



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년05월25일  
 (11) 등록번호 10-1148208  
 (24) 등록일자 2012년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**B82B 3/00** (2006.01) **B82B 1/00** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2008-0126655  
 (22) 출원일자 2008년12월12일  
 심사청구일자 2008년12월12일  
 (65) 공개번호 10-2010-0068014  
 (43) 공개일자 2010년06월22일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KIM, S.O. et al. Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates, Nature, vol. 424, 411-414

(73) 특허권자  
**삼성전자주식회사**  
 경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)  
**한국과학기술원**  
 대전 유성구 구성동 373-1  
 (72) 발명자  
**김상욱**  
 대전광역시 유성구 대학로 291, 한국과학기술원 (구성동)  
**정성준**  
 대전광역시 유성구 대학로 291, 한국과학기술원 신소재공학과 연성나노소재연구실 (구성동)  
**(뒷면에 계속)**  
 (74) 대리인  
**박영우**

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 오세주

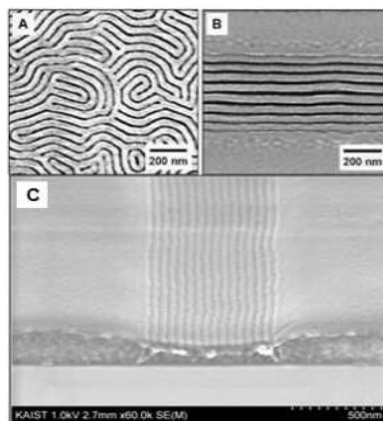
**(54) 발명의 명칭 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 나노구조체 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 나노구조체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 유기물 포토레지스트 패턴을 형성한 후 블록공중합체의 자기조립 나노구조를 유도하는 방법에 의해 제조되는, 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 나노구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 유기물 포토레지스트를 사용하여 블록공중합체의 나노구조체 제조 후 포토레지스트의 제거가 용이하고, 제조과정 중에 포토레지스트 패턴의 요철 형태를 조절함으로써, 최종적으로 제조되는 블록공중합체의 나노구조체의 구조를 제어함으로써 원하는 형태의 블록공중합체의 나노구조체를 제조할 수 있어 다양한 분야에 적용가능하다.

**대표도 - 도2**



(72) 발명자

**이수미**

경기도 화성시 능동 푸른마을 모아미래도  
951-1301

**김봉훈**

대전광역시 유성구 대학로 291, 한국과학기술원  
신소재공학과 연성나노소재연구실 (구성동)

**김지은**

대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원 신소재  
공학과 연성나노소재연구실

**남승호**

경기도 성남시 분당구 황새울로200번길 9-7, 현대  
판테온 2413호 (수내동)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

다음의 단계를 포함하는, 유기물 포토레지스트 패턴(photo resistor pattern)을 이용한 블록공중합체의 나노구조체 제조방법:

- (a) 기판상에 유기 단분자층을 형성하는 단계;
- (b) 상기 유기 단분자층 상에 리소그래피(lithography)를 이용하여 유기물 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;
- (c) 상기 유기물 포토레지스트 패턴이 형성된 기판의 상기 유기물 포토레지스트 패턴에 의해서 노출되는 상기 유기 단분자층 상에 블록공중합체 박막을 형성하는 단계; 및
- (d) 상기 유기물 포토레지스트 패턴이 형성된 기판 상의 상기 블록공중합체 박막을 열처리하여 상기 유기물 포토레지스트 패턴에 의해 노출되는 상기 유기 단분자층 상에 자기조립 나노구조체를 형성하는 단계.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유기단분자층은

자기조립 단분자층(Self-assembled Monolayer: SAM), 폴리머 브러쉬(Polymer Brush) 및 가교된 랜덤 공중합체 매트(cross-linked random copolymer mat:MAT)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 자기조립 단분자층은

페네틸트리클로로실란(Phenethyltrichlorosilane: PETCS), 페닐트리클로로실란(Phenyltrichlorosilane: PTCS), 벤질트리클로로실란(Benzyltrichlorosilane: BZTCS), 톨릴트리클로로실란(Tolyltrichlorosilane: TTCS), 2-[(트리메톡시실릴)에틸]-2-피리딘(2-[(trimethoxysilyl)ethyl]-2-pyridine: PYRTMS), 4-바이페닐릴 트리메톡시실란(4-biphenyltrimethoxysilane: BPTMS), 옥타데실트리클로로실란(Octadecyltrichlorosilane: OTS), 1-나프틸트리메톡시실란(1-Naphthyltrimethoxysilane: NAPTMS), 1-[(트리메톡시실릴)메틸]나프탈렌(1-[(trimethoxysilyl)methyl]naphthalene: MNATMS) 및 (9-메틸안트라세닐)트리메톡시실란{(9-methylanthracenyl)trimethoxysilane: MANTMS}으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 폴리머 브러쉬는 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 랜덤 공중합체[polystyrene-random-poly(methylmethacrylate): PS-r-PMMA]인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제3항에 있어서, 상기 가교된 랜덤 공중합체 매트(cross-linked random copolymer mat:MAT)는 벤조사이클로부텐을 포함하는 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 랜덤 공중합체[beznocyclobutene-functionalized polystyrene-r-poly(methacrylate) copolymer: P(s-r-BCB-r-MMA)]인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 리소그래피는 광리소그래피, 소프트리소그래피, 나노임프린트 및 스캐닝 프로브 리소그래피(Scanning Probe Lithography)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 유기물 포토레지스트는 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- $\alpha$ -chloroacrylate-co- $\alpha$ -methyl styrene: ZEP), 폴리(글리시딜 메타크릴레이트-에틸아크릴레이트 공중합체(glycidyl methacrylate-co-ethyl acrylate: COP) 및 폴리클로로메틸스티렌(polychloromethylstyrene: PCMS)으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 블록공중합체는 폴리스티렌(polystyrene)과 폴리스티렌 이 외의 고분자가 공유결합한 형태의 블록공중합체인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 블록공중합체는

폴리스티렌-블록-폴리(메틸메타크릴레이트) [polystyrene-block-poly(methylmethacrylate): PS-b-PMMA], 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드) [polystyrene-block-poly(ethylene oxide): PS-b-PEO], 폴리스티렌-블록-폴리(비닐 피리딘) [polystyrene-block-poly(vinyl pyridine): PS-b-PVP], 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌-아트-프로필렌) [Polystyrene-block-poly(ethylene-alt-propylene): PS-b-PEP] 및 폴리스티렌-블록-폴리이소프렌 [polystyrene-block-polyisoprene: PS-b-PI]로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제10항에 있어서, 상기 블록공중합체의 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비는 0.5 : 0.5인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

