(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년10월16일
(11) 등록번호 10-0634846
(24) 등록일자 2006년10월10일

(21) 출원번호 10-2005-0053822
(22) 출원일자 2005년06월22일

(65) 공개번호
(43) 공개일자

(73) 특허권자 충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자 김동표
대전 유성구 궁동 220 충남대학교

Pham Ahn Tuan
대전광역시 유성구 궁동 220 충남대학교

김석선
대전 유성구 궁동 220 충남대학교

(74) 대리인 권오식
박창희

(56) 선행기술조사문헌
KR1020000075988 A
KR1020030097782 A
US5616650 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이동욱

(54) 무기고분자형 네가티브 포토레지스트 조성물

요약

본 발명은 광 가교형 무기고분자형 네가티브 포토레지스트 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스 조성물을 개발하고 이를 이용하여 최대 1cm, 최소 10nm 크기의 무기고분자 패턴과 구조물을 대량 제조할 수 있는 공정을 제공하는 것이다. 또한 연이은 열처리 공정에 의해 세라믹 조성의 패턴과 구조물을 제조할 수 있는 공정도 개발한다. 이로서 추후 미세 기계전자 소자 및 각종 미세 유체소자 장치에 활용될 수 있는 부품 제조에 활용할 수 있는 중합체, 조성물 및 그를 이용한 무기고분자 패턴을 제조할 수 있는 공정을 제공하는 것이다.

대표도

도 3

색인어

포토레지스트, 네가티브, 무기고분자, 폴리실라잔, 이소시아나토에틸 메타아크릴레이트, 신나모일 클로라이드, 이광자흡수법

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 합성예 1 에 따른 포토레지스트 중합체의 ^{1}H NMR 스펙트럼이다.

도 2은 본 발명의 합성예 2 에 따른 포토레지스트 중합체의 ^{1}H NMR 스펙트럼이다.

도 3는 본 발명의 실시예 3 에 따른 포토레지스트 조성물을 이용하여 형성한 포토레지스트 패턴 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예 4 에 따른 포토레지스트 조성물의 이광자흡수법을 이용하여 형성한 포토레지스트 패턴 사진이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

일반적인 유기고분자형 포토레지스터는 반도체 소자의 미세회로 제조시 마스크 패턴을 실리콘 웨이퍼위에 전사하기 위한 포토리소그래피 공정의 도구 물질로서 최종적으로 완전히 제거되는 감광성 희생 재료이다.

그러나 본 발명은 무기고분자형 네가티브 감광성 포토레지스트 조성물은 자외선(UV) 광원을 이용한 포토리소그래피 공정으로 특정 패턴과 미세 구조물을 제조함은 유기고분자 포토레지스터와 동일하지만 패턴 전사 후 희생층으로서 제거되는 것이 아니라, 경화된 무기고분자 구조가 열처리(pyrolysis)를 통해 궁극적으로 세라믹 패턴 및 미세 구조물로 전이됨으로서 내화학성, 내열성, 내마모성(트라이볼로지)이 요구되는 미세 소자의 세라믹 부품으로서 활용된다. 이러한 무기고분자 열분해 방식은 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile;PAN) 등의 유기고분자 열분해에 의하여 탄소섬유를 얻는 원리와 유사하다. 즉, Si과 같은 금속이 주 사슬(main chain)을 구성하고 유기원자들이 주사슬과 가지에 붙어 있는 무기고분자를 열분해하여 세라믹으로 전이시키는 세라믹 합성법으로 활용되어 왔다.

이러한 무기 고분자형 네가티브 감광성 포토레지스트 조성물은 기존의 세라믹 분말 공정과 비교하여 무기고분자가 용해성과 용융성을 가지므로 점도 조절이 용이하고 젖음성(wettability)이 좋아서 분자수준의 혼합이 가능하고 성형성이 개선되어 섬유, 대면적 coating, 복합재료의 기재상으로서 응용이 가능한 장점을 가진다. 또한 분말성형은 유기 결합제를 완전히 제거한 뒤 1600℃ 이상 고온에서 소결해야 하지만 무기고분자는 가교반응을 거쳐 1000℃의 비교적 저온에서 균일한 세라믹을 얻을 수 있기 때문에 기존 세라믹공정의 문제점과 단점을 극복할 수 있는 새로운 세라믹 제조공정으로 알려져 있다. (Journal of the American Ceramic Society, vol. 75, 1300, 1992. United States Patent, 4,336,215 1982)

무기고분자는 1970년 중반 이후 연구되어 오다가 1980년대 Nippon Carbon Co.이 SiC 섬유(상표명: Nicalon)를 개발 시판한 이후, 그동안 각종 무기고분자 전구체가 합성되어 세라믹 섬유, 코팅 및 세라믹 섬유/세라믹 메트릭스의 복합재료로 사용되어져 왔다. 다양한 졸-겔 공정을 이용한 산화물계 세라믹은 전자 및 구조재료로 널리 이용되고 있는 반면, 무기고분자로부터 제조된 SiC나 Si_3N_4 세라믹은 섬유 등 일부분에서 상업화 단계에 있다. 그러나 무기고분자가 세라믹 전구체로서 경제적 상업성을 확보하기 위해서는 저렴한 전구체의 대량 생산과 함께 기존의 세라믹 제조공정의 대체 혹은 고부가가치 세라믹 응용분야의 개발 및 이에 적합한 공정개발이 절실히 필요하다.

광가교 특성을 가진 유기고분자의 합성은 매우 오랫동안 매우 다양하게 개발되어 다양한 분야에서 활용되어 그 실용성이 입증되어 왔지만 광가교성 무기고분자는 실록산 (siloxane) 고분자에만 부분적으로 상용화되어 왔으며, (Journal of the American Ceramic Society, vol. 125, 4060, 2003) 탄화규소 혹은 질화규소 제조용 무기고분자 전구체의 상당한 개발역사에도 불구하고 아직까지 세라믹 전구체로서 광경화형 무기고분자의 개발전례가 없었음은 매우 놀랄만하다.

