

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0026309

(43) 공개일자 2021년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B05D 7/02 (2006.01) *B05D 3/02* (2006.01)*B82B 1/00* (2017.01) *C08J 5/18* (2006.01)*C08J 7/04* (2020.01)

(52) CPC특허분류

B05D 7/02 (2013.01)*B05D 3/0254* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0106897

(22) 출원일자 2019년08월29일

심사청구일자 2019년08월29일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

김소연

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김동협

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

제일특허법인(유)

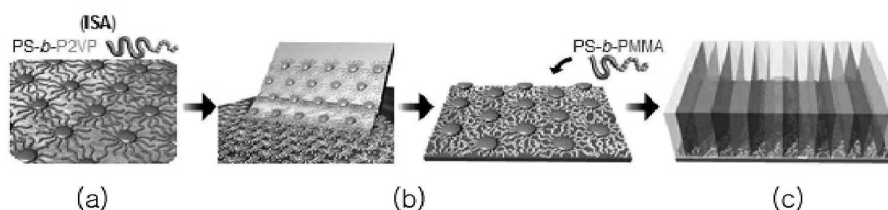
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 블록 공중합체 필름의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 블록 공중합체의 계면자기조립(ISA)에 의해 형성된 폴리머나노모자이크(PNM) 코팅층을 이용하여 코팅된 기관의 표면에너지가 손쉽게 조절함으로써, 상온 및 상압 조건에서도 단시간 동안 간단한 방법으로 기관에 대해 수직으로 배향된 블록 공중합체 나노 영역을 포함하는 블록 공중합체 필름을 제공할 수 있다. 상기 제조방법에 따르면, 우수한 공정 경제성을 가질 뿐만 아니라, 기관의 크기, 형태 및 종류에 제한 없이 다양한 기관에 적용 가능하고, 단순히 계면자기조립의 물 표면적을 조절함으로써 원하는 배향 및 패턴 밀도로 자기조립된 블록 공중합체 필름을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B82B 1/00 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

C08J 7/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711090064
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	고분자 나노컴포짓의 경로의존적 분산성 확인 및 물성 극대화 매커니즘 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345253131
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학개인기초연구지원
연구과제명	계면에서의 코폴리머 자기조립을 통한 100 nm 이상 메조스케일 나노패터닝과 탄소나노튜브 정렬
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2016.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 물에 제1 블록 공중합체를 포함하는 용액을 첨가하고 공기/물 계면에서 상기 제1 블록 공중합체를 계면자기조립(ISA)시켜 계면자기조립된 제1 블록 공중합체층을 형성하는 단계,
- 2) 상기 제1 블록 공중합체층의 일부 또는 전부를 기판 상에 옮겨 폴리머나노모자이크(PNM) 코팅층을 형성하는 단계; 및
- 3) 상기 폴리머나노모자이크 코팅층 상에 제2 블록 공중합체를 포함하는 용액을 코팅하고 열처리하여 자기조립된 제2 블록 공중합체층을 형성하는 단계를 포함하는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 제1 블록 공중합체층이 1 mN/m 내지 30 mN/m의 표면압을 갖는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 제1 블록 공중합체층이 1 mN/m 내지 15 mN/m의 표면압을 갖는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 제1 블록 공중합체가 친수성 단위체 블록 및 소수성 단위체 블록을 포함하고,
상기 제1 블록 공중합체의 친수성 단위체 블록이 상기 제1 블록 공중합체의 전체 수평균분자량에 대해 25 % 이상의 수평균분자량 분율을 갖는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 친수성 단위체 블록이 3,000 g/mol 내지 200,000 g/mol의 수평균분자량을 갖는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,
상기 제1 블록 공중합체층이 상기 소수성 단위체 블록으로부터 유도된 점 패턴의 소수성 응집체; 및 상기 친수성 단위체 블록으로부터 유도된, 상기 소수성 응집체에 연결된 복수개의 친수성 사슬 분자를 포함하는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 점 패턴의 소수성 응집체가 20 nm 내지 300 nm의 평균직경을 갖는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 제1 블록 공중합체가 1 내지 3의 다분산 지수(PDI)를 갖는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제2 블록 공중합체가 2개의 서로 다른 단위체 블록을 포함하고,

상기 단위체 블록에서 한 단위체 블록의 다른 단위체 블록에 대한 수평균분자량 분율이 60 % 이하인, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 제2 블록 공중합체가 5,000 g/mol 내지 200,000 g/mol의 수평균분자량을 갖는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 제2 블록 공중합체가 1 내지 2.5의 다분산 지수(PDI)를 갖는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 제1 블록 공중합체 및 제2 블록 공중합체가 각각 폴리스티렌-블록-폴리(메틸메타크릴레이트)(PS-b-PMMA), 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)(PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리디메틸실록세인(PS-b-PDMS), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP) 및 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 단계 1) 및 2) 각각에 사용되는 용액이 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 디메틸술폰사이드 및 디메틸아세트아미드로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매를 포함하는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 계면자기조립이 5초 내지 60분 동안 용액 중의 용매를 증발시켜 이루어지는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 폴리머나노모자이크 코팅층이 60° 내지 90° 의 물 접촉각을 갖고, 20 dyne/cm 내지 40 dyne/cm의 표면 에너지를 갖는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 기판이 금속, 금속 산화물, 세라믹 및 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 2차원 기판 또는 3차원 기판인, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 코팅이 스핀코팅, 바코팅, 딥코팅 또는 롤코팅에 의해서 수행되는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 열처리가 120°C 내지 250°C 에서 10 분 내지 30 시간 동안 수행되는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 제2 블록 공중합체층이 상기 기판에 대해 수직으로 배향된 블록 공중합체 나노 영역을 포함하는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 20

1') 물에 제1 블록 공중합체를 포함하는 용액을 첨가하고 공기/물 계면에서 상기 제1 블록 공중합체를 계면자기조립(ISA)시켜 계면자기조립된 제1 블록 공중합체층을 형성하는 단계,

2') 상기 제1 블록 공중합체층의 일부 또는 전부를 기판 상에 옮겨 폴리머나노모자이크(PNM) 코팅층을 형성하는 단계;

3') 상기 폴리머나노모자이크 코팅층을 패터닝하는 단계; 및

4') 상기 패터닝된 폴리머나노모자이크 코팅층 상에 제2 블록 공중합체를 포함하는 용액을 코팅하고 열처리하여 자기조립된 제2 블록 공중합체층을 형성하는 단계를 포함하는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 패터닝이 산소 플라즈마 처리 또는 UV 처리에 의해 에칭 방식으로 수행되는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 제2 블록 공중합체층이 상기 에칭된 폴리머나노모자이크 코팅층 상에는 기판에 대해 평행하게 배향된 블록 공중합체 나노 영역을 포함하고, 상기 에칭되지 않은 폴리머나노모자이크 코팅층 상에는 기판에 대해 수직하게 배향된 블록 공중합체 나노 영역을 포함하는, 블록 공중합체 필름의 제조방법.

청구항 23

제 1 항 또는 제 20 항에 따라 제조된, 블록 공중합체 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공기/물 계면에서의 계면자기조립(interfacial self-assembly; ISA)을 이용한 블록 공중합체 필름의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 블록 공중합체(block copolymers; BCP)의 자기조립(self-assembly)에 기초하는 미세 상분리(microphase separation)를 이용하여 제조된 다양한 나노 패턴은 수십 년간 나노 기술의 응용분야에서 큰 발전을 이루어 왔다.

[0003] 블록 공중합체는 고분자 재료의 한 종류로서, 두 가지 이상의 고분자가 공유결합을 통해 서로의 끝을 연결하고 있는 형태를 나타낸다. 블록 공중합체의 가장 간단한 구조인 이중 블록 공중합체(diblock copolymer)는 서로 다른 성향을 갖는 두 고분자가 서로 연결되어 하나의 고분자를 형성한다. 서로 연결되어 있는 두 고분자들은 상이한 재료적 성질로 인해 쉽게 상분리 되고, 최종적으로 상기 블록 공중합체가 자기조립되어 나노 구조체를 형성할 수 있다.

[0004] 이러한 블록 공중합체의 자기조립에 의하면, 블록 공중합체에 일반적으로 열을 통해 충분한 에너지를 가하면 상분리가 발생하여 구(sphere)형, 실린더(cylinder)형, 자이로이드(gyroid)형, 및 라멜라(lamella)형 등이 주기적으로 배열된 형태의 나노 구조를 형성할 수 있기 때문에, 블록 공중합체의 자기조립은 다양한 응용 분야에서 광범위하게 이용되고 있다.

[0005] 블록 공중합체를 이용한 다양한 나노 패턴 형성의 실제 응용에서 가장 중요한 이슈는 박막(또는 기판)에서의 블록 공중합체 나노 구조체의 배향을 조절하는 것이다. 상기 나노 구조체의 배향은 기판 방향과 평행한 평행 배향, 그리고 기판 방향과 수직인 수직 배향을 들 수 있다. 특히, 이 둘 중에서는 수직 배향이 수평 배향보다 더 큰 중요성을 갖게 되는데, 수직으로 배향된 블록 공중합체의 도메인을 구현하기 위해서는, 블록 공중합체를 형성하고 있는 두 개의 블록 모두에 대해 화학적으로 중성인(중성 표면에너지를 갖는) 기판을 사용해야 한다.

[0006] 이러한 화학적으로 중성인 기판을 얻기 위한 가장 일반적인 방법은 랜덤 공중합체의 브러쉬(brush)/매트(mat)를 기판에 접목시키는 방법이다. 여기서 상기 "브러쉬"는 고분자 브러쉬(Polymer Brush)로서, 기판에 부착되는 중합체 사슬의 층을 형성하기 위해 기판의 표면상의 작용기와 반응할 수 있는 반응성 작용기를 포함하는 중합체를 의미한다. 상기 "매트"는 가교된 랜덤 공중합체 매트(cross-linked random copolymer mat)로서, 체인 백본

이 기관에 수평으로 정렬될 수 있다.

[0007] 이와 관련하여, 예를 들어 대한민국 등록특허 제0930966호에는 단위체 쌍의 정확한 비율을 갖는 랜덤 공중합체의 나노 구조체 및 고분자 브러쉬 성장을 통해 상기 랜덤 공중합체 나노 구조체를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법은 복잡할 뿐만 아니라 공유 결합된 브러쉬/매트를 형성하기 위해 진공 조건에서 장시간 고온 공정을 수행해야 하며, 적용하는 기관에 제약이 있는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제0930966호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기 종래 문제를 해결하기 위해 고안된 것으로서, 본 발명의 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는 공기/물 계면에서의 블록 공중합체의 계면자기조립(ISA)에 의해 형성된 폴리머나노모자이크(PNM) 코팅층을 이용하여 다양한 기관의 표면에너지를 손쉽게 제어하고, 표면에너지가 제어된 다양한 기관에 수직으로 배향된 블록 공중합체 나노 영역을 포함하는 블록 공중합체 필름을 간단한 방법으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는 상기 제조방법에 의해 제조된 블록 공중합체 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위해 일 구현예는 1) 물에 제1 블록 공중합체를 포함하는 용액을 첨가하고 공기/물 계면에서 상기 제1 블록 공중합체를 계면자기조립(ISA)시켜 계면자기조립된 제1 블록 공중합체층을 형성하는 단계; 2) 상기 제1 블록 공중합체층의 일부 또는 전부를 기관 상에 옮겨 폴리머나노모자이크(PNM) 코팅층을 형성하는 단계; 및 3) 상기 폴리머나노모자이크 코팅층 상에 제2 블록 공중합체를 포함하는 용액을 코팅하고 열처리하여 자기조립된 제2 블록 공중합체층을 형성하는 단계를 포함하는, 블록 공중합체 필름의 제조방법을 제공한다.

