



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0064458
(43) 공개일자 2019년06월10일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C07C 395/00</i> (2006.01) <i>C07D 345/00</i> (2006.01)
 <i>G03F 7/004</i> (2006.01) <i>G03F 7/20</i> (2006.01)
 <i>H01L 21/027</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C07C 395/00</i> (2013.01)
 <i>C07D 345/00</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0147074
 (22) 출원일자 2018년11월26일
 심사청구일자 2018년11월26일
 (30) 우선권주장
 62/593,240 2017년11월30일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨
 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455</p> <p>(72) 발명자
 에마드 아카드
 미국 매사추세츠 01752 말버러 455 포레스트 스트리트
 제임스 에프. 카메론
 미국 매사추세츠 01752 말버러 455 포레스트 스트리트
 제임스 더블유. 새커리
 미국 매사추세츠 01752 말버러 455 포레스트 스트리트</p> <p>(74) 대리인
 특허법인한성</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **쯔비터이온 화합물 및 이를 포함하는 포토레지스트**

(57) 요약

극자외선 리소그래피에 유용한 광활성 텔루륨 화합물을 포함하는 신규한 Te-쯔비터이온 화합물이 제공된다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/0045 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

H01L 21/0274 (2013.01)

명세서

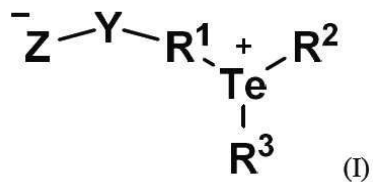
청구범위

청구항 1

하나 이상의 Te 원자를 포함하는 쓰비터이온.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 (I)에 상응하는 것인 쓰비터이온:



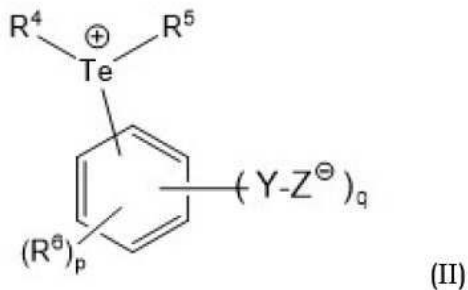
식 중, R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 동일한 또는 상이한 비-수소 치환기이고, R^1 , R^2 및 R^3 중 2개 이상이 임의로 함께 취해져 고리를 형성할 수 있고;

Y는 부재이거나 또는 링커기이고;

Z는 음이온성기이다.

청구항 3

제1항에 있어서, 하기 화학식 (II)에 상응하는 것인 쓰비터이온:



여기서 화학식 (II)에서,

R^4 , R^5 및 각각의 R^6 는 동일한 또는 상이한 비-수소 치환기이고;

p는 0 내지 5의 정수이고;

Y는 부재이거나 또는 링커기이고;

Z는 음이온성기이고;

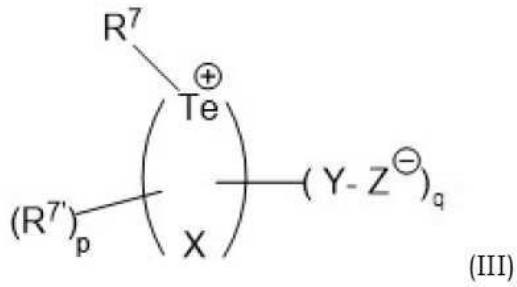
q는 0 또는 1이고, p와 q의 합은 5를 초과하지 않으며, q가 0인 경우, 이때 R^4 및/또는 R^5 는 음이온성기를 포함한다.

청구항 4

제3항에 있어서, R^4 및/또는 R^5 가 음이온성기를 포함하는 쓰비터이온.

청구항 5

제1항에 있어서, 하기 화학식 (III)에 상응하는 것인 쯔비터이온:



식 중,

X는 단일 결합 또는 도식된 Te 원자와 함께 단일 고리기 또는 다중 융합된 또는 연결된 고리 구조를 형성하는 연결기이고;

R^7 은 비-수소 치환기이고;

각각의 R^7 은 동일한 또는 상이한 비-수소 고리 치환기이고;

Y는 부재이거나 또는 링커기이고;

Z는 음이온성기이고;

p는 0 (여기서 R^7 기는 존재하지 않음) 내지 고리원에 의해 허용되는 최대 원자의 정수이고;

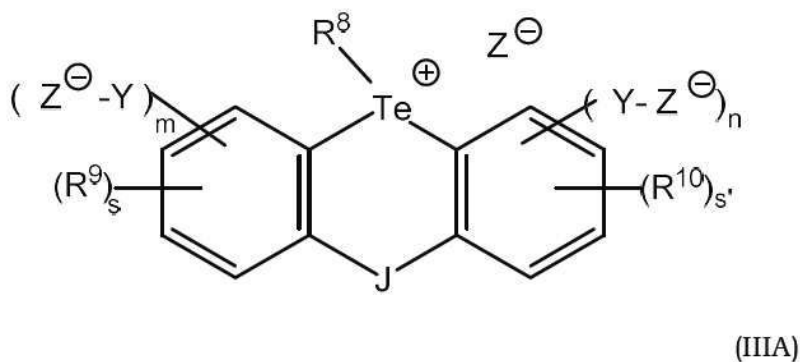
q는 0 또는 양의 정수이고, q가 0인 경우, 이때 R^7 은 음이온성기를 포함한다.

청구항 6

제5항에 있어서, R^7 은 음이온성기를 포함하는 쯔비터이온.

청구항 7

제1항에 있어서, 하기 화학식 (IIIA)에 상응하는 것인 쯔비터이온:



식 중,

R^8 은 비-수소 치환기이고;

R^9 및 R^{10} 은 동일한 또는 상이한 비-수소 고리 치환기이고;

J는 단일 결합 또는 연결기이고;

s 및 s'는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3, 및 4의 정수이고;

Y는 부재이거나 또는 링커기이고;

Z는 음이온성기이고;

각각의 m 및 n은 0 또는 1이고, m과 n의 합은 1을 초과하지 않고; 각각의 m 및 n이 0인 경우, 이때 R⁸는 음이온성기를 포함한다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 R⁸은 음이온성기를 포함하는 썬비티이온.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성기 및/또는 하나 이상의 산 분해성 기를 포함하는 썬비티이온.

청구항 10

수지 및 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 하나 이상의 썬비티이온을 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 하나 이상의 썬비티이온과 구별되는 하나 이상의 산 발생제 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 12

포토레지스트 릴리프 이미지를 제공하는 방법으로서,

- a) 제10항 또는 제11항의 포토레지스트의 코팅층을 기판 상에 도포하는 단계; 및
 - b) 포토레지스트 조성물층을 활성화 방사선에 노광시키고, 노광된 포토레지스트 조성물 코팅층을 현상시키는 단계
- 를 포함하는 포토레지스트 릴리프 이미지를 제공하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 썬비티이온 화합물에 관한 것이다. 하나의 바람직한 양태에서, 극자외선 리소그래피에 유용한 광활성 텔루륨 화합물이 제공된다.

배경 기술

[0002] 극자외선 리소그래피 ("EUVL")는 20 nm 미만의 피처 크기로의 볼륨 반도체 (volume semiconductor) 제조를 위한 광학 리소그래피를 대체하기 위한 선도적인 기술 선택사항 중 하나이다. 극단파장 (13.4 nm)은 복수개의 기술 세대들에 대해 요구되는 고해상도를 위한 중요한 가능 인자이다. 또한, 전체적인 시스템 개념 - 스캐닝 노출 (scanning exposure), 투사 광학 (projection optics), 마스크 포맷 (mask format), 및 레지스트 기술-은 현재 광학 기술에 대해 사용되는 것과 상당히 유사하다. 종래의 리소그래피 세대와 유사하게, EUVL는 레지스트 기술, 노광 도구 기술, 및 마스크 기술로 이루어진다. 중요한 극복과제는 EUV 공급 전력 및 처리량이다. EUV 전원에서의 임의의 개선은 현재 엄격한 레지스트 감수성 사양에 직접적으로 영향을 미칠 것이다. 사실상, EUVL 영상화에 있어서의 주요 사안은 레지스트 감수성이고, 감수성이 낮을수록, 필요로 되는 공급 전력이 더 커지거나 또는 레지스트를 완전하게 노광시키는데 요구되는 노광 시간이 더 길어진다. 전력 수준이 낮을수록, 더 많은 노이즈가 인쇄된 라인의 라인 엣지 조도 (LER)에 영향을 미친다.

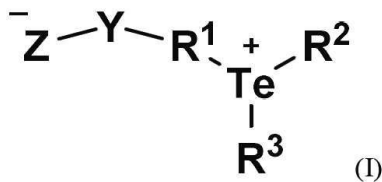
[0003] 기능 특성의 성능을 개선하기 위한 EUV 포토레지스트 조성물의 구성요소를 변경하기 위한 다양한 시도가 이루어졌다. 다른 것들 중에서, 다수의 광활성 화합물이 보고된 바 있다. 미국특허 8039194 및 8652712를 참조한다. 또한, US20150021289; US20150177613; 및 문헌 [Fukunaga et al., *J. Photo Polymer Sci.*, 2017, 30(1), 103-3-107]을 참조한다.

