



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월21일

(11) 등록번호 10-1840960

(24) 등록일자 2018년03월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 297/02* (2006.01) *B29C 71/02* (2006.01)  
*C08J 5/18* (2006.01) *C08L 53/00* (2006.01)  
*C09D 153/00* (2006.01) *G03F 7/00* (2006.01)  
*B82Y 30/00* (2017.01) *B82Y 40/00* (2017.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08F 297/026* (2013.01)  
*C08J 5/18* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7019169
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월15일  
 심사청구일자 2016년07월15일
- (85) 번역문제출일자 2016년07월15일
- (65) 공개번호 10-2016-0100351
- (43) 공개일자 2016년08월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/FR2014/053329
- (87) 국제공개번호 WO 2015/092241  
 국제공개일자 2015년06월25일

- (30) 우선권주장  
 FR1362735 2013년12월17일 프랑스(FR)

- (56) 선행기술조사문헌

WO2007132901 A1\*

US20120046415 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 김수경

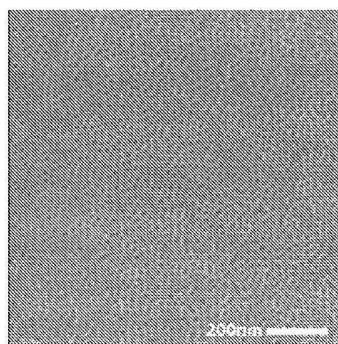
(54) 발명의 명칭 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 기재의 비구조화 블록 코폴리머를 사용하는 블록 코폴리머 필름의 나노구조화 방법, 및 나노구조화 블록 코폴리머 필름

### (57) 요 약

본 발명은 소정의 온도에서 비구조화된 기본 블록 코폴리머로부터 수득되고 하나 이상의 블록이 스티렌을 포함하고 하나 이상의 기타 블록이 메틸 메타크릴레이트를 포함하는, 상기 소정의 온도에서 나노-도메인으로 나노 구조화되는 블록 코폴리머 필름에 관한 것이다. 상기 블록 코폴리머 필름이 하기 개질된 화학식을 갖는 것을 특

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



정으로 한다:

$(A_{\alpha(i)}-co-C_\gamma)_n-b-(B_{\beta(k)}-co-D_\delta)_{n-1}-b-(A_{\alpha(i+1)}-co-E_\varepsilon)_{n-2}-b-(B_{\beta(k+1)}-co-F_\zeta)_{n-3}-b-\dots-b-(B_{\beta(k+x)}-co-W_\omega)_{n-p}$

[식 중:

"n" 은 블록 코폴리머의 블록의 수를 나타내고;

"A" 는 스티렌을 나타내고, "B" 는 메틸 메타크릴레이트를 나타내거나, 또는 반대일 수 있고;

"C", "D", "E", "F", …, "W" 는 블록 코폴리머의 블록의 각각에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물을 나타내는데, 스티렌-기재 블록에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물은 메틸 메타크릴레이트-기재 블록에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물과 상이하고;

지수  $\alpha i$  및  $\beta k$  는 블록 코폴리머의 각 블록에 존재하는 스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트 모노머의 단위의 수를 나타내고, 모두는 서로 독립적이고;

지수  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$  …, 및  $\omega$  는 제시된 블록의 코-모노머의 단위의 수를 나타내고, 모두는 서로 독립적이고;

지수  $\alpha i$ ,  $\beta k$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$  …, 및  $\omega$  는 모두 1 이상임].

(52) CPC특허분류

*C08J 7/08* (2013.01)

*C08L 53/00* (2013.01)

*C09D 153/00* (2013.01)

*G03F 7/0002* (2013.01)

*B82Y 30/00* (2013.01)

*B82Y 40/00* (2013.01)

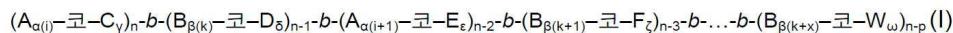
*C08J 2353/00* (2013.01)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

소정의 온도에서 비구조화된 기본 블록 코폴리머로부터 수득되고 스티렌을 포함하는 하나 이상의 블록 및 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 하나 이상의 기타 블록을 갖는, 상기 소정의 온도에서 나노-도메인으로 나노 구조화 되는 블록 코폴리머 필름으로서, 상기 블록 코폴리머 필름이 하기 개질된 화학식을 갖는 것을 특징으로 하는 블록 코폴리머 필름:



[식 중:

"n" 은 블록 코폴리머의 블록의 수를 나타내고;

"A" 는 스티렌을 나타내고, "B" 는 메틸 메타크릴레이트를 나타내거나, 또는 반대일 수 있고;

"C", "D", "E", "F", …, "W" 는 각각 블록 코폴리머의 블록의 각각에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물을 나타내는데, 스티렌 블록에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물은 메틸 메타크릴레이트 블록에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물과 상이하고;

아래첨자  $\alpha i$  및  $\beta k$  는 블록 코폴리머의 각 블록에 함유된 스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트 모노머의 단위의 수를 나타내고, 모두는 서로 독립적이고;

아래첨자  $y$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$  …, 및  $\omega$  는 제시된 블록의 코-모노머 단위의 수를 나타내고, 모두는 서로 독립적이고;

아래첨자  $\alpha i$ ,  $\beta k$ ,  $y$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$  …, 및  $\omega$  는 모두 1 이상임].

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 블록의 각각에 혼입된 상기 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물이 모두 화학적 및/또는 구조적으로 서로 상이한 것을 특징으로 하는 블록 코폴리머 필름.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 블록의 수  $n$  이  $n \leq 7$  이도록 하는 것을 특징으로 하는 블록 코폴리머 필름.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 아래첨자  $\alpha i$ ,  $\beta k$ ,  $y$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$  …, 및  $\omega$  가 추가로 5000 이하인 것을 특징으로 하는 블록 코폴리머 필름.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 각 블록에 혼입된 각 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물의 모노머 단위의 상대비가 공중합 되는 코-모노머에 대해 1 내지 99% 인 것을 특징으로 하는 블록 코폴리머 필름.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 각 블록의 문자 중량이 500 내지 200000 이며, 다분산 지수가 2 이하인 것을 특징으로 하는 블록 코폴리머 필름.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 블록 코폴리머의 전체 부피에 대한 각 블록의 부피 분율이 5 내지 95% 로 가변적인 것을 특징으로 하는 블록 코폴리머 필름.

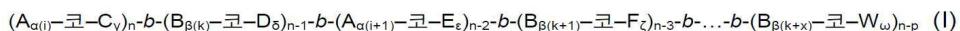
## 청구항 8

제 1 항에 있어서, 코폴리머 블록의 각각의 코-모노머가 통계 또는 구배 유형의 배열을 갖는 것을 특징으로 하는 블록 코폴리머 필름.

## 청구항 9

스티렌을 포함하는 하나 이상의 블록 및 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 하나 이상의 기타 블록을 갖고 소정의 온도에서 비구조화된 기본 블록 코폴리머로부터, 블록 코폴리머 필름의 나노-도메인으로의 나노-구조화 방법으로서, 상기 방법이 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

- 상기 기본 블록 코폴리머의 블록의 각각에 하나 이상의 코-모노머를 혼입함으로써 상기 블록 코폴리머를 합성하는데, 상기 블록 코폴리머는 이후에 하기 개질된 식 (I)에 부합됨:



[식 중:

"n"은 블록 코폴리머의 블록의 수를 나타내고;

"A"는 스티렌을 나타내고, "B"는 메틸 메타크릴레이트를 나타내거나, 또는 반대일 수 있고;

"C", "D", "E", "F", …, "W"는 각각 블록 코폴리머의 블록의 각각에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물을 나타내는데, 스티렌 블록에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물은 메틸 메타크릴레이트 블록에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물과 상이하고;

아래첨자  $\alpha i$  및  $\beta k$ 는 블록 코폴리머의 각 블록에 함유된 스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트 모노머의 단위의 수를 나타내고, 모두는 서로 독립적이고;

아래첨자  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$  …, 및  $\omega$ 는 제시된 블록의 코-모노머 단위의 수를 나타내고, 모두는 서로 독립적이고;

아래첨자  $\alpha i$ ,  $\beta k$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$  …, 및  $\omega$ 는 모두 1 이상임].

- 필름 형태로 상기 블록 코폴리머의 용액을 표면 상에 적용함;
- 상기 소정의 온도에서 용액으로부터 용매를 증발시키고, 어닐링함.

## 청구항 10

제 9 항에 있어서, 합성이 제어된 라디칼 중합에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 11

제 9 항에 있어서, 합성이 음이온 중합에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 12

제 11 항에 있어서, 합성되는 코폴리머 블록의 증식 종(propagating species) 및 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물 간의  $pK_a$ 의 차이가 12 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 13

제 9 항에 있어서, 어닐링 단계가 상기 표면에 침착된 블록 코폴리머 필름의 나노-구조화를 가능하게 하고, 293° K 내지 673° K의 온도 T에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 14

제 9 항에 있어서, 블록 코폴리머 필름의 나노-구조화를 가능하게 하는 어닐링 단계가 용매 분위기 중에서 또는 열적 경로를 통해, 또는 이들 둘 모두의 방법의 조합으로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 15

제 9 항에 있어서, 어닐링 단계 시기에, 코폴리머 블록이 5 분 이하의 속도로 나노-도메인으로 자가-조직화되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 16

제 9 항에 있어서, 코폴리머 블록의 형성을 위해 공중합되는 코-모노머에 대해 1% 내지 99% 의 모노머 단위의 상대비로 코폴리머 블록의 각각에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물이 혼입되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 17

제 9 항에 따른 방법에 따라 예칭된 표면에 침착된, 제 1 항에 따른 블록 코폴리머 필름으로부터 수득한 나노-리소그래피 마스크로서, 상기 코폴리머 필름이 예칭된 표면에 대해 수직으로 배향된 나노-도메인을 포함하는 나노-리소그래피 마스크.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 특정한 방향으로 배향된 나노-도메인을 갖는 나노구조화 블록 코폴리머 분야에 관한 것이다.

