



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0095519
(43) 공개일자 2024년06월25일

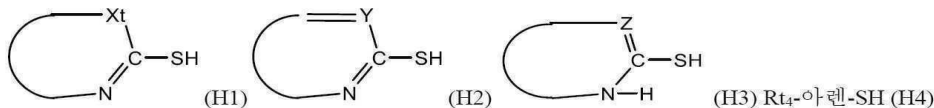
- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>G03F 7/022</i> (2006.01) <i>G03F 7/023</i> (2006.01)
 <i>G03F 7/027</i> (2006.01) <i>G03F 7/032</i> (2006.01)
 <i>G03F 7/033</i> (2006.01) <i>G03F 7/038</i> (2006.01)
 <i>G03F 7/039</i> (2006.01) <i>G03F 7/085</i> (2006.01)
 <i>G03F 7/16</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>G03F 7/0226</i> (2013.01)
 <i>G03F 7/0233</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7017872
 (22) 출원일자(국제) 2022년11월15일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2024년05월28일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2022/081910
 (87) 국제공개번호 WO 2023/088869
 국제공개일자 2023년05월25일</p> <p>(30) 우선권주장
 63/280,302 2021년11월17일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250</p> <p>(72) 발명자
 리 종
 미국 08876 뉴저지 브랜치버그 메이스터 애비뉴 70 이앤티 퍼포먼스 머티리얼스 코퍼레이션 내
 우 형평
 미국 08876 뉴저지 브랜치버그 메이스터 애비뉴 70 이앤티 퍼포먼스 머티리얼스 코퍼레이션 내
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 김진희, 김태홍</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 108 항

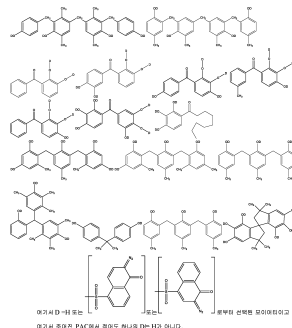
(54) 발명의 명칭 습식 화학 에칭에 의한 금속 구조 제작을 개선하기 위한 조성물 및 방법

(57) 요약

본 발명의 일 양태는 티올 모이어티가 구조 (H1), (H2) (H3), 또는 (H4)를 갖는 고리의 일부인 SP² 탄소에 부착되고, 이 티올 첨가제가 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량% 범위로 존재하는 티올 유도체를 포함하는 포토레지스트 조성물이다. 본 발명의 또 다른 양태는 패터화된 포토레지스트를 형성하기 위해 금속 기판의 이방성 습식 화학 에칭에서 에칭 마스크로 사용되는 패터화된 포토레지스트를 형성하기 위한 금속 기판 상에서 이 포토레지스트 조성물을 사용하는 것이다. 본 발명의 또 다른 양태는 스핀 캐스팅 용액 중의 상기 기재된 티올 유도체를 포함하는 조성물 및 습식 화학 에칭을 위한 에칭 마스크로 사용되는 위에 있는 패터화된 포토레지스트가 금속 기판의 이방성 에칭에 영향을 주어 또한 패터화된 금속 기판을 생성하게 하는 금속 기판을 처리하는 방법이다.



대표도



(52) CPC특허분류

G03F 7/027 (2013.01)
G03F 7/032 (2013.01)
G03F 7/033 (2013.01)
G03F 7/0382 (2013.01)
G03F 7/0392 (2013.01)
G03F 7/085 (2013.01)
G03F 7/16 (2013.01)

(72) 발명자

첸 춘웨이

미국 08876 뉴저지 브랜치버그 메이스터 애비뉴 70
이엠디 퍼포먼스 머티리얼스 코퍼레이션 내

리우 웨이홍

미국 08876 뉴저지 브랜치버그 메이스터 애비뉴 70
이엠디 퍼포먼스 머티리얼스 코퍼레이션 내

첸 홍-양

미국 08876 뉴저지 브랜치버그 메이스터 애비뉴 70
이엠디 퍼포먼스 머티리얼스 코퍼레이션 내

명세서

청구범위

청구항 1

티올 유도체로서, 티올 모이어티가 구조 (H1), (H2) (H3), 또는 (H4)를 갖는 고리의 일부인 SP² 탄소에 부착되고, 이 티올 유도체가 전체 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량%의 범위로 존재하는 것인 티올 유도체를 포함하는 포토레지스트:

여기서,

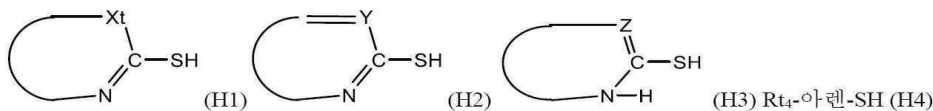
상기 구조 (H1)에서, X_t는 N(R_{t3}), C(R_{t1})(R_{t2}), O, S, Se, 및 Te로 이루어진 군으로부터 선택되고;

상기 구조 (H2)에서, Y는 C(R_{t3}) 및 N으로 이루어진 군에서 선택되며;

상기 구조 (H3)에서, Z는 C(R_{t3}) 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

상기 구조 (H4)에서, 아렌이 비치환된 페닐, 치환된 페닐, 비치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티 및 치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티로부터 선택되고, R_{t1}, R_{t2}, 및 R_{t3}은 독립적으로 H, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬기, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알키닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알키닐기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 방향족기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 헤테로방향족기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R_{t4}는 독립적으로 H, OH, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬기, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알키닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알키닐기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 방향족기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 헤테로방향족기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택된다.



청구항 2

제1항에 있어서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.6 중량% 내지 약 3 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.7 중량% 내지 약 3 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.8 중량% 내지 약 3 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.9 중량% 내지 약 3 중량%의

로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 1 중량% 내지 약 3 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 2.5 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제7항에 있어서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 2.0 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 9

제1항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 1.5 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 10

제1항, 제7항 및 제8항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 1.4 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 11

제1항, 제7항 및 제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 1.3 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 12

제1항, 제7항 및 제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 1.2 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 13

제1항, 제7항 및 제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 1.1 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 14

제1항, 제7항 및 제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 1 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H2)를 갖는 것인 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H3)을 갖는 것인 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1)을 갖는 것인 조성물.

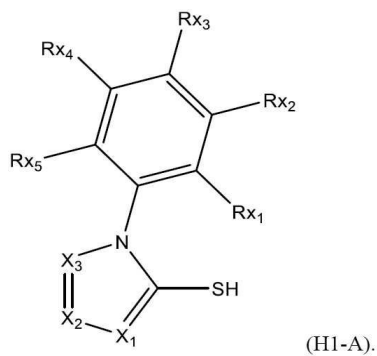
청구항 18

제1항 내지 제14항 및 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1)을 가지며, Xt는 N(Rt₃)인

조성물.

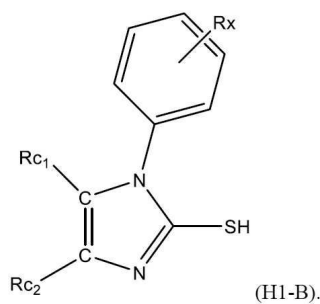
청구항 19

제1항 내지 제14항 및 제17항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-A)를 가지며, 여기서 X_1 은 N이고, X_2 및 X_3 은 개별적으로 N, 및 C(Rt_3)으로 이루어진 군으로부터 선택되며, Rx_1 , Rx_2 , Rx_3 , Rx_4 , 및 Rx_5 는 개별적으로 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이며, Rt_3 은 독립적으로 H, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬기, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알키닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알키닐기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 방향족기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 헤테로방향족기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.



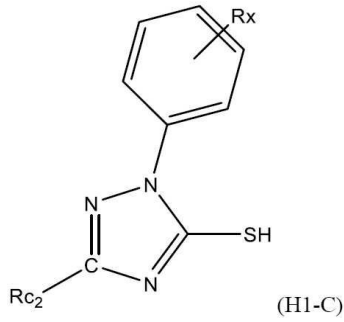
청구항 20

제1항 내지 제14항 및 제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-B)를 가지며, 여기서 Rx 는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이며, Rc_2 는 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, Rc_1 은 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되는 것인 조성물.



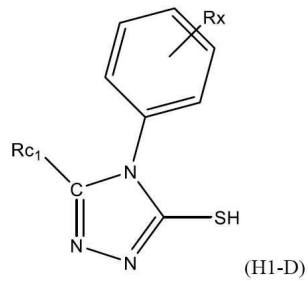
청구항 21

제1항 내지 제14항 및 제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-C)를 가지며, 여기서 Rc_2 는 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, Rx 는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되며, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



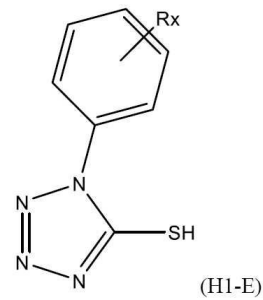
청구항 22

제1항 내지 제14항 및 제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-D)를 가지며, 여기서 R_{C1} 은 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되며, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



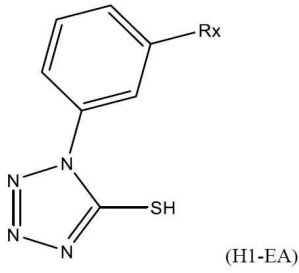
청구항 23

제1항 내지 제14항 및 제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-E)를 가지며, 여기서 Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



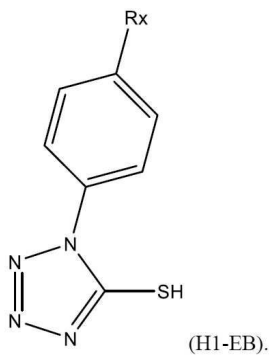
청구항 24

제1항 내지 제14항 및 제17항 내지 제19항 및 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EA)를 가지며, 여기서 Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



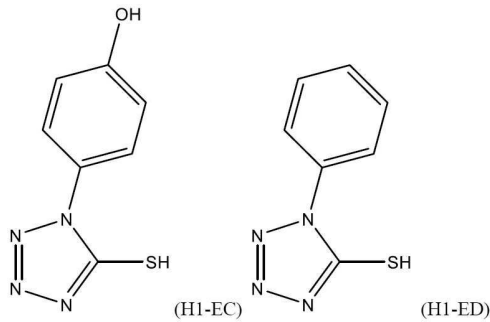
청구항 25

제1항 내지 제14항 및 제17항 내지 제19항 및 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EB)를 가지며, 여기서 Rx는 H, OH, 할로젠화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



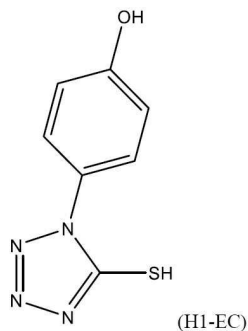
청구항 26

제1항 내지 제14항 및 제17항 내지 제19항 및 제23항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EC), 또는 구조 (H1-ED)를 갖는 것인 조성물.



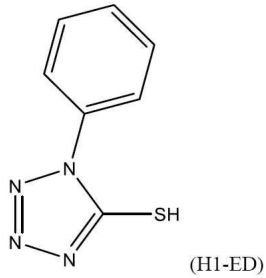
청구항 27

제1항 내지 제14항, 제17항 내지 제19항 및 제23항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EC)를 갖는 것인 조성물.



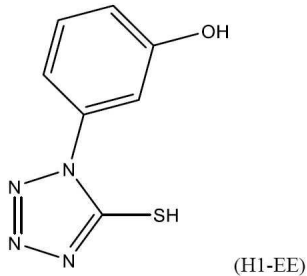
청구항 28

제1항 내지 제14항, 제17항 내지 제19항 및 제23항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-ED)를 갖는 것인 조성물.



청구항 29

제1항 내지 제14항, 제17항 내지 제19항, 제23항, 및 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EE)를 갖는 것인 조성물.



청구항 30

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4)를 가지며, 여기서 아렌은 비치환된 페닐, 치환된 페닐, 비치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티 및 치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 아렌은 치환 또는 비치환된 폴리사이클릭 아렌인 조성물.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 아렌은 나프탈렌, 안트라센 및 피렌로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 33

제1항 내지 제14항 및 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4)를 가지며, 상기 아렌은 치환 또는 비치환된 페닐인 조성물.

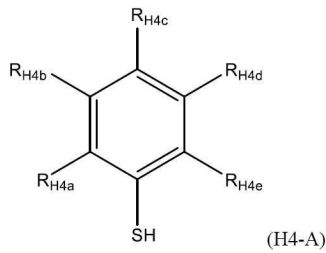
청구항 34

제1항 내지 제14항 및 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4)를 가지며, 상기 아렌은 비치환된 페닐인 조성물.

청구항 35

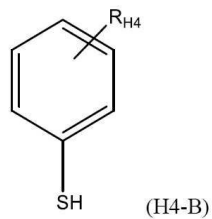
제1항 내지 제14항, 제30항 및 제33항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-A)를 가지며, 여기서 R_{H4a} , R_{H4b} , R_{H4c} , R_{H4d} , R_{H4e} 는 개별적으로 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5

내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



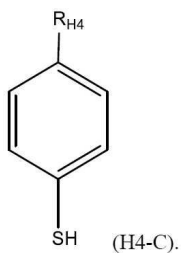
청구항 36

제1항 내지 제14항 및 제33항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-B)를 가지며, 여기서 R_{H4}는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-(알킬렌-OH)), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O-알킬)), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



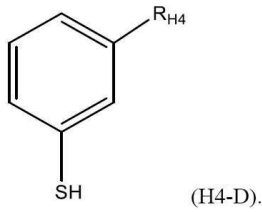
청구항 37

제1항 내지 제14항 및 제33항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-C)를 가지며, 여기서 R_{H4}는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-(알킬렌-OH)), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O-알킬)), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



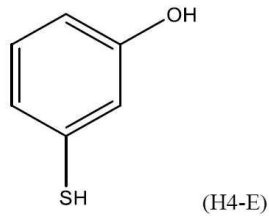
청구항 38

제1항 내지 제14항 및 제33항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-D)를 가지며, 여기서 R_{X1}은 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-(알킬렌-OH)), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O-알킬)), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



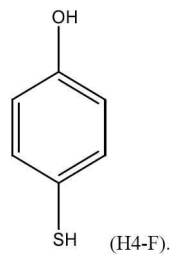
청구항 39

제1항 내지 제14항 및 제33항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-E)를 갖는 것인 조성물.



청구항 40

제1항 내지 제14항 및 제34항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-F)를 갖는 것인 조성물.



청구항 41

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 비화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 42

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은
 약 0.26 N TMAH에 용해되는 적어도 하나의 노보락 유형 수지,
 적어도 하나의 DNQ PAC 구성요소, 및
 유기 스핀 캐스팅 용매
 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 비화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 43

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은
 약 0.26 N TMAH에 용해되는 적어도 하나의 노보락 유형 수지,
 적어도 하나의 DNQ PAC 구성요소,
 광표백성 염료, 및
 유기 스핀 캐스팅 용매

를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 비화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 44

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은

약 0.26 N TMAH에 용해되는 적어도 하나의 노보락 유형 수지,

적어도 하나의 DNQ PAC 구성요소,

2000 ppm 내지 14,000 ppm의 계면활성제, 및

유기 스핀 캐스팅 용매

를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 비화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 45

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은

(메트)아크릴산으로부터 유래된 반복 단위를 포함하고 약 0.26 N TMAH에 용해되는, 적어도 하나의 메트(아크릴레이트) 공중합체,

약 0.26 N TMAH에 용해되는 적어도 하나의 노보락 유형 수지,

적어도 하나의 DNQ PAC 구성요소, 및

유기 스핀 캐스팅 용매

를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 비화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 46

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 47

제1항 내지 제40항 및 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은

적어도 하나의 광산 발생제,

하나 이상의 (메트)아크릴레이트 반복 단위를 포함하고 적어도 하나의 산 절단가능한 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 추가로 포함하는, 적어도 하나의 중합체,

유기 스핀 캐스팅 용매

를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 포토레지스트 조성물이고, 추가로

상기 조성물은 임의의 노보락 수지를 포함하지 않는 것인 조성물.

청구항 48

제1항 내지 제40항 및 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은

적어도 하나의 광산 발생제,

하나 이상의 (메트)아크릴레이트 반복 단위를 포함하고 적어도 하나의 산 절단가능한 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 추가로 포함하는, 적어도 하나의 중합체,

적어도 하나의 노보락 유형 수지, 및

유기 스핀 캐스팅 용매

를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 49

제1항 내지 제40항 및 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은 적어도 하나의 광산 발생제, 적어도 하나의 DNQ PAC 구성요소, 적어도 하나의 노보락 수지, 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 반복 단위를 포함하고 적어도 하나의 산 절단가능한 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 추가로 포함하는, 적어도 하나의 중합체, 유기 스핀 캐스팅 용매를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 50

제1항 내지 제40항 및 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은 적어도 하나의 광산 발생제, 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 반복 단위를 포함하고 적어도 하나의 산 절단가능한 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 추가로 포함하는, 적어도 하나의 중합체, 광표백성 염료, 유기 스핀 캐스팅 용매를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 51

제1항 내지 제40항 및 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 반복 단위를 포함하고 하나 이상의 산 불안정기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 추가로 포함하는, 적어도 하나의 중합체, 약 0.26 N TMAH에 용해되는 적어도 하나의 노보락 유형 수지, 적어도 하나의 광산 발생제(PAG), 및 유기 스핀 캐스팅 용매를 포함하는, 포지티브 화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 52

제1항 내지 제40항 및 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은 카르복실산이 산 불안정기로 작용화된 (메트)아크릴산 유래 반복 단위, 스티렌 및 벤질 (메트)아크릴레이트 중 적어도 하나로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 공중합체로서, 상기 중합체는 산 불안정기가 PAG로부터 광생성된 산에 의해 절단되는 경우 약 0.26 N TMAH에 용해되는 것인 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 공중합체, 적어도 하나의 PAG, 유기 스핀 캐스팅 용매를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 (메트)아크릴레이트 유형 포토레지스트인 조성물.

청구항 53

제1항 내지 제40항 및 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은 카르복실산이 산 불안정기로 작용화된 (메트)아크릴산 유래 반복 단위, 스티렌 및 벤질 (메트)아크릴레이트 중 적어도 하나로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 공중합체로서, 상기 중합체

는 산 불안정기가 PAG로부터 광생성된 산에 의해 절단되는 경우 약 0.26 N TMAH에 용해되는 것인 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 공중합체,

약 0.26 N TMAH에 용해되는 적어도 하나의 노보락 유형 수지,

적어도 하나의 PAG, 및

유기 스핀 캐스팅 용매

를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 (메트)아크릴레이트 유형 포토레지스트인 조성물.

청구항 54

제1항 내지 제40항 및 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은

(i) 노보락 중합체, (ii) 치환 또는 비치환된 하이드록시스티렌 및 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 혼합물을 포함하는 중합체로서, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트는 탈차단을 위해 높은 활성화 에너지를 필요로 하는 산 불안정기에 의해 보호되는 것인 중합체, 및 (iii) 비닐 에테르 및 비치환 또는 치환된 불포화 헤테로알리사이클릭으로부터 선택되는 화합물 사이에서 산 촉매의 부재하에 형성된 반응 산물을 포함하는 구성요소;

적어도 하나의 PAG,

유기 스핀 캐스팅 용매

를 포함하는, 포지티브 화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 55

제1항 내지 제40항 및 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은

(i) 노보락 중합체, (ii) 치환 또는 비치환된 하이드록시스티렌 및 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 혼합물을 포함하는 중합체로서, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트는 탈차단을 위해 높은 활성화 에너지를 필요로 하는 산 불안정기에 의해 보호되는 것인 중합체, 및 (iii) 비닐 에테르 및 비치환 또는 치환된 불포화 헤테로알리사이클릭으로부터 선택되는 화합물 사이에서 산 촉매의 부재하에 형성된 반응 산물을 포함하는 구성요소;

4-하이드록시스티렌으로부터 유래된 반복 단위, 아세탈 보호된 4-하이드록시스티렌으로부터 유래된 반복 단위, 및 높은 에너지 보호기로 보호된 (메트)아크릴산으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 적어도 하나의 중합체,

적어도 하나의 PAG,

유기 스핀 캐스팅 용매

를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

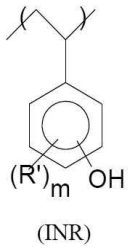
청구항 56

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트는 수성 염기에서 현상가능한 네거티브 비화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 57

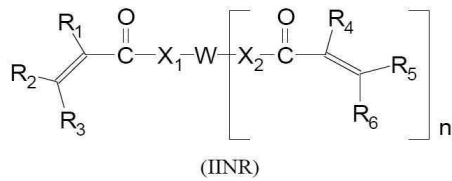
제1항 내지 제40항 및 제56항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트는,

적어도 하나의 알칼리 용해성 중합체로서, 여기서 중합체는 구조 (INR)의 적어도 하나의 단위를 포함하며,



여기서, R'는 독립적으로 수소, (C₁-C₄)알킬, 염소 및 브롬으로부터 선택되고, m은 1 내지 4의 정수인 적어도 하나의 알칼리 용해성 중합체;

구조 (IINR)의 적어도 하나의 단량체로서,



여기서, W는 다가 연결기이고, R₁ 내지 R₆은 독립적으로 수소, 하이드록시, (C₁-C₂₀) 알킬 및 염소로부터 선택되고, X₁ 및 X₂는 독립적으로 산소 또는 N-R₇이며, R₇은 수소 또는 (C₁-C₂₀) 알킬이고, n은 1 이상의 정수인 구조 (IINR)의 적어도 하나의 단량체;

적어도 하나의 라디칼 광개시제, 및

유기 스핀 캐스팅 용매

를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 네거티브 비화확증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 58

제1항 내지 제40항 및 제56항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은

약 0.26 N TMAH에 용해되는 적어도 하나의 노보락 유형 수지,

적어도 하나의 라디칼 광개시제,

적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 가교제, 및

유기 스핀 캐스팅 용매

를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 네거티브 비화확증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 59

제1항 내지 제40항 및 제56항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은

약 0.26 N TMAH에 용해되는, (메트)아크릴산 유래 반복 단위, 스티렌 및 벤질 (메트)아크릴레이트 중 적어도 하나로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 중합체,

적어도 하나의 라디칼 광개시제,

적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 가교제, 및

유기 스핀 캐스팅 용매

를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 네거티브 비화확증폭형 (메트)아크릴레이트 유형 포토레지스트인 조성물.

청구항 60

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은 수성 염기에서 현상가능한 네거티브 화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 61

제1항 내지 제40항 및 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은 0.26 N TMAH에 용해되는, 노보락 수지, 하이드록시스티렌 공중합체, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된, 고리 결합된 하이드록실기를 갖는 적어도 하나의 페놀 필름 형성 중합체성 결합제 수지, 적어도 하나의 PAG, PAG에 의해 광생성된 산에 노출시 카보늄 이온을 형성하고 에테르화된 아미노플라스트 중합체 또는 올리고머를 포함하는 가교제, 및 유기 스핀 캐스팅 용매를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 네거티브 화학증폭형 포토레지스트인 조성물.

