



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월03일
 (11) 등록번호 10-1763010
 (24) 등록일자 2017년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 297/00 (2006.01) C08F 212/08 (2006.01)
 C08F 212/14 (2006.01) C08F 216/12 (2006.01)
 C08F 220/10 (2006.01) C08F 220/30 (2006.01)
 C08J 5/18 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
 G03F 7/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0175407
 (22) 출원일자 2014년12월08일
 심사청구일자 2015년12월31일
 (65) 공개번호 10-2015-0067069
 (43) 공개일자 2015년06월17일
 (30) 우선권주장
 1020130151865 2013년12월06일 대한민국(KR)
 (뒷면에 계속)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP3121116 B2*
 JP2010115832 A
 KR1020150067067 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

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

전체 청구항 수 : 총 8 항

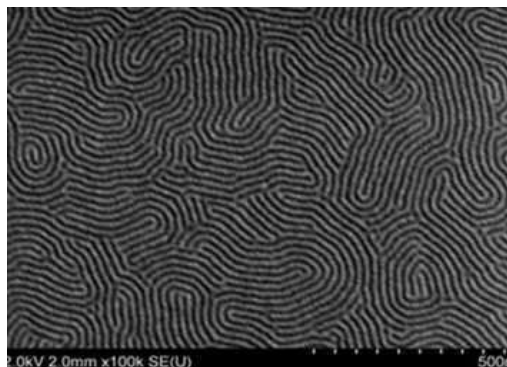
심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **블록 공중합체**

(57) 요약

본 출원은, 블록 공중합체 및 그 용도가 제공될 수 있다. 본 출원의 블록 공중합체는, 우수한 자기 조립 특성 내지는 상분리 특성을 가지며, 요구되는 다양한 기능도 자유롭게 부여될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박노진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

이미숙

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

구세진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

최은영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

윤성수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

(30) 우선권주장

1020130151866 2013년12월06일 대한민국(KR)

1020130151867 2013년12월06일 대한민국(KR)

1020130159994 2013년12월20일 대한민국(KR)

1020140131964 2014년09월30일 대한민국(KR)

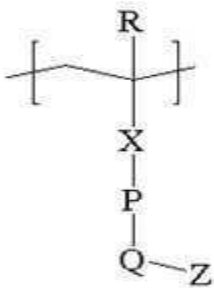
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 5의 제 1 블록 및 폴리비닐피롤리돈 블록, 폴리락트산 블록, 폴리비닐피리딘 블록, 폴리스티렌 블록, 폴리 부타디엔 블록, 폴리아이소프렌 블록 및 폴리올레핀 블록으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 제 2 블록을 포함하는 블록 공중합체:

[화학식 5]



화학식 5에서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 산소 원자, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-이며, P는 아틸렌기이고, Q는 산소 원자 또는 -NR₃-이고, 상기에서 R₃는, 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아틸기이고, Z는 사슬 형성 원자가 8개 이상인 직쇄 사슬이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 직쇄 사슬은 8개 내지 20개의 사슬 형성 원자를 포함하는 블록 공중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 사슬 형성 원자는 탄소, 산소, 질소 또는 황인 블록 공중합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 사슬 형성 원자는 탄소 또는 산소인 블록 공중합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 직쇄 사슬은 탄화수소 사슬인 블록 공중합체.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

자기 조립된 제 1 항의 블록 공중합체를 포함하는 고분자막.

청구항 11

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

청구항 12

기관 및 상기 기관상에 형성되어 있고, 자기 조립된 제 1 항의 블록 공중합체를 포함하는 고분자막을 가지는 적층체에서 상기 블록 공중합체의 제 1 블록 또는 제 2 블록을 선택적으로 제거하는 과정을 포함하는 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은, 블록 공중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 블록 공중합체는 서로 다른 화학적 구조를 가지는 고분자 블록들이 공유 결합을 통해 연결되어 있는 분자 구조를 가지고 있다. 블록 공중합체는 상분리에 의해서 스피어(sphere), 실린더(cylinder) 또는 라멜라(lamella) 등과 같은 주기적으로 배열된 구조를 형성할 수 있다. 블록 공중합체의 자기 조립 현상에 의해 형성된 구조의 도메인의 크기는 광범위하게 조절될 수 있으며, 다양한 형태의 구조의 제작이 가능하여 고밀도 자기저장매체, 나노선 제작, 양자점 또는 금속점 등과 같은 다양한 차세대 나노 소자나 자기 기록 매체 또는 리소그래피 등에 의한 패턴 형성 등에 응용될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 출원은, 블록 공중합체 및 그 용도를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] 본 명세서에서 용어 알케닐기 또는 알킬닐기는, 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 알킬닐기를 의미할 수 있다. 상기 알케닐기 또는 알킬닐기는 직쇄형, 분지형 또는 고리형일 수 있으며, 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.

[0007] 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.

[0008] 본 명세서에서 용어 알케닐렌기 또는 알킬닐렌기는, 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 알킬닐렌기를 의미할 수 있다. 상기 알케닐렌기 또는 알킬닐렌기는 직쇄형, 분지형 또는 고리형일 수 있으며, 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.

[0009] 본 명세서에서 용어 아릴기 또는 아릴렌기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 하나의 벤젠 고리 구조, 2개 이상

의 벤젠 고리가 하나 또는 2개의 탄소 원자를 공유하면서 연결되어 있거나, 또는 임의의 링커에 의해 연결되어 있는 구조를 포함하는 화합물 또는 그 유도체로부터 유래하는 1가 또는 2가 잔기를 의미할 수 있다. 상기 아릴기 또는 아릴렌기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 예를 들면, 탄소수 6 내지 30, 탄소수 6 내지 25, 탄소수 6 내지 21, 탄소수 6 내지 18 또는 탄소수 6 내지 13의 아릴기일 수 있다.

[0010] 본 출원에서 용어 방향족 구조는 상기 아릴기 또는 아릴렌기를 의미할 수 있다.

[0011] 본 명세서에서 용어 지환족 고리 구조는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 방향족 고리 구조가 아닌 고리형 탄화수소 구조를 의미한다. 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.

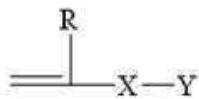
[0012] 본 출원에서 용어 단일 결합은 해당 부위에 별도의 원자가 존재하지 않는 경우를 의미할 수 있다. 예를 들어, A-B-C로 표시된 구조에서 B가 단일 결합인 경우에 B로 표시되는 부위에 별도의 원자가 존재하지 않고, A와 C가 직접 연결되어 A-C로 표시되는 구조를 형성하는 것을 의미할 수 있다.

[0013] 본 출원에서 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 알콕시기, 아릴기, 아릴렌기, 사슬 또는 방향족 구조 등에 임의로 치환되어 있을 수 있는 치환기로는, 히드록시기, 할로젠 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.

[0014] 본 출원의 하나의 측면에서는, 블록 공중합체를 형성할 수 있는 신규한 구조의 단량체로서, 하기 화학식 1로 표시되는 단량체가 제공될 수 있다.

[0015] 하기 화학식 1로 표시되는 블록 공중합체 형성용 단량체:

[0016] [화학식 1]



[0017]

[0018] 화학식 1에서 R은 수소 또는 알킬기이고, X는 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-\text{S}(=\text{O})_2-$, 카보닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-$ 또는 $-\text{X}_1-\text{C}(=\text{O})-$ 이며, 상기에서 X_1 은 산소 원자, 황 원자, $-\text{S}(=\text{O})_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, Y는 8개 이상의 사슬 형성 원자를 가지는 사슬이 연결된 고리 구조를 포함하는 1가 치환기이다.

[0019] 화학식 1에서 X는 다른 예시에서 단일 결합, 산소 원자, 카보닐기, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 또는 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 이거나, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 일 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 화학식 1에서 Y의 1가 치환기는, 적어도 8개의 사슬 형성 원자로 형성되는 사슬 구조를 포함한다.

[0021] 본 출원에서 용어 사슬 형성 원자는, 소정 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 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.

[0022] 화학식 1의 화합물은 상기 사슬의 존재로 인하여 후술하는 블록 공중합체를 형성하였을 때에 그 블록 공중합체가 우수한 자기 조립 특성을 나타내도록 할 수 있다.

[0023] 하나의 예시에서 상기 사슬은, 직쇄 알킬기와 같은 직쇄 탄화수소 사슬일 수 있다. 이러한 경우에 알킬기는,

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.

[0024] 화학식 1에서 Y는 고리 구조를 포함하고, 상기 사슬은 상기 고리 구조에 연결되어 있을 수 있다. 이러한 고리 구조에 의해 상기 단량체에 의해 형성되는 블록 공중합체의 자기 조립 특성 등이 보다 향상될 수 있다. 고리 구조는 방향족 구조이거나, 지환족 구조일 수 있다.

[0025] 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 시될 수 있고, 상기에서 R_1 은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기일 수 있으며, X_1 은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_2-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기일 수 있고, 상기에서 R_2 는, 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_1 은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기)일 수 있다.

[0026] 화학식 1의 Y는, 일 예시에서 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0027] [화학식 2]



[0028] 화학식 2에서 P는 아릴렌기이고, Q는 단일 결합, 산소 원자 또는 $-NR_3-$ 이며, 상기에서 R_3 는, 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, Z는 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.

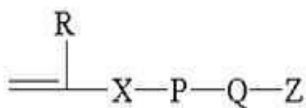
[0030] 화학식 2에서 P의 적절한 예시로는, 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기, 예를 들면, 페닐렌기를 예시할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 화학식 2에서 Q는 적절한 예시로는, 산소 원자 또는 $-NR_1-$ (상기에서 R_1 은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기) 등을 들 수 있다.

