(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 4 월 7 일 (07.04.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/053014 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 21/027 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/010338

(22) 국제출원일: 2015 년 9 월 30 일 (30.09.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0131964 2014 년 9 월 30 일 (30.09.2014) KR
10-2014-0175411 2014 년 12 월 8 일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175414 2014 년 12 월 8 일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175410 2014 년 12 월 8 일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175415 2014 년 12 월 8 일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175412 2014 년 12 월 8 일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175413 2014 년 12 월 8 일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175407 2014 년 12 월 8 일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175406 2014 년 12 월 8 일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175400 2014 년 12 월 8 일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175401 2014 년 12 월 8 일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175402 2014 년 12 월 8 일 (08.12.2014) KR
10-2015-0079468 2015 년 6 월 4 일 (04.06.2015) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **구세진 (KU, Se Jin)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이미숙 (LEE, Mi Sook)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **유형주 (RYU, Hyung Ju)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김정근 (KIM, Jung Keun)**; 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). **이제권 (LEE, Je Gwon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **최은영 (CHOI, Eun Young)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

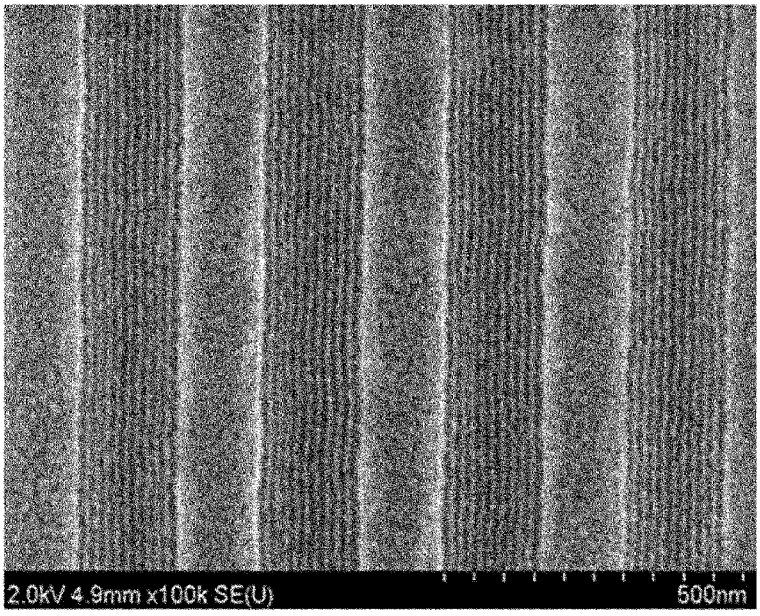
(74) 대리인: **특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM)**; 06242 서울시 강남구 역삼로 3 길 11 광성빌딩 신관 5 층, Seoul (KR).

(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,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING PATTERNED SUBSTRATE

(54) **발명의 명칭** : 패턴화 기판의 제조 방법



(57) **Abstract**: The present application relates to a method for producing a patterned substrate. The method can be applied, for example, in the production process for apparatuses such as electronic devices and integrated circuits, or in other uses such as, for instance, the production of integrated optical systems, guidance and detection patterns of magnetic-domain memory, flat displays, liquid crystal displays (LCD), thin-film magnetic heads or organic light-emitting diodes and the like, and can be used to create a surface pattern to be used in producing a discrete track medium of integrated circuits, magnetic storage devices such as bit-patterned mediums and/or hard drives, and the like.

(57) **요약서**: 본 출원은, 패턴화 기판의 제조 방법에 대한 것이다. 상기 방법은, 예를 들면, 전자 디바이스 및 집적 회로와 같은 장치의 제조 공정 또는 다른 용도, 예컨대 집적 광학 시스템, 자기 도메인 메모리의 가이던스 및 검출 패턴, 평판 디스플레이, 액정 디스플레이(LCD), 박막 자기 헤드 또는 유기 광 방출 다이오드 등의 제조에 적용될 수 있고, 집적 회로, 비트-패턴화된 매체 및/또는 하드 드라이브와 같은 자기 저장 디바이스 등의 개별 트랙 매체(discrete track medium)의 제조에 사용하기 위해 표면 위에 패턴을 구축하는데 사용될 수 있다.

WO 2016/053014 A1

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, 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: 패턴화 기판의 제조 방법

기술분야

[1] 본 출원은 2014년 9월 30일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0131964호, 2015년 6월 4일자 제출된 대한민국 특허출원 제2015-0079468호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175411호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175414호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175410호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175415호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175412호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175413호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175407호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175406호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175400호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175401호 및 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175402호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 대한민국 특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[2] 본 출원은, 패턴화 기판의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

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

[4] 이러한 특성으로 인하여, 블록 공중합체는, 나노선 제작, 양자점 또는 금속점 등과 같은 다양한 차세대 나노 소자의 제작이나 소정의 기판 상에 고밀도의 패턴을 형성할 수 있는 리소그래피법 등으로의 적용이 검토되고 있다(예를 들면, 비특허문헌 1 등 참조).

[5] 블록 공중합체의 자기 조립된 구조의 배향을 다양한 기판 위에 수평 혹은 수직으로 조절하는 기술은 블록 공중합체의 실제적 응용에서 매우 큰 비중을 차지한다. 통상적으로 블록 공중합체의 막에서 나노 구조체의 배향은 블록 공중합체의 어느 블록이 표면 혹은 공기 중에 노출되는 가에 의해 결정된다. 일반적으로 다수의 기판이 극성이고, 공기는 비극성이기 때문에 블록 공중합체의 블록 중에서 더 큰 극성을 가지는 블록이 기판에 웨팅(wetting)하고,

더 작은 극성을 가지는 블록이 공기와의 계면에서 웨팅(wetting)하게 된다. 따라서, 블록 공중합체의 서로 다른 특성을 가지는 블록이 동시에 기판측에 웨팅하도록 하기 위하여 다양한 기술이 제안되어 있으며, 가장 대표적인 기술은 중성 표면 제작을 적용한 배향의 조절이다.

[6] [선행기술문헌]

[7] [비특허문헌]

[8] (비특허문헌 1) Chaikin and Register. et al., Science 276, 1401 (1997)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 출원은, 패턴화 기판의 제조 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

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

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

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

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

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

[15] 본 출원에서 용어 단일 결합은 해당 부위에 별도의 원자가 존재하지 않는 경우를 의미할 수 있다. 예를 들어, A-B-C로 표시된 구조에서 B가 단일 결합인

경우에 B로 표시되는 부위에 별도의 원자가 존재하지 않고, A와 C가 직접 연결되어 A-C로 표시되는 구조를 형성하는 것을 의미할 수 있다.

[16] 본 출원에서 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 알콕시기, 아릴기, 아릴렌기, 사슬 또는 방향족 구조 등에 임의로 치환되어 있을 수 있는 치환기로는, 히드록시기, 할로겐 원자, 카복실기, 글리시딜기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴로일기옥시, 메타크릴로일기옥시기, 티올기, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 알콕시기 또는 아릴기 등이 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[17] 본 출원은 패턴화 기판의 제조 방법에 대한 것이다. 하나의 예시에서 상기 제조 방법은, 유도 자기 조립(Directed Self Assembly) 재료를 템플릿으로 적용한 리소그래피(lithography) 방식에 의해 수행될 수 있다. 상기에서 유도 자기 조립 재료는, 예를 들면, 블록 공중합체일 수 있다.

[18] 본 출원의 방법은, 예를 들면, 전자 디바이스 및 집적 회로와 같은 장치의 제조 공정 또는 다른 용도, 예컨대 집적 광학 시스템, 자기 도메인 메모리의 가이던스 및 검출 패턴, 평판 디스플레이, 액정 디스플레이(LCD), 박막 자기 헤드 또는 유기 광 방출 다이오드 등의 제조에 적용될 수 있다. 상기 방법은, 또한 집적 회로, 비트-패턴화된 매체 및/또는 하드 드라이브와 같은 자기 저장 디바이스 등의 개별 트랙 매체(discrete track medium)의 제조에 사용되는 표면 위에 패턴을 구축하는데 사용될 수 있다.

[19] 상기 방법은, 템플레이트(template)가 표면에 형성되어 있는 기판상에 유도 자기 조립 재료의 층을 형성하고, 자기 조립을 유도하는 단계를 포함할 수 있다. 상기에서 템플레이트는 상기 기판의 표면에 서로 간격을 두고 배치된 메사(meas) 구조를 포함할 수 있다. 이러한 메사 구조에 의해 기판상에는 트렌치(trench)가 형성될 수 있고, 블록 공중합체와 같은 유도 자기 조립 재료는 상기 트렌치 내에 형성될 수 있다.

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

[21] 본 출원의 방법에 적용되는 기판의 표면에는 서로 간격을 두고 메사(mesa) 구조가 형성되어 있다. 예를 들면, 상기 메사 구조는 각각 라인 형태일 수 있다. 이러한 메사 구조는, 서로 일정 간격으로 이격되어 기판 표면에 배치될 수 있다. 메사 구조는 실질적으로 서로 평행하게 기판의 표면에 배치되어 있을 수 있다.

메사 구조는 기판의 표면에 적어도 2개 이상 형성되어 있을 수 있다. 즉, 기판의 표면에 상기 메사 구조에 의해 형성되는 트렌치의 수는 1개 이상일 수 있다. 상기 메사 구조 및 트렌치의 개수는 특별히 제한되지 않으며, 용도에 따라 조절될 수 있다. 메사 구조는 그 메사 구조에 의해 형성되는 트렌치 내에 블록 공중합체와 같은 유도 자기 조립 재료를 포함하는 막이 형성될 때에 형성되는 블록 공중합체의 자기 조립 구조를 가이딩(guiding)하는 역할을 할 수 있다.

[22] 도 1은, 트렌치가 형성되어 있는 예시적인 기판(1)을 보여주는 도면이다. 도면과 같이 예시적인 기판(1)은 메사 구조의 측벽(3)과 기판 또는 상기 메사 구조의 표면(4)에 의해 형성된 트렌치(2)를 포함할 수 있다.

[23] 예를 들면, 도 2에 나타난 바와 같이, 블록 공중합체와 같은 유도 자기 조립 재료를 포함하는 막(5)은 상기 트렌치(2)의 내에 형성되어, 서로 화학적으로 상이한 2개의 도메인(A, B)이 라인 형태로 교대로 형성되어 있는 소위 라멜라 형태의 자기 조립 구조를 이루면서 형성될 수 있다.

[24] 기판의 표면의 상기 트렌치의 형태는 기판상에 형성하고자 하는 패턴 내지는 그에 따라 요구되는 블록 공중합체의 자기 조립 구조에 따라 정해질 수 있다.

[25] 일 예시에서 상기 트렌치를 형성하도록 이격 배치되어 있는 메사 구조의 간격(D)과 상기 메사 구조의 높이(H)의 비율(D/H)은 0.1 내지 10, 0.5 내지 10, 1 내지 10, 1 내지 9, 1 내지 8, 1 내지 7, 1 내지 6, 1 내지 5 또는 1 내지 4의 범위 내에 있을 수 있다. 또한, 상기 메사 구조간의 간격(D)과 메사 구조의 폭(W)의 비율(D/W)은 0.5 내지 10, 1 내지 10, 1 내지 9, 1 내지 8, 1 내지 7, 1 내지 6, 1 내지 5 또는 1 내지 4의 범위 내에 있을 수 있다. 상기 비율(D/H 또는 D/W)은, 목적하는 용도에 따라서 변경될 수 있다. 본 명세서에서 용어 메사 구조의 간격(D)은, 이격 배치되어 있는 인접 메사 구조간의 최단 거리를 의미하고, 상기 간격(D)은, 예를 들면, 10nm 내지 500 nm, 10 nm 내지 450 nm, 10 nm 내지 400 nm, 10 nm 내지 350 nm, 10 nm 내지 300 nm, 50 nm 내지 300 nm 또는 100 nm 내지 300 nm 정도일 수 있다. 본 명세서에서 용어 메사 구조의 높이(H)는, 기판의 표면을 기준으로 상기 기판 표면의 법선 방향을 따라 상부 방향으로 측정되는 메사 구조의 치수이고, 예를 들면, 1nm 내지 100 nm, 1 nm 내지 90 nm, 5 nm 내지 90 nm, 10 nm 내지 90 nm, 10 nm 내지 80 nm 또는 20 nm 내지 70 nm 정도일 수 있다. 본 명세서에서 용어 메사 구조의 폭(W)은, 상기 기판 표면의 법선 방향과 수직하는 방향을 따라 측정되는 메사 구조의 치수이고, 예를 들면, 10nm 내지 500 nm, 10 nm 내지 450 nm, 10 nm 내지 400 nm, 10 nm 내지 350 nm, 10 nm 내지 300 nm, 50 nm 내지 300 nm 또는 100 nm 내지 300 nm 정도일 수 있다.

[26] 예를 들어, 상기 유도 자기 조립 재료로서 블록 공중합체가 적용되고, 상기 블록 공중합체의 라멜라 패턴을 형성하는 경우에 상기 메사 구조의 간격은 약 1L 내지 20L의 범위 내일 수 있다. 이러한 경우에 상기 블록 공중합체를 포함하는 막, 즉 상기 트렌치 내에 형성되는 막의 두께는 약 1L 내지 10L 또는 1L 내지 8L의 범위 내일 수 있다. 상기에서 L은 상기 블록 공중합체에 의해 형성되는 라멜라 패턴의

피치를 의미할 수 있다.

[27] 상기 형태로 메사 구조를 조절하면, 그에 의해 형성된 트렌치 내에서 블록 공중합체의 자기 조립이 효과적으로 가이딩될 수 있다. 그러나, 상기 메사 구조의 치수 등은 본 출원의 하나의 예시이며, 이는 구체적인 태양에 따라서 변경될 수 있다.

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

[29] 예를 들면, 메사 구조에 의한 상기 트렌치는, 기판상에 메사 구조 형성 재료의 층, 반사 방지층 및 레지스트층을 순차 형성하는 단계; 상기 레지스트층을 패턴화하는 단계; 패턴화된 레지스트층을 마스크로 하여 상기 메사 구조 형성 재료의 층을 에칭하는 단계를 포함할 수 있다.

[30] 상기에서 메사 구조 형성 재료의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 후술하는 바와 같이 상기 재료의 층은, 패턴화된 레지스트층을 마스크로 적용한 에칭(etching) 공정에 의해 에칭되어 메사 구조를 형성하게 되는데, 이 과정에서 적절하게 에칭이 가능한 재료가 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 재료로는, SiO_2, ACL(Amorphous carbon layer), SOG(Pin-on-glass), SOC(Spin-on-carbon) 또는 질화규소(silicon nitride) 등이 적용될 수 있다. 이러한 재료의 층은, 예를 들면, 스핀 코팅 등의 방식에 의해 코팅되거나, CVD(Chemical Vapor Deposition) 등의 증착 방식으로 형성될 수 있다. 상기 재료의 층이 형성 시에 그 두께 등은 특별히 제한되지 않고, 목적하는 메사 구조의 높이(H)를 고려하여 적정 두께로 형성될 수 있다.

[31] 메사 구조 형성 재료의 층의 상부에 반사 방지층(Antireflection layer)이 형성될 수 있다. 반사 방지층은, 예를 들면, 규소 재료(Si)를 사용하여 SiARC로 형성할 수 있으며, 이 외에도 공지의 다른 재료가 모두 적용될 수 있다. 반사 방지층은, 공지의 코팅 또는 증착 방식에 의해 형성할 수 있다.

[32] 반사 방지층상에 레지스트층이 형성될 수 있다. 레지스트층은, 공지의 재료, 예를 들면, 공지의 리소그래피(lithographic process) 방식에 의해 패턴화될 수 있는 재료를 사용하여 형성될 수 있다. 이러한 레지스트층은, 공지의 리소그래피 방식에 의해 패턴화될 수 있고, 이와 같이 패턴화된 레지스트층은 이어지는 메사 형성 과정에서 마스크로 적용될 수 있다. 상기 레지스트층의 패턴화는 후속하는 에칭 공정에서 메사 구조의 치수가 목적하는 수준으로 조절될 수 있도록 수행될 수 있다.

[33] 레지스트층의 패턴화에 이어서 상기 패턴화된 레지스트층을 에칭 마스크(etch mask)로 적용한 에칭 공정이 수행될 수 있고, 이 에칭 과정에서 상기 마스크(etch mask)에 의해 보호된 영역을 제외한 영역의 반사 방지층과 메사 형성 재료의 층이 에칭될 수 있다. 이러한 에칭은, 공지의 에칭 방식으로 수행될 수 있고, 예를 들면, RIE(reactive ion etching) 방식에 의해 수행될 수 있다. 이러한 에칭에 의해

전술한 메사 구조가 형성되고, 그에 의해 트렌치가 형성될 수 있다. 상기 에칭은 상기 마스크(etch mask)에 의해 보호되지 않은 영역의 메사 형성 재료가 모두 제거될 때까지 수행될 수도 있고, 상기 재료가 일부 잔존하도록 형성될 수 있다. 따라서, 상기 트렌치는 상기 메사 구조의 측벽과 그 간격 사이의 기판의 표면에 의해 형성될 수도 있고, 상기 메사 구조의 측벽과 그 간격 사이의 상기 메사 구조 형성 재료의 표면에 형성될 수 있다.

[34] 상기에서는 기판의 표면의 각각 1층의 메사 형성 재료의 층과 반사 방지층이 형성되고, 리소그래피가 진행되는 것을 기초로 내용을 설명하였으나, 필요한 경우에 상기 메사 형성 재료의 층과 반사 방지층은 각각 2층 이상이 번갈아 형성될 수도 있다.

[35] 상기와 같이 형성된 트렌치 내에서 형성되는 자기 조립 구조는 수직 배향된 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 본 출원에서 용어 수직 배향은, 블록 공중합체의 배향성을 나타내는 것이고, 블록 공중합체에 의해 형성되는 자기 조립 구조체의 배향 방향이 기판 방향과 수직한 경우를 의미할 수 있다. 예를 들면, 상기 수직 배향은 자기 조립된 블록 공중합체의 각 블록 도메인이 기판 표면에 나란히 놓이고, 블록 도메인의 계면 영역이 기판 표면에 실질적으로 수직하게 형성되는 경우를 의미할 수 있다. 본 출원에서 용어 수직은, 오차를 감안한 표현이고, 예를 들면, ±10도, ±8도, ±6도, ±4도 또는 ±2도 이내의 오차를 포함하는 의미일 수 있다.

[36] 트렌치 내에서 형성되는 블록 공중합체의 자기 조립 구조는, 예를 들면, 스피어(sphere), 실린더(cylinder), 자이로이드(gyroid) 또는 라멜라(lamellar) 등일 수 있고, 일 예시에서는 라멜라 구조일 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 블록 공중합체로 제 1 및 제 2 블록을 포함하는 블록 공중합체가 사용되는 경우, 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 있다.

[37] 블록 공중합체의 막이 형성되는 트렌치 내의 표면은 소위 중성 표면 처리 또는 화학적 예비 패터닝 등을 포함한 수직 배향을 달성하기 위한 것으로 알려진 공지의 처리가 수행되지 않은 기판의 표면일 수 있다. 따라서, 상기 블록 공중합체를 포함하는 막이 접촉하는 상기 트렌치 내의 표면은 중성 처리가 수행되어 있지 않은 표면일 수 있고, 상기에서 중성 처리는 전술한 중성층(neutral brush layer) 또는 화학적 예비 패터닝과 같은 수직 배향을 달성하기 위한 공지의 처리를 포함하는 의미로 해석될 수 있다. 또한, 본 출원에서 어떤 층 또는 막이 어떤 표면에 접촉하여 형성된다는 것은, 상기 층 또는 막과 표면의 사이에 다른 층이 존재하지 않는 경우를 의미할 수 있다.

[38] 또한, 상기 방식에서 블록 공중합체와 같은 유도 자기 조립 재료의 층이 접촉하는 메사 구조의 측벽도 별도의 추가 처리가 되어 있지 않은 것일 수 있다. 공지의 방식에서는 적절한 자기 조립 구조의 유도를 위하여 상기와 같은

방식에서 메사 구조의 측벽에도 친수성 또는 소수성 처리와 같은 처리가 수행될 수 있는데, 본 출원의 방식에서는 이와 같은 처리도 수행되지 않을 수 있다.

[39] 중성 처리 등과 같이 수직 배향을 유도하기 위하여 수행되던 공지의 처리가 수행되지 않은 상기 트렌치 내의 표면 또는 메사 구조의 측벽과 접촉한 막 내에 수직 배향 자기 조립 구조를 형성하기 위하여 일부 인자가 조절될 수 있다.

[40] 예를 들면, 상기 트렌치 내에 침착되는 상기 블록 공중합체로, 후술하는 블록 공중합체를 사용할 수 있다. 후술하는 블록 공중합체는 중성 처리가 수행되지 않은 트렌치의 기판 표면상에서도 수직 배향된 자기 조립 구조를 형성할 수 있다.

[41] 상기 방법에 사용되는 예시적인 블록 공중합체는, 제 1 블록과 상기 제 1 블록과는 다른 제 2 블록을 포함할 수 있다. 블록 공중합체의 각 블록들은 일종의 단량체만에 의해 형성되거나, 혹은 2종 이상의 단량체에 의해 형성될 수 있다. 블록 공중합체는 하나의 제 1 블록과 하나의 제 2 블록만을 포함하는 디블록 공중합체일 수 있다. 블록 공중합체는, 또한 상기 제 1 및 제 2 블록을 각각 1개 포함하고, 추가로 상기 제 1 및 제 2 블록 중 어느 하나 또는 모두를 더 포함하거나, 혹은 제 1 및 제 2 블록 외에 다른 블록을 추가로 포함하는 트리블록 이상의 블록 공중합체일 수 있다.

