

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2019-0141895
(43) 공개일자 2019년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G03F 7/038 (2013.01)

G03F 7/0048 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0068663

(22) 출원일자 2018년06월15일

심사청구일자 2018년06월15일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

이진균

인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호 (송도동, 송도금호어울림아파트)

정석현

인천광역시 남구 인하로91번길 134-1, 리더스캠프 301호 (용현동)

(74) 대리인

특허법인태백

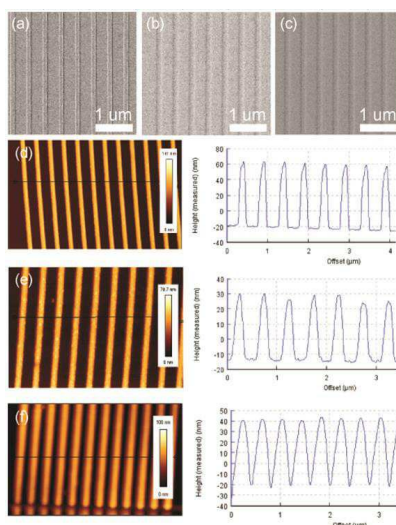
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 고불소계 용제에 용해성을 가지는 고불소화 고분자를 포함하는 레지스트 재료

(57) 요약

본 발명은 고불소계 용제에 용해성을 가지는 고불소화 고분자를 포함하는 레지스트 재료에 관한 것으로, 본 발명에 따르면, 고불소계 용제에 용해성을 가지는 고불소화 고분자(PFDMA, PFUDMA, PFDDMA)는 전자선 레지스트 재료로 사용되어 기판에 용액 형태로 도포될 수 있으며, 형성된 박막은 전자선 조사에 의해 용해도가 감소되는 바, 고해상도 이미지를 형성할 수 있고, 전자선 리소그래피에 적용 시, 네거티브 톤 패턴을 형성하여 네거티브 레지스트 재료로 활용될 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

G03F 7/20 (2013.01)

G03F 7/26 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2015R1D1A1A01060256

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구

연구과제명 화학적 침해성이 제한된 고불소계 고해상도 전자선 레지스트의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2017.11.01 ~ 2018.10.31

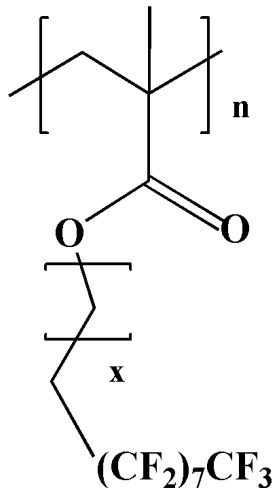
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 고불소화 고분자를 포함하며, 상기 고분자는 고불소계 용제로 패턴 공정이 진행되는 고불소화 전자선 레지스트 재료:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, x는 0 내지 10의 정수이고, n은 10 내지 1000의 정수임.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 고불소화 고분자는 폴리(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트)(PFDMA), 폴리(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트)(PFUDMA) 및 폴리(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트)(PFDDMA)로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 고불소화 전자선 레지스트 재료.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 고불소화 고분자는 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트(FUDMA), 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트(FDDMA) 및 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트(FDMA)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 고불소화 전자선 레지스트 재료.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 고불소화 고분자는 고불소계 용제에 용해되는 것을 특징으로 하는 고불소화 전자선 레지스트 재료.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 고불소계 용제는 3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥세인(3-ethoxy-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-2-trifluoromethyl-hexane; HFE-7500), 퍼플루오로 트리프로필아민(perfluorotripropylamine; FC-3283) 및 퍼플루오로-N-알킬 모르폴린(perfluoro-N-alkyl morpholines; FC-770)으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 고불소화 전자선 레지스트 재료.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 고불소화 고분자는 수평균 분자량(Mn)이 8,000 내지 13,000인 것을 특징으로 하는 고불소화 전자선 레지스트 재료.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 패턴은 네거티브 패턴인 것을 특징으로 하는 고불소화 전자선 레지스트 재료.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따른 고불소화 전자선 레지스트 재료를 고불소계 용제에 용해시킨 후 기판에 도포하는 제 1공정;

상기 기판을 가열 처리하여 레지스트 막을 형성하는 제 2공정;

상기 레지스트 막에 전자선을 조사하는 제 3공정; 및

상기 레지스트 막을 현상액으로 현상하고, 기판 상에 패턴을 형성하는 제 4공정;을 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 제 2공정의 가열 처리는 60 내지 80℃에서 30초 내지 2분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 고불소계 용제에 용해성을 가지는 고불소화 고분자 및 이를 포함하는 레지스트 재료에 관한 것으로, 상기 레지스트 재료는 기판에 용액 형태로 도포될 수 있으며, 형성된 박막은 전자선 조사에 의해 용해도가 감소되는 바, 본 발명은 고불소계 용제를 이용한 현상 조건에 의해 고해상도 이미지를 형성할 수 있는 전자선 리소그래피용 레지스트 재료를 제공한다.

