

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0085592
(43) 공개일자 2025년06월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C08F 293/00 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/30 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C08F 293/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-0120351
(22) 출원일자 2024년09월04일
심사청구일자 2024년09월04일
- (30) 우선권주장
1020230174658 2023년12월05일 대한민국(KR)
- (71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
- (72) 발명자
이승우
서울특별시 성북구 안암로 145, KU-KIST융합대학원 418호(안암동5가, 고려대학교)
- 방준하
서울특별시 서초구 방배로37길 26-9, 102동 507호(방배동, 쌍용예가클래식)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
박상열, 최내윤

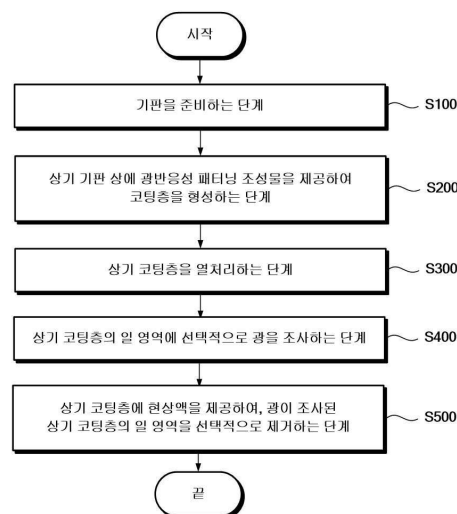
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 광반응성 패터닝 조성물 및 이를 이용한 패터닝 방법

(57) 요약

광반응성 패터닝 조성물이 제공된다. 상기 광반응성 패터닝 조성물은, 고분자 매트릭스, 라디칼 제거제, 및 용매를 포함하되, 상기 고분자 매트릭스는, 주사술을 이루는 제1 블록 및 겹가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함할 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

G03F 7/0045 (2013.01)

G03F 7/30 (2013.01)

(72) 발명자

김광진

서울특별시 동작구 사당로8가길 7, 502호 (사당동,
노블리치빌)

김채언

서울특별시 중구 청파로 454 (중림동, 쌍용 더 플
래티넘 서울역)

홍승재

서울특별시 용산구 효창원로70길 49, 302호 (효창
동, 태원필리스)

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 매트릭스, 라디칼 제거제, 및 용매를 포함하되,

상기 고분자 매트릭스는, 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함하는 광반응성 패터닝 조성물.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 라디칼 제거제는, 상기 고분자 매트릭스가 광반응됨에 따라 상기 고분자 매트릭스에 형성된 기능을 제거하는 것을 포함하는 광반응성 패터닝 조성물.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 제1 블록이 포함하는 제1 고분자는 DP(degree of polymerization) 300 미만의 고분자를 포함하고, 상기 제2 블록이 포함하는 제2 고분자는 상기 제1 고분자보다 DP가 낮은 고분자를 포함하는 광반응성 패터닝 조성물.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 제1 블록은 노보넨(Norbornene)계 물질을 포함하고, 상기 제2 블록은 아크릴레이트(acrylate)계 물질을 포함하는 광반응성 패터닝 조성물.

청구항 5

제1 항에 있어서,

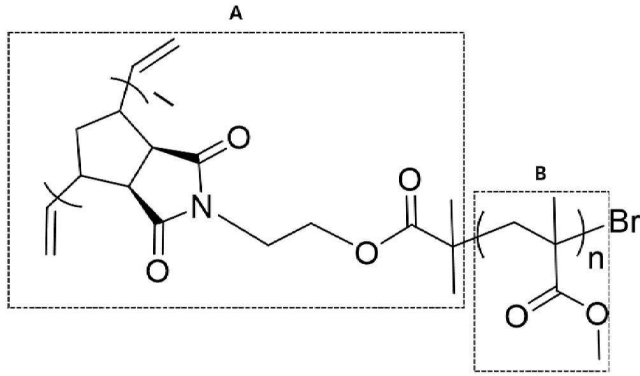
상기 제1 블록은 Poly-norbornene를 포함하고, 상기 제2 블록은 Poly(methyl methacrylate)를 포함하는 광반응성 패터닝 조성물.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 아래의 <화학식 1>로 표현되는 공중합체를 포함하되, 상기 제1 블록은 <화학식 1>에서 A로 표현되는 화합물을 포함하고 상기 제2 블록은 <화학식 1>에서 B로 표현되는 화합물을 포함하는 광반응성 패터닝 조성물.

<화학식 1>



청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 라디칼 제거제는, BHT(butylated hydroxytoluene), Benzoquinone, Dichlorobenzoquinone, Hydroquinone, TEMPO((2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl), TEMPOL(4-Hydroxy-TEMPO; 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl), DBHA(N,N-dibenzylhydroxylamine), DEHA(Diphenylamine, Diethylhydroxylamine), DNP(2,4-dinitrophenol), 및 p-Phenylenediamine 중 어느 하나를 포함하는 광반응성 패터닝 조성물.

청구항 8

제1 항에 있어서,

상기 라디칼 제거제는 0 wt% 초과 0.1 wt% 미만의 함량을 갖는 것을 포함하는 광반응성 패터닝 조성물.

청구항 9

기판을 준비하는 단계;

상기 기판 상에, 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함하는 고분자 매트릭스, 라디칼 제거제, 및 용매를 포함하는 광반응성 패터닝 조성물을 제공하여, 코팅층을 형성하는 단계;

상기 코팅층의 제1 영역 및 제2 영역 중 상기 제1 영역에 선택적으로 광을 조사하는 단계; 및

상기 코팅층에 현상액을 제공하여, 상기 제1 영역 및 상기 제2 영역 중 상기 제1 영역을 선택적으로 제거하는 단계를 포함하는 패터닝 방법.

청구항 10

제9 항에 있어서,

상기 제1 영역에 조사되는 광은, 13.5 nm 내지 436 nm 파장의 방사선을 포함하는 패터닝 방법.

청구항 11

제9 항에 있어서,

상기 제1 영역에 조사되는 광은, 전자빔을 포함하는 패터닝 방법.

청구항 12

제9 항에 있어서,

상기 코팅층을 형성하는 단계 이후 상기 제1 영역에 선택적으로 광을 조사하는 단계 이전,

상기 코팅층을 열처리하여 상기 코팅층 내 상기 용매를 제거하는 단계를 더 포함하는 패터닝 방법.

청구항 13

제9 항에 있어서,

상기 코팅층은, 상기 광반응성 패터닝 조성물을 이용한 스핀 코팅, 침지 코팅, 블레이즈드 코팅, 및 분무 코팅 중 어느 하나의 코팅 방법으로 형성되는 것을 포함하는 패터닝 방법.

청구항 14

주사슬을 이루는 제1 블록 및 결합지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함하는 고분자 매트릭스, 라디칼 제거제, 및 용매를 포함하는 코팅층이 형성된 기판을 준비하는 단계;

상기 코팅층의 일 영역에 선택적으로 광을 조사하는 단계; 및

상기 코팅층에 현상액을 제공하여, 광이 조사된 상기 코팅층의 일 영역을 선택적으로 제거하는 단계를 포함하되,

광이 조사된 상기 코팅층의 일 영역은, 광반응에 의해 상기 고분자 매트릭스에 형성된 기능기가 상기 라디칼 제거제에 의해 제거되어, 상기 현상액에 대한 용해도가 향상되는 것을 포함하는 패터닝 방법.

청구항 15

제14 항에 있어서,

상기 코팅층의 일 영역이 선택적으로 제거됨에 따라 상기 기판 상에 형성된 패턴은, 15 nm 이하의 라인 에지 거칠기(Line Edge Roughness, LER) 값을 갖는 것을 포함하는 패터닝 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광반응성 패터닝 조성물 및 이를 이용한 패터닝 방법에 관련된 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 아래의 연구과제를 통해 도출된 것이다.

[0003] - 과제고유번호: Q2315791

[0004] - 과제관리(전문)기관명: 삼성전자주식회사

[0005] - 연구사업명: 삼성미래기술육성사업

[0006] - 연구과제명: 극자외선 광액화 레지스트(EUV-L2PR)

[0007] - 기여율: 100%

[0008] - 과제수행기관명: 고려대학교

[0009] - 연구기간: 2023.06.10 ~ 2026.05.31

배경 기술

[0011] 종래의 리소그래피(Lithography) 공정에서 레지스트(Resist)로 활용되고 있는 광반응성 고분자들은 선형 고분자(linear polymer)로 한정되어 왔다. 이러한 선형 고분자들은 특유의 구조로 인하여 기계적, 화학적 물성이 제한되고, 코팅층 형성시 고분자들끼리 서로 얹히게 되는 문제점이 발생된다. 이에 따라, 높은 에너지를 갖는 광을 이용한 패터닝 공정시 라인 에지 거칠기(Line Edge Roughness, LER) 및 라인 폭 거칠기(Line Width Roughness, LWR)와 같은 평균 선폭 거칠기가 증가하는 문제점이 발생된다. 따라서, 평균 선폭 거칠기를 감소시킬 수 있는 광반응성 패터닝 조성물에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있다.

발명의 내용

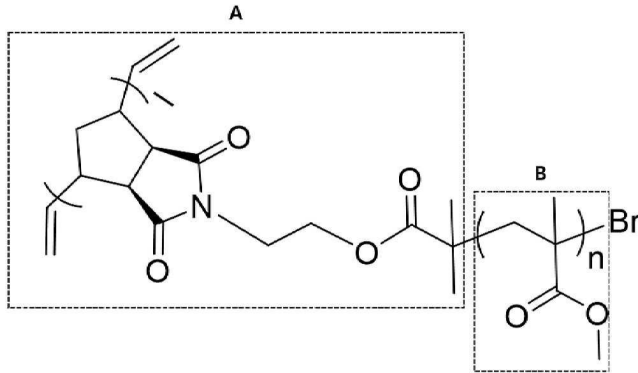
해결하려는 과제

- [0012] 본 발명이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는, 광반응성 패터닝 조성물을 제공하는 데 있다.
- [0013] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 고분자를 포함하는 광반응성 패터닝 조성물을 제공하는 데 있다.
- [0014] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 광반응성 패터닝 조성물을 이용한 패터닝 방법을 제공하는 데 있다.
- [0015] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 패터닝의 라인 에지 거칠기(LER)를 감소시킬 수 있는 광반응성 패터닝 조성물 및 이를 이용한 패터닝 방법을 제공하는 데 있다.
- [0016] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 광반응성 패터닝 조성물을 제공한다.
- [0018] 일 실시 예에 따르면, 상기 광반응성 패터닝 조성물은 고분자 매트릭스, 라디칼 제거제, 및 용매를 포함하되, 상기 고분자 매트릭스는, 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함할 수 있다.
- [0019] 일 실시 예에 따르면, 상기 라디칼 제거제는, 상기 고분자 매트릭스가 광반응됨에 따라 상기 고분자 매트릭스에 형성된 기능을 제거하는 것을 포함할 수 있다.
- [0020] 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 블록이 포함하는 제1 고분자는 DP(degree of polymerization) 300 미만의 고분자를 포함하고, 상기 제2 블록이 포함하는 제2 고분자는 상기 제1 고분자보다 DP가 낮은 고분자를 포함할 수 있다.
- [0021] 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 블록은 노보넨(Norbornene)계 물질을 포함하고, 상기 제2 블록은 아크릴레이트(acrylate)계 물질을 포함할 수 있다.
- [0022] 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 블록은 Poly-norbornene를 포함하고, 상기 제2 블록은 Poly(methyl methacrylate)를 포함할 수 있다.
- [0023] 일 실시 예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는 아래의 <화학식 1>로 표현되는 공중합체를 포함하되, 상기 제1 블록은 <화학식 1>에서 A로 표현되는 화합물을 포함하고 상기 제2 블록은 <화학식 1>에서 B로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0024] <화학식 1>



[0025]

[0026] 일 실시 예에 따르면, 상기 라디칼 제거제는, BHT(butylated hydroxytoluene), Benzoquinone, Dichlorobenzoquinone, Hydroquinone, TEMPO((2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl), TEMPOL(4-Hydroxy-TEMPO; 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl), DBHA(N,N-dibenzylhydroxylamine), DEHA(Diphenylamine, Diethylhydroxylamine), DNP(2,4-dinitrophenol), 및 p-Phenylenediamine 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0027] 일 실시 예에 따르면, 상기 라디칼 제거제는 0 wt% 초과 0.1 wt% 미만의 함량을 갖는 것을 포함할 수 있다.

[0029] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 패터닝 방법을 제공한다.

[0030] 일 실시 예에 따르면, 상기 패터닝 방법은 기판을 준비하는 단계, 상기 기판 상에, 주사슬을 이루는 제1 블록 및 결가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함하는 고분자 매트릭스, 라디칼 제거제, 및 용매를 포함하는 광반응성 패터닝 조성물을 제공하여, 코팅층을 형성하는 단계, 상기 코팅층의 제1 영역 및 제2 영역 중 상기 제1 영역에 선택적으로 광을 조사하는 단계, 및 상기 코팅층에 현상액을 제공하여, 상기 제1 영역 및 상기 제2 영역 중 상기 제1 영역을 선택적으로 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

[0031] 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 영역에 조사되는 광은, 13.5 nm 내지 436 nm 파장의 방사선을 포함할 수 있다.

[0032] 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 영역에 조사되는 광은, 전자빔을 포함할 수 있다.

[0033] 일 실시 예에 따르면, 상기 패터닝 방법은 상기 코팅층을 형성하는 단계 이후 상기 제1 영역에 선택적으로 광을 조사하는 단계 이전, 상기 코팅층을 열처리하여 상기 코팅층 내 상기 용매를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0034] 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅층은, 상기 패터닝 조성물을 이용한 스핀 코팅, 침지 코팅, 블레이즈드 코팅, 및 분무 코팅 중 어느 하나의 코팅 방법으로 형성되는 것을 포함할 수 있다.

