



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0160704  
(43) 공개일자 2023년11월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/11 (2006.01) C08F 212/08 (2006.01)  
C08F 220/40 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)  
G03F 7/20 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
G03F 7/11 (2013.01)  
C08F 212/08 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2023-0026138  
(22) 출원일자 2023년02월27일  
심사청구일자 2023년02월27일  
(30) 우선권주장  
1020220060028 2022년05월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
인하대학교 산학협력단  
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)  
(72) 발명자  
이진균  
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30 (송도동, 송도금호어울림아파트) 106동 102호  
구예진  
인천광역시 연수구 먼우금로83번길 12 (동춘동, 건영아파트) 116동 104호  
김가영  
경기도 화성시 동탄대로6길 20 (산척동, 더레이크 시티부영4단지) 3007동 1903호  
(74) 대리인  
특허법인 고려

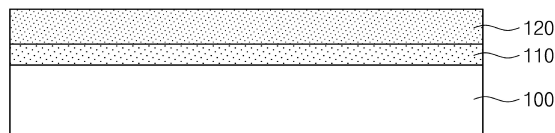
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 포토리소그래피용 언더레이어 화합물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법

(57) 요약

포토리소그래피용 언더레이어 화합물의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 포토리소그래피 패턴의 붕괴를 억제할 수 있으며 내식각성이 증가된 언더레이어 화합물이 제공된다. 상기 언더레이어 화합물은 화학식1로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체, 또는 짝음이온을 갖는 알킬화 주석산화물 나노클러스터를 포함한다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

*C08F 220/40* (2013.01)

*G03F 7/0042* (2013.01)

*G03F 7/0045* (2013.01)

*G03F 7/0382* (2013.01)

*G03F 7/2004* (2013.01)

---

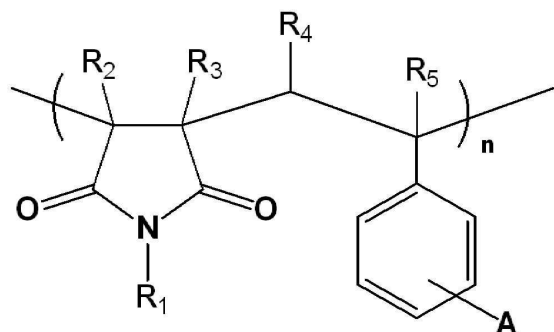
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

화학식1로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체, 또는 짝음이온을 갖는 알킬화 주석산화물 나노클러스터를 포함하되,

[화학식1]



상기 화학식1에서, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 18의 알킬기이고, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소, 중수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, A는 아이오딘 또는 알킬기를 갖는 주석이고, n은 2 내지 10,000의 정수이고,

상기 알킬화 주석산화물 나노클러스터는 주석산화물을 포함하는 코어 구조, 및 상기 코어 구조의 주석 원소에 결합된 탄소수 1 내지 18의 알킬기를 포함하고,

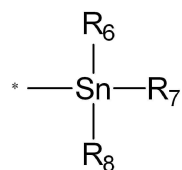
상기 짝음이온은 알킬 벤젠 설포네이트 음이온인 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식1에서, 상기 A는 화학식2로 표시되는 작용기인 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

[화학식2]



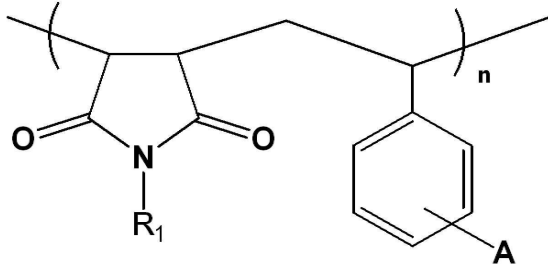
화학식2에서, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 18의 알킬기이고, \*는 화학식1의 탄소에 결합되는 부분이다.

#### 청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 교대 공중합체는 화학식3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

[화학식3]



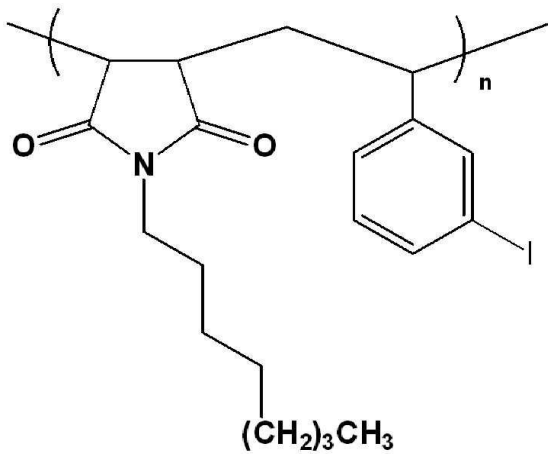
상기 화학식3에서,  $R_1$ 은 탄소수 1 내지 18의 알킬기이고, A는 아이오딘 또는 상기 화학식2로 표시되는 작용기이고, n은 2 내지 10,000의 정수이다.

#### 청구항 4

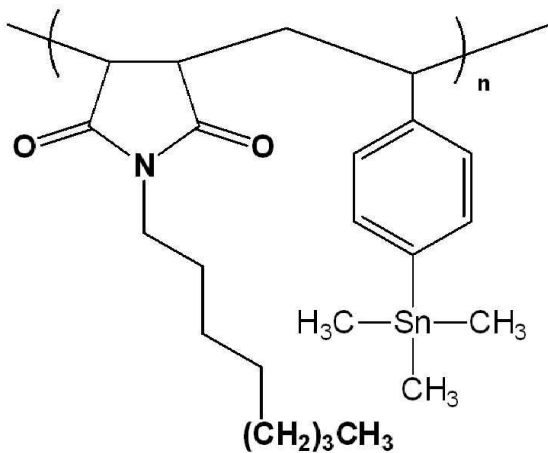
청구항 3에 있어서,

상기 교대 공중합체는 화학식3-2 또는 화학식3-3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

[화학식3-2]



[화학식3-3]



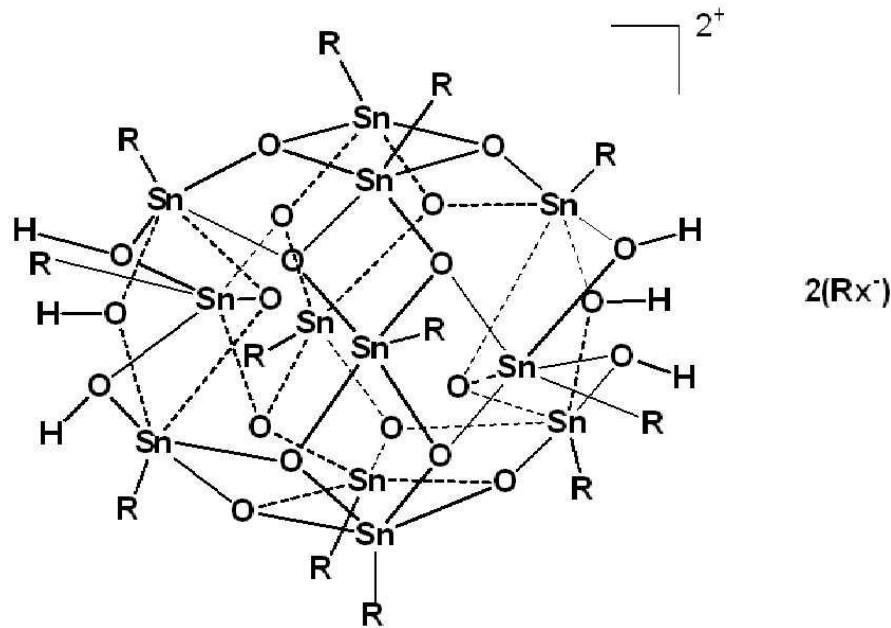
화학식3-2 및 화학식3-3에서, n은 2 내지 10,000의 정수이다.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 짝음이온을 갖는 알킬화 주석산화물 나노클러스터는 화학식5의 구조를 포함하는 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

[화학식5]



상기 화학식5에서, R은 탄소

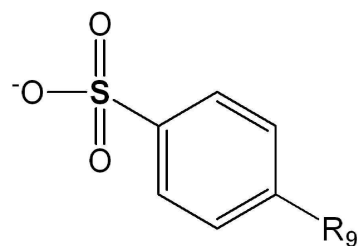
수 1 내지 18의 알킬기이고,  $Rx^-$ 는 상기 짝음이온으로 알킬 벤젠 설포네이트 음이온이다.

#### 청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기  $Rx^-$ 는 화학식6의 구조를 갖는 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

[화학식6]



화학식6에서,  $R_9$ 는 탄소수 1 내지 18의 알킬기이다.

#### 청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기  $R_9$ 는  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ 의 구조의 갖는 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

#### 청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 R은 부틸기인 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

#### 청구항 9

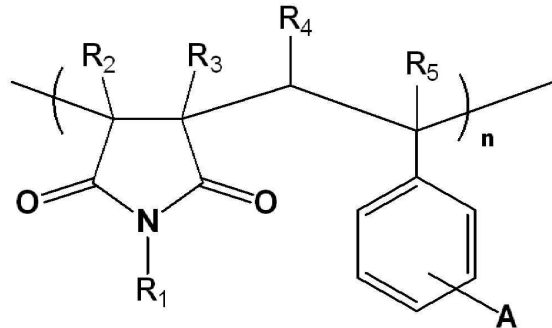
하부막;

상기 하부막 상의 언더레이어; 및

상기 언더레이어 상의 포토레지스트막을 포함하되,

상기 언더레이어는 화학식1로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체, 또는 짝음이온을 갖는 알킬화 주석 산화물 나노클러스터를 포함하고,

[화학식1]



상기 화학식1에서, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 18의 알킬기이고, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소, 중수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, A는 아이오딘 또는 알킬기를 갖는 주석이고, n은 2 내지 10,000의 정수이고,

상기 알킬화 주석산화물 나노클러스터는 주석산화물을 포함하는 코어 구조, 및 상기 코어 구조의 주석 원소에 결합된 탄소수 1 내지 18의 알킬기를 포함하고,

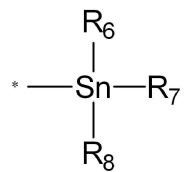
상기 짝음이온은 알킬 벤젠 설포네이트 음이온인 다충 구조.

#### 청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 화학식1에서, 상기 A는 화학식2로 표시되는 작용기인 다충 구조.

[화학식2]



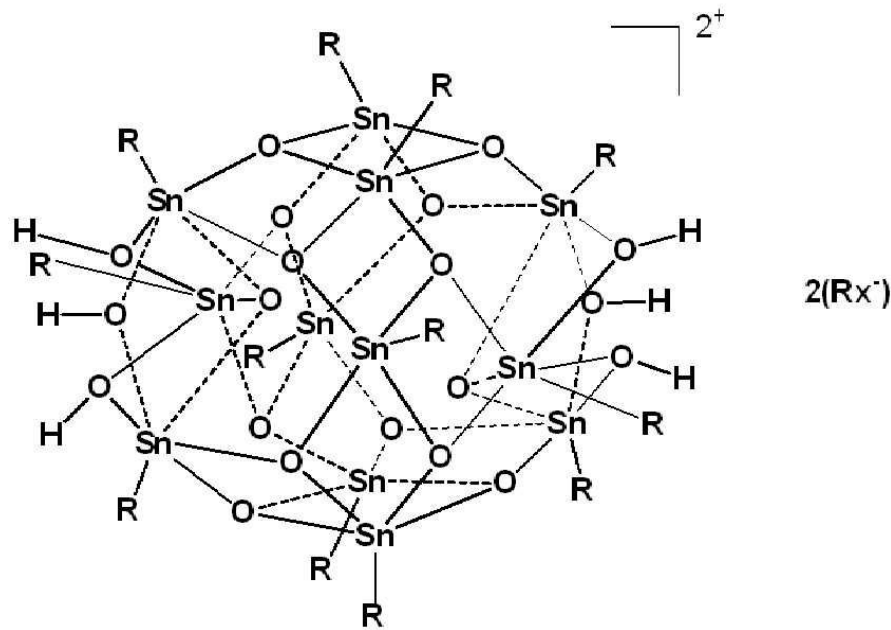
화학식2에서, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 18의 알킬기이고, \*는 화학식1의 탄소에 결합되는 부분이다.

#### 청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 짝음이온을 갖는 알킬화 주석산화물 나노클러스터는 화학식5의 구조를 포함하는 다충 구조.

[화학식5]



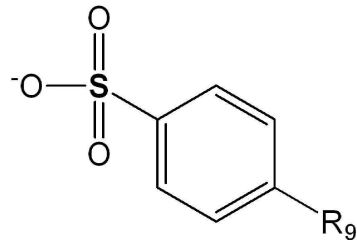
상기 화학식5에서, R은 탄소수 1 내지 18의 알킬기이고,  $R_x^-$ 는 상기 짝음이온으로 알킬 벤젠 설포네이트 음이온이다.

**청구항 12**

청구항 11에 있어서,

상기  $R_x^-$ 는 화학식6의 구조를 갖는 다층 구조.

[화학식6]



화학식6에서,  $R_9$ 는 탄소수 1 내지 18의 알킬기이다.

**청구항 13**

청구항 11에 있어서,

상기 언더레이어는 상기 화학식1 또는 상기 화학식5로 표시되는 물질들이 서로 가교된 구조를 포함하는 다층 구조.