배경 기술

[0002]

불소(Fluorine) 원자는 상대적으로 작은 원자 반지름(atomic radius)을 가지며, 탄소(carbon) 원자와 강한 화학 결합을 형성한다. 따라서 불소 원자는 탄화수소 분자(hydrocarbon molecule)에 도입되어 수소 원자를 대체하는 경우, 분자의 기하학적 형태(molecular geometry)에 커다란 왜곡(distortion)을 유발하지 않으면서 안정된 화합물을 형성할 수 있다. 그러나 불소 원자는 강력한 전기 음성도(electronegativity) 및 약한 분극성(polarizability)을 가지고 있어 탄화수소 분자 내 대부분의 수소 원자가 불소 원자로 대체되면 탄화수소에서 관찰하기 어려운 여러 특징들이 발현된다. 대표적으로 불소 핵 주변에 강하게 속박되어 있는 전자로 인해 친핵체(nucleophile) 및 산화제(oxidizing agent)의 공격에 의해 비활성화되어 화학적 안정성을 나타낸다. 또한, 다른 분자와의 감소된 상호작용으로 인해 소수성(hydrophobic) 및 친유성(oleophobic)의 특성을 동시에 지니게 되고 통상적인 비-불소화(non-fluorinated) 용제 대해 낮은 용해성을 나타낸다.

[0003]

이와 같은 고불소화된 분자의 특징은 저분자량 유체의 형태로, 그리고 고분자의 형태로 구체화되어 우리의 일상 생활에 큰 영향을 미치고 있다. 고불소화 또는 불소화 유체는 상기 특성 이외에도 높은 열 안정성(thermal stability), 우수한 유전 특성(dielectric properties), 낮은 표면 장력(surface tension), 불연성(non-flammability), 낮은 독성 등을 바탕으로 약물 전달(drug delivery)을 위한 흡입기(inhaler)의 추진체(propellant)로서, 의료 장비 및 정밀 부품의 세척 용제(cleaning solvent)로서, 그리고 열 전달 유체(heat transfer fluid)로서 널리 적용되고 있다. 더 나아가 최근에는 불소화 유체의 친유성 특성을 적극 활용하여, 화학적으로 침해받기 쉬운 유기물 전자 재료 박막을 패터닝하는 곳에 적용하려는 시도도 진행되고 있다. 대표적으로 미세 유기 발광 다이오드(organic light-emitting diode; OLED)의 화소를 형성하기 위해 유기 발광 재료 박막 상부에 불소화 유체에 용해된 포토레지스트를 코팅하고, 노광한 후, 다시 적절한 불소화 유체로 현상하여 이미징(imaging)을 위한 템플릿(template)을 형성하는 연구가 보고된 바 있다.

[0004]

고불소화 고분자는 1930년대 Scholffer 및 Scherer가 폴리(클로로트리플루오로에틸렌)[poly(chlorotrifluoroethylene); PCTFE]을, 그리고 Plunkett이 고분자량의 폴리(테트라플루오로에틸렌)[poly(tetrafluoroethylene); PTFE]을 개발하면서 주목을 받기 시작한 이후 폴리(비닐플루오라이드)

트)[poly(vinylfluoride); PVF], 폴리(비닐리덴 플루오라이드)[poly(vinylidene fluoride); PVDF], 폴리(트리플루오로에틸렌)[poly(trifluoroethylene)] 등 다양한 고불소화 고분자들이 등장하였다. 이 중, TeflonTM이라는 이름으로 상업화된 PTFE는 우수한 내화학적, 마찰 특성 등으로 다양한 분야에서 활용되고 있는데, 미세한 가루의 형태로 윤활제(lubricants), 플라스틱, 페인트 등에 기능성 첨가제로서 적용되는 것도 중요한 응용분야 중 하나이다. PTFE-기반 플루오로첨가제(fluoroadditive)는 다른 등급(grade)의 PTFE에 비해 작은 입자 크기 및 낮은 분자량을 지니는데, 이는 주로 고분자량의 PTFE에 전자선(electron beam; e-beam)을 조사하거나 열 분해 공정(thermal degradation process)을 통해서 제조된다.

[0005] 상기 언급된 바와 같이, PTFE는 상온에서 전자선 또는 감마선의 조사에 의해 쉽게 사슬 절단(chain scission)이 일어난다는 사실이 알려져 있고, 이는 상업적으로 적용되어 왔다. 하지만 몇몇 문헌들에서는 비활성 분위기 하에서 PTFE의 녹는점 보다 높은 온도에서 고에너지 방사선이 조사되면 사슬간 가교(cross-linking)가 일어날 수 있음을 보고한 바도 있다. 이러한 점에 착안하여, 본 발명자들은 PTFE와 유사한 사슬을 곁 사슬(side chain)로 가지며 불소화 용체를 이용하여 용액 공정이 가능하며, 상대적으로 매우 합성이 용이한 폴리(세미-퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)[poly(semi-perfluoroalkyl methacrylate)]의 전자선 조사 조건 하에서의 화학적 특성을 분석하고자 하였다. 2000년에 M. Lazzari 연구팀은 제논 광원(xenon light source)에서 방출되는 자외선에 의한 아크릴레이트 고분자 및 메타크릴레이트 고분자들의 광산화 열화(photooxidative degradation) 연구를 발표한 바 있다. 상기 연구에서 메타크릴레이트계 고분자에 고불소화 알킬 사슬이 첨가되는 경우 광화학적 안정성이 향상되는 것을 확인하였다. 그러나 불소화 용체에 용해될 정도의 높은 고불소화 알킬 사슬을 가지는 아크릴레이트 고분자 또는 메타크릴레이트 고분자를 합성하여 적용하지는 않았고, 또한 대기 상태 하에서 전자선 조사를 진행하였으므로 산소 라디칼(oxygen radical)이 개입되는 반응을 관찰할 수 있었다.