[0035] 일 실시 예에 따르면, 상기 패터닝 방법은 주사슬을 이루는 제1 블록 및 결가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함하는 고분자 매트릭스, 라디칼 제거제, 및 용매를 포함하는 코팅층이 형성된 기판을 준비하는 단계, 상기 코팅층의 일 영역에 선택적으로 광을 조사하는 단계, 및 상기 코팅층에 현상액을 제공하여, 광이 조사된 상기 코팅층의 일 영역을 선택적으로 제거하는 단계를 포함하되, 광이 조사된 상기 코팅층의 일 영역은, 광반응에 의해 상기 고분자 매트릭스에 형성된 기능이 상기 라디칼 제거제에 의해 제거되어, 상기 현상액에 대한 용해도가 향상되는 것을 포함할 수 있다.

[0036] 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅층의 일 영역이 선택적으로 제거됨에 따라 상기 기판 상에 형성된 패턴은, 15 nm 이하의 라인 에지 거칠기(Line Edge Roughness, LER) 값을 갖는 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0037] 본 발명의 실시 예에 따른 광반응성 패터닝 조성물은 고분자 매트릭스, 라디칼 제거제, 및 용매를 포함하되, 상기 고분자 매트릭스는 주사슬을 이루는 제1 블록 및 결가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함할 수 있고, 상기 라디칼 제거제는 상기 고분자 매트릭스가 광반응됨에 따라 상기 고분자 매트릭스에 형성된 기능을 제거하는 것을 포함할 수 있다.

[0038] 이에 따라, 상기 광반응성 패터닝 조성물을 이용한 리소그래피 공정으로부터 형성된 패턴은 15 nm 이하의 낮은 라인 에지 거칠기(Line Edge Roughness, LER) 값을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 광반응성 패터닝 조성물이 포함하는 고분자 매트릭스의 제조 과정을 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 광반응성 패터닝 조성물이 포함하는 고분자 매트릭스의 제조 과정을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 패터닝 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 패터닝 방법 중 S100 단계 및 S200 단계를 설명하기 위한 모식도이다.

도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 패터닝 방법 중 S400 단계를 설명하기 위한 모식도이다.

도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 패터닝 방법 중 S500 단계를 설명하기 위한 모식도이다.

도 7은 본 발명의 실험 예 1-1 내지 1-4에 따른 패턴의 AFM 이미지이다.

도 8은 본 발명의 실험 예 1-5 내지 1-8에 따른 패턴의 AFM 이미지이다.

도 9는 본 발명의 실험 예 1-1 내지 1-4에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이다.

도 10은 본 발명의 실험 예 1-5 내지 1-8에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이다.

도 11은 본 발명의 실험 예 ***에 따른 패턴의 SEM 이미지이다.

도 12 및 도 13은 본 발명의 실험 예 ***에 따른 패턴의 AFM 이미지이다.

도 14는 코팅층의 두께가 패턴의 라인 에지 거칠기 값에 미치는 영향을 설명하기 위한 도면이다.

도 15는 본 발명의 실험 예 2에 따른 패턴을 촬영한 이미지이다.

도 16은 본 발명의 실험 예 2에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이다.

도 17은 본 발명의 실험 예 3-1에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이다.

도 18은 본 발명의 실험 예 3-2에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이다.

도 19는 본 발명의 실험 예 3-3에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이다.

도 20은 본 발명의 실험 예 3-2에 따른 패턴의 AFM 이미지이다.

도 21 및 도 22는 본 발명의 실험 예 3-3에 따른 패턴의 AFM 이미지이다.

도 23은 본 발명의 실험 예 4-1에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이다.

도 24는 본 발명의 실험 예 4-2에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0041] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.

[0042] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성

요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.

[0043] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다. 또한, 본 명세서에서 "연결"은 복수의 구성 요소를 간접적으로 연결하는 것, 및 직접적으로 연결하는 것을 모두 포함하는 의미로 사용된다.

[0044] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[0046] 광반응성 패터닝 조성물

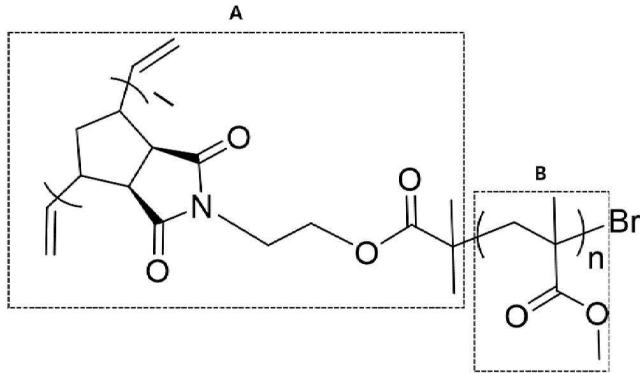
[0047] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 광반응성 패터닝 조성물이 포함하는 고분자 매트릭스의 제조 과정을 설명하기 위한 도면이고, 도 2는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 광반응성 패터닝 조성물이 포함하는 고분자 매트릭스의 제조 과정을 설명하기 위한 도면이다.

[0048] 본 발명의 실시 예에 따른 광반응성 패터닝 조성물은, 고분자 매트릭스, 라디칼 제거제, 및 용매를 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 광반응성 패터닝 조성물 전체 중량을 기준으로 상기 고분자 매트릭스는 1 내지 4 wt%의 함량으로 포함될 수 있고, 상기 라디칼 제거제는 0 wt% 초과 0.1 wt% 미만의 함량으로 포함될 수 있고, 상기 용매는 96 wt% 내지 98 wt%의 함량으로 포함될 수 있으나 상술된 구성에 한정되지 않는다.

[0049] 상기 고분자 매트릭스는 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(copolymer)를 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 블록은 상대적으로 분자량이 큰 제1 고분자를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 제1 고분자는 DP(degree of polymerization) 300 미만의 고분자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 고분자는 PNB(Poly-norbornene)를 포함할 수 있다. 이와 달리, 상기 제2 블록은 상대적으로 분자량이 작은 제2 고분자를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 제2 고분자는 상기 제1 고분자 보다 DP가 낮은 고분자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 고분자는 PMMA(Poly(methyl methacrylate))를 포함할 수 있다. 상기 제1 고분자로서 PNB가 예시적으로 설명되고, 상기 제2 고분자로서 PMMA가 예시적으로 설명되었지만, 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록이 공중합체(copolymer)를 이룰 수 있는 다양한 고분자들이 상기 제1 고분자 및 상기 제2 고분자로서 사용될 수 있다. 즉, 상기 제1 블록의 제1 고분자 및 상기 제2 블록의 제2 고분자로 사용될 수 있는 고분자의 종류는 제한되지 않는다. 다만, 상술된 바와 달리, 상기 제1 고분자로서 DP 300 이상의 고분자가 사용되는 경우 고분자 필름이 제대로 형성되지 못하는 문제점이 발생할 수 있다. 또한, 상기 제2 고분자로서 상기 제1 고분자 보다 DP가 높은 고분자가 사용되는 경우 상기 고분자 매트릭스가 얇히는 문제점이 발생할 수 있다.

[0050] 상술된 바와 같이, 상기 제1 고분자가 PNB를 포함하고 상기 제2 고분자가 PMMA를 포함하는 경우, 상기 고분자 매트릭스는 PNB 및 PMMA의 그래프트 공중합체(PNB-g-PMMA)를 포함할 수 있고, 상기 고분자 매트릭스는 아래의 <화학식 1>과 같이 표현될 수 있다. 이 경우, 상기 제1 블록은 <화학식 1>에서 A로 표현되는 화합물을 포함하는 블록으로 정의되고, 상기 제2 블록은 <화학식 2>에서 B로 표현되는 화합물을 포함하는 블록으로 정의될 수 있다.

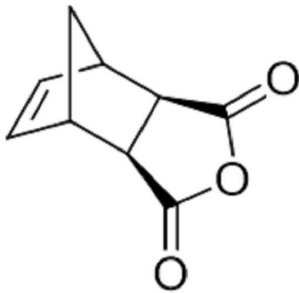
[0051] <화학식 1>



[0052]

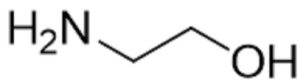
[0053] 일 실시 예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는, 도 1에 도시된 바와 같이, <화학식 3>으로 표현되는 화합물과 <화학식 4>로 표현되는 화합물을 테트라에틸암모늄(Tetraethylammonium, TEA) 및 톨루엔(Toluene)과 혼합한 후 110℃로 열처리하여 <화학식 5>로 표현되는 제1 중간체를 형성하는 단계(S11), 상기 제1 중간체 및 <화학식 6>으로 표현되는 화합물을 테트라에틸암모늄(Tetraethylammonium, TEA), 다이클로로메테인(dichloromethane, DCM)과 상온(Room Temperature, RT)에서 혼합하여 <화학식 7>로 표현되는 제2 중간체를 형성하는 단계(S12), 상기 제2 중간체를 메틸메타크릴레이트(Methyl methacrylate, MMA), 브롬화 구리(Copper(I) bromide, CuBr), N,N,N',N',N'-Pentamethyldiethylenetriamine(PMDETA), 및 아니솔(anisole)과 혼합하여 <화학식 8>로 표현되는 제3 중간체를 형성하는 단계(S13), 및 상기 제3 중간체를 G3 촉매(G3 catalyst), 및 다이클로로메테인(dichloromethane, DCM)과 상온(Room Temperature, RT)에서 혼합하는 단계(S14)를 통해 제조될 수 있다. 상기 <화학식 3> 내지 <화학식 8>은 아래와 같다.

[0054] <화학식 3>



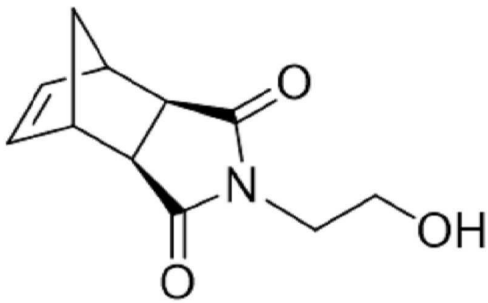
[0055]

[0056] <화학식 4>



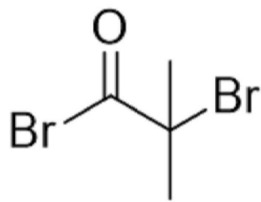
[0057]

[0058] <화학식 5>



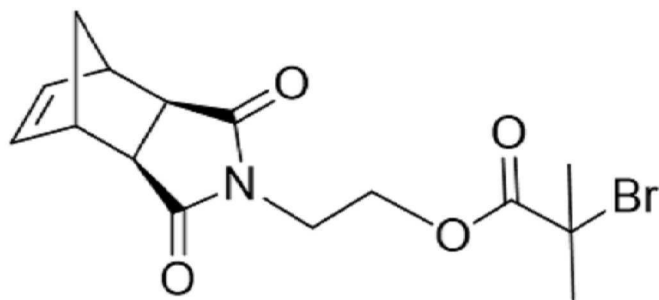
[0059]

[0060] <화학식 6>



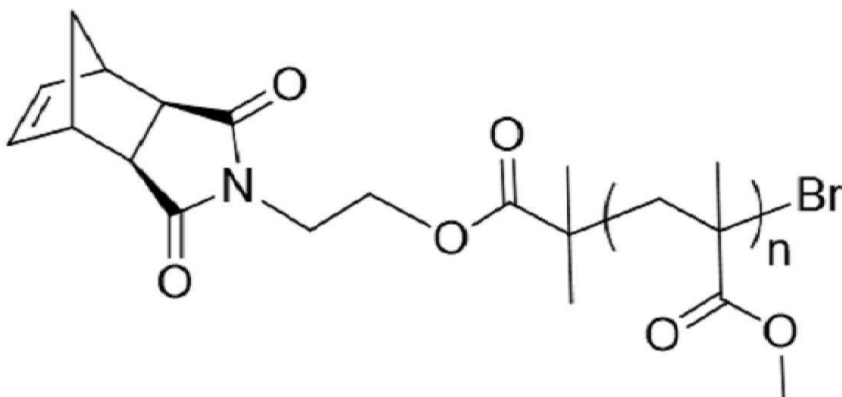
[0061]

[0062] <화학식 7>



[0063]

[0064] <화학식 8>

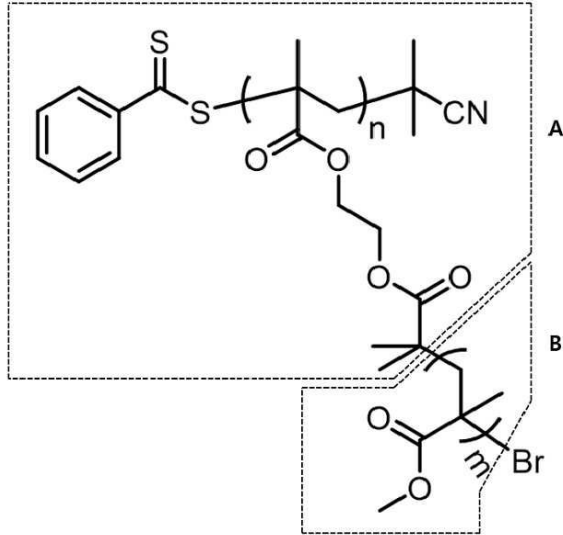


[0065]

[0066] 이와 달리, 다른 실시 예에 따르면, 상기 제1 고분자는 PBiBEM(Poly(2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate))을 포함하고, 상기 제2 고분자는 PMMA(Poly(methyl methacrylate))를 포함할 수 있다. 상술된 바와 같이, 상기 제1 고분자가 PBiBEM을 포함하고 상기 제2 고분자가 PMMA를 포함하는 경우, 상기 고분자 매트

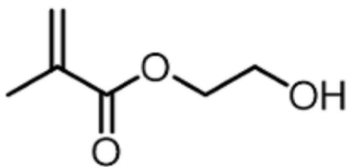
릭스는 PBiBEM 및 PMMA의 그래프트 공중합체(PBiBEM-g-PMMA)를 포함할 수 있고, 상기 고분자 매트릭스는 아래의 <화학식 2>와 같이 표현될 수 있다. 이 경우, 상기 제1 블록은 <화학식 2>에서 A로 표현되는 화합물을 포함하는 블록으로 정의되고, 상기 제2 블록은 <화학식 2>에서 B로 표현되는 화합물을 포함하는 블록으로 정의될 수 있다.

