

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 4월 7일 (07.04.2016)



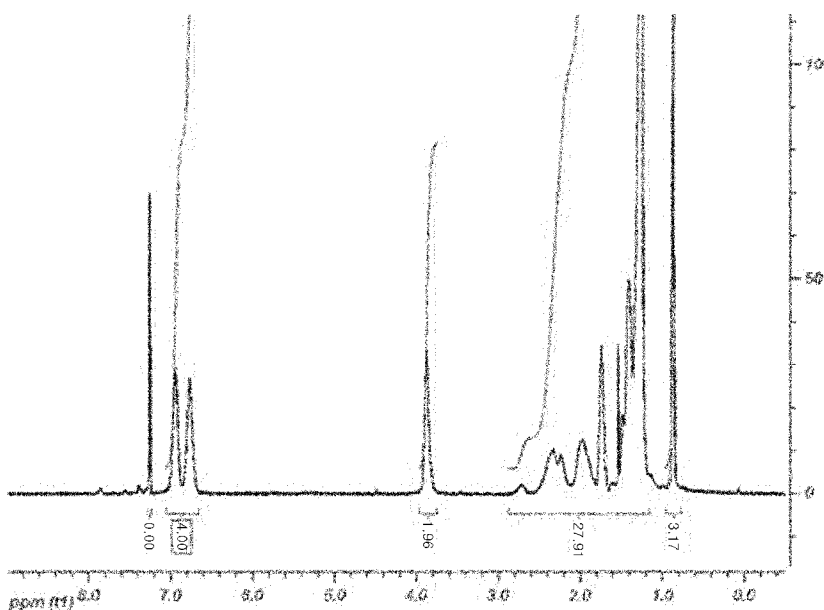
(10) 국제공개번호
WO 2016/053005 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 297/00 (2006.01) *C08F 212/14* (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) *C08F 216/12* (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/010327
- (22) 국제출원일: 2015년 9월 30일 (30.09.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0131964 2014년 9월 30일 (30.09.2014) KR
10-2014-0175411 2014년 12월 8일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175414 2014년 12월 8일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175410 2014년 12월 8일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175415 2014년 12월 8일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175412 2014년 12월 8일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175413 2014년 12월 8일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175407 2014년 12월 8일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175406 2014년 12월 8일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175400 2014년 12월 8일 (08.12.2014) KR
10-2014-0175401 2014년 12월 8일 (08.12.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최은영 (CHOI, Eun Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
박노진 (PARK, No Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
김정근 (KIM, Jung Keun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
이제권 (LEE, Je Gwon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
구세진 (KU, Se Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
이미숙 (LEE, Mi Sook); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
유희주 (RYU, Hyung Ju); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
윤성수 (YOON, Sung Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM);
06242 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, Seoul (KR).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: BLOCK COPOLYMER

(54) 발명의 명칭 : 블록 공중합체



(57) Abstract: The present application relates to a block copolymer and a use thereof. The present application can provide a block copolymer, which can be effectively used for various uses due to excellent self-assembling characteristics thereof, and a use of the block copolymer.

(57) 요약서: 본 출원은 블록 공중합체 및 그 용도에 관한 것이다. 본 출원은, 자기 조립 특성이 우수하여 다양한 용도에서 효과적으로 사용될 수 있는 블록 공중합체 및 그 용도를 제공할 수 있다.

WO 2016/053005 A1



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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 블록 공중합체

기술분야

- [1] 본 출원은 2014년 9월 30일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0131964호, 2015년 6월 4일자 제출된 대한민국 특허출원 제2015-0079486호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175411호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175414호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175410호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175415호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175412호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175413호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175407호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175406호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175400호, 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175401호 및 2014년 12월 8일자 제출된 대한민국 특허출원 제2014-0175402호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 대한민국 특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 출원은 블록 공중합체 및 그 용도에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 블록 공중합체는 화학적 구조가 서로 다른 고분자 블록들이 공유 결합을 통해 연결되어 있는 분자 구조를 가지고 있다. 블록 공중합체는 상분리에 의해서 스피어(sphere), 실린더(cylinder) 또는 라멜라(lamella) 등과 같은 구조를 형성할 수 있다. 블록 공중합체의 자기 조립 현상에 의해 형성된 구조의 도메인의 크기는 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 리소그라피 등에 의한 패턴 형성 등에 응용될 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 출원은 블록 공중합체, 고분자막, 고분자막의 형성 방법 및 패턴 형성 방법 등을 제공한다.

과제 해결 수단

- [5] 예시적인 블록 공중합체는, 제 1 블록과 상기 제 1 블록과는 다른 제 2 블록을 포함할 수 있다. 블록 공중합체의 각 블록들은 일종의 단량체만에 의해 형성되거나, 혹은 2종 이상의 단량체에 의해 형성될 수 있다. 블록 공중합체는 하나의 제 1 블록과 하나의 제 2 블록만을 포함하는 더블록 공중합체이거나, 제 1

및 제 2 블록 중 하나 이상을 2개 이상 포함하거나, 혹은 제 1 및 제 2 블록 외에 다른 블록을 추가로 포함하는 트리블록 이상의 블록 공중합체일 수 있다.

- [6] 블록 공중합체는 공유 결합으로 연결된 2개 또는 그 이상의 고분자 사슬을 포함하기 때문에 상분리가 일어나게 된다. 하기 기술하는 본 출원의 블록 공중합체는, 미세상분리(microphase separation)에 의한 나노 스케일의 구조를 형성할 수 있다. 상기 나노 스케일의 구조의 형태 또는 크기는, 예를 들면, 분자량 등과 같은 블록 공중합체의 크기나, 블록간의 상대적 비율의 조절을 통해 조절할 수 있다. 본 발명자들은, 하기 기술하는 본 출원의 블록 공중합체는 특히 자기 조립에 의해 실린더 구조를 효율적으로 형성할 수 있는 점을 확인하였다.
- [7] 본 출원의 블록 공중합체는, 예를 들면, 하기 수식 1로 계산되는 X의 범위가 2.5 내지 10이거나 혹은 1.1 내지 1.7일 수 있다.
- [8] [수식 1]
- [9] $X = 1 + (D \times M) / (K \times L)$
- [10] 수식 1에서 D는 제 1 블록의 밀도(D1)와 제 2 블록의 밀도(D2)의 비율(D2/D1)이고, M은, 제 1 블록의 물질량(M1)과 제 2 블록의 물질량(M2)의 비율(M1/M2)이며, K는 ¹H-NMR에서 제 2 블록에 기인하여 나타나는 피크의 면적(A2)과 제 1 블록에 기인하여 나타나는 피크의 면적(A1)의 비율(A2/A1)이고, L은 제 1 블록 반복 단위 1몰이 가지는 수소 원자의 수(H1)와 제 2 블록 반복 단위 1몰이 가지는 수소 원자의 수(H2)의 비율(H1/H2)이다.
- [11] 수식 1에 적용되는 K값을 구하기 위한 ¹H-NMR의 측정 방식은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방식으로 진행할 수 있다. 상기 측정 방식의 일 예는 하기 실시예에 기술되어 있다. NMR 측정 결과로부터 피크의 면적을 계산하는 방식은 공지이며, 예를 들어, NMR 측정 결과 제 1 블록과 제 2 블록 각각에서 유래하는 피크가 서로 겹치지 않는 경우에 해당 피크의 면적을 통해 구할 수 있고, 피크가 서로 겹치는 경우에는 상기 겹쳐지는 부분을 감안하여 비율을 구할 수 있다. ¹H-NMR 스펙트럼을 해석하여 피크의 면적을 구할 수 있는 해석 프로그램들이 다양하게 알려져 있으며, 예를 들면, MestReC 프로그램을 사용하여 피크의 면적을 계산할 수 있다.
- [12] 수식 1에 적용되는 D값을 구하기 위한 블록 공중합체의 각 블록의 밀도는 공지된 부력법을 이용하여 측정할 수 있다. 예를 들면, 에탄올과 같이 공기 중에서의 질량과 밀도를 알고 있는 용매 내에서의 블록 공중합체의 질량을 분석하여 밀도를 측정할 수 있다. 상기 각 블록의 밀도는, 예를 들면, 그 블록을 형성하는 단량체만으로 제조된 단독 중합체를 부력법에 적용하여 측정할 수 있다.
- [13] 수식 1에 적용되는 M값은 전술한 바와 같이 블록 공중합체의 각 블록의 반복 단위의 물질량의 비율이다. 이러한 물질량은, 공지된 방식으로 구할 수 있고, 예를 들면, 블록 공중합체의 각 블록을 형성하는 단량체의 물질량의 비율로도 상기 M값을 구할 수 있다. 이러한 경우, 블록 공중합체의 어느 한 블록이 2중

이상의 단량체로 형성되는 경우에 상기 M값을 계산하기 위한 물질량은 상기 2종 이상의 단량체 중에서 그 블록에 가장 많은 몰수로 포함되어 있는 단량체의 물질량을 대입할 수 있다.

- [14] 수식 1에 적용되는 L값은 전술한 바와 같이 블록 공중합체의 각 블록의 반복 단위 1몰이 가지는 수소 원자의 수의 비율이다. 이러한 비율 역시 각 반복 단위의 화학 구조에 기반하여 구할 수 있고, 예를 들면, 블록 공중합체의 각 블록을 형성하는 단량체의 화학 구조에서의 수소 원자의 수 또는 ¹H-NMR에 의해 구할 수 있다. 이 경우도, 블록 공중합체의 어느 한 블록이 2종 이상의 단량체로 형성되는 경우에 상기 L값을 계산하기 위한 물질량은 상기 2종 이상의 단량체 중에서 그 블록에 가장 많은 몰수로 포함되어 있는 단량체의 물질량을 대입할 수 있다.
- [15] 본 출원에서 밀도 등과 같이 온도에 의해 변할 수 있는 물성은, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 상온에서 측정된 수치이다. 용어 상온은, 가온되거나, 감온되지 않은 자연 그대로의 온도이고, 약 10°C 내지 30°C, 약 25°C 또는 약 23°C의 온도를 의미할 수 있다.
- [16] 수식 1에서 X는, 블록 공중합체 내의 제 1 및 제 2 블록의 비율을 대표하는 수치이다. 일반적으로 블록 공중합체 내의 각 블록의 비율은 GPC 등을 통해 얻어지는 분자량에 기반하여 확인되고 있으나, 본 발명자들은 이러한 방식은 블록간의 비율을 정확하게 반영하지 못하고, 따라서 설계된 대로 블록 공중합체가 얻어지지 않는 점을 확인하였다. 예를 들어, 후술하는 바와 같이 블록 공중합체의 어느 한 블록을 거대개시제로 하여 블록 공중합체를 합성하는 경우에 거대 개시제와 단량체의 반응성에 따라서는 목적하는 수준으로 각 블록을 포함하는 블록 공중합체가 합성되지 않는 경우가 있는데, GPC만으로는 이러한 점이 정확하게 확인될 수 없다.
- [17] 수식 1에 따른 X는 다른 예시에서 2.5 내지 6.7, 2.5 내지 5, 2.8 내지 5 또는 3.3 내지 5의 범위일 수 있다.
- [18] 수식 1에 따른 X는 또 다른 예시에서 1.1 내지 1.45, 1.1 내지 1.35, 1.1 내지 1.33 또는 1.1 내지 1.25 정도일 수 있다.
- [19] 예를 들어, 상기 제 1 블록이 후술하는 바와 같이, 할로젠 원자로 치환된 방향족 구조를 포함하는 제 2 블록과 함께 포함되는 할로젠 원자를 가지지 않는 방향족 구조를 포함하는 블록이거나, 할로젠 원자를 포함하는 제 2 블록과 함께 포함되는 측쇄 사슬을 가지는 블록인 경우에 상기 X가 2.5 내지 10의 범위 내인 블록 공중합체는 상기 제 1 블록에 의해 형성된 도메인 내에서 제 2 블록이 실린더 형상으로 존재하는 구조를 형성할 수 있으며, 상기 X가 1.1 내지 1.7의 범위 내인 블록 공중합체는, 상기 제 2 블록에 의해 형성되는 도메인 내에서 상기 제 1 블록이 실린더 형상으로 존재하는 구조를 형성할 수 있다.
- [20] 본 출원에서 용어 측쇄 사슬은, 고분자의 주쇄에 연결된 사슬을 의미하고, 용어 사슬 형성 원자는, 블록 공중합체에 결합되어 있는 상기 측쇄 사슬을 형성하는

