(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월22일
(11) 등록번호 10-2114117
(24) 등록일자 2020년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G03F 7/16 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/039 (2013.01)
G03F 7/0045 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0148413
(22) 출원일자 2018년11월27일
심사청구일자 2018년11월27일
(56) 선행기술조사문헌
JP04089469 A
KR101901522 B1
KR1020140072326 A

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
이진균
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호 (송도동, 송도금호어울림아파트)
강새은
인천광역시 부평구 굴포로 105, 117동 104호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

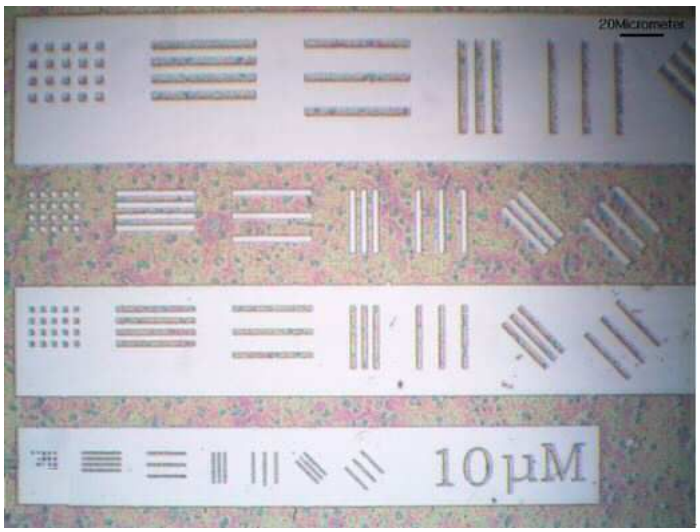
전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 안선형

(54) 발명의 명칭 **고불소계 용제에 용해성을 가지는 고불소화 단분자 포토레지스트 및 고불소화 아민 유도체를 이용한 포지티브형 포토레지스트의 제조**

(57) 요 약

본 발명은 고불소계 용제에 용해성을 가지는 고불소화 단분자 포토레지스트 및 고불소화 아민 유도체를 이용한 포지티브형 포토레지스트의 제조에 관한 것으로, 고불소화 단분자 포토레지스트 화합물과 고불소화 아민 유도체 화합물을 포함하는 포지티브형 포토레지스트 조성물로 구성되어, 포토리소그라피 공정 중 도포(coating) 및 현상(develop) 과정을 유기용매나 수용액의 도움 없이 고불소계 용제만을 이용하여 진행할 수 있고, 포토 패터닝을 위해 광산발생제와 같은 첨가제 그리고 후속 열처리(post-exposure bake)가 요구 되지 않아 패턴 형성 시 물리적, 화학적 침해를 최소화할 수 있다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
G03F 7/168 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
G03F 7/26 (2013.01)
(72) 발명자
손종찬
경기도 오산시 오산로160번길 14, 112동 501호

원종인
인천광역시 부평구 부흥로 246, 39동 1003호 (부평동, 동아아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711073955
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전자정보디바이스산업원천기술개발(정보화)
연구과제명 고불소계 재료 기반 포토리소그라피 패터닝 공정을 통한 10㎛급 OLED픽셀 제조기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 인하대학교산학협력단
연구기간 2018.04.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

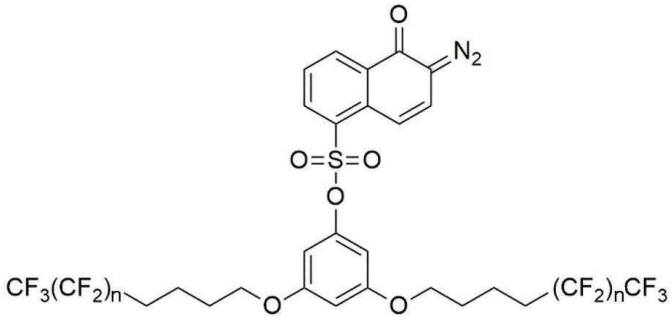
청구범위

청구항 1

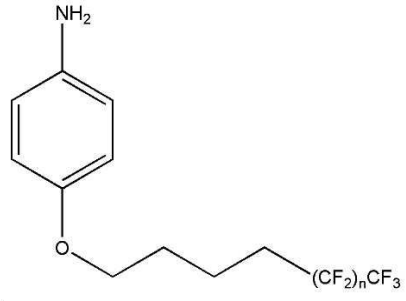
하기 화학식 1로 표시되는 고불소화 단분자 포토레지스트 화합물과

하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 이루어진 군에서 어느 하나 이상 선택되는 고불소화 아민 유도체 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

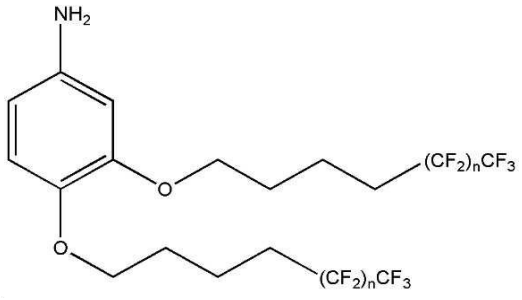
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1 내지 3에서 n은 3 내지 9의 정수임.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 고불소화 단분자 포토레지스트 화합물 및 고불소화 아민 유도체 화합물의 중량비는 1:0.1 내지 1:10의 범위인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 포토레지스트 조성물은,

고불소계 용제에 용해되는 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물.

청구항 4

청구항 제 1항에 따른 포지티브형 포토레지스트 조성물을 고불소계 용제와 혼합한 후 기판에 도포하는 제 1공정;

상기 기판을 가열 처리하여 포토레지스트 막을 형성하는 제 2공정;

상기 포토레지스트 막에 마스크를 올리고, 노광하는 제 3공정; 및

상기 포토레지스트 막을 현상액으로 현상하여 기판 상에 패턴을 형성하는 제 4공정;을 포함하는 포지티브형 패턴 형성 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

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

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고불소계 용제에 용해성을 가지는 고불소화 단분자 포토레지스트 및 고불소화 아민 유도체를 이용한 포지티브형 포토레지스트의 제조에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 평판표시장치(Flat Panel Display; 이하 'FPD')의 중요성이 강조되고 있는 현대 사회에서, 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display; 이하 'LCD')의 대중화로 인해 대중의 욕구는 상당 부분 충족될 수 있었다. 하지만 시간이 흐름에 따라 보다 높은 해상도, 대면적, 그리고 다양한 형태로 변형이 가능한 유연 표시장치에 대한 수요가 제기되면서, 이를 만족시킬 수 있는 새로운 유기전계발광소자 기반 디스플레이 장치(Organic Light-Emitting Display; 이하 'OLED')가 시장에 등장하였다. LCD 에 비해 시야각, 대조비 등이 우수하며 소비전력 측면에서도 유리한 OLED의 지속적인 기술 개발은 단순한 시각적 정보의 표시 수준을 넘어, 상상 속에 머물던 AR (증강현실) 및 VR (가상현실)의 시현도 현실화시키는 단계로 나아가게 하고 있다.

[0003] 증강현실 및 가상현실 시현용 디스플레이는 head-mount display 장치 (HMD)에 장착되어 안구와 매우 가까운 거리에서 정보를 표시해야 하므로, 최소 2,000 ppi (pixels per inch) 이상의 초고해상도 화소 형성을 요구한다. 하지만 현재 OLED 제조에 널리 이용되는 고정밀도 금속 포토마스크 (Fine Metal Mask; 이하 'FMM')를 이용한 열진공증착 기법으로는 이와 같은 기술적 요구를 만족시키기 매우 어렵다는데 산업계 및 학계의 의견이 모아지고 있다. FMM이 가지는 수십 마이크로미터에 이르는 물리적 두께, 그리고 FMM의 자중에 의한 물리적 처짐 현상(mask sagging) 등은 10 μm 이하의 초고해상도의 화소를 경제성 있게 구현하는데 넘기 힘든 장벽이 된다. 이를 극복하기 위한 대안 기술로서 잉크젯 프린팅(inkjet printing), 레이저-유도된 열 이미징(laser-induced thermal imaging;LITI), 마이크로-컨택 프린팅(micro-contact printing) 등이 제안되었고 십 수년간 심도 있게 연구되었으나, 역시 패터닝의 해상도와 공정상 기술적 한계 등으로 상업화로의 진전이 제대로 이루어지지 못하고 있는 실정이다.