제10항에 있어서, 상기 블록공중합체의 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비는 0.65~0.60:0.35~0.40 또는 0.35~0.40:0.65~0.60인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

제10항에 있어서, 상기 블록공중합체의 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비는 0.70~0.65:0.30~0.35 또는 0.30~0.35:0.70~0.65인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

제10항에 있어서, 상기 블록공중합체의 폴리스티렌:폴리스틸렌 이 외의 고분자의 조성비는 0.82~0.77:0.18~0.23 또는 0.18~0.23:0.82~0.77 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

다음의 단계를 포함하는, 유기물 포토레지스트 패턴을 이용한 블록공중합체의 나노구조체 제조방법:

- (a) 기판상에 리소그래피를 이용하여 유기물 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;
- (b) 상기 기판의 상기 유기물 포토레지스트 패턴을 통해서 노출되는 영역에 실린더형의 블록공중합체 박막을 형성하는 단계;
- (c) 상기 유기물 포토레지스트 패턴이 형성된 기판상의 상기 실린더형의 블록공중합체를 열처리하여, 상기 유기물 포토레지스트 패턴을 통해서 노출되는 영역에 제1 자기조립 나노구조체를 형성시키는 단계;
- (d) 상기 제1 자기조립 나노구조체 상에 판상형의 블록공중합체 박막을 형성하는 단계; 및
- (e) 상기 유기물 포토레지스트 패턴 및 상기 제1 자기조립 나노구조체가 형성된 기판 상의 상기 판상형의 블록공중합체를 열처리하여 상기 제1 자기조립 나노구조체 상에 제2 자기조립 나노구조체를 형성시키는 단계.

**청구항 21**

제20항에 있어서, 상기 리소그래피는 광리소그래피, 소프트리소그래피, 나노임프린트 및 Scanning Probe Lithography로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 22**

제20항에 있어서, 상기 유기물 포토레지스트는 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- $\alpha$ -chloroacrylate-co- $\alpha$ -methyl styrene: ZEP), 폴리(글리시딜 메타크릴레이트-에틸아크릴레이트 공중합체(glycidyl methacrylate-co-ethyl acrylate: COP) 및 폴리클로로메틸스티렌(polychloromethylstyrene: PCMS)으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 23**

제20항에 있어서, 상기 실린더형 및 판상형의 블록공중합체들 각각은 폴리스티렌(polystyrene)과 폴리스티렌 이 외의 고분자가 공유결합한 형태의 블록공중합체인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 24**

제23항에 있어서, 상기 실린더형 및 판상형의 블록공중합체들 각각은 폴리스티렌-블록-폴리(메틸메타크릴레이트) [polystyrene-block-poly(methylmethacrylate): PS-b-PMMA], 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드) [polystyrene-block-poly(ethylene oxide): PS-b-PEO], 폴리스티렌-블록-폴리(비닐 피리딘) [polystyrene-block-poly(vinyl pyridine): PS-b-PVP], 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌-아트-프로필렌) [Polystyrene-block-poly(ethylene-alt-propylene): PS-b-PEP] 및 폴리스티렌-블록-폴리이소프렌 [polystyrene-block-polyisoprene: PS-b-PI]로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 25**

제20항 내지 제24항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되며, 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 판상형 나노구조체.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 나노구조체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 유기물 포토레지스트 패턴을 형성한 후 블록공중합체의 자기조립 나노구조를 유도하는 방법에 의해 제조되는, 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 나노구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 자연계에서는 스스로 구조를 형성하는 자기조립(self assembly)을 통해 고차구조(hierarchical structure)를 가지는 생물체가 발견되고 있다. 따라서 이들 생물체로부터 형성된 나노 구조물의 화학적인 생성방법을 재현하고, 더 나아가 이를 학문적으로는 물론 상업적으로 적용하기 위한 관련 연구가 주목을 받고 있으며, 이와 같은 자기조립 현상은 유기 화학적으로 합성이 가능한 고분자 중 하나인 블록 공중합체에서도 발견되고 있다.

[0003] 블록 공중합체는 고분자 재료의 한 종류로서, 두 가지 이상의 고분자가 공유결합을 통해 서로의 끝을 연결하고 있는 형태를 나타낸다. 블록 공중합체의 가장 간단한 구조인 이중 블록 공중합체(diblock copolymer)는 서로 다른 성향을 갖는 두 고분자가 서로 연결되어 하나의 고분자를 형성하며, 이때, 연결되어 있는 두 고분자는 상이한 재료적 성질로 인해 이들은 상분리를 하게되고, 결국 자기 조립되는 블록 공중합체의 도메인 크기는 5~100nm 정도로 광범위하여 다양한 형태의 나노 구조의 제작이 가능하다.

[0004] 또한, 블록 공중합체는 단지 두 고분자의 상대적인 길이를 조절하는 것만으로도 보다 다양하고 열역학적으로 안정한 미세구조들을 형성할 수 있는 능력을 가지고 있으며, 자기조립되는 나노구조의 형성이 전체적으로 동시에 병렬적으로 진행되는 뛰어난 양산능력으로 인해 탑다운(top down) 방식에 의한 기술들과 함께 나노미터 크기의 균일한 구조를 형성할 수 있는 주요방법으로서 연구되고 있다.

[0005] 블록 공중합체가 형성하는 나노구조의 실제적인 활용범위를 극대화하기 위해서는 특정 기관 위에 박막을 형성시킨 다음, 그 내부에 안정된 나노구조형성을 유도하는 것이 중요하다. 그러나, 현재 박막상태의 블록 공중합체는 자기조립 물질과 기관과의 상호작용에 의해 벌크 상에서와는 다른 나노구조가 형성되거나 원하지 않는 형태로 나노구조가 배열되는 등의 문제점이 빈번히 발생한다. 따라서, 박막상태의 시료에 대해 나노구조의 배향이나 배열도를 조절하는 기술이 필요하게 되었다.

[0006] 다음은 지금까지 개발된 박막상태의 나노구조 배향 또는 배열화를 제어하는 기술이다.

[0007] 전기장을 이용하여 나노구조 배향 또는 배열화를 제어하는 방법은, 전기장을 적용하였을 경우 블록공중합체의 나노구조가 갖는 서로 다른 유전상수(dielectric constant)로 인하여 상기 나노구조가 이방성(anisotropy)을 나타내는 원리를 이용하여 원하는 방향으로 나노구조를 배향하는 방법이다. 최근, 상기 방법을 블록공중합체의 박막에 적용하여 수직 배향된 실린더형 나노구조체를 형성하는데 성공하였다. 하지만, 이 방법은 블록공중합체의 양면에 전기장을 적용할 수 있는 전극을 설치해야 한다는 단점이 있다.

