



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월29일
 (11) 등록번호 10-1963924
 (24) 등록일자 2019년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 8/08 (2006.01) *C08F 293/00* (2006.01)
C08F 297/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7005407
 (22) 출원일자(국제) 2012년07월27일
 심사청구일자 2017년07월25일
 (85) 번역문제출일자 2014년02월28일
 (65) 공개번호 10-2014-0061431
 (43) 공개일자 2014년05월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/048720
 (87) 국제공개번호 WO 2013/019679
 국제공개일자 2013년02월07일
 (30) 우선권주장
 61/513,343 2011년07월29일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2002317009 A*
 News & Information for Chemical Engineers,
 Vol. 28, No. 6, 2010, p.703*
 Yu Ren, Timothy P. Lodgen et al.,
 "Synthesis, Characterization, and
 Interaction Strengths of
 Difluorocarbene-Modified
 Polystyrene-Polyisoprene Block Copolymer",
 Macromolecules. Vol. 33, 2000, pp.866-8*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
위스콘신 얼럼나이 리서어치 화운데이션
 미국 위스콘신 매디슨 플로어 13 월넷 스트리트
 614 (우: 53726)
리전츠 오브 더 유니버시티 오브 미네소타
 미국 55455 미네소타 미니애폴리스 오크 스트리트
 에스이 200 맥나마라 알룸니 센터 600
 (72) 발명자
베이츠, 프랑크, 에스.
 미국 미네소타 55416, 세인트 루이스 파크, 시더
 레이크 애비뉴 4025
김, 상원
 미국 미네소타 55414, 미니애폴리스, 에스이 아파
 트 315, 7번째 스트리트 407
니알리, 폴, 프랭클린
 미국 위스콘신 53705 매디슨 옥스포드 로드 3109
 (74) 대리인
강명구, 이경민

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 금보라

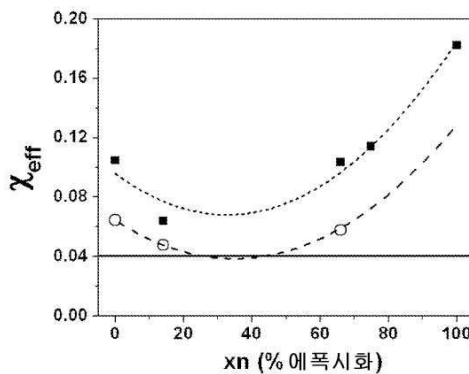
(54) 발명의 명칭 박막의 유도 조립을 위한 블록 공중합체 재료

(57) 요약

본 명세서에서 유도 자가-조립(DSA) 공정을 위한 블록 공중합체(BCP) 시스템을 형성하고 가공하는 방법이 제공된다. 일부 구체예에서, 상기 방법은 재료 및 표면의 상호 인력 계수(χ) 및/또는 그의 구성 블록의 상호작용 에너지를 기초로 하여 BCP 재료를 가공하는 단계를 포함한다. 또한 DSA 기술에서 사용될 수 있는 신규한 블록 BCP 재

(뒷면에 계속)

대표도 - 도13



료가 제공된다. 일부 구체예에서, 본 명세서에 기술된 BCP 시스템은 하나 이상의 블록이 복수의 유형의 반복 단위를 포함하는 마이크로-상 분리-블록을 가진다. 또한 20 nm-미만 크기를 가지는 구조를 포함하는, DSA에 의해 형성된 구조가 제공된다. 적용분야에는 반도체 소자를 위한 나노리소그래피, 전지-기반 어세이의 제작, 나노인쇄, 광발전 전지, 및 표면-전도 전자-방출 디스플레이가 포함된다.

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

다음을 포함하는 조성물:

폴리이소프렌 블록의 50% 내지 90%가 에폭시 관능기로 개질된, 개질된 폴리(스티렌-b-이소프렌) 블록 공중합체.

청구항 34

제33항에 있어서, 폴리이소프렌 블록의 70% 내지 80%가 에폭시 관능기로 개질된 조성물.

청구항 35

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호-참조

[0002] 본 출원은 35 USC § 119(e) 하에서 2011년 7월 29일에 출원된 미국 가출원 특허 제61/513,343호에 대한 이익을 주장하며, 상기 문헌은 본 명세서에 참고로서 포함된다.

배경 기술

[0003] 블록 공중합체(block copolymer, BCP)는 둘 이상의 중합체 블록으로부터 합성된 중합체의 한 부류이다. 이중블록 공중합체 A-b-B의 구조는 예를 들면, AAAAAA-BBBBBBBB에 해당될 수 있다. BCP의 상호 인력 계수 χ 는 블록 공중합체에서 블록들을 혼합하는 에너지와 관련되며 온도에 반비례한다. 도 14의 그래프는 이중블록 (A-b-B) 공중합체 내 블록 (A)의 부피율, f 의 함수로서, χN (여기서 N 은 중합도이다)의 예시를 나타낸다. 도 14는 특정한 온도 및 A의 부피율에서, 이중블록 공중합체가 상이한 형태학적 형상의 도메인으로 마이크로상 분리되는 것을 나타낸다. 도 14의 예시에서, 블록 중 어느 하나의 부피율이 대략 0.1인 경우에, 블록 공중합체는 공중합체의 한 블록이 다른 블록의 구체를 둘러싸고 있는 구체형의 도메인(S)으로 마이크로상 분리할 것이다. 블록 중 어느 하나의 부피율이 대략 0.2 - 0.3에 가까울 때, 블록은 분리되어 공중합체의 한 블록이 다른 블록의 원통을 둘러싸고 있는 육각형 배열의 원통(C)을 형성한다. 그리고 블록의 부피율이 거의 동일할 경우에, 층판형 도메인(L) 또는 교호되는 블록의 줄(stripe)이 형성된다. 분자 수준의 원통형 및 층판형 도메인의 묘사가 또한 나타난다. 둘 이상 유형의 블록을 함유하는 블록 공중합체(예컨대, A-b-B-b-C)의 상 거동은 또한 상이한 도메인으로서의 마이크로상 분리를 야기한다. 벌크(bulk) 블록 공중합체 재료의 자가-조립 및 정렬된 블록 공중합체 도메인의 박막으로의 옮김(translation)은 다양한 적용을 위한 기능적 나노구조 및 주형을 생성하기 위한 유력한 접근법으로 떠올랐다.

발명의 내용

[0004] 발명의 요약

[0005] 본 명세서에서 유도 자가-조립(directed self-assembly, DSA) 공정을 위한 블록 공중합체(BCP) 시스템을 형성하고 가공하는 방법이 제공된다. 일부 구체예에서, 상기 방법은 재료 및 표면의 상호 인력 계수(χ) 및/또는 그의 구성 블록의 상호작용 에너지를 기초로 하여 BCP 재료를 가공하는 단계를 포함한다. 또한 DSA 기술에서 사용될 수 있는 신규한 블록 BCP 재료가 제공된다. 일부 구체예에서, 본 명세서에 기술된 BCP 시스템은 하나 이상의 블록이 복수의 유형의 반복 단위를 포함하는 마이크로-상 분리-블록을 가진다. 또한 20 nm-미만 크기를 가지는 구조를 포함하는, DSA에 의해 형성된 구조가 제공된다. 응용분야에는 반도체 소자를 위한 나노리소그래피, 전기-기반 어세이의 제작, 나노인쇄, 광발전 전지, 및 표면-전도 전자-방출 디스플레이가 포함된다.

[0006] 한 양태는 유도 조립을 위한 블록 공중합체 재료를 형성하는 방법에 관한 것이고, 상기 방법은 제1 블록 공중합

체의 제1 블록을 개질하여 개질된 블록을 포함하는 개질된 블록 공중합체를 형성하는 것을 포함한다. 개질된 블록 공중합체의 상호 인력 계수(χ)는 비개질된 제1 블록 공중합체의 상호 인력 계수보다 더 크다. 특정한 구체예에서, 개질된 블록 공중합체는 특정한 조립 온도에서 PS-b-PMMA의 상호 인력 계수보다 더 큰 상호 인력 계수를 갖는다. 제1 블록 공중합체는 이중블록, 삼중블록 또는 더 고차의 블록 공중합체일 수 있다. 예를 들면, 이중블록 A-b-B 블록 공중합체의 B 블록은 개질되어 A-b-B' 블록 공중합체를 형성할 수 있다. A-b-B' 블록 공중합체의 B' 블록은 일부 구체예에서 B-C 통계 또는 랜덤 공중합체일 수 있다. 일부 구체예에서, B' 블록은 B 단량체를 포함할 수 있고, 상기 단량체의 한 부분이 관능기로 개질된다. 일부 구체예에서, 개질된 A-b-B' 블록 공중합체의 A 및 B' 블록의 표면 또는 계면 에너지는 서로 비례한다. 일부 구체예에서, A 및 B' 블록간의 표면 또는 계면 에너지의 차이는 특정한 조립 온도에서 PS 및 PMMA의 표면 또는 계면 에너지의 차이보다 더 높지 않다.

[0007] 제1 블록을 개질하는 단계는 개질된 블록 공중합체를 합성하는 것 또는 합성-후 개질하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들면, 일부 구체예에서, B 블록을 개질하는 단계는 합성된 A-b-B 블록 공중합체의 B 블록을 개질하는 것을 포함한다. 일부 구체예에서, B 블록을 개질하는 단계는 A-b-B' 블록 공중합체를 합성하는 것을 포함한다.

[0008] 일부 구체예에서, 상기 방법은 추가로 제1 블록 공중합체의 제2 블록을 개질하여 제1 및 제2 개질된 블록을 포함하는 개질된 블록 공중합체를 형성하는 것을 포함한다. 예를 들면, A-b-B 블록 공중합체의 A 및 B 블록은 개질되어 A'-b-B' 블록 공중합체를 형성할 수 있다. 일부 구체예에서, 블록을 개질하는 것에는 관능기의 부가 또는 다른 화학적 개질이 포함된다. 설폰화, 플루오르화, 수소화, 에폭시화, 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 부착, 및 액정(liquid crystal) 부착은 다양한 구체예에 따른 화학적 개질의 예시이다.

[0009] 또다른 양태는 유도 조립을 위한 블록 공중합체 재료를 형성하는 방법에 관한 것이며 상기 방법은 제1 블록 공중합체의 제1 블록을 부분적으로 에폭시화하여 부분적으로 에폭시화된 블록을 포함하는 에폭시화된 블록 공중합체를 형성하는 것을 포함하고, 여기서 에폭시화된 블록 공중합체의 상호 인력 계수(χ)는 특정한 조립 온도에서 제1 블록 공중합체의 상호 인력 계수보다 더 크다.

[0010] 특정한 구체예에서, 에폭시화된 블록 공중합체는 특정한 조립 온도에서 PS-b-PMMA의 상호 인력 계수보다 더 큰 상호 인력 계수를 갖는다. 제1 블록 공중합체는 이중블록, 삼중블록 또는 더 고차의 블록 공중합체일 수 있다. 일부 구체예에서, B' 블록은 B 단량체를 포함할 수 있고, 상기 단량체의 한 부분이 관능기로 개질된다. 일부 구체예에서, 개질된 A-b-B' 블록 공중합체의 A 및 B' 블록의 표면 또는 계면 에너지는 서로 비례한다. 일부 구체예에서, A 및 B' 블록간의 표면 또는 계면 에너지의 차이는 특정한 조립 온도에서 PS 및 PMMA의 표면 또는 계면 에너지의 차이보다 더 높지 않다.

[0011] 또다른 양태는 유도 조립을 위한 블록 공중합체 재료를 형성하는 방법에 관한 것이며 상기 방법은 기준 블록 공중합체를 식별하는 단계; 기준 블록 공중합체 중 한 블록을 체계적으로 개질하여 복수의 개질된 블록 공중합체를 생성하는 단계; 복수의 개질된 블록 공중합체의 각각에 대하여, 개질된 블록 공중합체의 블록의 a) 상호 인력 계수(χ) 및 b) 상대 표면 에너지 또는 계면 에너지를 측정하는 단계; 및 상기 상호 인력 계수 및 상대 표면 에너지를 기초로 하여, 복수의 개질된 블록 공중합체 중 하나를 선택하는 단계를 포함한다.

