



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0074427
(43) 공개일자 2014년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0141737
(22) 출원일자 2012년12월07일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성디스플레이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
곽은애
경기 군포시 용호2로54번길 11, 310동 102호 (당동, 주공3단지아파트)
강민혁
서울 서초구 신반포로23길 41, 112동 202호 (잠원동, 신반포아파트)
(74) 대리인
팬코리아특허법인
(뒷면에 계속)

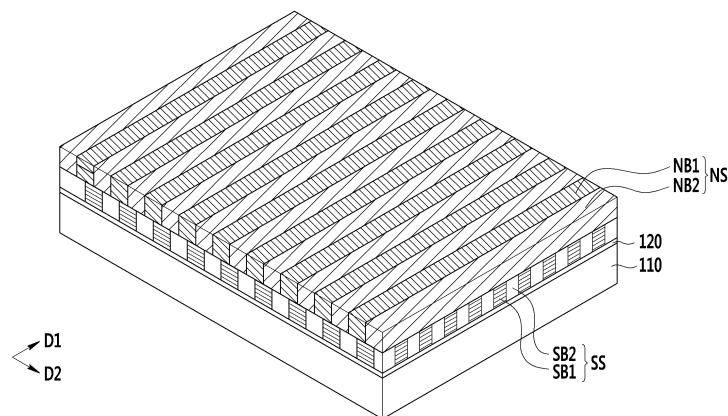
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 나노 구조체의 제조 방법 및 이를 이용한 패턴 형성 방법

(57) 요약

나노 구조체 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 나노 구조체 제조 방법은 기판 위에 제1 블록 공중합체를 포함하는 제1 박막을 형성하는 단계, 상기 제1 박막 위에 가이드 패턴을 형성하는 단계, 상기 가이드 패턴 사이에 제2 블록 공중합체를 포함하는 제2 박막을 형성하는 단계 그리고 상기 제2 박막을 경화시키는 단계를 포함하고, 상기 제1 블록 공중합체는 실린더형이고, 상기 제2 블록 공중합체는 판상형(lamella)이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이수미

경기 화성시 동탄공원로 21-11, 951동 1301호 (능동, 푸른마을모아미래도아파트)

이준한

인천 서구 비지니스로 10, 531동 1003호 (경서동, 청라반도유보라2.0아파트)

이문규

경기 수원시 영통구 청명북로 33, 438동 1601호 (영통동, 청명마을4단지아파트)

방준하

서울시 성북구 안암동 5-1

정현중

서울시 성북구 안암동 5-1

특허청구의 범위

청구항 1

기판 위에 제1 블록 공중합체를 포함하는 제1 박막을 형성하는 단계,
상기 제1 박막 위에 가이드 패턴을 형성하는 단계,
상기 가이드 패턴 사이에 제2 블록 공중합체를 포함하는 제2 박막을 형성하는 단계 그리고
상기 제2 박막을 경화시키는 단계를 포함하고,
상기 제1 블록 공중합체는 실린더형이고, 상기 제2 블록 공중합체는 판상형(lamella)인 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에서,
상기 제2 박막을 경화시키는 단계 이후에 상기 제2 박막은 제1 희생 블록 및 제2 희생 블록을 포함하는 희생 구조체로 변환되는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 3

제2항에서,
상기 가이드 패턴은 포토 레지스트로 형성하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 4

제3항에서,
상기 제1 블록 공중합체는 가교 결합 물질을 포함하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 5

제4항에서,
상기 가교 결합 물질은 케텐(ketene), 아지드(Azide) 또는 벤조사이클로부텐(BCB) 중 하나를 포함하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 6

제4항에서,
상기 제2 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 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 7

제4항에서,
상기 제1 박막을 자외선 처리 또는 열처리하는 단계를 더 포함하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 8

제1항에서,
상기 기판과 상기 제1 박막 사이에 중간층을 형성하는 단계를 더 포함하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 9

제1항에서,

상기 실린더형의 제1 블록 공중합체는 헥사고널 타입의 단위체를 형성하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 10

모패턴층이 형성된 기판 위에 제1 블록 공중합체를 포함하는 제1 박막을 형성하는 단계,

상기 제1 박막 위에 가이드 패턴을 형성하는 단계,

상기 가이드 패턴 사이에 제2 블록 공중합체를 포함하는 제2 박막을 형성하는 단계,

상기 제2 박막을 경화시켜 제1 희생 블록 및 제2 희생 블록을 포함하는 희생 구조체를 형성하는 단계,

상기 희생 구조체로부터 상기 제1 희생 블록을 제거하는 단계 그리고

상기 제2 희생 블록을 마스크로 하여 상기 제1 박막 및 상기 모패턴층을 패터닝하는 단계를 포함하고,

상기 제1 블록 공중합체는 실린더형이고, 상기 제2 블록 공중합체는 판상형(lamella)인 패턴 형성 방법.

청구항 11

제10항에서,

상기 가이드 패턴은 포토 레지스트로 형성하는 패턴 형성 방법.

청구항 12

제11항에서,

상기 가이드 패턴은 제1 방향을 따라 길게 뻗은 포토 레지스트 패턴부를 포함하고, 상기 포토 레지스트 패턴부는 상기 제1 방향과 다른 제2 방향으로 반복적으로 배열되도록 형성하는 패턴 형성 방법.

청구항 13

제12항에서,

상기 제1 블록 공중합체는 가교 결합 물질을 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 14

제13항에서,

상기 가교 결합 물질은 케텐(ketene), 아지드(Azide) 또는 벤조사이클로부텐(BCB) 중 하나를 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 15

제13항에서,

상기 제2 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 16

제13항에서,

상기 제1 박막을 자외선 처리 또는 열처리하는 단계를 더 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 17

제10항에서,

상기 모패턴층과 상기 제1 박막 사이에 중간층을 형성하는 단계를 더 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 18

제10항에서,

상기 모패턴층은 선격자 형태로 패터닝되는 패턴 형성 방법.

청구항 19

제18항에서,

상기 모패턴층은 반사성 금속을 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 20

제10항에서,

상기 실린더형의 제1 블록 공중합체는 헥사고널 타입의 단위체를 형성하는 패턴 형성 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노 구조체의 제조 방법 및 이를 이용한 패턴 형성 방법 에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자연계에서 스스로 구조를 형성하는 자기조립(self assembly)을 통해 고차구조(hierarchical structure)를 가지는 생물체가 발견되고 있다. 이러한 생물체로부터 형성된 나노 구조물의 화학적인 생성 방법을 재현하고, 학문적으로나 상업적으로 적용하기 위한 관련 연구가 주목을 받고 있다. 상기와 같은 자기조립 현상은 유기 화학적으로 합성이 가능한 고분자 중 하나인 블록 공중합체에서도 발견되고 있다.

