

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0033583
(43) 공개일자 2012년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0095176
(22) 출원일자 2010년09월30일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
이수미
경기도 화성시 10용사로 349-13, 푸른마을 모아미
래도 951동 1301호 (능동)
이문규
경기도 수원시 영통구 청명북로 33, 청명마을4단
지아파트 삼성 래미안아파트 438동 1601호 (영통
동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

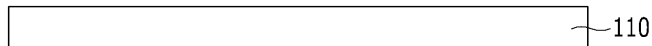
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 블록 공중합체 및 이를 이용한 패턴 형성 방법

(57) 요약

본 발명의 한 실시예에 따른 패턴 형성 방법은 케텐 계열 랜덤 공중합체(ketene based random copolymer)와 블록 공중합체를 이용한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

곽은애

경기도 군포시 용호2로54번길 11, 310동 102호 (당동, 주공아파트)

문봉진

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

방준하

서울특별시 서초구 신반포로33길 66, 102동 402호 (잠원동, 신반포청구아파트)

정현중

서울특별시 영등포구 양평로22라길 1, 대우미래사랑 2차 101동 1102호 (양평동5가)

특허청구의 범위

청구항 1

케텐 계열 랜덤 공중합체(ketene based random copolymer)와 블록 공중합체를 이용하는 패턴 형성 방법.

청구항 2

제1항에서,

상기 기판 위에 상기 케텐 계열 랜덤 공중합체를 도포하는 단계,

상기 케텐 계열 랜덤 공중합체에 대하여 자외선 처리 또는 열처리를 수행하는 단계,

상기 케텐 계열 랜덤 공중합체 위에 상기 블록 공중합체를 도포하는 단계,

상기 블록 공중합체에 대하여 자외선 처리 또는 열처리를 수행하는 단계, 그리고

상기 블록 공중합체의 일부를 식각하는 단계,

를 더 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 3

제2항에서,

상기 기판과 상기 케텐 계열 랜덤 공중합체 사이에 금속층을 형성하는 단계, 그리고

상기 블록 공중합체를 이용하여 상기 금속층을 식각하는 단계

를 더 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 4

제3항에서,

상기 금속층은 선격자 형태로 패터닝되는 패턴 형성 방법.

청구항 5

제3항에서,

상기 금속층은 반사성 금속을 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 6

제5항에서,

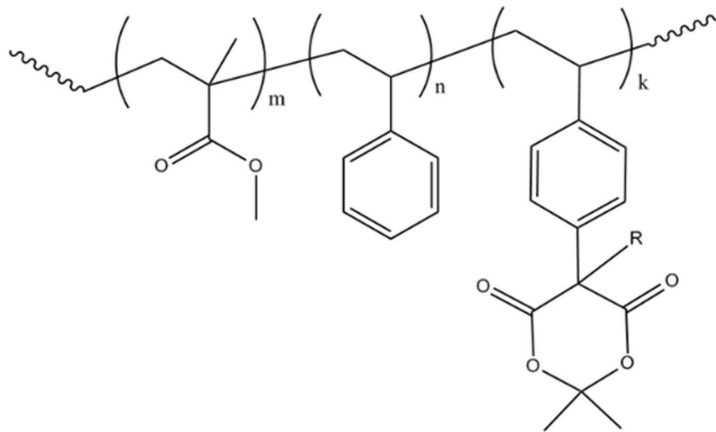
상기 금속층은 알루미늄을 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 7

제1항에서,

상기 케텐 계열 랜덤 공중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 패턴 형성 방법:

[화학식 2]



여기서, R은 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴기이고, m은 50-500이며, n은 50-500이며, k는 1-40이다.

청구항 8

제7항에서,

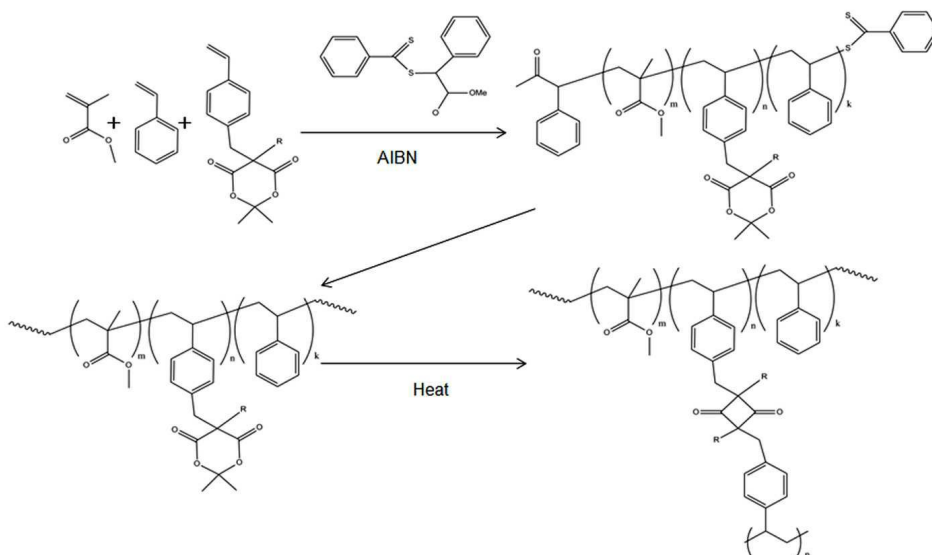
상기 케텐 계열 랜덤 공중합체의 수평균분자량은 10-100 kg/mol이며, PDI(polydispersity index)는 1.0-2.0인 패턴 형성 방법.

청구항 9

제7항에서,

상기 케텐 계열 랜덤 공중합체는 하기 반응식 3에 기초하여 합성되는 패턴 형성 방법:

[반응식 3]



여기서 R은 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴기이고, AIBN은 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)이고, m은 50-500이며, n은 50-500이며, k는 1-40이다.