**청구항 14**

청구항 13에 있어서,

상기 포토레지스트막은 불소화 알킬기를 포함하는 레지스트 화합물을 포함하고,

상기 언더레이어는 상기 화학식1 또는 상기 화학식5로 표시되는 상기 물질들이 상기 레지스트 화합물과 가교 결합된 구조를 포함하는 다층 구조.

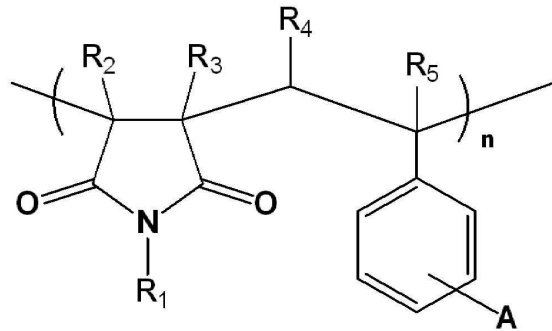
### 청구항 15

하부막 상에 언더레이어를 형성하는 것; 및

상기 언더레이어 상에 포토레지스트막을 형성하는 것을 포함하되,

상기 언더레이어를 형성하는 것은, 화학식1로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체, 또는 짝음이온을 갖는 알킬화 주석산화물 나노클러스터를 포함하는 언더레이어 화합물을 상기 하부막 상에 도포하는 것을 포함하고,

[화학식1]



상기 화학식1에서, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 18의 알킬기이고, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소, 중수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, A는 아이오딘 또는 알킬기를 갖는 주석이고, n은 2 내지 10,000의 정수이고,

상기 알킬화 주석산화물 나노클러스터는 주석산화물을 포함하는 코어 구조, 및 상기 코어 구조의 주석 원소에 결합된 탄소수 1 내지 18의 알킬기를 포함하고,

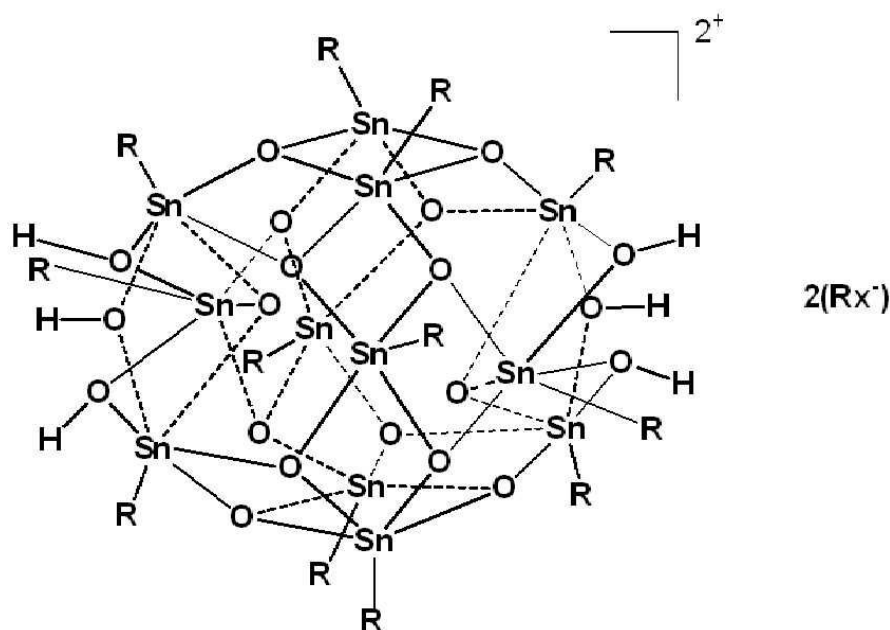
상기 짝음이온은 알킬 벤젠 설포네이트 음이온인 반도체 소자의 제조방법.

### 청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 짝음이온을 갖는 알킬화 주석산화물 나노클러스터는 화학식5의 구조를 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

[화학식5]



상기 화학식5에서, R은 탄소수 1 내지 18의 알킬기이고, Rx<sup>-</sup>는 상기 짝음이온으로 알킬 벤젠 설포네이트 음이온

이다.

#### 청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 포토레지스트막은 불소계 용제를 이용하여 불소화 알킬기를 포함하는 레지스트 화합물을 상기 언더레이어 상에 도포하는 것을 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

#### 청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 포토레지스트막 상에 노광 공정을 수행하는 것을 더 포함하되,

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

#### 청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 노광 공정 후, 상기 언더레이어는 상기 화학식1 또는 상기 화학식5로 표시되는 물질들이 서로 가교된 구조를 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

#### 청구항 20

청구항 18에 있어서,

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

현상 공정을 수행하여 상기 포토레지스트막의 상기 제2 부분을 선택적으로 제거하는 것을 더 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 연구는 삼성미래기술육성사업의 지원을 받아 수행되었음(과제번호: SRFC-TA1703-51).

[0002] 본 발명은 반도체 소자의 제조에 이용되는 포토리소그래피용 언더레이어 화합물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법에 대한 것이다.

#### 배경 기술

[0003] 포토리소그래피는 노광 공정 및 현상 공정을 포함할 수 있다. 노광 공정을 수행하는 것은 특정 파장의 빛을 레지스트막에 조사하여 레지스트막의 화학적 구조 변화를 유발하는 것을 포함할 수 있다. 현상 공정을 수행하는 것은 레지스트막의 노광된 부분과 비노광된 부분의 용해도 차이를 이용하여, 노광된 부분 또는 비노광된 부분을 선택적으로 제거하는 것을 포함할 수 있다.

[0004] 최근 반도체 소자가 고집적화 및 소형화됨에 따라, 반도체 소자 내 패턴들의 선평이 미세화되고 있다. 미세 패턴들의 형성을 위해, 포토리소그래피에 의해 형성되는 레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시키면서 레지스트 패턴의 붕괴를 억제하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

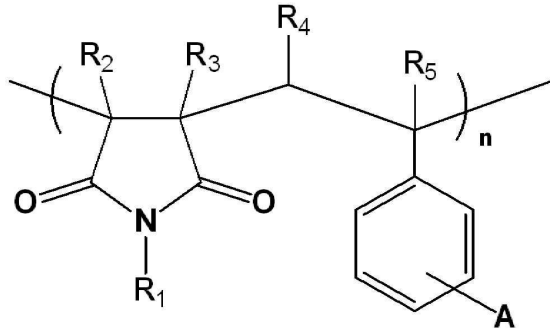
[0005] 본 발명이 이루고자 하는 일 기술적 과제는 포토레지스트막의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 포토레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있으며 내식각성이 증가된 언더레이어 화합물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제들에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따른 포토리소그래피용 언더레이어 화합물은 화학식1로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체, 또는 짝음이온을 갖는 알킬화 주석산화물 나노클러스터를 포함할 수 있다.

[0008] [화학식1]



[0009] 상기 화학식1에서, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 18의 알킬기이고, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소, 중수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, A는 아이오딘 또는 알킬기를 갖는 주석이고, n은 2 내지 10,000의 정수이다.

[0011] 상기 알킬화 주석산화물 나노클러스터는 주석산화물을 포함하는 코어 구조, 및 상기 코어 구조의 주석 원소에 결합된 탄소수 1 내지 18의 알킬기를 포함하고, 상기 짝음이온은 알킬 벤젠 설퍼네이트 음이온이다.

[0012] 본 발명에 따른 다층 구조는 하부막, 상기 하부막 상의 언더레이어 및 상기 언더레이어 상의 포토레지스트막을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어는 상기 화학식1로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체, 또는 상기 짝음이온을 갖는 알킬화 주석산화물 나노클러스터를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명에 따른 반도체 소자의 제조방법은, 하부막 상에 언더레이어를 형성하는 것, 및 상기 언더레이어 상에 포토레지스트막을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어를 형성하는 것은, 상기 화학식1로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체, 또는 상기 짝음이온을 갖는 알킬화 주석산화물 나노클러스터를 포함하는 언더레이어 화합물을 상기 하부막 상에 도포하는 것을 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

[0014] 본 발명의 개념에 따르면, 언더레이어 화합물의 고흡광 원소는 노광 공정에 의해 조사되는 광을 흡수하여 2차 전자를 방출할 수 있다. 언더레이어의 노광된 부분 내에서 생성된 상기 2차 전자는 포토레지스트막의 노광된 부분으로 확산될 수 있고, 이에 따라, 상기 포토레지스트막의 상기 노광된 부분에서 레지스트 화합물의 가교 결합이 촉진될 수 있다. 이로 인해, 상기 포토레지스트막의 상기 노광된 부분과 비노광된 부분 사이의 용해도 차이를 유도하기 위해 요구되는 상기 노광 공정의 노광량이 감소될 수 있고, 그 결과, 상기 포토레지스트막의 감도 및 해상도가 향상될 수 있다.

[0015] 또한, 상기 언더레이어 화합물은 상기 광 조사에 의해 생성된 라디칼을 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 언더레이어의 상기 노광된 부분은 화학식1 또는 화학식5로 표시되는 물질들이 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)을 통해 서로 가교된 구조를 포함할 수 있고, 그 결과, 상기 언더레이어의 상기 노광된 부분의 내식각성이 증가될 수 있다.

[0016] 더하여, 상기 언더레이어 화합물은 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)을 통해 상기 포토레지스트막의 상기 노광된 부분의 상기 레지스트 화합물과 가교결합을 이룰 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트막의 상기 노광된 부분은 상기 언더레이어와의 화학결합을 통해 상기 언더레이어 상에 고정될 수 있고, 상기 포토레지스트막의 상기 노광된 부분과 상기 언더레이어 사이의 부착력이 증가될 수 있다. 그 결과, 포토레지스트 패턴의 붕괴가 억제될 수 있다.

[0017] 따라서, 포토레지스트막의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 포토레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있으며 내식각성이 증가된 언더레이어 화합물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방

법이 제공될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

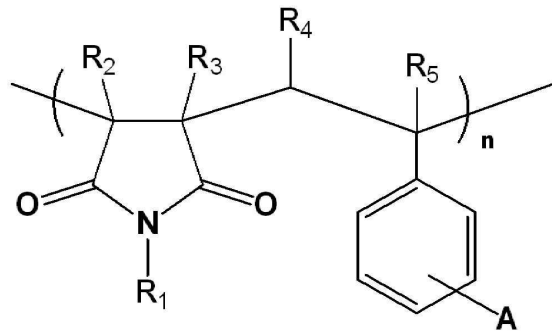
- [0018] 도 1은 합성예1에 따라 생성된 알킬 사슬이 치환된 말레이미드(RHMI8)의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 2a는 합성예2-1에 따라 생성된 아이오딘이 도입된 스티렌(IST)의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 2b는 합성예2-2에 따라 생성된 주석이 도입된 스티렌(SnSt)의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 실험예1-1, 실험예1-2 및 실험예1-3에 따른 극자외선 리소그래피 공정에 의해 형성된 네거티브형 레지스트 패턴의 이미지들이다.
- 도 4는 실험예1-1, 실험예1-2 및 실험예1-3에 따른 레지스트 박막의 용해도를 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 실험예2에 따른 극자외선 리소그래피 공정에 의해 형성된 네거티브형 레지스트 패턴의 이미지들이다.
- 도 6은 실험예2에 따른 레지스트 박막의 용해도를 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 실험예2에 따른 레지스트 패턴의 크기 변화를 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 8 내지 도 11은 본 발명의 실시예들에 따른 반도체 소자의 제조방법을 나타내는 단면도들이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예들을 설명한다. 그러나 본 발명은, 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라, 여러 가지 형태로 구현될 수 있고 다양한 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예들의 설명을 통해 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다. 당해 기술분야에서 통상의 기술을 가진 자는 본 발명의 개념이 어떤 적합한 환경에서 수행될 수 있다는 것을 이해할 것이다.
- [0020] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 ‘포함한다(comprises)’ 및/또는 ‘포함하는(comprising)’은 언급된 물질, 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 물질, 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0021] 본 명세서에서, 알킬기는 특별한 언급이 없는 한, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 1가의 포화 탄화수소기를 포함한다.
- [0022] 본 명세서에서, 불소화 알킬(fluoroalkyl)은 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 알킬기이다.
- [0023] 본 명세서에서, 별도의 정의가 없는 한, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가 결합되어 있음을 의미할 수 있다.
- [0024] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 도면 상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고, 이들에 대한 중복된 설명은 생략한다.
- [0026] 본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 화합물이 설명된다.
- [0027] 본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 화합물은 반도체 소자의 제조에 사용될 수 있고, 상기 반도체 소자의 제조를 위한 포토리소그래피 공정에 사용될 수 있다. 상기 언더레이어 화합물은 일 예로, 극자외선 또는 전자선(e-beam) 리소그래피 공정에 사용될 수 있다. 상기 극자외선은 10nm 내지 124nm의 파장, 상세하게, 13.0nm 내지 13.9nm의 파장, 보다 상세하게 13.4nm 내지 13.6nm의 파장을 갖는 자외선을 의미할 수 있다.
- [0028] 일부 실시예들에 따르면, 상기 언더레이어 화합물은 화학식1로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체를

포함할 수 있다.

