



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

(45) 공고일자 2014년07월02일  
 (11) 등록번호 10-1412228  
 (24) 등록일자 2014년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08J 5/18 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01)  
 C08F 297/08 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0061924  
 (22) 출원일자 2012년06월11일  
 심사청구일자 2012년06월11일  
 (65) 공개번호 10-2013-0138399  
 (43) 공개일자 2013년12월19일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020120060968 A  
 KR1020100128334 A  
 KR100839222 B1

(73) 특허권자  
 한국과학기술원  
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)  
 (72) 발명자  
 김상욱  
 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원  
 신동욱  
 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인 다해

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 최춘식

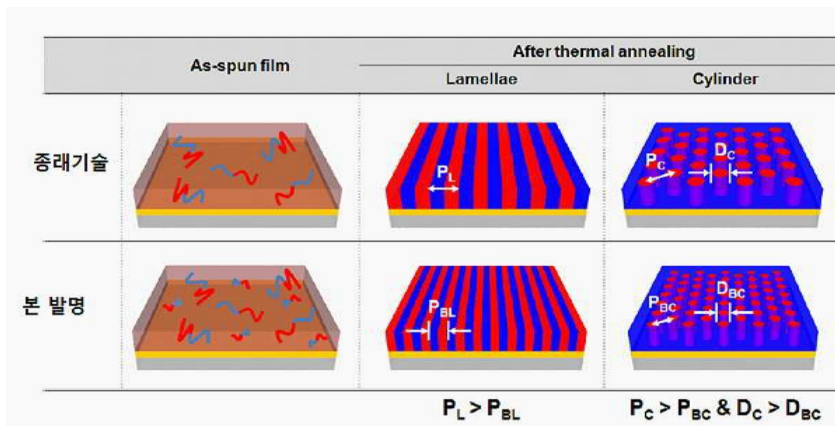
(54) 발명의 명칭 **혼합 블록공중합체 박막 제조방법, 혼합 블록공중합체 주형 제조방법 및 이에 의하여 제조된 혼합 블록공중합체 박막 및 주형**

**(57) 요약**

혼합 블록공중합체 박막 제조방법, 혼합 블록공중합체 주형 제조방법 및 이에 의하여 제조된 혼합 블록공중합체 박막 및 주형이 제공된다.

본 발명에 따른 혼합 블록공중합체 박막 제조방법은 고분자량의 긴 사슬길이를 가지며 자기조립된 제 1 블록공중합체에, 상기 제 1 블록공중합체에 비하여 저분자량이며, 짧은 길이를 갖는 대칭성의 제 2 블록공중합체를 혼합하여 혼합액을 제조하는 단계; 상기 혼합액을 기판 상에 적층하여, 블록공중합체 박막을 형성하는 단계; 및 상기 형성된 블록공중합체 박막을 열처리하여 자기조립하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**김봉훈**

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

**김주영**

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

제 1 블록공중합체에, 상기 제 1 블록공중합체보다 낮은 저분자량을 가지면서, 상기 제 1 블록공중합체보다 짧은 사슬 길이를 가지는 제 2 블록공중합체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 기관 상에 적층하여, 블록공중합체 박막을 형성하는 단계; 및

상기 형성된 블록공중합체 박막을 열처리하여 자기조립하는 단계를 포함하며, 상기 제 2 블록공중합체는 상기 자기조립하는 단계에서 자기조립되지 않는 수준의 분자량 및 사슬길이를 갖는 것을 특징으로 하는 혼합 블록공중합체 박막 제조방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 자기조립하는 단계에 따라, 상기 제 1 블록공중합체의 일부 블록중합체는 실린더 또는 판상 구조로 자기조립되는 것을 특징으로 하는 혼합 블록공중합체 박막 제조방법.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제 1항에 있어서,

상기 제 2 블록공중합체는 상기 블록공중합체 박막의 10 내지 50 중량%로 혼합되는 것을 특징으로 하는 혼합 블록공중합체 박막 제조방법.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

상기 제 1 블록공중합체와 제 2 블록공중합체는 동일한 종류의 디블록공중합체(diblock copolymer)인 것을 특징으로 하는 혼합 블록공중합체 박막 제조방법.

**청구항 6**

제 5항에 있어서,

상기 제 1 블록공중합체와 제 2 블록공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리메타크릴레이트 공중합체인 것을 특징으로 하는 혼합 블록공중합체 박막 제조방법.

**청구항 7**

제 1항, 제 2항, 제 4항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조된 혼합 블록공중합체 박막.

**청구항 8**

제 1 블록공중합체에, 상기 제 1 블록공중합체보다 낮은 저분자량을 가지면서, 상기 제 1 블록공중합체보다 짧은 사슬 길이를 가지는 제 2 블록공중합체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 기관 상에 적층하여, 블록공중합체 박막을 형성하는 단계;

상기 형성된 블록공중합체 박막을 열처리하여 판상 또는 실린더 형상으로 자기조립하는 단계; 및

상기 자기조립된 블록공중합체를 선택적으로 식각하여, 판상 또는 실린더 형상의 패턴을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 제 2 블록공중합체는 상기 자기조립하는 단계에서 자기조립되지 않는 수준의 분자량 및 사슬길이를 갖는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 주형 제조방법.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제 8항에 있어서,

상기 제 2 블록공중합체는 상기 블록공중합체 박막의 10 내지 50 중량%로 혼합되는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 주형 제조방법.