[0003] 블록 공중합체는 고분자 재료의 한 종류로서, 두 가지 이상의 고분자가 공유결합을 통해 서로의 끝을 연결하고 있는 형태를 나타낸다. 블록 공중합체의 가장 간단한 구조인 이중 블록 공중합체(diblock copolymer)는 서로 다른 성향을 갖는 두 고분자가 서로 연결되어 하나의 고분자를 형성한다. 서로 연결되어 있는 두 고분자들은 상이한 재료적 성질로 인해 쉽게 상분리되고, 최종적으로 상기 블록 공중합체가 자기 조립되어 나노 구조체를 형성할 수 있다.

[0004] 블록 공중합체를 이용하여 제조된 나노 구조체의 실제적인 활용범위를 넓히기 위해서는, 기판 위에 박막을 형성시킨 다음, 그 내부에 안정된 나노 구조 형성을 유도하는 것이 중요하다. 하지만, 박막 상태의 블록 공중합체는 자기조립 물질과 기판과의 상호작용에 의해 벌크 상에서와는 다른 나노 구조가 형성되거나 원하지 않는 형태로 나노 구조가 배열되는 등의 문제가 발생한다. 이를 해결하기 위해서, 박막 상태의 시료에 대해 나노 구조의 배향이나 배열도를 조절하는 기술들이 개발되고 있다. 일반적으로, 나노 구조의 배향 또는 배열도를 조절하기 위해서 전기장을 이용하거나, 에피택시얼 셀프 어셈블리(Epitaxial self-assembly), 그래포에피택시(graphoepitaxy) 등의 방법을 이용하고 있다. 그러나, 현재까지 개발된 기술들로도 대면적의 기판에 균일하게 나노 구조체를 형성하는데 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 높은 정렬도를 갖는 나노 구조체의 제조 방법 및 이를 이용한 패턴 형성 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일실시예에 따른 나노 구조체의 제조 방법은 기판 위에 제1 블록 공중합체를 포함하는 제1 박막을 형

성하는 단계, 상기 제1 박막 위에 가이드 패턴을 형성하는 단계, 상기 가이드 패턴 사이에 제2 블록 공중합체를 포함하는 제2 박막을 형성하는 단계 그리고 상기 제2 박막을 경화시키는 단계를 포함하고, 상기 제1 블록 공중합체는 실린더형이고, 상기 제2 블록 공중합체는 판상형(lamella)이다.

- [0007] 상기 제2 박막을 경화시키는 단계 이후에 상기 제2 박막은 제1 희생 블록 및 제2 희생 블록을 포함하는 희생 구조체로 변환될 수 있다.
- [0008] 상기 가이드 패턴은 포토 레지스트로 형성할 수 있다.
- [0009] 상기 제1 블록 공중합체는 가교 결합 물질을 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 가교 결합 물질은 케텐(ketene), 아지드(Azide) 또는 벤조사이클로부텐(BCB) 중 하나를 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 제2 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)일 수 있다.
- [0012] 상기 제1 박막을 자외선 처리 또는 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 기판과 상기 제1 박막 사이에 중간층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 실린더형의 제1 블록 공중합체는 헥사고널 타입의 단위체를 형성할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일실시예에 따른 패턴 형성 방법은 모패턴층이 형성된 기판 위에 제1 블록 공중합체를 포함하는 제1 박막을 형성하는 단계, 상기 제1 박막 위에 가이드 패턴을 형성하는 단계, 상기 가이드 패턴 사이에 제2 블록 공중합체를 포함하는 제2 박막을 형성하는 단계, 상기 제2 박막을 경화시켜 제1 희생 블록 및 제2 희생 블록을 포함하는 희생 구조체를 형성하는 단계, 상기 희생 구조체로부터 상기 제1 희생 블록을 제거하는 단계 그리고 상기 제2 희생 블록을 마스크로 하여 상기 제1 박막 및 상기 모패턴층을 패터닝하는 단계를 포함하고, 상기 제1 블록 공중합체는 실린더형이고, 상기 제2 블록 공중합체는 판상형(lamella)이다.
- [0016] 상기 가이드 패턴은 포토 레지스트로 형성할 수 있다.
- [0017] 상기 가이드 패턴은 제1 방향을 따라 길게 뻗은 포토 레지스트 패턴부를 포함하고, 상기 포토 레지스트 패턴부는 상기 제1 방향과 다른 제2 방향으로 반복적으로 배열되도록 형성할 수 있다.
- [0018] 상기 제1 블록 공중합체는 가교 결합 물질을 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 가교 결합 물질은 케텐(ketene), 아지드(Azide) 또는 벤조사이클로부텐(BCB) 중 하나를 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 제2 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)일 수 있다.
- [0021] 상기 제1 박막을 자외선 처리 또는 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 모패턴층과 상기 제1 박막 사이에 중간층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 모패턴층은 선격자 형태로 패터닝될 수 있다.
- [0024] 상기 모패턴층은 반사성 금속을 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 실린더형의 제1 블록 공중합체는 헥사고널 타입의 단위체를 형성할 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 이와 같이 본 발명의 한 실시예에 따르면, 판상형의 블록 공중합체를 형성하기 이전에 정렬되지 않은 실린더형의 블록 공중합체를 형성함으로써 판상형의 블록 공중합체의 정렬도를 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 구조체의 사시도이다.

도 2 내지 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 사시도들이다.

도 7 및 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 패턴 형성 방법을 설명하기 위한 사시도 및 단면도이다.

도 9는 도 1의 나노 구조체를 이용하여 형성된 패턴의 사시도이다.

도 10은 도 9의 절단선 X-X을 따라 자른 단면도이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따라 실린더형의 블록 공중합체 위에 판상형의 블록 공중합체를 형성한 경우의 정렬 효과를 나타내는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0029] 도면들에 있어서, 층 및 영역들의 두께는 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다. 또한, 층이 다른 층 또는 기판 "상"에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 층 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소들을 의미한다.

[0030] 나노 구조체

[0031] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 구조체의 사시도이다.

[0032] 도 1을 참고하면, 기판(110) 위에 중성층(120)이 위치한다. 중성층(120)은 그 위에 형성되는 실린더 블록들(SB1, SB2)이 기판(110)의 표면과 수직한 방향으로 수직성을 가지고 안정적으로 성장시킬 수 있다. 중성층(120)은 친수성 또는 소수성도 갖지 않는 화학적으로 중성을 나타낸다.

