



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0136291
(43) 공개일자 2017년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/027 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/033 (2006.01)
H01L 21/308 (2006.01) H01L 21/324 (2017.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/0271 (2013.01)
G03F 7/0002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0068182
(22) 출원일자 2016년06월01일
심사청구일자 2016년06월01일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
부산대학교 산학협력단
부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 (장전동, 부산대학교)
(72) 발명자
방준하
서울특별시 서초구 효령로 84 대우효령아파트 105동 504호
최영선
부산광역시 동래구 문화로 15 동래센트럴파크하이츠1단지 102동 2502호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

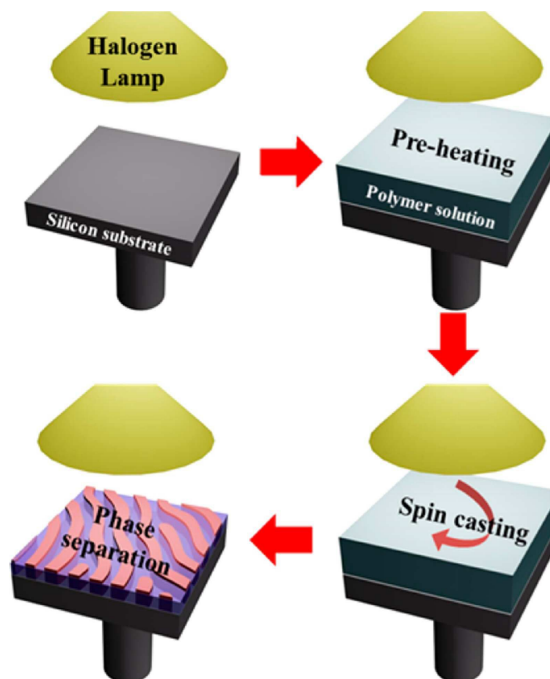
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, 기판 상에 블록 공중합체 (block copolymers, BCP) 용액을 도포하고 스핀 코팅 및 상기 기판에 열을 가해줌으로써 상기 블록 공중합체의 자가 조립에 의해서 상기 블록 공중합체의 패턴을 형성하는 방법에 있다 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



어서, 상기 스핀 코팅과 동시에 열 처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 블록 공중합체를 이용한 미세구조 형성의 공정을 간소화함으로써, 나노리소그래피를 이용한 대량 생산에 적합한 공정을 제공할 수 있는 바, 특히, 매우 간단한 장비 구성을 통해서 나노 패턴을 구현하는 것이 가능하다. 이를 통해서, 기존의 복잡한 공정에서 야기되는 나노 패턴의 결함 발생율을 획기적으로 낮출 수 있으며, 공정 시간 단축을 통해서 대량 생산의 효율성을 높일 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01L 21/02282 (2013.01)

H01L 21/0337 (2013.01)

H01L 21/3086 (2013.01)

H01L 21/324 (2013.01)

정현중

서울특별시 성북구 오패산로 90, 122동 1401호

(72) 발명자

허준

서울특별시 서초구 신반포로33길 64 1동 111호

우상훈

서울특별시 중랑구 면목로55길 28 5층

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A2A01006008

부처명 이공분야기초연구사업

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업 - 핵심연구지원사업

연구과제명 특이 구조 블록 공중합체의 아키텍처 설계를 통한 10 nm 이하/100nm 이상의 나노패턴 구현

기 여 율 50/100

주관기관 고려대학교

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013M3A6B1078869

부처명 원천기술개발사업

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프런티어사업 - 하이브리드 인터페이스 기반 미래소재 연구

연구과제명 초고강도 하이브리드 접착소재 원천기술 개발

기 여 율 25/100

주관기관 부산대학교

연구기간 2015.09.01 ~ 2016.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012M3A7B4035323

부처명 원천기술개발사업

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노·소재 기술개발사업 - 나노·소재원천기술개발사업

연구과제명 10 nm 급 3차원 나노 구조물 제작을 위한 나노 임프린트와 나노막대형성기술

기 여 율 25/100

주관기관 고려대학교

연구기간 2015.07.01 ~ 2016.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

기판 상에 블록 공중합체 (block copolymers, BCP) 용액을 도포하고 스핀 코팅 및 상기 기판에 열을 가해줌으로써 상기 블록 공중합체의 자가 조립에 의해서 상기 블록 공중합체의 패턴을 형성하는 방법에 있어서, 상기 스핀 코팅과 동시에 열 처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 블록 공중합체는 30 내지 500 kg/mol의 수평균 분자량 및 2 미만의 분산도를 갖는 층상 구조 폴리(스티렌-*b*-메틸 메타크릴레이트) (lamella-forming symmetric poly(styrene-*b*-methyl methacrylate, PS-*b*-PMMA)인 것을 특징으로 하는 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 기판은 실리콘 웨이퍼 기판인 것을 특징으로 하는 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 스핀 코팅은 상기 기판 상에 상기 블록 공중합체 용액을 도포하고 예열하는 단계; 및 상기 기판을 열 복사 조건 하에서 회전시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 예열은 1초 내지 10분 동안 수행될 수 있으며, 상기 회전은 500 rpm 내지 5000 rpm의 회전 속도로 10초 내지 5분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열을 가해주는 단계는 상기 스핀 코팅을 수행하기 위한 회전판 상단에 할로겐 램프 열원을 배치하고, 상기 할로겐 램프로부터 복사되는 열을 상기 회전판에 가해줌으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열을 가해줌으로써 상기 블록 공중합체 용액의 온도를 100 °C 내지 250 °C로 유지해주면서 상기 스핀 코팅을 수행하는 것을 특징으로 하는 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 블록 공중합체 용액을 제조하기 위한 용매는 100 °C 내지 350 °C의 비등점을 갖는 용매인 것을 특징으로 하는 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 블록 공중합체 용액을 제조하기 위한 용매는 250 °C 내지 350 °C의 비등점을 갖는 용매인 것을 특징으로 하는 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 블록 공중합체 용액을 제조하기 위한 용매는 톨루엔, 디메틸포름아미드 (DMF), 디페닐 에테르 (DPE), 및 디벤질 에테르 (DBE)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 블록 공중합체 용액을 제조하기 위한 용매는 디페닐 에테르 (DPE) 또는 디벤질 에테르 (DBE)인 것을 특징으로 하는 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 블록 공중합체의 자가 조립에 의한 블록 공중합체 패턴의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 블록 공중합체 (block copolymers, BCPs) 리소그래피는 블록 공중합체의 자가 조립을 이용해 나노 수준의 패턴을 제작하는 방법이다. 이는 고분자가 자체적으로 갖고 있는 다양한 장점을 이용할 수 있는 기술이므로, 현재 주로 사용되는 광학 리소그래피의 기술적, 경제적 한계를 극복할 수 있는 대체 기술로써 각광받고 있다. 그러나, 이러한 장점에도 불구하고, 구현된 패턴의 정확성 및 공정 속도와 관련해서 아직도 해결되지 않은 기술적 문제점들이 다수 존재하며, 이러한 문제점들로 인해서 블록 공중합체 리소그래피 기술을 실제 적용하는데 아직 한계가 있다.

[0003] BCPs의 패턴 형성을 위한 가장 보편적이고 통상적인 과정은 3 단계로서, 기판의 표면 에너지 조절, 스핀 코팅, 열 처리 (thermal annealing, TA)이다. 특히 마지막 TA 과정은 용융상태 BCPs의 낮은 정렬 동역학 (ordering kinetics)로 인해서, 수 시간 또는 수 일이 소요되는 공정이다.

[0004] 이와 관련해서, BCPs의 정렬 동역학을 빠르게 하기 위해서 많은 연구가 이루어진 바 있으며, 가장 흔한 방법은 상 분리 과정 중 BCP 필름 내로 용매 증기를 침투시키는 용매 증발법 (solvent vapor annealing, SVA) 이다 (비특허문헌 1 내지 4). 이 방법은 TA에 비해서, 매우 짧은 공정 시간을 요구한다. 이는 BCPs 박막 내로 침투한 용매로 인해서, 박막 내 BCP 사슬의 이동 속도가 현저하게 증가하게 되고, 결과적으로 TA에 비해서 BCPs의 정렬 동역학이 증가하기 때문이다. 특히, 최근의 SVA 관련 논문에 따르면 부수적인 공정이 조합된 경우, 정렬 동역학이 더욱 향상되는 것으로 보고된 바 있다 (비특허문헌 5).

[0005] 일례로, Buriak 그룹에서는 마이크로파장을 이용해서 BCP 패턴을 매우 빠르게 형성하는 방법을 보고한 바 있으며, 정렬 동역학을 증가시키기 위해서 용매 증기압 및 어닐링 온도를 순간적으로 상승시키는 방법을 사용하였다 (비특허문헌 6). 또한, Ross 및 공동연구진들은 TA 및 SVA를 조합하는 용매열 어닐링 셋업을 사용하여 수 분 이내에 정렬이 가능한 공정을 만든 바 있다 (비특허문헌 7). 이 두가지 연구는 SVA와 부수적인 공정의 조합이 BCP 정렬 동역학에 있어서 동반 상승 효과가 나타남을 반증하는 것이다.

[0006] 위의 방법들은 수 시간에서 수 일 정도 걸리는 공정을 단 몇 분 이내로 줄였다는 점에서 큰 장점을 보이지만,

부수적인 공정이 추가됨으로써, 공정이 복잡해지고, 실제 적용이 어렵다는 점은 반드시 해결되어야 할 문제점이다.

[0007] 이러한 관점에서, BCPs 패턴의 품질을 유지하면서도, 단순하고 신속하게 패턴을 제작할 수 있는 새로운 공정의 필요성이 대두되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Park, S.; Lee, D. H.; Xu, J.; Kim, B.; Hong, S. W.; Jeong, U.; Xu, T.; Russell, T. P. Science 2009, 323, 1030.1033.

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Kim, S. H.; Misner, M. J.; Xu, T.; Kimura, M.; Russell, T. P. Adv. Mater. 2004, 16, 226.231.