[42] 블록 공중합체는 공유 결합으로 연결된 2개 또는 그 이상의 고분자 사슬을 포함하기 때문에 상분리가 일어나고, 소위 자기 조립 구조를 형성하게 된다. 본 발명자들은, 블록 공중합체가 하기 기술하는 조건들 중 어느 하나 또는 2개 이상을 만족함으로써, 전술한 중성 처리가 수행되지 않은 트렌치 기판 표면 상에서도 수직 배향된 자기 조립 구조를 구현할 수 있다는 점을 확인하였다. 따라서, 본 출원은 하기 기술된 조건 중 적어도 하나의 조건을 만족하는 블록 공중합체에 대한 것이다. 상기 나노 스케일의 구조의 형태 또는 크기는, 예를 들면, 분자량 등과 같은 블록 공중합체의 크기나, 블록간의 상대적 비율의 조절을 통해 조절할 수 있다. 후술하는 조건은 병렬적인 것이고, 어느 하나의 조건이 다른 조건에 우선하지 않는다. 블록 공중합체는 후술하는 조건 중에서 선택된 어느 하나의 조건을 만족하거나, 2개 이상의 조건을 만족할 수 있다. 후술하는 조건 중 어느 하나의 조건의 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 기판 방향과 수직한 배향을 의미할 수 있으며, 예를 들면, 블록 공중합체의 상기 제 1 블록에 의해 형성되는 도메인과 상기 제 2 블록에 의해 형성되는 도메인의 계면이 기판의 표면에 수직한 경우를 의미할 수 있다. 본 출원에서 용어 수직은, 오차를 감안한 표현이고, 예를 들면, ±10도, ±8도, ±6도, ±4도 또는 ±2도 이내의 오차를 포함하는 의미일 수 있다.

[43] 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 기판이 극성이고, 공기는 비극성이기 때문에 블록 공중합체의 블록 중에서 더 큰 극성을 가지는 블록이 기판에 접촉하고, 더 작은 극성을 가지는 블록이 공기와 접하게 된다. 따라서, 블록 공중합체의 서로 다른 특성을 가지는 블록들이 동시에 기판에 접하도록 하기 위하여 다양한 기술이 제안되어 있으며, 가장 대표적인 기술은 중성 표면의 적용이다.

[44] 본 발명자들은, 블록 공중합체가 하기에 기술하는 조건들 중 어느 하나를 만족하거나, 그 중 2개 이상을 만족하거나 혹은 모두를 만족하게 함으로써, 블록 공중합체가 중성 표면 처리 등을 포함한 수직 배향을 달성하기 위한 것으로 알려진 공지의 처리가 수행되지 않은 기판에 대해서도 수직 배향이 가능하다는 점을 확인하였다.

[45] 예를 들면, 본 출원의 하나의 측면에 따른 블록 공중합체는, 특별한 전처리가 수행되어 있지 않은 친수성 및 소수성 표면 모두에 대하여도 수직 배향성을 나타낼 수 있다.

[46] 또한, 본 출원의 추가적인 측면에서는 상기와 같은 수직 배향을 열적 숙성(thermal annealing)에 의해서 넓은 영역에 단 시간 내에 유도할 수도 있다.

[47] 본 출원에서 사용되는 하나의 예시적인 블록 공중합체는, 제 1 블록 및 상기 제 1 블록과는 다른 화학 구조를 가지는 제 2 블록을 포함하고, 상기 블록 공중합체 또는 상기 제 1 블록은, GIWAXS 스펙트럼의 12 nm^{-1} 내지 16 nm^{-1} 범위의 산란 벡터의 회절 패턴의 -90도 내지 -70도의 범위 내의 방위각에서 피크를 나타내고, 또한 70도 내지 90도의 범위 내의 방위각에서 피크를 나타낼 수 있다(조건 1).

[48] 본 출원에서 사용되는 다른 예시적인 블록 공중합체는, 제 1 블록 및 상기 제 1 블록과는 다른 화학 구조를 가지는 제 2 블록을 포함하고, 상기 블록 공중합체 또는 상기 제 1 블록은, DSC 분석에서 -80℃ 내지 200℃의 범위 내에서 용융 전이 피크 또는 등방 전이 피크를 나타낼 수 있다(조건 2).

[49] 본 출원에서 사용되는 다른 예시적인 블록 공중합체는, 제 1 블록 및 상기 제 1 블록과는 다른 화학 구조를 가지는 제 2 블록을 포함하고, 상기 블록 공중합체 또는 상기 제 1 블록은, XRD 분석 시에 0.5 nm^{-1} 내지 10 nm^{-1}의 산란 벡터(q) 범위 내에서 0.2 내지 0.9 nm^{-1}의 범위 내의 반치폭을 가지는 피크를 나타낼 수 있다(조건 3).

[50] 본 출원에서 사용되는 다른 예시적인 블록 공중합체는, 제 1 블록 및 상기 제 1 블록과는 다른 화학 구조를 가지는 제 2 블록을 포함하고, 상기 제 1 블록은, 측쇄 사슬을 포함하며, 상기 측쇄 사슬의 사슬 형성 원자의 수(n)와 상기 제 1 블록에 대한 XRD 분석에 의해 구해지는 산란 벡터(q)는 하기 수식 2를 만족할 수 있다(조건 4).

[51] [수식 2]

[52] 3 nm^{-1} 내지 5 nm^{-1} = $nq/(2\times\pi)$

[53] 수식 2에서 n은 상기 측쇄 사슬의 사슬 형성 원자의 수이고, q는, 상기 측쇄 사슬을 포함하는 블록에 대한 X선 회절 분석에서 피크가 관찰되는 가장 작은

산란 벡터(q)이거나, 혹은 가장 큰 피크 면적의 피크가 관찰되는 산란 벡터(q)이다.

[54] 본 출원에서 사용되는 다른 예시적인 블록 공중합체는, 제 1 블록 및 상기 제 1 블록과는 다른 화학 구조를 가지는 제 2 블록을 포함하고, 상기 제 1 블록의 표면 에너지와 상기 제 2 블록의 표면 에너지의 차이의 절대값이 10 mN/m 이하일 수 있다(조건 5).

[55] 본 출원에서 사용되는 다른 예시적인 블록 공중합체는, 제 1 블록 및 상기 제 1 블록과는 다른 화학 구조를 가지는 제 2 블록을 포함하고, 상기 제 1 블록과 제 2 블록의 밀도의 차이의 절대값은 0.25 g/cm^3 이상일 수 있다(조건 6).

[56] 본 출원의 다른 예시적인 블록 공중합체는, 제 1 블록 및 상기 제 1 블록과는 다른 화학 구조를 가지는 제 2 블록을 포함하고, 상기 제 1 블록의 부피 분율은 0.2 내지 0.6의 범위 내에 있으며, 상기 제 2 블록의 부피 분율은 0.4 내지 0.8의 범위 내에 있을 수 있다(조건 8). 이러한 블록 공중합체는 소위 라멜라 구조를 형성할 수 있다.

[57] 본 출원에서 젖음각 또는 밀도 등과 같이 온도에 의해 변할 수 있는 물성은, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 상온에서 측정한 수치이다. 용어 상온은, 가온 및 감온되지 않은 자연 그대로의 온도이고, 약 10℃ 내지 30℃, 약 25℃ 또는 약 23℃의 온도를 의미할 수 있다.

[58] 상기 각 블록 공중합체에서 제 1 블록은 후술하는 측쇄 사슬을 포함하는 블록일 수 있다.

[59] 이하 상기 각 조건에 대하여 상세히 설명한다.

[60]

[61] A. 조건 1

[62] 본 출원의 블록 공중합체의 어느 한 블록은, GIWAXS(Grazing Incident Wide Angle X ray Scattering) 스펙트럼의 12 nm^{-1} 내지 16 nm^{-1} 범위의 산란 벡터(scattering vector)의 회절 패턴의 -90도 내지 -70도의 범위 내의 방위각(azimuthal angle) 및 70도 내지 90도의 범위 내의 방위각(azimuthal angle) 모두에서 피크를 나타낼 수 있다. 상기 피크를 나타내는 블록은 후술하는 측쇄 사슬을 포함하는 블록일 수 있다. 본 명세서에서 상기 측쇄 사슬을 포함하는 블록은 제 1 블록일 수 있다. 상기에서 방위각은 회절 패턴의 윗 방향(아웃오브플레인(out of plane) 회절의 방향)의 각도를 0도로 하였을 때의 방위각이고, 이는 시계 방향으로 측정된 방위각이다. 다시 말해 시계 방향으로 측정된 각도는 양수로 표시되고, 반시계 방향으로 측정된 각도는 음수로 표시된다. 상기 각 방위각에서 관찰되는 피크의 반치폭(Full width at half maximum, FWHM)은 5도 내지 70도의 범위 내일 수 있다. 상기 반치폭은, 다른 예시에서 7도 이상, 9도 이상, 11도 이상, 13도 이상, 15도 이상, 17도 이상, 19도 이상, 21도 이상, 25도 이상, 30도 이상, 35도 이상, 40도 이상 또는 45도 이상일 수 있다. 상기 반치폭은 다른 예시에서 65도 이하 또는 60도 이하일 수 있다.

GIWAXS 스펙트럼을 구하는 방식은 특별히 제한되지 않고, 이는 후술하는 실시예의 기재 방식에 따라 구할 수 있다. 구해진 스펙트럼의 회절 패턴 피크의 프로파일을 가우스 피팅(Gauss fitting)한 후, 피팅된 결과로부터 상기 반치폭을 구할 수 있다. 이 경우, 가우스 피팅 결과가 반만 관찰되는 경우에 상기에서 의미하는 반치폭은 상기 반만 관찰되는 결과로부터 구해지는 값의 2배로 정의될 수 있다. 상기 가우스 피팅 시에 R 제곱(R square)은 약 0.26 내지 0.95의 범위 내이다. 즉, 상기 범위 중 어느 한 R 제곱에서 전술한 반치폭이 관찰되면 된다. 상기와 같은 정보를 얻을 수 있는 방식은 공지이며, 예를 들면, 오리진(origin) 등의 수치 해석 프로그램을 적용할 수 있다.

[63] GIWAXS는 측정하고자 하는 블록을 이루는 단량체만으로 제조된 중합체에 대하여 측정될 수 있다. 예를 들면, 상기 중합체를 사용하여 막을 형성하고, 그 막에 대하여 열적 숙성(thermal annealing)을 거친 후에 상기 GIWAXS가 측정될 수 있다. 상기 막은 상기 중합체를 약 0.7 중량%의 농도로 용매(예를 들면, 플루오르벤젠(flourobenzene)에 희석하여 제조한 코팅액을 약 25 nm의 두께 및 2.25 cm2의 코팅 면적(가로: 1.5 cm, 세로: 1.5 cm)으로 코팅하고, 이러한 코팅막을 열적 숙성시켜서 형성할 수 있다. 열적 숙성은, 예를 들면, 상기 막을 약 160℃의 온도에서 약 1 시간 동안 유지하여 수행할 수 있다. GIWAXS의 전술한 방위각에서 상기와 같은 피크를 보이는 블록은 방향성을 가지면서 배열될 수 있고, 이러한 블록은, 상기 블록과는 다른 블록과 함께 우수한 상분리 내지는 자기 조립성과 수직 배향성을 나타낼 수 있다.

[64]

[65] B. 조건 2

[66] 본 출원의 블록 공중합체 또는 상기 블록 공중합체의 어느 한 블록은, DSC(Differential scanning calorimetry) 분석에서 -80℃ 내지 200℃의 범위 내에서 용융 전이(melting transition) 피크 또는 등방 전이(isotropic transition) 피크를 나타낼 수 있다. 블록 공중합체의 어느 한 블록이 DSC 분석에서 상기 거동을 나타내며, 이러한 블록을 포함하는 블록 공중합체가 상기 조건 2와 3을 동시에 만족하는 경우, DSC 분석에서 상기 거동을 나타내는 블록은, 조건 2에서 기술한 GIWAXS에서의 피크, 즉 GIWAXS 스펙트럼의 12 nm^{-1} 내지 16 nm^{-1} 범위의 산란 벡터(scattering vector)의 회절 패턴의 -90도 내지 -70도의 범위 내의 방위각(azimuthal angle) 및 70도 내지 90도의 범위 내의 방위각(azimuthal angle) 모두에서 피크를 나타내는 블록, 예를 들면 제 1 블록일 수 있다. 블록 공중합체 또는 상기 블록 공중합체의 어느 한 블록은 용융 전이 피크 또는 등방 전이 피크 중에서 어느 하나의 피크만을 나타낼 수도 있고, 2개의 피크 모두를 나타낼 수 있다. 이러한 블록 공중합체는, 자기 조립에 적합한 결정(crystal)상 및/또는 액정(liquid crystal)상을 전체적으로 나타내거나, 혹은 그러한 결정상 및/또는 액정상을 나타내는 블록을 포함하는 공중합체일 수 있다.

[67] 위에 기술한 DSC 거동을 나타내는 블록 공중합체 또는 그 블록 공중합체의

어느 한 블록은 상기 조건 2 내에서 하기의 조건을 추가로 만족할 수 있다.

[68] 예를 들면, 상기 등방 전이 피크와 용융 전이 피크가 동시에 나타나는 경우에 상기 등방 전이 피크가 나타나는 온도(Ti)와 상기 용융 전이 피크가 나타나는 온도(Tm)의 차이(Ti-Tm)는 5℃ 내지 70℃의 범위 내에 있을 수 있다. 상기 차이(Ti-Tm)는 다른 예시에서 10℃ 이상, 15℃ 이상, 20℃ 이상, 25℃ 이상, 30℃ 이상, 35℃ 이상, 40℃ 이상, 45℃ 이상, 50℃ 이상, 55℃ 이상 또는 60℃ 이상일 수 있다. 등방 전이 피크의 온도(Ti)와 용융 전이 피크의 온도(Tm)의 차이(Ti-Tm)가 상기 범위 내인 블록 공중합체 또는 그러한 블록을 포함하는 블록 공중합체는 상분리 내지는 자기 조립 특성이 우수하게 유지될 수 있다.

[69] 다른 예시에서, 상기 등방 전이 피크와 용융 전이 피크가 동시에 나타나는 경우에 상기 등방 전이 피크의 면적(I)과 상기 용융 전이 피크의 면적(M)의 비율(M/I)은 0.1 내지 500의 범위 내에 있을 수 있다. DSC 분석에서 등방 전이 피크의 면적(I)과 용융 전이 피크의 면적(M)의 비율(M/I)이 상기 범위 내인 블록 공중합체 또는 그러한 블록을 포함하는 블록 공중합체는 상분리 내지는 자기 조립 특성이 우수하게 유지될 수 있다. 상기 비율(M/I)은, 다른 예시에서 0.5 이상, 1 이상, 1.5 이상, 2 이상, 2.5 이상 또는 3 이상일 수 있다. 또한, 다른 예시에서 상기 비율(M/I)은 450 이하, 400 이하, 350 이하, 300 이하, 250 이하, 200 이하, 150 이하, 100 이하, 90 이하 또는 85 이하일 수 있다.

[70] DSC 분석을 수행하는 방식은 공지이며, 본 출원에서는 이러한 공지의 방식에 의해 상기 분석을 수행할 수 있다.

[71] 용융 전이 피크가 나타나는 온도(Tm)의 범위는 -10℃ 내지 55℃의 범위일 수 있다. 다른 예시에서 상기 온도(Tm)는, 50℃ 이하, 45℃ 이하, 40℃ 이하, 35℃ 이하, 30℃ 이하, 25℃ 이하, 20℃ 이하, 15℃ 이하, 10℃ 이하, 5℃ 이하 또는 0℃ 이하일 수 있다.

[72] 블록 공중합체는 후술하는 바와 같이 측쇄 사슬을 가지는 블록을 포함할 수 있다. 이러한 경우에 상기 블록 공중합체는, 하기 수식 1을 만족할 수 있다.

[73] [수식 1]

[74] $10℃ \leq Tm - 12.25℃ \times n + 149.5℃ \leq 10℃$

[75] 수식 1에서 Tm은 상기 블록 공중합체 또는 상기 측쇄 사슬을 가지는 블록의 용융 전이 피크가 나타나는 온도이고, n은 상기 측쇄 사슬의 사슬 형성 원자의 수이다.

[76] 상기 수식을 만족하는 블록 공중합체는, 우수한 상분리 내지는 자기 조립 특성을 가질 수 있다.

[77] 수식 1에서 $Tm - 12.25℃ \times n + 149.5℃$는, 다른 예시에서 -8℃ 내지 8℃, -6℃ 내지 6℃ 또는 약 -5℃ 내지 5℃ 정도일 수 있다.

[78]

[79] C. 조건 3

[80] 본 출원의 블록 공중합체는, XRD 분석(X선 회절 분석, X-ray Diffraction

analysis) 시에 소정 범위의 산란 벡터(q) 내에서 적어도 하나의 피크를 나타내는 블록을 포함할 수 있다. 블록 공중합체가 상기 조건 1 및/또는 2와 함께 상기 조건 3을 만족하는 경우에, 조건 1 및/또는 2를 만족하는 블록이 상기 조건 3을 만족하는 블록일 수 있다. 조건 3을 만족하는 블록은 상기 제 1 블록일 수 있다.

[81] 예를 들면, 상기 블록 공중합체의 어느 한 블록은, 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. 상기 산란 벡터(q)의 범위 내에서 확인되는 피크의 반치폭(Full width at half maximum, FWHM)는, 0.2 내지 0.9 nm^{-1}의 범위 내일 수 있다. 상기 반치폭은 다른 예시에서 0.25 nm^{-1} 이상, 0.3 nm^{-1} 이상 또는 0.4 nm^{-1} 이상일 수 있다. 상기 반치폭은 다른 예시에서 0.85 nm^{-1} 이하, 0.8 nm^{-1} 이하 또는 0.75 nm^{-1} 이하일 수 있다.

[82] 용어 반치폭은, 최대 피크의 강도의 1/2의 강도를 나타내는 위치에서의 피크의 너비(산란 벡터(q)의 차이)를 의미할 수 있다.

[83] XRD 분석에서의 상기 산란 벡터(q) 및 반치폭은, 후술하는 XRD 분석에 의해 얻어진 결과를 최소 좌승법을 적용한 수치 분석학적인 방식으로 구한 수치이다. 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 반치폭을 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.

[84] 상기 산란 벡터(q)의 범위 내에서 상기 반치폭의 피크를 나타내는 블록은, 자기 조립에 적합한 결정성 부위를 포함할 수 있다. 상기 기술한 산란 벡터(q)의 범위 내에서 확인되는 블록을 포함하는 블록 공중합체는 우수한 자기 조립 특성을 나타낼 수 있다.

[85] XRD 분석은 시료에 X선을 투과시킨 후에 산란 벡터에 따른 산란 강도를 측정하여 수행할 수 있다. XRD 분석은 블록 공중합체의 어느 한 블록, 예를 들면, 상기 제 1 블록을 이루는 단량체만을 중합시켜 제조되는 중합체를 사용하여 수행할 수 있다. 이러한 중합체에 대하여 특별한 전 처리 없이 XRD 분석을 수행할 수 있으며, 예를 들면, 상기 중합체를 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 전술한 방식으로 피팅(fitting)하여 산란 벡터 및 반치폭 등을 구할 수

있다.

[86]

[87] D. 조건 4

[88] 본 출원의 블록 공중합체는, 제 1 블록으로서, 후술하는 측쇄 사슬을 가지는 블록을 포함할 수 있고, 상기 측쇄 사슬의 사슬 형성 원자의 수(n)가, 상기 조건 3에서와 같은 방식으로 수행되는 X선 회절 분석에 의해 구해지는 산란 벡터(q)와 하기 수식 2를 만족할 수 있다.

[89] [수식 2]

[90] $3\ nm^{-1}$ 내지 $5\ nm^{-1} = nq/(2\times\pi)$

[91] 수식 2에서 n은 상기 사슬 형성 원자의 수이고, q는, 상기 측쇄 사슬을 포함하는 블록에 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 2에서 π는 원주율을 의미한다.

[92] 수식 2에 도입되는 산란 벡터 등은 전술한 X선 회절 분석 방식에서 언급한 바와 같은 방식에 따라 구한 수치이다.

[93] 수식 2에서 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 2에 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. 상기 수식 2에 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.

[94] 수식 2는, 블록 공중합체의 상기 측쇄 사슬을 포함하는 블록만으로 되는 중합체가 막을 형성하였을 경우에 상기 측쇄 사슬이 포함되어 있는 중합체 주쇄간의 간격(D)과 상기 측쇄 사슬의 사슬 형성 원자의 수의 관계를 나타내며, 측쇄 사슬을 가지는 중합체에서 상기 측쇄 사슬의 사슬 형성 원자의 수가 상기 수식 2를 만족하는 경우에 상기 측쇄 사슬이 나타내는 결정성이 증대되고, 그에 따라 블록 공중합체의 상분리 특성 내지는 수직 배향성이 크게 향상될 수 있다. 상기 수식 2에 따른 $nq/(2\times\pi)$는, 다른 예시에서 $4.5\ nm^{-1}$ 이하일 수도 있다.
상기에서 측쇄 사슬이 포함되어 있는 중합체 주쇄간의 간격(D, 단위: nm)은, 수식 $D=2\times\pi/q$로 계산될 수 있고, 상기에서 D는 상기 간격(D, 단위: nm)이고, π 및 q는 수식 2에서 정의된 바와 같다.

[95]

[96] E. 조건 5

[97] 본 출원의 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 비상용성으로 인한 상분리에 의해 효과적인 미세상분리(microphase seperation)를 유도할 수 있다. 상기에서 제 1 블록은, 예를 들면, 후술하는 측쇄 사슬을 가지는 블록 또는 할로겐 원자를 가지지 않는 방향족 구조를 포함하는 블록일 수 있다.

[98] 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(flourobenzene)에 약 2 중량%의 고형분 농도로 희석시킨 코팅액을 기판에 약 50nm의 두께와 4 cm2의 코팅 면적(가로: 2cm, 세로: 2cm)으로 상온에서 약 1 시간 정도 건조시킨 후에 160℃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.

[99] 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/m의 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 공중합체은, 우수한 자기 조립 특성을 나타낼 수 있다.

[100]

[101] F. 조건 6

[102] 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 seperation)를 유도할 수 있다.

[103] 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.

[104] 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 공중합체은, 우수한 자기 조립 특성을 나타낼 수 있다.

