



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0054588
(43) 공개일자 2025년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0045 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0138003
(22) 출원일자 2023년10월16일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
박중욱
서울특별시 강남구 압구정로 151, 101동 506호(압구정동, 현대아파트)
조승현
경기도 수원시 영통구 덕영대로1673번길 8-8, 301호 (영통동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

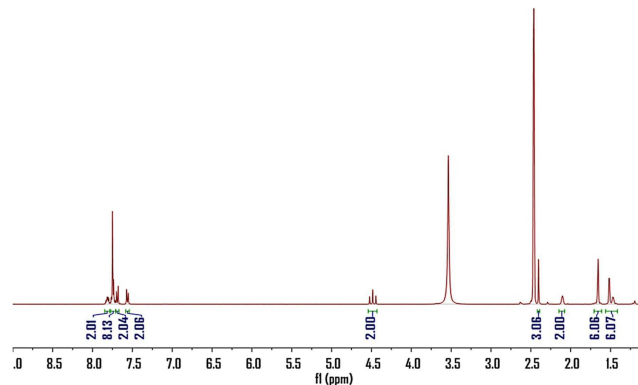
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 광산발생제, 이를 포함하는 포토레지스트 조성물, 레지스트막 및 패턴 형성방법

(57) 요약

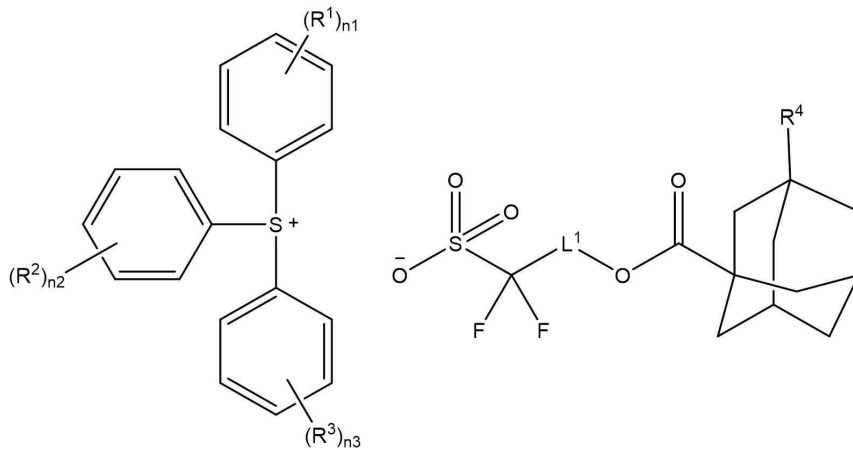
하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 광산발생제, 이를 포함하는 포토레지스트 조성물, 이를 이용하여
(뒷면에 계속)

대표도 - 도4



형성된 레지스트막 및 상기 레지스트막으로부터 패턴을 형성하는 방법을 제공한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1의 정의는 상세한 설명에 기재된 바와 같다.)

(52) CPC특허분류

G03F 7/039 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

(72) 발명자

권혁민

경기도 성남시 분당구 느티로 70, 411동 1801호(정자동, 느티마을공무원아파트)

이기호

서울특별시 송파구 오금로 407, 9동 103호 (오금동, 상아아파트)

박상욱

경기도 파주시 조리읍 두루봉로 33-37, 103동 204호(성호파크힐아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415187239
과제번호	20017422
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	ArFi 레지스트용 원재료 소재 기술개발 및 공정 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	(주)경인양행
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345366155
과제번호	2020R1A6A1A03048004
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	디스플레이 부품소재 지역혁신센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경희대학교산학협력
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

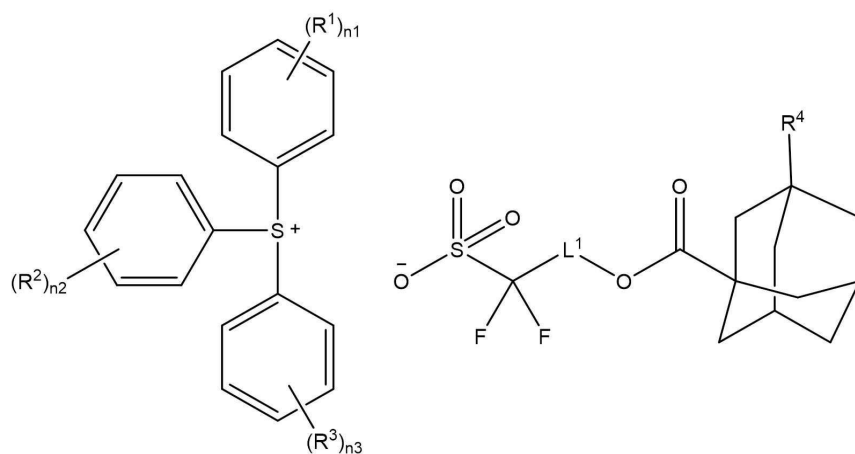
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 광산발생제:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로고리기이고,

L^1 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기이고,

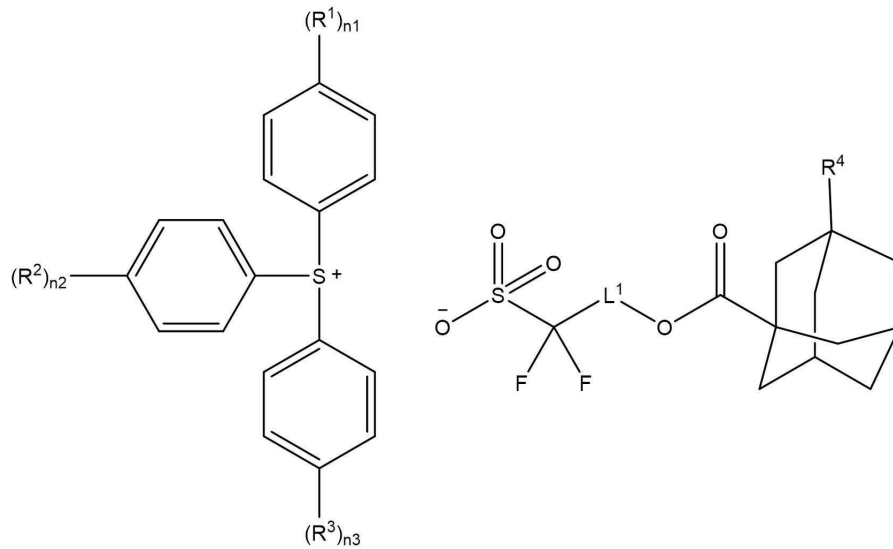
$n1$ 내지 $n3$ 은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되, 단, $n1+n2+n3 \neq 0$ 이다.

청구항 2

제1항에서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1로 표시되는 광산발생제:

[화학식 1-1]



상기 화학식 1-1에서,

R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로고리기이고,

L^1 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기이고,

$n1$ 내지 $n3$ 은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이되, 단, $n1+n2+n3 \neq 0$ 이다.

청구항 3

제1항에서,

상기 $n1+n2+n3 = 1$ 인 광산발생제.

청구항 4

제3항에서,

상기 $n1$ 은 1의 정수이고, 상기 $n2$ 및 $n3$ 은 각각 독립적으로 0의 정수인 광산발생제.

청구항 5

제1항에서,

상기 R^1 내지 R^3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기인 광산발생제.

청구항 6

제1항에서,

상기 R⁴는 히드록시기인 광산발생제.

청구항 7

제1항에서,

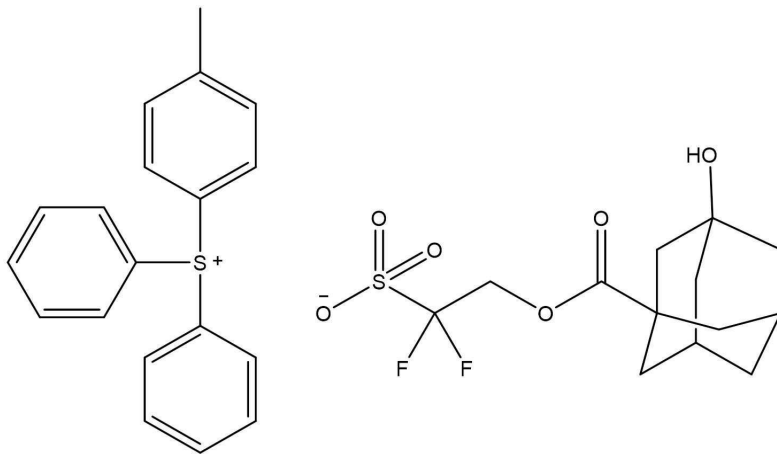
상기 L¹은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기인 광산발생제.

청구항 8

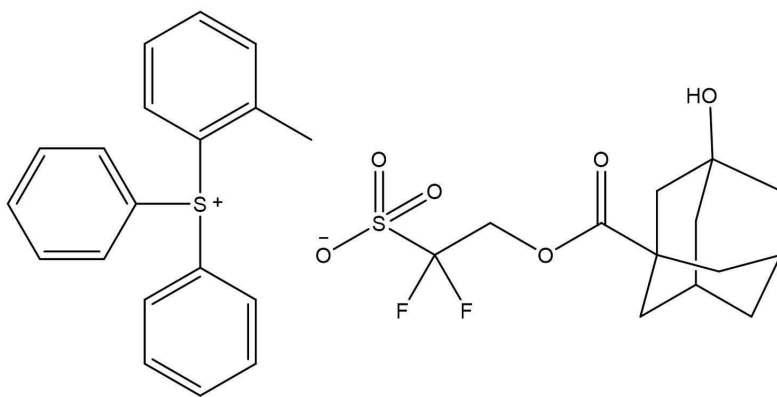
제1항에서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1A, 화학식 1B 또는 화학식 1C로 표시되는 광산발생제.

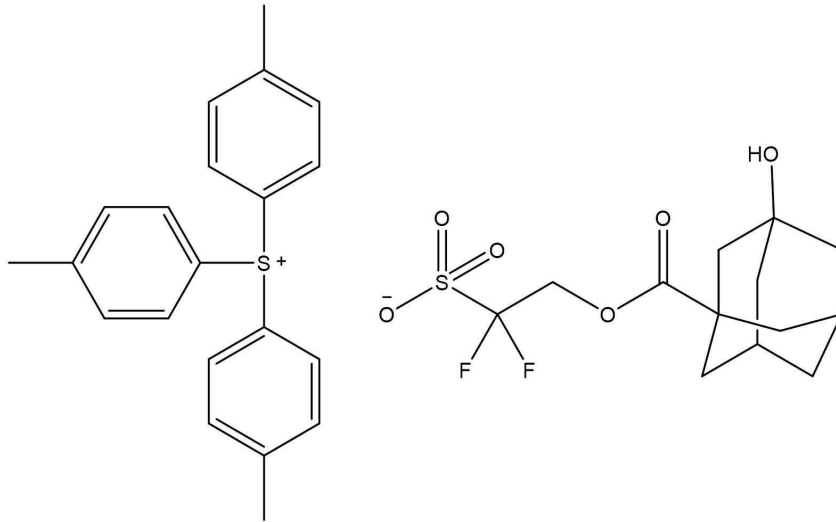
[화학식 1A]



[화학식 1B]



[화학식 1C]



청구항 9

수지;

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 광산발생제; 및

용매

를 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 수지는 아크릴계 수지를 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 포토레지스트 조성물은 상기 포토레지스트 조성물 총량에 대해

상기 수지 5 중량% 내지 20 중량%;

상기 광산발생제 0.1 중량% 내지 5 중량%; 및

용매 잔부량

을 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 12

제9항에 따른 포토레지스트 조성물을 이용하여 형성된 레지스트막.

청구항 13

제12항에 따른 레지스트막을 노광하는 단계; 및
상기 노광된 상기 레지스트막을 현상하는 단계
를 포함하는 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 광산발생제, 이를 포함하는 포토레지스트 조성물, 레지스트막 및 패턴 형성방법에 관한 것이다. 본 발명은 3개 연구과제의 결과물로서, 구체적인 정보는 하기 표 A 내지 표 C와 같다.

[표 A]

과제번호	GRRC경희2023-B01
부처명	경기도
과제관리(전문)기관명	경기도청
연구사업명	경기지역협력연구센터사업(GRRC)
연구과제명	차세대 반도체 구현을 위한 sub-nm 이하 초미세공정용 첨단 소재 개발
기여율	1/3
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2023-07-01 ~ 2024-06-30

[표 B]

과제고유번호	1345366155
과제번호	2020R1A6A1A03048004
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	디스플레이 부품소재 지역혁신센터
기여율	1/3
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2023-03-01 ~ 2024-02-29

[표 C]

과제고유번호	1415187239
과제번호	20017422
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	ArFi 레지스트용 원재료 소재 기술개발 및 공정 개발
기여율	1/3
과제수행기관명	(주)경인양행
연구기간	2023-01-01 ~ 2023-12-31

배경 기술

고집적화된 반도체 소자를 제조하는 데 있어서 패턴 미세화가 필수적이다. 최근 반도체 소자의 디자인룰 (design rule)이 급격하게 감소함에 따라 미세 패턴을 구현하기 위한 다양한 리소그래피 기술들이 개발되고 있다. 특히, 약 13.5 nm 파장의 EUV에 의한 노광 공정을 이용하는 EUV 리소그래피 기술은 KrF 엑시머 레이저 (248nm) 및 ArF 엑시머 레이저(193 nm)에 의한 리소그래피 공정을 대체하기 위한 차세대 기술로서 다양한 연구가 진행되고 있다.

EUV 리소그래피 공정은 KrF 엑시머 레이저 및 ArF 엑시머 레이저에 의한 리소그래피 공정과는 그 작용 기작이 상이하다. EUV 리소그래피 공정은 전 공정이 진공하에서 행해진다. EUV 리소그래피 장비에서는 광원에서 레이저를 조사하는 데 필요한 파워(power)가 부족하여 노광시 레지스트 재료중 광산발생제로부터 산을 필요한 양 만큼 발생시킬 수 있도록 도즈(dose)를 충분히 크게 하는 데 한계가 있다.

그러나, 종래의 광산발생제를 포함하는 레지스트 재료를 사용하여 EUV 리소그래피 공정을 행할 때, EUV 리소그래피 장비의 광원으로부터 제공되는 낮은 도즈에 의해 산 발생 효율이 낮고 노광 속도가 낮아서 원하는 노광 감도 및 해상도를 얻기 어렵다.

따라서 노광 감도 및 해상도 등과 같은 리소그래피 특성 및 패턴 형상이 우수한 신규한 광산발생제, 이를 포함하는 포토레지스트 조성물, 및 상기 광산발생제의 제조방법에 대한 요구가 여전히 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

일 구현예는 우수한 패턴 성능을 제공할 수 있는 새로운 광산발생제를 제공한다.