(비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: Jung, Y. S.; Ross, C. A. Adv. Mater. 2009, 21, 2540.2545.

(비특허문헌 0004) 비특허문헌 4: Thompson, R. L.; McDonald, M. T.; Lenthall, J. T.; Hutchings, L. R. Macromolecules 2005, 38, 4339.4344.

(비특허문헌 0005) 비특허문헌 5: Park, W. I.; Kim, K.; Jang, H.-I.; Jeong, J. W.; Kim, J. M.; Choi, J.; Park, J. H.; Jung, Y. S. Small 2012, 8, 3762.3768.

(비특허문헌 0006) 비특허문헌 6: Zhang, X.; Harris, K. D.; Wu, N. L. Y.; Murphy, J. N.; Buriak, J. M. ACS Nano 2010, 4, 7021.7029.

(비특허문헌 0007) 비특허문헌 7: Gotrik, K. W.; Ross, C. Nano Lett. 2013, 13, 5117.5122.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에, 본 발명에서는 블록 공중합체 박막을 이용한 나노패턴 형성 시, 필요한 어닐링 시간 최소화와 공정 단계 감소를 통해서, 나노스케일의 블록 공중합체 패턴을 대량으로 신속하게 생산할 수 있는, 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 이에, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서,

[0011] 기관 상에 블록 공중합체 (block copolymers, BCP) 용액을 도포하고 스핀 코팅 및 상기 기관에 열을 가해줌으로써 상기 블록 공중합체의 자가 조립에 의해서 상기 블록 공중합체의 패턴을 형성하는 방법에 있어서, 상기 스핀 코팅과 동시에 열 처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 블록 공중합체는 30 내지 500 kg/mol의 수평균 분자량 및 2 미만의 분산도를 갖는 층상 구조 폴리(스티렌-*b*-메틸 메타크릴레이트) (lamella-forming symmetric poly(styrene-*b*-methyl methacrylate, PS-*b*-PMMA)일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 기관은 실리콘 웨이퍼 기관일 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 스핀 코팅은 상기 기관 상에 상기 블록 공중합체 용액을 도포하고 예열하는 단계; 및 상기 기관을 열 복사 조건 하에서 회전시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 예열은 1초 내지 10분 동안 수행될 수 있으며, 상기 회전은 500 rpm 내지 5000 rpm의 회전 속도로 10초 내지 5분 동안 수행될 수 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 열을 가해주는 단계는 상기 스핀 코팅을 수행하기 위한 회전판 상단에 할로겐 램프 열원을 배치하고, 상기 할로겐 램프로부터 복사되는 열을 상기 회전판에 가해줌으로써 수행될

수 있다.

- [0017] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 열을 가해줌으로써 상기 블록 공중합체 용액의 온도를 100 °C 내지 250 °C로 유지해주면서 상기 스핀 코팅을 수행할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 블록 공중합체 용액을 제조하기 위한 용매는 100 °C 내지 350 °C의 비등점을 갖는 용매일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 블록 공중합체 용액을 제조하기 위한 용매는 250 °C 내지 350 °C의 비등점을 갖는 용매일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 블록 공중합체 용액을 제조하기 위한 용매는 톨루엔, 디메틸포름아미드 (DMF), 디페닐 에테르 (DPE), 및 디벤질 에테르 (DBE)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 용매일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 블록 공중합체 용액을 제조하기 위한 용매는 디페닐 에테르 (DPE) 또는 디벤질 에테르 (DBE)일 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따르면, 블록 공중합체를 이용한 미세구조 나노패턴 형성의 공정을 간소화함으로써, 나노리소그래피를 이용한 대량 생산에 적합한 공정을 제공할 수 있는 바, 특히, 매우 간단한 장비 구성을 통해서 나노 패터닝을 구현하는 것이 가능하다. 이를 통해서, 기존의 복잡한 공정에서 야기되는 나노 패턴의 결함 발생율을 획기적으로 낮출 수 있으며, 공정 시간 단축을 통해서 대량 생산의 효율성을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 방법을 개략적으로 도시한 모식도이다.
- 도 2a 내지 2d는 20 °C (도 2a) 및 70 °C (도 2b)에서 인 시투 어닐링 3분 조건으로 BCP/톨루엔을 스핀 코팅, 또한 20 °C (도 2c) 및 70 °C (도 2d)에서 인 시투 어닐링 3분 조건으로 BCP/DME를 스핀 코팅함으로써 제조된 PS-*b*-PMMA 필름 ($M_n = 75 \text{ kg/mol}$)에 대한 SEM 영상들을 도시한 도면이다.
- 도 3a 및 3b는 200 °C에서 인 시투 어닐링 3분 조건으로 BCP/DPE 및 BCP/DBE를 스핀 코팅함으로써 제조된 PS-*b*-PMMA 필름 ($M_n = 75 \text{ kg/mol}$)에 대한 SEM 영상들을 도시한 도면이고, 도 3c는 상기 PS-*b*-PMMA 필름에 대한 소각 X-선 산란 (Grazing incidence small angle X-ray scattering, GISAXS) 그래프를 도시한 도면이다.
- 도 4a는 박막 내의 용매 분율 ϕ (실선) 및 온도 (점선)의 변화를 200 °C 인 시투 어닐링 하에서 BCP/DBE의 스핀 코팅 시스템에 대해서 0-210 s의 처리 시간 동안 시간에 대해서 도시한 그래프이다.
- 도 5는 용매 (톨루엔, DMF, DPE, DBE)-온도 (20, 70, 100, 150, 및 200 °C)의 가변 영역 중 모폴로지 지도를 도시한 도면이다.
- 도 6a 내지 6c는 동일한 스핀 코팅 방법 (BCP/DBE 스핀 코팅 3분, 200 °C에서 3분 인 시투 어닐링)에 의해서 제조된 $M_n = 51, 129, \text{ 및 } 235 \text{ kg/mol}$ 의 PS-*b*-PMMA 필름들에 대한 SEM 영상들을 도시한 도면이고, 도 6d는 200 °C에서 3일 동안 어닐링한 경우 형성된 PS-*b*-PMMA 필름에 대한 SEM 영상을 도시한 도면이다.
- 도 7은 도 1에 도시된 할로겐 램프로 가열하는 동안 기관의 온도 프로파일을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.
- [0025] 본 발명에서는 단일 스핀 코팅 공정만으로도 수 분 이내에 BCP 박막의 나노패터닝이 가능한 매우 효과적인 방법을 제안한다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 기관의 표면 에너지 조절 뿐만 아니라 추가적인 어닐링 공정을 필요로 하지 않고, 따라서 패턴 품질 저하 없이 BCP 패터닝 공정을 최소화하는 것을 가능케 한다.
- [0026] 본 발명에 따른 방법은 인 시투로 열적 어닐링을 수행하는 동안 저휘발성 용매를 사용하여 BCP 용액 방울을 스핀 코팅하는 방법에 기초한다. 도 1은 본 발명에 따른 방법을 개략적으로 도시한 모식도이며, 도 1을 참조하면, 상기 인 시투 열적 어닐링은 단순히 스핀 코팅 척 (chuck)의 상단에 할로겐 램프를 배치함으로써 디자인될 수 있다. 이때, 상기 할로겐 램프와 도포되는 샘플 사이의 거리는 일정하게 유지하되, 상기 할로겐 램

프로부터의 광 강도를 조절하여 타겟 어닐링 온도에 도달하게 한다.

