패턴, 도전 패턴, 또는 절연 패턴일 수 있다.

[0127] 본 발명의 실시예들에 따르면, 상기 레지스트 화합물이 화학식1로 표시되는 유기 단분자 구조를 가질 수 있고, 상기 유기 단분자 구조를 구성하는 상기 코어 구조에 의해, 상기 레지스트 화합물은 높은 내식각성이 가질 수 있다. 따라서, 상기 하부막(110)의 식각 공정 동안, 상기 포토레지스트 패턴(122)의 내식각성이 증가될 수 있고, 이에 따라, 상기 하부 패턴(110P)의 형성이 용이할 수 있다. 더하여, 상기 레지스트 화합물은 금속 원소를 포함하지 않을 수 있고, 이에 따라, 반도체 소자의 제조 공정 동안 금속 원소에 의한 오염이 방지될 수 있다.

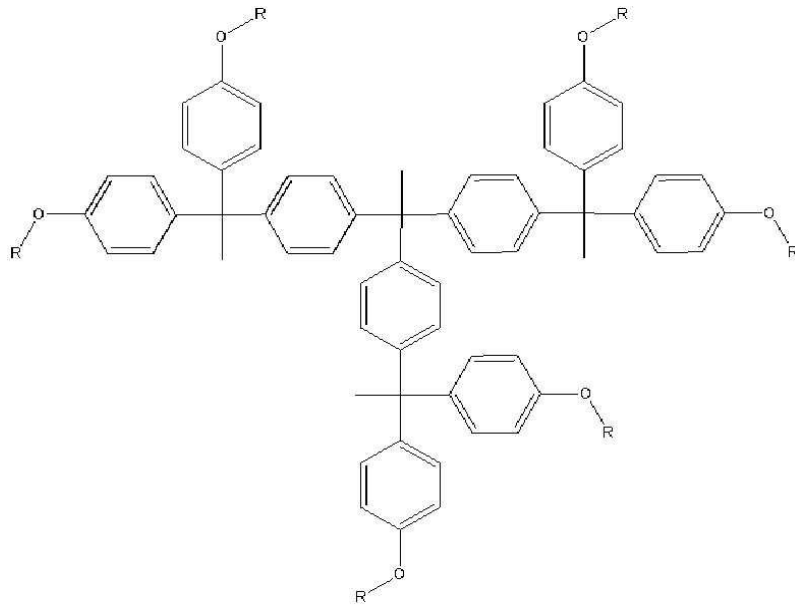
[0128] 본 발명의 개념에 따르면, 상기 레지스트 화합물은 화학식1로 표시되는 유기 단분자 구조를 가질 수 있고, 상기 포토레지스트막(120)은 상기 레지스트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120) 상에 상기 노광 공정 및 상기 현상 공정이 수행되어 상기 포토레지스트 패턴(122)이 형성될 수 있다. 상기 레지스트 화합물이 화학식1로 표시되는 유기 단분자 구조를 가짐에 따라, 상기 포토레지스트 패턴(122)의 감도 및 해상도가 향상될 수 있고, 상기 포토레지스트 패턴(122)의 내식각성이 증가될 수 있다. 더하여, 상기 현상 공정은 상기 불소계 용제를 현상액으로 이용하여 수행될 수 있고, 이에 따라, 상기 포토레지스트패턴(122)의 패턴 붕괴(pattern collapse)가 최소화될 수 있다.

[0129] 따라서, 포토레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고, 상기 포토레지스트 패턴의 내식각성을 증가시킬 수 있으며, 상기 포토레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있는, 레지스트 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법이 제공될 수 있다.

