



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0057622
(43) 공개일자 2025년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0042 (2013.01)
G03F 7/2004 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0101083
(22) 출원일자 2024년07월30일
심사청구일자 2024년07월30일
(30) 우선권주장
1020230140821 2023년10월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)
(72) 발명자
이진균
인천광역시 연수구 해돋이로 84번길 30 송도금호 어울림아파트 106동 102호
구예진
인천광역시 연수구 먼우금로 83번길 12 건영아파트 116동 104호
김민승
인천광역시 미추홀구 경인남길 30번길 68 201호
(74) 대리인
특허법인 고려

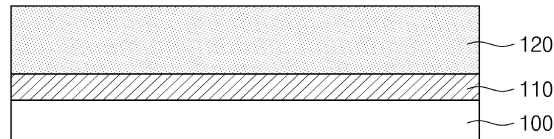
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 포토리소그래피용 레지스트 조성물 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법

(57) 요약

포토리소그래피용 레지스트 조성물 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법이 제공된다. 상기 레지스트 조성물은 짝음이온을 갖는 금속산화물 클러스터를 포함하고, 상기 짝음이온은 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 카복실레이트 음이온, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 설포네이트 음이온이다.

대표도 - 도17



(52) CPC특허분류

G03F 7/26 (2013.01)

H01L 21/0274 (2013.01)

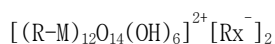
명세서

청구범위

청구항 1

화학식1로 표시되는 금속산화물 클러스터를 포함하는 포토리소그래피용 레지스트 조성물.

[화학식1]



상기 화학식1에서,

M은 금속으로, 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 납(Pb), 스트론튬(Sr), 망간(Mn)으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나이고,

R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 할로젠화 알킬기이고,

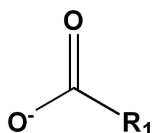
R_x^- 는 짝음이온으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 카복실레이트 음이온, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 설포네이트 음이온이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

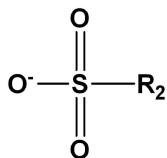
상기 화학식1에서 R_x^- 는 화학식2 또는 화학식3의 구조를 갖는 포토리소그래피용 레지스트 조성물.

[화학식2]



화학식2에서, R1은 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기이다.

[화학식3]



화학식3에서, R2는 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기이다.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 화학식1에서 R_x^- 는 $CH_2=CH-CH=CHCOO^-$, $CH_2=CH-CH_2-CH_2COO^-$, $CH_3-CH_2-CH=CHCOO^-$, $CH_2=CH-CH=CHSO_3^-$, $CH_2=CH-CH_2-CH_2SO_3^-$ 또는 $CH_3-CH_2-CH=CHSO_3^-$ 의 구조를 갖는 포토리소그래피용 레지스트 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

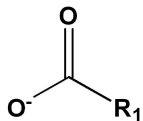
상기 화학식1에서 M은 주석(Sn)이고, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기인 포토리소그래피용 레지스트 조성물.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

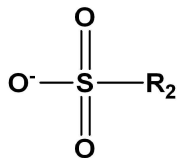
상기 화학식1에서 R_x^- 는 화학식2 또는 화학식3의 구조를 갖는 포토리소그래피용 레지스트 조성물.

[화학식2]



화학식2에서, R1은 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기이다.

[화학식3]



화학식3에서, R2는 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기이다.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 화학식1에서 R_x^- 는 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCOO}^-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COO}^-$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCOO}^-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHSO}_3^-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ 또는 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHSO}_3^-$ 의 구조를 갖는 포토리소그래피용 레지스트 조성물.

청구항 7

기판 상에 식각 대상막을 형성하는 것;

상기 식각 대상막 상에 포토레지스트막을 형성하는 것; 및

상기 포토레지스트막 상에 노광 공정을 수행하는 것을 포함하되,

상기 노광 공정은 극자외선 또는 전자선을 이용하여 수행되고,

상기 포토레지스트막은 짝음이온을 갖는 금속산화물 클러스터를 포함하고,

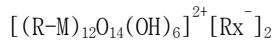
상기 짝음이온은 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 카복실레이트 음이온, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 설포네이트 음이온인 반도체 소자의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 금속산화물 클러스터는 화학식1로 표시되는 반도체 소자의 제조방법.

[화학식1]



상기 화학식1에서,

M은 금속으로, 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 납(Pb), 스트론튬(Sr), 망간(Mn)으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나이고,

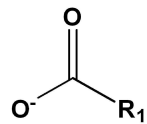
R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 할로젠화 알킬기이고, R_x^- 는 상기 짝음이온이다.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

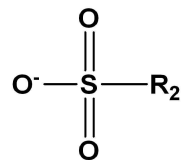
상기 화학식1에서 R_x^- 는 화학식2 또는 화학식3의 구조를 갖는 반도체 소자의 제조방법.

[화학식2]



화학식2에서, R1은 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기이다.

[화학식3]



화학식3에서, R2는 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기이다.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 화학식1에서 M은 주석(Sn)이고, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기인 반도체 소자의 제조방법.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

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

상기 포토레지스트막의 상기 제1 부분은 상기 금속산화물 클러스터들이 상기 짝음이온을 통해 서로 가교결합된 구조를 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

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

소자의 제조방법.

청구항 13

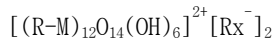
기판 상에 식각 대상막을 형성하는 것;

상기 식각 대상막 상에 포토레지스트막을 형성하는 것; 및

상기 포토레지스트막 상에 노광 공정을 수행하는 것을 포함하되,

상기 포토레지스트막은 화학식1로 표시되는 금속산화물 클러스터를 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

[화학식1]



상기 화학식1에서,

M은 금속으로, 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 납(Pb), 스트론튬(Sr), 망간(Mn)으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나이고,

R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 할로젠화 알킬기이고,

R_x^- 는 짝음이온으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 카복실레이트 음이온, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 설포네이트 음이온이다.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

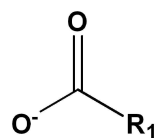
상기 화학식1에서 M은 주석(Sn)이고, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기인 반도체 소자의 제조방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

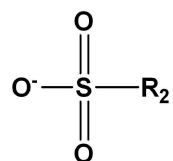
상기 화학식1에서 R_x^- 는 화학식2 또는 화학식3의 구조를 갖는 반도체 소자의 제조방법.

[화학식2]



화학식2에서, R1은 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기이다.

[화학식3]



화학식3에서, R2는 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기이다.

청구항 16

청구항 13에 있어서,

상기 노광 공정은 극자외선 또는 전자선을 이용하여 수행되는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 17

청구항 13에 있어서,

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

상기 포토레지스트막의 상기 제1 부분은 상기 화학식1로 표시되는 상기 금속산화물 클러스터들이 상기 짝음이온을 통해 서로 가교결합된 구조를 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 소자의 제조에 이용되는 포토리소그래피용 레지스트 조성물 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법에 대한 것이다.

[0002] 본 연구는 삼성미래기술육성사업의 지원을 받아 수행되었다(과제번호: SRFC-TA1703-05, SRFC-TA1703-51)

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 선폴이 미세화되고 있다. 미세 패턴들의 형성을 위해, 포토리소그래피에 의해 형성되는 레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시키면서 레지스트 패턴의 붕괴를 억제하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 더하여, 식각 공정에 대한 우수한 내식각성을 갖는 레지스트 패턴에 대한 요구도 증가되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 이루고자 하는 일 기술적 과제는 포토레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 상기 포토레지스트 패턴의 내식각성을 증가시킬 수 있는 레지스트 조성물을 제공하는데 있다.

[0006] 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상술한 레지스트 조성물을 이용한 반도체 소자의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0007] 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

[0008] 본 발명에 따른 포토리소그래피용 레지스트 조성물은 화학식1로 표시되는 금속산화물 클러스터를 포함할 수 있다.

- [0009] [화학식1]
- [0010] $[(R-M)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+} [R_x^-]_2$
- [0011] 상기 화학식1에서,
- [0012] M은 금속으로, 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 납(Pb), 스트론튬(Sr), 망간(Mn)으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나이고,
- [0013] R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 할로젠화 알킬기이고,
- [0014] R_x^- 는 짝음이온으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 카복실레이트 음이온, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 설포네이트 음이온이다.
- [0015] 본 발명에 따른 반도체 소자의 제조방법은, 기판 상에 식각 대상막을 형성하는 것; 상기 식각 대상막 상에 포토레지스트막을 형성하는 것; 및 상기 포토레지스트막 상에 노광 공정을 수행하는 것을 포함할 수 있다. 상기 노광 공정은 극자외선 또는 전자선을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 포토레지스트막은 짝음이온을 갖는 금속산화물 클러스터를 포함할 수 있고, 상기 짝음이온은 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 카복실레이트 음이온, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 설포네이트 음이온이다.
- [0016] 본 발명에 따른 반도체 소자의 제조방법은, 기판 상에 식각 대상막을 형성하는 것; 상기 식각 대상막 상에 포토레지스트막을 형성하는 것; 및 상기 포토레지스트막 상에 노광 공정을 수행하는 것을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막은 화학식1로 표시되는 금속산화물 클러스터를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 개념에 따르면, 레지스트 조성물은 화학식1로 표시되는 금속산화물 클러스터를 포함할 수 있고, 상기 금속산화물 클러스터의 짝음이온(R_x^-)은 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는 불포화 탄화수소기를 가질 수 있다. 상기 레지스트 조성물을 이용하여 형성되는 포토레지스트막 상에 극자외선 또는 전자선이 조사되는 경우, 상기 포토레지스트막의 노광된 부분에서 상기 금속산화물 클러스터의 상기 짝음이온(R_x^-)의 상기 불포화 탄화수소기가 상기 금속산화물 클러스터들 사이의 가교결합에 관여할 수 있고, 이에 따라 상기 포토레지스트막의 상기 노광된 부분에서 상기 금속산화물 클러스터들 사이의 가교결합이 가속화될 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트막의 상기 노광된 부분과 비노광된 부분 사이의 용해도 차이가 증가될 수 있다. 즉, 상기 금속산화물 클러스터의 짝음이온(R_x^-)에 불포화 탄화수소기가 도입됨에 따라, 극자외선 또는 전자선 리소그래피 공정에 대한 상기 포토레지스트막의 감도가 증가될 수 있다.
- [0018] 따라서, 상기 포토레지스트막을 이용하여 형성되는 포토레지스트 패턴은 전자선 또는 극자외선 리소그래피 공정에 대해 우수한 감도 및 해상도를 가질 수 있다. 또한, 상기 레지스트 조성물이 화학식1로 표시되는 상기 금속산화물 클러스터를 포함함에 따라, 상기 포토레지스트 패턴의 내식각성이 증가될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 실시예1에 따라 합성된 BTOC 및 실시예2에 따라 합성된 2PBTOC의 FTIR 스펙트럼(Fourier Transform Infrared spectrum)을 나타내는 도면이다.
- 도 2는 실시예2에 따라 합성된 2PBTOC의 1H NMR 그래프를 나타내는 도면이다.
- 도 3은 실시예1에 따라 합성된 BTOC 및 실시예3에 따라 합성된 TPBTOC의 FTIR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- 도 4는 실시예3에 따라 합성된 TPBTOC의 1H NMR 그래프를 나타내는 도면이다.
- 도 5는 실시예1에 따라 합성된 BTOC 및 실시예4에 따라 합성된 MPBTOC의 FTIR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 6은 실시예4에 따라 합성된 MPBTOC의 ^1H NMR 그래프를 나타내는 도면이다.

도 7은 실시예1에 따라 합성된 BTOC 및 실시예5에 따라 합성된 PBTOC의 FTIR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 8은 실시예5에 따라 합성된 PBTOC의 ^1H NMR 그래프를 나타내는 도면이다.

도 9는 실시예6에 따라 TOC6의 음이온 치환 반응을 통해 형성된 2PTOC6의 FTIR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 10은 실시예6에 따라 합성된 2PTOC6의 ^1H NMR 그래프를 나타내는 도면이다.

도 11은 실시예6에 따라 합성된 2PTOC6의 ^{19}F NMR 그래프를 나타내는 도면이다.

