



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월23일
(11) 등록번호 10-2412137
(24) 등록일자 2022년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C08F 212/10 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)
G03F 1/42 (2012.01) G03F 1/80 (2012.01)
G03F 7/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C08F 212/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0121027
(22) 출원일자 2017년09월20일
심사청구일자 2020년07월07일
(65) 공개번호 10-2018-0033085
(43) 공개일자 2018년04월02일
(30) 우선권주장
1020160121959 2016년09월23일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150008098 A*
KR1020160110416 A*
KR1020150067063 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
함진수
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
김선영
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 8 항

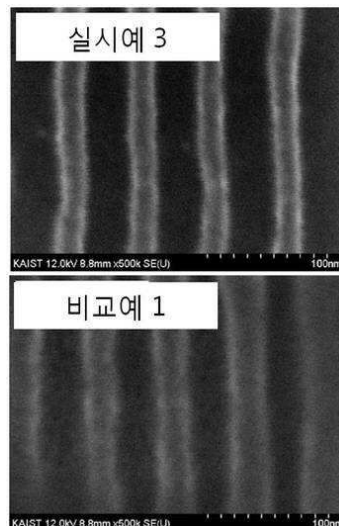
심사관 : 김효석

(54) 발명의 명칭 블록 공중합체를 이용한 미세 패턴의 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 에칭 선택성이 우수한 블록 공중합체를 이용함으로써 LER 및 LWR을 최소화하여 고품질의 나노 패턴을 형성할 수 있는 미세 패턴의 형성 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 212/14 (2013.01)

C08F 220/18 (2013.01)

G03F 1/42 (2013.01)

G03F 1/80 (2013.01)

G03F 7/40 (2013.01)

(72) 발명자

이광국

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

송승원

대전광역시 유성구 대학로 291

정연식

대전광역시 유성구 대학로 291

허윤형

대전광역시 유성구 대학로 291

명세서

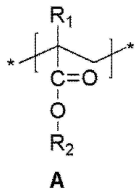
청구범위

청구항 1

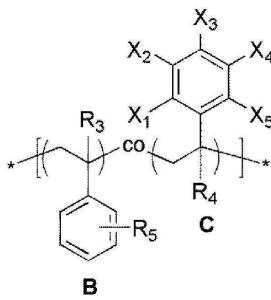
기관 상에 도포된 블록 공중합체를 정렬시켜 패턴화하는 정렬 단계; 및 패턴화된 블록 공중합체 중 어느 하나의 단위체 블록을 선택적으로 제거하는 제거 단계;를 포함하며,

상기 블록 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 가지는 제1블록, 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 가지는 제2블록을 포함하는 것인, 미세 패턴의 형성 방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 및 2에서,

R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로, -H, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 할로젠기, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 10의 알킬카보닐기, 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐카보닐기이며,

R₅는 -H, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, O, N 및 S에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 2 내지 10의 헤테로사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, O, N 및 S에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴기, 할로젠기, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬티오기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬티오기, 탄소수 6 내지 20의 아릴티오기, 탄소수 1 내지 10의 알킬카보닐기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐카보닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴카보닐기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬카보닐기, 또는 탄소수 3 내지 10의 사이클로알케닐카보닐기이며,

X₁ 내지 X₅는 모두 -F이거나, 또는 1 개의 -F 및 4 개의 -H이며,

-co-는 공중합체(copolymer)를 의미하는 것이며,

상기 블록 공중합체에서 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 블록 공중합체 내의 반복단위 A, B, C의 몰분율을 각각 l, n 및 m으로 하고, l은 0.2 내지 0.9이며, n은 0 내지 0.6이며, m은 0.01 내지 0.7이고, 이때, l+n+m=1이고,

상기 블록 공중합체는 SAXS(Small-angle X-ray scattering) 측정을 통해 계산된 25℃에서의 χ 값(플로리-허긴스 상호작용 파라미터, Flory-Huggins interaction parameter)이 0.01 내지 0.26이다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

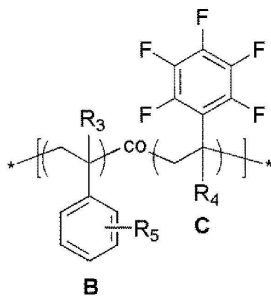
삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 제2블록은 하기 화학식 3을 만족하는 미세 패턴의 형성 방법.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, R₃ 내지 R₅, n 및 m은 청구항 1항에서의 정의와 동일하다.)

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제1블록은 알킬메타크릴레이트계 화합물로부터 형성된 것인 미세 패턴의 형성 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 블록 공중합체는 하기 관계식 1을 만족하는 미세 패턴의 형성 방법.

[관계식 1]

$$1,000 \leq M_n \times m \times (a/5) \leq 60,000$$

(상기 관계식 1에서, M_n는 블록 공중합체의 수평균 분자량이며, m은 반복단위 C의 몰분율이며, a는 반복단위 C에 도입된 F의 수이다.)

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 블록 공중합체는 하기 관계식 2를 만족하는 예칭 선택성을 가지는 미세 패턴의 형성 방법.

[관계식 2]

$$4 \leq ER_1/ER_2$$

(상기 관계식 2에서, ER₁는 제1블록의 예칭속도(nm/sec)이고, ER₂는 제2블록의 예칭속도(nm/sec)이며, 상기 각각의 예칭속도(nm/sec)는 하기 계산식 1을 통해 산출된 것이다.

[계산식 1] 에칭속도 = $(T_0 - T_1)/S$

계산식 1에서 T_0 는 에칭 전 제1블록 또는 제2블록의 초기 두께(nm)이며, T_1 은 에칭 후 제1블록 또는 제2블록의 최종 두께(nm)이고, S는 에칭시간(sec)이다.)

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 블록 공중합체는 수직 배향된 라멜라 패턴을 형성하는 미세 패턴의 형성 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 정렬 단계는 열적 어닐링, 용매 어닐링 또는 이들의 혼합 방법으로 수행되는 미세 패턴의 형성 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 제거 단계는 건식 에칭으로 수행되는 미세 패턴의 형성 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 미세 패턴의 형성 방법의 형성 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게, 에칭 선택성이 우수한 블록 공중합체를 이용함으로써 LER 및 LWR을 최소화하여 고품질의 나노 패턴을 형성할 수 있는 미세 패턴의 형성 방법을 제공한다.

배경기술

[0002] 고성능을 가지는 소자에 대해 소형화, 밀집화에 대한 요구가 끊임없이 이어짐에 따라, 제한된 면적 내에서 더 많은 패턴을 구현하기 위해 패턴의 피치(pitch) 사이즈 예를 들어, 패턴의 선폭(critical dimension, CD) 및 패턴 사이의 간격을 더욱 줄여 고밀도의 나노 패턴을 제작하기 위한 기술이 요구되고 있다.

[0003] 나노 패턴 형성을 위한 한 방법으로, 탑-다운(top-down) 방식의 광리소그래피(photolithography) 기술을 들 수 있다. 그러나, 광리소그래피 기술의 경우 광원의 파장 및 광학 시스템의 해상 한계 등으로 인해 분해능을 향상시키는데 제한이 있다.

[0004] 광리소그래피 기술에서의 분해능 한계를 극복하고 차세대 미세 가공 기술을 개발하기 위한 노력 중 하나로서 분자들의 자기조립 현상을 이용한 바텀-업(bottom-up) 방식의 유도성 자기 조립(directed self-assembly, DSA) 기술이 주목을 받고 있다(대한민국 공개특허공보 제10-2016-0073408호).