원자로서, 상기 사슬의 직쇄 구조를 형성하는 원자를 의미한다. 상기 측쇄 사슬은 직쇄형 또는 분지형일 수 있으나, 사슬 형성 원자의 수는 가장 긴 직쇄를 형성하고 있는 원자의 수만으로 계산되며, 상기 사슬 형성 원자에 결합되어 있는 다른 원자(예를 들면, 사슬 형성 원자가 탄소 원자인 경우에 그 탄소 원자에 결합하고 있는 수소 원자 등)는 계산되지 않는다. 예를 들어, 분지형 사슬인 경우에 상기 사슬 형성 원자의 수는 가장 긴 사슬 부위를 형성하고 있는 사슬 형성 원자의 수로 계산될 수 있다. 예를 들어, 측쇄 사슬이 n-펜틸기인 경우에 사슬 형성 원자는 모두 탄소로서 그 수는 5이고, 측쇄 사슬이 2-메틸펜틸기인 경우에도 사슬 형성 원자는 모두 탄소로서 그 수는 5이다. 상기 사슬 형성 원자로는, 탄소, 산소, 황 또는 질소 등이 예시될 수 있고, 적절한 사슬 형성 원자는 탄소, 산소 또는 질소이거나, 탄소 또는 산소일 수 있다. 상기 사슬 형성 원자의 수는 8 이상, 9 이상, 10 이상, 11 이상 또는 12 이상일 수 있다. 상기 사슬 형성 원자의 수는, 또한 30 이하, 25 이하, 20 이하 또는 16 이하일 수 있다.

- [21] 상기 블록 공중합체의 수평균분자량(M_n (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(M_n)은 다른 예시에서는, 예를 들면, 3000 이상, 5000 이상, 7000 이상, 9000 이상, 11000 이상, 13000 이상 또는 15000 이상일 수 있다. 분자량(M_n)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, M_w/M_n)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.
- [22] 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.
- [23] 상기 블록 공중합체는 적절한 자기 조립성 내지는 상분리 특성의 확보를 위하여 제어된 구조를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 언급된 파라미터 중 하나 이상을 만족시키는 블록 공중합체의 제 1 블록과 제 2 블록 중 적어도 하나 또는 모두는 적어도 방향족 구조를 포함할 수 있다. 제 1 블록과 제 2 블록은 모두 방향족 구조를 포함할 수 있으며, 이러한 경우에 제 1 및 제 2 블록에 포함되는 방향족 구조는 동일하거나 상이할 수 있다. 또한, 상기 언급된 파라미터 중 하나 이상을 만족시키는 블록 공중합체의 제 1 및 제 2 블록 중에서 적어도 하나는 전술한 측쇄 사슬을 포함하거나, 후술하는 하나 이상의 할로겐 원자를 포함할 수 있는데, 이러한 측쇄 사슬과 할로겐 원자는 상기 방향족 구조에 치환되어 있을

수 있다. 본 출원의 블록 공중합체는 2개의 블록을 포함하거나, 그 이상의 블록을 포함할 수 있다.

- [24] 기술한 바와 같이 상기 블록 공중합체의 제 1 블록 및/또는 제 2 블록은 방향족 구조를 포함할 수 있다. 이러한 방향족 구조는 제 1 및 제 2 블록 중에서 어느 하나의 블록에만 포함되거나, 양 블록에 모두 포함될 수 있다. 양 블록이 모두 방향족 구조를 포함하는 경우에 각 블록이 포함하는 방향족 구조는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [25] 본 명세서에서 용어, 방향족 구조, 아릴기 또는 아릴렌기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 벤젠 고리를 가지거나, 2개 이상의 벤젠 고리가 하나 또는 2개의 탄소 원자를 공유하면서 연결되어 있거나, 또는 임의의 링커에 의해 연결되어 있는 구조를 포함하는 화합물 또는 그 유도체로부터 유래하는 구조, 1가 잔기 또는 2가 잔기를 의미할 수 있다. 상기 아릴기 또는 아릴렌기는, 예를 들면, 탄소수 6 내지 30, 탄소수 6 내지 25, 탄소수 6 내지 21, 탄소수 6 내지 18 또는 탄소수 6 내지 13의 아릴기일 수 있다. 아릴기 또는 아릴렌기로는, 벤젠(benzene) 등이나, 나프탈렌(naphthalene), 아조벤젠(azobenzene), 안트라센(anthracene), 페난스렌(phenanthrene), 테트라센(tetracene), 파이렌(pyrene) 또는 벤조파이렌(benzopyrene) 등으로부터 유래된 1가 또는 2가 잔기 등도 예시될 수 있다.
- [26] 상기 방향족 구조는 블록 주쇄에 포함되어 있는 구조이거나, 혹은 블록 주쇄에 측쇄 형태로 연결되어 있는 구조일 수 있다. 각 블록이 포함할 수 있는 방향족 구조의 적절한 제어를 통해 전술한 파라미터의 조절이 가능할 수 있다.
- [27] 예를 들어, 전술한 파라미터의 조절을 위하여 블록 공중합체의 제 1 블록에는 사슬 형성 원자가 8개 이상인 사슬이 측쇄에 연결되어 있을 수 있다. 본 명세서에서 용어 사슬과 측쇄 사슬은 서로 동일한 대상을 지칭할 수 있다. 제 1 블록이 방향족 구조를 포함하는 경우에, 상기 사슬은 상기 방향족 구조에 연결되어 있을 수 있다.
- [28] 측쇄 사슬은, 상기 언급한 바와 같이 8개 이상, 9개 이상, 10개 이상, 11개 이상 또는 12개 이상의 사슬 형성 원자를 포함하는 사슬일 수 있다. 상기 사슬 형성 원자의 수는, 또한 30개 이하, 25개 이하, 20개 이하 또는 16개 이하일 수 있다. 사슬 형성 원자는, 탄소, 산소, 질소 또는 황 원자일 수 있고, 적절하게는 탄소 또는 산소일 수 있다.
- [29] 측쇄 사슬로는, 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기와 같은 탄화수소 사슬이 예시될 수 있다. 상기 탄화 수소 사슬의 탄소 원자 중에서 적어도 하나는 황 원자, 산소 원자 또는 질소 원자로 대체되어 있을 수 있다.
- [30] 측쇄 사슬이 방향족 구조에 연결되는 경우에 상기 사슬은 방향족 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 $-X_1-C(=O)-$ 등 예시될 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 원자가 예시될 수 있다. 측쇄 사슬은, 예를 들면, 산소 원자 또는 질소 원자를 매개로 방향족 구조에 연결되어 있을 수 있다.

[31] 방향족 구조가 블록의 주쇄에 측쇄 형태로 연결되어 있는 경우에 상기 방향족 구조도 상기 주쇄에 직접 연결되어 있거나, 링커를 매개로 연결되어 있을 수 있다. 이 경우 링커로는, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 카보닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$ 등이 예시될 수 있고, 상기에서 X_1 은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기일 수 있다. 방향족 구조를 주쇄에 연결하는 적절한 링커로는, $-C(=O)-O-$ 또는 $-O-C(=O)-$ 등이 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[32] 다른 예시에서 블록 공중합체의 제 1 및/또는 제 2 블록에 포함되는 방향족 구조는 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의 할로젠 원자를 포함할 수 있다. 할로젠 원자의 수는, 예를 들면, 30개 이하, 25개 이하, 20개 이하, 15개 이하 또는 10개 이하일 수 있다. 할로젠 원자로는, 불소 또는 염소 등이 예시될 수 있고, 불소 원자의 사용이 유리할 수 있다. 이와 같이 할로젠 원자를 포함하는 방향족 구조를 가지는 블록은 다른 블록과의 적절한 상호 작용을 통해 효율적으로 상분리 구조를 구현할 수 있다.

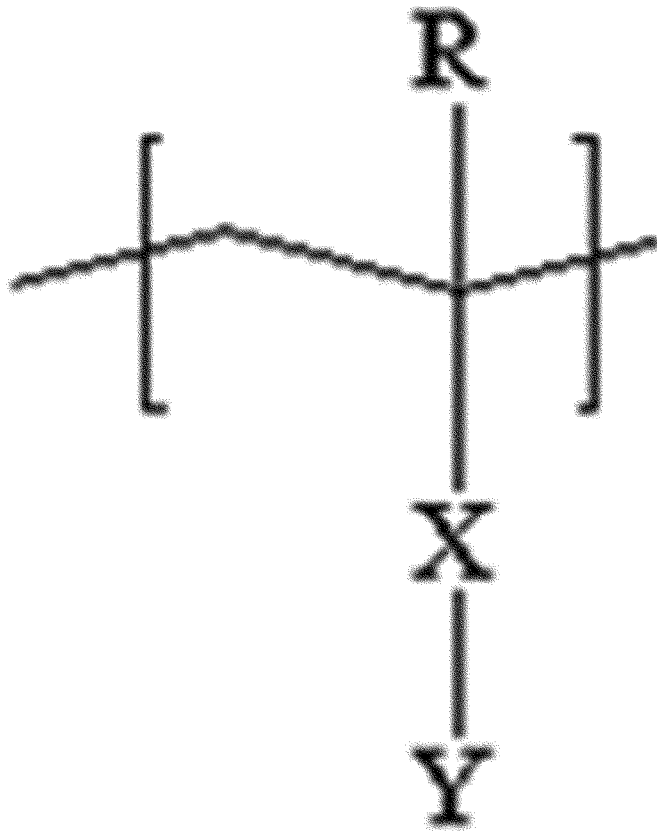
[33] 할로젠 원자를 포함하는 방향족 구조로는, 탄소수 6 내지 30, 탄소수 6 내지 25, 탄소수 6 내지 21, 탄소수 6 내지 18 또는 탄소수 6 내지 13의 방향족 구조를 예시할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

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

[35] 블록 공중합체가 측쇄 사슬을 가지는 블록을 포함하는 경우에 이 블록은 예를 들면, 하기 화학식 1로 표시되는 블록일 수 있다.

