



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0138760
(43) 공개일자 2016년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08F 293/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0073022
(22) 출원일자 2015년05월26일
심사청구일자 2015년05월26일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
부산대학교 산학협력단
부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 (장전동, 부산대학교)
(72) 발명자
방준하
서울특별시 서초구 효령로 84, 105동 504호 (방배동, 대우효령아파트)
최영선
부산광역시 동래구 문화로 15, 102동 2505호 (명륜동, 동래센트럴파크하이츠1단지)
김세용
서울특별시 도봉구 해등로 373, 5동 301호 (쌍문동, 청한가든빌라)
(74) 대리인
이처영, 장제환

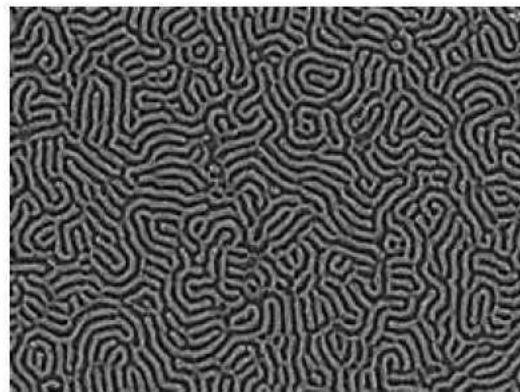
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **성형 중합체 도입을 통한 수직 배향된 블록 공중합체 박막의 제조방법**

(57) 요약

본 발명에 의한 나노리쓰그래피(nanolithography) 공정에서 블록 공중합체와 중성의 성형 중합체(star polymer)를 블록 공중합체 박막에 도입하여 블록 공중합체의 미세구조가 기판과 수직인 방향으로 배향된 블록 공중합체 박막을 제조하여 추가의 기판 표면의 개질 공정 없이 마이크로도메인의 배향을 조절할 수 있으며, 기판의 종류에 관계없이 블록 공중합체 패턴을 다양하게 실시할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08J 3/24 (2013.01)

C08J 2300/206 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014043832

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어 연구개발사업

연구과제명 초고강도/고내열성 하이브리드 접착소재 원천기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 부산대학교 산학협력단

연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

블록 공중합체와 중성의 성형 중합체(star polymer)를 혼합하여 기판에 코팅한 다음, 열처리하는 것을 특징으로 하는 수직 배향된 블록 공중합체 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 폴리(스티렌-*b*-메틸메타크릴레이트)(PS-*b*-PMMA), 폴리(스티렌-*b*-2-비닐 피리돈)(PS-*b*-PVP), 폴리(스티렌-*b*-부타디엔)(PS-*b*-PB), 폴리(스티렌-*b*-페록세닐디메틸실란)(PS-*b*-PFS), 폴리(스티렌-*b*-폴리디메틸실록산)(PS-*b*-PDMS), 폴리(스티렌-*b*-에틸렌옥사이드)(PS-*b*-PEO), 폴리(스티렌-*b*-이소프렌)(PS-*b*-PI), 폴리(에틸렌옥사이드-*b*-이소프렌)(PEO-*b*-PI)으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 수직 배향된 블록 공중합체 박막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 성형 중합체는 폴리(스티렌-*r*-메틸메타크릴레이트)(PS-*r*-PMMA)인 것을 특징으로 하는 수직 배향된 블록 공중합체 박막의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 스티렌과 메틸메타크릴레이트의 몰비는 20:80~40:60(몰%)인 것을 특징으로 하는 수직 배향된 블록 공중합체 박막의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 스티렌과 메틸메타크릴레이트의 몰비는 30:70(몰%)인 것을 특징으로 하는 수직 배향된 블록 공중합체 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체 박막에 대하여 10~30wt%의 성형 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 수직 배향된 블록 공중합체 박막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 성형 중합체는 다음 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 수직 배향된 블록 공중합체 박막의 제조방법:

- (a) 원자전이 라디칼중합법을 이용하여 성형 중합체의 암 체인(arm chain)용 선형 랜덤 중합체를 합성하는 단계; 및
- (b) 가교제를 첨가하여 가교된 중합체 코어에 선형 랜덤 중합체 암 체인이 결합되어 스타(star) 형상의 성형 중합체를 제조하는 단계.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 선형 랜덤 중합체의 분자량은 3000g/mol 이하인 것을 특징으로 하는 수직 배향된 블록 공중합체 박막의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 디클로메탄 용매와 디에틸에테르 비용매(nonsolvent)로 사용한 분별 침전법(fractional precipitation)을 수행하여 미반응한 선형 중합체를 제거하는 것을 특징으로 하는 수직 배향된 블록 공중합체 박막의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항의 방법에 의해 제조되고, 블록 공중합체의 미세구조와 기관이 서로 수직한 방향으로 배향된 것을 특징으로 하는 수직 배향된 블록 공중합체 박막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 블록 공중합체 박막의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 나노리소그래피(nanolithography) 공정에서 블록 공중합체와 중성의 성형 중합체(star polymer)를 블록 공중합체 박막에 도입하여 블록 공중합체의 미세구조가 기관과 수직한 방향으로 배향된 블록 공중합체 박막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자기조립(self-assembly) 방식은 특이적 구조를 가지며 전기광학적 특성을 발현하는 기능성 나노구조체를 제작하는 유용한 방식들 중 하나로서, 구조체를 구성하는 기본 단위체들의 열역학적 안정성을 찾아 자발적으로 안정된 구조를 형성시키는 것이며, 지난 수십 년 동안 나노과학기술분야에서 주목 받아왔다. 이와 같은 자기조립 현상은 유기 화학적으로 합성이 가능한 고분자 중 하나인 블록 공중합체에서도 발견되었다.

[0003] 블록 공중합체는 고분자 재료의 한 종류로서, 두 가지 이상의 고분자가 공유결합을 통해 서로의 끝을 연결하고 있는 형태를 나타낸다. 블록 공중합체의 가장 간단한 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 상분리되고, 최종적으로 상기 블록 공중합체가 자기 조립되어 나노구조체를 형성할 수 있다.

[0004] 자기-조립성 블록 공중합체는 특정 온도 구간에서 정렬-무질서(order-disorder) 전이를 이행함으로써 여러 가지 화학적 특성을 가진 코폴리머 블록들의 상 분리가 이루어져, 수십 나노미터 또는 심지어 10nm 미만 크기의 화학적으로 구분되는 정렬된 도메인들을 형성할 수 있으므로, 나노구조 제작에 유용한 화합물이다.

[0005] 도메인의 크기와 형태는 공중합체의 분자량과 공중합체의 여러 가지 블록 타입들의 조성을 조합함으로써 조절할 수 있다. 도메인 간의 인터페이스는 1~5nm 정도의 폭을 가질 수 있으며, 공중합체 블록의 화학적 조성을 수정함으로써 조작할 수 있다.

[0006] 블록 공중합체는 각각의 블록이 하나 이상의 동일한 단량체를 포함하는, 상이한 블록들로 구성되어 있으며, 이들 상이한 블록들은 중합체 사슬을 따라 나란히 배열되어 있다. 각 블록은 해당 타입의 단량체들을 다수 포함할 수 있다. 즉, 예를 들어, A-B 블록 공중합체는 (각각의) A 블록에는 복수개의 A 타입의 단량체를 가지며, (각각의) B 블록에는 복수개의 B 타입의 단량체를 가질 수 있다. 적합한 블록 공중합체에 대한 일례는, 예를 들어 폴리스티렌 단량체(소수성 블록)와 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 단량체(친수성 블록)가 공유결합된 중합체이다.