다른 일 구현예는 상기 광산발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

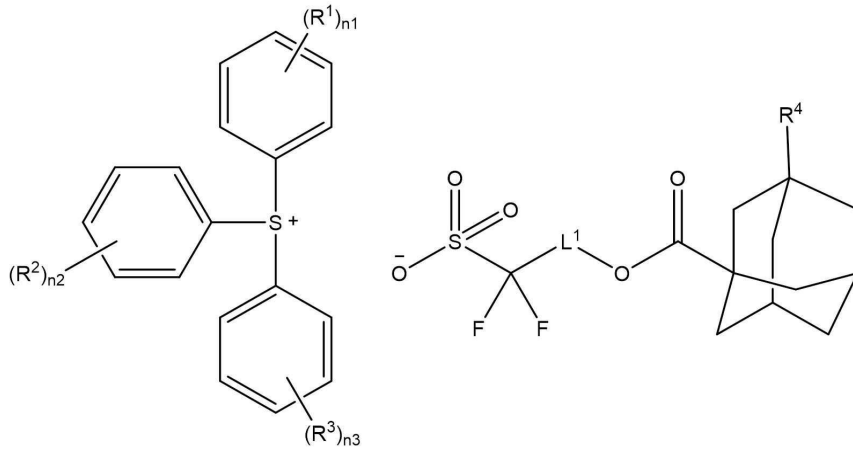
또 다른 일 구현예는 상기 포토레지스트 조성물을 이용하여 형성된 레지스트막을 제공한다.

또 다른 일 구현예는 상기 레지스트막으로부터 우수한 형상의 패턴을 형성하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 광산발생제를 제공한다.

[0017] [화학식 1]



[0018]

[0019] 상기 화학식 1에서,

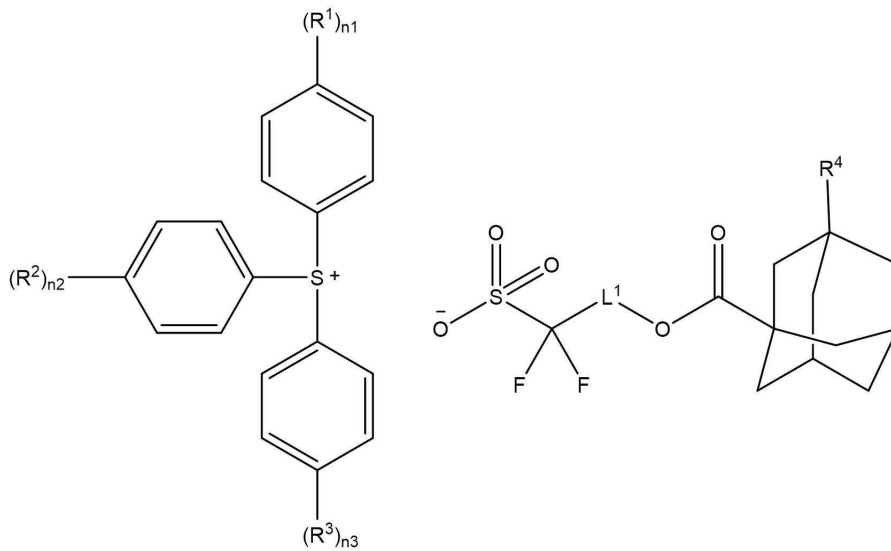
[0020] R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로고리기이고,

[0021] L^1 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기이고,

[0022] $n1$ 내지 $n3$ 은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되, 단, $n1+n2+n3 \neq 0$ 이다.

[0023] 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다.

[0024] [화학식 1-1]



[0025]

[0026] 상기 화학식 1-1에서,

[0027] R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로고리기이고,

[0028] L^1 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기이고,

[0029] $n1$ 내지 $n3$ 은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이되, 단, $n1+n2+n3 \neq 0$ 이다.

[0030] 상기 $n1+n2+n3 = 1$ 일 수 있다.

[0031] 상기 n1은 1의 정수이고, 상기 n2 및 n3은 각각 독립적으로 0의 정수일 수 있다.

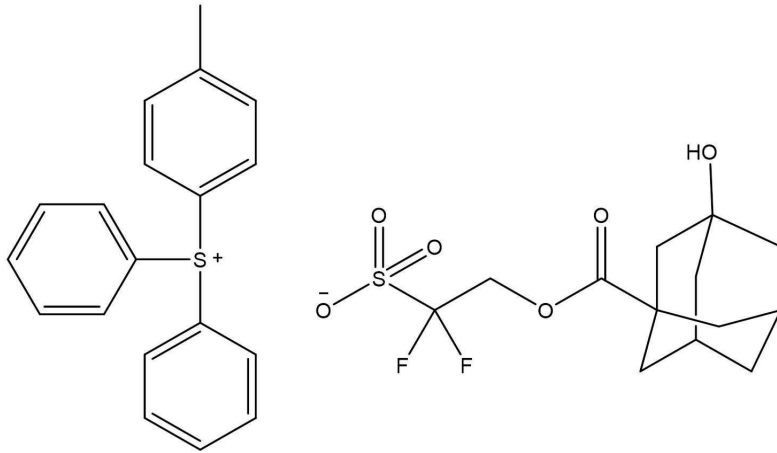
[0032] 상기 R¹ 내지 R³은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기일 수 있다.

[0033] 상기 R⁴는 히드록시기일 수 있다.

[0034] 상기 L¹은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기일 수 있다.

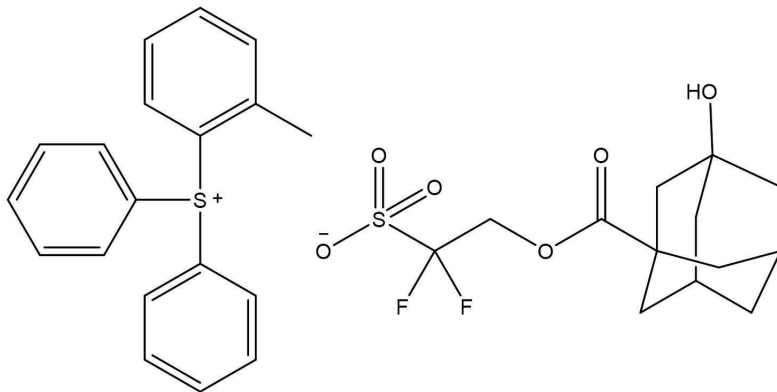
[0035] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1A, 화학식 1B 또는 화학식 1C로 표시될 수 있다.

[0036] [화학식 1A]



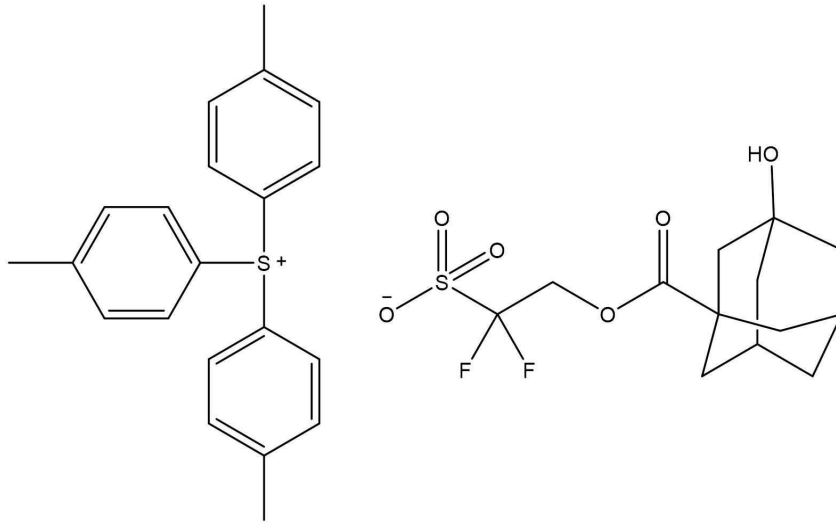
[0037]

[0038] [화학식 1B]



[0039]

[0040] [화학식 1C]



[0041]

[0042] 다른 일 구현예에 따르면, 수지; 상기 광산발생제; 및 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[0043] 상기 수지는 아크릴계 수지를 포함할 수 있다.

[0044] 상기 포토레지스트 조성물은 상기 포토레지스트 조성물 총량에 대해, 상기 수지 5 중량% 내지 20 중량%; 상기 광산발생제 0.1 중량% 내지 5 중량%; 및 용매 잔부량을 포함할 수 있다.

[0045] 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 포토레지스트 조성물을 이용하여 형성된 레지스트막을 제공한다.

[0046] 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 레지스트막을 노광하는 단계; 및 상기 노광된 상기 레지스트막을 현상하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0048] 일 구현예에 따른 광산발생제를 이용하면 우수한 형상의 패턴을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0050] 도 1은 비교예 1에 따른 광산발생제의 NMR 그래프이다.
- 도 2는 비교예 1에 따른 광산발생제의 DSC 커브 그래프이다.
- 도 3은 비교예 1에 따른 광산발생제의 TGA 커브 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1에 따른 광산발생제의 NMR 그래프이다.
- 도 5는 실시예 1에 따른 광산발생제의 DSC 커브 그래프이다.
- 도 6은 실시예 1에 따른 광산발생제의 TGA 커브 그래프이다.
- 도 7은 실시예 2에 따른 광산발생제의 NMR 그래프이다.
- 도 8은 실시예 2에 따른 광산발생제의 DSC 커브 그래프이다.
- 도 9는 실시예 2에 따른 광산발생제의 TGA 커브 그래프이다.
- 도 10은 실시예 3에 따른 광산발생제의 NMR 그래프이다.
- 도 11은 실시예 3에 따른 광산발생제의 DSC 커브 그래프이다.
- 도 12는 실시예 3에 따른 광산발생제의 TGA 커브 그래프이다.

도 13은 비교예 3에 따른 포토레지스트 조성물로부터 형성된 패턴 사진이다.

도 14는 비교예 4에 따른 포토레지스트 조성물로부터 형성된 패턴 사진이다.

도 15는 실시예 4에 따른 포토레지스트 조성물로부터 형성된 패턴 사진이다.

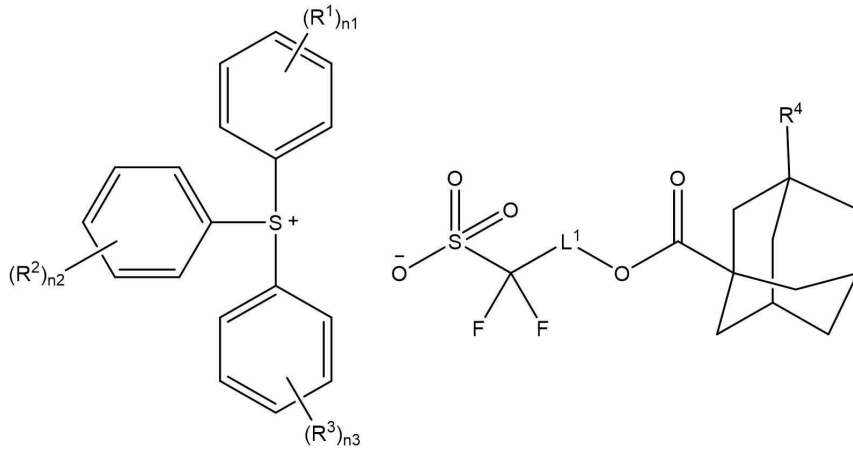
도 16은 실시예 5에 따른 포토레지스트 조성물로부터 형성된 패턴 사진이다.

도 17은 실시예 6에 따른 포토레지스트 조성물로부터 형성된 패턴 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0051] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0052] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, NH₂, C1 내지 C4 아민기, 니트로기, C1 내지 C4 실릴기, C1 내지 C4 알킬기, C1 내지 C4 알킬실릴기, C1 내지 C4 알콕시기, 플루오로기, C1 내지 C4 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.
- [0053] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, "헤테로"란, N, O, S, Se, Te, Si 및 P에서 선택된 헤테로 원자를 1 내지 4개 함유한 것을 의미한다.
- [0054] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, "아릴기"는 탄화수소 방향족 모이어티를 하나 이상 갖는 그룹을 총괄하는 개념으로서, 탄화수소 방향족 모이어티의 모든 원소가 p-오비탈을 가지면서, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고있는 형태, 예컨대 페닐기, 나프틸기 등을 포함하고, 2 이상의 탄화수소 방향족 모이어티들이 시그마 결합을 통하여 연결된 형태, 예컨대 바이페닐기, 터페닐기, 쿼터페닐기 등을 포함하며, 2 이상의 탄화수소 방향족 모이어티들이 직접 또는 간접적으로 융합된 비방향족 융합 고리, 예컨대 플루오레닐기 등을 포함할 수 있다. 아릴기는 모노사이클릭, 폴리사이클릭 또는 융합 폴리사이클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나뉘 가지는 고리) 작용기를 포함할 수 있다.
- [0055] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, "헤테로아릴기"는 고리 내에 탄소(C) 대신 N, O, S, Se, Te, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 적어도 한 개를 함유하는 것을 의미한다. 헤테로아릴기가 융합고리인 경우, 상기 헤테로아릴기를 이루는 고리 중 적어도 하나가 헤테로 원자를 가질 수 있고 각각의 고리마다 헤테로 원자를 가질 수도 있다.
- [0056] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, "*"는 동일하거나 상이한 원자 또는 화학식과 연결되는 부분을 의미한다.
- [0057] 본 명세서 전반에 걸쳐 "일 구현예", "구현예", "예시적인 실시예" 등은 실시예와 관련하여 기술된 특정 요소가 본 명세서에 기재된 적어도 하나의 실시예에 포함되며 다른 실시예에 존재할 수도 존재하지 않을 수도 있음을 의미한다. 또한, 기재된 요소들은 다양한 실시예들에서 임의의 적절한 방식으로 결합될 수 있음을 이해해야한다.
- [0058] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 기술적 및 과학적 용어는 본 출원이 속하는 기술분야의 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 인용된 모든 특허, 특허출원 및 기타 참고문헌은 그 전체가 본원에 참고로 포함된다. 그러나, 본 명세서의 용어가 통합된 참조의 용어와 모순되거나 충돌하는 경우, 본 명세서로부터의 용어는 통합된 참조에서 상충하는 용어보다 우선한다. 특정 실시예 및 구현예가 설명되었지만, 현재 예상하지 못하거나 예상할 수 없는 대안, 수정, 변형, 개선 및 실질적인 균등물이 출원인 또는 당업자에게 발생할 수 있다. 따라서, 첨부된 특허청구범위 및 보정 대상은 그러한 모든 대안, 변형 변형, 개선 및 실질적 균등물을 포함하는 것으로 의도된다.
- [0059] 이하에서 일 구현예에 따른 광산발생제를 설명한다.
- [0060] 일 구현예에 따른 광산발생제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할수 있다.

[0061] [화학식 1]



[0062]

[0063] 상기 화학식 1에서,

[0064] R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로고리기이고,

[0065] L^1 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아틸렌기이고,

[0066] $n1$ 내지 $n3$ 은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되, 단, $n1+n2+n3 \neq 0$ 이다.

