

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 12월 15일 (15.12.2016)



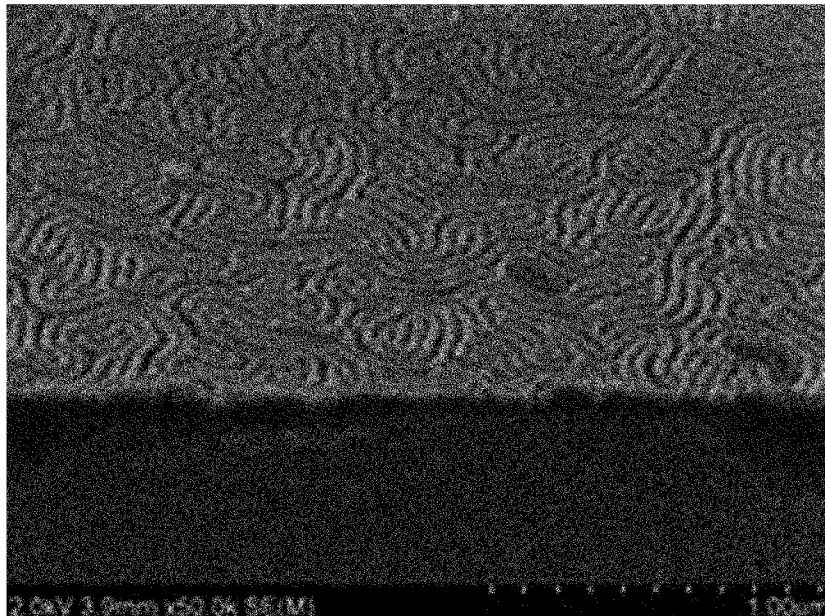
(10) 국제공개번호
WO 2016/200227 A1

- (51) 국제특허분류: B32B 27/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/006228
- (22) 국제출원일: 2016년 6월 13일 (13.06.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2015-0082474 2015년 6월 11일 (11.06.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최은영 (CHOI, Eun Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 구세진 (KU, Se Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 윤성수 (YOON, Sung Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박노진 (PARK, No Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김정근 (KIM, Jung Keun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 06242 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: LAMINATE

(54) 발명의 명칭 : 적층체



(57) Abstract: The present application relates to a laminate, a method for preparing same and a use of the laminate. The present application can provide a method for forming a film, which comprises a self-assembled block copolymer, to have excellent uniformity in thickness even when the film is formed over a large area, a laminate comprising a polymer film formed by means of the method, and a use of same.

(57) 요약서: 본 출원은 적층체, 그 제조 방법 및 상기 적층체 용도에 관한 것이다. 본 출원에서는 자기 조립된 블록 공중합체를 포함하는 막을 상기 막이 대면적으로 형성되는 경우에도 우수한 두께 균일도로 형성할 수 있는 방법 및 그 방법에 의해 형성된 고분자막을 포함하는 적층체 및 그 용도를 제공할 수 있다.