[0012] 또 다른 일 구현예는, 1') 물에 제1 블록 공중합체를 포함하는 용액을 첨가하고 공기/물 계면에서 상기 제1 블록 공중합체를 계면자기조립(ISA)시켜 계면자기조립된 제1 블록 공중합체층을 형성하는 단계; 2') 상기 제1 블록 공중합체층의 일부 또는 전부를 기관 상에 옮겨 폴리머나노모자이크(PNM) 코팅층을 형성하는 단계; 3') 상기 폴리머나노모자이크 코팅층을 패터닝하는 단계; 및 4') 상기 패터닝된 폴리머나노모자이크 코팅층 상에 제2 블록 공중합체를 포함하는 용액을 코팅하고 열처리하여 자기조립된 제2 블록 공중합체층을 형성하는 단계를 포함하는, 블록 공중합체 필름의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또 다른 구현예는 상기 제조방법에 의해 제조된 블록 공중합체 필름을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 제조방법에 따르면, 공기/물 계면에서의 블록 공중합체의 계면자기조립(ISA)에 의해 형성된 폴리머나노모자이크(PNM) 코팅층을 이용함으로써 기관에 수직으로 배향된 블록 공중합체 나노 영역을 포함하는 블록 공중합체 필름을 상온 및 상압 조건에서도 단시간 동안 간단한 방법으로 제조할 수 있다. 이로서, 본 발명의 블록 공중합체 필름 제법은 종래 기술에 비해 우수한 공정 경제성을 갖는다.

[0015] 또한, 본 발명의 제조방법은 기관의 크기, 형태 및 종류에 제한 없이 다양한 기관에 적용 가능하다.

[0016] 나아가, 본 발명의 제조방법에 따르면, 단순히 물 표면적을 조절함으로써 PNM으로 코팅된 기관이 원하는 표면에너지를 갖도록 조절할 수 있으며, 원하는 배향 및 패턴 밀도를 갖는 블록 공중합체 필름을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 이하 첨부된 아래의 도면을 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

이하의 도면의 간단한 설명에 기재된 약어들의 의미는 구체적인 실시예에서 정의된 바와 같다.

도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 블록 공중합체 필름의 제조방법을 설명하는 모식도이다.

도 2는 (a) 본 발명의 일 구현예에 따라 수조 내에서 계면자기조립에 의해 형성된 나노 구조체의 모식도, 및 (b) 제1 블록 공중합체층에 형성 가능한 다양한 패턴 종류를 나타낸 SEM 사진이다.

도 3은 (a) 제1 블록 공중합체층의 표면압에 따른 PNM_{47nm} 코팅층 표면의 SEM 사진, (b) 제1 블록 공중합체층의 표면압에 따른 실시예 1-1의 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진, (c) 제1 블록 공중합체층의 표면압에 따른 실시예 1-2의 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진, 및 (d) 제1 블록 공중합체층의 표면압에 따른 실시예 1-3의 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진이다.

도 4는 (a) PNM_{47nm} 코팅층에 형성된 점 패턴의 크기 분포도 및 PNM_{47nm} 코팅층 표면의 SEM 사진, (b) PNM_{58nm} 코팅층에 형성된 점 패턴의 크기 분포도 및 PNM_{58nm} 코팅층 표면의 SEM 사진, 및 (c) PNM_{70nm} 코팅층에 형성된 점 패턴의 크기 분포도 및 PNM_{70nm} 코팅층 표면의 SEM 사진이다.

도 5는 (a) PNM_{47nm} 코팅층 상에 수직으로 형성된 PS-b-PMMA 나노 영역(라멜라형 구조체)에 대한 예상 단면 사진, (b) 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 1-1의 블록 공중합체 필름의 스침각 입사 소각 X-선 산란(GISAXS) 2D 데이터, (c) 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 1-2의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 2D 데이터, (d) 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 1-3의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 2D 데이터, (e) 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 1-1의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 1D 프로파일, (f) 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 1-2의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 1D 프로파일, 및 (g) 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 1-3의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 1D 프로파일이다.

도 6a는 (a) 제1 블록 공중합체층의 다양한 표면압에 따른 PNM_{58nm} 코팅층(실시예 2-1 내지 2-3)의 표면 SEM 사진(첫번째 행), 실시예 2-1의 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진(두번째 행), 실시예 2-2의 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진(세번째 행), 및 실시예 2-3의 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진(네번째 행), (b) PNM_{58nm} 코팅층의 GISAXS 1D 데이터, (c) 표면압 10 m/Nm에서 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 2-2의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 1D 데이터, (d) 제1 블록 공중합체층의 다양한 표면압에 따른 PNM_{70nm} 코팅층 표면의 SEM 사진(첫번째 행), 실시예 3-1의 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진(두번째 행), 실시예 3-2의 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진(세번째 행), 및 실시예 3-3의 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진(네번째 행), (e) PNM_{70nm} 코팅층의 GISAXS 1D 데이터, (f) 표면압 10 m/Nm에서 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 3-3의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 1D 데이터이다.

도 6b는 수평균분자량이 45,000-b-49,000 g/mol인 PS-b-P2VP가 수직 배향된 실시예 1-5의 블록 공중합체 필름의 SEM 사진이다.

도 7은 (a) 제1 블록 공중합체층의 표면압에 따른 PNM 코팅층 상의 물 접촉각의 변화를 나타낸 그래프, (b) PNM 코팅층에 형성된 점 상의 점 패턴의 직경(a)/패턴의 중심간 거리(d_{c-c})에 대한 접촉각 변화를 나타낸 그래프, 및 (c) PS-b-PMMA 나노 영역(라멜라형 구조체)의 도메인 배향과 PNM 코팅층의 도메인 간격 비율의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 8은 (a) 다양한 기판 상에 형성된 실시예 1-3의 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진, (b) 상기 (a)에서 사용된 기판에 대한 물 접촉각을 나타낸 그래프, (c) 유리 피펫의 곡면 상에 형성된 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진, 및 (d) PNM_{47nm} 코팅된 AFM 팁 및 캔틸레버의 SEM 사진이다.

도 9는 (a) 계층형 PNM 코팅층을 이용하여 계층형 블록 공중합체 필름의 제조방법을 설명하는 모식도, (b) 산소 플라즈마 처리 또는 UV 처리된 영역, 및 웨도우 마스크로 보호된 영역에 따라 선택적으로 패터닝된 PNM 코팅층 표면의 SEM 사진, 및 (c) 상기 패터닝된 PNM 코팅층을 이용하여 형성된 계층형 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0018]

- [0019] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 1) 물에 제1 블록 공중합체를 포함하는 용액을 첨가하고 공기/물 계면에서 상기 제1 블록 공중합체를 계면자기조립(ISA)시켜 계면자기조립된 제1 블록 공중합체층을 형성하는 단계, 2) 상기 제1 블록 공중합체층의 일부 또는 전부를 기판 상에 옮겨 폴리머나노모자이크(PNM) 코팅층을 형성하는 단계; 및 3) 상기 폴리머나노모자이크 코팅층 상에 제2 블록 공중합체를 포함하는 용액을 코팅하고 열처리하여 자기조립된 제2 블록 공중합체층을 형성하는 단계를 포함하는, 블록 공중합체 필름의 제조방법이 제공된다.
- [0020] 상기 제조방법에 따르면, 공기/물 계면에서의 블록 공중합체의 계면자기조립에 의해 원하는 PNM 코팅층을 얻을 수 있고, 이를 이용함으로써 기판의 크기, 형태 및 종류 등에 제한 없이 표면에너지가 제어할 수 있으며, 표면 에너지가 제어된 기판위에 블록 공중합체 필름을 빠르고 용이하게 제조할 수 있다.
- [0021] 화학적으로 중성인 기판을 얻기 위해 기존에 사용되는 방법 중 랜덤 공중합체의 브러쉬(brush)/매트(mat)를 기판에 접목시키는 방법은 공유 결합을 통한 화학적인 흡착(chemical adsorption)을 기반으로 하고 있기 때문에, 그 과정이 복잡하고 대상 기판에 제한이 있었다. 그에 반해, 본 발명의 제조방법에서 특징적으로 제조 및 이용하는 블록 공중합체의 계면자기조립(PNM 코팅층 형성)은 반데르발스 인력 및 수소 결합을 이용한 비가역적인 물리적 흡착(physical adsorption)을 기반으로 하고 있기 때문에 다양한 형태, 소재의 기판에 범용적으로 적용이 가능하다.
- [0022] 상기 제조방법에 사용되는 각 성분들을 이하 구체적으로 설명한다.
- [0023] **물**
- [0024] 상기 물의 종류는 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 증류수(distilled water), 탈이온수(deionized water), 초순수(ultrapure water; 18.2 Mohm 이상, 3차수) 또는 극초순수(ultra-hyper pure water; 25 Mohm 이상, 4차수)를 사용할 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 물은 정수 시스템(예: Millipore Milli-Q Gradient 시스템)을 사용하여 증류수를 정화시킨 탈이온수를 사용할 수 있다.
- [0025] **제1 블록 공중합체**
- [0026] 상기 제1 블록 공중합체는 양쪽 친매성(amphiphilic) 블록 공중합체를 사용할 수 있다. 양쪽 친매성이란, 친수성과 친유성을 동시에 갖는 성질로서, 이러한 성질을 갖는 블록 공중합체를 물 표면에 첨가하는 경우 공기/물 계면에서 블록 공중합체의 계면자기조립을 야기할 수 있다.
- [0027] 상기 제1 블록 공중합체는 친수성 단위체 블록 및 소수성 단위체 블록을 포함한다. 상기 제1 블록 공중합체는 공기/물 계면에서 계면자기조립되어 점-, 스트랜드- 및 판상 형태의 패턴(이하, 점 패턴, 스트랜드 패턴 및 판상 패턴으로 칭함)을 형성할 수 있다. 이러한 형태는 상기 친수성 단위체 블록 및 소수성 단위체 블록의 수평균분자량비에 따라 달라질 수 있다.
- [0028] 예를 들면, 상기 제1 블록 공중합체 수평균분자량을 100 %라 하면, 상기 친수성 단위체 블록의 수평균분자량이 약 30 % 이상인 경우, 상기 계면자기조립된 제1 블록 공중합체층은 점 패턴을 포함할 수 있으며, 상기 친수성 단위체 블록의 수평균분자량이 약 10 % 초과 내지 30 % 미만인 경우, 상기 계면자기조립된 제1 블록 공중합체층은 스트랜드 패턴을 포함할 수 있다. 한편, 상기 친수성 단위체 블록의 수평균분자량이 약 10 % 이하인 경우, 상기 계면자기조립된 제1 블록 공중합체층은 판상 패턴을 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제1 블록 공중합체의 친수성 단위체 블록이 상기 제1 블록 공중합체의 전체 수평균분자량에 대해 25 % 이상의 수평균분자량 분율을 가질 수 있다.
- [0030] 구체적으로, 상기 제1 블록 공중합체의 수평균분자량을 100 %라 하면, 상기 친수성 단위체 블록 및 상기 소수성 단위체 블록은 수평균분자량비가 30 : 70 내지 80 : 20일 수 있다. 구체적으로, 상기 친수성 단위체 블록 및 상기 소수성 단위체 블록은 수평균분자량비가 30 : 70 내지 75 : 25일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 친수성 단위체 블록 및 상기 소수성 단위체 블록은 수평균분자량비가 30 : 70 내지 70 : 30 일 수 있다.
- [0031] 상기 친수성 단위체 블록의 수평균분자량은 3,000 g/mol 내지 200,000 g/mol, 구체적으로 7,000 g/mol 내지 90,000 g/mol, 더욱 구체적으로 9,000 g/mol 내지 80,000 g/mol일 수 있다.
- [0032] 상기 소수성 단위체 블록의 수평균분자량은 3,000 g/mol 내지 300,000 g/mol, 구체적으로 9,000 g/mol 내지 250,000 g/mol, 더욱 구체적으로 12,000 g/mol 내지 200,000 g/mol일 수 있다.
- [0033] 상기 제1 블록 공중합체의 다분산 지수(PDI)는 1 내지 3, 구체적으로 1 내지 2, 더욱 구체적으로 1 내지 1.5, 1 내지 1.2, 1 내지 1.1, 1 내지 1.0.8, 1 내지 1.07 또는 1 내지 1.05일 수 있다. 상기 PDI는 중량평균분자량을

상기 수평균분자량으로 나누어 산출한다.