**청구항 11**

제 8항에 있어서,

상기 제 2 블록공중합체 함량이 증가함에 따라 상기 판상 또는 실린더 패턴 사이의 반복주기가 짧아지는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 주형 제조방법.

**청구항 12**

제 8항에 있어서,

상기 제 2 블록공중합체 함량이 증가함에 따라 상기 실린더의 중심간 거리가 짧아지는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 주형 제조방법.

**청구항 13**

제 8항, 제 10항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조된 블록공중합체 주형.

**청구항 14**

제 13항에 있어서,

상기 블록공중합체 주형은 판상 또는 실린더 패턴을 가지며, 상기 패턴은 상기 제 2 블록공중합체에 의하여 일정 방향으로 배향성을 갖는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 주형.

**청구항 15**

기관 상에 제 8항, 제 10항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 블록공중합체 주형을 제조하는 단계;

상기 블록공중합체 주형 상에 금속물질을 적층하는 단계; 및

상기 블록공중합체 주형을 제거하여, 상기 금속물질로 이루어진 나노입자를 상기 기관상에 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자 어레이 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 혼합 블록공중합체 박막 제조방법, 혼합 블록공중합체 주형 제조방법 및 이에 의하여 제조된 혼합 블록공중합체 박막 및 주형에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이로써 혼합 블록공중합체의 배향 특성, 디펙트 감소 특성 등이 향상되며, 아울러 크기, 치수 등을 조절할 수 있는 혼합 블록공중합체 박막 제조방법, 혼합 블록공중합체 주형 제조방법 및 이에 의하여 제조된 혼합 블록공중합체 박막 및 주형에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 블록공중합체는 화학적으로 구분되는 거대분자 블록들이 공유결합된, 자기조립 고분자 물질이다. 용해되지 않는 블록 각각의 미세 분리를 통하여, 주기적으로 반복되는 구립체, 실린더 또는 판상 어레이가 형성되며, 그 크기는 3-50 nm 범위로 조절될 수 있다. 따라서, 종래의 리쓰그래피에 대한 대안으로 나노구조체 템플레이팅 및 나노리쓰그래피의 목적으로, 상기 블록공중합체는 활발히 연구되고 있다. 하지만, 블록공중합체 박막을 실질적인 소자 제조에 적용하기 위해서는, 예를 들어 미세영역 형태 크기 및 주기의 정확한 조절, 정렬도 향상 및 디펙트 레벨 감소 등의 어려움이 해결되어야 한다.

[0003] 블록공중합체 박막의 미세 구조체 형태인 미세영역(microdomain) 크기와, 그 반복주기는 각 블록의 길이 및 상대적인 조성을 변화시키는 방식으로 결정될 수 있다. 상이한 길이의 블록공중합체 화학적 합성은, 매우 정밀하고, 어려운 공정으로 인한 제한이 있다. 따라서, 이러한 화학적 합성에 대한 새로운 대안이 요구된다.

[0004] 예전에는 전기장을 인가하여 벌크 필름에서 판상 구조를 정밀하게 조절하는 방법이 보고되었으며, 여기에서 판사이의 간격은 6% 수준으로 감소된다. 게다가, 분자 수준에서의 혼합이 연구되어, 블록공중합체 박막의 미세구조 크기를 제어할 수 있다. 폴리스티렌(PS) 또는 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 동중중합체와, 대칭성의 폴리스티렌-블록-폴리(메틸메타크릴레이트)(PS-b-PMMA)의 혼합체, PS-b-PMMA 디블록공중합체(diblock copolymer)를 중성 반사율로 분석, 조사하였다. 이 경우, 동중중합체는 동중중합체의 분자량이 증가함에 따라 판상(lamellar) 미세영역에 보다 한정된다. 최근, 이 분야에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 동중중합체의 첨가는 단순한 블록공중합체로 달성할 수 있는 미세영역의 크기 수준을 향상시킬 수 있는 대안으로 연구되어, 수직으로 정렬된 실린더의 주기 및 도메인 크기를 조절할 수 있다. 하지만, 동중중합체를 많은 양으로 첨가하는 것은, 균일하지 않은 블록공중합체 구조체 형성이라는 원하지 않는 결과를 발생시키고, 게다가 상 분리에서의 원하지 않는 손실을 발생시키는 문제가 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 본 발명이 해결하려는 과제는 상술한 종래 기술의 문제를 해결하기 위한 블록공중합체 기반 박막 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 고분자량의 긴 사슬길이를 가지며 자기조립된 제 1 블록공중합체에, 상기 제 1 블록공중합체에 비하여 저분자량이며, 짧은 길이를 갖는 대칭성의 제 2 블록공중합체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 기판 상에 적층하여, 블록공중합체 박막을 형성하는 단계; 및 상기 형성된 블록공중합체 박막을 열처리하여 자기조립하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 블록공중합체 박막 제조방법을 제공한다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 자기조립하는 단계에 따라, 상기 제 1 블록공중합체의 일부 블록중합체는 실린더 또는 판상 구조로 자기조립된다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 2 블록공중합체는 상기 자기조립하는 단계에서 자기조립되지 않는 수준의 분자량 및 사슬길이를 갖는다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 2 블록공중합체는 상기 블록공중합체 박막의 10 내지 50 중량%로 혼합된다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 블록공중합체와 제 2 블록공중합체는 동일한 종류의 디블록공중합체

(diblock copolymer)이다.