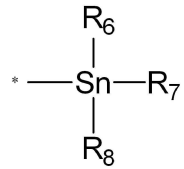
[화학식1]



화학식1에서, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 18의 알킬기이고, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소, 중수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, A는 수소, 아이오딘 또는 알킬기를 갖는 주석이고, n은 2 내지 10,000의 정수이다.

화학식1에서, A는 화학식2로 표시되는 작용기일 수 있다.

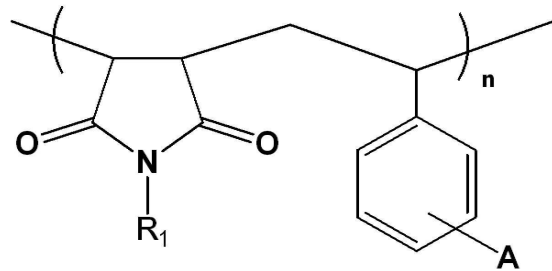
[화학식2]



화학식2에서, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 18의 알킬기이고, \*는 화학식1의 탄소에 결합되는 부분이다.

상기 언더레이어 화합물은 화학식3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체를 포함할 수 있다.

[화학식3]

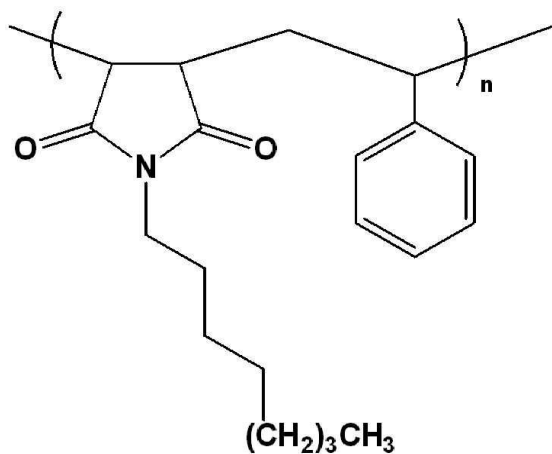


화학식3에서, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 18의 알킬기이고, A는 수소, 아이오딘 또는 알킬기를 갖는 주석이고, n은 2 내지 10,000의 정수이다.

화학식3에서, A는 화학식2로 표시되는 작용기일 수 있다.

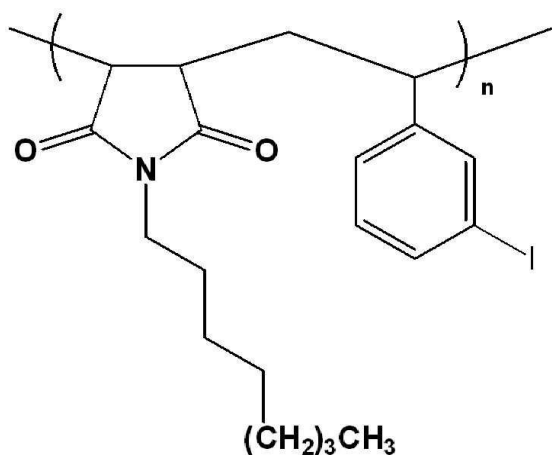
상기 언더레이어 화합물은 일 예로, 화학식3-1, 화학식3-2 또는 화학식3-3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체를 포함할 수 있다.

[0042] [화학식3-1]



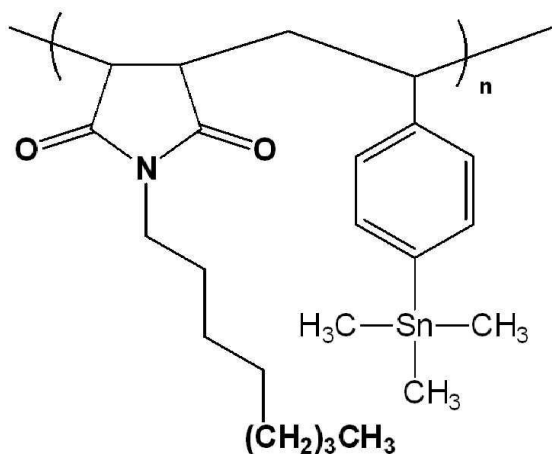
[0043]

[0044] [화학식3-2]



[0045]

[0046] [화학식3-3]



[0047]

[0048] 화학식3-1, 화학식3-2 및 화학식3-3에서,  $n$ 은 2 내지 10,000의 정수이다.

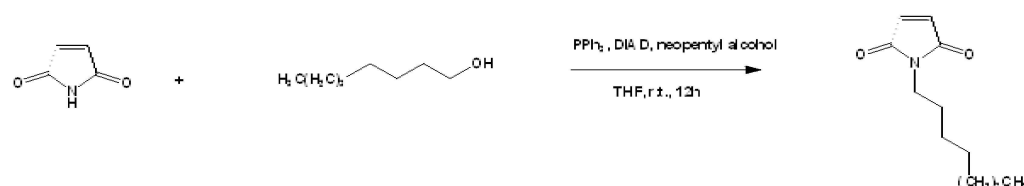
[0049] 상기 언더레이어 화합물은 알킬 사슬이 치환된 말레이미드와 스티렌 유도체의 라디칼 중합 반응에 의해 합성될 수 있다.

[0050] [합성예1] 알킬 사슬이 치환된 말레이미드(R<sub>1</sub>MI8)의 합성(반응식1)

[0051] 둥근 플라스크 (250 cm<sup>3</sup>)에 triphenylphosphine (2.65 g, 10.1 mmol)와 tetrahydrofuran(THF) (70 cm<sup>3</sup>)를 투입하고 교반하여 용액을 생성한 후, 상기 용액을 냉각 베스(bath) 내에서 -78 °C로 냉각시켰다. 상기 냉각된 용액

에 1-octanol (1.45 g, 11.10 mmol)를 투입하여 반응 혼합물을 생성한 후, 상기 반응 혼합물을 1 시간 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 Diisopropyl azodicarboxylate (DIAD, 2.04 g, 10.1 mmol)를 투입하고, 상기 반응 혼합물을 5 분 동안 교반하였다. Neopentyl alcohol (0.489 g, 5.55 mmol)과 maleimide (1.00 g, 10.1 mmol)을 상기 반응 혼합물에 첨가하여 반응물을 생성한 후, 상기 반응물을 상기 냉각 배스(bath) 내에서 -78 °C 에서 10 분 동안 교반하였다. 상기 냉각 배스(bath)를 제거하고, 상기 반응물을 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후, 상기 반응물을 감압 하에 농축시킴으로써 생성물을 획득하였다. 상기 생성물을 컬럼 크로마토그래피(Silica gel 및 dichloromethane을 이용)를 통해 정제하였다. 이후, 상기 생성물의 재결정 (isopropanol : hexane = 1:2를 용매로 이용)을 통해 최종적으로 흰색 고체인 1-octyl-1*H*-pyrrole-2,5-dione (**R<sub>0</sub>MI8**) (1.6g, 수득율 38%)를 합성할 수 있었다. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.7 (s, 2 H), 3.53 (t, J = 8 Hz, 2 H), 1.65 - 1.58 (m, 2 H), 1.37 - 1.19 (m, 10 H), 0.94 - 0.83 (m, 3H).

[0052] [반응식1]



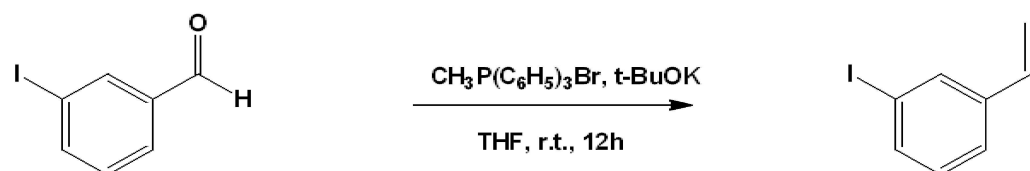
[0053]

[0054] 도 1은 합성예1에 따라 생성된 알킬 사슬이 치환된 말레이미드(**R<sub>0</sub>MI8**)의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다. 도 1을 참조하면, 합성예1에 따라 1-octyl-1*H*-pyrrole-2,5-dione (**R<sub>0</sub>MI8**)이 생성되었음을 확인할 수 있다.

[0055] [합성예2-1] 아이오딘이 도입된 스티렌(ISt)의 합성(반응식2-1)

[0056] 둥근 플라스크 (250 cm<sup>3</sup>)에 3-iodobenzaldehyde (3 g, 12.93 mmol), methyltriphenylphosphonium bromide (6.93 g, 19.39 mmol) 및 THF (75 cm<sup>3</sup>)를 투입하여 반응물을 생성하고, 상기 반응물을 냉각 배스(bath) 내에서 0 °C의 온도에서 교반하였다. 이 후, potassium *tert*-butoxide (2.18 g, 19.39 mmol)를 THF (20 cm<sup>3</sup>)에 용해시킨 용액을 상기 반응물에 적가하여 혼합하였다. 상기 냉각 배스(bath)를 제거하고, 상기 반응물을 상온에서 1 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 상기 반응물에 hexane (100 cm<sup>3</sup>)을 투입하여 고체 생성물을 생성하고, 상기 고체 생성물을 세라이트(celite)에 통과시켜 여과함으로써 유기 용제 층을 획득하였다. 이 후, 상기 여과된 유기 용제 층을 감압 조건 하에서 농축함으로써 생성물을 획득하였다. 상기 생성물은 컬럼 크로마토그래피 (Silica gel 및 hexane을 이용)를 통해 최종적으로 연한 노란색의 점성 액체인 3-iodostyrene (**ISt**) (1.7g, 수득율 57%)로 회수되었다. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.79 (s, 1 H), 7.61 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.38 (d, J = 7.7 Hz, 1 H), 7.08 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 6.64 (dd, J = 6.4, 28.4 Hz, 1 H), 5.76 (d, J = 17.6 Hz, 1 H), 5.31 (d, J = 10.9 Hz, 1 H)

[0057] [반응식2-1]



[0058]

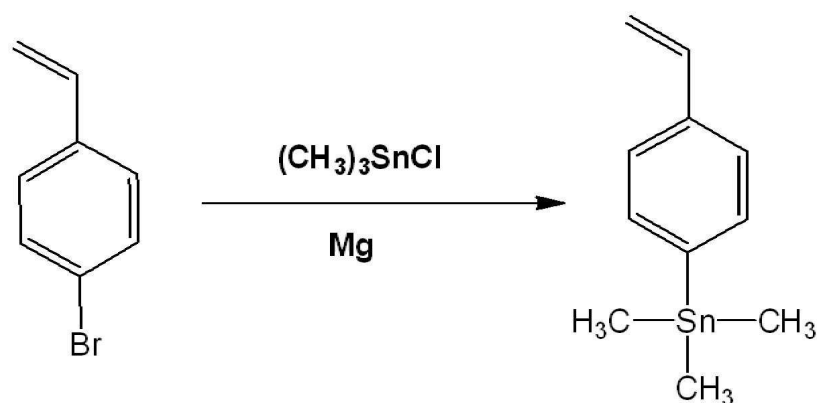
도 2a는 합성예2-1에 따라 생성된 아이오딘이 도입된 스티렌(ISt)의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다. 도 2a를 참조하면, 합성예2-1에 따라 3-iodostyrene (**ISt**)이 생성되었음을 확인할 수 있다.

[0059] [합성예2-2] 주석이 도입된 스티렌(SnSt)의 합성(반응식2-2)

[0060] 둥근 플라스크 (100 cm<sup>3</sup>)에 magnesium turning (1.2 g, 49.2 mmol) 및 THF (7 cm<sup>3</sup>)를 첨가하여 용액을 생성하였다. 3번의 동결-해동(freeze-pump-thaw) 과정을 실시하여 상기 용액 내 산소를 제거하였다. 이 후, 상기 용액을 60 °C에서 1 시간 교반시킨 후, 4-bromostyrene (5.0 g, 27.3 mmol) 및 THF (30 cm<sup>3</sup>)을 상기 용액에 적가하여

반응 혼합물을 생성하였다. 상기 반응 혼합물을 상온에서 2 시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후, 상기 반응 혼합물에 물 (20 cm<sup>3</sup>)와 Hexane (100 cm<sup>3</sup>)을 첨가하고, 불용분은 알루미나를 이용하여 여과하여 제거하였다. 여과액을 물과 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 상기 여과액에 무수 MgSO<sub>4</sub>를 투입 후 교반하여 상기 여과액 내의 잔존 수분을 제거하였다. 상기 여과액을 농축하여 생성물을 획득하였고, 상기 생성물을 컬럼 크로마토그래피 (Silica gel 및 hexane을 이용)를 통해 정제하여, 무색 액체인 4-trimethylstannyl styrene (SnSt) (3.5 g, 48%)를 합성할 수 있었다. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>) : δ = 7.45 (dd, J = 26, 7 Hz 4 H), 6.73 (dd, J = 18, 11 Hz, 1 H), 5.81 (d, J = 18 Hz 1H), 5.22 (d, J = 11 Hz 1H) 0.36-0.20 (m, 9H).