현재 대부분의 무기고분자는 SiH/vinyl 작용기 또는 SiH/NH 작용기 사이에서 일어나는 탈수소화반응과 같이 각종 촉매 및 첨가제를 이용한 장시간의 가열 가교과정을 거쳐 세라믹으로 전이된다. 또한 무기고분자와 라디칼 개시제의 단순 혼합물을 활용하여 SiC계 패턴 및 구조물을 제조한 사례가 보고된 바 있으나(American Ceramic Society Bulletin, Vol. 80, No. 5 25-29, 2001) 위 조성물은 광가교 반응속도가 매우 느려 수 분(약 10분) 이상의 광가교 시간이 요구됨으로 정상적인 포토리소그래피 공정의 적용이 불가능하여 포토레지스터로서 응용성이 낮다.

현재까지 네가티브형 무기고분자의 포토리소그래피 공정을 활용하여 탄화규소 (SiC)계 세라믹스, 탄화산소규소 (SiOC), 질화규소 (Si_3N_4)계 세라믹 패턴 및 구조물을 마이크론 미터 크기 이하로 제조한 사례는 보고된 바 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명은 새로운 무기고분자형 네가티브 포토레지스트 중합체 및 그의 조성물을 제공하여 다양한 응용분야에 적용 가능하도록 하는 것이며,

본 발명은 최대 1cm, 최소 10nm 크기의 2차원, 3차원 미세 무기고분자 및 세라믹 패턴/구조물을 제조하기 위한 것으로, 각종 리소그래피 공정에 사용할 수 있는 무기고분자형 네가티브 포토레지스트 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 상기 포토레지스트 조성물을 이용하여 포토레지스트 세라믹 패턴을 형성하는 방법 및 이러한 방법에 의해 제작한 구조물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한 본 발명은 자외선 또는 전자빔에 의해 신속한 광가교 특성을 가진 무기고분자를 합성 개발하고, 이를 각종 가교 개시제 및 첨가제와 혼합함으로서 최적의 가교 특성을 가진 무기고분자형 네가티브 포토레지스트 조성물을 제조한다. 또한 이를 활용하여 안정된 물성을 가진 세라믹 패턴 및 미세 구조물을 제조함으로서 향후 새로운 응용분야를 개발하고자 한다.

발명의 구성 및 작용

상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 무기고분자에 각종 광민감성 작용기를 화학적으로 도입하여 상온에서 자외선에 의한 신속한 가교반응을 구현하도록 하는 것이다.

이러한 기능을 가진 무기고분자 네거티브 포토레지스터 중합체 및 그 조성물을 위하여, 본 발명의 중합체 구조는 하기의 반복단위를 포함하는 무기고분자 중합체를 포함한다.

[화학식 1]

$-(Si(R_a)_2-NH)_n-$ 또는 $-(Si(NHR_d)(R_b)-O)_m-(Si(R_c)_2-O)_k-$

(상기 식에서 R_a, R_b 및 R_c는 독립적으로 H, OR_d, NHR_d, vinyl 또는 C_1~C_{10}의 직쇄형 또는 분기형 저급알킬기에서 선택되며, R_d는 H 또는 C_1~C_{10}의 직쇄형 또는 분기형 저급알킬기이고, n, m 및 k는 1 내지 200의 정수이며, 상기 화학식의 반복 단위로 이루어진 고분자 중합체는 사슬 말단에 1차 아민기를 가지는 무기고분자도 포함한다.)

상기 반복단위를 포함하는 무기고분자는 고분자의 중간 혹은 말단에 -H, -OH, -OR, -NHR, 비닐기 또는 알킬기에서 선택되는 1종 이상의 기능기를 포함하고 있어, 광경화성 반응기를 함유한 화합물과의 축합반응, 수소규소화반응 혹은 첨가삽입반응에 의해 광경화성 반응기가 도입된다. 도입되는 광경화성 반응기는 아크릴레이티드(acrylated), 우레탄 아크릴레이티드(urethane acrylated), 신나모일(cynamoyl), 에폭시(epoxy), 비닐(vinyl), 비닐스타이렌익(vinylstyrenic) 등이며, 이러한 광경화성 반응기로 기능화한 무기고분자 중합체를 합성한다.

이러한 반응생성물은 자외선 가교경화가 가능한 네가티브형 포토레지스 특성을 가지는 실록산(siloxane) 중합체, 실라잔(silazane) 중합체로서 탄화산소규소(SiOC), 질화규소(Si3N4)계 세라믹스의 제조가 가능하다.

위와 같이 합성된 무기고분자 조성물이 자외선을 받아 가교하는 광가교 메카니즘(mechanism)은 라디칼중합에 의해 광가교하는 방법, 양이온중합에 의해 광가교하는 방법 및 백금이나 로듐과 같은 귀금속을 포함하는 광가교중합방법의 3가지의 방법이 존재하는데 본 발명은 상기 3가지의 광가교 중합 방법중 어느 방법으로 제조하여도 본 발명의 기술적 범위에 속하며 이하는 상기 광중합방법에 대하여 상세히 설명한다.

먼저, 라디칼 메카니즘에 의해 가교특성을 가진 중합으로는, 아크릴레이티드(acrylated) 무기고분자 중합체, 우레탄아크릴레이티드(urethane acrylated) 무기고분자 중합체, 티올-엔 올리고머(thiol-ene olygomer), 신나믹 에시드(cinnamic acid) 치환 무기고분자중합체, 신나밀리덴 에시드(cinnamilidene acid) 치환 무기고분자 중합체, 베타-시아나토스타이릴 아크릴릭 에시드(β-cyanatostyryl acrylic acid) 치환 무기고분자 중합체 등이 있다.

