



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0136933
(43) 공개일자 2014년12월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/04 (2006.01) B32B 27/06 (2006.01)
B32B 38/10 (2006.01) C23C 16/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7024161
(22) 출원일자(국제) 2013년02월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년08월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/025145
(87) 국제공개번호 WO 2013/119811
국제공개일자 2013년08월15일
(30) 우선권주장
13/761,324 2013년02월07일 미국(US)
61/597,295 2012년02월10일 미국(US)

- (71) 출원인
보드 오브 리전츠, 더 유니버시티 오브 텍사스 시
스템
미국 텍사스주 78701 오스틴 웨스트 7번 스트리트
201
(72) 발명자
윌슨 칼튼 그랜트
미국 78703 텍사스주 오스틴 #에이2103 액스포지
션 블라드 2013에이
두란드 월리암 제이
미국 78703 텍사스주 오스틴 웨스트 30 스트리트
1405
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성기, 김진희

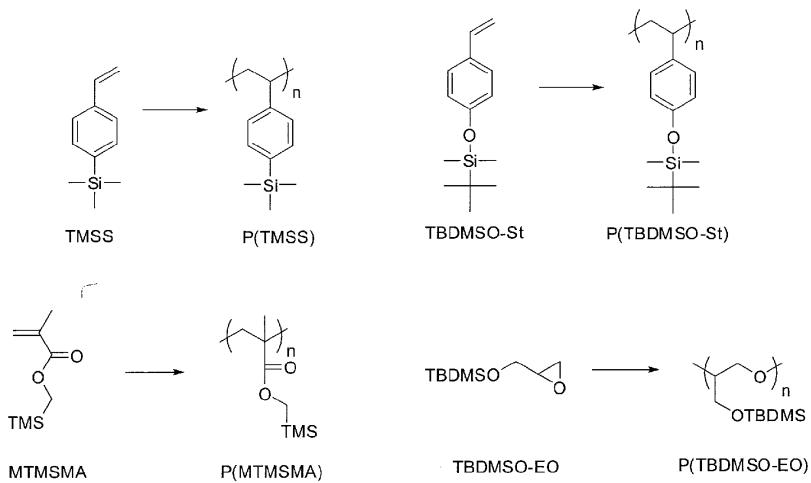
전체 청구항 수 : 총 48 항

(54) 발명의 명칭 블록 공중합체 박막에서 도메인 배향을 조절하기 위해 화학 중착된 필름의 사용

(57) 요약

본 발명은 하층 블록 공중합체 필름의 상이한 도메인과 비우선적으로 상호 작용하는 계면을 생성하는 물질의 진공 중착 박막을 사용한다. 비우선적 계면은 습윤층의 형성을 방지하고 블록 공중합체에서 도메인의 배향에 영향을 미친다. 중착 중합체의 목적은 리소그래피 패턴으로서 작용할 수 있는 블록 공중합체 필름의 나노구조화 괴처를 생성하는 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

엘리슨 크리스토퍼 존

미국 78739 텍사스 오스틴 알롭히아 닥터 8417

베이츠 크리스토퍼 엠

미국 78757 텍사스주 오스틴 유닛 비 루스 에비뉴
1203

세스히모 타케히로

미국 78705 텍사스주 오스틴 아파트 9103 웨스트
38 스트리트 800

쿠센 줄리아

미국 78731 텍사스 오스틴 아파트 88 우드 할로우
닥터 7122

산토스 로간 제이

미국 78705 텍사스주 오스틴 아파트 112 뉴에세스
스트리트 2802

딘 레온

미국 992080 워싱턴주 스포캔 드럼헬러 노스 6703
라우쉬 에리카 엘

미국 78729 텍사스주 오스틴 위스터우드 스트리트
13311

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 블록 공중합체 필름를 기판 상에 코팅하고,
- b) 상기 블록 공중합체의 상부에 톱 코트(top coat)를 기상 증착에 의해 도포하며,
- c) 어닐링함으로써 블록 공중합체 도메인 배향을 달성하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 어닐링이 용매 증기로 노출에 의한 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 어닐링이 가열에 의한 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 기판이 실리콘을 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 기판이 실리콘 웨이퍼인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 기판이 석영인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 기판이 유리인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 기판이 플라스틱인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 기판이 투명한 기판인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 기판이 롤투롤(roll-to-roll) 기판인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 기판은 표면 에너지가 2개 블록의 표면 에너지 사이에 있는 기판 표면 에너지 중화층으로 코팅되는 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 기판 표면 에너지 중화층은 (a) 고 Tg 중합체, (b) 가교된 중합체, (c) 증착 중합체 예컨대 파릴렌, (d) 실릴화체의 소분자 유도체, 및 (e) 기판에 중합체의 말단 부착에 의한 폴리머 브러시(polymer brush)로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 블록 상에 10 중량% 이상의 실리콘을 함유하는 것인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 톱 코트는 유기성인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 톱 코트는 무기 산화물인 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 톱 코트는 파릴렌인 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 톱 코트는 파릴렌 유도체인 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 파릴렌은 파릴렌 N, 파릴렌 D, 파릴렌 C, 파릴렌 HT®, 및 파릴렌 X로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, d) 나노구조체가 형성되는 조건 하에 상기 층상 구조를 처리하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 처리는 어닐링을 포함하는 것인 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 어닐링은 가열을 포함하는 것인 방법.

청구항 22

제19항에 있어서, e) 톱 코트와 블록 공중합체 일부가 제거되어 상기 나노구조체를 나타내는 조건하에 상기 층상 구조를 예칭하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 23

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 리소그래피 패턴 공정에서 예칭 마스크로서 사용될 수 있는 나노구조화 재료를 형성하는 것인 방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 제3 단량체가 제공되고 상기 블록 공중합체는 트리블록 공중합체인 방법.

청구항 25

제22항의 방법에 따라 제조된 예칭된 나노구조체.

청구항 26

제22항에 있어서, 상기 예칭은 산소 예칭을 포함하는 것인 방법.

청구항 27

제22항에 있어서, 상기 나노구조체는 라멜라, 실린더, 수직 정렬된 실린더, 수평 정렬된 실린더, 구, 나선체 (gyroid), 네트워크 구조체, 및 계층화 나노구조체로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 28

제22항에 있어서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체가 실질적으로 표면의

평면에 대해 수직으로 정렬되는 것인 방법.

청구항 29

제1항에 있어서, 성분의 비율은 층의 표면 에너지가 달라지도록 달라질 수 있는 것인 방법.

청구항 30

제1항에 있어서, 표면 에너지는 처리 조성물이 열로 어닐링될 때 전환되는 것인 방법.

청구항 31

제11항에 있어서, 표면 에너지 중화층의 도포는

- i) 상기 표면 에너지 중화층 중합체를 용매에 용해시키고;
- ii) 표면 에너지 중화층 중합체를 표면 상에 스핀 코팅하고;
- iii) 250°C에 5분간 노출에 의해 가교결합시키며;
- iv) 이어서 용매로 세척하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 용매는 톨루엔인 방법.

청구항 33

제1 층, 제2 층 및 제3 층을 표면 상에 포함하는 층상 구조로서, 상기 제1 층은 표면 에너지 중화층을 포함하며, 상기 제2 층은 블록 공중합체 필름을 포함하고, 상기 제3 층은 파릴렌을 포함하는 층상 구조.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 표면이 실리콘을 포함하는 것인 층상 구조.

청구항 35

블록 공중합체 필름에 톱 코트를 도포하여 층상 구조를 형성하는 방법으로서,

- a) 표면, 표면 에너지 중화층 공중합체, 블록 공중합체, 및 파릴렌을 포함하는 조성물을 제공하는 단계;
- b) 상기 표면 상에 가교된 중합체를 포함하는 제1 층이 생성되는 조건하에 상기 표면을 처리하는 단계;
- c) 상기 표면 상에 블록 공중합체 필름을 포함하는 제2 층이 생성되는 조건하에 상기 제1 층을 블록 공중합체로 코팅하는 단계; 및
- d) 상기 표면 상에 제3 층을 생성하도록 상기 제2 층 상에 진공 증착에 의해 상기 조성물을 증착시키는 단계로서, 상기 제3 층은 상기 블록 공중합체 필름 표면 상에 톱 코트를 포함하며, 상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은 층상 구조를 포함하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 36

제35항에 있어서,

- e) 나노구조체가 형성되는 조건하에 상기 층상 구조를 처리하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 처리가 어닐링을 포함하는 것인 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 상기 어닐링은 가열을 포함하는 것인 방법.

청구항 39

제36항에 있어서,

f) 톱 코트와 블록 공중합체 일부가 제거되어 상기 나노구조체를 나타내는 조건하에 상기 층상 구조를 예칭하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 40

제39항에 있어서, 상기 예칭은 산소 예칭을 포함하는 것인 방법.

청구항 41

제36항에 있어서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체가 실질적으로 표면의 평면에 대해 수직으로 정렬되는 것인 방법.

청구항 42

제35항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 2종 이상의 단량체 유래의 중합체로부터 제조되는 것인 방법.

청구항 43

제36항에 있어서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체가 실질적으로 표면의 평면에 대해 수직으로 정렬되는 것인 방법.

청구항 44

제35항에 있어서, 상기 표면은 실리콘 웨이퍼 위에 있는 것인 방법.

청구항 45

제35항에 있어서, 상기 표면 에너지 중화층 중합체는 상기 실리콘 웨이퍼의 표면 상에 스판 코트 처리에 의해 증착된 것인 방법.

청구항 46

제35항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 리소그래피 패턴 공정에서 예칭 마스크로서 사용될 수 있는 나노구조화 재료를 형성하는 것인 방법.

청구항 47

제35항에 있어서, 제3 단량체가 제공되고 상기 블록 공중합체는 트리블록 공중합체인 방법.

청구항 48

제39항의 방법에 따라 제조된 예칭된 나노구조체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 하층 블록 공중합체 필름의 상이한 도메인과 비우선적으로 상호 작용하는 계면(interface)을 생성하는 물질의 진공 증착 박막을 사용한다. 비우선적 계면은 습윤층의 형성을 방지하고 블록 공중합체에서 도메인의 배향에 영향을 미친다. 증착 중합체의 목적은 리소그래피 패턴으로서 작용할 수 있는 블록 공중합체 필름의 나노구조화 피처를 생성하는 것이다.

배경기술

[0002] 종래의 멀티그레인(multigrain) 매체(media)를 사용한 하드 디스크 드라이브에서 면 밀도의 향상은 현재 초상자성 한계에 의해 제한된다[1]. 비트 패턴이 있는(bit patterned) 매체는 비자성 물질에 의해 분리된 고립 자기 도(isolated magnetic island)를 생성함으로써 이러한 한계를 피할 수 있다. 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography)는 템플레이트(template)가 서브-25 nm 피처(feature)에 의해 생성될 수 있는 경우 비트 패턴이 있는 매체를 제조하기 위한 매력적인 해결책이다[2]. 느린 산출량으로 인해 전자빔 리소스래퍼의

막대한 비용과 광학 리소그래피에서 해상 한계(resolution limit)[3]는 새로운 템플레이트 패턴화 공정을 필요로 한다. 대략 5-100 nm의 명확하게 정의된 구조로 디블록 공중합체의 자기 조립[4]은 비트 패턴이 있는 매체의 제조에 필요한 길이 스케일(length scale)로 피처를 생성한다. 이것은 임프린트 리소그래피를 위한 템플레이트를 제조하기 위해 블록 공중합체를 사용함으로써 가장 효율적으로 달성한다[5]. 적합한 템플레이트를 사용하면, 임프린트 리소그래피는 비트 패턴이 있는 매체를 효율적으로 제조하는데 사용될 수 있다. 이전의 연구에서는 내에칭성[6] 내지 후증합 SiO₂ 성장[7], 초임계 CO₂를 사용한 실리카 증착[8], 및 실리콘 함유 폐로센일 단량체[9]를 위해 블록 하나로 선택적 실리콘 혼입에 의한 육각형으로 패킹된 실린더 형태를 제조하는 블록 공중합체를 목표로 삼았다. 실리콘이 제공하는 양호한 산소 에칭 콘트라스트(etch contrast)에 의해 에칭될 수 있는 나노구조체의 바람직한 구조 정렬로서 서브-100 nm 피처를 갖는 임프린트 템플레이트를 생성하는 방법이 필요한 것이다.