[반응식2-2]

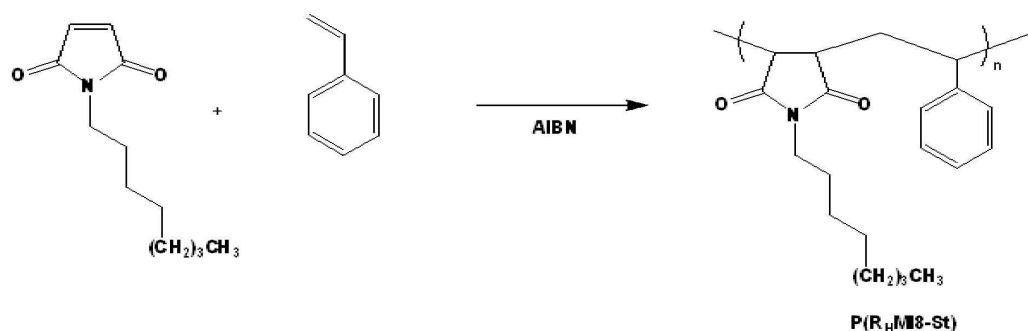


도 2b는 합성예2-2에 따라 생성된 주석이 도입된 스티렌(SnSt)의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다. 도 2b를 참조하면, 합성예2-2에 따라 4-trimethylstannyl styrene (SnSt)가 생성되었음을 확인할 수 있다.

[합성예3-1] 화학식3-1의 언더레이어 화합물(P(R<sub>MI</sub>8-St))의 합성(반응식3-1)

쉬링크 튜브(Shlenk Tube, 50 cm<sup>3</sup>)에 R<sub>MI</sub>8 (1.0 g, 4.78 mmol), styrene (TCI사에서 입수) (0.5 g, 4.78 mmol), 및 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile)(AIBN) (0.01 g, 0.06 mmol)을 주입하고, 질소 치환(purging) 작업을 수행하였다. 질소 가스로 버블링(bubbling) 처리한 THF (20 cm<sup>3</sup>)를 질소 조건 하에 상기 튜브 내에 투입하여 용액을 생성하고, 3번의 동결-해동(freeze-pump-thaw) 과정을 실시하여 상기 용액 내에 있는 산소를 제거하였다. 이 후, 상기 용액을 60 ° C의 온도에서 12 시간 교반 하였다. 이 후, 상기 튜브 내 상기 용액을 hexane (300 cm<sup>3</sup>)에 적가하여 침전물을 형성시키고, 상기 침전물을 여과하여 회수하였다. 상기 침전물을 건조한 뒤 GPC 분석 결과, 수평균분자량(M<sub>n</sub>)이 15,605이며 분자량분포 (polydispersity index, PDI)가 1.63인 고분자 P(R<sub>MI</sub>8-St) 0.64 g이 얻어졌다.

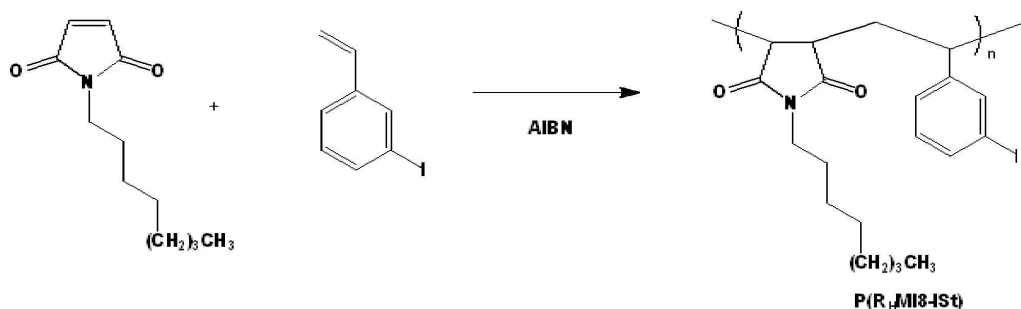
[반응식3-1]



[합성예3-2] 화학식3-2의 언더레이어 화합물(P(R<sub>MI</sub>8-IST))의 합성(반응식3-2)

[0070] 쉬링크 튜브 (25 cm<sup>3</sup>)에 **R<sub>h</sub>MI8** (0.5 g, 2.39 mmol), 3-iodostyrene **ISt** (0.55 g, 2.39 mmol), 및 AIBN (0.005 g, 0.03 mmol)을 주입하고, 질소 치환(purging) 작업을 수행하였다. 질소 가스로 버블링(bubbling) 처리한 THF (6 cm<sup>3</sup>)를 질소 조건 하에 상기 튜브 내에 투입하여 용액을 생성하고, 3번의 동결-해동(freeze-pump-thaw) 과정을 실시하여 상기 용액 내에 있는 산소를 제거하였다. 이 후, 상기 용액을 60 ° C의 온도에서 12 시간 교반 하였다. 이 후, 상기 튜브 내 상기 용액을 hexane (250 cm<sup>3</sup>)에 적가하여 침전물을 형성시키고, 상기 침전물을 여과하여 회수하였다. 상기 침전물을 건조시킨 뒤 GPC 분석 결과, 수평균분자량( $M_n$ )이 12,543이며 분자량분포(PDI)가 2.10인 고분자 **P(R<sub>h</sub>MI8-ISt)** 0.68 g이 얻어졌다.

[0071] [반응식3-2]

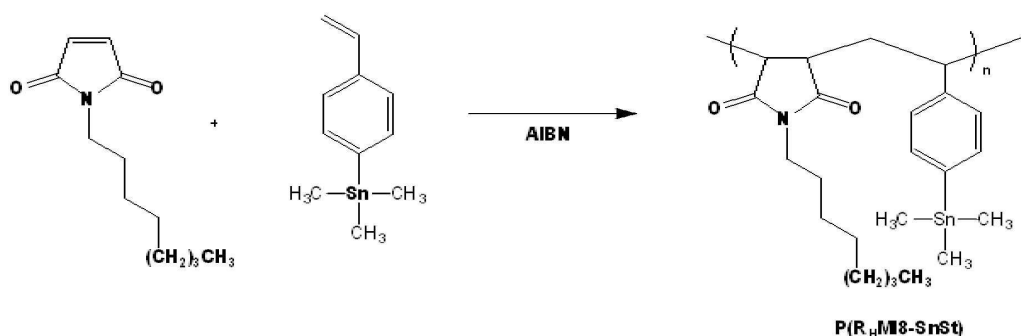


[0072]

[0073] [합성예3-3] 화학식3-3의 언더레이어 화합물(**P(R<sub>h</sub>MI8-SnSt)**)의 합성(반응식3-3)

[0074] 쉬링크 튜브 (25 cm<sup>3</sup>)에 **R<sub>h</sub>MI8** (0.5 g, 2.39 mmol), 4-trimethylstannylstyrene (**SnSt**, 0.64 g, 2.39 mmol), 그리고 AIBN (0.005 g, 0.030 mmol)을 주입하고, 질소 치환(purging) 작업을 수행하였다. 질소 가스로 버블링(bubbling) 처리한 THF (10 cm<sup>3</sup>)를 질소 조건 하에 상기 튜브 내에 투입하여 용액을 생성하고, 3번의 동결-해동(freeze-pump-thaw) 과정을 실시하여 상기 용액 내에 있는 산소를 제거하였다. 이 후, 상기 용액을 60 ° C의 온도에서 12 시간 교반 하였다. 이 후, 상기 튜브 내 상기 용액을 methanol (250 cm<sup>3</sup>)에 적가하여 침전물을 형성시키고, 상기 침전물을 여과하여 회수하였다. 상기 침전물을 건조시킨 뒤 GPC 분석 결과, 수평균분자량( $M_n$ )이 15,551이며 분자량분포(PDI)가 2.12 인 고분자 **P(R<sub>h</sub>MI8-SnSt)** 0.68 g이 얻어졌다.

[0075] [반응식3-3]



[0076]

[0077] 표1은 합성예3-1 내지 합성예3-3에 따라 합성된 언더레이어 화합물의 분자량을 나타낸다.

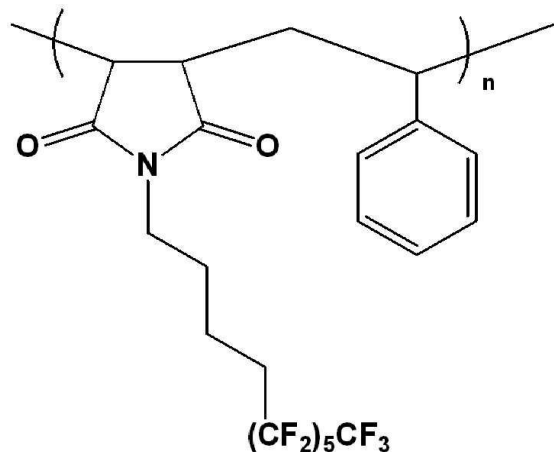
**표 1**

[0078]

| 언더레이어 화합물                       | 수평균 분자량( $M_n$ ) | 중량평균 분자량( $M_w$ ) | 다분산지수(PDI) |
|---------------------------------|------------------|-------------------|------------|
| <b>P(R<sub>h</sub>MI8-St)</b>   | 15605            | 25362             | 1.63       |
| <b>P(R<sub>h</sub>MI8-ISt)</b>  | 12543            | 26337             | 2.10       |
| <b>P(R<sub>h</sub>MI8-SnSt)</b> | 15551            | 32905             | 2.12       |

- [0080] [실험예1-1] 화학식3-1의 언더레이어 화합물( $P(R_{MI8-St})$ )로 코팅된 기판 상에 형성된 레지스트 박막의 용해성 평가
- [0081]  $P(R_{MI8-St})$ 을 propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)에 용해시킨 용액 (1.0 wt/vol%)을 실리콘 기판 상에 1,500 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행하고, 110 °C에서 1분 동안 가열하여 언더레이어(두께 대략 23 nm)을 형성하였다.  $P(R_{MI8-St})$ 이 언더레이어로 코팅된 실리콘 기판 상에, PF-7600 (3M사)에 용해시킨  $P(R_{MI6-St})$  용액 (1.2 wt/vol%, 대한민국 특허출원번호 10-2017-0085451/등록번호 10-1901522)을 1,500 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행하고, 110 °C에서 1분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 대략 25 nm, 총 적층 박막의 두께 48 nm)을 형성하였다. 이 후  $3 \text{ mJ/cm}^2$  내지  $60 \text{ mJ/cm}^2$  범위의 노광량으로 극자외선에 노광시킨 후, PF-7600을 이용하여 30초간 현상 공정을 수행하여 레지스트 패턴(원형)을 형성하였다. 노광량에 따라 상기 실리콘 기판 상에 남겨진 상기 레지스트 패턴의 두께를 측정하여, 상기 레지스트 박막의 용해도 특성 변화를 평가하였다.
- [0082] [실험예1-2] 화학식3-2의 언더레이어 화합물( $P(R_{MI8-IST})$ )로 코팅된 기판 상에 형성된 레지스트 박막의 용해성 평가
- [0083]  $P(R_{MI8-IST})$ 을 propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)에 용해시킨 용액 (1.0 wt/vol%)을 실리콘 기판 상에 1,500 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행하고, 110 °C에서 1분 동안 가열하여 언더레이어(두께 대략 23 nm)을 형성하였다.  $P(R_{MI8-IST})$ 이 언더레이어로 코팅된 실리콘 기판 상에, PF-7600 (3M사)에 용해시킨  $P(R_{MI6-St})$  용액 (1.2 wt/vol%, 대한민국 특허출원번호 10-2017-0085451/등록번호 10-1901522)을 1,500 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행하고, 110 °C에서 1분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 대략 25 nm, 총 적층 박막의 두께 48 nm)을 형성하였다. 이 후  $3 \text{ mJ/cm}^2$  내지  $60 \text{ mJ/cm}^2$  범위의 노광량으로 극자외선에 노광시킨 후, PF-7600을 이용하여 30초간 현상 공정을 수행하여 레지스트 패턴(원형)을 형성하였다. 노광량에 따라 상기 실리콘 기판 상에 남겨진 상기 레지스트 패턴의 두께를 측정하여, 상기 레지스트박막의 용해도 특성 변화를 평가하였다.
- [0084] [실험예1-3] 화학식3-3의 언더레이어 화합물( $P(R_{MI8-SnSt})$ )로 코팅된 기판 상에 형성된 레지스트 박막의 용해성 평가
- [0085]  $P(R_{MI8-SnSt})$ 을 propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)에 용해시킨 용액 (1.0 wt/vol%)을 실리콘 기판 상에 1,500 rpm에서 60초간 스핀코팅을 진행하고, 110 °C에서 1분 동안 가열하여 언더레이어(두께 대략 21 nm)을 형성하였다.  $P(R_{MI8-SnSt})$ 이 언더레이어로 코팅된 실리콘 기판 상에, PF-7600 (3M사)에 용해시킨  $P(R_{MI6-St})$  용액 (1.2 wt/vol%, 대한민국 특허출원번호 10-2017-0085451/등록번호 10-1901522)을 1,500 rpm에서 60초간 스핀코팅을 진행하고, 110 °C에서 1분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 대략 25 nm, 총 적층 박막의 두께 46 nm)을 형성하였다. 이 후  $3 \text{ mJ/cm}^2$  내지  $60 \text{ mJ/cm}^2$  범위의 노광량으로 극자외선에 노광시킨 후, PF-7600을 이용하여 30초간 현상 공정을 수행하여 레지스트 패턴(원형)을 형성하였다. 노광량에 따라 상기 실리콘 기판 상에 남겨진 상기 레지스트 패턴의 두께를 측정하여, 상기 레지스트 박막의 용해도 특성 변화를 평가하였다.
- [0087] 실험예1-1, 실험예1-2 및 실험예1-3에서, 레지스트 박막의 형성에 이용된  $P(R_{MI6-St})$ 은 화학식4으로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체를 포함할 수 있다.

