



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월26일
(11) 등록번호 10-1821969
(24) 등록일자 2018년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/00 (2006.01) C08F 297/08 (2006.01)
H01L 29/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 7/00 (2013.01)
C08F 297/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0157104
(22) 출원일자 2015년11월10일
심사청구일자 2015년11월10일
(65) 공개번호 10-2017-0054672
(43) 공개일자 2017년05월18일
(56) 선행기술조사문헌
US20120046415 A1*
US20130017335 A1
US20140273476 A1*
KR1020130138399 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
김상욱
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동) 한국과학기술원
김봉훈
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동) 한국과학기술원
김주영
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동) 한국과학기술원
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 10 항

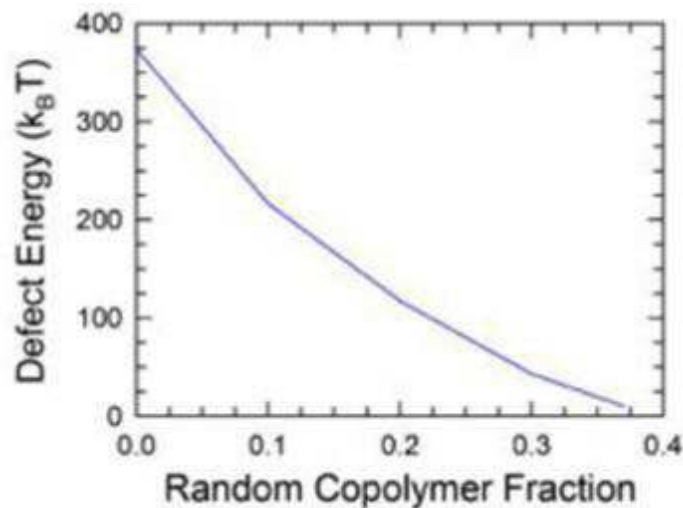
심사관 : 이수재

(54) 발명의 명칭 **결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성 방법**

(57) 요약

본 발명은 a) 블록공중합체와 결점 용융제를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; b) 상기 혼합물을 기판 상에 도포하여 박막을 형성하는 단계; 및 c) 상기 박막을 어닐링하여 자기조립하는 단계;를 포함하는 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법으로 상기 결점은 xN 이 10.5 이하인 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 29/0665 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 IBS-R004-G1-2013-a00

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 기초과학연구원

연구사업명 기관고유사업 (캠퍼스연구단 연구사업)

연구과제명 나노물질의 조립 및 제작

기 여 율 1/1

주관기관 기초과학연구원

연구기간 2014.04.01 ~ 2014.10.15

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 블록공중합체와 랜덤공중합체 또는 블록 올리고머에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 결점 용융제를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- b) 상기 혼합물을 기관 상에 도포하여 박막을 형성하는 단계; 및
- c) 상기 박막을 어닐링하여 자기조립하는 단계;

를 포함하는 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법으로, 상기 결점의 χN 이 10.5 이하이고, 상기 결점 용융제는 전체 혼합물 100 중량% 중 28 내지 40 중량% 포함되는 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 박막의 χN 은 8 내지 15인 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1항에 있어서,
상기 블록 공중합체는 폴리우레탄, 에폭시 중합체, 폴리아릴렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리설폰, 폴리실록산, 폴리실라잔, 폴리에테르, 폴리우레아, 폴리올레핀, 비닐계 부가 중합체 및 아크릴계 중합체에서 선택되는 둘 이상의 서로 다른 반복단위를 포함하는 것인 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,
상기 블록공중합체의 수평균분자량은 30,000 내지 300,000 g/mol인 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,
상기 랜덤공중합체의 수평균분자량은 1,000 내지 30,000 g/mol인 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 랜덤공중합체는 스티렌계 단량체로부터 유래된 반복단위 및 메타크릴레이트계 단량체로부터 유래된 반복단위를 포함하는 것인 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 랜덤공중합체는 스티렌계 단량체 30 내지 70 중량% 및 메타크릴레이트계 단량체 70 내지 30 중량%로부터 유래된 것인 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 c) 단계는 50 내지 500℃에서 어닐링을 진행하는 것인 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법.

청구항 13

자기조립 나노 패턴용 블록공중합체에 결점 용융제를 포함하는 나노 패턴 상의 결점 제거 방법으로, 상기 결점은 χN 이 10.5 이하이고, 상기 결점 용융제는 랜덤공중합체 및 블록 올리고머에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이며, 전체 혼합물 100 중량% 중 28 내지 40 중량% 포함되는 나노 패턴 상의 결점 제거 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

제 13항에 있어서,

상기 나노 패턴이 형성된 박막의 χN 은 8 내지 15인 나노 패턴 상의 결점 제거 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 결점 용융(defect melting)을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법 및 이로부터 제조된 나노 패턴을 포함하는 반도체 소자에 관한 것으로, 상세하게는 블록공중합체와 결점 용융제를 혼합한 후 자기조립을 유도하여 블록공중합체의 자기조립 시 발생할 수 있는 결점의 형성을 억제하는 것인 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노물질은 수 나노에서 수백 나노미터 크기를 갖는 물질 혹은 이들의 구조체를 총칭하는 말로서, 모든 물질들은 그 크기가 나노미터 수준에 도달함에 따라 물질 전체의 표면적이 극대화되고, 이로 인해 벌크 상태에서 가질 수 없었던 독특한 물리/화학적 특성과 새로운 광학적, 전기적, 자기적 특성을 나타내게 된다. 나노물질이 가지는 이러한 특성들은 기존의 유-무기 재료로는 이루어낼 수 없었던 고기능성 나노 전/자기 소자의 제작을 가능하게 할 뿐만 아니라, 에너지, 환경, 의료 등의 다방면에 걸쳐 응용될 수 있으므로, 인류의 삶의 질 향상을 위한 핵심 요소 중 하나라고 할 수 있다. 다만, 이러한 나노물질의 발현을 현실화하기 위해서는 크기 및 모양이 일정

한 나노물질을 효과적으로 합성/제조할 수 있는 기술과 함께 이들을 원하는 형태로 배열할 수 있는 공간적 제어 기술이 있어야 한다.

- [0003] 자기조립된 블록 공중합체의 나노구조는 이를 실현하기 위한 효과적인 주형 중 하나로 이용될 수 있다. 일반적으로 블록 공중합체 박막은 미세 상분리 과정을 통해 수십 나노미터 크기의 영역을 가지는 다양한 나노구조체를 형성한다. 이와 같은 블록 공중합체를 이용한 자기조립 구조가 각광을 받는 이유는 대면적에서 30nm 이하의 규칙적인 나노구조체를 형성할 수 있다는 것과 이러한 나노구조체가 자발적으로 형성되기 때문에 포토리소그래피 등의 복잡한 공정이 필요치 않기 때문이다.
- [0004] 블록 공중합체의 나노 구조를 원하는 형태로 제어하기 위해 기존의 top-down 기술과 융합하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 대표적으로 graphoepitaxy를 들 수 있는데, 광식각(photo-lithography) 기술과 에칭 공정을 통해 기판에 마이크로미터 수준의 홈을 제작하고, 이 홈을 따라 블록 공중합체의 나노 구조를 유도하여 정렬하는 원리이다. graphoepitaxy를 이용하면 결점 없이 대면적에 걸친 나노 구조를 쉽게 형성할 수 있으나, 반드시 기판 표면에 홈을 먼저 형성해야 한다는 문제점이 있다.
- [0005] 다른 방법으로는 top-down 방법으로 제작된 화학적인 표면 패턴 상에서 블록공중합체의 자기조립을 유도하여 표면 패턴과 각 고분자 성분 사이의 계면에너지를 조절하여 정렬을 유도하는 기술이 있다.
- [0006] 그러나 이러한 블록 공중합체의 자기조립을 이용한 나노 패턴의 경우 구조적인 결함 때문에 원하는 형태의 나노 구조를 형성하는데 어려움을 겪고 있다. 일반적으로 고분자의 자기조립을 이용한 나노 패턴은 육각형 구조의 점 패턴과 반복적으로 구성된 선 패턴이 대부분으로, 일정한 규칙에 따라 배열하기 어려웠으며, 이에 따른 결함 생성을 제어하기 어려웠다. 이는 고분자량의 블록공중합체가 가지는 고유의 낮은 유동성 때문으로, 유동성이 낮은 블록 공중합체 내 나노 도메인들이 무질서한 배향 방향을 가지고 많은 결함을 형성하기 때문이다.
- [0007] 블록공중합체 박막 내에서 결함(defect)은 주로 에피택시얼 자기조립(epitaxial self-assembly) 방식으로 블록 공중합체를 제어할 경우 발생하는데, 블록공중합체 나노구조의 주기와 기판의 화학적 나노패턴의 주기가 일치하지 않는 경우 발생하게 된다. 일례로 블록공중합체 나노구조의 주기가 화학적 나노패턴의 주기보다 큰 경우 정렬된 나노구조의 뒤틀림(distortion)을 최소화하면서 하나의 쌍을 이루는 칼날 전위(edge dislocation)가 주로 발생하며, 이와 반대인 경우 기울어진 라멜라(tilted lamella) 형태의 나노구조가 나타나게 된다. 이는 블록공중합체를 구성하는 각각의 블록이 서로 친화적이지 않으며, 기판의 패턴과도 친화적인 블록과 친화적이지 않은 블록이 혼재되어 있기 때문에 발생한다.
- [0008] 이와 관련하여 화학공학 제46권 제1호 2008년 2월에는 표면 패턴을 형성하기 위한 블록공중합체 용액에 블록에 해당하는 호모폴리머를 더 첨가하는 기술을 소개하고 있다. 그러나 상기 호모폴리머는 블록공중합체와의 친화성을 이용한 것으로, 직선상의 패턴이 아닌 꺾은선과 같은 패턴에서 꺾이는 부분에 발생하는 빈 공간을 상기 호모폴리머가 채 분산되어 메어주는 것으로, 패턴의 뒤틀림과 같은 결점을 완벽하게 제거하지는 못하고 있다.
- [0009] 또한 대한민국 등록특허 10-1412228에서는 보다 저 분자량의 블록공중합체를 혼합한 후 자기조립을 유도하는 기술들이 소개되고 있다. 그러나 저 분자량의 블록공중합체를 첨가하는 것 또한 블록공중합체를 구성하는 블록들과 저분자량 블록공중합체를 구성하는 블록들 간의 친화성을 이용하여 고분자량 블록공중합체 주변에 저분자량 블록공중합체가 파고들어 패턴 내에 존재하는 전체적인 고분자량 블록공중합체의 이동성을 향상시키는 역할을 수행하는 것으로, 결점을 완전하게 제거하였다 할 수 없으며, 결점이 없는 완벽한 패턴을 형성하기 위해서는 오랜 시간이 걸릴 수밖에 없다.
- [0010] 이러한 자기 조립에 있어서 실제 공정에 적용하기 위해서는 대면적에 결함이 없이 원하는 패턴을 제어할 수 있는 기술이 필요하나, 이탈과 결함 없이 대면적의 기판에 나노 구조의 패턴을 제어하는 기술의 개발이 아직까지 미진한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-1412228 (2014년 07월 02일)