[0067] <화학식 2>

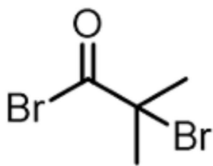


[0068] 다른 실시 예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는, 도 2에 도시된 바와 같이, <화학식 9>로 표현되는 화합물과 <화학식 10>으로 표현되는 화합물을 테트라에틸암모늄(Tetraethylammonium, TEA) 및 다이클로로메테인(dichloromethane, DCM)과 0℃에서 혼합하여 <화학식 11>로 표현되는 이니머(Inimer 1)를 형성하는 단계(S21), <화학식 12>로 표현되는 화합물을 상기 이니머(Inimer 1), 아니솔(Anisole), 및 Azobisisobutyronitrile(AIBN)과 80℃에서 혼합하여 가역-첨가-분열 사슬 이동 라디칼 중합(RAFT) 반응을 통해 <화학식 13>으로 표현되는 중간체를 형성하는 단계(S22), 및 상기 중간체를 메틸메타크릴레이트(Methyl methacrylate, MMA), 브롬화 구리(Copper(I) bromide, CuBr), N,N,N',N' '' ',N' '' '-Pentamethyldiethylenetriamine(PMDETA), 및 아니솔(anisole)과 80℃에서 혼합하여 원자 이동 라디칼 중합(ATRP-grafting from)시키는 단계(S23)를 통해 제조될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 S22 단계에서는 chain end termination이 필요할 수 있다. 상기 <화학식 9> 내지 <화학식 13>은 아래와 같다.

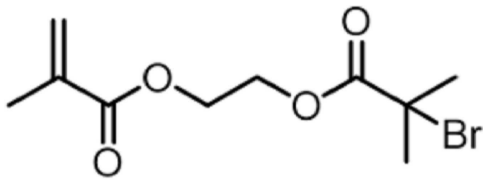
[0070] <화학식 9>



[0071] <화학식 10>

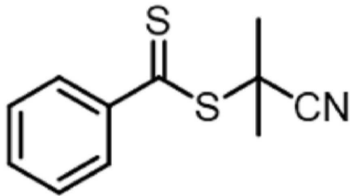


[0074] <화학식 11>



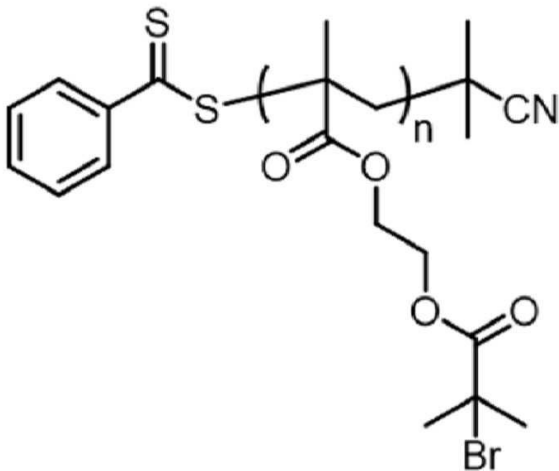
[0075]

[0076] <화학식 12>



[0077]

[0078] <화학식 13>



[0079]

[0080] 상술된 바와 같이, 상기 고분자 매트릭스로서 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(예를 들어, PNB-g-PMMA 또는 PBiBEM-g-PMMA)가 사용되는 경우, 고분자 매트릭스로서 선형 고분자(예를 들어, Linear PMMA)가 사용되는 경우와 비교하여, 리소그래피 공정에 따라 형성되는 패턴의 라인 에지 거칠기(Line Edge Roughness, LER) 값이 감소될 수 있다.

[0081] 보다 구체적으로, 고분자 매트릭스를 포함하는 광반응성 패턴링 조성물이 사용된 리소그래피 공정의 경우, 현상 및 건조 과정에서 현상액에 의한 팽창 및 수축 현상이 발생할 수 있다. 이 때, 고분자 매트릭스로서 주사슬을 이루는 제1 블록 및 곁가지를 이루는 제2 블록의 공중합체가 사용되는 경우, 선형 고분자가 사용된 경우와 비교하여 상대적으로 고분자 매트릭스의 이동이 활발하게 이루어질 수 있으므로, 리소그래피 공정에 따라 형성되는 패턴의 라인 에지 거칠기(Line Edge Roughness, LER) 값이 감소될 수 있다.

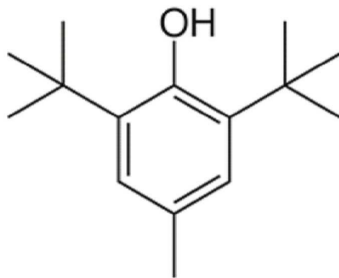
[0082] 상기 라디칼 제거제는, 상기 고분자 매트릭스가 광반응됨에 따라 상기 고분자 매트릭스에 형성된 기능기를 제거할 수 있다. 이로 인해, 상기 광반응성 패턴링 조성물을 이용한 리소그래피 공정으로부터 형성된 패턴은 라인 에지 거칠기(Line Edge Roughness, LER) 값이 감소될 수 있다.

[0083] 보다 구체적으로, 상기 고분자 매트릭스가 광반응 되는 경우, 상기 고분자 매트릭스의 주사슬 및 곁가지들이 끊어지게 되고, 끊어진 주사슬 및 곁가지들의 말단에는 기능기가 형성(예를 들어, 끊어진 PMMA의 말단에는 아크릴레이트기가 형성)될 수 있다. 이와 같이 형성된 기능기는 끊어진 고분자 매트릭스 사이의 결합을 유도하게 되고, 끊어진 고분자 매트릭스들이 결합되는 경우 현상액에 대한 식각 저항성이 증가하게 됨으로, 노광 및 현상 공정을 통한 패턴 형성이 용이하게 이루어지지 않는 문제점이 발생할 수 있다.

[0084] 하지만, 상술된 바와 같이, 상기 고분자 매트릭스와 함께 상기 라디칼 제거제가 사용되는 경우, 고분자 매트릭스의 끊어진 말단에 형성된 기능기가 상기 라디칼 제거제에 의해 제거될 수 있으므로, 끊어진 고분자 매트릭스들이 기능기에 의해 결합되는 문제점이 방지될 수 있어 노광 및 현상 공정을 통한 패턴 형성이 용이하게 이루어질 수 있고, 형성된 패턴의 라인 에지 거칠기(Line Edge Roughness, LER) 값 또한 감소될 수 있다.

[0085] 일 실시 예에 따르면, 상기 라디칼 제거제는 아래의 <화학식 14>로 표현되는 BHT(butylated hydroxytoluene)를 포함할 수 있다. 이와 달리, 다른 실시 예에 따르면, 상기 라디칼 제거제는 Benzoquinone, Dichlorobenzoquinone, Hydroquinone, TEMPO((2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl), TEMPOL(4-Hydroxy-TEMPO; 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl), DBHA(N,N-dibenzylhydroxylamine), DEHA(Diphenylamine, Diethylhydroxylamine), DNP(2,4-dinitrophenol), 및 p-Phenylenediamine 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 라디칼 제거제의 종류는 제한되지 않는다.

[0086] <화학식 14>



[0087]

[0088] 상기 용매는 상술된 구성 성분들(고분자 매트릭스 및 라디칼 제거제)을 분산시키기 위한 것으로서, 일 실시 예에 따르면, 유기 용매가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 용매는 클로로벤젠(chlorobenzene)을 포함할 수 있다. 이와 달리, 다른 예를 들어, 상기 유기 용매는 사이클로헥사논(cyclohexanone), 사이클로펜타논(cyclopentanone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran: THF), 디메틸 포름아미드(dimethyl formamide: DMF), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate: PGMEA), 에틸 락테이트(ethyl lactate), 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone), 벤젠(benzene), 및 톨루엔(toluene) 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 용매의 종류는 제한되지 않는다.

[0090] 광반응성 패터닝 조성물을 이용한 패터닝 방법

[0091] 도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 패터닝 방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 패터닝 방법 중 S100 단계 및 S200 단계를 설명하기 위한 모식도이고, 도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 패터닝 방법 중 S400 단계를 설명하기 위한 모식도이고, 도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 패터닝 방법 중 S500 단계를 설명하기 위한 모식도이다.

[0092] 도 3 내지 도 6을 참조하면, 기판(100)이 준비될 수 있다(S100). 일 실시 예에 따르면, 상기 기판(100)은 실리콘 웨이퍼(Si wafer)를 포함할 수 있다. 이와 달리, 다른 실시 예에 따르면, 상기 기판(100)은 화합물 반도체 기판, 유리 기판, 또는 플라스틱 기판 중 어느 하나일 수 있다. 상기 기판(100)의 종류는 제한되지 않는다.

[0093] 상기 기판(100) 상에 광반응성 패터닝 조성물을 제공하여 코팅층(200)을 형성할 수 있다(S200). 일 실시 예에 따르면, 상기 광반응성 패터닝 조성물은 상기 실시 예에 따른 광반응성 패터닝 조성물과 같을 수 있다. 즉, 상기 광반응성 패터닝 조성물은 주사술을 이루는 제1 블록 및 결가지를 이루는 제2 블록의 공중합체(예를 들어, PNB-g-PMMA 또는 PBiBEM-g-PMMA)를 포함하는 고분자 매트릭스, 라디칼 제거제, 및 용매를 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅층(200)은, 상기 광반응성 패터닝 조성물을 이용한 스핀 코팅, 침지 코팅, 블레이즈드 코팅, 및 분무 코팅 중 어느 하나의 코팅 방법으로 형성될 수 있다.

[0094] 상기 기판(100) 상에 상기 코팅층(200)이 형성된 후, 상기 코팅층(200)이 열처리될 수 있다(S300). 이에 따라, 상기 코팅층(200) 내 상기 용매가 제거될 수 있고, 이로 인해 패턴 형성이 보다 용이하게 이루어질 수 있다.

[0095] 상기 코팅층(200)의 일 영역에 선택적으로 광(L)이 조사될 수 있다(S400). 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅층(200)의 제1 영역(200a) 및 제2 영역(200b) 중 상기 제1 영역(200a)에 선택적으로 광(L)이 조사될 수 있다. 광(L)이 조사된 상기 제1 영역(200a)은 상기 고분자 매트릭스의 광반응에 의하여 후술되는 현상액에 대한 용해도

가 향상될 수 있다. 또한, 상기 제1 영역(200a)은 광반응에 의해 상기 고분자 매트릭스에 형성된 기능기가 상기 라디칼 제거제에 의해 제거될 수 있으므로, 후술되는 현상액에 대한 용해도가 더욱 향상될 수 있다. 즉, 광(L)이 조사된 상기 제1 영역(200a)은 후술되는 현상액에 대한 용해도가 상대적으로 높은 반면, 광(L)이 조사되지 않은 상기 제2 영역(200b)은 후술되는 현상액에 대한 용해도가 상대적으로 낮을 수 있다.

[0096] 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅층(200)에 조사되는 광(L)은 13.5 nm 내지 436 nm 파장의 방사선을 포함할 수 있다. 이와 달리, 다른 실시 예에 따르면, 상기 코팅층(200)에 조사되는 광(L)은 전자빔(E-beam)을 포함할 수 있다. 즉, 상기 실시 예에 따른 광반응성 패터닝 조성물을 사용하는 경우, 13.5 nm 내지 436 nm 파장의 방사선 및 전자빔 모두를 이용하여 패턴을 형성할 수 있다.

[0097] 상기 코팅층(200)에 현상액을 제공하여, 광(L)이 조사된 상기 코팅층(200)의 일 영역을 선택적으로 제거할 수 있다(S500). 일 실시 예에 따르면, 상기 제1 영역(200a) 및 상기 제2 영역(200b) 중 상기 제1 영역(200a)이 선택적으로 제거될 수 있다. 이에 따라, 상기 기판(100) 상에는 상기 코팅층(200)의 상기 제2 영역(200a)이 잔존될 수 있고, 잔존된 상기 제2 영역(200a)은 패턴으로 정의될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 실시 예에 따른 광반응성 패터닝 조성물을 사용하여 형성된 패턴은, 15 nm 이하의 라인 에지 거칠기(Line Edge Roughness, LER) 값을 가질 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 현상액은 MIBK(methyl isobutyl ketone) 및 IPA(isopropyl alcohol)를 포함할 수 있다.

[0099] 이상, 본 발명의 실시 예에 따른 광반응성 패터닝 조성물 및 이를 이용한 패터닝 방법이 설명되었다. 이하, 본 발명의 실시 예에 따른 광반응성 패터닝 조성물 및 이를 이용한 패터닝 방법의 구체적인 실험 예 및 특성 평가 결과들이 설명된다.

[0100] 실험 예 1: 광반응성 패터닝 조성물을 이용하여 형성된 패턴 특성 확인

[0101] PNB-g-PMMA 고분자 매트릭스 4 wt%, BHT 라디칼 제거제 0.001 wt%, 및 chlorobenzene 용매 95.999 wt%를 포함하는 광반응성 패터닝 조성물을 기판 상에 스핀 코팅하여 100 nm 두께의 코팅층을 형성하였다. 형성된 코팅층의 제1 영역 및 제2 영역 중 제1 영역에만 선택적으로 전자빔을 조사하고, MIBK 및 IPA를 포함하는 현상액을 1분 동안 제공하여 제1 영역을 선택적으로 제거함으로써 기판 상에 패턴을 형성하였다. 보다 구체적으로, 250 nm의 피치를 갖도록 패터닝하였다.