[0005] DSA 기술은 공정이 비교적 간단하며, 기존의 광리소그래피 기술 대비 고밀도의 패턴을 형성할 수 있고, 블록 공중합체의 상분리에 의해 구형(sphere), 실린더형(cylinder) 또는 라멜라형(lamella) 등과 같은 주기적으로 배열된 구조를 형성할 수 있다는 장점을 가진다.

[0006] 그러나, 지금까지 제안된 블록 공중합체는 각 블록 간 에칭 선택성이 다소 낮아 패턴이 붕괴되거나, 일정 수준 이하로 패턴의 선폭을 줄이는 것이 어려우며, LER(line edge roughness) 및 LWR(line width roughness) 등의 결함이 다소 높아 반도체 소자의 품질이 저하되는 문제점이 있었다.

[0007] 이에 따라, LER 및 LWR을 최소화하여 고품질의 나노 패턴을 형성할 수 있는 미세 패턴의 형성 방법의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2016-0073408호 (2016.06.24)

발명의 내용

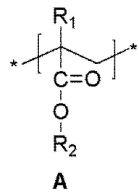
해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 LER 및 LWR을 최소화하여 고품질의 나노 패턴을 형성할 수 있는 미세 패턴의 형성 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

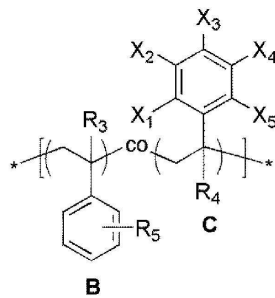
[0010] 본 발명은 기판 상에 도포된 블록 공중합체를 정렬시켜 패턴화하는 정렬 단계; 및 패턴화된 블록 공중합체 중 어느 하나의 단위체 블록을 선택적으로 제거하는 제거 단계;를 포함하며, 상기 블록 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 가지는 제1블록, 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 가지는 제2블록을 포함하는 것인, 미세 패턴의 형성 방법에 관한 것이다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] [화학식 2]



[0014]

[0015] (상기 화학식 1 및 2에서,

[0016] R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로, -H, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알킬닐기, 할로젠기, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 10의 알킬카보닐기, 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐카보닐기이며,

[0017] R₅는 -H, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알킬닐기, O, N 및 S에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 2 내지 10의 헤테로사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, O, N 및 S에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴기, 할로젠기, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬티오기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬티오기, 탄소수 6 내지 20의 아릴티오기, 탄소수 1 내지 10의 알킬카보닐기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐카보닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴카보닐기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬카보닐기, 또는 탄소수 3 내지 10의 사이클로알케닐카보닐기이며,

[0018] X₁ 내지 X₅는 서로 독립적으로, -H, -F, F가 하나 이상 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, F가 하나 이상 치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 또는 F가 하나 이상 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이되, 모두 -H는 아니며,

[0019] 상기 블록 공중합체에서 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 블록 공중합체 내의 반복단위 A, B, C의 물분율을 각각 1, n 및 m으로 하고, 1은 0.2 내지 0.9이며, n은 0 내지 0.6이며, m은 0.01 내지 0.7이고, 이때, 1+n+m=1이다.)

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따라 제1블록 및 제2블록을 포함하는 블록 공중합체는 수직 배향 특성이 매우 우수하여 매우 짧은 시간의 자기조립 공정에 의해 수직 배향된 라멜라 패턴을 형성할 수 있으며, 대면적의 기판에도 거의 완벽하게 정렬된 나노 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 두 블록 간의 에칭 선택성이 우수하여, 현상 시 LER 및 LWR를 크게 낮출 수 있다는 장점을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 실시예 3 및 비교예 1에 따른 에칭된 나노패턴으로, 비교예 1 대비 실시예 3의 선평이 작음을 확인할 수 있다.

도 2는 실시예 1 및 3에 따른 에칭된 나노패턴으로, 반복단위 C의 몰% 조절에 따른 효과를 확인할 수 있다.

도 3은 실시예 3 및 비교예 1에 따른 블록 공중합체의 SAXS(왼쪽), 및 그에 따라 계산된 온도- χ 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 미세 패턴의 형성 방법에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0023] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0024] 본 발명에 기재된 「아릴기」 및 「아록시기」는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하는 1가 유기 라디칼을 의미한다. 「아릴기」는 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 1가 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 상기 아릴기의 구체적인 예로서는 페닐, 나프틸, 비페닐, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트레닐, 안트라세닐, 트라이페닐레닐, 피레닐, 크라이세닐, 나프타세닐과 같은 방향족 그룹을 포함한다. 「아릴렌기」는 두 개의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 2가 유기 라디칼이다. 「헤테로아릴기」는 방향족 고리 골격 원자로서 N, O 및 S로부터 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 1가 아릴 그룹인 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 또는 하나 이상의 벤젠환과 축합된 다환식 헤테로아릴이다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 일 예로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 피란일, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀리진일, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴 등을 포함한다. 「헤테로아릴렌기」는 두 개의 수소 제거에 의해서 헤테로방향족 탄화수소로부터 유도된 2가 유기 라디칼이다.

[0026] 기존, DSA 기술을 위한 블록 공중합체로 폴리메틸메타크릴레이트-b-폴리스티렌 블록 공중합체(PMMA-b-PS)가 많이 사용되어 왔다. PMMA-b-PS는 패턴 중형비가 우수하며, 수직 배향 특성이 우수하고, 습식 현상(wet development) 시 에칭 선택성이 우수하다는 장점을 가진다.

[0027] 그러나, PMMA-b-PS를 습식 에칭할 경우, 구형이나 실린더형의 패턴 형성에는 문제가 없으나, 라멜라형 패턴은 모세관력(capillary force)에 의해 PS 패턴이 붕괴되어 거칠기를 크게 증가시켜 이상적인 패턴의 전사가 불가능

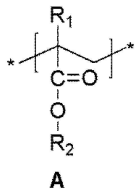
하다는 단점이 있다.

[0028] 이에, 라멜라형 패턴을 형성하기 위한 방법으로 플라즈마 등을 이용한 건식 현상(dry development)이 사용되고 있으나, 여전히 일정 수준 이하로 패턴의 선폭을 줄이는 것이 어려우며, LER (line edge roughness) 및 LWR (line width roughness) 등의 결함이 다소 높아 반도체 소자의 품질이 저하되는 문제점이 있었다.

[0029] 이에 본 발명자들은 선폭을 줄여 패턴 밀도를 향상시키면서도, LER 및 LWR를 최소화하여 반도체 소자의 품질을 향상시킬 수 있는 미세 패턴의 형성 방법을 제공하고자 장시간 연구를 수행하였고, 이 과정에서 특정 구조의 블록 공중합체가 중간 범위의 χ 값(middle- χ)을 가질 경우에 목표한 선폭과 LER 및 LWR을 달성할 수 있음을 발견 하였으며, 블록 공중합체의 χ 값이 중간 범위를 가지도록 하기 위해 거듭 노력한 결과, F기가 도입된 스티렌기를 적정 함량으로 사용할 경우, 중간 범위의 χ 값을 가지는 블록 공중합체를 제조할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

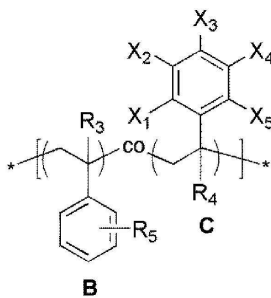
[0030] 상세하게, 본 발명에 따른 미세 패턴의 형성 방법은 기관 상에 도포된 블록 공중합체를 정렬시켜 패턴화하는 정렬 단계; 및 패턴화된 블록 공중합체 중 어느 하나의 단위체 블록을 선택적으로 제거하는 제거 단계;를 포함하며, 상기 블록 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 가지는 제1블록, 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 가지는 제2블록을 포함하는 것일 수 있다.