[0033] 중성층(120)은 자기조립 단분자층(Self-assembled Monolayer: SAM), 폴리머 브러쉬(Polymer Brush) 및 MAT(cross-linked random copolymer mat) 또는 MAT(cross-linked random copolymer mat) 등을 포함하는 유기 단분자층을 포함한다.

[0034] 자기조립 단분자층을 형성하는 물질의 구체적인 예로서는, 페닐트리클로로실란(Phenethyltrichlorosilane: PETCS), 페닐트리클로로실란(Phenyltrichlorosilane: PTCS), 벤질트리클로로실란(Benzyltrichlorosilane: BZTCS), 토일트리클로로실란(Tolyltrichlorosilane: TTCS), 2-[(트리메톡시실일)에틸]-2-피리딘(2-[(trimethoxysilyl)ethyl]-2-pyridine: PYRTMS), 4-바이페닐일트리메톡시실란(4-biphenyltrimethoxysilane: BPTMS), 옥타데실트리클로로실란(Octadecyltrichlorosilane: OTS), 1-나프틸트리메톡시실란(1-Naphthyltrimethoxysilane: NAPTMS), 1-[(트리메톡시실일)메틸]나프탈렌(1-[(trimethoxysilyl)methyl]naphthalene: MNATMS), (9-메틸안트라세닐)트리메톡시실란{(9-methylanthracenyl)trimethoxysilane: MANTMS} 등을 들 수 있다.

[0035] 폴리머 브러쉬의 구체적인 예로서는, 폴리스티렌-랜덤-폴리(메틸메타크릴레이트) [polystyrene-random-poly(methylmethacrylate), PS-random-PMMA]를 들 수 있다.

[0036] MAT의 구체적인 예로서는, 벤조사이클로부텐-기능화 폴리스티렌-랜덤-폴리(메타크릴레이트) 코폴리머 [Benzocyclobutene-functionalized polystyrene-r-poly(methacrylate) copolymer, P(s-r-BCB-r-MMA)]를 들 수 있다.

[0037] 도시하지 않았으나, 중성층(120)을 형성하기 이전에 기판(110)에 산성 용액을 이용하여 기판(110)의 표면을 전처리할 수 있다. 이러한 전처리에 의해서, 기판(110)과 중성층(120)의 친화력을 향상시킬 수 있다. 산성 용액의 예로서는, 불산(Hydrofluoric acid, HF)을 들 수 있다.

[0038] 본 실시예에 따르면 중성층(120) 위에 실린더 구조체(SS)가 형성되어 있다. 실린더 구조체(SS)는 중성층(120) 위에 형성된 제1 실린더 블록(SB1) 및 제2 실린더 블록(SB2)를 포함한다. 본 실시예에서 실린더 구조체(SS)는 가교 결합 물질을 포함한다. 여기서, 가교 결합 물질은 케텐(ketene), 아지드(Azide) 또는 벤조사이클로부텐

(BCB) 중 하나를 포함한다.

[0039] 본 실시예에서 가교 결합 물질을 포함하는 실린더 구조체(SS)는 제1 블록 공중합체를 형성하고 있고, 실린더 구조체(SS) 위에 제1 나노 블록(NB1) 및 제2 나노 블록(NB2)을 포함하며 판상형인 판상 구조체(NS)가 형성되어 있다. 판상 구조체(NS)는 실린더 구조체(SS) 위에 제1 박막을 형성한다.

[0040] 제1 나노 블록(NB1)은 기판(110)의 제1 방향(D1)으로 연장되고, 제1 방향(D1)과 다른 제2 방향(D2)을 따라 이격되어 배치된다. 제2 방향(D1)은 제1 방향(D1)과 수직할 수 있다. 제2 나노 블록(NB2)은 제1 방향(D1)으로 연장되고, 제2 방향(D2)을 따라 이격되어 배치된다. 제2 나노 블록(NB2) 각각은 서로 인접한 제1 나노 블록(NB1) 사이에 배치된다.

[0041] 제1 나노 블록(NB1)을 형성하는 물질의 구체적인 예로서는, 폴리(메틸메타크릴레이트)[poly(methylmethacrylate), PMMA], 폴리(에틸렌 옥사이드) [poly(ethylene oxide), PEO], 폴리(비닐피리딘)[poly(vinyl pyridine), PVP], 폴리(에틸렌-아트-프로필렌), [poly(ethylene-alt-propylene), PEP], 폴리이소프렌[polyisoprene, PI] 등을 들 수 있다. 제2 나노 블록(NB2)을 형성하는 물질의 구체적인 예로서는, 폴리스티렌을 들 수 있다. 나노 구조체(NS)는 제1 나노 블록(NB1)을 구성하는 폴리머와 제2 나노 블록(NB2)을 구성하는 폴리스티렌이 약 50:50의 조성비로 혼합된 블록 공중합체를 이용하여 형성할 수 있다.

[0042] 나노 구조체의 제조 방법

[0043] 도 2 내지 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 나노 구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 사시도들이다.

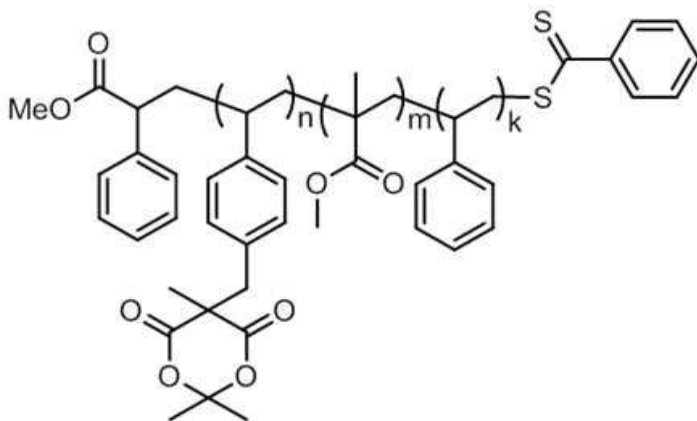
[0044] 도 2를 참고하면, 기판(110) 상에 중성층(120)을 형성한다. 기판(110)은 유리 기판을 포함할 수 있다. 중성층(120)은 앞에서 설명한 바와 친수성 또는 소수성도 갖지 않는 화학적으로 중성을 나타내는 층이고, 자기조립 단분자층(Self-assembled Monolayer: SAM), 폴리머 브러쉬(Polymer Brush) 및 MAT(cross-linked random copolymer mat) 또는 MAT(cross-linked random copolymer mat) 등을 포함하는 유기 단분자층으로 형성할 수 있다.

[0045] 도시하지 않았으나, 중성층(120)을 형성하기 이전에 기판(110)에 불산(Hydrofluoric acid, HF)과 같은 산성 용액을 이용하여 기판(110)의 표면을 전처리할 수 있다.