- [0034] 상기 제1 블록 공중합체는 상기 자기조립 특성을 갖는 한 제한없이 사용 가능하나, 예를 들면 폴리스티렌-블록-폴리(메틸메타크릴레이트)(PS-b-PMMA), 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)(PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리디메틸실록세인(PS-b-PDMS), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP) 및 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 제1 블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP), 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP) 및/또는 폴리스티렌-블록-폴리(메틸메타크릴레이트)(PS-b-PMMA)를 포함할 수 있다.
- [0035] 만일, 상기 제 1 블록 공중합체로서 PS-b-P2VP를 사용하는 경우, PS-b-P2VP의 수평균분자량은 예를 들면 18,000-b-9,000 g/mol, 44,000-b-18,500 g/mol, 45,000-b-49,000 g/mol, 50,900-b-29,100 g/mol, 79,000-b-36,500 g/mol 또는 180,000-b-77,000 g/mol 일 수 있다.
- [0036] 상기 제1 블록 공중합체는 0.1 mg/ml 내지 3 mg/ml, 구체적으로 0.5 mg/ml 내지 2.0 mg/ml, 더욱 구체적으로 0.7 mg/ml 내지 1.5 mg/ml의 농도로 용매 중에 포함될 수 있다.
- [0037] **제2 블록 공중합체**
- [0038] 상기 제2 블록 공중합체는 자기조립을 통해 패턴을 형성할 수 있는 한, 분자량에 한정하지는 않는다.
- [0039] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제2 블록 공중합체가 2개의 서로 다른 단위체 블록을 포함하고, 상기 단위체 블록에서 한 단위체 블록의 다른 단위체 블록에 대한 수평균분자량 분율이 60 % 이하일 수 있다.
- [0040] 더욱 구체적으로, 상기 제2 블록 공중합체의 자기조립된 구조가 라멜라형 구조인 경우 한 단위체 블록의 다른 단위체 블록에 대한 수평균분자량 분율이 40 % 내지 60 % 일 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 제2 블록 공중합체의 자기조립된 구조가 실린더형 구조인 경우 한 단위체 블록의 다른 단위체 블록에 대한 수평균분자량 분율이 20 내지 40 % 일 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 제2 블록 공중합체의 자기조립된 구조가 구형 구조인 경우 한 단위체 블록의 다른 단위체 블록에 대한 수평균분자량 분율이 20 % 미만일 수 있다.
- [0043] 상기 제2 블록 공중합체의 전체 수평균분자량은 5,000 g/mol 내지 200,000 g/mol, 구체적으로 15,000 g/mol 내지 150,000 g/mol, 더욱 구체적으로 20,000 g/mol 내지 110,000 g/mol일 수 있다.
- [0044] 만일, 상기 제2 블록 공중합체의 수평균분자량이 상기 범위에 벗어나는 수평균분자량을 가질 경우, 패턴 형성이 제대로 일어나지 않거나 점도가 크게 상승하여 균일한 두께의 제2 블록 공중합체층을 얻는데 어려움이 있을 수 있다.
- [0045] 상기 제2 블록 공중합체의 다분산 지수(PDI)는 1 내지 2.5, 구체적으로 1 내지 2, 더욱 구체적으로 1 내지 1.5, 1 내지 1.2, 1 내지 1.1, 또는 1 내지 1.05일 수 있다.
- [0046] 상기 제2 블록 공중합체는 상기 자기조립 특성을 갖는 한 제한없이 사용 가능하나, 폴리스티렌-블록-폴리(메틸메타크릴레이트)(PS-b-PMMA), 폴리스티렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)(PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리디메틸실록세인(PS-b-PDMS), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP) 및 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 제2 블록 공중합체는 폴리스티렌-블록-폴리(메틸메타크릴레이트)(PS-b-PMMA) 및/또는 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP)을 포함할 수 있다.
- [0047] 만일, 상기 제 2 블록 공중합체로서 PS-b-PMMA를 사용하는 경우, PS-b-PMMA의 수평균분자량은 예를 들면 25,000-b-26,000 g/mol, 35,000-b-37,000 g/mol, 52,000-b-52,000 g/mol, 또는 64,000-b-35,000 g/mol 일 수 있으며, PS-b-P2VP를 사용 하는 경우, PS-b-P2VP의 수평균분자량은 45,000-b-49,000 g/mol 일 수 있다.
- [0048] 상기 제2 블록 공중합체는 상기 제2 블록 공중합체를 포함하는 용액의 총 중량을 기준으로 0.2 중량% 내지 3 중량%, 구체적으로 0.4 중량% 내지 2 중량%, 더욱 구체적으로 0.5 중량% 내지 1.5 중량%의 양으로 포함될 수 있다.
- [0049] **용매**
- [0050] 상기 단계 1) 및 2) 각각에 사용되는 용액은 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 디메틸술폰사이드 및 디메틸아세트

아미드로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 용매는 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 클로로포름 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0051] **기판**

[0052] 상기 기판은 제한 없이 다양한 기판을 사용할 수 있다. 상기 기판은 2차원 외에도 3차원 기판에 적용가능하며, 예를 들어 휘어지는 기판, 구형 기판, 또는 육면체 기판, 복잡한 3차원 구조의 반도체 기판 등에 제한 없이 적용 가능하다. 구체적으로 상기 기판은 금속, 금속 산화물, 세라믹 및 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 2차원 기판 또는 3차원 기판을 사용할 수 있으며, 더욱 구체적으로 실리콘(Si), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화하프늄(HfO_2), 인듐 주석 산화물(ITO), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni), 질화규소(Si_3N_4), 산화티타늄(TiO_2), 텅스텐(W), 산화아연(ZnO_2), 은(Au), 폴리이미드(PI), 백금(Pt), 탄탈륨(Ta), 및 질화 탄탈(TaN)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 2차원 기판 또는 3차원 기판을 사용할 수 있다.

[0053] **블록 공중합체 필름의 제조방법 (A)**

[0054] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 블록 공중합체 필름의 제조방법을 설명하는 모식도이다. 이하, 도 1을 참고하여, 각 공정을 단계별로 구체적으로 설명한다.

[0055] **1) 제1 블록 공중합체층 형성 단계**

[0056] 본 발명의 일 구현예에 따른 블록 공중합체 필름의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1)은 도 1의 (a)에서와 같이, 물에 제1 블록 공중합체를 포함하는 용액을 첨가하고 공기/물 계면에서 상기 제1 블록 공중합체를 계면자기조립(ISA)시켜 계면자기조립된 제1 블록 공중합체층을 형성하는 단계이다.

[0057] 상기 물은 통상적으로 사용되는 용기 또는 수조에 첨가될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 랭뮤어-블로젯(LB) 장비를 이용한 수조 내에 물을 첨가할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 랭뮤어-블로젯 장비는 도 2의 (a)에 계략적으로 도시하였다.

[0058] 상기 수조에 물을 첨가하고, 상기 제1 블록 공중합체를 포함하는 용액을 수 내지 수십 방울 첨가하여 공기/물 계면에서 제1 블록 공중합체를 계면자기조립시켜 제1 블록 공중합체층을 형성할 수 있다.

[0059] 상기 계면자기조립은 5초 내지 60분, 구체적으로 10초 내지 40분, 더욱 구체적으로 30초 내지 20분 동안 용액 중의 용매를 증발시켜 이루어질 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 도 2의 (a)에 나타난 바와 같이, 소수성 단위체 블록 및 친수성 단위체 블록을 포함하는 제1 블록 공중합체는 공기/물 계면에서 계면자기조립됨으로써, 상기 제1 블록 공중합체층이 상기 소수성 단위체 블록으로부터 유도된 점 패턴의 소수성 응집체; 및 상기 친수성 단위체 블록으로부터 유도된, 상기 소수성 응집체에 연결된 복수개의 친수성 사슬 분자를 포함할 수 있다.

[0061] 상기 점 패턴은 도 2의 (b)에서와 같이, 제1 블록 공중합체의 친수성 단위체 블록 및 소수성 단위체 블록의 수 평균분자량비에 따라 스트랜드 패턴 또는 판상 패턴 등으로 달라질 수 있다.

[0062] 상기 점 패턴의 소수성 응집체는 평균 직경이 20 nm 내지 300 nm, 구체적으로 30 nm 내지 100 nm, 더욱 구체적으로 40 nm 내지 80 nm일 수 있다. 이때, 상기 평균 직경은 수평균 직경(number mean diameter)을 의미하고, 단위면적 1 μm^2 을 기준으로 하여 주사전자현미경(SEM) 및 화상 해석 소프트웨어를 사용하여 관측되는 각각의 점 패턴의 소수성 응집체 직경을 측정하여 계산될 수 있다.

[0063] **2) 폴리머나노모자이크(PNM) 코팅층 형성 단계**

[0064] 본 발명의 일 구현예에 따른 블록 공중합체 필름의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2)는 도 1의 (b)에서와 같이, 상기 제1 블록 공중합체층의 일부 또는 전부를 기판 상에 옮겨 폴리머나노모자이크(PNM) 코팅층을 형성하는 단계이다.

[0065] 상기 제1 블록 공중합체층은 물의 표면에 막형태로 형성되므로, 상기 제1 블록 공중합체층의 일부 또는 전부를 손으로, 또는 도구를 이용하여 기판 상에 옮길 수 있다. 또한, 원하는 기판을 물에 담구어 상기 기판 상에 제1 블록 공중합체층이 적층되도록 한 후, 상기 기판을 물 밖으로 옮겨 상기 기판 상에 PNM 코팅층을 형성할 수 있다.

[0066] **3) 제2 블록 공중합체층 형성 단계**

- [0067] 본 발명의 일 구현예에 따른 블록 공중합체 필름의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3)은 상기 PNM 코팅층 상에 제2 블록 공중합체를 포함하는 용액을 코팅하고 열처리하여 자기조립된 제2 블록 공중합체층을 형성하는 단계이다.
- [0068] 상기 코팅은 스핀코팅, 바코팅, 딥코팅 또는 롤코팅에 의해서 수행될 수 있으며, 구체적으로 스핀코팅에 의해 수행될 수 있다.
- [0069] 상기 제2 블록 공중합체층의 두께는 약 10 nm 내지 100 nm, 구체적으로 약 15 nm 내지 80 nm, 더욱 구체적으로 약 20 nm 내지 60 nm일 수 있다. 상기 제2 블록 공중합체층의 두께는 분광 엘립소미터(M-2000V, J.A.Woollam Co.)를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 제2 블록 공중합체는 그 도메인 간격과 동등한 두께로 PNM 코팅층 상에 스핀 코팅할 수 있다. 따라서, 본 명세서에서는 제2 블록 공중합체층의 두께에 대한 특정 언급이 없는 한, 제2 블록 공중합체의 도메인 간격과 동일한 두께로 PNM 코팅층 상에 코팅된 것으로 해석될 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 열처리는 120 °C 내지 250 °C에서 10 분 내지 30 시간 동안, 구체적으로 150 °C 내지 200 °C에서 10 분 내지 25 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0072] **블록 공중합체 필름의 제조방법 (B)**
- [0073] 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 블록 공중합체 필름의 제조방법은 1') 물에 제1 블록 공중합체를 포함하는 용액을 첨가하고 공기/물 계면에서 상기 제1 블록 공중합체를 계면자기조립(ISA)시켜 계면자기조립된 제1 블록 공중합체층을 형성하는 단계; 2') 상기 제1 블록 공중합체층의 일부 또는 전부를 기판 상에 옮겨 폴리머나노모자이크(PNM) 코팅층을 형성하는 단계; 3') 상기 폴리머나노모자이크 코팅층을 패터닝하는 단계; 및 4') 상기 패터닝된 폴리머나노모자이크 코팅층 상에 제2 블록 공중합체를 포함하는 용액을 코팅하고 열처리하여 자기조립된 제2 블록 공중합체층을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 방법에 의해 계층형 PNM 코팅층 및 계층형 블록 공중합체층을 형성할 수 있다.
- [0074] 상기 제조방법에 따르면, 상기 1') 및 2')는 본 발명의 일 구현예에 따른 블록 공중합체 필름의 제조방법(A)의 단계 1) 및 2)에 기재된 내용과 동일한 방법을 수행하여 PNM 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0075] 상기 단계 3')는 상기 PNM 코팅층을 패터닝하는 단계로서, 도 9의 (a)에 나타난 모식도와 같이, 상기 PNM 코팅층을 선택적으로 산소 플라즈마 처리(여러가지 조건에서 수행 가능하나, 구체적으로 60 W, 10 sccm, CUTE-1MPR, Femto Science Inc.) 또는 UV 처리(여러가지 조건에서 수행 가능하나, 구체적으로 $\lambda = 254 \text{ nm}$, 40 mW/cm^2 의 UV 램프)에 의해 에칭 방식으로 패터닝할 수 있다. 상기 패터닝시 웨도우 마스크를 사용할 수 있으며, 상기 웨도우 마스크는 예를 들어, Cu TEM 그리드(G400-C3, Gilder Grids)를 사용할 수 있다.
- [0076] 상기 단계 4')는 상기 패터닝된 PNM 코팅층 상에 제2 블록 공중합체를 포함하는 용액을 코팅하고 열처리하여 자기조립된 제2 블록 공중합체층을 형성하는 단계로서, 상기 단계 4')는 본 발명의 일 구현예에 따른 블록 공중합체 필름의 제조방법(A)의 단계 3)에 기재된 내용과 동일한 방법을 수행하여 상기 패터닝된 PNM 코팅층 상에 제2 블록 공중합체층을 형성하여 계층형 블록 공중합체 필름을 제조할 수 있다.
- [0077] 상기 제2 블록 공중합체층은 상기 에칭된 PNM 코팅층 상에는 기판에 대해 평행하게 배향된 블록 공중합체 나노영역을 포함하고, 상기 에칭되지 않은 PNM 코팅층 상에는 기판에 대해 수직하게 배향된 블록 공중합체 나노영역을 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 블록 공중합체 필름의 제조방법(B)에 따르면, PNM 코팅층 상에 정렬된 다양한 패턴을 선택적인 영역에 형성할 수 있으므로, 다양한 반도체 공정에 응용하여 사용할 수 있다.
- [0079] **제1 블록 공중합체층 및 폴리머나노모자이크(PNM) 코팅층의 모폴로지**
- [0080] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제1 블록 공중합체층 및 PNM 코팅층의 모폴로지는 동일한 모폴로지를 갖는다.
- [0081] 상기 제1 블록 공중합체층 및 상기 PNM 코팅층의 모폴로지는 상기 제1 블록 공중합체층 또는 상기 PNM 코팅층의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 측정함으로써 확인할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 PNM 코팅층의 모폴로지는 1 블록 공중합체층의 표면압에 따라 달라질 수 있다.