[0012] 다양한 구체예에 따르면, 기준 블록 공중합체 및 개질된 블록 공중합체는 이중블록 공중합체, 삼중블록 또는 더 고차의 블록 공중합체일 수 있다. 상대 표면 또는 계면 에너지를 측정하는 단계는 개질된 블록 공중합체의 조립을 유도하는 것을 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 기준 블록 공중합체의 모든 블록은 순수한 블록일 수 있다. 일부 다른 구체예에서, 기준 블록 공중합체 중 하나 이상의 블록은 개질되어 있다.

[0013] 일부 구체예에서, 블록 공중합체의 블록을 체계적으로 개질하는 단계는 순수한 구성 블록을 랜덤 또는 통계 공중합체로 변화시키는 것을 포함할 수 있다. 예를 들면, A-b-B 기준 블록 공중합체의 순수한 B 블록은 B'를 갖는 B' 블록으로 개질되어 B 및 C 단량체 또는 다른 반복 단위의 B-r-C 랜덤 또는 통계 공중합체가 될 수 있다. 일부 구체예에서, C 반복 단위는 순수한 A 블록의 표면 또는 계면 에너지가 순수한 B 블록 및 순수한 C 블록의 에너지 사이에 있도록 선택될 수 있다. 동일하거나 상이한 구체예에서, B-r-C 공중합체의 C 반복 단위는 순수한 A 블록 및 순수한 B 블록 사이의 상호 인력 계수(χ) 및 순수한 A 블록 및 순수한 C 블록 사이의 상호 인력 계수(χ)에 대한 정보를 기초로 하여 선택될 수 있다.

[0014] 또다른 양태는 화학적으로 패터닝된 기관 및 상기 화학적으로 패터닝된 기관 위에 배치된 박막 블록 공중합체 재료를 포함하는 구조에 관한 것이다. 박막 블록 공중합체 재료는 기저의 화학적으로 패터닝된 기관의 패턴이 기억된 마이크로상-분리된 도메인을 가지며 블록 공중합체 재료는, 하나 이상의 블록이 복수의 상이한 반복 단위를 포함하는 블록 공중합체를 포함한다. 상기 하나 이상의 블록은 일부 구체예에서 랜덤 또는 통계 공중합체

일 수 있다. 다양한 구체예에 따르면, 조립된 블록 공중합체 재료는 25 nm 미만, 20 nm 미만, 15 nm 미만, 또는 10 nm 미만의 도메인 크기를 가질 수 있다.

[0015] 또다른 양태는 지형학적 형상을 가지는 기관 및 상기 기관에 배치된, 마이크로상-분리된 도메인을 가지는 박막 블록 공중합체 재료를 포함하는 구조에 관한 것이다. 블록 공중합체 재료는 상기 지형학적 형상에 의해 기관 위에 조립되고 하나 이상의 블록이 복수의 상이한 반복 단위를 포함하는 블록 공중합체를 포함한다. 하나 이상의 블록은 일부 구체예에서 랜덤 또는 통계 공중합체일 수 있다. 다양한 구체예에 따르면, 조립된 블록 공중합체 재료는 25 nm 미만, 20 nm 미만, 15 nm 미만, 또는 10 nm 미만의 도메인 크기를 가질 수 있다.

[0016] 또다른 양태는 개질된 폴리(스티렌-*b*-이소프렌) 블록 공중합체를 포함하는 조성물에 관한 것이며, 여기서 폴리 이소프렌 블록은 에폭시 관능기로 부분적으로 개질된다. 일부 구체예에서, 약 50% 내지 약 90%의 폴리이소프렌 블록이 에폭시 관능기로 개질된다. 일부 구체예에서, 약 70% 내지 80%의 폴리이소프렌 블록이 에폭시 관능기로 개질된다.

[0017] 본 발명의 이들 및 다른 양태가 도면을 참조로 하기에서 더욱 논의된다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 PS-PI 이중블록 공중합체의 에폭시화를 나타낸다. 부분적으로 에폭시화된 PS-PI는 PS-PI_{xn}로서 표시되는 반면 *f* 및 *xn* (%)은 각각 물분율 및 에폭시화 정도를 나타낸다.

도 2는 PS-PI_{xn} 이중블록 공중합체에 대한 SEC 궤적(trace)을 보여준다.

도 3은 PS-PI_{xn}에 대한 1H-NMR 스펙트럼을 보여준다. 강도는 폴리(스티렌) 블록과 관련된 가장 강한 피크에 대해 정규화되고 명확성을 위해 수직으로 이동된다.

도 4는 백분율 에폭시화의 함수로서 hPI_{xn}에 대한 DSC 궤적을 보여준다. 화살표는 유리 전이 온도를 가리킨다. 16%, 27%, 33%, 79% 및 99% 에폭시화에 대한 데이터는 명확성을 위해 수직으로 이동된다.

도 5는 % 에폭시화의 함수로서 PS-PI_{xn}로부터 취득된 DSC를 보여준다. 화살표는 유리 전이 온도를 가리킨다. 데이터는 명확성을 위해 수직으로 이동된다.

도 6은 DSC 측정을 바탕으로 하는 백분율 에폭시화의 함수로서 hPI_{xn}(괄찬 기호) 및 PS-PI_{xn}(팅빈 기호)에 대한 유리 전이 온도 (*T_g*)에서의 변동을 보여준다. 파선은 선형 종속을 나타낸다.

도 7은 hPI_{xn}(괄찬 기호) 및 폴리(스티렌)(hPS)(실선)의 박막 상에서 액적(1 μL)의 정적 접촉각(θ)을 보여준다. 에러 바는 표준편차를 표시하며 파선은 데이터에 대한 선형 피팅을 나타낸다.

도 8은 가열(0.2-10°C/분) 도중 측정된 PS-PI_{xn} 이중블록 공중합체에 대한 동적 탄성률 *G'*(1 rad/초)의 온도 의존성을 보여준다. 화살표는 *G'*의 급격한 변화로 표시된, 정렬에서 비정렬로 가는(order-to-disorder) 전이 온도를 가리킨다. 데이터는 나타나는 바와 같이 수직으로 이동된다.

도 9는 (a) 110°C에서 PS-PI, (b) 105°C에서 PS-PI₁₄, (c) 120°C에서 PS-PI₁₄ 및 (d) 105°C에서 PS-PI₄₁에 대한 동적 탄성률 *G'*(팅빈 기호) 및 손실 탄성률 *G''*(괄찬 기호)의 주파수 (ω) 의존성을 보여준다. 데이터는 명확성을 위해 나타나는 바와 같이 수직으로 이동된다.

도 10은 실온에서 (표시된 백분율을 갖는) PS-PI_{xn}로부터 취득된 작은 각 x-선 산란(SAXS)을 보여준다. 화살표는 층판형 형태학과 일치하는, 식별가능한 Bragg 반사를 가리킨다. 데이터는 명확성을 위해 수직으로 이동된다.

도 11은 가교연결된 SMG 브러쉬 위의 PS-PI_{xn} 박막의 탑-다운(top-down) SEM 사진을 보여준다. 하나를 제외하고는, 이들 사진은 평행한 층판형 형태학을 나타내는 아일랜드(island) 및 홀(hole) 질감을 포함한다. 수직 층판형 배향이 패널 (e)를 특징화한다.

도 12는 (a) 평행한 및 (b) 수직 층판형 박-막 형태학을 나타내는 모식적 묘사를 보여준다.

도 13은 *d₁* (SAXS 데이터)(괄찬 기호) 및 *T_{ODT}* (DMS 데이터)(팅빈 기호)를 바탕으로 100°C에서 측정된, PS-PI_{xn} 이중블록 공중합체 내 폴리(스티렌) 및 부분적으로 에폭시화된 폴리(이소프렌) 블록 사이의 유효 상호 인력 계수 (χ_{eff})를 보여준다. 곡선은 이성분(binary) 상호 인력 계수 모델을 이용하여 이들 지점에 피팅되었다. 실선은 *N* = 259에 대한 평균-장 ODT 조건을 나타내고, 이것의 위 및 아래에서 시스템은 각각 정렬되어 있고 비정렬되어

있다.

도 14는 이중블록(A-b-B) 공중합체 내 블록(A)의 부피율, f의 함수로서, χN 의 한 예의 그래프를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 명세서에 제공된 것은 유도 자가-조립(DSA) 기술에서 사용될 수 있는 신규한 블록 공중합체(BCP) 재료이다. 일부 구체예에서, 본 명세서에 기술된 BCP 시스템은 하나 이상의 블록이 하나 이상 유형의 반복 단위를 포함하는 마이크로-상 분리-블록을 가진다. 또한 제공된 것은 DSA 공정을 위한 BCP를 형성하고 가공하는 방법이다. 일부 구체예에서, 상기 방법은 재료 및 그의 구성 블록의 표면 및/또는 상호작용 에너지의 유효 상호 인력 계수 (χ_{eff})를 바탕으로 BCP 재료를 가공하는 단계를 수반한다. 또한 20 nm-미만 크기를 가지는 구조를 포함하는, DSA에 의해 형성된 구조가 제공된다. 적용분야에는 반도체 소자를 위한 나노리소그래피, 전지-기반 어세이의 제작, 나노인쇄, 광발전 전지, 및 표면-전도 전자-방출 디스플레이가 포함된다.

[0020] 이제부터 본 발명의 특정 구체예에 대해 더 자세히 언급될 것이다. 특정 구체예의 예시가 첨부된 도면에서 묘사된다. 본 발명이 이들 특정 구체예와 함께 기술될 것이지만, 본 발명이 그러한 특정 구체예에 제한되도록 의도치 않음이 이해될 것이다. 그와 반대로, 본 발명의 사상 및 범위 내에 포함될 수 있는 대안물, 변형물, 및 균등물을 포괄하는 것으로 의도된다.

[0021] 잘-정의된 화학적 패턴의 제작은, 화학 및 기하학 모두의 관점에서, 수많은 중요한 적용분야에 있어서 필수사항이 되었다. 블록 공중합체(BCP) 필름의 유도 자가-조립(DSA)은 BCP 도메인이 요망되는 구조로 조립되도록 유도하기 위해, BCP의 나노크기 형상으로 자가-조립하는 능력을 조합하는 리소그래피 도구 및 재료를 이용하여 패턴닝 기술이다. 기존 연구는 다른 패턴닝 기술에 비해 DSA가 패턴 선-폭의 변동을 완하시키고, 자연적인 BCP 기간 및 유도 기관 패턴 사이에 미스매치를 제공하고, 상이한 본질적인 기하학을 얻고, 패턴 밀도를 배수적으로 증가시킬 수 있음을 보여주었다.

[0022] 본 명세서에서 사용된, 블록 공중합체의 유도 자가-조립은 그래포에피택시(graphoepitaxy) 방법 및 화학적 에피택시 방법을 포함할 수 있다. 그래포에피택시에 의한 DSA는 일반적으로 기관의 요철 또는 지형학적 형상에 의해 기관 위에 BCP의 조립을 유도하는 단계를 수반한다. 화학적 에피택시 방법에 의한 DSA는 일반적으로 기관 위의 화학적 주형 또는 패턴에 의해 BCP의 조립을 유도하는 단계를 수반한다. 일부 적용예에서, DSA는 지형학적 또는 화학적 패턴이 BCP 재료의 조립을 유도하도록, 기관의 존재에서 BCP 재료를 어닐링(annealing)하는 단계를 수반한다. 어닐링은 열 및 용매 어닐링 기술을 포함할 수 있다. 유도 조립에 대한 예전 연구들은 폴리(스티렌-b-메틸 메타크릴레이트)(PS-PMMA) 블록 공중합체에 주목하고 있으나; 수득가능한 PS-PMMA의 가장 작은 형상 크기는 약 25 nm이다.