청구항 10

제1항에서,

상기 케텐 계열 랜덤 공중합체는 섭씨 200-300 도에서 10 초 내지 1 시간 동안 가교 결합이 형성되는 패턴 형성

방법.

청구항 11

제1항에서,

상기 블록 공중합체는 수직 라멜라 상을 갖는 패턴 형성 방법.

청구항 12

제11항에서,

상기 블록 공중합체는 PS-b-PMMA(polystyrene-block-polymethylmethacrylate), PS-b-PEO(polystyrene-block-polyethyleneoxide), PS-b-PVP(polystyrene-block-poly-2-vinylpyridine), PS-b-PDMS(polystyrene-block-polydimethylsiloxane), PS-b-PFS(polystyrene-block-polyferrocenyldimethylsilane), 또는 PS-b-PI(polystyrene-block-polyisoprene)인 패턴 형성 방법.

청구항 13

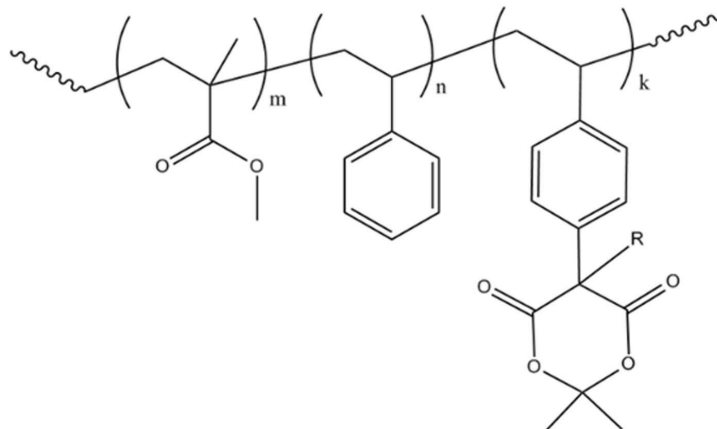
제11항에서,

상기 블록 공중합체의 일부를 건식각(dry etch) 또는 습식각(wet etch)하는 패턴 형성 방법.

청구항 14

하기 화학식 2로 표시되는 케텐 계열 랜덤 공중합체:

[화학식 2]



여기서, R은 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴기이고, m은 50-500이며, n은 50-500이며, k는 1-40이다.

청구항 15

제14항에서,

상기 케텐 계열 랜덤 공중합체의 수평균분자량은 10-100 kg/mol이며, PDI(polydispersity index)는 1.0-2.0인 케텐 계열 랜덤 공중합체.

청구항 16

제1항의 패턴 형성 방법을 이용하여 형성되어 있는 선격자 형태의 금속층을 포함하는 액정 표시 장치용 편광판.

명세서

기술 분야

[0001] 블록 공중합체 및 이를 이용한 패턴 형성 방법이 제공된다.

배경 기술

[0002] 블록 공중합체를 이용한 패턴 형성 방법은 대략 50 nm이하의 선폭을 갖는 패턴을 형성할 수 있으며, 공정이 단순하고 원가가 저렴하기 때문에, 블록 공중합체를 이용한 패턴 형성 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한, 블록 공중합체를 이용한 패턴 형성 방법은 블록 공중합체의 분자량을 조절하여 다양한 크기의 패턴을 형성할 수 있으며, 블록 공중합체의 분자량 비를 조절하여 다양한 형태의 패턴을 형성할 수 있다.

[0003] 한편, 기관 등의 대상물의 표면의 형태학적 방향성(morphological direction)은 중성 표면 처리에 의해 조절될 수 있다. 예를 들어, 중성 표면 처리는 히드록시기 랜덤 공중합체(hydroxy terminated random copolymer), BCB 계열 가교성 랜덤 공중합체(BCB based cross-linkable random copolymer), 아지드 계열 가교성 랜덤 공중합체(azide based cross-linkable random copolymer) 등이 이용될 수 있다.

[0004] 그러나, 히드록시기 랜덤 공중합체는 열처리 시간이 대략 3 일이므로 패턴 형성 공정 시간이 길며, BCB 계열 가교성 랜덤 공중합체는 BCB의 합성이 복잡하고 공정 원가가 높으며, 아지드 계열 가교성 랜덤 공중합체는 아지드의 반응 효율이 낮다. 또한, BCB 계열 가교성 랜덤 공중합체와 아지드 계열 가교성 랜덤 공중합체는 기관과 공유결합을 형성하지 못하고, 고분자층간의 가교만을 이용하기 때문에, 기관과 고분자층간의 접착력이 강하지 못하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명에 따른 한 실시예는 공정 시간을 단축하기 위한 것이다.

[0006] 본 발명에 따른 한 실시예는 공정 원가를 절감하기 위한 것이다.

[0007] 본 발명에 따른 한 실시예는 기관과 고분자층간의 접착력 향상을 위한 것이다.

[0008] 본 발명에 따른 한 실시예는 대면적의 기관에 대략 10-100 nm의 선격자 패턴을 구현하기 위한 것이다.

[0009] 본 발명에 따른 한 실시예는 디스플레이 등에 이용되는 편광판을 제조하기 위한 것이다.

[0010] 상기 과제 이외에도 구체적으로 언급되지 않은 다른 과제를 달성하는 데 사용될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 한 실시예에 따른 패턴 형성 방법은 케텐 계열 랜덤 공중합체(ketene based random copolymer)와 블록 공중합체를 이용한다.

[0012] 예를 들어, 기관 위에 케텐 계열 랜덤 공중합체를 도포하고, 케텐 계열 랜덤 공중합체에 대하여 자외선 처리 또는 열처리를 수행하고, 블록 공중합체를 도포하고, 블록 공중합체에 대하여 자외선 처리 또는 열처리를 수행하고, 그리고 블록 공중합체의 일부를 식각할 수 있다. 이외에도, 기관과 케텐 계열 랜덤 공중합체 사이에 금속층을 형성하고, 블록 공중합체를 이용하여 금속층을 식각할 수 있다.