[36] [화학식 1]

[37]

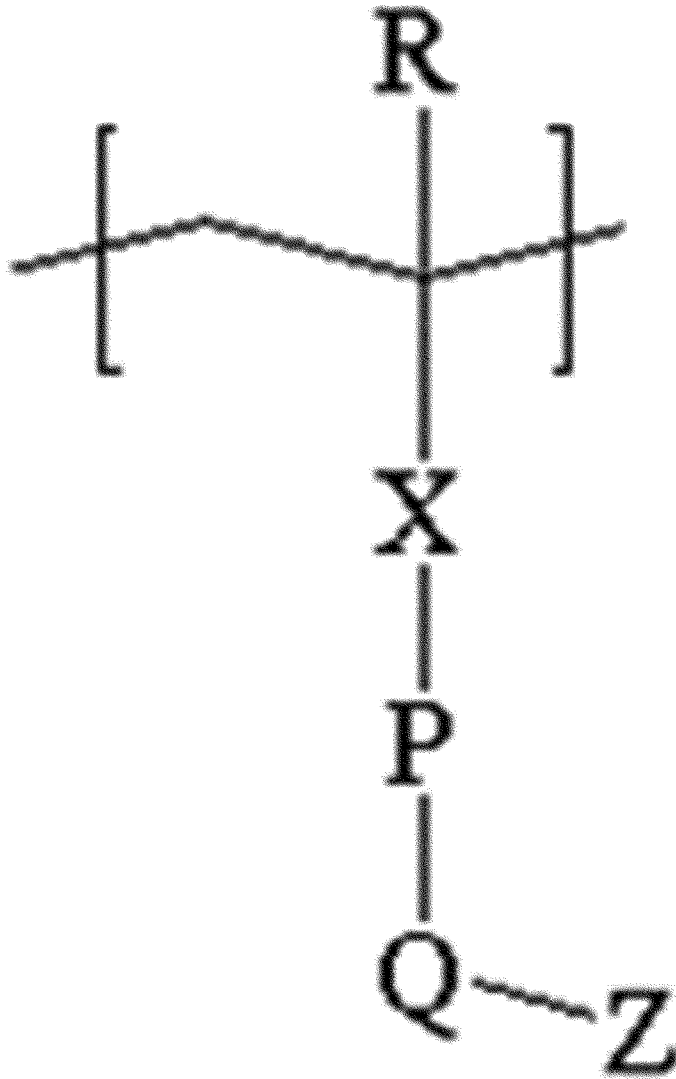


- [38] 화학식 1에서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 카보닐기, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, -C(=O)-X₁- 또는 -X₁-C(=O)-이고, 상기에서 X₁은 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, Y는 8개 이상의 사슬 형성 원자를 가지는 사슬이 연결된 고리 구조를 포함하는 1가 치환기이다.
- [39] 본 출원에서 용어 단일 결합은 그 부위에 별도의 원자가 존재하지 않는 것을 의미한다. 예를 들어, 화학식 1에서 X가 단일 결합이라면, Y가 직접 고분자 사슬에 연결된 구조가 구현될 수 있다.
- [40] 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 직쇄, 분지쇄 또는 고리형의 알킬기일 수 있으며, 이는 임의로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다(단, 전술한 측쇄 사슬이 알킬기인 경우에 상기 알킬기는, 8개 이상, 9개 이상, 10개 이상, 11개 이상 또는 12개 이상의 탄소 원자를 포함할 수 있고, 이 알킬기의 탄소 원자의 수는, 30개 이하, 25개 이하, 20개 이하 또는 16개 이하일 수 있다.).
- [41] 본 명세서에서 용어 알케닐기 또는 알키닐기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 2 내지 20, 탄소수 2 내지 16, 탄소수 2 내지 12, 탄소수 2 내지 8 또는 탄소수 2 내지 4의 직쇄, 분지쇄 또는 고리형의 알케닐기 또는 알키닐기일 수

있으며, 이는 임의로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다(단, 전술한 측쇄 사슬로서의 알케닐기 또는 알킬닐기는, 8개 이상, 9개 이상, 10개 이상, 11개 이상 또는 12개 이상의 탄소 원자를 포함할 수 있고, 이 알케닐기 또는 알킬닐기의 탄소 원자의 수는, 30개 이하, 25개 이하, 20개 이하 또는 16개 이하일 수 있다.).

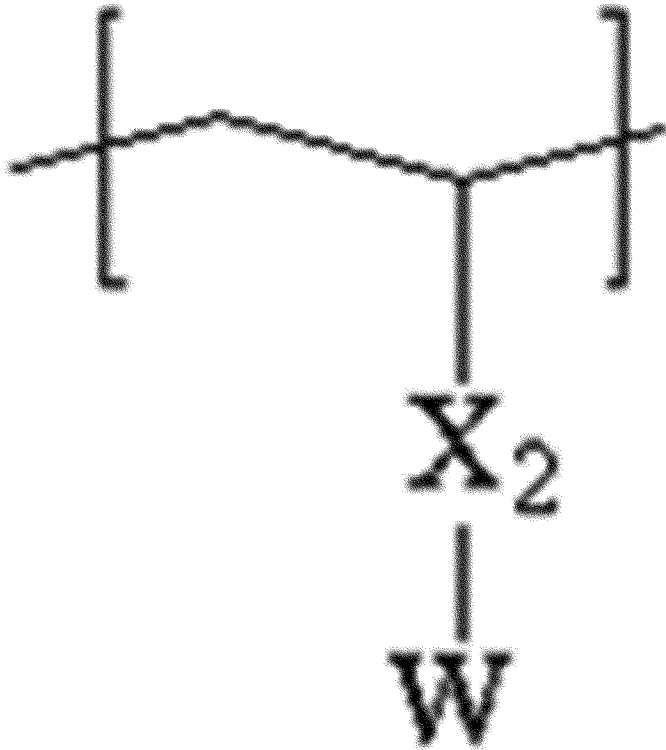
- [42] 본 명세서에서 용어 알킬렌기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄, 분지쇄 또는 고리형의 알킬렌기일 수 있으며, 이는 임의로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.
- [43] 본 명세서에서 용어 알케닐렌기 또는 알킬닐렌기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄, 분지쇄 또는 고리형의 알킬렌기일 수 있으며, 이는 임의로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다.
- [44] 또한, 화학식 1에서 X는 다른 예시에서 $-C(=O)O-$ 또는 $-OC(=O)-$ 일 수 있다.
- [45] 화학식 1에서 Y는 전술한 사슬을 포함하는 치환기이고, 상기는, 예를 들면, 탄소수 6 내지 18 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 구조를 포함하는 치환기일 수 있다. 상기에서 사슬은, 예를 들면, 8개 이상, 9개 이상, 10개 이상, 11개 이상 또는 12개 이상의 탄소 원자를 포함하는 직쇄 알킬기일 수 있다. 이 알킬기는, 30개 이하, 25개 이하, 20개 이하 또는 16개 이하의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 이러한 사슬은, 상기 방향족 구조에 직접 또는 상기 언급한 링커를 매개로 연결되어 있을 수 있다.
- [46] 제 1 블록은 다른 예시에서 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [47] [화학식 2]

[48]



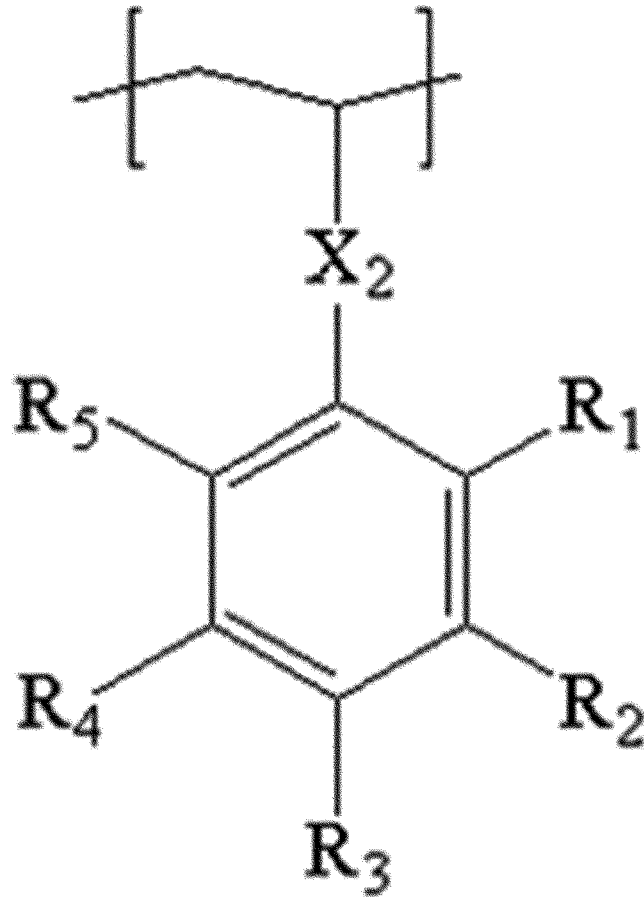
- [49] 화학식 2에서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 -C(=O)-O-이고, P는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이고, Q는 산소 원자이며, Z는 사슬 형성 원자가 8개 이상인 상기 사슬이다.
- [50] 화학식 3에서 P는 다른 예시에서 페닐렌일 수 있고, Z는 다른 예시에서 탄소수 9 내지 20, 탄소수 9 내지 18 또는 탄소수 9 내지 16의 직쇄 알킬기일 수 있다. 상기에서 P가 페닐렌인 경우에 Q는 상기 페닐렌의 파라 위치에 연결되어 있을 수 있다. 상기에서 알킬기, 아릴렌기, 페닐렌기 및 사슬은 임의로 하나 이상의 치환기로 치환되어 있을 수 있다.
- [51] 블록 공중합체가 할로젠 원자를 포함하는 방향족 구조를 가지는 블록을 포함하는 경우에 상기 블록은 예를 들면, 하기 화학식 3으로 표시되는 블록일 수 있다.
- [52] [화학식 3]

[53]



- [54] 화학식 3에서 X_2 는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$ 이고, 상기에서 X_1 은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, W 는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함하는 아릴기이다.
- [55] 화학식 3에서 X_2 는 다른 예시에서 단일 결합이거나, 알킬렌기일 수 있다.
- [56] 화학식 3에서 W 의 아릴기는, 탄소수 6 내지 12의 아릴기이거나, 페닐기일 수 있고, 이러한 아릴기 또는 페닐기는 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상 또는 5개 이상의 할로젠 원자를 포함할 수 있다. 상기에서 할로젠 원자의 수는, 예를 들면, 30개 이하, 25개 이하, 20개 이하, 15개 이하 또는 10개 이하일 수 있다. 할로젠 원자로는 불소 원자가 예시될 수 있다.
- [57] 화학식 3의 블록은 다른 예시에서 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.
- [58] [화학식 4]

[59]



- [60] 화학식 4에서 X_2 는, 화학식 3에서 정의한 바와 같고, R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 할로알킬기 또는 할로젠 원자이고, R_1 내지 R_5 가 포함하는 할로젠 원자의 수는 1개 이상이다.
- [61] 화학식 4에서 R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 4의 할로알킬기 또는 할로젠일 수 있고, 상기에서 할로젠은 염소 또는 불소일 수 있다.
- [62] 화학식 4에서 R_1 내지 R_5 의 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상, 5개 이상 또는 6개 이상은 할로젠을 포함할 수 있다. 상기 할로젠수의 상한은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 12개 이하, 8개 이하 또는 7개 이하일 수 있다.
- [63] 블록 공중합체는 상기와 같은 2종의 블록 중 어느 하나 또는 모두를 다른 블록과 함께 포함하거나, 상기 2종의 블록만을 포함하는 블록 공중합체일 수 있다.
- [64] 블록 공중합체를 제조하는 방식은 특별히 제한되지 않는다. 블록 공중합체는, 예를 들면, LRP(Living Radical Polymerization) 방식으로 중합할 있고, 그 예로는 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.

- [65] 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. 블록공중합체의 제조 과정은, 예를 들면 상기 과정을 거쳐서 생성된 중합 생성물을 비용매 내에서 침전시키는 과정을 추가로 포함할 수 있다.
- [66] 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.
- [67] 리빙 라디칼 중합 과정은, 예를 들면, 메틸렌클로라이드, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 모노글라임, 디글라임, 디메틸포름아미드, 디메틸술폭사이드 또는 디메틸아세트아미드 등과 같은 용매 내에서 수행될 수 있다.
- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] 하나의 예시에서 상기 고분자 막에서 상기 블록 공중합체는, 자기 조립을 통해 실린더(cylinder) 구조를 포함하는 주기적 구조를 구현하고 있을 수 있다. 예를 들면, 블록 공중합체에서 상기 제 1 또는 제 2 블록 또는 그와 공유 결합된 다른 블록의 세그먼트 내에서 다른 세그먼트가 실린더 형태 등과 같은 규칙적인 구조를 형성하고 있을 수 있다.
- [71] 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 포함하는 코팅액을 도포하여 층을 형성하고, 이를 숙성하는 과정을 포함할 수 있다. 상기에서 숙성 공정은 열적 숙성(thermal annealing) 공정이거나, 용매 숙성(solvent annealing) 공정일 수 있다.