[0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] [화학식 2]



[0034]

[0035] (상기 화학식 1 및 2에서,

[0036] R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로, -H, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 할로젠기, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 10의 알킬카보닐기, 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐카보닐기이며,

[0037] R_5 는 -H, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, O, N 및 S에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 2 내지 10의 헤테로사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, O, N 및 S에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴기, 할로젠기, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬티오기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬티오기, 탄소수 6 내지 20의 아릴티오기, 탄소수 1 내지 10의 알킬카보닐기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐카보닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴카보닐기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬카보닐기, 또는 탄소수 3 내지 10의 사이클로알케닐카보닐기이며,

[0038] X_1 내지 X_5 는 서로 독립적으로, -H, -F, F가 하나 이상 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, F가 하나 이상 치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 또는 F가 하나 이상 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이되, 모두 -H는 아니며,

[0039] 상기 블록 공중합체에서 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 블록 공중합체 내의 반복단위 A, B, C의 몰분율을 각각 1, n 및 m으로 하고, 1은 0.2 내지 0.9이며, n은 0 내지 0.6이며, m은 0.01 내지 0.7이고, 이때, 1+n+m=1이다. 이때, 상기 화학식 2에서 -co-는 코폴리머(copolymer)를 의미하는 것이다.

[0040] 보다 상세하게, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 가지는 제2블록은 B와 C로 표시되는 반복단위가 랜덤하게 분포하는 랜덤 공중합체(random copolymer), 교차되어 결합되는 교호 공중합체(alternating copolymer)일 수 있으며, 바람직하게는 랜덤 공중합체일 수 있다. 이처럼, 제1블록 및 제2블록을 포함하는 블록 공중합체는 수직 배향 특성이 매우 우수하여 매우 짧은 시간의 자기조립 공정에 의해 수직 배향된 라멜라 패턴을 형성할 수 있으며, 대면적의 기판에도 거의 완벽하게 정렬된 나노 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 두 블록 간의 에칭 선택성이 우수하여, 현상 시 LER 및 LWR를 낮출 수 있다는 장점을 가진다. 이때, 자기조립 공정은 본 발명에서의 정렬 단계를 의미하는 것일 수 있다.

[0041] 보다 좋게, 본 발명의 일 예에 따른 블록 공중합체에 있어, R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로, -H, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 또는 탄소수 2 내지 10의 알키닐기일 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 예에 따른 블록 공중합체에 있어, R₅는 -H, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, O, N 및 S에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 2 내지 10의 헤테로사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, O, N 및 S에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴기, 할로겐기, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬티오기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬티오기, 탄소수 6 내지 20의 아릴티오기, 탄소수 1 내지 10의 알킬카보닐기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐카보닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴카보닐기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬카보닐기, 또는 탄소수 3 내지 10의 사이클로알케닐카보닐기일 수 있다.

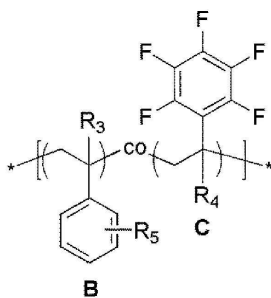
[0043] 본 발명의 일 예에 따른 블록 공중합체에 있어, X₁ 내지 X₅는 서로 독립적으로, -H, -F, F가 하나 이상 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, F가 하나 이상 치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 또는 F가 하나 이상 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이되, 모두 -H는 아니다.

[0044] 또한, 본 발명의 일 예에 따른 블록 공중합체에 있어, 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 블록 공중합체 내의 반복단위 A, B, C의 몰분율을 각각 1, n 및 m으로 하고, 1은 0.35 내지 0.8이며, n은 0.1 내지 0.5이며, m은 0.1 내지 0.5이고, 이때, 1+n+m=1일 수 있다.

[0045] 이를 만족하는 제1블록 및 제2블록을 포함함으로써 본 발명의 일 예에 따른 블록 공중합체는 우수한 품질의 라멜라 패턴을 확보할 수 있다. 다만, 효과적으로 라멜라 패턴을 형성하고, 고품질의 패턴을 확보하기 위해서는 후술하는 바와 같이, 플루오린기의 도입수에 따라 각 반복단위의 몰분율을 달리 조절하는 것이 바람직하다.

[0046] 바람직하게, 본 발명의 일 예에 따른 블록 공중합체에 있어, 제2블록은 하기 화학식 3을 만족하는 것일 수 있다.

[0047] [화학식 3]



[0048] (상기 화학식 3에서, R₃ 내지 R₅, n 및 m은 화학식 2에서의 정의와 동일하다.)

[0050] 보다 좋게는, 화학식 3에서, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, -H, 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, R₅는 -H, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 20

의 아릴옥시기이며, n은 0.1 내지 0.5이며, m은 0.1 내지 0.5이며, 이때, $1+n+m=1$ 일 수 있다. 이때, l은 화학식 1의 정의와 동일할 수 있으며, 보다 좋게는 0.35 내지 0.8일 수 있다.