소수성/친수성이 다른 블록들을 가진 그 외 블록 공중합체도 사용될 수 있다. 예를 들어, 교대성 또는 주기성 블록 공중합체, 예를 들어 $[-A-B-A-B-A-B-]_n$ 또는 $[-A-B-C-A-B-C-]_m$ (이 때 n 및 m 은 정수임)일 수 있다. 블록들은 선형 또는 분지형 방식의 공유결합에 의해 서로 연결된다.

[0007] 한편, 나노스케일(nano-scale) 구조를 만들기 위해 기존의 탑-다운(top-down) 방법 대신, 탑-다운 방법의 한계를 극복할 수 있는 대안으로 블록 공중합체의 자기조립(self-assembly)를 이용한 바텀-업(bottom-up) 방법이 많이 사용되고 있다. 블록 공중합체 박막의 경우, 기관과 수직 배향을 이루고 있어야 나노 템플릿(nanotemplate)으로서의 기능을 발휘할 수 있으나 보통의 경우 블록 공중합체의 한 쪽 도메인 블록이 기관과 더 친화력이 높기 때문에 수평 배향을 갖는 경우가 대부분이다. 따라서 블록 공중합체 박막의 수직 배향을 구현하기 위한 방법으로 용매 어닐링(solvent annealing), 중성막(neutral layer) 처리, 조면(rough surface), 전기장 등 다양한 방법이 사용되고 있으나, 아직까지 블록 공중합체의 미세구조가 기관과 수직한 방향으로 배향되는 효율적인 기술이 필요한 실정이다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 중성층 처리와 같은 기관의 전처리 없이 성형 중합체(star polymer)의 단순한 도입만으로 블록 공중합체 박막이 수직 배향을 가지며, 무기 나노입자를 도입한 경우와 달리 식각 후 나노입자들이 박막에 남아 있지 않게 되는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 블록 공중합체의 미세구조가 기관과 수직한 방향으로 배향되어 나노템플릿(nanotemplate)로서의 기능을 발휘할 수 있는 수직 배향된 블록 공중합체 박막의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본발명은 블록 공중합체와 중성의 성형 중합체(star polymer)를 혼합하여 기관에 코팅한 다음, 열처리하는 것을 특징으로 하는 수직 배향된 블록 공중합체 박막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 수직 배향된 블록 공중합체 박막의 중성층 처리와 같은 기관 전처리 없이 성형 중합체의 단순한 도입만으로 블록 공중합체 박막이 수직 배향을 갖기 때문에 공정을 단순화할 수 있다.

[0012] 또한 성형 중합체는 무기물을 포함하지 않는 순수 유기물로만 이루어져 있기 때문에 무기 나노입자를 도입한 경우와 달리 식각 후 나노입자들이 박막에 남아 있지 않는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 P(S-*r*-MMA) 성형 중합체의 합성 과정을 개략적으로 도식한 모식도이다.

도 2는 중성의 P(S-*r*-MMA) 성형 중합체 20중량%를 함유하는 PS-*b*-PMMA 박막의 SEM 이미지 사진이다.

도 3은 (a) star 6-4, (b) star 5-5, (c) star 4-6, (d) star 3-7 및 (e) star 2-8 20wt%를 포함하는 PS-*b*-PMMA 박막 필름의 SEM 이미지 사진이다.

도 4는 star 3-7(a) 10wt%, (b) 20wt% 및 (c) 40wt%를 포함하는 101,000g/mol의 PS-*b*-PMMA 박막 필름의 SEM 이미지 사진이다.