[0006] 본 발명에서는 전자선 리소그래피(lithography)가 진행되는, 산소가 배제된 고진공 조건 하에서 불소화 용체에 용해될 수 있는 수준의 높은 불소 함량을 가지는 고불소화된 메타크릴레이트가 전자선 조사에 의해 어떠한 화학변화를 보이는지를 분석하고자 하였다. 전자선 조사에 의한 방사선 화학(radiation chemistry)을 통해 선택적으로 불소화된 메타크릴레이트 박막의 용해도를 변화시킬 수 있다면, 이를 매우 낮은 화학적 침해성을 가지는 불소화 용체와 함께 적용하여 매우 약한 유기 소재를 리소그래피 패터닝하는데 유용하게 적용할 수 있을 것으로 기대한다.

[0007] 상기와 같은 인식에 따라, 본 발명에서는 고불소계 용체에 용해가 가능하여 고불소계 용액으로 도포가 가능한 고불소화 고분자 레지스트의 개발 전략 및 이를 구체화하는 고불소화 고분자 전자선 레지스트의 합성에 대하여 기술하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0740994호 (2007.07.12 등록)

발명의 내용

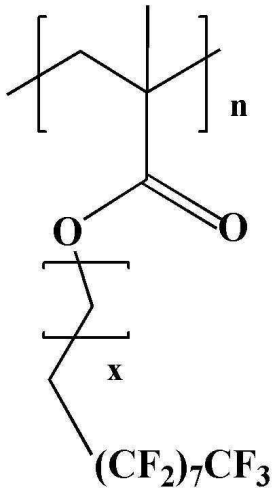
해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 고불소계 용체에 용해성을 가지는 고불소화 고분자를 포함하는 레지스트 재료 및 이를 이용한 패턴 형성 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고불소화 고분자를 포함하며, 상기 고분자는 고불소계 용체로 패턴 공정이 진행되는 고불소화 전자선 레지스트 재료를 제공한다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 상기 화학식 1에서, x는 0 내지 10의 정수이고, n은 10 내지 1000의 정수임.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 고불소화 전자선 레지스트 재료를 고불소계 용제에 용해시킨 후 기판에 도포하는 제 1공정; 상기 기판을 가열 처리하여 레지스트 막을 형성하는 제 2공정; 상기 레지스트 막에 전자선을 조사하는 제 3공정; 및 상기 레지스트 막을 현상액으로 현상하고, 기판 상에 패턴을 형성하는 제 4공정;을 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 고불소계 용제에 용해성을 가지는 고불소화 고분자(PFDMA, PFUDMA, PFDDMA)는 전자선 레지스트 재료로 사용되어 기판에 용액 형태로 도포될 수 있으며, 형성된 박막은 전자선 조사에 의해 용해도가 감소되는 바, 고해상도 이미지를 형성할 수 있고, 전자선 리소그래피에 적용 시, 네거티브 톤 패턴을 형성하여 네거티브 레지스트 재료로 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1(a)는 고불소화 용제인 FC-3283, FC-770, HFE-7500의 화학 구조식을 나타낸 도면이며, (b)는 FUDMA, FDDMA 단량체의 합성식, (c)는 PFDMA, PFUDMA, PFDDMA 고분자 중합의 합성식을 나타낸 도면이다.

도 2는 합성된 고분자 PFDMA, PFUDMA, PFDDMA의 분자량을 나타낸 도면이다.

도 3(a)는 PFDMA, (b)는 PFUDMA, (c)는 PFDDMA의 전자선 리소그래피로 확보한 네거티브 톤 패턴의 주사전자현미경 사진을 나타낸 도면이며, (d)는 PFDMA, (e)는 PFUDMA, (f)는 PFDDMA의 동일한 패턴의 원자현미경 사진을 나타낸 도면이다.

도 4(a)는 norrish type II 분해 반응, (b)는 탈불소화(defluorination) 반응에 의한 고불소화 알킬 사슬의 분해 및 사슬 간의 가교 결합의 생성을 유도할 수 있는 전자선 조사에 의한 분해 메커니즘을 나타낸 도면이다.

도 5(a)는 PFDMA, (b)는 PFUDMA, (c)는 PFDDMA의 전자선 조사 전 박막과 조사 후 박막의 푸리에 변환 적외선 분광학(FT-IR) 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 6은 전자선 조사 전의 PFDMA 박막과 전자선 조사 후 PFDMA 박막의 X선 광전자 분광학(XPS) 스펙트럼으로, (a)는 C 1s 스펙트럼, (b)는 O 1s 스펙트럼, (c)는 F 1s 스펙트럼, (d)는 survey 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

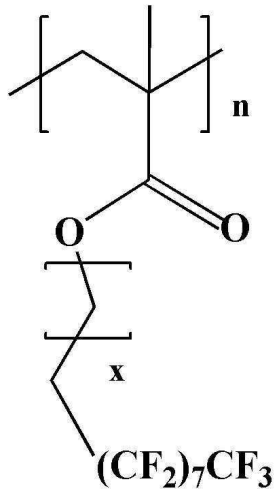
도 7은 PFDMA, PFUDMA, PFDDMA의 GC-MS (EI 모드) 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 발명자들은 고불소화 용제에 용해가 가능한 고불소화 고분자를 포함하는 레지스트를 개발하고, 이를 전자선 리소그래피에 적용한 결과, 네거티브 톤 패턴을 형성하는 것을 확인하며 본 발명을 완성하였다.

[0019] 이에, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고불소화 고분자를 포함하며, 상기 고분자는 고불소계 용제로 패턴 공정이 진행되는 고불소화 전자선 레지스트 재료를 제공한다.

[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] 상기 화학식 1에서, x는 0 내지 10의 정수이고, n은 10 내지 1000의 정수임.

