



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월28일
(11) 등록번호 10-1923182
(24) 등록일자 2018년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/34 (2006.01) C08F 220/22 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/16 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 220/34 (2013.01)
C08F 220/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0145329

(22) 출원일자 2017년11월02일

심사청구일자 2017년11월02일

(56) 선행기술조사문헌

KR101784104 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

이진균

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

정석현

인천광역시 남구 인화로91번길 134-1, 리더스캠프 301호 (용현동)

손중찬

경기도 오산시 오산로160번길 14, 112동 501호 (원동, 대림이편한세상1단지아파트)

(74) 대리인

특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김선아

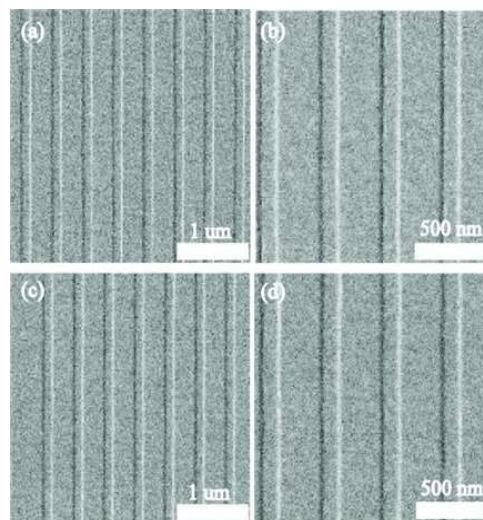
(54) 발명의 명칭 고불소계 용제로 가공이 가능한 고불소화 포지티브형 전자선 레지스트

(57) 요약

본 발명은 고불소계 용제로 가공이 가능한 고불소화 포지티브형 전자선 레지스트에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 고불소계 용제로 가공이 가능한 고불소화 포지티브형 전자선 레지스트는 고불소계 용제에 충분한 용해도를 지니는 고불소 단량체와, 전자선 조사시 자유라디칼을 생성하고, 그에 따라 주쇄 절단 반응을 진행할 수 있는 단량체포함한 전자선 레지스트는 전자선 리소그래피 전 공정을 고불소계 용제만으로 진행할 수 있는 장점이 있다.

또한, 전자선 조사 하에서 100 나노미터 급의 포지티브형 패턴을 얻어 고불소계 용제에 우수한 용해도를 지니는 포지티브형 전자선 레지스트를 다층박막의 유기전자 소자 및 마스크 제작에도 사용할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G03F 7/0002 (2013.01)

G03F 7/039 (2013.01)

G03F 7/16 (2013.01)

H01L 21/0274 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345272230

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(교육부)

연구과제명 화학적 침해성이 제한된 고불소계 고해상도 전자선 레지스트의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31

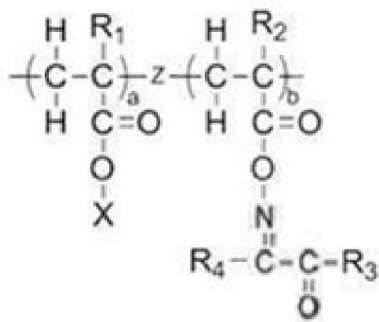
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는, 화합물:

[화학식 1]



R₁은 수소(H) 또는 메틸기(CH₃)이고,

X는 (CH₂)_x(CF₂)_yF[(CH₂)_x(CF₂)_yF에서, x와 y는 0 ≤ x ≤ 10, 4 ≤ y ≤ 12의 자연수]이고,

R₂는 수소(H) 또는 메틸기(CH₃)이고,

R₃ 및 R₄ 중 어느 하나는 페닐이고, 다른 하나는 페닐 또는 메틸기(CH₃)이고,

z는 랜덤 공중합(r) 또는 블록 공중합(b) 중 어느 하나를 나타내는 것이고,

a 및 b는 단량체의 평균 몰비를 각각 나타낸 것으로서 a : b는 (5 ~ 15) : 1임.

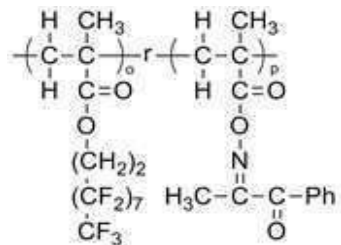
청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화합물은,

하기 화학식 3인 것을 특징으로 하는, 화합물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

o 및 p는 각 단량체의 평균 몰비를 나타낸 것으로서, o : p는 (6 ~ 15) : 1이고, r은 랜덤 공중합체를 의미함.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 화합물은,

수평균 분자량(M_n)이 11,000 내지 12,000인 것을 특징으로 하는, 화합물.

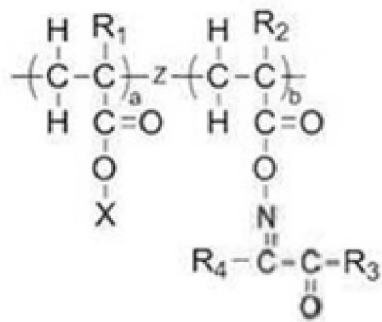
청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 하나에 따른 화합물을 포함하는, 고불소화 포지티브형 전자선 레지스트.

