



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월15일
(11) 등록번호 10-2277770
(24) 등록일자 2021년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/3065 (2006.01) G03F 1/80 (2012.01)
H01L 21/3105 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/3065 (2013.01)
G03F 1/80 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0089863
(22) 출원일자 2017년07월14일
심사청구일자 2018년12월24일
(65) 공개번호 10-2019-0008024
(43) 공개일자 2019년01월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160032702 A*
JP2001151834 A*
KR1020150066488 A*
KR1020160038871 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
유형주
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
윤성수
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 10 항

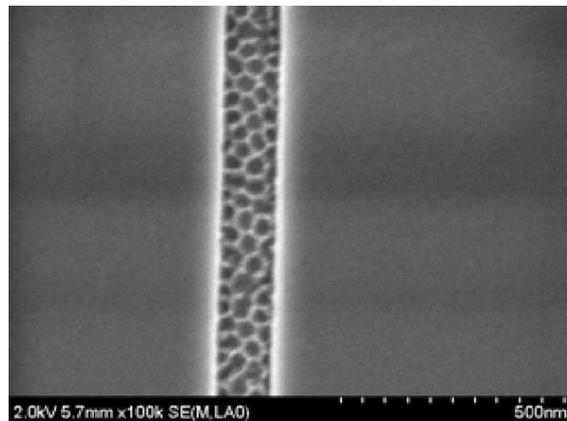
심사관 : 김효석

(54) 발명의 명칭 블록 공중합체 막의 평탄화 방법 및 패턴 형성 방법

(57) 요약

본 출원은, 블록 공중합체를 포함하는 막의 두께를 정확하게 조절하면서도, 표면 거칠기가 일정하게 유지되고 블록 공중합체를 포함하는 막의 결함을 줄일 수 있는 블록 공중합체 막의 평탄화 방법을 제공한다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01L 21/31051 (2013.01)

H01L 51/0043 (2013.01)

(72) 발명자

구세진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

박노진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

이제권

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

이미숙

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

최은영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

강나나

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

이용창

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

허윤형

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

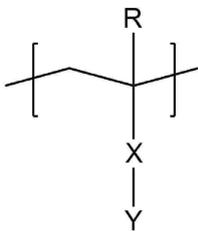
트렌치가 형성되어 있는 기판 상에, 상기 트렌치의 상부를 덮도록 형성되어 있는 블록 공중합체를 포함하는 막을 반응성 이온 에칭(Reactive Ion Etching, RIE)하는 단계를 포함하며,

상기 반응성 이온 에칭하는 단계는 플루오르화탄소 및 산소를 포함하는 에칭 가스를 사용하고, 플루오르화탄소와 산소의 유동률의 비는 0.2 내지 1.2이고,

상기 반응성 이온 에칭에 사용되는 고주파 유도 코일(RF coil)의 인가 전력은 50W 이하이며,

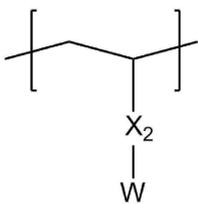
상기 블록 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 단위 및 하기 화학식 4로 표시되는 단위를 포함하는 블록 공중합체 막의 평탄화 방법:

[화학식 1]



화학식 1에서 R은 수소 또는 알킬기이고, X는 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 카보닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$ 이고, 상기에서 X_1 은 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, Y는 8개 이상의 사슬 형성 원자를 가지는 사슬이 연결된 고리 구조를 포함하는 1가 치환기이다:

[화학식 4]



화학식 4에서 X_2 는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$ 이고, 상기에서 X_1 은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, W는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함하는 아릴기이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 에칭하는 단계 전의 트렌치의 높이(H)와 트렌치의 바닥면을 기준으로 측정된 블록 공중합체를 포함하는 막의 두께(T_1)의 비율(T_1/H)은 1 이상인 블록 공중합체 막의 평탄화 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 에칭하는 단계 후의 블록 공중합체 막의 두께(T_2)와 트렌치의 높이(H)의 비(T_2/H)는 1 이하인

블록 공중합체 막의 평탄화 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 플루오르화탄소는 2개 이상의 플루오르 원자들을 가지며 플루오르 원자(F)와 탄소 원자(C)의 비율(F/C)이 2 이상인 블록 공중합체 막의 평탄화 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1항에 있어서, 플루오르화탄소의 유동율은 50 sccm 이하인 블록 공중합체 막의 평탄화 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 산소의 유동율은 100 sccm 이하인 블록 공중합체 막의 평탄화 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1항에 있어서, 블록 공중합체가 자기 조립 구조를 형성하고 있는 블록 공중합체 막의 평탄화 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 블록 공중합체의 자기 조립 구조는 실린더, 스피어 또는 라멜라 구조인 블록 공중합체 막의 평탄화 방법.

청구항 14

제 12항에 있어서, 자기 조립 구조를 형성하고 있는 블록 공중합체의 어느 한 고분자 세그먼트를 선택적으로 제거하는 단계를 추가로 포함하는 블록 공중합체 막의 평탄화 방법.

청구항 15

제 14항에 있어서, 어느 한 고분자 세그먼트가 제거된 고분자막을 마스크로 하여 기판을 식각하는 단계를 추가로 포함하는 블록 공중합체 막의 평탄화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 블록 공중합체 막의 평탄화 방법 및 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 블록 공중합체는 서로 다른 화학적 구조를 가지는 고분자 블록들이 공유 결합을 통해 연결되어 있는 분자 구조를 가지고 있다. 블록 공중합체는 상분리에 의해서 스피어(sphere), 실린더(cylinder) 또는 라멜라(lamella) 등과 같은 주기적으로 배열된 구조를 형성할 수 있다. 블록 공중합체의 자기 조립 현상에 의해 형성된 구조의 도메인의 형태 및 크기는, 예를 들면, 각 블록을 형성하는 단량체의 종류 또는 블록간의 상대적 비율 등에 의해 광범위하게 조절될 수 있다.

[0004] 이러한 특성으로 인하여, 블록 공중합체는, 나노선 제작, 양자점 또는 금속점 등과 같은 다양한 차세대 나노 소자의 제작이나 소정의 기판 상에 고밀도의 패턴을 형성할 수 있는 리소그래피법 등으로의 적용이 검토되고 있다.

[0005] 블록 공중합체의 자기 조립된 구조의 배향을 다양한 기판 위에 수평 혹은 수직으로 조절하는 기술은 블록 공중합체의 실제적 응용에서 매우 큰 비중을 차지한다. 통상적으로 블록 공중합체의 막에서 나노 구조체의 배향은 블록 공중합체의 어느 블록이 표면 혹은 공기 중에 노출되는 가에 의해 결정된다. 일반적으로 다수의 기판이 극성이고, 공기는 비극성이기 때문에 블록 공중합체의 블록 중에서 더 큰 극성을 가지는 블록이 기판에 웨팅(wetting)하고, 더 작은 극성을 가지는 블록이 공기와의 계면에서 웨팅(wetting)하게 된다. 따라서, 블록 공중합체의 서로 다른 특성을 가지는 블록이 동시에 기판측에 웨팅하도록 하기 위하여 다양한 기술이 제안되어 있으며, 가장 대표적인 기술은 중성 표면 제작을 적용한 배향의 조절이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 출원은, 블록 공중합체를 포함하는 막의 두께를 정확하게 조절하면서도, 표면 거칠기가 일정하게 유지되고 블록 공중합체를 포함하는 막의 결합을 줄일 수 있는 블록 공중합체 막의 평탄화 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나 이상을 포함하는 의미로 사용된다.