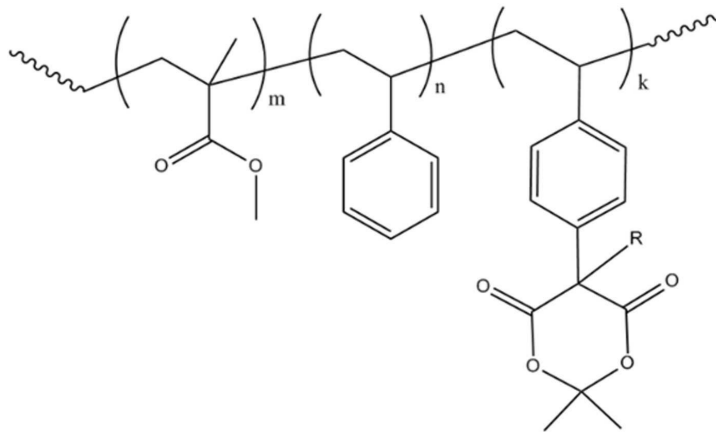
[0013] 블록 공중합체는 수직 라멜라 상을 가질 수 있다. 블록 공중합체의 일부를 건식각(dry etch) 또는 습식각(wet etch)할 수 있다.

[0014] 금속층은 선격자 형태로 패터닝될 수 있으며, 이러한 패턴 형성 방법은 디스플레이 등의 편광판 등에 이용될 수 있다.

[0015] 블록 공중합체는 PS-b-PMMA(polystyrene-block-polymethylmethacrylate), PS-b-PEO(polystyrene-block-polyethyleneoxide), PS-b-PVP(polystyrene-block-poly-2-vinylpyridine), PS-b-PDMS(polystyrene-block-polydimethylsiloxane), PS-b-PFS(polystyrene-block-polyferrocenyldimethylsilane), PS-b-PI(polystyrene-block-polyisoprene) 등일 수 있다.

[0016] 본 발명의 한 실시예에 따른 케텐 계열 랜덤 공중합체는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0017] [화학식 2]



[0018]

[0019] 여기서, R은 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴기이고, m은 50-500이며, n은 50-500이며, k는 1-40이다.

발명의 효과

[0020]

본 발명에 따른 한 실시예는 공정 시간을 단축할 수 있고, 공정 원가를 절감할 수 있고, 공정을 단순화할 수 있으며, 합성이 용이하며, 대면적의 기판에 대략 10-100 nm의 선격자 패턴을 구현할 수 있고, 기판에 무관하게 사용 가능하며, 기판의 표면과의 화학 결합으로 인하여 국소 면적의 패터닝에도 적용 가능하며, 블록 공중합체의 수직 배향을 위한 중성 처리용 재료로 이용될 수 있으며, 디스플레이 등에 이용되는 편광판을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021]

도 1 내지 도 4는 본 발명의 한 실시예에 따른 패턴 형성 공정을 개략적으로 나타내는 단면도이다.

도 5 내지 도 12는 본 발명의 한 실시예에 따른 반사형 편광판을 제조하는 공정을 개략적으로 나타내는 단면도이다.

도 13 및 도 14는 본 발명의 한 실시예에 따른 블록 공중합체의 수직 라멜라 상을 개략적으로 나타내는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022]

첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 도면부호가 사용되었다. 또한 널리 알려져 있는 공지기술의 경우 그 구체적인 설명은 생략한다.

[0023]

도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 한편, 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "아래에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 한편, 어떤 부분이 다른 부분 "바로 아래에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0024]

그러면, 본 발명의 실시예에 따른 블록 공중합체 및 이를 이용한 패턴 형성 방법에 대하여 상세하게 설명한다.

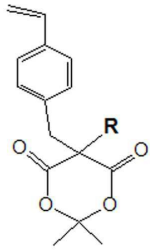
[0025]

본 발명의 한 실시예에 따른 패턴 형성 방법은 케텐 계열 랜덤 공중합체(ketene based random copolymer)를 이용한다. 케텐 계열 랜덤 공중합체는 아민기나 히드록시기 등의 기능성기가 기판 표면에 위치할 경우 기판과의 공유 결합 형성이 가능하므로, 작은 면적에 대한 선격자 패터닝도 가능하다. 또한, 케텐 계열 랜덤 공중합체는 가교가 용이하다. 예를 들어, 대략 섭씨 200-300 도에서 대략 10 초 내지 1 시간 동안 가교 결합이 형성될 수

있다. 또한, 케텐 계열 랜덤 공중합체는 합성이 용이하며, 공정 원가가 저렴하다.

예를 들어, 케텐은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

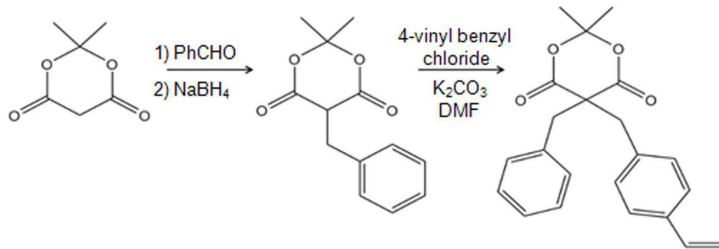
[화학식 1]



여기서 R은 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴기이다. R의 종류에 기초하여, 케텐 계열 랜덤 공중합체의 가교 조건 및 특성이 조절될 수 있다.

R이 페닐기인 경우, 케텐은 하기 반응식 1에 기초하여 합성될 수 있다.