[0102] 패턴 형성 과정에서 사용되는 고분자 매트릭스의 분자량 및 현상액의 조성을 서로 달리하여 8개의 서로 다른 패턴을 형성하였고, 각각의 패턴은 실험 예 1-1에 따른 패턴(Ex 1-1), 실험 예 1-2에 따른 패턴(Ex 1-2), 실험 예 1-3에 따른 패턴(Ex 1-3), 실험 예 1-4에 따른 패턴(Ex 1-4), 실험 예 1-5에 따른 패턴(Ex 1-5), 실험 예 1-6에 따른 패턴(Ex 1-6), 실험 예 1-7에 따른 패턴(Ex 1-7), 및 실험 예 1-8에 따른 패턴(Ex 1-8)으로 정의되며, 각각의 패턴 제조에 사용된 광반응성 패터닝 조성물 내 고분자 매트릭스의 분자량과 현상액 내 MIBK:IPA의 비율은 아래의 <표 1>을 통해 정리된다.

표 1

[0103]	구분	광반응성 패터닝 조성물 내 고분자 매트릭스의 분자량 (k)	현상액 내 MIBK:IPA의 비율 (wt%)
	Ex 1-1	274	1:4
	Ex 1-2	274	1:3
	Ex 1-3	274	1:2
	Ex 1-4	274	1:1
	Ex 1-5	964	1:4
	Ex 1-6	964	1:3
	Ex 1-7	964	1:2
	Ex 1-8	964	1:1

[0104] 도 7은 본 발명의 실험 예 1-1 내지 1-4에 따른 패턴의 AFM 이미지이고, 도 8은 본 발명의 실험 예 1-5 내지 1-8에 따른 패턴의 AFM 이미지이다.

[0105] 도 7의 (a) 내지 (d)를 참조하면, 상기 실험 예 1-1 내지 1-4에 따른 패턴(Ex 1-1 ~ Ex 1-4)의 AFM(Atomic Force Microscopy) 이미지를 나타내고, 도 8의 (a) 내지 (d)를 참조하면 상기 실험 예 1-5 내지 1-8에 따른 패턴

턴(Ex 1-1 ~ Ex 1-8)의 AFM 이미지를 나타낸다.

[0106] 도 7의 (a) 내지 (d)에서 확인할 수 있듯이, 상기 실험 예 1-1 내지 1-4에 따른 패턴(Ex 1-1 ~ Ex 1-4)은 각각 11.3 nm, 9.35 nm, 12.16 nm, 및 7.9 nm의 라인 에지 거칠기(LER) 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 8의 (a) 내지 (d)에서 확인할 수 있듯이, 상기 실험 예 1-5 내지 1-8에 따른 패턴(Ex 1-5 ~ Ex 1-8)은 각각 11 nm, 7.65 nm, 10.2 nm, 및 6.8 nm의 라인 에지 거칠기(LER) 값을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0107] 도 9는 본 발명의 실험 예 1-1 내지 1-4에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이고, 도 10은 본 발명의 실험 예 1-5 내지 1-8에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이다.

[0108] 도 9 및 도 10을 참조하면, 상기 실험 예 1-1 내지 1-8에 따른 패턴(Ex 1-1 ~ Ex 1-8)을 형성하는 과정에서 사용된 전자빔의 노광량(Dose, $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)에 따라 코팅층의 제1 영역 두께(normalized remaining thickness) 변화를 측정하여 나타낸다.

[0109] 도 9 및 도 10에서 확인할 수 있듯이, 현상액 내 MIBK의 비율이 높아질수록 제1 영역의 두께가 0이되는 노광량이 적어지며, 노광량-제1 영역 두께 변화 기울기의 절대값으로 얻어지는 대조값(contrast value)는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 구체적인 대조값은 아래의 <표 2>를 통해 정리된다.

표 2

구분	대조값
Ex 1-1	1.93
Ex 1-2	1.45
Ex 1-3	0.93
Ex 1-4	1.88
Ex 1-5	4.79
Ex 1-6	1.66
Ex 1-7	1.7
Ex 1-8	2.29

[0111] 도 11은 본 발명의 실험 예 Ex 1-6에 따른 패턴의 SEM 이미지이다.

[0112] 도 11을 참조하면, 상기 실험 예 Ex 1-6에 따른 패턴의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 이미지를 나타낸다. 도 11에서 확인할 수 있듯이, 신뢰성 높은 패턴이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0113] 도 12 및 도 13은 본 발명의 실험 예 Ex 1-2 및 Ex 1-6에 따른 패턴의 AFM 이미지이다.

[0114] 도 12 (a) 및 도 13의 (a)를 참조하면 상기 실험 예 Ex 1-2 따른 패턴의 AFM 이미지를 나타내고, 도 12의 (b) 및 도 13의 (b)를 참조하면 상기 실험 예 Ex 1-6 따른 패턴의 AFM 이미지를 나타낸다. 보다 구체적으로, 도 13은 도 12의 일부 영역을 확대한 이미지를 나타낸다. 도 12 및 도 13에서 확인할 수 있듯이, 신뢰성 높은 패턴이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0115] 도 14는 코팅층의 두께가 패턴의 라인 에지 거칠기 값에 미치는 영향을 설명하기 위한 도면이다.

[0116] 도 14의 (a) 내지 (c)를 참조하면, 상기 실험 예 Ex 1-6에 따른 패턴을 준비하되, 두께가 서로 다른 코팅층을 이용하여 제조된 패턴들을 준비하고, 각각에 대해 AFM을 촬영하여 라인 에지 거칠기(LER)를 측정하였다. 보다 구체적으로, 도 14의 (a)는 100 nm 두께의 코팅층을 이용하여 제조한 패턴을 나타내고, 도 14의 (b)는 45 nm 두께의 코팅층을 이용하여 제조한 패턴을 나타내고, 도 14의 (c)는 25 nm 두께의 코팅층을 이용하여 제조한 패턴을 나타낸다.

[0117] 도 14의 (a) 내지 (c)에서 확인할 수 있듯이 코팅층의 두께가 감소할수록(100 nm → 45 nm → 25 nm), 라인 에지 거칠기 값 또한 감소(9.2 nm → 7.35 nm → 6.30)하는 것을 확인할 수 있다.

[0119] 실험 예 2: 라디칼 제거제의 영향 확인

[0120] 274k의 분자량을 갖는 PNB-g-PMMA 고분자 매트릭스 4 wt% 및 chlorobenzene 용매 96 wt%를 포함하는 광반응성 패턴링 조성물을 기판 상에 스핀 코팅하여 코팅층을 형성하였다. 형성된 코팅층의 제1 영역 및 제2 영역 중 제1

영역에만 선택적으로 전자빔을 조사하고, MIBK:IPA를 1:3 wt% 비율로 포함하는 현상액을 2분 동안 제공하여 제1 영역을 선택적으로 제거함으로써 기판 상에 패턴을 형성하였다. 상술된 방법으로 형성된 패턴은 실험 예 2에 따른 패턴(Ex 2)으로 정의된다.

[0121] 도 15는 본 발명의 실험 예 2에 따른 패턴을 촬영한 이미지이고, 도 16은 본 발명의 실험 예 2에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이다.

[0122] 도 15의 (a) 내지 (c)를 참조하면, 전자빔의 노광량을 다르게 사용하여 제조된 실험 예 2에 따른 패턴(Ex 2)에 대한 이미지를 나타낸다. 보다 구체적으로, 도 15의 (a)는 200 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)의 노광량으로 제조된 패턴 이미지를 나타내고, 도 15의 (b)는 300 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)의 노광량으로 제조된 패턴 이미지를 나타내고, 도 15의 (c)는 756 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)의 노광량으로 제조된 패턴 이미지를 나타낸다.

[0123] 도 16을 참조하면, 상기 실험 예 2에 따른 패턴(Ex 2)을 형성하는 과정에서 사용된 전자빔의 노광량(Dose, $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)에 따라 코팅층의 제1 영역 두께(normalized remaining thickness, %) 변화를 측정하여 나타낸다. 또한, 도 16의 검은색 선은 현상액이 1분 동안 제공되어 형성된 패턴에 대한 결과를 나타내고, 빨간색 선은 현상액이 2분 동안 제공되어 형성된 패턴에 대한 결과를 나타낸다.

[0124] 도 15 및 도 16에서 확인할 수 있듯이, 현상액이 제공되었음에도 불구하고 코팅층의 제1 영역 제거가 제대로 이루어지지 않았음을 확인할 수 있다(제1 영역 두께가 0 이상). 따라서, 라디칼 제거제 없이 PNB-g-PMMA 고분자 매트릭스를 사용하는 경우 패턴 형성이 용이하게 이루어지지 않음을 알 수 있다.

[0126] 실험 예 3: 라디칼 제거제 최적의 함량 확인

[0127] 실험 예 3-1 내지 3-3에 따른 광반응성 패터닝 조성물을 각각 기판 상에 스핀 코팅하여 코팅층을 형성하였다. 형성된 코팅층의 제1 영역 및 제2 영역 중 제1 영역에만 선택적으로 전자빔을 조사하고, MIBK:IPA를 1:3 wt% 비율로 포함하는 현상액을 2분 동안 제공하여 제1 영역을 선택적으로 제거함으로써 기판 상에 패턴을 형성하였다. 실험 예 3-1에 따른 광반응성 패터닝 조성물을 통해 형성된 패턴은 실험 예 3-1에 따른 패턴(Ex 3-1)으로 정의되고, 실험 예 3-2에 따른 광반응성 패터닝 조성물을 통해 형성된 패턴은 실험 예 3-2에 따른 패턴(Ex 3-2)으로 정의되고, 실험 예 3-3에 따른 광반응성 패터닝 조성물을 통해 형성된 패턴은 실험 예 3-3에 따른 패턴(Ex 3-3)으로 정의된다. 실험 예 3-1 내지 3-3에 따른 광반응성 패터닝 조성물의 구체적인 조성은 아래의 <표 3>을 통해 정리된다.

표 3

[0128] 구분	274k 분자량의 PNB-g-PMMA 고분자 매트릭스 함량	BHT 라디칼 제거제 함량	chlorobenzene 용매 함량
Ex 3-1	4 wt%	0 wt%	96 wt%
Ex 3-2	4 wt%	0.001 wt%	95.999 wt%
Ex 3-3	4 wt%	0.1 wt%	95.9 wt%

[0129] 도 17은 본 발명의 실험 예 3-1에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이고, 도 18은 본 발명의 실험 예 3-2에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이고, 도 19는 본 발명의 실험 예 3-3에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이다.

[0130] 도 17 내지 도 19를 참조하면, 상기 실험 예 3-1 내지 3-3에 따른 패턴(Ex 3-1 ~ Ex 3-3)을 형성하는 과정에서 사용된 전자빔의 노광량(Dose, $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)에 따라 코팅층의 제1 영역 두께(normalized remaining thickness, %) 변화를 측정하여 나타낸다. 또한, 도 17 내지 도 19의 검은색 선은 현상액이 1분 동안 제공되어 형성된 패턴에 대한 결과를 나타내고, 빨간색 선은 현상액이 2분 동안 제공되어 형성된 패턴에 대한 결과를 나타낸다.

[0131] 도 17 내지 도 19에서 확인할 수 있듯이, 라디칼 제거제 없이 PNB-g-PMMA 고분자 매트릭스를 사용하는 경우(Ex 3-1) 코팅층의 제1 영역 제거가 제대로 이루어지지 않지만, 라디칼 제거제와 PNB-g-PMMA 고분자 매트릭스가 함께 사용된 경우(Ex 3-2, Ex 3-3) 코팅층의 제1 영역 제거가 제대로 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0132] 도 20은 본 발명의 실험 예 3-2에 따른 패턴의 AFM 이미지이고, 도 21 및 도 22는 본 발명의 실험 예 3-3에 따른 패턴의 AFM 이미지이다.

- [0133] 도 20의 (a) 내지 (c)를 참조하면, 전자빔의 노광량 및 현상액 제공 시간이 다르게 제어되어 제조된 상기 실험 예 3-2에 따른 패턴(Ex 3-2)의 AFM 이미지를 나타낸다. 보다 구체적으로, 도 20의 (a)는 $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 노광량 및 현상액 제공 시간 1분의 조건에서 제조된 실험 예 3-2에 따른 패턴의 AFM 이미지를 나타내고, 도 20의 (b)는 $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 노광량 및 현상액 제공 시간 2분의 조건에서 제조된 실험 예 3-2에 따른 패턴의 AFM 이미지를 나타내고, 도 20의 (c)는 $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 노광량 및 현상액 제공 시간 3분의 조건에서 제조된 실험 예 3-2에 따른 패턴의 AFM 이미지를 나타낸다. 또한, 이미지 하단의 검은색 박스 배경에 흰색 글씨로 기재된 숫자는 라인 에지 거칠기(LER) 값을 나타낸다.
- [0134] 도 20의 (a) 내지 (c)에서 확인할 수 있듯이, 상기 실험 예 3-2에 따른 패턴은 전자빔 노광량 및 현상액 제공 시간에 관계없이 낮은 라인 에지 거칠기(LER) 값을 갖고 패턴의 균일성이 높게 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0135] 도 21 및 도 22를 참조하면, 전자빔의 노광량 및 현상액 제공 시간이 다르게 제어되어 제조된 상기 실험 예 3-3에 따른 패턴(Ex 3-3)의 AFM 이미지를 나타낸다. 보다 구체적으로, 도 21의 (a)는 $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 노광량 및 현상액 제공 시간 1분의 조건에서 제조된 실험 예 3-3에 따른 패턴의 AFM 이미지를 나타내고, 도 21의 (b)는 $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 노광량 및 현상액 제공 시간 2분의 조건에서 제조된 실험 예 3-3에 따른 패턴의 AFM 이미지를 나타내고, 도 21의 (c)는 $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 노광량 및 현상액 제공 시간 3분의 조건에서 제조된 실험 예 3-3에 따른 패턴의 AFM 이미지를 나타내고, 도 22의 (a)는 $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 노광량 및 현상액 제공 시간 3분의 조건에서 제조된 실험 예 3-3에 따른 패턴의 AFM 이미지를 나타내고, 도 22의 (b)는 $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 노광량 및 현상액 제공 시간 2분의 조건에서 제조된 실험 예 3-3에 따른 패턴의 AFM 이미지를 나타낸다. 또한, 이미지 하단의 검은색 박스 배경에 흰색 글씨로 기재된 숫자는 라인 에지 거칠기(LER) 값을 나타낸다.
- [0136] 도 21의 (a) 내지 (c) 및 도 22의 (a) 내지 (b)에서 확인할 수 있듯이, 상기 실험 예 3-3에 따른 패턴은 전자빔 노광량이 증가하거나 현상액 제공 시간이 증가함에 따라 패턴 붕괴 현상이 발생하는 것을 확인할 수 있다.
- [0137] 결과적으로, 실험 예 3을 통해 광반응성 패터닝 조성물 내 라디칼 제거제의 최적 함량을 알 수 있다. 구체적으로, PNB-g-PMMA 고분자 매트릭스, BHT 라디칼 제거제, 및 chlorobenzene 용매를 포함하는 광반응성 패터닝 조성물 내 라디칼 제거제의 함량은 0 wt% 초과 0.1 wt% 미만으로 제어되어야 함을 알 수 있다.