도 12는 실시예7에 따라 TOC6의 음이온 치환 반응을 통해 형성된 PTOC6의 FTIR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 13은 실시예7에 따라 합성된 PTOC6의 ^1H NMR 그래프를 나타내는 도면이다.

도 14는 실시예7에 따라 합성된 PTOC6의 ^{19}F NMR 그래프를 나타내는 도면이다.

도 15는 실시예8에 따른 전자선 리소그래피 공정에 대한 레지스트 박막의 용해도 변화를 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 16은 실시예9에 따른 전자선 리소그래피 공정에 의해 형성된 네거티브형 레지스트 패턴의 주사전자현미경 이미지들이다.

도 17 내지 도 21은 본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 조성물을 이용한 반도체 소자의 제조방법을 나타내는 단면도들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 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.
- [0021] 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.
- [0022] 본 명세서에서, 알킬기는 특별한 언급이 없는 한, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 1가의 포화 탄화수소를 포함한다.
- [0023] 본 명세서에서, 알킬렌기는, 특별한 언급이 없는 한, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 2가의 포화 탄화수소를 포함한다.
- [0024] 본 명세서에서, 할로겐화 알킬(halogenated alkyl)은 적어도 하나의 수소가 할로겐으로 치환된 알킬기이고, 할로겐화 알킬렌(halogenated alkylene)은 적어도 하나의 수소가 할로겐으로 치환된 알킬렌기이고, 할로겐화 아릴(halogenated aryl)은 적어도 하나의 수소가 할로겐으로 치환된 아릴기이고, 할로겐화 알콕시기는 적어도 하나의 수소가 할로겐으로 치환된 알콕시기이다.
- [0025] 본 명세서에서, 불소화 알킬(fluoroalkyl)은 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 알킬기이고, 불소화 알킬렌(fluoroalkylene)은 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 알킬렌기이고, 불소화 아릴(fluoroaryl)은 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 아릴기이고, 불소화 알콕시기는 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 알콕시기이다.
- [0026] 본 명세서에서, “치환된”이란, 수소 원자의 적어도 일부가 수소 원자 이외의 작용기 또는 원자로 치환되는 것을 의미한다. 일 예로, 치환기는 할로젠, 하이드록시기, 알콕시기, 에테르기, 할로겐화 알킬기, 할로겐화 알콕시기, 할로겐화 에테르기, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 탄화수소 고리기 및 헤테로 고리기로 이루어진 군에서 선

택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0027] 본 명세서에서, 별도의 정의가 없는 한, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가 결합되어 있음을 의미할 수 있다

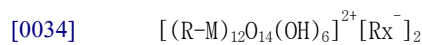
[0028] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다.

[0030] **본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 조성물이 설명된다.**

[0031] 본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 조성물은 반도체 소자의 제조에 사용될 수 있고, 상기 반도체 소자의 제조를 위한 포토리소그래피 공정에 사용될 수 있다. 상기 레지스트 조성물은 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.

[0032] 상기 레지스트 조성물은 화학식1로 표시되는 금속산화물 클러스터를 포함할 수 있다.

[0033] [화학식1]

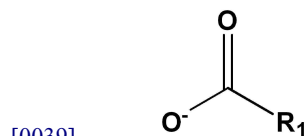


[0035] 화학식1에서, M은 금속으로, 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 납(Pb), 스트론튬(Sr), 망간(Mn)으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나이다.

[0036] 화학식1에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 할로젠화 알킬기이고, R_x^- 는 짝음이온으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 카복실레이트 음이온, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 설포네이트 음이온이다.

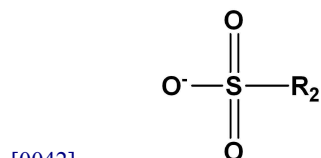
[0037] R_x^- 는 화학식2 또는 화학식3의 구조를 가질 수 있다.

[0038] [화학식2]



[0040] 화학식2에서, R1은 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기이다.

[0041] [화학식3]

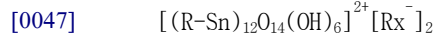


[0043] 화학식3에서, R2는 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기이다.

[0044] R_x^- 는 일 예로, $CH_2=CH-CH=CHCOO^-$, $CH_2=CH-CH_2-CH_2COO^-$, $CH_3-CH_2-CH=CHCOO^-$, $CH_2=CH-CH=CHSO_3^-$, $CH_2=CH-CH_2-CH_2SO_3^-$ 또는 $CH_3-CH_2-CH=CHSO_3^-$ 의 구조를 가질 수 있다.

[0045] 상기 레지스트 조성물은 일 예로, 화학식1-1로 표시되는 주석산화물 클러스터를 포함할 수 있다.

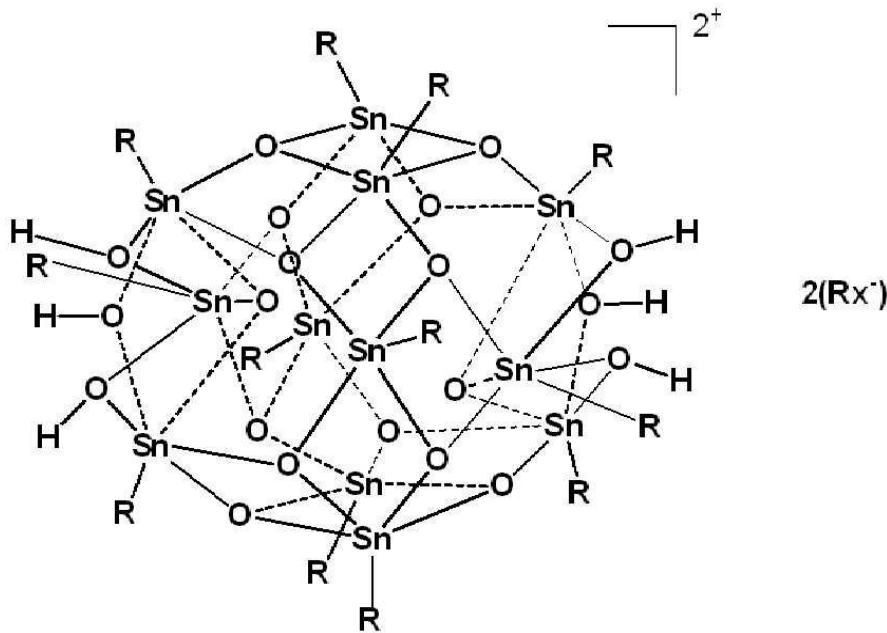
[0046] [화학식1-1]



[0048] 화학식1-1에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기이고, R_x^- 는 짝음이온으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 카복실레이트 음이온, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 불포화 탄화수소기를 갖는 설포네이트 음이온이다. R_x^- 는 화학식2 또는 화학식3의 구조를 가질 수 있고, 일 예로, $CH_2=CH-CH=CHCOO^-$, $CH_2=CH-CH_2-CH_2COO^-$, $CH_3-CH_2-CH=CHCOO^-$, $CH_2=CH-CH=CHSO_3^-$, $CH_2=CH-CH_2-CH_2SO_3^-$ 또는 $CH_3-CH_2-CH=CHSO_3^-$ 의 구조를 가질 수 있다.

[0049] 상기 레지스트 조성물은 일 예로, 화학식1-2로 표시되는 주석산화물 클러스터를 포함할 수 있다.

[0050] [화학식1-2]



[0051]

[0052] 화학식1-2에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기이고, R_x^- 는 $CH_2=CH-CH=CHCOO^-$, $CH_2=CH-CH_2-CH_2COO^-$, $CH_3-CH_2-CH=CHCOO^-$, $CH_2=CH-CH=CHSO_3^-$, $CH_2=CH-CH_2-CH_2SO_3^-$ 또는 $CH_3-CH_2-CH=CHSO_3^-$ 일 수 있다.

[0053] 상기 레지스트 조성물은 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 유기 용매는 일 예로, MEK(Methyl Ethyl Ketone), BTF(benzotrifluoride), 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) 또는 락톤 (lactone) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0054] 본 발명의 개념에 따르면, 상기 레지스트 조성물에 전자선 또는 극자외선이 조사되는 경우, 화학식1로 표시되는 상기 금속산화물 클러스터로부터 유기 리간드(R)가 분리될 수 있고, 이에 따라, 금속 라디칼(일 예로, 주석 라디칼)이 생성될 수 있다. 상기 금속산화물 클러스터의 짝음이온(R_x^-)은 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는 불포화 탄화수소기를 가질 수 있다. 상기 짝음이온(R_x^-)의 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합은 전자선 또는 극자외선의 조사에 의해 상기 금속 라디칼(일 예로, 주석 라디칼)과 반응할 수 있다. 즉, 전자선 또는 극자외선 조사에 의해 상기 금속산화물 클러스터로부터 상기 금속 라디칼(일 예로, 주석 라디칼)이 발생될 수 있고, 상기 금속산화물 클러스터의 상기 금속 라디칼(일 예로, 주석 라디칼)이 상기 짝음이온(R_x^-)의 C=C 결합 또는 C≡C 결합과 반응할 수 있다. 이에 따라, 서로 인접하는 상기 금속산화물

클러스터들이 상기 금속 라디칼(일 예로, 주석 라디칼)과 상기 짝음이온(Rx^-) 사이의 화학결합을 통해 가교결합될 수 있다. 따라서, 상기 레지스트 조성물 내 상기 금속 산화물 클러스터들 사이의 가교결합이 가속화될 수 있고, 상기 레지스트 조성물의 노광부와 비노광부 사이의 용해도 차이가 증가될 수 있다.

[0055] 더하여, 화학식1로 표시되는 상기 금속산화물 클러스터의 상기 유기 리간드(R)가 할로젠화 알킬기(일 예로, 불소화 알킬기)인 경우, 전자선 또는 극자외선의 조사에 의해 상기 유기 리간드(R) 내 탄소와 할로젠 원소 사이의 결합(일 예로, C-F 결합)이 깨질 수 있고, 이에 따라 발생된 라디칼들(일 예로, 탄소 라디칼들) 사이의 결합 반응을 통해 상기 유기 리간드들(R) 사이의 가교 반응이 이루어질 수 있다. 이 경우, 서로 인접하는 상기 금속산화물 클러스터들은 상기 금속 라디칼(일 예로, 주석 라디칼)과 상기 짝음이온(Rx^-) 사이의 화학결합 뿐만 아니라 상기 유기 리간드들(R) 사이의 가교 반응을 통해 가교결합될 수 있다. 따라서, 상기 레지스트 조성물 내 상기 금속 산화물 클러스터들 사이의 가교결합이 가속화될 수 있고, 상기 레지스트 조성물의 노광부와 비노광부 사이의 용해도 차이가 증가될 수 있다.

[0057] [실시예1] 부틸기를 가지는 주석산화물 클러스터 $[(Bu-Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}[OH^-]_2$ (BTOC) 합성(반응식1)

[0058] 10 cm³ 바이알에 butyl tin trichloride (3 g, 10.63 mmol)를 투입하고 격렬하게 교반하면서 0.5 M tetramethylammonium hydroxide(TMAH) 수용액 (64 cm³)을 첨가하였다. 이렇게 생성된 혼합물을 상온에서 1시간 동안 교반한 후, 여과하여 고체를 수득하였다. 얻어진 고체를 정제수로 여러 번 세척한 후 건조하여 백색 고체의 $[(Bu-Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}[OH^-]_2$ (BTOC)를 합성하였다. (1.8 g, 수득률 : 69%).