[105]

[106] G. 조건 7

[107] 블록 공중합체는, 부피 분율이 0.4 내지 0.8의 범위 내에 있는 제 1 블록과, 부피 분율이 0.2 내지 0.6의 범위 내에 있는 제 2 블록을 포함할 수 있다. 블록 공중합체가 상기 측쇄 사슬을 포함하는 경우, 상기 사슬을 가지는 블록의 부피 분율이 0.4 내지 0.8의 범위 내에 있을 수 있다. 예를 들어, 상기 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 Chromatogrph)에 의해 측정되는 분자량을 토대로 구할 수 있다. 상기에서 밀도는 전술한 방식에 따라 구해질 수 있다

[108] 전술한 바와 같이 블록 공중합체는 상기 조건 1 내지 7 중 어느 하나를 만족하거나, 혹은 그 중에서 선택된 2개 이상을 만족할 수 있다.

[109] 예를 들면, 블록 공중합체는, 조건 1, 조건 2, 조건 3, 조건 4, 조건 5, 조건 6 또는 조건 7을 만족하는 블록 공중합체일 수 있다.

[110] 하나의 예시에서 상기 블록 공중합체는, 상기 조건 중에서 조건 1 내지 4 중 어느 하나 또는 2개 이상을 만족하는 제 1 블록을 상기 조건 5에 따른 표면 에너지의 차이를 보이는 제 2 블록과 포함할 수 있다.

[111] 다른 예시에서 상기 블록 공중합체는, 상기 조건 중에서 조건 1 내지 4 중 어느 하나 또는 2개 이상을 만족하는 제 1 블록을 상기 조건 5에 따른 표면 에너지의 차이를 보이는 제 2 블록과 함께 포함하면서, 상기에서 제 1 및 제 2 블록의 비율이 상기 조건 7을 만족하도록 포함할 수 있다.

[112] 이론에 의해 제한되는 것은 아니나, 조건 1 내지 4 중 어느 하나를 만족하는 제 1 블록은, 결정성 내지는 액정성을 나타낼 수 있고, 이에 따라 자기 조립 구조의 형성 시에 규칙성을 가지면서 패킹(packing)될 수 있다. 이러한 상태에서 제 1 블록과 제 2 블록이 조건 5에 따른 표면 에너지의 차이를 만족할 경우에 상기 제 1 및 제 2 블록 각각에 의해 형성되는 도메인들은 실질적으로 중성화되고, 그에 따라 상기 자기 조립된 막이 형성되는 표면의 특성과는 무관하게 상기 막은 수직 배향될 수 있다. 상기 각 블록의 비율이 상기 조건 7을 만족하면, 상기 중성화의 효과가 극대화되고, 그에 따라서 상기 수지 배향의 효과가 극대화될 수 있다.

[113] 기타 조건으로서 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 측정한 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.

[114] 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.

[115] 상기 언급한 조건들은, 예를 들면, 블록 공중합체의 구조의 제어를 통해 달성할 수 있다. 예를 들면, 상기 언급된 조건 중 하나 이상을 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 조건 중 하나 이상을 만족시키는 블록 공중합체의 제 1 및 제 2 블록 중에서 적어도 하나는 전술한 측쇄 사슬을 포함하거나, 후술하는 하나 이상의 할로겐 원자를 포함할 수 있는데, 이러한 측쇄 사슬과 할로겐 원자는 상기 방향족 구조에 치환되어 있을 수 있다. 본 출원의 블록 공중합체는 2개의 블록을 포함하거나, 그 이상의 블록을 포함할 수 있다.

[116] 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.

[117] 본 명세서에서 용어, 방향족 구조는 방향족 화합물의 구조를 의미하고, 아릴기는 방향족 화합물로부터 유래되는 1가 잔기를 의미하며, 아릴렌기는 방향족 화합물로부터 유래되는 2가 잔기를 의미할 수 있다. 상기에서 방향족 화합물은, 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 화합물 또는 그 유도체이다. 따라서, 상기 아릴기, 즉 상기 방향족 화합물에서 유래하는 1가 잔기는 상기 방향족 화합물의 하나의 수소 원자가 이탈하여 형성된 라디칼이 공유 결합을 형성하고 있는 치환기이고, 상기 아릴렌기, 즉 상기 방향족 화합물에서 유래하는 2가 잔기는 상기 방향족 화합물의 2개의 수소 원자가 이탈하여 형성된 라디칼이 공유 결합을 형성하고 있는 치환기를 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 아릴기 또는 아릴렌기일 수 있다. 아릴기 또는 아릴렌기로는, 벤젠(benzene), 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. 본 출원에서 용어 방향족 구조는 상기 아릴기 또는 아릴렌기와 동일한 의미로 사용될 수 있다.

[118] 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 조건의 조절이 가능할 수 있다.

[119] 하나의 예시에서 상기 조건들 중 하나 이상을 만족하는 블록 공중합체는 측쇄 사슬을 포함하는 제 1 블록과 그와는 다른 제 2 블록을 포함할 수 있다. 상기에서 측쇄 사슬은 후술하는 바와 같이 사슬 형성 원자가 8개 이상인 측쇄 사슬일 수 있다. 이러한 제 1 블록은 전술한 조건 2, 3, 4 및 5 중 어느 하나를 만족하거나, 상기 중 2개 이상의 조건을 만족하거나, 혹은 상기 조건을 모두 만족하는 블록일 수 있다.

[120] 상기 제 1 블록은 고리 구조를 포함하고, 이러한 고리 구조에 상기 측쇄 사슬이 치환되어 있을 수 있다. 상기 고리 구조는 전술한 방향족 구조, 아릴기 또는 아릴렌기이거나, 지환족 고리 구조일 수 있다. 이러한 고리 구조는, 할로겐 원자를 포함하지 않는 고리 구조일 수 있다.

[121] 본 명세서에서 용어 지환족 고리 구조는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 방향족 고리 구조가 아닌 고리형 탄화수소 구조를 의미한다. 지환족 고리 구조는 1가 잔기 혹은 2가 잔기의 형태로 블록 공중합체 내에 포함되어 있을 수 있다. 상기 지환족 고리 구조는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 예를 들면, 탄소수 3 내지 30, 탄소수 3 내지 25, 탄소수 3 내지 21, 탄소수 3 내지 18 또는 탄소수 3 내지 13의

지환족 고리 구조일 수 있다.

[122] 상기와 같은 제 1 블록과 함께 포함되는 제 2 블록은, 상기 제 1 블록과는 화학적으로 다른 블록이다. 이러한 제 2 블록은 할로겐 원자, 예를 들면, 염소 원자 또는 불소 원자를 포함하는 블록일 수 있다. 상기 제 2 블록은 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, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하, 6개 이하 또는 5개 이하일 수 있다. 상기 제 2 블록은 고리 구조를 포함하고, 이러한 고리 구조에 상기 할로겐 원자가 치환되어 있을 수 있다. 상기 고리 구조는 전술한 방향족 구조, 아릴기 또는 아릴렌기일 수 있다.

[123] 상기에서 용어 측쇄 사슬은, 고분자의 주쇄에 연결된 사슬을 의미하고, 용어 사슬 형성 원자는, 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 계산에 포함되지 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.

[124] 전술한 조건의 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.

[125] 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.

[126] 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.

[127] 측쇄 사슬이 방향족 구조와 같은 고리 구조에 연결되는 경우에 상기 사슬은 고리 구조에 직접 연결되어 있거나, 혹은 링커를 매개로 연결되어 있을 수 있다.

상기 링커로는, 산소 원자, 황 원자, $-NR_1-$, $-S(=O)_2-$, 카보닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$가 예시될 수 있다. 상기에서 R_1은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기일 수 있으며, X_1은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_2-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기일 수 있고, 상기에서 R_2는, 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기일 수 있다. 적절한 링커로는 산소 원자가 예시될 수 있다. 측쇄 사슬은, 예를 들면, 산소 원자 또는 질소 원자를 매개로 방향족 구조와 같은 고리 구조에 연결되어 있을 수 있다.

[128] 전술한 방향족 구조와 같은 고리 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, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$가 예시될 수 있고, 상기에서 X_1은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기일 수 있다. 방향족 구조를 주쇄에 연결하는 적절한 링커로는, $-C(=O)-O-$ 또는 $-O-C(=O)-$가 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[129] 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.

[130] 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.

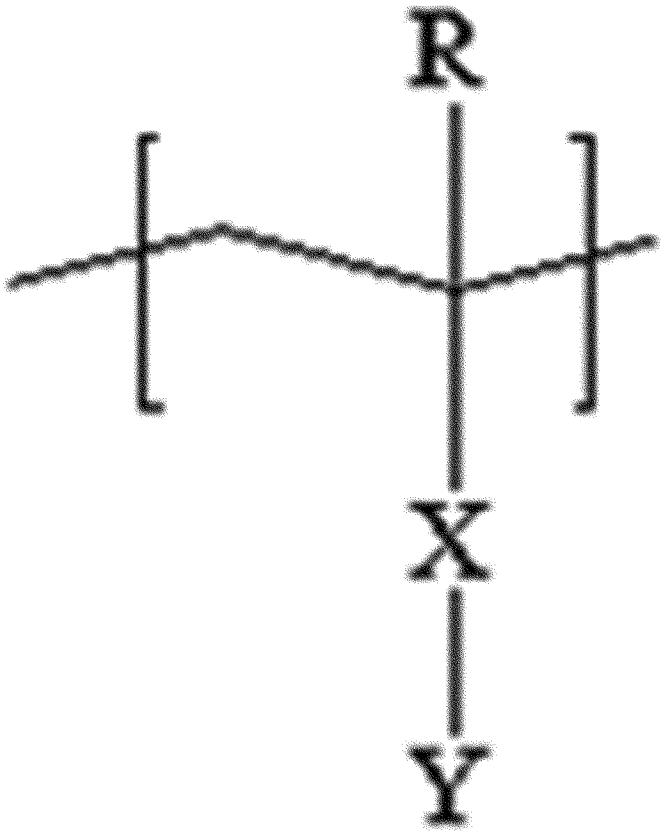
[131] 블록 공중합체에서 제 1 및 제 2 블록이 모두 방향족 구조를 포함하는 경우에, 적절한 상분리 구조의 구현을 위하여 제 1 블록은 할로겐 원자를 포함하지 않는 방향족 구조를 포함하고, 제 2 블록은 할로겐 원자를 포함하는 방향족 구조를 포함할 수 있다. 또한, 상기 제 1 블록의 방향족 구조에는 상기 언급한 측쇄 사슬이 직접 또는 산소나 질소를 포함하는 링커를 매개로 연결되어 있을 수 있다.

[132] 블록 공중합체가 측쇄 사슬을 가지는 블록을 포함하는 경우에 이 블록은 예를 들면, 하기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 블록일 수 있다. 상기 블록은 하기 화학식 1의 단위를 주성분으로 포함하는 블록일 수 있다. 본 명세서에서 어떤 블록이 어떤 단위를 주성분으로 포함한다는 것은, 그 블록이 상기 단위를 중량을 기준으로 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상 또는 95% 이상 포함하는 경우이거나, 혹은 상기 단위를 60몰% 이상, 70몰% 이상, 80몰% 이상,

90몰% 이상 또는 95몰% 이상 포함하는 경우를 의미할 수 있다.

[133] [화학식 1]

[134]



[135] 화학식 1에서 R은 수소 또는 알킬기이고, X는 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 카보닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$이며, 상기에서 X_1은 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, Y는 사슬 형성 원자를 가지는 상기 측쇄 사슬이 연결된 고리 구조를 포함하는 1가 치환기이다.

[136] 화학식 1에서 Y는 적어도 고리 구조를 포함하는 치환기이고, 예를 들어 상기 고리 구조가 방향족 고리인 경우 상기 사슬 형성 원자의 수는 3개 이상일 수 있고, 고리 구조가 지환족 고리 구조인 경우에 상기 사슬 형성 원자의 수는 8개 이상일 수 있다. 상기 고리 구조가 방향족 고리 구조인 경우에도 사슬 형성 원자는 5개 이상, 7개 이상 또는 8개 이상일 수 있다.

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

[138] 화학식 1에서 Y의 1가 치환기는, 적어도 3개 또는 8개의 사슬 형성 원자로 형성되는 사슬 구조를 포함한다.

[139] 전술한 바와 같이 본 출원에서 용어 사슬 형성 원자는, 소정 사슬, 예를 들면, 측쇄 사슬의 직쇄 구조를 형성하는 원자를 의미한다. 상기 사슬은 직쇄형이거나,

분지형일 수 있으나, 사슬 형성 원자의 수는 가장 긴 직쇄를 형성하고 있는 원자의 수만으로 계산되며, 상기 사슬 형성 원자에 결합되어 있는 다른 원자(예를 들면, 사슬 형성 원자가 탄소 원자인 경우에 그 탄소 원자에 결합하고 있는 수소 원자 등)는 계산되지 않는다. 또한, 분지형 사슬인 경우에 상기 사슬 형성 원자의 수는 가장 긴 사슬을 형성하고 있는 사슬 형성 원자의 수로 계산될 수 있다. 예를 들어, 상기 사슬이 n-펜틸기인 경우에 사슬 형성 원자는 모두 탄소로서 그 수는 5이고, 상기 사슬이 2-메틸펜틸기인 경우에도 사슬 형성 원자는 모두 탄소로서 그 수는 5이다. 상기 사슬 형성 원자로는, 탄소, 산소, 황 또는 질소 등이 예시될 수 있고, 적절한 사슬 형성 원자는 탄소, 산소 또는 질소이거나, 탄소 또는 산소일 수 있다. 상기 사슬 형성 원자의 수는 3 이상, 5 이상, 7 이상, 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. 상기 사슬 형성 원자의 적절한 하한은 전술한 바와 같이 고리 구조의 종류에 따라서 결정될 수 있다.

[140] 화학식 1의 블록은 블록 공중합체가 우수한 자기 조립 특성을 나타내고, 전술한 조건를 만족하도록 할 수 있다.

[141] 하나의 예시에서 상기 사슬은, 직쇄 알킬기와 같은 직쇄 탄화수소 사슬일 수 있다. 이러한 경우에 알킬기는, 탄소수 3 이상, 탄소수 5 이상, 탄소수 7 이상 탄소수 8 이상, 탄소수 8 내지 30, 탄소수 8 내지 25, 탄소수 8 내지 20 또는 탄소수 8 내지 16의 알킬기일 수 있다. 상기 알킬기의 탄소 원자 중 하나 이상은 임의로 산소 원자로 치환되어 있을 수 있고, 상기 알킬기의 적어도 하나의 수소 원자는 임의적으로 다른 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.

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

[143] 상기 사슬은 상기 고리 구조에 직접 연결되어 있거나, 혹은 링커를 매개로 연결되어 있을 수 있다. 상기 링커로는, 산소 원자, 황 원자, $-NR_1-$, $-S(=O)_2-$, 카보닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$가 예시될 수 있고, 상기에서 R_1은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기일 수 있으며, X_1은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_2-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기일 수 있고, 상기에서 R_2는, 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기일 수 있다. 적절한 링커로는 산소 원자 또는 질소 원자가 예시될 수 있다. 상기 사슬은, 예를 들면, 산소 원자 또는 질소 원자를 매개로 방향족 구조에 연결되어 있을 수 있다. 이러한 경우에 상기 링커는 산소 원자이거나, $-NR_1-$(상기에서 R_1은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기)일 수 있다.

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

[145] [화학식 2]

[146]



[147] 화학식 2에서 P는 아릴렌기 또는 사이클로알킬렌기이고, Q는 단일 결합, 산소 원자 또는 -NR_3-이며, 상기에서 R_3는, 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, Z는 P가 아릴렌기인 경우에 3개 이상의 사슬 형성 원자를 가지는 상기 사슬이고, P가 사이클로알킬렌기인 경우에는 8개 이상의 사슬 형성 원자를 가지는 상기 사슬이다. 화학식 1의 Y가 상기 화학식 2의 치환기인 경우에 상기 화학식 2의 P가 화학식 1의 X에 직접 연결되어 있을 수 있다.

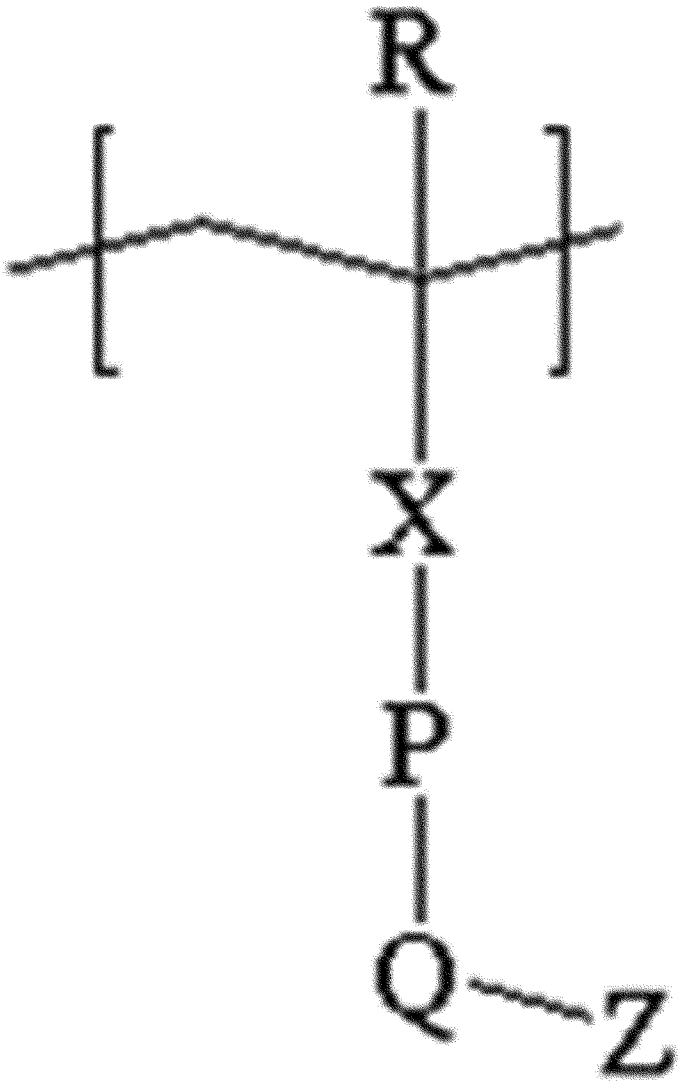
[148] 화학식 2에서 P의 적절한 예시로는, 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기, 예를 들면, 페닐렌기를 예시할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[149] 화학식 2에서 Q는 적절한 예시로는, 산소 원자 또는 -NR_1-(상기에서 R_1은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기) 등을 들 수 있다.

[150] 화학식 1의 단위(이하, 제 1 블록의 단위로 호칭될 수 있다.)의 하나의 예시로는, 하기 화학식 3으로 표시되는 단위가 있다. 이러한 단위는, 본 명세서에서 제 1A 블록 단위로 지칭될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[151] [화학식 3]

[152]

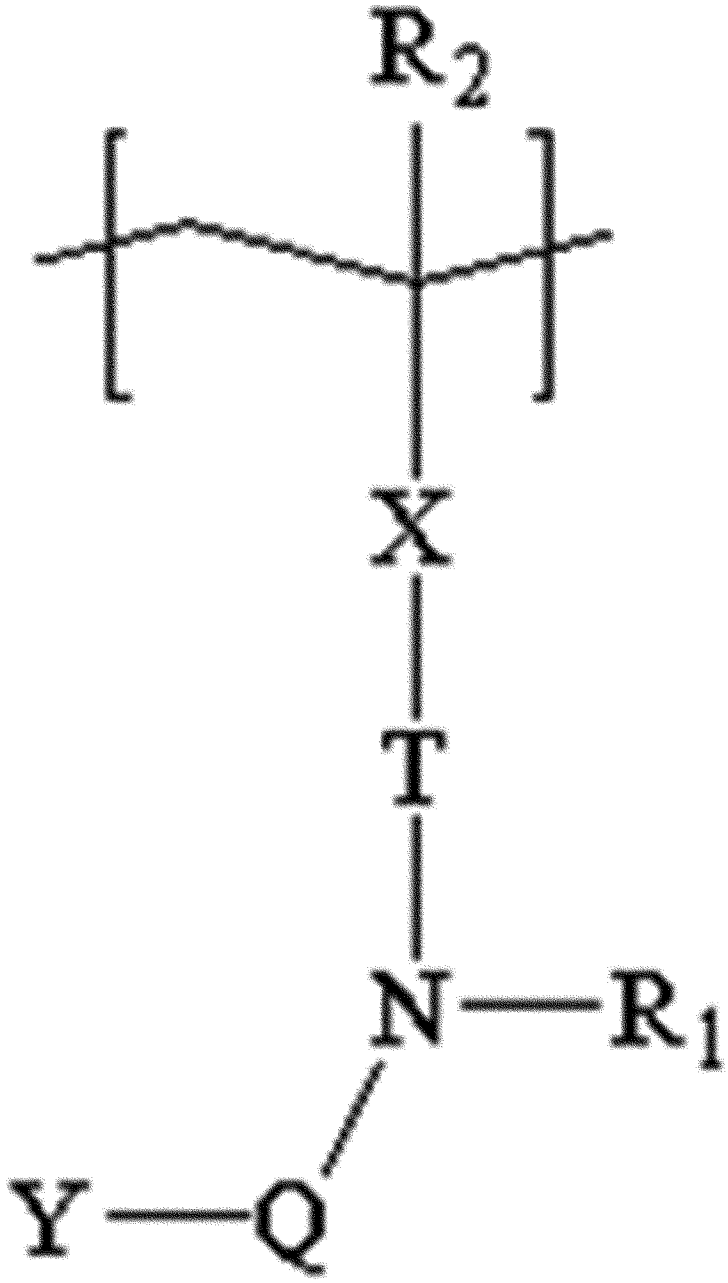


[153] 화학식 3에서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 단일 결합, 산소 원자, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-이고, P는 아릴렌기이고, Q는 산소 원자 또는 $-NR_3-$이고, 상기에서 R_3는, 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, Z는 사슬 형성 원자가 8개 이상인 직쇄 사슬이다. 다른 예시에서 화학식 3의 Q는 산소 원자일 수 있다.

[154] 다른 예시에서 제 1 블록 단위는 하기 화학식 4로 표시될 수 있다. 이러한 단위는, 본 명세서에서 제 1B 블록 단위로 호칭될 수 있다.

