



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월17일
 (11) 등록번호 10-1768291
 (24) 등록일자 2017년08월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 297/00 (2006.01) *C08F 212/08* (2006.01)
C08F 212/12 (2006.01) *C08F 212/14* (2006.01)
C08F 216/12 (2006.01) *C08F 220/10* (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) *G03F 7/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-0175412
- (22) 출원일자 2014년12월08일
 심사청구일자 2015년12월31일
- (65) 공개번호 10-2015-0067071
- (43) 공개일자 2015년06월17일
- (30) 우선권주장
 1020130151865 2013년12월06일 대한민국(KR)
 (뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020130128346 A
 KR1020090015742 A
 KR1020120119998 A
 JP4625901 B2

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

전체 청구항 수 : 총 19 항

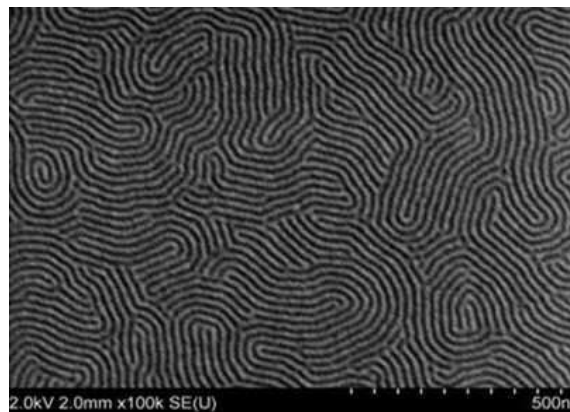
심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **블록 공중합체**

(57) 요약

본 출원은 블록 공중합체 및 그 용도에 관한 것이다. 본 출원은, 자기 조립 특성이 우수하여 다양한 용도에서 효과적으로 사용될 수 있는 블록 공중합체 및 그 용도를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이제권

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

이미숙

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

박노진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

구세진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

최은영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

윤성수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

(30) 우선권주장

1020130151866 2013년12월06일 대한민국(KR)

1020130151867 2013년12월06일 대한민국(KR)

1020130159994 2013년12월20일 대한민국(KR)

1020140131964 2014년09월30일 대한민국(KR)

명세서

청구범위

청구항 1

측쇄 사슬을 가지는 제 1 블록과 상기 제 1 블록과는 다른 제 2 블록을 포함하고, 상기 측쇄 사슬의 사슬 형성 원자의 수(n)는 하기 수식 1을 만족하는 블록 공중합체:

[수식 1]

$$3 \text{ nm}^{-1} \text{ 내지 } 5 \text{ nm}^{-1} = nq / (2 \times \pi)$$

수식 1에서 n은 상기 사슬 형성 원자의 수이고, q는, 상기 블록 공중합체에 대한 X선 회절 분석에서 피크가 관찰되는 가장 작은 산란 벡터(q)이거나, 혹은 가장 큰 피크 면적의 피크가 관찰되는 산란 벡터(q)이며, π 는 원주율이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 수식 1의 산란 벡터(q)가 1 nm^{-1} 내지 3 nm^{-1} 의 범위 내에 있는 블록 공중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 제 1 블록의 부피 분율은 0.4 내지 0.8의 범위 내에 있고, 제 2 블록의 부피 분율은 0.2 내지 0.6의 범위 내에 있으며, 제 1 블록과 제 2 블록의 부피 분율의 합은 1인 블록 공중합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 제 1 블록은 방향족 구조를 포함하는 블록 공중합체.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 방향족 구조에는 측쇄 사슬인 사슬 형성 원자가 8개 이상인 직쇄 사슬이 연결되어 있는 블록 공중합체.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 직쇄 사슬은 방향족 구조에 산소 원자 또는 질소 원자를 매개로 연결되어 있는 블록 공중합체.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 제 2 블록은 1개 이상의 할로젠 원자를 포함하는 방향족 구조를 가지는 블록 공중합체.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 할로젠 원자는 불소 원자인 블록 공중합체.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 제 1 블록은 할로젠 원자를 포함하지 않는 방향족 구조를 포함하고, 제 2 블록은 할로젠 원자를 포함하는 방향족 구조를 포함하는 블록 공중합체.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 제 1 블록의 방향족 구조에는 측쇄 사슬인 사슬 형성 원자가 8개 이상인 직쇄 사슬이 연결되어 있는 블록 공중합체.

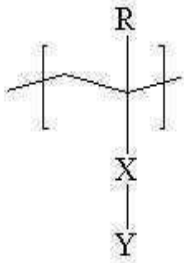
청구항 11

제 10 항에 있어서, 직쇄 사슬은 방향족 구조에 산소 원자 또는 질소 원자를 매개로 연결되어 있는 블록 공중합체.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 제 1 블록은, 하기 화학식 1로 표시되는 블록 공중합체:

[화학식 1]

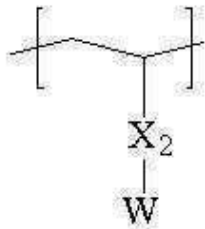


화학식 1에서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 카보닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$ 이고, 상기에서 X_1 은 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, Y는 8개 이상의 사슬 형성 원자를 가지는 사슬이 연결된 고리 구조를 포함하는 1가 치환기이다.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 제 2 블록은 하기 화학식 3으로 표시되는 블록 공중합체:

[화학식 3]



화학식 3에서 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 알키닐렌기이며, W는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함하는 아릴기이다.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 수평균분자량이 3,000 내지 300,000의 범위 내에 있는 블록 공중합체.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 분산도(Mw/Mn)가 1.01 내지 1.60의 범위 내에 있는 블록 공중합체.

청구항 16

자기 조립된 제 1 항의 블록 공중합체를 포함하는 고분자막.

청구항 17

제 16 항에 있어서, GISAXS에서 인플레인상 회절 패턴을 나타내는 고분자막.

청구항 18

자기 조립된 제 1 항의 블록 공중합체를 포함하는 고분자막을 기관상에 형성하는 것을 포함하는 고분자막의 형성 방법.

청구항 19

기관 및 상기 기관의 표면에 형성되어 있는 자기 조립된 제 1 항의 블록 공중합체를 포함하는 고분자막을 가지는 적층체에서 상기 블록 공중합체의 제 1 또는 제 2 블록을 제거하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 블록 공중합체 및 그 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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 크기는 광범위하게 조절될 수 있으며, 다양한 형태의 구조의 제작이 가능하여 고밀도 자기저장매체, 나노선 제작, 양자점 또는 금속점 등과 같은 다양한 차세대 나노 소자나 자기 기록 매체 또는 리소그래피 등에 의한 패턴 형성 등에 응용될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 출원은 블록 공중합체, 그 블록 공중합체를 포함하는 고분자막, 상기 고분자막의 형성 방법 및 패턴 형성 방법 등을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0004] 블록 공중합체는, 제 1 블록과 상기 제 1 블록과는 다른 제 2 블록을 포함할 수 있다. 상기에서 제 1 또는 제 2 블록은 후술하는 측쇄 사슬을 포함할 수 있다. 이하, 본 명세서에서 제 1 및 제 2 블록 중에서 어느 하나의 블록만 측쇄 사슬을 포함하는 경우에 상기 측쇄 사슬을 포함하는 블록은 블록은 제 1 블록으로 호칭할 수 있다. 블록 공중합체는 상기 제 1 및 제 2 블록만을 포함하는 더블록 공중합체이거나, 제 1 및 제 2 블록 외에 다른 블록을 추가로 포함하는 블록 공중합체일 수 있다.

[0005] 블록 공중합체는 공유 결합으로 연결된 2개 또는 그 이상의 고분자 사슬을 포함하기 때문에 상분리가 일어나게 된다. 본 출원에서는 블록 공중합체가 하기 파라미터를 만족함으로써 상기 상분리가 매우 효과적으로 일어나고, 그에 따라 미세상분리(microphase separation)에 의한 나노 스케일의 구조를 형성할 수 있다. 본 출원에서는 분자량 등과 같은 상기 블록 공중합체의 크기나, 블록간의 상대적 비율의 조절을 통해 상기 상분리에 의해 형성되는 나노 구조의 형태 및 크기를 자유롭게 조절할 수 있다. 본 출원의 블록 공중합체의 이를 통해 구형, 실린더, 자이로이드(gyroid), 라멜라 및 반전 구조 등의 상분리 구조를 다양한 크기로 자유롭게 형성할 수 있다. 본 발명자들은, 블록 공중합체가 하기 파라미터를 만족함으로써, 상기와 같은 자기 조립성 내지는 상분리 특성이 크게 향상되는 점을 확인하였다. 적절한 파라미터의 충족을 통해 블록 공중합체가 수직 배향성을 나타내도록 할 수 있음을 밝혀내었다. 본 출원에서 용어 수직 배향은, 블록 공중합체의 배향성을 나타내는 것이고, 블록 공중합체에 의해 형성되는 나노 구조체의 배향이 기관 방향과 수직한 배향을 의미할 수 있다. 블록 공중합체의 자기 조립된 구조를 다양한 기관 위에 수평 혹은 수직으로 조절하는 기술은 블록 공중합체의 실제적 응용에서 매우 큰 비중을 차지한다. 통상적으로 블록 공중합체의 막에서 나노 구조체의 배향은 블록 공중합체를 형성하고 있는 블록 중에서 어느 블록이 표면 혹은 공기 중에 노출되는 가에 의해 결정된다. 일반적으로 다수의 기관이 극성이고, 공기는 비극성이기 때문에 블록 공중합체의 블록 중에서 더 큰 극성을 가지는 블록이 기관에 웨팅(wetting)하고, 더 작은 극성을 가지는 블록이 공기와의 계면에서 웨팅(wetting)하게 된다. 따라서, 블록 공중합체의 서로 다른 특성을 가지는 블록이 동시에 기관측에 웨팅하도록 하기 위하여 다양한 기술이 제안

되어 있으며, 가장 대표적인 기술은 증성 표면 제작을 적용한 배향의 조절이다. 그렇지만, 본 출원의 하나의 측면에서는, 하기의 파라미터를 적절하게 조절하게 되면, 블록 공중합체가 증성 표면 처리 등을 포함한 수직 배향을 달성하기 위한 것으로 알려진 공지의 처리가 수행되지 않은 기관에 대해서도 수직 배향이 가능하다. 예를 들면, 본 출원의 하나의 측면에 따른 블록 공중합체는, 특별한 전처리가 수행되어 있지 않은 친수성 표면이나, 소수성 표면 모두에 대하여도 수직 배향성을 나타낼 수 있다. 또한, 본 출원의 추가적인 측면에서는 상기와 같은 수직 배향을 열적 숙성(thermal annealing)에 의해서 넓은 영역에 단 시간 내에 유도할 수도 있다.

[0006] 본 출원의 블록 공중합체는, XRD 분석(X선 회절 분석, X-ray Diffraction analysis) 특정한 경향을 나타낼 수 있다.