상기 라디칼 메카니즘의 광 개시제로는 벤조인 에테르(benzoin ether), 디에톡시 아세토페논(diethoxy acetophenone), 디옥타노에이트 이부틸레테인(dioctanoate dibutyletain), 벤조인(benzoin), 산톤(xanthone), 티옥산톤(thioxanthone), 이소프로필티옥산톤(isoproptlthoxanthone), 벤조페논(benzophenone), 퀴논(quinone), 벤조페논을 함유한 실록산 등이 있다. 또한, 반응속도도 빠르며, 수분에도 민감하지 않은 티올 계열인 티올프로필 디메틸 실록산(thiolpropyl dimethyl siloxane)은 벤조페논과 함께 비닐 또는 아크릴레이티드 중합체의 자외선에 의한 가교반응을 한다.

다음, 양이온 메카니즘에 의해 가교특성을 가진 중합체는 에폭시(epoxy) 무기고분자 중합체, 비닐(vinyl) 무기고분자 중합체, 스타이렌익(styrenic) 무기고분자 중합체 등이 있다. 양이온 메카니즘의 광개시제로는 아릴 디아조늄 아니온염(aryl diazonium anion salt; $ArN_2^+Z^-$)가 있으며, 이는 때로는 수분에 민감하기도 한다. Z는 친핵체 음이온으로서 보론플로레이트(BF_4^-), 페릭 클로레이트($FeCl_4^-$), 포스포닉 플로레이트(PF_6^-), 안티모닉 플로레이트(SbF_6^-), 알세닉 플로레이트(AsF_6^-), 트리플로로카본 설포네이트($CF_3SO_3^-$), 퍼클로레이트(ClO_4^-) 등이 있다. 오늄염(onium salt; $Ar_2I^+Z^-$)은 양이온 개시제로서 좀 더 효과적이며, 디아릴 아이오도늄염(diaryl iodnium salt), 디아릴 클로로늄염(diaryl chloronium salt), 디아릴 브로모늄염(diaryl bromonium salt), 트리아릴 설포늄염(triaryl sulfonium salt) 등이 있다. 대표적으로 많이 사용되는 것으로는 비스(파라-도데실페닐) 아이오도늄 안티모닉 플로레이트($(C_{12}H_{25}Ø)_2I^+SbF_6^-$), 비스(파라-부틸페닐) 아이오도늄 알세닉 플로레이트($(BuØ)_2I^+AsF_6^-$), 트리페닐설포늄 안티모닉 플로레이트($Ø_3S^+SbF_6^-$)등이 있다.

마지막으로, 백금이나 로듐과 같은 귀금속을 포함하는 실리콘 하이드라이드(Si-H)/실리콘 비닐(Si-vinyl) 작용기를 함유하는 가교형 중합체 들이다. 이러한 경우, 각각의 메카니즘에 적합한 감광성 개시제와 기타 첨가물을 적합하게 사용하여 빛이나 전자 빔에 의해 가교하여 네가티브 포토레지스트로서 작용한다.

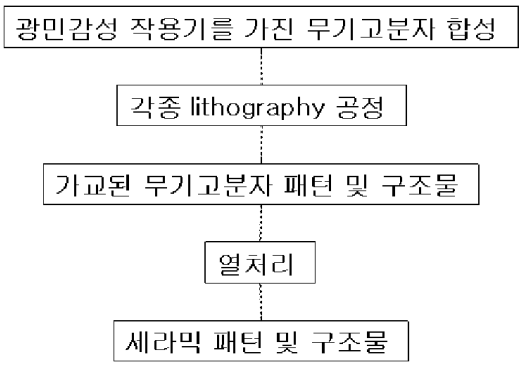
본 발명에서는 자외선(UV) 가교형 무기고분자를 개발하여 포토리소그래피 혹은 리소그래피 장비인 자외선 경화형 임프린팅(imprinting lithography)공정등 이미 개발된 장치등을 활용하여 최대 1cm, 최소 10nm 크기의 2차원 및 3차원 패턴 및 구조물을 제조할 수 있는 공정 개발을 포함하며, 또한 연이은 열처리 공정에 따라 고온 안정성과 마찰, 마모 특성이 우수한 세라믹 패턴을 대량 제조할 수 있는 공정을 포함한다. 이는 추후 다양한 형상의 세라믹 패턴 및 구조물의 대량 제조 기술을 확립하여 MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 장치에 활용될 수 있는 응용소자 제작에 활용한다.

특히 레이저를 이용한 이광자 흡수 광중합법은 고가의 반도체 공정장비 및 마스크 없이도 고정밀 3차원 구조물 제조가 가능하다고 알려져 있으며 이미 유기고분자 및 PDMS (polydimethysiloxane) 몰드 제조시에 적용된 사례가 있으나 (Applied Physic B. Vol. 77, 485, 2003), 미세 세라믹 패턴 및 구조물 제조에 적용된 사례는 없다. 이광자 흡수 염료를 이용한 스테레오리소그래피(stereolithography)는 우수한 투과력과 두개의 장파장 광자를 흡수하여 광중합반응을 일으키는 영역을 최소 100nm이하의 작은 촛점 크기로 제한함으로서 나노 크기의 정밀도를 가진 구조물 제조가 가능하며, 비트맵(bitmap) 그림파일을 이용하면 복잡한 3차원 구조물 제조도 가능하다. (Applied Physic A. Vol 73, 561, 2001)

본 발명에서 합성된 무기고분자 포토레지스터를 이용하여 세라믹 패턴 및 구조물을 제조하기까지의 단계별 개요는 다음의 순서도와 같다.

