(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월07일
(11) 등록번호 10-1347284
(24) 등록일자 2013년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0098405
(22) 출원일자 2007년09월28일
심사청구일자 2011년10월26일
(65) 공개번호 10-2009-0032847
(43) 공개일자 2009년04월01일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020030052957 A*
KR1020070091987 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

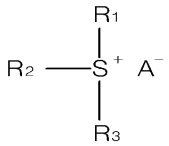
(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
강율
경기도 용인시 기흥구 동백4로 22, 3102-402 (중동, 성산마을서해그랑블아파트)
김학원
서울특별시 강남구 언주로30길 26, 오피스텔 G동 504호 (도곡동, 타워팰리스)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

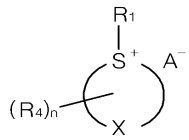
전체 청구항 수 : 총 3 항 심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 **광산발생제 및 이를 포함하는 화학증폭형 레지스트 조성물**

(57) 요 약

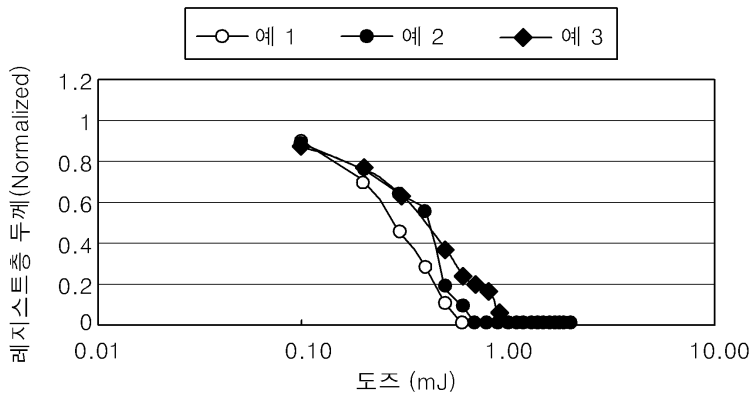
발색기를 포함하지 않는 저분자량의 광산발생제 및 이를 포함하는 화학증폭형 레지스트 조성물에 관하여 개시한다. 광산발생제는 다음 식 중 어느 하나로 표시된다.





R_1, R_2 및 R_3는 C_1 ~ C_{10}의 알킬기이고, X는 S^+와 함께 환을 형성하는 C_3 ~ C_{20}의 지환식 탄화수소기이고, X중 적어도 1 개의 CH_2가 S, O, N, 케톤기, 또는 R_5-S^+ A^- 로 치환 가능하다. R_2 및 R_3 는 -R_2-R_3- 로 결합 가능하다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김연주

경기도 용인시 기흥구 서그내로 23, 효원 305호 (서천동)

최성운

경기 수원시 영통구 영통동 신나무실 신원아파트 645-1702

김현우

경기도 성남시 분당구 내정로 152, 132동 502호 (수내동, 파크타운)

나혜섭

경기도 수원시 영통구 덕영대로1555번길 20, 벽적골9단지 롯데아파트 944동 1006호 (영통동)

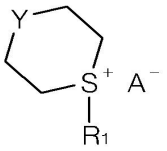
김경택

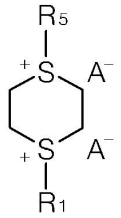
인천광역시 남동구 인주대로850번길 23-1 (만수동)

특허청구의 범위

청구항 1

다음 식들 중 어느 하나의 식으로 표시되는 광산발생제.





상기 식들에서,

R_1 및 R_5는 각각 C_1 ~ C_{10}의 알킬기이고,

Y는 S, O 및 케톤기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

A^-는 트리플루로오메탄 술포네이트임.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

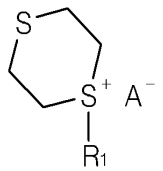
청구항 6

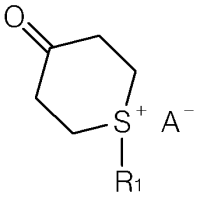
삭제

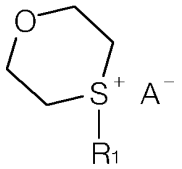
청구항 7

제1항에 있어서,

다음 식들 중 어느 하나의 식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 광산발생제.







청구항 8

삭제

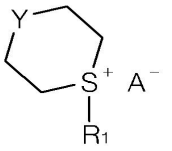
청구항 9

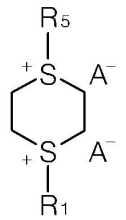
삭제

청구항 10

폴리히드록시스티렌 (polyhydroxystyrene)으로부터 유도되는 제1 반복 단위를 포함하는 폴리머와,

다음 식들 중 어느 하나의 식으로 표시되는 광산발생제를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.





상기 식들에서,

R_1 및 R_5는 각각 C_1 ~ C_{10}의 알킬기이고,

Y는 S, O 및 케톤기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

A^-는 트리플루로오메탄 술포네이트임.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광산발생제 및 이를 포함하는 화학증폭형 레지스트 조성물에 관한 것으로, 특히 EUV (extreme ultra violet) 광원을 이용하는 포토리소그래피 공정에 적합한 레지스트 재료로 사용될 수 있는 광산발생제 및 이를 포함하는 화학증폭형 레지스트 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 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 (248 nm) 및 ArF 엑시머 레이저 (193 nm)에 의한 리소그래피 공정을 대체하기 위한 차세대 기술로서 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0003] EUV 리소그래피 공정은 KrF 엑시며 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.