[0004] 전자 소자 제조자는 패턴화된 포토레지스트 이미지의 증가된 해상도를 지속적으로 추구하고 있다. EUVL에 유용

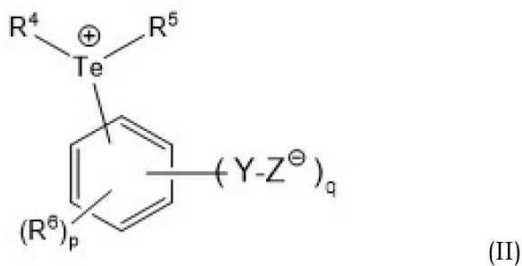
한 신규한 포토레지스트 조성물을 포함하는 향상된 영상화 능력을 제공할 수 있는 신규한 포토레지스트 조성물을 가지는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

- [0005] 본 발명자는 이하에서 신규한 쯔비터이온 화합물 및 이러한 쯔비터이온을 포함하는 포토레지스트를 제공한다. 바람직한 양태에서, 쯔비터이온은 광산 발생제를 포함하는 산 발생제로서 역할을 할 수 있고, 극자외선 리소그래피 적용에 대해 특히 유용할 수 있다.
- [0006] 보다 특별하게는, 제1 구현예에서, 상기 쯔비터이온은 하나 이상의 Te 원자를 포함한다.
- [0007] 상기 쯔비터이온은 1) 하나 이상의 텔루륨 (Te) 원자 및 2) 음이온 및 양이온 기(둘 모두 단일 화합물 성분에 공유 결합됨)를 포함하는 것을 포함한다.
- [0008] 본 발명의 특정 바람직한 화합물은 Te 원자는 쯔비터이온의 양이온 모이어티를 형성한다.
- [0009] 특정 바람직한 쯔비터이온은 동일한 수의 양이온성 및 음이온성 모이어티를 가질 것이고, 즉 단 하나의 양이온 성기가 화합물 상의 공유결합을 통해 존재하는 경우, 쯔비터이온은 공유결합을 통해 단 하나의 음이온성 모이어티만을 포함할 것이다. 총 2개의 양이온성 기가 공유결합을 통해 존재하는 경우, 쯔비터이온은 공유결합을 통해 총 2개의 음이온성 모이어티를 포함할 것이다.
- [0010] 보다 특별한 양태에서, 바람직한 쯔비터이온은 하기 화학식 (I)의 것을 포함한다:



- [0011]
- [0012] 식 중, R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 동일하거나 또는 상이한 비-수소 치환기 예컨대 C_{6-60} 아릴기, C_{6-20} 플루오로아릴기, C_{1-20} 헤테로아릴기, C_{7-20} 아르알킬기, C_{7-20} 플루오로아르알킬기, C_{2-20} 헤테로아르알킬기, 또는 C_{2-20} 플루오로헤테로아르알킬기 C_{1-20} 알킬기, C_{1-20} 플루오로알킬기, C_{3-20} 사이클로알킬기, C_{3-20} 플루오로사이클로알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 플루오로알케닐기이고, 이의 각각은 치환되거나 또는 비치환되고, R^1 , R^2 및 R^3 중 2개 이상은 임의로 함께 취해져 고리를 형성할 수 있고,
- [0013] Y는 부재이거나 또는 링커기이고;
- [0014] Z는 음이온성기(음전하를 포함할 수 있음) 예컨대 카복실레이트, 설포네이트, 설파메이트, 설포아미드의 음이온, 또는 설포아미드의 음이온, 또는 수산화물(예를 들어 SO_3^- , COO^- , NHSO_3^- 또는 HO^-)이다.
- [0015] 특정 바람직한 양태에서, 쯔비터이온은 하나 이상의 임의로 치환된 페닐 치환기, 예컨대 하기 화학식 (II)의 쯔비터이온을 포함할 수 있다:



- [0016]
- [0017] 여기서, 화학식 (II)에서,

[0018] R^4 및 R^5 는 동일한 또는 상이한 비-수소 치환기 예컨대 C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 플루오로알킬기, C_{1-10} 알콕시기, C_{1-10} 플루오로알콕시기, C_{3-10} 사이클로알킬기, C_{3-10} 플루오로사이클로알킬기, C_{3-10} 사이클로알콕시기, 또는 C_{3-10} 플루오로사이클로알콕시기이고, 이들 각각은 치환되거나 또는 비치환될 수 있고, R^4 또는 R^5 는 임의로 음이온성기 (음전하를 포함할 수 있음) 예컨대 SO_3^- , COO^- , $NHSO_3^-$ 또는 HO^- 를 포함할 수 있고;

[0019] 각각의 R^6 는 동일한 또는 상이한 비-수소 치환기 예컨대 할로젠, $-CN$, $-OH$, C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 플루오로알킬기, C_{1-10} 알콕시기, C_{1-10} 플루오로알콕시기, C_{3-10} 사이클로알킬기, C_{3-10} 플루오로사이클로알킬기, C_{3-10} 사이클로알콕시기, 또는 C_{3-10} 플루오로사이클로알콕시기이고, 할로젠, $-CN$, 및 $-OH$ 를 제외한 이들 각각은 치환되거나 또는 비치환될 수 있고;

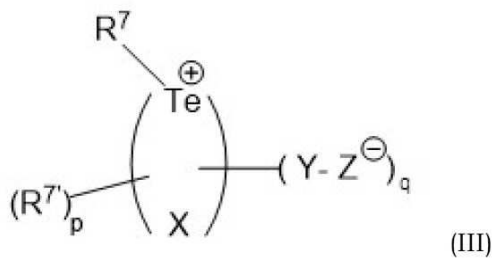
[0020] Y는 부재이거나 또는 링커 예컨대 임의로 치환된 C_{1-10} 알킬렌 또는 C_{1-10} 헤테로(N, O 또는 S)알킬렌이고;

[0021] p는 0 (여기서 R^6 기는 존재하지 않음) 내지 4의 정수이고;

[0022] Z는 음이온성기 (음전하를 포함할 수 있음) 예컨대 카복실레이트, 설포네이트, 설파메이트, 설포아미드의 음이온, 또는 설포아미드의 음이온, 또는 수산화물 (예를 들어 SO_3^- , COO^- , $NHSO_3^-$ 또는 HO^-)이다.

[0023] q는 0 또는 1이고, p와 q의 합은 5를 초과하지 않고, q가 0인 경우, 이때 R^4 및/또는 R^5 는 음이온성기를 포함한다.

[0024] 바람직한 쯔비터이온은 또한 텔루륨 원자가 고리원인 것, 예컨대 하기 화학식 (III)의 화합물을 포함한다:



[0025]

[0026] 식 중:

[0027] X는 단일 결합 또는 연결기 예컨대 S, O, $C=O$, $S=O$, SO_2 및 $O-C=O$ (락톤); 탄소, 질소, 산소 (이는 도시된 Te 원자와 함께 단일 고리기 또는 복수개의 융합된 또는 연결된 고리 구조를 형성함)이고;

[0028] R^7 은 비-수소 치환기 예컨대 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알콕시 또는 임의로 치환된 카보사이클릭 아릴이고, R^7 은 임의로 음이온성기 (음전하를 포함할 수 있음) 예컨대 SO_3^- , COO^- , $NHSO_3^-$ 또는 HO^- 를 포함할 수 있고;

[0029] 각각의 $R^{7'}$ 은 동일한 또는 상이한 비-수소 고리 치환기 예컨대 할로젠, $-CN$, $-OH$, 예컨대 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알콕시 또는 임의로 치환된 카보사이클릭 아릴이고;

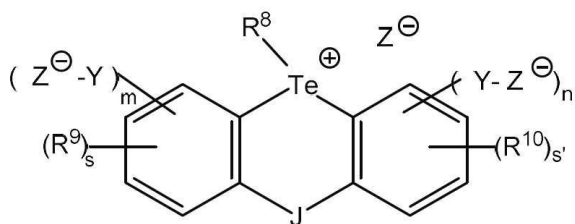
[0030] Y는 부재이거나 또는 링커 예컨대 임의로 치환된 C_{1-10} 알킬렌 또는 C_{1-10} 헤테로(N, O 또는 S)알킬렌이고;

[0031] Z는 음이온성기 (음전하를 포함할 수 있음) 예컨대 카복실레이트, 설포네이트, 설파메이트, 설포아미드의 음이온, 또는 설포아미드의 음이온, 또는 수산화물 (예를 들어 SO_3^- , COO^- , $NHSO_3^-$ 또는 HO^-)이다.

[0032] p는 0 (여기서 $R^{7'}$ 기는 존재하지 않음) 내지 고리원에 의해 허용되는 최대 원자의 정수이고;

[0033] q는 0 또는 양의 정수이고, q가 0인 경우, 이때 R^7 은 음이온성기를 포함한다.