[0032] 화학식 1의 단량체의 적절한 예시로는, 상기 화학식 1에서 R은 수소 또는 알킬기, 예를 들면, 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 $-C(=O)-O-$ 이며, Y는 상기 화학식 2에서 P는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기 또는 페닐렌기이고, Q는 산소 원자이며, Z는 사슬 형성 원자가 8개 이상인 전술한 사슬인 화합물을 들 수 있다.

[0033] 따라서, 화학식 1의 적절한 예시의 단량체로는 하기 화학식 3의 단량체를 들 있다.

[0034] [화학식 3]



[0035] 화학식 3에서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 $-C(=O)-O-$ 이며, P는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이고, Q는 산소 원자이며, Z는 사슬 형성 원자가 8개 이상인 상기 사슬이다.

[0037] 본 출원의 다른 측면은, 상기 단량체를 중합시켜서 블록을 형성하는 단계를 포함하는 블록 공중합체의 제조 방법에 대한 것이다.

[0038] 본 출원에서 블록 공중합체를 제조하는 구체적인 방법은, 전술한 단량체를 사용하여 블록 공중합체의 적어도 하나의 블록을 형성하는 단계를 포함하는 한 특별히 제한되지 않는다.

[0039] 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 무기산업의 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] 블록공중합체의 제조 과정은, 예를 들면 상기 과정을 거쳐서 생성된 중합 생성물을 비용매 내에서 침전시키는 과정을 추가로 포함할 수 있다.

[0043] 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.

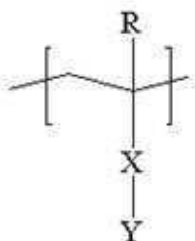
[0044] 리빙 라디칼 중합 과정은, 예를 들면, 메틸렌클로라이드, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 모노글라임, 디글라임, 디메틸포름아미드, 디메틸술폰 또는 디메틸아세트아미드 등과 같은 용매 내에서 수행될 수 있다.

[0045] 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.

[0046] 본 출원의 다른 측면에서는, 상기 단량체를 통해 형성된 블록(이하, 제 1 블록으로 호칭될 수 있다.)을 포함하는 블록 공중합체가 제공될 수 있다.

[0047] 상기 블록은 예를 들면, 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[0048] [화학식 4]

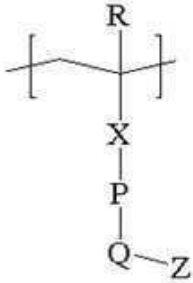


[0049] 화학식 4에서 R, X 및 Y는 각각 화학식 1에서의 R, X 및 Y에 대한 사항이 동일하게 적용될 수 있다.

[0051] 따라서, 화학식 4에서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 카보닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알킬닐렌기, -C(=O)-X₁- 또는 -X₁-C(=O)-이며, 상기에서 X₁은 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알킬닐렌기이고, Y는 8개 이상의 사슬 형성 원자를 가지는 사슬이 연결된 고리 구조를 포함하는 1가 치환기일 수 있으며, 상기 각 치환기의 구체적인 종류도 전술한 내용이 동일하게 적용될 수 있다.

[0052] 하나의 예시에서 상기 제 1 블록은, 상기 화학식 4에서 R이 수소 또는 알킬기, 예를 들면, 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 -C(=O)-O-이고, Y는 상기 화학식 2의 치환기인 블록일 수 있다. 이러한 블록은, 본 명세서에서 제 1A 블록으로 지칭될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 블록은 예를 들면 하기 화학식 5로 나타낼 수 있다.

[0053] [화학식 5]

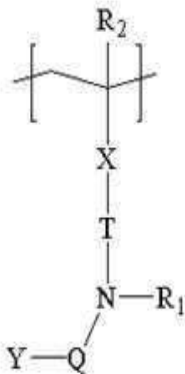


[0054]

[0055] 화학식 5에서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 단일 결합, 산소 원자, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-이며, P는 아틸렌기이고, Q는 산소 원자 또는 -NR₃-이며, 상기에서 R₃는, 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, Z는 사슬 형성 원자가 8개 이상인 직쇄 사슬이다. 다른 예시에서 화학식 5의 Q는 산소 원자일 수 있다.

[0056] 다른 예시에서 제 1 블록은 하기 화학식 6으로 표시될 수 있다. 이러한 제 1 블록은, 본 명세서에서 제 1B 블록으로 호칭될 수 있다.

[0057] [화학식 6]



[0058]

[0059] 화학식 6에서 R₁ 및 R₂는 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)-X₁- 또는 -X₁-C(=O)-이며, 상기에서 X₁은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, T는 단일 결합 또는 아틸렌기이고, Q는 단일 결합 또는 카보닐기이며, Y는 사슬 형성 원자가 8개 이상인 사슬이다.

[0060] 제 1B 블록인 상기 화학식 6에서 X는 단일 결합, 산소 원자, 카보닐기, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-일 수 있다.

[0061] 제 1B 블록에 포함되는 상기 Y의 사슬의 구체적인 예로는, 화학식 1에서 기술한 내용이 유사하게 적용될 수 있다.

[0062] 다른 예시에서 상기 제 1 블록은 상기 화학식 4 내지 6 중 어느 하나의 화학식에서 사슬 형성 원자가 8개 이상인 사슬의 적어도 하나의 사슬 형성 원자가 전기 음성도가 3 이상인 블록일 수 있다. 상기 원자의 전기 음성도는 다른 예시에서는 3.7 이하일 수 있다. 본 명세서에서 이러한 블록은 제 1C 블록으로 호칭될 수 있다. 상기에서 전기 음성도가 3 이상인 원자로는, 질소 원자 또는 산소 원자가 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] 블록 공중합체에 상기 제 1A, 1B 또는 1C 블록과 같은 제 1 블록과 함께 포함될 수 있는 다른 블록(이하, 제 2

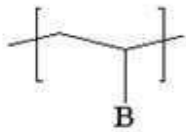
블록으로 지칭할 수 있다.)의 종류는 특별히 제한되지 않는다.

[0064] 예를 들면, 상기 제 2 블록은, 폴리비닐피롤리돈 블록, 폴리락트산(poly lactic acid) 블록, 폴리비닐피리딘 블록, 폴리스티렌 또는 폴리트리메틸실릴스티렌(poly trimethylsilylstyrene) 등과 같은 폴리스티렌(polystyrene) 블록, 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide)와 같은 폴리알킬렌옥사이드 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.

[0065] 하나의 예시에서 상기 제 1A, 1B 또는 1C 블록과 같은 제 1 블록과 함께 포함될 수 있는 제 2 블록으로는 하나 이상의 할로젠 원자를 포함하는 방향족 구조를 가지는 블록일 수 있다.

[0066] 이러한 제 2 블록은, 예를 들면, 하기 화학식 7로 표시되는 블록일 수 있다. 이러한 블록은, 본 명세서에서 제 2B 블록으로 지칭될 수 있다.

[0067] [화학식 7]



[0068]

[0069] 화학식 7에서 B는 하나 이상의 할로젠 원자를 포함하는 방향족 구조를 가지는 1가 치환기이다.

[0070] 이러한 제 2 블록은, 전술한 제 1 블록과 우수한 상호 작용을 나타내어 블록 공중합체가 우수한 자기 조립 특성 등을 나타내도록 할 수 있다.

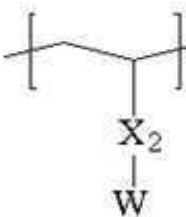
[0071] 화학식 7에서 방향족 구조는, 예를 들면, 탄소수 6 내지 18 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 구조일 수 있다.

[0072] 또한, 화학식 7에 포함되는 할로젠 원자로는, 불소 원자 또는 염소 원자 등이 예시될 수 있고, 적절하게는 불소 원자가 사용될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0073] 하나의 예시에서 화학식 7의 B는 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의 할로젠 원자로 치환된 탄소수 6 내지 12의 방향족 구조를 가지는 1가 치환기일 수 있다. 상기에서 할로젠 원자의 개수의 상한은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하의 할로젠 원자가 존재할 수 있다.

[0074] 예를 들어, 제 2B 블록인 화학식 7은 하기 화학식 8로 표시될 수 있다.

[0075] [화학식 8]

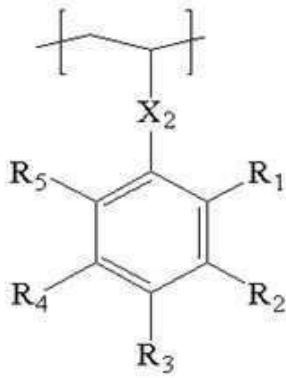


[0076]

[0077] 화학식 8에서 X₂는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, -C(=O)-X₁- 또는 -X₁-C(=O)-이고, 상기에서 X₁은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, W는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함하는 아릴기이다. 상기에서 W는 적어도 1개의 할로젠 원자로 치환된 아릴기, 예를 들면, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의 할로젠 원자로 치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기일 수 있다.

[0078] 제 2B 블록은, 예를 들면, 하기 화학식 9로 표시될 수 있다.

[0079] [화학식 9]



[0080]

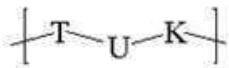
[0081] 화학식 9에서 X₂는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, -C(=O)-X₁- 또는 -X₁-C(=O)-이고, 상기에서 X₁은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 할로알킬기 또는 할로젠 원자이고, R₁ 내지 R₅가 포함하는 할로젠 원자의 수는 1개 이상이다.

[0082] 화학식 9에서 X₂는, 다른 예시에서 단일 결합, 산소 원자, 알킬렌기, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-일 수 있다.

[0083] 화학식 9에서 R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 할로알킬기 또는 할로젠 원자이되, R₁ 내지 R₅는 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의 할로젠 원자, 예를 들면, 불소 원자를 포함할 수 있다. R₁ 내지 R₅에 포함되는 할로젠 원자, 예를 들면, 불소 원자는, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하일 수 있다.

