



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0031401
(43) 공개일자 2013년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2011-0094946
(22) 출원일자 2011년09월21일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성디스플레이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신촌동)
(72) 발명자
이수미
경기도 화성시 능동 푸른마을모아미래도아파트 951-1301
강민혁
서울특별시 강남구 청담동 삼성공원아파트 104동 201호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박영우

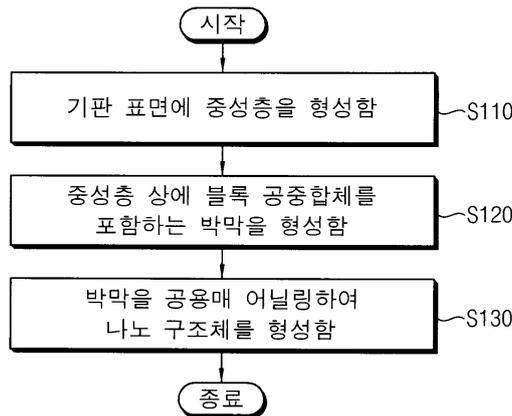
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 나노 구조체의 제조 방법, 이를 이용한 패턴의 제조 방법 및 이를 수행하는 제조 장치

(57) 요약

제조 공정의 신뢰성을 향상시킨 나노 구조체의 제조 방법 및 패턴의 제조 방법에서, 베이스 기판 상에 중성층을 형성하고, 중성층 상에 블록 공중합체를 포함하는 박막을 형성한 후, 박막을 공용매 어닐링하여 나노 블록들을 형성한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

곽은애

경기도 군포시 용호2로 36, 310동 102호 (당동, 주공아파트)

김태우

서울특별시 송파구 가락2동 미릉아파트 103동 405호

박승원

서울특별시 서초구 바우피로43길 55, 301호 (양재동)

류두열

경기도 고양시 덕양구 화정2동 별빛마을8단지아파트 801-1105

허준

서울특별시 서초구 잠원동 한신아파트 1동 111호

김은혜

서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 9동 807호 (서초동, 삼풍아파트)

공진삼

경기도 김포시 감정동 쌍용아파트 108동 701호

특허청구의 범위

청구항 1

베이스 기관 상에 중성층을 형성하는 단계;

상기 중성층 상에 블록 공중합체를 포함하는 박막을 형성하는 단계; 및

상기 박막을 공용매(cosolvent)를 이용하여 어닐링하여 나노 블록들을 형성하는 단계를 포함하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 제1 폴리머 및 상기 제1 폴리머와 블록화된(blocked) 제2 폴리머를 포함하고,

상기 공용매의 용해 파라미터(solubility parameter, δ_1)는 상기 제1 폴리머의 용해 파라미터(δ_1)와 상기 제2 폴리머의 용해 파라미터(δ_2)에 대해서 $\delta_1-1 < \delta_1 < \delta_2+1$ 인 것을 특징으로 하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체가 폴리스티렌-블록-폴리(n-알킬 메타크릴레이트) (polystyrene-block-poly(n-alkyl) methacrylate, 이때 "n-알킬"은 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타냄)를 포함하고,

상기 공용매는 용해 파라미터가 $17.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 내지 $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 인 것을 특징으로 하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 공용매는

카본 테트라클로라이드 (carbon tetrachloride), 1,1-디클로로에탄 (1,1-dichloroethane), o-크실렌 (o-xylene), 1,1-디클로로에틸렌 (1,1-dichloroethylene), 에틸아세테이트 (ethyl acetate), 메틸아세테이트 (methyl acetate), 톨루엔 (toluene), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 트리클로로에탄 (trichloroethane), 벤젠 (benzene), 클로로포름 (chloroform) 및 트리클로로에틸렌(trichloroethylene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체의 중량 평균 분자량은 150,000 내지 300,000인 것을 특징으로 하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 박막이 형성된 베이스 기관은

10℃ 내지 20℃에서 상기 공용매로 어닐링하는 것을 특징으로 하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 공용매로 어닐링한 박막을 포함하는 베이스 기관을 250℃ 내지 300℃에서 열적 어닐링 (thermal annealing)하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 판상형(lamella) 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 나노 블록들을 형성하는 단계에서

상기 박막 내에서 상기 블록 공중합체와 상기 공용매의 부피비는 6:4 내지 9:1인 것을 특징으로 하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 박막을 형성하기 전에 상기 박막 상에 포토 패턴을 형성하는 단계를 더 포함하고,

상기 박막은 상기 포토 패턴에 의해서 노출되는 상기 중성층 상에 형성되는 것을 특징으로 하는 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 11

금속층이 형성된 베이스 기판 상에 중성층을 형성하는 단계;

상기 중성층 상에 블록 공중합체를 포함하는 박막을 형성하는 단계;

상기 박막을 공용매(cosolvent)를 이용하여 어닐링하여 제1 나노 블록 및 제2 나노 블록을 포함하는 나노 구조체를 형성하는 단계;

상기 제1 및 제2 나노 블록들 중 어느 하나가 제거된 잔류 구조체를 식각 방지막으로 이용하여 상기 중성층 및 상기 금속층을 패터닝하는 단계; 및

상기 잔류 구조체를 제거하는 단계를 포함하는 패턴의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 제1 폴리머 및 상기 제1 폴리머와 블록화된(blocked) 제2 폴리머를 포함하고,

상기 제1 폴리머의 용해 파라미터(solubility parameter, δ_1)와 상기 제1 폴리머의 용해 파라미터보다 큰 값을 갖는 상기 제2 폴리머의 용해 파라미터(δ_2)에 대해서 상기 공용매의 용해 파라미터(δ_1)는 $\delta_1 - 1 < \delta_1 < \delta_2 + 1$ 인 것을 특징으로 하는 패턴의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 블록 공중합체의 중량 평균 분자량은 150,000 내지 300,000인 것을 특징으로 하는 패턴의 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 공용매로 어닐링한 박막을 포함하는 베이스 기판을 250℃ 내지 300℃에서 열적 어닐링(thermal annealing)하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴의 제조 방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 상기 박막을 형성하기 전에 상기 중성층 상에 상기 중성층을 부분적으로 노출시키는 포토 패턴을 형성하는 단계를 더 포함하고,

상기 나노 구조체를 형성하는 단계는,

상기 포토 패턴을 통해서 노출된 상기 중성층 상에 형성된 박막이 상기 공용매로 어닐링되어 상기 제1 및 제2 나노 블록들을 포함하는 제1 나노 패턴을 형성하는 단계;

상기 포토 패턴을 제거하는 단계; 및

상기 포토 패턴이 제거된 영역의 상기 중성층 상에 상기 제1 나노 패턴과 동일한 구조를 갖는 제2 나노 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴의 제조 방법.

청구항 16

제11항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 판상형(lamella) 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 패턴의 제조 방법.

청구항 17

제11항에 있어서, 상기 금속층을 패터닝하는 단계에서 상기 기판 상에 서로 이격된 격자부들을 포함하는 편광 패턴이 형성되는 것을 특징으로 하는 패턴의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 편광 패턴이 형성된 베이스 기판의 일면의 위에 또는 반대면에 형성된 어레이층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴의 제조 방법.

청구항 19

블록 공중합체를 포함하는 박막이 형성된 기판이 배치되는 반응 챔버;
 상기 반응 챔버와 연결되어 상기 반응챔버로 공용매 증기(cosolvent vapor)를 공급하는 공용매 공급부; 및
 상기 반응 챔버와 연결되어 상기 반응챔버 내부의 온도를 제어하는 온도 제어부를 포함하는 제조 장치.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 온도 제어부는
 상기 반응 챔버 내부의 온도를 10℃ 내지 20℃로 유지시키는 것을 특징으로 하는 제조 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나노 구조체의 제조 방법, 이를 이용한 패턴의 제조 방법 및 이를 수행하는 제조장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 블록 공중합체를 이용한 나노 구조체의 제조 방법, 이를 이용한 패턴의 제조 방법 및 이를 수행하는 제조 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 블록 공중합체(block copolymer)는 고분자 재료의 한 종류로서, 두 가지 이상의 고분자가 공유결합을 통해 서로의 끝을 연결하고 있는 형태를 나타낸다. 상기 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.

[0003] 상기 블록 공중합체를 이용하여 제조된 상기 나노 구조체의 적용 범위를 넓히기 위해서는, 기판 위에 상기 블록 공중합체를 포함하는 박막을 형성한 후, 상기 박막 내부에 안정된 나노 구조가 형성되는 것을 유도하는 것이 중요하다. 그러나 상기 박막 내에서, 상기 블록 공중합체는 자기조립 물질과 기판과의 상호작용에 의해 벌크 상에서와는 다른 나노 구조가 형성되거나, 특정한 구조와 다른 형태로 나노 구조가 배열되는 등의 문제가 발생한다. 이를 해결하기 위해서, 상기 기판 상에 형성된 박막 내의 나노 구조의 배향이나 배열도를 조절하는 기술들이 개발되고 있다.

[0004] 상기 나노 구조의 배향 또는 배열도를 조절하기 위해서, 전기장을 이용하거나, 에피택시얼 셀프 어셈블리(Epitaxial self-assembly), 그래포에피택시(graphoepitaxy) 등의 방법을 이용하고 있으나, 대면적의 기판에 균일하게 나노 구조체를 형성하는데 한계가 있다. 또한, 대면적의 기판에 나노 구조체를 형성하는데는 오랜 시간이 걸린다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에, 본 발명의 기술적 과제는 이러한 점에서 착안된 것으로 본 발명의 목적은 분자량이 큰 블록 공중합체를 이용하여 대면적의 기판에 안정적으로 나노 구조체를 형성할 수 있는 나노 구조체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 블록 공중합체를 이용한 패턴의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 나노구조체 및 패턴의 제조에 이용하는 제조 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 본 발명의 목적을 실현하기 위한 실시예에 따른 나노 구조체의 제조 방법이 제공된다. 상기 제조 방법에서, 베이스 기판 상에 중성층을 형성하고, 상기 중성층 상에 블록 공중합체를 포함하는 박막을 형성한다. 상기 박막을 공용매(cosolvent)를 이용하여 어닐링하여 나노 블록들을 형성함으로써 나노 구조체를 형성한다.

