(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-545433
(P2024-545433A)
(43)公表日　令和6年12月6日(2024.12.6)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C08F 212/04 (2006.01)		C08F	212/04		4J100
H01L 21/027(2006.01)		H01L	21/30	502D	5F146

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全61頁）

(21)出願番号　特願2024-532791(P2024-532791)
(86)(22)出願日　令和4年11月30日(2022.11.30)
(85)翻訳文提出日　令和6年7月24日(2024.7.24)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/083791
(87)国際公開番号　WO2023/099534
(87)国際公開日　令和5年6月8日(2023.6.8)
(31)優先権主張番号　63/264,797
(32)優先日　令和3年12月2日(2021.12.2)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号　63/322,334
(32)優先日　令和4年3月22日(2022.3.22)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA
最終頁に続く

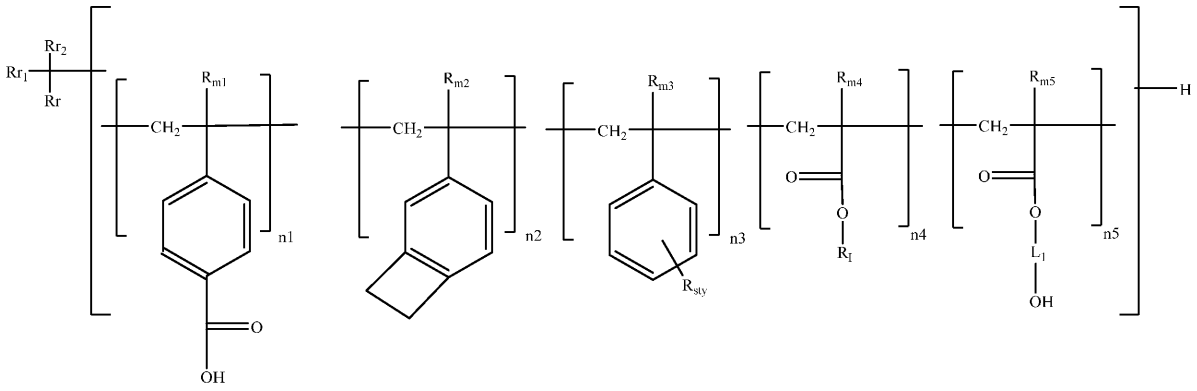
(71)出願人　591032596
メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
Ｍｅｒｃｋ Ｐａｔｅｎｔ Ｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ ｍｉｔ ｂｅｓｃｈｒａｅｎｋｔｅｒ Ｈａｆｔｕｎｇ
ドイツ連邦共和国 デー－６４２９３ ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ ２５０
Ｆｒａｎｋｆｕｒｔｅｒ Ｓｔｒ． ２５０，Ｄ－６４２９３ Ｄａｒｍｓｔａｄｔ，Ｆｅｄｅｒａｌ Ｒｅｐｕｂｌｉｃ ｏｆ Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎 光史
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　改善された基材適合性を有するＤＳＡに使用するための中性層及び疎水性ピン止めＭＡＴ材料

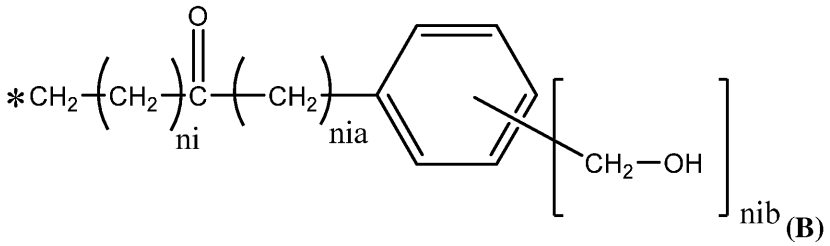
(57)【要約】
本発明は、構造（Ａ）のランダムコポリマーであって、カルボン酸を有する構造（Ｉ）の繰り返し単位、４－ビニルベンゾシクロブテンから誘導される構造（ＩＩ）の繰り返し単位、構造（ＩＩＩ）のスチレン系繰り返し単位、アルキルアクリレートまたはアルキル２－メチレンアルカノエートから誘導される構造（ＩＶ）の繰り返し単位、ヒドロキシ官能化アルキルアクリレートまたはアルキル２－メチレンアルカノエートから誘導される構造（Ｖ）の繰り返し単位、及び一方がＨであり、他方が、Ｒｒ、Rr_1及びRr_2で置換されたメチル部分である構造（Ａ）に示される二つの末端基であって、但し、Rr_1はＣ１～Ｃ８アルキルであり、Rr_2は、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分（－アルキレン－ＯＨ）、Ｃ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分（－アルキレン－CO_2H）、または構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分から選択され、Ｒｒはシアノ部分（－ＣＮ）またはカルボニルアルキル部分（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒｉ）であり、ここでＲｉはＣ１～Ｃ８アルキルまたはアリール部分である、二つの末端基を含む、前記ランダムコポリマーに関する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
構造（Ａ）のランダムコポリマーであって、
カルボン酸を有する構造（Ｉ）の繰り返し単位、但し、式中、R_{m1}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、そしてｎ１はこの繰り返し単位の全数であり、かつこの繰り返し単位は、前記コポリマー中で約１．０モル％から約５．０モル％までの範囲である；
４－ビニルベンゾシクロブテンから誘導される構造（ＩＩ）の繰り返し単位、但し、式中、R_{m2}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、そしてｎ２はこの繰り返し単位の全数であり、かつこの繰り返し単位は、前記コポリマー中で約５．０モル％から約３５．０モル％までの範囲である；
構造（ＩＩＩ）のスチレン系繰り返し単位、但し、式中、R_{m3}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、R_{sty}は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、及びＣ１～Ｃ４アルキルオキシから選択され、そしてｎ３はこの繰り返し単位の全数であり、かつこの繰り返し単位は、前記コポリマー中で約２５モル％から約９４モル％までの範囲である；
アルキルアクリレートまたはアルキル２－メチレンアルカノエートから誘導される構造（ＩＶ）の繰り返し単位、但し、式中、R_{m4}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、R_{I}はＣ１～Ｃ８アルキルであり、そしてｎ４はこの繰り返し単位の全数であり、かつこの繰り返し単位は、前記コポリマー中で０モル％から約６４モル％までの範囲である；
ヒドロキシ官能化アルキルアクリレートまたはアルキル２－メチレンアルカノエートから誘導される構造（Ｖ）の繰り返し単位、但し、式中、R_{m5}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、L_1はＣ２～Ｃ８アルキレン部分であり、そしてｎ５はこの繰り返し単位の全数であり、かつこの繰り返し単位は、前記コポリマー中で０モル％から約３モル％までの範囲である；　及び
一方がＨであり、他方がR_{r}、R_{r1}及びR_{r2}で置換されたメチル部分である、構造（Ａ）に示される二つの末端基、但し、R_{r1}はＣ１～Ｃ８アルキルであり、R_{r2}は、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分（－アルキレン－ＯＨ）、Ｃ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分（－アルキレン－CO_2H）、または構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分から選択され、ｎｉは０から５までの整数であり、ｎｉａは１から５までの整数であり、ｎｉｂは１から５までの整数であり、そして“＊”は、この部分の結合点を表し、
R_{r}は、シアノ部分（－ＣＮ）またはカルボニルアルキル部分（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒｉ）であり、ここで、ＲｉはＣ１～Ｃ８アルキルまたはアリール部分である；
を含み、及び更に
構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位の個々のモル％の合計は、前記コポリマー中に存在する全繰り返し単位の１００モル％未満であるかまたは１００モル％に等しい、
ランダムコポリマー。

【化１】



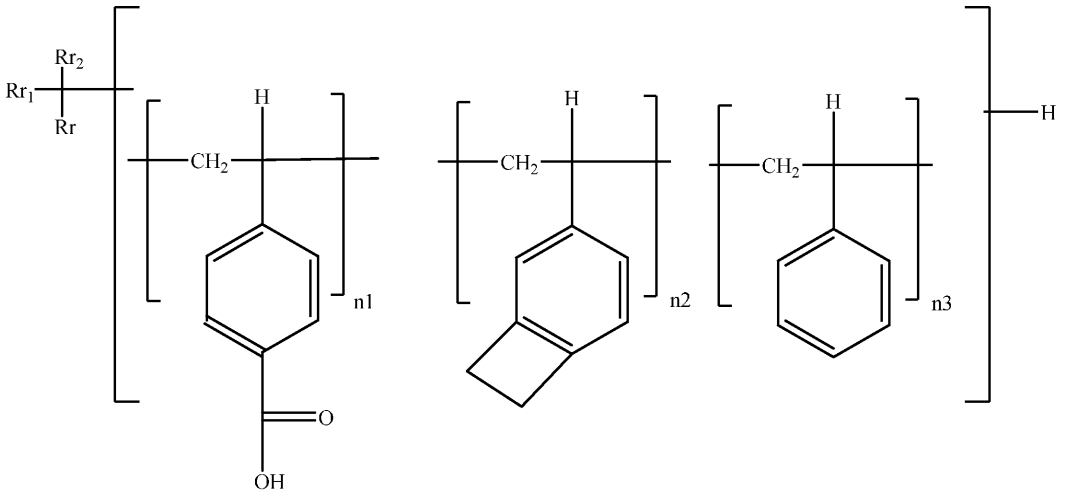
(A)



(B)

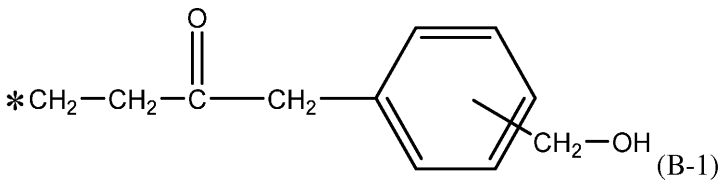
【請求項２】
構造（ＩＩＩ）のスチレン系繰り返し単位が、前記コポリマー中で約３０．０モル％から約９４．０モル％までの範囲であり；　及びアルキルアクリレートまたはアルキル２－メチレンアルカノエートから誘導される構造（ＩＶ）の前記繰り返し単位が０モル％から約４５モル％までの範囲である、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項３】
繰り返し単位が、構造（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の繰り返し単位から本質的になる、請求項１または２に記載のコポリマー。
【請求項４】
繰り返し単位が、構造（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の繰り返し単位からなる、請求項１～３のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか一つに記載のコポリマーであって、
構造（Ｉ）の前記繰り返し単位が約１モル％から約５モル％までの範囲であり、
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が約５モル％から約９モル％までの範囲であり、
構造（ＩＩＩ）の前記繰り返し単位が約９０モル％から約９４モル％までの範囲であり、
及び更に
構造（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の繰り返し単位の個々のモル％の合計が、前記コポリマー中の全繰り返し単位の１００モル％に等しい、前記コポリマー。
【請求項６】
R_{m1}、R_{m2}及びR_{m3}がＨである、請求項１～５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７】
R_{sty}がＨである、請求項１～６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項８】
構造（Ａ－１）を有する、請求項１～７のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化２】



(Ia) (IIa) (IIIb) (A 1)

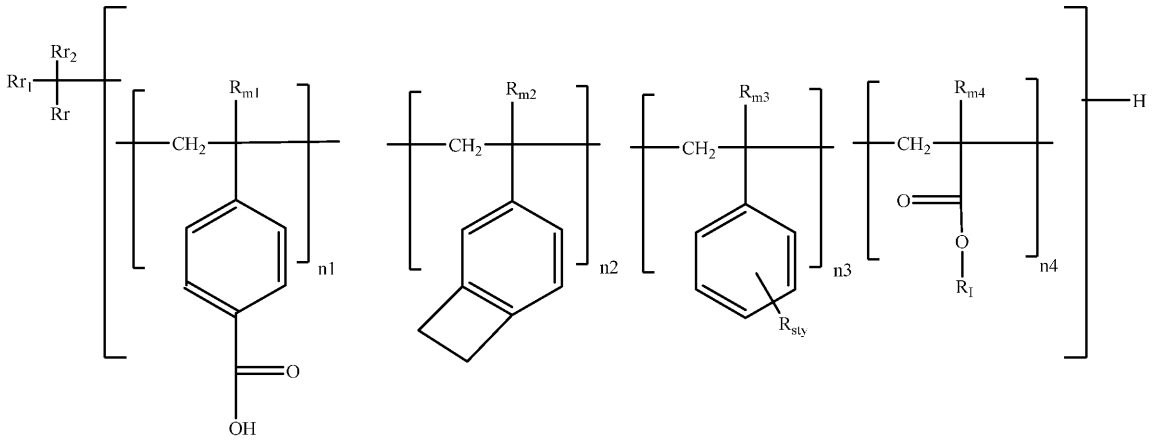
【請求項９】
Ｒｒ１がメチルである、請求項１～８のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１０】
Ｒｒ２がＣ１～Ｃ８アルキルである、請求項１～９のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１】
Ｒｒ２がＣ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分である、請求項１～９のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１２】
Ｒｒ２がＣ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分である、請求項１～９のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１３】
Ｒｒ２が、構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分である、請求項１及び３～９のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１４】
構造（Ｂ）が構造（Ｂ－１）を有する、請求項１３に記載のコポリマー。
【化３】



(B-1)

【請求項１５】
ＲｒがＣＮである、請求項１～１４のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１６】
Ｒｒが前記カルボニルアルキル部分である、請求項１～１４のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１７】
構造（Ａ－２）を有する、請求項１に記載のコポリマーであって、
構造（Ｉ）の前記繰り返し単位が、約１モル％から約５モル％までの範囲であり、
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、約１５モル％から約３５モル％までの範囲であり、
構造（ＩＩＩ）の前記繰り返し単位が約２５モル％から約６９モル％までの範囲であり、

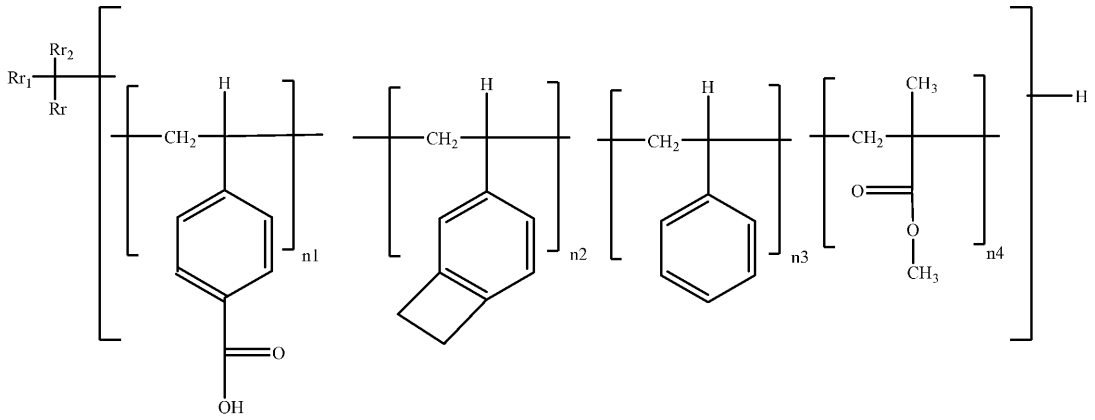
及び
構造（ＩＶ）の前記繰り返し単位が約５モル％から約４９モル％までの範囲である、
コポリマー。
【化４】