[0131] [실험예3] 전자선 리소그래피 공정에 의한 포토레지스트 패턴의 형성

- [0132] 실험예1-1에서 합성한 레지스트 화합물(HNF-OH)을 PF-7600(3M사)에 용해시킨 HNF-OH 용액(3 wt/vol%)을 실리콘 기판 상에 3000rpm에서 60초간 스핀 코팅하고, 80℃에서 1분 동안 가열하여 제1 포토레지스트 박막(두께 대략 100 nm)을 형성하였다. 상기 제1 포토레지스트 박막 상에 80keV 가속전압 하에서 50 내지 1,500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하고, 이 후, 불소계 현상액(HFE-7300(3M사) : PF-7600(3M사) = 1 : 1)을 이용하여 35초간 현상 공정을 수행하여 네거티브형 제1 포토레지스트 패턴을 형성하였다.
- [0133] 실험예2-1에서 합성한 레지스트 화합물(HNF-DVS)을 PF-7600(3M사)에 용해시킨 HNF-DVS용액(2.2 wt/vol%)을 실리콘 기판 상에 3000rpm에서 60초간 스핀 코팅하고, 80℃에서 1분 동안 가열하여 제2 포토레지스트 박막(두께 대략 100 nm)을 형성하였다. 상기 제2 포토레지스트 박막 상에 80keV 가속전압 하에서 50 내지 1,500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하고, 이 후, 불소계 현상액(HFE-7300 : FC-3283(3M사) = 1 : 1)을 이용하여 35초간 현상 공정을 수행하여 네거티브형 제2 포토레지스트 패턴을 형성하였다.
- [0134] 실험예2-2에서 합성한 레지스트 화합물(HNF-DVS(s))을 PF-7600(3M사)에 용해시킨 HNF-DVS(s)용액 (2.3wt/vol%)을 실리콘 기판 상에 4000 rpm에서 60초간 스핀 코팅하고, 80℃에서 1분 동안 가열하여 제3 포토레지스트 박막(두께 대략 90 nm)을 형성하였다. 상기 제3 포토레지스트 박막 상에 80 keV 가속전압 하에서 50 내지 1,500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하고, 이 후, 불소계 현상액(HFE-7300)을 이용하여 30초간 현상 공정을 수행하여 네거티브형 제3 포토레지스트 패턴을 형성하였다.
- [0135] 도 7은 실험예3에 따라 형성된 포토레지스트 패턴의 주사전자현미경 이미지들이다. 도 7을 참조하면, 화학식5-1로 표시되는 레지스트 화합물(HNF-DVS)의 경우, 불소계 현상액(HFE-7300 : FC-3283 = 1 : 1)을 이용하여 현상 공정을 수행할 때, 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선 조사시 50nm 선폭의 네거티브형 포토레지스트 패턴이 형성되었고, 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선 조사시 30nm 선폭의 네거티브형 포토레지스트 패턴이 형성되었다. 더하여, 화학식5-2로 표시되는 레지스트 화합물(HNF-DVS(s))의 경우, 불소계 현상액(HFE-7300)을 이용하여 현상공정을 수행할 때, 400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선 조사시 50 nm 선폭의 네거티브형 포토레지스트 패턴이 형성되었다. 즉, 상기 레지스트 화합물(HNF-DVS, HNF-DVS(s))의 경우, 전자선에 대해 우수한 감도를 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴이 형성될 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0136] 도 8은 실험예3에 따라 형성된 포토레지스트 박막의 용해도 평가 결과를 나타내는 그래프이다. 도 8을 참조하면, 전자선 리소그래피를 통한 dose to gel(포토레지스트 박막의 경화시점의 노광량) 측정시, 화학식4-1로 표시되는 레지스트 화합물(HNF-OH)의 경우, 492 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선 조사시 상기 제1 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 제1 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 화학식5-1로 표시되는 레지스트 화합물(HNF-DVS)의 경우, 68 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선 조사시 상기 제2 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 제2 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 즉, 본 발명의 실시예들에 따른 상기 레지스트 화합물을 이용하여, 전자선에 대해 우수한 감도를 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴이 형성될 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0137] **[실험예4] 극자외선에 대한 레지스트 박막의 용해도 변화 평가**
- [0138] 실험예2-1에서 합성한 레지스트 화합물(HNF-DVS)을 PF-7600(3M사)에 용해시킨 HNF-DVS용액(2.5 wt/vol%)을 실리콘 기판 상에 3000rpm에서 60초간 스핀 코팅하고, 80℃에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막(두께 대략 120 nm)을 형성하였다. 포항가속기연구소 4A 빔라인에 설치된 노광 장치를 이용하여 2 내지 45mJ/cm²의 극자외선을 상기 포토레지스트 박막 상에 조사하고, 이 후, 불소계 현상액(HFE-7300 : FC-3283 = 1 : 1)을 이용하여 90 초간 현상 공정을 진행하여 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. K1a-Tencor사에서 제조한 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 이용하여 상기 포토레지스트 패턴의 두께를 측정함으로써, 상기 포토레지스트 박막의 용해도 변화 특성을 평가하였다.
- [0139] 도 9는 실험예4에 따른 포토레지스트 박막의 용해도 평가 결과를 나타내는 그래프이다. 도 9를 참조하면, 화학식5-1로 표시되는 레지스트 화합물(HNF-DVS)의 경우, 2.9mJ/cm²의 극자외선 조사시 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 즉, 본 발명의 실시예들에 따른 상기 레지스트 화합물을 이용하여, 극자외선에 대해 우수한 감도를 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴이 형성될 수 있음을 확인할 수 있다.