- [0011] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 블록공중합체와 제 2 블록공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리메타크릴레이트 공중합체이다.
- [0012] 본 발명은 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여, 상술한 방법에 의하여 제조된 혼합 블록공중합체 박막을 제공한다.
- [0013] 본 발명은 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여, 고분자량의 긴 사슬길이를 가지며 자기조립된 제 1 블록공중합체에, 상기 제 1 블록공중합체에 비하여 저분자량이며, 짧은 길이를 갖는 대칭성의 제 2 블록공중합체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 기판 상에 적층하여, 블록공중합체 박막을 형성하는 단계; 상기 형성된 블록공중합체 박막을 열처리하여 판상 또는 실린더 형상으로 자기조립하는 단계; 및 상기 자기조립된 블록공중합체를 선택적으로 식각하여, 판상 또는 실린더 형상의 패턴을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 주형 제조방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 2 블록공중합체는 상기 자기조립하는 단계에서 자기조립되지 않는 수준의 분자량 및 사슬길이를 갖는다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 2 블록공중합체는 상기 블록공중합체 박막의 10 내지 50 중량%로 혼합된다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 2 블록공중합체 함량이 증가함에 따라 상기 판상 또는 실린더 패턴 사이의 반복주기가 짧아진다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 2 블록공중합체 함량이 증가함에 따라 상기 실린더의 중심간 거리가 짧아진다.
- [0018] 본 발명은 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여, 상술한 방법에 의하여 제조된 블록공중합체 주형을 제공한다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에서 상기 블록공중합체 주형은 판상 또는 실린더 패턴을 가지며, 상기 패턴은 상기 제 2 블록공중합체에 의하여 일정 방향으로 배향성을 갖는다.
- [0020] 본 발명은 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여, 기판상에 제 8항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 블록공중합체 주형을 제조하는 단계; 상기 블록공중합체 주형 상에 금속물질을 적층하는 단계; 및 상기 블록공중합체 주형을 제거하여, 상기 금속물질로 이루어진 나노입자를 상기 기판상에 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자 어레이 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0021] 본 발명에 따르면, 긴 사슬길이의 고분자량 블록공중합체(제 1 블록공중합체)와, 상기 1 블록공중합체보다 짧은 사슬길이를 가지며, 대칭성을 갖는 저분자량 블록중합체(제 2 블록공중합체)로 이루어진 혼합 블록공중합체 박막(blend block copolymer thin film)을 제공한다. 이로써 혼합 블록공중합체의 배향 특성, 디펙트 감소 특성 등이 향상되며, 아울러 크기, 치수 등을 조절할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0022] 도 1은 5k-5k 짧은 길이의 대칭 PS-b-PMMA 디블록공중합체(제 2 블록공중합체)가 48k-46k 대칭 또는 140k-60k 비대칭의, 긴 길이의 디블록공중합체(제 1 블록공중합체)에 혼합됨으로써, 자기조립된 나노구조체 축소 현상을 설명하는 도면이다.  
 도 2는 48-46k 판상 구조 및 140-60k 실린더 구조의 PS-b-PMMA 또는 5k-5k PS-b-PMMA 조성비에 따른 혼합 구조체에 대한 주사전자 현미경(SEM) 이미지이다.  
 도 3은 도 2에서 나타난 나노구조체의 크기 및 주기를 나타내는 도면으로, 미세영역 크기, 주기와 5k-5k PS-b-PMMA 함량간의 관계를 나타내는 도면이다.  
 도 4는 각 실시예에 따른 구조체의 상대적 특성과 치수를 정량화하기 위하여, 디펙트(defect) 밀도를, 5k-5k PS-b-PMMA 함량의 함수로 측정, 분석하고, 이를 나타낸 도면이다.  
 도 5는 본 발명에 따라 제조된 혼합 블록공중합체 박막에 의하여 제조된 토폴그래픽 포토레지스트 패턴의 SEM

이미지이다.

도 6은 패턴된 블록공중합체 주형 모폴로지를 복제하는 금 나노입자 어레이의 이미지이다.