[0010] 본 명세서에서 용어 1가 또는 2가 탄화수소는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소 및 수소로 이루어진 화합물 또는 그 유도체로부터 유래된 1가 또는 2가 잔기를 의미할 수 있다. 상기에서 탄소 및 수소로 이루어진 화합물로는, 알칸, 알켄, 알킨 또는 방향족 탄화수소가 예시될 수 있다.

[0011] 본 명세서에서 용어 알킬기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 의미할 수 있다. 상기 알킬기는 직쇄형, 분지형 또는 고리형 알킬기일 수 있으며, 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.

[0012] 본 명세서에서 용어 알콕시기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기를 의미할 수 있다. 상기 알콕시기는 직쇄형, 분지형 또는 고리형 알콕시기일 수 있으며, 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.

[0013] 본 명세서에서 용어 알케닐기 또는 알키닐기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 2 내지 20, 탄소수 2 내지 16, 탄소수 2 내지 12, 탄소수 2 내지 8 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐기 또는 알키닐기를 의미할 수 있다. 상기 알케닐기 또는 알키닐기는 직쇄형, 분지형 또는 고리형일 수 있으며, 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.

- [0014] 본 명세서에서 용어 알킬렌기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 의미할 수 있다. 상기 알킬렌기는 직쇄형, 분지형 또는 고리형 알킬렌기일 수 있으며, 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.
- [0015] 본 명세서에서 용어 알케닐렌기 또는 알키닐렌기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 2 내지 20, 탄소수 2 내지 16, 탄소수 2 내지 12, 탄소수 2 내지 8 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐렌기 또는 알키닐렌기를 의미할 수 있다. 상기 알케닐렌기 또는 알키닐렌기는 직쇄형, 분지형 또는 고리형일 수 있으며, 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.
- [0016] 본 명세서에서 용어 아릴기 또는 아릴렌기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 하나의 벤젠 고리 구조, 2개 이상의 벤젠 고리가 하나 또는 2개의 탄소 원자를 공유하면서 연결되어 있거나, 또는 임의의 링커에 의해 연결되어 있는 구조를 포함하는 화합물 또는 그 유도체로부터 유래하는 1가 또는 2가 잔기를 의미할 수 있다.
- [0017] 상기 아릴기 또는 아릴렌기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 예를 들면, 탄소수 6 내지 30, 탄소수 6 내지 25, 탄소수 6 내지 21, 탄소수 6 내지 18 또는 탄소수 6 내지 13의 아릴기일 수 있다.
- [0018] 본 출원에서 용어 방향족 구조는 상기 아릴기 또는 아릴렌기를 의미할 수 있다.
- [0019] 본 명세서에서 용어 지환족 고리 구조는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 방향족 고리 구조가 아닌 고리형 탄화수소 구조를 의미한다. 상기 지환족 고리 구조는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 예를 들면, 탄소수 3 내지 30, 탄소수 3 내지 25, 탄소수 3 내지 21, 탄소수 3 내지 18 또는 탄소수 3 내지 13의 지환족 고리 구조일 수 있다.
- [0020] 본 출원에서 용어 단일 결합은 해당 부위에 별도의 원자가 존재하지 않는 경우를 의미할 수 있다. 예를 들어, A-B-C로 표시된 구조에서 B가 단일 결합인 경우에 B로 표시되는 부위에 별도의 원자가 존재하지 않고, A와 C가 직접 연결되어 A-C로 표시되는 구조를 형성하는 것을 의미할 수 있다.
- [0021] 본 출원에서 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 알콕시기, 아릴기, 아릴렌기, 직쇄 사슬 또는 방향족 구조 등에 임의로 치환되어 있을 수 있는 치환기로는, 히드록시기, 할로젠 원자, 카복실기, 글리시딜기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴로일기옥시, 메타크릴로일기옥시기, 티올기, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 알콕시기 또는 아릴기 등이 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 본 출원은 블록 공중합체 막의 평탄화 방법에 관한 것이다. 본 출원의 방법은 트렌치가 형성되어 있는 기판 상에, 상기 트렌치의 상부를 덮도록 형성되어 있는 블록 공중합체를 포함하는 막을 에칭하는 단계를 포함할 수 있다. 블록 공중합체를 포함하는 막이 트렌치의 상부를 덮도록 형성한다는 것은, 후술하는 트렌치의 메사 구조의 상부를 둘러싸도록 블록 공중합체를 포함하는 막이 형성되는 것을 의미할 수 있다. 상기와 같이 블록 공중합체를 포함하는 막이 트렌치의 상부를 둘러싸도록 형성하여, 트렌치 내부 및 트렌치를 형성하는 메사 구조의 상부에도 블록 공중합체의 막이 형성될 수 있다.
- [0023] 일반적으로, 트렌치 등의 가이드 패턴이 형성되어 있는 기판 상에 블록 공중합체를 포함하는 막을 형성하는 경우, 가이드 패턴 구조의 크기, 깊이 및/또는 간격 등이 일정하지 않은 경우가 있다. 이 경우 스핀 코팅 용액의 농도 등을 조절하여 블록 공중합체를 포함하는 막을 형성하여도, 막의 두께를 일정하게 조절하기 어려우며, 막 두께의 불균일성으로 인한 블록 공중합체 패턴의 결함이 발생하는 문제점이 있다. 본 출원의 방법은 상기 트렌치를 둘러싸도록 형성된 블록 공중합체를 포함하는 막을 에칭함으로써, 트렌치 등의 가이드 패턴의 크기, 깊이 및/또는 간격 등에 관계 없이 적절한 두께의 블록 공중합체를 포함하는 막을 형성할 수 있다.
- [0024] 상기 트렌치는 기판의 표면에 서로 간격을 두고 배치된 메사(meas) 구조에 의해 형성되는 구조물을 의미할 수 있으며, 상기 기판 상에 하나 이상 형성되어 있을 수 있다. 예를 들면, 상기 메사 구조는 각각 라인(line) 또는 홀(hole) 형태일 수 있다. 이러한 메사 구조는, 서로 일정 간격으로 이격되어 기판 표면에 배치될 수 있다. 메사 구조는 실질적으로 서로 일정한 간격을 두고 기판의 표면에 배치되어 있을 수 있다. 메사 구조는 기판의 표면에 적어도 2개 이상 형성되어 있을 수 있다. 즉, 기판의 표면에 상기 메사 구조에 의해 형성되는 트렌치의 수는 1개 이상일 수 있다. 상기 메사 구조 및 트렌치의 개수는 특별히 제한되지 않으며, 용도에 따라 조절될 수 있다. 메사 구조는 그 메사 구조에 의해 형성되는 트렌치 내에 블록 공중합체와 같은 유도 자기 조립 재료를 포함하는 막이 형성될 때에 형성되는 블록 공중합체의 자기 조립 구조를 가이드(guiding)하는 역할을 할 수 있다.
- [0025] 일 예시에서 상기 트렌치를 형성하도록 이격 배치되어 있는 메사 구조의 간격(D), 높이(H) 및/또는 폭(W) 등은

특별히 제한되지 않으며, 기관 상에 형성되는 블록 공중합체의 종류 및 용도에 따라 적절한 범위에서 선택할 수 있다. 예를들어 상기 메사 구조의 간격(D)과 높이(H)의 비율(D/H)은 0.1 내지 10의 범위 내에 있을 수 있다. 또한, 상기 메사 구조간의 간격(D)과 폭(W)의 비율(D/W)은 0.5 내지 10의 범위 내에 있을 수 있다. 상기 비율(D/H 또는 D/W)은, 목적하는 용도에 따라서 변경될 수 있다. 본 명세서에서 용어 메사 구조의 간격(D)은, 이격 배치되어 있는 인접 메사 구조간의 최단 거리를 의미하고, 상기 간격(D)은, 예를 들면, 10nm 내지 500 nm 정도일 수 있다. 본 명세서에서 용어 메사 구조의 높이(H)는, 기관의 표면을 기준으로 상기 기관 표면의 법선 방향을 따라 상부 방향으로 측정되는 메사 구조의 치수이고, 예를 들면, 1nm 내지 100 nm 정도일 수 있다. 본 명세서에서 용어 메사 구조의 폭(W)은, 상기 기관 표면의 법선 방향과 수직하는 방향을 따라 측정되는 메사 구조의 치수이고, 예를 들면, 10nm 내지 500 nm 정도일 수 있다.

