

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 8월 1일 (01.08.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/147009 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 299/00 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01)
C08F 226/06 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/000947
- (22) 국제출원일: 2019년 1월 23일 (23.01.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0010050 2018년 1월 26일 (26.01.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박노진 (PARK, No Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김진곤 (KIM, Jin Kon); 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67 RIST 3동, Gyeongsangbuk-do (KR). 최청룡 (CHOI, Chung Ryong); 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67 RIST 3동, Gyeongsangbuk-do (KR). 윤성수 (YOON, Sung Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 06242 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, 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).

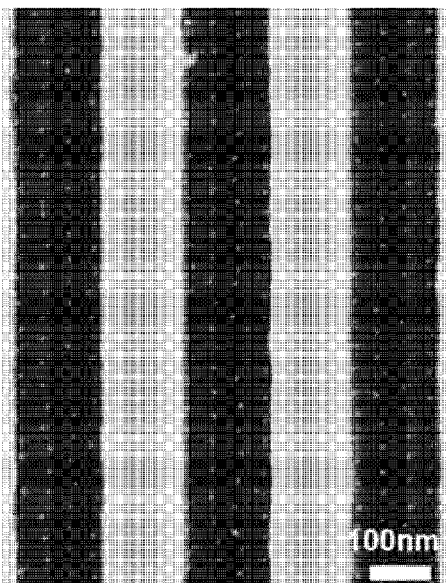
공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: BLOCK COPOLYMER COMPRISING PHOTO-SENSITIVE GROUP

(54) 발명의 명칭: 광 감응기를 포함하는 블록 공중합체

(57) Abstract: The present application may provide a block copolymer and a use thereof. The block copolymer of the present application may provide a block copolymer having an excellent self-assembling property or phase-separation characteristics and simultaneously having a characteristic capable of altering a self-assembled structure once formed or capable of forming a pattern of phase separated structures in a polymeric membrane.

(57) 요약서: 본 출원은, 블록 공중합체 및 그 용도가 제공될 수 있다. 본 출원은, 블록 공중합체 및 그 용도가 제공될 수 있다. 본 출원의 블록 공중합체는, 우수한 자기 조립 특성 내지는 상분리 특성을 가지는 동시에 일단 형성된 자기 조립 구조를 변경할 수 있는 특성을 가지거나, 혹은 고분자막에 상분리 구조들의 패턴을 형성할 수 있는 블록 공중합체를 제공할 수 있다.



WO 2019/147009 A1

명세서

발명의 명칭: 광 감응기를 포함하는 블록 공중합체

기술분야

- [1] 본 출원은 2018년 1월 26일에 대한민국 특허청에 제출된 특허출원 제10-2018-0010050호의 출원일의 이익을 주장하고, 그 내용 전부는 본 출원에 포함된다.
- [2] 본 출원은, 광 감응기를 포함하는 블록 공중합체에 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), 자이로이드(gyroid) 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 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 출원은, 블록 공중합체 및 그 용도를 제공한다.

과제 해결 수단

- [5] 본 출원은 블록 공중합체에 대한 것이다. 본 출원에서 용어 블록 공중합체는 서로 상이한 2개의 고분자 세그먼트가 공유 결합에 의해 연결되어 있는 형태의 공중합체이다.
- [6] 본 출원에서 어떤 2종의 고분자 세그먼트가 동일하다는 것은, 다음 3가지 경우 중 어느 하나의 경우에 해당하는 경우이다. 우선 (1) 어떤 2종의 고분자 세그먼트가 주성분으로 포함하는 단량체 단위의 종류가 서로 동일한 경우 또는 (2) 어떤 2종의 고분자 세그먼트가 포함하는 단량체 단위의 종류가 50% 이상, 55% 이상, 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 85% 이상 또는 90% 이상 공통되고, 각 고분자 세그먼트의 상기 공통 단량체 단위의 중량 비율의 편차가 30% 이내, 25% 이내, 20% 이내, 20% 이내, 15% 이내, 10% 이내 또는 5% 이내인 경우에 양 고분자 세그먼트는 동일한 것으로 취급될 수 있다. 상기에서 공통되는 단량체 단위의 비율은, 양 고분자 세그먼트 모드에 대해서 만족하는 것이 적절할 수 있다. 예를 들어, 어떤 고분자 세그먼트 1이 A, B, C, D 및 F의 단량체 단위를 가지고, 다른 고분자 세그먼트 2가 D, F, G 및 H의 단량체 단위를 가질 경우에는, 고분자 세그먼트 1과 2에서 공통되는 단량체 단위는 D 및 F인데, 고분자 세그먼트 1의 입장에서는 전체 5종의 단량체 중 2종이 공통되기 때문에

공통 비율은 40%(=100×2/5)이나, 고분자 세그먼트 2의 입장에서는 상기 비율은 50%(=100×2/5)이다. 따라서, 이러한 경우에는 공통 비율이 고분자 세그먼트 2에서만 50% 이상이기 때문에, 양 고분자 세그먼트는 동일하지 않은 것으로 인정될 수 있다. 한편, 상기에서 공통 단량체의 중량 비율의 편차는, 큰 중량 비율에서 작은 중량 비율을 뺀 수치를 작은 중량 비율로 나눈 수치의 백분율이다. 예를 들어, 상기 경우에서 세그먼트 1의 D 단량체 단위의 중량 비율이 세그먼트 1의 전체 단량체 단위의 중량 비율 합계 100% 기준으로 약 40%이고, 세그먼트 2의 D 단량체 단위의 중량 비율이 세그먼트 2의 전체 단량체 단위의 중량 비율 합계 100% 기준으로 약 30%라면, 상기 중량 비율 편차는 약 33%(=100×(40-30)/30) 정도가 될 수 있다. 2개의 세그먼트 내에 공통되는 단량체 단위가 2종 이상이라면, 동일한 세그먼트라고 하기 위해서는, 상기 중량 비율 편차 30% 이내가 모든 공통되는 단량체에 대하여 만족되거나, 혹은 주성분인 단량체 단위에 대하여 만족되면 공통되는 단량체로 여겨질 수 있다.

- [7] 다른 예시에서 어떤 2개의 세그먼트의 용해도 파라미터(solubility)의 편차가 30% 이내, 25% 이내, 20% 이내, 20% 이내, 15% 이내, 10% 이내 또는 5% 이내인 경우에도 양 세그먼트는 동일한 것으로 간주될 수 있다. 상기 편차는, 상기 중량 비율의 편차의 경우처럼, 큰 용해도 파라미터에서 작은 용해도 파라미터를 뺀 수치를 작은 중량 비율로 나눈 수치의 백분율이다.
- [8] 상기와 같은 기준에 의해 동일한 것으로 인정되는 각 고분자 세그먼트는 서로 다른 형태의 중합체일 수 있으나(예를 들면, 어느 하나의 세그먼트는 블록 공중합체 형태이고, 다른 하나의 세그먼트는 랜덤 공중합체의 형태), 적절하게는 같은 형태의 중합체일 수 있다.
- [9] 본 출원에서는 상기 3개의 기준 중 어느 하나의 기준만 만족하면 동일한 것으로 여겨질 수 있다. 예를 들어, 상기 용해도 파라미터의 편차가 30%를 초과하여도, 공통 단량체의 비율이 50% 이상이고, 중량 비율의 편차가 30% 이하라면, 동일 세그먼트일 수 있고, 반대의 경우도 마찬가지다. 반대로 상기 3가지 기준을 모두 만족하지 못하는 경우는 서로 상이한 세그먼트로 간주될 수 있다.
- [10] 본 명세서에서 어떤 성분이 어떤 대상 내에 주성분으로 포함된다는 것은, 상기 포함되는 성분의 중량 비율이 상기 대상의 전체 중량을 기준으로 55% 이상, 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 85% 이상 또는 90% 이상인 경우를 의미하고, 이 경우 상기 비율의 상한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 약 100%일 수 있다. 예를 들어, 성분 A가 성분 B 내에 주성분으로 포함된다는 것은 상기 성분 B의 총 중량을 기준으로 해당 성분 B에 포함되어 있는 성분 A의 중량이 상기 범위 내인 경우이다.
- [11] 본 출원의 블록 공중합체는, 제 1 고분자 세그먼트, 제 2 고분자 세그먼트 및 제 3 고분자 세그먼트를 적어도 포함한다. 상기 3개의 세그먼트들은, 서로 동일하거나, 상이한 세그먼트일 수 있지만, 3개의 세그먼트가 모두 동일한 경우는 포함되지 않는다. 일 예시에서 상기 3개의 고분자 세그먼트가 하나의

연결점에 공유하면서 공유 결합되어 있는 성상 구조(star-like structure)를 가질 수 있다. 이러한 블록 공중합체는 업계에서 소위 믹토암(miktoarm) 블록 공중합체로도 공지되어 있다. 본 출원의 블록 공중합체는 상기 3개의 세그먼트를 적어도 포함하는 한 추가의 고분자 세그먼트를 가질 수도 있다. 일 예시에서 본 출원의 블록 공중합체의 고분자 세그먼트는, 3개 내지 10개, 3개 내지 8개, 3개 내지 6개, 3개 또는 4개일 수 있다.

[12] 상기 블록 공중합체에서 상기 3개의 고분자 세그먼트 중 적어도 하나의 고분자 세그먼트는 상기 연결점에 소위 절단성 링커(cleavable linker)로 연결될 수 있다. 본 출원에서는 상기 절단성 링커는, 열의 인가 또는 광의 조사와 같은 외부 작용에 의해 절단될 수 있는 링커를 의미한다. 이러한 링커는 다양하게 공지되어 있다.

[13] 본 출원인은 상기와 같은 성상 구조를 가지는 블록 공중합체에서 고분자 세그먼트 중 적어도 하나를 절단성 링커로 연결함으로써, 후술하는 것과 같이 자기 조립 구조를 형성한 후에 해당 자기 조립 구조를 변경할 수 있다는 점을 확인하였다. 예를 들어, 이론에 제한되는 것은 아니지만, 3개의 세그먼트를 포함하는 블록 공중합체를 적용하여 자기 조립 구조를 형성한 후에 외부 작용을 통해 상기 절단성 링커를 절단할 경우에 절단된 세그먼트와 잔존하는 블록 공중합체의 블렌드가 형성되고, 형성된 블렌드에 의한 상분리 구조에서 분리된 상의 계면에서의 곡률이 변경됨으로써 상기 상분리 구조가 변경되는 것으로 여겨진다.

[14] 본 출원인은 특히 상기 세 개의 고분자 세그먼트, 즉 제 1 내지 3 고분자 세그먼트 중에서 적어도 어느 하나의 세그먼트가 비닐 피리딘 단위를 포함하도록 함으로써, 특히 스피어 구조와 실린더 구조간의 스위칭이 효율적으로 이루어지는 블록 공중합체가 얻어질 수 있다는 점을 확인하였다. 특히, 상기 구조의 블록 공중합체는 3개의 세그먼트가 모두 연결된 상태에서는 스피어 구조를 형성하다가, 절단성 링커가 분리되면 실린더 구조를 구현하는 블록 공중합체일 수 있다. 상기 비닐 피리딘 단위를 포함하는 세그먼트는 상기 비닐 피리딘 단위를 주성분으로 포함할 수 있다.

[15] 상기와 같은 작용을 보다 효과적으로 달성하기 위하여, 상기 블록 공중합체에서 상기 제 1 내지 제 3 고분자 세그먼트 중 어느 하나는 다른 2개의 고분자 세그먼트와는 상이할 수 있다. 일 예시에서 상기 블록 공중합체에서 상기 제 1 내지 제 3 고분자 세그먼트 중 2개의 고분자 세그먼트는 서로 동일하고, 다른 하나의 고분자 세그먼트는 상기 2개의 고분자 세그먼트와는 다를 수 있다. 이러한 구조에서 상기 절단성 링커에 의해 연결되는 세그먼트는 상기 서로 동일한 2개의 고분자 세그먼트 중에서 어느 하나일 수 있다. 이와 같은 경우에 절단에 의해 형성된 상기 블렌드에서 절단된 세그먼트는 상분리 구조를 구현하는 잔존 블록 공중합체의 세그먼트 중 어느 하나의 세그먼트와 혼화되고, 다른 세그먼트와는 혼화되지 않으면서, 새로운 구조의 상분리 구조가 구현될 수

있다.