- [0027] 구체적으로, 본 발명에 따른 용매열 스핀 코팅 단일 공정을 이용한 자가 조립 블록 공중합체 패턴의 제조방법은,
- [0028] 기관 상에 블록 공중합체 (block copolymers, BCP) 용액을 도포하고 스핀 코팅 및 상기 기관에 열을 가해줌으로써 상기 블록 공중합체의 자가 조립에 의해서 상기 블록 공중합체의 패턴을 형성하는 방법에 있어서, 상기 스핀 코팅과 동시에 열 처리를 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 상기 블록 공중합체는 30 내지 500 kg/mol의 수평균 분자량 및 2 미만의 분산도를 갖는 것이 바람직한데, 상기 범위 미만 또는 초과 수평균 분자량을 갖는 경우에는 상분리가 발생되지 않는다는 문제점이 있고, 분산도가 2 이상인 경우에도 나노패턴 구현이 곤란하다는 문제점이 있어서 바람직하지 않다. 예를 들어, 바람직하게는 상기 수치 범위를 갖는 층상 구조 폴리(스티렌-*b*-메틸 메타크릴레이트) (lamella-forming symmetric poly(styrene-*b*-methyl methacrylate, PS-*b*-PMMA)를 블록 공중합체로서 사용하여 실리콘 웨이퍼 등의 적당한 기관 상에서 스핀 코팅 공정을 수행할 수 있다.
- [0030] 상기 스핀 코팅은 상기 기관 상에 상기 블록 공중합체 용액을 도포하고 예열하는 단계; 및 상기 기관을 열 복사 조건 하에서 회전시키는 단계를 포함할 수 있는데, 구체적으로는, 1초 내지 10분 동안 예열 과정을 수행한 다음, 500 rpm 내지 5000 rpm의 회전 속도로 10초 내지 5분 동안 기관을 회전시키면서 스핀 코팅을 수행할 수 있다. 이때, 블록 공중합체 용액 방울의 예열은 용액의 증기압을 높여서 증발이 효율적으로 발생되도록 하는 역할을 하며, 스핀 코팅의 회전 속도가 500 rpm 미만인 경우에는 용액이 효과적으로 증발되지 못하여 박막이 형성되지 않는 문제점이 있고, 5000 rpm을 초과하는 경우에는 용액이 너무 빠르게 증발하여 고른 박막이 형성되지 않는다는 문제점이 있다. 또한, 스핀 코팅 공정 수행 시간이 10초 미만인 경우에는 용액이 모두 증발하지 않아서 박막이 형성되지 않는 문제점이 있고, 5분을 초과하는 경우에는 용액이 모두 증발한 후에 박막에 열이 추가로 가해지면서 BCPs가 산화로 인해서 타버리는 (degradation) 문제점이 있다.
- [0031] 특히, 하기 실시예로부터도 알 수 있는 바와 같이, 상기 열을 가해주는 단계는 상기 스핀 코팅을 수행하기 위한 스핀 코팅 척 (chuck) 또는 회전판 상단에 할로겐 램프 등과 같은 열원을 배치하고, 상기 열원으로부터 복사되는 열을 상기 회전판에 가해줌으로써 간단하게 수행될 수 있다. 이때, 열원에 의해서 기관 상의 블록 공중합체의 온도가 상승하는 바, 상기 블록 공중합체 용액의 온도를 100 °C 내지 250 °C로 유지해주면서 상기 스핀 코팅을 수행할 수 있다. 이때 블록 공중합체의 인 시투 어닐링 온도인 상기 온도는 폴리머의 유동성에 영향을 주고, 결과적으로 최종적으로 제조된 필름의 상 분리 모폴로지에도 영향을 주는 바, 상기 온도가 100 °C 미만인 경우에는 용매가 증발하지 않아서 박막이 형성되지 않는다는 문제점이 있고, 250 °C를 초과하는 경우에는 BCPs가 산화로 인해서 타버리는 (degradation) 문제점이 있다.
- [0032] 또한, 상기 블록 공중합체 용액을 제조하기 위한 용매의 선택을 본 발명을 성공적으로 수행하기 위한 중요한 사항인데, 후술하는 바와 같이, 용매는 i) 블록 공중합체에 대해서 중성적으로 우수해야 하고; 또한 ii) 낮은 점도를 지님으로써 어닐링 온도에서 BCP 필름 중에서 높은 체류 시간을 가져야 한다.
- [0033] 예를 들어, 상기 블록 공중합체 용액을 제조하기 위한 용매는 100 °C 내지 350 °C, 바람직하게는 250 °C 내지 350 °C의 비등점을 갖는 용매일 수 있으며, 그 구체적인 예로는, 톨루엔, 디메틸포름아미드 (DMF), 디페닐 에테르 (DPE), 및 디벤질 에테르 (DBE)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 용매를 들 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 용매는 디페닐 에테르 (DPE) 또는 디벤질 에테르 (DBE)일 수 있다.
- [0034] 이하, 실시예를 통해서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0035] BCPs의 경우, 본 발명에서는 다양한 분자량 ($M_n = 51, 75, 129, \text{ 및 } 235 \text{ kg/mol}$)이고, $D < 1.1$, 이때 M_n 은 수평균 분자량이고, D 는 분산도)을 갖는 층상 구조 폴리(스티렌-*b*-메틸 메타크릴레이트) (lamella-forming symmetric poly(styrene-*b*-methyl methacrylate, PS-*b*-PMMA)를 사용하였다. BCP의 스핀 코팅을 위한 실리콘 웨이퍼 (Si) 기관은 탈이온수, 메탄올, 및 아세톤을 사용하여 초음파 처리 조건 하에서 15분 동안 세정하였다.
- [0036] 기관 중화 없이도, 실리콘 웨이퍼는 선호적으로 PMMA 블록과 상호작용하였으며, 이러한 사실은 Young-Owens-Wendt 방정식을 사용하여 하기 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이 실리콘 웨이퍼 상의 물과 다이요오도메탄의 접촉 각으로부터 계산된 Si/PMMA 및 Si/PS 계면 장력에 의해서 확인하였다.

표 1

	물의 접촉각 (°)	다이요오도 메탄의 접촉 각 (°)	표면 장력의 분산 성분 (dyne/cm)	표면 장력의 극성 성분 (dyne/cm)	표면 장력 (dyne/cm)	Si 웨이퍼와 의 계면 장력 (dyne/cm)
PS	76.2	50.1	34.5	6.1	40.6	3.8
PMMA	68.7	58.2	29.6	11.5	41.1	1.5
Si 웨이퍼	49.2	42.8	38.1	19.3	57.4	-

이어서, 상기 코팅 척 상에 고정된 실리콘 웨이퍼 상의 BCP 용액 방울을 정지 상태에서 30초 동안 예열함으로써 방울을 가열하고, 할로젠 램프로부터의 열 복사 조건 하에서 3000 rpm으로 3분 동안 스핀 코팅을 수행하였다. BCP 필름의 두께는 BCP 용액의 농도를 0.5-1.5 L₀로 함으로써 조절하였는 바, 여기에서 L₀는 벌크 상태에서 층상 구조 패턴의 주기를 의미한다. L₀ 수치가 51, 75, 129, 및 235 kg/mol PS-b-PMMA인 경우, 이는 각각 28, 41, 66, 및 102 nm에 해당된다. 모폴로지 영상은 반응성 이온 에칭 이후에 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 획득하였다.

특히, BCP 용액을 제조하기 위한 용매의 선택은 본 발명에 따른 방법에 있어서 매우 중요한 사항인데, 하기 2가지 사항을 필수적으로 고려해야 한다: (1) 용매는 PS 및 PMMA 블록 모두에 대해서 중성적, 즉 PS 및 PMMA 모두를 동일하게 용해시킬 수 있어야 하고; (2) 용매는 낮은 휘발성을 지님으로써 어닐링 온도에서 BCP 필름 중에서 높은 체류 시간을 가져야 한다. 따라서, 다른 휘발성을 갖는 용매의 효과를 조사하기 위해서, PS-b-PMMA 용액 제조를 위해서 4가지 다른 용매들을 사용하여 스핀 코팅 공정을 수행하였는 바, 톨루엔, 디메틸포름아미드 (DMF), 디페닐 에테르 (DPE), 및 디벤질 에테르 (DBE)가 그것이다.

하기 표 2에는 상기 4가지 용매들의 비등점 및 Hansen 용해도 패러미터들을 표시하였는 바, 상기 패러미터들은 분산도 (δ_d), 극성 (δ_p), 및 수소 결합 (δ_h) 기여도가 포함된다.

표 2

	비등점 (°C)	용해도 패러미터 [δ_d , δ_p , δ_h] (MPa ^{1/2})
톨루엔	110	[18.0, 1.4, 2.0] ^a
DMF	153	[17.4, 13.7, 11.3] ^a
DPE	258	[19.5, 3.5, 5.8] ^b
DBE	298	[17.4, 3.7, 7.4] ^a

a: Barton, A. F. CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1991; pp 153-157 and 424.

b: Hansen, C. M. In Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007; pp 335, 408, 495, 498.

상기 비등점은 용매의 비휘발성에 대한 경향을 나타내며, DBE, DPE, DMF, 및 톨루엔의 순서를 나타낸다. 또한, 본 발명에서는 하기 수학적 식 1에 의해서 상대 에너지 차이 (relative energy difference, RED)로 측정되는 PS 및 PMMA 에 대한 4가지 용매들의 용해도 (solubility)를 측정하였다.

[수학적 식 1]

$$RED = R_o^{-1} [4(\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2]^{1/2}$$

상기 수학적 식 1에서, $\delta_{d,a}$, $\delta_{p,a}$, $\delta_{h,a}$ 는 종 a에 대한 분산도, 극성 및 수소 결합 기여도이고 (용매의 경우

$\alpha = 1$, 폴리머의 경우 $\alpha = 2$), R_o 는 공간 $[\delta_d, \delta_p, \delta_h]$ 에서 $[\delta_{d,2}, \delta_{p,2}, \delta_{h,2}]$ 에 중심을 갖는 구체의 경계 반경을 나타내는 용질 폴리머에 대한 상호작용 반경을 나타낸다 (하기 표 3 참조).

표 3

	Solubility parameter, [$\delta_d, \delta_p, \delta_h$] (MPa ^{1/2})	RED ^{e,f}			
		Toluene	DMF	DPE	DBE
PS	[21.3, 5.8, 4.3] ^a	0.65	1.03	0.36	0.68
	[18.5, 4.5, 2.9] ^b	0.42~0.63	1.58~2.38	0.46~0.69	0.63~0.95
	[20.3, 9.0, 3.2] ^c	0.81	1.02	0.58	0.82
PMMA	[19.1, 6.5, 3.9] ^d	0.62	0.99	0.48	0.80
	[18.6, 10.5, 7.5] ^b	1.24	0.64	0.86	0.84
	[18.1, 10.5, 5.1] ^b	1.01	0.75	0.79	0.77

^a Barton, A. F. In *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, 2nd ed.; CRC press: Boca Raton, FL, 1991; pp 153-157, 424.

^b Hansen, C. M. In *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, 2nd ed.; CRC press: Boca Raton, FL, 2007; pp 335, 408, 495, 498.

^c Peng, P.; Shi, B.; Jia, L.; Li, B. *J. Macromol. Sci. B* **2010**, *49*, 864-869.

^d van Dyk, J. W.; Frisch, H. L.; Wu, D. T. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, *24*, 473-478.

^e The estimations for PS were based on $R_o = 12.7$ MPa^{1/2}, $R_o = 5.3 \sim 8$ MPa^{1/2}, $R_o = 10.9$ MPa^{1/2} taken from the ref a, b, and c, respectively, with their corresponding ($\delta_d, \delta_p, \delta_h$) values for PS.

^f The estimations for PMMA were based on $R_o = 96.5/\nu^{1/2}$ MPa^{1/2} (ν is the solvent molar volume), $R_o = 8.6$ MPa^{1/2}, and $R_o = 9.5$ MPa^{1/2} taken from the ref d and b, respectively, with their corresponding ($\delta_d, \delta_p, \delta_h$) values for PMMA.

