



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0059100
(43) 공개일자 2022년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0045 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0144301
(22) 출원일자 2020년11월02일
심사청구일자 2020년11월02일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)
(72) 발명자
이진균
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30 (송도동, 송도금호어울림아파트) 106동 102호
구예진
인천광역시 연수구 먼우금로83번길 12 (동춘동, 건영아파트) 116동 104호
오현택
인천광역시 연수구 송도문화로84번길 84 (송도동, 베르디움더퍼스트) 110동 501호
(74) 대리인
특허법인 고려

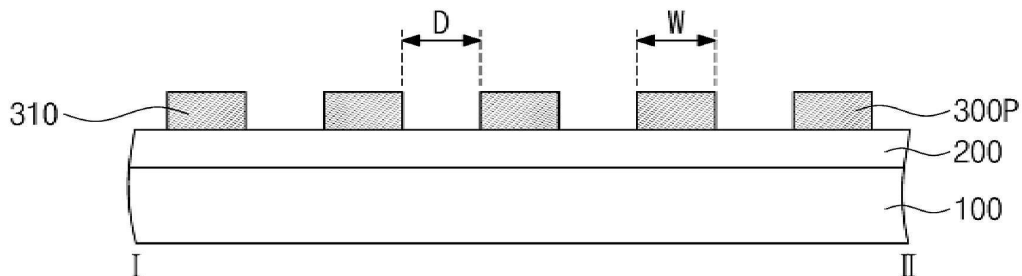
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 레지스트 조성물 및 이를 사용한 패턴 형성 방법

(57) 요약

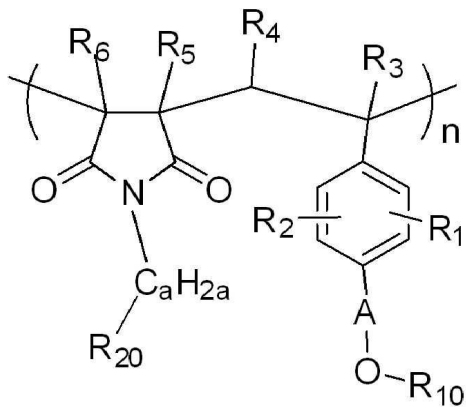
레지스트 화합물 및 이를 사용한 패턴 형성 방법이 제공된다. 본 발명에 따르면, 레지스트 조성물은 화학식 1로 (뒷면에 계속)

대표도 - 도4



표시될 수 있다.

[화학식 1]



(52) CPC특허분류

G03F 7/0384 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

G03F 7/32 (2013.01)

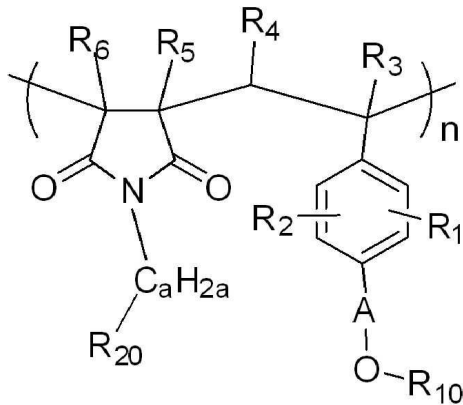
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 1로 표시되는 공중합체를 포함하는 조성물.

[화학식 1]



화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 및 탄소수 1 내지 3의 알킬 중에서 선택된 어느 하나이고, A는 단일 결합, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알킬 에테르기, 탄소수 1 내지 8의 에테르 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알킬 에스테르기, 탄소수 1 내지 8의 에테르 알킬기, 카보네이트, 또는 탄소수 1 내지 8의 아세탈기이고, R_{10} 은 탄소수 1 내지 16의 알킬기이고, R_{20} 은 탄소수 2 내지 16의 퍼할로겐화 알킬(perhalogenated alkyl), 탄소수 2 내지 16의 퍼할로겐화 알킬 에테르(perhalogenated alkyl ether) 퍼할로겐화 알킬, 또는 탄소수 2 내지 16의 할로겐 치환된 아렌(halogenated-arene)이고, a는 1 내지 11 중에서 선택된 어느 하나의 정수이고, n은 10 내지 150 중에서 선택된 어느 하나의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

광산 발생제를 더 포함하는 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

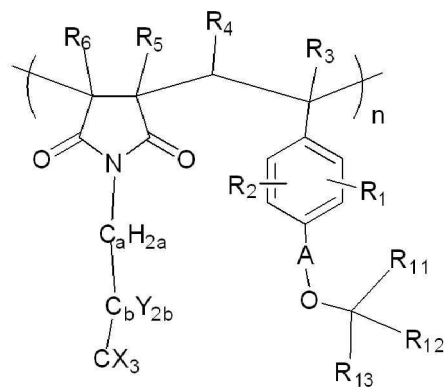
상기 화학식 1에서, R_{20} 은 탄소수 2 내지 11의 퍼플루오르화 알킬 또는 탄소수 2 내지 11의 퍼플루오르 알킬 에테르 퍼플루오르 알킬인 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 물질은 화학식 2로 표시되는 물질을 포함하는 조성물.

[화학식 2]



화학식 2에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 및 탄소수 1 내지 3의 알킬 중에서 선택된 어느 하나이고, A는 단일 결합, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알킬 에테르기, 탄소수 1 내지 8의 에테르 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알킬 에스테르기, 탄소수 1 내지 8의 에테르 알킬기, 카보네이트, 또는 탄소수 1 내지 8의 아세탈기이고, X는 각각 독립적으로 F, Cl, Br, 및 I 중에서 선택된 어느 하나이고, a는 1 내지 11 중에서 선택된 어느 하나의 정수이고, b는 1 내지 15 중에서 선택된 어느 하나의 정수이고, R_{11} , R_{12} , 및 R_{13} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, n은 10 내지 150 중에서 선택된 어느 하나의 정수이다.

청구항 5

제 4항에 있어서,

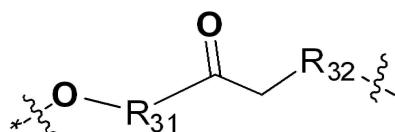
상기 화학식 2에서, X 및 Y는 F인 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 A는 화학식 A로 표시되는 조성물.

[화학식 A]



화학식 A에서, R_{31} 및 R_{32} 는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 탄소수 3의 2가 알킬기 중에서 선택된 어느 하나이고, *는 벤젠 고리에 결합된 부분이다.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 공중합체는 110℃ 내지 150℃의 유리 전이 온도를 갖고,

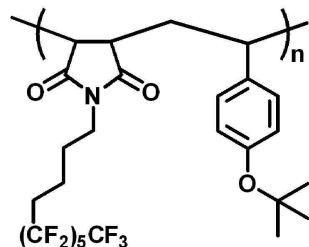
상기 공중합체는 1 내지 1.5의 다분산지수를 갖는 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 물질은 화학식 3A로 표시되는 물질을 포함하는 조성물.

[화학식 3A]



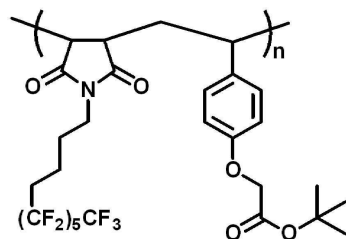
화학식 3A에서 n 은 10 내지 150 사이의 정수이다.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 물질은 화학식 3B로 표시되는 물질을 포함하는 조성물.

[화학식 3B]



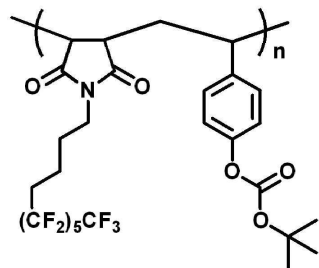
화학식 3B에서, n 은 10 내지 150 중에서 선택된 어느 하나의 정수이다.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 물질은 화학식 3C로 표시되는 물질을 포함하는 조성물.

[화학식 3C]

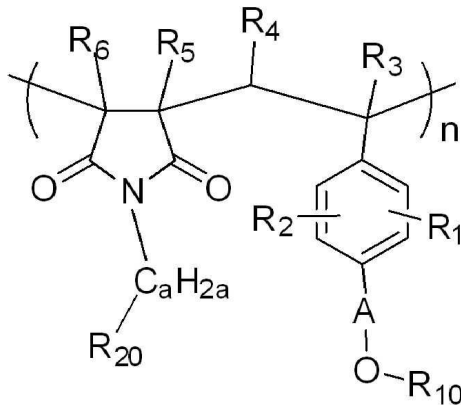


화학식 3C에서, n 은 10 내지 150 중에서 선택된 어느 하나의 정수일 수 있다.

청구항 11

기판 상에 아래의 화학식 1로 표시되는 화합물을 도포하여, 레지스트막을 형성하는 것; 및
상기 레지스트막을 패터닝하는 것을 포함하는 패턴 형성 방법.

[화학식 1]



화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 및 탄소수 1 내지 3의 알킬 중에서 선택된 어느 하나이고, A는 단일 결합, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알킬 에테르기, 탄소수 1 내지 8의 에테르 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알킬 에스테르기, 탄소수 1 내지 8의 에테르 알킬기, 카보네이트, 또는 탄소수 1 내지 8의 아세탈기이고, R_{10} 은 탄소수 1 내지 16의 알킬기이고, R_{20} 은 탄소수 2 내지 16의 퍼할로겐화 알킬(perhalogenated alkyl), 탄소수 2 내지 16의 퍼할로겐화 알킬 에테르(perhalogenated alkyl ether) 퍼할로겐화 알킬, 또는 탄소수 2 내지 16의 할로겐 치환된 아렌(halogenated-arene)이고, a는 1 내지 11 중에서 선택된 어느 하나의 정수이고, n은 10 내지 150 중에서 선택된 어느 하나의 정수이다.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 레지스트막을 패터닝하는 것은:

상기 레지스트막 상에 빛을 조사하여, 노광된 부분 및 비노광된 부분을 형성하는 것; 및

현상액을 사용한 현상 공정을 상기 레지스트막 상에 수행하는 것을 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 현상액은 극성 현상액을 포함하고,

상기 현상 공정을 수행하는 것은 상기 레지스트막의 상기 노광된 부분을 제거하는 것을 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 현상액은 비극성 현상액을 포함하고,

상기 현상 공정을 수행하는 것은 상기 레지스트막의 상기 비노광된 부분을 제거하는 것을 포함하는 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 레지스트 조성물에 관한 것으로, 구체적으로 레지스트 패턴 형성에 사용되는 레지스트 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 포토리소그라피는 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.

[0003] 최근 반도체 소자가 고집적화 및 소형화됨에 따라, 반도체 소자의 구성 요소들이 미세 피치 및 폭(width)를 가질 것이 요구되고 있다. 미세 패턴을 형성하기 위한 레지스트 화합물에 대한 중요도가 증가되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

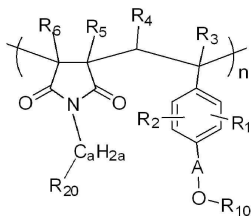
[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 빛에 대해 높은 감도(sensitivity) 및 향상된 패턴링 특성을 갖는 레지스트 화합물을 제공하는데 있다.

[0005] 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

[0006] 본 발명은 레지스트 조성물 및 이를 사용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다. 본 발명의 개념에 따르면, 조성물은 화학식 1로 표시되는 공중합체를 포함할 수 있다.

[0007] [화학식 1]



[0008]

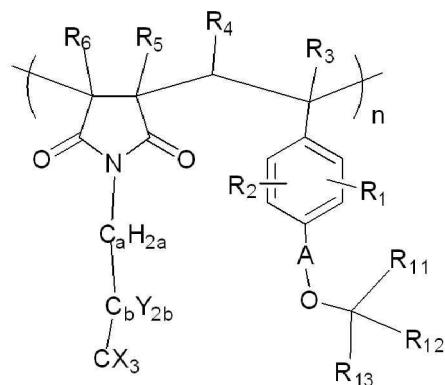
[0009] 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 및 탄소수 1 내지 3의 알킬 중에서 선택된 어느 하나이고, A는 단일 결합, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알킬 에테르기, 탄소수 1 내지 8의 에테르 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알킬 에스테르기, 탄소수 1 내지 8의 에테르 알킬기, 카보네이트, 또는 탄소수 1 내지 8의 아세탈기이고, R_{10} 은 탄소수 1 내지 16의 알킬기이고, R_{20} 은 탄소수 2 내지 16의 퍼할로젠화 알킬(perhalogenated alkyl), 탄소수 2 내지 16의 퍼할로젠화 알킬 에테르(perhalogenated alkyl ether) 퍼할로젠화 알킬, 또는 탄소수 2 내지 16의 할로젠 치환된 아렌(halogenated-arene)이고, a는 1 내지 11 중에서 선택된 어느 하나의 정수이고, n은 10 내지 150 중에서 선택된 어느 하나의 정수이다.

[0010] 실시예들에 따르면, 광산 발생제를 더 포함할 수 있다.

[0011] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 1에서, R_{20} 은 탄소수 2 내지 11의 퍼플루오르화 알킬 또는 탄소수 2 내지 11의 퍼플루오르 알킬 에테르 퍼플루오르 알킬일 수 있다.

[0012] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 물질은 화학식 2로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0013] [화학식 2]



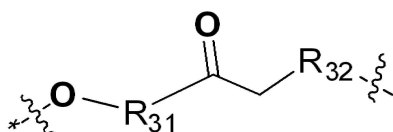
[0014]

[0015] 화학식 2에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 및 탄소수 1 내지 3의 알킬 중에서 선택된 어느 하나이고, A는 단일 결합, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알킬 에테르기, 탄소수 1 내지 8의 에테르 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알킬 에스테르기, 탄소수 1 내지 8의 에테르 알킬기, 카보네이트, 또는 탄소수 1 내지 8의 아세탈기이고, X는 각각 독립적으로 F, Cl, Br, 및 I 중에서 선택된 어느 하나이고, a는 1 내지 11 중에서 선택된 어느 하나의 정수이고, b는 1 내지 15 중에서 선택된 어느 하나의 정수이고, R_{11} , R_{12} , 및 R_{13} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, n은 10 내지 150 중에서 선택된 어느 하나의 정수이다.

[0016] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 2에서, X 및 Y는 F일 수 있다.

[0017] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 1에서 A는 화학식 A로 표시될 수 있다.

[0018] [화학식 A]



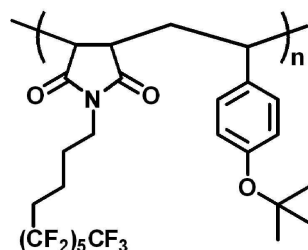
[0019]

[0020] 화학식 A에서, R_{31} 및 R_{32} 는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 탄소수 3의 2가 알킬기 중에서 선택된 어느 하나이고, *는 벤젠 고리에 결합된 부분이다.

[0021] 실시예들에 따르면, 상기 공중합체는 110℃ 내지 150℃의 유리 전이 온도를 갖고, 상기 공중합체는 1 내지 1.5의 다분산지수를 가질 수 있다.