- [72] 열적 숙성은, 예를 들면, 블록 공중합체의 상전이온도 또는 유리전이온도를 기준으로 수행될 수 있고, 예를 들면, 상기 유리전이온도 또는 상전이온도 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 이러한 열적 숙성이 수행되는 시간은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 약 1분 내지 72시간의 범위 내에서 수행될 수 있지만, 이는 필요에 따라서 변경될 수 있다. 열적 숙성 과정에서 열처리 온도는, 예를 들면, 100°C 내지 250°C 정도일 수 있으나, 이는 사용되는 블록 공중합체를 고려하여 변경될 수 있다.
- [73] 상기 용매 숙성 공정은, 적절한 상온의 비극성 용매 및/또는 극성 용매 내에서, 약 1분 내지 72 시간 동안 수행될 수도 있다.
- [74] 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 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.
- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] 예를 들면, 상기 방식에 의하면 약 10 nm 내지 40 nm의 폭을 가지는 나노

구조물, 예를 들면, 나노 선들이 약 20 nm 내지 80 nm의 간격을 두고 배치되어 있는 패턴을 형성할 수 있다. 다른 예시에서는 약 10 nm 내지 40 nm의 너비, 예를 들면 직경을 가지는 나노 홀들이 약 20 nm 내지 80 nm의 간격을 형성하면 배치되어 있는 구조의 구현도 가능하다.

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

[79] 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.

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

[81] 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

[82] 본 출원은, 자기 조립 특성 내지는 상분리 특성이 우수하여 다양한 용도에서 효과적으로 사용될 수 있는 블록 공중합체 및 그 용도를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[83] 도 1 내지 4는 실시예 또는 비교예의 블록 공중합체의 NMR 스펙트럼이다.

[84] 도 5 내지 7은 실시예 또는 비교예의 블록 공중합체의 자기 조립막에 대한 SEM 또는 AFM 이미지이다.

[85] 도 8은 수식 1의 K값을 계산하기 위한 방식을 예시적으로 보여주는 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

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

[87]

[88] 1. NMR 측정

[89] 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.

[90] <적용 약어>

[91] br = 넓은 신호, s = 단일선, d = 이중선, dd = 이중 이중선, t = 삼중선, dt = 이중

삼중선, q = 사중선, p = 오중선, m = 다중선.

[92]

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

[94] 수평균분자량(Mn) 및 분자량 분포는 GPC(Gel permeation chromatography)를 사용하여 측정하였다. 5 mL 바이얼(vial)에 실시예 또는 비교예의 블록 공중합체 또는 거대 개시제 등의 분석 대상 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 μ m)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.

[95] <GPC 측정 조건>

[96] 기기: Agilent technologies 사의 1200 series

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

[98] 용매: THF

[99] 컬럼온도: 35°C

[100] 샘플 농도: 1mg/mL, 200L 주입

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

[102]

[103] **3. 수식 1에 따른 X의 측정**

[104] 수식 1에 적용되는 각 변수인 D, M, K 및 L은 각각 하기의 방식으로 구할 수 있다.

[105] 우선 D는 공기 중에서의 질량과 밀도를 알고 있는 용매(에탄올) 내에 분석하고자 하는 시료(제 1 블록을 형성하는 단량체만으로 제조된 단독 중합체 또는 제 2 블록을 형성하는 단량체만으로 제조된 단독 중합체)를 넣고, 그 질량을 통해 각각의 블록의 밀도를 얻고, 그들의 비율을 계산하여 구할 수 있다.

[106] 또한, M은, 블록 공중합체의 각 블록을 형성하는 단량체의 물질량의 비율로 구할 수 있는데, 예를 들어, 실시예의 각 블록 공중합체의 경우에 후술하는 제 1 블록을 형성하는 단량체인 제조예 1의 단량체의 물질량은 346.5 g/mol이고, 제 2 블록을 형성하는 펜타플루오로스티렌의 물질량은 194.1 g/mol이므로, 그 비율로부터 상기 M은 약 1.79로 계산될 수 있다.

[107] 또한, L은, 블록 공중합체의 각 블록을 형성하는 단량체의 수소 원자의 수의 비율로 구할 수 있는데, 예를 들어, 실시예의 각 블록 공중합체의 경우에 후술하는 제 1 블록을 형성하는 단량체인 제조예 1의 단량체의 수소 원자의 수는 34이고, 제 2 블록을 형성하는 펜타플루오로스티렌의 수소 원자의 수는 3이므로, 그 비율로부터 상기 L은, 약 11.3으로 계산될 수 있다.

- [108] 마지막으로 K는 전술한 NMR 측정 방식에 의해 얻어진 스펙트럼의 면적을 통해 계산할 수 있는데, 이러한 경우에 블록 공중합체의 각 블록으로부터 유래하는 피크들이 중첩되지 않을 경우에는 각 블록에서 유래하는 피크의 면적을 단순히 얻고, 그 비율을 통해 K를 구할 수 있다.
- [109] 그렇지만, 블록 공중합체의 각 블록에서 유래하는 피크가 중첩되는 부분이 있을 경우에는 이를 감안하여 상기 K를 구하여야 한다. 예를 들어, 첨부된 도 8은, 하기 실시예 및 비교예에서 적용한 제조예 1의 화학식 A의 화합물 유래의 단위와 펜타플루오로스티렌 유래의 단위를 포함하는 블록 공중합체의 예시적인 NMR 스펙트럼인데, 그 도면에서 e로 표시되는 부분과 d로 표시되는 부분은 제 2 블록, 즉 상기 펜타플루오로스티렌 유래 단위에서 기인하는 피크이고, 나머지 a, b, c, f, g, h, i 및 j는 제조예 1의 화학식 A의 화합물 유래의 단위에서 기인하는 피크이다. 도면으로부터 알 수 있는 바와 같이, e 및 g로 표시되는 피크와 d 및 f로 표시되는 피크가 중첩되고 있고, 이러한 경우에 상기 중첩 여부를 감안하여 상기 K값을 구하여야 한다.
- [110] 이러한 경우에 상기 중첩 여부 등을 감안하여 K값을 구하는 방식은 공지이며, 예를 들면, MestReC 프로그램 등과 같은 NMR 해석 프로그램 등을 적용하여 상기를 구할 수 있다.

[111]

[112] 제조예 1. 단량체(A)의 합성

- [113] 하기 화학식 A의 화합물(DPM-C12)은 다음의 방식으로 합성하였다. 250 mL의 플라스크에 히드로퀴논(hydroquinone)(10.0g, 94.2 mmol) 및 1-브로모도데칸(1-Bromododecane)(23.5 g, 94.2 mmol)을 넣고, 100 mL의 아세토니트릴(acetonitrile)에 녹인 후 과량의 포타슘 카보네이트(potassium carbonate) 첨가하고, 75°C에서 약 48시간 동안 질소 조건하에서 반응시켰다. 반응 후 잔존하는 포타슘 카보네이트를 필터링하여 제거하고 반응에 사용한 아세토니트릴도 제거하였다. 여기에 DCM(dichloromethane)과 물의 혼합 용매를 첨가하여 워크업하고, 분리한 유기층을 모아서 MgSO₄에 통과시켜 탈수하였다. 이어서, 컬럼 크로마토그래피에서 DCM(dichloromethane)을 사용하여 흰색 고체상의 목적물(4-도데실옥시페놀)(9.8 g, 35.2 mmol)을 약 37%의 수득률로 얻었다.

[114] <NMR 분석 결과>

- [115] 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).

- [116] 플라스크에 합성된 4-도데실옥시페놀(9.8 g, 35.2 mmol), 메타크릴산(6.0 g, 69.7 mmol), DCC(dicyclohexylcarbodiimide)(10.8 g, 52.3 mmol) 및 DMAP(p-dimethylaminopyridine)(1.7 g, 13.9 mmol)을 넣고, 120 mL의 메틸렌클로라이드를 첨가한 후, 질소 하 실온에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후에 반응 중에 생성된 염(urea salt)을 필터로 제거하고 잔존하는

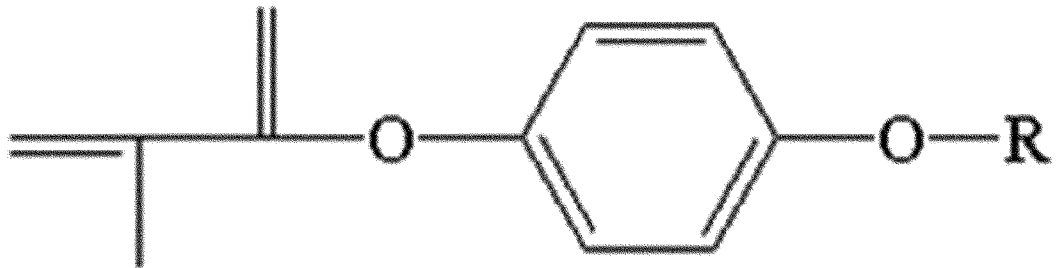
메틸렌클로라이드도 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피에서 헥산과 DCM(dichloromethane)을 이동상으로 사용하여 불순물을 제거하고, 다시 얻어진 생성물을 메탄올과 물의 혼합 용매(1:1 혼합)에서 재결정하여 흰색 고체상의 목적물(7.7 g, 22.2 mmol)을 63%의 수득률로 얻었다.

[117] <NMR 분석 결과>

[118] ¹H-NMR(CDCl₃): d7.02(dd, 2H); d6.89(dd, 2H); d6.32(dt, 1H); d5.73(dt, 1H); d3.94(t, 2H); d2.05(dd, 3H); d1.76(p, 2H); d1.43(p, 2H); 1.34-1.27(m, 16H); d0.88(t, 3H).

[119] [화학식 A]

[120]



[121] 화학식 A에서 R은 탄소수 12의 직쇄 알킬기이다.

[122]

[123] 실시예 1.

[124] 제조예 1의 단량체(A) 5.0 g과 RAFT(Reversible Addition?Fragmentation chain Transfer) 시약(시아노이소프로틸디티오벤조에이트) 165 mg, 라디칼 개시제인 AIBN(Azobisisobutyronitrile) 79 mg 및 아니솔 11.9 mL를 25 mL Schlenk flask에 넣고 질소 분위기 하에서 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 여과하여 건조시켜, 분홍색의 거대개시제를 제조하였다. 상기 거대 개시제의 수득률은 약 57.0 중량%였고, 수평균 분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 10300 및 1.21이었다.

[125] 상기 거대개시제 0.35 g, 펜타플루오로스티렌(제 2 블록을 형성하는 단량체) 3.2 g 및 아니솔 1.2 mL를 10 mL Schlenk flask에 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 블록공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체의 수득률은 약 13 중량%였고, 수평균분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 15,600 및 1.15이었다. 상기 블록 공중합체는 제조예 1의 단량체(A)에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 단량체에서 유래된 제 2 블록을 포함한다. 실시예

1에서 제조된 블록 공중합체의 $^1\text{H NMR}$ 의 분석 결과는 도 1에 기재하였다.

[126]

[127] 실시예 2.