[0004] 또 하나의 대안으로서 기존 LCD 및 반도체 산업에서 널리 사용 중인 고해상도 포토리소그라피 패터닝 공정을 OLED 화소 형성에 적용하는 방안이 제시되었다. 개념상으로는, OLED를 구성하는 전극 또는 발광층 박막 상부에 감광재료인 포토레지스트를 코팅하고, 포토마스크를 통해 자외선을 조사한 후, 적절한 용제를 이용하여 현상하고, 리프트-오프(Lift-Off) 또는 반응성 이온 에칭(Reactive Ion Etch) 기법을 통해 포토레지스트의 패턴 이미지를 하부 박막으로 전사한 후 최종적으로 포토레지스트 박막을 적절한 용제를 이용하여 제거하는 것이다. 하지만 이와 같은 포토리소그라피 공정을 OLED 화소 형성에 그대로 적용하는 데에도 역시 기술적 장벽이 존재한다.

OLED 구조를 이루고 있는 전하이동층 및 발광층의 경우 유기 전자재료로 구성되어 있고, 포토레지스트를 코팅하기 위한 통상적인 유기 용제, 수계 및 유기계 현상액 그리고 레지스트 제거 용제 (스트리퍼; stripper)에 의해 박막이 물리적 화학적 손상을 입게 된다. 이와 같은 문제는 기존 포토리소그라피용 공정 용제와는 달리 강한 소수성 (hydrophobicity) 및 소유성 (lipophobicity)을 지녀 불소화 되어있지 않은 유기전자재료 박막에 대해 침해성을 가지지 않는 고불소계 용제를 이용할 경우 해결할 수 있다. 따라서 고불소계 용제를 이용하여 원활히 포토리소그라피 공정을 진행할 수 있는 고불소화된 포토레지스트의 개발이 요구된다.

[0005] 고불소화 포토레지스트의 경우 일반적인 수계/유기계 용제에서 작동하는 포토레지스트와 같이 주로 자외선의 조사에 의한 광반응에 의해 노광된 부위의 용해도가 증가하여 현상 시 제거되는 포지티브형 포토레지스트와 노광부위의 용해도가 오히려 감소하여 용해되지 않고 잔류하는 네거티브형의 포토레지스트로 나뉘어진다(도 1).

[0006] 현재까지 보고된 대부분의 포토레지스트 재료는 고분자 공중합체를 기본으로 리소그라피 용도에 바람직한 비정형의 특성, 유연성 및 가공성을 비롯한 다수의 유익한 특징을 지니고 있다. 하지만 공중합체는 몇 가지 문제점을 가지게 되는데, 먼저 고분자 사슬 내 단량체 조성의 균일성을 확보하기 매우 어렵다는 점을 언급할 수 있다. 또한, 고분자 사슬의 길이도 다분산지수(polydispersity index; PDI)에 의해 정의되는 것처럼 매우 긴 사슬부터 짧은 사슬이 함께 섞여 있는 형태를 지닌다. 이와 같은 특징은 포토레지스트 박막의 균일한 용해성 확보를 어렵게 하는 요인으로 작용하게 되고 궁극적으로 현상 및 제거 공정 후의 잔류막 문제를 일으킬 여지가 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 고분자 기반의 포토레지스트 보다는 단일 조성, 단일 분자량을 지니는 유기단분자 기반 레지스트의 개발이 필요한 실정이다.

[0007] 자외선 노광 조건하에서 포토레지스트의 감도 및 패턴 형성 능력을 향상시키기 위한 수단으로 화학 증폭(Chemical amplification; CA)의 개념을 사용할 경우, 강산 분자의 촉매 활성을 증진시키기 위해 후속 열처리 공정(post-exposure bake;PEB)을 진행하게 된다. 이는 추가적인 비용 및 시간을 요구할 뿐만 아니라, 하부 유기 전자재료 박막에 대한 열손상 문제를 일으킬 수 있다. 더불어 강산 분자 및 강산에 의해 분해된 산물이 전자재료 박막 내부로 확산되어 전기적인 특성을 저하시키는 등의 문제를 발생시키기도 한다. 이와 같은 기술적 문제의 해결을 위해 강산의 발생이 필요 없는 고불소화 비화학증폭형 포토레지스트 (Non-chemically amplified resist; n-CAR)의 개발이 필요하게 된다.

[0008] 다이아조나프토퀴논(Diazonaphthoquinone;DNQ)은 반도체 및 디스플레이의 포토패터닝 기술에서 마이크로미터 크기의 구조체를 형성하는데 중요한 포토레지스트로서 그 성능을 이미 검증 받은 재료이다. 또한, 365 nm의 파장에 해당하는 자외선인 I-line 광원에 대한 양자 효율(Quantum efficiency)이 0.3 정도로 감도가 우수한 레지스트 재료이며, 저렴하고 대량생산이 용이한 장점 또한 지니고 있다. DNQ는 강산에 의한 분해 반응을 수반하지 않는 비화학증폭형 포토레지스트로서 자외선 노광에 의해 볼프 리어레인지먼트(Wolff rearrangement)가 일어나면서 현상액에 대한 노광 부위의 용해도가 변화하여 선택적 제거가 가능하게 된다.

[0009] 따라서, 포토리소그라피 공정 중 도포(coating) 및 현상(develop) 과정을 유기용매나 수용액의 도움 없이 고불소계 용제만을 이용하여 진행할 수 있으며, 잔류막 생성이 없는 단분자이고, 비화학증폭형 고불소화 포지티브형 포토레지스트의 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 공개특허 10-2008-0013586

발명의 내용

해결하려는 과제

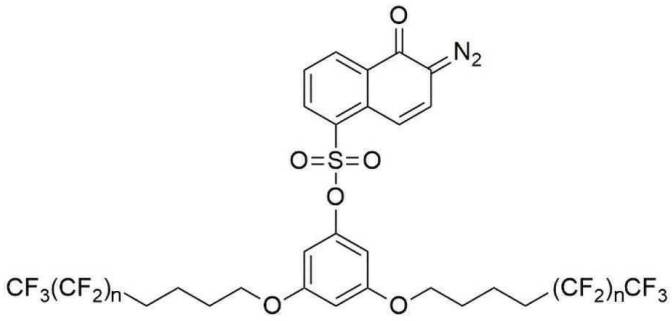
[0011] 본 발명의 목적은 고불소계 용제에 용해 가능한 고불소화 단분자 포토레지스트 및 고불소화 아민 유도체를 이용한 포지티브형 포토레지스트를 제공하는 데에 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은 고불소계 용제에 용해 가능한 고불소화 단분자 포토레지스트 및 고불소화 아민 유도체를 이용한 포지티브형 패턴 형성 방법을 제공하는 데에 있다.

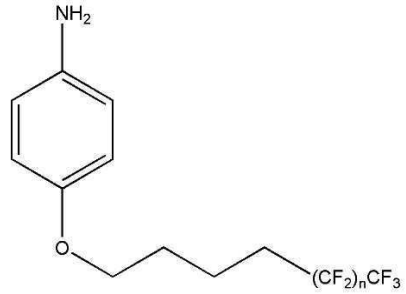
과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고불소화 단분자 포토레지스트 화합물과 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 이루어진 군에서 어느 하나 이상 선택되는 고불소화 아민 유도체 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물을 제공한다.