- [0140] **[실험예5] 극자외선 리소그래피 공정에 의한 포토레지스트 패턴의 형성**
- [0141] 실험예2-1에서 합성한 레지스트 화합물(HNF-DVS)을 PF-7600에 용해시킨 HNF-DVS의 용액(0.85wt/vol%)을 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane (DVS)로 코팅된 실리콘 기판 상에 805rpm에서 60 초간 스핀 코팅하고, 80℃에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막(두께 대략 35 nm)을 형성하였다. Lawrence Berkeley National Laboratory가 보유한 MET5 노광기를 이용하여 상기 포토레지스트 박막 상에 극자외선 (EUV)을 조사하고, 이 후, 불소계 현상액(HFE-7300 : FC-3283 = 2 : 3)을 이용하여 30 초간 현상 공정을 진행하여 30nm 이하의 선폭을 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다.
- [0142] 도 10은 실험예5에 따라 형성된 포토레지스트 패턴의 주사전자현미경 이미지이다. 도 10을 참조하면, 22.5mJ/cm²의 극자외선 조사시 30nm 이하의 선폭(즉, 25.2nm이 선폭)을 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴이 형성되었음을 확인할 수 있다. 즉, 상기 레지스트 화합물(HNF-DVS)의 경우, 극자외선에 대해 우수한 감도를 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴이 형성될 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0143] **[실험예6] 포토레지스트 박막의 내식각성 평가**
- [0144] 실험예1-1에서 합성한 레지스트 화합물(HNF-OH), 실험예2-1에서 합성한 레지스트 화합물(HNF-DVS), 한국등록특허 10-2215511에 개시된 레지스트(L6), 및 상용성 KrF 레지스트와의 식각 속도 비교 실험을 진행하였다.
- [0145] 1) 실험예1-1에서 합성한 레지스트 화합물(HNF-OH)을 PF-7600에 용해시킨 HNF-OH 용액 (10 wt/vol%)을 실리콘 기판 상에 1500rpm에서 60초간 스핀 코팅하고, 80℃에서 1분 동안 가열하여 제1 포토레지스트 박막(두께 대략 610nm)을 형성하였다.
- [0146] 2) 실험예2-1에서 합성한 레지스트 화합물(HNF-DVS)을 PF-7600에 용해시킨 HNF-DVS의 용액(10 wt/vol%)을 실리콘 기판 상에 2000rpm에서 60초간 스핀 코팅하고, 80℃에서 1분 동안 가열하여 제2 포토레지스트 박막(두께 대략 500nm)을 형성하였다.
- [0147] 3) (비교예1) 한국등록특허 10-2215511에 개시된 레지스트(L6)를 PF-7500에 용해시킨 L6의 용액(20 wt/vol%)을 실리콘 기판 상에 1000rpm에서 60초간 스핀 코팅하고, 80℃에서 1분 동안 가열하여 제3 포토레지스트 박막(두께 대략 1μm)을 형성하였다.
- [0148] 4) (비교예2) 상용성 KrF 레지스트 용액(동진세미켄 입수)을 실리콘 기판 상에 2000rpm에서 60초간 스핀 코팅하고, 80℃에서 1분 동안 가열하여 제4 포토레지스트 박막(두께 대략 630nm)을 형성하였다.
- [0149] 5) 상기 제1 내지 제4 포토레지스트 박막들 상에 식각 공정을 수행하였다. 상기 식각 공정은 반응성 이온 식각(RIE) 방법을 이용한 건식 식각 공정으로, O₂ 및 CF₄ 혼합기체를 식각 가스로 이용하였다. 상기 식각 공정은 100W, 100kHz 및 O₂ 2 sccm 및 CF₄ 18 sccm 유량조건으로 수행되었다. 상기 식각 공정의 식각 시간(0초, 25초, 50초, 75초)에 따른 잔여 박막 두께를 ellipsometry를 이용하여 측정하였다.
- [0150] 도 11은 실험예6에 따라 형성된 포토레지스트 박막들의 식각 속도를 비교한 그래프이다. 도 11을 참조하면, 실험예6에 따라 상기 제1 내지 제4 포토레지스트 박막들의 식각 속도를 측정한 결과, 비교예1(L6)의 상기 제3 포토레지스트 박막 및 비교예2(KrF 레지스트)의 상기 제4 포토레지스트 박막의 식각 속도는 각각 6.08 nm/sec 및 3.61 nm/sec 였고, 상기 레지스트 화합물(HNF-OH)을 이용하여 형성된 상기 제1 포토레지스트 박막 및 상기 레지스트 화합물(HNF-DVS)을 이용하여 형성된 상기 제2 포토레지스트 박막의 식각 속도는 각각 4.08 nm/sec 및 3.92 nm/sec 였다. 본 발명의 실시예들에 따른 상기 레지스트 화합물(HNF-OH, HNF-DVS)은 비교예1(L6) 대비 우수한 내식각성을 가짐을 확인할 수 있고, 비교예2(KrF 레지스트)와 비슷한 수준의 내식각성을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0151] 실험예6에서 형성된 상기 제1 및 제2 포토레지스트 박막들은 노광 공정이 수행되지 않은 박막들이었다. 상기 제1 및 제2 포토레지스트 박막들 상에 노광 공정이 수행되는 경우, 상기 제1 및 제2 포토레지스트 박막들은 화학식1로 표시되는 단분자들이 결합된 구조를 포함할 수 있다. 이 경우, 본 발명의 실시예들에 따른 상기 레지스트 화합물(HNF-OH, HNF-DVS)은 비교예2(KrF 레지스트)보다 우수한 내식각성을 획득할 수 있을 것으로 예상된다.
- [0152] 실험예6에서, 비교예1의 한국등록특허 10-2215511에 개시된 레지스트(L6)는 화학식6으로 표시되는 물질을 포함한다.
- [0153] [화학식6]



