



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월13일
 (11) 등록번호 10-1686059
 (24) 등록일자 2016년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 53/00 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
 C08L 33/04 (2006.01) C08L 51/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0076456
 (22) 출원일자 2014년06월23일
 심사청구일자 2014년06월23일
 (65) 공개번호 10-2015-0000429
 (43) 공개일자 2015년01월02일
 (30) 우선권주장
 13/924,891 2013년06월24일 미국(US)
 14/297,095 2014년06월05일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR 1020100123920 A
 KR 1020100079948 A
 KR 1020130054982 A
 US04929510 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨
 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040
 (72) 발명자
 샤르마 라홀
 미국 텍사스주 77584 필랜드 아파트먼트 1702 새
 도우 크리크 파크웨이 12400
 허스태드 필립 디.
 미국 매사추세츠주 02472 워터타운 캐롤 스트리트
 58
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 11 항

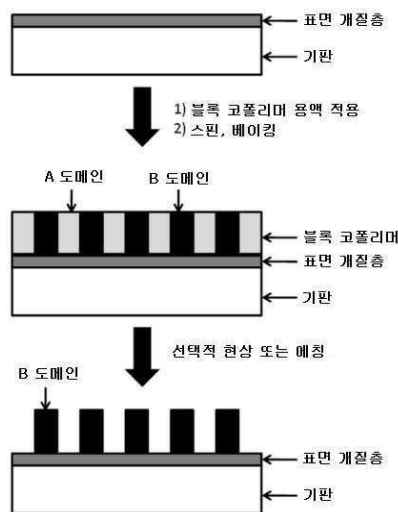
심사관 : 방현석

(54) 발명의 명칭 **중간층 폴리머, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 제품**

(57) 요약

본 발명은 서로 공유결합되고 화학적으로 서로 상이한 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트를 포함하는 블록 코폴리머 (여기서, 제1 세그먼트는 제1 표면 자유에너지를 갖고 제2 세그먼트는 제2 표면 자유에너지를 갖는다); 및 첨가 코폴리머 (여기서, 첨가 코폴리머는 표면 자유에너지 감소 잔기를 포함하고, 표면 자유에너지 감소 잔기는 제1 세그먼트와 제2 세그먼트보다 더 낮은 표면 자유에너지를 가지며; 첨가 코폴리머는 블록 코폴리머에 대해 친화성을 갖는 하나 이상의 잔기를 추가로 포함하고; 표면 자유에너지 감소 잔기는 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트와 화학적으로 상이하고; 첨가 코폴리머는 수불혼화성이며; 블록 코폴리머와 공유결합하지 않는다)를 기술하였다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

트레포나스 3세 피터

미국 매사추세츠주 02053 메드웨이 셉머힐 로드 40

왕 데얀

미국 매사추세츠주 01749 허드슨 로렐 드라이브 68

리 밍키

미국 매사추세츠주 01545 슈루즈버리 버치 브러시
로드 14

장 지에치엔 제이.

미국 매사추세츠주 01772 사우스버러 헤더 레인 6

명세서

청구범위

청구항 1

서로 공유결합되고 화학적으로 서로 상이한 구조의 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트를 포함하는 블록 코폴리머 (여기서, 제1 세그먼트는 제1 표면 자유에너지를 갖고 제2 세그먼트는 제2 표면 자유에너지를 갖는다);

첨가 코폴리머 (여기서, 첨가 코폴리머는 표면 자유에너지 감소 잔기를 포함하고, 표면 자유에너지 감소 잔기는 제1 세그먼트와 제2 세그먼트보다 더 낮은 표면 자유에너지를 가지며; 첨가 코폴리머는 블록 코폴리머에 대해 친화성을 갖는 하나 이상의 잔기를 추가로 포함하고; 표면 자유에너지 감소 잔기는 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트와 화학적으로 상이한 구조이고; 첨가 코폴리머는 수불혼화성이며; 블록 코폴리머와 공유결합하지 않고; 블록 코폴리머의 표면에 표면장력-중간층을 형성하고 조성물이 배치된 기판 표면에 수직인 블록 코폴리머 내의 도메인 형성을 촉진하도록 작용하고; 상기 표면 자유에너지 감소 잔기는, 블록 코폴리머의 제1 세그먼트와 화학적으로 동일한 구조이거나 또는 화학적으로는 상이한 구조이되 상용성인 세그먼트에, 또는 블록 코폴리머의 제2 세그먼트와 화학적으로 동일한 구조이거나 또는 화학적으로는 상이한 구조이되 상용성인 세그먼트에 공유결합된다); 및

용매를 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 표면 자유에너지 감소 잔기가 불소 원자, 규소 원자, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₂ 하이드로카빌, 또는 이들의 조합물을 포함하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 용매가 추가 용매 및 제1 용매를 포함하는 혼합물이고, 추가 용매는 제1 용매 미만의 양으로 존재하고, 추가 용매는 제1 용매보다 낮은 증발율을 갖는 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 첨가 코폴리머가 제1 첨가 코폴리머와 제2 첨가 코폴리머를 포함하고, 여기서 제1 첨가 코폴리머는 제2 첨가 코폴리머에 공유결합되지 않고, 제1 표면 자유에너지 감소 잔기를 포함하고; 제2 첨가 코폴리머는 제2 표면 자유에너지 감소 잔기를 포함하고; 제1 표면 자유에너지 감소 잔기와 제2 표면 자유에너지 감소 잔기는 서로 동일하거나 상이한 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 적어도 하나의 첨가 코폴리머 잔기가 블록 코폴리머의 제1 세그먼트 또는 제2 세그먼트와 화학적으로 동일한 구조인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 첨가 코폴리머가 블록 또는 그래프트 코폴리머인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 블록 코폴리머가 폴리실록산 및 폴리스티렌을 포함하고, 첨가 코폴리머가 폴리(메틸 메타크릴레이트-랜덤-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)를 포함하는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 블록 코폴리머가 폴리스티렌과 폴리(2-비닐피리딘)을 포함하고, 첨가 코폴리머가 폴리(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트)-블록-폴리(메틸 메타크릴레이트)를 포함하는 조성물.

청구항 10

서로 공유결합되고 화학적으로 서로 상이한 구조의 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트를 포함하는 블록 코폴리머 (여기서, 제1 세그먼트는 제1 표면 자유에너지를 갖고 제2 세그먼트는 제2 표면 자유에너지를 갖는다);

첨가 코폴리머 (여기서, 첨가 코폴리머는 표면 자유에너지 감소 잔기를 포함하고, 표면 자유에너지 감소 잔기는 제1 세그먼트와 제2 세그먼트보다 더 낮은 표면 자유에너지를 가지며; 첨가 코폴리머는 블록 코폴리머에 대해 친화성을 갖는 하나 이상의 잔기를 추가로 포함하고; 표면 자유에너지 감소 잔기는 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트와 화학적으로 상이한 구조이고; 첨가 코폴리머는 수불혼화성이며; 블록 코폴리머와 공유결합하지 않고; 블록 코폴리머의 표면에 표면장력-중간층을 형성하고 조성물이 배치된 기판 표면에 수직인 블록 코폴리머 내의 도메인 형성을 촉진하도록 작용하고; 상기 표면 자유에너지 감소 잔기는, 블록 코폴리머의 제1 세그먼트와 화학적으로 동일한 구조이거나 또는 화학적으로는 상이한 구조이되 상용성인 세그먼트에, 또는 블록 코폴리머의 제2 세그먼트와 화학적으로 동일한 구조이거나 또는 화학적으로는 상이한 구조이되 상용성인 세그먼트에 공유결합된다); 및

용매를 포함하는 조성물을 기판에 배치하는 것을 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 추가로 조성물의 어닐링을 포함하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 표면장력-중간층을 제거하여 하부의 블록 코폴리머를 노출하고, 블록 코폴리머의 일부를 선택적으로 제거하여 패터화된 레지스트층을 형성하는 것을 추가로 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2013년 6월 24일 출원된 미국 출원 제13/924,891호의 부분 계속 출원이며, 상기 출원은 그의 전문이 본원에 참고로 인용된다.

[0002] 본 발명은 자기 조립된 구조체용 표면장력-중간층(이하, 간략하게 "중간층"이라고도 한다) 폴리머, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 제품에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 블록 코폴리머 상에 생성되며 기판에 대해 수직인 도메인이 생산되도록 하는 내재된 중간층에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 블록 코폴리머는 시스템의 자유 에너지를 감소시키기 위해 자기-조립된 나노구조체 (nanostructure)를 형성한다. 나노구조체는 평균 최대 폭 또는 두께가 100 나노미터 미만인 것들이다. 이러한 자기 조립 (self-assembly)은 자유 에너지 감소 결과 주기적 구조체 (periodic structures)를 형성한다. 주기적 구조체는 마이크로도메인, 예를 들면, 라멜라 또는 원통 형태일 수 있다. 이러한 구조 때문에, 블록 코폴리머의 박막 (thin film)은 나노미터-스케일로 공간 화학적 콘트라스트를 제공하며, 따라서, 이들은 주기적 나노스케일 구조체를 생성시키기 위한 대안적인 낮은-단가의 나노-패터닝 물질로 사용되고 있다. 이들 블록 코폴리머 필름이 나노미터 스케일로 콘트라스트를 제공할 수 있지만, 한편으로는, 20 나노미터 미만으로 주기성을 나타낼 수 있는 코폴리머 필름을 형성하기가 매우 어렵다. 그러나, 최신 전자 장치는 보통 20 나노미터 미만의 주기성을 갖는 구조체를 이용하기 때문에, 평균 최대 폭 또는 두께가 20 나노미터 미만인 구조를 용이하게 나타낼 수 있는 동시에 20 나노미터 미만의 주기성을 나타내는 코폴리머를 제공하는 것이 요구된다.

[0004] 평균 최대 폭 또는 두께가 20 나노미터 미만인면서, 동시에 20 나노미터 미만의 주기성을 나타내는 코폴리머를 개발하기 위한 수많은 시도가 있었다. 하기의 논의 내용은 이를 성취하기 위하여 시도되었던 것 중 일부의 세부 내용이다.

[0005] 도 1(A) 및 1(B)는 기판 위에 배치되어 있는 블록 코폴리머를 형성하는 라멜라의 예를 도시한 것이다. 상기 블

록 코폴리머는 블록 A와 블록 B를 포함하는데, 이들은 서로 반응적으로 결합되어 있으며 서로 비혼화성이다. 라멜라는 이들의 마이크로도메인을 이들이 배치되어 있는 기관 표면의 표면에 대해 평행으로(도 1(A)), 또는 수직으로(도 1(B)) 정렬시킬 수 있다. 기관의 표면에 대한 블록 A 및/또는 블록 B의 친화성은 기관 표면상에서의 형태학을 결정한다. 마찬가지로, 공기에 대한 블록 A 및/또는 블록 B의 친화성은 공기-블록 코폴리머 계면에서의 형태학을 결정한다. 공기-블록 코폴리머 계면은 "자유 표면 (free surface)"이라 불린다. 라멜라는 또한 이들의 마이크로도메인을 기관에 대해 평행 및 수직 양자로 정렬시킬 수 있다(도 1(C)). 도 1(C)에서, 블록 A의 라멜라는 기관 표면에 대해 평행인 평면에 대해 수직인 반면, 공기와 접촉하는 상부 표면에서의 기관에 대해서는 평행이다.

[0006] 수직으로 배향된 라멜라는 나노스케일 라인 패턴을 제공하는 반면, 평행 배향된 라멜라에 의해 생성되는 나노스케일 표면 패턴이 없다. 라멜라가 기관의 평면에 대해 평행으로 형성되는 경우, 하나의 라멜라상은 기관의 표면(기관의 x-y 평면)에 첫번째 층을 형성하는 경우, 다른 라멜라상은 상기 첫번째 층 위에 중첩되는 평행한 층을 형성하여, 수직 (z) 축을 따라 필름을 볼 때 측면 패턴의 마이크로도메인이 없으며 측면 화학적 콘트라스트도 형성하지 않는다. 라멜라가 표면에 대해 수직으로 형성되는 경우, 수직으로 배향된 라멜라는 나노스케일 라인 패턴을 제공한다. 따라서, 유용한 패턴을 형성시키기 위해서는, 블록 코폴리머중에 자기-조립되는 마이크로도메인의 배향 조절이 요망된다.

[0007] 도 1(C)를 참조로 하여, 공기 계면에 대해 수직인 라멜라를 노출시키기 위하여, 최상층 (B 블록의 층으로 규정됨)을 에칭시켜 자유 표면에 A와 B 마이크로도메인을 둘다 노출시킨다. 자유 표면에 A 블록과 B 블록의 두 마이크로도메인 (둘 다 기관에 대해 수직이다)이 존재함으로써 나노-패턴화 (즉, 반도체 개발을 위한 주형 및 레지스트 (예를 들면, 포토레지스트)의 현상)에 사용할 수 있는 나노스케일 라인 패턴이 제공된다. 요약하면, 자유 표면 상호작용의 균형이 깨질 때, 스킨층 (skin layer)은 표면 에너지가 최저인 블록을 형성한다.