[0022] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 물질은 화학식 3A로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0023] [화학식 3A]

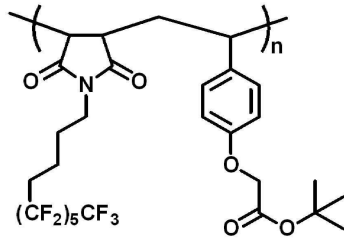


[0024]

[0025] 화학식 3A에서 n은 10 내지 150 사이의 정수이다.

[0026] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 물질은 화학식 3B로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0027] [화학식 3B]

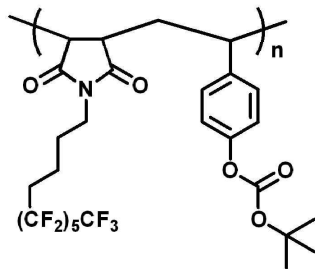


[0028]

[0029] 화학식 3B에서, n은 10 내지 150 중에서 선택된 어느 하나의 정수이다.

[0030] 실시예들에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 물질은 화학식 3C로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0031] [화학식 3C]

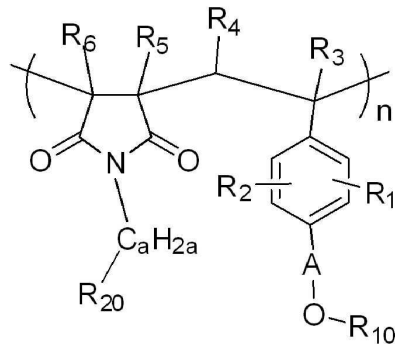


[0032]

[0033] 화학식 3C에서, n은 10 내지 150 중에서 선택된 어느 하나의 정수일 수 있다.

[0034] 본 발명의 개념에 따르면, 패턴 형성 방법은 기판 상에 아래의 화학식 1로 표시되는 화합물을 도포하여, 레지스트막을 형성하는 것; 및 상기 레지스트막을 패터닝하는 것을 포함할 수 있다.

[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 및 탄소수 1 내지 3의 알킬 중에서 선택된 어느 하나이고, A는 단일 결합, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알킬 에테르기, 탄소수 1 내지 8의 에테르 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알킬 에스테르기, 탄소수 1 내지 8의 에테르 알킬기, 카보네이트, 또는 탄소수 1 내지 8의 아세탈기이고, R₁₀은 탄소수 1 내지 16의 알킬기이고, R₂₀은 탄소수 2 내지 16의 퍼할로겐화 알킬(perhalogenated alkyl), 탄소수 2 내지 16의 퍼할로겐화 알킬 에테르(perhalogenated alkyl ether) 퍼할로겐화 알킬, 또는 탄소수 2 내지 16의 할로겐 치환된 아렌(halogenated-arene)이고, a는 1 내지 11 중에서 선택된 어느 하나의 정수이고, n은 10 내지 150 중에서 선택된 어느 하나의 정수이다.

[0038] 실시예들에 따르면, 상기 레지스트막을 패터닝하는 것은: 상기 레지스트막 상에 빛을 조사하여, 노광된 부분 및 비노광된 부분을 형성하는 것; 및 현상액을 사용한 현상 공정을 상기 레지스트막 상에 수행하는 것을 포함할 수 있다.

[0039] 실시예들에 따르면, 상기 현상액은 극성 현상액을 포함하고, 상기 현상 공정을 수행하는 것은 상기 레지스트막의 상기 노광된 부분을 제거하는 것을 포함할 수 있다.

[0040] 실시예들에 따르면, 상기 현상액은 비극성 현상액을 포함하고, 상기 현상 공정을 수행하는 것은 상기 레지스트막의 상기 비노광된 부분을 제거하는 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0041] 본 발명에 따르면, 조성물은 교대 공중합체(alternating copolymer)를 포함하여, 균일한 조성 및 좁은 분자량 분포를 나타낼 수 있다. 교대 공중합체는 고할로젠화 알킬기를 갖는 말레이미드 모노머를 사용하여 제조될 수 있다. 상기 조성물을 사용하여, 레지스트 막이 제조될 수 있다. 상기 레지스트막은 빛에 대해 높은 감도를 가질 수 있다. 상기 교대 공중합체는 산-분해성 보호기(acid-cleavable protective group)를 갖는 스티렌 모노머를 사용하여 제조될 수 있다. 이에 따라, 상기 레지스트막은 현상액에 대한 용해도가 개선될 수 있다. 상기 레지스트 패턴의 해상도가 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 실시예들에 따른 레지스트 패턴을 도시한 평면도이다.

도 2 내지 도 5는 실시예들에 따른 하부 패턴 형성 방법을 설명하기 위한 도면들이다.

도 6 및 도 7은 다른 실시예들에 따른 하부 패턴의 형성 방법을 설명하기 위한 도면들이다.

도 8a는 실험예 1A의 생성물의 핵자기 공명 스펙스럼 결과를 나타낸다.

도 8b는 실험예 1B의 생성물의 핵자기 공명 스펙스럼 결과를 나타낸다.

도 8c는 실험예 1B의 생성물의 핵자기 공명 스펙스럼 결과를 나타낸다.

도 9는 실험예 5A 및 실험예 5B의 레지스트 박막의 용해도 특성을 평가하기 위한 그래프다.

도 10은 실험예 5A, 실험예 5B, 비교예 2A, 및 비교예 2B의 레지스트 박막의 용해도 특성을 평가하기 위한 그래프다.

도 11은 실험예 6A, 실험예 6B, 및 실험예 6C의 레지스트 박막의 용해도 특성을 평가하기 위한 그래프다.

도 12는 실험예 9A 및 실험예 9B의 극자외선 노광 공정 후의 레지스트 패턴의 용해도 특성을 평가하기 위한 그래프다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] 본 명세서에서, 알킬기는 선형 알킬기, 가지 달린 알킬기, 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다. 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, 및 프로필기 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0046] 본 명세서에서, 할로겐의 예로 플루오린(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 아이오딘(I) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0047] 본 명세서에서, “치환 또는 비치환된”은 수소원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 에테르기, 할로젠화 알킬기, 할로젠화 알콕시기, 할로젠화 에테르기, 알킬기, 및 탄화수소 고리기로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 것을 의미할 수 있다. 또한, 상기 예시된 치환기 각각은 치환 또는 비치환된 것일

수 있다. 예를 들어, 알킬 에테르기는 에테르기로 해석될 수 있다.

[0048] 본 명세서에서, 퍼할로겐화 알킬기는 퍼할로겐화 알킬 에테르(perhalogenated alkyl ether) 퍼할로겐화 알킬기를 포함할 수 있고, 퍼플루오르화 알킬기는 퍼플루오르화 알킬 에테르 퍼플루오르화 알킬기를 포함할 수 있다.

[0049] 본 명세서에서, 알킬기는 1가 알킬기, 2가 알킬기, 3가 알킬기, 및 4가 알킬기를 포함할 수 있다.

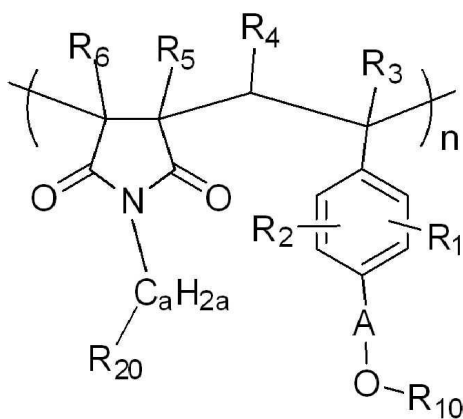
[0050] 본 명세서의 화학식에서 별도의 정의가 없는 한, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가 결합되어 있음을 의미할 수 있다.

[0051] 본 명세서에서, 전문에 걸쳐 동일한 참조 부호는 동일한 구성 요소를 지칭할 수 있다.

[0053] 이하, 본 발명의 개념에 따른 **조성물**을 설명한다.

[0054] 본 발명에 따르면, 조성물은 레지스트 조성물일 수 있다. 레지스트 조성물은 패턴의 형성 또는 반도체 소자의 제조에 사용될 수 있다. 예를 들어, 레지스트 조성물은 반도체 소자의 제조를 위한 패턴링 공정에 사용될 수 있다. 레지스트 조성물은 극자외선(EUV) 레지스트 조성물, 장파장 자외선 레지스트 조성물, 또는 전자선 레지스트 조성물일 수 있다. 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. 장파장 자외선은 대략 360nm 내지 370nm의 파장을 갖는 자외선을 의미할 수 있다. 실시예들에 따르면, 조성물은 공중합체를 포함할 수 있다. 구체적으로, 공중합체는 교대 공중합체(alternating copolymer)일 수 있다. 상기 공중합체는 우수한 기계적 강도를 나타낼 수 있다. 공중합체는 아래의 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0055] [화학식 1]



[0056]

[0058] 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 및 탄소수 1 내지 3의 알킬 중에서 선택된 어느 하나일 수 있고, A는 단일 결합, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알킬 에테르기, 탄소수 1 내지 8의 에테르 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알킬 에스테르기, 탄소수 1 내지 8의 에테르 알킬기, 카보네이트, 또는 탄소수 1 내지 8의 아세탈기일 수 있고, R_{10} 은 탄소수 1 내지 16의 알킬기일 수 있고, R_{20} 은 탄소수 2 내지 16의 퍼할로겐화 알킬(perhalogenated alkyl), 탄소수 2 내지 16의 퍼할로겐화 알킬 에테르(perhalogenated alkyl ether) 퍼할로겐화 알킬, 또는 탄소수 2 내지 16의 할로겐 치환된 아렌(halogenated-arene)일 수 있고, a는 1 내지 11 중에서 선택된 어느 하나의 정수이고, n은 10 내지 150 중에서 선택된 어느 하나의 정수일 수 있다.

[0060] 일 실시예에 따르면, 화학식 1에서 R_{10} 은 탄소수 1 내지 15의 터셔리 알킬(tertiary alkyl)일 수 있다.

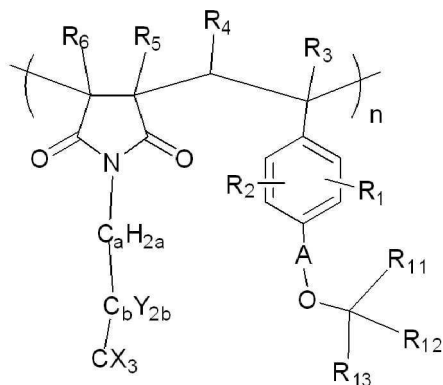
[0061] 화학식 1의 R_{20} 은 탄소수 2 내지 11의 플루오르화 알킬기일 수 있다. 일 예로, R_{20} 은 탄소수 2 내지 11의 퍼플루오르화 알킬(perfluoroalkyl) 또는 탄소수 2 내지 11의 퍼플루오르화 알킬 에테르 퍼플루오르화 알킬(perfluoroalkyl ether perfluoroalkyl) 일 수 있다.

[0062] 일 실시예에 따르면, 화학식 1에서 R_{20} 은 $-(C_bY_{2b})-CX_3$ 이고, X 및 Y는 각각 독립적으로 H, F, Cl, Br, 및 I 중에서 선택된 어느 하나이고, b는 1 내지 15 사이의 정수일 수 있다.

[0063] 다른 예로, 화학식 1에서 R_{20} 은 불소 치환된 아렌(fluoroarene)일 수 있다.

[0064] 실시예들에 따르면, 화학식 1로 표시되는 물질은 아래의 화학식 2로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0065] [화학식 2]



[0066]

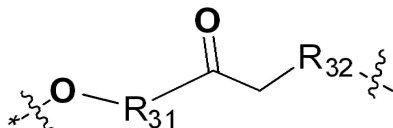
[0067] 화학식 2에서, X는 각각 독립적으로 F, Cl, Br, 및 I 중에서 선택된 어느 하나이고, b는 1 내지 15 중에서 선택된 어느 하나의 정수이고, R_{11} , R_{12} , 및 R_{13} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, a, A, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , 및 n은 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0068] 실시예에 따르면, 화학식 2의 X 및 Y는 각각 독립적으로 F 또는 I일 수 있다. 일 예로, X 및 Y는 F일 수 있다.

[0069] 일 실시예로, 화학식 1 및 화학식 2에서, A는 탄소수 1 내지 5의 2가 알킬기일 수 있다.

[0070] 다른 실시예에 따르면, 화학식 1 및 화학식 2에서 A는 화학식 A로 표시되는 그룹일 수 있다.

[0071] [화학식 A]

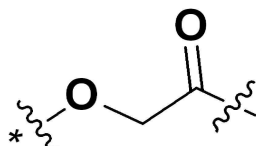


[0072]

[0073] 화학식 A에서, R_{31} 및 R_{32} 는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 탄소수 3의 2가 알킬기 중에서 선택된 어느 하나일 수 있고, *는 벤젠 고리에 결합된 부분일 수 있다.

[0075] 화학식 A로 표시되는 그룹은 하기 화학식 A1 및 화학식 A2로 표시되는 그룹들을 포함할 수 있다.

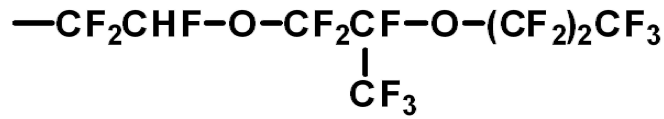
[0076] [화학식 A1]



[0077]

택된 어느 하나일 수 있다.

[0096] [화학식 4-1]



[0097] [화학식 4-2]



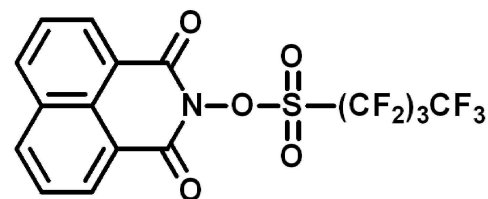
[0098] [화학식 4-3]



[0103] 이하의 설명에서, 퍼할로젠화 알킬기는 퍼할로젠화 알킬 에테르(perhalogenated alkyl ether) 퍼할로젠화 알킬기를 포함하는 것으로 정의될 수 있고, 퍼플루오르화 알킬기는 퍼플루오르화 알킬 에테르 퍼플루오르화 알킬기를 포함하는 것으로 정의될 수 있다.

[0105] 실시예들에 따른 레지스트 조성물은 광산 발생제(photo acid generator, PAG)를 더 포함할 수 있다. 광산 발생제는 예를 들어, 화학식 5로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0106] [화학식 5]



[0109] 실시예들에 따르면, 조성물은 공중합체(copolymer)를 포함할 수 있고, 공중합체는 제1 중합 단위 및 제2 중합 단위를 포함할 수 있다. 제1 중합 단위는 할로젠화 알킬기가 치환된 말레이미드(maleimide) 모노머로부터 유도될 수 있다. 할로젠화 알킬기는 화학식 1에서 R₂₀으로 표시될 수 있다. 레지스트막은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하여, 노광 공정에서 향상된 감도 및 흡광도를 나타낼 수 있다. 이에 따라, 반도체 소자 제조 공정 효율이 향상될 수 있다. 이 때, 감도는 자외선 또는 전자선에 대한 감도를 의미하고, 흡광도는 자외선 또는 전자선에 대한 감도일 수 있다. 상기 자외선은 극자외선 또는 장파장 자외선을 포함할 수 있다. 상기 빛의 조사에 의해 할로젠화 알킬기들 사이의 분자간 결합 반응이 발생할 수 있다. 상기 분자간 결합 반응은 가교 반응일 수 있다. 분자간 결합 반응의 결과, 레지스트막의 노광된 부분은 비노광된 부분과 다른 화학구조를 가질 수 있다.