(I) (II) (III) (IV) (A-2)

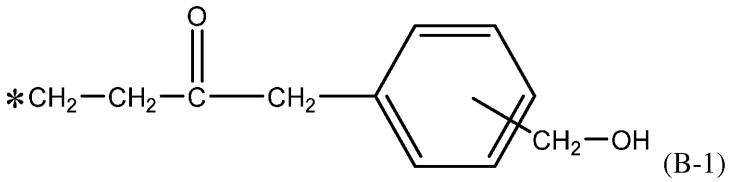
【請求項１８】
構造（ＩＩＩ）の前記繰り返し単位が約３０モル％から約６０モル％までの範囲であり、及び構造（ＩＶ）の繰り返し単位が約１５モル％から約４５モル％までの範囲である、請求項２または１７に記載のコポリマー。
【請求項１９】
繰り返し単位が、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位から本質的になる、請求項１７または１８に記載のコポリマー。
【請求項２０】
繰り返し単位が、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位からなる、請求項１７～１９のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２１】
構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位の個々のモル％の合計が、前記コポリマー中の全繰り返し単位の１００モル％に等しい、請求項１７～２０のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２２】
R_{m1}、R_{m2}及びR_{m3}がＨであり、及びR_{m4}がＨである、請求項１７～２１のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２３】
R_{m1}、R_{m2}及びR_{m3}がＨであり、及びR_{m4}がメチルである、請求項１７～２２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２４】
R_{sty}がＨである、請求項１７～２３のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２５】
構造（Ａ－３）を有する、請求項１７～２４のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化５】



(I) (II) (III) (IV) (A-3)

【請求項２６】
Ｒｒ$_1$がメチルである、請求項１７～２５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２７】
Ｒｒ$_2$がＣ１～Ｃ８アルキルである、請求項１７～２６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２８】
Ｒｒ$_2$がＣ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分である、請求項１７～２６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２９】
Ｒｒ$_2$がＣ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分である、請求項１７～２６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３０】
Ｒｒ$_2$が、構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分である、請求項１７～２６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３１】
構造（Ｂ）が構造（Ｂ－１）を有する、請求項３０に記載のコポリマー。
【化６】

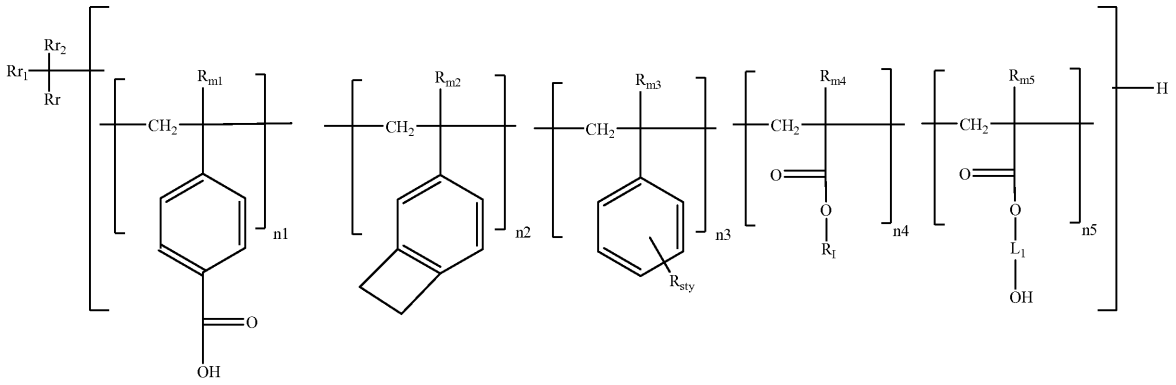


(B-1)

【請求項３２】
ＲｒがＣＮである、請求項１７～３１のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３３】
Ｒｒが前記カルボニルアルキル部分である、請求項１７～３１のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３４】
構造（Ａ）を有する、請求項１または２に記載のコポリマーであって、
構造（Ｉ）の前記繰り返し単位が、約１モル％から約５モル％までの範囲であり、
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、約１５モル％から約３５モル％までの範囲であり、
構造（ＩＩＩ）の前記繰り返し単位が、約３０モル％から約６０モル％までの範囲であり、
構造（ＩＶ）の前記繰り返し単位が、約１５モル％から約４５モル％までの範囲であり、

構造（Ｖ）の前記繰り返し単位が、約１モル％から約３モル％までの範囲である、コポリマー。

【化７】



(I) (II) (III) (IV) (V) (A)

【請求項３５】

繰り返し単位が、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位から本質的になる、請求項３４に記載のコポリマー。

【請求項３６】

繰り返し単位が、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位からなる、請求項３４または３５に記載のコポリマー。

【請求項３７】

請求項３４～３５のいずれか一つに記載のコポリマーであって、
構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位の個々のモル％の合計が、前記コポリマー中の全繰り返し単位の１００モル％に等しい、コポリマー。

【請求項３８】

R_{m1}、R_{m2}、R_{m3}、R_{m4}及びR_{m5}がＨである、請求項３４～３７のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項３９】

R_{m1}、R_{m2}及びR_{m3}がＨであり、R_{m4}及びR_{m5}がメチルである、請求項３４～３７のいずれか一つに記載のコポリマー。

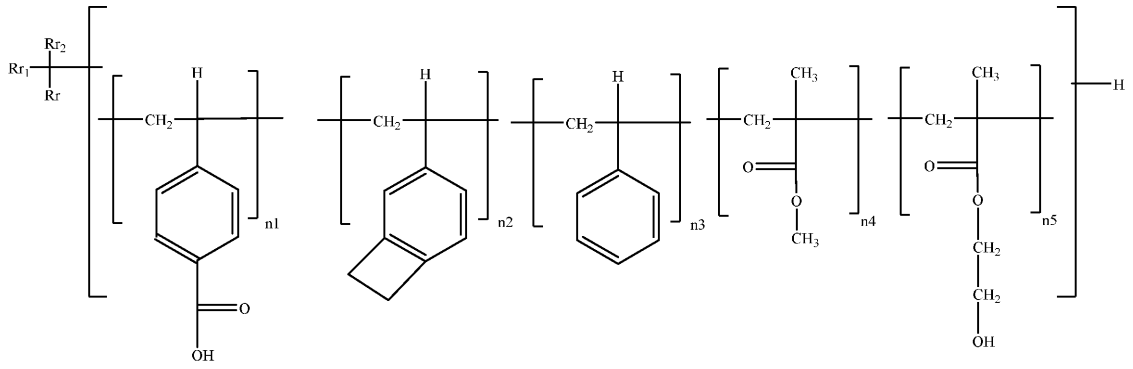
【請求項４０】

R_{sty}がＨである、請求項３４～３９のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項４１】

構造（Ａ－４）を有する、請求項３４～３９のいずれか一つに記載のコポリマー。

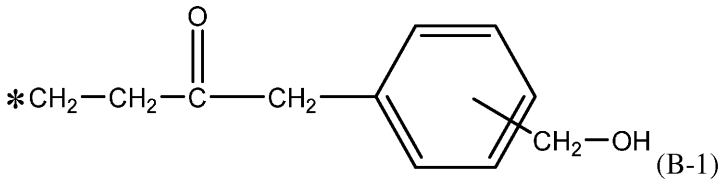
【化８】



(I) (II) (III) (IV) (V) (A-4)

【請求項４２】

Ｒｒ$_1$がメチルである、請求項３４～４１のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項４３】
Ｒｒ$_2$がＣ１～Ｃ８アルキルである、請求項３４～４２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項４４】
Ｒｒ$_2$がＣ８アルキレンヒドロキシ部分である、請求項３４～４２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項４５】
Ｒｒ$_2$がＣ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分である、請求項３４～４２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項４６】
Ｒｒ$_2$が、構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分である、請求項３４～４２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項４７】
構造（Ｂ）が構造（Ｂ－１）を有する、請求項４６に記載のコポリマー。
【化９】



(B-1)

【請求項４８】
ＲｒがＣＮである、請求項３４～４７のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項４９】
Ｒｒが前記カルボニルアルキル部分である、請求項３４～４７のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項５０】
請求項１～４８のいずれか一つに記載のコポリマー、及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、組成物。
【請求項５１】
請求項３～１６のいずれか一つに記載のコポリマー、及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、組成物。
【請求項５２】
請求項１１～１４のいずれか一つに記載のコポリマー、及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、組成物。
【請求項５３】
請求項１０に記載のコポリマー、及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、組成物。
【請求項５４】
請求項１５～３３のいずれか一つに記載のコポリマー、及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、組成物。
【請求項５５】
請求項２８～３１のいずれか一つに記載のコポリマー、及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、組成物。
【請求項５６】
請求項２７に記載のコポリマー、及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、組成物。
【請求項５７】
請求項３４～４９のいずれか一つに記載のコポリマー、及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、組成物。
【請求項５８】

請求項４５～４７のいずれか一つに記載のコポリマー、及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、組成物。
【請求項５９】
請求項４４に記載のコポリマー、及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、組成物。
【請求項６０】
コポリマーの架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉ）請求項５０～５９のいずれか一つに記載の組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及び前記コポリマーの架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉ）ステップｉｉ）の架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃に加熱して、完全に架橋されたまたは完全に架橋及びグラフト化されたコポリマーコーティングを形成するステップ、
を含む、方法。
【請求項６１】
架橋されたまたはグラフト化及び架橋された非極性ピン止めコーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉａ）請求項５１～５３のいずれか一つに記載の組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉａ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及び架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉａ）ステップｉｉａ）の架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋されたまたは完全に架橋及びグラフト化された非極性ピン止めコーティングを形成するステップ、
を含む、方法。
【請求項６２】
グラフト化及び架橋された非極性ピン止めコーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｂ）請求項５１～５２のいずれか一つに記載の組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉｂ）前記コーティングを約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及び架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉｂ）ステップｉｉｂ）の架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋及びグラフト化された非極性ピン止めコーティングを形成するステップ、
を含む、方法。
【請求項６３】
架橋された非極性ピン止めコーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｃ）請求項５３に記載の組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉｃ）前記コーティングを約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉｃ）ステップｉｉｃ）の架橋されたコーティングを約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋された非極性ピン止めコーティングを形成するステップ、
を含む、方法。
【請求項６４】
架橋されたまたはグラフト化及び架橋された中性コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：

ｉｄ）請求項５４に記載の組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉｄ）前記コーティングを約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及び架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉｄ）ステップｉｉｄ）の架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋された非極性ピン止めコーティングを形成するステップ、
を含む、方法。
【請求項６５】
グラフト化及び架橋された中性コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｅ）請求項５５に記載の組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉｅ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及びグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉｅ）ステップｉｉｅ）の架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全にグラフト化及び架橋された中性コーティングを形成するステップ、
を含む、方法。
【請求項６６】
架橋された中性コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｆ）請求項５６に記載の組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉｆ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及び架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉｆ）ステップｉｉｆ）の架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋された中性コーティングを形成するステップ、
を含む、方法。
【請求項６７】
架橋されたまたはグラフト化及び架橋された中性コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｇ）請求項５７に記載の組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉｇ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及び架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉｇ）ステップｉｉｇ）の架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋されたまたは完全にグラフト化及び架橋された中性コーティングを形成するステップ、
を含む、方法。
【請求項６８】
グラフト化及び架橋された中性コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｈ）請求項５８に記載の組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉｈ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し、及びグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉｈ）ステップｉｉｈ）のグラフト化及び架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全にグラフト化及び架橋された中性コーティングを形成するステップ、
を含む、方法。
【請求項６９】
架橋された中性コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉ’）請求項５９に記載の組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉ’）前記コーティングを約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去

し及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉ’）ステップｉｉ’）の架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋された中性コーティングを形成するステップ、
を含む、方法。
【請求項７０】
自己集合したブロックコポリマーコーティングを、中性コーティング上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｊ）請求項６５～６９のいずれか一つに従い中性コーティングを形成するステップ、
ｉｉｊ）ブロックコポリマーを、前記中性コーティング上に施用し、そしてブロックコポリマーコーティングの誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、
を含む、方法。
【請求項７１】
画像を形成するために使用されるブロックコポリマーコーティングのグラフォエピタキシ誘導自己集合方法であって、次のステップ：
ｉｋ）請求項６５～６９のいずれか一つに従い中性コーティングを形成するステップ、
ｉｉｋ）フォトレジストコーティングのコーティングを前記中性コーティング上に供し、そしてこのフォトレジストコーティング中にパターンを形成するステップ、
ｉｉｉｋ）耐エッチング性のブロックと高度にエッチング可能なブロックとを含むブロックコポリマーを、前記フォトレジストパターン上に施用し、そして誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、及び
ｉｖｋ）ブロックコポリマーをエッチングし、それにより、基材の領域を覆う前記コポリマーの高度にエッチング可能なブロックを除去し及び同時に、これらの領域において選択的に基材中にパターンを形成するステップ、
を含む、方法。
【請求項７２】
フォトレジストコーティング中のパターンが、電子線リソグラフィ、ブロードバンドＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍ液浸リソグラフィ、１３．５ｎｍＥＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍディープＵＶリソグラフィ、２４８ｎｍディープＵＶリソグラフィ、３６５ｎｍＵＶリソグラフィ及び４３６ｎｍＵＶリソグラフィからなる群から選択される画像形成リソグラフィによって形成される、請求項７１に記載の方法。
【請求項７３】
画像を形成するために使用されるブロックコポリマーコーティングのケモエピタキシ誘導自己集合方法であって、次のステップ：
ｉｌ）請求項６５～６９のいずれか一つに従い中性コーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉｌ）フォトレジストコーティングのコーティングを、前記中性コーティング上に供し、そしてこのフォトレジストコーティング中にパターンを形成し、それにより、中性コーティングがレジストで覆われていない領域を形成するステップ、
ｉｉｉｌ）覆われていない中性コーティングを処理して、それを除去して、ピン止め領域を形成するステップ、
ｉｖｌ）前記フォトレジストを除去し、未処理の中性コーティングを裸出して、中性及びピン止め領域を含むケモエピタキシパターンを形成するステップ、
ｖｌ）耐エッチング性のブロックと、高度にエッチング可能なブロックとを含むブロックコポリマーを、中性コーティング上に施用し、そして誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、及び
ｖｉｌ）前記ブロックコポリマーをエッチングし、それにより、基材の領域を覆う前記コポリマーの高度にエッチング可能なブロックを除去し及び同時に、これらの領域において選択的に基材中にパターンを形成するステップ、
を含む、方法。
【請求項７４】

フォトレジストコーティング中のパターンが、電子線リソグラフィ、ブロードバンドＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍ液浸リソグラフィ、１３．５ｎｍＥＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍディープＵＶリソグラフィ、２４８ｎｍディープＵＶリソグラフィ、３６５ｎｍＵＶリソグラフィ及び４３６ｎｍＵＶリソグラフィからなる群から選択される画像形成リソグラフィによって形成される、請求項７３に記載の方法。