[0084] 하나의 예시에서 상기 제 2 블록은, 하기 화학식 10으로 표시되는 블록일 수 있다. 이러한 블록은, 본 명세서에서 제 2C 블록으로 지칭될 수 있다.

[0085] [화학식 10]



[0086]

[0087] 화학식 10에서 T 및 K는 각각 독립적으로 산소 원자 또는 단일 결합이고, U는 알킬렌기이다.

[0088] 일 예시에서 상기 제 2C 블록은, 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 블록일 수 있다.

[0089] 상기 제 2C 블록은, 상기 화학식 10의 T 및 K 중에서 어느 하나가 단일 결합이고, 다른 하나가 산소 원자인 블록일 수 있다. 이러한 블록에서 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.

[0090] 상기 제 2C 블록은, 상기 화학식 10의 T 및 K가 모두 산소 원자인 블록일 수 있다. 이러한 블록에서 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.

[0091] 제 2 블록은 또 다른 예시에서 금속 원자 또는 준금속 원자를 하나 이상 포함하는 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.

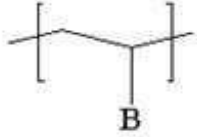
[0092] 제 2D 블록에 포함되는 금속 또는 준금속 원자로는, 규소 원자, 철 원자 또는 붕소 원자 등이 예시될 수 있지만, 블록 공중합체에 포함되는 다른 원자와의 차이에 의해 적절한 에칭 선택성을 보일 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0093] 제 2D 블록은, 상기 금속 또는 준금속 원자와 함께 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의

할로젠 원자, 예를 들면, 불소 원자를 포함할 수 있다. 제 2D 블록에 포함되는 불소 원자와 같은 할로젠 원자는, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하일 수 있다.

[0094] 제 2D 블록은, 하기 화학식 11로 표시될 수 있다.

[0095] [화학식 11]



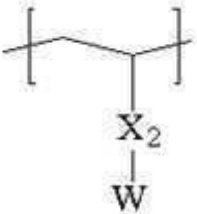
[0096]

[0097] 화학식 11에서 B는 금속 원자 또는 준금속 원자를 포함하는 치환기 및 할로젠 원자를 포함하는 방향족 구조를 가지는 1가 치환기일 수 있다.

[0098] 화학식 11의 상기 방향족 구조는, 탄소수 6 내지 12의 방향족 구조, 예를 들면, 아릴기이거나, 아릴렌기일 수 있다.

[0099] 화학식 11의 제2 2D 블록은, 예를 들면, 하기 화학식 12로 표시될 수 있다.

[0100] [화학식 12]



[0101]

[0102] 화학식 12에서 X₂는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -NR₁-, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, -C(=O)-X₁- 또는 -X₁-C(=O)-이고, 상기에서 R₁은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 상기에서 X₁은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -NR₂-, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이며, W는 금속 원자 또는 준금속 원자를 포함하는 치환기 및 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함하는 아릴기이다.

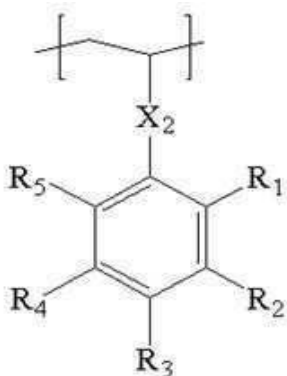
[0103] 상기에서 W는, 금속 원자 또는 준금속 원자를 포함하는 치환기 및 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함하는 탄소수 6 내지 12의 아릴기일 수 있다.

[0104] 이러한 아릴기에서 상기 금속 원자 또는 준금속 원자를 포함하는 치환기는 적어도 1개 또는 1개 내지 3개 포함되어, 상기 할로젠 원자는 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상 포함될 수 있다.

[0105] 상기에서 할로젠 원자는, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하로 포함될 수 있다.

[0106] 화학식 12의 제 2D 블록은, 예를 들면, 하기 화학식 13으로 표시될 수 있다.

[0107] [화학식 13]



[0108]

[0109] 화학식 13에서 X_2 는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_1-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알킬닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$ 이고, 상기에서 R_1 은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 상기에서 X_1 은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_2-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알킬닐렌기이며, R_1 내지 R_5 는 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.

[0110] 화학식 13에서 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.

[0111] 화학식 13에서 R_1 내지 R_5 에는 할로겐 원자가 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상 포함될 수 있다. R_1 내지 R_5 에 포함되는 할로겐 원자는, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하일 수 있다.

[0112] 상기 기술한 내용에서 금속 또는 준금속 원자를 포함하는 치환기로는, 트리알킬실록시기, 페로세닐(ferrocenyl)기, 폴리헤드럴 올리고메릭 실세스퀴옥센(polyhedral oligomeric silsesquioxane)기 등과 같은 실세스퀴옥사닐기 또는 카보레이닐(carboranyl)기 등이 예시될 수 있지만, 이러한 치환기는, 적어도 하나의 금속 또는 준금속 원자를 포함하여, 예칭 선택성이 확보될 수 있도록 선택된다면 특별히 제한되지 않는다.

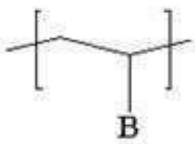
[0113] 제 2 블록은 또 다른 예시에서 전기 음성도가 3 이상인 원자로서 할로겐 원자가 아닌 원자(이하, 비할로겐 원자로 호칭될 수 있다.)를 포함하는 블록일 수 있다. 상기와 같은 블록은 본 명세서에서 제 2E 블록으로 호칭될 수 있다. 제 2E 블록에 포함되는 상기 비할로겐 원자의 전기 음성도는 다른 예시에서는 3.7 이하일 수 있다.

[0114] 제 2E 블록에 포함되는 상기 비할로겐 원자로는, 질소 원자 또는 산소 원자 등이 예시될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0115] 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.

[0116] 제 2E 블록은, 하기 화학식 14로 표시될 수 있다.

[0117] [화학식 14]



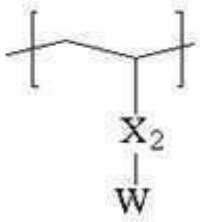
[0118]

[0119] 화학식 14에서 B는 전기 음성도가 3 이상인 비할로겐 원자를 포함하는 치환기 및 할로겐 원자를 포함하는 방향족 구조를 가지는 1가 치환기일 수 있다.

[0120] 화학식 14의 상기 방향족 구조는, 탄소수 6 내지 12의 방향족 구조, 예를 들면, 아릴기이거나, 아릴렌기일 수 있다.

[0121] 화학식 14의 블록은, 다른 예시에서 하기 화학식 15로 표시될 수 있다.

[0122] [화학식 15]



[0123]

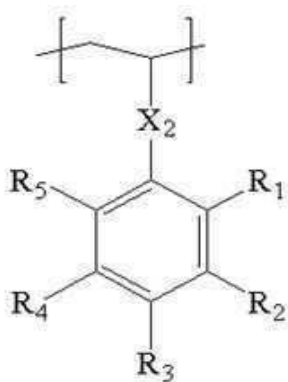
[0124] 화학식 15에서 X_2 는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_1-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$ 이고, 상기에서 R_1 은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 상기에서 X_1 은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_2-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이며, W 는 전기 음성도가 3 이상인 비할로겐 원자를 포함하는 치환기 및 적어도 1개의 할로겐 원자를 포함하는 아릴기이다.

[0125] 상기에서 W 는, 전기 음성도가 3 이상인 비할로겐 원자를 포함하는 치환기 및 적어도 1개의 할로겐 원자를 포함하는 탄소수 6 내지 12의 아릴기일 수 있다.

[0126] 이러한 아릴기에서 상기 전기 음성도가 3 이상인 비할로겐 원자를 포함하는 치환기는 적어도 1개 또는 1개 내지 3개 포함될 수 있다. 또한, 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.

[0127] 화학식 15의 블록은, 다른 예시에서 하기 화학식 16으로 표시될 수 있다.

[0128] [화학식 16]



[0129]

[0130] 화학식 16에서 X_2 는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_1-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$ 이고, 상기에서 R_1 은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 상기에서 X_1 은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-NR_2-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이며, R_1 내지 R_5 는 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.

[0131] 화학식 16에서 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.

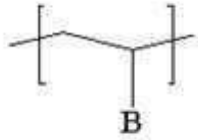
[0132] 화학식 16에서 R_1 내지 R_5 에는 할로겐 원자가 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상 포함될 수 있다. R_1 내지 R_5 에 포함되는 할로겐 원자는, 10개 이하, 9개 이하, 8개 이하, 7개 이하 또는 6개 이하일 수 있다.

[0133] 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.

[0134] 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.

[0135] 제 2F 블록은 하기 화학식 17로 표시될 수 있다.

[0136] [화학식 17]



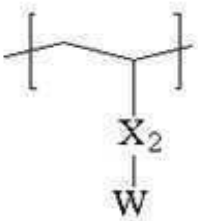
[0137]

[0138] 화학식 17에서 B는 헤테로고리 치환기로 치환된 탄소수 6 내지 12의 방향족 구조를 가지는 1가 치환기이다.

[0139] 화학식 17의 방향족 구조는, 필요한 경우에 하나 이상이 할로겐 원자를 포함할 수 있다.

[0140] 화학식 17의 단위는 하기 화학식 18로 표시될 수 있다.