도 7은 도 6에서 제조된 상기 금 나노입자 어레이를 UV-Vis 흡광 분광기를 이용하여 분석한 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0023] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 각 실시예에 따른 블록공중합체 필름 및 그 제조방법 등을 설명한다.
- [0024] 이하의 실시 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 상세한 설명이며, 본 발명의 권리 범위를 제한하는 것이 아님은 당연할 것이다. 따라서, 본 발명과 동일한 기능을 수행하는 균등한 발명 역시 본 발명의 권리 범위에 속할 것이다.
- [0025] 또한 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.
- [0026] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속" 된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0027] 본 발명은 상술한 종래 기술의 문제를 해결하기 위하여, 긴 사슬길이의 고분자량 블록공중합체(제 1 블록공중합체)와, 상기 1 블록공중합체보다 짧은 사슬길이를 갖는 저분자량 블록중합체(제 2 블록공중합체)로 이루어진 혼합 블록공중합체 박막(blend block copolymer thin film)을 제공하며, 특히 본 발명자는 이러한 제 2 블록공중합체는 2개의 블록중합체로 이루어지며, 2개의 블록공중합체가 동일한 분자량을 갖는, 이른바 대칭성을 가지는 경우, 혼합 블록공중합체의 배향 특성, 디펙트 감소 특성 등이 향상되는 점을 발견하였다.
- [0028] 이하 PS-b-PMMA를 블록공중합체로 사용한 실시예로서 본 발명을 설명하나, 본 발명의 범위는 이에 제한되지 않는다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예는, 고분자량의 긴 사슬길이 PS-b-PMMA와, 대칭성을 갖는 짧은 사슬길이 PS-b-PMMA 디블록 공중합체 혼합 용액으로부터 수직으로 배향된 판상구조 또는 실린더 판상 미세영역을 형성하는 박막을 제공한다. 이로써, 미세영역 크기와 자기조립된 블록공중합체 나노구조체의 반복주기를 정확하게 조절할 수 있으며, 특히 짧은 길이 PS-b-PMMA 조성비율에 따라 크기 치수를 변화시킨다. 즉, 짧은 길이 조성이 증가함에 따라, 박막 혼합체의 디펙트(결함) 밀도가 감소되며, 이로써 광폭의 트랜트 벽 내에서도 보다 용이한 나노구조체의 정렬이 가능하다.
- [0030] 실험예
- [0031] 물질
- [0032] 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트(PS-b-PMMA, Mn=5-5 kg mol<sup>-1</sup>, 48-46 kg mol<sup>-1</sup>, 140-60 kg mol<sup>-1</sup>)을 구매하였고, 금을 위한 열 증발원을 Tasco사로부터 구매하였다.
- [0033]
- [0034] 순수 또는 혼합 필름에서의 블록공중합체 자기조립
- [0035] 피나나 용액(황산:과산화수소 7:3 혼합액)에 실리콘 기판을 1시간 동안 섭씨 110도로 침지시키고, 탈이온수로 수 회 세척하여, 세정하였다. 세정 후, 실리콘 표면을 균일 중성 블러쉬로 수 회 세척하였다. PS-b-PMMA(48-46k 또는 140-60k, 제 1 중합체)의 단일 블록공중합체 필름(비교대상)과 계획된 조성비로 PS-b-PMMA(5k-5k, 제 2 중합체)가 혼합된 혼합 필름을 톨루엔 용액으로 스핀-코팅하였고, 이어서 섭씨 190도로 진공에서 2시간 동안 어닐링하여, 판상 또는 실린더 어레이로 이루어지며, 나노크기 모폴로지를 갖는 자기조립 구조

체를 제조하였다.

[0036] 포토레지스트 트렌치 제조

[0037] SU-8의 네거티브 톤 포토레지스트(MicroChem Corp. 미국)을 사용하여 토포그래픽 포토레지스트 제한체 (topographic photoresist confinement)를 제조하였다. 180nm 두께의 포토레지스트 층을 상기 세정된 실리콘 기판상에 스핀코팅하고, 섭씨 65도에서 20초간 소프트 베이킹하였다. I-라인 소스 (Midas/MDA-6000 DUV, KR; 파장 365 nm; 9.5 mW/cm<sup>2</sup>)를 패터닝 마스크를 관통시켜 상기 포토레지스트 필름에 조사하여, 노출시켰다. 그리고, 섭씨 110도로 60초간 후 베이킹을 하여, 상기 필름의 노출된 부위를 선택적으로 가교시켰다. 이후, 상기 필름을 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 용액을 60초간 침지시켜, 패터 현상을 진행하였다.

[0038] 금 어레이 제작

[0039] BCO 또는 BC3 블록공중합체 필름을 UV 로 조사하고, 이어서 아세트산 및 물로 세정하여, 선택적으로 PMMA 실린더 코어를 제거하고, 잔류하는 PS 매트릭스를 가교시켰다. 주형 제조 후, 금 필름을 육각 나노포어 블록공중합체 주형에 증착시켰다. 금속 증착 후, 잔류 PS 나노포어 주형을 톨루엔에서 초음파로 리프트 오프 처리하여 제거하였다. 블록공중합체 주형 모폴로지를 복제하는 금 나노입자 어레이를 투명 파이렉스 유리 기판 상에 제작하였다.

[0040] 특성분석

[0041] 블록공중합체 박막 및 금 나노입자 어레이의 나노크기 모폴로지를 Hitachi S-4800 SEM을 이용하여 이미지 분석하였다. 금 나노입자 어레이의 UV-vis 흡광 스펙트럼을 UV-3101 PC 스펙트로포토미터를 사용하여 측정하였다.

[0042] 혼합 블록공중합체 필름 제조

[0043] 대칭 또는 비대칭 PS-b-PMMA 박막이 자기조립되어, 중성 표면 상에 판상 또는 실린더상의 표면 수직 구조의 미세영역을 형성하게 된다. 단일 블록공중합체에서, 나노영역의 크기와 주기를 각 블록의 분자량으로 결정한다. 원하는 나노영역의 크기를 조절하기 위한 화학적 합성, 처리 대신, 짧은 길이의 PS-b-PMMA가 원래의 PS-b-PMMA에 혼합될 수 있다.

