



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월07일
(11) 등록번호 10-1945513
(24) 등록일자 2019년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/695 (2006.01) C08G 77/445 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7024163
(22) 출원일자(국제) 2013년02월07일
심사청구일자 2017년10월13일
(85) 번역문제출일자 2014년08월28일
(65) 공개번호 10-2014-0133530
(43) 공개일자 2014년11월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/025160
(87) 국제공개번호 WO 2013/119820
국제공개일자 2013년08월15일
(30) 우선권주장
13/761,763 2013년02월07일 미국(US)
61/597,329 2012년02월10일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP08183899 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
보드 오브 리전츠, 더 유니버시티 오브 텍사스 시스템
미국 78701 텍사스주 오스틴 웨스트 7번 스트리트 210
(72) 발명자
엘리슨 크리스토퍼 존
미국 78739 텍사스 오스틴 알롭히아 닥터 8417
윌슨 칼튼 그랜트
미국 78703 텍사스주 오스틴 #에이2103 에이 엑스 포지션 블라드 2103
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희

전체 청구항 수 : 총 48 항

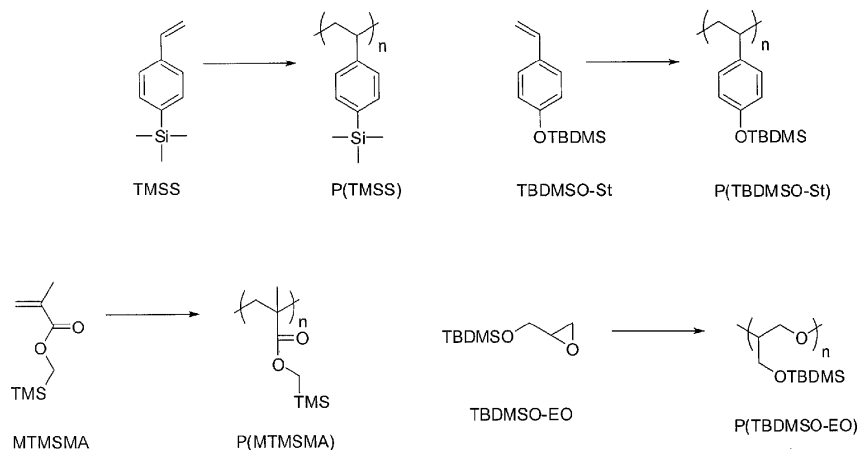
심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 나노리소그래피용 폴리락티드/실리콘 함유 블록 공중합체

(57) 요약

본 발명은 매우 낮은 분자량에서 자기 조립하여 매우 작은 피처를 형성하는 이블록 공중합체계를 포함한다. 일 실시형태에서, 블록 공중합체 중 중합체 하나는 실리콘을 함유하며, 나머지 중합체는 폴리락티드이다. 일 실시형태에서, 블록 공중합체는 음이온 중합 반응 및 개환 중합 반응의 조합에 의해 합성된다. 일 실시형태에서, 이 블록 공중합체의 목적은 리소그래피 패턴화에서 에칭 마스크로서 사용될 수 있는 나노다공성 물질을 형성하는 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

쿠센 줄리아

미국 78731 텍사스 오스틴 아파트 88 우드 할로우
닥터 7122

베이츠 크리스토퍼 엠

미국 78757 텍사스주 오스틴 유닛 비 루스 예비뉴
1203

(56) 선행기술조사문헌

W02011116223 A1

US20090239086 A1

W01998046655 A1

CN101550229 A

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 및 락티드 함유 블록 공중합체를 합성하는 방법으로서,

- a) 제1 단량체와 제2 단량체를 제공하는 단계로서, 상기 제1 단량체는 실리콘 원자를 포함하고, 상기 제2 단량체는 중합될 수 있는, 실리콘을 포함하지 않은 락티드에 기초한 단량체인 단계;
- b) 상기 제1 단량체의 반응성 중합체가 형성되도록 하는 조건 하에 상기 제1 단량체를 처리하는 단계;
- c) 실리콘 함유 블록 공중합체가 합성되도록 하는 조건 하에, 상기 제2 단량체를 상기 제1 단량체의 상기 반응성 중합체와 반응시키는 단계를 포함하며;
- d) 여기서 양 블록의 유리 전이 온도는 실온보다 높은 것인, 실리콘 및 락티드 함유 블록 공중합체를 합성하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 블록 중 하나 이상은 가교결합성인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 제3 단량체를 제공하며, 상기 블록 공중합체는 트리블록 공중합체인 방법.

청구항 4

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

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 락티드의 블록 하나 이상과 10 중량% 이상의 실리콘을 갖는 실리콘 함유 중합체 또는 올리고머의 블록 하나 이상으로 이루어지는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 말단 캡핑되는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 작용기로 말단 캡핑되는 것인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 블록 공중합체는, 에틸렌 옥사이드와의 반응에 의해 히드록실 작용기로 말단 캡핑되는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, e) 상기 실리콘 함유 블록 공중합체를 침전시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 실리콘 함유 블록 공중합체를 메탄올 중에서 침전시키는 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 블록 중 하나는 폴리트리메틸실릴스티렌인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 제1 단량체는 트리메틸실릴스티렌인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 제1 단량체는 실리콘 함유 메타크릴레이트인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 제1 단량체는 메타크릴옥시메틸트리메틸실란인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 제2 단량체는 락티드인 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 제2 단량체는 DL-락티드인 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 기판을 상기 블록 공중합체로 코팅하여 블록 공중합체 필름을 생성하는 단계 f)를 추가로 포함하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 기판이 실리콘을 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 기판이 실리콘 웨이퍼인 방법.

청구항 20

제17항에 있어서, 상기 기판이 석영인 방법.

청구항 21

제17항에 있어서, 상기 기판이 유리인 방법.

청구항 22

제17항에 있어서, 상기 기판이 플라스틱인 방법.

청구항 23

제17항에 있어서, 상기 기판이 투명한 기판인 방법.

청구항 24

제17항에 있어서, 상기 기판이 롤투롤(roll-to-roll) 기판인 방법.

청구항 25

제17항에 있어서, 상기 기판은, 두 블록의 표면 에너지 사이의 표면 에너지를 갖는 기판 표면 에너지 중화층으로 코팅되는 것인 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 기판 표면 에너지 중화층은 (a) 고 Tg 중합체, (b) 가교된 중합체, (c) 기상 증착 중합체 파릴렌, (d) 실릴화체의 소분자 유도체, 및 (e) 기판에 중합체를 말단 부착시키는 것에 의한 폴리머 브러시(polymer brush)로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 27

제17항에 있어서, 나노구조체가 형성되도록 하는 조건 하에 상기 필름을 처리하는 단계 g)를 추가로 포함하는 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 처리는 어닐링을 포함하는 것인 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 어닐링은 용매 증기에의 노출에 의한 것인 방법.

청구항 30

제28항에 있어서, 상기 어닐링은 가열에 의한 것인 방법.

청구항 31

제27항에 있어서, 상기 나노구조체는 라멜라, 실린더, 수직 정렬된 실린더, 수평 정렬된 실린더, 구, 자이로이드(gyroid), 네트워크 구조체, 및 계층화 나노구조체로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 32

제27항에 있어서, 상기 나노구조체는 구형 구조체를 포함하는 것인 방법.

청구항 33

제27항에 있어서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체는 표면의 평면에 대해 수직으로 정렬되는 것인 방법.

청구항 34

제27항에 있어서, 상기 처리는 코팅된 표면을 아세톤, THF, 사이클로헥산, 또는 다른 기화제 또는 이들의 조합의 포화 분위기에 노출시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 35

제17항에 있어서, 상기 기판은 실리콘 웨이퍼인 방법.

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

제17항에 있어서, 상기 기판은 단계 f) 전에 표면 에너지 중화층으로 전처리되지 않는 것인 방법.

청구항 39

제17항에 있어서, 상기 기판은 단계 f) 전에 표면 에너지 중화층으로 전처리되는 것인 방법.

청구항 40

제27항의 방법에 따라 제조된 필름.

청구항 41

a) 실리콘 및 락티드 함유 블록 공중합체 및 기판을 제공하는 단계;

- b) 상기 블록 공중합체를 상기 기판 상에 스핀 코팅하여 코팅된 표면을 생성하는 단계; 및
- c) 나노구조체가 상기 기판 상에 형성되도록 하는 조건 하에 상기 코팅된 표면을 처리하는 단계를 포함하는, 기판 상에 나노구조체를 형성하는 방법.

청구항 42

제41항에 있어서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체는 상기 기판의 평면에 대해 수직으로 정렬되는 것인 방법.

청구항 43

제41항에 있어서, 상기 처리는 아세톤 또는 THF의 포화 분위기에 상기 코팅된 표면을 노출시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 44

제41항에 있어서, 상기 기판은 실리콘 웨이퍼인 방법.

청구항 45

제41항에 있어서, 상기 기판은 유리인 방법.

청구항 46

제41항에 있어서, 상기 기판은 석영인 방법.