청구항 62

금속 기판을 패터닝하는 방법으로서,
 i) 트리 또는 디카르복실산의 1 내지 5 중량% 수용액으로 반도체 위에 덮힌 금속 기판을 세척한 다음, 증류수로 헹구어 세척된 금속 기판을 수득하는 단계,
 ii) 세척된 금속 기판을 스핀 건조하는 단계,
 iii) 세척되고 건조된 금속 기판 상에 제1항 내지 제61항 중 어느 한 항의 조성물을 도포하여 포토레지스트 코팅을 수득하는 단계,
 iv) 포토레지스트 코팅을 베이킹하여 90 내지 120℃의 온도에서 용매를 제거하는 단계,
 v) 포토레지스트를 UV 방사선으로 패터닝한 다음, 수성 염기 현상액으로 현상하여, 금속 기판 위에 덮힌 패터닝된 포토레지스트 에칭 장벽을 수득하는 단계,
 vi) 패터닝된 포토레지스트를 에칭 장벽으로 사용하여, 습식 산성 화학 에칭액으로 처리하여 패터닝된 포토레지스트 에칭 장벽이 위에 덮힌 이방성으로 에칭된 금속 패터를 생성하는 단계,
 vii) 위에 덮힌 패터닝된 포토레지스트 에칭 장벽을 스트리퍼로 제거하여, 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생성하는 단계
 를 포함하는, 금속 기판을 패터닝하는 방법.

청구항 63

제62항에 있어서, 금속 기판은 반도체 기판 위에 덮힌 금속 기판이고, 단계 vii)은 반도체 기판 위에 덮힌 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생성하는 것인 방법.

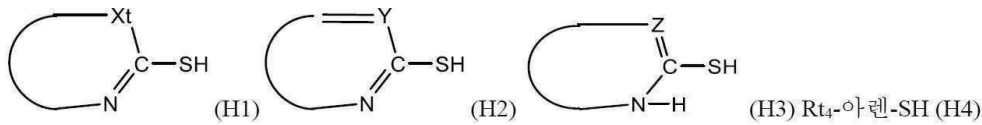
청구항 64

티올 모이어티가 구조 (H1), (H2) (H3), 또는 (H4)를 갖는 고리의 일부인 SP2 탄소에 부착되어 있는 티올 유도체, 및 유기 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물로서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 로딩으로 존재하고, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 98 중량% 내지 100 중량%를 차지하며, 추가로 상기 구조 (H1)에서, Xt는 N(Rt₃), C(Rt₁)(Rt₂), O, S, Se, 및 Te로 이루어진 군으로부터 선택되고; 상기 구조 (H2)에서, Y는 C(Rt₃) 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

상기 구조 (H3)에서, Z는 C(Rt₃) 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

상기 구조 (H4)에서, 아렌은 비치환된 페닐, 치환된 페닐, 비치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티 및 치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티로부터 선택되고, Rt₁, Rt₂, 및 Rt₃은 독립적으로 H, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬기, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알키닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알키닐기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 방향족기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 헤테로방향족기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

Rt₄는 독립적으로 H, OH, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬기, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알키닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알키닐기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 방향족기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 헤테로방향족기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.



청구항 65

제64항에 있어서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 1.25 중량% 내지 약 10 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 66

제64항 또는 제65항에 있어서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 1.5 중량% 내지 약 9.75 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 67

제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 1.75 중량% 내지 약 9.50 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 68

제64항 내지 제67항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 2 중량% 내지 약 9.25 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 69

제64항 내지 제68항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 2.25 중량% 내지 약 9 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 70

제64항 내지 제69항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 2.5 중량% 내지 약 8.75 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 71

제64항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 2.75 중량% 내지 약 8.5 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 72

제64항 내지 제71항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 3 중량% 내지 약 8.25 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 73

제64항 내지 제73항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 3.25 중량% 내지 약 8 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 74

제64항 내지 제73항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 3.5 중량% 내지 약 7.75 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 75

제64항 내지 제74항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 3.75 중량% 내지 약 7.5 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 76

제64항 내지 제75항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 4 중량% 내지 약 7.25 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 77

제64항 내지 제76항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 4.25 중량% 내지 약 7 중량%의 로딩으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 78

제64항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H2)를 갖는 것인 조성물.

청구항 79

제64항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H3)을 갖는 것인 조성물.

청구항 80

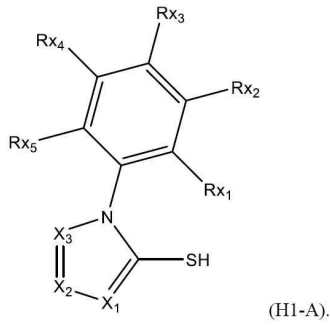
제65항 내지 제78항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1)을 갖는 것인 조성물.

청구항 81

제64항 내지 제77항, 및 제80항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1)을 가지며, X_t 는 $N(Rt_3)$ 인 조성물.

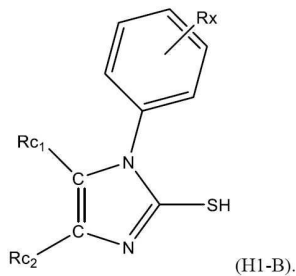
청구항 82

제64항 내지 제77항, 및 제80항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-A)를 가지며, 여기서 X_1 은 N이고, X_2 및 X_3 은 개별적으로 N, 및 $C(Rt_3)$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되며, Rx_1 , Rx_2 , Rx_3 , Rx_4 , 및 Rx_5 는 개별적으로 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이며, Rt_3 은 독립적으로 H, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬기, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알키닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알키닐기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 방향족기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 헤테로방향족기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.



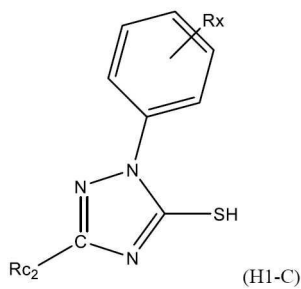
청구항 83

제64항 내지 제77항, 및 제80항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-B)를 가지며, 여기서 Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이며, Rc₂는 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, Rc₁은 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되는 것인 조성물.



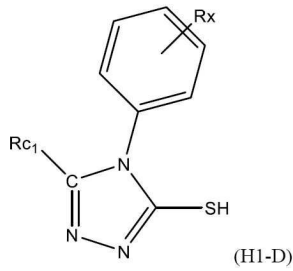
청구항 84

제64항 내지 제77항, 및 제80항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-C)를 가지며, 여기서 Rc₂는 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되며, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



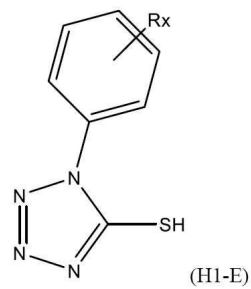
청구항 85

제64항 내지 제77항, 및 제80항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-D)를 가지며, 여기서 Rc₁은 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되며, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



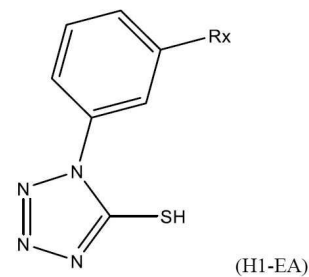
청구항 86

제64항 내지 제77항, 및 제80항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-E)를 가지며, 여기서 Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



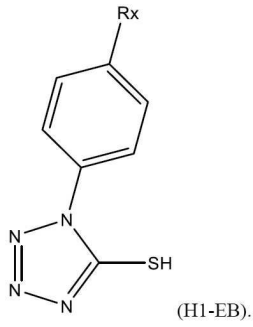
청구항 87

제64항 내지 제77항, 및 제80항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EA)를 가지며, 여기서 Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



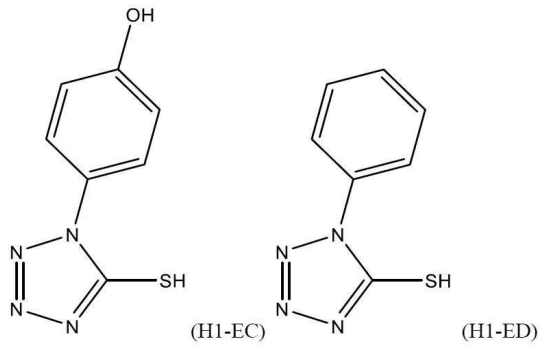
청구항 88

제64항 내지 제77항, 및 제80항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EB)를 가지며, 여기서 Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



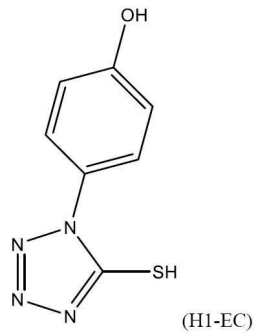
청구항 89

제64항 내지 제77항, 및 제80항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EC), 또는 구조 (H1-ED)를 갖는 것인 조성물.



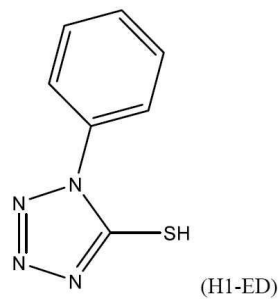
청구항 90

제64항 내지 제77항, 및 제80항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EC)를 갖는 것인 조성물.



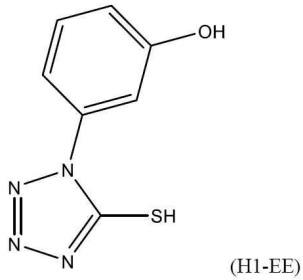
청구항 91

제64항 내지 제77항, 및 제80항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-ED)를 갖는 것인 조성물.



청구항 92

제64항 내지 제77항, 및 제80항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EE)를 갖는 것인 조성물.



청구항 93

제64항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4)를 가지며, 여기서 아렌은 비치환된 페닐, 치환된 페닐, 비치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티 및 치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 94

제93항에 있어서, 상기 아렌은 치환 또는 비치환된 폴리사이클릭 아렌인 조성물.

청구항 95

제93항에 있어서, 상기 아렌은 나프탈렌, 안트라센 및 피렌로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 96

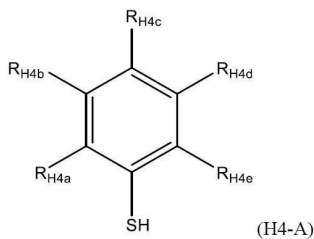
제64항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4)를 가지며, 상기 아렌은 치환 또는 비치환된 페닐인 조성물.

청구항 97

제64항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4)를 가지며, 상기 아렌은 비치환된 페닐인 조성물.

청구항 98

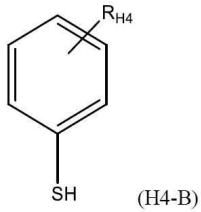
제64항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-A)를 가지며, 여기서 R_{H4a} , R_{H4b} , R_{H4c} , R_{H4d} , R_{H4e} 는 개별적으로 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌 하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O)_{pa}-알킬로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



청구항 99

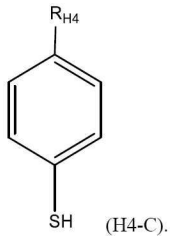
제64항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-B)를 가지며, 여기서 R_{H4} 는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록

시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



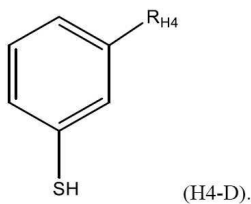
청구항 100

제64항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-C)를 가지며, 여기서 R_{H4}는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



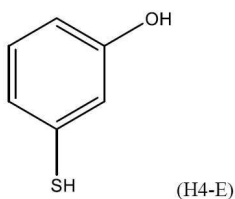
청구항 101

제64항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-D)를 가지며, 여기서 R_{H4}은 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수인 조성물.



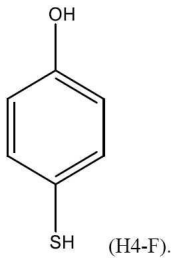
청구항 102

제64항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-E)를 갖는 것인 조성물,



청구항 103

제64항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-F)를 갖는 것인 조성물,



청구항 104

제64항 내지 제103항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 스핀 캐스팅 용매 구성요소는 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 사이클로헥실 아세테이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아밀 케톤, 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 에틸-3-에톡시 프로파노에이트, 메틸-3-에톡시 프로파노에이트, 메틸-3-메톡시 프로파노에이트, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 디아세톤 알코올, 메틸 피발레이트, 에틸 피발레이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 프로파노에이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 프로파노에이트, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, N-메틸피롤리돈, 디메틸 설펝사이드, 감마-부티로락톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필 에테르 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 프로필 락테이트, 테트라메틸렌 설펝, 프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 또는 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 중 하나 이상을 포함하는 것인 조성물.

청구항 105

제64항 내지 제104항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 스핀 캐스팅 용매는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 106

금속 기판을 패터닝하여 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생성하는 방법으로서,

- ia) 트리 또는 디카르복실산의 1 내지 5 중량% 수용액으로 반도체 위에 덮힌 금속 기판을 세척한 다음, 증류수로 행구어 세척된 금속 기판을 수득하는 단계,
- ii) 세척된 금속 기판을 스핀 건조하는 단계,
- iii) 세척되고 건조된 금속 기판 상에 제64항 내지 제104항 중 어느 한 항의 조성물을 도포하여 처리된 금속 기판을 수득하는 단계,
- iva) 처리된 금속 기판을 베이킹하여 90 내지 120°C의 온도에서 용매를 제거한 다음, 유기 스핀 캐스팅 용매로 행구는 단계,
- va) 수성 염기로 UV 조사 후 현상가능한 포토레지스트를, 처리되고 건조된 금속 기판에 도포하여 포토레지스트 코팅을 형성하는 단계,
- via) 포토레지스트 코팅을 베이킹하여 90 내지 120°C의 온도에서 용매를 제거하는 단계,
- vii) UV 방사선으로 포토레지스트를 패터닝한 다음, 수성 염기 현상액으로 현상하여 금속 기판 위에 덮힌 패터닝된 포토레지스트 에칭 장벽을 수득하는 단계,
- viii) 패터닝된 포토레지스트를 에칭 장벽으로 사용하여, 습식 산성 화학 에칭액으로 처리하여 패터닝된 포토레지스트 에칭 장벽이 위에 덮힌 이방성으로 에칭된 금속 패터를 생성하는 단계,
- viva) 위에 덮힌 패터닝된 포토레지스트 에칭 장벽을 스트리퍼로 제거하여, 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생

성하는 단계

를 포함하는, 금속 기판을 패턴화하여 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생성하는 방법.

청구항 107

제106항에 있어서, 금속 기판은 반도체 기판 위에 덮힌 금속 기판이고, 추가로 단계 (viva)는 반도체 기판 위에 덮힌 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생성하는 것인 방법.

청구항 108

패턴화된 금속 기판을 생성하기 위해 금속 기판의 이방성 습식 화학 에칭에서 에칭 마스크로 사용되는 패턴화된 포토레지스트를 형성하기 위한 금속 기판 상에서의 제1항 내지 제61항 또는 제64항 내지 제105항 중 어느 한 항의 조성물의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 개시된 주제는 포토레지스트 조성물, 및 티올 유도체를 포함하는 스핀 캐스팅 용매 조성물 및 이를 사용하여 습식 화학 에칭에 의한 금속 구조 제작을 개선하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 포토레지스트 조성물은 컴퓨터 칩, 집적 회로, 발광 다이오드(LED) 장치 및 디스플레이의 제작에서와 같이 소형화된 전자 부품을 만들기 위한 마이크로리소그래피 방법에 사용된다. 일반적으로, 이들 방법에서, 포토레지스트 조성물의 필름이 먼저 집적 회로를 만드는 데 사용되는 실리콘 웨이퍼와 같은 기판 물질에 도포된다. 그 다음, 코팅된 기판은 베이킹되어 포토레지스트 조성물 내의 용매를 증발시키고 코팅을 기판에 고정시킨다. 다음으로, 기판의 베이킹되고 코팅된 표면은 이미징 방사선에 이미지 방식으로 노출된다.

[0003] 이러한 방사선 노출은 코팅된 표면의 노출된 영역에서 화학적 변형을 일으킨다. 가시광선, 자외선(UV), 전자빔 및 X선 복사 에너지는 오늘날 마이크로리소그래피 방법에서 일반적으로 사용되는 이미징 방사선 유형이다. 이러한 이미지 방식 노출 후, 기판의 코팅된 표면의 방사선 노출되거나 노출되지 않는 영역을 용해시키고 제거하기 위해 코팅된 기판은 현상액으로 처리된다.

[0004] 수성 염기에서 현상될 수 있는 두 가지 유형의 포토레지스트 조성물인 네거티브 워킹(negative-working) 및 포지티브 워킹(positive-working)이 있다. 또한, 이러한 두 가지 유형의 포토레지스트 조성물은 화학증폭형(chemically amplified) 포토레지스트일 수 있으며, 여기서 이들 포토레지스트의 이미징을 허용하는 상이한 용해도 특징을 생성하는 광화학적 이벤트의 양자 수율은 촉매성 사슬 길이에 의해 증폭되어 비화학증폭형 포토레지스트보다 이들 화학증폭형 포토레지스트의 방사선에 대한 더 큰 민감도를 초래하고, 여기서 이들 포토레지스트의 이미징을 허용하는 상이한 용해도 특징을 생성하는 광화학적 이벤트는 조사시 변형이 촉매적 이벤트에 의해 증폭되지 않는 포토레지스트 내의 감광성 모이어티의 양자 수율에 의해서만 결정된다.

[0005] 포지티브 워킹 포토레지스트 조성물이 방사선에 이미지 방식으로 노출되는 경우, 방사선에 노출된 레지스트 조성물의 영역은 현상액에 더 잘 용해되게 된다. 이러한 유형의 화학증폭형 포토레지스트에서, 이러한 용해도는 일반적으로 광생성된 산의 작용에 의한 염기 용해기의 촉매적 방출에 의해 달성되며, 이는 염기 용해도가 일반적으로 DNQ-PAC와 같은 용해 억제제의 광분해에 의해 달성되는 비화학증폭형 포토레지스트와 대조적이고, 이 DNQ-PAC의 광분해의 양자 수율은 어떠한 촉매적 이벤트에 의해 증폭되지 않으므로 화학적으로 증폭되지 않는다. 두 가지 경우에, 포토레지스트 코팅의 노출되지 않은 영역은 수성 염기에 비교적 불용성으로 남아 있다. 따라서, 노출된 포지티브 워킹 레지스트를 현상액으로 처리하는 것은 포토레지스트 코팅의 노출된 영역의 제거 및 코팅 내에 포지티브 이미지의 생성을 유발하여, 포토레지스트 조성물이 증착된 밑에 있는 기판 표면의 원하는 부분을 노출시킨다.

[0006] 네거티브 워킹 포토레지스트 조성물이 방사선에 이미지 방식으로 노출되는 경우, 방사선에 노출된 레지스트 조성물의 영역은 현상액에 용해되지 않게 되는 반면, 노출되지 않은 영역은 수성 염기에서 용해도를 유지한다. 이러한 유형의 화학증폭형 포토레지스트에서, 이러한 불용성은 노출된 영역을 불용성으로 만들기 위해 가교제 또는 수지 자체와 상호작용할 수 있는 탄소양이온(carbocation)과 같은 반응성 모이어티의 촉매성 방출에 의해 달

성된다. 대조적으로, 비화학증폭형 포토레지스트에서, 염기 불용성은 노출된 영역의 가교를 유도하여 이를 수성 염기에 불용성으로 만드는 가교제, 일반적으로 아크릴레이트 첨가제와 상호작용하는 라디칼의 광생성에 의해 일반적으로 달성된다. 두 가지 경우에, 포토레지스트 코팅의 노출되지 않은 영역은 이러한 용액에 용해되는 상태를 유지한다. 따라서, 노출된 네거티브 워킹 레지스트를 현상액으로 처리하는 것은 포토레지스트 코팅의 노출되지 않은 영역의 제거 및 코팅 내에 네거티브 이미지의 생성을 유발하여, 포토레지스트 조성물이 증착된 밑에 있는 기판 표면의 원하는 부분을 노출시킨다.

[0007] 두꺼운 필름에 사용되는 포토레지스트에서, 수지는 수성 염기 용해성 수지 또는 이들의 유도체, 일반적으로 노보락(Novolak) 수지, 상이한 메타크릴레이트 반복 단위를 갖거나 하이드록시스티렌으로부터 유래된 반복 단위를 갖는 (메트)아크릴레이트 공중합체, 또는 카르복실산 또는 페놀 염기 용해성기를 함유하는 이들 상이한 중합체의 혼합물이다. 포지티브 화학증폭형 포토레지스트의 경우, 이들 수지는 광산 발생제(PAG)에 의해 생성된 광산에 의해 제거될 수 있는 산 불안정기를 갖는 하나 이상의 중합체 내에 이들 염기 용해성 수지 중 적어도 일부를 갖는다.

[0008] 반도체 조립 방법은 대량 생산에서 웨이퍼 레벨 패키징(WLP) 도입에 의해 개선되었다. 구리(Cu)-재분배층(RDL) 소형화는 작고, 얇고, 가벼운 칩 제작을 위한 핵심 방법 중 하나이다. 파인 피치(fine pitch) 재분배층(RDL)은 반도체용 고밀도 웨이퍼 레벨 팬아웃(high density wafer level fan-out, HDWLF0) 패키징의 시장 추세이다.

[0009] 습식 화학 에칭에 의해 도체 금속을 구조화하는 감산(subtractive) 방식이 AI이 주류 도체 물질이었던 IC(집적 회로) 산업 초기의 주요 기술이었다. 무어의 법칙에 따른 소형화 추세가 더 새로운 세대 CD(임계 치수) 노드로 나아감에 따라, 특히 습식 화학 에칭에 의해 금속 구조를 제작하는 감산 방식은 더 이상 산업 요구사항을 충족할 수 없었다. 이는 주로 충분히 높은 충실도를 제공할 수 없는 습식 화학 에칭의 등방성 성질 때문이다. 플라즈마 건식 에칭과 같은 대안적인 감산 기술 또는 물리적 기상 증착(PVD) 또는 원자층 증착(ALD)과 같은 적층(additive) 기술이 전반부(front-end-of-line, FEOL) 인터커넥트 제작을 지배하기 시작하였거나, 리프트-오프(lift-off) 방법에서 전기도금(electroplating)과 같은 적층 기술(1. NEGATIVE-ACTING CHEMICALLY AMPLIFIED PHOTORESIST COMPOSITION, EP1297386 B1. 2. NEGATIVE RESIST FORMULATION FOR PRODUCING UNDERCUT PATTERN PROFILES, WO 2018/197379 A1)이 AI로부터 Cu뿐만 아니라 Co 또는 Rh와 같은 다른 금속으로의 도체 물질 변화와 조합되어 후반부(back end of line, BEOL)에서 사용되기 시작하였다. 그러나, 도체 금속을 구조화하는 적층 방식의 처리량은 추가 방법 단계 또는 PVD와 같은 특정 단계의 고유한 느린 속도로 인해 저하된다. 또한, 위에 덮힌 패턴화된 포토레지스트 패턴을 사용하여 금속 기판을 습식 에칭하는 것은 위에 덮힌 패턴화된 포토레지스트에 대한 금속의 불량한 접촉에 시달리며, 이는 불량한 재현성을 유발하고 습식 에칭 후 생성되는 패턴화된 금속의 피치 크기(feature size)를 제한하는 아래에 놓인 금속의 등방성 에칭을 초래한다. 인터커넥트를 구조화하는 적층 방식의 처리량이 추가 방법 단계 또는 PVD와 같은 특정 단계의 고유한 느린 속도로 인해 저하됨에도 불구하고, 이는 주로 충분히 높은 충실도를 제공할 수 없는 습식 화학 에칭의 등방성 성질 때문이다. 그러나, 금속 습식 화학 에칭은, 특히 해상도 요구사항이 더 완화되고 비용 이점이 더 중요할 때, 개별 소자, MEMS(마이크로전자기계 시스템) 등과 같은 많은 분야에서 여전히 선호되는 기술이다. 따라서, 이러한 습식 에칭이 이방성이며 양호한 균일성을 갖는 에칭된 금속 패턴을 생성하고 또한 더 작은 에칭된 금속 피치를 해결할 수 있도록 리소그래피 처리 동안 금속 기판의 습식 에칭을 개선할 수 있는 조성물 및 방법이 필요하다.