【請求項７５】

画像を形成するために使用されるブロックコポリマーコーティングのケモエピタキシ誘導自己集合方法であって、次のステップ：

ｉｍ）請求項６１～６３のいずれか一つに従い非極性ピン止めコーティングを基材上に形成するステップ、

ｉｉｍ）フォトレジストコーティングのコーティングをピン止めコーティング上に供するステップ、

ｉｉｉｍ）前記フォトレジストコーティング中にパターンを形成し、それにより、ピン止めコーティングがレジストで覆われていない領域を形成するステップ、

ｉｖｍ）覆われていないピン止めコーティングを処理してそれを除去し、裸の基材領域を形成するステップ、

ｖｍ）フォトレジストを除去し、未処理のピン止めコーティング及び基材の裸の領域の両方を裸出するステップ、

ｖｉｍ）裸の基材の領域において中性コーティングを施用して、中性及びピン止め領域を含むケモエピタキシパターンを形成するステップ、

ｖｉｉｍ）耐エッチング性のブロックと、高度にエッチング可能なブロックとを含むブロックコポリマーを、前記ケモエピタキシパターン上に施用し、そして誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、及び

ｖｉｉｉｍ）前記ブロックコポリマーをエッチングし、それにより、基材の領域を覆う前記コポリマーの高度にエッチング可能なブロックを除去し及び同時に、これらの領域において選択的に基材中にパターンを形成するステップ、

を含む、方法。

【請求項７６】

フォトレジストコーティング中のパターンが、電子線リソグラフィ、ブロードバンドＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍ液浸リソグラフィ、１３．５ｎｍＥＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍディープＵＶリソグラフィ、２４８ｎｍディープＵＶリソグラフィ、３６５ｎｍＵＶリソグラフィ及び４３６ｎｍＵＶリソグラフィからなる群から選択される画像形成リソグラフィによって形成される、請求項７５に記載の方法。

【請求項７７】

請求項７１～７６のいずれか一つにおいて形成されたパターンを用いて製造された微細電子デバイス。

【請求項７８】

コーティングされた基材または電子デバイスの製造における、請求項１～５９のいずれか一つに記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、誘導自己集合加工に使用するための中性層及びピン止めマット組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

ブロックコポリマーの自己集合は、ナノスケールのオーダーの図形の限界寸法（ＣＤ）を達成することができる、微細電子デバイスの製造のためのより一層小さいパターン化図形を生成するのに有用な方法である。自己集合方法は、コンタクトホールまたはポストのアレイなどの繰り返し図形のためのマイクロリソグラフィ技術の解像能力を拡張するため

に望ましい。慣用のリソグラフィ方策では、基材または層状基材上にコーティングされたフォトレジスト層上にマスクを通して露光するために紫外（ＵＶ）放射線を使用することができる。ポジ型もしくはネガ型フォトレジストが有用であり、そしてこれらは、慣用の集積回路（ＩＣ）プラズマ加工技術を用いた乾式現像を可能とするようにケイ素などの耐熱性元素を含むこともできる。ポジ型フォトレジストでは、マスクを通過したＵＶ放射線は、フォトレジスト中で光化学的反応を引き起こして、露光された領域が、現像剤溶液でまたは慣用のＩＣプラズマ加工によって除去されるようになる。これとは反対に、ネガ型フォトレジストでは、マスクを通過したＵＶ放射線が、放射線に曝された領域を現像剤溶液を用いてまたは慣用のＩＣプラズマ加工では除去され難くする。ゲート、ビアまたはインターコネクタなどの集積回路図形が次いで基材または層状基材中にエッチングされ、そして残ったフォトレジストは除去される。慣用のリソグラフィ暴露プロセスを用いる場合は、集積回路図形の図形寸法には限界がある。パターン寸法の更なる縮小は、収差、焦点、プロキシミティ効果、達成可能な最小露光波長及び達成可能な最大開口数に関連する制限の故に、放射線露光では達成が困難である。大規模集積へのニーズの故に、デバイスの回路寸法及び図形は絶え間なく縮小されてきた。過去には、図形の最終の解像度は、それ自体に限界のある、フォトレジストの露光に使用される光の波長に依存してきた。基材上のパターン化された領域を使用するブロックコポリマー画像形成を用いたグラフォエピタキシ及びケモエピタキシなどの誘導（別称ではガイド）自己集合技術は、ＣＤ変動を減少しながら解像度を向上するために使用される非常に望ましい技術である。これらの技術は、慣用のＵＶリソグラフィ技術を増強するために、またはＥＵＶ、電子線、ディープＵＶまたは液浸リソグラフィを用いた方策においてより一層高い解像度及びＣＤコントロールを可能とするために、使用することができる。誘導自己集合性ブロックコポリマーは、エッチング耐性のコポリマー単位のブロックと、エッチングされやすいコポリマー単位のブロックを含み、このブロックコポリマーは、基材上でコーティング、整列及びエッチングされた時に、非常に高密度のパターンの領域を与える。

【０００３】

それぞれパターン化または非パターン化基材領域上でのブロックコポリマー膜の誘導（ガイド）または非ガイド自己集合のためには、典型的には、このブロックコポリマー層の自己集合プロセスは、中性層を覆うこの膜のアニールの間に起こる。半導体基材上のこの中性層は、パターン化されていない中性層であってよいか、またはケモエピタキシもしくはグラフォエピタキシでは、この中性層は、それぞれ、（上記のＵＶリソグラフィ技術を介して形成した）グラフォエピタキシまたはケモエピタキシガイド図形を含んでよい。ブロックコポリマー膜がアニールされる間、下層の中性層は、ブロックコポリマードメインのナノ相分離を誘導する。一例は、下にある中性層表面に対して垂直なラメラまたはシリンダである相分離ドメインの形成である。これらのナノ相分離ブロックコポリマードメインはプリパターン（例えば、ライン・アンド・スペースＬ／Ｓ）を形成し、これを、エッチングプロセス（例えばプラズマエッチング）を介して基材中に転写することができる。グラフォエピタキシまたはケモエピタキシでは、これらのガイド図形は、パターン修正及びパターン増倍の両方を誘導し得る。パターン化されていない中性層の場合は、これは、例えばＬ／ＳまたはＣＨの反復アレイを生成する。例えば、両方のブロックがＢＣＰ－空気界面で類似の表面エネルギーを持つポリ（スチレン－ｂ－メチルメタクリレート）（Ｐ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ））などの慣用のブロックコポリマーでは、これは、ポリマー－基材界面のところでグラフトもしくは架橋されている非優先的もしくは中性材料の層上にブロックコポリマーをコーティング及び熱アニールすることによって達成できる。

【０００４】

グラフォエピタキシ誘導自己集合方法では、ブロックコポリマーは、慣用のリソグラフィ（紫外線、ディープＵＶ、電子線、極端ＵＶ（ＥＵＶ）露光源）を用いてプリパターンしてライン／スペース（Ｌ／Ｓ）またはコンタクトホール（ＣＨ）パターンなどの反復トポグラフィ図形を形成した基材上で自己組織化する。Ｌ／Ｓ誘導自己集合アレイの一例では、ブロックコポリマーは、プリパターン化されたライン間のトレンチ中に異なるピッチ

の平行なライン－スペースパターンを形成できる自己整列したラメラ領域を形成して、トポグラフィカルライン間のトレンチ中の空間をより微細なパターンに分割することによりパターン解像度を増強することができる。例えば、プラズマエッチングに耐性がある炭素リッチなブロック（例えば、スチレンであるか、またはＳｉ、Ｇｅ、Ｔｉなどの何らかの他の元素を含む）、及びプラズマで高度にエッチングまたは除去可能なブロックを含む、マイクロ相分離が可能なジブロックコポリマーまたはトリブロックコポリマーは、高解像度パターン画定を供し得る。高度にエッチング可能なブロックの例は、酸素を豊富に含み、耐熱性元素を含まず、そして高度にエッチング可能なブロックを形成することができるモノマー（例えばメチルメタクリレート）を含むことができる。自己集合パターンを画定するエッチングプロセスに使用されるプラズマエッチングガスは、典型的には、集積回路（ＩＣ）の製造に用いられるプロセスに使用されるガスである。このようにして、慣用のリソグラフィ技術によって画定可能なものと比べて非常に微細なパターンを典型的なＩＣ基材に生成でき、そうしてパターンの増倍が達成される。同様に、グラフォエピタキシを使用することによって、コンタクトホールなどの図形をより高密度に生成することができる。グラフォエピタキシでは、慣用のリソグラフィによって画定されるコンタクトホールまたはポストのアレイの周りでの誘導自己集合によって適当なブロックコポリマーがそれ自体で整列して、エッチング可能なドメイン及び耐エッチング性のドメインの領域のより高密度なアレイを形成し、これが、エッチングした時にコンタクトホールのより高密度なアレイを与える。その結果、グラフォエピタキシは、パターン修正及びパターン増倍の両方を提供する可能性を持つ。

【０００５】

ケミカルエピタキシまたはピン止めケミカルエピタキシでは、誘導自己集合プロセスの基礎となるトポグラフィを持たないかまたは顕著なトポグラフィを持たない（別の言い方では、非誘導性トポグラフィ）、化学親和性が異なる領域であるガイド図形を有する表面上に、ブロックコポリマーの自己集合が形成される。例えば、基材の表面を、慣用のリソグラフィ（ＵＶ、ディープＵＶ、電子線、ＥＵＶ）でパターン化し、それにより、表面ケミストリーが照射によって変性された露光領域が未露光で化学的変化を示さない領域と交互している、異なる化学親和性の表面をライン・アンド・スペース（Ｌ／Ｓ）パターンで形成することができる。これらの領域はトポグラフィの差異は供しないが、ブロックコポリマーセグメントの自己集合を誘導する表面化学的差異またはピン止めを供する。具体的には、耐エッチング性の繰り返し単位（例えばスチレン繰り返し単位）及び高速エッチング性の繰り返し単位（例えばメチルメタクリレート繰り返し単位）を含むブロックセグメントを持つブロックコポリマーの誘導自己集合は、パターン上での耐エッチング性ブロックセグメントと高エッチング性のブロックセグメントの正確な配置を可能とする。この技術は、これらのブロックコポリマーを正確に配置すること、及びその後に、プラズマまたはウェットエッチング加工の後に基材にパターンをパターン転写することを可能にする。ケミカルエピタキシは、ラインエッジラフネス及びＣＤコントロールの改善と助けとなって、そうしてパターン修正が可能となるように、化学的差異の変化によって微調整できるという利点を有する。繰り返しコンタクトホール（ＣＨ）アレイなどの他のタイプのパターンも、ケモエピタキシを用いてパターン修正することができる。

【０００６】

これらの中性層は、誘導自己集合に使用されたブロックコポリマーのいずれのブロックセグメントにも親和性を持たない、基材上の層または処理された基材の表面である。ブロックコポリマーの誘導自己集合のグラフォエピタキシ法では中性層が有用である、というのも、これらは、誘導自己集合のためのブロックポリマーセグメントの適切な配置または配向を可能とし、これが、基材に対する耐エッチング性ブロックポリマーセグメント及び高エッチング性ブロックポリマーセグメントの適切な配置をもたらすからである。例えば、慣用の放射線リソグラフィで画定されたライン・アンド・スペース図形を含む表面では、中性層は、ブロックセグメントが基材の表面に対して垂直に配向するようにブロックセグメントを配向することを可能とするが、このような配向は、慣用のリソグラフィで画定

されるライン間の長さに対するブロックコポリマー中のブロックセグメントの長さに依存してパターン修正とパターン増倍の両方に理想的な配向である。基材が、ブロックセグメントのうちの一つとあまりに強く相互作用すると、このセグメントがその表面上に平坦に横たわって、セグメントと基材との間の接触面が最大化されるだろう； このような表面は、慣用のリソグラフィにより生成された図形に基づいたパターンの修正またはパターンの増倍のいずれかを達成するために使用できる望ましい垂直な整列を乱すことになるであろう。選択された小さな領域を変性または基材をピン止めして、これらを、ブロックコポリマーの一つのブロックと強く相互作用するようにし、基材の残部は中性層でコーティングされた状態で残すことは、ブロックコポリマーのドメインを所望の方向に整列させるのに有用であり得、そしてこれは、パターン増倍のために使用されるピン止めケモエピタキシまたはグラフォエピタキシの基本となる。ピン止め領域は、例えば、スチレンとメチルメタクリレートとのブロックコポリマーにおけるポリメチルメタクリレートブロックセグメントなどの極性ブロックコポリマーセグメントに対して比較的大きな親和性を有する親水性であるものであり得るか、または代替的に、例えば、スチレンとメチルメタクリレートとのブロックコポリマーにおけるポリスチレンブロックセグメントに対して比較的大きな親和性を有する疎水性であってよいピン止め領域であり得る。

【０００７】

ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡタイプのブロックコポリマーを用いた誘導自己集合は、数多くの種々の基材上で機能し得るライン・アンド・スペースパターンのケモエピタキシ成長のために中性下層を必要とする。Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ）（すなわち、ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート）などの架橋可能なターポリマーが、ＤＳＡプロセスにおける架橋性中性マット層組成物として使用されてきた。このターポリマーは、ＳｉＯｘ（酸窒化ケイ素）及びＳｉＮ（窒化ケイ素）などの酸化物及び窒化物系基材上で中性層として効果的に機能するが、このターポリマーは、疎水性であるが故に、ＳｉＡＲＣ（ケイ素反射防止コーティング）基材上で深刻なデウェッティング（ｄｅ－ｗｅｔｔｉｎｇ）欠陥を引き起こして、次のＤＳＡプロセスにおいて欠陥を招く。それ故、ＳｉＡＲＣ基材にとって特異的に適した新しい架橋可能な中性マット材料を開発する必要がある。

【０００８】

また、ライン・アンド・スペースパターンのケモエピタキシ成長のための強健なＰＳピン止めパターンを必要とするＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡタイプのブロックコポリマーを用いた誘導自己集合のための非極性（別の言い方では疎水性）ピン止めマット層を開発する必要もある。一般的に、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ）－Ｈ（すなわち、ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン））などの架橋可能なＰＳコポリマーが、ＬｉＮｅフロー（リュウ－ニアリーフロー）ＤＳＡプロセスにおいて広く使用されている疎水性架橋性ピン止めマット組成物である。このコポリマーは、ＳｉＯｘ及びＳｉＮなどの酸化物系及び窒化物系基材のために効果的に機能する。しかし、疎水性であるが故に、このコポリマーは、ＳｉＡＲＣ基材上で深刻なデウェッティング欠陥を引き起こして、次のＤＳＡプロセスで欠陥を招いてしまう。ＳｉＡＲＣ基材に特異的に適した新しい架橋可能な疎水性マット材料を開発する必要がある。マット材料は、それの上面にコーティングされるどの層にも不溶性の架橋された層であり、ＤＳＡ中性またはピン止め層材料として使用し得る。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】中性層を形成することができるテトラコポリマーの代表的構造。