[0023] 상기 고불소화 고분자는 폴리(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트)(PFDMA), 폴리(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트)(PFUDMA) 및 폴리(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실 메타크릴레이트)(PFDDMA)로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

[0024] 상기 고불소화 고분자는 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트(FUDMA), 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실 메타크릴레이트(FDDMA) 및 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트(FDMA)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 단량체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

[0025] 상기 고불소화 고분자는 고불소계 용제에 용해될 수 있다.

[0026] 상기 고불소계 용제는 3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥세인(3-ethoxy-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-2-trifluoromethyl-hexane; HFE-7500), 퍼플루오로트리프로필아민(perfluorotripropylamine; FC-3283) 및 퍼플루오로-N-알킬 모르폴린(perfluoro-N-alkyl morpholines; FC-770)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

[0027] 상기 고불소화 고분자는 수평균 분자량(Mn)이 8,000 내지 13,000일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

[0029] 또한, 본 발명은 상기 고불소화 전자선 레지스트 재료를 고불소계 용제에 용해시킨 후 기판에 도포하는 제 1공정; 상기 기판을 가열 처리하여 레지스트 막을 형성하는 제 2공정; 상기 레지스트 막에 전자선을 조사하는 제 3공정; 및 상기 레지스트 막을 현상액으로 현상하고, 기판 상에 패턴을 형성하는 제 4공정;을 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0030] 상기 제 1공정의 기판은 규소 기판일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

[0031] 상기 제 2공정의 가열 처리는 60 내지 80℃에서 30초 내지 2분 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

[0032] 상기 제 3공정의 전자선은 0.5 내지 15 C/m²의 선량으로 조사될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

- [0034] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0036] 실시예 1: 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-헵타데카플루오로운데실 메타크릴레이트 (4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluoroundecyl methacrylate; FUDMA)의 합성
- [0037] 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate)(3.14 g, 31.37 mmol), 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-헵타데카플루오로 undece-1-올(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluoro undecen-1-ol)(3.00 g, 6.27 mmol), 디부틸주석디라우르산(dibutyltin dilaurate)(0.97 g, 1.25 mmol), 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol)(0.009 g, 0.044 mmol), 용제로서 톨루엔(10 cm³)을 100 cm³ 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 이후 플라스크 내부를 N₂ 기류로 치환하고, 120℃로 가열하여 하루 밤 교반시켰다. 상온으로 식힌 후, 디에틸 에테르(diethyl ether)를 이용하여 추출하고, 물로 세척한 후 무수 MgSO₄로 건조시켰다. 수득한 화합물은 컬럼크로마토그래피(실리카 겔, 디클로로메탄 : 헥세인 = 1 : 3)를 이용하여 무색 액체의 FUDMA(2.50 g, 78%)를 수득하였다.
- [0038] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): δ = 1.93 (s, 3 H), 1.96-2.03 (m, 2 H), 2.11-2.26 (m, 2 H), 4.21 (t, J = 6 Hz, 2 H), 5.57 (s, 1 H), 6.09 (s, 1 H).
- [0040] 실시예 2: 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-헵타데카플루오로도데실 메타크릴레이트 (5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-heptadecafluorododecyl methacrylate; FDDMA)의 합성
- [0041] 메틸 메타크릴레이트(5.08 g, 50.79 mmol), 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-헵타데카플루오로도데세-1-올(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorododecan-1-ol)(5.00 g, 10.15 mmol), 디부틸주석디라우르산(1.28 g, 2.03 mmol), 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(0.015 g, 0.071 mmol), 용제로서 톨루엔(15 cm³)을 250 cm³ 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 이후 플라스크 내부를 N₂ 기류로 치환하고, 120℃로 가열하여 하루 밤 교반시켰다. 상온으로 식힌 후, 디에틸 에테르를 이용하여 추출하고, 물로 세척한 후 무수 MgSO₄로 건조시켰다. 수득한 화합물을 컬럼크로마토그래피(실리카 겔, 디클로로메탄 : 헥세인 = 1 : 3)를 이용하여 무색 액체의 FDDMA(4.20 g, 75%)를 수득하였다.
- [0042] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): δ = 1.65-1.81 (m, 4H), 1.93 (s, 3 H), 2.03-2.20 (m, 2 H), 4.17 (t, J = 6 Hz, 2 H), 5.56 (s, 1 H), 6.08 (s, 1 H).
- [0044] 실시예 3: 폴리(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로도데실 메타크릴레이트 [poly(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl methacrylate; PFDMA)의 합성
- [0045] Schlenk 튜브 내에 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로도데실 메타크릴레이트 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl methacrylate; FDMA)(10.0 g), 2,2-아조비스이소부티로니트릴(2,2-azobisisobutyronitrile; AIBN)(0.3 g)을 넣고, 튜브 내의 공기를 N₂ 기류로 치환하였다. N₂ 가스로 버블링(bubbling) 처리한 벤조트리플루오라이드(benzotrifluoride)(10 cm³)를 N₂ 가스 조건 하에 튜브 내에 첨가하였다. 이후 80℃의 온도에서 12시간 동안 교반시킨 다음, 튜브 내의 고분자 용액을 헥세인(300 cm³)에 침전시키고, 여과 및 회수하였다. 이후 이를 건조시켜 고불소화 고분자인 PFDMA(7.2 g)를 수득하였다. 수득된 고분자의 수평균 분자량(Mn)은 10,600 g/mol, 중량평균 분자량(Mw)은 16,300 g/mol로 확인되었다.
- [0047] 실시예 4: 폴리(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-헵타데카플루오로운데실 메타크릴레이

트)[poly(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluoroundecyl methacrylate); PFUDMA]의 합성

[0048] PFUDMA도 FDMA와 같은 자유라디칼 중합법에 의해 제조되었다. 수득된 고분자의 수평균 분자량(Mn)은 10,400 g/mol, 중량평균 분자량(Mw)은 16,400 g/mol로 확인되었다.