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) Segalman, R. A., Yokoyama, H. and Kramer, E. J., "Graphoepitaxy of Spherical Domain Block Copolymer Films," "Adv. Mater.", 13(15), 1152-1155(2001).
- (비특허문헌 0002) Sundrani, D., Darling, S. B. and Sibener, S. J., "Guiding Polymers to Perfection : Macroscopic Alignment of Nanoscale Domains," "Nano Letters, 4(2), 273-276(2004).
- (비특허문헌 0003) 블록공중합체 자기조립제어를 통한 무결함 나노구조제작, 화학공학 제46권 제1호 2008년 2월

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로 나노 패턴을 형성하는 블록 공중합체에 결점 용융제를 혼합하여 조성물을 제조하고 이를 기판 상에 도포한 후 자기 조립을 통해 패턴을 형성하여 결점을 신속하게 용융하는 것을 특징으로 하는 나노 패턴 형성방법의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명의 일 양태는
- [0016] a) 블록공중합체와 결점 용융제를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- [0017] b) 상기 혼합물을 기판 상에 도포하여 박막을 형성하는 단계; 및
- [0018] c) 상기 박막을 어닐링하여 자기조립하는 단계;
- [0019] 를 포함하는 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법으로 상기 결점의 χN 이 10.5 이하인 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법에 관한 것이다.
- [0020] 본 발명은 박막 내 존재하는 결점의 χN 이 10.5 이하이고, 박막의 전체 χN 은 8 내지 15인 것을 특징으로 하며, 이때 χ 는 Flory-Huggins 상호 작용 계수이며, N 은 중합도(degree of polymerization)를 뜻한다.
- [0021] 또한 본 발명에서 상기 박막 내 결점용융제의 농도는 결점을 구성하는 전체 혼합물 100 중량% 중 10 내지 50 중량%를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명에서 상기 블록 올리고머는 우레탄계 올리고머, 에폭시계 올리고머, 아릴렌계 올리고머, 아미드계 올리고머, 에스테르계 올리고머, 카보네이트계 올리고머, 이미드계 올리고머, 설펜계 올리고머, 실록산계 올리고머, 실라잔계 올리고머, 에테르계 올리고머, 우레아계 올리고머, 비닐계 부가 중합체 및 아크릴레이트계 올리고머에서 선택되는 둘 이상의 올리고머가 결합된 형태일 수 있으며, 상기 블록 올리고머는 상기 둘 이상의 올리고머가 2 내지 10개 중합된 형태일 수 있다.
- [0023] 또한 상기 표면 처리된 무기입자는 평균입경 20nm 미만의 입자에 폴리우레탄, 에폭시 중합체, 폴리아릴렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리설펜, 폴리실록산, 폴리실라잔, 폴리에테르, 폴리우레아, 폴리올레핀, 비닐계 부가 중합체 및 아크릴계 중합체에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자 수지로 표면처리한 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명에서 상기 블록 공중합체는 폴리우레탄, 에폭시 중합체, 폴리아릴렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리설펜, 폴리실록산, 폴리실라잔, 폴리에테르, 폴리우레아, 폴리올레핀, 비닐계 부가 중합체 및 아크릴계 중합체에서 선택되는 둘 이상의 서로 다른 반복단위를 포함할 수 있으며, 더욱 상세하게는 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부타디엔-폴리부틸메타크릴레이트, 폴리부타디엔-블록-폴리디메틸실록산, 폴리부타디엔-블록-폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부타디엔-블록-폴리비닐피리딘, 폴리부틸아크릴레이트-블록-폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트-블록-폴리비닐피리딘, 폴리이소프렌-블록-폴리비닐피리딘, 폴리이소프렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트, 폴리헥실아클릴레이트-블록-폴리비닐피리딘, 폴리이소부틸렌-블록-폴리부틸메타크릴레이트, 폴리이소부틸렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트, 폴리이소부틸렌-블록-폴리부틸메타크릴레이트, 폴리이소부틸렌-블록-폴리디메틸실록산, 폴리부틸메타크릴레이트-블록-폴리부틸아크릴레이트, 폴

리에틸에틸렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌-블록-폴리부틸메타크릴레이트, 폴리스티렌-블록-폴리부타디엔, 폴리스티렌-블록-폴리이소프렌, 폴리스티렌-블록-폴리디메틸실록산, 폴리스티렌-블록-폴리비닐피리딘, 폴리에틸에틸렌-블록-폴리비닐피리딘, 폴리에틸렌-블록-폴리비닐피리딘, 폴리비닐피리딘-블록-폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리이소프렌, 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리부타디엔, 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리스티렌, 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리디메틸실록산, 폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드, 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리스티렌, 폴리부타디엔-블록-폴리부틸메타크릴레이트-블록-폴리부타디엔, 폴리부타디엔-블록-폴리디메틸실록산-블록-폴리부타디엔, 폴리부타디엔-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리부타디엔, 폴리부타디엔-블록-폴리비닐피리딘-블록-폴리부타디엔, 폴리부틸아크릴레이트-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리부틸아크릴레이트, 아크릴계 중합체로니트릴-블록-폴리(n-부틸아크릴레이트), 아크릴계 중합체로니트릴-블록-폴리(ϵ -카프로락톤), 폴리디메틸실록산-블록-폴리설피온, 폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리(2-하이드록시에틸메타크릴레이트), 폴리부틸아크릴레이트-블록-폴리비닐피리딘-블록-폴리부틸아크릴레이트, 폴리이소프렌-블록-폴리비닐피리딘-블록-폴리이소프렌, 폴리이소프렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리이소프렌, 폴리핵실아크릴레이트-블록-폴리비닐피리딘-블록-폴리핵실아크릴레이트, 폴리이소부틸렌-블록-폴리부틸메타크릴레이트-블록-폴리이소부틸렌, 폴리이소부틸렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리이소부틸렌, 폴리이소부틸렌-블록-폴리부틸메타크릴레이트-블록-폴리이소부틸렌, 폴리이소부틸렌-블록-폴리디메틸실록산-블록-폴리이소부틸렌, 폴리부틸메타크릴레이트-블록-폴리부틸아크릴레이트-블록-폴리부틸메타크릴레이트, 폴리에틸에틸렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리에틸에틸렌, 폴리스티렌-블록-폴리부틸메타크릴레이트-블록-폴리스티렌, 폴리스티렌-블록-폴리부타디엔-블록-폴리스티렌, 폴리스티렌-블록-폴리이소프렌-블록-폴리스티렌, 폴리스티렌-블록-폴리디메틸실록산-블록-폴리스티렌, 폴리스티렌-블록-폴리비닐피리딘-블록-폴리스티렌, 폴리에틸에틸렌-블록-폴리비닐피리딘-블록-폴리에틸에틸렌, 폴리에틸렌-블록-폴리비닐피리딘-블록-폴리에틸렌, 폴리비닐피리딘-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리비닐피리딘, 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리이소프렌-블록-폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리부타디엔-블록-폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리디메틸실록산-블록-폴리에틸렌옥사이드 및 폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리스티렌에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 수평균분자량은 30,000 내지 300,000 g/mol일 수 있다.

[0025] 본 발명에서 상기 랜덤공중합체의 수평균분자량은 1,000 내지 30,000 g/mol일 수 있으며, 바람직하게는 스티렌계 단량체로부터 유래된 반복단위 및 메타크릴레이트계 단량체로부터 유래된 반복단위를 포함하는 랜덤공중합체일 수 있다. 이때 상기 랜덤공중합체는 스티렌계 단량체 30 내지 70 중량% 및 메타크릴레이트계 단량체 70 내지 30 중량%로부터 유래될 수 있다.

[0026] 본 발명에서 상기 c) 단계는 50 내지 500℃에서 어닐링을 진행하는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 양태는 자기조립 나노 패턴용 블록공중합체에 결점 용융제를 포함하는 나노 패턴 상의 결점 제거 방법으로 상기 결점은 χN 이 10.5 이하인 것인 나노 패턴 상의 결점 제거 방법에 관한 것이다.

[0028] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 제조방법에 따라 제조된 나노 패턴을 포함하는 반도체 소자일 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 나노 패턴 형성방법은 패턴 형성을 위한 블록 공중합체에 결점 용융제를 혼합함으로써 박막에 형성된 결점으로 파고들어 해당 부분의 결점 용융에 필요한 에너지 배리어(energy barrier)를 감소시킴으로써 결점을 용해하는 효과를 가진다. 이를 통해 일반 호모폴리머나 저분자량 블록공중합체를 첨가하는 경우에 비해 결점 제거 속도가 훨씬 빠르며 넓은 면적의 기판에서도 매우 고른 패턴을 형성할 수 있다. 또한 이외에도 블록공중합체의 유동성을 높이는 부가적인 효과가 있으며, 기존의 graphoepitaxy나 화학적인 표면 패턴 형성에 비해 공정이 간단하고 대면적의 기판에 효과적으로 적용할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 결점 부근에서 랜덤공중합체의 밀도에 따른 결점 제거 에너지를 그래프로 도시한 것이다.

도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 패턴 형성 방법을 도시한 것이다.

도 4는 블록공중합체의 분자량 및 랜덤공중합체 함량에 따른 패턴 형성을 도시한 것이다.

도 5는 블록공중합체의 분자량 및 랜덤공중합체 함량에 따른 라멜라 주기 및 상관 길이(correlation length)를 그래프로 도시한 것이다.

도 6은 랜덤공중합체(스티렌-메틸메타크릴레이트 랜덤 공중합체, 수평균분자량 17,000 g/mol) 함량에 따른 블록공중합체(폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 블록공중합체, 수평균분자량 51,000 g/mol)의 패턴 형상을 SCFT modeling으로 도시한 것으로 좌측부터 랜덤공중합체가 0 중량%, 10 중량%, 20 중량% 포함된 것이다.