청구항 47

제41항에 있어서, 상기 기판은 단계 b) 전에 기판 중화층으로 전처리되지 않는 것인 방법.

청구항 48

제41항에 있어서, 상기 기판은 단계 b) 전에 가교된 중합체로 전처리되는 것인 방법.

청구항 49

제41항의 방법에 따라 제조된 필름.

청구항 50

제41항에 있어서, 상기 나노구조체를 포함하는 코팅 표면을 에칭하는 단계 e)를 추가로 포함하는 방법.

청구항 51

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 매우 낮은 분자량에서 자기 조립하여 매우 작은 피처를 형성하는 이블록 공중합체계를 포함한다. 일 실시형태에서, 블록 공중합체 중 중합체 하나는 실리콘을 함유하며, 나머지 중합체는 폴리락티드이다. 일 실시형태에서, 블록 공중합체는 음이온 중합 반응 및 개환 중합 반응의 조합에 의해 합성된다. 일 실시형태에서, 이블록 공중합체의 목적은 리소그래피 패턴화에서 에칭 마스크로서 사용될 수 있는 나노다공성 물질을 형성하는 것이다.

배경 기술

[0002]

종래의 멀티그레인(multigrain) 매체(media)를 사용한 하드 디스크 드라이브에서 면 밀도의 향상은 현재 초상자성 한계에 의해 제한된다[1]. 비트 패턴이 있는(bit patterned) 매체는 비자성 물질에 의해 분리된 고립 자기

도(isolated magnetic island)를 생성함으로써 이러한 한계를 피할 수 있다. 나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography)는 템플레이트(template)가 서브-25 nm 피처(feature)에 의해 생성될 수 있는 경우 비트 패턴이 있는 매체를 제조하기 위한 매력적인 해결책이다[2]. 느린 산출량으로 인해 전자 빔 리소그래피의 막대한 비용과 광학 리소그래피에서 해상 한계(resolution limit)[3]는 새로운 템플레이트 패턴화 공정을 필요로 한다. 대략 5-100 nm의 명확하게 정의된 구조로 더블록 공중합체의 자기 조립[4]은 비트 패턴이 있는 매체의 제조에 필요한 길이 스케일(length scale)로 피처를 생성한다. 이것은 임프린트 리소그래피를 위한 템플레이트를 제조하기 위해 블록 공중합체를 사용함으로써 가장 효율적으로 달성한다[5]. 적합한 템플레이트를 사용하면, 임프린트 리소그래피는 비트 패턴이 있는 매체를 효율적으로 제조하는데 사용될 수 있다. 이전의 연구에서는 내 에칭성[6] 내지 후증합 SiO_2 성장[7], 초임계 CO_2 를 사용한 실리카 증착[8], 및 실리콘 함유 페로셀룰 단량체[9]를 위해 블록 하나로 선택적 실리콘 혼입에 의한 육각형으로 패킹된 실린더 형태를 제조하는 블록 공중합체를 목표로 삼았다. 실리콘이 제공하는 양호한 산소 에칭 콘트라스트(etch contrast)에 의해 에칭될 수 있는 나노구조체의 바람직한 구조 정렬로서 서브-100 nm 피처를 갖는 임프린트 템플레이트를 생성하는 방법이 필요한 것이다.

발명의 내용

- [0003] 본 발명은 매우 낮은 분자량에서 자기 조립하여 매우 작은 피처를 형성하는 이블록 공중합체계를 포함한다. 일 실시형태에서, 블록 공중합체 중 중합체 하나는 실리콘을 함유하며, 나머지 중합체는 폴리락티드이다. 일 실시형태에서, 블록 공중합체는 음이온 중합 반응 및 개환 중합 반응의 조합에 의해 합성된다. 일 실시형태에서, 이블록 공중합체의 목적은 리소그래피 패턴화에서 에칭 마스크로서 사용될 수 있는 나노다공성 물질을 형성하는 것이다.
- [0004] 본 발명은 실리콘 및 락티드 함유 조성물, 합성 방법, 및 사용 방법이 예상된다. 더 구체적으로는, 본 발명은 일 실시형태에서 2종(또는 2종 이상)의 단량체 종으로서, 하나 이상은 실리콘을 포함하며 하나 이상은 락티드를 혼입하는 단량체 종으로부터 유도된 블록 공중합체에 관한 것이다. 이러한 화합물은 나노임프린트 리소그래피용 템플레이트 제조를 포함하여 반도체 산업에서 복수의 응용 분야 및 생물학 응용 분야를 포함하는 많은 용도를 갖는다.
- [0005] 일 실시형태에서, 본 발명은 실리콘과 락티드 함유 블록 공중합체의 합성 방법에 관한 것이며, 이 방법은 a) 제 1 단량체와 제 2 단량체를 제공하는 단계로서, 상기 제 1 단량체는 실리콘 원자를 포함하고, 상기 제 2 단량체는 중합될 수 있는, 실리콘을 포함하지 않은 락티드에 기초한 단량체인 단계; b) 상기 제 2 단량체의 반응성 중합체가 형성되도록 하는 조건 하에 상기 제 2 단량체를 처리하는 단계; c) 상기 실리콘 함유 블록 공중합체가 합성되도록 하는 조건 하에 상기 제 1 단량체를 상기 제 2 단량체의 상기 반응성 중합체와 반응시키는 단계를 포함하며; d) 여기서 양 블록의 유리 전이는 실온보다 높다. 일 실시형태에서, 상기 블록 중 하나 이상은 가교결합성이다. 일 실시형태에서, 제 3 단량체가 제공되며 상기 블록 공중합체는 트리블록 공중합체이다. 일 실시형태에서, 상기 블록 공중합체는 락티드의 블록 하나 이상과 10 중량% 이상의 실리콘을 갖는 실리콘 함유 중합체 또는 올리고머의 블록 하나 이상으로 이루어진다. 일 실시형태에서, 상기 블록 공중합체는 말단 캡핑되어 있다(endcapped). 일 실시형태에서, 상기 블록 공중합체는 작용기로 말단 캡핑되어 있다. 일 실시형태에서, 상기 블록 공중합체는 에틸렌 옥사이드와 반응함으로써 히드록실 작용기로 말단 캡핑되어 있다. 일 실시형태에서, 본 방법은 추가로 e) 상기 실리콘 함유 블록 공중합체를 메탄올에서 침전시키는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 블록 중 하나는 폴리트리메틸실릴스티렌이다. 일 실시형태에서, 상기 제 1 단량체는 트리메틸실릴스티렌이다. 일 실시형태에서, 상기 제 1 단량체는 실리콘 함유 메타크릴레이트이다. 일 실시형태에서, 상기 제 1 단량체는 메타크릴옥시메틸트리메틸실란(MTMSMA)이다. 일 실시형태에서, 본 방법은 블록 공중합체 필름을 생성하도록 기판을 상기 블록 공중합체로 코팅하는 단계 f)를 추가로 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 실리콘을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 실리콘 웨이퍼이다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 석영이다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 유리이다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 플라스틱이다. 일 실시형태에서, 상기 플라스틱은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 테플론(폴리테트라플루오로에틸렌 또는 PTFE) 등을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 투명한 기판이다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 2개 블록의 표면 에너지 사이에 있는 표면 에너지를 갖는 기판 표면 에너지 중화층으로 코팅된다. 일 실시형태에서, 상기 기판 표면 에너지 중화층은 (a) 고 Tg 중합체, (b) 가교된 중합체, (c) 기상 증착 중합체, 예컨대 파릴렌, (d) 실릴화제의 소분자 유도체, 및 (e) 기판에의 중합체의 말단 부착에 의한 폴리머 브러시(polymer brush)로 이루어진 군에서 선택된다. 일 실시형태에서, 본 방법은 추가로 나노구조체가 형성되는 조건 하에 상기 필름을 처리하는 단계 g)를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 처리는 어닐링을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 어닐링은 용매 증기의 노출에 의한 것

이다. 일 실시형태에서, 상기 어닐링은 가열에 의한 것이다. 일 실시형태에서, 상기 나노구조체는 라멜라, 실린더, 수직으로 정렬된 실린더, 수평으로 정렬된 실린더, 구, 자이로이드(gyroid), 네트워크 구조체, 및 계층화 구조체로 이루어진 군에서 선택된다. 일 실시형태에서, 상기 나노구조체는 구형 구조체를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체는 표면의 평면에 대해 실질적으로 수직으로 정렬되어 있다. 일 실시형태에서, 상기 처리는 상기 코팅된 표면을 아세톤, THF, 사이클로헥산, 또는 다른 기화제 또는 이들의 조합의 포화 분위기에 노출하는 것을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 실리콘 웨이퍼 위에 있다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 유리이다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 석영이다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 단계 f) 전에 표면 에너지 중화층으로 전처리되지 않는다. 일 실시형태에서, 상기 기판은 단계 f) 전에 표면 에너지 중화층으로 전처리된다. 일 실시형태에서, 제3 단량체가 제공되며 상기 블록 공중합체는 트리블록 공중합체이다. 일 실시형태에서, 본 발명은 상기한 방법에 따라 제조된 필름에 관한 것이다.