[0046] 도 3을 참고하면, 중성층(120)이 형성된 기판(110) 위에 실린더 구조체(SS)를 형성한다. 실린더 구조체(SS)는 가교성 블록 공중합체를 합성함으로써 형성된다. 여기서, 가교성 블록 공중합체는 케텐(ketene), 아지드(Azide) 또는 벤조사이클로부텐(BCB) 중 하나를 포함한다.

[0047] 케텐을 포함하는 가교성 블록 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0048] [화학식 1]

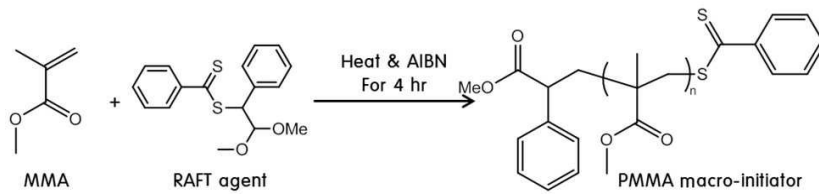


[0049]

[0050] 여기서, m은 대략 50-500일 수 있으며, k는 대략 50-500일 수 있으며, n은 대략 1-40일 수 있다.

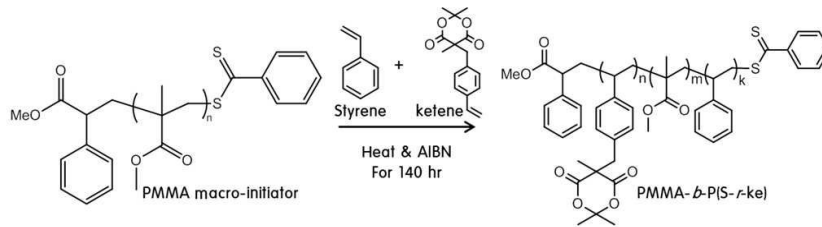
[0051] 예를 들어, 케텐 계열의 블록 공중합체는 하기 반응식 1과 하기 반응식 2에 기초하여 합성될 수 있다.

[0052] [반응식 1]



[0053]

[0054] [반응식 2]



[0055]

[0056] MMA(methyl meth acrylate), 잔테이트(xanthate)를 포함하는 RAFT agent가 포함된 모노머를 래프트 중합(RAFT polymerization)을 통하여 공중합체를 합성할 수 있다. 여기서, 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.

[0057] 반응식 1에서 PMMA macro-initiator는 수평균분자량이 대략 1-100 kg/mol일 수 있으며, PDI(polydispersity index)는 대략 1.9일 수 있다.

[0058] 반응식 2에서 케텐 계열의 블록 공중합체는 수평균분자량이 대략 대략 10-100 kg/mol일 수 있으며, 케텐의 함량은 1-20mol%로 조절할 수 있다. 또한, 본 실시예에서는 반응식 2에서 첨가되는 케텐과 폴리스티렌의 혼합량과 PMMA의 볼륨비(volumn fraction)가 7:3으로 조절함으로써 실린더형 블록 공중합체를 형성한다.

[0059] 반응식 1, 2에서 열처리를 통해 가교 결합이 발생하여 후속 공정에서 사용될 수 있는 유기 용매 등에 실린더 구조체(SS)가 저항력을 가질 수 있다. 열처리 대신 자외선 처리를 할 수도 있다.

[0060] 도 3에 도시한 바와 같이 실린더 구조체(SS)는 제1 실린더 블록(SB1)과 제2 실린더 블록(SB2)을 포함한다. 제1 실린더 블록(SB1)은 PMMA를 포함하고, 제2 실린더 블록(SB2)은 PS를 포함할 수 있다. 도시한 바와 같이 제2 실린더 블록(SB2)은 실질적으로 제1 실린더 블록(SB1)을 둘러싸는 기질일 수 있다. 여기서, 실린더 구조체(SS)는 헥사고널 타입의 단위체(A)를 형성할 수 있다. 헥사고널 타입의 단위체(A)에서 제1 간격(L1)을 가진다.

[0061] 도 4를 참고하면, 실린더 구조체(SS) 위에 가이드 패턴(GP)을 형성한다. 가이드 패턴(GP)은 포토 레지스트를 사용하여 사진 식각 공정을 통해 형성할 수 있다. 실린더 구조체(SS) 위에 포토레지스트막을 형성한 후, 마스크의 상부에서 광을 조사하여 포토레지스트막을 현상함으로써 포토레지스트 물질로 형성된 가이드 패턴(GP)을 형성할 수 있다. 가이드 패턴(GP)은 사진 식각 공정에 한정되지 않고 나노 임프린트 공정 등 다른 방법으로도 형성 가능하다.

[0062] 가이드 패턴(GP)은 이후 형성하는 제2 블록 공중합체의 방향성을 조절한다. 가이드 패턴(GP) 사이의 거리는 약 1μm이하로 형성할 수 있다. 하지만, 가이드 패턴(GP)을 사진 식각 공정으로 형성시 포토 장비의 해상도의 한계를 고려하여 1.5μm이상 형성할 수도 있다.

[0063] 도 5를 참고하면, 가이드 패턴(GP) 사이에 스핀 코팅법 등으로 제2 블록 공중합체를 도포하여 제2 박막(140)을 형성한다. 제2 블록 공중합체는 서로 다른 2 종류의 단량체들이 공유 결합한 폴리머이다. 서로 다른 2 종류의 단량체들은 서로 다른 물성 및 화학적 성질을 가지고 있다. 이에 따라, 어느 하나의 제1 단량체는 다른 하나의 제2 단량체에 비해 상대적으로 친수성을 갖고, 제2 단량체는 제1 단량체에 비해 상대적으로 소수성을 갖는다. 본 발명에 따른 제2 블록 공중합체는 폴리스티렌(polystyrene) 및 상기 폴리스티렌과 공유 결합한 폴리머를 포함한다.

[0064] 제1 블록 공중합체의 구체적인 예로서는, 제2 블록 공중합체(140)는 폴리스티렌-블록-폴리(메틸메타크릴레이트)

[polystyrene-blockpoly(methylmethacrylate), PS-b-PMMA], 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드) [polystyrene-blockpoly(ethylene oxide), PS-b-PEO], 폴리스티렌-블록-폴리(비닐피리딘) [polystyrene-block-poly(vinylpyridine), PS-b-PVP], 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌-아트-프로필렌), [Polystyrene-block-poly(ethylene-altpropylene), PS-b-PEP], 폴리스티렌-블록-폴리이소프렌[polystyrene-block-polyisoprene, PS-b-PI] 등을 들 수 있다.