[0088] [화학식4]



[0089]

[0091] 도 3은 실험예1-1, 실험예1-2 및 실험예1-3에 따른 극자외선 리소그래피 공정에 의해 형성된 네거티브형 레지스트 패턴의 이미지들이다.

[0092] 도 3을 참조하면, 실험예1-1에 따라, 화학식3-1의 언더레이어 화합물( $P(R_{MI8-St})$ )을 실리콘 기판 상에 코팅함으로써 형성된 언더레이어 상에 레지스트 박막을 형성하고, 상기 레지스트 박막 상에 극자외선 리소그래피 공정을 수행하여 네거티브형 레지스트 패턴(원형)이 형성됨을 확인할 수 있다. 또한, 실험예1-2에 따라, 화학식3-2의 언더레이어 화합물( $P(R_{MI8-ISt})$ )을 실리콘 기판 상에 코팅함으로써 형성된 언더레이어 상에 레지스트 박막을 형성하고, 상기 레지스트 박막 상에 극자외선 리소그래피 공정을 수행하여 네거티브형 레지스트 패턴(원형)이 형성됨을 확인할 수 있다. 더하여, 실험예1-3에 따라, 화학식3-3의 언더레이어 화합물( $P(R_{MI8-SnSt})$ )을 실리콘 기판 상에 코팅함으로써 형성된 언더레이어 상에 레지스트 박막을 형성하고, 상기 레지스트 박막 상에 극자외선 리소그래피 공정을 수행하여 네거티브형 레지스트 패턴(원형)이 형성됨을 확인할 수 있다.

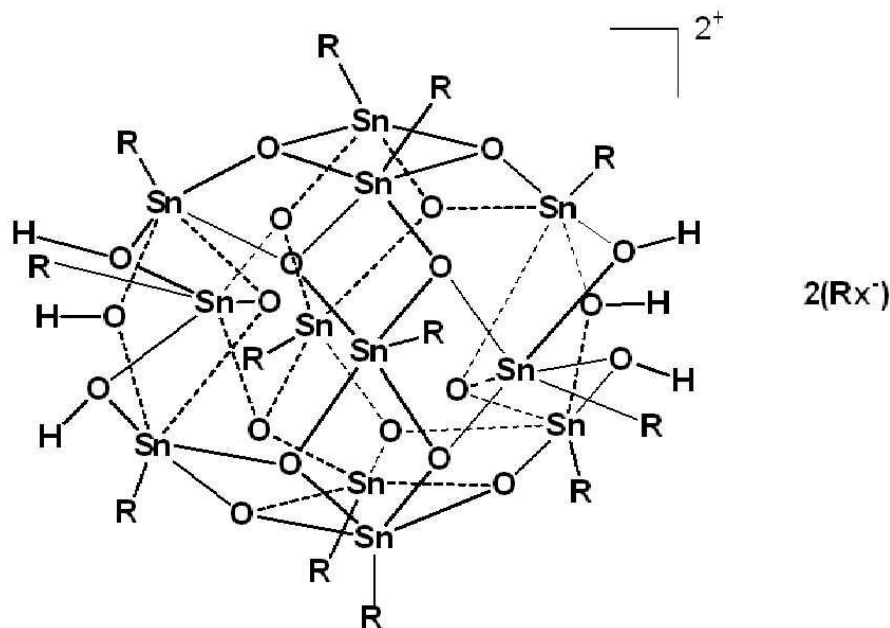
[0093] 도 4는 실험예1-1, 실험예1-2 및 실험예1-3에 따른 레지스트 박막의 용해도를 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

[0094] 도 4를 참조하면, 화학식3-1의 언더레이어 화합물( $P(R_{MI8-St})$ )이 코팅된 기판의 경우, 레지스트 박막 상에  $6.4 \text{ mJ/cm}^2$ 의 극자외선이 조사될 때, 상기 레지스트 패턴의 두께가 상기 레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 화학식3-2의 언더레이어 화합물( $P(R_{MI8-ISt})$ )이 코팅된 기판의 경우, 상기 레지스트 박막 상에  $5.8 \text{ mJ/cm}^2$ 의 극자외선이 조사될 때, 상기 레지스트 패턴의 두께가 상기 레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 화학식3-3의 언더레이어 화합물( $P(R_{MI8-SnSt})$ )이 코팅된 기판의 경우, 상기 레지스트 박막 상에  $5.2 \text{ mJ/cm}^2$ 의 극자외선이 조사될 때, 상기 레지스트 패턴의 두께가 상기 레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다.

[0096] 일부 실시예들에 따르면, 상기 언더레이어 화합물은 짝음이온(counter anion)을 갖는 알킬화 주석산화물 나노클러스터를 포함할 수 있다. 상기 알킬화 주석산화물 나노클러스터는 주석산화물을 포함하는 코어 구조, 및 상기 코어 구조의 주석 원소에 결합된 탄소수 1 내 18의 알킬기를 포함할 수 있다. 상기 코어 구조는 양이온을 포함할 수 있고, 상기 짝음이온과 이온결합할 수 있다. 상기 짝음이온은 알킬 벤젠 설포네이트 음이온일 수 있다.

[0097] 상기 언더레이어 화합물은 화학식5의 구조를 포함할 수 있다.

[0098] [화학식5]

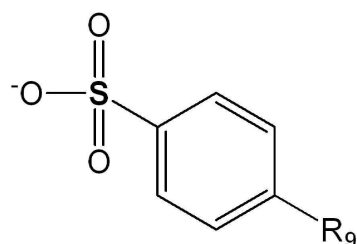


[0099]

[0100] 화학식5에서, R은 탄소수 1 내지 18의 알킬기이고,  $Rx^-$ 는 짝음이온으로 알킬 벤젠 설포네이트 음이온일 수 있다. 일 예로, R은 부틸기일 수 있다. .

[0101] 상기  $Rx^-$ 는 화학식6의 구조를 가질 수 있다.

[0102] [화학식6]



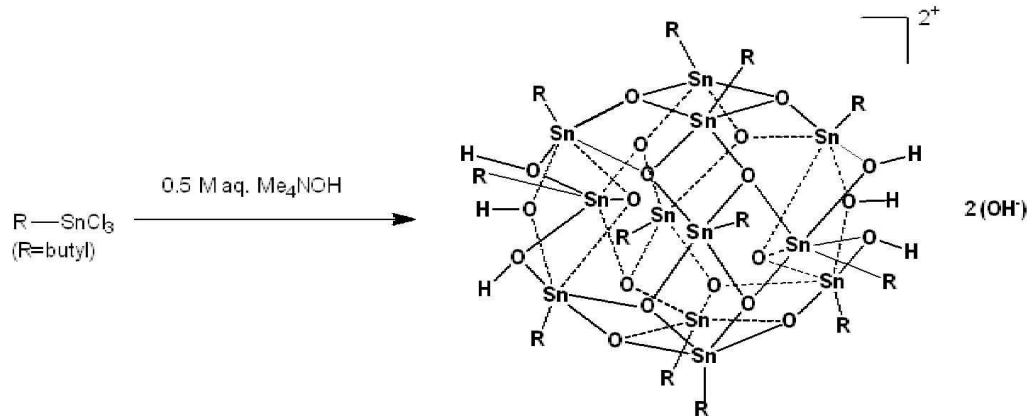
[0103]

[0104] 화학식6에서,  $R_9$ 는 탄소수 1 내지 18의 알킬기이다. 일 예로,  $R_9$ 는  $-CH_2(CH_2)_{10}CH_3$ 의 구조를 가질 수 있다.

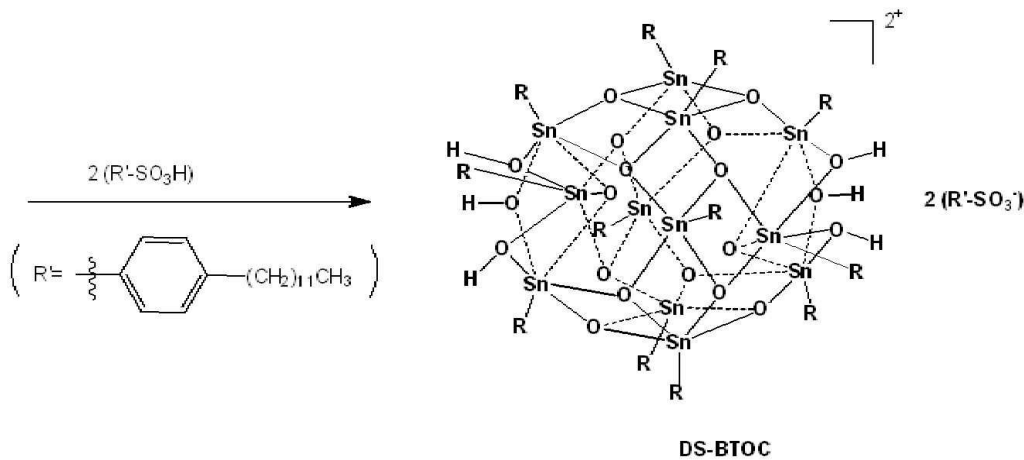
[0106] [합성예4] 화학식5의 언더레이어 화합물(DS-BTOC)의 합성(반응식4)

[0107] 100  $cm^3$  바이알(vial) 내에서 tetramethylammonium hydroxide pentahydrate (5.78 g, 31.9 mmol)을 탈이온수 (DI water, 64  $cm^3$ )에 용해시킨 후, 상기 바이알 내에 butyltin trichloride (3.0 g, 10.6 mmol)를 빠르게 투입하여 제1 반응용액을 생성하였다. 상기 제1 반응용액을 상온에서 1시간 동안 격렬히 교반하여 생성물을 획득하고, 상기 생성물을 DI water로 여러 번 세척하며 여과하였다. 상기 생성물을 진공 건조 후 백색의 고체상 알킬화 주석산화물 나노 클러스터 (BTOC, 1.8 g)을 수득하였다. 이 후, BTOC (1.0 g, 0.4 mmol)을 THF (7  $cm^3$ )에 용해시켜 용액을 생성하고, 상기 용액에 THF (3  $cm^3$ )에 미리 용해시켜 놓은 dodecylbenzenesulfonic acid 용액을 투입하여 제2 반응용액을 생성하였다. 상기 제2 반응용액을 50  $^{\circ}C$ 에서 10분간 교반 후 농축시켰다. 상기 농축된 물질을 heptane (100  $cm^3$ )에 투입하여 침전물을 형성하고, 상기 침전물을 여과하여 회수하였다. 상기 침전물을 진공 건조한 뒤, 노란색 고체상 DS-BTOC를 수득하였다 (0.5 g 수득).

[0108] [반응식4]



[0109]



[0110]

[0112] [실험예2] 화학식5의 언더레이어 화합물(DS-BTOC)로 코팅된 기판 상에 형성된 레지스트 박막의 용해성 평가

[0113] 1) 비교예1: 단분자 언더레이어(VTMS, vinyltrimethoxysilane)로 코팅된 기판

[0114] PGMEA에 VTMS를 용해시켜 만든 용액 (20 wt%)을 실리콘 기판 상에 3000 rpm에서 30초간 스핀 코팅하고 110 °C에서 1분 동안 가열하여 제1 언더레이어를 형성하였다. 이 후, 상기 제1 언더레이어가 코팅된 상기 실리콘 기판 상에, HFE-7500 (3M사)에 용해시킨 N-TOC6 용액 (1.2 wt/vol%, 대한민국 특허출원번호 10-2022-0072386)을 1,500 rpm에서 60초간 스핀코팅을 진행하고 80 °C에서 1분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 34 nm)을 형성하였다. 이 후, 2 mJ/cm<sup>2</sup> 내지 50 mJ/cm<sup>2</sup> 범위의 노광량으로 극자외선 노광 공정을 수행하고, HFE-7500을 이용하여 40초간 현상공정을 수행하여 레지스트 패턴(원형)을 형성하였다. 노광량에 따라 상기 실리콘 기판 상에 남은 상기 레지스트 패턴의 두께를 측정하여, 상기 레지스트 박막의 용해도 특성 변화를 평가하였다. 더하여, 상기 레지스트 패턴(원형)이 180 μm의 세로 지름을 가지는데 요구되는 노광량을 측정하여, 노광량에 따른 상기 레지스트 패턴의 크기 변화를 평가하였다.