WO 2016/200227 A1



KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 적층체

기술분야

- [1] 본 출원은 2015년 6월 11일자 제출된 대한민국 특허출원 제2015-0082474호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 대한민국 특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 출원은, 적층체, 그 제조 방법 및 패턴형성방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 2개 이상의 화학적으로 구별되는 고분자 사슬들이 공유 결합에 의해 연결되어 있는 블록 공중합체는 자기 조립(self assembly) 특성에 의해 규칙적으로 상 분리(phase-seperation)으로 분리될 수 있다. 이러한 상분리 현상은 일반적으로 구성 성분간의 부피 분율, 분자량 및 상호인력계수(Flory-Huggins interaction parameter) 등에 의해 설명되고 있고, 상분리 구조에는 스피어(sphere), 실린더(cylinder), 자이로이드(gyroid) 또는 라멜라(lamella) 등과 같은 구조가 알려져 있다.
- [4] 블록 공중합체가 형성하는 다양한 나노 구조의 실제 응용에서 중요한 이슈는 블록 공중합체의 미세상의 배향을 조절하는 것이다. 구형 블록 공중합체 나노 구조체가 특별한 배향의 방향을 가지지 않는 0차원의 구조체라면, 실린더형이나 라멜라형 나노구조체는 각각 1차원 및 2차원 구조체로서 배향성을 지니고 있다. 블록 공중합체의 대표적인 배향성으로 나노구조체의 배향이 기판 방향과 평행(parallel)한 평행 배향과 상기 나노구조체의 배향이 기판 방향과 수직(vertical)한 수직 배향을 들 수 있는데, 이 중에서 수직 배향이 수평 배향에 비해 더 큰 중요성을 가지는 경우가 많다.
- [5] 통상적으로 자기 조립에 의해 미세상분리된 블록 공중합체의 막을 형성하기 위해서는 블록 공중합체를 포함하는 코팅액을 사용한 코팅 공정이 요구되고, 이를 위해서 스핀 코팅법, 딥 코팅법 또는 스프레이 코팅법이 일반적으로 적용되고 있다. 그렇지만, 상기와 같은 방식에 의하면 균일한 두께로 블록 공중합체의 막을 형성하는 것이 곤란하고, 특히 블록 공중합체의 막을 대면적으로 형성하고자 할 때에는 균일한 두께의 블록 공중합체의 막을 형성할 수 없다.
- [6] 블록 공중합체가 구현하는 상분리 구조의 특성은 막의 두께 편차에 민감하게 좌우되므로 자기 조립 구조의 형성이 가능한 균일한 두께의 막을 형성하는 것은 중요한 문제이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 출원은, 적층체, 그 제조 방법 및 패턴형성방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [8] 본 출원의 예시적인 적층체는, 기관과 상기 기관의 일면에 형성되어 있는 고분자막을 포함할 수 있다. 상기 고분자막은 블록 공중합체를 포함하고, 상기에서 블록 공중합체는, 자기 조립된 상태로 존재할 수 있다. 자기 조립된 블록 공중합체를 포함하는 상기 고분자막은 두께 균일도가 우수하다. 예를 들면, 상기 고분자막은 두께 편차가 100nm 이하, 90 nm 이하, 80 nm 이하, 70 nm 이하, 60 nm 이하 또는 50 nm 이하일 수 있다. 본 출원에서 용어 두께 편차는, 상기 고분자막의 임의의 15 내지 20개소에서 측정된 두께의 평균치에 대한 고분자막의 +, - 편차를 의미하고, 상기에서 고분자막의 두께는 Ellipsometry 등을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 두께 편차는 그 수치가 작을수록 고분자막의 두께 균일도가 우수하다는 점을 의미하는 것이어서 그 하한은 제한되지 않는다.
- [9] 블록 공중합체가 구현하는 자기 조립에 의한 상분리 구조의 특징은, 블록 공중합체의 막의 두께 편차에 민감하게 좌우되어 균일한 두께의 막을 형성하는 것이 필요하지만, 현재까지 블록 공중합체의 막을 형성에 일반적으로 적용되고 있는 스핀 코팅법, 딥 코팅법 또는 스프레이 코팅 등으로는 두께 편차가 100 nm 이하인 균일한 두께의 막을 형성하는 것이 어렵고, 특히 블록 공중합체의 막을 대면적으로 형성하는 때에 상기 막의 두께 균일성을 확보하는 것은 불가능하다.
- [10] 본 출원인은, 블록 공중합체를 포함하는 고분자막을 형성하는 코팅 공정의 조건을 후술하는 바와 같이 제어함으로써 전술한 두께 편차가 100 nm 이하인 막을 형성할 수 있다는 점을 확인하였다. 이러한 방식에 의하면, 블록 공중합체의 막을 대면적으로 형성하는 경우에도 상기 우수한 두께 균일도를 확보할 수 있다.
- [11] 따라서, 상기 고분자막은 대면적의 막이고, 예를 들면, 면적이 7,500 mm² 이상, 10,000 mm² 이상, 15,000 mm² 이상, 20,000 mm² 이상, 25,000 mm² 이상, 30,000 mm² 이상, 35,000 mm² 이상, 40,000 mm² 이상, 45,000 mm² 이상, 50,000 mm² 이상, 55,000 mm² 이상, 60,000 mm² 이상, 65,000 mm² 이상 또는 70,000 mm² 이상인 고분자막일 수 있다. 상기 고분자막의 면적의 상한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 상기 면적은 약 100,000 mm² 이하 정도일 수 있다.
- [12] 고분자막은 상기 블록 공중합체를 주성분으로 포함할 수 있다. 본 출원에서 어떤 대상이 어떤 성분을 주성분으로 포함한다는 것은, 상기 대상이 상기 성분을 중량을 기준으로 55% 이상, 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 85% 이상, 90% 이상 또는 95% 이상 포함하는 경우를 의미할 수 있다. 따라서, 상기 고분자막은 상기 블록 공중합체를 주성분으로 포함하면서, 막의 형성을 위해 첨가될 수 있는 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [13] 고분자막에서 블록 공중합체는 자기 조립되어 스피어(sphere), 실린더(cylinder), 자이로이드(gyroid) 또는 라멜라(lamella) 등과 같은 구조를 구현하고 있을 수 있고, 상기 구조 중 어느 하나의 구조 또는 2종 이상이 복합된 구조를 구현할 수

있다.