[0008] 에피택시얼 셀프어셈블리(Epitaxial self-assembly)방법은 블록공중합체 나노구조를 제어하기 위해 유기단분자층에 탑다운방식의 리소그래피 패터닝방법을 사용하여 블록공중합체의 나노구조 형태와 일치하는 화학적 패턴을 형성시키고, 이로부터 자기조립 현상을 유도하여 완벽하게 조절된 자기조립 나노구조를 얻을 수 있는 방법이다. 이 방법은 그동안 진행되어온 대부분의 연구들에서 문제점으로 지적되어왔던 제한된 면적 내에서만 원하는 형태의 구조를 나타내는 자기조립물질의 한계를 극복한 결과로서, 이들이 형성하는 나노구조를 실제 디바이스 제작공정에서 활용할 수 있는 가능성을 발견한 연구결과로 평가받고 있다. 이 방법에서는 블록공중합체의 나노구조와 일치하는 수준의 미세한 화학적 패턴을 형성시키는 방법이 기술적으로 가장 중요하다. 그러나, 근본적으로 화학적 패턴을 형성하기 위해 고비용의 탑다운방식의 리소그래피 패터닝방법으로 패턴을 하

나하나 형성해 주어야하며, 유기단분자층의 형성이 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)나 산화주석막(InSnO) 같은 극히 한정된 기판에서만 가능한 것으로 그 활용범위에 한계를 가지고 있다.

[0009] 그래포에피택시(graphoepitaxy) 방법은 블록공중합체 나노구조를 제어하기 위해 탑다운(topdown)방식의 마이크로 패턴을 이용하는 방법이다. 일반적으로는, 리소그래피와 같은 패터닝방법을 이용하여 기판에 무기물질의 마이크로 혹은 서브-마이크론 패턴을 제조하고, 여기에 블록공중합체의 박막을 적용하여 블록공중합체의 나노구조와 패턴의 커플링을 유도하여 나노구조의 배향을 조절한다. 이때 커플링은 기판으로 사용된 패턴의 크기가 블록공중합체의 나노구조체 크기의 정수배가 될 때 발생하며, 기판 패턴의 크기가 지나치게 커지게 되면 정수배를 만족하더라도 나노구조체의 배향정도는 떨어지게 된다. 이와 같은 배향법을 그래포에피택시라 하는데, 이 방법은 패터닝을 통해 기판에 무기물 요철을 형성해주어야 하므로 블록공중합체 나노구조의 배향 후 요철의 제거가 힘들므로 궁극적으로 그 활용범위가 한정된다는 문제점이 있다.

[0010] 나노구조체를 제조하는 기술에 대한 대표적인 예로서, Carnegie Mellon University의 나노구조 물질을 제조하는 방법에 대한 기술이 보고된 바 있다 (미국등록특허 7,056,455). 이 기술은 블록공중합체를 포함하는 전구체를 열분해시켜 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브, 탄소 나노실린더와 같은 탄소 나노구조체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0011] 또한 최근에는 고분자를 포함하는 무기물 또는 유기물을 이용하여 나노패턴을 제조하는 방법이 개발되어 공개되기도 하였다 (미국공개특허 2008-0070010). 상기 공개된 특허출원은 나노패턴, 나노구조체 및 나노패턴화된 기능성 산화물질을 제조하는 방법에 관한 것으로, 전자빔 리소그래피를 이용하여 레지스트-코팅 기판을 패터닝하고, 레지스트를 제거하여 패턴화된 레지스트-코팅 기판을 제조한 다음, 고분자를 포함하는 유기물의 액상 전구체로 스핀 코팅하고, 잔여한 레지스트를 제거하는 공정을 거쳐 나노패턴화된 구조체를 제조하는 기술에 관한 것으로서, 여전히 리소그래피 공정에 사용한 레지스트를 제거하는 공정을 불가피하게 포함하고 있는 문제점이 있다.

[0012] 이에 본 발명자들은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하고자 예의 노력한 결과, 리소그래피 공정을 이용하여 유기물로 구성된 포토레지스트를 패턴화한 후, 이를 요철로 이용하여 블록공중합체의 박막을 형성하고, 유기물의 포토레지스트 패턴과 블록공중합체의 커플링을 유도함으로써, 패턴에 의해 나노구조의 배향이 조절되어 여러 가지 구조의 블록공중합체의 나노구조체를 제조할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 리소그래피를 이용하여 유기물 포토레지스트 패턴을 제어함으로써 제조되는 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 나노구조체 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

### 과제 해결수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, (a) 기판상에 유기 단분자층을 형성하는 단계, (b) 상기 유기 단분자층 상에 리소그래피(lithography)를 이용하여 유기물 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계, (c) 상기 유기물 포토레지스트 패턴이 형성된 기판의 상기 유기물 포토레지스트 패턴에 의해서 노출되는 상기 유기 단분자층 상에 블록공중합체 박막을 형성하는 단계 및 (d) 상기 유기물 포토레지스트 패턴이 형성된 기판 상의 상기 블록공중합체 박막을 열처리하여 상기 유기물 포토레지스트 패턴에 의해 노출되는 상기 유기 단분자층 상에 자기조립 나노구조체를 형성하는 단계를 포함하는, 유기물 포토레지스트 패턴을 이용한 블록공중합체의 나노구조체 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명은 또한, 폴리스틸렌:폴리스틸렌 이 외의 고분자의 조성비가 0.5:0.5이고, 유기 단분자층을 함유하는 동시에 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 판상형 나노구조체를 제공한다.

[0016] 본 발명은 또한, 폴리스틸렌:폴리스틸렌 이 외의 고분자의 조성비가 0.65~0.60:0.35~0.40 또는 0.35~0.40:0.65~0.60이고, 유기 단분자층을 함유하는 동시에 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 자이로이드(gyroid)형 나노구조체를 제공한다.

- [0017] 본 발명은 또한, 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비가 0.70~0.65:0.30~0.35 또는 0.30~0.35:0.70~0.65이고, 유기 단분자층을 함유하는 동시에 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 실린더(gyroid)형 나노구조체를 제공한다.
- [0018] 본 발명은 또한, 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비가 0.70~0.65:0.30~0.35 또는 0.82~0.77:0.18~0.23 또는 0.18~0.23:0.82~0.77인 블록공중합체의 구(sphere)형 나노구조체를 제공한다.
- [0019] 본 발명은 (a) 기관상에 리소그래피를 이용하여 유기물 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계, (b) 상기 기관의 상기 유기물 포토레지스트 패턴을 통해서 노출되는 영역에 실린더형의 블록공중합체 박막을 형성하는 단계, (c) 상기 유기물 포토레지스트 패턴이 형성된 기관상의 상기 실린더형의 블록공중합체를 열처리하여, 상기 유기물 포토레지스트 패턴을 통해서 노출되는 영역에 제1 자기조립 나노구조체를 형성시키는 단계, (d) 상기 제1 자기조립 나노구조체 상에 상기 실린더형의 블록공중합체상에 판상형의 블록공중합체 박막을 형성하는 단계 및 (e) 상기 유기물 포토레지스트 패턴 및 상기 제1 자기조립 나노구조체가 형성된 기관 상의 상기 판상형의 블록공중합체를 열처리하여 상기 제1 자기조립 나노구조체 상에 제2 자기조립 나노구조체를 형성시키는 단계를 포함하는, 유기물 포토레지스트 패턴을 이용한 블록공중합체의 나노구조체 제조방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조되며, 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 판상형 나노구조체를 제공한다.