[155] [화학식 4]

[156]



[157] 화학식 4에서 R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 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_1은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, T는 단일 결합 또는 아릴렌기이고, Q는 단일 결합 또는 카보닐기이며, Y는 사슬 형성 원자가 8개 이상인 사슬이다.

[158] 제 1B 블록 단위인 상기 화학식 4에서 X는 단일 결합, 산소 원자, 카보닐기, $-C(=O)-O-$ 또는 $-O-C(=O)-$일 수 있다.

[159] 제 1B 블록 단위에 포함되는 상기 Y의 사슬의 구체적인 예로는, 화학식 1에서

기술한 내용이 유사하게 적용될 수 있다.

[160] 다른 예시에서 상기 제 1 블록 단위는 상기 화학식 1, 3 및 4 중 어느 하나의 화학식에서 사슬 형성 원자가 8개 이상인 사슬의 적어도 하나의 사슬 형성 원자가 전기 음성도가 3 이상인 단위일 수 있다. 상기 원자의 전기 음성도는 다른 예시에서는 3.7 이하일 수 있다. 본 명세서에서 이러한 단위는 제 1C 블록 단위로 호칭될 수 있다. 상기에서 전기 음성도가 3 이상인 원자로는, 질소 원자 또는 산소 원자가 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[161] 블록 공중합체에 상기 제 1A, 1B 또는 1C 블록 단위를 포함하는 제 1 블록과 함께 포함될 수 있는 다른 블록(이하, 제 2 블록으로 지칭할 수 있다.)의 종류는 특별히 제한되지 않는다.

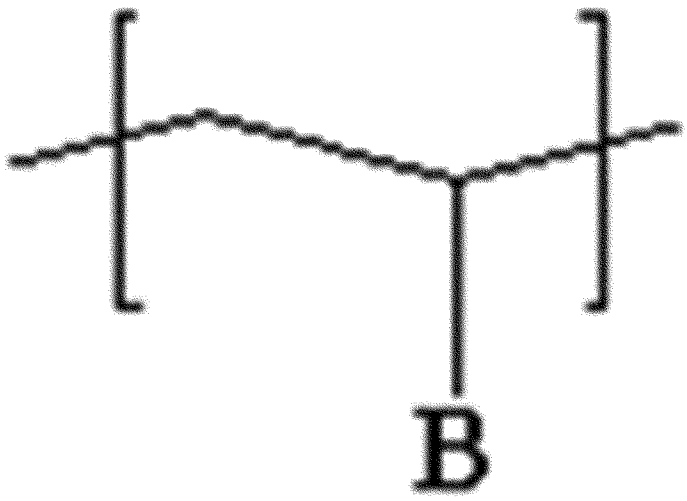
[162] 예를 들면, 상기 제 2 블록은, 폴리비닐피롤리돈 블록, 폴리락트산(polylactic acid) 블록, 폴리비닐피리딘 블록, 폴리스티렌 또는 폴리트리메틸실릴스티렌(poly trimethylsilylstyrene) 등과 같은 폴리스티렌(polystyrene) 블록, 폴리에틸렌옥시드(polyethylene oxide)와 같은 폴리알킬렌옥시드 블록, 폴리부타디엔(poly butadiene) 블록, 폴리이소프렌(poly isoprene) 블록 또는 폴리에틸렌(poly ethylene) 등의 폴리올레핀 블록이 예시될 수 있다. 이러한 블록은 본 명세서에서 제 2A 블록으로 지칭될 수 있다.

[163] 하나의 예시에서 상기 제 1A, 1B 또는 1C 블록 단위를 포함하는 제 1 블록과 함께 포함될 수 있는 제 2 블록으로는 하나 이상의 할로겐 원자를 포함하는 방향족 구조를 가지는 블록일 수 있다.

[164] 이러한 제 2 블록은, 예를 들면, 하기 화학식 5로 표시되는 단위를 포함하는 블록일 수 있다. 상기 화학식 5의 단위는 본 명세서에서 제 2B 블록 단위로 지칭될 수 있다. 제 2 블록은 상기 제 2B 블록 단위를 주성분으로 포함할 수 있다.

[165] [화학식 5]

[166]



[167] 화학식 5에서 B는 하나 이상의 할로겐 원자를 포함하는 방향족 구조를 가지는

1가 치환기이다.

[168] 이러한 단위를 포함하는 제 2 블록은, 제 1 블록과 우수한 상호 작용을 나타내어 블록 공중합체가 우수한 자기 조립 특성 등을 나타내도록 할 수 있다.

[169] 화학식 5에서 방향족 구조는, 예를 들면, 탄소수 6 내지 18 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 구조일 수 있다.

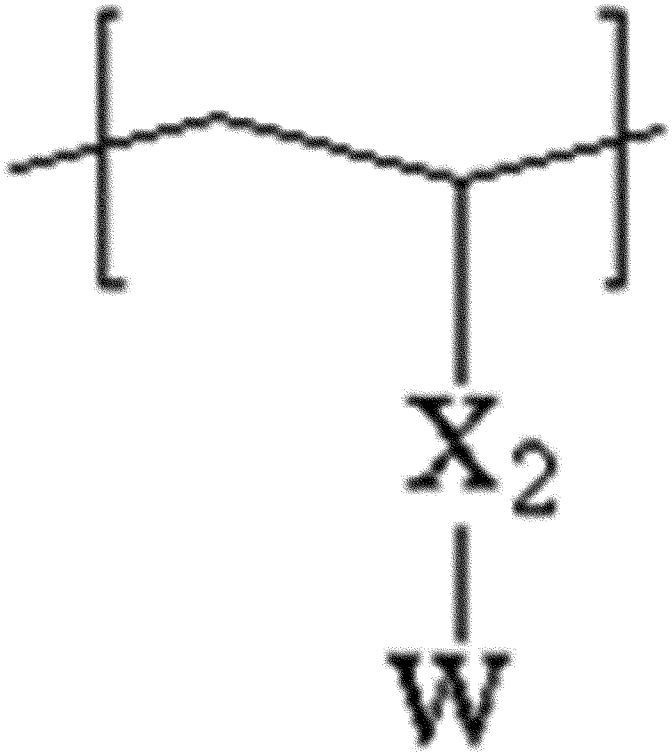
[170] 또한, 화학식 5에 포함되는 할로겐 원자로는, 불소 원자 또는 염소 원자 등이 예시될 수 있고, 적절하게는 불소 원자가 사용될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[171] 하나의 예시에서 화학식 5의 B는 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의 할로겐 원자로 치환된 탄소수 6 내지 12의 방향족 구조를 가지는 1가 치환기일 수 있다. 상기에서 할로겐 원자의 개수의 상한은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하의 할로겐 원자가 존재할 수 있다.

[172] 예를 들어, 제 2B 블록 단위인 화학식 5는 하기 화학식 6으로 표시될 수 있다.

[173] [화학식 6]

[174]



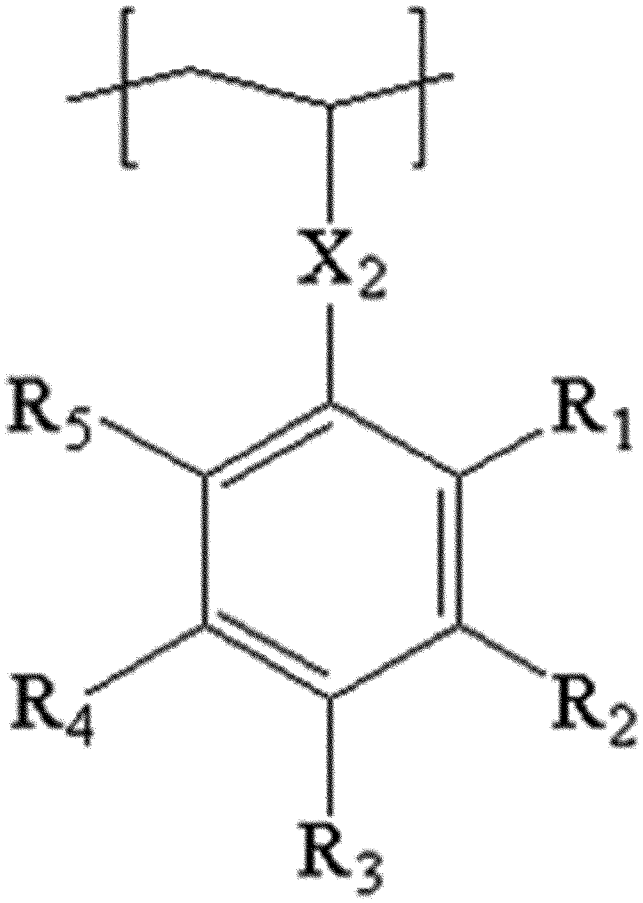
[175] 화학식 6에서 X_2는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$이며, 상기에서 X_1은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, W는 적어도 1개의 할로겐 원자를 포함하는 아릴기이다. 상기에서 W는 적어도

1개의 할로겐 원자로 치환된 아릴기, 예를 들면, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의 할로렌 원자로 치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기일 수 있다.

[176] 제 2B 블록 단위는, 예를 들면, 하기 화학식 7로 표시될 수 있다.

[177] [화학식 7]

[178]



[179] 화학식 7에서 X_2는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$이며, 상기에서 X_1은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, R_1 내지 R_5는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 할로알킬기 또는 할로겐 원자이고, R_1 내지 R_5가 포함하는 할로겐 원자의 수는 1개 이상이다.

[180] 화학식 7에서 X_2는, 다른 예시에서 단일 결합, 산소 원자, 알킬렌기, $-C(=O)-O-$ 또는 $-O-C(=O)-$일 수 있다.

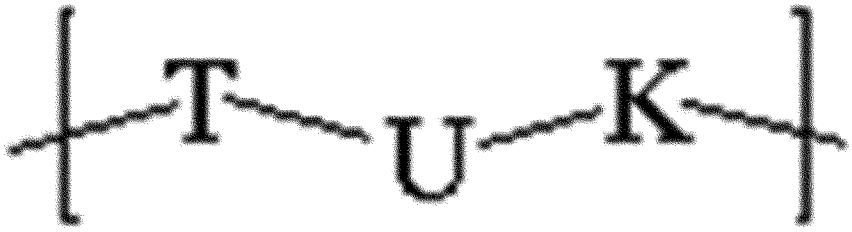
[181] 화학식 7에서 R_1 내지 R_5는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 할로알킬기 또는 할로겐 원자이되, R_1 내지 R_5는 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의 할로겐 원자, 예를 들면, 불소 원자를 포함할 수 있다. R_1 내지 R_5에 포함되는 할로겐 원자, 예를 들면, 불소 원자는, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하일 수 있다.

[182] 하나의 예시에서 상기 제 2 블록은, 하기 화학식 8로 표시되는 단위를 포함하는 블록일 수 있다. 이러한 블록은, 본 명세서에서 제 2C 블록 단위로 지칭될 수

있다. 제 2 블록은 상기 제 2C 블록 단위를 주성분으로 포함할 수 있다.

[183] [화학식 8]

[184]



[185] 화학식 8에서 T 및 K는 각각 독립적으로 산소 원자 또는 단일 결합이고, U는 알킬렌기이다.

[186] 일 예시에서 상기 제 2C 블록 단위는, 상기 화학식 10에서 U는 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기인 단위일 수 있다.

[187] 제 2C 블록 단위는, 상기 화학식 8의 T 및 K 중에서 어느 하나가 단일 결합이고, 다른 하나가 산소 원자인 블록일 수 있다. 이러한 블록 단위에서 상기 U는 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기인 블록일 수 있다.

[188] 제 2C 블록 단위은, 상기 화학식 8의 T 및 K가 모두 산소 원자인 블록일 수 있다. 이러한 단위에서 상기 U는 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기인 단위일 수 있다.

[189] 제 2 블록은 또 다른 예시에서 금속 원자 또는 준금속 원자를 하나 이상 포함하는 단위를 가지는 블록일 수 있다. 이러한 블록은 본 명세서에서 제 2D 블록으로 지칭될 수 있다. 이러한 블록은, 예를 들어, 블록 공중합체를 사용하여 형성한 자기 조립된 막에 대하여 에칭 공정이 진행되는 경우에, 에칭 선택성을 개선할 수 있다.

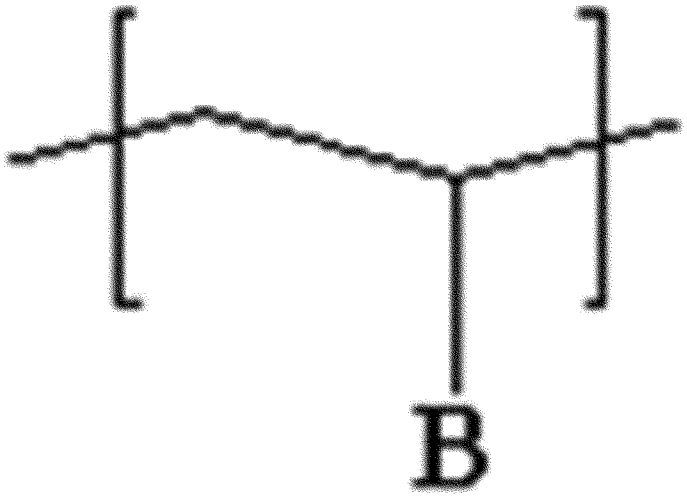
[190] 제 2D 블록에 포함되는 금속 또는 준금속 원자로는, 규소 원자, 철 원자 또는 붕소 원자 등이 예시될 수 있지만, 블록 공중합체에 포함되는 다른 원자와의 차이에 의해 적절한 에칭 선택성을 보일 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[191] 제 2D 블록은, 상기 금속 또는 준금속 원자와 함께 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의 할로겐 원자, 예를 들면, 불소 원자를 포함할 수 있다. 제 2D 블록에 포함되는 불소 원자와 같은 할로겐 원자는, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하일 수 있다.

[192] 제 2D 블록은, 하기 화학식 9로 표시되는 단위(제 2D 블록 단위)를 포함할 수 있다. 제 2D 블록은 상기 제 2D 블록 단위를 주성분으로 포함할 수 있다.

[193] [화학식 9]

[194]



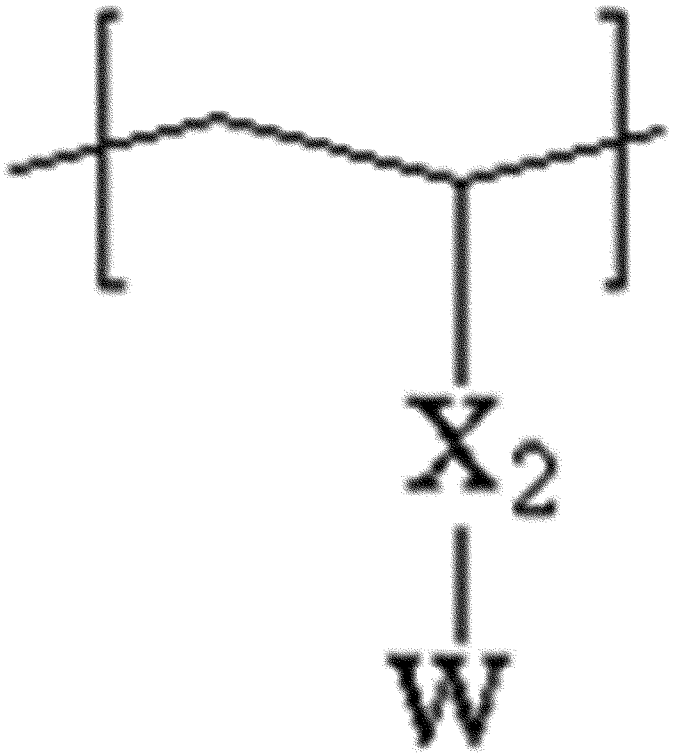
[195] 화학식 9에서 B는 금속 원자 또는 준금속 원자를 포함하는 치환기 및 할로겐 원자를 포함하는 방향족 구조를 가지는 1가 치환기일 수 있다.

[196] 화학식 9의 상기 방향족 구조는, 탄소수 6 내지 12의 방향족 구조, 예를 들면, 아릴기이거나, 아릴렌기일 수 있다.

[197] 화학식 9의 제2 2D 블록 단위는, 예를 들면, 하기 화학식 10으로 표시될 수 있다.

[198] [화학식 10]

[199]



[200] 화학식 10에서 X_2는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_1-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$이며, 상기에서 R_1은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 상기에서 X_1은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_2-$, $S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이며, W는 금속 원자 또는 준금속 원자를 포함하는 치환기 및 적어도 1개의 할로겐 원자를 포함하는 아릴기이다.

[201] 상기에서 W는, 금속 원자 또는 준금속 원자를 포함하는 치환기 및 적어도 1개의 할로겐 원자를 포함하는 탄소수 6 내지 12의 아릴기일 수 있다.

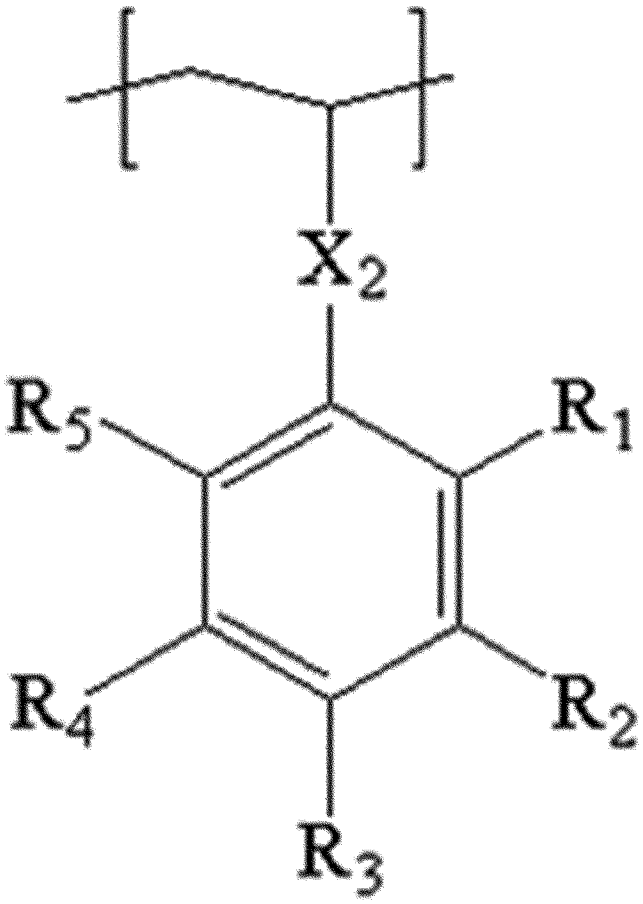
[202] 이러한 아릴기에서 상기 금속 원자 또는 준금속 원자를 포함하는 치환기는 적어도 1개 또는 1개 내지 3개 포함되어, 상기 할로겐 원자는 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상 포함될 수 있다.

[203] 상기에서 할로겐 원자는, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하로 포함될 수 있다.

[204] 화학식 10의 제 2D 블록 단위는, 예를 들면, 하기 화학식 11로 표시될 수 있다.

[205] [화학식 11]

[206]



[207] 화학식 11에서 X_2는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_1-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$이며, 상기에서 R_1은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 상기에서 X_1은 단일

결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_2-$, $S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이며, R_1 내지 R_5는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 할로알킬기, 할로겐 원자 및 금속 또는 준금속 원자를 포함하는 치환기이고, R_1 내지 R_5 중 적어도 하나는 할로겐 원자이며, R_1 내지 R_5 중 적어도 하나는 금속 또는 준금속 원자를 포함하는 치환기이다.

[208] 화학식 11에서 R_1 내지 R_5 중 적어도 1개, 1개 내지 3개 또는 1개 내지 2개는 전술한 금속 원자 또는 준금속 원자를 포함하는 치환기일 수 있다.

[209] 화학식 11에서 R_1 내지 R_5에는 할로겐 원자가 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상 포함될 수 있다. R_1 내지 R_5에 포함되는 할로겐 원자는, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하일 수 있다.

[210] 상기 기술한 내용에서 금속 또는 준금속 원자를 포함하는 치환기로는, 트리알킬실록시기, 페로세닐(ferrocenyl)기, 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴오켄(polyhedral oligomeric silsesquioxane)기 등과 같은 실세스퀴옥사닐기 또는 카보레이닐(carboranyl)기 등이 예시될 수 있지만, 이러한 치환기는, 적어도 하나의 금속 또는 준금속 원자를 포함하여, 에칭 선택성이 확보될 수 있도록 선택된다면 특별히 제한되지 않는다.

[211] 제 2 블록은 또 다른 예시에서 전기 음성도가 3 이상인 원자로서 할로겐 원자가 아닌 원자(이하, 비할로겐 원자로 호칭될 수 있다.)를 포함하는 블록일 수 있다. 상기와 같은 블록은 본 명세서에서 제 2E 블록으로 호칭될 수 있다. 제 2E 블록에 포함되는 상기 비할로겐 원자의 전기 음성도는 다른 예시에서는 3.7 이하일 수 있다.

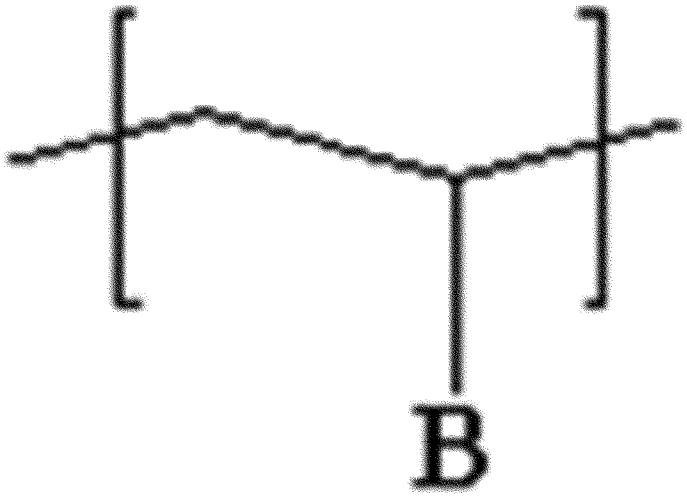
[212] 제 2E 블록에 포함되는 상기 비할로겐 원자로는, 질소 원자 또는 산소 원자 등이 예시될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[213] 제 2E 블록은, 상기 전기 음성도가 3 이상인 비할로겐 원자와 함께 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의 할로겐 원자, 예를 들면, 불소 원자를 포함할 수 있다. 제 2E 블록에 포함되는 불소 원자와 같은 할로겐 원자는, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하일 수 있다.