[128] 제조예 1의 단량체(A) 5.0 g과 RAFT(Reversible Addition?Fragmentation chain Transfer) 시약인 시아노이소프로틸디티오벤조에이트 106.5 mg, 라디칼 개시제인 AIBN(Azobisisobutyronitrile) 79 mg 및 아니졸 11.9 mL를 25 mL Schlenk flask에 넣고 질소 분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 70°C 에서 4시간 동안 RAFT(Reversible Addition?Fragmentation chain Transfer) 중합 반응을 수행하였다. 중합 후 반응 용액을 추출 용매인 메탄올 250 mL에 침전시킨 후, 감압 여과하여 건조시켜, 분홍색의 거대개시제를 제조하였다. 상기 거대개시제의 수득률은 약 57.0 중량%였고, 수평균 분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 10,400 및 1.19이었다. 거대개시제 0.3 g, 펜타플루오로스티렌 단량체 3.3 g 및 벤젠 1.2 mL를 10 mL Schlenk flask에 넣고 질소 분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 115°C 에서 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 블록공중합체를 제조하였다. 상기 블록공중합체의 수득률은 약 18 중량%였고, 수평균분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 17,800 및 1.14이었다. 상기 블록 공중합체는 제조예 1의 단량체(A)에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 단량체에서 유래된 제 2 블록을 포함한다. 실시예 2의 블록 공중합체의 $^1\text{H NMR}$ 의 분석 결과는 도 2에 기재하였다.

[129]

[130] 실시예 3.

[131] 제조예 1의 단량체(A) 5.0 g과 RAFT(Reversible Addition?Fragmentation chain Transfer) 시약인 시아노이소프로틸디티오벤조에이트 456 mg, 라디칼 개시제인 AIBN(Azobisisobutyronitrile) 34 mg 및 아니졸 12.8 mL를 25 mL Schlenk flask에 넣고 질소 분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 70°C 에서 4시간 동안 RAFT(Reversible Addition?Fragmentation chain Transfer) 중합 반응을 수행하였다. 중합 후 반응 용액을 추출 용매인 메탄올 250 mL에 침전시킨 후, 감압 여과하여 건조시켜, 분홍색의 거대개시제를 제조하였다. 상기 거대개시제의 수득률은 약 60.0 중량%였고, 수평균 분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 5,700 및 1.18이었다. 거대개시제 0.2 g, 펜타플루오로스티렌 단량체 3.4 g 및 아니졸 1.2 mL를 10 mL Schlenk flask에 넣고 질소 분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 115°C 에서 15시간 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 블록공중합체를 제조하였다. 상기 블록 공중합체의 수득률은 약 16 중량%였고,

수평균분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 59,000 및 1.22이었다. 상기 블록 공중합체는 제조예 1의 단량체(A)에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 단량체에서 유래된 제 2 블록을 포함한다. 실시예 3의 블록 공중합체의 $^1\text{H NMR}$ 의 분석 결과는 도 3에 기재하였다.

[132]

[133] **비교예 1.**

[134] 제조예 1의 단량체(A) 5.0 g과 RAFT(Reversible Addition?Fragmentation chain Transfer) 시약인 시아노이소프로틸디티오벤조에이트 106.5 mg, 라디칼 개시제인 AIBN(Azobisisobutyronitrile) 79 mg 및 아니졸 11.9 mL를 25 mL Schlenk flask에 넣고 질소 분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 70°C 에서 4시간 동안 RAFT(Reversible Addition?Fragmentation chain Transfer) 중합 반응을 수행하였다. 중합 후 반응 용액을 추출 용매인 메탄올 250 mL에 침전시킨 후, 감압 여과하여 건조시켜, 노란색의 거대개시제를 제조하였다. 상기 거대개시제의 수득률은 약 52.0 중량%였고, 수평균 분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 9,100 및 1.20이었다. 거대개시제 0.5 g, 펜타플루오로스티렌 단량체 4.5 g 및 아니졸 1.7 mL를 10 mL Schlenk flask에 넣고 질소 분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 115°C 에서 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 노란색의 블록공중합체를 제조하였다. 상기 블록공중합체의 수득률은 약 15 중량%였고, 수평균분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn)는 각각 23,200 및 1.12이었다. 상기 블록 공중합체는 제조예 1의 단량체(A)에서 유래된 제 1 블록과 상기 펜타플루오로스티렌 단량체에서 유래된 제 2 블록을 포함한다. 비교예 1의 블록 공중합체의 $^1\text{H NMR}$ 의 분석 결과는 도 4에 기재하였다.

[135]

[136] 실시예 및 비교예의 각 거대개시제 및 제조된 블록 공중합체에 대한 GPC 측정 결과를 하기 표 1에 정리하여 기재하였고, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 각 블록 공중합체의 X값을 하기 표 2에 정리하여 기재하였다.

[137] [Table 1]

		실시에			비교예		
		1	2	3	1	2	3
MI	Mn	10300	10400	5700	9100		
	PDI	1.21	1.19	1.18	1.20		
BCP	Mn	15600	17800	59000	23200		
	PDI	1.15	1.14	1.22	1.12		

MI: 거대 개시제
BCP: 블록 공중합체
Mn: 수평균분자량
PDI: 분자량 분포

[138] [Table 2]

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1
X값	4	약 3.2	약 1.18	2
D	1.57	1.57	1.57	1.57
M	약 1.79	약 1.79	약 1.79	약 1.79
K	약 0.08	약 0.11	약 1.37	약 0.25
L	약 11.3	약 11.3	약 11.3	약 11.3
D: 제 1 블록의 밀도(D1)와 제 2 블록의 밀도(D2)의 비율(D2/D1) M: 제 1 블록을 형성하는 단량체인 제조예 1의 화학식 A의 단량체의 몰질량(346.5 g/mol, M1)과 제 2 블록을 형성하는 단량체인 펜타플루오로스티렌의 몰질량(194.1 g/mol, M2)의 비율(M1/M2) K: ¹ H-NMR에서 제 2 블록에 기인하여 나타나는 피크의 면적(A2)과 제 1 블록에 기인하여 나타나는 피크의 면적(A1)의 비율(A2/A1) L: 제 1 블록을 형성하는 단량체인 제조예 1의 화학식 A의 단량체의 수소 원자의 수(34, H1)와 제 2 블록을 형성하는 단량체인 펜타플루오로스티렌의 수소 원자의 수(3, H2)의 비율(H1/H2)				

[139] 시험예 1. 자기 조립 특성의 평가

[140] 실시에 또는 비교예의 블록 공중합체를 플루오로벤젠(fluorobezene)에 0.7 중량%의 고형분 농도로 희석시켜 제조한 코팅액을 실리콘 웨이퍼상에 약 5

nm의 두께로 스핀 코팅(코팅 면적: 가로×세로 = 1.5cm×1.5cm)하고, 상온에서 약 1시간 동안 건조시킨 후에 다시 약 160°C의 온도에서 약 1시간 동안 열적 숙성(thermal annealing)하여 자기 조립된 막을 형성하였다. 형성된 막에 대하여 SEM(Scanning electron microscope) 이미지를 촬영하였다. 도 5는 실시예 1에 대하여 촬영한 AFM 이미지이고, 도 6은, 실시예 2에 대하여 촬영한 SEM 이미지이다. 도면으로부터 확인되는 바와 같이 실시예의 블록 공중합체의 경우, 실린더 구조의 고분자막이 효과적으로 형성되었고, 실시예 3의 경우도 역시 실린더 구조의 고분자막이 형성되었다. 이에 대하여 비교예 1의 경우, 실린더 구조에 적절한 상분리가 유도되지 않았다. 도 7은, 비교예 1에 대한 SEM 결과이고, 이로부터 효과적인 실린더 구조의 상분리가 유도되지 않았음을 확인할 수 있다.

청구범위

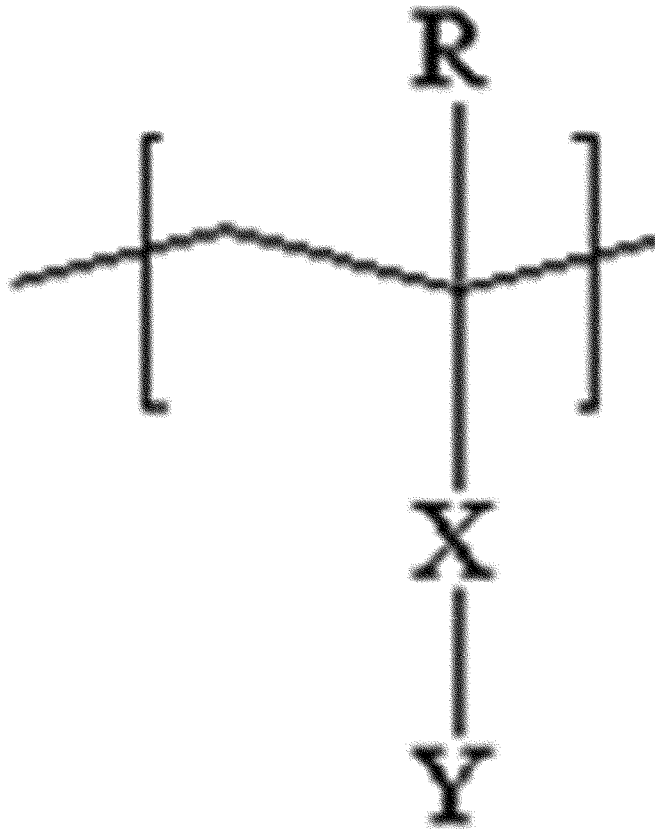
- [청구항 1] 측쇄 사슬을 가지는 제 1 블록과 상기 제 1 블록과는 다른 제 2 블록을 포함하고, 하기 수식 1에 따른 X의 범위가 2.5 내지 10인 블록 공중합체:
 [수식 1]

$$X = 1 + (D \times M) / (K \times L)$$
 수식 1에서 D는 제 1 블록의 밀도(D1)와 제 2 블록의 밀도(D2)의 비율(D2/D1)이고, M은, 제 1 블록의 물질량(M1)과 제 2 블록의 물질량(M2)의 비율(M1/M2)이며, K는 ¹H-NMR에서 제 2 블록에 기인하여 나타나는 피크의 면적(A2)과 제 1 블록에 기인하여 나타나는 피크의 면적(A1)의 비율(A2/A1)이고, L은 제 1 블록 반복 단위 1몰이 가지는 수소 원자의 수(H1)와 제 2 블록 반복 단위 1몰이 가지는 수조 원자의 수(H2)의 비율(H1/H2)이다.
- [청구항 2] 측쇄 사슬을 가지는 제 1 블록 및 상기 제 1 블록과는 다른 제 2 블록을 포함하고, 하기 수식 1에 따른 X의 범위가 1.1 내지 1.7인 블록 공중합체:
 [수식 1]

$$X = 1 + (D \times M) / (K \times L)$$
 수식 1에서 D는 제 1 블록의 밀도(D1)와 제 2 블록의 밀도(D2)의 비율(D2/D1)이고, M은, 제 1 블록의 물질량(M1)과 제 2 블록의 물질량(M2)의 비율(M1/M2)이며, K는 ¹H-NMR에서 제 2 블록에 기인하여 나타나는 피크의 면적(A2)과 제 1 블록에 기인하여 나타나는 피크의 면적(A1)의 비율(A2/A1)이고, L은 제 1 블록 반복 단위 1몰이 가지는 수소 원자의 수(H1)와 제 2 블록 반복 단위 1몰이 가지는 수조 원자의 수(H2)의 비율(H1/H2)이다.
- [청구항 3] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 실린더 구조를 형성하는 블록 공중합체.
- [청구항 4] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 1 블록 또는 제 2 블록은 방향족 구조를 포함하는 블록 공중합체.
- [청구항 5] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 1 블록은 측쇄 사슬이 연결되어 있는 방향족 구조를 포함하는 블록 공중합체.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서, 측쇄 사슬은 방향족 구조에 산소 원자 또는 질소 원자를 매개로 연결되어 있는 블록 공중합체.
- [청구항 7] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 측쇄 사슬의 사슬 형성 원자는 8개 이상인 블록 공중합체.
- [청구항 8] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 1 블록은 측쇄 사슬이 연결되어 있는 방향족 구조를 포함하고, 제 2 블록은 할로젠 원자를