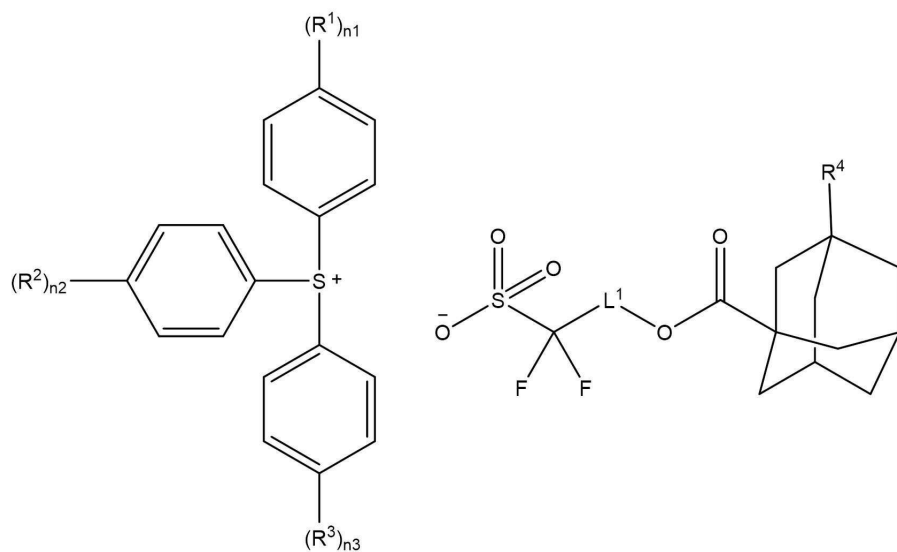
[0067] 상기 광산발생제는 반도체 포토레지스트용 광산발생제로서, 일반적으로 광산발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물을 이용하여 포지티브 타입의 패턴을 형성할 때, 우수한 패턴 형상을 얻는 것이 어렵다. 광산발생제가 빛을 받아 분해되어 산을 만들고, 이렇게 만들어지 산이 수지와 같은 고분자를 분해하게 되는데, 빛을 받아 광산발생제가 분해되는 과정에서 프로톤이 잘 나와주어야 광산발생제가 안정하게 존재할 수 있다. 즉, 광산발생제의 구조에 따라 빛을 받은 광산발생제에서 프로톤이 잘 나올 수도 있고 잘 나오지 않을 수도 있으며, 광산발생제의 안정성이 너무 높은 것 또한 궁극적으로 우수한 형상의 패턴을 형성하는 데 있어 좋은 것은 아니기에, 가장 최적의 구조를 가지는 광산발생제를 개발하는 것이 여간 쉬운 일이 아니다.

[0068] 특히, EUV 광원(13.5nm)은 ArF 이머전(immersion) 광원과 비교하여 낮은 광자수를 갖기에, EUV 광원에 의해 노광된 영역과 노광되지 않은 비노광 영역 간의 경계 영역에 노이즈가 증가한다. 이를 보완하기 위하여 EUV 광원에 의한 리소그래피 공정은 포토레지스트 조성물에 다른 광원에 의한 리소그래피 공정과 비교하여 동일한 광량을 기준으로 많은 함량의 광산발생제를 필요로 한다. 그러나 포토레지스트 조성물에 고함량의 광산발생제를 포함하는 경우 고분자 수지의 유리전이온도(T_g)가 변할 수 있고 열 안정성이 저하될 수 있다. 또한 EUV 광원에 의한 리소그래피 공정 중에 잔존하는 광산발생제로 인해 형성된 레지스트 패턴들의 해상도가 저하될 수 있다.

[0069] 일 구현예에 따른 광산발생제는 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 가짐으로써, EUV 외 다른 광원을 이용할 때와 동일하거나 적은 함량으로도 EUV 광원을 이용한 패턴 형성시 우수한 패턴 해상도를 갖게 할 수 있을 뿐만 아니라, 패턴의 형상 또한 매우 우수하다.

[0070] 예컨대, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다.

[0071] [화학식 1-1]



[0072]

[0073] 상기 화학식 1-1에서,

[0074] R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로고리기이고,

[0075] L^1 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기이고,

[0076] $n1$ 내지 $n3$ 은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이되, 단, $n1+n2+n3 \neq 0$ 이다.

[0077] 예컨대, 상기 화학식 1 및 화학식 1-1에서, $n1+n2+n3 = 1$ 일 수 있다.

[0078] 예컨대, 상기 화학식 1 및 화학식 1-1에서, $n1$ 은 1의 정수이고, $n2$ 및 $n3$ 은 각각 독립적으로 0의 정수일 수 있다.

[0079] 예컨대, 상기 화학식 1 및 화학식 1-1에서, R^1 내지 R^3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기일 수 있다.

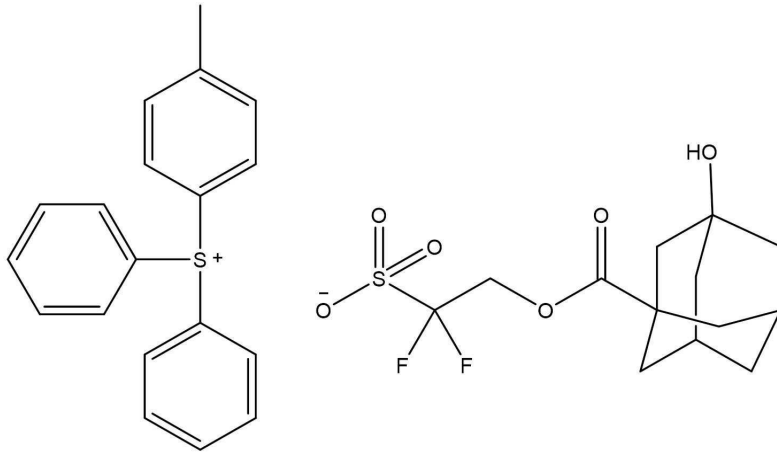
[0080] 예컨대, 상기 화학식 1 및 화학식 1-1에서, R^4 는 히드록시기일 수 있다.

[0081] 예컨대, 상기 화학식 1 및 화학식 1-1에서, L^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기일 수 있다.

[0082] 이 경우, 최종적으로 형성되는 포지티브 타입 패턴의 형상을 우수하게 만들수 있다.

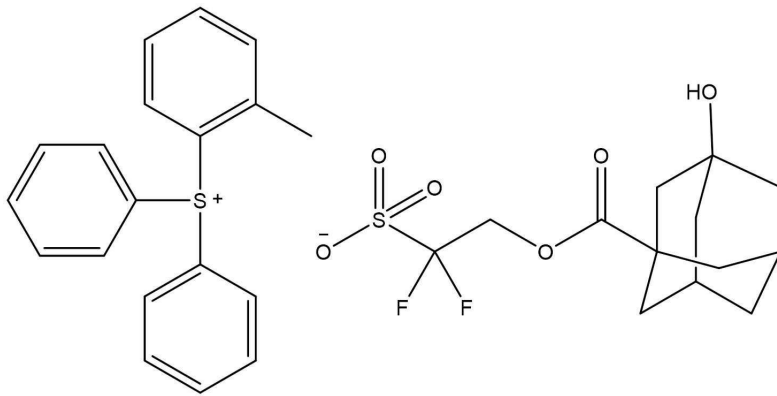
[0083] 예컨대, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1A, 화학식 1B 또는 화학식 1C로 표시될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0084] [화학식 1A]



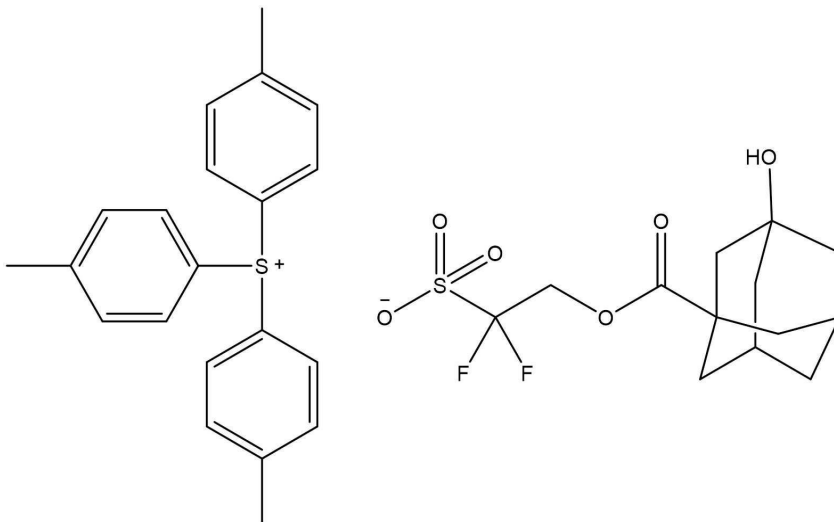
[0085]

[0086] [화학식 1B]



[0087]

[0088] [화학식 1C]



[0089]

[0090] 다른 일 구현예에 따른 포토레지스트 조성물은 상기 광산발생제 외에 수지 및 용매를 더 포함한다.

[0091] 상기 포토레지스트 조성물은 상기 광산발생제를 포함하여 적은 도즈량 하에서도 우수한 노광 감도 및 해상도 등과 같은 리소그래피 특성 및 우수한 패턴 형상을 제공할 수 있다.

[0092] 상기 광산발생제의 함량은 상기 포토레지스트 조성물 총량에 대해 0.1 중량%내지 5 중량%, 예컨대 0.1 중량% 내지 3 중량%, 예컨대 0.5 중량% 내지 2 중량%일 수 있다. 상기 광산발생제의 함량이 상기 포토레지스트 조성물 총량에 대해 0.1 중량% 미만이라면, EUV 광자수가 적어 광흡수율이 낮아질 수 있다. 상기 광산발생제의 함량이

상기 포토레지스트 조성물 총량에 대해 5 중량%를 초과하면, 수지의 유리전이온도(T_g)가 변할 수 있고 EUV 광원에 의한 리소그래피 공정 중에 잔존하는 광산발생제로 인해 형성된 레지스트 패턴들의 해상도가 저하될 수 있다.

- [0093] 예컨대, 상기 수지는 아크릴계 수지를 포함할 수 있다.
- [0094] 상기 아크릴계 수지는 제1 에틸렌성 불포화 단량체 및 이와 공중합 가능한 제2 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합체로, 하나 이상의 아크릴계 반복단위를 포함하는 수지일 수 있다.
- [0095] 상기 제1 에틸렌성 불포화 단량체는 하나 이상의 카르복시기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체이며, 이의 구체적인 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산, 푸마르산, 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0096] 상기 제1 에틸렌성 불포화 단량체는 상기 아크릴계 바인더 수지 총량에 대하여 5 중량% 내지 50 중량%, 예컨대 10 중량% 내지 40 중량%로 포함될 수 있다.
- [0097] 상기 제2 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐벤질메틸에테르 등의 방향족 비닐 화합물; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시 부틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트 등의 불포화 카르복시산 에스테르 화합물; 2-아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 등의 불포화 카르복시산 아미노 알킬 에스테르 화합물; 초산비닐, 안식향산 비닐 등의 카르복시산 비닐 에스테르 화합물; 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 불포화 카르복시산 글리시딜 에스테르 화합물; (메타)아크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 화합물; (메타)아크릴아미드 등의 불포화 아미드 화합물; 등을 들 수 있으며, 이들을 단독으로 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0098] 상기 아크릴계 수지의 구체적인 예로는 (메타)아크릴산/벤질메타크릴레이트 공중합체, (메타)아크릴산/벤질메타크릴레이트/스티렌 공중합체, (메타)아크릴산/벤질메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트 공중합체, (메타)아크릴산/벤질메타크릴레이트/스티렌/2-히드록시에틸메타크릴레이트 공중합체 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 이들을 단독 또는 2종 이상을 배합하여 사용할 수도 있다.
- [0099] 상기 아크릴계 수지의 중량평균 분자량은 5,000 g/mol 내지 15,000 g/mol 일 수 있다. 상기 아크릴계 수지의 중량평균 분자량이 상기 범위 내일 경우, 상기 포토레지스트 조성물의 물리적 및 화학적 물성이 우수하고 점도가 적절하여, 패턴 형성에 유리할 수 있다.
- [0100] 상기 아크릴계 수지의 산가는 80 mgKOH/g 내지 130 mgKOH/g 일 수 있다. 상기 아크릴계 수지의 산가가 상기 범위 내일 경우 패턴의 해상도가 우수할 수 있다.
- [0101] 예컨대, 상기 수지는 상기 포토레지스트 조성물 총량에 대해 5 중량% 내지 20 중량%, 예컨대 5 중량% 내지 15 중량%로 포함될 수 있다. 상기 수지가 상기 범위 내로 포함될 경우, 패턴 형성 시 현상성이 우수하며 가교성이 개선되어 우수한 패턴 표면 평활도를 얻을 수 있다.
- [0102] 예컨대, 상기 용매는 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 디클로로에틸 에테르, n-부틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 메틸페닐 에테르, 테트라히드로퓨란 등의 에테르류; 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르 등의 글리콜 에테르류; 메틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 디에틸 셀로솔브 아세테이트 등의 셀로솔브 아세테이트류; 메틸에틸 카르비톨, 디에틸 카르비톨, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸에테르 등의 카르비톨류; 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르 아세테이트 등의 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 메틸에틸케톤, 사이클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-n-아밀케톤, 2-헵타논 등의 케톤류; 초산 에틸, 초산-n-부틸, 초산 이소부틸 등의 포화 지방족 모노카르복실산 알킬 에스테르류; 젯산 메틸, 젯산 에틸 등의 젯산 에스테르류; 옥시 초산 메틸, 옥시 초산 에틸, 옥시 초산 부틸 등의 옥시 초산 알킬 에스테르류; 메톡시 초산 메틸, 메톡시 초산 에틸, 메톡시 초산 부틸, 에톡시 초산 메틸, 에톡시 초산 에틸 등의 알콕시 초산 알킬 에스테르류; 3-옥시 프로피온산 메틸, 3-옥시 프로피온산 에틸 등의 3-옥시 프로피온산 알킬에스테르류; 3-메톡시 프로피온산 메틸, 3-메톡시 프로피온산 에틸, 3-에톡시 프로피온산 메틸, 3-에톡시 프로피온산 에틸 등의 3-알콕시 프로피온산 알킬 에스테르류; 2-옥시 프로피온산 메틸, 2-옥시 프로피온산 에틸, 2-메톡시 프로피온산 메틸, 2-메톡시 프로피온산 에틸, 2-에톡시 프로피온산 메틸, 2-에톡시 프로피온산 에틸 등의 2-알콕시 프로피온산 알킬

에스테르류; 2-옥시-2-메틸 프로피온산 메틸, 2-옥시-2-메틸 프로피온산 에틸 등의 2-옥시-2-메틸 프로피온산 에스테르류, 2-메톡시-2-메틸 프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸 프로피온산 에틸 등의 2-알콕시-2-메틸 프로피온산 알킬류의 모노옥시 모노카르복실산 알킬 에스테르류; 2-히드록시 프로피온산 에틸, 2-히드록시-2-메틸 프로피온산 에틸, 히드록시 초산 에틸, 2-히드록시-3-메틸 부탄산 메틸 등의 에스테르류; 피루빈산 에틸 등의 케톤산 에스테르류 등이 있으며, 또한, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아닐라드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 아세틸아세톤, 이소포론, 카프론산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질알코올, 초산 벤질, 안식향산 에틸, 옥살산 디에틸, 말레인산 디에틸, γ -부티로락톤, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 페닐 셀로솔브 아세테이트 등의 고비점 용매를 들 수 있다.

[0103] 이들 중 총계는 상용성 및 반응성을 고려하여, 사이클로헥사논 등의 케톤류; 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르 등의 글리콜 에테르류; 에틸 셀로솔브 아세테이트 등의 에틸렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트류; 2-히드록시 프로피온산 에틸 등의 에스테르류; 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 등의 카르비톨류; 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르 아세테이트 등의 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트류가 사용될 수 있다.

[0104] 상기 용매는 상기 포토레지스트 조성물 총량에 대해 잔부량, 예컨대 75 중량% 내지 94 중량%, 예컨대 80 중량% 내지 90 중량%, 예컨대 85 중량% 내지 90 중량%로 포함될 수 있다. 용매가 상기 범위 내로 포함될 경우 상기 포토레지스트 조성물이 적절한 점도를 가짐에 따라 패터닝 형성 시 공정성이 우수할 수 있다.