[0010] 본질적으로, 비록 포토레지스트에 의한 전통적인 리소그래피 패턴화와 반대로 마이크로접촉 인쇄에 의해 패턴화된 초박형 레지스트로서 자기 조립 단층(SAM)을 사용함으로써 더 작은 피치가 보고되었음에도 불구하고, 습식 화학 에칭은 그의 등방성 성질로 인해 >3 μm의 임의의 피치 크기에 대해서만 고려될 수 있다(Microcontact Printing of Alkanethiols on Copper and Its Application in Microfabrication", Y. Xia et al., Chem. Mater. 1996, 8, 601-603 1). 또한, 전형적인 가혹한 에칭 화학 및 긴 방법은 '마우스 바이트(mouse bite)' 또는 노칭(notching), 포토레지스트 균열부터 포토레지스트가 벗겨지는 극단적인 경우까지 바람직하지 않은 결합으로 이어질 수 있다. 기판에서의 불량한 레지스트 접촉은 일반적으로 불량한 재현성을 유발하고 습식 에칭 후 생성된 패턴화된 금속의 피치 크기를 제한하는 이러한 결합을 유발하는 근본 원인으로 고려되어 왔다. 그러나, Si에 대한 기판 표면을 프라이밍하기 위해 HMDS(헥사메틸디실라잔)를 사용하는 잘 알려진 접촉 촉진 접근법(Wet etchants penetration through photoresist during wet patterning", P. Garnier, et al., Solid State Phenomena, 2018, 141-146)과 달리, 금속 기판에 대한 유사한 접근법 및 물질이 부족하다(Improved adhesion of novolac and epoxy based resists by cationic organic materials on critical substrates for high volume patterning applications," A. Voigt, et al., Proc. SPIE 9051, Advances in Patterning Materials and Processes XXXI, 2014, 90511K).

발명의 내용

[0011] 예상의외로, 금속 기관에서 개선된 포토레지스트 접착을 얻기 위해 금속 프라이머로서 다양한 티올 유도체를 적용한 결과 금속 기관의 리소그래피 패턴화 및 처리 동안 금속 기관의 습식 에칭 성능이 개선될 수 있음이 밝혀졌으며, 이는 상기 언급된 전형적으로 결함 관련된 문제를 해결한다. 이들 티올 유도체 금속 프라이머는 포토레지스트를 코팅하기 전에 티올 유도체 프라이머 및 유기 스핀 캐스팅 용매를 함유하는 배합물로서 별도의 코팅으로 적용될 수 있거나, 또는 대안적으로 화학증폭형 및 비화학증폭형 포지티브 및 네거티브 포토레지스트를 포함한 다양한 상이한 유형의 포토레지스트에서 첨가제로서 적용될 수 있다. 이미징된 포토레지스트가 위에 덮힌 금속 기관의 기존 습식 에칭 동안 어느 하나의 접근법을 사용하여, 금속 위에 이미징된 포토레지스트 패턴의 개선된 접착은 금속 기관에 대한 포토레지스트의 불량한 접착에 의해 유발된 금속의 등방성 에칭의 문제를 피하는 미세한 해상도 및 큰 측면 각도를 갖는 이방성으로 에칭된 금속 기관을 초래한다.

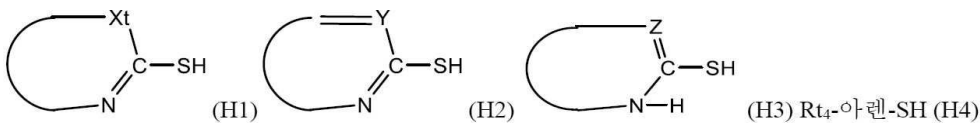
[0012] 본 발명의 일 양태는 티올 유도체로서, 티올 모이어티는 구조 (H1), (H2), (H3), 또는 (H4)를 갖는 고리의 일부인 SP2 탄소에 부착되고, 이 티올 유도체는 전체 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량%의 범위로 존재하며,

[0013] 상기 구조 (H1)에서, Xt는 N(Rt₃), C(Rt₁)(Rt₂), O, S, Se, 및 Te로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0014] 상기 구조 (H2)에서, Y는 C(Rt₃) 및 N으로 이루어진 군에서 선택되며;

[0015] 상기 구조 (H3)에서, Z는 C(Rt₃) 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0016] 상기 구조 (H4)에서, 아렌은 비치환된 페닐, 치환된 페닐, 비치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티 및 치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티로부터 선택되고, Rt₁, Rt₂, 및 Rt₃은 독립적으로 H, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬기, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알키닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알키닐기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 방향족기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 헤테로방향족기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택되며, Rt₄는 독립적으로 H, OH, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬기, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알키닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알키닐기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 방향족기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 헤테로방향족기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 티올 유도체를 포함하는 포토레지스트 조성물이다.



[0017] 본 발명의 또 다른 양태는 금속 기관의 이방성 습식 화학 에칭에서 에칭 마스크로 사용되는 패턴화된 포토레지스트를 형성하기 위한 금속 기관 상의 이러한 포토레지스트 조성물을 사용하여 패턴화된 금속 기관을 생성하는 것이다.

[0019] 본 발명의 또 다른 양태는 스핀 캐스팅 용액 내의 상기 기재된 티올 유도체를 포함하는 조성물 및 포토레지스트 이미징을 위해 이러한 기관을 사용하고 이미징된 포토레지스트를 습식 화학 에칭에 대한 마스크로 사용하여 금속 기관의 이방성 에칭에 영향을 주어 패턴화된 금속 기관을 생성하는 방법이다.

도면의 간단한 설명

[0020] 개시된 주제의 추가 이해를 제공하기 위해 포함되고 본 명세서에 통합되고 본 명세서의 일부를 구성하는 첨부 도면은 개시된 주제의 구현예를 예시하고 설명과 함께 개시된 주제의 원리를 설명하는 역할을 한다.

도 1은 자유 PAC 성분으로 사용될 수 있고/거나 아세탈 포함 연결기를 통해 페놀 모이어티 상의 중합체 구성요소에 부착된 PAC 모이어티를 형성하는 데 사용될 수 있는 DNQ PAC 화합물의 비제한적인 예를 보여준다.

도 2는 설편, 및 기타 강산을 생성하는 광산 발생제의 비제한적인 예를 보여준다.

도 3은 HCl 또는 HBr을 생성하는 광산 발생제의 비제한적인 예를 보여준다.

도 4는 2단계 방법을 사용한 구리 웨이퍼의 습식 에칭 성능을 보여주는 단면 SEM 사진을 보여준다: Cu 웨이퍼가 PMT를 사용하여 프라이밍된 실시예 1, 2, 처리되지 않은 Cu 웨이퍼인 기준 실시예 및 웨이퍼가 지방족 티올로 처리된 비교예 1.

도 5는 2단계 방법을 사용한 구리 웨이퍼의 습식 에칭 성능을 보여주는 단면 SEM 사진을 보여준다: Cu 웨이퍼가 HPMT를 사용하여 프라이밍된 실시예 3, 4 및 처리되지 않은 Cu 웨이퍼인 기준 실시예.

도 6은 실시예 5, 비교예 2, 및 첨가제가 포토레지스트에 첨가되지 않은 기준 Cu 웨이퍼를 사용한 구리 웨이퍼의 습식 에칭 성능을 비교하는 단면 SEM 사진을 보여준다.

도 7은 포토레지스트에 대한 첨가제로서 상이한 수준의 PMT가 사용된 실시예 6, 7 및 8의 단면 SEM 사진을 보여준다.

도 8은 상이한 수준의 HPMT가 사용된 실시예 9 및 10의 단면 SEM 사진을 보여준다.

도 9는 상이한 수준의 HPMT가 사용된 실시예 11, 12 및 13의 단면 SEM 사진을 보여준다.

도 10은 PMT 또는 HPMT로 도핑된 포토레지스트가 4.7 마이크로 Cu 층(상부) 및 더 두꺼운 Cu 층(하부) 위에 사용된 비교를 보여주는 실시예 14 및 15의 단면 SEM 사진을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 전술한 일반 설명 및 하기 상세한 설명 모두는 예시적이고 설명적이며, 청구된 바와 같이 주제를 제한하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 본 출원에서, 단수의 사용은 복수를 포함하며, 단어 "a" 또는 "an"은 "적어도 하나"를 의미하고, "또는"의 사용은 특별히 달리 명시되지 않는 한 "및/또는"을 의미한다. 또한, 용어 "포함하는"뿐만 아니라 "포함하다" 및 "포함된"과 같은 다른 형태의 사용은 제한하는 것이 아니다. 또한, "요소" 또는 "구성요소"와 같은 용어는 특별히 달리 언급되지 않는 하나의 단위를 포함하는 요소 및 구성요소 및 둘 이상의 단위를 포함하는 요소 또는 구성요소를 포괄한다. 본원에 사용된 바와 같이, 접속사 "및"은 포함하는 것으로 의도되며, 접속사 "또는"은 달리 나타내지 않는 한 배제하는 것으로 의도되지 않는다. 예를 들어, 문구 "또는, 대안적으로"는 배제하는 것으로 의도된다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 단일 요소를 사용하는 것을 포함하여 전술한 요소의 임의의 조합을 지칭한다.
- [0022] 본원에 사용된 섹션 제목은 조직적인 목적을 위한 것이며 기재된 주제를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다. 비제한적으로 특허, 특허 출원, 기사, 서적, 및 논문 등을 포함하는 본 출원에 인용된 모든 문서, 또는 문서의 일부는 임의의 목적을 위해 그 전체가 참조로 본원에 명시적으로 포함된다. 하나 이상의 포함된 문헌 참조 및 유사 자료가 본 출원 내의 해당 용어의 정의와 모순되는 방식으로 용어를 정의하는 경우, 본 출원이 우선한다.
- [0023] 달리 명시되지 않는 한, "알킬"은 탄화수소기를 지칭하며, 이는 선형, 분지형(예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, tert-부틸 등) 또는 사이클릭(예컨대, 사이클로헥실, 사이클로프로필, 사이클로펜틸 등), 다중사이클릭(예컨대, 노르보닐, 아다만틸 등)일 수 있다. 이들 알킬 모이어티는 하기에 기재된 바와 같이 치환 또는 비치환될 수 있다. 용어 "알킬"은 C-1 내지 C-20 탄소를 갖는 이러한 모이어티를 지칭한다. 구조적 이유 때문에, 선형 알킬은 C-1로 시작하는 반면, 분지형 알킬 및 사이클릭 알킬은 C-3으로 시작하고, 다중사이클릭 알킬은 C-5로 시작하는 것으로 이해된다. 또한, 알킬옥시와 같이 하기에 기재된 알킬로부터 유래된 모이어티는 달리 명시되지 않는 한 동일한 탄소 수 범위를 갖는 것으로 추가로 이해된다. 알킬기의 길이가 상기 기재된 이외로 지정되는 경우, 상기 기재된 알킬의 정의는 상기 기재된 바와 같은 모든 유형의 알킬 모이어티를 포괄하는 점에서 여전히 유효하고, 주어진 유형의 알킬기에 대한 최소 탄소 수에 관한 구조적 고려가 여전히 적용된다.
- [0024] 알킬옥시(일명 알콕시)는 옥시(-O-) 모이어티(예컨대, 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 부톡시, 1,2-이소프로폭시, 사이클로펜틸옥시, 사이클로헥실옥시 등)를 통해 부착되는 알킬기를 지칭한다. 이들 알킬옥시 모이어티는 하기에 기재된 바와 같이 치환 또는 비치환될 수 있다.
- [0025] 할로 또는 할로겐화물은 하나의 결합에 의해 유기 모이어티에 연결된 할로젠, F, Cl, Br 또는 I를 지칭한다.
- [0026] 할로알킬은 수소 중 적어도 하나가 둘 이상의 할로 모이어티가 존재하는 경우 F, Cl, Br, I 또는 이들의 혼합물

의 군으로부터 선택된 할로겐화물에 의해 치환된 상기 정의된 것과 같은 선형, 사이클릭 또는 분지형 포화 알킬기를 지칭한다. 플루오로알킬은 이들 모이어티의 특정 하위그룹이다.

- [0027] 플루오로알킬은 수소가 부분적으로 또는 완전히 불소에 의해 치환된 상기 정의된 바와 같은 선형, 사이클릭 또는 분지형 포화 알킬기(예컨대, 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 퍼플루오로이소프로필, 퍼플루오로사이클로헥실 등)를 지칭한다. 이들 플루오로알킬 모이어티는, 과불화되지 않은 경우, 하기에 기재된 바와 같이 치환 또는 비치환될 수 있다.
- [0028] 플루오로알킬옥시는 옥시(-O-) 모이어티를 통해 부착된 상기 정의된 바와 같은 플루오로알킬기를 지칭하며, 그것은 완전 불화(일명 과불화)될 수 있거나 대안적으로 부분적으로 불화될 수 있다(예컨대, 트리플루오로메틸옥시, 퍼플루오로에틸옥시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 퍼플루오로사이클로헥실옥시 등). 이들 플루오로알킬 모이어티는, 과불화되지 않은 경우, 하기에 기재된 바와 같이 치환 또는 비치환될 수 있다.
- [0029] 본원에서, 예를 들어 비제한적인 예로서 "C-1 내지 C-20 알킬" 또는 "C-1 내지 C-20 플루오로알킬"과 같이 C-1로 시작하는 가능한 범위의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알킬옥시, 플루오로알킬, 플루오로알킬옥시 모이어티를 언급할 때, 이 범위는 C-1로 시작하는 선형 알킬, 알킬옥시, 플루오로알킬 및 플루오로알킬옥시뿐만 아니라 C-3으로 시작하는 지정된 분지형 알킬, 분지형 알킬옥시, 사이클로알킬, 사이클로알킬옥시, 분지형 플루오로알킬, 및 사이클릭 플루오로알킬을 포괄한다.
- [0030] 용어 "알킬렌"은 2개 이상의 부착점을 갖는 선형, 분지형 또는 사이클릭일 수 있는 탄화수소기를 지칭한다(예컨대, 2개의 부착점: 메틸렌, 에틸렌, 1,2-이소프로필렌, 1,4-사이클로헥실렌 등; 3개의 부착점: 1,1,1 치환된 메탄, 1,1,2-치환된 에탄, 1,2,4-치환된 사이클로헥산 등). 여기서도, 제한되지 않는 예로서 C-1 내지 C-20과 같은 탄소의 가능한 범위를 지정할 때, 이 범위는 C-1로 시작하는 선형 알킬렌을 포괄할뿐만 아니라 C-3으로 시작하는 분지형 알킬렌, 또는 사이클로알킬렌을 지정한다. 이들 알킬렌 모이어티는 하기에 기재된 바와 같이 치환 또는 비치환될 수 있다.
- [0031] 본원에 사용된 바와 같이 용어 고체 구성요소는 유기 스핀 캐스팅 용매 구성요소가 아닌 구성요소를 지칭한다. 따라서, 총 고형물의 중량%는 모든 고체 구성요소의 합계 대비 개별 고체 구성요소의 중량%를 지칭한다.
- [0032] 용어 "노노 및 "올리고머성" 알킬렌옥시알킬렌"은 단순한 알킬렌옥시알킬렌 모이어티, 예컨대 에틸렌옥시에틸렌(-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-), 프로필렌옥시프로필렌(-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-) 등, 및 또한 올리고머성 물질, 예컨대 디(에틸렌옥시)에틸렌(-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-), 디(프로필렌옥시)프로필렌, (-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-) 등을 포괄한다.
- [0033] 용어 "아릴" 또는 "방향족기"는 페닐, 톨릴, 자일릴, 나프틸, 안트라실, 바이페닐, 비스페닐, 트리스페닐 등을 포함하여 6 내지 24개의 탄소 원자를 함유하는 이러한 기를 지칭한다. 이들 아릴기는 임의의 적절한 치환체, 예컨대 전술한 알킬, 알콕시, 아실 또는 아릴기로 더 치환될 수 있다.
- [0034] 용어 "노보락(Novolak)"(일명 Novolac)은 구조의 임의의 다른 수식어 없이 본원에서 사용되는 경우, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 등과 같은 수성 염기에 용해되는 노보락 수지를 지칭한다.
- [0035] 용어 "PAG"는 달리 기재되지 않는 한 원자외선 또는 자외선 조사, 예컨대 200-300 nm, i-선, h-선, g-선 및/또는 광대역 조사 하에서 산(일명 광산)을 생성할 수 있는 광산 발생제를 지칭한다. 산은 설펡산, HCl, HBr, HAsF₆ 등일 수 있다. 그것은 비제한적인 예로서 알킬설펡산, 아릴설펡산, HAsF₆, HSbF₆, HBF₄, HPF₆, CF₃SO₃H, HC(SO₂CF₃)₂, HC(SO₂CF₃)₃, HN(SO₂CF₃)₂, HB(C₆H₅)₄, HB(C₆F₅)₄, 테트라키스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)붕산, p-톨루엔설펡산, HB(CF₃)₄ 및 전자 끄는 기로 펜타 치환된 사이클로펜타디엔, 예컨대 사이클로펜타-1,3-디엔-1,2,3,4,5-펜타카보니트릴과 같이 강산을 광화학적으로 생성할 수 있는 오늄 염 및 당업자에게 알려진 바와 같은 기타 감광성 화합물을 포함한다. 다른 광산 발생제는 트리할로메틸 화합물 및 또한 HBr 또는 HCl과 같은 할로젠화 수소를 생성할 수 있는 트리할로메틸 헤테로사이클릭 화합물의 감광성 유도체를 포함한다.
- [0036] **티올 유도체를 포함하는 포토레지스트 조성물 및 이를 사용하여 이방성 에칭된 금속 기판을 생성하는 방법**
- [0037] **포토레지스트 조성물**
- [0038] 그의 양태 중 하나에서, 본 발명은
- [0039] 티올 유도체로서, 티올 모이어티는 구조 (H1), (H2) (H3), 또는 (H4)를 갖는 고리의 일부인 SP² 탄소에 부착되

고, 이 티올 유도체는 전체 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량%의 범위로 존재하며,

[0040] 상기 구조 (H1)에서, Xt는 N(Rt₃), C(Rt₁)(Rt₂), O, S, Se, 및 Te로 이루어진 군으로부터 선택되고;

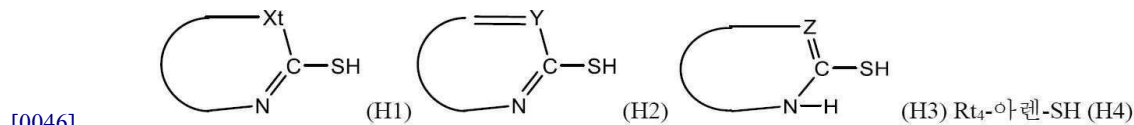
[0041] 상기 구조 (H2)에서, Y는 C(Rt₃) 및 N으로 이루어진 군에서 선택되며;

[0042] 상기 구조 (H3)에서, Z는 C(Rt₃) 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

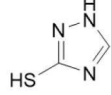
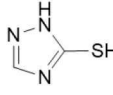


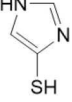
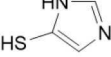
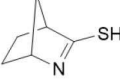
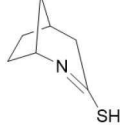
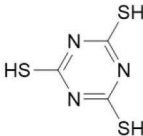
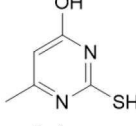
[0043] 상기 구조 (H4)에서, 아렌은 비치환된 페닐, 치환된 페닐, 비치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티 및 치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티로부터 선택되고, Rt₁, Rt₂, 및 Rt₃은 독립적으로 H, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬기, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알키닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알키닐기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 방향족기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0044] Rt₄는 독립적으로 H, OH, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬기, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알키닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알키닐기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 방향족기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 티올 유도체

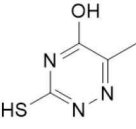
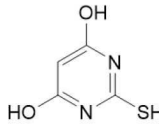
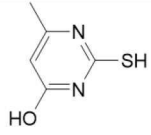
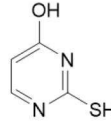
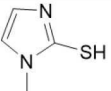
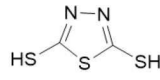
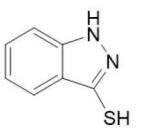
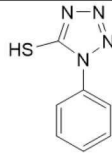
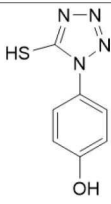
[0045] 를 포함하는 포토레지스트 조성물이다.