[0008] 블록 코폴리머 마이크로도메인을 배향시키기 위하여 외부 배향 인자가 흔히 사용된다. 외부의 배향 제어가 없으면, 블록 코폴리머의 박막은 바람직하지 않은 형태를 갖는 랜덤하게 배향된 나노구조로 자기-구조화되는 경향이 있는데, 이는 피쳐 (feature)의 랜덤 특성으로 인하여 나노-패턴화에 거의 사용되지 않는다. 블록 코폴리머 마이크로도메인의 배향은 외부적 배향 바이어스법과 함께 자기 조립 공정을 안내함으로써 얻을 수 있다. 이러한 바이어스법 (biasing method)의 예는 블록 코폴리머가 배치되는 표면 개질층을 사용하거나, 코폴리머에 계면활성제를 첨가함으로써, 기계적 유동장 (flow field), 전기장 (electric field), 온도 구배의 사용함을 포함한다. 이들 특정 형태의 안내된 자기 조립에 일반적으로 사용되는 코폴리머는 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 블록 코폴리머 또는 폴리스티렌-폴리(2-비닐피리딘) 블록 코폴리머이다.

[0009] 도 2는 제어된 마이크로도메인 크기, 주기성 및 배향을 갖는 필름의 생성을 위해 블록 코폴리머가 배치된 표면 개질층을 사용하는 방법 중 하나를 설명한다. 도 2에 도시되어 있는 방법은 이전에 문헌 [P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, C. Hawker, *Science* **275** (1997), 1458]에서 상세하게 기재되었었다. 도 1에서와 같이, 도 2의 블록 코폴리머는 블록 A와 블록 B를 포함한다. 도 2에서의 기관은 표면에 부착되어 있는 표면 개질층으로 코팅되어 있다. 상기 표면 개질층은 가교결합에 의해 형성되거나 기관의 표면에 반응적으로 결합된다 (공유결합, 이온 결합 또는 수소 결합된다). 임의의 추가적인 과량의 물질이 결합 전 또는 도중에 제거된다. 이어서, 블록 코폴리머를 기관의 표면 개질층 위에 코팅시킨다.

[0010] 계면활성제는 또한 자유 표면 상호반응을 제어하는데 사용될 수 있는 외부 배향 인자일 수 있다. 올레산은 폴리스티렌과 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는 블록 코폴리머를 캐스팅할 때 계면활성제로 사용된다. 수직 형태학은 코폴리머가 비-중성 기관상에 캐스팅되었을 때 일정 두께 범위에 걸쳐 지속되는 것으로 밝혀졌다. 기관 위에 캐스팅된 후 블록 코폴리머를 임의적으로 가열에 의해 어닐링시키면 (임의의 용매의 존재하에서), 비혼화성 폴리머 블록 A와 B의 상 분리가 일어난다. 이후, 어닐링된 필름을 용매/현상제에 침지시키는 것과 같은 적합한 방법 또는 폴리머 블록 중 하나를 우선적으로 제거하고 다른 것은 제거하지 않아 코폴리머내 블록 중 하나의 배치에 적합한 패턴을 드러내도록 하는 반응성 이온 에칭법으로 추가로 현상시킬 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이러한 특징의 외부 배향법이 블록 코폴리머를 생성하지만, 이들 중 일부는 값이 비싸고 (예를 들면, 반응성 이온 에칭법), 다른 것 (예를 들면, 계면활성제의 사용)은 잔여물을 남겨 이들을 현실적으로 사용할 수 없게

한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본원에는 서로 공유결합되어 있으며 화학적으로 서로 상이한 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트를 포함하는 블록 코폴리머 (여기서 제1 세그먼트는 제1 표면 자유 에너지를 갖고, 제2 세그먼트는 제2 표면 자유 에너지를 갖는다); 및 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트의 것보다 낮은 표면 자유 에너지를 가지는 표면 자유 에너지 감소 잔기를 포함하고, 블록 코폴리머에 친화성을 가지는 하나 이상의 잔기를 추가로 포함하며, 수불혼화성이고, 블록 코폴리머와 공유결합되어 있지 않고, 블록 코폴리머의 표면 위에 표면장력-중간층을 형성하고 조성물이 위에 배치된 기판 표면에 수직인 블록 코폴리머내 도메인 형성을 촉진하도록 작용하는 첨가 코폴리머 (여기서 표면 자유 에너지 감소 잔기는 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트와 화학적으로 상이하다)를 포함하는 조성물이 개시된다.

[0013] 본원에는 또한 서로 공유결합되어 있으며 화학적으로 서로 상이한 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트를 포함하는 블록 코폴리머 (여기서 제1 세그먼트는 제1 표면 자유 에너지를 갖고, 제2 세그먼트는 제2 표면 자유 에너지를 갖는다); 및 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트의 것보다 낮은 표면 자유 에너지를 가지는 표면 자유 에너지 감소 잔기를 포함하고, 블록 코폴리머에 친화성을 가지는 하나 이상의 잔기를 추가로 포함하며, 수불혼화성이고, 블록 코폴리머와 공유결합되어 있지 않고, 블록 코폴리머의 표면 위에 표면장력-중간층을 형성하고 조성물이 위에 배치된 기판 표면에 수직인 블록 코폴리머내 도메인 형성을 촉진하도록 작용하는 첨가 코폴리머 (여기서 표면 자유 에너지 감소 잔기는 제1 세그먼트 및 제2 세그먼트와 화학적으로 상이하다)를 포함하는 조성물을 기판 위에 배치하는 단계를 포함하는 방법이 개시된다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 (1A)는 마이크로도메인이 기판의 표면에 대해 평행인, 기판 위에 배치되어 있는 마이크로도메인-형성 블록 코폴리머의 예를 도시한 것이다.

도 (1B)는 마이크로도메인이 기판의 표면에 대해 수직인, 기판 위에 배치되어 있는 마이크로도메인-형성 블록 코폴리머의 다른 예를 도시한 것이다.

도 (1C)는 마이크로도메인이 기판의 표면에 대해 수직일 뿐만 아니라 평행인, 기판 위에 배치되어 있는 마이크로도메인-형성 블록 코폴리머의 다른 예를 도시한 것이다.

도 2는 제어된 마이크로도메인 크기, 주기성 및 배향을 갖는 필름의 생성을 위해 블록 코폴리머가 배치되는 표면 개질층을 사용하는 방법 중 하나를 나타낸다.

도 (3A)는 주쇄 위에 그래프팅되며 한 방향으로만 연장되는 측쇄가 있는 빗살모양 토폴로지 (comb topology)를 갖는 코폴리머를 도시한 것이다.

도 (3B)는 주쇄 위에 그래프팅되며 주쇄로부터 모든 방향으로 방사식으로 연장되는 측쇄가 있는 병술(bottle brush) 토폴로지를 갖는 코폴리머를 도시한 것이다.

도 4는 표면 에너지 감소 잔기로서 사용될 수 있는 다양한 분자를 도시한 도면이다.

도 5는 블록 코폴리머와 혼합된 첨가 코폴리머로부터 중간층을 형성하는 것을 도시하는 도면이다.

도 6은 블록 코폴리머내에 중간층의 형성 및 수직 블록의 형성을 도시하는 도면이다.

도 7은 섬/홀 형태학의 관측으로 PS-b-P2VP가 기판에 평행하게 정렬되었음을 제시하는 현미경사진이다.

도 8은 PHFiPMA-b-PMMA를 포함하는 중간층이 내재된 PS-b-P2VP 박막에 대한 수직 배향된 라멜라 블록 코폴리머의 특징적인 지문 패턴 형태학을 나타내는 현미경사진이다.

도 9는 PHFiPMA-b-PMMA를 포함하는 중간층이 내재된 PS-b-P2VP 박막의 지향성 자기-조립을 나타내는 현미경사진이다. 도면은 기판에 대해 수직 배향된 라멜라를 가지는 라멜라 블록 코폴리머 형태를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본원에는 블록 코폴리머 및 첨가 코폴리머를 포함하는 조성물이 개시되며, 상기 첨가 코폴리머는 폴리머성 표면 자유 에너지 감소 잔기와 블록 코폴리머에 포함되는 폴리머성 실체(polymeric entity) 적어도 하나 또는 블록 코폴리머에는 포함되지 않지만 블록 코폴리머내 폴리머성 실체와 화합성인 폴리머성 실체를 포함한다. 폴리머성

표면 자유 에너지 감소 잔기는 조성물이 기관 위 또는 기관 위에 자체 배치되는 임의의 중간층 (이후, "표면 개질층") 위에 배치될 때 공기-블록 코폴리머 계면 (이후, "자유 표면")에서 제1 중간층이 형성되도록 허용한다. 상기 첨가 코폴리머는 단일 코폴리머를 포함할 수 있거나, 각각 표면 자유 에너지 감소를 포함하는 코폴리머의 블렌드를 포함할 수 있다. 코폴리머의 블렌드에서, 표면 자유 에너지 감소 잔기는 각각의 독립적인 코폴리머에 대해 동일하거나 상이할 수 있다 (즉, 각각의 코폴리머는 상이한 표면 자유 에너지 감소 잔기를 가질 수 있다). 첨가 코폴리머는 또한 조성물 중에 친밀히 분산되고 공기-블록 코폴리머 계면에서 중간층을 생성하기 위해 기관상에 배치된 후에만 상 분리가 일어나고 기관의 표면에 대해 수직인 도메인이 형성되도록 하기 때문에, 내재된 중간층으로서 비취질 수도 있다. 또한, 표면 자유 에너지 감소 잔기는 블록 코폴리머의 상부에 중간층을 고정시키고, 블록 코폴리머와 계속해서 친밀히 혼합되는 것을 방지하기 때문에, 표면 자유 에너지 감소 잔기는 블록 코폴리머의 유리전이온도 보다 높은 온도에서 조성물의 열적 어닐링을 가능케한다.

[0016] "폴리머성 표면 자유 에너지 감소 잔기"와 적어도 "하나의 폴리머성 실체"는 둘다 폴리머성이거나 폴리머의 일부이며, 따라서 접두어 "폴리머성"을 사용한다. 첨가 코폴리머는 또한 블록 코폴리머의 각 마이크로도메인이 기관에 대해 수직으로 배향되도록 하여 궁극적으로는 이들이 반도체 패턴화용 레지스트 (예를 들면, 포토레지스트) 또는 주형을 형성시키는데 사용되는 나노구조를 형성하도록 사용될 수 있도록 하면서, 자유 표면에서 실질적인 중간층을 형성하기 위해 기관 위에 조성물의 캐스팅 후 상을 분리시키는 내재된 중간층으로 이해될 수 있다. 표면 자유 에너지 감소 잔기는 실리콘 원자, 불소 원자, 치환되거나 비치환된 C₁₋₁₂ 하이드로카빌 그룹, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0017] 다른 실시양태로, 조성물은 서로 공유결합되어 있으며 화학적으로 서로 상이한, 제1 폴리머성 세그먼트(이후 제1 세그먼트)과 제2 폴리머성 세그먼트(이후 제2 세그먼트)를 포함하는 블록 코폴리머를 포함한다. 상기 제1 세그먼트는 제1 표면 자유 에너지를 가지며 제2 세그먼트는 제2 표면 자유 에너지를 갖는다. 조성물은 또한 표면 자유 에너지 감소 잔기를 포함하는 첨가 코폴리머를 포함한다. 표면 자유 에너지 감소 잔기는 상기 제1 표면 자유 에너지 및 제2 표면 자유 에너지보다 더 낮은 표면 자유 에너지를 갖는다. 상기한 바와 같이, 첨가 코폴리머는 추가로 블록 코폴리머에 대한 친화성을 갖는 잔기를 하나 이상 포함한다; 첨가 코폴리머는 수산화성이 아니다. 첨가 코폴리머는 블록 코폴리머와 공유결합되어 있지 않고, 블록 코폴리머의 표면 위에 중간층을 형성하고 조성물이 위에 배치된 기관의 표면에 대해 수직인 블록 코폴리머내에 도메인의 형성이 가능하도록 기능한다.

[0018] 본원에는 또한 기관 위 또는 기관 위에 배치된 임의적인 중간층 위에 조성물 (이 조성물은 블록 코폴리머 및 첨가 코폴리머를 포함하며, 상기 첨가 코폴리머는 폴리머성 표면 자유 에너지 감소 잔기와 블록 코폴리머에 포함되는 폴리머성 실체 또는 블록 코폴리머에 포함되거나 하나의 폴리머성 실체와 화학적으로 화합성인 폴리머성 실체 적어도 하나를 포함한다)을 배치하는 것을 포함하는 방법이 개시된다. 이 방법은 조성물을 실은 내지 블록 코폴리머의 최대 유리전이온도 이상 (블록 코폴리머중의 폴리머가 모두 무정형일 때) 또는 블록 코폴리머의 최대 용점 이상 (블록 코폴리머내 폴리머 중 적어도 하나가 반결정성(semicrystalline)일 때)의 온도에서 어닐링시키는 단계를 추가로 포함한다.