- [0083] 상기 제1 블록 공중합체층의 표면압은 1 mN/m 내지 30 mN/m, 구체적으로 1 mN/m 내지 15 mN/m, 더욱 구체적으로 1 mN/m 내지 12 mN/m일 수 있다. 상기 제1 블록 공중합체층의 표면압은 상기 단계 1)에서 물의 표면 넓이를 제어함으로써 조절할 수 있다. 그러나, 상기 범위의 표면압을 만족하는 한, 물의 표면 넓이를 제어하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 본 발명은 일 구현예에 따라 백금 Wilhelmy 판이 장착된 컴퓨터 제어 KSV NIMA KN 2002 랭뮤어 블로젯 장비를 이용하여, 일정한 압축 속도로 물의 표면 넓이를 제어할 수 있다.
- [0084] 상기 제1 블록 공중합체층의 표면압이 30 mN/m을 초과하는 경우, 상기 제1 블록 공중합체층에서 상기 소수성 단위체 블록으로부터 유도된 점 패턴의 소수성 응집체가 불균일하게 배열될 수 있으며, PNM 코팅층 상에 수직한 제2 블록 공중합체층을 형성하는데 어려움이 있다. 반면, 상기 제1 블록 공중합체층의 표면압이 1 mN/m 미만인 경우에도 표면압이 1 mN/m인 경우와 동일한 효과를 보이나 부분적으로 코팅이 안 되는 등의 문제가 있을 수 있다.
- [0085] 또한, 상기 PNM 코팅층에 형성된 점 패턴은 제1 블록 공중합체층의 표면압이 증가할수록 더 조밀한 점 패턴을 형성할 수 있다.
- [0086] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 수평균분자량이 18,000-b-9,000 g/mol인 제1 블록 공중합체를 사용한 경우, 표면압이 1 mN/m 내지 12 mN/m일 때, 상기 표면압이 증가할수록 상기 PNM 코팅층이 더 조밀한 패턴을 가질 수 있다. 또한, 상기 점 패턴은 육각형 형태의 나노구조로 정렬된 균일한 패턴을 가질 수 있다. 만일, 상기 표면압이 12 mN/m를 초과하는 경우 상기 점 패턴은 육각형 형태의 나노구조로 정렬이 아닌 준-정사각형 배열로 변환될 수 있다.
- [0087] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 수평균분자량이 44,000-b-18,500 g/mol 또는 수평균분자량이 79,000-b-36,500 g/mol인 제1 블록 공중합체를 사용한 경우, 표면압이 1 mN/m 내지 15 mN/m일 때, 상기 표면압이 증가할수록 상기 PNM 코팅층이 더 조밀한 패턴을 가질 수 있다. 또한, 상기 점 패턴은 육각형 형태의 나노구조로 정렬된 균일한 패턴을 가질 수 있다. 만일, 상기 표면압이 15 mN/m를 초과하는 경우 상기 점 패턴은 육각형 형태의 나노구조 정렬이 아닌 준-정사각형 배열로 변환될 수 있다.
- [0088] **제2 블록 공중합체층의 모폴로지**
- [0089] 상기 제2 블록 공중합체층의 모폴로지는 상기 제2 블록 공중합체층의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 측정함으로써 확인할 수 있다. 상기 제2 블록 공중합체층은 상기 기판에 대해 수직으로 배향된 블록 공중합체 나노 영역을 포함한다. 상기 기판에 대해 수직으로 배향된 블록 공중합체 나노 영역은 라멜라(lamella)형 구조체일 수 있다.
- [0090] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제2 블록 공중합체층의 모폴로지는 상기 제1 블록 공중합체층 및 PNM 코팅층의 모폴로지에 따라 달라질 수 있다.
- [0091] 구체적으로, 제1 블록 공중합체층의 표면압이 1 mN/m 및 30 mN/m인 경우, 상기 제2 블록 공중합체층은 상기 기판에 대해 수직으로 배향된 블록 공중합체 나노 영역을 포함할 수 있다.
- [0092] 또한, 상기 제1 블록 공중합체 및 제2 블록 공중합체의 친수성 단위체 블록 및 소수성 단위체 블록의 수평균분자량에 따라 제2 블록 공중합체층의 모폴로지가 달라질 수 있다.
- [0093] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 수평균분자량이 18,000-b-9,000 g/mol인 제1 블록 공중합체를 사용하고, 수평균분자량이 25,000-b-26,000 g/mol인 제2 블록 공중합체를 사용한 경우, 표면압이 10 mN/m 내지 12 mN/m일 때, 상기 제2 블록 공중합체층은 상기 기판에 대해 수직으로 배향된 블록 공중합체 나노 영역을 포함할 수 있다.
- [0094] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 수평균분자량이 18,000-b-9,000 g/mol인 제1 블록 공중합체를 사용하고, 수평균분자량이 35,000-b-37,000 g/mol 또는 수평균분자량이 52,000-b-52,000 g/mol인 제2 블록 공중합체를 사용한 경우, 표면압이 1 mN/m 내지 12 mN/m일 때, 상기 제2 블록 공중합체층은 상기 기판에 대해 수직으로 배향된 블록 공중합체 나노 영역을 포함할 수 있다.
- [0095] **블록 공중합체 필름의 특성**
- [0096] 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 블록 공중합체 필름을 제공한다.
- [0097] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제2 블록 공중합체층의 모폴로지는 상기 제1 블록 공중합체층 및 PNM 코팅층의 모폴로지에 따라 달라질 수 있다. 구체적으로, 상기 기판에 대해 수직하게 배향된 제2 블록 공중합체 나노 영역의 도메인 배향은 상기 PNM 코팅층의 패턴 밀도에 따라 달라질 수 있으므로, 상기 제1 블록 공중합체층의

표면압을 조절하여 PNM 코팅층의 패턴 밀도를 제어하여 코팅된 기판의 표면에너지를 조절함으로써 원하는 배향을 갖는 제2 블록 공중합체 나노 영역을 형성할 수 있다.

[0098] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 제2 블록 공중합체층은 상기 PNM 코팅층이 중성 표면에너지를 가질 때, 제2 블록 공중합체 나노 영역이 수직으로 배향될 수 있다. 여기서, '중성 표면에너지'라는 용어는 상기 PNM 코팅층이 코팅층 위에 올라오는 기질에 대해 동일한 계면에너지를 가진다는 것을 의미한다. 상기 PNM 코팅층이 중성 표면에너지를 갖는다면, 그 위에 코팅 되는 블록 공중합체의 서로 다른 두 블록에 대한 화학적 계면에너지 차이는 동일하게 된다.

[0099] 구체적으로, 상기 PNM 코팅층이 약 60° 내지 90° 의 물 접촉각을 갖고, 20 dyne/cm 내지 40 dyne/cm의 표면 에너지를 가질 경우, 상기 제2 블록 공중합체층은 상기 기판에 대해 수직으로 배향된 블록 공중합체 나노 영역을 포함할 수 있다. 만일, 상기 PNM 코팅층의 물 접촉각이 60° 미만이거나 90° 를 초과하는 경우, PNM 코팅층에 대한 상기 제2 블록 공중합체 나노 영역의 중성 표면에너지 조건이 맞지 않게 되므로, 상기 제 2 블록 공중합체가 수직으로 배향되는데 어려움이 있을 수 있다.

[0100] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 기판에 대해 수직으로 배향된 제2 블록 공중합체 나노 영역의 도메인 간격은 상기 PNM 코팅층의 도메인 간격과 밀접한 관계를 가질 수 있다.

[0101] 구체적으로, 상기 D_L 이 25 nm 내지 55 nm인 경우, 상기 D_{PNM} 은 40 nm 내지 120 nm일 수 있으며, 이때 상기 D_{PNM} 이 D_L 의 1.2 배($D_L^{1.2}$) 보다 더 작을 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 D_L 이 약 28 nm인 경우, 상기 D_{PNM} 은 약 40 nm 초과 내지 약 55 nm 이하에서 수직 라멜라형 구조체가 배향되었고, 상기 D_L 이 약 45 nm인 경우, 상기 D_{PNM} 은 약 40 nm 초과 내지 약 90 nm 이하에서 수직 라멜라형 구조체가 배향되었고, 상기 D_L 이 약 54 nm인 경우, 상기 D_{PNM} 은 약 40 nm 초과 내지 약 120 nm 이하에서 수직 라멜라형 구조체가 배향되었음을 확인하였다.

[0102] 또한, 상기 제2 블록 공중합체 나노 영역인 라멜라형 구조체들 간의 간격(D_L)이 PNM 코팅층의 도메인 간격(D_{PNM})보다 더 작을 수 있다.

[0103] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 블록 공중합체 필름은 금속, 금속 산화물, 세라믹 및 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 2차원 기판 또는 3차원 기판 등에 기판의 크기, 형태 및 종류에 제한 없이 다양하게 적용하여 제조될 수 있다.

[0104] [실시예]

[0105] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단 이들 실시예로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0106] 이하의 실시예 및 도에서 사용된 약어들의 의미는 아래와 같다.