[0141] [화학식 18]

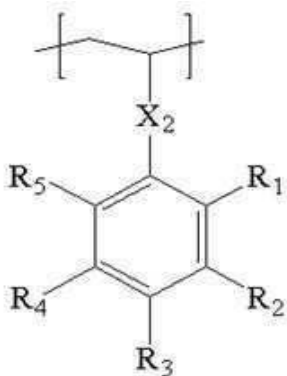


[0142]

[0143] 화학식 18에서 X₂는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -NR₁-, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, -C(=O)-X₁- 또는 -X₁-C(=O)-이고, 상기에서 R₁은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 상기에서 X₁은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -NR₂-, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이며, W는 헤테로고리 치환기를 가지는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이다.

[0144] 화학식 18의 단위는 하기 화학식 19로 표시될 수 있다.

[0145] [화학식 19]



[0146]

[0147] 화학식 19에서 X₂는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -NR₁-, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, -C(=O)-X₁- 또는 -X₁-C(=O)-이고, 상기에서 R₁은 수소, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기 또는 아릴기이고, 상기에서 X₁은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -NR₂-, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이며,

R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 할로알킬기, 할로젠 원자 및 헤테로고리 치환기이고, R₁ 내지 R₅ 중 적어도 하나는 헤테로고리 치환기이다.

- [0148] 화학식 19에서 R₁ 내지 R₅ 중 적어도 하나, 예를 들면, 1개 내지 3개 또는 1개 내지 2개는, 상기 헤테로고리 치환기이고, 나머지는 수소 원자, 알킬기 또는 할로젠 원자이거나, 수소 원자 또는 할로젠 원자이거나 또는 수소 원자일 수 있다.
- [0149] 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.
- [0150] 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.
- [0151] 블록 공중합체의 수평균분자량(Mn (Number Average Molecular Weight))은, 예를 들면, 3,000 내지 300,000의 범위 내에 있을 수 있다. 본 명세서에서 용어 수평균분자량은, GPC(Gel Permeation Chromatograph)를 사용하여 측정된 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치이고, 본 명세서에서 용어 분자량은 특별히 달리 규정하지 않는 한 수평균분자량을 의미한다. 분자량(Mn)은 다른 예시에서는, 예를 들면, 3000 이상, 5000 이상, 7000 이상, 9000 이상, 11000 이상, 13000 이상 또는 15000 이상일 수 있다. 분자량(Mn)은 또 다른 예시에서 250000 이하, 200000 이하, 180000 이하, 160000이하, 140000이하, 120000이하, 100000이하, 90000이하, 80000이하, 70000이하, 60000이하, 50000이하, 40000이하, 30000 이하 또는 25000 이하 정도일 수 있다. 블록 공중합체는, 1.01 내지 1.60의 범위 내의 분산도(polydispersity, Mw/Mn)를 가질 수 있다. 분산도는 다른 예시에서 약 1.1 이상, 약 1.2 이상, 약 1.3 이상 또는 약 1.4 이상일 수 있다.
- [0152] 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.
- [0153] 블록 공중합체가 상기 제 1 및 제 2 블록을 적어도 포함할 경우에 상기 블록 공중합체 내에서 제 1 블록, 예를 들면, 전술한 상기 사슬을 포함하는 블록의 비율은 10몰% 내지 90몰%의 범위 내에 있을 수 있다.
- [0154] 본 출원은 또한 상기 블록 공중합체를 포함하는 고분자 막에 대한 것이다. 상기 고분자 막은 다양한 용도에 사용될 수 있으며, 예를 들면, 다양한 전자 또는 전자 소자, 상기 패턴의 형성 공정 또는 자기 저장 기록 매체, 플래쉬 메모리 등의 기록 매체 또는 바이오 센서 등에 사용될 수 있다.
- [0155] 하나의 예시에서 상기 고분자 막에서 상기 블록 공중합체는, 자기 조립을 통해 스피어(sphere), 실린더(cylinder), 자이로이드(gyroid) 또는 라멜라(lamellar) 등을 포함하는 주기적 구조를 구현하고 있을 수 있다.
- [0156] 예를 들면, 블록 공중합체에서 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.
- [0157] 본 출원은 또한 상기 블록 공중합체를 사용하여 고분자 막을 형성하는 방법에 대한 것이다. 상기 방법은 상기 블록 공중합체를 포함하는 고분자막을 자기 조립된 상태로 기관상에 형성하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 방법은 상기 블록 공중합체 또는 그를 적정한 용매에 희석한 코팅액의 층을 도포 등에 의해 기관 상에 형성하고, 필요하다면, 상기 층을 숙성하거나 열처리하는 과정을 포함할 수 있다.
- [0158] 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.
- [0159] 상기 형성된 층은, 다른 예시에서는 상온의 비극성 용매 및/또는 극성 용매 내에서, 약 1분 내지 72 시간 동안 용매 숙성될 수도 있다.
- [0160] 본 출원은 또한 패턴 형성 방법에 대한 것이다. 상기 방법은, 예를 들면, 기관 및 상기 기관의 표면에 형성되어 있고, 자기 조립된 상기 블록 공중합체를 포함하는 고분자막을 가지는 적층체에서 상기 블록 공중합체의 제 1 또는 제 2 블록을 선택적으로 제거하는 과정을 포함할 수 있다. 상기 방법은 상기 기관에 패턴을 형성

하는 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.

[0161] 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.

[0162] 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.

[0163] 예를 들면, 상기 방식에 의하면 약 3nm 내지 40 nm의 폭을 가지는 나노 구조물, 예를 들면, 나노 선들이 약 6 nm 내지 80 nm의 간격을 두고 배치되어 있는 패턴을 형성할 수 있다. 다른 예시에서는 약 3 nm 내지 40 nm의 너비, 예를 들면 직경을 가지는 나노 홀들이 약 6 nm 내지 80 nm의 간격을 형성하면 배치되어 있는 구조의 구현도 가능하다.

[0164] 또한, 상기 구조에서 나노 선이나 나노 홀들이 큰 종횡비(aspect ratio)를 가지도록 할 수 있다.

[0165] 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.

[0166] 또한, 자외선 조사에 이어서 고분자 막을 산 등으로 처리하여 자외선에 의해 분해된 세그먼트를 추가로 제거하는 단계를 수행할 수도 있다.

[0167] 또한, 선택적으로 블록이 제거된 고분자막을 마스크로 하여 기판을 에칭하는 단계는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, CF₄/Ar 이온 등을 사용한 반응성 이온 식각 단계를 통해 수행할 수 있고, 이 과정에 이어서 산소 플라즈마 처리 등에 의해 고분자막을 기판으로부터 제거하는 단계를 또한 수행할 수 있다.

발명의 효과

[0168] 본 출원은, 블록 공중합체 및 그 용도가 제공될 수 있다. 본 출원의 블록 공중합체는, 우수한 자기 조립 특성 내지는 상분리 특성을 가지며, 요구되는 다양한 기능도 자유롭게 부여될 수 있다

도면의 간단한 설명

[0169] 도 1 내지 15는 고분자막의 SEM 또는 AFM 사진을 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0170] 이하 실시예 및 비교예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명하나, 본 출원의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0171] 1. NMR 측정

[0172] 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(CDCl₃)에 분석 대상 물질을 약 10 mg/ml 정도의 농도로 희석시켜 사용하였고, 화학적 이동은 ppm으로 표현하였다.

[0173] <적용 약어>

[0174] br = 넓은 신호, s = 단일선, d = 이중선, dd = 이중 이중선, t = 삼중선, dt = 이중 삼중선, q = 사중선, p = 오중선, m = 다중선.

[0175] **2. GPC(Gel Permeation Chromatography)**

[0176] 수평균분자량(Mn) 및 분자량 분포는 GPC(Gel permeation chromatography)를 사용하여 측정하였다. 5 mL 바이알(vial)에 실시예 또는 비교예의 블록 공중합체 또는 거대 개시제 등의 분석 대상 물질을 넣고, 약 1 mg/mL 정도의 농도가 되도록 THF(tetrahydro furan)에 희석한다. 그 후, Calibration용 표준 시료와 분석하고자 하는 시료를 syringe filter(pore size: 0.45 μm)를 통해 여과시킨 후 측정하였다. 분석 프로그램은 Agilent technologies 사의 ChemStation을 사용하였으며, 시료의 elution time을 calibration curve와 비교하여 중량평균분자량(Mw) 및 수평균분자량(Mn)을 각각 구하고, 그 비율(Mw/Mn)로 분자량분포(PDI)를 계산하였다. GPC의 측정 조건은 하기와 같다.

[0177] <GPC 측정 조건>

[0178] 기기 : Agilent technologies 사의 1200 series

[0179] 컬럼 : Polymer laboratories 사의 PLgel mixed B 2개 사용

[0180] 용매 : THF

[0181] 컬럼온도 : 35℃

[0182] 샘플 농도 : 1mg/mL, 200L 주입

[0183] 표준 시료 : 폴리스티렌(Mp : 3900000, 723000, 316500, 52200, 31400, 7200, 3940, 485)

[0184] **제조예 1.**

[0185] 하기 화학식 A의 화합물(DPM-C12)은 다음의 방식으로 합성하였다. 250 mL 플라스크에 히드록퀴논(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)를 첨가하고, 75℃에서 약 48시간 동안 질소 조건하에서 반응시켰다. 반응 후 잔존하는 포타슘 카보네이트 및 반응에 사용한 아세토니트릴도 제거하였다. DCM(dichloromethane)과 물의 혼합 용매를 첨가하여 워크업(work up)하고, 분리된 유기층을 MgSO₄로 탈수하였다. 이어서, CC(Column Chromatography)에서 DCM(dichloromethane)으로 정제하여 흰색 고체상의 중간체를 약 37%의 수득률로 얻었다.