[0019] 이 방법은 상기 조성물을 블록 코폴리머의 최대 유리 전이 온도 이상 (블록 코폴리머중의 폴리머가 모두 무정형일 때) 또는 블록 코폴리머의 최대 용점 이상 (블록 코폴리머내 폴리머 중 적어도 하나가 반결정성일 때)이지만 블록 코폴리머의 질서-무질서 전이 온도 이하의 온도에서 어닐링시키는 단계를 추가로 포함한다.

[0020] 어닐링시킴으로써 자유 표면에 중간층이 형성되고 기관 위에 수직 마이크로도메인이 형성된다. 중간층은 블록 코폴리머의 표면 위에서 블록 코폴리머로부터 폴리머성 표면 자유 에너지 감소 잔기의 적어도 일부를 분리함으로써 형성된다. 이어서 중간층을 처리하여 기관 위 블록 코폴리머의 수직 마이크로도메인을 노출시킬 수 있다.

[0021] 블록 코폴리머는 2개 이상의 폴리머성 세그먼트 - 화학적으로 서로 상이하며 공유적으로 서로 결합되어 있고 기관 위에 배치시 마이크로도메인으로 상 분리되는 제1 세그먼트와 제2 세그먼트를 포함할 수 있다. 제1 세그먼트 및/또는 제2 세그먼트는 표면 자유 에너지 감소를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다. 다시 말해서, 표면 자유 에너지 감소 잔기는 제1 세그먼트의 화학적 조성 또는 제2 세그먼트의 화학적 조성과 다른 화학적 조성을 갖는다. 일례의 실시양태로, 블록 코폴리머는 표면 자유 에너지 감소 잔기를 함유하지 않는다.

[0022] 마이크로도메인이 100 나노미터 이하, 특히 70 나노미터 이하, 특히 50 나노미터 이하, 더욱 특히 20 나노미터 이하의 평균 폭을 갖는 것이 바람직하다. 일례의 실시양태로, 마이크로도메인의 평균 폭이 20 나노미터 미만인 것이 바람직하다. 폭은 기관의 표면에 대해 평행으로 측정된다 (즉, 상기 상세하게 설명된 도 1(A)에서 y-축과 z-축에 평행인 방향으로 측정된다). 또한 도메인간 평균 주기성은 100 나노미터 이하, 특히 70 나노미터 이하, 특히 50 나노미터 이하, 더욱 특히 20 나노미터 이하인 것이 바람직하다. 일례의 실시양태로, 마이크로도메인의

도메인간 평균 주기성이 20 나노미터 이하인 것이 바람직하다.

- [0023] 상기 설명된 바와 같이, 블록 코폴리머는 기관 위에 또는 표면 개질층 위에 배치되어 기관의 표면에 대해 수직인 마이크로도메인을 생성한다. 표면 에너지가 표면 개질층의 표면 에너지와 가능한 최소한도로 상이한 블록 코폴리머를 선택함으로써, 도메인 크기, 도메인 기하구조 및 도메인간 공간을 주의깊게 제어할 수 있다. 블록 코폴리머성 필름이 블록 코폴리머가 배치되는 기관의 표면에 대해 수직 배향을 갖는 라멜라 또는 원통형 도메인을 형성할 수 있도록 하는 수평균 분자량을 각 블록이 갖는 블록 코폴리머를 선택하는 것이 바람직하다.
- [0024] 블록 코폴리머는 2 이상의 상이한 모노머로부터 합성되며 화학적으로 상이하지만, 서로 공유결합되어 있는 폴리머성 세그먼트를 2개 이상을 나타내는 폴리머이다. 디블록(diblock) 코폴리머는 2개의 상이한 모노머 (예를 들면, A와 B)로부터 유도되고 B 잔기의 폴리머성 블록 (예를 들면, B 세그먼트)에 공유결합되어 있는 A 잔기의 폴리머성 블록(예를 들면, A 세그먼트)을 포함하는 구조 (예를 들면, AAAAA-BBBBB)를 갖는 특수한 부류의 블록 코폴리머이다. 블록 코폴리머는 디블록 코폴리머, 트리블록 코폴리머, 별형 블록 코폴리머, 랜덤 코폴리머, 교호되는 블록 코폴리머, 멀티블록 코폴리머, 구배 블록 코폴리머, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0025] 본원에서 블록 코폴리머 또는 교호 코폴리머와 관련하여 사용되는 용어 "세그먼트(segment)"는 폴리머성 세그먼트 또는 폴리머성 블록을 포함한다. 폴리머성 세그먼트 또는 블록은 다른 폴리머성 세그먼트와 공중합하여 분자량이 약 2,000 g/몰 이상인 코폴리머를 형성한다면, 소수의 반복 단위 (예를 들면, 1, 2, 3, 4,..... 최대 20개)를 포함할 수 있다.
- [0026] 세그먼트는 일반적으로, 또다른 화학적으로 같지 않은 세그먼트가 결합될 수 있는 임의의 적합한 도메인-형성 세그먼트일 수 있다. "화학적으로 같지 않은 (chemically dissimilar)"이란 2개의 세그먼트가 상이한 화학적 구조를 갖고 있음을 의미한다. 상이한 구조는 화학적으로 상이하거나 (즉, 상이한 분자를 갖거나), 라세미적으로 상이하거나 (즉, 키랄 분자의 왼쪽 및 오른쪽 거울상이성체를 갖거나), 동위원소적으로 상이할 수 있다. 세그먼트는 상이한 중합가능 모노머로부터 유래될 수 있으며, 이때 세그먼트는 폴리디엔을 포함한 폴리올레핀, 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리(부틸렌 옥사이드)와 같은 폴리(알킬렌 옥사이드)를 포함한 폴리에테르, 폴리((메트)아크릴레이트), 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리오가노실록산, 또는 폴리오가노게르만을 포함할 수 있다.
- [0027] 일 실시양태로, 블록 코폴리머의 세그먼트는 모노머로서 C₂₋₃₀ 올레핀계 모노머, C₁₋₃₀ 알코올로부터 유래되는 (메트)아크릴레이트 모노머, 철, 실리콘, 게르마늄, 주석, 알루미늄, 티탄을 기반으로 하는 것을 포함한 무기-함유 모노머, 또는 전술한 모노머 중 적어도 하나를 포함하는 조합물을 포함한다. 상기 세그먼트에 사용하기 위한 모노머의 예로는, C₂₋₃₀ 올레핀계 모노머로서, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 비닐 아세테이트, 디하이드로피란, 노르보르넨, 말레산 무수물, 스티렌, 4-하이드록시 스티렌, 4-아세톡시 스티렌, 4-메틸스티렌, 또는 a-메틸스티렌이 포함될 수 있으며; (메트)아크릴레이트 모노머로서, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, n-펜틸 (메트)아크릴레이트, 이소펜틸 (메트)아크릴레이트, 네오펜틸 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 또는 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 이들 모노머 중 2 이상의 조합이 사용될 수 있다.
- [0028] 호모폴리머인 세그먼트의 예로는 스티렌을 사용하여 제조된 세그먼트 (즉, 폴리스티렌 블록), (메트)아크릴레이트 호모폴리머성 세그먼트, 예로서 폴리(메틸메타크릴레이트), 2-비닐피리딘 (즉, 폴리(2-비닐피리딘 블록), 또는 디알킬실록산 (즉, 폴리(디메틸실록산 세그먼트)이 있으며; 랜덤 세그먼트의 예로는, 예를 들어, 랜덤하게 공중합된, 스티렌과 메틸 메타크릴레이트의 세그먼트 (예를 들면, 폴리(스티렌-코-메틸 메타크릴레이트))이 있고; 예시적인 교호 코폴리머 블록은 대부분의 조건하에서 말레산 무수물이 단독중합될 수 없기 때문에 스티렌-말레산 무수물 다이아드 (diad) 반복 구조를 형성하는 것으로 알려져 있는, 스티렌과 말레산 무수물의 세그먼트를 포함할 수 있다 (예를 들면, 폴리(스티렌-alt-말레산 무수물)). 그러한 세그먼트는 예시적인 것이며 제한하는 것으로 간주되어서는 안 되는 것으로 이해하여야 한다.
- [0029] 사용이 고려되는 일례의 블록 코폴리머로는 디블록 또는 트리블록 코폴리머, 예로서 폴리(스티렌-b-비닐피리딘), 폴리(스티렌-b-부타디엔), 폴리(스티렌-b-이소프렌), 폴리(스티렌-b-메틸 메타크릴레이트), 폴리(스티렌-b-알케닐 방향족), 폴리(이소프렌-b-에틸렌 옥사이드), 폴리(스티렌-b-(에틸렌프로필렌)), 폴리(에틸렌 옥사이드-b-카프로락톤), 폴리(부타디엔-b-에틸렌 옥사이드), 폴리(스티렌-b-t-부틸 (메트)아크릴레이트), 폴리(메

틸 메타크릴레이트-b-t-부틸 메타크릴레이트), 폴리(에틸렌 옥사이드-b-프로필렌 옥사이드), 폴리(스티렌-b-테트라하이드로푸란), 폴리(스티렌-b-이소프렌-b-에틸렌 옥사이드), 폴리(스티렌-b-디메틸실록산), 폴리(스티렌-b-트리메틸실릴메틸 메타크릴레이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트-b-디메틸실록산), 폴리(메틸 메타크릴레이트-b-트리메틸실릴메틸 메타크릴레이트) 등, 또는 전술한 블록 코폴리머 중 적어도 하나를 포함하는 조합이 있다.

[0030] 블록 코폴리머는 조성물중에, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 25 내지 95 중량%의 양으로 존재한다. 바람직한 실시양태로, 블록 코폴리머는 조성물중에, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 50 내지 90 중량%의 양으로 존재한다.

[0031] 표면 개질층은 임의적인 층이며, 이의 사용은 기관의 구성에 따른다. 기관이 블록 코폴리머중에 수직인 마이크로도메인을 형성시키는데 적합한 특성을 갖는 경우, 표면 개질층이 필요하지 않을 수 있다. 한편, 기관이 수직 마이크로도메인 형성에 유리한 특성을 갖지 않을 경우, 표면 개질층을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 표면 개질층은 표면 개질층과 블록 코폴리머의 블록을 포함하는 각 폴리머 간에 유사한 표면장력을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 일 실시양태로, 표면 개질층은 미터당 0.01 내지 10 밀리뉴톤(mN/m), 특히 0.03 내지 3 mN/m, 더욱 특히 0.04 내지 1.5 mN/m의 표면 에너지차를 갖는 호모폴리머성 반복 단위를 2개 이상 포함하는 랜덤 코폴리머를 포함한다. 예를 들어, 폴리스티렌-b-폴리메틸메타크릴레이트에 대한 중간층은 통상 스티렌과 메틸메타크릴레이트 단위를 포함하며, 이들은 각 블록으로부터 표면 에너지차가 불과 0.04 mN/m 밖에 되지 않는다.

[0032] 일 실시양태로, 중간층의 경우 필름의 상부 및 하부 모두에서 중간층과 A 및 B 블록 간에 균형잡힌 표면장력을 갖는 것이 바람직하다. 표면장력이 동등할 때 양호한 결과가 얻어진다. 수많은 물질들이 이러한 최종 결과를 이룰 수 있다. 일 실시양태에서, 이는 2개의 모노머를 포함하는 랜덤 코폴리머, 예를 들면, PS-PMMA를 포함하는 블록 코폴리머에 대해 P(S-r-MMA)를 사용함으로써 이루어질 수 있다. 다른 실시양태에서, 각 물질의 표면 에너지가 개별 폴리머 세그먼트의 것보다 높거나 낮은 상이한 모노머의 랜덤 코폴리머, 또는 표면 에너지가 대략 두 세그먼트 사이에 있는 호모폴리머를 사용하여 중간층을 형성할 수 있다.

[0033] 각각의 반복 단위는 랜덤 코폴리머중 다른 반복 단위와 화학적으로 및/또는 구조적으로 상이하다. 랜덤 코폴리머는 표면 에너지가 미터당 35 내지 50 밀리뉴톤 (mN/m)인 제1 호모폴리머성 반복 단위와 15 내지 30 mN/m의 표면 에너지를 갖는 제2 반복 단위를 포함한다. 랜덤 코폴리머의 전체 표면 에너지는 15 내지 40 mN/m이다. 표면 에너지는 물(18 ohm 탈이온수)과 요오드화메틸렌(CH₂I₂) 및 디에틸렌 글리콜의 접촉각으로부터 Owens-Wendt 방법을 사용하여 계산하며, 이는 Sessile Drop 방법에 의해 접촉각 고니오미터(goniometer) 상에서 측정된다.

[0034] 일 실시양태로, 표면 개질층은 기관에 배치시 가교결합될 수 있는 랜덤 코폴리머를 포함한다. 랜덤 코폴리머는 적어도 2개의 반복 단위를 포함하며 이중 적어도 하나는 기관에 배치된 후 랜덤 코폴리머를 가교결합시키기 위해 사용될 수 있는 반응성 치환체를 포함한다. 이러한 방식으로 가교결합된 표면 개질층은 기관의 표면 위에 매트상 필름(mat-like film)의 형태인 것으로 기술된다.

