



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104662641 B

(45)授权公告日 2017.03.22

(21)申请号 201380046681.9

专利权人 汉阳大学校产学协力团

(22)申请日 2013.09.05

(72)发明人 韩阳奎 李济权 李显振 金鲁马
尹圣琇 申恩知 郑连植

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104662641 A

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(43)申请公布日 2015.05.27

代理人 顾晋伟 蔡胜有

(30)优先权数据

10-2012-0100033 2012.09.10 KR

(51)Int.Cl.

H01L 21/027(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.06

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2013/008027 2013.09.05

US 6565763 B1, 2003.05.20,

KR 10-2010-0041946 A, 2010.04.23,

JP 特开2011-122081 A, 2011.06.23,

KR 10-2011-0081519 A, 2011.07.14,

CN 102544264 A, 2012.07.04,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/038869 K0 2014.03.13

审查员 纪金国

(73)专利权人 株式会社LG化学

权利要求书3页 说明书17页 附图11页

地址 韩国首尔

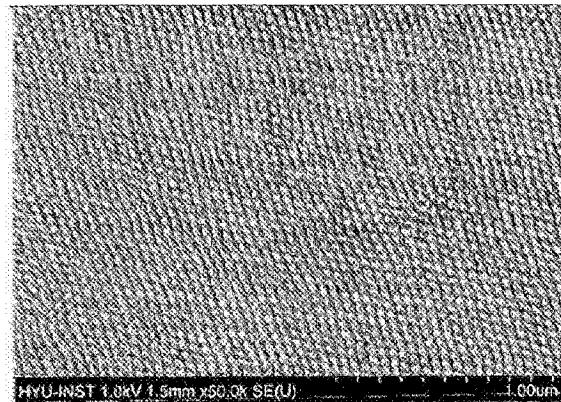
(54)发明名称

形成氧化硅纳米图案的方法,形成金属纳米图案的方法以及使用其的信息存储用磁性记录介质

(57)摘要

本发明涉及形成氧化硅纳米图案的方法、形成金属纳米图案的方法以及使用该纳米图案的信息存储用磁性记录介质,所述方法可易于形成纳米点或纳米孔型纳米图案,并且使得使用所述纳米图案形成的金属纳米图案等适用于用于信息存储等的新一代磁性记录介质。形成氧化硅纳米图案的方法包括:在基底上的氧化硅上形成嵌段共聚物薄膜的步骤,所述嵌段共聚物包括预定的硬链段以及具有基于(甲基)丙烯酸酯的重复单元的软链段;对准所述薄膜的步骤;从所述嵌段共聚物薄膜选择性地移除所述软链段的步骤;以及使用已移除软链段的嵌段共聚物薄膜作为掩膜通过在所述氧化硅上进行反应离子蚀刻形成氧化硅的纳米点或纳米孔图案。

B
CN 104662641



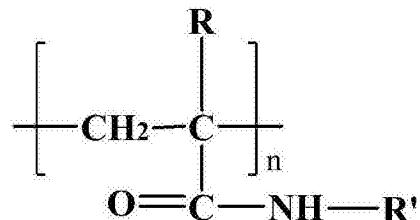
1. 一种形成氧化硅纳米图案的方法，包括如下步骤：

在基底的氧化硅上形成嵌段共聚物的薄膜，所述嵌段共聚物包括包含以下化学式1的重复单元的硬链段和包含以下化学式2的基于(甲基)丙烯酸酯的重复单元的软链段；

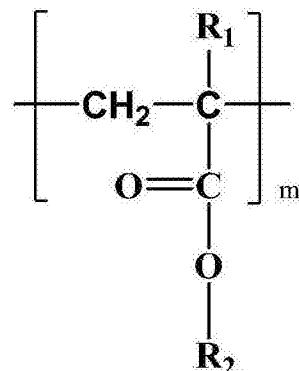
从所述嵌段共聚物的薄膜选择性除去所述软链段；以及

使用已除去所述软链段的所述嵌段共聚物的薄膜作为掩膜，进行氧化硅的反应离子蚀刻，以形成氧化硅纳米点图案或纳米孔图案：

[化学式1]



[化学式2]



在化学式1中，n为5至600的整数，R为氢或甲基，R'为X、

$-\text{Y}-\text{NHC}(=\text{O})-$ X、 $-\text{X}-\text{Y}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{X}$ 、 $-\text{X}-\text{Y}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{Y}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{X}$ 或者
 $-\text{X}-\text{Y}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{Y}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{Y}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{X}$ ，
X为 $-\text{Z}-\text{R}''$ ，Y为具有1至10个碳原子的亚烷基，Z为具有6至20个碳原子的亚芳基，R''为具有10至20个碳原子的直链或支化的烃基，或具有10至20个碳原子的直链或支化的全氟代烃基，并且

在化学式2中，m为30至1000的整数，R1为氢或甲基，R2为具有1至20个碳原子的烷基。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中所述嵌段共聚物包括40至90wt%的所述硬链段和60至10wt%的所述软链段。

3. 根据权利要求1所述的方法，其中所述嵌段共聚物包括结晶硬链段和无定形软链段。

4. 根据权利要求1所述的方法，其中所述纳米点图案具有其中直径为5至60nm的氧化硅纳米点以10至100nm的间隔形成的形状。

5. 根据权利要求1所述的方法，其中所述纳米孔图案具有其中直径为5至60nm的氧化硅纳米孔以10至100nm的间隔形成的形状。

6. 根据权利要求1所述的方法，其中所述纳米点图案或纳米孔图案同时包含所述氧化硅纳米点和氧化硅纳米孔。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米点图案或纳米孔图案包含长纵比为1.1或更高的氧化硅纳米点或氧化硅纳米孔。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中形成所述嵌段共聚物的薄膜的步骤包括以下步骤:

将嵌段共聚物溶液施涂到基底以便形成施涂薄膜;以及

通过对所施涂薄膜的溶剂退火或通过所施涂薄膜的热处理进行所述嵌段共聚物的每个链段的取向,所述热处理在高于所述硬链段的熔点(T_m)和所述软链段的玻璃化转变温度(T_g)的温度下进行。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述溶剂退火步骤通过在室温下在非极性溶剂和极性溶剂的混合溶剂中对所施涂薄膜进行溶剂退火来进行。

10. 根据权利要求1所述的方法,在形成所述嵌段共聚物的薄膜之后还包括将材料吸附到所述嵌段共聚物的薄膜上的步骤,其中所述材料被选择性地吸附到所述硬链段上。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中选择性除去所述软链段的步骤包括通过所述嵌段共聚物的薄膜的UV照射除去所述软链段的步骤。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中UV照射步骤通过254nm波长的UV照射1分钟至60分钟来进行。

13. 根据权利要求11所述的方法,在UV照射步骤之后还包括通过所述嵌段共聚物的薄膜的酸处理除去被UV分解的软链段的步骤。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中在酸处理步骤中使用盐酸、乙酸或三氟乙酸的水溶液。

15. 根据权利要求14所述的方法,在所述酸处理步骤之后还包括用去离子水洗涤所述嵌段共聚物的薄膜的步骤。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中反应离子蚀刻步骤使用 CF_4/Ar 气体离子进行。

17. 根据权利要求16所述的方法,在所述反应离子蚀刻步骤之后还包括通过氧等离子体处理除去所述嵌段共聚物的薄膜的步骤。

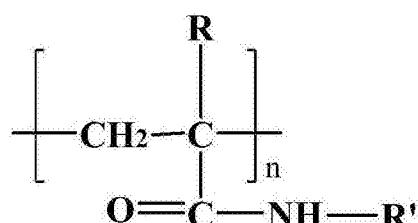
18. 一种形成纳米点形金属纳米图案的方法,包括以下步骤:

在基底上形成嵌段共聚物的薄膜,所述嵌段共聚物包括包含以下化学式1的重复单元的硬链段和包含以下化学式2的基于(甲基)丙烯酸酯的重复单元的软链段;

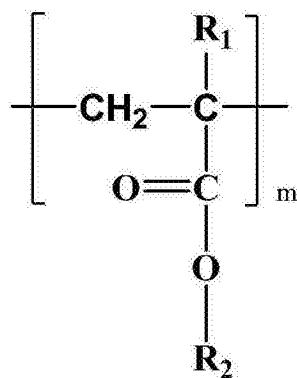
从所述嵌段共聚物的薄膜选择性除去所述软链段;以及

在已除去所述软链段的所述嵌段共聚物的薄膜上进行金属沉积;

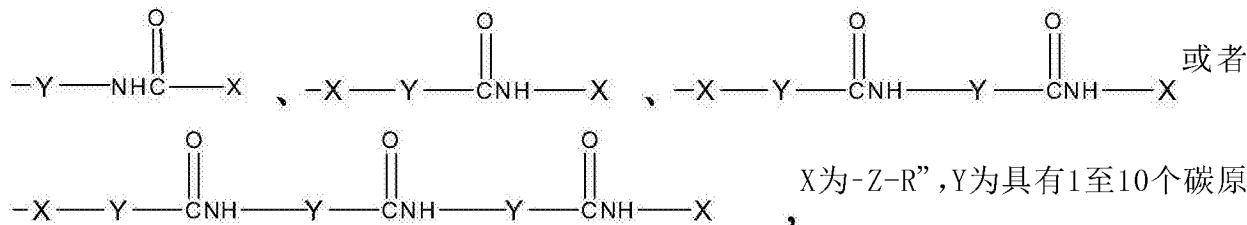
[化学式1]



[化学式2]



在化学式1中，n为5至600的整数，R为氢或甲基，R'为X、



子的亚烷基，Z为具有6至20个碳原子的亚芳基，R''为具有10至20个碳原子的直链或支化的烃基，或具有10至20个碳原子的直链或支化的全氟代烃基，并且

在化学式2中，m为30至1000的整数，R₁为氢或甲基，R₂为具有1至20个碳原子的烷基。

19. 根据权利要求18所述的方法，还包括以下步骤：

在所述基底和所述嵌段共聚物的薄膜之间形成氧化硅，以及

在所述金属沉积步骤之前，使用已除去所述软链段的所述嵌段共聚物的薄膜作为掩膜进行氧化硅的反应离子蚀刻以形成氧化硅纳米点图案或纳米孔图案。

20. 根据权利要求18所述的方法，其中在金属沉积步骤中，以低于所述嵌段共聚物的薄膜在除去所述软链段后剩余厚度的厚度沉积所述金属。

21. 根据权利要求18所述的方法，还包括以下步骤：

在金属沉积步骤中，以高于所述嵌段共聚物的薄膜的厚度沉积所述金属，从而将除去所述软链段后剩余的所述嵌段共聚物的薄膜嵌入其中，以及

在所述金属沉积步骤之后，选择性除去所述嵌段共聚物的薄膜上的金属以及所述嵌段共聚物的薄膜。

22. 根据权利要求20所述的方法，在所述金属沉积步骤之后还包括通过揭掉来除去所述已沉积金属的嵌段共聚物薄膜的步骤。

23. 根据权利要求19所述的方法，其中所述金属为选自钴、铬、铂、镍和铁的磁性金属，或者包含两种或更多种选自这些金属的磁性金属合金。

24. 根据权利要求18所述的方法，其中通过电子束蒸发、真空溅射或真空蒸发来沉积所述金属。

25. 一种用于信息存储的磁性记录介质，包括通过根据权利要求18至24中任一项所述方法形成的金属纳米图案。

形成氧化硅纳米图案的方法,形成金属纳米图案的方法以及 使用其的信息存储用磁性记录介质

技术领域

[0001] 本发明涉及形成氧化硅纳米图案的方法、形成金属纳米图案的方法以及使用其的信息存储用磁性记录介质。更具体地,本发明涉及:形成氧化硅纳米图案的方法,其中所述方法可用于容易地形成纳米点或纳米孔型纳米图案,并且使用其形成的金属纳米图案可适用于用于信息存储等的新一代磁性记录介质;形成金属纳米图案的方法;以及信息存储用磁性记录介质。

背景技术

[0002] 随着纳米科技的快速发展,对纳米级材料的需求日益提高,且电子器件的尺寸越来越减小。因此,一直在进行研究以开发新一代电子器件,例如通过如下方法具有超微图案的半导体器件:光学光刻法、电子束光刻或EUV(远紫外)光刻、蘸笔光刻、纳米压印光刻、嵌段共聚物光刻等。

[0003] 在上述方法中,嵌段共聚物光刻克服了现有光学光刻的技术限制,例如,待形成图案尺寸的限制,并且通过嵌段共聚物的自组装以更简便且廉价的方式形成纳米结构或纳米图案。此外,嵌段共聚物的材料结构可由类似于当前使用的光致抗蚀剂的聚合物材料构成,并因此其可被更简便地应用于当前的半导体制造工艺中。

[0004] 此外,嵌段共聚物包括具有不同化学结构、通过共价键连接的聚合物嵌段,根据构成嵌段共聚物的嵌段的组成、链的长度和Flory-Huggins参数,可以形成各种纳米结构,包括:复杂的三维结构,例如螺旋形结构(gyroid)或HPL(六角形穿孔层)结构;以及基本结构,例如球形、圆柱形或层状结构。此外,根据嵌段共聚物的化学结构、嵌段的组成比例、其分子量等,可以控制纳米结构为各种尺寸。因为其在非破坏性工艺中的适用性、用于高密度排列的纳米尺度图案的模板的生产简便等特点,嵌段共聚物光刻已备受关注。特别地,在嵌段共聚物的微相中,具有圆柱形结构的嵌段共聚物具有多种应用,包括:闪存、存储介质、光学器件、电子线路等,并因此其最常见应用于嵌段共聚物膜或使用其的光刻中。对于这样的应用,非常重要的是以期望的形状简便地控制圆柱形纳米结构的方向和排列。

[0005] 同时,氧化硅纳米点或金属纳米点已受到广泛关注,其作为纳米图案类型的材料适用于例如光学器件、光波导、化学传感器、磁存储介质等领域。因此,最近已积极地进行研究以使用嵌段共聚物的圆柱形纳米结构来形成纳米点形状的纳米图案。