[0044] 도 1은 5k-5k 짧은 길이의 대칭 PS-b-PMMA 디블록공중합체(제 2 블록공중합체)가 48k-46k 대칭 또는 140k-60k 비대칭의, 긴 길이의 디블록공중합체(제 1 블록공중합체)에 혼합됨으로써, 자기조립된 나노구조체 축소 현상을 설명하는 도면이다.

[0045] 도 1을 참조하면, 대칭성을 갖는 짧은 길이의 5k-5k PS-b-PMMA를, 긴 길이의 대칭 또는 비대칭 블록공중합체에 혼합함으로써, 최종 형성되는 혼합체의 크기 치수가 감소되는 것을 알 수 있다. 도 1에서 PL은 판상간 주기이고, PBL은 혼합된 판상 주기이며, PC는 실린더 주기, PBC는 혼합된 실린더 주기, DC는 실린더 주기, DBC는 혼합된 실린더 주기이다.

[0046] 상기 도 1의 결과는, 긴 길이의 디블록공중합체는 강한 분리 영역을 갖지만, 10k 공중합체는 벌크 PS-b-PMMA 상호작용 파라미터(0.037의  $\chi$ ) 때문에 약한 분리 영역을 가지며, 그 결과. 단일 PS-b-PMMA 박막과 비교하여 볼 때, 짧은 길이의 디블록공중합체가 혼합된 혼합체는 판상 또는 실린더 영역 크기가 감소하는 것을 나타낸다.

[0047] 도 2는 48-46k 판상 구조 및 140-60k 실린더 구조의 PS-b-PMMA 또는 5k-5k PS-b-PMMA 조성비에 따른 혼합 구조체에 대한 주사전자 현미경(SEM) 이미지이다.

[0048] 도 2에서 나타난 기호 중 첫 번째 문자는 혼합체를 의미하고, 두 번째 문자는 판상(L) 또는 실린더상(C)을 의미하며, 세 번째 숫자는 이중 중합체 상에서의 5k-5k PS-b-PMMA 혼합 %이다. 예를 들어, BC3는 70 wt % 140k-60k PS-b-PMMA 및 30 wt % 5k-5k PS-b-PMMA를 의미한다.

[0049] 도 2를 참조하면, 판상 또는 실린더 구조의 블록공중합체 박막은, 미세영역 크기 및 그 주기가 48nm 주기를 갖는 판상 구조와, 40nm의 직경 및 80nm의 중심간 거리를 가지는 실린더 구조체가 형성된 것을 알 수 있다.