[0009] 일 실시예에서, 상기 블록 공중합체는 제1 폴리머 및 상기 제1 폴리머와 블록화된(blocked) 제2 폴리머를 포함하고, 상기 공용매의 용해 파라미터(solubility parameter, δ_1)는 상기 제1 폴리머의 용해 파라미터(δ_1)와 상기 제2 폴리머의 용해 파라미터(δ_2)에 대해서 $\delta_1 - 1 < \delta_1 < \delta_2 + 1$ 일 수 있다.

[0010] 일 실시예에서, 상기 블록 공중합체가 폴리스티렌-블록-폴리(n-알킬 메타크릴레이트) (polystyrene-block-poly(n-alkyl) methacrylate, 이때 n-알킬은 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타냄)를 포함하고, 상기 공용매는 용해 파라미터가 $17.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 내지 $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 일 수 있다.

[0011] 일 실시예에서, 상기 공용매의 예로서는, 카본 테트라클로라이드(carbon tetrachloride), 1,1-디클로로에탄(1,1-dichloroethane), o-크실렌(o-xylene), 1,1-디클로로에틸렌(1,1-dichloroethylene), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 메틸아세테이트(methyl acetate), 톨루엔(toluene), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 트리클로로에탄(trichloroethane), 벤젠(benzene), 클로로포름(chloroform) 또는 트리클로로에틸렌(trichloroethylene) 등을 들 수 있다.

[0012] 일 실시예에서, 상기 블록 공중합체의 중량 평균 분자량은 150,000 내지 300,000일 수 있다.

[0013] 일 실시예에서, 상기 박막이 형성된 베이스 기판은 10°C 내지 20°C에서 상기 공용매로 어닐링할 수 있다.

[0014] 상기한 본 발명의 다른 목적을 실현하기 위한 실시예에 따른 패턴의 제조 방법이 제공된다. 상기 제조 방법에서, 금속층이 형성된 베이스 기판 상에 중성층을 형성하고, 상기 중성층 상에 블록 공중합체를 포함하는 박막을 형성한다. 상기 박막을 공용매(cosolvent)를 이용하여 어닐링하여 제1 나노 블록 및 제2 나노 블록을 포함하는 나노 구조체를 형성한 후, 상기 제1 및 제2 나노 블록들 중 어느 하나가 제거된 잔류 구조체를 식각 방지막으로 이용하여 상기 중성층 및 상기 금속층을 패터닝한다. 상기 잔류 구조체를 제거함으로써 상기 금속층에 의한 패턴을 형성한다.

[0015] 상기한 본 발명의 또 다른 목적을 실현하기 위한 실시예에 따른 제조장치는 블록 공중합체를 포함하는 박막이 형성된 기판이 배치되는 반응 챔버, 상기 반응 챔버와 연결되어 상기 반응 챔버로 공용매 증기(cosolvent vapor)를 공급하는 공용매 공급부 및 상기 반응 챔버와 연결되어 상기 반응 챔버 내부의 온도를 제어하는 온도 제어부를 포함한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 나노 구조체, 패턴의 제조 방법 및 제조 장치에 따르면, 라멜라 구조를 갖는 블록 공중합체를 이용하여 연속적으로 배열된 나노 구조체를 안정적으로 용이하게 형성할 수 있다. 특히, 상기 나노 구조체를 대면적의 기판에 균일하게 형성할 수 있다

[0017] 또한, 상기 나노 구조체를 형성하는데 이용하는 상기 블록 공중합체의 분자량이 약 150,000 이상이라도 대면적의 기판에 용이하게 단위 블록이 스트라이프 형태를 갖는 나노 구조체를 형성할 수 있다. 이에 따라, 나노 구조체 및 편광판의 생산성 및 제조 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 2a 내지 도 2c는 도 1의 순서도에 따른 각 단계를 설명하기 위한 단면도들이다.
 도 3은 도 2c의 나노 구조체를 설명하기 위한 사시도이다.
 도 4는 도 1의 공용매 어닐링 공정에 이용되는 제조 장치의 개념적인 단면도이다.
 도 5는 공용매 어닐링 공정의 온도가 약 10℃일 때 시간에 따른 나노 구조체의 평면 사진들을 나타낸 표이다.
 도 6은 공용매 어닐링 공정의 온도가 약 20℃일 때 시간에 따른 나노 구조체의 평면 사진들을 나타낸 표이다.
 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 패턴의 사시도이다.
 도 8a 내지 도 8d는 도 7에 도시된 패턴의 제조 방법을 설명하기 위한 사시도들이다.
 도 9는 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 제조된 표시 패널의 사시도이다.
 도 10은 도 9에 도시된 표시 패널의 단면도이다.
 도 11은 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 제조된 표시 패널의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 2a 내지 도 2c는 도 1의 순서도에 따른 각 단계를 설명하기 위한 단면도들이다.
- [0021] 도 1 및 도 2a를 참조하면, 베이스 기판(110) 상에 중성층(120)을 형성한다(단계 S110).
- [0022] 상기 베이스 기판(110)은 유리 기판, 플라스틱 기판 등일 수 있다.
- [0023] 상기 중성층(120)은 상기 베이스 기판(110) 상에 서로 다른 단량체들이 공유 결합한 폴리머인 블록 공중합체(block copolymer)가 상기 베이스 기판(110)의 표면에 대해서 수직한 방향, 즉 수직성을 가지면서 안정적으로 성장하도록 한다. 상기 블록 공중합체에 대해서는 도 2b를 참조하여 구체적으로 설명한다.
- [0024] 상기 중성층(120)은 친수성이나 소수성도 갖지 않는 화학적으로 중성인 상태를 갖는다. 상기 중성층(120)은 하이드록실-터미네이티드 폴리스티렌-랜덤-폴리메틸메타크릴레이트[hydroxyl-terminated polystyrene-random-poly(methyl methacrylate), HO-PS-r-PMMA]를 이용하여 상기 베이스 기판(110)에 그래프팅(grafting)함으로써 형성할 수 있다. 또는 하이드록실-터미네이티드 호모 폴리머들, 예를 들어, 폴리머들에 있어 각각의 단량체를 "A" 및 "B"로 나타낼 때, A-A-...-A-OH 구조를 갖는 화합물과 B-B-...-B-OH 구조를 갖는 화합물의 혼합물을 상기 베이스 기판(110) 상에 도포함으로써 상기 중성층(120)을 형성할 수 있다.
- [0025] 이와 달리, 상기 중성층(120)은 자기조립 단분자층(Self-assembled Monolayer: SAM), 폴리머 브러쉬(Polymer Brush) 또는 코폴리머 매트(cross-linked random copolymer mat, MAT) 등을 포함하는 유기 단분자층을 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 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-methylantraceny)l}trimethoxysilane, MANTMS} 등을 들 수 있다.
- [0027] 상기 폴리머 브러쉬의 구체적인 예로서는, 폴리스티렌-랜덤-폴리(메틸메타크릴레이트) [polystyrene-random-poly(methylmethacrylate), PS-r-PMMA]를 들 수 있다.
- [0028] 상기 MAT의 구체적인 예로서는, 벤조사이클로부텐-기능화 폴리스티렌-랜덤-폴리(메타크릴레이트) 코폴리머 [Benzocyclobutene-functionalized polystyrene-r-poly(methacrylate) copolymer, PS-r-BCB-PMA]를 들 수 있다.