[214] 제 2E 블록은, 하기 화학식 12로 표시되는 단위(제 2E 블록 단위)를 포함할 수 있다. 상기 단위는 제 2E 블록에 주성분으로 포함될 수 있다.

[215] [화학식 12]

[216]



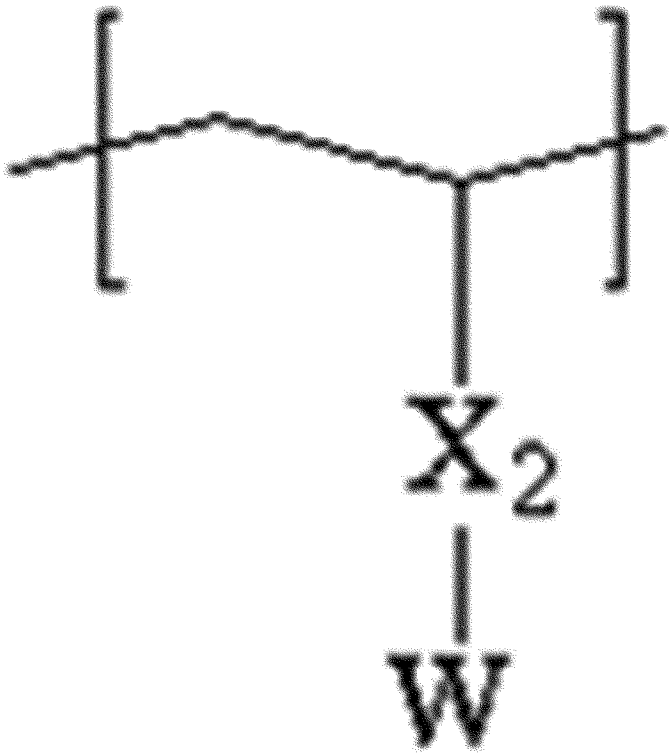
[217] 화학식 12에서 B는 전기 음성도가 3 이상인 비할로겐 원자를 포함하는 치환기 및 할로겐 원자를 포함하는 방향족 구조를 가지는 1가 치환기일 수 있다.

[218] 화학식 12의 상기 방향족 구조는, 탄소수 6 내지 12의 방향족 구조, 예를 들면, 아릴기이거나, 아릴렌기일 수 있다.

[219] 화학식 12의 단위는, 다른 예시에서 하기 화학식 13으로 표시될 수 있다.

[220] [화학식 13]

[221]



[222] 화학식 13에서 X_2는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_1-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$이며, 상기에서 R_1은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 상기에서 X_1은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_2-$, $S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이며, W는 전기 음성도가 3 이상인 비할로겐 원자를 포함하는 치환기 및 적어도 1개의 할로겐 원자를 포함하는 아릴기이다.

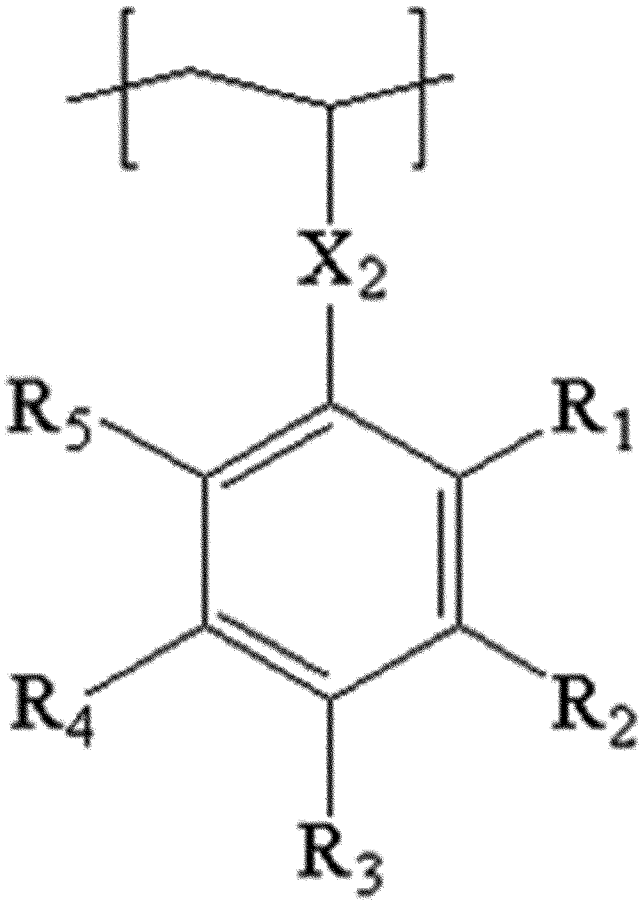
[223] 상기에서 W는, 전기 음성도가 3 이상인 비할로겐 원자를 포함하는 치환기 및 적어도 1개의 할로겐 원자를 포함하는 탄소수 6 내지 12의 아릴기일 수 있다.

[224] 이러한 아릴기에서 상기 전기 음성도가 3 이상인 비할로겐 원자를 포함하는 치환기는 적어도 1개 또는 1개 내지 3개 포함될 수 있다. 도한, 상기 할로겐 원자는 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상 포함될 수 있다. 상기에서 할로겐 원자는, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하로 포함될 수 있다.

[225] 화학식 12의 단위는, 다른 예시에서 하기 화학식 14로 표시될 수 있다.

[226] [화학식 14]

[227]



[228] 화학식 14에서 X_2는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_1-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$이며, 상기에서 R_1은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 상기에서 X_1은 단일

결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_2-$, $S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이며, R_1 내지 R_5는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 할로알킬기, 할로겐 원자 및 전기 음성도가 3 이상인 비할로겐 원자를 포함하는 치환기이고, R_1 내지 R_5 중 적어도 하나는 할로겐 원자이며, R_1 내지 R_5 중 적어도 하나는 전기 음성도가 3 이상인 비할로겐 원자를 포함하는 치환기이다.

[229] 화학식 14에서 R_1 내지 R_5 중 적어도 1개, 1개 내지 3개 또는 1개 내지 2개는 전술한 전기 음성도가 3 이상인 비할로겐 원자를 포함하는 치환기일 수 있다.

[230] 화학식 14에서 R_1 내지 R_5에는 할로겐 원자가 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상 포함될 수 있다. R_1 내지 R_5에 포함되는 할로겐 원자는, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하일 수 있다.

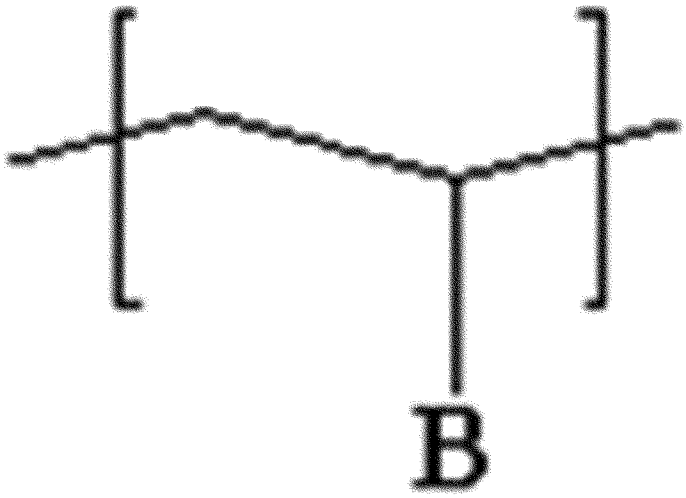
[231] 상기 기술한 내용에서 전기 음성도가 3 이상인 비할로겐 원자를 포함하는 치환기로는, 히드록시기, 알콕시기, 카복실기, 아미도기, 에틸렌 옥시드기, 니트릴기, 피리딘기 또는 아미노기 등이 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[232] 다른 예시에서 제 2 블록은, 헤테로고리 치환기를 가지는 방향족 구조를 포함할 수 있다. 이러한 제 2 블록은 본 명세서에서 제 2F 블록으로 지칭될 수 있다.

[233] 제 2F 블록은 하기 화학식 15로 표시되는 단위를 포함할 수 있다. 하기 단위는 제 2F 블록에 주성분으로 포함될 수 있다.

[234] [화학식 15]

[235]



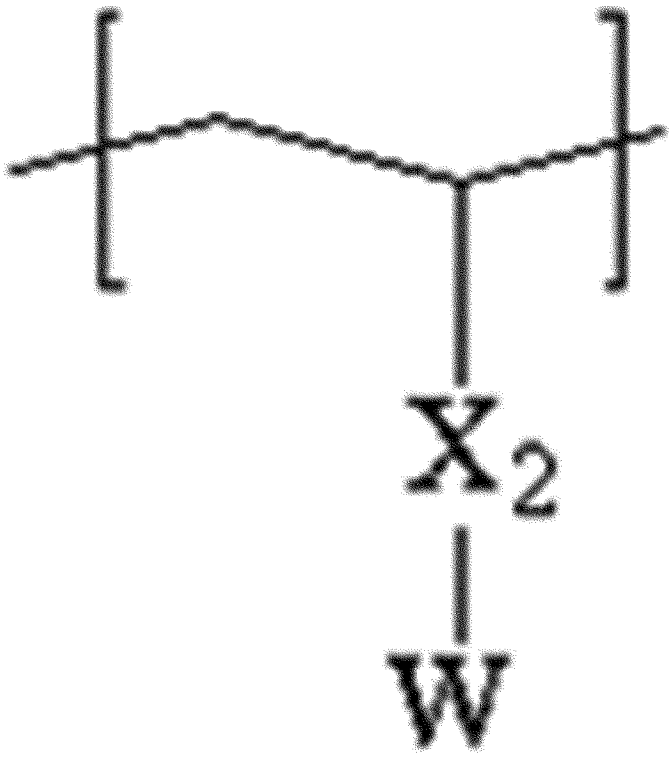
[236] 화학식 15에서 B는 헤테로고리 치환기로 치환된 탄소수 6 내지 12의 방향족 구조를 가지는 1가 치환기이다.

[237] 화학식 15의 방향족 구조는, 필요한 경우에 하나 이상이 할로겐 원자를 포함할 수 있다.

[238] 화학식 15의 단위는 하기 화학식 16로 표시될 수 있다.

[239] [화학식 16]

[240]

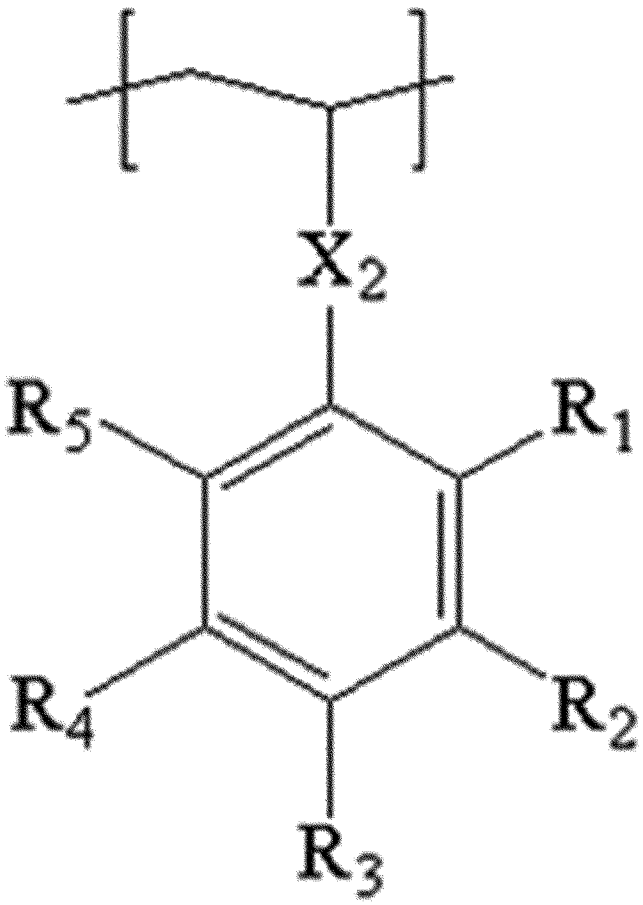


[241] 화학식 16에서 X_2는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_1-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$이며, 상기에서 R_1은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 상기에서 X_1은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_2-$, $S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이며, W는 헤테로고리 치환기를 가지는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이다.

[242] 화학식 16의 단위는 하기 화학식 17로 표시될 수 있다.

[243] [화학식 17]

[244]



[245] 화학식 17에서 X_2는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_1-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$이며, 상기에서 R_1은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 상기에서 X_1은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_2-$, $S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이며, R_1 내지 R_5는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 할로알킬기, 할로겐 원자 및 헤테로고리 치환기이고, R_1 내지 R_5 중 적어도 하나는 헤테로고리 치환기이다.

[246] 화학식 17에서 R_1 내지 R_5 중 적어도 하나, 예를 들면, 1개 내지 3개 또는 1개 내지 2개는, 상기 헤테로고리 치환기이고, 나머지는 수소 원자, 알킬기 또는 할로겐 원자이거나, 수소 원자 또는 할로겐 원자이거나 또는 수소 원자일 수 있다.

[247] 전술한 헤테로고리 치환기로는, 프탈이미드 유래 치환기, 싸이오펜 유래 치환기, 싸이아졸 유래 치환기, 카바졸 유래 치환기 또는 이미다졸 유래 치환기 등이 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[248] 본 출원의 블록 공중합체는 전술한 제 1 블록 중에서 하나 이상을 포함하고, 또한 전술한 제 2 블록 중에서 하나 이상을 포함할 수 있다. 이러한 블록 공중합체는 2개의 블록 또는 3개의 블록을 포함하거나, 그 이상의 블록을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 블록 공중합체는, 상기 제 1 블록 중에서 어느 하나와

상기 제 2 블록 중에서 어느 하나를 포함하는 디블록 공중합체일 수 있다.

[249] 상기와 같은 블록 공중합체를 제조하는 구체적인 방법은, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 각 블록을 형성할 수 있는 단량체를 사용하여 공지의 블록 공중합체의 제조 방법을 적용하여 상기 블록 공중합체를 제조할 수 있다.

[250] 예를 들면, 블록 공중합체는 상기 단량체를 사용한 LRP(Living Radical Polymerization) 방식으로 제조할 있다. 예를 들면, 유기 희토류 금속 복합체를 중합 개시제로 사용하거나, 유기 알칼리 금속 화합물을 중합 개시제로 사용하여 알칼리 금속 또는 알칼리토금속의 염 등의 무기산염의 존재 하에 합성하는 음이온 중합, 유기 알칼리 금속 화합물을 중합 개시제로 사용하여 유기 알루미늄 화합물의 존재 하에 합성하는 음이온 중합 방법, 중합 제어제로서 원자 이동 라디칼 중합제를 이용하는 원자이동 라디칼 중합법(ATRP), 중합 제어제로서 원자이동 라디칼 중합제를 이용하되 전자를 발생시키는 유기 또는 무기 환원제 하에서 중합을 수행하는 ARGET(Activators Regenerated by Electron Transfer) 원자이동 라디칼 중합법(ATRP), ICAR(Initiators for continuous activator regeneration) 원자이동 라디칼 중합법(ATRP), 무기 환원제 가역 부가-개열 연쇄 이동제를 이용하는 가역 부가-개열 연쇄 이동에 의한 중합법(RAFT) 또는 유기 텔루륨 화합물을 개시제로서 이용하는 방법 등이 있으며, 이러한 방법 중에서 적절한 방법이 선택되어 적용될 수 있다.

[251] 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.

[252] 블록 공중합체의 제조 시에 상기 단량체를 사용하여 형성하는 블록과 함께 상기 공중합체에 포함되는 다른 블록을 형성하는 방식은 특별히 제한되지 않고, 목적하는 블록의 종류를 고려하여 적절한 단량체를 선택하여 상기 다른 블록을 형성할 수 있다.

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

[254] 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.

[255] 리빙 라디칼 중합 과정은, 예를 들면, 메틸렌클로라이드, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 벤젠,톨루엔, 아세톤, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 모노글라임, 디글라임, 디메틸포름아미드, 디메틸술폭사이드 또는 디메틸아세트아미드 등과 같은 용매 내에서 수행될 수 있다.

[256] 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.

[257] 상기와 같은 블록 공중합체를 사용하여 전술한 트렌치에 막을 형성하는 방식은 특별히 제한되지 않고, 자기 조립 구조를 형성하기 위하여, 예를 들면, 중성 처리 표면 상에 고분자막을 형성하는 것에 적용되고 있던 공지의 방식이 적용될 수 있다. 예를 들면, 상기 블록 공중합체를 적정한 용매에 소정 농도로 분산시켜 코팅액을 제조하고, 스핀 코팅 등의 공지의 코팅 방식으로 상기 코팅액을 코팅함으로써 고분자막을 형성할 수 있다.

[258] 필요한 경우에 상기와 같이 형성된 고분자막에서 자기 조립 구조를 형성하기 위한 어닐링(annealing) 공정이 추가로 수행될 수 있다. 이러한 어닐링은 예를 들면, 상기 층을 숙성하거나 열처리하여 수행할 수 있다.

[259] 상기 숙성 또는 열처리는, 예를 들면, 블록 공중합체의 상전이온도 또는 유리전이온도를 기준으로 수행될 수 있고, 예를 들면, 상기 유리 전이 온도 또는 상전이 온도 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 이러한 열처리가 수행되는 시간은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 약 1분 내지 72시간의 범위 내에서 수행될 수 있지만, 이는 필요에 따라서 변경될 수 있다. 또한, 고분자 박막의 열처리 온도는, 예를 들면, 100℃ 내지 250℃ 정도일 수 있으나, 이는 사용되는 블록 공중합체를 고려하여 변경될 수 있다.

[260] 상기 형성된 층은, 다른 예시에서는 상온의 비극성 용매 및/또는 극성 용매 내에서, 약 1분 내지 72 시간 동안 용매 숙성될 수도 있다.

[261] 본 출원의 패턴화 기판의 제조 방법은 또한, 상기와 같이 트렌치 내에 형성된 막의 자기 조립된 블록 공중합체에서 어느 한 블록을 선택적으로 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 블록 공중합체가 전술한 제 1 블록과 제 2 블록을 포함하는 것이라면, 상기 방법은, 블록 공중합체에서 상기 제 1 또는 제 2 블록을 선택적으로 제거하는 과정을 포함할 수 있다. 이러한 과정을 거치면, 예를 들면, 도 3에 나타난 바와 같이 선택적으로 제거되지 않은 블록(B)만이 트렌치의 내부에 존재할 수 있다. 상기 패턴화 기판의 제조 방법은 또한, 상기와 같이 블록 공중합체의 어느 하나 또는 그 이상의 블록을 선택적으로 제거한 후에 기판을 식각하는 것을 포함할 수 있다.

[262] 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.

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

[264] 또한, 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

[265] 본 출원은, 패턴화 기판의 제조 방법에 대한 것이다. 상기 방법은, 예를 들면, 전자 디바이스 및 집적 회로와 같은 장치의 제조 공정 또는 다른 용도, 예컨대 집적 광학 시스템, 자기 도메인 메모리의 가이던스 및 검출 패턴, 평판 디스플레이, 액정 디스플레이(LCD), 박막 자기 헤드 또는 유기 광 방출 다이오드 등의 제조에 적용될 수 있고, 집적 회로, 비트-패턴화된 매체 및/또는 하드 드라이브와 같은 자기 저장 디바이스 등의 개별 트랙 매체(discrete track medium)의 제조에 사용하기 위해 표면 위에 패턴을 구축하는데 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[266] 도 1은 트렌치가 형성되어 있는 기판의 예시적인 형태를 보여준다.

[267] 도 2는, 기판의 트렌치에 자기 조립된 고분자가 형성되어 있는 형태를 모식적으로 보여준다.

[268] 도 3은, 자기 조립된 블로 공중합체의 어느 한 블록을 선택적으로 제거한 후의 형태를 모시적으로 보여준다.

[269] 도 4 내지 8은, 제조예 6 내지 10의 블록 공중합체에 의해 형성된 고분자막의 SEM 사진이다.

[270] 도 9는 실시예에서 적용한 메사 구조(20)가 형성된 기판(10)의 모식도이다.

[271] 도 10은, 실시예 1에서 형성된 고분자막의 SEM 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

[272] 이하 본 출원에 따르는 실시예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명하나, 본 출원의 범위가 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[273]

[274] **1. NMR 측정**

[275] 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($CDCl_3$)에 분석 대상 물질을 약 10 mg/ml 정도의 농도로 희석시켜 사용하였고, 화학적 이동은 ppm으로 표현하였다.

[276] <적용 약어>

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

[278]

[279] **2. GPC(Gel Permeation Chromatograph)**

[280] 수평균분자량(Mn) 및 분자량 분포는 GPC(Gel permeation chromatography)를

사용하여 측정하였다. 5 mL 바이얼(vial)에 실시예 또는 비교예의 블록 공중합체 또는 거대 개시제 등의 분석 대상 물일을 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 ㎛)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.

[281] <GPC 측정 조건>

[282] 기기: Agilent technologies 사의 1200 series

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

[284] 용매: THF

[285] 컬럼온도: 35℃

[286] 샘플 농도: 1mg/mL, 200L 주입

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

[288]

[289] **3. XRD 분석 방법**

[290] XRD 분석은 포항가속기 4C 빔라인에서 시료에 X선을 투과시켜 산란 벡터(q)에 따른 산란 강도를 측정함으로써 측정하였다. 시료로는, 특별한 전처리 없이 합성된 중합체를 정제한 후에 진공 오븐에서 하루 정도 유지함으로써 건조시킨 분말 상태의 중합체를 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 분석학적인 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.

[291]

[292] **4. 표면 에너지의 측정**

[293] 표면 에너지는 물방울형 분석기(Drop Shape Analyzer, KRUSS사의 DSA100제품)를 사용하여 측정하였다. 측정하고자 하는 물질(중합체)을 플루오르벤젠(flourobenzene)에 약 2 중량%의 고형분 농도로 희석시켜 코팅액을 제조하고, 제조된 코팅액을 실리콘 웨이퍼에 약 50 nm의 두께 및 4 cm^2의 코팅

면적(가로: 2cm, 세로: 2cm)으로 스핀 코팅하였다. 코팅층을 상온에서 약 1 시간 동안 건조하고, 이어서 약 160℃에서 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.