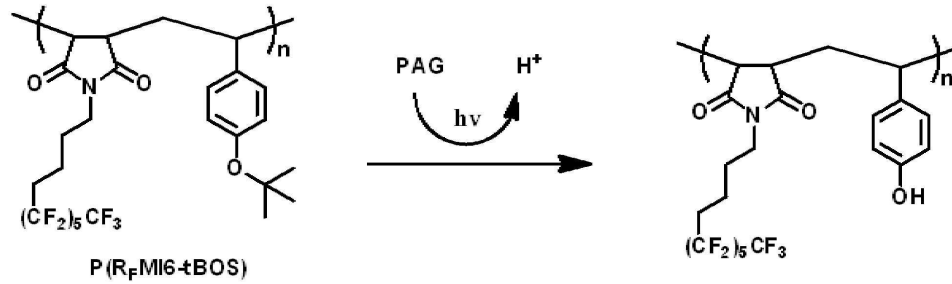
[0110] 일 예로, 레지스트막의 현상 공정에서, 현상액은 고불소계 용액을 포함할 수 있다. 화학식 1에서, R₂₀은 할로젠화 알킬기(예를 들어, 퍼할로젠화 알킬기)를 포함할 수 있다. 레지스트막은 현상액과 동일한 원소(할로젠 원소)를 다수 포함하여, 현상액에 양호하게 용해될 수 있다. 상기 할로젠은 불소일 수 있다.

[0111] 제2 중합 단위는 제1 중합 단위와 다를 수 있다. 제2 중합 단위는 산-분해성 보호기(acid-cleavable protective group)가 치환된 스티렌(styrene) 모노머로부터 유도될 수 있다. 산-분해성 보호기는 산소 원소에 결합된 알킬기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 산-분해성 보호기는 화학식 1에서 -OR₁₀으로 표시될 수 있다.

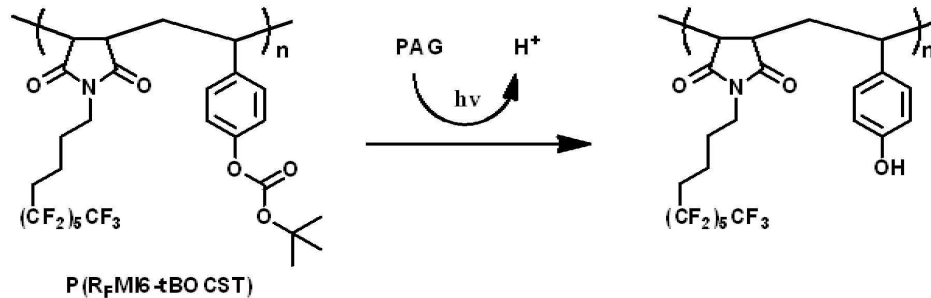
[0112] 노광 후 베이킹(post-exposure bake, PEB) 공정에서, 공중합체의 산-분해성 보호기의 분해 반응이 발생할 수 있다. 예를 들어, -OR₁₀의 산소(O)와 R₁₀ 사이의 결합이 깨어질 수 있다. R₁₀이 터셔리 알킬기를 포함하는 경우, 생성물이 더욱 안정해지고, 분해 반응이 촉진될 수 있다. 빛에 의해 광산 발생제는 산을 발생시킬 수 있다. 상기

산은 수소 양이온을 의미할 수 있다. 산은 촉매로 작용하고, 산 촉매에 의해 산-분해성 보호기의 분해 반응이 촉진될 수 있다. 이에 따라, 레지스트막이 향상된 감도를 나타낼 수 있다. 노광 공정에서 산-분해성 보호기의 분해 반응은 예를 들어, 반응식 1A, 반응식 1B, 또는 반응식 1C와 같이 진행될 수 있다.

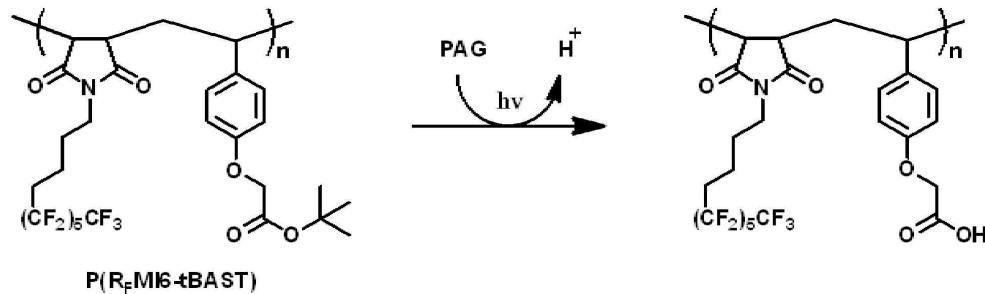
[반응식 1A]



[반응식 1B]



[반응식 1C]



실시예들에 따르면, 상기 분해 반응 후, 공중합체의 제2 중합 단위(예를 들어, 스티렌 포함하는 중합 단위)는 -OH 그룹을 가질 수 있다. 이에 따라, 공중합체의 제2 중합 단위는 극성을 나타낼 수 있다. 레지스트막의 노광된 부분은 극성 현상액에 대한 높은 용해도를 가질 수 있다. 레지스트막의 노광된 부분은 비극성 현상액에 대한 용해도가 감소할 수 있다. 이에 따라, 현상 공정에서 패턴의 정밀도가 향상될 수 있다.

레지스트 물질의 화학적 조성 또는 화학 구조가 불균일한 경우, 레지스트 패턴의 해상도 특성 및 패턴의 엣지 거칠기(line-edge roughness, LER) 특성이 저하될 수 있다. 본 발명에 따르면, 공중합체는 교대 공중합체(alternating copolymer)이므로, 균일한 화학적 조성 및 균일한 화학 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 제1 중합 단위와 제2 중합 단위가 교대로 배열되므로, 할로겐화 작용기 및 산-분해성 보호기가 화합물 내에 균일하게 분포될 수 있다. 화학식 1로 표시되는 공중합체가 복수 개로 제공된 경우, 복수의 공중합체들의 할로겐화 작용기의 총 개수의 비 및 산-분해성 보호기의 총 개수의 비는 서로 실질적으로 동일할 수 있다. 상기 공중합체를 포함하는 레지스트막은 노광 공정에서 높은 해상도를 나타낼 수 있다. 현상 공정에서, 상기 레지스트막의 노광된 부분 및 비노광된 부분 중 어느 하나는 현상액에 대해 균일하게 용해될 수 있다. 이에 따라, 레지스트 패턴

이 미세한 폭(Width) 및 피치로 형성될 수 있다.

[0124] 공중합체가 교대 공중합체이므로, 상기 공중합체는 중합조건에 따라 좁은 분자량 분포를 가질 수 있다. 분자량 분포는 다분산 지수로 평가될 수 있다. 공중합체의 다분산 지수(polydispersity index, 이하 PDI)는 통상적으로 2 정도의 값을 가질 수 있다. 본 발명에 따르면, 중합반응 조건의 조절을 통해 “1.5 이하”의 다분산 지수를 가지는 고분자를 제조할 수 있다. 예를 들어, 공중합체의 다분산 지수는 1 내지 1.5일 수 있다. 예를 들어, 공중중합체가 상기 감소된 다분산 지수 조건을 만족하는 경우, 공중합체는 향상된 화학적 조성의 균일성 및 향상된 화학 구조의 균일성을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 상기 공중합체를 사용하여 레지스트 패턴이 제조되는 경우, 레지스트 패턴의 해상도가 더욱 개선될 수 있다. 레지스트 패턴은 향상된 패턴 엣지의 거칠기(line-edge roughness, LER) 특성 및/또는 향상된 패턴 선포 거칠기(line width roughness; LWR) 특성을 가질 수 있다.

[0126] 조성물이 공중합체 및 할로겐화 알킬기(예를 들어, 퍼할로겐화 알킬기)를 포함하여, 비교적 높은 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 예를 들어, 화합물은 대략 110℃ 내지 150℃의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 이에 따라, 조성물을 사용하여 형성된 패턴은 높은 내구성 및 안정성을 가질 수 있다.

[0127] 실시예들에 따르면, 레지스트 조성물은 금속 원소를 포함하지 않을 수 있다. 따라서, 상기 금속 원소에 의한 오염 문제가 발생하지 않을 수 있다. 상기 오염은 장비의 오염 또는 반도체 소자의 구성 요소의 오염을 포함할 수 있다.

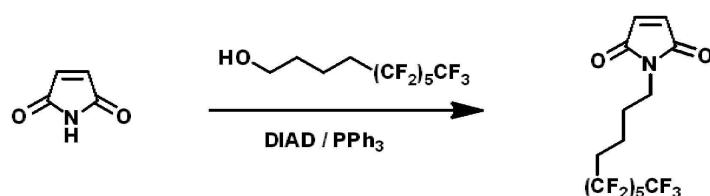
[0128] 실시예들에 따른 레지스트 조성물은 비화학증폭형 포토레지스트 (non-chemically amplified photoresist, nCAR)의 장점을 가질 수 있다. 예를 들어, 레지스트 조성물은 우수한 해상도를 나타낼 수 있다. 레지스트 조성물은 화학증폭형 포토레지스트 (chemically amplified photoresist, CAR)의 장점을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 레지스트 조성물은 우수한 감도를 나타낼 수 있다.

[0130] 이하, 실시예들에 따른 **화합물의 제조 방법**을 설명한다.

[0131] 실시예들에 따른 화합물의 제조는 제1 모노머를 합성하는 것, 제2 모노머를 합성하는 것, 및 제1 모노머와 제2 모노머의 중합 반응을 수행하는 것을 포함할 수 있다.

[0132] 제1 모노머는 할로겐화 알킬기가 결합된 말레이미드를 포함할 수 있다. 제1 모노머를 합성하는 것은 Mitsunobu 반응 조건을 적용하여 말레이미드의 질소에 결합되어 있던 수소를 고불소화 알킬 사슬로 치환하는 것을 포함할 수 있다. 일 예로, 제1 모노머를 합성하는 것은 아래 반응식 2와 같이 진행될 수 있다.

[0133] [반응식 2]



Maleimide

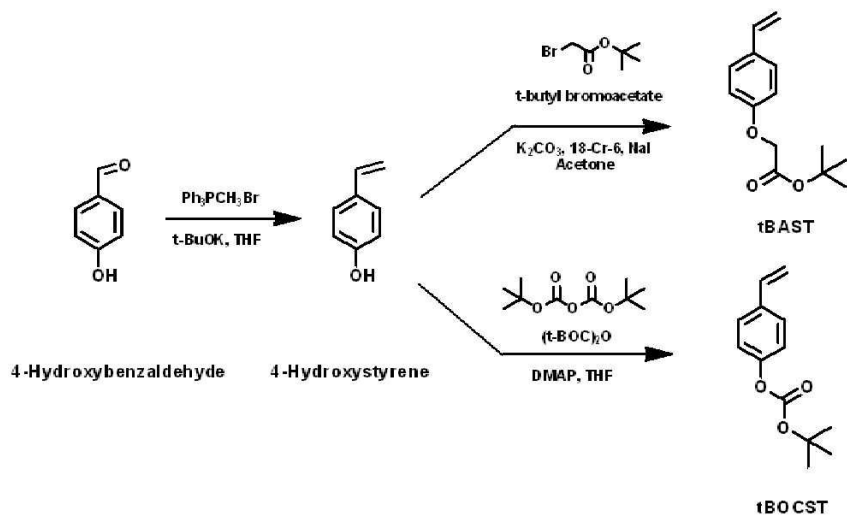
R_fMI6

[0134]

[0135] (반응식 2에서 DIAD는 Diisopropyl azodicarboxylate이고, PPh₃는 Triphenylphosphine일 수 있다.)

[0137] 제2 모노머는 산-분해성 보호기가 결합된 스티렌 또는 산-분해성 보호기가 결합된 스티렌 유도체를 포함할 수 있다. 일 예로, 4-tert-butoxystyrene(이하, tBOS)이 제2 모노머로 사용될 수 있다. 제2 모노머를 합성하는 것은 반응식 1과 같이 진행될 수 있다. 예를 들어, Hydroxybenzaldehyde를 출발물질로 사용하고, 출발물질의 Wittig 반응시킬 수 있다. Hydroxybenzaldehyde의 카보닐기를 알켄 (alkene)으로 전환하고, 하이드록시 작용기에 tert-butyl acetate와 tert-butoxycarbonyl을 각각 도입하여, 반응식 3의 4-(tert-butyl acetate)styrene (이하, tBAST) 및 4-[(tert-butoxycarbonyl)oxy]styrene (이하, tBOCST)이 각각 제조될 수 있다.

[0138] [반응식 3]



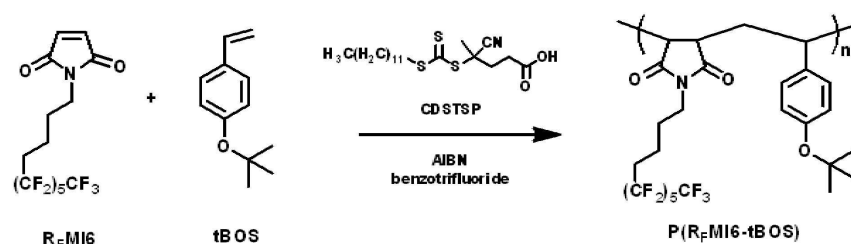
[0139]

[0140] (반응식 3에서 THF는 tetrahydrofuran이고, DMAP는 Dimethylaminopyridine이다.)

[0142] 제1 모노머 및 제2 모노머의 중합 반응을 수행하는 것은 라프트(reversible addition fragmentation chain transfer, RAFT) 중합 반응에 의해 진행될 수 있다. 제2 모노머의 스티렌 및/또는 스티렌 유도체는 전자밀도가 높은 이중결합을 가지고 있고, 제1 모노머는 전자가 부족한 이중결합을 가질 수 있다. 이에 따라, 제1 모노머 및 제2 모노머가 라프트 중합 반응하여, 교대 공중합체를 합성할 수 있다. 상기 중합 반응에서 4-cyano-4-dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanyl pentanoic acid (이하, CDSTSP)가 라프트 시약(RAFT agent)으로 사용될 수 있고, 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (이하, AIBN)이 중합 개시제로 사용할 수 있다.