- [0051] 이처럼, 제2블록 내에 펜타플루오로스티렌기를 가지는 반복단위 C를 도입함으로써, 제1블록 대비 에칭 속도를 현저하게 낮출 수 있으며, 이에 따라 패턴의 LER 및 LWR를 크게 저하시킬 수 있다.
- [0052] 또한, 본 발명의 일 예에 있어, 각 단위블록의 몰분율, 구체적으로 반복단위 B의 몰분율은 반복단위 C에 치환된 플루오린기를 포함하는 치환기의 수에 따라 달리 조절할 수 있다.
- [0053] 구체적으로, X_1 내지 X_5 이 모두 플루오린기를 포함하는 치환기로 치환될 수 있는 경우, n은 0.01 내지 0.6일 수 있으며, X_1 내지 X_5 이 하나 이상의 -H를 가지는 경우, n은 0 내지 0.6일 수 있다.
- [0054] 즉, 본 발명의 일 예에 따른 블록 공중합체에 있어, X_1 내지 X_5 는 서로 독립적으로, -H, -F, F가 하나 이상 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, F가 하나 이상 치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 또는 F가 하나 이상 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이되, 모두 -H는 아니며, l, n 및 m는 각각 반복단위 A, B 및 C의 몰분율로써, l은 0.2 내지 0.9이며, n은 0.01 내지 0.6이며, m은 0.01 내지 0.7이고, 이때, $1+n+m=1$ 일 수 있다.
- [0055] 특히, 펜타플루오로스티렌기를 반복단위 C로 함유하는 경우, l은 0.4 내지 0.6, n은 0.2 내지 0.4, 및 m은 0.1 내지 0.3을 만족함으로써 보다 효과적이고, 안정적으로 라멜라 패턴을 형성할 수 있다.
- [0056] 또는, 본 발명의 다른 일 예에 따른 블록 공중합체에 있어, X_1 내지 X_5 는 서로 독립적으로, -H, -F, F가 하나 이상 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, F가 하나 이상 치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 또는 F가 하나 이상 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이되, 반드시 X_1 내지 X_5 중 어느 하나 이상 내지 넷 이하는 -H기를 가지며, l, n 및 m는 블록 공중합체 내의 반복단위 A, B 및 C 각각의 몰분율로써, l은 0.2 내지 0.9이며, n은 0 내지 0.6이며, m은 0.01 내지 0.7이고, 이때, $1+n+m=1$ 일 수 있다.
- [0057] 특히, 플루오린기를 하나 함유하는 플루오로스티렌기를 반복단위 C로 함유하는 경우, l은 0.4 내지 0.6, n은 0 내지 0.1, 및 m은 0.4 내지 0.6을 만족함으로써 보다 효과적이고, 안정적으로 라멜라 패턴을 형성할 수 있다.
- [0058] 한편, 제1블록 또한 그 종류를 선정하여 사용하는 것이 바람직하며, 구체적으로 제1블록은 알킬메타크릴레이트계 화합물로부터 형성된 것을 사용하는 것이 제2블록과의 에칭선택성을 향상시킴에 있어 좋다. 보다 구체적으로 예를 들면, 제1블록은 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸메타크릴레이트(PEMA), 폴리프로필메타크릴레이트(PPMA), 또는 폴리-t-부틸메타크릴레이트(PBMA) 등일 수 있다. 특히 바람직하게, PMMA를 제1블록으로 사용함으로써 제2블록과의 에칭 선택성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 반면, 제1블록이 방향족기 또는 지환족기 등의 고리 구조를 함유하는 경우, 고리 구조에 의해 에칭성이 저하되어 제2블록과의 에칭 선택성이 감소할 수 있어 좋지 않으며, χ 값을 적정 범위로 조절하기 어려워 라멜라 패턴의 형성이 어려울 수 있다.
- [0059] 특히 좋게는, PMMA를 제1블록으로 사용하고, 화학식 3을 만족하는 반복단위를 가지는 화합물을 제2블록으로 사용할 수 있다. 이에 따라, 에칭 특성이 최대화된 블록 공중합체를 제공할 수 있으며, 선포를 크게 줄여 패턴 밀도를 현저하게 향상시킬 수 있고, 고품질의 패턴을 확보할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 예에 따른 블록 공중합체는 LER이 3.3 nm이하이며, LWR이 4.5 nm이하인 패턴을 형성할 수 있다. 이때, LER 및 LWR의 하한은 실질적으로 가능한 최저 수치일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면, 0.1 nm이상일 수 있다.
- [0060] 상술한 바와 같이, 제1블록 및 제2블록을 포함하는 블록 공중합체를 이용하여 주기적으로 수직 정렬된 라멜라 패턴을 형성할 수 있으며, 이 효율을 향상시키기 위해서는 블록 공중합체의 χ 값(chi)을 적정 범위로 조절하여 주는 것이 바람직한데, 이때, χ 값은 플로리-허긴스 상호작용 파라미터(Flory-Huggins interaction parameter)로, 제1블록과 제2블록 간의 상호작용을 수치화시킨 값이며, SAXS(Small-angle X-ray scattering) 측정을 통해 라이블러의 평균장 이론(Leibler's mean-field theory)에 따라 계산하였다.
- [0061] 상세하게, SAXS 측정을 통하여 얻어낸 결과와 함께, 상기 Leibler's mean-field theory의 이론적 공식을 통하여 블록 공중합체의 χ 값을 유도할 수가 있는데, 유도 과정은 아래와 같다.
- [0062]
$$I(q) = K[S(q) / W(q) - 2\chi]^{-1}$$
- [0063]
$$S(q) = \langle S_{x,x}(q) \rangle_v + 2\langle S_{x,y}(q) \rangle_v + \langle S_{y,y}(q) \rangle_v$$

- [0064] $W(q) = \langle S_{x,x}(q) \rangle_v * \langle S_{y,y}(q) \rangle_v - \langle S_{y,y}(q) \rangle_v^2$
- [0065] $\langle S_{x,x}(q) \rangle_v = r_{c,n} f_x^2 g_{x,n}^{(2)}(q)$
- [0066] $\langle S_{x,y}(q) \rangle_v = r_{c,n} f_x f_y g_{x,n}^{(1)}(q) g_{y,n}^{(1)}(q)$
- [0067] $r_{c,n} = (v_x N_{x,n} + v_y N_{y,n}) / (v_x * v_y)^{1/2}$
- [0068] $g_{x,n}^{(1)}(q) = 1/X_{x,n} \{1 - [X_{x,n} (\lambda_x - 1) + 1]^{-(\lambda_x - 1)}\}$
- [0069] $g_{x,n}^{(2)}(q) = 1/X_{x,n}^2 \{-1 + [X_{x,n} (\lambda_x - 1) + 1]^{-(\lambda_x - 1)}\}$
- [0070] $X_{x,n} = (N_{x,n} b_x^2 / 6) q^2$
- [0071] $\lambda_{x,n} = N_{x,w} / N_{x,n}$
- [0072] v_x 는 X의 몰 부피이며 (cm^3/mol), f_x 는 X의 부피비이다. $N_{x,n}$ 와 $N_{x,w}$ 는 X 블록의 수평균 Degree of polymerization과 중량 평균 Degree of polymerization 이며, b_x 는 X의 segment length이다. SAXS 측정 결과 및 상기 계산식을 통해 얻어진 블록 공중합체의 χ 값은 별다른 정의가 없는한 25°C에서의 χ 값을 의미한다.
- [0073] 보다 상세한 계산방법은 Leibler, L. "Theory of Microphase Separation in Block Copolymers", *Macromolecules* 1980, 13, pp. 1602-1617 및 Hashimoto, T. 등 "Order-Disorder Transition of Low Molecular Weight Polystyrene-block-Polyisoprene.1. SAXS Analysis of Two Characteristic Temperatures", *Macromolecules* 1995, 28, pp. 6825-6834를 참조할 수 있으며, 예시적으로 PMMA-b-PS 이종블록 공중합체에 대한 계산방법은 Zhao, Y. 등 "SAXS Analysis of the Order-Disorder Transition and the Interaction Parameter of Polystyrene-block-poly(methyl methacrylate)", *Macromolecules* 2008, 41, pp. 9948-9951을 참조할 수 있고, 상기 3개의 논문에 기재된 사항은 본원 명세서에 기재된 것과 동일한 것으로 취급된다.
- [0075] 상세하게, 본 발명의 일 예에 따른 블록 공중합체는 25°C에서의 χ 값이 0.01 내지 0.26일 수 있으며, 보다 좋게는, 25°C에서의 χ 값이 0.035 내지 0.10일 수 있다. 상기 범위에서 블록 공중합체가 자기조립 공정에 의해 라멜라 구조의 패턴을 효과적으로 형성할 수 있으며, LER 및 LWR를 줄일 수 있다.
- [0076] 이와 같은 χ 값은 블록 공중합체의 분자량과 제2블록에 도입된 반복단위 C의 몰분율에 따라 조절될 수 있다.
- [0077] 구체적으로, 본 발명의 일 예에 따른 블록 공중합체는 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있다.
- [0078] [관계식 1]
- [0079] $1,000 \leq M_n \times m \times (a/5) \leq 60,000$
- [0080] (상기 관계식 1에서, M_n 는 블록 공중합체의 수평균 분자량이며, m 은 반복단위 C의 몰분율이며, a 는 반복단위 C에 도입된 F의 수이다.)
- [0081] 이처럼, 블록 공중합체의 수평균 분자량과 제2블록에 도입된 반복단위 C의 몰분율 및 반복단위 C에 도입된 F의 수를 조절함으로써, 관계식 1을 만족시킬 수 있으며, 이에 따라 25°C에서의 χ 값이 0.035 내지 0.10을 가지도록 할 수 있다. 이때, 반복단위 C에 도입된 F의 수란, 블록 공중합체 전체에 도입된 F의 수가 아니라, 반복단위 C 하나의 단위 화학식에 도입된 F의 수로, 예를 들어, 화학식 3을 만족하는 블록 공중합체의 경우, a 는 5이며, X_1 내지 X_5 중 어느 하나만 F로 치환된 경우, a 는 1이고, X_1 내지 X_5 모두 CF_3 로 치환된 경우, a 는 15이다.
- [0082] 본 발명의 일 예에 따른 블록 공중합체의 수평균분자량은 비한정적인 일예로 5,000 내지 500,000 g/mol, 바람직하게는 10,000 내지 300,000 g/mol일 수 있다. 블록 공중합체의 다분산 지수(PDI: polydispersity index, = M_w/M_n)는 비한정적인 일예로 1.5 이하, 바람직하게 1.0 내지 1.2일 수 있다. 상기 다분산 지수는 중량평균분자량을 수평균분자량으로 나눈 값을 의미하며, 통상 크기배제 크로마토그래피(Size Exclusion Chromatography:

SEC 또는 GPC)에 의해 측정될 수 있으며, 당업계에서 공지된 측정조건을 통해 산출될 수 있다.

- [0083] 상기 수평균분자량 및 다분산 지수를 만족할 때 대면적 기판에서도 결점이 없이 수직 배향된 라멜라 패턴을 얻을 수 있는 점에서 바람직할 수 있으나, 본 발명이 상기 수치범위에 제한받지는 않는다.
- [0084] 구체적으로, 본 발명에 따른 블록 공중합체에 포함되는 화학식 1로 표시되는 반복단위를 가지는 제1블록 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 가지는 제2블록의 중량비는 1: 0.3 내지 0.7 바람직하게는 1: 0.4 내지 0.6 일 수 있다.
- [0086] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 블록 공중합체는 화학식 1로 표시되는 반복단위를 가지는 제1블록, 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 가지는 제2블록을 포함함으로써 우수한 에칭 선택성을 가질 수 있다.
- [0087] 구체적으로, 본 발명의 일 예에 따른 블록 공중합체는 하기 관계식 2를 만족하는 에칭 선택성을 가지는 것일 수 있다.
- [0088] [관계식 2]
- [0089] $4 \leq ER_1/ER_2$
- [0090] (상기 관계식 1에서, ER_1 는 제1블록의 에칭속도(nm/sec)이고, ER_2 는 제2블록의 에칭속도(nm/sec)이며, 상기 각각의 에칭속도(nm/sec)는 하기 계산식 1을 통해 산출된 것이다.
- [0091] [계산식 1] 에칭속도 = $(T_0 - T_1)/S$
- [0092] 계산식 1에서 T_0 는 에칭 전 제1블록 또는 제2블록의 초기 두께(nm)이며, T_1 은 에칭 후 제1블록 또는 제2블록의 최종 두께(nm)이고, S는 에칭시간(sec)이다.)
- [0093] 즉, 동일 시간의 에칭 시, 제1블록은 제2블록 대비 4배 이상의 속도로 에칭될 수 있으며, 이에 따라 제2블록에 손상을 최소화하면서 제1블록을 말끔히 에칭할 수 있다.
- [0094] 이처럼, 앞서 상술한 화학식 1로 표시되는 반복단위를 가지는 제1블록, 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 가지는 제2블록을 포함하는 블록 공중합체를 사용함으로써 에칭 선택성을 최대화할 수 있으며, 이에 따라 선풍, LER 및 LWR를 저하시킨 고품질의 미세 패턴을 형성할 수 있다.
- [0095] 한편, 기판 상에 도포된 블록 공중합체를 정렬시켜 패턴화하는 정렬 단계를 수행하기에 앞서, 기판 상에 블록 공중합체를 도포하는 단계를 선 수행할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 예에 따른 미세 패턴의 형성 방법은, 기판 상에 블록 공중합체를 도포하는 도포 단계; 도포된 블록 공중합체를 정렬시켜 패턴화하는 정렬 단계; 및 패턴화된 블록 공중합체 중 어느 하나의 단위체 블록을 선택적으로 제거하는 제거 단계;를 포함할 수 있다.
- [0096] 이때, 기판은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 기판은 웨이퍼 또는 필름(film)의 형상일 수 있으며, 물성적으로, 기판은 리지드 기판 또는 플렉시블 기판일 수 있다. 결정학적으로, 기판은 단결정체, 다결정체 또는 비정질체이거나, 결정상과 비정질상이 혼재된 혼합상일 수 있다. 기판이 둘 이상의 층이 적층된 적층기판일 경우, 각 층은 서로 독립적으로 단결정체, 다결정체, 비정질체 또는 혼합상일 수 있다. 물질적으로, 기판은 무기 기판일 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 또는 실리콘게르마늄(SiGe)을 포함하는 4족 반도체; 갈륨비소(GaAs), 인듐인(InP) 또는 갈륨인(GaP)을 포함하는 3-5족 반도체; 황화카드뮴(CdS) 또는 텔루르화아연(ZnTe)을 포함하는 2-6족 반도체; 황화납(PbS)을 포함하는 4-6족 반도체; 및 이들의 산화물에서 선택된 둘 이상의 물질이 각 층을 이루며 적층된 적층기판을 들 수 있으며, 바람직하게는, Si 기판일 수 있다.
- [0097] 또한, 기판은 미세 패턴의 형성 방법이 그래포 에피택시(graphoepitaxy) 인가, 케모 에피택시(chemoepitaxy) 인가에 따라 달리 준비될 수 있다. 그래포 에피택시는 블록공중합체의 자기조립거동과 전통적인 리소그래피를 결합한 방법으로, 포토리소그래피를 통해 마이크론 크기의 홈 패턴을 만들고, 이러한 홈 패턴 상에 블록공중합체 막을 형성하여, 홈 패턴의 지형적 패턴을 활용해 블록 공중합체의 자기조립을 제어하는 방법이며, 케모 에피택시는 비교적 평평한 기판의 화학적 차이를 활용해 블록 공중합체의 자기조립을 제어하는 방법으로, 특정 방향으로 라멜라 구조의 패턴을 배향하고자 할 때 유용하다.
- [0098] 예를 들어, 그래포 에피택시 방법으로 미세 패턴을 형성하는 경우, 기판은 기판 상에 홈이 형성된 포토레지스트 층을 가진 것일 수 있으며, 홈의 형성 방법은 특별히 한정하진 않으나, 포토리소그래피를 통해 형성될 수 있다.