[294]

[295] **5. 부피 분율의 측정**

[296] 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.

[297]

[298] **제조예 1. 모노머(A)의 합성**

[299] 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℃에서 약 48시간 동안 질소 조건하에서 반응시켰다. 반응 후 잔존하는 포타슘 카보네이트를 필터링하여 제거하고 반응에 사용한 아세토니트릴도 제거하였다. 여기에 DCM(dichloromethane)과 물의 혼합 용매를 첨가하여 워크업하고, 분리한 유기층을 모아서 $MgSO_4$에 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.

[300] **<NMR 분석 결과>**

[301] ^{1}H-NMR($CDCl_3$): d6.77(dd, 4H); d4.45(s, 1H); d3.89(t, 2H); d1.75(p, 2H); d1.43(p, 2H); d1.33-1.26(m, 16H); d0.88(t, 3H).

[302] 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

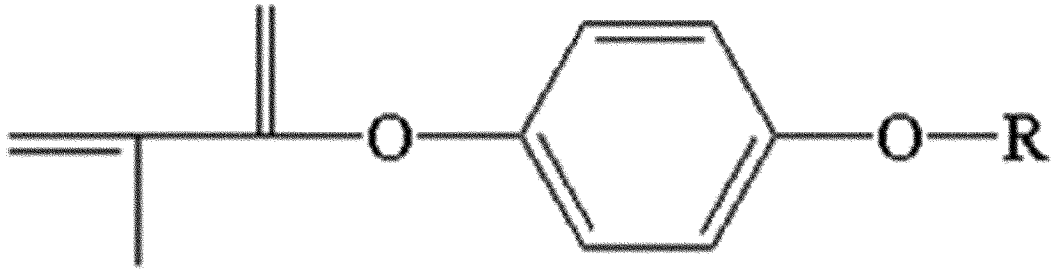
종료 후에 반응 중에 생성된 염(urea salt)을 필터로 제거하고 잔존하는 메틸렌클로라이드도 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피에서 헥산과 DCM(dichloromethane)을 이동상으로 사용하여 불순물을 제거하고, 다시 얻어진 생성물을 메탄올과 물의 혼합 용매(1:1 혼합)에서 재결정하여 흰색 고체상의 목적물(7.7 g, 22.2 mmol)을 63%의 수득률로 얻었다.

[303] **<NMR 분석 결과>**

[304] ^{1}H-NMR($CDCl_3$): 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); d1.43(p, 2H); 1.34-1.27(m, 16H); d0.88(t, 3H).

[305] [화학식 A]

[306]



[307] 화학식 A에서 R은 탄소수 12의 직쇄 알킬기이다.

[308]

[309] **제조예 2. 모노머(B)의 합성**

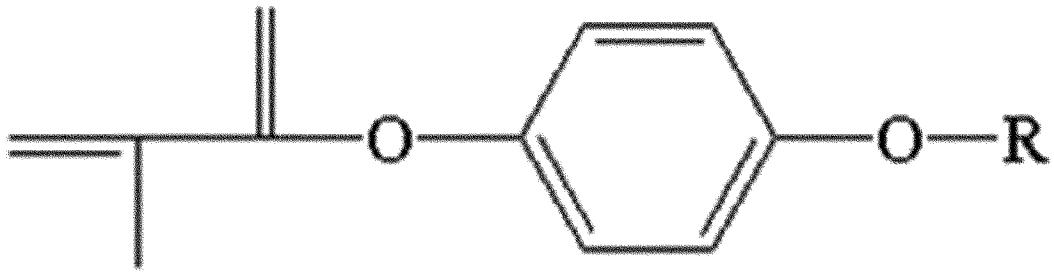
[310] 1-브로모도데칸 대신 1-브로모옥탄을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1에 준한 방식으로 하기 화학식 B의 화합물을 합성하였다. 상기 화합물에 대한 NMR 분석 결과를 하기에 나타내었다.

[311] **<NMR 분석 결과>**

[312] ^{1}H-NMR($CDCl_3$): 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).

[313] [화학식 B]

[314]



[315] 화학식 B에서 R은 탄소수 8의 직쇄 알킬기이다.

[316]

[317] **제조예 3. 모노머(C)의 합성**

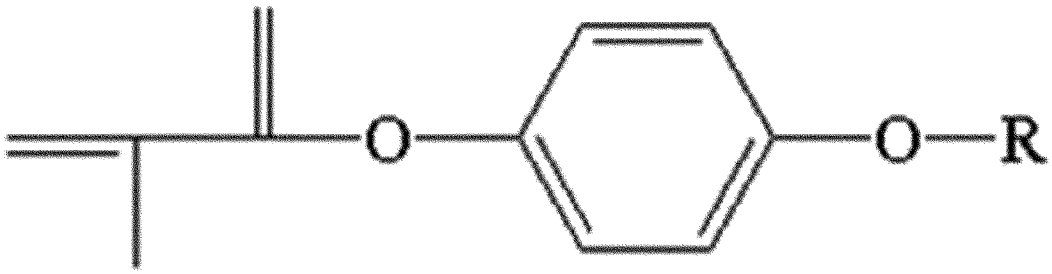
[318] 1-브로모도데칸 대신 1-브로모데칸을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1에 준한 방식으로 하기 화학식 C의 화합물을 합성하였다. 상기 화합물에 대한 NMR 분석 결과를 하기에 나타내었다.

[319] **<NMR 분석 결과>**

[320] ^{1}H-NMR($CDCl_3$): 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).

[321] [화학식 C]

[322]



[323] 화학식 C에서 R은 탄소수 10의 직쇄 알킬기이다.

[324]

[325] **제조예 4. 모노머(D)의 합성**

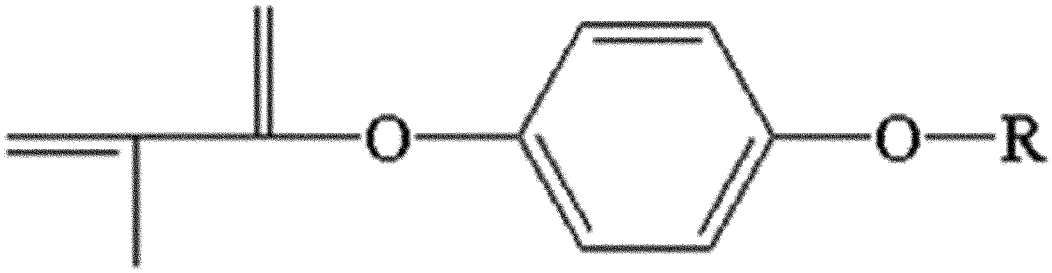
[326] 1-브로모도데칸 대신 1-브로모테트라데칸을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1에 준한 방식으로 하기 화학식 D의 화합물을 합성하였다. 상기 화합물에 대한 NMR 분석 결과를 하기에 나타내었다.

[327] **<NMR 분석 결과>**

[328] ^{1}H-NMR($CDCl_3$): 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.)

[329] [화학식 D]

[330]



[331] 화학식 D에서 R은 탄소수 14의 직쇄 알킬기이다.

[332]

[333] **제조예 5. 모노머(E)의 합성**

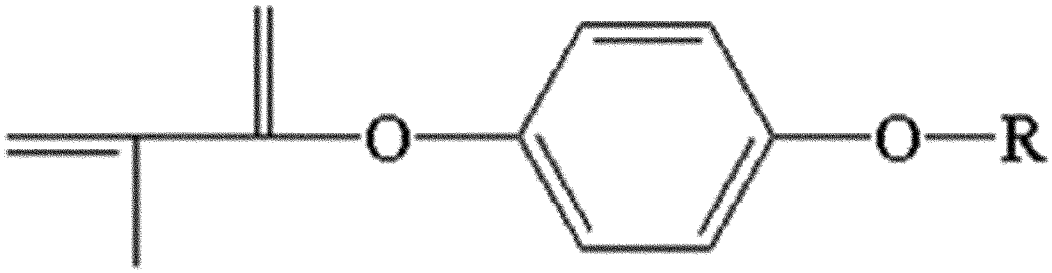
[334] 1-브로모도데칸 대신 1-브로모헥사데칸을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1에 준한 방식으로 하기 화학식 E의 화합물을 합성하였다. 상기 화합물에 대한 NMR 분석 결과를 하기에 나타내었다.

[335] **<NMR 분석 결과>**

[336] ^{1}H-NMR($CDCl_3$): 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)

[337] [화학식 E]

[338]



[339] 화학식 E에서 R은 탄소수 16의 직쇄 알킬기이다.

[340]

[341] **제조예 6. 블록 공중합체의 합성**

[342] 제조예 1의 모노머(A) 2.0 g과 RAFT(Reversible Addition?Fragmentation chain Transfer) 시약인 시아노이소프로틸디티오벤조에이트 64 mg, 라디칼 개시제인 AIBN(Azobisisobutyronitrile) 23 mg 및 벤젠 5.34 mL를 10 mL Schlenk flask에 넣고 질소 분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 70℃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.

[343]

[344] **제조예 7. 블록 공중합체의 합성**

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

[346]

[347] **제조예 8. 블록 공중합체의 합성**

[348] 제조예 1의 모노머(A) 대신에 제조예 3의 모노머(C)를 사용하는 것을 제외하고는 제조예 6에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 모노머로 하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 3의 모노머(C)에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.

[349]

[350] **제조예 9. 블록 공중합체의 합성**

[351] 제조예 1의 모노머(A) 대신에 제조예 4의 모노머(D)를 사용하는 것을 제외하고는 제조예 6에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 모노머로 하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 4의 모노머(D)에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.

[352]

[353] **제조예 10. 블록 공중합체의 합성**

[354] 제조예 1의 모노머(A) 대신에 제조예 5의 모노머(E)를 사용하는 것을 제외하고는 제조예 6에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 모노머로 하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 5의 모노머(E)에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.

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

[356] [Table 1]

		제조예					
		6	7	8	9	10
MI	Mn	9000	9300	8500	8700	9400
	PDI	1.16	1.15	1.17	1.16	1.13
BCP	Mn	16300	19900	17100	17400	18900
	PDI	1.13	1.20	1.19	1.17	1.17

MI: 거대 개시제

BCP: 블록 공중합체

Mn: 수평균분자량

PDI: 분자량 분포

[357] **시험예** 1. X선 회절 분석

[358] 상기 각 블록 공중합체의 거대 개시제에 대하여 상기 언급한 방식으로 XRD 패턴을 분석한 결과는 하기 표 2에 정리하여 기재하였다.

[359] [Table 2]

	제조예					
	6	7	8	9	10
q 피크 값(단위: nm^{-1})	1.96	2.41	2.15	1.83	1.72
반높이 너비(단위: nm^{-1})	0.57	0.72	0.63	0.45	0.53

[360] **시험예 2. 자기 조립 특성의 평가**

[361] 제조예 6 내지 10의 블록 공중합체를 톨루엔 (toluene)에 1.0 중량wt%의 고형분 농도로 희석시켜 제조한 코팅액을 실리콘 웨이퍼상에 약 50 nm의 두께로 스핀

코팅(코팅 면적: 가로×세로 = 1.5cm×1.5cm)하고, 상온에서 약 1시간 동안 건조시킨 후에 다시 약 160℃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 4 내지 8은, 각각 제조예 6 내지 10에 대하여 촬영한 SEM 이미지이다. 도면으로부터 확인되는 바와 같이 상기 블록 공중합체의 경우, 라인 패턴으로 자기 조립된 고분자막이 효과적으로 형성되었다.

[362]

[363] **시험예 2. 블록 공중합체의 물성 평가**

[364] 제조예 6 내지 10에서 제조된 각 블록 공중합체의 특성을 상기 언급한 방식으로 평가한 결과를 하기 표 3에 정리하여 기재하였다.

[365] [Table 3]

		제조예				
		6	7	8	9	10
제 1 블록	SE	30.83	31.46	27.38	26.924	27.79
	De	1	1.04	1.02	0.99	1.00
	VF	0.66	0.57	0.60	0.61	0.61
제 2 블록	SE	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4
	De	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57
	VF	0.34	0.43	0.40	0.39	0.39
SE 차이		6.43	7.06	2.98	2.524	3.39
De 차이		0.57	0.53	0.55	0.58	0.57
사슬형성원자		12	8	10	14	16
n/D		3.75	3.08	3.45	4.24	4.44

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×π))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-폴리메틸메타크리레이트 블록 공중합체(제 1 블록: 폴리스티렌 블록, 제 2 블록: 폴리메틸메타크릴레이트 블록)

[366] **실시예 1.**

[367] 제조예 6의 블록 공중합체를 적용한 기판의 패턴화를 하기의 방식으로

수행하였다. 기판으로는, 실리콘 웨이퍼가 적용되었다. 상기 기판상에 공지의 증착 방식으로 SiO_2의 층을 약 200 nm 정도의 두께로 형성하였다. 이어서 상기 SiO_2의 층상에 BARC(Bottom Anti reflective coating)를 약 60nm 정도의 두께로 코팅하고, 다시 그 상부에 PR(photoresist)층(KrF용, positive-tone resist layer)을 약 400nm 정도의 두께로 코팅하였다. 이어서, 상기 PR층을 KrF 스텝퍼(stepper) 노광 방식으로 패턴화하였다. 이어서 RIE(Reactive Ion Eching) 방식으로 상기 패턴화된 PR층을 마스크로 하여, 그 하부의 BARC층과 SiO_2층을 에칭하고, BARC층과 PR층의 잔여물을 제거함으로써 메사 구조를 형성하였다. 도 9는 상기와 같은 방식으로 형성된 것으로서, 기판(10) 및 상기 기판(10)의 표면에 형성된 메사 구조(20)를 포함하는 구조를 나타내고 있다. 상기 방식으로 형성된 메사 구조간의 간격(D)은 약 150 nm였고, 높이(H)는 약 100 nm였으며, 각 메사 구조의 폭(W)은 약 150 nm였다.

[368] 상기와 같이 형성된 메사 구조에 의한 트렌치의 내부에 중성층의 형성과 같은 별도의 처리를 수행하지 않고, 제조예 6의 블록 공중합체를 적용하여 고분자막을 형성하였다.구체적으로 블록 공중합체를 톨루엔 (toluene)에 1.5 중량%의 고형분 농도로 희석시켜 제조한 코팅액을 스핀 코팅하고, 상온에서 약 1시간 동안 건조시킨 후에 다시 약 160~250℃의 온도에서 약 1시간 동안 열적 숙성(thermal annealing)하여 자기 조립된 막을 형성하였다. 도 10은 상기 방식으로 형성된 자기 조립 구조에 대한 SEM 사진이며, 도면으로부터 자기 조립된 라멜라 구조의 직진성이 향상된 것을 확인할 수 있다.

[369]

[370] **실시예 2.**

[371] 제조예 6의 블록 공중합체 대신 제조예 7의 블록 공중합체를 적용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 자기 조립된 고분자막을 형성하였다. SEM 사진의 확인 결과 실시예 1과 같이 적절한 자기 조립 구조가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[372]

[373] **실시예 3.**

[374] 제조예 6의 블록 공중합체 대신 제조예 8의 블록 공중합체를 적용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 자기 조립된 고분자막을 형성하였다. SEM 사진의 확인 결과 실시예 1과 같이 적절한 자기 조립 구조가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[375]

[376] **실시예 4.**

[377] 제조예 6의 블록 공중합체 대신 제조예 9의 블록 공중합체를 적용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 자기 조립된 고분자막을 형성하였다. SEM 사진의 확인 결과 실시예 1과 같이 적절한 자기 조립 구조가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[378]

[379] **실시예 5.**

[380] 제조예 6의 블록 공중합체 대신 제조예 10의 블록 공중합체를 적용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 자기 조립된 고분자막을 형성하였다. SEM 사진의 확인 결과 실시예 1과 같이 적절한 자기 조립 구조가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 표면에 서로 간격을 두고 배치된 메사(mesa) 구조에 의해 트렌치가 형성되어 있는 기판의 상기 트렌치 내에 블록 공중합체를 포함하는 막을 형성하고, 상기 블록 공중합체의 자기 조립 구조를 유도하는 단계를 포함하며, 상기 블록 공중합체를 포함하는 막이 접촉하는 상기 트렌치 내의 표면은 중성 처리가 수행되어 있지 않은 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서, 트렌치는, 기판상에 메사 구조 형성 재료의 층, 반사 방지층 및 레지스트층을 순차 형성하는 단계; 상기 레지스트층을 패턴화하는 단계; 패턴화된 레지스트층을 마스크로 하여 상기 메사 구조 형성 재료의 층을 에칭하는 단계를 포함하는 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 3] 제 2 항에 있어서, 메사 구조 형성 재료의 층의 에칭은, 반응성 이온 에칭으로 수행하는 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서, 트렌치를 형성하도록 이격 배치되어 있는 메사 구조의 간격(D)과 상기 메사 구조의 높이(H)의 비율(D/H)은 0.1 내지 10의 범위 내에 있는 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서, 트렌치를 형성하도록 이격 배치되어 있는 메사 구조간의 간격(D)과 메사 구조의 폭(W)의 비율(D/W)은 0.5 내지 10의 범위 내에 있는 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 6] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체의 자기 조립 구조는 라멜라 구조이고, 상기 메사 구조의 간격은 약 1L 내지 20L의 범위 내이며, 상기에서 L은 상기 라멜라 구조의 피치인 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 7] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체의 자기 조립 구조는 라멜라 구조이고, 상기 블록 공중합체를 포함하는 막의 두께는 1L 내지 10L이며, 상기에서 L은 상기 라멜라 구조의 피치인 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 8] 제 1 항에 있어서, 자기 조립 구조는 수직 배향된 블록 공중합체를 포함하는 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 9] 제 1 항에 있어서, 자기 조립 구조는 라멜라 구조인 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 10] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체는 제 1 블록 및 상기 제 1 블록과는 다른 제 2 블록을 포함하고,
상기 제 1 블록은 GIWAXS 스펙트럼의 12 nm^{-1} 내지 16 nm^{-1} 범위의 산란 벡터의 회절 패턴의 -90도 내지 -70도의 범위 내의 방위각에서 피크를 나타내고, 또한 70도 내지 90도의 범위 내의

방위각에서 피크를 나타내는 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 11] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체는, 제 1 블록 및 상기 제 1 블록과는 다른 화학 구조를 가지는 제 2 블록을 포함하고,
상기 제 1 블록은, DSC 분석에서 -80℃ 내지 200℃의 범위 내에서 용융 전이 피크 또는 등방 전이 피크를 나타내는 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 12] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체는, 제 1 블록 및 상기 제 1 블록과는 다른 화학 구조를 가지는 제 2 블록을 포함하고,
상기 제 1 블록은, XRD 분석 시에 0.5 nm^{-1} 내지 10 nm^{-1}의 산란 벡터(q) 범위 내에서 0.2 내지 0.9 nm^{-1}의 범위 내의 반치폭을 가지는 피크를 나타내는 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 13] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체는, 제 1 블록 및 상기 제 1 블록과는 다른 화학 구조를 가지는 제 2 블록을 포함하고,
상기 제 1 블록은, 측쇄 사슬을 포함하며,
상기 측쇄 사슬의 사슬 형성 원자의 수(n)와 상기 제 1 블록에 대한 XRD 분석에 의해 구해지는 산란 벡터(q)는 하기 수식 2를 만족하는 패턴화 기판의 제조 방법:

[수식 2]

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

수식 2에서 n은 상기 측쇄 사슬의 사슬 형성 원자의 수이고, q는, 상기 측쇄 사슬을 포함하는 블록에 대한 X선 회절 분석에서 피크가 관찰되는 가장 작은 산란 벡터(q)이거나, 혹은 가장 큰 피크 면적의 피크가 관찰되는 산란 벡터(q)이다.

[청구항 14] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체는, 제 1 블록 및 상기 제 1 블록과는 다른 화학 구조를 가지는 제 2 블록을 포함하고,
상기 제 1 블록의 표면 에너지와 상기 제 2 블록의 표면 에너지의 차이의 절대값이 10 mN/m 이하인 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 15] 제 1 항에 있어서, 제 1 블록 및 상기 제 1 블록과는 다른 화학 구조를 가지는 제 2 블록을 포함하고,
상기 제 1 블록과 제 2 블록의 밀도의 차이의 절대값은 0.25 g/cm^3 이상인 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 16] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체는 제 1 블록과 상기 제 1 블록과는 다른 제 2 블록을 포함하고, 상기 제 1 블록의 부피 분율은 0.2 내지 0.6의 범위 내에 있으며, 상기 제 2 블록의 부피 분율은 0.4 내지 0.8의 범위 내에 있는 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 17] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체의 제 1 블록은 사슬 형성 원자가 8개 이상인 측쇄 사슬을 포함하는 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 18] 제 17 항에 있어서, 제 1 블록은 고리 구조를 포함하고, 측쇄 사슬이

상기 고리 구조에 치환되어 있는 패턴화 기판의 제조 방법.