[0006]

일 실시형태에서, 본 발명은 표면 상에 나노구조체를 형성하는 방법에 관한 것이며, 이 방법은 a) 실리콘과 락티드 함유 블록 공중합체 및 표면을 제공하는 단계; b) 상기 블록 공중합체를 상기 표면 상에 스핀 코팅하여 코팅된 표면을 생성하는 단계; 및 c) 나노구조체가 형성되도록 하는 조건 하에 상기 코팅된 표면을 처리하는 단계를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 나노구조체는 실린더형 구조체를 포함하며, 상기 실린더형 구조체는 실질적으로 표면의 평면에 대해 수직으로 정렬되어 있다. 일 실시형태에서, 상기 처리는 상기 코팅된 표면을 아세톤 또는 THF의 포화 분위기에 노출시키는 것을 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 실리콘 웨이퍼 위에 있다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 유리이다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 석영이다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 단계 b) 전에 기판 중화층으로 전처리되지 않는다. 일 실시형태에서, 상기 표면은 단계 b) 전에 가교 중합체로 전처리된다. 일 실시형태에서, 본 발명은 상기한 방법에 따라 제조된 필름에 관한 것이다. 일 실시형태에서, 본 발명은 추가로 상기 나노구조체 함유 코팅된 표면을 에칭하는 단계 d)를 추가로 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0007]

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

도 1은 예시의 실리콘 함유 단량체의 비제한적인 구조를 보여준다.

도 2는 음이온 중합 반응과 개환 중합 반응의 조합에 의해 PTMSS-b-PLA의 합성을 보여준다.

도 3은 폴리락티드(PLA) 단독중합체의 합성을 보여준다.

도 4는 a) PTMSS₆-b-PLA_{4,1} 및 b) PTMSS₆-b-PLA_{7,1}의 적분 SAXS 곡선을 보여주며, 여기서 화살표는 일차 및 고차 산란 피크 위치를 나타낸다. 첨자 숫자는 킬로그램/몰의 블록 분자량을 나타낸다.

도 5는 PTMSS₆-b-PLA_{4,1} 필름의 a) 캐스팅된 대로 및 b) 120°C에서 샘플을 2 시간 열로 어닐링한 후의 AFM 상 화상을 보여준다.

도 6은 a) 2시간, b) 4시간, 및 c) 23시간 동안 시클로헥산 증기 하에 용매 어닐링한 후 PTMSS₆-b-PLA_{4,1} 필름의 AFM 상 화상을 보여준다.

도 7은 PTMSS₆-b-PLA_{7,1}의 a) 캐스팅된 대로 및 b) 4시간 동안 시클로헥산 증기 하에 용매 어닐링한 후의 AFM 상 화상을 보여준다.

도 8은 a) 4시간 동안 시클로헥산 증기 하에 용매 어닐링한 후 및 b) a)의 샘플을 산소 플라즈마로 에칭한 후 PTMSS₆-b-PLA_{4,1}의 AFM 높이 화상을 보여준다.

도 9는 a) 4시간 동안 시클로헥산 증기 하에 용매 어닐링한 후 및 b) a)의 샘플을 산소 플라즈마로 에칭한 후 PTMSS₆-b-PLA_{4,1}의 AFM 상 화상을 보여준다.

표 1은 연구된 중합체의 특성을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008]

정의

[0009]

본 발명의 이해를 용이하게 하기 위해, 여러 용어를 하기에 정의한다. 본원에서 정의된 용어는 본 발명에 관한

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

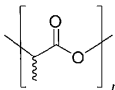
[0010] 또한, 본 발명의 화합물을 구성하는 원자는 이러한 원자의 모든 동위체 형태를 포함할 것이다. 본원에서 사용된, 동위체는 동일한 원자 수를 갖지만 상이한 질량 수를 갖는 것들을 포함한다. 일반적인 일례로서 제한 없이, 수소의 동위체는 삼중수소 및 중수소를 포함하며, 탄소의 동위체는 ^{13}C 및 ^{14}C 를 포함한다. 유사하게, 본 발명의 화합물 중 1 이상의 탄소 원자(들)은 실리콘 원자(들)에 의해 치환될 수 있다고 예상된다. 또한, 본 발명의 화합물 중 1 이상의 산소 원자(들)은 황 또는 셀레늄 원자(들)에 의해 치환될 수 있다고 예상된다.

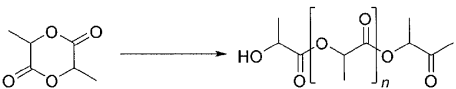
[0011] 블록 공중합체가 라멜라로 자기 조립되는지를 결정하는데 중요한 인자는 블록 중 하나의 상대 부피율, 플로리-허긴스(Flory-Huggins) 상호작용 변수(그리스 기호 χ)에 의해 측정된, 단량체 단위의 상대 불화합성(incompatibility), 및 블록 공중합체의 중합도이다. 바람직하게는, 블록 중 하나의 부피율은 30-70, 35-65, 40-60이고, 더 바람직하게는 50-50이며, 중합도(N) 및 블록 공중합체의 플로리-허긴스 상호작용 변수는 바람직하게는 10.5보다 크고 더 바람직하게는 25보다 크다.

[0012] 블록 공중합체 또는 이의 블렌드는 임의의 편리한 방법에 의해 가교결합될 수 있다. 일 실시형태에서, 블록 공중합체 또는 이의 블렌드는 필름 또는 코팅으로서 증착된 다음 UV 광 또는 이온화 방사선을 사용하여 가교결합된다. 필요하다면, 가교결합 반응을 돕기 위해 자유 라디칼 개시제 또는 프로라즈(prorads)가 블록 공중합체 또는 이의 블렌드에 첨가될 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 블록 공중합체 또는 이의 블렌드는 특히 블록 공중합체 또는 이의 블렌드가 필름 형성 또는 코팅 조성물에 사용되는 경우 가교제를 포함한다. 바람직하게는, 가교제 및 가교제의 농도는 가교 반응의 속도 상수가 비교적 느려서, 필름 형성 또는 코팅 조성물의 비교적 긴 가사 시간을 제공하도록 선택된다. 이는 필름 형성 조성물 또는 코팅 조성물이 인쇄 잉크로서 사용되거나 잉크 젯 인쇄 기술을 이용하여 증착되는 경우 특히 중요하다. 바람직하게는, 가교 반응의 속도 상수는 가교 속도가 블록 공중합체 또는 이의 블렌드의 자기 조립 속도보다 느린 것이다.

[0013] 폴리(락트산) 또는 폴리락티드(PLA)는 재생가능한 자원, 예컨대 옥수수 전분, 타피오카 생성물(뿌리, 칩 또는 전분) 또는 사탕수수로부터 유도된 열가소성 지방족 폴리에스테르이다. 폴리락티드는 식물로부터 제조될 수 있으며 이의 강도와 물리적 특성은 다른 생분해성 수지의 특성보다 비교적 양호하다. 따라서, 폴리락티드는 석유로부터 제조되는 현존 플라스틱 또는 섬유의 대체 재료로서 급속히 관심이 집중되고 있다.

[0014] 그러나, 폴리락티드의 생분해성은 폴리히드록시부티르산, 폴리카프로락톤, 또는 폴리부틸렌 숙시네이트와 같은 다른 통상의 공지된 생분해성 플라스틱의 생분해성보다 낮다. 예를 들어, 이들 플라스틱에서 생분해성 플라스틱 분해 박테리아의 양은 폴리히드록시부티르산>폴리카프로락톤>폴리부틸렌 숙시네이트>폴리락티드의 순서로 표시될 수 있다. 또 다른 통상의 공지된 생분해성 플라스틱, 즉 지방족 폴리에스테르와 다르게, 폴리락티드는 α -에스테르 결합에 의해 형성된 지방족 폴리에스테르이다. 따라서, 폴리락티드는 특정 특성을 갖는다. 예를 들어, 이것은 리파제, 에스테라제, 또는 폴리히드록시부티르산 분해 효소에 의해 분해되지 않는다.

[0015] 폴리(락트산)의 골격 화학식은  n 이다. 이것은 전형적으로 하기 반응에 의해 합성되며:

[0016]  , 이는 또한 DL-락티드로서 알려진, 3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온을 사용한다.

[0017] 본 발명에서 사용된 폴리락티드는 바람직하게는 폴리-L-락트산이며, 폴리-D-락트산이 또한 사용될 수 있다. 대안으로, 폴리-L-락트산과 폴리-D-락트산의 혼합물 또는 공중합체가 사용될 수 있다. 또한, 생분해성을 갖는 단위 예컨대 β -프로피오락톤, β -부티로락톤, 피발로락톤, γ -부티로락톤, γ -메틸- γ -부티로락톤, γ -에틸- γ -부티로락톤, 글리콜리드, 락티드, δ -발레로락톤, β -메틸- δ -발레로락톤, ϵ -카프로락톤, 에틸렌 옥사이드, 또는 프로필렌 옥사이드를 내부에 혼입하는, 공중합체가 사용될 수 있다. 또한, 일반적으로 상용 생분해성 수지 예컨대 폴리히드록시부티르산, 폴리부틸렌 숙시네이트, 폴리부틸렌 숙시네이트-아디페이트 공중합체, 폴리카프로락톤, 또는 폴리에스테르 카르보네이트가 이들의 물리적 특성을 향상시키는 목적을 위해 폴리락티드에 적절히

배합될 수 있다.