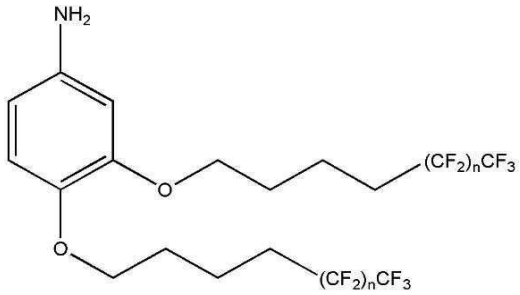
[0014] [화학식 1]

[0015] 

[0016] [화학식 2]

[0017] 

[0018] [화학식 3]

[0019] 

[0020] 상기 화학식 1 내지 3에서 n은 3 내지 9의 정수임.

[0021] 또한, 본 발명은 상기에 따른 포지티브형 포토레지스트 조성물을 고불소계 용제와 혼합한 후 기판에 도포하는 제 1공정; 상기 기판을 가열 처리하여 포토레지스트 막을 형성하는 제 2공정; 상기 포토레지스트 막에 마스크를 올리고, 노광하는 제 3공정; 및 상기 포토레지스트 막을 현상액으로 현상하여 기판 상에 패턴을 형성하는 제 4공정;을 포함하는 포지티브형 패턴 형성 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 다이아조나프토퀴논(Diazonaphthoquinone; DNQ) 기반 고불소화 단분자 포토레지스트와 고불소화 아민 유도체를 함께 혼합하여 포토 패터닝을 진행할 경우 현상액에 대한 노광 부위의 용해도가 증가하여 포지티브형의 패턴이 형성될 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명에 따른 고불소계 용제로 포토리소그라피 공정 진행이 가능한 고불소화 포지티브형 포토레지스트 조성물은 I-line (365 nm) 광원에 대한 우수한 감도로 인해 유기 전자재료 박막의 포토패터닝 시 매우 작은 노광량이 요구되어, 패터닝 공정의 생산성이 대폭 향상될 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명에 따른 고불소화 포지티브형 포토레지스트 조성물은 새로운 유기 전자재료 박막의 포토패터닝 시, 기 형성된 유기재료 박막의 패턴 영역에 대한 추가적인 자외선 조사를 필요로 하지 않아 자외선 노출에 따른 유기물 전자재료의 성능 저하를 최소화할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 따른 고불소화 포지티브형 포토레지스트 조성물은 광조사에 의한 노광부의 용해도 증가로 패턴이 형성되므로, 코팅 시 이용하는 용제보다 용해성이 작은 용제를 이용하여 현상과정을 진행할 수 있어 용제에 의한 전자재료의 화학적 침해를 최소화할 수 있다.

[0026] 또한, 리프트-오프 공정(Lift-Off) 및 반응성 이온 에칭(Reactive Ion Etch) 공정 후 이용하는 스트립(strip) 용제 역시 캐스팅(casting) 용제와 동일한 용제를 사용할 수 있어 유기전자재료 박막에 대한 화학적 침해의 가능성을 줄일 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따른 고불소화 포지티브형 포토레지스트 조성물은 포토리소그라피 공정 중 도포(coating) 및 현상(develop) 과정을 유기용매나 수용액의 도움 없이 고불소계 용제만을 이용하여 진행할 수 있으며, 포토 패터닝을 위해 광산발생제와 같은 첨가제 그리고 후속 열처리(post-exposure bake)가 요구 되지 않아 패턴 형성 시 물리적, 화학적 침해를 최소화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 고불소화 포지티브형 포토레지스트와 네거티브형 포토레지스트를 이용한 리프트-오프 공정을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 DNQ (Diazonaphthoquinone) 의 자외선 조사 시 볼프 리어레인지먼트(Wolff rearrangement)에 의한 분자 구조 변화를 나타낸 도면이다.

도 3은 제조예 1에 따라 합성된 R_F-DNQ-Benzene와 제조예 2에 따라 합성된 R_F-aniline을 함께 용해시켜 코팅하였을 때 형성된 박막의 두께를 나타낸 도면이다.

도 4는 제조예 1에 따라 합성된 R_F-DNQ-Benzene를 이용하였을 때 형성된 패턴의 이미지를 나타낸 도면이다.

도 5는 제조예 1에 따라 합성된 R_F-DNQ-Benzene와 제조예 2에 따라 합성된 R_F-aniline의 혼합물을 이용하였을 때 형성된 패턴의 이미지를 나타낸 도면이다.

도 6은 제조예 1에 따라 합성된 R_F-DNQ-Benzene와 제조예 2에 따라 합성된 R_F-aniline을 함께 이용하였을 때 자외선의 조사에 의한 분자 구조 변화와 아마이드 결합(amide bond) 형성 반응의 메카니즘(mechanism)을 나타낸 도면이다.

도 7는 제조예 1에 따라 합성된 R_F-DNQ-Benzene와 제조예 2에 따라 합성된 R_F-aniline의 혼합물을 이용하였을 때 자외선의 조사에 의한 반응 생성물의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 8는 제조예 1에 따라 합성된 R_F-DNQ-Benzene와 제조예 3에 따라 합성된 Di-R_F-aniline의 혼합물을 이용하였을 때 형성된 패턴의 이미지를 나타낸 도면이다.

도 9는 본 발명의 제조예 1에 따라 합성된 R_F-DNQ-Benzene의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 10은 본 발명의 제조예 2에 따라 합성된 R_F-aniline의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 11은 본 발명의 제조예 3에 따라 합성된 Di-R_F-aniline의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

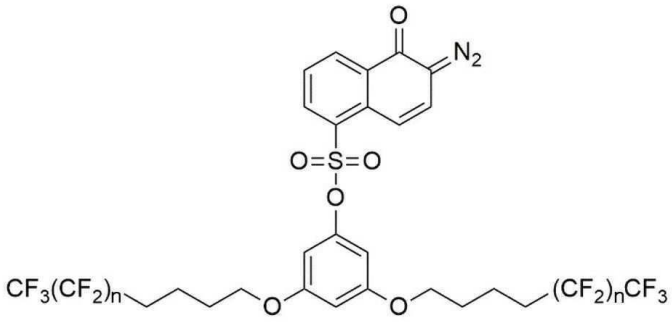
[0029] 이하에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0031] 본 발명자들은 고불소계 용제에 용해 가능한 다이아조나프토퀴논(Diazonaphthoquinone; DNQ) 기반 포토레지스트와 고불소화 아민 유도체를 이용하여 포토리소그라피 패턴 형성시, 잔류막의 생성 없이 포지티브형 패턴이 형성될 수 있으며, 이는 포토리소그라피 공정 중 도포(coating) 및 현상(develop) 과정을 유기용매나 수용액의 도움

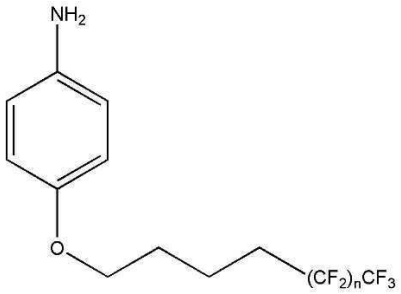
없이 고불소계 용제만을 이용하여 진행할 수 있고, 포토 패터닝을 위해 광산발생제와 같은 첨가제 그리고 후속 열처리(post-exposure bake)가 요구 되지 않아 패턴 형성 시 물리적, 화학적 침해를 최소화할 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0033] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고불소화 단분자 포토레지스트 화합물과 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 이루어진 군에서 어느 하나 이상 선택되는 고불소화 아민 유도체 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 조성물을 제공한다.

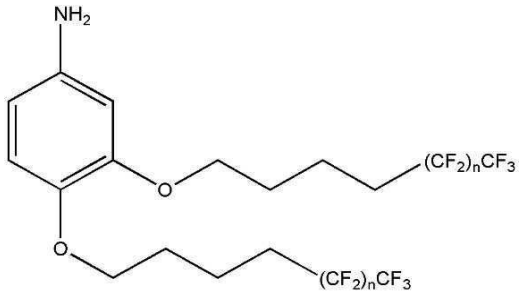
[0034] [화학식 1]

[0035] 

[0036] [화학식 2]

[0037] 

[0038] [화학식 3]

[0039] 

[0040] 상기 화학식 1 내지 3에서 n은 3 내지 9의 정수임.