- [0029] 도면으로 도시하지 않았으나, 상기 중성층(120)을 형성하기 이전에 상기 베이스 기판(110)에 산성 용액을 이용하여 상기 베이스 기판(110)의 표면을 전처리할 수 있다. 상기 전처리에 의해서, 상기 베이스 기판(110)과 상기 중성층(120)의 친화력을 향상시킬 수 있다. 상기 산성 용액의 예로서는, 불산(Hydrofluoric acid, HF)을 들 수 있다.
- [0030] 도 1 및 도 2b를 참조하면, 상기 중성층(120)이 형성된 상기 베이스 기판(100) 상에 블록 공중합체를 포함하는 박막(130)을 형성한다(단계 S120).
- [0031] 상기 블록 공중합체를 구성하는 단량체들은 서로 다른 물성 및 화학적 성질을 가진다. 어느 하나의 제1 단량체는 다른 하나의 제2 단량체에 비해 상대적으로 친수성을 갖고, 상기 제2 단량체는 상기 제1 단량체에 비해 상대적으로 소수성을 갖는다. 상기 블록 공중합체는 상기 제1 단량체를 포함하는 제1 폴리머와 상기 제2 단량체를 포함하는 제2 폴리머가 블록화된(blocked) 화합물이다. 본 발명에서, 상기 블록 공중합체 전체 부피에 대해서 상기 제1 단량체와 상기 제2 단량체의 부피비는 약 1:1이다. 상기 부피비가 약 1:1보다 크거나 작은 경우에는, 상기 블록 공중합체가 라멜라 구조가 아닌 실린더, 자이로이드, 구형 등의 형태를 가지므로 본 발명에 따른 단위 블록이 스트라이프 형태를 갖는 나노 구조체를 형성하기 어렵다.
- [0032] 상기 블록 공중합체의 중량 평균 분자량이 약 100,000 이하인 경우에는 비록 오랜 시간이 걸리지만 통상적으로 알려져 있는 열적 어닐링(thermal annealing)을 통해서도 용이하게 상분리시킬 수 있다. 그러나 상기 블록 공중합체의 중량 평균 분자량이 증가할수록, 또는 상기 베이스 기판(110)의 면적이 넓어질수록 상기 블록 공중합체를 이용하여 나노 구조체를 형성하기 어렵다. 따라서 보통은 중량 평균 분자량이 약 150,000 미만인 블록 공중합체를 이용하여 나노 구조체를 형성하고 있다. 반면, 이하에서 구체적으로 설명할 공용매 어닐링을 이용하는 본 발명에 따른 나노 구조체의 제조에 있어서는 상기 블록 공중합체는 약 150,000 이상의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 블록 공중합체의 중량 평균 분자량은 150,000 내지 300,000이더라도 용이하게 나노 구조체를 형성할 수 있다.
- [0033] 상기 박막(130)의 두께는 약 30 nm 내지 약 170 nm일 수 있다.
- [0034] 상기 블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(n-알킬 메타크릴레이트) [polystyrene-block-poly(n-alkyl methacrylate)]를 포함할 수 있다. 이때, "n-알킬"은 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타낸다. 예를 들어, 상기 블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(메틸 메타크릴레이트) [polystyrene-block-poly(methyl methacrylate), PS-b-PMMA], 폴리스티렌-블록-폴리(에틸 메타크릴레이트) [polystyrene-block-poly(ethyl methacrylate), PS-b-PEMA], 폴리스티렌-블록-폴리(프로필 메타크릴레이트) [polystyrene-block-poly(propyl methacrylate)], 폴리스티렌-블록-폴리(부틸 메타크릴레이트) [polystyrene-block-poly(butyl methacrylate)], 폴리스티렌-블록-폴리(노말-펜틸 메타크릴레이트) [polystyrene-block-poly(normal-pentyl methacrylate)], 폴리스티렌-블록-폴리(노말-헥실 메타크릴레이트) [polystyrene-block-poly(normal-hexyl methacrylate)] 등을 들 수 있다.
- [0035] 이와 달리, 상기 블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드) [polystyrene-block-poly(ethylene oxide), PS-b-PEO], 폴리스티렌-블록-폴리(비닐피리딘) [polystyrene-block-poly(vinyl pyridine), PS-b-PVP], 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌-아트-프로필렌) [Polystyrene-block-poly(ethylene-alt-propylene), PS-b-PEP], 폴리스티렌-블록-폴리이소프렌 [polystyrene-block-polyisoprene, PS-b-PI] 등을 들 수 있다.
- [0036] 도 1 및 도 2c를 참조하면, 상기 박막(130)이 형성된 상기 베이스 기판(110)을 공용매 어닐링(cosolvent annealing)하여 나노 구조체(NS)를 형성한다.
- [0037] 상기 공용매는 상기 블록 공중합체의 상기 제1 및 제2 단량체들 모두와 친화성을 갖는 용매이다. 즉, 상기 공용매는 상기 제1 단량체를 "A" 라고 할 때, A-A-...-A와 같은 구조를 갖는 제1 폴리머를 용해시킬 수 있고, 동시에 상기 제2 단량체를 "B"라고 할 때, B-B-...-B와 같은 구조를 갖는 제2 폴리머를 용해시킬 수 있다.
- [0038] 구체적으로, 상기 공용매의 용해 파라미터(solubility parameter, δ_1)는 상기 제1 폴리머의 용해 파라미터(δ_1)와 상기 제2 폴리머의 용해 파라미터(δ_2)에 대해서 " $\delta_1-1 < \delta_1 < \delta_2+1$ "로 나타낼 수 있다. 용해 파라미터의 단위는 "(MPa)^{1/2}"로 나타낸다. 바람직하게는, 상기 공용매의 용해 파라미터는 상기 제1 폴리머의 용해 파라미터(δ_1)와 상기 제2 폴리머의 용해 파라미터(δ_2)의 사이 값을 가질 수 있다. 즉, 상기 공용매의 용해 파라미터가 상기 제1 및 제2 폴리머들 각각의 용해 파라미터들(δ_1 , δ_2)과 유사한 값을 가짐으로써 상기 제1 및 제2 폴리머들을 모두 용해시킬 수 있는 특성을 갖는다.

- [0039] 일례로, 상기 블록 공중합체가 PS-b-PMMA를 포함하는 경우, 상기 제1 폴리머로서 폴리(메틸메타크릴레이트) (PMMA)의 용해 파라미터가 약 $18.6 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 이고, 상기 제2 폴리머로서 폴리스티렌(polystyrene)의 용해 파라미터가 약 $19.2 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 이다. 이때, 상기 블록 공중합체에 대한 공용매의 용해 파라미터는 약 $17.6 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 내지 약 $20.2 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 의 값을 가질 수 있다.
- [0040] 상기 공용매의 구체적인 예로서는, 카본 테트라클로라이드 (carbon tetrachloride), 1,1-디클로로에탄 (1,1-dichloroethane), o-크실렌 (o-xylene), 1,1-디클로로에틸렌 (1,1-dichloroethylene), 에틸아세테이트 (ethyl acetate), 메틸아세테이트 (methyl acetate), 톨루엔 (toluene), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 트리클로로에탄 (trichloroethane), 벤젠 (benzene), 클로로포름 (chloroform) 또는 트리클로로에틸렌 (trichloroethylene) 등을 들 수 있다.
- [0041] 상기 공용매의 용해 파라미터가 δ_1-1 보다 작은 값을 갖거나, δ_2+1 보다 큰 값을 갖는 경우, 상기 제1 폴리머와 상기 제2 폴리머 중 어느 하나만을 용해시킴으로써 상기 제1 및 제2 폴리머는 상기 베이스 기판(110)의 표면에 대해서 수직 방향이 아닌 표면과 동일한 방향으로 수평성을 갖게 된다. 즉, 상기 중성층(120) 상에 상기 제1 폴리머를 포함하는 제1 층과 상기 제2 폴리머를 포함하는 제2 층이 적층된 구조 또는 이와 반대로 상기 중성층(120), 상기 제2 층 및 상기 제1 층이 순차적으로 적층된 구조를 갖게 된다. 이와 달리, 상기 중성층(120) 상에서 일부분은 상기 제1 또는 제2 폴리머가 수직성을 갖고 상기 중성층(120)의 표면으로부터 상부 방향으로 성장할 수 있으나, 상기 베이스 기판(110)의 전면에 대해서 성장하기 어려워 도트형(입체적으로는 실린더형), 구형의 나노 구조체가 형성될 수밖에 없다.
- [0042] 그러나 본 발명에 따르면 상기 베이스 기판(110)의 표면, 구체적으로는 상기 중성층(120)의 표면에 대해서 라멜라 구조의 상기 블록 공중합체를 구성하는 상기 제1 및 제2 폴리머들 모두가 동등한 정도의 친화성을 가짐으로써 상기 제1 및 제2 폴리머들 각각이 소정의 면적에 대해서 거의 동등한 비율로 상기 중성층(120)과 접하게 된다. 즉, 상기 제1 및 제2 폴리머들은 상기 중성층(120)의 표면에 대해서 수평 방향으로 나란히 배열될 수 있다.
- [0043] 동시에, 상기 제1 폴리머와 접해 있는 상기 중성층(120)의 일부분은 상기 제1 폴리머와 접함으로써 중성이 아닌 상기 제1 폴리머의 특성을 갖게 된다. 즉, 상기 중성층(120)과 접해 있는 상기 제1 폴리머는, 상기 박막(130) 내의 상기 제2 폴리머보다는 상기 제1 폴리머와의 친화력이 훨씬 더 강하므로 상기 중성층(120)과 접해 있는 상기 제1 폴리머는 또 다른 제1 폴리머를 끌어당기고 상기 중성층(120)과 접해 있는 상기 제2 폴리머는 또 다른 제2 폴리머를 끌어당기며 이러한 연쇄 방향으로 상기 제1 및 제2 폴리머들은 상기 중성층(120)의 표면에 대해서 수직 방향으로 누적되는 결과가 된다. 이에 따라, 상기 제1 및 제2 폴리머가 상기 공용매에 의해서 상분리된다.
- [0044] 상기 공용매는 상기와 같은 연쇄 방향을 촉진시킴으로써 상기 중성층(120)의 표면에 대해서 수직한 방향으로 제1 나노 블록들(NB1)과 서로 인접한 제1 나노 블록들(NB1) 사이에 배치된 제2 나노 블록들(NB2)을 성장시킴으로써 단위 블록이 스트라이프 형태를 갖는 상기 나노 구조체(NS)를 형성할 수 있다.
- [0045] 도 3은 도 2c의 나노 구조체를 설명하기 위한 사시도이다.
- [0046] 도 2c와 도 3을 참조하면, 상기 나노 구조체(NS)의 단위 블록인 상기 제1 나노 블록들(NB1) 및 상기 제2 나노 블록들(NB2)이 제1 방향(D1)으로 연장된 스트라이프 형태를 갖는다. 상기 제1 및 제2 나노 블록들(NB1, NB2)은 상기 제1 방향(D1)과 교차하는 제2 방향(D2)으로 일렬로 배열될 수 있다. 상기 블록 공중합체가 라멜라 구조를 가지기 때문에 상기 제1 및 제2 나노 블록들(NB1, NB2)은 상기 제1 방향(D1)으로 연장되는 구조를 가질 수 있다.
- [0047] 상기 공용매를 이용하여 상기 박막(130)을 어닐링함으로써 상기 제1 폴리머가 상기 중성층(120)의 표면에서 상기 제1 및 제2 방향들(D1, D2)과 수직한 제3 방향(D3)으로 모이면서 상기 제1 나노 블록들(NB1)이 형성된다. 동일하게, 상기 공용매를 이용하여 상기 박막(130)을 어닐링함으로써 상기 제2 폴리머가 상기 중성층(120)의 표면에서 상기 제3 방향(D3)으로 모이면서 상기 제2 나노 블록들(NB2)이 형성된다.
- [0048] 상기 공용매를 이용하는 상기 박막(130)의 어닐링 공정은, 상기 공용매와 상기 블록 공중합체의 화학적 성질을 이용하여 상분리하는 것이므로, 열에 의해서 상기 제1 및 제2 폴리머들의 상분리를 유도할 때 약 200°C 이상의 고온에서 수행되는 것과 달리 상온에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 공용매를 이용하는 상기 박막(130)의 어닐링 공정은 약 10°C 내지 약 20°C 에서 수행될 수 있다.
- [0049] 상기 박막 내에서, 상기 블록 공중합체와 상기 공용매의 부피비가 약 6:4 미만인 경우, 상기 공용매의 양이 많

아져 오히려 상기 블록 공중합체의 상분리를 방해할 수 있고, 상기 블록 공중합체와 상기 공용매의 부피비가 약 9:1 초과인 경우에는 상기 공용매가 상기 블록 공중합체의 상분리에 거의 영향을 주지 못한다. 따라서, 상기 박막 내에서 상기 블록 공중합체와 상기 공용매의 부피비는 6:4 내지 9:1인 것이 바람직하다.