[0186] <중간체에 대한 NMR 분석 결과>

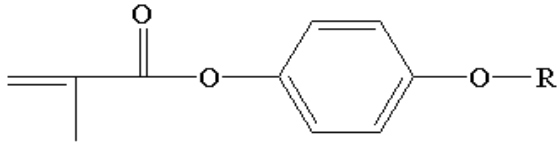
[0187] ¹H-NMR(CDCl₃): δ6.77(dd, 4H); δ4.45(s, 1H); δ3.89(t, 2H); δ1.75(p, 2H); δ1.43(p, 2H); δ1.33-1.26(m, 16H); δ0.88(t, 3H).

[0188] 플라스크에 합성된 중간체(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, 상온의 질소 분위기에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후에 반응 중에 생성된 염(urea salt)을 필터로 제거하고 잔존하는 메틸렌클로라이드도 제거하였다. CC(Column Chromatography)에서 헥산과 DCM(dichloromethane)을 이동상으로 하여 불순물을 제거하고, 얻어진 생성물을 메탄올과 물의 혼합 용매(1:1 중량 비율로 혼합)에서 재결정시켜 흰색 고체상의 목적물(DPM-C12)(7.7 g, 22.2 mmol)을 63%의 수득률로 얻었다.

[0189] <DPM-C12 NMR 분석 결과>

[0190] ¹H-NMR(CDCl₃): δ7.02(dd, 2H); δ6.89(dd, 2H); δ6.32(dt, 1H); δ5.73(dt, 1H); δ3.94(t, 2H); δ2.05(dd, 3H); δ1.76(p, 2H); δ1.43(p, 2H); 1.34-1.27(m, 16H); δ0.88(t, 3H).

[0191] [화학식 A]



[0192]

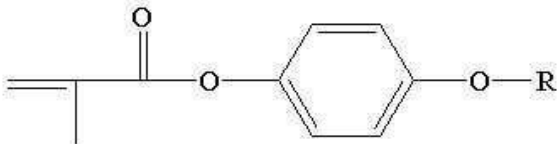
[0193] 화학식 A에서 R은 탄소수 12의 직쇄상 알킬기이다.

[0194] **제조예 2.**

[0195] 1-브로모도데칸 대신 1-브로모옥탄을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1에 준한 방식으로 반응을 진행시켜서, 하기 화학식 B의 화합물(DPM-C8)을 합성하였다. 상기 화합물에 대한 NMR 분석 결과는 하기와 같다. <DPM-C8 NMR 분석 결과>

[0196] ¹H-NMR(CDC1₃): 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).

[0197] [화학식 B]



[0198]

[0199] 화학식 B에서 R은 탄소수 8의 직쇄상 알킬기이다.

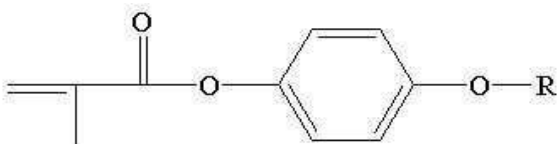
[0200] **제조예 3.**

[0201] 1-브로모도데칸 대신 1-브로모데칸을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1에 준한 방식으로 반응을 진행시켜서, 하기 화학식 C의 화합물(DPM-C10)을 합성하였다. 상기 화합물에 대한 NMR 분석 결과는 하기와 같다.

[0202] <DPM-C10 NMR 분석 결과>

[0203] ¹H-NMR(CDC1₃): 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).

[0204] [화학식 C]



[0205]

[0206] 화학식 C에서 R은 탄소수 10의 직쇄상 알킬기이다.

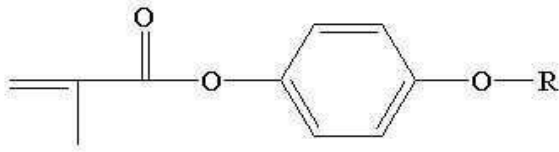
[0207] **제조예 4.**

[0208] 1-브로모도데칸 대신 1-브로모테트라데칸을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1에 준한 방식으로 반응을 진행시켜서, 하기 화학식 D의 화합물(DPM-C14)을 합성하였다. 상기 화합물에 대한 NMR 분석 결과는 하기와 같다.

[0209] <DPM-C14 NMR 분석 결과>

[0210] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: d7.02(dd, 2H); d6.89(dd, 2H); d6.33(dt, 1H); d5.73(dt, 1H); d3.94(t, 2H); d2.05(dd, 3H); d1.77(p, 2H); d1.45(p, 2H); 1.36-1.27(m, 20H); d0.88(t, 3H.)

[0211] [화학식 D]



[0212]

화학식 D에서 R은 탄소수 14의 직쇄상 알킬기이다.

[0213] 삭제

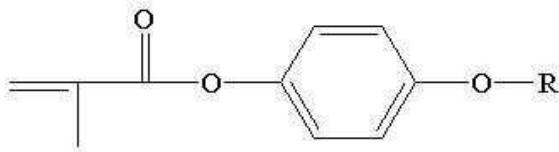
[0214] **제조예 5.**

[0215] 1-브로모도데칸 대신 1-브로모헥사데칸을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1에 준한 방식으로 반응을 진행시켜서, 하기 화학식 E의 화합물(DPM-C16)을 합성하였다. 상기 화합물에 대한 NMR 분석 결과는 하기와 같다.

[0216] <DPM C16 NMR 분석 결과>

[0217] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 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)

[0218] [화학식 E]



[0219]

[0220] 화학식 E에서 R은 탄소수 16의 직쇄상 알킬기이다.

[0221] **제조예 6.**

[0222] 화학식 F의 화합물(DPM-N2)을 다음의 방식으로 합성하였다. 500 mL 플라스크에 Pd/C(palladium on carbon)(1.13g, 1.06mmol) 및 2-프로판올 200 mL를 첨가하고, 물 20 mL에 용해시킨 암모늄 포메이트(ammonium formate)(6.68g, 106.0mmol)를 추가하고, 1분 동안 상온에서 반응시켜 Pd/C를 활성화시켰다. 이어서 4-아미노 페놀(4-amino phenol)(1.15g, 10.6mmol)과 라우르산 무수물(lauric aldehyde)(1.95g, 10.6mmol)을 추가하고, 상온에서 약 1시간 동안 질소 조건하에서 교반하여 반응시켰다. 반응 후 Pd/C를 제거하고, 반응에 사용한 2-프로판올을 제거한 후, 물과 메틸렌클로라이드로 추출하여 미반응물을 제거하였다. 유기층을 채취하여 MgSO₄로 탈수 후 용매를 제거한다. 조생성물(crude product)을 컬럼 크로마토그래피에서 정제(이동상: hexane/ethyl acetate)하여 무색의 고체상의 중간체(1.98, 7.1mmol)를 얻었다(수득률: 67 중량%).

[0223] <중간체 NMR 분석 결과>

[0224] $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d})$: d6.69(dd, 2H); d6.53(dd, 2H); d3.05(t, 2H); d1.59(p, 2H); d1.40-1.26(m, 16H); d0.88(t, 3H).

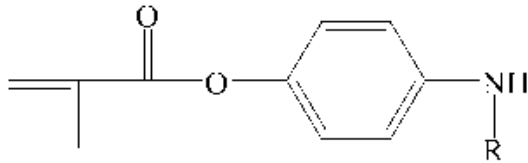
[0225] 플라스크에 합성된 중간체(1.98g, 7.1mmol), 메타크릴산(0.92g, 10.7mmol), DCC(dicyclohexylcarbodiimide)(2.21g, 10.7mmol) 및 DMAP(p-dimethylaminopyridine)(0.35g, 2.8mmol)을 넣고, 100mL의 메틸렌클로라이드를 첨가한 후, 질소 하 실온에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후에 반응 중에 생성된 염(urea salt) 및 잔존 메틸렌클로라이드도 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피에서 헥산과

DCM(dichloromethane)을 이동상으로 사용하여 불순물을 제거하고, 다시 얻어진 생성물을 메탄올과 물의 혼합 용매(메탄올: 물 = 3:1 (중량 비율))에서 재결정시켜 백색 고체상의 목적물(DPM-N2)(1.94g, 5.6mmol)을 79 중량%의 수득률로 얻었다.

[0226] <DPM-N2 NMR 분석 결과>

[0227] ¹H-NMR(CDC1₃): d6.92(dd, 2H); d6.58(dd, 2H); d6.31(dt, 1H); d5.70(dt, 1H); d3.60(s, 1H); d3.08(t, 2H); d2.05(dd, 3H); d1.61(p, 2H); d1.30-1.27(m, 16H); d0.88(t, 3H).

[0228] [화학식 F]



[0229]

[0230] 화학식 F에서 R은 탄소수 12의 직쇄상 알킬기이다.

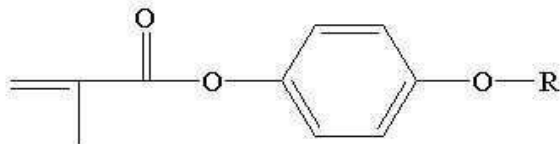
[0231] 제조예 7

[0232] 1-브로모도데칸 대신 1-브로모부탄을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1에 준한 방식으로 반응을 진행시켜서 화학식 G의 화합물(DPM-C4)을 합성하였다. 합성된 화합물에 대한 NMR 분석 결과는 하기와 같다.

[0233] <DPM-C4 NMR 분석 결과>

[0234] ¹H-NMR(CDC1₃): d7.02(dd, 2H); d6.89(dd, 2H); d6.33(dt, 1H); d5.73(dt, 1H); d3.95(t, 2H); d2.06(dd, 3H); d1.76(p, 2H); d1.49(p, 2H); d0.98(t, 3H).

[0235] [화학식 G]



[0236]

[0237] 화학식 G에서 R은 탄소수 4의 직쇄상 알킬기이다.

[0238] 실시예 1.