먼저. 광민감성 작용기를 가진 무기고분자를 합성하고, 다음으로 합성한 무기고분자를 포토리소그래피(photolithography) 공정은 물론, 스테레오리소그래피(stereolithography), 임프린팅리소그래피(imprinting lithography)등 다양한 lithography 공정을 적용하여 각종 미세 성형체를 제조하는데, 가교된 무기고분자 패턴 및 구조물

은 유기 플라스틱 패턴에 비해 우수한 내용매성, 내열성을 가짐으로 각종 미세소자에 적용가능하다. 미세패턴을 형성한 후, 질소, 아르곤과 같은 비활성분위기하에서 600 내지 1200℃사이에서 열처리 공정을 수행함으로써 최종적으로 탄화규소 (SiC), 탄화산소규소 (SiOC), 질화규소 (Si_3N_4)계 세라믹 패턴 및 구조물을 얻을 수 있다.



이를 구체적으로 기재하면, 무기고분자 박막을 미세소자 제조용 기판 재료, 예컨대 실리콘 웨이퍼에 도포한 다음 코팅된 기판을 가열하여 포토레지스트 필름내 용제를 증발시킨다. 다음에는 가열된 기판의 코팅면을 이미지화 방식으로 노광시켜 화학적 변형을 유발한다. 가시광선, 자외선(UV), 전자빔 및 X-선 등이 마이크로 리소그래피 공정에서 통상적으로 사용되는 이미지화 광선이다. 노광공정 이후 기판을 현상액으로 처리하여 기판의 코팅면의 비노광 부위를 용해시켜 제거한다. 이러한 제조된 고분자 패턴 및 구조물 자체를 활용하거나, 추가적으로 비활성 분위기하에서 최대 1200℃까지 열처리함으로서 탄화규소 (SiC), 탄화산소규소 (SiOC), 질화규소 (Si_3N_4))계 세라믹 패턴 및 구조물을 제조한다. 아울러 기존의 각종 노광 혹은 비노광 리소그래피 공정을 활용함으로서 각종 크기의 2차원, 3차원 패턴 및 구조물을 제조할 수 있다. 이와 같이 자외선(UV) 광원을 이용한 포토리소그래피 공정으로 특정 패턴과 미세 구조물을 제조함은 유기고분자 포토레지스터와 동일하며 용도에 따라서 희생층으로서도 사용 가능하다. 본 발명에 따른 공정으로 미세 구조물 패턴을 형성할 경우, 기존의 실리콘 웨이퍼 및 유리를 각종 마이크로머시닝 공정으로 미세 구조물을 제조하는 고가공정에 비해 매우 경제적인 공정이다.

따라서, 본 발명에 따를 경우, 무기고분자의 합성과 개질에 의한 세라믹스의 조성과 구조의 정밀 제어가 가능하며, 각종 미세회로 제조 공정기술이 결합하여 새로운 기능성 패턴을 개발하여 각종 미세 소자에 활용이 가능하다. 이렇게 제조된 세라믹 소자는 마찰과 마모로 인한 손실을 최소화함으로서 효율과 성능은 향상되고, 고장률이 낮은 트라이볼로지(Tribology) 특성을 가진 초소형 소자 적용 기술 개발에 활용될 수 있다.

더불어 유기용매에 의해 쉽게 팽윤되는 등 화학적 안정성이 낮은 각종 플라스틱 재료에 비해, 화학적 및 열적 안정성이 우수한 무기고분자 재료는 유기화합물의 반응/검출을 위한 랩온어칩(lab on a chip), u-TAS, 데스크탑 산업(factory)에 응용이 가능하다. 특히 비산화물(non-oxide) 세라믹의 높은 열적, 화학적 안정성, 내마모성은 고온 및 거친 환경 하에서도 작동 가능한 MEMS/NEMS, 랩온어칩(lab on a chip) 소자에 활용할 수 있다. 나아가 무기고분자를 활용한 나노 크기의 세라믹 초미세 패터닝 및 구조물 제조 기술은 미래가치를 창출할 수 있는 핵심공정 부문이 될 것으로 예상된다.

이하는 본 발명의 목적을 실현하기 위한 수단을 더욱 구체적으로 설명한다.

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 중합 반복 단위 (repeating unit)를 포함하는 네가티브 포토레지스트 중합체 조성물을 제공한다.

[화학식 1]

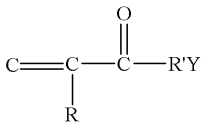
$-(Si(R_a)_2-NH)_n-$ 또는 $-(Si(NHR_d)(R_b)-O)_m-(Si(R_c)_2-O)_k-$

(상기 식에서 R_a, R_b 및 R_c는 독립적으로 H, OR_d, NHR_d, vinyl 또는 C_1~C_{10}의 직쇄형 또는 분기형 저급알킬기에서 선택되며, R_d는 H 또는 C_1~C_{10}의 직쇄형 또는 분기형 저급알킬기이고, n, m 및 k는 1 내지 200의 정수이며, 상기 화학식의 반복 단위로 이루어진 고분자 중합체는 사슬 말단에 1차 아민기를 가지는 무기고분자도 포함한다.)

본 발명에 있어서 상기의 화학식 1의 기본적인 무기고분자 사슬에 치환되어 개질되는 화합물로는 아래와 같은 [화학식 2]의 구조식의 화합물이 있다.

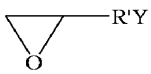
[화학식 2]

(가) 아크릴(acryl) 화합물;



(상기 식에서, R은 수소 또는 C_1 내지 C_3의 포화탄화수소이며, R'는 없거나, C_1 내지 C_{20}의 포화탄화수소이며, Y는 하이드록시(OH), 이소시아네이트(CNO), 비닐(vinyl), 또는 할로겐(halogen) 이다.)

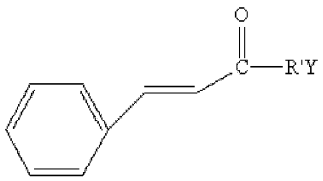
(나) 에폭시(epoxy) 화합물;



(상기 식에서 R'는 없거나, C_1 내지 C_{20}의 포화탄화수소이며, Y는 하이드록시(OH), 이소시아네이트(CNO), 비닐(vinyl), 할로겐(halogen) 이다.)

(다) 비닐(vinyl) 화합물; 또는

(라) 신나모일(cinnamoyl) 화합물.