[0026] 기관상에 상기와 같은 메사 구조를 형성하는 방식은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방식이 적용될 수 있다. 예를 들면, 상기 메사 구조는, 기관을 적절한 방식으로 에칭하거나, 혹은 기관상에 적절한 재료를 증착시켜 형성할 수 있다.

[0027] 본 출원의 방법에 적용되는 기관의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 기관으로는, 예를 들면, 상기 기술한 각 용도로의 적용을 위해 표면에 패턴의 형성이 필요한 다양한 종류의 기관이 모두 사용될 수 있다. 이러한 종류의 기관으로는, 예를 들면, 실리콘 기관, 실리콘 게르마늄(silicon germanium) 기관, GaAs 기관, 산화 규소 기관 등과 같은 반도체 기관을 들 수 있다. 기관으로는 예를 들면, finFETs(fin field effect transistor) 또는 다이오드, 트랜지스터 또는 커패시터 등과 같은 기타 다른 전자 디바이스의 형성에 적용되는 기관이 사용될 수 있다. 또한, 용도에 따라서 세라믹 등의 다른 재료도 상기 기관으로 사용될 수 있으며, 본 출원에서 적용될 수 있는 기관의 종류는 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본 출원의 방법에서, 에칭하는 단계 전의 블록 공중합체를 포함하는 막의 두께(T_1)와 트렌치의 높이(H)의 비(T_1/H)는 1 이상일 수 있다. 상기 비(T_1/H)는 1 이상, 1.02 이상, 1.04 이상, 1.06 이상, 1.08 이상, 1.10 이상, 1.12 이상, 1.14 이상, 1.16 이상, 1.18 이상 또는 1.20 이상일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 비(T_1/H)의 상한은 특별히 제한되지 않으며, 예를들어 20 이하, 15 이하 또는 10 이하일 수 있다. 상기 블록 공중합체를 포함하는 막의 두께(T_1)는 트렌치의 바닥면을 기준으로 법선 방향으로 측정된 수치일 수 있다. 상기 막의 두께(T_1)는 전술한 막의 두께(T_1)와 트렌치의 높이(H)의 비(T_1/H)가 상기 범위를 만족한다면 특별히 제한되지 않으며, 예를들어 1 nm 내지 100nm의 범위일 수 있다.

[0029] 본 출원의 방법에 의해 에칭하는 단계 후의 블록 공중합체를 포함하는 막의 두께(T_2)와 트렌치의 높이(H)의 비(T_2/H)는 1 이하일 수 있다. 상기 비(T_2/H)는 1 이하, 0.98 이하, 0.95 이하, 0.93 이하 또는 0.90 이하일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 비(T_2/H)의 하한은 특별히 제한되지 않으며, 예를들어 0.1 이상, 0.15 이상 또는 0.2 이상일 수 있다. 평탄화된 후의 블록 공중합체를 포함하는 막의 두께(T_2)와 트렌치의 높이(H)의 비(T_2/H)를 상기 범위로 유지하여, 블록 공중합체로 형성되는 구조가 목적하는 구조를 가지도록 조절할 수 있다. 상기 블록 공중합체를 포함하는 막의 두께(T_2)는 트렌치의 바닥면을 기준으로 법선 방향으로 측정된 수치일 수 있다. 상기 막의 두께(T_2)는 전술한 막의 두께(T_2)와 트렌치의 높이(H)의 비(T_2/H)가 상기 범위를 만족한다면 특별히 제한되지 않으며, 예를들어 1 nm 내지 100nm의 범위일 수 있다.

[0030] 본 출원의 일례에서, 블록 공중합체를 에칭하는 단계는 유도 결합형 플라즈마(Inductively Coupled Plasma) 에칭 또는 반응성 이온 에칭(Reactive Ion Etching, RIE) 등의 방법을 사용할 수 있으며, 예를들어 반응성 이온 에칭을 사용하여 블록 공중합체를 에칭할 수 있다. 상기 반응성 이온 에칭(RIE)는 에칭 가스를 플라즈마 상태로 만들고 상·하부 전극을 이용해 플라즈마 상태의 가스를 기관에 충돌시키는 방식으로, 물리적 충격과 화학 반응의 결합에 의해 에칭하는 방법을 의미할 수 있다. 상기 반응성 이온 에칭을 수행하는 장치는 특별히 제한되지 않는다. 상기 장치는 공지의 반응기를 사용할 수 있으며, 예시적인 반응기로 Oxford Instruments의 Plasmalab System 또는 삼코가부시키가이샤의 100RIE-101iPH 등을 들 수 있다.

[0031] 상기 에칭하는 단계는 플루오르화탄소 및 산소를 에칭 가스로 사용할 수 있다. 상기 플루오르화탄소는 2개 이상의 플루오르 원자들을 가지며, 플루오르 원자(F)와 탄소 원자(C)의 원자수의 비율(F/C)이 2 이상일 수 있다. 상기 플루오르화탄소는, 예를들어 CHF_3 , CH_2F_2 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_6 , C_4F_8 , C_4F_{10} , C_5F_{10} , CCl_2F_2 , CF_3I , CF_3Br , CHF_2COF

및 CF₃COF로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 F/C 비의 상한은 특별히 제한되지 않으나, 예를들어 4 이하 일 수 있다. 본 출원의 방법에서, 2개 이상의 플루오르 원자들을 가지며 F/C 비가 2 이상인 플루오르화탄소 및 산소를 예칭 가스로 이용하여, 종래 Ar/O₂ 가스를 이용한 예칭에 비하여 균일한 예칭이 가능하며, 예칭 후 막 표면의 거칠기를 개선할 수 있다.

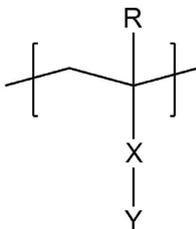
[0032] 상기 예칭 가스는 플루오르화탄소와 산소의 유동률의 비가 0.2 내지 1.2 일 수 있다. 상기 플루오르화탄소와 산소의 유동률의 비는 0.2 이상, 0.3 이상, 0.4 이상 또는 0.5 이상일 수 있으며, 1.2 이하, 1.1 이하 또는 1 이하일 수 있다. 또한, 상기 플루오르화탄소의 유동률은 50 sccm 이하일 수 있다. 상기 유동률은, 48 sccm 이하, 46 sccm 이하, 44 sccm 이하, 42 sccm 이하, 40 sccm 이하, 38 sccm 이하, 36 sccm 이하, 34 sccm 이하, 32 sccm 이하, 30 sccm 이하, 28 sccm 또는 26 sccm 이하일 수 있으며, 하한은 특별히 제한되지 않으나 예를 들어 0 sccm 이상일 수 있다.

[0033] 또한, 상기 플루오르화탄소와 산소를 함께 사용하는 경우, 산소의 유동률은 100 sccm 이하일 수 있다. 상기 유동률은 95 sccm 이하, 90 sccm 이하, 85 sccm 이하, 80 sccm 이하, 75 sccm 이하, 70 sccm 이하, 65 sccm 이하, 60 sccm 이하, 55 sccm 이하, 50 sccm 이하, 45 sccm 이하, 40 sccm 이하, 36 sccm 이하, 34 sccm 이하 또는 32 sccm 이하 이하일 수 있으며, 하한은 특별히 제한되지 않으나 0 sccm 이상일 수 있다. 상기 예칭 가스의 플루오르화탄소와 산소의 유동률의 비, 플루오르화탄소의 유동률 및/또는 산소의 유동률을 상기 범위로 조절하여 예칭 속도를 균일하게 유지할 수 있으며, 예칭되는 막의 표면의 거칠기를 일정하게 유지할 수 있다.