[0048]

[0049]

Hansen 용해도 패러미터 접근법에 따르면, PS와 PMMA에 대해서 용해도가 높은 용매는 RED < 1인 용매로 표시될 수 있으며 (역으로, RED > 1인 경우 용해도가 낮은 용매), 상기 표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에서 사용된 용매들은, 톨루엔 (PMMA에 대해서 용해도가 높거나 또는 약간 높음) 및 DMF (PS에 대해서 용해도가 약간 높음)의 다소 모호한 경우를 제외하고는, PS 및 PMMA에 대해서 용해도가 높은 용매들이라 할 수 있다. 실제로, 톨루엔 및 DMF 중의 BCP 용액들 모두 투명하였으며, 상 분리 조짐이 나타나지 않았다.

[0050]

도 2에는 20 °C (도 2a) 및 70 °C (도 2b)에서 인 시투 어닐링 3분 조건으로 BCP/톨루엔을 스핀 코팅, 또한 20 °C (도 2c) 및 70 °C (도 2d)에서 인 시투 어닐링 3분 조건으로 BCP/DME를 스핀 코팅함으로써 제조된 PS-*b*-PMMA 필름 ($M_n = 75$ kg/mol)에 대한 SEM 영상들을 도시하였다.

[0051]

도 2a 내지 2d를 참조하면, 정렬되지 않은 나노 패턴이 구현된 것을 알 수 있으며, 이로부터 이러한 스핀 코팅 조건에서는 폴리머 유동성이 충분치 않아서 상 분리된 모폴로지가 형성되지 않음을 알 수 있다. 이러한 경우들에서, 용매의 신속한 증발은 PS-*b*-PMMA가 어닐링 온도보다 높은 유리 전이 온도 (~100 °C)를 갖기 때문에 PS-*b*-PMMA 필름을 유리화된 것임을 알 수 있다. DPE 및 DBE를 사용한 스핀 코팅의 경우, BCP 필름은 스핀 코팅을 10분 수행한 이후에도 충분히 건조되지 않았는데, 이는 이러한 온도들에서의 매우 낮은 증기압 때문에 DPE나 DBE가 충분히 증발하지 않았기 때문이다.

[0052]

이와는 대조적으로, 저휘발성 용매를 사용한 BCP 용액을 상승된 어닐링 조건 하에서 스핀 코팅하는 경우에는, 현저한 모폴로지 변화가 관찰되었다. 도 3a 및 3b에는 200 °C에서 인 시투 어닐링 3분 조건으로 BCP/DPE 및 BCP/DBE를 스핀 코팅함으로써 제조된 PS-*b*-PMMA 필름 ($M_n = 75$ kg/mol)에 대한 SEM 영상들을 도시하였다. BCP/DPE를 스핀 코팅하는 경우, SEM 사진에 따르면 벌레형 도메인들 (worm-like domains)이 관찰되었으며, 이는 어셈블리의 초기 단계에서 나타나는 모폴로지임을 알 수 있다. 가장 주목할만한 점은, BCP/DBE로부터 제조된 BCP 나노 패턴의 결정 크기가 ~1 μ m 이상으로 큰 층상 구조 또는 라멜라 패턴을 나타내었다는 점이다. 상기 잘 정렬된 층상 구조는 또한 도 3c에도 도시된 바와 같이, 소각 X-선 산란 (Grazing incidence small angle X-ray scattering, GISAXS)에 의해서도 확인할 수 있었는 바, 도 3c를 참조하면 매우 정렬된 층상 구조 산란 패턴이

잘 나타난다.

- [0053] 상기 잘 정렬된 층상 구조의 형성은 느린 용매 증발과 열적 에너지 사이의 시너지 효과에 기인한 것으로 추측해 볼 수 있는데, 이는 스핀 코팅 과정 도중 BCP 필름에 대한 효과적인 냉각 프로파일을 제공할 수 있다. 이러한 냉각 프로파일은 BCP 박막 내 용매의 양에 따라 두 블록 간 상호작용 패러미터 (interaction parameter)가 변하는 것과 관련이 있다. 즉, 스핀 코팅 과정 중에 BCP 박막 내의 용매의 양이 감소하면서, 상호작용 패러미터가 기존 공정 보다 넓은 범위에서 조절가능한 것이다.
- [0054] 상기 프로파일을 특성화하기 위해서, BCP 용액으로부터 시간에 따른 용매의 분율 ($\phi(t)$), 온도 프로파일 ($T(t)$)를 측정하였다. 용매 분획의 프로파일은 $\Delta_{\infty}/\Delta(t) = 1 - \phi(t)$ 관계식을 사용하여 필름 두께의 측정을 통해서 측정하였으며, 상기 관계식에서 Δ_{∞} 및 $\Delta(t)$ 는 타원편광법 (ellipsometry) (SE MG-1000, Nanoview Co.)에 의해서 각각 시간 t 및 필름이 완전히 건조된 후에 측정된 두께들이다. 특정 시간 t 에서의 두께는 시간 t 에서 스핀코팅을 멈춘 후 즉시 측정하였다. $T(t)$ 의 경우, 샘플 중심 상에 열전대 프로브를 직접 올려놓아서 측정하였는데, 여기에서 각 모멘텀은 스핀 코팅 도중에는 0이다.
- [0055] 도 4a는 용매 분율 ϕ (실선) 및 온도 (점선)의 변화를 200 °C 인 시투 어닐링 하에서 BCP/DBE의 스핀 코팅 시스템에 대해서 0-210 s의 처리 시간 동안 시간에 대해서 도시한 그래프이며, 도면에서 예열 및 스핀 코팅 시간은 각각 진한 음영 영역 및 옅은 음영 영역으로 표시되어 있다. 도 4a를 참조하면, 프로파일 $\phi(t)$ 및 $T(t)$ 는 용매 함량은 S자 곡선과 유사하게 $\phi \approx 0.93$ ($t = 70$ s)으로부터 $\phi \approx 0.0$ ($t > 190$ s)으로 감소하는 반면에, 온도는 스핀 코팅 거의 전체 시간에 걸쳐서 일정하게 유지됨을 알 수 있다. $t = 30-70$ s에서의 용매 분획은 측정불가능하였는데, 이는 스핀 코팅 과정의 초기 단계에서 다량의 용매가 존재함에 따라, 타원편광법에 의해서 BCP 박막의 두께를 측정하는데 어려움이 있었기 때문이다.
- [0056] $\phi(t)$ 및 $T(t)$ 에 대한 분석에 기초하여, 또한 스핀 코팅 도중 BCP의 양립불가성 (degree of incompatibility) 정도에 대한 변이를 측정할 수 있었는 바, $N\chi_{eff}(t) = N\chi(T(t))(1 - \phi(t))$ 로서, 여기에서 N 은 PS-*b*-PMMA BCP의 단량체 수이고, 함수 $\chi(T(t))$ 는 용매 부존재 하에서 $T(t)$ 에서의 PS-PMMA 상호작용 패러미터 (interaction parameter)이다 (Zhao, Y.; Sivanian, E.; Hashimoto, T. *Macromolecules* 2008, 41, 9948-9951.; Russell, T. P.; Hjelm, R. P., Jr; Seeger, P. A. *Macromolecules* 1990, 23, 890-893).
- [0057] 도 4b의 $N\chi_{eff}(t)$ 프로파일에 도시된 바와 같이, 양립불가성 정도인 $N\chi_{eff}(t)$ 는 $N\chi_{eff} \approx 2$ 로부터 $N\chi_{eff} = 28$ 까지 스핀캐스팅 도중에 점차적으로 증가한다. 따라서, 인 시투 어닐링, 타겟 온도 200 °C에서 DBE (bp = 298 °C)를 사용함으로써, 효과적인 냉각 프로파일을 갖는 스핀캐스팅 과정이 제공되며, 여기에서 $N\chi_{eff} \approx 2$ 에 해당하는 초기 (유효) 온도는 $N\chi_{eff} = 28$ 에 해당하는 타겟 어닐링 온도 (200 °C)까지 점차적으로 낮아진다. 종래 문헌에서도 보고된 바와 같이, 잘 평형화된 구조를 제조함에 있어서는 등은 어닐링보다 최적으로 선택된 냉각 프로파일이 더욱 효과적이다 (Chakrabarti, A.; Gunton, J. D. *Phys. Rev. E* 1993, 47, R792 참조).
- [0058] 본 발명에서는 또한 용매-온도의 가변 영역을 커버하는 모폴로지 지도를 작성함으로써 최적의 가공 조건을 알아내기 위한 체계적인 연구를 수행하였는 바, 이에 의해서 다른 변수들은 일정하게 유지하면서도 변수들 중 하나의 독립된 효과를 조사할 수 있었다. 각각의 경우에, 샘플들은 적어도 3회 측정함으로써 본 발명에 따른 방법의 재현성을 담보하고자 하였다.
- [0059] 용매 (톨루엔, DMF, DPE, DBE)-온도 (20, 70, 100, 150, 및 200 °C)의 가변 영역 중 모폴로지 지도에 도시된 바와 같이 (도 5), 고휘발성 용매가 사용되는 경우에는 온도 상승에 의해서 모폴로지 변화에 별다른 영향이 없었는 바, 이는 톨루엔 및 DMF에 대한 영상들의 경우 어닐링 온도에 관계 없이 불규칙한 모폴로지만이 관찰되었다는 사실로부터 알 수 있다. 어닐링 온도를 변화시킴으로써 모폴로지에 변화가 생기는 것은 BCP/DPE 또는 BCP/DBE 스핀 코팅 시스템의 경우만이였다. 이러한 저휘발성 용매의 경우, BCP 방울로부터 용매를 완전히 제거하는 것은 고온 (DPE의 경우 > 100 °C, DBE의 경우 > 150 °C)에서만 달성되었다. 잘 정렬된 층상 구조는 BCP/DBE 스핀 코팅 시스템, 200 °C에서 관찰되었는 바, 이 경우 증발 속도는 모폴로지 변화에 최적화된 것이다.
- [0060] 본 발명에 따른 인 시투 어닐링 하에서의 단순한 스핀 코팅 공정은 또한 다양한 분자량의 PS-*b*-PMMA BCPs에 대해서 수행될 수도 있다. 도 6a 내지 6c에는 동일한 스핀 코팅 방법 (BCP/DBE 스핀 코팅 3분, 200 °C에서 3분 인 시투 어닐링)에 의해서 제조된 $M_n = 51, 129, \text{ 및 } 235 \text{ kg/mol}$ 의 PS-*b*-PMMA 필름들에 대한 SEM 영상들을 도시한 것이다. 기관에 수직인 방향으로 형성된 층상 구조를 나타내는 스트라이프 패턴이 스핀 코팅된 필름 중에서도 선명하게 관찰됨을 알 수 있다. 필름들을 다른 두께로 제조하는 경우에도, 이러한 잘 발달된 층상 구조는

잘 관찰되었는 바, 이는 본 발명에 따른 방법이 필름 두께 의존적이지 않음을 의미하는 것이다. 특히, $M_n = 235$ 인 BCP에 대한 층상 구조의 경우, 200 °C에서 3일 동안 어닐링 함으로써 얻어진 낮은 정렬도를 보이는 나노 패턴 (도 6d)과 비교할 때 현저하게 우수한 것이었다.