[0107] - PS-b-P2VP: 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)

[0108] - PS-b-PMMA: 폴리스티렌-블록-폴리(메틸메타크릴레이트)

[0109] - ISA: 계면자기조립

[0110] - PNM: 폴리머나노모자이크

[0111] - PNM_{47nm} : 47 nm의 평균 직경을 갖는 균일한 점 패턴을 형성한 PNM 코팅층

[0112] - PNM_{58nm} : 58 nm의 평균 직경을 갖는 균일한 점 패턴을 형성한 PNM 코팅층

[0113] - PNM_{70nm} : 70 nm의 평균 직경을 갖는 균일한 점 패턴을 형성한 PNM 코팅층

[0114] - PS-b-PMMA(25-26k) 또는 SM(25-26k): 수평균분자량이 25,000-b-26,000 g/mol인 PS-b-PMMA

[0115] - PS-b-PMMA(35-37k) 또는 SM(35-37k): 수평균분자량이 35,000-b-37,000 g/mol인 PS-b-PMMA

[0116] - PS-b-PMMA(52-52k) 또는 SM(52-52k): 수평균분자량이 52,000-b-52,000 g/mol인 PS-b-PMMA

[0117] - PS-b-PMMA(64-35k) 또는 SM(64-35k): 수평균분자량이 64,000-b-35,000 g/mol인 PS-b-PMMA

- [0118] - PS-b-P2VP(18-9k): 수평균분자량이 18,000-b-9,000 g/mol인 PS-b-P2VP
- [0119] - PS-b-P2VP(44-18.5k): 수평균분자량이 44,000-b-18,500 g/mol인 PS-b-P2VP
- [0120] - PS-b-P2VP(45-49k): 수평균분자량이 45,000-b-49,000 g/mol인 PS-b-P2VP
- [0121] - PS-b-P2VP(79-36.5k): 수평균분자량이 79,000-b-36,500 g/mol인 PS-b-P2VP
- [0122] - PDI: 다분산 지수(polydispersity index)
- [0123] - D_L: 블록 공중합체 나노 영역인 라멜라형 구조체의 도메인 간격
- [0124] - D_{PNM}: PNM 코팅층 도메인 간격
- [0125] 이하의 실시예에서 사용한 측정기기는 다음과 같다:
- [0126] - 주사전자현미경(SEM): Hitachi S-4800 전계방출 주사현미경(field emission scanning electron microscope, 고진공, 1 keV).
- [0127] - 스침각 입사 소각 X-선 산란(GISAXS): 한국 포항 가속기 연구소(PAL)의 PLS-II 9A U-SAXS 빔라인
- [0128] - 막 두께 측정: 분광 엘립소미터(M-2000V, J.A.Woollam Co.)
- [0129] 이하의 실시예에서 사용한 성분 및 장비는 다음과 같다:
- [0130] - PS-b-P2VP: Polymer Source, Inc.
- [0131] PS-b-P2VP의 분자량:
- [0132] 18,000-b-9,000 g/mol(18-9k, PDI = 1.08),
- [0133] 44,000-b-18,500 g/mol(44-18.5k, PDI = 1.07),
- [0134] 45,000-b-49,000 g/mol(45-49k, PDI = 1.07),
- [0135] 79,000-b-36,500 g/mol(79-36.5k, PDI = 1.05)
- [0136] - PS-b-PMMA: Polymer Source, Inc.
- [0137] PS-b-PMMA의 분자량:
- [0138] 25,000-b-26,000 g/mol(25-26k, PDI = 1.06),
- [0139] 35,000-b-37,000 g/mol(35-37k, PDI = 1.09),
- [0140] 52,000-b-52,000 g/mol(52-52k, PDI = 1.09),
- [0141] 64,000-b-35,000 g/mol(64-35k, PDI = 1.09)
- [0142] - 클로로포름: Sigma-Aldrich, HPLC 등급, 99.9%
- [0143] - 톨루엔: Sigma-Aldrich, 무수, 99.8%
- [0144] - 탈이온수: Millipore Milli-Q Gradient 시스템을 사용하여 증류수를 정화시킨 탈이온수(18.2 MΩ/cm)
- [0145] - PNM 코팅 기관에 사용된 원자간력 현미경(AFM) 팁: 캔티레버 길이 125 μm 및 팁 반경 8 nm를 갖는 Bruker 팁(RTESP)
- [0146] - 기관: Si 웨이퍼, Waferbiz사
- [0147] - 랭뮤어-블로젯(LB) 장비: 최대 크기 273 cm²를 갖는 랭뮤어 수조(trough) 및 백금 Wilhelmy 판이 장착된 컴퓨터 제어 KSV NIMA KN 2002 랭뮤어 블로젯 장비. 수조 내의 수온은 실온으로 유지. 모든 대칭 장벽 압축은 장벽 속도 5 mm/min(3.75 cm²/min)로 진행됨.
- [0148] <블록 공중합체 필름의 제조>
- [0149] 실시예 1-1

- [0150] 단계 1) 제1 블록 공중합체 층의 형성
- [0151] 제1 블록 공중합체로서 수평균분자량이 18,000-b-9,000 g/mol인 PS-b-P2VP 1 mg/mL의 농도로 클로로포름에 용해하여 PS-b-P2VP를 포함하는 용액을 30 μ L 준비하였다.
- [0152] 상기 랭뮤어-블로젯(LB) 장비의 수조 내에 탈이온수를 넣고 상기 PS-b-P2VP를 포함하는 용액을 탈이온수 표면에 6 방울 스프레드 하였다. 상기 용액층의 용매를 약 20 분간 증발시킴으로써 PS-b-P2VP를 계면자기조립(ISA)시켜 제1 블록 공중합체층을 얻었다. 이때, 상기 수조 내의 대칭 장벽을 5 mm/분의 속도로 압축하면서 표면압을 각각 1 mN/m, 5 mN/m, 8 mN/m, 10 mN/m, 12 mN/m, 15 mN/m, 20 mN/m, 및 30 mN/m로 조절하였다.
- [0153] 단계 2) 폴리머나노모자이크(PNM) 코팅층의 형성
- [0154] 기관으로 깨끗한 Si 웨이퍼를 준비하였다.
- [0155] 상기 Si 웨이퍼의 일부를 제1 블록 공중합체층이 형성된 수조에 담구어 랭뮤어-블로젯(LB) 장비를 통하여 상기 Si 웨이퍼 상에 제1 블록 공중합체층을 적층하여 상기 기관상에 PNM 코팅층을 형성하였다.
- [0156] 단계 3) 제2 블록 공중합체층의 형성
- [0157] 상기 단계 2)에서 얻은 PNM 코팅층 상에 제2 블록 공중합체를 포함하는 용액을 2000 rpm으로 스핀코팅하여 약 24 nm 두께의 막을 형성하였다.
- [0158] 상기 제2 블록 공중합체를 포함하는 용액은 제2 블록 공중합체로서 수평균분자량이 25,000-b-26,000 g/mol인 PS-b-PMMA를 1 중량% 농도로 톨루엔에 용해시킨 용액을 사용하였다.
- [0159] 상기 스핀코팅된 막을 진공하에서 약 190 $^{\circ}$ C에서 24 시간 동안 열처리하여 상기 PNM 코팅층 상에 PS-b-PMMA를 수직 방향으로 자기조립시켜 제2 블록 공중합체층을 형성함으로써, 상기 제2 블록 공중합체층이 상기 기관에 대해 수직으로 배향된 PS-b-PMMA 나노 영역을 포함하는, 블록 공중합체 필름을 얻었다.
- [0160] 실시예 1-2 내지 1-4
- [0161] 하기 표 1과 같이, 상기 실시예 1-1의 단계 3)에서 제2 블록 공중합체로서 PS-b-PMMA의 수평균분자량을 각각 35,000-b-37,000 g/mol, 52,000-b-52,000 g/mol, 및 64,000-b-35,000 g/mol로 변경하고, 제2 블록 공중합체층의 두께가 달라진 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 블록 공중합체 필름을 얻었다.
- [0162] 실시예 1-5
- [0163] 하기 표 1과 같이, 상기 실시예 1-1의 단계 3)에서 제2 블록 공중합체로서 수평균분자량이 45,000-b-49,000 g/mol인 PS-b-P2VP를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 블록 공중합체 필름을 얻었다.
- [0164] 실시예 2-1 내지 2-3
- [0165] 하기 표 1과 같이, 상기 실시예 1-1의 단계 1)에서, 제1 블록 공중합체로서 수평균분자량이 44,000-b-18,500 g/mol인 PS-b-P2VP를 사용하고, 단계 3)에서 제2 블록 공중합체로서 PS-b-PMMA의 수평균분자량을 각각 25,000-b-26,000 g/mol, 35,000-b-37,000 g/mol, 및 52,000-b-52,000 g/mol로 변경하고, 제2 블록 공중합체층의 두께가 달라진 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 블록 공중합체 필름을 얻었다.
- [0166] 실시예 3-1 내지 3-3
- [0167] 하기 표 1과 같이, 상기 실시예 1-1의 단계 1)에서, 제1 블록 공중합체로서 수평균분자량이 79,000-b-36,500 g/mol인 PS-b-P2VP를 사용하고, 단계 3)에서 제2 블록 공중합체로서 PS-b-PMMA의 수평균분자량을 각각 25,000-b-26,000 g/mol, 35,000-b-37,000 g/mol, 및 52,000-b-52,000 g/mol로 변경하고, 제2 블록 공중합체층의 두께가 달라진 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 블록 공중합체 필름을 얻었다.
- [0168] 실시예 4
- [0169] 상기 실시예 1-1의 단계 2)에서 얻은 PNM 코팅층을 패터닝하였다. 상기 패터닝은 웨도우 마스크로서 Cu TEM 그리드(G400-C3, Gilder Grids)를 사용하여 상기 웨도우 마스크를 선택적으로 장착한 후, 산소 플라즈마 처리(60 W, 10 sccm, CUTE-1MPR, Femto Science Inc.)를 수행함으로써 반응성 이온 에칭 방식으로 PNM 코팅층을 패터닝하였다.

[0170] 상기 패터닝된 PNM 코팅층 상에 수평균분자량이 25,000-b-26,000 g/mol인 PS-b-PMMA를 1 중량% 농도로 톨루엔에 용해시킨 용액을 2000 rpm으로 스핀코팅하여 약 24 nm 두께의 막을 형성하였다.

[0171] 상기 스핀코팅된 막을 진공하에서 약 190 °C에서 24 시간동안 열처리하여 상기 PNM 코팅층 상에 PS-b-PMMA를 수직 방향으로 자기조립시켜 제2 블록 공중합체층을 형성하였다. 이때, 상기 제2 블록 공중합체층은 상기 반응성 이온 에칭에 노출된 PNM 코팅층 상에는 기관에 대해 평행하게 배향된 PS-b-PMMA 나노 영역을 포함하고, 상기 반응성 이온 에칭에 노출되지 않은 PNM 코팅층 상에는 기관에 대해 수직하게 배향된 PS-b-PMMA 나노 영역을 포함하였다.

[0172] [표 1]

실시예	PS-b-P2VP 수평균분자량(Mn) (g/mol)	PNM 코팅층의 점 패턴의 평균 직경 (nm)	PS-b-PMMA 수평균분자량(Mn) (g/mol)	제 2블록공중합체 층 (PS-b-PMMA 혹은 PS- b-P2VP) 두께 (nm)
1-1	18,000-b-9,000	47	25,000-b-26,000	24
1-2			35,000-b-37,000	42
1-3			52,000-b-52,000	50
1-4			64,000-b-35,000	26
1-5			PS-b-P2VP 45,000-b-49,000	49
2-1	44,000-b-18,500	58	25,000-b-26,000	24
2-2			35,000-b-37,000	42
2-3			52,000-b-52,000	50
3-1	79,000-b-36,500	70	25,000-b-26,000	24
3-2			35,000-b-37,000	42
3-3			52,000-b-52,000	50
4	18,000-b-9,000	47	25,000-b-26,000	24

[0173]

[0174] 실험예

[0175] 실험예 1: 주사전자현미경(SEM) 측정

[0176] 상기 실시예에서 얻은 PNM 코팅층, 및 블록 공중합체 필름의 표면을 각각 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

[0177] <실시예 1-1 내지 1-3의 PNM 코팅층, 및 블록 공중합체 필름의 모폴로지>

[0178] 도 3은 (a) 제1 블록 공중합체층의 표면압에 따른 PNM_{47nm} 코팅층 표면의 SEM 사진, (b) 제1 블록 공중합체층의 표면압에 따른 실시예 1-1의 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진, (c) 제1 블록 공중합체층의 표면압에 따른 실시예 1-2의 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진, 및 (d) 제1 블록 공중합체층의 표면압에 따른 실시예 1-3의 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진이다.

[0179] 도 3의 (a)와 같이, 제1 블록 공중합체층의 표면압이 1 mN/m에서 12 mN/m로 증가함에 따라 초기 육각형 형태의 나노구조로 정렬된 PNM_{47nm} 코팅층의 패턴은 더욱 조밀해졌다.