[0065] 도 6을 참고하면, 제2 박막(140)을 포함하는 기관(110)을 열처리한다. 열처리 공정은 약 섭씨 200도 이상 약 섭씨 300도, N2 또는 진공 조건에서 약 2시간 이상 동안 행해질 수 있다. 열처리 대신 자외선 처리를 할 수도 있다. 열처리 이후에 제2 박막(140)이 제1 나노 블록(NB1) 및 제2 나노 블록(NB2)을 포함하는 판상 구조체(NS)로 변환된다. 이하 제1 나노 블록(NB1), 제2 나노 블록(NB2) 및 판상 구조체(NS)는 각각 제1 희생 블록, 제2 희생 블록 및 희생 구조체로 설명하기로 한다.

[0066] 희생 구조체(NS)는 제1 방향(D1)을 따라서 정렬되는 동시에, 제2 방향(D2)을 따라서 폴리스티렌과 폴리머로 상 분리된다. 이에 따라, 제1 방향(D1)을 따라 연장된 제1 희생 블록(NB1)이 형성되고, 제1 희생 블록(NB1)과 상 분리되어 제1 희생 블록(NB1)의 제2 방향(D2)에 배치된 제2 희생 블록(NB2)이 형성된다. 본 발명의 실시예에서는, 제1 희생 블록(NB1)은 PS를 포함하고, 제2 희생 블록(NB2)은 PMMA를 포함한다.

[0067] 제2 블록 공중합체는 제1 및 제2 단량체들의 조성비에 따라서 서로 다른 형상을 갖는다. 폴리스티렌과 PMMA의 조성비가 약 50:50일 때, 희생 구조체(NS)는 판상형(lamella shape)을 갖는다.

[0068] 본 실시예에서 제1 희생 블록(NB1)과 제2 희생 블록(NB2) 사이의 간격을 나타내는 제2 간격(L2)은 실린더 구조체(SS)가 갖는 제1 간격(L1; 도 3에서 도시)과 실질적으로 동일하게 형성하는 것이 바람직하다. 이처럼 제1 간격(L1)을 제2 간격(L2)과 대략 1:1에 가깝게 형성하면 판상 구조체(NS)의 정렬도가 높아질 수 있다. 이와 관련해서는 이후 도 11을 참고하여 설명하기로 한다.

[0069] 이처럼, 본 실시예에 따르면, 기관(110) 위에 실린더 구조체(SS) 위에 판상 구조체(NS)를 포함하는 나노 구조체가 형성된다.

[0070] 이하에서는 앞에서 설명한 나노 구조체를 사용하여 패턴을 형성하는 방법에 대해 설명하기로 한다.

[0071] 패턴의 형성 방법

[0072] 도 7 및 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 패턴 형성 방법을 설명하기 위한 사시도 및 단면도이다. 도 8은 도 7의 절단선 VIII-VIII을 따라 자른 단면도이다.

[0073] 도 7 및 도 8을 참고하면, 앞에서 설명한 나노 구조체 제조 방법에서 패턴을 형성하고자 하는 대상 물질인 모패턴층(200)을 중성층(120) 또는 실린더 구조체(SS)를 형성하기 이전에 기관(110) 위에 모패턴층(200)을 형성한다. 이후 판상 구조체(NS)를 형성하는 단계까지 동일한 과정으로 진행한다.

[0074] 그 다음, 도 7 및 도 8에 도시한 바와 같이, 희생 구조체(NS)로부터 제2 희생 블록(NB2)을 제거한다. 이에 따라, 제1 박막인 실린더 구조체(SS) 위에는 제1 희생 블록(NB1) 및 가이드 패턴(GP)이 잔류한다.

[0075] 제2 희생 블록(NB2)은 습식 식각을 통해서 제거될 수 있다. 예를 들어, 희생 구조체(NS)를 포함하는 기관(110)을 아세트산을 포함하는 용액에 담근 후에 초음파 분해(sonication)하면 제2 희생 블록(NB2)만이 선택적으로 희생 구조체(NS)로부터 제거된다. 이와 달리, 제2 희생 블록(NB2)은 건식 식각을 통해서 제거될 수 있다. 예를 들어, 희생 구조체(NS)에 자외선을 조사한 후, 선택 이온 식각(Reactive ion etching, RIE)을 통해서 식각 선택성(etching selectivity) 차이에 의해서 제2 희생 블록(NB2)만을 선택적으로 제거할 수 있다.

[0076] 그 다음, 제 1 희생 블록(NB1)을 마스크로 하여 실린더 구조체(SS)와 중성층(120)을 식각하여 모패턴층(200)의 상부면을 들어낼 수 있다. 이 때, 상부면이 드러난 모패턴층(200)을 제거함으로써 모패턴층(200)을 패터닝할 수 있다.

[0077] 이어서, 제1 희생 블록(NB1), 가이드 패턴(GP) 및 실린더 구조체(SS)를 제거한다. 예를 들어, 제1 희생 블록(NB1), 가이드 패턴(GP) 및 실린더 구조체(SS)를 포함하는 기관(110)을 톨루엔 등을 포함하는 용액에 담근 후, 초음파 분해하여 제1 희생 블록(NB1), 가이드 패턴(GP) 및 실린더 구조체(SS)를 제거할 수 있다.

[0078] 도 9는 도 1의 나노 구조체를 이용하여 형성된 패턴의 사시도이다. 도 10은 도 9의 절단선 X-X을 따라 자른 단

면도이다.