발명의 내용

[0003]

일 실시형태에서, 본 발명은 a) 기판상에 블록 공중합체 필름을 코팅하고, b) 기상 증착에 의한 블록 공중합체의 상부에 톱 코트를 도포하며, c) 어닐링에 의해 블록 공중합체 도메인 배향을 달성하는 방법에 관한 것이다. 일 실시형태에서, 상기 어닐링은 용매 증기로 노출에 의한 것이다. 일 실시형태에서, 상기 어닐링은 가열에 의한 것이다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 실리콘을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 실리콘 웨이퍼이다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 석영이다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 유리이다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 플라스틱이다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 투명한 기판이다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 롤투롤(roll-to-roll) 기판이다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 2개 블록의 표면 에너지 사이에 있는 표면 에너지를 갖는 기판 표면 에너지 중화층으로 코팅된다. 일 실시형태에서, 상기 기판 표면 에너지 중화층은 (a) 고 Tg 중합체, (b) 가교된 중합체, (c) 증착 중합체 예컨대 파릴렌, (d) 실릴화제의 소분자 유도체, 및 (e) 기판에 중합체의 말단 부착에 의한 폴리머 브러시(polymer brush)로 이루어진 군에서 선택된다. 일 실시형태에서, 상기 블록 공중합체는 블록 위에 10 중량% 이상의 실리콘을 함유한다. 일 실시형태에서, 상기 톱 코트는 유기이다. 일 실시형태에서, 상기 톱 코트는 무기 산화물이다. 일 실시형태에서, 상기 톱 코트는 파릴렌이다. 일 실시형태에서, 상기 톱 코트는 파릴렌 유도체이다. 일 실시형태에서, 상기 파릴렌은 파릴렌 N, 파릴렌 D, 파릴렌 C, 파릴렌 HT®, 및 파릴렌 X로 이루어진 군에서 선택된다. 일 실시형태에서, 본 방법은 추가로 d) 나노구조체가 형성되는 조건하에 상기 층상 구조를 처리하는 것을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 처리는 어닐링을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 어닐링은 가열을 포함한다. 일 실시형태에서, 본 방법은 추가로 e) 톱 코트와 일부 블록 공중합체가 제거되는 조건하에 상기 층상 구조를 에칭하여 상기 나노구조체를 나타내는 것을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 블록 공중합체는 리소그래피 패턴 공정에서 에칭 마스크로서 사용될 수 있는 나노구조화 재료를 형성한다. 일 실시형태에서, 제3 단량체가 제공되며 상기 블록 공중합체는 트리블록 공중합체이다. 일 실시형태에서, 본 발명은 상기에 기재한 방법에 따라 제조된 에칭된 나노구조체에 관한 것이다. 일 실시형태에서, 상기 에칭은 산소 에칭을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 나노구조체는 라멜라, 실린더, 수직 정렬된 실린더, 수평 정렬된 실린더, 구, 나선체(gyroid), 네트워크 구조체, 및 계층화 나노구조체로 이루어진 군에서 선택된다. 일 실시형태에서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체는 실질적으로 표면의 평면에 대해 수직으로 정렬된다. 일 실시형태에서, 성분들의 비율은 층의 표면 에너지가 달라지도록 바뀔 수 있다. 일 실시형태에서, 표면 에너지는 처리 조성물이 열로 어닐링될 때 전환된다. 일 실시형태에서, 표면 에너지 중화층의 도포는 i) 상기 표면 에너지 중화층 중합체를 용매에 용해시키고; ii) 표면 상에 표면 에너지 중화층 중합체를 스펀 코팅하고; iii) 250°C로 5분간 노출에 의해 가교결합시키며; iv) 이어서 용매로 세척하는 것을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 용매는 톨루엔이다.

[0004]

일 실시형태에서, 본 발명은 기판상에 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 포함하는 층상 구조에 관한 것이며, 여기서 상기 제1 층은 표면 에너지 중화층을 포함하고, 제2 층은 블록 공중합체 필름을 포함하며, 상기 제3 층은 파릴렌을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 실리콘을 포함한다.

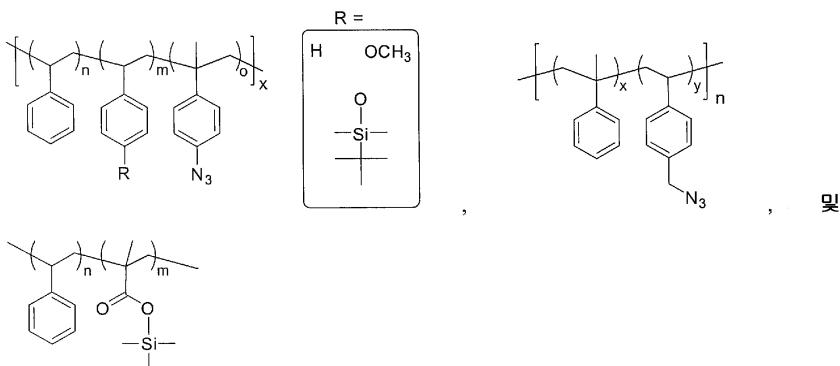
[0005]

일 실시형태에서, 본 발명은 블록 공중합체 필름에 톱 코트를 도포하여 층상 구조를 형성하는 방법에 관한 것이다; 이 방법은 a) 표면, 표면 에너지 중화층, 블록 공중합체, 및 파릴렌을 포함하는 조성물을 제공하는 단계; b) 상기 표면 상에 제1 층이 생성되는 조건하에 상기 표면을 처리하는 단계로서, 상기 층은 가교된 중합체를 포함하는 단계; c) 상기 표면 상에 블록 공중합체 필름을 포함하는 제2 층이 생성되는 조건하에 상기 제1 층을 블록 공중합체로 코팅하는 단계; 및 d) 상기 표면 상에 제3 층을 생성하도록 상기 제2 층에 진공 증착에 의해 상기 조성물을 증착하는 단계로서, 상기 제3 층은 상기 블록 공중합체 필름 표면 상에 톱 코트를 포함하며, 상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은 층상 구조를 포함하는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 본 발명은 추가로 e) 나

노구조체가 형성되는 조건하에 상기 충상 구조를 처리하는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 처리는 어닐링을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 어닐링은 가열을 포함한다. 일 실시형태에서, 본 발명은 추가로 f) 텁 코트와 일부 블록 공중합체가 제거되는 조건하에 상기 충상 구조를 예칭하여 상기 나노구조체를 나타내는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 예칭은 산소 예칭을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체는 실질적으로 표면의 평면에 대해 수직으로 정렬된다. 일 실시형태에서, 상기 블록 공중합체는 2종 이상의 단량체 유래 중합체로부터 제조된다. 일 실시형태에서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체는 실질적으로 표면의 평면에 대해 수직으로 정렬된다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 실리콘 웨이퍼 위에 있다. 일 실시형태에서, 상기 표면 에너지 중화층 중합체는 상기 실리콘 웨이퍼의 표면 상에 스핀 코트 처리에 의해 증착된다. 일 실시형태에서, 상기 블록 공중합체는 리소그래피 패턴 공정에서 예칭 마스크로서 사용될 수 있는 나노구조화 재료를 형성한다. 일 실시형태에서, 제3 단량체가 제공되고 상기 블록 공중합체는 트리블록 공중합체이다. 일 실시형태에서, 본 발명은 상기한 방법에 따라 제조된 예칭된 나노구조체에 관한 것이다.

[0006]

일 실시형태에서, 본 발명은 블록 공중합체 필름에 텁 코트를 도포하여 충상 구조를 형성하는 방법을 개시하며; 이 방법은 a) 표면, 블록 공중합체, 및 파릴렌을 제공하는 단계; b) 상기 표면 상에 제1 층이 생성되는 조건하에 상기 표면을 처리하는 단계로서, 상기 층은 가교된 중합체를 포함하는 단계; c) 상기 표면 상에 블록 공중합체 필름을 포함하는 제2 층이 생성되는 조건하에 상기 제1 층을 블록 공중합체로 코팅하는 단계; 및 d) 상기 표면 상에 제3 층을 생성하도록 상기 제2 층에 진공 증착에 의해 상기 파릴렌을 증착하는 단계로서, 상기 제3 층은 상기 블록 공중합체 필름 표면 상에 텁 코트를 포함하며, 상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은 충상 구조를 포함하는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 추가로 e) 나노구조체가 형성되는 조건하에 상기 충상 구조를 처리하는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 처리는 어닐링을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 어닐링은 가열을 포함한다. 일 실시형태에서, 본 방법은 추가로 f) 텁 코트와 일부 블록 공중합체가 제거되는 조건하에 상기 충상 구조를 예칭하여 상기 나노구조체를 나타내는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 예칭은 산소 예칭을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체는 실질적으로 표면의 평면에 대해 수직으로 정렬된다. 일 실시형태에서, 상기 파릴렌은 파릴렌 N, 파릴렌 D, 파릴렌 C, 파릴렌 HT®, 및 파릴렌 X를 포함하는 군에서 선택된다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 실리콘 웨이퍼 위에 있다. 일 실시형태에서, 상기 표면 에너지 중화층 중합체는 파릴렌을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 표면 에너지 중화층 중합체는 중합체 성분 중 하나가 파릴렌인 다양한 중합체 성분으로 이루어진다. 일 실시형태에서, 상기 표면 에너지 중화층 중합체 성분은 증착될 수 있어야 한다. 일 실시형태에서, 파릴렌 성분들의 비율은 표면 에너지 중화층 중합체 층의 표면 에너지가 달라지도록 바뀔 수 있다. 일 실시형태에서, 표면 에너지는 표면 에너지 중화층 중합체가 열로 어닐링될 때 전환된다. 일 실시형태에서, 본 발명은 상기한 방법에 따라 제조된 나노구조체에 관한 것이다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 상기 표면 에너지 중화층 중합체가 상기 표면에 가교 결합되는 조건하에 처리되며 i) 상기 표면 에너지 중화층 중합체를 용매에 용해시키고; ii) 표면 에너지 중화층 중합체를 표면 상에 스핀 코팅하고; iii) 250°C에 5분간 노출에 의해 가교결합시키며; iv) 이어서 용매로 세척하는 것을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 용매는 툴루엔이다. 일 실시형태에서, 일 실시형태에서, 상기 표면 에너지 중화층 중합체는 하기를 포함하는 군에서 선택된다:



[0007]

일 실시형태에서, 상기 블록 공중합체는

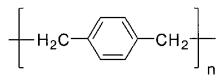
$$\text{H} \left(\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{C} \end{array} \right)_m \left(\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{C} \end{array} \right)_n \left(\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{C} \end{array} \right)_2 \left(\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{C} \end{array} \right)_2 \left(\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{C} \end{array} \right)_n \left(\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{C} \end{array} \right)_m$$

합체는 ---Si--- , TMSS-Sty, 및 MTMSMA-Sty를 포함하는 군에서 선택된다.

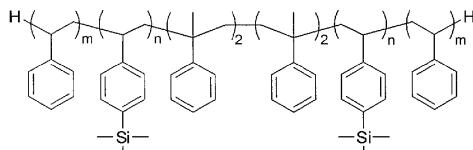
일 실시형태에서, 블록 공중합체 필름을 생성하는 상기 조건은 i) 상기 블록 공중합체를 용매에 용해시키고; ii) 1) 표면 에너지 중화층 중합체와 가교결합, 2) 고 Tg 중합체, 3) 증착 중합체, 4) 종래의 작용화 실란 처리, 및 5) 중합체 말단 위에서 표면에 공유 결합으로 부착되는 중합체 브러시 표면 처리 중 하나에 의해 표면 상에서 블록 공중합체를 스핀 코팅하며; 및 iii) 이어서 110°C에서 1분간 베이킹하는 것을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 용매는 틀루엔이다. 일 실시형태에서, 본 방법은 추가로 단계 e)를 포함하며, 이 단계는 박막을 170°C에서 18시간 가열하는 것을 포함한다. 일 실시형태에서, 본 발명은 상기에 기재한 방법에 따라 제조된 에칭된 나노구조체를 포함한다. 일 실시형태에서, 본 발명은 표면 상에 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 포함하는 층상 구조를 포함하며, 여기서 상기 제1 층은 1) 표면 에너지 중화층 중합체와 가교결합, 2) 고 Tg 중합체, 3) 증착 중합체, 4) 종래의 작용화 실란 처리, 및 5) 중합체 말단 위에서 표면에 공유 결합으로 부착되는 중합체 브러시로 이루어진 군에서 선택된 표면 처리를 포함하며, 상기 제2 층은 블록 공중합체 필름을 포함하고, 상기 제3 층은 파릴렌을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 실리콘, 유리 또는 석영을 포함한다. 일 실시형태에서, 보조 톱 코트 조성물은 중합체 성분 중 하나가 파릴렌인 다양한 중합체 성분으로 이루어진다. 일 실시형태에서, 상기 톱 코트 성분은 증착될 수 있어야 한다. 일 실시형태에서, 성분들의 비율은 톱 코트 층의 표면 에너지가 달라지도록 바뀔 수 있다. 일 실시형태에서, 표면 에너지는 톱 코트가 베이킹될 때 전환된다. 일 실시형태에서, 하기 조건으로 블록 공중합체의 산소 플라즈마 에칭을 생성하도록 도메인 배향 조절된 블록 공중합체 필름을 에칭하는 추가 단계 f)를 포함한다: 압력 = 90 mTorr, RF 전력 = 80 W, ICP 전력 = 100 W, O₂ 유속 = 5 분당 표준 입방 센티미터(SCCM), 온도 = 15°C, 시간 = 35초. 일 실시형태에서, 본 발명은 상기에 기재한 방법에 따라 제조된 에칭된 나노구조체에 관한 것이다. 일 실시형태에서, 본 발명은 상부층이 파릴렌인 층상 구조에 관한 것이다.