[0035] 다른 실시양태로, 표면 개질층은 기관의 표면 상의 작용성 그룹과 반응하여 기관 위에 브러쉬 (brush)를 형성할 수 있는 반응성 말단 그룹을 포함하는 랜덤 코폴리머를 포함한다. 이러한 방식으로 기관 위에 배치된 표면 개질층은 기관의 표면 위에 브러쉬 형태인 것으로 기술된다.

[0036] 또 다른 실시양태로, 표면 개질층은 주쇄를 따라 반응성 치환체를 적어도 하나 포함하며 또한 기관 표면 위에 배치된 작용성 그룹과 반응하여 기관 위에 브러쉬를 형성할 수 있는 반응성 말단 그룹을 포함하는 랜덤 코폴리머를 포함한다. 따라서, 반응성 작용기를 둘 다 함유하는 코폴리머는 반응 속도론에 따라서 매트 또는 브러쉬를 형성할 수 있다. 예를 들어, 말단 그룹이 먼저 기관과 반응한 다음 치환체와 반응할 경우, 표면 개질층은 매트 상 보다는 더 브러쉬상의 특징을 가질 것으로 기대된다. 그러나, 가교결합 반응이 먼저 개시된 다음, 이어서 표면 그룹 반응이 뒤따르게 되면, 표면 필름은 매트상이 더 많고 브러쉬상은 적은 특징을 갖게 될 것이다. 따라서, 반응 조건, 반응물, 반응물을 분산시키기 위해 사용되는 용매, 기관의 화학, 및 랜덤 코폴리머의 구조 및 화학은 모두 표면 개질 필름에서 요구되며 결과적으로 블록 코폴리머에서 요구되는 표면 특징의 타입에 맞추어지도록 조정될 수 있다.

[0037] 첨가 코폴리머 (내재된 중간층을 생성하기 위하여 사용한다)는 폴리머성 표면 자유 에너지 감소 잔기와 블록 코폴리머에 포함되어 있거나 블록 코폴리머에 포함되어 있는 폴리머성 실체 중 적어도 하나와 화합성인 폴리머성 실체 적어도 하나를 포함한다. 첨가 코폴리머는 블록 코폴리머에 공유결합되지 않는다. 첨가 코폴리머는 블록 코폴리머로부터 상을 분리하는 능력과, 블록 코폴리머의 표면 위에 실질적인 중간층을 형성하기 때문에 내재된 중간층으로 칭해진다. 중간층은 또한 기관 위에 배치시 블록 코폴리머의 세그먼트가 마이크로도메인 (기관에 대

해 수직인)을 형성하도록 허용한다. 중간층은 또한 표면 자유 에너지 감소 잔기가 상부 표면에 층을 고정시키는 역할을 하고 블록 코폴리머층과의 혼합을 최소화하기 때문에, 블록 코폴리머가 블록 코폴리머의 유리전이온도 위에서 어닐링되도록 추가로 허용한다.

[0038] 폴리머성 표면 자유 에너지 감소 잔기 (이후 "표면 에너지 감소 잔기")는 일반적으로 실리콘 원자, 불소 원자, 또는 불소 원자와 실리콘 원자의 조합물을 포함한다. 표면 자유 에너지 감소 잔기는 내재된 중간층이 블록 코폴리머로부터 분리되는 것을 용이하게 한다. 표면 자유 에너지 감소 잔기는 블록 코폴리머에 포함되어 있는 잔기 적어도 하나에 공유결합될 수 있다. 예를 들어, 블록 코폴리머가 2개의 세그먼트 - 제1 세그먼트 A와 제2 세그먼트 B를 함유하는 경우, 첨가 코폴리머는 표면 에너지 감소 잔기 외에, 반응하여 세그먼트 A를 형성하는 모노머성 잔기 1개 이상, 반응하여 세그먼트 B를 형성하는 모노머성 잔기 1개 이상, 또는 반응하여 세그먼트 A를 형성하는 모노머성 잔기 1개 이상과 반응하여 세그먼트 B를 형성하는 모노머성 잔기 1개 이상의 조합을 포함할 수 있다. 첨가 코폴리머의 세그먼트를 형성하는데 사용될 수 있는 모노머의 예는 블록 코폴리머에 대해 제공되는 상세한 내용에 기술되어 있다 (예를 들면, C₂₋₃₀ 올레핀계 모노머, C₁₋₃₀ 알코올로부터 유래되는 (메트)아크릴레이트 모노머 등).

[0039] 2개의 세그먼트 - 세그먼트 A와 세그먼트 B를 포함하는 블록 코폴리머에 있어서, 세그먼트 A가 예시적인 단위 A의 반복 단위를 포함하고, 세그먼트 B가 예시적인 단위 B의 반복 단위를 포함할 경우, 첨가 코폴리머는 표면 자유 에너지 감소 잔기 X 외에, 1개 이상의 단위 A, 1개 이상의 단위 B, 또는 단위 A와 B 둘 다를 포함할 수 있다. 다른 실시양태로, 첨가 코폴리머는 표면 자유 에너지 감소 잔기 X 외에, 1개 이상의 단위 A', 1개 이상의 단위 B', 또는 단위 A'와 B' 둘 다를 포함하여, A'와 B'가 각각 A 및 B와 완전히 또는 부분적으로 혼화될 수 있다. 일 실시양태로, A는 A'와 화학적으로 동일하거나 상이할 수 있는 한편, B는 B'와 화학적으로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0040] 하기 예시되는 구조를 사용하여 첨가 코폴리머를 형성시킬 수 있으며 이는 궁극적으로는 블록 코폴리머로부터 상 분리시켜 중간층을 형성할 수 있다. 블록 코폴리머는 2개의 세그먼트 A와 B를 포함하는 것으로 추정된다. 일 실시양태로, 첨가 코폴리머는 랜덤 코폴리머이거나, 반복 단위 A, B, 또는 X를 포함하며 화학식 (1)의 구조를 갖는 블록 코폴리머이다:



- [0041]
- [0042] 상기 식에서,
- [0043] 단위 A와 B는 블록 코폴리머중의 단위 A 및 B와 유사하며,
- [0044] X는 표면 에너지 감소 잔기이고,
- [0045] n은 0 내지 50, 특히 1 내지 45이며,
- [0046] m은 0 내지 50, 특히 1 내지 45이고,
- [0047] p는 1 내지 50, 특히 5 내지 40이며,
- [0048] n, m 및 p는 서로 독립적이되,
- [0049] n과 m은 동시에 둘 다 0은 아니다.

[0050] 따라서, 표면 자유 에너지 감소 잔기 X는 단독 단위 또는 다수의 단위일 수 있다. 다시 말해서, 이는 반응 모노머 단위, 올리고머 단위 (2 내지 10개의 반복 단위를 갖는) 또는 폴리머 단위 (10개 초과 반복 단위를 갖는) 일 수 있다. 화학식 (1)의 첨가 코폴리머가 랜덤 코폴리머일 때, A, B 및 X의 위치는 랜덤하게 상호변화될 수 있다. 일 실시양태로, A는 첨가 코폴리머의 총 몰수를 기준으로 하여, 0 내지 50 몰%, 특히 1 내지 40 몰%의 양으로 존재하고, B는 첨가 코폴리머의 총 몰수를 기준으로 하여, 0 내지 50 몰%, 특히 1 내지 40 몰%의 양으로 존재하며, X는 첨가 코폴리머의 총 몰수를 기준으로 하여, 1 내지 50 몰%, 특히 2 내지 40 몰%의 양으로 존재한다.

[0051] 일 실시양태로, 첨가 코폴리머는 랜덤 코폴리머이거나, 반복 단위 A, C, 또는 X를 포함하며 화학식 (2)의 구조를 갖는 블록 코폴리머이다:



[0052]

[0053]

[0054]

[0055]

[0056]

[0057]

[0058]

[0059]

[0060]

[0061]

[0062]

[0063]

[0064]

[0065]

[0066]

[0067]

[0068]

[0069]

[0070]

[0071]

[0072]

상기 식에서,

C는 단위 A 또는 B와 조합되어 첨가 코폴리머가 중간성 (neutrality)이 되도록 할 수 있는 대체 단위 (alternative unit)이고,

n, m 및 p는 화학식 (1)에서 상기한 바와 같다.

첨가 코폴리머중 A와 X의 몰 함량은 상기한 바와 같고, C의 몰 함량은 상기한 바와 같은 B의 몰 함량과 유사하다.

다른 실시양태로, 첨가 코폴리머는 단위 A와 B의 블록과 X의 블록을 포함하는, 화학식 (3)의 구조식으로 표시되는 바와 같은 블록 코폴리머를 포함할 수 있다:



상기 식에서,

A와 B의 단위는 서로 교호되도록 배열되어 제1 블록을 형성하는 한편, 표면 자유 에너지 감소 잔기 X는 제2 블록을 형성하며;

o는 1 내지 50이고 p는 1 내지 50이며;

o와 p는 서로 독립적이다.

첨가 코폴리머의 총 몰수를 기준으로 한, A, B 및 X의 몰 함량은 상기한 바와 같다.

또 다른 실시양태로, 첨가 코폴리머가 화학식 (4) 및 (5)에 나타난 바와 같은 A 및 X와 및 B 및 X의 코폴리머의 블렌드 또는 하기 화학식 (4) 및 (6)에 나타난 바와 같은 A 및 X와 C 및 X의 코폴리머의 블렌드를 포함할 수 있다:



상기 식에서,

A, B 및 C는 상기한 바와 같고,

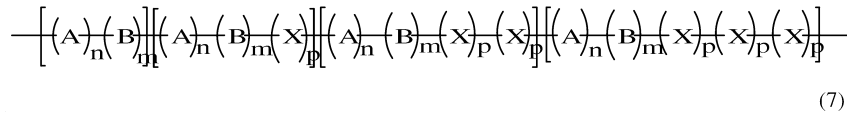
o는 1 내지 50이고 p는 1 내지 50이며;

o와 p는 서로 독립적이다.

A와 X, B와 X, 및 C와 X의 코폴리머는 교호 코폴리머, 디-블록 코폴리머, 또는 랜덤 코폴리머일 수 있다. 화학식 (4), (5) 및 (6)에서, 화학식 (4)의 구조는 첨가 코폴리머로서 칭해지고, 화학식 (5)의 구조는 제2 코폴리머로서 칭해지며, 화학식 (6)의 구조는 제3 코폴리머로서 칭해진다. 다시 말해서, 화학식 (5)의 제2 코폴리머에서, 표면 자유 에너지 감소 잔기는 첨가 코폴리머내 표면 자유 에너지 감소 잔기가 공유적으로 결합되어 있지 않은 단위 (A 또는 B)에 공유적으로 결합한다.

A와 X의 코폴리머 및 B와 X의 코폴리머는 1:99 내지 99:1, 특히 10:90 내지 90:10, 더욱 특히 30:70 내지 70:30의 중량비로 사용될 수 있다. A와 X의 코폴리머 및 B와 X의 코폴리머의 예시적인 중량비는 50:50이다. A와 X의 코폴리머 및 C와 X의 코폴리머는 1:99 내지 99:1, 특히 10:90 내지 90:10, 더욱 특히 30:70 내지 70:30의 중량비로 사용될 수 있다. A와 X의 코폴리머 및 C와 X의 코폴리머의 예시적인 중량비는 50:50이다.

[0073] 일 실시양태로, 첨가 코폴리머는 구배 중합된 폴리머 또는 구배 중합된 폴리머의 블렌드일 수 있다. 구배 중합된 폴리머는 코폴리머 쇄가 한쪽 말단에서 다른 쪽 말단을 거치는 동안 한 성분 (예를 들면, A, B 또는 C)의 퍼센트가 다른 성분 (예를 들면, X)의 퍼센트에 비해 증가하는 것이다. 일 실시양태로, 구배 중합된 쇄는 화학식 (7)에서 알 수 있듯이 코폴리머 쇄가 한쪽 말단에서 다른 쪽 말단을 거치는 동안 X가 증가하는, A, B 및 X의 구배 랜덤 폴리머일 수 있다:

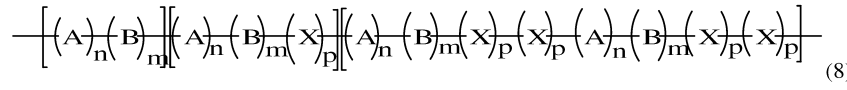


[0074] 상기 식에서,
 [0075] A, B 및 X는 상기한 바와 같은 모노머 단위이고,

[0076] n, m 및 p는 각각 1 내지 50일 수 있으며 동일하거나 상이하거나 서로 독립적일 수 있다.
 [0077] 일 실시양태로, 화학식 (7)에서, 각 세그먼트에서 n = m이다. 다시 말해서, 제1 세그먼트에서 n = m = 1인 경우, 코폴리머 쇄가 한쪽 말단에서 다른 쪽 말단을 거치는 동안 이는 각각의 연속되는 세그먼트에 대해 동일하다. 상기 값은 또한 코폴리머 쇄가 한쪽 말단에서 다른 쪽 말단을 거치는 동안 각각의 연속되는 세그먼트에 대해 동일하게 유지된다. 화학식 (7)의 구배 중합된 폴리머는 랜덤 코폴리머일 수 있다. 화학식 (7)에서 A, B 및 X의 몰비는 상기 화학식 (1)의 구조에 대해 기재된 것과 동일하다.