[0105] 한편, 상기 포토레지스트 조성물은 전술한 구성성분 외에도 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트 조성물이 계면활성제를 함유하는 경우, 불소 원자 및 실리콘 원자 중 적어도 한쪽을 포함하는 계면활성제(불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 불소 원자와 규소 원자 양쪽 모두를 갖는 계면활성제) 중 어느 하나이거나, 혹은 2종 이상을 함유하는 것이 바람직할 수 있다.

[0106] 상기 불소계 계면활성제 및/또는 실리콘계 계면활성제로서, 예를 들면 에프톱 EF301, EF303(신아키타 가세이(주)제), 플루오라드 FC430, 431, 4430(스미토모 3M(주)제), 메가팍 F171, F173, F176, F189, F113, F110, F177, F120, R08(다이닛폰 잉크 가가쿠 고교(주)제), 서프론 S-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(아사히 글라스(주)제), 트로이졸 S-366(트로이 케미컬(주)제), GF-300, GF-150(도아 고세이 가가쿠(주)제), 서프론 S-393(세이미 케미컬(주)제), 에프톱 EF121, EF122A, EF122B, RF122C, EF125M, EF135M, EF351, EF352, EF801, EF802, EF601((주)젠포제), PF636, PF656, PF6320, PF6520(OMNOVA사제), FTX-204G, 208G, 218G, 230G, 204D, 208D, 212D, 218D, 222D((주)네오스제) 등을 들 수 있다. 또 폴리실록세인 폴리머 KP-341(신에쓰 가가쿠 고교(주)제)도 실리콘계 계면활성제로서 이용할 수도 있다.

[0107] 예컨대, 시판 중인 계면활성제로서 메가팍 F178, F-470, F-473, F-475, F-476, F-472(다이닛폰 잉크 가가쿠 고교(주)제), C6F13기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 공중합체, C3F7기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시에틸렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시프로필렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 공중합체 등을 들 수 있다.

[0108] 이들 계면활성제는 단독으로 사용해도 되고, 또 몇 가지를 조합하여 사용해도 된다.

[0109] 계면활성제의 함유량은, 포토레지스트 조성물의 전체 고형분량(용매를 제외한 전체량)에 대하여, 0 중량% 초과 2 중량% 이하, 예컨대 0 중량% 초과 1.5 중량% 이하, 예컨대 0 중량% 초과 1 중량% 이하일 수 있다.

[0110] 상기 포토레지스트 조성물은 카복실산 오염염을 더 포함할 수 있다. 상기 카복실산 오염염으로서는, 아이오도늄염, 또는 셀로늄염이 바람직하다. 음이온부로서는, C1 내지 C30 직쇄상, 분기쇄상, 단환상 또는 다환 환상의 알킬카복실산 음이온이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 이들 알킬기의 일부 또는 전체가 불소 치환된 카복실산의 음이온이 바람직하다. 알킬기 중에 산소 원자를 포함하고 있어도 된다. 이로써 220nm 이하의 광에 대한 투명성이 확보되어, 감도, 해상력이 향상되고, 소밀 의존성, 노광 마진이 개량된다.

[0111] 상기 불소 치환된 카복실산의 음이온으로서는, 플루오로아세트산, 다이플루오로아세트산, 트라이플루오로아세트산, 펜타플루오로프로피온산, 헥사플루오로부티르산, 노나플루오로펜탄산, 퍼플루오로도데칸산, 퍼플루오로트라이데칸산, 퍼플루오로사이클로헥세인카복실산, 및 2,2-비스(트라이플루오로메틸)프로피온산의 음이온 등을 들 수 있다.

[0112] 상기 카복실산 오염염의 조성물 중의 함유량은, 포토레지스트 조성물의 전체 고형분에 대하여, 일반적으로는

0.1 중량% 내지 20 중량%, 예컨대 0.5 중량% 내지 10 중량%, 예컨대 1 중량% 내지 7 중량% 일 수 있다.

- [0113] 상기 포토레지스트 조성물은 산의 작용에 의하여 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증대하는, 분자량 3000 g/mol 이하의 화합물(이하, "용해 억제 화합물"이라고도 함)을 더 포함할 수 있다. 상기 용해 억제 화합물로서는, 220nm 이하의 투과성을 저하시키지 않기 위하여, Proceeding of SPIE, 2724,355(1996)에 기재되어 있는 산분해성기를 포함하는 콜산 유도체와 같은, 산분해성기를 함유하는 지환족 또는 지방족 화합물이 바람직하다.
- [0114] 상기 용해 억제 화합물의 첨가량은, 포토레지스트 조성물의 전체 고형분에 대하여, 3 중량% 내지 50 중량%, 예컨대 5 중량% 내지 40 중량% 일 수 있다.
- [0115] 상기 포토레지스트 조성물은, 필요에 따라 염료, 가소제, 광증감제, 광흡수제, 및 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물(예를 들면, 분자량 1000 g/mol 이하의 페놀 화합물, 카복시기를 갖는 지환족, 또는 지방족 화합물) 등을 더 포함할 수 있다.
- [0116] 또 다른 일 구현예는 상기 포토레지스트 조성물을 이용하여 형성된 레지스트막을 제공한다.
- [0117] 또 다른 일 구현예는 상기 레지스트막을 노광하는 단계; 및 상기 노광된 상기 레지스트막을 현상하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.
- [0118] 즉, 본 발명의 패턴 형성 방법은, 전술한 포토레지스트 조성물을 이용하여 실시된다.
- [0119] 구체적으로는, 본 발명의 패턴 형성 방법은, 기판 상에, 전술한 포토레지스트 조성물의 막(레지스트막)을 형성하는 공정(이하, "공정 (1)" 또는 "막 형성 공정"이라고도 함)과, 상기 레지스트막을 노광하는 공정(이하, "공정 (2)" 또는 "노광 공정"이라고도 함)과, 현상액을 이용하여 활성광선 또는 방사선이 조사된 상기 레지스트막의 현상을 행하는 공정(이하, "공정 (3)" 또는 "노광 공정"이라고도 함)을 포함할 수 있다.
- [0120] 이하에, 각 공정에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0121] [공정 (1): 막 형성 공정]
- [0122] 공정 (1)의 순서는 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 조성물을 기판 상에 도포하고, 필요에 따라 경화 처리를 실시하는 방법(도포법), 및 가지지체 상에서 레지스트막을 형성하여, 기판 상에 레지스트막을 전사하는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 생산성이 우수한 점에서, 도포법이 바람직하다.
- [0123] 상기 기판으로서 특별히 제한되지 않고, 실리콘, SiN, SiO₂, 혹은, TiN의 무기 기판, SOG(Spin on Glass) 등의 도포계 무기 기판, 또는 IC 등의 반도체 제조 공정, 액정 및 서멀 헤드 등의 회로 기판의 제조 공정, 나아가서는 그 외의 포토패브리케이션의 리소그래피 공정에서 일반적으로 이용되는 기판을 이용할 수 있다. 또한, 필요에 따라 레지스트막과 기판의 사이에 반사 방지막을 배치해도 된다. 반사 방지막으로서, 공지의 유기계, 또는 무기계의 반사 방지막을 적절히 이용할 수 있다.
- [0124] 상기 레지스트막(감활성광선성 또는 감방사선성막)의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 보다 고정밀도의 미세 패턴을 형성할 수 있는 이유에서, 1nm 내지 500nm인 것이 바람직하고, 1nm 내지 100nm인 것이 보다 바람직하다. 그 중에서도, 80nm 이하인 것이 더 바람직하다. 조성물 중의 고형분 농도를 적절한 범위로 설정하여 적당한 점도를 갖게 하고, 도포성 및 제막성을 향상시킴으로써, 이와 같은 막두께로 할 수 있다.
- [0125] [공정 (2): 노광 공정]
- [0126] 공정 (2)는, 공정 (1)에서 형성된 레지스트막(감활성광선성 또는 감방사선성막)에 노광하는(활성광선 또는 방사선을 조사하는) 공정이다.
- [0127] 노광에 사용되는 광은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 적외광, 가시광, 자외광, 원자외광, 극자외광, X선, 및 전자선 등을 들 수 있다. 광으로서, 바람직하게는 250nm 이하, 보다 바람직하게는 220nm 이하, 더 바람직하게는 1~200nm의 파장의 원자외광을 들 수 있다.
- [0128] 보다 구체적으로는, KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), F₂ 엑시머 레이저(157nm), X선, EUV(13nm), 및 전자선 등을 들 수 있고, 그 중에서도, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, EUV 또는 전자선이 바람직하다.
- [0129] 노광 공정에 있어서는, 액침 노광 방법을 적용할 수 있다. 액침 노광 방법은, 위상 시프트법 및 변형 조명법 등

의 초해상 기술과 조합하는 것이 가능하다.

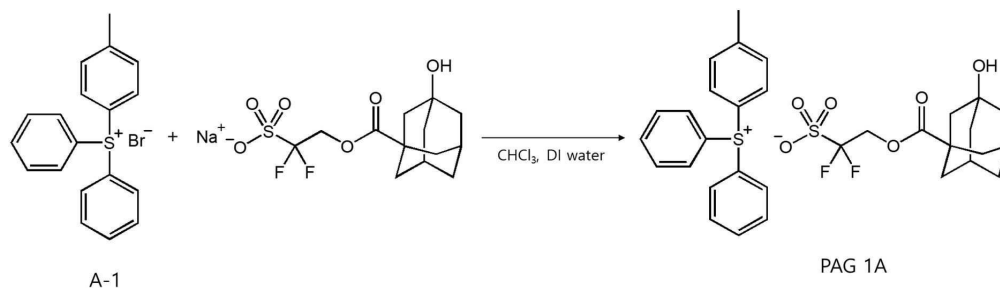
- [0130] 또, 액침 노광 방법 이외에 의하여 노광을 행하는 경우여도, 레지스트막 상에 톱 코트를 형성해도 된다.
- [0131] 공정 (2) 후, 후술하는 공정 (3) 전에, 공정 (2)에서 노광된 레지스트막에 가열 처리(PEB: Post Exposure Bake)를 실시해도 된다. 본 공정에 의하여 노광부의 반응이 촉진된다. 가열 처리(PEB)는 복수 회 행해도 된다.
- [0132] 가열 처리의 온도는, 70℃ 내지 130℃가 바람직하고, 80℃ 내지 120℃가 보다 바람직하다.
- [0133] 가열 처리의 시간은, 30초 내지 300초가 바람직하고, 30초 내지 180초가 보다 바람직하며, 30초 내지 90초가 더 더욱 바람직하다.
- [0134] 가열 처리는 통상의 노광 현상기에 구비되어 있는 수단으로 행할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 행해도 된다.
- [0135] [공정 (3): 현상 공정]
- [0136] 본 발명의 패턴 형성 공정은, 현상 공정을 갖는다. 현상액으로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 알칼리 현상액, 및 유기 용제를 포함하는 현상액을 들 수 있다.
- [0137] 공정 (3)은, 공정 (2)에서 노광된 레지스트막(활성광선 또는 방사선이 조사된 레지스트막)을 알칼리 현상액을 이용하여 현상하는 공정이어도 된다.
- [0138] 알칼리 현상액은, 알칼리를 포함하는 알칼리 수용액을 이용하는 것이 바람직하다. 알칼리 수용액의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 테트라메틸암모늄하이드록사이드로 대표되는 4급 암모늄염, 무기 알칼리, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 알코올아민, 또는 환상 아민 등을 포함하는 알칼리 수용액 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 알칼리 현상액은, 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH)로 대표되는 4급 암모늄염의 수용액인 것이 바람직하다. 알칼리 현상액에는, 알코올류, 계면활성제 등을 적당량 첨가해도 된다. 알칼리 현상액의 알칼리 농도는, 통상, 0.1~20질량%이다. 또, 알칼리 현상액의 pH는, 통상, 10.0~15.0이다.
- [0139] 또, 공정 (3)은, 공정 (2)에서 노광된 레지스트막(활성광선 또는 방사선이 조사된 레지스트막)을, 유기 용제를 포함하는 현상액(이하, "유기 용제 현상액"이라고도 함)을 이용하여 현상하는 공정이어도 된다. 톱 코트의 박리와 현상을 동시에 행할 수 있다는 점에서, 유기 용제를 포함하는 현상액을 이용하여 현상하는 것이 바람직하다.
- [0140] 유기 용제 현상액으로서는, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 및 에터계 용제 등의 극성 용제 및 탄화 수소계 용제를 이용할 수 있다.
- [0141] 케톤계 용제로서는, 예를 들면 1-옥탄온, 2-옥탄온, 1-노난온, 2-노난온, 아세톤, 2-헵탄온(메틸아밀케톤), 4-헵탄온, 1-헥산온, 2-헥산온, 다이아이소부틸케톤, 사이클로헥산온, 메틸사이클로헥산온, 페닐아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이소부틸케톤, 아세틸아세톤, 아세톤일아세톤, 아이오논, 다이아세톤일알코올, 아세틸카비놀, 아세토페논, 메틸나프틸케톤, 아이소포론, 및 프로필렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0142] 에스터계 용제로서는, 예를 들면 아세트산 메틸, 아세트산 부틸, 아세트산 에틸, 아세트산 아이소프로필, 아세트산 헥실, 아세트산 아이소헥실, 아세트산 아밀, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 에틸렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 폼산 메틸, 폼산 에틸, 폼산 부틸, 폼산 프로필, 락트산 에틸, 락트산 부틸, 락트산 프로필, 2-하이드록시아이소부티르산 메틸, 아이소부티르산 아이소부틸, 프로피온산 부틸, 부탄산 부틸, 및 아세트산 아이소아밀 등을 들 수 있다.
- [0143] 알코올계 용제로서는, 예를 들면 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 아이소프로필알코올, n-부틸알코올, sec-부틸알코올, tert-부틸알코올, 아이소부틸알코올, n-헥실알코올, n-헵틸알코올, n-옥틸알코올, 및 n-데칸올 등의 알코올, 에틸렌글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 및 트라이에틸렌글라이콜 등의 글라이콜계 용제, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 트라이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 및 메톡시메틸부탄올 등의 글라이콜 에터계 용제 등을 들 수 있다.
- [0144] 에터계 용제로서는, 예를 들면 상기 글라이콜에터계 용제 외에, 다이옥세인, 테트라하이드로퓨란 등을 들 수 있다.
- [0145] 아마이드계 용제로서는, 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸폼아마이드,

헥사메틸포스포릭 트라이아마이드, 및 1,3-다이메틸-2-이미다졸리딘온 등을 들 수 있다.