[0018] 본원에서 사용된 유리 전이 온도는 약호 Tg로 표시된다. 유리화는 Gillham, J. K. (1986)[12]에 기재된 바와 같이, 유리 전이 온도(Tg)가 경화의 등온 온도로 상승할 경우 발생한다.

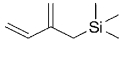
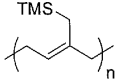
[0019] 본원에서 사용된 말단 캡핑 작용기는 중합체의 말단에 부가되는 작용기를 의미한다. 일부 비제한적 말단 캡핑 작용기는 히드록실, 아민, 아지드, 알킨, 카르복실산, 할라이드 등을 포함할 수 있다.

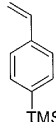
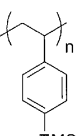
[0020] 본원에서 사용된 실릴화제(또한 실란 또는 자기 조립 단층으로서 알려짐)는 메톡시, 에톡시, 또는 할라이드 작용기가 있는 유기실리콘 화합물을 의미한다. 일부 비제한적 일례는 메틸디클로로실란, 메틸디에톡시실란, 알릴(클로로)디메틸실란, 및 (3-아미노프로필)트리에톡시실란을 포함한다.

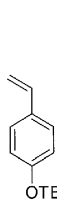
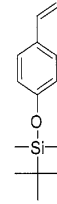
[0021] 본원에서 사용된 브러시 폴리머는 고체 표면에 부착되는 중합체류이다[13]. 고체 기판에 부착되는 중합체는 중합체 중에서 과밀(crowding)하고 그 후 중합체를 표면으로부터 넓게 펼쳐지게 하여 중첩을 피하도록 충분히 고밀도이어야 한다[14].

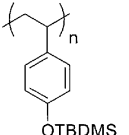
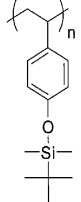
[0022] 전자 장치의 분야에서, 또한 웹 처리로서 알려진 물투를 처리 또는 R2R은 가요성 플라스틱 또는 금속 호일이 롤 상에 전자 장치를 생성하는 공정이다. 이러한 용도보다 먼저인 다른 분야에서, 이것은 코팅의 도포, 인쇄, 또는 가요성 물질의 롤로 시작하고 출력 롤을 생성하는 공정 후 재감기하는 다른 공정을 수행하는 임의의 공정에 관련될 수 있다. 또한 박막 광전지(TFPV)로 지칭된 박막 태양 전지(TFSC)는 기판 또는 기판 표면 상에 광전지 물질의 1 이상의 박층(박막)을 증착시켜 제조되는 태양 전지이다. 가능한 물투를 기판은 금속화 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 금속 필름(강), 유리 필름(예, Corning Gorilla Glass), 그래핀 코팅 필름, 폴리에틸렌 나프탈레이트(Dupont Teonex), 및 카본(Kapton) 필름, 중합체 필름, 금속화 중합체 필름, 유리 또는 실리콘, 탄소화 중합체 필름, 유리 또는 실리콘을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 가능한 중합체 필름은 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 카본, 마일라(mylar), 등을 포함한다.

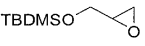
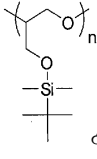
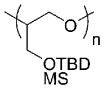
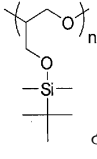
[0023] 본원에서 사용된, 블록 공중합체는 2개 이상의 중합체 사슬(블록)로 이루어지며, 이들은 화학적으로 상이하고 서로 공유결합되어 있다. 블록 공중합체는 주로 나노미터 스케일 패턴을 형성하는 이들의 능력을 기초로 한 많은 응용 분야에 제안되어 있다. 이들 자기 조립 패턴은 무기 또는 유기 구조의 추가 합성을 위한 템플레이트 뿐만 아니라 나노리소그래피 마스크로서 생각되고 있다. 이러한 응용은 차이 나는 에칭 속도 또는 새로운 재료에 대한 끌림을 유도하는 화학적 또는 물리적 특성에서 콘트라스트를 이용함으로써 가능하게 된다. 예를 들어 연료 전지, 배터리, 데이터 저장 및 광전자 장치에서 새로운 응용은 일반적으로 블록의 고유 특성에 의존한다. 이들 용도 모두 육안으로 보이는 거리를 넘어 블록 공중합체의 규칙적인 자기 조립에 좌우된다.

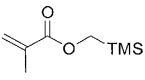
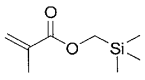
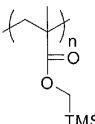
[0024] 트리메틸-(2-메틸렌-부트-3-엔일)실란은 구조  로 표시되고 약호 (TMSI)이며 이의 중합체 버전은  이고 약호 P(TMSI)이다.

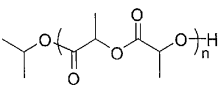
[0025] 트리메틸(4-비닐페닐)실란은 스티렌 유도체의 또 다른 일례이고 구조  TMS로 표시되고 약호 TMS-St이며 이의 중합체 버전은  이고 약호 P(TMS-St)이다.

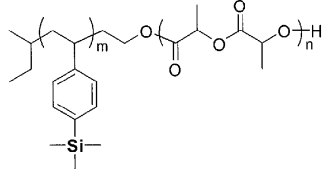
[0026] tert-부틸디메틸(4-비닐페녹시)실란은 스티렌 유도체의 또 다른 일례이고 구조  OTBDMS 또는  로 표시되고

약호 TBDMSO-St이며 이의 중합체 버전은  또는  이고 약호 P(TBDMSO-St)이다.

[0027] tert-부틸디메틸(옥시란-2-일메톡시)실란은 실리콘 함유 화합물의 일예이며 구조  또는  로 표시되고 약호 TBDMSO-EO이고 이의 중합체 버전은  또는  이고 약호 P(TBDMSO-EO)이다.

[0028] 메타크릴옥시메틸트리메틸실란은 구조  또는  로 표시되고 약호 (MTMSMA)이며 이의 중합체 버전은  이고 약호 P(MTMSMA)이다.

[0029] 일 실시형태에서,  는 PLA 단독 중합체의 일예이다.

[0030] 일 실시형태에서,  는 폴리(트리메틸실릴 스티렌-b-락티드)(PTMSS-b-PLA)의 일예이다.

[0031] 본 발명은 또한 기본 스티렌 구조가 예를 들어 고리에 치환기를 첨가함으로써 변형되는 스티렌 "유도체"를 예상한다. 도 1에 도시된 임의의 화합물의 유도체가 또한 사용될 수 있다. 예를 들어 유도체는 히드록시-유도체 또는 할로-유도체일 수 있다. 본원에서 사용된 "수소"는 -H를 의미하며; "히드록시"는 -OH를 의미하고; "옥소"는 -O를 의미하며; "할로"는 독립적으로 -F, -Cl, -Br 또는 -I를 의미한다.

[0032] 블록 공중합체가 표면 상에 "나노구조체", 또는 배향이 조절된 "물리적 피처"를 생성하는데 사용되는 것이 바람직하다. 이들 물리적 피처는 형태와 두께를 갖는다. 예를 들어, 블록 공중합체의 성분에 의해 다양한 구조체, 예컨대 수직 라멜라, 면내 실린더, 및 수직 실린더로서 형성될 수 있으며, 필름 두께, 표면 처리, 및 블록의 화학적 특성에 좌우될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 상기 실린더형 구조체는 실질적으로 제1 필름 평면에 대해 수직으로 정렬된다. 나노미터 수준에서 영역 또는 도메인의 구조 배향(즉 "마이크로도메인" 또는 "나노도메인")은 대략 균일하도록 조절될 수 있으며, 이들 구조의 공간 배치 또한 조절될 수 있다. 예를 들어, 일 실시형태에서, 나노구조체의 도메인 간격은 약 50 nm 이하이다. 본원에서 기재한 방법은 원하는 크기, 형태, 배향, 및 주기성(periodicity)을 가진 구조체를 생성할 수 있다. 그 후, 일 실시형태에서, 이들 구조체는 에칭되거나 그렇지 않으면 추가 처리될 수 있다.

[0033] **본 발명의 상세한 설명**

[0034] 블록 공중합체(BC)는 서로 공유 결합된 2개 이상의 화학적으로 구별되는 단독 중합체 사슬로서 정의된다[4]. BC의 독특한 특징은 이들이 주기성 구조체, 예컨대 라멜라, 구, 복연속성(bicontinuous) 자이로이드, 및 5-100 nm 도메인 크기의 육각형으로 패키징된 실린더로 자기 조립될 수 있는 것이다[11]. 형태는 각 블록의 부피율(ϕ), 전체 중합도(M), 및 플로리-허긴스 상호 작용 파라미터(χ)에 의해 결정되며, 이들 모두 합성으로 조절될 수 있다

[11].