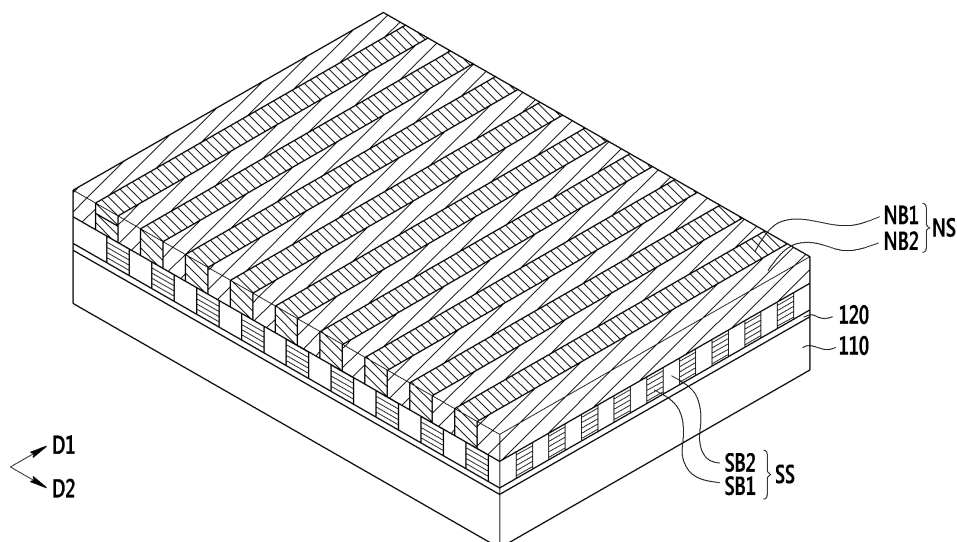
- [0079] 도 9 및 도 10에 도시된 패턴은 편광판을 구성하는 금속 패턴일 수 있다. 도 9 및 도 10을 참고하면, 앞에서 설명한 나노 구조체를 사용하여 모패턴층(200)이 패턴닝됨으로써, 기관(110) 상에 형성된 제1 라인(210a) 및 제2 라인(210b)을 포함하는 선격자 패턴(210)이 형성된다.
- [0080] 제1 및 제2 라인들(210a, 210b)은 기관(110)의 제1 방향(D1)으로 연장된다. 제2 라인(210b)은 제1 라인(210a)의 제1 방향(D1)과 다른 제2 방향(D2)에 배치된다. 제1 및 제2 라인들(210a, 210b)은 알루미늄, 은, 백금 등을 포함할 수 있다.
- [0081] 본 실시예에 따르면, 블록 공중합체를 이용하여 제1 블록 공중합체를 포함하는 실린더 구조체(SS)를 형성하고, 제2 블록 공중합체를 포함하는 판상 구조체(NS)를 형성하여 모패턴층(200)을 패턴닝하여 선격자 패턴(210)을 형성한다. 이에 따라, 대면적의 기관(110) 상에 정렬도가 높은 나노 사이즈의 선격자 패턴(210)을 형성할 수 있어, 편광판의 제조 신뢰성 및 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0082] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따라 실린더형의 블록 공중합체 위에 판상형의 블록 공중합체를 형성한 경우의 정렬 효과를 나타내는 사진이다.
- [0083] 도 11a는 종래에 기관 위에 가이드 패턴 및 그 사이에 블록 공중합체를 형성하고 열처리한 후 정렬 패턴을 나타낸 사진이고, 도 11b는 본 발명의 실시예에 따라 실린더 구조체의 블록 공중합체 위에 가이드 패턴 및 그 사이에 블록 공중합체를 형성하고 열처리한 후 정렬 패턴을 나타낸 사진이다.
- [0084] 도 11a에 나타난 정렬 패턴 사진 대비하여 도 11b에 나타난 정렬 패턴 사진에서 정렬도가 높아진 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 11b를 참고하면 λ_{c61} 은 앞에서 설명한 제1 간격을 가리키고, λ_L 은 제2 간격을 가리킨다. 실험 결과, 제1 간격과 제2 간격의 비율이 1:1에 가까워 질수록 정렬도가 높아지는 것을 확인할 수 있다.
- [0085] 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

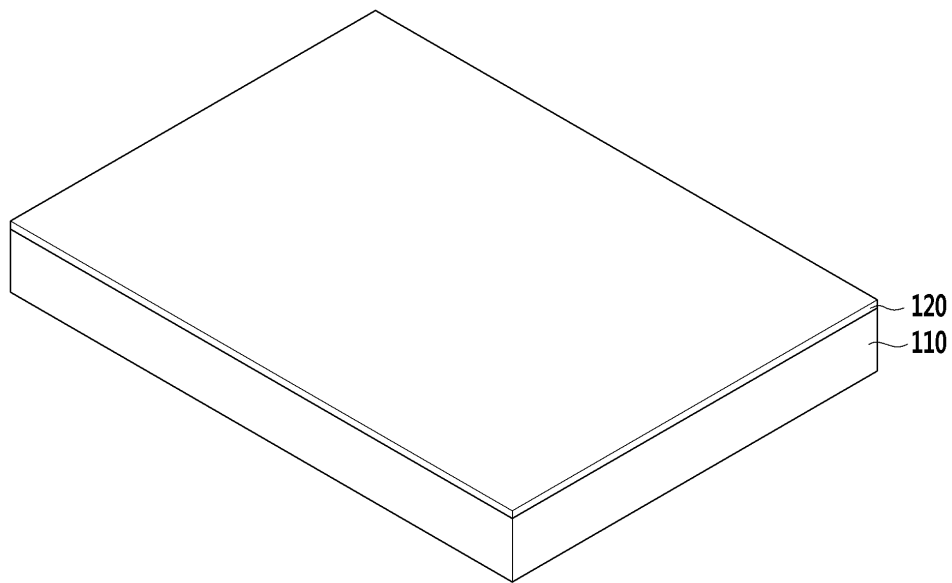
- [0086] 110: 기관 120: 중성층
140: 제2 박막 SS: 실린더 구조체
NS: 나노 구조체