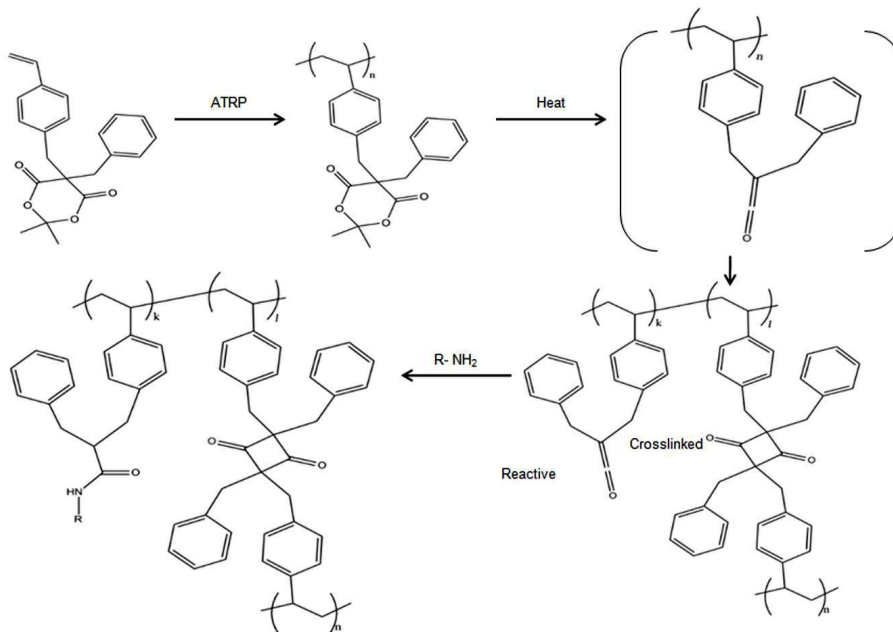
[반응식 1]



여기서 DMF는 디메틸포름아미드(dimethylformamide)를 의미한다. 메드럼산(Medrum's acid)에 벤즈알데히드(benzaldehyde, PhCHO)를 추가하면서, 환원 알킬화(reductive alkylation) 반응이 진행된다. 다음, 4-비닐 벤질클로라이드(4-vinyl benzyl chloride)가 추가된 반응이 진행된다.

하기 반응식 2는 케텐을 이용합 공중합체의 가교성 제어의 일례를 나타내는 것이다.

[반응식 2]

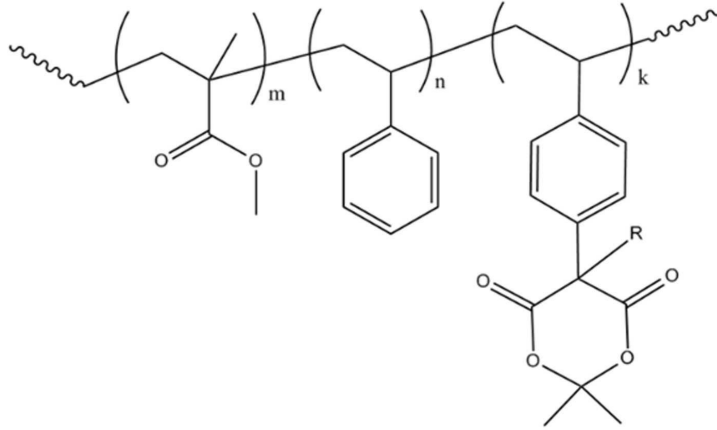


여기서 페닐기를 포함하는 케텐은 원자 이동 라디칼 중합(atom transfer radical polymerization, ATRP)을 통

하여 고분자를 형성한다. 대략 섭씨 230 도 이상의 온도에서 반응성 사이트(reactive site)로서 복수개의 케텐이 형성될 수 있다. 복수개의 케텐은 서로 반응하여 가교 결합(cross-linking)을 형성할 있다. 다음, 아민(R-NH₂)이 추가된 반응이 진행될 수 있으며, 여기서 아민은 지방족 아민 또는 방향족 아민일 수 있다.

[0038] 예를 들어, 케텐 계열 랜덤 공중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0039] [화학식 2]

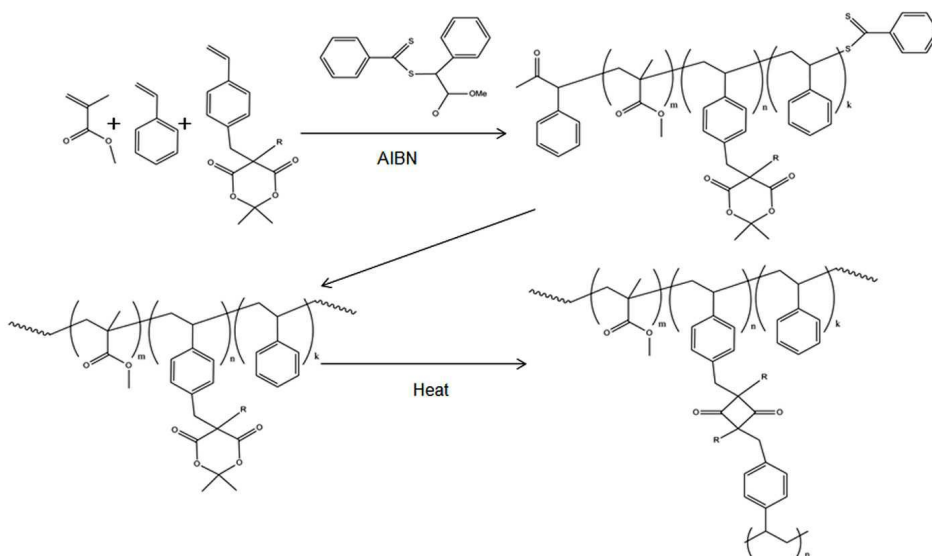


[0040]

[0041] 여기서 R은 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴기이다. m은 대략 50-500일 수 있으며, n은 대략 50-500일 수 있으며, k는 대략 1-40일 수 있다. 케텐 계열 랜덤 공중합체의 수평균 분자량은 대략 10-100 kg/mol일 수 있으며, PDI(polydispersity index)는 대략 1.0-2.0일 수 있다.

[0042] 예를 들어, 케텐 계열 랜덤 공중합체는 하기 반응식 3에 기초하여 합성될 수 있으며, 원가가 저렴하고, 합성이 용이하다.