[0034] 특히 바람직한 쯔비터이온은 융합 고리 화합물 예컨대 하기 화학식 (IIIA)의 것을 포함한다:



(IIIA)

[0035]

[0036] 식 중:

[0037] R^8 는 비-수소 치환기 예컨대 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알콕시 또는 임의로 치환된 카보사이클릭 아릴 이고, R^8 는 임의로 음이온성기 (음전하를 포함할 수 있음) 예컨대 SO_3^- , COO^- , $NHSO_3^-$ 또는 HO^- 를 포함할 수 있고;

[0038] R^9 및 R^{10} 은 동일한 또는 상이한 비-수소 고리 치환기 예컨대 할로젠, $-CN$, $-OH$, C_{1-10} 알킬기, C_{1-10} 플루오로알킬기, C_{1-10} 알콕시기, C_{1-10} 플루오로알콕시기, C_{3-10} 사이클로알킬기, C_{3-10} 플루오로사이클로알킬기, C_{3-10} 사이클로알콕시기, 또는 C_{3-10} 플루오로사이클로알콕시기이고, 할로젠, $-CN$, 및 $-OH$ 를 제외한 각각은 치환되거나 또는 비 치환될 수 있고;

[0039] J는 단일 결합 또는 적절하게 S, O, C=O, S=O, SO_2 및 $O-C=O$ (락톤)으로부터 선택되는 연결기이고;

[0040] s 및 s'는 각각 독립적으로 0 (여기서 R^9 또는 R^{10} 치환기는 존재하지 않음), 1, 2, 3, 및 4의 정수이고;

[0041] Y는 부재이거나 또는 링커기이고;

[0042] Z는 음이온성기 (음전하를 포함할 수 있음) 예컨대 카복실레이트, 설포네이트, 설파메이트, 설포아미드의 음이온, 또는 설포아미드의 음이온, 또는 수산화물 (예를 들어 SO_3^- , COO^- , $NHSO_3^-$ 또는 HO^-)이고;

[0043] 각각의 m 및 n은 0 또는 1이고, m과 n의 합은 1을 초과하지 않고 (여기서 단일의 Z기가 존재함), 각각의 m 및 n이 0인 경우, 이때 R^8 는 음이온성기를 포함한다.

[0044] 특정 바람직한 구현예에서, 쯔비터이온은 하나 이상의 산-분해성기 예컨대 광산-분해성 에스테르 또는 아세탈기를 포함할 것이다.

[0045] 본 발명의 화합물 (상기 화학식 (I), (II), (III) 및 (IIIA) 중 임의의 화합물 포함)에서, 음이온 Z는 적절하게 무기 또는 유기기일 수 있다. 적합한 무기는 예를 들어 할로젠 예컨대 I^- , Br^- , SbF_6^- , 및 BF_4^- 를 포함한다. 적합한 유기 화합물은 페닐-함유 음이온을 포함하는 방향족 및 비-방향족기 및 지방족 음이온 예컨대 C_{1-30} 알킬기 (적절하게 하나 이상의 산성 기 ($-COO^-$, SO_3^-)를 포함할 수 있음) 등을 포함할 수 있다. 바람직한 유기 음이온은 하나 이상의 전자 끄는 기 예컨대 불소를 가진다.

[0046] 특정 바람직한 양태에서, 본 발명의 쯔비터이온은 폴리머에 공유결합될 수 있고, 예를 들어, 쯔비터이온의 음이온 또는 양이온 성분 중 하나는 폴리머에 공유결합될 수 있거나, 또는 쯔비터이온의 음이온 및 양이온 성분 각각은 폴리머에 공유결합될 수 있다.

[0047] 특정 바람직한 양태에서, 본 발명의 쯔비터이온은 중합성 기 예컨대 불포화 기, 예를 들어, 탄소-탄소 불포화기 (활성화된 비닐기 예컨대 아크릴레이트 모이어티 포함)를 포함할 수 있다. 이러한 중합성 기는 다른 조성물 성분 예컨대 레지스트 수지에 쯔비터이온을 공유 결합시키기 위해 반응될 수 있다.

[0048] 본 발명의 바람직한 포토레지스트는 본원에 개시된 바와 같은 영상화-유효양의 하나 이상의 쯔비터이온 화합물 및 적합한 폴리머 성분을 포함할 수 있다. 일 양태에서, 하나 이상의 쯔비터이온은 적절하게 포토레지스트 조성물에서 산발생제 성분으로서 역할을 할 수 있다. 본 구현예에서, 본 발명의 포토레지스트는 구별되는 쯔비터이온의 혼합물, 전형적으로 2 또는 3개의 상이한 쯔비터이온 화합물의 혼합물, 더욱 전형적으로 총 2개의 구별되

는 쯔비터이온 화합물로 이루어진 혼합물을 포함할 수 있다.

- [0049] Te-쯔비터이온은 또한 예컨대 Te-함유 PDQ의 광활성화시 더 강한 산을 발생시키는 다른 구별되는 산 발생제와 함께 포토레지스트 조성물에서와 같은 광분해성 켄처 (PDQ)로서 이용될 수 있다.
- [0050] PDQ로서의 사용을 위해, Te-쯔비터이온은 적합하게 상대적으로 높은 pKa를 갖는 음이온 성분 (예를 들어 0 초과 및 pKa를 갖는 설페이트 또는 3 초과 및 pKa를 갖는 카복실레이트)을 가질 수 있다. 본원에 언급된 바와 같이, pKa 값은 23°C에서 수용액에서의 것이고, 예를 들어 Advanced Chemistry Development (ACD) Labs 소프트웨어 버전 11.02를 사용하여 실험적으로 측정되거나 또는 계산될 수 있다.
- [0051] PDQ와 같이 사용되는 본 발명의 바람직한 쯔비터이온은 동일한 또는 인접한 화합물 예컨대 동일한 포토레지스트 조성물에 존재하는 별개의 광산 발생제 화합물에 의해 생성된 더 약한 산을 발생시킨다. 이에 따라, 이론에 의한 구속됨 없이, 노광된 포토레지스트 영역에서의 별개의 광산 발생제에 의해 발생된 강산이 비노광된 포토레지스트 부분으로 이동됨에 따라, 미노광된 영역에서의 더 높은 pKa를 갖는 광-파괴성 켄처는 노광된 영역(들)로부터 확산된 강산을 켄칭시킨다. 이는 미노광된 영역에서의 강산의 중화를 야기할 수 있고, 이에 의해 리소그래피 결과를 개선할 수 있다.
- [0052] 따라서, 특정 바람직한 양태에서, 레지스트 조성물의 Te-함유 PDQ의 산성 성분은 동일한 포토레지스트 조성물에 존재하는 구별되는 광산 발생제 화합물의 산성 성분과 1, 2, 3 또는 4 이상까지 pKa에서 차이가 있을 수 있다.
- [0053] 또한, 본 발명의 포토레지스트 조성물의 릴리프 상 (50 nm 이하 또는 20 nm 이하 치수를 갖는 패턴화된 라인 포함)을 형성하기 위한 방법이 또한 제공된다. 이와 같은 방법은 예를 들어 하기를 포함할 수 있다: a) 기판 상에 본 발명의 포토레지스트의 코팅층을 적용하는 단계; b) 포토레지스트 조성물층을 EUV를 포함하는 활성화 방사선에 노광시키는 단계; 및 c) 노광된 포토레지스트 조성물 코팅층을 현상시키는 단계.
- [0054] 본 발명의 포토레지스트 조성물이 그 위에 코팅된 기판 예컨대 마이크로전자 웨이퍼가 또한 제공된다. 개시된 방법에 의해 형성된 전자 소자가 또한 제공된다.
- [0055] 본 발명의 다른 양태가 이하 논의된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