[0239] 제조예 1의 화합물(DPM-C12) 2.0 g 및 RAFT(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 시약 (cyanoisopropyl dithiobenzoate) 64 mg, AIBN(Azobisisobutyronitrile) 23 mg 및 벤젠 5.34 mL를 10 mL 플라스크(Schlenk flask)에 넣고 질소 분위기 하 상온에서 30분 동안 교반한 후, 70°C에서 4시간 동안 RAFT(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 중합 반응을 수행하였다. 중합 후 반응 용액을 추출 용매인 메탄올 250 mL에 침전시킨 후, 감압 여과 후 건조시켜, 분홍색의 거대 개시체를 제조하였다. 거대 개시체의 수득률은 약 82.6%였고, 수평균 분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 9,000 및 1.16이었다.

[0240] 거대개시체 0.3 g, 펜타플루오로스티렌 2.7174 g 및 벤젠 1.306 mL를 10 mL 플라스크(Schlenk flask)에 넣고 질소 분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후, 115°C에서 4시간 동안 RAFT(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 중합 반응을 수행하였다. 중합 후 반응 용액을 추출 용매인 메탄올 250 mL에 침전시킨 다음, 감압 여과하여 건조시켜 연한 분홍색의 블록 공중합체를 제조하였다. 블록 공중합체의 수득률은 약 18%였고, 수평균 분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 16,300 및 1.13이었다. 상기 블록 공중합체는 제조예 1의 화합물(DPM-C12) 유래의 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 유래의 제 2 블록을 포함한다.

- [0241] **실시예 2.**
- [0242] 제조예 1의 화합물(DPM-C12) 대신에 제조예 2의 화합물(DPM-C8)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 사용하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 2의 화합물(DPM-C8)에서 유래된 제 1 블록과 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.
- [0243] **실시예 3.**
- [0244] 제조예 1의 화합물(DPM-C12) 대신에 제조예 3의 화합물(DPM-C10)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 사용하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 3의 화합물(DPM-C10)에서 유래된 제 1 블록과 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.
- [0245] **실시예 4.**
- [0246] 제조예 1의 화합물(DPM-C12) 대신에 제조예 4의 화합물(DPM-C14)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 사용하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 4의 화합물(DPM-C14)에서 유래된 제 1 블록과 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.
- [0247] **실시예 5.**
- [0248] 제조예 1의 화합물(DPM-C12) 대신에 제조예 5의 화합물(DPM-C16)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 사용하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 5의 화합물(DPM-C16)에서 유래된 제 1 블록과 펜타플루오로스티렌 모노머에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.
- [0249] **실시예 6.**
- [0250] **단량체의 합성**
- [0251] 3-히드록시-1,2,4,5-테트라플루오로스티렌을 다음의 방식으로 합성하였다. 펜타플루오로스티렌(Pentafluorostyrene)(25 g, 129 mmol)을 400 mL의 *tert*-부탄올과 포타슘히드록시드(potassium hydroxide)(37.5 g, 161 mmol)의 혼합 용액에 첨가하고, 2시간 동안 반응(reflux reaction)시켰다. 상온으로 반응물을 식힌 후에 물 1200 mL를 첨가하고, 반응에 사용된 잔존 부탄올을 휘발시켰다. 부가물들은 디에틸 에테르(300 mL)로 3회 추출하고, 수용액층은 10 중량%의 염산 용액으로 pH가 약 3 정도가 되도록 산성화시켜서 목적물을 침전시키고, 다시 디에틸에테르(300 mL)로 3회 추출하여 유기층을 채취하였다. 유기층을 MgSO₄로 탈수하고, 용매를 제거하였다. 조생성물(Crude product)을 컬럼 크로마토그래피에서 헥산과 DCM(dichloromethane)을 이동상으로 하여 정제하여 하여 무색 액체상의 3-히드록시-1,2,4,5-테트라플루오로스티렌(11.4 g)을 수득하였다. 상기에 대한 NMR 분석 결과는 하기와 같다.
- [0252] <NMR 분석 결과>
- [0253] ¹H-NMR(DMSO-d): δ 11.7 (s, 1H); δ 6.60(dd, 1H); δ 5.89(d, 1H); δ 5.62(d, 1H)
- [0254] **블록 공중합체의 합성**
- [0255] AIBN(Azobisisobutyronitrile), RAFT(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 시약(2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate) 및 제조예 1의 화합물(DPM-C12)을 벤젠에 50:1:0.2의 중량 비율(DPM-

C12:RAFT 시약: AIBN)로 용해시키고(농도: 70 중량%), 질소 분위기하 70℃에서 4 시간 동안 반응시켜서 거대 개시제(수평균분자량: 14000, 분자량 분포: 1.2)를 합성하였다. 합성된 거대 개시제, 3-히드록시-1,2,4,5-테트라플루오로스티렌(TFS-OH) 및 AIBN을 1:200:0.5(거대 개시제:TFS-OH:AIBN)의 중량 비율로 벤젠에 용해시키고(농도: 30 중량%), 질소 분위기 하의 70℃에서 6시간 동안 반응시켜서 블록 공중합체를 제조하였다(수평균분자량: 35000, 분자량 분포: 1.2). 상기 블록 공중합체는 제조예 1의 화합물 유래의 제 1 블록과 3-히드록시-1,2,4,5-테트라플루오로스티렌 유래의 제 2 블록을 포함한다.

[0256] 실시예 7.

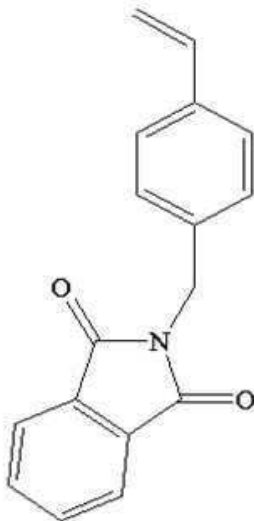
[0257] 단량체의 합성

[0258] 하기 화학식 H의 화합물을 다음의 방식으로 합성하였다. 프탈이미드(Phthalimide)(10.0 g, 54 mmol) 및 클로로메틸스티렌(chloromethyl styrene)(8.2 g, 54 mmol)을 50 mL의 DMF(dimethylformamide)에 투입하고, 질소 조건 하 55궤에서 18시간 동안 반응시켰다. 반응 후 반응물에 에틸 아세테이트(ethyl acetate) 100 mL와 증류수 100 mL를 추가한 후에 유기층을 추출하고, 유기층은 다시 한번 브라인(brine) 용액으로 세척하였다. 모아진 유기층을 MgSO₄로 처리하여 물을 제거하고, 용매를 최종적으로 제거한 후에 펜탄(pentane)에서 재결정시켜 목적물인 백색 고체상 화합물(11.1 g)을 수득하였다. 상기 화합물에 대한 NMR 분석 결과는 하기와 같다.

[0259] < NMR 분석 결과>

[0260] ¹H-NMR(CDCl₃): δ 7.84 (dd, 2H); δ 7.70 (dd, 2H); δ 7.40-7.34(m, 4H); δ 6.67 (dd, 1H); δ 5.71(d, 1H); δ 5.22 (d, 1H); δ 4.83 (s, 2H)

[0261] [화학식 H]



[0262]

[0263] 블록 공중합체의 합성

[0264] AIBN(Azobisisobutyronitrile), RAFT(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 시약(2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate) 및 제조예 1의 화합물(DPM-C12)을 벤젠에 50:1:0.2의 중량 비율(DPM-C12:RAFT 시약: AIBN)로 용해시키고(농도: 70 중량%), 질소 분위기하 70℃에서 4 시간 동안 반응시켜서 거대 개시제(수평균분자량: 14000, 분자량 분포:1.2)를 합성하였다. 합성된 거대 개시제, 상기 화학식 H의 화합물(TFS-PhIM) 및 AIBN을 1:200:0.5(거대 개시제: TFS-PhIM:AIBN)의 중량 비율로 벤젠에 용해시키고(농도: 30 중량%), 질소 분위기 하 70℃에서 6시간 동안 반응시켜서 블록 공중합체를 제조하였다(수평균분자량: 35000, 분자량 분포: 1.2). 상기 블록 공중합체는 제조예 1의 화합물 유래의 제 1 블록과 화학식 H 화합물 유래의 제 2 블록을 포함한다.

[0265] **실시예 8.**

[0266] 제조예 1의 화합물(DPM-C12) 0.8662 g, RAFT(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 시약이 양 말단에 결합된 거대개시제(Macro-PEO)(poly(ethylene glycol)-4-cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoate, 중량평균분자량(MW) 10,000, sigma aldrich사제) 0.5 g, AIBN(azobisisobutyronitrile) 4.1 mg 및 아니솔(Anisole) 3.9 mL를 10 mL 플라스크(Schlenk flask)에 넣고 질소분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 70°C의 실리콘 오일 용기에서 12시간 동안 RAFT(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 중합반응을 수행하였다. 중합 후 반응용액을 추출용매인 메탄올 250 mL에 침전시킨 후, 감압 여과하여 건조시켜, 연한 분홍색의 새로운 블록 공중합체를 제조하였다(수득률: 30.5%, 수평균 분자량(Mn): 34300, 분자량분포(Mw/Mn): 1.60). 상기 블록 공중합체는 제조예 1 화합물 유래의 제 1 블록과 폴리에틸렌옥시드 블록(제 2 블록)을 포함한다.