[0078] 다른 실시양태로, n, m 및 p는 각 세그먼트에서 서로 독립적일 수 있지만, 코폴리머 쇄가 한쪽 말단에서 다른 쪽 말단을 거치는 동안 모든 연속되는 세그먼트에 대해 동일하다. 다시 말해서, 각 세그먼트에 있어서 n=1, m=4 및 p=3인 경우, 코폴리머 쇄가 한쪽 말단에서 다른 쪽 말단을 거치는 동안 이는 각각의 연속되는 세그먼트에 대해 동일하다.

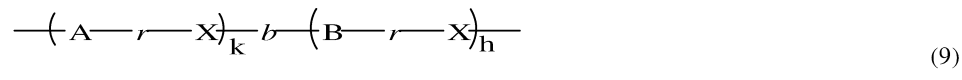
[0079] 다른 실시양태로, 화학식 (7)에서 단위 A 또는 단위 B가 단위 C로 대체될 수 있으며, 이때 C는 상기 정의된 바와 같다.
 [0080] 다른 실시양태로, 첨가 코폴리머는 화학식 (8)에 나타난 바와 같이 코폴리머 쇄가 한쪽 말단에서 다른 쪽 말단을 거치는 동안 X가 증가하는, A와 B의 블록 코폴리머일 수 있다:



[0081] 상기 식에서,
 [0082] A, B 및 X는 상기한 바와 같은 모노머 단위이고,

[0083] n, m 및 p는 각각 1 내지 50일 수 있으며 동일하거나 상이하거나 서로 독립적일 수 있다.
 [0084] 일 실시양태로, 화학식 (8)에서, 각 세그먼트에서 n = m이다. 다시 말해서, 제1 세그먼트에서 n = m = 1인 경우, 코폴리머 쇄가 한쪽 말단에서 다른 쪽 말단을 거치는 동안 이는 각각의 연속되는 세그먼트에 대해 동일하다. 상기 값은 또한 코폴리머 쇄가 한쪽 말단에서 다른 쪽 말단을 거치는 동안 각각의 연속되는 세그먼트에 대해 동일하게 유지된다. 다른 실시양태로, n, m 및 p는 각 세그먼트에서 서로 독립적일 수 있지만 코폴리머 쇄가 한쪽 말단에서 다른 쪽 말단을 거치는 동안 모든 연속되는 세그먼트에 대해 동일하다. 다시 말해서, 각 세그먼트에 있어서 n=1, m=4 및 p=3인 경우, 코폴리머 쇄가 한쪽 말단에서 다른 쪽 말단을 거치는 동안 이는 각각의 연속되는 세그먼트에 대해 동일하다. 화학식 (8)에서 A, B 및 X의 몰비는 상기 화학식 (1)의 구조에 대해 기재된 것과 동일하다. 화학식 (8)에서 단위 A 또는 단위 B는 단위 C로 대체될 수 있다.

[0085] 다른 실시양태로, 첨가 코폴리머는 화학식 (9)에 나타난 바와 같은, 블록으로 X가 랜덤하게 도입된 블록 코폴리머일 수 있다:
 [0086] 다른 실시양태로, 첨가 코폴리머는 화학식 (9)에 나타난 바와 같은, 블록으로 X가 랜덤하게 도입된 블록 코폴리머일 수 있다:



[0087] 화학식 (9)에서, A, B 및 X는 상기 기재된 의미를 가지며, "r"은 A 및 X가 제1 세그먼트에서 랜덤하게 공중합되

어 있음을 표시한다. 제1 세그먼트는 k개의 반복 단위를 갖는다. 상기 제1 세그먼트는 B와 X를 포함하는 제2 세그먼트와 공중합되며, B와 X도 랜덤하게 공중합된다. 제2 세그먼트는 h개의 반복 단위를 갖는다. 일 실시양태로, k와 h는 동일하거나 상이할 수 있으며 1 내지 50일 수 있다. 화학식 (9)에서 문자 "b"는 제1 세그먼트와 제2 세그먼트가 블록 코폴리머의 형태로 존재함을 나타낸다. 화학식 (9)에서 A, B 및 X의 몰비는 상기 화학식 (1)의 구조에 대해 기재된 것과 동일하다. 화학식 (9)에서 단위 A 또는 단위 B는 단위 C로 대체될 수 있다.

[0090] 다른 실시양태로, 블록 코폴리머는 랜덤하게 공중합되어 있는 B와 X를 포함하는 세그먼트와 공중합되는 A의 반복 단위를 포함한다:



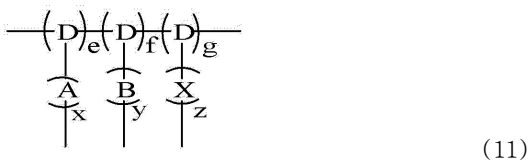
[0091] 상기 식에서, A, b, B, r, k, h 및 X는 이들에 대해 상기 정의된 의미를 갖는다. 화학식 (10)에서 A, B 및 X의 몰비는 상기 화학식 (1)의 구조에 대해 기재된 것과 동일하다. 화학식 (10)에서 단위 A 또는 단위 B는 단위 C로 대체될 수 있다. 화학식 (1) 내지 (10)의 첨가 코폴리머는 필요에 따라 별형 블록 구조로 사용될 수 있음에 유의한다.

[0093] 다른 실시양태로, 첨가 코폴리머 (중간층이 형성되도록 하는)는 그래프트 폴리머일 수 있다. 예를 들어, 첨가 코폴리머는 빗살모양 토폴로지를 가질 수 있거나 병술 타입 코폴리머를 포함할 수 있다. 빗살모양 토폴로지는 도 3(A)에 나타난 바와 같이, 코폴리머 주쇄에 거의 동일한 수의 반복 단위의 다수 측쇄가 그래프팅되어 있는 것이다. 도 3(A)에서 알 수 있는 바와 같이, 주쇄 위에 그래프팅되어 있는 측쇄들은 주쇄로부터 한 방향으로만 연장된다. 병술 타입 코폴리머에서는, 폴리머성 주쇄의 일부가 모든 방향으로 방사형으로 연장되는, 주쇄 위에 그래프팅되어 있는 측쇄를 갖는다. 이는 도 3(B)에 도시되어 있다.

[0094] 빗살모양 폴리머와 "병술" 폴리머 간 차이점 중 하나는 분지쇄의 밀도이다. 일반적으로, 빗살모양은 주쇄가 여전히 랜덤 코일일 수 있는 그래프트가 거의 없다. 병술의 경우에는 분지쇄 밀도가 너무 높고 주쇄가 너무 밀집되어 감길 수 없어서 충분히 연장된다.

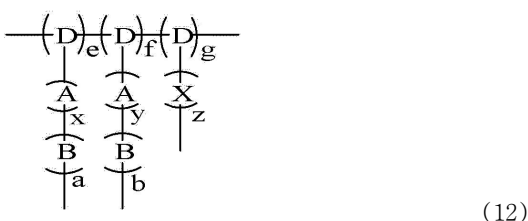
[0095] 첨가 코폴리머는 화학식 (11), (12) 및 (13)에 나타난 구조를 포함할 수 있고, 이들 각각은 빗살모양 토폴로지 또는 병술 토폴로지로 적용될 수 있다.

[0096] 화학식 (11)에서 반복단위 D는 첨가 코폴리머 주쇄를 형성하지만, 반복단위 A, B 및 X는 주쇄에 그래프트된다. A, B 및 X를 포함하는 그래프트는 측쇄라 하며 화학식 (11)의 구조에서 보이는 바와 같이 첨가 코폴리머의 주쇄에 그래프트된다.



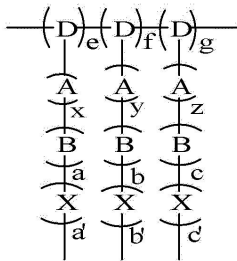
[0097] 상기 식에서, 반복단위 D는 사슬 주쇄를 형성하고 반복단위 A, B 및 X는 주쇄에 그래프트된다. A, B 및 X는 위에서 정의된 바와 같다. 반복단위수 e, f 및 g는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 반복단위수 x, y 및 z도 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 예시적인 실시양태에서, e, f 및 g는 각각 1 내지 50, 특히 5 내지 40의 양일 수 있는 한편, 또한 x, y 및 z는 각각 1 내지 50, 특히 5 내지 40의 양일 수 있다. 화학식 (11)의 첨가 코폴리머는 블록 코폴리머 또는 랜덤 코폴리머일 수 있다.

[0099] 다른 실시양태에서, 첨가 코폴리머의 주쇄에 그래프트된 측쇄는 그 자체가 화학식 (12)의 구조에 나타난 것처럼 블록 코폴리머일 수 있다.



[0101] 상기 식에서, D, A, B, X, e, f, g, x, y, 및 z는 위에서 기술한 바와 같다. 화학식 (12)에 있어서, 일부 그래프트는 블록 코폴리머이지만 다른 것들은 아닌 것을 알 수 있다. 반복단위수 "a" 및 "b"는 서로 동일하거나 상이할 수 있고 독립적으로 1 내지 50, 특히 5 내지 40의 양일 수 있다. 반복단위수 a 및 b는 또한 x 및 y와 동일하거나 상이할 수 있다. 화학식 (12)의 첨가 코폴리머는 블록 코폴리머 또는 랜덤 코폴리머일 수 있다.

[0102] 또다른 실시양태에서, 첨가 코폴리머의 주쇄에 그래프트된 측쇄는 각각 화학식 (13)을 갖는 구조에서 보이는 바와 같이 반복단위 A, B 및 X를 갖는 블록 코폴리머를 포함할 수 있다.



[0103] (13)

[0104] 상기 식에서 D, A, B, X, e, f, g, x, y, 및 z는 위에 기술된 바와 같다. 화학식 (13)에 있어서, 일부 그래프트는 블록 코폴리머이지만 다른 것들은 아닌 것을 알 수 있다. 반복단위수 "a", "b" 및 "c"는 서로 동일하거나 상이할 수 있고 독립적으로 1 내지 50, 특히 5 내지 40의 양일 수 있다. 반복단위수 "a'", "b'" 및 "c'"은 서로 동일하거나 상이할 수 있고 독립적으로 1 내지 50, 특히 5 내지 40의 양일 수 있다. 반복단위수 a, b 및 c는 또한 x, y 및 z와 동일하거나 상이할 수 있다. 반복단위수 a', b' 및 c'은 또한 x, y 및 z와 동일하거나 상이할 수 있다. 화학식 (13)의 첨가 코폴리머는 블록 코폴리머 또는 랜덤 코폴리머일 수 있다. 화학식 (11), (12) 및/또는 (13)의 첨가 코폴리머의 블렌드를 사용할 수 있다.

[0105] 화학식 (1) 내지 (13) 중 어느 하나에서 단위 A는 화학적으로 단위 A와는 다르지만 단위 A와 전체적 또는 부분적으로 혼화할 수 있는 단위 A'으로 대체될 수 있다. 유사한 방법으로, 단위 B는 화학적으로 단위 A와는 다르지만 단위 A와 전체적 또는 부분적으로 혼화할 수 있는 또다른 단위 B'으로 대체될 수 있다. 이와 관련하여 A' 및 B'을 각각 제3 폴리머와 제4 블록 폴리머라 한다.

[0106] 일 실시양태에서, 제3 폴리머 A'은 제1 세그먼트 A와 동일하거나 상이할 수 있고, 제4 블록 폴리머 B'은 제2 세그먼트 B와 동일하거나 상이할 수 있다.

[0107] 표면 자유에너지를 감소하는 잔기는 불소 원자, 규소 원자, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₂ 하이드로카빌, 또는 이들의 조합물을 포함하는 분자일 수 있다.

[0108] 표면 자유에너지를 감소하는 잔기는 단일 단위 (즉, 반응된 모노머 단위), (즉, 2 내지 10 반복단위를 갖는) 올리고머 단위 또는 (10 초과 반복단위를 갖는) 폴리머 단위일 수 있고, 반응성 작용그룹을 포함한다. 반응성 작용그룹은 상기한 화학식 (1) 내지 (13)에 열거된 반복단위 A, B, C 또는 D와의 반응을 촉진한다. 이러한 반응성 작용그룹의 예로는 알케닐 그룹(예: 비닐 그룹), 알킬닐 그룹, 에폭사이드 그룹, 벤질 그룹, 페닐 그룹, 하이드록실 그룹, 카복실레이트 그룹, 티올 그룹, 할로젠 작용성 그룹 등이 있다.

[0109] 예시적인 표면에너지 감소 잔기를 도 4에 나타내었다.

[0110] 첨가 코폴리머는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 20 중량%의 양으로 조성물 중에 존재한다. 바람직한 실시양태에서, 첨가 코폴리머는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 2 내지 10 중량%의 양으로 조성물 중에 존재한다. 예시적인 실시양태에서, 첨가 코폴리머는 조성물 중 고체의 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 20 중량%의 양으로 조성물 중에 존재한다.