[0002] 더 특히, 본 발명은 대략 몇 나노미터의 소형 나노-도메인 및 높은 상 분리를 갖는 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 블록 코폴리머 필름에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 소정의 온도에서 비구조화된 기본 블록 코폴리머로부터의, 블록 코폴리머 필름의 나노구조화 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 나노기술의 발달은 특히 마이크로전자 및 마이크로-전기기계 시스템 (MEMS) 분야의 생성물의 끊임없는 소형화를 가능하게 하였다. 현재, 종래의 리소그래피 기술은 더이상 소형화에 대한 상기 끊임없는 요구에 부합될 수 없는데, 60 nm 미만의 구조가 제조될 수 없기 때문이다.

[0004] 따라서, 높은 분해능(resolution)으로 훨씬 더 작은 패턴이 만들어지게끔 하는 예칭 마스크를 만들고, 리소그래피 기술을 조정할 필요가 있었다. 블록 코폴리머의 경우, 블록 간의 상 분리에 의해 코폴리머의 성분 블록의 배열을 구조화함으로써 50 nm 미만의 스케일로 나노-도메인을 형성할 수 있다. 상기 자가-나노구조화 능력으로 인해, 전자 또는 광전자 분야에서의 블록 코폴리머의 사용이 오늘날 익히 공지되어 있다.

[0005] 나노-리소그래피의 수행을 위해 연구된 마스크 중에서, 특히 폴리스티렌-*b*-폴리(메틸 메타크릴레이트) (이하에서, PS-*b*-PMMA 로 나타냄) 의 블록 코폴리머의 필름은 양호한 분해능으로 패턴 형성을 허용하기 때문에 매우 유망한 해결책을 제공하는 것처럼 보인다. 예칭 마스크로서 상기 블록 코폴리머 필름을 사용할 수 있도록, 코폴리머의 블록은 잔류 블록의 다공성 필름의 제조를 위해 선택적 제거되어야 하는데, 상기 패턴은 이후에 예칭에 의해 기저층으로 이동될 수 있다. PS-*b*-PMMA 필름에 있어서, PMMA (폴리(메틸 메타크릴레이트))는 잔류 PS 마스크 (폴리스티렌)의 제조를 위해 통상 선택적 제거된다.

[0006] 상기 마스크의 형성을 위해, 나노-도메인은 기저층의 표면에 대해 수직으로 배향되어야 한다. 상기 도메인의 구조화는 기저층의 표면의 제조와 같은 특별한 조건, 그러나 또한 블록 코폴리머의 조성을 필요로 한다.

[0007] 블록 간의 비는 나노-도메인의 모양 (얇은 스트립, 원통, 구 형태 등의 배열)에 대한 제어를 제공하고, 각 블록의 분자 중량은 블록의 크기 및 공간, 즉 블록 코폴리머의 퍼리어드(period)에 대한 제어를 제공한다. 또 다른 매우 중요한 인자는 상 분리 인자 (Flory-Huggins 상호작용 파라미터로도 공지되고, "x"로 나타냄)이다. 상기 파라미터로, 나노-도메인의 크기를 제어할 수 있다. 더 구체적으로, 블록 코폴리머의 블록을 나노-도메인으로 분리시키는 경향으로 정의된다. 중합도 N 및 Flory-Huggins 파라미터의 x의 산출치  $x_N$ 은 2 개의 블록의 양립성에 대한 지표, 및 분리 가능 여부에 대한 지표를 제공한다. 예를 들어, 엄격한 대칭 조성물의 디블록 코폴리머는 산출치  $x_N$  이 10.49 초과인 경우 마이크로-도메인으로 분리된다. 상기 산출치  $x_N$  이 10.49 미만인 경우, 블록은 함께 혼합되고 상 분리는 관찰 온도에서 관찰되지 않는다.

[0008] 소형화에 대한 끊임없는 요구로, 블록 코폴리머가 PS-*b*-PMMA 등인 경우, 높은 유리 전이 온도 Tg, 블록 코폴리머의 양호한 온도 저항성 또는 UV 처리 하의 PMMA 의 탈중합과 같은 블록 코폴리머의 일부 기본 특성을 보전하면서도, 전형적으로 20 nm 미만, 바람직하게는 10 nm 미만으로 매우 높은 분해능의 수득을 가능하게 하는 나노-

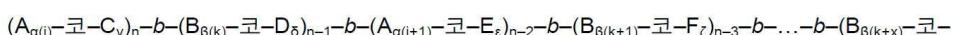
리소그래피 마스크의 생성을 위해 상기 상 분리도를 증가시키는 것이 추구된다.

- [0009] Macromolecules, 2008, 41, 9948 에서, Y. Zhao 등은 PS-b-PMMA 의 블록 코폴리머에 대한 Flory-Huggins 파라미터를 추정하였다. Flory-Huggins 파라미터  $x$  는 하기 등식을 따른다:  $x = a+b/T$ , 식 중 값  $a$  및  $b$  는 코폴리머의 블록 유형에 따른 특정한 상수이고,  $T$  는 그 자가-조직화가 가능하도록, 즉 도메인의 상 분리, 도메인의 배향 및 결합 수의 감소의 수득을 위해 블록 코폴리머에 적용되는 열처리 온도임. 더 특히, 값  $a$  및  $b$  는 각각 엔트로피 및 엔탈피 기여도를 나타낸다. 따라서, PS-b-PMMA 의 블록 코폴리머의 경우, 상 분리 인자는 하기 등식을 따른다:  $x = 0.0282 + 4.46/T$ . 그 결과, 상기 블록 코폴리머가 10 nm 약간 미만의 도메인 크기의 생성을 가능하게 할지라도, 그 Flory-Huggins 상호작용 파라미터  $x$  의 낮은 값으로 인해 도메인 크기에 있어서 더 많이 감소되지 않게끔 한다.
- [0010] 따라서, 상기 Flory-Huggins 상호작용 파라미터의 낮은 값은 매우 높은 분해능 하의 구조의 생성에 있어서 PS 및 PMMA 의 블록 코폴리머의 이점을 제한한다.
- [0011] 상기 문제를 우회하기 위해, M.D. Rodwgin et al, ACS Nano, 2010, 4, 725 는 블록 코폴리머의 블록의 화학적 성질을 변화시켜 Flory-Huggins 파라미터  $x$  의 매우 강한 증가를 수득할 수 있고, 이로써 매우 높은 분해능으로 목적하는 모풀로지(morphology) 를 수득할 수 있는데, 즉 나노-도메인의 크기가 10 nm 미만인 것을 나타냈다. 특히, PLA-b-PDMS-b-PLA (폴리(락트산)-블록-폴리(디메틸실록산)-블록-폴리(락트산) 의 트리블록 코폴리머에 관한 이들 결과가 제시되어 있다.
- [0012] H. Takahashi et al, Macromolecules, 2012, 45, 6253 은 코폴리머의 어셈블리 속도 및 코폴리머의 결합 감소에 대한 Flory-Huggins 상호작용 파라미터  $x$  의 영향을 검토하였다. 특히, 이들은 상기 파라미터  $x$  가 너무 높아지는 경우, 일반적으로 도메인 조직시에 결합 감소 속도의 둔화를 또한 유도하는 상 분리 속도 및 어셈블리 속도의 주된 둔화가 관찰되는 것으로 나타나 있다.
- [0013] S. Ji et al., ACS Nano, 2012, 6, 5440 에 의해 보고된 추가의 문제는 또한 모두가 서로 화학적으로 상이한 복수의 블록을 함유하는 블록 코폴리머의 조직화 속도에 대해 고려하는 경우에 발생한다. 폴리머 사슬의 확산 속도 및 따라서 또한 자가-어셈블리된 구조 내의 조직화 및 결합 감소 속도는 각각의 상이한 블록 간의 분리 파라미터  $x$  에 따라 다르다. 추가로, 이들 속도는 또한 코폴리머의 다블록 성질로 인해 느려지는데, 폴리머 사슬이 블록을 거의 포함하지 않는 블록 코폴리머와 비교시 보다 적은 자가-조직의 자유도를 갖기 때문이다.
- [0014] 특히 US 8304493 및 US 8450418 은 높은 상호작용 파라미터  $x$  를 갖는 기본 블록 코폴리머의 개질 방법 및 개질된 블록 코폴리머를 기재한다. 블록 코폴리머가 더 빠른 속도로 소형의 나노-도메인으로 자가-어셈블리할 수 있도록 이들 블록 코폴리머를 개질시켜 Flory-Huggins 상호작용 파라미터  $x$  의 값을 감소시킨다. 더 특히, 이들 문헌은 침착된 표면에 대해 평형으로 배향된 나노-도메인을 갖는 PS-b-PDMS 블록 코폴리머 (폴리스티렌-블록-폴리(디메틸실록산)) 의 Flory-Huggins 파라미터  $x$  의 감소를 추구한다. 그러나, 이들 문헌에 기재된 블록 코폴리머의 어셈블리 속도가 몇 시간, 전형적으로 4 시간 이하로 지속될 수 있기 때문에 매우 느린다.
- [0015] 문헌 WO 2013/019679 는 기본 블록 코폴리머의 블록 중 하나 이상의 개질 가능성을 기재한다. 블록 코폴리머의 블록 중 하나 이상의 개질은 나노-도메인의 표면 및 경계 에너지에 영향을 미치고, 블록 코폴리머의 나노-도메인의 모풀로지 및 배향의 개질을 포함한다. 상기 문헌은 개질된 블록 코폴리머의 조직화 속도에 대해서는 언급되어 있지 않고, 소정의 온도에서 비구조화된 블록 코폴리머의 나노-구조화가 가능하게끔 상호작용 파라미터  $x$  의 값의 변경을 추구하지 않는다.
- [0016] PS-b-PMMA 블록 코폴리머가 이미 10 nm 에 근접한 차원의 수득을 가능하게 하기 때문에, 출원인은 매우 빠른 조직화 속도를 보존하면서도 보다 소형의 나노-도메인으로 자가-나노구조화되도록 상기 유형의 블록 코폴리머의 개질을 위한 해결책을 추구하였다.
- [0017] 더 특히, 출원인은 Flory-Huggins 파라미터  $x$  를 증가시키고 신속해야 하는, 즉 대략 몇 분만으로 신속해야 하는 코폴리머의 블록의 조직화 속도에 불리함이 없도록 나노-도메인의 구조화에 접근하기 위해, 10 미만의  $xN$  값을 통해 소정의 온도에서 비구조화된 상기 블록 코폴리머의 개질을 위한 해결책을 추구하였다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 목적은 따라서 선행 기술의 단점 중 하나 이상을 극복하는 것이다. 특히, 본 발명은 소정의 온도에서 비구조화된 기본 블록 코폴리머로부터 개시하고 스티렌을 포함하는 하나 이상의 블록 및 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 적어도 또다른 블록을 갖는, 10 nm 미만의 크기의 나노-도메인으로의 블록 코폴리머 필름의 나노-구조화 방법을 제안하고자 하였다. 상기 목적을 위해, 나노-도메인 간의 양호한 상 분리 및 대략 1 나노미터의 분해능의 수득이 가능하게끔 산출치  $X_N$  이 7 이상, 바람직하게는 10 이상이도록 블록 코폴리머를 개질시킨다. 나노-구조화 방법은 또한 대략 몇 분만의 조직화 속도를 갖는, 블록 코폴리머의 매우 신속한 조직화를 가능하게 해야 한다. 바람직하게는 대략 몇 분만의 조직화 속도의 수득을 위해, 산출치  $X_N$  은 500 이하, 바람직하게는 200 이하여야 한다. 본 발명은 또한 소정의 온도에서 비구조화된 기본 블록 코폴리머로부터 수득되고 스티렌을 포함하는 하나 이상의 기타 블록을 갖는, 상기 소정의 온도에서 나노-도메인으로 나노-구조화되는 블록 코폴리머 필름을 발견하였는데, 상기 블록 코폴리머 필름은 하기 개질된 화학식을 갖고:



$$W_\omega)_{n-p} \quad (I)$$

[0020]

[식 중:]

[0021]

"n" 은 블록 코폴리머의 블록의 수를 나타내고;

[0022]

"A" 는 스티렌을 나타내고, "B" 는 메틸 메타크릴레이트를 나타내거나, 또는 반대일 수 있고;

[0023]

"C", "D", "E", "F", ..., "W" 는 블록 코폴리머의 블록의 각각에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물을 나타내는데, 스티렌-기재 블록에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물은 메틸 메타크릴레이트-기재 블록에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물과 상이하고;

[0024]

아래첨자  $\alpha i$  및  $\beta k$  는 블록 코폴리머의 각 블록에 함유된 스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트 모노머의 단위의 수를 나타내고, 모두는 서로 독립적이고;

[0025]

아래첨자  $y$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$  ..., 및  $\omega$  는 제시된 블록의 코-모노머의 단위의 수를 나타내고, 모두는 서로 독립적이고;

[0026]

아래첨자  $\alpha i$ ,  $\beta k$ ,  $y$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$  ..., 및  $\omega$  는 모두 1 이상임],

[0027]

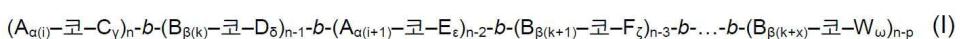
전형적으로 대략 몇 분에서 몇 십분으로 기본 PS-b-PMMA, 즉 비개질된 블록 코폴리머의 조직화 속도와 대략 동일한 크기이고 적합한 조직화 및 결합 감소 속도를 보존하면서도  $X_N$  이 요망되는 범위 내에서 수득되게끔 하고 전형적으로 10 nm 미만의 소형 나노-도메인의 수득을 가능하게끔 하는 것을 특징으로 한다.

[0028]

본 발명은 추가로 소정의 온도에서 비구조화된 기본 블록 코폴리머로부터 개시하고 스티렌을 포함하는 하나 이상의 블록 및 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 하나 이상의 기타 블록을 갖는, 블록 코폴리머 필름의 나노-도메인으로의 나노구조화 방법으로서, 상기 방법이 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 것에 관한 것이다:

[0029]

- 상기 기본 블록 코폴리머의 블록 각각에 하나 이상의 코-모노머를 혼입함으로써 상기 블록 코폴리머를 합성하는데, 상기 블록 코폴리머는 하기 개질된 식 (I) 에 부합됨:



[0030]

[식 중:]

[0031]

"n" 은 블록 코폴리머의 블록의 수를 나타내고;

[0032]

"A" 는 스티렌을 나타내고, "B" 는 메틸 메타크릴레이트를 나타내거나, 또는 반대일 수 있고;

- [0035] "C", "D", "E", "F", …, "W" 는 블록 코폴리머의 블록의 각각에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물을 나타내는데, 스티렌-기재 블록에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물은 메틸 메타크릴레이트-기재 블록에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물과 상이하고;
- [0036] 아래첨자  $\alpha i$  및  $\beta k$  는 블록 코폴리머의 각 블록에 함유된 스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트 모노머의 단위의 수를 나타내고, 모두는 서로 독립적이고;
- [0037] 아래첨자  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$  …, 및  $\omega$  는 제시된 블록의 코-모노머의 단위의 수를 나타내고, 모두는 서로 독립적이고;
- [0038] 아래첨자  $\alpha i$ ,  $\beta k$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$  …, 및  $\omega$  는 모두 1 이상임];
- [0039] - 필름 형태로 상기 블록 코폴리머의 용액을 표면 상에 적용함;
- [0040] - 상기 소정의 온도에서 용액의 용매를 증발시키고, 어닐링함.
- [0041] 마지막으로, 본 발명은 상기 기재된 방법에 따라 에칭된 표면 상에 침착된, 상기 기재된 상기 블록 코폴리머의 필름으로부터 수득한 나노-리소그래피 마스크로서, 상기 코폴리머 필름이 에칭된 표면에 대해 수직으로 배향된 나노-도메인을 포함하는 것에 관한 것이다.

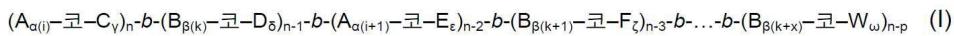
### 도면의 간단한 설명

- [0042] 기타 특정한 본 발명의 양태 및 이점은 예시되는 첨부 도면을 참조함으로 예시적이고 비제한적인 예로서 제시되는 설명을 읽어봄으로써 자명해질 것이다:
- 도 1, 사용될 수 있는 중합 설비의 예의 개략도;
  - 도 2, 본 발명에 따라 개질되고 나노-구조화된 PS-b-PMMA 블록 코폴리머의 필름의 샘플의 주사형 전자 현미경으로 찍은 사진.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 사용되는 바와 같은 용어 "모노머"는 중합을 겪을 수 있는 분자에 관한 것이다.
- [0044] 사용되는 바와 같은 용어 "중합"은 모노머 또는 모노머의 혼합물을 폴리머로 전환시키는 방법에 관한 것이다.
- [0045] "코폴리머 블록" 또는 "블록"은 수 개의 유형의 수 개의 모노머 단위를 함께 그룹화시킨 코폴리머를 의미한다.
- [0046] "블록 코폴리머"는 상기 정의된 바와 같은 2 개 이상의 코폴리머 블록을 포함하는 폴리머로서, 2 개의 코폴리머 블록은 서로 상이하고 혼화되지 않고 나노-도메인으로 분리되도록 상 분리 파라미터를 갖는 것을 의미한다.
- [0047] 상기 사용되는 용어 "혼화성"은 2 개의 화합물의 균일 상의 형성을 위해 완전히 함께 혼합되는 능력을 의미한다.
- [0048] 본 발명의 원리는 각 블록의 중합 반응시에 코-모노머를 혼입시킴으로써, 각 블록의 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 반복 단위를 보존하면서도 기본 PS-b-PMMA 블록 코폴리머의 화학 백본을 개질시키는 것이다. 블록의 각각에 코-모노머의 혼입은 백본 개질의 규모에 따라 PS- 및 PMMA-기재 블록 코폴리머의 Flory-Huggins 상호작용 파라미터  $x$  의 점진적 조정을 가능하게 한다. 따라서, 상기 개질에 의해, 대략 1에서 몇 분으로 매우 신속한 조직화 속도를 보존하면서도 10 nm 미만, 바람직하게는 1에서 몇 나노미터의 크기의 나노-도메인으로 블록 코폴리머의 나노-구조화를 가능하게끔, 산출치  $xN$  이 10 초과가 되도록 증가시킬 수 있다.