청구항 5

하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

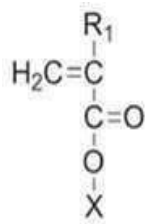
[화학식 1]



상기 화학식 1로 표시되는 화합물은,

하기 화학식 1-1과 화학식 1-2로 표시되는 단량체를 공중합한 것이고,

[화학식 1-1]

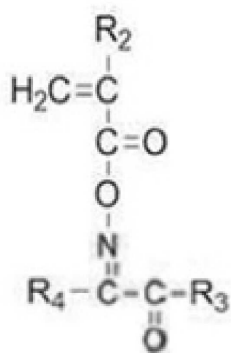


상기 화학식 1-1에서,

R_1 은 수소(H) 또는 메틸기(CH_3)이고,

X 는 $(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_y\text{F}$ 에서, x 와 y 는 $0 \leq x \leq 10$, $4 \leq y \leq 12$ 의 자연수]이고,

[화학식 1-2]



상기 화학식 1-2에서,

R_2 는 수소(H) 또는 메틸기(CH_3)이고,

R₃ 및 R₄ 중 어느 하나는 페닐이고, 다른 하나는 페닐 또는 메틸기(CH₃)이고,

상기 화학식 1에서,

z는 화학식 1-1과 화학식 1-2로 표시되는 단량체의 중합반응의 종류를 나타낸 것으로서 z는 랜덤 공중합(r) 또는 블록 공중합(b) 중 어느 하나를 나타내는 것이고,

a 및 b는 화학식 1-1과 화학식 1-2로 표시되는 단량체의 평균 물비를 각각 나타낸 것으로서 a : b는 (6 ~ 15) : 1임.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 화학식 1-1로 표시되는 단량체는,

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트(FDMA) 또는 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 화합물의 제조방법.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 화학식 1-2로 표시되는 단량체는,

1,2-프로판디온, 1-페닐-, 2-[0-(2-메틸-1-옥소-2-프로페닐)옥심](1,2-Propanedione, 1-phenyl-, 2-[0-(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxime])인 것을 특징으로 하는, 화합물의 제조방법.

청구항 8

청구항 4에 따른 전자선 레지스트 재료를 고불소계 용제에 용해시켜 레지스트 용액을 준비하는 단계;

상기 레지스트 용액을 기판 상에 도포하는 단계;

상기 레지스트 용액이 도포된 기판을 가열하여 레지스트 박막을 형성하는 단계; 및

상기 형성된 레지스트 박막에 전자선을 조사한 후 고불소계 용제로 형성된 레지스트 박막을 현상하여 나노패턴을 형성하는 단계;

를 포함하는, 전자선 레지스트 재료를 이용한 나노패턴 형성방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 레지스트 용액은,

3.5 내지 7.5 중량%의 전자선 레지스트 재료와 잔량의 고불소계 용제로 이루어진 것을 특징으로 하는, 전자선 레지스트 재료를 이용한 나노패턴 형성방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 레지스트 용액을 기판 상에 도포하는 단계는,

레지스트 용액을 2500 내지 3500 rpm으로 30 내지 90초 동안 스핀코팅하여 기판 상에 도포하는 것을 특징으로 하는, 전자선 레지스트 재료를 이용한 나노패턴 형성방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 레지스트 박막을 형성하는 단계는,

레지스트 용액이 도포된 기판을 80 내지 120℃에서 30 내지 90초 동안 가열하여 레지스트 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는, 전자선 레지스트 재료를 이용한 나노패턴 형성방법.

청구항 12

청구항 8에 있어서,

상기 레지스트 박막은,

평균 두께가 150 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는, 전자선 레지스트 재료를 이용한 나노패턴 형성방법.

청구항 13

청구항 8에 있어서,

상기 레지스트 박막을 현상하는 단계는,

70 내지 90 keV 가속전압 하에서 0.5 내지 2.5 C/m²의 전자선을 조사한 후 고불소계 용제로 30초 내지 1분 30초 동안 현상하여 80 내지 120 nm 선폭을 지니는 나노패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는, 전자선 레지스트 재료를 이용한 나노패턴 형성방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고불소계 용제에 우수한 용해도를 보일 뿐만 아니라, 전자선 조사시 포지티브형 패턴을 형성할 수 있는 신규한 고불소화 고분자 화합물 및 이를 포함한 포지티브형 전자선 레지스트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노 미터 단위의 재료패턴을 형성하는 기술은 초고집적 반도체 소자 자체의 생산을 위해 반드시 필요하다. 그 중 전자선 리소그라피는 전자기장에 의해 집속된 전자의 흐름을 레지스트가 도포된 기판 표면에 직접 조사되어서 레지스트의 용해도의 변화를 유발하는 기법이다.

[0003] 컴퓨터 프로그래밍을 통해 원하는 모양을 설계 후 이를 따라 전자선이 조사되는 위치를 이동시키면서 템플릿(Template) 패턴을 형성할 수 있어 원하는 3차원 구조체를 형성할 수 있는 장점을 가지고 있다.

[0004] 하지만, 전자선에 의해 화학반응이 진행되어 용해도의 변화가 유발되는 전자선 레지스트가 반드시 필요하다는 점은 본 공정의 단점이라 지적할 수 있으나, 수십 나노미터 이하로 패터닝이 가능하며, 포토리소그라피의 포토 마스크, 나노 임프린트의 압안마스크 등과 같은 물리적인 마스크를 제작할 필요가 없어 매우 낮은 비용으로 자유로운 템플릿 패턴을 형성할 수 있다는 매우 큰 장점이 있다.

[0005] 일반적으로 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 또는 ZEP520으로 명명되는 상용 고분자 화합물이 전자선 레지스트로 사용되고 있다. 이러한 전자선 레지스트는 우수한 성능을 보이나 리소그라피 전 공정을 유기 용액을 이용하여 다층 박막구조를 형성하는 전자소자의 패터닝 공정에 불가능하다는 단점을 지니고 있다.

[0006] 그 이유는 코팅 및 현상에 적용되고 있는 유기 용제가 하부 유기물 전자재료 박막의 손상 또는 최소한 박리를 유발하기 때문이다. 고불소계 용제는 소수성 및 소유성을 함께 지녀 일반적인 유기 전자재료와는 제한된 상호작용을 보이기 때문에 다층 박막 소자의 패터닝 공정에 중요한 해결책이 될 수 있다.