[0115] 2) 비교예2: 고분자 언더레이어(대한민국 특허출원번호 10-2022-0087787)로 코팅된 기판

[0116] PGMEA에 고분자 화합물을 용해시켜 만든 용액 (0.8 wt/vol%)을 실리콘 기판 상에 2,500 rpm에서 60초간 스핀 코팅하고 110 °C에서 1분 동안 가열하여 제2 언더레이어(두께 대략 15nm)을 형성하였다. 이 후, 상기 제2 언더레이어가 코팅된 상기 실리콘 기판 상에, HFE-7500 (3M사)에 용해시킨 N-TOC6 용액 (1.2 wt/vol%, 대한민국 특허출원번호 10-2022-0072386)을 1,500 rpm에서 60초간 스핀코팅을 진행하고 80 °C에서 1분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 34 nm, 총 적층박막의 두께 49 nm)을 형성하였다. 이 후 2 mJ/cm<sup>2</sup> 내지 50 mJ/cm<sup>2</sup> 범위의 노광량으로 극자외선 노광 공정을 수행하고, HFE-7500을 이용하여 40초간 현상 공정을 수행하여, 레지스트 패턴(원형)을 형성하였다. 노광량에 따라 상기 실리콘 기판 상에 남은 상기 레지스트 패턴의 두께를 측정하여, 상기 레지스트 박막의 용해도 특성 변화를 평가하였다. 더하여, 상기 레지스트 패턴(원형)이 180 μm의 세로 지름을 가

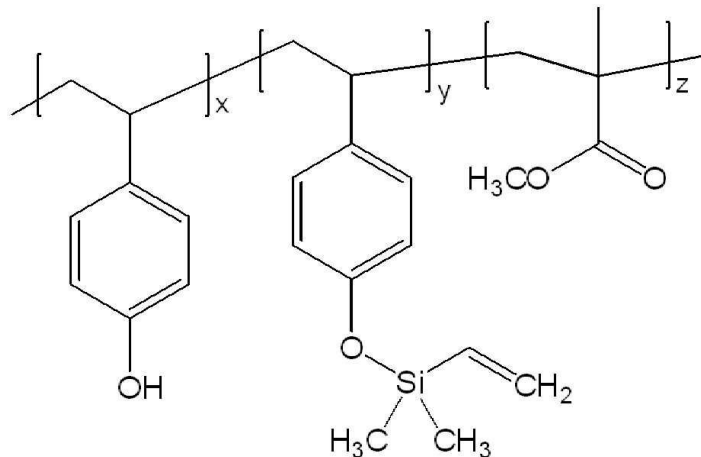
지는데 요구되는 노광량을 측정하여, 노광량에 따른 상기 레지스트 패턴의 크기 변화를 평가하였다.

[0117] 3) 실험예: 화학식5의 언더레이어 화합물(DS-BTOC)로 코팅된 기판

[0118] n-butyl acetate (nBA) 와 methyl isobutyl ketone (MIBK)으로 이루어진 혼합 용제 (1:1 by volume)에 용해시킨 DS-BTOC 용액 (1.2 wt/vol%)을 실리콘 기판 상에 2000 rpm에서 60초간 스핀 코팅하고 80 °C에서 1분 동안 가열하여 제3 언더레이어 박막 (두께 대략 25 nm)을 형성하였다. 이 후, 상기 제3 언더레이어로 코팅된 상기 실리콘 기판 상에, HFE-7500 (3M사)에 용해시킨 N-TOC6 용액 (1.2 wt/vol%, 대한민국 특허출원번호 10-2022-0072386)을 1,500 rpm에서 60초간 스핀코팅을 진행하고 80 °C에서 1분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 34 nm, 총 적층 박막의 두께 59 nm)을 형성하였다. 이 후 2 mJ/cm<sup>2</sup> 내지 50 mJ/cm<sup>2</sup> 범위의 노광량으로 극자외선 노광 공정을 수행하고, HFE-7500을 이용하여 40초간 현상 공정을 수행하여 레지스트 패턴(원형)을 형성하였다. 노광량에 따라 상기 실리콘 기판 상에 남은 상기 레지스트 패턴의 두께를 측정하여, 상기 레지스트 박막의 용해도 특성 변화를 평가하였다. 더하여, 상기 레지스트 패턴(원형)이 180 μm의 세로 지름을 가지는데 요구되는 노광량을 측정하여, 노광량에 따른 상기 레지스트 패턴의 크기 변화를 평가하였다.

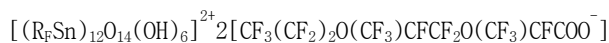
[0120] 실험예2에서, 상기 제2 언더레이어의 형성에 이용된 고분자 화합물(대한민국 특허출원번호 10-2022-0087787)은 화학식7로 표시되는 반복단위를 포함하는 공중합체를 포함할 수 있고, 상기 레지스트 박막의 형성에 이용된 N-TOC6(대한민국 특허출원번호 10-2022-0072386)는 화학식8로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0121] [화학식7]



[0122] 화학식7에서, (x+y) 대 z의 비율은 40:60 내지 60:40 범위 내에 있고, x 대 y의 비율은 90:10 내지 30:70 범위 내에 있다.

[0124] [화학식8]



[0126] 화학식8에서, R<sub>F</sub>는 탄소수 1 내지 18의 불소화알킬기이다. 일 예로, R<sub>F</sub>는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>의 구조를 가질 수 있다.

[0128] 도 5는 실험예2에 따른 극자외선 리소그래피 공정에 의해 형성된 네거티브형 레지스트 패턴의 이미지들이다.

[0129] 도 5를 참조하면, 비교예1에 따라, 상기 제1 언더레이어(VTMS)가 코팅된 기판 상에 레지스트 박막을 형성하고, 상기 레지스트 박막 상에 극자외선 리소그래피 공정을 수행하여 원형을 갖는 네거티브형 레지스트 패턴이 형성됨을 확인할 수 있다. 또한, 비교예2에 따라, 상기 제2 언더레이어(고분자 화합물)가 코팅된 기판 상에 레지스트 박막을 형성하고, 상기 레지스트 박막 상에 극자외선 리소그래피 공정을 수행하여 원형을 갖는 네거티브형 레지스트 패턴이 형성됨을 확인할 수 있다. 더하여, 실험예에 따라, 화학식5의 언더레이어 화합물(DS-BTOC)을 기판 상에 코팅함으로써 형성된 상기 제3 언더레이어 상에 레지스트 박막을 형성하고, 상기 레지스트 박막 상에

극자외선 리소그래피 공정을 수행하여 원형을 갖는 네거티브형 레지스트 패턴이 형성됨을 확인할 수 있다.

[0130] 도 6은 실험예2에 따른 레지스트 박막의 용해도를 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

[0131] 도 6을 참조하면, 비교예1에 따른 상기 제1 언더레이어(VTMS)가 코팅된 기판의 경우, 레지스트 박막 상에  $12.1 \text{ mJ/cm}^2$ 의 극자외선이 조사될 때, 상기 레지스트 패턴의 두께가 상기 레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 비교예2에 따른 상기 제2 언더레이어(고분자 화합물)가 코팅된 기판의 경우, 레지스트 박막 상에  $11.4 \text{ mJ/cm}^2$ 의 극자외선이 조사될 때, 상기 레지스트 패턴의 두께가 상기 레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 실험예에 따른 상기 제3 언더레이어(DS-BTOC)가 코팅된 기판의 경우, 레지스트 박막 상에  $3.7 \text{ mJ/cm}^2$ 의 극자외선이 조사될 때, 상기 레지스트 패턴의 두께가 상기 레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다.

[0132] 도 7은 실험예2에 따른 레지스트 패턴의 크기 변화를 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

[0133] 도 7을 참조하면, 비교예1에 따른 상기 제1 언더레이어(VTMS)가 코팅된 기판의 경우,  $180 \text{ }\mu\text{m}$ 의 세로 지름을 갖는 상기 레지스트 패턴(원형)을 형성하기 위해  $14.7 \text{ mJ/cm}^2$ 의 노광량이 소요됨을 확인할 수 있다. 비교예2에 따른 상기 제2 언더레이어(고분자 화합물)가 코팅된 기판의 경우,  $180 \text{ }\mu\text{m}$ 의 세로 지름을 갖는 상기 레지스트 패턴(원형)을 형성하기 위해  $13.4 \text{ mJ/cm}^2$ 의 노광량이 소요됨을 확인할 수 있다. 실험예에 따른 상기 제3 언더레이어(DS-BTOC)가 코팅된 기판의 경우,  $180 \text{ }\mu\text{m}$ 의 세로 지름을 갖는 상기 레지스트 패턴(원형)을 형성하기 위해  $4.8 \text{ mJ/cm}^2$ 의 노광량이 소요됨을 확인할 수 있다.

[0135] 본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 화합물을 이용한 반도체 소자의 제조방법이 설명된다.

[0136] 도 8 내지 도 11은 본 발명의 실시예들에 따른 반도체 소자의 제조방법을 나타내는 단면도들이다.

[0137] 도 8을 참조하면, 하부막(100) 상에 언더레이어(110)가 형성될 수 있고, 상기 언더레이어(110) 상에 포토레지스트막(120)이 형성될 수 있다. 상기 하부막(100)은 식각 대상막 일 수 있고, 반도체 물질, 도전 물질, 및 절연 물질 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 상기 하부막(100)은 단일막으로 형성되거나, 적층된 복수의 막들을 포함할 수 있다.

[0138] 상기 언더레이어(110)는 화학식1로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체, 또는 짝음이온(counter anion)을 갖는 알킬화 주석산화물 나노클러스터를 포함하는 언더레이어 화합물을 포함할 수 있다. 상기 짝음이온(counter anion)을 갖는 알킬화 주석산화물 나노클러스터는 화학식5의 구조를 포함할 수 있다. 상기 언더레이어(110)를 형성하는 것은, 상기 하부막(100) 상에 상기 언더레이어 화합물을 도포하는 것을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 언더레이어 화합물을 도포하는 것은 스핀 코팅 방법으로 수행될 수 있다.

[0139] 상기 포토레지스트막(120)은 불소화 알킬기를 포함하는 레지스트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 레지스트 화합물은 화학식4로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체, 또는 화학식8로 표시되는 물질을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)을 형성하는 것은, 불소계 용제를 이용하여 상기 언더레이어(110) 상에 상기 레지스트 화합물을 도포하는 것을 포함할 수 있다. 상기 불소계 용제는 일 예로, hydrofluoroether(HFE) 및/또는 perfluorocarbon(PFC)을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 레지스트 화합물을 도포하는 것은, 상기 레지스트 화합물을 상기 언더레이어(110) 상에 스핀 코팅하는 것을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)을 형성하는 것은, 상기 도포된 레지스트 화합물 상에 열처리 공정(일 예로, 소프트 베이킹 공정)을 수행하는 것을 더 포함할 수 있다.

[0140] 도 9를 참조하면, 노광 공정이 상기 포토레지스트막(120) 상에 수행될 수 있다. 상기 노광 공정은, 상기 포토레지스트막(120) 위에 포토 마스크(130)를 정렬시키는 것, 및 상기 포토 마스크(130)를 통해 상기 포토레지스트막(120) 상으로 광(140)을 조사하는 것을 포함할 수 있다. 상기 광(140)은 전자선 또는 극자외선일 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)은 상기 광(140)에 노출된 제1 부분(122), 및 상기 광(140)에 노출되지 않은 제2 부분(124)을 포함할 수 있다. 상기 광(140)은 상기 포토 마스크(130)의 개구부(132)를 통해 상기 제1 부분(122)으로 조사될 수 있고, 상기 포토 마스크(130)에 의해 차단되어 상기 제2 부분(124)으로 조사되지 않을 수 있다.

[0141] 상기 언더레이어(110)의 일부는 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122) 아래에 있을 수 있고, 상기 광(140)은 상기 언더레이어(110)의 상기 일부로 조사될 수 있다. 상기 언더레이어(110)의 상기 일부는 상기 언더

레이어(110)의 노광된 부분으로 지칭될 수 있다. 상기 언더레이어(110)의 다른 일부는 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124) 아래에 있을 수 있고, 상기 광(140)은 상기 포토 마스크(130)에 의해 차단되어 상기 언더레이어(110)의 상기 다른 일부로 조사되지 않을 수 있다. 상기 언더레이어(110)의 상기 다른 일부는 상기 언더레이어(110)의 비노광된 부분으로 지칭될 수 있다.

[0142] 상기 레지스트 화합물은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 라디칼을 더 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 레지스트 화합물 내 불소화 알킬 사슬의 C-F 결합은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 2차 전자에 의해 끊어질 수 있고, 이로 인해 탄소 라디칼이 생성될 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서, 상기 레지스트 화합물은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)을 포함할 수 있고, 화학식4 또는 화학식8로 표시되는 물질들이 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)을 통해 서로 결합할(가교될) 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서, 상기 레지스트 화합물은 화학식4 또는 화학식8로 표시되는 물질들이 서로 가교된 구조를 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)에서, 상기 레지스트 화합물의 화학구조는 변하지 않을 수 있다. 그 결과, 상기 노광 공정 후, 상기 제1 부분(122)과 상기 제2 부분(124) 사이의 용해도 차이가 발생될 수 있다.

[0143] 상기 언더레이어 화합물은 상기 광(140)을 흡수하여 2차 전자를 방출하는 고흡광 원소를 포함할 수 있다. 상기 고흡광 원소를 일 예로, 아이오딘 또는 주석일 수 있다. 상기 언더레이어 화합물 내 상기 고흡광 원소는 상기 광(140)을 흡수하여 2차 전자를 방출할 수 있고, 이에 따라, 상기 언더레이어 화합물은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 상기 2차 전자를 포함할 수 있다. 상기 언더레이어(110)의 상기 노광된 부분 내에서 생성된 상기 2차 전자는 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)으로 확산될 수 있고, 이에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서 상기 레지스트 화합물의 가교 결합이 촉진될 수 있다. 이 경우, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)과 상기 제2 부분(124) 사이의 용해도 차이를 유도하기 위해 요구되는 노광량이 감소될 수 있고, 그 결과, 상기 포토레지스트막(120)의 감도 및 해상도가 향상될 수 있다.