[0007] 즉, 상기 언급한 바와 같이 블록 공중합체의 적어도 하나의 블록이 측쇄 사슬을 포함하는 경우에, 상기 측쇄 사슬의 사슬 형성 원자의 수(n)는, 상기 X선 회절 분석에 의해 구해지는 산란 벡터(q)와 하기 수식 1을 만족할 수 있다.

[0008] [수식 1]

[0009]
$$3 \text{ nm}^{-1} \text{ 내지 } 5 \text{ nm}^{-1} = nq/(2 \times \pi)$$

[0010] 수식 1에서 n은 상기 사슬 형성 원자의 수이고, q는, 상기 블록 공중합체에 대한 X선 회절 분석에서 피크가 관찰되는 가장 작은 산란 벡터(q)이거나, 혹은 가장 큰 피크 면적의 피크가 관찰되는 산란 벡터(q)이다. 또한, 수식 1에서 π 는 원주율을 의미한다.

[0011] 본 출원에서 용어 사슬 형성 원자는, 블록 공중합체에 결합되어 있는 상기 측쇄 사슬을 형성하는 원자로서, 상기 사슬의 직쇄 구조를 형성하는 원자를 의미한다. 상기 측쇄 사슬은 직쇄형 또는 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. 예를 들어, 분지형 사슬인 경우에 상기 사슬 형성 원자의 수는 가장 긴 사슬 부위를 형성하고 있는 사슬 형성 원자의 수로 계산될 수 있다. 예를 들어, 측쇄 사슬이 n-펜틸기인 경우에 사슬 형성 원자는 모두 탄소로서 그 수는 5이고, 측쇄 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.

[0012] 상기 수식 1의 확인을 위한 XRD 분석은 블록 공중합체 시료에 X선을 투과시킨 후에 산란 벡터에 따른 산란 강도를 측정하여 수행할 수 있다. XRD 분석은 블록 공중합체에 대하여 특별한 전 처리 없이 수행할 수 있으며, 예를 들면, 블록 공중합체를 적절한 조건에서 건조한 후에 X선에 투과시켜 수행할 수 있다. X선으로는 수직 크기가 0.023 mm이고, 수평 크기가 0.3 mm인 X선을 적용할 수 있다. 측정 기기(예를 들면, 2D marCCD)를 사용하여 시료에서 산란되어 나오는 2D 회절 패턴을 이미지로 얻고, 얻어진 회절 패턴을 피팅(fitting)하여 산란 벡터 및 반높이 너비 등을 구할 수 있다.

[0013] 상기 회절 패턴의 피팅은 XRD 분석에 의해 얻어진 결과를 최소 좌승법을 적용한 수치 분석학적인 방식으로 수행할 수 있다. 상기 방식에서는 XRD 회절 패턴에서 가장 최소의 강도(intensity)를 보이는 부분을 베이스라인(baseline)으로 잡아 상기에서의 강도(intensity)를 0으로 되게 한 상태에서 상기 XRD 패턴 피크의 프로파일을 가우시안 피팅(Gaussian fitting)한 후, 피팅된 결과로부터 상기 산란 벡터와 반높이 너비를 구할 수 있다. 상기 가우시안 피팅 시에 R 제곱(R square)은 적어도 0.9 이상, 0.92 이상, 0.94 이상 또는 0.96 이상이다. XRD 분석으로부터 상기와 같은 정보를 얻을 수 있는 방식은 공지이며, 예를 들면, 오리진(origin) 등의 수치 해석 프로그램을 적용할 수 있다.

[0014] 수식 1에서 도입되는 산란 벡터(q)는, 예를 들면, 0.5 nm^{-1} 내지 10 nm^{-1} 의 범위 내의 산란 벡터(q)일 수 있다. 다른 예시에서 수식 1에서 도입되는 산란 벡터(q)는, 예를 들면, 0.5 nm^{-1} 내지 10 nm^{-1} 의 범위 내의 산란 벡터(q)일 수 있다. 상기 수식 1에 도입되는 산란 벡터(q)는 다른 예시에서 0.7 nm^{-1} 이상, 0.9 nm^{-1} 이상, 1.1 nm^{-1} 이상, 1.3 nm^{-1} 이상 또는 1.5 nm^{-1} 이상일 수 있다. 수식 1에 도입되는 산란 벡터(q)는 다른 예시에서 9 nm^{-1} 이하, 8 nm^{-1} 이하, 7 nm^{-1} 이하, 6 nm^{-1} 이하, 5 nm^{-1} 이하, 4 nm^{-1} 이하, 3.5 nm^{-1} 이하 또는 3 nm^{-1} 이하일 수

있다.

- [0015] 수식 1은, 블록 공중합체가 자기 조립되어 상분리 구조를 형성하였을 경우에 상기 측쇄 사슬이 포함되어 있는 블록간의 간격(D)과 상기 측쇄 사슬의 사슬 형성 원자의 수의 관계를 나타내며, 측쇄 사슬을 가지는 블록 공중합체에서 상기 측쇄 사슬의 사슬 형성 원자의 수가 상기 수식 1을 만족하는 경우에 상기 측쇄 사슬이 나타내는 결정성이 증대되고, 그에 따라 블록 공중합체의 상분리 특성 내지는 수직 배향성이 크게 향상될 수 있다. 상기 수식 1에 따른 $nq/(2 \times \pi)$ 는, 다른 예시에서 4.5 nm^{-1} 이하일 수도 있다. 상기에서 측쇄 사슬이 포함되어 있는 블록간의 간격(D, 단위: nm)은, 수식 $D=2 \times \pi/q$ 로 계산될 수 있고, 상기에서 D는 상기 블록간의 간격(D, 단위: nm)이고, π 및 q는 수식 1에서 정의된 바와 같다.
- [0016] 상기 파라미터는, 예를 들면, 블록 공중합체의 구조의 제어를 통해 달성할 수 있다.
- [0017] 예를 들면, 상기 파라미터를 만족하는 블록 공중합체는, 상기 제 1 블록 또는 제 2 블록에 사슬 형성 원자를 가지는 측쇄 사슬을 포함할 수 있다. 이하 본 명세서에서는 설명의 편의를 위하여 측쇄 사슬이 포함되는 블록을 제 1 블록으로 호칭할 수 있다.
- [0018] 예를 들면 상기 언급된 파라미터를 만족시키는 블록 공중합체의 제 1 블록과 제 2 블록 중 적어도 하나 또는 모두는 적어도 방향족 구조를 포함할 수 있다. 제 1 블록과 제 2 블록은 모두 방향족 구조를 포함할 수 있으며, 이러한 경우에 제 1 및 제 2 블록에 포함되는 방향족 구조는 동일하거나 상이할 수 있다. 또한, 상기 언급된 파라미터 중 하나 이상을 만족시키는 블록 공중합체의 제 1 및 제 2 블록 중에서 적어도 하나는 상기 측쇄 사슬을 포함하거나, 후술하는 하나 이상의 할로젠 원자를 포함할 수 있는데, 이러한 측쇄 사슬과 할로젠 원자는 상기 방향족 구조에 치환되어 있을 수 있다. 본 출원의 블록 공중합체는 2개의 블록을 포함하거나, 그 이상의 블록을 포함할 수 있다.
- [0019] 기술한 바와 같이 상기 블록 공중합체의 제 1 블록 및/또는 제 2 블록은 방향족 구조를 포함할 수 있다. 이러한 방향족 구조는 제 1 및 제 2 블록 중에서 어느 하나의 블록에만 포함되거나, 양 블록에 모두 포함될 수 있다. 양 블록이 모두 방향족 구조를 포함하는 경우에 각 블록이 포함하는 방향족 구조는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0020] 본 명세서에서 용어, 방향족 구조, 아릴기 또는 아릴렌기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 벤젠 고리를 가지거나, 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 구조, 1가 잔기 또는 2가 잔기를 의미할 수 있다. 상기 아릴기 또는 아릴렌기는, 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. 아릴기 또는 아릴렌기로는, 벤젠(benzene) 등이나, 나프탈렌(naphthalene), 아조벤젠(azobenzene), 안트라센(anthracene), 페난스렌(phenanthrene), 테트라센(tetracene), 파이렌(pyrene) 또는 벤조파이렌(benzopyrene) 등으로부터 유래된 1가 또는 2가 잔기 등도 예시될 수 있다.
- [0021] 상기 방향족 구조는 블록 주쇄에 포함되어 있는 구조이거나, 혹은 블록 주쇄에 측쇄 형태로 연결되어 있는 구조일 수 있다. 각 블록이 포함할 수 있는 방향족 구조의 적절한 제어를 통해 전술한 파라미터의 조절이 가능할 수 있다.
- [0022] 예를 들어, 전술한 파라미터의 조절을 위하여 블록 공중합체의 제 1 블록에는 사슬 형성 원자가 8개 이상인 사슬이 측쇄에 연결되어 있을 수 있다. 본 명세서에서 용어 사슬과 측쇄 사슬은 서로 동일한 대상을 지칭할 수 있다. 제 1 블록이 방향족 구조를 포함하는 경우에, 상기 사슬은 상기 방향족 구조에 연결되어 있을 수 있다.
- [0023] 용어 측쇄 사슬은, 고분자의 주쇄에 연결된 사슬을 의미할 수 있다. 측쇄 사슬은, 상기 언급한 바와 같이 8개 이상, 9개 이상, 10개 이상, 11개 이상 또는 12개 이상의 사슬 형성 원자를 포함하는 사슬일 수 있다. 상기 사슬 형성 원자의 수는, 또한 30개 이하, 25개 이하, 20개 이하 또는 16개 이하일 수 있다. 사슬 형성 원자는, 탄소, 산소, 질소 또는 황 원자일 수 있고, 적절하게는 탄소 또는 산소일 수 있다.
- [0024] 측쇄 사슬로는, 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기와 같은 탄화수소 사슬이 예시될 수 있다. 상기 탄화 수소 사슬의 탄소 원자 중에서 적어도 하나는 황 원자, 산소 원자 또는 질소 원자로 대체되어 있을 수 있다.
- [0025] 측쇄 사슬이 방향족 구조에 연결되는 경우에 상기 사슬은 방향족 구조에 직접 연결되어 있거나, 혹은 링커를 매개로 연결되어 있을 수 있다. 상기 링커로는, 산소 원자, 황 원자, $-NR_1-$, $-S(=O)_2-$, 카보닐기, 알킬렌기, 알

케닐렌기, 알킬렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$ 등이 예시될 수 있고, 상기에서 R_1 은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기 또는 아릴기일 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 아릴기일 수 있다. 적절한 링커로는 산소 원자가 예시될 수 있다. 측쇄 사슬은, 예를 들면, 산소 원자 또는 질소 원자를 매개로 방향족 구조에 연결되어 있을 수 있다.