- [14] 고분자막에서 자기 조립된 블록 공중합체는 수직 배향되어 있을 수 있다. 본 출원에서 용어 블록 공중합체의 수직 배향은, 상기 블록 공중합체의 서로 다른 특성을 가지는 블록들 중에서 2개 이상의 블록이 동시에 기관 또는 중성층(neutral brush layer)측에 웨팅(wetting)되어 있는 상태를 의미하고, 예를 들면, 블록 공중합체의 어느 한 블록에 의해 형성되는 도메인과 다른 블록에 의해 형성되는 도메인의 계면이 기관의 표면에 대하여 실질적으로 수직한 경우를 의미할 수 있다. 상기에서 수직 배향된 고분자막은, 예를 들면, 소위 라멜라 구조를 형성하고 있을 수 있다.
- [15] 고분자막의 두께는 목적하는 구조가 형성될 수 있을 정도라면 특별히 제한되지 않고, 사용된 블록 공중합체의 종류에 따라서도 변경될 수 있다. 통상적으로 블록 공중합체를 포함하는 고분자막은 약 30 nm 내지 500 nm의 범위 내의 두께를 가질 수 있다.
- [16] 고분자막의 포함되는 블록 공중합체의 종류는 특별히 제한되지 않고, 자기 조립에 의해 상분리 구조를 형성할 수 있는 것이라면 어떠한 것도 적용될 수 있다. 블록 공중합체로는, 예를 들면, 폴리스티렌(polystyrene)-b-폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, poly(methyl methacrylate)), 폴리스티렌(polystyrene)-b-폴리비닐피리딘(PVP, poly(vinyl pyridine)), 폴리스티렌(polystyrene)-b-폴리디메틸실록산(PDMS, poly(dimethyl siloxane)), 폴리스티렌(polystyrene)-b-폴리에틸렌옥사이드(PEO, poly(ethylene oxide)) 또는 폴리스티렌(polystyrene)-b-폴리아이소프렌(poly(isoprene)) 등이 사용될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [17] 블록 공중합체의 특성, 예를 들면, 분자량이나 각 블록의 분율 등은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 목적하는 상분리 구조 등을 고려하여 적절하게 변경할 수 있다.
- [18] 예를 들면, 블록 공중합체는 수평균분자량(M_n (Number Average Molecular Weight))은, 예를 들면, 20,000 g/mol 이상 또는 20,000 g/mol 내지 300,000 g/mol의 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(M_n)은 다른 예시에서는, 예를 들면, 250000 g/mo 이하, 200000 g/mo 이하, 180000 g/mo 이하, 160000g/mo 이하, 140000g/mo 이하, 120000g/mo 이하, 100000g/mo 이하, 90000g/mo 이하, 80000g/mo 이하, 70000g/mo 이하, 60000g/mo 이하, 50000g/mo 이하, 40000g/mo 이하, 30000 g/mo 이하 또는 25000 g/mo 이하 정도일 수 있다.
- [19] 블록 공중합체가 다블록 공중합체인 경우에 상기 블록 공중합체의 어느 한 블록의 중량 비율은 30% 내지 70% 정도의 범위 내에 있을 수 있다. 그렇지만, 상기 비율은 블록 공중합체의 종류 및/또는 목적하는 상분리 구조에 따라 변경될

수 있다.

- [20] 고분자막이 형성되는 기판의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 기판으로는, 예를 들면, 실리콘 웨이퍼 등과 같은 실리콘 기판, 유리, 금속 또는 금속 산화물 등과 같은 소재를 주성분으로 포함하는 강성(rigid) 기판; 또는 PI(poly(imide)), PET(poly(ethylene terephthalate)) 또는 PMMA(poly(methyl methacrylate)) 등과 같은 고분자 소재를 주성분으로 포함하는 유연(flexible) 기판 등이 적용될 수 있다. 예를 들어, 상기 기판은 상기 성분을 주성분으로 포함하면서, 기타 필름 형성에 사용될 수 있는 첨가제 등을 필요한 양으로 포함할 수 있다.
- [21] 적층체는 추가적인 구성을 포함할 수 있다. 하나의 예시에서 적층체는 중성층을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 중성층은, 상기 기판과 상기 고분자막의 사이에 존재할 수 있다. 본 출원에서 용어 중성층은, 블록 공중합체의 수직 배향을 유도할 수 있거나, 보조할 수 있는 모든 종류의 층을 의미할 수 있다. 중성층으로는, 예를 들면, 공지의 소재로서 열가교형 또는 광가교형의 중성층이나, 기판의 관능기(functional group)와의 공유 결합을 통하여 자기 조립 단분자층(SAM; self assembled monolayer)을 형성하는 중성층, 폴리머 브러쉬(polymer brush) 또는 MAT(crosslinked random copolymer mat) 등을 사용할 수 있다.
- [22] 본 출원은 또한 적층체의 제조 방법에 대한 것이고, 예를 들면, 상기와 같은 두께 편차를 보이는 고분자막을 형성할 수 있는 적층체의 제조 방법일 수 있다. 본 발명자들은 블록 공중합체를 포함하는 고분자막을 균일한 두께로 형성하기 위해서는, 상기 블록 공중합체를 포함하는 코팅액의 용매의 끓는 점, 용매 내의 블록 공중합체의 비율 및 상기 코팅액을 기판 또는 중성층상에 코팅하는 속도의 조절이 필요한 것을 확인하였다.
- [23] 이에 따라 상기 제조 방법은, 끓는 점이 90°C 내지 200°C의 범위 내에 있는 용매에 용해된 블록 공중합체를 포함하는 코팅액을 10 mm/sec 내지 100 mm/sec의 속도로 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [24] 코팅액의 제조에 사용될 수 있는 용매의 종류는 상기 끓는 점을 가진다면 특별히 제한되지 않는다. 용매로는 상기 범위의 끓는 점을 가지는 용매를 사용할 수 있고, 용매의 끓는 점은 다른 예시에서 95°C 이상 또는 100°C 이상일 수 있다. 또한, 용매의 끓는 점은 다른 예시에서 약 190°C 이하, 180°C 이하, 170°C 이하 또는 160°C 이하 정도일 수 있다. 상기 범위의 끓는 점을 가지는 용매 내에 상기 농도로 블록 공중합체를 용해시킨 코팅액을 상기 속도로 코팅하는 과정을 통해 상기 두께 편차를 가지는 고분자막을 형성할 수 있다.
- [25] 예를 들면, 용매로는, 톨루엔, 자일렌(xylene), PGMEA(propylene glycol monoethyl ether acetate), 사이클로펜타논(cyclopentanone), DMF(Dimethylformamide), DMSO(Dimethyl sulfoxide), 아니솔(anisole) 또는 1,2,4-트리클로로벤젠 등과 같은 용매를 사용할 수 있다.
- [26] 상기와 같은 용매에 블록 공중합체를 용해시켜서 제조되는 코팅액에서 블록