[0023] 본 발명의 한 양태는 DSA에서 사용될 수 있는 신규한 BCP에 관한 것이다. 일부 적용예에서, 예를 들면, BCP는 DSA로 25-미만 nm 또는 10-미만 nm 구조가 수득되도록 한다. 또다른 양태는 BCP를 형성하는 방법에 관한 것이다. 일부 적용예에서, 형성된 BCP는 DSA를 위해 사용될 수 있다. 본 발명의 또다른 양태는 본 명세서에 기술된 기술을 이용하는 DSA에 의해 형성된 구조에 관한 것이다. 일부 적용예에서, 예를 들면, 요망되는 적용예에 따르면 25 nm 미만, 20 nm 미만, 15 nm 미만 또는 10 nm 미만의 가장 작은 크기를 가지는 구조가 제공된다. 적용분야는 반도체 소자를 위한 나노리소그래피(예컨대, 집적 회로 및 하드 드라이브의 제작에서), 전지-기반 어세이의 제작(예컨대, 나노채널, 나노포어, 및 나노챔버를 이용하는 어세이 플랫폼), 나노인쇄, 광발전 전지, 및 표면-전도 전자-방출 디스플레이(예컨대, 차세대 평면 스크린 디스플레이)를 포함하였다.

[0024] BCP 시스템

[0025] 일부 구체예에서, 순수한 구성 블록이 아닌 하나 이상의 블록을 가지는 BCP 시스템이 제공된다. 순수한 구성 블록을 가지는 블록 공중합체는 더 고차의 다중블록 시스템에 있어서 A-b-B 이중블록 공중합체, A-b-B-b-C 삼중블록 공중합체, 등으로 표현될 수 있다. 예를 들면, 이중블록 공중합체 시스템에 있어서, 기초 분자의 화학적 조성은 A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B로 표현될 수 있고, 여기서 A 및 B는 중합체 사슬로 중합되는 상이한 유형의 반복 단위 또는 단량체를 각각 나타낸다. 삼중블록 공중합체 시스템에 있어서, 기초 분자의 화학적 조성은 다음과 같이 나타내어질 수 있다:

[0026] A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A 또는 A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C, 여기서 A, B, 및 C는 각각 상이한 유형의 반복 단위 또는 단량체를 나타낸다. 이들 예시에서, A, B 및 C는 순수한 구성 블록이다. A-B 이중블록 공중합체 시스템의 예는 다음을 포함한다:

A 반복 단위 또는 단량체	B 반복 단위 또는 단량체	블록 공중합체
스티렌	메티메타크릴레이트	PS-PMMA
스티렌	에틸렌 옥사이드	PS-PEO
스티렌	디메틸실록산	PS-PDMS

[0027]

[0028]

상기 제공된 예시에서, A, B 및 C는 순수한 구성 블록이며, 각각 오직 한 가지 유형의 반복 단위 또는 단량체를 갖는다. 일부 구체예에서, 순수한 구성 블록보다 블록으로서 랜덤 또는 통계 공중합체를 가지는 BCP가 제공된다. 한 예시는 이중블록 공중합체 시스템 내 한 블록으로서 랜덤 공중합체를 사용하는 것이다: A-A-A-A-A-A-A-B-C-C-B-C-B-B-C-B-C. 상기 예시에서, A는 순수한 구성 블록이나, 제2 블록은 B와 C의 랜덤 공중합체이고, 이는 B-r-C 또는 B-ran-C로 표기될 수 있다. 다른 예시가 아래에서 제공된다:

일차 블록	이차 블록	블록 공중합체
A-C-A-A-C-C-A-C-C-C (A-r-C)	B-C-C-B-C-B-B-C-B-C (B-r-C)	P(A-r-C)-P(B-r-C)
A-D-A-A-D-D-A-D-D-D (A-r-D)	B-C-C-B-C-B-B-C-B-C (B-r-C)	P(A-r-D)-P(B-r-C)

[0029]

[0030]

순수한 구성 블록이 아닌 하나 이상의 블록을 가지는 삼중블록 및 더 고차의 다중블록 공중합체가 또한 본 명세서에 제공된다. 상기 제공된 예시는 단지 예시이며 비-제한적이다. 예를 들면, 일부 구체예에서, 블록 내 공중합체 순서는 반드시 엄격하게 랜덤일 필요는 없다. 공중합체 순서는 다분산성 또는 무작위성의 특정한 정도에 제한되지 않는다. 블록 공중합체 시스템은 마이크로-상 분리, 자가-조립, 또는 정렬-비정렬 과정을 겪는 임의의 블록 공중합체 시스템일 수 있고, 유도 조립을 위한 재료로서 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, B-C 공중합체의 구성성분 C는 관능기인 X로 개질된 B 단량체 또는 반복 단위이다.

[0031]

일부 구체예에서, PS-PMMA에서보다 더 큰 유효 상호 인력 계수(χ_{eff})를 가지는 BCP 시스템이 제공된다. (유효 상호 인력 계수는 또한 본 문서에서 재료의 상호 인력 계수 χ 로서 지칭될 수 있다.) 상호 인력 계수 χ 는 온도-의존적이고; BCP 시스템은 조립 온도에서 PS-PMMA에서보다 더 큰 χ 를 갖는다. 일부 구체예에서, 구성성분 블록이 적절한 표면 및/또는 계면 에너지를 갖는 BCP 시스템이 제공된다. 본 명세서에서 사용된, 표면 에너지는 응축된 및 비-응축된 상 사이, 가령 용융물 내 고체 BCP 박막 또는 BCP 필름과 기체 또는 진공 사이의 표면의 에너지를 가리킨다. 본 명세서에서 사용된, 계면 에너지는 두 응축된 상 사이, 가령 용융물 내 고체 BCP 박막 또는 BCP 박막과 액체 또는 고체 사이의 표면의 에너지를 가리킨다. 일부 구체예에서, BCP 시스템의 블록의 표면 또는 계면 에너지는 BCP 시스템이 표면 또는 계면에서 상이한 블록의 도메인의 비-선별적 습윤(wetting)과 함께 조립될 수 있기에 적절하다. 예를 들면, 일부 구체예에서, 본 명세서에 제공된 BCP 시스템의 블록의 표면 또는 계면 에너지는 거의 동일하다. 또다른 예시에서, 일부 구체예에서, 본 명세서에 제공된 BCP 시스템은 폴리(스티렌-b-디메틸실록산)(PS-PDMS) 또는 폴리(스티렌-b-에틸렌 옥사이드)(PS-PEO)에 비해 그의 구성성분 블록 사이에 더 낮은 표면/계면 에너지의 차이를 갖는다. PS-PDMS 및 PS-PEO의 블록 사이의 표면 에너지 차이는 열 어닐링 및 용매 어닐링 조건 하에서 표면의 한 도메인의 선별적인 습윤을 야기한다.

[0032]

한 예에서, 약 75%의 PI 블록이 에폭시 관능기로 개질된, 개질된 폴리(스티렌-b-이소프렌)(PS-PI)이 제공된다. BCP의 벌크(bulk) 및 표면 열역학이 분열되어, 재료를 비정렬화하지 않고 공중합체의 블록의 표면 에너지의 차이를 완화할 수 있게 한다. 랜덤 공중합체 블록을 이용하여 블록 공중합체의 상-분리 및 표면 특성을 제어하는 것이, 훨씬 더 적은 도메인 구간을 특징으로 하는, 마이크로상 분리된 및 수직으로 배향된 층판형(또는 원통형)의 형성을 허용하는 것들을 비롯한 다른 단량체 조합에 적용될 수 있다.

[0033]

방법

[0034]

일부 구체예에서, 유도 조립 공정을 위한 블록 공중합체 재료를 형성 및 가공하는 방법이 제공된다. 일부 구체예에서, 상기 방법은 특정 온도에서 PS-PMMA에서보다 더 높은 상호 인력 계수(χ)를 가지는 BCP 시스템을 생성한다. 일부 구체예에서, 상기 방법은 그의 구성성분 블록의 표면 및/또는 계면 에너지(또는 에너지 차이)로부터

x를 특징으로 하는 벌크 상 거동을 분열시키기 위해 BCP를 가공하는 단계를 수반한다.

- [0035] 일부 구체예에서, 상기 방법은 기준 블록 공중합체를 선택하는 단계 및 상기 기준 블록 공중합체의 하나 이상의 블록을 개질하여 DSA를 위해 사용될 수 있는 개질된 블록 공중합체를 제공하는 단계를 수반한다.
- [0036] 일부 구체예에서, 오로지 순수한 구성 블록만 가지는 기준 블록 공중합체가 선택된다. 개질은 기준 블록 공중합체의 블록 내 반복 단위 또는 단량체의 한 부분에 관능기를 부착하는 것, 또는 달리 기준 블록 공중합체의 블록 내 반복 단위 또는 단량체의 한 부분을 화학적으로 개질하는 것을 포함할 수 있다. 설폰화, 플루오로화, 수소화, 에폭시화, 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 부착, 및 액정 부착이 화학적 개질의 비-제한적인 예시이다.
- [0037] 개질은 개질된 블록 공중합체의 합성 도중에 이루어지거나 또는 기준 블록 공중합체의 합성-후 개질에 의한 것일 수 있다. 일부 구체예에서, 기준 블록 공중합체는 실제로 합성될 필요는 없다.
- [0038] 일부 구체예에서, 기준 블록 공중합체 시스템은 합성 도중 또는 합성후 개질에 의해 체계적으로 개질되어 복수의 개질된 블록 공중합체를 생성한다. 복수의 개질된 블록 공중합체 중에서 하나 이상의 개질된 블록 공중합체가 유도 자가-조립을 위해 선택될 수 있다.
- [0039] 일부 구체예에서, 복수의 개질된 블록 공중합체 중 각각의 유효 상호 인력 계수가 측정된다. 유도 자가-조립을 위한 개질된 블록 공중합체를 선택하기 위해 사용된 식별된 블록 공중합체의 구성성분 블록의 표면 및/또는 계면 에너지에 대한 정보를 이용하여, 역치보다 높은 유효 상호 인력 계수를 가지는 하나 이상의 개질된 블록 공중합체가 식별된다. 일부 구체예에서, 표면 및/또는 계면 에너지에 대한 정보는 기관 위에 개질된 블록 공중합체의 유도 조립을 시도하고 상기 개질된 블록 공중합체가 기저 기관에 평행한 구조를 생성하거나 또는 달리 비-선별적 표면 또는 계면 상호작용을 기관과 접촉하지 않은 박막의 표면에 제시하는 것을 관찰하여 찾을 수 있다. 일부 구체예에서, 표면 및/또는 계면 에너지에 대한 정보는 문헌에서 및/또는 수접촉각을 측정하는 것과 같은 기술에 의해 찾을 수 있다.
- [0040] 일부 구체예에서, 개질된 블록 공중합체는 상기 개질된 블록 공중합체의 상이한 반복 단위의 상호 인력 계수에 대한 정보가 입수가능한 경우 상기 정보로부터 식별될 수 있다. 예를 들면, A가 순수한 구성 블록을 및 B'가 B-C 공중합체 서열을 가지는 블록을 나타내는, A-b-B' 블록 공중합체를 개질하여 A-b-B' 블록 공중합체를 형성하기 위해, A-B, B-C 및 A-C의 유효 상호 인력 계수에 대한 정보가 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 예를 들면, B-C 공중합체 내 C의 최소 또는 최대 비율은 A-b-B' 블록 공중합체의 상호 인력 계수가 B-C 상호 인력 계수에 대한 A-B 및 A-C 상호 인력 계수의 가중 평균인 것으로 추산하여 결정될 수 있다. B-C 공중합체 서열 내 C의 최소 또는 최대 비율은 그러면 A-b-B' 블록 공중합체의 최소의 요망되는 상호 인력 계수에 대해 측정될 수 있다. 유효 상호 인력 계수를 예측하는 다른 방법이 요망되는 구체예에 따라 사용될 수 있다.
- [0041] 일부 구체예에서, 반복 단위의 표면 또는 계면 에너지에 대한 정보는 개질된 블록 공중합체를 식별하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, A가 순수한 구성 블록을 및 B'가 B-C 공중합체 서열을 가지는 블록을 나타내는, A-b-B' 블록 공중합체를 개질하여 A-b-B' 블록 공중합체를 형성하기 위해, A, B 및 C의 표면 에너지에 대한 정보가 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 예를 들면, C는 A의 표면 에너지가 B와 C의 에너지의 사이에 있도록 선택될 수 있다. 일부 구체예에서, B-C 공중합체 내 C의 최소 또는 최대 비율은 A 및 B' 블록의 표면 에너지의 차이가 A 및 B 표면 에너지 내 차이 및 A 및 C 표면 에너지 내 차이의 가중 평균인 것으로 추산하여 결정될 수 있다. B-C 공중합체 서열 내 C의 최소 또는 최대 비율은 이후 A 및 B' 블록의 표면 에너지에서 최대의 요망되는 차이에 대해 측정될 수 있다. 표면 에너지 차이를 예측하는 다른 방법이 요망되는 구체예에 따라 사용될 수 있다.
- [0042] 상기 기술된 바와 같은 상호 인력 계수 및/또는 표면 또는 계면 에너지에 대한 정보를 이용하여 개질된 블록 공중합체를 식별하는 것은 기준 블록 공중합체의 체계적인 개질 대신에 또는 그러한 체계적인 개질을 위한 출발점으로써 실시될 수 있다.
- [0043] 상기 기술된 바와 같은 개질된 블록 공중합체의 블록의 표면 에너지, 계면 에너지 및 상호 인력 계수를 제어하는 것 외에도, 일부 구체예에서, 하나 이상의 블록이 공중합체의 블록의 유리 전이, 결정화, 사슬 강성과 같은 열역학적 특성을 제어하거나 및/또는 블록 공중합체의 블록의 용매 적합성을 제어하기 위해 개질될 수 있다.
- [0044] **실시예**
- [0045] 실시예 1
- [0046] 폴리(스티렌-*b*-이소프렌)(PS-PI) 이종블록 공중합체 및 폴리(이소프렌)(hPI) 동중합체 내 폴리(이소프렌) 블록의 제어된 수준의 에폭시화의 특정 물리적 특성에 대한 결과를 연구하였다. hPI 및 대칭적 PS-PI를 음이온성