[0026] 방향족 구조가 블록의 주쇄에 측쇄 형태로 연결되어 있는 경우에 상기 방향족 구조도 상기 주쇄에 직접 연결되어 있거나, 링커를 매개로 연결되어 있을 수 있다. 이 경우 링커로는, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 카보닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알킬닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$ 등이 예시될 수 있고, 상기에서 X_1 은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알킬닐렌기일 수 있다. 방향족 구조를 주쇄에 연결하는 적절한 링커로는, $-C(=O)-O-$ 또는 $-O-C(=O)-$ 등이 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

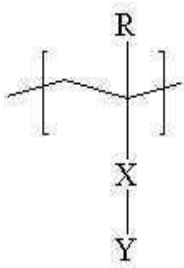
[0027] 다른 예시에서 블록 공중합체의 제 1 및/또는 제 2 블록에 포함되는 방향족 구조는 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의 할로겐 원자를 포함할 수 있다. 할로겐 원자의 수는, 예를 들면, 30개 이하, 25개 이하, 20개 이하, 15개 이하 또는 10개 이하일 수 있다. 할로겐 원자로는, 불소 또는 염소 등이 예시될 수 있고, 불소 원자의 사용이 유리할 수 있다. 이와 같이 할로겐 원자를 포함하는 방향족 구조를 가지는 블록은 다른 블록과의 적절한 상호 작용을 통해 효율적으로 상분리 구조를 구현할 수 있다.

[0028] 할로겐 원자를 포함하는 방향족 구조로는, 탄소수 6 내지 30, 탄소수 6 내지 25, 탄소수 6 내지 21, 탄소수 6 내지 18 또는 탄소수 6 내지 13의 방향족 구조를 예시할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 블록 공중합체에서 제 1 및 제 2 블록이 모두 방향족 구조를 포함하는 경우에, 적절한 상분리 구조의 구현을 위하여 제 1 블록은 할로겐 원자를 포함하지 않는 방향족 구조를 포함하고, 제 2 블록은 할로겐 원자를 포함하는 방향족 구조를 포함할 수 있다. 또한, 상기 제 1 블록의 방향족 구조에는 상기 언급한 측쇄 사슬이 직접 또는 산소나 질소를 포함하는 링커를 매개로 연결되어 있을 수 있다.

[0030] 블록 공중합체가 측쇄 사슬을 가지는 블록을 포함하는 경우에 이 블록은 예를 들면, 하기 화학식 1로 표시되는 블록일 수 있다.

[0031] [화학식 1]



[0032] 화학식 1에서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 카보닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알킬닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$ 이고, 상기에서 X_1 은 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.

[0034] 본 출원에서 용어 단일 결합은 그 부위에 별도의 원자가 존재하지 않는 것을 의미한다. 예를 들어, 화학식 1에서 X가 단일 결합이라면, Y가 직접 고분자 사슬에 연결된 구조가 구현될 수 있다.

[0035] 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 직쇄, 분지쇄 또는 고리형의 알킬기일 수 있으며, 이는 임의로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다(단, 전술한 측쇄 사슬이 알킬기인 경우에 상기 알킬기는, 8개 이상, 9개 이상, 10개 이상, 11개 이상 또는 12개 이상의 탄소 원자를 포함할 수 있고, 이 알킬기의 탄소 원자의 수는, 30개 이하, 25개 이하, 20개 이하 또는 16개 이하일 수 있다.).

[0036] 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 직쇄, 분지쇄 또는 고리형의 알케닐기 또는 알키닐기일 수 있으며, 이는 임의로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다(단, 전술한 측쇄 사슬로서의 알케닐기 또는 알키닐기는, 8개 이상, 9개 이상, 10개 이상, 11개 이상 또는 12개 이상의 탄소 원자를 포함할 수 있고, 이 알케닐기 또는 알키닐기의 탄소 원자의 수는, 30개 이하, 25개 이하, 20개 이하 또는 16개 이하일 수 있다.).

[0037] 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 직쇄, 분지쇄 또는 고리형의 알킬렌기일 수 있으며, 이는 임의로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.

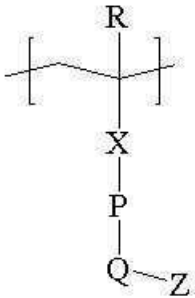
[0038] 본 명세서에서 용어 알케닐렌기 또는 알키닐렌기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄, 분지쇄 또는 고리형의 알킬렌기일 수 있으며, 이는 임의로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.

[0039] 또한, 화학식 1에서 X는 다른 예시에서 $-C(=O)O-$ 또는 $-OC(=O)-$ 일 수 있다.

[0040] 화학식 1에서 Y는 전술한 사슬을 포함하는 치환기이고, 상기는, 예를 들면, 탄소수 6 내지 18 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 구조를 포함하는 치환기일 수 있다. 상기에서 사슬은, 예를 들면, 8개 이상, 9개 이상, 10개 이상, 11개 이상 또는 12개 이상의 탄소 원자를 포함하는 직쇄 알킬기일 수 있다. 이 알킬기는, 30개 이하, 25개 이하, 20개 이하 또는 16개 이하의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 이러한 사슬은, 상기 방향족 구조에 직접 또는 상기 언급한 링커를 매개로 연결되어 있을 수 있다.

[0041] 제 1 블록은 다른 예시에서 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0042] [화학식 2]



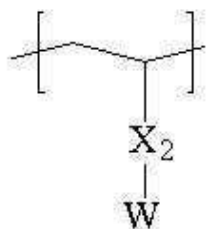
[0043]

[0044] 화학식 2에서 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.

[0045] 화학식 3에서 P는 다른 예시에서 페닐렌일 수 있고, Z는 다른 예시에서 탄소수 9 내지 20, 탄소수 9 내지 18 또는 탄소수 9 내지 16의 직쇄 알킬기일 수 있다. 상기에서 P가 페닐렌인 경우에 Q는 상기 페닐렌의 para 위치에 연결되어 있을 수 있다. 상기에서 알킬기, 아릴렌기, 페닐렌기 및 사슬은 임의로 하나 이상의 치환기로 치환되어 있을 수 있다.

[0046] 블록 공중합체가 할로젠 원자를 포함하는 방향족 구조를 가지는 블록을 포함하는 경우에 상기 블록은 예를 들면, 하기 화학식 3으로 표시되는 블록일 수 있다.

[0047] [화학식 3]



[0048]

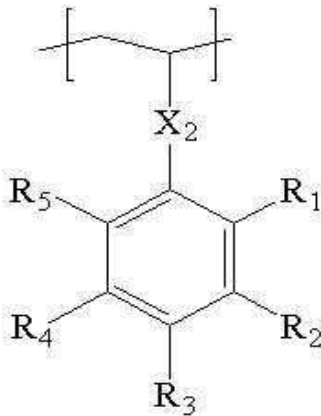
[0049] 화학식 3에서 X_2 는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$ 이고, 상기에서 X_1 은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, W는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함하는 아릴기이다.

[0050] 화학식 3에서 X_2 는 다른 예시에서 단일 결합이거나, 알킬렌기일 수 있다.

[0051] 화학식 3에서 W의 아릴기는, 탄소수 6 내지 12의 아릴기이거나, 페닐기일 수 있고, 이러한 아릴기 또는 페닐기는 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의 할로젠 원자를 포함할 수 있다. 상기에서 할로젠 원자의 수는, 예를 들면, 30개 이하, 25개 이하, 20개 이하, 15개 이하 또는 10개 이하일 수 있다. 할로젠 원자로는 불소 원자가 예시될 수 있다.

[0052] 화학식 3의 블록은 다른 예시에서 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[0053] [화학식 4]



[0054]

[0055] 화학식 4에서 X_2 는, 화학식 2에서 정의한 바와 같고, R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 할로알킬기 또는 할로젠 원자이고, R_1 내지 R_5 가 포함하는 할로젠 원자의 수는 1개 이상이다.

[0056] 화학식 4에서 R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 4의 할로알킬기 또는 할로젠일 수 있고, 상기에서 할로젠은 염소 또는 불소일 수 있다.

[0057] 화학식 4에서 R_1 내지 R_5 의 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상, 5개 이상 또는 6개 이상은 할로젠을 포함할 수 있다. 상기 할로젠수의 상한은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 12개 이하, 8개 이하 또는 7개 이하일 수 있다.

[0058] 블록 공중합체는 상기와 같은 2종의 블록 중 어느 하나 또는 모두를 다른 블록과 함께 포함하거나, 상기 2종의 블록만을 포함하는 블록 공중합체일 수 있다.

[0059] 블록 공중합체를 제조하는 방식은 특별히 제한되지 않는다. 블록 공중합체는, 예를 들면, LRP(Living Radical Polymerization) 방식으로 중합할 있고, 그 예로는 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.

[0060] 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. 블록공중합체의 제조 과정은, 예를 들면 상기 과정을 거쳐서 생성된 중합 생성물을 비용매 내에서 침전시키는 과정을 추가로 포함할 수 있다.