[0004] 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 감도를 얻기 어렵다. 또한, 종래의 광산발생제는 노광에 의한 분해시 노광 챔버 내에서 많은 양의 탈가스 (out-gassing)을 유발하는 발색기 (chromophore group)를 가지고 있어서 전 공정이 진공 상태를 유지하여야 하는 EUV 리소그래피 공정에서 공정 안정도가 저하되는 원인으로 작용한다. 또한, 종래의 발색기를 포함하는 광산발생제는 빛에 대한 안정성 측면에서 불안정하여 관리가 어려우며, 제조 과정이 복잡하고 제조 단가가 비교적 높아 생산성 측면에서 불리하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

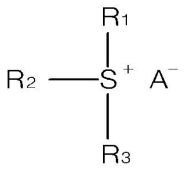
[0005] 본 발명의 목적은 상기한 문제들을 해결하기 위한 것으로, 제조가 용이하고 제조 단가가 비교적 낮으며, 빛에 대한 안정성이 우수하여 보관 및 취급이 용이한 광산발생제를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 노광시 산 발생 효율이 높아 레지스트 재료의 노광 감도를 향상시킬 수 있으며, 탈가스량이 적어 EUV 리소그래피 공정에 적합하게 적용될 수 있는 광산발생제를 포함하는 EUV용 화학증폭형 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

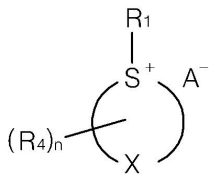
[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 광산발생제는 화학식 1 및 화학식 2 중 어느 하나의 식으로 표시된다.

[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010] [화학식 2]



[0011]

[0012] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

[0013] R_1, R_2 및 R_3는 각각 C_1 ~ C_{10}의 알킬기이고,

[0014] X는 화학식 2의 S^+와 함께 환을 형성하는 C_3 ~ C_{20}의 지환식 탄화수소기 (alicyclic hydrocarbon group)이고, 상기 지환식 탄화수소기중 적어도 1 개의 CH_2가 S, O, N, 케톤기 (ketone group), 및 R_5-S^+ A^- (R_5는 C_1 ~ C_{10}의 알킬기)중에서 선택되는 어느 하나로 치환 가능하고,

[0015] R_4는 C_1 ~ C_{20}의 알킬기, C_1 ~ C_{20}의 시클로알킬기, C_1 ~ C_{20}의 지환식 탄화수소기, C_1 ~ C_{20}의 방향족 탄화수소기, 수산기, 시아노기, 니트로기, 또는 할로겐족 원소이고,

[0016] n은 0 또는 1이고,

[0017] 화학식 1에서, n = 0인 경우의 화학식 2로 표시될 수 있도록 화학식 1의 R_2 및 R_3 는 화학식 1의 S^+와 함께 환을 형성하여 $-R_2-R_3-$ 의 형태로 결합 가능하고,

[0018] A^-는 카운터이온 (counter ion)이다.

[0019] 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 화학증폭형 레지스트 조성물은 폴리히드록시스티렌 (polyhydroxystyrene)으로부터 유도되는 제1 반복 단위를 포함하는 폴리머와, 화학식 1 및 화학식 2 중 어느 하나의 식으로 표시되는 광산발생제를 포함한다.

효 과

[0020] 본 발명에 따른 광산 발생제는 빛에 감응하는 발색기 대신 저분자량의 치환기를 가지고 있으므로 탈가스로 인한 악영향이 거의 없으며, 제조가 용이하고 빛에 대한 안정성이 우수하여 보관 및 취급이 용이하다.

[0021] 또한, 본 발명에 따른 화학증폭형 레지스트 조성물은 발색기 대신 저분자량의 치환기를 가지는 광산발생제를 포함하고 있으므로 적은 도즈량 하에서도 우수한 산 발생 효율을 제공하며, 따라서 향상된 노광 감도 및 향상된 콘트라스트를 제공할 수 있다.

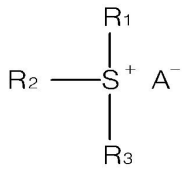
[0022] 본 발명에 따른 광산발생제를 포함하는 화학증폭형 레지스트 조성물은 제조 단가가 낮고 제조 방법이 간단하여 EUV 리소그래피 공정에서 낮은 단가에 의한 상용화가 가능하다. 따라서, 고도로 고집적화된 반도체 소자의 제조를 위한 EUV 리소그래피 공정에 적용하는 데 있어서 생산성 및 공정 안정성 측면에서 유리하여, 차세대 고집적 반도체 소자 제조시 유리하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

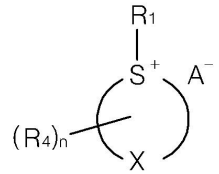
[0023] 다음에, 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0024] 본 발명에 따른 광산발생제는 화학식 1 및 화학식 2 중 어느 하나의 식으로 표시된다.