- [0035] 마이크로일렉트로닉스, 태양 전지, 및 멤브레인과 같은 나노제조 응용 분야를 위해, 기판 표면에 수직으로 정렬된 실린더 또는 라멜라 도메인이 있는 박막이 가장 매력적이다[12, 13]. BC 박막 작용은 많은 연구원에 의해 연구된 바 있으며[14-16], 최근의 리뷰[12]는 BC 배향에 영향을 주는데 필름 두께와 계면 상호 작용의 중요성이 강조되었다. 기판에 수직으로 배향하는 실린더 또는 라멜라 도메인을 유도하는 방법 하나는 표면이 각 블록의 계면 에너지 사이의 계면 에너지를 갖도록 표면 개질제로 기판의 처리에 의한 것이다. 이러한 형태의 기판 표면은 "중성"으로 일컬어진 바 있으며, 그 이유는 각 블록이 기판과 접촉을 성립하는 엔탈피 손실(enthalpic penalty)이 대략 동일하기 때문이다[14]. 이러한 조건이 적절히 충족되지 않는 경우, 실린더 또는 라멜라는 기판을 습윤화하는 표면을 가장 선호하는 블록이 있는 기판에 통상적으로 평행하게 놓일 것이다[17].
- [0036] 본 발명은 매우 작은 피처를 형성하는데 매우 낮은 분자량에서 자기 조립하는 이블록 공중합체 계를 포함한다. 일 실시형태에서, 블록 공중합체에서 중합체 하나는 실리콘을 함유하며, 이 경우 폴리트리메틸실릴스티렌이며, 다른 중합체는 폴리락티드이다. 일 실시형태에서, 블록 공중합체는 음이온 중합 반응 및 개환 중합 반응의 조합에 의해 합성된다. 일 실시형태에서, 이들 블록 공중합체는 리소그래피 패턴화에서 에칭 마스크로서 사용될 수 있는 나노다공성 재료를 형성하는데 사용될 수 있다.
- [0037] 나노스케일 리소그래피 패턴화에 사용된 블록 공중합체는 전형적으로 합성 중합체만으로 이루어진다. 본 발명의 블록 공중합체에서 양 중합체는 합성이지만, 폴리락티드를 제조하는데 사용된 단량체, 락티드는 천연 물질, 락트산으로부터 유도된다. 또한, 일부 예외로서, 리소그래피 패턴화를 위해 연구된 중합체는 전형적으로 금속 함유 블록을 제공하지 않으며 따라서 에칭 선택성이 거의 없다. 본 발명에서 기재한 중합체는 실리콘 함유 블록의 느린 에칭 및 산소 에칭에서 폴리락티드 블록의 신속한 에칭 때문에 내에칭성이 있다.
- [0038] 종래의 리소그래피 기술의 피처 크기 제한을 극복하는데 가능성 있는 해결책은 나노 스케일 피처를 패턴화하는데 자기 조립 블록 공중합체를 사용하는 것을 포함한다. 블록 공중합체 리소그래피는 종래의 리소그래피 기술에 존재한 물리적 및 비용 제한을 피한다. 고 상호 작용 변수를 가진 중합체는 포토리소그래피에 의해 얻을 수 있는 것보다 훨씬 작은 피처를 형성할 수 있으며 전자 빔 리소그래피보다 시간 집약도가 낮은 공정을 이용하여 이렇게 할 수 있다.
- [0039] 본 발명은 리소그래피 패턴화에 현재 사용된 현행 블록 공중합체 계에 비해 장점이 있으며 그 이유는 주로 본 발명이 공지된 블록 공중합체 계에서 얻을 수 있는 최소 피처의 일부 형성을 가능하게 하기 때문이다. 작은 피처는 반도체 응용 분야에서 더 큰 저장을 위해 더 높은 피처 밀도와 관련이 있다. 이들 작은 피처는, 중합체가 블록 사이의 높은 화학적 불화합성(incompatibility)으로 인해 높은 상호 작용 변수를 갖기 때문에 달성된다. 계는 또한 블록 사이의 양호한 에칭 콘트라스트로 인해 나노리소그래피 패턴화에 이상적이며, 이러한 응용 분야를 위해 대부분의 중합체는 갖고 있지 않다. 산소 에칭 공정을 사용하는 경우, 폴리락티드 블록은 신속히 에칭되는 반면에 실리콘 함유 블록은 천천히 에칭된다. 양호한 에칭 콘트라스트를 나타내는 블록 공중합체인, 폴리스티렌-블록-폴리디메틸실록산과 비교하여, 양 블록은 높은 유리 전이 온도를 가지며, 이들이 실온에서 고체일 수 있게 한다.
- [0040] 현 발명을 이해하는데 유용할 여러 문헌이 존재한다: Formation of a Device Using Block Copolymer Lithography (US patent application 20090305173/ December 10, 2009) [18]; "One-dimensional arrays of block copolymer cylinders and applications thereof (US 8,101,261/ January 24, 2012) [19]; Vayer, M. et al. (2010) Perpendicular orientation of cylindrical domains upon solvent annealing thin films of polystyrene-b-poly lactide, Thin Solid Films 518(14), 3710-3715. [20]; Zalusky, A. S. et al. (2002) Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene-Poly lactide Block Copolymers, J. Am. Chem. Soc. 124(43), 12761-12773. [21]; Wang, Y. and Hillmyer, M. A. (2000) Synthesis of Polybutadiene-Poly lactide Diblock Copolymers Using Aluminum Alkoxide Macroinitiators. Kinetics and Mechanism, Macromolecules 33(20), 7395-7403. [22]; Jung, Y. S. and Ross, C. A. (2007) Orientation-Controlled Self- Assembled Nanolithography Using a Polystyrene-Polydimethylsiloxane Block Copolymer, Nano Lett. 7(7), 2046-2050.[23]; Ku, S. J. et al. (2011) Nanoporous hard etch masks using silicon-containing block copolymer thin films, Polymer 52(1), 86-90. [24].
- [0041] 실리콘 함유 공중합체가 표면 상에 "나노구조체", 또는 배향이 조절된 "물리적 피처"를 생성하는데 사용되는 것이 바람직하다. 이들 물리적 피처는 형태와 두께를 갖는다. 예를 들어, 다양한 구조, 예컨대 수직 라멜라, 면내 실린더, 및 수직 실린더가 블록 공중합체의 성분에 의해 형성될 수 있으며, 필름 두께, 표면 처리, 및 블록의

화학적 특성에 좌우될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 상기 실린더 구조체는 제1 필름의 평면에 대해 실질적으로 수직으로 정렬된다. 나노미터 수준에서 영역 또는 도메인(즉 "마이크로도메인" 또는 "나노도메인")에서 구조의 배향은 대략 균일하도록 조절될 수 있으며, 이들 구조의 공간 배치가 또한 조절될 수 있다. 예를 들어, 일 실시형태에서, 나노구조체의 도메인 간격은 대략 50 nm 이하이다. 또 다른 바람직한 실시형태에서, 상기 나노구조체는 구 또는 형태가 구형이다. 본원에서 기재한 방법은 원하는 크기, 형태, 배향, 및 주기성으로서 구조체를 생성할 수 있다. 그 후, 일 실시형태에서, 이들 구조체를 에칭할 수 있거나 그렇지 않으면 추가 처리할 수 있다.

[0042] **장점/구체적인 특성**

[0043] 본 발명은 최근 기술에 비해 장점을 제공한다. 1) 얻을 수 있는 작은 블록 공중합체 피치 크기(높은 상호 작용 변수 값); 2) 양호한 에칭 콘트라스트(폴리락티드는 신속히 에칭되는 반면에 실리콘 함유 블록은 산소 에칭에서 천천히 에칭된다); 3) 단순 합성 공정, 4) 양 블록은 높은 유리 전이 온도를 갖는다(실온에서 고체); 5) 공중합체의 블록 사이에 양호한 용매 선택성; 및 6) 폴리락티드 물질은 천연 유도 단량체로부터 나온다.

[0044] 블록 공중합체가 표면 상에 "나노구조체", 또는 배향이 조절된 "물리적 피치"를 생성하는데 사용되는 것이 바람직하다. 이들 물리적 피치는 형태와 두께를 갖는다. 예를 들어, 다양한 구조, 예컨대 수직 라멜라, 면내 실린더, 및 수직 실린더가 블록 공중합체의 성분에 의해 형성될 수 있으며, 필름 두께, 표면 처리, 및 블록의 화학적 특성에 좌우될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 상기 실린더 구조체는 제1 필름의 평면에 대해 실질적으로 수직으로 정렬된다. 나노미터 수준에서 영역 또는 도메인(즉 "마이크로도메인" 또는 "나노도메인")에서 구조의 배향은 대략 균일하도록 조절될 수 있으며, 이들 구조의 공간 배치가 또한 조절될 수 있다. 예를 들어, 일 실시형태에서, 나노구조체의 도메인 간격은 대략 50 nm 이하이다. 바람직한 실시형태에서, 상기 실린더 구조체는 중합체 톱 코트의 증착에 의해 조절되며 어닐링 공정에서 정렬된다. 본원에서 기재한 방법은 원하는 크기, 형태, 배향, 및 주기성으로서 구조체를 생성할 수 있다. 그 후, 일 실시형태에서, 이들 구조체를 에칭할 수 있거나 그렇지 않으면 추가 처리할 수 있다.