- [0061] 라디칼 개시제의 종류는 특별히 제한되지 않고, 중합 효율을 고려하여 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들면, AIBN(azobisisobutyronitrile) 또는 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴(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.
- [0062] 리빙 라디칼 중합 과정은, 예를 들면, 메틸렌클로라이드, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 모노글라임, 디글라임, 디메틸포름아미드, 디메틸술폰폭사이드 또는 디메틸아세트아미드 등과 같은 용매 내에서 수행될 수 있다.
- [0063] 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.
- [0064] 상기와 같은 블록 공중합체는, 기본적으로 우수한 상분리 특정 내지는 자기 조립 특성을 나타내고, 수직 배향성도 우수하다. 본 출원인들은, 상기 언급된 블록 공중합체가 하기 기술하는 파라미터 중 하나 이상을 추가로 만족하는 경우에 상기 우수한 특성이 보다 향상되는 것을 확인하였다.
- [0065] 예를 들면, 본 출원의 하나의 측면의 블록 공중합체는, 소수성 표면상에서 스침각 입사 소각 산란(GISAXS, Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering)의 인플레인상(in plane) 회절 패턴을 나타내는 막을 형성할 수 있다. 상기 블록 공중합체는, 친수성 표면상에서 스침각 입사 소각 산란(GISAXS, Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering)에서 인플레인상 회절 패턴을 나타내는 막을 형성할 수 있다.
- [0066] 본 출원에서 GISAXS에서 인플레인상의 회절 패턴을 나타낸다는 것은 GISAXS 분석 시에 GISAXS 회절 패턴에서 X 좌표에 수직인 피크를 나타낸다는 것을 의미할 수 있다. 이러한 피크는, 블록 공중합체의 수직 배향성에 의해 확인된다. 따라서, 인플레인상 회절 패턴을 나타내는 블록 공중합체는 수직 배향성을 가진다. 추가적인 예시에서 상기 GISAXS 회절 패턴의 X좌표에서 확인되는 피크는, 적어도 2개 이상일 수 있고, 복수의 피크가 존재하는 경우에 그 피크의 산란 벡터(q값)들은 정수비를 가지면서 확인될 수 있다.
- [0067] 본 출원에서 용어 수직은, 오차를 감안한 표현이고, 예를 들면, $\pm 10^\circ$, $\pm 8^\circ$, $\pm 6^\circ$, $\pm 4^\circ$ 또는 $\pm 2^\circ$ 이내의 오차를 포함하는 의미일 수 있다.
- [0068] 친수성과 소수성의 표면 상에서 모두 인플레인상의 회절 패턴을 나타내는 막을 형성할 수 있는 블록 공중합체는 수직 배향을 유도하기 위하여 별도의 처리를 수행하지 않은 다양한 표면상에서 수직 배향 특성을 나타낼 수 있다. 본 출원에서 용어 소수성 표면은, 순수(purified water)에 대한 젖음각이 5도 내지 20도의 범위 내에 있는 표면을 의미한다. 소수성 표면의 예로는, 산소 플라즈마, 황산 또는 피라나 용액으로 처리된 실리콘의 표면이 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 출원에서 용어 친수성 표면은, 순수(purified water)에 대한 상온 젖음각이 50도 내지 70도의 범위 내에 있는 표면을 의미한다. 친수성 표면으로는, 산소 플라즈마로 처리한 PDMS(polydimethylsiloxane)의 표면, HMDS(hexamethyldisilazane) 처리한 실리콘의 표면 또는 불산(Hydrogen fluoride, HF) 처리한 실리콘의 표면 등이 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 특별히 달리 규정하지 않는 한, 본 출원에서 젖음각 등과 같이 온도에 의해 변할 수 있는 물성은 상온에서 측정된 수치이다. 용어 상온은, 가온되거나, 감온되지 않은 자연 그대로의 온도이고, 약 10°C 내지 30°C , 약 25°C 또는 약 23°C 의 온도를 의미할 수 있다.
- [0070] 친수성 또는 소수성 표면상에 형성되어 스침각 입사 소각 산란(GISAXS)상에서 인플레인상 회절 패턴을 나타내는 막은 열적 숙성(thermal annealing)을 거친 막일 수 있다. 스침각 입사 소각 산란(GISAXS)를 측정하기 위한 막은, 예를 들면, 상기 블록 공중합체를 약 0.7 중량%의 농도로 용매(예를 들면, 플루오르벤젠(flouorobenzene)에 희석하여 제조한 코팅액을 약 25 nm의 두께 및 2.25 cm^2 의 코팅 면적(가로: 1.5 cm, 세로: 1.5 cm)으로 해당 친수성 또는 소수성 표면에 코팅하고, 이러한 코팅막을 열적 숙성시켜서 형성할 수 있다. 열적 숙성은, 예를 들면, 상기 막을 약 160°C 의 온도에서 약 1 시간 동안 유지하여 수행할 수 있다. 스침각 입사 소각 산란(GISAXS)은 상기와 같이 형성된 막에 약 0.12 내지 0.23도의 범위 내의 입사각에서 X선을 입사시켜서 측정할 수 있다. 공지의 측정 기기(예를 들면, 2D marCCD)로 막으로부터 산란되어 나오는 회절 패턴을 얻을 수 있다. 상기 회절 패턴을 통해 인플레인상의 회절 패턴의 존재 여부를 확인하는 방식은 공지이다.
- [0071] 스침각 입사 소각 산란(GISAXS)에서 전술한 피크를 나타내는 블록 공중합체는 우수한 자기 조립 특성을 나타낼 수 있고, 그러한 특성이 목적에 따라 효과적으로 조절될 수 있다.

- [0072] 다른 측면에서 본 출원의 블록 공중합체는, 전술한 XRD 분석(X선 회절 분석, X-ray Diffraction analysis) 시에 소정 범위의 산란 벡터(q) 내에서 적어도 하나의 피크를 나타낼 수 있다.
- [0073] 예를 들면, 상기 블록 공중합체는, X선 회절 분석에서 0.5 nm^{-1} 내지 10 nm^{-1} 의 산란 벡터(q) 범위 내에서 적어도 하나의 피크를 나타낼 수 있다. 상기 피크가 나타나는 산란 벡터(q)은 다른 예시에서 0.7 nm^{-1} 이상, 0.9 nm^{-1} 이상, 1.1 nm^{-1} 이상, 1.3 nm^{-1} 이상 또는 1.5 nm^{-1} 이상일 수 있다. 상기 피크가 나타나는 산란 벡터(q)은 다른 예시에서 9 nm^{-1} 이하, 8 nm^{-1} 이하, 7 nm^{-1} 이하, 6 nm^{-1} 이하, 5 nm^{-1} 이하, 4 nm^{-1} 이하, 3.5 nm^{-1} 이하 또는 3 nm^{-1} 이하일 수 있다.
- [0074] 상기 산란 벡터(q)의 범위 내에서 확인되는 피크의 반높이 너비(Full width at half maximum, FWHM)는, 0.2 내지 0.9 nm^{-1} 의 범위 내일 수 있다. 상기 반높이 너비는 다른 예시에서 0.25 nm^{-1} 이상, 0.3 nm^{-1} 이상 또는 0.4 nm^{-1} 이상일 수 있다. 상기 반높이 너비는 다른 예시에서 0.85 nm^{-1} 이하, 0.8 nm^{-1} 이하 또는 0.75 nm^{-1} 이하일 수 있다.
- [0075] 본 출원에서 용어 반높이 너비는, 최대 피크의 강도의 1/2의 강도를 나타내는 위치에서의 피크의 너비(산란 벡터(q)의 차이)를 의미할 수 있다. 상기 반높이 너비 등을 구하는 방식은 전술한 바와 같다.
- [0076] 상기 산란 벡터(q)의 범위 내에서 상기 반높이 너비의 피크를 나타내는 블록 공중합체는, 자기 조립에 적합한 결정성 부위를 포함할 수 있다. 이에 따라서 상기 기술한 산란 벡터(q)의 범위 내에서 확인되는 블록 공중합체는 우수한 자기 조립 특성을 나타낼 수 있다.
- [0077] 상기 파라미터의 확인을 위한 XRD 분석을 수행하는 방식은 전술한 바와 같다.
- [0078] 본 출원의 하나의 측면에서는, 블록 공중합체의 제 1 블록의 표면 에너지와 상기 제 2 블록의 표면 에너지의 차이의 절대값이 10 mN/m 이하, 9 mN/m 이하, 8 mN/m 이하, 7.5 mN/m 이하 또는 7 mN/m 이하일 수 있다. 상기 표면 에너지의 차이의 절대값은 1.5 mN/m , 2 mN/m 또는 2.5 mN/m 이상일 수 있다. 이러한 범위의 표면 에너지의 차이의 절대값을 가지는 제 1 블록과 제 2 블록이 공유 결합에 의해 연결된 구조는, 적절한 비상 용성으로 인한 상분리에 의해 효과적인 미세상분리(microphase separation)를 유도할 수 있다. 상기에서 제 1 블록은, 예를 들면, 전술한 측쇄 사슬을 가지는 블록일 수 있다.
- [0079] 표면 에너지는 물방울형 분석기(Drop Shape Analyzer, KRUSS사의 DSA100제품)를 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로 표면 에너지는 측정하고자 하는 대상 시료(블록 공중합체 또는 단독 중합체)를 플루오르벤젠(flourobenezene)에 약 2 중량%의 고형분 농도로 희석시킨 코팅액을 기판에 약 50 nm 의 두께와 4 cm^2 의 코팅 면적(가로: 2 cm , 세로: 2 cm)으로 상온에서 약 1 시간 정도 건조시킨 후에 160° C 에서 약 1시간 동안 열적 숙성(thermal annealing)시킨 막에 대하여 측정할 수 있다. 열적 숙성을 거친 상기 막에 표면 장력(surface tension)이 공지되어 있는 탈이온화수를 떨어뜨리고 그 접촉각을 구하는 과정을 5회 반복하여, 얻어진 5개의 접촉각 수치의 평균치를 구하고, 동일하게, 표면 장력이 공지되어 있는 디요오드메탄(diiodomethane)을 떨어뜨리고 그 접촉각을 구하는 과정을 5회 반복하여, 얻어진 5개의 접촉각 수치의 평균치를 구한다. 그 후, 구해진 탈이온화수와 디요오드메탄에 대한 접촉각의 평균치를 이용하여 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 방법에 의해 용매의 표면 장력에 관한 수치(Strom 값)를 대입하여 표면 에너지를 구할 수 있다. 블록 공중합체의 각 블록에 대한 표면 에너지의 수치는, 상기 블록을 형성하는 단량체만으로 제조된 단독 중합체(homopolymer)에 대하여 상기 기술한 방법으로 구할 수 있다.
- [0080] 블록 공중합체가 전술한 측쇄 사슬을 포함하는 경우에 상기 측쇄 사슬이 포함되어 있는 블록은 다른 블록에 비하여 높은 표면 에너지를 가질 수 있다. 예를 들어, 블록 공중합체의 제 1 블록이 측쇄 사슬을 포함한다면, 제 1 블록은 제 2 블록에 비하여 높은 표면 에너지를 가질 수 있다. 이러한 경우에 제 1 블록의 표면 에너지는, 약 20 mN/m 내지 40 mN/m 의 범위 내에 있을 수 있다. 상기 제 1 블록의 표면 에너지는, 22 mN/m 이상, 24 mN/m 이상, 26 mN/m 이상 또는 28 mN/m 이상일 수 있다. 상기 제 1 블록의 표면 에너지는, 38 mN/m 이하, 36 mN/m 이하, 34 mN/m 이하 또는 32 mN/m 이하일 수 있다. 이러한 제 1 블록이 포함되고, 제 2 블록과 상기와 같은 표면 에너지의 차이를 나타내는 블록 공중합체는, 우수한 자기 조립 특성을 나타낼 수 있다.