[0034] 하나의 예시에서, 본 출원의 예칭하는 단계의 인가 전력은 50W 이하일 수 있다. 상기 인가 전력은 반응성 이온 예칭 반응기의 고주파 유도 코일(RF coil)에 인가되는 전력을 의미할 수 있으며, 47 W 이하, 45 W 이하, 43 W 이하, 40 W 이하, 37 W 이하, 34 W 이하, 32 W 이하 또는 30 W 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 인가 전력의 하한은 10 W 이상, 13 W 이상, 16 W 이상, 18 W 이상 또는 20 W 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 출원의 예칭 단계의 인가 전력을 상기 범위로 유지 함으로써, 예칭되는 블록 공중합체를 포함하는 막을 일정하게 예칭하면서도 거칠기를 일정하게 유지할 수 있으며, 예칭 후 잔류하는 블록 공중합체를 포함하는 막의 거칠기가 증가하는 것을 방지할 수 있다.

[0035] 하나의 예시에서, 본 출원에 따른 블록 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함할 수 있다.

[0036] [화학식 1]



[0037]

[0038] 화학식 1에서 R은 수소 또는 알킬기이고, X는 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 카보닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알킬닐렌기, -C(=O)-X₁- 또는 -X₁-C(=O)-이고, 상기에서 X₁은 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알킬닐렌기이고, Y는 8개 이상의 사슬 형성 원자를 가지는 사슬이 연결된 고리 구조를 포함하는 1가 치환기이다.

[0039] 화학식 1에서 X는 다른 예시에서 단일 결합, 산소 원자, 카보닐기, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-이거나, -C(=O)-O-일 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 화학식 1에서 Y의 1가 치환기는, 적어도 8개의 사슬 형성 원자로 형성되는 사슬 구조를 포함한다.

[0041] 본 출원에서 용어 사슬 형성 원자는, 소정 사슬의 직쇄 구조를 형성하는 원자를 의미한다. 상기 사슬은 직쇄형이거나, 분지형일 수 있으나, 사슬 형성 원자의 수는 가장 긴 직쇄를 형성하고 있는 원자의 수만으로 계산되며, 상기 사슬 형성 원자에 결합되어 있는 다른 원자(예를 들면, 사슬 형성 원자가 탄소 원자인 경우에 그 탄소 원자에 결합하고 있는 수소 원자 등)는 계산되지 않는다. 또한, 분지형 사슬인 경우에 상기 사슬 형성 원자의 수는 가장 긴 사슬을 형성하고 있는 사슬 형성 원자의 수로 계산될 수 있다. 예를 들어, 상기 사슬이 n-펜틸기인 경우에 사슬 형성 원자는 모두 탄소로서 그 수는 5이고, 상기 사슬이 2-메틸펜틸기인 경우에도 사슬 형성 원자는 모두 탄소로서 그 수는 5이다. 상기 사슬 형성 원자로는, 탄소, 산소, 황 또는 질소 등이 예시될 수 있고,

적절한 사슬 형성 원자는 탄소, 산소 또는 질소이거나, 탄소 또는 산소일 수 있다. 상기 사슬 형성 원자의 수는 8 이상, 9 이상, 10 이상, 11 이상 또는 12 이상일 수 있다. 상기 사슬 형성 원자의 수는, 또한 30 이하, 25 이하, 20 이하 또는 16 이하일 수 있다.

[0042] 화학식 1의 단위는 상기 블록 공중합체가 우수한 자기 조립 특성을 나타내도록 할 수 있다.

[0043] 하나의 예시에서 상기 사슬은, 직쇄 알킬기와 같은 직쇄 탄화수소 사슬일 수 있다. 이러한 경우에 알킬기는, 탄소수 8 이상, 탄소수 8 내지 30, 탄소수 8 내지 25, 탄소수 8 내지 20 또는 탄소수 8 내지 16의 알킬기일 수 있다. 상기 알킬기의 탄소 원자 중 하나 이상은 임의로 산소 원자로 치환되어 있을 수 있고, 상기 알킬기의 적어도 하나의 수소 원자는 임의적으로 다른 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.

[0044] 화학식 1에서 Y는 고리 구조를 포함하고, 상기 사슬은 상기 고리 구조에 연결되어 있을 수 있다. 이러한 고리 구조에 의해 상기 단량체에 의해 형성되는 블록 공중합체의 자기 조립 특성 등이 보다 향상될 수 있다. 고리 구조는 방향족 구조이거나, 지환족 구조일 수 있다.

[0045] 상기 사슬은 상기 고리 구조에 직접 연결되어 있거나, 혹은 링커를 매개로 연결되어 있을 수 있다. 상기 링커로는, 산소 원자, 황 원자, $-NR_1-$, $S(=O)_2-$, 카보닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알킬닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$ 등이 예시될 수 있고, 상기에서 R_1 은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기 또는 아틸기일 수 있으며, X_1 은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_2-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알킬닐렌기일 수 있고, 상기에서 R_2 는, 수소, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기 또는 아틸기일 수 있다. 적절한 링커로는 산소 원자 또는 질소 원자가 예시될 수 있다. 상기 사슬은, 예를 들면, 산소 원자 또는 질소 원자를 매개로 방향족 구조에 연결되어 있을 수 있다. 이러한 경우에 상기 링커는 산소 원자이거나, $-NR_1-$ (상기에서 R_1 은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기 또는 아틸기)일 수 있다.

[0046] 화학식 1의 Y는, 일 예시에서 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0047] [화학식 2]



[0049] 화학식 2에서 P는 아틸렌기이고, Q는 단일 결합, 산소 원자 또는 $-NR_3-$ 이고, 상기에서 R_3 는, 수소, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기 또는 아틸기이고, Z는 8개 이상의 사슬 형성 원자를 가지는 상기 사슬이다. 화학식 1의 Y가 상기 화학식 2의 치환기인 경우에 상기 화학식 2의 P가 화학식 1의 X에 직접 연결되어 있을 수 있다.

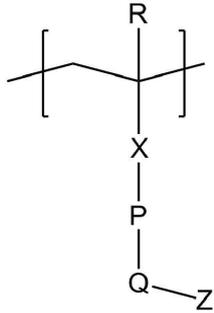
[0050] 화학식 2에서 P의 적절한 예시로는, 탄소수 6 내지 12의 아틸렌기, 예를 들면, 페닐렌기를 예시할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 화학식 2에서 Q는 적절한 예시로는, 산소 원자 또는 $-NR_1-$ (상기에서 R_1 은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기 또는 아틸기) 등을 들 수 있다.

[0052] 화학식 1의 단위의 적절한 예시로는, 상기 화학식 1에서 R은 수소 또는 알킬기, 예를 들면, 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 $-C(=O)-O-$ 이며, Y는 상기 화학식 2에서 P는 탄소수 6 내지 12의 아틸렌기 또는 페닐렌이고, Q는 산소 원자이며, Z는 사슬 형성 원자가 8개 이상인 전술한 사슬인 단위를 들 수 있다.

[0053] 따라서, 화학식 1의 적절한 예시의 단위로는 하기 화학식 3의 단위를 들 있다.

[0054] [화학식 3]



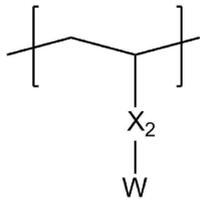
[0055]

[0056] 화학식 3에서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 -C(=O)-O-이고, P는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이고, Q는 산소 원자이며, Z는 사슬 형성 원자가 8개 이상인 상기 사슬이다.