[0045] **용도:**

[0046] 폴리락티드/실리콘 함유 블록 공중합체는 나노스케일 리소그래피 패터닝에서 피치 크기 제한을 극복하는데 가능성 있는 용도를 갖는다. 최근 반도체 공정과 블록 공중합체 패터닝의 화합성은 블록 공중합체에 의한 나노스케일 리소그래피를 이러한 문제에 대한 잠재적으로 실행가능한 해결책으로 한다.

[0047] **PTMSS-b-PLA의 합성**

[0048] PTMSS-b-PLA 블록 공중합체는 음이온 중합 및 개환 중합의 조합을 통해 합성된다. PTMSSOH는 폴리스티렌의 히드록실 작용화를 위해 잘 성립된 방법에 의해 합성되며 트리에틸알루미늄과 반응하여 알루미늄 알콕시드 매크로개시체를 형성하며, 이어서 락티드를 개환하였다. 폴리(스티렌-b-락티드)(PS-b-PLA)는 이전에 이 방법을 사용하여 합성된 바 있다. 이 작업에 사용된 반응 조건은 락티드의 개환시 수행된 이전의 운동론에 기초하여 선택되었다. 이 중합체를 위한 반응 기구를 도 2에 도시한다. 이 연구에서 합성된 중합체의 특성을 표 1에 기록한다.

[0049] 이 작업으로 합성된 중합체의 형태와 피치 치수를 측정하기 위해, 벌크 샘플에 소각도 x-선 산란(SAXS) 실험을 수행하였다. 중합체의 형태를 고차수 피크의 일차 피크(q^*)로 접근에 의해 측정하였다. q^* 의 위치에 의해 도메인 간격을 정의하였고 $d=2\pi/q^*$ 로서 계산하였다. 이 연구에서 조사한 중합체에 대한 SAXS 프로파일을 도 4에 제시한다.

[0050] **PTMSS-b-PLA의 박막 배향**

[0051] PTMSS-b-PLA 블록 공중합체의 박막 자기 조립 행동을 시험하기 위해, 중합체 필름을 자연 산화물 층이 이는 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅하였다. 캐스팅된 대로의 중합체 필름을 도 5a에 도시한 ATM 상 화상에 의해 나타낸다. 블록 공중합체의 양 블록의 유리 전이 온도보다 높은 온도인, 120°C에서 2시간 샘플을 열로 어닐링한 후, 실린더 도메인은 도 5b에 도시된 바와 같이 기관에 평행하게 배향되었다.

[0052] 실린더 도메인의 수직 배향을 달성하는데 용매 어닐링 기술을 이용하였다. 샘플을 다양한 시간 동안 시클로hexan 증기 하에 용매 어닐링하였다. 도 6a는 2시간 어닐링 후 평행한 블록 공중합체 배향을 보여준다. 도 6b와 도 6c는 샘플을 각각 4시간 및 23시간 어닐링한 후 수직 배향을 보여준다.

[0053] 라멜라 형성 샘플의 수직 배향을 달성하는데 또한 용매 어닐링 기술을 사용하였다. 도 7a는 캐스팅된 박막에서

라멜라 형성 샘플을 보여주며 도 7b는 시클로헥산 증기 하에 4시간 동안 용매 어닐링한 후 동일한 샘플을 보여 준다. 지문 패턴은 기판에 수직으로 정렬된 라멜라 샘플의 대표이다.

[0054] PLA 제거와 에칭 콘트라스트

[0055] 용매 어닐링에 의한 블록 공중합체 필름을 정렬한 후, 재료의 에칭 특성을 조사하였다. 실리콘 함유 도메인을 남기면서 유기 (PLA) 도메인을 제거하는데 산소 에칭을 사용하였다. 도 8은 용매 어닐링 후 그러나 에칭 전 및 그 후 에칭 후 실린더 형성 샘플의 AFM 높이 화상을 보여준다. 에칭 전 화상에서, 원형 PLA 도메인은 더 밝으며 따라서 샘플 밖으로 더 높이 돌출한다. 에칭 후, PLA 도메인은 더 어둡게 보이며, 이들이 PTMSS 도메인보다 더 낮다는 것을 의미한다. 이것은 에칭 중 PLA 도메인의 제거를 나타낸다.

[0056] 실린더 형성 PTMSS-b-PLA의 AFM 상 화상은 에칭 후 높이 화상과 유사한 변형을 수행한다. 상 화상은 블록 공중합체 도메인의 모듈러스의 대표이며 도 9에 도시한 바와 같이 에칭 후 유사한 반전을 수행한다.

[0057] 에칭 전 블록 공중합체의 가교 결합은 재료의 강도를 증가시켜 자기 조립 나노구조체가 에칭 후 이들의 형태에 보유되는 것을 보장한다. 에칭 공정 중 재료의 제거는 이들이 기계적으로 강인하지 않다면 나노구조체에 손상을 입힐 수 있다. 블록 공중합체에서 가교 결합은 나노구조체가 기계적으로 더 강인하게 만들 수 있다. 중합체 구조 내에 가교결합 작용기의 혼입은 블록 공중합체의 도메인 중 하나가 건식 에칭에 대해 높은 저항성을 갖는 경우에 유용할 뿐이다. 이는 블록 중 하나에 10 중량% 초과인 원소 실리콘의 혼입에 의해 아주 쉽게 달성된다. 일 실시형태에서 이러한 실리콘 함유 블록 공중합체는 본원에서 참조로서 인용되는, 발명의 명칭이 "Silicon-Containing Block Co-Polymers, Methods for Synthesis and Use"인 국제특허출원 PCT/US11/28867호[10]에 기재되어 있다. 내화성 산화물을 형성하는 다른 원소가 유사한 형식으로 작용할 수 있다. 본 발명이 특정 실리콘 함유 단량체 또는 공중합체로 한정되는 것은 아니다. 예시 단량체는 도 1에 제시되어 있다.

[0058] 따라서, 나노리소그래피를 위한 폴리락티드/실리콘 함유 블록 공중합체의 특정 조성물과 방법이 개시된 바 있다. 그러나, 이미 기재된 것들 외에도 더 많은 변형이 본원에서 창의적인 개념으로부터 일탈함이 없이 가능하다는 사실이 당업자에게 명백하다. 따라서, 창의적인 주제는 개시 내용의 정신에서 제외하고 제한되지 않는다. 더구나, 개시 내용을 해석하는데 있어서, 모든 용어는 본문과 일치하여 가능한 가장 넓은 방식으로 해석되어야 한다. 특히, 용어 "포함한다" 및 "포함하는"은 원소, 성분, 또는 단계를 포괄적인 방식으로 의미하며, 참조 원소, 성분, 또는 단계가 존재할 수 있거나, 이용될 수 있으며, 또는 명확히 참조되지 않는 다른 원소, 성분, 또는 단계와 조합될 수 있다는 사실을 나타낸다.

[0059] 본원에서 언급된 모든 공표 문헌은 개시 내용에 참조로서 인용되며 공표 문헌이 관련하여 인용하는 방법 및/또는 재료를 기재한다. 본원에서 논의한 공표 문헌은 본원의 출원일 이전에 이들의 개시 내용을 위해 단독으로 제공된다. 본원에서 어느 것도 선행 발명에 의해 이러한 공표 문헌에 본 발명이 선행될 자격이 없다고 인정하는 것으로서 이해되지 않는다. 또한, 제공된 공표 문헌의 일자는 실제 공표일과 상이할 수 있으며, 이는 독립적으로 확인해야 할 지도 모른다.

[0060] 실험

[0061] 물질

[0062] 모든 시약은 달리 지시되지 않는 한 받은 대로 사용하였다. 시클로헥산을 활성화 알루미늄 클럼을 통해 그리고 및 지지된 구리 촉매를 통해 통과시켜 정제하였다. 트리메틸실릴스티렌(TMSS)을 이전에 기록된 바와 같이 합성하고 디부틸마그네슘 위에서 2회 증류시켰다. 에틸렌 옥사이드를 염화부틸마그네슘 위에서 2회 증류시켰다. D,L 락티드(Alfa Aesar)를 에틸 아세테이트로부터 재결정화에 의해 정제하고, 진공 건조시킨 다음 드라이박스(drybox)에 저장하였다. 톨루엔과 이소프로판올을 수소화칼슘 위에서 1회 증류한 다음 드라이박스에 저장하였다. 용매 어닐링을 위한 시클로헥산을 받은대로 사용하였다.