화학식 1

[0025] 

화학식 2

[0026] 

[0027] 화학식 1 및 화학식 2에서, R_1, R_2 및 R_3는 각각 C_1 ~ C_{10}의 알킬기이다. 또는, R_1, R_2 및 R_3는 각각 C_3 ~ C_6의 시클로알킬기일 수 있다. 또는, R_1, R_2 및 R_3는 각각 페닐 (phenyl) 또는 티오펜 (thiophene) 등과 같이 이중결합을 가지는 C_5 ~ C_6의 고리화합물일 수 있다. 상기 시클로알킬기 및 고리화합물은 각각 케톤 (ketone) 또는 에스테르 (ester)와 같은 카르보닐기 (carbonyl group), 히드록시기, 시아노기, 니트로기, 및 할로겐족 원소 (F, Cl, Br, I) 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0028] 화학식 2에서, X는 화학식 2의 S^+와 함께 환을 형성하는 C_3 ~ C_{20}, 바람직하게는, C_4 ~ C_5의 지환식 탄화수소기 (alicyclic hydrocarbon group)이다. 상기 지환식 탄화수소기중 적어도 1 개의 CH_2가 S, O, N, 케톤기, 및 R_5-

$S^+ A^-$ (R_5는 C_1 ~ C_{10}의 알킬기)중에서 선택되는 어느 하나로 치환 가능하다.

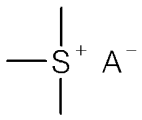
[0029] 화학식 2에서, R_4는 C_1 ~ C_{20}의 알킬기, C_1 ~ C_{20}의 시클로알킬기, C_1 ~ C_{20}의 지환식 탄화수소기, C_1 ~ C_{20}의 방향족 탄화수소기, 수산기, 시아노기, 니트로기, 또는 할로겐족 원소이다. n은 0 또는 1이다.

[0030] 화학식 1에서, n = 0인 경우의 화학식 2로 표시될 수 있도록 화학식 1의 R_2 및 R_3 는 화학식 1의 S^+와 함께 환을 형성하여 $-R_2-R_3-$ 의 형태로 결합 가능하다.

[0031] 화학식 1 및 화학식 2에서, A^-는 카운터이온 (counter ion)이다.

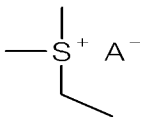
[0032] 예를 들면, 본 발명에 따른 광산발생제는 R_1, R_2 및 R_3는 각각 C_1 ~ C_3의 알킬기인 화학식 1 의 구조를 가질 수 있다. 이 때, A^-는 F 또는 N으로 치환된 C_1 ~ C_{30}의 유기 술포늄 이온으로 이루어질 수 있다. 구체적인 예를 들면, 본 발명에 따른 광산발생제는 화학식 3 및 화학식 4 중 어느 하나의 식으로 표시될 수 있다.

화학식 3



[0033]

화학식 4

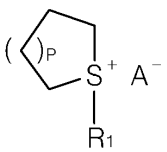


[0034]

[0035] 화학식 3 및 화학식 4에서, A^-는 트리플루로오메탄 술포네이트 (trifluoromethane sulfonate)로 이루어질 수 있다.

[0036] 다른 예를 들면, 본 발명에 따른 광산발생제는 화학식 5로 표시될 수 있다.

화학식 5

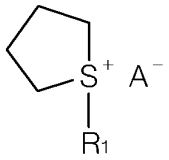


[0037]

[0038] 화학식 5에서,

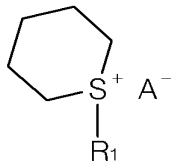
[0039] p는 1 또는 2이고, A^-는 F 또는 N으로 치환된 C_1 ~ C_{30}의 유기 술포늄 이온으로 이루어질 수 있다. 화학식 5에 해당하는 본 발명에 따른 광산발생제의 구체적인 예들로서, 화학식 6, 화학식 7 및 화학식 8의 구조가 포함될 수 있다.

화학식 6



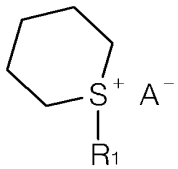
[0040]

화학식 7



[0041]

화학식 8

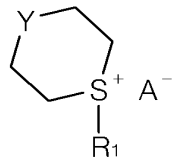


[0042]

[0043] 화학식 6, 화학식 7 및 화학식 8에서, A^-는 트리플루로오메탄 술포네이트로 이루어질 수 있다.

[0044] 또 다른 예를 들면, 본 발명에 따른 광산발생제는 화학식 9로 표시될 수 있다.

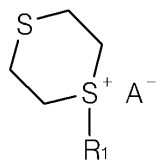
화학식 9



[0045]

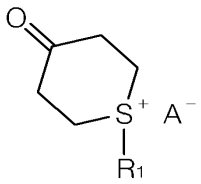
[0046] 화학식 9에서, Y는 S, O, N 및 케톤기 중에서 선택되는 어느 하나이고, A^-는 F 또는 N으로 치환된 C_1 ~ C_{30}의 유기 술포늄 이온으로 이루어질 수 있다. 화학식 9에 해당하는 본 발명에 따른 광산발생제의 구체적인 예들로서, 화학식 10, 화학식 11 및 화학식 12의 구조가 포함될 수 있다.

