

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0172078

(43) 공개일자 2023년12월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 7/22 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07F 7/2224 (2018.08)

G03F 7/004 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0072386

(22) 출원일자 2022년06월14일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

이진균

인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30 106동102호
고차원

경기도 수원시 영통구 삼성로 129

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 고려

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 4개 이상의 불소 원자를 포함하는 리간드가 결합된 유기금속화합물, 이를 포함하는 레지스트 조성물 및 이를 이용한 반도체 장치의 제조 방법

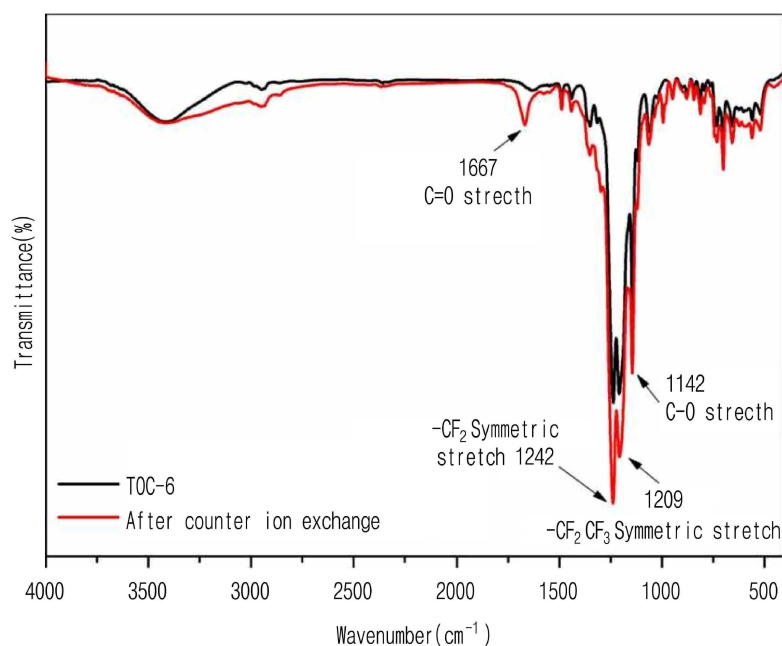
(57) 요약

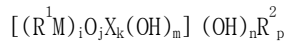
4개 이상의 불소 원자를 포함하는 리간드가 결합된 유기금속화합물, 이를 포함하는 레지스트 조성물 및 이를 이용한 반도체 장치의 제조 방법을 제공한다. 이 유기금속화합물은 하기 화학식1의 구조를 가진다.

(화학식 1)

(뒷면에 계속)

대표도 - 도12





상기 화학식1에서, 상기 R^1 과 상기 R^2 중에 하나는 $C_aF_bH_c$, $C_aF_bH_cN_d$, $C_aF_bH_cP_d$, $C_aF_bH_cS_d$, $C_aF_bH_cO_d$, $C_aF_bH_cN_dSe$, $C_aF_bH_cP_dSe$, $C_aF_bH_cN_dO_e$, 또는 $C_aF_bH_cP_dO_e$ 이고, 상기 R^1 과 상기 R^2 중에 다른 하나는 C_aH_c , $C_aF_bH_c$, $C_aF_bH_cN_d$, $C_aF_bH_cP_d$, $C_aF_bH_cS_d$, $C_aF_bH_cO_d$, $C_aF_bH_cN_dSe$, $C_aF_bH_cP_dSe$, $C_aF_bH_cN_dO_e$, 또는 $C_aF_bH_cP_dO_e$ 이고, 상기 a는 1 내지 20의 정수이고, 상기 d와 상기 e는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, 상기 c는 0 내지 20의 정수이고, 상기 b는 4 내지 30의 정수이고, 상기 M은 Sn, Sb, Te, Ir, Ti, Bi, Po, At, In, Ag, Au, Pt, Si, Al, Ga 중에 선택되는 하나의 금속이고, 상기 i는 1 내지 12의 정수이고, 상기 j는 1 내지 14의 정수이고, 상기 X는 I, Cl, F, Br 중에 하나이고, 상기 k는 0 내지 6의 정수이고, 상기 m은 0 내지 6의 정수이고, 상기 n은 0 내지 2의 정수이고, 상기 p는 0 내지 2의 정수이다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/0042 (2013.01)

H01L 21/0274 (2013.01)

(72) 발명자

니시, 츠네히로

경기도 수원시 영통구 삼성로 129

구예진

인천광역시 미추홀구 용정공원로83번길 49, 1001호

(용현동, 인하대역 해리움 메트로 타워)

김현우

경기도 수원시 영통구 삼성로 129

안형주

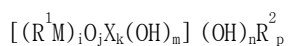
경기도 부천시 소삼로 47 소사푸르지오 102-703

명세서

청구범위

청구항 1

4개 이상의 불소 원자를 포함하는 리간드가 결합된 유기금속 화합물로서, 하기 화학식1의 구조를 가지고,
(화학식 1)



상기 화학식1에서,

상기 R^1 과 상기 R^2 중에 하나는 $C_aF_bH_c$, $C_aF_bH_cN_d$, $C_aF_bH_cP_d$, $C_aF_bH_cS_d$, $C_aF_bH_cO_d$, $C_aF_bH_cN_dSe$, $C_aF_bH_cP_dSe$, $C_aF_bH_cN_dO_e$, 또는 $C_aF_bH_cP_dO_e$ 이고,

상기 R^1 과 상기 R^2 중에 다른 하나는 C_aH_c , $C_aF_bH_c$, $C_aF_bH_cN_d$, $C_aF_bH_cP_d$, $C_aF_bH_cS_d$, $C_aF_bH_cO_d$, $C_aF_bH_cN_dSe$, $C_aF_bH_cP_dSe$, $C_aF_bH_cN_dO_e$, 또는 $C_aF_bH_cP_dO_e$ 이고,

상기 a는 1 내지 20 의 정수이고,

상기 d와 상기 e는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고,

상기 c는 0 내지 20의 정수이고,

상기 b는 4 내지 30의 정수이고,

상기 M은 Sn, Sb, Te, Ir, Ti, Bi, Po, At, In, Ag, Au, Pt, Si, Al, Ga 중에 선택되는 하나의 금속이고,

상기 i는 1 내지 12의 정수이고,

상기 j는 1 내지 14의 정수이고,

상기 X는 I, Cl, F, Br 중에 하나인 할로젠 원소이고,

상기 k는 0 내지 6의 정수이고,

상기 m은 0 내지 6의 정수이고,

상기 n은 0 내지 2의 정수이고,

상기 p는 0 내지 2의 정수인 유기금속 화합물.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 유기금속 화합물은 케이지(cage) 형태를 가지는 유기금속 화합물.

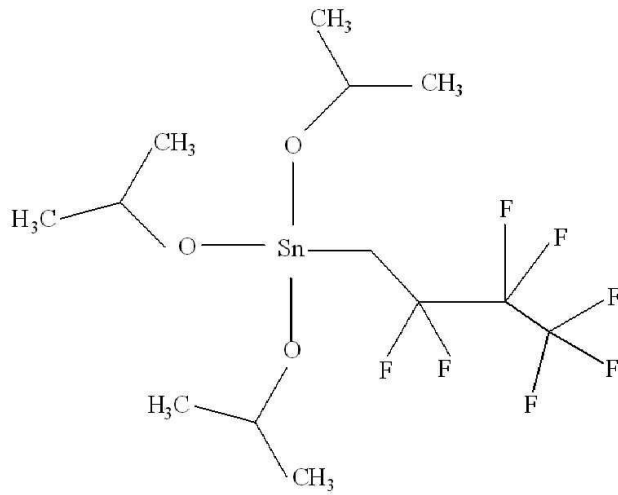
청구항 3

제1 항에 있어서,

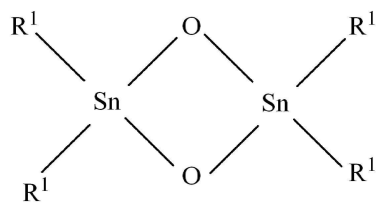
상기 M은 Sn이고,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식2 내지 하기 화학식 5 중에 하나의 구조를 가지는 유기금속 화합물.

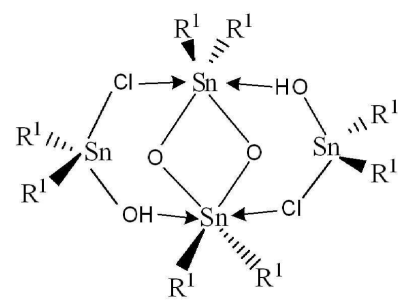
(화학식 2)



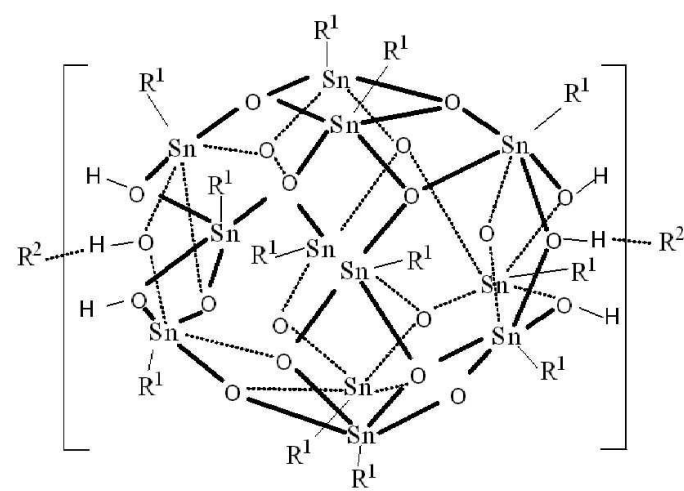
(화학식 3)



(화학식 4)



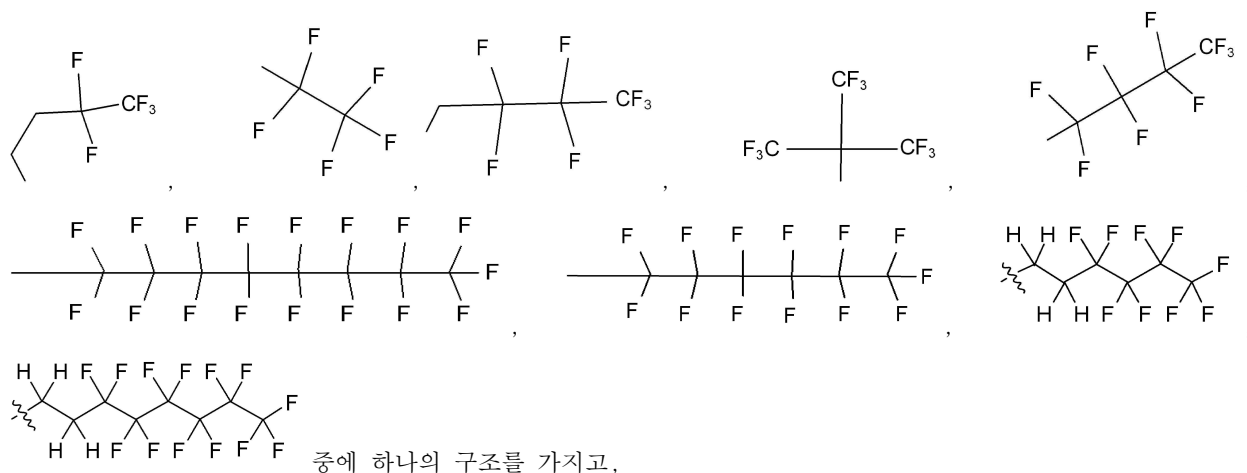
(화학식 5)



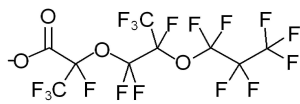
청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 R^1 은



상기 R^2 는



의 구조를 가지는 유기금속 화합물.

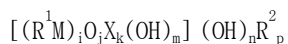
청구항 5

유기금속 화합물; 및

유기 용매를 포함하는 레지스트 조성물로서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식1의 구조를 가지고,

(화학식 1>



상기 화학식1에서,

상기 R^1 과 상기 R^2 중에 하나는 $C_aF_bH_c$, $C_aF_bH_cN_d$, $C_aF_bH_cP_d$, $C_aF_bH_cS_d$, $C_aF_bH_cO_d$, $C_aF_bH_cN_dSe$, $C_aF_bH_cP_dSe$, $C_aF_bH_cN_dO_e$, 또
 는 $C_aF_bH_cP_dO_e$ 이고,

상기 R¹과 상기 R² 중에 다른 하나는 C_aH_c, C_aF_bH_c, C_aF_bH_cN_d, C_aF_bH_cP_d, C_aF_bH_cS_d, C_aF_bH_cO_d, C_aF_bH_cN_dSe, C_aF_bH_cP_dSe, C_aF_bH_cN_dO_e, 또는 C_aF_bH_cP_dO_e이고,

상기 a 는 1 내지 20 의 정수이고,

상기 d와 상기 e는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고,

상기 c 는 0 내지 20의 정수이고,

상기 b 는 4 내지 30의 정수이고,

상기 M은 Sn, Sb, Te, Ir, Ti, Bi, Po, At, In, Ag, Au, Pt, Si, Al, Ga 중에 선택되는 하나의 금속이고,

상기 i 는 1 내지 12의 정수이고,

상기 j 는 1 내지 14의 정수이고,

상기 X는 I, Cl, F, Br 중에 하나인 할로젠 원소이고,

상기 k 는 0 내지 6의 정수이고,

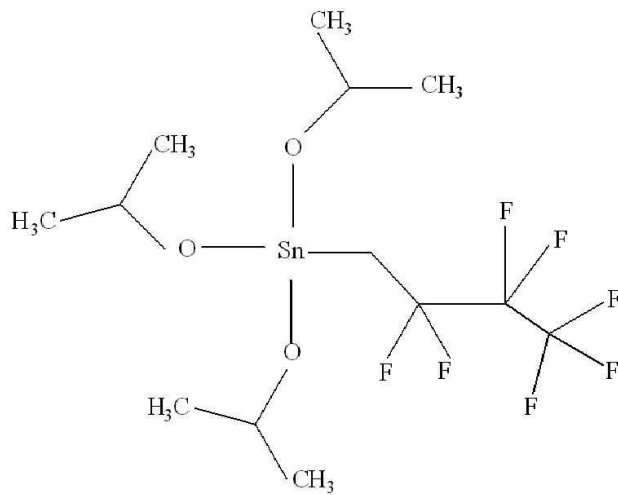
상기 m은 0 내지 6의 정수이고,
 상기 n은 0 내지 2의 정수이고,
 상기 p는 0 내지 2의 정수인 레지스트 조성물.

청구항 6

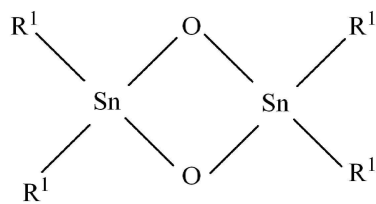
제5 항에 있어서,
 상기 유기금속 화합물은 케이지(cage) 형태를 가지는 레지스트 조성물.