[0049] 상기 목적을 위해, 블록 코폴리머는 하기 화학식에 부합된다:



[0050] [식 중]:

[0051] "n"은 블록 코폴리머의 블록의 수를 나타내고;

[0052] "A"는 스티렌을 나타내고, "B"는 메틸 메타크릴레이트를 나타내거나, 또는 반대일 수 있고;

[0053] "C", "D", "E", "F", …, "W"는 블록 코폴리머의 블록의 각각에 혼입된 각각의 코-모노머를 나타내고, 스티렌 블록에 혼입된 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물은 메틸 메타크릴레이트 블록에 혼입된 코-모노머 또는 코-

노머의 혼합물과 상이함].

[0055] 아래첨자  $\alpha_i$  및  $\beta_k$  는 블록 코폴리머의 각 블록에 함유된 스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트 모노머의 단위의 수를 나타내고, 모두는 서로 독립적이다. 마찬가지로, 아래첨자  $\gamma, \delta, \varepsilon, \zeta \dots$ , 및  $\omega$  는 제시된 블록의 코-모노머의 단위의 수를 나타내고, 모두는 서로 독립적이다.

[0056] 추가로, 블록의 각 모노머의 단위의 수를 나타내는 식 (I) 의 모든 아래첨자는 하기 관계식에 동시에 부합되어야 한다:  $\alpha(i) \geq 1, \alpha(i+1) \geq 1, \dots, \alpha(i+x) \geq 1, \beta(k) \geq 1, \beta(k+1) \geq 1, \dots, \beta(k+x) \geq 1, \gamma \geq 1, \delta \geq 1, \varepsilon \geq 1, \zeta \geq 1, \dots$ , 및  $\omega \geq 1$ . 모든 이들 아래첨자가 1 이상이라는 점은, 블록 코폴리머의 상 분리 파라미터  $x$  의 조정이 가능하게는 미세 조정될 수 있는 것을 의미한다. 바람직하게는, 이들 아래첨자는 모두 5000 이하이다.

[0057] 블록 코폴리머의 블록의 수  $n$  은 바람직하게는 7 이하, 추가로 바람직하게는  $2 \leq n \leq 3$  이다.

[0058] 특히 조직화 및 결합 감소 속도의 둔화를 유도하는, 폴리머의 파라미터  $x$  가 너무 높은 경우에 생성되는 문제에 있어서는, 상기 식 (I) 에 부합되는 개질된 블록 코폴리머의 산출치  $xN$  이 10 nm 미만의 크기의 나노-도메인 및 최적의 상 분리를 수득하기에 충분히 높아야 하지만, 조직 또는 결합 감소 속도의 문제를 야기하지 않도록 너무 높지 않아야 한다. 산출치  $xN$  에서,  $N$  은 블록 코폴리머의 전체 중합도를 나타낸다 ( $N = \sum \alpha_i + \sum \beta_k + \gamma + \delta + \varepsilon + \zeta + \dots + \omega$ ). 따라서, 10 nm 미만의 나노-도메인 크기 및 블록 코폴리머의 신속한 조직의 수득을 위해, 산출치  $xN$  은 바람직하게는 하기 값의 범위에 있어야 한다:  $7 \leq xN \leq 500$ , 더 바람직하게는  $10 \leq xN \leq 200$ . 상호작용 파라미터  $x = (a+b/T)$  (식 중, "a" 및 "b" 는 각각 엔트로피 또는 엔탈피 기여도를 나타내고, T 는 온도 (켈빈도) 를 나타냄) 의 물리적 정의로 인해, 이는 블록 코폴리머가 바람직하게는 관계식  $10 \leq N (a+b/T) \leq 200$  에 부합되어야 하는 것으로 기재된다. T 는 블록 코폴리머의 조직화 온도, 즉 상이한 블록 간의 상 분리, 수득한 나노-도메인의 배향 및 결합 수의 감소를 유도하는 어닐링 온도를 나타낸다. 바람직하게는, 상기 온도 T 는  $293^{\circ}\text{K} \leq T \leq 673^{\circ}\text{K}$  의 온도 범위 내에 있다.

[0059] 본 발명에서, 블록 코폴리머의 블록의 수가 제한되지 않을지라도, 트리- 또는 디블록 코폴리머, 바람직하게는 디블록 코폴리머의 합성이 특히 고려된다. 블록을 홀수로 포함하는 코폴리머에 있어서, 블록 코폴리머의 말단에 2 개의 블록 중 하나는 스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트를 포함할 수 있다.

[0060] 블록의 각각에 코-모노머를 혼입함으로써 개질된 화학 백본을 갖는 상기 PS- 및 PMMA-기재 블록 코폴리머는 개질된 블록 코폴리머에 새로운 특성, 예를 들어 수득한 마스크의 기판 내로의 이동에 대한 보다 나은 저항성, 소정의 방사선에 대한 하나 이상의 블록의 감응성의 개선, 발광 특성 또는 전자/정공 수송 특성… 을 첨가할 수 있으므로 기본 블록 코폴리머의 화학과 관련된 특성, 즉 높은 유리 전이 온도 Tg, 양호한 온도 저항성 및 UV 하의 PMMA-함유 블록의 탈중합 등이 보존된, 대략 1 나노미터에서 몇 나노미터의 소형 패턴의 생성을 가능하게 한다.

[0061] 따라서, 블록 코폴리머는 스티렌 모노머 및 스티렌과 상이한 하나 이상의 기타 코-모노머로 형성된 하나 이상의 코폴리머 블록, 및 메틸 메타크릴레이트 MMA 의 모노머 및 메틸 메타크릴레이트와 상이한 하나 이상의 기타 코-모노머로 형성된 하나 이상의 기타 코폴리머 블록을 포함한다. 블록 각각의 코-모노머는 통계적 또는 구배 유형의 배열을 가질 수 있다.

[0062] 블록 코폴리머의 합성은 순차적 합성일 수 있다. 상기 경우에, 중합이 라디칼, 양이온 또는 음이온이든지 간에, 처음에는 제 1 모노머의 혼합물로 제 1 블록을 합성한 후, 제 2 단계에서 기타 블록의 모노머를 혼입시킨다. 라디칼 중합으로, 각 모노머 간에 충분히 높은 반응비에 주의를 기울이면서, 모노머 모두를 부수적으로 배치형 또는 연속형으로 혼입시킴으로써 블록 코폴리머를 수득할 수 있다.

[0063] 식 (I) 에 부합되는 개질된 블록 코폴리머에서, 상이한 코폴리머 블록의 순서는 예를 들어 순차적으로 수행되는 합성을 통해 선형 구조, 또는 예를 들어 합성이 다관능성 개시제를 사용해 수행되는 경우 별-모양의 구조를 채택할 수 있다. 반응성 말단을 통해 상이한 사전 합성된 블록을 함께 그레프트함으로써 상기 개질된 블록 코폴리머의 수득이 또한 예상될 수 있다.

[0064] 각 블록의 공중합 반응은 통상의 기술, 즉 제어된 라디칼 중합, 음이온 중합 또는 고리-열림을 통한 중합 등을 사용해 수행될 수 있다. 추가로, 제시된 기술을 사용해 제시된 코폴리머 블록의 공중합을 예상할 수 있지만, 또 다른 코폴리머 블록의 공중합이 또 다른 기술을 사용해 수행된다. 코폴리머 블록이 동일한 중합 기술을 사용해 중합가능하지 않는 경우, 두 경우가 예상될 수 있다. 제 1 경우에서, 제 1 관능기화 블록을 합성하며, 개시제의 작용 하에 제 2 블록의 중합을 개시할 수 있다. 제 2 경우에서, 각 관능기화 블록을 적

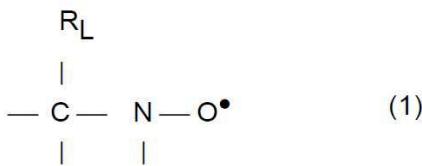
합한 중합 기술을 사용해 별개로 합성하는데, 이후에 그 사슬 말단의 관능기가 함께 반응하여 블록을 함께 연결 한다.

[0065] 기호 "C", "D", "E", "F" … "W" 는 각각 순수 화학 물질, 즉 블록 당 공중합된 단일 화학 화합물을 나타낼 수 있거나, 또는 제시된 블록의 코-모노머 군을 나타낼 수 있다. 상기 경우에, 코폴리머 블록, 예를 들어 (Aa<sub>i</sub>-코-Cg<sub>j</sub>)<sub>n</sub> 은 "C" (이때, "C" 는 단일 코-모노머 또는 임의의 수의 코-모노머의 군임) 와 공중합된 물질 "A" 로서 스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트로 정의된다.

