



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0018678
(43) 공개일자 2011년02월24일

(51) Int. Cl.

C08L 25/04 (2006.01) D01F 9/12 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0076265
(22) 출원일자 2009년08월18일
심사청구일자 2009년08월18일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

(72) 발명자

류두열

경기도 고양시 덕양구 화정동 952 별빛마을 아파트 801동 1105호

함수진

경기도 부천시 원미구 상동 라일락마을 2333동 102호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

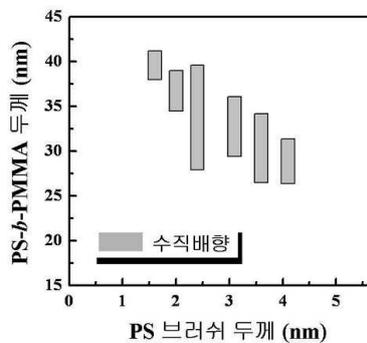
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 기능성 말단기를 가진 폴리스티렌을 이용한 실린더 나노구조체의 수직배향 조절법

(57) 요약

본 발명은 기능성 말단기를 가진 폴리스티렌을 이용한 실린더 나노구조체의 수직배향 조절법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 단일 고분자인 기능성 말단기를 가진 폴리스티렌 브러쉬층의 두께를 조절하여 기판 표면을 개질함으로써 블록공중합체가 수직배향 하도록 함과 동시에 블록공중합체의 두께를 조절하여 실린더형 또는 라멜라형 나노구조를 형성할 수 있으므로 기존의 표면 개질을 위한 랜덤 공중합체보다 공정 시간이 짧고 생산비용을 줄일 수 있다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

김은혜

서울특별시 서초구 서초4동 삼풍아파트 9동 807호

안형주

서울특별시 은평구 대조동 14-67번지 성빌라 202호

고원건

서울특별시 관악구 봉천동 1703 동아아파트

105-502

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-8-0190

부처명 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 선도연구센터-이공학분야(SRC/ERC)

연구과제명 ERC/2-1 세부/패턴집적형 능동폴리머 소재센터

기여율

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2009년 03월 01일 ~ 2010년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

기능성 말단기 함유 폴리스티렌을 포함하는 기관 표면 개질용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

기능성 말단기는 하이드록시기인 기관 표면 개질용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

폴리스티렌은 1000 내지 40000의 수평균 분자량을 갖는 기관 표면 개질용 조성물.

청구항 4

제1항의 기관 표면 개질용 조성물을 용융하여 제조되는 고분자 브러쉬.

청구항 5

제4항에 있어서,

브러쉬의 두께는 0.5 nm 내지 15 nm 인 고분자 브러쉬.

청구항 6

제4항의 브러쉬가 형성된 기관; 및

상기 기관 상에 실린더형 또는 라멜라형 블록공중합체가 수직배향되어 있는 나노구조체.

청구항 7

제6항에 있어서,

블록공중합체는 PS-b-PMMA{poly(styrene-b-methylmethacrylate)}인 나노구조체.

청구항 8

제6항에 있어서,

블록공중합체는 10 nm 내지 100 nm 의 두께를 갖는 나노구조체.

청구항 9

제6항에 있어서,

기판은 산화물 기판, 유리, 또는 ITO 박막인 나노구조체.

청구항 10

기능성 말단기 함유 폴리스티렌 브러쉬층을 기판 표면에 형성하는 단계;

폴리스티렌 함유 블록공중합체를 상기 기판 위에 코팅하는 단계; 및

블록공중합체가 코팅된 기판을 열처리하여 수직배향하는 실린더형 또는 라멜라형 나노구조를 형성하는 단계를 포함하는 나노구조체의 수직배향 유도방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

브러쉬층은 기능성 말단기 함유 폴리스티렌 용액을 기판에 코팅하고, 열처리하여 형성되는 나노구조체의 수직배향 유도방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

열처리는 폴리스티렌의 130 내지 200 °C의 온도에서 실시되는 나노구조체의 수직배향 유도방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

실린더형 나노구조를 형성하는 경우 블록공중합체 내 폴리스티렌의 함량은 블록공중합체 100 중량부에 대하여 60 내지 80 중량부인 나노구조체의 수직배향 유도방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

라멜라형 나노구조를 형성하는 경우 블록공중합체 내 폴리스티렌의 함량은 블록공중합체 100 중량부에 대하여 40 내지 60 중량부인 나노구조체의 수직배향 유도방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

블록공중합체가 코팅된 기판은 160 내지 200 °C에서 12시간 내지 24 시간 동안 열처리하는 나노구조체의 수직배향 유도방법.

