	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0042815 (43) 공개일자 2010년04월27일
(51) Int. Cl. <i>G03F 7/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2008-0101969 (22) 출원일자 2008년10월17일 심사청구일자 2008년10월17일	(71) 출원인 연세대학교 산학협력단 서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교 (72) 발명자 박철민 서울특별시 마포구 현석동 222 강변현대홈타운아파트 110-1202 이근탁 서울특별시 영등포구 신길4동 4934-1 삼성래미안아파트 111-1702 윤보경 서울특별시 서대문구 신촌동 134 연세대학교 (74) 대리인 김윤보	

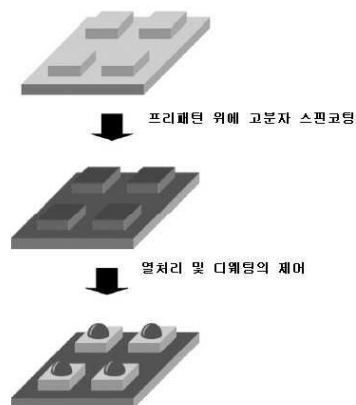
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 토포그래픽 프리패턴 및 제어된 디웨팅을 통한 고분자 박막의 나노패터닝 방법 및 이로부터 제조된 고분자 박막

### (57) 요약

본 발명은 프리패턴(pre-pattern)에 고분자 용액을 스핀코팅한 후, 열처리를 하여 프리패턴의 일정한 패턴 영역 내에서만 디웨팅(dewetting)이 일어나 나노 패턴화가 이루어지는 것으로서, 대면적에 걸쳐 일정한 패턴으로 배향된 나노구조의 고분자 박막을 제조할 수 있는 비-리소그래픽(non-lithographic) 방법 중의 한 가지이다.

**대표도** - 도1a



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R11-2007-050-03001-0

부처명 한국과학재단

연구사업명 우수연구센터(SRCERC)

연구과제명 ERC 패턴집적형능동폴리머소재센터 3-1세부

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2008년 03월 01일 ~ 2009년 02월 28일

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

프리패터닝(pre-patterning)된 기판에 고분자 박막을 스핀캐스팅하는 단계(I); 및

상기 기판에 증착된 고분자 박막을 열처리하는 단계(II)를 포함하는 것을 특징으로 하는 토포그래픽 프리패턴 및 제어된 디웨팅을 통한 고분자 박막의 나노패터닝 방법.

### 청구항 2

제 1 항에서, 상기 기판에 형성된 토포그래픽한 프리패턴은 주기적 라인(periodic line), 메사(mesa) 및 인덴트(indent)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 토포그래픽한 패턴인 것을 특징으로 하는 토포그래픽한 프리패턴 및 제어된 디웨팅을 통한 고분자 박막의 나노패터닝 방법.

### 청구항 3

제 1 항에서, 상기 단계(II)의 열처리는 상기 고분자의 유리전이온도 이상의 온도에서 실시되는 것을 특징으로 하는 토포그래픽한 프리패턴 및 제어된 디웨팅을 통한 고분자 박막의 나노패터닝 방법.

### 청구항 4

제 1 항 또는 제 3 항에서, 상기 단계(II)의 열처리 시간은 1 시간 이상인 것을 특징으로 하는 토포그래픽한 프리패턴 및 제어된 디웨팅을 통한 고분자 박막의 나노패터닝 방법.

### 청구항 5

제 1 항에서, 상기 고분자는 폴리스타이렌 또는 폴리(4-비닐 피리딘)인 것을 특징으로 하는 토포그래픽한 프리패턴 및 제어된 디웨팅을 통한 고분자 박막의 나노패터닝 방법.

### 청구항 6

제 1 항에서, 상기 프리패턴은 자기조립박막(Self Assembled Monolayers, SAMs)으로 표면이 개질된 것을 특징으로 하는 토포그래픽한 프리패턴 및 제어된 디웨팅을 통한 고분자 박막의 나노패터닝 방법.

### 청구항 7

제 6 항에서, 상기 자기조립박막(Self Assembled Monolayers, SAMs)이 (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리클로로실란인 것을 특징으로 하는 토포그래픽한 프리패턴 및 제어된 디웨팅을 통한 고분자 박막의 나노패터닝 방법.

### 청구항 8

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 5 항, 제 6 항 또는 제 7 항에 따른 방법으로 제조되어 토포그래픽한 프리패턴 위에 디웨팅이 패턴화를 이루는 것을 특징으로 하는 나노크기로 패턴화된 고분자 박막.

### 청구항 9

제 8 항에서, 상기 토포그래픽한 프리패턴은 주기적 라인(periodic line), 메사(mesa) 및 인덴트(indent)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 토포그래픽한 패턴인 것을 특징으로 하는 나노크기로 패턴화된 고분자 박막.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 제어된 디웨팅을 이용한 고분자 박막의 나노 패터닝 방법 및 이를 이용하여 제조된 나노 구조의 고분자 박막에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 고분자 박막에서 배향된 마이크로/나노구조는 그 구조의 형성을 원리적으로 이해하는 데 있어서 뿐만 아니라, 코팅, 윤활제, 저렴한 전자제품, 바이오센서와 같은 마이크로일렉트로닉 산업에서 이들의 기술적 적용을 위해서도 매우 중요하다고 할 수 있다. 현재 고분자를 이용한 나노패턴은 EUV 포토, 전자-빔, 및 X-ray 리소그라피와 같은 발달된 리소그라피 기술에 의해 이루어지고 있으나, 이들은 비용이 많이 들고 시간 소비가 많은 단점이 있다.