- [0050] 이하에서는, 상기 공용매를 이용한 상기 박막(130)의 어닐링 공정을 도 4에 도시된 제조 장치와 함께 보다 구체적으로 설명한다.
- [0051] 도 4는 도 1의 공용매 어닐링 공정에 이용되는 제조 장치의 개념적인 단면도이다.
- [0052] 도 4를 참조하면, 제조 장치(200)는 스테이지(ST)를 포함하는 챔버(210), 상기 챔버(210)와 연결된 공용매 공급부(220), 온도 제어부(232) 및 온도 센싱부(234)를 포함한다. 상기 제조 장치(200)는 상기 박막(130)을 이용하여 상기 나노구조체(NS)를 형성하는 어닐링 공정에 이용되는 어닐링 장치를 포함한다.
- [0053] 상기 챔버(210)의 상기 스테이지(ST) 상에 도 2b에 도시된 상기 박막(130)이 형성된 베이스 기판(110)이 배치된다. 상기 스테이지(ST)는 다공성을 갖는 판일 수 있다. 도 4에서, 상기 박막(130)이 형성된 베이스 기판(110)은 "처리 기판(SU)"으로 간소하게 도시하고 지칭하여 설명한다. 상기 챔버(210)의 바닥부에는 상기 스테이지(ST) 상에 배치된 상기 처리 기판(SU)에 직접 접촉하지 않고 상기 바닥부를 적실 정도의 양의 상기 공용매가 채워질 수 있다. 상기 챔버(210)는 상기 공용매 공급부(220)로부터 제공되는 공용매 증기(cosolvent vapor)가 외부로 새어나가는 것을 방지하기 위한 챔버 커버(212)에 의해서 덮인다. 상기 챔버(210) 내부의 온도는 약 10℃ 내지 약 20℃일 수 있다.
- [0054] 상기 처리 기판(SU)에 상기 공용매 증기가 제공됨으로써, 상기 박막(130)의 어닐링이 일어난다. 즉, 상기 공용매 증기에 의해서 상기 박막(130)이 공용매 어닐링된다.
- [0055] 상기 공용매 공급부(220)는 상기 챔버(210)와 연결되어 상기 공용매 증기를 상기 챔버(210)에 제공한다. 상기 공용매 공급부(220)에서 상기 공용매를 기체 상태로 상변화시켜 상기 공용매 증기를 상기 챔버(210)로 제공한다.
- [0056] 상기 온도 제어부(232) 및 상기 온도 센싱부(234)는 상기 챔버(210)와 연결되어 상기 챔버(210) 내부의 온도를 일정하게 유지시킬 수 있다. 상기 온도 제어부(232) 및 상기 온도 센싱부(234)도 서로 연결된다. 예를 들어, 상기 온도 센싱부(234)가 상기 챔버(210)의 온도가 낮아지거나 높아진 것을 감지하여 상기 온도 제어부(232)에 신호를 전달하면, 상기 온도 제어부(232)가 직접적으로 상기 챔버(210)의 온도를 높이거나 낮출 수 있다.
- [0057] 이와 같은 상기 제조 장치(200)에서, 상기 챔버(210)의 상기 스테이지(ST) 상에 상기 박막(130)을 포함하는 기판(SU)을 배치시키고, 상기 챔버 커버(212)로 상기 챔버(210)를 덮는다. 이어서, 상기 공용매 공급부(220)로부터 증기 상태의 상기 공용매를 약 10℃ 내지 약 20℃의 온도 조건에 배치된 상기 기판(SU)에 제공함으로써 상기 박막(130)을 어닐링할 수 있다. 상기 박막(130)의 어닐링 공정에 의해서, 상기 나노 구조체(NS)가 형성된다.
- [0058] 나노 구조체의 제조 실험 - 1
- [0059] 라멜라 구조를 갖고 중량평균 분자량이 약 256,000 (약 256K)인 PS-b-PMMA를 유리 기판 상에 스핀 코팅하여 약 168 nm 두께의 박막을 형성하였다. 상기 박막을 THF를 이용하여 약 10℃의 챔버 내에서 약 60분 동안 공용매 어닐링을 수행하였다. 상기 공용매 어닐링을 수행하는 동안, 약 15분, 약 20분, 약 25분, 약 30분, 약 35분 및 약 40분에서의 나노 구조체의 평면 사진을 촬영하였다. 그 결과를 도 5에 나타낸다.
- [0060] 도 5는 공용매 어닐링 공정의 온도가 약 10℃일 때 시간에 따른 나노 구조체의 평면 사진들을 나타낸 표이다.
- [0061] 도 5를 참조하면, 약 20분까지는 PS-b-PMMA가 랜덤한 배열 구조를 갖고 결점(defect)도 많은 상태이나, 약 25분이 지나면서 점차적으로 상분리가 일어나 약 35분이 경과한 후에는 약 15분 내지 약 20분경의 사진에서 나타내는 결점의 수보다 현저하게 감소한 상태로 그레인 사이즈(grain size)가 크게 상분리된 것을 알 수 있다. 약 40분경에는 약 5 μm 범위 내에서는 도 3에 개념적으로 도시된 나노 구조체(NS)와 유사한 구조로 상분리됨을 알 수 있다.
- [0062] 나노 구조체의 제조 실험 1에 따르면, 열적 어닐링 공정보다도 현저하게 낮은 약 10℃에서 약 256,000의 중량평균 분자량을 갖는 블록 공중합체를 이용하여 약 1시간 이내로 용이하게 나노 구조체를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0063] 나노 구조체의 제조 실험 - 2

[0064] 라멜라 구조를 갖고 중량평균 분자량이 약 256,000 인 PS-b-PMMA를 유리 기판 상에 스핀 코팅하여 약 168 nm 두께의 박막을 형성하였다. 상기 박막을 THF를 이용하여 약 20℃의 챔버 내에서 약 60분 동안 공용매 어닐링을 수행하였다. 상기 공용매 어닐링을 수행하는 동안, 약 30분, 약 35분, 약 40분, 약 45분, 약 50분 및 약 60분에서의 나노 구조체의 평면 사진을 촬영하였다. 그 결과를 도 6에 나타낸다.

[0065] 도 6은 공용매 어닐링 공정의 온도가 약 20℃일 때 시간에 따른 나노 구조체의 평면 사진들을 나타낸 표이다.

[0066] 도 6을 참조하면, 약 35분까지는 PS-b-PMMA가 랜덤한 배열 구조를 갖고 결점(defect)도 많은 상태이나, 약 40분이 지나면서 점차적으로 상분리가 일어나 약 50분이 경과한 후에는 약 30분 내지 약 40분경의 사진에서 나타내는 결점의 수보다 현저하게 감소한 상태로 그레인 사이즈(grain size)가 크게 상분리된 것을 알 수 있다. 약 60분경에는 약 5 μm 범위 내에서는 도 3에 개념적으로 도시된 나노 구조체(NS)와 유사한 구조로 상분리됨을 알 수 있다.

[0067] 나노 구조체의 제조 실험 2에 따르면, 열적 어닐링 공정보다도 현저하게 낮은 약 20℃에서 약 256,000의 중량평균 분자량을 갖는 블록 공중합체를 이용하여 약 1시간 이내로 용이하게 나노 구조체를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0068] 한편, 상기 나노 구조체(NS)를 형성하는 공정에서는 상기 공용매 어닐링 이후에 열적 어닐링을 추가적으로 수행할 수 있다. 상기 공용매 어닐링만으로 상기 제1 및 제2 나노 블록들(NB1, NB2)은 충분히 정렬될 수 있으나, 추가적으로 행해지는 열적 어닐링을 통해서 상기 제1 및 제2 나노 블록들(NB1, NB2) 사이의 거리를 안정적인 범위로 조절할 수 있다. 상기 열적 어닐링은 약 250℃ 내지 약 300℃에서 약 12 시간동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 공용매 어닐링만을 수행한 경우 소정 너비 범위 내에서 상기 제1 및 제2 나노 블록들(NB1, NB2)이 형성하는 스트라이프 형상의 라인이 약 18줄인 경우, 추가적으로 상기 열적 어닐링을 수행하는 경우 상기 제1 및 제2 나노 블록들(NB1, NB2)이 재정렬하여 상기 소정 너비 범위 내에서 약 14줄이 될 수 있다.

[0069] 상기에서 설명한 바에 따르면, 상기 블록 공중합체를 이용하여 공중매에 의한 상분리를 이용하여 나노 구조체(NS)를 안정적으로 용이하게 형성할 수 있다. 특히, 상기 나노 구조체를 대면적의 기판에 균일하게 형성할 수 있다. 또한, 상기 나노 구조체(NS)를 형성하는데 이용하는 상기 블록 공중합체의 분자량이 약 150,000 이상이라도 대면적의 기판에 용이하게 단위 블록이 스트라이프 형태를 갖는 나노 구조체(NS)를 형성할 수 있다.

[0070] 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 패턴의 사시도이다.

[0071] 도 7에 도시된 패턴(LP)은 편광판(또는 편광 필름)을 구성하는 금속 패턴으로서, 베이스 기판(310) 상에 형성된 제1 라인(322) 및 제2 라인(324)을 포함하는 편광 패턴이다. 도 7, 도 8a 및 도 8b에서는 상기 편광 패턴을 "LP"로 지칭하여 설명한다.

[0072] 도 7을 참조하면, 상기 제1 및 제2 라인들(322, 324)은 상기 베이스 기판(310)의 제1 방향(D1)으로 연장된다. 상기 제2 라인(324)은 상기 제1 라인(322)의 상기 제1 방향(D1)과 다른 제2 방향(D2)에 배치된다. 상기 제1 및 제2 라인들(322, 324)은 서로 소정 간격으로 이격되어 배치된다.