[0144] 상기 언더레이어 화합물은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 라디칼을 더 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 언더레이어 화합물 내 알킬 사슬의 C-H 결합은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 상기 2차전자에 의해 끊어질 수 있고, 이로 인해 탄소 라디칼이 생성될 수 있다. 상기 언더레이어 화합물은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)을 포함할 수 있고, 화학식1 또는 화학식5로 표시되는 물질들이 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)을 통해 서로 결합할(가교될) 수 있다. 이에 따라, 상기 언더레이어(110)의 상기 노광된 부분은 화학식1 또는 화학식5로 표시되는 물질들이 서로 가교된 구조를 포함할 수 있다. 그 결과, 상기 언더레이어(110)의 상기 노광된 부분의 내식각성이 증가될 수 있다.

[0145] 더하여, 상기 언더레이어 화합물은 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)을 통해 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)의 상기 레지스트 화합물과 가교결합을 이룰 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 상기 언더레이어(110)와의 화학결합을 통해 상기 언더레이어(110) 상에 고정될 수 있고, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)과 상기 언더레이어(110) 사이의 부착력이 증가될 수 있다. 그 결과, 후술될 포토레지스트 패턴의 붕괴가 억제될 수 있다. 이 경우, 상기 노광된 상기 포토레지스트막(120)을 상기 언더레이어(110) 상에 고정시키기 위한, 추가적인 열처리 공정(일 예로, 베이킹 공정)은 생략될 수 있다.

[0146] 도 10을 참조하면, 상기 노광 공정 후, 상기 포토 마스크(130)는 제거될 수 있다. 상기 노광된 포토레지스트막(120) 상에 현상 공정이 수행될 수 있다. 상기 현상 공정을 수행하는 것은, 불소계 현상액 또는 건식 식각 공정을 이용하여 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)을 제거하는 것을 포함할 수 있다. 상기 불소계 현상액은 일 예로, hydrofluoroether(HFE) 및/또는 perfluorocarbon(PFC)을 포함할 수 있다. 상기 현상 공정에 의해, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)이 선택적으로 제거될 수 있고, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 포토레지스트 패턴으로 지칭될 수 있다. 상기 포토레지스트 패턴(122)은 네거티브형(negative tone) 패턴일 수 있다. 상기 현상 공정이 상대적으로 낮은 표면장력을 갖는 상기 불소계 현상액을 이용하여 수행되는 경우, 상기 포토레지스트패턴(122)의 패턴 붕괴(pattern collapse)가 최소화될 수 있다.

[0147] 도 11을 참조하면, 상기 포토레지스트 패턴(122)을 식각 마스크로 이용하여 상기 언더레이어(110) 및 상기 하부막(100)이 식각될 수 있다. 상기 언더레이어(110) 및 상기 하부막(100)을 식각하는 것은, 일 예로, 습식 또는 건식 식각 공정을 수행하는 것을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어(110)가 식각되어 언더레이어 패턴(110P)이 형성될 수 있고, 상기 하부막(100)의 상부가 식각되어 하부 패턴(100P)이 형성될 수 있다. 상기 하부 패턴(100P)이 형성된 후, 상기 포토레지스트 패턴(122) 및 상기 언더레이어 패턴(110P)은 제거될 수 있다. 상기 하

부 패턴(100P)은 반도체 소자 내 반도체 패턴, 도전 패턴, 또는 절연 패턴일 수 있다.

[0149] 본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 화합물을 이용하여 형성된 다층 구조가 설명된다.

[0150] 일부 실시예들에 따르면, 다층 구조는 도 8을 참조하여 설명한 상기 하부막(100), 상기 언더레이어(110) 및 상기 포토레지스트막(120)을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어(110)는 화학식1로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체, 또는 화학식5로 표시되는 물질을 포함하는 언더레이어 화합물을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)은 불소화 알킬기를 포함하는 레지스트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 레지스트 화합물은 화학식4로 표시되는 반복단위를 포함하는 교대 공중합체, 또는 화학식8로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0151] 일부 실시예들에 따르면, 다층 구조는 도 9를 참조하여 설명한 상기 하부막(100), 상기 언더레이어(110) 및 상기 포토레지스트막(120)을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)은 상기 광(140)에 노출된 상기 제1 부분(122), 및 상기 광(140)에 노출되지 않은 상기 제2 부분(124)을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서, 상기 레지스트 화합물은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 라디칼을 포함할 수 있고, 화학식4 또는 화학식8로 표시되는 물질들이 서로 가교된 구조를 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)에서, 상기 레지스트 화합물의 화학구조는 변하지 않을 수 있다.

[0152] 상기 언더레이어(110)는 상기 광(140)이 조사된 노광된 부분, 및 상기 광(140)이 조사되지 않은 비노광된 부분을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어(110)의 상기 노광된 부분 내에서, 상기 언더레이어 화합물은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 2차 전자 및 라디칼을 포함할 수 있고, 화학식1 또는 화학식5로 표시되는 물질들이 서로 가교된 구조를 포함할 수 있다. 더하여, 상기 언더레이어 화합물은 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)의 상기 레지스트 화합물과 가교결합을 이룰 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 상기 언더레이어(110)와의 화학결합을 통해 상기 언더레이어(110) 상에 고정될 수 있다.

[0153] 일부 실시예들에 따르면, 다층 구조는 도 10을 참조하여 설명한 상기 하부막(100), 상기 언더레이어(110) 및 상기 포토레지스트 패턴(122)을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트 패턴(122)은 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)과 동일하다.

[0154] 본 발명의 개념에 따르면, 언더레이어는 고흡광 원소를 포함하는 언더레이어 화합물을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어 화합물의 상기 고흡광 원소는 노광 공정에 의해 조사되는 광을 흡수하여 2차 전자를 방출할 수 있다. 상기 언더레이어의 노광된 부분 내에서 생성된 상기 2차 전자는 포토레지스트막의 노광된 부분으로 확산될 수 있고, 이에 따라, 상기 포토레지스트막의 상기 노광된 부분에서 레지스트 화합물의 가교 결합이 촉진될 수 있다. 이로 인해, 상기 포토레지스트막의 상기 노광된 부분과 비노광된 부분 사이의 용해도 차이를 유도하기 위해 요구되는 상기 노광 공정의 노광량이 감소될 수 있고, 그 결과, 상기 포토레지스트막의 감도 및 해상도가 향상될 수 있다.

[0155] 또한, 상기 언더레이어 화합물은 상기 광 조사에 의해 생성된 라디칼을 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 언더레이어의 상기 노광된 부분은 화학식1 또는 화학식5로 표시되는 물질들이 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)을 통해 서로 가교된 구조를 포함할 수 있고, 그 결과, 상기 언더레이어의 상기 노광된 부분의 내식각성이 증가될 수 있다.

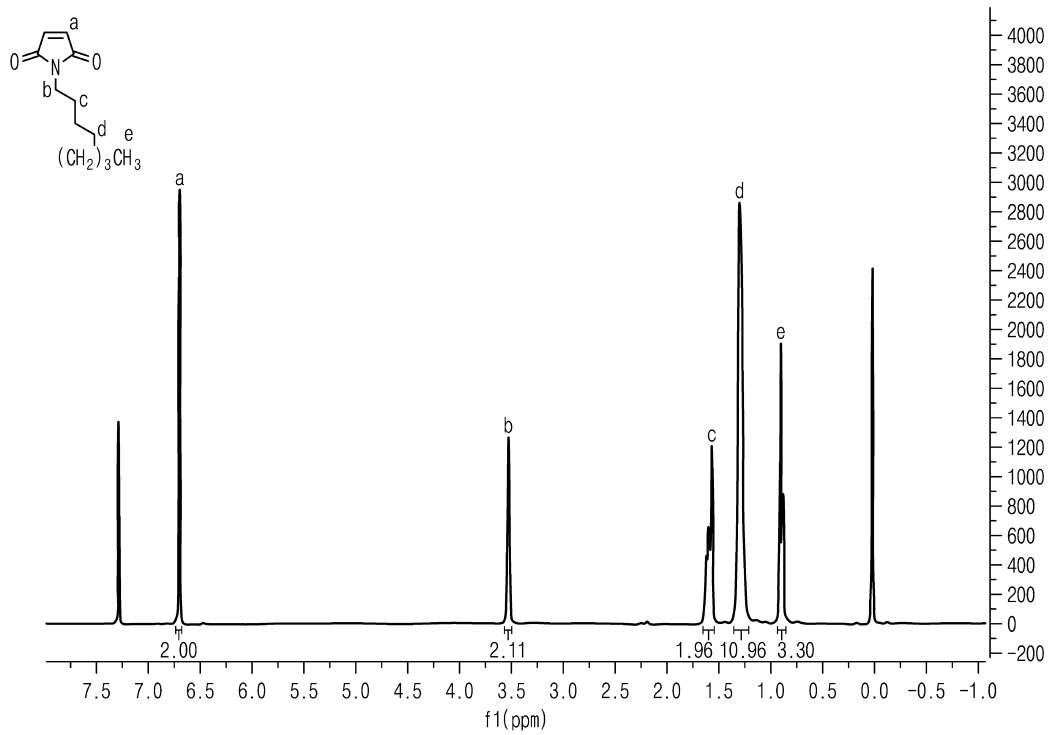
[0156] 더하여, 상기 언더레이어 화합물은 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)을 통해 상기 포토레지스트막의 상기 노광된 부분의 상기 레지스트 화합물과 가교결합을 이룰 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트막의 상기 노광된 부분은 상기 언더레이어와의 화학결합을 통해 상기 언더레이어 상에 고정될 수 있고, 상기 포토레지스트막의 상기 노광된 부분과 상기 언더레이어 사이의 부착력이 증가될 수 있다. 그 결과, 포토레지스트 패턴의 붕괴가 억제될 수 있다.

[0157] 따라서, 포토레지스트막의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 포토레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있으며 내식각성이 증가된 언더레이어 화합물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법이 제공될 수 있다.

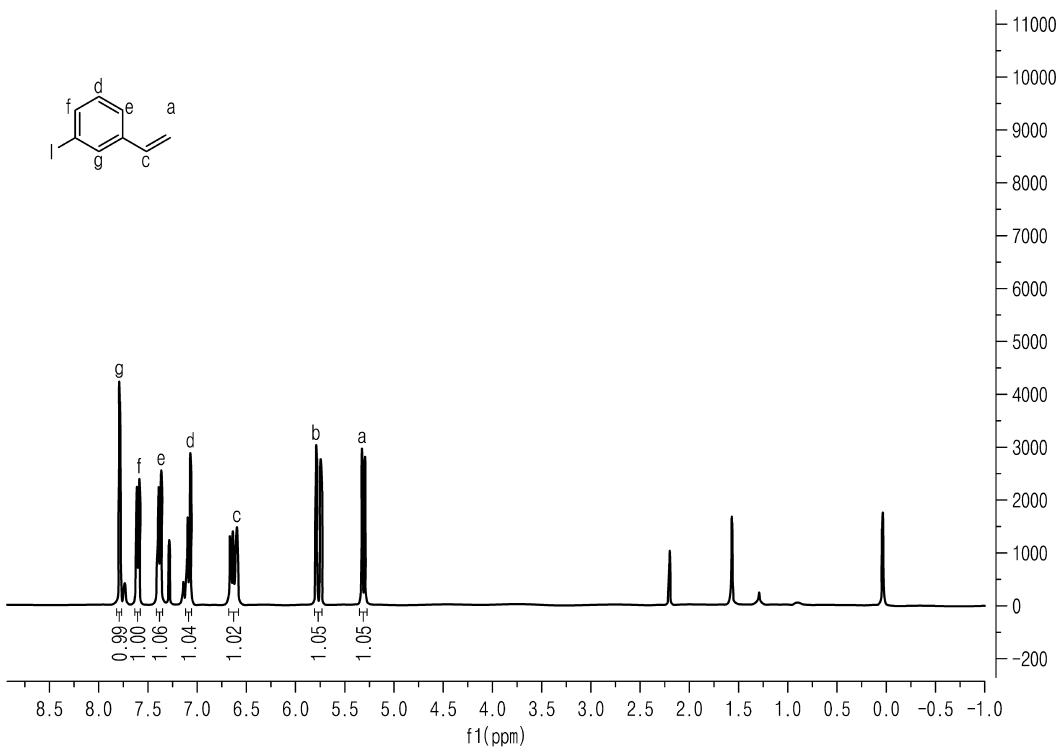
[0158] 본 발명의 실시예들에 대한 이상의 설명은 본 발명의 설명을 위한 예시를 제공한다. 따라서 본 발명은 이상의 실시예들에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당해 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 상기 실시예들을 조합하여 실시하는 등 여러 가지 많은 수정 및 변경이 가능함은 명백하다.