[0154]

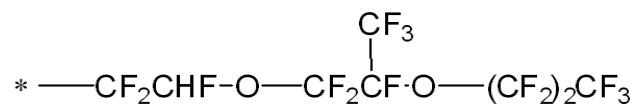
[0155]

화학식6에서, R은 화학식7로 표시되는 작용기이다.

[0156]

[화학식7]

[0157]



[0158]

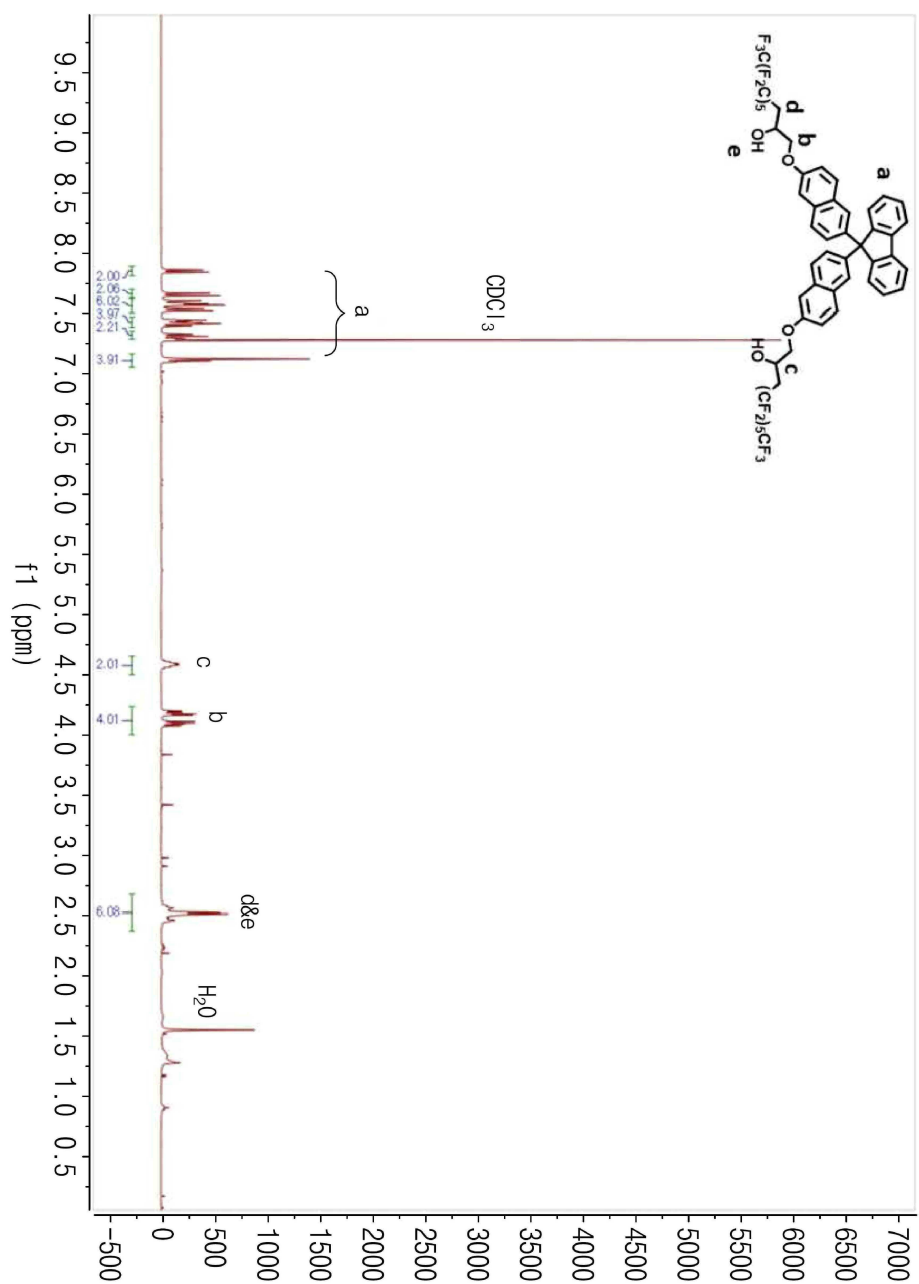
화학식7에서, *는 화학식6의 산소에 결합되는 부분이다.