[0006] 例如,建议使氧化硅选择性地与使用溶胶-凝胶前体的亲水性PEO嵌段(嵌段共聚物)例如聚(苯乙烯-*b*-环氧乙烷)(PS-*b*-PEO)反应,之后进行煅烧以除去所有嵌段共聚物,从而形成氧化硅纳米结构。以类似的方式,还建议:形成与基底成垂直取向的聚(苯乙烯-*b*-甲基丙烯酸甲酯)(PS-*b*-PMMA)薄膜作为模板,经UV照射降解后除去PMMA,之后将四乙氧基硅烷引入到除去PMMA的孔中,或者将四乙氧基硅烷选择性地处理到未经UV照射的PMMA嵌段上,从而形成氧化硅纳米结构。另外,还建议:形成例如聚(苯乙烯-*b*-二甲基硅氧烷)(PS-*b*-PDMS)、聚(苯乙烯-*b*-4-乙烯基吡啶)(PS-*b*-P4VP)等的薄膜,之后用UV/臭氧处理,或将薄膜

中的孔用PDMS等填充,之后再用氧等离子体处理,从而形成氧化硅纳米点。

[0007] 然而,前述的实验结果表现出纳米点形成工艺变复杂的缺点,因为为了形成氧化硅纳米点,需要使用溶胶-凝胶前体、或在选择性除去组成嵌段共聚物的圆柱形结构的小的嵌段或链段之后需要另外的PDMS涂覆工艺。此外,在大部分嵌段共聚物中难以形成高长纵比的纳米点。当根据前述实验结果形成金属纳米点时,在形成纳米孔型图案之后还要进行复杂的后续工艺。然而,还没有研发出可用于以期望的形状更简便地形成纳米图案(例如氧化硅纳米点,金属纳米点等)的嵌段共聚物或相关技术。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本发明提供形成氧化硅纳米图案的方法,其能够简便地形成纳米点或纳米孔形纳米图案。

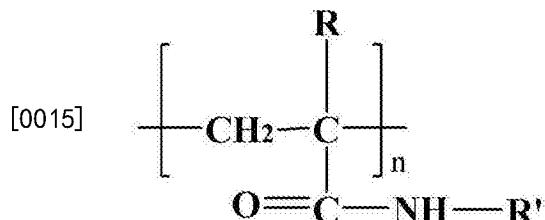
[0010] 此外,本发明提供使用所述氧化硅纳米图案等形成金属纳米图案的方法。

[0011] 此外,本发明提供使用所述金属纳米图案等的新一代信息存储用磁性记录介质。

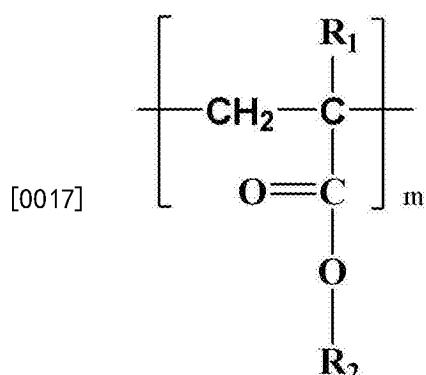
[0012] 技术手段

[0013] 本发明提供形成氧化硅纳米图案的方法,包括如下步骤:在基底的氧化硅上形成嵌段共聚物薄膜,该嵌段共聚物薄膜包括包含如下化学式1的重复单元的硬链段,以及包含如下化学式2的基于(甲基)丙烯酸酯的重复单元的软链段;从嵌段共聚物薄膜选择性除去所述软链段;以及使用已除去软链段的嵌段共聚物薄膜作为掩膜进行氧化硅的反应离子蚀刻,以形成氧化硅纳米点或纳米孔图案。

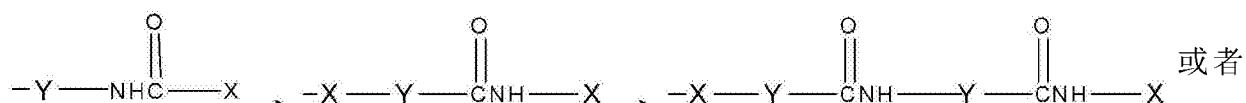
[0014] [化学式1]



[0016] [化学式2]



[0018] 在化学式1中,n为5至600的整数,R为氢或甲基,R'为X、





亚烷基，Z为具有6至20个碳原子的亚芳基；R”为具有10至20个碳原子的直链或支化的烃基、或具有10至20个碳原子的直链或支化的全氟代烃基，并且在化学式2中，m为30至1000的整数，R₁为氢或甲基，R₂为具有1至20个碳原子的烷基。

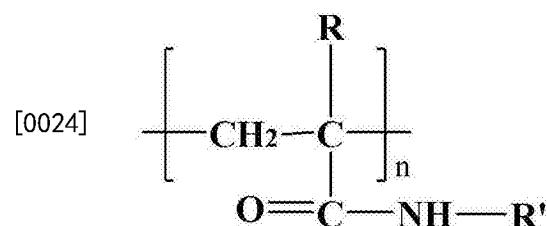
[0019] 此外，本发明提供形成纳米点形金属纳米图案的方法，包括如下步骤：在基底上形成嵌段共聚物薄膜，该嵌段共聚物薄膜包括包含化学式1的重复单元的硬链段以及包含化学式2的基于(甲基)丙烯酸酯的重复单元的软链段；从嵌段共聚物薄膜选择性除去所述软链段；以及在已除去软链段的嵌段共聚物薄膜上沉积金属。

[0020] 此外，本发明提供信息存储用磁性记录介质，其包括通过上述用于形成金属纳米图案的方法形成的金属纳米图案。

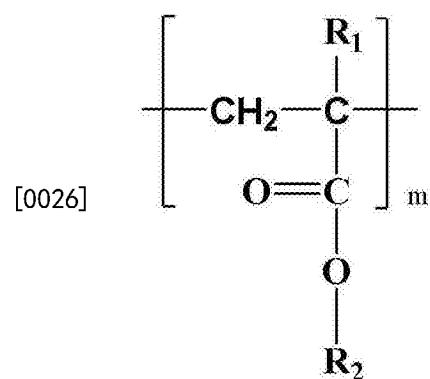
[0021] 下文中，将详述根据本发明具体实施方案的形成氧化硅或金属纳米图案的方法，以及新一代信息存储用磁性记录介质。

[0022] 根据本发明的一个实施方案，提供形成氧化硅纳米图案的方法，包括如下步骤：在基底的氧化硅上形成嵌段共聚物薄膜，该嵌段共聚物薄膜包括包含如下化学式1的重复单元的硬链段，以及包含如下化学式2的基于(甲基)丙烯酸酯的重复单元的软链段；从嵌段共聚物薄膜选择性除去所述软链段；以及使用已除去软链段的嵌段共聚物薄膜作为掩膜进行氧化硅的反应离子蚀刻，以形成氧化硅的纳米点或纳米孔图案。

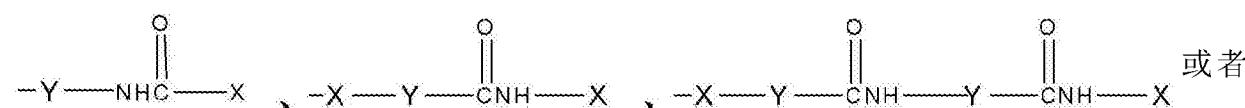
[0023] [化学式1]

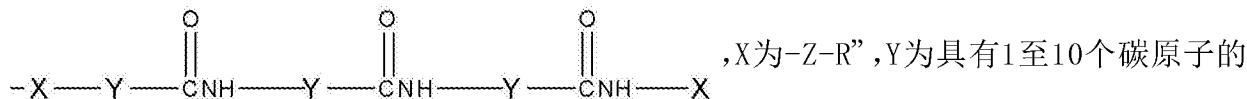


[0025] [化学式2]



[0027] 在化学式1中，n为5至600的整数，R为氢或甲基，R’为X、





亚烷基,Z为具有6至20个碳原子的亚芳基;R''为具有10至20个碳原子的直链或支化的烃基、或具有10至20个碳原子的直链或支化的全氟代烃基,并且在化学式2中,m为30至1000的整数,R₁为氢或甲基,R₂为具有1至20个碳原子的烷基。

[0028] 本发明人通过经RAFT聚合连续聚合特定的基于(甲基)丙烯酸酯的单体和基于丙烯酰胺的单体(下文所述化学式3和4的单体;下同)合成了新的嵌段共聚物,RAFT聚合被认为是活性自由基聚合方法,并且他们证明了所述嵌段共聚物的特性。他们将其申请专利,提供为韩国专利申请No.2012-0027392。

[0029] 同时,本发明人的连续实验的结果显示:通过使用该新的嵌段共聚物薄膜的嵌段共聚物光刻可非常简便地形成氧化硅纳米点或纳米孔形图案。特别地,已证实:可在不使用TEOS(四乙氧基硅烷)溶胶-凝胶前体或者在形成纳米点或纳米孔图案的过程中不使用复杂的后续工艺(例如PDMS涂覆工艺)的情况下,以低的生产成本非常简便地形成氧化硅纳米点或纳米孔形图案。

[0030] 例如,根据本发明的一个实施方案,可通过如下非常简单的方法形成氧化硅纳米点或纳米孔图案:当通过溶剂退火或热处理形成嵌段共聚物薄膜时使软链段在硬链段上自组装成圆柱形,之后选择性除去软链段,使用保留了硬链段的嵌段共聚物薄膜作为掩膜蚀刻较低的氧化硅。

[0031] 因此,已证实:一个实施方案的形成纳米图案的方法,可适用于包括新一代半导体器件在内的电子器件的纳米图案化工艺、或者纳米生物传感器的制造工艺,其需要形成纳米点或纳米孔图案等。

[0032] 因此,上述使用嵌段共聚物形成规则纳米点或纳米孔图案可能要归因于组成硬链段的化学式1的基于丙烯酰胺的聚合物嵌段的自组装行为,以及与软链段的微相分离。下文中,将更详细的解释该技术原因。

[0033] 组成硬链段的聚合物嵌段(即化学式1的重复单元)可以通过特定的基于丙烯酰胺单体的聚合反应而获得,后文将进行解释。所述基于丙烯酰胺的单体具有这样的化学结构,其包含:自组装的非极性脂肪族烃(具有多于10个碳原子),引起π-π轨道相互作用的亚芳基以及产生分子间或分子内氢键的酰胺基。通过长链的脂族烃的自组装行为、所述亚芳基的π-π轨道相互作用和所述酰胺基的分子内氢键,所述单体可以以固态形成规则的晶体结构。

[0034] 因此,如果进行所述单体的聚合反应,则在单体分子良好取向的同时发生聚合,因此各个单体分子有规则地排列在聚合物链中。更具体而言,通过聚合反应良好取向的单体分子结合在一起以形成一个聚合物链(即,一个聚合物结构单元),而这些聚合物结构单元聚集以形成规则排列的聚合物。在聚合反应后,由于聚合物结构单元在聚合物中的规则排列,硬链段的聚合物嵌段(即,化学式1的重复单元)可以表现出自组装性质,其限定了多个均一尺寸的空间。

[0035] 同时,在通过基于(甲基)丙烯酸酯的单体的聚合反应形成组成软链段的聚合物嵌段后,所述嵌段共聚物通过基于丙烯酰胺的单体的聚合反应而制得。因此,如果进行基于丙烯酰胺的单体的聚合反应,则由硬链段和组成这些硬链段的单体的自组装性质限定了多个

空间，并且硬链段的聚合物嵌段自发地规则排列在软链段的末端，从而形成以上说明的嵌段共聚物。很可能，硬链段聚合物嵌段的规则排列源自结晶硬链段的自组装行为，以及其与无定形软链段之间的微相分离。

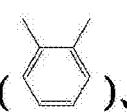
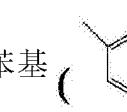
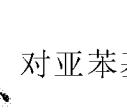
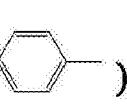
[0036] 因此，在通过溶剂退火或热处理处理过的聚合物薄膜和嵌段共聚物中，可以形成纳米结构或纳米图案，其中包含化学式2的重复单元的软链段以圆柱形规则地排列在包含化学式1的重复单元的硬链段上。通过控制溶剂退火或热处理的条件，所述嵌段共聚物和其薄膜可具有这样的纳米结构或纳米图案：其中所述圆柱形以方形阵列、六角形阵列等规则排列。所述规则的纳米结构或纳米图案可以通过嵌段共聚物薄膜的AFM（原子力显微镜）或SEM（扫描电子显微镜）分析等进行确认。

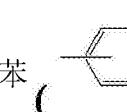
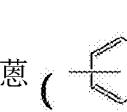
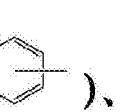
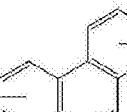
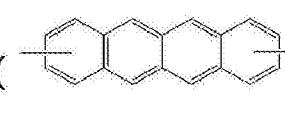
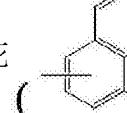
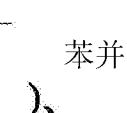
[0037] 因此，可通过如下非常简单的方法形成氧化硅纳米点或纳米孔图案：从嵌段共聚物薄膜（硅纳米点或纳米孔图案形成于其上）中选择性除去软链段，然后使用保留了硬链段的嵌段共聚物薄膜作为掩膜蚀刻较低的氧化硅，而不使用TEOS溶胶-凝胶前体或者不使用复杂的后续工艺（例如PDMS涂覆工艺）。

[0038] 还证实：根据一个实施方案的形成纳米图案的方法，可根据如下通过简便地控制期望的图案形状（纳米点、纳米孔、或纳米点和纳米孔共存的图案）形成所述纳米图案：除去软链段的工艺条件或处理材料的类型，或在已除去软链段的薄膜上材料例如金属氧化物的吸附、待吸附材料的类型、浓度和处理时间，或者用于图案化氧化硅的反应离子蚀刻工艺的条件或实施次数，将在下文进行详细描述。