(상기 식에서 R'는 없거나, C_1 내지 C_{20}의 포화탄화수소이며, Y는 하이드록시(OH), 이소시아네이트(CNO), 비닐(vinyl), 할로겐(halogen)이다.)

이러한 반응기들이 축합반응, 수소규소화반응, 첨가 삽입반응 등에 의해 아크릴레이티드(acrylated), 우레탄 아크릴레이티드(urethane acrylated), 신나모일(cynamoyl), 에폭시(epoxy), 비닐(vinyl) 기능화한 중합체가 합성되어, 자외선 가교경화가 가능한 네가티브형 포토레지스 아크릴레이티드 실록산중합체, 아크릴레이티드 실라잔중합체, 우레탄 아크릴레이티드 실록산중합체, 우레탄 아크릴레이티드 실라잔중합체, 신나모일 실록산중합체, 신나모일 실라잔중합체, 에폭시 실록산중합체, 에폭시 실라잔중합체, 비닐 실록산중합체, 비닐 실라잔중합체가 된다.

본 발명의 네가티브 포토레지스트 조성물은 상기 포토레지스트 중합체들을 포함하고, 유기용매 및 광개시제를 포함하는 네가티브 포토레지스트 조성물을 제공한다.

상기 유기용매로는 포토레지스트 조성물에 통상적으로 사용되는 유기용매는 무엇이든 사용가능하며, 바람직하게는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofurane), 톨루엔(toluene), 벤젠(benzene), 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate)을 사용하며, 상기 중합체에 대해 0 내지 80 중량% 비율로 사용되는데, 이는 원하는 두께의 포토레지스트 막을 얻기 위한 것이다.

상기 광개시제는 라디칼중합에 의해 광가교하는 방법, 양이온중합에 의해 광가교하는 방법 및 백금이나 로듐과 같은 귀금속을 포함하는 광가교중합방법에서 선택되는 방법에 적합한 광개시제를 사용하며, 이에 대한 구체적인 화합물은 앞에서 기재한 바와 같다. 본 발명에서 사용하는 광개시제의 첨가비율은 해당분야에서는 일반적으로 알려져 있는 범위이므로 더 이상의 기재를 생략한다.

본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은 백금 또는 로듐 촉매 중에서 선택되는 귀금속촉매 또는 이광자흡수염료를 더 함유한다. 상기 촉매 혹은 이광자 흡수염료는 노광시 이광자흡수법에 의한 입체적 제한 선택 가교반응을 일으키기 위한 필수 구성 요소가 된다. 상기 촉매의 예로는 사이클로펜타디에닐메틸 트리메틸플래티늄이 있고, 상기 이광자흡수염료의 예로는 TP-Flu-TP2이 있는 바 이는 이 분야에 공지된 물질이므로 더 이상의 설명을 생략한다.

본 발명에서는 또한 하기와 같은 단계를 포함하는 네가티브 포토레지스트 패턴 형성방법을 제공한다.

(a) 상기 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물을 미세소자 제조용 기판 재료에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

(b) 상기 포토레지스트 막을 노광원으로 노광하는 단계;

(c) 상기 노광한 결과물을 현상하여 포토레지스트 패턴을 얻는 단계.

상기 과정에서 (b) 단계의 노광 전에 소프트 베이크 공정, 또는 (b) 단계의 노광 후에 포스트 베이크 공정을 실시하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이 베이크 공정은 40 내지 95℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 이러한 공정이 필요한 이유는 용매를 증발하여 광중합이 잘 일어날 수 있도록 하기 위한 것이다.

한편, 상기에서 현상 단계 (c)는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofurane), 톨루엔(toluene), 벤젠(benzene), 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate), 에탄올 등의 현상액을 이용하여 수행될 수 있다.

또한 기판은 용도에 따라 Si, glass 등을 사용하되 세라믹으로 전이하기 위한 열처리 온도에서 안정하다면 어떤 재료를 사용하여도 관계없다. 노광공정은 광원으로서 주로 UV(파장 250~850nm중 선택), E-빔, 레이저빔 또는 이온빔을 사용하여, 1 내지 100mJ/cm^2의 노광에너지로 수행되는 것이 바람직하다.

이러한 본 발명에 따른 무기고분자형 네가티브 포토레지스트의 작용 기전은 자외선 빛을 받게 되면 상기 화학식 1의 개질 중합체가 가교반응을 일으켜 불용화 되기 때문에 후속현상 공정에서 제거되지 않고 패턴이나 구조물로서 존재하게 된다. 반면, 비노광 부위의 경우 상기 가교반응이 일어나지 않기 때문에 후속 현상공정에서 용해 제거됨으로서 마스크 상을 음화상으로 남길 수 있는 것이다.

상기 노광 단계에서 펨토레이져를 이용한 이광자흡수법을 사용하여 광중합을 일으키는 노광 영역을 입체적으로 제한 선택 가교시킴으로써 2차원 혹은 3차원의 포토레지스트 패턴 구조물이 형성된다.

본 발명에서는 또한 상기의 제조 방법에 따라 제조된 2차원 혹은 3차원의 포토레지스트 패턴 구조물을 비활성 기체 분위기 하에서 열처리하여 제조된 무기 패턴 구조물을 제공한다. 상기 비활성 기체는 질소 혹은 아르곤이며, 열처리 온도는 600 내지 1200℃이다.

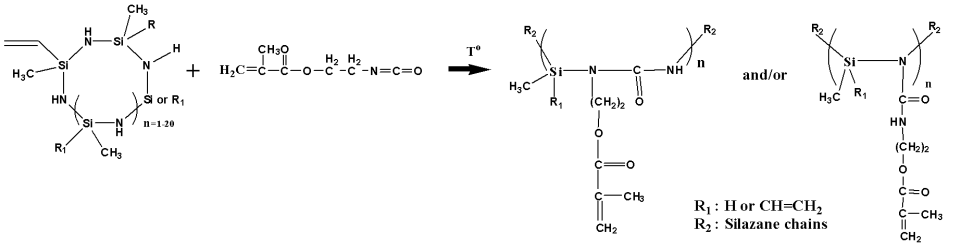
이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정하는 것은 아니다.