[0043] [반응식 3]



[0044]

[0045] MMA(methyl meth acrylate), 스티렌(styrene), 메드럼산이 포함된 모노머를 래프트 중합(RAFT polymerization)을 통하여 공중합체를 합성할 수 있다. 여기서 R은 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴기이고, AIBN은 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)이고, m은 50-500이며, n은 50-500이며, k는 1-40이다. 대략 섭씨 200-300 도의 열을 가하면 복수개의 케텐이 서로 반응하여 가교 결합을 형성한다. 케텐 계열 랜덤 공중합체는 R에 기초하여 다양한 특성을 가질 수 있다.

[0046] 도 1 내지 도 4는 본 발명의 한 실시예에 따른 패턴 형성 공정을 개략적으로 나타내는 단면도이다.

[0047] 도 1을 참고하면, 기관(110)을 준비한다. 기관(110)은 유리, 플라스틱 등을 포함할 수 있다.

- [0048] 도 2를 참고하면, 기판(110) 위에 케텐 계열 랜덤 공중합체(130)를 도포한다. 예를 들어, 스핀 코팅 방법 등이 이용될 수 있다. 케텐 계열 랜덤 공중합체(130)는 대략 5-200 nm 정도의 두께를 가질 수 있다. 이외에도, 기판(110)과 케텐 계열 랜덤 공중합체(130) 사이에 금속층이 위치할 수 있다. 여기서 금속층은 알루미늄 등의 반사성 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속층은 배선 그리드 편광자(wire grid polarizer)로 사용될 수 있는 물질일 수 있다.
- [0049] 케텐 계열 랜덤 공중합체(130)를 도포한 후, 케텐 계열 랜덤 공중합체(130)에 대하여 열처리 또는 자외선 처리를 수행할 수 있고, 이에 따라 케텐 계열 랜덤 공중합체(130)는 가교 결합(cross-linking)을 형성할 수 있다. 예를 들어, 열처리 온도는 대략 섭씨 200-300 도일 수 있으며, 가교 시간은 대략 30 초 내지 1 시간일 수 있다. 이에 따라, 패턴 형성 공정의 원가가 절감될 수 있고, 패턴 형성의 공정 시간을 단축할 수 있다.
- [0050] 여기서 케텐 계열 랜덤 공중합체(130)는 기판(110)의 표면을 중성 처리하여, 기판(110) 표면의 형태학적 방향성을 조절할 수 있다.
- [0051] 도 3을 참고하면, 케텐 계열 랜덤 공중합체(130) 위에 블록 공중합체(150)를 도포한다. 블록 공중합체(150)는 2개의 블록(151, 152)을 형성할 수 있으며, 대략 30 nm 이상의 두께를 가질 수 있다.
- [0052] 예를 들어, 블록 공중합체(150)는 PS-b-PMMA(polystyrene-block-polymethylmethacrylate), PS-b-PEO(polystyrene-block-polyethyleneoxide), PS-b-PVP(polystyrene-block-poly-2-vinylpyridine), PS-b-PDMS(polystyrene-block-polydimethylsiloxane), PS-b-PFS(polystyrene-block-polyferrocenyldimethylsilane), PS-b-PI(polystyrene-block-polyisoprene) 등일 수 있다.
- [0053] 블록 공중합체(150)를 도포한 후, 자외선 처리 또는 열처리를 수행할 수 있고, 이에 따라 블록 공중합체(150)는 케텐 계열 랜덤 공중합체(130)에 기초하여 수직 라멜라 상을 가질 수 있다. 예를 들어, 블록 공중합체(150) 도포 후의 열처리 조건은 대략 섭씨 170 도 내지 250 도 및 대략 3 시간 내지 1 주일일 수 있다.
- [0054] 도 4를 참고하면, 블록 공중합체(150)의 일부(151)를 식각하여 패턴을 형성할 수 있다.
- [0055] 도 5 내지 도 12는 본 발명의 한 실시예에 따른 반사형 편광판을 제조하는 공정을 개략적으로 나타내는 단면도이다.
- [0056] 도 5를 참고하면, 기판(110) 위에 금속층(160)을 형성한다. 금속층(160)은 알루미늄 등의 배선 그리드 편광자로 사용될 수 있는 물질일 수 있으며, 대략 80 nm의 두께를 가질 수 있다. 금속층(160) 위에 절연막(170)을 형성한다. 절연막(170)은 SiO_x를 포함할 수 있다. 절연막(170) 위에 케텐 계열 랜덤 공중합체(130)를 도포한 후, 열처리 또는 자외선처리를 수행한다.
- [0057] 도 6을 참고하면, 포토레지스트(140)를 도포한 후 패턴닝한다.
- [0058] 도 7을 참고하면, 블록 공중합체(150)를 도포한 후, 열처리 또는 자외선처리를 수행한다.
- [0059] 도 8을 참고하면, 블록 공중합체(150)의 일부(152)를 건식각 또는 습식각할 수 있다. 예를 들어, 블록 공중합체(150)가 PS-b-PMMA인 경우, PMMA를 식각하고 PS를 남겨 둘 수 있다.
- [0060] 도 9를 참고하면, 블록 공중합체(150)의 나머지 일부(151)를 이용하여 케텐 계열 랜덤 공중합체를 패턴닝한다.
- [0061] 도 10을 참고하면, 블록 공중합체(150)를 도포한 후, 열처리 또는 자외선처리를 수행한다.
- [0062] 도 11을 참고하면, 블록 공중합체(150)의 일부(152)를 건식각 또는 습식각할 수 있다. 예를 들어, 블록 공중합체(150)가 PS-b-PMMA인 경우, PMMA를 식각하고 PS를 남겨 둘 수 있다.
- [0063] 도 12를 참고하면, 하프 톤 마스크(half-tone mask) 방법 등을 이용하여 금속층(160)을 식각한다. 이에 따라, 선격자 형태로 패턴닝된 금속층(160)은 디스플레이 등의 편광판 등으로 이용될 수 있다. 예를 들어, 반사형 디스플레이의 반사형 편광판으로 이용될 수 있다. 나아가, 대면적의 기판에 대략 10-100 nm의 선격자 패턴을 구현할 수 있다. 이외에도, 일반적인 액정 표시 장치 등의 디스플레이의 상하부 편광판 중 적어도 하나에 이용될 수 있다.
- [0064] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명할 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0065] 실시예 1

[0066] R이 페닐기이며, 케텐의 농도가 대략 1.5 몰%인 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조한다.