중합반응을 이용하여 합성하였고, 특정한 부분적인 에폭시화 정도를 디메틸 디옥시란과의 반응에 의해 얻었고, 여기서 생성물은 hPIxn 및 PS-PIxn로 나타났다. 유리 전이 온도($T_{g,PIxn}$), 및 정렬에서 비정렬로의(order-to-disorder) 전이 온도 (T_{ODT})에서의 체계적인 변화를 시차 주사 열량법, 동적 역학적 분광법 및 작은-각 X-선 산란(SAXS)에 의해 측정하였다. PS 및 PIxn 블록 사이의 유효 상호 인력 계수 χ_{eff} 는 1) 실험적으로 측정된 T_{ODT} 와 함께 평균-장 이론을 이용하여 그리고 2) SAXS에 의해 측정된 층판형 주기성을 이용하여 예측하였다. I, S, 및 Ixn 반복 단위 사이의 세그먼트-세그먼트 상호 인력 계수를 바탕으로 하는 쌍-방식(pair-wise) 상호작용 모델을 이들 결과에 피팅시켜, 백분율 에폭시화의 증가로 인한 감소, 이후 증가를 설명하였다. 이와 반대로, hPIxn의 표면 에너지는 백분율 에폭시화로 인해 선형으로 증가한다. 이들 열역학적으로 조정가능한 PS-PIxn 이중블록 공중합체는 에폭시화 정도에 따라 평행한 및 수직적 도메인 정렬을 갖는 박막을 형성하는 것으로 나타난다. 수직 배향은 공중합체의 PS 및 PIxn 블록의 표면 및 계면 에너지의 보상에 의해 가능하다.

[0047] 폴리(이소프렌) 블록의 에폭시화의 효과는 다양한 에폭시화 정도(xn)를 가지고 에폭시화된 폴리(이소프렌)(hPIxn) 동중중합체 및 에폭시화된 폴리(스티렌-*b*-이소프렌)(PS-PIxn) 이중블록 공중합체의 물리적 특성을 관찰함으로써 찾을 수 있다. hPIxn의 유리 전이 온도 및 수점축각, PS-PIxn의 유동학적 거동 및 형태학의 측정, 및 재단된 중합체 매트 기관에 지지된 경우의 PS-PIxn 박-막의 형태학의 분석이 기술된다. PIxn, PS 및 PI를 지배하는 세그먼트-세그먼트 상호 인력 계수 χ_{ij} 는 이성분 상호작용 모델을 평균-장 이론을 가정하여 해석된 바와 같이 작은-각 X-선 산란 (SAXS) 및 동적 역학적 분광법에 의해 PS-PIxn 이중블록 공중합체에 대해 수득된 유효 상호 인력 계수 χ_{eff} 에 피팅함으로써 예측한다. PIxn 랜덤 공중합체의 투입으로 인한 벌크 상호작용 에너지(χ_{eff} 로 표시된 것)의 분열 및 공중합체의 두 블록이 나타내는 표면 및 계면 에너지의 차이가 입증되었다. 기관 계면 및 필름의 유리(free) 표면에서의 비-선별적 습윤은 중간 수준의 에폭시화에서 재현되지만, 정렬 상태는 그대로 유지할 수 있다. 이들 발견은 상대적으로 작은 도메인 주기성을 갖는 블록 공중합체 필름에서 수직 도메인 배향을 부여하기 위한 신규한 전략을 제시한다. 특정한 이론에 종속되지 않고, 벌크 및 박-막 거동의 분열은 이-차원 계면에서의 습윤에 대비한 삼-차원 정렬을 고정하는데 있어서 랜덤 공중합체 구조체가 수행하는 상이한 역할에 그 원인을 돌릴 수 있다.

[0048] 실시예 1 - 실험

[0049] 음이온성 중합반응을 이용하여 폴리(스티렌)(hPS) 동중중합체, 폴리(이소프렌)(hPI) 동중중합체, 및 폴리(스티렌-*b*-이소프렌)(PS-PI) 이중블록 공중합체를 합성하였다. 스티렌(Aldrich) 및 이소프렌(Acros) 단량체를 먼저 액체 질소로 동결하고, 진공에서 펌핑하고, 해동시키는 반복적 주기로 처리하였다. 스티렌 및 이소프렌 단량체의 정제는 각각 디부틸마그네슘(헵탄 내 1.0 M 용액, Aldrich) 및 *n*-부틸리튬(헥산 내 2.5 M 용액, Aldrich)로 30 - 60 분간 교반하는 단계를 수반하였다. hPS, hPI, 및 PS-PI의 중합을 *sec*-부틸리튬(시클로헥산 내 1.4 M 용액, Aldrich)으로 개시하였다. 스티렌 및 이소프렌의 정제된 단량체를 (PS-PI에 대해 순차적으로) 정제된 시클로헥산을 함유하는 밀봉된 반응기에 부가하였고, 중합반응을 각각의 블록당 40°C에서 8 시간 동안 수행하였다. 반응을 메탄올로 종결시키고 아르곤 기체로 1시간 동안 탈기하였다. 마지막으로, 중합체를 메탄올에 침전시키고 이들의 특징분석 및 사용 전에 건조시켰다.

[0050] hPI 및 PS-PI의 제어된 에폭시화를 디메틸 디옥시란(DMD)을 이용하여 수행하였다(도 1). 상기 물질은 칼륨 퍼옥소모노설페이트(KHSO₅)의 분해 도중 중간체로서 생성되며 소형 분자 및 폴리디엔의 에폭시화에서 널리 사용되어 왔다. PS-PIxn 및 hPIxn로 표현되는, 다양한 에폭시화 정도(xn)를 갖는 부분적으로 반응된 PS-PI 및 hPI는 상기 중합체를 디클로로메탄(2 - 5 wt. %)에서 아세트론, 수성 완충 용액(NaHCO₃, Aldrich), 및 칼륨 모노설페이트 삼중염(Sigma Aldrich)의 수용액과 함께 실온에서 16 - 48 시간 동안 교반함으로써 제조하였고, 중합체 용액을 분리 깔대기로 추출하고 진공하에 건조하였다. 에폭시화가 중합체 사슬을 따라 랜덤 위치에서 발생한다고 가정하였다.

[0051] 크기 배제 크로마토그래피(SEC)를 사용하여 합성된 중합체의 수평균 분자량(M_n) 및 다분산성 지수(PDI)를 결정하였다. Autosampler가 구비된 Waters 717 장치, 5 μ m 공극 크기를 갖는 컬럼(Phenomenex Phenogel 5 μ m, 300 x 7.8 mm) 및 Waters 2410 굴절률 검출기를 THF를 이동상으로 하여 가동하였다. 양성자 핵 자기 공명(¹H-NMR) (VAC-300 Autosampler, IBM Instruments)을 이용하여 중합체의 조성을 확정하고 hPIxn 및 PS-PIxn 내 에폭시화 정도를 예측하였다.

[0052] SMG로 표현되는, 스티렌(57 몰 %), 메틸 메타크릴레이트(37 몰 %), 및 가교연결가능한 관능기 단위체(6 몰 % 글리시딜 메타크릴레이트)를 함유하는 랜덤 공중합체($M_n \approx 28.5 \text{ kg/mol}$, $PDI \approx 1.5$)를 니트록사이드-매개 리빙 자유 라디칼 중합반응(NMP)을 이용하여 합성하였다. 4000 rpm에서 용액(톨루엔 내 0.2 wt. %)의 스핀-코팅은 매트릭스의 형성을 야기하였고, 이를 190 °C에서 진공하에 24시간 동안 어닐링하는 동안 가교연결하였다.

[0053] 시차 주사 열량법(DSC)(Q1000 DSC, TA Instruments)을 사용하여 $\pm 10^\circ\text{C}$ /분의 상승 속도로 중합체의 유리 전이 온도(T_g)를 식별하였다. 유동학적 측정을 압축된 PS-PIxn 샘플에 대해 ARES 유동계(Rheometric Scientific)를 이용하여 두 가지 방식으로 수행하였다: 가열 도중(0.2 - 10°C /분) 등시 실험 및 등온 주파수 스위프(sweep) 측정. 벌크 형태학을 조사하기 위해, 작은-각 X-선 산란(SAXS) 실험을 실온에서 Argonne National Laboratory에서 PS-PIxn 시편에 대해 수행하였고 그리고 105°C에서 6시간 동안 진공에서 어닐링한 후 실험실 공급원에 대해 (Madison의 위스콘신 대학의 Materials Science Center(MSC)) 수행하였다. 면적 검출기에서 수집된 데이터를 산란 파동벡터 크기 $q = 4\pi \lambda^{-1} \sin(\theta/2)$ 에 대비한 일-차원 형태의 강도로 축소하였다.

[0054] PS-PIxn (1.0 wt. %, 톨루엔 내)의 용액을 스핀-코팅되고 가교연결된 SMG 기관 위에 균일한 박막의 형태로 부착하였다. $1.7d_1$ 내지 $1.9d_1$ ($d_1 = 2\pi/q_1$ 여기서 q_1 는 SAXS에 의해 측정된 이론적인 Bragg 반사) 범위의 평균 필름 두께를 타원계측법(ellipsometry) 장치(AutoEL-II, Rudolph Research)로 측정하였다. 박막을 진공에서 107°C에서 6시간 동안 어닐링하고, 주사 전자 현미경(SEM)(LEO 1550-VP FESEM)으로 특징분석하였다. 동일한 절차를 이용하여 톨루엔 내 1.0 wt. % 용액으로부터 베어 Si 웨이퍼(bare Si wafer) 위에 hPS 및 hPIxn의 22 - 30 nm 두께 필름을 제조하였다. 박막 표면에서 물 한 방울(1 μL)에 의해 형성되는 정적 접촉각(5 내지 10회 측정으로 평균함)을 측각기(Data Physics OCA15)를 이용하여 확립하였다.