[0047] 본 발명의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 상기 일반 구조 (H1), (H2) 또는 (H3)으로부터 선택된 헤테로사이클릭 티올, 또는 이의 호변체이며, 여기서 이러한 헤테로사이클릭 티올은, 비제한적으로 비치환 또는 치환된 형태의 하기 화합물 (H5) 내지 (H23)으로부터 선택될 수 있다:

 <p>1H-1,2,4-트리아졸-3-티올 (H5)</p>	 <p>1H-1,2,4-트리아졸-5-티올 (H6)</p>
 <p>1H-이미다졸-2-티올 (H7)</p>	 <p>1H-이미다졸-2-티올 (H8)</p>
 <p>1H-이미다졸-4-티올 (H9)</p>	 <p>1H-이미다졸-5-티올 (H10)</p>
 <p>2-아자바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔-3-티올 (H11)</p>	 <p>2-아자바이사이클로[3.2.1]옥트-2-엔-3-티올 (H12)</p>
 <p>1,3,5-트리아진-2,4,6-트리티올 (H13)</p>	 <p>2-머캅토-6-메틸피리미딘-4-올 (H14)</p>

[0048]

 <p>3-머캅토-6-메틸-1,2,4-트리아진-5-올 (H15)</p>	 <p>2-머캅토피리미딘-4,6-디올 (H16)</p>
 <p>2-머캅토-6-메틸피리미딘-4-올 (H17)</p>	 <p>2-머캅토피리미딘-4-올 (H18)</p>
 <p>1-메틸-1H-이미다졸-2-티올 (H19)</p>	 <p>1,3,4-티아디아졸-2,5-디티올 (H20)</p>
 <p>1H-이미다졸-3-티올 (H21)</p>	 <p>1-페닐-1H-테트라졸-5-티올 (H22)</p>
 <p>4-(5-머캅토-1H-테트라졸-1-일)페놀 (H23)</p>	

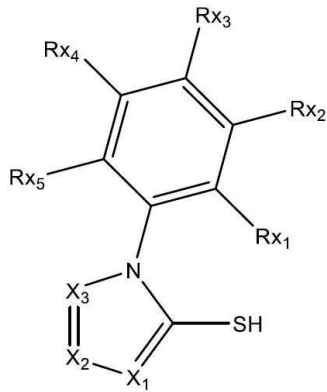
[0049]

[0050]

상기 본 발명의 조성물이 일반 구조 (H1), (H2) 또는 (H3)을 갖는 적어도 하나의 헤테로사이클릭 티올, 또는 이의 호변체를 포함하는 구현예의 또 다른 양태에서, 이러한 헤테로사이클릭 티올은 2-티오우라실과 같은 티오우라실 유도체로부터 선택될 수 있다. 이들은, 비제한적으로 5-메틸-2-티오우라실, 5,6-디메틸-2-티오우라실, 6-에틸-5-메틸-2-티오우라실, 6-메틸-5-n-프로필-2-티오우라실, 5-에틸-2-티오우라실, 5-n-프로필-2-티오우라실, 5-n-부틸-2-티오우라실, 5-n-헥실-2-티오우라실, 5-n-부틸-6-에틸-2-티오우라실, 5-하이드록시-2-티오우라실, 5,6-디하이드록시-2-티오우라실, 5-하이드록시-6-n-프로필-2-티오우라실, 5-메톡시-2-티오우라실, 5-n-부톡시-2-티오우라실, 5-메톡시-6-n-프로필-2-티오우라실, 5-브로모-2-티오우라실, 5-클로로-2-티오우라실, 5-플루오로-2-티오우라실, 5-아미노-2-티오우라실, 5-아미노-6-메틸-2-티오우라실, 5-아미노-6-페닐-2-티오우라실, 5,6-디아미노-2-티오우라실, 5-알릴-2-티오우라실, 5-알릴-3-에틸-2-티오우라실, 5-알릴-6-페닐-2-티오우라실, 5-벤질-2-티오우라실, 5-벤질-6-메틸-2-티오우라실, 5-아세트아미도-2-티오우라실, 6-메틸-5-니트로-2-티오우라실, 6-아미노-2-티오우라실, 6-아미노-5-메틸-2-티오우라실, 6-아미노-5-n-프로필-2-티오우라실, 6-브로모-2-티오우라실, 6-클로로-2-티오우라실, 6-플루오로-2-티오우라실, 6-브로모-5-메틸-2-티오우라실, 6-하이드록시-2-티오우라실, 6-아세트아미도-2-티오우라실, 6-n-옥틸-2-티오우라실, 6-도데실-2-티오우라실, 6-테트라도데실-2-티오우라실, 6-헥사데실-2-티오우라실, 6-(2-하이드록시에틸)-2-티오우라실, 6-(3-이소프로필옥틸)-5-메틸-2-티오우라실, 6-(m-니트로페닐)-2-티오우라실, 6-(m-니트로페닐)-5-n-프로필-2-티오우라실, 6- α -나프틸-2-티오우라실, 6- α -나프틸-5-tert-부틸-2-티오우라실, 6-(p-클로로페닐)-2-티오우라실, 6-(p-클로로페닐)-2-에틸-2-티오우라실, 5-에틸-6-에이코실-2-티오우라실, 6-아세트아미도-5-에틸-2-티오우라실, 6-에이코실-5-알릴-2-티오우라실, 5-아미노-6-페닐-2-티오우라실, 5-아미노-6-(p-클로로페닐)-2-티오우라실, 5-메톡시-6-페닐-2-티오우라실, 5-에틸-6-(3,3-디메틸옥틸)-2-티오우라실, 6-(2-브로모에틸)-2-티오우라실, 1-페닐-1H-테트라졸-

5-티올, 4-(5-머캅토-1H-테트라졸-1-일)페놀, 이의 호변체 및 이들의 조합을 포함한다.

- [0051] 상기 본 발명의 조성물이 상기 일반 구조 (H1), (H2) 또는 (H3)으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로사이클릭 티올, 또는 이의 호변체를 포함하는 또 다른 구현예에서, 이러한 헤테로사이클릭 티올은 비치환된 트리아졸 티올, 치환된 트리아졸 티올, 비치환된 이미다졸 티올, 치환된 이미다졸 티올, 치환된 트리아진 티올, 비치환된 트리아진 티올, 치환된 머캅토 피리미딘, 비치환된 머캅토 피리미딘, 치환된 티아디아졸-티올, 비치환된 티아디아졸-티올, 치환된 인다졸 티올, 비치환된 인다졸 티올, 이의 호변체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0052] 본원에 기재된 포토레지스트 조성물에서, 구조 (H1), (H2), (H3) 또는 (H4)의 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.6 중량% 내지 약 3 중량%의 로딩으로 존재한다. 본 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.7 중량% 내지 약 3 중량%의 로딩으로 존재한다. 본 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.8 중량% 내지 약 3 중량%의 로딩으로 존재한다. 본 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.9 중량% 내지 약 3 중량%의 로딩으로 존재한다. 본 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 1 중량% 내지 약 3 중량%의 로딩으로 존재한다.
- [0053] 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 또 다른 양태에서, 구조 (H1), (H2), (H3) 또는 (H4)의 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 2.5 중량%의 로딩으로 존재한다. 본 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 2.0 중량%의 로딩으로 존재한다. 본 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 1.5 중량%의 로딩으로 존재한다. 본 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 1.4 중량%의 로딩으로 존재한다. 본 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 1.3 중량%의 로딩으로 존재한다. 본 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 1.2 중량%의 로딩으로 존재한다. 본 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 1.1 중량%의 로딩으로 존재한다. 본 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 0.5 중량% 내지 약 1 중량%의 로딩으로 존재한다.
- [0054] 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 또 다른 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H2)를 갖는다.
- [0055] 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 또 다른 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H3)을 갖는다.
- [0056] 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 또 다른 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1)을 갖는다.
- [0057] 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1)을 가지며, X_t 는 $N(Rt_3)$ 이다.
- [0058] 상기 티올 유도체가 구조 (H1)을 가지며, X_t 가 $N(Rt_3)$ 인 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 구조 (H1-A)를 가지며, 여기서 X_1 은 N이고, X_2 및 X_3 은 개별적으로 N, 및 $C(Rt_3)$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되며, Rx_1 , Rx_2 , Rx_3 , Rx_4 , 및 Rx_5 는 개별적으로 H, OH, 할로젠화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O)_{pa}-알킬)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이며, $C(Rt_3)$ 에서, Rt_3 은 독립적으로 H, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬기, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알키닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알키닐기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 방향족기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 헤테로방향족기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

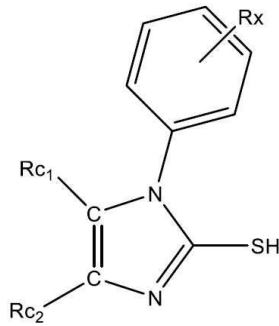


(H1-A).

[0059]

[0060]

상기 티올 유도체가 구조 (H1)을 가지며, Xt가 N(Rt₃)인 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 구조 (H1-B)를 가지며, 여기서 Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 pa는 2에서 4 사이의 정수이며, Rc₂는 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, Rc₁은 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택된다.

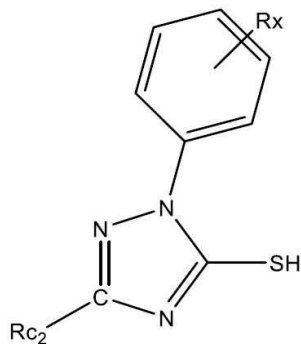


(H1-B).

[0061]

[0062]

상기 티올 유도체가 구조 (H1)을 가지며, Xt가 N(Rt₃)인 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 구조 (H1-C)를 가지며, 여기서 Rc₂는 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되며, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이다.

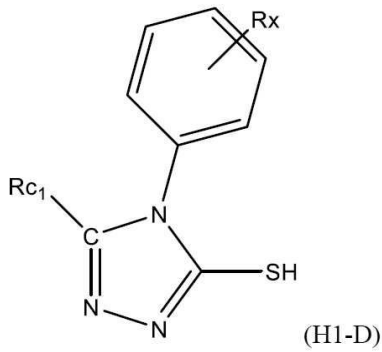


(H1-C)

[0063]

[0064]

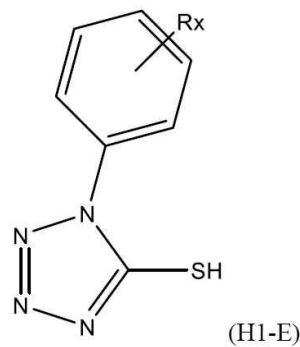
상기 티올 유도체가 구조 (H1)을 가지며, Xt가 N(Rt₃)인 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 구조 (H1-D)를 가지며, 여기서 Rc₁은 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되며, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이다.



[0065]

[0066]

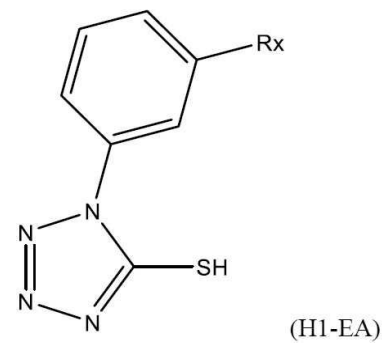
상기 티올 유도체가 구조 (H1)을 가지며, Xt가 N(Rt₃)인 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 구조 (H1-E)를 가지며, 여기서 Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이다.



[0067]

[0068]

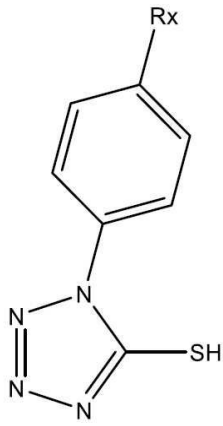
상기 티올 유도체가 구조 (H1)을 가지며, Xt가 N(Rt₃)인 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 구조 (H1-EA)를 가지며, 여기서 Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이다.



[0069]

[0070]

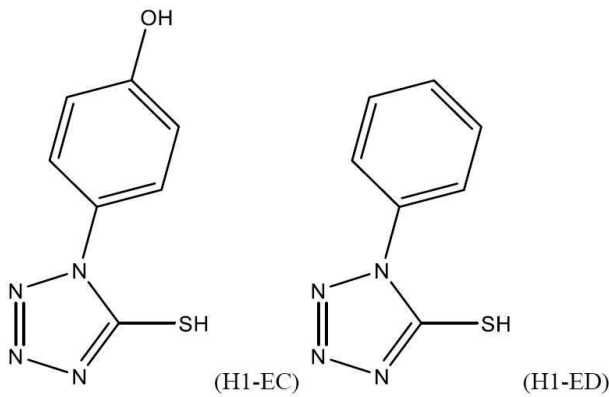
상기 티올 유도체가 구조 (H1)을 가지며, Xt가 N(Rt₃)인 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 구조 (H1-EB)를 가지며, 여기서 Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이다.



[0071]

[0072]

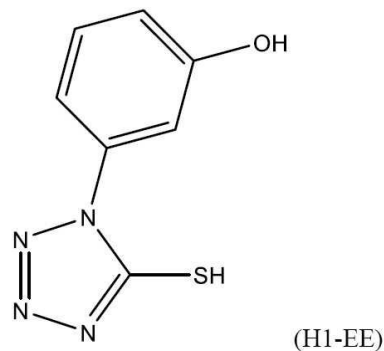
상기 티올 유도체가 구조 (H1)을 가지며, Xt가 N(Rt₃)인 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 구조 (H1-EC), 또는 구조 (H1-ED)를 갖는다. 이 구현예의 일 양태에서, 그것은 구조 (H1-EC)를 갖는다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 그것은 구조 (H1-ED)를 갖는다.



[0073]

[0074]

상기 티올 유도체가 구조 (H1)을 가지며, Xt가 N(Rt₃)인 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 구조 (H1-EE)를 갖는다.



[0075]

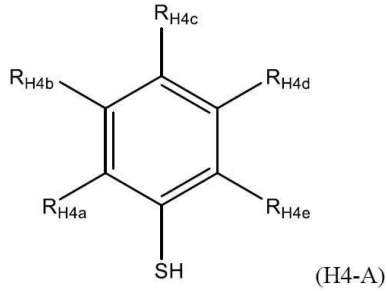
[0076]

본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4)를 가지며, 여기서 아렌은 비치환된 페닐, 치환된 페닐, 비치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티 및 치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티로부터 선택된다. 이 구현예의 일 양태에서, 상기 아렌은 치환 또는 비치환된 폴리사이클릭 아렌이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 아렌은 나프탈렌, 안트라센 및 피렌으로부터 선택된다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 아렌은 치환 또는 비치환된 페닐이다. 이 구현예의 일 양태에서, 상기 아렌은 페닐이다.

[0077]

상기 티올 유도체가 구조 (H4)를 갖는 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 보다 구체적으로 구조 (H4-A)를 가지며, 여기서 R_{H4a}, R_{H4b}, R_{H4c}, R_{H4d}, R_{H4e}는 개별적으로 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4

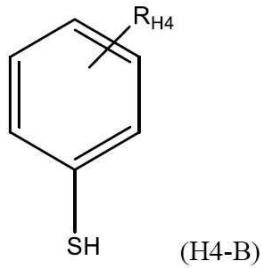
범위의 정수이다.



[0078]

[0079]

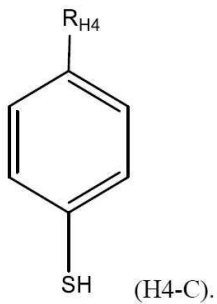
상기 티올 유도체가 구조 (H4)를 갖는 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 보다 구체적으로 구조 (H4-B)를 가지며, 여기서 R_{H4} 는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되며, 여기서 pa 는 2 내지 4 범위의 정수이다.



[0080]

[0081]

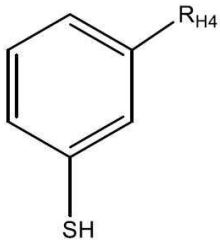
상기 티올 유도체가 구조 (H4)를 갖는 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 보다 구체적으로 구조 (H4-C)를 가지며, 여기서 R_{H4} 는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa 는 2 내지 4 범위의 정수이다.



[0082]

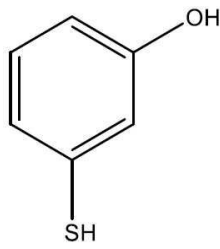
[0083]

상기 티올 유도체가 구조 (H4)를 갖는 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 보다 구체적으로 구조 (H4-D)를 가지며, 여기서 R_{x1} 은 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa 는 2 내지 4 범위의 정수이다.



[0084] (H4-D).

[0085] 상기 티올 유도체가 구조 (H4)를 갖는 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 보다 구체적으로 구조 (H4-E)를 갖는다.



[0086] (H4-E)

[0087] 상기 티올 유도체가 구조 (H4)를 갖는 본원에 기재된 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 보다 구체적으로 구조 (H4-F)를 갖는다.



[0088] (H4-F).

[0089] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 비화확증폭형 포토레지스트이다.

[0090] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은

[0091] 약 0.26 N TMAH에 용해되는 적어도 하나의 노보락 유형 수지,

[0092] 적어도 하나의 DNQ PAC 구성요소 및

[0093] 유기 스핀 캐스팅 용매

[0094] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 비화확증폭형 포토레지스트이다.

[0095] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은

[0096] 약 0.26 N TMAH에 용해되는 적어도 하나의 노보락 유형 수지,

[0097] 적어도 하나의 DNQ PAC 구성요소,

[0098] 광표백성 염료 및

[0099] 유기 스핀 캐스팅 용매

[0100] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 비화확증폭형 포토레지스트이다.

[0101] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은

[0102] 약 0.26 N TMAH에 용해되는 적어도 하나의 노보락 유형 수지,

- [0103] 적어도 하나의 DNQ PAC 구성요소,
- [0104] 2000 ppm 내지 14,000 ppm의 계면활성제, 및
- [0105] 유기 스핀 캐스팅 용매
- [0106] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 비화학증폭형 포토레지스트이다.
- [0107] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은
- [0108] (메트)아크릴산으로부터 유래된 반복 단위를 포함하고, 약 0.26 N TMAH에 용해되는, 적어도 하나의 메트(아크릴레이트) 공중합체,
- [0109] 약 0.26 N TMAH에 용해되는 적어도 하나의 노보락 유형 수지,
- [0110] 적어도 하나의 DNQ PAC 구성요소, 및
- [0111] 유기 스핀 캐스팅 용매
- [0112] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 비화학증폭형 포토레지스트이다.
- [0113] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 포토레지스트 조성물이다.
- [0114] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은
- [0115] 적어도 하나의 광산 발생제,
- [0116] 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 반복 단위를 포함하고, 적어도 하나의 산 절단가능한 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 추가로 포함하는, 적어도 하나의 중합체,
- [0117] 유기 스핀 캐스팅 용매
- [0118] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 포토레지스트 조성물로서, 추가로 여기서,
- [0119] 상기 조성물은 임의의 노보락 수지를 포함하지 않는 것인 조성물이다.
- [0120] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은
- [0121] 적어도 하나의 광산 발생제,
- [0122] 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 반복 단위를 포함하고, 적어도 하나의 산 절단가능한 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 추가로 포함하는, 적어도 하나의 중합체,
- [0123] 적어도 하나의 노보락 유형 수지 및
- [0124] 유기 스핀 캐스팅 용매
- [0125] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 포토레지스트 조성물이다.
- [0126] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은
- [0127] 적어도 하나의 광산 발생제,
- [0128] 적어도 하나의 DNQ PAC 구성요소,
- [0129] 적어도 하나의 노보락 수지,
- [0130] 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 반복 단위를 포함하고, 적어도 하나의 산 절단가능한 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 추가로 포함하는, 적어도 하나의 중합체,
- [0131] 유기 스핀 캐스팅 용매
- [0132] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 포토레지스트 조성물이다.
- [0133] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은
- [0134] 적어도 하나의 광산 발생제,

- [0135] 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 반복 단위를 포함하고, 적어도 하나의 산 절단가능한 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 추가로 포함하는, 적어도 하나의 중합체,
- [0136] 광표백성 염료,
- [0137] 유기 스핀 캐스팅 용매
- [0138] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 포토레지스트 조성물이다.
- [0139] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은
- [0140] 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 반복 단위를 포함하고, 적어도 하나의 산 불안정기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 추가로 포함하는, 적어도 하나의 중합체,
- [0141] 약 0.26 N TMAH에 용해되는 적어도 하나의 노보락 유형 수지,
- [0142] 적어도 하나의 광산 발생제(PAG), 및
- [0143] 유기 스핀 캐스팅 용매
- [0144] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 포토레지스트 조성물이다.
- [0145] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은
- [0146] 카르복실산이 산 불안정기로 작용화된 (메트)아크릴산 유래 반복 단위, 스티렌 및 벤질 (메트)아크릴레이트 중 적어도 하나로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 공중합체로서, 상기 중합체는 산 불안정기가 PAG로부터 광생성된 산에 의해 절단되는 경우 약 0.26 N TMAH에 용해되는 것인 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 공중합체,
- [0147] 적어도 하나의 PAG,
- [0148] 유기 스핀 캐스팅 용매
- [0149] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 (메트)아크릴레이트 유형 포토레지스트이다.
- [0150] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 상기 포토레지스트 조성물은
- [0151] 카르복실산이 산 불안정기로 작용화된 (메트)아크릴산 유래 반복 단위, 스티렌 및 벤질 (메트)아크릴레이트 중 적어도 하나로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 공중합체로서, 상기 중합체는 산 불안정기가 PAG로부터 광생성된 산에 의해 절단되는 경우 0.26 N TMAH에 용해되는 것인 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 공중합체,
- [0152] 약 0.26 N TMAH에 용해되는 적어도 하나의 노보락 유형 수지,
- [0153] 적어도 하나의 PAG, 및
- [0154] 유기 스핀 캐스팅 용매
- [0155] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 (메트)아크릴레이트 유형 포토레지스트이다.
- [0156] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은
- [0157] (i) 노보락 중합체, (ii) 치환 또는 비치환된 하이드록시스티렌 및 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 혼합물을 포함하는 중합체로서, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트는 탈차단 (deblocking)을 위해 높은 활성화 에너지를 필요로 하는 산 불안정기에 의해 보호되는 것인 중합체, 및 (iii) 비닐 에테르 및 비치환 또는 치환된 불포화 헤테로알리사이클릭(heteroalicyclic)으로부터 선택되는 화합물 사이에서 산 촉매의 부재하에 형성된 반응 산물을 포함하는 구성요소;
- [0158] 적어도 하나의 PAG,
- [0159] 유기 스핀 캐스팅 용매
- [0160] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 포토레지스트이다.
- [0161] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은

[0162] (i) 노보락 중합체, (ii) 치환 또는 비치환된 하이드록시스티렌 및 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 혼합물을 포함하는 중합체로서, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트는 탈차단을 위해 높은 활성화 에너지를 필요로 하는 산 불안정기에 의해 보호되는 것인 중합체, 및 (iii) 비닐 에테르 및 비치환 또는 치환된 불포화 헤테로알리사이클릭으로부터 선택되는 화합물 사이에서 산 촉매의 부재하에 형성된 반응 산물을 포함하는 구성요소;

[0163] 4-하이드록시스티렌으로부터 유래된 반복 단위, 아세탈 보호된 4-하이드록시스티렌으로부터 유래된 반복 단위, 및 높은 에너지 보호기로 보호된 (메트)아크릴산으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 적어도 하나의 중합체,

[0164] 적어도 하나의 PAG,

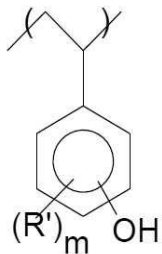
[0165] 유기 스핀 캐스팅 용매

[0166] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 포지티브 화학증폭형 포토레지스트이다.

[0167] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 수성 염기에서 현상가능한 네거티브 비화학증폭형 포토레지스트이다.

[0168] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은

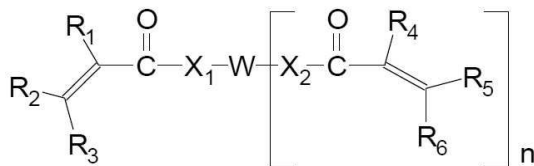
[0169] 적어도 하나의 알칼리 용해성 중합체로서, 여기서 중합체는 구조 (INR)의 적어도 하나의 단위를 포함하며,



(INR)

[0170] 여기서, R'는 독립적으로 수소, (C₁-C₄)알킬, 염소 및 브롬으로부터 선택되고, m은 1 내지 4의 정수인 것인 적어도 하나의 알칼리 용해성 중합체;

[0172] 구조 (IINR)의 적어도 하나의 단량체로서,



(IINR)

[0173] 여기서, W는 다가 연결기이고, R₁ 내지 R₆은 독립적으로 수소, 하이드록시, (C₁-C₂₀) 알킬 및 염소로부터 선택되고, X₁ 및 X₂는 독립적으로 산소 또는 N-R₇이며, 여기서 R₇은 수소 또는 (C₁-C₂₀) 알킬이고, n은 1 이상의 정수인 것인 구조 (IINR)의 적어도 하나의 단량체; 및

[0175] 적어도 하나의 라디칼 광개시제 및

[0176] 유기 스핀 캐스팅 용매

[0177] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 네거티브 비화학증폭형 포토레지스트이다.