【図２】中性層を形成することができるペンタコポリマーの代表的構造。

【図３】中性層を形成することができる代表的なターポリマーであるＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨの^{1}Ｈ ＮＭＲスペクトル。

【図４】中性層を形成することができる代表的なテトラコポリマーであるＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＣＯＯＨの^{1}Ｈ ＮＭＲスペクトル。

【図５】中性層を形成することができる代表的ペンタコポリマーであるＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢ

ＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＨＥＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）の^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトル。
【図６】ＬＰＣ（ＦＯＶ１００）によるＳｉＡＲＣ上の中性マットのコーティング欠陥分析。
【図７】非極性架橋ピン止めマットを形成することができるターポリマーの代表例Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－Ｒ（Ｒ＝Ｈ、ＯＨ、ＣＯＯＨ）。
【図８】例１４のＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－ＣＯＯＨの^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトル。
【図９】例１５のＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨの^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトル。
【図１０】ＬＰＣによるＳｉＡＲＣ上の疎水性マットのコーティング欠陥分析。
【図１１】比較例２の種々の欠陥のＰＳ５　ＳＥＭ画像。
【図１２】例１５の種々の欠陥のＰＳ５　ＳＥＭ画像。
【図１３】例１４の種々の欠陥のＰＳ５　ＳＥＭ画像。
【図１４】図１５～１７におけるグレートーン欠陥指定の鍵であるＩＭＥＣ自己集合欠陥検証テンプレート
【図１５】ＩＭＥＣ欠陥検証（ＳＯＬ　ＣＯＭＰ２）
【図１６】ＩＭＥＣ欠陥検証ＤＯ１：（ＳＯＬ１５）
【図１７】ＩＭＥＣ欠陥検証ＤＯ１：（ＳＯＬ１４）
【図１８】ＩＳＸ３０２及びＩＳＸ３０４上にキャストされたＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨ膜を用いた中性層膜の、表６におけるコーティングについてのコーティング欠陥タイプの例。
【図１９】ＩＳＸ３０２及びＩＳＸ３０４上にキャストされたＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨ膜を用いた、表６における中性層の膜コーティングのコンタクトホール自己集合体の例。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１０】
【特許文献１】ＵＳ９５７４１０４Ｂ１
【非特許文献】
【００１１】
【非特許文献１】Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ　２０１９，５２，２９８７－２９９４
【非特許文献２】Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｒａｐｉｄ　Ｃｏｍｍｕｎ．２０１８，３９，１８００４７９
【非特許文献３】Ａ．Ｄｅｉｔｅｒ　Ｓｈｌｕｔｅｒ　ｅｔ　ａｌ　Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ　ｏｆ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ，２０１４，Ｖｏｌｕｍｅ　１，ｐ３１５
【非特許文献４】Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ　ｏｆ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，２０１４，Ｖｏｌ　７，ｐ　６２５
【発明の概要】
【００１２】
　本発明の一つの観点は、ＳｉＡＲＣ並びにＳｉＯｘ及びＳｉＮ基材と適合する、改良型の架橋可能な中性テトラポリマー及びペンタポリマーである。これの一つの観点は、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（ＡＩＢＮ－ＯＨ）または４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）（ＡＩＢＮ－ＣＯＯＨ）によって開始された、スチレン（Ｓ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（ＶＢＣＢ）、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）及び４－ビニル安息香酸（ＶＢＡ）からなる新規のテトラポリマー及びペンタポリマーである。Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ－ｒ－ＨＥＭＡ）－ＯＨ［すなわち、ヒドロキシル停止型ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸－ｃｏ－２－ヒドロキシエチルメタクリレート］またはＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ－ｒ－ＨＥＭＡ）－ＣＯＯＨ［すなわち、カルボン酸停止型ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４

－ビニル安息香酸－ｃｏ－２－ヒドロキシエチルメタクリレート）］への組成の改善が、コーティングの欠陥が少ない中性架橋性マットを与えた。Ｓ及びＭＭＡ成分は、必要な中性さをポリマーに与える。ＶＢＣＢ成分は、ベークした時に不溶性膜にポリマーを架橋することを可能にする。ＶＢＡ及びＨＥＭＡ成分は、ポリマーを、ＳｉＡＲＣ基材とより適合したものとする。開始剤からのヒドロキシル－またはカルボン酸－停止末端基は、ポリマーを基材上にグラフトさせ、そして高温ベークがポリマーを架橋した時にポリマーを保持する。

【００１３】

この改良型の架橋可能な疎水性コポリマーの他の観点の一つは、ＳｉＡＲＣ並びにＳｉＯｘ及びＳｉＮ基材と適合している点である。該新規コポリマーは、スチレン（Ｓ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（ＶＢＣＢ）及び４－ビニル安息香酸（ＶＢＡ）から、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（ＡＩＢＮ－ＯＨ）または４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）（ＡＩＢＮ－ＣＯＯＨ）のいずれかで開始されてなる。Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨ［すなわち、ヒドロキシル停止型ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）］またはＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－ＣＯＯＨ［すなわち、カルボン酸停止型ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）］への組成の改良が、コーティングの欠陥が少ない疎水性架橋性ピン止めマットを与えた。Ｓ成分は、ピン止め疎水性をポリマーに与える。ＶＢＣＢ成分は、ベークした時に不溶性膜にポリマーを架橋することを可能にする。ＶＢＡ成分は、ポリマーを、ＳｉＡＲＣ基材とより適合したものとする。開始剤からのヒドロキシル－またはカルボン酸－停止末端基は、ポリマーを基材上にグラフトさせ、そして高温ベークがポリマーを架橋した時にポリマーを保持する。

【００１４】

本発明は、構造（Ａ）のランダムコポリマーであって、

・カルボン酸を有する構造（Ｉ）の繰り返し単位、但し、R_{m1}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、そしてｎ１はこの繰り返し単位の全数であり、及びこの繰り返し単位は、前記コポリマー中で約１．０モル％から約５．０モル％までの範囲である；

・４－ビニルベンゾシクロブテンから誘導される構造（ＩＩ）の繰り返し単位、但し、R_{m2}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、そしてｎ２はこの繰り返し単位の全数であり、及びこの繰り返し単位は、前記コポリマー中で約５．０モル％から約３５．０モルまでの範囲である；

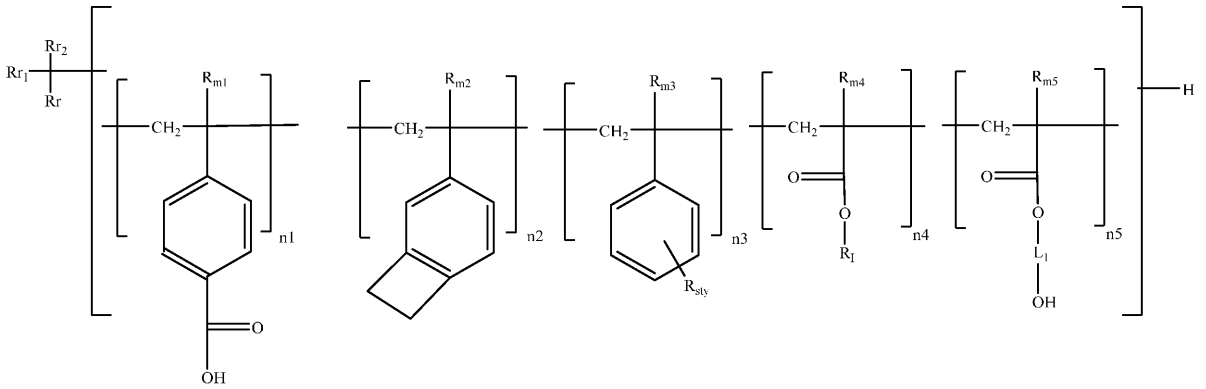
・構造（ＩＩＩ）のスチレン系繰り返し単位、但し、R_{m3}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、R_{sty}はＨ、Ｃ１～Ｃ８アルキル及びＣ１～Ｃ４アルキルオキシから選択され、そしてｎ３はこの繰り返し単位の全数であり、及びこの繰り返し単位は、前記コポリマー中で約２５モル％から約９４．０モル％までの範囲である；

・アルキルアクリレートまたはアルキル２－メチレンアルカノエートから誘導される構造（ＩＶ）の繰り返し単位、但し、R_{m4}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、R_{I}はＣ１～Ｃ８アルキルであり、そしてｎ４はこの繰り返し単位の全数であり、及びこの繰り返し単位は、前記コポリマー中で０モル％から約６４モル％までの範囲である；

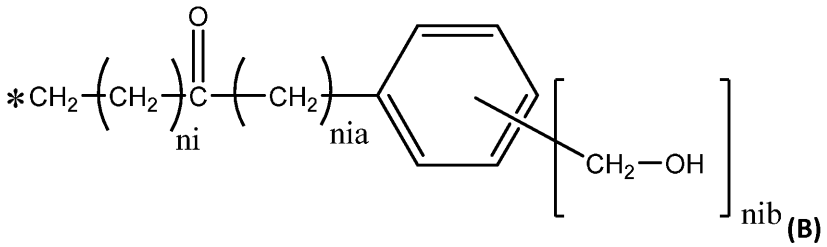
・ヒドロキシ官能化アルキルアクリレートまたはアルキル２－メチレンアルカノエートから誘導される構造（Ｖ）の繰り返し単位、但し、R_{m5}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、L_1はＣ２～Ｃ８アルキレン部分であり、そしてｎ５はこの繰り返し単位の全数であり、及びこの繰り返し単位は、前記コポリマー中で０モル％から約３モル％までの範囲である；　及び

・一方はＨであり、他方はＲｒ、R_{r1}及びR_{r2}で置換されたメチル部分である、構造（Ａ）に示される二つの末端基、但し、R_{r1}はＣ１～Ｃ８アルキルであり、R_{r2}はＣ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分（－アルキレン－ＯＨ）、Ｃ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分（－アルキレン－CO_2H）、または構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分から選択され、ここで、ｎｉは０から５までの範囲の整数であり、ｎｉａは１から５までの整数であり、ｎｉｂは１から５までの整数であり、そして「

＊」は、この部分の結合点を表し、Ｒｒは、シアノ部分（－ＣＮ）またはカルボニルアルキル部分（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒｉ）であり、ここでＲｉはＣ１～Ｃ８アルキルまたはアリール部分である；
を含み、及び更に
構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位の個々のモル％の合計は、前記コポリマー中に存在する全繰り返し単位の１００モル％未満であるかまたは１００モル％に等しい、
ランダムコポリマーを記載するものである。
【００１５】
【化１】



(I) (II) (III) (IV) (V) (A)



(B)

本発明の他の観点の一つは、これらのポリマーのうちの一つ及び有機系スピンコーティング溶剤を含む組成物である。
【００１６】
本発明の他の観点の一つは、これらの組成物をコーティングし、そして架橋された非極性（別の言い方では疎水性）ピン止めマットまたは架橋された中性層のいずれかを熱生成し、そしてこれらをリソグラフィＤＳＡ加工に使用する方法である。
【発明を実施するための形態】
【００１７】
前記の一般的な説明及び以下の詳細な説明は双方とも例示、説明のためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明に関してそれを限定するものではないと理解するべきである。本願において、他に具体的に記載がなければ、単数形の使用は複数を包含し、単数形は「少なくとも一つ」を意味し、そして「または」の使用は「及び／または」を意味する。更に、「含む」という記載、並びに「含まれる」などの他の動詞形の使用は限定的ではない。また、「要素」または「成分」などの記載は、他に具体的に記載がなければ、一つの構成単位を含む要素及び成分、並びに１つ超の構成単位を含む要素または成分の両方を包含する。他に指示が無ければ、ここで使用する「及び」という接続詞は両立的であることを意図しており、「または」という接続詞は排他的であることを意図していない。例えば、「またはその代わりに」というフレーズは、排他的であることを意図している。ここで使用する「及び／または」という記載は、単一要素の使用も含む、前述される要素の任意の組み合わせを指す。
【００１８】

「Ｃ１～Ｃ４アルキル」という用語は、メチル及びＣ２～Ｃ４線状アルキル及びＣ３～Ｃ４分岐状アルキル部分、例えばメチル（－ＣＨ$_3$）、エチル（－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_3$）、ｎ－プロピル（－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_3$）、イソプロピル（－ＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$、ｎ－ブチル（－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_3$）、ｔｅｒｔ－ブチル（－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_3$）、イソブチル（ＣＨ$_2$－ＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$、２－ブチル（－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－ＣＨ$_3$）を包含する。同様に、Ｃ１～Ｃ８という用語は、メチル、Ｃ２～Ｃ８線状アルキル、Ｃ３～Ｃ８分岐状アルキル、Ｃ４～Ｃ８シクロアルキル（例えば、シクロペンチル、シクロヘキシルなど）またはＣ５～Ｃ８アルキレンシクロアルキル（例えば、－ＣＨ$_2$－シクロヘキシル、ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－シクロペンチルなど）を包含する。

【００１９】

「Ｃ２～Ｃ５アルキレン」という用語は、Ｃ２～Ｃ５線状アルキレン部分（例えば、エチレン、プロピレンなど）及びＣ３～Ｃ５分岐状アルキレン部分（例えば、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－ＣＨ$_2$－など）を包含する。

【００２０】

ここに記載の本発明の組成物中の成分として有用な、スチレン系繰り返し単位部分と、アルキル２－メチレンアルカノエートから誘導される繰り返し単位部分とのジブロック及びトリブロックコポリマーは、例えばアニオン重合、原子移動ラジカル重合（ＡＴＲＰ）、可逆的付加開裂連鎖移動（ＲＡＦＴ）重合、リビングラジカル重合など様々な方法によって製造することができる（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ ２０１９，５２，２９８７－２９９４（非特許文献１）；Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｒａｐｉｄ Ｃｏｍｍｕｎ．２０１８，３９，１８００４７９（非特許文献２）；Ａ．Ｄｅｉｔｅｒ Ｓｈｌｕｔｅｒ ｅｔ ａｌ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ ｏｆ Ｐｏｌｙｍｅｒｓ，２０１４，Ｖｏｌｕｍｅ １，ｐ ３１５（非特許文献３）；Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，２０１４，Ｖｏｌ ７，ｐ ６２５（非特許文献４））。

【００２１】

ランダムコポリマーのポリ（スチレン－ｃｏ－メチルメタクリレート）は「Ｐ（Ｓ－ｃｏ－ＭＭＡ）」と略され、そしてこの材料のオリゴマー型はオリゴ（Ｓ－ｃｏ－ＭＭＡ）と略される。同様に、ブロックコポリマーのポリ（スチレン－ブロック－メチルメタクリレート）はＰ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ）と略され、他方で、この材料のオリゴマーはオリゴ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ）と略される。オリゴマーのオリゴ（スチレン－ｃｏ－ｐ－オクチルスチレン）－ブロック－（メチルメタクリレート－ｃｏ－ジ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレート）は、ランダムブロックコポリマーの構成要素を指定するために同じ略語を使用し、具体的には、オリゴ（Ｓ－ｃｏ－ｐ－ＯＳ）－ｂ－Ｐ（ＭＭＡ－ｃｏ－ＤＥＧＭＥＭＡ）（Ｓ＝スチレン、ｐ－ＯＳ＝パラ－オクチルスチレン、ＭＭＡ＝メチルメタクリレート、ＤＥＧＭＥＭＡ＝ジ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレート）は、二つのブロックがランダムコポリマーであるこのブロックコポリマー中の繰り返し単位を指定する。