도면

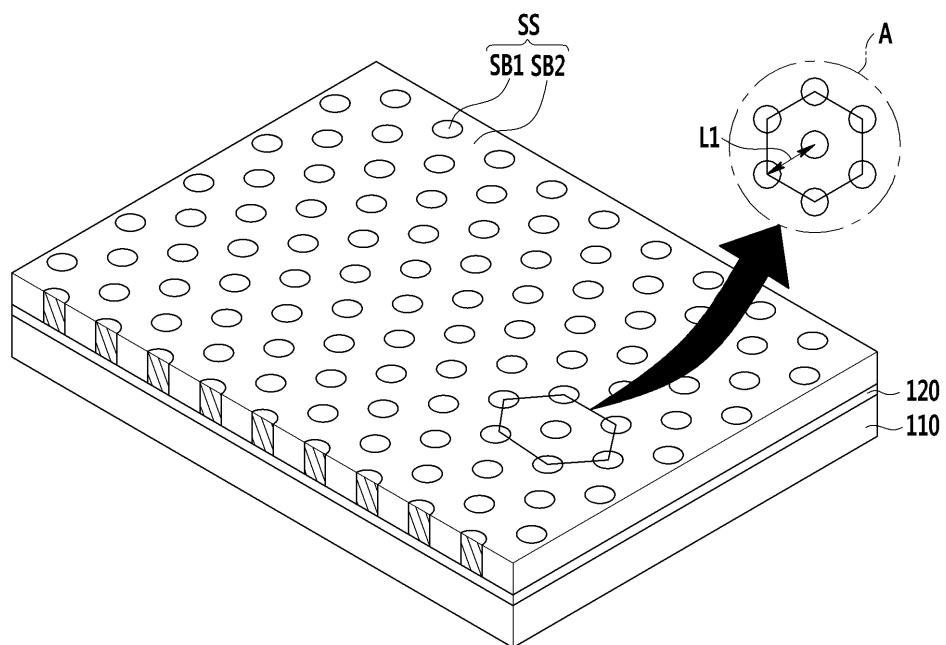
도면1



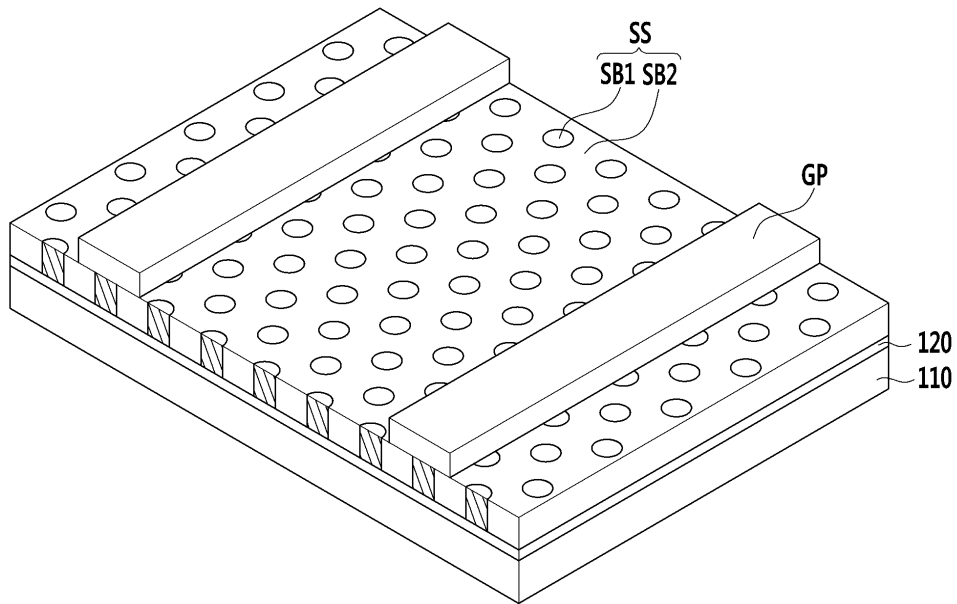
도면2



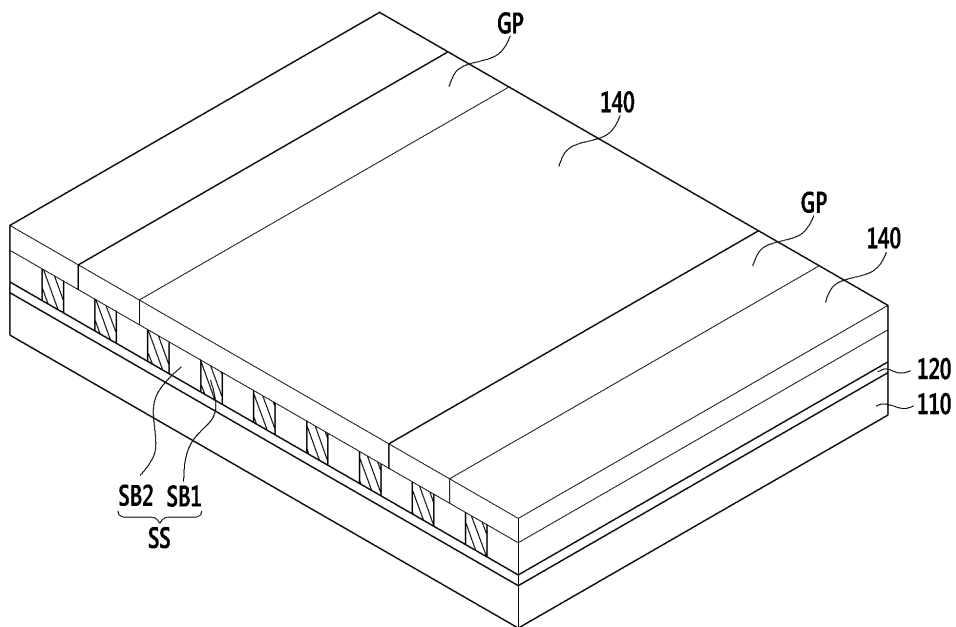
도면3



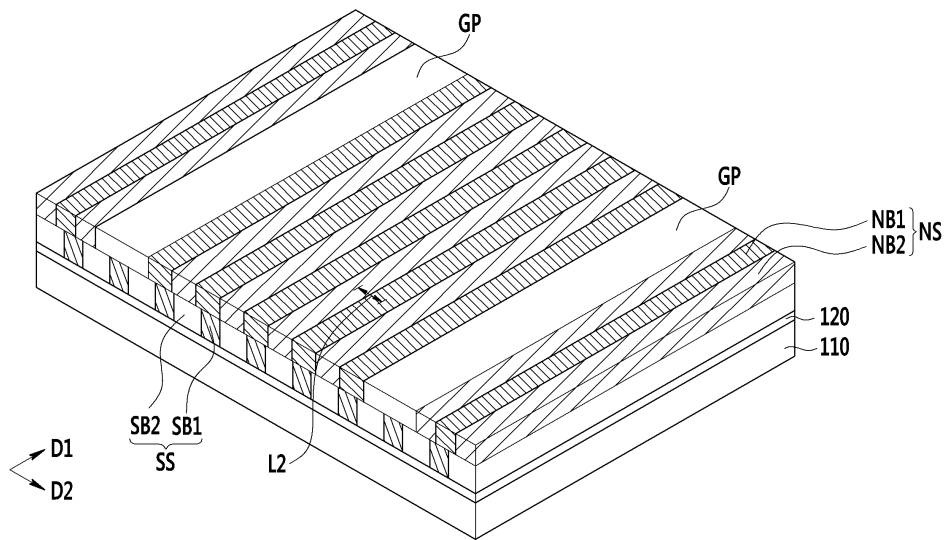
도면4



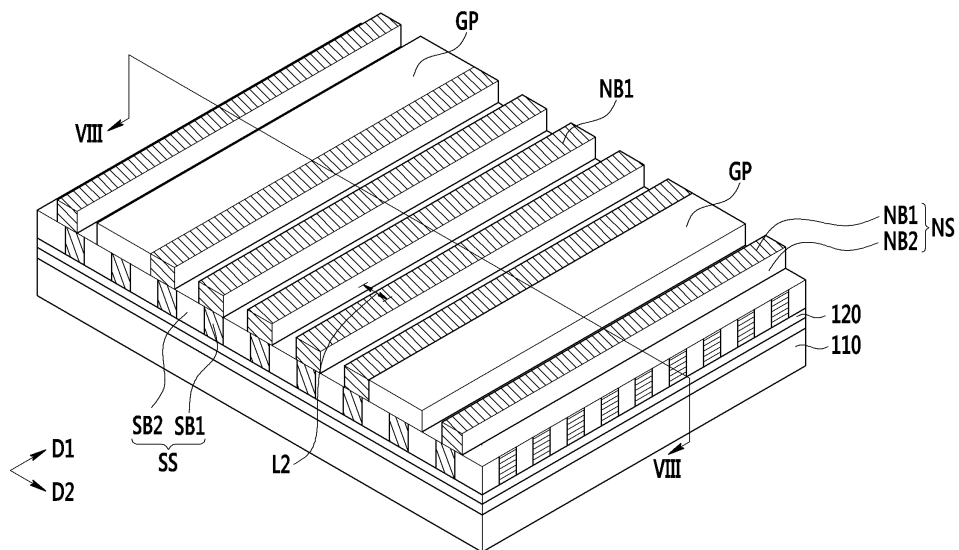
도면5