공중합체의 농도는 특별히 제한되는 것은 아니나, 균일한 막의 형성을 위하여 약 2 중량% 내지 30 중량%의 범위 내의 농도로 블록 공중합체를 용해시키는 것이 적절할 수 있다. 상기 농도는 다른 예시에서 25 중량% 이하, 20 중량% 이하 또는 15 중량% 이하 정도일 수 있다. 상기 범위의 끊는 점을 가지는 용매 내에 상기 농도로 블록 공중합체를 용해시킨 코팅액을 상기 속도로 코팅하는 과정을 통해 상기 두께 편차를 가지는 고분자막을 형성할 수 있다.

[27] 상기와 같은 코팅액을 약 10 mm/sec 내지 100 mm/sec의 속도로 기관상 또는 중성층상에 코팅하여 고분자막을 형성할 수 있다. 상기에서 코팅 속도는 예를 들면, 코팅액이 코팅되는 기관 또는 중성층의 이동 속도이거나, 코팅기기에서의 코팅 수단(ex. 메이어바 등과 같은 코팅 수단)의 이동 속도일 수 있다. 코팅 속도는 다른 예시에서 15 mm/sec 이상, 20 mm/sec 이상, 25 mm/sec 이상, 30 mm/sec 이상, 35 mm/sec 이상, 40 mm/sec 이상 또는 45 mm/sec 이상일 수 있다. 또한, 코팅 속도는 다른 예시에서 95 mm/sec 이하, 90 mm/sec 이하 또는 85 mm/sec 이하 정도일 수 있다. 상기 범위의 끊는 점을 가지는 용매 내에 상기 농도로 블록 공중합체를 용해시킨 코팅액을 상기 속도로 코팅하는 과정을 통해 상기 두께 편차를 가지는 고분자막을 형성할 수 있다.

[28] 코팅을 수행하는 상기 속도로 코팅이 진행되는 한 방식은 특별히 제한되지 않는다. 코팅은 예를 들면, 콤마 코팅, 그라비아 코팅, 바 코팅 또는 립 코팅 방식으로 수행될 수 있다. 코팅 속도의 조절의 용이성 등을 고려하면, 상기 코팅은 바 코팅, 예를 들면, 메이어바 코팅으로 수행될 수 있다. 코팅이 메이어바 코팅 등과 같은 바 코팅으로 진행되는 경우에 상기 코팅은, 약 0.5 μ m 내지 18 μ m, 약 0.5 μ m 내지 16 μ m, 약 0.5 μ m 내지 14 μ m, 약 0.5 μ m 내지 12 μ m, 약 0.5 μ m 내지 10 μ m, 약 0.5 μ m 내지 8 μ m, 약 0.5 μ m 내지 6 μ m, 약 0.5 μ m 내지 4 μ m, 약 0.5 μ m 내지 3 μ m 정도의 두께의 습도막을 형성하는 메이어바 등과 같은 바를 사용하여 진행될 수 있다.

[29] 상기와 같은 코팅은, 예를 들면, 롤투롤 방식으로 수행될 수 있다. 코팅이 롤투롤 공정으로 수행되는 경우에 상기 코팅 속도는 상기 롤투롤 공정의 롤에 의한 기관의 이동 속도를 의미할 수 있다.

[30] 상기 제조 방법은, 중성층을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 중성층 형성 단계는 상기 고분자막의 형성 단계 이전에 기관상에 수행될 수 있다. 중성층을 형성하는 방식은 특별히 제한되지 않고, 공지의 형성 방식이 모두 적용될 수 있다. 균일한 막 두께의 구현을 고려할 때에 중성층은, 코팅 방식으로 형성될 수 있다. 코팅 방식의 경우 중성층 형성액을 코팅하여 진행될 수 있는데, 이 때 상기 형성액을 제조하는 용매의 종류, 용매 내의 중성층 형성 물질의 농도, 코팅 속도 내지 방식은 상기 고분자막의 형성에 적용된 사항이 동일하게 적용될 수 있다.