[0059] ¹H NMR (400 MHz, acetone): δ = 1.9 - 1.16 (m, 6H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.01 - 0.81 (m, 2H, CH_2CH_3)

[0060] IR [(KBr): ν_{max} , (cm⁻¹)] 3245, 2957, 2925, 1464, 1378, 671, 548

[0062] [실시예2] 짝음이온이 2,4-pentadienoate로 치환된 주석산화물 클러스터 $[(Bu-Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}[CH_2CHCHCHCOO^-]_2$ (2PBTOC) 합성(반응식1)

[0063] 20 cm³ 바이알에 실시예1에서 제조한 BTOC (1 g, 0.40 mmol)와 THF (Tetrahydrofuran, 8 cm³)을 첨가하여 교반하고, 2,4-pentadienoic acid (0.082 g, 0.80 mmol)와 THF (2 cm³)을 섞어 만든 용액을 투입하였다. 생성된 혼합물을 50 °C에서 10 분 동안 교반함으로써 반응물을 획득하였다. 반응물을 감압 하에서 농축 시켜 점도 있는 액체 형태의 생성물을 얻었다. 이후, 생성물을 THF (1 cm³)에 용해시킨 뒤, 과량의 n-hexane에 적가하여 침전시켰다. 침전물을 여과하고 건조하여 백색 고체의 $[(Bu-Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}[CH_2CHCHCHCOO^-]_2$ (2PBTOC)를 수득하였다. (0.5 g, 63 %)

[0064] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.09 (t, J = 12.4 Hz, 2H, 2x $CHCHCOO$), 6.46 (dt, J = 16.8, 10.8 Hz, 2H, 2x $CH_2CHCHCHCOO$), 5.99 (d, J = 14.8 Hz, 2H, 2x $CH_2CHCHCHCOO$), 5.34 (dd, J = 61.2, 17.2 Hz, 4H, 2x $CH_2CHCHCHCOO$), 1.84 - 1.13 (m, 72H, 12x $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.07 - 0.75 (m, 36H, 12x $CH_2CH_2CH_2CH_3$)

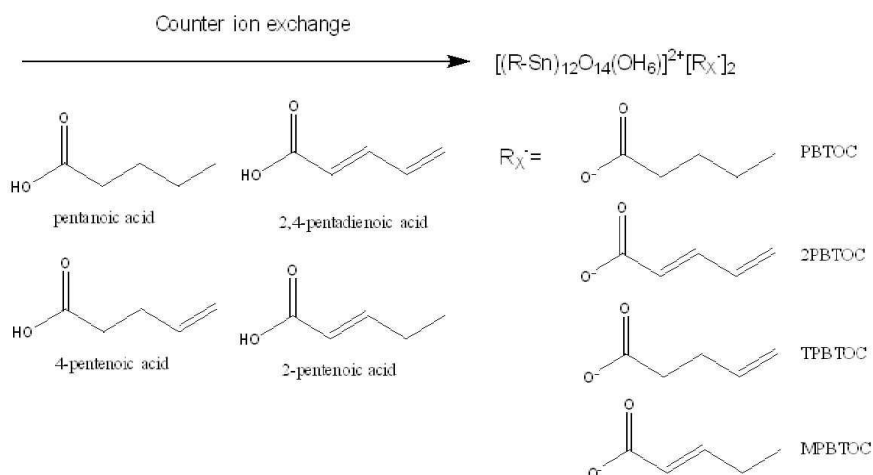
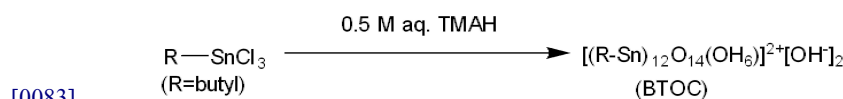
[0065] IR [(KBr): ν_{max} , (cm⁻¹)] 3245, 2975, 2925, 1643, 1601, 1539, 1392, 1280, 1076, 1009, 1183, 1127, 1036, 1009, 879

[0067] [실시예3] 짝음이온이 4-pentenoate로 치환된 주석산화물 클러스터 $[(Bu-Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}[CH_2CHCH_2CH_2COO^-]_2$ (TPBTOC) 합성(반응식1)

- [0068] 20 cm³ 바이알에 실시예1에서 제조한 BTOC (1 g, 0.40 mmol)와 THF (Tetrahydrofuran, 8 cm³)을 첨가하여 교반하고, 4-pentenoic acid (0.084 g, 0.80 mmol)와 THF (2 cm³)을 섞어 만든 용액을 투입하였다. 생성된 혼합물을 50 °C에서 10 분 동안 교반함으로써 반응물을 획득하였다. 반응물을 감압 하에서 농축 시켜 점도 있는 액체 형태의 생성물을 얻었다. 이후, 생성물을 THF (1 cm³)에 용해시킨 뒤, 과량의 n-hexane에 적가하여 침전시켰다. 고형의 침전물을 여과하고 건조하여 백색 고체의 [(Bu-Sn)₁₂O₁₄(OH)₆]²⁺[CH₂CHCH₂CH₂COO⁻]₂ (TPBTOC)를 수득하였다. (0.35 g, 34 %)
- [0069] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.96 - 5.82 (m, 2H, 2xCHCH₂CH₂COO), 5.12 - 4.89 (m, 4H, 2xCH₂CHCH₂CH₂COO), 2.45 - 2.29 (m, 8H, 2xCH₂CH₂COO), 1.83 - 1.06 (m, 72H, 12xCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.99 - 0.85 (m, 36H, 12xCH₂CH₃)
- [0070] IR [(KBr): ν_{max}, (cm⁻¹)] 3245, 2975, 2925, 1643, 1549, 1460, 1400, 1374, 1294, 1151, 910, 872, 783, 669
- [0072] **[실시예4] 짝음이온이 2-pentenoate로 치환된 주석산화물 클러스터[(Bu-Sn)₁₂O₁₄(OH)₆]²⁺[CH₃CH₂CHCHCOO⁻]₂ (MPBTOC) 합성(반응식1)**
- [0073] 20 cm³ 바이알에 실시예1에서 제조한 BTOC (1 g, 0.40 mmol)와 THF (Tetrahydrofuran, 8 cm³)을 첨가하여 교반하고, 2-pentenoic acid (0.084 g, 0.80 mmol)와 THF (2 cm³)을 섞어 만든 용액을 투입하였다. 생성된 혼합물을 50 °C에서 10 분 동안 교반함으로써 반응물을 획득하였다. 반응물을 감압 하에서 농축 시켜 점도 있는 액체 형태의 생성물을 얻었다. 이후, 생성물을 THF (1 cm³)에 용해시킨 뒤, 과량의 n-hexane에 적가하여 침전시켰다. 고형의 침전물을 여과하고 건조하여 백색 고체의 [(Bu-Sn)₁₂O₁₄(OH)₆]²⁺[CH₃CH₂CHCHCOO⁻]₂ (MPBTOC)를 수득하였다. (0.27 g, 13 %)
- [0074] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.06 - 6.89 (m, 2H, 2xCHCHCOO), 5.79 (d, J = 15.6 Hz, 2H, 2xCHCOO), 2.18 (dd, J = 14.4, 7.6 Hz, 4H, 2xCH₂CHCHCOO), 1.85 - 1.11 (m, 72H, 12xCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.07 - 1.02 (m, 6H, 2xCH₃CH₂CHCHCOO), 0.97 - 0.83 (m, 36H, 12xCH₂CH₃)
- [0075] IR [(KBr): ν_{max}, (cm⁻¹)] 3245, 2955, 2926, 1649, 1601, 1541, 1459, 1400, 1373, 1287, 1180, 1077, 910, 870, 788, 665
- [0077] **[실시예5] 짝음이온이 pentenoate로 치환된 주석산화물 클러스터[(Bu-Sn)₁₂O₁₄(OH)₆]²⁺[CH₃CH₂CH₂CH₂COO⁻]₂ (PBTOC) 합성(반응식1)**
- [0078] 20 cm³ 바이알에 실시예1에서 제조한 BTOC (1 g, 0.40 mmol)와 THF (Tetrahydrofuran, 8 cm³)을 첨가하여 교반하고, pentanoic acid (0.083 g, 0.80 mmol)와 THF (2 cm³)을 섞어 만든 용액을 투입하였다. 생성된 혼합물을 50 °C에서 10 분 동안 교반함으로써 반응물을 획득하였다. 반응물을 감압 하에서 농축 시켜 점도 있는 액체 형태의 생성물을 얻었다. 이후, 생성물을 THF (1 cm³)에 용해시킨 뒤, 과량의 n-hexane에 적가하여 침전시켰다. 고형의 침전물을 여과하고 건조하여 백색 고체의 [(Bu-Sn)₁₂O₁₄(OH)₆]²⁺[CH₃CH₂CH₂CH₂COO⁻]₂ (PBTOC)를 수득하였다. (0.4 g, 37 %)
- [0079] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.24 - 2.15 (br, 4H, 2xCH₂COO), 1.82 - 1.06 (m, 80H, 12xCH₂CH₂CH₂CH₃ + 2xCH₂CH₂CH₂COO), 0.99 - 0.84 (m, 42H, 12xCH₂CH₃ + 2xCH₃CH₂CH₂CH₂COO)

[0080] IR [(KBr): $\nu_{\max}$, (cm^{-1})] 3245, 2955, 2926, 1546, 1457, 1399, 1374, 1343, 1291, 1077, 964, 870, 671

[0082] [반응식1]



[0084]

[0086] 도 1은 실시예1에 따라 합성된 BTOC 및 실시예2에 따라 합성된 2PBTOC의 FTIR 스펙트럼(Fourier Transform Infrared spectrum)을 나타내는 도면이다. 도 2는 실시예2에 따라 합성된 2PBTOC의 ^1H NMR 그래프를 나타내는 도면이다.

[0087] 도 1 및 도 2를 참조하면, 실시예1에서 합성된 BTOC의 짝음이온(OH^-)을 실시예2에 따라 2,4-pentadienoic acid로 치환함으로써 2PBTOC가 생성되었음을 확인할 수 있다.

[0088] 도 3은 실시예1에 따라 합성된 BTOC 및 실시예3에 따라 합성된 TPBTOC의 FTIR 스펙트럼(Fourier Transform Infrared spectrum)을 나타내는 도면이다. 도 4는 실시예3에 따라 합성된 TPBTOC의 ^1H NMR 그래프를 나타내는 도면이다.

[0089] 도 3 및 도 4를 참조하면, 실시예1에서 합성된 BTOC의 짝음이온(OH^-)을 실시예3에 따라 4-pentenoic acid로 치환함으로써 TPBTOC가 생성되었음을 확인할 수 있다.

[0090] 도 5는 실시예1에 따라 합성된 BTOC 및 실시예4에 따라 합성된 MPBTOC의 FTIR 스펙트럼(Fourier Transform Infrared spectrum)을 나타내는 도면이다. 도 6은 실시예4에 따라 합성된 MPBTOC의 ^1H NMR 그래프를 나타내는 도면이다.

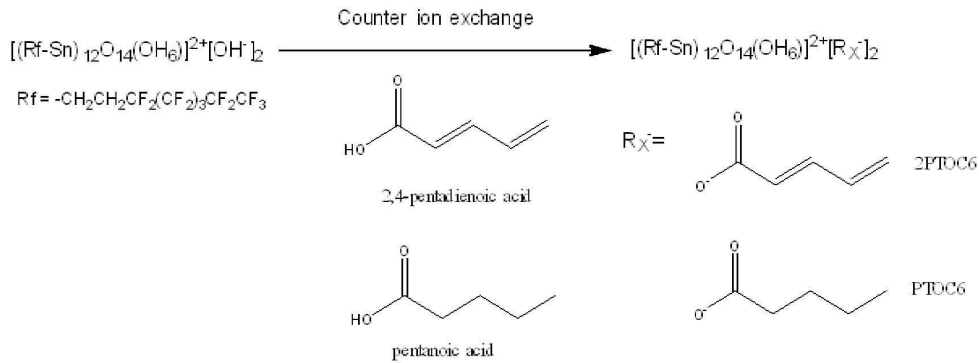
[0091] 도 5 및 도 6을 참조하면, 실시예1에서 합성된 BTOC의 짝음이온(OH^-)을 실시예4에 따라 2-pentenoic acid로 치환함으로써 MPBTOC가 생성되었음을 확인할 수 있다.

[0092] 도 7은 실시예1에 따라 합성된 BTOC 및 실시예5에 따라 합성된 PBTOC의 FTIR 스펙트럼(Fourier Transform Infrared spectrum)을 나타내는 도면이다. 도 8은 실시예5에 따라 합성된 PBTOC의 ^1H NMR 그래프를 나타내는 도면이다.

[0093] 도 7 및 도 8을 참조하면, 실시예1에서 합성된 BTOC의 짝음이온(OH^-)을 실시예5에 pentanoic acid로 치환함으로써 PBTOC가 생성되었음을 확인할 수 있다.