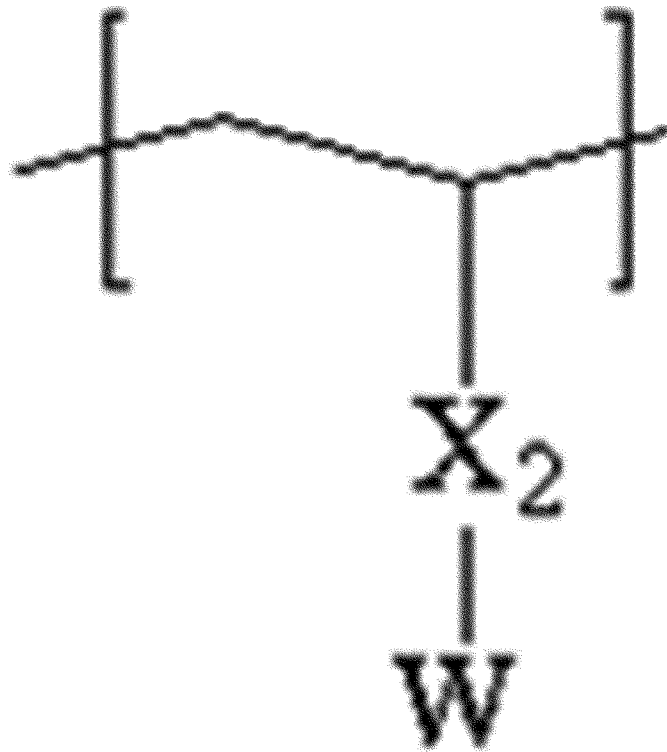
[청구항 9]

포함하는 방향족 구조를 포함하는 블록 공중합체.
 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 1 블록은, 하기 화학식 1로
 표시되는 단위를 포함하는 블록인 블록 공중합체:
 [화학식 1]



[청구항 10]

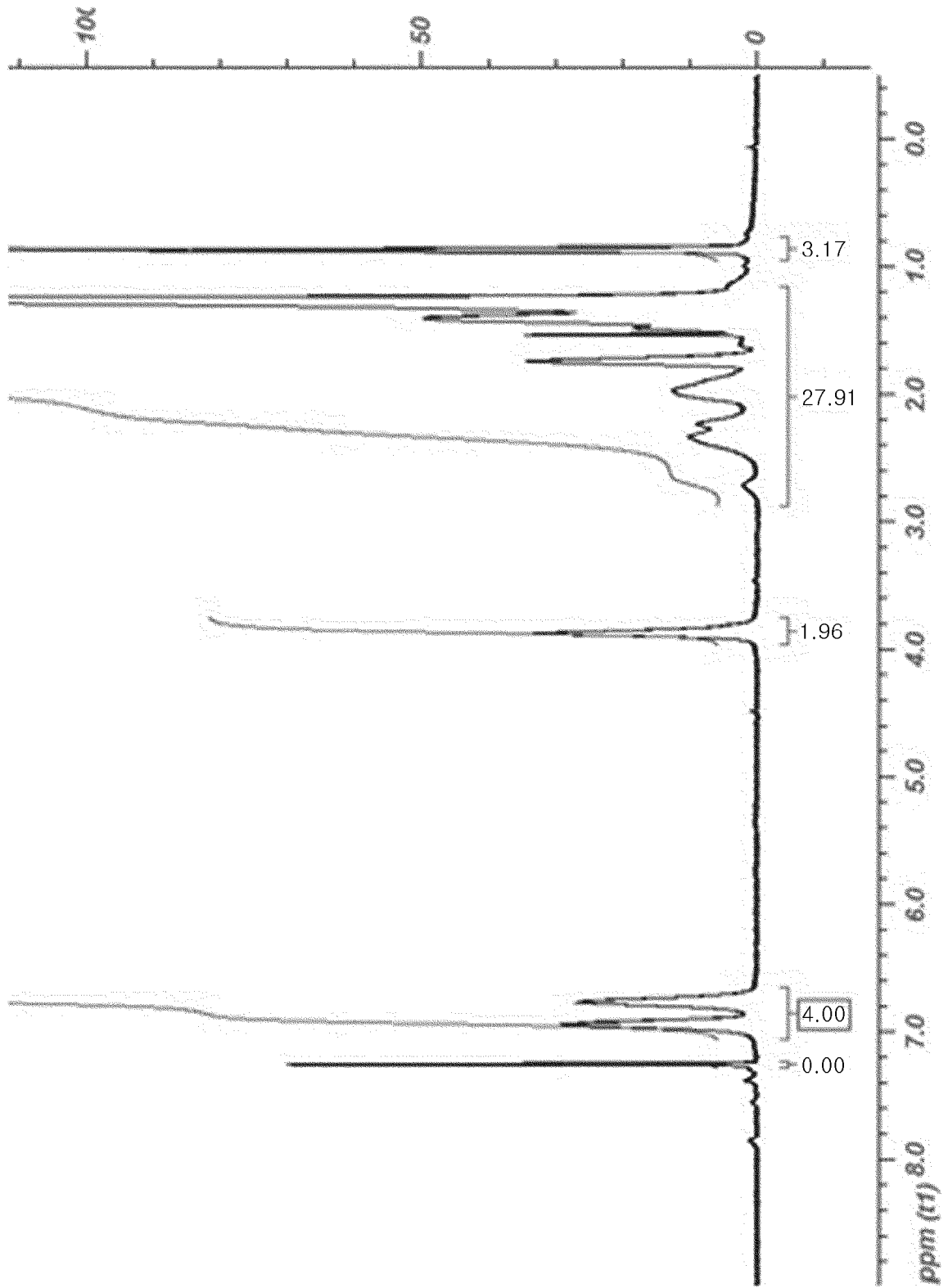
화학식 1에서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는
 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 카보닐기, 알킬렌기,
 알케닐렌기, 알키닐렌기, -C(=O)-X₁- 또는 -X₁-C(=O)-이고,
 상기에서 X₁은 산소 원자, 황 원자, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 알케닐렌기
 또는 알키닐렌기이고, Y는 8개 이상의 사슬 형성 원자를 가지는
 사슬이 연결된 고리 구조를 포함하는 1가 치환기이다.
 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 2 블록은 하기 화학식 3으로
 표시되는 단위를 포함하는 블록 공중합체:
 [화학식 3]



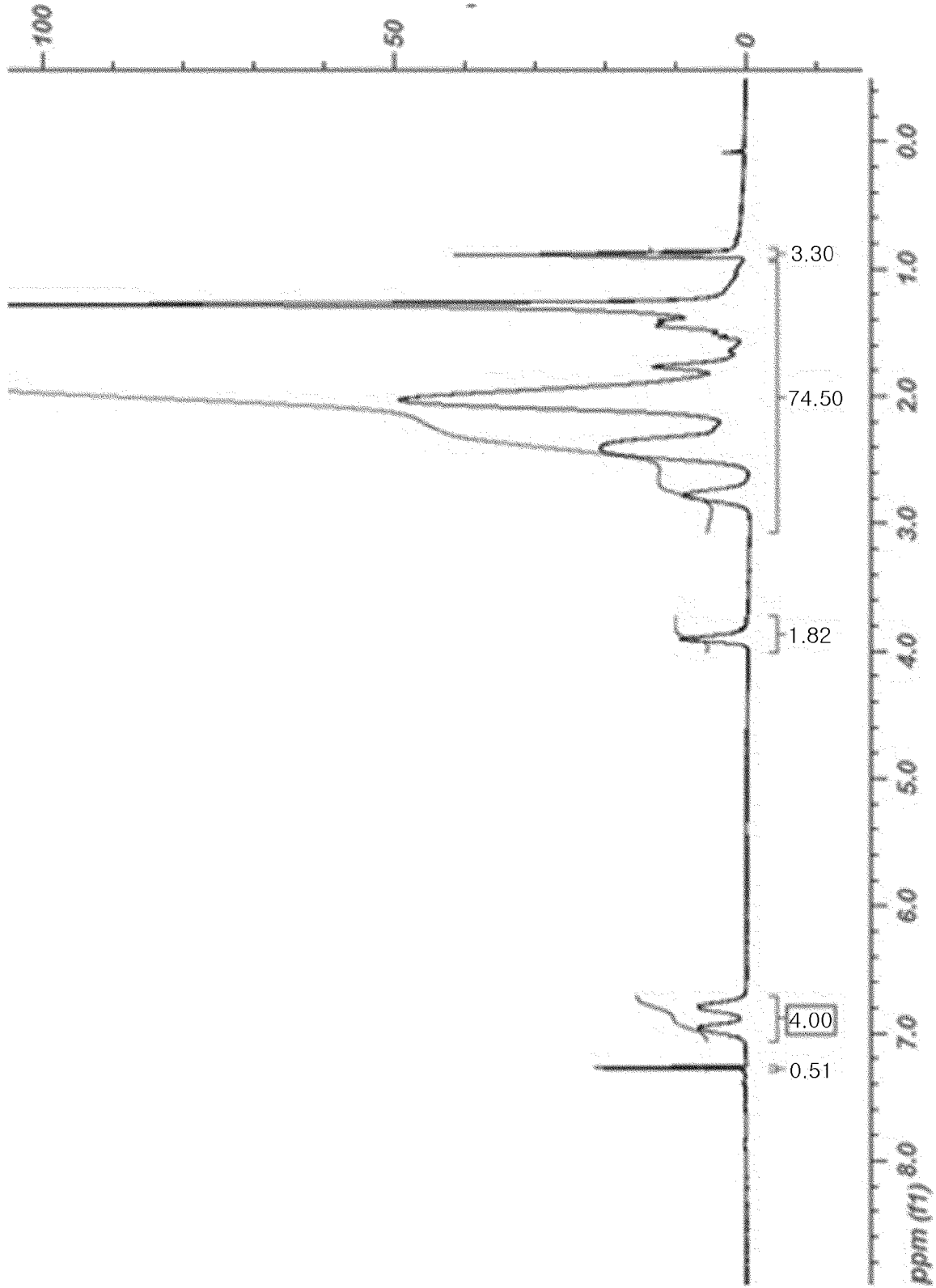
화학식 3에서 X_2 는, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, $-C(=O)-X_1-$ 또는 $-X_1-C(=O)-$ 이고, 상기에서 X_1 은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 알키닐렌기이고, W 는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함하는 아릴기이다.

- [청구항 11] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 수평균분자량이 3,000 내지 300,000의 범위 내에 있는 블록 공중합체.
- [청구항 12] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 분산도(M_w/M_n)가 1.01 내지 1.60의 범위 내에 있는 블록 공중합체.
- [청구항 13] 자기 조립된 제 1 항 또는 제 2 항의 블록 공중합체를 포함하는 고분자막.
- [청구항 14] 자기 조립된 제 1 항 또는 제 2 항의 블록 공중합체를 포함하는 고분자막을 기판상에 형성하는 것을 포함하는 고분자막의 형성 방법.
- [청구항 15] 기판의 표면에 형성되어 있는 자기 조립된 제 1 항 또는 제 2 항의 블록 공중합체를 포함하는 고분자막에서 상기 블록 공중합체의 제 1 또는 제 2 블록을 제거하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법.