[0041] 이때, 상기 포지티브형 포토레지스트 조성물에서 고불소화 단분자 포토레지스트 화합물 및 고불소화 아민 유도체 화합물의 중량비는 1:0.1 내지 1:10의 범위이나, 바람직하게는 고불소화 단분자 포토레지스트 화합물 및 고불소화 아민 유도체 화합물의 중량비는 1:1일 수 있다.

[0042] 또한, 상기 포토레지스트 조성물은 고불소계 용제에 용해되어 자외선 조사 시 고불소계 용제에 대한 용해도가 증가하는 포지티브형 포토레지스트의 개발에 유용하게 이용될 수 있다.

[0043] 또한, 본 발명은 상기에 따른 포지티브형 포토레지스트 조성물을 고불소계 용제와 혼합한 후 기판에 도포하는 제 1공정; 상기 기판을 가열 처리하여 포토레지스트 막을 형성하는 제 2공정; 상기 포토레지스트 막에 마스크를 올리고, 노광하는 제 3공정; 및 상기 포토레지스트 막을 현상액으로 현상하여 기판 상에 패턴을 형성하는 제 4공정;을 포함하는 포지티브형 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0044] 또한, 상기 제 2 공정의 가열 처리는 60 내지 80℃에서 30초 내지 2분 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 70

℃에서 60초 동안 수행될 수 있다.

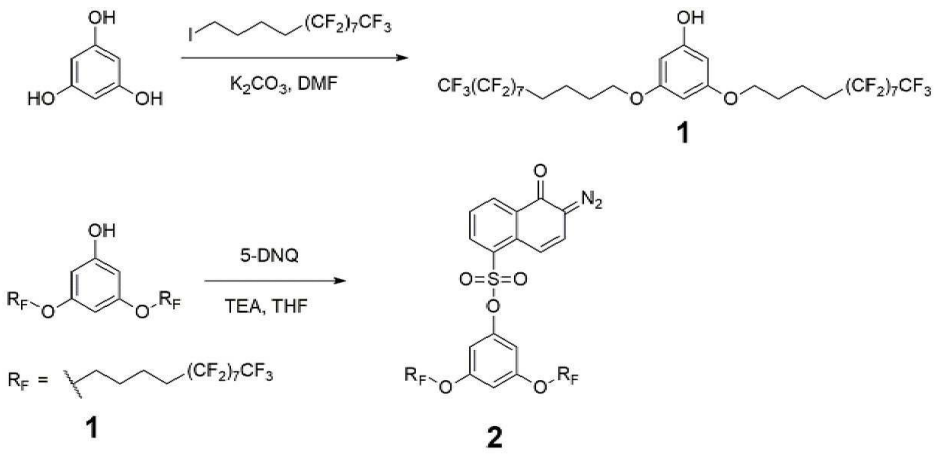
[0045] 이때, 상기 조건을 벗어나게 되면 포토레지스트 막이 균일하게 형성되지 않아 노광 후 현상 시 원하는 패턴이 제대로 형성되지 않는 문제가 야기될 수 있다.

[0047] 다이아조나프토퀴논(Diazonaphthoquinone; DNQ)은 도 2와 같이 자외선 조사에 의해 볼프 리어레인지먼트(Wolff rearrangement)가 진행되어 인데일 케텐(indenyl ketene)으로 변화한다. 이 후, 수계 현상액을 이용하여 처리하게 되면 케텐(ketene) 구조가 분해되어 최종적으로 인덴 카르복실산(indene carboxylic acid)으로 전환되는 것으로 알려져 있다. 하지만 DNQ를 기반으로 하는 고불소화 감광재료의 경우, 물에 대한 친화성이 매우 낮은 고불소계 용제를 이용하여 현상과정을 진행할 시, 앞서 언급한 케텐(ketene)의 분해반응이 억제되어 인데일 케텐(indenyl ketene) 구조가 그대로 유지되게 된다. 이러한 특이점은 자외선 조사 시 고불소계 용제에 대한 용해도가 증가하는 포지티브형 포토레지스트의 개발에 유용하게 이용할 수 있을 것으로 예상되었다. 따라서 DNQ 기반 고불소화 단분자 포토레지스트와 고불소화 아민 유도체를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제조하여 자외선 조사에 따른 용해도 변화 특성을 관찰하였다.

[0049] 이하, 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 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0051] **<제조예 1> R_F-DNQ-Benzene 의 합성**

[0052] [반응식 1]



[0053]

[0054] 1-1. R_F-phenol (Perfluoroxy phenol) 의 합성

[0055] 단분자 감광재료를 합성을 위해 반응식 1와 같이 2단계의 과정이 이용되었다. 첫 번째 단계는 프로로글루시놀(phluoroglucinol)의 1, 3번의 위치에 2개의 고불소화 사슬을 도입하기 위한 과정이다.

[0056] 상기 반응식 1을 참조하면, 상온 (25 ℃)에서 디메틸포름아마이드 (Dimethylformamide; 이하 'DMF', 25 cm^3)에 프로로글루시놀(phluoroglucinol) (0.63 g, 4.98 mmol)과 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8 - 헵타데카플루오로-12-아이오도도데칸(1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8 -Heptadacafluoro-12-iodododecane) (5.0 g, 8.30 mmol)를 첨가하여 혼합 용액을 생성하였다. 이 후 K_2CO_3 (1.43 g, 10.30 mmol)를 첨가한 후 70 ℃ 까지 가열하여 6시간 동안 혼합용액을 교반하였다. 에틸 아세테이트 (Ethyl acetate; 이하 'EA', 50 cm^3)를 첨가하여 희석시킨 후 물로 2번 세척하여 형성된 유기층을 회수하였다. 무수 황산마그네슘($MgSO_4$)을 이용하여 유기층을 건조시킨 후 감압 하에 조생성물을 농축시켰다. 조생성물을 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 수행 (EA : 헥산 = 1 : 3)하여 주황색의 고체를 수득하였고 (수율 : 10%, 0.54 g), ^{1}H-NMR 데이터는 도 9a에 나타내었다.

[0057] 1-2. R_F-DNQ-Benzene 의 합성

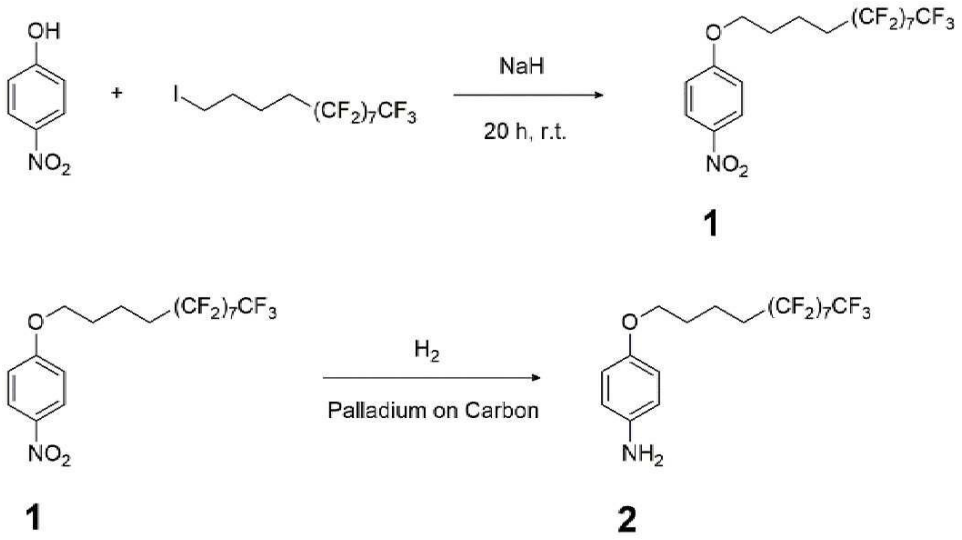
[0058] 두 번째 단계는 2개의 고불소화 사슬이 부착된 R_F-phenol에 5-DNQ를 도입하는 반응으로 이를 통해 고불소화 DNQ

유도체의 합성을 완료하였다.