[0007] 따라서, 고불소계 용제에 용해가 가능할 뿐만 아니라 전자선 조사 하에서 용해도가 변화하여 전자선 리소그라피에 사용할 수 있는 전자선 레지스트에 대한 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제1751466호(2017.06.28. 공고)

발명의 내용

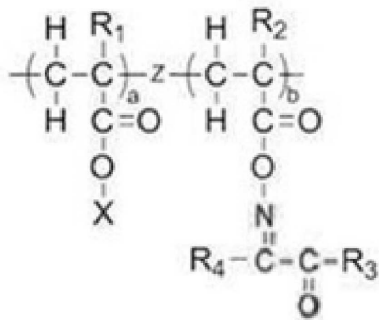
해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 고분소재 용제에 우수한 용해도를 지닐 뿐만 아니라 전자선 조사에 의해 용해도가 변할 수 있어 전자선 리소그래피 공정을 고분소재 용제만으로 진행가능한 신규한 화합물 및 이를 포함하는 전자선 레지스트를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는, 화합물을 제공한다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] R_1 은 수소(H) 또는 메틸기(CH_3)이고,

[0014] X는 $(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_y\text{F}$ [(CH_2) $_x$ (CF_2) $_y$ F에서, x와 y는 $0 \leq x \leq 10$, $4 \leq y \leq 12$ 의 자연수]이고,

[0015] R_2 는 수소(H) 또는 메틸기(CH_3)이고,

R_3 및 R_4 중 어느 하나는 페닐이고, 다른 하나는 페닐 또는 메틸기(CH_3)이고,

[0016] z는 랜덤 공중합(r) 또는 블록 공중합(b) 중 어느 하나를 나타내는 것이고,

[0017] 삭제

[0018] 삭제

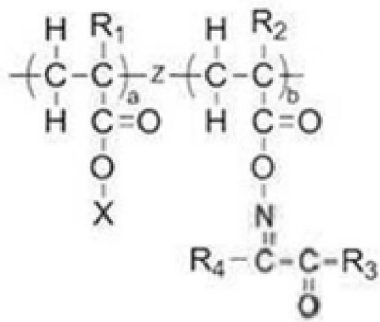
[0019] 삭제

[0020] a 및 b는 단량체의 평균 몰비를 각각 나타낸 것으로서 a : b는 (6 ~ 15) : 1임.

[0021] 또한 본 발명은 상기 화합물을 포함하는, 고분소재 포지티브형 전자선 레지스트를 제공한다.

[0022] 또한 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

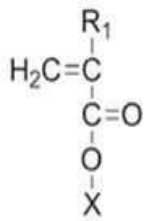
[0023] [화학식 1]



[0024] 삭제

[0025] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1과 화학식 1-2로 표시되는 단량체를 공중합한 것이고,

[0026] [화학식 1-1]



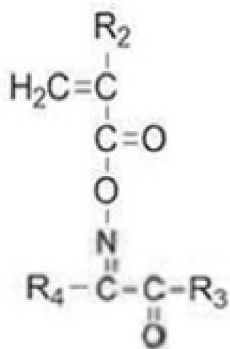
[0027]

[0028] 상기 화학식 1-1에서,

[0029] R₁은 수소(H) 또는 메틸기(CH₃)이고,

[0030] X는 (CH₂)_x(CF₂)_yF[(CH₂)_x(CF₂)_yF에서, x와 y는 0 ≤ x ≤ 10, 4 ≤ y ≤ 12의 자연수]이고,

[0031] [화학식 1-2]



[0032] 삭제

[0033] 상기 화학식 1-2에서,

[0034] R₂는 수소(H) 또는 메틸기(CH₃)이고,

R₃ 및 R₄ 중 어느 하나는 페닐이고, 다른 하나는 페닐 또는 메틸기(CH₃)이고,

[0035] 상기 화학식 1에서,

- [0036] 삭제
- [0037] 삭제
- [0038] 삭제
- [0039] z는 화학식 1-1과 화학식 1-2로 표시되는 단량체의 중합반응의 종류를 나타낸 것으로서 z는 랜덤 공중합(r) 또는 블록 공중합(b) 중 어느 하나를 나타내는 것이고,
- [0040] a 및 b는 화학식 1-1과 화학식 1-2로 표시되는 단량체의 평균 몰비를 각각 나타낸 것으로서 a : b는 (6 ~ 15) : 1임.
- [0041] 또한 본 발명은 상기 전자선 레지스트 재료를 고불소계 용제에 용해시켜 레지스트 용액을 준비하는 단계; 상기 레지스트 용액을 기판 상에 도포하는 단계; 상기 레지스트 용액이 도포된 기판을 가열하여 레지스트 박막을 형성하는 단계; 및 상기 형성된 레지스트 박막에 전자선을 조사한 후 고불소계 용제로 형성된 레지스트 박막을 현상하여 나노패턴을 형성하는 단계;를 포함하는, 전자선 레지스트 재료를 이용한 나노패턴 형성방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0042] 본 발명에 따른 고불소계 용제로 가공이 가능한 고불소화 포지티브형 전자선 레지스트는 고불소계 용제에 충분한 용해도를 지니는 고불소화 고분자들을 확보함에 따라 전자선 리소그래피 전 공정을 고불소계 용제만으로 진행할 수 있는 장점이 있다.
- [0043] 또한, 전자선 조사 하에서 100 나노미터 급의 포지티브형 패턴을 얻어 고불소계 용제에 우수한 용해도를 지니는 포지티브형 전자선 레지스트를 다층박막의 유기전자 소자 및 마스크 제작에도 사용할 수 있는 장점이 있다.