도 7은 랜덤공중합체(스티렌-메틸메타크릴레이트 랜덤 공중합체, 수평균분자량 17,000 g/mol) 함량에 따른 블록공중합체(폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 블록공중합체, 수평균분자량 51,000 g/mol)의 패턴 형상을 SCFT modeling으로 도시한 것으로 좌측부터 랜덤공중합체가 30 중량%, 37 중량%, 50 중량% 포함된 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 결점 용융 과정의 SCFT(self-consistent field theory) modeling을 도시한 것으로, 좌측부터 0, 5,000, 7,600 및 85,200 반복(iteration) 후의 패턴 형상을 도시한 것이다.

도 9는 결점용융제를 포함하지 않은 순수한 블록공중합체(폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트, 수평균분자량 51,000 g/mol) 박막의 SCFT modeling을 도시한 것으로, 좌측부터 0, 18,000 반복(iteration) 후의 패턴 형상을 도시한 것이다.

도 10은 도 8 및 도 9의 패턴을 확대 도시한 것으로, 좌측은 도 9의 패턴, 중앙 및 우측은 도 8의 패턴을 도시한 것이며, 하단의 막대그래프는 각 블록의 성분 및 해당 성분의 함량을 중량%로 도시한 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 결점을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하 첨부된 도면 및 구체예들을 참조하여 본 발명에 따른 결점 용융을 이용한 자기조립 나노 패턴 형성방법에 대해 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0032] 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 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0033] 또한 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.
- [0034] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0035] 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.
- [0036] 본 발명에서 '결점(defect)'이란 도 11에 원으로 표시된 부분과 같이 패턴의 배향이 이루어지지 않고 끊기거나 옆 패턴으로 침범하여 무질서하게 형성되는 것을 의미하며, 이는 제조자가 원하는 규칙적인 나노 패턴 형상을 제어하기 어렵게 한다.
- [0037] 상기 결점을 제거하기 위해서는 결점 간의 융합이 발생하여 패턴이 재배열되어야 한다. 즉, 패턴을 형성하는 블록 간에 절단이나 인접한 패턴에 침입이 없이 연속적으로 연결되어야 하는데, 이미 결점이 발생한 경우 χN 값이 높아 블록 간의 융합을 위한 고분자 이동에 높은 에너지 장벽이 필요하여, 이것을 다시 되돌리기 어렵다.
- [0038] 본 발명은 블록공중합체의 자기조립현상을 이용한 나노 패턴 형성방법 기술에서 결함이 발생하여 패턴의 배향 및 배열에 영향을 주는 단점을 해소하기 위해 예의 연구를 거듭하던 중, 블록공중합체와 결점 용융제를 특정 조성범위로 혼합하여 박막을 형성하는 경우 블록공중합체와 기관의 나노구조 불일치에 따라 생성되는 결점 영역에 결점 용융제가 파고들어 결점 주변에 비해 χN 값을 감소시켜 무질서 상태(disorder)로 만들게 되며, 이를 통해

결점 간의 융합이 발생하여 매우 빠르고 자연스럽게 결점이 해소되는 것을 발견하였다.

- [0039] 이를 그래프로 설명하면 도 1과 같이 전체 박막 조성물에서 랜덤 공중합체의 중량 분율(random copolymer fraction)이 40 중량%인 지점에서 결점 생성 에너지(defect energy)는 거의 0으로 수렴하는 것을 알 수 있다. 이를 응용하여 결점 부분에서의 결점 용융제의 농도를 40 중량% 내외가 되도록 첨가량을 조절하여 혼합하면 결점 부분에서 에너지 장벽이 급격히 감소되어 결점이 사라지면서 동시에 블록 공중합체가 재배열되어 주변과 동일한 패턴이 형성되는 것을 발견하였다. 본 발명에서는 이를 결점 용융(defect melting)이라 하였으며, 이러한 현상으로 인해 대면적의 기판에서도 원하는 패턴 형상을 나타낼 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0040] 본 발명에 따른 나노 패턴 형성방법은
- [0041] a) 블록공중합체와 결점 용융제를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- [0042] b) 상기 혼합물을 기판 상에 도포하여 박막을 형성하는 단계; 및
- [0043] c) 상기 박막을 어닐링하여 자기조립하는 단계;
- [0044] 를 포함할 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 블록공중합체는 두 가지 이상의 서로 다른 구조 또는 성질을 가지는 단위체 블록들이 공유 결합을 통해 하나의 고분자로 결합된 형태의 기능성 고분자를 통칭하는 것으로 블록공중합체를 구성하는 각 단위체 블록들은 각각의 화학구조의 차이로 인해 서로 다른 물성 및 선택적 용해도를 가진다. 이는 블록공중합체가 용액상 혹은 고체상에서 상분리 또는 선택적 용해에 의해 자기조립 구조 (self-assembled structure)를 형성하게 되는 원인이 된다.
- [0046] 블록공중합체가 자기조립을 통해 특정 형상의 미세 구조를 형성하는 것은 상기 단위체 블록들의 물리/화학적 특성에 영향을 받는다. 기판 위에 박막 상태로 존재하는 블록공중합체는 유리전이온도 이상이 되면 고분자 사슬이 유동성을 갖게 되어 블록공중합체와 기판 간의 계면 및 표면 인력에 의한 자유에너지를 최소화하기 위해 자기조립에 의해 나노구조체가 형성되며, 이는 기판 위에서 특정한 패턴을 가지고 배열되게 된다. 이때 한쪽 블록이 기판에 선택적인 상호작용을 가지게 될 경우 기판에 평행한 나노구조체의 배향이 일어난다. 또한 기판과 블록공중합체의 표면인력을 조절함에 따라 기판에 평행하거나 수직인 배향까지 조절할 수 있으며 이를 통해 균일한 패턴을 만드는 것이 가능해진다.
- [0047] 예를 들면, 2 개의 서로 다른 구조체로 이루어진 블록공중합체(diblock copolymer)가 벌크(bulk) 기판 상에서 자기조립되는 경우, 블록 공중합체를 구성하는 각 단위체 블록 사이의 부피 비율(volume fraction)은 각 단위체 블록의 분자량에 일차적으로 영향을 받는다. 블록 공중합체의 자기조립 구조는 두 단위체 블록 사이의 부피 비율에 따라 3차원 구조인 큐빅(cubic) 및 이중 나선형(double gyroid), 그리고 2차원 구조인 조밀 육방 기둥(hexagonal packed column) 구조 및 판상(lamellar) 구조 등과 같은 다양한 구조들 중 어느 하나의 구조가 결정된다. 이 때, 각 구조 내에서의 각 단위체 블록의 크기는 해당 단위체블록의 분자량에 비례하게 된다.
- [0048] 본 발명에 따른 블록공중합체는 하나 이상의 친수성 단위체 블록과 하나 이상의 소수성 단위체 블록이 서로 중합되어 이루어진 것을 포함할 수 있다. 이때 각 단위체 블록의 분자량 비는 전체 블록공중합체 분자량이 100이라 하면, 친수성 단위체 블록 20 내지 80 : 소수성 단위체 블록 80 내지 20인 것이 바람직하다.
- [0049] 일례로 각 단위체 블록의 분자량비가 50 : 50이면 패턴화된 구조를 가지는 판상형(라멜라형) 나노구조체가 형성될 수 있으며, 70 : 30이면 패턴화된 구조를 가지는 실린더형 나노구조체가 형성될 수 있다. 또한 조성비에 따라 자이로이드형 또는 구형 나노구조체가 형성될 수 있으며, 본 발명이 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0050] 본 발명에 따른 상기 블록공중합체로 예를 들면 폴리우레탄, 에폭시 중합체, 폴리아릴렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리실론, 폴리실록산, 폴리실라잔, 폴리에테르, 폴리우레아, 폴리올레핀, 비닐계 부가 중합체 및 아크릴계 중합체에서 선택되는 둘 이상의 서로 다른 반복단위를 포함하는 것으로서 더욱 상세하게는 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트 (polystyrene-block-polymethylmethacrylate), 폴리부타디엔-폴리부틸메타크릴레이트(polybutadiene-block-polybutylmethacrylate), 폴리부타디엔-블록-폴리디메틸실록산(polybutadiene-block-polydimethylsiloxane), 폴리부타디엔-블록-폴리메틸메타크릴레이트(polybutadiene-block-polymethylmethacrylate), 폴리부타디엔-블록-폴리비닐피리딘(polybutadiene-block-polyvinylpyridine), 폴리부틸아크릴레이트-블록-폴리메틸메타크릴레이트(polybutylacrylate-block-polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트-블록-폴리비닐피리딘(polybutylacrylate-block-polyvinylpyridine), 폴리이소프렌-블록-폴리