[0139] 실험 예 4: 선형 고분자에 대한 라디칼 제거제의 영향 확인

- [0140] 291k의 분자량을 갖는 선형 PMMA 고분자 매트릭스 4 wt% 및 chlorobenzene 96 wt%를 포함하는 광반응성 패터닝 조성물(실험 예 4-1에 따른 광반응성 패터닝 조성물)과 291k의 분자량을 갖는 선형 PMMA 고분자 매트릭스 4 wt%, BHT 라디칼 제거제 0.001 wt%, 및 chlorobenzene 용매 95.999 wt%를 포함하는 광반응성 패터닝 조성물(실험 예 4-2에 따른 광반응성 패터닝 조성물)을 준비하였다.
- [0141] 실험 예 4-1 및 4-2에 따른 광반응성 패터닝 조성물을 각각 기판 상에 스핀 코팅하여 코팅층을 형성하였다. 형성된 코팅층의 제1 영역 및 제2 영역 중 제1 영역에만 선택적으로 전자빔을 조사하고, MIBK:IPA를 1:3 wt% 비율로 포함하는 현상액을 2분 동안 제공하여 제1 영역을 선택적으로 제거함으로써 기판 상에 패턴을 형성하였다. 실험 예 4-1에 따른 광반응성 패터닝 조성물을 통해 형성된 패턴은 실험 예 4-1에 따른 패턴(Ex 4-1)으로 정의되고, 실험 예 4-2에 따른 광반응성 패터닝 조성물을 통해 형성된 패턴은 실험 예 4-2에 따른 패턴(Ex 4-2)으로 정의된다.

표 4

구분	291k 분자량의 선형 PMMA 고분자 매트릭스 함량	BHT 라디칼 제거제 함량	chlorobenzene 용매 함량
Ex 4-1	4 wt%	0 wt%	96 wt%
Ex 4-2	4 wt%	0.001 wt%	95.999 wt%

- [0143] 도 23은 본 발명의 실험 예 4-1에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이고, 도 24는 본 발명의 실험 예 4-2에 따른 패턴이 형성된 코팅층의 제1 영역 두께를 설명하기 위한 도면이다.
- [0144] 도 23의 (a)를 참조하면 상기 실험 예 4-1에 따른 패턴(Ex 4-1)을 형성하는 과정에서 사용된 전자빔의 노광량(Dose, $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)에 따라 코팅층의 제1 영역 두께(normalized remaining thickness, %) 변화를 측정하여 나타

내고, 도 23의 (b)를 참조하면 상기 실험 예 4-1에 따른 패턴의 AFM 이미지를 나타낸다.

[0145] 도 24의 (a)를 참조하면 상기 실험 예 4-2에 따른 패턴(Ex 4-2)을 형성하는 과정에서 사용된 전자빔의 노광량(Dose, $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)에 따라 코팅층의 제1 영역 두께(normalized remaining thickness, %) 변화를 측정하여 나타내고, 도 23의 (b)를 참조하면 상기 실험 예 4-1에 따른 패턴의 AFM 이미지를 나타낸다.

[0146] 또한, 도 23 및 도 24의 검은색 선은 현상액이 1분 동안 제공되어 형성된 패턴에 대한 결과를 나타내고, 빨간색 선은 현상액이 2분 동안 제공되어 형성된 패턴에 대한 결과를 나타낸다. 또한, 이미지 하단의 검은색 박스 배경에 흰색 글씨로 기재된 숫자는 라인 에지 거칠기(LER) 값을 나타낸다.

[0147] 도 23 및 도 24에서 확인할 수 있듯이, 선형 PMMA 고분자 매트릭스의 경우 BHT 라디칼 제거제가 함께 사용됨에 따라 오히려 라인 에지 거칠기(LER) 값이 증가($9.48 \text{ nm} \rightarrow 17.08$)하는 것을 확인할 수 있다.

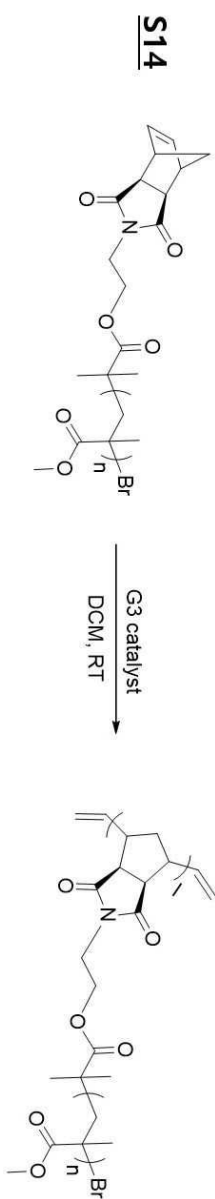
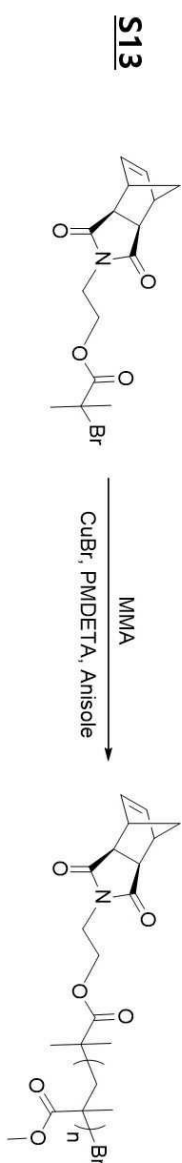
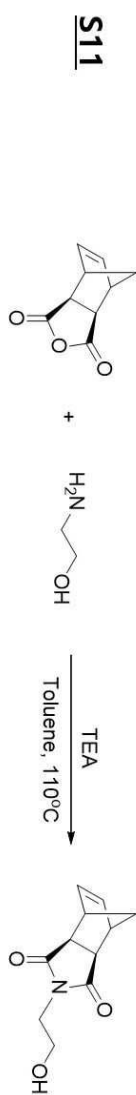
[0149] 이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

부호의 설명

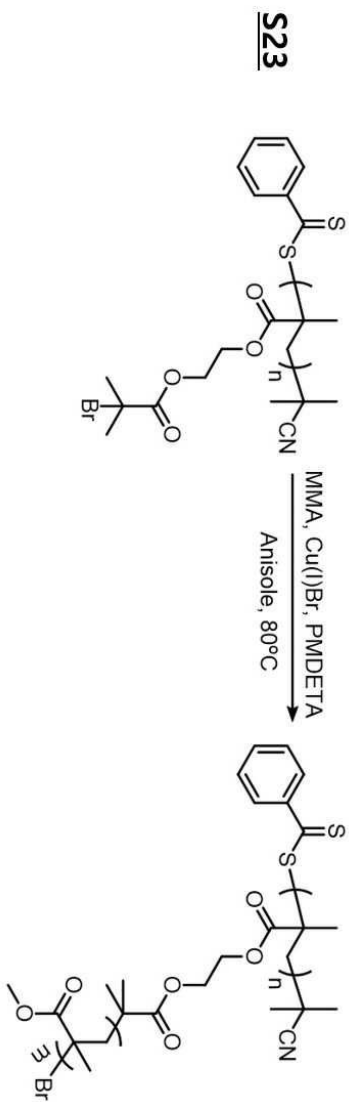
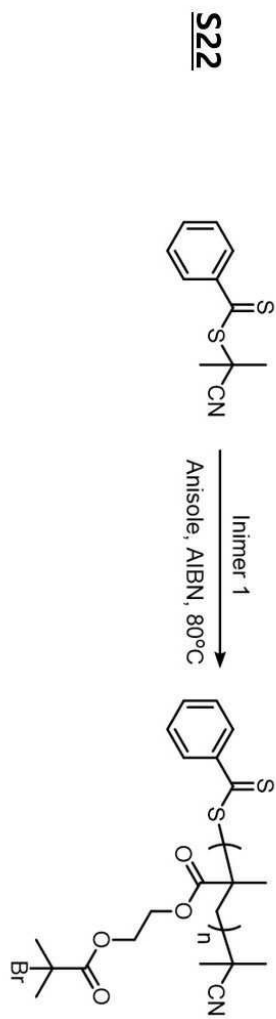
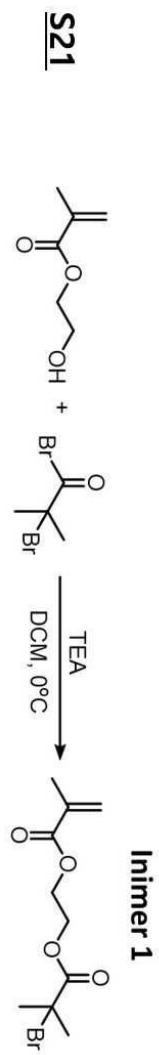
[0150] 100: 기판
200: 코팅층
200a: 제1 영역
200b: 제2 영역