[0039] 这是在使用嵌段共聚物薄膜形成纳米结构或纳米图案的已知方法中未观察到过的新现象，并且这可能要归因于包含化学式1的重复单元的硬链段的独特的聚合物链结构以及反应性。换言之，在选择性除去软链段之后，保留在嵌段共聚物薄膜中的硬链段的聚合物链根据后续处理（蚀刻条件等）经历其自身独特的反应，以例如将纳米孔形图案转化为纳米点形图案。因此，在一个实施方案的形成纳米图案的方法，可通过简便地控制氧化硅纳米图案为期望的形状（纳米点、纳米孔、或纳米点和纳米孔共存的图案）而在大面积基底上适当地形成纳米孔形或纳米点形纳米图案。

[0040] 同时，根据本发明一个实施方案的上文所述的形成氧化硅纳米图案的方法，将在下文详述。首先，对一个实施方案的方法中使用的嵌段共聚物进行详细说明，之后对使用该共聚物形成所述纳米图案的工艺的各个步骤进行说明。

[0041] 一个实施方案的方法中使用的嵌段共聚物包括包含化学式1的重复单元的硬链段。在化学式1的重复单元中，Z可为具有6至20个碳原子的亚芳基，其具体实例可包括：邻亚苯基（）、间亚苯基（）、对亚苯基（）、亚萘基（）、

偶氮苯（）、蒽（）、菲（）、并四苯（）、等。
、、

[0042] 此外, R”可为在Z中芳环的邻位、间位或对位取代的直链或支化烃,并且该烃具有包含至少10个碳原子的长链,更具体而言,具有含10至20个碳原子的长链。此外,所述烃R”可以被氟原子取代,并且R”可以为具有10至20个碳原子的直链或支化全氟代烃。

[0043] 由于化学式1的重复单元和以下化学式4的单体具有长链烃和亚芳基,因此所述硬链段和单体可以显著地表现出自组装性质,从而可以形成圆柱形纳米结构或纳米图案,其中无定形软链段通过微相分离以方形或六角形规则地排列在结晶硬链段上。

[0044] 硬链段可以仅包含一种化学式1的重复单元,或者其可通过包含两种或更多种化学式1的重复单元包含共聚物型重复单元。

[0045] 此外,一个实施方案的方法中所使用的嵌段共聚物包括软链段以及上述硬链段,并且所述软链段可包括化学式2的基于(甲基)丙烯酸酯的重复单元。基于(甲基)丙烯酸酯的重复单元可衍生自常规基于丙烯酸酯的单体或基于甲基丙烯酸酯的单体,例如:丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸乙酯(EA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、丙烯酸正丁酯(BA)或丙烯酸正辛酯(BA)等。软链段可仅包括衍生自单种基于丙烯酸酯的单体或基于甲基丙烯酸酯的单体的一种重复单元,或者其可包括衍生自两种或更多种基于丙烯酸酯的单体或基于甲基丙烯酸酯的单体的共聚重复单元,即两种或更多种重复单元。

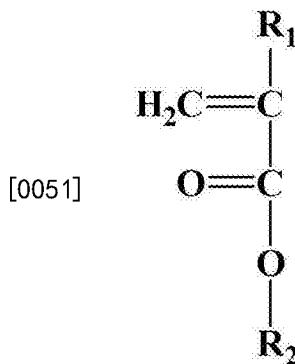
[0046] 此外,嵌段共聚物的数均分子量可以为约5000至200000、或约10000至100000。另外,二嵌段共聚物中所含软链段的数均分子量可以为约3000至100000、或约5000至50000。此外,嵌段共聚物可包含约40–90wt%、或约50–80wt%、或60–75wt%的硬链段,以及约60–10wt%、或约50–20wt%、或40–25wt%的软链段。

[0047] 当嵌段共聚物满足以上分子量特征和各链段含量范围时,可通过溶剂退火或热处理对该嵌段共聚物进行处理来形成包含规则的纳米结构或纳米图案的嵌段共聚物薄膜。此外,通过将该薄膜用作掩膜可有效地形成氧化硅纳米点或纳米孔图案。通过控制嵌段共聚物的分子量和/或链段的含量范围,可简便地控制最终形成的氧化硅纳米图案的形状、尺寸或间隔(间距)。

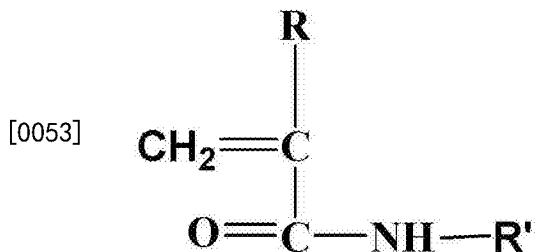
[0048] 此外,硬链段和包含该硬链段的嵌段共聚物的熔点(T_m)可为约200至300°C、或约220至280°C。此外,软链段的玻璃化转变温度(T_g)可为约40至130°C、或约95至120°C。当硬链段和软链段的熔点和玻璃化转变温度在上述范围内时,可优选形成包含规则的纳米结构或纳米图案的嵌段共聚物薄膜。

[0049] 同时,可通过包括如下步骤的制备方法制备上述嵌段共聚物:在自由基引发剂和RAFT试剂的存在下,进行包含一种或更多种化学式3的基于(甲基)丙烯酸酯单体的反应物的RAFT聚合反应;以及在所得聚合产物的存在下,进行包含一种或更多种化学式4单体的反应物的RAFT聚合反应:

[0050] [化学式3]



[0052] [化学式4]



[0054] 在化学式3和4中, R₁、R₂、R和R'与如化学式1和2中所定义的相同。

[0055] 如所说明的,一个实施方案的方法中所使用的嵌段共聚物可通过如下方法简便地制备:进行化学式3的基于(甲基)丙烯酸酯的单体的RAFT聚合反应,以形成组成软链段的聚合物嵌段,以及在以上所形成聚合物嵌段的存在下,进行化学式4的基于丙烯酰胺的单体的RAFT聚合反应,以形成组成硬链段的聚合物嵌段。换言之,如果进行上述第一个RAFT聚合反应,则使化学式3的单体聚合以制备在其两端均连接有RAFT试剂的聚合物。之后,如果使用上述聚合物作为大分子引发剂进行化学式4单体的RAFT聚合反应,则使化学式4的单体聚合并连接到大分子引发剂的末端,结果是,可制备上述包含硬链段和软链段的嵌段共聚物。

[0056] 如上所述,嵌段共聚物和包含该共聚物的聚合物薄膜可以表现出这样的性质:由于通过化学式4的单体的聚合反应而形成的硬链段的自组装性质,其它软链段以圆柱形规则地排列在所述硬链段上。因此,可使用所述嵌段共聚物制造圆柱形以方形或六角形规则排列于其中的嵌段共聚物薄膜,并且根据一个实施方案的用于形成纳米图案的方法,所述薄膜可用于形成氧化硅纳米点或纳米孔图案。

[0057] 下文将更详细地说明上述嵌段共聚物制备方法的每个步骤。

[0058] 首先,在制备方法中,可使用任何熟知的基于(甲基)丙烯酸酯的单体作为化学式3的单体,其具体实例可包括:丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸乙酯(EA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、丙烯酸正丁酯(BA)或丙烯酸正辛酯(BA)等,并且还可以使用选自上述单体中的两种或更多种单体。

[0059] 可使用任何满足化学式4结构的单体作为化学式4的单体,其具体实例可包括:N-(对-十二烷基)苯基丙烯酰胺(DOPAM)、N-(对-十四烷基)苯基丙烯酰胺(TEPAM)、N-(对-十六烷基)苯基丙烯酰胺(HEPAM)、N-(对-十二烷基)萘基丙烯酰胺(DONAM)、N-(对-十四烷基)萘基丙烯酰胺(TENAM)、N-(对-十六烷基)萘基丙烯酰胺(HENAM)、N-(对-十二烷基)偶氮苯基丙烯酰胺(DOAZAM)、N-(对-十四烷基)偶氮苯基丙烯酰胺(TEAZAM)、N-(对-十六烷基)偶氮苯基丙烯酰胺(HEAZAM)或N-[4-(3-(5-(4-十二烷基-苯基氨基甲酰基)戊基-氨基甲酰基

基)-丙基)]苯基丙烯酰胺(DOPPPAM)等，并且可以使用选自上述单体中的两种或更多种单体。

[0060] 作为这些单体，可使用本发明人的韩国专利申请No.2011-0087290(韩国专利No.1163659)中描述的那些单体。当使用这些单体形成硬链段和软链段时，单体分子可更规则地排列，并由此良好取向的单体分子可互相连接以形成聚合物链。因此，由化学式4的单体制备的硬链段中可限定出更规则的空间，并且软链段可规则地排列于所述空间中，并因此，可制得具备更优良且更规则的纳米结构和纳米图案的嵌段共聚物，以及其薄膜。

[0061] 化学式4的单体及其制备方法描述于本发明人的韩国专利申请No.2011-0087290(韩国专利No.1163659)中，这对本领域技术人员而言是显然的。因此，对其的详细说明将省略。

[0062] 同时，在嵌段共聚物的制备方法中，首先，在化学式4单体的聚合反应之前，在自由基引发剂和RAFT试剂的存在下，进行包括一种或更多种化学式3的基于(甲基)丙烯酸酯的单体的RAFT聚合反应。结果是，可以获得一种大分子引发剂，其中RAFT试剂与由化学式3单体聚合得到的基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物的两端均相连接。

[0063] 此时，可将自由基引发剂、RAFT试剂和化学式3的单体溶于有机溶剂中制成反应溶液，并可在反应溶液的状态下进行RAFT聚合反应工艺。此时，所述有机溶剂可包括一种或更多种选自如下的基于卤素的溶剂或芳香族溶剂：二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯苯、苯和甲苯；或者一种或两种或更多种选自如下的极性溶剂：丙酮、氯仿、四氢呋喃(THF)、二氧六环、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)和二甲基乙酰胺(DMAC)。可使用化学式3单体重量的约2-10倍的量的有机溶剂。有机溶剂也可在化学式4单体的RAFT聚合反应中用作反应介质，后文将进行说明。

[0064] 可使用任何已知可用于自由基聚合反应的引发剂作为自由基引发剂而没有特别限制。其具体实例可包括偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮双-2,4-二甲基戊腈、过氧化苯甲酰(BPO)、二叔丁基过氧化物(DTBP)等，且可使用它们的两种或更多种。自由基引发剂也可用于化学式4单体的RAFT聚合反应中，后文将进行说明。

[0065] RAFT试剂可包括热分解引发剂，例如S-1-十二烷基-S'-(α,α' -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯、二硫代苯甲酸氰基异丙酯、硫代苯甲酸异丙苯基酯、硫代乙酸异丙苯基苯基酯(cumyl phenyl thioacetate)、1-苯基乙基-1-苯基二硫代乙酸酯或4-氰基-4-(硫代苯甲酰基硫代)-N-琥珀酰亚胺戊酸酯，且可使用它们的两种或更多种的混合物。

[0066] 可以化学式3单体重量的约0.001至5.0mol%的比例使用RAFT试剂，且可以使用RAFT试剂的约0.1至1.0摩尔当量的自由基引发剂。使用以上含量的自由基引发剂和RAFT试剂可使RAFT聚合反应有效地进行。

[0067] 如果进行上述RAFT聚合反应，则可以制得一种大分子引发剂，其中RAFT试剂与由化学式3单体聚合得到的基于(甲基)丙烯酸酯聚合物的两端均相连接。大分子引发剂的分子量可相当于最终制得的嵌段共聚物的软链段的分子量，其数均分子量可为约3000至100000、或约5000至50000。

[0068] 同时，在化学式3的RAFT聚合反应之后，在所得聚合产物(即以上大分子引发剂)和自由基引发剂的存在下进行化学式4单体的RAFT聚合反应。除了使用上述大分子引发剂代替RAFT试剂以外，可以使用与第一个RAFT聚合反应中所用的相同种类和用量的自由基引发

剂和有机溶剂来进行该RAFT聚合反应。例如,在化学式3的RAFT聚合反应之后,将大分子引发剂、自由基引发剂、化学式4的单体和有机溶剂均匀混合以形成溶液,在氮气气氛下除去溶液中存在的氧,然后进行化学式4的单体的RAFT聚合反应。

[0069] 在上述制备方法中,可在约30至140℃、或60至130℃的反应温度下进行化学式3和4单体的各个RAFT聚合反应过程约30至200小时、或约50至170小时。

[0070] 在进行化学式4单体的RAFT聚合反应之后,可进一步进行在非溶剂中使所得聚合产物沉淀的步骤。结果是,可以以高纯度获得上述嵌段共聚物。可使用不溶解上述聚合产物(例如,与各链段对应的聚合物和嵌段共聚物)的任何溶剂作为非溶剂。非溶剂的具体实例可包括极性溶剂如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇或乙二醇,或非极性溶剂如石油醚,且还可以使用它们的两种或更多种的混合溶剂。

[0071] 同时,将说明使用上述嵌段共聚物形成一个实施方案的纳米图案的方法的每个步骤。

[0072] 一个实施方案的形成方法中,首先在基底的氧化硅上形成上述嵌段共聚物薄膜。此时,可通过常规方法(例如基底的热氧化或沉积等)在基底(例如硅基底或晶片)上形成氧化硅。

[0073] 此外,首先,将嵌段共聚物溶解在有机溶剂中然后施加到基底上以形成嵌段共聚物薄膜。此时,嵌段共聚物的数均分子量可以为约5000至200000,并且该嵌段共聚物可包含约40–90wt%的硬链段,以及约60–10wt%的软链段。