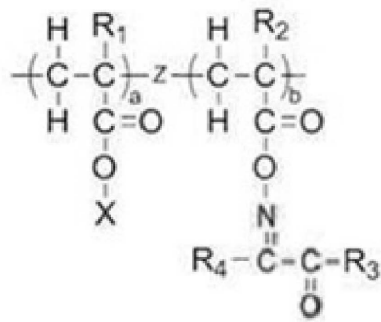
도면의 간단한 설명

- [0044] 도 1은 실시예 3 및 실시예 4에 따라 전자선 리소그래피를 진행하여 형성된 나노패턴의 SEM 이미지를 나타낸 도면;
- 도 2a는 단량체인 2,3-부탄디온, 2-[0-(2-메틸-1-옥소-2-프로페닐)옥심](2,3-Butanedione, 2-[0-(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxime], 이하 'OMBA')의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 나타낸 도면;
- 도 2b는 단량체인 1,2-프로판디온, 1-페닐-, 2-[0-(2-메틸-1-옥소-2-프로페닐)옥심](1,2-Propanedione, 1-phenyl-, 2-[0-(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxime]; 이하 'MPOMA')의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 나타낸 도면;
- 도 2c는 실시예 1에 따라 합성된 P(FDMA-r-OMBA) 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 나타낸 도면; 및
- 도 2d는 실시예 2에 따라 합성된 P(FDMA-r-MPOMA) 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 이하, 본 발명인 고불소계 용제로 가공이 가능한 고불소화 포지티브형 전자선 레지스트를 보다 상세하게 설명한다.
- [0046] 본 발명의 발명자들은 고불소화 용제에 용해가 가능할 뿐만 아니라 전자선 리소그래피 전 공정을 고불소계 용제를 이용하여 진행할 수 있는 고불소화 고분자의 개발을 진행하였고, 이를 전자선 리소그래피에 적용하여 포지티브형 패턴을 형성할 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.
- [0047] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는, 화합물을 제공한다.

[0048] [화학식 1]



[0049]

[0050] R₁은 수소(H) 또는 메틸기(CH₃)이고,

[0051] X는 (CH₂)_x(CF₂)_yF[(CH₂)_x(CF₂)_yF에서, x와 y는 0 ≤ x ≤ 10, 4 ≤ y ≤ 12의 자연수]이고,

[0052] R₂는 수소(H) 또는 메틸기(CH₃)이고,

R₃ 및 R₄ 중 어느 하나는 페닐이고, 다른 하나는 페닐 또는 메틸기(CH₃)이고,

[0053] z는 랜덤 공중합(r) 또는 블록 공중합(b) 중 어느 하나를 나타내는 것이고,

[0054] 삭제

[0055] 삭제

[0056] 삭제

[0057] a 및 b는 단량체의 평균 몰비를 각각 나타낸 것으로서 a : b는 (6 ~ 15) : 1임.

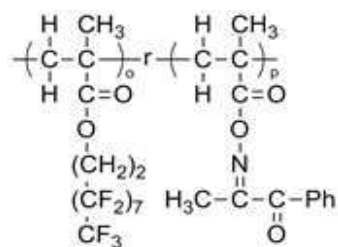
[0058] 상기 화합물은 하기 화학식 3일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] [화학식 3]

[0060] 삭제

[0061] 삭제

[0062] 삭제



[0063]

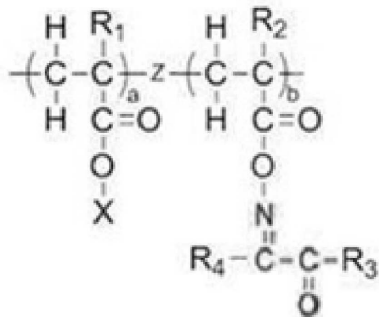
[0064] 상기 화학식 3에서 o 및 p는 각 단량체의 평균 몰비를 나타낸 것으로서, o : p는 (6 ~ 15) : 1이고, r은 랜덤 공중합체를 의미함.

[0065] 상기 화합물은 수평균 분자량(M_n)이 11,000 내지 12,000일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 또한 본 발명은 상기 화합물을 포함하는, 고불소화 포지티브형 전자선 레지스트를 제공한다.

[0067] 또한 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

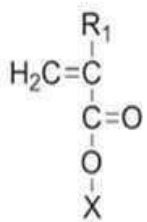
[0068] [화학식 1]



[0069]

[0070] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1과 화학식 1-2로 표시되는 단량체를 공중합한 것이고,

[0071] [화학식 1-1]



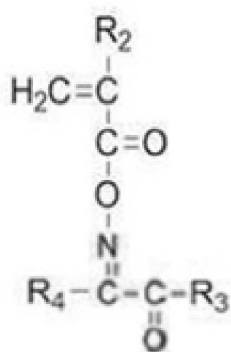
[0072]

[0073] 상기 화학식 1-1에서,

[0074] R_1 은 수소(H) 또는 메틸기(CH_3)이고,

[0075] X 는 $(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_y\text{F}$ [(CH_2) $_x$ (CF_2) $_y\text{F}$ 에서, x 와 y 는 $0 \leq x \leq 10$, $4 \leq y \leq 12$ 의 자연수]이고,

[0076] [화학식 1-2]