[0073] 상기 제1 및 제2 라인들(322, 324)은 금속층을 패터닝하여 형성된다. 상기 금속층은 반사율이 높은 알루미늄, 은, 백금 등을 포함할 수 있다. 이하에서는, 도 8a 내지 도 8d를 참조하여 상기 편광 패턴(LP)을 제조하는 방법을 설명한다.

[0074] 도 8a 내지 도 8d는 도 7에 도시된 패턴의 제조 방법을 설명하기 위한 사시도들이다.

[0075] 도 8a를 참조하면, 상기 베이스 기판(310) 상에 금속층(320)을 형성한다. 예를 들어, 상기 금속층(320)은 알루미늄을 포함할 수 있다. 상기 금속층(320)이 형성된 상기 베이스 기판(310) 상에 중성층(330)을 형성한다. 상기 중성층(330)은 도 2a에서 설명한 중성층(120)을 형성하는 방법과 실질적으로 동일한 방법으로 형성한다. 따라서, 중복되는 설명은 생략한다.

[0076] 도 8b를 참조하면, 상기 중성층(330)이 형성된 상기 베이스 기판(310) 상에 포토 패턴(340)을 형성한다. 상기 베이스 기판(310)을 상기 제2 방향(D2)으로 제1 영역(A1)과 제2 영역(A2)이 반복 배치된 것으로 정의할 때, 상기 포토 패턴(340)은 상기 제1 영역(A1)에 형성된다. 상기 포토 패턴(340)은 제1 격벽부(342) 및 제2 격벽부(344)를 포함한다. 상기 제1 및 제2 격벽부들(342, 344)은 상기 제1 방향(D1)을 따라 연장되고, 상기 제2 방향(D2)으로 상기 제2 영역(A2)만큼 이격되어 서로 인접하게 배치된다. 상기 제2 영역(A2)의 상기 중성층(330)은

상기 제1 및 제2 격벽부들(342, 344)에 의해서 노출된다.

- [0077] 상기 포토 패턴(340)을 형성하는 방법으로서, 포토리소그래피 공정, 소프트 리소그래피 공정, 나노 임프린트 공정 또는 스캐닝 프로브 리소그래피(scanning probe lithography) 공정 등을 이용할 수 있다. 상기 포토 패턴(340)은 통상적으로 반도체 또는 액정표시장치의 제조에서 이용되는 감 광성 조성물을 이용하여 형성할 수 있다. 다만, 상기 포토 패턴(340)을 제거하는데 이용하는 스트립 물질이 블록 공중합체를 이용하여 형성하는 나노 구조체를 손상시키지 않아야 한다.
- [0078] 상기 포토 패턴(340)은 상기 블록 공중합체의 상기 제1 방향(D1)으로의 정렬을 가이드한다. 예를 들어, 상기 포토 패턴(340)의 중첩비가 클수록 상기 블록 공중합체의 상관 거리(correlation length)가 길어져 상기 블록 공중합체의 정렬이 용이해지고, 두꺼운 블록 공중합체를 이용하더라도 상기 베이스 기판(310)의 외부로 넘치지 않을 수 있다.
- [0079] 상기 포토 패턴(340)의 두께는 약 100 nm 내지 약 1 μm일 수 있다. 또한, 상기 제1 및 제2 격벽부들(342, 344) 사이의 거리는 약 1 nm 내지 약 1 μm일 수 있다.
- [0080] 도 8c를 참조하면, 상기 포토 패턴(340)이 형성된 베이스 기판(110) 상에 상기 블록 공중합체를 포함하는 박막을 형성한다. 상기 박막은 상기 제2 영역(A2)의 상기 중성층(330) 상에 형성된다.
- [0081] 상기 박막을 구성하는 블록 공중합체 및 상기 박막을 형성하는 공정에 대해서는 도 1 및 도 2b에서 설명한 것과 실질적으로 동일하다. 따라서, 중복되는 구체적인 설명은 생략한다.
- [0082] 이어서, 상기 박막이 형성된 베이스 기판(310)을 도 4에서 설명한 제조 장치(200)를 이용하여 공용매 어닐링함으로써 상기 제2 영역(A2)에 예비 구조체(350)를 형성한다. 상기 예비 구조체(350)는 제1 예비 블록(352) 및 제2 예비 블록(354)을 포함한다. 상기 제1 예비 블록(352)은 상기 블록 공중합체의 제1 폴리머의 상분리에 의해서 형성된 것이고, 상기 제2 예비 블록(354)은 상기 블록 공중합체의 제2 폴리머의 상분리에 의해서 형성된 것일 수 있다. 상기 제1 및 제2 예비 블록들(352, 354)이 상기 공용매에 의해서 빠른 시간 내에 용이하게 형성될 수 있다.
- [0083] 상기 제1 영역(A1)에는 상기 포토 패턴(340)이 형성되고, 상기 제2 영역(A2)에는 상기 예비 구조체(350)가 형성된 베이스 기판(310)으로부터, 상기 포토 패턴(340)을 제거한다. 상기 포토 패턴(340)은 스트립 용액을 이용하여 제거할 수 있다. 이에 따라, 상기 제1 영역(A1)의 상기 중성층(330)이 노출된다.
- [0084] 이어서, 상기 제1 영역(A1)의 상기 중성층(330)이 노출된 상기 베이스 기판(310)에 상기 블록 공중합체를 제공하면 상기 예비 구조체(350)에 의해서 상기 블록 공중합체의 상분리를 가이드하여 상기 제1 영역(A1)에서도 상기 제1 폴리머를 포함하는 제1 추가 블록과 상기 제2 폴리머를 포함하는 제2 추가 블록이 형성될 수 있다. 이때, 상기 제1 및 제2 추가 블록들이 형성되는 공정에서 상기 공용매 어닐링이 추가적으로 수행될 수 있다.
- [0085] 상기 제1 및 제2 추가 블록들이 형성됨에 따라, 상기 중성층(330) 상에는 도 3에 도시된 나노 구조체(NS)와 실질적으로 동일한 구조의 나노 구조체가 형성된다. 즉, 상기 나노 구조체는 상기 제1 예비 블록(352) 및 상기 제1 추가 블록을 포함하는 제1 나노 블록(NB1, 도 3 참조)과, 상기 제2 예비 블록(354) 및 상기 제2 추가 블록을 포함하는 제2 나노 블록(NB2, 도 3 참조)을 포함할 수 있다.
- [0086] 도 8d를 참조하면, 상기 나노 구조체의 상기 제2 나노 블록(NB2)을 제거하여 잔류 구조체를 형성한다.
- [0087] 상기 제2 나노 블록(NB2)은 습식 식각을 통해서 제거할 수 있다. 예를 들어, 상기 나노 구조체가 형성된 상기 베이스 기판(310)을 아세트산을 포함하는 용액에 담근 후에 초음파 분해(sonication)하면 상기 제2 나노 블록(NB2)만이 선택적으로 제거될 수 있다. 이와 달리, 상기 제2 나노 블록(NB2)은 건식 식각을 통해서 제거될 수 있다. 예를 들어, t자기 나노 구조체에 자외선을 조사한 후, 선택 이온 식각(Reactive ion etching, RIE)을 통해서 식각 선택성(etching selectivity) 차이를 이용하여 상기 제2 나노 블록(NB2)만을 선택적으로 제거할 수 있다.
- [0088] 이에 따라, 상기 제1 나노 블록(NB1)이 형성된 영역의 상기 중성층(330)은 커버되고, 서로 인접한 상기 제1 나노 블록들(NB1) 사이의 상기 중성층(330)은 노출된다. 이때, 상기 잔류 구조체를 식각 방지막으로 이용하여 상기 중성층(330) 및 상기 금속층(320)을 패터닝한다. 상기 중성층(330) 및 상기 금속층(320)을 패터닝한 후, 상기 잔류 구조체를 제거하고, 패터닝된 금속층(320) 상에 잔류하는 상기 중성층(330)을 제거함으로써 도 7에 도시된 편광 패턴(LP)을 형성할 수 있다.