[0074] 当嵌段共聚物满足以上分子量和各链段含量范围时,可优选通过二嵌段共聚物的溶剂退火或热处理形成包含规则的纳米结构或纳米图案的嵌段共聚物薄膜。此外,通过控制嵌段共聚物的分子量和/或各链段的含量范围,可适当控制最终形成的纳米图案的形状、尺寸或间隔。

[0075] 作为溶解嵌段共聚物的有机溶剂,可使用选自非极性或极性溶剂的一种或更多种溶剂,例如:正己烷、正庚烷、正辛烷、环己烷、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯仿、乙醚、苯、氯苯、二氯苯、甲苯、THF、丙酮、二氧六环、乙酸乙酯、DMF、DMAC或DMSO。有机溶剂的量可为嵌段共聚物重量的约10倍或更多倍。

[0076] 为了以均一的厚度施加嵌段共聚物的有机溶液,可使用旋转涂布机等将有机溶液旋转涂布在基底上,从而形成薄膜。此时,旋转涂布机的旋转数和时间与溶剂的种类和浓度都很重要,考虑到这一点,可以将旋转数和时间分别控制在约2000–4000rpm和约20–60秒。

[0077] 同时,在施加嵌段共聚物溶液后,可进行如下步骤:通过薄膜的溶剂退火或热处理来对嵌段共聚物的每个链段进行取向。

[0078] 对于溶剂退火,可以使用与溶解嵌段共聚物所用相同的有机溶剂,但可优选使用分别选自非极性溶剂和极性溶剂中的两种或更多种的混合溶剂。此外,可以在室温下进行溶剂退火约4–96小时。当在上述条件下进行溶剂退火步骤时,可在嵌段共聚物薄膜上形成包含排列更规则的软链段的圆柱形纳米结构或纳米图案。

[0079] 根据嵌段共聚物的分子量,可通过薄膜的热处理来取向嵌段共聚物的各个链段。此时,热处理可以在高于组成硬链段的化学式1的重复单元的熔点(T_m)和组成软链段的化学式2的重复单元的玻璃化转变温度(T_g)的温度下进行。通过该方法,可在薄膜上形成规则的圆柱形纳米结构或纳米图案。

[0080] 另外,通过控制溶剂退火或热处理的条件,可将圆柱形纳米图案的排列形式控制为多种形状,例如方形、六角形等,或者可控制各个图案的尺寸或图案之间的间距。为了以期望的形状、尺寸或间隔均匀地排列纳米图案,可适当控制嵌段共聚物的分子量或各个链段的化学结构或组成比例。

[0081] 通过上述方法形成嵌段共聚物薄膜之后,可进行将材料吸附到薄膜上的步骤,其中所述材料可被选择性的吸附到硬链段上。可被吸附到硬链段上的材料可为金属氧化物,例如,过渡金属(例如Ru或Os)氧化物。在一个特定实施方案中,可通过用浓度为约0.05至1.0wt%、或约0.1至0.8wt%、或约0.1至0.6wt%的金属氧化物溶液(例如RuO₄或OsO₄溶液)处理嵌段共聚物薄膜的方法来进行材料的吸附步骤。

[0082] 纳米图案的形状依赖如下因素来决定:在除去软链段之后硬链段的聚合物链,和诱导化学反应的反应条件(例如酸处理条件或下文所述的蚀刻条件等),以及例如吸附到硬链段上的材料的类型、处理浓度和处理时间等条件。因此,通过控制所述材料的处理条件、反应条件等,可控制最终氧化硅纳米图案(纳米点、纳米孔或这两者共存的纳米结构),还可简便控制纳米图案的尺寸和间隔。

[0083] 通过上述方法形成包括纳米图案的嵌段共聚物薄膜之后,进行从薄膜选择性除去软链段的步骤。为了选择性除去软链段,可对嵌段共聚物薄膜进行UV照射。通过UV照射,软链段被选择性分解,并且随后,通过对嵌段共聚物薄膜进行酸处理将UV分解的软链段选择性除去。

[0084] 此时,例如,可使用254nm波长的UV以约5至50焦耳每单位面积(cm²)照射约1至60分钟,并且随后,用酸处理嵌段共聚物薄膜以将被UV分解的软链段除去。作为酸,可使用乙酸、三氟乙酸、盐酸的水溶液等,并且可使用其他各种酸或其水溶液。然而,在更具体的实例中,可使用99.5%的乙酸或三氟乙酸水溶液,或3.5到11.8M的盐酸水溶液等。用约1至20mL或约2至10mL酸水溶液处理嵌段共聚物薄膜约1分钟至1小时,以顺利地除去已分解的软链段。

[0085] 在酸处理步骤之后,可进一步进行用去离子水洗涤嵌段共聚物薄膜的步骤。

[0086] 当在上述条件下进行UV照射步骤和任选的酸处理步骤以及洗涤步骤时,软链段被从嵌段共聚物薄膜选择性除去,以保留硬链段,并因此,可形成包含纳米结构或纳米图案的嵌段共聚物薄膜。

[0087] 特别地,可通过控制处理薄膜的酸的种类或浓度、UV处理条件或酸处理后的洗涤时间,来控制和/或部分改变嵌段共聚物薄膜上形成的纳米图案的形状、尺寸或间隔。如上所述,该现象可能要归因于嵌段共聚物的硬链段的聚合物链结构和化学反应性,其中这些聚合物链根据软链段去除工艺的特定条件引起化学反应。因此,可更简便地控制在一个实施方案中最终形成的氧化硅纳米图案的形状、尺寸或间隔。

[0088] 同时,在通过上述工艺选择性除去软链段之后,仅硬链段保留在嵌段共聚物薄膜上,并因此,基底上已形成圆柱形纳米图案的部分可暴露出氧化硅。因此,如果使用嵌段共聚物薄膜作为掩膜对氧化硅进行反应离子蚀刻,则可仅将位于暴露部分的氧化硅选择性蚀刻并除去,因此,以期望的形状形成图案,例如纳米点或纳米孔型图案。

[0089] 可以例如以下的条件下进行反应离子蚀刻步骤:使用CF₄/Ar气体离子等在约40-60/20-40sccm及约60-100瓦的条件下进行1-10分钟。

[0090] 在反应离子蚀刻步骤之后,可进一步进行通过氧等离子体处理除去嵌段共聚物薄膜的步骤,从而可除去已形成图案的氧化硅上残留的嵌段共聚物薄膜(例如硬链段)。所述氧等离子体处理可在例如以下条件下进行:约20–60sccm及约20–100瓦下进行约1–10分钟,并因此,形成氧化硅纳米点或纳米孔图案。

[0091] 根据反应离子蚀刻或氧等离子体处理工艺的条件或实施次数不同,还可简便地控制在一个实施方案中最终形成的氧化硅纳米图案的形状、尺寸或间隔。例如,通过控制反应离子蚀刻或氧等离子体处理的条件,可将最终形成的纳米图案形状从纳米孔图案转化为纳米点图案,或纳米孔和纳米点共存的图案。

[0092] 例如,通过上述一个实施方案的方法形成的氧化硅纳米图案,可为纳米点图案,其中直径约5至60nm的氧化硅纳米点以约10至100nm的间隔形成,或可为纳米孔图案,其中直径约5至60nm的氧化硅纳米孔以约10至100nm的间隔形成,并且其还可为这些纳米点和纳米孔一同形成在其中的纳米图案。

[0093] 本文中,术语纳米点或纳米孔的“直径”表示:一个纳米点或纳米孔的周缘上任意两点间直线距离中最长的值,并且术语“间隔(或间距)”表示:相邻纳米点或纳米孔的间距中的最短距离。

[0094] 如下文实施例所支持的,已证实:在一个实施方案的形成方法中,通过缩短用于除去软链段的酸处理时间,或通过降低酸处理量或浓度,可将纳米孔图案转化为纳米点形图案,或纳米点和纳米孔共存的图案。另外,通过将上述工艺中处理的酸的种类从乙酸变为盐酸,或者通过提高吸附到嵌段共聚物薄膜上的材料的浓度,或者通过控制嵌段共聚物的分子量,也可以将纳米图案的形状、尺寸(直径)或间隔控制在上述范围内。此外,通过改变反应离子蚀刻或氧等离子体处理的条件或实施次数,可控制所述氧化硅纳米图案的形状或长纵比。

[0095] 例如,根据一个实施方案形成的氧化硅纳米点或纳米孔图案,可为这样的纳米图案:其中具有相对低的长纵比并彼此相邻的纳米点或纳米孔部分地相互连接,或者其可为具有如下高长纵比的氧化硅纳米点或氧化硅纳米孔:约1.1或更高、或者约1.2或更高、或者约1.4或更高。可通过控制上述工艺条件等,简便地控制纳米图案的形状和尺寸。

[0096] 因此,通过一个实施方案的方法形成的,形状、尺寸和间隔各异的纳米点形或纳米孔形纳米图案,可被适当的应用于各种光学器件、光波导、化学传感器、电子器件、磁性记录介质等。

[0097] 同时,根据本发明的另一个实施方案,提供使用上述嵌段共聚物形成纳米点形金属纳米图案的方法。形成金属纳米图案的方法可包括如下步骤:在基底上形成嵌段共聚物薄膜,该嵌段共聚物薄膜包括包含化学式1的重复单元的硬链段以及包含化学式2的基于(甲基)丙烯酸酯的重复单元的软链段;从嵌段共聚物薄膜选择性除去软链段;以及在已除去软链段的嵌段共聚物薄膜上沉积金属。

[0098] 此时,另一个实施方案的方法可进一步包括如下步骤:在基底和嵌段共聚物薄膜之间形成氧化硅,并且在此情况下,所述方法可进一步包括如下步骤:在金属沉积之前,将已除去软链段的嵌段共聚物薄膜用作掩膜进行氧化硅的反应离子蚀刻以形成氧化硅纳米点或纳米孔图案。也就是说,在另一个实施方案的方法中,可形成嵌段共聚物纳米图案,然后将其直接用于形成金属纳米图案。或者,根据本发明的一个实施方案,可形成氧化硅纳米

孔图案,然后将其用于形成的金属纳米图案。

[0099] 图6至8为示出了根据本发明的另一个实施方案的形成纳米点形金属纳米图案的方法的三个实例的示意图。首先,图6a为示出了根据本发明的一个实例的形成金属纳米图案的方法的示意图,以及图6b为示出了根据图6a的方法形成的纳米点形金属纳米图案的俯视图的示意图。

[0100] 根据一个实例的方法,首先以与“一个实施方案”中相同的方法形成具有圆柱形纳米图案或纳米结构的嵌段共聚物薄膜,之后通过UV照射从薄膜选择性除去软链段。因此,形成了嵌段共聚物薄膜图案(BCP图案),如图6a所示。此时,可直接使用该嵌段共聚物薄膜图案。或者,还可根据所述一个实施方案的方法使用该薄膜图案形成氧化硅纳米孔图案,之后再将其用于形成金属纳米图案。

[0101] 如果金属沉积在其上已形成薄膜图案或纳米孔图案的基底上,则可形成纳米点形金属纳米图案,如图6a下图及图6b所示。

[0102] 在一个实例的方法中,金属沉积步骤之前的每个步骤都可根据所述一个实施方案的形成氧化硅纳米图案的方法进行,并且金属沉积步骤可根据一般的金属沉积工艺进行,因此,将省略对该工艺每个步骤的详细说明。

[0103] 然而,在金属沉积步骤中,金属可为例如选自钴、铬、铂、镍和铁的磁性金属,或者包含两种或更多种选自这些金属的的磁性金属合金。此外,可通过例如电子束蒸发、真空溅射、真空淀积等方法以约10至50nm的厚度沉积金属。

[0104] 如果通过上述方法将金属沉积到其上已形成薄膜图案(BCP图案)或纳米孔图案的基底的全部面积上,则可形成如图6a下图及图6b所示的金属纳米点图案,并且如果该金属纳米点图案包含上述磁性金属,则将其应用于用于信息存储等的新一代磁性记录介质是非常优选的。根据金属的种类,形成金属纳米图案的方法还可用于制造各种电子器件,例如内存半导体、太阳能电池、显示器、传感器等。

[0105] 在上述形成金属纳米图案的方法中,如果必要,根据另一个实例的方法,在金属沉积步骤之后还可进一步进行移走所述已沉积金属的嵌段共聚物薄膜的步骤,如图7a所示。因此,可形成如图7a下图及图7b所示的金属纳米图案,并且该金属纳米图案还可用于制造各种电子器件,例如新一代磁性记录介质、内存半导体、太阳能电池、显示器、传感器等。

[0106] 同时,图8示意性地示出了形成金属纳米图案的方法的又一个实例。在上述图6和7的方法中,在金属沉积步骤中,金属可以低于嵌段共聚物薄膜在除去所述软链段之后剩余厚度的厚度进行沉积。相反,如图8所示的又一个实例的方法中,在形成嵌段共聚物薄膜图案或氧化硅纳米孔图案之后,可以更高的厚度沉积金属,使得薄膜图案或纳米孔图案嵌入其中。例如,可使用例如电子束蒸发、真空溅射、真空蒸镀等方法以约30到70nm的厚度沉积金属。在金属沉积步骤之后,可进一步进行如下步骤:通过真空等离子体蚀刻选择性除去薄膜图案或纳米孔图案上的金属以及嵌段共聚物薄膜。

[0107] 当进行所述蚀刻工艺时,可将位于嵌段共聚物薄膜上、组成嵌段共聚物薄膜图案或纳米孔图案的骨架的金属腐蚀掉并从整个表面除去。一旦薄膜图案或嵌段共聚物薄膜上的所有金属都被除去,并暴露出所述薄膜图案或嵌段共聚物薄膜,则所述嵌段共聚物薄膜等可被选择性除去。这是因为,所述嵌段共聚物薄膜等可以比所述金属高数倍到数十倍的速度被腐蚀并除去。

[0108] 因此,如图8所示,可形成所述纳米点形金属纳米图案,并且这种金属纳米图案还可用于制造各种电子器件,例如新一代磁性记录介质、内存半导体、太阳能电池、显示器、传感器等。