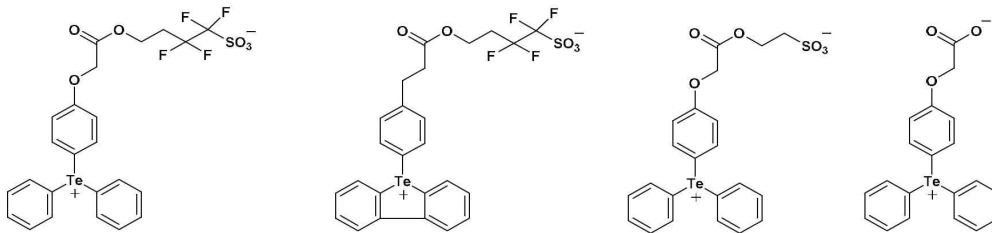
- [0056] 본원에 언급된 바와 같이, 산 발생제 화합물은 활성화 방사선, 예컨대 EUV 방사선, e-빔 방사선 또는 다른 방사선 공급원 예컨대 193 nm 파장 방사선에 노광되는 경우에 산을 생성할 수 있다. 본원에 언급된 바와 같은 산 발생제 화합물은 또한 광산 발생제 화합물을 지칭할 수 있다.
- [0057] 용어 Te-쯔비터이온은 하나 이상의 Te 원자를 포함하는 본원에 개시된 쯔비터이온 화합물을 지칭한다.
- [0058] 또한, 논의된 바와 같이, 바람직한 Te-쯔비터이온은 포토리소그래피 방사선 예컨대 193 nm 및 EUV 방사선에 대한 광활성일 수 있고, 반응성일 수 있다. 이러한 바람직한 Te-쯔비터이온 중 하나 이상은 포토레지스트의 광활성 성분으로서 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명은 또한 다른 양태에서 이러한 방사선과 관련한 것을 포함하여 광활성이 아닐 수 있거나, 또는 광활성 레지스트 성분으로서 적어도 직접적으로 사용될 수 없는 Te-쯔비터이온을 포함한다.
- [0059] 상기에 논의된 바와 같이, 바람직한 Te-쯔비터이온은 상기 정의된 바와 같은 화학식 (I), (II), (III) 및 (IIIA)의 것을 포함한다.
- [0060] 상기 화학식 (I), (II), (III) 및 (IIIA)의 것에서, 적합한 비-수소 치환기는 예를 들어 할로 (F, Cl, Br 또는 I); 시아노, 니트로, 하이드록시, 임의로 치환된 C1-20알킬, 임의로 치환된 C1-20알콕시, 예컨대 임의로 치환된 알킬 (예를 들어 임의로 치환된 C1-10 알킬), 임의로 치환된 알케닐 또는 알키닐 (바람직하게는 2 내지 약 20개의 탄소 원자를 가짐) 예컨대 알릴; 임의로 치환된 케톤 (바람직하게는 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가짐); 임의로 치환된 알킬티오 (바람직하게는 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가짐); 임의로 치환된 알킬설퍼닐 (바람직하게는 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가짐); 임의로 치환된 알킬설폰 (바람직하게는 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가짐); 임의로 치환된 카복시 (바람직하게는 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 가짐) (이는 예컨대 -COOR'와 같은 기를 포함하고, 여기서 R'는 H 또는 C₁₋₈알킬이고, 이는 광산과 실질적으로 비-반응성인 에스테르를 포함함); 임의로 치환된 알크아릴 예컨대 임의로 치환된 벤질, 임의로 치환된 카보사이클릭 아릴 예컨대 임의로 치환된 페닐, 나프틸, 아세나프틸, 또는 임의로 치환된 헤테로지환족 또는 헤테로방향족기 예컨대 피리딜, 푸라닐, 피롤, 티오펜, 푸란, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸, 이속사졸, 티아졸, 이소티아졸, 트리아졸, 푸란잔, 옥

사디아졸, 티아디아졸, 디티아졸, 테라졸, 피란, 티오피란, 디아진, 옥사진, 티아진, 디옥신, 디틴, 및 트리아진 및 하나 이상의 이러한 모이어티를 포함하는 다방향족기일 수 있다.

[0061] 논의된 바와 같이, 상기 화학식의 Te-쯔비터이온은 하나 이상의 산-분해성 기에 의해 이용가능한 위치에서 적절하게 치환될 수 있다. 적합한 산-분해성 기는 산-분해성 에스테르 및 아세탈 예컨대 임의로 치환된 에틸사이클로펜틸 에스테르, 메틸아다만틸 에스테르, 에틸 아다만틸 에스테르, t-부틸에스테르, 페닐 에스테르, 나프틸 에스테르 등을 포함하는 다수의 모이어티일 수 있다. 특정 바람직한 양태에서, 본 발명의 쯔비터이온은 1 또는 2 개의 공유결합된 산-분해성 기를 포함할 수 있다. 본원에 언급된 바와 같이, 산-분해성 모이어티 또는 기 (산-분해성 에스테르 및 아세탈 포함)는 임의의 방사선후 노광 열적 노광을 포함하는 전형적인 리소그래피 공정 과정에서 (레지스트에서의 산 발생제 화합물로부터) 생성된 산의 존재 하에 반응이 진행된다. 본원에 언급된 산-분해성 기는 또한 광산-분해성 기로 지칭될 수 있다.

[0062] 본원의 Te-쯔비터이온은 용이하게 제조될 수 있다. 예를 들어 하기와 같은 실시예에 제시된 합성을 참조한다.

[0063] 본 발명의 특별하게 바람직한 화합물은 하기를 포함한다:



[0064]

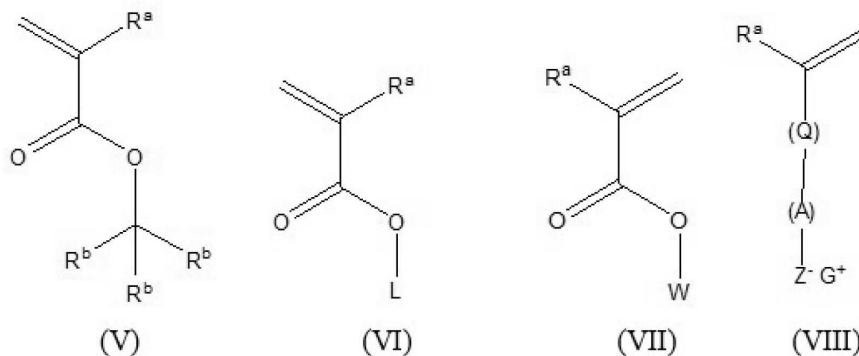
[0065] 포토레지스트 조성물

[0066] 상기에 논의된 바와 같이, 본원에 논의된 Te 쯔비터이온 산 발생제 화합물은 포지티브-작용성 및 네거티브-작용성의 화학적으로 증폭된 레지스트 조성물 모두를 포함하는 포토레지스트 조성물에서의 방사선 감수성 성분으로서 유용하다.

[0067] 본 발명의 포토레지스트는 전형적으로 본원에 논의된 바와 같은 산 발생제 화합물로서 작용할 수 있는 하나 이상의 Te- 쯔비터이온 및 폴리머를 포함한다. 바람직하게는 폴리머는 레지스트 조성물에 대한 알칼리 수성 현상가능성을 부여하는 작용기를 가진다. 예를 들어, 극성 작용기 예컨대 하이드록실 또는 카복실레이트, 또는 리소그래피 공정시 이러한 극성 모이어티를 방출할 수 있는 산-분해성기를 포함하는 폴리머가 바람직하다. 바람직하게는 폴리머는 레지스트가 수성 알칼리성 용액으로 현상가능하기에 충분한 양으로 레지스트 조성물에 사용된다.

[0068] 본 발명의 Te-쯔비터이온은 또한 방향족기, 예컨대 페놀을 포함하는 임의로 치환된 페닐, 임의로 치환된 나프틸, 및 임의로 치환된 안트라센을 함유하는 반복 단위를 포함하는 폴리머와 함께 적합하게 사용된다. 임의로 치환된 페닐 (페놀 포함) 함유 폴리머는 EUV 및 e-빔 방사선으로 영상화되는 것을 포함하는 다수의 레지스트 시스템에 대해 특히 적합하다. 포지티브-작용성 레지스트의 경우, 폴리머는 또한 바람직하게는 산-분해성 기를 포함하는 하나 이상의 반복 단위를 함유한다. 예를 들어, 임의로 치환된 페닐 또는 다른 방향족기를 함유하는 폴리머의 경우, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 화합물의 모노머와 산-분해성 에스테르 (예를 들어 t-부틸 아크릴레이트 또는 t-부틸 메타크릴레이트)와의 중합에 의해 형성되는 폴리머와 같이 폴리머는 하나 이상의 산-분해성 모이어티를 함유하는 반복 단위를 포함할 수 있다. 이러한 모노머는 방향족기(들) 예컨대 임의로 페닐, 예를 들어 스티렌 또는 비닐 페놀 모노머를 포함하는 하나 이상의 다른 모노머와 공중합될 수 있다.

[0069] 이러한 폴리머의 형성을 위해 사용되는 바람직한 모노머는 하기를 포함한다: 하기 화학식 (V)을 갖는 산-분해성 모노머, 화학식 (VI)의 락톤-함유 모노머, 알칼리성 현상액에서의 용해 속도를 조정하기 위한 화학식 (VII)의 염기-가용성 모노머, 및 화학식 (VIII)의 광산-발생 모노머, 또는 전술한 모노머 중 적어도 하나를 포함하는 조합:



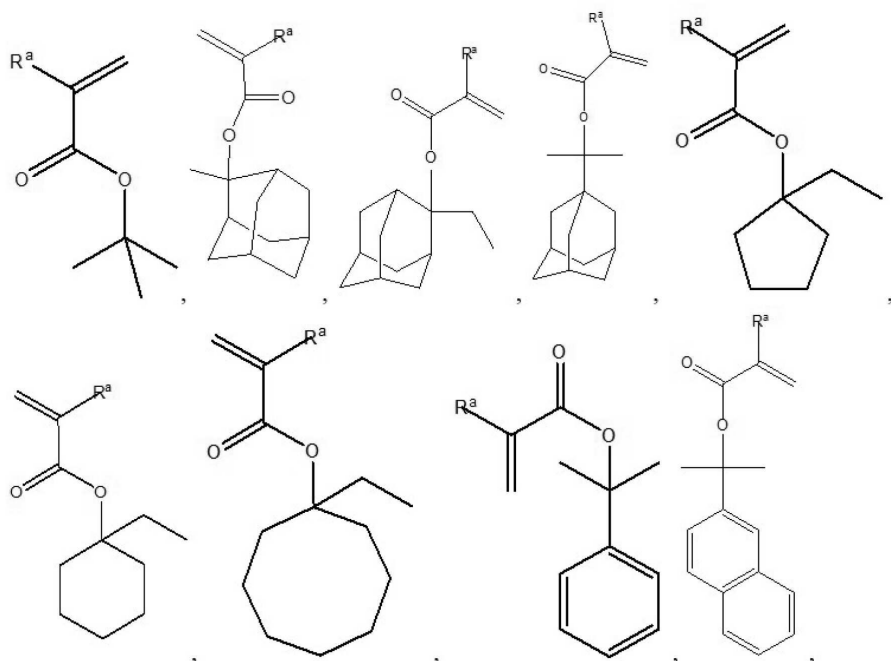
[0070]