[0057] 본 출원의 블록 공중합체가 화학식 1, 화학식 2 및/또는 화학식 3으로 표시되는 단위를 포함하여, 블록 공중합체의 우수한 자기 조립 특성을 나타내도록 할 수 있으며, 블록 공중합체의 자기 조립 구조가 수직 배향된 라멜라 구조 또는 수직 배향된 스피어 구조를 형성할 수 있다.

[0058] 하나의 예시에서, 본 출원의 블록 공중합체는 하기 화학식 4로 표시되는 단위를 포함할 수 있다.

[0059] [화학식 4]

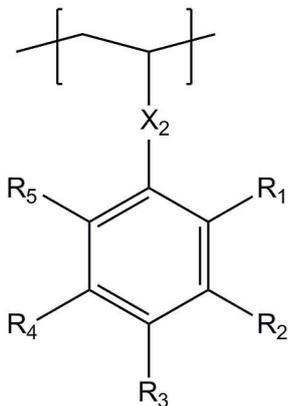


[0060]

[0061] 화학식 4에서 X₂는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, -C(=O)-X₁- 또는 -X₁-C(=O)-이고, 상기에서 X₁은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, W는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함하는 아틸기이다. 상기에서 W는 적어도 1개의 할로젠 원자로 치환된 아틸기, 예를 들면, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의 할로젠 원자로 치환된 탄소수 6 내지 12의 아틸기일 수 있다.

[0062] 또한, 블록 공중합체는 하기 화학식 5로 표시되는 단위를 포함할 수 있다.

[0063] [화학식 5]



[0064]

[0065] 화학식 5에서 X₂는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, -C(=O)-X₁- 또는 -X₁-C(=O)-이고, 상기에서 X₁은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 할로알킬기 또는 할로젠 원자이고, R₁ 내지 R₅가 포

합하는 할로겐 원자의 수는 1개 이상이다.

- [0066] 화학식 5에서 X_2 는, 다른 예시에서 단일 결합, 산소 원자, 알킬렌기, $-C(=O)-O-$ 또는 $-O-C(=O)-$ 일 수 있다.
- [0067] 화학식 5에서 R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 할로알킬기 또는 할로겐 원자이되, R_1 내지 R_5 는 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의 할로겐 원자, 예를 들면, 불소 원자를 포함할 수 있다. R_1 내지 R_5 에 포함되는 할로겐 원자, 예를 들면, 불소 원자는, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하일 수 있다.
- [0068] 본 출원에 따른 블록 공중합체가 상기 화학식 4 또는 5의 단위를 포함하여, 블록 공중합체가 우수한 자기 조립 특성을 나타내도록 할 수 있다.
- [0069] 본 출원의 블록 공중합체는, 자기 조립을 통해 스피어(sphere), 실린더(cylinder), 자이로이드(gyroid) 또는 라멜라(lamellar) 등을 포함하는 주기적 구조를 구현하고 있을 수 있다. 상기 구조들 중 스피어 또는 라멜라의 경우에 상기 블록 공중합체는, 수직 배향된 상태로 존재할 수 있다.
- [0070] 본 출원에서 상기와 같은 블록 공중합체를 제조하는 구체적인 방법은, 전술한 화학식들로 표시되는 단위를 포함하는 한 특별히 제한되지 않는다.
- [0071] 예를 들면, 블록 공중합체는 상기 단량체를 사용한 LRP(Living Radical Polymerization) 방식으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 유기 희토류 금속 복합체를 중합 개시제로 사용하거나, 유기 알칼리 금속 화합물을 중합 개시제로 사용하여 알칼리 금속 또는 알칼리토금속의 염 등의 무기산염의 존재 하에 합성하는 음이온 중합, 유기 알칼리 금속 화합물을 중합 개시제로 사용하여 유기 알루미늄 화합물의 존재 하에 합성하는 음이온 중합 방법, 중합 제어제로서 원자 이동 라디칼 중합제를 이용하는 원자이동 라디칼 중합법(ATRP), 중합 제어제로서 원자이동 라디칼 중합제를 이용하되 전자를 발생시키는 유기 또는 무기 환원제 하에서 중합을 수행하는 ARGET(Activators Regenerated by Electron Transfer) 원자이동 라디칼 중합법(ATRP), ICAR(Initiators for continuous activator regeneration) 원자이동 라디칼 중합법(ATRP), 무기 환원제 가역 부가-개열 연쇄 이동제를 이용하는 가역 부가-개열 연쇄 이동에 의한 중합법(RAFT) 또는 유기 텔루륨 화합물을 개시제로서 이용하는 방법 등이 있으며, 이러한 방법 중에서 적절한 방법이 선택되어 적용될 수 있다.
- [0072] 예를 들면, 상기 블록 공중합체는, 라디칼 개시제 및 리빙 라디칼 중합 시약의 존재 하에, 상기 블록을 형성할 수 있는 단량체들을 포함하는 반응물을 리빙 라디칼 중합법으로 중합하는 것을 포함하는 방식으로 제조할 수 있다.
- [0073] 블록 공중합체의 제조 시에 상기 단량체를 사용하여 형성하는 블록과 함께 상기 공중합체에 포함되는 다른 블록을 형성하는 방식은 특별히 제한되지 않고, 목적하는 블록의 종류를 고려하여 적절한 단량체를 선택하여 상기 다른 블록을 형성할 수 있다.
- [0074] 블록공중합체의 제조 과정은, 예를 들면 상기 과정을 거쳐서 생성된 중합 생성물을 비용매 내에서 침전시키는 과정을 추가로 포함할 수 있다.
- [0075] 라디칼 개시제의 종류는 특별히 제한되지 않고, 중합 효율을 고려하여 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들면, AIBN(azobisisobutyronitrile), ABCN(1,1'-Azobis(cyclohexanecarbonitrile)) 또는 2,2'-아조비스-2,4-디메틸 발레로니트릴(2,2'-azobis-(2,4-dimethylvaleronitrile)) 등의 아조 화합물이나, BPO(benzoyl peroxide) 또는 DTBP(di-t-butyl peroxide) 등과 같은 과산화물 계열을 사용할 수 있다.
- [0076] 리빙 라디칼 중합 과정은, 예를 들면, 메틸렌클로라이드, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 모노글라임, 디글라임, 디메틸포름아미드, 디메틸술폰 또는 디메틸아세트아미드 등과 같은 용매 내에서 수행될 수 있다.
- [0077] 비용매로는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 노르말 프로판올 또는 이소프로판올 등과 같은 알코올, 에틸렌글리콜 등의 글리콜, n-헥산, 시클로헥산, n-헵탄 또는 페트롤리움 에테르 등과 같은 에테르 계열이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0078] 본 출원은 또한 패턴 형성 방법에 관한다. 금속 함유층을 형성한 후 자기 조립 구조를 형성하고 있는 블록 공중합체의 어느 한 고분자 세그먼트를 선택적으로 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 방법에서 블록 공중합체의 어느 한 블록을 선택적으로 제거하는 방식은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 고분자막에 적절한 전자기파, 예를 들면, 자외선 등을 조사하여 상대적으로 소프트한 블록을 제거하는 방식을 사용하거나, 유도 결합

형 플라즈마(Inductively Coupled Plasma) 에칭 또는 반응성 이온 에칭(Reactive Ion Etching, RIE) 등의 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어 반응성 이온 에칭을 통해 블록 공중합체의 어느 한 고분자 세그먼트를 선택적으로 제거할 수 있다. 상기 반응성 이온 에칭은 공지의 방법에 따라 수행될 수 있으며, 에칭 조건은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 아르곤 또는 산소를 반응성 가스로 사용할 수 있다.