[0008]

일 실시형태에서, 본 발명은 블록 공중합체 필름에 톱 코트를 도포하여 층상 구조를 형성하는 방법에 관한 것이다



며; 이 방법은 a) 표면, 블록 공중합체, 및 구조가 인 파릴렌을 제공하는 단계; b) 상기 표면 상에 제1 층이 생성되는 조건하에 상기 표면을 처리하는 단계로서, 상기 층은 가교된 중합체를 포함하는 단계; c) 상기 표면 상에 블록 공중합체 필름을 포함하는 제2 층이 생성되는 조건하에 상기 제1 층을 블록 공중합체로 코팅하는 단계; 및 d) 상기 표면 상에 제3 층을 생성하도록 상기 제2 층에 진공 증착에 의해 상기 파릴렌을 증착하는 단계로서, 상기 제3 층은 상기 블록 공중합체 필름 표면 상에 톱 코트를 포함하며, 상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은 층상 구조를 포함하는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 본 방법은 추가로 e) 나노구조체가 형성되는 조건하에 상기 층상 구조를 처리하는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 처리는 어닐링을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 어닐링은 가열을 포함한다. 일 실시형태에서, 본 방법은 추가로 f) 톱 코트와 일부 블록 공중합체가 제거되는 조건하에 상기 층상 구조를 에칭하여 상기 나노구조체를 나타내는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 에칭은 산소 에칭을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체는 실질적으로 표면의 평면에 대해 수직으로 정렬된다. 일



실시형태에서, 블록 공중합체는 구조가

이다. 일 실시형태에서, 상

기 블록 공중합체는 2종 이상의 단량체로부터 제조된다. 일 실시형태에서, 상기 제1 단량체는 중합될 수 있는 실리콘 원자를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 제2 단량체는 중합될 수 있는 실리콘이 없는 단량체를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체는 표면의 평면에 대해 실질적으로 수직으로 정렬된다. 일 실시형태에서, 상기 처리는 상기 코팅된 블록 공중합체 필름 표면 상에 중합체의 진공 증착을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 실리콘 웨이퍼 위에 있다. 일 실시형태에서, 상기 실리콘 웨이퍼는 표면 에너지 중화층 중합체를 갖는다. 일 실시형태에서, 상기 표면 에너지 중화층 중합체는 상기 실리콘 웨이퍼의 표면 위에 스핀 코트 처리에 의해 증착된다. 일 실시형태에서, 블록 공중합체는 리소그래피 패턴 공정에서 에칭 마스크로서 사용될 수 있는 나노구조화 재료를 형성한다. 일 실시형태에서, 블록 중 하나는 폴리트리메틸실릴스티렌이다. 일 실시형태에서, 상기 제1 단량체는 트리메틸-(2-메틸렌-부트-3-엔일)실란이다. 일 실시형태에서, 상기 제1 단량체는 실리콘 함유 메타크릴레이트이다. 일 실시형태에서, 상기 제1 단량체는 메티크릴옥시메틸트리메틸실란(MTMSMA)이다. 일 실시형태에서, 제3 단량체가 제공되며 상기 블록 공중합체는 트리블록 공중합체이다. 일 실시형태에서, 본 발명은 상기한 방법에 따라 제조된 에칭된 나노구조체에 관한

것이다.

[0009]

일 실시형태에서, 본 발명은 블록 공중합체 필름에 톱 코트를 도포하여 층상 구조를 형성하는 방법에 관한 것이다; 이 방법은 a) 표면, 블록 공중합체, 및 파릴렌을 제공하는 단계; b) 상기 표면 상에 제1 층이 생성되는 조건하에 상기 표면을 처리하는 단계로서, 상기 층은 가교된 중합체를 포함하는 단계; c) 상기 표면 상에 블록 공중합체 필름을 포함하는 제2 층이 생성되는 조건하에 상기 제1 층을 블록 공중합체로 코팅하는 단계; 및 d) 상기 표면 상에 제3 층을 생성하도록 상기 제2 층에 진공 증착에 의해 상기 파릴렌을 증착하는 단계로서, 상기 제3 층은 상기 블록 공중합체 필름 표면 상에 톱 코트를 포함하며, 상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은 층상 구조를 포함하는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 추가로 e) 나노구조체가 형성되는 조건하에 상기 층상 구조를 처리하는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 처리는 어닐링을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 어닐링은 가열을 포함한다. 일 실시형태에서, 추가로 f) 톱 코트와 일부 블록 공중합체가 제거되는 조건하에 상기 층상 구조를 에칭하여 상기 나노구조체를 나타내는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 에칭은 산소 에칭을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체는 실질적으로 표면의 평면에 대해 수직으로 정렬된다. 일 실시형태에서, 상기 블록 공중합체는 2종 이상의 단량체로부터 유도된 2종 이상의 중합체로부터 제조된다. 일 실시형태에서, 제1 단량체는 중합될 수 있는 실리콘 원자를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 제2 단량체는 중합될 수 있는 실리콘이 없는 단량체를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체는 표면의 평면에 대해 실질적으로 수직으로 정렬된다. 일 실시형태에서, 상기 처리는 상기 코팅된 블록 공중합체 필름 표면 상에 중합체의 진공 증착을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 중합체는 파릴렌이다. 일 실시형태에서, 상기 파릴렌은 파릴렌 N, 파릴렌 D, 파릴렌 C, 파릴렌 HT®, 및 파릴렌 X를 포함하는 군에서 선택된다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 실리콘 웨이퍼 위에 있다. 일 실시형태에서, 상기 실리콘 웨이퍼는 표면 에너지 중화층 중합체를 갖는다. 일 실시형태에서, 상기 표면 에너지 중화층 중합체는 상기 실리콘 웨이퍼의 표면 상에 스핀 코트 처리에 의해 증착된다. 일 실시형태에서, 블록 공중합체는 리소그래피 패턴 공정에서 에칭 마스크로서 사용될 수 있는 나노구조화 재료를 형성한다. 일 실시형태에서, 상기 제1 단량체는 트리메틸-(2-메틸렌-부트-3-엔일)실란이다. 일 실시형태에서, 상기 제1 단량체는 트리메틸실릴스티렌이다. 일 실시형태에서, 상기 제1 단량체는 실리콘 함유 메타크릴레이트이다. 일 실시형태에서, 상기 제1 단량체는 메타크릴옥시메틸트리메틸실란(MTMSMA)이다. 일 실시형태에서, 제3 단량체가 제공되며 상기 블록 공중합체는 트리블록 공중합체이다. 일 실시형태에서, 본 발명은 상기에 기재한 방법에 따라 제조된 에칭된 나노구조체에 관한 것이다. 일 실시형태에서, 본 발명은 상부 제3 층이 파릴렌인 층상 구조에 관한 것이다.

[0010]

일 실시형태에서, 본 발명은 도메인 배향 조절 블록 공중합체 필름의 제조 방법을 개시하며; 이 방법은 a) 제1 단량체와 제2 단량체를 제공하는 단계; b) 상기 제2 단량체의 반응성 중합체가 형성되는 조건 하에 상기 제2 단량체를 처리하는 단계; c) 상기 제1 단량체를 상기 실리콘 함유 블록 공중합체가 합성되는 조건 하에 상기 제2 단량체의 상기 반응성 중합체와 반응시키는 단계; d) 블록 공중합체 필름을 생성하도록 표면을 상기 블록 공중합체로 코팅하는 단계; 및 e) 나노구조체가 형성되는 조건하에 상기 필름을 처리하는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 제1 단량체는 중합될 수 있는 실리콘 원자를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 제2 단량체는 중합될 수 있는 실리콘이 없는 단량체를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체는 표면의 평면에 대해 실질적으로 수직으로 정렬된다. 일 실시형태에서, 상기 처리는 상기 코팅된 블록 공중합체 필름 표면 상에 중합체의 진공 증착을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 중합체는 폴리(p-크실렌)이다. 일 실시형태에서, 상기 폴리(p-크실렌)은 파릴렌 N, 파릴렌 D, 파릴렌 C, 파릴렌 HT®, 및 파릴렌 X를 포함하는 군에서 선택된다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 실리콘 웨이퍼 위에 있다. 일 실시형태에서, 상기 실리콘 웨이퍼는 표면 에너지 중화층을 갖는다. 일 실시형태에서, 상기 표면 에너지 중화층 중합체는 상기 실리콘 웨이퍼의 표면 상에 스핀 코트 처리에 의해 증착된다. 일 실시형태에서, 블록 공중합체는 리소그래피 패턴 공정에서 에칭 마스크로서 사용될 수 있는 나노구조화 재료를 형성한다. 일 실시형태에서, 블록 중 하나는 폴리트리메틸실릴스티렌이다. 일 실시형태에서, 상기 제1 단량체는 트리메틸-(2-메틸렌-부트-3-엔일)실란이다. 일 실시형태에서, 상기 제1 단량체는 실리콘 함유 메타크릴레이트이다. 일 실시형태에서, 상기 제1 단량체는 메타크릴옥시메틸트리메틸실란(MTMSMA)이다. 일 실시형태에서, 제3 단량체가 제공되며 상기 블록 공중합체는 트리블록 공중합체이다. 일 실시형태에서, 본 발명은 상기에 기재한 방법에 따라 제조된 필름에 관한 것이다.

[0011]

종래의 리소그래피에서 피처 크기 제한을 극복하려는 필요성은 블록 공중합체 템플레이트를 사용하여 새로운 패턴화 기술의 개발을 유도하였다. 이들 용도를 위한 이상적인 블록 공중합체 시스템은 블록 사이에 높은 에칭 콘트라스트를 갖고 있어서 양호한 피처 해상도와 높은 카이 파라미터를 촉진하여 소 피처를 달성한다. 추가의 바

람직한 속성은 중합체가 산소에 의한 반응성 이온 에칭 동안 튼튼한 산화물 마스크를 형성하도록 실리콘 함량이 높은 중합체이다. 에칭 콘트라스트를 달성하기 위해, 이들 실리콘 함유 중합체는 인접 블록이 유기이고 쉽게 에칭되는 블록 공중합체로 혼입될 수 있다. 또한 일부 경우에, 실리콘을 블록 중 하나로 혼입하는 것이 유사한 실리콘 결핍 블록 공중합체에 비해 카이를 증가시키는 것이 관찰된다. 본 발명이 특정 실리콘 함유 공중합체로 한정되지는 않는다. 일 실시형태에서, 본 발명은 에칭 콘트라스트가 높은 나노스케일 패턴으로 자기 조립하는 블록 공중합체 시스템을 포함한다.

[0012] 나노스케일 리소그래피 패턴화에 사용된 블록 공중합체는 전형적으로 자기 조립하여 10-100 nm 특성 크기를 갖는 구조체를 생성한다. 일 실시형태에서, 본 발명은 블록 중 하나가 매우 작은 구조체의 제조를 가능하게 하는 프로파르길 작용화, 화학 개질 천연 물질인 블록 공중합체를 포함한다. 일 실시형태에서, 본 발명은 실리콘 함유 합성 블록과 함께 블록을 포함하며, 이의 조합은 매우 높은 에칭 선택성을 제공한다. 일 실시형태에서, 본 발명은 종래의 리소그래피 기술의 피처 크기 제한을 극복하는데 가능성 있는 해결책이며, 자기 조립 블록 공중합체를 사용하여 나노스케일 피처를 패턴화하는 것을 포함한다. 블록 공중합체 리소그래피는 종래의 리소그래피 기술에 존재한 물리적 제한 및 비용 제한을 피한다. 고 분리 강도(segregation strength)를 가진 중합체는 포토리소그래피에 의해 얻을 수 있는 것보다 훨씬 작은 피처를 형성할 수 있으며 전자 빔 리소그래피보다 시간 집약도가 낮은 공정을 이용하여 이렇게 할 수 있다. 이 방법은 블록 공중합체의 도메인 중 하나가 견식 에칭에 대해 높은 저항성을 갖는 경우 유용할 뿐이다. 이는 10 중량% 초과의 원소 실리콘을 블록 중 하나에 혼입함으로써 폐용이하게 성취된다. 일 실시형태에서, 이러한 실리콘 함유 블록 공중합체가 본원에서 참조로서 원용되는, 발명의 명칭이 "Silicon-Containing Block Co-Polymers, Methods for Synthesis and Use"인 국제특허출원 PCT/US11/28867호[10]에 기재되어 있다. 내화성 산화물을 형성하는 다른 원소가 유사한 형식으로 작용할 수 있다. 본 발명이 특정 실리콘 함유 단량체 또는 공중합체로 한정되는 것은 아니다. 예시 단량체는 도 1에 제시되어 있다.

[0013] 일 실시형태에서, 실리콘 함유 블록 공중합체는 예를 들어 스판 코팅에 의해, 바람직하게는 물리적 피처, 예컨대 크기가 100 nm 미만(및 바람직하게는 크기가 50 nm 이하)인 나노구조체가 표면 상에 자연스럽게 형성되는 조건하에, 표면에 도포된다. 일 실시형태에서, 피처는 블록 하나가 다른 블록의 실질적인 에칭 없이 에칭될 수 있는 매우 상이한 에칭 속도를 갖는다. 바람직한 실시형태에서, 이러한 나노구조체는 도메인 간격이 약 50 nm 이하인 실린더 형태를 갖는다. 일 실시형태에서, 나노구조체는 육각형으로 포장된다. 나노구조체 형성을 위한 이러한 조건은 열 또는 용매에 의한 어닐링을 포함할 수 있다. 대안으로, 표면 에너지 중화층의 특성이 나노구조성장을 조절하거나 가능하게 하도록 원하는 표면 에너지를 부여하는 물질로 처음에 표면을 처리할 수 있다. 대안으로, 조건은 도포된 실리콘 함유 공중합체의 두께를 바꾸는 것을 포함할 수 있다. 그러나, 나노구조체가 제조되면, 일 실시형태에서, 본 방법은 추가로 상기 나노구조체를 에칭하는 것을 포함한다.

[0014] 본 발명이 특정 실리콘 함유 단량체 또는 공중합체로 한정되지는 않는다. 예시 단량체는 도 1에 제시된다.

도면의 간단한 설명

[0015] 본 발명의 특징과 장점에 대한 더 완전한 이해를 위해, 현재 첨부 도면과 함께 본 발명의 상세한 설명을 참조한다.

도 1은 예시의 실리콘 함유 단량체의 비제한 구조를 보여준다.

도 2는 파릴렌 중합, 본 실시예에서 파릴렌 N의 중합의 일예를 보여준다.

도 3은 다양한 파릴렌 중합체: 파릴렌 N, 파릴렌 D, 파릴렌 C, 파릴렌 HT®, 및 파릴렌 X의 일예를 보여준다.

도 4는 블록 공중합체 라벨라가 실리콘 웨이퍼 상에 상이한 계면 에너지를 제공하는 방법을 도시한 다이아그램을 보여준다.