- [0089] 도면으로 도시하지 않았으나, 상기 중성층(330)과 상기 금속층(320) 사이에는 소프트 마스크층이 더 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 소프트 마스크층은 질화 실리콘을 포함할 수 있다. 상기 소프트 마스크층과 상기 금속층(320)의 식각률의 차이로 인해서 상기 금속층(320)을 용이하게 패터닝할 수 있다.
- [0090] 상기에서 설명한 바에 따르면, 상기 편광 패턴(LP)을 형성하는 공정에서 상기 공용매 및 상기 블록 공중합체를 이용함으로써 상기 금속층(320)을 미세하고 안정적으로 패터닝할 수 있다. 또한, 상기 금속층(320)이 대면적의 기판에 형성되더라도 상기 블록 공중합체를 이용하여 패터닝할 수 있다.
- [0091] 특히, 상기 포토 패턴(340)의 상기 제1 및 제2 격벽부들(342, 344) 사이의 거리가 약 100 nm 이상인 경우나, 상기 블록 공중합체의 평균 분자량이 약 150,000 이상인 경우에도 대면적의 기판 상에 도 3에 도시된 나노 구조체(NS)를 용이하게 형성할 수 있으므로 상기 편광 패턴(LP)을 미세하고 안정적으로 형성할 수 있다.
- [0092] 또한, 상기 공용매를 이용하는 어닐링 공정은 약 10℃ 내지 약 20℃의 저온에서 수행되므로, 상기 베이스 기판(310)이 유리 기판이 아니라 온도에 따른 변형이 쉬운 플라스틱 기판인 경우에도 상기 베이스 기판(310)의 변형 없이 상기 편광 패턴(LP)을 형성할 수 있다.
- [0093] 도 9는 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 제조된 표시 패널의 사시도이다.
- [0094] 도 10은 도 9에 도시된 표시 패널의 단면도이다.
- [0095] 도 9 및 도 10을 참조하면, 표시 패널(701)은 제1 표시 기판(401), 제2 표시 기판(501) 및 액정층(600)을 포함한다.
- [0096] 상기 제1 표시 기판(401)은 제1 베이스 기판(410) 상에 형성된 제1 어레이층(420) 및 제1 편광층(430)을 포함한다. 상기 제1 어레이층(420)은 상기 제1 베이스 기판(410)의 제1 면에 형성되고, 상기 제1 편광층(430)은 상기 제1 면의 반대면인 제2 면에 형성된다. 상기 제1 베이스 기판(410)에서, 상기 제1 면이 상기 액정층(600)과 인접한 면이다. 상기 제1 표시 기판(401)은 상기 제1 편광층(430) 상에 형성된 제1 보호층(440)을 더 포함할 수 있다.
- [0097] 상기 제1 베이스 기판(410)은 유리 기판을 포함할 수 있다.
- [0098] 상기 제1 편광층(430)은 제1 격자 패턴들(432)을 포함한다. 서로 인접한 상기 제1 격자 패턴들(432) 사이의 제1 이격부(434)를 통해서 상기 제1 베이스 기판(410)의 상기 제2 면이 부분적으로 노출된다. 상기 제1 격자 패턴들(432)은 상기 표시 패널(701)의 제1 방향(D1)으로 연장되고, 상기 제1 방향(D1)과 다른 제2 방향(D2)으로 일렬로 배열된다. 상기 제2 방향(D2)은 상기 제1 방향(D1)과 수직한 방향일 수 있다. 이와 달리, 상기 제2 방향(D2)은 상기 제1 방향(D1)과 예각을 형성할 수 있다.
- [0099] 일례로, 상기 제1 격자 패턴들(432)은 스트라이프 형상을 가질 수 있다. 상기 제1 격자 패턴들(432)은 상기 제1 편광층(430)으로 도달하는 광중에서 일부를 반사 및/또는 흡수할 수 있다. 상기 제1 격자 패턴들(432)은 반사율이 높은 알루미늄, 은, 백금 등을 포함할 수 있다. 광은 상기 제1 이격부(434)를 통과하여 상기 액정층(600)으로 제공될 수 있다. 이에 따라, 상기 제1 편광층(430)이 편광시킬 수 있다.
- [0100] 상기 제1 어레이층(420)은 다수의 단위 화소들을 포함한다. 상기 제1 어레이층(420)은 신호 배선들, 상기 단위 화소들 각각에 포함되는 상기 신호 배선들과 연결된 스위칭 소자(TFT) 및 화소 전극(426)을 포함한다. 상기 제1 어레이층(420)은 게이트 절연층(422) 및 패시베이션층(425)를 더 포함할 수 있다. 상기 신호 배선들은 서로 교차하는 게이트 라인(미도시) 및 데이터 라인(미도시)을 포함할 수 있다.
- [0101] 상기 스위칭 소자(TFT)는 상기 게이트 라인과 연결된 게이트 전극(421), 상기 게이트 전극(421) 상에 형성된 반도체층(423a) 및 상기 반도체층(423a) 상에 형성된 오믹 콘택층(423b)을 포함하는 액티브 패턴(423), 상기 데이터 라인과 연결된 소스 전극(424a) 및 상기 소스 전극(424a)과 이격된 드레인 전극(424b)을 포함한다. 상기 화소 전극(426)은 상기 패시베이션층(425) 상에 형성되고, 상기 드레인 전극(424b)의 일단을 노출시키는 콘택홀을 통해서 상기 스위칭 소자(TFT)와 콘택할 수 있다.
- [0102] 상기 제2 표시 기판(501)은 제2 베이스 기판(510) 상에 형성된 제2 어레이층(520) 및 제2 편광층(530)을 포함한다. 상기 제2 어레이층(520)은 상기 제2 베이스 기판(510)의 제1 면에 형성되고, 상기 제2 편광층(530)은 상기 제1 면의 반대면인 제2 면에 형성된다. 상기 제2 베이스 기판(510)에서, 상기 제1 면이 상기 액정층(600)과 인접한 면이다. 상기 제2 표시 기판(501)은 상기 제2 편광층(530) 상에 형성된 제2 보호층(540)을 더 포함할 수 있다.

- [0103] 상기 제2 편광층(530)은 제2 격자 패턴들(532)을 포함한다. 상기 제2 격자 패턴들(532)은 상기 제2 방향(D2)으로 연장되고, 상기 제1 방향(D1)으로 일렬로 배열된다. 상기 제2 격자 패턴들(532) 사이의 제2 이격부(534)를 통해서 광이 투과되고 상기 제2 격자 패턴들(532)에서 광의 흡수 및/또는 반사됨으로써 상기 제2 편광층(530)에서 광이 편광될 수 있다. 상기 제2 격자 패턴들(532)은 금속으로 형성된다.
- [0104] 상기 제2 어레이층(520)은 차광 패턴(522), 컬러필터(524), 오버 코팅층(526) 및 공통 전극(528)을 포함한다. 상기 차광 패턴(522)이 상기 단위 화소들을 구획할 수 있고, 상기 컬러필터(524)는 각 단위 화소와 대응하여 형성된다.
- [0105] 도 9 및 도 10을 참조하여 상기 제1 표시 기관(401)의 제조 방법을 설명하면, 먼저 상기 제1 베이스 기관(410)의 상기 제2 면에 상기 제1 편광층(430)을 형성한다.
- [0106] 상기 제1 편광층(430)을 형성하기 위해서, 상기 제1 베이스 기관(410)의 상기 제2 면에 제1 금속층을 형성한다. 상기 제1 금속층 상에, 도 8a에서 설명한 증성층(330)을 형성하고, 상기 증성층(330) 상에 도 8b에서 설명한 포토 패턴(340)을 형성한다. 상기 포토 패턴(340)이 형성된 상기 제1 베이스 기관(410) 상에 블록 공중합체를 포함하는 박막을 형성하고, 상기 박막을 이용하여 도 8d에서 설명한 나노 구조체(NS)를 형성한 후 상기 나노 구조체(NS)를 이용하여 상기 제1 금속층을 패터닝함으로써 상기 제1 격자 패턴들(432)을 형성한다. 상기 블록 공중합체를 포함하는 박막을 이용하여 상기 나노 구조체(NS)를 형성하는 공정과, 상기 나노 구조체(NS)를 잔류 구조체로 형성하는 공정에 대해서는 도 8c 및 도 8d에서 설명한 것과 실질적으로 동일하므로 중복되는 구체적인 설명은 생략한다.
- [0107] 한편, 상기 나노 구조체(NS)를 형성하는 공정에서는, 공용매 어닐링에 부가하여 열적 어닐링을 더 수행할 수 있다.
- [0108] 상기 제1 편광층(430)이 형성된 상기 제1 베이스 기관(410)의 상기 제1 면에 상기 제1 보호층(440)을 형성한다.
- [0109] 이어서, 상기 제1 편광층(430)이 형성된 상기 제1 베이스 기관(410)의 상기 제2 면에 상기 제1 어레이층(430)을 형성한다. 이에 따라, 도 9 및 도 10에 도시된 상기 제1 표시 기관(401)을 제조할 수 있다.
- [0110] 이와 달리, 상기 제1 표시 기관(401)은 상기 제1 면에 상기 제1 어레이층(420)을 형성한 후에, 상기 제1 어레이층(420)이 형성된 상기 제1 베이스 기관(410)의 상기 제2 면에 상기 제1 편광층(430) 및 상기 제3 보호층(440)을 형성할 수도 있다.
- [0111] 또한, 상기 제2 베이스 기관(510)의 상기 제2 면에 상기 제1 편광층(430)을 형성하는 공정과 실질적으로 동일한 공정을 통해서 상기 제2 편광층(530)을 형성하고, 상기 제2 편광층(530)이 형성된 상기 제2 면에 상기 제2 보호층(540)을 형성한다.
- [0112] 이어서, 상기 제2 편광층(530)이 형성된 상기 제2 베이스 기관(510)의 상기 제1 면에 상기 제2 어레이층(520)을 형성한다. 이에 따라, 도 9 및 도 10에 도시된 상기 제2 표시 기관(501)을 제조할 수 있다.
- [0113] 이와 달리, 상기 제2 표시 기관(501)은 상기 제1 면에 상기 제2 어레이층(520)을 형성한 후에, 상기 제2 어레이층(520)이 형성된 상기 제2 베이스 기관(510)의 상기 제2 면에 상기 제2 편광층(530) 및 상기 제4 보호층(540)을 형성할 수도 있다.
- [0114] 상기에서 설명한 공정을 통해서 제조된 상기 제1 및 제2 표시 기관들(401, 501)을 결합하여 상기 표시 패널(701)을 제조할 수 있다.
- [0115] 상기에서 설명한 바에 따르면, 상기 제1 편광층(430)을 상기 제1 베이스 기관(410)에 직접 형성하고, 상기 제2 편광층(530)을 상기 제2 베이스 기관(510) 상에 직접 형성함으로써 통상의 편광판의 베이스 기관만큼의 두께를 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 표시 패널(701)의 제조 공정을 감소시키고, 제조 공정의 얼라인 마진도 확보할 수 있어 상기 표시 패널(701)의 생산성 및 제조 신뢰성을 향상시킬 수 있다.
- [0116] 특히, 상기 제1 및 제2 편광층들(430, 530)을 형성하는 공정에서, 상기 열적 어닐링 공정을 수행하지 않는 경우에는, 상기 제1 및 제2 베이스 기관들(410, 510)을 유리 기관이 아닌 플렉서블(flexible) 기관, 예를 들어 플라스틱 기관으로 대체할 수 있어 플렉서블 표시 장치를 제조하는데 이용될 수 있다.
- [0117] 도 11은 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 제조된 표시 패널의 단면도이다.
- [0118] 도 11에 도시된 표시 패널(702)은 도 10에 도시된 컬러필터(526)가 생략되고 상기 컬러필터(526)와 대응하는 컬러

러층(CL)이 제1 베이스 기판(410) 상에 형성된 것과, 상기 제1 베이스 기판(410), 상기 컬러층(CL), 제1 편광층(430) 및 제1 어레이층(420)의 적층 관계와, 제2 베이스 기판(510), 제2 편광층(530) 및 제2 어레이층(520)의 적층 관계를 제외하고는 도 10에 도시된 표시 패널(701)과 실질적으로 동일하다. 따라서 동일한 부재에 대해서는 동일한 명칭으로 지칭하고, 동일한 참조 번호를 부여하여 설명하며, 중복되는 구체적인 설명은 생략한다.