[31] 상기 제조 방법은 어닐링 공정을 추가로 포함할 수 있다. 어닐링 단계는 상기 고분자막의 형성 단계에 이어서 진행될 수 있다. 상기에서 어닐링 공정은 열적 어닐링(thermal annealing) 공정이거나, 용매 어닐링(solvent annealing) 공정일 수

있다.

- [32] 열적 어닐링은, 예를 들면, 블록 공중합체의 상전이온도 또는 유리전이온도를 기준으로 수행될 수 있고, 예를 들면, 상기 유리전이온도 또는 상전이온도 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 이러한 열적 어닐링이 수행되는 시간은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 약 1분 내지 72시간의 범위 내에서 수행될 수 있지만, 이는 필요에 따라서 변경될 수 있다. 열적 어닐링 과정에서 열처리 온도는, 예를 들면, 100°C 내지 250°C 정도일 수 있으나, 블록 공중합체의 종류 등을 고려하여 변경될 수 있다.
- [33] 또한, 상기 용매 어닐링 공정은, 적절한 상온의 비극성 용매 및/또는 극성 용매 내에서, 약 1분 내지 72 시간 동안 수행될 수도 있으나, 블록 공중합체의 종류 등을 고려하여 변경될 수 있다.
- [34] 본 출원은 또한 패턴 형성 방법에 대한 것이다. 상기 방법은, 예를 들면, 상기 적층체에서 상기 블록 공중합체의 어느 한 블록을 선택적으로 제거하는 과정을 포함할 수 있다. 상기 방법은 상기 기판에 패턴을 형성하는 방법일 수 있다. 예를 들면 상기 방법은, 상기 블록 공중합체를 포함하는 고분자 막을 기판에 형성하고, 상기 막 내에 존재하는 블록 공중합체의 어느 하나 또는 그 이상의 블록을 선택적으로 제거한 후에 기판을 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 기판의 종류는 특별히 제한되지 않고, 필요에 따라서 선택될 수 있으며, 예를 들면, 산화 규소 등이 적용될 수 있다.
- [35] 예를 들면, 상기 방식은 높은 종횡비를 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 종횡비가 큰 나노 패턴의 구현이 가능할 수 있다.
- [36] 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.
- [37] 또한, 상기 구조에서 나노 선이나 나노 홀들이 큰 종횡비(aspect ratio)를 가지도록 할 수 있다.
- [38] 상기 방법에서 블록 공중합체의 어느 한 블록을 선택적으로 제거하는 방식은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 고분자막에 적정한 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.

[39] 자외선 조사에 이어서 고분자 막을 산 등으로 처리하여 자외선에 의해 분해된 세그먼트를 추가로 제거하는 단계를 수행할 수도 있다.

[40] 선택적으로 블록이 제거된 고분자막을 마스크로 하여 기판을 에칭하는 단계는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, CF_4/Ar 이온 등을 사용한 반응성 이온 식각 단계를 통해 수행할 수 있고, 이 과정에 이어서 산소 플라즈마 처리 등에 의해 고분자막을 기판으로부터 제거하는 단계를 또한 수행할 수 있다.

발명의 효과

[41] 본 출원에서는 자기 조립된 블록 공중합체를 포함하는 막을 상기 막이 대면적으로 형성되는 경우에도 우수한 두께 균일도로 형성할 수 있는 방법 및 그 방법에 의해 형성된 고분자막을 포함하는 적층체 및 그 용도를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[42] 도 1은, 실시예 1에 의해 형성된 자기 조립된 블록 공중합체를 포함하는 고분자막의 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

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

[44]

1. 두께 측정

[45] 실시예 또는 비교예에서 형성된 고분자막의 두께는 Ellipsometry(제조사: Ellipso Technology, 명칭: Spectroscopic Ellipsometry (Elli-SE-U))를 사용하여 제조사의 매뉴얼에 따라 평가하였다.

[47]

2. 두께 편차의 측정

[49] 두께 편차는, 코팅 시작 지점에서 약 10 cm 정도 떨어진 지점부터 형성되어 있는 고분자막에 대하여 측정하였다. 상기 고분자막의 임의의 15 내지 20개소를 선정하여 각 지점의 두께를 상기 기술한 방식으로 측정하고, 그 평균치에 대한 각 지점의 막 두께의 +, - 편차를 통해 두께 편차를 측정하였다.

[50]

[51] 실시예 1.

[52] 롤투롤 공정을 통해 하기와 같이 순차적으로 중성층과 고분자막을 형성하였다.

[53] 중성층의 형성

[54] 실리콘 기판(8 inch wafer)상에 열가교형 중성층을 형성하였다. 중성층은, 약 1.5 μm 습도막을 형성할 수 있는 메이어바가 장착된 메이어바 코팅기를 사용하여

형성하였다. 중성층 형성을 위한 코팅액은 용매(Anisole)에 약 2 중량%의 농도로 중성층 재료를 용해시켜 제조하였다. 상기 중성층 재료로는, 스티렌(ST)과 메틸메타크릴레이트(MMA)를 약 6:4의 몰비(ST:MMA)로 랜덤 공중합한 랜덤 공중합체를 사용하였다. 상기 코팅액을 상기 코팅기를 사용하여 메이어바의 이동 속도를 약 80 mm/sec로 하여 기관상에 약 10 nm 내지 30 nm 정도의 두께로 코팅한 후에 약 150°C 내지 200°C 정도의 온도에서 열처리하여 중성층을 형성하였다.