- [0081] 블록 공중합체에서 제 1 블록과 제 2 블록의 밀도의 차이의 절대값은 0.25 g/cm^3 이상, 0.3 g/cm^3 이상, 0.35 g/cm^3 이상, 0.4 g/cm^3 이상 또는 0.45 g/cm^3 이상일 수 있다. 상기 밀도의 차이의 절대값은 0.9 g/cm^3 이상, 0.8 g/cm^3 이하, 0.7 g/cm^3 이하, 0.65 g/cm^3 이하 또는 0.6 g/cm^3 이하일 수 있다. 이러한 범위의 밀도차의 절대값을 가지는 제 1 블록과 제 2 블록이 공유 결합에 의해 연결된 구조는, 적절한 비상용성으로 인한 상분리에 의해 효과적인 미세상분리(microphase separation)를 유도할 수 있다.
- [0082] 상기 블록 공중합체의 각 블록의 밀도는 공지의 부력법을 이용하여 측정할 수 있으며, 예를 들면, 에탄올과 같이 공기 중에서의 질량과 밀도를 알고 있는 용매 내에서의 블록 공중합체의 질량을 분석하여 밀도를 측정할 수 있다.
- [0083] 블록 공중합체가 전술한 측쇄 사슬을 포함하는 경우에 상기 측쇄 사슬이 포함되어 있는 블록은 다른 블록에 비하여 낮은 밀도를 가질 수 있다. 예를 들어, 블록 공중합체의 제 1 블록이 측쇄 사슬을 포함한다면, 제 1 블록은 제 2 블록에 비하여 낮은 밀도를 가질 수 있다. 이러한 경우에 제 1 블록의 밀도는, 약 0.9 g/cm^3 내지 1.5 g/cm^3 정도의 범위 내에 있을 수 있다. 상기 제 1 블록의 밀도는, 0.95 g/cm^3 이상일 수 있다. 상기 제 1 블록의 밀도는, 1.4 g/cm^3 이하, 1.3 g/cm^3 이하, 1.2 g/cm^3 이하, 1.1 g/cm^3 이하 또는 1.05 g/cm^3 이하일 수 있다. 이러한 제 1 블록이 포함되고, 제 2 블록과 상기와 같은 밀도차이를 나타내는 블록 공중합체는, 우수한 자기 조립 특성을 나타낼 수 있다. 상기 언급된 표면 에너지와 밀도는, 상온에서 측정할 수 있다.
- [0084] 블록 공중합체는, 부피 분율이 0.4 내지 0.8의 범위 내에 있는 블록과, 부피 분율이 0.2 내지 0.6의 범위 내에 있는 블록을 포함할 수 있다. 블록 공중합체가 측쇄 사슬을 포함하는 경우, 상기 측쇄 사슬을 가지는 블록의 부피 분율이 0.4 내지 0.8의 범위 내에 있을 수 있다. 예를 들어, 측쇄 사슬이 제 1 블록에 포함되는 경우에 제 1 블록의 부피 분율이 0.4 내지 0.8의 범위 내이고, 제 2 블록의 부피 분율이 0.2 내지 0.6의 범위 내에 있을 수 있다. 제 1 블록과 제 2 블록의 부피 분율의 합은 1일 수 있다. 상기와 같은 부피 분율로 각 블록을 포함하는 블록 공중합체는 우수한 자기 조립 특성을 나타낼 수 있다. 블록 공중합체의 각 블록의 부피 분율은 각 블록의 밀도와 GPC(Gel Permeation Chromatograph)에 의해 측정되는 분자량을 토대로 구할 수 있다.
- [0085] 블록 공중합체의 수평균분자량(Mn (Number Average Molecular Weight))은, 예를 들면, 3,000 내지 300,000의 범위 내에 있을 수 있다. 본 명세서에서 용어 수평균분자량은, GPC(Gel Permeation Chromatograph)를 사용하여 측정된 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치이고, 본 명세서에서 용어 분자량은 특별히 달리 규정하지 않는 한 수평균분자량을 의미한다. 분자량(Mn)은 다른 예시에서는, 예를 들면, 3000 이상, 5000 이상, 7000 이상, 9000 이상, 11000 이상, 13000 이상 또는 15000 이상일 수 있다. 분자량(Mn)은 또 다른 예시에서 250000 이하, 200000 이하, 180000 이하, 160000이하, 140000이하, 120000이하, 100000이하, 90000이하, 80000이하, 70000이하, 60000이하, 50000이하, 40000이하, 30000 이하 또는 25000 이하 정도일 수 있다. 블록 공중합체는, 1.01 내지 1.60의 범위 내의 분산도(polydispersity, Mw/Mn)를 가질 수 있다. 분산도는 다른 예시에서 약 1.1 이상, 약 1.2 이상, 약 1.3 이상 또는 약 1.4 이상일 수 있다.
- [0086] 이러한 범위에서 블록 공중합체는 적절한 자기 조립 특성을 나타낼 수 있다. 블록 공중합체의 수평균 분자량 등은 목적하는 자기 조립 구조 등을 감안하여 조절될 수 있다.
- [0087] 블록 공중합체가 상기 제 1 및 제 2 블록을 적어도 포함할 경우에 상기 블록 공중합체 내에서 제 1 블록, 예를 들면, 전술한 측쇄 사슬을 포함하는 블록의 비율은 10몰% 내지 90몰%의 범위 내에 있을 수 있다.
- [0088] 본 출원은 또한 상기 블록 공중합체를 포함하는 고분자 막에 대한 것이다. 상기 고분자 막은 다양한 용도에 사용될 수 있으며, 예를 들면, 다양한 전자 또는 전자 소자, 상기 패턴의 형성 공정 또는 자기 저장 기록 매체, 플래쉬 메모리 등의 기록 매체 또는 바이오 센서 등에 사용될 수 있다.
- [0089] 하나의 예시에서 상기 고분자 막에서 상기 블록 공중합체는, 자기 조립을 통해 스피어(sphere), 실린더(cylinder), 자이로이드(gyroid) 또는 라멜라(lamellar) 등을 포함하는 주기적 구조를 구현하고 있을 수 있다. 이러한 구조는, 수직 배향되어 있을 수 있다. 예를 들면, 블록 공중합체에서 상기 제 1 또는 제 2 블록 또는 그와 공유 결합된 다른 블록의 세그먼트 내에서 다른 세그먼트가 라멜라 형태 또는 실린더 형태 등과 같은 규칙적인 구조를 형성하고 있을 수 있고, 이러한 구조는 수직 배향되어 있을 수 있다.
- [0090] 본 출원의 상기 고분자막은 전술한 인플레인상 회절 패턴, 즉 GISAXS 분석 시에 GISAXS 회절 패턴에서 X좌표에 수직인 피크를 나타낼 수 있다. 추가적인 예시에서 상기 GISAXS 회절 패턴의 X좌표에서 확인되는 피크는, 적어

도 2개 이상일 수 있고, 복수의 피크가 존재하는 경우에 그 피크의 산란 벡터(q 값)들은 정수비를 가지면서 확인될 수 있다.

- [0091] 본 출원은 또한 상기 블록 공중합체를 사용하여 고분자 막을 형성하는 방법에 대한 것이다. 상기 방법은 상기 블록 공중합체를 포함하는 고분자막을 자기 조립된 상태로 기관상에 형성하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 방법은 상기 블록 공중합체 또는 그를 포함하는 코팅액을 도포하여 층을 형성하고, 이를 숙성하는 과정을 포함할 수 있다. 상기에서 숙성 공정은 열적 숙성(thermal annealing) 공정이거나, 용매 숙성(solvent annealing) 공정일 수 있다.
- [0092] 열적 숙성은, 예를 들면, 블록 공중합체의 상전이온도 또는 유리전이온도를 기준으로 수행될 수 있고, 예를 들면, 상기 유리전이온도 또는 상전이온도 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 이러한 열적 숙성이 수행되는 시간은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 약 1분 내지 72시간의 범위 내에서 수행될 수 있지만, 이는 필요에 따라서 변경될 수 있다. 열적 숙성 과정에서 열처리 온도는, 예를 들면, 100°C 내지 250°C 정도일 수 있으나, 이는 사용되는 블록 공중합체를 고려하여 변경될 수 있다.
- [0093] 또한, 상기 용매 숙성 공정은, 적절한 상온의 비극성 용매 및/또는 극성 용매 내에서, 약 1분 내지 72 시간 동안 수행될 수도 있다.
- [0094] 본 출원은 또한 패턴 형성 방법에 대한 것이다. 상기 방법은, 예를 들면, 기관 및 상기 기관의 표면에 형성되어 있고, 자기 조립된 상기 블록 공중합체를 포함하는 고분자막을 가지는 적층체에서 상기 블록 공중합체의 제 1 또는 제 2 블록을 선택적으로 제거하는 과정을 포함할 수 있다. 상기 방법은 상기 기관에 패턴을 형성하는 방법일 수 있다. 예를 들면 상기 방법은, 상기 블록 공중합체를 포함하는 고분자 막을 기관에 형성하고, 상기 막 내에 존재하는 블록 공중합체의 어느 하나 또는 그 이상의 블록을 선택적으로 제거한 후에 기관을 식각하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 방식으로, 예를 들면, 나노 스케일의 미세 패턴의 형성이 가능하다. 또한, 고분자 막 내의 블록 공중합체의 형태에 따라서 상기 방식을 통하여 나노 로드 또는 나노 홀 등과 같은 다양한 형태의 패턴을 형성할 수 있다. 필요하다면, 패턴 형성을 위해서 상기 블록 공중합체와 다른 공중합체 혹은 단독 중합체 등이 혼합될 수 있다. 이러한 방식에 적용되는 상기 기관의 종류는 특별히 제한되지 않고, 필요에 따라서 선택될 수 있으며, 예를 들면, 산화 규소 등이 적용될 수 있다.
- [0095] 예를 들면, 상기 방식은 높은 중횡비를 나타내는 산화 규소의 나노 스케일의 패턴을 형성할 수 있다. 예를 들면, 산화 규소 상에 상기 고분자막을 형성하고, 상기 고분자막 내의 블록 공중합체가 소정 구조를 형성하고 있는 상태에서 블록 공중합체의 어느 한 블록을 선택적으로 제거한 후에 산화 규소를 다양한 방식, 예를 들면, 반응성 이온 식각 등으로 에칭하여 나노로드 또는 나노 홀의 패턴 등을 포함한 다양한 형태를 구현할 수 있다. 또한, 이러한 방법을 통하여 중횡비가 큰 나노 패턴의 구현이 가능할 수 있다.
- [0096] 예를 들면, 상기 패턴은, 수십 나노미터의 스케일에서 구현될 수 있으며, 이러한 패턴은, 예를 들면, 차세대 정보전자용 자기 기록 매체 등을 포함한 다양한 용도에 활용될 수 있다.
- [0097] 예를 들면, 상기 방식에 의하면 약 10 nm 내지 40 nm의 폭을 가지는 나노 구조물, 예를 들면, 나노 선들이 약 20 nm 내지 80 nm의 간격을 두고 배치되어 있는 패턴을 형성할 수 있다. 다른 예시에서는 약 10 nm 내지 40 nm의 너비, 예를 들면 직경을 가지는 나노 홀들이 약 20 nm 내지 80 nm의 간격을 형성하면 배치되어 있는 구조의 구현도 가능하다.
- [0098] 또한, 상기 구조에서 나노 선이나 나노 홀들이 큰 중횡비(aspect ratio)를 가지도록 할 수 있다.
- [0099] 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 사용할 수 있다. 이 경우 자외선 조사 조건은 블록 공중합체의 블록의 종류에 따라서 결정되며, 예를 들면, 약 254 nm 파장의 자외선을 1분 내지 60 분 동안 조사하여 수행할 수 있다.
- [0100] 자외선 조사에 이어서 고분자 막을 산 등으로 처리하여 자외선에 의해 분해된 세그먼트를 추가로 제거하는 단계를 수행할 수도 있다.
- [0101] 선택적으로 블록이 제거된 고분자막을 마스크로 하여 기관을 에칭하는 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 기관으로부터 제거하는 단계를 또한 수행할 수 있다.