화학식 10



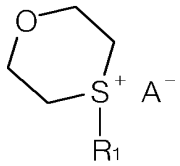
[0047]

화학식 11



[0048]

화학식 12

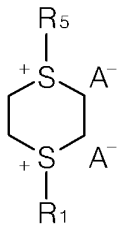


[0049]

[0050] 화학식 10, 화학식 11 및 화학식 12에서, A^-는 트리플루로오메탄 술포네이트로 이루어질 수 있다.

[0051] 또 다른 예를 들면, 본 발명에 따른 광산발생제는 화학식 13으로 표시될 수 있다.

화학식 13



[0052]

[0053] 화학식 13에서, A^-는 F 또는 N으로 치환된 C_1 ~ C_{30}의 유기 술포늄 이온으로 이루어질 수 있다. 특히, A^-는 트리플루로오메탄 술포네이트로 이루어질 수 있다.

[0054] 본 발명에 따른 광산발생제에서, 양이온 부분에 발색기를 포함하지 않는 비교적 저분자량의 R_1, R_2 및 R_3를 포함하고 있다. 따라서, 제조가 용이하며, 빛 (자외선)에 대한 안정성이 우수하다. 또한, 본 발명에 따른 광산발생제는 발색기를 포함하고 있는 종래의 광산발생제에 비해 산 발생 효율이 높아서 EUV 리소그래피 공정을 위한 레지스트 재료로 사용될 때 레지스트 재료에 포함되는 폴리머의 총량을 기준으로 약 3 ~ 6 중량% 정도의 소량 만 첨가하여도 높은 노광 감도를 나타낼 수 있으며, 높은 콘트라스트를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 광산발생제는 노광시 탈가스에 의한 악영향을 거의 미치지 않는 저분자량의 물질들로 분해되므로 EUV 리소그래피 공정을 안정적으로 행할 수 있다.

[0055] 본 발명에 따른 화학증폭형 레지스트 조성물은 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 변화되는 반복 단위를 포함하는 폴리머와, 화학식 1 및 화학식 2 중 어느 하나의 식으로 표시되는 광산발생제를 포함한다.

[0056] 본 발명에 따른 화학증폭형 레지스트 조성물에서, 상기 폴리머는 산의 작용에 의해 페놀산 (phenolic acid), 또는 그에 상응하는 브뢴스테드 산 (BrØnsted acid)을 발생시키는 반복 단위를 포함한다. 예를 들면, 상기 폴리머는 폴리히드록시스티렌 (polyhydroxystyrene)으로부터 유도되는 제1 반복 단위를 포함할 수 있다. 또한, 상기 폴리머의 제1 반복 단위는 보호기로서 에틸비닐 에테르기 또는 시클로헥실 메틸비닐 에테르기를 가질 수 있다.

[0057] 본 발명의 화학증폭형 레지스트 조성물에서, 노광에 의해 상기 광산발생제로부터 발생된 산은 상기 폴리머의 보호기에 작용하여 상기 폴리머가 탈보호(deprotection)되고, 그에 따라 상기 탈보호된 폴리머는 알칼리 가용성으로 변화될 수 있다.

[0058] 상기 폴리머는 상기 아크릴레이트로부터 유도되는 제2 반복 단위가 상기 제1 반복 단위와 공중합되어 있는 구조를 가질 수도 있다.

[0059] 또는, 본 발명에 따른 화학증폭형 레지스트 조성물에서, 상기 폴리머는 폴리히드록시스티렌으로부터 유도되는 제1 반복 단위를 포함하는 제1 폴리머와, 아크릴레이트로부터 유도되는 제2 반복 단위를 가지는 제2 폴리머와의 블렌드(blend)로 이루어질 수도 있다.

[0060] 본 발명에 따른 화학증폭형 레지스트 조성물에서, 상기 광산발생제는 상기 폴리머의 총 중량을 기준으로 약 0.1 ~ 5.0 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[0061] 필요에 따라, 본 발명에 따른 화학증폭형 레지스트 조성물은 유기 염기를 더 포함할 수 있다. 상기 유기 염기는 질소를 함유하는 유기 화합물로 이루어질 수 있다. 특히, 상기 유기 염기는 지방족 아민으로 이루어질 수 있다.

[0062] 본 발명에 따른 화학증폭형 레지스트 조성물에서, 상기 유기 염기는 상기 폴리머의 총 중량을 기준으로 약 0.01 ~ 5.0 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

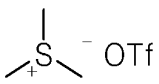
[0063] 다음에, 본 발명에 따른 광산발생제 및 화학증폭형 레지스트 조성물의 제조예들에 대하여 구체적인 예를 들어 설명한다. 다음의 예들은 본 발명에 따른 광산발생제 및 화학증폭형 레지스트 조성물의 합성 과정의 이해를 돕기 위하여 예시된 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 다음의 예들에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 예 1

[0065] 광산발생제의 합성 (I)

[0066] 트리메틸술포늄 트리플레이트 (trimethylsulfonium triflate)의 합성

[0067] 디메틸 설파이드 (dimethyl sulfide) 16 mmol을 0 ℃ 하에서 디클로로메탄 (dichloromethane) 10 ml에 녹인 후, 여기에 약 17 mmol의 메틸트리플루오로메탄 설포네이트 (methyl trifluoromethane sulfonate)를 천천히 적하하여, 흰색 고체 생성물을 얻었다. 이 고체 생성물을 여과한 후 50 ℃의 오븐에서 1 시간 동안 건조하여 다음 식의 원하는 생성물을 얻었다.