[0159]

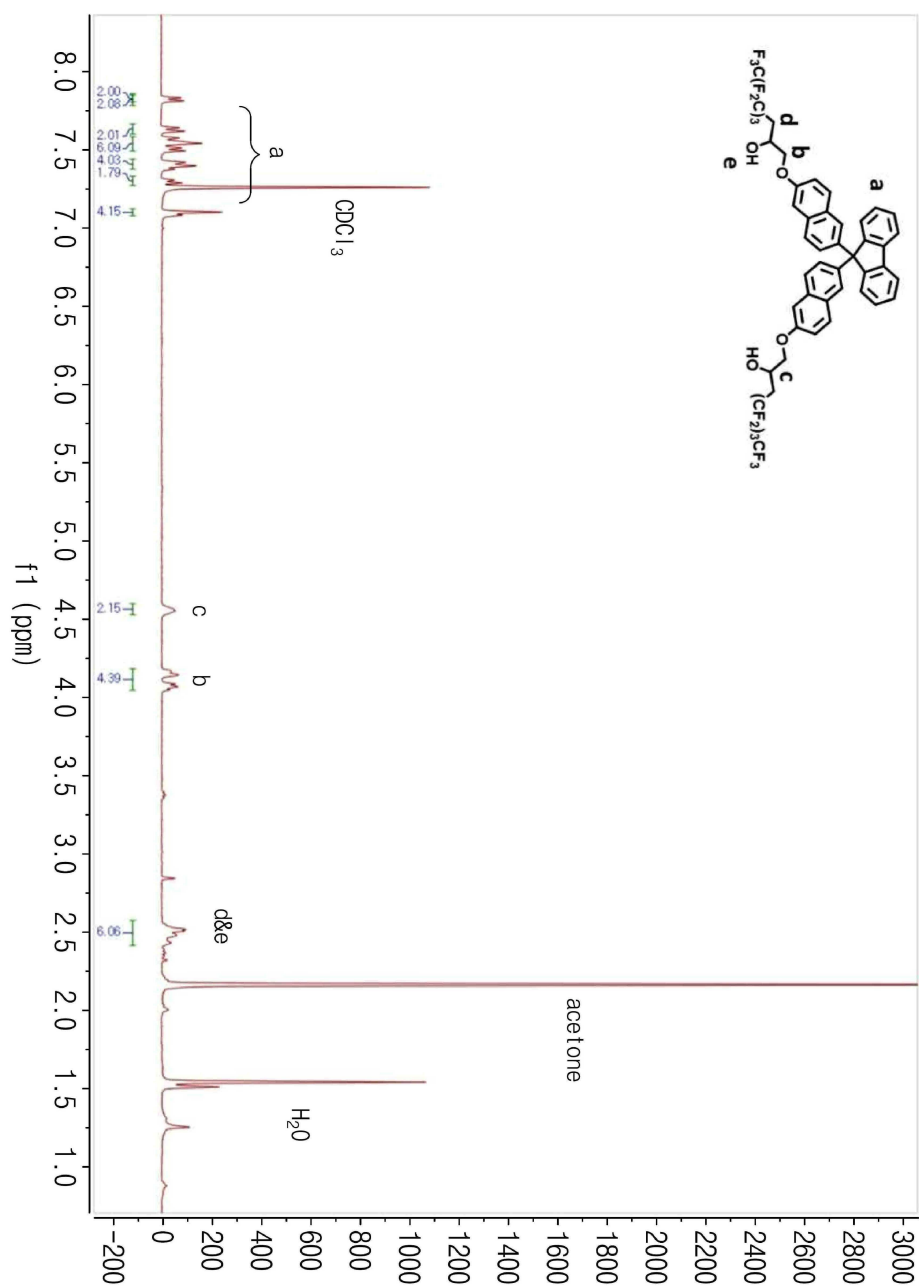
본 발명의 실시예들에 대한 이상의 설명은 본 발명의 설명을 위한 예시를 제공한다. 따라서 본 발명은 이상의 실시예들에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당해 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 상기 실시예들을 조합하여 실시하는 등 여러 가지 많은 수정 및 변경이 가능함은 명백하다.