[0050] 실시예 5: 폴리(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실 메타크릴레이트 [poly(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Heptadecafluorododecyl methacrylate); PFDDMA]의 합성

[0051] PFDDMA도 FDMA와 같은 자유라디칼 중합법에 의해 제조되었다. 수득된 고분자의 수평균 분자량(Mn)은 10,700 g/mol, 중량평균 분자량(Mw)은 15,900 g/mol로 확인되었다.

[0053] 실시예 6: 전자선 리소그래피

[0054] 규소(Si) 기판 위에 HFE-7500에 용해시킨 PFDMA, PFUDMA, PFDDMA 용액(5 wt%)을 각각 3000 rpm에서 60초간 스핀 코팅을 진행한 뒤, 70℃에서 1분 동안 가열하여 박막(120 nm)을 형성하였다. 이후 80 keV 가속 전압 하에서 1-11 C/m²의 선량으로 전자선을 조사한 후, PFDMA(FC-770), PFUDMA(FC-3283), PFDDMA(FC-3283)로 30초간 현상 과정을 진행하여 나노 패턴을 형성하였다.

[0056] 실험예: 고불소화 고분자 및 이를 이용하여 제조되는 전자선 리소그래피 분석

[0057] 본 발명은 전자선 조건 하에서 고분자의 주쇄 절단 반응을 통해 포지티브 패턴을 형성할 수 있는 폴리(메틸 메타크릴레이트)[poly(methyl methacrylate); PMMA]로부터 모티브를 얻어, 과불화탄소(perfluorocarbon) 및 수소 불화에테르(hydrofluoroether)계의 고불소계 용제(도 1a)를 이용하여 리소그래피 공정에 이용할 수 있는 전자선 레지스트 재료를 개발하고자 하였다. 즉, 화학적 활성이 매우 낮아 제한된 침해성을 가지는 고불소계 용제를 이용하여 박막의 형성 및 패턴의 현상이 가능하도록 고불소화 고분자형 전자선 레지스트 재료를 합성한 후, 이를 전자선 조사 조건 하에서의 작동 메커니즘을 추적하여 보다 우수한 감도 및 해상도를 나타내는 레지스트 재료를 개발하고자 하였다.

[0059] 이를 위해, 상업적으로 구입 가능하며, 고불소계 용제에 대해 우수한 용해성을 지니는 단량체인 FDMA를 이용하여 AIBN을 라디칼 개시제로, 벤조트리플루오라이드를 중합 용제로 적용하는 용액 상 랜덤 공중합 과정을 통해 PFDMA 고분자로 전환하였다(도 1c). 상기 PFDMA 고분자의 분자량 측정은 이동상으로 고불소계 용체인 AK-225G를, 표준물질로 PMMA를 적용하는 조건에서 Mn=10,600, PDI=1.54로 확인되었다(도 2).

[0061] 이후 전자선 조사 하에서 포지티브 패턴이 형성되는 것을 확인하기 위하여 전자선 리소그래피 실험을 진행하였다. 그러나 예상과 달리, 고불소계 용체인 FC-770을 이용한 현상 과정 후에 PFDMA 고분자 박막은 네거티브 패턴을 형성하는 것을 확인하였다(도 3a 및 3d). 이는, PFDMA 고분자가 전자선 조사 중 유발되는 자유 라디칼에 의한 주쇄 절단 반응이 아닌, 또 다른 자유 라디칼 반응인 Norrish type II 분해 반응에 의한 것으로, 고분자 사슬 중 에스테르 결합을 형성하는 탄소와 산소간의 이중결합이 끊어지며 이중 라디칼이 형성되고, 6각 고리 형태의 전이상태(6-membered transition state)가 구성되며, 이에 따라 수소 원자의 이동을 동반한 고불소화 알켄(alkene) 사슬의 탈리 현상에 의해 발생하는 것으로 예상하였다(도 4a). 상대적으로 작은 결합 강도를 가지는 탄소-산소 π -결합이 높은 에너지의 전자선에 의해 이중 라디칼을 형성한 후, 6각 고리 형태의 전이상태를 통해 세미-퍼플루오로알킬(semi-perfluoroalkyl) 사슬로부터 수소를 얻어와 1H, 1H, 2H-퍼플루오로도데칸(perfluorodecane) 사슬이 탈리되며 카르복시산이 형성되는 것으로 보인다. 카르복시산이 형성되면 고분자는 높은 극성을 가지게 되어 고불소계 용제에 대한 용해성이 낮아지게 된다.

[0063] 보다 자세히 전자선 조사에 의한 메타크릴레이트 고분자의 분해 메커니즘을 확인하기 위해, PFDMA와 구조는 유사하나 메틸렌(-CH₂-) 단위를 하나씩 더 가지는 단량체 2중(FUDMA, FDDMA) (도 1b)을 선정하였고, 전자선 조사

하에서 이의 패터닝 결과를 관찰하고자 하였다. FUDMA 및 FDDMA는 상업적으로 구입이 불가능한 관계로 합성하여 제조하였다. 두 신규 단량체 모두 세미-퍼플루오로알킬 알코올(semi-perfluoroalkyl alcohol)과 MMA 내 메틸 에스테르(methyl ester) 작용기 간의 에스테르 교환(transesterification) 반응을 통해 높은 수율로 합성되었다. 이때, 에스테르 교환 반응을 강산 촉매를 이용하는 경로 대신, 루이스 산 촉매인 디부틸주석디라우르산(dibutyltin dilaurate)을 이용하여 톨루엔(toluene) 내에서 진행하였다. 확보된 PFDMA와 유사하게 AIBN을 라디칼 개시제로, 벤조트리플루오라이드를 중합 용제로 적용하는 용액 상 랜덤 공중합 과정을 통해 고분자로 전환하였다(도 1c). 제조된 고분자들의 분자량은 PFUDMA의 경우, $M_n=10,400$, $PDI=1.5$, PFDDMA의 경우, $M_n=10,700$, $PDI=1.49$ 로 확인된 바, 상기 고분자들이 PFDMA와 유사한 분자량 및 분자량 분포로 제조된 것을 확인할 수 있었다(도 2).