[0055] 실시예 1 - 결과 및 분석

[0056] 폴리(스티렌)(hPS) 및 폴리(이소프렌)(hPI) 동중합체, 및 PS-PI 이중블록 공중합체에 대한 분자 특징분석 데이터가 표 1에 나타나며; 표적 분자량 및 조성과의 일관성 및 상대적으로 낮은 PDI가 성공적인 중합을 확인해준다.

[0057] 표 1. 분자 특징분석

표 1

	M_n (kg/mol)	f_s^b	f_I^b	PDI	T_g (°C)
PS-PI	22.8 ^a	0.50	0.50	1.05	-61, 84
hPI	20.1	0	1	1.05	-65
hPS	21.6	1	0	1.05	103

[0059] ^a 폴리(스티렌) 블록 분취물의 SEC 측정은 12.3 kg/mol의 결과를 제공하였다. 폴리(스티렌) 분취물의 분자량을 NMR 측정으로부터 예측된 폴리(스티렌) 및 폴리(이소프렌) 블록간의 비와 비교함으로써 PS-PI의 M_n 을 계산하였다. ^b 140°C에서의 밀도를 사용하여 부피율을 계산하였다.

[0060] PS-PIxn로 표현되는, 부분적으로 에폭시화된 이중블록 공중합체의 특징분석 결과가 표 2에 나타난다.

[0061] 표 2. PS-PIxn의 특징분석

표 2

PS-PIxn에서 백분율 에폭시화 (xn)	0%	14%	41%	65%	75%	99%
PDI ^a	1.05	1.07	1.09	1.09	1.09	1.08
T_{ODT} (°C) ^b	182	112	< 85	167	> 200	> 200
d_1 (nm) ^c	20.1 (LAM)	18.5 (LAM)	정렬되지 않음	20.0 (LAM)	20.3 (LAM)	22.0 (LAM)

[0063] ^a SEC를 이용하여 측정된 다분산성 지수. ^b DMS 측정을 기준으로 한 정렬에서 비정렬로의(order-to-disorder) 전이 온도. ^c 격자 간격을 실온에서 측정된 SAXS 프로파일에서 제1 피크 위치를 기준으로 계산하였다. LAM은 층판형 형태학을 의미한다.

[0064] PS-PI_{xn} 화합물에 대한 SEC 궤적(도 2)은 관능화된 중합체가 모든 수준의 화학적 개질을 갖는 단분산 분자량 분포를 보유하고; 컬럼으로의 중합체의 흡수로 인해 SEC 피크의 약한 넓어짐이 발생할 수 있음을 나타낸다. 도 3에 나타난 PS-PI_{xn}로부터의 ¹H-NMR 데이터는 1,4 폴리(이소프렌) 반복 단위에 상응하는 공명이 사라지고 에폭시화된 1,4 폴리(이소프렌) 단위체 ($\delta \approx 2.75$ ppm)에 대한 공명은 에폭시화의 정도인, *xn*이 증가하면서 상승함을 나타낸다. 에폭시화된 3,4 폴리(이소프렌) 단위체 ($\delta \approx 2.60$ ppm)에 상응하는 피크는 오로지 99% 에폭시화(PS-PI₉₉)만 갖는 것이 명백해졌고; 1,4 단위체에 비해 더 낮은 3,4 단위체의 반응성은 (PS-PI-PS) 삼중블록 공중합체 및 폴리(부타디엔) 동중중합체에 대한 다른 에폭시화 방법과 함께 앞서 보고되었다. hPI₂₇에서의 미미한 넓어짐(PDI ≈ 1.27)을 제외하고는, 유사한 결과를 초기 단분산 PDI(1.09 - 1.13)(도시되지 않음)의 보유를 포함하여, hPI(*xn* = 15%, 27%, 33%, 79%, 99%)로 얻었다.

[0065] 도 4 및 5는 hPI_{xn} 및 PS-PI_{xn} 내 *xn*의 함수로서 유리 전이 온도(*T_g*)의 온도 의존성을 확정하는 DSC 궤적을 보여준다. *T_{g,hPIxn}* 및 *T_{g,PIxn}*에서의 선형 증가가 두 시스템 내 에폭시화의 정도와 함께 도 6에 나타나며 에폭시화된 및 가황된 천연 고무(ENR)에 대해 앞서 보고된 바와 일관된다. 벌크 기를 중합체 백본에 부착하는 것은 국소 세그먼트 회전을 감소시켜 완전 에폭시화로 *T_g*의 80°C 증가를 야기한다. PS-PI_{xn} 이중블록으로 수득된 DSC 궤적(도 5)은 두 구별된 유리 전이를 나타내고, 마이크로상 분리를 시사한다. 그렇지만, PS-PI₄₁ 내 폴리(스티렌)에 대한 *T_g*의 특색은 전이의 넓어짐으로 인해 덜 분명함(하기 참조)에 유의하라. 실험적 불확실성 내에서, PS-PI_{xn} 블록에 대한 *T_{g,PIxn}*에서의 선형 증가는 hPI_{xn}에 대한 결과와 거의 매칭되며 이는 블록 내부의 미반응된 및 에폭시화된 이소프렌 단위체가 균일하게 혼합됨을 나타낸다. PS 및 PI_{xn} 블록 *T_g*에서의 사소하지만 주목할만한 편차는 중간 수준(예컨대, 14 및 41%)의 에폭시화에서 일부 정도의 블록 양립성을 시사한다.

[0066] 고체 표면과 액적이 형성하는 접촉각 θ 은 Young 등식으로 설명되며,

[0067]
$$\gamma_{\text{액체}} \cos(\theta) = \gamma_{\text{고체}} - \gamma_{\text{고체-액체}} - \pi_e \quad (1)$$

[0068] 여기서 $\gamma_{\text{액체}}$ 는 액체의 (증기-액체) 표면 장력이다. $\gamma_{\text{고체}}$ 및 $\gamma_{\text{고체-액체}}$ 는 각각 고체의 표면 에너지 및 고체 및 액체 사이의 계면 장력을 나타낸다. 평형 확장 압력(equilibrium spreading pressure, π_e)은 일반적으로 $\theta > 10^\circ$ 일 때 중합체 표면에 있어서 무시가능하다. 따라서 $\cos(\theta)$ 은 물과 같은 단일 액체 화합물이 일련의 화학적으로 상이한 재료에 도포될 때, 중합체 표면 에너지의 정성적 측정을 제공한다. ($\gamma_{\text{고체}}$ 의 정량적 결정은 $\gamma_{\text{고체-액체}}$ 에 관한 추가적인 정보를 이용한다). hPI_{xn}의 형성된 필름 위 물의 정적 접촉각($\theta_{\text{물}}$)의 *xn*에 대한 의존성이 도 7에 나타난다. 108° (hPI) 및 92° (hPS)의 측정된 접촉각은 앞서 보고된 값(각각, 106° 및 91°)과 밀접하게 일관된다. 에폭시화 정도를 증가시키는 것은 hPI_{xn} 박막에 대한 $\theta_{\text{물}}$ 을 감소시키며, 여기서 *xn* = 99%에 있어서 $\theta_{\text{물}} \approx 80^\circ$ 이다. $\cos(\theta_{\text{물}})$ 와 *xn*의 선형 종속을 가정하면, hPI_{xn}의 접촉각은 *xn*이 대략 55%일 때 hPS의 그것과 동일해야 한다. 명백히, 증가된 hPI 에폭시화는 더 높은 표면 에너지를 동반한다.

[0069] PS-PI_{xn} 재료의 유동학적 거동을 85 내지 200°C의 *xn*의 함수로서 관찰하였다. 증가하는(또는 감소하는) 온도로 인한 G' 및 G''에서의 급격한 변화는 정렬에서 비정렬로의(order-to-disorder) 전이 온도(*T_{ODT}*)를 식별하기 위한 편리한 방법을 제공한다. ODT의 명백한 증거는 도 8에 제시되는 바와 같은 PS-PI, PS-PI₁₄, 및 PS-PI₆₅에 대한 등시성 ($\omega = 1$ rad/s) 선형 동적 역학적 분광법 (DMS) 결과에서 찾을 수 있고, 여기서 *T_{ODT}* = 각각 182 °C, 112 °C, 및 167 °C이다. 다른 샘플은 검사된 온도의 범위에 걸쳐 ODT의 어떠한 징후도 보이지 않는다. 시편이 정렬되었는지 또는 정렬되지 않았는지 확정하기 위해 등은 주파수 실험(0.1 rad/초 < ω < 100 rad/초)을 수행하였고, PS-PI, PS-PI₁₄, 및 PS-PI₄₁에 대한 몇 가지 대표적인 결과가 도 9에 제시된다. 이중블록 공중합체 PS-

PI14는 120°C에서 말단 거동($G' \sim \omega^2$ 및 $G'' \sim \omega^1$)을 그리고 105°C에서 확실한 비-말단 거동($G' \sim G'' \sim \omega^0$)을 나타낸다. 두 결과는 모두 $T_{ODT} \approx 112^\circ\text{C}$ 의 연구와 일관된다(도 8). 유사하게, PS-PI는 110°C에서 정렬되고(도 8로부터 $T_{ODT} \approx 182^\circ\text{C}$) PS-PI41은 105°C에서 정렬되지 않는다. PS-PI41에 대한 등시성 온도 스캔을 바탕으로, 상기 재료에 대해 $T_{ODT} < 85^\circ\text{C}$ 인 것으로 결론을 내렸다. PS-PI_{xn}에 대한 T_{ODT} 의 값이 표 2에 요약된다.

[0070] 작은-각 X-선 산란(SAXS)을 실온에서($T < T_g$) 사용하여 PS-PI_{xn} 재료에 대한 벌크 형태학 및 도메인 크기를 결정하였다. 도 10은 모든 여섯 개 시편에 대한 결과를 보여주며, 상기 각각은 PS-PI14 및 PS-PI41을 제외하고, 산란 파동벡터 q_1 에서 이론적인 반사률, 그리고 $q_2 = 2q_1$ (및 PS-PI에 있어서는 $3q_1$)에서 고-차원의 피크를 제시한다. PS-PI41에 대한 q_1 피크는 다른 이중블록의 그것에 비해 뚜렷하게 더 넓으며, 이는 DMS 측정(도 8 및 9)으로부터 추론되는 바와 같은 정렬의 상태와 일관되고; 상대적으로 높은 피크 강도는 상기 시편이 정렬에 가까움을 시사한다. 또한 확실한 것은 PS-PI65로부터의 산란 강도가 거의 소멸한 것이며, 이는 중간 수준의 에폭시화에서 대조적인 매칭 조건으로 인한 것이고 여기서 PI_{xn}의 전자 밀도(ρ)는 PS의 그것과 매칭된다; 즉, $\rho_{PI} < \rho_{PS} \approx \rho_{PI65} < \rho_{PI99}$. 전반적으로, SAXS 결과는 정렬된 시편이 대칭적 조성물을 바탕으로 예상되는 바와 같은 층판형 형태학을 함유하는 것을 보여준다.