도 5는 star 3-7 20wt%를 포함하는 101,000g/mol의 PS-*b*-PMMA 박막 필름의 중성자 반사율(a) 및 산란길이밀도

(c) 그래프이고, 선형 $dPS-r-dPMMA$ 체인 40wt%를 포함하는 PS- b -PMMA 박막 필름의 중성자 반사율(b) 및 산란길 이밀도(d) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0015] PS- b -PMMA 박막의 경우, PMMA 도메인과 실리콘 웨이퍼(silicon wafer) 간의 선호적인 상호작용(preferential interaction)으로 인하여 특별한 처리를 하지 않는 보통의 경우에는 블록 공중합체의 미세구조가 기판과 수평한 방향으로 배향하게 된다. 본 발명에서는 중성의 성형 중합체(star polymer)를 블록 공중합체 박막에 도입하여 블록 공중합체의 미세구조가 기판과 수직인 방향으로 배향될 수 있도록 하였다.
- [0016] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 블록 공중합체와 중성의 성형 중합체(star polymer)를 혼합하여 기판에 코팅한 다음, 열처리하는 것을 특징으로 하는 수직 배향된 블록 공중합체 박막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0017] 본 발명은 또한, 다른 관점에서 상기 방법에 의해 제조되고, 블록 공중합체의 미세구조와 기판이 서로 수직인 방향으로 배향된 것을 특징으로 하는 수직 배향된 블록 공중합체 박막에 관한 것이다.
- [0018] 본 발명에 있어서, 상기 블록 공중합체는 폴리(스티렌- b -메틸메타크릴레이트)(PS- b -PMMA), 폴리(스티렌- b -2-비닐피리돈)(PS- b -PVP), 폴리(스티렌- b -부타디엔)(PS- b -PB), 폴리(스티렌- b -페록세닐디메틸실란)(PS- b -PFS), 폴리(스티렌- b -폴리디메틸실록산)(PS- b -PDMS), 폴리(스티렌- b -에틸렌옥사이드)(PS- b -PEO), 폴리(스티렌- b -이소프렌)(PS- b -PI), 폴리(에틸렌옥사이드- b -이소프렌)(PEO- b -PI)으로 구성된 군에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0019] 상기 중성 성형 중합체의 일례로는 폴리(스티렌- r -메틸메타크릴레이트)(poly(styrene- r -methyl methacrylate, PS- r -PMMA) 랜덤 공중합체를 들 수 있으며, 이는 "에칭-친화성(etching-friendly)" 첨가제로 작용하여 PS- b -PMMA박막을 형성하는 라멜라(lamellar)의 마이크로도메인(microdomains)의 배향을 조절할 수 있다.
- [0020] 본 발명은 PS/PMMA 두 도메인에 대해 중성을 띄는 성형 중합체(star polymer)를 PS- b -PMMA 블록 공중합체와 함께 박막으로 캐스팅하여 열처리를 하게 되면 성형 중합체가 박막의 위쪽과 아래쪽에 주로 위치하여 기판을 중성화하는 효과와 함께 계면장력(interfacial tension)을 낮추어 블록 공중합체의 미세구조가 기판과 수직 배향을 이루게 된다.
- [0021] 성형 중합체는 원자전이 라디칼중합(atom transfer radical polymerization, ATRP)을 이용한 암 선제조법(arm-firstmethod)에 의하여 합성할 수 있으며, 도 1에 그 과정을 개략적으로 도시하였다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 성형 중합체는 (a) 원자전이 라디칼중합법을 이용하여 성형 중합체의 암 체인(arm chain)용 선형 랜덤 중합체를 합성하는 단계; 및 (b) 가교제를 첨가하여 가교된 중합체 코어에 선형 랜덤 중합체 암 체인이 결합되어 스타(star) 형태의 성형 중합체를 제조하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조된다..
- [0023] 바람직하게는 본 발명의 실시예로 합성한 PS- r -PMMA 성형 중합체는 다음과 같이 제조된다.
- [0024] PS- r -PMMA 암 체인(arm chains)에서의 스티렌 및 MMA의 조성으로 PS- b -PMMA박막 필름의 수직 배향을 유도하기 위한 최적의 중성 조성을 확인한다. 선형 공중합체를 위한 암 체인(arm chain)인 선형 랜덤 중합체 PS- r -PMMA-Br를 합성한다. PS- r -PMMA-Br에서의 스티렌과 MMA의 조성은 합성시 스티렌 및 MMA의 공급되는 몰비율을 조절함으로써 변경하여 선형 공중합체의 블록 공중합체 템플릿의 PS 및 PMMA 도메인의 바람직한 상호작용을 가지게 한다. 60:40, 50:50, 40:60, 30:70 및 20:80의 PS/PMMA 조성을 가진 PS- r -PMMA-Br 랜덤 공중합체를 각각 arm 6-4, arm 5-5, arm 4-6, arm 3-7 및 arm 2-8이라 명명하였다.
- [0025] 이들 공중합체의 분자량(molecular weights, M_n 's)은 ~ 3000 g/mol로 조절될 수 있다. 미반응한 선형 중합체를 제거하기 위하여 디클로메탄을 용매로 사용하고, 디에틸에테르를 비용매(nonsolvent)로 사용한 분별 침전법(fractional precipitation)을 수행하였다.