[0003]

[0004] 나노패터닝 고분자 박막 제조를 위한 다른 방법으로는 소프트 리소그라피가 있는데, 특별히 블렌드의 매크로-상 분리(macro-phase separation), 블록 공중합체의 마이크로-상 분리(micro-phase separation) 및 디웨팅과 같은 고분자의 다양한 자기 구조화(Self Organization) 원리가 조합된 것이다. 최근의 몇몇 연구들에서 마이크로 크기를 가지는 균일한 고분자 박막을 패터닝하는 방법들이 제시되었으나, 블록 공중합체에서의 자기조립을 제외하고는 나노 크기를 가지는 패턴을 제조하기 위해서는 여전히 어려움과 해결되지 않은 문제들이 남아 있다.

[0005] 고분자 박막은 필름의 불안전성 때문에 상기 필름과 기판 간에 광범위한 영역의 반데르발스힘을, 좁은 영역의 극성 및 분자력을 일으킬 수 있도록 종종 고형 또는 액상 기판에 디웨팅(dewetting)시킨다. 통상의 디웨팅 프로세스는 초기의 균일한 필름이 웨팅되지 않은 기판에 방울(droplet)로 파열되는 것을 수반하는데, 이 메커니즘은 스피노달 디웨팅(spinodal dewetting), 또는 핵 형성 성장 디웨팅(nucleation and growth dewetting)에 의해 설명된다.

[0006] 스피노달 디웨팅은 고분자 농도의 주기적 캐필러리(periodic capillary) 웨이브의 불안정한 성장이 시간에 따라 증폭되는데, 광대역의 분자간력 때문에 주로 자발적인 파열이 뒤따른다. 또한, 핵 형성 성장 디웨팅은 주로 필름의 결함 부위에서 핵화된 구멍들이 성장하고, 림(rims), 폴리곤(polygons) 및 방울(droplet)을 형성하는 과정을 수반한다.

[0007] 제어된 디웨팅은 호모폴리머 또는 섞이지 않는 두 종류의 고분자 블렌드 중의 어느 하나의 배열된 미세구조를 제조하는데 효과적인 방법으로 알려진 것으로, 기판에 표면 불균일성(surface heterogeneity)을 도입하여 제조할 수 있다. 원칙적으로는 화학적으로 또는 토포그래픽하게(topologically) 패턴된 기판에 의해 정의된 특징의 간헐적인 영역에 의한 제어된 질량 전달(mass transportation)은 호모폴리머의 초미세 필름에서 다양하게 배열된 구조를 얻게 한다.

[0008] 통상 표면 불균일성을 만드는 두 가지 방법은 자기조립단분자막(self assembled monolayer, SAM)을 이용한 개질된 화학적인 표면 패턴과, 물리적 에칭 공정으로 제조된 토폴로그래픽 패턴에 의존한다. Nisato et al. 등은 화학적으로 개질된 줄무늬(stripes) 패턴에서 고분자 필름이 마이크로 스케일로 어레이된 것을 제시하였는 바, 여기서 방울(droplet)은 제어된 디웨팅 동안 고분자 멜트(melt)의 모세관 깨짐으로부터 발생된 화학적 줄무늬를 따라 배열되어 있다.

[0009]

[0010] 또 다른 연구에서 Rockford et al. 등은 토폴로그래픽 실리콘 기판에 주기적 Au 줄무늬를 선택적으로 증착시킴으로써, 화학적 및 형태학적 불균일성을 도입하였으며, 폴리스타이렌 필름의 디웨팅을 제어하였다.

[0011]

[0012] 본 발명자의 이전 연구에서도 제어된 디웨팅과 층 일부의 인버전 (inversion)을 이용한 마이크로임프린팅 이중층 필름을 이용하여 기판의 대면적에 걸쳐 배열된 마이크로패턴의 제조에 대하여 제시한 바 있다.

[0013] 제어된 디웨팅은 배향된 다양한 구조를 제공할 뿐만 아니라, 표면에너지를 최소화시키는 열역학적 경향으로 각각 패턴닝된 도메인의 크기 감소를 유도할 수 있기 때문에 추가의 장점을 가진다. 따라서 배향된 구조들은 초기의 프리패턴의 것보다 더 작은 디웨팅된 도메인을 가진다. 예를 들어, 상당한 크기로 감소된 배향된 금속 나노구조는 금속 박막을 증착시킨 다음, 형태학적으로 프리패터닝된 기판을 어닐링시키는 제어된 디웨팅으로 얻을 수 있다.

[0014] 지금까지 살펴본 종래기술과는 달리 본 발명은 디웨팅의 공정상의 장점을 살리기 위하여, 디웨팅의 제어를 통하여 대면적으로 고분자박막의 패턴화가 가능한 신규한 기술을 제공하는 데 있다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 블록공중합체뿐만 아니라 일반적인 고분자를 포함하는 다양한 고분자에 대하여 비-리소그래피(non-lithography) 방법으로 나노패터닝하는 방법을 제시하는 데 있다.

[0016] 특히, 본 발명에서는 대면적에 걸쳐 균일한 나노패터닝이 가능하면서도, 제조 공정이 간단하고 제조 비용이 저렴한 신규한 패턴링 방법을 제시하는 데 있다.

### 과제 해결수단

[0017] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 프리패터닝(pre-patterning)된 기판에 고분자 박막을 증착시키는 단계(I); 및 상기 기판에 증착된 고분자 박막을 열처리시키는 단계(II)를 포함하는 것을 특징으로 하는 토폴로그래픽 프리패턴 및 제어된 디웨팅을 통한 고분자 박막의 나노패터닝 방법을 제시한다.

[0018] 또한, 상기 방법에 의하여 제조된 나노패터닝된 고분자 박막을 제공한다.

### 효 과

[0019] 본 발명의 방법에 의하여 용이하게 대면적에 걸쳐 나노 스케일로 패턴닝된 고분자 박막을 제조할 수 있다. 본 발명의 제어된 디웨팅은 배향된 다양한 구조를 제공할 뿐만 아니라, 표면에너지를 최소화시키는 열역학적 경향으로 각각 패턴닝된 도메인의 크기 감소를 유도할 수 있기 때문에 추가적인 장점을 가진다. 또한, 종래의 블록공중합체를 포함하는 거의 모든 종류의 고분자에 대하여 본 발명의 방법을 적용하여 패턴화가 가능한 장점을 갖는다.

### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0021]

[0022] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 패터닝 방법을 도식화한 설명도이다. 먼저 도 1a를 참고하여 설명하면 다음과 같다. 도 1a는 프리패턴(pre-pattern)된 기판으로서 메사(mesa)를 갖는 기판에 대한 예이다. 메사는 볼록하며, 윗면이 평평한 형태의 볼록구조를 말하며, 도 1a에서는 사각형 메사를 예로 들고 있으나, 메사로서 사각형, 원형, 육각형 등 다양한 메사의 패턴이 모두 가능하다. 광학 리소그래피, 레이저 방법 등 다양한 방법으로 기판을 패터닝하는 기술은 이미 잘 알려진 기술로서, 본 발명의 권리범위는 이러한 기판의 패터닝의 구체적인 방법에 한정되지 않는다.

[0023] 도 1a와 같이 사각형 메사로 패터닝된 기판 위에 스핀캐스팅(=스핀코팅)에 의하여 고분자를 코팅한다. 코팅된 고분자는 다시 유리전이온도(=Tg)이상에서 열적 어닐링을 하여 주는 경우, 표면 에너지의 변화로 디웨팅이 일어나며, 메사 형태의 기판을 사용하는 경우 디웨팅이 메사의 모서리부터 시작하여 메사의 크기보다 훨씬 작은 약 200% 축소 크기가 된 방울(droplet)이 각 메사의 가운데에 형성되어, 각 디웨팅된 방울이 기판 전체에 걸쳐 일정한 패턴을 이루게 되어, 결국 기판 전체에 대하여 제어된 디웨팅을 통하여 패터닝이 가능하게 된다.

[0024] 도 1b는 도 1a와 반대로 패턴의 형태가, 홀(hole) 형태로 기판의 평면으로부터 오목하게 들어간 인덴트(indent)를 갖는 경우의 기판에서의 본 발명의 적용 예이다. 인덴트를 갖는 기판에 고분자 용액을 스핀캐스팅한 후 고분자의 Tg 이상의 온도에서 일정시간 열처리를 하는 경우 디웨팅이 일어나며, 인덴트의 모서리에서 디웨팅이 일어나 방울(droplet)이 형성되며, 인덴트의 크기보다 훨씬 크기가 줄어든 디웨팅 방울이 형성되어, 각 디웨팅된 방울이 기판 전체에 걸쳐 일정한 패턴을 이루게 되어, 결국 기판 전체에 대하여 제어된 디웨팅을 통하여 패터닝이 가능하게 된다. 즉, 본 발명에서는 프리패턴의 구체적인 형태에 한정하지 않는다.

[0025] 도 1a와 도 1b에서 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 프리패턴된 기판을 사용함으로써, 디웨팅이 일어나는 영역을 패터닝할 수 있으며, 더구나 디웨팅으로 인하여 디웨팅 패턴이 줄어들게 되어 최초의 메사나 인덴트의 크기보다 약 200% 축소된 디웨팅 패턴을 얻을 수 있어, 미세 패턴을 요구하는 여러 전자 소자에 적용할 수 있다.

[0026] 이하에서는 실험예를 통하여 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하도록 하며, 첨부도 2 내지 5는 실험결과들이다.

[0027] 먼저, 본 실험예에서의 실험조건은 다음과 같다.

### [0028] 토포그래픽한 패턴(Topographic patterns)

[0029] 프리패터닝된 실리콘 기판은 광학 리소그래피법을 이용하여 제조하였다. 깨끗한 실리콘 웨이퍼에 193nm 포토레지스트를 증착시킨 다음, Ultratech Stepper (ISI-193nm)를 이용하여 노광시켰다. CD-26(Rohm and Hass Electronic Materials)에 60초 동안 현상한 다음, 상기 레지스트 패턴을 CF<sub>4</sub> 플라스마 에칭을 이용하여 실리콘 기판으로 전사시켰다. 잔류 레지스트를 60℃에서 10분 동안 ALEG-310 (J. T. Baker)을 사용하여 처리함으로써 제거시켰다. 모든 토포그래픽한 패턴은 50nm의 높이를 가졌다. 주기적 라인, 메사(mesa) 및 인덴트(indent)의 3가지 형태의 프리패턴을 실험하였다. 상기 메사와 인덴트가 형성된 패턴의 경우, 상기 메사와 인덴트는 0.25의 일정한 면적 분율(area fraction)을 가지는 p4mm 대칭 배열을 가졌다.

[0030] 프리패턴 위에 제어된 디웨팅(Controlled dewetting on a pre-pattern)

[0031] 상기 방법으로 제조된 토폰그래픽한 기판 패턴에 고분자 박막의 제어된 디웨팅을 위해, PS를 톨루엔 용매에 용해한 0.1, 0.5 및 1 중량%의 PS 용액을 3000rpm으로 스핀코팅시켰다. 엘립소미터(Auto ELII, Rudolph Co.)를 이용하여 박막의 두께를 측정한 결과 각각 12.1, 20.3 및 34.7nm였다. 폴리스타이렌은 Polymer Source社로부터 구입한 것으로, 그 분자량은  $45800\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이고, 분산도는 1.05였다. 토폰그래픽 기판에 스핀캐스팅된 PS 필름은 히팅스테이지(thermal stage, heating stage) 위에서 150℃에서 1.5시간 동안 어닐링하였다.

[0032] 또한, 실시예에 따라서는 실리콘옥사이드 기판의 표면 에너지를 제어하기 위하여, 프리패턴된 실리콘옥사이드 기판 위에 (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리클로로실란((tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)trichlorosilane, 이하 약칭 "FDTs")으로 처리하여, 매우 소수성인 표면으로 만들었다.