[0061] 한 가지 더 주목할 점은, 본 발명에 따라서 제조된 필름들은 디웨팅 (dewetting) 또는 두께 변화를 나타내지 않았는 바, 이러한 현상들은 종래기술에 따른 사후 용매 어닐링 공정에서 종종 관찰되는 현상들이다. 이에 반해서, 본 발명에 따른 방법은 단순히 상승 온도 하에서 BCP 용액을 스핀 코팅하는 공정에 기반할 뿐, 어떠한 사후 어닐링 단계를 수행하지도 않는다

[0062] 종합하면, 본 발명에서는 인 시투 어닐링을 수행하면서 저휘발성 용매를 포함하는 BCP 용액을 스핀 코팅하는 BCP 패턴링 방법을 제공한다. 단일 3분 소요 스핀 코팅 공정에 의해서 다양한 분자량을 갖는 잘 정렬된 층상 패턴의 PS-*b*-PMMA 필름들이 제조되었는 바, 이는 종래 통상적인 방법에서와 같은 부가적인 전처리 또는 사후처리를 필요로 하지 않는다. 본 발명에 따른 스핀 코팅 방법은 다양한 분자량을 갖는 패턴화된 PS-*b*-PMMA 필름, 심지어 매우 점성이 높은 BCPs ($M_n > 200$ kg/mol)에 대해서도 고속 생산이 가능하다.

[0063] 재료

[0064] 층상 구조 PS-*b*-PMMA BCPs ($M_n = 51, 75, 129$ kg/mol)는 Polymer Source Inc.으로부터 구입하였다. 235 kg/mol 층상 구조 PS-*b*-PMMA는 RnS Materials로부터 구입하였다. 톨루엔, 디메틸포름아미드 (DMF), 디페닐 에테르 (DPE), 및 디벤질 에테르 (DBE)는 Sigma-Aldrich Co.로부터 구입하였으며, 추가 정제 없이 그대로 사용하였다.

[0065] 인 시투 어닐링을 위한 가열 셋업

[0066] 스핀 코팅 도중의 인 시투 어닐링은 스핀 코팅 척 상단에 할로겐 램프 (100 W PAR 30 Flood)를 위치시킴으로써 디자인하였다. 먼저, 할로겐 램프와 기관 사이의 거리를 10 cm로 일정하게 유지하였으며, 램프를 켜 이후에는, 온도계 (Fluke 17B+ Multimeter)로 기관 온도를 모니터링하기 위해서 실리콘 기관을 척 (chuck) 상에 위치시켰다. 도 7에 도시된 바와 같이, 기관 온도는 ~10분 경과 후에 200 ± 5 °C에 도달하였다. 타겟 온도 하에서 BCP 용액을 스핀 캐스팅하기 위해서, BCP 용액 방울을 기관 상에 위치시키고, 30초 동안 예열함으로써 스핀 캐스팅 이전에 원하는 온도를 달성하였다. 더 낮은 타겟 기관 온도의 경우, 가변저항기를 사용하여 램프 강도를 조절함으로써 원하는 기관 온도를 달성하였다.

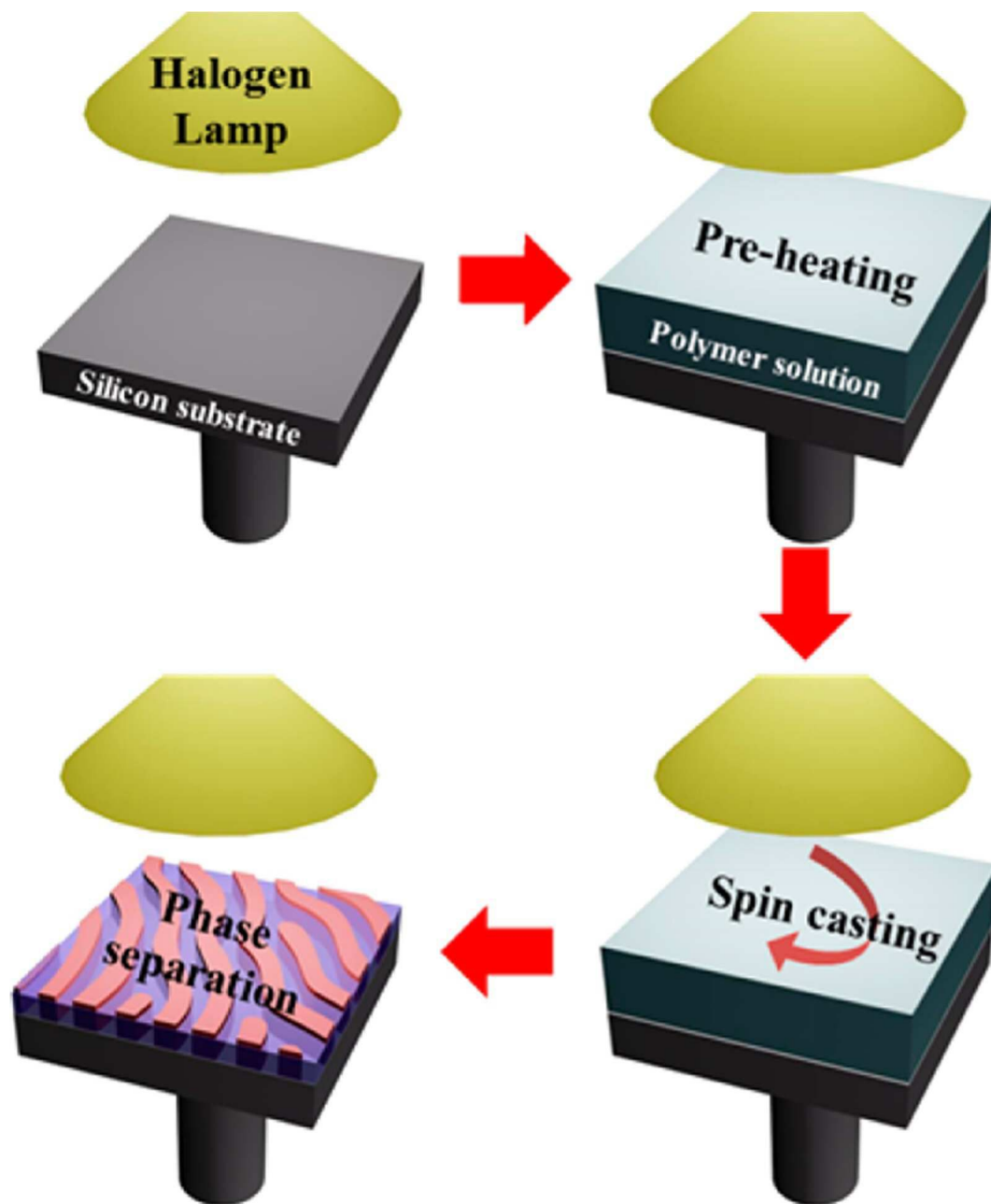
[0067] 스핀 캐스팅 도중 샘플들의 온도 또한 샘플들의 중심에 프로브를 위치시킴으로써 온도계로 측정하였으며, 이때 스핀 캐스팅 도중 각 모멘텀 (angular momentum)은 무시된다 (도 4a 참조). BCP 용액을 30초 동안 예열한 이후, 온도가 타겟 온도인 200 °C에 도달하였다. 스핀 캐스팅 도중에는, 온도가 170 °C로 일정하게 유지되는 것을 관찰하였다 (30 ~ 190 초). 이는 스피닝이 멈춘 후 도달된 온도보다 약 30 °C 낮은 온도인데 (도 4a 중 미음영 영역), 아마도 코팅 척을 빠르게 스피닝시킴으로써 열 발산이 이루어지기 때문으로 추정된다. 한편, 타겟 어닐링 온도, 200 °C는 스핀 코팅 이후에 도달된 온도에 기반한 값임을 염두에 둘 필요가 있다.