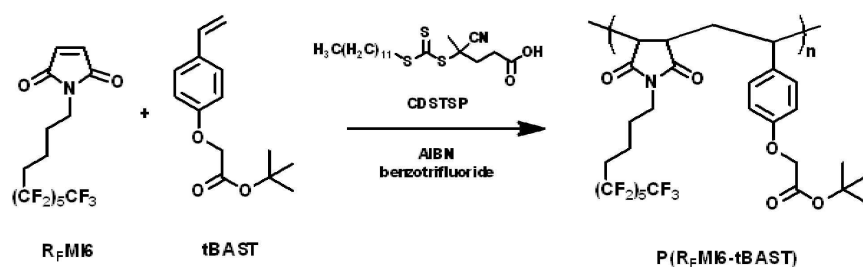
[0143] 일 예로, 제1 모노머 및 제2 모노머의 중합 반응을 수행하는 것은 아래의 반응식 4A, 반응식 4B, 또는 반응식 4C와 같이 진행될 수 있다. 반응식 4A의 생성물은 화학식 3A로 표시되는 물질일 수 있다. 반응식 4B의 생성물은 화학식 3B로 표시되는 물질일 수 있다. 반응식 4C의 생성물은 화학식 3C로 표시되는 물질일 수 있다.

[0144] [반응식 4A]



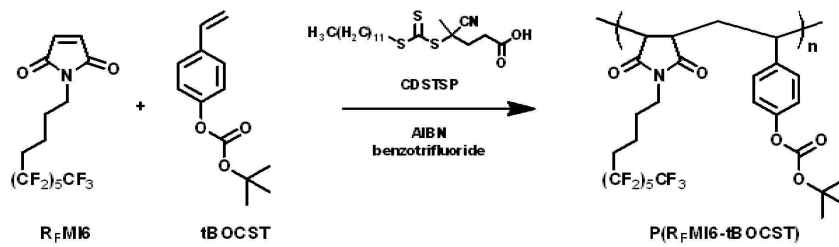
[0145]

[0147] [반응식 4B]



[0148]

[0150] [반응식 4C]



[0151]

[0153] 이하, 실시예들에 따른 조성물을 사용한 패턴 형성 방법 및 반도체 소자의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0154] 도 1은 실시예들에 따른 레지스트 패턴을 도시한 평면도이다. 도 2 내지 도 5는 실시예들에 따른 하부 패턴 형성을 설명하기 위한 도면들로, 도 1의 I-II선을 따라 자른 단면들에 대응된다.

[0155] 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 막들을 포함할 수 있다. 도시되지 않았으나, 기판(100) 및 하부막(200) 사이에 층들이 더 제공될 수 있다.

[0156] 레지스트 조성물이 준비될 수 있다. 레지스트 조성물은 앞서 설명한 공중합체 및 광산 발생제를 포함할 수 있다. 상기 레지스트 조성물이 하부막(200) 상에 도포되어, 레지스트막(300)을 형성할 수 있다. 레지스트 조성물의 도포는 스핀 코팅에 의해 진행될 수 있다. 도포된 레지스트 조성물 상에 열처리 공정이 더 수행될 수 있다. 상기 열처리 공정은 대략 80 °C 내지 200 °C에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 공정은 레지스트막(300)의 베이킹 공정에 해당할 수 있다.

[0157] 도 1 및 도 3을 참조하면, 레지스트막(300)의 노광 공정이 수행될 수 있다. 예를 들어, 빛(500)이 레지스트막(300) 상에 조사될 수 있다. 상기 빛(500)은 전자선, 극자외선, 또는 장파장 자외선일 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)의 제1 부분(310)은 노광된 부분일 수 있다. 레지스트막(300)이 빛(500)에 노출되면, 공중합체의 할로젠화 알킬기의 화학 결합이 끊어져 라디칼들이 형성될 수 있다. 상기 라디칼들은 자유 라디칼들일 수 있다. 예를 들어, 할로젠화 알킬기는 앞서 설명한 화학식 1에서 R₂₀으로 표시될 수 있다. 화학식 1에서, R₂₀은 탄소수 2 내지 16의 퍼할로젠화 알킬(perhalogenated alkyl) 또는 탄소수 2 내지 16의 퍼할로젠화 알킬 에테르(perhalogenated alkyl ether) 퍼할로젠화 알킬을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, R₂₀은 퍼플루오르화 알킬 또는 퍼플루오르화 알킬 에테르 퍼플루오르화 알킬을 포함할 수 있다. 이 경우, 레지스트막(300)은 전자선 및 극자외선에 대한 높은 흡광도를 가질 수 있다. 화합물 내에 할로겐의 함량 또는 산소의 함량이 증가할수록, 빛(500)의 조사에 의해 라디칼들이 보다 많이 형성될 수 있다. 라디칼들로 인해, 공중합체의 복수의 할로젠화 알킬기들(예를 들어, 퍼할로젠화 알킬기) 사이의 분자간 결합 반응이 발생할 수 있다. 상기 분자간 결합은 가교 결합일 수 있다. 이에 따라, 빛(500)에 노출된 레지스트막(300)의 제1 부분(310)의 공중합체의 화학 구조가 변화될 수 있다. 예를 들어, 레지스트막(300)의 제1 부분(310)은 가교 네트워크 구조체를 가질 수 있고, 상기 가교 네트워크 구조체는 할로젠화 알킬기들의 가교 결합에 의해 형성될 수 있다.

[0158] 레지스트막(300)의 제2 부분(320)은 빛(500)에 노출되지 않을 수 있다. 레지스트막(300)의 제2 부분(320)은 비노광된 부분일 수 있다. 레지스트막(300)의 제2 부분(320) 내의 공중합체의 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.

[0159] 실시예들에 따르면, 노광 후 베이킹 공정(post-exposure bake, PEB)이 레지스트막(300) 상에 더 수행될 수 있다. 상기 노광 후 베이킹 공정에서, 산-분해성 보호기의 분해 반응이 발생할 수 있다. 예를 들어, -OR₁₀의 산소(O)와 R₁₀ 사이의 결합이 깨어지고, -OH그룹이 형성될 수 있다. 산-분해성 보호기의 분해 반응은 앞서 설명한

반응식 1A, 반응식 1B, 또는 반응식 1C와 같이 진행될 수 있다. 상기 노광 후 베이킹 공정에서 광산 발생제는 산을 발생시킬 수 있고, 상기 산은 촉매로 작용할 수 있다. 상기 산에 의해 산-분해성 보호기의 분해 반응이 촉진될 수 있다. 노광 공정 후, 레지스트막(300)의 제1 부분(310)의 공중합체의 제2 중합 단위(예를 들어, 스티렌 포함 중합 단위)는 OH 그룹을 가질 수 있다. OH그룹에 의해 레지스트막(300)의 제1 부분(310)의 극성이 증가될 수 있다.

[0160] 공중합체의 가교 네트워크 구조체는 산이 레지스트막(300)의 제1 부분(310)으로부터 제2 부분(320)으로 확산되는 것을 방지할 수 있다. 이에 따라, 레지스트막(300)의 제2 부분(320)은 OH그룹이 형성되지 않을 수 있다. 레지스트막(300)의 제1 부분(310)은 제2 부분(320)과 다른 특성을 가질 수 있다. 예를 들어, 레지스트막(300)의 제1 부분(310)은 극성이고, 제2 부분(320)은 비극성일 수 있다.

[0161] 노광 공정 후, 포토 마스크(400)는 제거될 수 있다.

[0162] 도 1 및 도 4를 참조하면, 현상액에 의해 레지스트막(300)의 제2 부분(320)이 제거되어, 레지스트 패턴(300P)을 형성할 수 있다. 레지스트 패턴(300P)은 레지스트막(300)의 노광 공정 및 현상 공정을 포함하는 패턴닝 공정에 의해 형성될 수 있다. 레지스트 패턴(300P)은 도 3의 레지스트막(300)의 제1 부분(310)에 해당할 수 있다. 현상액은 비극성 현상액일 수 있다. 비극성 현상액은 고불소계 용제 및 이를 포함하는 용액을 포함할 수 있다. 고불소계 용액은 불소 함량이 높은 용액을 의미할 수 있다. 예를 들어, 비극성 현상액은 Hydrofluoroether(HFE) 및 perfluorocarbon(PFC) 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다. 레지스트막(300)의 제1 부분(310)은 OH그룹을 포함하여, 비극성 현상액에 대한 낮은 용해도를 가질 수 있다. 제2 부분(320)은 비극성이므로, 비극성 현상액에 대해 높은 용해도를 가질 수 있다. 이에 따라, 레지스트막(300)의 제2 부분(320)이 선택적으로 제거될 수 있다. 상기 레지스트 패턴(300P)은 네거티브형(negative tone) 패턴일 수 있다.

[0163] 레지스트 물질의 화학적 조성 또는 화학 구조가 불균일한 경우, 상기 레지스트 물질은 현상액에 대해 비교적 불균일하게 용해될 수 있다. 실시예들에 따르면, 공중합체는 교대 공중합체이므로, 복수의 공중합체들이 서로 실질적으로 동일한 조성비를 가질 수 있다. 이에 따라, 현상 공정에서, 레지스트막(300)의 제1 부분(310)에 대한 제2 부분(320)의 선택성이 증가될 수 있다. 레지스트막(300)의 제2 부분(320)이 현상액에 균일하게 용해될 수 있다. 이에 따라, 레지스트 조성물로부터 형성된 레지스트 패턴(300P)은 좁은 폭(W)을 가질 수 있다. 예를 들어, 레지스트 패턴(300P)은 폭(W)은 20nm 내지 300nm일 수 있다. 조성물로부터 형성된 레지스트 패턴(300P)은 복수의 패턴 부분들을 포함하고, 상기 패턴 부분들 사이의 간격(D)은 비교적 좁을 수 있다. 예를 들어, 레지스트 패턴(300P)의 패턴 부분들 사이의 간격(D)은 20nm 내지 300nm일 수 있다.

[0165] 실시예들에 따르면, 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. 패턴 무너짐이란 현상된 레지스트막(300)의 부분(예를 들어, 제2 부분(320))이 건조되는 동안 용제의 표면장력에 의해 무너지는 것을 의미할 수 있다. 레지스트 패턴(300P)의 현상 공정은 화학적으로 안정하게 진행될 수 있다. 따라서, 레지스트 패턴(300P)이 미세한 폭(Width)(W) 및 간격(D)으로 형성될 수 있다.

[0166] 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.

[0167] 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. 이 후, 레지스트 패턴(300P)은 제거될 수 있다. 이에 따라, 패턴의 형성이 완료될 수 있다. 상기 패턴은 하부 패턴(200P)을 의미할 수 있다. 하부 패턴(200P)의 폭은 레지스트 패턴(300P)의 폭(W)에 대응될 수 있다. 레지스트 패턴(300P)이 좁은 폭(W)을 가지므로, 하부 패턴(200P)은 좁은 폭으로 형성될 수 있다. 하부 패턴(200P)의 패턴 부분들 사이의 간격은 레지스트 패턴(300P)의 패턴 부분들 사이의 간격(D)에 대응될 수 있다.

[0168] 실시예들에 따르면, 하부 패턴(200P)은 반도체 소자의 구성 요소일 수 있다. 예를 들어, 하부 패턴(200P)은 반도체 소자 내의 반도체 패턴, 도전 패턴, 또는 절연 패턴일 수 있다.

- [0170] 도 6 및 도 7은 다른 실시예들에 따른 하부 패턴의 형성 방법을 설명하기 위한 도면들로, 도 1의 I-II 선을 따라 자른 단면들에 대응된다.
- [0171] 도 6을 참조하면, 레지스트막(300) 및 하부막(200)이 기판(100) 상에 형성될 수 있다. 기판(100), 하부막(200), 및 레지스트막(300)은 앞서 도 2에서 설명한 바와 실질적으로 동일할 수 있다. 노광 공정이 레지스트막(300) 상에 수행될 수 있다. 노광 공정은 도 3에서 설명한 바와 실질적으로 동일할 수 있다. 예를 들어, 노광 공정이 완료된 후, 레지스트막(300)의 제1 부분(310)의 물질은 제2 부분(320)의 물질과 다른 화학 구조를 가질 수 있다.
- [0172] 이후, 레지스트막(300) 상에 현상 공정이 수행되어, 레지스트 패턴(300P)을 형성할 수 있다. 현상 공정은 도 4에서 설명한 방법에 의해 수행될 수 있다. 다만, 현상 공정에서 극성 현상액이 사용될 수 있다. 극성 현상액은 알칼리 용액을 포함할 수 있다. 일 예로, 극성 현상액은 알킬 암모늄 수산화물 및 알코올을 포함할 수 있다. 알킬 암모늄 수산화물은 예를 들어, Tetramethylammonium hydroxide(TMAH)를 포함할 수 있다. 알코올은 IPA(이소프로필 알코올)를 포함할 수 있다.
- [0173] 상기 극성 현상액에 의해 레지스트막(300)의 제1 부분(310)이 제거되어, 레지스트 패턴(300P')이 형성될 수 있다. 다만, 레지스트막(300)의 제2 부분(320)은 비극성이므로, 현상액에 의해 제거되지 않을 수 있다. 레지스트 패턴(300P')은 레지스트막(300)의 제2 부분(320)에 해당할 수 있다. 상기 레지스트 패턴(300P')은 포지티브형(positive tone) 패턴일 수 있다. 레지스트 패턴(300P')의 너비(W') 및 간격(D')의 범위는 도 4의 레지스트 패턴(300P)의 폭(W)과 각각 실질적으로 동일할 수 있다. 레지스트 패턴(300P')은 복수의 패턴 부분들을 포함하고, 패턴 부분들 사이의 간격(D')은 20nm 내지 300nm일 수 있다.
- [0174] 도 7을 참조하면, 하부막(200)이 식각되어, 하부 패턴(200P')을 형성할 수 있다. 다만, 하부 패턴(200P')은 레지스트 패턴(300P')의 제2 부분(320)에 대응되는 위치에 형성될 수 있다. 하부막(200)의 식각은 도 5에서 설명한 바와 방법과 실질적으로 동일할 수 있다. 이후, 레지스트 패턴(300P')은 제거될 수 있다.
- [0176] 실시예들에 따르면, 현상액의 극성 또는 비극성 특성에 따라, 포지티브 패턴 또는 네거티브 패턴의 형성이 결정될 수 있다.
- [0178] 이하, 본 발명의 실험예들을 참조하여, 레지스트 조성물의 제조 및 레지스트 패턴의 형성을 설명한다. 이하 실험예들의 설명에서 상온은 약 25℃를 의미할 수 있다.
- [0179] **1. 화합물의 제조**
- [0180] (1) 제1 모노머(고불소화 알킬 사슬이 도입된 R₆MI6)의 합성
- [0181] 둥근 플라스크 (100 cm³)에 triphenylphosphine (2.70 g, 10.3 mmol)과 tetrahydrofuran(이하, THF) (25 cm³)를 첨가하여 용액을 제조한다. 상기 용액을 교반시킨 후, 용액을 0 ℃로 냉각시켰다. 냉각된 용액에 di-isopropyl azodicarboxylate (2.10 g, 10.3 mmol)를 적가하여, 반응 혼합물을 제조한다. 반응 혼합물을 10 분 동안 교반하였다. 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluorodecan-1-ol (4.80 g, 12.4 mmol)을 THF (10 cm³)에 용해시킨 용액을 반응 혼합물에 첨가한다. 상기 반응 혼합물을 냉각 bath를 사용하여 0℃에서 5 분 동안 유지시킨 후, 상기 반응 혼합물에 maleimide (1.00 g, 10.3 mmol)를 첨가하였다. 냉각 bath를 제거하고, 반응 혼합물을 상온(25℃)에서 12 시간 동안 교반하여, 반응을 진행한다. 반응은 반응식 2와 같이 진행될 수 있다. 반응이 완료된 후 ethyl acetate를 반응 혼합물에 첨가하여 추출한다. 생성물이 포함된 추출물을 ethyl acetate 용액을 물과 포화 염화나트륨 수용액으로 세척하였다. 이에 따라, 생성물이 녹아있는 유기 용액을 분리한다. 분리된 유기용액에 무수 MgSO₄를 투입 및 교반하여, 생성물 내의 수분을 제거한다. 생성물을 여과 및 농축한다. 상기 생성물을 컬럼 크로마토그래피 (고정상: silica gel, 이동상: ethyl acetate: hexane hexane = 1: 4)를 통해 정제하여, 흰색 고체의 최종 생성물(R₆MI6)을 얻는다.
- [0182] [수율 분석]
- [0183] 최종 생성물(R₆MI6)의 질량은 3.50g이다. 수율은 72%로 분석되었다.