[0033] 이하에서는 실험결과들인 도 2 및 도 5를 참고하여 설명하도록 한다.

[0034] 먼저, 도 2를 참고하면 다음과 같다.

[0035] 다음 도 2a는  $2 \times 2\mu\text{m}^2$  크기의 메사 패턴, 도 2b는 600 nm 라인 패턴, 도 2c는 200nm 라인 패턴의 기판에 본 발명의 방법을 적용한 실시예로서, 1 중량%의 PS용액(용매 톨루엔)으로 스핀코팅된 PS 박막의 디웨팅된 모폴로지의 AFM 이미지를 나타낸 것이다. 50nm 높이의 프리패턴된 기판에 1 중량% 용액으로 스핀코팅하여 거의 평평하고 균일한 표면 모폴로지를 가지는 오목한 부분과 볼록한 부분의 두께가 각각 45nm와 5nm를 가지는 캐스팅된 PS 필름을 얻었다. 다음 도 2a 내지 도 2c에서 보는 바와 같이 150℃에서 1.5시간 동안 가열시키면, 올라온 부분(메사 또는 라인을 의미) 중 필름 두께가 더 얇은 영역으로부터 디웨팅이 일어나기 시작한다.

[0036] 도 3을 참고하여 설명하면 다음과 같다.

[0037] 도 3a는 0.1 중량% PS용액(용매 톨루엔)으로 2000 rpm으로 스핀코팅하고, 도 3b 내지 도 3f는 0.5 중량% PS용액으로부터 스핀코팅한 후, 열처리를 위하여 PS의 Tg 보다 약간 높은 150℃에서 1.5시간 동안 열적 어닐링하여 PS 박막의 높이 차이에 따른 AFM 이미지를 측정한 결과 이미지들이다.

[0038] 제어된 디웨팅으로 얻어진 PS 방울의 어레이는 각각 도 3a의  $2 \times 2\mu\text{m}^2$  메사패턴, 3b의  $2 \times 2\mu\text{m}^2$  메사패턴, 도 3c의  $1.0 \times 1.0\mu\text{m}^2$  메사패턴, 도 3d의  $400 \times 400\text{nm}^2$  메사패턴, 도 3e와 도 3f의  $200 \times 200\text{nm}^2$  메사패턴에서 확인되었다. 도 3e의 내삽도는 디웨팅된 PS 도메인의 테트라고날(tetragonal) 배열을 확인할 수 있는 2D FFT 패턴이다. 도 3f에서는  $200 \times 200\text{nm}^2$  메사 패턴 위에 직경과 높이가 각각 70, 17 nm인 나노 크기의 PS 방울의 균일한 어레이가 명확하게 나타나고 있다.

[0039] 도 3a에서는 메사와 협곡 영역 모두에서 랜덤하게 형성된 PS 방울(droplets)이 관찰되었다. 메사뿐만 아니라 협곡에서도 디웨팅으로 인하여 방울(droplet)이 형성된 것은 0.1 중량%의 낮은 농도의 PS 용액으로 스핀캐스팅하여 PS 박막의 두께가 매우 얇아서, 열처리하는 동안 메사뿐만 아니라 협곡에서도 디웨팅이 일어날 정도의 충분한 에너지를 갖기 때문이다.

[0040] 도 3b 내지 도 3f는, 패턴화된 기판에 0.5 중량%의 PS 용액으로 스핀캐스팅한 후 열처리를 한 샘플로서, 0.5 중량% 용액으로부터 얻어진 PS 필름의 경우 볼록한 영역과 오목한 영역에서 각각 20nm와 40nm의 두께를 가지는 바, 상기 샘플에 계속적인 가열을 시키는 경우 프리패턴된 사각 메사 위에 각기 다른 크기로 된



매우 흥미로운 모폴로지가 생성되었다. 필름의 디웨팅은 각 메사의 날카로운 에지에서의 강화된 영향때문에 제어된 방법을 통해 발생된다. 사실, 디웨팅은 메사의 에지(edge)에서 시작되어, 고분자가 메사의 중앙으로 이동되어 진행되게 된다. 디웨팅되는 동안 고분자의 이동으로 동시에 계면 에너지를 최소화시키기 위하여, 디웨팅된 도메인들은 메사보다 더 작게 된다.

[0041] 도 3b에서 확인할 수 있는 바와 같이, 각 메사의 중앙에 위치한 하나의 PS 도메인은  $2\mu\text{m}$  메사 기관으로부터 그 평균 폭과 높이가 각각  $1.5\mu\text{m}$ 와  $80\text{nm}$ 인 것으로 제조된다.

[0042] 또한, 메사 크기가  $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$  (도 3c),  $400 \times 400 \text{ nm}^2$  (도 3d) 및  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  (도 3e)인 사각형 메사의 경우, 대면적에 걸쳐 각 메사의 중앙 근처에 각각의 직경이 약 700, 160 및  $70 \text{ nm}$ 인 구형 캡 PS 도메인들이 형성되어, 원래의 치수보다 200% 이상의 패턴 감소를 가져왔다.

[0043] 다음 도 3e와 3f에서 보이는 디웨팅된  $70\text{nm}$ 의 PS 도메인의 어레이는 간단한 스핀코팅과, 수반되는 프리패터닝된 기관의 가열로부터 고분자 나노구조를 효과적으로 제조할 수 있는 방법을 제시하고 있다. 디웨팅된 PS 도메인의 최대 높이는  $2\mu\text{m}$ 의 메사패턴의 기관에서  $80\text{nm}$ 를 갖으나,  $200\text{nm}$  메사패턴의 기관에서는  $17\text{nm}$ 로 메사 크기에 따라 PS 디웨팅된 방울(droplet)의 높이가 감소하고 있다.