[0059] 상온 (25 ℃)에서 테트라하이드로퓨란 (THF, 25 cm^3)에 R_F-phenol 1 (0.54 g, 0.50 mmol)과 5-DNQ 염화 설포닐 (5-DNQ sulfonyl chloride) (0.20 g, 0.75 mmol)를 첨가하여 혼합 용액을 생성하였다. 0 ℃까지 냉각하여 트리에틸아민(triethylamine; TEA) (0.10 g, 1.00 mmol)을 첨가한 후 승온하여 상온(25 ℃)에서 2시간 동안 교반하였다. 이 후 에틸 아세테이트(50 cm^3)를 첨가하여 희석시킨 후 생성된 염 종류의 부산물의 제거를 위해 프래쉬 컬럼 크로마토그래피(flash column chromatography)를 진행하여 정제하였다. 감압 하에 조생성물을 농축한 후, 에틸 아세테이트(10 cm^3)로 희석하여 차가운 메탄올(40 cm^3)에 침전을 형성시킴으로써 합성을 완료하였다 (수율 : 90%, 0.51 g). ^{1}H-NMR 데이터는 도 9b에 나타내었다.

[0060] **<제조예 2> R_F - aniline의 합성**

[0061] [반응식 2]



[0062]

[0063] 2-1. R_F-nitrobenzene (Perfluoroxy nitrobenzene) 의 합성

[0064] 상기 반응식 2를 참조하면, 상온 (25 ℃)에서 50 cm^3 둥근 플라스크에 디메틸포름아마이드 (Dimethylformamide; 이하 'DMF', 20 cm^3)와 NaH (0.18 g, 4.49 mmol)를 첨가하여 혼합용액을 생성하였다. 25 cm^3 바이알에 DMF (5 cm^3)와 4-니트로페놀(4-Nitrophenol) (0.50 g, 3.59 mmol), 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8 - 헵타다카플루오로-12-아이오도도데칸(1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8 - Heptadacafluoro-12-iododododecane) (1.8 g, 2.99 mmol)을 첨가하여 혼합 용액을 생성한 후 둥근 플라스크에 천천히 투입하여 상온에서 2시간 동안 혼합용액을 교반하였다. 에틸 아세테이트(Ethyl acetate; 이하 'EA', 50 cm^3)를 첨가하여 희석시킨 후 물로 2번 세척하여 유기 용제층을 회수하였다. 무수 황산마그네슘($MgSO_4$)를 이용하여 용액을 건조시킨 후 감압 하에 조생성물을 농축시켰다. 농축된 조생성물을 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 수행(EA : 헥산 = 1 : 1)하여 정제하였다. 감압 하에 조생성물을 농축한 후, 에틸 아세테이트(10 cm^3)로 희석하여 차가운 메탄올(70 cm^3)에 침전을 형성시킴으로써 합성을 완료하였다 (수율 : 97%, 1.78 g). ^{1}H-NMR 데이터는 도 10a에 나타내었다.

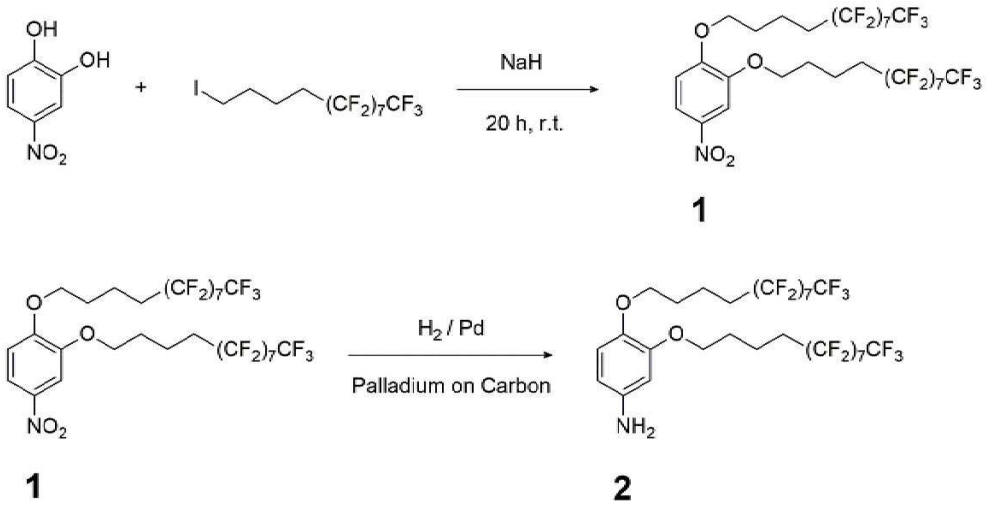
[0065] 2-2. R_F-aniline (Perfluoroxy aniline) 의 합성

[0066] 50 cm^3 바이알에 상기 제조예 2-1에서 제조된 R_F-nitrobenzene(Perfluoroxy nitrobenzene, 0.80 g, 1.00 mmol)과 메탄올(Methanol, 30 cm^3)을 담아 혼합용액을 생성한 후 질소가스로 버블링하였다. 쉬링크 플라스크(Schlenk flask, 250 cm^3)에 활성을 감소시킨 Palladium on Carbon (Pd/C, 0.08 g, 0.10 mmol)을 투입한 후 잘

밀봉하여 degassing을 진행하였다. 쉬링크 플라스크 내에 R_F-nitrobenzene 용액을 투입하여 freeze-thaw degassing cycle을 3회 진행하고 내부를 수소 가스 분위기로 치환해주어 수소 조건 하에서 10시간 동안 교반하였다. 이 후, celite 분말을 통과시켜 Pd/C catalyst를 제거하고 감압 하에 조생성물을 농축시킨다. 조생성물을 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 수행 (EA : 헥산 = 1 : 2)하여 감압 하에 조생성물을 농축시킨다. 이 후, 에틸 아세테이트(10 cm^3)로 희석하여 헥산 (70 cm^3)에 침전을 형성시킴으로써 옅은 갈색의 고체를 수득하였고 (수율 : 100%, 0.76 g), ^{1}H-NMR 데이터는 도 10b에 나타내었다.

[0067] **<제조예 3> Di - R_F - aniline의 합성**

[0068] [반응식 3]



[0069]

[0070] 3-1. Di-R_F-nitrobenzene (Diperfluoroxy nitrobenzene) 의 합성

[0071] 상기 반응식 3을 참조하면, 상온 (25 ℃)에서 30 cm^3 둥근 플라스크에 DMF (20 cm^3)와 NaH (0.19 g, 4.80 mmol)를 첨가하여 혼합용액을 생성하였다. 25 cm^3 바이알에 DMF (5 cm^3)와 4-Nitrocatechol (0.30 g, 1.94 mmol), 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8 - 헵타다카플루오로-12-아이오도도데칸(1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8 - Heptadacafluoro-12-iodododecane) (1.94 g, 3.23 mmol)을 첨가하여 혼합 용액을 생성한 후 둥근 플라스크에 천천히 투입하여 상온에서 2시간 동안 혼합용액을 교반하였다. 에틸 아세테이트(Ethyl acetate; 이하 'EA', 50 cm^3)를 첨가하여 희석시킨 후 물로 2번 세척하여 유기 용제층을 회수하였다. 무수 황산마그네슘($MgSO_4$)를 이용하여 용액을 건조시킨 후 감압 하에 조생성물을 농축시켰다. 농축된 조생성물을 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 수행(EA : 헥산 = 1 : 3)하여 정제하였다. 감압 하에 조생성물을 농축한 후, 에틸 아세테이트(10 cm^3)로 희석하여 차가운 메탄올(70 cm^3)에 침전을 형성시킴으로써 합성을 완료하였으며 (수율 : 85%, 1.50 g), ^{1}H-NMR 데이터는 도 11a에 나타내었다.