[55]

[56] 고분자막의 형성

[57] 고분자막은 약 50,000 g/mol의 수평균분자량의 폴리스티렌 블록과 약 48,000 g/mol의 수평균분자량의 폴리메틸메타크릴레이트 블록이 공유 결합에 의해 연결되어 있는 블록 공중합체를 사용하여 형성하였다. 상기 블록 공중합체를 톨루엔(끓는 점: 약 110.8°C)에 약 10 중량%의 농도로 용해시켜서 코팅액을 제조하였다. 상기 코팅액을 습도막 두께가 약 2 μ m 정도인 메이어바가 장착된 코팅기에서 메이어바의 이동 속도를 약 80 mm/sec로 조절하여 상기 중성층이 표면에 형성된 기관의 상기 중성층상에 약 100 nm 정도의 두께로 코팅하였다. 그 후 200°C에서 약 1 시간 동안 열처리하여 수직 배향된 판상형의 자기 조립 구조를 형성하였다. 도 1은, 실시예 1에 의해 형성된 자기 조립된 블록 공중합체를 포함하는 고분자막의 사진이다.

[58]

[59] 실시예 2.

[60] 고분자막의 형성 시에 적용된 코팅액에서 블록 공중합체의 농도를 약 5 중량%로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 고분자막을 형성하였다.

[61]

[62] 실시예 3.

[63] 고분자막의 형성 시에 메이어바의 이동 속도를 약 50 mm/sec로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 고분자막을 형성하였다.

[64]

[65] 실시예 4.

[66] 고분자막의 제조를 위한 코팅액의 제조 시에 용매로서 아니솔(anisole, 끓는 점: 약 155°C)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 고분자막을 형성하였다.

[67]

[68] 비교예 1.

[69] 고분자막의 형성 시에 메이어바의 이동 속도를 약 5 mm/sec로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 고분자막을 형성하였다.

[70]

[71] 비교예 2.

[72] 고분자막의 제조를 위한 코팅액의 제조 시에 용매로서 1,2,4-트리클로로벤젠(끓는 점: 약 215°C)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 고분자막을 형성하였다.

[73]

[74] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 및 2의 고분자막에 대하여 측정된 고분자막의 평균 두께 및 두께 편차를 하기 표 1에 정리하여 기재하였다.

[75] [표1]

	평균두께(단위: nm)	두께 편차(단위: nm)
실시예1	95	20
실시예2	60	15
실시예3	150	30
실시예4	200	25
비교예1	300	120
비교예2	250	110