[0066] 코-모노머는 수득한 블록 코폴리머의 XN 이 목적하는 범위 내에 있도록 코-모노머의 통상의 리스트로부터 선택될 수 있다. 산출 차트는 조성 및 XN 사이의 관계식을 결정하고, 조성 및 각 블록의 혼입된 코-모노머 내용물을 개질시키는데 사용될 수 있다.

[0067] 중합 방법을 제어된 라디칼 경로를 통해 수행하는 경우, 임의의 제어된 라디칼 중합 기술은 NMP (니트록시드 매개된 중합), RAFT (가역적 부가 및 단편화 전이), ATRP (원자 전이 라디칼 중합), INIFERTER (개시제-전이-종결), RITP (역 요오드 전이 중합), ITP (요오드 전이 중합) 이든지 간에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 제어된 라디칼 경로를 통한 중합 방법은 NMP 를 사용해 수행된다.

[0068] 더 특히, 안정한 유리 라디칼 (1) 유래의 알콕시아민으로부터의 니트록시드가 바람직하다.

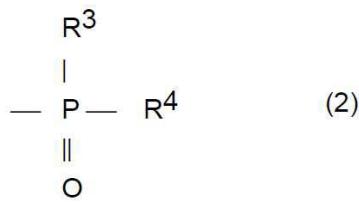


[0069]

[0070] 식 중, 라디칼 R<sub>L</sub> 은 15.0342 g/mole 초파의 물질량을 갖는다. 라디칼 R<sub>L</sub> 은 할로겐 원자, 예컨대 염소, 브롬 또는 요오드, 포화 또는 불포화 시클릭, 분지형 또는 직쇄 탄화수소기, 예컨대 알킬 또는 페닐 라디칼, 또는 에스테르기 -COOR 또는 알콕실기 -OR, 또는 포스포네이트기 -PO(OR)<sub>2</sub> 일 수 있는데, 단 그 물질량은 15.0342 초파이다.

식 (1) 가 라디칼 R<sub>L</sub> 은 니트록시드 라디칼의 질소 원자에 대해 β 위치에 있는 것으로 언급된다.

식 (1) 의 탄소 원자 및 질소 원자의 잔존 원자가는 각종 라디칼, 예컨대 수소 원자, 탄화수소 라디칼, 예를 들어 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴 또는 아릴-알킬 라디칼에 연결될 수 있다. 식 (1) 의 탄소 원자 및 질소 원자가 2 가 라디칼을 통해 함께 연결되어 고리를 형성하는 것은 배제되지 않는다. 그러나, 바람직하게는, 식 (1) 의 탄소 원자 및 질소 원자의 잔존 원자가는 1 가 라디칼에 연결된다. 바람직하게는, 라디칼 R<sub>L</sub> 은 30 g/mole 초파의 물질량을 갖는다. 라디칼 R<sub>L</sub> 은 예를 들어 40 내지 450 g/mole 의 물질량을 갖는다. 예로서, 라디칼 R<sub>L</sub> 은 포스포릴기를 포함하는 라디칼일 수 있으며, 상기 라디칼 R<sub>L</sub> 은 하기 식으로 나타낼 수 있다:



[0071]

[0072] 식 중, 동일 또는 상이한 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 알킬, 시클로알킬, 알콕실, 아릴옥실, 아릴, 아르알킬옥실, 퍼플루오로알킬, 아르알킬 라디칼 중에서 선택될 수 있고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가질 수 있다. R<sup>3</sup> 및/또는 R<sup>4</sup> 는 또한 할로겐 원자, 예를 들어 염소, 브롬, 불소 또는 요오드 원자일 수 있다. 라디칼 R<sub>L</sub> 은 또한 예를 들어 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼에 의해 치환될 수 있는 페닐 라디칼 또는 나프틸 라디칼과 같은 하나 이상의 방향족 고리를 포함할 수 있다.

[0073] 더 특히, 하기 안전한 라디칼 유래의 알콕시아민이 바람직하다:

[0074] - N-터티오부틸-1-페닐-2-메틸 프로필 니트록시드,

[0075] - N-터티오부틸-1-(2-나프틸)-2-메틸 프로필 니트록시드,

- [0076] - N-터티오부틸-1-디에틸포스포노-2,2-디메틸 프로필 니트록시드,
- [0077] - N-터티오부틸-1-디벤질포스포노-2,2-디메틸 프로필 니트록시드,
- [0078] - N-페닐-1-디에틸 포스포노-2,2-디메틸 프로필 니트록시드,
- [0079] - N-페닐-1-디에틸 포스포노-1-메틸 에틸 니트록시드,
- [0080] - N-(1-페닐 2-메틸 프로필)-1-디에틸포스포노-1-메틸 에틸 니트록시드,
- [0081] - 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시,
- [0082] - 2,4,6-트리-tert-부틸페녹시.
- [0083] 바람직하게는, N-터티오부틸-1-디에틸포스포노-2,2-디메틸-프로필 니트록시드 유래의 알콕시아민이 사용된다.
- [0084] 스티렌 블록에 혼입된 코-모노머(들)는 유리하게는 메틸 메타크릴레이트-기재인 또다른 블록에 혼입된 코-모노머(들)와 상이하다.
- [0085] 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 각각을 함유하는 코폴리머 블록의 각각의 성분 코-모노머는 하기 모노머 중에서 선택된다: 비닐, 비닐리덴, 디엔, 올레핀, 알릴, (메트)아크릴 또는 시클릭 모노머. 이들 모노머는 더 특히 하기 중에서 선택된다: 비닐방향족 모노머, 예컨대 스티렌 또는 치환된 스티렌, 특히 알파-메틸스티렌, 아크릴 모노머, 예컨대 아크릴산 또는 그 염, 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 아크릴레이트, 예컨대 메틸, 에틸, 부틸, 에틸헥실 또는 페닐 아크릴레이트, 히드록시알킬 아크릴레이트, 예컨대 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 에테르알킬 아크릴레이트, 예컨대 2-메톡시에틸 아크릴레이트, 알콕시- 또는 아릴옥시-폴리알킬렌글리콜 아크릴레이트, 예컨대 메톡시폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜 아크릴레이트, 메톡시-폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜 아크릴레이트 또는 그 혼합물, 아미노알킬 아크릴레이트, 예컨대 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (ADAME), 불소화 아크릴레이트, 실릴화 아크릴레이트, 인산화 아크릴레이트, 예컨대 알킬렌글리콜 포스페이트 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸 아크릴레이트, 메타크릴 모노머, 예컨대 메타크릴산 또는 그 염, 알킬, 시클로알킬, 알케닐 또는 아릴 메타크릴레이트, 예컨대 메틸 메타크릴레이트 (MAM), 라우릴, 시클로헥실, 알릴, 페닐 또는 나프틸 메타크릴레이트, 히드록시알킬 메타크릴레이트, 예컨대 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 또는 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 에테르알킬 메타크릴레이트, 예컨대 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 알콕시- 또는 아릴옥시-폴리알킬렌글리콜 메타크릴레이트, 예컨대 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜 메타크릴레이트, 메톡시-폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜 메타크릴레이트 또는 그 혼합물, 아미노알킬 메타크릴레이트, 예컨대 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (MADAME), 불소화 메타크릴레이트, 예컨대 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 실릴화 메타크릴레이트, 예컨대 3-메타크릴로일프로필트리메틸실란, 인산화 메타크릴레이트, 예컨대 알킬렌글리콜 포스페이트 메타크릴레이트, 히드록시-에틸이미다졸리돈 메타크릴레이트, 히드록시-에틸이미다졸리디논 메타크릴레이트, 2-(2-옥소-1-이미다졸리디닐)에틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드 또는 치환된 아크릴아미드, 4-아크릴로일모르폴린, N-메틸올아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 치환된 메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, 메타크릴아미도-프로필트리메틸 암모늄 클로라이드 (MAPTAC), 글리시딜-, 디시클로펜테닐옥시에틸 메타크릴레이트, 이타콘산, 말레산 또는 그 염, 말레산 무수물, 알킬 또는 알콕시- 또는 아릴옥시-폴리알킬렌글리콜 말레에이트 또는 헤미말레에이트, 비닐피리딘, 비닐피롤리디논, (알콕시) 폴리(알킬렌 글리콜) 비닐 에테르 또는 디비닐 에테르, 예컨대 메톡시폴리(에틸렌 글리콜) 비닐 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 디비닐 에테르, 올레핀 모노머 (에틸렌, 부텐, 1,1-디페닐에틸렌, 헥센 및 1-옥텐이 인용될 수 있음), 디엔 모노머, 예컨대 부타디엔, 이소프렌 및 불소화 올레핀 모노머 및 비닐리덴 모노머, 언급될 수 있는 것은 비닐리덴 플루오라이드 또는 그 혼합물, 시클릭 모노머 (락톤이 인용될 수 있음), 예컨대 e-카프로락톤, 락티드, 글리콜리드, 시클릭 카르보네이트, 예컨대 트리메틸렌카르보네이트, 실록산, 예컨대 옥타메틸시클로테트라실록산, 시클릭 에테르, 예컨대 트리옥산, 시클릭 아미드, 예컨대 e-카프로락탐, 시클릭 아세탈, 예컨대 1,3-디옥솔란, 포스파젠, 예컨대 헥사클로로시클로트리포스파젠, N-카르복시무수물, 시클릭 포스페이트 에스테르, 예컨대 시클로포스포리난, 시클로포스폴란, 옥사졸린 (중합 방법과의 양립성을 위해 임의 보호됨).
- [0086] 제어된 라디칼 중합으로, 중합 반응기의 체류 시간은 말단 블록 코폴리머의 Flory-Huggins 파라미터  $x$ 의 값에 영향을 미친다. 코폴리머 블록에 혼입되는 코-모노머의 상이한 반응성으로 인해, 이들 모두는 사슬에 동일한 속도로 통합되지 않는다. 그 결과, 체류 시간에 따라, 코폴리머 블록의 상이한 코-모노머의 상대비는 상