[0072] 3-2. Di-R_F-aniline (Diperfluoroxy aniline) 의 합성

[0073] 50 cm^3 바이알에 상기 제조예 3-1에서 제조된 Di-R_F-nitrobenzene(Diperfluoroxy nitrobenzene, 0.70 g, 1.00 mmol)과 메탄올(Methanol, 30 cm^3)을 담아 혼합용액을 생성한 후 질소가스로 버블링하였다. 쉬링크 플라스크(Schlenk flask, 250 cm^3)에 활성을 감소시킨 팔라듐/카본 촉매(Pd/C, 0.07 g, 0.10 mmol)를 투입한 후 잘 밀봉하여 탈기(degassing)과정을 진행하였다. 쉬링크 플라스크 내에 Di-R_F-nitrobenzene 용액을 투입하여 동결-융해 탈기 사이클(freeze-thaw degassing cycle)을 3회 진행하고 내부를 수소 가스 분위기로 치환해주어 수소 조건 하에서 10시간 동안 교반하였다. 이 후, 셀라이트(celite) 분말을 통과시켜 Pd/C 촉매를 제거하고 감압 하에 조생성물을 농축시켰다. 조생성물을 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 수행 (EA : 헥산 = 1 : 3)하여 옅은 갈색의 고체를 수득하였고 (수율 : 100%, 0.68 g), ^{1}H-NMR 데이터는 도 11b에 나타내었다.

[0075] **<실시예 1> 고불소화 DNQ 유도체(R_F-DNQ-Benzene)만을 이용한 네거티브형 미세 패턴 제조**

[0076] 도 1은 제조예 1에 따라 합성된 고불소화 DNQ 유도체 (R_F-DNQ-Benzene)만을 적용한 네거티브형 불소화 유기재료 패턴 형성 공정을 나타낸 도면이다. Si 웨이퍼 상부에 고불소화 DNQ 유도체 (R_F-DNQ-Benzene) 용액 [10% (w/v) 농도의 용액으로 R_F-DNQ-Benzene (0.05 g)와 고불소계 용제인 HFE-7600 (0.5 cm^3)의 혼합물]을 스핀코팅(spin-coating) (2000 rpm, 50 rpm/s, 60s)한 후 70 ℃에서 60 초 동안 소프트 베이킹(soft bake)을 진행하였다. 형성된 박막 상부에 포토마스크를 통해 365 nm 영역의 자외선을 2.4 J/cm^2 만큼 조사한 후, 현상액(FC-770 용제)으로 15초 동안 세척하였으며, 그 결과 네거티브형 패턴이 제작됨을 확인하였다 (도 4).

[0077] **<실시예 2> 고불소화 DNQ 유도체(R_F-DNQ-Benzene)와 고불소화 아민 유도체(R_F-aniline)의 혼합물을 이용한 포토리소그라피 미세 패턴 제조**

[0078] 제조예 1에 따라 합성된 R_F-DNQ-Benzene와 제조예 2에 따라 합성된 고불소화 아민 유도체 (R_F-aniline) 를 이용하여 미세 패턴을 형성하였다.

[0079] Si 웨이퍼 상부에 고불소화 DNQ 유도체 및 고불소화 아민 유도체의 혼합용액 [(20% (w/v) 용액으로 제조예 1에 따라 합성된 R_F-DNQ-Benzene (0.05 g)와 제조예 2에 따라 합성된 R_F-aniline (0.05 g) 을 고불소계 용제인 HFE-7600 (0.5 cm^3)에 용해시킨 것]을 도포하여 스핀코팅(spin-coating) (2000 rpm, 50 rpm/s, 60s)을 진행한 후 70 ℃에서 60 초 동안 소프트 베이킹(soft bake)을 진행하였다. 형성된 박막 상부에 포토마스크를 위치시킨 후 365 nm 영역의 자외선을 1.04 J/cm^2 만큼 조사하였다. 이후 현상액(FC-770 용제)으로 20 초 동안 세척하였으며, 그 결과 포지티브형 패턴이 제작됨을 확인하였다 (도 5).

[0080] **<실시예 3> 고불소화 DNQ 유도체(R_F-DNQ-Benzene)와 고불소화 아민 유도체(Di-R_F-aniline)의 혼합물을 이용한 포토리소그라피 미세 패턴 제조**

[0081] 제조예 1에 따라 합성된 R_F-DNQ-Benzene와 제조예 3에 따라 합성된 고불소화 아민 유도체 (Di-R_F-aniline) 를 이용하여 미세 패턴을 형성하였다.

[0082] Si 웨이퍼 상부에 고불소화 DNQ 유도체 및 고불소화 아민 유도체의 혼합용액 [(20% (w/v) 용액으로 제조예 1에 따라 합성된 R_F-DNQ-Benzene (0.05 g)와 제조예 3에 따라 합성된 Di-R_F-aniline (0.05 g) 을 고불소계 용제인 HFE-7600 (0.5 cm^3)에 용해시킨 것]을 스핀코팅(spin-coating) (2000 rpm, 50 rpm/s, 60s)한 후 70 ℃에서 60 초 동안 소프트 베이킹(soft bake)을 진행하였다. 고불소화 박막 상부에 포토마스크를 통해 365 nm 자외선을 1.04 J/cm^2 만큼 조사한 후, 현상액(Galden HT-110)으로 5 초 동안 세척하였으며, 그 결과 포지티브형 패턴이 제작됨을 확인하였다 (도 8).

[0084] **<실험예 1> R_F-DNQ-Benzene과 R_F-aniline의 혼합물을 이용한 포지티브형 미세 패턴 제조**

[0085] 고불소계 용제에 대해 우수한 용해 특성을 부여하는 고불소화 사슬이 부가된 Diazonaphthoquinone (DNQ) 유도체 (R_F-DNQ-Benzene, 화학식 1)는 고불소계 코팅 용제 내에서 20% (wt/v) 이상의 충분한 용해도를 가지는 재료이다. 이를 박막으로 성형하여 자외선을 조사하면, 도 2에 제시된 바와 같이 볼프 리어레인지먼트(Wolff rearrangement)가 진행되어 인데일 케텐(indenyl ketene)으로 변화한다고 알려져 있다. 형성된 케텐(Ketene) 유도체는 매우 강한 반응성을 지니게 되어, 친핵성이 강한 아민 유도체가 존재하면 이와 반응하여 아마이드 결합을 이룰 수 있다.

[0086] 상기 반응을 불소화 유기재료 박막의 패턴 형성에 적용하기 위해, 먼저 니트로페놀(nitrophenol)과 고불소화 사슬을 결합시키고, 니트로(nitro) 작용기의 환원반응을 통해 화학식 2로 표시되는 고불소화 아민 유도체인 R_F-aniline을 확보하였다. 확보한 고불소화 아민 유도체는 고불소계 코팅 용제 내에서 10% (wt/v)의 용해도를 가지는 것을 확인하였다. 이후 화학식 1로 표시된 고불소화 DNQ 유도체 (R_F-DNQ-Benzene)와 화학식 2의 고불소화 아민 유도체 (R_F-aniline)를 용액상으로 혼합한 후, 스핀코팅을 통해 박막을 형성하였다. 도 3과 같이 약 0.5㎛ 두께의 매끈한 박막이 형성됨을 확인하였으며, 이후, 자외선 (365 nm)을 조사하고 고불소계 용제를 이용하여 현

상하였다. 현미경으로 관찰한 결과 도 5에 제시된 바와 같이 포지티브형의 포토레지스트 패턴이 제작됨을 확인하였다. 이러한 현상은 화학식 1로 표시된 고불소화 DNQ 유도체 (R_F-DNQ-Benzene)만으로 형성된 박막이 자외선 조사 후 고불소계 용제를 이용하여 현상되었을 때 네거티브형의 패턴을 형성(도 4)하는 것과는 정반대의 결과이다.