[0071] 가교연결된 SMG 매트에 지지된 PS-PI_{xn}의 박-막으로부터 수득된 대표적인 SEM 사진이 도 11에 나타난다. 이들 시편은 평균 필름 두께 $1.7 d_1 \leq L \leq 1.9 d_1$ 로 제조하였고, 여기서 $d_1 = 2\pi/q_1$ 이었다. PS-PI75를 제외하고, 이들 필름은 기관에 대해 평행하게 배향된 층판형을 나타내는 "아일랜드(island) 및 홀(hole)" 질감을 가진다. 이러한 유형의 단차(steped) 표면 위상학은 부적절한 필름에서 발생하며, 즉, (평평하고 단단한) 기관 및 제약 없는 공기 계면의 바람직한 습윤 조건에 의해 유도된, 대칭적 습윤에 있어서 $L \neq n d_1$ 또는 역대칭적 습윤에 있어서 $L \neq (n/2) d_1$, 여기서 $n = 1, 2, 3, \dots$ 이다. 도 12의 패널 (a)는 $1.5d_1 < L < 2.5d_1$ 필름에 있어서 역대칭적 습윤의 경우를 예시한다. $L = nd_1$ 및 $L = (n+1)d_1$ 영역의 경계에서 단계 결함과 연관된 자유-에너지 불이익이 존재하는 반면 상기 용어는 크기 내 아일랜드 및 홀의 조립화로 사라진다. 매우 대조적으로, PS-PI75 박-막은 도 12의 패널 (b)에 스케치된 것과 같이, 기관에 대해 수직으로 배향된 층판형의 특징인 "지문(fingerprint)" 패턴을 제시한다(도 11의 패널 (e)). 이들 사진은 모두 샘플 PS-PI41을 제외한, SAXS에 의해 확립되는 층판형 상 연구를 지지하며, 이는 필름 어닐링 온도인, 107°C에서 벌크 상태로 정렬되지 않는다. 선별적 계면 습윤(기관 및 유리 필름 표면)은 벌크 상태로 정렬되지 않은, 특히 T_{ODT} 부근의 대칭적 이중블록 공중합체에서 층판형 정렬을 유도하는 것으로 나타났으며, 이것은 PS-PI41에 대한 상기 결과를 설명한다.

[0072] 실시예 1 - 논의

[0073] 벌크 상 거동: 상기 기술된 결과는 PS-PI 이중블록 공중합체의 제어된 에폭시화가 정밀하게 재단된 세그먼트-세그먼트 상호 인력 계수를 갖는 재료를 제조하기 위한 매력적인 전략을 제공한다는 분명한 증거를 제공한다. 상기 실험 결과는 PS 및 랜덤 공중합체 PI_{xn} 사이의 유효 상호 인력 계수 χ_{eff} 가 온도 T 및 xn에 따라 체계적으로 변화함을 보여준다. 두 가지 방법이 $\chi_{eff}(T, xn)$ 를 예측하기 위해 사용되었다.

[0074] 강한 분리 제약에 있어서 자기-일관성(self-consistent) 장 이론 주기적 층판형 간격을 예상하고,

$$d_1 = 1.10 a N^{2/3} \chi_{eff}^{1/6} \tag{2}$$

[0075] 여기서 χ_{eff} 및 중합도 N은 공통된 세그먼트 부피 v 를 바탕으로 정의된다. 통계 세그먼트 길이 $a = R_g(N/6)^{-1/2}$ 는 동요없는 코일 회전-반경 R_g 과 관련되며, 또한 v 의 선택에 의해 지배된다. PS 및 PI 반복 단위의 몰 부피는 공개된 밀도 및 열 팽창률 (105°C에서 $\rho_{PS} = 1.03 \text{ g/cm}^3$ 및 $\rho_{PI} = 0.86 \text{ g/cm}^3$)을 바탕으로 예측하였다. 전부 에폭시화된 폴리(이소프렌)의 밀도는 기 제공 방법을 이용하여 예측하였고(1.067 g/cm^3), 완전히 에폭시화된 천연 고무에 대해 보고된 것에 거의 필적하는 값(1.032 g/cm^3)을 얻었다. 세그먼트 부피 $v = 144 \text{ \AA}^3$ 를 사용하여 $N =$

259를 산출하여 효과적인 세그먼트 길이 $a = 6.53 \text{ \AA}$ 를 얻었다($a_{PS} = 6.26 \text{ \AA}$ 이고 $a_{PIxn} = a_{PI} = 6.83 \text{ \AA}$ 인 것을 가정하였으며, 두 값 모두 언급된 세그먼트 부피에 대해 보정되었다). 이들 파라미터와 함께, $x_n = 0\%, 14\%, 65\%, 75\%$, 및 99% 에 대한 χ_{eff} 를 등식 2를 이용하여 계산하였다. 결과가 도 13에 도시된다(꼭찬 기호). 이들 계산이 실은 SAXS 데이터(도 10)를 바탕으로 하기 때문에, 도 13의 χ_{eff} 값은 거의 대략적으로 구조가 냉각 동안 고정되는 온도인 $T = 100^\circ\text{C}$ 와 관련된다. 등식 2는 엄밀하게는 강한 분리의 제약에서만 유효하기 때문에 이는 오히려 불완전한 처리임에 유의하라. 그럼에도 불구하고, 이전 연구는 이러한 접근법이 심지어 ODT에 가까운 그럴듯한 예측치를, 아마도 전이의 변동 유도된 제1 특징으로 인하여, 얻음을 보여주었다.

[0077] 이성분 상호작용 모델은 단순 동중중합체 및 랜덤 공중합체의 혼합 거동을 서술하기 위해 성공적으로 사용되었다. 이 경우 이러한 처리는 다음으로 요약되고:

[0078]
$$\chi_{eff} = \frac{x_n}{100}\chi_{SEI} + (1 - \frac{x_n}{100})\chi_{SI} - \frac{x_n}{100}(1 - \frac{x_n}{100})\chi_{IEI} \quad (3)$$

[0079] 여기서 S, I, EI는 폴리(스티렌), 폴리(이소프렌) 및 에폭시화된 폴리(이소프렌) 반복 단위를 각각 가리키고, x_n 은 에폭시화 정도이다. SAXS 기초 χ_{eff} 값을 이용하여 등식 3에 대한 최적의 피팅은 $\chi_{SI} \approx 0.096$, $\chi_{SEI} \approx 0.19$, 및 $\chi_{IEI} \approx 0.26$ 을 도출한다. 도 13에서 위쪽 (점선) 곡선은 이들 세 상호 인력 계수를 사용하여 산출된, $x_n \approx 33\%$ 에서 최소를 나타내는, 등식 3을 보여준다. 이러한 결론은 부분적인 에폭시화(25%, 35%, 및 50%) 후에 폴리(스티렌) 및 천연 고무의 향상된 혼화성의 보고와 일관되며 역시 등식 2 및 3을 이용하여 측정된 부분적으로 플루오로화 PS-PI 이중블록 공중합체에 대한 χ_{eff} 의 조성 의존성과 밀접하게 유사하다.

[0080] 평균-장 이론에 따르면, 대칭적 이중블록 공중합체에 대한 정렬-비정렬 전이는 다음 식에 의해 지배되며,

[0081]
$$(\chi_{eff} N)_{ODT} = 10.5 \quad (4)$$

[0082] 여기서 χ_{eff} 는 등식 3에 의해 제공된다. 등식 3 및 4의 적용은 상호 인력 계수 χ_{SI} , χ_{SEI} , 및 χ_{IEI} 의 온도 의존성에 관한 정보를 이용한다. 일반적으로, 상호 인력 계수는 엔탈피 및 엔트로피 기여의 합으로써 표현될 수 있다, $\chi_{ij} = AT^{-1} + B$. PS-PI 이중블록 공중합체에 있어서 (여기서 $v = 144 \text{ \AA}^3$)

[0083]
$$\chi_{SI} = 28.6T^{-1} - 0.0198 \quad (5)$$

[0084] 이고, 이는 SAXS 분석을 바탕으로 도 13에서 나타난 것과 유사하게, 100°C 에서 $\chi_{SI} = 0.057$ 를 제공한다. χ_{SEI} ($= A_{SEI} T^{-1} + B_{SEI}$) 및 χ_{IEI} ($= A_{IEI} T^{-1} + B_{IEI}$)와 연관된 네 개의 미공지 상수가 존재한다. 이들은 온도에 대해 χ_{SI} 와 동일한 의존성을 나타내는 것을 가정함으로써 두 개의 미공지 상수로 축소되며,

[0085]
$$\chi_{SEI} = k_1 \chi_{SI} = k_1 \left(\frac{A_{SI}}{T} + B_{SI} \right) \quad (6)$$

[0085]
$$\chi_{IEI} = k_2 \chi_{SI} = k_2 \left(\frac{A_{SI}}{T} + B_{SI} \right) \quad (7)$$

[0086] 여기서 k_1 및 k_2 는 단순 비례성 상수이다. 등식 6 및 7의 이성분 상호작용 모델로의 치환은 다음을 수득한다

[0087]
$$\chi_{eff}(x_n, T) = \chi_{SI}(T) \left[\frac{x_n}{100}k_1 + (1 - \frac{x_n}{100}) - \frac{x_n}{100}(1 - \frac{x_n}{100})k_2 \right]. \quad (8)$$

[0088] 등식 4 및 8을 $T_{ODT} = 112^\circ\text{C}$ ($x_n = 14\%$) 및 $T_{ODT} = 167^\circ\text{C}$ ($x_n = 65\%$)을 이용하여 풀면 $k_1 = 1.99$ 및 $k_2 = 3.30$ 이 도출된다. $\chi_{eff}(x_n)$ 는 이들 상수와 함께 등식 8을 이용하여 도 13에 도시된다(아래쪽 파선 곡선). 앞서의 예측(등식 2 및 3)으로의 동의는 두 가지 처리 모두와 연관된 가정 및 실험적인 불확실성을 고려할 때 꽤 양호하다. 또한 도 13에 나타난 것은 ODT 기준 $\chi_{eff, ODT} = 10.5/N$ (실선)이며; $\chi_{eff} > \chi_{eff, ODT}$ 일 때 시스템은 정렬될 것

이 예상된다. 등식 4 및 8을 $x_n = 41\%$ 을 이용하여 풀면 $T_{ODT} = 59^\circ\text{C}$ 이 도출되며, 이는 이들 계산에 내재된 불확실성 내에서 앞서 논의된 유동학(도 9) 및 SAXS (도 10) 결과와 일관된다. 본 논의의 나머지는 T_{ODT} -기초 모델을 채택한다.

[0089] $X_{eff}(x_n)$ 의 오목한 형태는 통계 공중합체(A-ran-B) 및 동중중합체(C)로 이루어진 특정 이성분 시스템의 열역학 거동과 유사하다. 예를 들면, 폴리(에틸 메타크릴레이트)(PEMA) 및 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(SAN)의 혼성물은 폴리(스티렌)이나 폴리(아크릴로니트릴) 중 어느 것도 단독으로는 PEMA와 혼화되지 않는 온도에서, 중간체 조성에서 혼화성인 것으로 보고된 바 있다. 이는 혼화를 유도하는, 분자내 상호작용에 비해 매우 불리한 통계 공중합체 내에서의 분자간 상호작용(즉, $X_{AB} \gg X_{AC} \approx X_{BC}$)의 영향을 바탕으로 설명될 수 있다. 이성분 상호작용 모델은 등식 3에서 마지막 단계를 통한 이러한 메커니즘을 설명한다.

[0090] 박막 형태학: 가교연결된 SMG 기관에 지지된 얇은 PS-PI x_n 필름의 형태학적 거동(도 11)을 벌크 상 거동, 표면 에너지 γ_{PS} , 및 γ_{PIx_n} , 및 계면 에너지 γ_{PS-SMG} , 및 γ_{PIx_n-SMG} 의 맥락에서 고려하였다. 열 어닐링을 통해 수직으로 배향된 층판형 도메인을 얻기 위해서는, 다음 조건이 요구된다: 1) 기관은 공중합체의 어느 한 블록에 의해 선별적으로 습윤되지 않음, 및 2) 블록의 표면 에너지 차이가 적음.

[0091] 랜덤 공중합체 표면(SMG)에 제한되지 않는 다양한 기저 계면이 특정 백분율의 에폭시화에서 PS-PI x_n 에 대한 비-선별적 표면을 생성할 수 있다. 기관의 비-선별적 습윤은 평행한 층판형 정렬을 유도하고 수직 배향을 유도할 기회를 제공하는 일차적 엔탈피 기여를 제거한다(도 12의 패널 (b) 참조). 전형적으로 많은 브러쉬 또는 매트 조성이 도메인의 수직 배향을 유도하며, 브러쉬 또는 매트 조성은 필름 두께 및 위에 덮인 블록 공중합체 필름의 조성에 따라 달라진다.