도 5는 도포 기술, 산/염기 가용성 중합체의 스판 코팅 대 중합체의 진공 증착에서의 차이를 보여준다.

도 6은 실리콘 웨이퍼 상에 다층 블록 공중합체의 구조화를 위한 구조 다이아그램을 보여준다. 수평 스판 코트 블록 공중합체를 공기보다 더 유리한 표면 에너지로 도포한 다음, 상부 처리물을 증착시키고 어닐링하여 습윤층을 방지하고 수직 배열을 유도하고, 끝으로 코팅된 웨이퍼를 건조 O₂ 플라즈마 에칭하여 생성물을 제조한다.

도 7은 출발 물질 [2.2]파라시클로펜계 중합체의 실리콘 웨이퍼 제품으로 진공 증착 공정을 보여준다.

도 8은 블록 공중합체 상의 진공 증착 표면을 생성하는데 사용될 수 있는 다양한 일예의 파릴렌 단량체 단위(파

릴렌 N, 파릴렌 D, 파릴렌 C, 파릴렌 HT®, 및 파릴렌 X)를 보여준다. 다양한 반응성 기가 전공 증착된 상부 처리 층의 물리적 특성(표면 에너지 포함)에 영향을 미칠 것이다.

도 9는 3 랜덤 공중합체 표면 에너지 중화층을 보여준다.

도 10은 상이한 형태의 공중합체, 예컨대 TMSS-Sty 및 MTMSMA-Sty를 기재하며, 이들은 다수 두께로 라벨라 및 실린더로 배열될 수 있다.

도 11은 증착에서 파릴렌 필름 두께 대 온도 °C의 그래프를 보여준다.

도 12는 본원에서 참조로서 원용되는, Gorham W.F.(1966)[11]로부터 취한 다양한 단량체와 이들의 상응하는 축합 온도(°C)의 표를 보여준다.

도 13은 나노구조 형성의 밀그림(cartoon) 일예를 보여준다. 파릴렌의 도포와 후속 에칭으로부터 마이크로도메인의 배향이 조절된 3차원 다층 나노구조체가 에칭된 톱 코트로서 제시되고 나노구조체는 단일 단계 에칭 후 드러난다.

도 14는 블록 공중합체 조절 도메인 배향이 증착 필름과 산소 에칭 전 어닐링에 의해 결정되는 공중합체 필름의 박막으로 처리를 보여준다.

도 15는 배향을 위해 후속으로 처리될 층의 생성을 위한 구조화 공정의 다이아그램을 보여준다.

도 16은 원하는 블록 공중합체 배향을 생성하는 박막의 어닐링 및 기재된 조건(압력 = 90 mTorr, RF 전력 = 80 W, ICP 전력 = 100 W, O₂ 유속 = 5 분 당 표준 입방 센티미터(SCCM), 온도 = 15°C, 시간 = 35초) 하에 블록 공중합체의 후속 산소 플라즈마 에칭의 다이아그램을 보여준다.

도 17은 원하는 배향을 갖는 에칭된 박막의 투과 전자 현미경 화상을 보여준다. 에칭 깊이는 9.7 나노미터였다.

도 18은 배향을 위해 후속 처리될 층의 생성을 위한 대체 구조화 공정의 다이아그램을 보여준다. 여기서 증착된 파릴렌 표면 에너지 중화층이 실리콘 웨이퍼를 코팅하며 예컨대 도 15에서와 같이, 이전에 기재된 표면 에너지 중화층 대신에 사용된다.

도 19는 원하는 블록 공중합체 배향을 생성하는 박막의 어닐링 및 기재된 조건(압력 = 90 mTorr, RF 전력 = 80 W, ICP 전력 = 100 W, O₂ 유속 = 5 분 당 표준 입방 센티미터(SCCM), 온도 = 15°C, 시간 = 35초) 하에 블록 공중합체의 후속 산소 플라즈마 에칭의 다이아그램을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 정의

본 발명의 이해를 용이하게 하기 위해, 여러 용어를 하기에 정의한다. 본원에서 정의된 용어는 본 발명에 관한 분야의 당업자에 의해 통상적으로 이해되는 의미를 갖는다. 용어 예컨대 관사("a", "an" 및 "the")는 단지 단수형을 의미하는 것으로 의도되지 않으며, 구체적인 예가 예시를 위해 사용될 수 있는 일반적 클래스를 포함한다. 본원에서 전문 용어는 본 발명의 구체적인 실시형태를 기재하는데 사용되지만, 이들의 용법은 청구범위에 요약된 것을 제외하고, 본 발명의 한계를 정하지 않는다.

또한, 본 발명의 화합물을 구성하는 원자는 이러한 원자의 모든 동위체 형태를 포함할 것이다. 본원에서 사용된, 동위체는 동일한 원자 수를 갖지만 상이한 질량 수를 갖는 것들을 포함한다. 일반적인 일예로서 제한 없이, 수소의 동위체는 삼중수소 및 중수소를 포함하며, 탄소의 동위체는 ¹³C 및 ¹⁴C를 포함한다. 유사하게, 본 발명의 화합물 중 1 이상의 탄소 원자(들)은 실리콘 원자(들)에 의해 치환될 수 있다고 예상된다. 또한, 본 발명의 화합물 중 1 이상의 산소 원자(들)은 황 또는 셀레늄 원자(들)에 의해 치환될 수 있다고 예상된다.

블록 공중합체 또는 이의 블렌드는 임의의 편리한 방법에 의해 가교결합될 수 있다. 일 실시형태에서, 블록 공중합체 또는 이의 블렌드는 필름 또는 코팅으로서 증착된 다음 UV 광 또는 이온화 방사선을 사용하여 가교결합된다. 필요하다면, 가교결합 반응을 돋기 위해 자유 라디칼 개시제 또는 프로라즈(prorads)가 블록 공중합체 또는 이의 블렌드에 첨가될 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 블록 공중합체 또는 이의 블렌드는 특히 블록 공중합체 또는 이의 블렌드가 필름 형성 또는 코팅 조성물에 사용되는 경우 가교제를 포함한다. 바람직하게는, 가교제 및 가교제의 농도는 가교 반응의 속도 상수가 비교적 느려서, 필름 형성 또는 코팅 조성물의 비교적 긴 가사 시

간을 제공하도록 선택된다. 이는 필름 형성 조성물 또는 코팅 조성물이 인쇄 잉크로서 사용되거나 잉크 젯 인쇄 기술을 이용하여 증착되는 경우 특히 중요하다. 바람직하게는, 가교 반응의 속도 상수는 가교 속도가 블록 공중 합체 또는 이의 블렌드의 자기 조립 속도보다 느린 것이다.

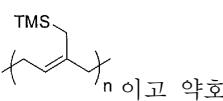
[0020] 본원에서 사용된 유리 전이 온도는 약호 Tg로 표시된다. 유리화는 Gillham, J. K. (1986)[12]에 기재된 바와 같이, 유리 전이 온도(Tg)가 경화의 등온 온도로 상승할 경우 발생한다.

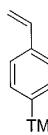
[0021] 본원에서 사용된 실릴화제(또한 실란 또는 자기 조립 단층으로서 알려짐)는 메톡시, 에톡시, 또는 할라이드 작용기가 있는 유기실리콘 화합물을 의미한다. 일부 비제한적 일예는 메틸디클로로실란, 메틸디에톡시실란, 알릴(클로로)디메틸실란, 및 (3-아미노프로필)트리에톡시실란을 포함한다.

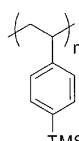
[0022] 본원에서 사용된 브러시 폴리머는 고체 표면에 부착되는 중합체류이다[13]. 고체 기판에 부착되는 중합체는 중합체 중에서 과밀(crowding)하고 그 후 중합체를 표면으로부터 넓게 펼쳐지게 하여 중첩을 피하도록 충분히 고밀도이어야 한다[14].

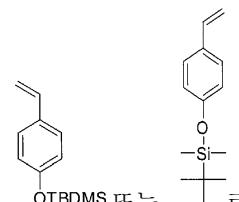
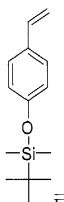
[0023] 전자 장치의 분야에서, 또한 웹 처리로서 알려진 롤투를 처리 또는 R2R은 가요성 플라스틱 또는 금속 호일이 롤상에 전자 장치를 생성하는 공정이다. 이러한 용도보다 먼저인 다른 분야에서, 이것은 코팅의 도포, 인쇄, 또는 가요성 물질의 롤로 시작하고 출력 롤을 생성하는 공정 후 재감기하는 다른 공정을 수행하는 임의의 공정에 관련될 수 있다. 또한 박막 광기전 전지(TFPV)로 지칭된 박막 태양 전지(TFSC)는 기판 또는 기판 표면 상에 광기전 물질의 1 이상의 박층(박막)을 증착시켜 제조되는 태양 전지이다. 가능한 롤투를 기판은 금속화 폴리에틸렌 테테포탈레이트, 금속 필름(강), 유리 필름(예, Corning Gorilla Glass), 그래핀 코팅 필름, 폴리에틸렌 나프탈레이트(Dupont Teonex), 및 카톤(Kapton) 필름, 중합체 필름, 금속화 중합체 필름, 유리 또는 실리콘, 탄소화 중합체 필름, 유리 또는 실리콘을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 가능한 중합체 필름은 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 카톤, 마일라(mylar), 등을 포함한다.

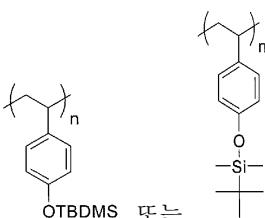
[0024] 본원에서 사용된, 블록 공중합체는 2개 이상의 중합체 사슬(블록)로 이루어지며, 이들은 화학적으로 상이하고 서로 공유결합되어 있다. 블록 공중합체는 주로 나노미터 스케일 패턴을 형성하는 이들의 능력을 기초로 한 많은 응용 분야에 제안되어 있다. 이들 자기 조립 패턴은 무기 또는 유기 구조의 추가 합성을 위한 템플레이트 뿐만 아니라 나노리소그래피 마스크로서 생각되고 있다. 이러한 응용은 차이 나는 애칭 속도 또는 새로운 재료에 대한 끌림을 유도하는 화학적 또는 물리적 특성에서 콘트라스트를 이용함으로써 가능하게 된다. 예를 들어 연료 전지, 바테리, 데이터 저장 및 광전자 장치에서 새로운 응용은 일반적으로 블록의 고유 특성에 의존한다. 이들 용도 모두 육안으로 보이는 거리를 넘어 블록 공중합체의 규칙적인 자기 조립에 좌우된다.

[0025] 트리메틸-(2-메틸렌-부트-3-엔일)실란은 구조  로 표시되고 약호 (TMSI)이며 이의 중합체 버전은  TMS로 표시되고 약호 P(TMSI)이다.

[0026] 트리메틸(4-비닐페닐)실란은 스티렌 유도체의 또 다른 일예이고 구조  TMS로 표시되고 약호 TMS-St이며 이의

중합체 버전은  TMS이고 약호 P(TMS-St)이다.

[0027] tert-부틸디메틸(4-비닐페녹시)실란은 스티렌 유도체의 또 다른 일예이고 구조  OTBDMS 또는  로 표시되고



약호 TBDSO-St이며 이의 중합체 벼전은

이고 약호 P(TBDSO-St)이다.

[0028] tert-부틸디메틸(옥시란-2-일메톡시)실란은 실리콘 함유 화합물의 일예이며 구조

로 표시되고 약호 TBDSO-EO이고 이의 중합체 벼전은

또는

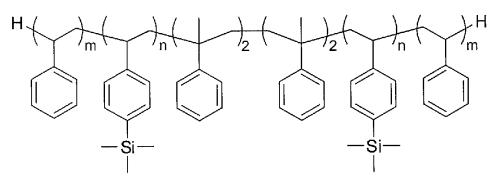
이고 약호

P(TBDSO-EO)이다.

[0029] 메타크릴옥시메틸트리메틸실란은 구조 또는 로 표시되고 약호 (MTMSMA)이며 이의 중

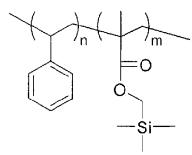
합체 벼전은 이고 약호 P(MTMSMA)이다.

[0030] 일 실시형태에서, TMSS-Sty는 하기 구조로 표시된다:



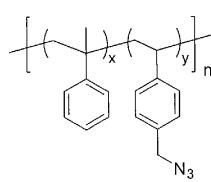
[0031]

[0032] 일 실시형태에서, 중합체 MTMSMA-Sty는 하기 구조로 표시된다:

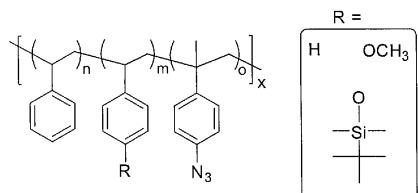


[0033]

[0034] 일 실시형태에서, 랜덤 공중합체 표면 에너지 중화층 중합체는 하기 구조로 표시된다:



[0035]



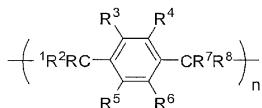
는 3 랜덤 공중합체 표면 에너지 중화층 중합체의 일예이다.

[0037]

본 발명은 또한 기본 스티렌 구조가 예를 들어 고리에 치환기를 첨가함으로써 변형되는 스티렌 "유도체"를 예상한다. 도 1에 도시된 임의의 화합물의 유도체가 또한 사용될 수 있다. 예를 들어 유도체는 히드록시-유도체 또

는 할로-유도체일 수 있다. 본원에서 사용된 "수소"는 -H를 의미하며; "히드록시"는 -OH를 의미하고; "옥소"는 -O를 의미하며; "할로"는 독립적으로 -F, -Cl, -Br 또는 -I를 의미한다.