- [0095] [실시예6] 짝음이온이 2,4-pentadienoate로 치환된 주석산화물 클러스터 $[(CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2-Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}[CH_2CHCHCHCOO^-]_2$ (2PTOC6) 합성(반응식2)
- [0096] 20 cm³ 바이알에 BTF (benzotrifluoride, 3.0 cm³)와 THF (Tetrahydrofuran, 3.0 cm³)의 혼합 용매 및 TOC6 (0.7 g, 0.11 mmol, 한국 특허 출원번호 10-2022-0072386에서 합성)을 투입하여 교반하고, 2,4-pentadienoic acid (0.023 g, 0.23 mmol)와 THF (1.0 cm³)을 섞어 만든 용액을 투입하였다. 생성된 혼합물을 50 °C에서 40 분 동안 교반하여 반응물을 획득하였다. 반응물을 감압 하에 농축시켜 점도 있는 액체 형태의 생성물을 얻었다. 이후, 생성물을 BTF (3.0 cm³)에 용해시킨 뒤, 과량의 toluene에 적가하여 침전시켰다. 침전물을 여과하고 건조하여 백색의 고체상 $[(CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}(CH_2CHCHCHCOO^-)_2$ (2PTOC6)를 수득하였다. (0.4 g, 56%)
- [0097] ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*6): δ = 7.23 - 7.02 (br, 2H, 2xCHCHCOO), 6.56 - 6.27 (br, 2H, 2xCHCHCHCOO), 5.99 - 5.71 (br, 2H, 2xCHCOO), 5.58 - 5.13 (br, 4H, 2xCH₂CHCHCHCOO), 2.78 - 2.43 (br, 24H, 12xCH₂CH₂CF₂), 1.89 - 0.63 (br, 24H, 12xCH₂CH₂CF₂);
- [0098] ¹⁹F NMR (376 MHz, Acetone-*d*6): δ = -81.97, -116.98, -122.66, -122.63, -127.02
- [0099] IR [(KBr): ν_{max} , (cm⁻¹)] 1645, 1604, 1535, 1397, 1238, 1207, 1145, 733, 702, 698, 559, 521
- [0101] [실시예7] 짝음이온이 pentenoate로 치환된 주석산화물 클러스터 $[(CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2-Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}[CH_3CH_2CH_2CH_2COO^-]_2$ (PTOC6) 합성(반응식2)
- [0102] 20 cm³ 바이알에 BTF (benzotrifluoride, 3.0 cm³)와 THF (Tetrahydrofuran, 3.0 cm³)의 혼합 용매 및 TOC6 (0.7 g, 0.12 mmol, 한국 특허 출원번호 10-2022-0072386에서 합성)을 투입하여 교반하고, pentanoic acid (0.024 g, 0.23 mmol)와 THF (1.0 cm³)을 섞어 만든 용액을 투입하였다. 생성된 혼합물을 50 °C에서 40 분 동안 교반하여 반응물을 획득하였다. 반응물을 감압 하에 농축시켜 점도 있는 액체 형태의 생성물을 얻었다. 이후, 생성물을 건조하고 BTF (3.0 cm³)에 용해시킨 뒤, 과량의 toluene에 적가하여 침전시켰다. 침전물을 여과하고 건조하여 백색의 고체상 $[(CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}(CH_3CH_2CH_2CH_2COO^-)_2$ (PTOC6)를 수득하였다. (0.45 g, 63%)
- [0103] ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*6): δ = 2.79 - 2.36 (br, 28H, 12xCH₂CH₂CF₂ + 2xCH₂COO), 1.82 - 0.61 (br, 32H, 12xCH₂CH₂CF₂ + 2xCH₂CH₂CH₂COO), 0.89 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H, 2xCH₃CH₂CH₂CH₂COO);
- [0104] ¹⁹F NMR (376 MHz, Acetone-*d*6): δ = -82.00, -117.05, -122.69, -123.59, -127.00
- [0105] IR [(KBr): ν_{max} , (cm⁻¹)] 1544, 1404, 1238, 1207, 1145, 733, 702, 698, 559, 521

[0107] [반응식2]



[0108]

[0110] 도 9는 실시예6에 따라 TOC6의 음이온 치환 반응을 통해 형성된 2PTOC6의 FTIR 스펙트럼(Fourier Transform Infrared spectrum)을 나타내는 도면이다. 도 10은 실시예6에 따라 합성된 2PTOC6의 ^1H NMR 그래프를 나타내는 도면이고, 도 11은 실시예6에 따라 합성된 2PTOC6의 ^{19}F NMR 그래프를 나타내는 도면이다.

[0111] 도 9 내지 도 11을 참조하면, TOC6의 짝음이온(OH^-)을 실시예6에 따라 2,4-pentadienoic acid로 치환함으로써 2PTOC6가 생성되었음을 확인할 수 있다.

[0112] 도 12는 실시예7에 따라 TOC6의 음이온 치환 반응을 통해 형성된 PTOC6의 FTIR 스펙트럼(Fourier Transform Infrared spectrum)을 나타내는 도면이다. 도 13은 실시예7에 따라 합성된 PTOC6의 ^1H NMR 그래프를 나타내는 도면이고, 도 14는 실시예7에 따라 합성된 PTOC6의 ^{19}F NMR 그래프를 나타내는 도면이다.

[0113] 도 12 내지 도 14를 참조하면, TOC6의 짝음이온(OH^-)을 실시예7에 따라 pentanoic acid로 치환함으로써 PTOC6가 생성되었음을 확인할 수 있다.

[0115] [실시예8] 전자선 리소그래피 평가 - 레지스트 박막의 용해도 변화 평가

[0116] 1) 2PBTOC

[0117] 실시예2에서 합성한 2PBTOC을 MEK(Methyl Ethyl Ketone)에 용해시켜 3wt/vol%의 용액을 제조하였다. 이 용액을 DVS(1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane)로 전처리한 실리콘 기판 위에 2000 rpm에서 60 초간 스핀 코팅하였다. 코팅된 기판을 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 약 100 nm)을 형성하였다. 상기 레지스트 박막 상에 80 keV 가속전압 하에서 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 1,500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하고, 150 °C에서 2분 동안 노광후가열 공정 (PEB)을 진행하였다. 이 후, 전자선이 조사된 기판을 2-heptanone을 이용하여 30초간 현상 공정을 진행하여 네거티브형 레지스트 패턴의 형성하였다. 이 후, Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step ® D-300 stylus profiler를 이용하여 상기 레지스트 패턴의 두께(즉, 상기 현상 공정 후 잔류하는 상기 레지스트 패턴의 두께)를 측정함으로써, 상기 레지스트 박막의 용해도 변화를 평가하였다.

[0118] 2) TPBTOC

[0119] 실시예3에서 합성한 TPBTOC을 MEK(Methyl Ethyl Ketone)에 용해시켜 3wt/vol%의 용액을 제조하였다. 이 용액을 DVS(1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane)로 전처리한 실리콘 기판 위에 2000 rpm에서 60 초간 스핀 코팅하였다. 코팅된 기판을 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 약 100 nm)을 형성하였다. 상기 레지스트 박막 상에 80 keV 가속전압 하에서 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 1,500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하고, 150 °C에서 2분 동안 노광후가열 공정 (PEB)을 진행하였다. 이 후, 전자선이 조사된 기판을 2-heptanone을 이용하여 30초간 현상 공정을 진행하여 네거티브형 레지스트 패턴의 형성하였다. 이 후, Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step ® D-300 stylus profiler를 이용하여 상기 레지스트 패턴의 두께(즉, 상기 현상 공정 후 잔류하는 상기 레지스트 패턴의 두께)를 측정함으로써, 상기 레지스트 박막의 용해도 변화를 평가하였다.

[0120] 3) MPBTOC

[0121] 실시예4에서 합성한 **MPBTOC**을 MEK(Methyl Ethyl Ketone)에 용해시켜 3wt/vol%의 용액을 제조하였다. 이 용액을 DVS(1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane)로 전처리한 실리콘 기판 위에 2000 rpm에서 60 초간 스핀 코팅하였다. 코팅된 기판을 80 ℃에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 약 100 nm)을 형성하였다. 상기 레지스트 박막 상에 80 keV 가속전압 하에서 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 $1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하고, 150 ℃에서 2분 동안 노광후가열 공정 (PEB)을 진행하였다. 이 후, 전자선이 조사된 기판을 2-heptanone을 이용하여 30초간 현상 공정을 진행하여 네거티브형 레지스트 패턴의 형성하였다. 이 후, K1a-Tencor사에서 제조한 Alpha-step ® D-300 stylus profiler를 이용하여 상기 레지스트 패턴의 두께(즉, 상기 현상 공정 후 잔류하는 상기 레지스트 패턴의 두께)를 측정함으로써, 상기 레지스트 박막의 용해도 변화를 평가하였다.

[0122] 4) PBTOC

[0123] 실시예5에서 합성한 **PBTOC**을 MEK(Methyl Ethyl Ketone)에 용해시켜 3wt/vol%의 용액을 제조하였다. 이 용액을 DVS(1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane)로 전처리한 실리콘 기판 위에 2000 rpm에서 60 초간 스핀 코팅하였다. 코팅된 기판을 80 ℃에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 약 100 nm)을 형성하였다. 상기 레지스트 박막 상에 80 keV 가속전압 하에서 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 $1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하고, 150 ℃에서 2분 동안 노광후가열 공정 (PEB)을 진행하였다. 이 후, 전자선이 조사된 기판을 2-heptanone을 이용하여 30초간 현상 공정을 진행하여 네거티브형 레지스트 패턴의 형성하였다. 이 후, K1a-Tencor사에서 제조한 Alpha-step ® D-300 stylus profiler를 이용하여 상기 레지스트 패턴의 두께(즉, 상기 현상 공정 후 잔류하는 상기 레지스트 패턴의 두께)를 측정함으로써, 상기 레지스트 박막의 용해도 변화를 평가하였다.

[0125] 도 15는 실시예8에 따른 전자선 리소그래피 공정에 대한 레지스트 박막의 용해도 변화를 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

[0126] 도 15를 참조하면, 2PBTOC 레지스트 박막의 경우, 상기 레지스트 박막 상에 $503 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선이 조사될 때, 상기 레지스트 패턴의 두께가 상기 레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있음을 확인할 수 있다. TPBTOC 레지스트 박막의 경우, 상기 레지스트 박막 상에 $678 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선이 조사될 때, 상기 레지스트 패턴의 두께가 상기 레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있음을 확인할 수 있다. MPBTOC 레지스트 박막의 경우, 상기 레지스트 박막 상에 $795 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선이 조사될 때, 상기 레지스트 패턴의 두께가 상기 레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있음을 확인할 수 있다. PBTOC 레지스트 박막의 경우, 상기 레지스트 박막 상에 $874 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선이 조사될 때, 상기 레지스트 패턴의 두께가 상기 레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0127] 주석산화물 클러스터의 짝음이온이 불포화 탄화수소기를 갖는 2PBTOC, TPBTOC 및 MPBTOC 레지스트 박막들의 경우, 주석산화물 클러스터의 짝음이온이 포화 탄화수소기를 갖는 PBTOC 레지스트 박막보다 더 작은 전자선 조사량을 이용하여 레지스트 패턴의 형성이 가능함을 확인할 수 있다. 즉, 주석산화물 클러스터의 짝음이온에 불포화 탄화수소기가 도입됨에 따라, 전자선 리소그래피에 대한 레지스트 박막의 감도가 증가될 수 있다.

[0128] 또한, 2PBTOC 레지스트 박막의 경우, TPBTOC 및 MPBTOC 레지스트 박막들보다 더 작은 전자선 조사량을 이용하여 레지스트 패턴의 형성이 가능함을 확인할 수 있다. 즉, 주석산화물 클러스터의 짝음이온의 불포화 탄화수소기 내 탄소간 다중결합(일 예로, 탄소간 이중결합)의 수가 많을수록, 전자선 리소그래피에 대한 레지스트 박막의 감도가 증가될 수 있다. 더하여, TPBTOC 레지스트 박막의 경우, MPBTOC 레지스트 박막보다 더 작은 전자선 조사량을 이용하여 레지스트 패턴의 형성이 가능함을 확인할 수 있다. 즉, 탄소간 다중결합(일 예로, 탄소간 이중결합)이 주석산화물 클러스터의 짝음이온의 불포화 탄화수소기의 말단에 존재할 수록, 전자선 리소그래피에 대한 레지스트 박막의 감도가 증가될 수 있다.