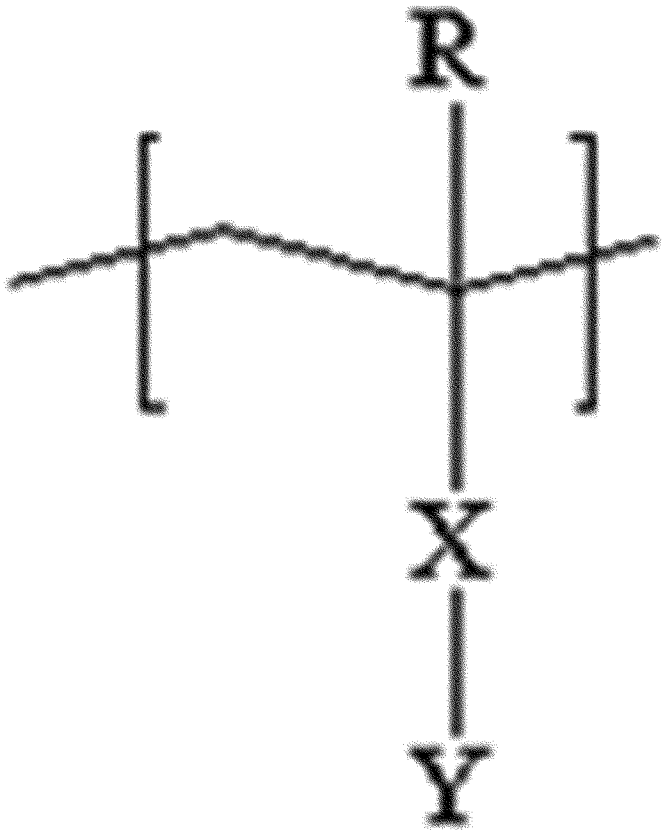
[청구항 19] 제 18 항에 있어서, 고리 구조는, 할로겐 원자를 포함하지 않는 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 20] 제 17 항에 있어서, 블록 공중합체의 제 2 블록은 3개 이상의 할로겐 원자를 포함하는 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 21] 제 20 항에 있어서, 제 2 블록은 고리 구조를 포함하고, 할로겐 원자는 상기 고리 구조에 치환되어 있는 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 22] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체는, 하기 화학식 1로 표시되는 단위를 가지는 블록을 포함하는 패턴화 기판의 제조 방법:

[화학식 1]



화학식 1에서 R은 수소 또는 알킬기이고, X는 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 카보닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$이며, 상기에서 X_1은 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, Y는 사슬 형성 원자를 가지는 사슬이 연결된 고리 구조를 포함하는 1가 치환기이다.

[청구항 23] 제 22 항에 있어서, 화학식 1의 Y는, 하기 화학식 2로 표시되는 패턴화 기판의 제조 방법:

[화학식 2]

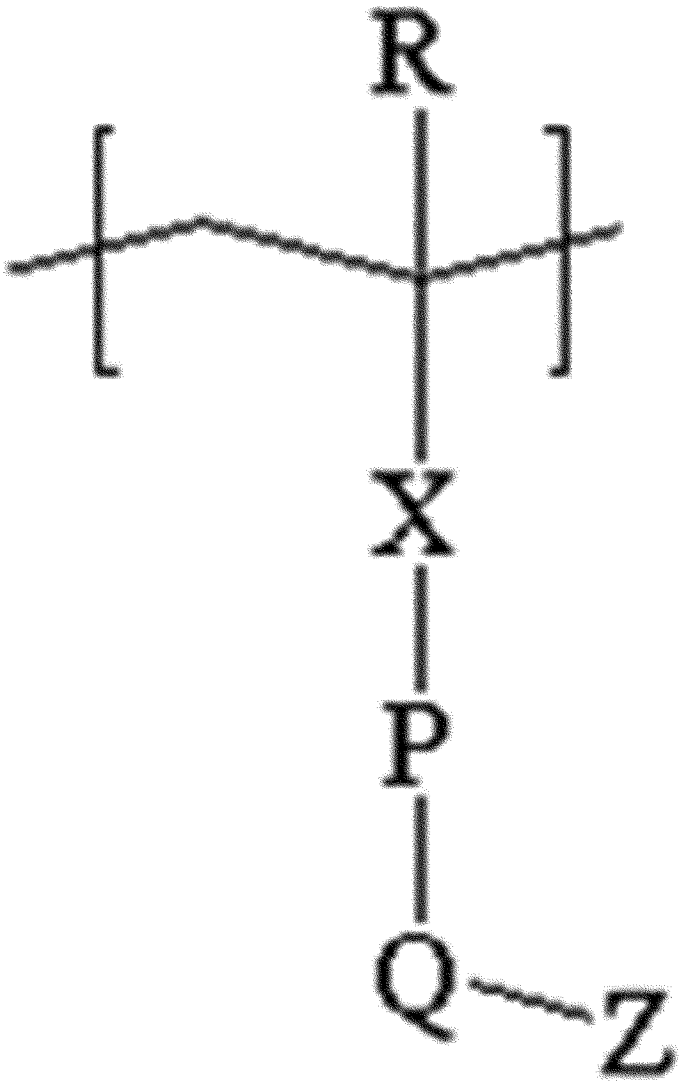


화학식 2에서 P는 아릴렌기 또는 사이클로알킬렌기이고, Q는 단일 결합, 산소 원자 또는 $-NR_3-$이며, 상기에서 R_3는, 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, Z는 P가 아릴렌기인 경우에 3개 이상의 사슬 형성 원자를 가지는 상기 사슬이고, P가 사이클로알킬렌기인 경우에는 8개 이상의 사슬 형성 원자를 가지는 상기 사슬이다.

[청구항 24] 제 23 항에 있어서, 화학식 2에서 P는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기인 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 25] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 단위를 가지는 블록을 포함하는 패턴화 기판의 제조 방법:

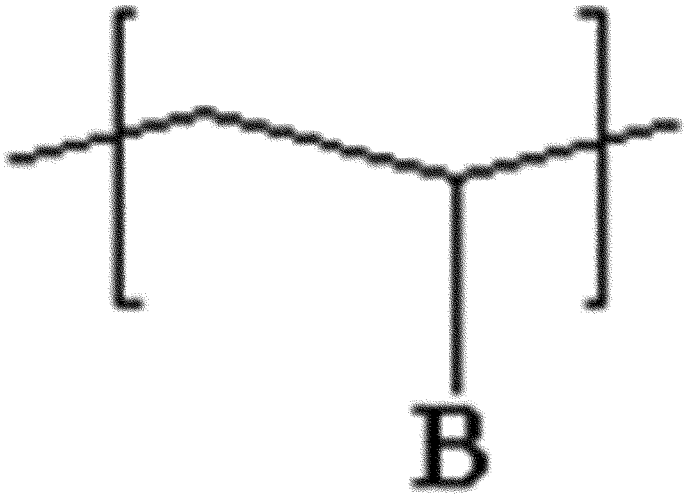
[화학식 3]



화학식 3에서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 단일 결합, 산소 원자, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-이며, P는 아릴렌기이고, Q는 산소 원자 또는 $-NR_3-$이며, 상기에서 R_3는, 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, Z는 사슬 형성 원자가 8개 이상인 직쇄 사슬이다.

[청구항 26] 제 1 항에 있어서, 블록 공중합체는 하기 화학식 5로 표시되는 단위를 가지는 블록을 포함하는 패턴화 기판의 제조 방법:

[화학식 5]

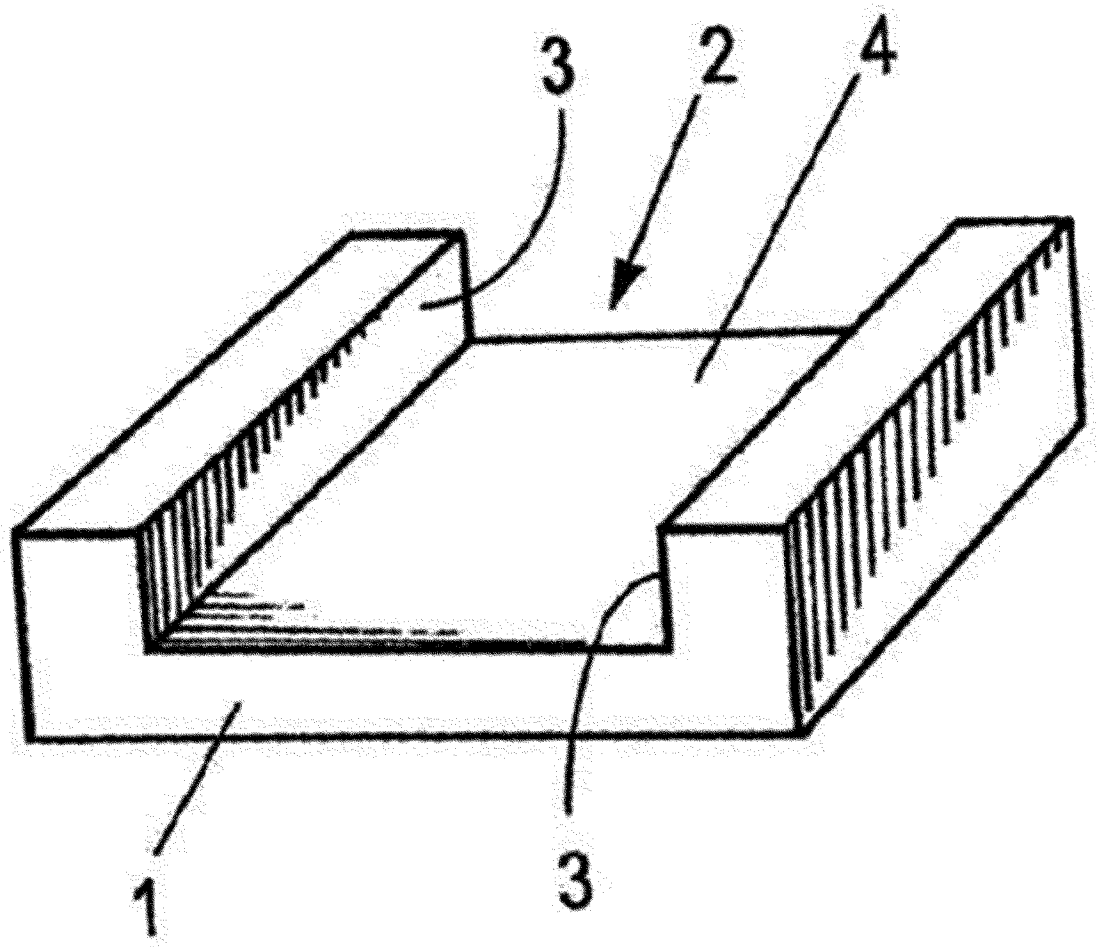


화학식 5에서 B는 하나 이상의 할로겐 원자를 포함하는 방향족 구조를 가지는 1가 치환기이다.

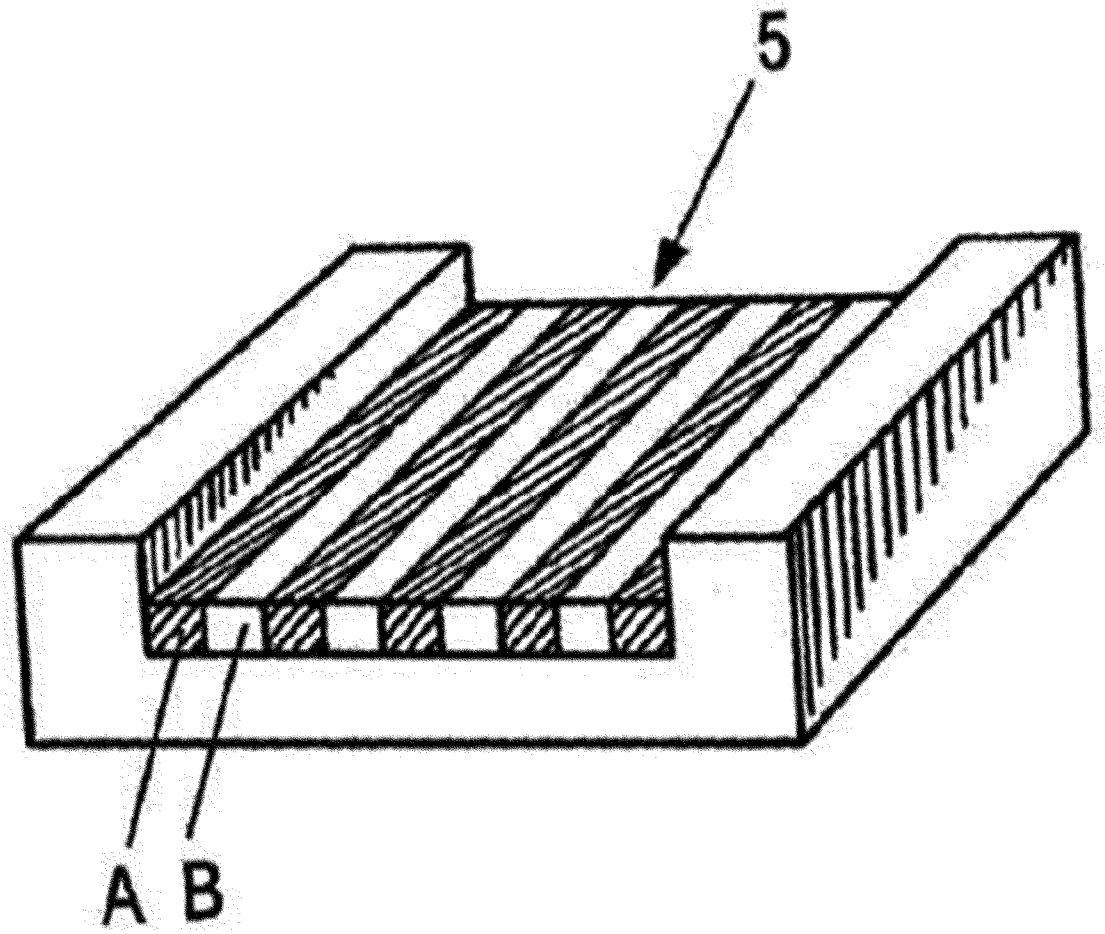
[청구항 27] 제 1 항에 있어서, 자기 조립 구조를 형성하고 있는 블록 공중합체의 어느 한 블록을 선택적으로 제거하는 단계를 추가로 포함하는 패턴화 기판의 제조 방법.

[청구항 28] 제 27 항에 있어서, 블록 공중합체의 어느 하나의 블록을 선택적으로 제거한 후에 기판을 식각하는 단계를 추가로 포함하는 패턴화 기판의 제조 방법.

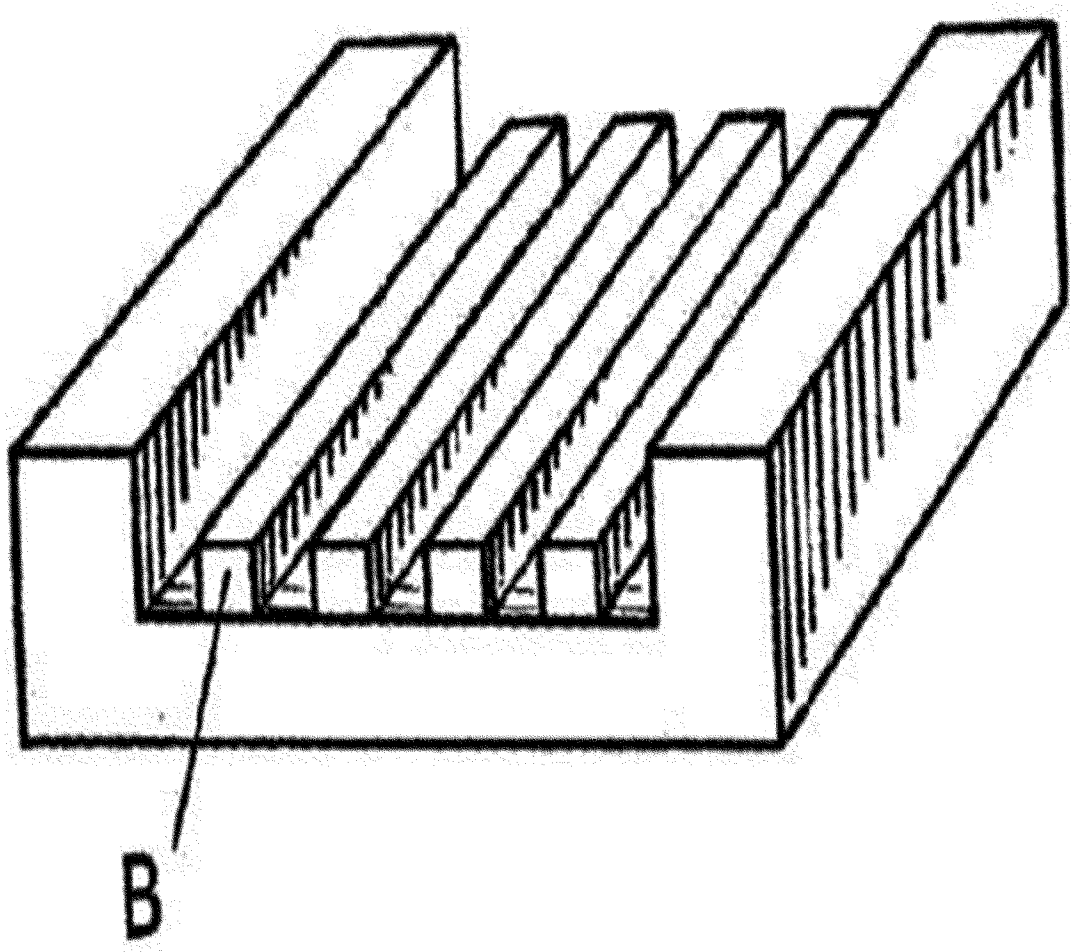
[Fig. 1]



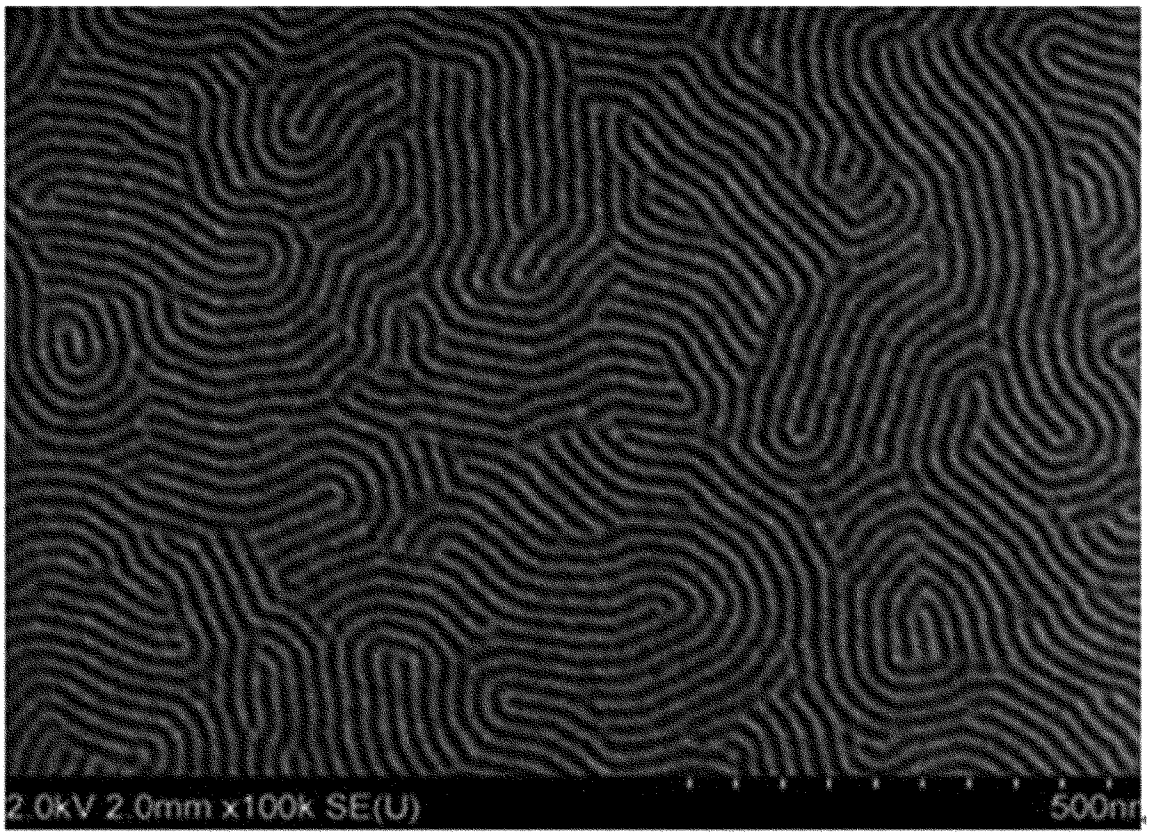
[Fig. 2]



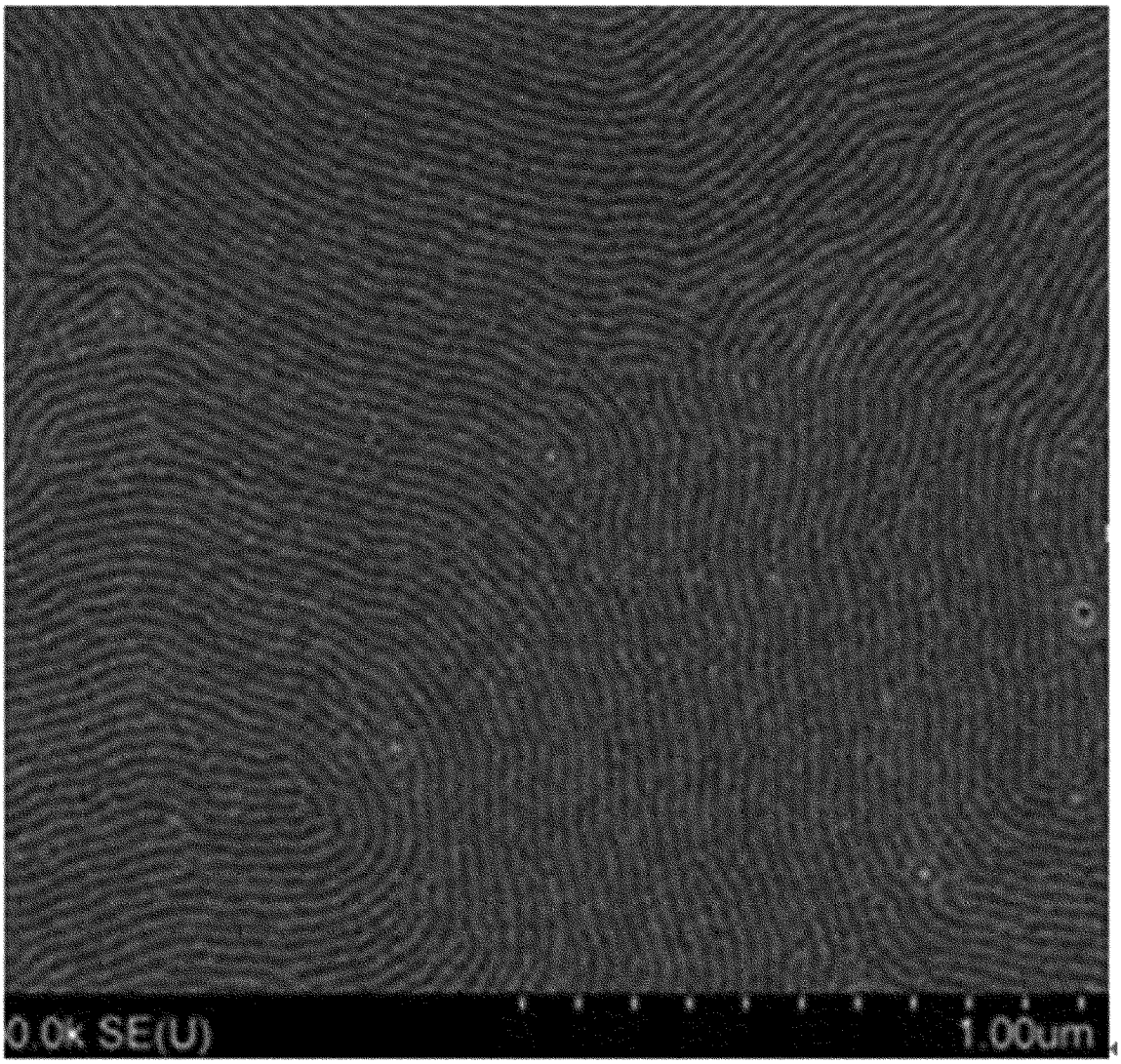
[Fig. 3]