[0184] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0185] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3)으로 측정된 합성된 물질의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 6.71(s, 2 H), 3.56(t, J = 7 Hz, 2 H), 2.19-2.00(m, 2H), 1.75-1.58(m, 4H)이었다.

[0186] 따라서, 합성된 최종 생성물($\text{R}_f\text{MI6}$)이 1-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluorodecyl)-1H-pyrrole-2,5-dione인 것을 확인할 수 있다.

[0188] (2) 제2 모노머의 합성 및 준비

[0189] [4-Hydroxystyrene(tBOS)의 합성]

[0190] 1구 둥근 플라스크 (250 cm^3)에 methyltriphenylphosphonium bromide (13.2 g, 36.8 mmol)과 tetrahydrofuran (48 cm^3)을 투입한 후 potassium tert-butoxide (6.9 g, 61.5 mmol)을 첨가하여 혼합물을 제조한다. 상기 혼합물을 10분 동안 상온에서 교반시켰다. 이 후 4-hydroxybenzaldehyde (3 g, 24.6 mmol)을 THF(24 cm^3)에 용해시킨 용액을 혼합물에 첨가한다. 상기 혼합물을 상온에서 1 시간 동안 교반하였다. 포화(saturated) 염화암모늄 수용액을 혼합물에 넣어 반응을 완료시킨다. 반응이 완료되어, 생성물을 형성된다. 진공 증류조건에서 생성물 내의 THF를 제거하였다. 생성물을 dichloromethane(DMC)에 첨가하고, 추출한다. 추출된 생성물을 물과 포화염화나트륨 수용액으로 세척하였다. 이에 따라, 생성물이 녹아있는 유기 용액을 분리한다. 분리된 유기용액에 무수 MgSO_4 를 투입 및 교반하여 생성물 내의 수분을 제거한다. 생성물을 여과하고, 농축한다. 상기 생성물을 컬럼 크로마토그래피(고정상: silica gel, 이동상: ethyl acetate: hexane = 1: 9)를 통해 정제한다. 최종 생성물로 밝은 노란색 고체를 얻었다.

[0191] [수율 분석]

[0192] 최종 생성물의 질량은 3.62g이다. 수율은 92%로 분석되었다.

[0193] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0194] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3)으로 측정된 합성된 물질의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 7.3 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 6.79 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 6.65 (d, J = 17.6 Hz 2H), 5.60 (d, J = 17.6 Hz, 1 H), 5.12 (d, J = 17.6 Hz, 1 H), 4.94 (s, 1 H)이었다.

[0195] 따라서, 합성된 최종 생성물이 4-Hydroxystyrene인 것을 확인할 수 있다.

[0197] [tert-butyl 2-(4-vinylphenoxy)acetate(tBAST)의 합성]

[0198] 1구 둥근 플라스크 (100 cm^3)에 4-hydroxystyrene (1.53 g, 12.7 mmol), potassium carbonate (3.52 g, 25.50 mmol), sodium iodide (3.81 g, 25.47 mmol), 18-crown-6 (0.34 g, 1.27 mmol), 및 acetone (30 cm^3)을 첨가하여 혼합물을 제조한다. 상기 혼합물을 상온에서 5 분 동안 교반시켰다. 혼합물에 tert-butyl bromoacetate (4.97 g, 25.47 mmol)을 적가한 후, 환류냉각기를 사용하여 상기 혼합물을 80 ° C의 온도에서 20 시간 교반시켜, 반응을 진행한다. 반응이 완료된 후 ethyl acetate를 이용하여 생성물을 추출한다. 추출된 생성물은 물과 포화 염화나트륨 수용액으로 세정한다. 상기 생성물에 무수 MgSO_4 를 투입 후 교반하여 생성물 내의 수분을 제거한다. 생성물을 여과하고, 농축한다. 상기 생성물은 컬럼 크로마토그래피 (고정상: Silica gel, 이동상: ethyl acetate: hexane = 1: 9) 를 통해 정제한다. 최종 생성물(tBAST)로 무색 액체를 얻었다.

[0199] [수율 분석]

[0200] 최종 생성물의 질량은 2.05 g이다. 수율은 90%로 분석되었다.

[0201] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0202] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3)으로 측정된 합성된 물질의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 7.34 (d, J = 8 Hz, 2 H), 6.85(d,

$J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H), 6.64 (m, 1H), 5.61 (d, $J = 17.2 \text{ Hz}$, 2 H), 5.14 (d, $J = 10.4 \text{ Hz}$, 2 H), 4.51 (s, 2H), 1.49 (s, 9H)이었다.

[0203] 따라서, 합성된 최종 생성물이 *tert*-butyl 2-(4-vinylphenoxy)acetate인 것을 확인할 수 있다.

[0205] [4-[(*tert*-butoxycarbonyl)oxy]styrene(tBOCST)의 합성]

[0206] 1구 둥근 플라스크 (50 cm³)에 4-hydroxystyrene (1.24 g, 10.3 mmol) 및 4-dimethylaminopyridine (0.63 g, 5.16 mmol)를 첨가하여 혼합물을 제조한다. 상기 혼합물에 anhydrous THF (12 cm³)를 투입하여 용해시켰다. di-*tert*-butyl dicarbonate (9.01 g, 41.28 mmol)를 anhydrous THF (6 cm³)에 용해시킨 용액을 상기 혼합물에 첨가하였고, 상온에서 1 시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 생성물을 ethyl acetate에 첨가하고, 추출한다. 추출된 생성물은 물과 포화염화나트륨 수용액으로 세척하였다. 이에 따라, 생성물이 녹아있는 유기 용액을 분리한다. 분리된 유기용액에 무수 MgSO₄를 투입 후 교반하여 생성물 내의 수분을 제거한다. 여과후 농축된 생성물은 컬럼 크로마토그래피 (고정상: Silica gel, 이동상: ethyl acetate: hexane = 1 : 9)를 통해 정제한다. 최종 생성물(tBOCST)로 무색 액체를 얻었다.

[0207] [수율 분석]

[0208] 최종 생성물의 질량은 2.05 g이다. 수율은 90%로 분석되었다.

[0209] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0210] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃)으로 측정된 합성된 물질의 케미컬 쉬프트 값(δ)은 7.4 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H), 7.12 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H), 6.69 (m, 1H), 5.69 (d, $J = 18.4 \text{ Hz}$, 2 H), 5.25 (d, $J = 11.2 \text{ Hz}$, 2 H), 1.56 (s, 9H)이었다.

[0211] 따라서, 합성된 최종 생성물이 4-[(*tert*-butoxycarbonyl)oxy]styrene인 것을 확인할 수 있다.

[0213] [실험예 1A] P(R_FMI6-tBOS) 고분자의 합성

[0214] 쉬링크 튜브 (25 cm³)에 앞서 합성된 1-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluorodecyl)-1H-pyrrole-2,5-dione (R_FMI6) (0.5 g, 1.06 mmol), 4-*tert*-butoxystyrene (SigmaAldrich에서 입수) (0.187 g, 1.06 mmol), 4-cyano-4(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl pentanoic acid (CDSTSP) (0.01 g, 0.027 mmol) 그리고 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) (0.002 g, 0.013 mmol)를 질소 분위기에서 첨가하여, 용액을 제조한다. 질소 가스로 bubbling 처리한 benzotrifluoride (3 cm³)를 질소 조건 하에 용액 내에 투입한다. 일련의 냉동(freeze)-펌프(pump)-해동(thaw) 공정을 3번 반복하여 실시하여, 용액 내의 산소를 제거한다. 상기 용액을 90 ° C의 온도에서 12시간 교반 시킨다. 이 후, 튜브 내의 용액을 hexane (50 cm³)에 적가하여 침전을 형성시킨다. 상기 침전을 여과하고, 건조시킨다. 최종 생성물 P(R_FMI6-tBOS)을 0.5g 얻는다.

[0215] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0216] 도 8a는 실험예 1A의 생성물의 핵자기 공명 스펙스럼(¹H NMR) 결과를 나타낸다. x축은 δ (ppm)을 나타내고, y축은 세기(단위: 임의의 값. a.u.)를 나타낸다.

[0217] 도 8a를 참조하면, 합성된 최종 생성물이 화학식 3A로 표시되는 물질인 것을 확인할 수 있다.

[0219] [실험예 1B] P(R_FMI6-tBAST) 고분자의 합성

[0220] 쉬링크 튜브 (25 cm³)에 1-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluorodecyl)-1H-pyrrole-2,5-dione (R_FMI6) (0.5 g, 1.06 mmol), *tert*-butyl 2-(4-vinylphenoxy)acetate (0.25 g, 1.06 mmol), 4-cyano-

4(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl pentanoic acid (CDSTSP) (0.01 g, 0.027 mmol) 그리고 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) (0.002 g, 0.013 mmol)를 질소 분위기에서 첨가하여, 용액을 제조한다. 질소 가스로 bubbling 처리한 benzotrifluoride (3 cm³)를 질소 조건 하에 용액 내에 투입한다. 일련의 냉동(freeze) 공정, 펌프(pump) 공정, 및 해동(thaw) 공정을 3번 반복하여 실시하여, 용액 내의 산소를 제거한다. 상기 용액을 90 ° C의 온도에서 12시간 교반 시킨다. 이 후, 튜브 내의 용액을 hexane (50 cm³)에 적가하여 침전을 형성시킨다. 상기 침전을 여과하고, 건조시킨다. 최종 생성물 P(R_FMI6-tBAST)을 0.65g 얻는다.

[0221] [핵자기공명(NMR) 분석]

[0222] 도 8b는 실험예 1B의 생성물의 핵자기 공명 스펙트럼(¹H NMR) 결과를 나타낸다. x축은 δ (ppm)을 나타내고, y은 세기(단위: 임의의 값. A.u.)를 나타낸다.

[0223] 도 8b를 참조하면, 실험예 1B의 합성된 최종 생성물이 화학식 3B로 표시되는 물질인 것을 확인할 수 있다.

[0225] [실험예 1C] P(R_FMI6-tBOCST) 고분자의 합성

[0226] 쉬링크 튜브 (25 cm³)에 앞서 합성된 1-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluorodecyl)-1H-pyrrole-2,5-dione (R_FMI6) (0.5 g, 1.06 mmol), 4-(tert-butoxycarbonyloxy)styrene (tBOCST) (0.23 g, 1.06 mmol), 4-cyano-4(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl pentanoic acid (CDSTSP) (0.01 g, 0.027 mmol), 그리고 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) (0.002 g, 0.013 mmol)을 넣고 를 질소 분위기에서 첨가하여, 용액을 제조한다. 질소 가스로 bubbling 처리한 benzotrifluoride (3 cm³)를 질소 조건 하에 용액 내에 투입한다. 일련의 냉동(freeze) 공정, 펌프(pump) 공정, 및 해동(thaw) 공정을 3번 반복하여 실시하여, 용액 내의 산소를 제거한다. 상기 용액을 90 ° C의 온도에서 12시간 교반 시킨다. 이 후, 튜브 내의 용액을 hexane (50 cm³)에 적가하여 침전을 형성시킨다. 상기 침전을 여과하고, 건조시킨다. 최종 생성물 P(R_FMI6-tBOCST) 을 0.59g 얻는다.

[0227] [핵자기공명(NMR) 분석]

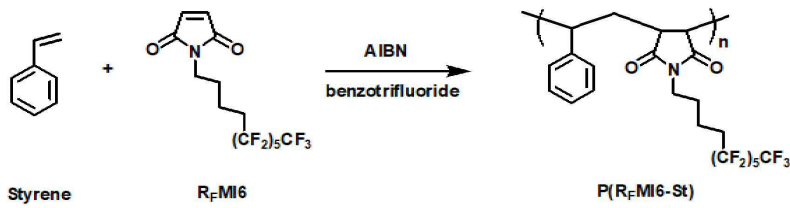
[0228] 도 8c는 실험예 1B의 생성물의 핵자기 공명 스펙트럼(¹H NMR) 결과를 나타낸다. x축은 δ (ppm)을 나타내고, y은 세기(단위: 임의의 값. A.u.)를 나타낸다.

[0229] 도 8c를 참조하면, 실험예 1C의 합성된 최종 생성물이 화학식 3C로 표시되는 물질인 것을 확인할 수 있다.

[0231] [비교예 1] 레지스트 화합물P(R_FMI6-St)의 제조

[0232] 쉬링크 튜브(25 cm³)에 앞서 합성된 R_FMI6(0.40 g, 0.85 mmol), Styrene(0.09 g, 0.85 mmol), 그리고 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile)(AIBN)(0.01 g, 0.06 mmol)을 질소 분위기에서 첨가한다. 질소 가스로 bubbling 처리한 benzotrifluoride(6 cm³)를 질소 조건 하에 상기 혼합물에 투입한다. 이 후 상기 혼합물을 80° C의 온도에서 12 시간 동안 교반시켜, 아래 반응식 5로 표시되는 반응을 진행한다. 이 후, 튜브 내의 용액에 hexane(100 cm³)에 적가하여 침전을 형성한다. 상기 침전을 여과하고, 건조시킨다. 최종 생성물 P(R_FMI6-St)을 얻는다.

[0233] [반응식 5]



[0234]

[0235] (반응식 5에서, n은 10 내지 150 사이의 정수일 수 있다.)

[0237] [실험예 2A] 레지스트 용액 제조

[0238] PF-7600에(3M사로부터 입수)에 P(R_fMI6-tBOS)와(10 wt/vol%) 광산발생제인 nonafluorobutanesulfonyloxy-1,8-naphthalimide를 용해시켜 레지스트 용액을 제조한다. 이 때, nonafluorobutanesulfonyloxy-1,8-naphthalimide는 P(R_fMI6-tBOS)의 5 wt%이다.