[0038] 파릴렌은 다양한 화학 중합체에 대한 명칭이다. 파릴렌 중합체의 비제한적 일예 하나는 하기 포괄적 구조로 제시된다:

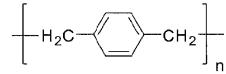


[0039]

[0040] 상기 식에서, $\text{R}^1\text{---}\text{R}^8$ 은 임의의 여러 작용기일 수 있다.

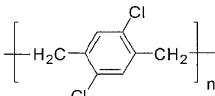
[0041] 가장 단순한 일예는 $\left[\text{---H}_2\text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \right]_n$ 이다.

[0042] 일 실시형태에서, 파릴렌 N은 하기 구조로 제시된다:



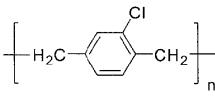
[0043]

[0044] 일 실시형태에서, 파릴렌 D는 하기 구조로 제시된다:



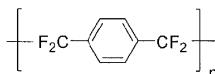
[0045]

[0046] 일 실시형태에서, 파릴렌 C는 하기 구조로 제시된다:



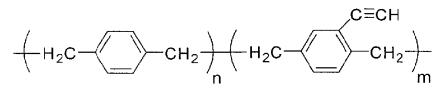
[0047]

[0048] 일 실시형태에서, 파릴렌 HT®은 하기 구조로 제시된다:



[0049]

[0050] 일 실시형태에서, 파릴렌 X는 하기 구조로 제시된다:

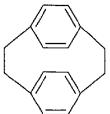


[0051]

[0052] 파릴렌은 그린 폴리머 케미스트리(green polymer chemistry)이다. 이것은 자기 개시되고(개시제가 필요 없음) 용매 또는 촉매가 필요 없이 말단화되지 않는다(말단기가 필요 없음). 일반적인 전구체, [2.2]파라시클로펜은 550°C보다 위에서 진공 하에 100% 중합체를 수득하며[15] 개시제는 임의의 부산물을 수득하지 않는다. 그렇기는 하지만 시클로펜 전구체와 대조적으로 이탈기를 갖는 파릴렌 중합체에 도달하는 대체 전구체가 존재한다.

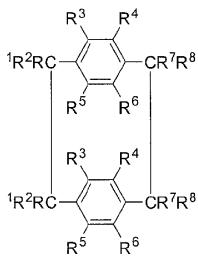
[0053]

[2.2]파라시클로펜은 하기 화학 구조로 표시된다:



[0054]

[0055] 일반적으로 파릴렌 전구체는 하기 화학 구조로 표시될 수 있다:



[0056]

[0057] 상기 식에서, R^1-R^8 은 임의의 여러 작용기일 수 있다. [2.2]파라시클로펜은 이러한 파릴렌 전구체 분자의 가장 단순한 일예를 나타낸다.

[0058] 파릴렌 증착 공정은 일반적으로 부압하에 폐쇄계에서 수행된다. 파릴렌 중합체는 진공 금속화와 비슷한 공정에 의해 기상으로부터 증착되지만, 파릴렌은 약 0.1 Torr에서 형성된다. 제1 단계는 기화 챔버에서 대략 150°C에서 고체 파릴렌 이합체의 기화이다. 제2 단계는 안정한 디라디칼, 파라-크실렌을 수득하는, 열분해 챔버에서 약 680 °C에 이합체의 2개 메틸렌-메틸렌 결합에서의 정량적 분해(열분해)이다. 끝으로, 단량체는 가스 형태로 실온 증착 챔버에 들어가며 여기서 코팅될 물체 상에서 동시에 흡수되고 중합된다. 폐쇄계는 일반적으로 파릴렌의 기화, 열분해 및 증착을 위한 분리 챔버를 가지며, 챔버는 적절한 배관 또는 튜브 연결재로 연결되어 있다.

[0059] 물체 상에 화학 증착을 위한 장치가 본 기술에 알려져 있다. 예를 들어 미국특허 제4,945,856호[16], 제5,078,091호[17], 제5,268,033호[18], 제5,488,833호[19], 제5,534,068호[20], 제5,536,319호[21], 제5,536,321호[22], 제5,536,322호[23], 제5,538,758호[24], 제5,556,473호[25], 제5,641,358호[26], 제5,709,753호[27], 제6,406,544호[28], 제6,737,224호[29]를 참조하며, 이들 모두 본원에서 참조로서 원용된다.

[0060] 과학적 계산을 위해, 실온(rt)은 21 내지 25°C, 또는 293 내지 298 켈빈(K), 또는 65 내지 72°F로 취한다.

본 발명의 상세한 설명

[0062] 본 발명은 하층 블록 공중합체 필름의 상이한 도메인과 비우선적으로 상호 작용하는 계면을 생성하는 물질의 진공 증착 박막을 사용한다. 비우선적 계면은 습윤층의 형성을 방지하고 블록 공중합체에서 도메인의 배향에 영향을 미친다. 증착 중합체의 목적은 리소그래피 패턴으로서 작용할 수 있는 블록 공중합체 필름의 나노구조화 피처를 생성하는 것이다.

[0063] 일 실시형태에서, 본 발명은 하층 블록 공중합체 필름의 상이한 블록과 비우선적으로 상호 작용하는 표면을 생성하기 위해 유기 물질의 공형(conformal) 박막을 제조하는 잘 알려진 진공 증착 공정을 사용한다. 일 실시형태에서, 비우선적 계면 상호 작용은 블록 공중합체 필름의 도메인 배향에 영향을 미치며 저 표면 에너지 습윤층의 형성을 방지한다. 일 실시형태에서, 증착 중합체의 목적은 리소그래피 패턴을 생성하는데 활용될 수 있는 블록 공중합체 필름에서 나노구조화 피처를 생성하는 것이다. 일 실시형태에서, 폴리(p-크실렌)과 유사한 화학 증착 중합체는 블록 공중합체 필름의 도메인 배향에 영향을 미치는 비우선적 계면을 생성하는데 사용될 수 있다.

[0064] 폴리(p-크실렌) 중합체는 잘 알려져 있으며 표면의 실링(sealing)과 패시베이션(passivation)을 위해 사용된다. 이들은 전구체 물질, 통상 [2.2]파라시클로펜을 진공에서 고온으로 가열하여 형성된다. 생성된 반응성 성분을 실온에서 증착시켜, 용매의 사용 없이 공형의, 고밀도, 및 균질 박막을 형성한다. 일 실시형태에서, 폴리(p-크실렌) 중합체의 계면 에너지 및 이들의 유리 전이 온도 및 기계적 특성은 전구체 물질에 다양한 화학 치환기를 도입함으로써 변경할 수 있다.

[0065] 전형적인 중합체 박막은 중합체 물질의 용액을 스판 코팅하여 생성된다. 이상적인 톱 코트는 블록 공중합체 도메인과 유사한 물리적 특성을 갖고 있기 때문에, 블록 공중합체의 하나 이상의 도메인과 상호 작용하지 않는, 스판 코팅을 위해 사용될 수 있는 용매를 찾는 것이 곤란하다. 이는 폴리(p-크실렌)과 같은 증착 물질에 관련이 없다.

[0066] 규칙적인 도메인을 자발적으로 형성하는 블록 공중합체의 능력을 활용하는데 많은 응용 분야가 있다. 매우 작은 도메인을 달성하기 위해 블록 공중합체의 성분은 매우 상이한 상호 작용 변수를 가져야 한다는 사실이 잘 이해된다. 블록의 "카이" 값은 커야한다. 카이 값이 클 경우, 실린더와 라벨라를 배향하는 것이 어렵게 되며 블록 공중합체 필름은 최저 표면 에너지 블록이 공기와 그의 상호 작용을 최대화하게 하는, 기판에 평행하게

"습윤층"을 형성하는 경향이 있다. 블록 공중합체 도메인의 수직 배향은 차세대 리소그래피로 블록 공중합체의 용도에 필요하다. 수직 배향은 블록 공중합체 박막의 상부 및 하부 계면에서 계면 상호 작용을 맞추어 달성될 수 있다. 계면 상호 작용은 블록 공중합체 계면의 표면 에너지를 개질하는 폴리(p-크실렌) 중합체와 같은 화학 증착 물질을 사용하여 조절될 수 있다.

[0067] 현재의 발명은 현재의 기술에 비해 장점을 갖고 있다. 계면 상호 작용은 자기 조립 블록 공중합체와 유사한 단량체 단위로 이루어진, 랜덤 공중합체의 박막을 사용하여 균형을 이루거나 제거된다. 그러나, 랜덤 공중합체는 하층 필름의 용매 분해로 인해 종래의 스핀 코팅 과정에 의해 상부 표면 상에 증착될 수 없다. 진공 증착은 반응성 성분을 물리적으로 증착시킴으로써 유해 용매의 사용을 피한다. 폴리(p-크실렌) 중합체는 화학 증착에 의해 증착될 수 있으며, 비우선적 표면은 중합체 전구체의 화학 치환기를 변경시켜 생성될 수 있다. 또한, 폴리(p-크실렌) 중합체 필름은 건식 에칭을 사용하여 제거될 수 있으며, 잠재적으로 유해 용매에 대한 필요성을 제거한다.

[0068] 전형적인 폴리(p-크실렌) 중합체는 낮은 유리 전이 온도를 가지며, 중합체 층 사이에 상호 확산을 유발할 수 있다. 이는 중합체 구조 내에 가교성 작용기를 혼입함으로써 극복될 수 있다. 이 공정은 블록 공중합체의 도메인 중 하나가 건식 에칭에 대해 높은 저항성을 갖는 경우 유용할 뿐이다. 이는 10 중량% 초과의 원소 실리콘을 블록 중 하나에 혼입하여 꽤 쉽게 달성된다.

[0069] 따라서, 일 실시형태에서, 본 발명은 실리콘 함유 조성물에 의한 본원에서 기재한 증착 수단, 합성 방법, 제조 방법, 및 사용 방법을 이용하는 것이 예상된다. 더 구체적으로는, 본 발명은 일 실시형태에서, 2종(또는 2종 이상) 단량체 종으로서, 이들 중 하나 이상은 실리콘을 포함하는 단량체 종으로부터 유도된 블록 공중합체에 파릴렌형 중합체를 증착시키는 것이 예상되며, 표면의 평면에 대해 실질적으로 수직으로 정렬되는 실린더형 구조체를 포함하는 나노구조체가 형성되도록 블록 공중합체를 처리하는 방법이 예상된다. 이러한 조성물은 나노임프린트 리소그래피용 템플레이트 제조를 포함하여 반도체 산업에서 복수의 응용 분야 및 생물의학 응용 분야에서의 응용 분야를 포함하는 많은 용도를 갖는다. 일 실시형태에서, 이러한 실리콘 함유 블록 공중합체가 본원에서 참조로서 원용되는, 발명의 명칭이 "Silicon-Containing Block Co-Polymers, Methods for Synthesis and Use"인 국제특허출원 PCT/US11/28867호[10]에 기재되어 있다. 내화성 산화물을 형성하는 다른 원소가 유사한 형식으로 작용할 수 있다.

[0070] 본 발명은 블록 공중합체 박막상에 증착될 수 있고 톱 코트 블록 공중합체 계면의 계면 에너지를 조절하는데 사용될 수 있는 공중합체 톱 코트의 용도를 포함하거나(도 15 및 도 16에 도시된 바와 같이), 도 18 및 도 19에 도시된 바와 같이, 증착된 하부 및 상부 표면 처리가 블록 공중합체 기판 계면 에너지를 조절하는데 사용될 수 있다. 파릴렌 유도 톱 코트 및 표면 에너지 중화층은 일단 이들이 블록 공중합체 박막상에 증착되면 표면 에너지를 변화시킬 수 있다. 향상된 리소그래피 패턴을 생성하기 위해 자기 조립 블록 공중합체의 용도는 박막에서 이들의 배향 조절에 좌우된다. 톱 코트는 그렇지 않으면 아주 곤란해질 블록 공중합체의 용이한 배향 조절을 가능하게 한다.

[0071] 박막 상태에서, 블록 공중합체 나노도메인 형성은 박막의 표면에 대해 일어난다. 나노도메인은 기판 표면에 특정 배향에 의해 형성되는 경향이 있다. 장축이 있는 형태(예 실린더 및 라벨라)의 경우에, 표면과 장축의 배향은 박막의 주요 특성이다. 표면에 평행하게 놓은 실린더와 수직으로 서있는 라벨라는 나노와이어의 패턴화에서 각각 관심 대상일 수 있다. 수직 실린더, 라벨라 및 구는 예를 들어 데이터 저장에서 사용하기 위한 어레이의 패턴화에서 관심 대상일 수 있다. 특성상, 나선형 구조체가 특정 블록 공중합체에서 발견된다. 중합체 상 디아그램에서, 나선형 상은 라벨라 상과 실린더 상 사이에 있다.