도면

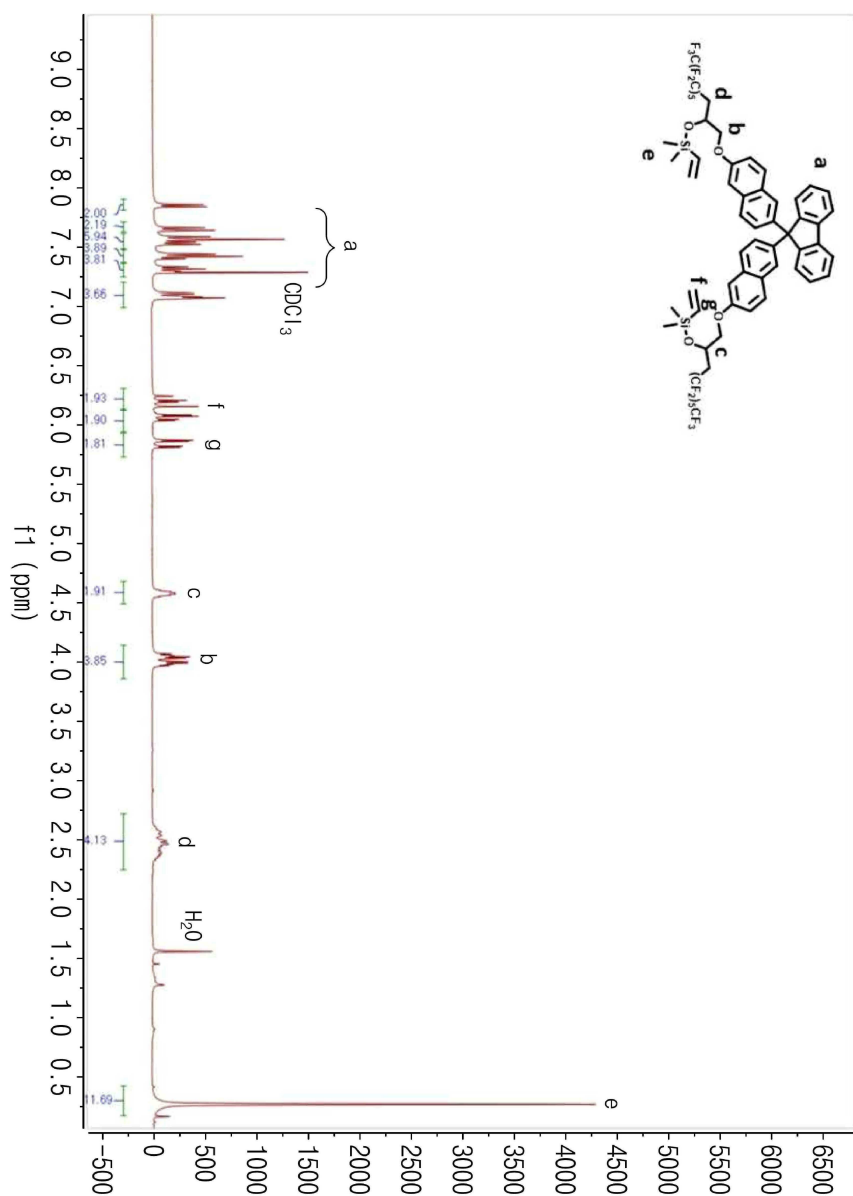
도면1a



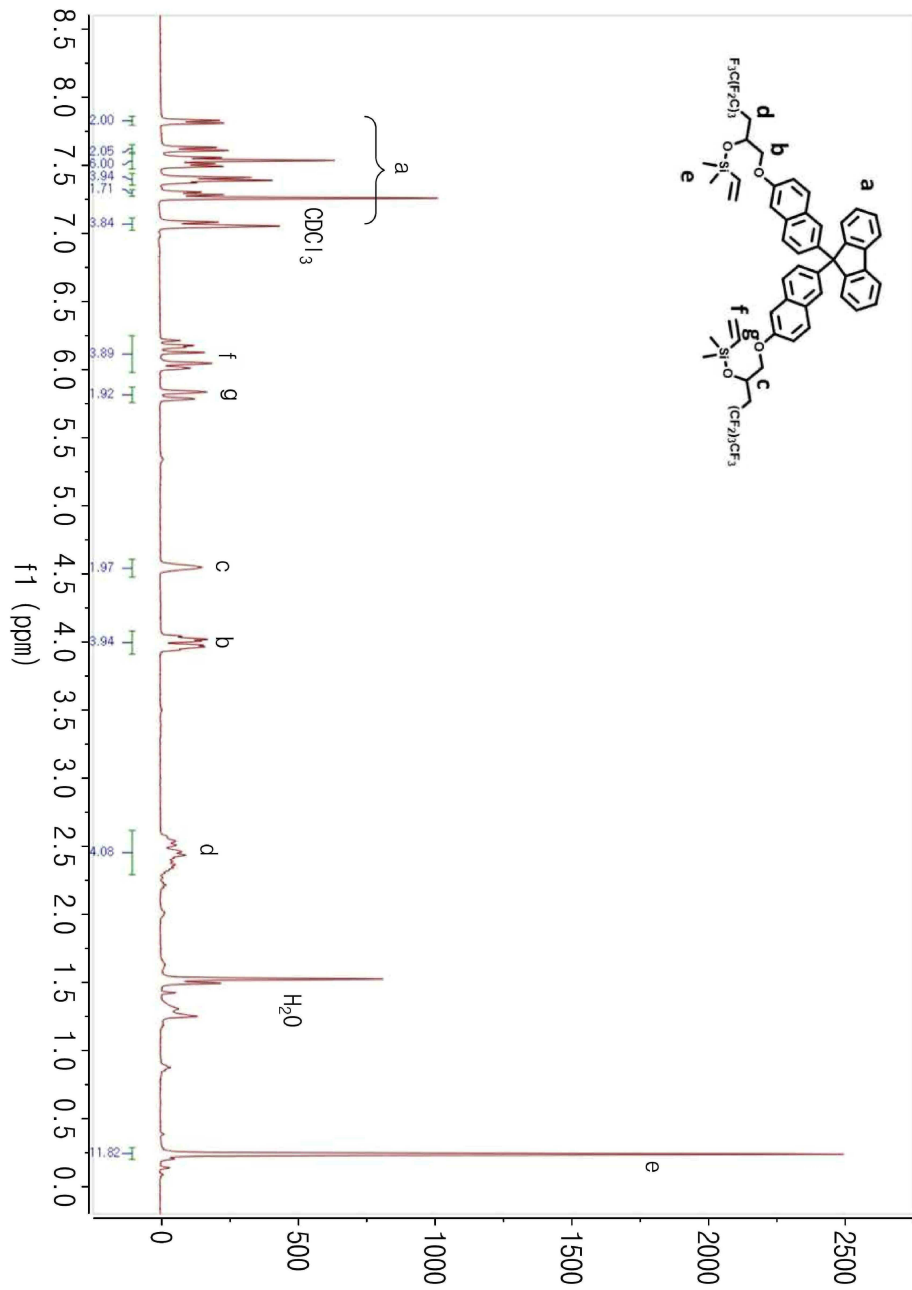
도면 1b



도면2a



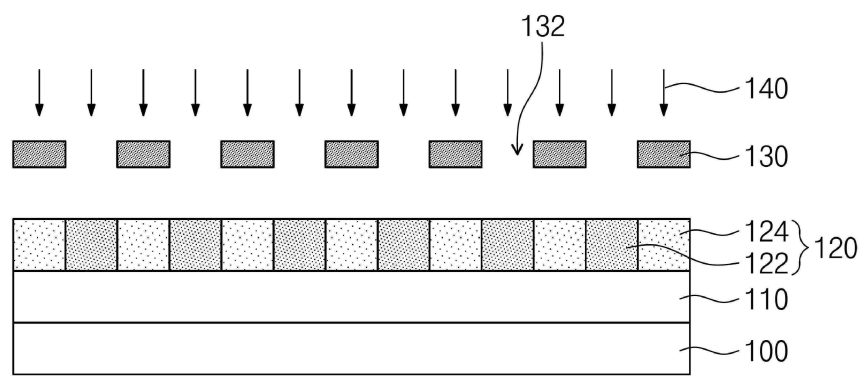
도면2b



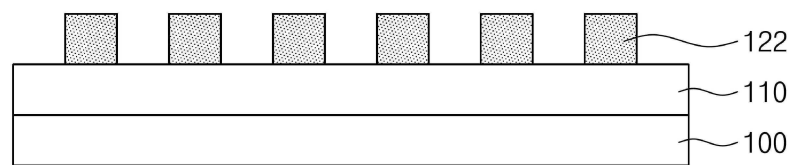