청구항 7

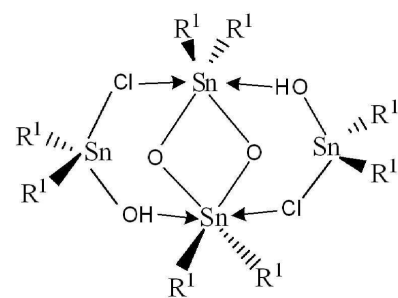
제5 항에 있어서,
 상기 M은 Sn이고,
 상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 2 내지 하기 화학식 5 중에 하나의 구조를 가지는 레지스트 조성물.
 (화학식 2)



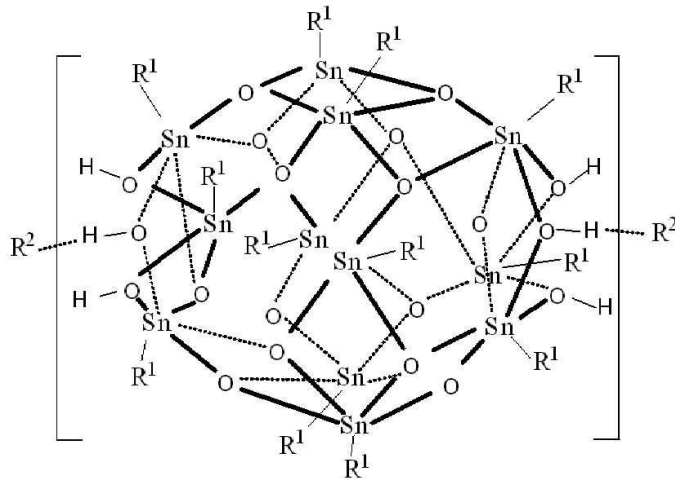
(화학식 3)



(화학식 4)



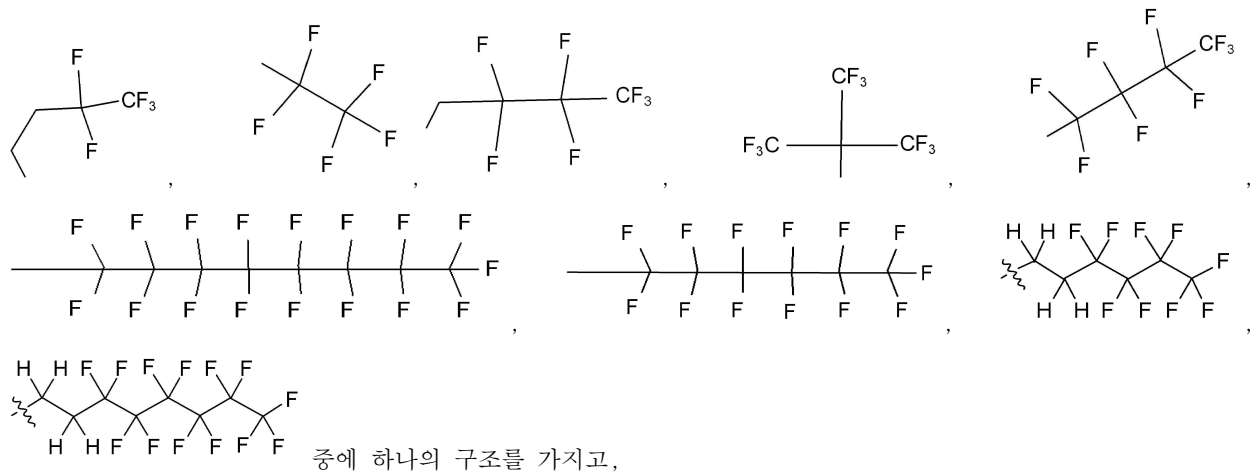
(화학식 5)



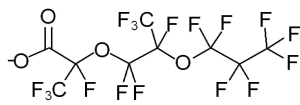
청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 R^1 은



상기 R^2 는



의 구조를 가지는 레지스트 구성물.

청구항 9

제5 항에 있어서,

상기 유기금속 화합물은 상기 레지스트 조성물의 전체 중량의 1~30wt.%로 포함되고

상기 유기 용매는 상기 레지스트 조성물의 전체 중량의 70~99wt.%로 포함되는 레지스트 조성물.

청구항 10

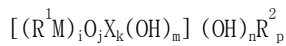
유기금속 화합물과 유기 용매를 포함하는 레지스트 조성물을 준비하는 단계;

기판 상에 상기 레지스트 조성물을 코팅하여 레지스트막을 형성하는 단계;

소프트 베이킹 공정을 진행하여 상기 유기 용매를 증발시키는 단계;

노광 공정과 포스트 베이킹 공정을 진행하여 상기 레지스트막의 일부를 마스크 패턴으로 바꾸는 단계; 및

현상 공정을 진행하여 상기 마스크 패턴을 남기고 상기 레지스트막을 제거하는 단계를 포함하되,
상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식1의 구조를 가지고,
(화학식 1)



상기 화학식1에서,

상기 R^1 과 상기 R^2 중에 하나는 $C_aF_bH_c$, $C_aF_bH_cN_d$, $C_aF_bH_cP_d$, $C_aF_bH_cS_d$, $C_aF_bH_cO_d$, $C_aF_bH_cN_dSe$, $C_aF_bH_cP_dSe$, $C_aF_bH_cN_dO_e$, 또는 $C_aF_bH_cP_dO_e$ 이고,

상기 R^1 과 상기 R^2 중에 다른 하나는 C_aH_c , $C_aF_bH_c$, $C_aF_bH_cN_d$, $C_aF_bH_cP_d$, $C_aF_bH_cS_d$, $C_aF_bH_cO_d$, $C_aF_bH_cN_dSe$, $C_aF_bH_cP_dSe$, $C_aF_bH_cN_dO_e$, 또는 $C_aF_bH_cP_dO_e$ 이고,

상기 a는 1 내지 20 의 정수이고,

상기 d와 상기 e는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고,

상기 c는 0 내지 20의 정수이고,

상기 b는 4 내지 30의 정수이고,

상기 M은 Sn, Sb, Te, Ir, Ti, Bi, Po, At, In, Ag, Au, Pt, Si, Al, Ga 중에 선택되는 하나의 금속이고,

상기 i는 1 내지 12의 정수이고,

상기 j는 1 내지 14의 정수이고,

상기 X는 I, Cl, F, Br 중에 하나인 할로젠 원소이고,

상기 k는 0 내지 6의 정수이고,

상기 m은 0 내지 6의 정수이고,

상기 n은 0 내지 2의 정수이고,

상기 p는 0 내지 2의 정수인 반도체 장치의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 4개 이상의 불소 원자를 포함하는 리간드가 결합된 유기금속화합물, 이를 포함하는 레지스트 조성물 및 이를 이용한 반도체 장치의 제조 방법 에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

반도체 산업의 발전으로 반도체 소자의 고집적화가 요구됨에 따라 10 nm 이하의 선폭을 갖는 초 미세 패턴을 구현하고자 하는 가공기술이 대두되고 있는 실정이다. 상기 패턴을 형성하기 위한 가공 기술은 주로 감광 저항제인 레지스트를 이용한 사진 식각 (photolithography)공정에 의해 이루어져 왔다. 상기 사진 식각 공정은 레지스트 막 형성 공정, 상기 레지스트 막에 형성하고자 하는 패턴의 정렬/노광 공정 및 레지스트의 현상 공정을 수행하여 레지스트 패턴을 형성하는데 있다. 패턴을 형성하고자 하는데 적용되는 레지스트는 크게 네가티브형 또는 포지티브형 레지스트로 구분된다. 노광 공정에서 사용되는 광원으로는 KrF 광원 (248 nm), ArF 광원 (193 nm), F₂엑시머 레이저 (157 nm) 및 13.4 nm의 파장의 EUV (Extreme ultraviolet) 광원 등이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0003] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 정확한 패턴을 구현할 수 있는 레지스트 재료를 제공하는데 있다.
- [0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 정확한 패턴을 구현할 수 있는 레지스트 조성물을 제공하는데 있다.
- [0005] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 정확한 패턴을 형성할 수 있는 반도체 장치의 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 레지스트 재료는 4개 이상의 불소 원자를 포함하는 리간드가 결합된 유기금속 화합물로서, 하기 화학식1의 구조를 가진다.
- [0007] (화학식 1)
- [0008]
$$[(R^1M)_iO_jX_k(OH)_m](OH)_nR_p^2$$
- [0009] 상기 화학식1에서, 상기 R^1 과 상기 R^2 중에 하나는 $C_aF_bH_c$, $C_aF_bH_cN_d$, $C_aF_bH_cP_d$, $C_aF_bH_cS_d$, $C_aF_bH_cO_d$, $C_aF_bH_cN_dSe$, $C_aF_bH_cP_dSe$, $C_aF_bH_cN_dO_e$, 또는 $C_aF_bH_cP_dO_e$ 이고, 상기 R^1 과 상기 R^2 중에 다른 하나는 C_aH_c , $C_aF_bH_c$, $C_aF_bH_cN_d$, $C_aF_bH_cP_d$, $C_aF_bH_cS_d$, $C_aF_bH_cO_d$, $C_aF_bH_cN_dSe$, $C_aF_bH_cP_dSe$, $C_aF_bH_cN_dO_e$, 또는 $C_aF_bH_cP_dO_e$ 이고, 상기 a는 1 내지 20 의 정수이고, 상기 d와 상기 e는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, 상기 c는 0 내지 20의 정수이고, 상기 b는 4 내지 30의 정수이고, 상기 M은 Sn, Sb, Te, Ir, Ti, Bi, Po, At, In, Ag, Au, Pt, Si, Al, Ga 중에 선택되는 하나의 금속이고, 상기 i는 1 내지 12의 정수이고, 상기 j는 1 내지 14의 정수이고, 상기 X는 I, Cl, F, Br 중에 하나인 할로젠 원소이고, 상기 k는 0 내지 6의 정수이고, 상기 m은 0 내지 6의 정수이고, 상기 n은 0 내지 2의 정수이고, 상기 p는 0 내지 2의 정수이다.
- [0010] 상기 다른 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 상기 유기금속 화합물과 유기 용매를 포함한다.
- [0011] 상기 다른 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 반도체 장치의 제조 방법은 상기 유기금속 화합물과 유기 용매를 포함하는 레지스트 조성물을 준비하는 단계; 기판 상에 상기 레지스트 조성물을 코팅하여 레지스트막을 형성하는 단계; 소프트 베이크 공정을 진행하여 상기 유기 용매를 증발시키는 단계; 노광 공정과 포스트 베이크 공정을 진행하여 상기 레지스트막의 일부를 마스크 패턴으로 바꾸는 단계; 및 현상 공정을 진행하여 상기 마스크 패턴을 남기고 상기 레지스트막을 제거하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 재료는 상기 화학식1로 표시되는 유기금속 화합물이다. 상기 유기 금속 화합물은, 2가 양이온의 주석 산화물 나노클러스터 구조에 2개의 짝 음이온(counter anion)이 결합된 구조를 가진다. 이로써 상기 유기 금속 화합물은 전체적으로 전기적 중성 상태를 이뤄 안정화될 수 있다. 상기 유기 금속 화합물은 CAR(chemically amplified resist) PR(Photoresist)의 고분자 수지보다 입경이 작으며, 균일한 크기 분포를 지니고 있기에 레지스트 패턴의 성능 지표인 해상도와 LER(line edge roughness)과 LWR (Line Width Roughness) 확보 면에서 유리하다.
- [0013] 상기 유기금속 화합물은 불소 원자를 4개 이상 함유하여 소수성이 강하여 습기에 강하다. 이로써 상기 유기금속 화합물을 포함하는 레지스트 조성물은 보관 안전성이 좋다.
- [0014] 상기 유기 금속 화합물은 주석을 포함하여, 극자외선에 대해 높은 흡광도를 가지며 우수한 내식각성을 가진다. 이로써 상기 유기금속화합물을 포함하는 레지스트 조성물을 이용하여 패턴을 형성할 경우, 미세하고 깨끗하며 정확한 패턴을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 실시예들에 따른 레지스트 패턴을 도시한 평면도이다.
- 도 2 내지 도 5는 실시예들에 따른 반도체 소자의 제조 방법을 설명하기 위한 도면들이다.

도 6은 실시예 1에 따라 합성된 과불소화옥틸 삼페닐 주석 (R^1SnPh_3-6)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 7은 실시예 2에 따라 합성된 과불소화헥실 삼페닐 주석 (R^1SnPh_3-4)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 8은 실시예 3에 따라 합성된 과불소화옥틸 삼염화 주석 (R^1SnCl_3-6)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 9는 실시예 4에 따라 합성된 과불소화헥실 삼염화 주석 (R^1SnCl_3-4)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 10은 실시예 5에 따라 합성된 과불소화알킬 사슬이 치환된 바구니(cage) 형태의 주석산화물 $[(R^1Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}(OH^-)_2$ (TOC-6)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 11은 실시예 6에 따라 합성된 과불소화알킬 사슬이 치환된 바구니(cage) 형태의 주석산화물 $[(R^1Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}(OH^-)_2$ (TOC-4)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 12는 과불소화옥틸 사슬을 가지는 주석산화물 $[(R^1Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}(OH^-)_2$ (TOC-6)의 짝음이온 치환(counter ion exchange) 반응 (실시예 7)을 통해 N-TOC-6를 제조하는 과정 전후의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 13은 과불소화옥틸 사슬을 가지는 주석산화물 $[(R^1Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}(OH^-)_2$ (TOC-4)의 짝음이온 치환(counter ion exchange) 반응 (실시예 8)을 통해 N-TOC-4를 제조하는 과정 전후의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 14은 실시예 9 또는 10을 따라 전자선 리소그래피를 진행하여 확보한 N-TOC-6, N-TOC-4 불소화 주석산화물 레지스트의 네거티브형 패턴의 형성을 확인한 도면이다.

도 15는 실시예 11 또는 12에 따라 극자외선 노광을 진행하여 확보한 N-TOC-6, N-TOC-4 불소화 주석산화물 레지스트의 용해도 특성을 평가한 도면이다.

도 16은 실시예 13 또는 14에 따라 극자외선 리소그래피를 진행하여 확보한 N-TOC-6, N-TOC-4 불소화 주석산화물 레지스트의 네거티브형 패턴의 형성을 확인한 도면이다.

도 17은 실시예 15 또는 16에 따라 노광후 베이크 (PEB) 공정이 포함된 극자외선 리소그래피를 진행하여 확보한 N-TOC-6, N-TOC-4 불소화 주석산화물 레지스트의 네거티브형 패턴의 형성을 확인한 도면이다.

도 18은 실시예 17에 따라 N-TOC-6 및 N-TOC-4의 건식각 속도를 측정하여 비교한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 실시예들을 첨부 도면을 참조하면서 보다 상세하게 설명하고자 한다. 본 명세서에서 '레지스트'는 '포토리지스트', '전자빔 레지스트', '전자선 레지스트' 또는 '극자외선 레지스트'로도 명명될 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 레지스트 재료는 4개 이상의 불소 원자들을 포함하는 유기 리간드가 결합된 유기금속 화합물로서, 하기 화학식1의 구조를 가진다.

[0019] (화학식 1)

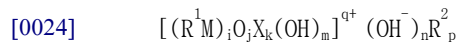
[0020] $[(R^1M)_iO_jX_k(OH)_m](OH)_nR_p^2$

[0021] 상기 화학식1에서, 상기 R^1 과 상기 R^2 중에 하나는 $C_aF_bH_c$, $C_aF_bH_cN_d$, $C_aF_bH_cP_d$, $C_aF_bH_cS_d$, $C_aF_bH_cO_d$, $C_aF_bH_cN_dSe$, $C_aF_bH_cP_dSe$, $C_aF_bH_cN_dO_e$, 또는 $C_aF_bH_cP_dO_e$, 이고, 상기 R^1 과 상기 R^2 중에 다른 하나는 C_aH_c , $C_aF_bH_c$, $C_aF_bH_cN_d$, $C_aF_bH_cP_d$, $C_aF_bH_cS_d$, $C_aF_bH_cO_d$, $C_aF_bH_cN_dSe$, $C_aF_bH_cP_dSe$, $C_aF_bH_cN_dO_e$, 또는 $C_aF_bH_cP_dO_e$, 이고, 상기 a는 1 내지 20의 정수이고, 상기 d와 상기 e는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, 상기 c는 0 내지 20의 정수이고, 상기 b는 4 내지 30의 정수이고, 상기 M은 Sn, Sb, Te, Ir, Ti, Bi, Po, At, In, Ag, Au, Pt, Si, Al, Ga 중에 선택되는 하나의 금속

이고, 상기 i는 1 내지 12의 정수이고, 상기 j는 1 내지 14의 정수이고, 상기 X는 I, Cl, F, Br 중에 하나이고, 상기 k는 0 내지 6의 정수이고, 상기 m은 0 내지 6의 정수이고, 상기 n은 0 내지 2의 정수이고, 상기 p는 0 내지 2의 정수이다. 상기 R¹은 유기 리간드로 명명될 수 있다.