[0068]

[0069] 상기 식에서, $^{-}$OTf는 트리플루오로메탄 술포네이트 (trifluoromethane- sulfonate: triflate) 음이온이다.

[0070] m. p.: 206-207 ℃

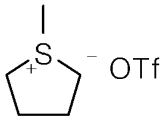
[0071] ^{1}H NMR(300 MHz, D_2O, δ, ppm): 2.73 (s, 9H)

[0072] 예 2

[0073] 광산발생제의 합성 (II)

[0074] 메틸-테트라히드로티오펜 트리플레이트 (methyl-tetrahydrothiophene triflate)의 합성

[0075] 테트라하이드로티오펜 (tetrahydrothiophene) 11 mmol을 0 ℃ 하에서 디클로로메탄 10 ml에 녹인 후, 여기에 약 12 mmol의 메틸트리플루오로메탄 설포네이트를 천천히 적하하였다. 그 결과, 약 5 분 후에 염 (salt) 형태의 흰색 고체 생성물이 얻어졌다. 이 고체 생성물을 여과한 후 50 ℃의 오븐에서 1 시간 동안 건조하여 다음 식의 원하는 생성물을 얻었다.



[0076]

[0077] m. p.: 258 ℃

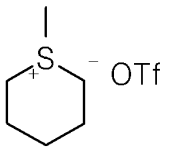
[0078] ^{1}H NMR(300 MHz, D_2O, δ, ppm): 2.11-2.23 (t,t, 4H), 2.61(s, 3H), 3.18(t, 2H), 3.41(t, 2H)

[0079] 예 3

[0080] 광산발생제의 합성 (III)

[0081] 메틸-펜타히드로티오피란 트리플레이트 (methyl-pentahydrothiopyran triflate)의 합성

[0082] 펜타히드로티오피란 (pentahydrothiopyran) 5 mmol을 0 ℃ 하에서 디클로로메탄 5 ml에 녹인 후, 여기에 약 6 mmol의 메틸트리플루오로메탄 설포네이트를 천천히 적하하였다. 그 결과, 약 2 분 후에 염 형태의 흰색 고체 생성물이 얻어졌다. 이 고체 생성물을 여과한 후 50 ℃의 오븐에서 1 시간 동안 건조하여 다음 식의 원하는 생성물을 얻었다.



[0083]

[0084] m. p.: 198-199 ℃

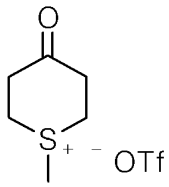
[0085] ^{1}H NMR(300 MHz, D_2O, δ, ppm): 1.53(t, 2H), 1.75(t, 2H), 1.96(t, 2H), 2.7(s, 3H), 2.96(t, 2H), 3.29(t, 2H)

[0086] 예 4

[0087] 광산발생제의 합성 (IV)

[0088] 메틸-테트라히드로티오피란-4-온 트리플레이트 (methyl-tetrahydrothiopyran-4-one triflate)의 합성

[0089] 테트라히드로티오피란-4-온 (tetrahydrothiopyran-4-one) 2 mmol을 0 ℃ 하에서 디클로로메탄 5 ml에 녹인 후, 여기에 약 2 mmol의 메틸트리플루오로메탄 설포네이트를 천천히 적하하였다. 약 30 분 후에 용매를 제거한 후, 에틸아세테이트 및 헥산의 혼합물 (1:2, 중량비)로 재결정시켜 흰색 고체 생성물을 얻었다. 이 고체 생성물을 여과한 후 50 ℃의 오븐에서 1 시간 동안 건조하여 다음 식의 원하는 생성물을 얻었다.



[0090]

[0091] m. p.: 72-74 ℃

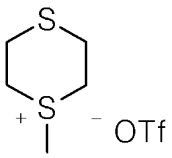
[0092] ^{1}H NMR(300 MHz, D_2O, δ, ppm): 2.01-2.12(m, 4H), 2.73(s, 3H), 3.22(t, 2H), 3.44(t, 2H)

[0093] 예 5

[0094] 광산발생제의 합성 (V)

[0095] 메틸-디티안 트리플레이트 (methyl-dithiane triflate)의 합성

[0096] 1,4-디티안 (1,4-dithiane) 2 mmol을 0 ℃ 하에서 테트라히드로퓨란 (tetrahydro furan) 8 ml에 녹인 후, 여기에 약 2 mmol의 메틸트리플루오로메탄 설포네이트를 천천히 적하하였다. 약 20 분 후에 염 형태의 흰색 고체 생성물이 얻어졌다. 이 고체 생성물을 여과한 후 50 ℃의 오븐에서 1 시간 동안 건조하여 다음 식의 원하는 생성물을 얻었다.