비닐피리딘(polyisoprene-block-polyvinylpyridine), 폴리이소프렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트
 (polyisoprene-block-polymethylmethacrylate), 폴리헥실아크릴레이트-블록-폴리비닐피리딘
 (polyhexylacrylate-block-polyvinylpyridine), 폴리이소부틸렌-블록-폴리부틸메타크릴레이트
 (polyisobutylene-block-polybutylmethacrylate), 폴리이소부틸렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트
 (polyisobutylene-block-polymethylmethacrylate), 폴리이소부틸렌-블록-폴리디메틸실록산(polyisobutylene-
 block-polydimethylsiloxane), 폴리부틸메타크릴레이트-블록-폴리부틸아크릴레이트(polybutylmethacrylate-
 block-polybutylacrylate), 폴리에틸에틸렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트(polyethylethylene-block-
 polymethylmethacrylate), 폴리스티렌-블록-폴리부틸메타크릴레이트(polystyrene-block-
 polybutylmethacrylate), 폴리스티렌-블록-폴리부타디엔(polystyrene-block-polybutadiene), 폴리스티렌-블록-
 폴리이소프렌(polystyrene-block-polyisoprene), 폴리스티렌-블록-폴리디메틸실록산(polystyrene-block-
 polydimethylsiloxane), 폴리스티렌-블록-폴리비닐피리딘(polystyrene-block-polyvinylpyridine), 폴리에틸에
 틸렌-블록-폴리비닐피리딘(polyethylethylene-block-polyvinylpyridine), 폴리에틸렌-블록-폴리비닐피리딘
 (polyethylene-block-polyvinylpyridine), 폴리비닐피리딘-블록-폴리메틸메타크릴레이트(polyvinylpyridine-
 block-polymethylmethacrylate), 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리이소프렌(polyethyleneoxide-block-
 polyisoprene), 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리부타디엔(polyethyleneoxide-block-polybutadiene), 폴리에틸렌
 옥사이드-블록-폴리스티렌(polyethyleneoxide-block-polystyrene), 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리메틸메타크릴
 레이트(polyethyleneoxide-block-polymethylmethacrylate), 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리디메틸실록산
 (polyethyleneoxide-block-polydimethylsiloxane), 폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(polystyrene-block-
 polyethyleneoxide), 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리스티렌(polystyrene-block-
 polymethylmethacrylate-block-polystyrene), 폴리부타디엔-블록-폴리부틸메타크릴레이트-블록-폴리부타디엔
 (polybutadiene-block-polybutylmethacrylate-block-polybutadiene), 폴리부타디엔-블록-폴리디메틸실록산-블
 록-폴리부타디엔(polybutadiene-block-polydimethylsiloxane-block-polybutadiene), 폴리부타디엔-블록-폴리메
 틸메타크릴레이트-블록-폴리부타디엔(polybutadiene-block-polymethylmethacrylate-block-polybutadiene), 폴
 리부타디엔-블록-폴리비닐피리딘-블록-폴리부타디엔(polybutadiene-block-polyvinylpyridine-block-
 polybutadiene), 폴리부틸아크릴레이트-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리부틸아크릴레이트
 (polybutylacrylate-block-polymethylmethacrylate-block-polybutylacrylate), 폴리부틸아크릴레이트-블록-폴
 리비닐피리딘-블록-폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate-block-polyvinylpyridine-block-
 polybutylacrylate), 폴리이소프렌-블록-폴리비닐피리딘-블록-폴리이소프렌(polyisoprene-block-
 polyvinylpyridine-block-polyisoprene), 폴리이소프렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리이소프렌
 (polyisoprene-block-polymethylmethacrylate-block-polyisoprene), 폴리헥실아크릴레이트-블록-폴리비닐피리
 딤-블록-폴리헥실아크릴레이트(polyhexylacrylate-block-polyvinylpyridine-block-polyhexylacrylate), 폴리이
 소부틸렌-블록-폴리부틸메타크릴레이트-블록-폴리이소부틸렌(polyisobutylene-block-polybutylmethacrylate-
 block-polyisobutylene), 폴리이소부틸렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리이소부틸렌(polyisobutylene-
 block-polymethylmethacrylate-block-polyisobutylene), 폴리이소부틸렌-블록-폴리부틸메타크릴레이트-블록-폴
 리이소부틸렌(polyisobutylene-block-polybutylmethacrylate-block-polyisobutylene), 폴리이소부틸렌-블록-폴
 리디메틸실록산-블록-폴리이소부틸렌(polyisobutylene-block-polydimethylsiloxane-block-polyisobutylene),
 폴리부틸메타크릴레이트-블록-폴리부틸아크릴레이트-블록-폴리부틸메타크릴레이트(polybutylmethacrylate-
 block-polybutylacrylate-block-polybutylmethacrylate), 폴리에틸에틸렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-
 폴리에틸에틸렌(polyethylethylene-block-polymethylmethacrylate-block-polyethylethylene), 폴리스티렌-블록
 -폴리부틸메타크릴레이트-블록-폴리스티렌(polystyrene-block-polybutylmethacrylate-block-polystyrene), 폴
 리스티렌-블록-폴리부타디엔-블록-폴리스티렌(polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene), 폴리스티
 렌-블록-폴리이소프렌-블록-폴리스티렌(polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene), 폴리스티렌-블록
 -폴리디메틸실록산-블록-폴리스티렌(polystyrene-block-polydimethylsiloxane-block-polystyrene), 폴리스티렌
 -블록-폴리비닐피리딘-블록-폴리스티렌(polystyrene-block-polyvinylpyridine-block-polystyrene), 폴리에틸에
 틸렌-블록-폴리비닐피리딘-블록-폴리에틸에틸렌(polyethylethylene-block-polyvinylpyridine-block-
 polyethylethylene), 폴리에틸렌-블록-폴리비닐피리딘-블록-폴리에틸렌(polyethylene-block-
 polyvinylpyridine-block-polyethylene), 폴리비닐피리딘-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리비닐피리딘
 (polyvinylpyridine-block-polymethylmethacrylate-block-polyvinylpyridine), 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리
 이소프렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide-block-polyisoprene-block-polyethyleneoxide), 폴리에
 틸렌옥사이드-블록-폴리부타디엔-블록-폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide-block-polybutadiene-block-

polyethyleneoxide), 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide-block-polystyrene-block-polyethyleneoxide), 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide-block-polymethylmethacrylate-block-polyethyleneoxide), 폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리디메틸실록산-블록-폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide-block-polydimethylsiloxane-block-polyethyleneoxide) 및 폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리스티렌(polystyrene-block-polyethyleneoxide-block-polystyrene)로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정하는 것은 아니며, 이외에도 자기조립에 따른 구조를 형성할 수 있는 블록공중합체라면 어느 것을 사용하여도 무방하다.

[0051] 본 발명에서 상기 블록공중합체는 자기조립을 통해 패턴을 형성할 수 있다면 분자량에 한정하지 않으나, 종계는 수평균분자량으로 30,000 내지 300,000 g/mol, 더욱 종계는 30,000 내지 60,000 g/mol일 수 있다. 상기 블록공중합체가 상기 범위를 벗어나는 수평균분자량을 가질 경우 패턴 형성이 제대로 일어나지 않거나 점도가 크게 상승하여 균일한 두께의 고분자 박막을 형성하기 어렵다.

[0052] 본 발명에서 상기 결점 용융제(defect melter)는 앞서 설명한 바와 같이 블록공중합체 박막 내 결점에 집중되어 결점 외 다른 부분에 비해 χN 값을 감소시켜 무질서 상태(disorder)로 만들고 블록공중합체의 패턴을 재배열하는 역할을 수행한다.

[0053] 본 발명에서 상기 결점 용융제는 랜덤공중합체, 블록 올리고머, 표면 처리된 무기입자 및 용매에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 상기 물질 이외에도 결점의 χN 값을 낮출 수 있는 물질이라면 종류에 상관 없이 사용 가능하며, 이 또한 본원발명의 범위에 포함됨은 물론이다.

[0054] 본 발명에서 상기 χN 는 블록공중합체의 자기조립 여부를 결정하는 인자로서, 블록공중합체와 결점 용융제의 Flory-Huggins 상호계수인 χ 에 블록공중합체의 중합도(degree of polymerization, N)를 곱하여 구한다. 다만 χ 는 고분자의 종류, 분자량, 용매의 종류, 온도 및 가교구조 등에 따라 유동적으로 변하는 값이다.

[0055] 본 발명에서 상기 χ 는 하기 식 1을 통해 구할 수 있다.

[0056] [식 1]

$$\chi \cong \frac{V}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2$$

[0057] 상기 식 1에서 V는 조성물의 부피, R은 기체상, T는 조성물의 온도를 뜻하며, δ 는 각각 블록공중합체의 용해도 상수 (δ_1) 및 결점 용융제의 용해도 상수 (δ_2)를 뜻한다. 또한 각 성분의 용해도 상수는 Group Contribution method에 따른 각 성분의 작용기 기여도(Molar attraction constant, F)의 합을 몰부피(molar volume)로 나눈 값이다.

[0059] 용매 등을 포함하여 일반적으로 제조된 블록공중합체 박막에서 두 블록이 서로 대칭인 이블록 공중합체의 경우, 열역학적 이론에 의하면 상기 χN 은 10.5 이상일 때 미세상 분리가 일어난다(C. Park, J. Yoon, and E. L. Thomas, Polymer, 44/22, 6725(2003)). 이러한 미세상 분리는 각 블록의 부피분율에 따라 라멜라, 더블 자이로이드, 실린더, 체십입방 등 다양한 형태로 배향되게 되며, 이러한 구조의 다양성은 자기조립 미세구조의 다양성으로 연결될 수 있다.

[0060] 그러나 앞서 설명한 바와 같이 자기조립 미세구조에서는 나노 도메인들의 배향 시 무질서한 배향 방향을 가지고 많은 결함을 형성될 수 있으며, 이 때문에 일반적으로 결점이 생성되면 결점을 포함하는 패턴이 고착화되어 더 이상 형태를 바꾸기 어렵다.

[0061] 본 발명에서는 이러한 문제점을 해소하기 위해 결점 용융제를 더 첨가함으로써 결점 용융제가 블록공중합체 박막 중 결점 부분으로 쏠려 주변의 χN 값을 일시적으로 10.5 이하로 감소시켜 무질서 상태를 유도한다. 결점 부분으로 파고든 결점 용융제는 결점의 구조를 약화 및 결합시켜 자연스럽게 블록공중합체의 패턴을 형성하는 역할을 수행하는 것이다.

[0062] 또한 본 발명에서 상기 결점 부분의 χN 값이 10.5 이하로 유지하기 위해 박막 전체의 χN 값은 8 내지 15, 더 바람직하게는 10 내지 12인 것이 좋다. 상기 박막 전체의 χN 값이 상기 범위를 벗어나는 경우 박막 전체에 걸쳐 패턴이 형성되지 않고 무질서상(약한 분리상)이 나타나거나, 상분리 자체가 일어나지 않게 된다.

[0063] 박막 전체의 χN 값에 대해 예를 들면, 결점용융제의 몰분율을 Φ_{random} 이라 하고, 블록공중합체의 몰분율을 $1-\Phi$

ϕ_{random} 이라 가정하면, 블록공중합체로 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트(PS-b-PMMA, 폴리스티렌 수평균분자량 : 25 kg/mol, 폴리메틸메타크릴레이트 수평균분자량 : 26 kg/mol) 및 결점용융제로 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 랜덤공중합체(전체 중량평균분자량 17 kg/mol, 스티렌 60 몰% 및 메틸메타크릴레이트 40 몰%)를 혼합할 때 랜덤공중합체의 혼합량에 따라 박막 전체의 χN 이 변하게 된다. 예를 들어, 상기 PS-b-PMMA 블록공중합체의 $\chi N(\chi N_{\text{BP}})$ 이 18이고, ϕ_{random} 이 0.4인 경우 박막 전체의 χN 은 10.8이며, ϕ_{random} 이 0.3인 경우 χN 은 12.6, ϕ_{random} 이 0.37인 경우 박막 전체의 χN 은 11.34가 된다.