[0071]

식 중, 각각의 R^a 는 독립적으로 H, F, -CN, C_{1-10} 알킬, 또는 C_{1-10} 플루오로알킬이다. 화학식 (V)의 산-탈보호성 모노머에서, R^b 는 독립적으로 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, 또는 C_{7-20} 아르알킬이고, 각각의 R^b 는 별개의 것이거나 또는 적어도 하나의 R^b 는 인접한 R^b 에 결합되어 환형 구조를 형성한다. 화학식 (VI)의 락톤-함유 모노머에서, L은 단환형, 다환형, 또는 융합된 다환형 C_{4-20} 락톤-함유기이다. 화학식 (VII)의 염기 가용성 모노머에서, W는 할로겐화된 또는 비-할로겐화된, 방향족 또는 비-방향족 C_{2-50} 하이드록실-함유 유기기이고, 이는 12 이하의 pKa를 가진다. 화학식 (VIII)의 광산 발생 모노머에서, Q는 에스테르-함유 또는 비-에스테르-함유 및 플루오르화된 또는 비-플루오르화되고, 이는 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, 또는 C_{7-20} 아르알킬기이고, A는 에스테르-함유 또는 비-에스테르-함유 및 플루오르화된 또는 비-플루오르화되고, 이는 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 사이클로알킬, C_{6-20} 아릴, 또는 C_{7-20} 아르알킬이고, Z^- 는 카복실레이트, 설포네이트, 설포아미드의 음이온, 또는 설포이미드의 음이온을 포함하는 음이온성 모이어티이고, G^+ 는 설포늄 또는 아이오도늄 양이온이다.

[0072]

예시적인 산-분해성 모노머는 비제한적으로 하기를 포함한다:

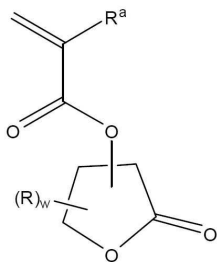


[0073]

[0074]

또는 상술한 것 중 적어도 하나를 포함하는 조합, 여기서 R^a 는 H, F, -CN, C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-6} 플루오로알킬이다.

[0075] 적합한 락톤 모노머는 하기 화학식 (IX)의 것일 수 있다:

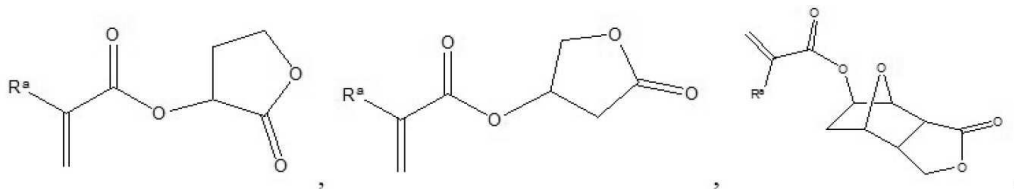


(IX)

[0076]

[0077] 식 중, R^a 는 H, F, -CN, C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-6} 플루오로알킬이고, R은 C_{1-10} 알킬, 사이클로알킬, 또는 헤테로사이클로알킬이고, w는 0 내지 5의 정수이다. 화학식 (IX)에서, R은 락톤 고리에 직접적으로 부착되거나 또는 락톤 고리 및/또는 하나 이상의 R기에 일반적으로 부착되고, 에스테르 모이어티는 락톤 고리에 직접적으로, 또는 R을 통해 간접적으로 부착된다.

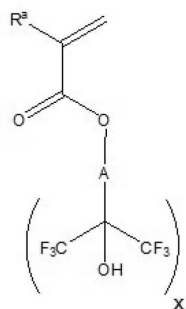
[0078] 예시적인 락톤-함유 모노머는 하기를 포함한다:



[0079]

[0080] 또는 상술한 모노머 중 적어도 하나를 포함하는 조합, 식 중, R^a 는 H, F, -CN, C_{1-10} 알킬, 또는 C_{1-10} 플루오로알킬이다.

[0081] 적합한 염기-가용성 모노머는 하기 화학식 (X)의 것일 수 있다:

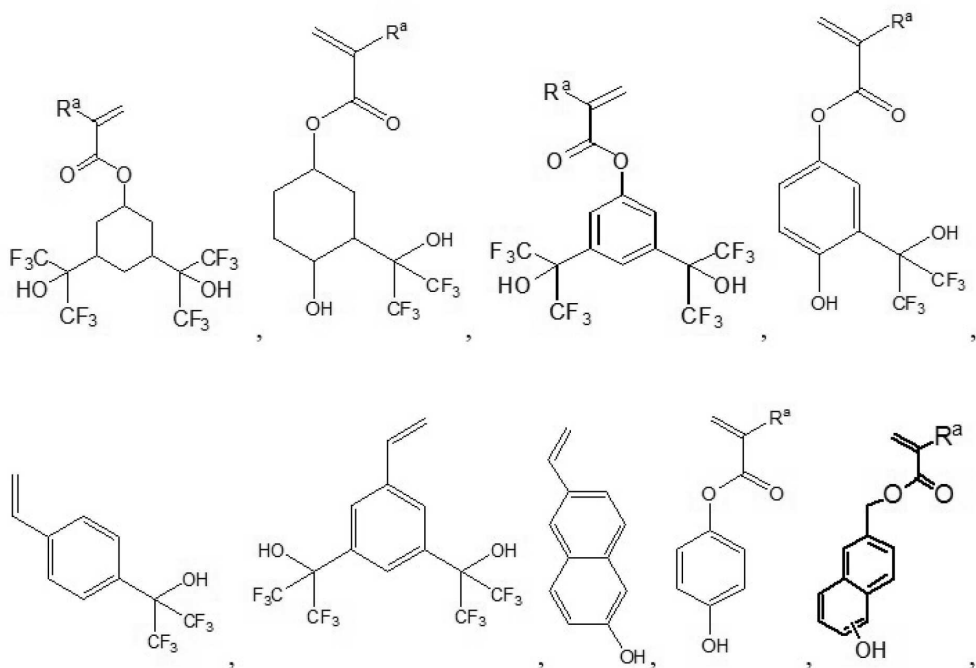


(X)

[0082]

[0083] 식 중, 각각의 R^a 는 독립적으로 H, F, -CN, C_{1-10} 알킬, 또는 C_{1-10} 플루오로알킬이고, A는 하이드록실-함유 또는 비-하이드록실 함유, 에스테르-함유 또는 비-에스테르-함유, 플루오르화된 또는 비-플루오르화된 C_{1-20} 알킬렌, C_{3-20} 사이클로알킬렌, C_{6-20} 아릴렌, 또는 C_{7-20} 아르알킬렌이고, x는 0 내지 4의 정수이고, 여기서 x가 0인 경우에 A는 하이드록실-함유 C_{6-20} 아릴렌이다.

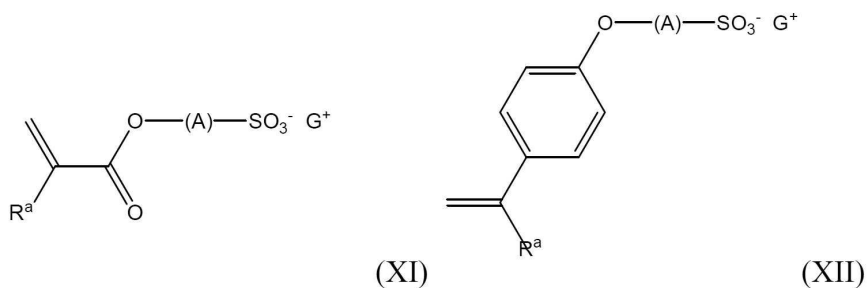
[0084] 예시적인 염기 가용성 모노머는 하기 구조를 갖는 것을 포함한다:



[0085]

[0086] 또는 상술한 것 중 적어도 하나를 포함하는 조합, 식 중, R^a 는 H, F, -CN, C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-6} 플루오로알킬이다.