청구항 16

폴리스티렌 함유 블록공중합체 용액을 제조하는 단계;

제4항의 브러쉬층이 형성된 기판 위에 상기 블록공중합체 용액을 코팅하는 단계; 및

블록공중합체가 코팅된 기판을 열처리하여 수직배향하는 실린더형 또는 라멜라형 나노구조를 형성하는 단계를

포함하는 수직배향된 블록공중합체의 두께 조절 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 기능성 말단기를 가진 폴리스티렌을 이용한 실린더 나노구조체의 수직배향 조절법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 단일 고분자인 기능성 말단기를 가진 폴리스티렌 브러쉬층의 두께를 조절하여 기관 표면을 개질함으로써 블록공중합체가 수직배향 하도록 함과 동시에 블록공중합체의 두께를 조절하여 실린더형 또는 라멜라형 나노구조를 형성할 수 있으므로 기존의 표면 개질을 위한 랜덤 공중합체보다 공정 시간이 짧고 생산비용을 줄일 수 있다.

배경기술

[0002] 나노 기술에 사용되는 많은 첨단 유기 소재 재료 중 하나가 블록공중합체이다. 블록공중합체는 공유결합에 의해서 연결된 서로 상이한 이종의 다른 고분자가 같은 종류끼리 모여서 한 물질을 형성하는 것으로 미세상 분리를 통한 자기조립의 성질을 이용해, 다양한 모폴로지 (구형, 실린더형, 판형, 자이로이드형)을 형성한다. 이를 이용한 박막에서 많은 연구가 이루어지고 있으며, 이 블록공중합체를 이용한 박막은 템플레이트의 패턴을 형성하여 정보저장 매체, 나노와이어, 나노멤브레인 등을 만드는데 기초적인 역할을 한다.

[0003] 이러한 응용을 위해서, 블록공중합체를 통한 나노구조체의 기관에서의 균일한 수직배향은 필수적인 요건이다. 이러한 수직배향을 유도하기 위한 외부장을 이용한 방법으로는, 상호인력을 조절하는 표면 개질법, 전기적인 장 (Electric fields) 이용법, 자기장 이용법 (Magnetic fields), 용매 어닐링법 (solvent annealing) 등의 방법을 사용한 많은 연구가 진행되어 왔다.

[0004] 이 중에서 가장 간단하면서도 안정한 나노구조를 장시간 동안 유지 할 수 있는 방법이 바로 표면 개질 방법으로, 이는 기관에 대한 블록 공중합체 각 블록의 선택적 친화성을 제거하기 위해서 랜덤 공중합체로 계면 에너지를 조절하여 기관에 수직배향 된 나노구조체를 형성한다. 그러나 이 방법은 랜덤 공중합체의 조성에 따라, 그 위에 코팅된 블록공중합체의 실린더나 라멜라형 나노구조의 배향이 달라지게 되므로 특정 조성에만 의존한다. 또한 이와 같은 블록공중합체의 수직배향 구조를 위한 특정 조성을 합성하기 위하여 많은 시간과 비용이 든다는 단점과 함께 제조공정 시 3일 이라는 열처리 과정을 필요로 한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 기존의 까다로운 중합공정과 장시간의 열처리를 요구하지 않는 개선된 방법을 제공하는 것으로, 단일 고분자인 기능성 말단기를 가진 폴리스티렌을 이용하여 기관의 표면을 개질하여 블록공중합체의 기관 선택성을 제거함으로써 상기 블록공중합체가 기관에서 수직배향하는 실린더형 또는 라멜라형 나노구조를 형성하는 나노구조체 및 이의 수직배향 유도 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 기관 표면에 형성된 고분자 브러쉬층의 두께를 제어하여 수직배향된 블록공중합체의 두께를 조절하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 기능성 말단기 함유 폴리스티렌을 포함하는 기관 표면 개질용 조성물을 제공한다.