【００２２】

ＦＯＶは、本願においてＳＥＭ図のトップダウン走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）の「視野（ｆｉｅｌｄ ｏｆ ｖｉｅｗ）」の略語である。「Ｌ／Ｓ」は、「ライン・アンド・スペース」リソグラフィ図形の略語である。

【００２３】

ＰＧＭＥＡ及びＰＧＭＥは、それぞれ、１－メトキシプロパン－２－イルアセテート及び１－メトキシプロパン－２－オールの略語である。

【００２４】

ここで使用する各章の表題は、文書構成を目的としたものであって、記載の主題を限定するものと解釈するべきではない。限定はされないが特許、特許出願、論文、書籍及び専門書を始めとした本願で引用する全ての文献または文献の一部は、全ての目的に関してそれらの内容の全てが本明細書中に掲載されたものとする。ここに掲載されたものとする文

献及び類似の資料の一つ以上における用語の定義が、本願明細書におけるものと矛盾する場合は、本願の定義が優先する。

【００２５】

他に指示がなければ、「アルキル」は、線状または分岐状（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ｔｅｒｔ－ブチル及び類似の基）または環状（例えば、シクロヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル及び類似の基）、または多環式（例えば、ノルボルニル、アダマンチル及び類似の基）であることができる炭化水素基を指す。これらのアルキル部分は、以下に記載のように置換されていてもまたは置換されていなくともよい。「アルキル」という用語は、Ｃ１～Ｃ８炭素を有するこのような部分を指す。構造上の理由から、線状アルキルはＣ１から始まり、他方で、分岐状アルキル及び環状アルキルはＣ３から始まり、そして多環式アルキルはＣ５から始まると理解される。更に、以下に記載のアルキルから誘導される部分、例えばアルキルオキシ及びパーフルオロアルキルは、他に記載がなければ、同じ炭素数範囲を有すると理解される。上記とは異なるアルキル基の長さが規定される場合は、アルキルの前記の定義は、前記の全てのタイプのアルキル部分を包含する点でなおも有効であり、及び所与のタイプのアルキル基の最小炭素数に関しての前記の構造に関する考慮はなおも該当する。

【００２６】

アルキルオキシ（別称ではアルコキシ）は、オキシ（－Ｏ－）部分を介して結合したアルキル基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、１，２－イソプロポキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ及び類似の基）を指す。これらのアルキルオキシ部分は、以下に記載のように置換されていてもまたは置換されていなくともよい。

【００２７】

ハロまたはハライドは、一つの結合手によって有機部分に結合するハロゲン、Ｆ、Ｃｌ、ＢｒまたはＩを指す。

【００２８】

ここで使用する場合、ラクトンという用語は、モノラクトン類（例えば、カプロラクトン）及びジラクトン類（例えばラクチド）の両方を包含する。

【００２９】

ハロアルキルは、水素のうちの少なくとも一つが、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、または１超のハロ部分が存在する場合にはこれらの混合物の群から選択されるハライドによって置き換えられている、上述したものなどの、線状、環状または分岐状の飽和アルキル基を指す。フルオロアルキルは、これらの部分の特定のサブグループである。

【００３０】

パーフルオロアルキルは、水素の全てがフッ素に置き換えられた先に定義した線状、環状または分岐状飽和アルキル基（例えば、トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロシクロヘキシル及び類似の基）を指す。

【００３１】

構造（Ａ）のコポリマー

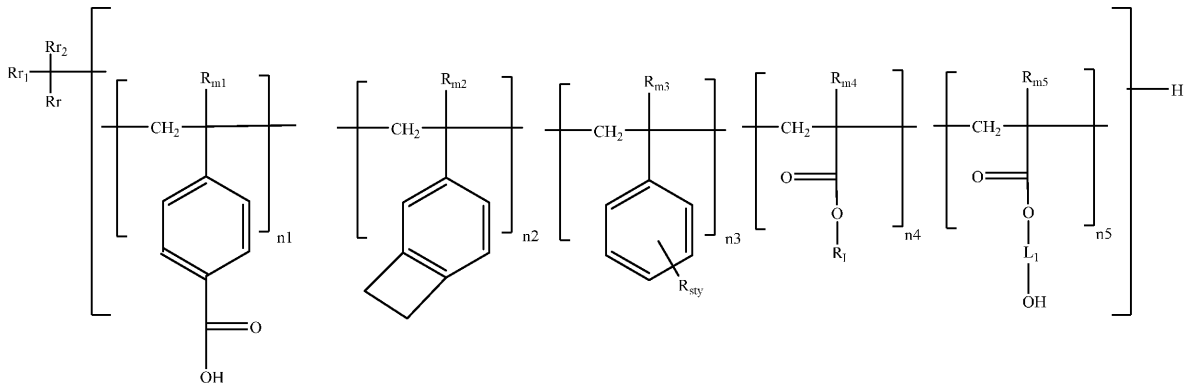
本発明の一つの態様は、構造（Ａ）の本発明のランダムコポリマーであって、

・カルボン酸を有する構造（Ｉ）の繰り返し単位、但し、R_{m1}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、そしてｎ１はこの繰り返し単位の全数であり、及びこの繰り返し単位は、前記コポリマー中で約１．０モル％から約５．０モル％までの範囲である；

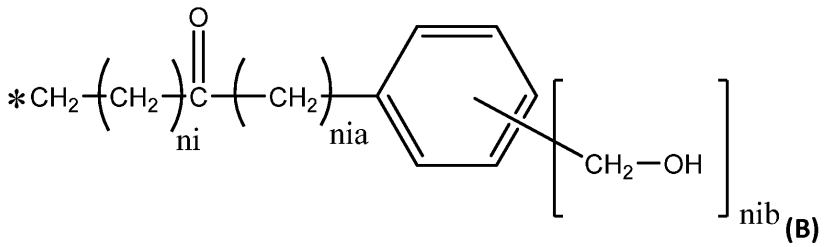
・４－ビニルベンゾシクロブテンから誘導される構造（ＩＩ）の繰り返し単位、但し、R_{m2}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、そしてｎ２はこの繰り返し単位の全数であり、及びこの繰り返し単位は、前記コポリマー中で約５．０モル％から約３５．０モルまでの範囲である；

・構造（ＩＩＩ）のスチレン系繰り返し単位、但し、R_{m3}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、R_{sty}はＨ、Ｃ１～Ｃ８アルキル及びＣ１～Ｃ４アルキルオキシから選択され、そしてｎ３はこの繰り返し単位の全数であり、及びこの繰り返し単位は、前記コポリ

マー中で約２５モル％から約９４．０モル％までの範囲である；
・アルキルアクリレートまたはアルキル２－メチレンアルカノエートから誘導される構造（ＩＶ）の繰り返し単位、但し、R_{m4}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、R_IはＣ１～Ｃ８アルキルであり、そしてｎ４はこの繰り返し単位の全数であり、及びこの繰り返し単位は、前記コポリマー中で０モル％から約６４モル％までの範囲である；
・ヒドロキシ官能化アルキルアクリレートまたはアルキル２－メチレンアルカノエートから誘導される構造（Ｖ）の繰り返し単位、但し、R_{m5}はＨまたはＣ１～Ｃ４アルキルであり、L_1はＣ２～Ｃ８アルキレン部分であり、そしてｎ５はこの繰り返し単位の全数であり、及びこの繰り返し単位は、前記コポリマー中で０モル％から約３モル％までの範囲である；　及び
・一方はＨであり、他方はＲｒ、R_{r1}及びR_{r2}で置換されたメチル部分である、構造（Ａ）に示される二つの末端基、但し、R_{r1}はＣ１～Ｃ８アルキルであり、R_{r2}はＣ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分（－アルキレン－ＯＨ）、Ｃ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分（－アルキレン－CO_2H）、または構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分から選択され、ここで、ｎｉは０から５までの範囲の整数であり、ｎｉａは１から５までの整数であり、ｎｉｂは１から５までの整数であり、そして「＊」は、この部分の結合点を表し、
Ｒｒは、シアノ部分（－ＣＮ）またはカルボニルアルキル部分（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒｉ）であり、ここでＲｉはＣ１～Ｃ８アルキルまたはアリール部分である；
を含み、及び更に
構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位の個々のモル％の合計は、前記コポリマー中に存在する全繰り返し単位の１００モル％未満であるかまたは１００モル％に等しい、
ランダムコポリマーである。
【００３２】
【化２】



(A)



(B)

先に記載した構造（Ａ）の本発明のランダムコポリマーの他の観点の一つでは、構造（ＩＩＩ）の前記繰り返し単位は約３０モル％から約６０モル％までの範囲であり、そして構造（ＩＶ）の繰り返し単位は０モル％から約４５モル％までの範囲である。
【００３３】
繰り返し単位（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）を含むコポリマー

構造（Ａ）の前記の本発明のコポリマーの一つの観点では、前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の繰り返し単位から本質的になる。この態様の他の観点の一つでは、前記コポリマーは、繰り返し単位が、構造（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の繰り返し単位からなるものである。

【００３４】

ここに記載の構造（Ａ）の前記の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、構造（Ｉ）の前記繰り返し単位は約１モル％から約５モル％までの範囲であり、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は約５モル％から約９モル％までの範囲であり、構造（ＩＩＩ）の前記繰り返し単位は約９０モル％から約９４モル％までの範囲であり、及び更に、構造（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の繰り返し単位の個々のモル％の合計は、前記コポリマーの全繰り返し単位の１００モル％に等しい。

【００３５】

ここに記載の構造（Ａ）の前記の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、R_{m1}、R_{m2}及びR_{m3}はＨである。

【００３６】

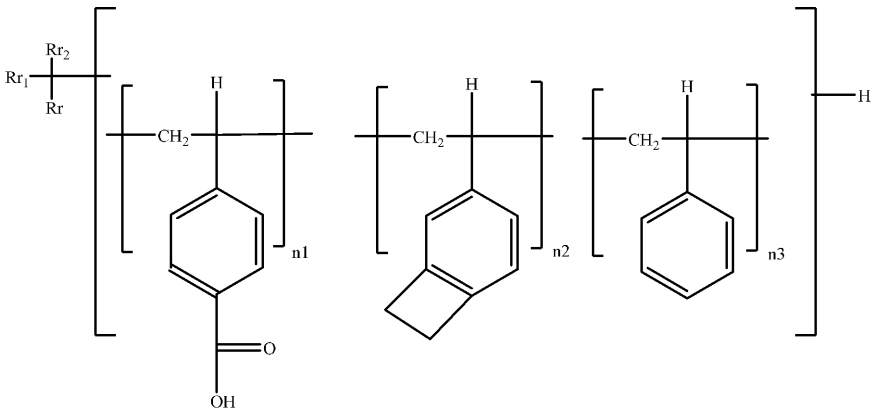
構造（Ａ）の前記の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、R_{sty}はＨである。

【００３７】

ここに記載の構造（Ａ）の前記の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは構造（Ａ－１）を有する。

【００３８】

【化３】

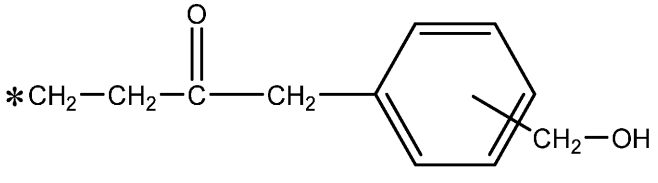


(Ia) (IIa) (IIIb) (A 1)

構造（Ａ）の前記の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、Ｒｒ、R_{r1}及びR_{r2}で置換されたメチル部分である前記の末端基において、R_{r1}はメチルである。他の観点の一つでは、R_{r2}はＣ１～Ｃ８アルキルである。更に別の観点の一つでは、R_{r2}はＣ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分である。なお更に別の観点の一つでは、R_{r2}はＣ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分である。なお更に別の観点の一つでは、R_{r2}は、構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分であり、及びこの態様の他の観点の一つでは、構造（Ｂ）は構造（Ｂ－１）を有する。この態様の他の観点の一つでは、ＲｒはＣＮである。この態様の他の観点の一つでは、Ｒｒは前記カルボニルアルキル部分である。

【００３９】

【化４】



(B-1)

繰り返し単位（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）を含むコポリマー

構造（Ａ）の前記の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは構造（Ａ－２）を有し、ここで

・構造（Ｉ）の前記繰り返し単位は約１モル％から約５モル％までの範囲であり、
・構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は約１５モル％から約３５モル％までの範囲であり、
・構造（ＩＩＩ）の前記繰り返し単位は約２５モル％から約６９モル％までの範囲であり、及び
・構造（ＩＶ）の前記繰り返し単位は約５モル％から約４９モル％までの範囲である。

【００４０】

この態様の他の観点の一つでは、構造（Ａ－２）の前記の本発明のコポリマーは、

・構造（Ｉ）の前記繰り返し単位が約１モル％から約５モル％までの範囲であり、
・構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が約１５モル％から約３５モル％までの範囲であり、
・構造（ＩＩＩ）の前記繰り返し単位が約３０モル％から約６０モル％までの範囲であり、及び
・構造（ＩＶ）の前記繰り返し単位が約１５モル％から約４５モル％までの範囲である、

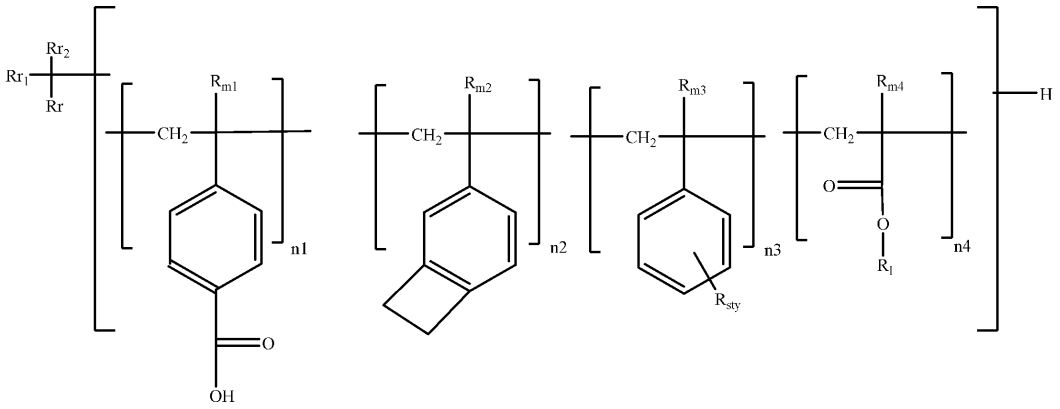
ものである。

【００４１】

構造（Ａ－２）のコポリマーの一つの観点では、それの繰り返し単位は、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位から本質的になる。この態様の他の観点の一つは、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位からなる。この態様の他の観点の一つでは、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位の個々のモル％の合計は、前記コポリマー中の全繰り返し単位の１００モル％に等しい。