[0178] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은

[0179] 약 0.26 N TMAH에 용해되는 적어도 하나의 노보락 유형 수지,

[0180] 적어도 하나의 라디칼 광개시제,

[0181] 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 가교제 및

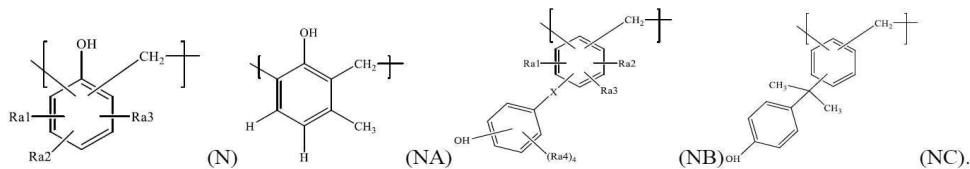
- [0182] 유기 스핀 캐스팅 용매
- [0183] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 네거티브 비화확증폭형 포토레지스트이다.
- [0184] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은
- [0185] 약 0.26 N TMAH에 용해되는, (메트)아크릴산 유래 반복 단위, 스티렌 및 벤질 (메트)아크릴레이트 중 적어도 하나로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 중합체,
- [0186] 적어도 하나의 라디칼 광개시제,
- [0187] 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 가교제 및
- [0188] 유기 스핀 캐스팅 용매
- [0189] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 네거티브 비화확증폭형 (메트)아크릴레이트 유형 포토레지스트이다.
- [0190] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은 수성 염기에서 현상가능한 네거티브 화학증폭형 포토레지스트이다.
- [0191] 이 포토레지스트 조성물의 일 양태에서, 그것은
- [0192] 0.26 N TMAH에 용해되는, 노보락 수지, 하이드록시스티렌 공중합체, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 고리 결합된 하이드록실기를 갖는 적어도 하나의 페놀 필름 형성 중합체성 결합제 수지,
- [0193] 적어도 하나의 PAG,
- [0194] PAG에 의해 광생성된 산에 노출시 카보늄 이온을 형성하고 에테르화된 아미노플라스트 중합체 또는 올리고머를 포함하는 가교제 및
- [0195] 유기 스핀 캐스팅 용매
- [0196] 를 포함하는, 수성 염기에서 현상가능한 네거티브 화학증폭형 포토레지스트이다.
- [0197] **티올 유도체를 포함하는 포토레지스트 조성물을 사용하여 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생성하는 방법**
- [0198] 본 발명의 또 다른 양태는
- [0199] i) 트리 또는 디카르복실산의 1 내지 5 중량% 수용액으로 반도체 위에 덮힌 금속 기판을 세척한 다음, 증류수로 헹구어 세척된 금속 기판을 수득하는 단계,
- [0200] ii) 세척된 금속 기판을 스핀 건조하는 단계,
- [0201] iii) 세척되고 건조된 금속 기판 상에 본 발명의 조성물을 도포하여 포토레지스트 코팅을 수득하는 단계,
- [0202] iv) 포토레지스트 코팅을 베이킹하여 90 내지 120°C의 온도에서 용매를 제거하는 단계,
- [0203] v) 포토레지스트를 UV 방사선으로 패터닝한 다음, 수성 염기 현상액으로 현상하여, 금속 기판 위에 덮힌 패터닝된 포토레지스트 에칭 장벽을 수득하는 단계,
- [0204] vi) 패터닝된 포토레지스트를 에칭 장벽으로 사용하여, 습식 산성 화학 에칭액으로 처리하여 패터닝된 포토레지스트 에칭 장벽이 위에 덮힌 이방성으로 에칭된 금속 패터를 생성하는 단계,
- [0205] vii) 위에 덮힌 패터닝된 포토레지스트 에칭 장벽을 스트리퍼로 제거하여, 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생성하는 단계
- [0206] 를 포함하는, 금속 기판을 패터닝하여 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생성하는 방법이다.
- [0207] 금속 기판을 패터닝하여 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생성하는 방법의 또 다른 양태에서, 금속 기판은 반도체 기판 위에 덮힌 금속 기판이고, 단계 vii)은 반도체 기판 위에 덮힌 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생성한다.
- [0208] 이 방법의 또 다른 양태에서, 상기 금속 기판은 구리 기판, 알루미늄 기판, 알루미늄 합금 기판, 은, 금, 니켈, 및 텅스텐으로부터 선택된다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 기판은 구리 기판이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 기판은 알루미늄이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 기판은 알루미늄 합금이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 기판은 은 기판이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 기판은 금 기판이다.

이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 기관은 니켈 기관이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 기관은 텅스텐 기관이다.

[0209] **포토레지스트 배합물에 적합한 기타 구성요소에 대한 세부사항**

[0210] **노보락 구성요소**

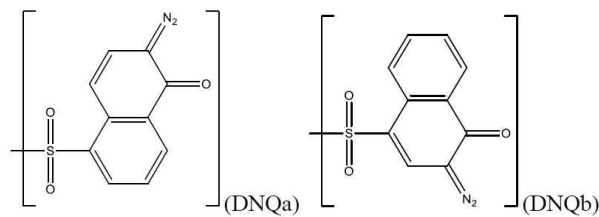
[0211] 노보락 수지를 함유하는 본원에 기재된 비화확증폭형 및 화확증폭형 포토레지스트 배합물에서, 이 구성요소는 0.26 N TMAH와 같은 수성 현상액에서 23℃에서 용해되는 노보락 수지이다. 이 노보락 수지는 구조 (N)의 반복 단위를 포함할 수 있으며, 여기서 Ra1, Ra2 및 Ra3은 각각 독립적으로 (i) 수소, (ii) 비치환된 C-1 내지 C-4 알킬, (iii) 치환된 C-1 내지 C-4 알킬, (iv) 비치환된 -X-페놀기로서, 여기서 X는 -O-, -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -(C=O)- 또는 -SO₂-인 것인 비치환된 -X-페놀기 또는 (v) 치환된 -X-페놀기로서, 여기서 X는 -O-, -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -(C=O)- 또는 -SO₂-인 것인 치환된 -X-페놀기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, Ra1 및 Ra2는 각각 수소이고 Ra3는 비치환된 C-1 내지 C-4 알킬이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, Ra1 및 Ra2는 각각 수소이고 Ra3는 -CH₃이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 반복 단위 (N)은 구조 (NA)를 갖는다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 노보락 기반 수지 구성요소는 구조 (NB)의 하나 이상의 반복 단위를 추가로 포함하고, 여기서 (i) Ra1, Ra2 및 Ra3은 각각 독립적으로 수소, 비치환된 C-1 내지 C-4 알킬 또는 치환된 C-1 내지 C-4 알킬이며, (ii) X는 -O-, -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -(C=O)- 또는 -SO₂-이고, (iii) 각각의 Ra4는 독립적으로 수소, 비치환된 C-1 내지 C-4 알킬 또는 치환된 C-1 내지 C-4 알킬이며, 이 구현예의 특정 양태에서, 구조 (NB)는 보다 구체적인 구조 (NC)를 갖는다.



[0212]

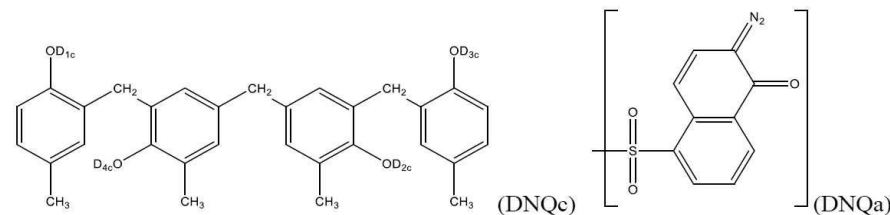
[0213] **DNQ PAC 구성요소**

[0214] DNQ PAC 구성요소가 존재하는 본원에 기재된 포토레지스트 조성물의 다른 구현예에서, 그것은 1,2-디아조나프토퀴논-5-설포네이트 화합물 또는 1,2-디아조나프토퀴논-4-설포네이트 화합물로부터 유래될 수 있다. 도 1은 자유 PAC 구성요소로 사용될 수 있는 이러한 유형의 DNQ PAC의 비제한적인 예를 보여주며, 이 도면에서, 모이어티 D는 H 또는 구조 (DNQa) 및 구조 (DNQb)로부터 선택된 모이어티이고, 도 1에 도시된 각 화합물에서 적어도 하나의 D는 구조 (DNQa) 또는 (DNQb)의 모이어티이다.



[0215]

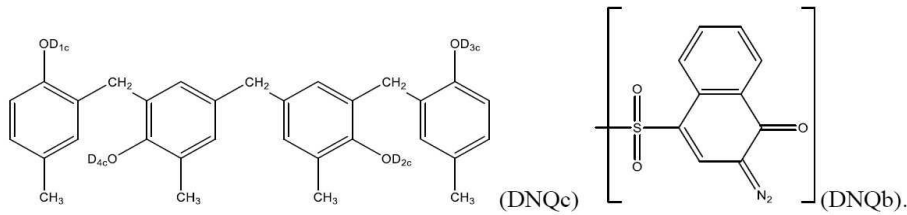
[0216] 본원에 기재된 포토레지스트 조성물의 다른 구현예에서, 이 DNQ PAC 구성요소는 단일 DNQ PAC 화합물 또는 구조 (DNQc)를 갖는 DNQ PAC 화합물의 혼합물이며, 여기서 D_{1c}, D_{2c}, D_{3c}, 및 D_{4c}는 개별적으로 H 또는 구조 (DNQa)를 갖는 모이어티로부터 선택되고, 추가로 D_{1c}, D_{2c}, D_{3c} 또는 D_{4c} 중 적어도 하나는 구조 (DNQa)를 갖는 모이어티이다.



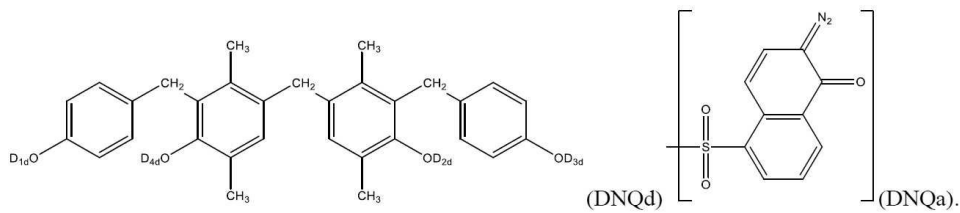
[0217]

[0218] DNQ PAC 구성요소를 포함하는 본원에 기재된 포토레지스트 조성물의 다른 구현예에서, 이 DNQ PAC 구성요소는

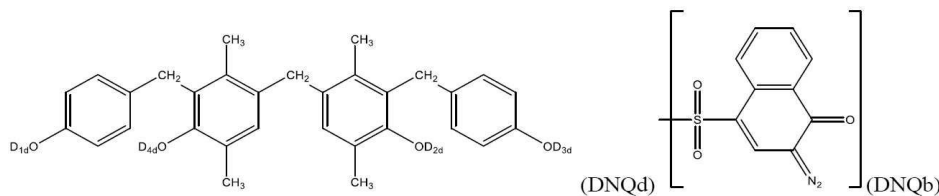
단일 DNQ PAC 화합물 또는 구조 (DNQc)를 갖는 PAC 화합물의 혼합물이며, 여기서 D_{1c}, D_{2c}, D_{3c} 및 D_{4c}는 개별적으로 H 또는 구조 (DNQb)를 갖는 모이어티로부터 선택되고, 추가로 D_{1c}, D_{2c}, D_{3c} 또는 D_{4c} 중 적어도 하나는 구조 (DNQb)를 갖는 모이어티이다.



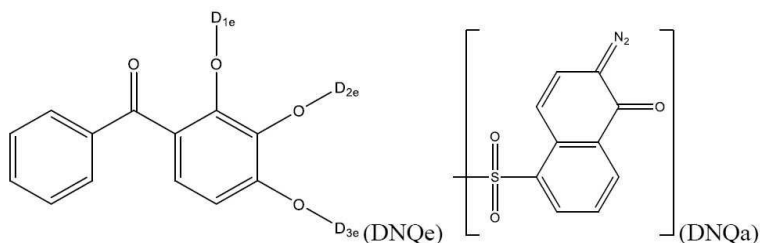
[0220] 자유 PAC 구성요소를 포함하는 본원에 기재된 포토레지스트 조성물의 다른 구현예에서, 이 PAC 구성요소는 단일 PAC 화합물 또는 구조 (DNQd)를 갖는 PAC 화합물의 혼합물이며, 여기서 D_{1d}, D_{2d}, D_{3d}, 및 D_{4d}는 개별적으로 H 또는 구조 (DNQa)를 갖는 모이어티로부터 선택되고, 추가로 D_{1d}, D_{2d}, D_{3d} 또는 D_{4d} 중 적어도 하나는 구조 (DNQa)를 갖는 모이어티이다.



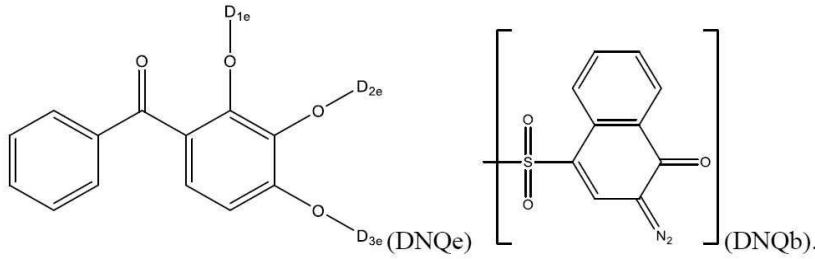
[0222] DNQ PAC 구성요소를 포함하는 본원에 기재된 포토레지스트 조성물의 다른 구현예에서, 이 DNQ PAC 구성요소는 단일 DNQ PAC 화합물 또는 구조 (DNQd)를 갖는 DNQ PAC 화합물의 혼합물이며, 여기서 D_{1d}, D_{2d}, D_{3d}, 및 D_{4d}는 개별적으로 H 또는 구조 (DNQb)를 갖는 모이어티로부터 선택되고, 추가로 D_{1d}, D_{2d}, D_{3d} 또는 D_{4d} 중 적어도 하나는 구조 (DNQb)를 갖는 모이어티이다.



[0224] DNQ PAC 구성요소를 포함하는 본원에 기재된 포토레지스트 조성물의 다른 구현예에서, 이 DNQ PAC 구성요소는 단일 DNQ PAC 화합물 또는 구조 (DNQe)를 갖는 PAC 화합물의 혼합물이며, 여기서 D_{1e}, D_{2e}, 및 D_{3e}는 개별적으로 H 또는 구조 (DNQa)를 갖는 모이어티로부터 선택되고, 추가로 D_{1e}, D_{2e}, 또는 D_{3e} 중 적어도 하나는 구조 (DNQa)를 갖는 모이어티이다.



[0226] 자유 PAC 구성요소를 포함하는 본원에 기재된 포토레지스트 조성물의 다른 구현예에서, 이 PAC 구성요소는 단일 PAC 화합물 또는 구조 (DNQe)를 갖는 PAC 화합물의 혼합물이며, 여기서 D_{1e}, D_{2e}, 및 D_{3e}는 개별적으로 H 또는 구조 (DNQb)를 갖는 모이어티로부터 선택되고, 추가로 D_{1e}, D_{2e}, 또는 D_{3e} 중 적어도 하나는 구조 (DNQb)를 갖는 모이어티이다.



[0227]

[0228]

광산 발생제(PAG) 구성요소

[0229]

PAG 구성요소를 함유하는 본원에 기재된 화학증폭형 포토레지스트 배합물에서, 이 구성요소는 방사선, 예컨대 UV 방사선(예컨대, 광대역, i-라인, g-라인, 248 nm, 193 nm 및 EUV)에 민감한 물질이며, 이는 이러한 방사선에 노출시 산(일명, 광산)을 방출하고, 이는 포지티브 화학증폭형 포토레지스트에 사용된 수지에서 tert-알킬 에스테르와 같은 산 불안정기, 또는 염기 용해성 기를 방출하는 아세탈을 절단하여 이러한 노출된 영역을 염기 용해성으로 만들어 포지티브 이미지를 생성하거나, 또는 대안적으로 네거티브 화학증폭형 포토레지스트에서 포토레지스트 수지와 반응하여 염기 용해성 수지와 가교할 수 있는 카보케이션을 생성하는 그룹을 절단하여 이를 노출된 영역에서 불용성으로 만들어 네거티브 이미지를 생성한다. 이 광산은 설펡산, HCl, HBr, HAsF₆ 등일 수 있다. 그것은 비제한적인 예로서 알킬설펡산, 아릴설펡산, HAsF₆, HSbF₆, HBF₄, HPF₆, CF₃SO₃H, HC(SO₂CF₃)₂, HC(SO₂CF₃)₃, HN(SO₂CF₃)₂, HB(C₆H₅)₄, HB(C₆F₅)₄, 테트라키스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)붕산, p-톨루엔설펡산, HB(CF₃)₄ 및 전자 π 는 기로 펜타 치환된 사이클로펜타디엔, 예컨대 사이클로펜타-1,3-디엔-1,2,3,4,5-펜타 카보니트릴과 같은 강산을 광화학적으로 생성할 수 있는 오늄 염 및 당업계에 알려진 바와 같은 기타 감광성 화합물을 포함한다. 다른 광산 발생제는 HBr 또는 HCl과 같은 할로젠화 수소를 생성할 수 있는 트리할로메틸 화합물 및 트리할로메틸 헤테로사이클릭 화합물의 감광성 유도체를 포함한다. PAG는 유기 설펡산의 방향족 이미드 N-옥시설펡네이트 유도체, 유기 설펡산의 방향족 설펡늄 염, 트리할로트리아진 유도체 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0230]

도 2는 설펡산 및 기타 강산을 생성하는 광산 발생제의 비제한적인 예를 보여준다.

[0231]

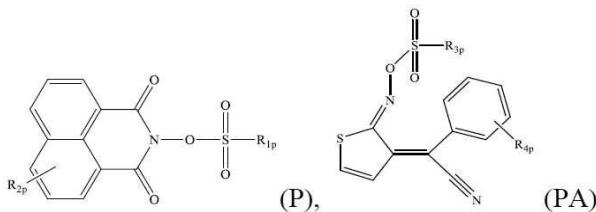
도 3은 HCl 또는 HBr을 생성하는 광산 발생제의 비제한적인 예를 보여준다.

[0232]

이 구현예의 일 양태에서, 그것은 구조 (P)를 가지며, 여기서 R_{1p}는 플루오로알킬 모이어티이고, R_{2p}는 H, 알킬, 옥시알킬, 티오알킬, 또는 아릴 모이어티이다. 대안적으로, 이 PAG는 구조 (PA)를 가질 수 있으며, 여기서 R_{3p}는 플루오로알킬, 알킬 또는 아릴 모이어티이고, R_{4p}는 H, 알킬, 옥시알킬, 티오알킬, 또는 아릴 모이어티이다. 본원에 기재된 바와 같은 본 발명의 조성물의 또 다른 양태는 구성요소 d)인 광산 생성제(PAG) 구성요소가 1,3-디옥소-1H-벤조[de]이소퀴놀린-2(3H)-일 트리플루오로메탄설펡네이트(NIT PAG)를 포함하는 경우이다.

[0233]

본원에 기재된 바와 같은 이 PAG 구성요소는 총 고형물의 약 0.1 중량% 내지 약 2 중량% 범위일 수 있다.



[0234]

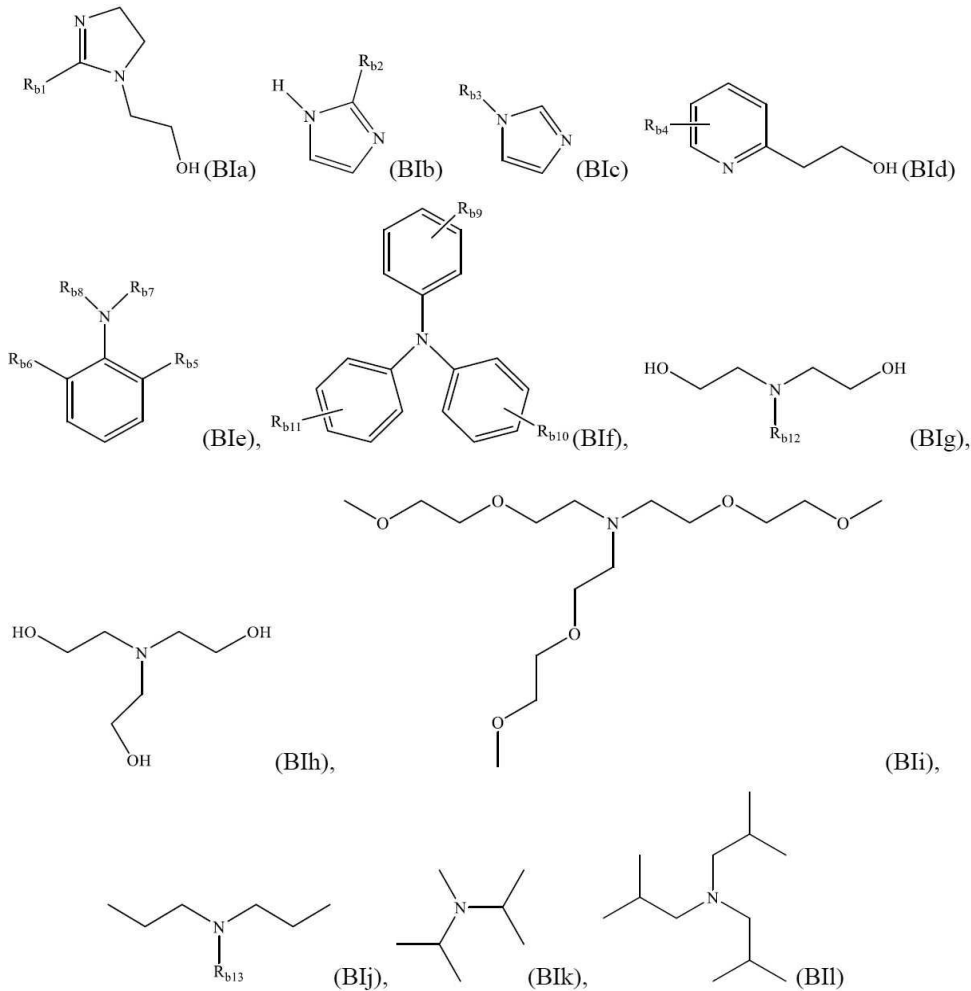
[0235]

염기 첨가제 구성요소

[0236]

PAG를 함유하는 본원에 기재된 화학증폭형 포토레지스트 배합물에서, 첨가될 수 있는 선택적 구성요소는 광산으로부터 비롯되는 포토레지스트의 노출된 영역에서 산 확산을 완화하기 위한 염기 구성요소이다. 이 염기 구성요소는 광산을 중화하기에 충분히 염기성인 임의의 염기 구성요소일 수 있다. 본원에 기재된 바와 같은 본 발명의 조성물의 또 다른 양태는 성분 e)인 염기 첨가제이며, 여기서 이 염기 첨가제는, 비제한적으로 대기압에서 100 °C 초과의 끓는점, 및 적어도 1의 pK_a를 갖는 아민 화합물 또는 아민 화합물의 혼합물과 같은 염기성 물질 또는 물질의 조합을 포함할 수 있다. 이러한 산 켄처는, 비제한적으로 구조 (BIa), (BIb), (BIc), (BI d), (BIe),

(BI f), (BI g), (BI h), (BI i) (BI j), (BI k) 및 (BI l)를 갖는 아민 화합물 또는 이 군으로부터의 화합물의 혼합물을 포함하며, 여기서 R_{b1}은 C-1 내지 C-20 포화 알킬 사슬 또는 C-2 내지 C-20 불포화 알킬 사슬이고, R_{b2}, R_{b3}, R_{b4}, R_{b5}, R_{b6}, R_{b7}, R_{b8}, R_{b9}, R_{b10}, R_{b11}, R_{b12} 및 R_{b13}은 독립적으로 H, 및 C-1 내지 C-20 알킬의 군으로부터 선택된다.