[0022] 상기 유기금속 화합물은 하기 화학식1-1로 표시될 수도 있다.

[0023] (화학식 1-1)

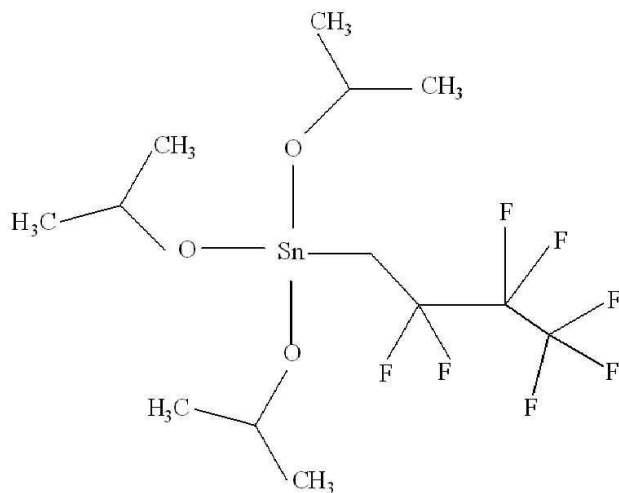


[0025] 상기 화학식 2에서 q는 0 내지 2의 정수이다. 그 외의 기호들은 화학식 1과 동일할 수 있다.

[0026] 상기 유기금속 화합물은 화학식 1-1처럼 금속 원자들 M에 유기 리간드들 R¹이 각각 공유결합되어 있는 q가 양이온 형태를 가지며, 음이온(counter anion)의 형태를 가지는 n개의 OH⁻기, 또는 p개의 R²에 의해 안정화될 수 있다.

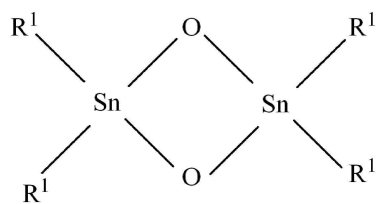
[0027] 바람직한 예에 있어서, 상기 M은 주석(Sn)이고, 상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식2 내지 하기 화학식 5 중에 하나의 구조를 가질 수 있다.

[0028] (화학식 2)



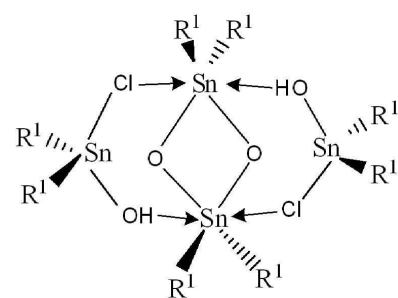
[0029]

[0030] (화학식 3)



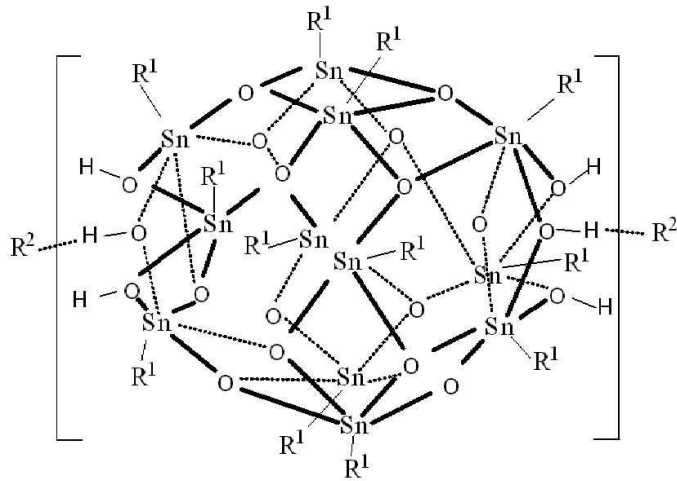
[0031]

[0032] (화학식 4)



[0033]

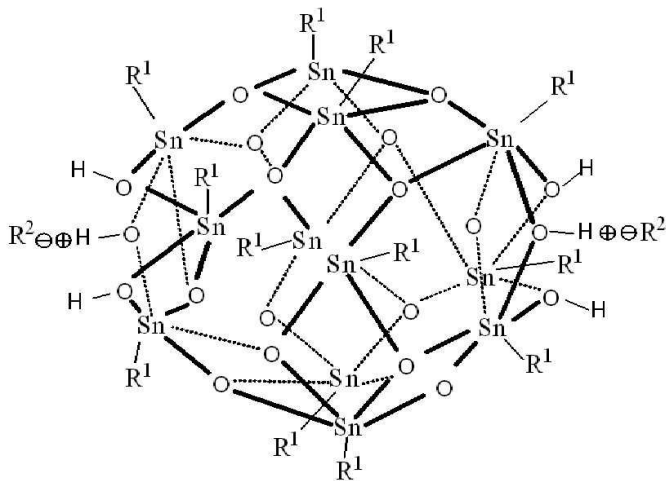
[0034] (화학식 5)



[0035]

[0036] 화학식5은 아래와 같이 화학식5-1처럼 표기될 수도 있다.

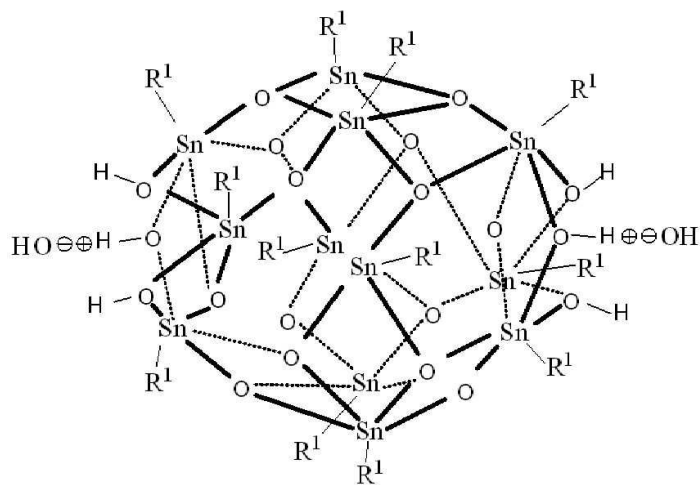
[0037] (화학식 5-1)



[0038]

[0039] 상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 5-2의 구조를 가질 수도 있다.

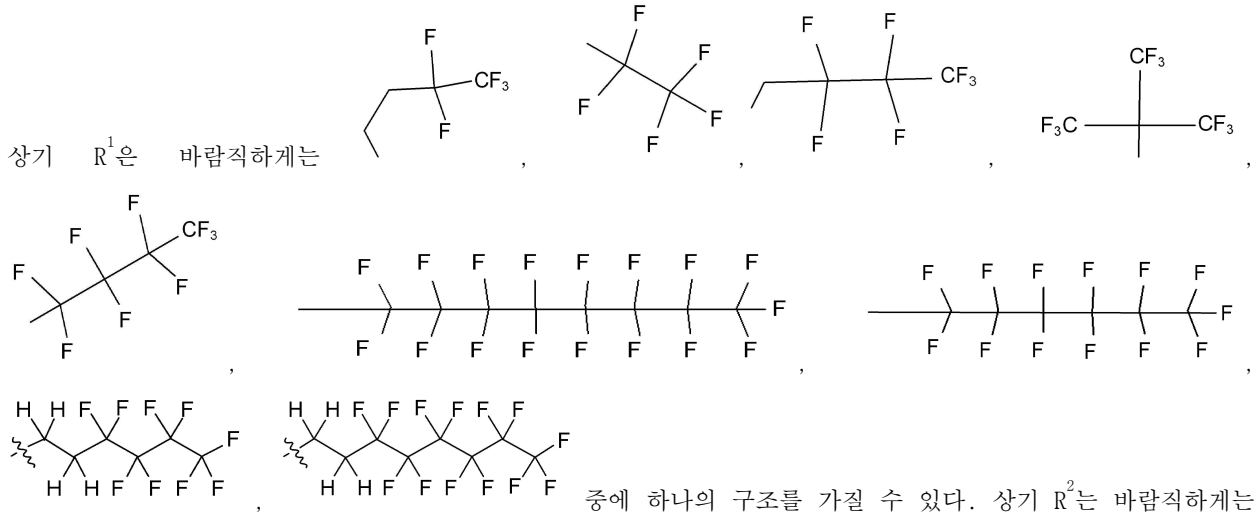
[0040] (화학식 5-2)



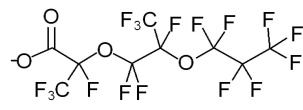
[0041]

[0042]

상기 R^1 은 바람직하게는



중에 하나의 구조를 가질 수 있다. 상기 R^2 는 바람직하게는



의 구조를 가질 수 있다.

[0043]

상기 유기금속 화합물은 화학식 4, 화학식 5, 화학식 5-1, 화학식 5-2처럼 원형 바구니(spherical cage) 형태를 가질 수 있다.

[0044]

상기 유기금속 화합물은 화학식 5-1처럼 12개의 주석 원자들에 산소 원자들과 유기 리간드들 R^1 이 각각 공유결합되어 있는 원형 바구니 형태의 주석 산화물 나노클러스터 구조를 포함한다. 상기 주석 산화물 나노클러스터 구조는 2가 양이온을 띤다. 상기 유기금속 화합물은 2가 양이온의 주석 산화물 나노클러스터 구조에 2개의 짝 음이온(counter anion)이 결합된 구조를 가진다. 이로써 상기 유기 금속 화합물은 전체적으로 전기적 중성 상태를 이뤄 안정화될 수 있다. 상기 유기 금속 화합물은 CAR(chemically amplified resist) PR(Photoresist)의 고분자 수지보다 입경이 작으며, 균일한 크기 분포를 지니고 있기에 레지스트 패턴의 성능 지표인 해상도와 LER(line edge roughness) 확보 면에서 유리하다.

[0045]

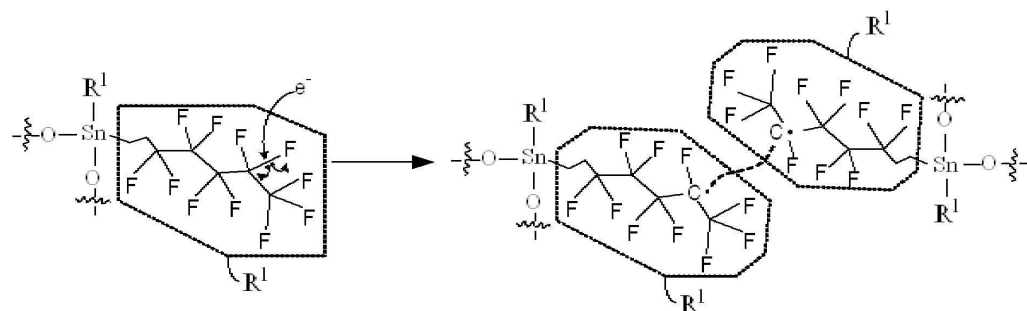
상기 유기금속 화합물은 불소 원자를 4개 이상 함유하여 소수성이 매우 강하여 습기에 강하다. 이로써 상기 유기금속 화합물을 포함하는 레지스트 조성물은 수분 민감성을 제어할 수 있으며, 보관 안전성이 좋다. 또한 상기 유기금속 화합물을 레지스트 재료로 사용할 경우, 공정 delay (PCD[Post coating delay], PED[Post Exposure Delay], PPD[Post PEB Delay]) 개선될 수 있다.

[0046]

상기 유기 금속 화합물에서 M이 주석인 경우, 상기 유기 금속 화합물은 극자외선(EUV)에 대해 더욱 높은 흡광도를 가지며, 식각 공정에서 우수한 내식각성을 가져, 식각 마스크로서 유용하게 사용될 수 있다. 상기 유기 금속 화합물은 Sn-O-Sn 네트워크 구조를 가져 우수한 식각 내성을 가질 수 있다. 상기 유기 금속 화합물은 EUV와 같은 빛에 의해 노광 공정시 빛을 받은 부분에서 반응식1과 같이 유기 리간드들(R^1) 간의 라디칼 반응이 일어나 유기 금속 화합물들끼리 가교될 수 있다. 이로써 빛을 받은 부분의 분자량이 커진다.

[0047]

<반응식 1>



[0048]

[0049]

이로써 상기 유기 금속 화합물들 간에 라디칼 결합이 발생하여 현상 공정에서 용해되지 않는다. 상기 라디칼 반응은 적은 양의 빛(적은 수의 광자들에 의해서도 발생할 수 있기에, 상기 유기 금속 화합물을 레지스트 재료로

포함하는 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 향상된 광감도를 가질 수 있다.

- [0050] 극자외선은 13.5 nm의 파장을 지니는 이온화 방사선이며, 극자외선에서 광자 하나의 에너지는 심자외선인 ArF excimer laser (193 nm) 보다 14배 더 크다. 그로 인해 극자외선 리소그래피에 투입되는 광자의 수는 대폭 줄어들게 되고, 이는 레지스트 패턴의 해상도 (R), 감도 (S) 및 패턴 거칠기 (line edge roughness, LER) 사이의 상충 딜레마 (RLS trade-off delimma)를 발생시킨다. 따라서 제한된 수의 광자를 최대한 흡수하는 것이 필요하다.
- [0051] 본 발명에 따른 레지스트 재료는 상기 화학식 1의 유기 금속 화합물이며, 유기 리간드(R^1)로, 극자외선에 대한 흡광도 우수한 과불소화알킬 사슬을 포함한다. 과불소화알킬의 리간드(R^1)는 향상된 흡광도에 더해 고에너지 광자에 의해 라디칼의 형성이 가능하므로 리간드들(R^1) 간 새로운 가교결합을 형성할 수 있다. 이로써 광감도가 더욱 향상될 수 있다.
- [0052] 또한, 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 해상도, 기계적 물성 및 내식각성이 향상될 수 있다.
- [0053] 4개 이상의 불소 원자를 포함하는 리간드들이 결합된 상기 유기 금속 화합물은 금속M이 주석일 경우, '불소화된 주석 산화물 클러스터'로도 명명될 수 있다. 불소화된 주석 산화물 클러스터는 현상 공정에서 낮은 표면장력을 가지는 불소계 용제(fluorous liquid) 및 초임계 CO_2 현상 공정을 이용할 수 있다. 이는, 현상 공정에서 레지스트 패턴의 쓰러짐(collapse)을 방지할 수 있어 공정 불량 없이 정확한 패턴링을 구현할 수 있다. 상기 불소계 용제는 바람직하게는 30 dynes/cm~1 dynes/cm, 더욱 바람직하게는 20 dynes/cm~10 dynes/cm의 낮은 표면장력을 가질 수 있다.
- [0054] 상기 유기금속 화합물의 합성 방법은 다음과 같다. 먼저 그리냐르 반응 (Grignard reaction)을 통해 과불소화알킬기를 포함한 과불소화알킬 삼페닐 주석 (R^1SnPh_3)을 만들고(제1단계), 이를 염산화(chlorination)를 하여 전구체인 과불소화알킬 삼염화 주석 (perfluoroalkyl tin trichloride, R^1SnCl_3)을 합성한다(제2단계). 그리고 염기 조건 하에 상기 전구체를 가수분해시켜 원형 바구니 형태 주석산화물 (tin-oxo cage, TOC) 나노 클러스터를 제조한다(제3단계). 그리고 상기 주석 산화물 나노 클러스터의 짝 음이온(counter anion)을 고불소화알킬 에테르 카르복시산의 음이온으로 치환하여 화학식 1 구조의 유기금속 화합물을 제조한다(제4단계).
- [0055] 상기 짝 음이온(counter anion)을 고불소화알킬 에테르 카르복시산의 음이온으로 치환함으로써, 상기 유기금속 화합물은 불소계 액체에 대해 용해성이 증가될 수 있다. 이로써 상기 유기금속 화합물을 이용하여 레지스트 조성물을 제조하고 스핀 코팅으로 레지스트막을 제조할 때, 상기 레지스트막이 불량 없이 얇은 두께로 제조될 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 상기 유기금속 화합물과 유기용매를 포함한다. 상기 유기금속 화합물은 상기 레지스트 조성물의 전체 중량의 1~30wt.%로 포함될 수 있다. 상기 유기 용매는 상기 레지스트 조성물의 전체 중량의 70~99wt.%로 포함될 수 있다.
- [0058] 상기 유기 용매는 바람직하게는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (propylene glycol monomethyl ether, PGME), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (propylene glycol monomethyl ether acetate), 2-하이드록시이소부티르산 메틸에스테르 (2-Hydroxyisobutyric acid methyl ester, HBM), 에틸 락테이트 (ethyl lactate), 사이클헥사논 (cyclohexanone), 헵타논 (heptanone), 락톤 (lactone) 또는 불소 함유 물질 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0059] 일 예에 있어서, 상기 레지스트 조성물은 광산발생제를 상기 레지스트 조성물의 전체 중량의 0~10wt%로 더 포함할 수 있다. 상기 광산 발생제 (Photo Acid Generator)는 광에 의하여 분해되어 강산을 발생하는 물질이다. 상기 발생된 강산은 촉매로 작용하여 상기 유기금속 화합물들 간의 결합 정도를 조절할 수 있다. 상기 광산발생제는 바람직하게는 아릴 다이아조늄 (aryldiazonium), 다이아릴아이오디움 (diaryliodonium), 트리 아릴 설포늄 (triarylsulfonium), 트리아릴포스포늄 (triarylphosphonium) 염, 카르복실산 (carboxylic acids), 설포산 (sulfonic acids), 인산 (phosphoric acids), 할로젠화 수소 (hydrogen halides) 중 적어도 하나이다.
- [0060] 일 예에 있어서, 상기 레지스트 조성물은 라디칼 소광제(quencher), 광분해 소광제, 베이스 소광제 중 적어도 하나를 상기 레지스트 조성물의 전체 중량의 0~10wt%로 더 포함할 수 있다. 상기 라디칼 소광제(Radical