[0097]

[0098] m. p.: 117-119 ℃

[0099] ^{1}H NMR(300 MHz, D_2O, δ, ppm): 2.8(s, 3H), 2.91-2.99(q, 2H), 3.05-3.12(q, 2H), 3.3(t, 2H), 3.63(t, 2H)

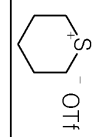
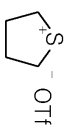
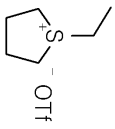
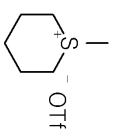
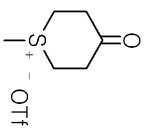
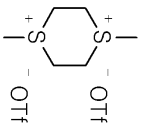
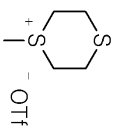
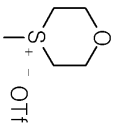
[0100] 예 6 ~ 예 10

[0101] 광산발생제 (VI) ~ (X)

[0102] 예 1 내지 예 5에서 각각 얻어진 광산발생제들과 유사하거나 이들로부터 변형된 구조를 가지는 본 발명에 따른 광산발생제들을 예 1 내지 예 5의 방법과 유사한 방법으로 합성할 수 있다.

[0103] 예 1 내지 예 5에서 얻어진 광산발생제들과, 이들과 유사하거나 변형된 구조를 가지는 예 6 내지 예 10에 따른 광산발생제들 각각에 대하여 이들의 구조와, 이들의 분자량 및 녹는점을 표 1에 나타내었다.

표 1

예	광산 발생제	분자량	녹는점(°C)	예	광산 발생제	분자량	녹는점(°C)
1		266.24	206-207	6		240.26	25-30 실온
2		252.27	258	7		266.30	액체
3		266.30	198-199	8		280.33	42-43
4		284.34	117-119	9		448.44	젤(Gel)
5		280.28	72-74	10		268.27	58-60

[0104]

[0105] 예 11

[0106] 화학증폭형 레지스트 조성물들의 제조

[0107] EVE (ethyl vinyl ether) 보호기를 가지는 PHS (polyhydroxy styrene) 반복 단위로 이루어지는 폴리머 10g, 예 1 내지 예 5에서 합성한 각각의 광산발생제 1.09E-03 mol, 및 트리에탄올 아민 (triethanol amine) 3.28E-04 mol을 각각 PGMEA (propylene glycol monomethyl ether acetate) 157 g 및 EL (ethyl lactate) 67.6 g의 혼합 용매에 넣고 24 시간 동안 교반한 후, 0.02 ㎛ 필터를 이용하여 여과하여 예 1 내지 예 5의 광산발생제를 각각 포함하는 5 종류의 레지스트 조성물을 제조하였다.

[0108] 예 12

[0109] EUV 노광 및 콘트라스트 평가

[0110] 예 11에서 제조된 각각의 레지스트 조성물을 6 인치 웨이퍼에 코팅한 후 130 ℃에서 60 초 동안 프리베이크(pre-bake)하여 약 100 nm 두께를 가지는 레지스트층을 형성하였다.

[0111] 그 후, 상기 레지스트층의 소정 영역들에 대하여 EUV 리소그래피 장비 (TEUVL-2, 동진세미켐)를 이용하여 13.5 nm 파장의 광원으로 0 ~ 2 mJ의 에너지 범위 내에서 0.1 mJ 씩 증가되는 서로 다른 도즈량으로 노광하였다.

[0112] 상기 레지스트층의 노광 후, 110 ℃에서 60 초 동안 PEB (post exposure bake)를 실시한 후, 23 ℃의 냉각 플레이트 (cooling plate)에서 냉각하였다. 그 후, 2.38% TMAH (tetra nethyl ammonium hydroxide) 현상액을 이용하여 60 초 동안 현상하고, DI (deionized water)를 이용하여 린스 (rinse)하였다.

[0113] 상기 레지스트층에서 다양한 도즈로 노광된 각 부분의 두께를 측정하였다.

[0114] 도 1 및 도 2는 각각 노광시의 도즈량에 따른 레지스트층의 두께 변화를 나타낸 콘트라스트 커브 (normalized contrast curve)이다.

[0115] 도 1에는 예 1, 예 2 및 예 3에서 각각 합성된 광산발생제를 포함하는 레지스트층에서 측정된 결과들이 나타나 있다.

[0116] 도 2에는 예 1 및 예 5에서 각각 합성된 광산발생제를 포함하는 레지스트층에서 측정된 결과들이 나타나 있다. 또한, 도 2에는 대조예로서 발색기를 가지는 트리페닐술포늄 트리플레이트 (triphenylsulfonium triflate) 광산발생제를 포함하는 레지스트층에 대하여 본 발명에 따른 경우와 동일한 조건하에서 평가한 결과가 함께 나타나 있다.

[0117] 도 1 및 도 2의 결과에서, 본 발명에 따른 광산발생제들을 포함하는 레지스트층들은 각각 그 두께가 0이 되는 도즈량이 1 mJ 이하이다. 또한, 레지스트층의 두께 변화를 나타내는 커브(curve)의 기울기가 대조예의 경우에 비해 크다. 이로부터, 본 발명에 따른 광산발생제들은 대조예의 경우에 비해 산 발생 효율이 우수하며, 향상된 콘트라스트 특성 및 빠른 노광 속도를 제공한다는 것을 알 수 있다.

[0118] 따라서, 본 발명에 따른 광산발생제를 포함하는 레지스트층을 사용하는 EUV 리소그래피 공정에서는 높은 산 발생 효율 및 향상된 콘트라스트 특성에 의해 현상 후 얻어지는 레지스트 패턴에서 양호한 측벽 프로파일을 제공할 수 있다.