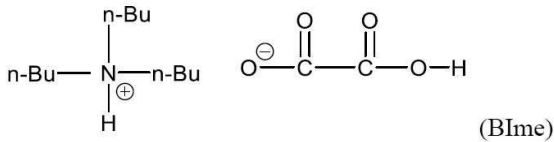
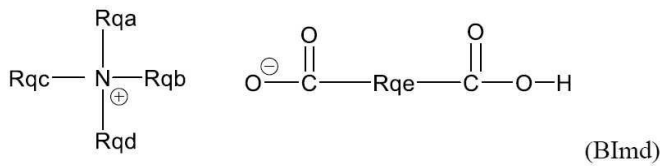
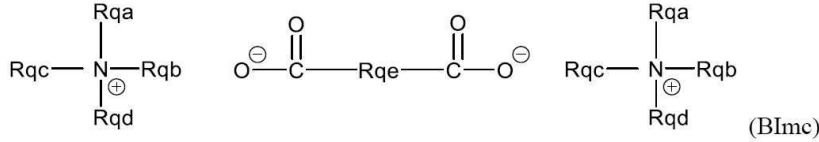
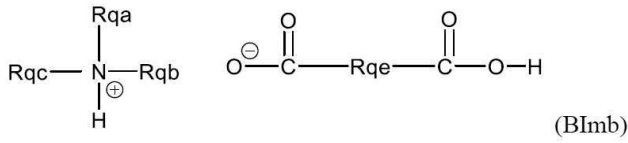
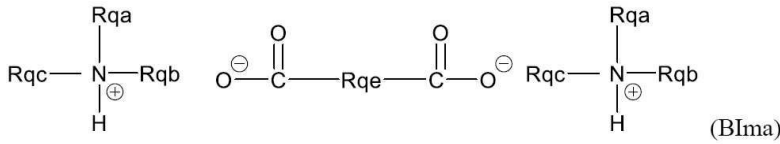


[0237]

[0238]

[0239]

이러한 염기 첨가제 구성요소는, 비제한적으로 디카르복실산의 테트라알킬암모늄 또는 트리알킬암모늄 염 또는 이들의 혼합물인 염기성 물질 또는 물질의 조합으로부터 선택될 수 있다. 구체적인 비제한적 예는 디카르복실산의 모노(테트라알킬 암모늄), 디카르복실산의 디(테트라알킬 암모늄) 염, 디카르복실산의 모노(트리알킬 암모늄), 또는 디카르복실산의 디(트리알킬 암모늄) 염이다. 이들 염에 적합한 디카르복실산의 비제한적인 예는 옥살산, 말레산, 말론산, 푸마르산, 프탈산 등이다. 구조 (BI ma), (BI mb), (BI mc) 또는 (BI md)는 이러한 물질에 대한 일반 구조를 제공하며, 여기서 R_{qa}, R_{qb} 및 R_{qc}는 독립적으로 C-4 내지 C-8 알킬기이고, R_{qe}는 원자가 결합, 아릴렌 모이어티, C-1 내지 C-4 알킬렌 모이어티, 알케닐 모이어티(-C(R_{qf})=C(R_{qg})-, 여기서 R_{qf} 및 R_{qg}는 독립적으로 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬임)이다. 구조 (BI me)는 이러한 물질의 구체적인 예를 제공한다.



[0240]

[0241]

[0242]

[0243]

[0244]

[0245]

[0246]

[0247]

[0248]

[0249]

[0250]

[0251]

[0252]

[0253]

[0254]

이 염기 첨가제 구성요소는 존재하는 경우 총 고형물의 약 0.0001 중량% 내지 약 0.020 중량% 범위이다.

포지티브 화학증폭형 포토레지스트를 위한 산 절단가능한 기를 갖는 아크릴 수지

본원에 기재된 바와 같은 아크릴레이트 수지를 함유하는 포지티브 화학증폭형 포토레지스트의 경우, 적합한 수지는 비제한적인 예로서, US8,017,296, US9,012,126, US8,841,062 W02021/094350, W02020/048957에 기재된 것과 같은, 광산에 의해 절단될 때 수지가 수성 염기 현상액에 용해되게 하는 산 절단가능한 기를 함유하는 수지이다.

포지티브 화학증폭형 포토레지스트를 위한 산 절단가능한 기를 갖는 하이드록시 스티렌 수지

하이드록시 스티렌 수지를 포함하는 본원에 기재된 바와 같은 포지티브 화학증폭형 포토레지스트의 경우, 이러한 유형의 적합한 수지는, 예를 들어 비제한적인 예로서, W02019/224248, US2020-0183278에 기재된 것과 같은, 광산에 의해 절단될 때 수지가 수용성 염기 현상액에 용해되게 하는 산 절단가능한 기를 갖는 수지이다.

포지티브 비화학증폭형 포토레지스트를 위한 아크릴 수지

본원에 기재된 바와 같은 포지티브 비화학증폭형 포토레지스트의 경우, 적합한 수지는 비제한적인 예로서 W02021/094423에 기재된 것과 같은 수성 염기 현상액에 용해되는 아크릴레이트 수지이다.

포지티브 비화학증폭형 포토레지스트에 사용하기 위한 수성 염기에 용해되는 페놀 수지

노보락 또는 하이드록시스티렌으로부터 유래된 수지와 같은 페놀 수지를 포함하는 본원에 기재된 바와 같은 포지티브 비화학증폭형 포토레지스트의 경우, 적합한 노보락 수지는 본원에 그리고 또한 비제한적인 예로서 US6,852,465 및 W02021/094423에 기재된 수지이다.

네거티브 화학증폭형 포토레지스트를 위한 아크릴 수지

본원에 기재된 바와 같은 아크릴레이트 수지를 함유하는 네거티브 화학증폭형 포토레지스트의 경우, 적합한 수지는 비제한적인 예로서 US6,576,394에 기재된 것과 같은 수성 염기 현상액에 용해되는 아크릴 수지이다.

네거티브 비화학증폭형 포토레지스트를 위한 아크릴 수지

본원에 기재된 바와 같은 아크릴레이트 수지를 함유하는 네거티브 비화학증폭형 포토레지스트의 경우, 적합한 수지는 비제한적인 예로서 US8,906,594 또는 US2020-0393758에 기재된 것과 같은 수성 염기 현상액에 용해되는

아크릴레이트 수지이다.

[0255] **네거티브 비화확증폭형 포토레지스트를 위한 하이드록시 스티렌 수지**

[0256] 본원에 기재된 바와 같은 하이드록시스티렌 수지를 함유하는 네거티브 비화확증폭형 포토레지스트의 경우, 적합한 수지는 비제한적인 예로서 US7,601,482에 기재된 것과 같은 수성 염기 현상액에 용해되는, 비제한적인 예로서 선택적인 아크릴레이트 반복 단위를 함유할 수 있는 하이드록시스티렌 수지이다.

[0257] **유기 스핀 캐스팅 용매**

[0258] 본원에 기재된 비화확증폭형 및 화확증폭형 포토레지스트 배합물에서, 유기 스핀 캐스팅 용매 구성요소는 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 사이클로헥실 아세테이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아밀 케톤, 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 에틸-3-에톡시 프로파노에이트, 메틸-3-에톡시 프로파노에이트, 메틸-3-메톡시 프로파노에이트, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 디아세톤 알코올, 메틸 피발레이트, 에틸 피발레이트, 프로필렌 글리콜 모노 메틸 에테르(PGME), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 프로파노에이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 프로파노에이트, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, N-메틸피롤리돈, 디메틸 설폭사이드, 감마-부티로락톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필 에테르 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 프로필 락테이트, 테트라메틸렌 설포, 프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 또는 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 및 감마 부티로락톤 중 하나 이상을 포함한다. 이 구현예의 일 양태에서, 상기 유기 스핀 캐스팅 용매는 단 하나의 용매이다. 본 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 유기 스핀 캐스팅 용매는 둘 이상의 용매의 혼합물이다. 또 다른 양태에서, 그것은 3개의 용매의 혼합물이며, 이 구현예의 일 양태에서, 용매는 PGMEA, 3-메톡시부틸아세테이트 및 감마-부티로락톤의 혼합물이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 용매 혼합물은 PGMEA가 약 55 중량% 내지 약 80 중량% 범위이고, 3-메톡시부틸 아세테이트가 약 5 중량% 내지 약 20 중량% 범위이며, 감마 부티로락톤이 약 1 중량% 내지 약 2 중량% 범위인 이 혼합물이며, 여기서 이들 개별 구성요소의 중량%의 합은 100 중량%이다.

[0259] **선택적 구성요소**

[0260] 본원에 기재된 바와 같은 포토레지스트 배합물은 선택적으로 적어도 하나의 선택적인 표면 평탄화제, 예컨대 하나 이상의 계면활성제를 추가로 포함한다. 이 구현예에서, 계면활성제와 관련하여 특별한 제한이 없으며, 그의 예는 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 예컨대 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 및 폴리옥시에틸렌 올레인 에테르; 폴리옥시에틸렌 알킬아릴 에테르, 예컨대 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀 에테르 및 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르; 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록 공중합체; 소르비탄 지방산 에스테르, 예컨대 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노발미테이트, 및 소르비탄 모노스테아레이트; 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르의 비이온성 계면활성제, 예컨대 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리에틸렌 소르비탄 트리올레이트, 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트; 불소화된 계면활성제, 예컨대 F-Top EF301, EF303, 및 EF352(Jemco Inc에 의해 제조됨), Megafac F171, F172, F173, R08, R30, R90, 및 R94(Dainippon Ink & Chemicals, Inc에 의해 제조됨), Florad FC-430, FC-431, FC-4430, 및 FC-4432(Sumitomo 3M Ltd에 의해 제조됨), Asahi Guard AG710, Surfion S-381, S-382, S-386, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106, Surfionol E1004, KH-10, KH-20, KH-30, 및 KH-40(Asahi Glass Co., Ltd에 의해 제조됨); 유기 실록산 중합체, 예컨대 KP-341, X-70-092, 및 X-70-093(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd에 의해 제조됨); 및 아크릴산 또는 메타크릴산 중합체, 예컨대 Polyflow No. 75 및 No. 95(Kyoeisha Chemical Co. Ltd에 의해 제조됨)를 포함한다. 일 구현예에서 계면활성제가 존재하는 경우, 그것은 총 고형물의 약 0.01 중량% 내지 약 0.3 중량% 범위이다.

[0261] 티올 유도체 및 유기 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물 및 이를 사용하여 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생성하는 방법,

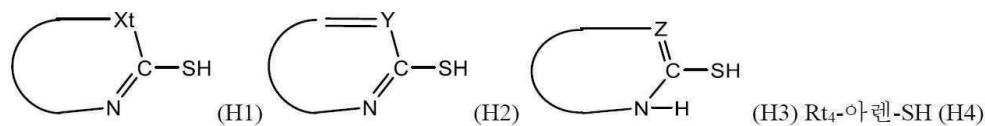
[0262] **티올 유도체 및 유기 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물**

[0263] 본 발명의 또 다른 양태는

[0264] 티올 유도체로서, 티올 모이어티는 구조 (H1), (H2) (H3), 또는 (H4)를 갖는 고리의 일부인 SP2 탄소에 부착되

어 있는 것인 티올 유도체, 및

- [0265] 유기 스핀 캐스팅 용매
- [0266] 를 포함하는 조성물로서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 1 중량% 내지 약 10 중량%를 차지하고, 상기 티올 유도체는 총 고형물의 약 98 중량% 내지 100 중량%를 차지하며, 추가로
- [0267] 상기 구조 (H1)에서, Xt는 N(Rt₃), C(Rt₁)(Rt₂), O, S, Se, 및 Te로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0268] 상기 구조 (H2)에서, Y는 C(Rt₃) 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되며;
- [0269] 상기 구조 (H3)에서, Z는 C(Rt₃) 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0270] 상기 구조 (H4)에서, 아렌은 비치환된 페닐, 치환된 페닐, 비치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티 및 치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티로부터 선택되고, Rt₁, Rt₂, 및 Rt₃은 독립적으로 H, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬기, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알키닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알키닐기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 방향족기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 헤테로방향족기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택되며,
- [0271] Rt₄는 독립적으로 H, OH, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬기, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알키닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알키닐기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 방향족기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 헤테로방향족기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물이다.



- [0272] 유기 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 조성물은 이들 두 구성요소로만 구성된다.
- [0273] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 조성물의 약 1.25 중량% 내지 약 10 중량%의 로딩으로 존재한다. 이 구현예의 일 양태에서, 그것은 조성물의 약 1.5 중량% 내지 약 9.75 중량%의 로딩으로 존재한다. 이 구현예의 일 양태에서, 그것은 조성물의 약 1.75 중량% 내지 약 9.50 중량%의 로딩으로 존재한다. 이 구현예의 일 양태에서, 그것은 조성물의 약 2 중량% 내지 약 9.25 중량%의 로딩으로 존재한다. 이 구현예의 일 양태에서, 그것은 조성물의 약 2.25 중량% 내지 약 9 중량%의 로딩으로 존재한다. 이 구현예의 일 양태에서, 그것은 조성물의 약 2.5 중량% 내지 약 8.75 중량%의 로딩으로 존재한다. 이 구현예의 일 양태에서는, 그것은 조성물의 약 2.75 중량% 내지 약 8.5 중량%의 로딩으로 존재한다. 이 구현예의 일 양태에서, 그것은 조성물의 약 3 중량% 내지 약 8.25 중량%의 로딩으로 존재한다. 이 구현예의 일 양태에서, 그것은 조성물의 약 3.25 중량% 내지 약 8 중량%의 로딩으로 존재한다. 이 구현예의 일 양태에서, 그것은 조성물의 약 3.5 중량% 내지 약 7.75 중량%의 로딩으로 존재한다. 이 구현예의 일 양태에서, 그것은 조성물의 약 3.75 중량% 내지 약 7.5 중량%의 로딩으로 존재한다. 이 구현예의 일 양태에서, 그것은 조성물의 약 4 중량% 내지 약 7.25 중량%의 로딩으로 존재한다. 이 구현예의 일 양태에서, 그것은 조성물의 약 4.25 중량% 내지 약 7 중량%의 로딩으로 존재한다.
- [0275] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 티올 유도체는 구조 (H1), (H2) 또는 (H3) 중 어느 하나를 갖는 헤테로사이클릭 티올 유도체이다. 이 구현예에서, 그것은 상기 기재된 포토레지스트 조성물에 사용하기에 적합한 것으로 기재된 바와 같은 헤테로사이클릭 티올 유도체 중 어느 하나로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 구조 (H5) 내지 (H23)을 갖는 헤테로사이클릭 티올 물질, 또는 이들 물질을 포함하는 포토레지스트 조성물에 관한 섹션에서 이들의 화학명으로 열거된 헤테로사이클릭 티올 화합물 중 어느 하나.
- [0276] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H2)를 갖는

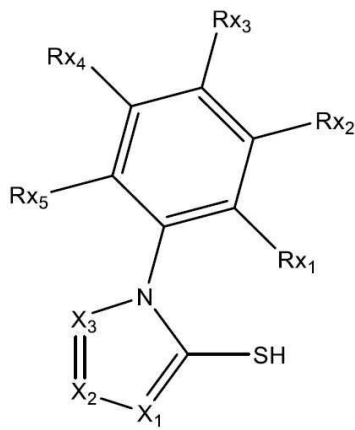
다.

[0277] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H3)을 갖는다.

[0278] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 구조 (H1)을 갖는다.

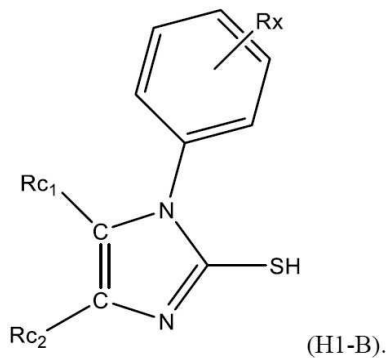
[0279] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1)을 가지며, 여기서 X_t 는 $N(Rt_3)$ 이다.

[0280] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-A)를 가지며, 여기서 X_1 은 N이고, X_2 및 X_3 은 개별적으로 N, 및 $C(Rt_3)$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되며, Rx_1 , Rx_2 , Rx_3 , Rx_4 , 및 Rx_5 는 개별적으로 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서, pa는 2 내지 4 범위의 정수이며, $C(Rt_3)$ 에서 Rt_3 은 독립적으로 H, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬기, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알킬기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알케닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알키닐기, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 알키닐기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 방향족기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 헤테로방향족기, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기 및 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 헤테로방향족기로 이루어진 군으로부터 선택된다.



[0281]

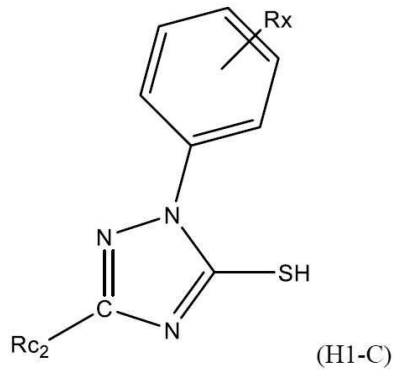
[0282] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-B)를 가지며, 여기서 Rx 는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이며, Rc_2 는 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, Rc_1 은 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택된다.



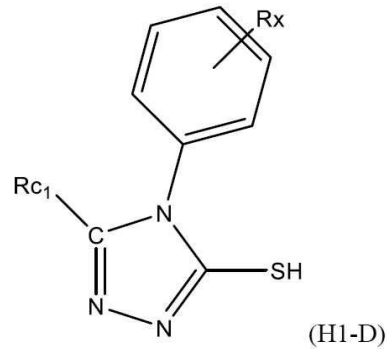
[0283]

[0284] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-C)를 가지며, 여기서 Rc_2 는 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, Rx 는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아

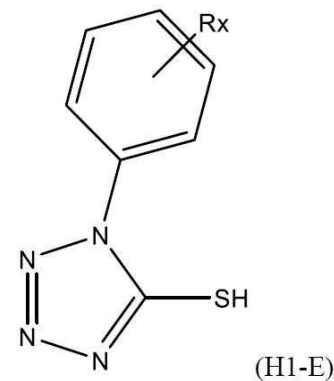
릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되며, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이다.



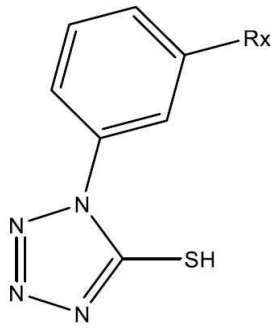
[0286] 유기 스피ن 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-D)를 가지며, 여기서 Rc1은 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되며, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이다.



[0288] 유기 스피ن 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-E)를 가지며, 여기서 Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이다.



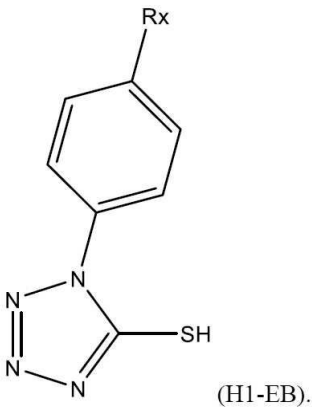
[0290] 유기 스피ن 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EA)를 가지며, 여기서 Rx는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이다.



[0291]

[0292]

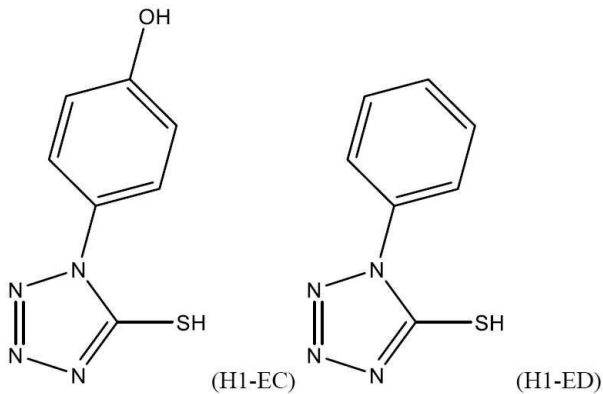
유기 스피ن 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EB)를 가지며, 여기서 Rx는 H, OH, 할로젠화물, C-1 내지 C-8 알킬, 아릴, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이다.



[0293]

[0294]

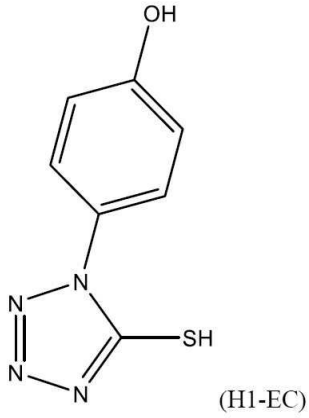
유기 스피ن 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EC), 또는 구조 (H1-ED)를 갖는다.



[0295]

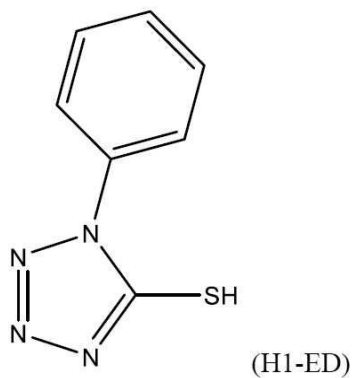
[0296]

유기 스피ن 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EC)를 갖는다.



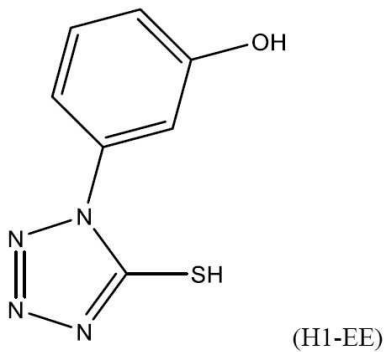
[0297]

[0298] 유기 스피ن 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-ED)를 갖는다.



[0299]

[0300] 유기 스피ن 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H1-EE)를 갖는다.