[0077] 삭제

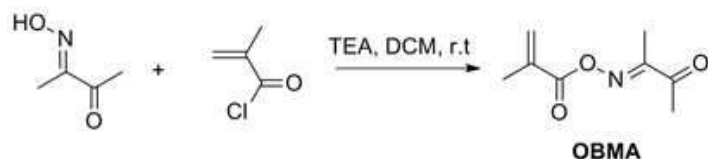
[0078] 상기 화학식 1-2에서,

[0079] R_2 는 수소(H) 또는 메틸기(CH_3)이고,

R_3 및 R_4 중 어느 하나는 페닐이고, 다른 하나는 페닐 또는 메틸기(CH_3)이고,

- [0080] 상기 화학식 1에서,
- [0081] 삭제
- [0082] 삭제
- [0083] 삭제
- [0084] z는 화학식 1-1과 화학식 1-2로 표시되는 단량체의 중합반응의 종류를 나타낸 것으로서 z는 랜덤 공중합(r) 또는 블록 공중합(b) 중 어느 하나를 나타내는 것이고,
- [0085] a 및 b는 화학식 1-1과 화학식 1-2로 표시되는 단량체의 평균 물비를 각각 나타낸 것으로서 a : b는 (6 ~ 15) : 1임.
- [0086] 상기 화학식 1-1로 표시되는 단량체는 불소계 용제에 용해도를 부여하는 역할을 하는 단량체로서 고불소계 용제에 용해되면서 도포 시 코팅이 된다.
- [0087] 상기 화학식 1-1로 표시되는 단량체는 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트(FDMA) 또는 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로옥틸 메타크릴레이트(FOMA) 중 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0088] 상기 화학식 1-2로 표시되는 단량체는 자외선 조사 시 고분자 주쇄사슬에 자유라디칼을 생성하여 주쇄의 분해 반응을 가능하게 하는 단량체이다.
- [0089] 상기 화학식 1-2로 표시되는 단량체는 1,2-프로판디온, 1-페닐-, 2-[0-(2-메틸-1-옥소-2-프로페닐)옥심](1,2-Propanedione, 1-phenyl-, 2-[0-(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxime])일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0090] 또한 본 발명은 상기 전자선 레지스트 재료를 고불소계 용제에 용해시켜 레지스트 용액을 준비하는 단계; 상기 레지스트 용액을 기판 상에 도포하는 단계; 상기 레지스트 용액이 도포된 기판을 가열하여 레지스트 박막을 형성하는 단계; 및 상기 형성된 레지스트 박막에 전자선을 조사한 후 고불소계 용제로 형성된 레지스트 박막을 현상하여 나노패턴을 형성하는 단계;를 포함하는, 전자선 레지스트 재료를 이용한 나노패턴 형성방법을 제공한다.
- [0091] 상기 레지스트 용액은 3.5 내지 7.5 중량%의 전자선 레지스트 재료와 잔량의 고불소계 용제로 이루어진 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0092] 상기 레지스트 용액을 기판 상에 도포하는 단계는 레지스트 용액을 2500 내지 3500 rpm으로 30 내지 90초 동안 스핀코팅하여 기판 상에 도포하는 단계일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0093] 상기 레지스트 박막을 형성하는 단계는 레지스트 용액이 도포된 기판을 80 내지 120℃에서 30 내지 90초 동안 가열하여 레지스트 박막을 형성하는 단계일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0094] 상기 레지스트 박막은 평균 두께가 150 내지 200 nm일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0095] 상기 레지스트 박막을 현상하는 단계는 70 내지 90 keV 가속전압 하에서 0.5 내지 2.5 C/m²의 전자선을 조사한 후 고불소계 용제로 30초 내지 1분 30초 동안 현상하여 80 내지 120 nm 선폭을 지니는 나노패턴을 형성하는 단계일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0096] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명인 고불소계 용제로 가공이 가능한 고불소화 포지티프형 전자선 레지스트를 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0097] <실시예 1> P(FDMA-r-OMBA) 화합물의 합성(중합시 FDMA 단량체와 OMBA 단량체의 물비, m : n = 10 : 1)
- [0098] 1. OMBA 합성

[0099] [반응식 1]



[0100]

[0101] 상기 반응식 1을 참조하면, 2,3-부타디온 모노옥심(2,3-butanedione monoxime; 이하 'BDM', 5.0 g, 49.4 mmol)과 테트라에틸아민(triethyl amine; 이하 'TEA', 10.01 g, 98.9 mmol)를 메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2 ; 이하 'DCM', 100 cm^3) 용제에 상온(25°C)에서 용해시키고 교반하여 교반용액(이하 'A 용액')을 준비하였다.

[0102] 이후 0°C 에서 메타아크릴클로라이드(Methacryloyl chloride; 이하 'MAC', 10.34 g, 98.9 mmol)을 A 용액에 천천히 적하하여 얻어진 혼합용액(이하 'B 용액')을 상온(25°C)까지 가열하였다.

[0103] 상온(25°C)에서 12시간 동안 B 용액을 교반한 후 1 N 염산(HCl)을 첨가하여 반응을 종료시킨 후 물(100 cm^3)로 세척하여 조생성물(crude product)을 분리하였다.

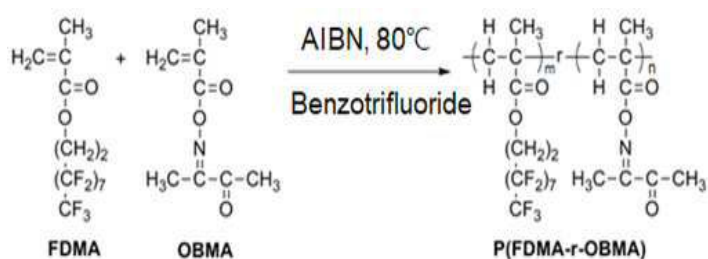
[0104] 분리된 조생성물에 무수 황산마그네슘(MgSO_4)을 투입한 후 교반하여 조생성물 내의 수분을 제거하였다.