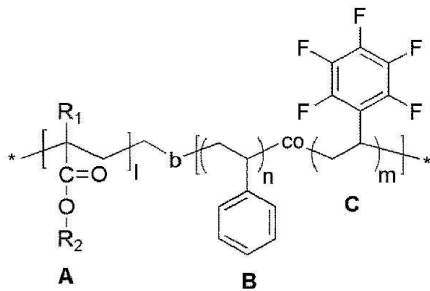
- [0099] 상세하게, 홈의 형성 방법은 기판 상에 포토레지스트를 도포하는 단계; 및 마스크를 이용하여 포토레지스트를 노광 및 현상하여 홈이 형성된 포토레지스트층을 형성하는 단계를 포함하여 수행될 수 있다.
- [0100] 포토레지스트는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 비한정적인 일 구체예로, 노볼락 (Novolac) 고분자, 폴리비닐페놀 (polyvinylphenol: PVP), 아크릴레이트 (acrylate), 노보닌 (Norbornene) 고분자, 폴리테트라플루오르에틸렌 (polytetrafluoroethylene: PTFE), 실세스퀴옥산 (silsesquioxane) 고분자, 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate: PMMA), 터폴리머 (Terpolymer), 폴리-1-부텐 술폰 [poly(1-butene sulfone): PBS], 노볼락계 포지티브 전자 레지스트 (Novolac based Positive electron Resist: NPR), 폴리(메틸-알파클로로아크릴레이트-알파메틸스티렌 공중합체 (poly(methyl- α -chloroacrylate-co- α -methyl styrene: ZEP), 폴리(글리시딜 메타크릴레이트-에틸아크릴레이트 공중합체 (glycidyl methacrylate-co-ethyl acrylate: COP) 및 폴리클로로메틸스티렌 (polychloromethylstyrene: PCMS) 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자 수지 등을 사용할 수 있다. 또한 포지티브(positive) 포토레지스트 또는 네거티브(negative) 포토레지스트 모두 사용 가능하며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0101] 반면, 케모 에피택시 방법으로 미세 패턴을 형성하는 경우, 기판은 블록 공중합체의 자발적 자기조립시 배향을 유도하기 위하여 가이드 라인이 미리 형성된 것일 수 있으며, 가이드 라인은 블록 공중합체의 자발적인 자기정렬을 유도하며, 보다 높은 밀도의 미세 패턴이 형성되도록 한다. 가이드 라인은 자기조립 단분자층(Self-assembled Monolayer: SAM) 또는 브러쉬 처리에 의해 형성된 것일 수 있으며, 바람직하게는 브러쉬 처리를 하는 것이 좋다. 브러쉬 처리는 소수성 단위체 블록과 친수성 단위체 블록의 계면장력의 균형을 맞추어 기판 표면에 라멜라 패턴이 표면에 수직인 형태로 효과적으로 형성할 수 있도록 한다. 또한 자연적으로 형성되는 블록 공중합체의 분자조립 나노구조는 그 배열이 불규칙하고 많은 결함을 포함할 수 있는데, 이러한 결함을 최소화하여 원하는 형태의 패턴을 배향할 수 있다는 장점이 있다.
- [0102] 이하, 본 발명의 일 예에 따른 미세 패턴의 형성 방법에 대하여 보다 상세하게 설명한다.
- [0103] 먼저, 앞서 상술한 바와 같이, 정렬 단계를 수행하기 전에, 기판 상에 블록 공중합체를 도포하는 도포 단계를 수행할 수 있다.
- [0104] 도포 단계에 있어, 블록 공중합체의 도포 방법은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 스핀코팅, 바코팅 또는 딥코팅 등을 통해 블록 공중합체를 기판 상에 도포할 수 있으며, 균일하고 얇은 두께를 가진 막을 형성하는 측면에서 바람직하게 스핀코팅을 사용하는 것이 좋다.
- [0105] 다음으로, 기판 상에 도포된 블록 공중합체를 정렬시켜 패턴화하는 정렬 단계를 수행할 수 있다. 정렬 단계는 블록 공중합체가 자발적 자기조립될 수 있는 조건이라면 특별히 한정하진 않으나, 열적 어닐링, 용매 어닐링 또는 이들의 혼합 방법으로 수행될 수 있다.
- [0106] 열적 어닐링(thermal annealing)은 블록 공중합체의 유리전이온도 이상으로 열을 가하여 블록 공중합체를 정렬시키는 방법으로, 예를 들면, 150 내지 300℃의 온도에서 1분 내지 24시간 동안 어닐링할 수 있다. 이와 같은 범위에서 블록 공중합체가 수직 배향된 라멜라 구조의 패턴을 효과적으로 형성할 수 있다. 보다 고도로 정렬된 라멜라 패턴을 형성하기 위한 측면에서, 200 내지 250℃의 온도에서 3분 내지 12시간 동안 어닐링할 수 있다.
- [0107] 용매 어닐링(solvent annealing)은 기판 상에 도포된 블록공중합체 막을 용매 증기 하에 노출시켜 고분자 사슬에 유동성을 부여하는 방법으로, 용매는 예를 들면, 톨루엔, 아세톤, 벤젠, 에탄올, n-부탄올, n-헵탄올 이소프로판, 헥산 및 사이클로헥산 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 용매 어닐링은 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 50 내지 300℃의 온도에서 1분 내지 24시간 동안 어닐링할 수 있다. 이와 같은 범위에서 고분자 사슬에 충분한 유동성이 부여되어 효과적으로 블록 공중합체가 정렬될 수 있다.
- [0108] 다음으로, 패턴화된 블록 공중합체 중 어느 하나의 단위체 블록을 선택적으로 제거하는 제거 단계를 수행할 수 있다. 상세하게, 제거 단계는 습식 에칭, 건식 에칭 또는 이들의 혼합 방법으로 수행될 수 있으나, 고품질의 미세 패턴을 형성하는 측면에서 건식 에칭으로 진행하는 것이 바람직하다. 즉, 제거 단계는 건식 에칭으로 수행될 수 있으며, 건식 에칭에 의해 제거되는 블록은 에칭속도가 빠른 제1블록일 수 있다. 이때, 건식 에칭은 통상적으로 사용되는 반응성 이온 에칭(reactive ion etching, RIE)을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0109] 이와 같이, 건식 에칭을 수행함에 따라 블록 공중합체의 에칭 선택성이 더욱 향상되어, 3.5 nm 이하의 LER 및 4

nm 이하의 LWR을 가지는 고품질의 미세 패턴을 확보할 수 있다. 이때, LER 및 LWR의 하한은 실질적으로 가능한 최저 수치일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면, 0.1 nm 이상일 수 있다.

[0111] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 미세 패턴의 형성 방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0112] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0114] [실시예 1]



[0115]

[0116] AIBN(Azobisisobutyronitrile), RAFT 시약(cyanoisopropyl dithiobenzoate) 및 메틸메타크릴레이트(MMA)를 1:5:2800의 몰비로 벤젠에 용해(총농도: 50 중량%)시키고 질소 분위기에서 80℃로 6시간 반응시켜 거대 개시제(수평균분자량: 45,400, 분자량 분포: 1.2)를 합성하였다. 이후 거대 개시제, AIBN, 스타이렌(ST), 펜타플루오로스티렌(PFS)을 1:0.2:900:100의 몰비로 다이옥산에 용해(총농도: 60 중량%)시키고, 질소 분위기에서 70℃로 24시간 반응을 시켜 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 포함하는 제1블록 및 스타이렌과 펜타플루오로스티렌 랜덤 공중합체를 포함하는 제2블록으로 이루어진 블록 공중합체(수평균분자량: 95,200 분자량 분포: 1.2)를 합성하였다. 이렇게 만들어진 블록 공중합체는 NMR을 이용한 분석을 통하여 각 반복단위의 몰분율을 확인하였다.