[0044]

[0045] 프리패터닝된 기관에서 제어된 디웨팅에 의해 PS 박막의 배향된 구조를 제조할 수 있음을 확인하기 위하여, 본 발명에서는 FFT를 수행하였다. 다음 도 3e의 내삽도에서는 2D FFT 이미지를 나타내고 있는바, 초기 패턴의 센터-센터 간 거리에 상응하는 주기를 가지는 테트라곤달 대칭을 나타내고 있다.

[0046]

[0047] 도 4를 참고하여, 실험결과를 설명하면 다음과 같다.

[0048]

[0049] 도 4a는 스핀코팅되고,  $150^\circ\text{C}$ 에서 30분간 어닐링시킨 PS 박막의 AFM 사진이다. 캡처된 부분의 사진은 각각의 메사의 에지 부분에서 필름이 얇아지는 것과, 이어 메사의 센터 쪽으로 질량 유동이 수반되는 제어된 디웨팅의 중간 시점을 명확하게 보여주고 있다.  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  메사의 어레이를 커버하는 PS 박막이 열적 어닐링 동안 필름이 두꺼워짐에 따라 각 메사의 에지 부분에서 선택적으로 깨지기 시작함을 확인할 수 있다. 상기 에지로부터 시작된 디웨팅은 상기 고분자 박막의 수축을 추가로 유도하여, 최종적으로는 다음 도 4a에서 보는 바와 같이 메사의 중앙에서 구형의 캡 모양으로 된 마이크로 도메인을 생성하게 된다. 메사의 에지에서 발견되는 국부적인 필름의 두꺼워지는 현상은 다음 Gibbs-homson 관계식에 의해 설명될 수 있는바,  $\Delta\mu = \kappa \gamma \Omega$ 이고, 여기서  $\Delta\mu$ 는 과량의 화학 포텐셜이고,  $\kappa$ 는 국부적인 곡률이고,  $\gamma$ 는 메사의 표면에너지이고,  $\Omega$ 는 PS의 원자 부피이다.

[0050] 도 4b는 국부적인 굴곡의 변화로 인해 발생한 과도한 화학적 포텐셜때문에 패턴 에지로부터 메스 플로우를 가지는 제어된 디웨팅의 개략도를 나타낸 것이다. 도 4b의 도면에서 보는 바와 같이 상이한 높이를 가지도록 형상학적으로 프리패터닝된 기관은 패턴 바운더리에서  $\kappa A = 1/R_A$ 에 비례하는 포지티브한 화학 포텐셜을 가져 선택적인 메스 플로우를 유도하여, 메사 에지에서의 필름을 두껍게 하여 메사의 PS 필름의 디웨팅을 위한 초기 장소로 제공하게 된다. 동시에, 상기 폴리머는 상기 패턴 에지로부터  $\kappa B = 1/|R_B|$ 와 관련된 국부적인 초과 네거티브 화학적 포텐셜을 감소시킬 수 있도록 협곡 부분으로 이동하게 되어, 협곡 영역에서 필름을 안정화하는 바, 이는 상기 도 3b에서 관찰된 결과와 일치한다. 제어된 디웨팅 도메인으로 존재하는 것에서 메사의  $10\text{nm}$  간격의 높이는 다음 도 4b와 일치하는 것으로 오목한 영역에서 약  $40\text{nm}$ 의 두꺼운 PS 필름이 존재함을 간접적으로 확인할 수 있었다.

[0051]

[0052] 도 5를 참고하여, 실험결과를 설명하면 다음과 같다. 도 5는 지금까지의 실시예와 달리 패턴의 형태가



인덴트(indent, 오목한 형상의 패턴)인 경우의 실시예이다.

[0053] 도 5a는  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , 도 5b는  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 의 인덴트(indent) 어레이를 가지는 토포그래픽 프리패턴을 갖는 실리콘옥사이드 기판에 제어된 디웨팅으로 형성된 PS 박막의 AFM 이미지이다. 도 5c는  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  원형 인덴트(indent)의 어레이를 가지는 FDTS-SAM으로 표면 개질된 프리패턴을 갖는 실리콘옥사이드 기판에 형성된 PS 박막의 AFM 사진이다.  $400 \times 400 \text{ nm}^2$  사각형 인덴트를 가지는 복사된 PS 프리패턴에 형광 Rh6G 염료를 포함하는 P4VP 박막을 스핀코팅한 후, 열처리시킨 박막의 AFM 사진이 도 5d이며, 형광 현미경 사진이 도 5e이다.

[0054]

[0055] 고분자 필름의 제어된 디웨팅은 다음 도 5a 및 도 5b에서 보는 바와 같이 성공적으로 발생하였다. 본 발명에서는  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  와  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  크기의 사각 인덴트를 가지는 2차원적인 토포그래픽 마이크로 패턴을 4mm 시메트리(symmetry) 크기로 배열시켰다.

[0056] 도 5c의 실험결과와 같이, 패터닝된 기판 표면을 자기조립단분자막(SAMs)을 통해 화학적 개질을 한 후 본 발명을 적용할 수 있다. 본 발명에서는 직경과 높이가 각각 200nm와 50nm인 원형의 형상을 가지는 인덴트를 가지는 토포그래픽 패턴을 갖는 기판을 FDTS로 처리하여 물에 젖지 않는 소수성 표면을 만들었다.

[0057] 기판 위에 스핀코팅을 한 다음 열처리를 시키면 PS의 인덴트로의 확산이 가속화되고, 다음 도 5c에서 보는 바와 같이 반-구형 PS 도메인의 배열을 가지는 PS로 가득 찬 원형의 오목한 부위로 이루어진 제어된 디웨팅 구조를 나타내게 된다.

[0058]

[0059] 선택적인 디웨팅 후 관찰되는 프로세스는  $S = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12}$  스프레딩 계수의 수학적식으로 해석하였으며, 여기서  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_{12}$ 는 각각 PS와 공기, 기판과 공기, 및 PS와 기판 사이의 계면 장력이다.

[0060]

[0061] 자세한 계면 장력 값은 다음 표 1에 나타내었다.