- [0008] 본 발명은 또한 본 발명의 기관 표면 개질용 조성물을 용융하여 제조되는 고분자 브러쉬를 제공한다.
- [0009] 본 발명은 또한
- [0010] 본 발명의 브러쉬가 형성된 기관; 및
- [0011] 상기 기관 상에 실린더형 또는 라멜라형 블록공중합체가 수직배향되어 있는 나노구조체를 제공한다.
- [0012] 본 발명은 또한
- [0013] 기능성 말단기 함유 폴리스티렌 브러쉬층을 기관 표면에 형성하는 단계;
- [0014] 폴리스티렌 함유 블록공중합체를 상기 기관 위에 코팅하는 단계; 및
- [0015] 블록공중합체가 코팅된 기관을 열처리하여 수직배향하는 실린더형 또는 라멜라형 나노구조를 형성하는 단계를 포함하는 나노구조체의 수직배향 유도방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명은 또한
- [0017] 폴리스티렌 함유 블록공중합체 용액을 제조하는 단계;
- [0018] 본 발명의 브러쉬층이 형성된 기관 위에 상기 블록공중합체 용액을 코팅하는 단계; 및
- [0019] 블록공중합체가 코팅된 기관을 열처리하여 수직배향하는 실린더형 또는 라멜라형 나노구조를 형성하는 단계를 포함하는 수직배향된 블록공중합체의 두께 조절 방법을 제공한다.

효 과

- [0020] 본 발명은 기능성 말단기를 가진 폴리스티렌 브러쉬층 두께를 조절함으로써 기관의 표면을 중성적으로 개질하여 기관에 대한 블록 공중합체의 선택적 친화성을 제거할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 실린더형 및 라멜라형 나노구조를 형성하는 블록 공중합체의 수직배향을 유도할 수 있다.
- [0021] 본 발명에 의해 제공되는 폴리스티렌 브러쉬층을 이용한 수직배향 방법은 이전의 랜덤 공중합체를 사용했던 방법보다 단시간에 효율적으로 표면을 개질할 수 있기 때문에 공정 단계를 매우 단축할 수 있으며, 하나의 기능성 말단기를 가진 폴리스티렌 만으로 모든 공정을 끝낼 수 있다는 장점이 있다.
- [0022] 따라서, 박막에서 수직배향을 필요로 하는 반도체와 같은 정보저장매체, 나노 리소그래피의 템플레이트, 에칭 마스크 등에 유용하게 활용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명의 구성을 구체적으로 설명한다.
- [0024] 본 발명은 기능성 말단기 함유 폴리스티렌을 포함하는 기관 표면 개질용 조성물에 관한 것이다.
- [0025] 상기 기능성 말단기는 하이드록시기인 것이 바람직하며, 상기 하이드록시기는 폴리스티렌의 일단 또는 양 말단에 있을 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 폴리스티렌은 기관과의 접목밀도 (grafting density)를 변화시킬 수 있도록 1000 내지 40000의 수평균 분자량을 갖는 것을 사용할 수 있다.
- [0027] 본 발명은 또한 본 발명의 기관 표면 개질용 조성물을 용융하여 제조되는 고분자 브러쉬에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명의 고분자 브러쉬는 폴리스티렌의 기능성 말단기와 기관의 화학결합을 통해 형성될 수 있다. 상기 화학

결합은 폴리스티렌 용액을 기판에 코팅한 후 열처리 과정을 거쳐 일어날 수 있다.