[0109] 同时,根据又一个实施方案,提供信息存储用磁性记录介质,其包括由上述方法形成的金属纳米图案。

[0110] 最近,已知用于信息存储等的新一代高集成度、高密度(例如太比特(terabit))磁性记录介质需要形成纳米点形磁性金属纳米图案。已知的薄膜磁性记录介质的信息储存密度限制为每平方英尺约500吉比特(gigabit),并且在高密度铁磁性纳米点结构中已图案化介质储存信息正在作为新一代技术进行开发,目标是实现每平方英尺1太比特的信息储存密度。为了应用于新一代磁性记录介质中,磁性金属的纳米点图案需要包含具有中心距离约30nm或更小且直径约15nm或更小的纳米点。然而,通过已知光刻法形成这样小尺寸的金属纳米点图案时存在物理限制。还考虑能够形成超高密度纳米图案的电子束光刻。然而,电子束光刻不适用于大规模生产,因此其不能被用于商业化。此外,如果使用之前已知的嵌段共聚物光刻,存在以下限制:需要额外工艺以进行垂直取向,或嵌段共聚物图案的排列不充分等,或者在形成嵌段共聚物纳米孔图案后通过非常复杂的后续工艺才能形成金属纳米点图案。也就是说,新一代磁性记录介质的商业化中存在障碍。

[0111] 然而,在另一个实施方案的形成金属纳米图案的方法中,使用独特的嵌段共聚物,并因此,可以非常低的缺陷密度形成高密度的纳米孔图案,并且可在不需要复杂的后续工艺的情况下,简便地形成具有非常精细的尺寸和间隔的磁性金属纳米点图案。因此,根据另一个实施方案获得的磁性金属图案可被用于新一代信息存储用磁性记录介质的生产,并对新一代磁性记录介质的商业化做出巨大贡献。

[0112] 此外,正如已在一个实施方案的形成纳米图案的方法中所完全展示的,当使用包含化学式I重复单元的独特的嵌段共聚物时,可非常简便地控制纳米点图案的形状、尺寸和间隔,并且可简便地形成具备更高长纵比的纳米点图案。例如,即使根据图6所示的方法形成了金属纳米图案,嵌段共聚物薄膜图案也具有足够高的高度和长纵比。因此,尽管金属以相对较高的厚度被沉积,可有效的防止薄膜图案上的金属与薄膜图案之间的金属之间的短路或连接。因此,通过另一个实施方案的方法形成的磁性金属纳米图案可非常适合用于制造各种新一代磁性存储介质。

[0113] 同时,可依照典型的组成制造根据又一实施方案的磁性记录介质,只不过包含通过另一个实施方案形成的金属纳米图案,因此,将省略对其的详细描述。

[0114] 有益效果

[0115] 根据本发明,如上所述,可在不使用TEOS溶胶-凝胶前体或者不使用复杂的后续工艺(例如PDMS涂覆工艺)的情况下,简便地形成氧化硅纳米点或纳米孔形图案。此外,根据本发明,还可在不使用复杂的后续工艺的情况下,简便地形成纳米点形金属纳米图案。

[0116] 本发明中,特别地,可通过非常简便地控制氧化硅或金属纳米点形或纳米孔形图案的形状、尺寸或间隔在期望的范围来形成纳米图案。

[0117] 因此,本发明形成纳米图案的方法可适用于包括新一代半导体器件在内的电子器件的纳米图案成型工艺,或者纳米生物传感器的制造工艺,并且形成金属纳米图案的方法适用于制造用于信息存储等的新一代磁性记录介质的制造,从而对其商业化做出巨大贡

献。

附图说明

- [0118] 图1a是实施例5中通过溶剂退火形成嵌段共聚物薄膜之后纳米结构的AFM照片；
- [0119] 图1b是通过UV照射从图1a的嵌段共聚物薄膜选择性除去软链段后的SEM照片；
- [0120] 图1c是在图1b的选择性除去软链段之后，通过反应离子蚀刻和氧等离子体处理在嵌段共聚物薄膜底部形成氧化硅纳米孔图案之后的SEM照片；
- [0121] 图2a是实施例6中通过UV照射从嵌段共聚物薄膜选择性除去软链段后的SEM照片；
- [0122] 图2b是在图2a的选择性除去软链段之后，通过反应离子蚀刻和氧等离子体处理在嵌段共聚物薄膜底部形成氧化硅纳米点图案之后的SEM照片；
- [0123] 图2c是从图2b纳米点图案形成所获得图案的表面和截面的SEM照片；
- [0124] 图3a是实施例7中通过一个循环的反应离子蚀刻和氧等离子体处理在嵌段共聚物薄膜底部形成氧化硅纳米点图案之后的SEM照片；
- [0125] 图3b是实施例7中通过两个循环的反应离子蚀刻和氧等离子体处理在嵌段共聚物薄膜底部形成氧化硅纳米点图案之后的SEM照片；
- [0126] 图4是实施例8中形成氧化硅纳米图案（包括纳米点和纳米孔两者）之后的SEM照片；
- [0127] 图5a是实施例9中通过溶剂退火形成嵌段共聚物薄膜之后纳米结构的AFM照片；
- [0128] 图5b是在图5a的UV照射嵌段共聚物薄膜之后，通过对较低氧化硅的反应离子蚀刻和氧等离子体处理形成氧化硅纳米点图案之后的SEM照片；
- [0129] 图6a是示出根据本发明的一个实施方案的形成纳米点形金属纳米图案的方法的示意图；
- [0130] 图6b是示出根据图6a的方法形成的纳米点形金属纳米图案的俯视图的示意图；
- [0131] 图7a是示出根据本发明的另一个实施方案的形成纳米点形金属纳米图案的方法的示意图；
- [0132] 图7b是示出根据图7a的方法形成的纳米点形金属纳米图案的俯视图的示意图；
- [0133] 图8是示出根据本发明的又一个实施方案的形成纳米点形金属纳米图案的方法的示意图；
- [0134] 图9a是通过实施例10的方法（已示意性示出于图8中）形成铁磁性Co纳米图案（纳米点）之后的SEM照片；
- [0135] 图9b是通过实施例10的方法（已示意性示出于图8中）形成铁磁性Ni_{0.8}Fe_{0.2}纳米图案（纳米点）之后的SEM照片。

具体实施方式

- [0136] 在下文中，将参照本发明的特定实施例更详细地说明本发明的作用和效果。然而，这些实施例仅用于举例说明本发明，而并非用来限制本发明的范围。

[0137] 实施例1至4:大分子引发剂和嵌段共聚物的制备

[0138] [实施例1] : 大分子引发剂(大分子-PMMA)-1的制备

[0139] 将6.0g单体MMA, 66.3mg RAFT试剂二硫代苯甲酸氰基异丙酯, 24.6mg自由基引发

剂AIBN和6.82mL苯倒入20mL玻璃安瓿瓶中，并通过冻-融法从溶液中去除氧气，然后密封该安瓿瓶，在60℃的盛油容器中进行RAFT聚合反应24小时。聚合反应后，将反应溶液在200mL萃取溶剂甲醇中沉淀、减压过滤并干燥，以制备粉红色的大分子引发剂(大分子-PMMA)-1，其中RAFT试剂与MMA(PMMA)聚合物的两端均相连接。聚合转化率、数均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n)和玻璃化转变温度(T_g)分别为95%、19400、1.11和119℃。

[0140] [实施例2] :新嵌段共聚物-1的制备

[0141] 将0.976g韩国专利NO.1163659的实施例1中合成的基于丙烯酰胺的单体DOPAM、0.3g实施例1中制备的大分子引发剂-1、1.70mg AIBN和5.51mL苯倒入10mL的Schlenk瓶中，在氮气气氛下室温搅拌30分钟，然后，在70℃的盛硅油容器中进行RAFT聚合反应72小时。在200mL甲醇中沉淀聚合物溶液，然后进行干燥以制备新的淡黄色嵌段共聚物-1。嵌段共聚物-1中硬链段与软链段的组成比(GPC测得的数均分子量之比)为65wt%比35wt%。聚合转化率、数均分子量、分子量分布、 T_g 和熔点(T_m)分别为56%、54900、1.30、119℃、236℃。

[0142] [实施例3] :大分子引发剂(大分子-PMMA)-2的制备

[0143] 除了使用4.085g单体MMA, 90.3mg RAFT试剂二硫代苯甲酸氰基异丙酯, 33.5mg自由基引发剂AIBN和4.684mL苯之外，以与实施例1所述的相同方式制备粉红色的大分子引发剂(大分子-PMMA)-2。聚合转化率、数均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n)和玻璃化转变温度(T_g)分别为90%、11000、1.11和119℃。

[0144] [实施例4] :新嵌段共聚物-2的制备

[0145] 除了使用0.774g韩国专利NO.1163659的实施例1中合成的基于丙烯酰胺的单体DOPAM、0.3g实施例3中制备的大分子引发剂-2、3.0mg AIBN和4.011mL苯之外，以与实施例2所述的相同方式制备新的淡黄色嵌段共聚物-2。嵌段共聚物-2中硬链段与软链段的组成比(GPC测得的数均分子量之比)为66wt%比34wt%。聚合转化率、数均分子量、分子量分布、 T_g 和 T_m 分别为66%、32400、1.30、119℃、235℃。

[0146] 实施例5至9: 氧化硅纳米图案的形成和鉴定

[0147] [实施例5] :使用嵌段共聚物-1形成氧化硅纳米孔图案

[0148] 将实施例2中制备的嵌段共聚物-1溶解在氯仿溶剂中以制备其1.0wt%的溶液，然后使用旋涂机在3000rpm下经60秒将上述溶液涂布在硅晶片基底(其中氧化硅形成于其表面上)上，以形成嵌段共聚物薄膜。将该薄膜放入保持在THF/环己烷8/2(v/v, 体积比)混合溶剂的流的氛围下的干燥器中，并老化24小时以显现出该薄膜表面上的纳米结构。

[0149] 将具有纳米结构的薄膜放入含有0.1wt% RuO₄液的小瓶中2分钟，以在所述薄膜上吸附RuO₄，然后用254nm的UV照射20分钟。将膜在2.5mL 99.5%的乙酸溶液中放置20分钟后，然后取出，用去离子水洗涤数次并干燥，以制造其中选择性去除了嵌段共聚物-1的软链段的纳米图案化薄膜。将该膜用作掩模，在预定条件(CF₄/Ar=60/20sccm; 80W; 120秒)下进行RIE(反应离子蚀刻(Reactive ion etching))工艺，之后通过氧等离子体处理(40sccm; 50W; 60秒)最终形成氧化硅纳米孔图案。

[0150] 图1a为具有通过溶剂退火形成的纳米结构的嵌段共聚物-1薄膜形成之后的AFM照片，其证实了圆柱形纳米图案是以2维六角形良好排列的。图1b为通过UV照射从嵌段共聚物-1薄膜选择性除去软链段之后的SEM照片，其证实了：已选择性除去软链段的黑色圆柱形纳米图案是以2维六角形良好排列的。此时，已证实：圆柱形纳米图案的直径和间距(间距)

分别为约25nm和45nm。图1c为在选择性除去软链段之后,通过反应离子蚀刻和氧等离子体处理在嵌段共聚物-1薄膜底部形成氧化硅纳米图案之后表面和截面的SEM照片。根据图1c,已证实:氧化硅上包含纳米孔的纳米孔图案,在宽面积(3x 2μm)的硅晶片基底上以六角形垂直良好排列。此时,已证实:纳米孔的直径和间隔(间距)分别为约25nm和45nm。

[0151] [实施例6]:使用嵌段共聚物-1形成氧化硅纳米点图案(纳米点-1)

[0152] 除了将具有纳米结构的薄膜放入含有0.4wt% RuO₄液的小瓶中以在薄膜上吸附RuO₄之外,以与实施例5所述的相同方式形成氧化硅纳米图案。这些纳米图案被证实为包括氧化硅纳米点的纳米点图案。

[0153] 图2a为形成嵌段共聚物-1薄膜,然后通过UV照射从其中选择性除去软链段之后的SEM照片,其证实了:组成嵌段共聚物的硬链段的聚DOPAM是以2维六角形纳米点形图案良好排列的。此时,已证实:组成纳米点图案的纳米点的直径和间隔分别为约25nm和45nm。图2b为在选择性除去软链段之后,通过反应离子蚀刻和氧等离子体处理在嵌段共聚物-1薄膜底部形成氧化硅纳米图案之后的SEM照片。根据图2b,已证实:包含氧化硅纳米点的纳米点图案,在宽面积(3x 2μm)的硅晶片基底上以六角形垂直良好排列。此时,已证实:纳米点的直径和间距分别为约25nm和45nm。图2c是从图2b纳米点图案形成所获得图案的表面和截面的SEM照片,其证实:所述纳米点具有非常高的约1.5的长纵比。

[0154] [实施例7]:使用嵌段共聚物-1形成氧化硅纳米点图案(纳米点-2)

[0155] 除了在UV照射后用2.668mL 3.5M的盐酸水溶液替换乙酸水溶液之外,以与实施例5所述的相同方式形成氧化硅纳米图案。然而,在实施例7中,反应离子蚀刻和氧等离子体处理在相同条件下重复进行两次。这些纳米图案被证实为具有氧化硅纳米点的纳米点图案。

[0156] 图3a是通过一个循环的反应离子蚀刻和氧等离子体处理在嵌段共聚物薄膜底部形成氧化硅纳米点图案之后的SEM照片,并且图3b是通过两个循环的反应离子蚀刻和氧等离子体处理形成氧化硅纳米点图案之后的SEM照片。图3a中,纳米点被证实为部分互相连接。相反,在图3b中,组成纳米点图案的纳米点没有相互连接,而是独立形成的。此外,已证实:纳米点的直径和间隔分别为约25nm和45nm。还证实了:每个纳米点都具有非常高的约1.8的长纵比,并且这些纳米点在三维上良好排列的。