[0079] 본 출원의 패턴 형성 방법은 또한, 어느 한 고분자 세그먼트가 제거된 고분자막을 마스크로 하여 기판을 식각하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 선택적으로 고분자 세그먼트가 제거된 고분자막을 마스크로 하여 기판을 식각하는 단계는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, CF₄/Ar 이온 등을 사용한 반응성 이온 식각 단계를 통해 수행할 수 있고, 이 과정에 이어서 산소 플라즈마 처리 등에 의해 고분자막을 기판으로부터 제거하는 단계를 또한 수행할 수 있다.

발명의 효과

[0081] 본 출원의 블록 공중합체 막의 평탄화 방법은, 블록 공중합체를 포함하는 막의 두께를 정확하게 조절하면서도, 표면 거칠기가 일정하게 유지되고 블록 공중합체를 포함하는 막의 결함을 줄일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0083] 도 1 및 2는 본 출원의 평탄화 방법의 에칭 시간별 고분자 막의 AFM 이미지이다.
- 도 3은 본 출원의 평탄화 방법의 시간에 따른 고분자 막의 두께를 측정한 결과이다.
- 도 4는 본 출원의 평탄화 방법의 에칭 공정 전의 고분자 막의 SEM이미지이다.
- 도 5는 본 출원의 평탄화 방법이 적용된 고분자 막의 SEM이미지이다.
- 도 6은 기판 상에 형성된 블록 공중합체를 포함하는 막의 SEM 이미지이다.
- 도 7은 홀 트렌치가 형성된 기판의 SEM 이미지이다.
- 도 8은 본 출원의 평탄화 방법의 에칭 공정 전의 고분자 막의 AFM 이미지이다.
- 도 9는 본 출원의 평탄화 방법이 적용된 고분자 막의 SEM 이미지이다.
- 도 10은 비교예 1에 따른 고분자 막의 SEM이미지이다.
- 도 11은 비교예 2에 따른 고분자 막의 SEM이미지이다.
- 도 12는 비교예 3에 따른 고분자 막의 SEM이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0084] 이하 본 출원에 따르는 실시예 및 비교예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명하나, 본 출원의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

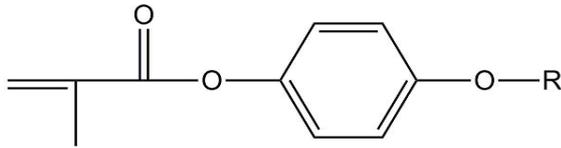
[0086] 제조예 1. 모노머(A)의 합성

[0087] 하기 화학식 A의 화합물(DPM-C12)은 다음의 방식으로 합성하였다. 250 mL의 플라스크에 히드로퀴논(hydroquinone)(10.0g, 94.2 mmol) 및 1-브로모도데칸(1-Bromododecane)(23.5 g, 94.2 mmol)을 넣고, 100 mL의 아세토니트릴(acetonitrile)에 녹인 후 과량의 포타슘 카보네이트(potassium carbonate) 첨가하고, 75°C에서 약 48시간 동안 질소 조건하에서 반응시켰다. 반응 후 잔존하는 포타슘 카보네이트를 필터링하여 제거하고 반응에 사용한 아세토니트릴도 제거하였다. 여기에 DCM(dichloromethane)과 물의 혼합 용매를 첨가하여 워크업하고, 분리한 유기층을 모아서 MgSO₄에 통과시켜 탈수하였다. 이어서, 컬럼 크로마토그래피에서 DCM(dichloromethane)을 사용하여 흰색 고체상의 목적물(4-도데실옥시페놀)(9.8 g, 35.2 mmol)을 약 37%의 수득률로 얻었다.

[0088] 플라스크에 합성된 4-도데실옥시페놀(9.8 g, 35.2 mmol), 메타크릴산(6.0 g, 69.7 mmol), DCC(dicyclohexylcarbodiimide)(10.8 g, 52.3 mmol) 및 DMAP(p-dimethylaminopyridine)(1.7 g, 13.9 mmol)을 넣고, 120 mL의 메틸렌클로라이드를 첨가한 후, 질소 하 실온에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후에 반응 중에 생성된 염(urea salt)을 필터로 제거하고 잔존하는 메틸렌클로라이드도 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피에서 헥산과 DCM(dichloromethane)을 이동상으로 사용하여 불

순물을 제거하고, 다시 얻어진 생성물을 메탄올과 물의 혼합 용매(1:1 혼합)에서 재결정하여 흰색 고체상의 목적물(7.7 g, 22.2 mmol)을 63%의 수득률로 얻었다.

[0089] [화학식 A]



[0090]

[0091] 화학식 A에서 R은 탄소수 12의 직쇄 알킬기이다.

[0093]

제조예 2. 블록 공중합체(A-1)의 합성

[0094]

제조예 1의 모노머(A) 2.0 g과 RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) 시약인 시아노이소프로필디티오벤조에이트 64 mg, 라디칼 개시제인 AIBN(Azobisisobutyronitrile) 23 mg 및 벤젠 5.34 mL를 10 mL Schlenk flask에 넣고 질소 분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 70°C에서 4시간 동안 RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) 중합 반응을 수행하였다. 중합 후 반응 용액을 추출 용매인 메탄올 250 mL 에 침전시킨 후, 감압 여과하여 건조시켜, 분홍색의 거대개시제를 제조하였다. 상기 거대개시제의 수득률은 약 82.6 중량%였고, 수평균 분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 9,000 및 1.16이었다. 거대개시제 0.3 g, 펜타플루오로스티렌 모노머 2.7174 g 및 벤젠 1.306 mL를 10 mL Schlenk flask에 넣고 질소 분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 115°C에서 4시간 동안 RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) 중합 반응을 수행하였다. 중합 후 반응 용액을 추출 용매인 메탄올 250 mL 에 침전시킨 다음, 감압 여과하여 건조시켜 연한 분홍색의 블록공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 1의 단량체(A)에서 유래된 것으로서 사슬 형성 원자가 12개(화학식 A의 R의 탄소수)인 고분자 세그먼트 A와 상기 펜타플루오로스티렌 단량체에서 유래된 고분자 세그먼트 B를 포함한다.

실시예 1

[0096]

트렌치 기판은 하기의 방식으로 제조하였다. 기판으로는 실리콘 웨이퍼가 적용되었다. 상기 기판 상에 공지의 증착 방식으로 SiO₂의 층을 약 200nm 정도의 두께로 형성하였다. 이어서 상기의 SiO₂의 층상에 BARC(bottom anti reflective coating)을 약 60nm 정도의 두께로 코팅하고, 다시 그 상부에 PR(photoresist, KrF용, positive-tone resist)층을 약 400nm 정도의 두께로 코팅하였다. 이어서 상기 PR층을 KrF 스텝퍼(stepper) 노광 방식으로 패터닝하였다. 이어서 RIE(re active ion etching) 방식으로 상기 패터닝된 PR층을 마스크로 하여, 그 하부의 BARC층과 SiO₂층을 에칭하고, 잔여물을 제거함으로써 트렌치 구조를 형성하였다.