[0119] 예 13

[0120] 탈가스량 평가

[0121] 도 3은 본 발명에 따른 광산발생제를 포함하는 레지스트층에서 노광 후의 탈가스에 의한 분압 변화를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

[0122] 도 3에는 예 2에서 합성한 광산발생제를 사용하여 예 11에 따라 제조한 레지스트 조성물로 형성한 레지스트층에 대하여 2.37E-1 cm^2의 노광 영역에 EUV 리소그래피 장비 (TEUVL-2, 동진세미켐)를 이용하여 13.5 nm 파장의 광원으로 노광한 후, EUV 노광 챔버 내에서 분압이 증가된 성분들의 분자량에 대한 분압 변화량이 나타나 있다.

[0123] 도 3의 결과로부터 산출한 결과, 노광 후 증가된 탈가스량은 2.20E+12 분자수/cm^2 이었다. EUV 리소그래피 공정시 진공하에서 EUV 조사로 인한 레지스트층으로부터의 탈가스를 측정하는 표준 규격(gauge)인 SAMTECH의 허용치 기준이 6.5E+13 분자수/cm^2 임을 고려할 때, 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 EUV 리소그래피 공정에 적용하기에 적합하다는 것을 알 수 있다. 또한, 탈가스된 성분들은 그 분자량이 60 미만의 저분자량 성분들이며, 그 탈가스량도 매우 적다. 따라서, 진공하에서 행해지는 EUV 리소그래피 공정에 약영향을 거의 미치지 않는다.

[0124] 예 14

[0125] 열에 대한 안정성 평가

[0126] 본 발명에 따른 광산발생제의 열에 대한 안정성을 평가하기 위하여, 본 발명에 따른 광산발생제들에 대하여 열분석기 (Pyris 6 TGA (Thermogravimetric Analyzer), Perkin Elmer)를 사용하여 40 ~ 500 ℃의 범위 내에서 10 ℃/min의 속도로 승온하면서 분자량 손실을 측정하였다.

[0127] 도 4는 예 1 및 예 2에서 합성된 광산발생제에 대하여 상기와 같은 방법으로 평가한 열분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0128] 도 4에서, 예 1 및 예2에서 합성된 광산발생제들은 각각 열분해 온도 (decomposition temperature)가 약 350 ~ 360 ℃이었다. 도 4의 결과로부터, 예 1 및 예2에서 합성된 광산발생제들은 리소그래피 공정에 사용하는 데 있어서 허용 가능한 열분해 온도를 가지는 것을 알 수 있다.

[0129] 예 15

[0130] 레지스트 패턴 형성

[0131] 예 11에서 제조된 각각의 레지스트 조성물을 4 인치 웨이퍼에 코팅한 후 130 ℃에서 60 초 동안 프리베이크하여 약 100 nm 두께를 가지는 레지스트층을 형성하였다.

[0132] 그 후, 상기 레지스트층에 대하여 LBNL (Lawrence Berkeley National Laboratory) MET(Micro Exposure Tool)를 이용하여 13.5 nm 파장의 광원으로 노광하였다. 노광된 레지스트층을 110 ℃에서 60 초 동안 PEB한 후, 23 ℃의 냉각 플레이트에서 냉각하였다. 그 후, 2.38% TMAH 현상액을 이용하여 60 초 동안 현상하고, DI를 이용하여 린스하였다.

[0133] 도 5a, 도 5b 및 도 5c는 각각 예 15의 공정에 따라 하프피치 (half pitch)가 각각 100 nm, 80 nm 및 60 nm인 라인 앤드 스페이스 패턴 (line and space pattern)을 형성한 결과를 보여주는 SEM 사진들이다.

[0134] 도 5a, 도 5b 및 도 5c의 결과로부터, 본 발명에 따른 광산발생제 및 레지스트 조성물이 EUV 리소그래피 공정시 정상적으로 작용하여 원하는 미세 피치의 패턴을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

[0135] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0136] 도 1은 본 발명의 일부 예들에 따른 광산발생제를 포함하는 레지스트층에 대하여 노광시의 도즈량에 따른 레지스트층의 두께 변화를 나타낸 콘트라스트 커브 (normalized contrast curve)이다.

[0137] 도 2는 본 발명의 다른 예들에 따른 광산발생제를 포함하는 레지스트층에 대하여 노광시의 도즈량에 따른 레지스트층의 두께 변화를 나타낸 콘트라스트 커브이다.

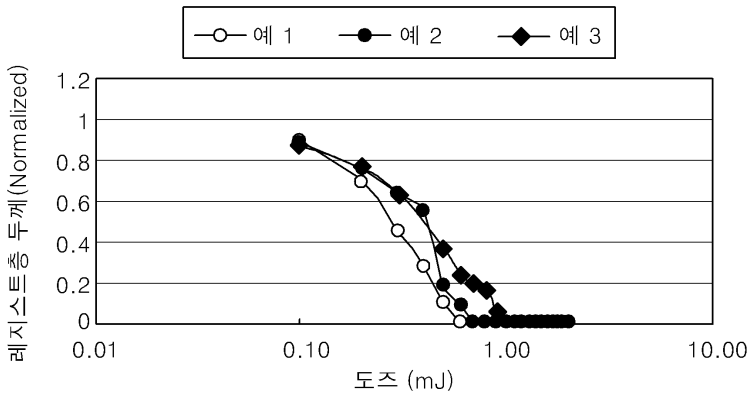
[0138] 도 3은 본 발명에 따른 광산발생제를 포함하는 레지스트층에서 노광 후의 탈가스에 의한 분압 변화를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

[0139] 도 4는 본 발명의 일부 예들에 따른 광산발생제에 대한 열분석 결과를 나타낸 그래프이다.