[0072] 마이크로일렉트로닉스, 태양 전지, 및 멤브레인과 같은 나노제조 응용 분야를 위해, 기판 표면에 수직으로 정렬된 실린더 또는 라벨라 도메인이 있는 박막이 가장 매력적이다[30, 31]. BC 박막 작용은 많은 연구원에 의해 연구된 바 있으며[32-34], 최근의 리뷰[30]는 BC 배향에 영향을 주는데 필름 두께와 계면 상호 작용의 중요성이 강조되었다. 기판에 수직으로 배향하는 실린더 또는 라벨라 도메인을 유도하는 방법 하나는 표면이 각 블록의 계면 에너지 사이의 계면 에너지를 갖도록 표면 개질제로 기판의 처리에 의한 것이다. 이러한 형태의 기판 표면은 "중성"으로 일컬어진 바 있으며, 그 이유는 각 블록이 기판과 접촉을 성립하는 엔탈피 손실(enthalpic penalty)이 대략 동일하기 때문이다[32]. 이러한 조건이 적절히 충족되지 않는 경우, 실린더 또는 라벨라는 기판을 습윤화하는 표면을 가장 선호하는 블록이 있는 기판에 통상적으로 평행하게 놓일 것이다[35]. 일 실시형태에서, 계면 에너지 조절의 사용을 필요로 하는 임의의 도포는, 톱 코트 또는 이후 표면 에너지 중화층으로서 지정된, 블록 공중합체와 상호 작용하는 다른 층의 도포 후 표면 에너지를 변화시키는 톱 코트의 사용에서 잠재적으로 이점을 얻을 수 있었다. 일 실시형태에서, 공중합체 톱 코트는 표면 개질제로서 작용하는 보호 코팅을 제

공하지만, 또한 공기 중합체 계면을 최소화한다.

[0073] 블록 공중합체가 표면 상에 "나노구조체", 또는 배향이 조절된 "물리적 피쳐"를 생성하는데 사용되는 것이 바람직하며 톱 코트가 하층 필름을 차단하지 않는 것이 바람직하다. 이들 물리적 피쳐는 형태와 두께를 갖는다. 현재의 발명은 사용된 블록 공중합체의 형태에 의해 제한되지 않는다. 예를 들어, 블록 공중합체의 성분에 의해 다양한 구조체, 예컨대 수직 라벨라, 면내 실린더, 네트워크 구조체, 구, 나선형 구조체, 및 수직 실린더로서 비제한적 일례가 형성될 수 있으며, 필름 두께, 표면 에너지 중화층 중합체, 및 블록의 화학적 특성에 좌우될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 상기 실린더형 구조체는 실질적으로 제1 필름 평면에 대해 수직으로 정렬된다. 나노미터 수준에서 영역 또는 도메인의 구조 배향(즉 "마이크로도메인" 또는 "나노도메인")은 대략 균일하도록 조절될 수 있으며, 이들 구조의 공간 배치 또한 조절될 수 있다. 예를 들어, 일 실시형태에서, 나노구조체의 도메인 간격은 약 50 nm 이하이다. 바람직한 실시형태에서, 상기 실린더형 구조체는 중합체 톱 코트의 중착에 의해 조절되며 어닐링 공정에서 정렬된다. 본원에서 기재한 방법은 원하는 크기, 형태, 배향, 및 주기성(periodicity)을 가진 구조체를 생성할 수 있다. 그 후, 일 실시형태에서, 이들 구조체는 에칭되거나 그렇지 않으면 추가 처리될 수 있다.

[0074] 본 발명은 현행 기술에 비해 장점을 제공한다. 박막에서 블록 공중합체 도메인의 원하는 수직 배향을 생성하기 위해, 하부 및 상부 계면은 일반적으로 2개 블록 공중합체 도메인의 표면 에너지에 대해 중간의 계면 에너지를 가져야 한다. 현행 기술은 톱 코트로서 수용성 중합체의 사용에 대한 논의를 시작한 바 있으며, 그 이유는 이들이 소수성 블록 공중합체상에 블록 공중합체 박막을 파괴하지 않고 스핀 코팅될 수 있기 때문이다. 그러나, 수용성 중합체에 의한 주요 문제점은 이들이 극성이라는 것이며, 이는 본질적으로 이들이 고 표면 에너지를 가지며 따라서 너무 높아서 수직 블록 공중합체 피쳐를 생성하는데 필요한 범위에 속하지 않는 표면 에너지를 가질 듯 하다는 것을 의미한다. 본 발명은 톱 코트로서 중착 중합체를 가짐으로써 이들 문제를 극복한다.

[0075] 이러한 영역에서 이전의 개발은 본원에서 참조로서 원용되는, 발명의 명칭이 "Method for Promoting Self-Formation of Block Copolymer and Method for Forming Self-Formation Pattern of Block Copolymer Using the Method for Promoting Self-Formation"인 일본 특허출원 제2010-115832A호[36], 및 미국 특허출원[Endou, M. and Sasago, M. "Method of Accelerating Self-Assembly of Block Copolymer and Method of Forming Self-Assembled Pattern of Block Copolymer Using the Accelerating Method"], 본원에서 참조로서 원용되는, 2011. 4. 13자 제출된 미국특허출원 제13/085954호의 출원공개 제20110186544호(2011. 8. 4자 공개)[37]에 기재되어 있다.

[0076] 블록 공중합체가 표면 상에 "나노구조체", 또는 배향이 조절된 "물리적 피쳐"를 생성하는데 사용되는 것이 바람직하다. 이들 물리적 피쳐는 형태와 두께를 갖는다. 예를 들어, 다양한 구조, 예컨대 수직 라벨라, 면내 실린더, 및 수직 실린더가 블록 공중합체의 성분에 의해 형성될 수 있으며, 필름 두께, 표면 에너지 중화층, 및 블록의 화학적 특성에 좌우될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 상기 실린더 구조체는 제1 필름의 평면에 대해 실질적으로 수직으로 정렬된다. 나노미터 수준에서 영역 또는 도메인(즉 "마이크로도메인" 또는 "나노도메인")에서 구조의 배향은 대략 균일하도록 조절될 수 있으며, 이들 구조의 공간 배치가 또한 조절될 수 있다. 예를 들어, 일 실시형태에서, 나노구조체의 도메인 간격은 대략 50 nm 이하이다. 바람직한 실시형태에서, 상기 실린더 구조체는 중합체 톱 코트의 중착에 의해 조절되며 어닐링 공정에서 정렬된다. 본원에서 기재한 방법은 원하는 크기, 형태, 배향, 및 주기성으로서 구조체를 생성할 수 있다. 그 후, 일 실시형태에서, 이들 구조체를 에칭 할 수 있거나 그렇지 않으면 추가 처리할 수 있다.

[0077] 일 실시형태에서, 계면 에너지 조절의 사용을 필요로 하는 임의의 용도는 톱 코트의 도포 후 표면 에너지를 변화시키는 톱 코트의 사용으로부터 잠재적으로 유익할 수 있다.

[0078] 나노 스케일 리소그래피 패턴화에 사용된 블록 공중합체는 전형적으로 자기 조립되어 특성 크기가 10-100 nm인 구조체를 제조한다. 일 실시형태에서, 본 발명은 실리콘 함유 합성 블록과 함께 블록을 포함하며, 이들의 조합은 매우 높은 에칭 선택성을 제공한다. 일 실시형태에서, 본 발명은 종래의 리소그래피 기술의 피처 크기 제한을 극복하는데 가능성 있는 해결책으로서 나노 스케일 피쳐를 형성하는데 자기 조립 블록 공중합체를 사용하는 것을 포함한다. 블록 공중합체 리소그래피는 종래의 리소그래피 기술에 존재한 물리적 및 비용 제한을 피한다. 고 분리 강도(segregation strength)를 가진 중합체는 포토리소그래피에 의해 얻을 수 있는 것보다 훨씬 작은 피처를 형성할 수 있으며 전자 빔 리소그래피보다 시간 집약도가 낮은 공정을 이용하여 이렇게 할 수 있다.

[0079] 따라서, 블록 공중합체 박막의 도메인 배향을 조절하기 위해 특정 조성물과 화학 중착 필름의 사용 방법이 개시된 바 있다. 그러나, 이미 기재된 것들 외에도 더 많은 변형이 본원에서 창의적인 개념으로부터 일탈함이 없이

가능하다는 사실이 당업자에게 명백하다. 따라서, 창의적인 주제는 개시 내용의 정신에서를 제외하고 제한되지 않는다. 더구나, 개시 내용을 해석하는데 있어서, 모든 용어는 본문과 일치하여 가능한 가장 넓은 방식으로 해석되어야 한다. 특히, 용어 "포함한다" 및 "포함하는"은 원소, 성분, 또는 단계를 포함적인 방식으로 의미하며, 참조 원소, 성분, 또는 단계가 존재할 수 있거나, 이용될 수 있으며, 또는 명확히 참조되지 않는 다른 원소, 성분, 또는 단계와 조합될 수 있다는 사실을 나타낸다.

[0080] 본원에서 언급된 모든 공표 문헌은 개시 내용에 참조로서 원용되며 공표 문헌이 관련하여 인용하는 방법 및/또는 재료를 기재한다. 본원에서 논의한 공표 문헌은 본원의 출원일 이전에 이들의 개시 내용을 위해 단독으로 제공된다. 본원에서 어느 것도 선행 발명에 의해 이러한 공표 문헌에 본 발명이 선행될 자격이 없다고 인정하는 것으로서 이해되지 않는다. 또한, 제공된 공표 문헌의 일자는 실제 공표일과 상이할 수 있으며, 이는 독립적으로 확인해야 할지도 모른다.

[0081] 실시예

[0082] 실시예 1

[0083] 블록 공중합체 박막의 도메인 배향을 조절하기 위해 화학 증착 필름 사용

[0084] 블록 공중합체 박막의 도메인 배향을 조절하기 위해 화학 증착 필름의 사용 방법에 대한 일 실시예: 1) 표면 에너지 중화층 중합체를 톨루엔에 용해시켜 스픬 코팅하고, 2) 250°C에서 5분간 가교결합하며, 3) 톨루엔으로 2회 세척하고, 4) 블록 공중합체를 톤루엔에 용해시켜 스픬 코팅하며, 5) 110°C에서 1분간 도포 후 베이킹하고, 6) 파릴렌 함유 처리 조성물을 대략 150 nm의 두께로 블록 공중합체 상에 진공 증착하여 톱 코트를 형성하고, 7) 박막을 170°C에서 18시간 어닐링하며, 8) 하기 조건에 의해 블록 공중합체를 산소 플라즈마 에칭한다: 압력 = 90 mTorr, RF 전력 = 80 W, ICP 전력 = 100 W, O₂ 유속 = 5 분 당 표준 입방 센티미터(SCCM), 온도 = 15°C, 시간 = 35초.

[0085] 참조 도 15 및 도 16.

[0086] 실시예 2

[0087] 블록 공중합체 박막의 도메인 배향을 조절하기 위해 2개 화학 증착층을 사용한 대체 과정

[0088] 블록 공중합체 박막의 도메인 배향을 조절하기 위해 화학 증착 필름의 사용 방법에 대한 일 실시예: 1) 파릴렌 함유 표면 에너지 중화층 중합체를 웨이퍼 상에 진공 증착하고, 2) 블록 공중합체를 톤루엔에 용해시켜 스픬 코팅하며, 3) 110°C에서 1분간 도포 후 베이킹하고, 4) 파릴렌 함유 처리 조성물을 대략 150 nm의 두께로 블록 공중합체 상에 진공 증착하여 톱 코트를 형성하고, 5) 박막을 170°C에서 18시간 어닐링하며, 6) 하기 조건에 의해 블록 공중합체를 산소 플라즈마 에칭한다: 압력 = 90 mTorr, RF 전력 = 80 W, ICP 전력 = 100 W, O₂ 유속 = 5 분 당 표준 입방 센티미터(SCCM), 온도 = 15°C, 시간 = 35초.

[0089] 참조 도 18 및 도 19.

[0090] 참조:

[0091] 1. Ross, C. A. (2001) Patterned Magnetic Recording Media, Annu. Rev. Mater. Res. 31(1), 203-238.

[0092] 2. Yang, X. et al. (2008) Toward 1 Tdot/in.² nanoimprint lithography for magnetic bit-patterned media: Opportunities and challenges J. Vac. Sci. Technol. 26(6), 2604-2610

[0093] 3. Ruiz, R. et al. (2008) Density Multiplication and Improved Lithography by Directed Block Copolymer Assembly, Science 321(5891), 936-939.

[0094] 4. Bates, F. S. and Fredrickson, G. H. (1990) Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment, Annu. Rev. Phys. Chem. 41, 525-557.

[0095] 5. Li, M. and Ober, C. K. (2006) Block copolymer patterns and templates, Mater. Today 9(9), 30-39.

[0096] 6. Colbum, M. et al. (2000) Step and flash imprint lithography for sub-100-nm patterning, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 3997, 453-457.

[0097] 7. Kim, H.-C. et al. (2001) A Route to Nanoscopic SiO₂ Posts via Block Copolymer Templates, _4<fv.

Mater. 73(11), 795-797.

[0098] 8. Nagarajan, S. et al. (2008) An Efficient Route to Mesoporous Silica Films with Perpendicular Nanochannels, Adv. Mater. 20(2), 246-251.

[0099] 9. Lammertink, R. G. H. et al. (2000) Nanostructured Thin Films of Organic-Organometallic Block Copolymers: One-Step Lithography with Poly(ferrocenylsilanes) by Reactive Ion Etching, Adv. Mater. 12(2), 98-103.

[0100] 10. Willson, C. G. et al. "Silicon-Containing Block Co-Polymers, Methods for Synthesis and Use," United States Patent Application PCT/US 11/28867, filed March 17, 2011.

[0101] 11. Gorham, W. R (1966) A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes, Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry 4(12), 3027-3039.

[0102] 12. Gillham, J. K. (1986) Formation and Properties of Thermosetting and High Tg Polymeric Materials, Polym. Eng. Sci. 26(20), 1429-1433.

[0103] 13. Milner, S. T. (1991) Polymer brushes, Science 251(4996), 905+.

[0104] 14. Zhao, B. and Brittain, W. J. (2000) Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules, Prog. Polym. Sci. 25(5), 677-710.

[0105] 15. Fortin, J. B. and Lu, T. M. (2000) Mass spectrometry study during the vapor deposition of poly-para-xylylene thin films, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 18(5), 2459-2465.