- [16] 상기 블록 공중합체의 각 세그먼트의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 제 1 내지 제 3 고분자 세그먼트는, 각각 폴리비닐피롤리돈 세그먼트, 폴릴락트산(polylactic acid) 세그먼트, 폴리비닐피리딘 세그먼트, 폴리스티렌 또는 폴리트리메틸실릴스티렌(poly trimethylsilylstyrene) 등과 같은 폴리스티렌(polystyrene) 세그먼트, 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide)와 같은 폴리알킬렌옥사이드 세그먼트, 폴리부타디엔(poly butadiene) 세그먼트, 폴리이소프렌(poly isoprene) 세그먼트 또는 폴리에틸렌(poly ethylene) 등의 폴리올레핀 세그먼트 또는 폴리메틸메타크릴레이트 등의 폴리(알킬(메트)아크릴레이트) 세그먼트로 이루어진 군에서 상기 조건을 만족할 수 있도록 각각 선택될 수 있다.
- [17] 하나의 예시에서 상기 2개의 고분자 세그먼트와는 다른 고분자 세그먼트가 상기 비닐 피리딘 단위를 포함하는 고분자 세그먼트일 수 있다. 또한, 이러한 경우에 상기 비닐 피리딘 단위를 포함하는 고분자 세그먼트와는 다른 2개의 고분자 세그먼트는 각각 스티렌 단위를 포함할 수 있으며, 이러한 스티렌 단위는 주성분으로 포함될 수 있다.
- [18] 본 출원에서 상기 고분자 세그먼트를 연결하는 상기 절단성 링커의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 공지의 절단성 링커를 적용할 수 있다. 예를 들면, 상기 링커로는, 광 절단성 링커(photocleavable linker)로서, 공지되어 있는 것으로서, 2-니트로벤질기, 쿠마리닐기, 피레닐알킬기 등을 포함하는 링커일 수 있다. 이와 같은 종류의 링커들은 다양하게 공지되어 있고, 그러한 링커를 적용하여 세그먼트들을 연결하는 방식 역시 공지이다. 본 출원에서는 이러한 공지의 링커 중에서 적절한 링커를 제한 없이 선택하여 사용할 수 있다.
- [19] 블록 공중합체의 수평균분자량(M_n (Number Average Molecular Weight))은, 예를 들면, 1000 내지 1000000의 범위 내에 있을 수 있다. 본 명세서에서 용어 수평균분자량은, GPC(Gel Permeation Chromatograph)를 사용하여 측정된 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치이고, 본 명세서에서 용어 분자량은 특별히 달리 규정하지 않는 한 수평균분자량을 의미한다. 분자량(M_n)은 다른 예시에서는, 예를 들면, 5000 이상, 10000 이상, 50000 이상, 100000 이상, 300000 이상, 400000 이상 또는 500000 이상일 수 있다. 분자량(M_n)은 또 다른 예시에서 900000 이하, 800000 이하 또는 700000 이하 정도일 수 있다. 블록 공중합체는, 1.01 내지 2의 범위 내의 분산도(polydispersity, M_w/M_n)를 가질 수 있다. 분산도는 다른 예시에서 약 1.05 이상 또는 약 1.1 이상일 수 있다. 상기 분산도는 다른 예시에서 약 1.5 이하일 수 있다.
- [20] 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.
- [21] 블록 공중합체가 상기 제 1 내지 제 3 세그먼트를 적어도 포함할 경우에 상기

블록 공중합체 내에서 각 세그먼트의 비율은 특별히 제한되지 않으며, 목적하는 자기 조립 특성을 고려하여 적절하게 선택할 수 있다. 예를 들어, 전술한 바와 같이, 제 1 내지 제 3 세그먼트 중에서 어느 2개가 동일한 세그먼트이고, 다른 하나가 상이한 세그먼트인 경우에 상기 블록 공중합체에서 상기 하나의 상이한 세그먼트의 비율은 10몰% 내지 90몰%의 범위 내에 있을 수 있다.

- [22] 본 출원의 상기 블록 공중합체를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 방식이 적용될 수 있다.
- [23] 예를 들면, 블록 공중합체는 각 세그먼트를 형성하는 단량체를 사용한 CLP(Controlled/Living Polymerization) 방식으로 제조할 수 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.
- [24] 이러한 과정에서 성상 구조를 형성하기 위하여 보호기(protecting group) 등이 적용된 개시제나 사슬전달물질 또는 블록 공중합체가 적용될 수 있으며, 절단성 링커를 도입하기 위한 공지의 공정도 수행될 수 있다.
- [25] 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.
- [26] 하나의 예시에서 상기 고분자 막에서 상기 블록 공중합체는, 자기 조립을 통해 스피어(sphere), 실린더(cylinder), 자이로이드(gyroid) 또는 라멜라(lamella) 등을 포함하는 주기적 구조를 구현하고 있을 수 있다.
- [27] 예를 들면, 블록 공중합체에서 제 1 또는 제 2 세그먼트 또는 그와 공유 결합된 다른 세그먼트 내에서 다른 세그먼트가 라멜라 형태 또는 실린더 형태 등과 같은 규칙적인 구조를 형성하고 있을 수 있다.
- [28] 하나의 예시에서 상기 블록 공중합체 내의 상분리 구조는, 전술한 구조 중 2개 이상이 함께 존재하는 구조일 수 있다. 이러한 구조는, 전술한 바와 같이 본 출원의 블록 공중합체를 적용하여 자기 조립 구조를 일단 형성한 후에 상기 절단성 링커를 절단하는 과정을 통해 형성할 수 있다. 따라서, 이러한 경우에

상기 고분자막 내에는 상기 제 1 내지 제 3 고분자 세그먼트 중에서 하나의 세그먼트가 절단된 상태로 다른 2개의 세그먼트를 포함하는 블록 공중합체와 혼합되어 있을 수 있다.

[29] 일 예시에서 상기 고분자막 내에서 제 1 내지 제 3 세그먼트가 모두 연결되어 있는 상태 또는 부분에서는 스피어 구조가 구현되어 있고, 상기 제 1 내지 제 3 고분자 세그먼트 중에서 하나의 세그먼트가 절단된 상태로 다른 2개의 세그먼트를 포함하는 블록 공중합체와 혼합되어 있는 상태 또는 부분에서는 실린더 구조가 구현되어 있을 수 있다.

[30] 상기에서 절단된 상태로 다른 2개의 세그먼트를 포함하는 블록 공중합체와 혼합되어 있는 고분자 세그먼트는 스티렌 단위를 포함하는 세그먼트일 수 있다.

[31] 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.

[32] 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°C 내지 250°C 정도일 수 있으나, 이는 사용되는 블록 공중합체를 고려하여 변경될 수 있다.

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

[34] 하나의 예시에서 상기 고분자막의 형성 방법은, 전술한 블록 공중합체를 사용하여 제 1 상분리 구조를 구현하는 단계; 및 상기 제 1 상분리 구조를 구현하고 있는 블록 공중합체의 절단성 링커를 절단하는 단계를 포함할 수 있으며, 전술한 바와 같이, 상기 절단 단계에 의해 상기 제 1 상분리 구조와는 다른 제 2 상분리 구조가 고분자막 내에 형성될 수 있다. 이 경우, 상기 절단성 링커를 절단하는 방식은 특별히 제한되지 않고, 적용된 링커의 종류를 고려하여 적절한 방식을 선택할 수 있다.

[35] 일 예시에서 상기 제 1 상분리 구조는 스피어 구조이고, 제 2 상분리 구조는 실린더 구조일 수 있다.

[36] 이러한 절단은 고분자막에 전체적으로 수행될 수도 있고, 마스킹 등을 통해 일부에 대해서만 수행될 수도 있다. 또한, 상기 제 1 및 제 2 상분리 구조 각각은, 스피어(sphere), 실린더(cylinder), 자이로이드(gyroid) 및 라멜라(lamella) 구조로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나로 선택될 수 있다.

- [37] 본 출원은 또한 패턴 형성 방법에 대한 것이다. 상기 방법은, 예를 들면, 기관 및 상기 기관의 표면에 형성되어 있고, 자기 조립된 블록 공중합체를 포함하는 상기 고분자막을 가지는 적층체에서 상기 블록 공중합체의 어느 하나의 세그먼트를 선택적으로 제거하는 과정을 포함할 수 있다. 상기 방법은 상기 기관에 패턴을 형성하는 방법일 수 있다. 예를 들면 상기 방법은, 상기 블록 공중합체를 포함하는 고분자 막을 기관에 형성하고, 상기 막 내에 존재하는 블록 공중합체의 어느 하나 또는 그 이상의 블록을 선택적으로 제거한 후에 기관을 식각하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 방식으로, 예를 들면, 나노 스케일의 미세 패턴의 형성이 가능하다. 또한, 고분자 막 내의 블록 공중합체의 형태에 따라서 상기 방식을 통하여 나노 로드 또는 나노 홀 등과 같은 다양한 형태의 패턴을 형성할 수 있다. 필요하다면, 패턴 형성을 위해서 상기 블록 공중합체와 다른 공중합체 혹은 단독 중합체 등이 혼합될 수 있다. 이러한 방식에 적용되는 상기 기관의 종류는 특별히 제한되지 않고, 필요에 따라서 선택될 수 있으며, 예를 들면, 산화 규소 등이 적용될 수 있다.
- [38] 예를 들면, 상기 방식은 높은 중형비를 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.
- [39] 상기 방법에서 블록 공중합체의 어느 한 세그먼트를 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.
- [40] 또한, 자외선 조사에 이어서 고분자 막을 산 등으로 처리하여 자외선에 의해 분해된 세그먼트를 추가로 제거하는 단계를 수행할 수도 있다.
- [41] 또한, 선택적으로 블록이 제거된 고분자막을 마스크로 하여 기관을 에칭하는 단계는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, CF₄/Ar 이온 등을 사용한 반응성 이온 식각 단계를 통해 수행할 수 있고, 이 과정에 이어서 산소 플라즈마 처리 등에 의해 고분자막을 기관으로부터 제거하는 단계를 또한 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [42] 본 출원은, 블록 공중합체 및 그 용도가 제공될 수 있다. 본 출원의 블록 공중합체는, 우수한 자기 조립 특성 내지는 상분리 특성을 가지는 동시에 일단 형성된 자기 조립 구조를 변경할 수 있는 특성을 가지거나, 혹은 고분자막에 상분리 구조들의 패턴을 형성할 수 있는 블록 공중합체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [43] 도 1 내지 10은 제조예에서 제조된 화합물 또는 중합체에 대한 분석 결과이다.
- [44] 도 11은, 실시예 1에서 자외선 조사 전후의 중합체(D)에 대한 GPC 곡선이다.
- [45] 도 12는, 실시예 2의 중합체(D)에 대해 자외선 조사 전 시료의 TEM 이미지이다.
- [46] 도 13은, 실시예 2의 중합체(D)에 대해 자외선 조사 후 시료의 TEM 이미지이며, 좌측 상단의 작은 이미지는 수직 방향으로 촬영한 TEM 이미지이다.
- [47] 도 14는, 실시예 2의 중합체(D)에 대해 자외선 조사 전 시료의 SAXS 그래프이다.
- [48] 도 15는, 실시예 2의 중합체(D)에 대해 자외선 조사 후 시료의 SAXS 그래프이다.
- [49] 도 16은, 실시예 3에서 중합체(D)에 대해 자외선 조사 전 박막 시료의 단면의 AFM 이미지이다.
- [50] 도 17은, 실시예 3에서 중합체(D)에 대해 자외선 조사 후 박막 시료의 AFM 이미지이다.
- [51] 도 18은, 실시예 4에서 중합체(D)에 대해 자외선 조사 전 박막 시료를 금속 나노 입자로 전이시킨 SEM 이미지이다.
- [52] 도 19는, 실시예 4에서 중합체(D)에 대해 자외선 조사 후 박막 시료를 금속 나노 입자로 전이시킨 SEM 이미지이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [53] 이하 실시예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명하나, 본 출원의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[54]

[55] 1. NMR 측정

- [56] 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.