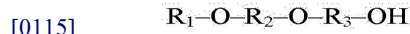
[0111] 일 실시양태에서, 첨가 코폴리머를 제조하는 방법에 있어서 반응물들은 적절한 촉매 및 용매와 함께 반응용기에 투입된다. 용매는 극성 용매, 비극성 용매 또는 이들의 조합일 수 있다. 조성물을 제제화하고 캐스팅하는데 사용된 용매는 조성물의 성분을 용해하거나 분산하는 어떤 용매도 가능하다. 보다 구체적으로, 조성물을 제제화하는데 적합한 용매는 n-부탄올 같은 알코올 및 프로필렌 글리콜 같은 알킬렌 글리콜 중 하나 이상을 포함한다. 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소 같은 비극성 용매, 및 도데칸, 이소옥탄 및 이소헵텐 에테르 같은 알킬 에테르를 사용할 수 있다. 용매로는, 예를 들어 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, 에틸 락테이트, 아니솔, 사이클로헥산, 2-헵타논, 디아세톤알코올, 톨루엔, 트리플루오로톨루엔 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합물을 포함할 수 있다. 바람직하게, 상이한 용매의 혼합물, 예를 들어 2, 3 또는 그 이상의

용매를 사용하여 조성물 중의 다른 폴리머(들)로부터 첨가 코폴리머의 효과적인 상분리를 얻는다. 용매 또는 용매 혼합물은 또한 분배 부피 (dispense volume)의 감소가 가능한 제제의 점도를 저하시키는데 유효할 수 있다.

[0112] 예시적인 측면에서, 2 용매 시스템이 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 용매 시스템은, 예를 들어 제1 용매 및 추가 용매를 포함할 수 있다. 다른 예시적인 측면은, 예를 들어 제1 용매, 추가 용매 및 희석제 용매를 포함할 수 있는 3 용매 시스템을 사용한다. 하나 이상의 추가적 제1 용매, 희석제 용매, 추가 용매 및/또는 기타 용매를 사용할 수 있다.

[0113] 제1 용매는 탑코트 (topcoat) 조성물의 비용매 성분에 대하여 우수한 용해도 특성을 나타낸다. 제1 용매의 바람직한 끓는점은 용매 시스템의 다른 성분들에 따라 달라지지만, 끓는점은 전형적으로 추가 용매의 끓는점 미만이며 (추가 용매보다 더 높은 증발율), 120 내지 140 °C, 예컨대 약 130 °C의 끓는점이 전형적이다. 적합한 제1 용매는, 예를 들어 C4 내지 C8 n-알코올, 예컨대 n-부탄올, 이소부탄올, 2-메틸-1-부탄올, 이소펜탄올, 2,3-디메틸-1-부탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 이소헥산올 및 이소헵탄올, 이들의 이성체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 제1 용매는 용매 시스템에 대하여 30 내지 97 wt%의 양으로 존재한다.

[0114] 추가 용매는 조성물 중에서 첨가 코폴리머와 다른 수지(들) 간 상분리를 촉진하기 위해 존재한다. 또한, 추가 용매의 낮은 증발율이 코팅하는 동안 팁(tip) 건조 효과를 감소시킬 수 있다. 추가 용매가 용매 시스템의 다른 성분보다 더 높은 끓는점 (더 낮은 증발율)을 갖는 것이 전형적이다. 추가 용매의 바람직한 증발율은 용매 시스템의 다른 성분들에 따라 달라진다. 적합한 추가 용매는, 예를 들어 하이드록시 알킬 에테르, 예컨대 다음 화학식의 용매를 포함한다:



[0116] 상기 식에서, R₁은 임의로 치환된 C1 내지 C2 알킬 그룹이고, R₂ 및 R₃는 독립적으로 임의로 치환된 C2 내지 C4 알킬 그룹, 및 이성체 혼합물을 포함하는 하이드록시 알킬 에테르의 혼합물에서 선택된다. 추가 용매는 전형적으로 용매 시스템에 대하여 3 내지 15 wt%의 양으로 존재한다.

[0117] 희석제 용매는, 존재한다면 점도를 저하시킬 수 있고 더 낮은 분배 부피에서 코팅 피복을 개선할 수 있다. 희석제 용매는 전형적으로 제1 용매에 대하여 조성물의 비용매 성분들에 대해 보다 불량한 용매이다. 희석제 용매의 바람직한 끓는점은 용매 시스템의 다른 성분들에 따라 달라지지만, 끓는점은 전형적으로 제1 용매보다 더 높다 (제1 용매보다 더 낮은 증발율). 적합한 희석제 용매는, 예를 들어 알칸, 예컨대 C8 내지 C12 n-알칸, 예를 들어 n-옥탄, n-데칸 및 도데칸, 이들의 이성체 및 이성체의 혼합물; 및/또는 알킬 에테르, 예컨대 화학식 R₁-O-R₂ (여기에서 R₁과 R₂는 독립적으로 C₂ 내지 C₈ 알킬, C₂ 내지 C₆ 알킬 및 C₂ 내지 C₄ 알킬에서 선택된다)인 것들을 포함한다. 알킬 에테르 그룹은 직선형이거나 분지형, 및 대칭성이거나 비대칭성일 수 있다. 희석제 용매는, 존재하는 경우, 전형적으로 용매 시스템에 대하여 10 내지 70 wt%의 양으로 존재한다.

[0118] 반응용기 중의 반응물에는 적절한 온도 및 압력 조건이 주어진다. 반응물은 또한 반응 중에 교반된다. 반응물들의 바람직하지 않은 산화를 방지하기 위해 불활성 기체 분위기 하에서 반응을 수행할 수 있다. 반응이 적절한 범위까지 진행되었을 때, 추가 반응을 억제하기 위해 쿨링제 (quenching agent)를 반응용기에 첨가할 수 있다. 이후, 생성물과 미반응 반응물을 반응용기로부터 수거하여 정제할 수 있다. 정제는 여과, 경사, 원심분리, 증류, 결정화 또는 이들의 조합으로 수행할 수 있다.

[0119] 일 실시양태에서, 나노구조 코팅을 생산하는 방법에 있어서 블록 코폴리머와 첨가 코폴리머는 적합한 용매와 블렌딩되어 함께 블렌딩된다. 블렌딩은 다양한 믹서 및 블렌드로 수행할 수 있으며, 전단력, 신장력, 압축력, 초음파 에너지, 전자기 에너지, 열 에너지 또는 상기한 힘 또는 에너지 형태들 중 적어도 하나를 포함하는 조합이 사용된다. 블렌딩은 가공장비에서 수행되며, 여기에서 상기한 힘과 에너지 형태는 단일 스크류, 다중 스크류, 치합형 동방향 회전 또는 역회전 스크류, 비치합형 동방향 회전 또는 역회전 스크류, 왕복 스크류, 핀을 갖는 스크류, 핀을 갖는 배럴, 물, 램 (ram), 나선형 회전자, 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합으로 가해진다.

[0120] 상기한 힘들과 관련한 블렌딩은 단일 또는 다중 스크류 압출기, Buss 반죽기, Henschel 믹서, 헬리콘, Ross 믹서, Banbury, 롤밀, 몰딩기, 예컨대 사출몰딩기, 진공 성형기, 증공 몰딩기 등 또는 상기한 기계들 중 적어도 하나를 포함하는 조합물 같은 기계로 수행될 수 있다.

[0121] 블렌딩한 후, 조성물을 기관에 배치한다. 기관은 그 위에 표면개질층을 갖거나 갖지 않을 수 있다. 조성물은 기

판 상에서 5 내지 1000 nm 두께의 코팅 형태로 배치될 수 있다. 코팅은 스핀 코팅, 딥 코팅, 스프레이 페인팅을 포함하는 방법 또는 닥터 블레이드에 의한 적용으로 형성된다.

[0122] 도 5와 6은 내재된 중간층이 블록 코폴리머에서 수직 도메인의 형성을 용이하게 하는 메커니즘을 나타낸 것이다. 도 5에서, 조성물은 접촉하는 기관에 직접 배치되지만, 도 6에서는 표면개질층이 기관 표면에 배치된다. 조성물이 표면 전체에 확산되고 어닐링을 수행하여 용매를 제거하고 블록 코폴리머(BCP) 내에서 도메인 형성을 촉진할 수 있다. 어닐링하는 동안, 추가 코폴리머에 존재하는 표면 자유에너지 감소 잔기는 자유 표면에서 중간층의 형성을 용이하게 한다. 중간층은 적절한 표면 에너지 특성을 제공하여 블록 코폴리머 내에서 도메인 (즉, 마이크로도메인 또는 나노도메인) 형성을 촉진하며; 여기에서 도메인은 기관에 수직하다. 중간층은 추가 코폴리머를 포함한다.

[0123] 이후, 중간층을 제거하기 위해 블록 코폴리머 표면에서 이를 처리할 수 있다. 이것은 반응적으로 이온 에칭하거나, 용매 용해로 용해하거나, 화학적 평탄화에 의해 화학적으로 제거하거나 기계적으로 마멸시킬 수 있다. 그런 다음 기관에 수직 배향된 그의 도메인을 갖는 블록 코폴리머를 처리하여 템플레이트 또는 레지스트를 형성하여 반도체 칩 또는 다른 전자물품의 제조에서 사용할 수 있다.

[0124] 여기에 기술된 조성물과 방법을 다음의 비제한적 실시예에 의해 예시하였다.

[0125] **실시예**

[0126] 이들 실시예들은 블록 코폴리머 표면에 중간 표면층의 형성을 유도할 수 있는 조성물 중에 존재하는 첨가 코폴리머 성분들 사이의 표면장력을 입증하고 있다. 상기한 바와 같이 첨가 코폴리머는 블록 코폴리머에 첨가되어 본 조성물을 형성한다. 하기 실시예에 기술된 첨가 코폴리머가 블록 코폴리머에 첨가될 경우, 블록이 배치된 기관 표면에 수직인 (조성물 중의 블록 폴리머의)세그먼트의 형성이 가능하다. 첨가 코폴리머 상은 블록 코폴리머에서 분리되어 블록 코폴리머 표면에 중간층을 형성한다.

[0127] 중간층과 블록 코폴리머 블록 사이에 밸런스 표면장력을 갖는 필름의 상부와 바닥 모두에 중간층을 형성하는 것이 바람직하다. 이 실시예에서, 블록 코폴리머가 A 및 B의 호모폴리머를 포함하면, 블록 A 및 B와 중간층 사이에서 표면장력이 측정된다. 물질은 그 자체와 블록 A 및 B 간 표면장력의 차이가 대략 동등할 때 중간인 것으로 간주한다.

[0128] 하기 표 1에 기관 표면에 수직인 블록의 형성을 촉진하는 조성물에서 사용될 수 있는 블록 코폴리머와 첨가 코폴리머를 기재하였다.

[0129] 표 1에 블록 코폴리머의 성분들을 먼저 가정하였다. 예를 들어, 샘플 #1의 경우에 블록 코폴리머의 블록 중 하나가 폴리스티렌(PS)이고 제2 블록이 폴리디메틸실록산(PDMS)인 것으로 가정하였다. 제3 폴리머가 먼저 PS 및 PDMS의 극성 및 분산력을 사용하여 PS와 제3 폴리머 및 PDMS와 제3 폴리머 사이의 표면장력을 계산하여 그 자체, PS 및 PDMS 사이의 밸런스 표면장력을 갖는 것을 확인할 수 있으며, 여기에서 두 폴리머(i 및 j) 사이의 표면장력(γ)는 다음 방정식 (I)으로 정의된다:

$$\gamma_{i,j} = \sigma_{i,Total} + \sigma_{j,Total} - 4 \frac{\sigma_{i,p} \sigma_{j,p}}{\sigma_{i,p} + \sigma_{j,p}} - 4 \frac{\sigma_{i,d} \sigma_{j,d}}{\sigma_{i,d} + \sigma_{j,d}} \tag{I}$$

[0131] 상기 식 (I)에서, $\sigma_{i,Total}$ 은 총표면에너지이고, σ_d 및 σ_p 는 각각 분산성 및 극성 성분들이다.

[0132] $|\gamma_x - \gamma_y|$ 로 정의되는, 제3 폴리머와 PS 및 제3 폴리머와 PDMS 간 표면장력의 차이가 0일 때 물질이 중간인 것으로 간주할 수 있으며, 즉 0과 동일할 수 없다면 최소화되어야 한다. 제3 폴리머의 바람직한 표면에너지는 표면장력 차이가 0일 때까지 값을 조절하여 계산된다. 이것을 표 1에서 "최적"값이라 지칭하였다.