[0092] 0% 내지 76% 범위로 다양한 스티렌 조성을 갖는 SMG 매트는 PS-PI x_n 의 수직 정렬을 유도한다: (1) 특히, PS-PI x_n 의 구성성분과 화학적으로 상이한, 동중 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 브러쉬/매트가 PS-PI x_n 의 수직 정렬을 유도할 수 있고, (2) PS-PI x_n 에 대한 랜덤 공중합체 내 광범위한 중립적 조성은 좁은 범위의 랜덤 공중합체 조성에 걸쳐 수직 정렬을 나타내는 PS-PMMA의 경우와 매우 대조적이다. 0% 및 76% 스티렌 mol. %을 갖는 SMG 매트를 넘어서, PS-PI x_n 은 필름 두께 의존성을 나타내며, 여기서 수직 정렬 및 혼합된 층판형 형태학 사이에서 전환하는 형태학의 순환적 패턴이 벌크 층판형 간격의 기간을 갖는 필름 두께의 함수로서 관찰된다. 박-막 PS-PMMA 블록 공중합체에 대해서도 역시 보고된 이러한 경향은 위에 덮인 블록 공중합체 박막에 대한 계면에 의한 중립적 상호작용으로부터의 근소한 편차와 연관되며, 그러한 계면은 일반적으로 "약하게 선별적"이라 지칭된다.

[0093] hPS 및 hPI x_n 박막에 대한 접촉각 측정(도 7)은 PS 및 PI x_n 사이의 표면 에너지를 동등화하기 위한 조건이, PS-PI x_n 박막의 수직 배향을 실제로 생성하는 에폭시화 $x_n = 75\%$ 의 정도보다 약간 더 낮은 $x_n \approx 55\%$ 에서 일어남을 시사한다. 그러나 PS 및 PI x_n 의 진짜 표면 에너지는 수접촉각 측정에 의해 정량적으로 예측될 수 없음에 유의하라. 게다가, PS 또는 PI x_n 및 SMG 사이의 계면 상호작용은 실제 표면 에너지 보상 점수를 약간 편향되게 할 수 있다. 그럼에도 불구하고 $x_n = 75\%$ 를 갖는 대칭적 PS-PI x_n 이중블록 공중합체가 $d_1 = 20$ nm, 즉, PS-PMMA로 실현가능한 가장 작은 크기에 필적하는, 기본적인 도메인 구간을 갖는 가교연결된 SMG 기관 위에 수직 층판형을 형성함이 나타났다. (강한 분리 비례크기($d_1 \sim N^{2/3}$) 및 도 13에 나타난 결과를 바탕으로, 상기 크기는 비정렬화를 유도하지 않고 적어도 40% 축소될 수 있다). 중요하게는, 블록 공중합체 박막 및 기관 사이의 계면 에너지 및 표면 에너지의 차이는 재료를 비정렬화하지 않고 효과적으로 중립화하였다, 즉, $X_{eff}(x_n = 75\%) \approx 0.063$ 반면 $\gamma_{PI75} \approx \gamma_{PS}$.

[0094] 이러한 결과는 랜덤 공중합체 분자 구조체가 2-차원 표면 대비 3-차원 혼합 및 계면 현상의 열역학에서 수행하는 상이한 역할의 직접적인 결과이다. 상기 결과는 PS-PI x_n 상 거동이 이성분 상호작용 모델(등식 3)에 의해 정량적으로 설명됨을 보여준다. 3-차원의 쌍-방식 세그먼트 상호작용의 영향으로 인해 최소 $X_{eff}(X_{SI}$ 에서의 대략 절반)은 $x_n \approx 33\%$ 으로 발생한다. 한 가지를 제외하고, 분리된 PS 및 PI x_n 블록 및 필름 계면(유리 표면 및 SMG와 접촉된 표면) 사이의 선별적 상호작용은 홀/아일랜드 구조의 형성을 동반하는 평행한 층판형 배향을 도출한다. PS-PI75의 거동은 현저히 상이하다. 습윤 관점에서, PS-PI75은 본질적으로, $X_{eff}(x_n \approx 75\%) \approx X_{SI}$ 임

에도 불구하고, 보상된 유리 표면 및 계면(SMG)을 보인다. (분명하게 표면 에너지 $\gamma_{PS} \approx 40.7 \text{ mJ/m}^2$ 및 $\gamma_{PI} \approx 32.0 \text{ mJ/m}^2$ 는 PS-PI에서 평행한 도메인 정렬을 유도한다). 따라서, 이중블록 공중합체(예컨대, A-b-(B-r-C))의 하나의(또는 가능하게는 둘다) 블록 내에 랜덤 공중합체 분자 구조체의 포함은 벌크 상 거동 및 표면 및 계면 현상을 지배하는 메커니즘을 분열시키며, 이는 PS-PMMA와 같은 단순 A-b-B 이중블록 공중합체에 사용할 수 없는 전략이다. 이러한 개념은 다른 단량체 조합, 특히 훨씬 더 적은 도메인 구간을 특징으로 하는 마이크로상 분리된 및 수직으로 배향된 층판형(또는 원통형)의 형성을 허용하는 조합에 적용가능하다.

[0095] 벌크(삼-차원) 상호작용을 지배하는 파라미터 X_{eff} 는 X_{AB} , X_{AC} , 및 X_{BC} 상호작용에 의존적이고 랜덤 공중합체 블록의 중간 수준의 조성에서 최소값을 나타낼 수 있다. 랜덤 공중합체 블록의 표면 에너지는, 이와 반대로, 순수한 B 및 순수한 C에 대한 값 사이의 조성에 따라 대략 선형으로 달라진다. 이들 상이한 기능성 형태는 벌크 및 표면 열역학을 분열시켜 재료를 비정렬화하지 않고 공중합체 블록의 표면 에너지 차이의 중립화를 가능하게 한다. 본 명세서에서 연구된 시스템에 있어서, $X_{eff} (x_n = 75\%) \approx 0.063$ 이지만 $\gamma_{PI75} \approx \gamma_{PS}$ 이다. 이러한 분열 메커니즘은 삼-차원 혼합 및 분리 대비 이-차원 표면 및 계면 현상의 열역학에서 랜덤 공중합체 분자 구조체가 수행하는 상이한 역할의 직접적인 결과일 수 있다.

[0096] 실시예 2

[0097] PI 블록의 78% 에폭시화를 갖는 대칭적 PS-b-PI 이중블록 공중합체를 중립적 기판 위에 조립하였다. 수직 배향의 층판형 도메인을 15.3 nm의 길이 크기 L_0 (두 인접한 층판형의 폭)로 얻었다. PS-PI 전구체의 이중블록 공중합체 특징분석이 하기에 제공된다:

[0098]

f_s	f_i	Mn (kg/mol)	PDI	T_g (°C)
0.48	0.52	13.9	1.04	-61, 68

[0099] 실시예 3

[0100] PI 블록의 에폭시화를 갖는 PS-*b*-PI 이중블록 공중합체를 이중블록의 L_0 의 절반 밀도로 선으로 화학적으로 패터닝된 기판 위에 조립하였다. 기저 패터닝과 조립된 박막의 밀도 증가를 갖는 정렬을 기판의 영역에서 관찰하였다.

[0101] 실시예 4

[0102] PI 블록의 82% 에폭시화를 갖는 비대칭적 PS-*b*-PI 이중블록 공중합체를 중립적 기저 매트 위에 조립하였다. 수직 배향의 원통형 도메인을 20.3 nm의 길이 크기 L_0 (가장 인접한 원통형의 중심간의 거리)로 얻었다. SMG 매트 위에서 PS-*b*-PI의 PI 블록에 대한 에폭시화 정도가 0%에서 82%로 증가함에 따라, 수직 정렬을 갖는 원통형 도메인의 비율 증가를 관찰하였다. 원통형-형성 PS-PI 전구체의 이중블록 공중합체 특징분석이 하기에 제공된다.

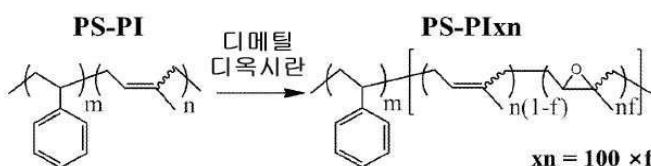
[0103]

f_s	f_i	Mn (kg/mol)	PDI	T_g (°C)
0.69	0.31	13.9	1.04	-61, 68

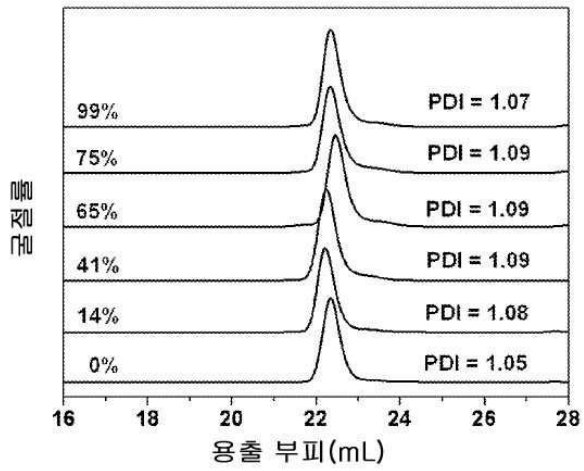
[0104] 비록 전술된 발명이 이해의 명확성을 목적으로 다소 자세히 서술되었으나, 특정한 변화 및 변형이 본 발명의 범위 내에서 실시될 수 있음이 명백할 것이다. 본 발명의 공정 및 조성물 둘다를 적용하는 많은 대안적 방법이 존재함이 유의되어야 한다. 따라서, 본 구체예는 예시적이되 제한이 아닌 것으로 간주되어야 하고, 본 발명은 본 명세서에 제공된 세부 사항에 의해 제한되어서는 안된다.