[0105] 수분이 제거된 조생성물을 실리카겔을 이용한 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(Flash column chromatography)를 수행(에틸아세테이트 : 헥산 = 1 : 5)하여 정제함으로써 순수한 흰색 고체인 OMBA를 얻었고(수율: 67%, 5.6 g), $^1\text{H-NMR}$ 데이터는 하기와 같다(도 2a 참조).

[0106] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , d) = 6.22(1H, s), 5.72 (1H, s), 2.51(3H, s), 2.09(3H, s), 2.02(3H, s).

[0107] 2. P(FDMA-r-OMBA) 화합물의 합성(중합시 FDMA 단량체와 OMBA 단량체의 몰비, m : n = 10 : 1)

[0108] [반응식 2]



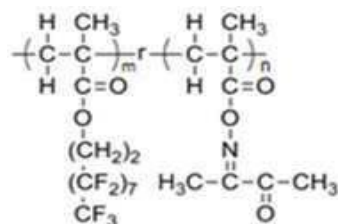
[0109]

[0110] 상기 반응식 2를 참조하면, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-헵타데카플루오로데실 메타아크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Heptafluorodecyl Methacrylate; 이하 'FDMA', 5.0 g, 9.39 mmol), OMBA (0.16 g, 0.94 mmol), 및 AIBN (0.05 g)을 쉬링크 튜브(Schlenk tube)에 투입하고, 쉬링크 튜브 내의 공기를 질소(N_2) 기류로 치환하였다.

[0111] 질소(N_2) 가스로 버블링 처리한 벤조트리플루오라이드(benzotrifluoride, 3 cm^3)을 쉬링크 튜브 내에 질소(N_2) 기류 조건 하에서 투입한 후 80°C 의 온도에서 12시간 동안 교반시켰다.

[0112] 반응 종료 후, 헥산(100 cm^3)을 이용하여 침전시키고, 침전물을 여과하여 회수한 후 진공 오븐에서 용매를 제거하여 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 합성하였고(수율: 81%, 4.2 g), $^1\text{H-NMR}$ 데이터는 도 2c에 나타내었다.

[0113] [화학식 2]

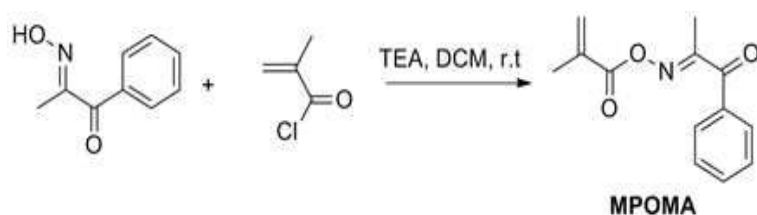


[0114]

[0115] <실시예 2> P(FDMA-r-MPOMA) 화합물의 합성(중합시 FDMA 단량체와 MPOMA 단량체의 몰비, o : p = 10 : 1)

[0116] 1. 1,2-프로판디온, 1-페닐-, 2-[0-(2-메틸-1-옥소-2-프로페닐)옥심](1,2-Propanedione, 1-phenyl-, 2-[0-(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxime]); 이하 'MPOMA')의 합성

[0117] [반응식 3]



[0118]

[0119] 상기 반응식 3을 참조하면, 2-이소니트로소프로피오펜온(2-Isonitrosopropiophenone; 이하 'ISNP', 5 g, 30.6 mmol)과 TEA(6.20 g, 61.3 mmol)을 DCM(100 cm³) 용제에 상온(25℃)에서 용해시키시고 교반하여 교반용액(이하 'C 용액')을 준비하였다.

[0120] 이후 0℃에서 MAC(6.40 g, 61.3 mmol)을 C 용액에 천천히 적하하여 얻어진 혼합용액(이하 'D 용액')을 상온(25℃)까지 가열하였다.

[0121] 상온(25℃)에서 12시간 동안 D 용액을 교반한 후 1 N 염산(HCl)을 첨가하여 반응을 종료시킨 후 물(100 cm³)로 세척하여 조생성물(crude product)을 분리하였다.

[0122] 분리된 조생성물에 무수 황산마그네슘(MgSO₄)을 투입한 후 교반하여 조생성물 내의 수분을 제거하였다.

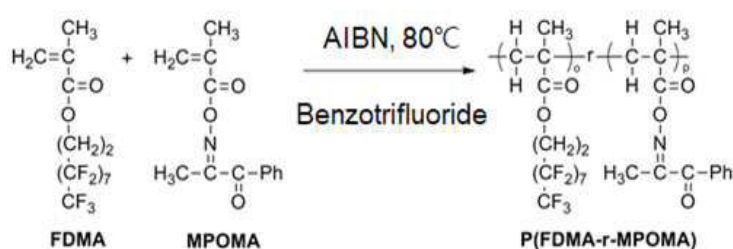
[0123] 수분이 제거된 조생성물을 실리카겔을 이용한 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(Flash column chromatography)을 수행(에틸아세테이트 : 헥산 = 1 : 5)하여 정제함으로써 순수한 흰색 고체인 MPOMA를 얻었고(수율: 86%, 6.1 g), ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 데이터는 하기와 같다(도 2b 참조).

[0124] ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃, d) = 8.13(2H, d, J = 8 Hz), 7.58(1H, t, J = 8 Hz), 7.46 (2H, t, J = 8 Hz), 6.24(1H, s), 5.73(1H, s), 2.31(3H, s), 2.04(3H, s).

[0125] ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, d) = 12.99, 18.34, 25.35, 30.81, 127.25, 128.46, 130.99, 133.88, 134.74, 134.89, 161.89, 163.68, 189.98.