[0065] 신규 고분자인 PFUDMA 및 PFDDMA에 대해서도 박막 형성 후 전자선 조사 실험을 진행한 결과, PFDMA와 마찬가지로 네거티브 패턴이 형성되는 것을 확인하였다(도 3b, 3c, 3e, 3f). 상기 결과로부터 본 발명자들은 PFDMA와 유사한 화학 반응이 전자선 조사 조건 하에서 PFUDMA 및 PFDDMA에서도 발생하는 것으로 예상하고, 이를 정밀한 분석 기법을 적용하여 검증하고자 하였다.

[0067] 먼저 푸리에 변환 적외선 분광학(FT-IR)을 이용하여 전자선 조사 전의 고분자 박막과 전자선 조사 이후 현상 과정까지 끝낸 박막의 화학 구조의 차이를 확인하였다. 그 결과, 도 5와 같이, PFDMA, PFUDMA 및 PFDDMA, 3종의 고분자 모두 조사 전과 조사 후 에스테르 작용기의 $C=O(1738\text{ cm}^{-1})$, 고불소화 사슬의 $C-F(1149, 1203, 1232\text{ cm}^{-1})$ 가 동일한 위치에서 유사한 강도로 측정되는 것을 확인하였다. 앞서 언급한 전자선 조사 하에서 Norrish Type II 분해 반응이 발생하여 용해도의 변화가 유발되면 고분자 구조 내에 카르복시산이 발생하고(도 4a), 이에 따른 새로운 $C=O$ 결합 피크가 관찰되어야 하나 이는 검출 되지 않았다.

[0068] 따라서 전자선 조사에 의한 Norrish Type II 분해 반응의 발생 개연성이 의심되는 상황이 전개되었고, 이를 재확인하기 위해, 전자선 조사 전후 PFDMA 고분자 박막에 대해 X선 광전자 분광학(XPS)을 이용한 화학 조성 분석을 진행하였다. 그 결과, 도 6a와 같이, 전자선 조사 전과 조사 후, $C-C(285.78)$, $C-O(288.08)$, $C-F(291.78)$ 결합의 결합 에너지가 모두 유사한 것을 확인하였다. 또한, 도 6b와 같이, 에스테르 작용기의 $C=O(291.88)$, $C-O-C(288.08)$ 결합 모두 매우 유사한 결합 에너지를 나타내는 것을 확인하였다. 따라서 상기 결과로부터 전자선 조사 전과 조사 후 Norrish type II 분해 반응에 의한 화학적 조성 변화가 발생한다는 증거를 확보하는데 실패하였다.

[0069] 즉, FT-IR과 XPS를 이용한 실험을 통해 PFDMA 및 이와 유사한 고분자가 전자선에 의해 유발되는 자유 라디칼의 분해 반응을 통해 네거티브 패턴을 형성할 것이라는 점을 확인하지 못했다. 이에, PFDMA 고분자 박막이 전자선 조사를 통해 용해도가 감소되는 또 다른 원인으로, 고불소화 알킬 사슬 자체가 고에너지 전자에 의해 분해되어 불소 함량이 줄어들게 되고(defluorination), 이때 동반되는 자유 라디칼의 생성에 의해 고불소화 알킬 사슬 간 가교 결합이 발생하는 반응을 예상하였다(도 4b). 이와 같은 반응 메커니즘의 개연성은 상용화되는 불소 고분자인 CYTOPTM(AsahiGlassCo.) 박막이 전자선 조사에 의해 용해도가 감소되며 포지티브 패턴을 형성하는데에서도 유추할 수 있다.

[0070]

[0071] 전자선 조사에 의한 고불소화 알킬 사슬의 분해 반응을 직접 관찰하기 위해, 가스 크로마토그래피(GC) 기법 중 하나인 전자 이온화(electron ionization; EI) 방법을 적용하여 고불소화 고분자의 분해를 유도하였다. 전자 이온화 조건 하에서 고분자 시료에 전자선을 조사하는 것이 가능하고, 이때 분해 반응이 발생하게 되면 분해 산물이 질량분석기(MS)를 통해 검출되므로, 고불소화 고분자의 분해 반응을 확인할 수 있다.

[0072] 상호 비교를 위해 PFDMA, PFUDMA 및 PFDDMA, 3종의 고분자를 대상으로 분석을 진행하였다. 그 결과, 도 7과 같이, 전자 이온화 조건에 의해 3종의 고분자 모두에게서 공통적으로 112, 86, 69 m/z 피크가 관측되었다. 도 4b에서 볼 수 있듯이 112 m/z 피크는 탈불소화 분해 산물 중 $[C_3F_4]^-$ 로, 86 m/z 피크는 $[C_4F_2]^-$ 로, 69 m/z는 $[CF_3]^-$ 로 분자량을 매칭할 수 있었다. 이와 같은 탈불소화 분해 반응과 더불어 고불소화 알킬 사슬에 자유 라디칼이 생성되고, 이들 간 가교 결합이 발생하여 PFDMA를 비롯한 고불소화 알킬 메타크릴레이트의 용해도가 현저히 감

소되는 것을 확인하였다.