- [0029] 상기 폴리스티렌 용액은 폴리스티렌을 용매에 녹여 제조할 수 있다.
- [0030] 상기 용매는 코팅 시 용매가 잘 증발될 수 있는 것이라면 특별히 제한하지는 않으며, 예를 들어, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 또는 벤젠 등을 단독 또는 2종 이상 사용할 수 있다.
- [0031] 상기 열처리 과정은 폴리스티렌의 고분자 전이온도 이상의 온도인 130 °C 내지 200 °C 에서 실시할 수 있으나, 이에 특별히 제한하는 것은 아니다.
- [0032] 본 발명 브러쉬의 두께는 상기 열처리 온도 및 시간, 또는 폴리스티렌의 분자량에 따라 조절될 수 있다.
- [0033] 바람직하게는, 본 발명의 브러쉬는 0.5 nm 내지 15 nm 의 두께를 가질 수 있다.
- [0034] 본 발명은 또한
- [0035] 본 발명의 브러쉬가 형성된 기판; 및
- [0036] 상기 기판 상에 실린더형 또는 라멜라형 블록공중합체가 수직배향되어 있는 나노구조체에 관한 것이다.
- [0037] 상기 브러쉬층은 기판의 표면을 개질할 수 있는 고분자 브러쉬를 말하는 것으로, 바람직한 브러쉬는 전술한 바와 같다.
- [0038] 또한, 표면이 개질될 수 있는 기판으로는 산화물 기판, 유리, 또는 ITO 박막 등을 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한하는 것은 아니다. 보다 구체적으로, 상기 산화물 기판은 실리콘 웨이퍼의 산화층일 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 블록공중합체는 서로 다른 고분자사슬이 공유결합에 의해 연결되어 나타나는 자기조립 성질을 이용하여 나노 스케일의 미세상 분리 형상을 이용한 것으로, 폴리스티렌과 이외의 다른 고분자가 중합된 중합체이다.
- [0040] 상기 폴리스티렌의 함량은 수직배향하는 블록공중합체의 나노구조에 따라 달라질 수 있으며, 예를 들어 실린더형인 경우, 블록공중합체 100 중량부에 대하여 60 내지 80 중량부, 라멜라형인 경우, 블록공중합체 100 중량부에 대하여 40 내지 60 중량부로 포함될 수 있다.
- [0041] 상기 블록공중합체의 예로는, PS-b-PMMA{poly(styrene-b-methylmethacrylate)} 등을 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한하는 것은 아니다.
- [0042] 상기 블록공중합체는 음이온 중합법에 따라 합성될 수 있으나, 고분자의 종류에 따라 적의선택할 수 있어 이에 특별히 제한하지는 않는다.
- [0043] 또한, 기판 상에 형성된 브러쉬층의 두께는 수직배향하는 블록공중합체의 두께를 조절할 수 있다. 바람직하게는, 브러쉬층의 두께가 0.5 nm 내지 15 nm에서 블록공중합체의 두께가 10 nm 내지 100 nm 범위의 수직배향 구간을 가질 수 있다. 상기 브러쉬층의 두께가 2.4 nm를 중심으로 두께가 얇아지거나, 또는 증가할수록 블록공중합체의 수직배향 구간은 점점 줄어들 수 있다.
- [0044] 본 발명은 또한
- [0045] 기능성 말단기 함유 폴리스티렌 브러쉬층을 기판 표면에 형성하는 단계;
- [0046] 폴리스티렌 함유 블록공중합체를 상기 기판 위에 코팅하는 단계; 및
- [0047] 블록공중합체가 코팅된 기판을 열처리하여 수직배향하는 실린더형 또는 라멜라형 나노구조를 형성하는 단계를 포함하는 나노구조체의 수직배향 유도방법에 관한 것이다.
- [0048] 본 발명의 나노구조체의 수직배향 유도방법을 단계별로 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