- [0064] 상기와 같이 블록공중합체 및 랜덤공중합체의 함량 범위를 조절하여 시뮬레이션한 도 7을 보면, 랜덤공중합체의 함량이 좌측부터 각각 30, 37, 50 중량%로 점점 상승함에 따라 패턴이 정렬되다가 무질서 상으로 변하는 것을 알 수 있다.
- [0065] 즉, 박막 전체의 χN 이 8 내지 15, 더 바람직하게는 10 내지 12를 만족하면 박막 전체의 패턴이 일정하게 정렬되면서 동시에 박막에 존재하는 결점 부분으로 결점 용융제가 몰려 결점을 용융, 제거하여 전체적으로 일정한 배향성을 가지는 나노패턴을 완성할 수 있는 것이다.
- [0066] 이와 같이 결점 부분의 χN 값을 부분적으로 10.5 이하로 낮출 경우, 결점을 제거하기 위해 필요한 에너지 장벽을 크게 감소시키는 효과를 불러오며, 결점이 용융 및 제거됨과 동시에 결점 부분에서 블록공중합체의 패턴이 주변의 패턴과 동일한 형태로 재배열되어 원하는 형태의 패턴을 더욱 효과적으로 제조할 수 있다는 특징이 있다.
- [0067] 본 발명에서 상기 랜덤 공중합체는 2 가지 이상의 단량체가 배열에 규칙성이 없이 중합된 것을 의미하는 것으로, 상기 블록 공중합체와 대비되는 개념이다. 즉, 블록 공중합체는 유리전이온도(Tg) 측정 시 단량체 수만큼 다른 Tg가 측정되고, 랜덤 공중합체보다 균일하지 않는 반면, 랜덤 공중합체는 하나의 Tg를 가지며 제조과정도 더 간편하다. 또한 본 발명에서 상기 랜덤 공중합체는 상기 블록 공중합체보다 저분자량을 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0068] 본 발명에서 상기 랜덤 공중합체는 상기 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 반복 단위, 중합 방법 등을 한정하지 않는다. 상기 반복 단위의 일례로 폴리우레탄, 에폭시 중합체, 폴리아릴렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리설폰, 폴리실록산, 폴리실라잔, 폴리에테르, 폴리우레아, 폴리올레핀, 비닐계 부가 중합체 및 아크릴계 중합체에서 선택되는 어느 하나 이상의 반복 단위를 더 포함할 수 있다. 이때 상기 반복 단위가 하나 이상이라는 것은 상기 반복 단위들이 가지는 여러 화학식 형태, 예를 들어 폴리우레탄의 경우 디이소시아네이트 및 디아민이 중합되어 우레탄결합을 가지는 여러 형태를 모두 포함하며, 랜덤 공중합체 형성 시 주쇄의 구조가 서로 다른 둘 이상의 폴리우레탄이 랜덤하게 결합되는 형태를 뜻하는 것이다.
- [0069] 본 발명에서 상기 랜덤 공중합체에 포함되는 반복 단위로는 상기 블록공중합체를 구성하는 단량체로부터 유도된 반복단위를 공통적으로 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 폴리메틸메타크릴레이트-블록-폴리스티렌 블록공중합체를 사용할 경우 바람직한 랜덤공중합체로는 스티렌계 단량체로부터 유래된 반복단위 및 메타크릴레이트계 단량체로부터 유래된 반복단위를 포함하는 것이며, 폴리비닐피리딘-블록-폴리메틸메타크릴레이트의 경우 바람직한 랜덤공중합체로는 비닐피리딘계 단량체로부터 유래된 반복단위 및 메타크릴레이트계 단량체로부터 유래된 반복단위를 포함하는 것이다.
- [0070] 본 발명에서는 이들의 중합비를 한정하는 것은 아니나, 스티렌계 단량체 30 내지 70 중량% 및 메타크릴레이트계 단량체 70 내지 30 중량%를 포함하는 것이 블록 공중합체의 결점 제거 효율이 특히 높아 바람직하다.
- [0071] 본 발명에서 상기 랜덤 공중합체는 평균 분자량이 블록 공중합체보다 더 작은 것이 좋으며, 바람직하게는 수평균분자량이 1,000 내지 30,000 g/mol인 것이 좋다. 수평균분자량이 1,000 g/mol 미만인 경우 충분한 화학적 선택도를 지니지 못해 결점용융제로써 사용되기 어려우며, 30,000 g/mol 초과인 경우 블록 공중합체 박막에 충분히 섞이지 못하고 오히려 결점으로 작용할 수 있다.
- [0072] 본 발명에서 상기 블록 올리고머(block oligomer)는 하나 또는 둘 이상의 단량체가 소규모로 블록형태로 중합된 것을 뜻하며, 중합 정도를 한정하는 것은 아니나, 2 내지 20개의 단량체 또는 올리고머가 중합된 것이 바람직하다. 또한 단량체 또는 올리고머의 종류를 한정하지 않으며, 상기 블록공중합체 또는 랜덤공중합체와 동일 또는 상이한 단량체 또는 올리고머가 중합되어도 무방하다.
- [0073] 본원발명에서 블록 올리고머의 제조에 사용 가능한 올리고머의 예를 들면, 우레탄계 올리고머, 에폭시계 올리고머, 아릴렌계 올리고머, 아미드계 올리고머, 에스테르계 올리고머, 카보네이트계 올리고머, 이미드계 올리고머,

설펜계 올리고머, 실록산계 올리고머, 실라잔계 올리고머, 에테르계 올리고머, 우레아계 올리고머, 비닐계 부가중합체 및 아크릴레이트계 올리고머에서 선택되는 어느 둘 이상일 수 있다.

- [0074] 본 발명에서 상기 표면 처리된 무기입자는 수 나노의 평균입경을 가지는 입자 표면에 랜덤공중합체, 블록 올리고머, 블록공중합체 등을 코팅한 것으로, 상기 랜덤공중합체 또는 블록 올리고머와 동일하게 박막 내 결점으로 파고들어 결점 부근의 χN 값을 감소시키는 효과를 가질 수 있다.
- [0075] 본 발명에서 상기 무기입자의 표면에 코팅되는 물질은 종류에 한정되지 않으며, 앞서 설명했던 랜덤공중합체, 블록 올리고머 등을 코팅하여도 무방하다. 또한 코팅 두께, 처리 방법 등은 제한되지 않는다.
- [0076] 본 발명에서 상기 무기입자는 코팅이 가능한 코어 입자라면 특별히 제한되지 않으며, 도전성, 비도전성 모두 가능하다. 또한 입경을 한정하지는 않으나 패턴의 형태에 영향을 주지 않으며, 침투성을 높이고, 패턴이 보다 미세할수록 무기입자의 입경이 작은 것이 좋으므로 20 nm 미만, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10 nm인 것이 좋다.
- [0077] 본 발명에서 상기 용매는 상기 블록공중합체의 χN 값을 감소시키기 위한 것으로, 유기, 무기 등 종류에 제한하지 않는다. 다만 블록공중합체의 자기조립을 위한 열처리 시 증발이 쉽게 일어나면 결점 용융이 제대로 일어나지 않을 수 있으므로 끓는점(boiling point)이 170°C 이상, 바람직하게는 170 내지 220°C인 용매를 사용하는 것이 좋다.
- [0078] 제한하는 것은 아니나 상기 용매의 예로는 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트(ethylene glycol monobutyl ether acetate), 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트(diethylene glycol monobutyl ether acetate), 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트(diethylene glycol monoethyl ether acetate), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(diethylene glycol monomethyl ether acetate), 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(dipropylene glycol monomethyl ether acetate), 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트(dipropylene glycol monoethyl ether acetate), 디프로필렌 글리콜 프로필 에테르 아세테이트(dipropylene glycol propyl ether acetate), 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트(dipropylene glycol monobutyl ether acetate), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(diethylene glycol monomethyl ether), 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르(diethylene glycol monoethyl ether), 디에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르(diethylene glycol monopropyl ether), 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(diethylene glycol monobutyl ether), 디에틸렌 글리콜 모노헥실 에테르(diethylene glycol monohexyl ether), 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(triethylene glycol monomethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르(triethylene glycol monoethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(triethylene glycol monobutyl ether), 트리에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르(triethylene glycol monopropyl ether), 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르(dipropylene glycol monobutyl ether), 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(tripropylene glycol monomethyl ether) 및 트리프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르(tripropylene glycol monobutyl ether) 등의 에테르계 용매; 감마발레로락톤(Gamma-valerolactone), 델타발레로락톤(Delta-valerolactone), 감마부티로락톤(Gamma-butylrolactone), 감마헥사락톤(Gamma-hexalactone), 감마옥타락톤(Gamma-octalactone), 감마데카노락톤(Gamma-decanolactone), 델타옥타노락톤(Delta-octanolactone) 및 델타도데카노락톤(Delta-dodecanolactone)에서 선택되는 어느 하나 이상의 락톤계 용매; 시클로헥실벤젠(Cyclohexylbenzene), 도데실벤젠(Dodecylbenzene), 1,2,3,4-테트라메틸벤젠(1,2,3,4-Tetramethylbenzene), o-디히드록시벤젠(o-dihydroxybenzene) 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 방향족 용매; 디메틸 설펜사이드(dimethyl sulfoxide), 설펜포란(sulfolane), 디메틸설펜포란(dimethylsulfolane) 및 디부틸설펜(dibutylsulfone)에서 선택되는 어느 하나 이상의 설펜계 용매; 등을 포함할 수 있으며, 이밖에도 디메틸포름아미드(dimethyl formamide), N-메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone), N-에틸피롤리돈(N-ethyl-2-pyrrolidone), 디이소노닐 1,2-시클로헥산-디카르복실레이트(Diisononyl-1,2-cyclohexane-dicarboxylate) 1,3-디메틸프로필렌우레아 트리-n-옥틸포스핀 옥시드(1,3-dimethylpropyleneurea tri-n-octylphosphine oxide), 헥사메틸포스포르아미드(Hexamethylphosphoramidate), 3-메틸-2-옥사졸리돈(3-methyl-2-oxazolidone), 2-옥사졸리돈(2-oxazolidone), 카테콜(catechol), N,N-디부틸우레아(N,N-dibutylurea), 톨루엔(toluene), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (Propylene glycol monomethyl ether acetate), 애니솔(anisole) 등을 더 포함할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0079] 본 발명에서 상기 결점 용융제는 블록공중합체의 분자량 또는 결점 용융제의 종류에 따라 자유롭게 조절할 수 있으나, 전체 혼합물 100 중량% 중 10 내지 50 중량% 포함할 수 있다. 일반적으로 10 중량% 미만 첨가되는 경우 χN 이 10.5보다 훨씬 큰 값을 지니게 되어 상기 결점 용융 효과가 제대로 발현되지 않으며, 50 중량% 초과 첨가

되는 경우 박막을 형성하는 블록공중합체 조성물의 전체 χN 값이 10.5 미만으로 하락하여 패턴이 형성되지 않고 전체적으로 무질서 상태가 된다.