[0180] 또한, 수평균분자량이 각각 25,000-b-26,000 g/mol, 35,000-b-37,000 g/mol, 및 52,000-b-52,000 g/mol인 PS-b-PMMA를 사용한 실시예 1-1 내지 1-3에서 형성된 블록 공중합체 필름의 나노 영역의 패턴을 알아보기 위해 블록 공중합체 필름의 표면을 SEM으로 관찰하였다.

[0181] 도 3의 (b) 내지 (d)에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 1-1의 블록 공중합체 필름은 제1 블록 공중합체층의 표면압이 10 mN/m 및 12 mN/m인 경우만 기관에 대해 수직으로 배향된 PS-b-PMMA 나노 영역(라멜라형 구조체)을 포함하는 반면(도 1의 (b)의 제4 및 제5 열), 실시예 1-2 및 실시예 1-3의 블록 공중합체 필름은 제1 블록 공중합체층의 표면압이 1 mN/m 내지 12 mN/m의 넓은 범위에서 기관에 대해 수직으로 배향된 PS-b-PMMA 나노 영역을 포함하였다(각각 도 3의 (c) 및 (d)의 처음 5개 열). 제1 블록 공중합체층의 표면압이 15 mN/m이상인 경우에는, 기관에 대해 평행하게 배향된 블록 공중합체 나노 영역 또는 기관에 대해 수직하게 배향된 블록 공중합체 나노 영역이 모두 나타났다.

[0182] 한편, 도 4는 (a) PNM_{47nm} 코팅층에 형성된 점 패턴의 크기 분포도 및 PNM_{47nm} 코팅층 표면의 SEM 사진, (b) PNM_{58nm} 코팅층에 형성된 점 패턴의 크기 분포도 및 PNM_{58nm} 코팅층 표면의 SEM 사진, 및 (c) PNM_{70nm} 코팅층에 형성된 점 패턴의 크기 분포도 및 PNM_{70nm} 코팅층 표면의 SEM 사진이다. 상기 분석에 사용된 SEM 이미지는 각각, 1764X1764 nm, 2904X2904 nm, 및 2940X2940 nm였다.

- [0183] 도 4의 (a)에서 알 수 있는 바와 같이, 제1 블록 공중합체층의 표면압이 1 mN/m, 5 mN/m, 8 mN/m, 10 mN/m, 및 12 mN/m로 증가함에 따라, 47 nm의 평균 직경을 갖는 균일한 점 패턴이 육각형 형태의 나노 구조로 정렬되어 더욱 조밀하게 분포됨을 알 수 있다. 도 4의 (b) 및 도 4의 (c)도 마찬가지로, 표면압이 1 mN/m 내지 15 mN/m로 증가함에 따라, 각각 58 nm(도 4의 (b)) 및 70 nm(도 4의 (c))의 평균 직경을 갖는 균일한 점 패턴이 육각형 형태의 나노구조로 정렬되어 더욱 조밀하게 분포됨을 알 수 있다.
- [0184] <실시에 2-1 내지 2-3의 PNM 코팅층, 및 블록 공중합체 필름의 모폴로지>
- [0185] 도 6a의 (a) 및 (d)는 각각 수평균분자량이 44,000-b-18,500 g/mol(PNM_{58nm}, 실시예 2-1 내지 2-3) 및 79,000-b-36,500 g/mol인 PS-b-P2VP(PNM_{70nm}, 실시예 3-1 내지 3-3)를 사용한 경우, 제1 블록 공중합체층의 표면압 1 mN/m, 5 mN/m, 10 mN/m, 15 mN/m, 및 20 mN/m에 따른 PNM 코팅층 및 블록 공중합체 필름 표면 SEM 사진이다.
- [0186] 구체적으로, 도 6a의 (a) 및 (d)의 각각 첫번째 행에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 2-1 내지 2-3의 PNM_{58nm} 및 실시예 3-1 내지 3-3의 PNM_{70nm} 코팅층의 패턴은 실시예 1-1 내지 1-3의 PNM_{47nm} 코팅층의 패턴과 마찬가지로 제1 블록 공중합체층의 표면압이 1 mN/m 내지 15 mN/m로 증가함에 따라, 균일한 점 패턴이 육각형 형태의 나노 구조로 정렬되어 더욱 조밀하게 분포됨을 알 수 있다. 한편, PNM_{58nm} 및 PNM_{70nm} 코팅층의 패턴은 15 mN/m보다 높은 표면압에서는 육각형 형태의 나노구조 정렬이 아닌 준-정사각형 배열로 변환되었다.
- [0187] 한편, 제2 블록 공중합체의 자기조립은 그 하부의 PNM 코팅층에 형성된 점 패턴의 평균 직경에 따라 달라졌다.
- [0188] 구체적으로, PNM_{47nm}로부터 PNM_{58nm} 및 PNM_{70nm}로 PNM 코팅층에 형성된 점 패턴의 평균 직경이 증가함에 따라, 기관에 대해 수직하게 배향된 블록 공중합체 나노 영역인 수직 라멜라형 구조체를 형성하는 표면압 윈도우는 점차 감소하였다. 예를 들어, 도 3의 (b) 내지 (d)에서 PNM_{47nm}인 실시예 1-1의 블록 공중합체 필름은 제1 블록 공중합체층의 표면압이 10 mN/m 및 12 mN/m인 경우에 제2 블록 공중합체층이 상기 기관에 대해 수직으로 배향된 PS-b-PMMA 나노 영역인 수직 라멜라형 구조체를 형성하였는데, 도 6a의 (a) 및 (d)의 두 번째 행에 나타난 바와 같이, PNM_{58nm} 및 PNM_{70nm} 코팅층 모두 표면압이 10 mN/m 및 15 mN/m에서도 수직 라멜라형 구조체를 형성하지 못함을 확인하였다.
- [0189] 따라서, PNM 코팅층에 형성된 점 패턴의 평균 직경 변화는 수직 라멜라형 구조체를 형성하는 표면압 윈도우에 영향을 미침을 확인하였다.
- [0190] 한편, 도 6b는 실시예 1-5의 블록 공중합체로서, 수평균분자량이 45,000-b-49,000 g/mol인 PS-b-P2VP로 수직 배향된 블록 공중합체 필름의 SEM 사진이다.
- [0191] 한편, 도 6a의 (b), (c), (e), 및 (f)는 실시예 2-1 내지 2-3의 PNM_{58nm} 및 실시예 3-1 내지 3-3의 PNM_{70nm} 코팅층의 GISAXS 1D 데이터이며, 이와 관련해서는 하기 실험예 2에서 상세히 설명하기로 한다.
- [0192] **실험예 2: 스침각 입사 소각 X-선 산란(GISAXS) 측정**
- [0193] 실시예의 PNM 코팅층 상에 수직으로 형성된 블록 공중합체 나노 영역을 포함하는 제2 블록공중합체층의 내부 나노 구조를 알아보기 위해, 기관에 대해 수직하게 배향된 블록 공중합체 나노 영역인 수직 라멜라형 구조체에 대한 입사각을 변화시켜 스침각 입사 소각 X-선 산란(GISAXS) 분석을 수행하였다.
- [0194] GISAXS 측정은 한국 포항 가속기 연구소(PAL)의 PLS-II 9A U-SAXS 빔라인에서 수행되었다. GISAXS 측정에서, X-선의 에너지는 11.025 keV(파장, $\lambda = 1.12454 \text{ \AA}$)이었고, 입사각은 0.06로부터 0.17° 까지 변화시켰고, 샘플과 디텍터 간의 거리는 PNM 코팅층에 형성된 패턴에 대해 6367.87 mm, PS-b-PMMA 막(제2 블록 공중합체층)에 대해 4444.63 mm였다. 산란 패턴은 2D CCD 디텍터(SX-165, Rayonix)를 사용하여 수집되었다.
- [0195] 참고로, 상기 GISAXS는 재료의 임계 각도(11 keV에서 PS-b-PMMA에 대해 약 $\approx 0.12^\circ$)보다 낮은 입사각에서는 표면에 대한 정보를 제공하고, 임계 각도보다 높은 입사각에서는 막의 관통된 부분에 대한 정보를 제공한다. 따라서, 0.06 내지 0.17°의 GISAXS의 입사각을 점진적으로 변화시킴에 따른 제2 블록 공중합체층의 표면으로부터 기관까지의 상대적인 구조 정보를 얻었다.
- [0196] <실시에 1-1 내지 1-3의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 측정>
- [0197] 도 5는 (a) PNM_{47nm} 코팅층 상에 수직으로 형성된 PS-b-PMMA 나노 영역(라멜라형 구조체)에 대한 예상 단면

사진, (b) 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 1-1의 블록 공중합체 필름의 스침각 입사 소각 X-선 산란(GISAXS) 2D 데이터, (c) 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 1-2의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 2D 데이터, (d) 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 1-3의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 2D 데이터, (e) 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 1-1의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 1D 프로파일, (f) 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 1-2의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 1D 프로파일, 및 (g) 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 1-3의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 1D 프로파일이다.

[0198] 모든 막과 입사각에 대해 1:2:3:… 비율을 가진 대칭적이고 주기적인 수직 줄무늬가 나타났고, 이는 수직 라멜라형 구조체가 막 표면으로부터 기관까지 완전히 발달되었음을 나타낸다. GISAXS 2D 데이터 중 일부는 도 5의 (b) 및 도 5의 (c)의 적색 화살표로 표시된 낮은 q에서의 추가적인 산란 피크를 나타내었다. 이들 추가적인 피크는 단지 더 높은 입사각에서만 나타나며, 기관 부근에 특정 구조가 존재한다는 것을 의미한다.

[0199] 도 5의 (e) 내지 (g)에서 알 수 있는 바와 같이, 수직 라멜라형 구조체로부터의 피크를 제외한 추가적인 피크는 더 높은 입사각으로 갈수록 강해지고, 그 하부의 PNM_{47nm} 코팅층의 패턴으로부터의 피크와 1:√3(루트 3)의 비율로 정확하게 일치한다는 것이 발견되었다. 이 결과로부터, 수직 라멜라형 구조체는 표면으로부터 기관까지 완전히 전파되었고, 또한 코팅 및 열처리 후에도 여전히 PNM 코팅층의 패턴이 그 구조를 유지한다는 것이 확인되었다.

[0200] <실시예 2-1 내지 2-3의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 측정>

[0201] 한편, 도 6a의 (b)는 PNM_{58nm} 코팅층의 GISAXS 1D 데이터이고, (c) 표면압 10 mN/m에서 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 2-2의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 1D 데이터이며, (e) PNM_{70nm} 코팅층의 GISAXS 1D 데이터이고, (f) 표면압 10 mN/m에서 0.06 내지 0.17°의 다양한 입사각에서의 실시예 3-3의 블록 공중합체 필름의 GISAXS 1D 데이터이다.

[0202] 도 6a의 (b) 및 (e)의 GISAXS 분석에 나타난 바와 같이, PNM_{58nm} 및 PNM_{70nm}에 대한 표면압 1 mN/m에서의 GISAXS 1D 데이터로부터 15 mN/m에서의 GISAXS 1D 데이터까지, PNM_{58nm} 및 PNM_{70nm}의 산란 피크는 육각형 정렬의 전형적인 피크 비율(1:√3)을 명확히 나타내었으며, 그의 1차 피크 위치는 감소된 격자 크기를 나타내며 점차적으로 더 높은 q 범위로 증가하였다. 15 mN/m보다 높은 π에 대한 GISAXS 1D 데이터에서, PNM_{58nm} 및 PNM_{70nm}의 넓은 산란 피크는 정사각형 정렬의 전형적인 피크 비율(1:√2)을 나타냈다.

[0203] 한편, 도 6a의 (c) 및 (f)에서 알 수 있는 바와 같이, PNM 코팅층에서 형성된 점 패턴의 평균 직경 변화는 수직 라멜라형 구조체의 내부 구조에는 영향을 미치지 않았다.

[0204] 구체적으로, 실시예 2-2, 및 실시예 3-3의 블록 공중합체 필름에 형성된 수직 라멜라형 구조체는 표면으로부터 기관으로 완전히 전파되었고, 코팅 및 열처리 후에도 여전히 PNM 코팅층의 패턴이 그 구조를 유지한다는 것이 확인되었다.