[0063] 실시예 1

[0064] 히드록실 말단 폴리(트리메틸실릴 스티렌)(PTMSSOH)의 합성

[0065] PTMSSOH를 이전에 기록된 바와 같이 Ar 분위기 하에 표준 슈렌크(Schlenk) 기술을 통해 음이온 중합에 의해 합성하였다. 적당량의 sec-부틸리튬을 정제된 시클로헥산에 Ar 분위기 하에 적가하고 40°C에서 10분간 교반하였다. 몇 방울의 TMSS를 첨가하여 중합을 시딩(seed)하고 15분간 반응시켰다. 그 후, 남은 TMSS를 적가하였다. 용액을 밤새 반응시켰다. 중합체에 정제된 에틸렌 옥사이드를 첨가하고 밤새 반응시켜 히드록실 작용기로 말단 캡핑하였다. 그 후, 탈기된 메탄올을 첨가하여 리빙 음이온을 킬링하였다. 중합체를 메탄올에서 침전시키

고 진공 건조시켰다.

실시예 2

폴리(트리메틸실릴 스티렌-b-락티드)(PTMSS-b-PLA)의 합성

무수 톨루엔을 이용하여 드라이박스에서 락티드 중합을 수행하였다. 톨루엔 내 PTMSSOH에 PTMSSOH 1 몰당 1 몰의 트리에틸알루미늄(AlEt3) 용액(1.1 M)을 적가하여 알루미늄 알콕시드 매크로개시체를 형성하였다. 이 용액을 2시간 교반한 후, D,L 락티드를 첨가하고, 플라스크를 캡핑하여, 드라이박스에서 꺼내, 90℃ 오일조에 함침시킨 다음, 6시간 동안 교반하였다. 그 후, 반응물을 1 mL 1N HCl로 켄칭하고 50:50 메탄올:물 혼합물 중에서 침전시켰다. 중합체를 여과하여 진공 하에 건조시켰다. 블록 공중합체의 PDI를 GPC에 의해 측정하고 PLA 블록의 분자량을 ¹H NMR에 의해 측정하였다. 반응을 개략적으로 도 2에 도시한다.

실시예 3

폴리락티드(PLA) 단독 중합체의 합성

PTMSS-b-PLA와 동일한 과정을 사용하여 PLA 단독 중합체를 합성하였으나, 도 3에 도시한 바와 같이, PTMSSOH 매크로개시체 대신에 개시체로서 건조 이소프로판올을 사용하였다.

표 1

샘플	M _n PTMSSOH	PDI PTMSSOH	M _n PLA	PDI PTMSS-PLA	부피% PLA	형태 (SAXS)	d (nm)
PTMSS ₆ -b-PLA _{4,1}	6000	1.13	4100	1.09	36.1	실린더	12.1
PTMSS ₆ -b-PLA _{7,1}	6000	1.13	7100	1.07	49.5	라멜라	15.3

참조:

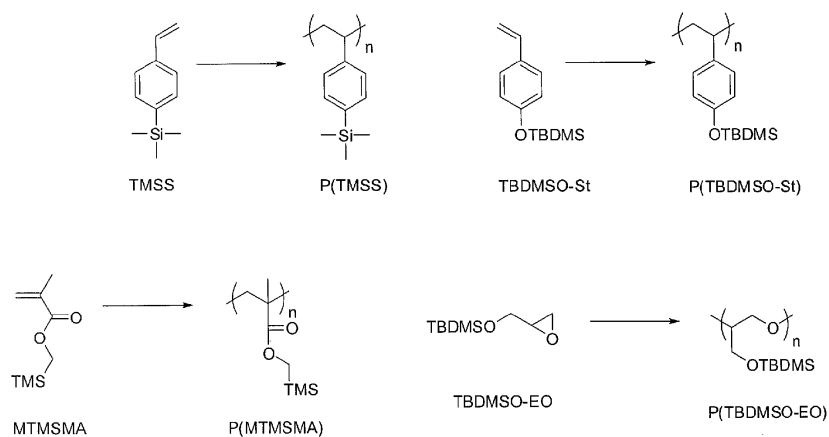
- [0074] 1. Ross, C. A. (2001) Patterned Magnetic Recording Media, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31(1), 203-238.
- [0075] 2. Yang, X. et al. (2008) Toward 1 Tdot/in.2 nanoimprint lithography for magnetic bit-patterned media: Opportunities and challenges *J Vac. Sci. Technol.* 26(6), 2604-2610
- [0076] 3. Ruiz, R. et al. (2008) Density Multiplication and Improved Lithography by Directed Block Copolymer Assembly, *Science* 527(5891), 936-939.
- [0077] 4. Bates, F. S. and Frednckson, G. H. (1990) Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41, 525-557.
- [0078] 5. Li, M. and Ober, C. K. (2006) Block copolymer patterns and templates, *Mater. Today* 9(9), 30-39.
- [0079] 6. Colburn, M. et al. (2000) Step and flash imprint lithography for sub-100-nm patterning, *Proc. SPTE-Int. Soc. Opt. Eng.* 3997, 453-457.
- [0080] 7. Kim, H.-C. et al. (2001) A Route to Nanoscopic SiO₂ Posts via Block Copolymer Templates, *Adv. Mater.* 73(11), 795-797.
- [0081] 8. Nagarajan, S. et al. (2008) An Efficient Route to Mesoporous Silica Films with Perpendicular Nanochannels, *Adv. Mater.* 20(2), 246-251.
- [0082] 9. Lammertink, R. G. H. et al. (2000) Nanostructured Thin Films of Organic- Organometallic Block Copolymers: One-Step Lithography with Poly(ferrocenylsilanes) by Reactive Ion Etching, *Adv. Mater.* 12(2), 98-103.
- [0083] 10. Gillham, J. K. (1986) Formation and Properties of Thermosetting and High Tg Polymeric Materials, *Polym. Eng. Sci.* 26(20), 1429-1433.
- [0084] 11. Bates, F. S. and Fredrickson, G. H. (1999) Block Copolymers? Designer Soft Materials, *Phys. Today* 52(2), 32-38.
- [0085] 12. Kim, H.-C, Park, S.-M., and Hinsberg, W. D. (2009) Block Copolymer Based Nano structures: Materials, Processes, and Applications to Electronics, *Chemical Reviews* 110(1), 146-177.
- [0086] 13. Park, M. et al. (1997) Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of ~1011 Holes in 1 Square Centimeter, *Science* 275(5317), 1401-1404.
- [0087] 14. Han, E. et al. (2009) Perpendicular Orientation of Domains in Cylinder-Forming Block Copolymer Thick Films by Controlled Interfacial Interactions, *Macromolecules* 42(13), 4896-4901.
- [0088] 15. Ryu, D. Y. et al. (2007) Surface Modification with Cross-Linked Random Copolymers: Minimum Effective Thickness, *Macromolecules* 40(12), 4296-4300.
- [0089] 16. Walton, D. G. et al. (1994) A Free Energy Model for Confined Diblock Copolymers, *Macromolecules* 27(21), 6225-6228.
- [0090] 17. Bates, C. M. et al. (2011) Polymeric Cross-Linked Surface Treatments for Controlling Block Copolymer Orientation in Thin Films, *Langmuir* 27(5), 2000-2006.
- [0091] 18. Xiao, S. and Yang, X. "Formation of a Device Using Block Copolymer Lithography," United States Patent Application 20090305173 Application 12/135387, filed June 9, 2008. (Published December 10, 2009).
- [0092] 19. Millward, D. B. and Stuen, K. "One-dimensional arrays of block copolymer cylinders and applications thereof," United States Patent 8,101,261 Application 12/030562, filed February 13, 2008. (Published January 24, 2012).
- [0093] 20. Vayer, M. et al. (2010) Perpendicular orientation of cylindrical domains upon solvent annealing thin films of polystyrene-b-poly lactide, *Thin Solid Films* 575(14), 3710-3715.
- [0094] 21. Zalusky, A. S. et al. (2002) Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene-Poly lactide Block

Copolymers, J Am. Chem. Soc. 124(43), 12761-12773.