[0301]

[0302] 유기 스피ن 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4)를 가지며, 여기서 아렌 모이어티는 비치환된 페닐, 치환된 페닐, 비치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티 및 치환된 폴리사이클릭 아렌 모이어티로부터 선택된다.

[0303]

[0303] 유기 스피ن 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 아렌은 치환 또는 비치환된 폴리사이클릭 아렌이다.

[0304]

[0304] 유기 스피ن 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 아렌은 나프탈렌, 안트라센 및 피렌으로부터 선택된다.

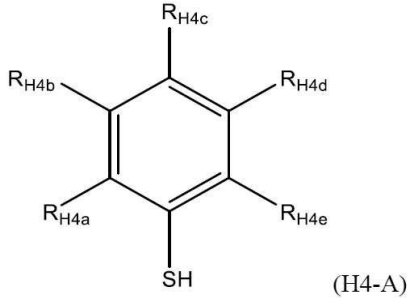
[0305]

[0305] 유기 스피ن 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4)를 가지며 상기 아렌은 치환 또는 비치환된 페닐이다.

[0306]

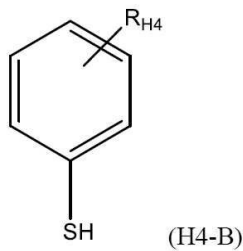
[0306] 유기 스피ن 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4)를 가지며 상기 아렌은 비치환된 페닐이다.

[0307] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-A)를 가지며, 여기서 R_{H4a} , R_{H4b} , R_{H4c} , R_{H4d} , R_{H4e} 는 개별적으로 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이다.



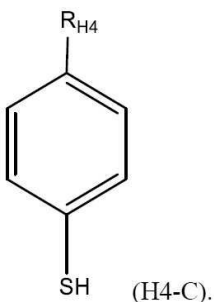
[0308]

[0309] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-B)를 가지며, 여기서 R_{H4} 는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이다.



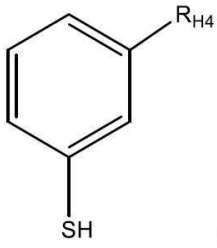
[0310]

[0311] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-C)를 가지며, 여기서 R_{H4} 는 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이다.



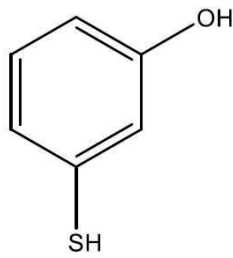
[0312]

[0313] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-D)를 가지며, 여기서 R_{X1} 은 H, OH, 할로겐화물, C-1 내지 C-8 알킬, 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 방향족기, 적어도 하나의 하이드록시로 치환된 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족기, C-1 내지 C-8 알킬렌하이드록시(-알킬렌-OH), C-2 내지 C-8 알킬렌옥시알킬(-알킬렌-O-알킬), 및 C-5 내지 C-15 폴리알킬렌옥시알킬(-(알킬렌-O)_{pa}-알킬)로부터 선택되고, 여기서 pa는 2 내지 4 범위의 정수이다.



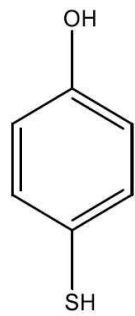
[0314] (H4-D).

[0315] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-E)를 갖는다.



[0316] (H4-E)

[0317] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 티올 유도체는 구조 (H4-F)를 갖는다.



[0318] (H4-F).

[0319] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 유기 스핀 캐스팅 용매 구성요소는 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 사이클로헥실 아세테이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아밀 케톤, 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 에틸-3-에톡시 프로파노에이트, 메틸-3-에톡시 프로파노에이트, 메틸-3-메톡시 프로파노에이트, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 디아세톤 알코올, 메틸 피발레이트, 에틸 피발레이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 프로파노에이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 프로파노에이트, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, N-메틸피롤리돈, 디메틸 설펝사이드, 감마-부티로락톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필 에테르 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 프로필 락테이트, 테트라메틸렌 설펝, 프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 또는 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 중 하나 이상을 포함한다.

[0320] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물의 일 양태에서, 상기 유기 스핀 캐스팅 용매는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0321] 2단계 방법에 사용되는 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 모든 조성물의 일 양태에서, 이러한 조성물이 본원에 기재된 포토레지스트를 이용한 코팅, 패터닝, 및 습식 에칭 전에 금속 기판을 코팅하는 데 사용되는 경우, 그것은 상기 티올 유도체를 함유하는 포토레지스트 배합물에 대해 본원에 기재된 바와 같은 계면활성제 또는 평탄화제를 선택적인 성분으로 함유할 수 있다.

[0322] 유기 스핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물을 사용하여 금속 기판을 패터닝하는 방법

- [0323] 본 발명의 또 다른 양태는
- [0324] ia) 트리 또는 디카르복실산의 1 내지 5 중량% 수용액으로 반도체 위에 덮힌 금속 기판을 세척한 다음, 증류수로 행구어 세척된 금속 기판을 수득하는 단계,
- [0325] iia) 세척된 금속 기판을 스�핀 건조하는 단계,
- [0326] iiaa) 세척되고 건조된 금속 기판 상에 본원에 기재된 바와 같은 유기 스�핀 캐스팅 용매 중의 상기 티올 유도체의 조성물을 도포하여 처리된 금속 기판을 수득하는 단계,
- [0327] iva) 처리된 금속 기판을 베이킹하여 90 내지 120℃의 온도에서 용매를 제거한 다음, 유기 스�핀 캐스팅 용매로 행구는 단계,
- [0328] va) 수성 염기로 UV 조사 후 현상가능한 포토레지스트를 처리되고 건조된 금속 기판에 도포하여 포토레지스트 코팅을 형성하는 단계,
- [0329] via) 포토레지스트 코팅을 베이킹하여 90 내지 120℃의 온도에서 용매를 제거하는 단계,
- [0330] viia) UV 방사선으로 포토레지스트를 패터닝한 다음, 수성 염기 현상액으로 현상하여 금속 기판 위에 덮힌 패터닝된 포토레지스트 에칭 장벽을 수득하는 단계,
- [0331] viiaa) 패터닝된 포토레지스트를 에칭 장벽으로 사용하여, 습식 산성 화학 에칭액으로 처리하여 패터닝된 포토레지스트 에칭 장벽이 위에 덮힌 이방성으로 에칭된 금속 패터를 생성하는 단계,
- [0332] viva) 위에 덮힌 패터닝된 포토레지스트 에칭 장벽을 스트리퍼로 제거하여, 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생성하는 단계
- [0333] 를 포함하는, 금속 기판을 패터닝하여 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생성하는 방법이다.
- [0334] 이 방법의 일 양태에서, 금속 기판은 반도체 기판 위에 덮힌 금속 기판이고, 추가로 단계 viva)는 반도체 기판 위에 덮힌 이방성으로 에칭된 금속 기판을 생성한다.
- [0335] 이 방법의 또 다른 양태에서, 상기 금속 기판은 구리 기판, 알루미늄 기판, 알루미늄 합금 기판, 은, 금, 니켈 및 텅스텐로부터 선택된다.
- [0336] 이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 기판은 구리 기판이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 기판은 알루미늄이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 기판은 알루미늄 합금이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 기판은 은 기판이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 기판은 금 기판이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 기판은 니켈 기판이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 기판은 텅스텐 기판이다.
- [0337] **실시예**
- [0338] 이제 본 개시내용의 보다 구체적인 구현예 및 이러한 구현예를 뒷받침하는 실험 결과를 참조할 것이다. 실시예는 개시된 주제를 보다 완전하게 예시하기 위해 하기에 제공되며, 개시된 주제를 어떤 식으로든 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.
- [0339] 개시된 주제의 사상 또는 범위를 벗어나지 않으면서 다양한 변형 및 변경이 개시된 주제 및 본원에 제공된 특정 실시예에서 이뤄질 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 하기 실시예에 의해 제공된 설명을 포함하여 개시된 주제는 임의의 청구범위 및 이의 등가물에 속하는 개시된 주제의 변형 및 변경을 포함하는 것으로 의도된다.
- [0340] **화학물질**
- [0341] 달리 명시되지 않는 한, 모든 화학물질은 Millipore Sigma로부터 얻었다. 달리 명시되지 않는 한, 상업적인 포토레지스트 및 린스 용액은 EMD Performance Materials Corp로부터 얻었다.
- [0342] **배합물의 코팅:**
- [0343] 모든 배합물을 6 또는 8" 직경 Si 및 Cu 웨이퍼에서 시험하였다. Si 웨이퍼를 제수화 베이킹하고, 헥사메틸디실라잔(HMDS)으로 증기 프라이밍하였다. Cu 웨이퍼는 5,000 옹스트롬의 이산화구소, 250 옹스트롬의 질화탄탈륨, 및 3,500 옹스트롬의 Cu로 코팅된 실리콘 웨이퍼(PVD 증착됨)였다.
- [0344] **이미징:**

[0345] 웨이퍼를 SUSS MA200 CC 마스크 정렬기 상에서 또는 ASML 250 i-라인 스테퍼 상에서 노출시켰다. 레지스트를 노출 후 베이킹 없이 10-60분 동안 기다린 다음, 23°C에서 AZ[®] 300 MIF(테트라메틸 암모늄 수산화물 = TMAH의 0.26 N 수용액)에서 120 내지 360초 동안 퍼들 현상하였다. 현상된 레지스트 이미지를 Hitachi S4700 또는 AMRAY 4200L 전자현미경을 사용하여 검사하였다.

[0346] **배합물을 이용한 코팅**

[0347] 모든 배합물을 8" 직경 Si 및 Cu 웨이퍼 상에서 시험하였다.

[0348] **접촉각 측정**

[0349] 표면의 접촉각을 Dataphysics Contact Angle System OCA로 결정하였다.

[0350] **코팅된 웨이퍼의 이미징**

[0351] 코팅된 웨이퍼를 SUSS MA200 CC 마스크 정렬기 상에서 또는 ORC i-라인 스테퍼 상에서 노출시켰다. 웨이퍼를 100°C에서 100초 동안 베이킹한 다음, 23°C에서 AZ[®] 300 MIF(테트라메틸 암모늄 수산화물 = TMAH의 0.26 N 수용액)에서 120-360초 동안 퍼들 현상하였다. 금속 기관 상의 현상된 레지스트 이미지를 Hitachi S4700 또는 AMRAY 4200L 전자현미경을 사용하여 검사하였다.

[0352] **금속 에칭**

[0353] 하기 1단계 또는 2단계 절차 예 중 하나를 사용하여 에칭된 금속 기관을 특정 금속 또는 금속 스택에 정의된 특정 습식 에칭액으로 에칭하여 패터화된 포토레지스트에 의해 덮이지 않은 영역 내의 금속을 제거하였다. 표 1은 상이한 금속에 사용된 에칭 조건의 요약을 제공한다.

[0354] 2단계 절차에서, 포토레지스트로 코팅하기 전에, 스핀 캐스팅 용매 용액 중의 SP2 탄소에 부착된 황을 갖는 본 발명의 티올 유도체를 사용하여 금속 기관을 프라이밍한 다음, 포토레지스트를 이러한 이미징된 프라이밍된 기관 상에 코팅하고, 이를 현상하고, 패터화된 포토레지스트에 의해 덮이지 않은 금속 기관을 습식 에칭하였다.

[0355] 2단계 방법에서, 본 발명의 티올 유도체를 상업적인 포토레지스트에 첨가하였고, 이러한 변형된 상업적인 포토레지스트를 이미징된 금속 기관 상에 코팅하고, 이를 현상하고, 패터화된 포토레지스트에 의해 덮이지 않은 금속을 습식 에칭하였다.

[0356] **표 1**

[0357] 1단계 및 2단계 방법 모두에 사용된 상이한 금속에 사용된 습식 에칭 조건

금속	에칭액	에칭 조건
Ag (4-5 마이크론)	H ₃ PO ₄ /HNO ₃ /CH ₃ COOH/H ₂ O	850s, 35 °C
Cu (0.35-9 마이크론) 대부분의 습식 에칭 예는 4.7-마이크론 Cu로 수행되었음 도 6은 0.35 마이크론 (350 nm)을 갖는 예를 보여주었음 도 10은 9 마이크론을 갖는 예를 보여주었음	H ₃ PO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O	600-900 s, 25°C
Al (4-5 마이크론) 전형적인 Al 합금은 0-2% Si 및/또는 0-4% Cu를 함유함	H ₃ PO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O	100 s, 25°C

[0358]

[0359] **2단계 방법 절차**

[0360] **금속 기관 프라이밍**

[0361] PMT(5-머캅토-1-페닐-1H-테트라졸) 또는 그의 유사체, 예컨대 1-(4-하이드록시페닐)-5-머캅토-1H-테트라졸), 5-머캅토-1-(4-메톡시페닐)-1H-테트라졸, 1-(4-에톡시페닐)-5-머캅토-1H-테트라졸 등을 유기용매(예컨대, PGMEA)에 용해하여 1-5 중량%의 용액을 형성하였다. 생성된 용액을 사용하여 금속 기관(AlSiCu, Cu, Ag 등) 상에 스핀 코팅하였다. 90-120°C에서 소프트 베이킹을 적용한 후, 과량의 PMT 유형 물질을 AZ[®] EBR 70/30을 사용하여 행구

어, 프라이밍되지 않은 금속 기판과 비교하여 뚜렷한 물 접촉각을 갖는 PMT 프라이밍된 금속 기판을 형성하였다. 일반적인 절차는 하기와 같았다:

[0362] 금속 기판을 2% 시트르산 수용액에 의해 세척하였다(2분 동안 퍼들 후, DI 물로 행구고 스핀 건조);

[0363] 프라이머 용액을 세척된 금속 기판 상에 스핀 코팅(1500 rpm 30초)하였다.

[0364] 코팅된 기판을 베이킹(1-2분 동안 110°C)하여 금속 기판에 대한 프라이머의 화학적 그래프팅을 허용하였다.

[0365] 그 다음, 과량의 프라이머를 AZ[®] EBR 70/30 퍼들 및 스프레이로 행군 다음, 스핀 건조하여 프라이밍된 금속 기판을 얻었다.

[0366] **포토리지스트 패터닝**

[0367] 표준 포토리소그래피 기술을 사용하여 PMT 프라이밍된 금속 기판에 포토리지스트(예컨대, 노보락-DNQ 유형, 화학증폭 유형 또는 광중합체 유형)를 도포하고 패터닝하여 하기와 같이 선택된 포토리지스트로 패터닝된 금속 기판을 수득하였다:

[0368] 프라이밍된 금속 기판을 선택된 포토리지스트로 코팅하였다(특정 코팅 파라미터는 선택된 레지스트 및 목표 레지스트 필름 두께에 의해 결정됨);

[0369] 선택된 레지스트로 코팅된 생성된 기판을 전형적인 노출 도구(SUSS 광대역 정렬기 또는 ASLM i-라인 스테퍼)에서 노출시켰고, 특정 노출 파라미터는 목표 레지스트 필름 두께에 의해 결정된다;

[0370] 노출된 기판을 레지스트 현상액(예컨대, AZ MIF 300)으로 현상하여 패터닝된 금속 기판을 생성하였다.

[0371] **금속 에칭**

[0372] **2단계 방법을 사용한 금속 에칭**

[0373] 본 발명의 티올 유도체 용액 함유 포토리지스트로 프라이밍된 생성된 금속 기판을 포토리지스트 보호 없이 원치 않는 금속을 제거하기 위해 특정 금속 또는 금속 스택에 의해 정의된 특정 습식 에칭액으로 처리하여 마스크 패턴에 의해 정의된 특정 금속 구조를 생성하였다. 종종 습식 에칭 전에 하드 베이크가 가장 가파른 금속 측벽 프로파일을 허용하는 데 필요하며, 최적의 하드 베이크 온도는 특정 포토리지스트에 따라 다르다. 표 1은 상이한 금속에 대한 일반적인 에칭 조건을 제공한다.

[0374] 일반적인 방법은 하기와 같다:

[0375] 레지스트 패터닝된 금속 기판을 선택된 레지스트에 따라 90-120°C에서 먼저 베이킹하였다;

[0376] 그 다음, 레지스트 패터닝된 금속 기판을 에칭액 배스에 순차적으로 담그고, 특정 금속 스택에 대해 선택된 특정 조건 하에서 에칭하였다.

[0377] 각 에칭액 사이에, DIW 행금을 적용하였다. 그리고, 스루스택(through-stack) 에칭 말기에, 기판을 50°C DIW로 행구고 N₂ 하에서 건조시켰다.

[0378] 에칭 후 기판은 에칭 결과의 더 나은 분석을 위해 레지스트를 벗겨내기 위해 리무버(예컨대, AZ[®] 910)로 처리될 수 있었다.

[0379] **실시예 1**

[0380] 전착된 구리 웨이퍼를 하기 방법을 사용하여 프라이밍하였다:

[0381] 2% 시트르산 수용액에 의해 세척한 다음, 스핀 건조하였다.

[0382] PGMEA 중의 2 mL 5 중량% 1-(페닐)-5-머캅토-1H-테트라졸) 용액에 의해 스핀 코팅하였다;

[0383] 110°C에서 1분 동안 베이킹하였다;

[0384] AZ[®] EBR 70/30으로 행켰다;

[0385] 깨끗한 Cu 웨이퍼의 ~66° 와 비교하여, 프라이밍된 Cu 웨이퍼의 물 접촉각은 ~58° 이다.

[0386] 그 다음, 프라이밍된 웨이퍼를 노보락-DNQ 포지티브 톤 포토리지스트인 AZ[®] P4620M에 의해 패터닝하였다.

H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭액에서 구리를 에칭한 후, AZ[®] P4620M ~ 35° 에 의해 패터화된 깨끗한 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 달리 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~65° 를 획득하였다.

[0387] 실시예 2

[0388] 전착된 구리 웨이퍼를 하기 방법을 사용하여 프라이밍하였다:

[0389] 2 중량% 시트르산 수용액으로 세척한 다음, 스핀 건조하였다;

[0390] PGMEA 중의 2 mL 5 중량% 1-(페닐)-5-머캅토-1H-테트라졸) 용액에 의해 스핀 코팅하였다 ;

[0391] 110°C에서 1분 동안 베이킹하였다;

[0392] AZ[®] EBR 70/30으로 행켰다;

[0393] 깨끗한 Cu 웨이퍼의 ~66° 와 비교하여, 프라이밍된 Cu 웨이퍼의 물 접촉각은 ~16° 이다.

[0394] 그 다음, 프라이밍된 웨이퍼를 노보락-DNQ 포지티브 톤 포토레지스트인 AZ[®] P4620M에 의해 패터화하였다.

H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭액에서 구리를 에칭한 후, AZ[®] P4620M ~ 35° 에 의해 패터화된 깨끗한 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 달리 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~65° 를 획득하였다.

[0395] 비교예 1

[0396] 전착된 구리 웨이퍼를 하기 방법을 사용하여 프라이밍하였다:

[0397] 2 중량% 시트르산 수용액에 의해 세척한 다음, 스핀 건조하였다.

[0398] PGMEA 중의 2 mL 5 중량% 3-(2'-에틸-4'-(4-펜틸사이클로헥실)-[1,1'-바이페닐]-4-일)프로판-1-티올에 의해 스핀 코팅하였다;

[0399] 110°C에서 1분 동안 베이킹하였다;

[0400] AZ[®] EBR 70/30으로 행켰다;

[0401] 깨끗한 Cu 웨이퍼의 ~66° 와 비교하여, 프라이밍된 Cu 웨이퍼의 물 접촉각은 ~65° 이다.

[0402] 그 다음, 프라이밍된 웨이퍼를 노보락-DNQ 포지티브 톤 포토레지스트인 AZ[®] P4620M에 의해 패터화하였다.

H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭액에서 구리를 에칭한 후, AZ[®] P4620M ~ 35° 에 의해 패터화된 깨끗한 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 달리 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~ 35° 를 획득하였다. 또한, 훨씬 더 큰 언더컷(undercut)으로 인해, 레지스트는 에칭 방법 동안 금속 구조로부터 벗겨졌다.

[0403] 도 4는 에칭된 Cu의 기관의 큰 각도에 의해 나타낸 바와 같이, Cu의 이방성 습식 에칭을 보여주는 PGMEA 내의 용액 중의 티올 유도체 1-(페닐)-5-머캅토-1H-테트라졸로 Cu 웨이퍼가 프라이밍된 실시예 1 및 2로부터 생성된 패터화된 포토레지스트를 비교하는 단면 SEM 사진을 보여준다. 도 4는 또한 이 용액으로 처리되지 않은 기준 Cu 웨이퍼로 획득된 습식 에칭 결과를 보여주며, 여기서 아래에 있는 Cu에 대한 위에 덮힌 패터화된 포토레지스트의 불량한 접촉으로부터 비롯되는 등방성 에칭을 나타내는 훨씬 더 얇은 각도가 획득되었다. 도 4는 또한 습식 에칭 비교예 1 동안 발생하였음을 보여주며, 여기서 PGMEA 내의 용액 중의 지방족 티올 유도체(여기서 티올은 SP2 탄소에 부착되지 않음)가 Cu 웨이퍼를 처리하는 데 사용되었고, 이 경우 처리되지 않은 Cu 웨이퍼의 경우, 등방성 에칭을 나타내는 에칭 Cu에 대해 매우 얇은 각도가 관찰되었고, 놀랍게도 이 지방족 티올을 이용한 처리는 위에 덮힌 패터화된 포토레지스트가 화학 습식 에칭 동안 접촉을 잃기 때문에 훨씬 더 나쁜 결과를 제공하였다.