[0068] BCP 박막의 특성화

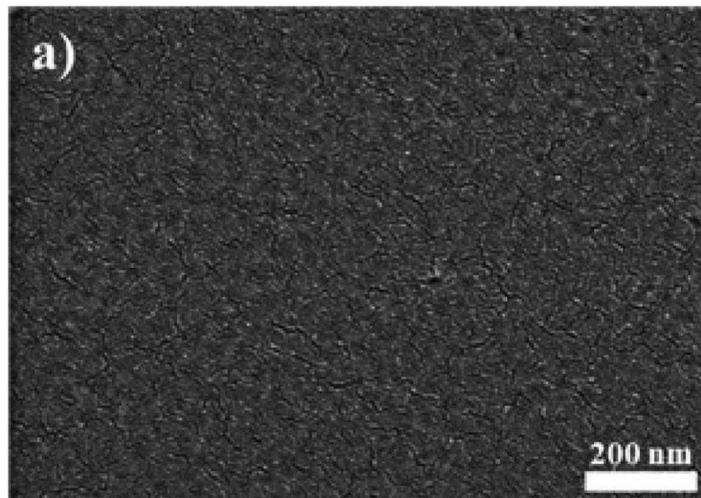
[0069] PMMA 도메인에 대한 반응성 이온 에칭 이후에 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 모폴로지 영상들을 얻었다. PMMA 블럭을 제거하기 위해서, 반응성 이온 에칭 (RIE system SNTEK) 모드를, Ar (3 sccm)/ O₂ (15 sccm), RF 출력 20 W, 0.1 torr 조건으로 수행하였다. PMMA 및 PS에 대한 에칭 속도는 각각 ~7.0 nm/sec 및 ~1.2 nm/sec 이었다. PS-*b*-PMMA BCPs 모폴로지들을 FE-SEM (Hitachi, S-4800)에 의해서 검사하였다. 재현성을 담보하기 위해서, 동일한 과정을 3회 이상 수행하였다. 소각 X-선 산란 (Grazing incidence small angle X-ray scattering, GISAXS) 실험은, 9A beamline으로 포항 가속기 실험실 (PAL)에서 수행하였다. X-선들이 BCP 박막을 통과할 때, 2차원 GISAXS 패턴들을 진공 가이드 튜브의 말단에 위치한 CCD 검출기를 사용하여 기록하였으며, 이때 가동 조건은 파장 1.11 Å 및 검출기 거리 6.45 m로 셋팅하였다.