[0239] [실험예 2B] 레지스트 박막 형성

[0240] 실험예 2A의 레지스트 용액을 실리콘 기판 상에 1000 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한다. 코팅된 용액을 110 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막을 형성하였다.

[0242] [실험예 3] 리소그래피 평가 1

[0243] 실험예 2B의 레지스트 박막 상에 365 nm(i-line)의 자외선을 120 mJ/cm² 조건으로 조사하고, 80 °C에서 1분 동안 가열한다. 상기 레지스트 박막을 PF-7600를 사용하여 60초 동안 현상한다. 현상 공정의 결과, 네거티브형 패턴이 형성되는 것을 관찰하였다.

[0245] [실험예 4] 리소그래피 평가 2

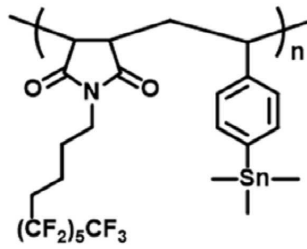
[0246] 실험예 2B와 동일한 방법으로 레지스트 박막을 형성한다. 다만, 실리콘 기판 상에 HMDS (Hexamethyldisilazane) 처리한 후, 레지스트 용액을 코팅하였다.

[0247] 상기 레지스트 박막 상에 365 nm(i-line)의 자외선을 80mJ/cm² 조건으로 조사하고, 90 °C에서 1분 동안 가열하여, 노광 후 가열 공정(PEB)을 진행한다. 0.26 M TMAH 수용액과 isopropyl alcohol (IPA)을 70%: 30%의 부피비로 혼합하여, 현상액을 제조한다. 상기 현상액을 사용하여 노광된 레지스트 박막 상에 30초간 현상 공정을 수행한다. 현상 공정 후, DI water를 사용한 세척 공정을 수행한다. 현상 및 세척 공정의 결과, 포지티브형 패턴이 형성되는 것을 관찰하였다.

[0249] [비교예 2A] 리소그래피 평가

[0250] PF-7600에(3M사로부터 입수)에 하기 화학식 6A로 표시되는 물질을 용해시켜, 레지스트 용액을 제조한다. 실험예 3와 동일한 방법으로 레지스트 박막을 형성한다.

[0251] [화학식 6A]



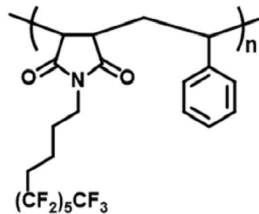
P(R_FMI6-SnST)

[0252]
[0253] (화학식 6A에서, n은 10 내지 150 사이의 정수일 수 있다.)

[0254] **[비교예 2B]** 리소그래피 평가

[0255] PF-7600에 (3M사로부터 입수)에 하기 화학식 6B로 표시되는 물질을 용해시켜, 레지스트 용액을 제조한다. 실험예 3와 동일한 방법으로 레지스트 박막을 형성한다.

[0256] [화학식 6B]



P(R_FMI6-ST)

[0257]
[0258] (화학식 6B에서, n은 10 내지 150 사이의 정수일 수 있다.)

[0260] **[실험예 5A]** P(R_FMI6-tBOS)의 용해도 특성 평가 1

[0261] PF-7600에 P(R_FMI6-tBOS) (3wt/vol%)을 용해시켜 레지스트 용액을 제조한다. 레지스트 용액을 실리콘 기판 상에 2000 rpm에서 60초간 스핀 코팅한다. 코팅된 레지스트 용액을 110 °C에서 1 분 동안 가열하여, 대략 100 nm 두께의 레지스트 박막을 형성하였다.

[0262] 80 keV 가속전압 하에서 50 내지 1,500 μC/cm²의 전자선을 상기 레지스트 박막 상에 조사한다. 노광된 레지스트 박막 상에 PF-7600을 사용하여 30 초간 현상 공정을 수행한다. Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step[®] D-300 stylus profiler를 통해 두께를 측정하여 용해도 특성을 평가하였다.

[0264] **[실험예 5B]** P(R_FMI6-tBOS)의 용해도 특성 평가 2

[0265] PF-7600에 P(R_FMI6-tBOS) (3 wt/vol%)와 광산발생제인 nonafluorobutanesulfonyloxy-1,8-naphthalimide를 용해시켜 레지스트 용액을 제조한다. 이 때, nonafluorobutanesulfonyloxy-1,8-naphthalimide는 P(R_FMI6-tBOS)의 10 wt%이다.

[0266] 제조된 레지스트 용액을 실리콘 기판 상에 2000 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한다. 코팅된 레지스트 용액을 진행한 뒤 110 °C에서 1 분 동안 가열하여 대략 100 nm 두께의 레지스트 박막을 형성하였다.

[0267] 80 keV 가속전압 하에서 50 내지 1,500 μC/cm²의 전자선을 상기 레지스트 박막 상에 조사한다. 노광된 레지스

트 박막을 100 °C에서 1분 동안 가열하여, 노광 후 가열 공정 (PEB)을 진행한다. 이 후, 레지스트 박막 상에 PF-7600을 사용하여 30 초간 현상 공정을 수행한다. Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step[®] D-300 stylus profiler를 통해 두께를 측정하여 용해도 특성을 평가하였다.

[0269] **[실험예 6A]** P(R_FMI6-tBOS)의 용해도 특성 평가 3

[0270] PF-7600에 P(R_FMI6-tBOS) (3 wt/vol%)와 광산발생제인 nonafluorobutanesulfonyloxy-1,8-naphthalimide를 용해시켜 레지스트 용액을 제조한다. 이 때, nonafluorobutanesulfonyloxy-1,8-naphthalimide는 P(R_FMI6-tBOS)의 5 wt%이다.

[0271] 상기 레지스트 용액을 사용하여 실험예 2B와 동일한 방법으로 레지스트 박막을 형성한다. 다만, 레지스트 박막은 100nm의 두께로 형성한다.

[0272] 80 keV 가속전압 하에서 50 내지 1,500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 상기 레지스트 박막 상에 조사한다. 노광된 레지스트 박막을 80 °C에서 1분 동안 가열하여, 노광 후 가열 공정 (PEB)을 진행한다. 이 후, 레지스트 박막 상에 PF-7600을 사용하여 30 초간 현상 공정을 수행한다. Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step[®] D-300 stylus profiler를 통해 두께를 측정하여 용해도 특성을 평가하였다.

[0274] **[실험예 6B]** P(R_FMI6-tBAST)의 용해도 특성 평가

[0275] 실험예 6A와 동일한 방법으로 레지스트 용액을 준비한다. 다만, P(R_FMI6-tBOS) 대신 P(R_FMI6-tBAST)를 사용하여 레지스트 용액을 제조한다. 상기 레지스트 용액을 사용하여 실험예 6A와 동일한 방법으로 레지스트 박막을 형성하고, 레지스트 박막의 용해도 특성을 평가한다.

[0277] **[실험예 6C]** P(R_FMI6-tBOCST)의 용해도 특성 평가

[0278] 실험예 6A와 동일한 방법으로 레지스트 용액을 준비한다. 다만, P(R_FMI6-tBOS) 대신 P(R_FMI6-tBOCST)를 사용하여 레지스트 용액을 제조한다. 상기 레지스트 용액을 사용하여 실험예 6A와 동일한 방법으로 레지스트 박막을 형성하고, 레지스트 박막의 용해도 특성을 평가한다.

[0280] **[실험예 7A]** P(R_FMI6-tBOS)의 전자선 리소그래피 성능 평가

[0281] PF-7600에 P(R_FMI6-tBOS) (3 wt/vol%)와 광산발생제인 nonafluorobutanesulfonyloxy-1,8-naphthalimide를 용해시켜 레지스트 용액을 제조한다. 이 때, nonafluorobutanesulfonyloxy-1,8-naphthalimide는 P(R_FMI6-tBOS)의 5 wt%이다.

[0282] 상기 레지스트 용액을 실리콘 기판 상에 1250 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한다. 코팅된 용액을 110 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막을 형성하였다.

[0283] 80 keV 가속전압 하에서 50 내지 1,500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 상기 레지스트 박막 상에 조사한다. 노광된 레지스트 박막을 80 °C에서 1분 동안 가열하여, 노광 후 가열 공정 (PEB)을 진행한다. 이 후, 레지스트 박막 상에 PF-7600을 사용하여 30 초간 현상 공정을 수행하여, 레지스트 패턴을 형성한다. 현상 공정의 결과, 수십 나노미터 크기의 네거티브형 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0285] **[실험예 7B]** P(R_FMI6-tBAST)의 전자선 리소그래피 성능 평가

[0286] 실험예 2A와 동일한 방법으로 레지스트 용액을 준비한다. 다만, P(R_FMI6-tBOS) 대신 P(R_FMI6-tBAST)를 사용하여

레지스트 용액을 제조한다. 상기 레지스트 용액을 사용하여 실험예 7A와 동일한 방법으로 레지스트 박막 및 레지스트 패턴을 형성한다. 레지스트 패턴은 수십 나노미터 크기의 네거티브형 패턴이었다.

[0288] **[실험예 7C]** P(R_FMI6-tBOCST)의 전자선 리소그래피 성능 평가

[0289] 실험예 2A와 동일한 방법으로 레지스트 용액을 준비한다. 다만, P(R_FMI6-tBOS) 대신 P(R_FMI6-tBOCST)를 사용하여 레지스트 용액을 제조한다. 상기 레지스트 용액을 사용하여 실험예 7A와 동일한 방법으로 레지스트 박막을 형성한다. 현상 공정의 결과, 수십 나노미터 크기의 네거티브형 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0291] **[실험예 8A]** 전자선 리소그래피 조건 하에서 P(R_FMI6-tBOS)의 패터닝 성능평가 1

[0292] PF-7600에 P(R_FMI6-tBOS) (1.3 wt/vol%)를 용해시켜 레지스트 용액을 제조한다. 레지스트 용액을 실리콘 기판 상에 1250 rpm에서 60초간 스핀 코팅한다. 코팅된 용액을 110 °C에서 1 분 동안 가열하여 약 50nm 두께의 레지스트 박막을 형성하였다.

[0293] 80 keV 가속전압 하에서 50 내지 1,500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 상기 레지스트 박막 상에 조사한다. 노광된 레지스트 박막 상에 PF-7600을 사용하여 30 초간 현상 공정을 수행한다. 현상 공정의 결과, 수십 나노미터 크기의 네거티브형 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0295] **[실험예 8B]** 전자선 리소그래피 조건 하에서 P(R_FMI6-tBOS)의 패터닝 성능평가 2

[0296] PF-7600에 P(R_FMI6-tBOS) (1.3 wt/vol%)와 광산발생제인 nonafluorobutanesulfonyloxy-1,8-naphthalimide를 용해시켜 레지스트 용액을 제조한다. 이 때, nonafluorobutanesulfonyloxy-1,8-naphthalimide는 P(R_FMI6-tBOS)의 10 wt%이다.

[0297] 레지스트 용액을 실리콘 기판 상에 1250 rpm에서 60초간 스핀 코팅한다. 코팅된 용액을 110 °C에서 1 분 동안 가열하여 약 50nm 두께의 레지스트 박막을 형성하였다.

[0298] 80 keV 가속전압 하에서 50 내지 1,500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 상기 레지스트 박막 상에 조사한다. 노광된 레지스트 박막을 100 °C에서 1분 동안 가열하여, 노광 후 가열 공정 (PEB)을 진행한다. 이후, 레지스트 박막 상에 PF-7600을 사용하여 30 초간 현상 공정을 수행한다. 현상 공정의 결과, 수십 나노미터 크기의 네거티브형 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0300] **[실험예 9A]** 극자외선 조건 하에서 P(R_FMI6-tBOS)의 용해도 특성 평가 1

[0301] PF-7600에 P(R_FMI6-tBOS) (3 wt/vol%)를 용해시켜 레지스트 용액을 제조한다.

[0302] 레지스트 용액을 실리콘 기판 상에 2000rpm에서 60초간 스핀 코팅한다. 코팅된 용액을 110 °C에서 1 분 동안 가열하여 약 100nm 두께의 박막을 형성하였다.

[0303] 80 keV 가속전압 하에서 극자외선을 5 내지 30 mJ/cm^2 의 조건으로 상기 레지스트 박막 상에 조사한다. 이후, 레지스트 박막 상에 PF-7600을 사용하여 30 초간 현상 공정을 수행하여, 레지스트 패턴을 형성한다. 노광량에 따른 레지스트 패턴의 두께를 측정하여, 용해도 특성 변화를 관찰하였다.

[0305] **[실험예 9B]** 극자외선 조건 하에서 P(R_FMI6-tBOS)의 용해도 특성 평가 2

[0306] PF-7600에 P(R_FMI6-tBOS)(3 wt/vol%)와 광산발생제인 nonafluorobutanesulfonyloxy-1,8-naphthalimide를 용해시켜 레지스트 용액을 제조한다. 이 때, nonafluorobutanesulfonyloxy-1,8-naphthalimide는 P(R_FMI6-tBOS)의

10 wt%이다.

[0307] 레지스트 용액을 실리콘 기판 상에 200rpm에서 60초간 스핀 코팅한다. 코팅된 용액을 110 °C에서 1 분 동안 가열하여 약 100nm 두께의 박막을 형성하였다.

[0308] 80 keV 가속전압 하에서 극자외선을 5 내지 30 mJ/cm²의 조건으로 상기 레지스트 박막 상에 조사한다. 이후, 레지스트 박막 상에 PF-7600을 사용하여 30 초간 현상 공정을 수행한다. 노광량에 따른 레지스트 패턴의 두께를 측정하여, 용해도 특성 변화를 관찰하였다.

[0310] 표 1은 실험예 1A, 실험예 1B, 실험예 1C, 및 비교예의 수평균 분자량(Mn), 다분산 지수(PDI), 및 유리 전이 온도를 측정한 결과이다. 수평균 분자량 및 다분산 지수는 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, 이하 GPC)와 핵자기 공명 스펙스럼(¹H NMR)을 사용하여 분석하였다. 유리 전이 온도는 시차 주사 열량계(Difference scanning calorimetry, 이하 DSC) 분석을 통해 측정하였다.

[표 1]

	비교예 1	실험예 1A	실험예 1B	실험예 1C
레지스트 화합물	P(R _F MI6-ST)	P(R _F MI6-tBOS)	P(R _F MI6-tBAST)	P(R _F MI6-tBOCST)
수평균 분자량 (Mn)(g/mol)	12,200	12,300	15,900	8,900
다분산 지수(PDI)	1.4	1.33	1.43	1.34
유리 전이 온도	97 °C	138 °C	121 °C	116 °C

[0313] 표 1을 참조하면, 실험예 1A, 실험예 1B, 및 실험예 1C는 비교예보다 높은 유리 전이 온도를 가진다.

[0314] 실험예 1A, 실험예 1B, 및 실험예 1C는 비교적 낮은 다분산 지수를 갖는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 실험예 1A, 실험예 1B, 및 실험예 1C의 다분산 지수는 1.0 내지 1.5로 분석되었다.