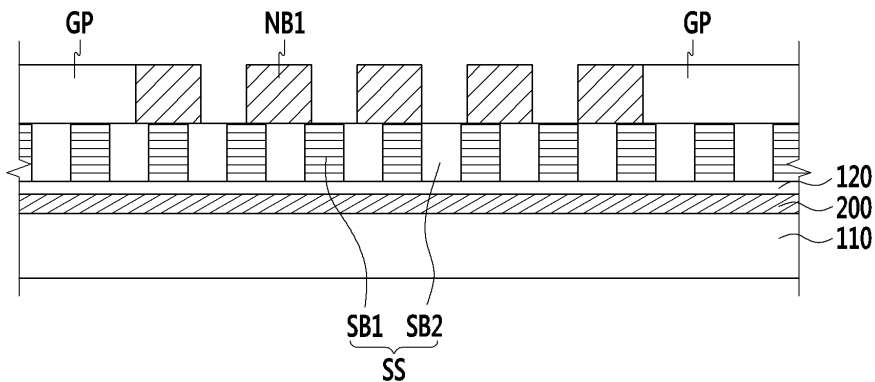
도면6



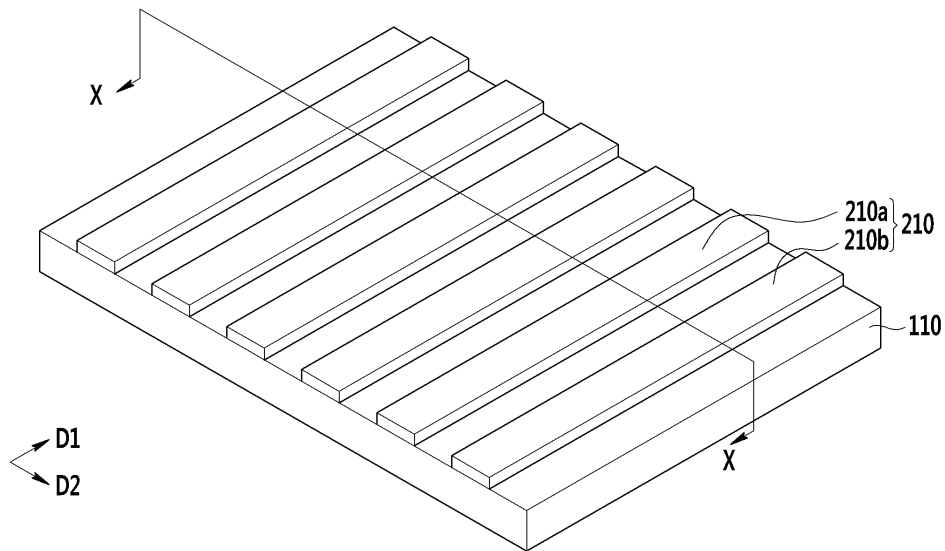
도면7



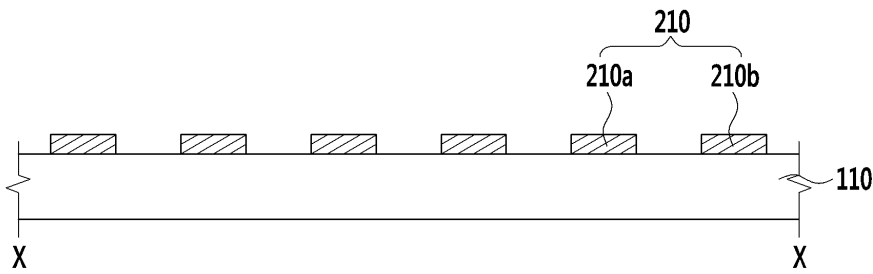
도면8



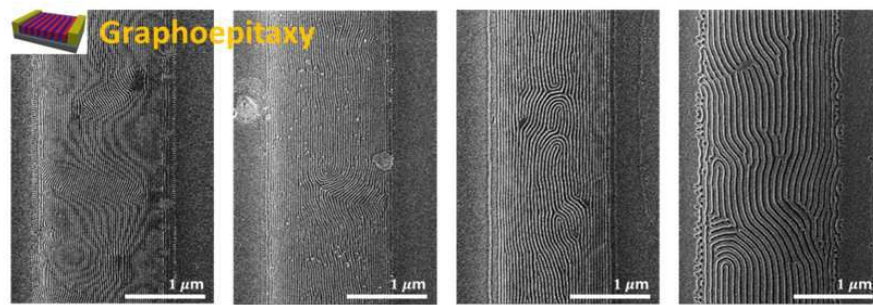
도면9



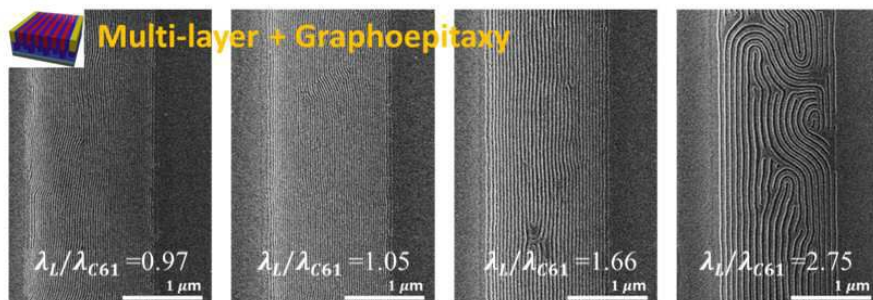
도면10



도면11



(a)



(b)