- [0049] 제1단계는 기능성 말단기를 가진 폴리스티렌 함유 용액을 기판 위에 코팅하고 열처리하여 브러쉬층을 형성하는 접목밀도 (grafting density)를 조절하는 기판 표면의 개질 단계이다.
- [0050] 상기 브러쉬층의 접목밀도는 폴리스티렌의 분자량을 제어함으로써 조절가능하다. 바람직하게는, 폴리스티렌의 분자량은 1000 내지 40000를 사용할 수 있다.
- [0051] 상기 폴리스티렌 용액을 기판에 코팅하는 방법은 고분자의 종류, 또는 기판에 따라 적의선택할 수 있어 특별히 제한하지는 않으며, 예를 들어, 스핀코팅을 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 폴리스티렌 용액은 폴리스티렌을 용매에 녹여 제조할 수 있다.
- [0053] 상기 용매는 스핀코팅 시 용매가 잘 증발될 수 있는 것이라면 특별히 제한하지는 않으며, 예를 들어, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 또는 벤젠 등을 단독 또는 2종 이상 사용할 수 있다.
- [0054] 폴리스티렌 용액으로 코팅된 기판은 열처리 과정을 거쳐 고분자 브러쉬층을 형성할 수 있다.
- [0055] 상기 열처리 과정은 폴리스티렌의 기능성 말단기와 기판의 화학결합을 통하여 브러쉬층이 형성되도록 하는 과정이며, 110 내지 200 °C에서 30분 내지 24 시간 동안 실시될 수 있으나 이에 특별히 제한하는 것은 아니다.
- [0056] 상기 폴리스티렌 브러쉬층의 두께는 열처리 온도 및 시간에 따라 제어가능하며, 바람직하게는 0.5 nm 내지 15 nm의 두께를 가질 수 있다.
- [0057] 상기 폴리스티렌 브러쉬층은 기판 상에 형성된 두께에 따라 다양한 표면 성질을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 브러쉬층의 두께가 증가함에 따라 수분접촉각(water contact angel: WCA)이 증가하는 경향을 나타낸다.
- [0058] 또한, 기판 상에 형성된 브러쉬층의 두께는 후술하는 단계를 거쳐 수직배향하는 블록공중합체의 두께를 조절할 수 있다. 바람직하게는, 브러쉬층의 두께가 0.5 nm 내지 15 nm 에서 블록공중합체의 두께가 10 nm 내지 100 nm 범위의 수직배향 구간을 가질 수 있다. 상기 브러쉬층의 두께가 2 nm 내지 3 nm를 중심으로 두께가 얇아지거나, 또는 증가할수록 블록공중합체의 수직배향 구간은 점점 줄어들 수 있다.
- [0059] 또한, 소수성의 폴리스티렌과 접촉할 수 있는 친수성 기판으로 산화물 기판, 유리, 또는 ITO 박막 등을 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한하는 것은 아니다. 보다 구체적으로, 상기 산화물 기판은 실리콘 웨이퍼의 산화층 일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 나노구조체의 수직배향 유도방법에 따른 제2단계는 폴리스티렌을 포함하는 블록공중합체를 상기 브러쉬층 위에 코팅하는 단계이다.
- [0061] 상기 블록공중합체는 폴리스티렌과 다른 고분자가 공유결합되어 있는 것으로, PS-b-PMMA{poly(styrene-b-methylmethacrylate)} 등을 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한하는 것은 아니다.
- [0062] 또한, 상기 블록공중합체는 후술하는 나노구조의 형태에 따라 분자량, 분산도, 블록공중합체 내 폴리스티렌 중량대비 비율이 선택될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 실린더형 나노구조를 위해서는 분자량이 60000 내지 150000이고, 분산도가 1.0 내지 1.1이며, 블록공중합체 내 폴리스티렌의 중량대비 비율이 60 내지 80 중량부인 블록공중합체를 사용할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 다른 구체예에 따르면, 라멜라형 나노구조를 위해서는 분자량이 20000 내지 200000 이고, 분산도가 1.0 내지 1.1이며, 블록공중합체 내 폴리스티렌의 중량대비 비율이 40 내지 60 중량부인 블록공중합체를 사용할 수 있다.
- [0065] 또한, 상기 블록공중합체를 용매에 용해시켜 제조한 용액을 기판에 도포하여 코팅할 수 있으며, 코팅법은 스핀 코팅을 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한하지는 않는다.
- [0066] 상기 용매로 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 또는 벤젠 등을 단독 또는 2종 이상 사용할 수 있으나, 블록공중합체를 용해할 수 있는 것이라면 특별히 제한하지는 않는다.
- [0067] 또한, 브러쉬층이 형성된 기판에 블록공중합체를 코팅할 때, 블록공중합체 용액의 농도 및 스핀코팅 시 회전속

도를 제어하여 블록공중합체의 두께를 조절할 수 있다.