【００４２】

【化５】



(I) (II) (III) (IV) (A-2)

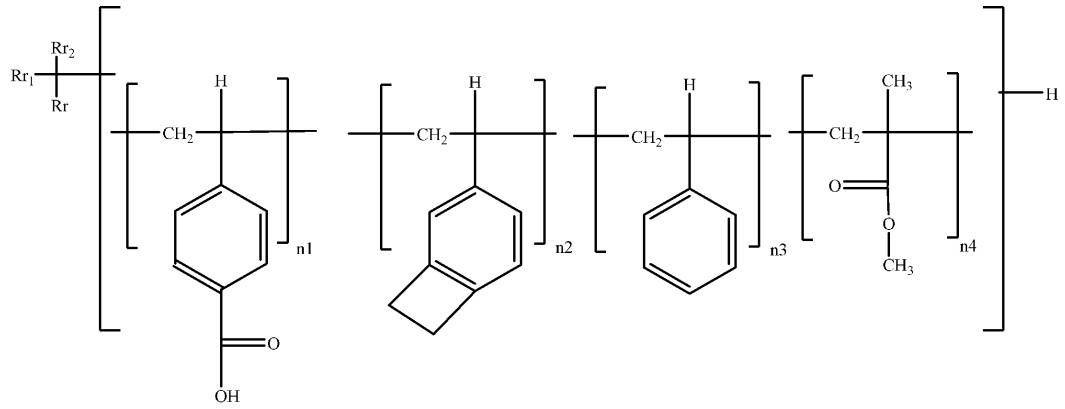
構造（Ａ－２）の前記本発明のコポリマーの一つの観点では、R_{m1}、R_{m2}及びR_{m3}はＨでありかつR_{m4}はＨである。他の観点の一つでは、R_{m1}、R_{m2}及びR_{m3}はＨであり、かつR_{m4}はメチルである。更に別の観点の一つでは、R_{sty}はＨである。

【００４３】

ここに記載の構造（Ａ－２）の前記本発明のコポリマーの一つの観点では、これは構造（Ａ－３）を有する。

【００４４】

【化６】

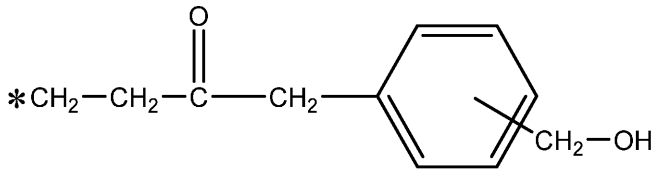


(I) (II) (III) (IV) (A-3)

ここに記載の構造（Ａ－２）または（Ａ－３）の前記本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、Ｒｒ、Ｒｒ$_1$及びＲｒ$_2$で置換されたメチル部分である前記末端基において、Ｒｒ$_1$はメチルである。この態様の他の観点の一つでは、Ｒｒ$_2$はＣ１～Ｃ８アルキルである。他の観点の一つでは、Ｒｒ$_2$はＣ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分である。更に別の観点の一つでは、Ｒｒ$_2$はＣ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分である。なお更に別の観点の一つでは、Ｒｒ$_2$は、構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分であり、そしてこの態様の他の観点の一つでは、これは構造（Ｂ－１）を有する。この態様の他の観点の一つでは、ＲｒはＣＮである。他の観点の一つでは、Ｒｒは前記カルボニルアルキル部分である。

【００４５】

【化７】



(B-1)

構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）を含むコポリマー

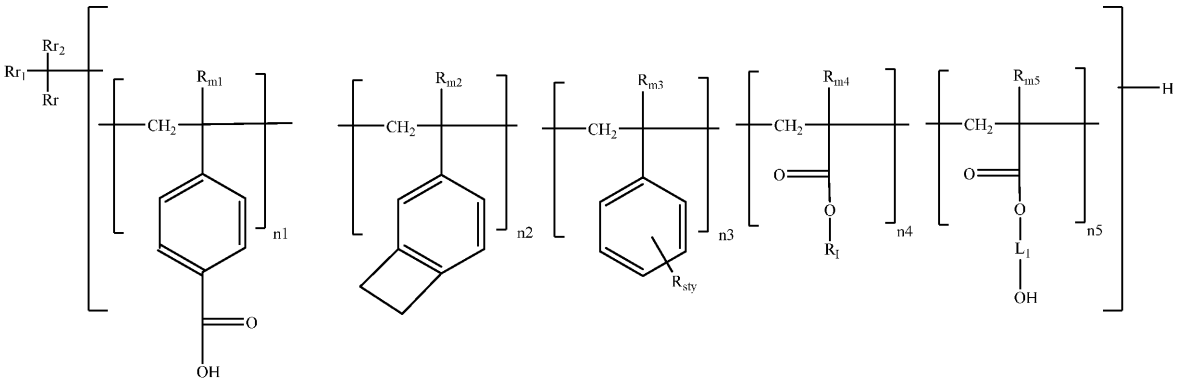
構造（Ａ）の前記本発明のコポリマーの一つの観点において、

・構造（Ｉ）の前記繰り返し単位は約１モル％から約５モル％までの範囲であり、
・構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は約１５モル％から約３５モル％までの範囲であり、
・構造（ＩＩＩ）の前記繰り返し単位は約３０モル％から約６０モル％までの範囲であり、
・構造（ＩＶ）の前記繰り返し単位は約１５モル％から約４５モル％までの範囲であり、
・構造（Ｖ）の前記繰り返し単位は約１モル％から約３モル％までの範囲である。

【００４６】

この態様の一つの観点では、その繰り返し単位は、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位から本質的になる。この態様の他の観点の一つでは、これは構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位からなる。この態様の他の観点の一つでは、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位の個々のモル％の合計は、前記コポリマー中の全繰り返し単位の１００モル％に等しい。この態様の他の観点の一つでは、Ｒ$_{m1}$、Ｒ$_{m2}$、Ｒ$_{m3}$、Ｒ$_{m4}$及びＲ$_{m5}$はＨである。この態様の他の観点の一つでは、Ｒ$_{m1}$、Ｒ$_{m2}$及びＲ$_{m3}$はＨであり、かつＲ$_{m4}$及びＲ$_{m5}$はメチルである。この態様の他の観点の一つでは、Ｒ$_{sty}$はＨである。

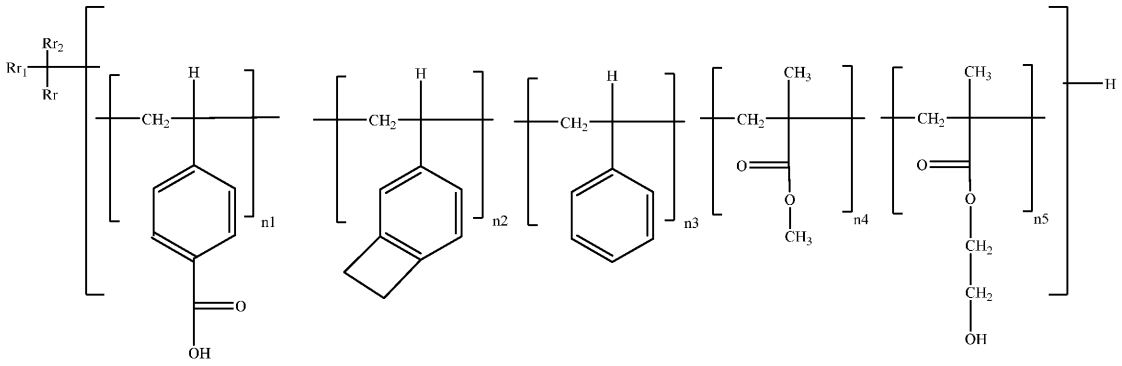
【００４７】
【化８】



(I) (II) (III) (IV) (V) (A)

構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位の全てがここに記載の一つのポリマー中に存在するここに記載の態様の一つの観点では、これは、より具体的な構造（Ａ－４）を有する。

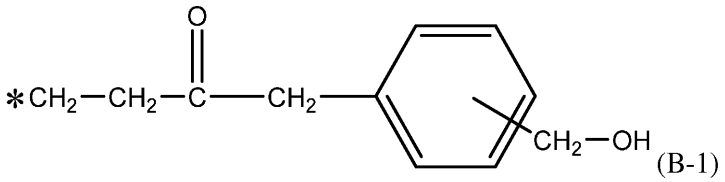
【００４８】
【化９】



(I) (II) (III) (IV) (V) (A-4)

構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位の全てが一つのポリマー中に存在しかつ構造（Ａ）または（Ａ－４）のいずれかを有するここに記載の態様の他の観点の一つでは、Ｒｒ、Rr_1及びRr_2で置換されたメチル部分である前記末端基において、Rr_1はメチルである。この態様の他の観点の一つでは、Rr_2はＣ１～Ｃ８アルキルである。この態様の更に別の観点の一つでは、Rr_2はＣ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分である。この態様のなお更に別の観点の一つでは、Rr_2はＣ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分である。この態様のなお更に別の観点の一つでは、Rr_2は、構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分であり、及びこの態様の他の観点の一つでは、これは構造（Ｂ－１）を有する。更に別の観点の一つでは、ＲｒはＣＮである。更に別の観点の一つでは、Ｒｒは前記カルボニルアルキル部分である。

【００４９】
【化１０】



(B-1)

本発明のコポリマーを含む組成物

構造（Ａ）のコポリマーを含む組成物

本発明の他の観点の一つは、ここに記載の構造（Ａ）のコポリマーと、有機系スピンキャスト溶剤とを含む、架橋できるかまたは架橋とグラフト化とを組み合せてできる組成物である。

【００５０】

架橋できるかまたは架橋とグラフト化とを組み合せてでき、そうして非極性ピン止め層を形成する、繰り返し単位として、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）の繰り返し単位のみを含む構造（Ａ）のコポリマーを含む組成物。

【００５１】

本発明の他の観点の一つは、コポリマー及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、架橋できるかまたは架橋とグラフト化とを組み合せてできる組成物であって、前記コポリマーが、構造（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の繰り返し単位のみを含むものかまたはここに記載のより具体的な構造（Ａ－１）を有するものであり、ここに記載のように非極性ピン止め層を形成できる組成物である。

【００５２】

架橋とグラフト化とを組み合せてでき、そうして非極性ピン止め層を形成する、繰り返し単位として、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）の繰り返し単位のみを含む構造（Ａ）のコポリマーを含む組成物。

【００５３】

本発明の他の観点の一つは、コポリマー及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、架橋とグラフト化とを組み合せてできる組成物であって、前記コポリマーが、構造（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の繰り返し単位のみを含むかまたはより具体的な構造（Ａ－１）を有するものであり、但し、Rr_2は、Ｃ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分、Ｃ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分、構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分、及び構造（Ｂ－１）のベンジル系アルコール含有部分からなる群から選択され、そしてここに記載のように非極性ピン止め層を形成することができる組成物である。

【００５４】

架橋のみでき、そうして非極性ピン止め層を形成する、繰り返し単位として、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）の繰り返し単位のみを含む構造（Ａ）のコポリマーを含む組成物

本発明の他の観点の一つは、コポリマー及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、架橋できる組成物であって、前記コポリマーが、構造（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の繰り返し単位のみを含むかまたはより具体的な構造（Ａ－１）を有するものであり、但し、Rr_2はＣ１～Ｃ８アルキルであり、そしてここに記載のように、非極性ピン止め層を形成することができる、組成物である。

【００５５】

架橋できるかまたは架橋とグラフト化とを組み合せてできる、繰り返し単位として、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）の繰り返し単位のみを含む構造（Ａ）のコポリマーを含む組成物。

【００５６】

本発明の他の観点の一つは、コポリマー及び有機系スピンキャスト溶剤を含み、架橋できるかまたは架橋とグラフト化とを組み合せてできる組成物であって、前記コポリマーが、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位のみを含むかまたはより具体的な構造（Ａ－２）または（Ａ－３）を有するものであり、そしてここに記載のように非極性ピン止め層を形成することができる組成物である。

【００５７】

繰り返し単位として構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位のみを含む、構造（Ａ）のコポリマーを含み、架橋できるかまたは架橋とグラフト化とを組み合せてでき、そうして中性層を形成する組成物。

【００５８】
本発明の他の観点の一つは、コポリマー及び有機系スピンキャスト溶剤を含み、架橋とグラフト化とを組み合せてできる組成物であって、前記コポリマーが、ここに記載の構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位のみを含むかまたはより具体的な構造（Ａ－２）または（Ａ－３）を有し、但し、$Ｒｒ_{2}$は、Ｃ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分、Ｃ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分、構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分、及び構造（Ｂ－１）のベンジル系アルコール含有部分からなる群から選択される、組成物である。
【００５９】
架橋とグラフト化とを組み合せてでき、そうして中性層を形成する、繰り返し単位として、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位のみを含む構造（Ａ）のコポリマーを含む組成物。
【００６０】
本発明の他の観点の一つは、コポリマー及び有機系スピンキャスト溶剤を含み、架橋できる組成物であって、前記コポリマーが、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位のみを含むかまたはより具体的な構造（Ａ－２）または（Ａ－３）を有するものであり、ここで$Ｒｒ_{2}$はＣ１～Ｃ８アルキルであり、ここに記載したように中性層を形成することができる、組成物である。
【００６１】
架橋だけすることができ、そうして中性層を形成する、繰り返し単位として、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位のみを含む構造（Ａ）のコポリマーを含む組成物。
【００６２】
本発明の他の観点の一つは、コポリマー及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、架橋できるかまたは架橋とグラフト化とを組み合せてできる組成物であって、前記コポリマーが、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位を含むかまたはより具体的な構造（Ａ－４）を有するものであり、ここに記載したように中性層を形成することができる、組成物である。
【００６３】
架橋できるかまたは架橋とグラフト化とを組み合せてでき、そうして中性層を形成する、繰り返し単位として、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位のみを含む、構造（Ａ）のコポリマーを含む組成物。
【００６４】
本発明の他の観点の一つは、架橋できるかまたは架橋とグラフト化とを組み合せてできる、組成物であって、コポリマーが、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位を含むかまたはより具体的な構造（Ａ－４）を有するものであり、ここに記載したように中性層を形成することができる、組成物である。
【００６５】
架橋とグラフト化とを組み合せてでき、そうして中性層を形成する、繰り返し単位として、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位を含む、構造（Ａ）のコポリマーを含む組成物。
【００６６】
本発明の他の観点の一つは、架橋とグラフト化とを組み合せてできる組成物であって、コポリマーが、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位を含むかまたはより具体的な構造（Ａ－４）を有するものであり、ここで、$Ｒｒ_{2}$は、Ｃ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分、Ｃ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分、構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分、及び構造（Ｂ－１）のベンジル系アルコール含有部分からなる群から選択され、ここに記載のように中性層を形成することができる、組成物である。
【００６７】

架橋だけすることができ、そうして中性層を形成する、繰り返し単位として、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位を含む、構造（Ａ）のコポリマーを含む組成物。