- [0026] 그 결과 고도로 가교된 polyDVB 코어 및 PS-*r*-PMMA 브러쉬 암(brush arms)으로 구성된 성형 공중합체를 합성하였다.
- [0027] 또한, 겔투과 크로마토그래피에 의하여 측정된 상대 M_n 에 추가하여 다각도 광산란법(multiangle light scattering (MALS) method)을 실시하여 성형 공중합체의 절대 분자량과 암 수(arm numbers)를 측정하였다.
- [0028] GPC로부터 얻은 분자량과 MALS로부터 얻은 절대 분자량을 비교해 보면, GPC로부터 얻은 분자량이 3-4배 더 크며, 이는 Matyjaszewski et al.(Gao, H.; Matyjaszewski, K. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 11828-11834)의 결과와 일치한다.
- [0029] 성형 공중합체의 절대 분자량(absolute M_n 값)과 암 수(arm numbers, N_{arms})는 각각 $M_n = \sim 170000-340000\text{g/mol}$ 및 $N_{arm} = \sim 40-100$ 이다.
- [0030] 또한, 성형 공중합체의 유체역학적 반경(hydrodynamic radius, R_h)을 동적광산란법(dynamic light scattering, DLS)을 이용하여 측정하였으며, $R_h = \sim 8.8-17.2\text{nm}$ 이었다.
- [0031] 본 발명에 있어서, PS-*b*-PMMA 박막 모폴로지에 미치는 성형 공중합체의 영향을 확인하였다.
- [0032] 선형 PS-*r*-PMMA 체인은 PS-*b*-PMMA 필름 내에 분산되기 때문에, 평행 배열을 나타내어, 상부/하부 경계를 효과적으로 중성화시키지 못한다. 도 3은 star 6-4, star 5-5, star 4-6, star 3-7 및 star 2-8의 20wt%를 포함하는 PS-*b*-PMMA 박막 필름의 SEM(scanning electron microscope) 사진을 도시하였다. 상기에서 star 3-7을 포함하는 필름이 전체적으로 질서정연(good ordering)하게 수직 배향을 나타낸 반면에 다른 필름은 보다 덜 정돈된 구조로 낮은 정도의 수직 배향을 나타내었다. 결과적으로, PS-*r*-PMMA 암에서 30mol%의 스티렌 및 70mol%의 MMA를 포함하는 성형 공중합체를 포함하는 PS-*b*-PMMA 박막이 열적 어닐링을 처리한 후에 잘 정렬된 수직 배향을 나타내는 것으로 확인되었다.
- [0033] 따라서, 본 발명에서 상기 스티렌과 메틸메타크릴레이트의 몰비는 20:80~40:60(몰%), 바람직하게는 상기 스티렌과 메틸메타크릴레이트의 몰비는 30:70(몰%)일 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명에서 성형 공중합체의 함량 또한 PS-*b*-PMMA 박막 필름의 수직 배향을 최적화시키는 데에 중요한 인자일 수 있다.
- [0035] 도 4는 star 3-7의 (a) 10wt%(9.1vol%), (b) 20wt%(16.7vol%) 및 (c) 40wt%(28.6vol%)를 포함하는 101000g/mol의 PS-*b*-PMMA 박막 필름의 SEM 이미지이다. star 3-7 10wt%을 포함하는 PS-*b*-PMMA 박막 필름은 부분적으로 수직 배향을 나타낸다. 이는 상부 표면 및 하부 경계면에 부족한 양의 성형 공중합체를 포함하고 있기 때문일 수 있다. 20wt%의 star 3-7를 포함하는 PS-*b*-PMMA 박막 필름은 전체 면적에 걸쳐서 잘 배향된 수직 배향을 나타낸다.
- [0036] 따라서 본 발명에서는 상기 블록 공중합체 박막에 대하여 10~30wt%의 성형 중합체를 포함할 수 있다.
- [0037] 중성 Au 나노입자에 관한 종래 기술에서 PS-*b*-PMMA 박막 필름의 수직 배향을 유도하기 위해서는 5wt%(2.3vol%) 정도의 Au 나노입자가 필요하였다. 상기와 같은 차이는 입자 코어의 대조되는 정도에 기인한 것으로 볼 수 있다. 일반적으로 중성 입자는 2개의 마이크로도메인 사이의 균형 잡힌 엔탈피 상호작용으로 인하여 IMDS(intermaterial dividing surfaces)에 위치하며, 입자는 IMDS 근처의 BCPs의 사슬 배열을 변형시켜 엔트로피 불이익(entropic penalty)을 일으킨다.
- [0038] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0039] [실시예]
- [0040] 실시예 1