**효 과**

- [0021] 본 발명에 따르면, 유기물 포토레지스트를 사용하여 블록공중합체의 나노구조체 제조 후 포토레지스트의 제거가 용이하고, 제조과정 중에 포토레지스트 패턴의 요철 형태를 조절함으로써, 최종적으로 제조되는 블록공중합체의 나노구조체의 구조를 제어함으로써 원하는 형태의 블록공중합체의 나노구조체를 제조할 수 있어 다양한 분야에 적용가능하다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0022]
- [0023] 본 발명은 일 관점에서, (a) 기관상에 유기 단분자층을 형성하는 단계, (b) 상기 유기 단분자층 상에 리소그래피(lithography)를 이용하여 유기물 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계, (c) 상기 유기물 포토레지스트 패턴이 형성된 기관의 상기 유기물 포토레지스트 패턴에 의해서 노출되는 상기 유기 단분자층 상에 블록공중합체 박막을 형성하는 단계 및 (d) 상기 유기물 포토레지스트 패턴이 형성된 기관 상의 상기 블록공중합체 박막을 열처리하여 상기 유기물 포토레지스트 패턴에 의해 노출되는 상기 유기 단분자층 상에 자기조립 나노구조체를 형성하는 단계를 포함하는, 유기물 포토레지스트 패턴을 이용한 블록공중합체의 나노구조체 제조방법에 관한 것이다.
- [0024] 즉, 본 발명은 리소그래피 공정을 이용하여 기관상에 유기물 포토레지스트 패턴을 형성한 다음, 상기 유기물 포토레지스트 패턴이 형성된 기관에 블록공중합체 박막을 형성하고, 열처리에 의해 자기조립 나노구조를 가지게 되는 블록공중합체와 유기물 포토레지스트 패턴의 커플링을 유도함으로써, 상기 블록공중합체의 나노구조의 배향을 조절하는 원리를 기반으로 한다.
- [0025] 본 발명에서 사용되는 기관은 실리콘(Si) 기관을 사용하는 것이 바람직하나, 당업계에서 통상적으로 사용되는 기관이라면 제한없이 사용할 수 있다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 상기 유기단분자층은 그 위에 형성되는 블록공중합체 내에 형성되는 자기조립 나노구조가 수직 방향으로 안정적으로 성장하게 하는 역할을 수행한다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기 유기단분자층의 예로서는, 자기조립 단분자층(Self-assembled Monolayer: SAM), 폴리머 브러쉬(Polymer Brush) 및 가교된 랜덤 공중합체 매트(cross-linked random copolymer mat:MAT) 등을 들 수 있다. 본 발명에서 사용된 용어 'MAT'는 '가교된 랜덤 공중합체 매트(cross-linked random copolymer mat)'의 약어로서, 당업계에서 통용되는 용어이다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 자기조립 단분자층은 페네틸트리클로로실란(Phenethyltrichlorosilane: PETCS), 페닐트리클로로실란(Phenyltrichlorosilane: PTCS), 벤질트리클로로실란(Benzyltrichlorosilane: BZTCS), 톨릴트



리클로로실란(Tolyltrichlorosilane: TTCS), 2-[(트리메톡시실릴)에틸]-2-피리딘(2-[(trimethoxysilyl)ethyl]-2-pyridine: PYRTMS)), 4-바이페닐릴트리메톡시실란(4-biphenyltrimethoxysilane: BPTMS), 옥타데실트리클로로실란(Octadecyltrichlorosilane: OTS), 1-나프틸트리메톡시실란(1-Naphthyltrimethoxysilane: NAPTMS), 1-[(트리메톡시실릴)메틸]나프탈렌(1-[(trimethoxysilyl)methyl]naphthalene: MNATMS) 또는 (9-메틸안트라세닐)트리메톡시실란((9-methylanthracenyl)trimethoxysilane: MANTMS)을 포함할 수 있다.