[합성예 1] 포토레지스트 개질 중합체 제조(1)

하기 반응식 1과 같이 비닐기와 Si-H작용기를 가진 상용성 폴리실라잔(Polysilazane)(제조사 미국 KiON Co.) 4g, 2-이소시아나토에틸 메타아크릴레이트(2-isocyanatoethyl methacrylate) 2g을 톨루엔 14g에 균일 혼합한 후 50℃에서 24시간동안 반응시켰다. 연이어 진공하에서 용매와 반응하지 않은 물질을 제거하여 하기 화학식 2의 비닐 아크릴레이트(vinyl acrylate) 단위를 포함하는 폴리우레아실라잔(polyureasilazane)을 제조하였다.

^{1}H-NMR (600MHz, $CDCl_3$) δ 8.16, 5.15 ppm (CO-N*H*), 6.05 & 5.55 (C=CH_2), 5.92-5.71 (Si-CH=CH_2), 4.61-4.34 (Si-*H*), 4.21-4.10 (-CH_2-O), 3.84-3.39 (-CH_2-N), 1.85 (CH_3-CH), 0.83 (N-*H*), 0.26-0.09 (Si-CH_3)

[반응식 1]

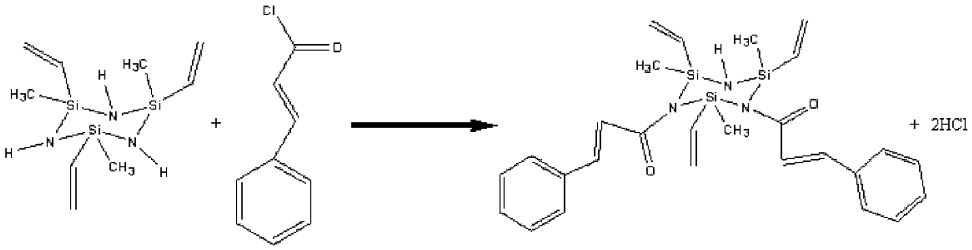


[합성예 2] 포토레지스트 개질 중합체 제조(2)

트리비닐트리메틸 시클로 트리실라잔 3.15g을 테트라하이드로퓨란 20g에 녹인 후 트리에틸아민 8.74g을 혼합한 후, 신나모일 클로라이드 6g을 테트라하이드로퓨란 5g에 10분 내지 30분에 걸쳐 적하하였다. 반응 온도는 0℃에서 12시간 반응시킨 후, 진공하에서 용매와 반응하지 않은 물질을 제거하여 신나모일(cinnamoyl) 단위를 포함하는 실라잔(silazane) 조성물을 제조하였다.

^{1}H NMR(300MHz, C_6D_6) δ 6.31-7.68 (CH=CH), 5.73-6.17 (SiCH=CH_2), 0.09-0.33 (Si-CH_3)

[반응식 2]



[실시예 1] 네가티브 포토레지스트 조성물의 제조(1)

상기 합성예 1에서 얻은 폴리우레아실라잔 5g, 광가교개시제인 이가큐어 500(Irgacure 500) 0.25g을 유기용매 톨루엔 5g에 녹인 후 0.2㎛ 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 얻었다. 상업용 광개시제 이가큐어 500은 50 중량%의 1-하이드록시사이클로핵실페닐케톤(1-hydroxy-cyclohexyl-phenylketone)과 50 중량%의 벤조페논(benzophenone)의 혼합물로 구성되어있다.

[실시예 2] 네가티브 포토레지스트 조성물의 제조(2)

상기 합성예 2에서 얻은 폴리신나모일실라잔 3g, 광가교개시제인 이가큐어 500(Irgacure 500) 0.15g을 유기용매 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 7g에 녹인 후 0.2㎛ 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 얻었다.

[실시예 3] 포토레지스트 패턴 형성

상기 실시예 1에서 얻은 포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅한 후 80℃에서 90초간 베이크 하였다. 베이크 후 마스크와 자외선 노광장비를 이용하여 40㎽/㎠의 자외선을 1분 동안 노광시킨 후, 80℃에서 1시간 다시 베이크 하였다. 베이크 완료 후 현상공정을 거쳐 100nm 패턴을 얻었다(도 3 참조)

[실시예 4] 이광자흡수법에 의한 포토레지스트 패턴 및 구조물 형성

상기 실시예 1에서 얻은 포토레지스트 조성물 0.5g과 이광자 흡수염료 TP-Flu-TP2 (2,7-dibromo-9,9-diethylhexyl-9H-fluorene과 diphenyl (4-vinyl phenyl) amine의 Heck반응에 의해 합성) 1 wt%을 유기용매인 테트라하이드로퓨란 1g에 균일하게 혼합한 후 용매를 진공 휘발 제거한다. 그리고 포토레지스트 혼합 조성물 한방울(< 2cc)을 투명한 석영 glass위(두께 200nm 이하)에 떨어뜨린 후 펨토레이져 노광장비(가변범위 750 내지 850 nm)를 이용하여 노광 가교처리한다. 이때 장파장의 두 광자를 흡수하여 광중합을 일으키는 노광 영역(최소 100nm의 초점(voxel))은 3차원 공간내에서 선택 조절이 가능하다. 따라서 노광영역을 2차원 혹은 3차원적으로 연속 노광 가교시킴으로서 나노 크기의 정밀도를 가진 2차원 혹은 3차원 구조물 제조가 가능하다. 연이어 에탄올을 이용한 현상공정을 거쳐 폭 140, 230nm 선형 패턴과, 그리고 이 선형패턴을 한층씩 엇갈려 쌓아올려 아랫변이 9μm, 높이가 7μm인 3차원 나노 다공성 육면체를 제조하였다. 또한 이광자 흡수 염료대신에 백금촉매인 사이클로펜타디에닐메틸 트리메틸플래티늄 (η^5-cyclopentadienylmethyl trimethylplatinium)을 활용하여 동일 결과를 얻을 수 있다. (도 4참조)