- [0068] 10 nm 내지 100 nm의 두께를 갖는 블록공중합체를 제조하기 위한 블록공중합체 용액의 농도는 바람직하게는, 블록공중합체가 용매 100 중량부에 대하여 0.5 내지 2 중량부로 포함되는 것이 좋다. 또한, 상기 스핀코팅 시 회전속도는 바람직하게는, 2000 내지 5000 rpm을 사용할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 나노구조체의 수직배향 유도방법에 따른 제3단계는 블록공중합체가 코팅된 기판을 열처리하여 블록공중합체의 자기조립을 유도하여 실린더형 또는 라멜라형의 나노구조가 기판에 대해 수직배향하도록 하는 단계이다.
- [0070] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 블록공중합체가 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트로 구성될 경우, 열처리를 통해 자기조립을 보여 폴리메틸메타크릴레이트 원기둥이 육각형 모양으로 배열된 2차원 실린더형을 이루는 나노구조를 형성하게 된다.
- [0071] 상기 열처리 과정은 블록공중합체의 자기조립이 이루어지기 충분한 시간 동안 실시하며, 구체적으로 160 내지 200 °C에서 12 내지 24 시간 동안 실시할 수 있으나, 블록공중합체의 조성에 따라 달라질 수 있어 이에 특별히 제한하는 것은 아니다.
- [0072] 본 발명은 또한
- [0073] 폴리스티렌 함유 블록공중합체 용액을 제조하는 단계;
- [0074] 본 발명의 브러쉬층이 형성된 기판 위에 상기 블록공중합체 용액을 코팅하는 단계; 및
- [0075] 블록공중합체가 코팅된 기판을 열처리하여 수직배향하는 실린더형 또는 라멜라형 나노구조를 형성하는 단계를 포함하는 수직배향된 블록공중합체의 두께 조절 방법에 관한 것이다.
- [0076] 본 발명의 수직배향된 블록공중합체의 두께는 블록공중합체를 브러쉬층이 형성된 기판 상에 코팅 시 블록공중합체 용액의 농도 및 스핀코팅 시 회전속도를 제어함으로써 조절될 수 있다.
- [0077] 10 nm 내지 100 nm의 두께를 갖는 블록공중합체를 제조하기 위한 블록공중합체 용액의 농도는 바람직하게는, 블록공중합체가 용매 100 중량부에 대하여 0.5 내지 2 중량부로 포함되는 것이 좋다. 또한, 상기 스핀코팅 시 회전속도는 바람직하게는, 2000 내지 5000 rpm을 사용할 수 있다.
- [0078] 이하, 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0079] <실시예 1> 기판 상에 폴리스티렌 브러쉬층 형성
- [0080] 하이드록시 말단기를 가진 음이온중합법에 의해 수평균 분자량인 6000, 다분산지수가 1.07인 폴리스티렌을 톨루엔에 첨가하여 1 중량부를 첨가하여 용액을 제조한 다음, 800 ~ 1000 rpm 회전속도로 30초간 스핀코팅하여 실리콘 웨이퍼 위에 코팅하고, 진공상태에서 열처리 온도를 90에서 150°C까지, 열처리 시간은 250분 까지 실시하여 폴리스티렌 브러쉬의 접목 밀도(grafting density)를 조절하여 두께를 변화시켰고, 반응하지 않은 나머지 폴리스티렌은 톨루엔으로 여러 번 세척하여 제거하였다.
- [0081] 이렇게 형성된 폴리스티렌 브러쉬의 두께는 1.1, 1.6, 2.0, 2.4, 3.1, 3.6, 4.1, 4.5 nm였다.
- [0082] <실시예 2> 기판 상에서 블록공중합체의 수직 배향 유도
- [0083] 블록공중합체를 위한 고분자로 폴리스티렌과 폴리메틸메타크릴레이트를 선택하고, 음이온 중합법을 통해 합성하였다. 실린더를 형성하는 블록공중합체의 평균 분자량(Mn), 분산도, 및 블록 공중합체 내 폴리스티렌의 부피분율은 각각 87,000, 1.06, 및 80% 로 하였다. 또한, 라멜라를 형성하는 블록공중합체의 평균 분자량(Mn), 분산도, 및 블록 공중합체 내 폴리스티렌의 부피분율은 각각 74,000, 1.05, 및 50%로 하였다.