이하고, 따라서 최종 블록 코폴리머의 파라미터  $X$  의 값 또한 가변적이다. 일반적으로, 라디칼 중합으로, 대략 50-70% 의 전환율을 수득하는 것이 추구된다. 따라서, 중합 반응기의 최대 체류 시간은 이들 전환율에 상응하여 결정된다. 예를 들어, 50 내지 70% 의 전환율의 수득을 위해, 중합되는 코-모노머의 개시비를 변경한다. 상기 목적을 위해, 처음에는 중합되는 코-모노머의 개시비 및 전환율 사이의 관계식, 및 두번째로는 블록 코폴리머의 조성 및  $XN$  사이의 관계식의 결정을 가능하게 하는 산출 차트가 사용될 수 있다.

[0087] 본 발명에서 사용되는 바람직한 경로인 음이온 경로를 통해 중합 방법이 수행되는 경우, 리간드 음이온 중합 또는 고리 열림을 통한 음이온 중합이든지 간에 임의의 음이온 중합 메커니즘이 간주될 수 있다.

[0088] 본 발명에서, 마이크로-믹서를 사용해 특허 EP0749987 에 기재된 바와 같이 무극성 용매, 바람직하게는 톨루엔 중에서 음이온 중합 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 각 코폴리머 블록에 혼입된 코-모노머는 증식 종(propagating species) 의 것들과 근접하도록 pKa 를 가져야 한다. 더 특히, 증식 종 및 혼입된 코-모노머 사이의 pKa 의 차이는 12 이하, 바람직하게는 10 이하, 추가로 바람직하게는 5 이하여야 한다.

[0089] 스티렌 코폴리머 블록의 성분 코-모노머는 하기 모노머 중에서 선택된다: 비닐, 비닐리덴, 디엔, 올레핀, 알릴, (메트)아크릴 또는 시클릭 모노머. 이들 모노머는 더 특히 하기 중에서 선택된다: 비닐방향족 모노머, 예컨대 스티렌 또는 치환된 스티렌, 특히 알파-메틸스티렌, 실릴화 스티렌, 아크릴 모노머, 예컨대 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 아크릴레이트, 예컨대 메틸, 에틸, 부틸, 에틸헥실 또는 페닐 아크릴레이트, 에테르알킬 아크릴레이트, 예컨대 2-메톡시에틸 아크릴레이트, 알콕시- 또는 아릴옥시-폴리알킬렌글리콜 아크릴레이트, 예컨대 메톡시폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메톡시-폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜 아크릴레이트 또는 그 혼합물, 아미노알킬 아크릴레이트, 예컨대 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (ADAME), 불소화 아크릴레이트, 실릴화 아크릴레이트, 인산화 아크릴레이트, 예컨대 알킬렌글리콜 포스페이트 아크릴레이트, 글리시딜, 디시클로펜테닐옥시에틸 아크릴레이트, 알킬, 시클로알킬, 알케닐 또는 아릴 메타크릴레이트, 예컨대 메틸 메타크릴레이트 (MAM), 라우릴, 시클로헥실, 알릴, 페닐 또는 나프틸 메타크릴레이트, 에테르알킬 메타크릴레이트, 예컨대 2-메톡시에틸 메타크릴레이트, 알콕시- 또는 아릴옥시-폴리알킬렌글리콜 메타크릴레이트, 예컨대 메톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 메톡시-폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜 메타크릴레이트 또는 그 혼합물, 아미노알킬 메타크릴레이트, 예컨대 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (MADAME), 불소화 메타크릴레이트, 예컨대 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 실릴화 메타크릴레이트, 예컨대 3-메타크릴로일프로필트리메틸실란, 인산화 메타크릴레이트, 예컨대 알킬렌글리콜 포스페이트 메타크릴레이트, 히드록시-에틸이미다졸리돈 메타크릴레이트, 히드록시-에틸이미다졸리디논 메타크릴레이트, 2-(2-옥소-1-이미다졸리디닐)에틸 메타크릴레이트, 아크릴로나트릴, 아크릴아미드 또는 치환된 아크릴아미드, 4-아크릴로일모르폴린, N-메틸올아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 치환된 메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, 메타크릴아미도-프로필트리메틸 암모늄 클로라이드 (MAPTAC), 글리시딜-, 디시클로펜테닐옥시에틸 메타크릴레이트, 이타콘산, 말레산 또는 그 염, 말레산 무수물, 알킬 또는 알콕시- 또는 아릴옥시-폴리알킬렌글리콜 말레이이트 또는 헤미말레이이트, 비닐피리딘, 비닐피롤리디논, (알콕시) 폴리(알킬렌 글리콜) 비닐 에테르 또는 디비닐 에테르, 예컨대 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜) 비닐 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 디비닐 에테르, 올레핀 모노머 (에틸렌, 부텐, 1,1-디페닐에틸렌, 헥센 및 1-옥тен이 인용될 수 있음), 디엔 모노머, 예컨대 부타디엔, 이소프렌 및 불소화 올레핀 모노머, 및 비닐리덴 모노머 (비닐리덴 플루오라이드가 인용될 수 있음), 시클릭 모노머 (인용되는 것으로는 락톤이 있음), 예컨대 e-카프로락톤, 락티드, 글리콜리드, 시클릭 카르보네이트, 예컨대 트리메틸렌카르보네이트, 실록산, 예컨대 옥타메틸시클로테트라실록산, 시클릭 에테르, 예컨대 트리옥산, 시클릭 아미드, 예컨대 e-카프로락탐, 시클릭 아세탈, 예컨대 1,3-디옥솔란, 포스파젠, 예컨대 헥사클로로시클로트리포스파젠, N-카르복시무수물, 시클릭 포스페이트 에스테르, 예컨대 시클로포스포리난, 시클로포스풀란, 옥사졸린 (중합 방법과의 양립성을 위해 임의 보호됨), 구형의 메타크릴레이트, 예컨대 이소보르닐 메타크릴레이트, 할로겐화 이소보르닐 메타크릴레이트, 할로겐화 알킬 메타크릴레이트, 나프틸 메타크릴레이트 (단독으로 또는 상기 언급된 모노머의 2 개 이상의 혼합물로).

[0090] 메틸 메타크릴레이트 코폴리머 블록의 성분 코-모노머는, 스티렌 블록 및 메틸 메타크릴레이트 블록의 경우 동일한 코-모노머를 사용할 수 있다는 점을 배제하고는, 스티렌 블록의 경우 상기 언급된 모노머 중에서 선택된다.

[0091] 이후, 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 각각을 포함하는 각 코폴리머 블록의 각 코-모노머 또는 코-모노머의 혼합물의 모노머 단위의 상대비는 각 블록, 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트 각각의 코-모노머에 대해 1% 내지

99%, 바람직하게는 5% 내지 49% (한도 포함) 이다.

[0092] 추가로, 각 블록에 혼입된 코-모노머 "C", "D", "E", "F" … "W" 는 모두 화학적 및/또는 구조적으로 상이할 수 있다. 이는 예를 들어 스티렌 코폴리머 블록에 혼입된 코-모노머 "E" 가 또다른 메틸 메타크릴레이트 코폴리머 블록에 혼입된 코-모노머 "F" 와 화학적으로 동일할 수 있지만, 구조적으로 상이한데, 즉 상이한 공간 배열을 갖는다. 예를 들어, 이는 하나의 블록에서 이성질체 형태 및 기타 블록에서 또다른 이성질체 형태의 모노머일 수 있다. 따라서, 블록 코폴리머는, 예를 들어 스티렌 코폴리머 블록에서 시스-1,4 폴리부타디엔, 및 메틸 메타크릴레이트 코폴리머 블록에서 트랜스-1,4 폴리부타디엔을 포함할 수 있다. 또 다른 예에서, 모노머는 키랄 모노머일 수 있고, 거울상이성질체 형태로 하나의 코폴리머 블록에, 및 기타 거울상이성질체 형태로 또다른 코폴리머 블록에 함유될 수 있다. 마지막으로, 상이한 코폴리머 블록에 첨가되는 모노머는 상이한 코폴리머 블록의 상이한 입체규칙성의 수득을 유도할 수 있다.

[0093] 블록 코폴리머의 모든 아래첨자  $\alpha$   $i$  는 모든  $\beta k$  와 같이 서로 독립적이다. 이는 각 블록이 임의의 수의 스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트 모노머를 함유할 수 있는 것을 의미한다.