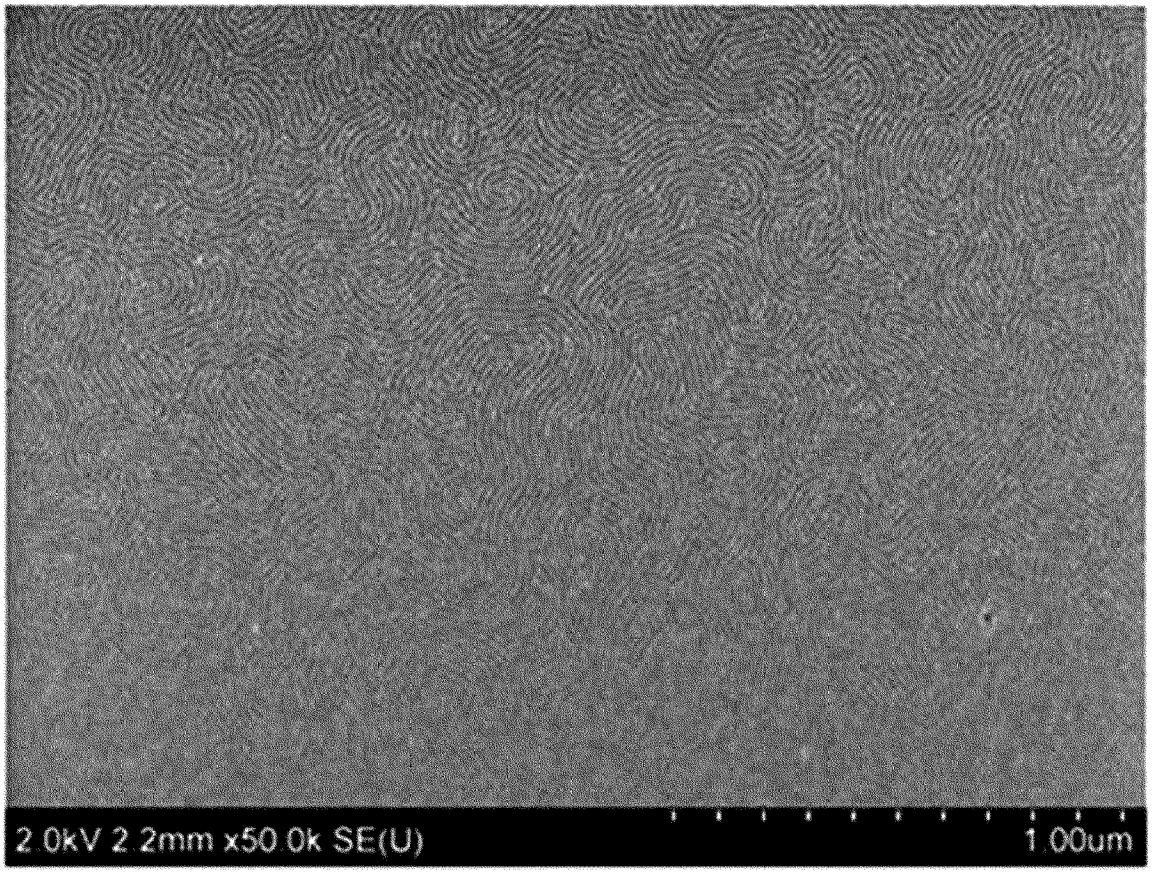
[Fig. 4]



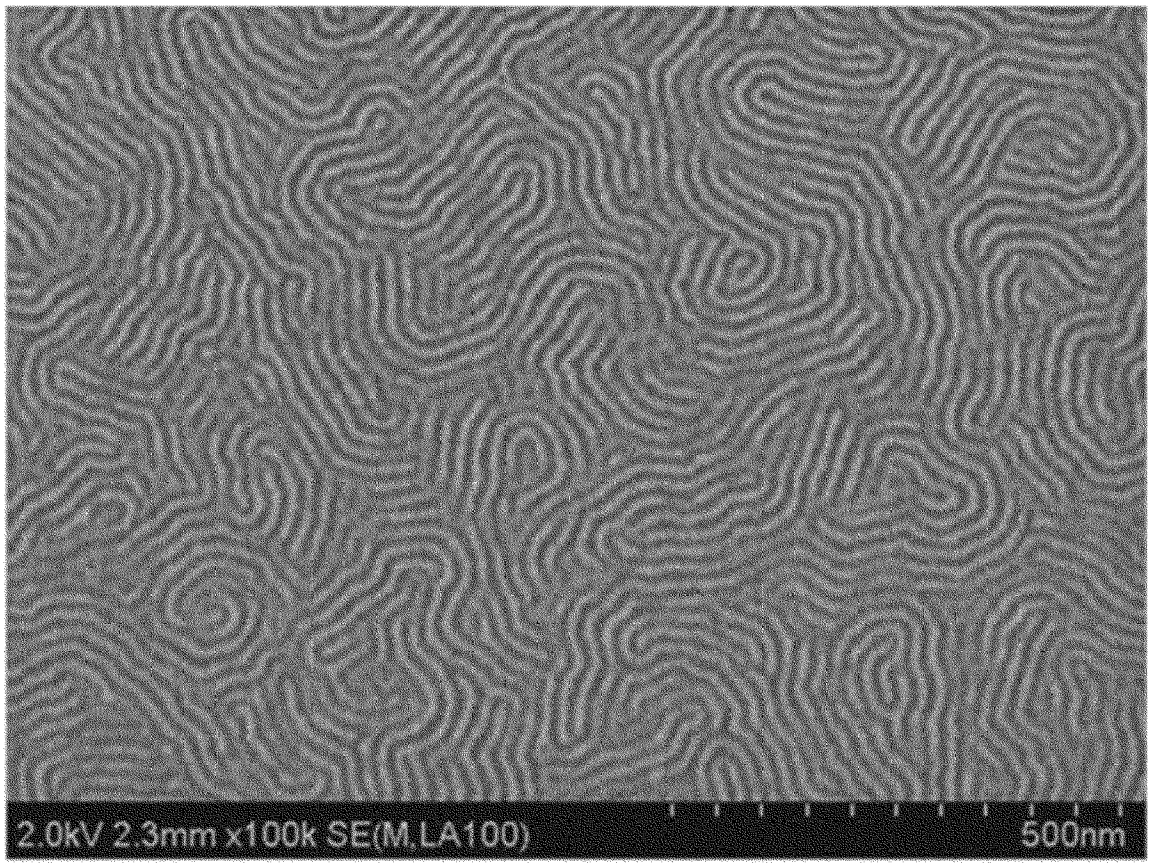
[Fig. 5]



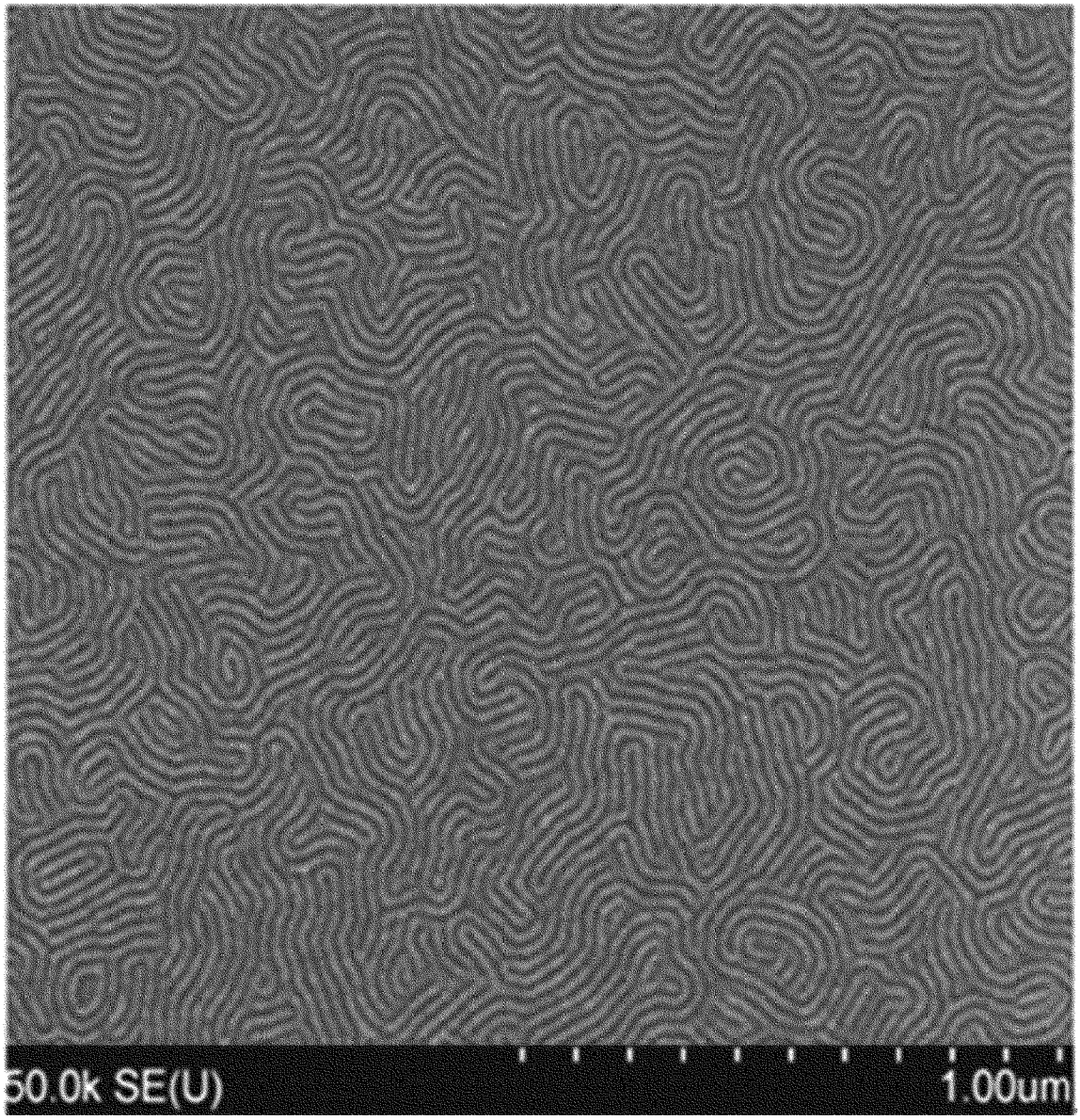
[Fig. 6]



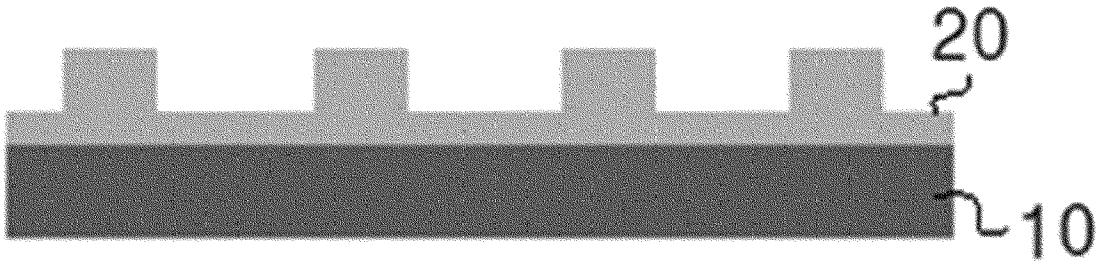
[Fig. 7]



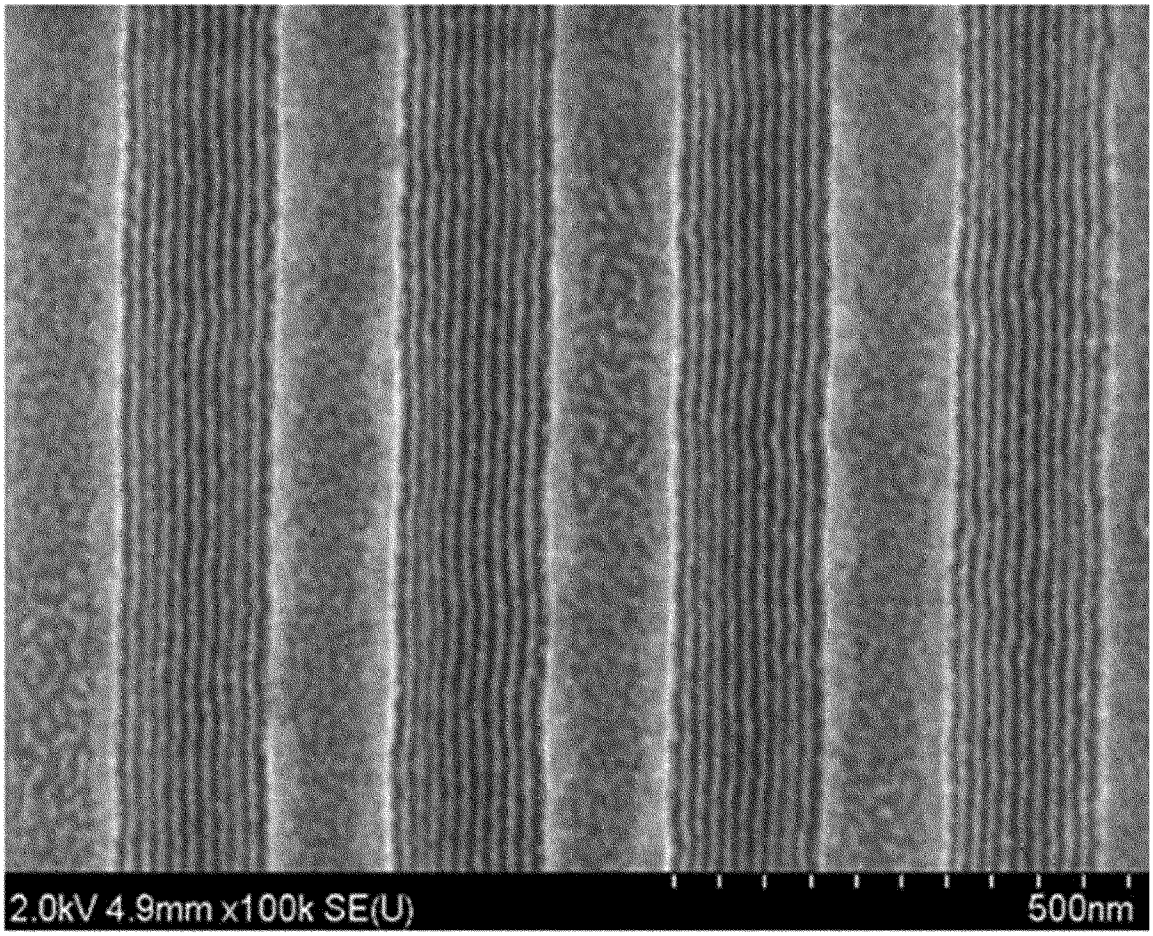
[Fig. 8]



[Fig. 9]



[Fig. 10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/010338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/027(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)

H01L 21/027; C08F 297/04; C08G 59/00; C01B 13/14; C08L 53/00; B32B 3/10; C08J 5/18; B81C 1/00; C08L 53/02; C08J 7/18

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: self-assembly, block copolymer, self-assembly, trench, substrate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	KR 10-2011-0086834 A (MICRON TECHNOLOGY, INC.) 01 August 2011 See abstract, paragraphs [0022]-[0031] and figures 1-2.	1-3,10-13,15-19 ,22-26 4-9,14,20-21,27-28
Y	KR 10-2010-0123920 A (MICRON TECHNOLOGY, INC.) 25 November 2010 See abstract, paragraphs [0014]-[0075] and figures 1-7a.	4-9,14,20-21,27-28
A	JP 2004-323773 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK.) 18 November 2004 See abstract, claim 1 and paragraphs [0018]-[0019].	1-28
A	US 2009-0306295 A1 (MAYS, Jimmy W. et al.) 10 December 2009 See abstract and paragraphs [0147]-[0157].	1-28
A	US 2008-0311402 A1 (JUNG, Yeon Sik et al.) 18 December 2008 See abstract, paragraphs [0035]-[0038] and figures 2A-4C.	1-28

☐ 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
"T" 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	Date of mailing of the international search report
14 JANUARY 2016 (14.01.2016)	**14 JANUARY 2016 (14.01.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2015/010338

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0086834 A	01/08/2011	CN 102196991 A	21/09/2011
		CN 102196991 B	30/04/2014
		TW 201026596 A	16/07/2010
		TW I392643 B	11/04/2013
		US 2010-0102415 A1	29/04/2010
		US 8097175 B2	17/01/2012
		WO 2010-062568 A2	03/06/2010
		WO 2010-062568 A3	22/07/2010
KR 10-2010-0123920 A	25/11/2010	CN 101977839 A	16/02/2011
		CN 101977839 B	09/01/2013
		EP 2254827 A2	01/12/2010
		EP 2254827 B1	28/09/2011
		JP 2011-518652 A	30/06/2011
		JP 5541539 B2	09/07/2014
		TW 201004862 A	01/02/2010
		TW I398403 B	11/06/2013
		US 2009-0240001 A1	24/09/2009
		US 8425982 B2	23/04/2013
		WO 2009-117238 A2	24/09/2009
		WO 2009-117238 A3	17/06/2010
JP 2004-323773 A	18/11/2004	JP 4147143 B2	10/09/2008
US 2009-0306295 A1	10/12/2009	US 2006-0014902 A1	19/01/2006
		US 2008-0193818 A1	14/08/2008
		US 7619036 B2	17/11/2009
		US 8061533 B2	22/11/2011
		WO 2008-127215 A2	23/10/2008
		WO 2008-127215 A3	11/12/2008
		WO 2009-043019 A2	02/04/2009
		WO 2009-043019 A3	14/05/2009
		WO 2010-123607 A2	28/10/2010
		WO 2010-123607 A3	03/02/2011
		WO 2010-123607 A9	16/12/2010
US 2008-0311402 A1	18/12/2008	US 8147914 B2	03/04/2012

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/010338

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 21/027(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01L 21/027; C08F 297/04; C08G 59/00; C01B 13/14; C08L 53/00; B32B 3/10; C08J 5/18; B81C 1/00; C08L 53/02; C08J 7/18

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: 자기조립, 블록공중합체, 셀프어셈블리, 트렌치, 기판

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	KR 10-2011-0086834 A (마이크론 테크놀로지, 인크.) 2011.08.01 요약, 단락 [0022]-[0031] 및 도면 1-2 참조.	1-3,10-13,15-19 ,22-26 4-9,14,20-21,27-28
Y	KR 10-2010-0123920 A (마이크론 테크놀로지, 인크.) 2010.11.25 요약, 단락 [0014]-[0075] 및 도면 1-7a 참조.	4-9,14,20-21,27-28
A	JP 2004-323773 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 2004.11.18 요약, 청구항 1 및 단락 [0018]-[0019] 참조.	1-28
A	US 2009-0306295 A1 (JIMMY W. MAYS 등) 2009.12.10 요약 및 단락 [0147]-[0157] 참조.	1-28
A	US 2008-0311402 A1 (YEON SIK JUNG 등) 2008.12.18 요약, 단락 [0035]-[0038] 및 도면 2A-4C 참조.	1-28

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 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	국제조사보고서 발송일
2016년 01월 14일 (14.01.2016)	2016년 01월 14일 (14.01.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
최상원
전화번호 +82-42-481-8291

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/010338

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0086834 A	2011/08/01	CN 102196991 A	2011/09/21
		CN 102196991 B	2014/04/30
		TW 201026596 A	2010/07/16
		TW I392643 B	2013/04/11
		US 2010-0102415 A1	2010/04/29
		US 8097175 B2	2012/01/17
		WO 2010-062568 A2	2010/06/03
		WO 2010-062568 A3	2010/07/22
KR 10-2010-0123920 A	2010/11/25	CN 101977839 A	2011/02/16
		CN 101977839 B	2013/01/09
		EP 2254827 A2	2010/12/01
		EP 2254827 B1	2011/09/28
		JP 2011-518652 A	2011/06/30
		JP 5541539 B2	2014/07/09
		TW 201004862 A	2010/02/01
		TW I398403 B	2013/06/11
		US 2009-0240001 A1	2009/09/24
		US 8425982 B2	2013/04/23
		WO 2009-117238 A2	2009/09/24
		WO 2009-117238 A3	2010/06/17
JP 2004-323773 A	2004/11/18	JP 4147143 B2	2008/09/10
US 2009-0306295 A1	2009/12/10	US 2006-0014902 A1	2006/01/19
		US 2008-0193818 A1	2008/08/14
		US 7619036 B2	2009/11/17
		US 8061533 B2	2011/11/22
		WO 2008-127215 A2	2008/10/23
		WO 2008-127215 A3	2008/12/11
		WO 2009-043019 A2	2009/04/02
		WO 2009-043019 A3	2009/05/14
		WO 2010-123607 A2	2010/10/28
		WO 2010-123607 A3	2011/02/03
		WO 2010-123607 A9	2010/12/16
US 2008-0311402 A1	2008/12/18	US 8147914 B2	2012/04/03