[0041] 우선, 원자전이 라디칼중합(atom transfer radical polymerization, ATRP)을 통해 암(arm) 부분이 될 P(S-*r*-MMA)-Br을 합성하였다. 디비닐벤젠(divinylbenzene)을 가교제로 사용하여 도 1과 같이 가교된 polyDVB 코어와 P(S-*r*-MMA) 암(arm)으로 구성된 성형 중합체(star polymer)를 합성하였다. 60:40, 50:50, 40:60, 30:70 및 20:80의 몰비의 PS/PMMA 조성을 가진 PS-*r*-PMMA-Br 랜덤 공중합체를 각각 arm 6-4, arm 5-5, arm 4-6, arm 3-7 및 arm 2-8이라 명명하였다. 이들 공중합체의 분자량(molecular weights, Mns)은 ~3000g/mol로 조절되었다. PS-*r*-PMMA 랜덤 공중합체의 특성을 표 1에 나타내었다.

표 1

	feed mole ratio in PS- <i>r</i> -PMMA		arm		star copolymer				N_{arm} per star ^c	R_h^d (nm)
	styrene	MMA	M_n (g/mol)	$\bar{D}$	M_n^a (g/mol)	$\bar{D}^a$	M_n^b (g/mol)	$\bar{D}^b$		
star 6-4	60	40	2600	1.16	78000	1.30	219000	1.39	56	10.2
star 5-5	50	50	3000	1.19	82000	1.34	254000	1.61	59	12
star 4-6	40	60	2700	1.18	91000	1.52	344000	1.62	86	14.7
star 3-7	30	70	3100	1.19	60000	1.30	168000	1.37	38	8.8
star 2-8	20	80	2700	1.18	83000	1.58	423000	1.62	101	17.2
d-star 3-7	30	70	2900	1.18	84000	1.37	331000	1.45	78	14.5

[0042]

[0043] 합성된 P(S-*r*-MMA) 성형 중합체(star polymer)를 라멜라(lamellar) 형태의 PS-*b*-PMMA ($M_n=89\text{kg/mol}$) 블록공중합체에 대해 20wt%의 비율로 섞어 스핀코팅(spin coating)을 통해 박막으로 제조한 다음 진공상태에서 190℃에서 4일 동안 열처리해주었다. 열처리가 끝난 박막을 반응성 이온 식각(reactive ion etching, RIE)을 이용하여 식각한 후 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 통해 관찰한 블록 공중합체 박막의 미세구조는 도 2와 같이 핑거 프린트(finger print) 패턴의 형태로 나타나며 이를 통해 수직배향을 이루었음을 확인하였다.