[57] <적용 약어>

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

[59]

[60] 2. GPC(Gel Permeation Chromatograph)

- [61] 수평균분자량(M_n) 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 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.

[62] <GPC 측정 조건>

[63] 기기: Agilent technologies 사의 1200 series

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

[65] 용매: THF

[66] 컬럼온도: 35°C

[67] 샘플 농도: 1mg/mL, 200uL 주입

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

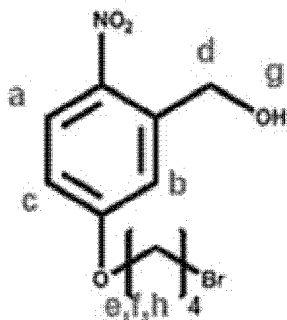
[69]

[70] 제조예 1.

[71] 하기 화학식 1의 화합물(5-(4-bromobutoxy)-2-nitrophenyl)methanol)을 하기의 방식으로 제조하였다. 5-히드록시-1-니트로벤질 알코올(5-hydroxy-1-nitrobenzyl alcohol) 5 g (29.6 mmol)을 아세트니트릴 200 mL에 녹인 후에 0°C에서 교반하면서, 소듐 히드라이드(sodium hydride, 2.16 g, 90 mmol) 수용액을 첨가하였다. 얻어진 노란색 침전물을 걸러 내어 DMF(Dimethylformamide)(150 mL)에 녹였다. 완전하게 녹인 후에 상온에서 디브로모부탄(dibromobutane)(7.03g, 32.56mmol)을 천천히 가하였다. 12 시간 동안 반응시킨 후에 증류수를 부어 반응을 종결시키고, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 하기 화학식 1의 화합물을 수득하였다. 첨부된 도 1은 상기 화합물에 대한 분석 결과이다.

[72] [화학식 1]

[73]



[74] <NMR 분석 결과>

[75] ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ8.06(d, 1H); δ7.12(s, 1H); δ6.78(d, 1H); δ4.88(s, 2H); δ4.02(t, 2H); δ3.32(t, 2H); δ3.20(s, 1H); δ1.98(p, 2H); δ1.90(p, 2H).

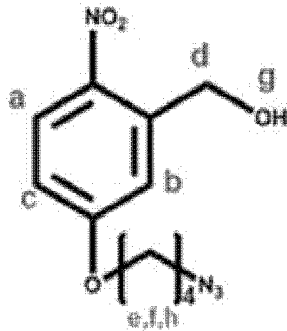
[76]

[77] 제조예 2.

[78] 하기 화학식 2의 화합물(5-(4-azidobutoxy)-2-nitrophenyl)methanol)을 하기의 방식으로 제조하였다. 제조예 1의 화학식 1의 화합물(8.5 g, 27.9 mmol)과 소듐 아자이드(sodium azide, 2.36 g, 36.3 mmol)를 아세톤과 증류수의 혼합 용매(6:1)에 녹이고, 질소 분위기의 65°C에서 reflux시켜 목적물을 얻었다. 첨부된 도 2는 상기 화합물에 대한 분석 결과이다.

[79] [화학식 2]

[80]



[81] <NMR 분석 결과>

[82] ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): d8.06(d, 1H); d7.12(s, 1H); d6.78(d, 1H); d5.52(s, 2H); d4.02(t, 2H); d3.32(t, 2H); d3.20(s, 1H); d1.98(p, 2H); d1.90(p, 2H).

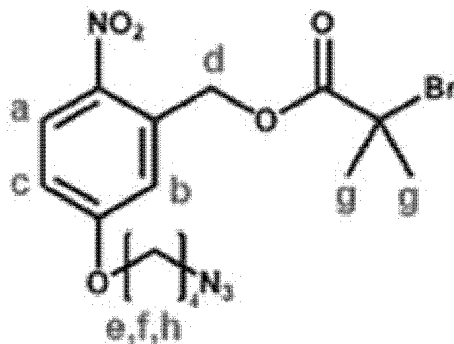
[83]

[84] 제조예 3.

[85] 하기 화학식 3의 화합물(5-(4-azidobutoxy)-2-nitrophenyl 2-bromo-2-methylpropanoate)을 하기의 방식으로 제조하였다. 제조예 2의 화학식 2의 화합물(7.19 g, 27.0 mmol)을 THF(Tetrahydrofuran)에 녹이고, 질소 분위기에서 트리에틸아민(3.24 g, 32.0 mmol)과 40°C에서 교반하면서, 2-브로모-2-메틸프로파노일 브로마이드(2-bromo-2-methylpropanoyl bromide)(7.45 g, 32.4 mmol)를 첨가하였다. 반응 중에 생성되는 염을 필터하여 제거하고, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 하기 화학식 3의 화합물을 얻었다. 도 3은 상기 화합물에 대한 분석 결과이다.

[86] [화학식 3]

[87]



[88] <NMR 분석 결과>

[89] ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): d8.06(d, 1H); d7.12(s, 1H); d6.78(d, 1H); d5.52(s, 2H);

d4.02(t, 2H); d3.32(t, 2H); d1.99(s, 6H); d1.98(p, 2H); d1.90(p, 2H).

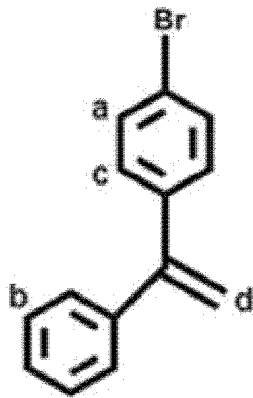
[90]

[91] 제조예 4.

[92] 하기 화학식 4의 화합물(1-bromo-4-(1-phenylvinyl)benzene)을 하기의 방식으로 제조하였다. 메틸 트리페닐포스포늄 브로마이드(methyl triphenylphosphonium bromide)(7.2 g, 20 mmol)와 포타슘 tert-부톡시드(potassium tert-butoxide)(2.3 g, 20 mmol)를 THF(Tetrahydrofuran)(50 mL)에 넣고, 상온에서 교반하면서 p-브로모벤조페논(3.4 g, 17 mmol)을 녹인 THF(Tetrahydrofuran)(35 mL)를 천천히 넣어주고, 3 시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 포화 염화 암모늄 수용액을 첨가하여 반응을 종결하고, 디에틸 에테르로 추출하여 생성물인 화학식 4의 화합물을 얻었다. 도 4는 상기 화합물에 대한 분석 결과이다.

[93] [화학식 4]

[94]



[95] <NMR 분석 결과>

[96] ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): d7.33(d, 2H); d7.19(d, 5H); d7.05(d, 2H); d5.32(d, 2H).

[97]

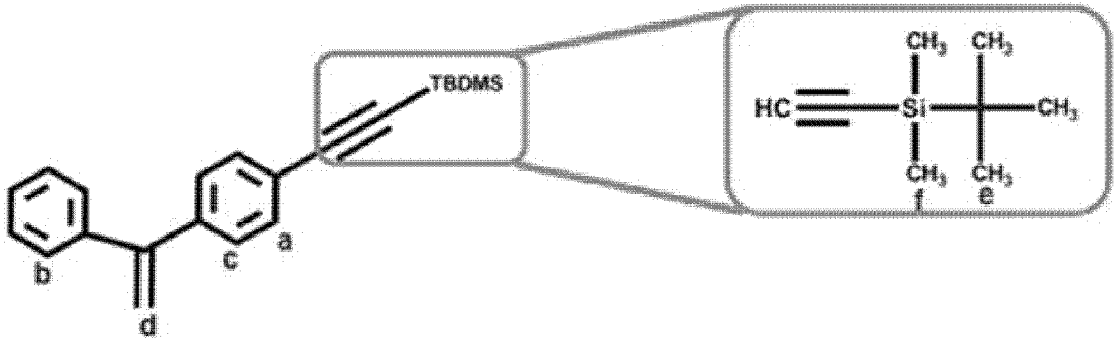
[98] 제조예 5.

[99] 하기 화학식 5의

화합물(tert-butyldimethyl((4-(1-phenylvinyl)phenyl)ethynyl)silane)을 하기의 방식으로 제조하였다. 제조예 4의 화학식 4의 화합물(3.89 g, 15 mmol)을 피페리딘(piperidine)(50 mL)에 완전하게 녹인 후에 tert-부틸디메틸실릴아세틸렌(tert-butyldimethylsilylacetylene)(2.53 g, 18 mmol)을 첨가하였다. 그리고, 50°C에서 24 시간 동안 반응시킨 후에, 필터링하고, 헥산으로 추출한 후에 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화학식 5의 화합물을 얻었다. 도 5는 상기 화합물에 대한 분석 결과이다.

[100] [화학식 5]

[101]



[102] <NMR 분석 결과>

[103] ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): d7.33(d, 2H); d7.19(d, 5H); d7.05(d, 2H); d5.32(d, 2H); d1.03(s, 9H); d0.22(d, 6H).

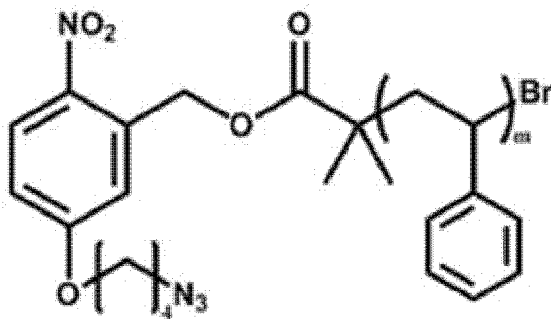
[104]

[105] 제조예 6.

[106] 하기 화학식 6의 중합체(A)을 합성하였다. 제조예 3의 화학식 3의 화합물(50 mg)을 개시제로 하고, 스티렌(6 mL)과 커피(I) 브로마이드(copper(I) bromide)(18 mg), 그리고 PMDETA(N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine, 24 μL)를 혼합한 반응 용액을 3회 freeze-thaw하고, 질소 분위기 하 90°C에서 교반하면서 중합하였다. 중합체 용액을 알루미나 컬럼에 통과시켜 촉매를 제거하고, 메탄올에 침전시켜 상기 중합체(A)의 분말을 얻었다. 상기 중합체(A)의 수평균분자량(Mn)은 약 12000이었고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 약 1.18이었다. 도 6은 중합체(A)의 측정 결과를 나타낸다.

[107] [화학식 6]

[108]



[109]

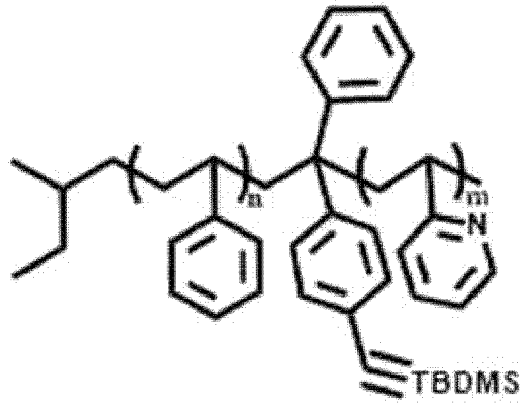
[110] 제조예 7.

[111] 하기 화학식 7의 중합체(B)을 합성하였다. 아르곤 분위기의 반응기에 염화리튬(0.3 g)과 THF(80 mL)를 넣고, -78°C에서 충분히 녹도록 교반하였다. 이어서, 1.2M 농도의 sec-butyl lithium 용액을 86 μL 넣고, 정제된 스티렌(3.0g)을 넣었다. 1 시간 정도 충분히 교반한 후에 제조예 5의 화학식 5의 화합물을 첨가하였다. 이어서 2-비닐 피리딘(2-vinyl pyridine)(2VP)(1.25 g)를 넣고, 1 시간 정도 교반한

후에 2-프로판올(2-propanol)을 이용하여 반응을 종결시켜서 중합체(B)를
 수득하였다. 상기 중합체(B)의 수평균분자량(Mn)은 약 45000이었고, 분자량
 분포(Mw/Mn)는 약 1.20이었다. 또한, 중합체(B)에서 폴리스티렌 세그먼트의
 질량 분율은 약 72% 였다. 도 7은 중합체(B)에 대한 GPC 측정 결과이다.