**표 1**

Materials	$\gamma^a/\text{dyne cm}^{-1}$	$\gamma^b/\text{dyne cm}^{-1}$	$\gamma^c/\text{dyne cm}^{-1}$	$\gamma_{12}^b/\text{dyne cm}^{-1}$	$S_{\text{PS on substrate}}$	$S_{\text{P4VP on PS substrate}}$
SiO <sub>2</sub> (2)	71.9	50.0	21.9	35.44	-4.24	—
FDTS (2)	16.1	3.5	12.6	10.82	-35.42	—
P4VP (2)	70.9	43.1	27.8	26.51	—	-56.71
PS (1)	40.7	6.8	33.9	—	—	—

<sup>a</sup> Obtained from ref. 21. <sup>b</sup> Calculated from the harmonic mean equation:  $\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4 \times \gamma_1^d \times \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4 \times \gamma_1^p \times \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p}$ .

[0062]

[0063] SiO<sub>2</sub>( $S_{\text{PS-SiO}_2} = -4.24$ )와 FDTS 표면( $S_{\text{PS-FDTS}} = -35.42$ ) 모두에서의 PS 박막의 스프레딩 계수가 음의 값을 가지는 것은 상기 필름의 디웨팅과 잘 일치한다. 그러나 디웨팅을 위한 구동력(driving force)은 두 케이스에 있어서 완전히 다르다. 예상할 수 있는 바와 같이, FDTS에서 더 높은 음의 값의 스프레딩 계수는 PS를 표면에서 젖지 않도록 하여, 각 오목한 부분의 에지에서 시작된 메스 플로우가 상기 오목한 부분의 안쪽으로 주도적으로 발생할 수 있도록 한다.

[0064]

[0065] 도 5d 및 도 5e는 PS 박막이 아닌 P4VP 박막을 이용한 실험결과이다.

[0066] 본 발명의 추가의 바람직한 실시예에서는 폴리(4-비닐 피리딘)(poly(4-vinyl pyridine) (P4VP)과 같은

다른 고분자를 이용한 제어된 디웨팅을 관찰하였다. 선택적으로 인텐트 내부에 디웨팅된 극성 P4VP 도메인의 패터닝된 어레이를 만들기 위하여, 본 발명에서는 순수 실리콘옥사이드 패터를 복사한 후 UV 노출시켜 상기 필름을 경화시켜 젖지 않고 비극성인 가교된 PS의 예비 패터를 제조하였다. 1 중량%의 Rh6G를 함유한 P4VP 용액을 스핀 코팅한 다음,  $400 \times 400 \text{ nm}^2$  사각형 인텐트 어레이된 PS 프리패터를  $170^\circ\text{C}$ 에서 어닐링시켰다. PS 표면 ( $S_{\text{P4VP-PS}} = -56.71$ )에서 P4VP는 매우 큰 음의 스프레딩 계수를 가짐으로써 다음 도 5d에서 보는 바와 같이 P4VP 도메인의 어레이는 상기 인텐트에 선택적으로 위치된다. PS 표면에 형성된 P4VP 필름은 초기에 너무 얇아서 도 5c와는 다르게 제어된 디웨팅으로 디웨팅된 도메인을 가지는 각각의 인텐트로 완전히 채워질 수 없음을 의미한다. 대신, 디웨팅도메인은 다음 도 5d에서 보는 바와 같이 각각의 인텐트의 윗부분에 바람직하게 위치한다. 다음 도 5e에서 보이는 형광 현미경 이미지는 잘 분산된 Rh6G를 포함하는  $200\text{nm}$  크기의 각 P4VP 도메인을 명확하게 나타내고 있다.

[0067]

[0068]

[0069]

### 도면의 간단한 설명

[0070]

도 1a 및 도 1b는 본 발명의 패터닝 방법을 도식화한 설명도이다.

[0071]

다음 도 2a는  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  크기의 메사 패터, 도 2b는  $600 \text{ nm}$  라인 패터, 도 3b는  $200\text{nm}$  라인 패터의 기관에 본 발명의 방법을 적용한 실시예의 AFM이미지이다.

[0072]

도 3a는 0.1 중량% PS용액(용매 톨루엔)으로  $2000 \text{ rpm}$ 으로 스핀코팅하고, 도 3b 내지 도 3f는 0.5 중량% PS용액으로부터 스핀코팅한 후, 열처리를 위하여 PS의  $T_g$  보다 약간 높은  $150^\circ\text{C}$ 에서 1.5시간 동안 열적 어닐링하여 얻어진 박막의 AFM이미지이다.

[0073]

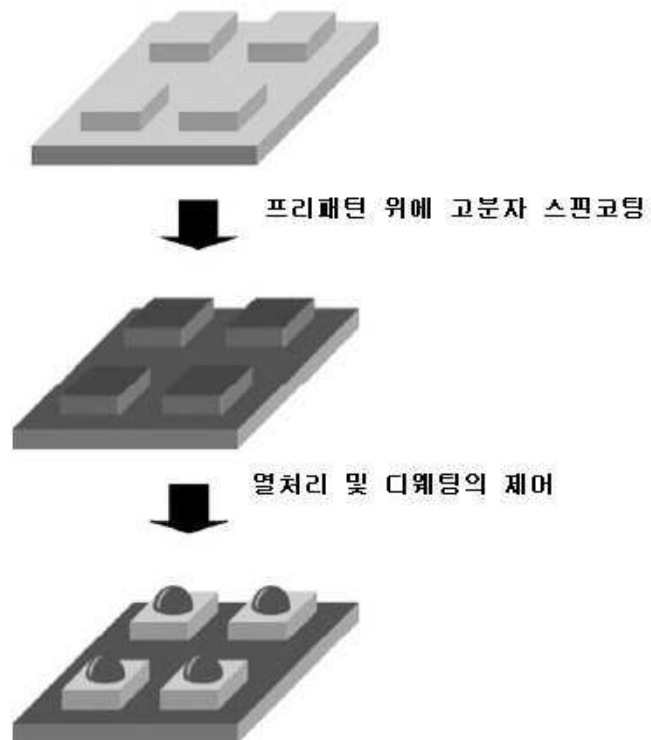
도 4a는 스핀코팅되고,  $150^\circ\text{C}$ 에서 30분간 어닐링시킨 PS 박막의 AFM 사진이고, 도 4b는 국부적인 굴곡의 변화로 인해 발생된 과도한 화학적 포텐셜때문에 패터 에지로부터 메스 플로우를 가지는 제어된 디웨팅의 개략도이다.