[0318] 표 2는 실험예 6A, 실험예 6B, 및 실험예 6C의 용해도 특성을 평가한 결과이다. 용해도 특성은 코팅 용제에 대해 평가했다. 표 2에서 O 표시는 용해되는 것을 의미하고, X 표시는 용해되지 않은 것을 의미한다.

표 2

		실험예 6A	실험예 6B	실험예 6C
레지스트 화합물		P(R _F MI6-tBOS)	P(R _F MI6-tBAST)	P(R _F MI6-tBOCST)
불소 용제	HPE-7700	X	X	X
	PF-7600	O	O	O
	HPE-7500	X	X	X
	HPE-7300	X	X	X
	HPE-7200	X	X	X
	HPE-7100	X	X	X
	FC-40	X	X	X
	FC-43	X	X	X
	FC-770	X	X	X
	FC-3283	X	X	X
유기 용제	PGMEA	X	X	X

PGME	X	X	X
Cyclohexanone	0	0	0

[0321] 표 2를 참조하면, 실험예 6A, 실험예 6B, 및 실험예 6C 각각의 레지스트 박막은 Cyclohexanone 및 PF-7600에 대해 용해도를 나타낸다. 실험예 6A, 실험예 6B, 및 실험예 6C 각각의 레지스트 박막은 PF-7600에 대해 우수한 용해도를 나타낸다.

[0324] 표 3은 실험예 7A, 실험예 7B, 및 실험예 7C 각각의 레지스트 패턴의 현상액에 대한 용해도 특성을 평가한 결과이다. 표 3에서, 0 표시는 용해되는 것을 의미하고, X 표시는 용해되지 않은 것을 의미하고, △는 잔여 막이 형성되었다는 것을 의미한다. 표 3에서 TMAH과 IPA 혼합용액은 0.26 M tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 및 isopropanol (IPA)를 7:3의 부피비로 혼합하여 제조하였다.

표 3

[0326]

		실험예 7A	실험예 7B	실험예 7C
레지스트 화합물		P(R _F MI6-tBOS)	P(R _F MI6-tBAST)	P(R _F MI6-tBOCST)
불소 용제	HPE-7700	X	X	X
	PF-7600	0	0	0
	HPE-7500	X	X	X
	HPE-7300	X	X	X
	HPE-7200	X	X	X
	HPE-7100	X	X	X
	FC-40	X	X	X
	FC-43	X	X	X
	FC-770	X	X	X
	FC-3283	X	X	X
유기 용제	PGMEA	△	△	0
	PGME	X	X	X
	Cyclohexanone	△	△	△
	0.26M TMAH	X	X	X
	TMAH과 IPA 혼합용액	0	0	0

[0328] 표 3을 참조하면, 실험예 7A, 실험예 7B, 및 실험예 7C 각각의 레지스트 패턴은 TMAH과 IPA 혼합용액에 대해 우수한 용해도를 갖는다. 실험예 7A, 실험예 7B, 및 실험예 7C의 레지스트막을 TMAH과 IPA 혼합용액을 사용하여 현상하면, 균일한 선포의 포지티브 레지스트 패턴이 형성된다.

[0329] 실험예 7A, 실험예 7B, 및 실험예 7C 각각의 레지스트 패턴은 PF-7600에 대해 우수한 용해도를 갖는다. 실험예 7A, 실험예 7B, 및 실험예 7C의 레지스트막을 PF-7600을 사용하여 현상하면, 균일한 선포의 네거티브 레지스트 패턴이 형성된다,

[0331] 표 4는 실험예 3 및 실험예 4의 레지스트 패턴의 현상액에 대한 용해도 특성을 평가한 결과이다. 실험예 4의 레지스트 패턴은 TMAH과 IPA를 5:2의 부피비로 혼합한 용액을 현상액으로 사용하여 형성되었다.

표 4

	실험예 3	실험예 4
레지스트 조성물	P(R _F MI6-tBOS)	P(R _F MI6-tBOS)
노광 공정 동안의 도즈	120 mJ/cm ²	80 mJ/cm ²
현상액	PF-7600	TMAH과 IPA 혼합용액
레지스트 패턴 종류	네거티브형(negative tone) 패턴	포지티브형(positive tone) 패턴

[0332]

[0333]

실험예 4의 레지스트 패턴은 극성 현상액인 TMAH과 IPA 혼합용액을 사용하여 제조되었다. 현상 공정의 결과, 레지스트 패턴은 포지티브형(positive tone)으로 형성되었다.

[0335]

도 9는 실험예 5A 및 실험예 5B의 레지스트 박막의 용해도 특성을 평가하기 위한 그래프다. 가로축은 도즈를 나타내고, 세로축은 정규화 두께(normalized thickness)를 나타낸다.

[0336]

도 9를 참조하면, 실험예 5A(E-5A)의 100nm 두께의 레지스트 박막은 300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 감도를 나타낸다. 실험예 5B(E-5B)의 100nm 두께의 레지스트 박막은 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 감도를 나타낸다. 실험예 5B(E-5B)의 레지스트 조성물은 광산 발생제를 포함하고, 레지스트 박막이 향상된 감도를 나타낼 수 있다.

[0337]

도 10은 실험예 5A, 실험예 5B, 비교예 2A, 및 비교예 2B의 레지스트 박막의 용해도 특성을 평가하기 위한 그래프다. 가로축은 도즈를 나타내고, 세로축은 정규화 두께를 나타낸다.

[0338]

도 10을 참조하면, 실험예 5B(E-5B)의 100nm 두께의 레지스트 박막은 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 감도를 나타낸다. 비교예 2B(P(R_FMI6-ST)(C-2B)의 100nm 두께의 레지스트 박막은 300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 감도를 나타낸다. 실험예 5A(E-5A)의 100nm 두께의 레지스트 박막은 300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 감도를 나타낸다. 비교예 2A(P(R_FMI6-SnST)(C-2A)의 100nm 두께의 레지스트 박막은 500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 감도를 나타낸다. 실험예 5B(E-5B)의 레지스트 박막은 비교예 2A(C-2A)의 레지스트 박막 및 비교예 2B(C-2B)의 레지스트 박막보다 향상된 감도를 나타낸다.

[0340]

도 11은 실험예 6A, 실험예 6B, 및 실험예 6C의 레지스트 박막의 용해도 특성을 평가하기 위한 그래프다. 가로축은 도즈를 나타내고, 세로축은 정규화 두께를 나타낸다.

[0341]

도 11을 참조하면, 실험예 6A(E-6A)의 100nm 두께의 레지스트 박막은 약 300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 감도를 나타낸다. 실험예 6B(E-6B)의 100nm 두께의 레지스트 박막은 약 350 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 감도를 나타낸다. 실험예 6C(E-6C)의 100nm 두께의 레지스트 박막은 약 400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 감도를 나타낸다. 실험예 6A(E-6A) 실험예 6B(E-6B), 및 실험예 6C(E-6C)의 레지스트 조성물들은 향상된 감도를 나타낼 수 있다.

[0343]

표 5는 실험예 7A, 실험예 7B, 및 실험예 7C의 패터닝 특성을 평가한 결과이다. 임계 치수(critical dimension, CD)는 도 4의 레지스트 패턴(300P)의 폭(W) 및 도 6의 레지스트 패턴(300P)의 폭(W')에 해당할 수 있다. 피치는 레지스트 패턴의 부분들의 반복되는 주기를 의미할 수 있다. 감도는 도즈로 평가했다

표 5

	실험예 7A	실험예 7B	실험예 7C
레지스트 화합물	P(R _F MI6-tBOS)	P(R _F MI6-tBAST)	P(R _F MI6-tBOCST)
임계 치수(critical dimension, CD)	70 nm	70 nm	70 nm
피치	200 nm	200 nm	200 nm
감도	1100 mC/cm ²	1350 mC/cm ²	1350 mC/cm ²

표 5를 참조하면, 실험예 7A, 실험예 7B, 및 실험예 7C의 레지스트 패턴은 미세한 폭을 가질 수 있다. 전자선 조사량이 1100 mC/cm²일 때, 실험예 7A의 레지스트 패턴은 70nm의 임계 치수를 나타낸다. 전자선 조사량이 1350 mC/cm²일 때, 실험예 7B, 및 실험예 7C의 레지스트 패턴은 70nm의 임계 치수를 나타낸다.

실시예들에 따르면, 레지스트 조성물이 화학식 3A로 표시되는 공중합체를 포함하여, 레지스트막이 전자선을 사용한 리소그래피 공정에서 높은 감도를 가질 수 있다.

표 6은 실험예 8A 및 실험예 8B의 패턴링 특성을 평가한 결과이다. 임계 치수(critical dimension, CD)는 도 4의 레지스트 패턴(300P)의 폭(W) 및 도 6의 레지스트 패턴(300P)의 폭(W')에 해당할 수 있다. 피치는 레지스트 패턴의 부분들의 반복되는 주기를 의미할 수 있다. 감도는 도즈로 평가했다

표 6

	실험예 8A	실험예 8B
레지스트 화합물	P(R _F MI6-tBOS)	P(R _F MI6-tBOS)
광산 발생제	포함되지 않음	포함됨
두께	50 nm	50 nm
임계 치수(critical dimension)	50 nm	50 nm
피치	130 nm	130 nm
감도	1300 mC/cm ²	850 mC/cm ²
패턴 엣지의 거칠기 (line-edge roughness, LER)	6.97 nm	7.02 nm
패턴 선폭 거칠기(line width roughness; LWR)	5.10 nm	5.47 nm

표 6을 참조하면, 전자선 조사량이 1300 mC/cm²일 때, 실험예 7A의 레지스트 패턴은 50nm의 임계 치수를 나타낸다. 전자선 조사량이 850 mC/cm²일 때, 실험예 7B의 레지스트 패턴은 50nm의 임계 치수를 나타낸다. 실험예 7A의 레지스트 패턴 및 실험예 7B의 레지스트 패턴은 우수한 패턴 엣지의 거칠기 특성 및 패턴 선폭 거칠기 특성을 나타낸다.

실시예들에 따르면, 레지스트 조성물이 광산 발생제를 더 포함하여, 레지스트막이 전자선을 사용한 리소그래피 공정에서 높은 감도를 가질 수 있다. 레지스트 패턴이 광산 발생제를 더 포함하더라도, 레지스트 패턴은 우수한 해상도를 나타낼 수 있다. 레지스트 패턴의 해상도는 패턴 엣지의 거칠기 특성 및 패턴 선폭 거칠기 특성으로 평가될 수 있다.

도 12는 실험예 9A 및 실험예 9B의 극자외선에 대한 레지스트 패턴의 용해도 특성을 평가하기 위한 그래프다. 가로축은 도즈를 나타내고, 세로축은 정규화 두께를 나타낸다.

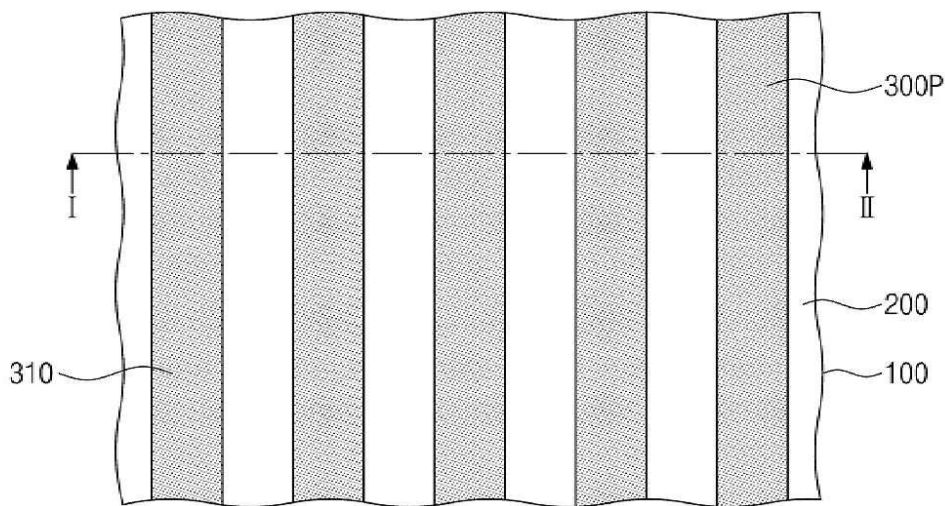
[0356] 도 12를 참조하면, 실험예 9A(E-9A)의 용해도 특성으로부터 25 mJ/cm^2 의 감도를 계산할 수 있다. 실험예 9B(E-9B)의 용해도 특성으로부터 20 mJ/cm^2 의 감도를 계산할 수 있다.

[0358] 실시예들에 따르면, 레지스트 조성물이 광산 발생제를 더 포함하여, 레지스트막이 극자외선을 사용한 리소그래피 공정에서 향상된 감도를 가질 수 있다.

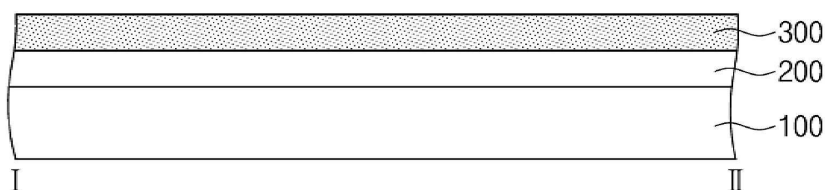
[0360] 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니며, 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