[0106] 16. Stewart, J. "Parylene deposition chamber," United States Patent 4,945,856 Application 07/211338, filed June 23, 1988. (Published August 7, 1990).

[0107] 17. Stewart, J. "Parylene deposition chamber and method of use," United States Patent 5,078,091 Application 07/494985, filed March 15, 1990. (Published January 7, 1992).

[0108] 18. Stewart, J. "Table top parylene deposition chamber," United States Patent 5,268,033 Application 07/723841, filed July 1, 1991. (Published December 7, 1993).

[0109] 19. Stewart, J. "Tangential flow cold trap," United States Patent 5,488,833 Application 08/312097, filed September 26, 1994. (Published February 6, 1996).

[0110] 20. Beach, W. E, Wary, J., and Olson, R. A. "Parylene deposition apparatus including a tapered deposition chamber and dual vacuum outlet pumping arrangement," United States Patent 5,534,068 Application 08/549169, filed October 27, 1995. (Published My 9, 1996).

[0111] 21. Wary, J., Olson, R. A., and Beach, W. F. "Parylene deposition apparatus including an atmospheric shroud and inert gas source," United States Patent 5,536,319 Application 08/549093, filed October 27, 1995. (Published My 16, 1996).

[0112] 22. Olson, R. A., Wary, J., and Beach, W. F. "Parylene deposition apparatus including an atmospheric shroud and inert gas source," United States Patent 5,536,321 Application 08/549131, filed October 27, 1995. (Published My 16, 1996).

[0113] 23. Wary, J., Olson, R. A., and Beach, W. F. "Parylene deposition apparatus including a heated and cooled support platen and an electrostatic clamping device," United States Patent 5,536,322 Application 08/549635, filed October 27, 1995. (Published My 16, 1996).

[0114] 24. Beach, W. E, Olson, R. A., and Wary, J. "Method and apparatus for the deposition of parylene AF4 onto semiconductor wafers," United States Patent 5,538,758 Application 08/549087, filed October 27, 1995. (Published My 23, 1996).

[0115] 25. Olson, R. A., Wary, J., and Beach, W. F. "Parylene deposition apparatus including dry vacuum pump system and downstream cold trap," United States Patent 5,556,473 Application 08/549130, filed October

27, 1995. (Published September 17, 1996).

[0116] 26. Stewart, J. "Modular parylene deposition apparatus having vapor deposition chamber extension," United States Patent 5,641,358 Application 08/541402, filed October 10, 1995. (Published June 24, 1997).

[0117] 27. Olson, R. A., Beach, W. R, and Wary, J. "Parylene deposition apparatus including a heated and cooled dimer crucible," United States Patent 5,709,753 Application 08/549395, filed October 27, 1995. (Published January 20, 1998).

[0118] 28. Stewart, J. "Parylene deposition chamber and method of use," United States Patent 6,406,544 Application 08/068753 filed July 8, 1993. (Published June 18, 2002).

[0119] 29. Stewart, J. "Method of preparing thin supported films by vacuum deposition," United States Patent 6,737,224 Application 09/836794, filed April 17, 2001. (Published May 18, 2004).

[0120] 30. Kim, H.-C, Park, S.-M., and Hinsberg, W. D. (2009) Block Copolymer Based Nano structures: Materials, Processes, and Applications to Electronics, Chemical Reviews 110(1), 146-177.

[0121] 31. Park, M. et al. (1997) Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of -1011 Holes in 1 Square Centimeter, Science 275(5317), 1401-1404.

[0122] 32. Han, E. et al. (2009) Perpendicular Orientation of Domains in Cylinder-Forming Block Copolymer Thick Films by Controlled Interfacial Interactions, Macromolecules 42(13), 4896-4901.

[0123] 33. Ryu, D. Y. et al. (2007) Surface Modification with Cross-Linked Random Copolymers: Minimum Effective Thickness, Macromolecules 40(2), 4296-4300.

[0124] 34. Walton, D. G. et al. (1994) A Free Energy Model for Confined Diblock Copolymers, Macromolecules 27(21), 6225-6228.

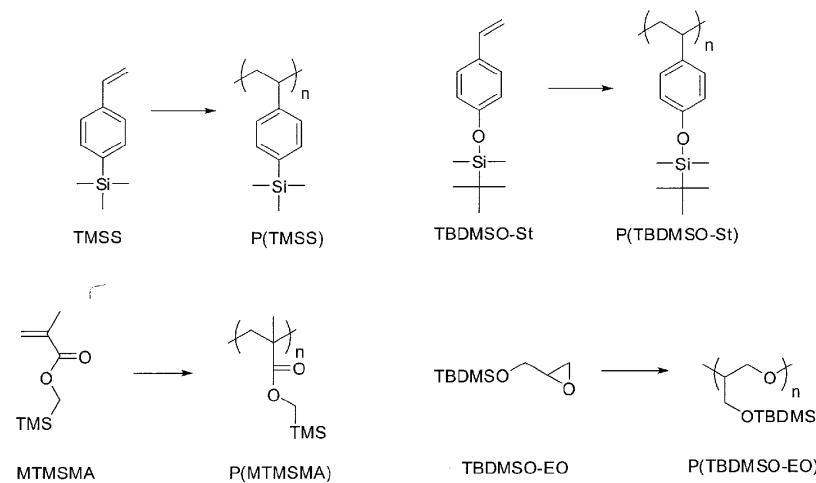
[0125] 35. Bates, C. M. et al. (2011) Polymeric Cross-Linked Surface Treatments for Controlling Block Copolymer Orientation in Thin Films, Langmuir 27(5), 2000-2006.

[0126] 36. Masataka, E. "Method for promoting self- formation of block copolymer and method for forming self-formation pattern of block copolymer using the method for promoting self- formation," Japanese Patent Application JP 2010-115832A Application JP 2008-289806, filed November 12, 2008 (Published May 27, 2010).

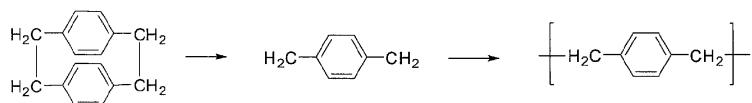
[0127] 37. Endou, M. and Sasago, M. "Method of Accelerating Self- Assembly of Block Copolymer and Method of Forming Self-Assembled Pattern of Block Copolymer Using the Accelerating Method," United States Patent Application 20110186544 Application 13/085954, filed April 13, 2011. (Published August 4, 2011).

도면

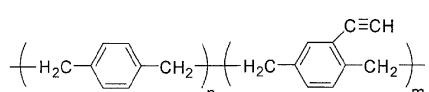
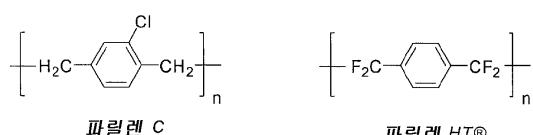
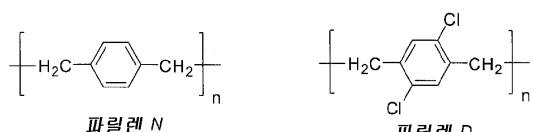
도면1



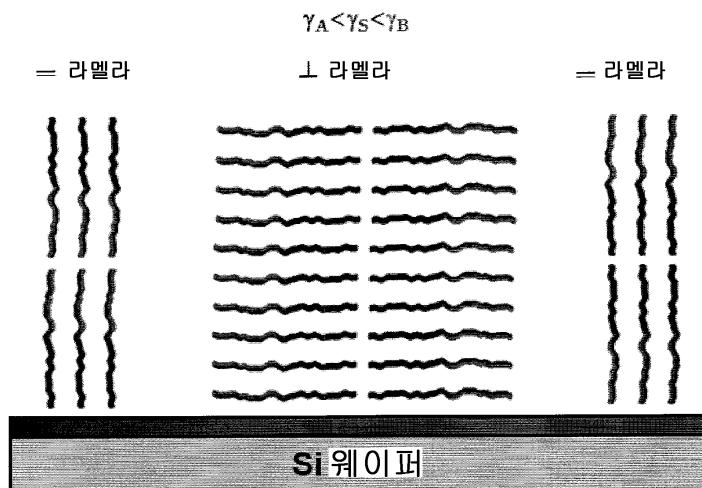
도면2



도면3



도면4

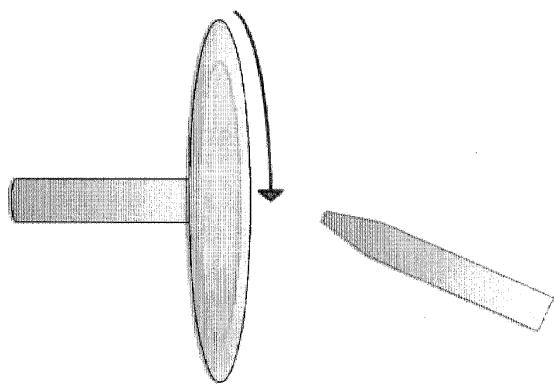


바람직한 계면 에너지는 중합체 블록과 일치하였음

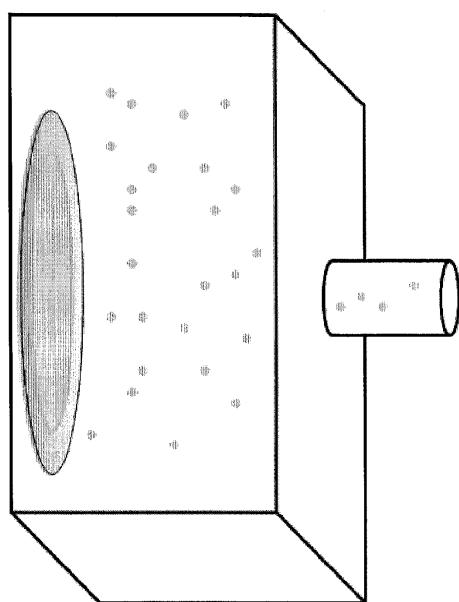
- 랜덤 공중합체는 하부 기판 상에 가교결합됨
 - 상부 표면 증착 처리에 적합한 고 Tg 필요

도면5

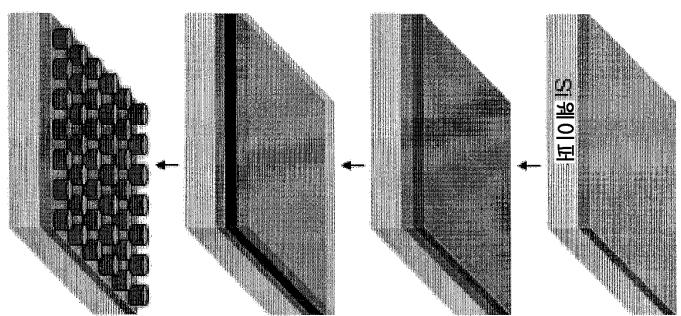
◀ 전/현기 가동식 충돌체의 소리크기



◀ 충돌체의 종속



도면6



▶ 공기보다 더 유리한 표면에너지를
갖는 상부 코팅 필요

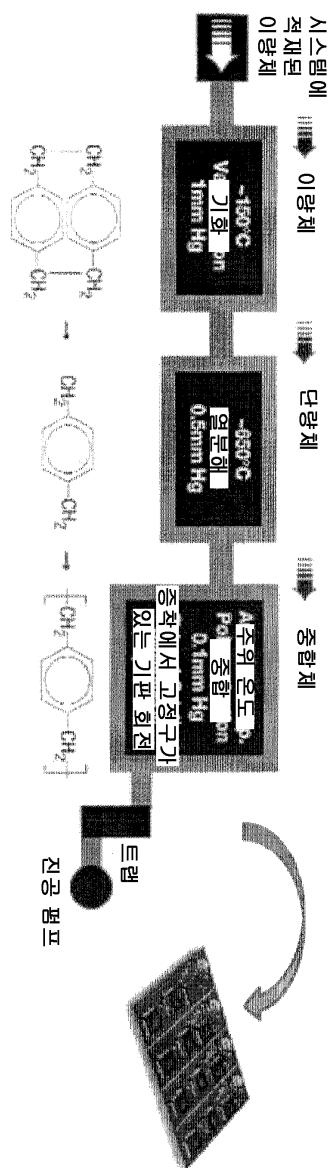
▶ 습윤층 방지 및 수직 배열 유도

상부 처리를 증착 및 어닐링

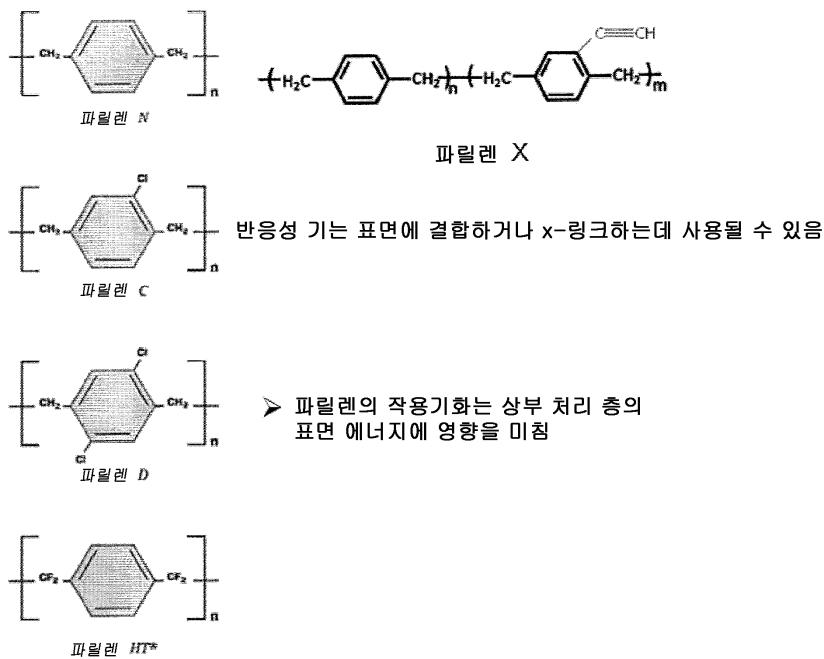
건식 O₂ 플라즈마 에체

블록 공중합체 스피노팅(수평)