[0130] [실시예9] 전자선 리소그래피 평가 - 레지스트 패턴 형성

[0131] 1) 2PBTOC

[0132] 실시예2에서 합성한 **2PBTOC**을 MEK(Methyl Ethyl Ketone)에 용해시켜 3wt/vol%의 용액을 제조하였다. 이 용액을 DVS(1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane)로 전처리한 실리콘 기판 위에 2000 rpm에서 60 초간 스핀 코팅하였다. 코팅된 기판을 80 ℃에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 약 100 nm)을 형성하였다. 상기 레지스트 박막 상에 80 keV 가속전압 하에서 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 $1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하고, 150 ℃에서 2분 동안 노광후가열 공정 (PEB)을 진행하였다. 이 후, 전자선이 조사된 기판을 2-heptanone을 이용하여 3분간 현상 공정을 진행하여 70nm 내지 100nm 크기의 네거티브형 레지스트 패턴의 형성하였다.

[0133] 2) TPBTOC

[0134] 실시예3에서 합성한 **TPBTOC**을 MEK(Methyl Ethyl Ketone)에 용해시켜 3wt/vol%의 용액을 제조하였다. 이 용액을 DVS(1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane)로 전처리한 실리콘 기판 위에 2000 rpm에서 60 초간 스핀 코팅하였다. 코팅된 기판을 80 ℃에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 약 100 nm)을 형성하였다. 상기 레지스트 박막 상에 80 keV 가속전압 하에서 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 $1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하고, 150 ℃에서 2분 동안 노광후가열 공정 (PEB)을 진행하였다. 이 후, 전자선이 조사된 기판을 2-heptanone을 이용하여 30초간 현상 공정을 진행하여 70nm 내지 100nm 크기의 네거티브형 레지스트 패턴의 형성하였다.

[0135] 3) MPBTOC

[0136] 실시예4에서 합성한 **MPBTOC**을 MEK(Methyl Ethyl Ketone)에 용해시켜 3wt/vol%의 용액을 제조하였다. 이 용액을 DVS(1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane)로 전처리한 실리콘 기판 위에 2000 rpm에서 60 초간 스핀 코팅하였다. 코팅된 기판을 80 ℃에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 약 100 nm)을 형성하였다. 상기 레지스트 박막 상에 80 keV 가속전압 하에서 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 $1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하고, 150 ℃에서 2분 동안 노광후가열 공정 (PEB)을 진행하였다. 이 후, 전자선이 조사된 기판을 2-heptanone을 이용하여 30초간 현상 공정을 진행하여 70nm 내지 100nm 크기의 네거티브형 레지스트 패턴의 형성하였다.

[0137] 4) PBTOC

[0138] 실시예5에서 합성한 **PBTOC**을 MEK(Methyl Ethyl Ketone)에 용해시켜 3wt/vol%의 용액을 제조하였다. 이 용액을 DVS(1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane)로 전처리한 실리콘 기판 위에 2000 rpm에서 60 초간 스핀 코팅하였다. 코팅된 기판을 80 ℃에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막 (두께 약 100 nm)을 형성하였다. 상기 레지스트 박막 상에 80 keV 가속전압 하에서 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 $1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하고, 150 ℃에서 2분 동안 노광후가열 공정 (PEB)을 진행하였다. 이 후, 전자선이 조사된 기판을 2-heptanone을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하여 70nm 내지 100nm 크기의 네거티브형 레지스트 패턴의 형성하였다.

[0140] 도 16은 실시예9에 따른 전자선 리소그래피 공정에 의해 형성된 네거티브형 레지스트 패턴의 주사전자현미경 이미지들이다.

[0141] 도 16을 참조하면, 주석산화물 클러스터의 짝음이온이 불포화 탄화수소기를 갖는 2PBTOC, TPBTOC 및 MPBTOC 레지스트 박막들 상에 전자선 리소그래피를 수행한 결과, 약 100nm 선폭을 가지고 280nm의 피치(pitch)를 갖는 레지스트 패턴들이 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한, 주석산화물 클러스터의 짝음이온이 포화 탄화수소기를 갖는 PBTOC 레지스트 박막 상에 전자선 리소그래피를 수행한 경우에도, 약 100nm 선폭을 가지고 280nm의 피치(pitch)를 갖는 레지스트 패턴들이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0143] 본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 조성물을 이용한 반도체 소자의 제조방법이 설명된다.

[0144] 도 17 내지 도 21은 본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 조성물을 이용한 반도체 소자의 제조방법을 나타내는 단면도들이다.

[0145] 도 17을 참조하면, 기판(100) 상에 식각 대상막(110)이 형성될 수 있고, 상기 식각 대상막(110) 상에 포토레지스트막(120)이 형성될 수 있다. 상기 기판(100)은 반도체 기판일 수 있고, 일 예로, 실리콘 기판, 저머늄 기판 또는 실리콘/저머늄 기판일 수 있다. 상기 식각 대상막(110)은 반도체 물질, 도전 물질, 및 절연 물질 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 상기 식각 대상막(110)은 단일막으로 형성되거나,

상기 기판(100) 상에 적층된 복수의 막들을 포함할 수 있다.

- [0146] 상기 포토레지스트막(120)은 본 발명의 실시예들에 따른 상기 레지스트 조성물을 포함할 수 있다. 상기 레지스트 조성물은 화학식1로 표시되는 금속산화물 클러스터를 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)을 형성하는 것은, 일 예로, 스핀 코팅 방법을 이용하여 상기 레지스트 조성물을 상기 식각 대상막(110) 상에 도포하는 것을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)을 형성하는 것은, 상기 도포된 레지스트 조성물 상에 열처리 공정(일 예로, 소프트 베이킹 공정)을 수행하는 것을 더 포함할 수 있다.
- [0147] 도 18을 참조하면, 노광 공정이 상기 포토레지스트막(120) 상에 수행될 수 있다. 상기 노광 공정은 상기 포토레지스트막(120) 상에 광(140)을 조사하는 것을 포함할 수 있다. 상기 광(140)은 극자외선 또는 전자선 일 수 있다. 일 예로, 상기 노광 공정은 상기 포토레지스트막(120) 위에 포토 마스크(130)를 정렬시키는 것, 및 상기 포토 마스크(130)를 통해 상기 포토레지스트막(120) 상으로 상기 광(140, 일 예로, 극자외선)을 조사하는 것을 포함할 수 있다. 다른 예로, 상기 노광 공정은 전자선 리소그래피 장치를 이용하여 상기 광(140, 일 예로, 전자선)을 상기 포토레지스트막(120) 상으로 조사 및 스캐닝하는 것을 포함할 수 있다.
- [0148] 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. 일 예로, 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.
- [0149] 상기 레지스트 조성물에 상기 광(140)이 조사되는 경우, 화학식1로 표시되는 상기 금속산화물 클러스터로부터 유기 리간드(R)가 분리될 수 있고, 이에 따라, 금속 라디칼(일 예로, 주석 라디칼)이 생성될 수 있다. 상기 금속산화물 클러스터의 짝음이온(Rx^-)은 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는 불포화 탄화수소기를 가질 수 있다. 상기 광(140)의 조사에 의해 상기 금속산화물 클러스터의 상기 금속 라디칼(일 예로, 주석 라디칼)은 상기 짝음이온(Rx^-)의 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합과 반응할 수 있다. 이에 따라, 서로 인접하는 상기 금속산화물 클러스터들이 상기 금속 라디칼(일 예로, 주석 라디칼)과 상기 짝음이온(Rx^-) 사이의 화학결합을 통해 가교결합 될 수 있다.
- [0150] 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 화학식1로 표시되는 상기 금속산화물 클러스터들이 가교 결합되어 형성된 거대 분자 구조를 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)은 화학식1로 표시되는 상기 금속산화물 클러스터를 포함할 수 있다. 상기 노광 공정에 의해, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122) 및 상기 제2 부분(124)은 서로 다른 화학 구조를 가질 수 있다.
- [0151] 본 발명의 개념에 따르면, 상기 금속산화물 클러스터의 짝음이온(Rx^-)이 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는 불포화 탄화수소기를 가짐에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서 상기 금속산화물 클러스터들이 상기 금속 라디칼(일 예로, 주석 라디칼)과 상기 짝음이온(Rx^-) 사이의 화학결합을 통해 가교결합 할 수 있고, 이에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서 상기 금속산화물 클러스터들 사이의 가교결합이 가속화될 수 있다. 따라서, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)과 상기 제2 부분(124) 사이의 용해도 차이가 증가될 수 있다.
- [0152] 도 19를 참조하면, 상기 노광 공정 후, 상기 포토 마스크(130)는 제거될 수 있다. 일부 실시예들에 따르면, 상기 노광된 포토레지스트막(120) 상에 열처리 공정(일 예로, 노광후가열(post exposure bake) 공정이 수행될 수 있다.
- [0153] 상기 노광된 포토레지스트막(120) 상에 현상 공정이 수행될 수 있다. 상기 현상 공정을 수행하는 것은, 현상액을 이용하여 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)을 제거하는 것을 포함할 수 있다. 상기 현상액은 2-heptanone 등과 같은 유기 용매를 포함할 수 있다. 상기 현상 공정에 의해, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)이 선택적으로 제거될 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 포토레지스트 패턴으로 지칭될 수 있고, 상기 포토레지스트 패턴(122)은 네거티브형(negative tone) 패턴일 수 있다.
- [0154] 도 20을 참조하면, 상기 포토레지스트 패턴(122)을 식각 마스크로 이용하여 상기 식각 대상막(110)이 식각될 수 있다. 상기 식각 대상막(110)을 식각하는 것은 일 예로, 습식 또는 건식 식각 공정을 수행하는 것을 포함할 수 있다. 상기 식각 대상막(110)이 식각되어 하부 패턴(110P)이 형성될 수 있다. 상기 하부 패턴(110P)은 반도체 소자 내 반도체 패턴, 도전 패턴, 또는 절연 패턴일 수 있다.

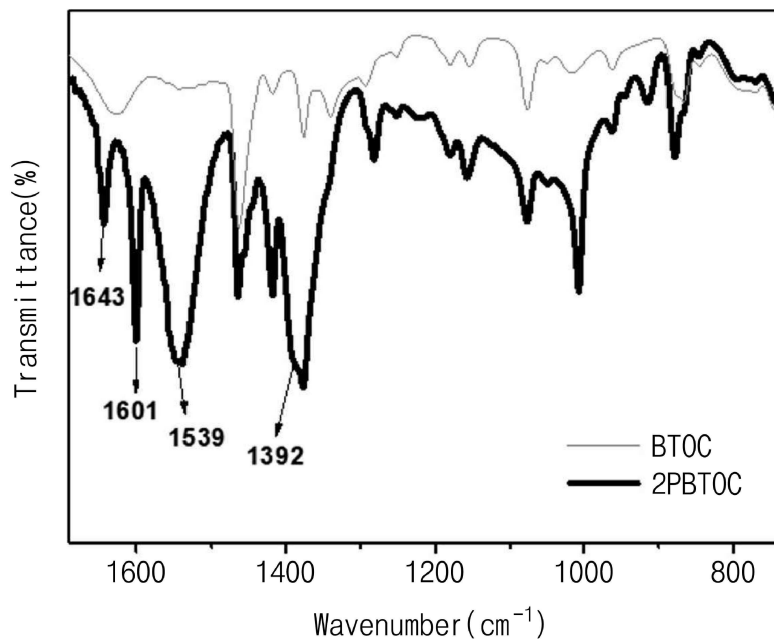
[0155] 도 21을 참조하면, 상기 하부 패턴(110P)이 형성된 후, 상기 포토레지스트 패턴(122)은 제거될 수 있다. 상기 포토레지스트 패턴(122)은 일 예로, 에칭 및/또는 스트립 공정에 의해 제거될 수 있다.