- [0050] 하지만, 판상 구조의 주기는 5k-5k PS-b-PMMA 함량이 증가함에 따라 감소되는 것을 알 수 있다. 첨가된 5k-5k PS-b-PMMA 함량이 0에서 50%까지 증가함에 따라, 판상 구조의 주기는 ~ 48.1 nm 에서 ~ 35 nm까지 감소하였다.
- [0051] 실린더 구조의 경우, 유사한 거동이 발생, 관찰되었다. 첨가된 5k-5k PS-b-PMMA 함량이 0에서 50%까지 증가함에 따라, 실린더 구조체 주기는 ~ 78 nm 에서 ~ 52.5 nm로 감소하였으며, 실린더 구조체 크기 또한 43.8 nm 에서 31.5 nm로 감소하였다. 또한 5k-5k PS-b-PMMA 함량이 50%를 초과함에 따라(BL6 및 BC6), 불균일하고, 거대 상 분리가 발생하였다. 따라서, 본 발명에 따른 5k-5k PS-b-PMMA 함량은 0 내지 50 중량%로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0052] 자기조립 박막에서 짧은 길이의 디블록공중합체 위치는 상기 짧은 길이의 디블록공중합체의 함량에 따라 결정된다. 대칭성을 갖는 짧은 길이의 디블록공중합체가 혼합됨에 따라 상기 짧은 길이의 디블록공중합체는 상이한 블록체의 계면으로 분리되어 상용화제로 거동한다. 반대로, 고도의 비대칭성을 블록공중합체가 혼합되면, 대부분의 짧은 길이 블록공중합체는 미세영역에 위치하며, 동종폴리머 충전제와 같이 거동한다. 따라서, 디블록공중합체로 얻어지는 나노구조체는 축소된 크기와 나노영역 주기를 나타내며, 이것은 상이한 블록 간의 계면에 위치하는 짧은 길이 디블록공중합체의 위치에 기인한다.
- [0053] 도 3은 도 2에서 나타난 나노구조체의 크기 및 주기를 나타내는 도면으로, 미세영역 크기, 주기와 5k-5k PS-b-PMMA 함량간의 관계를 나타낸다. 판상 나노구조체(Lamellar)의 경우 27%, 실린더 나노구조체는 32%의 크기 감소라 나타났다. 이러한 특성을 통하여, 블록공중합체 혼합체의 미세영역의 크기와 거리를 효과적이고, 정확하게 제어할 수 있다.
- [0054] 각 실시예에 따른 구조체의 상대적 특성과 치수를 정량화하기 위하여, 디펙트(defect) 밀도를, 5k-5k PS-b-PMMA 함량의 함수로 측정, 분석하고, 이를 도 4에 나타내었다. 디펙트는 판상 나노구조체에서의 단층(dislocation) 또는 어긋남(disclination)으로 표현될 수 있으며, 실린더 구조체의 경우에는 다섯 또는 일곱 개의 인접구조체가 있는 경우, 디펙트로 측정될 수 있다.
- [0055] 5k-5k PS-b-PMMA가 첨가됨에 따라 디펙트 밀도가 현저히 감소되는 것이 관찰되었다. 이것은 질서있게 배열된, 균일한 나노영역이 향상된 다분성을 가지며 혼합 필름에서 형성되었다는 점에서도 증명된다.
- [0056] 패턴되지 않은 표면 상의 블록공중합체 필름에서의 미세 상분리는 임의 배향된 미세영역을 형성시키기 때문에, 화학적 또는 토포그래픽적 패턴이 사용되어, 측향으로의 배향성을 향상시킨다. 블록공중합체의 방향성을 갖는 조립을 위하여, 네거티브 톤의 포토레지스트인 SU-8을 사용하여, 토포그래픽 포토레지스트 구조 제한체(100nm 너비, 180nm 높이)를 제조하였다. 단일 또는 혼합 블록공중합체 박막을 톨루엔 용액으로부터 토포그래픽 패턴 상에 스핀코팅하고, 이어 열적 어닐링을 수행하였다.
- [0057] 판상 구조 또는 실린더 구조 모두 5k-5k PS-b-PMMA 첨가에 따라 조립체가 토포그래픽 패턴 벽에 정렬된 배향을 갖도록 유도하였다. 비혼합 필름에서, 판상 또는 실린더 구조의 나노영역은 이러한 정렬 구조를 나타내지 않았다(도 5a, 5e). 하지만, 5k-5k PS-b-PMMA 첨가에 따라 미세영역의 측향 질서가 현저히 향상되었으며, FFT(Fast Fourier transforms) 또한 상당 수준의 측향 질서 향상을 증명하였다(도 5의 삽입된 이미지)
- [0058] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따라 짧은 길이 블록공중합체가 첨가된 혼합 박막은 단일 블록 공중합체와 비교하여 볼 때, 보다 균일하고, 밀도 있으며, 배향된 질서를 갖는다. 본 발명에 따른 혼합 필름이 가지는 이러한 우수 특성은 패턴 전사에 의하여 확인되었다. BC0 및 BC3 필름을 UV로 조사하고, 이어서 아세트산으로 세정하여, 선택적으로 PMMA 코어를 제거하였다. 이후, 20nm 두께의 금 필름을 상기 육각 나노포어 블록공중합체 주형에 적층하고, 나머지 PS 나노포어 주형을 초음파에 의한 리프트-오프 공정으로 제거하였다. 그 결과, 패턴된 블록공중합체 주형 모폴로지를 복제하는 금 나노입자 어레이가 투명 유리 기판 상에 존재하였다(도 6 참조). BC0 및 BC3로부터의 상기 금 나노입자 어레이를 UV-Vis 흡광 분광기를 이용하여 확인하였다(도 7 참조).
- [0059] 도 6 및 7을 참조하면, BC0로부터의 금 나노입자 어레이는 가시광선 영역에서 약하고 넓은 흡광 밴드를 나타내지만, BC3로부터 제조되며, 균일하고 밀도있는 금 어레이는 강하고 좁은 흡광 밴드를 나타내었다.
- [0060] 이상 살핀 바와 같이, 고분자량의 긴 사슬 길이 PS-b-PMMA와 대칭성을 갖는 저분자량의 짧은 사슬 길이 PS-b-PMMA의 혼합에 따라 제조된 본 발명의 혼합 박막은 미세영역 크기 및 주기를 조절할 수 있는 효과를 제공한다. 또한 이러한 대칭성을 갖는 저분자량의 짧은 길이 디블록공중합체 혼합에 따라 미세영역 크기와 주기는 감소하여, 더 나아가, 저분자량의 짧은 길이 디블록공중합체 혼합에 의하여 디펙트 또한 감소하며, 보다 용이한 나노구조체 배향 특성을 얻을 수 있다. 이로써 트렌치 벽 내에서 균일하고, 밀도 있으며, 일정 방향으로 배향된 나

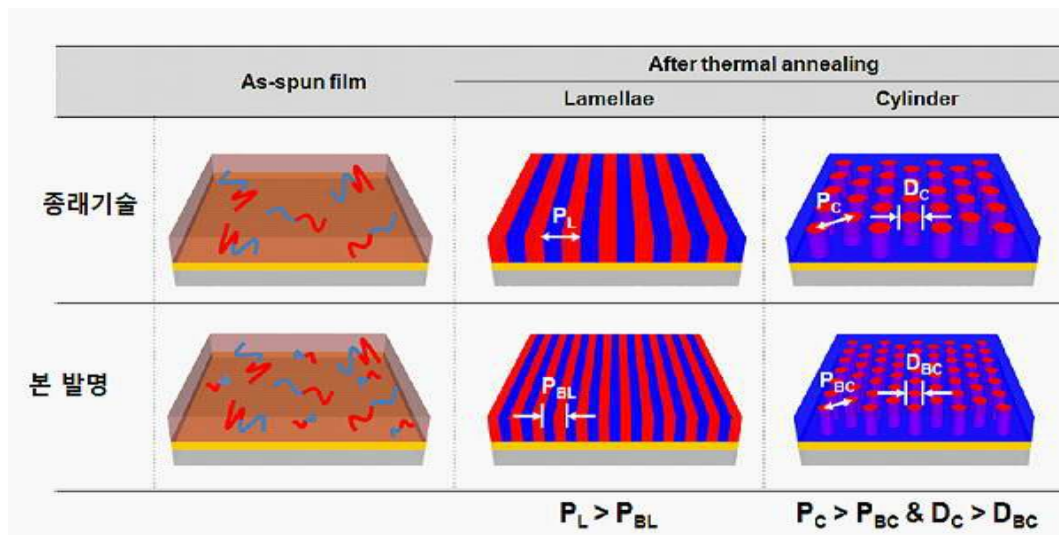
노구조체 어레이를 조할 수 있다.