[112] [화학식 7]

[113]



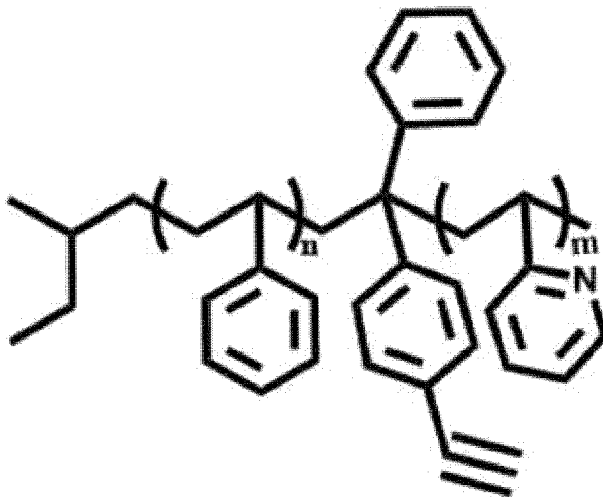
[114]

[115] **제조예 8.**

[116] 상기 화학식 7의 중합체(B)에서 보호기(protecting group)인 TBDMS가 제거된
 하기 화학식 8의 중합체(C)을 합성하였다. 제조예 7의 중합체(B)를 THF에
 완전하게 녹인 후에 질소로 충분히 degassing하고, 테트라부틸암모늄
 플로라이드(tetrabutylammonium fluoride) 용액(1.0M in THF)를 10 mL 첨가하여
 12 시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 후에 THF를 제거하고, 용매를
 클로로포름으로 바꾸어 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 도 8에 나타난
 바와 같이 상기 반응을 통해 중합체(B)에서 보호기에 포함되는 Si(CH₃)에
 해당하는 d=0.2의 피크가 사라지는 것을 확인하였다.

[117] [화학식 8]

[118]



[119]

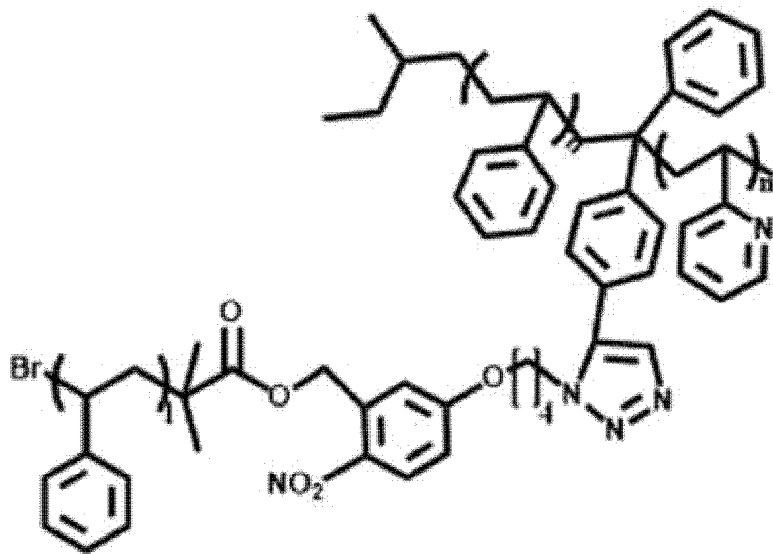
[120] **제조예 9.**

[121] 상기 중합체(A)와 중합체(C)를 커플링시켜서 3개의 고분자 세그먼트 암(arm)을 가지는 믹트암 블록 공중합체(중합체 (D))를 합성하였다. 중합체(A) 0.1 g(1.2 eq.)과 중합체(C) 0.25 g(1.0 eq)을 THF 5 mL에 충분히 녹인 후에 질소로 degassing하였다. 질소를 흘려주면서,

PMDETA(N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine, 24 mL)와 커피(I) 브로마이드(copper(I) bromide)(18 mg)를 순서대로 넣어준 후에 반응기를 밀봉하고, 상온에서 2일 동안 교반한 후에 정제를 통해 잔류하는 중합체(A)를 제거하여 중합체(D)를 얻었다. 상기 중합체(D)의 수평균분자량(Mn)은 약 60000이었고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 약 1.20이었다. 또한, 중합체(D)에서 폴리스티렌 세그먼트의 질량 비율은 약 80% 였다. 도 9는 중합체(D)에 대한 GPC 측정 결과이고, 도 10은 반응 전과 후의 NMR을 비교한 결과이다.

[122] [화학식 9]

[123]



[124]

[125] **실시예 1.**

[126] 중합체(D) 10 mg을 THF(5 mL)에 녹이고, 유리 기관위에 코팅한 후에 약 365 nm 파장의 자외선을 조사하였다. 1 시간 동안 자외선을 조사한 후에 중합체(D)의 광분할 링커가 분해되어 상기 중합체(A)의 유도체와 중합체(C)의 유도체로 완전하게 분해되는 것을 확인하였다. 또한, 상기 분해된 중합체들을 GPC로 분석한 결과 중합체(A)의 유도체와 중합체(C)의 유도체에 해당하는 피크가 확인되었다(도 11).

[127]

[128] **실시예 2.**

[129] 중합체(D) 10 mg을 THF(5 mL)에 녹여 솔벤트 드롭 캐스팅하여 2개의 시료를 제조하고, 한 시료에는 자외선을 조사하지 않고, 다른 시료에는 약 365 nm

파장의 자외선을 조사하였다. 이어서 상기 두 시료를 각각 약 230°C에서 3일 정도 어닐링하고, microtoming을 거쳐 TEM(Transmission electron microscopy) 시편을 제작하고, 상기를 사용하여 TEM을 확인하였으며, 상기 두 시료에 대하여 SAXS(small angle X-ray scattering) 분석도 수행하였다. 확인 결과 상기 두 개의 시료 중에서 자외선을 조사하지 않은 시료의 경우 실린더 모폴로지의 미세 상분리 구조가 관찰되었다. 상기 측정 결과에 대한 결과는 도 12 내지 15에 나타내었다.

[130]

[131] 실시예 3.

[132] 실리콘 기판상에 상기 중합체(D)를 스핀 코팅하여 약 60 nm 두께의 고분자 박막 시료를 제조하였다. 이어 상기 시료의 일부분에는 자외선을 조사하지 않고, 다른 일부에는 약 365 nm 파장의 자외선을 조사하였다. 이어서 상기 시료를 어닐링하고, AFM(Atomic Force Microscopy)로 관찰한 결과, 자외선을 조사하지 않은 부분은 스피어 미세 상분리 구조가 확인되고, 조사한 부분은 기판에 수평으로 배향된 실린더 미세 상분리 구조가 확인되었다. 상기 측정 결과는 도 16 및 17에 나타내었다.

[133]

[134] 실시예 4.

[135] 실리콘 웨이퍼 기판상에 하기의 방식으로 트렌치 구조를 형성하였다. 상기 기판상에 공지의 증착 방식으로 SiO₂의 층을 약 200 nm 정도의 두께로 형성하였다. 이어서 상기 SiO₂의 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 패터닝하였다. 이어서 RIE(Reactive Ion Etching) 방식으로 상기 패터닝된 PR층을 마스크로 하여, 그 하부의 BARC층과 SiO₂층을 에칭하고, BARC층과 PR층의 잔여물을 제거함으로써 메사 구조를 형성하였다. 상기 방식으로 형성된 메사 구조간의 간격(D)은 약 150 nm였고, 높이(H)는 약 50 nm였으며, 각 메사 구조의 폭(W)은 약 150 nm였다.

[136] 상기 방식으로 형성된 기판의 메사 구조(트렌치 구조)상에 중합체(D)를 스핀 코팅하여 약 60 nm 정도의 두께의 고분자막 시료를 제조하였다. 이어서 상기 시료의 일부분에는 자외선을 조사하지 않고, 다른 부분에는 약 365 nm 정도의 파장의 자외선을 조사한 후에 어닐링하였다. 2가지 미세상을 가지는 박막을 금속염(Na₂PtCl₄)이 녹아 있는 산성 용액(HCl 용액, 1%)에 3 시간 동안 담구어 두었다. 이어서 O₂ RIE로 중합체를 제거함과 동시에 금속염을 환원시킴으로써 백금 나노 입자와 백금 나노 와이어의 2가지 나노 구조를 얻을 수 있었다. 이에 대한 SEM(Scanning Electron Microscopy) 결과를 도 18과 19에 나타내었다.

[137]

청구범위

- [청구항 1] 제 1 고분자 세그먼트, 제 2 고분자 세그먼트 및 제 3 고분자 세그먼트를 포함하고,
상기 3개의 고분자 세그먼트가 하나의 연결점에 공유하면서 공유 결합되어 있는 정상 구조를 가지며,
상기 3개의 고분자 세그먼트 중 적어도 하나의 고분자 세그먼트를 상기 연결점에 연결하는 링커는 절단성 링커이고,
상기 제 1 내지 제 3 고분자 세그먼트 중 적어도 하나는 비닐 피리딘 단위를 포함하는 블록 공중합체.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 제 1 내지 제 3 고분자 세그먼트 중 2개의 고분자 세그먼트는 서로 동일하고, 다른 하나의 고분자 세그먼트는 상기 2개의 고분자 세그먼트와는 다르며, 상기 2개의 고분자 세그먼트와는 다른 고분자 세그먼트는 비닐 피리딘 단위를 포함하는 블록 공중합체.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서, 제 1 내지 제 3 고분자 세그먼트 중 서로 동일한 세그먼트는, 구성 단량체 단위의 50% 이상이 서로 동일하고, 또한 상기 동일한 단량체의 해당 세그먼트 내에서의 차이가 20 중량% 이내인 블록 공중합체.
- [청구항 4] 제 2 항에 있어서, 제 1 내지 제 3 고분자 세그먼트 중 서로 동일한 세그먼트는, 각 고분자 세그먼트의 용해도 파라미터의 편차가 10% 이내에 있는 블록 공중합체.
- [청구항 5] 제 2 항에 있어서, 제 1 내지 제 3 고분자 세그먼트 중 서로 동일한 2개의 세그먼트 중 어느 하나의 세그먼트가 절단성 링커에 의해 연결점에 연결되어 있는 블록 공중합체.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 제 1 내지 제 3 고분자 세그먼트 중 어느 하나의 세그먼트는 비닐 피리딘 단위를 포함하고, 다른 2개의 세그먼트는 스티렌 단위를 포함하는 블록 공중합체.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 절단성 세그먼트는, 2-니트로벤질기, 쿠마리닐기, 피레닐알킬기를 포함하는 블록 공중합체.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 수평균분자량이 1,000 내지 1,000,000 의 범위 내에 있는 블록 공중합체.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 분자량 분포가 1.01 내지 2의 범위 내에 있는 블록 공중합체.
- [청구항 10] 자기 조립된 제 1 항의 블록 공중합체를 포함하는 고분자막.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서, 스피어(sphere), 실린더(cylinder), 자이로이드(gyroid) 및 라멜라(lamella) 구조로 이루어진 균에서 선택된 2개 이상의 상분리 구조가 동시에 존재하는 고분자막.
- [청구항 12] 제 10 항에 있어서, 블록 공중합체의 제 1 내지 제 3 고분자 세그먼트

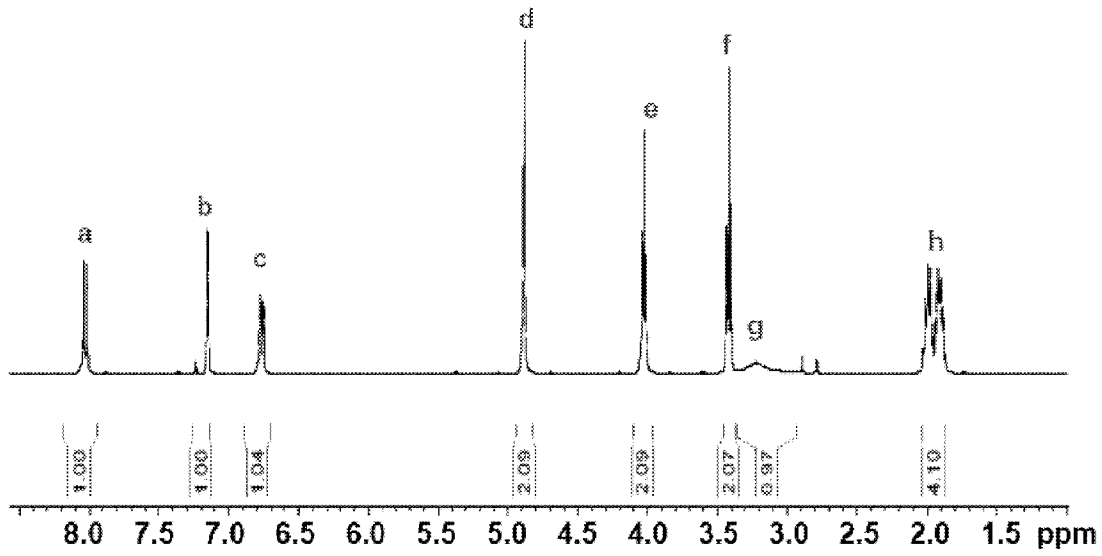
중에서 하나의 세그먼트가 절단된 상태로 다른 2개의 세그먼트를 포함하는 블록 공중합체와 혼합되어 있는 고분자막.