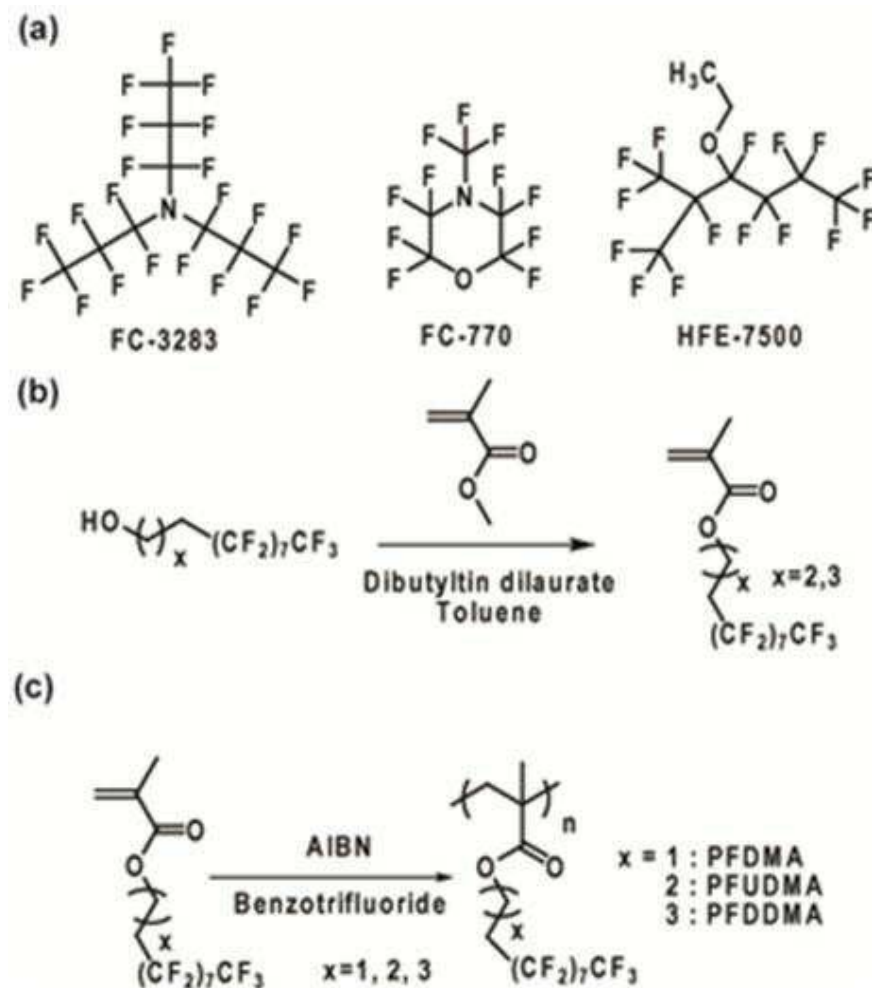
[0073] 또한, 전자선 조사에 의한 네거티브 패턴 형성 메커니즘과 더불어, 고불소화 메타크릴레이트를 이용하여 리소그라피 실험을 진행하였으며, 네거티브 톤 패턴을 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

[0075] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0076] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