[0074]

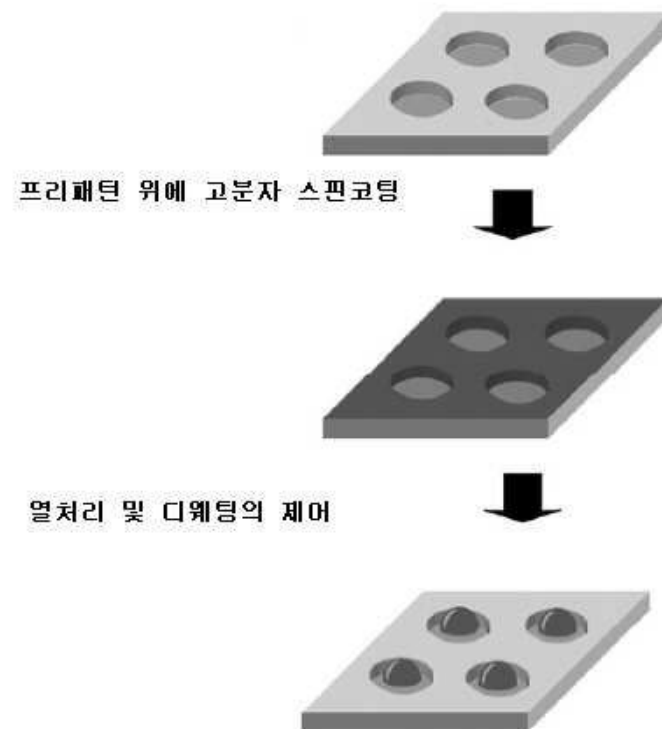
도 5a는  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , 도 5b는  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 의 인텐트(indent) 어레이를 가지는 토포그래픽 프리패터를 갖는 실리콘옥사이드 기관에 제어된 디웨팅으로 형성된 PS 박막의 AFM 이미지이며, 도 5c는  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  원형 인텐트(indent)의 어레이를 가지는 FDTS-SAM으로 표면 개질된 프리패터를 갖는 실리콘옥사이드 기관에 형성된 PS 박막의 AFM 이미지, 도 5d는  $400 \times 400 \text{ nm}^2$  사각형 인텐트를 가지는 복사된 PS 프리패터에 형광 Rh6G 염료를 포함하는 P4VP 박막을 스핀코팅한 후, 열처리시킨 박막의 AFM 이미지, 도 5e는 도 5e 샘플의 형광 현미경 사진이다.