[0133] 유사한 방법으로 방정식 (I)과 공지된 표면에너지를 사용하여 블록 코폴리머의 개별 성분 폴리머와 비슷한 표면장력을 갖는 폴리머를 확인할 수 있다. 하기 표 1에 PS-PDMS, PMMA-PDMS, 및 PS-P2VP 디블록의 가능한 물질 일부를 기재하였다. 숫자들의 제1 세트는 표면장력의 최소 차이, $|\gamma_x - \gamma_y|$ 를 제공하는 표면에너지 값을 계산하고, 표면장력의 최소 차이를 갖는 "최적" 제3 폴리머라 하였다. 다음으로, 최적 경우인 것과 부합하는 표면에너지를 갖는 폴리머 물질을 확인하였다. 예를 들어, 폴리(n-헥실메타크릴레이트)(PHMA)와 폴리스티렌 사이의 표면장력은 폴리(n-헥실메타크릴레이트)와 폴리디메틸실록산 사이의 표면장력과 매우 유사하였다. 따라서, PHMA는 표면개질층 및 블록 코폴리머에 대한 친화성을 갖는 첨가 코폴리머의 성분으로서 효과적이다. 첨가 코폴리머는 또한

$\sigma_{i, Total}$ 이 15.3 mN/m인, 폴리(헵타데카플루오로옥틸 메타크릴레이트)에 대한 폴리머 세그먼트 같은, PS 또는 PDMS 보다 더 낮은 표면 자유에너지를 갖는 표면 자유에너지 감소 잔기를 함유한다. 유용한 첨가 코폴리머는 PHMA와 폴리(헵타데카플루오로옥틸 메타크릴레이트) 블록을 갖는 블록 코폴리머이다.

[0134] 폴리(n-부틸메타크릴레이트)(PBMA)는 그 자체와 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA) 및 폴리디메틸실록산 간 표면장력의 최소 차이를 제공한다. 그러므로, PBMA는 표면개질층으로서 효과적이며, PBMA와 폴리(헵타데카플루오로옥틸 메타크릴레이트) 블록을 갖는 블록 코폴리머는 물질이 배치되었을 때 기판 표면에 수직인 PS와 PDMS의 블록 형성을 촉진하는 효과적인 첨가 코폴리머이다.

[0135] 마찬가지로, 폴리(5 및 6-[3,3,3-트리플루오로-2-하이드록시-2-(트리플루오로-메틸)프로필]비사이클로-[2.2.1]헵트-2-일 메타크릴레이트)(PMABTHBNB)는 그 자체와 폴리스티렌 및 폴리(2-비닐피리딘) 간 표면장력의 최소 차이를 제공한다. 따라서, PMABTHBNB는 효과적인 표면개질층 및, 블록 코폴리머에 대한 친화성을 갖는 첨가 코폴리머 성분으로 작용한다. PS-블록-P2VP의 첨가 코폴리머로는 PMABTHBNB 블록을 갖는 블록 코폴리머, 예컨대 PMABTHBNB-블록-PHMA, PMABTHBNB-블록-폴리(헵타데카플루오로옥틸 메타크릴레이트) 및 PMABTHBNB-블록-PDMS가 있다.

표 1

샘플 No.	폴리머 i	σ_{Total} (mN/M)	σ_d (mN/m)	σ_p (mN/m)	폴리머 j	σ_{Total} (mN/m)	σ_d (mN/m)	σ_p (mN/M)	γ_{ij} (mN/M)	$ \gamma_x - \gamma_y $ (mN/m)
#1	PDMS	19.8	19	0.8	최적	31.4	28.4	3.0	3.1	0.0
	PS	42.5	41.3	1.2	최적	31.4	28.4	3.0	3.1	
	PDMS	19.8	19	0.8	PHMA	30	27	3.0	2.7	1.1
	PS	42.5	41.3	1.2	PHMA	30.0	27.0	3.0	3.8	
#2	PDMS	19.8	19	0.8	optimal	31.9	28.0	3.9	3.8	0.0
	PMMA	41.1	29.6	11.5	optimal	31.9	28.0	3.9	3.8	
	PDMS	19.8	19	0.8	PBMA	31.2	26.2	5.0	4.2	1.4
	PMMA	41.1	29.6	11.5	PBMA	31.2	26.2	5.0	2.8	
#3	PS	42.5	41.3	1.2	최적	29.0	24.6	4.4	6.1	0.0
	P2VP	50.3	39.6	10.7	최적	29.0	24.6	4.4	6.1	
	PS	42.5	41.3	1.2	PMABTHBNB*	29.3	24.3	5.0	6.7	1.0
	P2VP	50.3	39.6	10.7	PMABTHBNB*	29.3	24.3	5.0	5.7	

* 폴리(5 및 6-[3,3,3-트리플루오로-2-하이드록시-2-(트리플루오로-메틸)프로필]비사이클로-[2.2.1]헵트-2-일 메타크릴레이트)

[0136]

[0137] 표 1로부터, 중간층과 블록 코폴리머의 개별 블록 간 표면에너지를 밸런싱하므로써 블록 코폴리머의 개별 블록은 블록이 주조된 기판의 표면에 수직인 도메인을 생성하는데 선택할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0138] 실시예 2

[0139] 본 실시예는 라멜라 블록 코폴리머 상부의 자기분리된 (self-segregated) 내재 중간층의 적용이 블록 코폴리머의 배향을 조절하는 것을 입증하기 위해 수행하였다. 본 실시예에서, 제1 블록 코폴리머는 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘) (PS-*b*-P2VP)이다. 제2 코폴리머는 폴리(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트)-블록-폴리(메틸 메타크릴레이트)(PHFiPMA-*b*-PMMA)이다. 후술한 바와 같이, PHFiPMA-*b*-PMMA를 미소 첨가제로서 PS-*b*-P2VP 제제에 첨가하였다. 이 제제를 하이드록실 말단 폴리(스티렌-*ran*-(2-비닐피리딘)(P(S-*r*-P2VP)-OH) 브러쉬를 표면개질층으로 갖는 기판에 코팅하였고, PHFiPMA-*b*-PMMA는 스핀 코팅하는 동안 내재된 중간 상부로서 작용하는 필름의 상부로 이동되었다. 이 실험을 이하에 상세하게 언급하였다.

[0140] 모든 물질은 특정한 경우를 제외하고 Aldrich로부터 구입하였고, 입수된 상태로 사용하거나 하기한 바와 같이 정제하였다. 스티렌은 활성화 증성 알루미늄을 통과시켰다. 2-비닐 피리딘(2VP), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트(HFiPMA), 및 메틸 메타크릴레이트(MMA)는 활성화 염기성 알루미늄을 통과시켰다. 용매는 입수된 상태로 사용하였다. 중합을 위한 모노머와 용매는 건조 아르곤을 사용한 퍼징(purging) 또는 3 연속 냉동-펌프-해동 과정으로 탈산소하였다. 라멜라 형성 PS-*b*-P2VP 블록 코폴리머(50 wt% P2VP, Mn = 50 kg/mol, Mw/Mn = 1.1)는 Polymer Source(카탈로그 번호: P18220-S2VP)로부터 구입하였고; PS-*b*-P2VP는 SEM으로 측정하였을 때 28 nm의 피치, L₀를 갖는 것을 특징으로 한다. 폴리(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트)(PHFiPMA)와 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)의 유리전이온도(T_g)는 56 °C와 105 °C로 보고되었다 (<http://www.safcglobal.com>).

[0141] PMMA Macro-RAFT(가역적 첨가-단편화 사슬 이동) 시약의 합성

[0142] MMA 2.52 g(0.026 mole), 2-페닐프로판-2-일 벤조디티오에이트의 25% PGMEA 용액 1.09 g(1.008 mmole) 및 V601 0.046 g(0.202 mmole)을 반응 플라스크에 첨가하였다. 시약들을 3 연속 냉동-펌프-해동 과정으로 탈산소하였다. 이 용액을 15분 동안 질소주입한 다음, 예열된 오일조에 70 °C로 20시간 동안 두었다. 반응 후, 시스템 온도를 실온으로 냉각하였다. 반응 혼합물을 아세톤으로 희석하고 메탄올로 침전시켜서 오븐에서 60 °C로 밤새 건조하였다(Mw=6.45k, Mn=5.29k, PDI=1.32).

[0143] PHFiPMA-*b*-PMMA의 합성

[0144] 0.88 g(0.0089 mole) PMMA Macro-RAFT 물질을 3.5g PGMEA에 용해한 후, 반응 플라스크에서 HFiPMA 2.62 g(0.0106 mole) 및 V601 0.005 g(0.022 mmole)과 혼합하였다. 이 용액을 15분 동안 질소주입한 다음, 예열된 오일조에 70 °C로 20시간 동안 두었다. 반응 혼합물을 THF로 희석하고 메탄올로 침전시켜서 오븐에서 60 °C로 밤새 건조하였다. 물질은 ¹³C NMR에 의한 56 wt% HFiPMA 및 44 wt% PMMA를 함유하였고, GPC로 측정하였을 때 Mn 8.5 kg/mol 및 Mw/Mn 1.31을 가졌다.

[0145] P(S-*r*-P2VP)-OH의 합성

[0146] 스티렌(11.95 g, 0.115 mole), 2-비닐 피리딘(8.05 g, 0.077 mole), 및 (4-(1-((tert-부틸(2-메틸-1-페닐프로필)아미노)옥시)에틸)페닐)메탄올 (1.95 g, 36.5 wt%의 PGMEA에 용해된 원액 2.0 mmole)을 자석식 교반막대기 구비된 반응 플라스크에 첨가하였다. 시약들을 3 연속 냉동-펌프-해동 과정으로 탈산소하였다. 이 용액을 15분 동안 질소주입한 다음, 예열된 오일조에 120 °C로 16시간 동안 두었다. 온도를 실온으로 냉각하였다. 반응 혼합물을 THF로 희석하고 헵탄으로 침전시켜서 오븐에서 60 °C로 밤새 건조하였다. 하이드록실 말단 폴리(스티렌-*ran*-폴리(2-비닐피리딘)(P(S-*r*-P2VP)-OH)을 얻었으며, 56 wt% 2VP를 가졌고, Mn은 10.8 kg/mol, 및 Mw/Mn은 1.23이었다.

[0147] P(S-*r*-P2VP)-OH 브러쉬를 갖는 기판의 제조

[0148] P(S-r-P2VP)-OH 랜덤 코폴리머 브러쉬를 웨이퍼 상에 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 중의 0.8 wt% P(S-r-P2VP)-OH 용액을 1500 rpm으로 스핀코팅하여 코팅하였다. 웨이퍼를 N₂ 하의 오븐에서 5분 동안 250 °C로 어닐링하였다. 웨이퍼를 실온으로 냉각하고 과량의 PGMEA로 세정하였다.

[0149] **비교예 1: 니트(Neat) 라멜라 PS-b-P2VP의 열적 어닐링**

[0150] 자연산화막을 갖는 실리콘 기판을 1.2 wt%(고체) P(S-r-P2VP)-OH의 PGMEA 용액을 스핀코팅하여 처리하였다. 코팅된 필름을 150 °C에서 1분 동안 베이킹하고 250 °C에서 질소 하에 5분 동안 어닐링하였다. 이후, 기판을 PGMEA에 1분 동안 담근 다음, 3,000 rpm에서 1분 동안 스핀 건조하고 150 °C에서 1분 동안 베이킹하였다. 라멜라 PS-b-P2VP(Polymer Source, P18220-S2VP)를 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및 감마-부티로락톤(GBL)의 공용매(95/5)에 용해하여 1.5 wt%의 용액(제제 1)을 형성하였다. 제제 1을 P(S-r-P2VP)-OH 브러쉬로 처리된 기판에 스핀 캐스팅하였다. 필름을 32 nm의 두께(두께 ~1L₀)로 코팅하였고, 여기서 L₀ = 28 nm는 PS-b-P2VP의 도메인 간격이다. 결합된 필름을 N₂ 하에서 250 °C로 5분 동안 어닐링하였다. 얻어진 필름을 SEM을 사용하여 시험하였다(도 7 참조). 아일랜드/홀 형태학이 관찰되었고, 기판에 평행 배열된 PS-b-P2VP를 시사하여 PS-b-P2VP의 개별 PS 및 P2VP 블록의 표면에너지 차이로 인한 예상된 형태학과 일치하였다.