도면

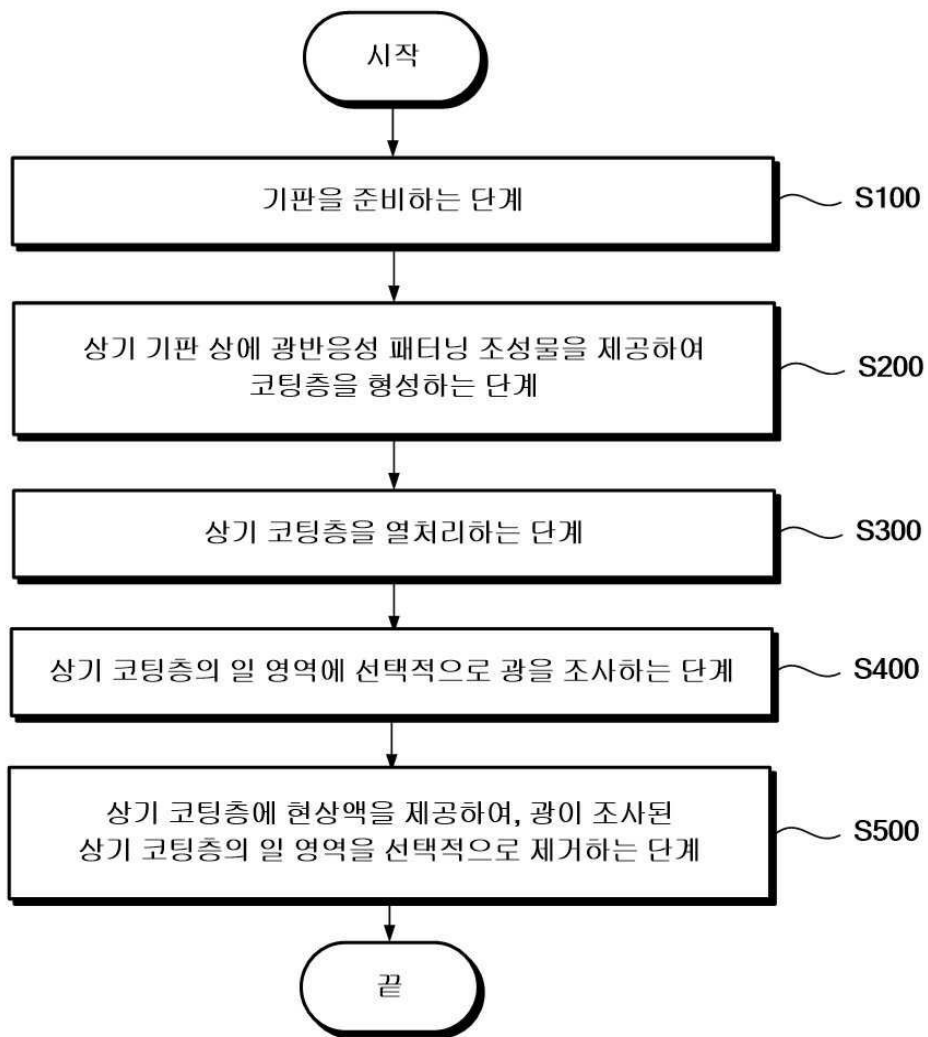
도면1



도면2



도면3

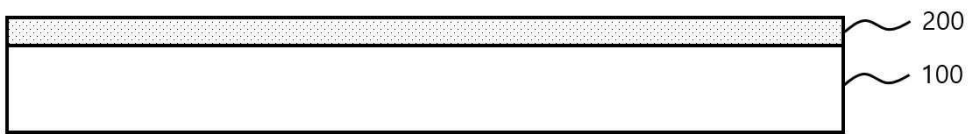


도면4

S100

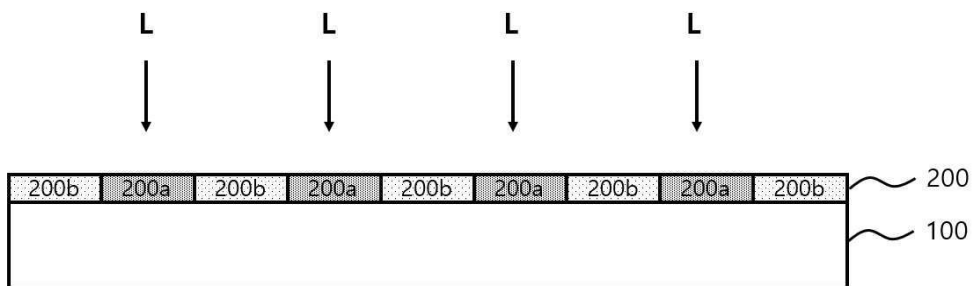


S200



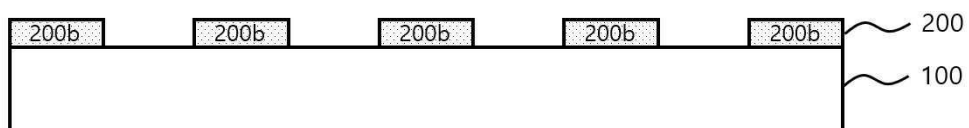
도면5

S400

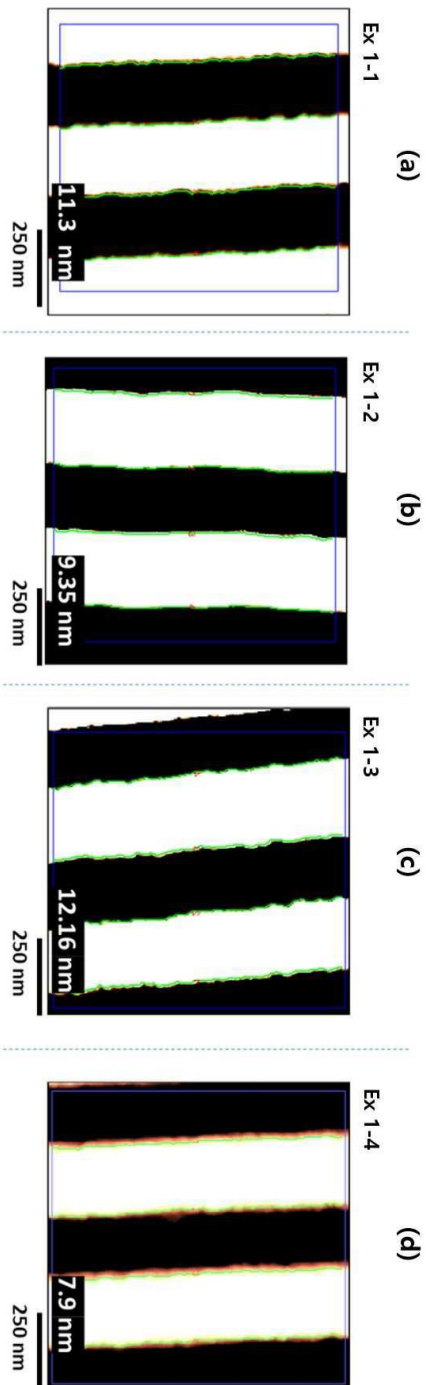


도면6

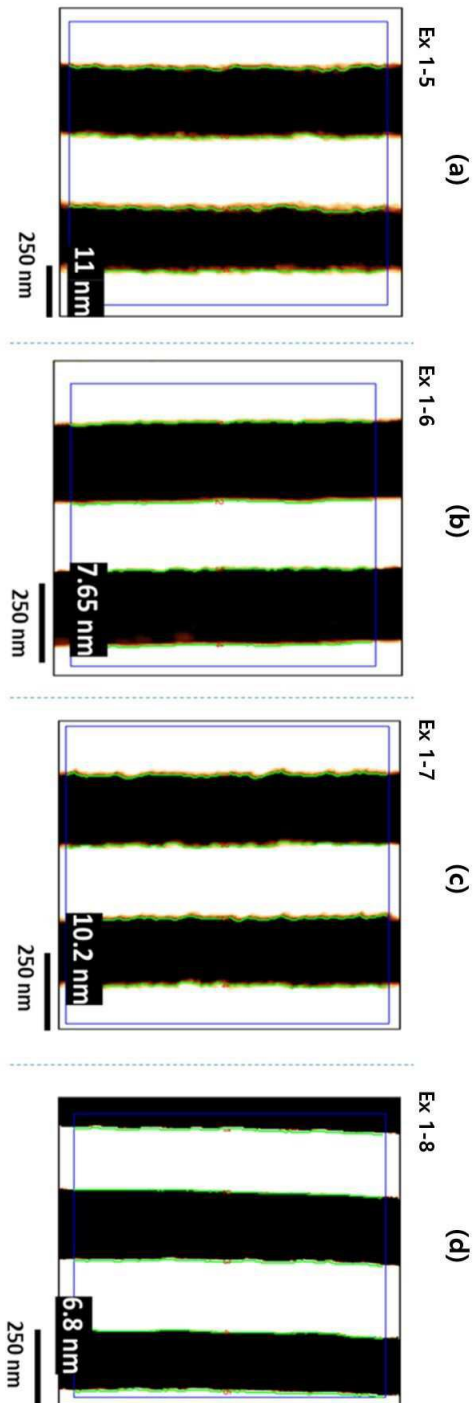
S500



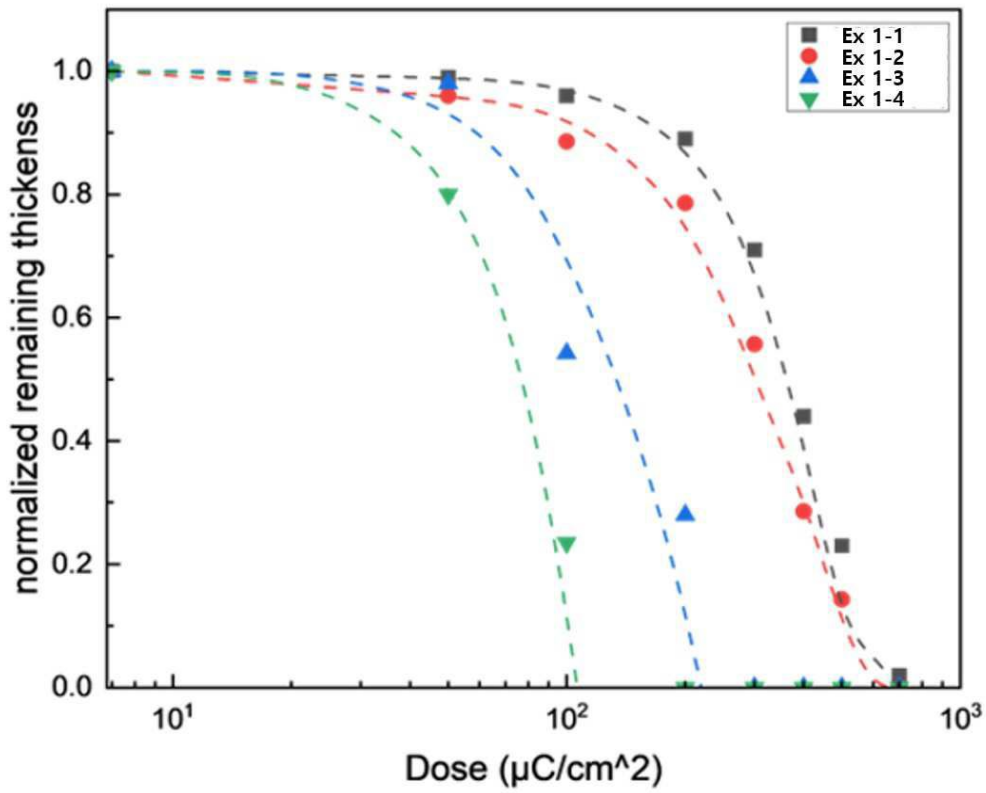
도면7



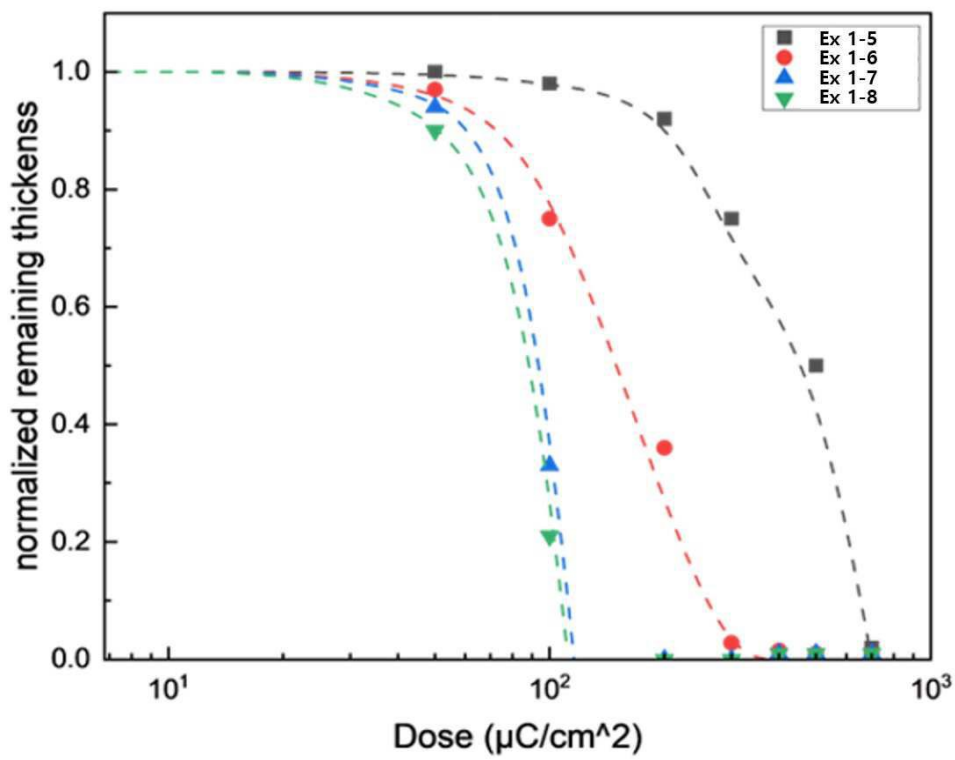
도면8



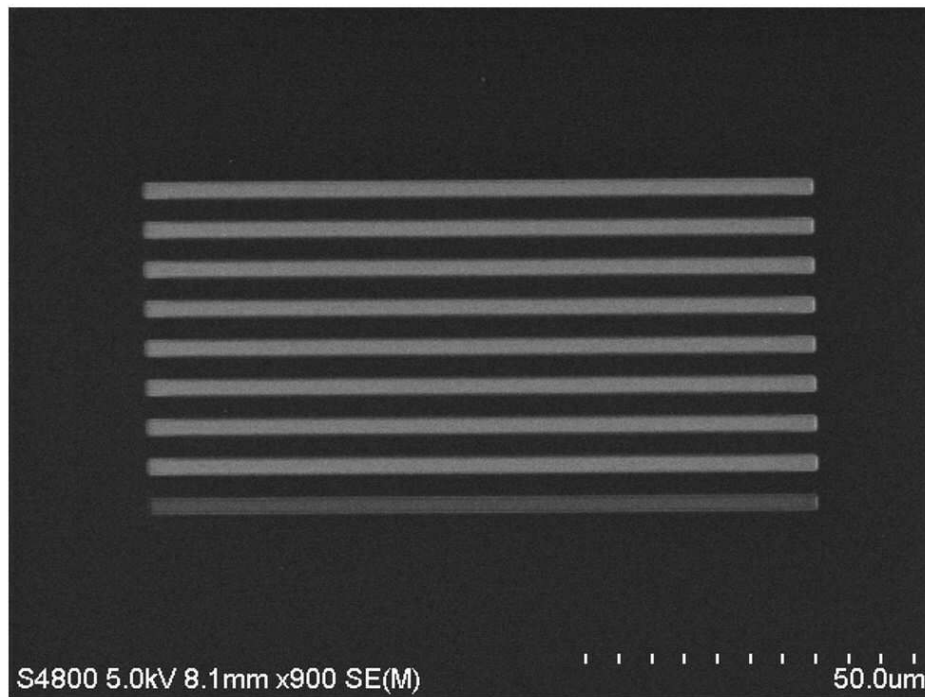
도면9



도면10

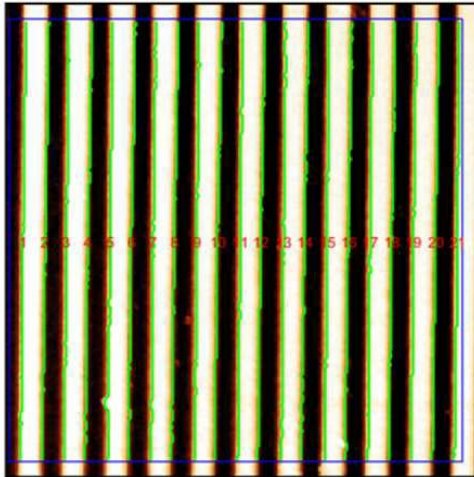


도면11

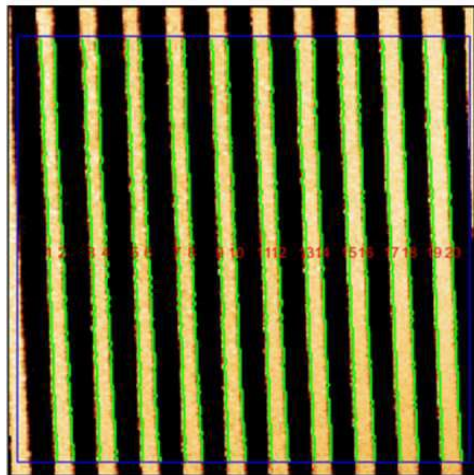


도면12

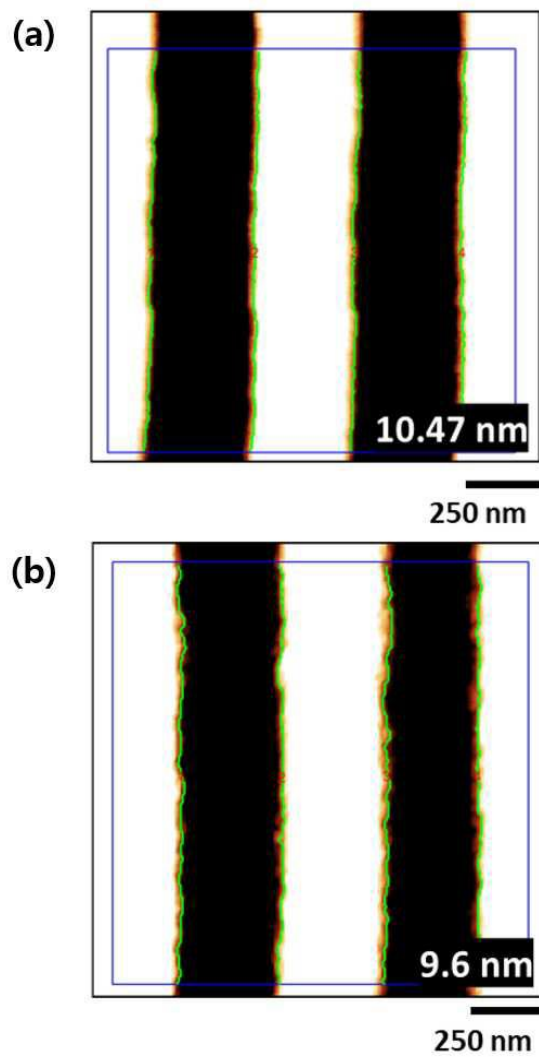
(a)