[0097]

상기 트렌치 상에 블록 공중합체(A-1)를 적용하여 고분자 막을 형성하였다. 구체적으로 블록 공중합체(A-1)를 톨루엔 (toluene)에 1.5 중량%의 고형분 농도로 희석시켜 제조한 코팅액을 스핀 코팅하고, 상온에서 약 1시간 동안 건조시킨 후에 다시 약 160~250°C의 온도에서 약 1시간 동안 열적 숙성(thermal annealing)하여 자기 조립된 막을 형성하였다. 도 6은 상기 방식으로 형성된 자기 조립 구조에 대한 SEM 사진이며, 기판 상에 막이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0098]

상기 고분자 막을 반응성 이온 에칭 반응기(Plasmalab System 100, Oxford Instruments사)를 사용하여 에칭하였다. 에칭공정은, C₄F₈/O₂의 유동률을 20/20 sccm으로 조절하고, 고주파 유도 코일(RF coil)의 인가 전력을 25 W로 유지하며, 압력은 10mTorr로 조절하였다. 도 1은 상기 조건으로 10초간 에칭한 고분자 막의 AFM 이미지이며, 도 2는 같은 조건으로 20 초간 에칭한 고분자 막의 AFM 이미지이다. 도 1 및 도 2에서 나타나듯이, 본 출원의 평탄화 방법에 따라 고분자 막을 에칭하는 경우 표면 거칠기가 일정하게 유지됨을 확인할 수 있다.

[0099]

도 3은 본 출원의 평탄화 방법의 적용시, 시간에 따른 고분자 막의 두께를 측정한 결과이다. 도 3을 통해, 본 출원의 평탄화 방법은 고분자 막의 두께를 에칭 시간에 따라 일정하게 줄일 수 있음을 확인할 수 있다.

[0100]

도 4는 에칭 전의 기판의 SEM이미지이며, 트렌치를 둘러싸는 형태로 고분자 막이 형성되어 있는 결과를 확인할 수 있다.

[0101]

도 5는 상기 에칭 조건에서, 75 초간 에칭을 수행한 후의 SEM이미지이다. 도 5를 통해 트렌치를 형성하는 메사 구조의 상부에는 고분자 막이 잔류하지 않으면서도, 트렌치 내부에는 고분자 막이, 블록 공중합체의 자기 조립

구조를 유지하면서 남아 있음을 확인할 수 있다.

[0103] 실시예 2

[0104] 트렌치의 모양이 홀 모양인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 트렌치를 제작하였다. 도 7 은 제작된 홀 트렌치를 보여준다. 제작된 홀 트렌치 상에 블록 공중합체(A-1)를 적용하여 고분자 막을 형성하였다. 구체적으로 블록 공중합체(A-1)를 톨루엔 (toluene)에 1.5 중량%의 고형분 농도로 희석시켜 제조한 코팅액을 스핀 코팅하고, 상온에서 약 1 시간 동안 건조시킨 후에 다시 약 160~250℃의 온도에서 약 1 시간 동안 열적 숙성 (thermal annealing)하여 자기 조립된 막을 형성하였다. 도 8 은 상기 방식으로 형성된 자기 조립 구조에 대한 AFM 사진이며, 기관 상에 막이 홀 트렌치를 둘러싸도록 형성되어 표면상에 블록공중합체 실린더 구조만 확인됨을 볼 수 있다.

[0105] 상기 고분자 막을 반응성 이온 에칭 반응기(Plasmalab System 100, Oxford Instruments 사)를 사용하여 에칭하였다. 에칭공정은, C_4F_8/O_2 의 유동률을 20/20 sccm 으로 조절하고, 고주파 유도 코일(RF coil)의 인가 전력을 25 W 로 유지하였으며, 압력은 10mTorr 로 조절하였다. 도 9 는 상기 에칭 조건에서, 60 초간 에칭을 수행한 후의 SEM 이미지이다. 도 9 를 통해 홀 트렌치를 형성하는 메사 구조의 상부에는 고분자 막이 잔류하지 않으면서도, 홀 트렌치 내부에는 고분자 막이, 블록 공중합체의 실린더 자기 조립 구조를 유지하면서 남아 있음을 확인할 수 있다.

[0107] 비교예 1

[0108] 실시예 1에서 제조한 고분자 막이 형성되어 있는 기관을 하기 조건으로 에칭하였다. 에칭공정은, Ar/O_2 의 유동률을 40/20 sccm으로 조절하고, 고주파 유도 코일(RF coil)의 인가 전력을 25 W로 유지하였으며, 압력은 10 mTorr로 조절하였다. 도 10은 상기 조건으로 20초간 에칭을 수행한 후의 고분자 막의 SEM 이미지이다. 도10에서 나타나듯이, 동일한 블록 공중합체를 포함하는 막을 에칭하였음에도, 막의 거칠기가 크게 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0110] 비교예 2

[0111] 에칭공정을, C_4F_8/O_2 의 유동률을 40/20 sccm으로 조절하고, 고주파 유도 코일(RF coil)의 인가 전력을 100 W로 유지하였으며, 압력은 15 mTorr로 조절하고, 에칭 시간을 60초로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 조건으로 에칭을 진행하였다. 도 11은 비교예 2의 조건으로 에칭을 수행한 후의 고분자 막의 SEM이미지이며, 에칭 후의 고분자 막의 거칠기가 크게 증가된 결과를 확인할 수 있다.

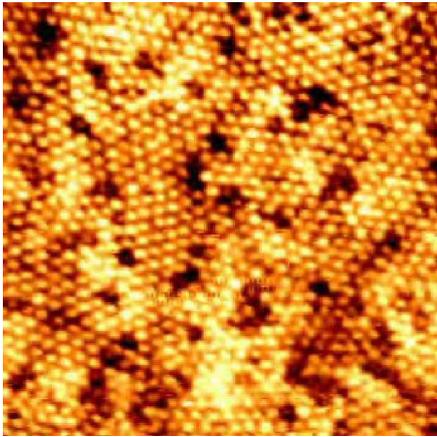
[0113] 비교예 3

[0114] 에칭공정을, C_4F_8/O_2 의 유동률을 40/40 sccm으로 조절하고, 고주파 유도 코일(RF coil)의 인가 전력을 100 W로 유지하였으며, 압력은 15 mTorr로 조절하고, 에칭 시간을 30초로 조절한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 조건으로 에칭을 진행하였다. 도 12는 비교예 3의 조건으로 에칭을 수행한 후의 고분자 막의 SEM이미지이며, 에칭 후의 고분자 막의 블록 공중합체의 구조가 상실됨을 확인할 수 있다.