- [0080] 상기 결정 용융제의 함량을 일례로 들어 설명하면, 블록공중합체를 구성하는 블록이 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트(PS-*b*-PMMA)이며 각각 25 kg/mol, 26 kg/mol인 경우, 결정 용융제의 함량은 전체 혼합물 100 중량% 중 30 내지 40 중량%인 것이 바람직하다. 다만 상기 조성 범위는 상기 분자량을 갖는 블록공중합체의 예시일 뿐, 앞서 설명한 바와 같이 블록공중합체의 종류(Flory-Huggins 상호 작용 계수 변화) 혹은 분자량, 결정 용융제의 분자량, 크기 등에 따라 최적 조성비가 10 내지 50 중량% 범위 안에서 변할 수 있는 것이며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 또한 결정 부근의 χN 값을 10.5 미만으로 하기 위해 결정을 구성하는 전체 혼합물 100 중량% 중 10 내지 50 중량%, 더 바람직하게는 28 내지 40 중량%가 결정 용융제로 포함되는 것이 좋다.
- [0082] 상기와 같이 본 발명에 따른 블록공중합체는 포토레지스트 패턴을 통해 노출된 영역에 블록공중합체 박막을 형성할 수 있다. 이때 기판 표면이 블록공중합체에 증착적인 표면을 형성하기 위해 자기조립 단분자층(Self-assembled Monolayer: SAM), 폴리머 브러쉬(Polymer Brush) 및 가교된 랜덤 공중합체 매트(cross-linked random copolymer mat : MAT) 중에서 선택되는 어느 하나의 방법을 이용하여 블록공중합체 박막을 형성할 수 있으며 본 발명이 이에 한정하는 것은 아니나, 바람직하게는 브러쉬 처리를 하는 것이 좋다. 상기 브러쉬 처리는 소수성 단위체 블록과 친수성 단위체 블록의 계면장력의 균형을 맞추어 기판 표면에 라멜라상 또는 실린더상의 나노도메인을 표면에 생성하기 위한 표면개질이다. 또한 자연적으로 형성되는 블록공중합체의 분자조립 나노구조는 그 배열이 불규칙하고 많은 결함을 포함할 수 있는데, 이러한 결함을 최소화하여 원하는 형태의 나노도메인을 배향할 수 있다는 장점이 있다.
- [0083] 블록공중합체 박막이 형성된 기판은 c) 단계와 같이 열처리(annealing)하여 상기 포토레지스트 패턴을 통해 노출된 영역에 자기조립 나노구조체를 형성시킬 수 있다. 즉, 상기 열처리를 통해 각 단위체 블록의 조성비에 따라 여러 형태로 정렬되어 조립될 수 있다.
- [0084] 열처리방법은 열 어닐링, 용매 어닐링 및 그 조합을 포함할 수 있으며, 열처리 조건은 블록공중합체를 구성하는 단위체 블록의 종류에 따라 자유롭게 변경할 수 있으나, 50 내지 500℃에서 5 내지 100분 동안 가열하여 수행하는 것이 바람직하나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0085] 상기 열처리는 미세상 분리를 유도하기 위해 박막 조성물을 구성하는 블록공중합체의 유리전이온도 이상으로 열을 가하는 것으로, 적정 열처리 시간은 블록공중합체의 분자량에 따라 바뀔 수 있다. 모든 블록공중합체가 일치하는 것은 아니나 대략적으로 열처리 시간은 블록공중합체의 분자량에 비례한다.
- [0086] 열처리 시간의 일례로 블록공중합체를 구성하는 블록이 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트이며 각각 25 kg/mol, 26 kg/mol인 경우, 대략 5분 내외의 열처리시간을 가질 수 있다. 이는 박막을 형성하는 조성물에 따라 다르나, 안정된 자기조립 단분자막을 형성하기 위한 적정 반응시간이 24시간이 넘는 긴 반응시간을 가지는 기존의 기술에 비해 획기적으로 줄어든 시간을 보여준다.
- [0087] 박막이 형성된 기판은 일반적인 자기조립을 통한 나노 크기 패턴 형성 방법과 동일하게 무기 스페이서 층을 도입하여 나노 패턴을 형성할 수 있다. 본 발명에서는 제조 공정 또는 제조방법, 조건 등을 한정하지 않으며, 예를 들어 ① 블록 공중합체 중 어느 하나의 단위체 블록을 선택적으로 제거한 후, ② 블록 공중합체 박막 표면에 무기 스페이서 층을 형성하고, ③ 무기 스페이서 층 중 일부를 제거한 후, ④ 남아있는 나머지 블록 공중합체 박막을 제거하는 단계를 포함하여 완성할 수 있다. 각 단계를 좀 더 상세히 설명하면 하기와 같다.
- [0088] 단위체 블록의 선택적 제거
- [0089] 블록 공중합체를 구성하는 두 가지 이상의 블록 중 하나의 블록을 선택적으로 제거하는 것이다. 즉 성향이 다른 두 가지 이상의 블록을 포함하는 박막에서 어느 하나의 블록을 제거하면 다른 하나의 단위체 블록만이 남아 더욱 세밀한 패턴을 형성할 수 있다. 이때 박막의 형성 조건 및 트렌치 표면 처리 유무에 따라 여러 형태의 패턴이 형성될 수 있으며, 본 발명이 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0090] 본 발명에서는 제거 방법을 한정하고 있지 않으나 건식에칭 또는 습식에칭 중 어느 하나 이상의 방법을 사용할 수 있다. 습식에칭의 경우 초산(acetic acid)을 이용할 수 있으며, 건식에칭의 경우 reactive ion etch(RIE)를 이용하여 단위체 블록을 제거할 수 있다. 다만 판상형 구조의 경우 고분자에 따라 액체인 초산의 모세관력에 의해 제거 대상이 아닌 다른 단위체 블록 구조가 붕괴될 수 있으며, 이를 통해 패턴의 거침도가 크게 증가하여 이

상적인 패턴의 전사가 불가능할 수 있다. 또한 RIE를 통한 단위체 블록의 제거는 고분자 내에 탄소 또는 산소의 유무에 따라 제거 속도에 차이가 있으므로, 이를 고려하여 에칭시간 및 세기를 결정하는 것이 중요하다.

[0091] 무기 스페이서층 형성

[0092] 상기 무기 스페이서층은 에칭 후 나노 패턴을 구성하는 부분으로서 에칭이 가능한 전도성 재료, 예를 들어 금속 함유 재료, 전도성 중합체, 금속 함유 중합체 복합체 등을 포함하는 물질로 이루어진 코팅층으로, 예를 들어 알루미늄, 티타늄, 아연, 텅스텐, 탄탈륨, 루테튬 등의 금속 또는 상기 금속의 산화물을 포함하거나, 루테튬 주석 질화물(RuTinN) 등과 같은 물질을 포함할 수 있다. 또한 본 발명에서 에칭에 대한 저항성을 높이기 위해 금속 성분을 포함하는 무기물을 기재하고 있으나, 경우에 따라 유기물을 더 포함할 수 있으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0093] 본 발명에서 상기 무기 스페이서층은 증착방법에 한정하지 않으나, 물리적 증착 방법(physical vapor deposition, PVD), 화학적 증착 방법(chemical vapor deposition, CVD) 모두 적용할 수 있으며, 예를 들어 저항 가열증착, 전자빔 가열증착, 고주파 가열증착, 레이저빔 가열증착 등의 진공증착; DC(direct current) 스퍼터, RF(radio frequency) 스퍼터, 바이어스 스퍼터 등의 스퍼터링; 이온 플레이팅, 에피택시얼, 상압 CVD법, 감압 CVD법, 플라즈마 CVD, 광 CVD 법 및 atomic layer deposition(ALD) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 방법을 사용할 수 있다. 이중 다양한 구조에서 무기 스페이서층의 구성성분에 상관없이 저온증착을 용이하게 할 수 있는 ALD법을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0094] 본 발명에서 상기 무기 스페이서층의 증착조건은 한정하고 있지 않으며, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 자유롭게 조절이 가능하다. 일예로 100 내지 300 °C, 비활성기체 분위기에서 1 내지 600초간 증착 가능하다.

[0095] 무기 스페이서층의 일부 제거

[0096] 상기 단계는 기판의 여러 면 중 무기 스페이서층이 적층된 면과 평행한 면에 해당하는 무기 스페이서층을 제거하는 것으로, 도 2 및 3을 통해 이를 상세히 설명하면 기판(110) 표면에 단위체 블록이 제거된 블록공중합체층(130)이 형성되고, 상기 블록공중합체층의 상부에 무기 스페이서층(120)을 적층한다(도 2). 다음으로 블록 공중합체층을 제거하기 위해 상기 무기 스페이서층 중 상기 블록공중합체층과 상기 기판의 표면을 덮고 있는 부분을 제거한다(도 3). 이를 통해 하나의 트랜치에서 두 개의 나노 패턴을 형성하는 것이 가능하며, 기존의 나노 패턴링 기술에 비해 고밀도의 나노 패턴을 효과적으로 형성할 수 있다는 장점이 있다.

[0097] 상기 무기 스페이서층의 제거는 본 발명에서 제거방법을 한정하고 있지 않으나, 습식 식각 또는 건식 식각을 통해 제거할 수 있다. 예를 들어 플라즈마, reactive ion etching(RIE), inductively coupled plasma(ICP), magnetically enhanced RIE(MERIE), high density plasma 등의 건식식각 또는 일반적인 산을 이용한 습식식각 모두 가능하다. 상세하게는 유도 결합 플라즈마 반응성 이온 식각(ICP-RIE)을 이용하는 것이 좋은 높은 중형비를 갖는 미세구조 에칭에 적합하지 않은 RIE의 단점을 보완하고, 라디칼의 방향성을 높여서 이방성에칭이 가능하므로 바람직하다.

[0098] 잔여 단위체 블록의 제거

[0099] 상기 잔여 단위체 블록은 앞서 제거했던 다른 단위체 블록 제거방법과 동일 또는 상이할 수 있으며, 예를 들어 O₂-RIE를 통해 제거할 수 있다.

[0100] 또한 본 발명에 따른 나노 패턴 제조방법은 잔여 단위체 블록을 제거한 이후에 상기 방법으로 제조된 미세 나노 패턴을 마스크로 사용하고 하부 기판(110)을 에칭하여 패턴을 전사하는 단계를 더 포함할 수도 있다. 이는 본 발명에 따른 무기 스페이서층의 높은 에칭 저항성을 이용한 것으로 추가적인 마스크 제조 없이 고밀도의 나노 패턴을 간단하게 기판으로 전송할 수 있다는 장점이 있다.

[0101] 본 발명에서 상기 에칭 방법 및 에칭 조건은 본 발명에서 제한하지 않으며, 예를 들어 광리소그래피, EUV 리소그래피, 나노임프린트 및 스캐닝 프로브 리소그래피법을 이용하여 진행할 수 있다. 또한 무기 스페이서층을 형성하는 원료, 기판의 재질, 기판 두께, 나노 패턴의 형태 및 크기에 따라 에칭 조건을 자유롭게 변경할 수 있으며, 본 발명이 이에 한정하는 것은 아니다.