[청구항 13] 제 12 항에 있어서, 절단된 상태의 고분자 세그먼트가 스티렌 단위를 포함하는 고분자막.

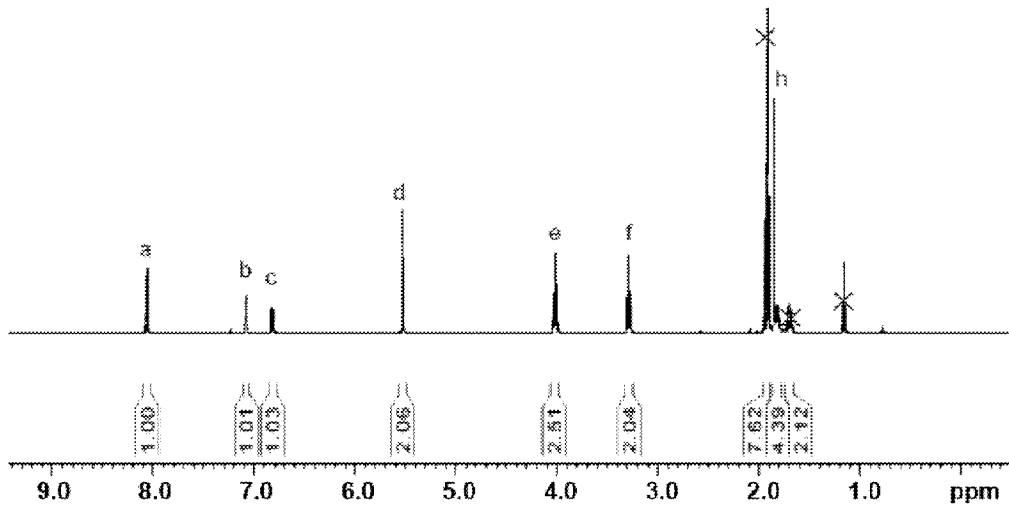
[청구항 14] 자기 조립된 제 1 항의 블록 공중합체를 포함하는 고분자막을 기관상에 형성하는 방법으로서,
제 1 항의 블록 공중합체를 사용하여 제 1 상분리 구조를 구현하는 단계;
및 상기 제 1 상분리 구조를 구현하고 있는 블록 공중합체의 절단성 링커를 절단하는 단계를 포함하고,
상기 절단 단계 후에 상기 제 1 상분리 구조와는 다른 제 2 상분리 구조가 고분자막 내에 형성되는 고분자막의 형성 방법.

[청구항 15] 제 14 항에 있어서, 제 1 상분리 구조 각각은, 스피어(sphere) 구조를 포함하고, 제 2 상분리 구조는 실린더(cylinder) 구조를 포함하는 고분자막의 형성 방법.

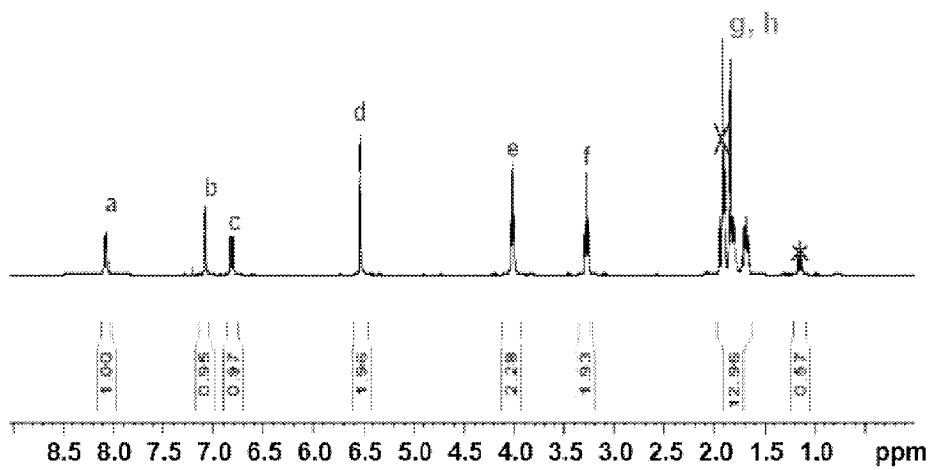
[도1]



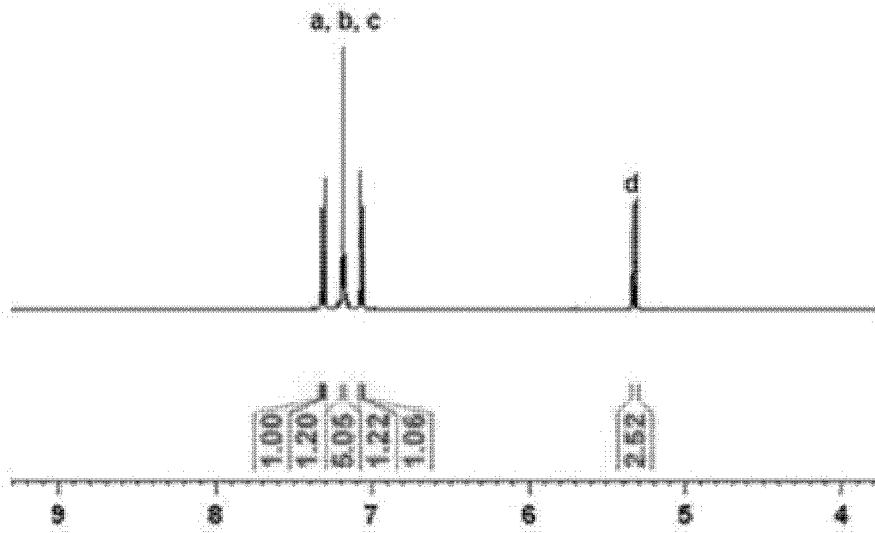
[도2]



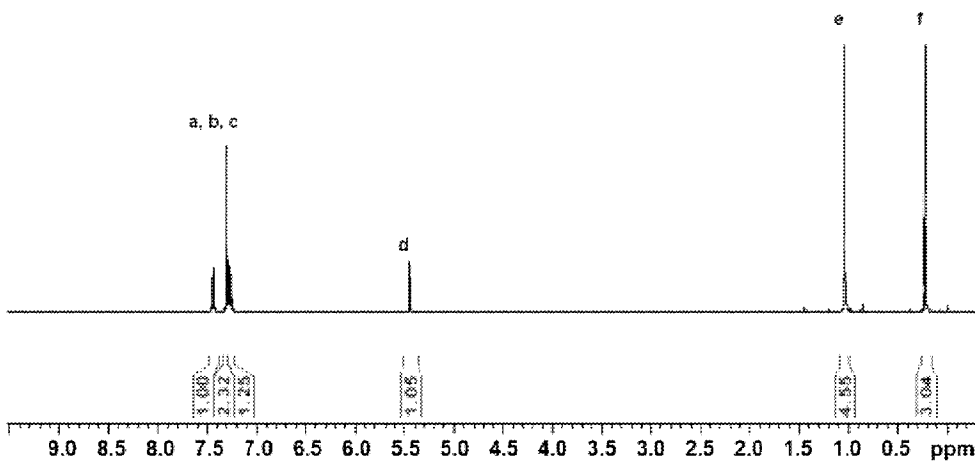
[도3]



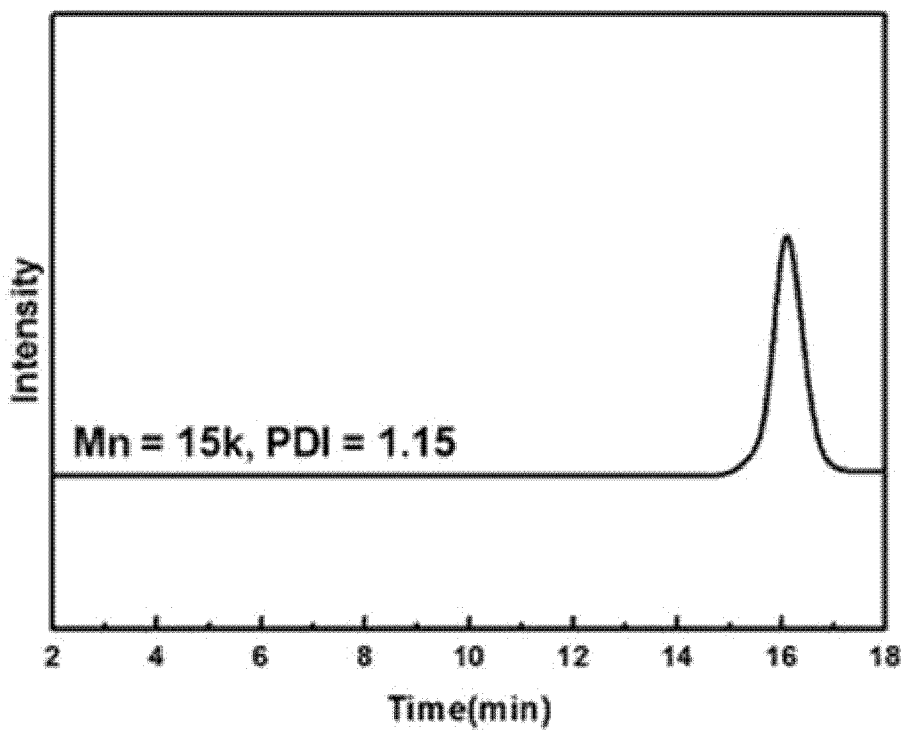
[도4]