[0205] 실험예 3: 물 접촉각 측정

[0206] 우선, 실시예 1 내지 3에서 얻은 PNM 코팅층의 물 접촉각을 측정하였고, 제1 블록 공중합체층의 표면압에 따른 PNM 코팅층 상의 물 접촉각의 변화를 관찰하였다. 상기 물 접촉각은 KRUS DSA100 장비로 측정하였다.

[0207] 도 7은 (a) 제1 블록 공중합체층의 표면압에 따른 PNM 코팅층 상의 물 접촉각의 변화를 나타낸 그래프, (b) PNM 코팅층에 형성된 점 상의 점 패턴의 직경(a)/패턴의 중심간 거리(d_{c-c})에 대한 접촉각 변화를 나타낸 그래프, 및 (c) PS-b-PMMA 나노 영역(라멜라형 구조체)의 도메인 배향과 PNM 코팅층의 도메인 간격 비율의 관계를 나타낸 그래프이다.

[0208] 구체적으로 살펴보면, 도 7의 (a)에서 알 수 있는 바와 같이, PNM_{47nm}, PNM_{58nm} 및 PNM_{70nm} 코팅층의 접촉각은 제1 블록 공중합체층의 표면압을 변화시킴으로써 점차적으로 제어되었고, PNM 코팅층이 형성되지 않은 노출된 Si 기판의 접촉각은 약 40°였다.

[0209] 육각형 형태로 정렬된 PNM 코팅층의 패턴(PNM_{47nm}의 경우 1 내지 12 mN/m, PNM_{58nm} 및 PNM_{70nm}의 경우 1 내지 15 mN/m)의 접촉각은 제1 블록 공중합체층의 표면압 증가와 함께 균일하게 증가하는 반면, 정사각형 배열의 PNM 코

팅층의 패턴(PNM_{47nm}의 경우 15 내지 30 mN/m, PNM_{58nm} 및 PNM_{70nm}의 경우 20 내지 30 mN/m)의 접촉각은 불규칙하게 분산되었다.

[0210] 또한, 도 7의 (b)에서 알 수 있는 바와 같이, 육각형으로 정렬된 영역(PNM_{47nm}의 경우 1 내지 12 mN/m, PNM_{58nm} 및 PNM_{70nm}의 경우 1 내지 15 mN/m)의 PNM 패턴이 선택되었고, 표준화된 변수의 함수, a/d_{c-c} 로서 Cassie 식을 사용하여 그의 접촉각을 비교하였다(d_{c-c} 는 PNM의 점 사이의 중심 간 거리이고, a 는 그의 평균 직경임). 상기 PNM 코팅층의 접촉각은 하기 식 1의 Cassie 식에 의해 예상된 이론값과 잘 일치함을 확인하였다.

[0211] <식 1>

$$\cos \theta_{PNM} = f_{PS} \cos \theta_{PS} + f_{P2VP} \cos \theta_{P2VP}$$

[0212]

[0213] 상기 식 1에서,

[0214] f_{PS} 및 f_{P2VP} 는 각각 PNM코팅층에 포함하는 점 패턴의 PS 소수성 응집체의 면적비 및 P2VP친수성 사슬 분자들의 면적비이고,

[0215] θ_{PS} 및 θ_{P2VP} 는 각각 PS 또는 P2VP로 구성된 화학적으로 균질한 기관 상의 Young 접촉각(Young contact angles)이며,

[0216] θ_{PNM} 은 PNM 코팅층의 유효 접촉각이다.

[0217] 도 7의 (c)에서 알 수 있는 바와 같이, 상기 기관에 대해 수직하게 배향된 제2 블록 공중합체 나노 영역의 도메인 간격은 상기 PNM 코팅층의 도메인 간격과 밀접한 관계를 가짐을 확인하였다. 구체적으로, 상기 제2 블록 공중합체 나노 영역인 라멜라형 구조체의 도메인 간격(D_L)이 PNM 코팅층의 도메인 간격(D_{PNM})보다 더 작을 경우 기관에 대해 라멜라형 구조체가 수직하게 배향되었다.

[0218] 구체적으로, 상기 D_L 이 약 28 nm인 경우, 상기 D_{PNM} 은 약 55 nm 이하에서 수직 라멜라형 구조체가 배향되었고, 상기 D_L 이 약 45 nm인 경우, 상기 D_{PNM} 은 약 90 nm 이하에서 수직 라멜라형 구조체가 배향되었고, 상기 D_L 이 약 54 nm인 경우, 상기 D_{PNM} 은 약 120 nm 이하에서 수직 라멜라형 구조체가 배향되었음을 확인하였다.

[0219] 실험예 4: 다양한 기관의 적용 가능성 확인

[0220] 실시예 1-2와 같이 제1 블록 공중합체로서 수평균분자량이 18,000-b-9,000 g/mol인 PS-b-P2VP, 및 제 2 블록 공중합체로서 수평균분자량이 52,000-b-52,000 g/mol인 PS-b-PMMA를 사용하여 다양한 기관의 적용 가능성을 확인하기 위해, Si 기관 외에도 Al_2O_3 , HfO_2 , ITO, Mo, Ni, Si_3N_4 , TiO_2 , W, ZnO_2 , Au, 폴리이미드(PI), Pt, Ta, 및 TaN 등의 기관을 이용하여 블록 공중합체 필름을 제조하였다. 이렇게 얻어진 각각의 블록 공중합체 필름의 표면을 SEM 사진으로 확인하여 상기 다양한 기관에 대해 수직하게 배향된 PS-b-PMMA 나노 영역(수직 라멜라형 구조체)이 생성되었는지의 여부를 관찰하였다.

[0221] 도 8의 (a)는 다양한 기관 상에 수평균분자량이 52,000-b-52,000 g/mol인 PS-b-PMMA를 이용하여 형성된 실시예 1-3의 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진이다. 도 8의 (a)에서 알 수 있는 바와 같이, Si 기관 외에도 상기 14개의 다양한 기관을 적용하여 PNM 코팅층 상에 수직하게 배향된 PS-b-PMMA 나노 영역이 성공적으로 생성 되었음을 확인할 수 있다.

[0222] 도 8의 (b)는 상기 도 8의 (a)와 같이 다양한 기관에 대한 물 접촉각을 나타낸 그래프이다. 도 8의 (b)에서 알 수 있는 바와 같이, 다양한 기관의 표면 에너지를 제어하여 PNM 코팅층의 물 접촉각을 약 80° 로 조정할 수 있음을 확인하였다.

[0223] 한편, 도 8의 (c)는 유리 피켓의 곡면 상에 PNM_{47nm} 코팅층(표면압: 10 mN/m), 및 후속적인 BCP 나노 패턴 형성 가능성을 나타낸 SEM 사진이다. 도 8의 (c)에서 알 수 있는 바와 같이, 유리 피켓의 곡면 상에 PNM 코팅층, 및 상기 PNM 코팅층 상에 제2 블록 공중합체층(나노 패턴)을 성공적으로 형성함으로써, 3차원(3D) 기관에도 본 발명의 제조방법을 용이하게 적용할 수 있음을 확인하였다.

[0224] 나아가, 도 8의 (d)는 표면압 10mN/m에서 PNM_{47nm} 코팅된 AFM 팁 및 캔틸레버의 SEM 사진으로서, PNM 코팅층이

원자간력 현미경(atomic force microscope, AFM) 캔틸레버(cantilever)의 에지에 각을 이루는 표면 및 AFM 팁의 서브 마이크론 크기의 3D 피처를 포함하는, 보다 정교한 3D 구조에서도 효과적으로 적용할 수 있음을 확인하였다.

[0225] 실험예 4: 계층형 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 측정

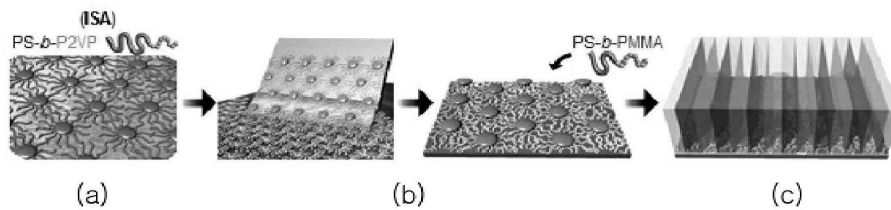
[0226] 실시예 4에서 형성된 계층형 블록 공중합체 필름 표면의 SEM을 측정하였다. PNM 코팅층을 패터닝하고, 상기 패터닝된 PNM 코팅층에 제2 블록 공중합체층이 형성된 계층형 블록 공중합체 필름의 제조방법을 설명하는 모식도를 도 9의 (a)에 나타내었고, 산소 플라즈마 처리 또는 UV 처리된 영역, 및 웨도우 마스크로 보호된 영역에 따라 선택적으로 패터닝된 PNM 코팅층 표면, 및 상기 패터닝된 PNM 코팅층을 이용하여 형성된 계층형 블록 공중합체 필름 표면의 SEM 사진을 각각 도 9의 (b) 및 (c)에 나타내었다.

[0227] 도 9의 (b)에 나타낸 바와 같이, 웨도우 마스크를 이용하여 선택적인 산소 플라즈마 처리에 의해 패터닝된 PNM 코팅층을 생성하였음을 확인하였다.

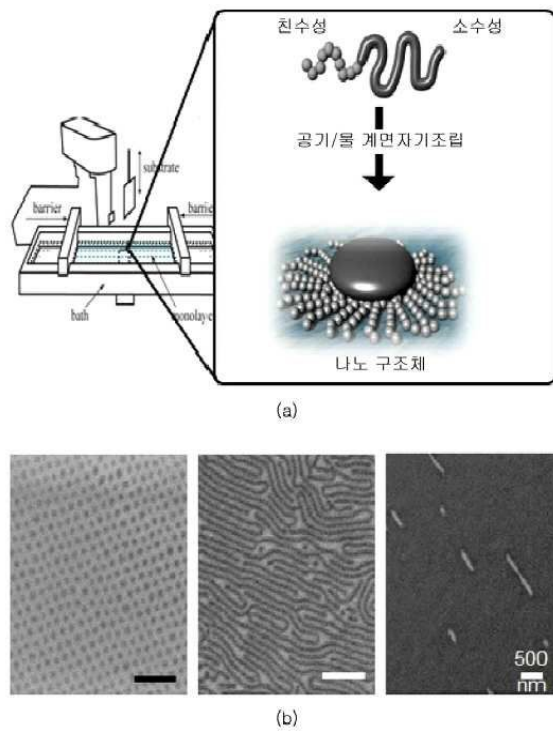
[0228] 또한, 도 9의 (c)에 나타낸 바와 같이, PS-*b*-PMMA 나노 영역은 웨도우 마스크로 보호된 PNM 코팅층 상에 수직하게 배향된 반면, 산소 플라즈마 처리된 영역에는 평행한 나노 영역을 형성함으로써, 계층형 나노 패턴(계층형 블록 공중합체 필름)을 형성할 수 있음을 확인하였다.