발명의 효과

[0102] 본 출원은, 자기 조립 특성 내지는 상분리 특성이 우수하여 다양한 용도에서 효과적으로 사용될 수 있는 블록 공중합체 및 그 용도를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0103] 도 1 내지 6은 고분자막의 SEM 사진을 보여주는 도면이다.
 도 7 및 8은, GISAXS 회절 패턴을 나타내는 도면이다.
 도 9 내지 11은 고분자막의 SEM 사진을 보여주는 도면이다.
 도 12 내지 14는 GISAXS 회절 패턴을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0104] 이하 본 출원에 따르는 실시예 및 비교예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명하나, 본 출원의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

1. NMR 측정

[0105] NMR 분석은 삼중 공명 5 mm 탐침(probe)을 가지는 Varian Unity Inova(500 MHz) 분광계를 포함하는 NMR 분광계를 사용하여 상온에서 수행하였다. NMR 측정용 용매(CDC₁₃)에 분석 대상 물질을 약 10 mg/ml 정도의 농도로 희석시켜 사용하였고, 화학적 이동은 ppm으로 표현하였다.

[0106] <적용 약어>

[0107] br = 넓은 신호, s = 단일선, d = 이중선, dd = 이중 이중선, t = 삼중선, dt = 이중 삼중선, q = 사중선, p = 오중선, m = 다중선.

2. GPC(Gel Permeation Chromatograph)

[0108] 수평균분자량(Mn) 및 분자량 분포는 GPC(Gel permeation chromatography)를 사용하여 측정하였다. 5 mL 바이알(vial)에 실시예 또는 비교예의 블록 공중합체 또는 거대 개시제 등의 분석 대상 물질을 넣고, 약 1 mg/mL 정도의 농도가 되도록 THF(tetrahydro furan)에 희석한다. 그 후, Calibration용 표준 시료와 분석하고자 하는 시료를 syringe filter(pore size: 0.45 μm)를 통해 여과시킨 후 측정하였다. 분석 프로그램은 Agilent technologies 사의 ChemStation을 사용하였으며, 시료의 elution time을 calibration curve와 비교하여 중량평균분자량(Mw) 및 수평균분자량(Mn)을 각각 구하고, 그 비율(Mw/Mn)로 분자량분포(PDI)를 계산하였다. GPC의 측정 조건은 하기와 같다.

[0109] <GPC 측정 조건>

[0110] 기기 : Agilent technologies 사의 1200 series

[0111] 컬럼 : Polymer laboratories 사의 PLgel mixed B 2개 사용

[0112] 용매 : THF

[0113] 컬럼온도 : 35℃

[0114] 샘플 농도 : 1mg/mL, 200L 주입

[0115] 표준 시료 : 폴리스티렌(Mp : 3900000, 723000, 316500, 52200, 31400, 7200, 3940, 485)

3. GISAXS(Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering)

[0116] 스침각 입사 소각 산란(GISAXS) 분석은, 포항가속기 3C 빔라인을 이용하여 수행하였다. 분석 대상인

블록 공중합체를 플루오로벤젠(fluorobezene)에 약 0.7 중량%의 고형분 농도로 희석시켜 코팅액을 제조하고, 상기 코팅액을 기재상에 약 5 nm의 두께로 스핀 코팅하였다. 코팅 면적은 2.25cm² 정도로 조정하였다(가로 길이: 1.5 cm, 세로 길이: 1.5 cm). 코팅된 고분자막을 상온에서 약 1시간 동안 건조시키고, 다시 약 160° C의 온도에서 약 1 시간 동안 열적 숙성(thermal annealing)시켜서 상분리 구조를 유도하였다. 이어서, 상분리 구조가 형성된 막을 형성하였다. 막의 임계각과 기재의 임계각 사이의 각도에 해당하는 약 0.12도 내지 0.23도의 범위 내의 입사각으로 막에 X선을 입사시킨 후에 검출기(2D marCCD)로 막에서 산란되어 나오는 X선 회절 패턴을 얻었다. 이 때 막으로부터 검출기까지의 거리는 약 2m 내지 3m의 범위 내에서 막에 형성된 자기 조립 패턴이 잘 관찰되는 범위로 선택하였다. 기재로는 친수성 표면을 가지는 기재(피라나(piranha) 용액으로 처리되어 순수에 대한 상온 젖음각이 약 5도인 실리콘 기판) 또는 소수성 표면을 가지는 기재(HMDS(hexamethyldisilazane)로 처리되어 순수에 대한 상온 젖음각이 약 60도인 실리콘 기판)를 사용하였다.

[0120] **4. XRD 분석 방법**

[0121] XRD 분석은 포항가속기 4C 빔라인에서 시료에 X선을 투과시켜 산란 벡터(q)에 따른 산란 강도를 측정함으로써 측정하였다. 시료로는, 특별한 전처리 없이 합성된 블록 공중합체를 정제한 후에 진공 오븐에서 하루 정도 유지함으로써 건조시킨 분말 상태의 블록 공중합체를 XRD측정용 셀에 넣어서 사용하였다. XRD 패턴 분석 시에는, 수직 크기가 0.023 mm이고, 수평 크기가 0.3 mm인 X선을 이용하였고, 검출기로는 2D marCCD를 이용하였다. 산란되어 나오는 2D 회절패턴을 이미지로 얻었다. 얻어진 회절 패턴을 최소 좌승법을 적용한 수치 분석확적인 방식으로 분석하여 산란 벡터 및 반높이 너비 등의 정보를 얻었다. 상기 분석 시에는 오리진(origin) 프로그램을 적용하였으며, XRD 회절 패턴에서 가장 최소의 강도(intensity)를 보이는 부분을 베이스라인(baseline)으로 잡아 상기에서의 강도(intensity)를 0으로 되게 한 상태에서 상기 XRD 패턴 피크의 프로파일을 가우시안 피팅(Gaussian fitting)하고, 피팅된 결과로부터 상기 산란 벡터와 반높이 너비를 구하였다. 가우시안 피팅 시에 R 제곱(R square)은 적어도 0.96 이상이 되도록 하였다.

[0122] **5. 표면 에너지의 측정**

[0123] 표면 에너지는 물방울형 분석기(Drop Shape Analyzer, KRUSS사의 DSA100제품)를 사용하여 측정하였다. 측정하고자 하는 물질(중합체)을 플루오르벤젠(flouorobenzene)에 약 2 중량%의 고형분 농도로 희석시켜 코팅액을 제조하고, 제조된 코팅액을 실리콘 웨이퍼에 약 50 nm의 두께 및 4 cm²의 코팅 면적(가로: 2cm, 세로: 2cm)으로 스핀 코팅하였다. 코팅층을 상온에서 약 1 시간 동안 건조하고, 이어서 약 160° C에서 약 1시간 동안 열적 숙성(thermal annealing)시켰다. 열적 숙성을 거친 막에 표면 장력(surface tension)이 공지되어 있는 탈이온화수를 떨어뜨리고 그 접촉각을 구하는 과정을 5회 반복하여, 얻어진 5개의 접촉각 수치의 평균치를 구하였다. 동일하게, 표면 장력이 공지되어 있는 디요오드메탄(diiodomethane)을 떨어뜨리고 그 접촉각을 구하는 과정을 5회 반복하여, 얻어진 5개의 접촉각 수치의 평균치를 구하였다. 구해진 탈이온화수와 디요오드메탄에 대한 접촉각의 평균치를 이용하여 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 방법에 의해 용매의 표면 장력에 관한 수치(Strom 값)를 대입하여 표면 에너지를 구하였다. 블록 공중합체의 각 블록에 대한 표면 에너지의 수치는, 상기 블록을 형성하는 단량체만으로 제조된 단독 중합체(homopolymer)에 대하여 상기 기술한 방법으로 구하였다.

[0124] **6. 부피 분율의 측정**

[0125] 블록 공중합체의 각 블록의 부피 분율은, 각 블록의 상온에서의 밀도와 GPC에 의해 측정된 분자량을 토대로 계산하였다. 상기에서 밀도는, 부력법을 이용하여 측정하였으며, 구체적으로는 공기 중에서의 질량과 밀도를 알고 있는 용매(에탄올) 내에 분석하고자 하는 시료를 넣고, 그 질량을 통해 계산하였다.

[0126]

[0127] **제조예 1. 모노머(A)의 합성**

[0128] 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 아세트니트릴도 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.

[0129] <NMR 분석 결과>

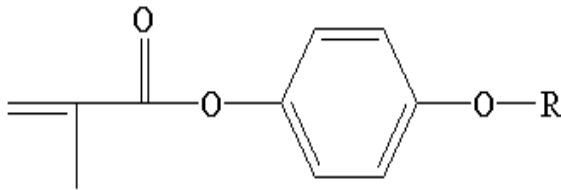
[0130] ¹H-NMR(CDCl₃): δ 6.77(dd, 4H); δ 4.45(s, 1H); δ 3.89(t, 2H); δ 1.75(p, 2H); δ 1.43(p, 2H); δ 1.33-1.26(m, 16H); δ 0.88(t, 3H).

[0131] 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 불순물을 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.

[0132] <NMR 분석 결과>

[0133] ¹H-NMR(CDCl₃): δ 7.02(dd, 2H); δ 6.89(dd, 2H); δ 6.32(dt, 1H); δ 5.73(dt, 1H); δ 3.94(t, 2H); δ 2.05(dd, 3H); δ 1.76(p, 2H); δ 1.43(p, 2H); δ 1.34-1.27(m, 16H); δ 0.88(t, 3H).

[0134] [화학식 A]



[0135]

[0136] 화학식 A에서 R은 탄소수 12의 직쇄 알킬기이다.

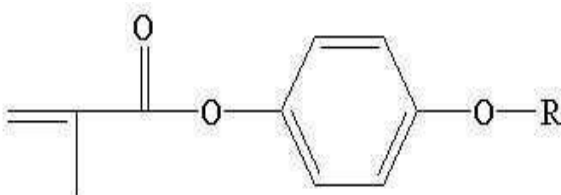
[0137] 제조예 2. 모노머(G)의 합성

[0138] 1-브로모도데칸 대신 1-브로모부탄을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1에 준한 방식으로 하기 화학식 G의 화합물은 합성하였다. 상기 화합물의 NMR 분석 결과는 하기와 같다.

[0139] <NMR 분석 결과>

[0140] ¹H-NMR(CDCl₃): δ 7.02(dd, 2H); δ 6.89(dd, 2H); δ 6.33(dt, 1H); δ 5.73(dt, 1H); δ 3.95(t, 2H); δ 2.06(dd, 3H); δ 1.76(p, 2H); δ 1.49(p, 2H); δ 0.98(t, 3H).

[0141] [화학식 G]



[0142]

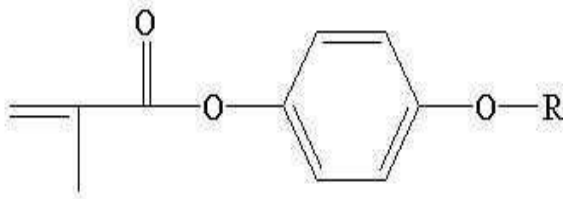
[0143] 화학식 G에서 R은 탄소수 4의 직쇄 알킬기이다.