[실시예 5] 세라믹 패턴 형성

상기 실시예 3에서 얻은 무기고분자 포토레지스터 패턴을 질소 기류하에서 800℃까지 열처리하여 각각 폭넓이가 140nm, 230nm 선형 패턴을 얻었다. 한편으로 실시예 4에서 얻은 아랫변이 9μm 높이가 7μm인 3차원 나노다공성 무기고분자 육면체는 질소 기류하에서 800℃까지 열처리시 수축에 의해 세라믹 피라미드로 변형되었다. 특히 기판과의 접촉면으로부터 멀어질수록 수축 현상이 증가하는 것은 잘 알려진 현상이다.(도 3 및 도 4 참조)

발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이, 노광시 가교반응을 일으키는 무기고분자를 포함하는 네가티브 포토레지스트 조성물을 사용함으로써 고온 안정성과 마찰, 마모 특성이 우수한 세라믹 미세 패턴을 형성할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 중합 반복 단위(repeating unit)를 포함하는 중합체와 하기 화학식 2의 화합물과 반응에 의해 생성되는 광중합성 네가티브 포토레지스트 개질 중합체.

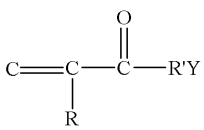
[화학식 1]

$-(Si(R_a)_2-NH)_n-$ 또는 $-(Si(NHR_d)(R_b)-O)_m-(Si(R_c)_2-O)_k-$

(상기 식에서 R_a, R_b 및 R_c는 독립적으로 H, OR_d, NHR_d, vinyl 또는 C_1~C_{10}의 직쇄형 또는 분기형 저급알킬기에서 선택되며, R_d는 H 또는 C_1~C_{10}의 직쇄형 또는 분기형 저급알킬기이고, n, m 및 k는 1 내지 200의 정수이며, 상기 화학식의 반복 단위로 이루어진 고분자 중합체는 사슬 말단에 1차 아민기를 가지는 무기고분자도 포함한다.)

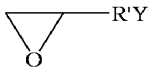
[화학식 2]

(가) 아크릴(acryl) 화합물;



(상기 식에서, R은 수소 또는 C_1 내지 C_3의 포화탄화수소이며, R'는 없거나, C_1 내지 C_{20}의 포화탄화수소이며, Y는 하이드록시(OH), 이소시아네이트(CNO), 비닐(vinyl), 또는 할로겐(halogen) 이다.)

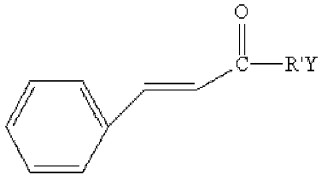
(나) 에폭시(epoxy) 화합물;



(상기 식에서 R'는 없거나, C_1 내지 C_{20}의 포화탄화수소이며, Y는 하이드록시(OH), 이소시아네이트(CNO), 비닐(vinyl), 할로겐(halogen) 이다.)

(다) 비닐(vinyl) 화합물; 또는

(라) 신나모일(cinnamoyl) 화합물.



(상기 식에서 R'는 없거나, C_1 내지 C_{20}의 포화탄화수소이며, Y는 하이드록시(OH), 이소시아네이트(CNO), 비닐(vinyl), 할로겐(halogen) 이다.)

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 광중합성 네가티브 포토레지스트 개질 중합체는 아크릴레이티드 실록산중합체, 아크릴레이티드 실라잔중합체, 우레탄 아크릴레이티드 실록산중합체, 우레탄 아크릴레이티드 실라잔중합체, 신나모일 실록산중합체, 신나모일 실라잔중합체, 에폭시 실록산중합체, 에폭시 실라잔중합체, 비닐 실록산중합체 또는 비닐 실라잔중합체에서 선택되는 어느 한 중합체인 것을 특징으로 하는 광중합성 네가티브 포토레지스트 개질 중합체.

청구항 3.

제 1항의 광중합성 네가티브 포토레지스트 개질중합체, 유기용제 및 광개시제를 포함하는 광중합성 네거티브 포토레지스트 조성물.

청구항 4.

제 3항에 있어서,

상기 유기용제는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofurane), 톨루엔(toluene), 벤젠(benzene) 또는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에서 선택되는 어느 한 성분 이상이고, 상기 유기용매는 상기 중합체에 대해 80 중량% 이하로 사용되는 것을 특징으로 하는 광중합성 네거티브 포토레지스트 조성물.

청구항 5.

제 3항에 있어서,

상기 포토레지스트 조성물은 백금 또는 로듐 촉매중 선택되는 귀금속 촉매, 또는 이광자흡수염료를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 광중합성 네거티브 포토레지스트 조성물.

청구항 6.

제 5항에 있어서,

상기 귀금속 촉매는 사이클로펜타디에닐메틸 트리메틸플래티늄 (η^5-cyclopentadienylmethyl trimethylplatinium)인 광중합성 네거티브 포토레지스트 조성물.

청구항 7.

(a) 제 3항 내지 제 6항에서 선택된 어느 한 항의 포토레지스트 조성물을 기판에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

(b) 상기 포토레지스트 막을 노광원으로 노광하는 단계; 및

(c) 상기 결과물을 현상하여 포토레지스트 패턴을 얻는 단계;

를 포함하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

청구항 8.

제 7항에 있어서,

(b) 단계의 노광 전에 소프트 베이크 공정 또는 (b) 단계의 노광 후에 포스트 베이크 공정을 실시하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 9.

제 7항에 있어서,

상기 노광원은 UV, E-빔 또는 레이저빔에서 선택되는 포토레지스트 패턴 형성방법.