[0126] 2. P(FDMA-r-MPOMA) 화합물의 합성(중합시 FDMA 단량체와 MPOMA 단량체의 몰비, o : p = 10 : 1)

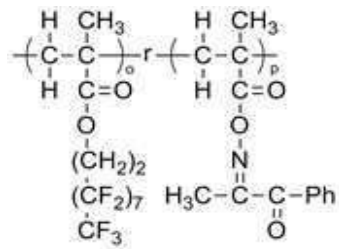
[0127] [반응식 4]



[0128]

[0129] 상기 반응식 4를 참조하면, FDMA (2.0 g, 3.75 mmol), MPOMA(0.087 g, 0.38mmol), 및 AIBN(0.02 g)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 하기 화학식 3로 표시되는 P(FDMA-r-MPOMA) 화합물을 합성 하였고(수율: 74%, 1.54 g), ¹H-NMR 데이터는 도 2d에 나타내었다.

[0130] [화학식 3]



[0131]

[0132] <실험예 1> P(FDMA-r-OMBA) 화합물 및 P(FDMA-r-MPOMA) 화합물의 수평균 분자량 측정

[0133] 실시예 1 및 실시예 2에 따라 합성된 P(FDMA-r-OMBA) 화합물 및 P(FDMA-r-MPOMA) 화합물의 수평균 분자량을 분석하기 위해, 겔투과크로마토그래피(gel permeation chromatography; 이하 'GPC')를 수행하였다.

[0134] 구체적으로, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 합성된 P(FDMA-r-OMBA) 화합물과 P(FDMA-r-MPOMA) 화합물을 Asahiklin AK-225G에 용해시킨 후 영린기기 YL9100를 이용하여 분자량을 측정하였고, 그 결과 실시예 1에 따라 합성된 P(FDMA-r-OMBA) 화합물의 수평균 분자량은 12,000($M_w/M_n = 2.1$)이고, 실시예 2에 따라 합성된 P(FDMA-r-MPOMA) 화합물의 수평균 분자량은 11,000($M_w/M_n = 2.2$)으로 확인되었다.

[0135] <실시예 3> P(FDMA-r-OMBA) 화합물을 이용한 나노패턴 제작

[0136] 상기 실시예 1에 따라 합성된 P(FDMA-r-OMBA) 화합물을 이용하여 전자선 리소그래피를 실시하였다.

[0137] 구체적으로, 실리콘(Si) 기판 위에 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-펜탄(이하 'HFE-7600', Novec™ 7600)에 용해시킨 P(FDMA-r-OMBA) 화합물 용액(5.0 중량%)을 3000 rpm 에서 60초 동안 스핀코팅(ACE-200)을 진행한 뒤 100℃ 에서 1분 동안 가열하여 박막(두께: 170 nm)을 형성하였다.

[0138] 이 후 80 keV 가속전압 하에서 1.5 C/m²의 전자선을 조사한 후 3M™ Fluorinert™ FC-3283 또는 3M™ Fluorinert™ FC-3283을 이용하여 1분 동안 현상과정을 진행하여 포지티브 나노패턴을 형성하였다.

[0139] 전자선 조사 조건 하에서 현상 후 형성된 포지티브 나노패턴은 100 nm 선폭을 지니는 나노패턴을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0140] <실시예 4> P(FDMA-r-MPOMA) 화합물을 이용한 나노패턴 제작

[0141] 실시예 2에 따라 합성된 P(FDMA-r-MPOMA) 화합물을 이용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 조건으로 나노패턴을 제작하였다.

[0142] <실험예 2> 나노패턴 분석

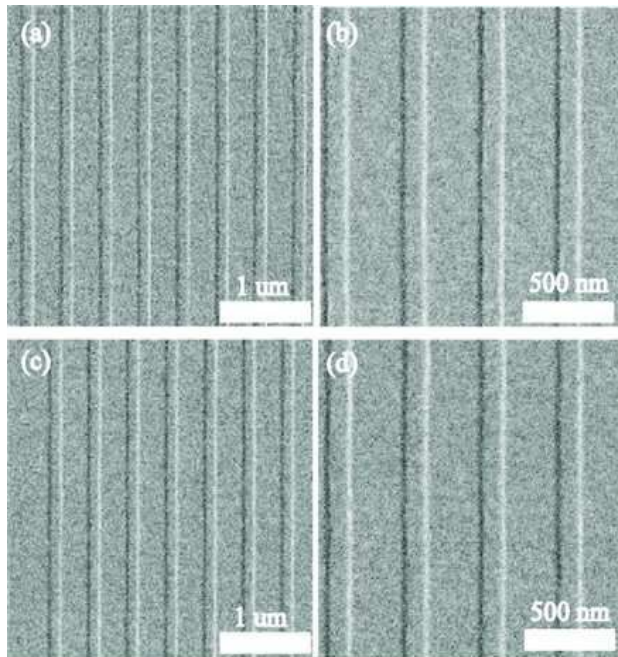
[0143] 실시예 3 및 실시예 4에 따라 제작된 나노패턴을 분석하기 위해 전자주사현미경(Scanning electron microscope; 이하 'SEM', SEM, nanobeam, NB3, 80 KeV, 0.934 nA)을 이용하여 나노패턴의 SEM 이미지를 도 1에 나타내었다.

[0144] 구체적으로 도 1을 참조하면, 실시예 1에 따라 합성된 P(FDMA-r-OMBA) 화합물을 이용하여 제작된 나노패턴과(도 1(a) 및 도 1(b) 참조), 실시예 2에 따라 합성된 P(FDMA-r-MPOMA) 화합물을 이용하여 제작된 나노패턴(도 1(c) 및 도 1(d) 참조)의 경우 포지티브 톤의 나노패턴을 형성하였음을 확인하였다.