[0094] 유사하게, 아래첨자  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$  …, 및  $\omega$  는 제시된 블록의 코-모노머 또는 코-모노머 군의 단위의 수를 나타내고, 또한 모두는 서로 독립적이다. 그 결과, 예를 들어 코폴리머 블록 "(A $\alpha$ ( $i$ )-코-C $\gamma$ ) $n$ " 에 있어서, 합계  $\alpha i + \gamma$  는 따라서 블록 코폴리머의 상기 블록의 중합도와 같다.

[0095] 블록에 혼입된 코-모노머의 단위의 수가 클수록, 순수 블록을 갖는 PS-b-PMMA 와 비교시  $X$  가 더 많이 개질되는데, 상기 경우에 단지 코-모노머로만 형성된 블록 코폴리머의  $X$  로 점차 근접하게 이동되기 때문이다.

[0096] 블록 코폴리머의 전체 부피와 비교시 각 코폴리머 블록의 부피 분율은 바람직하게는 5 내지 95%, 더 바람직하게는 15 내지 85% 로 개별적으로 가변적일 수 있다.

[0097] 블록 코폴리머의 각 블록의 부피 분율은 하기 기재된 방식으로 측정된다. 블록 중 하나 이상이 수 개의 코-모노머를 포함하는 블록 코폴리머 내에서, 양성자 NMR 을 통해 전체 코폴리머 내의 각 모노머의 몰 분율을 측정한 후, 각 모노머 단위의 몰질량을 사용해 질량 분율을 산출할 수 있다. 이후, 각 블록의 질량 분율의 수득을 위해, 블록의 성분 코-모노머의 질량 분율을 더하는 것으로 충분하다. 이후, 각 블록의 부피 분율은 각 블록의 질량 분율 및 블록을 형성하는 폴리머의 밀도로부터 측정될 수 있다. 그러나, 공중합된 모노머를 갖는 폴리머의 밀도를 항상 수득할 수는 없다. 상기 경우에, 블록의 부피 분율은 그 질량 분율 및 블록의 주 질량을 갖는 화합물의 밀도로부터 측정된다.

[0098] P(S-코-DPE)-b-PMMA 를 예를 들어보자. 양성자 NMR 을 통해, 메틸 메타크릴레이트의 -OCH<sub>3</sub> 관능기의 양성자 및 스티렌의 방향족 양성자를 적분함으로써 전체 코폴리머의 각 모노머의 몰 분율을 측정할 수 있다. 각 모노머 단위의 몰질량을 사용함으로써 (예를 들어, (반올림하여) 스티렌의 경우 104 g/mol 이고 메틸 메타크릴레이트의 경우 100 g/mol 임), 각 블록의 질량 분율을 산출할 수 있다. 따라서, 예로서, 코폴리머는 60 중량% 의 스티렌 모노머 단위, 10 중량% 의 DPE 모노머 단위 및 30 중량% MMA 모노머 단위를 포함한다. 이후, 스티렌 및 DPE 의 중량 백분율을 더해 제 1 블록의 중량 백분율을 측정한다. 예로서, 블록 코폴리머는 따라서 70 중량% 의 제 1 블록 P(S-코-DPE) 및 30 중량% 의 제 2 블록 PMMA 를 포함한다. 제 1 블록의 부피 분율의 측정을 위해, P(S-코-DPE) 의 밀도는 블록의 주요 질량 화합물인 PS 인 것으로 한다. PS 및 PMMA 의 밀도가 공지되어 있고, 예를 들어 폴리머 핸드북의 제 4 판에 제시되어 있다 (PS 는 1.05 이고 PMMA 는 1.19 임).

[0099] 추가로, 각 코폴리머 블록의 분자 중량  $M$  은 바람직하게는 500 내지 200000 (한도 포함) 이고, 다분산 지수 PDI 는 바람직하게는 2 이하, 추가로 바람직하게는 1.02 내지 1.7 (한도 포함) 이다.

[0100] 음이온 중합으로, 극성 및 온도는 모노머 반응성에 영향을 미칠 수 있는 파라미터이다. 따라서, 이들 파라미터는 100% 모노머 전환율의 도달 및 초기에 혼입된 각 모노머의 상대비의 수득을 위해 조절되어야 하며, 이로써 파라미터  $X$  의 값을 조절한다.

[0101] 따라서, 용매의 온도 및 극성이 선택되고, 혼입된 코-모노머 및 블록 코폴리머의 경우  $X$  의 요망되는 최종 값에 따라 결정된다.

[0102] 코-모노머의 혼입을 통해 화학적 개질된 구조를 포함하는 블록을 갖는 상기 블록 코폴리머는 각종 적용 방법, 예를 들어 특히 리소그래피 마스크의 형성을 위한 리소그래피, 막 제조, 표면의 관능기화 및 코팅, 잉크 및 복합물의 제조, 표면의 나노-구조화, 트랜지스터, 다이오드, 또는 유기 기억 소자의 제작에 사용될 수 있다.

[0103] 본 발명은 또한 소정의 온도에서 비구조화되고 PS-PMMA 의 기본 블록 코폴리머로부터 개시한, 10 nm 미만의 크

기의 나노-도메인으로의 블록 코폴리머 필름의 나노-구조화 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 개질된 화학 구조를 갖는 상기 블록 코폴리머의 코폴리머 블록 간의 상 분리 ( $XN$ )에 대한 조절을 제공한다. 상기 방법의 경우, 블록 코폴리머의 합성 후에, 용액 중에서 표면에 적용하여 필름을 형성한다. 이후, 용액의 용매를 증발시키고, 필름을 열 처리에 적용한다. 상기 열 처리 또는 어닐링은 블록 코폴리머가 올바르게 자가 조직 되게끔, 즉 특히 나노-도메인 간의 상 분리, 도메인의 배향 및 결합 수의 감소의 수득을 가능하게끔 한다. 바람직하게는, 상기 열 처리의 온도  $T$ 는  $293^{\circ}\text{K} \leq T \leq 673^{\circ}\text{K}$  이도록 한다. 수득한 블록 코폴리머 필름은 동일한 중합도에서 어떠한 정돈된 구조화도 갖지 않는다.

[0104] 유리하게는, 10 초과의 값  $XN$ 을 갖는 상기 개질된 블록 코폴리머는 기본 블록 코폴리머 (PS-b-PMMA) 와 대략 동일한 크기의 조직화 속도, 즉 대략 몇 분만의 속도로 자가-나노구조화를 가능하게 한다. 바람직하게는, 조직화 속도는 5 분 이하, 추가로 바람직하게는 2 분 이하이다.

[0105] 본 발명은 추가로 나노-구조화 방법에 따라 예칭된 표면에 침착된, 개질된 블록 코폴리미로부터 수득한 나노-리 소그래피 마스크에 관한 것이다. 표면에 침착된 필름은 예칭된 표면에 대해 수직으로 배향된 나노-도메인을 포함한다.

[0106] 리소그래피의 경우, 목적하는 구조화, 예를 들어 표면에 대해 수직의 나노-도메인의 생성은 그럼에도 불구하고 표면 에너지의 제어를 위해 코폴리머의 용액이 침착되는 표면의 제조를 필요로 한다. 공지된 가능성들 중에서, 통계적 코폴리머를 표면 상에 침착시키는데, 그 모노머는 침착되어야 하는 블록 코폴리머에 사용되는 것들과 완전 또는 부분 동일할 수 있다. Mansky 등 (Science, vol 275 pages 1458-1460, 1997)에 의한 선구자적 문헌은 이제는 당업자에 의해 공지된 상기 기술의 양호한 설명을 제공한다.

[0107] 바람직한 표면 중에서, 규소 (규소는 본래의 또는 열성의(thermal) 옥시드 층을 가짐), 게르마늄, 백금, 텅스텐, 금, 티타늄 니트라이드, 그라핀, BARC (하부 항반사 코팅) 또는 리소그래피에 사용되는 임의의 기타 항 반사층으로 형성된 표면을 언급할 수 있다.

[0108] 일단 표면 제조시, 본 발명에 따라 개질된 블록 코폴리머의 용액을 침착시키고, 용매를 당업자에 공지된 기술, 예컨대 "스핀 코팅", "닥터 블레이드" "나이프 시스템", "슬롯 라이저 시스템"으로 공지된 것들을 사용해 증발시키지만, 임의의 기타 기술, 예컨대 건조 침착법이, 즉 사전 용해 없이 사용될 수 있다.

[0109] 상기 이후에 블록 코폴리머를 정확하게 자가-조직화하게끔, 즉 특히 나노-도메인 간의 상 분리, 도메인의 배향, 결합 수의 감소의 수득을 가능하게끔 하는 열 처리를 시행한다. 바람직하게는 상기 열 처리의 온도  $T$ 는  $293^{\circ}\text{K} \leq T \leq 673^{\circ}\text{K}$  이도록 하고, 조직화 속도는 5 분 이하, 바람직하게는 2 분 이하이다. 블록 코폴리머 필름의 나노-구조화를 가능하게 하는 상기 어닐링 단계는 용매 분위기 중에 또는 열적 경로를 통해, 또는 이들을 모두의 방법의 조합으로 수행될 수 있다.