[0404] 실시예 3

[0405] 전착된 구리 웨이퍼를 하기 방법을 사용하여 프라이밍하였다:

[0406] 그것을 2 중량% 시트르산 수용액에 의해 세척한 다음, 스핀 건조하였다,

[0407] PGMEA 중의 2 mL 5 중량% 5-머캅토-1-페닐-1H-테트라졸 용액으로 스핀 코팅하였다;

- [0408] 110℃에서 1분 동안 베이킹하였다;
- [0409] AZ[®] EBR 70/30으로 행겼다.
- [0410] 깨끗한 Cu 웨이퍼의 ~66° 와 비교하여, 프라이밍된 Cu 웨이퍼의 물 접촉각은 ~58° 였다.
- [0411] 그 다음, 프라이밍된 웨이퍼를 화학증폭형 네거티브 톤 포토레지스트인 AZ[®] 15nXT에 의해 패터닝하였다. H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭액에서 구리를 에칭한 후, AZ[®] 15nXT ~ 33° 에 의해 패터닝된 깨끗한 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 대조적으로 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~ 65° 를 획득하였다.
- [0412] **실시예 4**
- [0413] 전착된 구리 웨이퍼를 하기 방법을 사용하여 프라이밍하였다:
- [0414] 2 중량% 시트르산 수용액으로 세척한 다음, 스핀 건조하였다;
- [0415] PGMEA 중의 2 mL 5 중량% 1-(4-하이드록시페닐)-5-머캅토-1H-테트라졸)에 의해 스핀 코팅하였다;
- [0416] 110℃에서 1분 동안 베이킹하였다;
- [0417] AZ[®] EBR 70/30으로 행겼다;
- [0418] 깨끗한 Cu 웨이퍼의 ~66° 와 비교하여, 프라이밍된 Cu 웨이퍼의 물 접촉각은 ~16° 이다.
- [0419] 그 다음, 프라이밍된 웨이퍼를 화학증폭형 네거티브 톤 포토레지스트인 AZ[®] 15nXT에 의해 패터닝하였다. H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭액에서 구리를 에칭한 후, AZ[®] 15nXT ~ 33° 에 의해 패터닝된 깨끗한 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 대조적으로 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~ 60° 를 획득하였다.
- [0420] 도 5는 에칭된 Cu의 기관의 큰 각도에 의해 나타낸 바와 같이, Cu의 이방성 습식 에칭을 보여주는 PGMEA 내의 용액 중의 티올 유도체 1-(4-하이드록시페닐)-5-머캅토-1H-테트라졸)로 Cu 웨이퍼가 프라이밍된 실시예 3 및 4로부터 생성된 패터닝된 포토레지스트를 비교하는 단면 SEM 사진을 보여준다. 도 5는 또한 이 용액으로 처리되지 않은 기준 Cu 웨이퍼로 획득된 습식 에칭 결과를 보여주며, 여기서 아래에 있는 Cu에 대한 위에 덮힌 패터닝된 포토레지스트의 불량한 접촉으로부터 비롯되는 등방성 에칭을 나타내는 훨씬 더 얇은 각도가 획득되었다.
- [0421] 전착된 구리 웨이퍼를 하기 방법을 사용하여 프라이밍하였다:
- [0422] 2 중량% 시트르산 수용액으로 세척한 다음, 스핀 건조하였다;
- [0423] PGMEA 중의 2 mL 1 중량% 4-머캅토페놀에 의해 스핀 코팅하였다;
- [0424] 110℃에서 1분 동안 베이킹하였다;
- [0425] AZ[®] EBR 70/30으로 행겼다;
- [0426] 깨끗한 Cu 웨이퍼의 ~66° 와 비교하여, 프라이밍된 Cu 웨이퍼의 물 접촉각은 ~25° 이다.
- [0427] 그 다음, 프라이밍된 웨이퍼를 화학증폭형 네거티브 톤 포토레지스트인 AZ[®] 15nXT에 의해 패터닝하였다. H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭액에서 구리를 에칭한 후, AZ[®] 15nXT ~ 33° 에 의해 패터닝된 깨끗한 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 대조적으로 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~ 73° 를 획득하였다.
- [0428] **비교예 2**
- [0429] 전착된 구리 웨이퍼를 하기 방법을 사용하여 프라이밍하였다:
- [0430] 2 중량% 시트르산 수용액으로 세척한 다음, 스핀 건조하였다;
- [0431] PGMEA 중의 2 mL 1 중량% 4-(5-메틸-1H-테트라졸-1-일)페놀에 의해 스핀 코팅하였다;
- [0432] 110℃에서 1분 동안 베이킹하였다;

- [0433] AZ[®] EBR 70/30으로 행했다;
- [0434] 깨끗한 Cu 웨이퍼의 ~66° 와 비교하여, 프라이밍된 Cu 웨이퍼의 물 접촉각은 ~25° 이다.
- [0435] 그 다음, 프라이밍된 웨이퍼를 화학증폭형 네거티브 톤 포토레지스트인 AZ[®] 15nXT에 의해 패터화하였다. H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭액에서 구리를 에칭한 후, AZ[®] 15nXT ~ 33° 에 의해 패터화된 깨끗한 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 대조적으로 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~ 13° 를 획득하였다.
- [0436] 도 6은 에칭된 Cu의 기관의 큰 각도에 의해 나타낸 바와 같이, Cu의 이방성 습식 에칭을 보여주는 PGMEA 내의 용액 중의 4-머캅토페놀을 프라이밍 용액이 함유한 실시예 5로부터 생성된 패터화된 포토레지스트를 비교하는 단면 SEM 사진을 보여준다. 도 5는 또한 이 용액으로 처리되지 않은 기준 Cu 웨이퍼로 획득된 습식 에칭 결과를 보여주며, 여기서 Cu에 대한 위에 덮힌 패터화된 포토레지스트의 불량한 접촉으로부터 비롯되는 등방성 에칭을 나타내는 훨씬 더 얇은 각도가 획득되었다. 마지막으로, 프라이밍 용액이 PGMEA(SP2 탄소에 부착된 티올을 함유하지 않는 물질) 중의 4-(5-메틸-1H-테트라졸-1-일)페놀인 비교예 2의 경우, 아래에 있는 Cu에 대한 위에 덮힌 패터화된 포토레지스트의 불량한 접촉으로부터 비롯되는 등방성 에칭을 나타내는 훨씬 더 얇은 각도가 획득되었다. 도 6에 나타낸 이들 세 가지 실험 모두는 Cu의 350 nm에서 수행하였다.
- [0437] **1단계 방법**
- [0438] 포토레지스트 배합물
- [0439] 포토레지스트 배합물을 하기와 같이 제조하였다:
- [0440] PMT(5-머캅토-1-페닐-1H-테트라졸) 또는 그의 유사체, 예컨대, 1-(4-하이드록시페닐)-5-머캅토-1H-테트라졸, 5-머캅토-1-(4-메톡시페닐)-1H-테트라졸, 1-(4-에톡시페닐)-5-머캅토-1H-테트라졸 등을 포토레지스트 배합물 내의 구성요소 중 하나로 사용하여 금속 기관(AlSiCu, Cu, Ag 등) 상의 원위치(in-situ) 프라이밍을 제공하였다. 일차 포토레지스트 수지는 화학증폭형 유형인 노보락-DNQ 유형일 수 있다. PMT 유형 첨가제의 로딩은 포토레지스트 배합물에 사용된 총 고형물의 0.3-3 중량%였다.
- [0441] **포토레지스트 패터화**
- [0442] PMT 유사 첨가제를 함유하는 포토레지스트(예컨대, 노보락-DNQ 유형, 화학증폭형 또는 광중합체 유형)를 표준 포토리소그래피 방법을 사용하여 금속 기관 상에 도포 및 패터화하였다.
- [0443] 프라이밍된 금속 기관을 선택된 포토레지스트로 코팅하였다(특정 코팅 파라미터는 선택된 레지스트 및 목표 레지스트 필름 두께에 의해 결정됨);
- [0444] 선택된 레지스트로 코팅된 생성된 결과물을 전형적인 노출 도구(SUSS 광대역 정렬기 또는 ASLM i-라인 스테퍼)에서 노출시켰고, 특정 노출 파라미터는 목표 레지스트 필름 두께에 의해 결정된다.
- [0445] 노출된 기관을 전형적인 레지스트 현상액(예컨대, AZ MIF 300)으로 현상하여 패터화된 금속 기관을 생성하였다.
- [0446] **1단계 방법을 사용한 금속 에칭**
- [0447] PMT 함유 포토레지스트로 패터화된 생성된 금속 기관을 포토레지스트 보호 없이 원치 않는 금속을 제거하기 위해 금속 또는 금속 스택에 의해 정의된 특정 습식 에칭액으로 처리하여 마스크 패터에 의해 정의된 특정 금속 구조를 생성하였다. 종종 습식 에칭 전에 하드 베이킹이 가장 가파른 금속 측벽 프로파일을 허용하는 데 필요하며, 최적의 하드 베이킹 온도는 특정 포토레지스트에 따라 다르다. 표 1은 상이한 금속에 대한 일반적인 에칭 조건을 제공한다.
- [0448] 레지스트 패터화된 금속 기관을 선택된 레지스트에 따라 90-120°C에서 먼저 베이킹하였다;
- [0449] 그 다음, 레지스트 패터화된 금속 기관을 에칭액 베스에 순차적으로 담그고, 특정 금속 스택에 대해 선택된 특정 조건 하에서 에칭하였다. 각 에칭액 사이에, DIW 행굼을 적용하였다. 그리고, 스루스택 에칭 말기에, 기관을 50°C DIW로 행구고 N₂ 하에서 건조시켰다.
- [0450] 에칭 후 기관은 에칭 결과의 더 나은 분석을 위해 레지스트를 벗겨내기 위해 전형적인 리무버(예컨대, AZ[®] 910)로 처리될 수 있었다.

[0451] **실시예 6**

[0452] 전착된 구리 웨이퍼를 먼저 2 중량% 시트르산 수용액으로 세척한 다음, 0.5 중량% 5-머캅토-1-페닐-1H-테트라졸 로딩을 갖는 노보락-DNQ 포지티브 톤 포토레지스트인 AZ[®] P4620M에 의해 패터닝하였다. H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭액 에서 구리를 에칭한 후, AZ[®] P4620M ~ 35° 에 의해 패터닝된 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 대조적으로 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~50° 를 획득하였다.

[0453] **실시예 7**

[0454] 전착된 구리 웨이퍼를 먼저 2 중량% 시트르산 수용액으로 세척한 다음, 1 중량% 5-머캅토-1-페닐-1H-테트라졸 로딩을 갖는 노보락-DNQ 포지티브 톤 포토레지스트인 AZ[®] P4620M에 의해 패터닝하였다. H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭액 에 서 구리를 에칭한 후, AZ[®] P4620M ~ 35° 에 의해 패터닝된 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 대조적으로 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~65° 를 획득하였다.

[0455] **실시예 8**

[0456] 전착된 구리 웨이퍼를 먼저 2 중량% 시트르산 수용액으로 세척한 다음, 3 중량% 5-머캅토-1-페닐-1H-테트라졸 로딩을 갖는 노보락-DNQ 포지티브 톤 포토레지스트인 AZ[®] P4620M에 의해 패터닝하였다. H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭액 에서 구리를 에칭한 후, AZ[®] P4620M ~ 35° 에 의해 패터닝된 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 대조적으로 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~75° 를 획득하였다.

[0457] 도 7은 실시예 6 내지 7로 획득된 습식 에칭된 SEM 단면 프로파일을 보여준다.

[0458] **실시예 9**

[0459] 전착된 구리 웨이퍼를 먼저 2 중량% 시트르산 수용액으로 세척한 다음, 1 중량% 1-(4-하이드록시페닐)-5-머캅토-1H-테트라졸) 로딩을 갖는 화학증폭형 네거티브 톤 포토레지스트인 AZ[®] 15nXT에 의해 패터닝하였다. H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭액에서 구리를 에칭한 후, AZ[®] 15nXT ~ 33° 에 의해 패터닝된 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 대조적으로 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~ 70° 를 획득하였다.

[0460] **실시예 10**

[0461] 전착된 구리 웨이퍼를 먼저 2 중량% 시트르산 수용액으로 세척한 다음, 3 중량% 1-(4-하이드록시페닐)-5-머캅토-1H-테트라졸) 로딩을 갖는 화학증폭형 네거티브 톤 포토레지스트인 AZ[®] 15nXT에 의해 패터닝하였다. H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭액에서 구리를 에칭한 후, AZ[®] 15nXT ~ 33° 에 의해 패터닝된 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 대조적으로 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~ 75° 를 획득하였다.

[0462] 도 8은 실시예 9 및 10으로 획득된 습식 에칭된 SEM 단면 프로파일을 보여준다.

[0463] **실시예 11**

[0464] 전착된 구리 웨이퍼를 먼저 2 중량% 시트르산 수용액으로 세척한 다음, 0.1 중량% 5-머캅토-1-페닐-1H-테트라졸 로딩을 갖는 노보락-DNQ 포지티브 톤 포토레지스트인 AZ[®] TD2010에 의해 패터닝하였다. H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭액 에서 구리를 에칭한 후, AZ[®] TD2010 ~ 30° 에 의해 패터닝된 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 대조적으로 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~ 48° 를 획득하였다.

[0465] **실시예 12**

[0466] 전착된 구리 웨이퍼를 먼저 2 중량% 시트르산 수용액으로 세척한 다음, 0.75 중량% 5-머캅토-1-페닐-1H-테트라 졸 로딩을 갖는 노보락-DNQ 포지티브 톤 포토레지스트인 AZ[®] TD2010에 의해 패터닝하였다. H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭 액에서 구리를 에칭한 후, AZ[®] TD2010 ~ 30° 에 의해 패터닝된 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 대조적으로 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~ 55° 를 획득하였다.

[0467] 실시예 13

[0468] 전착된 구리 웨이퍼를 먼저 2 중량% 시트르산 수용액으로 세척한 다음, 1 중량% 5-머캅토-1-페닐-1H-테트라졸로딩을 갖는 노보락-DNQ 포지티브 톤 포토레지스트인 AZ[®] TD2010에 의해 패터닝하였다. H₃PO₄/H₂O₂ 기반 에칭액에서 구리를 에칭한 후, AZ[®] TD2010 ~ 30° 에 의해 패터닝된 구리 웨이퍼의 기준 샘플과 대조적으로 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~ 80° 를 획득하였다.

[0469] 도 9는 실시예 11 및 12 및 13으로 획득된 습식 에칭된 SEM 단면 프로파일을 보여준다.

[0470] 실시예 14

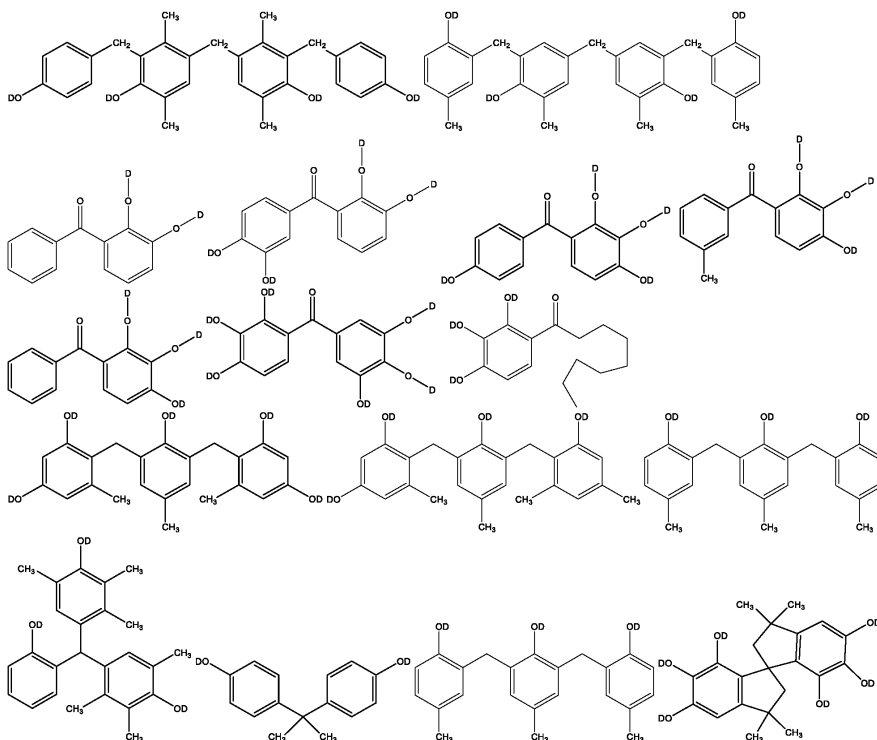
[0471] 실시예 6을 이 경우에 4.7 마이크론 두께의 Cu 대신에 9 마이크론 두께의 Cu를 사용하여 반복하였다. 도 10은 4.7 마이크론(상부) 및 9.0 마이크론(하부)을 사용한 에칭 결과의 비교를 보여주며, 이러한 훨씬 두꺼운 Cu 기판으로 발생한 에칭된 이미지는 에칭된 Cu에 대해 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~ 70° 가 획득되었음을 입증한 바와 같은 보호 패터닝된 P4520M 포토레지스트 아래에 있는 Cu의 양호한 이방성 에칭을 보여주었다.

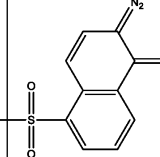
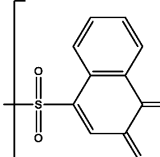
[0472] 실시예 15

[0473] 실시예 9를 이 경우에 4.7 마이크론 두께의 Cu 대신에 9 마이크론 두께의 Cu를 사용하여 반복하였다. 도 10은 4.7 마이크론(상부) 및 9.0 마이크론(하부)을 사용한 에칭 결과의 비교를 보여주며, 이러한 훨씬 두꺼운 Cu 기판으로 발생한 에칭된 이미지는 에칭된 Cu에 대해 가파른 금속 측벽 테이퍼 각도 ~ 70° 가 획득되었음을 입증한 바와 같은 보호 패터닝된 P4520M 포토레지스트 아래에 있는 Cu의 양호한 이방성 에칭을 보여주었다.

도면

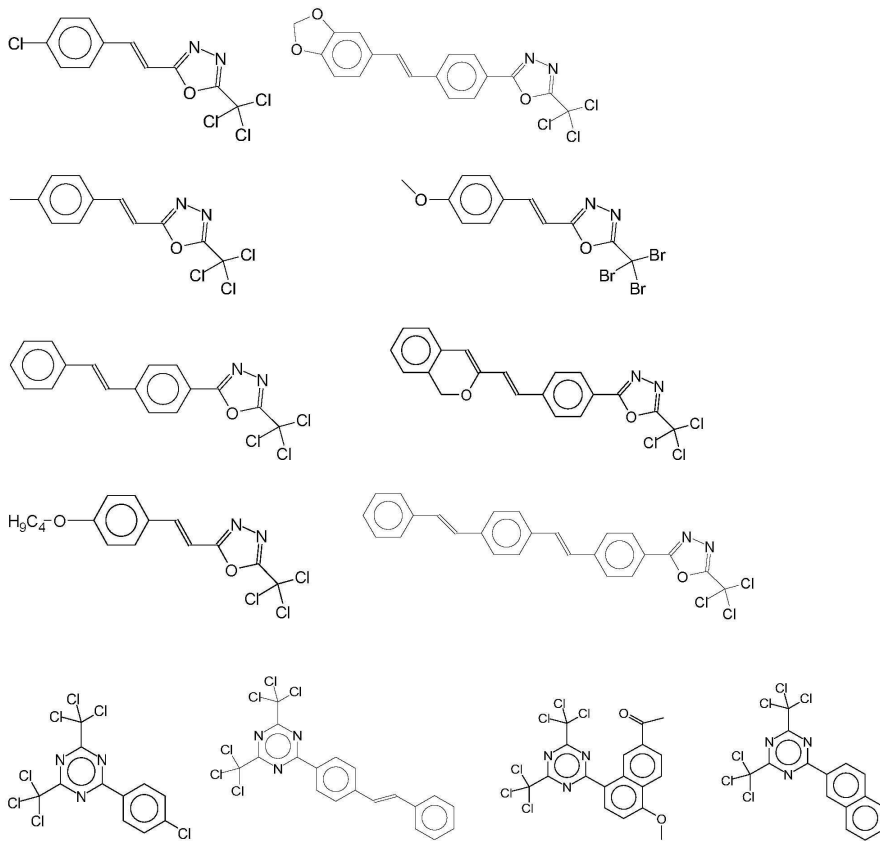
도면1



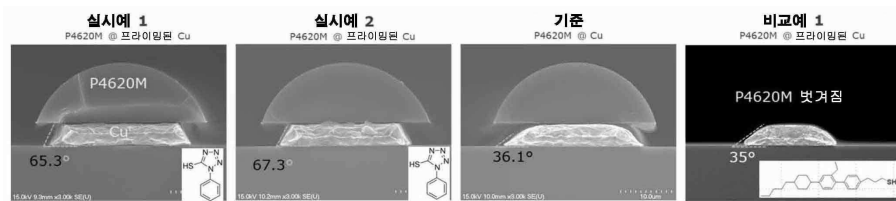
여기서 D = H 또는  또는 로부터 선택된 모이어티이고

여기서 주어진 PAC에서 적어도 하나의 D는 H가 아니다.

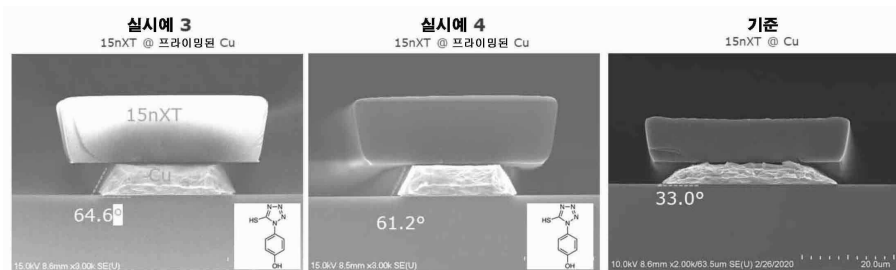
도면3



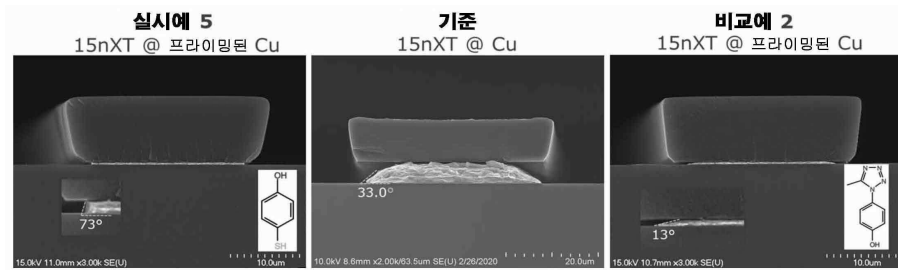
도면4



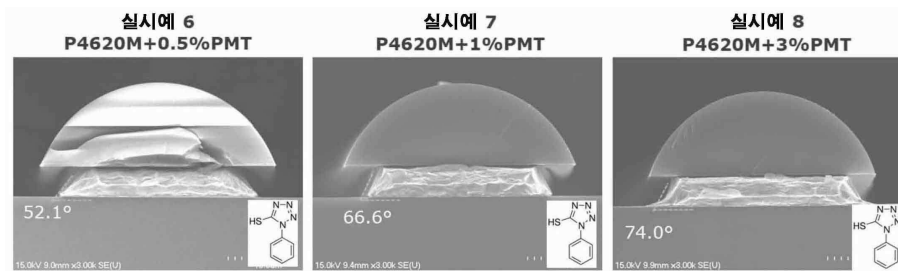
도면5



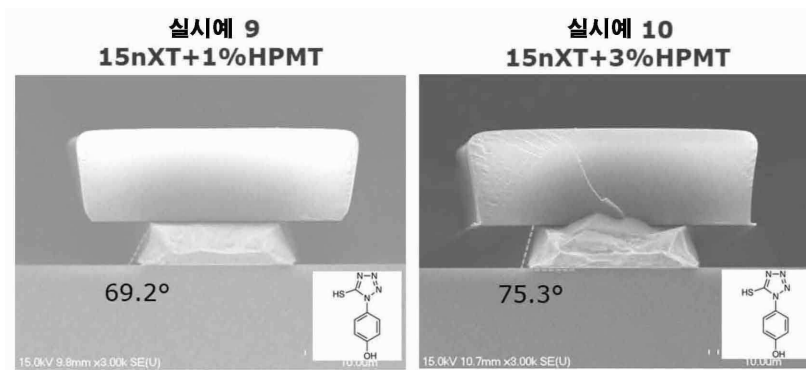
도면6



도면7



도면8



도면9



도면10