도면

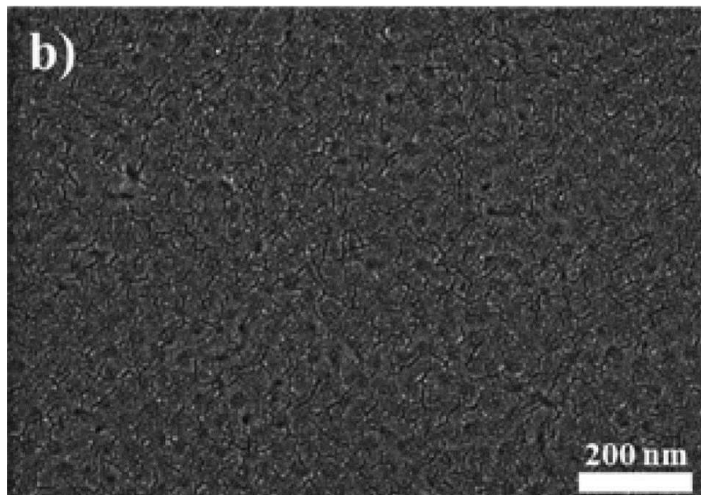
도면1



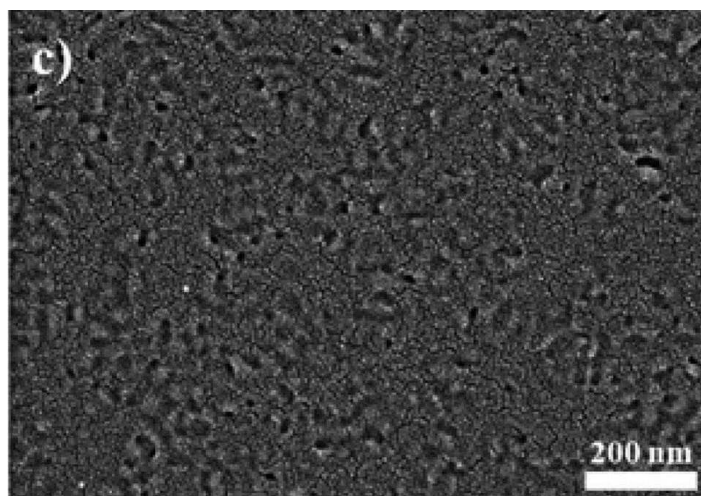
도면2a



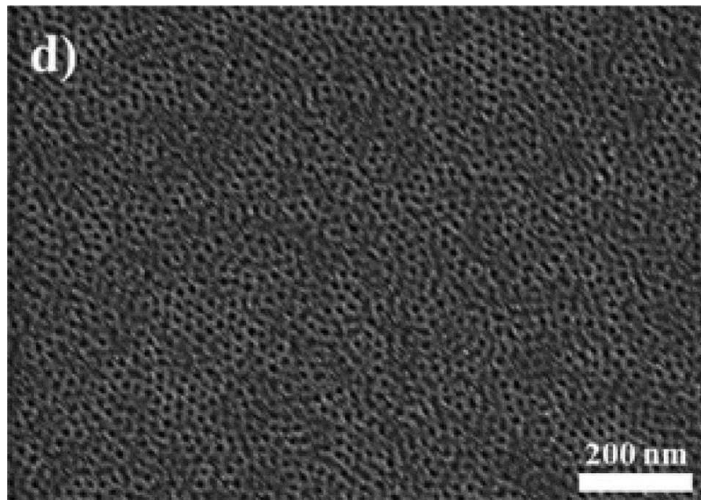
도면2b



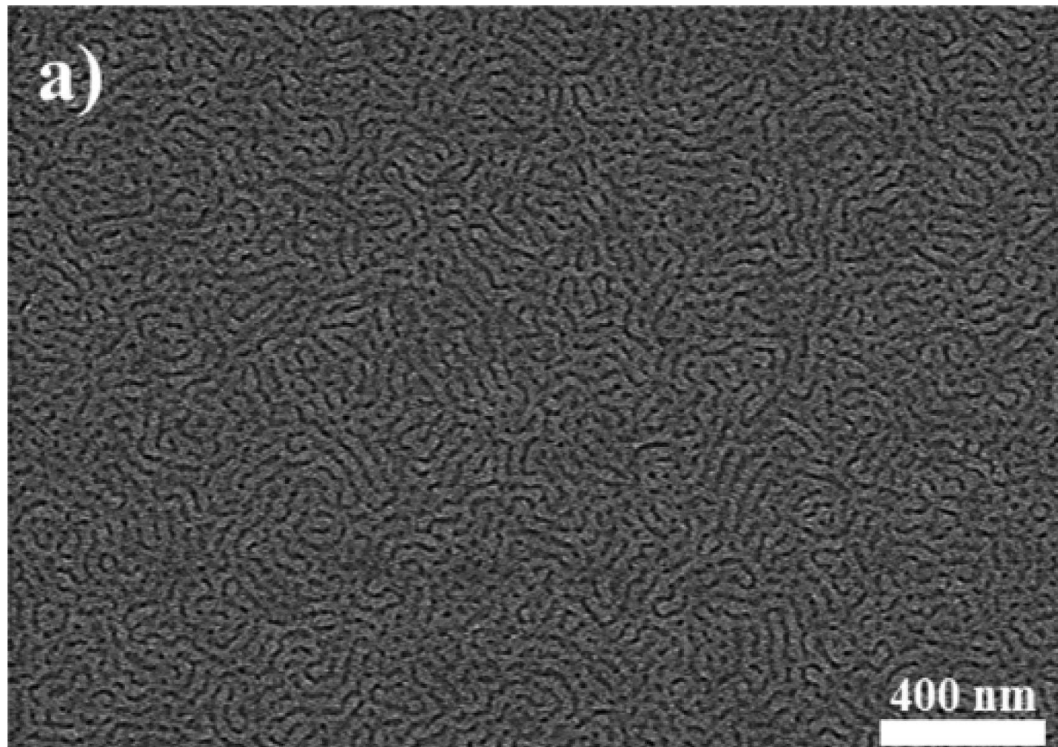
도면2c



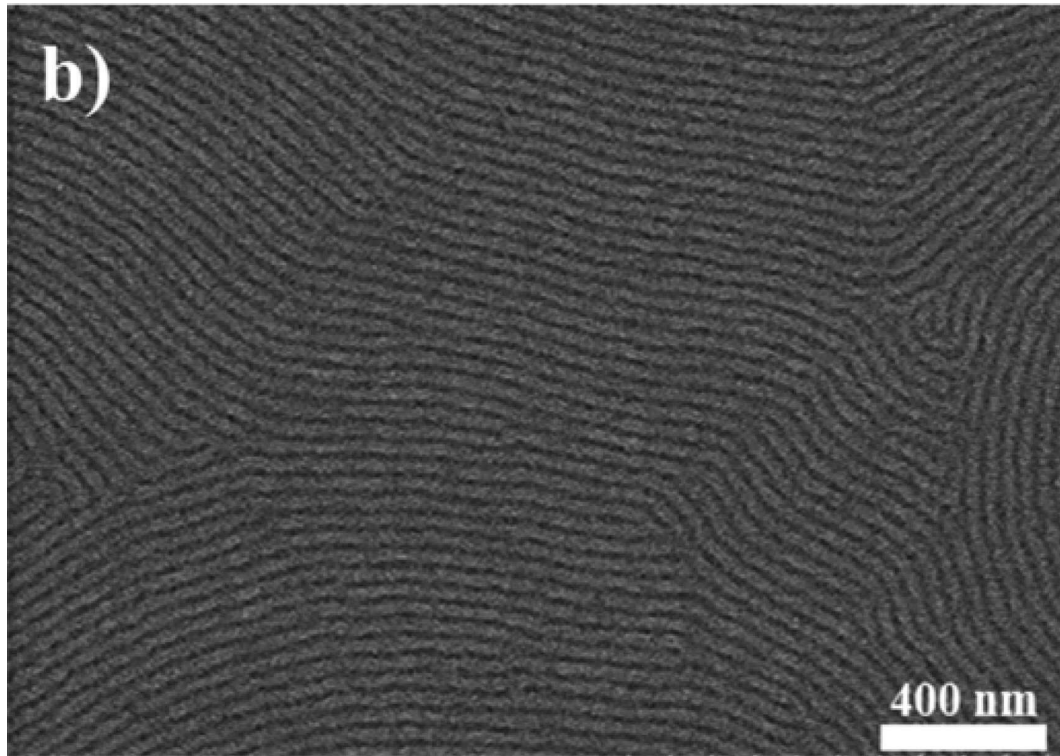
도면2d



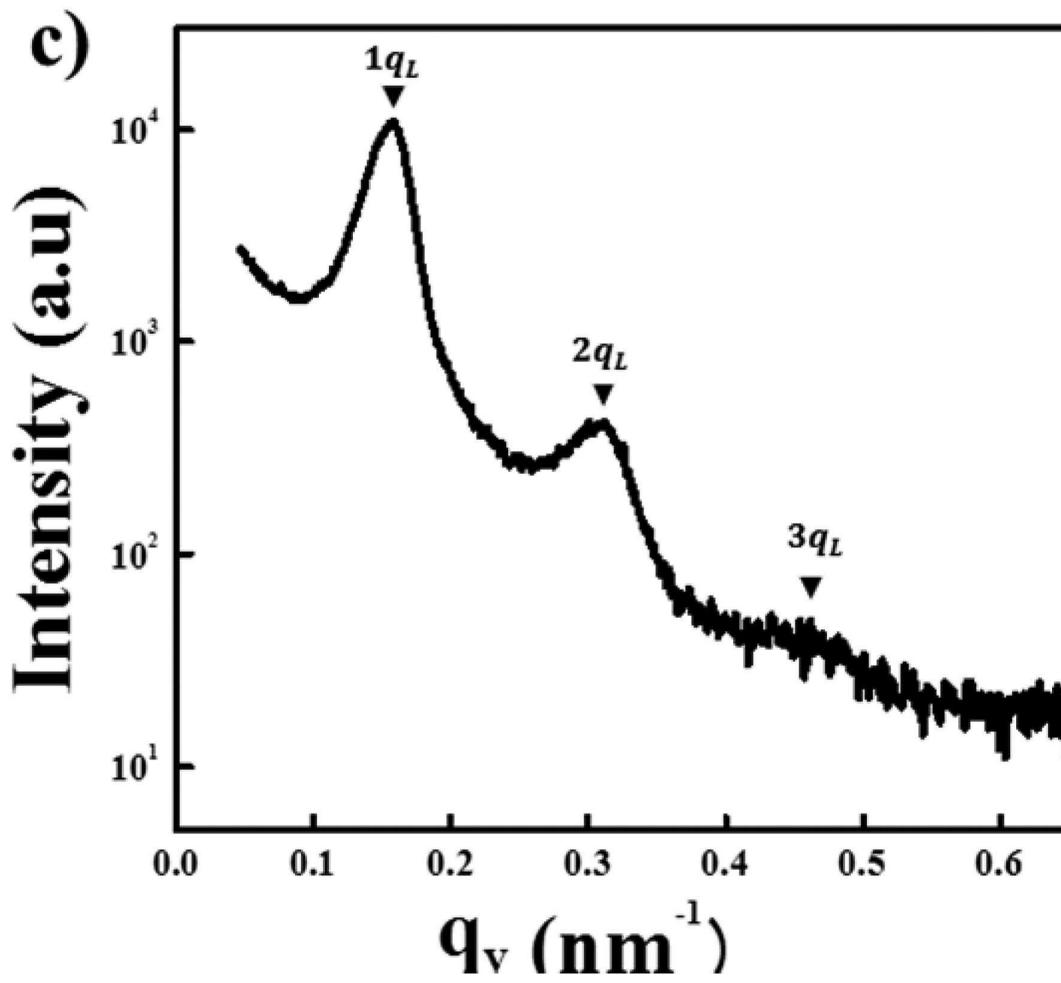
도면3a



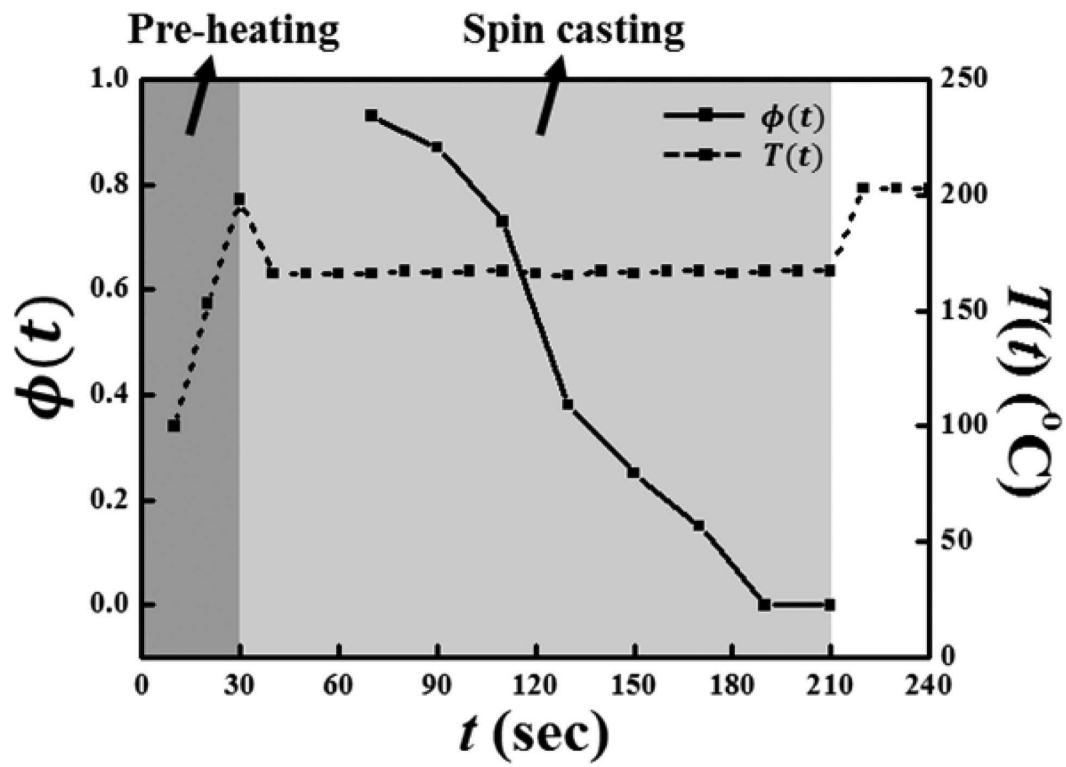