- [0029] 본 발명에 있어서, 상기 폴리머 브러쉬는 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 랜덤 공중합체[polystyrene-random-poly(methylmethacrylate): PS-random-PMMA]인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 가교된 랜덤 공중합체 매트(cross-linked random copolymer mat:MAT)는 벤조사이클로부텐을 포함하는 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 랜덤 공중합체[benzocyclobutene-functionalized polystyrene-r-poly(methacrylate) copolymer: P(s-r-BCB-r-MMA)]인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 식각은 불산(hydrofluoric acid)을 사용하는 것을 특징으로 할 수 있으나, 당업계에 서 식각 공정시에 통상적으로 사용되는 산이라면 이에 제한되지 않는다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 리소그라피는 광리소그라피, 소프트리소그라피, 나노임프린트 및 스캐닝 프로브 리소그라피(Scanning Probe Lithography)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0033] 광리소그라피는 기관상에 포토레지스트를 형성 후 파장에 따라 광원으로 g-선[g-line(436 nm)], h-선[h-line(405 nm)], i-선[i-line(365nm)], KrF(248 nm) 레이저, ArF(193 nm) 레이저 및 157 nm 파장을 이용한 DUV(Deep Ultraviolet) 리소그라피, X선을 이용한 PXR (Proximity X-Ray), 전자빔을 이용한 전자빔 프로젝션 리소그라피(E-beam Projection Lithography), 13.5 nm의 극자외선을 이용한 극자외선 리소그라피(Extreme Ultraviolet Lithography)등을 사용하여 노광 후 현상액(developing solution)을 이용하여 현상해내는 방법이다.
- [0034] 소프트리소그라피는 미세접촉인쇄(Microcontact Printing), 전자 미세접촉인쇄(Electrical Microcontact Printing), 전사인쇄(Transfer Printing)가 있는데, 이들 방법은 적당한 알칸에티올(alkanethiol) 용액을 탄성중합 폴리(디메틸실록산) [elastomeric (poly(dimethylsiloxane): elastomeric PDMS) 스탬프에 잉크처럼 묻혀서 알칸에티올(alkanethiol)이 찍히는 부분에 '잉크 분자(ink molecule)'가 전달되도록 하는 방법이다.
- [0035] 나노임프린트(Nanoimprint)는 열적으로 고분자 층을 유동성 있게 만든 다음 패턴이 있는 주형을 접촉시키고 물리적으로 눌러서 고분자 층에 원하는 패턴을 만들어 내는 방법이다.
- [0036] 스캐닝 프로브 리소그라피(Scanning Probe Lithography)는 미세 탐침(tip)을 이용하여 시료표면에 직접 힘을 가하여 형상을 기계적으로 변형하는 방법을 통해 패턴을 가공하는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 상기 유기물 포토레지스트는 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(메틸알파클로로아크릴레이트-알파메틸스티렌 공중합체 (poly(methyl- $\alpha$ -chloroacrylate-co- $\alpha$ -methyl styrene: ZEP), 폴리(글리시딜 메타크릴레이트-에틸아크릴레이트 공중합체(glycidyl methacrylate-co-ethyl acrylate: COP) 또는 폴리클로로메틸스티렌(polychloromethylstyrene: PCMS) 등을 들 수 있다.
- [0038] 본 발명에서는 기관에 패턴을 형성하기 위해 유기물 포토레지스트를 사용하며, 종래 무기물 포토레지스트를 사용하던 방법에 비해서 유기물 포토레지스트를 사용할 경우 블록공중합체의 나노구조체 제조 후에 상기 유기물 포토레지스트의 제거가 용이하다는 장점이 있다.
- [0039] 본 발명에서 기관에 형성되는 유기물 포토레지스트 패턴은 리소그라피에 의해 형성되며, 상기 유기물 포토레지스트 패턴은 열처리에 의해 유도되는 블록공중합체의 나노구조와의 커플링에 의해 블록공중합체의 배향을 조절할 수 있다. 예를 들어, 유기물 포토레지스트 패턴의 중형비가 클수록 블록공중합체의 상관 길이(correlation length)가 길어져서 정렬이 더욱 쉽게 되고, 두꺼운 블록공중합체를 증착해도 넘치지 않게 공정을 진행할 수 있다. 본 발명에서, 블록공중합체의 나노구조 배향을 제어하기 위해서는 유기물 포토레지스트 패턴의 두께가 100nm-1 $\mu$ m이고, 유기물 포토레지스트 패턴 사이의 간격이 1nm-900nm인 것이 바람직하다. 단, 상기 범위는 블록공중합체의 정렬도가 우수하게 나타나는 경우의 패턴이며, 상기 범위를 벗어나더라도 블록공

중합체의 배향을 조절하는 것은 가능하나, 정렬도가 떨어진다.

- [0040] 본 발명의 리소그래피 공정에 사용되는 유기물 포토레지스트는 리소그래피 공정에 사용되는 광원에 따라 결정된다. 즉, 광원이 g-선[g-line(436 nm)], h-선[h-line(405 nm)] 및 i-선[i-line(365nm)]일 경우는 유기물 포토레지스트로서 노볼락(novolac) 고분자를 사용하고, KrF(248nm) 레이저일 경우는 폴리비닐페놀(polyvinylphenol)을 사용하며, ArF(193 nm) 레이저일 경우는 아크릴레이트(acrylate) 또는 노보닌(Norbornene) 고분자를 사용하고, 심자외선(Deep Ultraviolet: DUV) 또는 F2 엑시머 레이저(157)일 경우는 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene: PTFE) 또는 실세스퀴옥산(Silsesquioxane) 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 광원이 전자 빔(Electron Beam), X-선(X-ray), 극자외선(Extreme UV, 13.4nm) 또는 이온 빔(Ion Beam)일 경우 폴리메틸메타크릴레이트(poly MethylMethacrylate: PMMA), 터폴리머(Terpolymer), 폴리-1-부텐 술폰 [poly(1-butene sulfone): PBS], 노볼락계 포지티브 전자 레지스트(Novolac based Positive electron Resist: NPR), 폴리(메틸알파클로로아크릴레이트-알파메틸스티렌 공중합체(poly(methyl- $\alpha$ -chloroacrylate-co- $\alpha$ -methyl styrene: ZEP), 폴리(글리시딜 메타크릴레이트-에틸아크릴레이트 공중합체(glycidyl methacrylate-co-ethyl acrylate: COP) 또는 폴리클로로메틸스티렌(polychloromethylstyrene: PCMS) 등의 고분자를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 상기 블록공중합체는 폴리스티렌(polystyrene)과 폴리스티렌 이 외의 고분자가 공유결합한 형태의 블록공중합체인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 상기 블록공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(메틸메타크릴레이트) [polystyrene-block-poly(methylmethacrylate): PS-b-PMMA], 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드) [polystyrene-block-poly(ethylene oxide): PS-b-PEO], 폴리스티렌-블록-폴리(비닐 피리딘) [polystyrene-block-poly(vinyl pyridine): PS-b-PVP], 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌-아트-프로필렌) [Polystyrene-block-poly(ethylene-alt-propylene): PS-b-PEP] 및 폴리스티렌-블록-폴리이소프렌[polystyrene-block-polyisoprene: PS-b-PI] 등을 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 블록공중합체 박막을 패터닝된 기판상에 형성한 후, 열처리를 하여 자기조립 나노구조를 유도하게 되는데, 이때, 열처리는 200~300℃에서 40~60시간 동안 가열하여 수행되는 것이 바람직하다.
- [0044] 상술한 바와 같은 공정을 거쳐서 제조된 블록공중합체의 나노구조체는 기판상에 유기 단분자층, 유기물 포토레지스트 패턴 및 블록공중합체 박막으로 구성되어 있으며, 상기 블록공중합체 박막은 제조 과정 중에 유기물 포토레지스트 패턴에 의해 패터닝된 구조를 가지고 있는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0045] 본 발명에 있어서, 상기 블록공중합체의 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비는 0.5 : 0.5인 것을 특징으로 할 수 있고, 이때, 본 발명은 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비가 0.5:0.5이고, 유기 단분자층을 함유하는 동시에 패터닝된 구조를 가지는 블록공중합체의 판상형 나노구조체가 형성된다.
- [0046] 본 발명에 있어서, 상기 블록공중합체의 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비는 0.65~0.60:0.35~0.40 또는 0.35~0.40:0.65~0.60인 것을 특징으로 할 수 있고, 이때 본 발명은 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비가 0.65~0.60:0.35~0.40 또는 0.35~0.40:0.65~0.60이고, 유기 단분자층을 함유하는 동시에 패터닝된 구조를 가지는 블록공중합체의 자이로이드(gyroid)형 나노구조체가 형성된다.
- [0047] 본 발명에 있어서, 상기 블록공중합체의 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비는 0.70~0.65:0.30~0.35 또는 0.30~0.35:0.70~0.65인 것을 특징으로 할 수 있고, 이때 본 발명은 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비가 0.70~0.65:0.30~0.35 또는 0.30~0.35:0.70~0.65이고, 유기 단분자층을 함유하는 동시에 패터닝된 구조를 가지는 블록공중합체의 실린더(cylinder)형 나노구조체가 형성된다.
- [0048] 본 발명에 있어서, 상기 블록공중합체의 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비는 0.82~0.77:0.18~0.23 또는 0.18~0.23:0.82~0.77 것을 특징으로 할 수 있고, 이때, 본 발명은 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비가 0.70~0.65:0.30~0.35 또는 0.82~0.77:0.18~0.23 또는 0.18~0.23:0.82~0.77 이고, 유기 단분자층을 함유하는 동시에 패터닝된 구조를 가지는 블록공중합체의 구(sphere)형 나노구조체가 형성된다.
- [0049] 본 발명에 따른 패터닝된 구조를 가지는 실린더형, 자이로이드형, 판상형 및 구형 블록공중합체의 나노구조체는 규칙적인 구조를 가지는 것을 특징으로 한다. 본 발명자들이 특허출원한 바 있는 한국공개특허 제2008-0103812호에서도 실린더형, 자이로이드형, 판상형 및 구형 블록공중합체의 나노구조체가 개시되어 있으나, 불규칙한 구조를 가지고 있으며(도 2의 (a)), 본 발명에서는 제조과정에서 리소그래피에 의해 형성되는 유기물 포