[0087] 바람직한 광산 발생 모노머는 화학식 (XI) 또는 (XII)의 것을 포함한다:

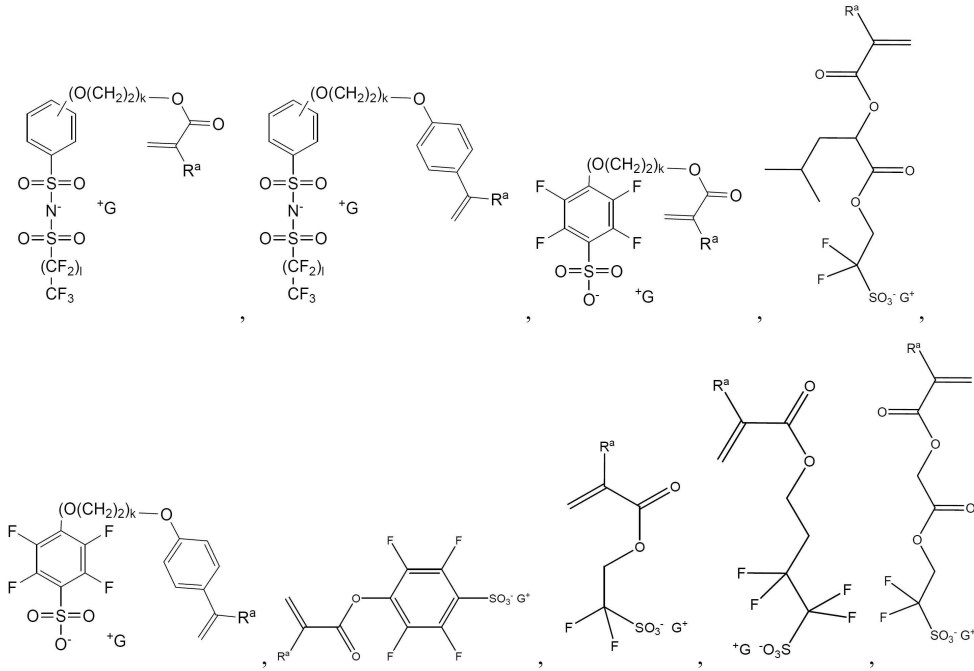


[0088]

[0089] 식 중, 각각의 R^a 는 독립적으로 H, F, -CN, C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-6} 플루오로알킬이고, A는 불소-치환된 C_{1-30} 알킬렌기, 불소-치환된 C_{3-30} 사이클로알킬렌기, 불소-치환된 C_{6-30} 아릴렌기, 또는 불소-치환된 C_{7-30} 알킬렌-아릴렌기이고, G^+ 는 설포늄 또는 아이오도늄 양이온이다.

[0090] 바람직하게는, 화학식 (XI) 및 (XII)에서, A는 $-[(C(R^1)_2)_x-C(=O)O]_b-C((R^2)_2)_y(CF_2)_z-$ 기, 또는 o-, m- 또는 p-치환된 $-C_6F_4-$ 기이고, 여기서 각각의 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 H, F, -CN, C_{1-6} 플루오로알킬, 또는 C_{1-6} 알킬이고, b는 0 또는 1이고, x는 1 내지 10의 정수이고, y 및 z는 독립적으로 0 내지 10의 정수이고, y + z의 합은 적어도 1이다.

[0091] 예시적인 바람직한 광산 발생 모노머는 하기를 포함한다:



[0092]

[0093] 또는 상술한 것 중 적어도 하나를 포함하는 조합, 식 중, 각각의 R^a 는 독립적으로 H, F, -CN, C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-6} 플루오로알킬이고, k는 적합하게 0 내지 5의 정수이고; G^+ 는 설포늄 또는 아이오도늄 양이온이다.

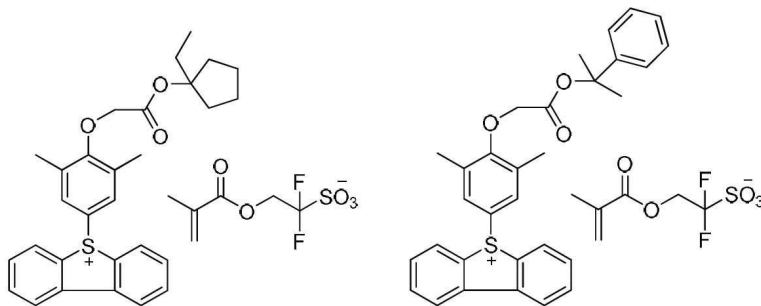
[0094] 바람직한 광산-발생 모노머는 설포늄 또는 아이오도늄 양이온을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 화학식 (IV)에서, G^+ 는 화학식 (XIII)의 것이다:



[0095]

[0096] 식 중, X는 S 또는 I이고, 각각의 R^0 는 할로겐화된 또는 비-할로겐화되며, 이는 독립적으로 C_{1-30} 알킬기; 다환형 또는 단환형 C_{3-30} 사이클로알킬기; 다환형 또는 단환형 C_{4-30} 아릴기; 또는 상술한 것 중 적어도 하나를 포함하는 조합이고, 여기서 X가 S인 경우, R^0 기 중 하나는 임의로 단일 결합에 의해 하나의 인접한 R^0 기에 부착되고, a는 2 또는 3이고, X가 I인 경우, a는 2이거나 또는 X가 S인 경우, a는 3이다.

[0097] 예시적인 산 발생 모노머는 하기 화학식을 갖는 것을 포함한다:



[0098]

[0099] 식 중, R^a 는 H, F, -CN, C_{1-6} 알킬, 또는 C_{1-6} 플루오로알킬이다.

[0100] 본 발명의 포지티브형 화학적으로-증폭된 포토레지스트에서 사용하기 위한 특별하게 적합한 폴리머는 유럽 특허

출원 0829766A2 (아세탈을 갖는 폴리머 및 케탈 폴리머) 및 유럽 특허 출원 EP0783136A2 (1) 스티렌; 및 2) 하이드록시스티렌; 및 3) 산 분해성 기, 특히 알킬 아크릴레이트 산 분해성 기의 단위를 포함하는 삼원중합체 및 다른 코폴리머)에 개시되어 있다.

- [0101] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기 위한 폴리머는 분자량 및 다분산도에서 있어서 적합하게 폭넓게 변화될 수 있다. 적합한 폴리머는 약 3 이하의 분자량 분포, 더욱 전형적으로 약 2 이하의 분자량 분포와 함께 약 1,000 내지 약 50,000, 더욱 전형적으로 약 2,000 내지 약 30,000의 M_w 를 갖는 것을 포함한다.
- [0102] 본 발명의 포토레지스트는 다른 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 다른 임의의 첨가제는 화학선 및 콘트라스트 염료, 줄무늬 방지제, 가소제, 속도 향상제, 감작제, 광과괴성 염기 등을 포함한다. 이러한 임의의 첨가제는 전형적으로 포토레지스트 조성물에서의 소수 농도로 존재할 것이다.
- [0103] 염기 물질, 바람직하게는 광-분해성 양이온의 카복실레이트 또는 설포네이트 염의 혼입은 산 분해성 기로부터의 산의 중화를 위한 메커니즘을 제공하고, 광발생된 산의 확산을 제한하고, 그렇게 함으로써 포토레지스트의 개선된 콘트라스트를 제공한다.
- [0104] 광-과괴성 염기는 광-분해성 양이온을 포함하고, 바람직하게는 또한 예를 들어, C_{1-20} 카복실산과 같은 약산 ($pK_a > 2$)의 음이온과 쌍을 이루는 산 발생제 화합물을 제조하는데 유용한 것을 포함한다. 예시적인 이러한 카복실산은 포름산, 아세트산, 프로피온산, 타르타르산, 석신산, 사이클로헥실카복실산, 벤조산, 살리실산, 및 다른 이러한 카복실산을 포함한다.
- [0105] 대안적으로, 또는 부가적으로, 다른 첨가제는 비-광과괴성 염기인 켄처, 예컨대, 예를 들어 수산화물, 카복실레이트, 아민, 이민, 및 아마이드에 기초한 것을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 켄처는 C_{1-30} 유기 아민, 이민, 또는 아마이드를 포함하거나 또는 강염기 (예를 들어, 수산화물 또는 알콕시드) 또는 약염기 (예를 들어, 카복실레이트)의 C_{1-30} 4차 암모늄염일 수 있다. 예시적인 켄처는 아민 예컨대 트리프로필아민, 도데실아민, 1,1',1"-니트릴로트리프로판-2-올, 1,1',1'',1'''-(에탄-1,2-디일비스(아잔트리일))테트라프로판-2-올; 아릴 아민 예컨대 디페닐아민, 트리페닐아민, 아미노페놀, 및 2-(4-아미노페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로판, 트로거 염기, 힌더드 아민 예컨대 디아자바이사이클로노넨 (DBU) 또는 디아자바이사이클로노넨 (DBN), 또는 4차 알킬 암모늄 염을 포함하는 이온성 켄처 예컨대 테트라부틸암모늄 수산화물 (TBAH) 또는 테트라부틸암모늄 락테이트를 포함한다.
- [0106] 계면활성제는 플루오르화된 및 비-플루오르화된 계면활성제를 포함하고, 바람직하게는 비-이온성이다. 예시적인 플루오르화된 비-이온성 계면활성제는 퍼플루오로 C_4 계면활성제 예컨대 FC-4430 및 FC-4432 계면활성제 (3M Corporation으로부터 이용가능함); 및 플루오로디올 예컨대 POLYFOX PF-636, PF-6320, PF-656, 및 PF-6520 불소계면활성제 (Omnova 사제)를 포함한다.
- [0107] 포토레지스트는 추가로 포토레지스트에 사용되는 성분을 용해, 분산 및 코팅하는데 일반적으로 적합한 용매를 포함한다. 예시적인 용매는 아니솔, 알코올 (에틸 락테이트, 1-메톡시-2-프로판올, 및 1-에톡시-2-프로판올 포함), 에스테르 (n-부틸아세테이트 포함), 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, 메톡시에톡시프로피오네이트, 에톡시에톡시프로피오네이트, 케톤 (사이클로헥산온 및 2-헵타논 포함), 및 전술한 용매 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함한다.
- [0108] 이러한 포토레지스트는 고형물의 총 중량 기준으로 50 내지 99 wt%, 특별하게는 55 내지 95 wt%, 더 특별하게는 60 내지 90 wt%, 더욱 더 특별하게는 65 내지 90 wt%의 양으로 코폴리머를 포함할 수 있다. 이용되는 경우에 광-과괴성 염기는 고형물의 총 중량 기준으로 0.01 내지 5 wt%, 특별하게는 0.1 내지 4 wt%, 더욱 더 특별하게는 0.2 내지 3 wt%의 양으로 포토레지스트에 존재할 수 있다. 계면활성제는 고형물의 총 중량 기준으로 0.01 내지 5 wt%, 특별하게는 0.1 내지 4 wt%, 및 더욱 더 특별하게는 0.2 내지 3 wt%의 양으로 포함될 수 있다. 켄처는 고형물의 총 중량 기준으로 예를 들어, 0.03 내지 5 wt%의 비교적 적은 양으로 포함될 수 있다. 다른 첨가제는 고형물의 총 중량 기준으로 30 wt% 이하, 특별하게는 20% 이하, 또는 더 특별하게는 10% 이하의 양으로 포함될 수 있다. 포토레지스트 조성물에 대한 총 고형물 함량은 고형물 및 용매의 총 중량 기준으로 0.5 내지 50 wt%, 특별하게는 1 내지 45 wt%, 더 특별하게는 2 내지 40 wt%, 더욱 더 특별하게는 5 내지 30 wt%일 수 있다. 산 발생제 화합물(들)은 레지스트의 코팅층에서 잠상을 생성하기에 충분한 양으로 존재하여야 한다. 더 특별하게는, 하나 이상의 산 발생제 화합물은 적합하게는 레지스트의 총 고형물의 약 1 내지 50 중량%의 양으로 존재할 것이다. 고형물이 용매를 제외하고 코폴리머, 광-과괴성 염기, 켄처, 계면활성제, 임의의 첨가된 PAG, 및 임의의 선