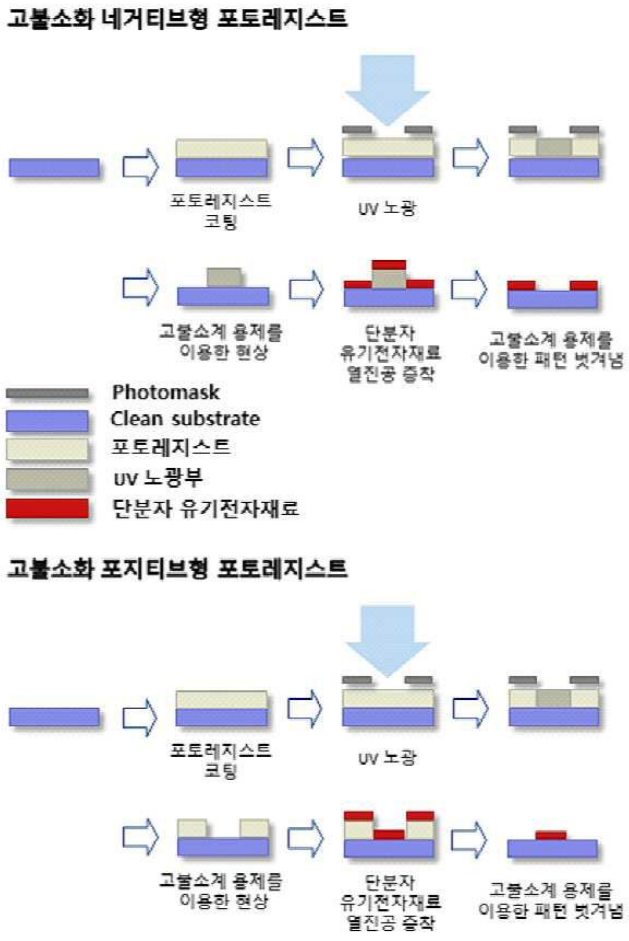
[0087] 이러한 현상은, 고불소화 DNQ 유도체 (R_F-DNQ-Benzene)의 다이아조(diazo) 작용기가 자외선에 의해 인테일 케텐(indenyl ketene)으로 전환된 후, 고불소화 아민 유도체 (R_F-aniline)의 아민 작용기와 반응하여 도 6에 제시된 아마이드(amide) 결합을 형성하게 되고, 이로 인해 노광된 고불소화 유기재료 박막의 용해도가 상승하는 것으로 이해된다. 상기 언급한 고불소화 DNQ 유도체 (R_F-DNQ-Benzene)와 고불소화 아민 유도체 (R_F-aniline)의 자외선 조사에 의한 결합 반응은 ^{1}H-NMR을 통해서도 확인할 수 있었다(도 7).

[0088] **<실험예 2> R_F-DNQ-Benzene과 Di-R_F-aniline의 혼합물을 이용한 포지티브형 미세 패턴 제조**

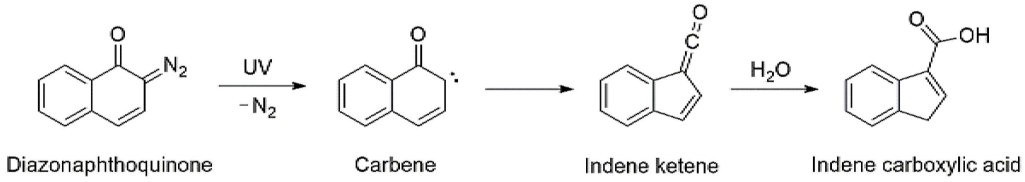
[0089] 상기 실험예 1의 실험 결과를 바탕으로, 고불소계 용제에 대해 더욱 높은 용해도를 지녀 보다 온화한 조건에서 현상 공정을 진행할 수 있는 고불소화 아민 유도체 (Di-R_F-aniline, 화학식 3)를 합성하였다. Di-R_F-aniline는 고불소계 코팅 용제 내에서 20% (w/v) 내외의 용해도를 보였다. 이를 화학식 1에 해당하는 고불소화 DNQ 유도체 (R_F-DNQ-Benzene)와 용액상 혼합하여 박막 형성 후 포토패터닝 공정을 진행하였을 때, 화학식 2에 해당하는 고불소화 아민 유도체 (R_F-aniline)를 적용했을 때와 마찬가지로 포지티브형의 패턴의 형성됨을 확인하였다(도 8).

도면

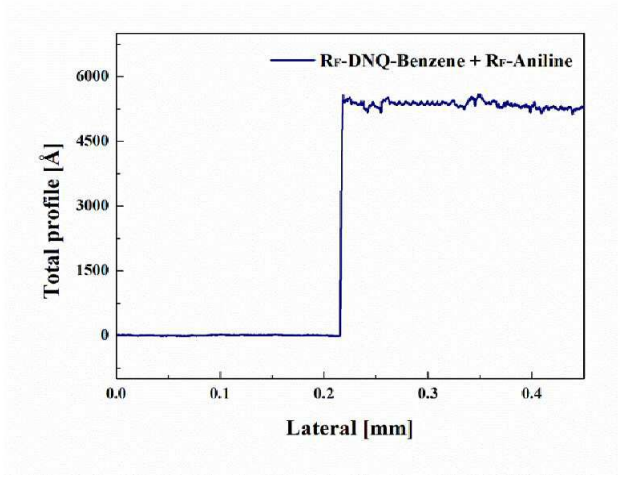
도면1



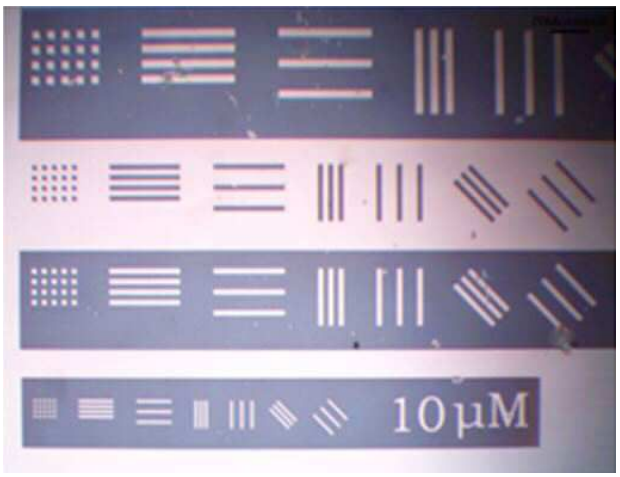
도면2


UV
$-N_2$
H_2O
OH
Diazonaphthoquinone
Carbene
Indene ketene
Indene carboxylic acid

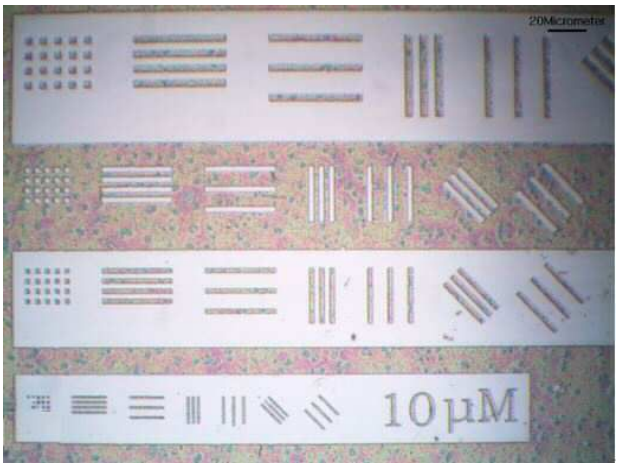
도면3


RF-DNQ-Benzene + RF-Aniline
Total profile [Å]
6000
4500
3000
1500
0
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
Lateral [mm]