[0157] 본 발명의 실시예들에 따르면, 상기 레지스트 조성물은 화학식1로 표시되는 금속산화물 클러스터를 포함할 수 있고, 상기 금속산화물 클러스터의 짝음이온(Rx^-)은 적어도 하나의 C=C 결합 또는 적어도 하나의 C≡C 결합을 갖는 불포화 탄화수소기를 가질 수 있다. 상기 레지스트 조성물을 이용하여 형성되는 상기 포토레지스트막(120) 상에 극자외선 또는 전자선이 조사되는 경우, 상기 포토레지스트막(120)의 노광된 부분에서 상기 금속산화물 클러스터의 상기 짝음이온(Rx^-)의 상기 불포화 탄화수소기가 상기 금속산화물 클러스터들 사이의 가교결합에 관여할 수 있고, 이에 따라 상기 포토레지스트막(120)의 상기 노광된 부분에서 상기 금속산화물 클러스터들 사이의 가교결합이 가속화될 수 있다. 따라서, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 노광된 부분과 비노광된 부분 사이의 용해도 차이가 증가될 수 있고, 그 결과, 상기 포토레지스트막(120)은 전자선 또는 극자외선 리소그래피 공정에 대해 우수한 감도 및 해상도를 가질 수 있다. 또한, 상기 레지스트 조성물이 화학식1로 표시되는 상기 금속산화물 클러스터를 포함함에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 내식각성이 증가될 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.

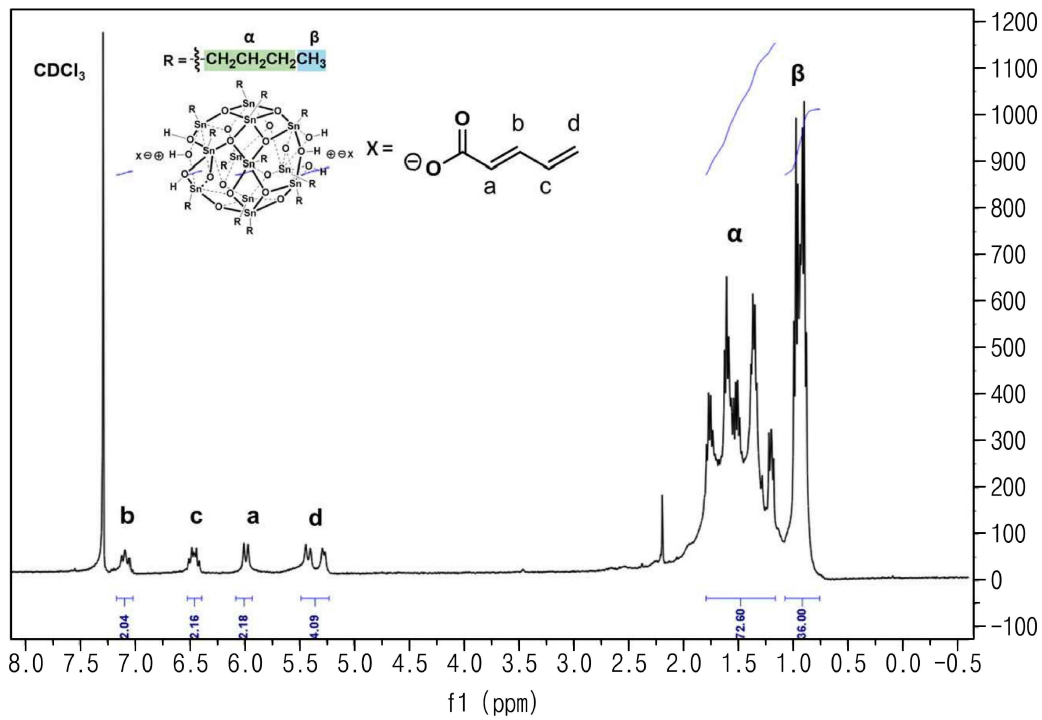
도면

도면1

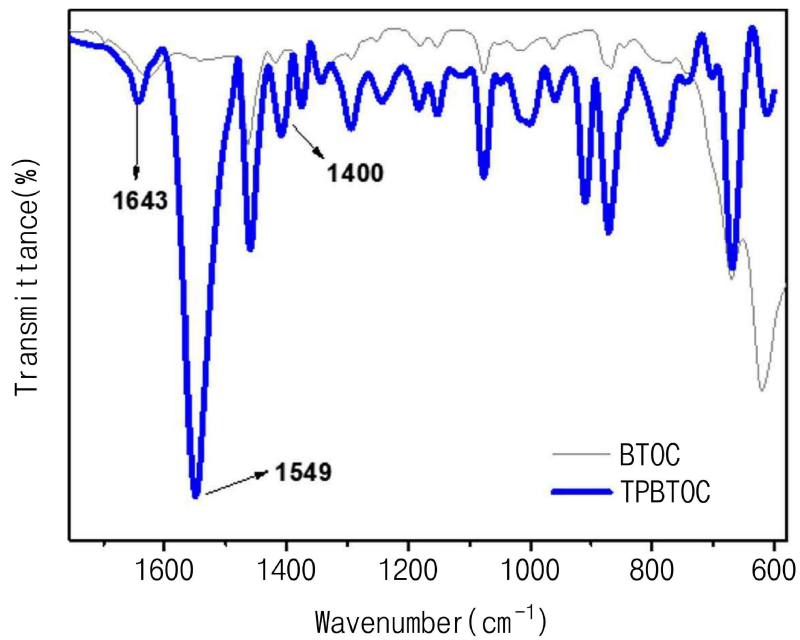


Wavenumber (cm ⁻¹)	Functional group
1643, 1601	conjugated double bond
1539, 1392	carboxylate(COO ⁻)

도면2

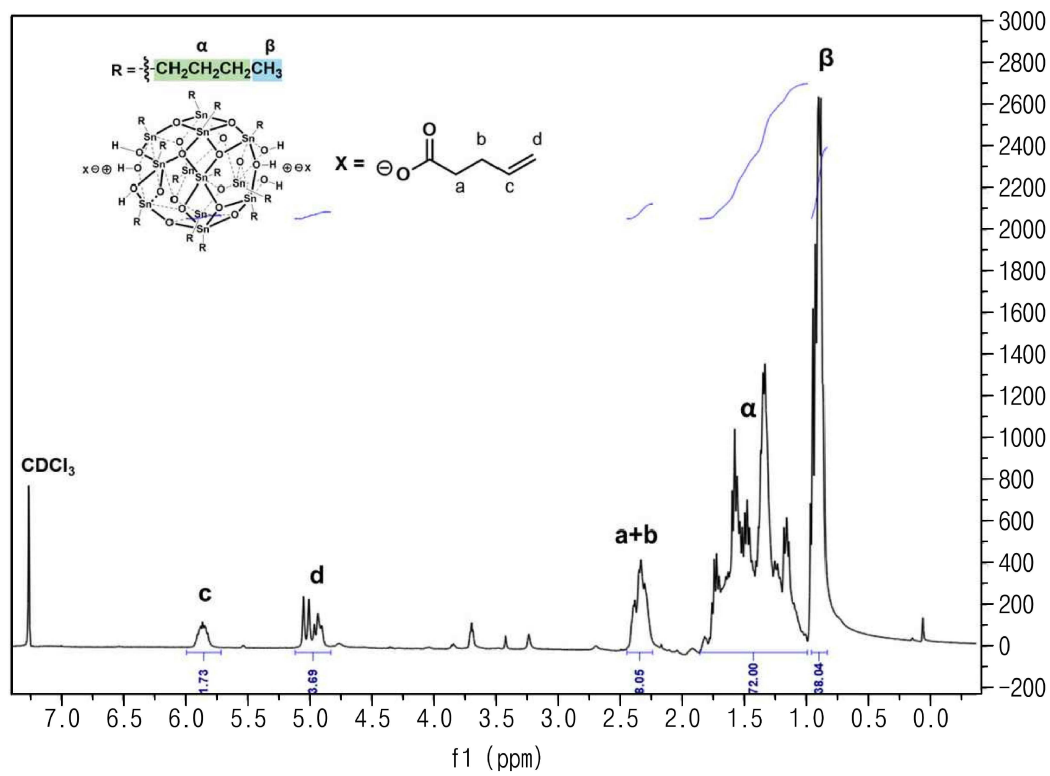


도면3

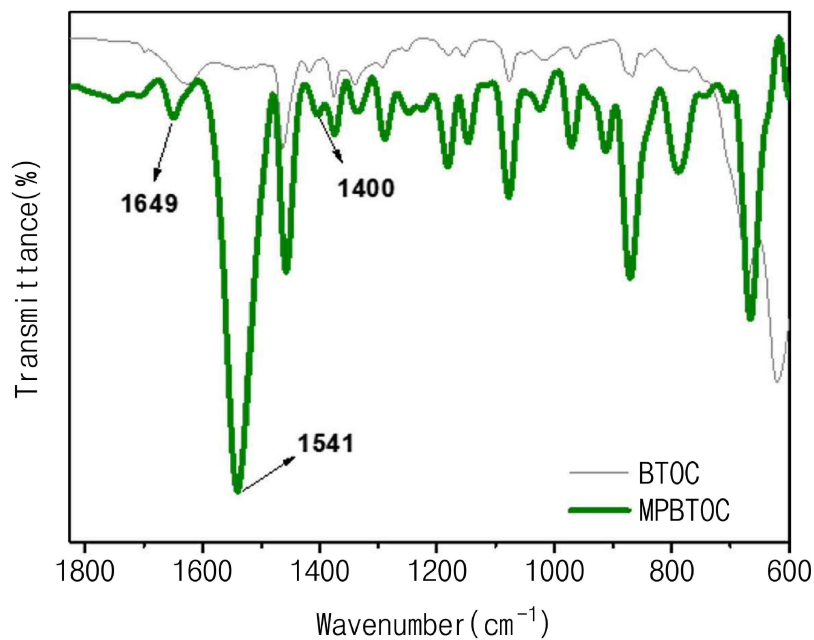


Wavenumber (cm ⁻¹)	Functional group
1643	double bond
1549, 1400	carboxylate (COO ⁻)