【００６８】

本発明の他の観点の一つは、コポリマー及び有機系スピンキャスト溶剤を含む、架橋できる組成物であって、前記コポリマーが、構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位を含むかまたはより具体的な構造（Ａ－４）を有し、ここでRr_2はＣ１～Ｃ８アルキルであり、ここに記載のように中性層を形成することができる、組成物である。

【００６９】

本発明のコポリマーを含む組成物を用いた方法

本発明の他の観点の一つは、コポリマーの架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：

ｉ）ここに記載の構造（Ａ）を有する本発明のコポリマーのいずれか一つを含む、ここに記載の組成物のいずれか一つを用いて、基材上にコーティングを形成するステップ、

ｉｉ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及びコポリマーの架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、

ｉｉｉ）ステップｉｉ）の架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃に加熱して、完全に架橋されたまたは完全に架橋及びグラフト化されたコポリマーコーティングを形成するステップ、

を含む、方法である。

【００７０】

非極性ピン止め層を形成する方法

本発明の他の観点の一つは、架橋されたまたはグラフト化及び架橋された非極性ピン止めコーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：

ｉａ）ここに記載の構造（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の繰り返し単位のみを含む、ここに記載の本発明のコポリマーのいずれか一つを含む、ここに記載の組成物のいずれか一つを用いて、基材上にコーティングを形成するステップ、

ｉｉａ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及び架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、

ｉｉｉａ）ステップｉｉａ）の架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋されたまたは完全に架橋及びグラフト化された非極性ピン止めコーティングを形成するステップ、

を含む、方法である。

【００７１】

本発明の他の観点の一つは、グラフト化及び架橋された非極性ピン止めコーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：

ｉｂ）ここに記載の構造（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の繰り返し単位のみを含む、ここに記載の本発明のコポリマーのいずれか一つを含む、ここに記載の組成物のいずれか一つを用いて、基材上にコーティングを形成するステップ、但し、Rr_2は、Ｃ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分、Ｃ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分、構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分、及び構造（Ｂ－１）のベンジル系アルコール含有部分からなる群から選択される、

ｉｉｂ）前記コーティングを約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及び架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、

ｉｉｉｂ）ステップｉｉｂ）の架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋及びグラフト化された非極性ピン止めコーティングを形成するステップ、

を含む、方法である。

【００７２】
本発明の他の観点の一つは、架橋された非極性ピン止めコーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｃ）ここに記載の構造（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の繰り返し単位のみを含む、ここに記載の本発明のコポリマーのいずれか一つを含む、ここに記載の組成物のいずれか一つを用いて、基材上にコーティングを形成するステップ、但し、$Ｒｒ_{2}$はＣ１～Ｃ８アルキルである、
ｉｉｃ）前記コーティングを約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉｃ）ステップｉｉｃ）の架橋されたコーティングを約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋された非極性ピン止めコーティングを形成するステップ、
を含む、方法である。
【００７３】
構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位のみを含むコポリマーを用いた中性層の形成方法
本発明の他の観点の一つは、架橋されたまたはグラフト化及び架橋された中性コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｄ）ここに記載の構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位のみを含む、ここに記載の本発明のコポリマーのいずれか一つを含む、ここに記載の組成物のいずれか一つを用いて、基材上にコーティングを形成するステップ、
ｉｉｄ）前記コーティングを約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及び架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉｄ）ステップｉｉｄ）の架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋された非極性ピン止めコーティングを形成するステップ、
を含む、方法である。
【００７４】
本発明の他の観点の一つは、グラフト化及び架橋された中性コーティングを基材上に形成する方であって、次のステップ：
ｉｅ）ここに記載の構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位のみを含む、ここに記載の本発明のコポリマーのいずれか一つを含む、ここに記載の組成物のいずれか一つを用いて、コーティングを基材上に形成するステップ、但し、$Ｒｒ_{2}$は、Ｃ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分、Ｃ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分、構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分、及び構造（Ｂ－１）のベンジル系アルコール含有部分からなる群から選択される、
ｉｉｅ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及びグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉｅ）ステップｉｉｅ）の架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全にグラフト化及び架橋された中性コーティングを形成するステップ、
を含む、方法である。
【００７５】
本発明の他の観点の一つは、架橋された中性コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｆ）ここに記載の構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の繰り返し単位のみを含む、ここに記載の本発明のコポリマーのいずれか一つを含む、ここに記載の組成物のいずれか一つを用いて、コーティングを基材上に形成するステップ、但し、$Ｒｒ_{2}$は、Ｃ１～Ｃ８アルキルである、
ｉｉｆ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及び架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、

ｉｉｉｆ）ステップｉｉｆ）の架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋された中性コーティングを形成するステップ、
を含む、方法である。
【００７６】
構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位のみを含むコポリマーを用いた中性層の形成方法
本発明の他の観点の一つは、架橋されたまたはグラフト化及び架橋された中性コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｇ）ここに記載の構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位のみを含む、ここに記載の本発明のコポリマーのいずれか一つを含む、ここに記載の組成物のいずれか一つを用いて、コーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉｇ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及び架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉｇ）ステップｉｉｇ）の架橋されたまたはグラフト化及び架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋されたまたは完全にグラフト化及び架橋された中性コーティングを形成するステップ、
を含む、方法である。
【００７７】
本発明の他の観点の一つは、架橋及びグラフト化された中性コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｈ）ここに記載の構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位のみを含む、ここに記載の本発明のコポリマーのいずれか一つを含む、ここに記載の組成物のいずれか一つを用いて基材上にコーティングを形成するステップ、但し、Rr_2は、Ｃ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分、Ｃ１～Ｃ８アルキレンカルボン酸部分、構造（Ｂ）のベンジル系アルコール含有部分、及び構造（Ｂ－１）のベンジル系アルコール含有部分からなる群から選択される、
ｉｉｈ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し、及びグラフト化及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉｈ）ステップｉｉｈ）のグラフト化及び架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全にグラフト化及び架橋された中性コーティングを形成するステップ、
を含む、方法である。
【００７８】
本発明の他の観点の一つは、架橋された中性コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉ’）ここに記載の構造（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）及び（Ｖ）の繰り返し単位のみを含む、ここに記載の本発明のコポリマーのいずれか一つを含む、ここに記載の組成物のいずれか一つを用いてコーティングを基材上に形成するステップ、但し、Rr_2は、Ｃ１～Ｃ８アルキルである、
ｉｉ’）前記コーティングを約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去し及び架橋されたコーティングを形成するステップ、
ｉｉｉ’）ステップｉｉ’）の架橋されたコーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋された中性コーティングを形成するステップ、
を含む、方法である。
【００７９】
本発明の中性層を用いたブロックコポリマーの自己集合方法
本発明の他の観点の一つは、自己集合したブロックコポリマーコーティングを、中性コーティング上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｊ）中性層コーティングを形成するここに記載の本発明の方法のいずれかに従い中性コ

ーティングを形成するステップ、
ｉｉｊ）ブロックコポリマーを、前記中性コーティング上に施用し、そしてブロックコポリマーコーティングの誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、
を含む、方法である。
【００８０】
本発明の中性層を用いたグラフォエピタキシ誘導自己集合方法
本発明の他の観点の一つは、画像を形成するために使用されるブロックコポリマーコーティングのグラフォエピタキシ誘導自己集合方法であって、次のステップ：
ｉｋ）中性層コーティングを形成するここに記載の本発明の方法のいずれかに従い中性コーティングを形成するステップ、
ｉｉｋ）フォトレジストコーティングのコーティングを前記中性コーティング上に供し、そしてこのフォトレジストコーティング中にパターンを形成するステップ、
ｉｉｉｋ）耐エッチング性のブロックと高度にエッチング可能なブロックとを含むブロックコポリマーを、前記フォトレジストパターン上に施用し、そして誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、及び
ｉｖｋ）ブロックコポリマーをエッチングし、それにより、基材の領域を覆う前記コポリマーの高度にエッチング可能なブロックを除去し及び同時に、これらの領域において選択的に基材中にパターンを形成するステップ、
を含む、方法である。
【００８１】
該方法の他の観点の一つでは、フォトレジストコーティング中のパターンは、電子線リソグラフィ、ブロードバンドＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍ液浸リソグラフィ、１３．５ｎｍＥＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍディープＵＶリソグラフィ、２４８ｎｍディープＵＶリソグラフィ、３６５ｎｍＵＶリソグラフィ及び４３６ｎｍＵＶリソグラフィからなる群から選択される画像形成リソグラフィによって形成される。
【００８２】
本発明の中性層を用いたケモエピタキシ誘導自己集合方法
本発明の他の観点の一つは、画像を形成するために使用されるブロックコポリマーコーティングのケモエピタキシ誘導自己集合方法であって、次のステップ：
ｉｌ）中性層コーティングを形成するここに記載の本発明の方法のいずれかに従い、中性コーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉｌ）フォトレジストコーティングのコーティングを、前記中性コーティング上に供し、そしてこのフォトレジストコーティング中にパターンを形成し、それにより、中性コーティングがレジストで覆われていない領域を形成するステップ、
ｉｉｉｌ）覆われていない中性コーティングを処理して、それを除去して、ピン止め領域を形成するステップ、
ｉｖｌ）前記フォトレジストを除去し、未処理の中性コーティングを裸出して、中性及びピン止め領域を含むケモエピタキシパターンを形成するステップ、
ｖｌ）耐エッチング性のブロックと高度にエッチング可能なブロックとを含むブロックコポリマーを、前記中性コーティング上に施用し、そして誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、及び
ｖｉｌ）前記ブロックコポリマーをエッチングし、それにより、基材の領域を覆う前記ブロックコポリマーの高度にエッチング可能なブロックを除去し及び同時に、これらの領域において選択的に基材中にパターンを形成するステップ、
を含む、方法である。
【００８３】
該方法の他の観点の一つでは、フォトレジストコーティング中のパターンは、電子線リソグラフィ、ブロードバンドＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍ液浸リソグラフィ、１３．５ｎｍＥＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍディープＵＶリソグラフィ、２４８ｎｍディープＵＶリソグラフィ、３６５ｎｍＵＶリソグラフィ及び４３６ｎｍＵＶリソグラフィからなる

群から選択される画像形成リソグラフィによって形成される。
【００８４】
本発明の非極性ピン止め層を用いた、ケモエピタキシ誘導自己集合方法
本発明の他の観点の一つは、画像を形成するために使用されるブロックコポリマーコーティングのケモエピタキシ誘導自己集合方法であって、次のステップ：
ｉｍ）非極性ピン止めコーティングを形成するここに記載の本発明の方法のいずれか一つに従い、非極性ピン止めコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉｍ）フォトレジストコーティングのコーティングをピン止めコーティング上に供するステップ、
ｉｉｉｍ）前記フォトレジストコーティング中にパターンを形成し、それにより、ピン止めコーティングがレジストで覆われていない領域を形成するステップ、
ｉｖｍ）覆われていないピン止めコーティングを処理してそれを除去して、裸の基材領域を形成するステップ、
ｖｍ）フォトレジストを除去し、未処理のピン止めコーティング及び基材の裸の領域の両方を裸出するステップ、
ｖｉｍ）裸の基材の領域において中性コーティングを施用して、中性及びピン止め領域を含むケモエピタキシパターンを形成するステップ、
ｖｉｉｍ）耐エッチング性のブロックと高度にエッチング可能なブロックとを含むブロックコポリマーを、前記ケモエピタキシパターン上に施用し、そして誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、及び
ｖｉｉｉｍ）ブロックコポリマーをエッチングし、それにより、基材の領域を覆う前記コポリマーの高度にエッチング可能なブロックを除去し及び同時に、これらの領域において選択的に基材中にパターンを形成するステップ、
を含む、方法である。
【００８５】
該方法の他の観点の一つでは、フォトレジストコーティング中のパターンは、電子線リソグラフィ、ブロードバンドＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍ液浸リソグラフィ、１３．５ｎｍＥＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍディープＵＶリソグラフィ、２４８ｎｍディープＵＶリソグラフィ、３６５ｎｍＵＶリソグラフィ及び４３６ｎｍＵＶリソグラフィからなる群から選択される画像形成リソグラフィによって形成される。
【００８６】
本発明の他の観点の一つは、自己集合、グラフォエピタキシ誘導自己集合及びケモエピタキシ方法のうちのいずれか一つで形成されたパターンを用いて製造された微細電子デバイスである。
【００８７】
本発明の更に別の観点の一つは、コーティングされた基材または電子デバイスの製造における、ここに開示または特許請求される組成物の使用である。
【実施例】
【００８８】
化学品及び特性付け用装置
他に指示がなければ、化学品は、ミリポア－シグマコーポレーション（Ｓｔ．Ｌｏｕｉｓ，Ｍｉｓｓｏｕｒｉ）から入手した。
【００８９】
^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルは、ブルーカー社製Ａｄｖａｎｃｅ　ＩＩＩ　４００ＭＨｚスペクトロメータを用いて記録した。
【００９０】
リソグラフィ実験は、ＴＥＬ　Ｃｌｅａｎ　ＡＣＴ８トラックを用いて行った。ＳＥＭ画像は、アプライドマテリアルズ社製ＮａｎｏＳＥＭ＿３Ｄ走査電子顕微鏡を用いて撮影した。画像は、５ＦＯＶ倍率または１００ＦＯＶ倍率（視野（ＦＯＶ）＝１、２及び５ＦＯＶを用いて５μｍ）のいずれかで示す。エッチング実験は、メチルメタクリレートとス

チレンとの自己集合膜ブロックコポリマーにとって標準的な等方性酸素エッチング条件を用いて行った。

【００９１】

他に指示がなければ、分子量測定（別の言い方ではM_n多分散性）は、１００Å、５００Å、10^3Å、10^5Å及び10^6Åμ－ウルトラスチラゲルカラムを備えたゲル浸透クロマトグラフィ（ＰＳＳ　Ｉｎｃ．社、独国）によって、溶離液としてＴＨＦ溶剤を用いて行った。ポリスチレンポリマー標準をキャリブレーションに使用した。ＧＰＣは、１００Å、５００Å、10^3Å、10^5Å及び10^6Åμ－ウルトラスチラゲルカラムを備えたアジレント社製ゲル浸透クロマトグラフィシステムを用いて測定した。ＰＳキャリブレーション標準に対し、第一のＰ（ＳＤＰＥ）ブロックはM_n（ＧＰＣ）＝４５，０４８ｇ／モル及びM_w/M_n＝１．０４を有することを示した。ゲル浸透クロマトグラフィ：ＴＨＦ溶液中１ｍｇ／ｍＬを、０．１μＬを使用して、ポリスチレンキャリブレートＧＰＣツール中に、１ｍＬ／分ＴＨＦフローで注入した。