도면

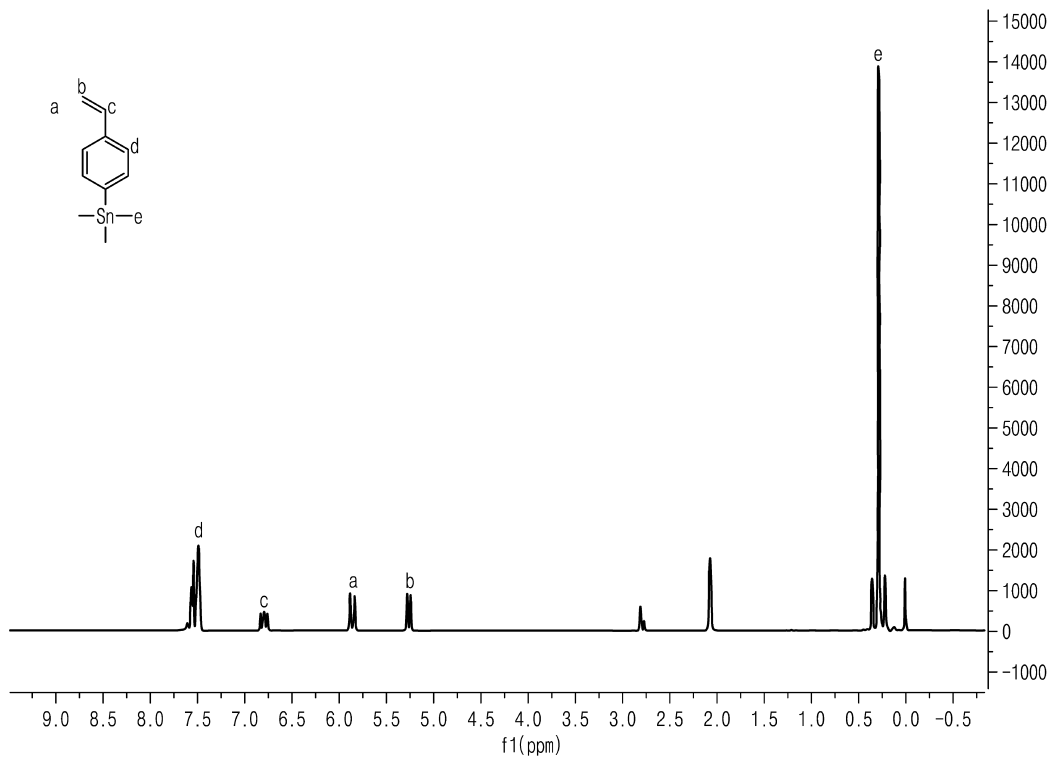
도면1



도면2a



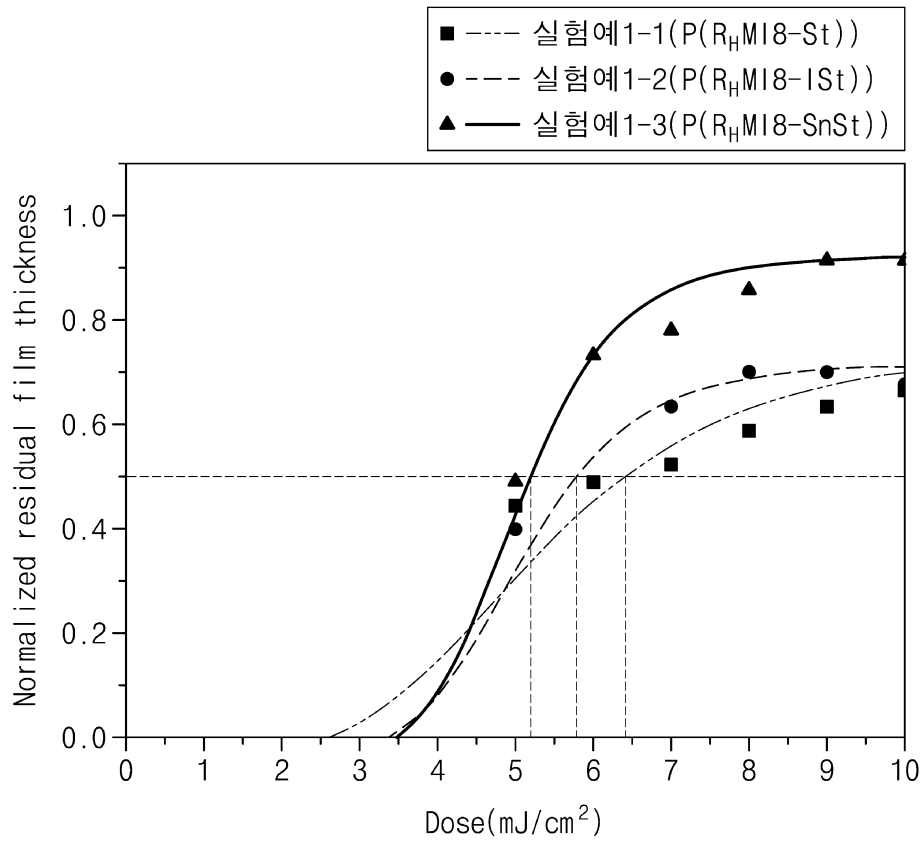
도면2b



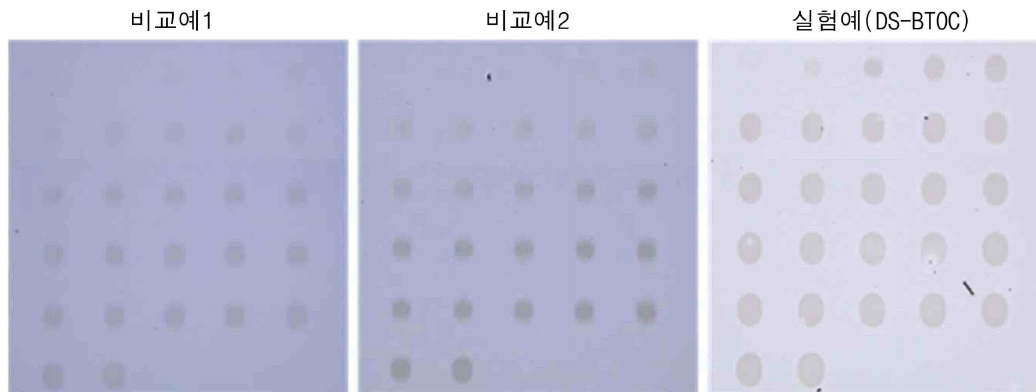
도면3



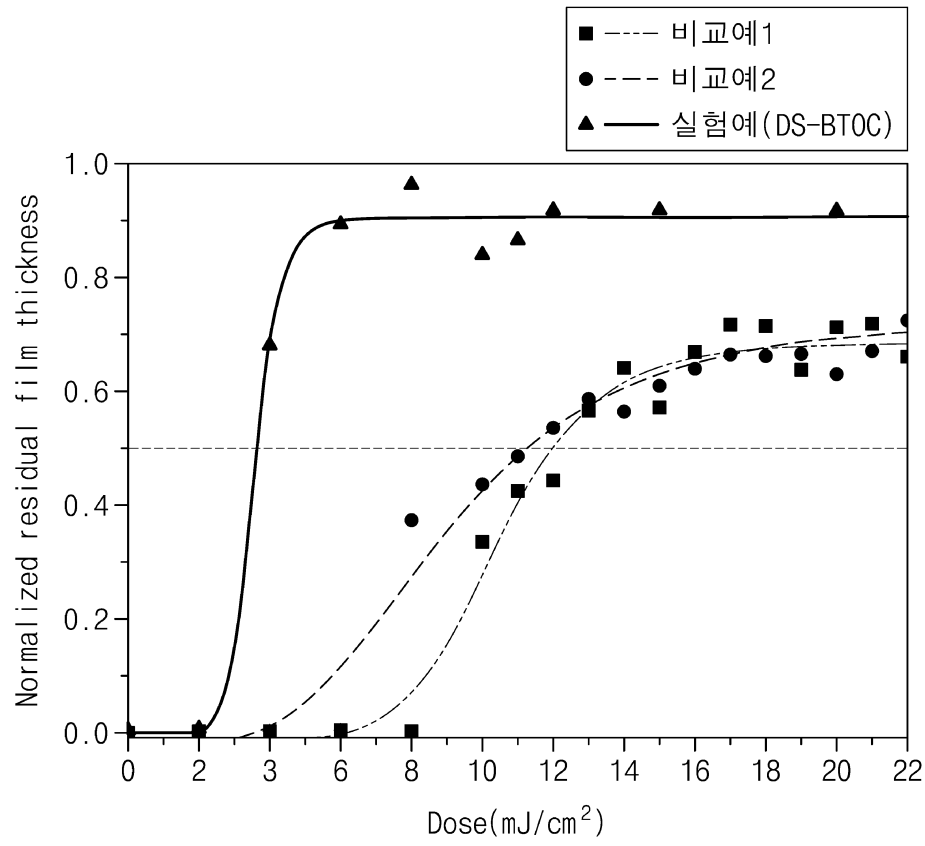
도면4



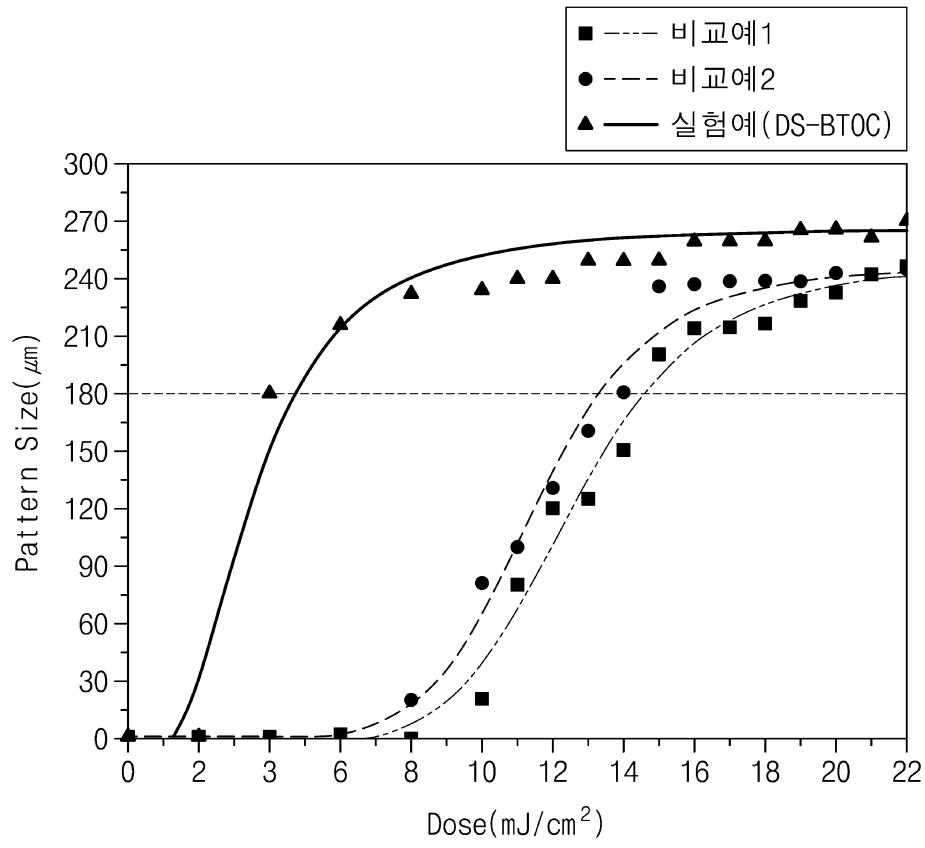
도면5



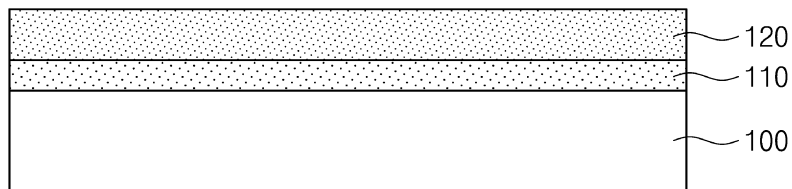
도면6



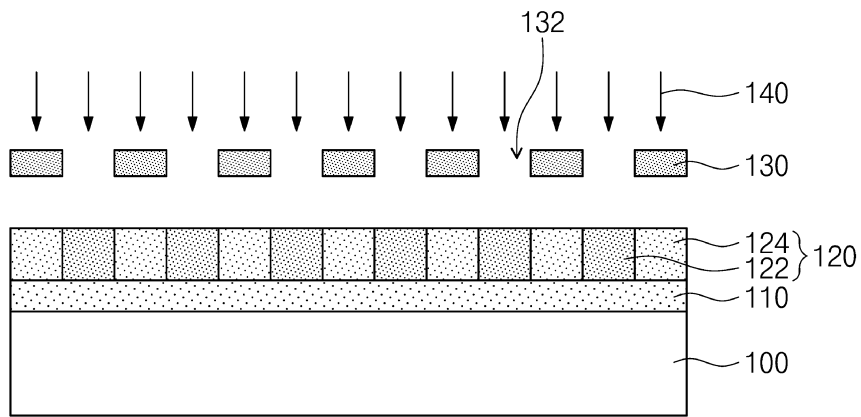
도면7



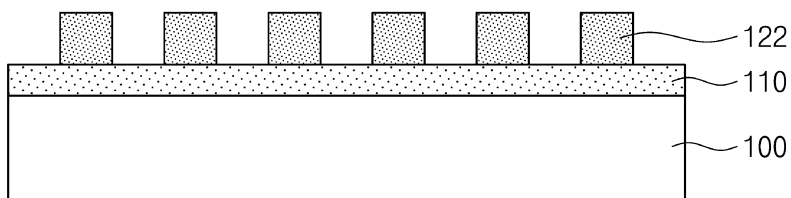
도면8



도면9



도면10



도면11