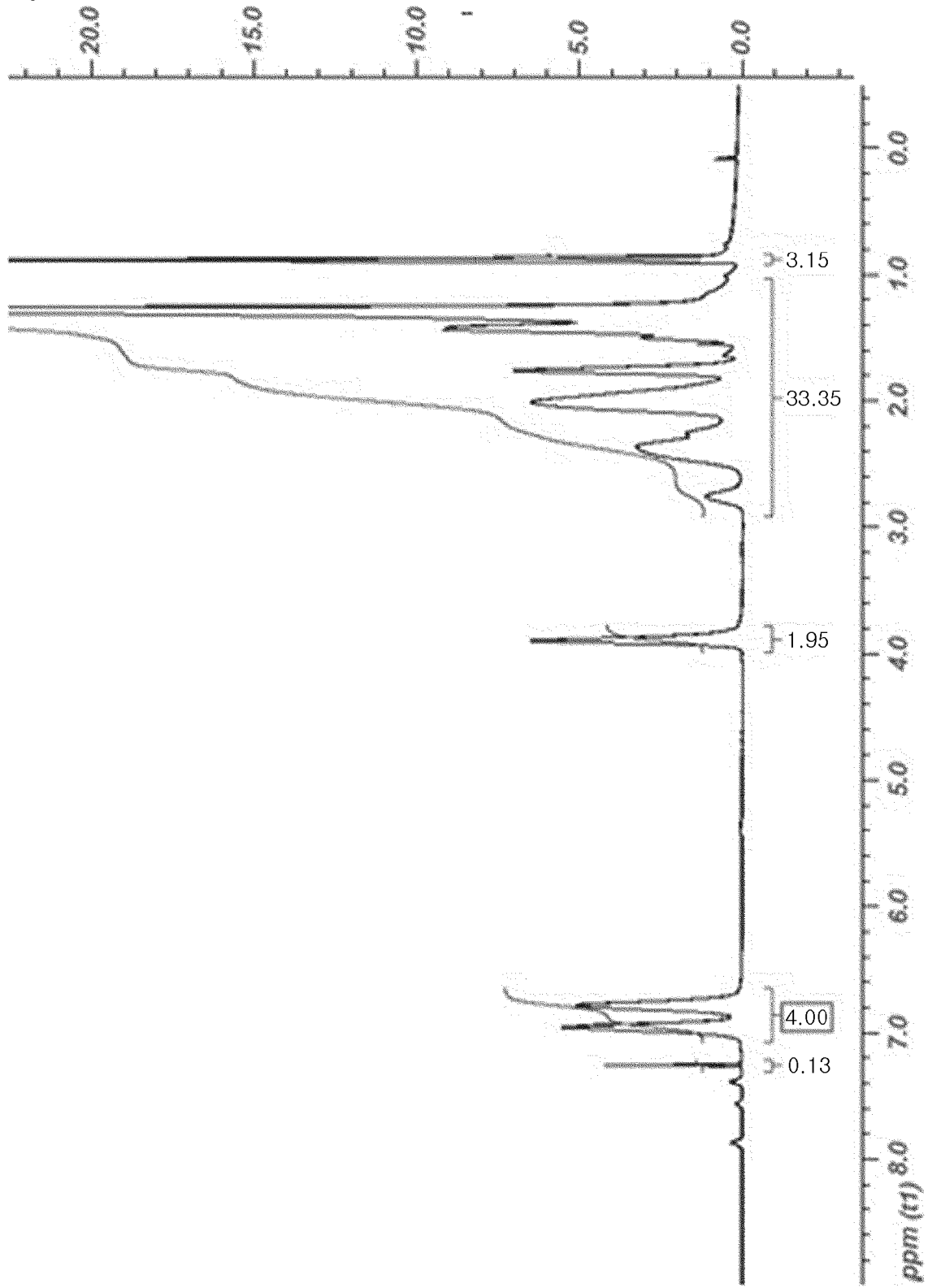
[Fig. 1]



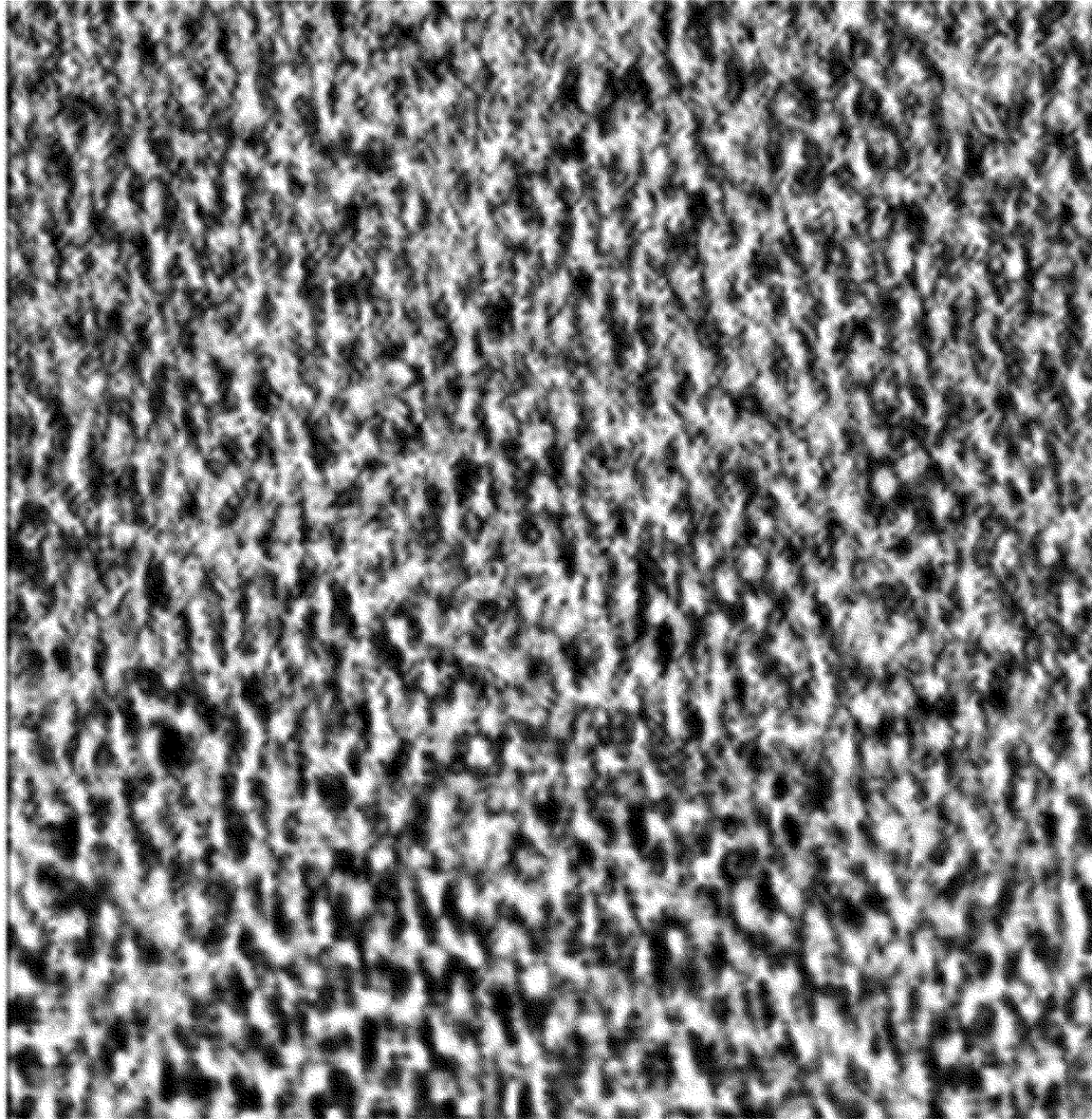
[Fig. 3]



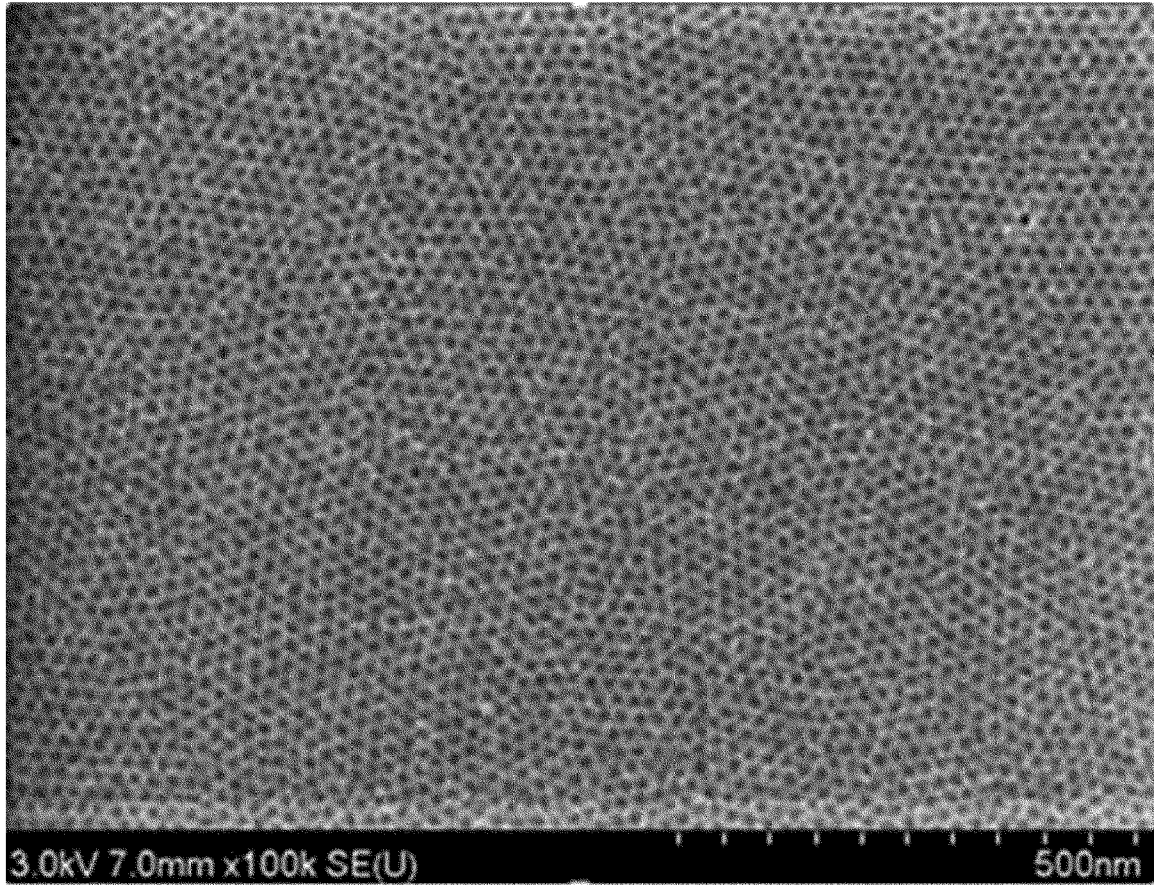
[Fig. 4]