[0102] 본 발명은 상기 제조방법을 통해 제조된 나노 스케일의 패턴을 에칭 마스크로 이용하여 부분 에칭된 기판을 포함하는 전자기기용 집적소자를 포함한다. 상기 전자기기용 집적소자는 의료용, 전자/정보, 광학, 센서 등 나노

크기의 디바이스를 포함한다. 예를 들어 광분할, 광학 필터, 광결정 등 의광학 소재에 응용될 수 있으며, 필드 이펙트 트랜지스터 또는 NAND 플래시 메모리 디바이스 등의 채널 어레이 소자에 이용될 수 있다.

[0103] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0105] (실시예 1)

[0106] 1. 기판 전처리 및 포토레지스트 층 형성

[0107] 먼저 황산(95 ~ 97%, MERCK)과 과산화수소(30%, JUNSEI)를 7:3의 비율로 혼합한 피라나 용액에 유리 기판(또는 Si/SiO₂, 1 cm × 1 cm)을 담가 110°C에서 1시간 동안 처리한 후, 탈염수에 세정하였다. 그리고 100 nm 두께의 네거티브 톤 포토레지스트(SU-8, MicroChem Corp., US)를 기판 위에 스핀캐스트로 증착한 후, 95°C에서 60초간 가열하여 남아있는 용매를 제거하고, 포토레지스트 층의 밀도를 높였다.

[0108] 2. 포토레지스트 패턴 형성

[0109] 가열이 끝난 기판은 I-라인 포토리소그래피(Midas/MDA-6000 DUV, KR; 파장 365 nm, 강도 9.5 cm²)를 이용하여 110°C에서 95초간 노광하여 패턴을 형성하였다. 그리고 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트 용액에 60초간 담가 1μm의 패턴을 현상하였다.

[0110] 3. 폴리스티렌-랜덤-폴리메틸메타크릴레이트 공중합체의 제조

[0111] NMRP(Nitroxide-Mediated Radical Polymerization)를 통해 공중합체를 제조하였다. 먼저 라디칼 개시제로 1-(benzyloxy)-2-phenyl-2-(2',2',6',6'-tetramethyl-1'-piperidinyloxy)ethane과 스티렌 단량체 및 메틸메타아크릴레이트 단량체를 플라스크에 넣고 질소 가스로 퍼징하였다. 그리고 140°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 제조된 물질을 톨루엔에 용해시키고, 메탄올에 침전시킨 후 분리하고 60°C에서 24시간 동안 건조시켜 백색의 가루를 얻었다. 상기 공중합체의 조성은 중량평균분자량 17 kg/mol이며, 중량평균분자량/수평균분자량(Mw/Mn)이 1.6이고, 스티렌 60 몰% 및 메틸메타크릴레이트 40 몰%로 이루어졌다.

[0112] 4. 블록공중합체 박막 및 패턴 형성

[0113] 2를 통해 형성된 패턴 트랜치 내에 수평균분자량 48 kg/mol의 폴리스티렌(PS) 및 수평균분자량 46 kg/mol의 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)로 이루어진 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트(전체 수평균분자량 94 kg/mol, Mw/Mn = 1.35 Polymer Source, Inc.) 및 상기 3을 통해 제조된 폴리스티렌-랜덤-폴리메틸메타크릴레이트를 9 대 1의 중량비로 혼합하여 용액을 제조한 후 박막을 스핀캐스팅을 통하여 70 nm 두께로 증착하였으며 200°C에서 24시간 어닐링하였다. 완성된 블록공중합체 필름(BCP)을 SEM(scanning electron microscope)을 통해 관찰하여 도 4에 도시하였다. 또한 블록공중합체의 분자량 및 랜덤공중합체 함량에 따른 라멜라 주기 및 상호 길이를 확인하여 도 5에 그래프로 도시하였다.

[0114] (실시예 2 내지 12 및 비교예 1 내지 6)

[0115] 하기 표 1과 같이 블록공중합체를 구성하는 단량체의 분자량 및 랜덤공중합체의 첨가량을 달리한 것(실시예 5 내지 8, 비교예 3, 4 : Mw/Mn = 1.30, Polymer Source, Inc.; 실시예 9 내지 12, 비교예 5, 6 : Mw/Mn = 1.26, Polymer Source, Inc.)을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 BCP를 제조하였다. 제조된 BCP를 SEM으로 관찰하여 도 4에 도시하였다. 또한 블록공중합체의 분자량 및 랜덤공중합체 함량에 따른 라멜라 주기 및 상호 길이를 확인하여 도 5에 그래프로 도시하였다.

[0116] [표 1]

	블록공중합체		중량비 (블록공중합체 : 랜덤공중합체)
	PS(kg/mol)	PMMA(kg/mol)	
실시예 1	48	46	9 : 1
실시예 2	48	46	8 : 2
실시예 3	48	46	7 : 3
실시예 4	48	46	6 : 4
실시예 5	35	33.5	9 : 1
실시예 6	35	33.5	8 : 2
실시예 7	35	33.5	7 : 3
실시예 8	35	33.5	6 : 4
실시예 9	25	26	9 : 1
실시예 10	25	26	8 : 2
실시예 11	25	26	7 : 3
실시예 12	25	26	6 : 4
비교예 1	48	46	10 : 0
비교예 2	48	46	5 : 5
비교예 3	35	33.5	10 : 0
비교예 4	35	33.5	5 : 5
비교예 5	25	26	10 : 0
비교예 6	25	26	5 : 5

[0117]

[0118]

도 4와 같이 블록공중합체를 구성하는 도메인의 분자량이 짧아질수록 조밀한 패턴을 형성하는 것을 알 수 있으며, 랜덤공중합체를 첨가하지 않은 비교예에 비해 첨가량이 늘어날수록 패턴이 직선화되는 것을 확인할 수 있다. 다만 블록공중합체의 분자량에 따라 다소 차이가 있으나 랜덤공중합체의 첨가량이 전체 조성물의 40%를 넘어가면 상분리가 발생하는 것을 알 수 있다. 이는 랜덤공중합체가 블록공중합체의 운동성을 높여 패턴 형성 시 발생할 수 있는 결점을 제거하는 효과가 있으나, 과다 첨가함으로써 블록공중합체의 유동성이 지나치게 커짐에 따른 현상으로 보인다.

[0119]

특히 실시예 11과 같이 낮은 분자량의 블록공중합체에 랜덤공중합체를 일정 비율(7:3)로 혼합하는 경우, 다른 실시예들에 비해 월등히 우수한 패턴 배열 상태를 보이고 있다. 이는 다른 실시예에 비해서도 예측하기 어려운 정렬 상태로서, 조성비에 따른 상관 길이(correlation length)를 측정한 도 5에서도 알 수 있듯이 평균 상관 길이가 800nm 이상으로 매우 높으며, 그레인(grain)의 크기 또한 $3\mu\text{m}^2$ 이상 보이고 있어 블록공중합체와 랜덤공중합체의 조성비를 7 : 3으로 조절하는 것이 최적의 첨가 조건임을 알 수 있다.

[0120]

(실험예)

[0121]

박막 내 블록공중합체와 랜덤공중합체의 조성비에 따른 패턴 형태 및 결점 제거 여부를 좀 더 상세히 알아보기 위해 SCFC(self-consistent field calculation)을 통해 시뮬레이션을 진행하였다. SCF 이론은 나노 패턴화된 표면에서의 벌크 상태 블록 공중합체의 자기조직을 설명하는데 이용되며, 특히 박막에서의 3차원적인 구조를 분석하는데 유용하다.

[0122]

반복 횟수에 따른 시뮬레이션 결과를 도 6, 7을 통해 도시하였는데 이때 조건은 블록공중합체는 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 블록공중합체이며, 수평균분자량이 51,000 g/mol이었다. 또한 랜덤공중합체는 스티렌-메틸메타크릴레이트 랜덤공중합체이며, 수평균분자량이 14,500 g/mol이었다. 또한 박막의 전체 $\chi N = 18$ 이었으며, 박스 사이즈는 $48.0 \times 48.0 \times 1.00R_0^3$ 이었다.

[0123]

또한 도 6에서 랜덤공중합체의 첨가량은 좌측부터 각각 0, 10, 20 중량%이고, 도 7의 랜덤공중합체 첨가량은 좌측부터 각각 30, 37, 50 중량%였다.

[0125]

도 6, 7의 SCFC 결과를 설명하면, 랜덤공중합체의 함량이 증가할수록 박막의 패턴이 점점 직선화하는 것을 알 수 있으며, 특히 도 7의 중앙과 같이 전체 박막 조성물 중 랜덤공중합체의 함량이 37 중량%인 지점에서 전체적으로 잘 정렬된 패턴이 형성됨을 알 수 있었다. 또한 전체 조성물 중 랜덤공중합체의 함량이 50 중량% 첨가된 경우 박막 전체에 걸쳐 무질서상이 관찰됨을 알 수 있었다.