[0067] 실시예 2

[0068] R이 페닐기이며, 케텐의 농도가 대략 3.0 몰%인 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조한다.

[0069] 실시예 3

[0070] R이 페닐기이며, 케텐의 농도가 대략 3.1 몰%인 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조한다.

[0071] 실시예 4

[0072] R이 페닐기이며, 케텐의 농도가 대략 5 몰%인 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조한다.

[0073] 실시예 5

[0074] R이 페닐기이며, 케텐의 농도가 대략 10.0 몰%인 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조한다.

[0075] 코팅 농도에 따른 가교도 평가

[0076] 상기 실시예 3 또는 4에서 제조된 케텐 계열 랜덤 공중합체를 대략 2.0 중량%와 대략 0.4 중량%로 도포하고, 진공 상태에서 대략 섭씨 240 도에서 대략 1 시간 동안 열처리한다. 타원계측법(ellipsometry)을 이용하여 박막의 두께를 측정한다.

표 1

	solution	코팅 후 (nm)	세척(rinsing) 후 (nm)	증감률 (%)
실시예 3	2.0 wt%	50.3	47.65	-5
	0.4 wt%	10.9	10.85	0
실시예 4	2.0 wt%	56.5	56.85	0
	0.4 wt%	10.65	10.65	0

[0078] 상기 표 1에 나타난 것처럼, 실시예 3과 실시예 4 각각은 두께 변화가 거의 없다는 것을 알 수 있다. 실시예 3과 실시예 4 각각은 가교 결함을 위한 메들립산의 양이 충분하다는 것을 알 수 있다.

[0079] 시간에 따른 가교도 평가

[0080] 상기 실시예 3 또는 4에서 제조된 케텐 계열 랜덤 공중합체를 대략 0.4 중량%로 도포하고, 진공 상태에서 대략 섭씨 240 도에서 대략 30, 60, 90 180 분 동안 열처리한다. 열처리후 가교되지 않은 고분자 층을 제거하고, 타원계측법(ellipsometry)을 이용하여 남아 있는 박막의 두께를 측정한다. 0.4 wt%의 솔루션 캐스팅(casting) 후 두께는 대략 11 nm이다.

표 2

	시간 (분)	solution	세척(rinsing) 후 (nm)
실시예 3	30	0.4 wt%	10.5
	60	0.4 wt%	10.35
	90	0.4 wt%	10.35
	180	0.4 wt%	Oxidation

실시예 4	30	0.4 wt%	11
	60	0.4 wt%	10.85
	90	0.4 wt%	10.95
	180	0.4 wt%	10.8

[0082] 상기 표 2에 나타난 것처럼, 30 분 이상에서 가교 결합이 진행된 것을 알 수 있다.

[0083] 상기 실시예 1, 2, 4, 5에서 제조된 케텐 계열 랜덤 공중합체를 대략 0.4 중량%로 도포하고, 질소 분위기 상태에서 대략 섭씨 200 도와 대략 섭씨 230 도와, 대략 섭씨 250 도에서 대략 10초에서 1 시간 동안 열처리한다.

[0084] 열처리후 가교되지 않은 고분자 층을 제거하고, 타원계측법(ellipsometry)을 이용하여 남아 있는 박막의 두께를 측정한다. 0.4 wt%의 솔루션 캐스팅(casting) 후 두께는 대략 12 nm이다.

표 3

[0085]

	온도	시간	solution	세척(rinsing) 후 (nm)
실시예 1	200 도	10 초	0.4 wt%	2.27
		30 초	0.4 wt%	3.00
		1 분	0.4 wt%	4.11
		5 분	0.4 wt%	6.8
		10 분	0.4 wt%	7.55
		30 분	0.4 wt%	9.01
		60 분	0.4 wt%	8.82
	230 도	10 초	0.4 wt%	4.49
		30 초	0.4 wt%	4.7
		1 분	0.4 wt%	5.9
		5 분	0.4 wt%	6.26
		10 분	0.4 wt%	7.43
		30 분	0.4 wt%	10.48
		60 분	0.4 wt%	10.78
	250 도	10 초	0.4 wt%	6.34
		30 초	0.4 wt%	8.1
		1 분	0.4 wt%	8.02
		5 분	0.4 wt%	8.47
		10 분	0.4 wt%	7.36
		30 분	0.4 wt%	8.18
		60 분	0.4 wt%	7.88

실시예 2	200 도	10 초	0.4 wt%	3.44
		30 초	0.4 wt%	4.67
		1 분	0.4 wt%	4.69
		5 분	0.4 wt%	8.37
		10 분	0.4 wt%	9.65
		30 분	0.4 wt%	9.88
		60 분	0.4 wt%	10.17
	230 도	10 초	0.4 wt%	4.62
		30 초	0.4 wt%	5.07
		1 분	0.4 wt%	6.67
		5 분	0.4 wt%	8.44
		10 분	0.4 wt%	9.18
		30 분	0.4 wt%	11.45
		60 분	0.4 wt%	11.37
	250 도	10 초	0.4 wt%	9.79
		30 초	0.4 wt%	11.9
		1 분	0.4 wt%	13.39
		5 분	0.4 wt%	13.15
		10 분	0.4 wt%	14.27
		30 분	0.4 wt%	13.29
		60 분	0.4 wt%	12.29
실시예 4	200 도	10 초	0.4 wt%	3.88
		30 초	0.4 wt%	4.72
		1 분	0.4 wt%	5.59
		5 분	0.4 wt%	10.28
		10 분	0.4 wt%	11.04
		30 분	0.4 wt%	10.43
		60 분	0.4 wt%	9.66
	230 도	10 초	0.4 wt%	5.53
		30 초	0.4 wt%	5.44
		1 분	0.4 wt%	8.04
		5 분	0.4 wt%	8.76
		10 분	0.4 wt%	9.28
		30 분	0.4 wt%	11.25
		60 분	0.4 wt%	11.29
	250 도	10 초	0.4 wt%	9.67
		30 초	0.4 wt%	11.18
		1 분	0.4 wt%	11.44
		5 분	0.4 wt%	11.31
		10 분	0.4 wt%	11.02
		30 분	0.4 wt%	10.43
		60 분	0.4 wt%	10.55