- [0146] 탄화 수소계 용제로서는, 예를 들면 톨루엔, 및 자일렌 등의 방향족 탄화 수소계 용제와, 펜테인, 헥세인, 옥테인, 및 데케인 등의 지방족 탄화 수소계 용제를 들 수 있다.
- [0147] 상기의 용제는, 복수 혼합해도 되고, 상기 이외의 용제와 물과 혼합하여 사용해도 된다. 단, 본 발명의 효과를 충분히 나타내기 위해서는, 현상액 전체로서의 함수율이 10질량% 미만인 것이 바람직하고, 실질적으로 수분을 함유하지 않는 것이 보다 바람직하다.
- [0148] 즉, 유기 용제 현상액에 대한 유기 용제의 사용량은, 현상액의 전체량에 대하여, 90질량% 이상 100질량% 이하인 것이 바람직하고, 95질량% 이상 100질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0149] 유기 용제 현상액의 증기압은, 20℃에 있어서, 5kPa 이하가 바람직하고, 3kPa 이하가 보다 바람직하며, 2kPa 이하가 더 바람직하다. 유기 용제 현상액의 증기압을 5kPa 이하로 하면, 현상액의 기관 상 또는 현상컵 내에서의 증발이 억제되고, 기관 면내의 온도 균일성이 향상되어, 결과적으로 기관 면내의 치수 균일성이 양호해진다.
- [0150] 유기 용제 현상액에는, 필요에 따라 계면활성제를 적당량 첨가할 수 있다.
- [0151] 계면활성제의 사용량은 현상액의 전체량에 대하여, 통상 0.001 중량% 내지 5중량%, 바람직하게는 0.005 중량% 내지 2 중량%, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.5 중량% 일 수 있다.
- [0152] 유기 용제 현상액은, 염기성 화합물을 포함하고 있어도 된다. 본 발명에서 이용되는 유기 용제 현상액이 함유할 수 있는 염기성 화합물의 구체예 및 바람직한 예로서는, 산화산 제어제로서 상술한, 조성물이 함유할 수 있는 염기성 화합물에 있어서의 것과 동일하다.
- [0153] 현상 방법으로서, 예를 들면 현상액이 채워진 조(槽) 안에 기관을 일정 시간 침지하는 방법(딛법), 기관 표면에 현상액을 표면 장력에 의하여 용기시켜 일정 시간 정지시킴으로써 현상하는 방법(퍼들법), 기관 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 및 일정 속도로 회전하고 있는 기관 상에 일정 속도로 현상액 토출 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속 토출하는 방법(다이나믹 디스펜스법) 등을 적용할 수 있다. 또한, 토출되는 현상액의 토출압의 적합 범위, 및 현상액의 토출압을 조정하는 방법 등에 대해서는, 특별히 한정되지 않는다.
- [0154] 본 발명의 패턴 형성 방법의 일 양태에 있어서는, 유기 용제 현상액을 이용하여 현상하는 공정(유기 용제 현상 공정), 및 알칼리 수용액을 이용하여 현상을 행하는 공정(알칼리 현상 공정)을 조합하여 사용해도 된다. 이로써, 보다 미세한 패턴을 형성할 수 있다.
- [0155] 본 발명의 패턴 형성 방법의 일 양태에 있어서는, 알칼리 현상 공정 및 유기 용제 현상 공정의 순서는 특별히 한정되지 않지만, 알칼리 현상을, 유기 용제 현상 공정 전에 행하는 것이 보다 바람직하다.
- [0156] 현상액을 이용하여 현상하는 공정 후에는, 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 알칼리 현상액을 이용하여 현상하는 공정 후의 린스 공정에 이용하는 린스액으로서, 예를 들면 순수를 들 수 있다. 또한, 순수에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.
- [0157] 또, 본 발명의 패턴 형성 방법은, 린스 공정 후에 가열 공정(Post Bake)을 포함하고 있어도 된다. 베이킹에 의하여 패턴간 및 패턴 내부에 잔류한 현상액 및 린스액이 제거된다. 린스 공정 후의 가열 공정은, 통상 40~160℃, 바람직하게는 70~95℃에서, 통상 10초간~3분간, 바람직하게는 30초간~90초간 행한다.
- [0159] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0161] 실시예 1: 화학식 1A로 표시되는 화합물의 합성

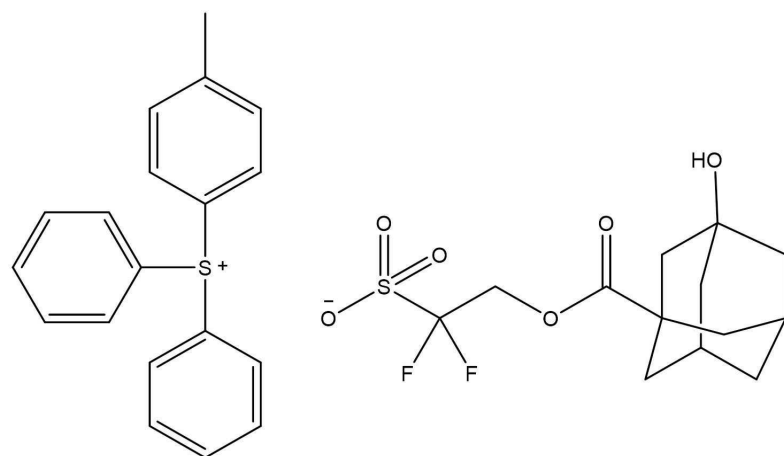
[0162] <반응식 A>



[0163]

[0164] 화합물 A-1 (8.43 g, 23.60 mmol)과 1,1-difluoro-2-(3-hydroxy-adamantane-1-carboxyloxy)-ethanesulfonic sodium salt (8.51 g, 23.60 mmol)을 45 mL의 클로로폼 5 mL의 물과 혼합한 다음 24시간 동안 교반하였다. 이후, 유기층을 분리하여 MgSO_4 로 건조하고 여과한 뒤, 이로부터 수득한 여과액을 감압하여 수득한 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피로 분리정제하여 화학식 1A로 표시되는 화합물(12.01g, 82.5 %의 수율, 순도 99.2%)을 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 데이터는 도 4에 나타내었다.

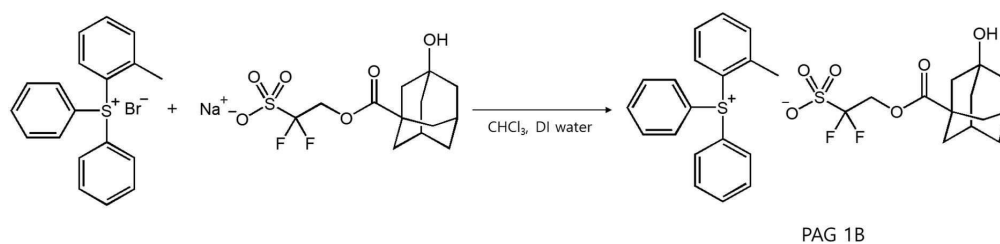
[0165] [화학식 1A]



[0166]

[0168] 실시예 2: 화학식 1B로 표시되는 화합물의 합성

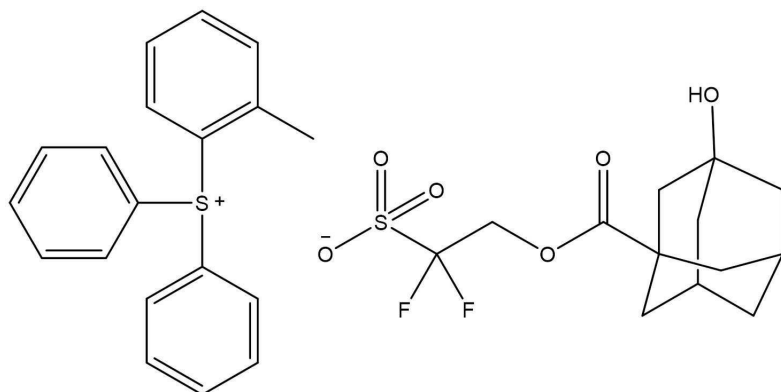
[0169] <반응식 B>



[0170]

[0171] 화합물 A-1을 대신하여 Diphenyl-o-tolyl-sulfonium bromide (8.43 g, 23.60mmol)과 1,1-difluoro-2-(3-hydroxy-adamantane-1-carboxyloxy)-ethanesulfonic sodium salt (8.51 g, 23.60 mmol)을 45 mL의 클로로폼과 5 mL의 물과 혼합한 다음 24시간 동안 교반하였다. 이후, 반응식 A와 동일하게 분리정제하여 화학식 1B로 표시되는 화합물(11.45g, 78.7 %의 수율, 순도 98.0%)을 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 데이터는 도 7에 나타내었다.

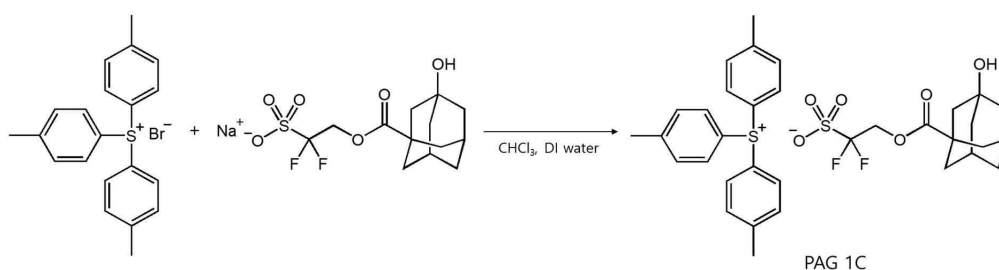
[0172] [화학식 1B]



[0173]

[0175] 실시예 3: 화학식 1C로 표시되는 화합물의 합성

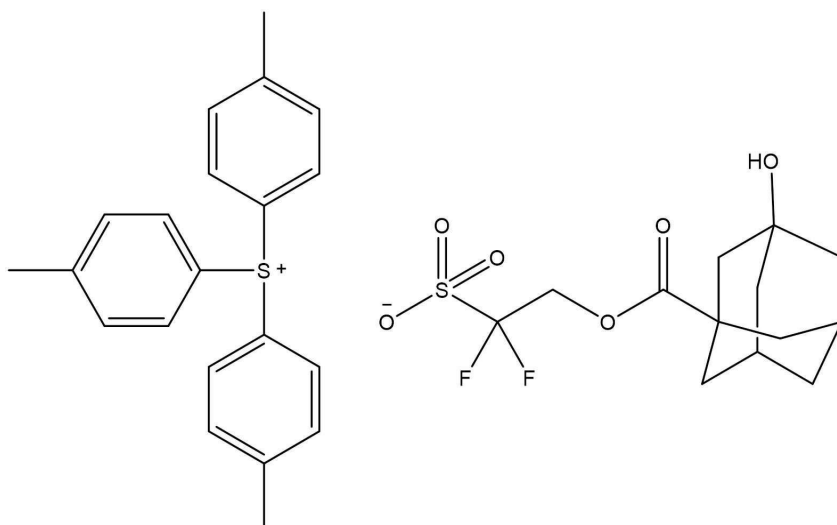
[0176] <반응식 C>



[0177]

[0178] 화합물 A-1을 대신하여 Tri-p-tolyl-sulfonium bromide (9.09 g, 23.60mmol)과 1,1-difluoro-2-(3-hydroxyadamantane-1-carboxyloxy)ethanesulfonic sodium salt (8.51 g, 23.60mmol)을 45 mL의 클로로폼 5 mL의 물과 혼합한 다음 1시간 동안 교반하였다. 이 후, 반응식 A와 동일하게 분리정제하여 화학식 1C로 표시되는 화합물(11.38g, 74.8%의 수율, 순도 96.9%)을 얻었다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 데이터는 도 10에 나타내었다.

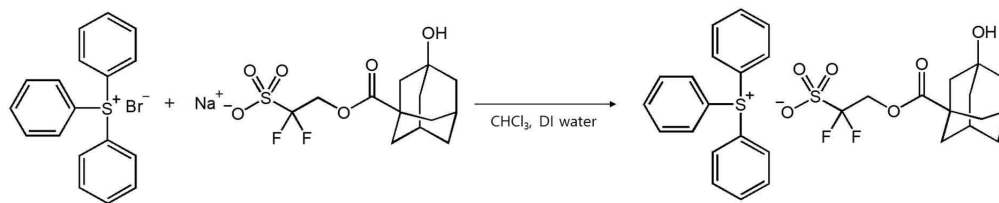
[0179] [화학식 1C]



[0180]

[0182] 비교예 1: 화학식 C-1로 표시되는 화합물의 합성

[0183] <반응식 C-1>

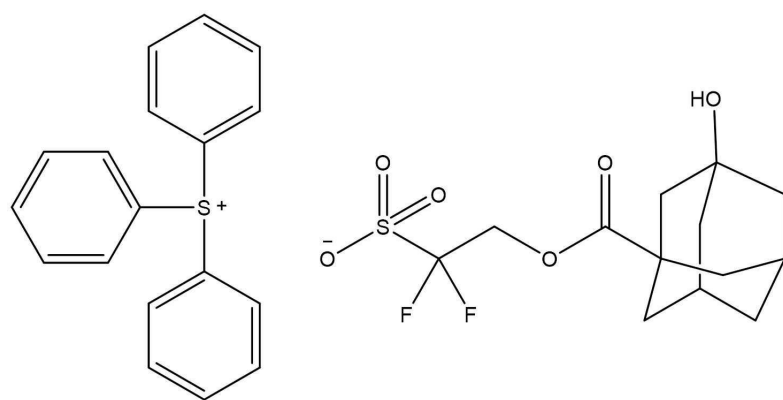


PAG C-1

[0184]

[0185] 화합물 A-1을 대신하여 triphenyl sulfonium bromide (8.10 g, 23.60mmol)과 1,1-difluoro-2-(3-hydroxy-adamantane-1-carboxyloxy)-ethanesulfonic sodium salt (8.51 g, 23.60mmol)을 45 mL의 클로로폼과 5 mL의 물과 혼합한 다음 1시간 동안 교반하였다. 이 후, 반응식 A와 동일하게 분리정제하여 화학식 C-1로 표시되는 화합물(12.3g, 86.5 %의 수율, 순도 99.0%)을 얻었다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 데이터는 도 1에 나타내었다.

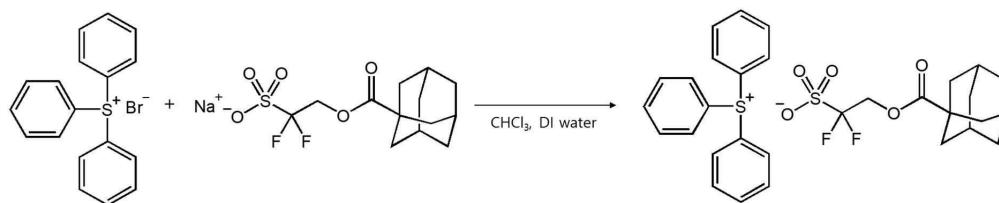
[0186] [화학식 C-1]



[0187]

[0189] **비교예 2: 화학식 C-2로 표시되는 화합물의 합성**

[0190] <반응식 C-2>

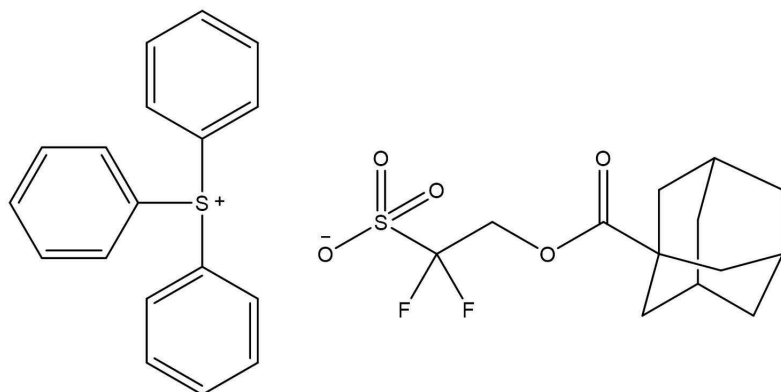


PAG C-2

[0191]

[0192] 화합물 A-1을 대신하여 triphenyl sulfonium bromide (8.10 g, 23.60mmol)과 2-(adamantane-1-carboxyloxy)-1,1-difluoro-ethanesulfonic sodium salt (7.63 g, 23.60 mmol)을 45 mL의 메틸렌 클로라이드와 5 mL의 물과 혼합한 다음 1시간 동안 교반하였다. 이 후, 반응식 A와 동일하게 분리정제하여 화학식 C-2로 표시되는 화합물(12.95g, 93.5 %의 수율, 순도 99.3%)을 얻었다.