트레이지스트 패턴을 이용함으로써, 나노구조의 정렬도를 향상시켜 규칙적인 구조의 나노구조체를 제시한다 (도 2의 (b) 및 (c)).

- [0050] 본 발명은 다른 관점에서, (a) 기판상에 리소그래피를 이용하여 유기물 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계, (b) 상기 기판의 상기 유기물 포토레지스트 패턴을 통해서 노출되는 영역에 실린더형의 블록공중합체 박막을 형성하는 단계, (c) 상기 유기물 포토레지스트 패턴이 형성된 기판상의 상기 실린더형의 블록공중합체를 열처리하여, 상기 유기물 포토레지스트 패턴을 통해서 노출되는 영역에 제1 자기조립 나노구조체를 형성시키는 단계, (d) 상기 제1 자기조립 나노구조체 상에 상기 실린더형의 블록공중합체상에 판상형의 블록공중합체 박막을 형성하는 단계 및 (e) 상기 유기물 포토레지스트 패턴 및 상기 제1 자기조립 나노구조체가 형성된 기판상의 상기 판상형의 블록공중합체를 열처리하여 상기 제1 자기조립 나노구조체 상에 제2 자기조립 나노구조체를 형성시키는 단계를 포함하는, 유기물 포토레지스트 패턴을 이용한 블록공중합체의 나노구조체 제조방법에 관한 것이다.
- [0051] 본 발명에 있어서, 상기 리소그래피는 광리소그래피, 소프트리소그래피, 나노임프린트 및 Scanning Probe Lithography로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0052] 본 발명에 있어서, 상기 유기물 포토레지스트는 노블락(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], 노블락계 포지티브 전자 레지스트(Novolac based Positive electron Resist: NPR), 폴리(메틸-알파클로로아크릴레이트-알파메틸스티렌 공중합체 (poly(methyl-  $\alpha$ -chloroacrylate-co-  $\alpha$ -methyl styrene: ZEP), 폴리(글리시딜 메타크릴레이트-에틸아크릴레이트 공중합체(glycidyl methacrylate-co-ethyl acrylate: COP) 또는 폴리클로로메틸스티렌(polychloromethylstyrene: PCMS) 등을 들 수 있다.
- [0053] 본 발명에 있어서, 상기 블록공중합체는 폴리스티렌(polystyrene)과 폴리스티렌 이 외의 고분자가 공유결합한 형태의 블록공중합체인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0054] 본 발명에 있어서, 상기 블록공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(메틸메타크릴레이트) [polystyrene-block-poly(methylmethacrylate): PS-b-PMMA], 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드) [polystyrene-block-poly(ethylene oxide): PS-b-PEO], 폴리스티렌-블록-폴리(비닐 피리딘) [polystyrene-block-poly(vinyl pyridine): PS-b-PVP], 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌-아트-프로필렌) [Polystyrene-block-poly(ethylene-alt-propylene): PS-b-PEP] 및 폴리스티렌-블록-폴리이소프렌[polystyrene-block-polyisoprene: PS-b-PI] 등을 포함할 수 있다.
- [0055] 한편, 본 발명에서 사용되는 실린더형의 블록공중합체 및 판상형의 블록공중합체는 블록공중합체 내의 각 블록의 비에 따라서 그 구조가 결정된다. 구체적인 예로서, 폴리스티렌과 폴리스티렌 이 외의 고분자가 공유결합한 형태의 블록공중합체에서, 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비가 0.70~0.65:0.30~0.35 또는 0.30~0.35:0.70~0.65일 경우에는 실린더형의 블록공중합체가 나타나고, 폴리스티렌:폴리스티렌 이 외의 고분자의 조성비가 0.5:0.5일 경우에는 판상형의 블록공중합체가 된다.
- [0056] 여기서, 실린더형 블록공중합체 박막을 형성한 후, 그 위에 판상형 블록공중합체 박막을 형성하면, 판상형 블록공중합체의 포함된 블록들은 각각 실린더형 블록공중합체에 포함된 동일한 블록상에 위치하여, 짧은 시간내에 블록공중합체의 정렬이 가능하게 된다. 블록공중합체에 있어서, 실린더형 구조는 판상형 구조에 비해 mobility가 우수하므로, 짧은 시간내에 정렬된 실린더형 블록공중합체 위에 판상형 블록공중합체를 올려주면, 전체적으로 빠른 시간안에 판상형 블록공중합체가 정렬이 되는 것이다.
- [0057] 예를 들어, PMMA 실린더와 PS 기질로 구성되는 실린더형 블록공중합체 박막을 기판에 형성한 다음, 판상형 블록공중합체 박막을 형성하면 판상형 블록공중합체의 PMMA 판상은 실린더형 블록공중합체의 PMMA 실린더 위에 위치하고, 판상형 블록공중합체의 PS 판상은 실린더형 블록공중합체의 PS 기질 위에 위치하여 정렬된다.
- [0058] 즉, 상술한 바와 같은 공정을 거쳐 제조된 블록공중합체의 나노구조체는 기판 및 블록공중합체로 구성되어 있으며, 상기 블록공중합체는 제조 과정 중에 유기물 포토레지스트 패턴에 의해 패턴화된 구조를 가지고 있는 것을 특징으로 할 수 있다. 이때, 본 발명은 상기 방법으로 제조되며, 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 판상형 나노구조체를 제공한다.