[0117] [실시예 2-4]

[0118] 실시예 1의 거대 개시제를 사용하였으며, AIBN은 거대 개시제 대비 20 몰%, 스타이렌(ST)과 펜타플루오로스티렌(PFS)의 몰수는 하기 표 1에 기재된 바와 같이 달리하여 블록 공중합체를 합성하였다.

[0119] [실시예 5]

[0120] AIBN(Azobisisobutyronitrile), RAFT 시약(cyanoisopropyl dithiobenzoate) 및 메틸메타크릴레이트를 1:5:1500의 몰비로 벤젠에 용해(총농도: 50 중량%)시키고 질소 분위기에서 80℃로 6시간 반응시켜 거대 개시제(수평균분자량: 21,500, 분자량 분포: 1.2)를 합성하였다. 이후 거대 개시제, AIBN, 스타이렌(ST), 펜타플루오로스티렌(PFS)을 1:0.2:450:50의 몰비로 다이옥산에 용해(총농도: 60 중량%)시키고, 질소 분위기에서 70℃로 24시간 반응을 시켜 블록 공중합체(수평균분자량: 42,200, 분자량 분포: 1.21)를 합성하였다. 이렇게 만들어진 블록 공중합체는 NMR을 이용한 분석을 통하여 각 반복단위의 몰분율을 확인하였다.

[0121] [실시예 6-8]

[0122] 실시예 2의 거대 개시제를 사용하였으며, 스타이렌(ST)과 펜타플루오로스티렌(PFS)의 몰수를 하기 표 1에 기재된 바와 같이 달리하여 블록 공중합체를 합성하였다.

[0123] [실시예 9]

[0124] 메틸메타크릴레이트 대신 tert-부틸아크릴레이트를 사용한 것을 제외한 모든 공정을 실시예 6과 동일하게 진행하였다.

[0125] [실시예 10]

[0126] 실시예 1과 동일하게 진행하되, 각 단량체의 몰수를 하기 표 1에 기재된 바와 같이 달리하여 블록 공중합체를 합성하였다.

- [0127] [실시예 11]
- [0128] 실시예 5와 동일하게 진행하되, 각 단량체의 몰수를 하기 표 1에 기재된 바와 같이 달리하여 블록 공중합체를 합성하였다.
- [0129] [실시예 12]
-
- [0130]
- [0131] AIBN(Azobisisobutyronitrile), RAFT 시약(cyanoisopropyl dithiobenzoate) 및 메틸메타크릴레이트를 1:5:1500의 몰비로 벤젠에 용해(총농도: 50 중량%)시키고 질소 분위기에서 80℃로 6시간 반응시켜 거대 개시제 (수평균 분자량: 20,900, 분자량 분포: 1.11)를 합성하였다. 이후 거대 개시제, AIBN, 4-플루오로스티렌을 1:0.2:700의 몰비로 다이옥산에 용해(총농도: 60 중량%)시키고, 질소 분위기에서 70℃로 24시간 반응을 시켜 블록 공중합체 (수평균분자량: 42,100, 분자량 분포: 1.19)를 합성하였다. 이렇게 만들어진 블록 공중합체는 NMR을 이용한 분석을 통하여 각 반복단위의 몰분율을 확인하였다.
- [0132] [비교예 1]
- [0133] 실시예 1과 동일하게 진행하되, 각 단량체의 몰수를 하기 표 1에 기재된 바와 같이 달리하여 블록 공중합체를 합성하였다.
- [0134] [비교예 2]
- [0135] 실시예 5와 동일하게 진행하되, 각 단량체의 몰수를 하기 표 1에 기재된 바와 같이 달리하여 블록 공중합체를 합성하였다.
- [0136] [비교예 3]
- [0137] 메틸메타크릴레이트 대신 페닐메타크릴레이트를 사용한 것을 제외한 모든 공정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0138] [비교예 4]
- [0139] 메틸메타크릴레이트 대신 페닐메타크릴레이트를 사용한 것을 제외한 모든 공정을 실시예 5와 동일하게 진행하였다.
- [0141] [실험예 1]
- [0142] 실시예 1 내지 12, 및 비교예 1 내지 4에서 에서 합성한 블록 공중합체를 용매에 약 1.0 중량%의 농도로 용해시킨 후, 실리콘 웨이퍼상에 4000 rpm의 속도로 30초 동안 스핀 코팅하였다.
- [0143] 그 후, 225℃에서 12시간 동안 열적 숙성 (thermal annealing)하여 자기 조립을 시켰다.
- [0144] 이후 블록 공중합체막의 PMMA 블록을 제거하기 위해 RIE (reactive-ion etching)를 수행하였다. 이때, 반응성 플라즈마 (RF, reactive plasma) 조절기의 전력은 60W를 사용하였고, 반응성 플라즈마 주입속도 45 sccm, 압력 30 mTorr 및 바이어스 전압 170V의 조건으로 에칭하여 제1블록을 제거한 후, 고분자막에 대하여 SEM(scanning electron microscope: SEM) 또는 AFM(Atomic force microscopy) 사진을 촬영하고, SuMMIT Software를 이용하여 자기조립된 pattern의 CD, LER, LWR을 측정하였다. 또한, 하기 관계식 2에 따라 에칭 선택성을 계산하여, 이를 표 3에 나타내었다.
- [0145] [관계식 2]
- [0146] ER_1/ER_2
- [0147] 관계식 2에서, ER_1 는 제1블록의 에칭속도(nm/sec)이며, ER_2 는 제2블록의 에칭속도(nm/sec)이다.
- [0148] [계산식 1] 에칭속도 = $(T_0 - T_1)/S$

[0149] 계산식 1에서 T_0 는 에칭 전 제1블록 또는 제2블록의 초기 두께(nm)이며, T_1 은 에칭 후 제1블록 또는 제2블록의 최종 두께(nm)이고, S는 에칭시간(sec)이다.

표 1

[0151]

	l : n : m (물분율)	M_n (g/mol)	$M_n \times m \times (a/5)$
실시예 1	0.5 : 0.45 : 0.05	95,200	4,760
실시예 2	0.5 : 0.35 : 0.15	108,400	16,260
실시예 3	0.5 : 0.25 : 0.25	110,650	27,663
실시예 4	0.5 : 0.15 : 0.35	109,700	38,395
실시예 5	0.5 : 0.45 : 0.05	42,200	2,110
실시예 6	0.5 : 0.35 : 0.15	41,600	6,240
실시예 7	0.5 : 0.25 : 0.25	41,900	10,475
실시예 8	0.5 : 0.15 : 0.35	42,700	14,945
실시예 9	0.5 : 0.35 : 0.15	43,000	6,450
실시예 10	0.5 : 0 : 0.5	111,480	55,740
실시예 11	0.5 : 0 : 0.5	43,000	21,500
실시예 12	0.5 : 0 : 0.5	42,100	4,210
비교예 1	0.5 : 0.5 : 0	107,200	0
비교예 2	0.5 : 0.5 : 0	42,100	0
비교예 3	0.5 : 0.45 : 0.05	122,400	5,580
비교예 4	0.5 : 0.45 : 0.05	55,100	2,755