도면3



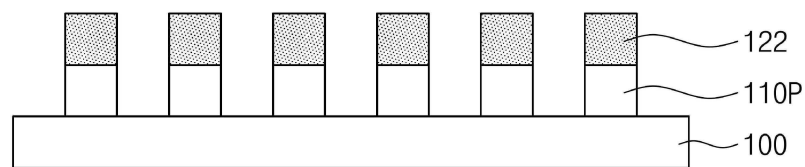
도면4



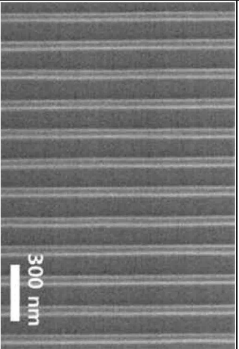
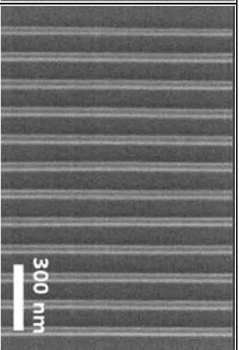
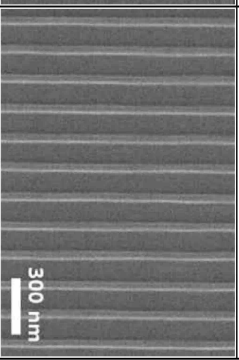
도면5