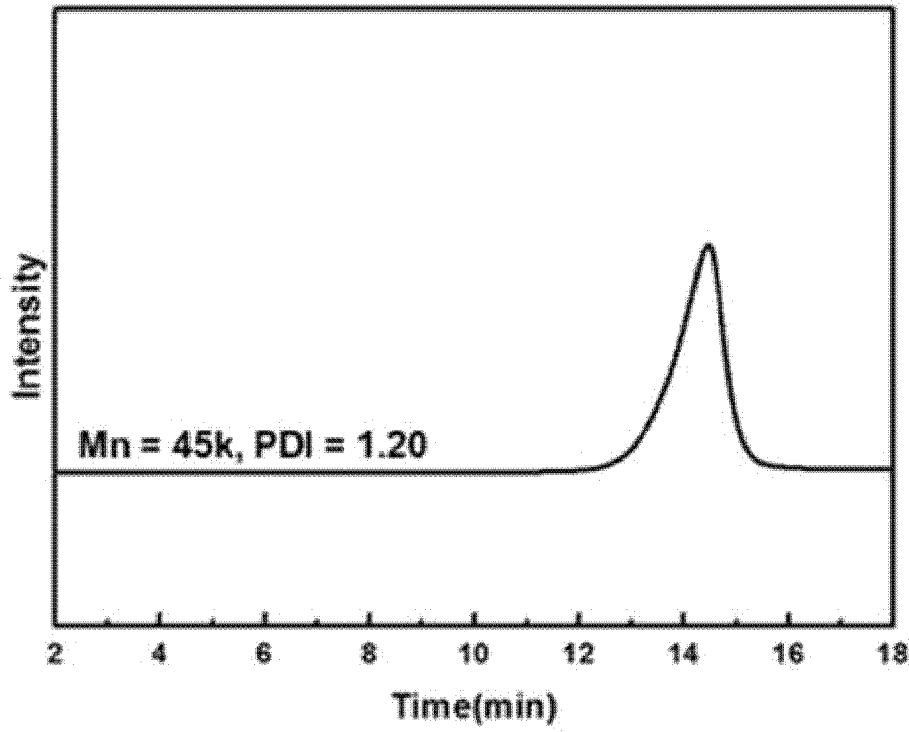
[도5]



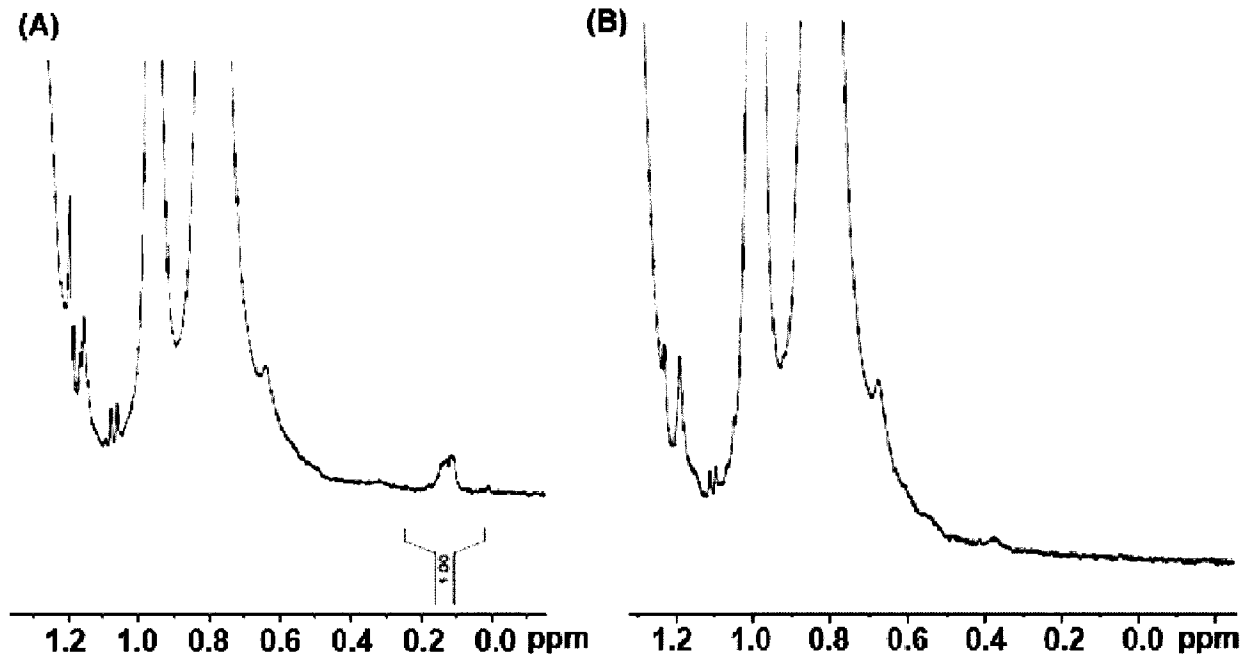
[도6]



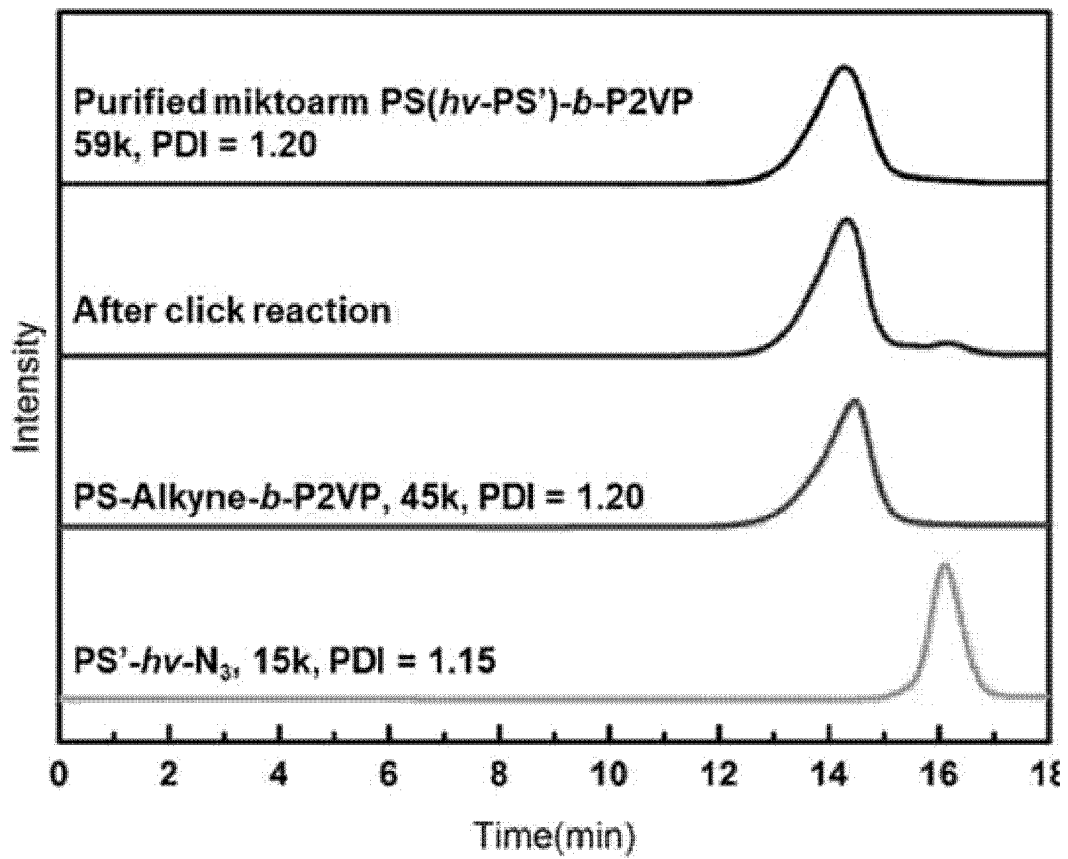
[도7]



[도8]

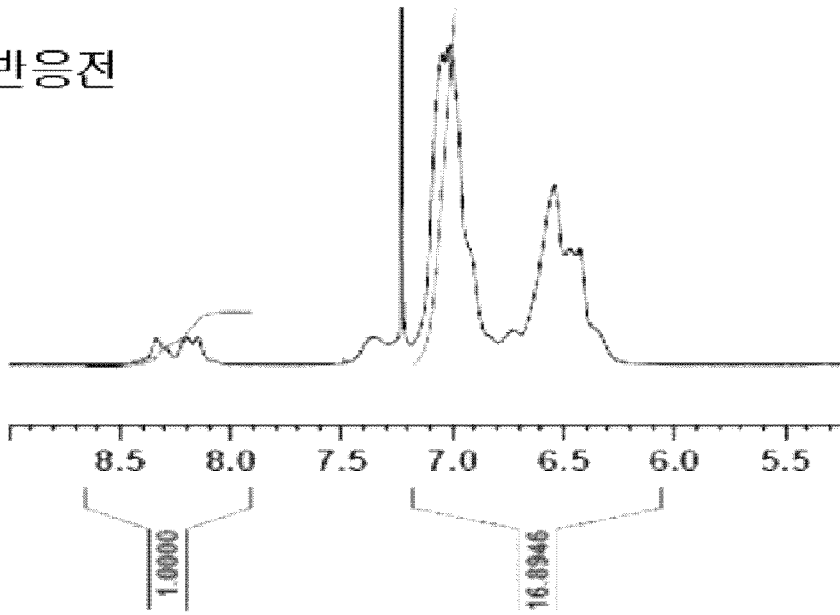


[도9]

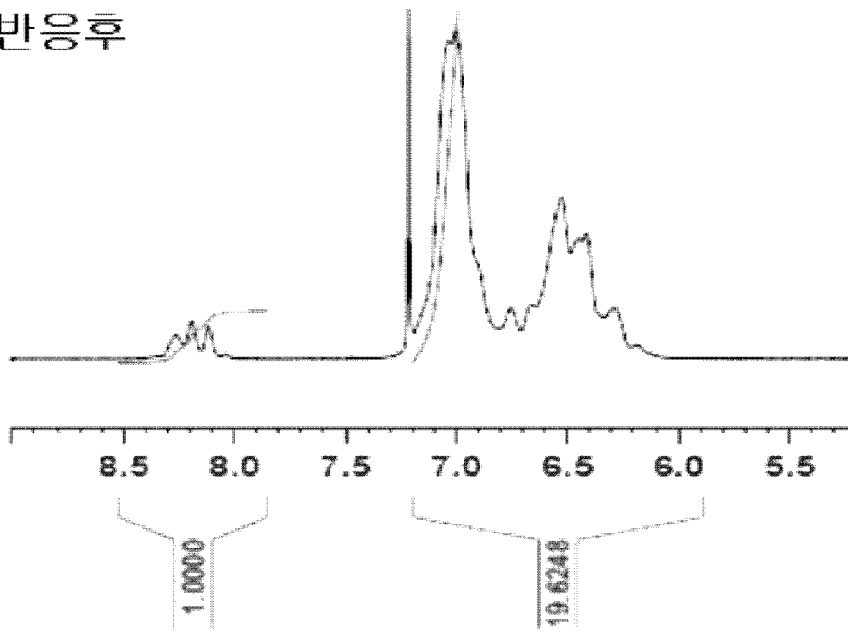


[도10]