[0157] [实施例8]:使用嵌段共聚物-1形成氧化硅纳米图案(同时包含纳米孔/纳米点)

[0158] 除了在UV照射之后将具有纳米结构的薄膜置于乙酸溶液中更长的时间(40分钟)之外,以与实施例5所述的相同方式形成氧化硅纳米图案。参照图4,这些纳米图案被证实为同时包括氧化硅纳米孔和纳米点的氧化硅纳米图案。

[0159] [实施例9]:使用嵌段共聚物-2形成氧化硅纳米点图案(纳米点-3)

[0160] 除了使用实施例4中制备的嵌段共聚物-2以及将具有纳米结构的薄膜放入含有0.4wt% RuO₄液的小瓶中以在其上吸附RuO₄4分钟之外,以与实施例5所述的相同方式形成氧化硅纳米图案。这些纳米图案被证实为包括氧化硅纳米点的纳米点图案。

[0161] 图5a为通过溶剂退火形成具有纳米结构的嵌段共聚物-2薄膜之后的AFM照片,其证实了圆柱形纳米图案是以2维六角形良好排列的。此时,已证实:圆柱形纳米图案的直径和间距分别为约15nm和31nm。图5b为在从薄膜选择性除去软链段之后,通过反应离子蚀刻和氧等离子体处理在嵌段共聚物-2薄膜底部形成氧化硅纳米图案之后的SEM照片。根据图5b,已证实:包含氧化硅纳米点的纳米点图案,在硅晶片基底上以六角形良好排列。此时,已

证实：纳米点的直径和间距分别为约15nm和31nm。

[0162] [实施例10]：制造铁磁性金属纳米点图案

[0163] 以与实施例5所述的相同方式使用实施例4中制备的嵌段共聚物-2形成氧化硅纳米孔图案。之后，通过电子束蒸发或溅射使铁磁性Co金属或Ni_{0.8}Fe_{0.2}坡莫合金沉积以形成铁磁性金属薄膜。此时，所沉积并形成的铁磁性金属薄膜具有约70nm的厚度，其比所述纳米孔图案更厚，从而使得所述图案被嵌入其中。

[0164] 形成铁磁性金属薄膜之后，通过CF₄真空等离子体以100到500W的功率蚀刻，从而选择性除去存在于所述嵌段共聚物纳米图案上、组成所述纳米孔图案和嵌段共聚物纳米图案的骨架的金属。此时，当进行单次等离子体蚀刻工艺时，位于嵌段共聚物纳米图案上的金属被整体除去，并且一旦嵌段共聚物纳米图案被暴露出来，则嵌段共聚物纳米图案以比金属更快的速度被腐蚀并除去。

[0165] 因此，形成了纳米点形铁磁性金属纳米图案，其与初始形成的纳米孔图案完全不同。铁磁性金属纳米图案的SEM照片示于图9a和9b中。图9a为使用铁磁性Co金属形成纳米图案之后的SEM照片，并且图9b为使用铁磁性Ni_{0.8}Fe_{0.2}坡莫合金形成纳米图案之后的SEM照片，其证实具有约15nm至25nm直径的纳米点相对规则地形成于大面积的基底上。可以预计：纳米点形铁磁性金属纳米图案可应用于新一代大容量磁性记录介质以用于信息存储。

[0166] 这些实施例证明，通过如下方法可非常简便地形成有益的氧化硅纳米点或纳米孔图案：通过溶剂退火等形成嵌段共聚物薄膜以形成纳米结构；通过UV照射选择性除去软链段；以及将嵌段共聚物薄膜用作掩膜进行氧化硅的反应离子蚀刻。还证明：可用于新一代大容量磁性记录介质以用于信息存储的纳米点形铁磁性金属纳米图案，可使用纳米孔图案等简便地形成。

[0167] 特别地，已证实根据如下条件可简便地形成期望的纳米图案（纳米点、纳米孔、或纳米点和纳米孔共存的图案）：UV照射后处理以除去软链段的酸的种类或浓度，酸处理后去离子水的洗涤时间，吸附到已除去软链段的薄膜上的金属氧化物种类（例如RuO₄或OsO₄）、浓度或吸附时间，或者反应离子蚀刻和氧等离子体处理工艺的条件或实施次数。

[0168] 这是在使用嵌段共聚物薄膜形成纳米结构或纳米图案的已知方法中未观察到过的一个新现象，并且这可能要归因于实施例的嵌段共聚物中包含的独特的硬链段（例如聚DOPAM）的聚合物链结构和反应性。也即，在通过UV照射选择性除去软链段之后，保留在嵌段共聚物薄膜中的硬链段（例如聚DOPAM）的聚合物链，根据酸处理条件、金属氧化物处理条件、蚀刻或氧等离子体处理条件等发生化学反应，以例如将纳米孔形图案转化为纳米点形图案。因此，在实施例中，可以期望的形状（纳米点、纳米孔、或纳米点和纳米孔共存的图案）简便地形成氧化硅纳米图案。