도면4

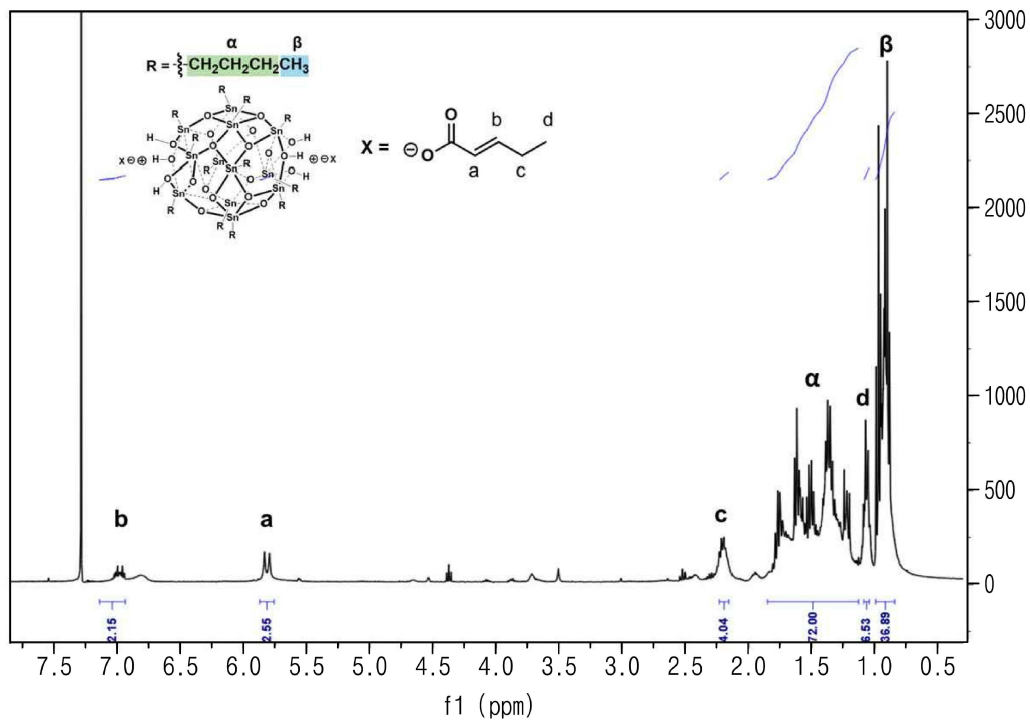


도면5

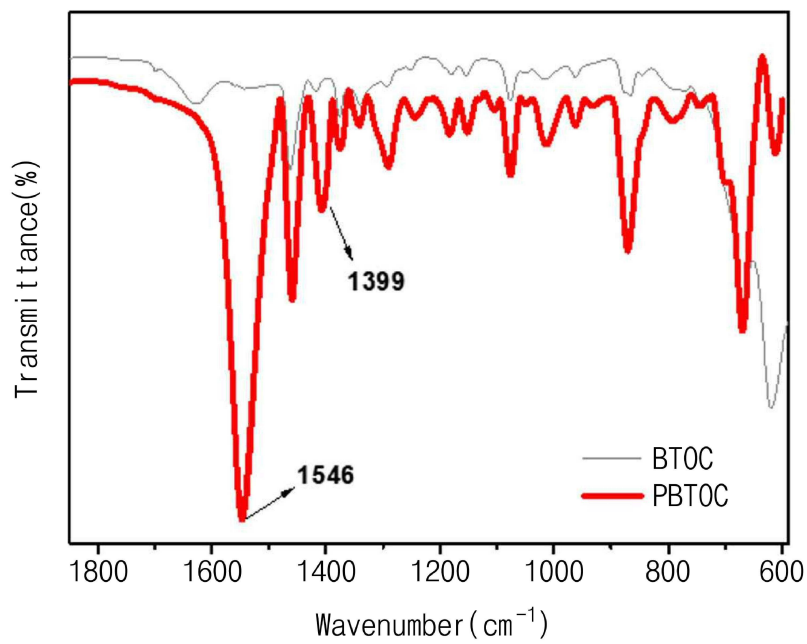


Wavenumber (cm ⁻¹)	Functional group
1649	double bond
1541, 1400	carboxylate(COO ⁻)

도면6

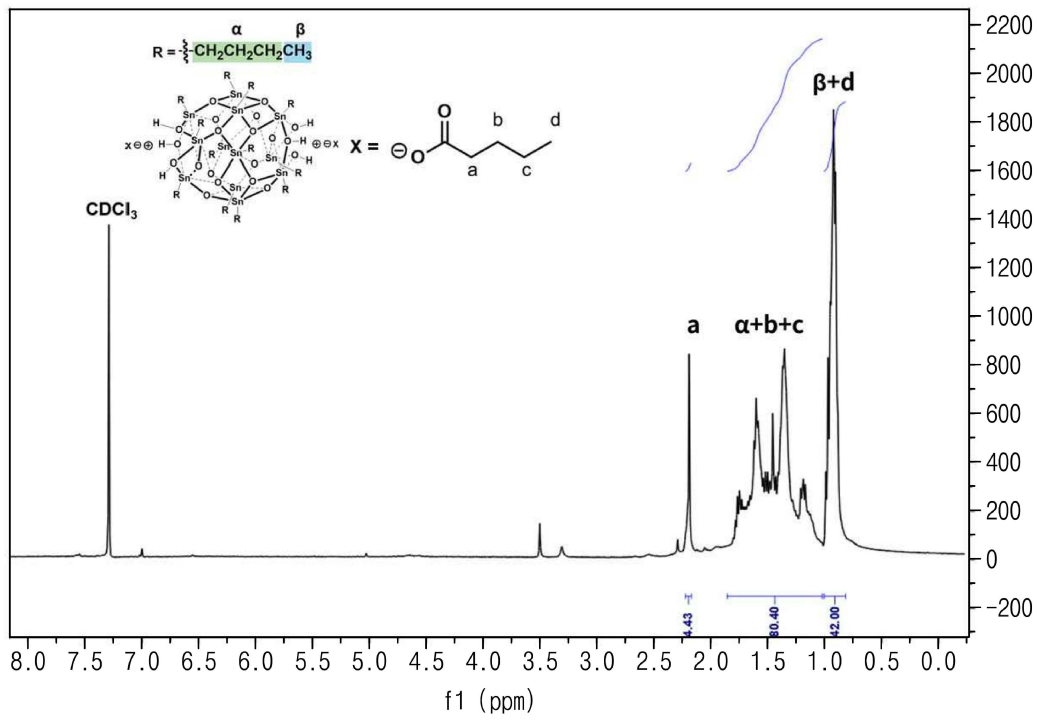


도면7

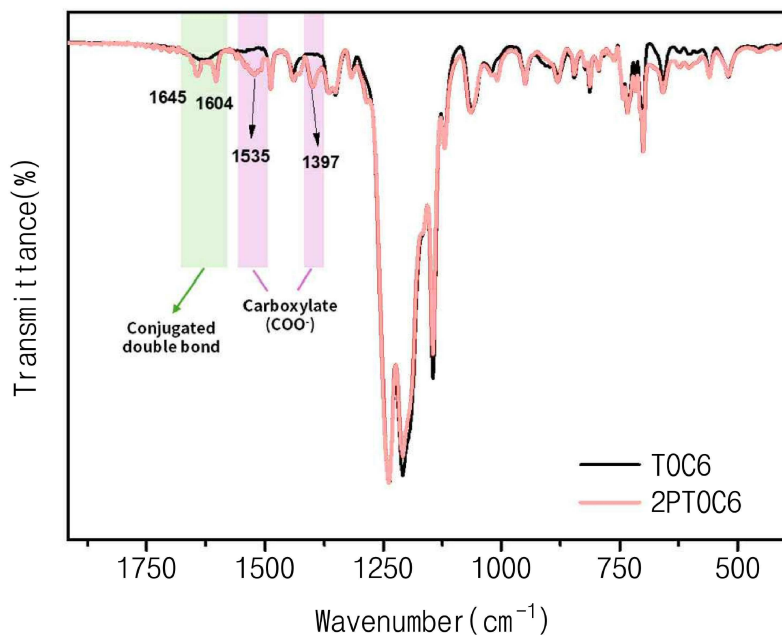


Wavenumber (cm^{-1})	Functionalgroup
1546, 1399	carboxylate(COO^-)