quencher), 광분해 소광제(Phogo decomposable quencher) 및/또는 베이스 소광제(Base quencher)는 소광을 일으키는 물질로써, 노광 공정시, 상기 레지스트 조성물로 형성된 레지스트막 내에서 수소 이온을 억제하거나 조절하는 역할을 할 수 있다. 상기 라디칼 소광제, 광분해 소광제 및/또는 베이스 소광제는 바람직하게는 염화수소, 에틸 에스테르, 알콜, 물, 불소 화합물, 시안화물, 케톤, 브롬화물, 옥소화물, 아민류, 알데히드, 페놀, 니트로 화합물, 트리 아릴 설풀늄 (triarylsulfonium) 염 중 적어도 하나일 수 있다.

[0061] 일 예에 있어서, 상기 레지스트 조성물은 열산발생제(Thermal Acid generator)를 상기 레지스트 조성물의 전체 중량의 0~10wt%로 더 포함할 수 있다. 상기 열산발생제는 열에 의하여 분해되어 강산을 발생하는 물질이다.

[0062] 일 예에 있어서, 상기 레지스트 조성물은 계면활성제를 상기 레지스트 조성물의 전체 중량의 0~10wt%로 더 포함할 수 있다. 상기 계면활성제는, 상용화된 계면활성제인 에어프로덕트사의 설피놀 계열, DIC사(대일본인크화학공업주식회사)의 F-시리즈(F-410, F-444, F-477, R-08, R-30 등) 등을 사용할 수 있다.

[0063] 상기 레지스트 조성물은 가교제, 레벨링제, 산화방지제, 밀착성 향상제 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 바람직하게는 네거티브형 레지스트일 수 있다.

[0065] 본 발명에 따른 반도체 소자의 제조 방법은 유기금속 화합물과 유기 용매를 포함하는 레지스트 조성물을 준비하는 단계; 기판 상에 상기 레지스트 조성물을 코팅하여 레지스트막을 형성하는 단계; 소프트 베이크 공정을 진행하여 상기 유기 용매를 증발시키는 단계; 노광 공정을 진행하여 상기 레지스트막의 일부를 마스크 패턴으로 바꾸는 단계; 및 현상 공정을 진행하여 상기 마스크 패턴을 남기고 상기 레지스트막을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

[0066] 도 1은 실시예들에 따른 레지스트 패턴을 도시한 평면도이다. 도 2 내지 도 5는 실시예들에 따른 반도체 소자의 제조 방법을 설명하기 위한 도면들이다.

[0067] 도 1 및 도 2를 참조하면, 기판(100)이 준비될 수 있다. 하부막(200) 및 레지스트막(300)이 기판(100) 상에 차례로 형성될 수 있다. 하부막(200)은 식각 대상막일 수 있다. 하부막(200)은 반도체 물질, 도전 물질, 및 절연 물질 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 이에 더하여, 하부막(200)은 단일막으로 형성되거나, 적층된 복수의 막들일 수 있다. 도시되지 않았으나, 기판(100) 및 하부막(200) 사이에 층들이 더 제공될 수 있다.

[0068] 상기 레지스트 조성물이 하부막(200) 상에 도포되어, 레지스트막(300)을 형성할 수 있다. 상기 레지스트 조성물의 도포는 스핀 코팅에 의해 진행될 수 있다. 상기 레지스트 조성물 상에 소프트 베이크(Soft bake) 공정이 더 수행될 수 있다. 상기 소프트 베이크(Soft bake) 공정은 대략 80 °C 내지 200°C에서 수행될 수 있다. 이에 의해 상기 레지스트막(300) 내에 포함될 수 있는 유기 용매가 증발될 수 있다. '베이크'는 '가열'로 명명될 수 있다. 상기 소프트 베이크(Soft bake) 공정은 생략될 수도 있다.

[0069] 도 1 및 도 3을 참조하면, 빛(500)에 의해 레지스트막(300)이 노광될 수 있다. 상기 빛(500)은 전자선 또는 극자외선일 수 있다. 빛(500)이 조사되기 이전에, 포토 마스크(400)가 레지스트막(300) 상에 배치될 수 있다. 빛(500)이 포토마스크(400)에 의해 노출된 레지스트막(300)의 제1 부분(310) 상에 조사될 수 있다. 레지스트막(300)에 빛(500)에 노출되면, 반응식 1처럼 라디칼 반응이 일어나, 화학식 1의 유기금속 화합물들 사이의 라디칼 결합이 발생할 수 있다. 이에 따라, 빛(500)에 노출된 레지스트막(300)의 제1 부분(310)의 화학 구조가 변화될 수 있다.

[0070] 레지스트막(300)의 제2 부분(320)은 빛(500)에 노출되지 않을 수 있다. 레지스트막(300)의 제2 부분(320) 내의 화학 구조는 변화되지 않을 수 있다. 이에 따라, 빛(500)의 조사가 완료된 후, 레지스트막(300)의 제1 부분(310)은 제2 부분(320)과 다른 화학 구조를 가질 수 있다. 이 후, 포토 마스크(400)는 제거될 수 있다.

[0071] 노광 공정 후에 포스트 베이크 공정이 진행될 수 있다. 포스트 베이크 공정(또는 노광후 베이크 공정)은 생략될 수도 있다.

[0072] 도 1 및 도 4를 참조하면, 현상액에 의해 레지스트막(300)의 제2 부분(320)이 제거되어, 레지스트 패턴(300P)을 형성할 수 있다. 포토 레지스트 패턴(300P)은 레지스트막(300)의 노광 및 현상 공정을 포함하는 패턴닝 공정에 의해 형성될 수 있다. 레지스트 패턴(300P)은 레지스트막(300)의 제1 부분(310)에 해당할 수 있다. 현상액은 고불소계 용액을 포함할 수 있다. 고불소계 용액은 불소 함량이 높은 용액을 의미할 수 있다. 예를 들어, 현상액은 Hydrofluoroether(HFE) 및 perfluorocarbon(PFC) 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다. 고불소계 용액을

현상액으로 사용함에 따라, 현상액이 낮은 표면 장력을 가질 수 있다. 이에 따라, 현상 공정에서 레지스트 패턴(300P)의 패턴 무너짐(pattern collapse)이 방지될 수 있다. 레지스트 패턴(300P)의 현상 공정은 화학적으로 안정하게 진행될 수 있다. 따라서, 레지스트 패턴(300P)이 미세한 폭(Width)(W) 및 피치로 형성될 수 있다.

[0073] 레지스트막(300)의 제2 부분(320)은 현상액에 대해 높은 용해도를 가질 수 있다. 레지스트 화합물이 비교적 좁은 분자량 분포(polydispersity index)를 가져, 레지스트막(300)의 제2 부분(320)이 현상액에 균일하게 용해될 수 있다. 이에 따라, 레지스트 화합물로부터 형성된 레지스트 패턴(300P)은 좁은 폭을 가질 수 있다.

[0074] 도 1과 같이 레지스트 패턴(300P)은 선형의 평면적 형상을 가질 수 있다. 예를 들어, 레지스트 패턴(300P)은 일 방향으로 연장된 부분들을 포함할 수 있다. 그러나, 레지스트 패턴(300P)의 평면적 형상은 지그재그 형상, 벌집(honeycomb) 형상, 또는 원형 등 다양하게 변형될 수 있다. 레지스트 패턴(300P)은 하부막(200)을 노출시킬 수 있다.

[0075] 도 1 및 도 5를 참조하면, 레지스트 패턴(300P)에 의해 노출된 하부막(200)이 제거되어, 하부 패턴(200P)이 형성될 수 있다. 하부막(200)의 제거는 식각 공정에 의해 진행될 수 있다. 하부막(200)은 레지스트 패턴(300P)에 대해 식각 선택성을 가질 수 있다. 하부 패턴(200P)은 기판(100)을 노출시킬 수 있다. 다른 예로, 하부 패턴(200P)은 기판(100) 및 하부 패턴(200P) 사이에 개재된 다른 층을 노출시킬 수 있다.

[0076] 레지스트 패턴(300P)의 식각 내성이 강하므로, 상기 하부막(200)의 식각 공정 동안, 레지스트 패턴(300P)의 형상이 유지될 수 있다. 이 후, 레지스트 패턴(300P)은 제거될 수 있다. 하부 패턴(200P)은 반도체 소자의 게이트 라인이나 배선 라인이 될 수 있다. 또는 상기 하부 패턴(200P)은 반도체 소자의 제조 공정에서 마스크 패턴이 될 수 있다.

[0078] 다음은 본 발명의 실시예들에 대하여 구체적으로 설명하기로 한다.

[0079] <실시예 1> 과불소화옥틸 사슬이 치환된 과불소화옥틸 삼페닐 주석 (R^1SnPh_3-6) 합성

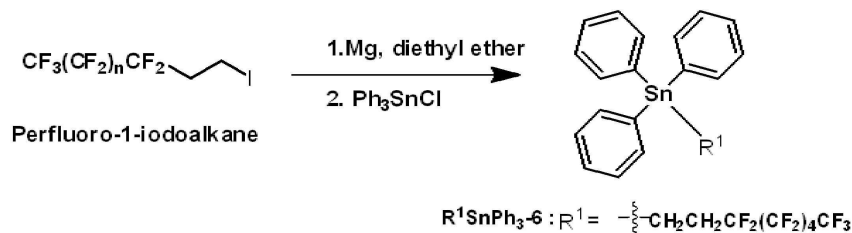
[0080] 250 cm³ 1구 둥근 플라스크에 magnesium turning (1.06 g, 43.6 mmol)와 디에틸 에테르(diethyl ether) (25 cm³)를 0 °C에서 투입하여 제1 용액을 제조하였다. 1H,1H,2H,2H-tridecafluoro-n-octyl iodide (18.6 g, 39.3 mmol)을 diethyl ether (50 cm³)에 용해시킨 제2 용액을 제조한 후에 제2 용액을 냉각수조로 냉각된 제1 용액에 적하하였다. 냉각수조를 제거하고 제1 용액과 제2 용액이 반응하여 형성된 제3 용액을 상온에서 3 시간 동안 교반한 후, triphenyltin chloride (5.6 g, 14.53 mmol)를 tetrahydrofuran (THF, 25 cm³)에 용해시켜 만든 제4 용액을 상기 제3 용액에 투입하였다. 상기 제4 용액과 상기 제3 용액을 상온에서 24시간 반응시켜 제5 용액을 생성하고, 정제수 (60 cm³)를 투입하여 반응을 종결하였다. Celite를 통해 상기 제5 용액을 여과한 후, 제5 용액에서 hexane으로 생성물을 추출하고, 상기 생성물을 물과 포화 염화나트륨 수용액으로 세척하였다. 제5 용액에서 분리된 유기액에 무수 MgSO₄을 투입 후 교반하여 생성물 내의 수분을 제거하였다. 여과 후 감압 조건에서 농축하여 얻은 유기액은 컬럼 크로마토그래피 (실리카겔, hexane)을 통해 정제를 진행하였고, 흰색 고체인 triphenyl(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)stannane (R^1SnPh_3-6)를 수득하였다 (6.73g, 67%).

[0081] ¹H NMR (400 MHz, acetone, ppm): δ = 7.37-7.71 (m, 10H), 2.24-2.49 (t+q, 2H, J=16, 20 MHz), 1.74 (t, 2H, J = 8 Hz)

[0082] 과불소화옥틸 삼페닐 주석 (R^1SnPh_3-6)은 그리냐르 반응 (Grignard reaction)을 통해 합성될 수 있다.

[0083] 실시예 1에 따른 화학 반응은 아래 반응식 2와 같다.

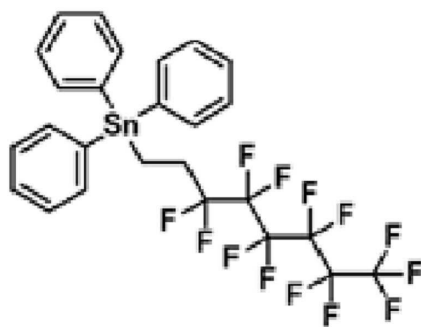
[0084] (반응식2)



[0085]

[0086] 실시예 1에 따라 합성된 과불소화옥틸 삼페닐 주석 ($\text{R}^1\text{SnPh}_3\text{-6}$) 또는 triphenyl(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)stannane은 하기 화학식 6과 같은 구조를 가질 수 있다.

[0087] (화학식 6)



[0088]

[0089] 도 6은 실시예 1에 따라 합성된 과불소화옥틸 삼페닐 주석 ($\text{R}^1\text{SnPh}_3\text{-6}$)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다. 도 6을 보면, 과불소화옥틸 삼페닐 주석 ($\text{R}^1\text{SnPh}_3\text{-6}$)이 합성됨을 알 수 있다.

[0091] <실시예 2> 과불소화헥실 사슬이 치환된 과불소화헥실 삼페닐 주석 ($\text{R}^1\text{SnPh}_3\text{-4}$) 합성

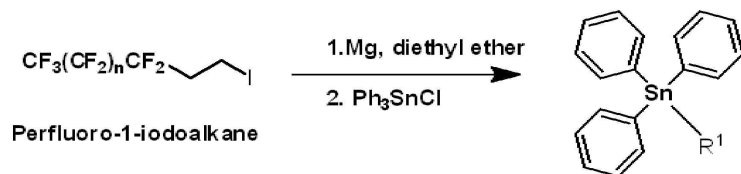
[0092] 250 cm³ 1구 둥근 플라스크에 magnesium turnings (0.63 g, 25.9 mmol), 1H,1H,2H,2H-nonafluorohexyl iodide (8.73 g, 23.4 mmol) 및 diethyl ether (40 cm³)를 0 °C에서 투입하여 제1 용액을 제조하였다. 제1 용액을 상온에서 3 시간 동안 교반 후에, triphenyltin chloride (5.0 g, 12.97 mmol)을 THF (20 cm³)에 녹여서 만든 제2 용액을 제1 용액에 투입하였다. 제1 용액과 제2 용액을 상온에서 24 시간 반응시켜 제3 용액을 제조한 후, 정제수 (60 cm³)을 투입하여 반응을 종결하였다. Celite를 통해 상기 제3 용액을 여과한 후, 제3 용액에서 hexane(60 cm³)으로 생성물을 추출하고, 상기 생성물을 물과 포화 염화나트륨 수용액으로 세척하였다. 제3 용액에서 분리된 유기액에 무수 MgSO₄을 투입 후 교반하여 생성물 내의 수분을 제거하였다. 여과 후 감압 조건에서 농축하여 얻은 유기액은 크로마토그래피 (실리카겔, hexane)방법을 통해 정제를 진행하여 백색 고체의 triphenyl(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)stannane ($\text{R}^1\text{SnPh}_3\text{-4}$)를 수득하였다 (6.0 g 수득률 : 71%).