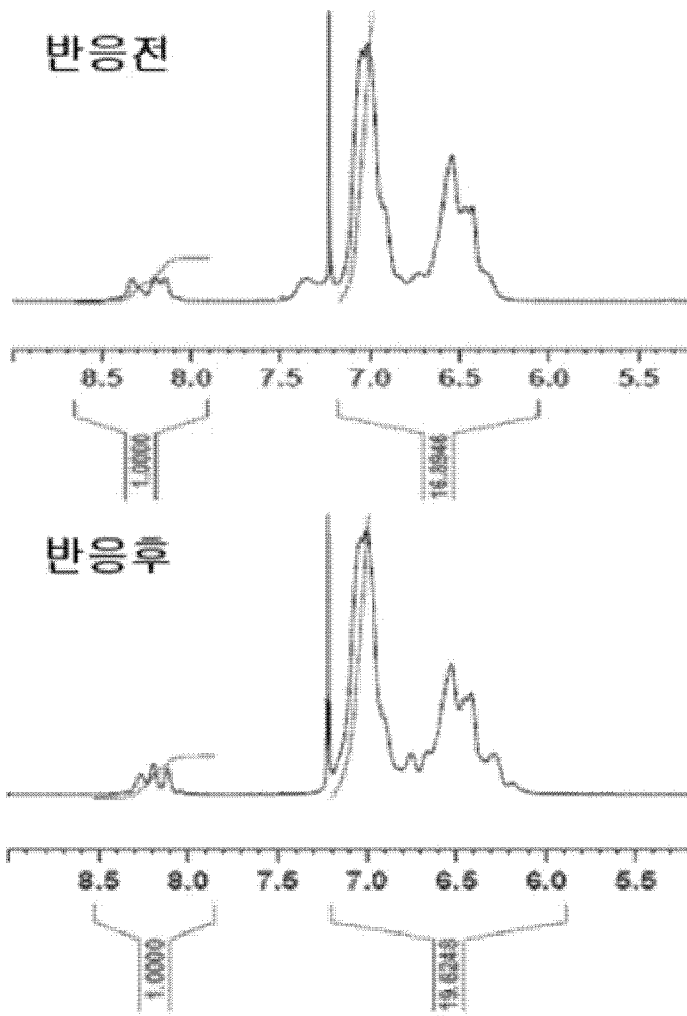
반응전



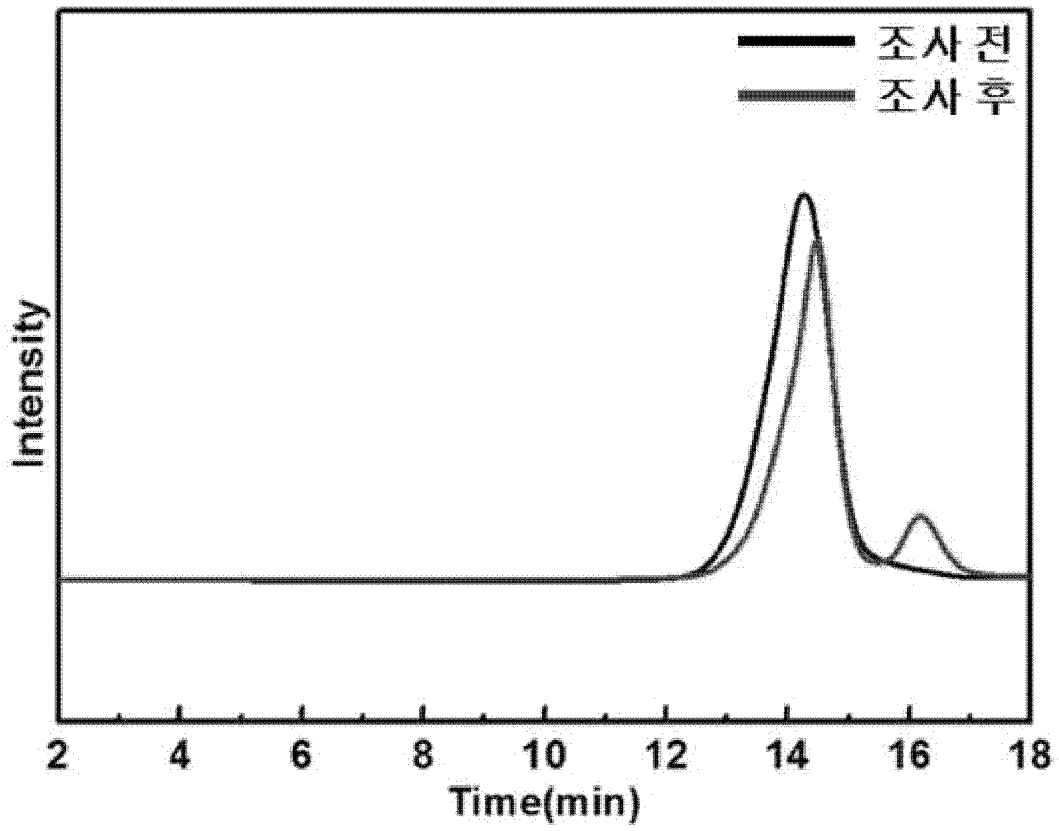
반응후



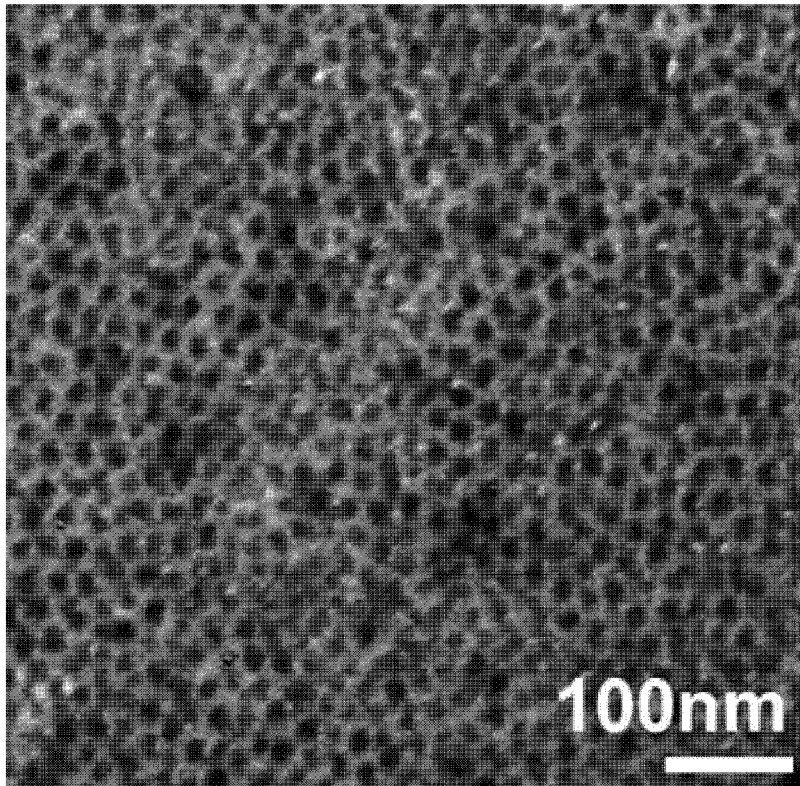
[도10]



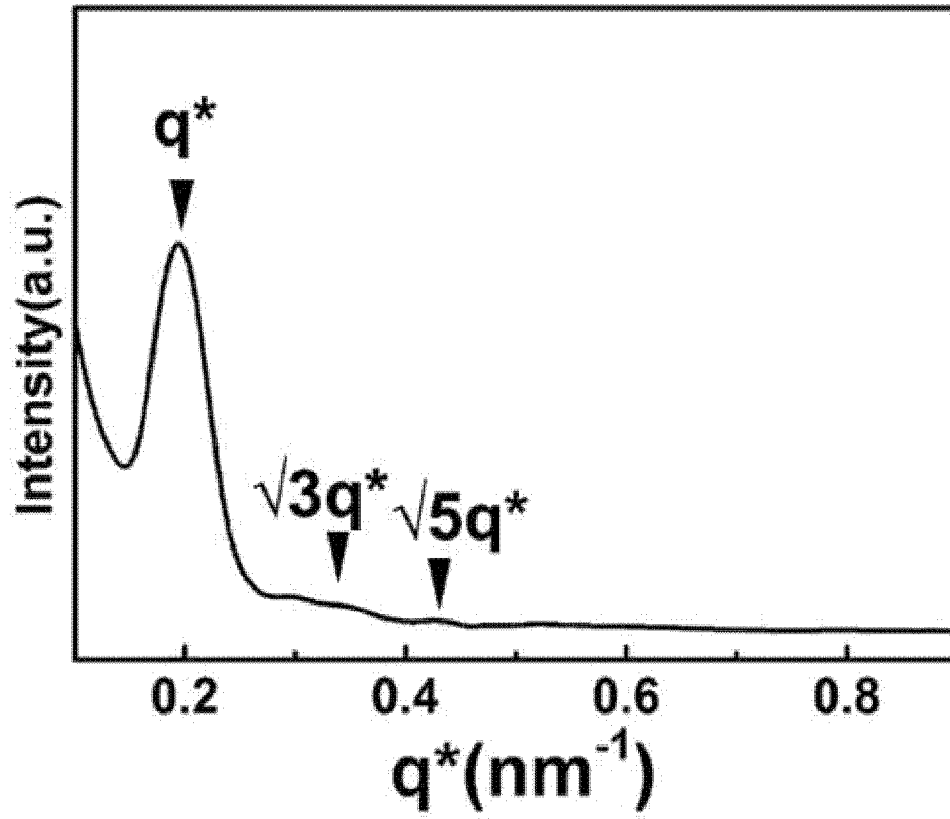
[도11]



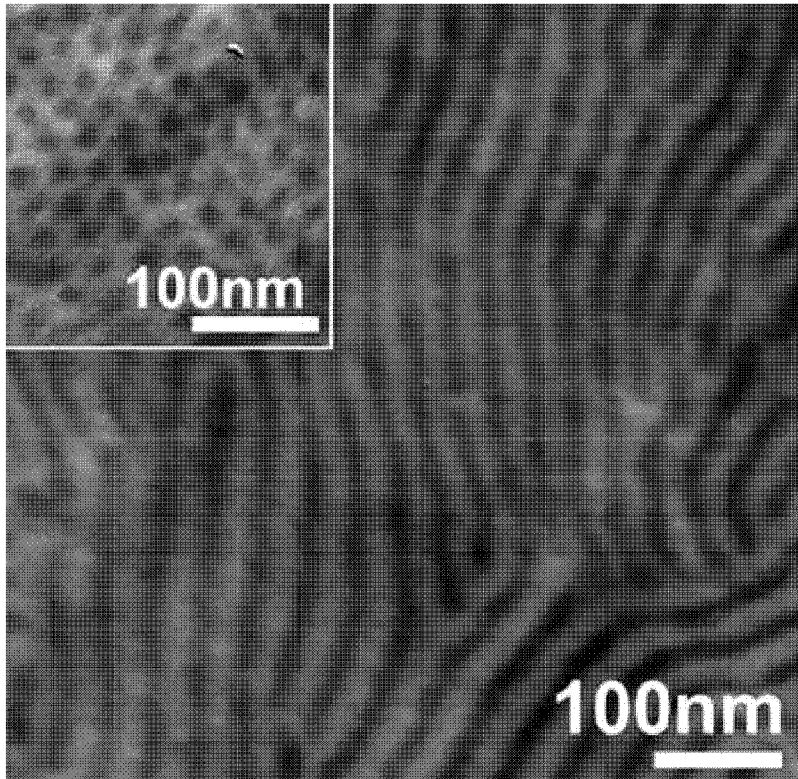
[도12]



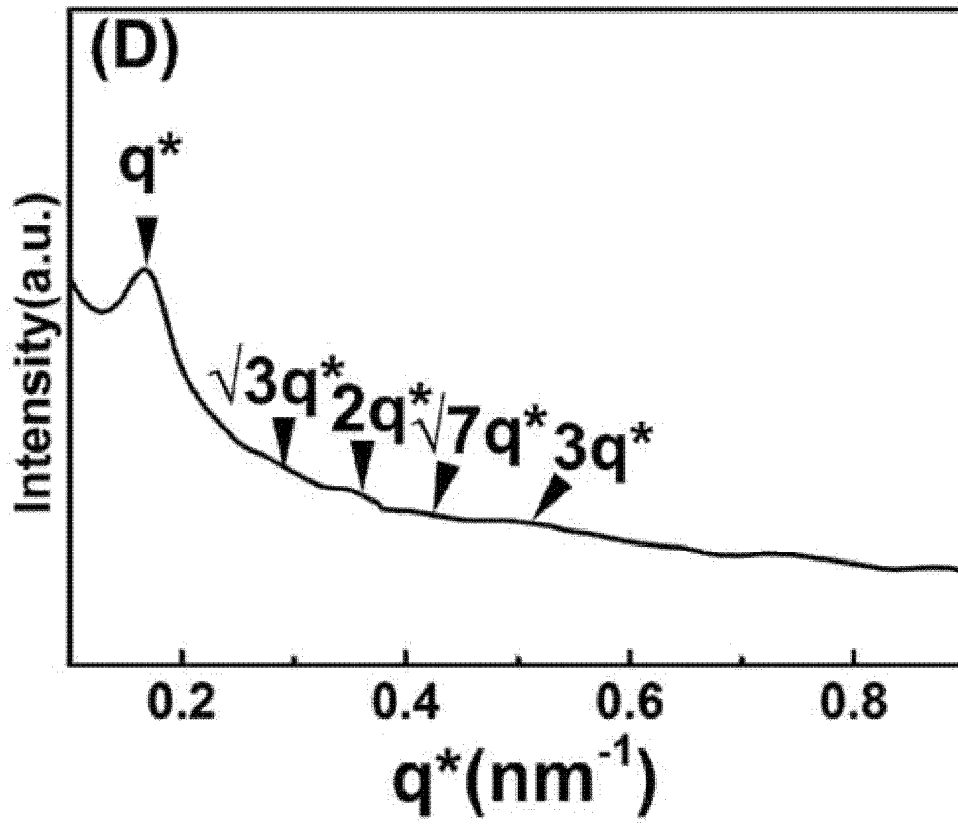
[도13]