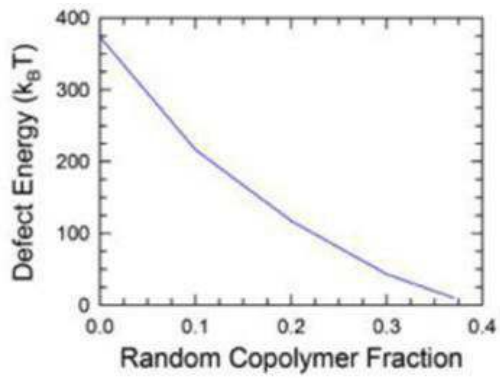
- [0126] 또한 도 9의 경우, 결점이 생성되고 패턴과 함께 고착화된 것을 확인할 수 있는데 반해, 도 8은 결점이 생성된 자리에 랜덤공중합체의 중량 분율이 40 중량% 이상인 것을 확인할 수 있으며, 시간이 지남에 따라 도면 좌측에서 우측으로 진행하면서 생성된 두 개의 결점이 시간이 지남에 따라 서로 합쳐지며, 이 과정에서 합쳐진 결점이 자연스럽게 소멸하는 것을 알 수 있다. 이는 결점용융제인 랜덤공중합체의 물분율(Φ_{random})이 0.4 내외에서 결점의 χN 값이 질서-무질서 전이(order-disorder transition)와 유사한 값인 10.5 이하에서 형성됨을 의미하며, 결점 용융제를 특정 범위로 혼합함에 따라 결점 부분의 χN 값을 일정 범위로 조절하고, 이에 따라 라멜라 패턴에서 결점을 효과적으로 제거할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0127] 이와는 대조적으로 도 9의 경우 순수한 블록공중합체 만으로 패턴 형성 시 패턴이 가지런히 배열되지 않고 중간에 끊어진 결점이 생성되며, 시간이 지나도 이러한 결점이 전혀 해소되지 않았음을 알 수 있다.
- [0128] 즉 전체 박막 조성물에서 랜덤 공중합체의 첨가량이 37 중량%일 때, 전체적으로는 박막의 전체 χN 값은 10.5 이상이 되어 블록 공중합체의 상분리로 인해 라멜라 패턴 상을 유지될 수 있다. 이를 국부적으로 살펴보게 되면, 결점이 아닌 블록 공중합체 패턴 상에는 결점보다 랜덤 공중합체가 적게 존재하는 반면 랜덤 공중합체는 결점 부분에 결점의 높은 에너지 불안정성으로 인해 더 많이 존재하게 된다. 이에 따라 결점 부분에서는 랜덤 공중합체의 중량 분율이 40 중량%를 초과하면서 자연스럽게 χN 값은 10.5 이하가 되며, 그 외 패턴에서는 랜덤 공중합체의 중량 분율이 37 중량% 미만인 되면서 χN 값이 10.5를 초과하게 된다.
- [0129] 결국 χN 값 10.5는 결점 용융을 위한 블록 공중합체의 무질서도를 결정하는 중요인자임을 알 수 있으며, 도 1과 같이 χN 값이 10.5 미만인 경우 defect energy penalty가 0에 수렴하여 결점 용융이 일어나게 된다. 반면 10.5 초과인 경우 defect energy penalty가 0을 초과하여 결점 용융이 용이하게 발생하지 않는 것을 알 수 있다.
- [0130] 또한 도 8에서 도면 및 하단의 막대그래프와 대조하면, 결점 부분의 결점 용융제 농도가 다른 부분에 비해 월등히 높음을 알 수 있다. 그리고 이러한 결점 용융제에 의해 시간이 지날수록 결점이 융합하면서 자연스럽게 사라지며, 결점 부분의 결점용융제 농도도 결점이 용융 소멸함에 따라 주변의 결점용융제 농도와 동일하게 변화하여 스트라이프 형태의 나노 패턴이 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0131] 도 10은 도 8 및 도 9의 결점들 중 하나의 결점을 확대 도시한 것으로, 좌측에 도시한 도 8의 결점은 붉은색 라인에 따른 블록공중합체의 이동성이 라멜라 방향에 비해 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있는데 반해 중앙에 도시한 도 9의 결점은 도 8에 비해 결점의 용융이 현저하게 일어났으며, 우측에 도시한 바와 같이 해당 결점의 랜덤공중합체 중량 분율이 약 41 중량%까지 증가한 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 결점 용융을 일으켜 균일한 나노 패턴을 형성하기 위해 블록공중합체의 분자량에 따른 결점용융제의 혼합 비율이 가장 중요한 결정인자임을 알 수 있다.
- [0133] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 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 정의된다고 할 것이다.

부호의 설명

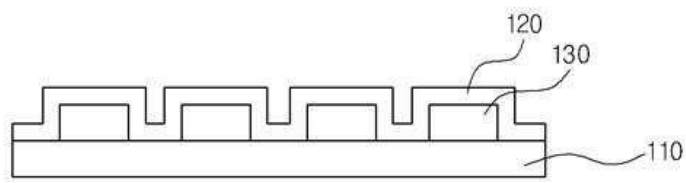
- [0134] 110 : 기관
- 120 : 무기 스페이서층
- 130 : 단위체 블록

도면

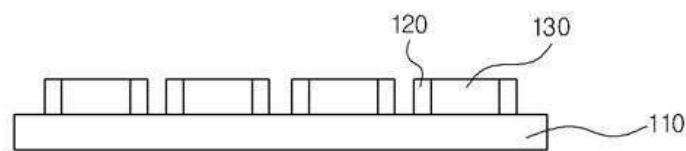
도면1



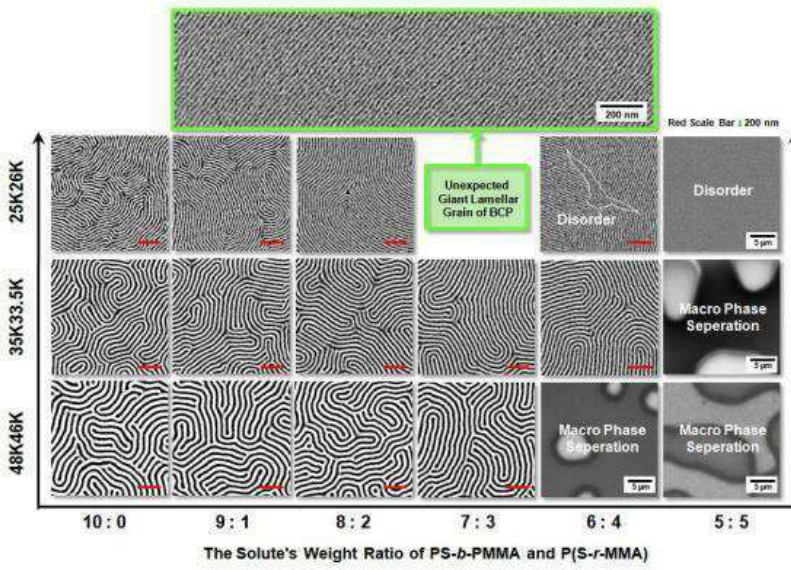
도면2



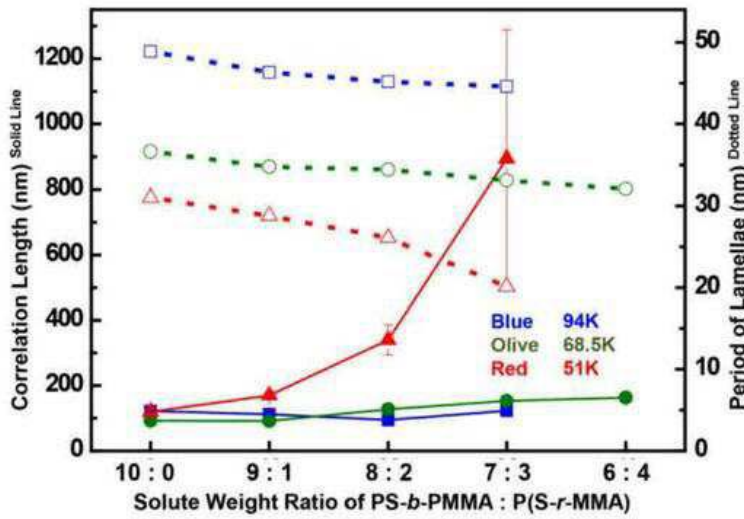
도면3



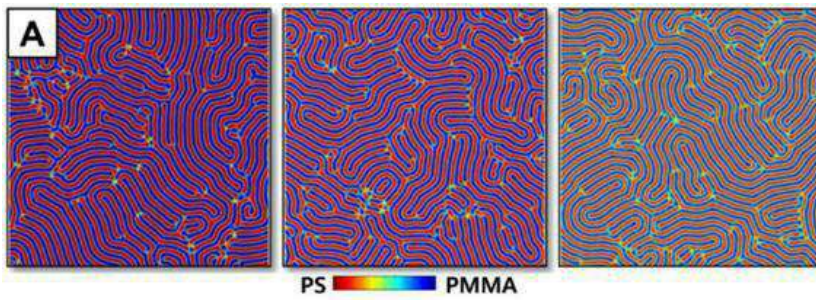
도면4



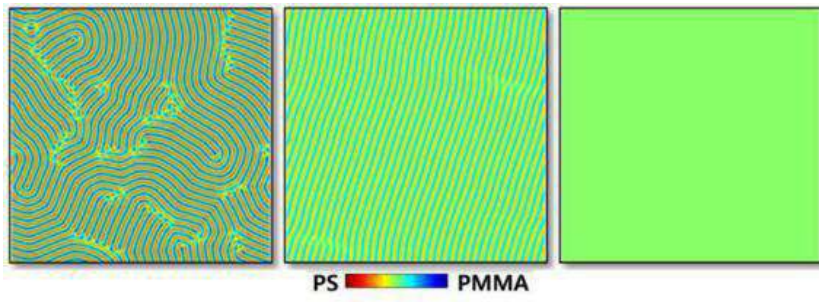
도면5



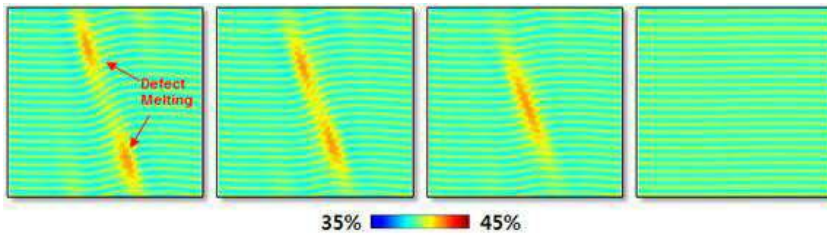
도면6



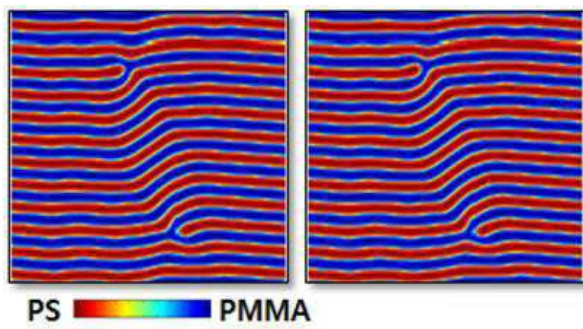
도면7



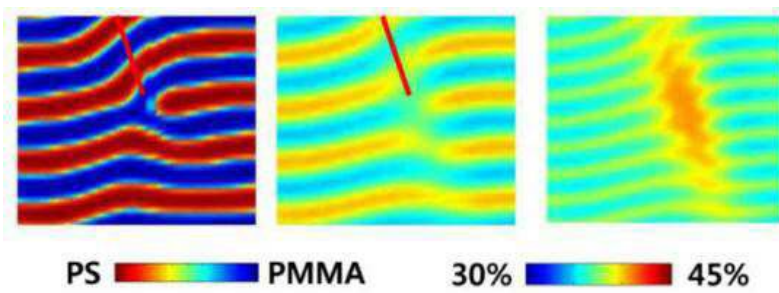
도면8



도면9



도면10



도면11