[0144] **제조예 3. 모노머(B)의 합성**

[0145] 1-브로모도데칸 대신 1-브로모옥탄을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1에 준한 방식으로 하기 화학식 B의 화합물을 합성하였다. 상기 화합물에 대한 NMR 분석 결과를 하기에 나타내었다. <NMR 분석 결과>

[0146] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: d7.02(dd, 2H); d6.89(dd, 2H); d6.32(dt, 1H); d5.73(dt, 1H); d3.94(t, 2H); d2.05(dd, 3H); d1.76(p, 2H); d1.45(p, 2H); 1.33-1.29(m, 8H); d0.89(t, 3H).

[0147] [화학식 B]



[0148]

[0149] 화학식 B에서 R은 탄소수 8의 직쇄 알킬기이다.

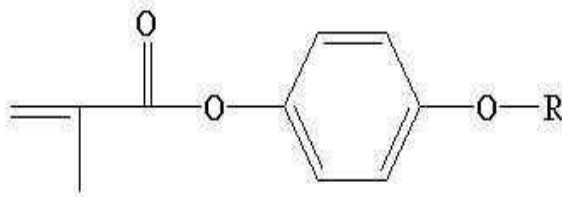
[0150] **제조예 4. 모노머(C)의 합성**

[0151] 1-브로모도데칸 대신 1-브로모데칸을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1에 준한 방식으로 하기 화학식 C의 화합물을 합성하였다. 상기 화합물에 대한 NMR 분석 결과를 하기에 나타내었다.

[0152] <NMR 분석 결과>

[0153] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: d7.02(dd, 2H); d6.89(dd, 2H); d6.33(dt, 1H); d5.72(dt, 1H); d3.94(t, 2H); d2.06(dd, 3H); d1.77(p, 2H); d1.45(p, 2H); 1.34-1.28(m, 12H); d0.89(t, 3H).

[0154] [화학식 C]



[0155]

[0156] 화학식 C에서 R은 탄소수 10의 직쇄 알킬기이다.

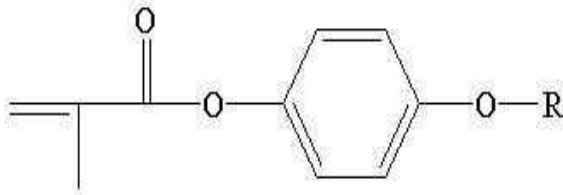
[0157] **제조예 5. 모노머(D)의 합성**

[0158] 1-브로모도데칸 대신 1-브로모테트라데칸을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1에 준한 방식으로 하기 화학식 D의 화합물을 합성하였다. 상기 화합물에 대한 NMR 분석 결과를 하기에 나타내었다.

[0159] <NMR 분석 결과>

[0160] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: d7.02(dd, 2H); d6.89(dd, 2H); d6.33(dt, 1H); d5.73(dt, 1H); d3.94(t, 2H); d2.05(dd, 3H); d1.77(p, 2H); d1.45(p, 2H); 1.36-1.27(m, 20H); d0.88(t, 3H.)

[0161] [화학식 D]



[0162]

[0163] 화학식 D에서 R은 탄소수 14의 직쇄 알킬기이다.

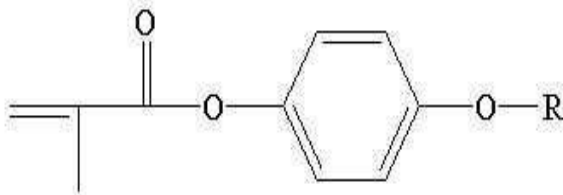
[0164] **제조예 6. 모노머(E)의 합성**

[0165] 1-브로모도데칸 대신 1-브로모헥사데칸을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1에 준한 방식으로 하기 화학식 E의 화합물을 합성하였다. 상기 화합물에 대한 NMR 분석 결과를 하기에 나타내었다.

[0166] <NMR 분석 결과>

[0167] ¹H-NMR(CDC1₃): d7.01(dd, 2H); d6.88(dd, 2H); d6.32(dt, 1H); d5.73(dt, 1H); d3.94(t, 2H); d2.05(dd, 3H); d1.77(p, 2H); d1.45(p, 2H); 1.36-1.26(m, 24H); d0.89(t, 3H)

[0168] [화학식 E]



[0169]

[0170] 화학식 E에서 R은 탄소수 16의 직쇄 알킬기이다.

[0171] **실시예 1.**

[0172] 제조예 1의 모노머(A) 2.0 g과 RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) 시약인 시아 노이소프로틸디티오벤조에이트 64 mg, 라디칼 개시제인 AIBN(Azobisisobutyronitrile) 23 mg 및 벤젠 5.34 mL 를 10 mL Schlenk flask에 넣고 질소 분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 70℃에서 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 거대 개시제의 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℃에서 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 공중합체의 수득률은 약 18 중량%였고, 수평균분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 16,300 및 1.13이었다. 상기 블록 공중합체는 제조예 1의 모노머(A)에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.

[0173] **실시예 2.**

[0174] 제조예 1의 모노머(A) 대신에 제조예 3의 모노머(B)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 모노머로 하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 3의 모노머(B)에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포

함한다.

[0175] 실시예 3.

[0176] 제조예 1의 모노머(A) 대신에 제조예 4의 모노머(C)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 모노머로 하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 4의 모노머(C)에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.

[0177] 실시예 4.

[0178] 제조예 1의 모노머(A) 대신에 제조예 5의 모노머(D)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 모노머로 하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 5의 모노머(D)에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.

[0179] 실시예 5.

[0180] 제조예 1의 모노머(A) 대신에 제조예 6의 모노머(E)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 모노머로 하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 6의 모노머(E)에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.

[0181] 비교예 1.

[0182] 제조예 1의 모노머(A) 대신에 제조예 2의 모노머(G)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 모노머로 하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 2의 모노머(G)에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.

[0183] 비교예 2.

[0184] 제조예 1에서의 모노머(A) 대신에 4-메톡시페닐 메타크릴레이트를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 모노머로 하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 상기 4-메톡시페닐 메타크릴레이트에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.

[0185] 비교예 3.

[0186] 제조예 1에서의 모노머(A) 대신에 도데실 메타크릴레이트를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 모노머로 하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 상기 도데실 메타크릴레이트에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.

[0187] 상기 실시예 및 비교예의 각 거대 개시제 및 제조된 블록 공중합체에 대한 GPC 측정 결과를 하기 표 1에 정리하여 기재하였다.

표 1

[0188]

		실시예					비교예		
		1	2	3	4	5	1	2	3
MI	Mn	9000	9300	8500	8700	9400	9000	7800	8000
	PDI	1.16	1.15	1.17	1.16	1.13	1.16	1.17	1.19
BCP	Mn	16300	19900	17100	17400	18900	18800	18700	16700
	PDI	1.13	1.20	1.19	1.17	1.17	1.22	1.25	1.18

MI: 거대 개시제
BCP: 블록 공중합체
Mn: 수평균분자량
PDI: 분자량 분포

[0189]

시험예 1. X선 회절 분석

[0190]

상기 각 블록 공중합체에 대하여 상기 언급한 방식으로 XRD 패턴을 분석한 결과는 하기 표 1에 정리하여 기재하였다(비교예 3의 경우, 산란 벡터 0.5 nm^{-1} 내지 10 nm^{-1} 의 범위 내에서 피크가 관찰되지 않았다).

표 2

[0191]

		실시예					비교예		
		1	2	3	4	5	1	2	3
q피크 값 (단위: nm^{-1})		1.96	2.41	2.15	1.83	1.72	4.42	3.18	-
사슬형성 원자		12	8	10	14	16	4	1	12
n/D		3.75	3.08	3.45	4.24	4.44	2.82	1.98	
반높이 너 비(단위: nm^{-1})		0.57	0.72	0.63	0.45	0.53	0.97	1.06	-

q 피크 값: 산란 벡터
사슬 형성 원자: 제 1 블록의 사슬 형성 원자의 수
n/D: 수식 $1(nq/(2 \times \pi))$ 에 의해 계산된 수치(n: 사슬 형성 원자의 수, q는 산란 벡터 0.5 nm^{-1} 내지 10 nm^{-1} 의 범위에서 가장 큰 피크 면적을 가지는 피크가 확인되는 산란 벡터 수치)

[0192]

시험예 2. 자기 조립 특성의 평가

[0193]

실시예 또는 비교예의 블록 공중합체를 플루오로벤젠(fluorobezene)에 0.7 중량%의 고형분 농도로 희석시켜 제조한 코팅액을 실리콘 웨이퍼상에 약 5 nm의 두께로 스핀 코팅(코팅 면적: 가로×세로 = $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$)하고, 상온에서 약 1시간 동안 건조시킨 후에 다시 약 160°C 의 온도에서 약 1 시간 동안 열적 숙성(thermal annealing)하여 자기 조립된 막을 형성하였다. 형성된 막에 대하여 SEM(Scanning electron microscope) 이미지를 촬영하였다. 도 1 내지 5는 실시예 1 내지 5에 대하여 촬영한 SEM 이미지이다. 도면으로부터 확인되는 바와 같이 실시예의 블록 공중합체의 경우, 라인 패턴으로 자기 조립된 고분자막이 효과적으로 형성되었다. 이에 대하여 비교예의 경우, 적절한 상분리가 유도되지 않았다. 예를 들어, 도 6은, 비교예 3에 대한 SEM 결과이고, 이로써 효과적인 상분리가 유도되지 않았음을 확인할 수 있다.

[0194]

시험예 2. GISAXS 회절 패턴의 확인

[0195]

실시예 1에서 제조된 블록 공중합체에 대하여 친수성 표면으로서, 순수에 대한 상온 젖음각이 5도인 표면에 대하여 상기 기재된 방식으로 GISAXS(Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering)를 측정할 결과도 도 7에 기재하였고, 소수성 표면으로서 순수에 대한 상온 젖음각이 60도인 표면에 대하여 측정할

GISAXS(Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering)의 결과를 도 8에 나타내었다. 도 7 및 8로부터 어느 경우이던지 GISAXS에서 인플레인상의 회절 패턴을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 본 출원의 블록 공중합체는 다양한 기재에 대하여 수직 배향성을 나타낼 수 있음을 확인할 수 있다.

[0196] 추가로 실시예 1에서 제조된 블록 공중합체에 대하여 상기와 같은 방식으로 고분자막을 형성시켰다. 고분자막은 각각 순수에 대한 상온 젖음각이 5도인 피라나 용액으로 처리된 실리콘 기판, 상온 젖음각이 약 45도인 실리콘 옥사이드 기판 및 상온 젖음각이 약 60도인 HMDS (hexamethyldisilazane) 처리 실리콘 기판에 형성하였다. 도 9 내지 11은 각각 상온 젖음각이 5도, 45도 및 60도에 대하여 형성된 고분자막에 대한 SEM 이미지이다. 도면으로부터 상온 젖음각이 5도, 45도 및 60도에 대하여 형성된 고분자막에 대한 SEM 이미지는, 기재의 표면 특성과 무관하게 효과적으로 상분리 구조를 구현하는 것을 확인할 수 있다.