[0093] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.35-7.60 (m, 15H), 2.25-2.44 (t+q, 2H, J = 16.4 Hz, 17.2 Hz), 1.50-1.69 (t+q, 2H, J = 17.6 Hz, 19.6 Hz)

[0094] 과불소화헥실 삼페닐 주석 ($\text{R}^1\text{SnPh}_3\text{-4}$)은 그리냐르 반응 (Grignard reaction)을 통해 합성될 수 있다.

[0095] 실시예 2에 따른 화학 반응은 아래 반응식 3과 같다.

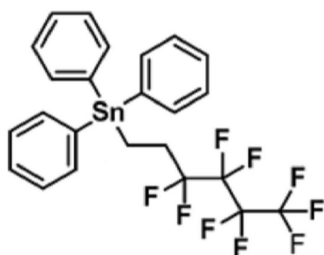
[0096] (반응식3)



[0097]

[0098] 실시예 2에 따라 합성된 과불소화헥실 삼페닐 주석 (R^1SnPh_3-4) 또는 triphenyl(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)stannane은 하기 화학식 7과 같은 구조를 가질 수 있다.

[0099] (화학식 7)



[0100]

[0101] 도 7은 실시예 2에 따라 합성된 과불소화헥실 삼페닐 주석 (R^1SnPh_3-4)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다. 도 7을 보면, 과불소화헥실 삼페닐 주석 (R^1SnPh_3-4)이 합성됨을 알 수 있다.

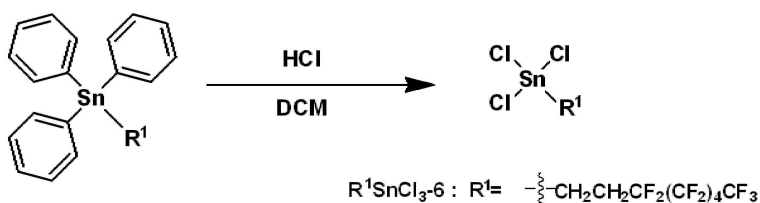
[0103] <실시예 3> 과불소화옥틸 사슬이 치환된 과불소화옥틸 삼염화 주석 (R^1SnCl_3-6) 합성

[0104] 실시예 1의 R^1SnPh_3-6 을 염산처리 (chlorination)를 하여 전구체인 (R^1SnCl_3-6)를 합성한다. 구체적으로 250 cm³ 1구 둥근 플라스크 내에 실시예 1의 R^1SnPh_3-6 (3.83 g, 5.50 mmol)와 dichloromethane (DCM, 15 cm³)을 첨가하여 교반 시켜 제1 용액을 제조한 후, 용액을 0 °C로 냉각시켰다. 냉각된 제1용액에 HCl을 diethyl ether에 녹인 제2 용액 (2M 농도, 16.5 cm³, 33.0 mmol)을 30분 동안 적하한 뒤, 반응물을 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응물을 감압 조건에서 용매를 증발시킨 뒤 쿠겔러 (Kugelrohr) 증류법을 이용하여 정제하여 투명 액체의 trichloro(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)stannane (R^1SnCl_3-6)를 수득하였다. (1.45 g, 46%)

[0105] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 2.69 (sep, 2H, J = 8 Hz), 2.37 (t, 2H, J = 8 Hz)

[0106] 실시예 3에 따른 화학 반응은 아래 반응식 4와 같다.

[0107] (반응식 4)

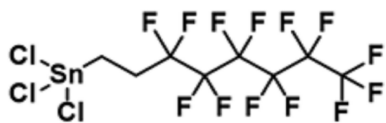


[0108]

[0110] 실시예 3에 따라 합성된 과불소화옥틸 삼염화 주석 (R^1SnCl_3-6) 또는 trichloro(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-

tridecafluorooctyl)stannane은 하기 화학식 8과 같은 구조를 가질 수 있다.

(화학식 8)



도 8은 실시예 3에 따라 합성된 과불소화옥틸 삼염화 주석 (R^1SnCl_3-6)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다. 도 8을 보면, 과불소화옥틸 삼염화 주석 (R^1SnCl_3-6)이 합성됨을 알 수 있다.

<실시예 4> 과불소화헥실 사슬이 치환된 과불소화헥실 삼염화 주석 (R^1SnCl_3-4) 합성

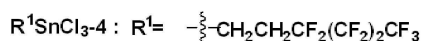
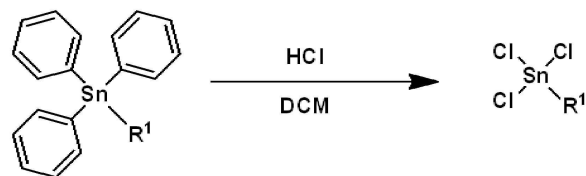
실시예 2의 R^1SnPh_3-4 을 염산처리 (chlorination)를 하여 전구체인 (R^1SnCl_3-4)를 합성한다.

100 cm³ 1구 둥근 플라스크 내에 실시예 2의 R^1SnPh_3-4 (5.5 g, 9.22 mmol), dichloromethane (DCM, 20 cm³)을 투입한 후 0 °C로 냉각하여 제1 용액을 제조하였다. 그 후 HCl을 diethyl ether에 녹인 제2 용액 (2M 농도, 27.7 cm³, 55.4 mmol)를 30 분간 제1 용액에 적하하였다. 반응 용액을 35 °C에서 12 시간 동안 교반 후에, 감압 조건에서 농축하였다. 이를 감압 조건으로 200 °C 에서 증류하여 얻은 노란색 액체 trichloro(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)stannane (R^1SnCl_3-4)를 수득하였다 (2.8 g 수득률 : 64%).

^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 2.55-2.73 (m, 2H), 2.25-2.36 (t, 2H, J = 8 Hz)

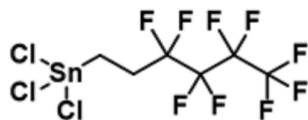
실시예 4에 따른 화학 반응은 아래 반응식 5와 같다.

(반응식 5)



실시예 4에 따라 합성된 과불소화헥실 삼염화 주석 (R^1SnCl_3-4) 또는 trichloro(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)stannane은 하기 화학식 9와 같은 구조를 가질 수 있다.

(화학식 9)



도 9는 실시예 4에 따라 합성된 과불소화헥실 삼염화 주석 (R^1SnCl_3-4)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다. 도 9를 보면, 과불소화헥실 삼염화 주석 (R^1SnCl_3-4)이 합성됨을 알 수 있다.

<실시예 5> 과불소화알킬 사슬이 치환된 바구니(cage) 형태의 주석산화물 [$(R^1Sn)_{12}O_{14}(OH)_6$]²⁺(OH⁻)₂ (TOC-6)합성

[0128] 염기 조건 하에 실시예 3의 R^1SnCl_3 -6을 가수분해시켜 원형 바구니 형태 주석산화물 (tin-oxo cage, TOC) 나노 클러스터를 제조한다.

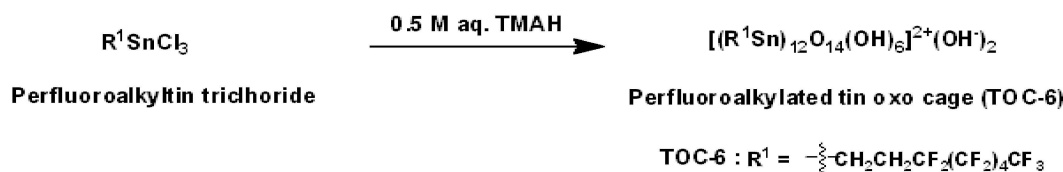
[0129] 50 cm³ 바이알에 실시예 3의 R^1SnCl_3 -6 (2.3 g, 4.02 mmol)를 투입하고 격렬하게 교반하면서 0.5 M tetramethylammonium hydroxide(TMAH) 수용액 (24 cm³)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 상온에서 1시간 동안 교반한 후 필터를 통해 고체를 수득하였다. 얻어진 고체를 이후 정제수로 여러 번 세척한 후 건조하여 하얀 고체의 $[(R^1Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}(OH^-)_2$ (이하 TOC-6이라 칭함)를 합성하였다. (2.09 g 수득물 : 90%).

[0130] ¹H NMR (400 MHz, acetone, ppm): δ = 2.34-2.84 (br, 2H), 0.78-1.57 (br, 2H) IR [(KBr): ν_{max} , (cm⁻¹)] 1242, 1209, 1142, 734. 702, 656, 559, 518

[0131] m/z (MALDI-TOF) 5964.518 [Exact mass: 5962.90 for C₉₆H₅₆F₁₅₆O₂₂Sn₁₂]

[0132] 실시예 5에 따른 화학 반응은 아래 반응식 6과 같다.

[0133] (반응식 6)



[0134]

[0135] TOC-6은 상기 화학식 5-2의 구조를 가질 수 있으며 이때 R¹은 반응식 6에 개시된 바와 같다.

[0136] 도 10은 실시예 5에 따라 합성된 과불소화알킬 사슬이 치환된 바구니(cage) 형태의 주석산화물 $[(R^1Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}(OH^-)_2$ (TOC-6)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다. 도 10을 보면, $[(R^1Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}(OH^-)_2$ (TOC-6)이 합성됨을 알 수 있다.

[0138] <실시예 6> 과불소화알킬 사슬이 치환된 바구니 (cage)형 주석산화물 $[(R^1Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}(OH^-)_2$ (TOC-4) 합성

[0139] 염기 조건 하에 실시예 4의 R^1SnCl_3 -4을 가수분해시켜 원형 바구니 형태 주석산화물 (tin-oxo cage, TOC) 나노 클러스터를 제조한다.

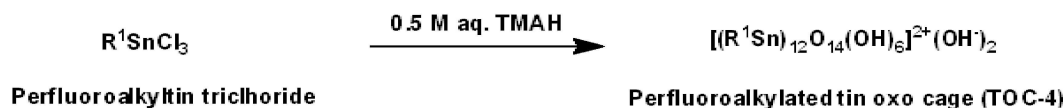
[0140] 50 cm³ 바이알 내에 tetramethylammonium hydroxide pentahydrate (TMAH, 3.22 g, 17.8 mmol)을 정제수 (35.5 cm³)에 용해시킨 후 실시예 4의 R^1SnCl_3 -4 (2.5 g, 5.29 mmol)를 빠르게 투입하였다. 반응 용액을 상온에서 1 시간 동안 격렬히 교반 후 얻어진 생성물을 여과하였다. 고체를 정제수로 여러 번 세척한 후 진공 건조하여 백색 고체 $[(R^1Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}(OH^-)_2$ (이하 TOC-4라 칭함)을 수득하였다. (1.6 g, 수득물 : 64%)

[0141] ¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO, ppm): δ = 2.29-2.90 (br, 24H), 0.84-1.52 (br, 24H)

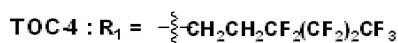
[0142] IR [(KBr): ν_{max} , (cm⁻¹)] 3355, 2938, 1491, 1447, 1346, 1224, 1134, 1063, 1010, 881, 839, 731, 572, 520

[0143] 실시예 6에 따른 화학 반응은 아래 반응식 7과 같다.

[0144] (반응식 7)



[0145]



[0146]

TOC-4은 상기 화학식 5-2의 구조를 가질 수 있으며 이때 R^1 은 반응식 7에 개시된 바와 같다.

[0147]

도 11은 실시예 6에 따라 합성된 과불소화알킬 사슬이 치환된 바구니(cage) 형태의 주석산화물 $[(\text{R}^1\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}(\text{OH})_2$ (TOC-4)의 NMR 그래프를 나타낸 도면이다. 도 11을 보면, $[(\text{R}^1\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}(\text{OH})_2$ (TOC-4)이 합성됨을 알 수 있다.

[0149]

<실시예 7> 짝 음이온(counter ion exchange)이 과불소화알킬 카르복시산의 음이온으로 치환된 바구니 (cage) 형태의 주석산화물 $[(\text{R}^1\text{Sn})_{12}\text{O}^{14}(\text{OH})_6]^{2+}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CF}_3)\text{CFCOO}^-)_2$ (N-TOC-6) 합성

[0150]

50 cm³ 바이알에 실시예 5의 TOC-6 (1 g, 0.16 mmol)와 tetrahydrofuran (THF, 4 cm³)을 첨가하여 교반시킨 후, perfluoro(2,5-dimethyl-3,6-dioxanonaic)acid (0.16 g, 0.33 mmol)을 투입하였다. 생성된 혼합물을 50 °C에서 30 분 동안 교반한 후 반응물을 감압 하에 농축시켜 점도 있는 액체 형태의 생성물을 얻었다. 이후, 생성물을 trifluorotoluene (3 cm³)에 용해시킨 뒤 toluene에 적하하여 침전키는 과정을 2회 반복하고 이때 얻어진 고형의 침전물을 건조해 백색 고체상의 $[(\text{R}^1\text{Sn})_{12}\text{O}^{14}(\text{OH})_6]^{2+}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CF}_3)\text{CFCOO}^-)_2$ (이하 N-TOC-6라 칭함)을 수득하였다. (0.488 g, 48%)

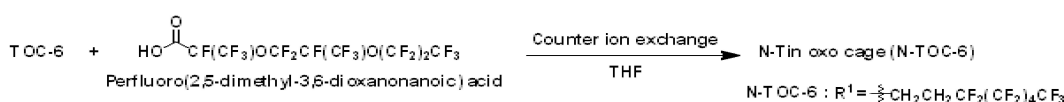
[0151]

IR [(KBR): v_{max}, (cm⁻¹)] 1667, 1242, 1209, 1142, 734. 702, 656, 559, 518

[0152]

실시예 7에 따른 화학 반응은 아래 반응식 8과 같다.

[0153] (반응식 8)



[0154]

[0155]

N-TOC-6은 상기 화학식 5-2의 TOC-6에서 두 개의 음이온(OH⁻)이 R²기로 치환된 구조인 상기 화학식 5-1의 구조를 가질 수 있다. 상기 R²기는 과불소화알킬 카르복시산의 음이온일 수 있다. N-TOC-6에서 R¹은 반응식 8에 개시된 바와 같다.

[0156]

도 12는 과불소화옥틸 사슬을 가지는 주석산화물 $[(\text{R}^1\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}(\text{OH})_2$ (TOC-6)의 짝음이온 치환(counter ion exchange) 반응 (실시예 7)을 통해 N-TOC-6를 제조하는 과정 전후의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 12를 보면, N-TOC-6이 합성됨을 알 수 있다.

[0158]

<실시예 8> 짝 음이온(counter ion exchange)이 과불소화알킬 카르복시산의 음이온으로 치환된 바구니 (cage) 형태의 주석산화물 $[(\text{R}^1\text{Sn})_{12}\text{O}^{14}(\text{OH})_6]^{2+}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CF}_3)\text{CFCOO}^-)_2$ (N-TOC-4) 합성

[0159]

20 cm³ 바이알 내에 실시예 6의 TOC-4 (0.8 g, 0.17 mmol)을 THF (3.2 cm³)에 용해시키고, perfluoro(2,5-dimethyl-3,6-dioxanonaic)acid (0.17 g, 0.34 mmol)를 상온에서 투입하였다. 반응 용액을 50 °C에서 30 분 동안 교반 후 반응물을 hexane에 2 ~ 3회 침전 후 여과하였다. 진공 건조 후 하얀색 고체인 최종 물질 $[(\text{R}^1\text{Sn})_{12}\text{O}^{14}(\text{OH})_6]^{2+}(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CF}_3)\text{CFCOO}^-)_2$ (이하 N-TOC-4라 칭함)를 수득하였다. (0.4 g, 수득률 :

50%)

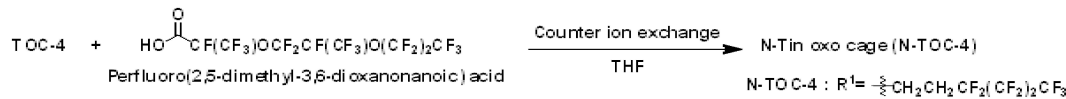
¹H NMR (400 MHz, CD₃OD, ppm): δ = 2.33-2.76 (br, 24H), 1.45-1.70 (br, 24H)

IR [(KBr): ν_{max}, (cm⁻¹)] 1664, 1491, 1447, 1346, 1224, 1134, 1063, 995, 881, 839, 731, 572, 520

m/z (MALDI-TOF) 5765.09 [Exact mass : 5707.68 for C₁₁₄H₅₄Sn₁₂O₂₆F₁₉₀, 5781.82 for M+(Me)₄N⁺]

실시에 8에 따른 화학 반응은 아래 반응식 9와 같다.