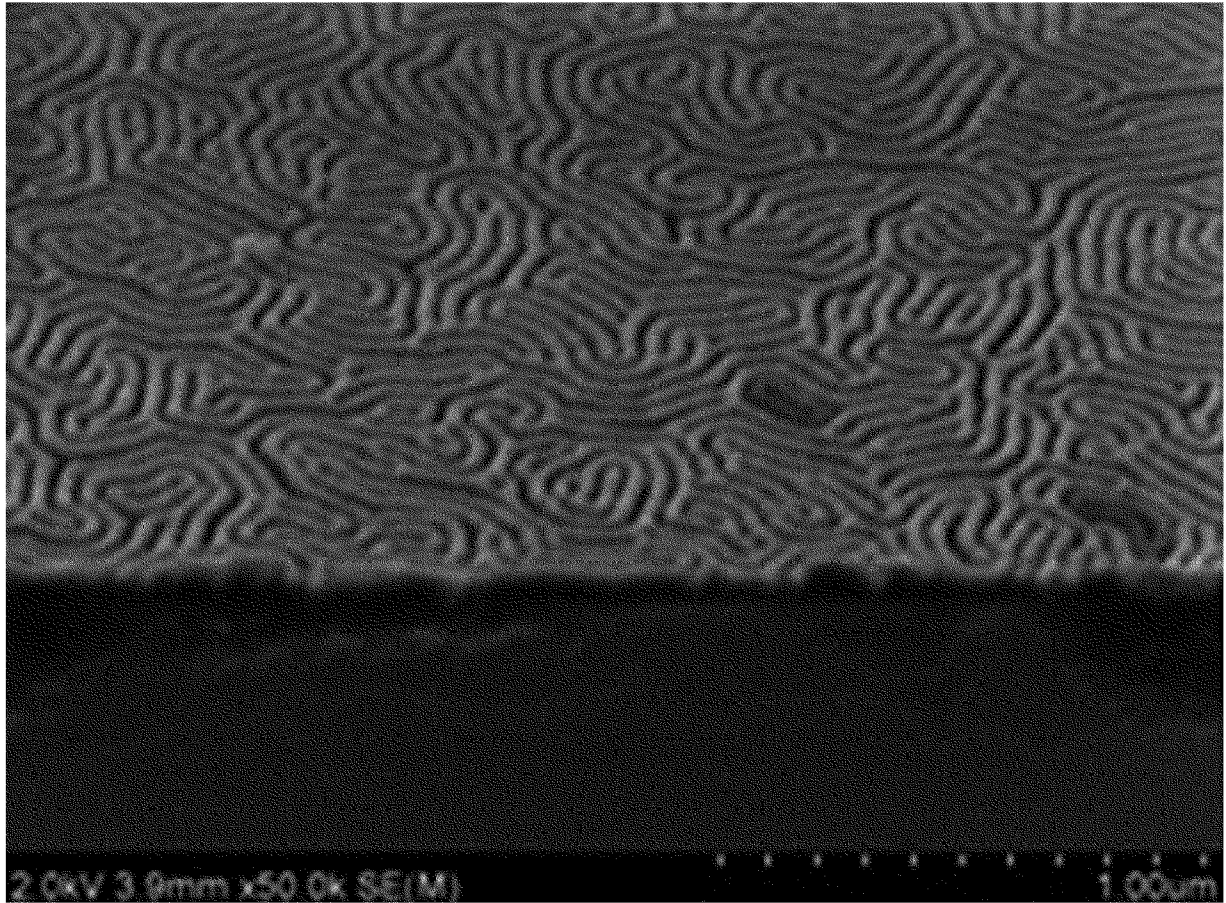
[76] 표 1의 결과로부터 코팅 과정에서의 코팅액 용매의 끓는 점과 코팅 속도의 제어 등에 의해 균일한 두께를 가지고, 자기 조립된 블록 공중합체를 포함하는 막을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 기관; 및 상기 기관의 일면에 형성되어 있고, 제 1 블록과 상기 제 1 블록과는 다른 제 2 블록을 포함하는 블록 공중합체가 자기 조립된 상태로 포함되어 있는 고분자막을 가지며, 상기 고분자막의 두께 편차가 100nm 이하인 적층체.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 고분자막은 면적이 20,000 mm² 이상인 적층체.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체의 자기 조립 구조가 스피어, 실린더, 자이로이드 또는 라멜라 구조인 적층체.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 자기 조립된 블록 공중합체는 수직 배향되어 있는 적층체.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 고분자막의 두께는 30 nm 내지 500 nm의 범위 내인 적층체.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체는, 폴리스티렌-*b*-폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌-*b*-폴리비닐피리딘, 폴리스티렌-*b*-폴리디메틸실록산, 폴리스티렌-*b*-폴리에틸렌옥시드 또는 폴리스티렌-*b*-폴리아이소프렌인 적층체.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 기관은 강성 기관 또는 유연 기관인 적층체.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 기관과 고분자막의 사이에 중성층을 추가로 포함하는 적층체.
- [청구항 9] 끓는 점이 90°C 내지 200°C의 범위 내에 있는 용매에 용해된 블록 공중합체를 포함하는 코팅액을 10 mm/sec 내지 100 mm/sec의 속도로 기관상에 코팅하는 단계를 포함하는 적층체의 제조 방법.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서, 용매가 톨루엔, 자일렌, PGMEA, 사이클로펜타논, DMF, DMSO, 아니솔 또는 1,2,4-트리클로로벤젠인 적층체의 제조 방법.
- [청구항 11] 제 9 항에 있어서, 용매 내의 블록 공중합체의 농도가 2 중량% 내지 30 중량%의 범위 내인 적층체의 제조 방법.
- [청구항 12] 제 9 항에 있어서, 코팅은, 콤마 코팅, 그라비아 코팅, 바 코팅 또는 립 코팅 방식으로 수행하는 적층체의 제조 방법.
- [청구항 13] 제 9 항에 있어서, 코팅은, 습도막 두께가 0.5 μ m 내지 18 μ m의 범위 내인 바를 사용하여 수행하는 적층체의 제조 방법.
- [청구항 14] 제 9 항에 있어서, 코팅은, 롤투롤 방식으로 수행하는 적층체의 제조 방법.
- [청구항 15] 제 9 항에 있어서, 기관의 표면에 중성층을 형성하는 단계를 추가로 수행하는 적층체의 제조 방법.
- [청구항 16] 제 9 항에 있어서, 코팅에 의해 형성된 막을 어닐링하는 단계를 추가로 수행하는 적층체의 제조 방법.
- [청구항 17] 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 적층체의 고분자막에서 블록 공중합체의 어느 한 블록을 선택적으로 제거하는 단계를 포함하는 패턴

형성 방법.