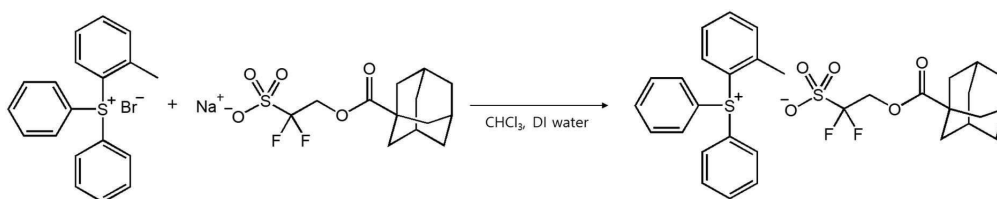
[0193] [화학식 C-2]



[0194]

[0196] 비교예 3: 화학식 C-3로 표시되는 화합물의 합성

[0197] <반응식 C-3>

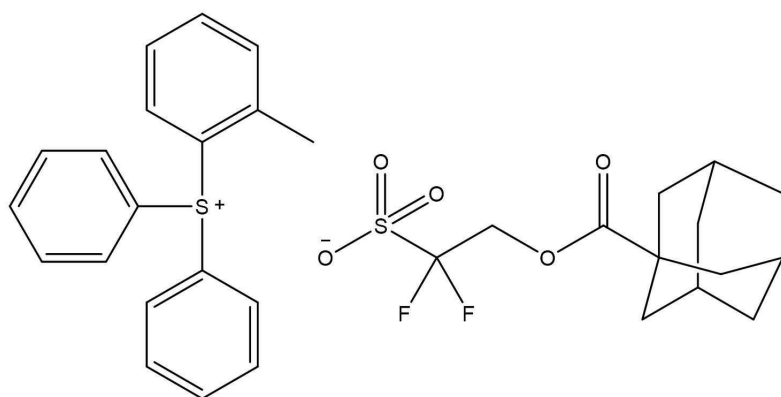


PAG C-3

[0198]

[0199] 화합물 A-1을 대신하여 Diphenyl-o-tolyl-sulfonium bromide (8.43 g, 23.60mmol)과 2-(adamantane-1-carboxyloxy)-1,1-difluoro-ethanesulfonic sodium salt (7.63 g, 23.60 mmol)을 45 mL의 메틸렌 클로라이드와 5 mL의 물과 혼합한 다음 1시간 동안 교반하였다. 이 후, 반응식 A와 동일하게 분리정제하여 화학식 C-3으로 표시되는 화합물(12.4 g, 87.5 %의 수율, 순도 99.2%)을 얻었다.

[0200] [화학식 C-3]



[0201]

[0203] 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에 따른 화합물의 NMR 데이터, DSC 데이터, TGA 데이터 및 Mulliken 상수 계산값을 도 1 내지 도 12, 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

표 1

[0205]	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3
Enthalpy (J/g)	1.112	1.007	0.5913	0.6577
Enthalpy (J/mol)	670.213	621.057	364.678	424.078

Peak (sec)	38.27	38.27	41.77	41.07
------------	-------	-------	-------	-------

표 2

Sulfonium belongs to Charge of S+ by Mulliken §	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3
	+0.23	+0.15	+0.08	+0.09

§ Mulliken population analysis

도 1 내지 도 12, 표 1 및 표 2로부터, Peak 시간대 (sec)를 확인한 결과 실시예 1은 비교예 1과 동일하지만 실시예 2 및 실시예 3은 늦게 나오기 때문에 그만큼 실시예 1 및 실시예 3의 반응성이 좋은 것을 알 수 있고, Enthalpy (J/mol) 값은 실시예 1은 비교예 1과 거의 유사한 값을 보이거나, 실시예 2 및 실시예 3은 300, 400대로 확실히 낮은 결과로 보아 반응성이 떨어지는 것을 확인할 수 있다. Mulliken charge value가 증가한다는 것은 S+ electron charge 증가를 의미하는데, Mulliken 상수 계산 값을 보았을 때 실시예 1은 실시예 2 및 실시예 3의 Mulliken 값에 비해 더 큰 값을 보였으며, 이는 메틸기가 para 위치에 한 개 있을 때 S+의 전자밀도가 더 증가하고 이에 따라 반응성이 증가함을 의미한다고 볼 수 있다. TGA 결과 또한 실시예 1이 비교예 1보다 우수한 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과들을 종합할 때, 안정성을 가져 우수한 형상의 패턴 형성이 가능한 광산발생제는 실시예 1 내지 실시예 3, 바람직하게는 실시예 1의 구조임을 알 수 있다.

(포토레지스트 조성물의 제조)

실시예 4

아크릴계 고분자(SP-RY-25, Showadenko社), 용매(PGMEA) 및 실시예 1의 광산발생제를 각각 10 중량%, 89 중량% 및 1 중량%로 혼합하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

실시예 5

실시예 1의 광산발생제 대신 실시예 2의 광산발생제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

실시예 6

실시예 1의 광산발생제 대신 실시예 3의 광산발생제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

비교예 4

실시예 1의 광산발생제 대신 비교예 1의 광산발생제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

비교예 5

실시예 1의 광산발생제 대신 비교예 2의 광산발생제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

비교예 6

실시예 1의 광산발생제 대신 비교예 3의 광산발생제를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0230] 평가:

[0231] 탈지 세척한 두께 1 mm의 유리 기판 상에 1 μm 내지 3 μm 의 두께로 상기 실시예 4 내지 실시예 6 및 비교예 4 내지 비교예 6에서 제조한 포토레지스트 조성물을 250rpm 내지 350rpm의 조건으로 도포하고, 90℃의 핫 플레이트 상에서 2분 동안 건조시켜 도막을 수득하였다. 계속해서 도막에 40mJ/cm²의 조건으로 ArF-immersion(ASML) 전면 노광을 진행한 뒤, 현상기에서 KOH 현상액(11배 희석액)을 이용하여 수세액/현상액 = 1/0.8의 조건에서 60초 동안 현상하고, 다시 60초 동안 수세를 진행하여 현상 이력을 주었다. 이 후, 230℃의 열풍순환식 건조로 안에서 20분 동안 건조시켜 패턴을 수득하였다.

[0232] 상기 패턴을 CD-SEM(Hitachi)을 사용하여 사진을 찍고, 그 결과를 도 13 내지 도 17에 나타내었다. 또한, 상기 패턴에 대한 선폭 거칠기 (Line Width Roughness, LWR), EOP (Energy of Optimum, mJ/cm²) 및 EL% (Exposure Latitude)를 측정하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. EL%는 높을수록 마진이 좋습니다.

표 3

	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 4	비교예 5	비교예 6
LWR (nm)	2.2	3.3	2.8	3.4	3.6	3.82
EOP (mJ/cm ²)	23	35	29	37	40	45
EL(%)	30	20	20	18	9.8	7.8

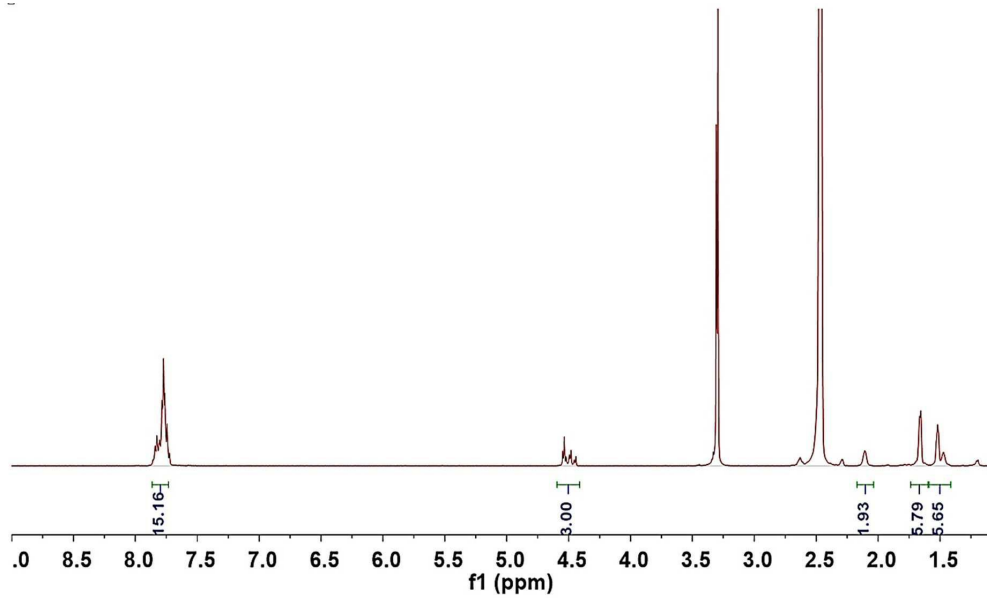
[0235] 도 13 내지 도 17 및 상기 표 3으로부터, 메틸기의 위치가 ortho 자리에 있을 시에는 steric hindrance 효과로 인해 LWR이 안좋아지고 EOP(감도) 또한 불리(증가)함을 확인할 수 있다. 나아가, 히드록시기가 도입되었을 때 LWR이 전체적으로 좋아지는 결과를 보이며, EOP(감도) 또한 개선(감소)됨을 확인할 수 있다. 이 때 cation의 para 위치에 메틸기가 도입되고 아다만틸기에 히드록시기가 도입되었을 경우 LWR, EOP 및 EL이 동시에 가장 우수한 값을 보여, 가장 우수한 패턴을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0236]

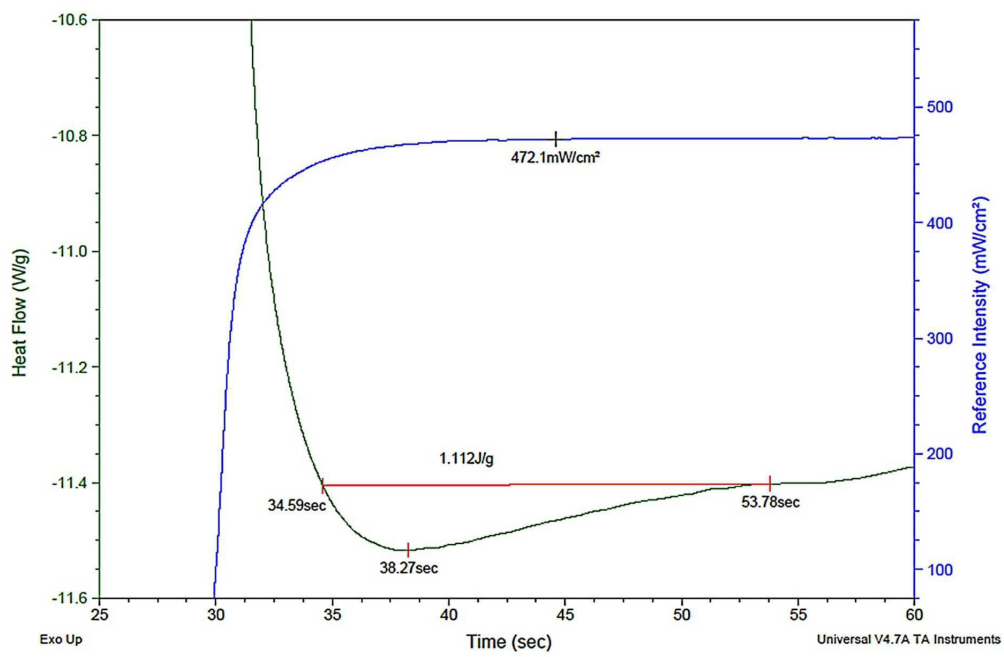
[0237] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