[0267] **실시예 9.**

[0268] 제조예 1의 화합물(DPM-C12) 2.0 g, RAFT(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 시약 (cyanoisopropyl dithiobenzoate) 25.5 mg, AIBN(azobisisobutyronitrile) 9.4 mg 및 벤젠 5.34 mL를 10 mL 플라스크(Schlenk flask)에 넣고 질소분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 70°C 실리콘 오일 용기에서 4시간 동안 RAFT(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 중합반응을 수행하였다. 중합 후 반응용액을 추출용매인 메탄올 250 mL에 침전시킨 후, 감압 여과하여 건조시켜, RAFT(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 시약이 중합체 양 말단에 결합된 분홍색의 거대 개시제를 제조하였다. 거대 개시제의 수득률, 수평균 분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 81.6 중량%, 15400 및 1.16이었다. 스티렌 1.177 g과 상기 거대개시제 0.3 g 및 벤젠 0.449 mL를 10 mL 플라스크(Schlenk flask)에 넣고 질소분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 115°C의 실리콘 오일 용기에서 4시간 동안 RAFT(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 중합반응을 수행하였다. 중합 후 반응용액을 추출용매인 메탄올 250 mL에 침전시킨 후, 감압 여과하여 건조시켜, 연한 분홍색의 새로운 블록 공중합체를 제조하였다. 블록 공중합체의 수득률, 수평균 분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 39.3 중량%, 31800 및 1.25였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 1 화합물 유래의 제 1 블록과 폴리스티렌 블록(제 2 블록)을 포함한다.

[0269] **실시예 10**

[0270] 실시예 9에서 합성된 거대 개시제 0.33 g, 4-트리메틸실릴스티렌(4-trimethylsilylstyrene) 1.889 g, AIBN(azobisisobutyronitrile) 2.3 mg 및 벤젠 6.484 mL를 10 mL 플라스크(Schlenk flask)에 넣고 질소분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 70°C의 실리콘 오일 용기에서 24시간 동안 RAFT(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 중합 반응을 수행하였다. 중합 후 반응용액을 추출용매인 메탄올 250 mL에 침전시킨 후, 감압 여과하여 건조시켜, 연한 분홍색의 새로운 블록 공중합체를 제조하였다. 블록 공중합체의 수득률, 수평균 분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 44.2 중량%, 29600 및 1.35였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 1 화합물 유래의 제 1 블록과 폴리(4-트리메틸실릴스티렌) 블록(제 2 블록)을 포함한다.

[0271] **실시예 11.**

[0272] **단량체의 합성**

[0273] 하기 화학식 I의 화합물을 다음의 방식으로 합성하였다. 펜타플루오로스티렌(Pentafluorostyrene)(25 g, 129 mmol)을 400 mL의 tert-부탄올과 포타슘히드록시드(potassium hydroxide)(37.5 g, 161 mmol)의 혼합 용액에 첨가하고, 2시간 동안 반응(reflux reaction)시켰다. 상온으로 반응물을 식힌 후에 물 1200 mL를 첨가하고, 반응에 사용된 잔존 부탄올을 휘발시켰다. 부가물들은 디에틸 에테르(300 mL)로 3회 추출하고, 수용액층은 10 중량%의 염산 용액으로 pH가 약 3 정도가 되도록 산성화시켜서 목적물을 침전시키고, 다시 디에틸에테르(300 mL)로 3회 추출하여 목적물이 포함되어 있는 유기층을 채취하였다. 유기층을 MgSO₄로 탈수하고, 용매를 제거하였다. 조생성물(Crude product)을 컬럼 크로마토그래피에서 헥산과 DCM(dichloromethane)을 이동상으로 하여 정제하여 하얀 무색 액체상의 중간체(3-히드록시-1,2,4,5-테트라플루오로스티렌)(11.4 g)을 수득하였다. 상기

에 대한 NMR 분석 결과는 하기와 같다.

[0274] <NMR 분석 결과>

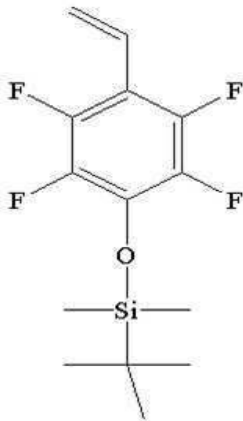
[0275] ¹H-NMR(DMSO-d): δ 11.7 (s, 1H); δ 6.60(dd, 1H); δ 5.89(d, 1H); δ 5.62(d, 1H)

[0276] 상기 중간체(11.4 g, 59 mmol)를 DCM(dichloromethane)(250 mL)에 녹인 용액에 이미다졸(imidazole)(8.0 g, 118 mmol), DMAP(p-dimethylaminopyridine)(0.29 g, 2.4 mmol)과 tert-부틸클로로디메틸실란(17.8 g, 118 mmol)을 가해준다. 24 시간 동안 상온에서 교반하여 반응시킨 후에 100 mL의 brine을 넣어주어 반응을 종료시킨 후, DCM으로 추가적인 추출을 수행한다. 모아진 DCM의 유기층은 MgSO₄로 탈수하고, 용매를 제거하여 조생성물(crude product)을 얻었다. 컬럼 크로마토그래피에서 헥산과 DCM을 이동상으로 하여 정제하여 무색의 목적물(10.5 g)을 액체상으로 수득하였다. 얻어진 목적물의 NMR 결과는 하기와 같다.

[0277] <NMR 분석 결과>

[0278] ¹H-NMR(CDC₁₃): δ 6.62(dd, 1H); δ 6.01(d, 1H); δ 5.59(d, 1H); δ 1.02(t, 9H), δ 0.23(t, 6H)

[0279] [화학식 I]



[0280]

[0281] **블록 공중합체의 합성**

[0282] AIBN(Azobisisobutyronitrile), RAFT(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 시약(2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate) 및 제조예 1의 화합물(DPM-C12)을 벤젠에 50:1:0.2의 중량 비율(DPM-C12:RAFT 시약: AIBN)로 용해시키고(농도: 70 중량%), 질소 분위기 하 70℃에서 4 시간 동안 반응시켜서 거대 개시제(수평균분자량: 14000, 분자량 분포:1.2)를 합성하였다. 합성된 거대 개시제, 상기 화학식 I의 화합물(TFS-S) 및 AIBN(Azobisisobutyronitrile)을 1:200:0.5(거대 개시제:TFS-S:AIBN)의 중량 비율로 벤젠에 용해시키고(농도: 30 중량%), 질소 분위기 하의 70℃에서 6시간 동안 반응시켜서 블록 공중합체를 제조하였다(수평균 분자량: 35000, 분자량 분포: 1.2). 상기 블록 공중합체는 제조예 1 화합물 유래의 제 1 블록과 상기 화학식 I 유래의 제 2 블록을 포함한다.

[0283] **실시예 12.**

[0284] AIBN(Azobisisobutyronitrile), RAFT 시약(2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate) 및 제조예 6에서 제조된 화합물(DPM-N1)을 26:1:0.5의 중량 비율(DPM-N1:RAFT 시약:AIBN)로 벤젠에 용해시키고(농도: 70 중량%), 질소 분위기 하 70℃에서 4 시간 반응시켜 거대 개시제(수평균분자량: 9700, 분자량 분포: 1.2)를 합성하였다. 거대 개시제, 펜타플루오로스티렌(PFS) 및 AIBN을 1:600:0.5의 중량 비율(거대 개시제:PFS:AIBN)로 벤젠에 녹이고(농도: 30 중량%), 질소 분위기에서 115℃로 6시간 반응을 시켜서 블록 공중합체(수평균분자량: 17300, 분자량 분포: 1.2)를 합성하였다.

[0285] 상기 블록 공중합체는 제조예 6의 화합물 유래의 제 1 블록과 펜타플루오로스티렌 유래의 제 2 블록을

포함한다.

[0286] **비교예 1.**

[0287] 제조예 1의 화합물(DPM-C12) 대신에 제조예 7의 화합물(DPM-C4)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 사용하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 제조예 7의 화합물(DPM-C4)에서 유래된 제 1 블록과 펜타플루오로스티렌에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.

[0288] **비교예 2.**

[0289] 제조예 1의 화합물(DPM-C12) 대신 4-메톡시페닐 메타크릴레이트를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 모노머로 하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 상기 4-메톡시페닐 메타크릴레이트에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.

[0290] **비교예 3.**

[0291] 제조예 1의 화합물(DPM-C12) 대신 도데실 메타크릴레이트를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1에 준하는 방식으로 거대개시제 및 펜타플루오로스티렌을 모노머로 하여 블록 공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체는 상기 도데실 메타크릴레이트에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌에서 유래된 제 2 블록을 포함한다.

[0292] **시험예 1.**

[0293] 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 3에서 합성된 블록 공중합체를 사용하여 자기 조립된 고분자막을 형성하고, 그 결과를 확인하였다. 구체적으로 각 공중합체를 용매에 약 1.0 중량%의 농도로 용해시키고, 실리콘 웨이퍼상에 3000 rpm의 속도로 60초 동안 스핀코팅하였다. 그 후, 용매 숙성(solvent annealing) 또는 열적 숙성(thermal annealing)시켜 자기 조립시켰다. 각 블록 공중합체에 대하여 적용된 용매 및 숙성 방식 등은 하기 표 1에 정리하였다. 그 후, 각 고분자막에 대하여 SEM(scanning electron microscope: SEM) 또는 AFM(Atomic force microscopy) 사진을 촬영하여 자기 조립 효율을 평가하였다. 도 1 내지 12는 각각 실시예 1 내지 12에 대한 결과이고, 도 13 내지 15는 각각 비교예 1 내지 3에 대한 결과이다.