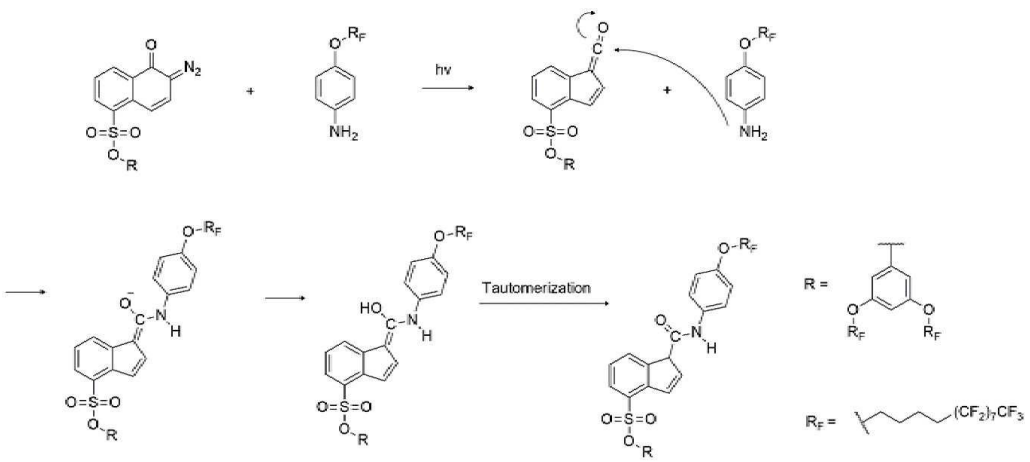
도면4


10μM

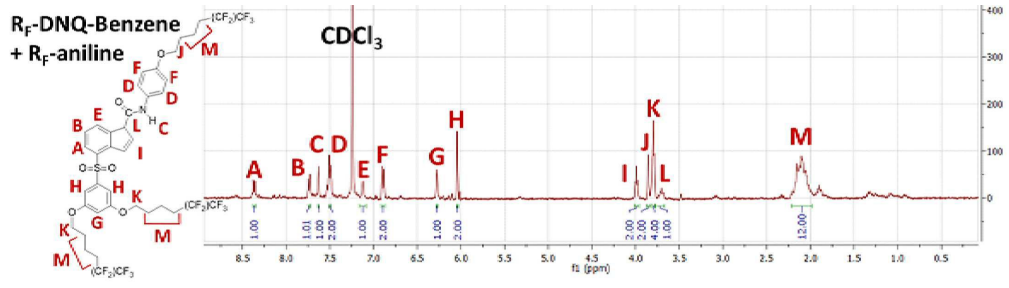
도면5


20Micrometer
10μM

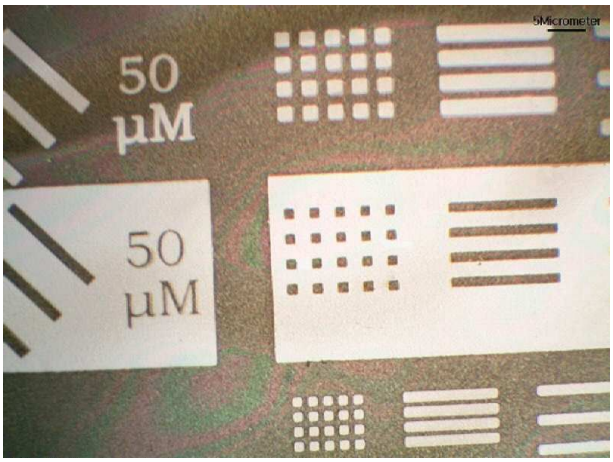
도면6


hv
Tautomerization
R =
R_F =
$(CF_2)_7CF_3$

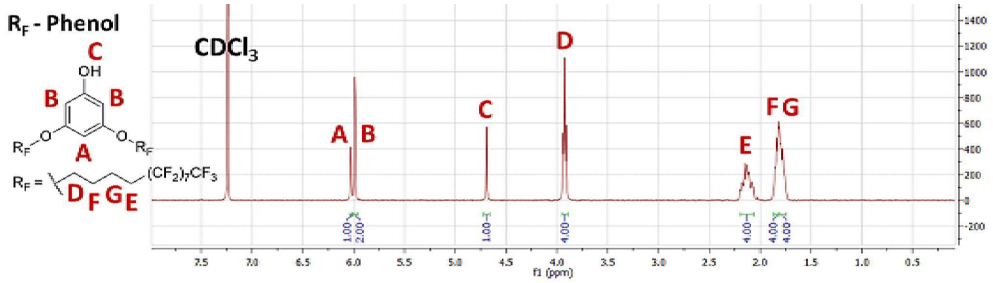
도면7


R_F-DNQ-Benzene
+ R_F-aniline
$CDCl_3$
A
B
C D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
f1 (ppm)

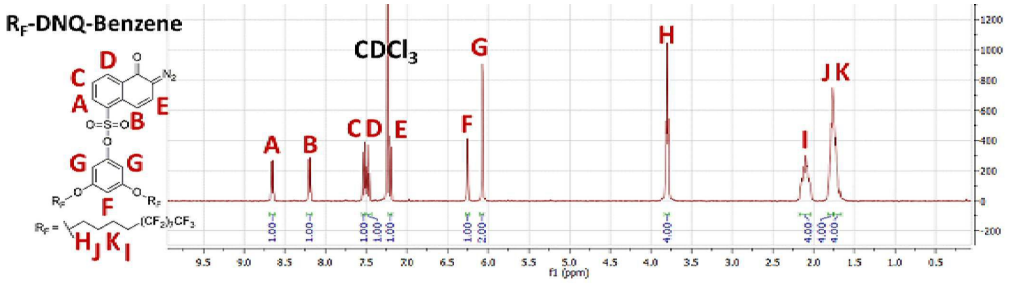
도면8



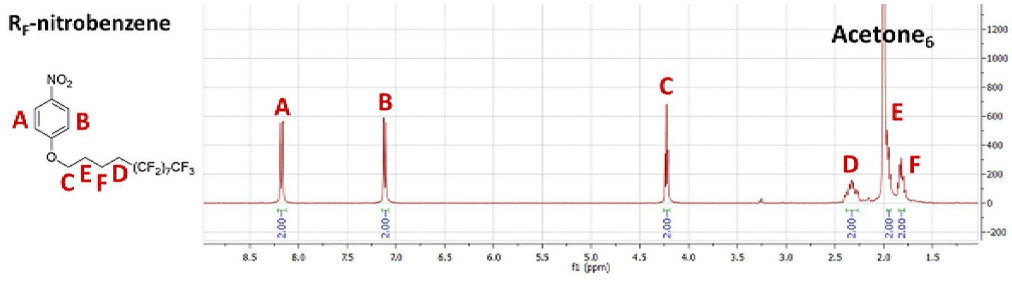
도면9a



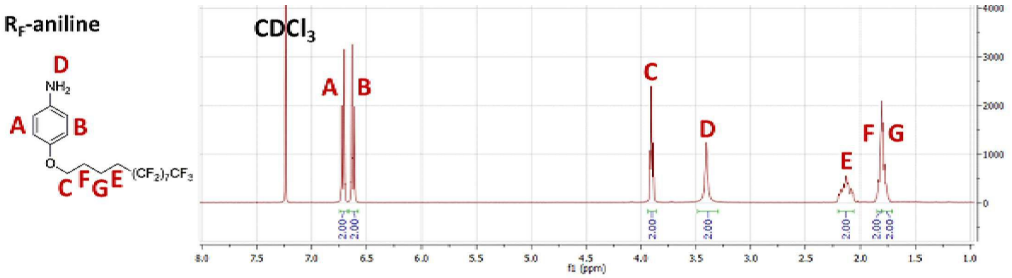
도면9b



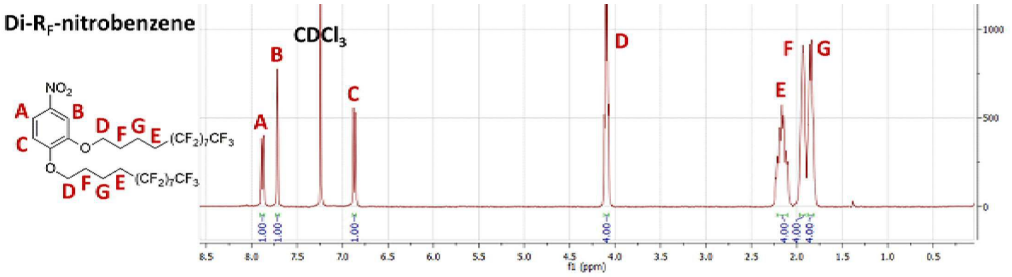
도면10a



도면10b



도면11a



도면11b