도면7

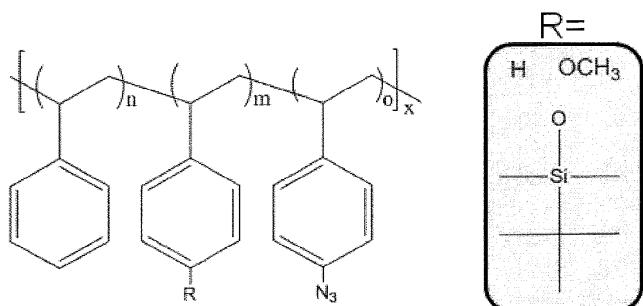


도면8

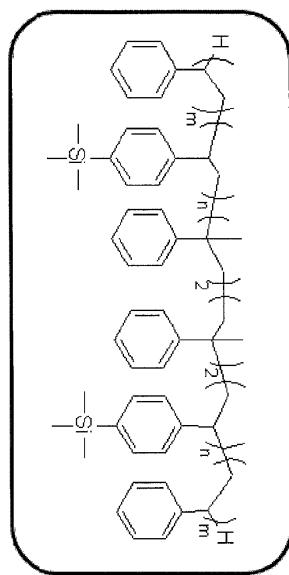


도면9

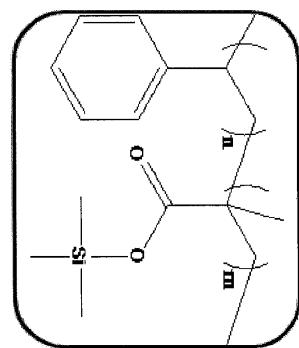
3개 랜덤 공중합체 하부 표면 처리:



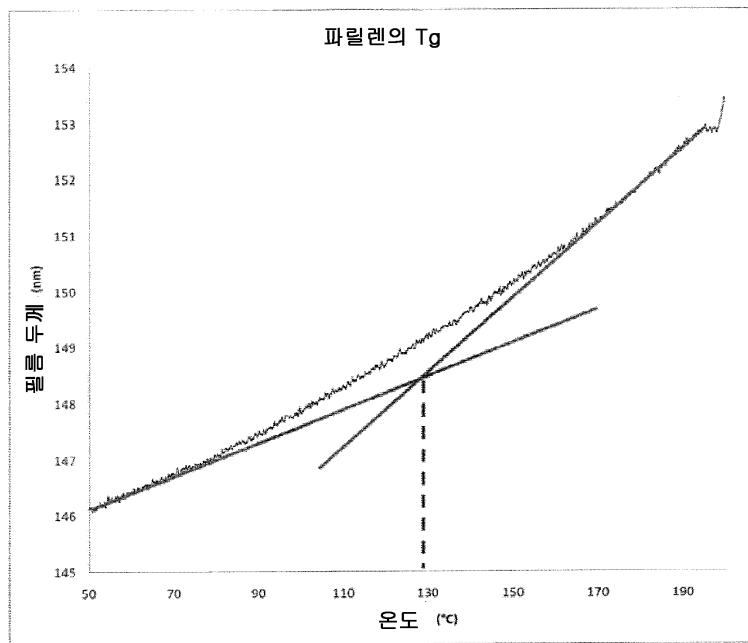
도면10



-샘플:
-TMSS-Sty, MTMSMA-Sty
-라멜라 및 실린더
-다수의 두께



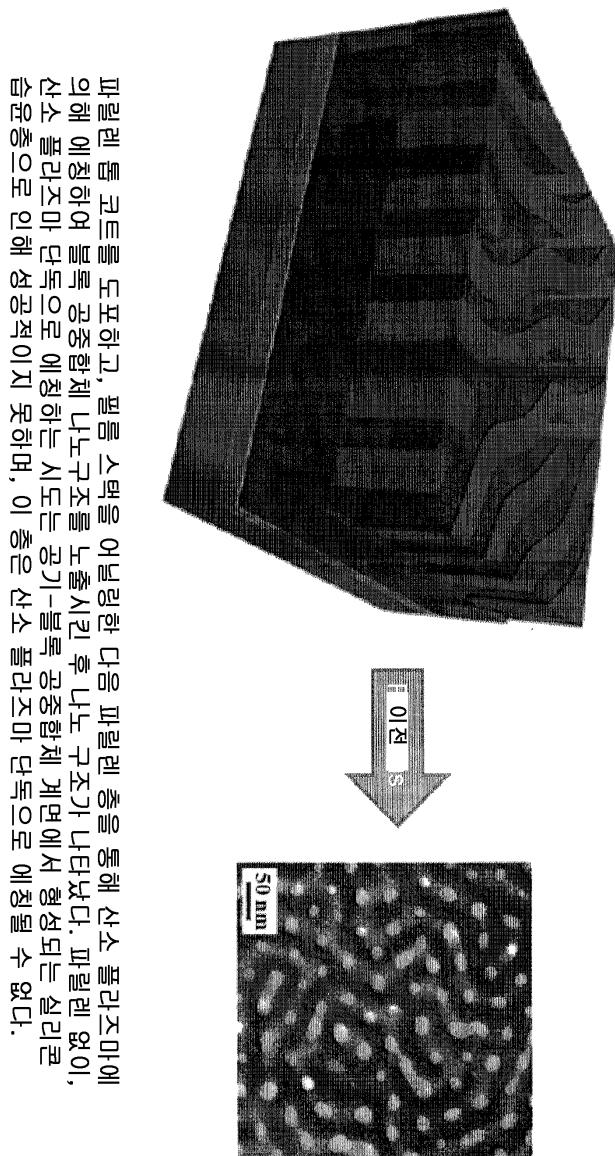
도면11



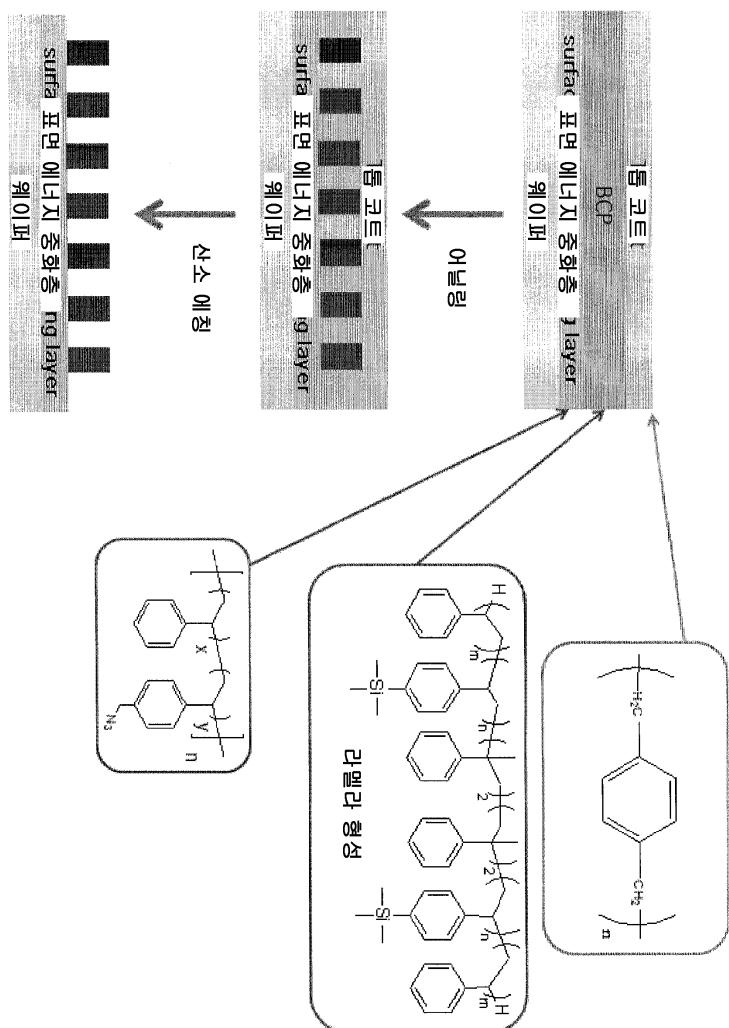
도면12

파릴렌 형태	T_g (°C)
*	
N	80
Cl	80
Br	80
Di-Cl	110

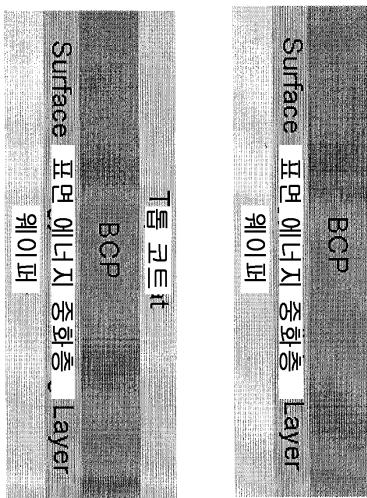
* Gorham, W. F. (1966) A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 4, 3027-3039 [1].

도면13

도면14



도면15



실험 과정

- 1) 표면 에너지 중화층 종합체를 툴루엔에 용해시키고 웨이퍼 상에 스픬 코팅하며
- 2) 250°C에서 5분간 가교결합시키며
- 3) 툴루엔으로 2회 세척하고
- 4) 블록 공중합체를 툴루엔에 용해시키고 스픬 코팅하며
- 5) 110°C에서 1분간 도포 후 베이킹하고
- 6) 파릴렌 향유 처리 조성물을 투 코트를 형성하는 두께 약 150 nm인 블록 공중합체 상에 진공증착하고

도면16

실험 과정(계속)



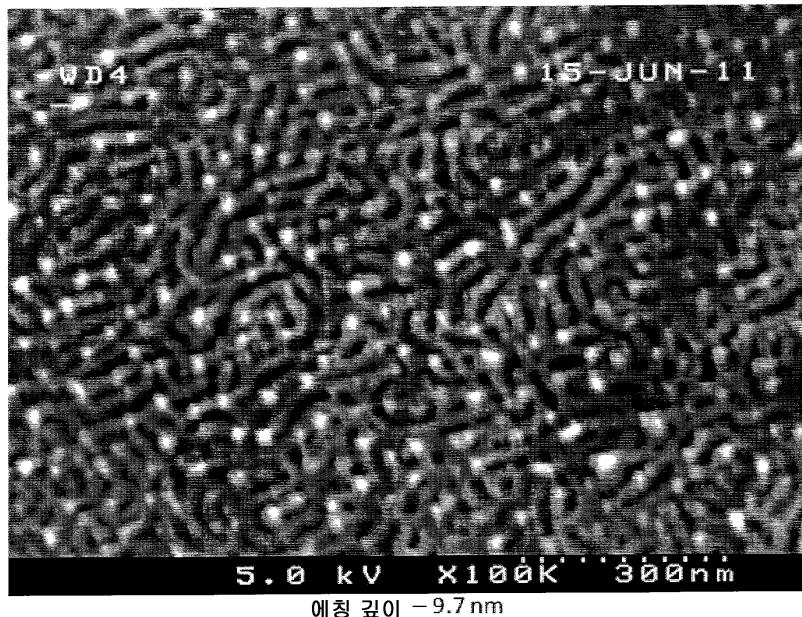
7) 벽막을 170°C에서 18시간 어닐링하며

표면 에너지 증화층



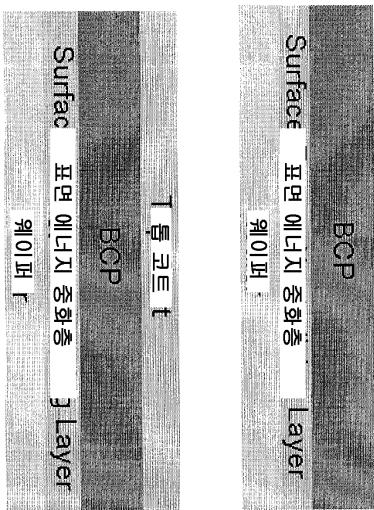
- 8) 하기 조건에 의해 블록 공중합체를 산소 플라즈마에 칭한다:
 압력 = 90 mTorr, RF 전력 = 80 W, ICP 전력 = 100 W,
 O₂ 유속 = 5분당 표준 입방 센티미터(SCCM),
 온도 = 15 °C, 시간=35초.

도면17



도면18

대체 과정



- 1) 파릴렌 험유 표면 에너지 중화층을 두께 약 150 nm인 실리콘 웨이퍼 상에 진공 증착하고
- 2) 블록 공중합체를 툴루엔에 용해시키고 스판 코팅하며
- 3) 110℃에서 1분간 도포 후 베이킹하고
- 4) 파릴렌 험유 툴 코트를 툴 코트를 형성하는 두께 약 150 nm인 블록 공중합체 상에 진공 증착하고

도면19

대체 과정(계속)

1회 코트

t



5) 박막을 170°C에서 18시간 어닐링 하며

Surface 표면 에너지 증화층

g Layer

웨이퍼

6) 하기 조건에 의해 볼록 공중합체를 산소 플라즈마에 침침한다:
Pre 압력 = 90 mTorr, RF 전력 = 80 W, ICP 전력 =
100 W, O2 유속 = 5 분당 표준 입방 센티미터(SCCM),
온도 = 15 °C, 시간=35초.