실시예 5	200 도	10 초	0.4 wt%	5.36
		30 초	0.4 wt%	5.83
		1 분	0.4 wt%	7.58
		5 분	0.4 wt%	10.62
		10 분	0.4 wt%	11.37
		30 분	0.4 wt%	10.89
		60 분	0.4 wt%	10.95
	230 도	10 초	0.4 wt%	6.86
		30 초	0.4 wt%	7.38
		1 분	0.4 wt%	8.2
		5 분	0.4 wt%	10.61
		10 분	0.4 wt%	10.56
		30 분	0.4 wt%	11.04
		60 분	0.4 wt%	11.08
	250 도	10 초	0.4 wt%	11.18
		30 초	0.4 wt%	12.24
		1 분	0.4 wt%	12.25
		5 분	0.4 wt%	13.3
		10 분	0.4 wt%	11.27
		30 분	0.4 wt%	11.63
		60 분	0.4 wt%	11.59

[0086] 상기 표 3에 나타난 것처럼, 다양한 조건에서 가교 결합이 진행된 것을 알 수 있다.

[0087] 수직 라멜라 상 평가

[0088] 상기 실시예 1에서 제조된 케텐 계열 랜덤 공중합체를 대략 0.4 중량%로 도포하고, 진공 상태에서 대략 섭씨 240 도에서 대략 30 분과 60 분동안 열가교처리한다. 다음, 블록 공중합체는 수평균분자량 94 kg/mol의 PS-b-PMMA (PS:PMMA=48:46)를 1.3 중량%를 도포하고, 진공 상태에서 대략 섭씨 190도에서 대략 72 시간 동안 열처리한다. 원자 현미경(atomic force microscope, AFM)으로 촬영한 사진을 각각 도 13 및 도 14에 나타냈다. 도 13 및 도 14를 참고하면, 표면의 중성 처리에 기초하여 블록 공중합체가 수직 라멜라 상을 갖는 것을 알 수 있다.

[0089] 접착력 평가

[0090] 상기 실시예 1, 2, 4, 5 에서 제조된 케텐 계열 랜덤 공중합체와 기존의 아지드 계열 랜덤 공중합체를 대략 0.4 중량%로 도포하고, 질소 분위기 에서 대략 230 도에서 대략 1 시간동안 열처리한다. 열처리 후 벤젠에 담귀 대략 10분, 30분, 60분동안 초음파처리를 한다. 접촉각 측정기를 통해 접촉각을 확인한다. 타원계측법(ellipsometry)을 이용하여 남아 있는 박막의 두께를 측정한다. 0.4 wt%의 솔루션 캐스팅(casting) 후 두께는 대략 12 nm이다.

표 4

[0091]

	시간 (분)	solution	초음파처리 후 (nm)	접촉각 (degrees)
아지드 랜덤 공중합체	0	0.4 wt%	11.9	82
	10	0.4 wt%	2.7	66
	30	0.4 wt%	1.7	66
	60	0.4 wt%	2.3	62
실시예 1	0	0.4 wt%	12	81
	10	0.4 wt%	3.1	69
	30	0.4 wt%	3.5	70
	60	0.4 wt%	3.1	67

실시예 2	0	0.4 wt%	12.1	81
	10	0.4 wt%	11.4	77
	30	0.4 wt%	11	73
	60	0.4 wt%	11.6	73
실시예 4	0	0.4 wt%	11.9	82
	10	0.4 wt%	11.8	81
	30	0.4 wt%	11.6	77
	60	0.4 wt%	11	77
실시예 5	0	0.4 wt%	12.3	81
	10	0.4 wt%	11.7	84
	30	0.4 wt%	12.1	80
	60	0.4 wt%	12.2	80

[0092] 상기 표 4에 나타난 것처럼, 향상된 접착력을 확인할 수 있다.

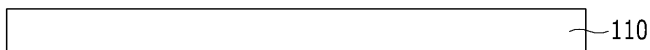
[0093] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

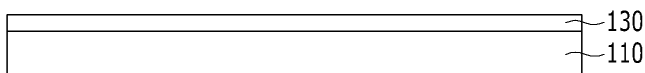
[0094] 110: 기판 130: 케텐 계열 랜덤 공중합체
150: 블록 공중합체 160: 금속층
170: 절연막