[0044] 암 및 성형 공중합체의 화학적 조성은 하기의 표 2와 같다.

표 2

	composition of PS- <i>r</i> -PMMA					
	feed mole ratio		arm		overall composition	
	sty	MMA	sty	MMA	sty + DVB	MMA
star 6-4	60	40	74	26	82	18
star 5-5	50	50	62	38	75	25
star 4-6	40	60	54	46	71	29
star 3-7	30	70	38	62	59	41
star 2-8	20	80	29	71	48	52

[0045]

[0046] 중성의 성형 공중합체가 PS-*b*-PMMA 박막 내에서의 위치를 확인하기 위하여 듀테로화된(deuterated) 성형 공중합체를 이용하여 중성자 반사율(neutron reflectivity)을 측정하였다.

[0047] 도 5에 본원발명에 의한 필름의 중성자 반사율(neutron reflectivity) 프로파일 및 산란길이밀도(scattering length density, SLD) 프로파일을 나타내었다.

[0048] 도 5(a) 및 도 5(b)에서 실선은 필름의 깊이에 따른 모델 프로파일에 기초로 한 데이터에 가장 적합한 선이다. PS-*b*-PMMA 및 의 SLD 계산값과 dPS-*r*-dPMMA 및 수소화된 DVB로 구성된 d-star 3-7은 각각 $\sim 1.25 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ 및

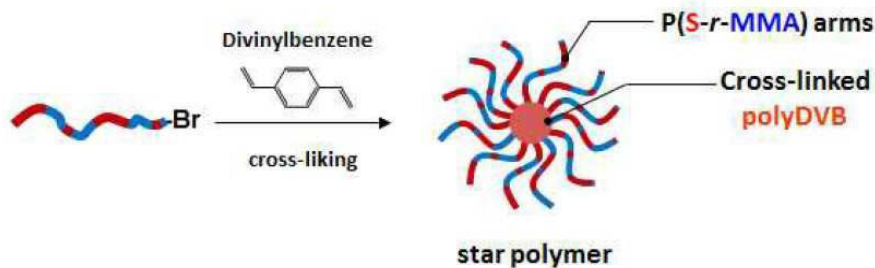
$\sim 4.2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ 이었으며, 그들 사이의 높은 콘트라스트의 SLD를 보여준다. 그러므로, 도 5(c)에 나타난 바와 같이 높은 SLD 부분은 SLD 프로파일로부터 d-star 3-7 성형 공중합체의 분리를 의미하는데, 여기서 d-star 3-7은 주로 상부(중합체/공기 경계면) 표면 및 하부(중합체/기판 경계면) 표면에서 관찰된다. 선형 중합체 필름 내의 병솔(bottlebrush) 또는 브랜치된 중합체와 같은 다른 비선형(nonlinear) 구조의 시스템에서도 상부/하부 분리가 관찰된다. 반면에, 도 5(b) 및 (d)에서 중성자 반사율 프로파일 및 SLD 계산 프로파일은 PS-*b*-PMMA 필름 내에 필름의 상부 및 하부에 약간의 분리가 일어나면서 선형 체인이 분산되어 있는 것을 보여준다. 상기 결과는 중성 성형 공중합체는 그 벌크한 크기와 고도로 그래프팅된 암으로 인하여 엔트로피 불이익을 줄여, PS-*b*-PMMA 라멜라의 수직 배향을 효과적으로 유도하기 위하여 상부 및 하부 표면에서 분리를 일으킨다는 것을 뒷받침해 준다.