(반응식 9)



N-TOC-4는 상기 화학식 5-2의 TOC-4에서 두 개의 음이온(OH⁻)이 R²기로 치환된 구조인 상기 화학식 5-1의 구조를 가질 수 있다. 상기 R²기는 과불소화알킬 카르복시산의 음이온일 수 있다. N-TOC-4에서 R¹은 반응식 9에 개시된 바와 같다.

도 13은 과불소화옥틸 사슬을 가지는 주석산화물 [(R¹Sn)₁₂O₁₄(OH)₆]²⁺(OH⁻)₂ (TOC-4)의 짝음이온 치환(counter ion exchange) 반응 (실시에 8)을 통해 N-TOC-4를 제조하는 과정 전후의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 도면이다. 도 13을 보면, N-TOC-4이 합성됨을 알 수 있다.

<실시에 9> 전자선 리소그래피: N-TOC-6 적용

Vinyltrimethoxysilane (VTMS)으로 전처리 (priming)한 Si기판 위에 PF-7600 (3-ethoxy-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-2-trifluoromethyl-hexane) (3M 사)에 용해시킨, 실시에 7에서 합성한 N-TOC-6 용액 (2 wt/vol%)을 500 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 박막 (두께 대략 50 nm)을 형성하였다. 이 후 80 keV 가속전압 하에서 50 - 1,500 μC/cm²의 전자선을 조사한 후 HFE-7300(1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoro-3-methoxy-4-(trifluoromethyl)pentane) 과 FC-3283(C5-18의 perfluoro compounds)의 혼합 용액 (1:3)을 이용하여 5 초간 현상 과정을 진행하여 60 ~ 100 nm 크기의 네거티브형 레지스트 패턴을 형성하였다.

<실시에 10> 전자선 리소그래피: N-TOC-4 적용

Vinyltrimethoxysilane (VTMS)로 전처리한 Si기판 위에 PF-7600 (1,1,1,2,3,3-Hexafluoro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxy)-pentane)(3M 사)에 용해시킨, 실시에 8에서 합성한 N-TOC-4 용액 (2.0 wt/vol%)을 1500 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 박막 (두께 약 50 nm)을 형성하였다. 이 후 80 keV 가속전압 하에서 50 - 1,500 μC/cm²의 전자선을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 5 초간 현상 과정을 진행하여 30 ~ 50 나노미터 크기의 네거티브형 레지스트 패턴을 형성하였다.

도 14은 실시에 9 또는 10을 따라 전자선 리소그래피를 진행하여 확보한 N-TOC-6, N-TOC-4 불소화 주석산화물 레지스트의 네거티브형 패턴의 형성을 확인한 도면이다. 도 14를 참조하면, 30nm CD(Critical dimension)를 가지는 정확하고 미세하며 깨끗한 라인 형태의 레지스트 패턴이 형성됨을 알 수 있다.

<실시에 11> 극자외선 조사 하에서의 용해도 변화 평가: N-TOC-6 적용

Vinyltrimethoxysilane (VTMS)으로 전처리한 Si기판 위에 HFE-7500에 용해시킨, 실시에 7에서 합성한 N-TOC-6의 용액 (1.2 wt/vol%)을 1500 rpm에서 60 초간 스핀 코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 박막 (두께 약 25 nm)을 형성하였다. 이 후 Lawrence Berkeley National Laboratory가 보유한 MET5 노광기를 이용하여

여 극자외선 (EUV)을 조사한 후 HFE-7300과 FC-3283의 혼합 용액 (3:1)을 이용하여 20 초간 현상 과정을 실시하여 1 ~ 40 mJ/cm²의 노광량으로 직사각형 네가티브형 레지스트 패턴의 형성을 확인하였다. 이후 Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step ®D-300 stylus profiler를 통해 두께를 측정하여 용해도 특성을 평가하였다.

[0180] <실시예 12> 극자외선 조사 하에 용해도 변화 평가: N-TOC-4 적용

[0181] Vinyltrimethoxysilane (VTMS)으로 전처리한 Si기판 위에 PF-7600에 용해시킨, 실시예 8에서 합성한 N-TOC-4의 용액 (1.3 wt/vol%)을 1500 rpm에서 60 초간 스핀 코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 박막 (두께 약 25 nm)을 형성하였다. 이 후 Lawrence Berkeley National Laboratory이 보유하고 있는 MET5 노광기를 이용하여 극자외선 (EUV)을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 5 초간 현상 과정을 실시하여 1 ~ 40 mJ/cm²의 노광량으로 네가티브형 패턴의 형성을 확인하였다. 이후 Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step ®D-300 stylus profiler를 통해 두께를 측정하여 용해도 특성을 평가하였다.

[0183] 도 15는 실시예 11 또는 12에 따라 극자외선 노광을 진행하여 확보한 N-TOC-6, N-TOC-4 불소화 주석산화물 레지스트의 용해도 특성을 평가한 도면이다. 도 15를 참조하면, N-TOC-6, N-TOC-4가 우수한 용해도를 가짐을 알 수 있다.

[0185] <실시예 13> 극자외선 조사를 통한 패턴 제조: N-TOC-6 적용

[0186] Vinyltrimethoxysilane (VTMS)으로 전처리한 Si기판 위에 HFE-7500에 용해시킨, 실시예 7에서 합성한 N-TOC-6의 용액 (1.2 wt/vol%)을 1500 rpm에서 60 초간 스핀 코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 박막 (두께 약 25 nm)을 형성하였다. 이 후 Lawrence Berkeley National Laboratory이 보유하고 있는 MET 5 노광기를 이용하여 극자외선 (EUV)을 조사한 후 HFE-7300과 FC-3283의 혼합 용액 (1:3)을 이용하여 20 초간 현상 과정을 실시하여 노광량 (감도)이 10 ~ 100 mJ/cm²에서 용해도가 감소된 네가티브형 레지스트 패턴의 형성을 확인하였다.

[0188] <실시예 14> 극자외선 조사를 통한 패턴 제조: N-TOC-4 적용

[0189] Vinyltrimethoxysilane (VTMS)으로 전처리한 Si기판 위에 PF-7600에 용해시킨, 실시예 8에서 합성한 N-TOC-4의 용액 (1.3 wt/vol%)을 1500 rpm에서 60 초간 스핀 코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 박막 (두께 약 25 nm)을 형성하였다. 이 후 Lawrence Berkeley National Laboratory이 보유하고 있는 MET 5 노광기를 이용하여 극자외선 (EUV)을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 5 초간 현상 과정을 실시하여 노광량 (감도)이 10 ~ 100 mJ/cm²에서 용해도가 감소된 네가티브형 레지스트 패턴의 형성을 확인하였다.

[0191] 도 16은 실시예 13 또는 14에 따라 극자외선 리소그래피를 진행하여 확보한 N-TOC-6, N-TOC-4 불소화 주석산화물 레지스트의 네가티브형 패턴의 형성을 확인한 도면이다. 도 16을 참조하면, 약 9nm CD를 가지는 정확하고 미세하며 깨끗한 라인 형태의 레지스트 패턴이 형성됨을 알 수 있다.

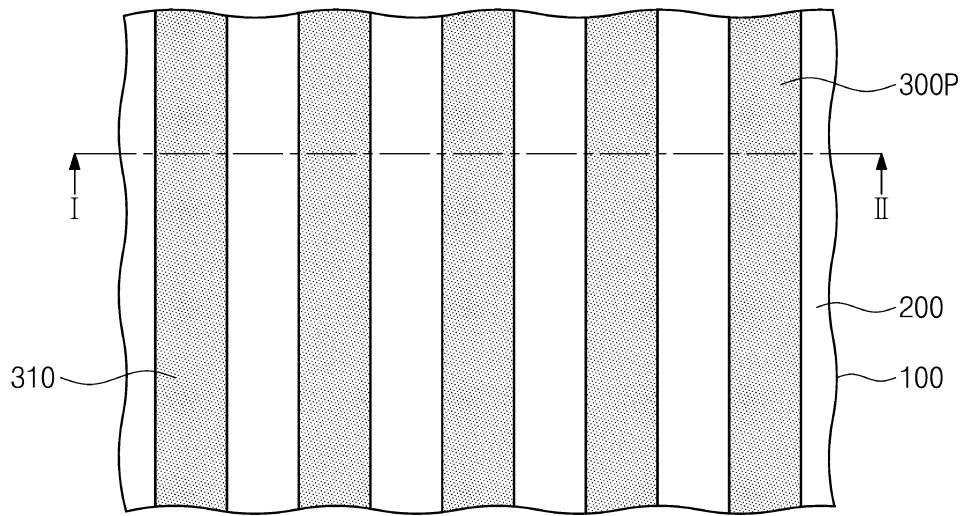
[0193] <실시예 15> 극자외선 조사 후 노광후가열 (PEB)을 이용한 패턴 제조: N-TOC-6 적용

[0194] Vinyltrimethoxysilane (VTMS)으로 전처리한 Si기판 위에 HFE-7500에 용해시킨, 실시예 7에서 합성한 N-TOC-6의 용액 (1.2 wt/vol%)을 1500 rpm에서 60 초간 스핀 코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 박막 (두께 약 25 nm)을 형성하였다. 이 후 Lawrence Berkeley National Laboratory이 보유하고 있는 MET 5 노광기를 이용하여 극자외선 (EUV)을 조사하고, 150 °C에서 2분 동안 노광후가열 공정 (PEB)을 진행하였다. 극자외선이 조사된 기판을 HFE-7300과 FC-3283의 혼합 용액 (3:1)을 이용하여 5 초간 현상 과정을 실시하여 노광량 (감도)이 10 ~ 100 mJ/cm²에서 용해도가 감소된 네가티브형 레지스트 패턴의 형성을 확인하였다.

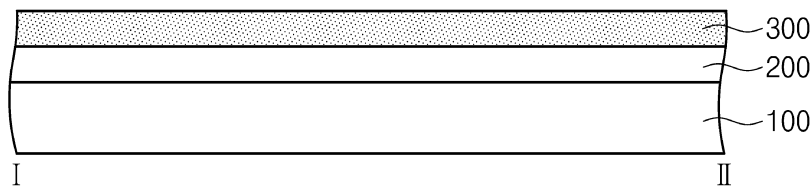
- [0196] <실시예 16> 극자외선 조사 후 노광후 베이킹 (PEB)을 이용한 패턴 제조: N-TOC-4 적용
- [0197] Vinyltrimethoxysilane (VTMS)으로 전처리한 Si기판 위에 PF-7600에 용해시킨, 실시예 8에서 합성한 N-TOC-4의 용액 (1.3 wt/vol%)을 1500 rpm에서 60 초간 스핀 코팅을 진행한 뒤 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 박막 (두께 약 25 nm)을 형성하였다. 이 후 Lawrence Berkeley National Laboratory이 보유하고 있는 MET 5 노광기를 이용하여 극자외선 (EUV)을 조사하고, 150 °C에서 2분 동안 노광후 베이킹 공정 (PEB)을 진행하였다. 극자외선이 조사된 기판을 PF-7600을 이용하여 5 초간 현상 과정을 실시하여 노광량 (감도)이 10 ~ 100 mJ/cm² 에서 용해도가 감소된 네거티브형 레지스트 패턴의 형성을 확인하였다.
- [0199] 도 17은 실시예 15 또는 16에 따라 노광후 베이킹 (PEB) 공정이 포함된 극자외선 리소그래피를 진행하여 확보한 N-TOC-6, N-TOC-4 불소화 주석산화물 레지스트의 네거티브형 패턴의 형성을 확인한 도면이다. 도 17을 참조하면, 약 9nm CD를 가지는 정확하고 미세하며 깨끗한 라인 형태의 레지스트 패턴이 형성됨을 알 수 있다.
- [0201] <실시예 17> N-TOC-6, N-TOC-4의 건식각 속도 측정 및 비교 실험
- [0202] Vinyltrimethoxysilane (VTMS)으로 전처리한 Si기판 위에 각각 두께 380 nm의 N-TOC-4 박막, 두께 210 nm의 N-TOC-6 박막을 형성하였다. 금속 함유에 따른 내식각성 비교를 위해 두께 673 nm인 불소화 유기단분자 레지스트 [L6, 한국 특허 출원 번호: 10-2019-0016033] 및 두께 255 nm 인 상용 KrF 레지스트 (동진세미켄사 제공)를 추가하였다. 이후 100 W의 RF power, 100 kHz의 주파수 환경 하에 4개 박막을 넣고, 에칭 가스인 O₂/CF₄ 2/18 sccm 혼합물을 투입하여 20 초 간격으로 0~ 80 초 동안 건식각 (dry etching)을 실시하였다. 이후 엘립소미터 (ellipsometer)를 이용하여 건식 시간에 따른 잔여 박막 두께를 측정하였다.
- [0204] 도 18은 실시예 17에 따라 N-TOC-6 및 N-TOC-4의 건식각 속도를 측정하여 비교한 도면이다.
- [0205] 도 18을 참조하면, 실시예 17에 따라 N-TOC-6 및 N-TOC-4의 두께가 시간에 상관없이 거의 변화가 없다. 이로써, N-TOC-6 및 N-TOC-4가 우수한 식각 내성을 가지는 것을 알 수 있다.
- [0207] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예에는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