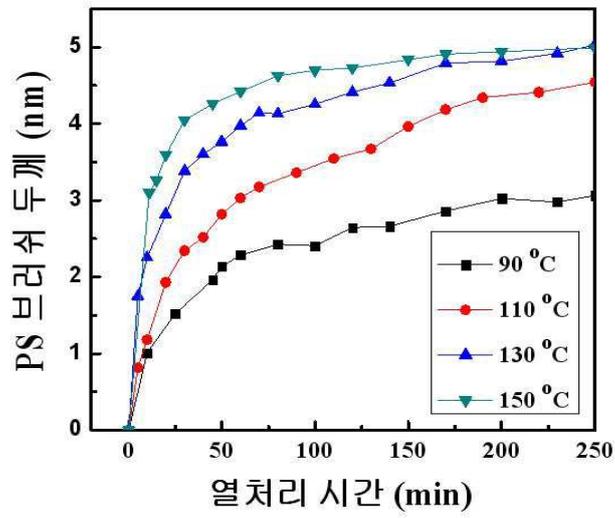
- [0084] 상기 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 공중합체를 톨루엔에 0.6, 1.0, 1.4 중량부로 첨가하여 용액으로 제조하고, 스핀 코팅시 회전속도를 2000 ~ 5000rpm으로 달리하여 블록공중합체의 두께를 조절하였다. 그리고 진공상태에서 폴리스티렌의 고분자 전이온도 (100℃)와 폴리메틸메타크릴레이트의 고분자 전이온도(115℃) 보다 높은 온도인 170℃에서 24시간 열처리 하였다.
- [0085] 이렇게 제조된 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트는 열처리 공정에 의해 자기조립되어 폴리메틸메타크릴레이트 실린더형을 갖는 마이크로도메인을 나타내었다. 상기 실린더를 형성하는 나노구조체의 표면 이미지는 주사탐침현미경(scanning probe microscopy)으로 확인하였다. 도 3에는 회전속도에 따른 블록공중합체의 두께가 조절됨을 나타내는 실험 결과를 도시하였다.
- [0086] 하지만 이 수직배향은 폴리스티렌 브러쉬의 두께와 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트의 두께에 모두 영향을 받을 수 있다.
- [0087] 이를 확인하기 위해, 폴리스티렌 브러쉬의 두께가 2.4 nm이 되는 조건에서 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트의 두께에 따른 실린더를 형성하는 나노구조체의 수직배향 경향을 도 4에 나타내었다.
- [0088] 도 4에 나타난 바와 같이, 27.9 nm ~ 39.6 nm의 두께조건에서 블록공중합체 박막에서 수직배향을 보였다.
- [0089] 또한, 기판 위에 폴리스티렌 브러쉬의 두께를 각각 1.1 nm ~ 4.5 nm으로 변화시킨 조건에서 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트의 두께를 조절하여 실린더를 형성하는 나노 구조체의 수직배향성을 측정하였다.
- [0090] 도 5에 나타난 바와 같이, 폴리스티렌 브러쉬가 2.4 nm의 두께에서 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트가 27.9 nm ~ 39.6 nm 의 가장 넓은 수직배향 구간을 갖는다.
- [0091] 또한, 폴리스티렌 브러쉬의 두께 2.4 nm를 중심으로 두께가 얇아지거나, 또는 증가할수록 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트의 수직배향 구간이 점점 줄어들었다.
- [0092] 즉 폴리스티렌 브러쉬의 두께에 따라 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트의 수직배향성이 달라지는 것을 알 수 있었다.

도면의 간단한 설명

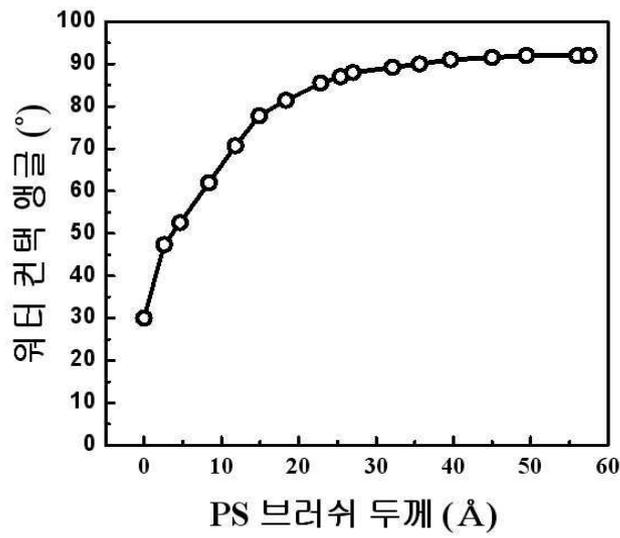
- [0093] 도 1은 하이드록시 말단기를 가진 폴리스티렌의 열처리 온도와 시간에 의해 형성된 폴리스티렌 브러쉬의 두께 증가를 나타낸 것이다.
- [0094] 도 2는 폴리스티렌 브러쉬의 두께에 따른 기판의 수분 접촉각을 측정한 결과이다.
- [0095] 도 3은 회전속도에 따른 블록공중합체의 두께가 조절되는 것을 나타낸 그래프이다.
- [0096] 도 4는 본 발명에 의해 표면에 수직배향된 실린더 나노구조체의 표면 이미지를 블록공중합체의 두께에 따라 주사탐침현미경(scanning probe microscopy)으로 확인한 것이다.
- [0097] 도 5는 본 발명에 의한 폴리스티렌 브러쉬 두께에 따른 실린더 나노구조체의 수직배향 구간을 표로 나타낸 그래프이다.