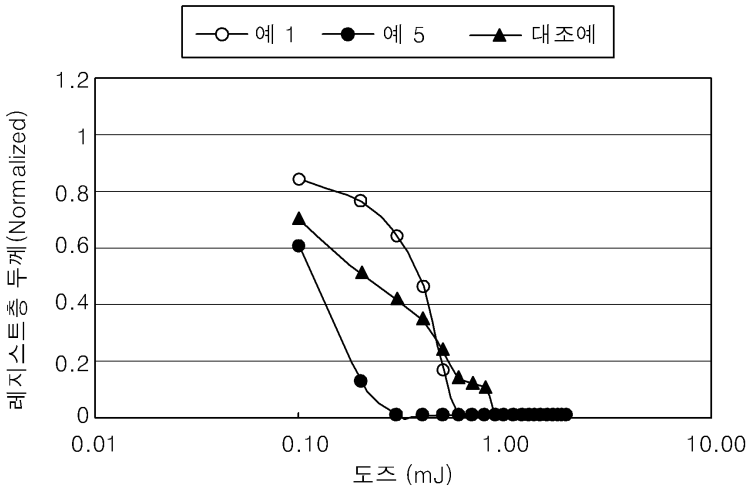
[0140] 도 5a, 도 5b 및 도 5c는 각각 본 발명에 따른 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트 패턴을 형성한 결과를 보여주는 SEM 사진이다.

도면

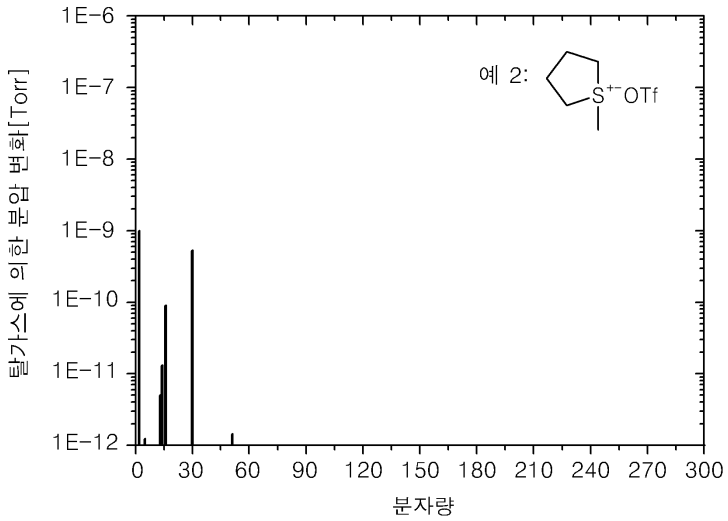
도면1



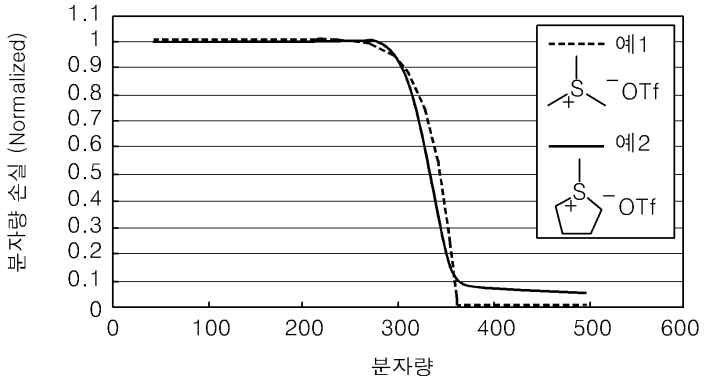
도면2


예 1
예 5
대조예
레지스트층 두께(Normalized)
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0.01
0.10
1.00
10.00
도즈 (mJ)

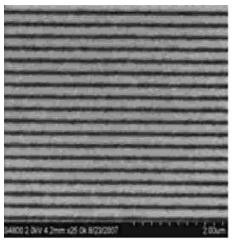
도면3


탈가스에 의한 분압 변화[Torr]
1E-6
1E-7
1E-8
1E-9
1E-10
1E-11
1E-12
0
30
60
90
120
150
180
210
240
270
300
분자량
예 2:
S+
OTf

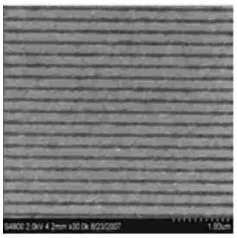
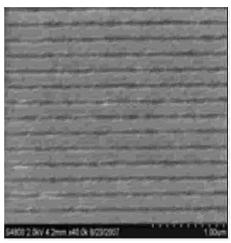
도면4


분자량 손실 (Normalized)
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
100
200
300
400
500
600
분자량
예1
OTf
예2
OTf

도면5a



도면5b



도면5c