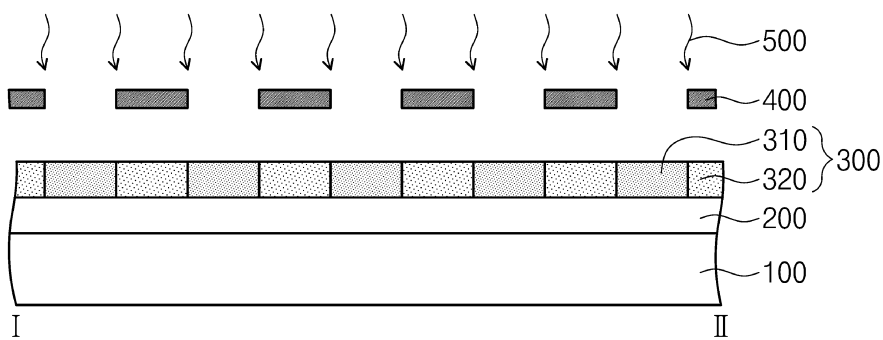
도면1



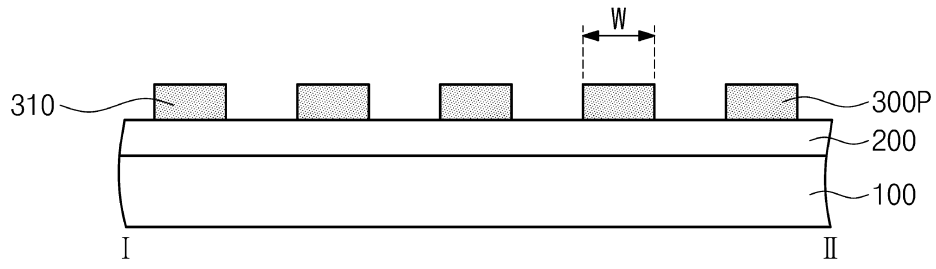
도면2



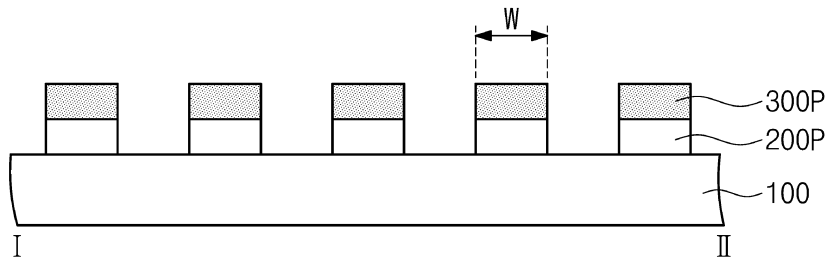
도면3



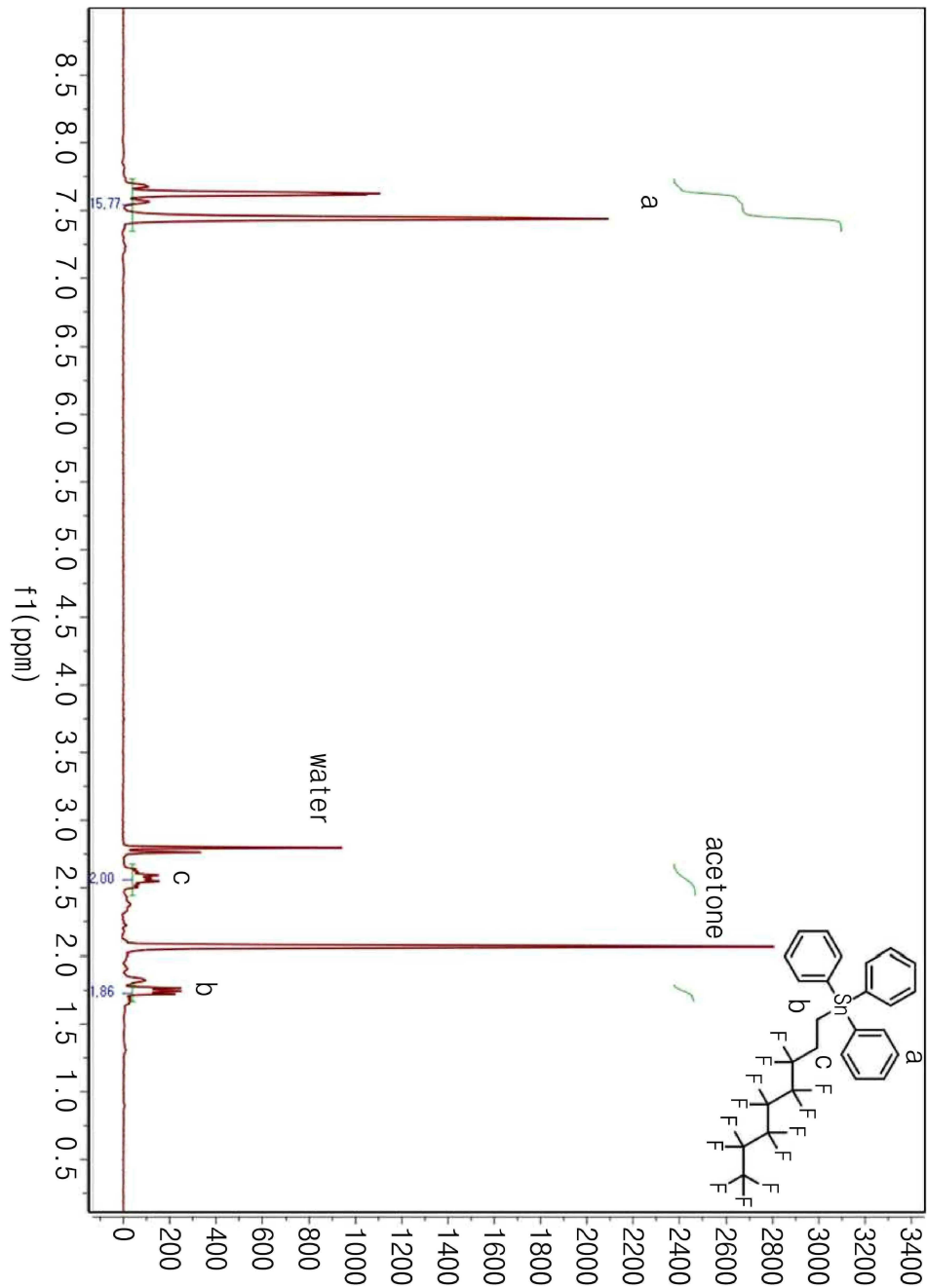
도면4



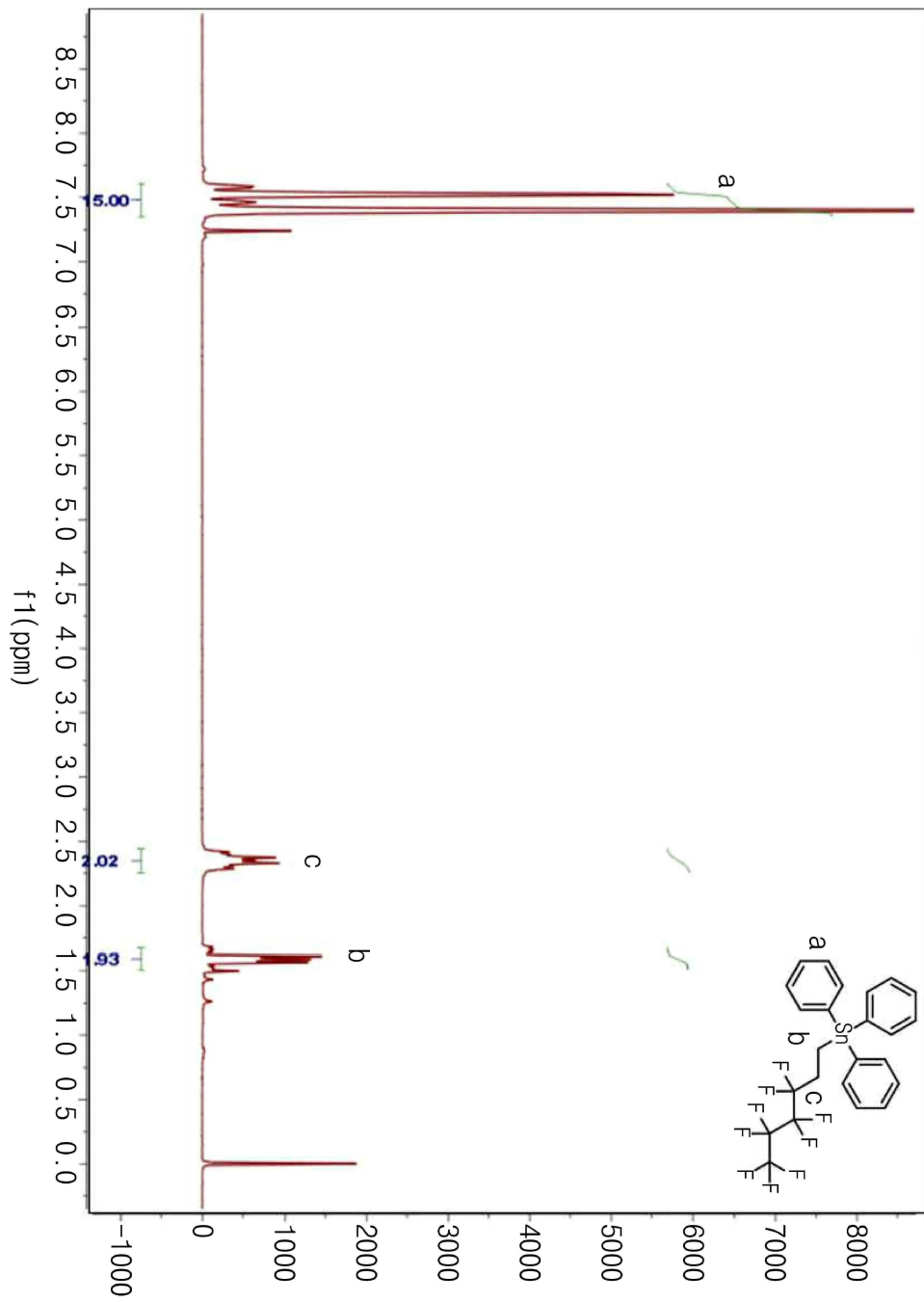
도면5



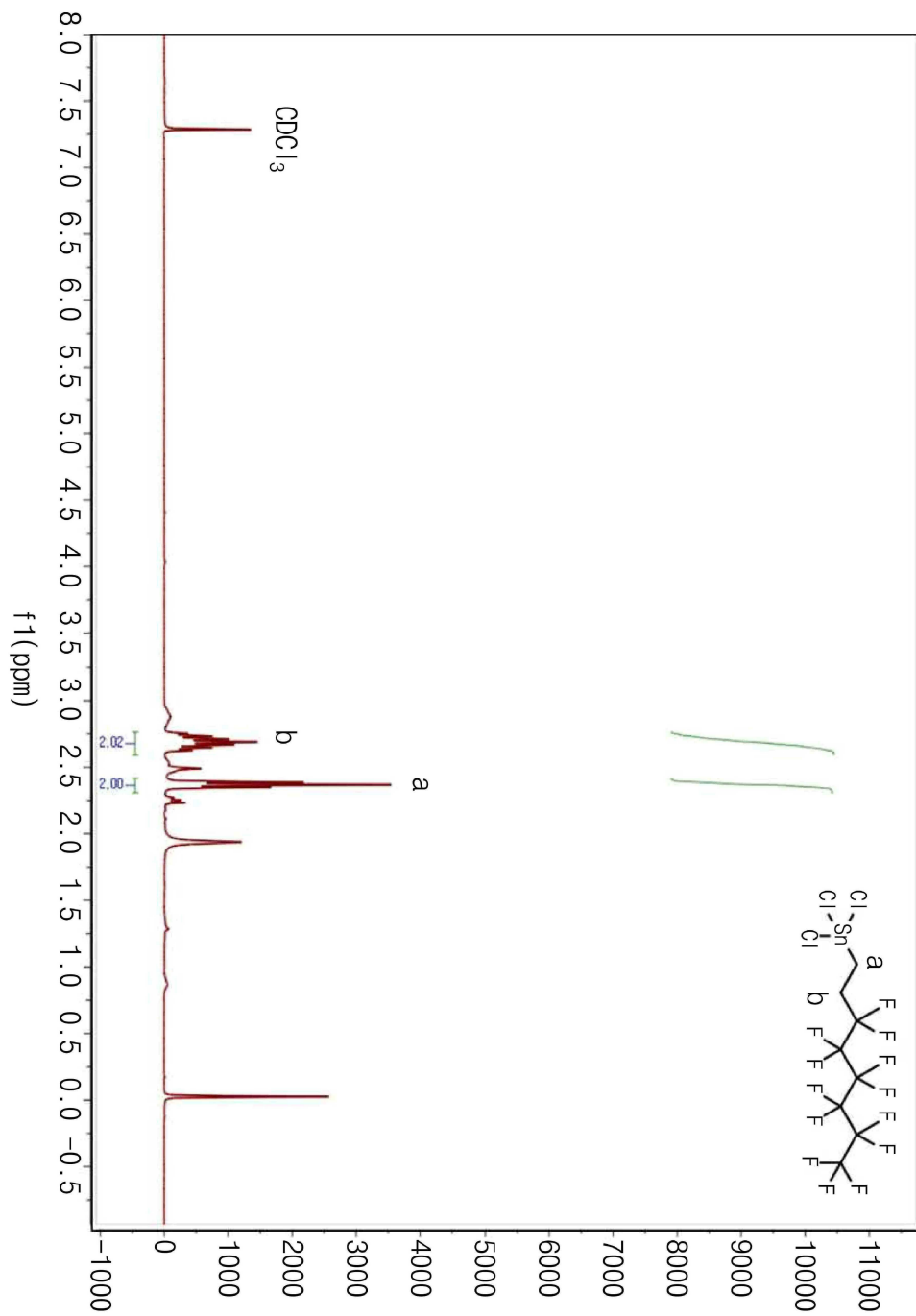
도면6



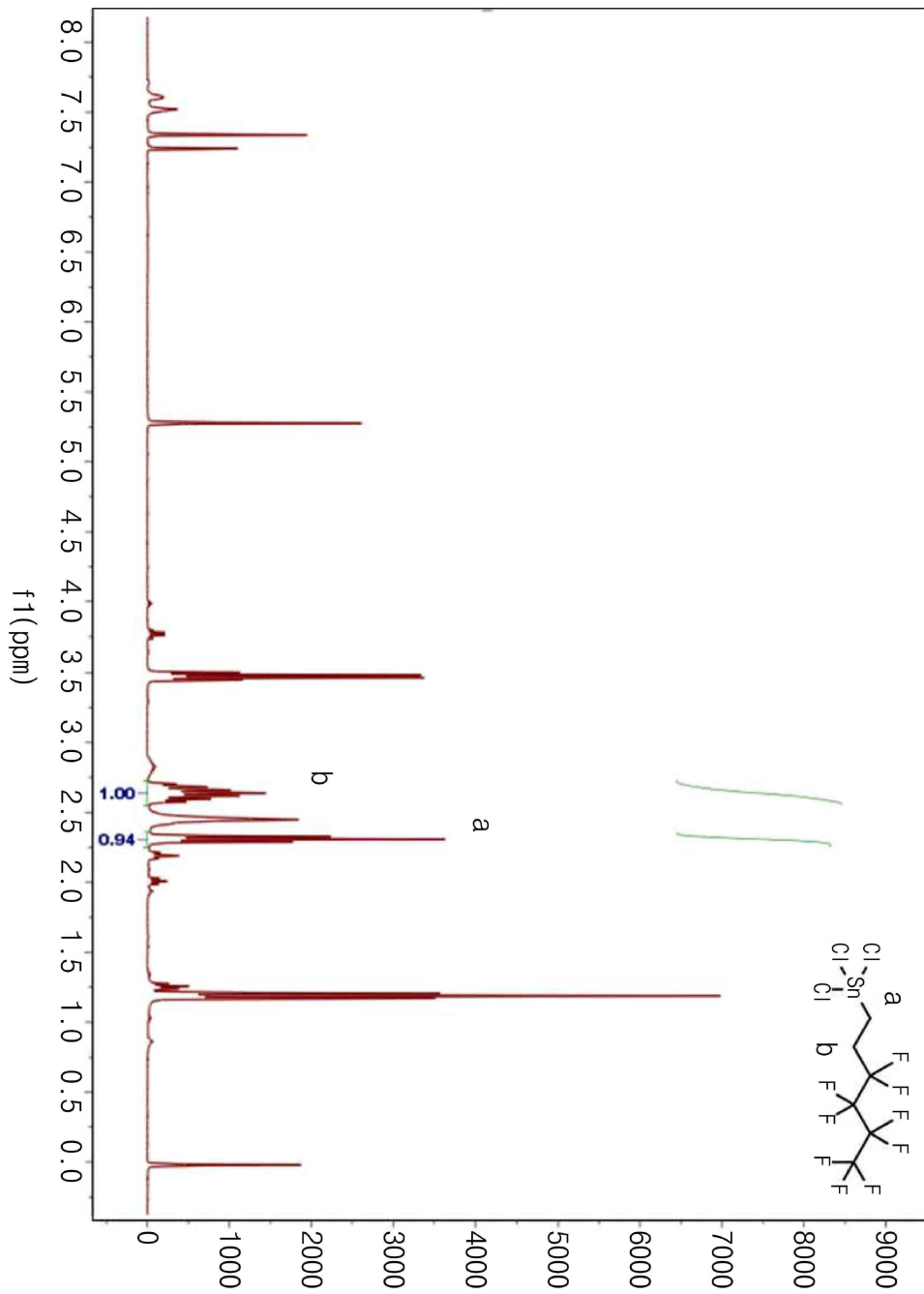
도면7



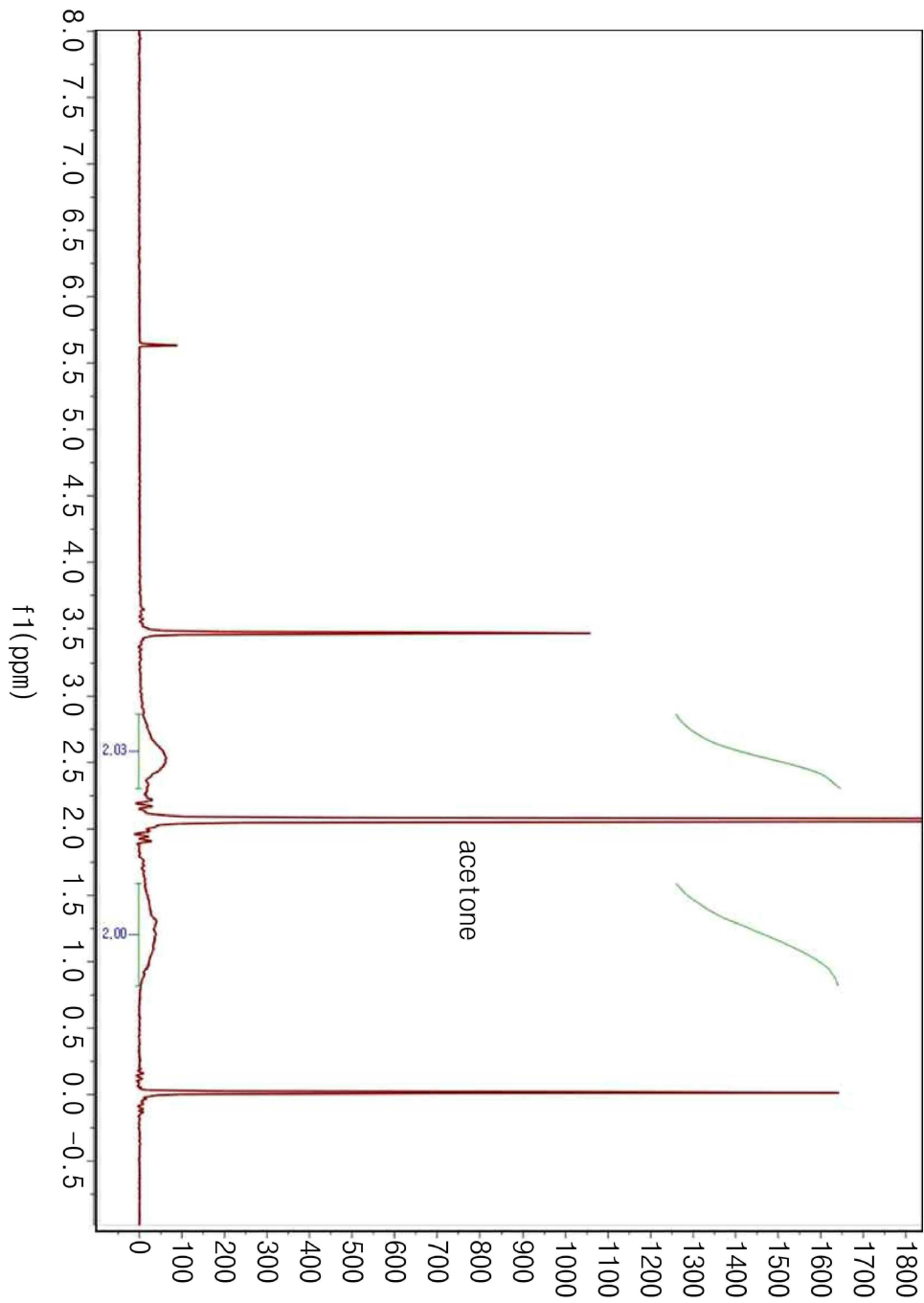
도면8



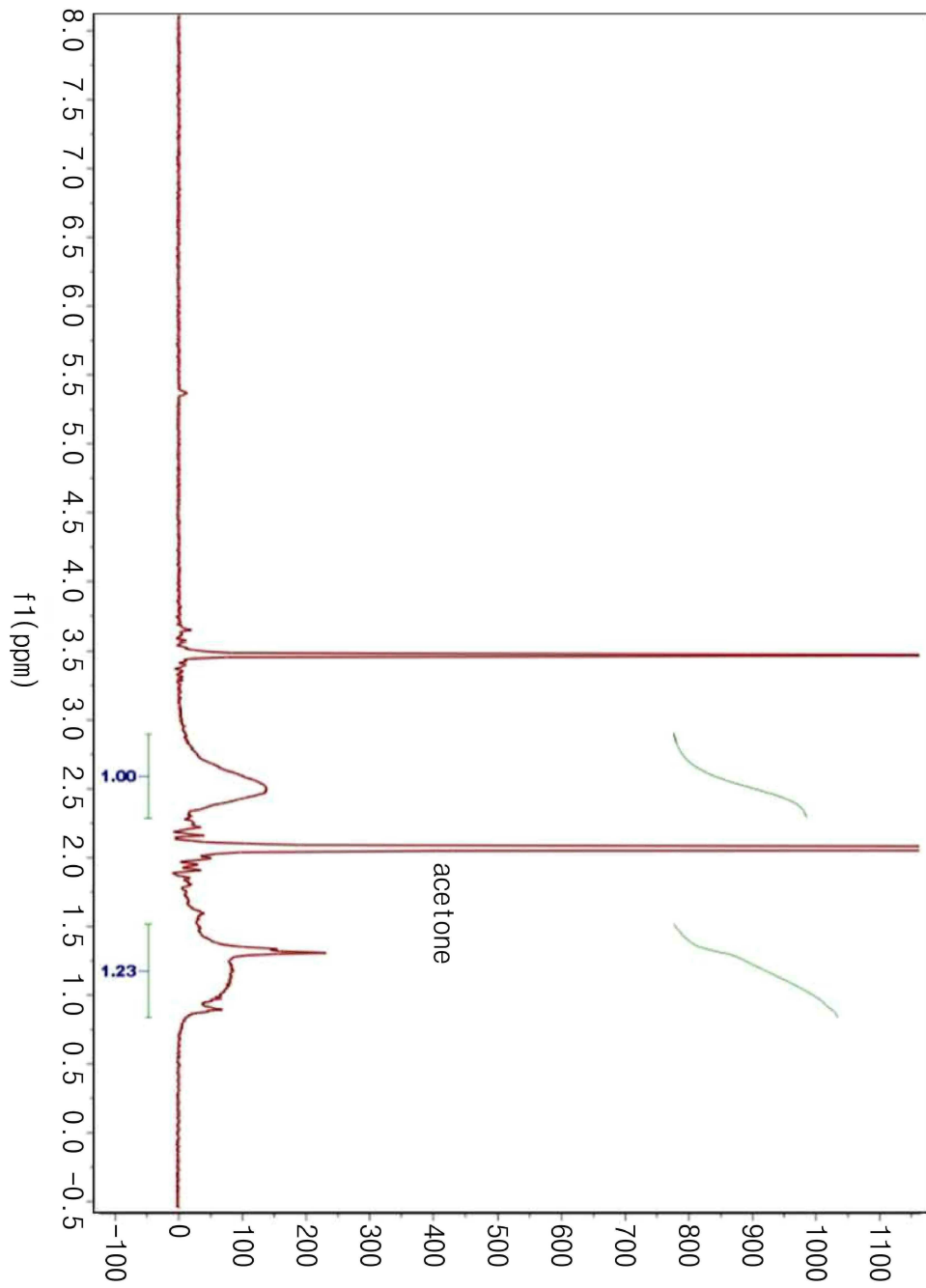
도면9



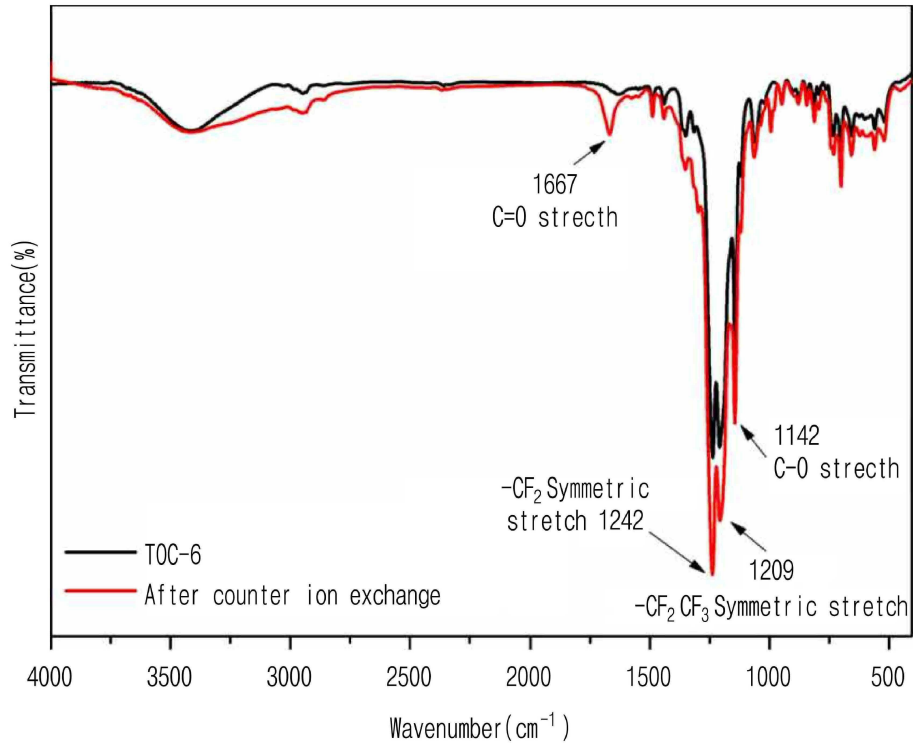
도면10



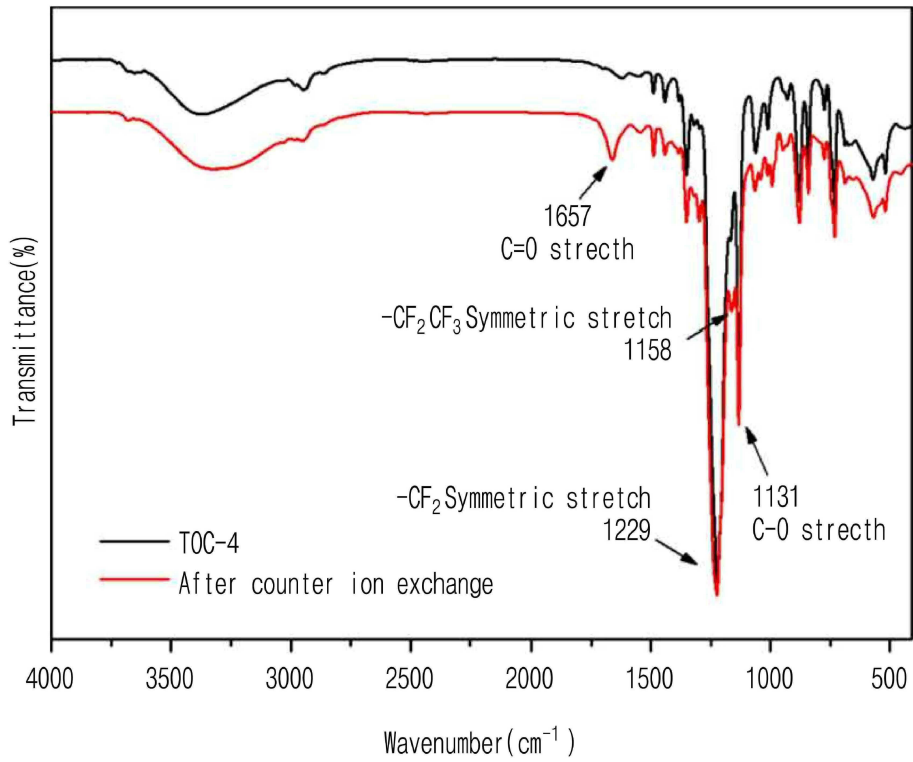
도면11



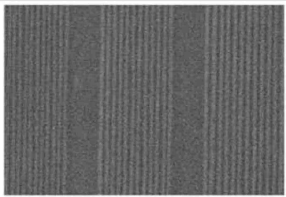
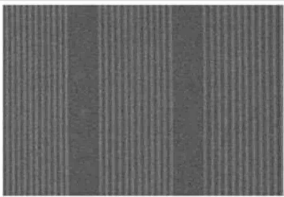
도면12



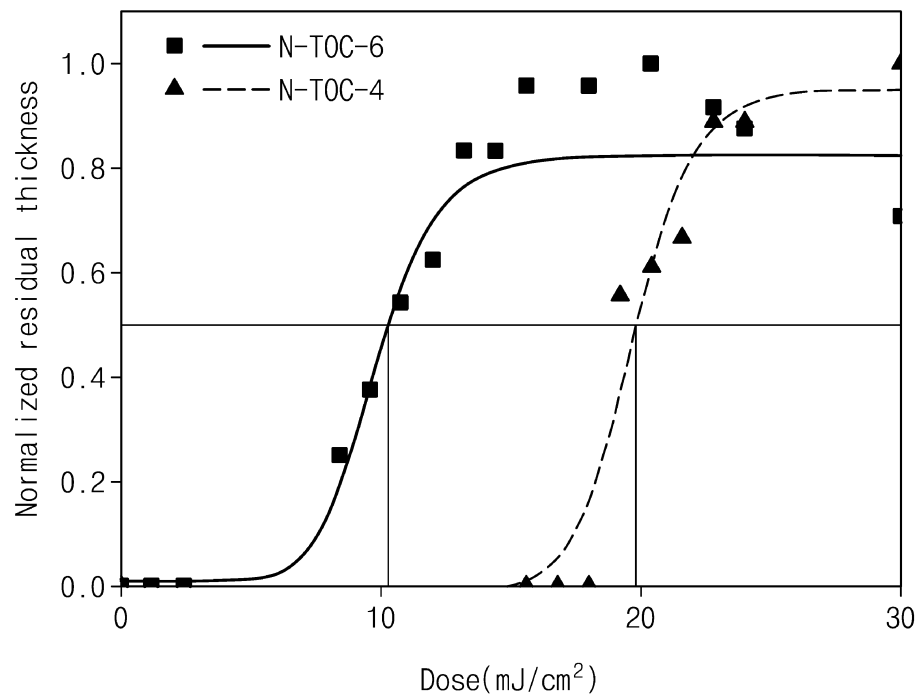