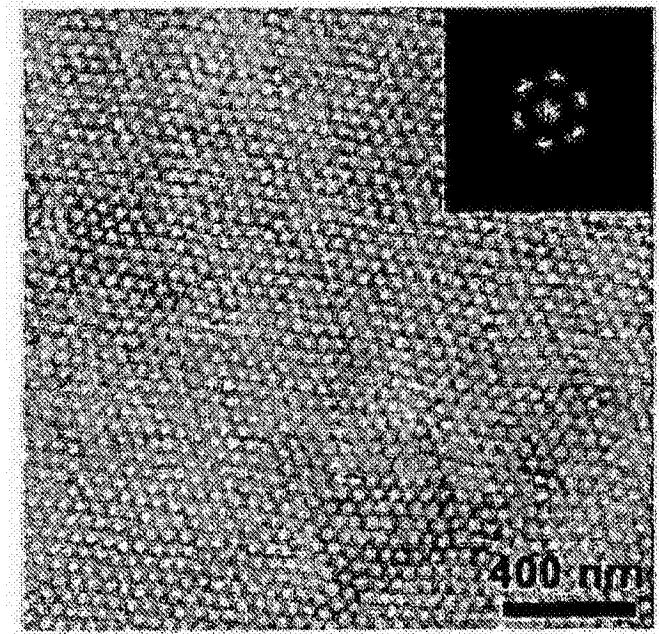


图1a

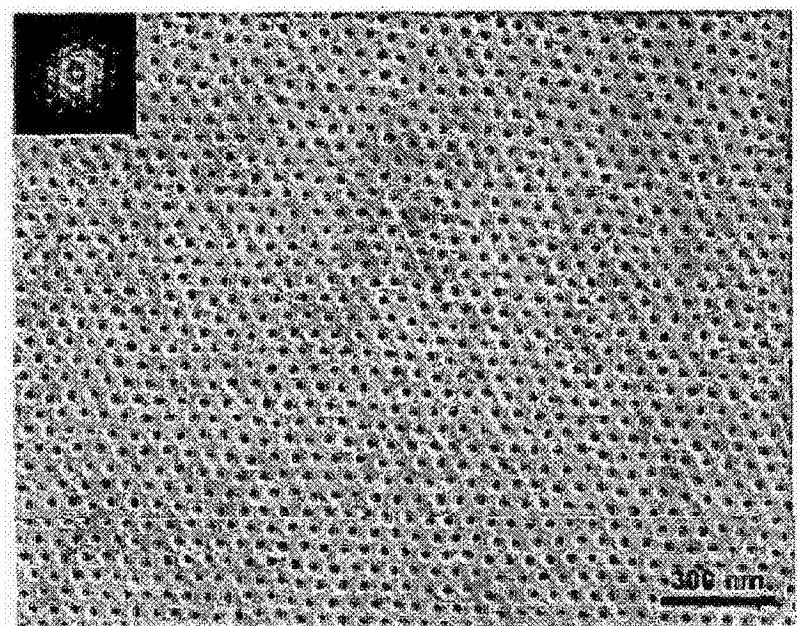


图1b

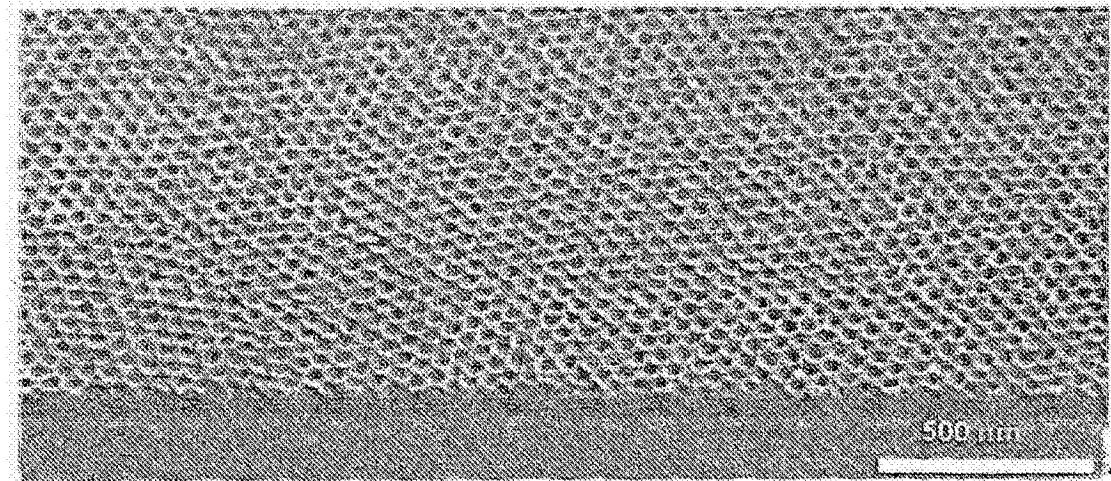


图1c

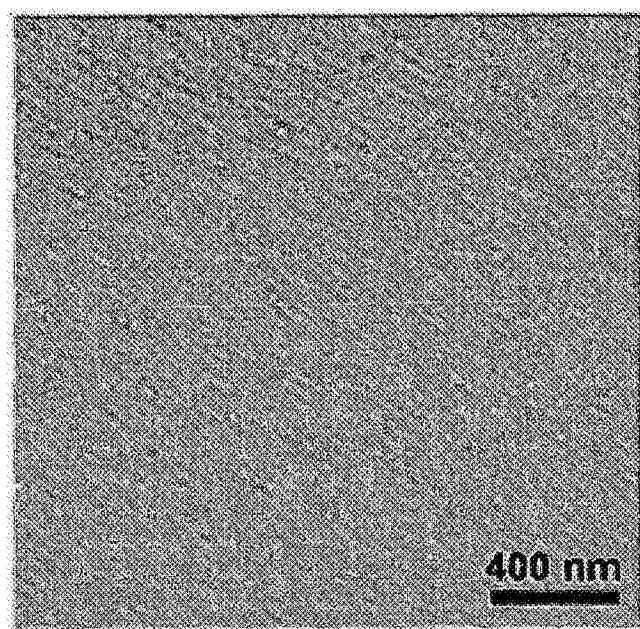


图2a

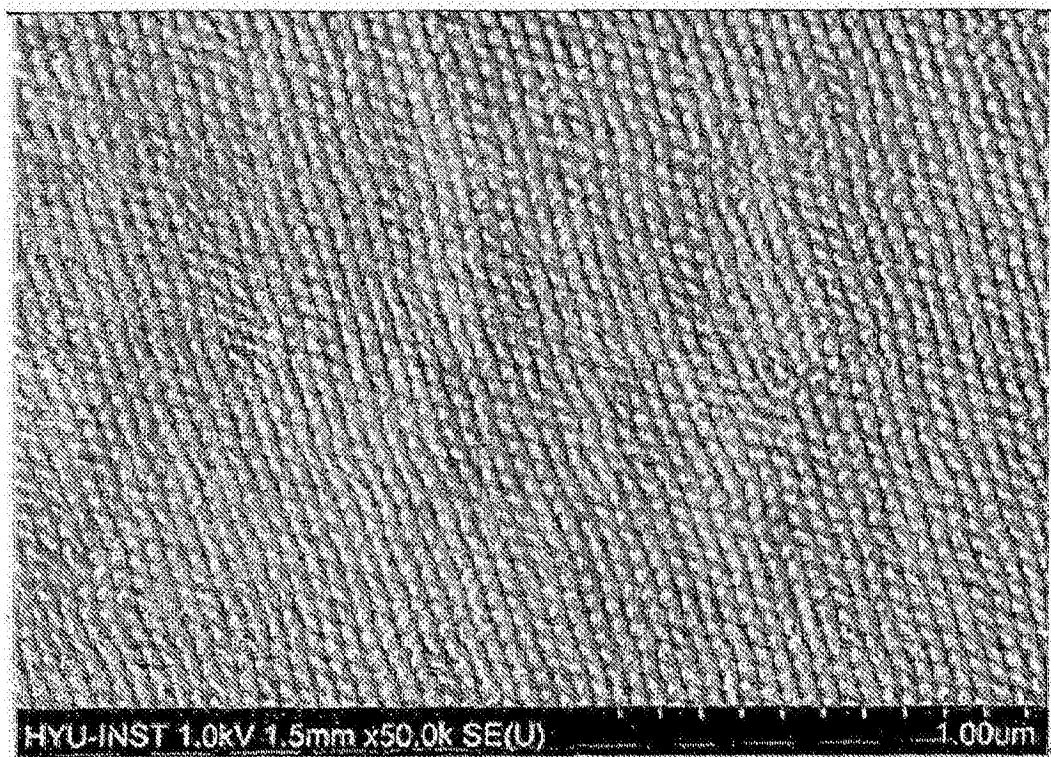


图2b

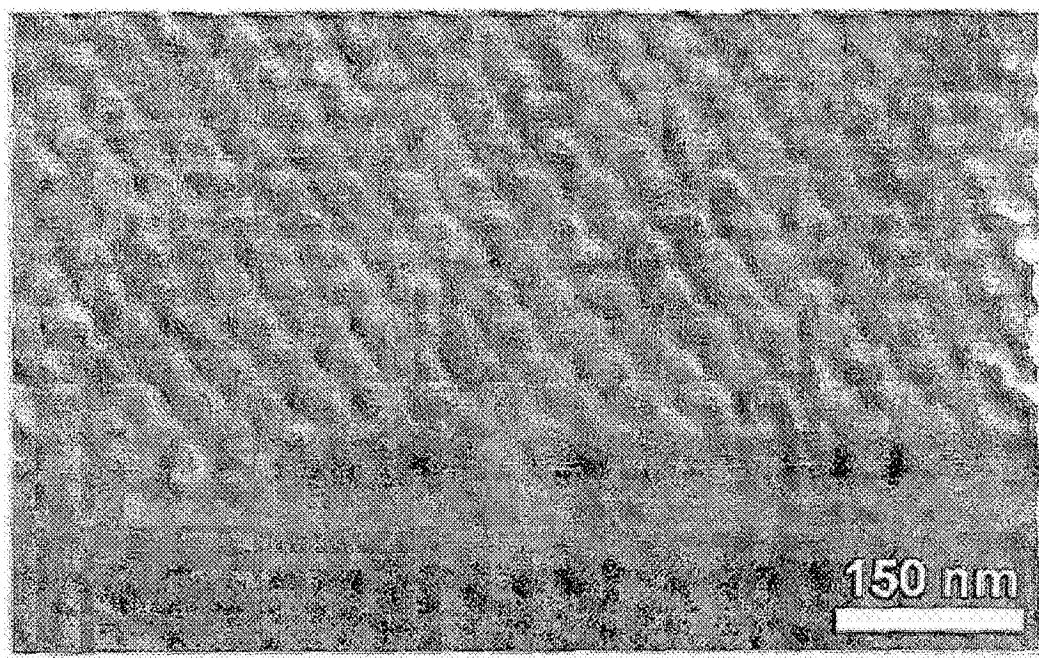


图2c

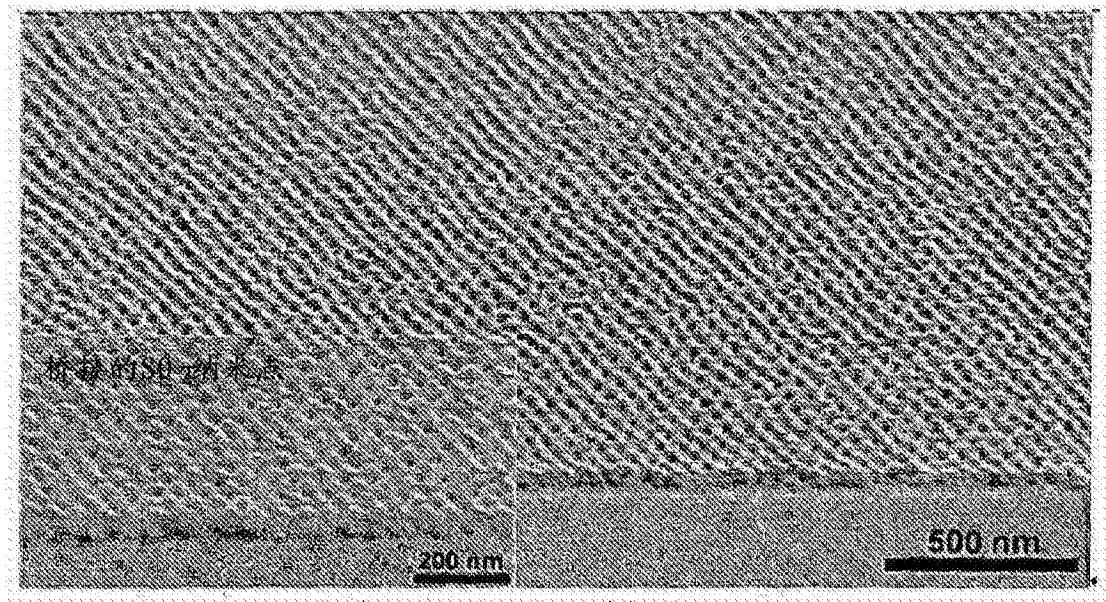


图3a

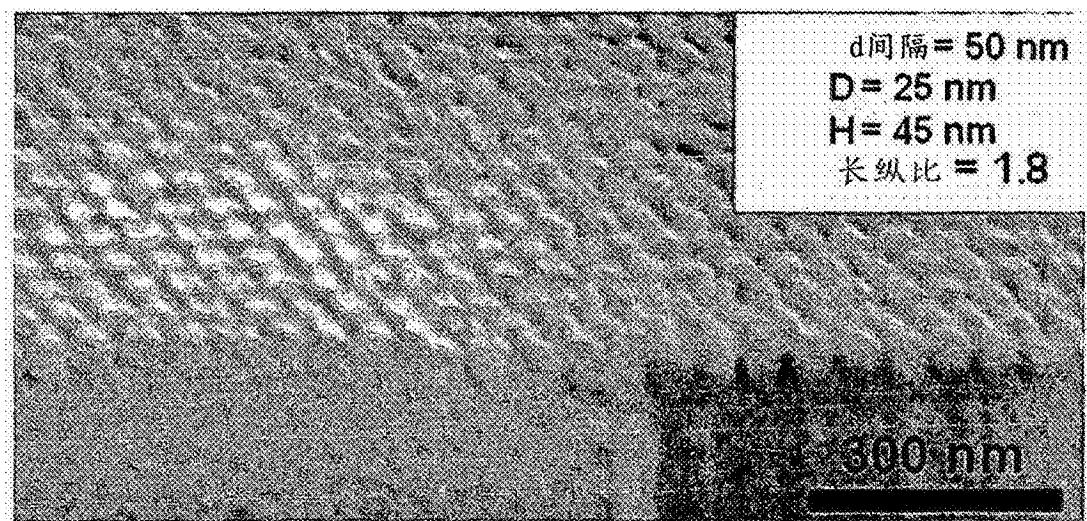


图3b

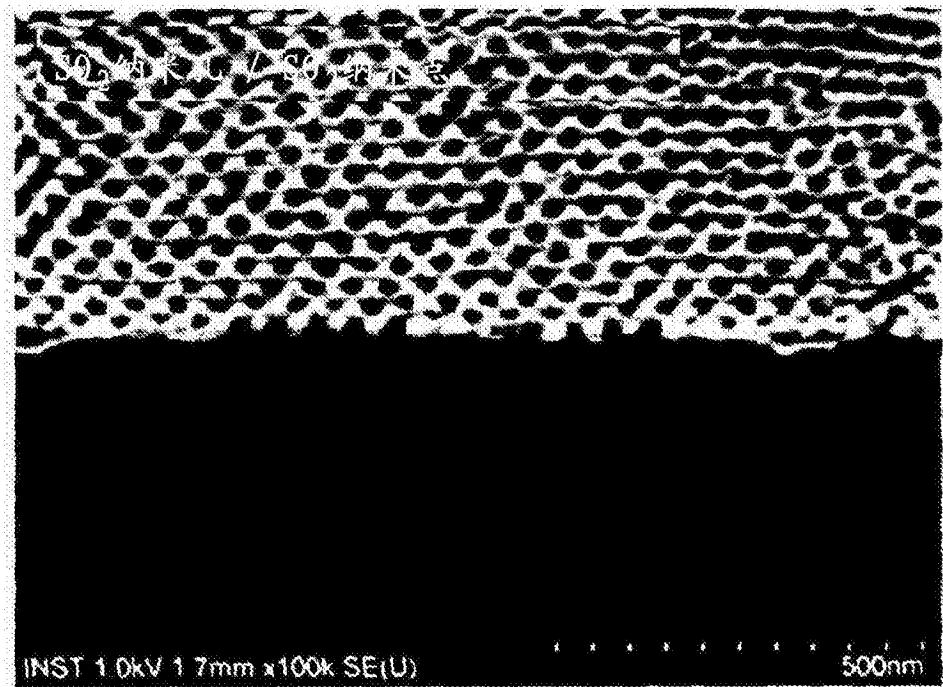


图4