택적인 첨가제를 포함하는 것으로 이해될 것이다.

- [0109] 코팅된 기판은 레지스트 및 산 발생제 화합물의 코팅층에서 잠상을 생성하기에 충분한 양으로 존재해야 하는 산 발생제 화합물(들)을 함유하는 포토레지스트로부터 형성될 수 있다. 그와 같은 코팅된 기판은 하기를 포함한다: (a) 그 표면에 패턴화되는 하나 이상의 층을 갖는 기판; 및 (b) 패턴화되는 하나 이상의 층 상의 산 발생제 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물의 층. EUV 또는 e-빔 영상화를 위해, 포토레지스트는 적합하게는 상대적으로 더 높은 함량의 산 발생제 화합물(들)을 가질 수 있고, 예를 들어, 여기서 하나 이상의 산 발생제 화합물은 레지스트의 총 고형물의 5 내지 10 내지 약 65 중량%를 포함한다. 전형적으로, 더 적은 양의 광활성 성분은 화학적으로 증폭된 레지스트에 적합할 것이다.
- [0110] 본 발명의 포토레지스트는 일반적으로 본원에 개시된 하나 이상의 Te- 쓰비터이온이 이러한 포토레지스트의 제형에 사용되는 종래의 광활성 화합물에 대해 대체될 수 있다는 점을 제외한 공지된 과정에 따라 제조된다. 본 발명의 포토레지스트는 공지된 절차에 따라 사용될 수 있다.
- [0111] 기판은 임의의 치수 및 형상일 수 있고, 바람직하게는 포토리소그래피에 유용한 것, 예컨대 실리콘, 이산화규소, 실리콘-온-절연체 (SOI), 변형 실리콘, 갈륨 아르세나이드, 코팅된 기판 (질화규소, 산질화규소, 티타늄 질화물, 탄탈럼 질화물, 초박형 게이트 산화물 예컨대 산화하프늄으로 코팅된 것 포함), 금속 또는 금속 코팅된 기판 (티타늄, 탄탈럼, 구리, 알루미늄, 텅스텐, 그것의 합금으로 코팅된 것 포함), 및 이들의 조합이다. 바람직하게는, 본원의 기판의 표면은 패턴화되는 임계 치수층 (예를 들어 하나 이상의 게이트-레벨층 포함) 또는 반도체 제조를 위한 기판 상의 다른 임계 치수층을 포함한다. 이러한 기판은 바람직하게는 실리콘, SOI, 변형 실리콘, 및 다른 이러한 기판 재료를 포함하고, 이는 직경에 있어서 예컨대, 예를 들어, 20 cm, 30 cm 이상의 치수, 또는 웨이퍼 제작 생산에 유용한 다른 치수를 갖는 원형 웨이퍼와 같이 형성된다.
- [0112] 또한, 전자 소자의 형성 방법은 (a) 기판의 표면 상의 것을 포함하여 포토레지스트 조성물의 층을 적용하는 단계; (b) 포토레지스트 조성물층을 활성화 방사선에 패턴 방식으로 노광시키는 단계; 및 (c) 노광된 포토레지스트 조성물층을 현상하여 레지스트 릴리프 이미지를 제공하는 단계를 포함한다.
- [0113] 상기 적용은 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩 등을 포함하는 임의의 적합한 방법에 의해 달성될 수 있다. 포토레지스트의 층의 적용은 바람직하게는 코팅 트랙을 사용하는 용매 중의 포토레지스트를 스핀-코팅함으로써 달성되고, 여기서 포토레지스트는 스피닝 웨이퍼 상에 분배된다. 분배 과정에서, 웨이퍼는 최대 4,000 rpm, 바람직하게는 약 500 내지 3,000 rpm, 더 바람직하게는 1,000 내지 2,500 rpm의 속도로 스피닝될 수 있다. 코팅된 웨이퍼는 용매를 제거하기 위해 스피닝되고, 핫 플레이트 상에서 베이킹되어, 필름으로부터 잔류 용매 및 자유 용적을 제거하여 이를 균일하게 조밀하게 만든다.
- [0114] 패턴방식의 노광은 이후 노광 도구 예컨대 스테퍼를 사용하여 수행되고, 여기서 필름이 패턴 마스크를 통해 조사되고, 이에 의해 패턴 방식으로 노광된다. 상기 방법은 바람직하게는 극단적인-자외선 (EUV) 또는 e-빔 방사선을 포함하는 고해상도를 가능하게 하는 과정에서 활성화 방사선을 발생시키는 진보된 노광 도구를 사용한다. 활성화 방사선을 사용하는 노광은 노광된 부분에서 PAG를 분해하고, 산 및 분해 부산물을 발생시키고, 산은 이후 폴리머에서의 화학적 변화 (염기-가용성기를 발생시키는 산 감수성기의 탈블로킹, 또는 대안적으로 노광된 부분에서의 가교결합 반응의 촉매화)에 영향을 주는 것으로 이해될 것이다. 이러한 노광 도구의 해상도는 30 nm 미만일 것이다.
- [0115] 노광된 포토레지스트층의 현상은 이후 필름의 노광된 부분 (여기서 포토레지스트는 포지티브 톤임)을 선택적으로 제거하거나 또는 필름의 미노광된 부분 (여기서 포토레지스트는 노광된 영역에서 가교결합성임, 즉 네거티브 톤임)을 제거할 수 있는 적합한 현상액에 노광된 층을 처리함으로써 달성된다. 바람직하게는, 포토레지스트는 산 감수성 (탈보호성)기를 갖는 폴리머에 기초한 포지티브 톤이고, 현상액은 바람직하게는 금속-이온 무함유 테트라알킬암모늄 수산화물 용액, 예컨대, 예를 들어, 수성 0.26 N 테트라메틸암모늄 수산화물이다. 패턴을 현상에 의해 형성한다.
- [0116] 추가로, 포지티브형 레지스트의 경우, 미노광된 영역은 네가티브 톤 현상을 위한 적합한 무극성 용매로의 처리에 의해 선택적으로 제거될 수 있다. 포지티브 포토레지스트의 네거티브 톤 현상을 위한 적합한 절차에 대해 U.S. 2011/0294069를 참조한다. 네가티브 톤 현상에 대한 전형적인 무극성 용매는 유기 현상액, 예컨대 케톤, 에스테르, 탄화수소, 및 이들의 혼합물, 예를 들어 아세톤, 2-헥산온, 메틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 및 테라하이드로푸란으로부터 선택된 용매이다.
- [0117] 포토레지스트는 하나 이상의 그와 같은 패턴-성형 공정에서 사용되는 경우에 전자 및 광전자 소자 예컨대 메모

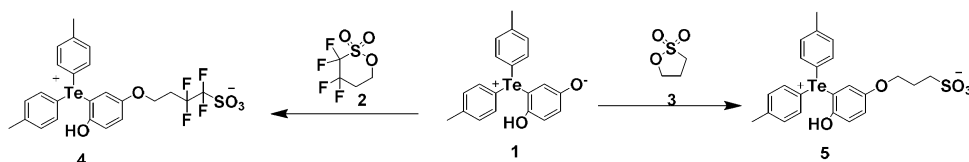
리 소자, 프로세서 칩 (CPU) 그래픽 칩, 및 다른 이러한 소자를 제작하기 위해 사용될 수 있다.