표 2

[0152]

	F_{PFS}	PDI	χ 값
실시예 1	6%	1.25	0.0324
실시예 2	16%	1.25	0.0580
실시예 3	27%	1.25	0.0615
실시예 4	38%	1.25	0.105
실시예 5	5%	1.20	0.0306
실시예 6	16%	1.19	0.0570
실시예 7	26%	1.18	0.0610
실시예 8	37%	1.21	0.11
실시예 9	15%	1.20	0.0524
실시예 10	50%	1.26	0.12
실시예 11	50%	1.24	0.12
실시예 12	-	1.19	0.0916
비교예 1	-	1.23	0.0275
비교예 2	-	1.18	0.0306
비교예 3	5%	1.25	0.0291
비교예 4	4%	1.20	0.0277

[0153]

상기 표 2에서 F_{PFS} 는 상기 화학식 2 내에 포함되어 있는 펜타플루오로스티렌기(PFS) 반복단위의 물분율로서, 상세하게, PFS 몰수 / (ST 몰수 + PFS 몰수)를 의미한다.

[0155]

표 1에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따라 F기가 도입된 반복단위 C를 도입하고, 각 반복단위의 물분율을 조절하여 블록 공중합체를 제조하였다.

[0156]

그 결과, 실시예 1 내지 12의 경우, 라멜라 구조의 패턴이 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0157]

그 중에서, 도 2에 도시된 바와 같이, 펜타플루오로스티렌기를 반복단위 C로 함유하고, 반복단위 C의 물분율이 0.1~0.3을 만족하는 실시예 2, 3, 6, 7 및 9의 경우, χ 값이 0.035~0.1의 범위를 만족함으로써 매우 효과적으로 라멜라 패턴이 형성됨을 확인할 수 있었으며, 이를 에칭하여 미세패턴을 형성할 시, 하기 표 3에 기재된 바와 같이, 매우 우수한 품질의 미세패턴이 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0158] 한편, 실시예 1, 4, 5 및 8의 경우, 펜타플루오로스티렌기를 반복단위 C로 함유함에도 불구하고, 반복단위 C의 몰분율이 0.1~0.3을 다소 벗어남에 따라 라멜라 구조의 패턴은 효과적으로 형성되나, 하기 표 3에 기재된 바와 같이, 에칭 후 미세패턴의 품질이 다소 떨어짐을 확인할 수 있었다.

[0159] 또한, 실시예 10 및 11의 경우, 반복단위 C의 몰분율이 0.1~0.3을 크게 벗어남에 따라 라멜라 구조의 패턴이 다소 불안정하게 형성되었다.

[0160] 실시예 12의 경우, 반복단위 C의 몰분율이 0.3을 현저하게 벗어남에도 불구하고, 스티렌기에 도입된 F의 수가 하나임에 따라, 블록 공중합체 전체에 함유된 F의 수가 적절하게 조절되어, 라멜라 구조의 패턴이 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0161] 반면, 비교예 1의 경우, 라멜라 구조의 패턴이 형성되긴 하였으며, 에칭 특성 평가 및 표 3을 통해 후술하는 바와 같이, 에칭 선택성이 실시예에 비해 떨어짐으로써 피치, CD, LWR 및 LER의 특성이 저하됨을 확인할 수 있다.

[0162] 비교예 3의 경우, 라멜라 패턴이 다소 불안정하게 형성되었으며, 에칭 특성 평가 및 표 3을 통해 후술하는 바와 같이, 에칭 선택성이 실시예에 비해 떨어짐으로써 피치, CD, LWR 및 LER의 특성이 저하됨을 확인할 수 있다.

표 3

	블록 간 에칭 선택성	피치 (nm)	CD (nm)	LWR (nm)	LER (nm)
실시예 1	4.6	46.7±0.26	25.9±0.23	4.23±0.25	3.38±0.20
실시예 3	5.1	55.8±0.15	22.1±0.21	3.88±0.31	3.14±0.12
실시예 5	4.6	42.1±0.22	26.2±0.23	4.78±0.19	3.26±0.19
실시예 7	5.2	28.3±0.17	19.2±0.24	3.07±0.13	3.01±0.24
실시예 12	5.2	31.3±0.11	21.0±0.13	3.37±0.20	3.04±0.09
비교예 1	3.7	49.5±0.39	29.1±0.28	5.68±0.23	3.74±0.19
비교예 3	3.5	51.5±0.22	30.2±0.15	5.90±0.19	3.82±0.25

[0165] 표 3을 통해 알 수 있는 바와 같이, 블록 내 불소가 도입된 단위블록 C는 에칭 내성이 증가하게 되어, 에칭 선택성이 현저하게 향상됨에 따라, 에칭 후 고품질의 미세 패턴을 제조할 수 있다.

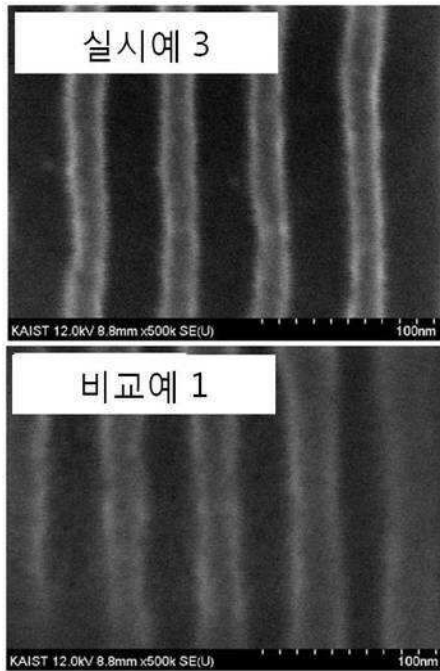
[0166] 특히, 실시예 3, 7 및 12의 경우, 블록 간 에칭 선택성이 5 이상으로 비교예 1 대비 매우 우수함을 알 수 있으며, 특히, 실시예 7의 경우, 비교예 1 대비 선포는 75% 가량으로 작으며, LWR은 68% 가량, LER은 81% 가량으로 작아, 고품질의 패턴이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0168] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

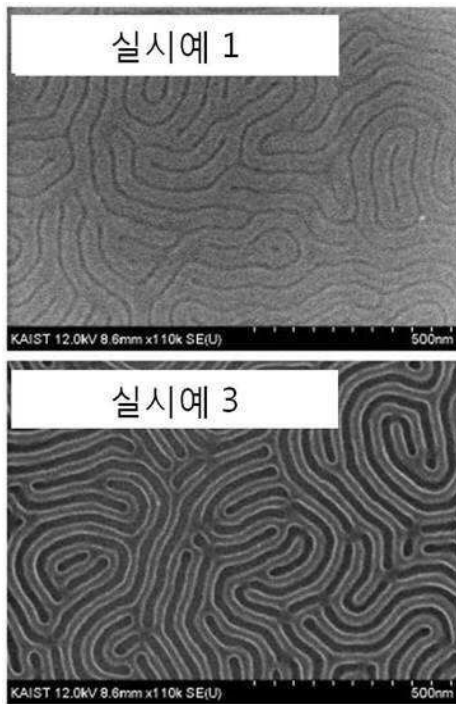
[0169] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