도면3b



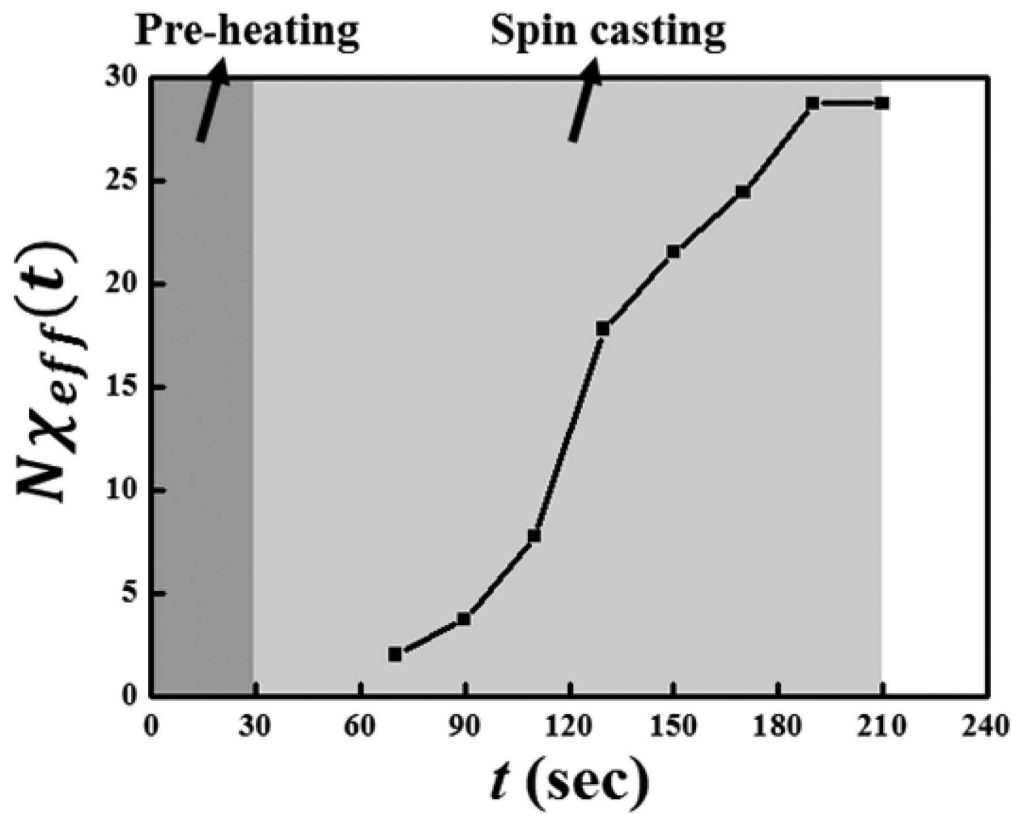
도면3c



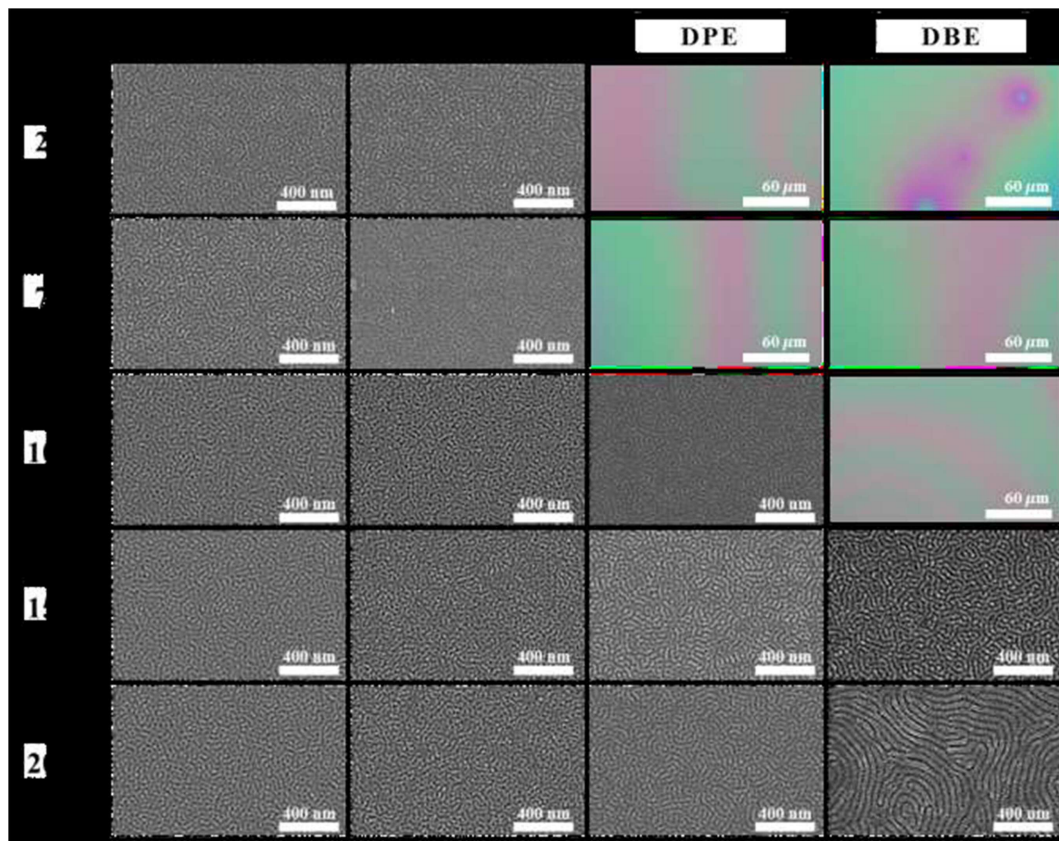
도면4a



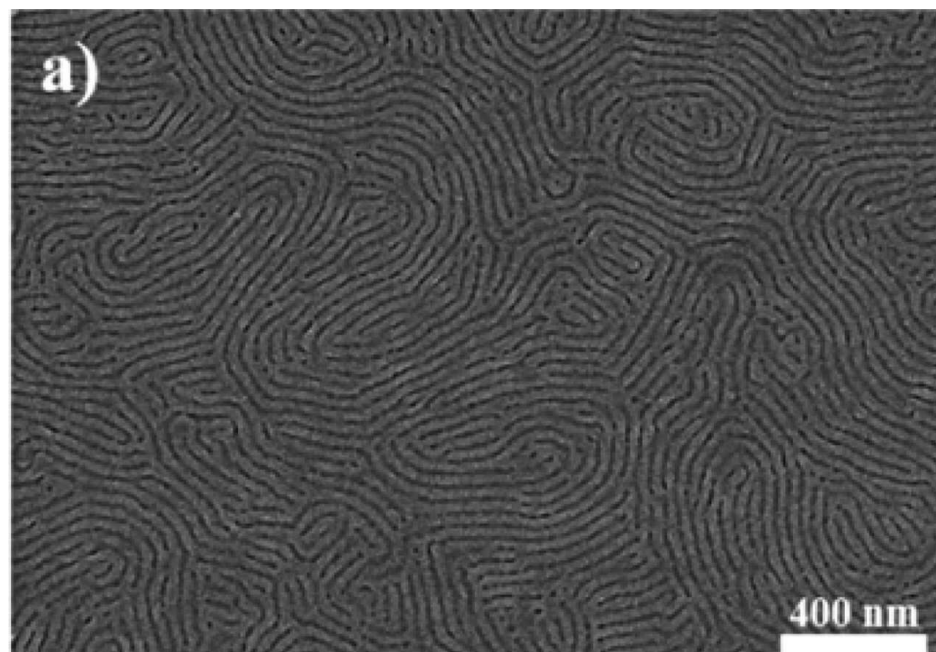
도면4b



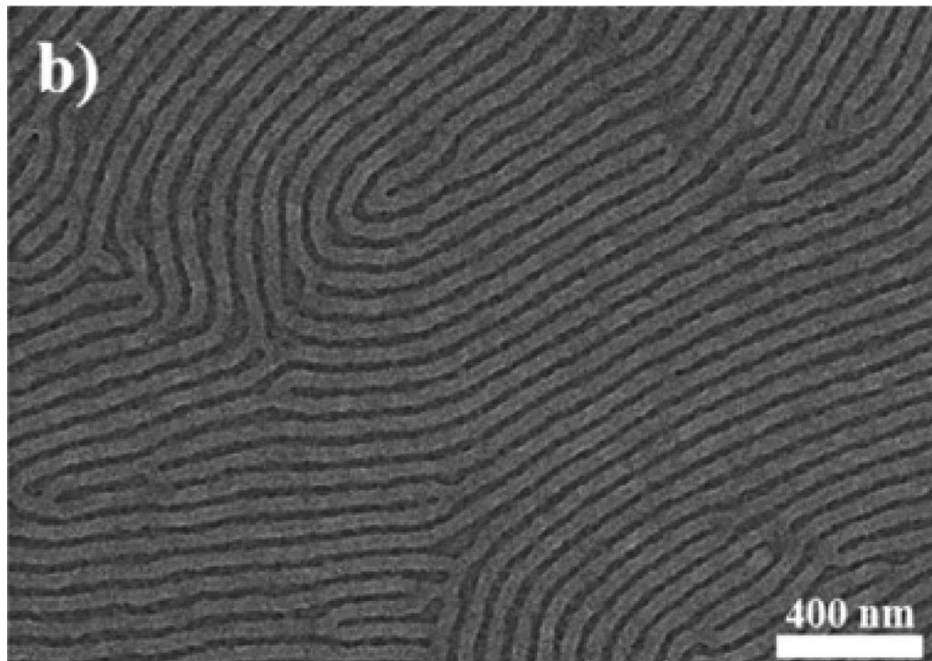
도면5



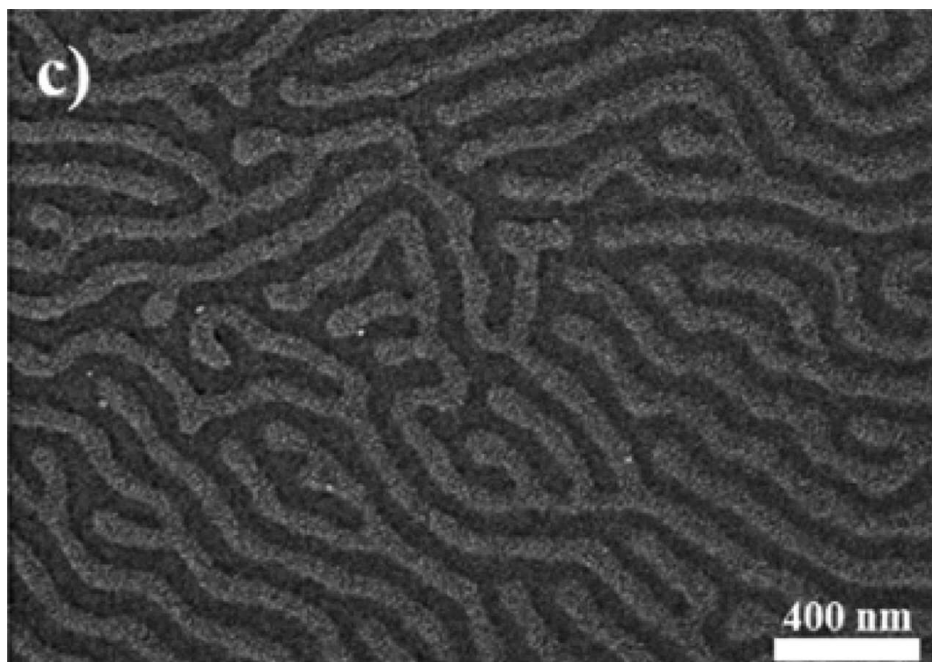
도면6a



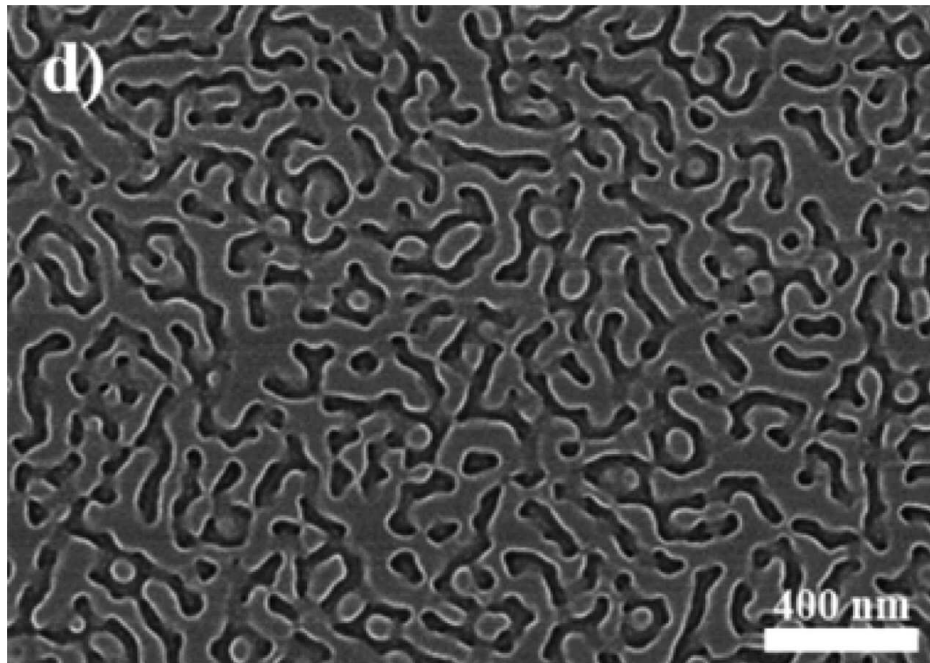
도면6b



도면6c



도면6d



도면7