[0197] **시험예 3. 블록 공중합체의 물성 평가**

[0198] 상온에서 제조된 각 블록 공중합체의 특성을 상온에서 측정된 방식으로 평가한 결과를 하기 표 2에 정리하여 기재하였다.

표 3

[0199]

		실시예					비교예			Ref
		1	2	3	4	5	1	2	3	
제1 블록	SE	30.83	31.46	27.38	26.924	27.79	37.37	48.95	19.1	38.3
	De	1	1.04	1.02	0.99	1.00	1.11	1.19	0.93	1.05
	VF	0.66	0.57	0.60	0.61	0.61	0.73	0.69	0.76	-
제2 블록	SE	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4	41.8
	De	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.18
	VF	0.34	0.43	0.40	0.39	0.39	0.27	0.31	0.24	-
SE 차이		6.43	7.06	2.98	3.39	3.39	12.98	24.55	5.3	3.5
De 차이		0.57	0.53	0.55	0.57	0.57	0.46	0.38	0.64	0.13
SE: 표면 에너지(단위: mN/m) De: 밀도(단위: g/cm ³) VF: 부피 분율 SE 차이: 제 1 블록의 표면 에너지와 제 2 블록의 표면 에너지의 차이의 절대값 De 차이: 제 1 블록의 밀도와 제 2 블록의 밀도의 차이의 절대값 사슬 형성 원자: 제 1 블록의 사슬 형성 원자의 수 n/D: 수식 $1/(nq/(2 \times \pi))$ 에 의해 계산된 수치(n: 사슬 형성 원자의 수, q는 산란 벡터 0.5 nm^{-1} 내지 10 nm^{-1} 의 범위에서 가장 큰 피크 면적을 가지는 피크가 확인되는 산란 벡터 수치) Ref: 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 블록 공중합체(제 1 블록: 폴리스티렌 블록, 제 2 블록: 폴리메틸메타크릴레이트 블록)										

[0200] **시험예 4.**

[0201] 실시예 1과 같은 방식으로 블록 공중합체를 제조하되, 단량체와 거대 개시제의 몰비의 조절을 통해 다른 부피 분율을 가지는 블록 공중합체를 제조하였다.

[0202] 제조된 블록 공중합체의 부피 분율은 하기와 같다.

표 4

[0203]

	제1 블록의 부피 분율	제2 블록의 부피 분율
샘플 1	0.7	0.3
샘플 2	0.59	0.41

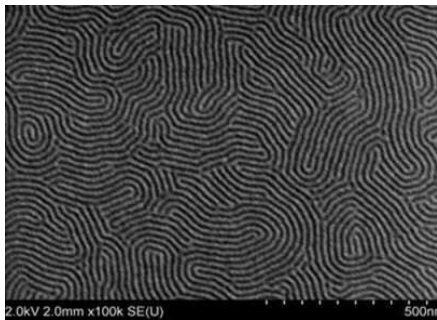
샘플 3	0.48	0.52
------	------	------

[0204] 상기에서 블록 공중합체의 각 블록의 부피 분율은, 각 블록의 상온에서의 밀도와 GPC(Gel Permeation chromatograph)에 의해 측정된 분자량을 토대로 계산하였다. 상기에서 밀도는, 부력법을 이용하여 측정하였으며, 구체적으로는 공기 중에서의 질량과 밀도를 알고 있는 용매(에탄올) 내에서의 질량을 통해 계산하였고, GPC는 전술한 방식에 따라 계산하였다.

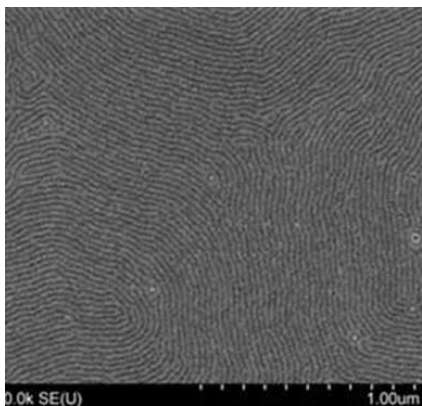
[0205] 상기 각 샘플의 블록 공중합체를 플루오로벤젠(fluorobezene)에 0.7 중량%의 고형분 농도로 희석시켜 제조한 코팅액을 실리콘 웨이퍼 상에 약 5 nm의 두께로 스핀 코팅(코팅 면적: 가로 길이=1.5cm, 세로 길이=1.5cm)하고, 상온에서 약 1시간 동안 건조시킨 후에 다시 약 160℃의 온도에서 약 1시간 동안 열적 숙성(thermal annealing)하여 막을 형성하였다. 형성된 막에 대하여 상기 기술한 방식으로 GISAXS를 측정하고 그 결과를 도면에 나타내었다. 도 12 내지 14는 각각 샘플 1 내지 3에 대한 결과이고, 도면으로부터 GISAXS상에 인플레인 회절 패턴이 확인되는 것을 알 수 있고, 이로부터 수직 배향성을 가질 것을 예측할 수 있다.

도면

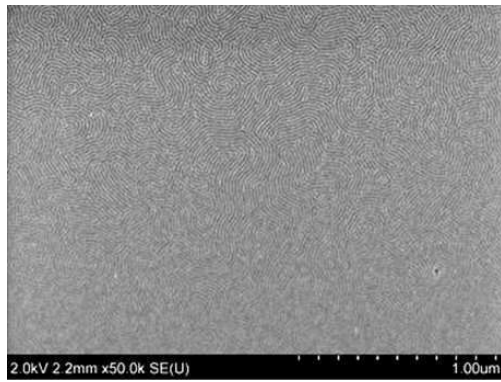
도면1



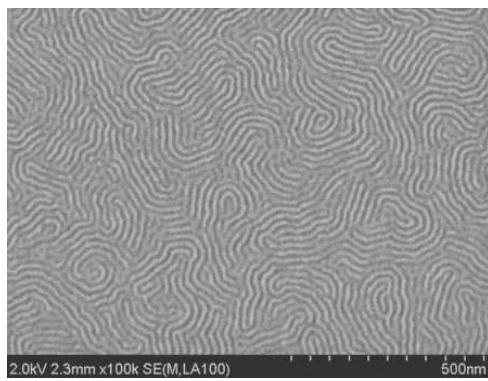
도면2



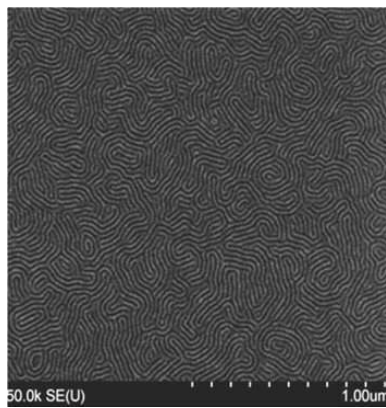
도면3



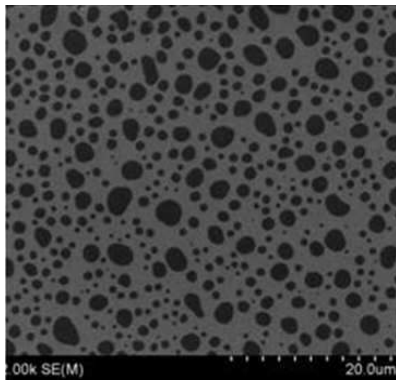
도면4



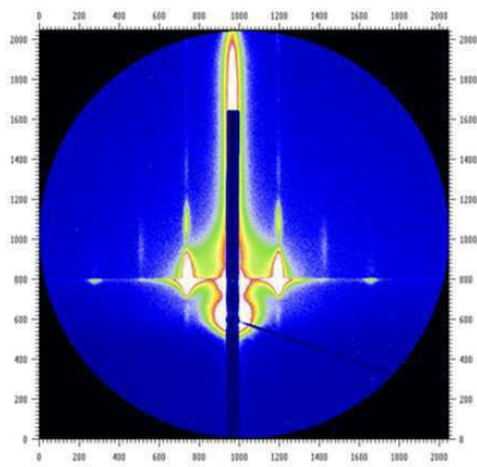
도면5



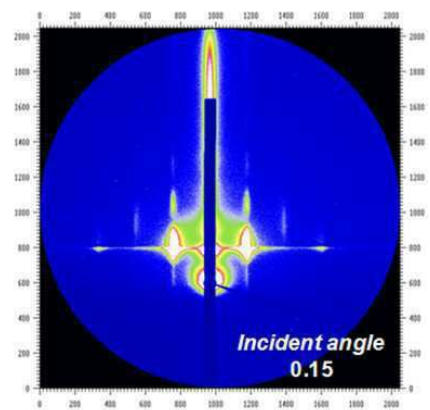
도면6



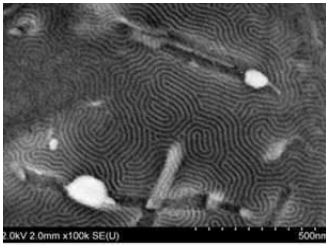
도면7



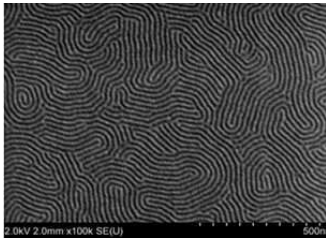
도면8



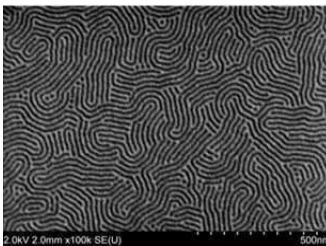
도면9



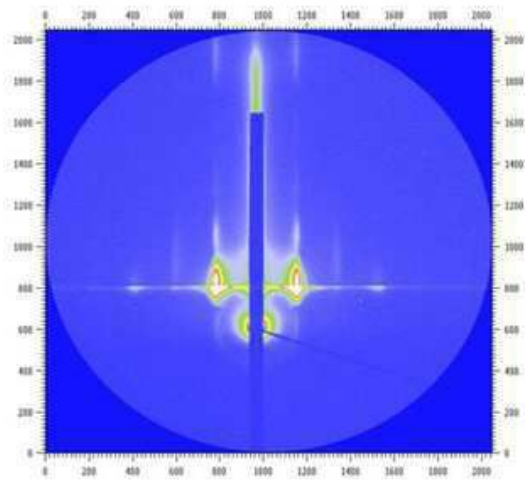
도면10



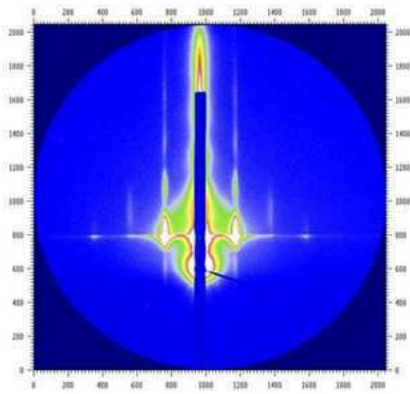
도면11



도면12



도면13



도면14