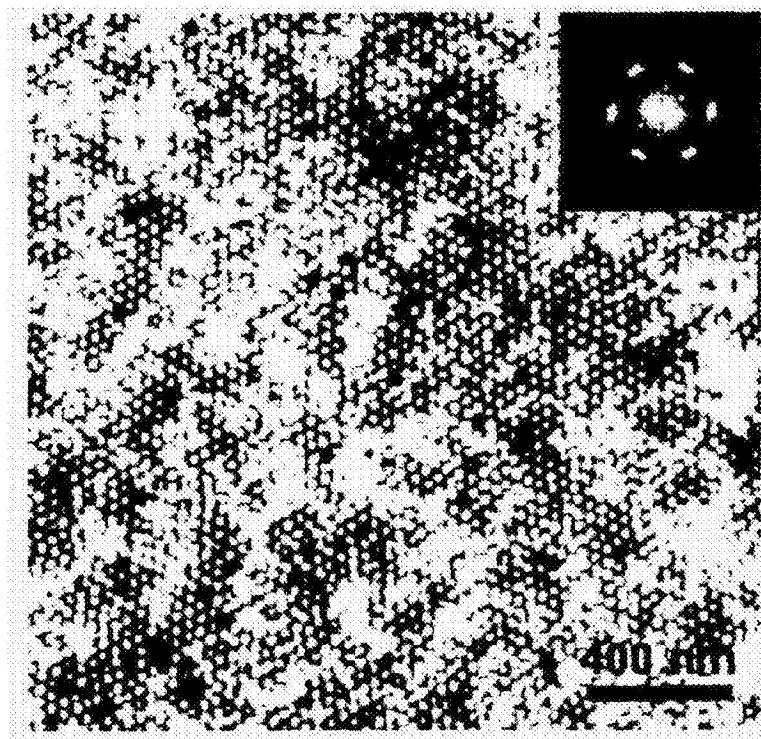


图5a

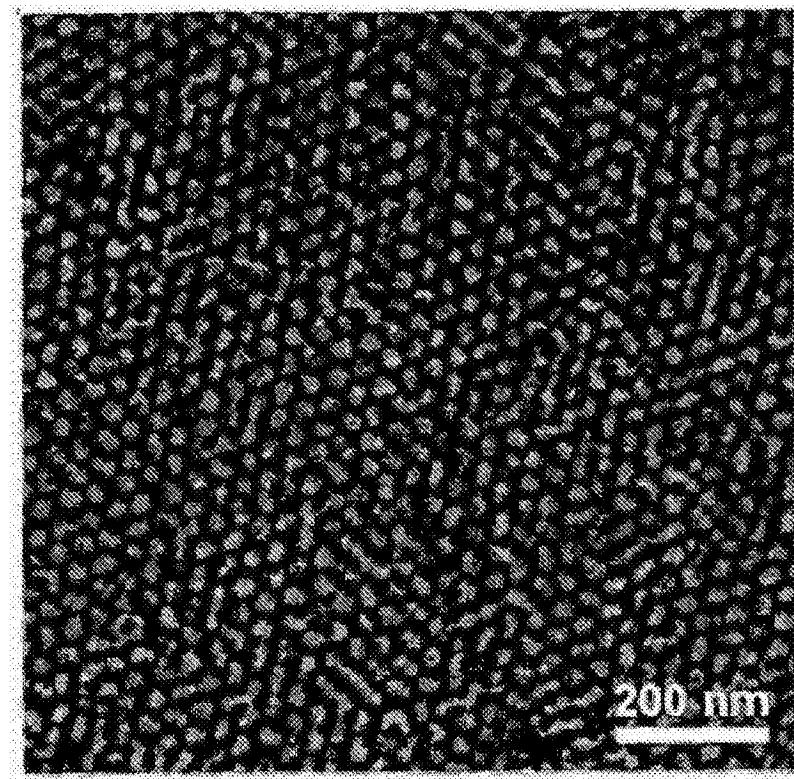


图5b

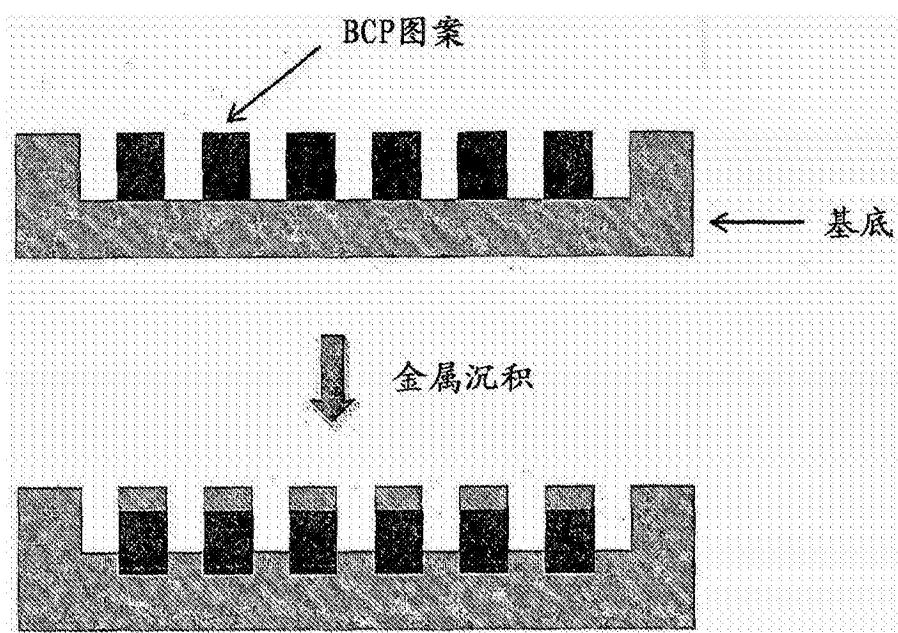


图6a

俯视图（方形排列或六角形排列）

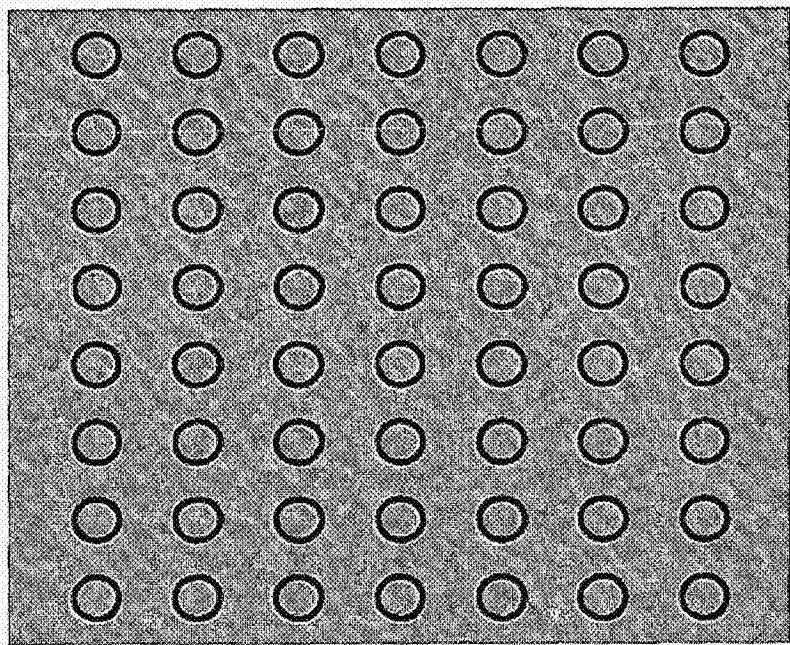


图6b

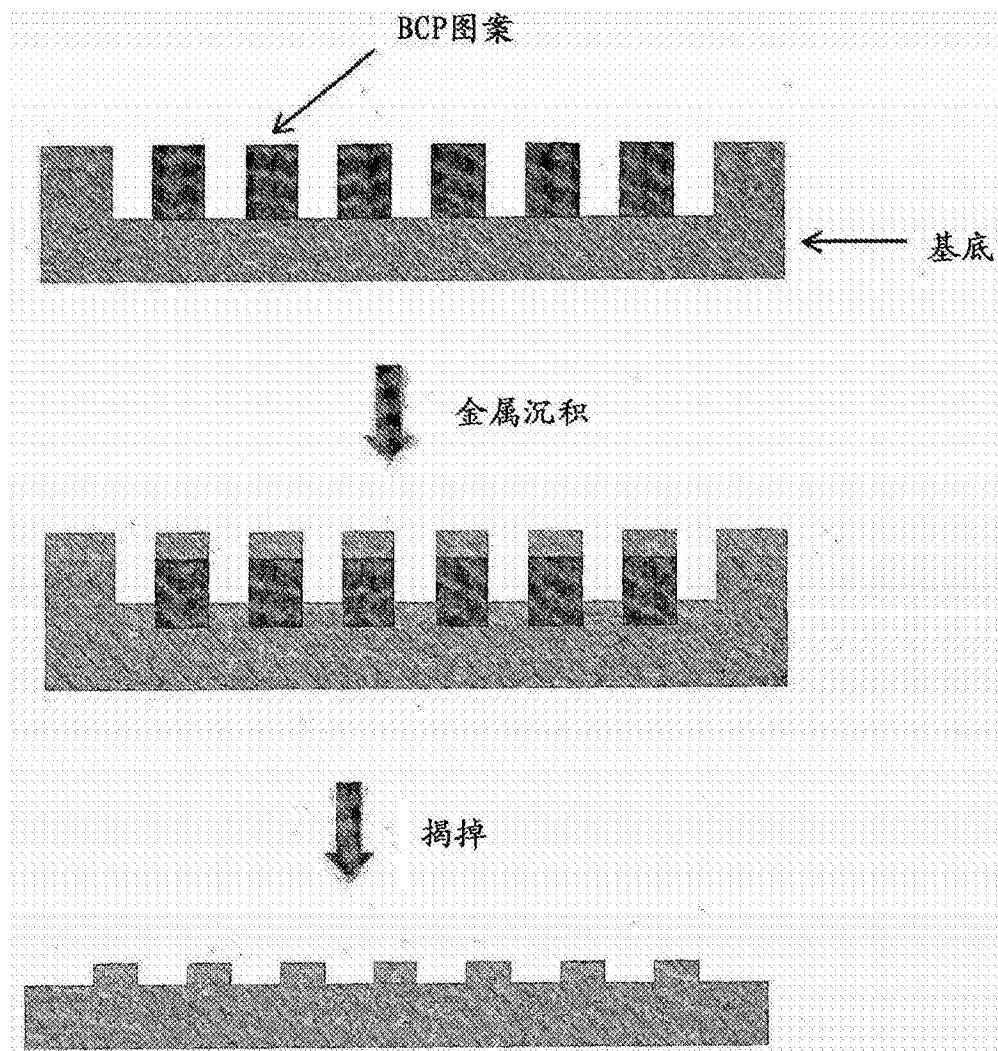


图7a

俯视图（方形排列或六角形排列）

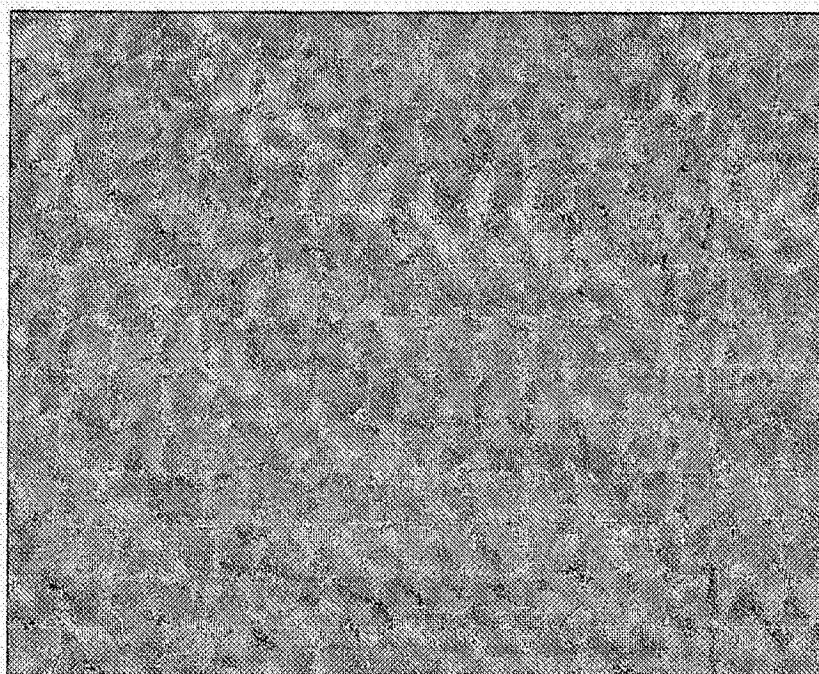


图7b

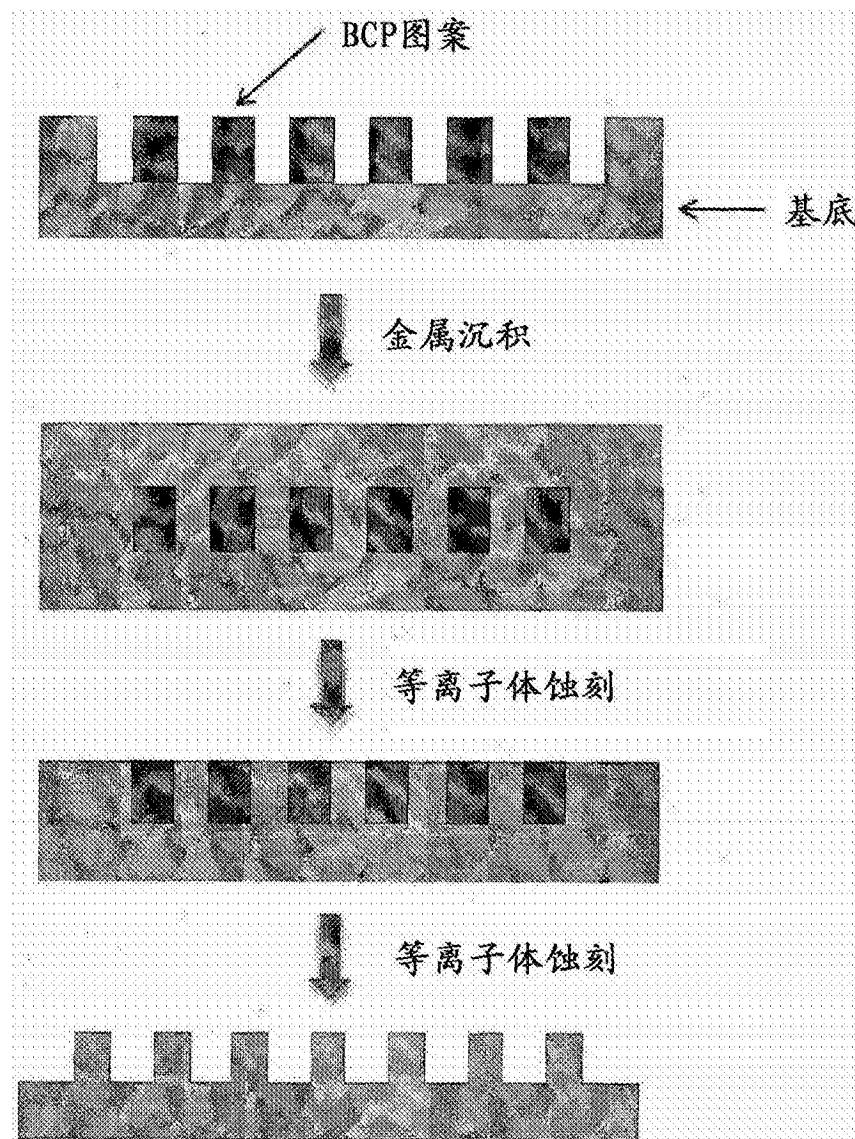


图8

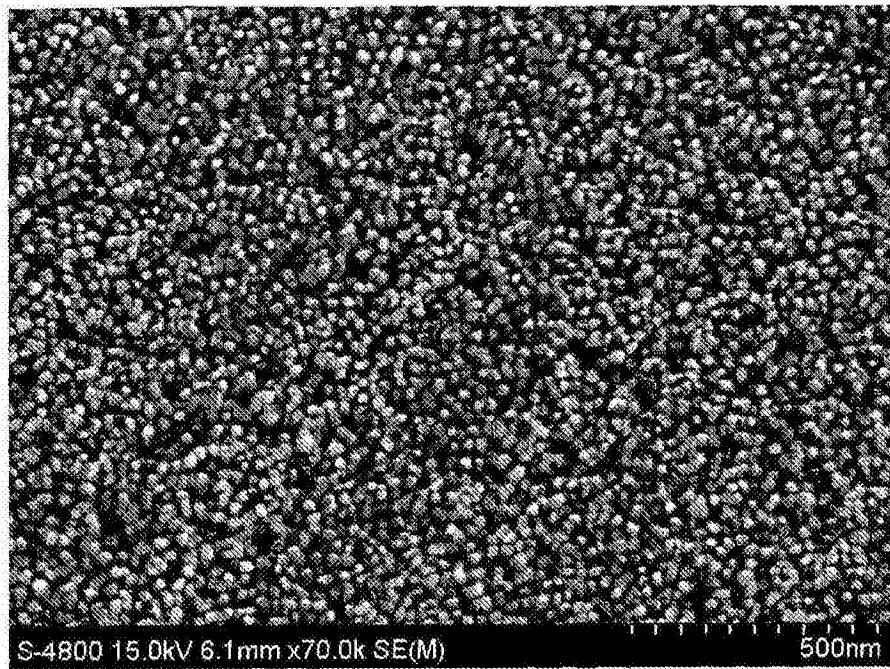


图9a

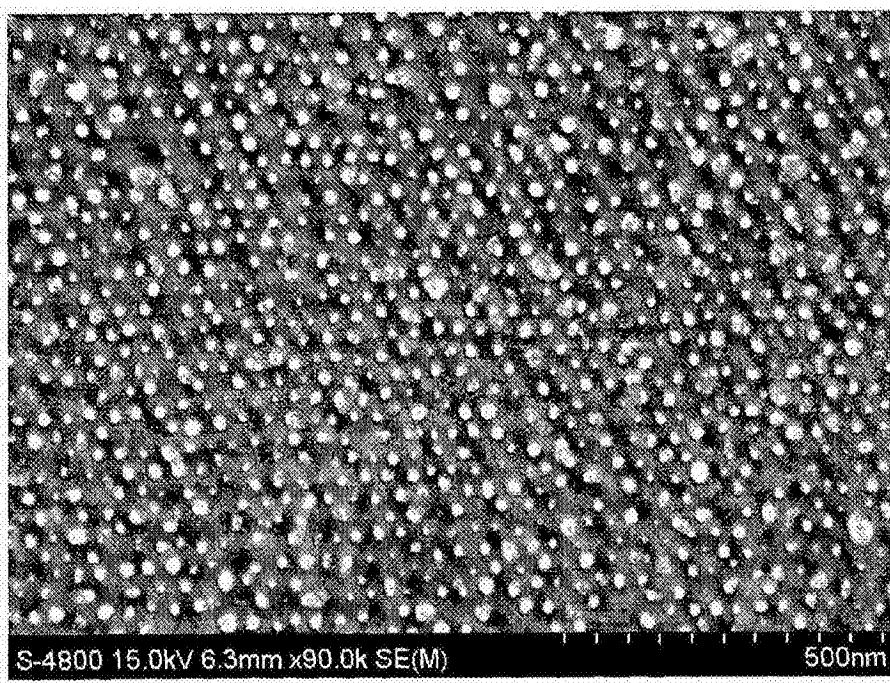


图9b