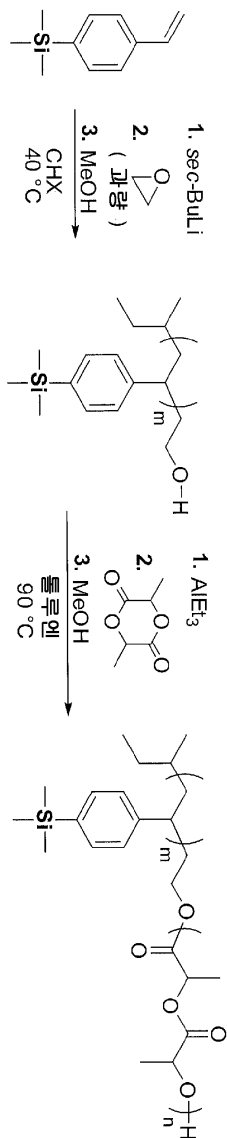
- [0095] 22. Wang, Y. and Hillmyer, M. A. (2000) Synthesis of Polybutadiene-Polylactide Diblock Copolymers Using Aluminum Alkoxide Macroinitiators. Kinetics and Mechanism, Macromolecules 33(20), 7395-7403.
- [0096] 23. Jung, Y. S. and Ross, C. A. (2007) Orientation-Controlled Self-Assembled Nanolithography Using a Polystyrene-Polydimethylsiloxane Block Copolymer, Nano Lett. 7(7), 2046-2050.
- [0097] 24. Ku, S. J. et al. (2011) Nanoporous hard etch masks using silicon-containing block copolymer thin films, Polymer 52(1), 86-90.
- [0098] 25. Willson, C. G. et al. "Silicon-Containing Block Co-Polymers, Methods for Synthesis and Use," United States Patent Application 61/315,235, filed March 18, 2010.
- [0099] 26. Willson, C. G. et al. "Silicon-Containing Block Co-Polymers, Methods for Synthesis and Use," United States Patent Application PCT US11/28867, filed March 17, 2011.

도면

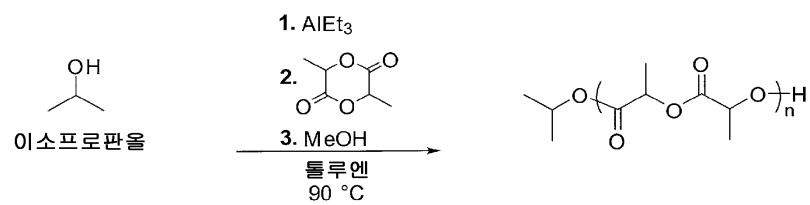
도면1



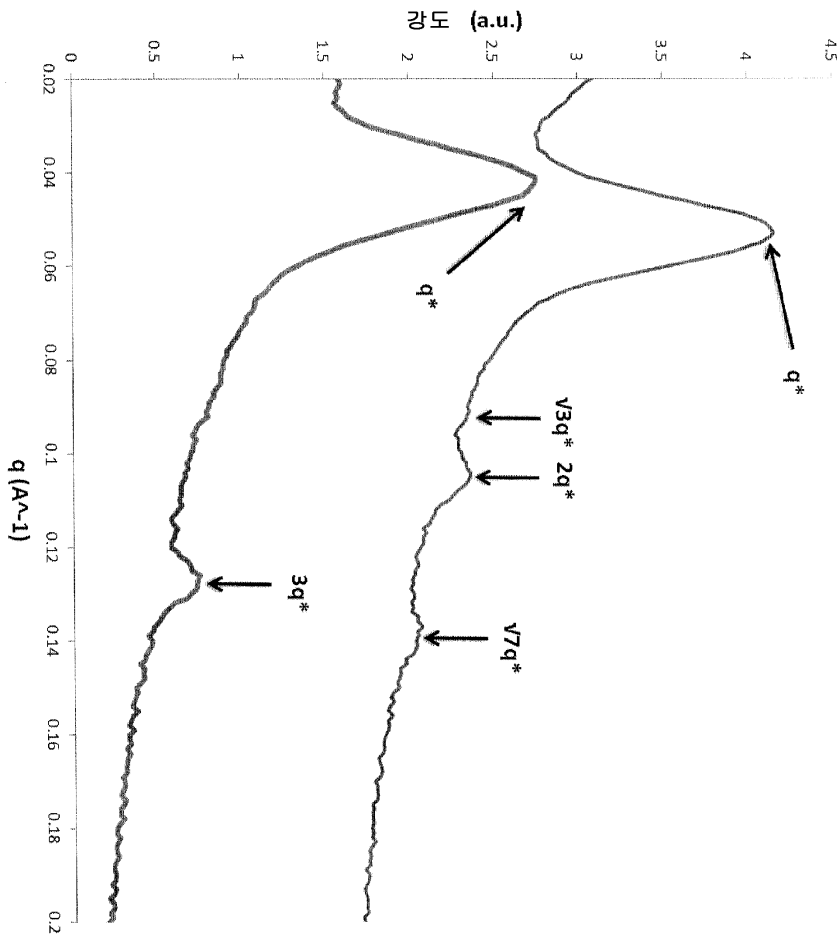
도면2



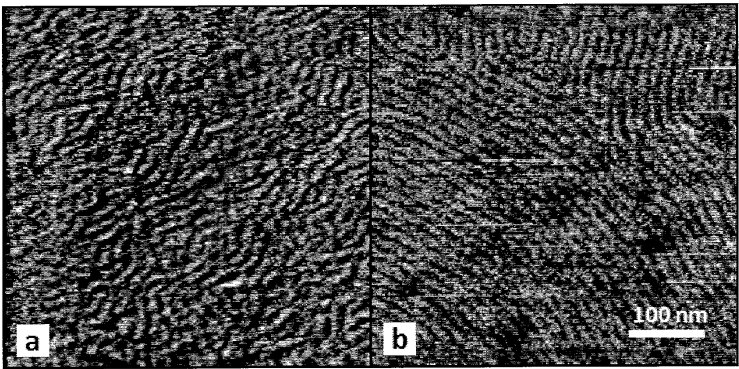
도면3



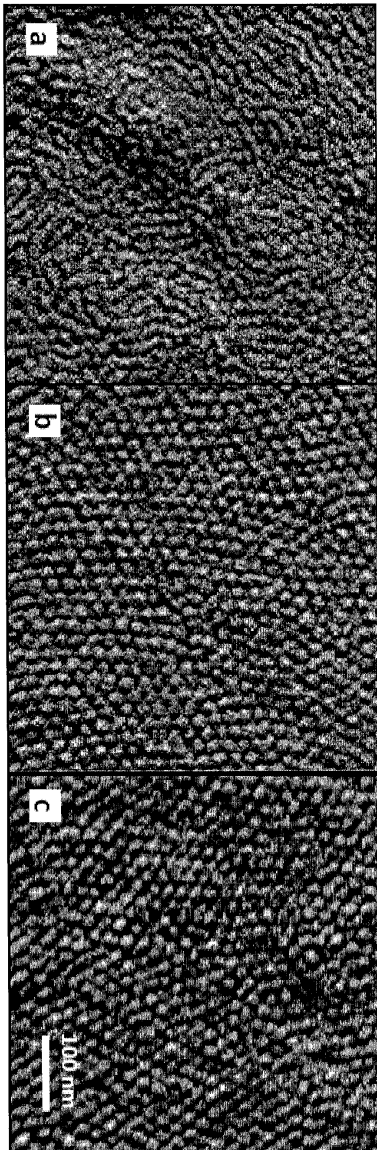
도면4



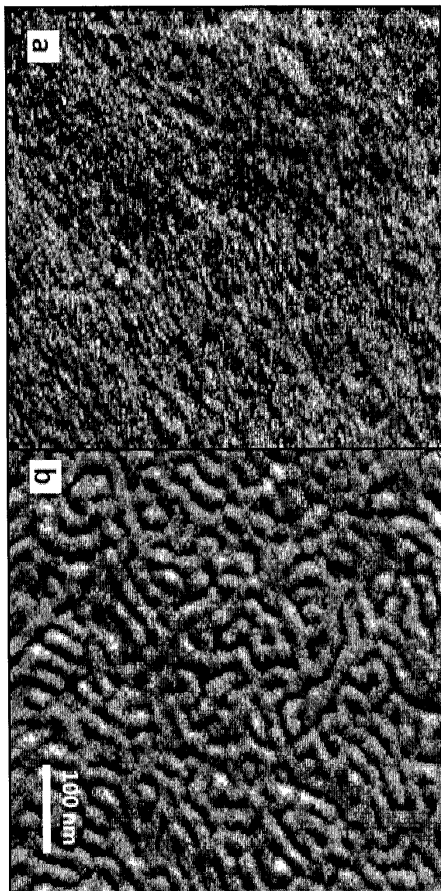
도면5



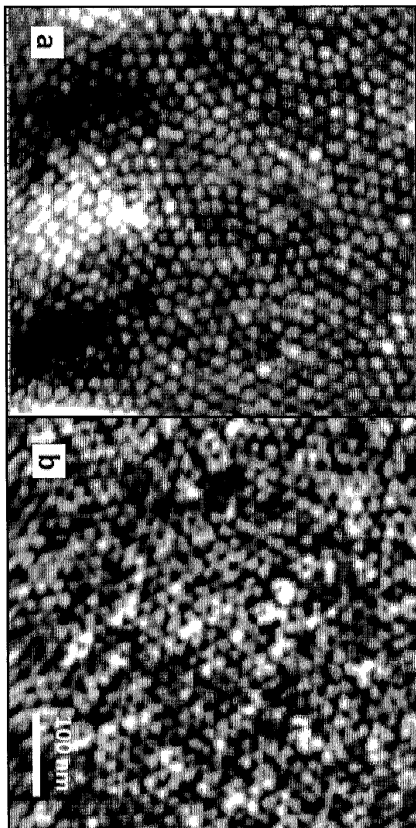
도면6



도면7



도면8



도면9