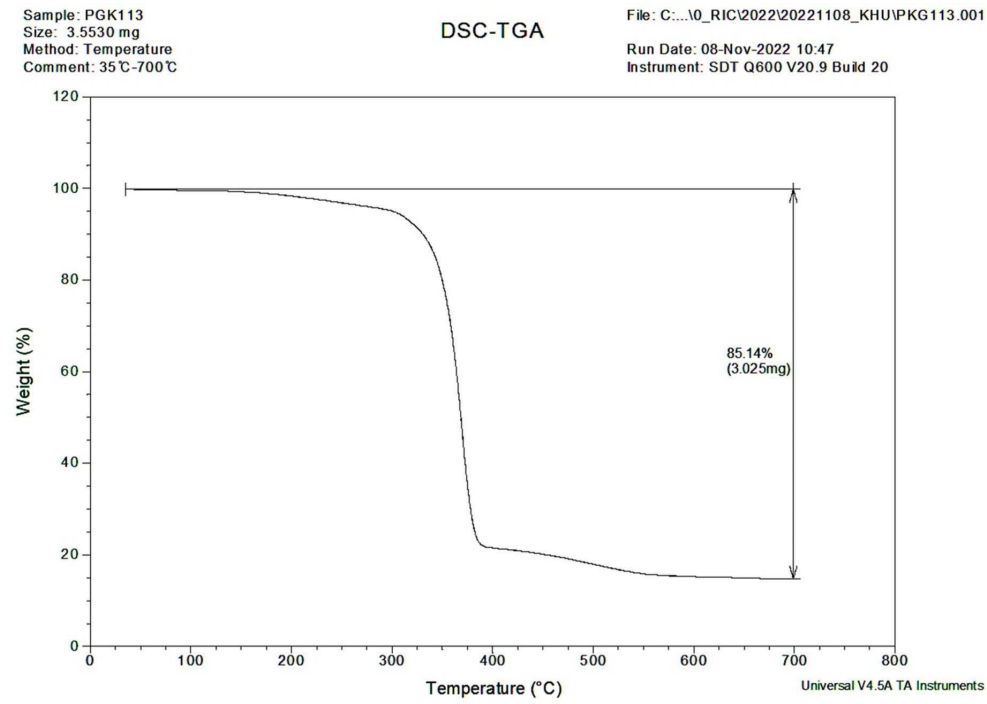
도면1



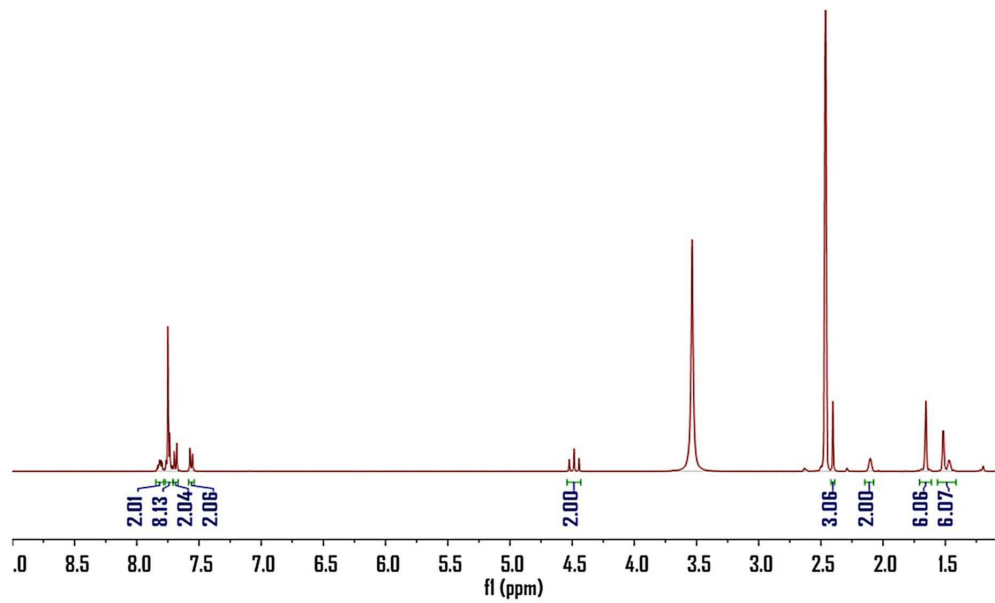
도면2



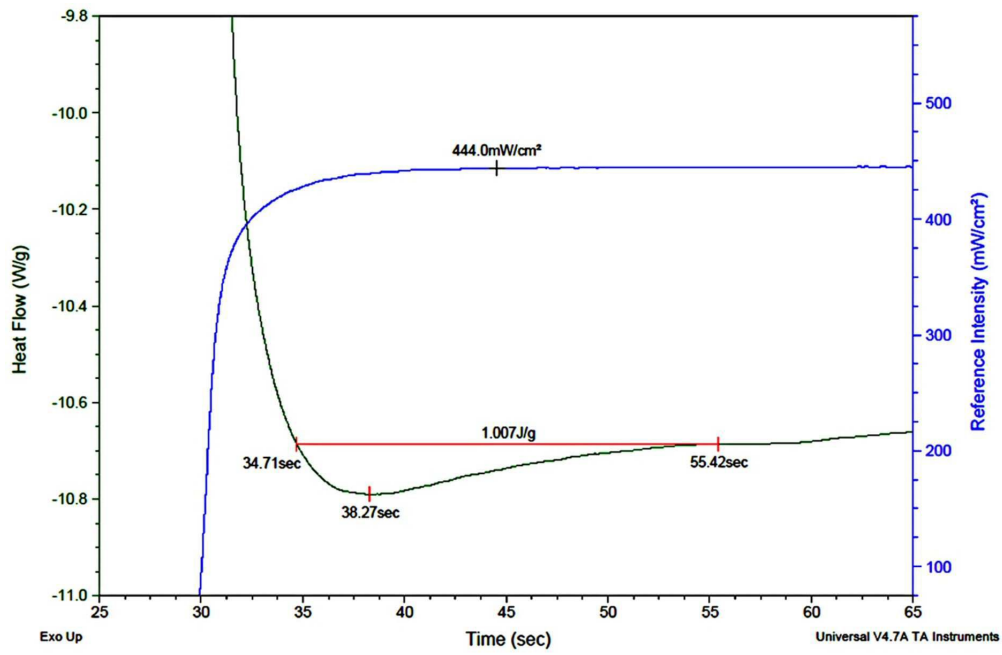
도면3



도면4



도면5



도면6

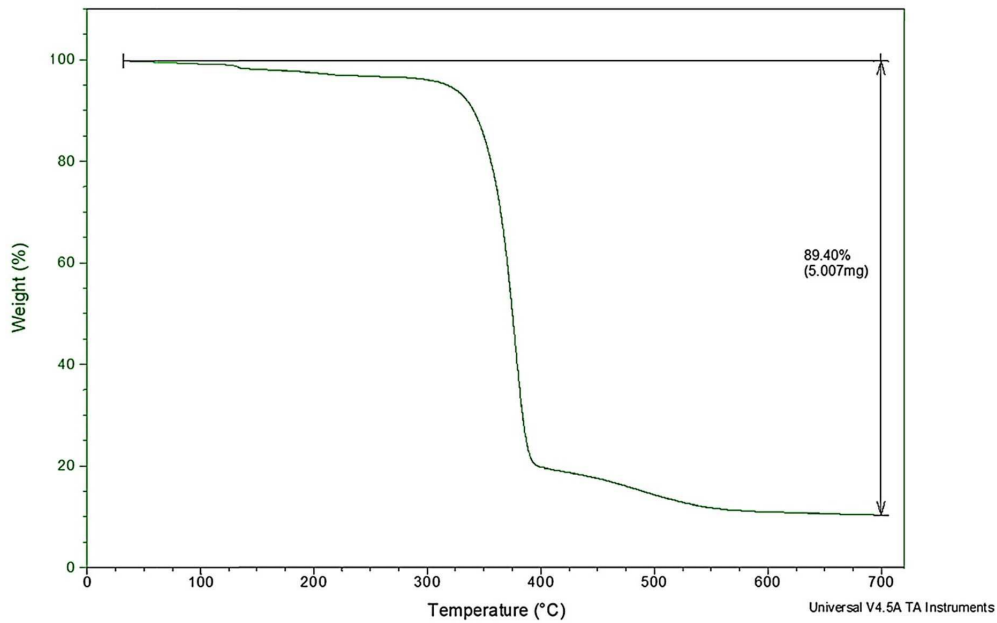
Sample: PGK112
Size: 5.6000 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

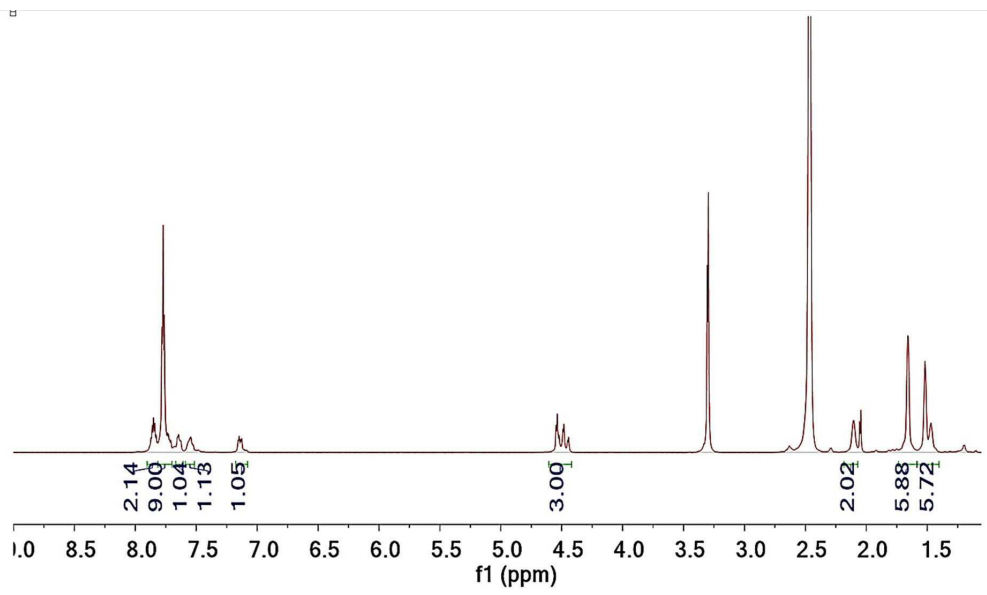
File: C:\...0_RIC\2023\20230726_K\PGK112.001

Run Date: 26-Jul-2023 13:04

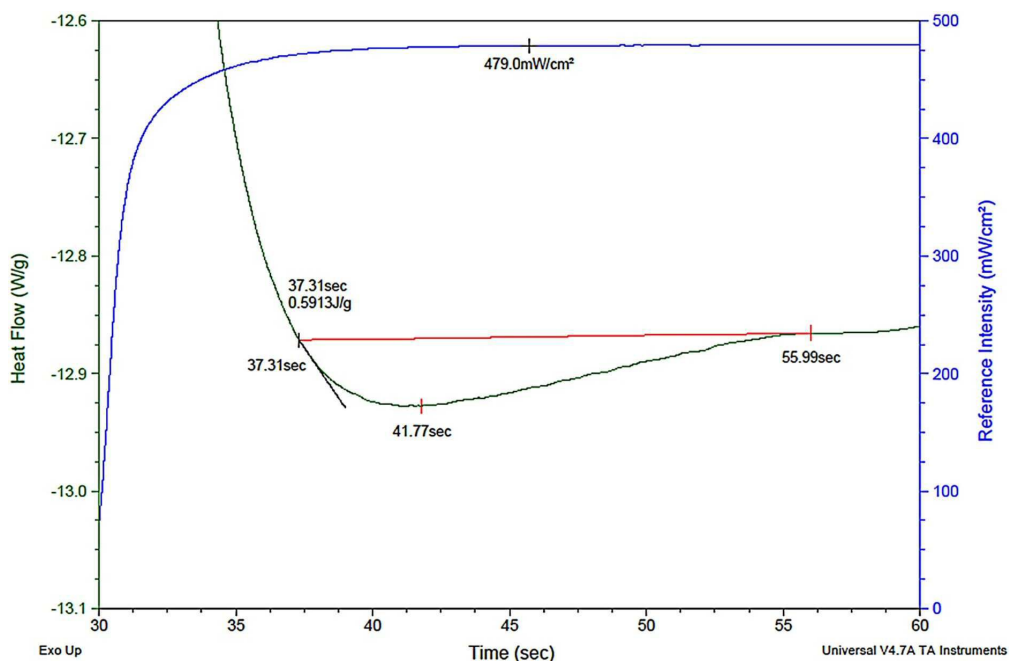
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