[0061] 이상에서 기재된 "포함하다", "구성하다" 또는 "가지다" 등의 용어는, 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 해당 구성 요소가 내재될 수 있음을 의미하는 것이므로, 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것으로 해석되어야 한다. 기술적이거나 과학적인 용어를 포함한 모든 용어들은, 다르게 정의되지 않는 한, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 사전에 정의된 용어와 같이 일반적으로 사용되는 용어들은 관련 기술의 문맥 상의 의미와 일치하는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

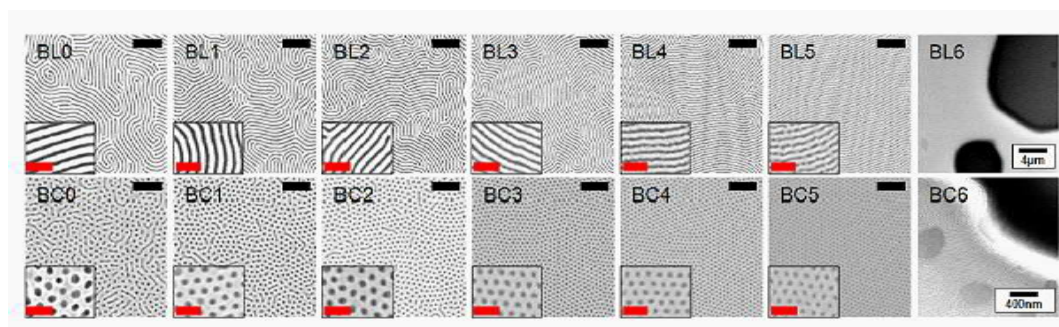
[0062] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