[0119] 도 11을 참조하면, 상기 표시 패널(702)은 제1 표시 기판(402), 제2 표시 기판(502) 및 액정층(600)을 포함한다.

[0120] 상기 제1 표시 기판(402)은 상기 제1 베이스 기판(410) 상에 형성된 컬러층(CL), 상기 제1 편광층(430), 제3 보호층(450) 및 제1 어레이층(420)을 포함한다.

[0121] 상기 컬러층(CL)은 상기 제1 베이스 기판(410) 상에, 상기 제1 베이스 기판(110)의 제1 면과 접촉하여 형성될 수 있다. 상기 컬러층(CL)은 광을 흡수하여 컬러를 나타내는 발광체를 포함할 수 있다. 상기 발광체는 편광된 광을 제공받더라도, 비편광된 컬러광을 발하므로, 상기 컬러층(CL)이 상기 발광체를 포함하는 경우에는 상기 컬러층(CL)은 반드시 상기 제1 편광층(430)의 하부에 형성되어야 한다. 상기 발광체는 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu, ZnS, ZnCdS:AgCl 등을 포함할 수 있다.

[0122] 이와 달리, 상기 컬러층(CL)은 컬러 포토레지스트층으로 형성될 수 있다. 이때, 상기 컬러층(CL)은 상기 제1 베이스 기판(410)의 상기 제1 면 또는 상기 제1 면의 반대면인 제2 면에 형성될 수 있고, 상기 제1 편광층(430) 상에도 형성될 수 있다.

[0123] 상기 제1 편광층(430)은 상기 컬러층(CL) 상에 형성되고, 상기 제1 어레이층(420)은 상기 제1 편광층(430) 상에 형성된다. 상기 제1 편광층(430)과 상기 제1 어레이층(420) 사이에 상기 제3 보호층(450)이 형성되어 상기 제1 편광층(430)을 평탄화시키고 보호할 수 있다. 또한, 상기 제1 편광층(430)과 상기 컬러층(CL) 사이에도 버퍼층(미도시)이 더 형성될 수 있다.

[0124] 상기 제2 표시 기판(502)은 상기 제2 베이스 기판(510) 상에 형성된 제2 편광층(530), 상기 제2 편광층(530) 상에 형성된 제4 보호층(550) 및 상기 제4 보호층(550) 상에 형성된 제2 어레이층(520)을 포함한다.

[0125] 도 11에서는, 상기 제1 및 제2 편광층들(430, 530)의 격자 패턴들이 서로 평행하게 배열된 경우를 도시하였으나, 이들은 서로 수직하거나 일정한 각을 형성하도록 배열될 수 있다.

[0126] 상기 제1 표시 기판(402)은, 상기 제1 베이스 기판(410) 상에 상기 컬러층(CL)을 형성하고, 상기 컬러층(CL) 상에 도 8a 내지 도 8d에서 설명한 공정과 실질적으로 동일한 공정을 통해서 상기 제1 편광층(430)을 형성한다. 이어서, 상기 제3 보호층(450) 및 상기 제1 어레이층(420)을 형성한다.

[0127] 또한, 상기 제2 표시 기판(502)은 상기 제2 베이스 기판(510) 상에 상기 제2 편광층(530), 상기 제4 보호층(550) 및 상기 제2 어레이층(520)을 순차적으로 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0128] 도 10에서는 제1 및 제2 편광층들(430, 530)이 상기 액정층(600)이 배치된 표시 패널(701)의 외측에 형성된 경우에 대해서 설명하고, 도 11에서는 상기 표시 패널(702)의 내측에 형성된 경우에 대해서 설명하였으나, 상기 제1 및 제2 편광층들(430, 530) 중 어느 하나는 상기 외측에, 나머지 하나는 내측에 배치되어 표시 패널을 구성할 수도 있다.

산업상 이용가능성

[0129] 이상에서 상세하게 설명한 바에 의하면, 블록 공중합체를 이용하여 연속적으로 배열된 나노 구조체를 안정적으로 용이하게 형성할 수 있다. 특히, 상기 나노 구조체를 대면적의 기판에 균일하게 형성할 수 있다.

[0130] 또한, 상기 나노 구조체를 형성하는데 이용하는 상기 블록 공중합체의 분자량이 약 150,000 이상이라도 대면적의 기판에 용이하게 단위 블록이 스트라이프 형태를 갖는 나노 구조체를 형성할 수 있다. 이에 따라, 나노 구조체 및 편광판의 생산성 및 제조 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

[0131] 이상 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

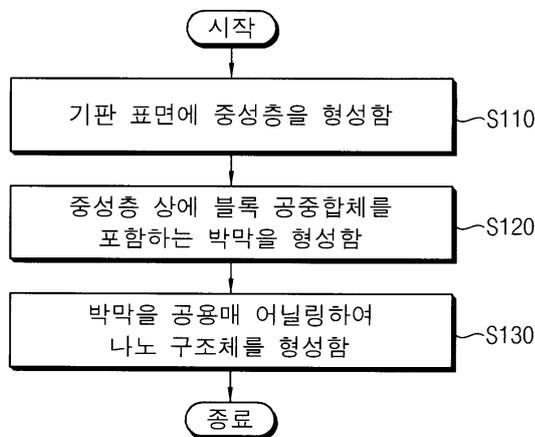
부호의 설명

[0132]

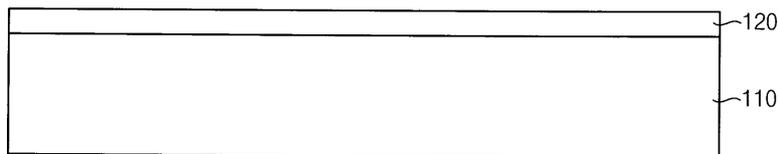
- | | |
|-------------------------------------|-------------------------|
| 110, 310: 베이스 기판 | 120, 330: 중성층 |
| NB1, NB2: 제1, 제2 나노 블록 | NS: 나노 구조체 |
| 200: 제조 장치 | 210: 챔버 |
| 220: 공용매 공급부 | 232: 온도 제어부 |
| 234: 온도 센싱부 | ST: 스테이지 |
| D1, D2, D3: 제1, 제2, 제3 방향 LP: 편광 패턴 | |
| 320: 금속층 | 340: 포토 패턴 |
| 350: 예비 구조체 | 352, 354: 제1, 제2 예비 블록 |
| 701, 702: 표시 패턴 | 401, 402: 제1 표시 기판 |
| 501, 502: 제2 표시 기판 | 410, 510: 제1, 제2 베이스 기판 |
| 420: 제1 어레이층 | 520: 제2 어레이층 |
| 430, 530: 제1, 제2 편광층 | 432, 532: 제1, 제2 격자 패턴 |

도면

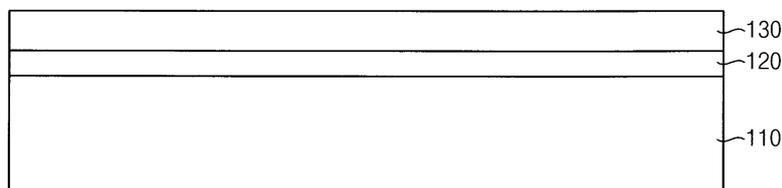
도면1



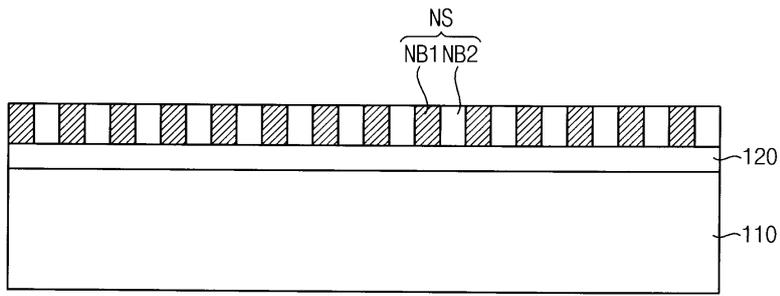
도면2a



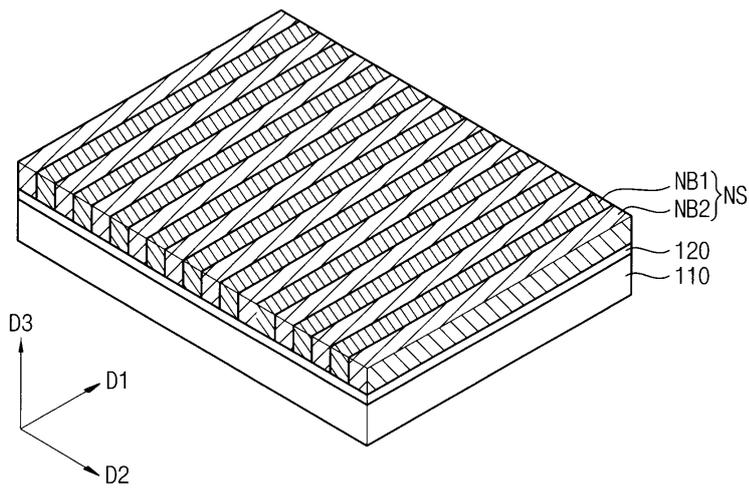
도면2b



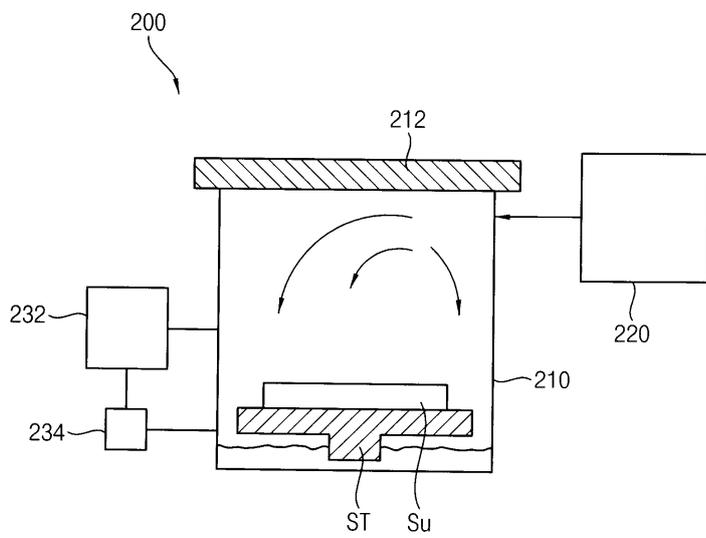
도면2c



도면3



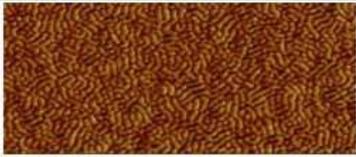
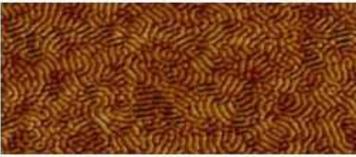
도면4