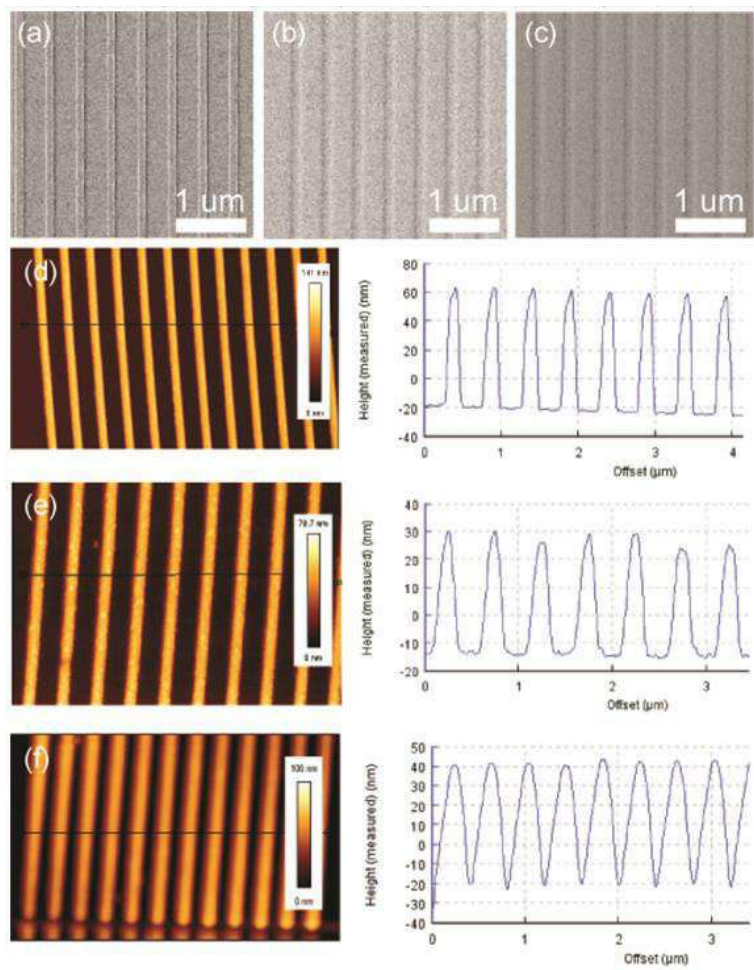
도면1



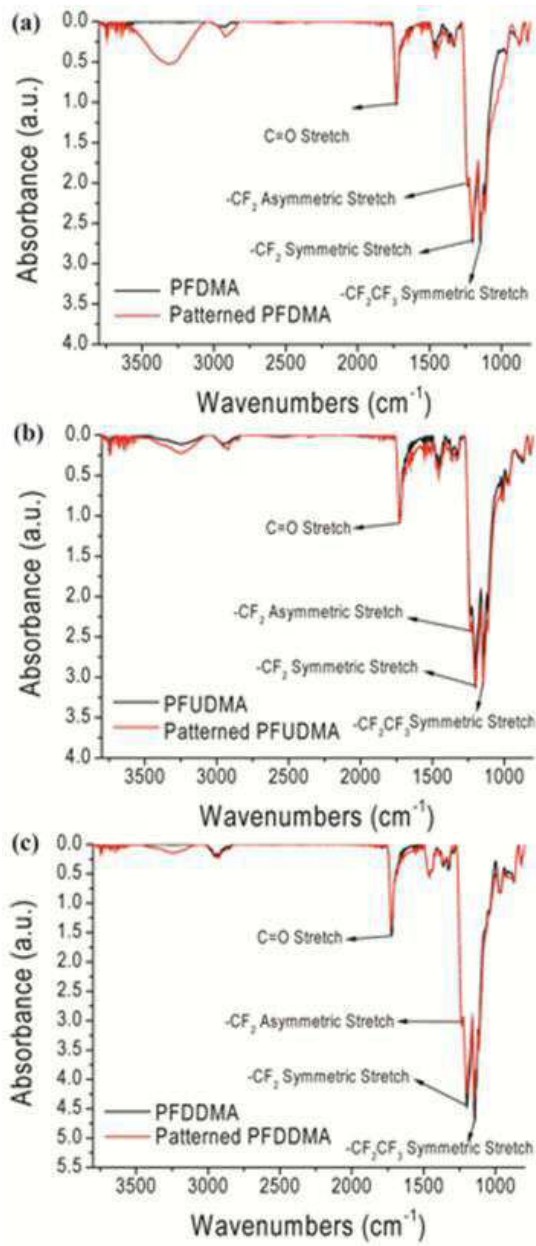
도면2

Polymer	$\frac{M_n}{(g/mol)}$	$\frac{M_w}{(g/mol)}$	$\mathcal{D}$
PFDMA	10,600	16,300	1.54
PFUDMA	10,400	16,400	1.58
PFDDMA	10,700	15,900	1.49

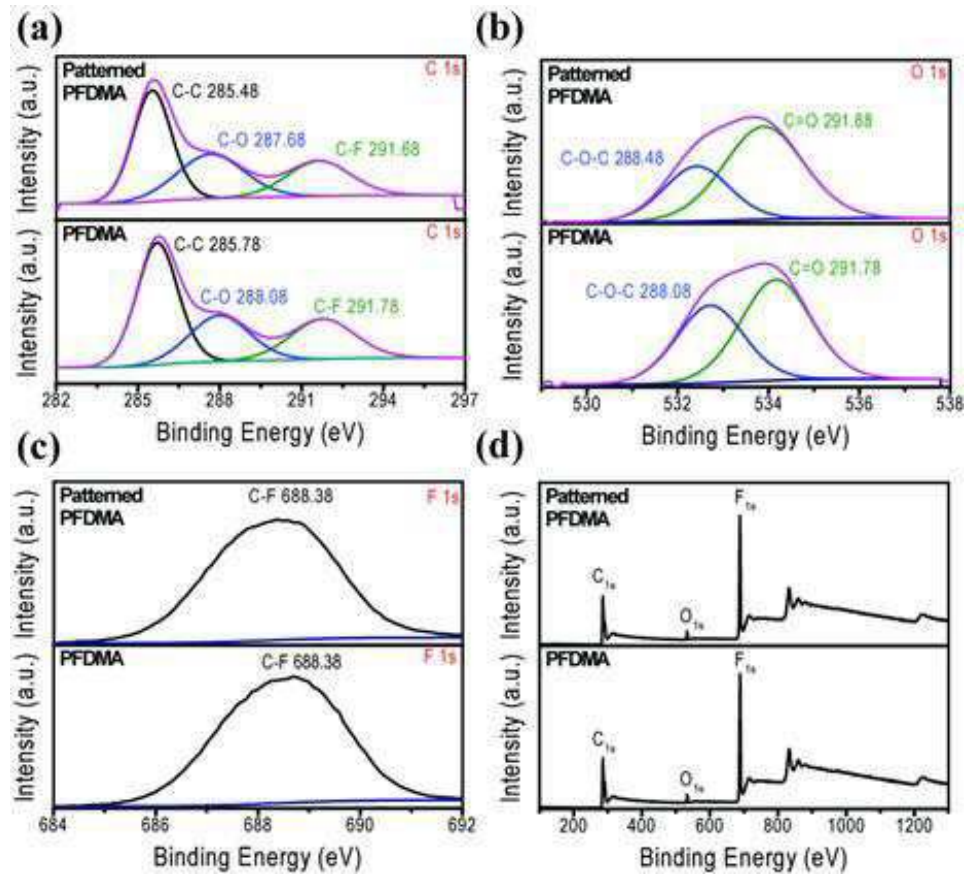
도면3



도면5



도면6



도면7