[0118] 하기 실시예는 본 발명을 예시한다.

[0119] 실시예 1: Te⁻ 쯔비터이온 합성:

[0120] 실시예 1A: DTTe-HPTFBS (4)로 표시된 쯔비터이온 화합물의 합성을 기술하는 반응은 하기 반응식 1에 나타나 있다 (실시예 1B에 따름). 화합물 1의 합성은 문헌 [Naddaka, V. I. et al From Zhurnal Organicheskoi Khimii, 23(4), 887-8; 1987]에 기재되어 있다. 화합물 2의 합성은 Coley 등의 미국특허출원 공개번호 US20120172555A1에 기재되어 있다. 20 mL 아세토니트릴 중의 화합물 1 (3.0 g, 7.17 mmol) 및 화합물 2 (1.50 g, 7.20 mmol)로 제조된 용액은 16시간 동안 실온에서 교반된다. 반응 혼합물을 농축시키고, 헵탄에 부어 DTTe-HPTFBS (4)로 표시된 생성물을 수득하였다. 이러한 쯔비터이온 (4)은 포토레지스트 조성물 중의 광산 발생제로서 사용할 수 있다.

[0121] 실시예 1B: DTTe-HPPrS (5)로 표시된 쯔비터이온 화합물의 합성을 기술하는 반응은 하기 반응식 1에 나타나 있다. 화합물 1의 합성은 문헌 [Naddaka, V. I. et al From Zhurnal Organicheskoi Khimii, 23(4), 887-8; 1987]에 기재되어 있다. 20 mL 아세토니트릴 중의 화합물 1 (3.0 g, 7.17 mmol) 및 화합물 3 (0.87 g, 7.17 mmol)로 제조된 용액은 16시간 동안 실온에서 교반된다. 반응 혼합물을 농축시키고, 헵탄에 부어 DTTe-HPPrS (5)를 수득하였다. 이러한 쯔비터이온 (5)은 포토레지스트 조성물 중의 광산 발생제로서 사용할 수 있다.

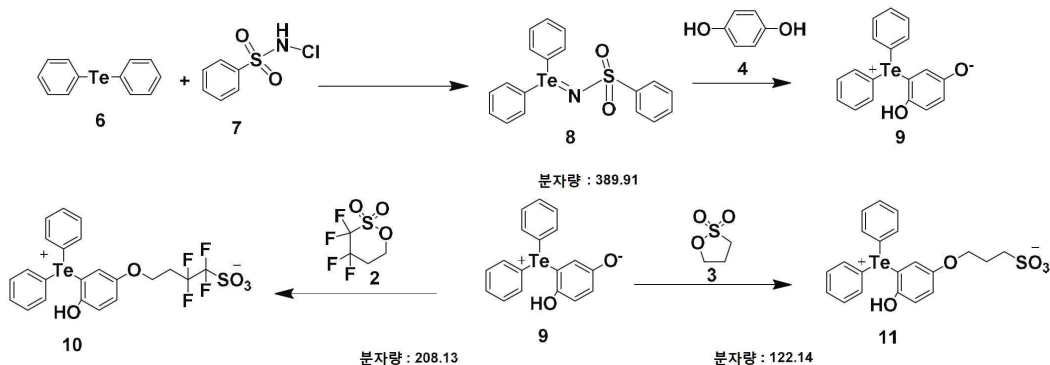


[0122]

[0123] 반응식 1

[0124] 실시예 1C: DPTe-HPTFBS (10)으로 표시된 쯔비터이온 화합물의 합성을 기술하는 반응 단계는 반응식 2에 나타나 있다. 화합물 8의 합성은 문헌 [Naddaka, V. I. et al in Zhurnal Organicheskoi Khimii, 25(2), 367-72; 1989]에 기재된 바와 같이 달성된다. 화합물 9는 문헌 [Naddaka, V. I. et al From Zhurnal Organicheskoi Khimii, 23(4), 887-8; 1987]에 보고되고 기록된 절차를 적용함으로써 제조하였다. 25 mL 아세토니트릴 중의 화합물 9 (5.0 g, 12.82 mmol) 및 화합물 2 (2.66 g, 12.82 mmol)로 제조된 용액은 16시간 동안 실온에서 교반된다. 반응 혼합물을 농축시키고 헵탄에 부어 DPTe-HPTFBS (10)으로 표시된 생성물을 수득하였다. 이러한 쯔비터이온 (10)은 포토레지스트 조성물 중의 광산 발생제로서 사용할 수 있다.

[0125] 실시예 1D: DPTe-HPPrS (11)로 표시된 쯔비터이온 화합물의 합성을 기술하는 반응은 하기 반응식 2에 나타나 있다. 20 mL 아세토니트릴 중의 화합물 1 (5.0 g, 12.82 mmol) 및 화합물 3 (1.56 g, 12.82 mmol)의 용액은 16시간 동안 실온에서 교반된다. 반응 혼합물을 농축시키고 헵탄에 부어 생성물 DPTe-HPPrS (11)을 수득하였다. 이러한 쯔비터이온 (11)은 포토레지스트 조성물 중의 광산 발생제로서 사용할 수 있다.



[0126]

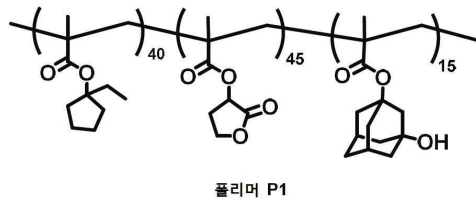
[0127] 반응식 2

[0128] 실시예 2: EUV 투과도 계산

[0129] EUV 방사선에서의 필름 흡수도에 대한 신규한 텔루로늄-함유 쓰비티이온의 사용 효과는 투과도 계산 데이터에 의해 예시된다. 조성물 실시예로부터 제조된 필름에 대한 EUV 노출 (13.5 nm)시의 투과도는 계산된 조성물 분자식을 입력함으로써 Lawrence Berkeley National 실험실 웹사이트에서 X-선 광학에 대한 센터로부터 계산되었다. 쓰비티이온 화합물 (도 2에 도시됨)로 제조된 필름에 대한 계산된 %투과도는 1 g/cm³의 필름 밀도를 가정하여 60 nm 필름 두께에 대해 계산되었다. 이들 파라미터를 사용하여, 설포늄-함유 쓰비티이온 (DPS-PTFBS)으로 제조된 필름에 대한 투과도는 76.30%이고, 텔루륨-함유 쓰비티이온 DPTe-PTFB로 제조된 필름에 대한 %투과도는 69.20%이다. 이는 황 유사체와 비교하여 텔루륨-함유 쓰비티이온성 화합물에 대한 더 적은 투과도 또는 더 높은 흡수도를 나타낸다.

[0130] 폴리머 및 광활성 쓰비티이온을 포함하는 조성물로 제조된 필름에 대한 계산된 %투과도는 1.2 g/cm³의 필름 밀도를 가정하여 60 nm 필름 두께에 대해 계산되었다. 표 1은 기재 폴리머 P1 (도 2에 나타냄) 및 쓰비티이온 광산 발생제 화합물을 포함하는 조성물의 계산된 %투과도를 나타낸다. 비교 조성물 C1 내지 C3은 5, 10 또는 15 mol%에서 각각 폴리머 P1 및 설포늄-함유 쓰비티이온 (DPS-PTFBS)을 포함한다. 본 발명의 조성물 I1 내지 I3은 5, 10, 및 15 mol%에서 각각 폴리머 P1 및 텔루륨-함유 쓰비티이온 DPTe-PTFB를 포함한다.

[0131] 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이 더 적은 투과도는 본 발명의 실시예를 포함하는 제형에 대해 얻어진다.



[0132]

[0133] 도 2

[0134] 표 1

조성물	폴리머	PAG	조성물 중의 PAG mol %	13.5 nm % 투과도 (FT = 60 nm 의 경우)
C1 (비교예)	P1	DPS- PTFB	5	74.28
C2 (비교예)	P1	DPS- PTFB	10	74.04
C3 (비교예)	P1	DPS- PTFB	15	73.83
I1	P1	DPTe- PTFB	5	72.90
I2	P1	DPTe- PTFB	10	71.74
I3	P1	DPTe- PTFB	15	70.69

[0135]