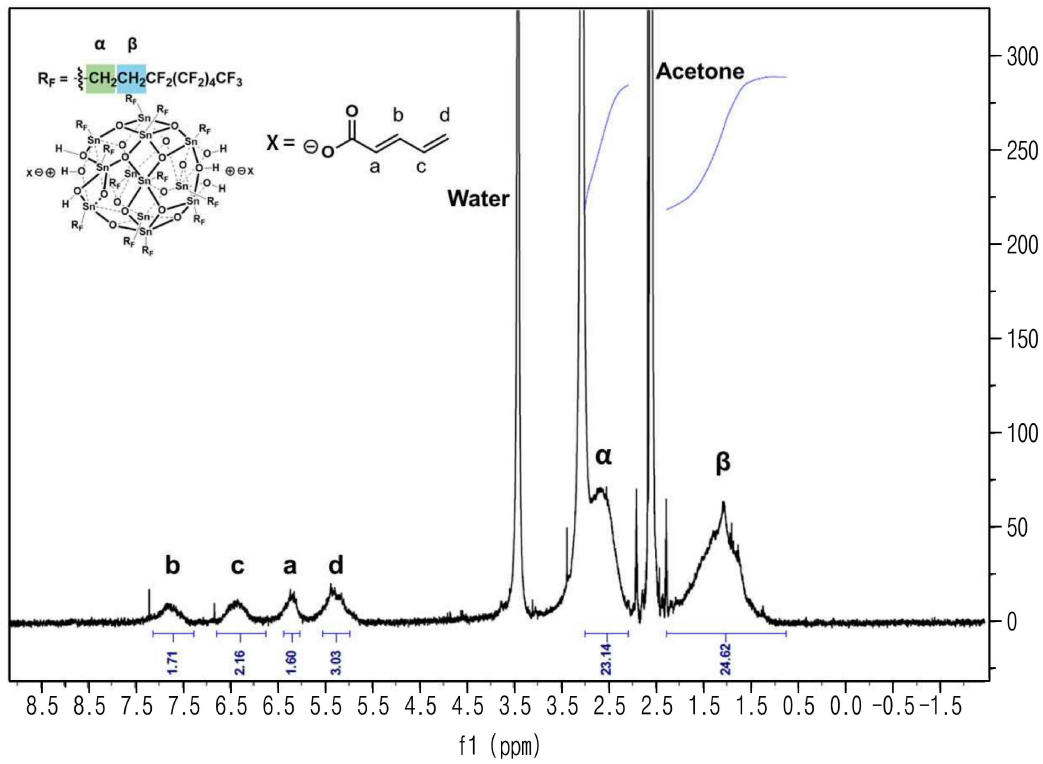
도면8



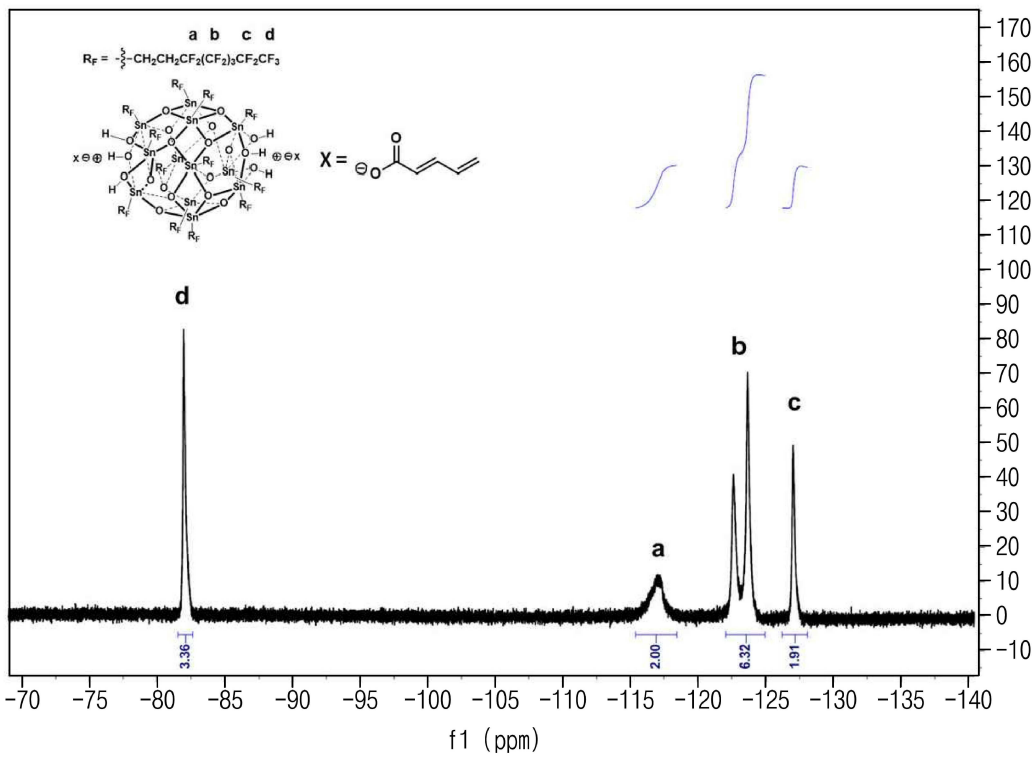
도면9



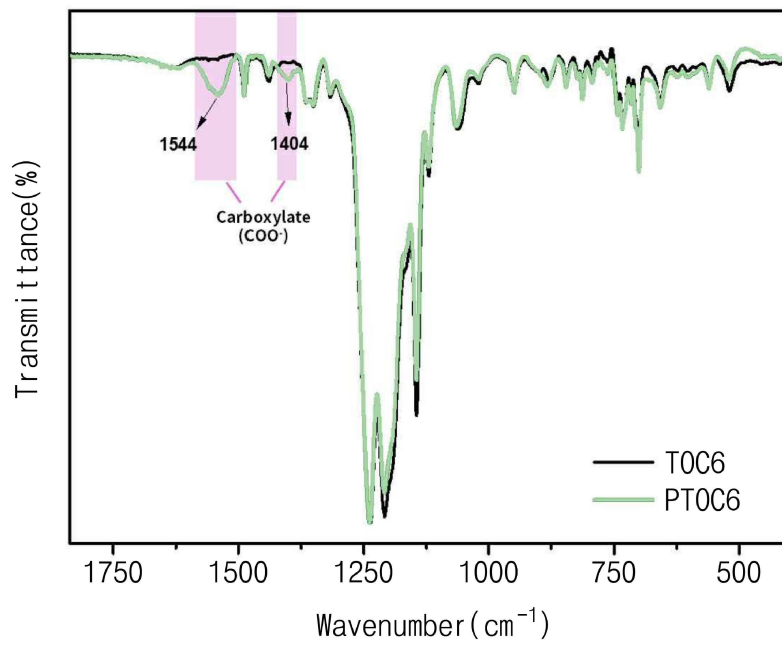
도면10



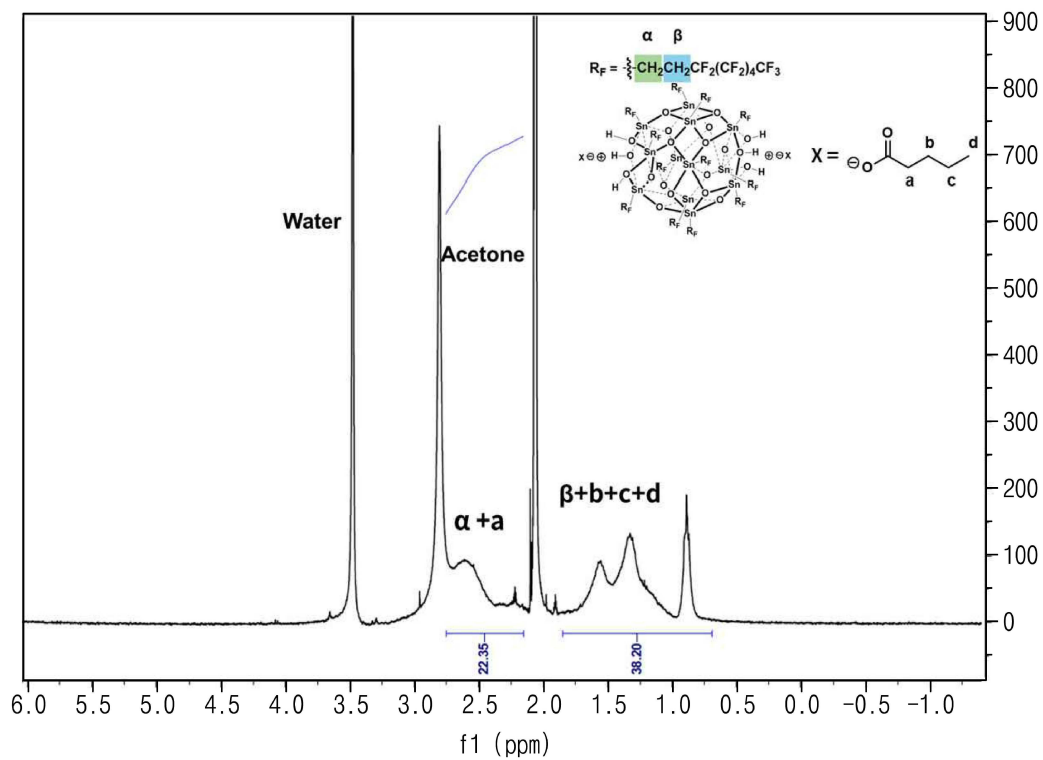
도면11



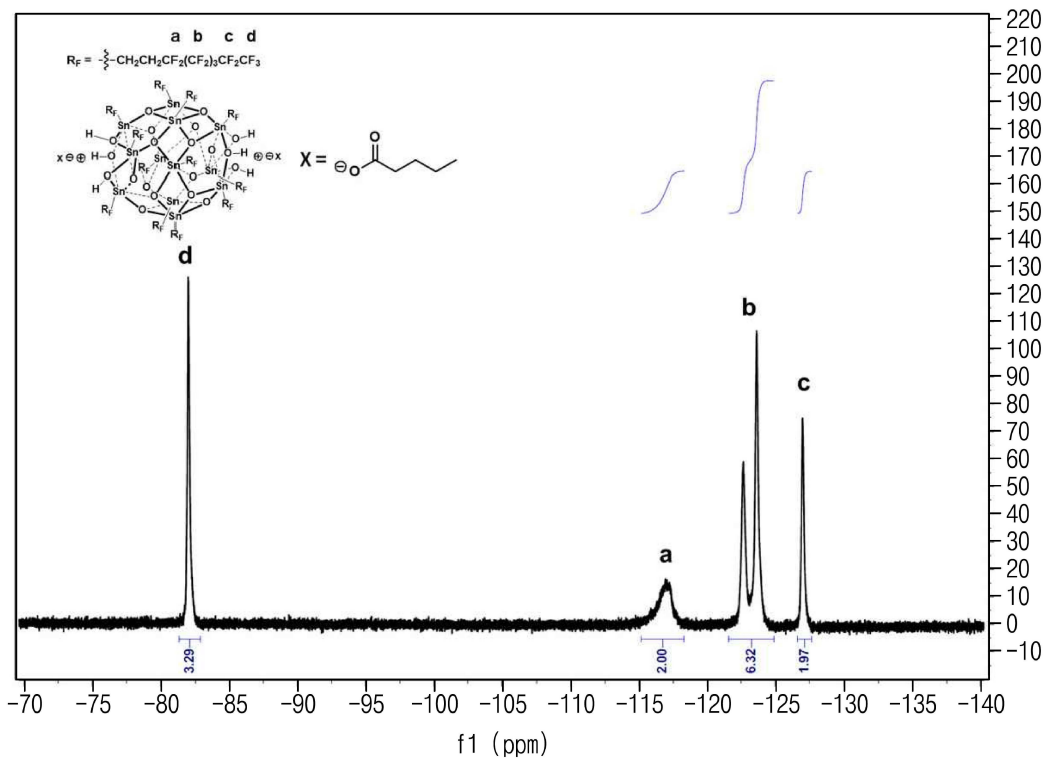
도면12



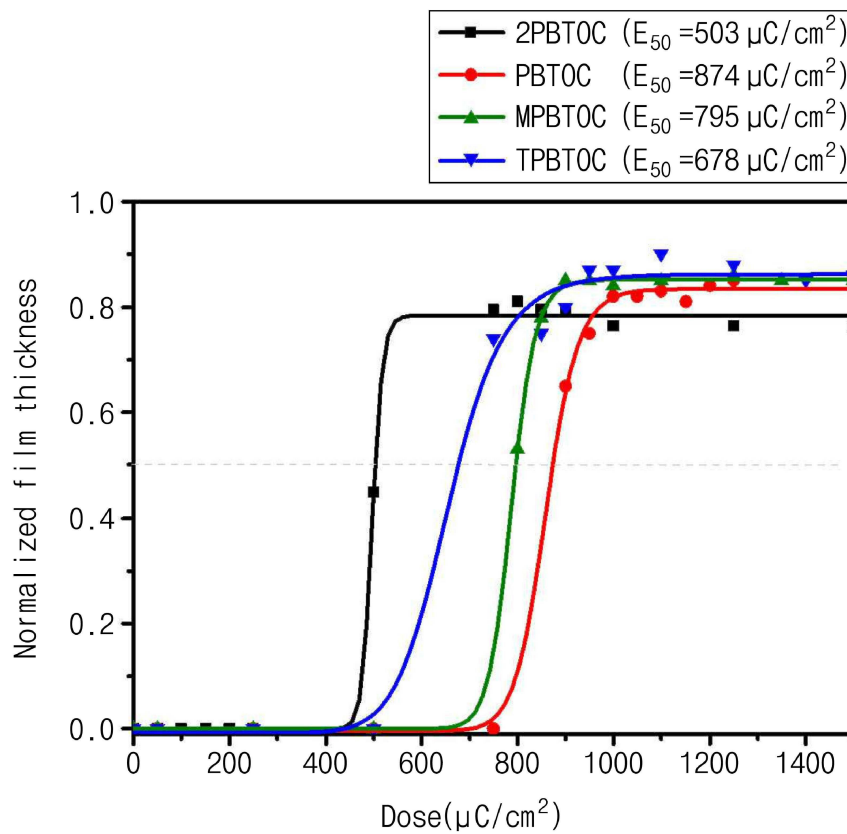
도면13



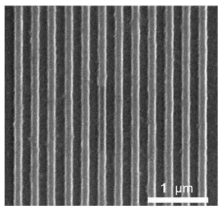
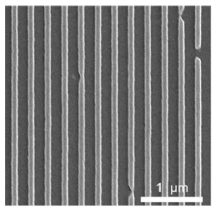
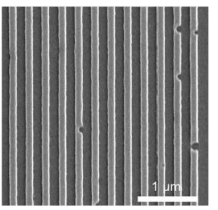
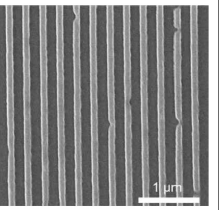
도면14



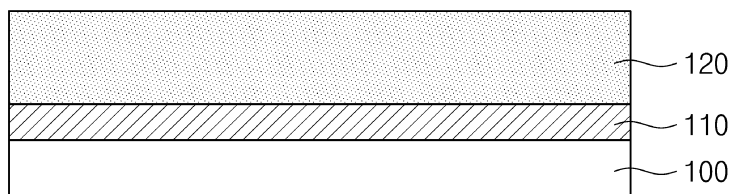
도면15



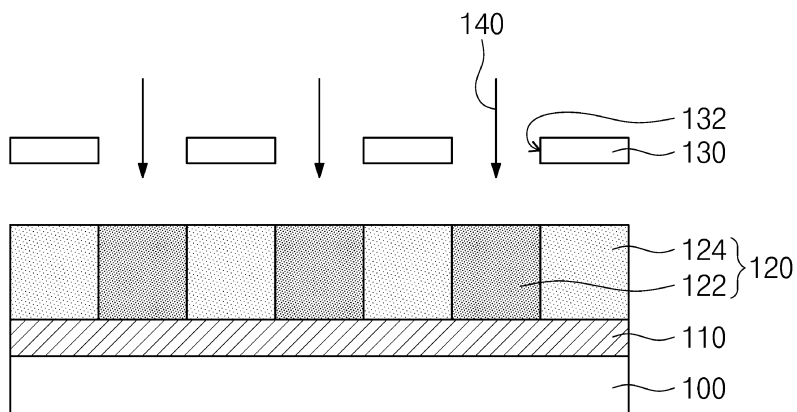
도면16

	2PBT0C	TPBT0C	MPBT0C	PBT0C
Pattern image				
Dose	1500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$			
Pattern size	100 nm pattern (pitch 280nm)			

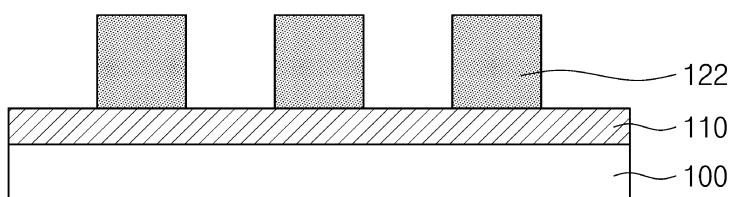
도면17



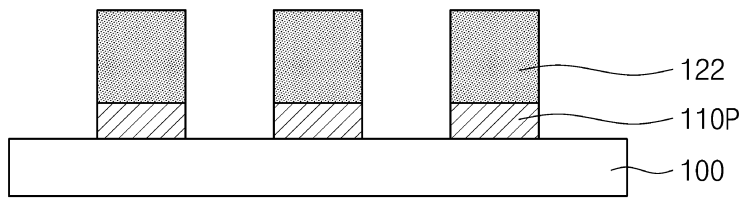
도면18



도면19



도면20



도면21