청구항 10.

제 7항에 있어서,

광중합을 일으키는 노광 영역을 입체적으로 제한 선택 가교시킴으로써 2차원 혹은 3차원의 포토레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 11.

제 7항 내지 제 10항에서 선택되는 어느 한 항에 의해 제조되는 포토레지스트 패턴을 열처리하여 무기 패턴 구조물을 제조하는 방법.

청구항 12.

제 11항에 있어서,

상기 열처리는 질소 기류 하에 600℃ 내지 1200℃에서 실시하는 것을 특징으로 하는 무기 패턴 구조물을 제조하는 방법.

청구항 13.

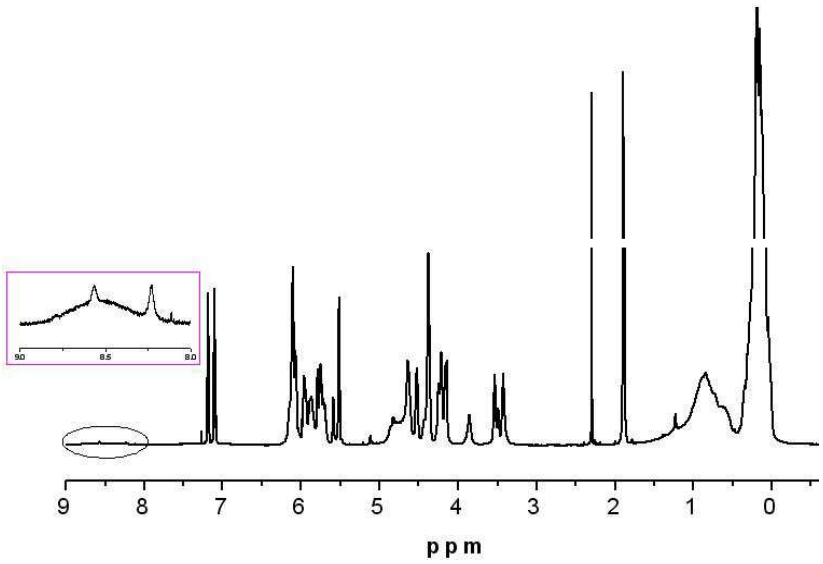
제 11항의 제조 방법에 의해 형성되는 무기 미세 패턴 구조물.

청구항 14.

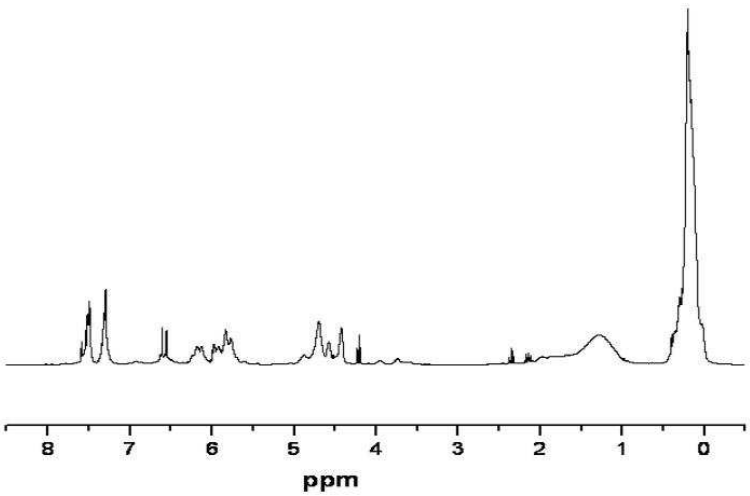
제 13항의 무기 미세 패턴 구조물을 사용하는 기능성 세라믹 패턴 소자.

도면

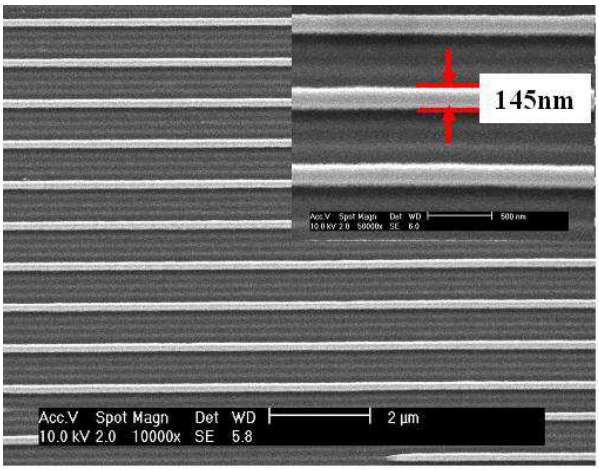
도면1



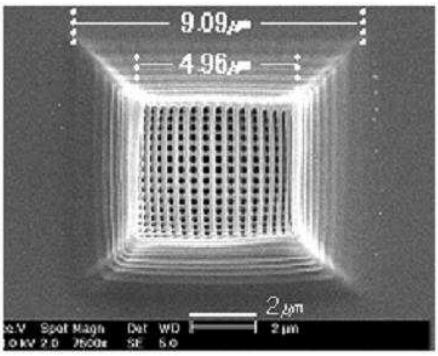
도면2

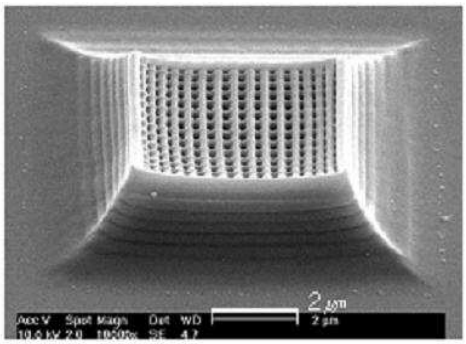


도면3


145nm
Acc.V Spot Magn Det WD 2 μm
10.0 kV 2.0 10000x SE 5.8

도면4


9.09μm
4.96μm
2μm


2μm