[0110] 따라서, 식 (I)에 부합되는 개질된 블록 코폴리머는 블록의 어셈블리가 침착되는 표면에 대해 수직으로 수득되게끔 하는데, 주요 상 분리는 소형의 나노-도메인이 신속한 조직화 속도와 함께 대략 1 나노미터에서 몇 나노미터로 수득되게끔 한다. 따라서, 상기 블록 코폴리머는 성분 차원의 관점에서 현 요건과의 양립성 및 높은 분해능을 갖는 리소그래피 방법에 있어서 더 나은 조절을 제공한다.

[0111] 하기 실시예는 본 발명의 범위의 비제한적인 예시를 제공한다:

[0112] 실시예 1: 디블록 코폴리머 P(스티렌-코-1,1-디페닐 에틸렌)-b-P(메틸 메타크릴레이트-코-2-(디메틸 아미노)에틸 메타크릴레이트) (P(S-코-DPE)-b-P(MMA-코-MADAME))의 합성:

[0113] 사용되는 중합 설비가 도 1에 개략적으로 예시되어 있다. 매크로-개시 시스템의 용액을 커邋시터 C1에서 제조하고, 모노머의 용액을 커邋시터 C2에서 제조한다. 커邋시터 C2의 유동물을 교환기 E로 보내어 초기 중합 온도에 가게 한다. 이후, 둘 모두의 유동물을 예로서 특허 출원 EP0749987, EP0749987 및 EP0524054에 기재된 바와 같이 통계적 믹서인 믹서 M, 이후에 통상의 관형 반응기인 중합 반응기 R에 보낸다. 생성물을 커邋시터 C3에서 입수한 후, 그에의 침전을 위해 커邋시터 C4로 이동시킨다.

[0114] 커邋시터 C1에서, 제 2 블록 P(MMA-코-MADAME)의 연이은 개시를 가능하게 하는 매크로-개시 시스템이도록 블록 P(s-코-DPE)의, 톨루엔 중에 27.5 중량%의 용액을  $45^{\circ}\text{C}$ 에서 제조한다. 상기 제조를 위해, 불활성 질소 가스 분위기 하에, 톨루엔 용액을 첨가하는데, 헥산 중의 s-부틸리튬 1.5 M 133 mL에 4 kg의 스티렌/1,1-디페닐에틸렌 혼합물 (중량비 90:10)을 첨가한다.  $45^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간의 중합 시간 후에, 커邋시터 C1의 온

도를 -20°C 로 낮추고, 툴루엔 중의 72.1 g 의 1,1-디페닐에틸렌 및 리튬 메톡시에탄올레이트의 용액을 첨가하여 폴리(스티릴-코-1,1-디페닐에틸)CH<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>Li 및 CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OLi 간의 몰비가 1:6 인 것을 수득한다. 툴루엔 용액은 23.2 중량% 이다. 상기는 매크로-개시 시스템에 [폴리(스티릴-코-1,1-디페닐에틸)CH<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>Li]/[CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OLi]<sub>6</sub> 을 제공한다. 이들 합성이 또한 특허 출원 EP0749987 및 EP0524054 에 기재되어 있다.

[0115] 커패시터 C2 에서, -15°C 에서, 알루미나 분자체를 통해 사전에 통과시킨 MMA/MADAME (중량 기준으로 70:30) 로 구성된 용액을 툴루엔 중에 6.2 중량% 로 저장한다.

[0116] 매크로-개시 시스템의 유속을 60 kg/h 로 설정한다. 커패시터 C2 의 MMA/MADAME 용액의 유동물을 온도를 -20°C 로 낮추기 위해 교환기에 보내고, MMA/MADAME 용액의 유속을 56 kg/h 로 설정한다. 이후에, 둘 모두의 유동물을 통계적 막서에서 혼합하고, 커패시터 C3 에서 회수하는데, 이때 코폴리머는 메탄올 용액의 첨가로 불활성화된다.

[0117] 고체 함량의 측정으로 측정되는 전환율은 99% 초과이다.

[0118] 이후, 커패시터 C3 의 내용물을 헵탄을 함유하는 커패시터 C4 에서 교반 하에 적하 침전시킨다. 커패시터 C3 의 내용물과 커패시터 C4 의 내용물 사이의 부피비는 1:7 이다. 커패시터 C3 의 용액의 첨가 완료시, 교반을 중지하면 코폴리머가 침전된다. 이후, 상청액을 제거하고 여과함으로써 회수한다.

[0119] 건조 후에, 코폴리머의 특성은 하기이다:

[0120] Mn = 29.1 kg/mol

[0121] Mw/Mn = 1.2

[0122] 중량비 P(S-코-DPE)/P(MMA-코-MADAME) = 69.8:30.2

#### 실시예 2: 개질된 PS-b-PMMA 블록 코폴리머 필름의 나노-구조화 방법:

[0124] 규소 기판을 조각 3x3 cm 으로 수작업으로 절단하고, 그 조각을 종래의 처리 (파라나 용액, 산소 플라즈마...) 를 사용해 클리닝한다. 2 중량% 의 비로 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA) 중에 사전 용해시킨 PS-r-PMMA 의 통계적 코폴리머를 스판-코팅에 의해, 또는 당업자에 공지된 임의의 기타 침착 기술을 사용해 관능기화된 기판에 침착시켜 약 60 내지 80 nm 두께로 폴리머 필름을 형성한다. 이후, 기판을 5 내지 10 분 동안 230°C 에서 어닐링하여 표면 상에 폴리머 사슬을 그래프트한다.

[0125] 이후, 기판을 PGMEA 중에 충분히 행구어 과잉의 그래프트되지 않은 폴리머 사슬을 제거하고, 관능기화된 기판을 질소 스트림 중에서 건조시킨다.

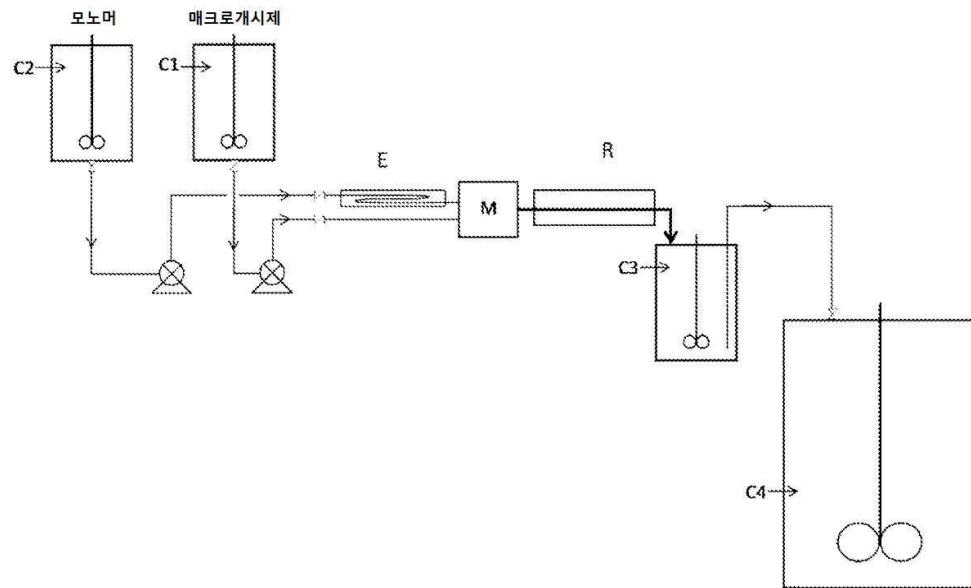
[0126] 합성되고 상기 기재된 바와 같은 개질된 PS-b-PMMA 블록 폴리머를 의도되는 필름 두께에 따라 1 내지 2 중량% 의 비로 PGMEA 중에 용해시키고, 스판-코팅에 의해 표면에 침착시켜 목적하는 두께의 필름을 형성한다. 예를 들어, 2000 rpm 에서 스판-코팅 기술을 사용해 표면 상에 침착시키는 경우, 1.5 중량% 용액은 약 45 내지 50 nm 의 두께를 갖는 블록 코폴리머 필름을 제공할 수 있다. 형성된 필름을 160°C 에서 5 분 동안 어닐링하여 나노-도메인으로 블록의 나노-구조화를 가능하게끔 한다.

[0127] 예로서, 규소 기판을 사용하는 것에 주목된다. 분명히, 상기 방법에서 어떠한 주요 변화 없이도 특허 출원 n° FR 2974094 에 기재된 전자제품에서 주목하는 임의의 기타 기판으로 바꿔놓을 수 있다.

[0128] 주사형 전자 현미경 하에 수득한 도 2 에 나타낸 사진은 단지 기재된 방법에 따라 나노-구조화된 블록 코폴리머 필름을 예시한다. 상기 블록 코폴리머 필름은 20 내지 21 nm 의 피리어드의 원통형 블록을 포함하는데, 이 때 원통은 기판에 대해 수직으로 배향되어 있다. 피리어드는 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌 블록 상호간에 분리된, 2 개의 스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트 블록 간의 최소 거리를 나타낸다. 따라서, 수득한 블록 코폴리머 필름은 10 nm 미만의 크기의 나노-도메인으로 5 분 이하의 시간에 걸쳐 신속하게 자가-나노구조화 된다.

도면

도면1



도면2