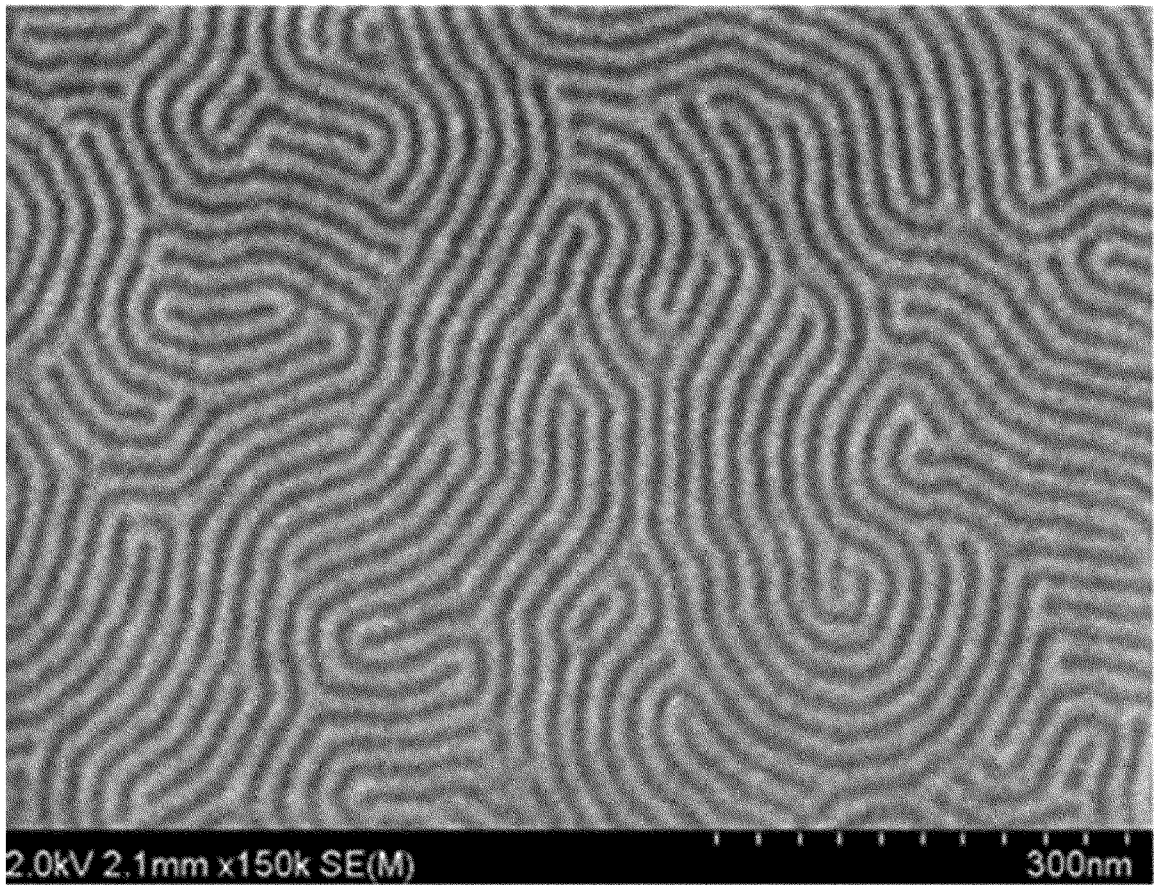
[Fig. 5]



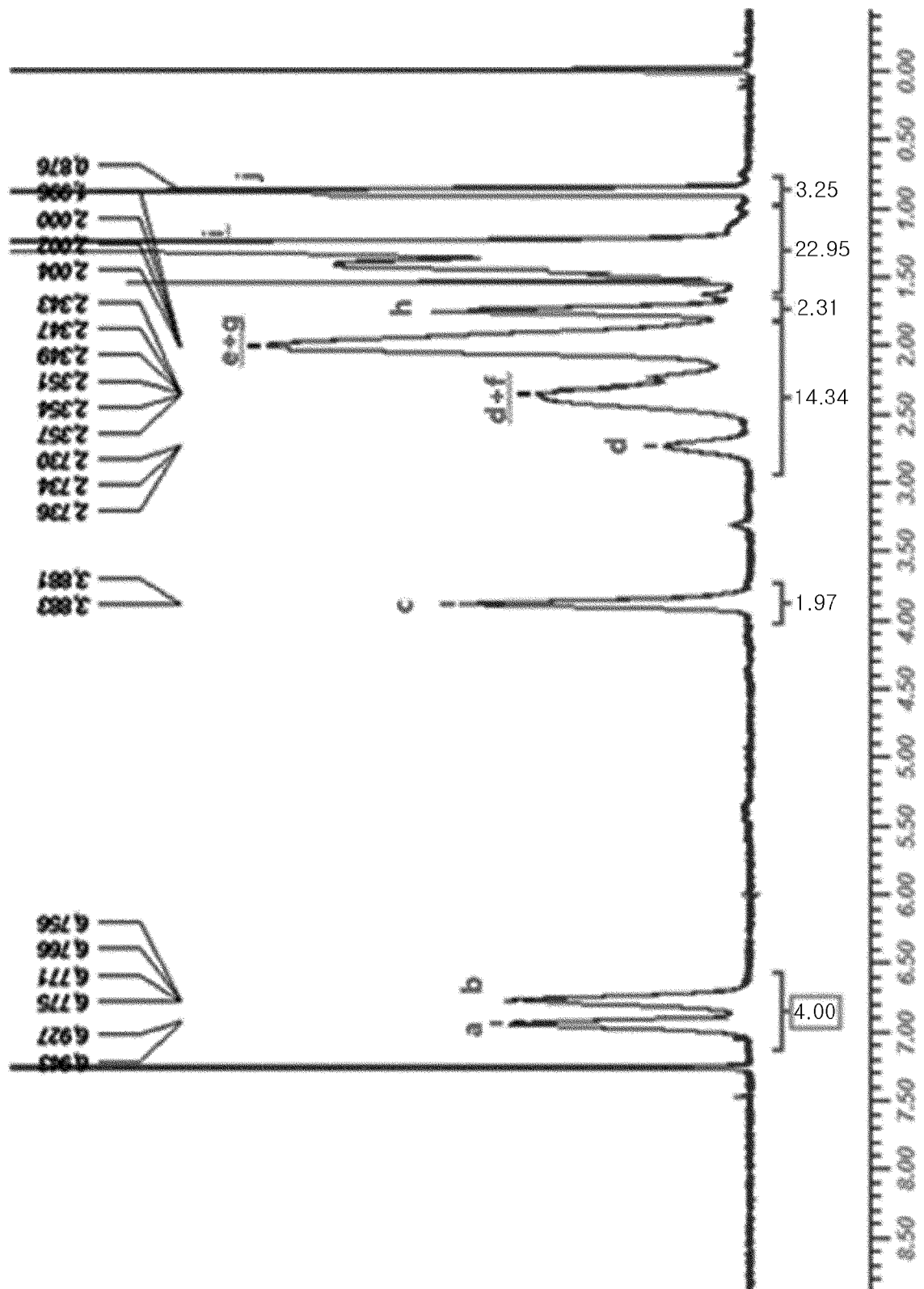
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/010327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 297/00(2006.01)i, C08F 220/10(2006.01)i, C08F 220/26(2006.01)i, C08F 220/30(2006.01)i, C08F 212/08(2006.01)i, C08F 212/14(2006.01)i, C08F 216/12(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i, C08J 7/04(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 297/00; H01L 21/027; C08F 220/10; C08F 20/26; B32B 27/28; G03F 7/00; C08F 220/22; C08F 212/08; C08F 4/76; C08F 297/02; G03F 7/039; C08F 220/26; C08F 220/30; C08F 212/14; C08F 216/12; C08J 5/00; C08J 7/04

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

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: block copolymer, cylinder structure, pattern, side chain, aromatic structure, polymer membrane, self-assembly

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5391626 A (MACHIDA, Shuji et al.) 21 February 1995 See abstract; column 3, lines 27-29; column 12, lines 25-54; column 13, line 8; column 17, lines 36-47.	1-12
A		13-15
A	KR 10-2010-0070380 A (NIPPON SODA CO., LTD.) 25 June 2010 See abstract; paragraphs [0103]-[0117]; and claims 1-7.	1-15
A	KR 10-2013-0094264 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC. et al.) 23 August 2013 See abstract; paragraph [0032]; claims 1-17; and table 1.	1-15
A	KR 10-0935863 B1 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 07 January 2010 See abstract; paragraphs [0032] and [0042]; and claims 1-15.	1-15
A	JP 2012-012577 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 19 January 2012 See abstract; and claims 1-13.	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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 JANUARY 2016 (12.01.2016)

Date of mailing of the international search report

12 JANUARY 2016 (12.01.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/010327

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 5391626 A	21/02/1995	EP 0570932 A3	08/12/1993
		EP 0570932 B1	23/07/1997
		JP 05-320281 A	03/12/1993
		JP 3121116 B2	25/12/2000
		US 5418290 A	23/05/1995
KR 10-2010-0070380 A	25/06/2010	CN 101443371 A	27/05/2009
		CN 101443371 B	07/09/2011
		EP 2019120 A1	28/01/2009
		JP 5457027 B2	02/04/2014
		KR 10-1007166 B1	12/01/2011
		US 2009-0253867 A1	08/10/2009
		US 8193285 B2	05/06/2012
		WO 2007-132901 A1	22/11/2007
KR 10-2013-0094264 A	23/08/2013	CN 103304725 A	18/09/2013
		JP 2013-166934 A	29/08/2013
		US 2013-0209755 A1	15/08/2013
KR 10-0935863 B1	07/01/2010	NONE	
JP 2012-012577 A	19/01/2012	JP 2014-088557 A	15/05/2014
		JP 5505371 B2	28/05/2014
		US 2011-0294070 A1	01/12/2011
		US 9017918 B2	28/04/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 297/00(2006.01)i, C08F 220/10(2006.01)i, C08F 220/26(2006.01)i, C08F 220/30(2006.01)i, C08F 212/08(2006.01)i, C08F 212/14(2006.01)i, C08F 216/12(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i, C08J 7/04(2006.01)j

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 297/00; H01L 21/027; C08F 220/10; C08F 20/26; B32B 27/28; G03F 7/00; C08F 220/22; C08F 212/08; C08F 4/76; C08F 297/02; G03F 7/039; C08F 220/26; C08F 220/30; C08F 212/14; C08F 216/12; C08J 5/00; C08J 7/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 블록 공중합체, 실린더 구조, 패턴, 측쇄 사슬, 방향족 구조, 고분자막, 자기 조립

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 5391626 A (MACHIDA, SHUJI 등) 1995.02.21 요약; 컬럼 3, 라인 27-29; 컬럼 12, 라인 25-54; 컬럼 13, 라인 8; 컬럼 17, 라인 36-47 참조.	1-12
A		13-15
A	KR 10-2010-0070380 A (닛뽕소다 가부시키키가이샤) 2010.06.25 요약; 단락 [0103]-[0117]; 및 청구항 1-7 참조.	1-15
A	KR 10-2013-0094264 A (롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘.씨. 등) 2013.08.23 요약; 단락 [0032]; 청구항 1-17; 및 표 1 참조.	1-15
A	KR 10-0935863 B1 (연세대학교 산학협력단) 2010.01.07 요약; 단락 [0032] 및 [0042]; 및 청구항 1-15 참조.	1-15
A	JP 2012-012577 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2012.01.19 요약; 및 청구항 1-13 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

2016년 01월 12일 (12.01.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 01월 12일 (12.01.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 5391626 A	1995/02/21	EP 0570932 A3 EP 0570932 B1 JP 05-320281 A JP 3121116 B2 US 5418290 A	1993/12/08 1997/07/23 1993/12/03 2000/12/25 1995/05/23
KR 10-2010-0070380 A	2010/06/25	CN 101443371 A CN 101443371 B EP 2019120 A1 JP 5457027 B2 KR 10-1007166 B1 US 2009-0253867 A1 US 8193285 B2 WO 2007-132901 A1	2009/05/27 2011/09/07 2009/01/28 2014/04/02 2011/01/12 2009/10/08 2012/06/05 2007/11/22
KR 10-2013-0094264 A	2013/08/23	CN 103304725 A JP 2013-166934 A US 2013-0209755 A1	2013/09/18 2013/08/29 2013/08/15
KR 10-0935863 B1	2010/01/07	없음	
JP 2012-012577 A	2012/01/19	JP 2014-088557 A JP 5505371 B2 US 2011-0294070 A1 US 9017918 B2	2014/05/15 2014/05/28 2011/12/01 2015/04/28