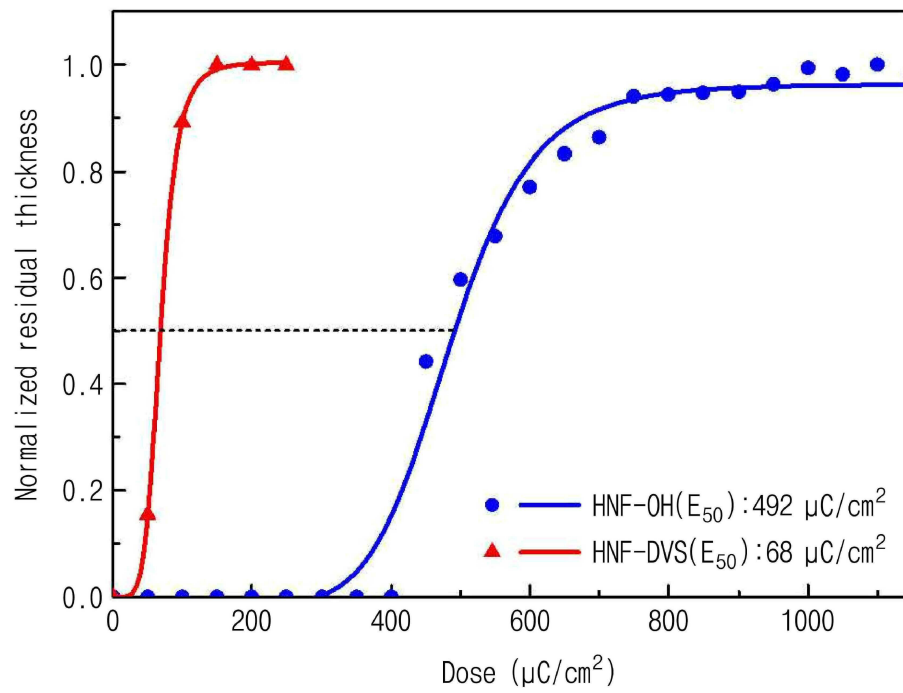
도면6



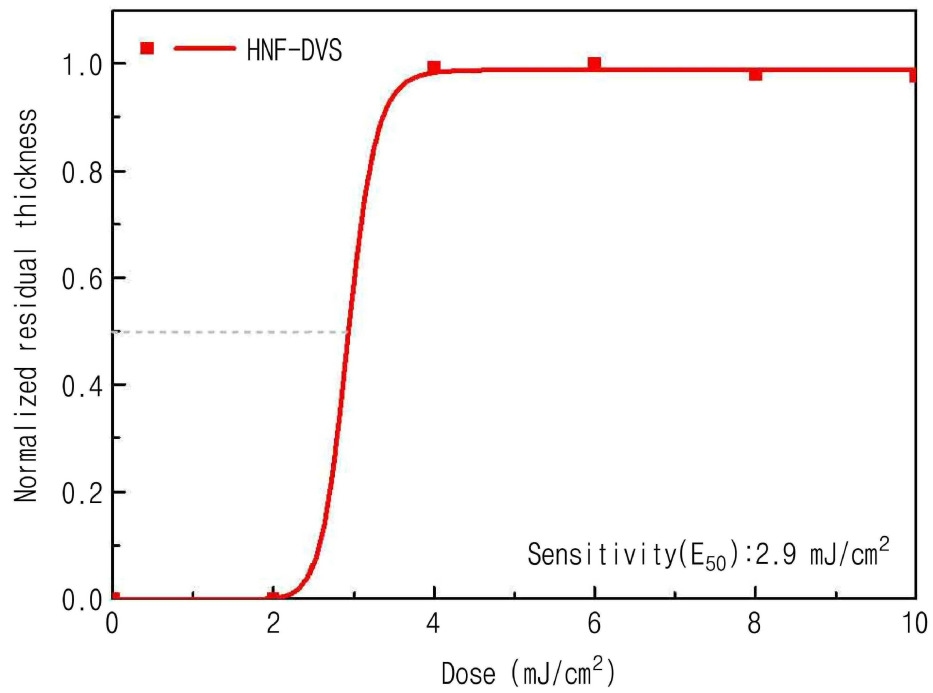
도면7

	HNF-DVS		HNF-DVS(s)
Pattern Image			
Dose	150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
CD	50 nm	30 nm	50 nm
Pitch	150 nm	140 nm	150 nm

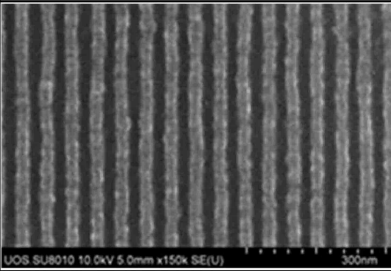
도면8



도면9



도면10

	HNF-DVS
Pattern Image	
Dose	22.5 mJ/cm ²
CD	25.2 nm
LER/LWR (nm)	5.69/7.72

도면11