- [0059] 본 발명에 따른 블록공중합체의 나노구조체는 제조과정 중에 형성된 유기물 포토레지스트 패턴의 요철 높이와 요철 간의 간격에 따라 나노구조체의 종횡비와 배열된 열수(row)가 조절될 수 있다. 또한, 블록공중합체의 각 블록의 조성비에 따라 다양한 형태의 나노구조의 형성이 가능해지므로, 상기 다양한 형태의 나노구조를 가지는 나노구조체는 나노와이어 트랜지스터, 강유전체 메모리(Ferroelectric Random Access Memory: FeRAM), 자성체 메모리(Magnetoresistive RAM: MRAM), 상변화 메모리(Phase RAM: PRAM) 등과 같은 메모리의 제작을 위한 주형, 나노 스케일의 도선 패터닝을 위한 나노구조물과 같은 전기·전자부품의 주형, 태양전지와 연료전지의 촉매제작을 위한 주형, 식각마스크와 유기다이오드(organic light-emitting diode: OLED) 셀 제작을 위한 주형 및 가스센서 제작을 위한 주형에 적용가능하다.
- [0060] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0061] 도 1은 이중 블록공중합체의 블록의 조성비에 따라 형성되는 다양한 나노구조를 나타낸 것이다.
- [0062] 도 1의 (a)는 블록 공중합체 박막-고분자 이론(Self-consistent mean field theory)에 따라 이중 블록 공중합체의 자기조립 나노구조를 예상하는 상태도이고, 도 1의 (b)는 본 발명의 실시예에 예에 따라 실험적으로 이중 블록공중합체의 자기조립 나노구조의 형태를 검증한 상태도를 나타낸 것이며, 도 1의 (c)는 두 블록의 상대적인 조성비에 따라 형성되는 이중 블록 공중합체의 자기조립 나노구조를 나타낸 것이다.
- [0063] 도 1의 (a)에서,  $N$ (degree of polymerization)은 고분자의 크기이고,  $\chi$ (segment interaction)는 두 블록 간의 상호반응도이며,  $A$ 는 이중 블록공중합체(PS- $b$ -PS 이외의 고분자)의 PS 이외의 고분자 블록을 나타내고,  $B$ 는 상기 이중 블록공중합체의 PS 블록을 나타내는 바,  $f_A$  및  $f_B$ 는 각각  $A$ 의 상대적인 조성비 및  $B$ 의 상대적인 조성비를 나타내는 것이다.
- [0064] 도 1의 (a)에 나타난 바와 같이,  $\chi N < 10$  일 경우에는 블록 공중합체가 무질서하게 형성되고,  $10 < \chi N < 100$ 일 경우,  $f_A = N_A / (N_A + N_B) \leq 0.23$ 일 때에는  $B$  블록 기질로 둘러싸인 체심입방격자(body centered cubic)의 구형(sphere)의 나노구조가 형성된다. 또한,  $f_A \leq 0.35$ 일 때에는 상기 구형을 형성하는 나노도메인(nanodomain)이 육방격자(hexagonal lattice)로 실린더(cylinder)의 나노구조를 형성하며,  $f_A$ 가 더욱 증가하여  $0.35 \leq f_A \leq 0.40$ 일 때에는 상기 실린더 형태가 돌씩 연속적으로 연결되는 자이로이드(gyroid)의 나노구조가 형성된다. 최종적으로  $f_A \approx 0.5$ 일 때에는 판상(lamellae)의 나노구조가 형성된다.
- [0065] 이와 관련하여,  $f_B = N_B / (N_A + N_B) \leq 0.23$ 일 때에는  $A$  블록 기질로 둘러싸인 체심입방격자(body centered cubic)의 구형(sphere)의 나노구조가 형성된다. 또한,  $f_B \leq 0.35$ 일 때에는 상기 구형을 형성하는 나노도메인(nanodomain)이 육방격자(hexagonal lattice)로 실린더(cylinder)의 나노구조를 형성하며,  $f_B$ 가 더욱 증가하여  $0.35 \leq f_B \leq 0.40$ 일 때에는 상기 실린더 형태가 돌씩 연속적으로 연결되는 자이로이드(gyroid)의 나노구조가 형성된다. 최종적으로  $f_B \approx 0.5$ 일 때에는 판상(lamellae)의 나노구조가 형성된다.
- [0066] 본 발명에 따른 도 1의 (b)는 상기 도 1의 (a)와 유사한 형태를 나타내는 바, 본 발명에 따른 도 1의 (b)의 결과가 도 1의 (a)의 결과에 포함되는 것은 당업자에게 자명한 사항이라 할 것이다.

## 실시예

- [0067] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0068] 실시예 1: SU8 포토레지스트 요철을 이용한, 유기단분자층을 함유하는 동시에 패턴화된 구조를 가지는 판상형 블록공중합체의 나노구조체 제조
- [0069] 규소(Si) 기판 표면의 불순물을 제거하기 위하여, 피라나 처리방법을 이용하여 기판을 세정하였다. 여기서, 피라나 처리방법은 황산과 과산화수소를 약 7:3의 비율로 혼합한 혼합용액에 담구어 110℃에서 1시간 동안 처

리하는 단계를 거쳐 수행하였다.