도면

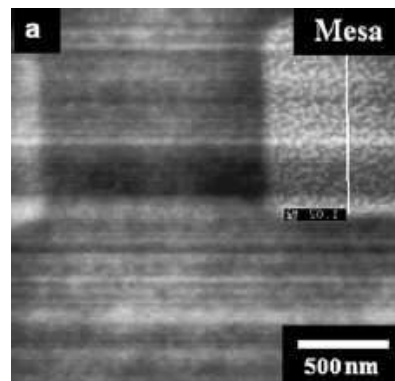
도면1a



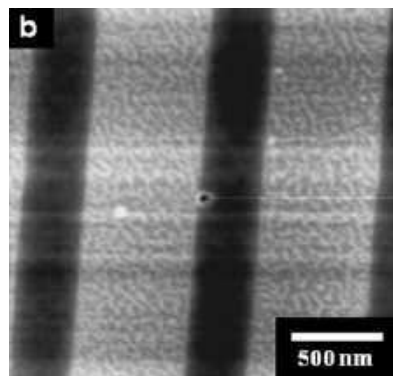
도면1b



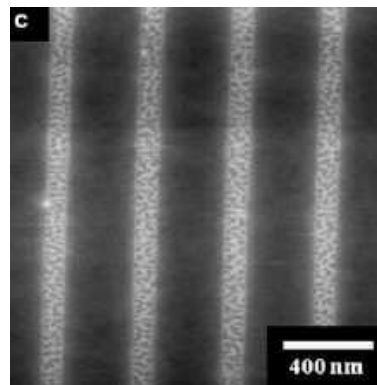
도면2a



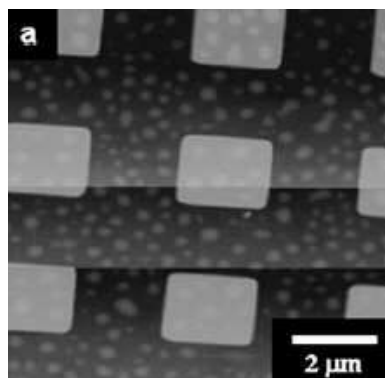
도면2b



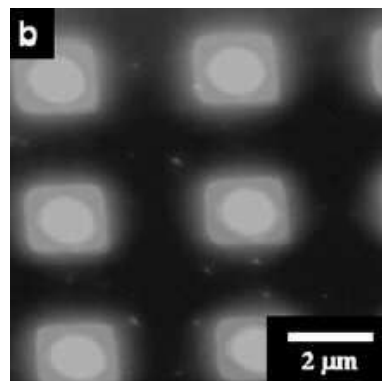
도면2c



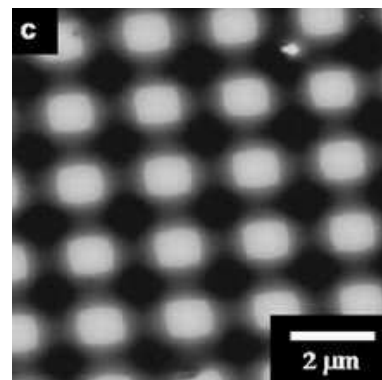
도면3a



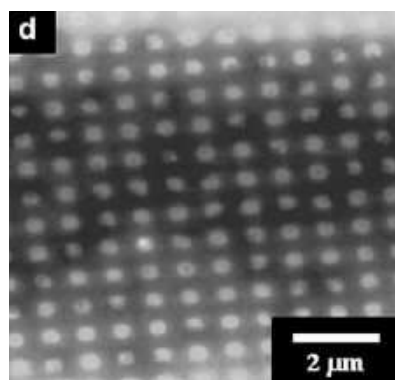
도면3b



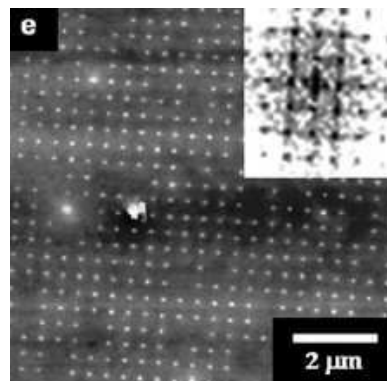
도면3c



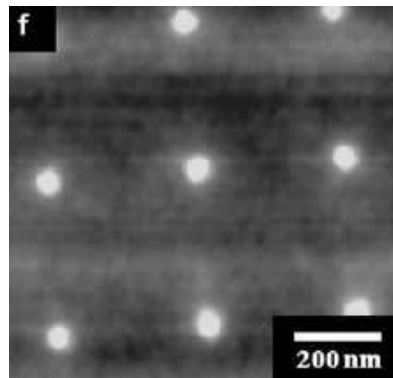
도면3d



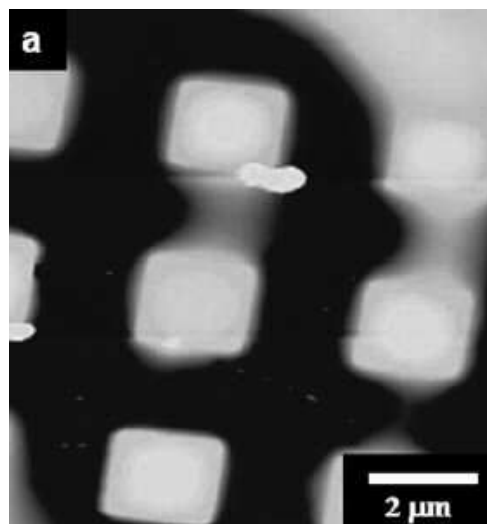
도면3e



도면3f

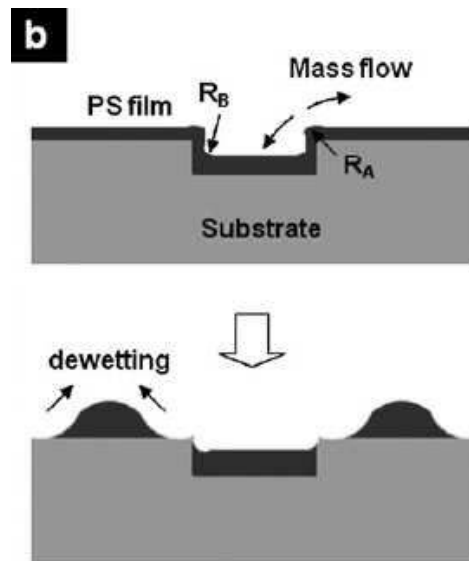


도면4a

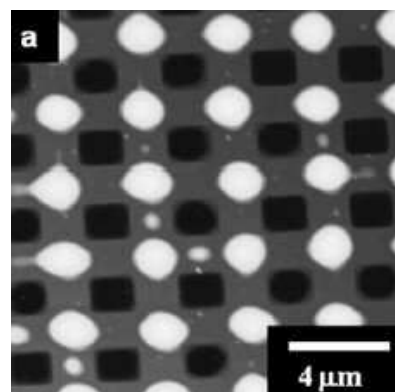




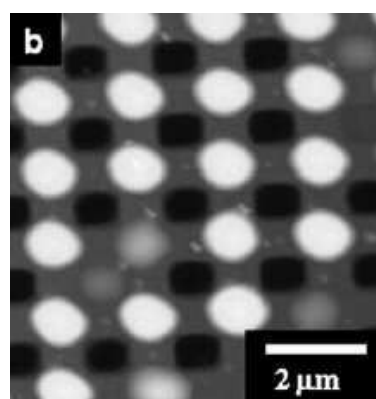
도면4b



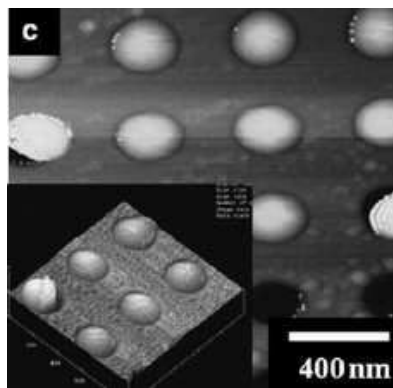
도면5a



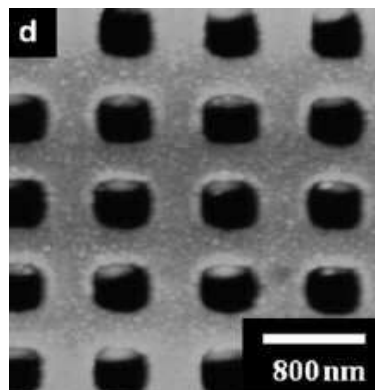
도면5b



도면5c



도면5d



도면5e