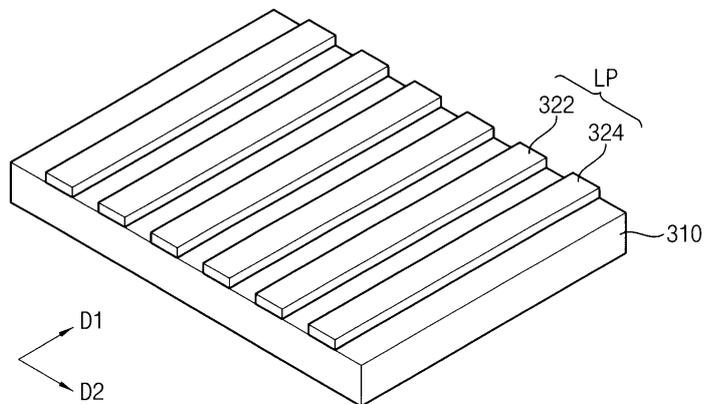
도면5

챔버 내 온도 : 10°C	
시간	결과
30분	
35분	
40분	
45분	
50분	
60분	

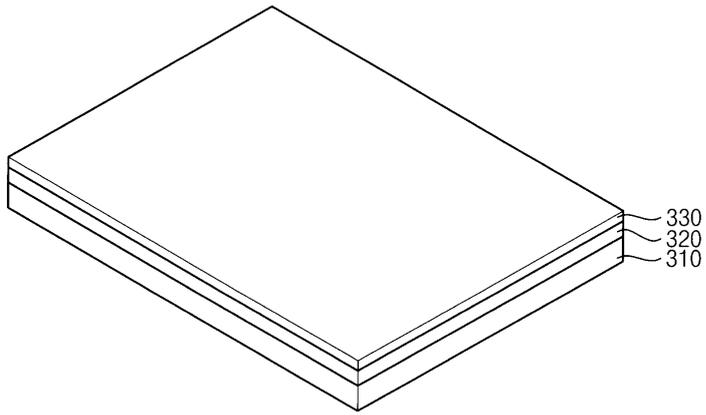
도면6

챔버 내 온도 : 20°C	
시간	결과
15분	
20분	
25분	
30분	
35분	
40분	

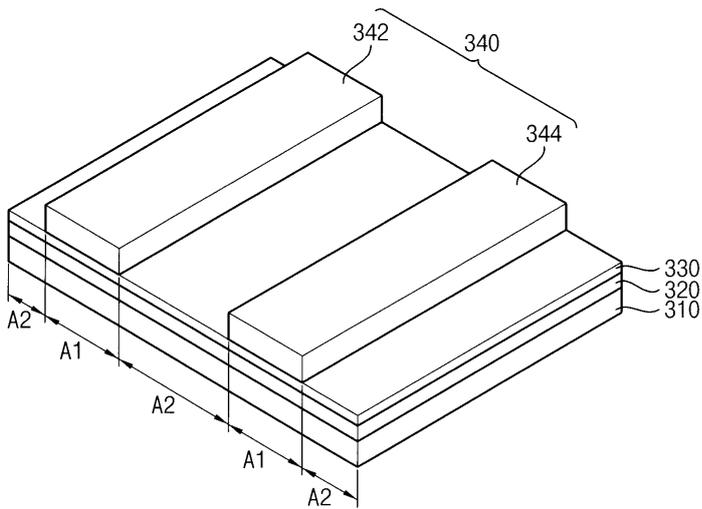
도면7



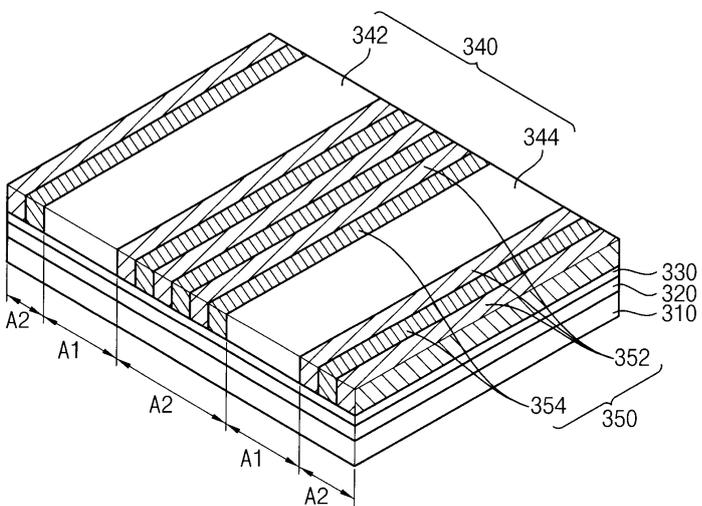
도면8a



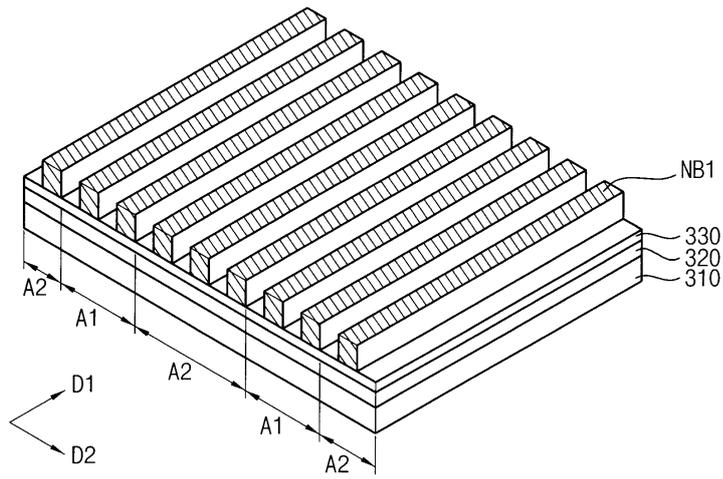
도면8b



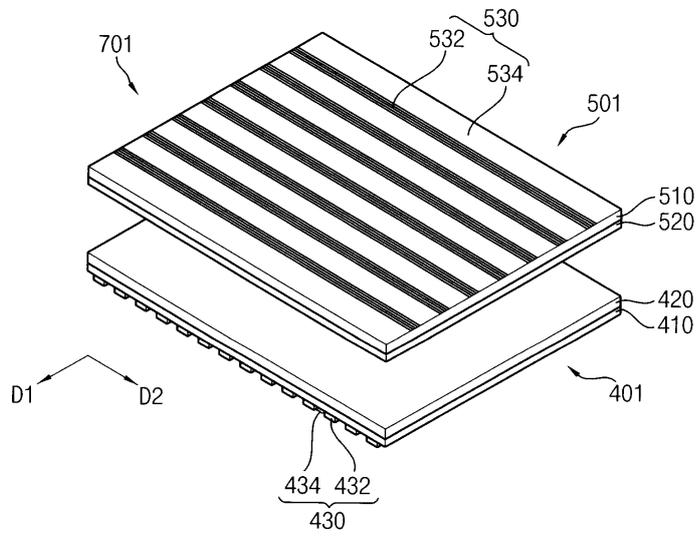
도면8c



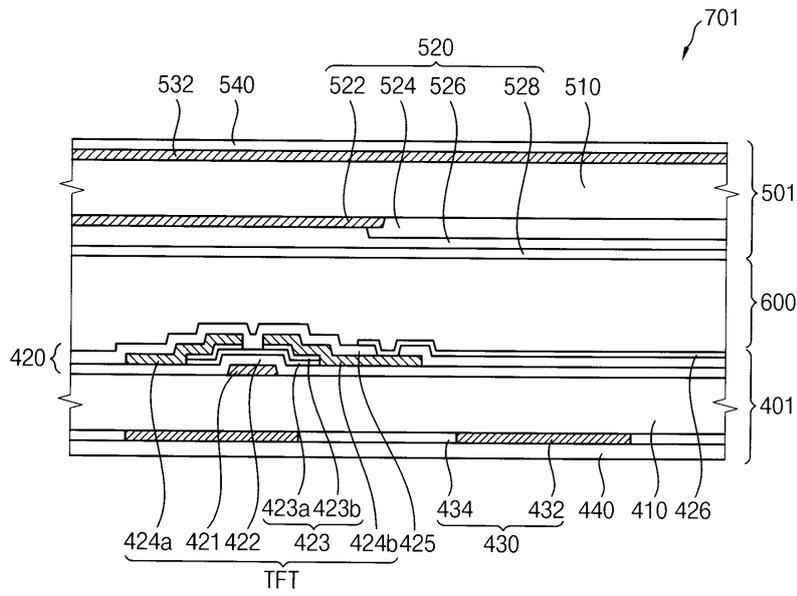
도면8d



도면9



도면10



도면11