- [0070] 상기 세정된 규소(Si) 기판을 폴리스티렌-랜덤-폴리메틸메타크릴레이트(PS-r-PMMA)로 스핀코팅(spincoating)한 다음, 160℃에서 48시간 동안 열처리를 통해 유기단분자층을 형성한 후, 상기 유기단분자층을 톨루엔(toluene)으로 세정하여 6nm 두께의 유기단분자층으로 이루어진 중성의 표면으로 만들었다.
- [0071] 상기 유기단분자층을 SU8(상품명, MicroChem Corp., 미국) 포토레지스트로 스핀코팅한 다음, i-라인 정렬자(I-line Aligner, Midas/MDA-6000 DUV, 한국)를 이용하여 노광시켜 300 nm 높이와 300 ~ 800 nm 폭의 요철을 제조함으로써, 유기물 포토레지스트 패턴을 형성하였다.
- [0072] 상기 유기물 포토레지스트 패턴이 형성된 기판을 블록공중합체인 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트(PS-b-PMMA)로 스핀코팅 및 250℃에서 48시간 동안 열처리하여 자기조립 나노구조를 가지는 블록공중합체 박막을 형성함으로써, 최종적으로 유기단분자층을 포함하는 동시에 패턴화된 구조를 가지는 나노구조체를 획득하였다. 이때, 상기 획득된 블록공중합체의 나노구조체는 기판상에 유기단분자층, 유기물 포토레지스트 패턴 및 블록공중합체 박막을 포함하는 구조로 형성되어 있으며, 상기 블록공중합체, 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트(PS-b-PMMA)의 각 블록의 분자량은 폴리스티렌(PS) : 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) = 52,000 : 52,000이며, 상기 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)의  $f_A$ 는 약 0.5이다.
- [0073] 상기 유기단분자층을 함유하는 동시에 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 나노구조체의 나노구조 형태를 주사전자현미경(scanning electron microscope)을 이용하여 상기 나노구조체의 상부에서 관찰하였으며, 그 결과는 도 2의 (b)에 나타난 바와 같다. 또한, 최종적으로 생성된 나노구조는 폴리스티렌(PS)가 기질이고, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)가 관상형인 나노구조를 형성하였다.
- [0074] 실시예 2: SU8 포토레지스트 요철을 이용한, 유기단분자층을 함유하는 동시에 패턴화된 구조를 가지는 실린더상의 블록공중합체의 나노구조체 제조
- [0075] 규소(Si) 기판 표면의 불순물을 제거하기 위하여, 피라나 처리방법을 이용하여 기판을 세정하였다. 여기서, 피라나 처리방법은 황산과 과산화수소를 약 7:3의 비율로 혼합한 혼합용액에 담구어 110℃에서 1시간 동안 처리하는 단계를 거쳐 수행하였다.
- [0076] 상기 세정된 규소(Si) 기판을 폴리스티렌-랜덤-폴리메틸메타크릴레이트(PS-r-PMMA)로 스핀코팅(spincoating)한 다음, 약 160℃에서 48시간 동안 열처리를 통해 유기단분자층을 형성한 후, 상기 유기단분자층을 톨루엔(toluene)으로 세정하여 약 6nm 두께의 유기단분자층으로 이루어진 중성의 표면으로 만들었다.
- [0077] 상기 유기단분자층을 SU8(상품명, MicroChem Corp., 미국) 포토레지스트로 스핀코팅한 다음, i-라인 정렬자(I-line Aligner, Midas/MDA-6000 DUV, 한국)를 이용하여 노광시켜 300 nm 높이와 300 ~ 800 nm 폭의 요철을 제조함으로써, 유기물 포토레지스트 패턴을 형성하였다.
- [0078] 상기 유기물 포토레지스트 패턴이 형성된 블록공중합체인 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트(PS-b-PMMA)로 스핀코팅 및 250℃에서 48시간 동안 열처리하여 자기조립 나노구조를 가지는 블록공중합체 박막을 형성함으로써, 최종적으로, 유기단분자층을 함유하는 동시에 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 나노구조체를 획득하였다. 이때, 상기 획득된 블록공중합체의 나노구조체는 기판상에 유기단분자층, 유기물 포토레지스트 패턴 및 블록공중합체 박막을 포함하는 구조로 형성되어 있으며, 상기 블록공중합체, 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트(PS-b-PMMA)의 각 블록의 분자량은 폴리스티렌(PS) : 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) = 46,000 : 21,000이며, 상기 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)의  $f_A$ 는 약 0.31이다.
- [0079] 상기 유기단분자층을 함유하는 동시에 패턴화된 구조를 가지는 블록공중합체의 나노구조체의 나노구조의 형태를 주사전자현미경(scanning electron microscope)을 이용하여 상기 나노구조체의 상부에서 관찰하였으며, 그 결과는 도 3에 나타난 바와 같다. 또한, 최종적으로 생성된 나노구조는 폴리스티렌(PS)가 기질이고, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)가 실린더형인 나노구조를 형성하였다 .
- [0080] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된

다고 할 것이다.

**도면의 간단한 설명**

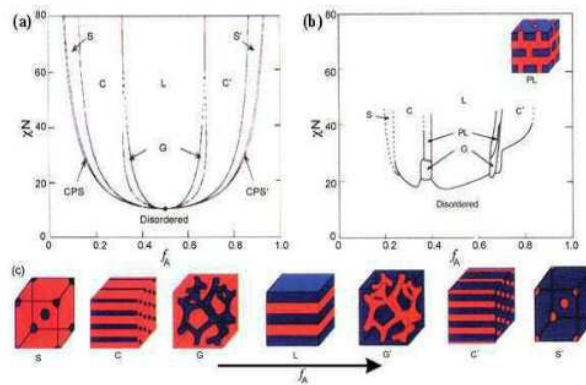
[0081] 도 1은 블록의 조성비에 따라 형성되는 블록공중합체의 다양한 나노구조를 나타낸 것이다.

[0082] 도 2는 유기물 포토레지스트 패턴을 이용하지 않고 제조한 블록공중합체의 나노구조체의 상부(a)를 주사전자현미경으로 관찰한 사진과 본 발명의 실시예 1에서 제조한 블록공중합체의 나노구조체의 상부(b) 및 단면(c)을 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

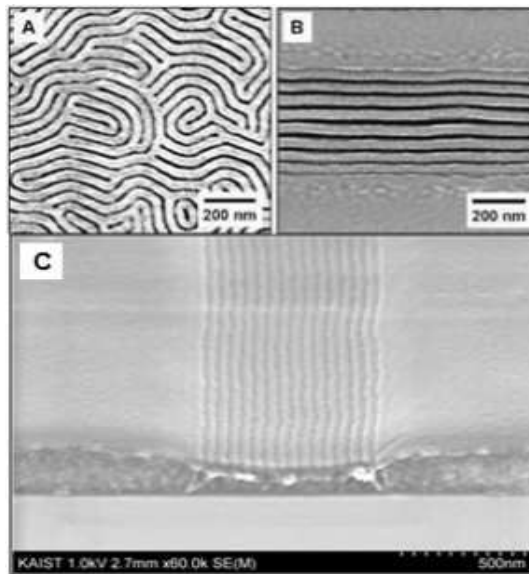
[0083] 도 3은 본 발명의 실시예 2에서 제조한 블록공중합체의 실린더형 나노구조체의 상부를 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

**도면**

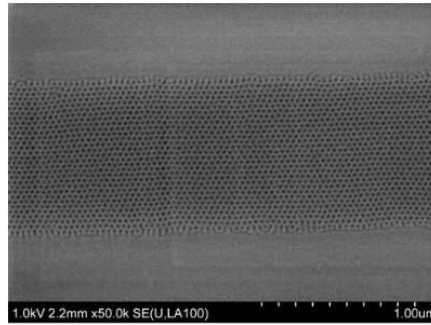
**도면1**



**도면2**



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4

【변경전】

4-바이페닐릴트리메톡시실란(4-biphenyltrimethoxysilane: BPTMS),

【변경후】

4-바이페닐릴트리메톡시실란(4-biphenyltrimethoxysilane: BPTMS),