[0049] 결론적으로 본 발명에 의하여 BCP 박막 필름에 에칭 우호적인 첨가제로서 중성 성형 공중합체를 이용하여 추가의 표면 개질공정 없이 마이크로도메인의 배향을 조절할 수 있으며, 기판의 종류에 관계없이 블록 공중합체 패턴의 다양한 활용을 시도할 수 있다.

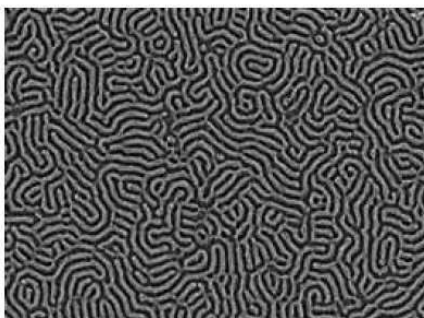
[0050] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

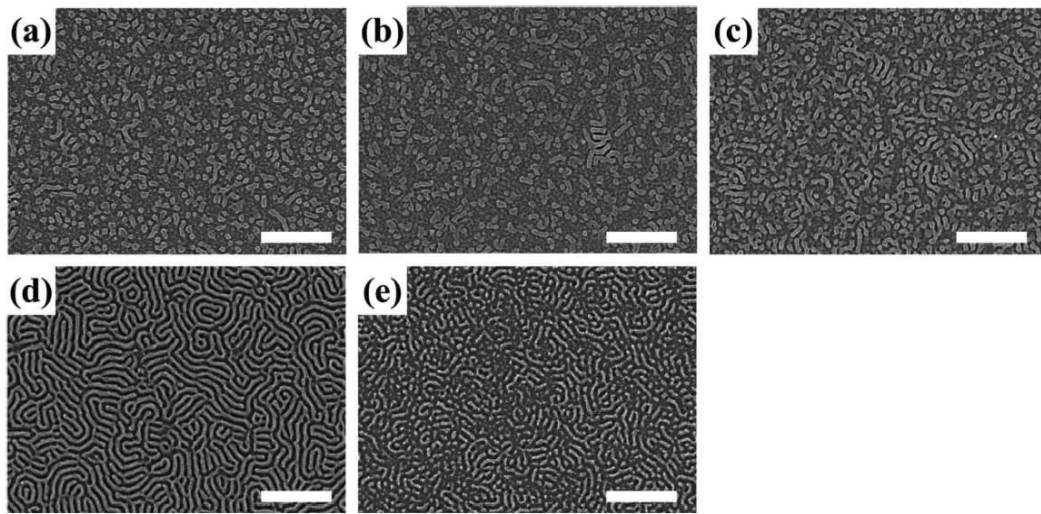
도면1



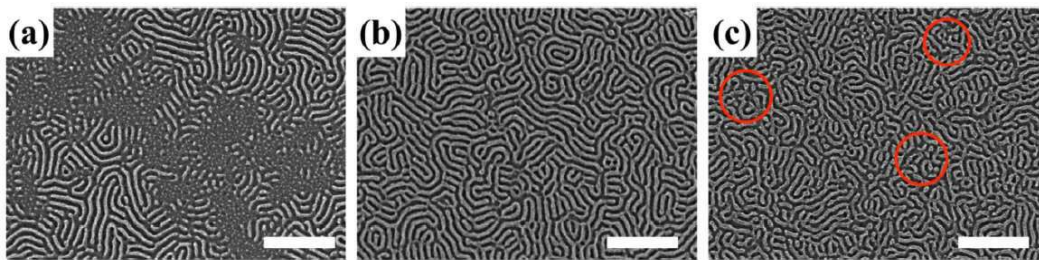
도면2



도면3



도면4



도면5