도면

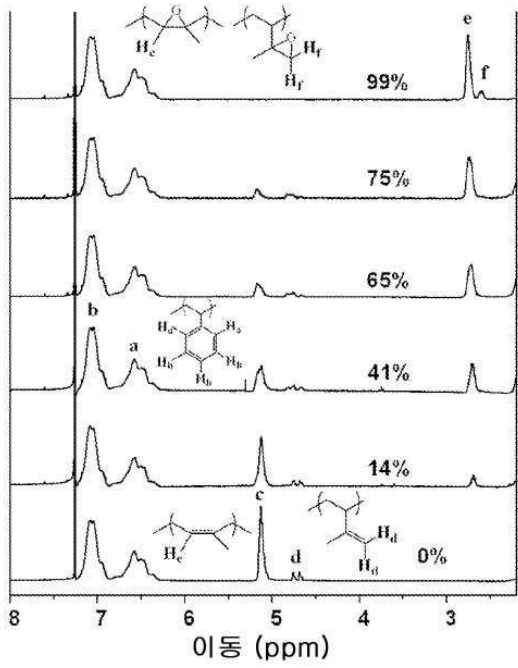
도면1



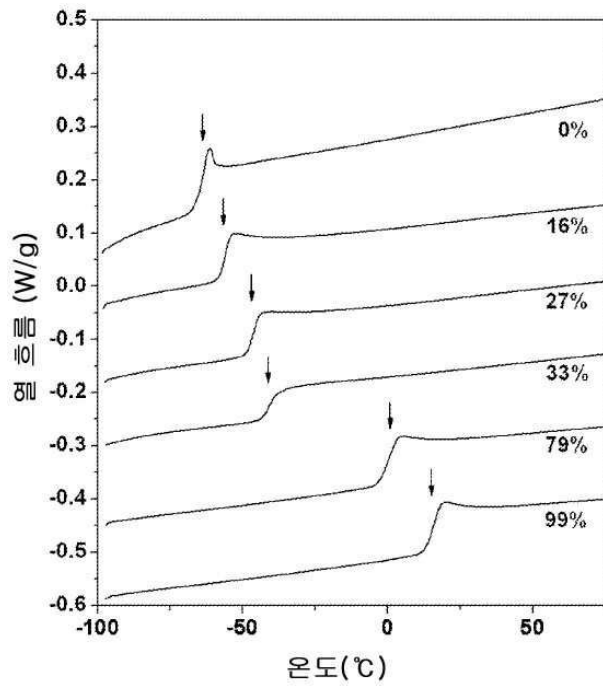
도면2



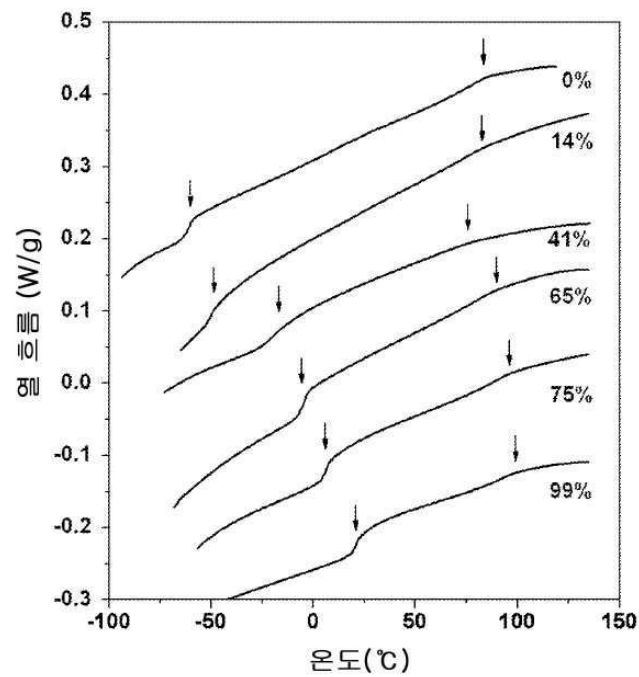
도면3



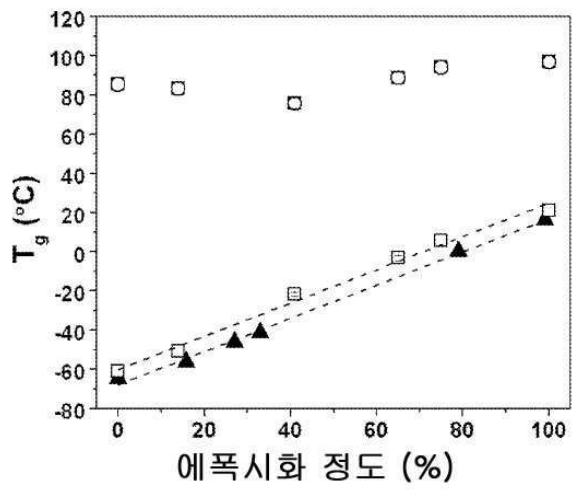
도면4



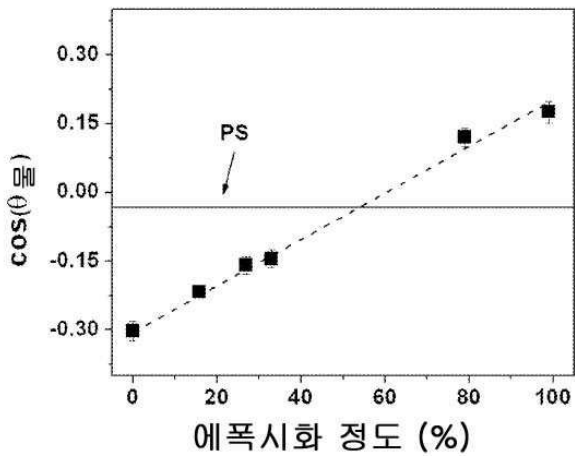
도면5



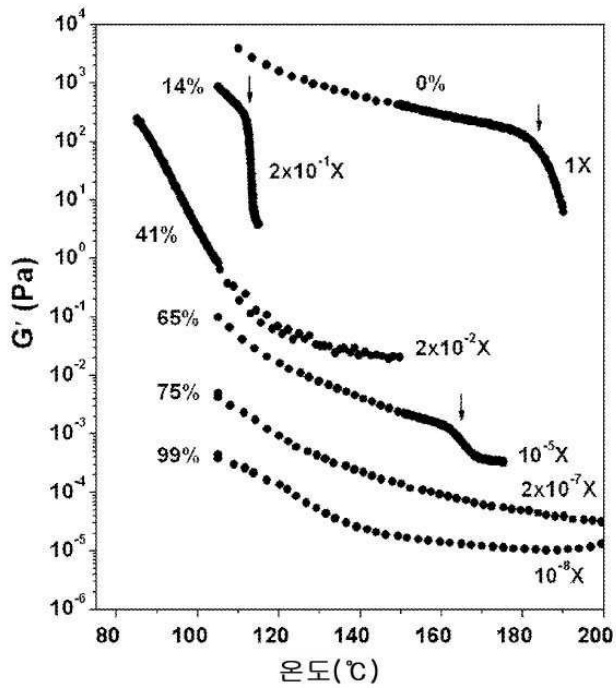
도면6



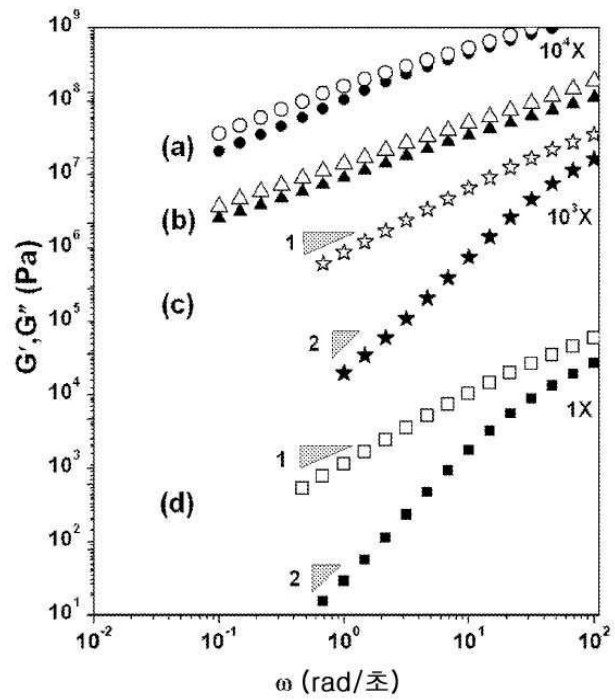
도면7



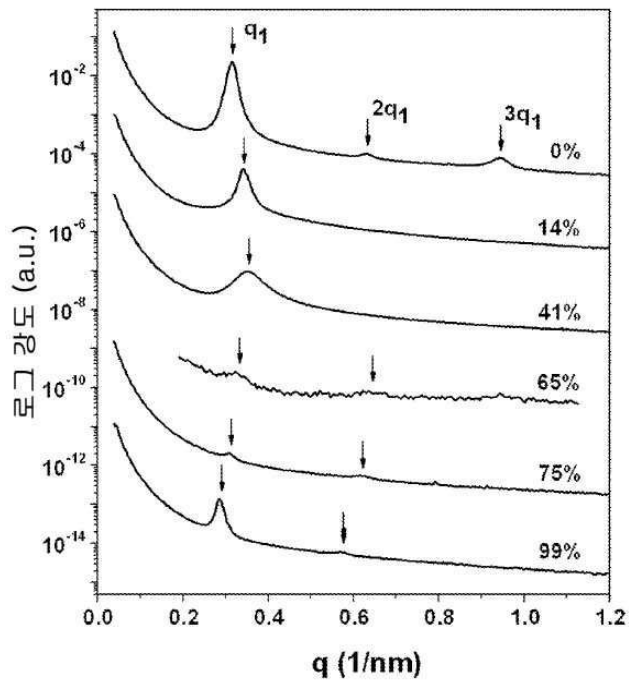
도면8



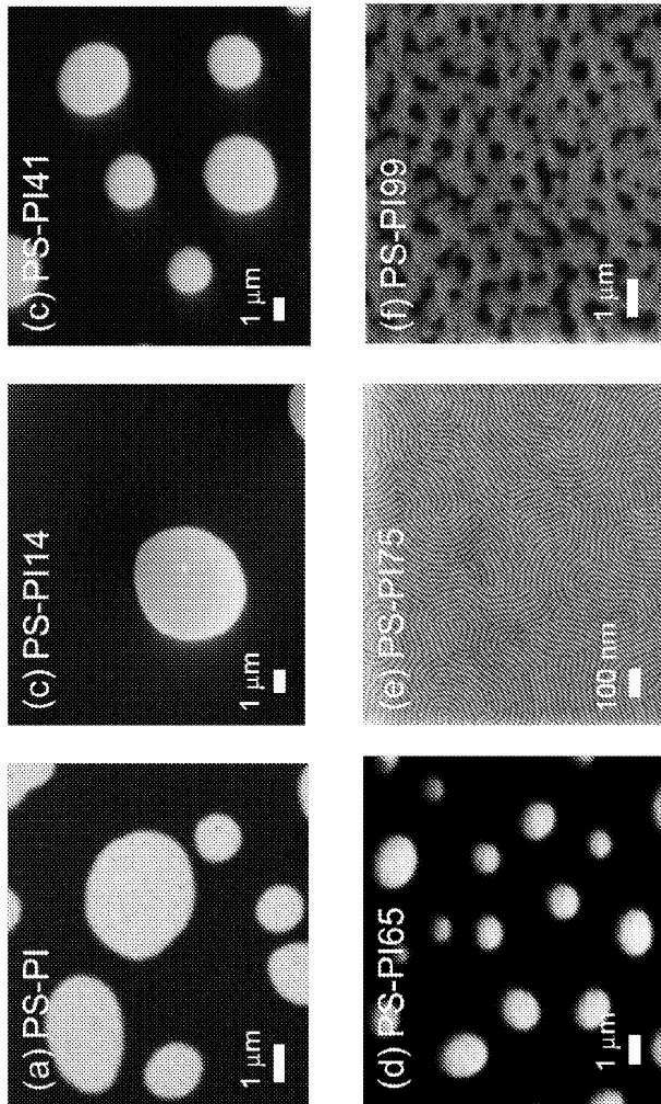
도면9



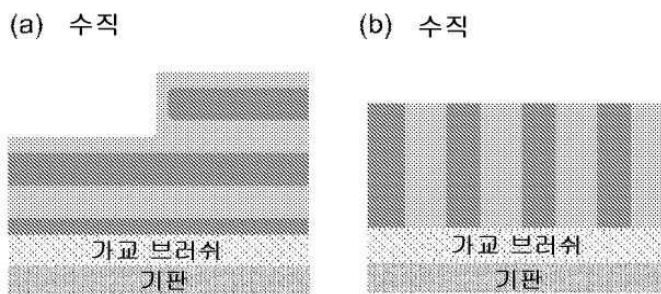
도면10



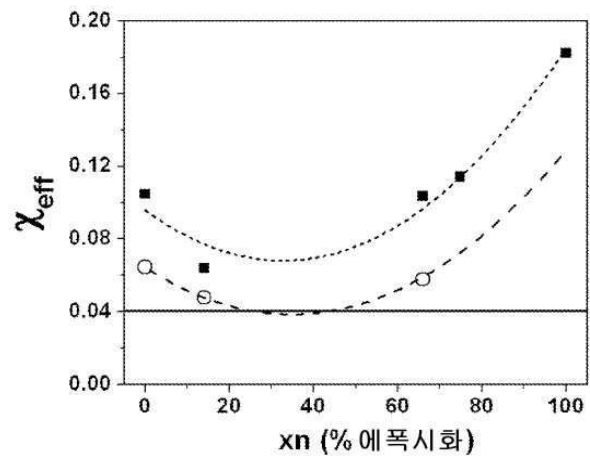
도면11



도면12



도면13



도면14