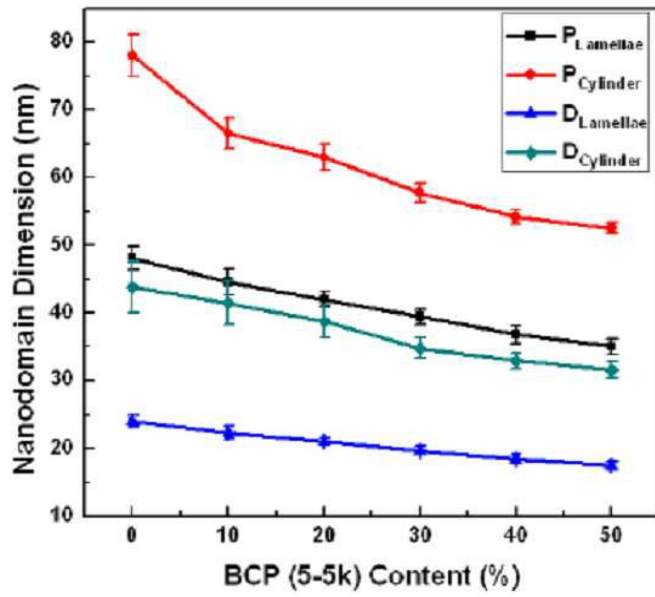
도면1



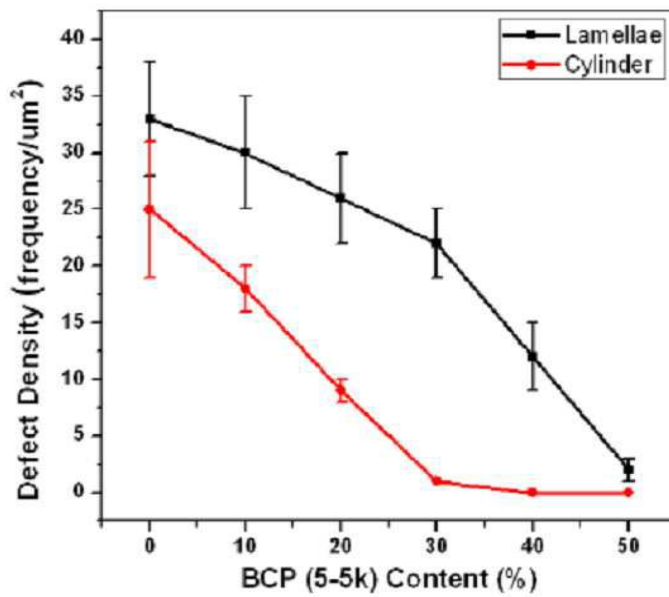
도면2



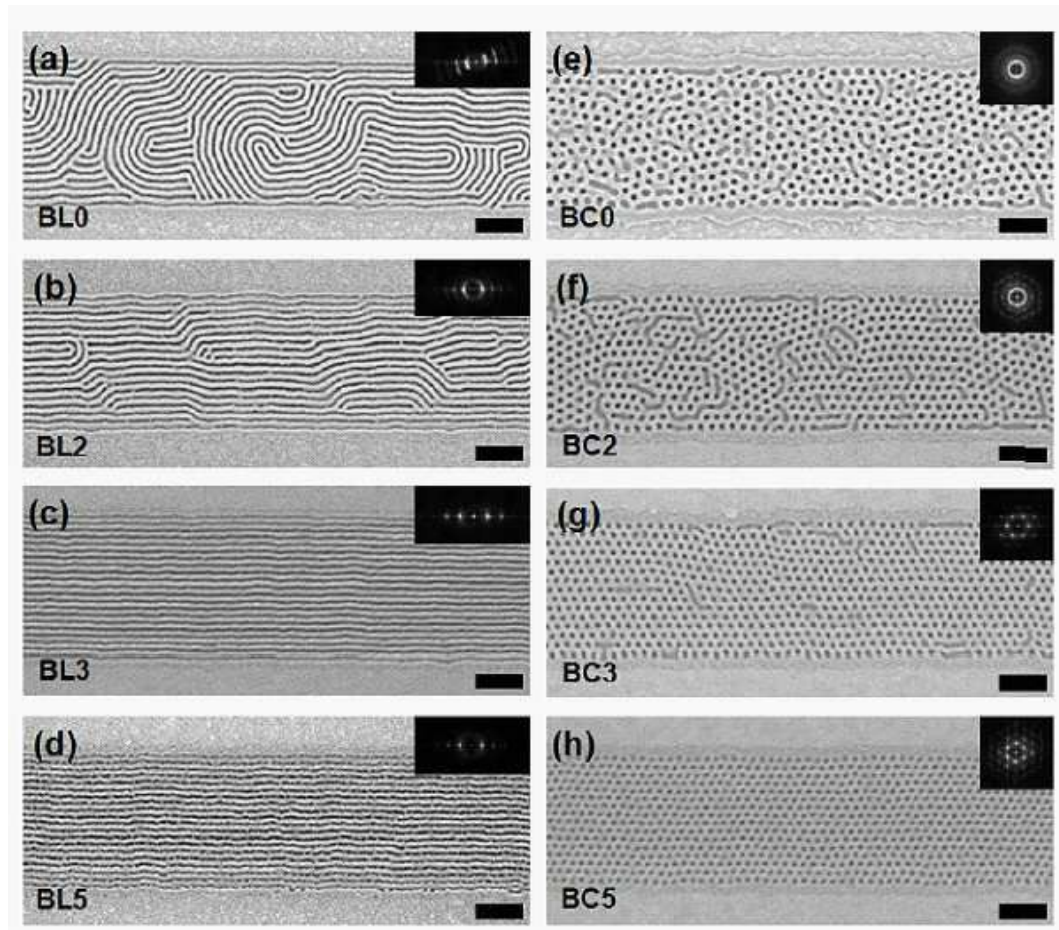
도면3



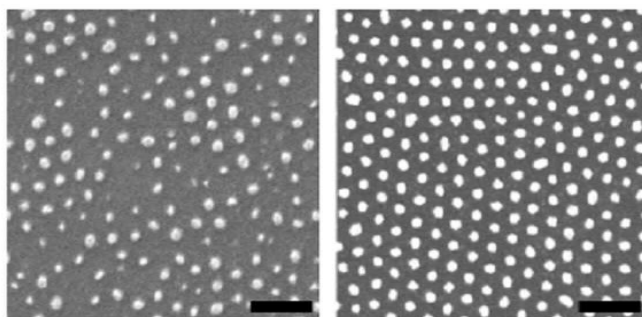
도면4



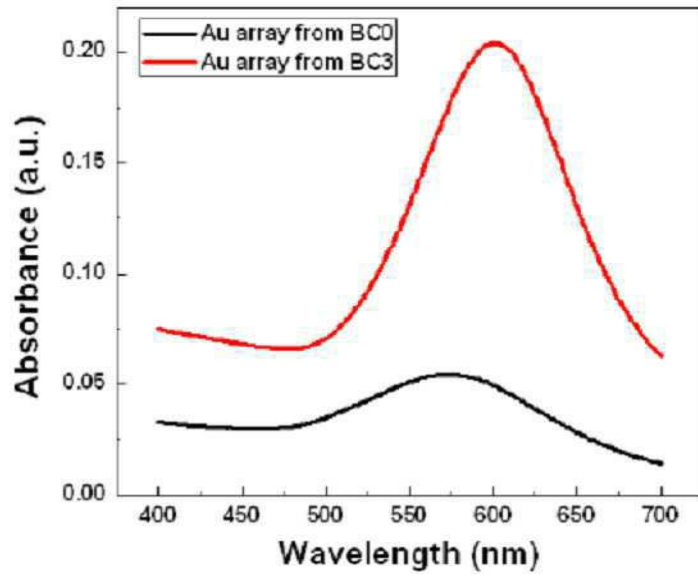
도면5



도면6



도면7



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

저분자량을 가지면,

【변경후】

저분자량을 가지면서,