표 1

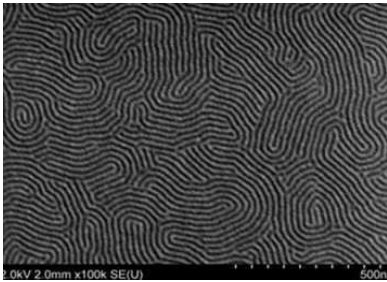
[0294]

	코팅액		숙성(annealing)	
	사용용매	블록공중합체농도	숙성방식	숙성조건
실시예1	톨루엔	1.0 중량%	열숙성	160℃, 1시간
실시예2	톨루엔	1.0 중량%	열숙성	160℃, 1시간
실시예3	톨루엔	1.0 중량%	열숙성	160℃, 1시간
실시예4	톨루엔	1.0 중량%	열숙성	160℃, 1시간
실시예5	톨루엔	1.0 중량%	열숙성	160℃, 1시간
실시예6	톨루엔	1.0 중량%	용매숙성	2 시간
실시예7	다이옥신	1.0 중량%	용매숙성	1 시간
실시예8	톨루엔	1.0 중량%	용매숙성	2시간
실시예9	톨루엔	1.0 중량%	열숙성	160℃, 1시간
실시예10	톨루엔	1.0 중량%	용매숙성	2시간
실시예11	톨루엔	1.0 중량%	열숙성	160℃, 1시간
실시예12	톨루엔	1.0 중량%	열숙성	160℃, 1시간
비교예1	톨루엔	1.0 중량%	열숙성	160℃, 1시간
비교예2	톨루엔	1.0 중량%	열숙성	160℃, 1시간
비교예3	톨루엔	1.0 중량%	열숙성	160℃, 1시간

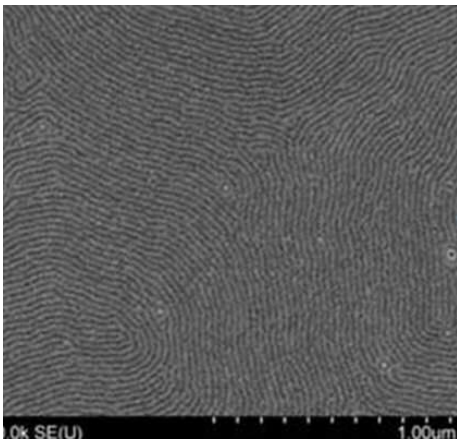
실시예12 용매 숙성시 적용 용매: THF(tetrahydrofuran) 및 물의 혼합 용매(THF:물=4:6의 중량 비율)
실시예 13 용매 숙성 시 적용 용매: 클로로포름
실시예 14 용매 숙성시 적용 용매: THF(tetrahydrofuran) 및 물의 혼합 용매(THF:물=4:6의 중량 비율)
실시예16 용매 숙성 시 적용 용매: 사이클로헥산

도면

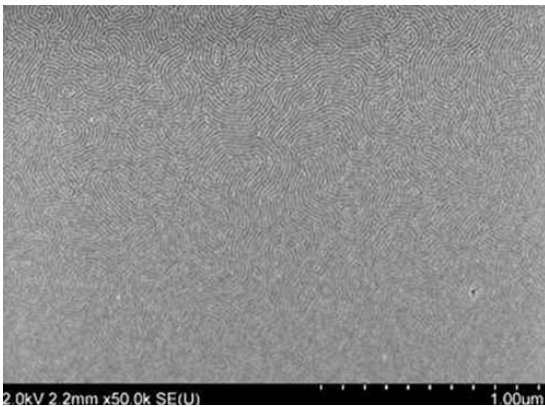
도면1



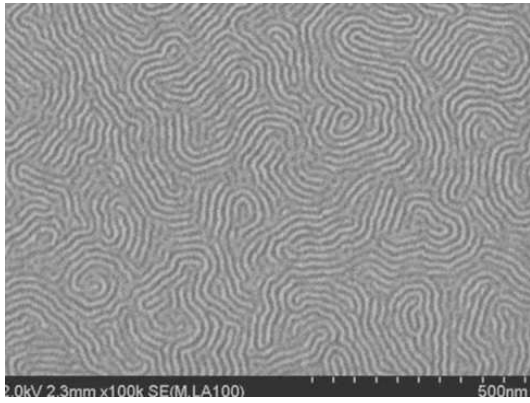
도면2



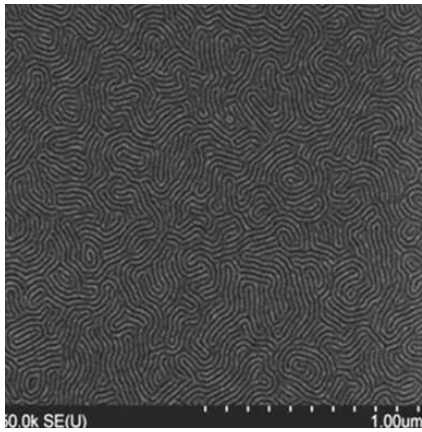
도면3



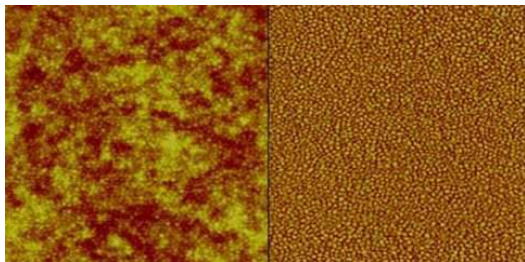
도면4



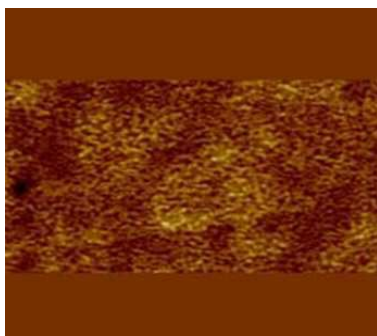
도면5



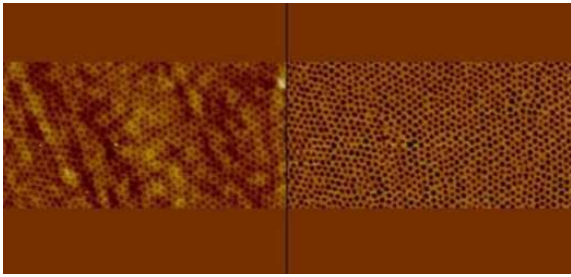
도면6



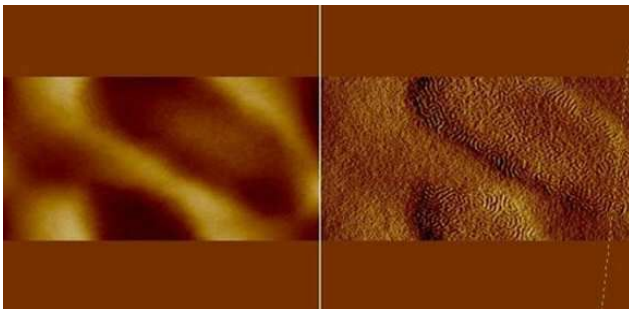
도면7



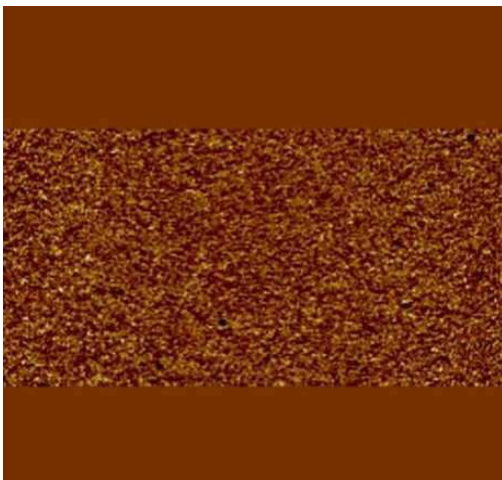
도면8



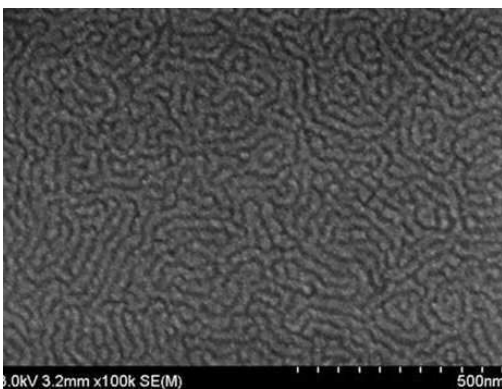
도면9



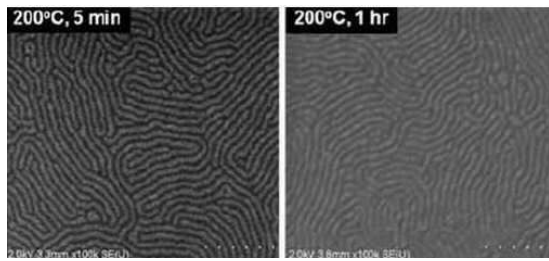
도면10



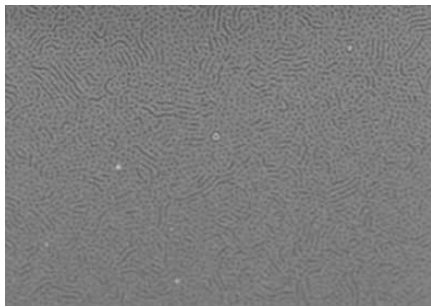
도면11



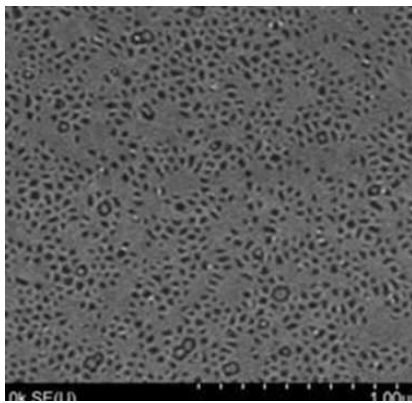
도면12



도면13



도면14



도면15