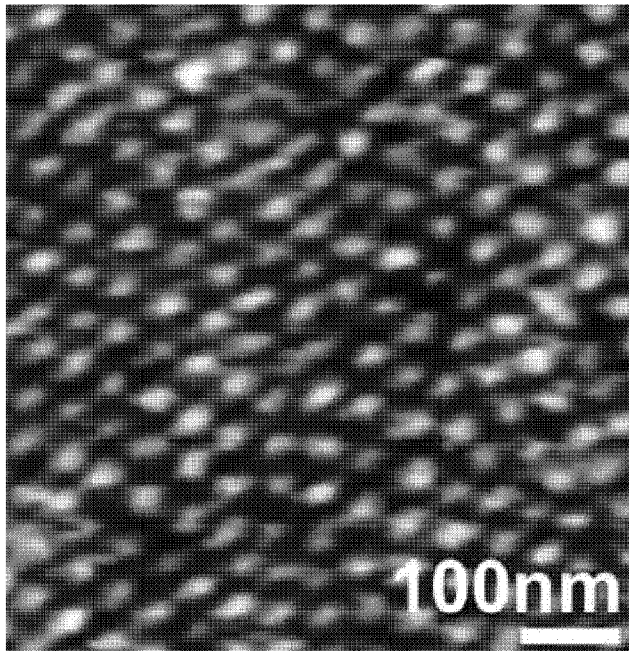
[도14]



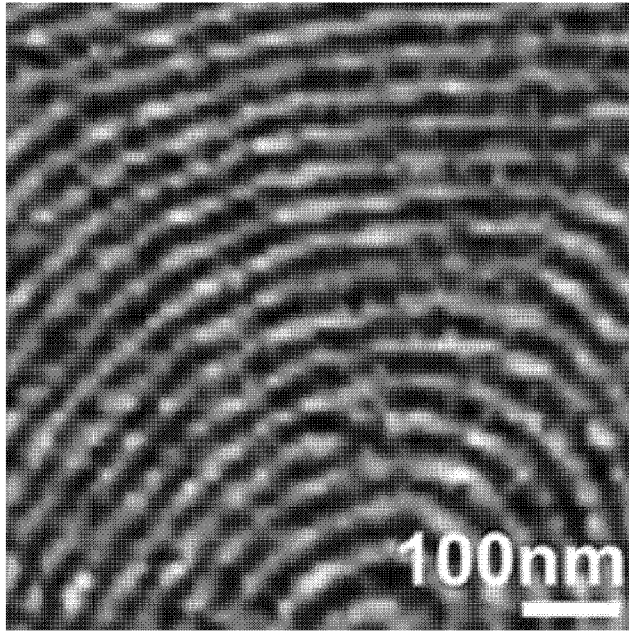
[도15]



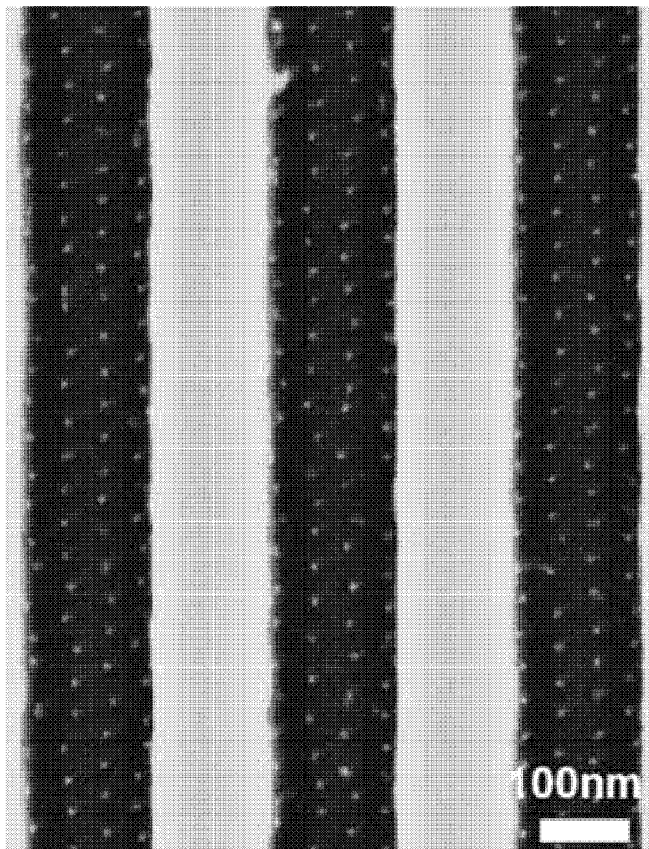
[도16]



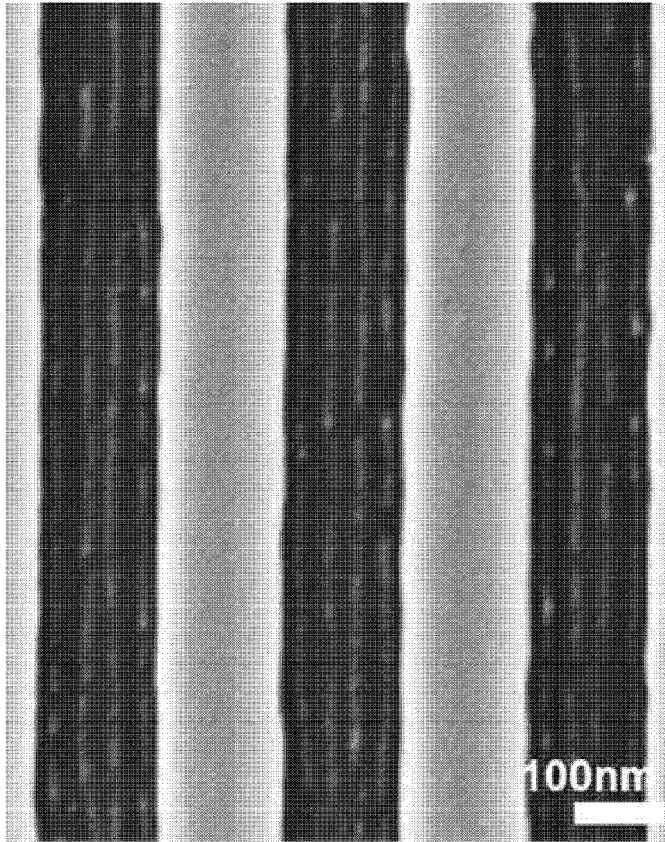
[도17]



[도18]



[도 19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/000947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 299/00(2006.01)i, C08F 226/06(2006.01)i, C08F 212/08(2006.01)i, C08L 53/00(2006.01)i, C08J 5/18(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)

C08F 299/00; B32B 7/00; B82B 1/00; B82B 3/00; C08G 81/00; C08G 83/00; C08L 33/04; C09J 4/00; H01B 1/12; C08F 226/06; C08F 212/08; C08L 53/00; C08J 5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: block, vinylpyridine, copolymer, linker

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0127299 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 03 November 2014 See abstract; claim 1; paragraphs [0047], [0211], [0357]; and figure 1.	1,8-9
A		2-7,10-15
A	TOPHAM, P. D. et al. The performance of poly(styrene)-block-poly(2-vinyl pyridine)-block-poly(styrene) triblock copolymers as pH-driven actuators. The Royal Society of Chemistry. 2007, vol. 3, pages 1506-1512 See abstract; and formula 1.	1-15
A	WO 2017-058676 A1 (SEEO, INC.) 06 April 2017 See abstract; and claim 1.	1-15
A	KR 10-2014-0142340 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 11 December 2014 See abstract; and claim 1.	1-15
A	KR 10-2013-0050874 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 16 May 2013 See abstract; and claim 1.	1-15



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

08 MAY 2019 (08.05.2019)

Date of mailing of the international search report

08 MAY 2019 (08.05.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/000947

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0127299 A	03/11/2014	AU 2013-214697 A1	14/08/2014
		CA 2863044 A1	08/08/2013
		CN 104379637 A	25/02/2015
		EP 2809709 A1	10/12/2014
		JP 2015-509129 A	26/03/2015
		US 2015-0056158 A1	26/02/2015
		WO 2013-113071 A1	08/08/2013
WO 2017-058676 A1	06/04/2017	CN 108140440 A	08/06/2018
		EP 3357070 A1	08/08/2018
		JP 2018-533176 A	08/11/2018
		KR 10-2018-0063148 A	11/06/2018
		US 10014554 B2	03/07/2018
		US 2017-0092983 A1	30/03/2017
KR 10-2014-0142340 A	11/12/2014	CN 104254581 A	31/12/2014
		CN 104254581 B	14/12/2016
		EP 2834313 A1	11/02/2015
		JP 2015-518504 A	02/07/2015
		US 2015-0232596 A1	20/08/2015
		US 9217050 B2	22/12/2015
		WO 2013-151739 A1	10/10/2013
KR 10-2013-0050874 A	16/05/2013	US 10253187 B2	09/04/2019
		US 2013-0224442 A1	29/08/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08F 299/00(2006.01)i, C08F 226/06(2006.01)i, C08F 212/08(2006.01)i, C08L 53/00(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 C08F 299/00; B32B 7/00; B82B 1/00; B82B 3/00; C08G 81/00; C08G 83/00; C08L 33/04; C09J 4/00; H01B 1/12;
 C08F 226/06; C08F 212/08; C08L 53/00; C08J 5/18

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 블록, 비닐피리딘, 공중합체, 링커



C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0127299 A (커먼웰쓰 사이언티픽 앤드 인더스트리얼 리서치 오가니제이션) 2014.11.03 요약; 청구항 1; 단락 [0047], [0211],[0357]; 및 도면 1 참조.	1,8-9
A		2-7,10-15
A	TOPHAM, P. D. 등, "The performance of poly(styrene)-block-poly(2-vinyl pyridine)-blockpoly(styrene) triblock copolymers as pH-driven actuators", The Royal Society of Chemistry, 2007, 제3권, 페이지 1506-1512 초록; 및 도식 1 참조.	1-15
A	WO 2017-058676 A1 (SEEO, INC.) 2017.04.06 요약; 및 청구항 1 참조.	1-15
A	KR 10-2014-0142340 A (쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니) 2014.12.11 요약; 및 청구항 1 참조.	1-15
A	KR 10-2013-0050874 A (한국과학기술원 등) 2013.05.16 요약; 및 청구항 1 참조.	1-15

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 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일 2019년 05월 08일 (08.05.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 05월 08일 (08.05.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371 
--	---

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0127299 A	2014/11/03	AU 2013-214697 A1	2014/08/14
		CA 2863044 A1	2013/08/08
		CN 104379637 A	2015/02/25
		EP 2809709 A1	2014/12/10
		JP 2015-509129 A	2015/03/26
		US 2015-0056158 A1	2015/02/26
		WO 2013-113071 A1	2013/08/08
WO 2017-058676 A1	2017/04/06	CN 108140440 A	2018/06/08
		EP 3357070 A1	2018/08/08
		JP 2018-533176 A	2018/11/08
		KR 10-2018-0063148 A	2018/06/11
		US 10014554 B2	2018/07/03
		US 2017-0092983 A1	2017/03/30
KR 10-2014-0142340 A	2014/12/11	CN 104254581 A	2014/12/31
		CN 104254581 B	2016/12/14
		EP 2834313 A1	2015/02/11
		JP 2015-518504 A	2015/07/02
		US 2015-0232596 A1	2015/08/20
		US 9217050 B2	2015/12/22
		WO 2013-151739 A1	2013/10/10
KR 10-2013-0050874 A	2013/05/16	US 10253187 B2	2019/04/09
		US 2013-0224442 A1	2013/08/29