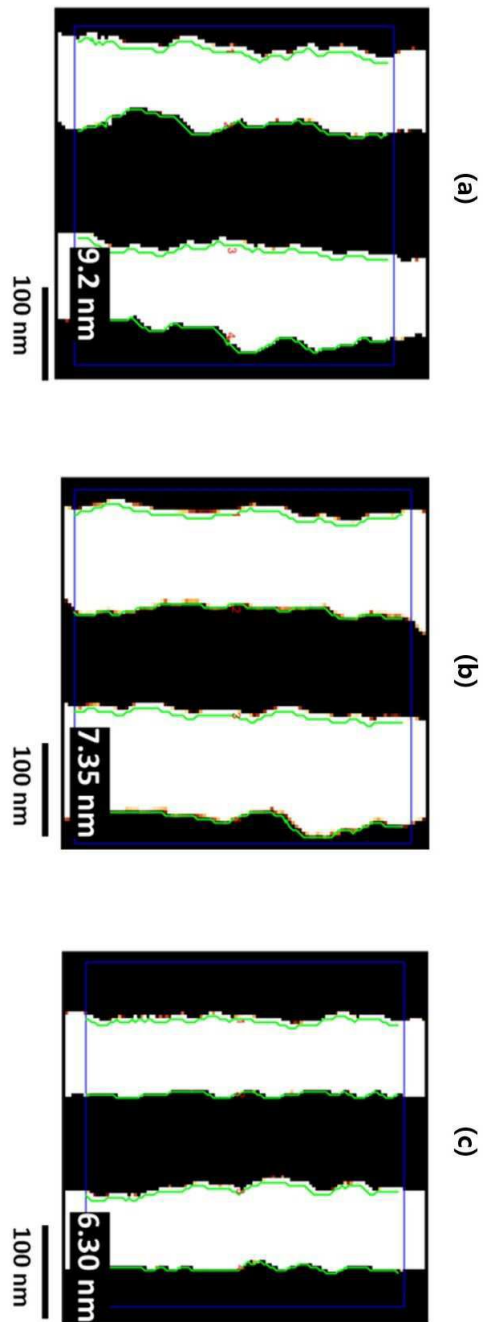
(b)