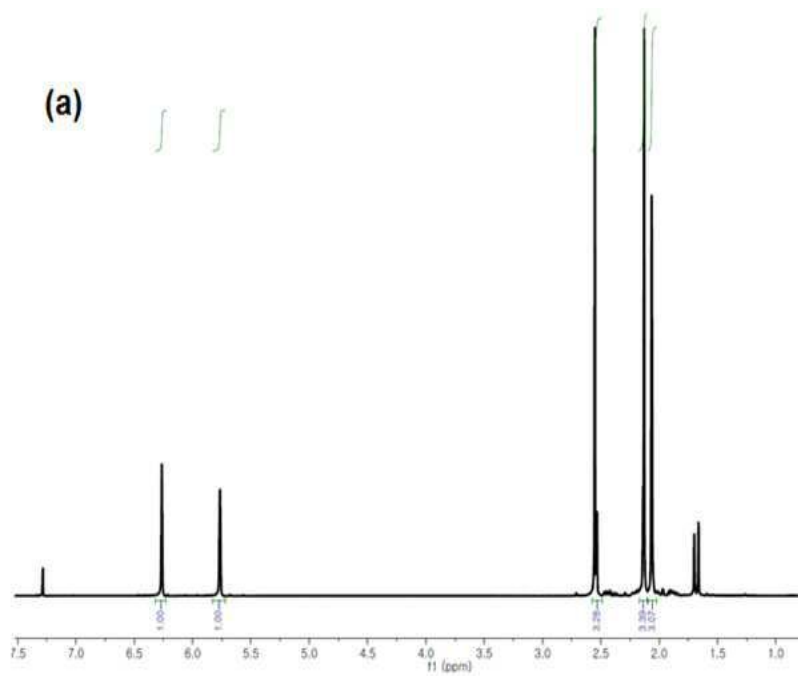
[0145] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

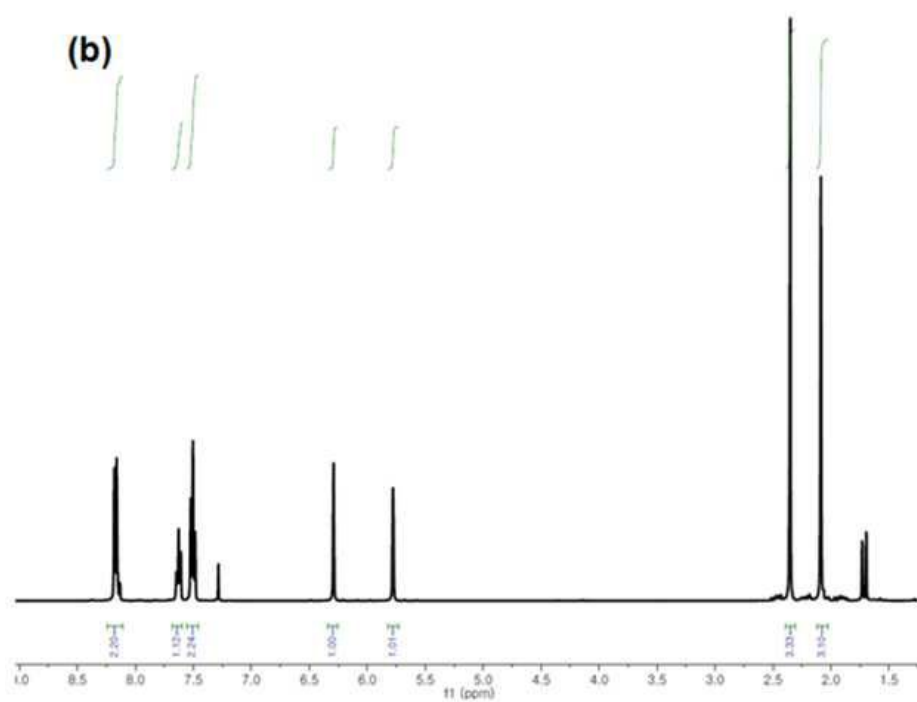
도면1



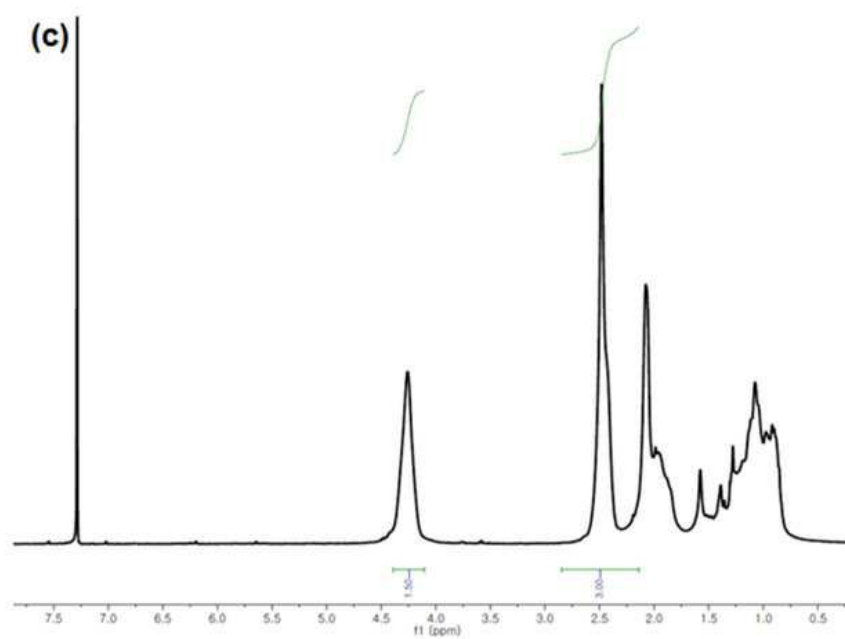
도면2a



도면2b



도면2c



도면2d