도면13



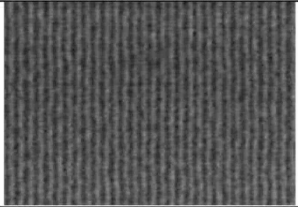
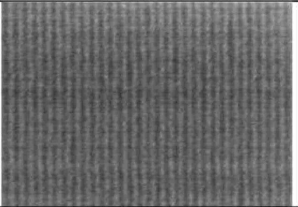
도면14

	N-TOC-6	N-TOC-4
Pattern image		
Dose	$650 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$750 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
CD	30nm	30nm

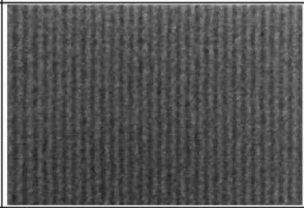
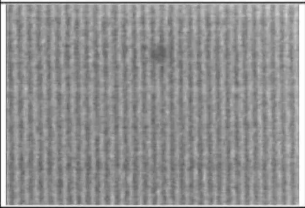
도면15



도면16

극자외선 조사를 통한 패턴 제조		
	N-T0C-6	N-T0C-4
Pattern image		
Dose	92.6mJ/cm ²	106.8mJ/cm ²
CD	9.0nm	8.9nm
LER/LWR (nm)	5.12/7.31nm	5.56/9.96

도면17

극자외선 조사 후 노광후가열(PEB)을 이용한 패턴 제조		
	N-T0C-6	N-T0C-4
Pattern image		
Dose	106.8mJ/cm ²	106.8mJ/cm ²
CD	8.9nm	9.0nm
LER/LWR (nm)	5.53/10.7nm	4.31/6.74

도면18