도면

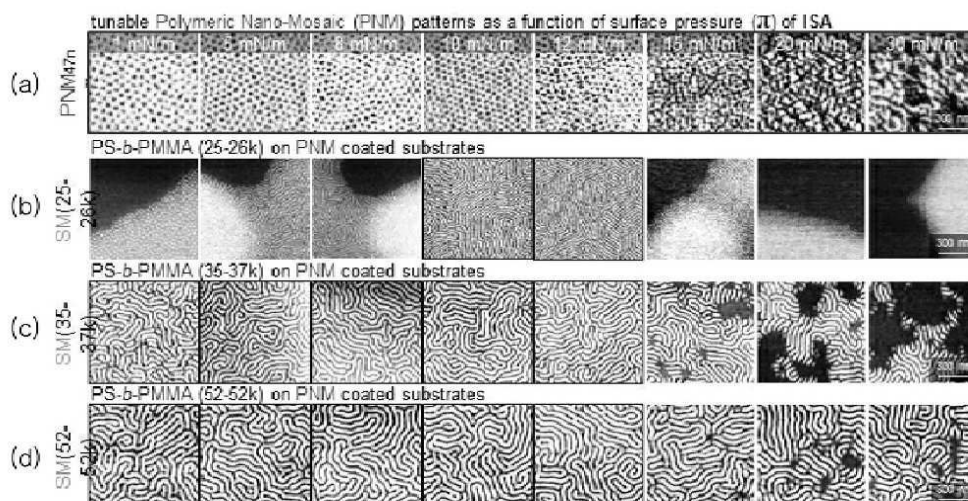
도면1



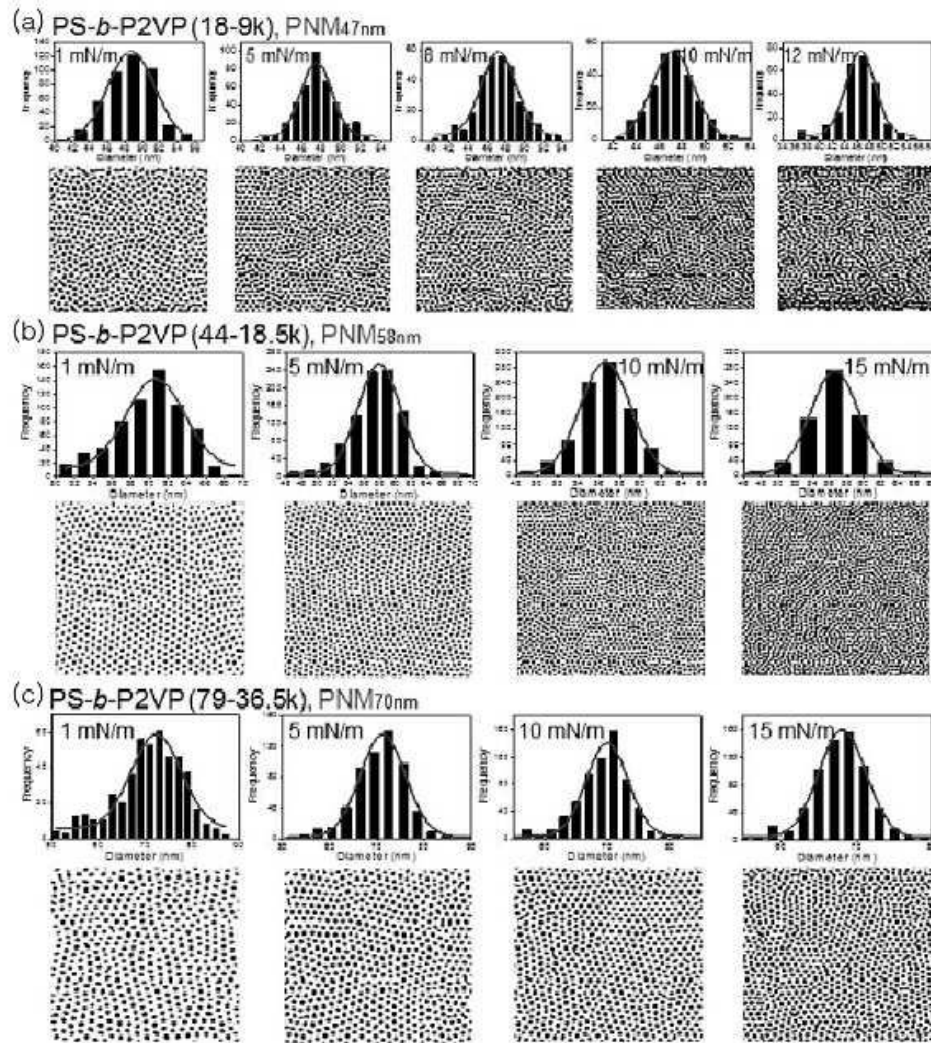
도면2



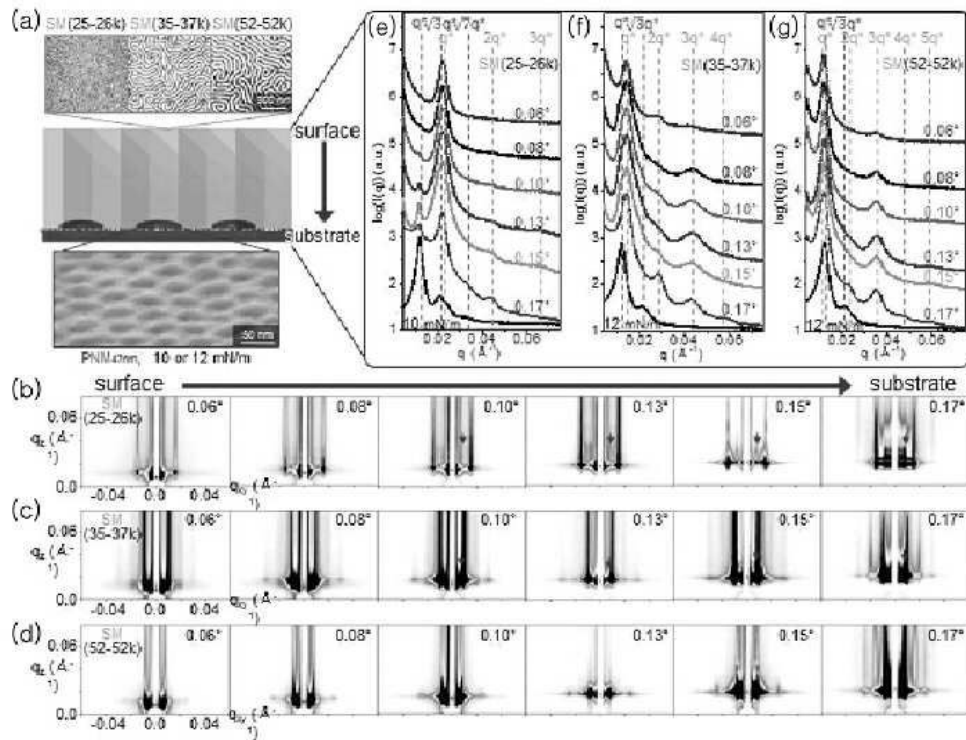
도면3



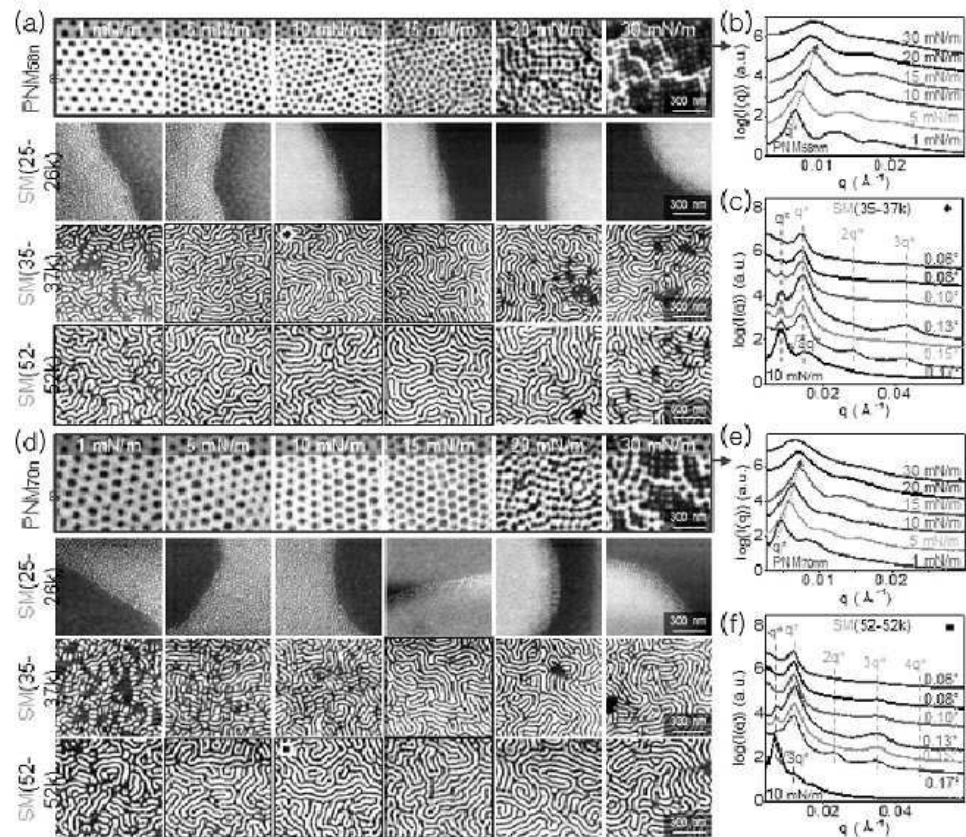
도면4



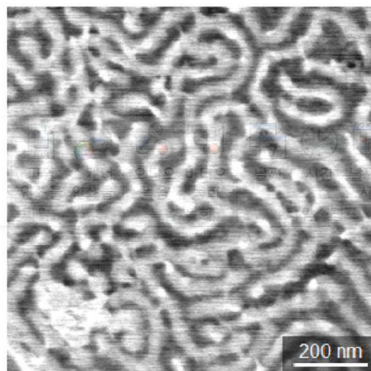
도면5



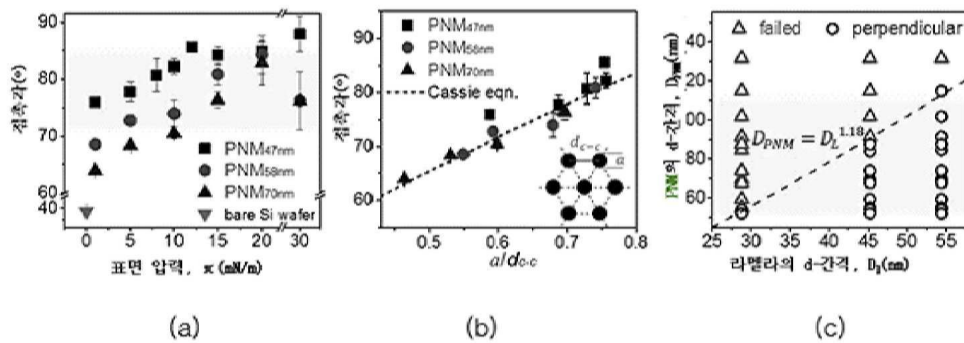
도면6a



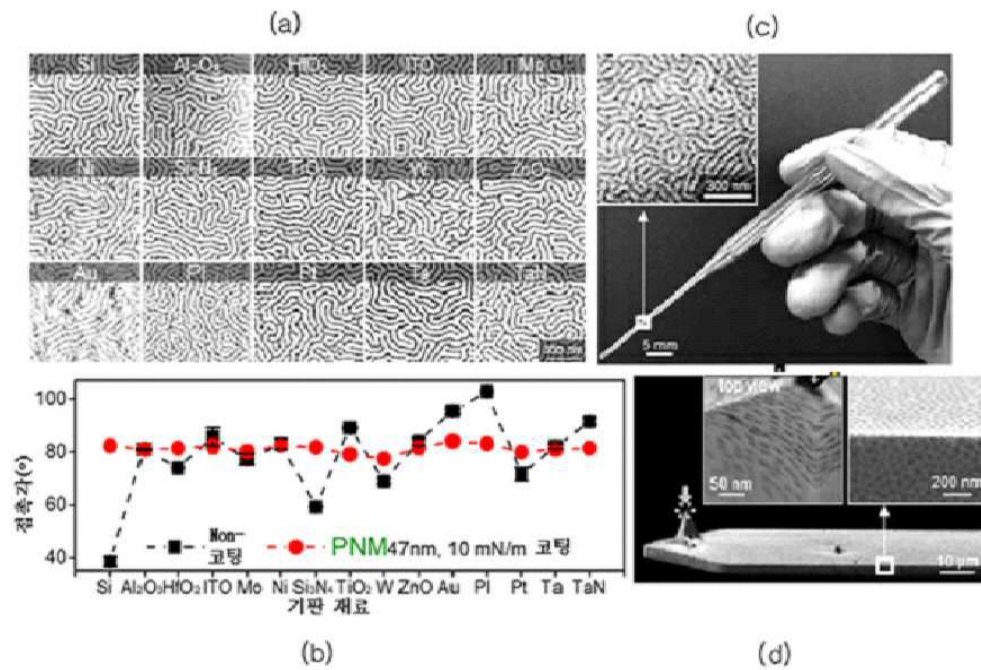
도면6b



도면7



도면8



도면9