도면

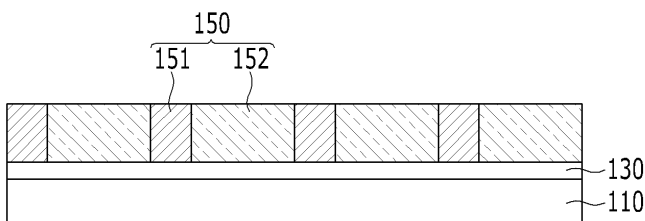
도면1



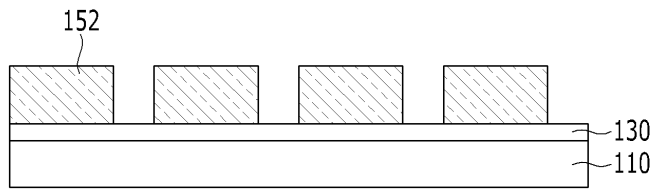
도면2



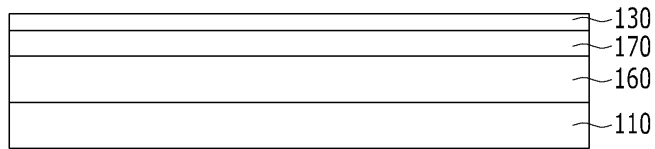
도면3



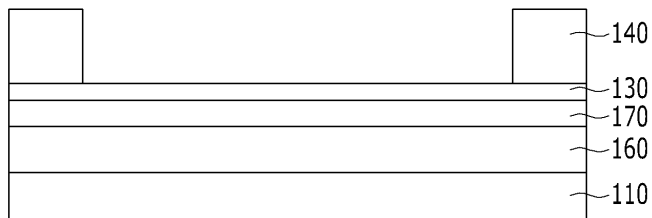
도면4



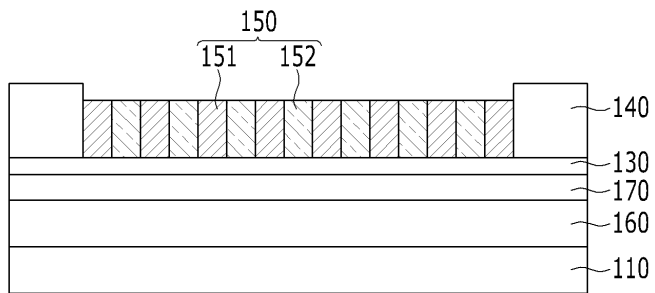
도면5



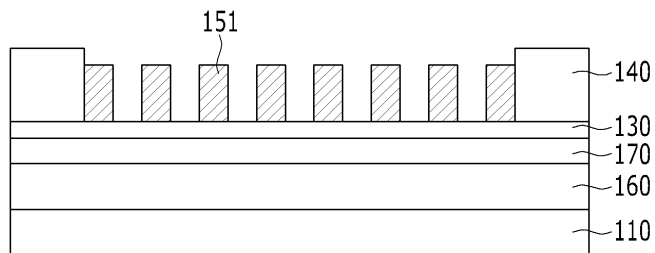
도면6



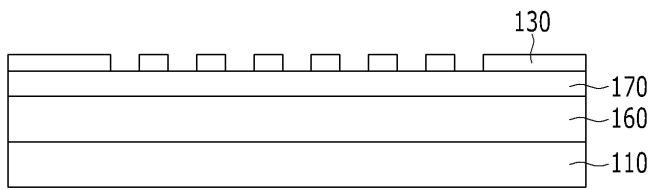
도면7



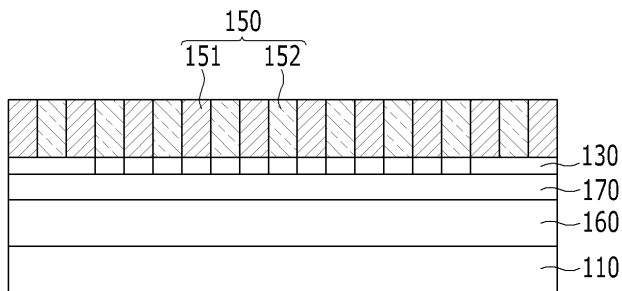
도면8



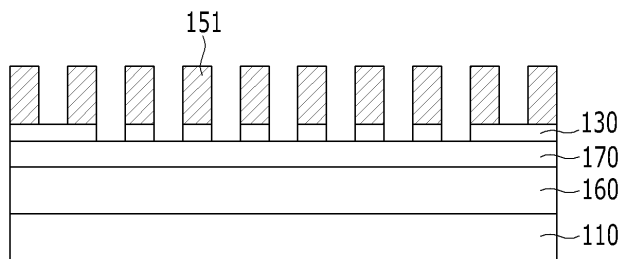
도면9



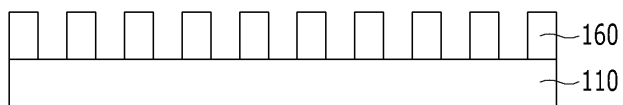
도면10



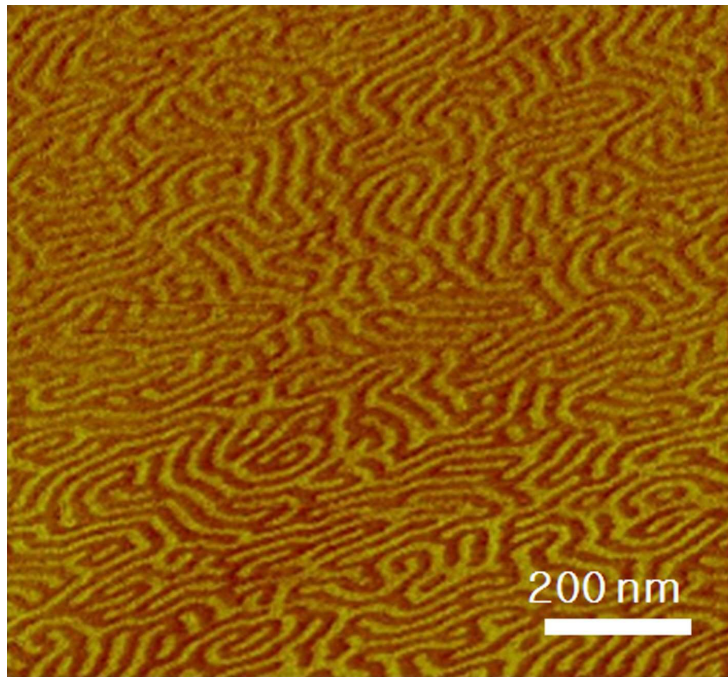
도면11



도면12



도면13



도면14