[0151] **실시예 3: 내재된 중간층(PHFIPMA-b-PMMA)을 갖는 PS-b-P2VP 박막**

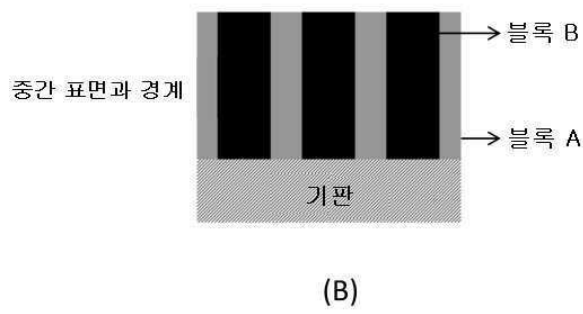
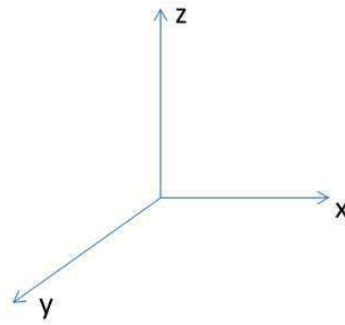
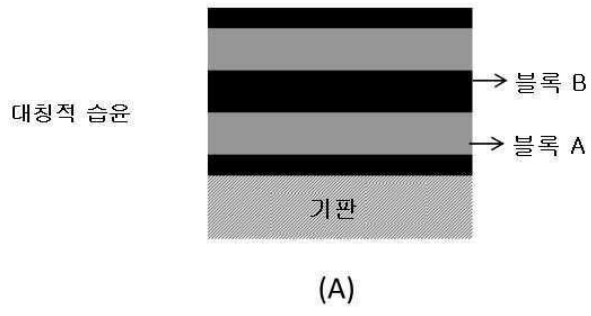
[0152] 자연산화막을 갖는 실리콘 기판을 1.2 wt%(고체) P(S-r-P2VP)-OH의 PGMEA 용액을 스핀코팅하여 처리하였다. 코팅된 필름을 150 °C에서 1분 동안 베이킹하고 250 °C에서 질소 하에 5분 동안 어닐링하였다. 이후, 기판을 PGMEA에 1분 동안 담근 다음, 3,000 rpm에서 1분 동안 스핀 건조하고 150 °C에서 1분 동안 베이킹하였다. 라멜라 PS-b-P2VP(Polymer Source, P18220-S2VP) 및 PHFiPMA-b-PMMA(PS-b-P2VP에 대하여 20 wt% 적재)를 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및 감마-부티로락톤(GBL)의 공용매(95/5)에 용해하여 1.5 wt%의 용액(제제 2)을 형성하였다. 제제 2를 P(S-r-P2VP)-OH 브러쉬로 처리된 기판에 스핀 캐스팅하였다. 필름을 38 nm의 두께(PHFIPMA-b-PMMA에 대한 블렌드율 7 nm 및 PS-b-P2VP의 두께 ~1L₀에 따른 예상된 두께, 여기서 L₀ = 28 nm는 PS-b-P2VP의 도메인 간격(피치)이다)로 코팅하였다. 결합된 필름을 N₂ 하에서 250 °C로 5분 동안 어닐링하였다. 어닐링 온도는 내재된 중간층 물질의 가장 높은 T_g 성분(105 °C)뿐만 아니라 PS-P2VP의 T_g를 초과하였다. 어닐링 후, SEM 현미경사진(도 8 참조)은 수직 배향된 라멜라 블록 코폴리머의 지문 패턴 특징을 나타내고 있다. 이것은 내재된 중간층이 PS-b-P2VP 도메인이 격렬한 열적 어닐링 조건 하에서 수직 배향을 얻을 수 있도록 필름 적층 상부의 배향을 효과적으로 제어하는 것을 입증하고 있다.

[0153] **실시예 4: 내재된 중간층(PHFIPMA-b-PMMA)을 갖는 PS-b-P2VP 박막의 지정된 자기조립**

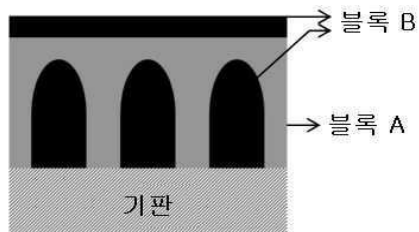
[0154] 화학적 패터닝 기판을 Liu 등(Macromolecules, 44 (7), 1876-1885, 2011)에 기술된 방법을 사용하여 제조된 단리된 폴리스티렌 스트라이프(84 nm 피치, 14 nm CD)를 갖는 화학적 에피택시(chemoepitaxy) 템플레이트에 1.2 wt%(고체)의 P(S-r-P2VP)-OH의 PGMEA 용액을 스핀코팅하여 제조하였다. 화학적으로 패터닝된 기판을 150 °C에서 1분 동안 베이킹하고 250 °C에서 질소 하에 5분 동안 어닐링하였다. 이후, 기판을 PGMEA에 1분 동안 담근 다음, 3,000 rpm에서 1분 동안 스핀 건조하고 150 °C에서 1분 동안 베이킹하였다. 라멜라 PS-b-P2VP(Polymer Source, P18220-S2VP) 및 PHFiPMA-b-PMMA(PS-b-P2VP에 대하여 20 wt% 적재)를 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및 감마-부티로락톤(GBL)의 공용매(95/5)에 용해하여 1.5 wt%의 용액(제제 2)을 형성하였다. 제제 2를 P(S-r-P2VP)-OH 브러쉬로 처리된 기판에 스핀 캐스팅하였다. 필름을 38 nm의 두께(PHFIPMA-b-PMMA에 대한 블렌드율 7 nm 및 PS-b-P2VP의 두께 ~1L₀에 따른 예상된 두께, 여기서 L₀ = 28 nm는 PS-b-P2VP의 도메인 간격(피치)이다)로 코팅하였다. 결합된 필름을 N₂ 하에서 250 °C로 5분 동안 어닐링하였다. 얻어진 필름을 SEM을 사용하여 시험하였다(도 9 참조). 기판에 대해 수직 배향된 박막층을 갖는 라멜라 블록 코폴리머 형태학이 다시 관찰되었으나, 이 경우에는 랜덤 지문형 형태학이라기보다 하부 화학적 패터닝에 정렬된 라멜라가 나타났다. 이것은 내재된 중간층 방법이 화학적 사전패터닝과 열적 어닐링 조건을 사용하여 지정된 자기조립이 가능한 것을 입증하는 것이다.

도면

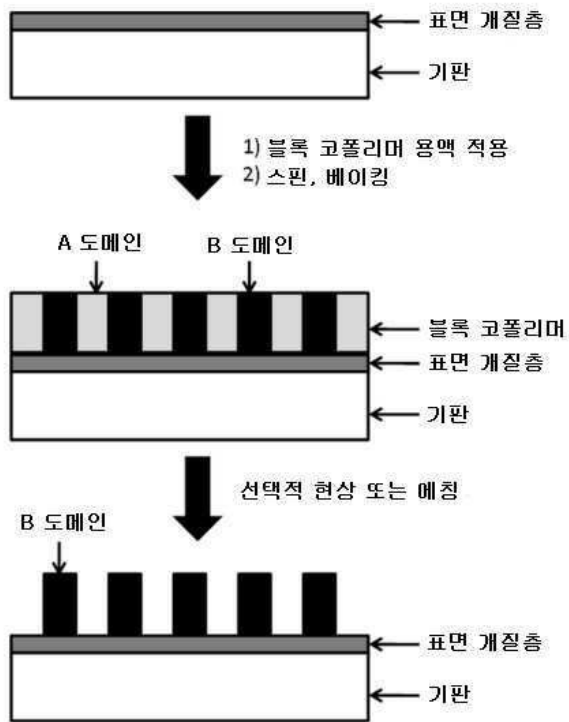
도면1



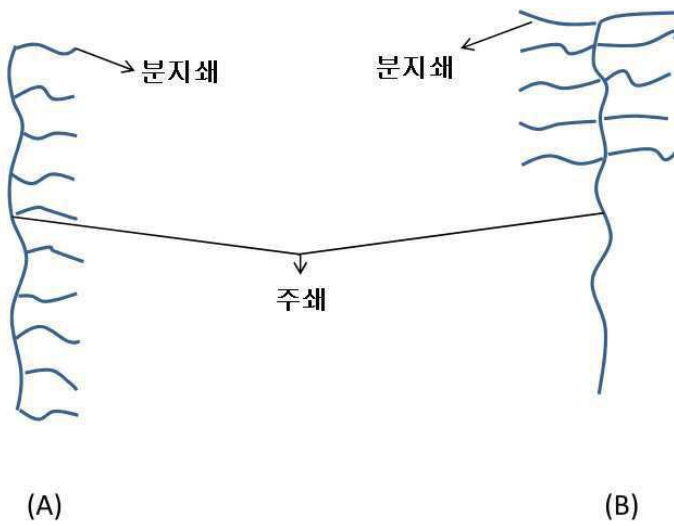
도면1c



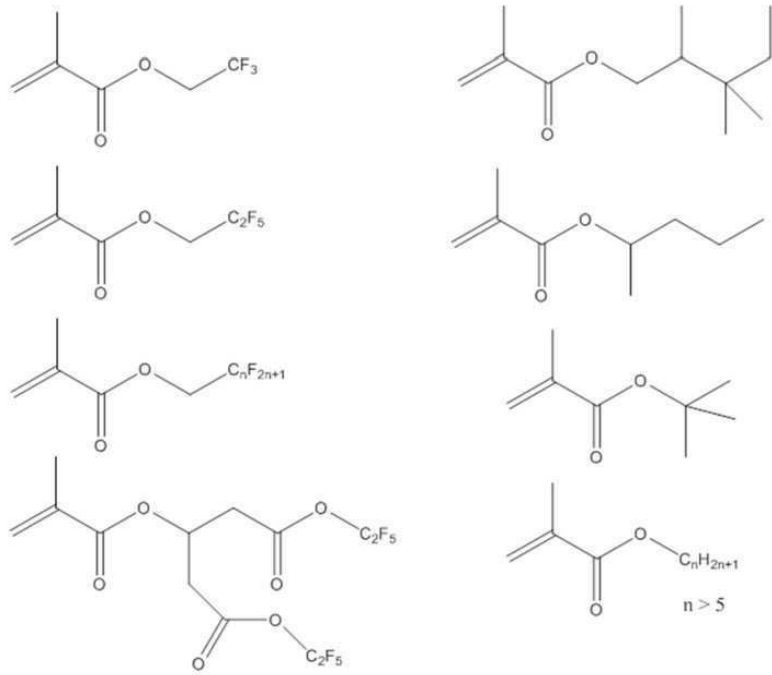
도면2



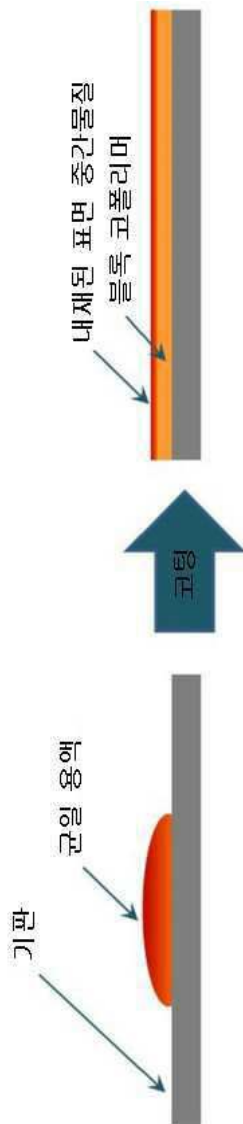
도면3



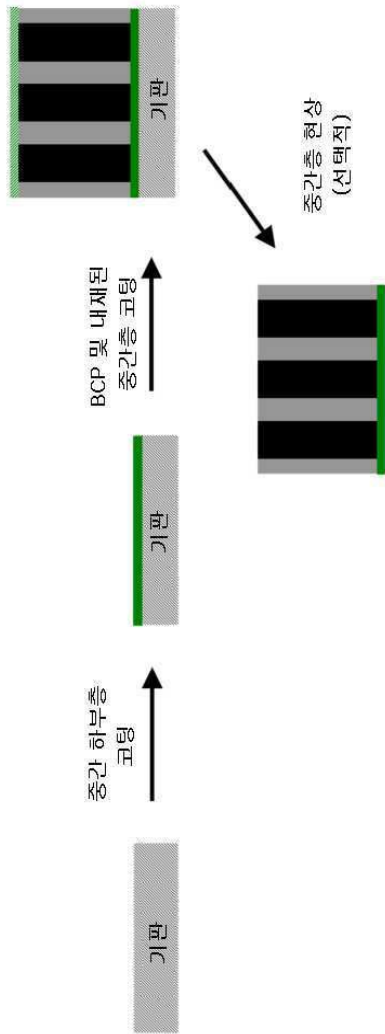
도면4



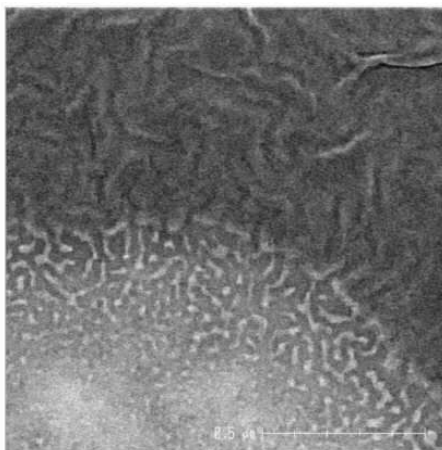
도면5



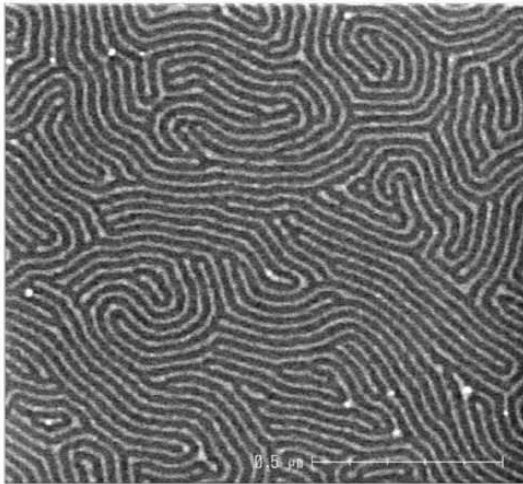
도면6



도면7



도면8



도면9