도면

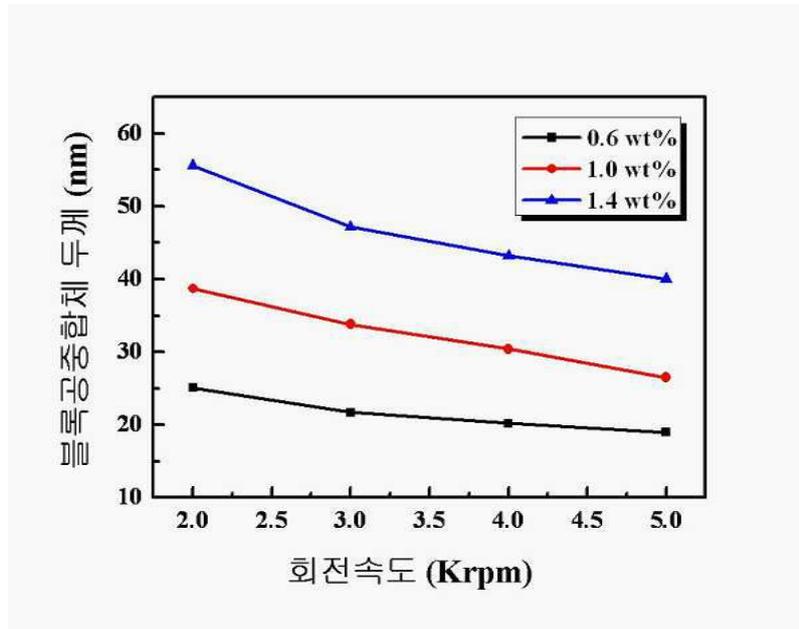
도면1



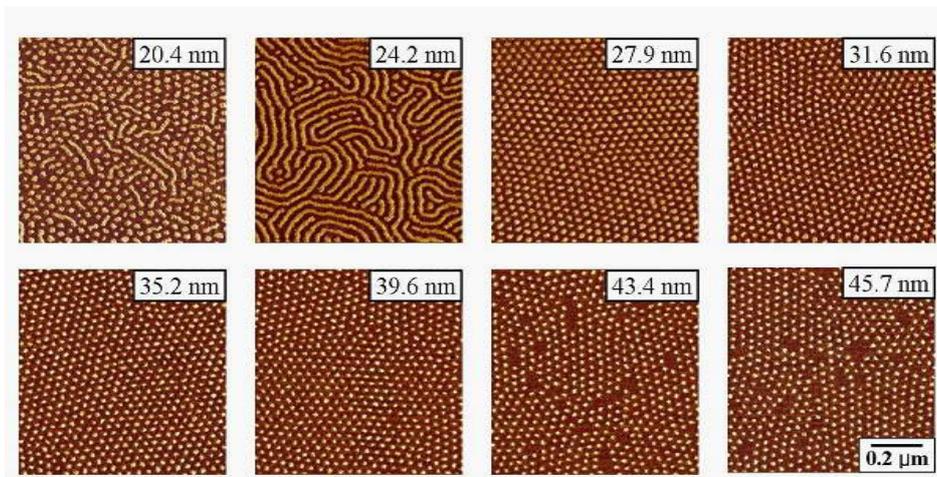
도면2



도면3



도면4



도면5