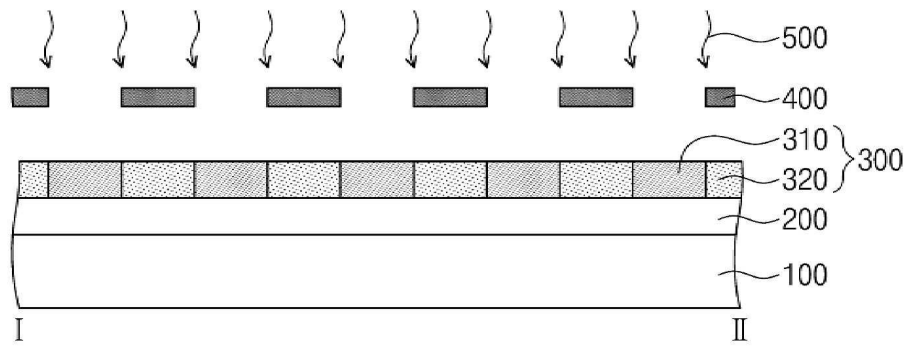
도면1



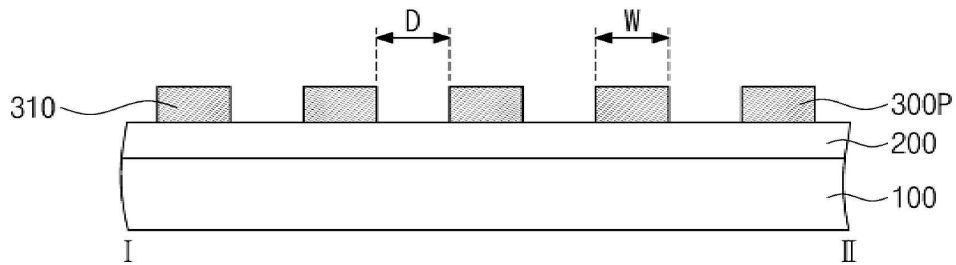
도면2



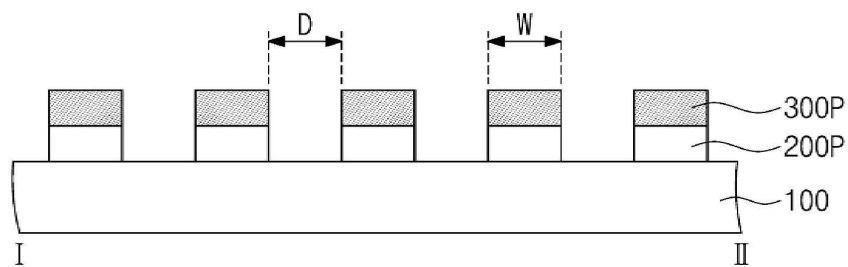
도면3



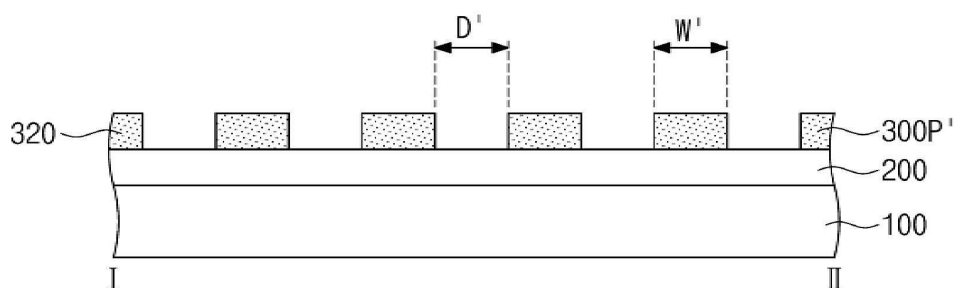
도면4



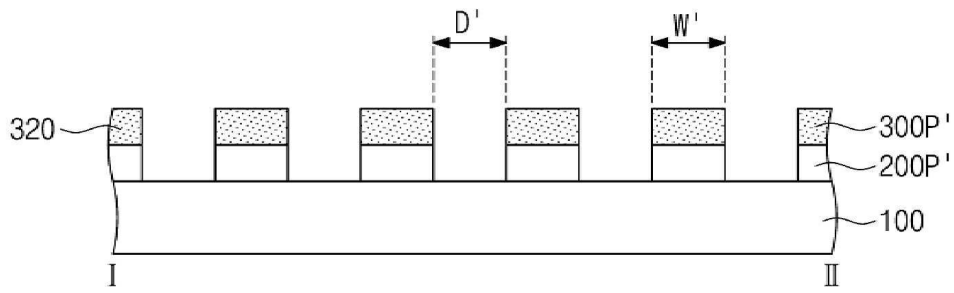
도면5



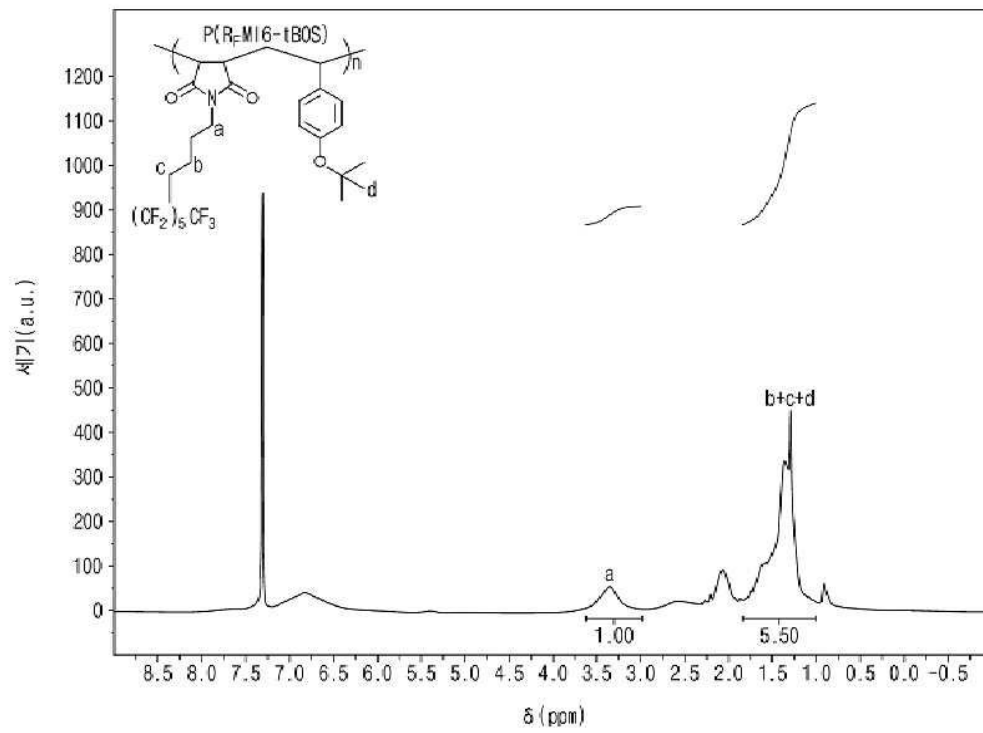
도면6



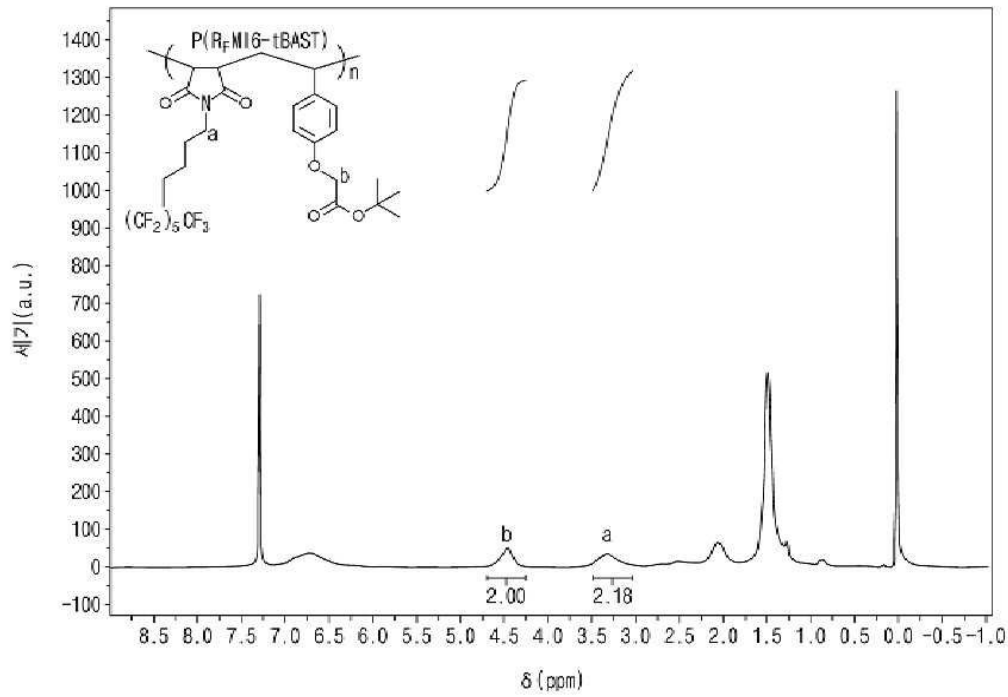
도면7



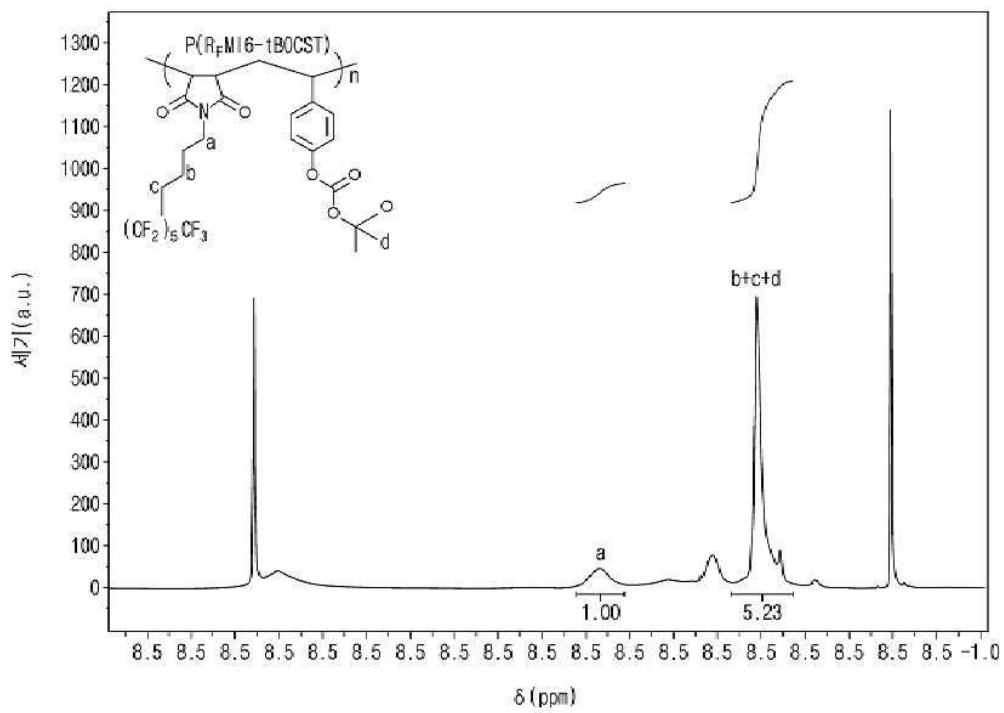
도면8a



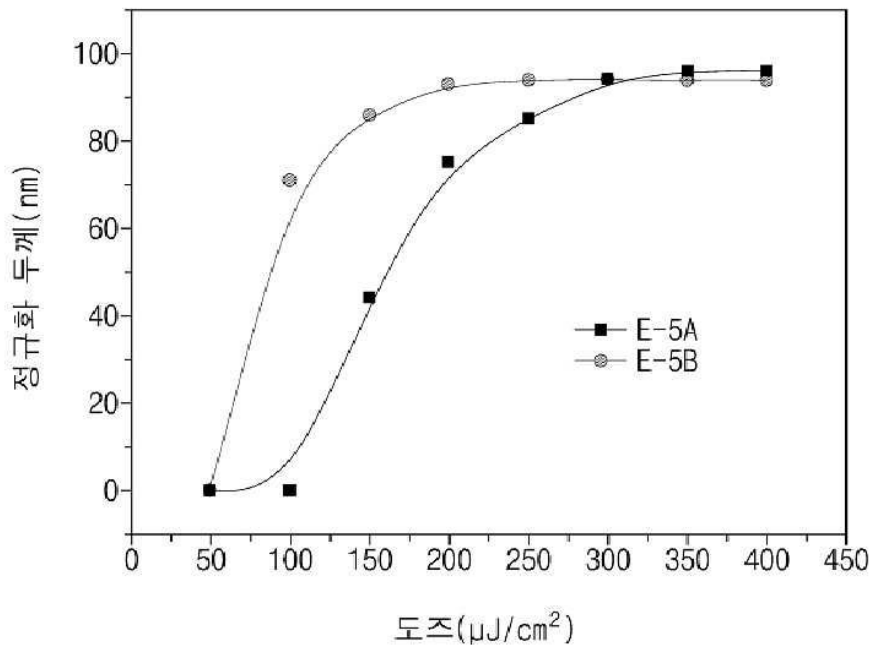
도면8b



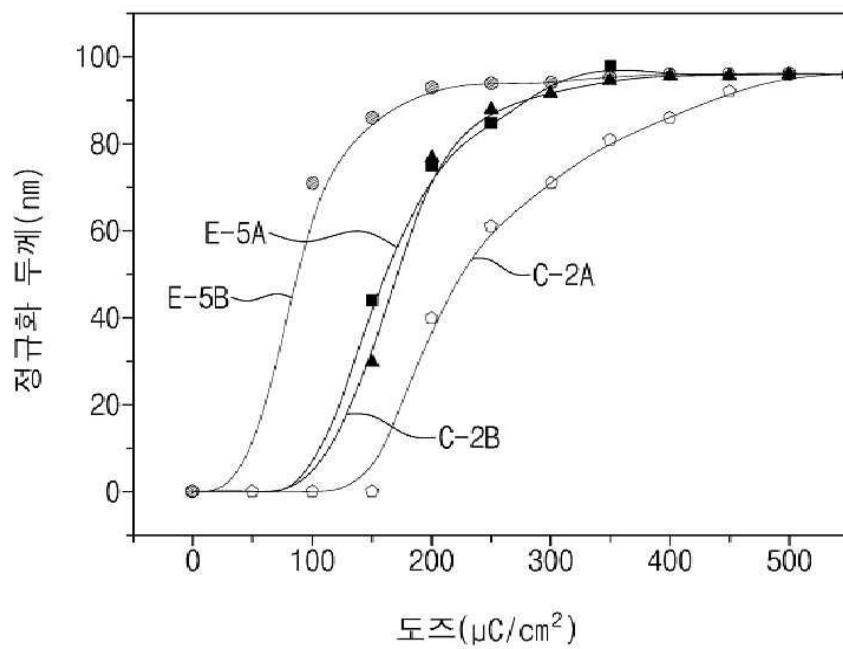
도면8c



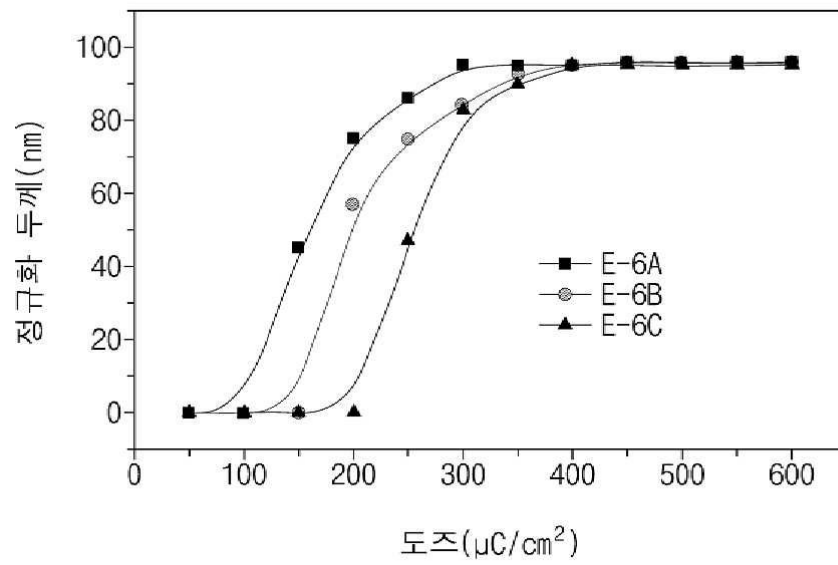
도면9



도면10



도면11



도면12