[도 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/006228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B 27/06; H01L 21/312; C08F 220/10; C08F 297/08; C08L 53/00; G03F 7/00; H01L 21/033; C08F 297/00; C08J 5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: block copolymer, self assembly, polymer membrane, thickness deviation, coating, speed, solvent, neutral brush layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012-0238109 A1 (HATTORI, S. et al.) 20 September 2012 See paragraphs [0046], [0055]; table 2; and claims 1, 2.	1-7,17
Y		8
A		9-16
X	KR 10-2012-0119998 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY) et al.) 01 November 2012 See paragraphs [0078]-[0082].	9-11,16
Y		15
A		1-8,12-14,17
Y	KR 10-2014-0091316 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD. et al.) 21 July 2014 See paragraphs [0100]-[0115]; figures 7-12.	8,15
A	KR 10-2013-0138399 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 19 December 2013 See claims 1-7.	1-17
A	KR 10-2010-0014768 A (MICRON TECHNOLOGY, INC.) 11 February 2010 See claim 1.	1-17

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 SEPTEMBER 2016 (12.09.2016)

Date of mailing of the international search report

12 SEPTEMBER 2016 (12.09.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/006228

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2012-0238109 A1	20/09/2012	JP 5318217 B2	16/10/2013
		US 9152053 B2	06/10/2015
		WO 2011-036816 A1	31/03/2011
KR 10-2012-0119998 A	01/11/2012	CN 103562245 A	05/02/2014
		CN 103562245 B	25/11/2015
		KR 10-1545279 B1	20/08/2015
		US 2013-0248488 A1	26/09/2013
		WO 2012-144735 A2	26/10/2012
		WO 2012-144735 A3	03/01/2013
KR 10-2014-0091316 A	21/07/2014	US 2014-0197132 A1	17/07/2014
		US 2016-0090435 A1	31/03/2016
		US 9255170 B2	09/02/2016
KR 10-2013-0138399 A	19/12/2013	KR 10-1412228 B1	02/07/2014
KR 10-2010-0014768 A	11/02/2010	CN 101578232 A	11/11/2009
		CN 101578232 B	30/05/2012
		EP 2121514 A2	25/11/2009
		EP 2121514 B1	09/03/2016
		JP 2010-522643 A	08/07/2010
		JP 5574089 B2	20/08/2014
		KR 10-1350072 B1	14/01/2014
		SG 178758 A1	29/03/2012
		TW 200845124 A	16/11/2008
		TW 1469183 B	11/01/2015
		US 2008-0193658 A1	14/08/2008
		US 2011-0240596 A1	06/10/2011
		US 2013-0270226 A1	17/10/2013
		US 7964107 B2	21/06/2011
		US 8562844 B2	22/10/2013
		US 8974678 B2	10/03/2015
		WO 2008-097736 A2	14/08/2008
WO 2008-097736 A3	20/11/2008		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B32B 27/06(2006.01)I		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B32B 27/06; H01L 21/312; C08F 220/10; C08F 297/08; C08L 53/00; G03F 7/00; H01L 21/033; C08F 297/00; C08J 5/18 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 블록 공중합체, 자기 조립, 고분자막, 두께 편차, 코팅, 속도, 용매, 중성층		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2012-0238109 A1 (HATTORI, S. 등) 2012.09.20 단락 [0046], [0055]; 표 2; 및 청구항 1, 2 참조.	1-7, 17
Y		8
A		9-16
X	KR 10-2012-0119998 A (한양대학교 산학협력단 등) 2012.11.01 단락 [0078]-[0082] 참조.	9-11, 16
Y		15
A		1-8, 12-14, 17
Y	KR 10-2014-0091316 A (삼성디스플레이 주식회사 등) 2014.07.21 단락 [0100]-[0115]; 도면 7-12 참조.	8, 15
A	KR 10-2013-0138399 A (한국과학기술원) 2013.12.19 청구항 1-7 참조.	1-17
A	KR 10-2010-0014768 A (마이크론 테크놀로지, 인크.) 2010.02.11 청구항 1 참조.	1-17
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2016년 09월 12일 (12.09.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 09월 12일 (12.09.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이기철 전화번호 +82-42-481-3353	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2012-0238109 A1	2012/09/20	JP 5318217 B2 US 9152053 B2 WO 2011-036816 A1	2013/10/16 2015/10/06 2011/03/31
KR 10-2012-0119998 A	2012/11/01	CN 103562245 A CN 103562245 B KR 10-1545279 B1 US 2013-0248488 A1 WO 2012-144735 A2 WO 2012-144735 A3	2014/02/05 2015/11/25 2015/08/20 2013/09/26 2012/10/26 2013/01/03
KR 10-2014-0091316 A	2014/07/21	US 2014-0197132 A1 US 2016-0090435 A1 US 9255170 B2	2014/07/17 2016/03/31 2016/02/09
KR 10-2013-0138399 A	2013/12/19	KR 10-1412228 B1	2014/07/02
KR 10-2010-0014768 A	2010/02/11	CN 101578232 A CN 101578232 B EP 2121514 A2 EP 2121514 B1 JP 2010-522643 A JP 5574089 B2 KR 10-1350072 B1 SG 178758 A1 TW 200845124 A TW I469183 B US 2008-0193658 A1 US 2011-0240596 A1 US 2013-0270226 A1 US 7964107 B2 US 8562844 B2 US 8974678 B2 WO 2008-097736 A2 WO 2008-097736 A3	2009/11/11 2012/05/30 2009/11/25 2016/03/09 2010/07/08 2014/08/20 2014/01/14 2012/03/29 2008/11/16 2015/01/11 2008/08/14 2011/10/06 2013/10/17 2011/06/21 2013/10/22 2015/03/10 2008/08/14 2008/11/20