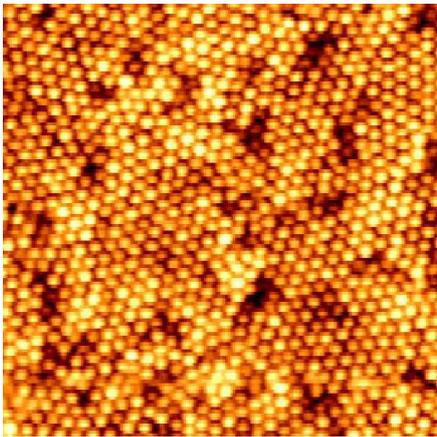
부호의 설명

도면

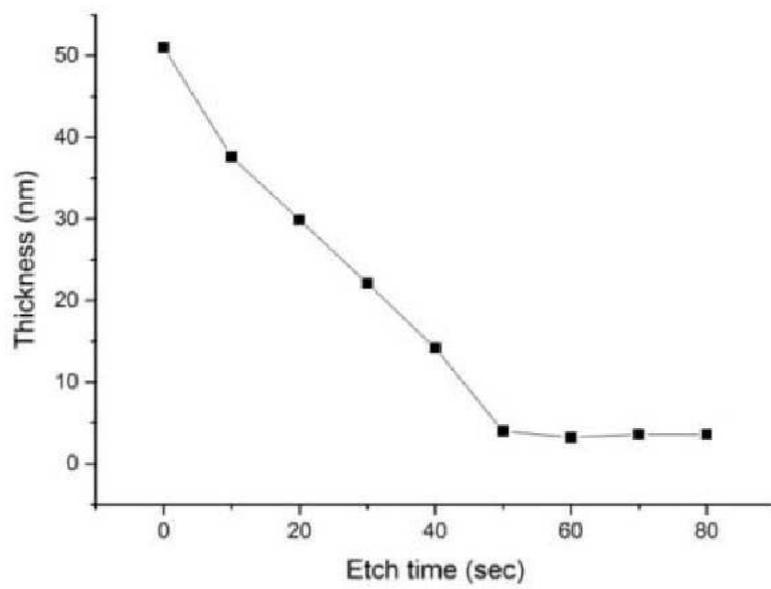
도면1



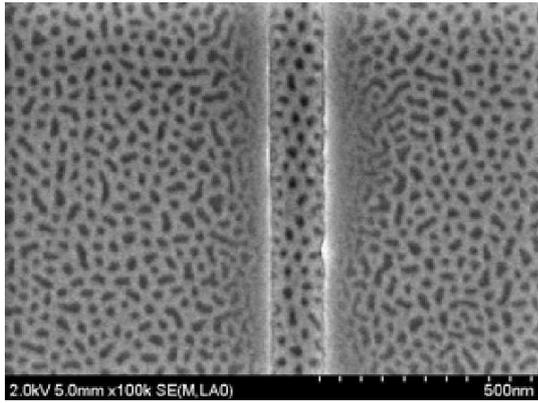
도면2



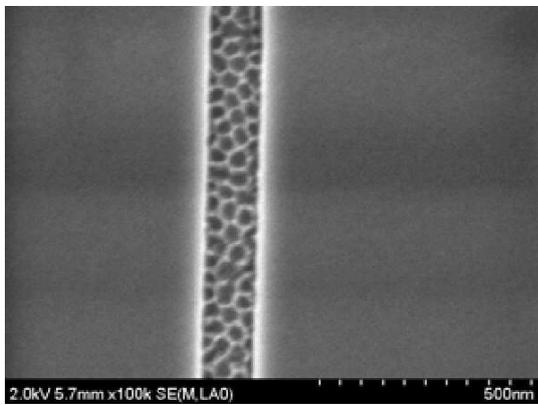
도면3



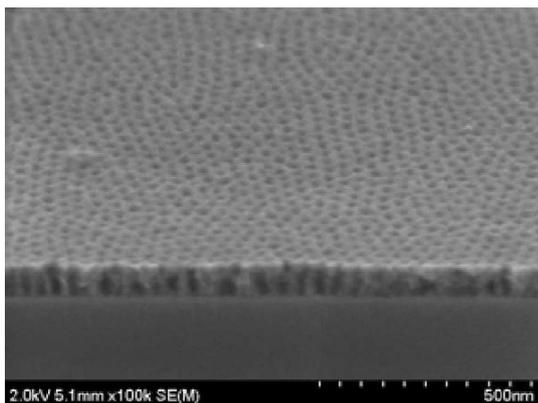
도면4



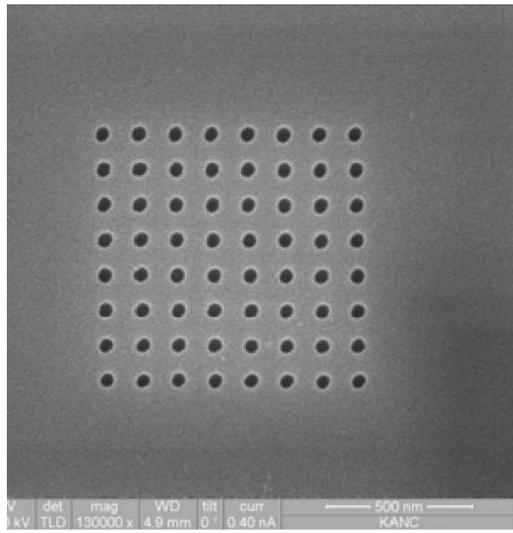
도면5



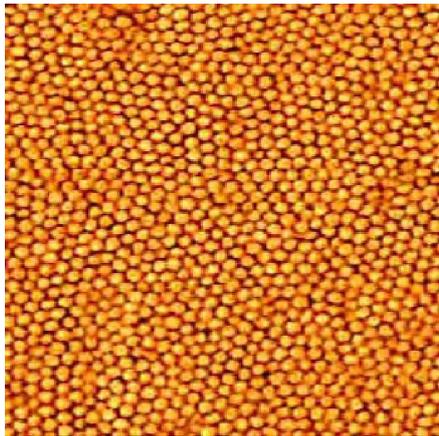
도면6



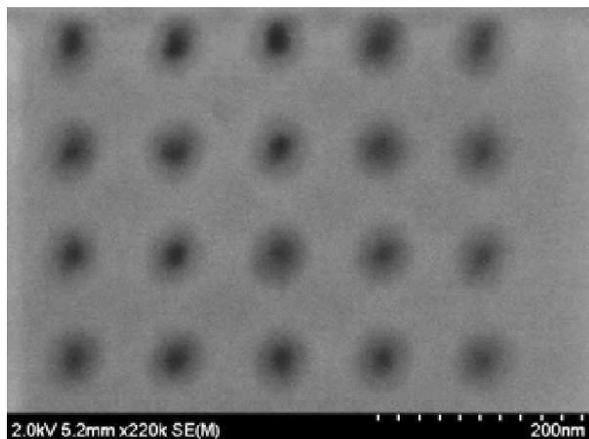
도면7



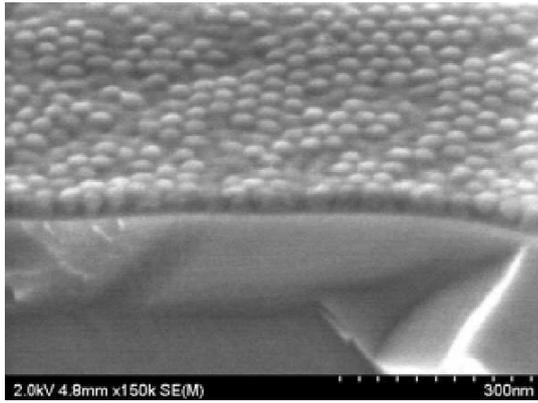
도면8



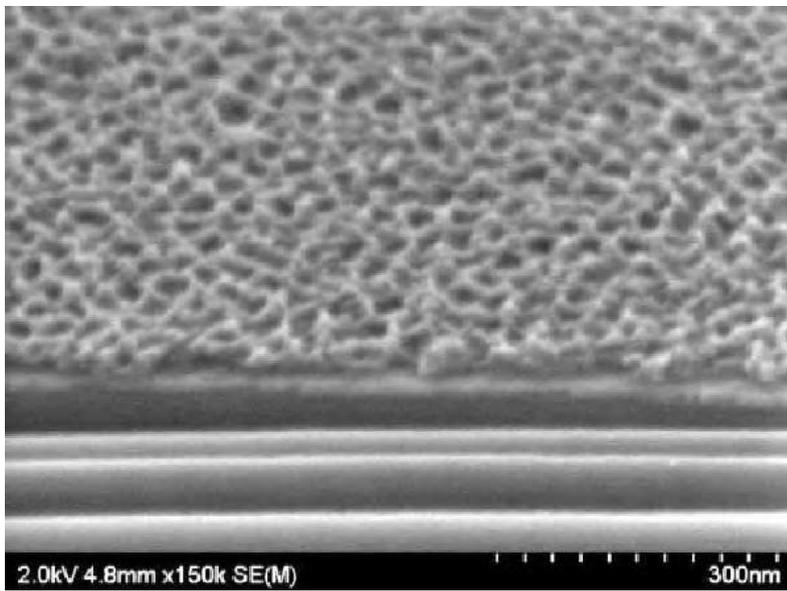
도면9



도면10



도면11



도면12