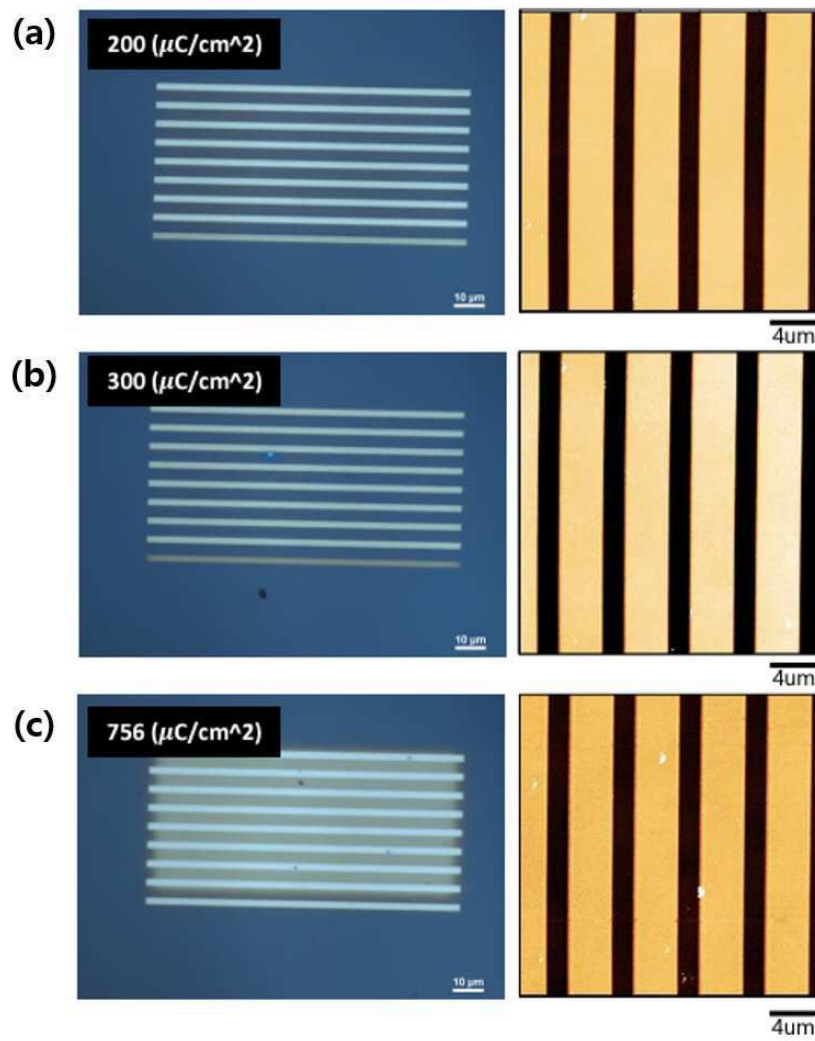
도면13



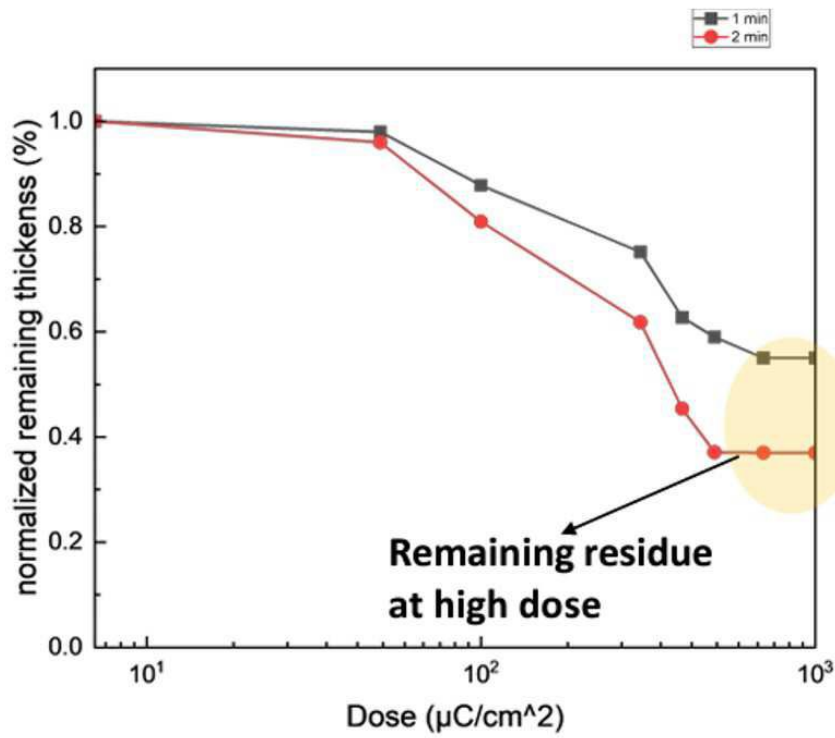
도면14



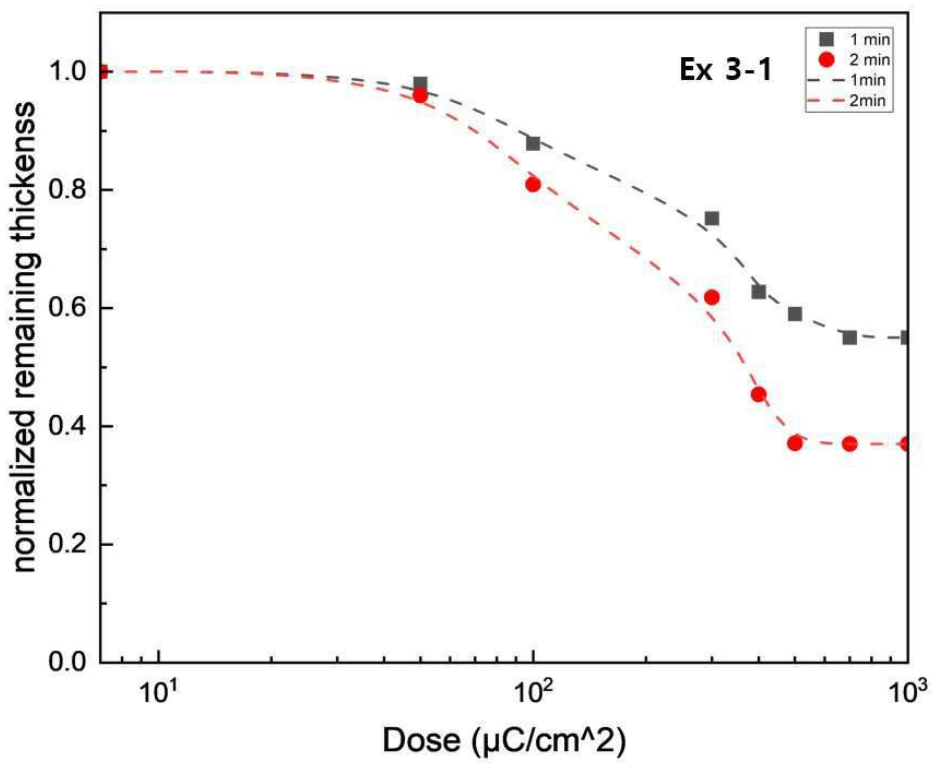
도면15



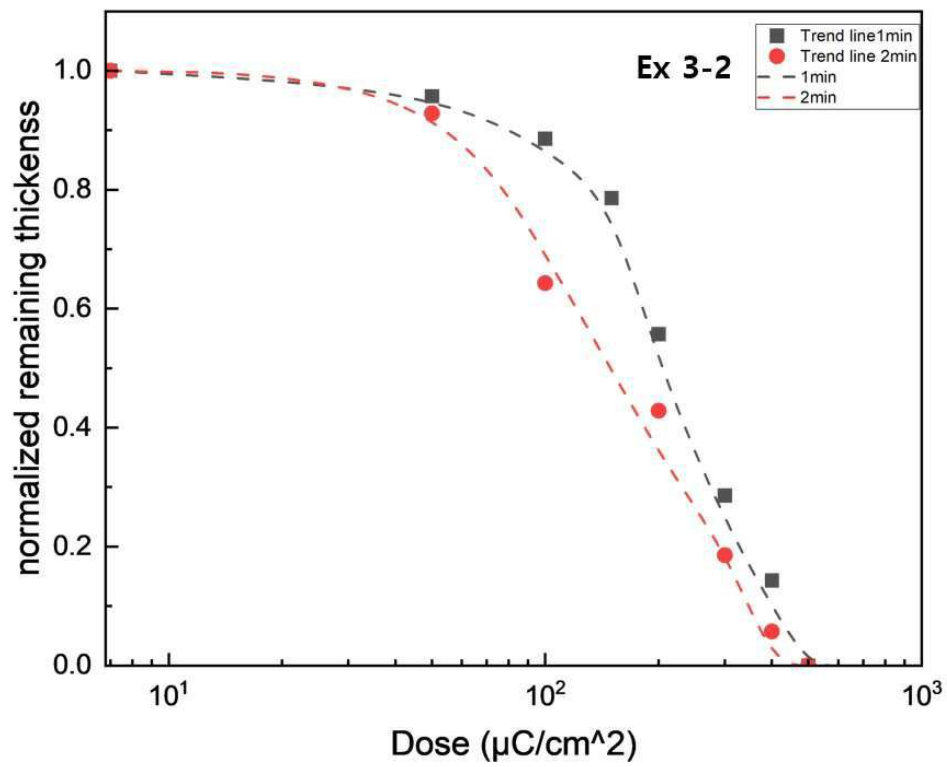
도면16



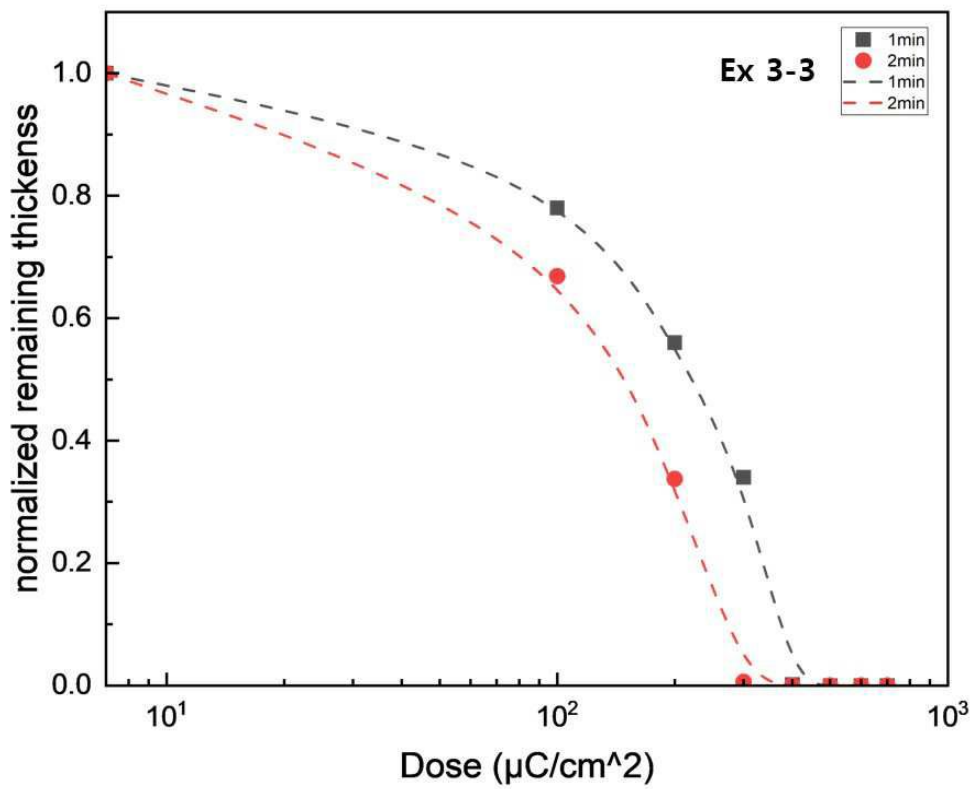
도면17



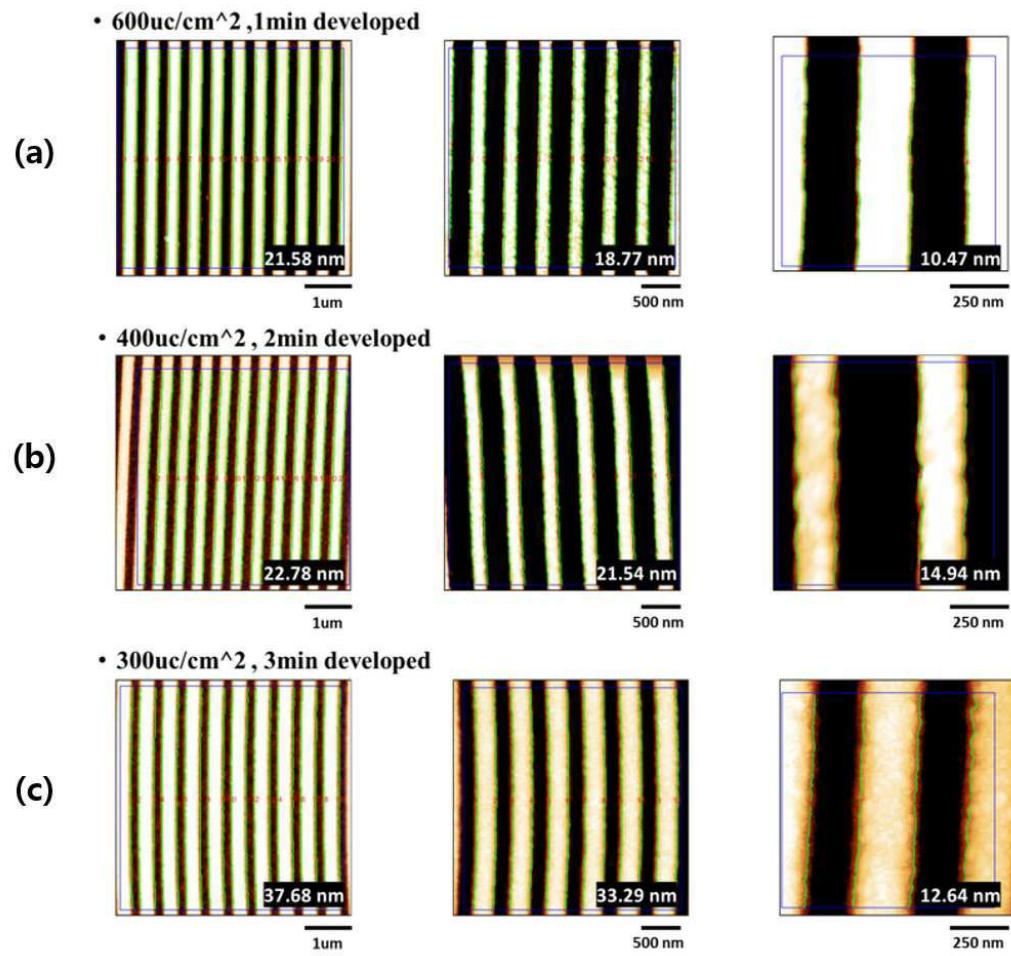
도면18



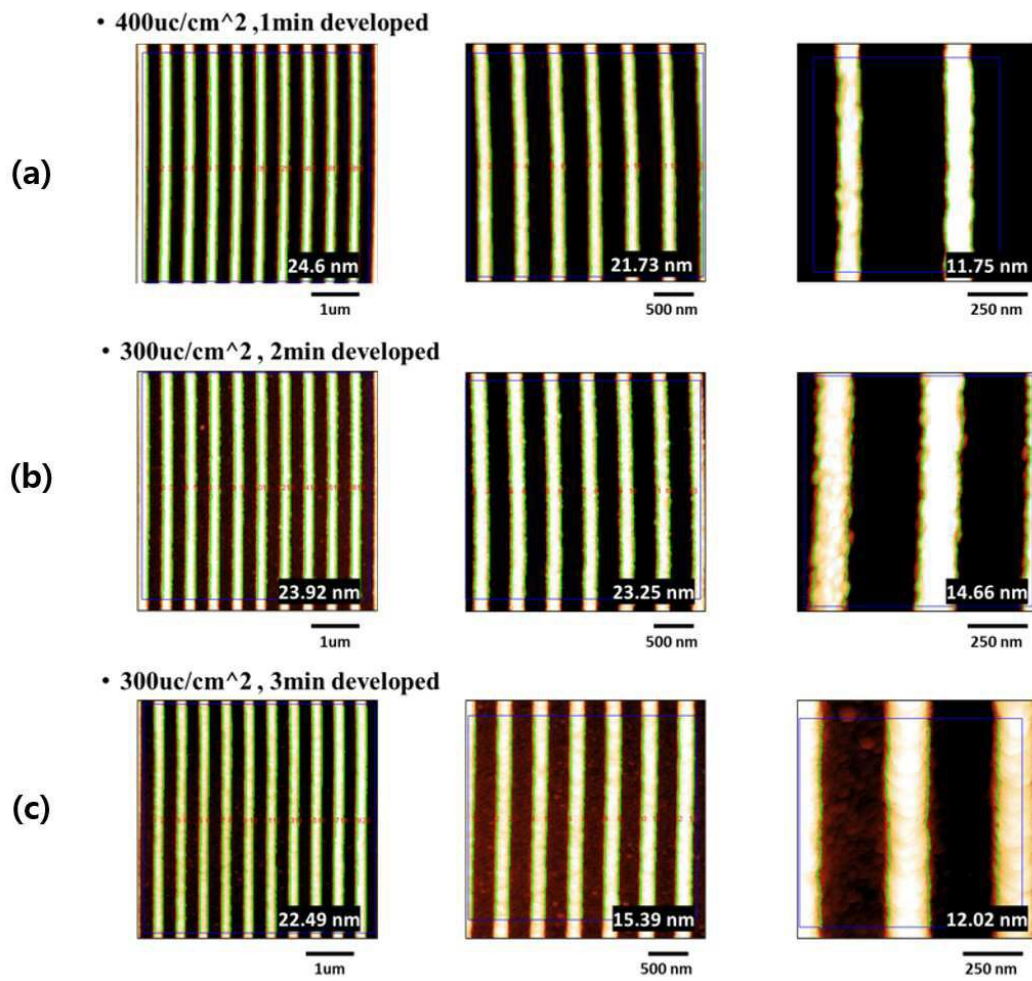
도면19



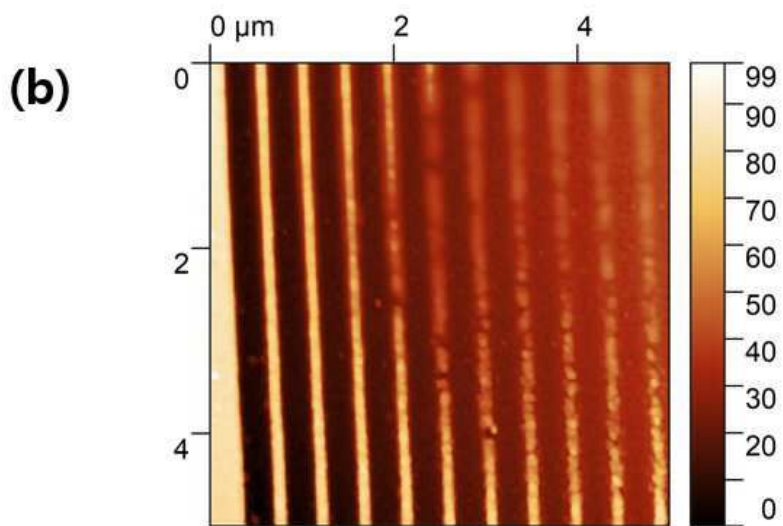
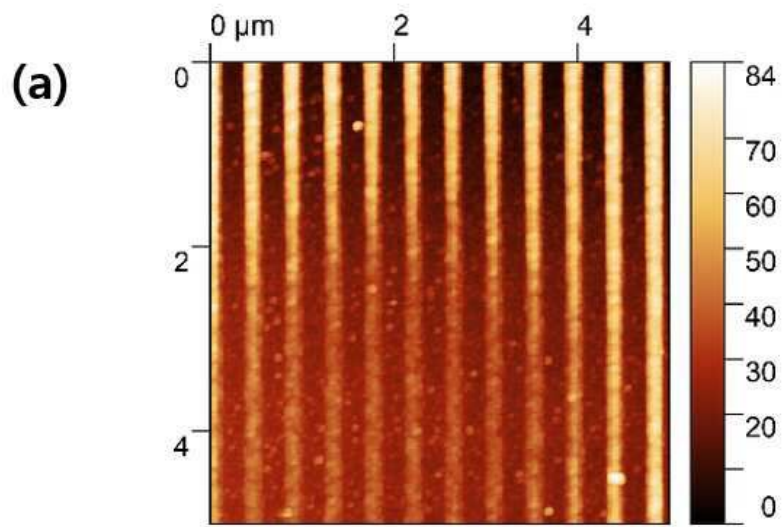
도면20



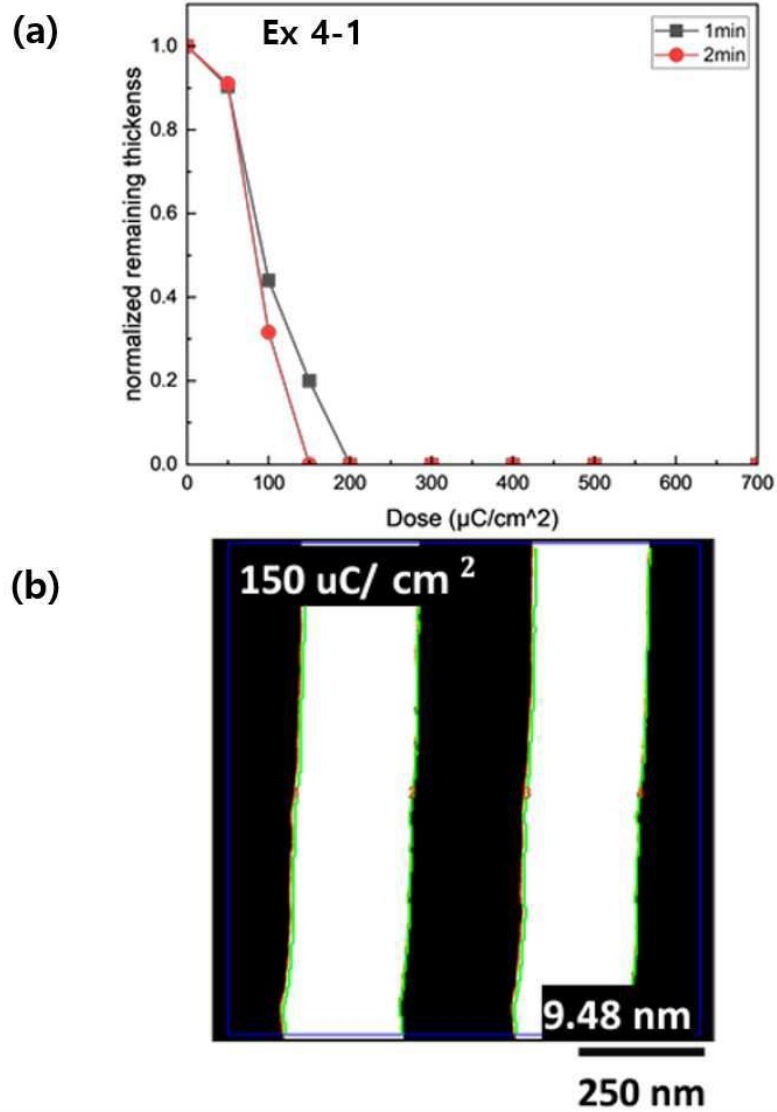
도면21



도면22



도면23



도면24