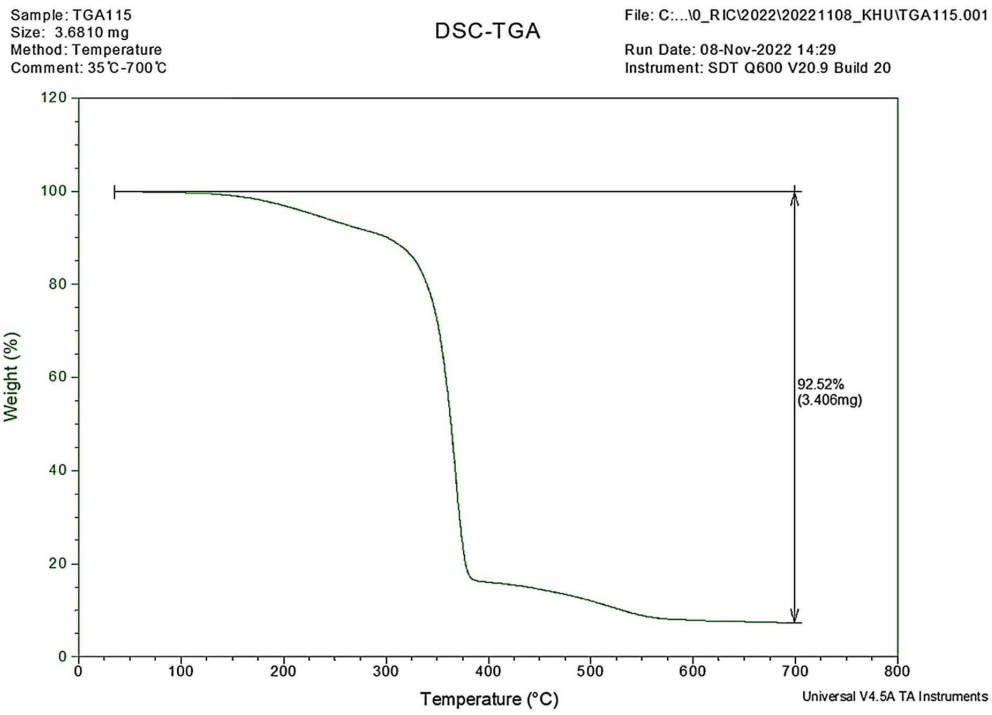
도면7



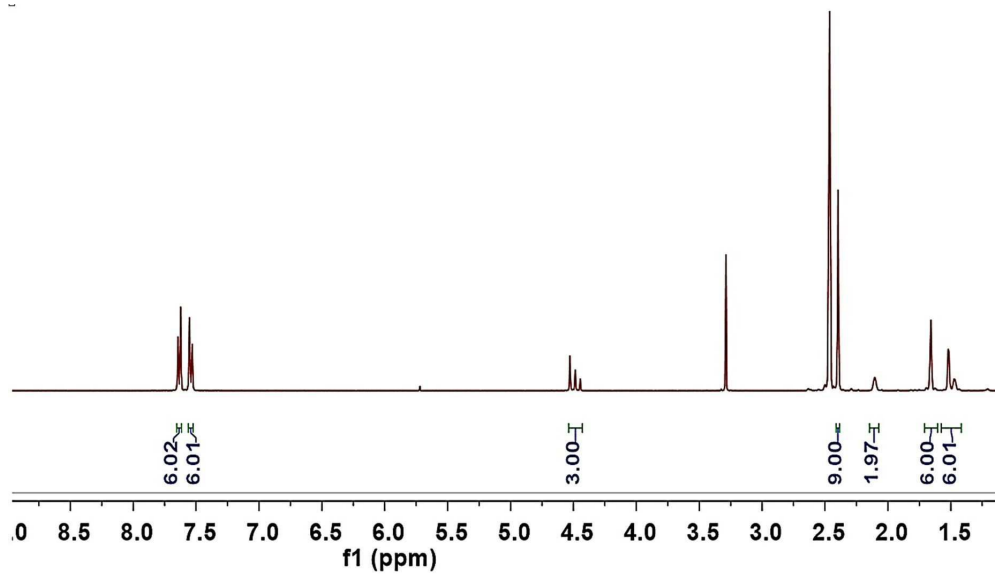
도면8



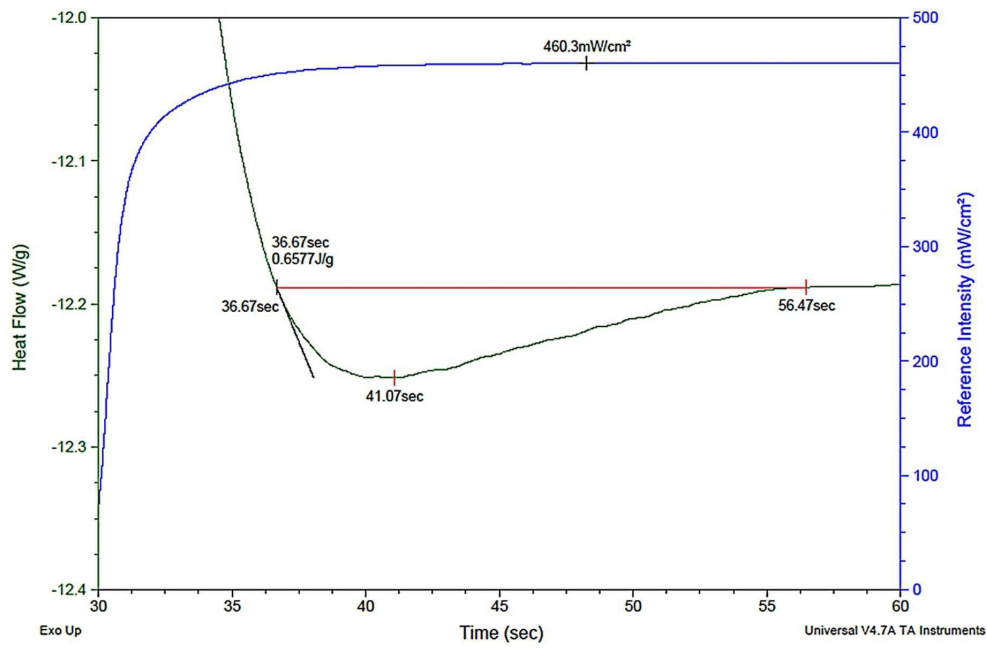
도면9



도면10



도면11



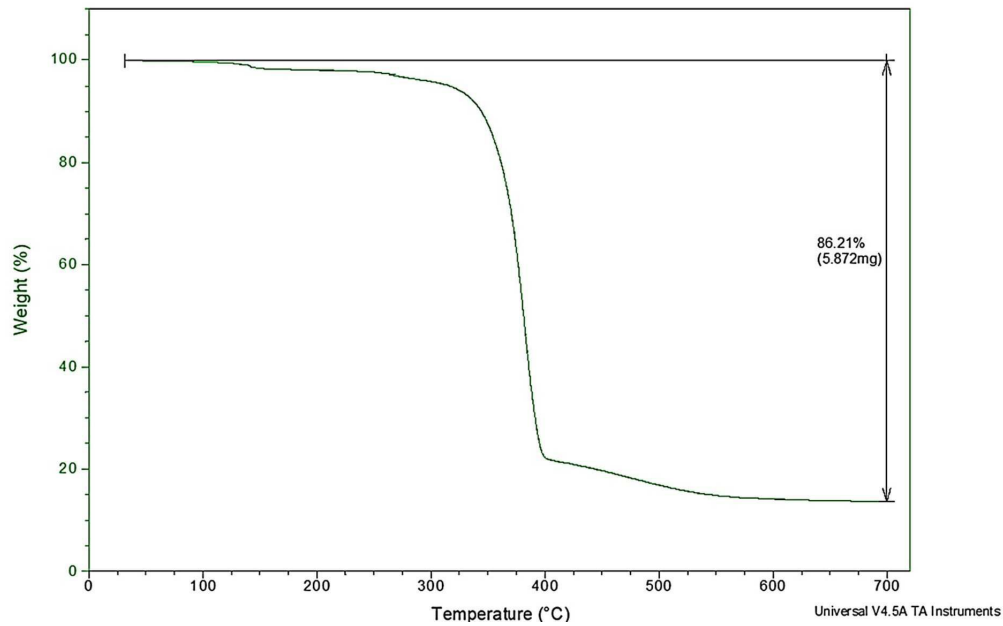
도면12

Sample: PGK132
Size: 6.8120 mg
Method: Ramp

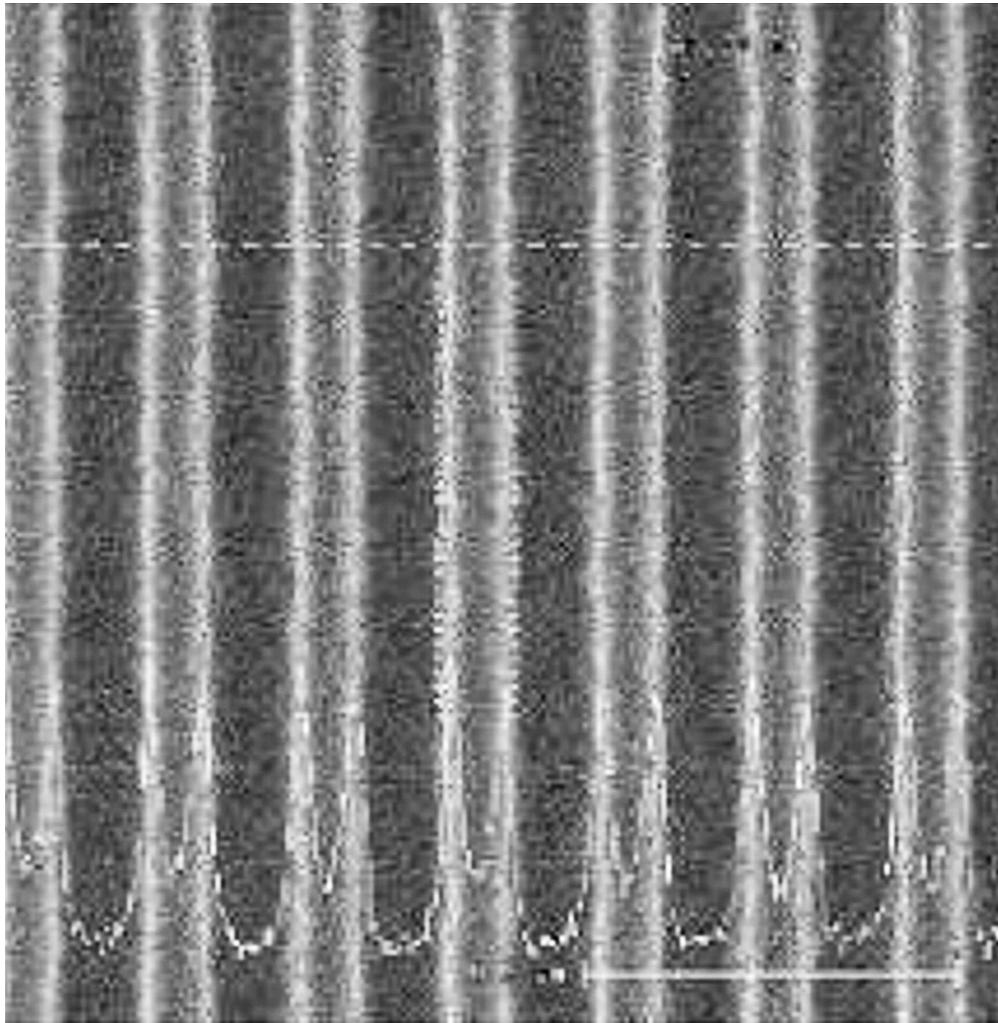
DSC-TGA

File: C:\...10_RIC\2023\20230726_K\PGK132.001

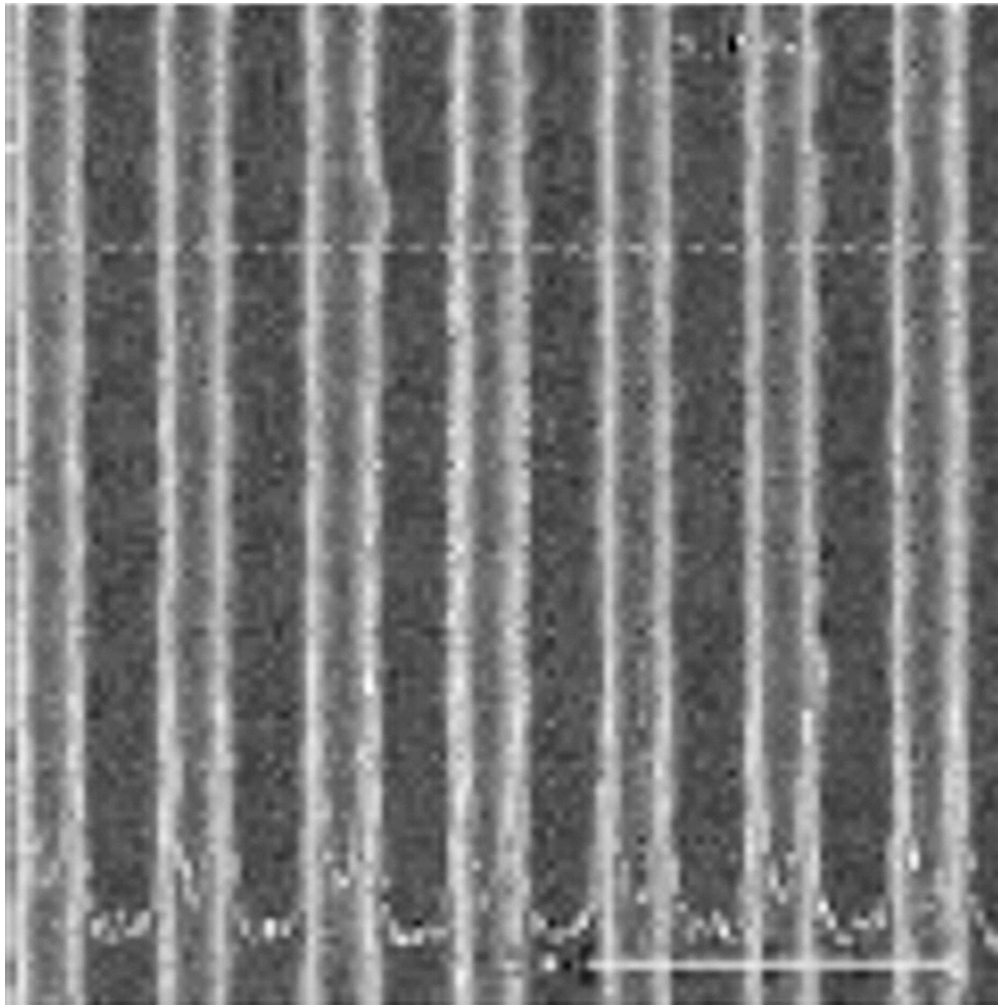
Run Date: 26-Jul-2023 09:40
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



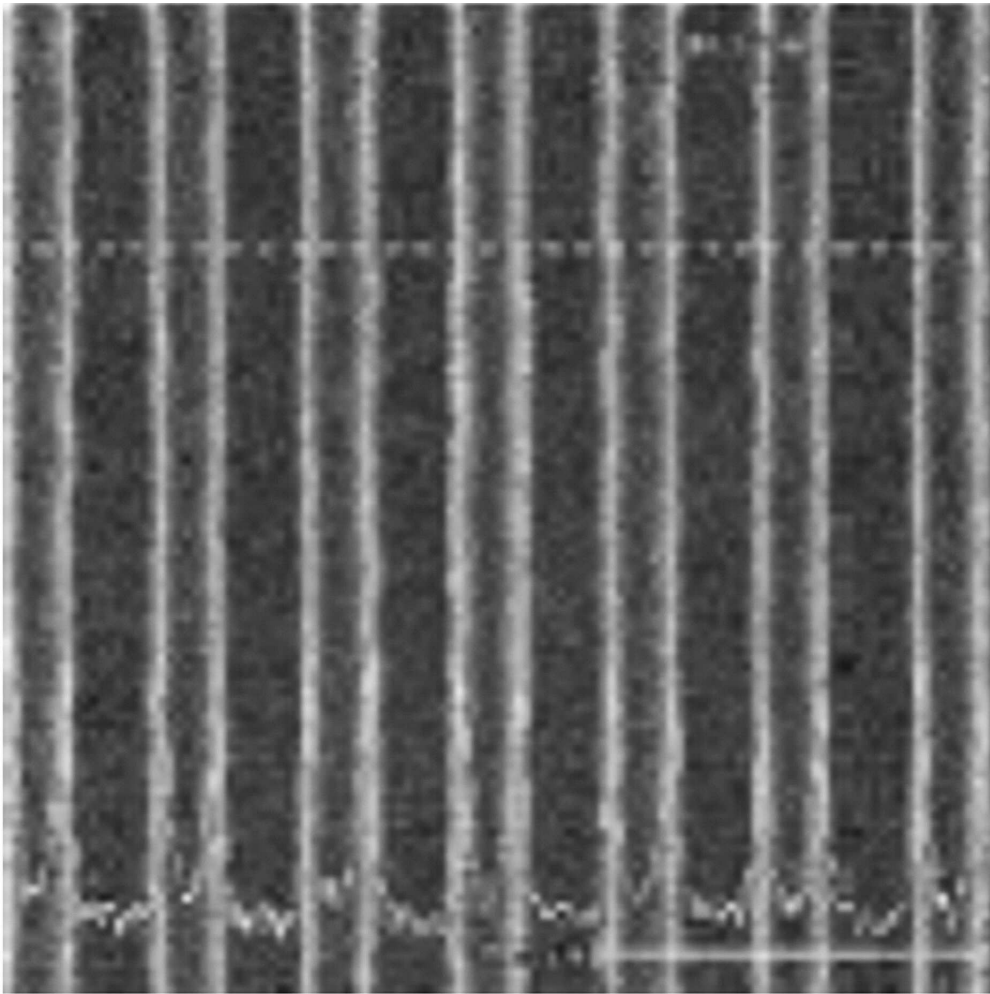
도면13



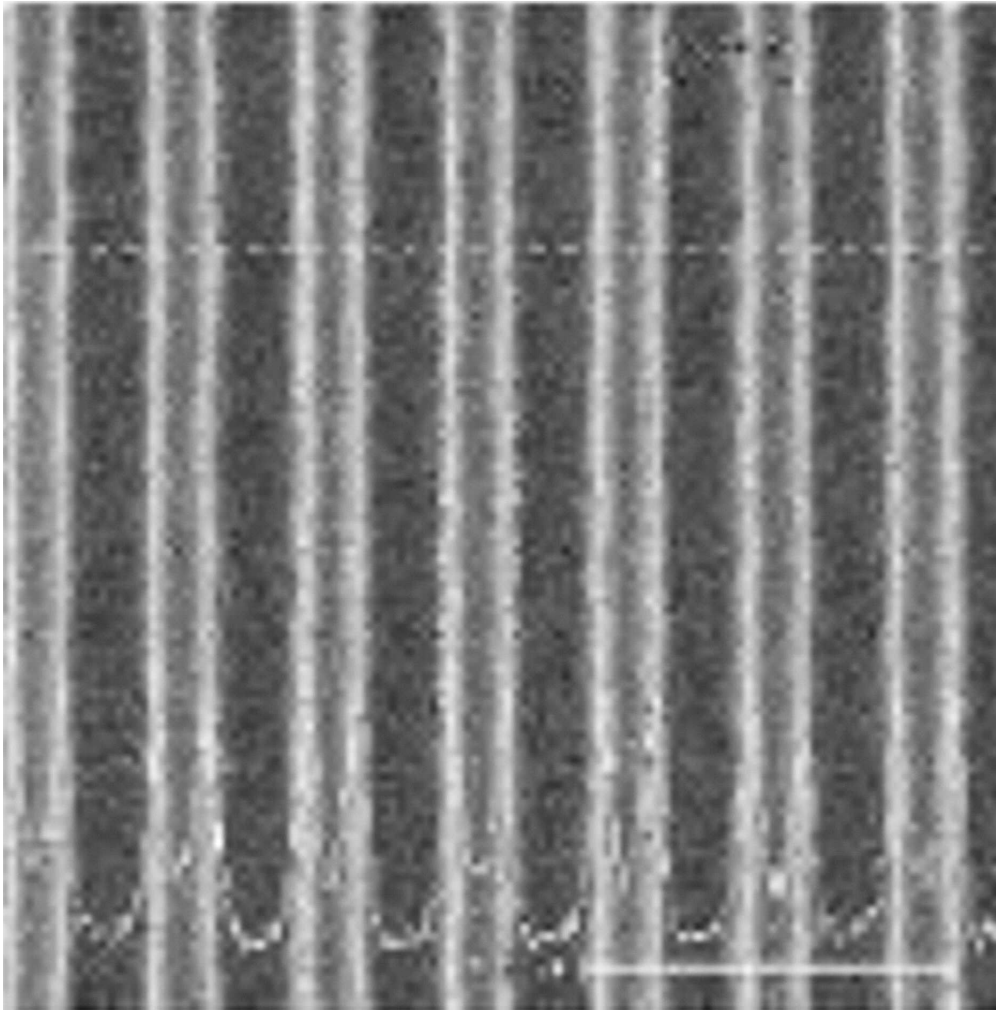
도면14



도면15



도면16



도면17