【００９２】

試験用ポリマー材料の合成

参照用ブロックコポリマー合成例１

Ｐ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ）（２６ｋ－ｂ－３０ｋ）の合成

Ｐ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ）（２６Ｋ－ｂ－３０Ｋ）を、例２と同じ手順を用いて合成した。目的のＭｎ、及びＰＳとＰＭＭＡブロックとの組成を達成するために、開始剤の量及びモノマー量を変えた。手短に言えば、２０ｇ（１９２ｍｍｏｌ）のスチレンを、０．５５ｍＬ（１．４Ｍ溶液）のｓｅｃ－ブチルリチウムを用いて重合した。次いで、２．５ｍＬの無水トルエン中の０．１６ｇ（０．７ｍｍｏｌ）の１，１’－ジフェニルエチレン（ＤＰＥ）をアンプルを介して反応器中に加えた。この反応混合物の橙色は暗い赤煉瓦色に変化した。これは、スチリルリチウム活性センターが、非局在化ＤＰＥ付加カルバニオンに転化したことを示唆する。２分間の攪拌後、少量（２ｍＬ）の反応混合物を、ＰＳブロック分子量分析のために採取した。次いで、メチルメタクリレート（２２．８５ｇ、２３０ｍｍｏｌ）をアンプルを介して加えた。この反応を３０分後に１ｍＬの脱気したメタノールを用いて停止した。１０％の水を含む過剰のイソプロパノール（ポリマー溶液の５倍）中に析出させてブロックコポリマーを回収し、濾過し、そして真空下に５５℃で１２時間乾燥して、４６．９モル％のポリスチレンブロック及び５３．１モル％のポリメチルメタクリレートブロックからなる４０ｇのＰ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ）（９４％収率）を与えた。ＧＰＣから得られたジブロックコポリマー分子量は、$M_{n,PS-b-PMMA}$＝４６，９７８ｇ／ｍｏｌ及びM_w/M_n＝１．０２である。

【００９３】

参照用ブロックコポリマー溶液（Ｒｅｆ　ＳＯＬ１）

参照用ブロックコポリマー合成例１を、１．７重量％溶液としてＰＧＭＥＡ中に溶解し、そして０．２ミクロンＰＴＦＥフィルターに通して濾過した。この溶液を、以下に記載のように、本発明の中性層及び本発明の非極性ピン止め層の両方を評価するために行った中性さの実験に使用した。

【００９４】

Ｌ／Ｓ及びコンタクトホール自己集合についての本発明の中性層試験

本発明の中性層の例及び試験の概要

ここでは、ＳｉＡＲＣ並びにＳｉＯｘ及びＳｉＮ基材と適合することが判明した架橋可能な中性テトラポリマー及びペンタポリマーが開示される。スチレン（Ｓ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（ＶＢＣＢ）、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）及び４－ビニル安息香酸（ＶＢＡ）から、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（ＡＩＢＮ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（ＡＩＢＮ－ＯＨ）または４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）（ＡＩＢＮ－ＣＯＯＨ）のいずれかで開始してなるこれらの新規のテトラポリマー及びペンタポリマーを、この点を検証するために製造した。また、次のポリマー、すなわちＰ（Ｓ－

ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ－ｒ－ＨＥＭＡ）［すなわち、ポリ（スチレン－ｃｏ－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸－ｃｏ－２－ヒドロキシエチルメタクリレート）］、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨ［すなわち、ヒドロキシル停止型ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）］またはＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＣＯＯＨ［すなわち、カルボン酸停止型ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）］も製造した。これらは、コーティング及び架橋した時に、コーティング欠陥の少ない架橋性中性マットを与えた。使用したブロックコポリマー（ＢＣＰ）に依存して、これらの中性層は、Ｌ／Ｓ自己集合フィンガープリントパターンを生成するか（すなわち、ＢＣＰ　ｒｅｆ　ＳＯＬ１を用いた場合）、またはコンタクトホール自己集合パターンを生成する（例えばｒｅｆ　ＳＯＬ２を用いた場合）、自己集合をもたらすことができることが示された。これらの中性層は、様々なＳｉＡＲＣ基材に対して良好な適合性を示し、そしてまた、参照用材料と比べて、あったとしても僅かな欠陥しか持たない上記の自己集合体ももたらした。

【００９５】

これらの材料では、Ｓ成分は、必要な疎水性をポリマーに与え、ＶＢＣＢ疎水性成分は、ベークした時に、ポリマーを架橋させて不溶性の膜とすることを可能とし、ＭＭＡ成分は、中性のために必要な疎水性をポリマーに与え、そして驚くべきことに、ＶＢＡ（１～５重量％）の含有はＳｉＡＲＣへの良好な適合性を与えた。ＰＭＭＡを犠牲にして比較的多量にＶＢＡを導入することは、中性に悪影響を及ぼすことが示されたが、ＶＢＡ成分とＨＥＭＡ成分との組み合わせは、ポリマーを、より親水性に及びＳｉＡＲＣ基材と適合性にするのに効果的であることが判明した。ラジカル開始剤からのヒドロキシルまたはカルボン酸停止末端基が存在すると、加熱の際にＶＢＣＢが架橋した時に、ポリマー鎖を基材上にグラフトすることを助けた。

【００９６】

先ず、架橋された膜の分析を、浸漬試験により膜保持性及びフィンガープリント試験により中性について、検査した。新規のテトラ－またはペンタポリマー溶液を、ウェハ上にスピンコート及びベークした。この新たに形成された膜をＥＢＲ溶剤（７０／３０ＰＧＭＥ／ＰＧＭＥＡ）中に浸漬し、次いで濯ぎ落した。浸漬試験の前と後での膜厚の測定により、膜保持率が決定された。スチレン及びメチルメタクリレートのジブロックコポリマーｒｅｆ　ＳＯＬ１（ブロックコポリマー例１）の溶液を、これらの試験膜上にコーティングし、そして該新規テトラ－またはペンタポリマー膜上でアニールして、フィンガープリントの外観について中性さを検証した。このジブロックコポリマーのどちらのブロックにも対してのこの非偏性は、ラインへのＢＣＰの自己集合を可能にする。次いで、ＳＥＭ法（ＶＭ２７７）を用いてコーティングを欠陥に関して分析した。些細な欠陥しか持たない改善されたコーティングを示した。

【００９７】

図１は、本発明のテトラポリマー型材料であるＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－Ｘ（Ｘ＝ＨＯ、ＣＯＯＨ）についての非限定的な代表的な構造を示す。図２は、ペンタポリマー型材料であるＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ－ｒ－ＨＥＭＡ）についての非限定的な代表例を示す。Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＨＥＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ＶＢＡ）－ＯＨ及びＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＣＯＯＨなどのこれらのタイプの材料は、中性架橋性マット組成物では通常は使用されない追加的な親水性官能性を取り入れている。驚くべきことに、これらの親水性基の導入は、ＳｉＡＲＣ基材上でのポリマー膜の適合性を改善し、そして架橋した時に、生じた架橋された中性層におけるデウェッティング欠陥数の非常に大きな減少をもたらす。これらの全ての本発明の組成物は、ＶＢＡを含まないターポリマーＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ＭＭＡ）から形成した参照用中性層から形成した架橋された中性層の場合と比べて、ＳｉＡＲＣ上の架橋された中性層として、より少

ない欠陥を示した。

【００９８】

また、４－ビニル安息香酸（ＶＢＡ）と２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）との組み合わせは、参照用ターポリマーＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ＭＭＡ）から形成された中性層と比べて、ＳｉＡＲＣ上の疎水性膜のデウェッティング欠陥を減少させることにより、これらの新規組成物に有用であることも判明した。ＳｉＡＲＣは、マイクロチップのアーキテクチャに常用されるものであるため、本発明の材料から形成された架橋された膜の適合性の観察された向上はニーズを満足するものである。驚くべきことに、ＶＢＡ及びＨＥＭＡの極性官能性は、どの表面に対しても疎水性膜の付着を改善して、デウェッティング欠陥を減少させた。

【００９９】

加えて、官能化されたラジカル開始剤、例えばＡＩＢＮ－ＯＨまたはＡＩＢＮ－ＣＯＯＨを、４－ビニル安息香酸（ＶＢＡ）を含むターポリマー組成物中に使用して、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－の誘導体を製造した。これは、熱処理された後に、架橋及びグラフト化のどちらもされた中性層を与え、そしてこれらの中性層は、非常に少ない欠陥を示した。これらのポリマーの末端基官能化は、基材上でのグラフト化反応を可能とし、これは、これらのターポリマーを、同時に架橋しつつ、ＳｉＡＲＣにピン止めした。

【０１００】

これらのコポリマー中のＶＢＡの最適な含有率は１～３モル％であることが判明し、これは、これらの組成物中に中性さを与えた。ＶＢＡの導入を５モル％まで高めると、中性さの損失が始まった。しかし、これに対抗して、ＶＢＡの増加量は、欠陥の全体数も減少させた（例えば、表２中のＳＯＬ８及びＳＯＬ９参照）。

【０１０１】

ヒドロキシル及びカルボキシル官能性の組み合わせは、一般的に、単一の官能性よりも、より良好な欠陥数を与えた。ＳＯＬ２とＳＯＬ３との比較に見られるように、ヒドロキシル末端基とＶＢＡとの組み合わせは、カルボン酸末端基及びＶＢＡよりも良好な欠陥を与えた（表２）。

【０１０２】

ＶＢＣＢの量が低下する程、全体的な欠陥数も減少することが観察された（表２）。ＶＢＣＢの量が多いほど、一旦架橋されると、膜の柔軟性が低下して、より剛性になる。理論により拘束されるものではないが、この現象が欠陥レベルを高めたものと考えられる、というのも、ベークされると、架橋網状体がより緻密になるためである。これに対して、ＶＢＣＢの量が減少すると、中性さの損失をも招き得る。

【０１０３】

低欠陥形成中性下層として使用するためのＶＢＡを含むこれらの本発明のコポリマーは、フリーラジカル重合条件を用いた制御可能な合成法により、再現性をもって製造された。

【０１０４】

これらの新規材料の利点をまとめると、これらの材料から生成された中性架橋ＭＡＴは、ＤＳＡ加工に使用された時に、より少ない欠陥をもって、ＳｉＡＲＣ基材上でかなりより良好な適合性を与えた。これらの新規ポリマーから生成された中性層において観察された中程度の接触角及び少ない膜減りは、ＤＳＡ加工に理想的であった。これらの中程度の接触角の結果として、フォトレジストでのコーティング及びフォトリソグラフィ加工は、ＤＳＡプロセスにとって必要な、より良好な望ましいパターンを与えた。ＳｉＡＲＣ上でのコーティング及び架橋から生成された中性層膜は、粒子及びデウェッティング欠陥のかなり減少したレベルを持つ膜をこの中性マット上に生成し、これは、全体的に欠陥を減らすことによって改善されたＤＳＡプロセスをもたらす。最後に、ＳｉＡＲＣ上での、本発明のポリマーから形成された中性層の適合性は、スピンオンプロセスを介した多層の施用を可能にする（２Ｄスタッキング）。

【０１０５】
例１：
ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－ヒドロキシル停止型の合成
スチレン（１２．２ｇ、１２０ｍｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（１３．９ｇ、１１０ｍｍｏｌ）、メチルメタクリレート（１２．５ｇ、１２０ｍｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（１．０５ｇ、７．１ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（０．４０ｇ、１．５７ｍｍｏｌ）及び２－ブタノン（６０ｇ）を、フラスコに加えそして窒素で３０分間パージした。この混合物を９０℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温まで冷却し、ＴＨＦで希釈しそしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解して１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集めそして真空中で一晩、７０℃で乾燥した。１８．０ｇ（６５．３％）の白色粉末、ＧＰＣ：１４，４４６ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、２４，７４８ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、　１．７１　ＰＤＩ。
【０１０６】
例２：
ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－ヒドロキシル停止型の合成
スチレン（１２．２ｇ、１２０ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（１３．９ｇ、１１０ｍｍｏｌ）、メチルメタクリレート（１２．５ｇ、１２０ｍｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（１．０５ｇ、７．１ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（０．４０ｇ、１．５７ｍｍｏｌ）及び２－ブタノン（６０ｇ）をフラスコに加え、そして窒素で３０分間パージした。この混合物を９０℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温まで冷却し、ＴＨＦで希釈しそしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解して１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集めそして真空中で一晩、７０℃で乾燥した。１８．２ｇ（６６．１％）の白色粉末、ＧＰＣ：１３，３９１ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、２４，４６１ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．８３　ＰＤＩ。
【０１０７】
例３：
ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－カルボン酸停止型の合成
スチレン（１２．２ｇ、１２０ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（１３．９ｇ、１１０ｍｍｏｌ）、メチルメタクリレート（１２．５ｇ、１２０ｍｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（１．０５ｇ、７．１ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）（０．４０ｇ、１．４１ｍｍｏｌ）及び２－ブタノン（６０ｇ）をフラスコに加え、そして窒素で３０分間パージした。この混合物を９０℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温まで冷却し、ＴＨＦで希釈しそしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解して１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集めそして真空中で一晩、７０℃で乾燥した。１８．１ｇ（６５．７％）の白色粉末、ＧＰＣ：１２，８３１ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、２３，８０５ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．８６　ＰＤＩ。
【０１０８】
例４：
ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸－ｃｏ－２－ヒドロキシエチルメタクリレート）の合成
スチレン（１５．６２ｇ、１５０ｍｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（１９．５３ｇ、１８０ｍｍｏｌ）、メチルメタクリレート（１８．０２ｇ、１８０ｍｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（２．２２ｇ、１５ｍｍｏｌ）、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（０．６５ｇ、５ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（

０．４１ｇ、２．５ｍｍｏｌ）及びアニソール（１００ｇ）をフラスコに加え、そして凍結融解によって三度脱気した。この混合物を９０℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、ＴＨＦで二倍に希釈し、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解し１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中で一晩、７０℃で乾燥した。３７．７ｇ（６７．０％）の白色粉末、ＧＰＣ：２９，４４８ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、４８，０５３ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．６３　ＰＤＩ。

【０１０９】

例５：

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸－ｃｏ－２－ヒドロキシエチルメタクリレート）の合成

スチレン（１３．０２ｇ、１２５ｍｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（１９．５３ｇ、１５０ｍｍｏｌ）、メチルメタクリレート（２０．５３ｇ、２０５ｍｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（２．２２ｇ、１５ｍｍｏｌ）、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（０．６５ｇ、５ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（０．４１ｇ、２．５ｍｍｏｌ）及びアニソール（１００ｇ）をフラスコに加え、そして凍結融解によって三度脱気した。この混合物を９０℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、ＴＨＦで二倍に希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解し１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中で一晩、７０℃で乾燥した。３８．０ｇ（６７．７％）の白色粉末、ＧＰＣ：２８，７５０ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、４６，１０２ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．６０　ＰＤＩ。

【０１１０】

例６：

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸－ｃｏ－２－ヒドロキシエチルメタクリレート）の合成

スチレン（２０．８３ｇ、２００ｍｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（１３．０２ｇ、１００ｍｍｏｌ）、メチルメタクリレート（１８．０２ｇ、１８０ｍｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（２．２２ｇ、１５ｍｍｏｌ）、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（０．６５ｇ、５ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（０．４１ｇ、２．５ｍｍｏｌ）及びアニソール（１００ｇ）をフラスコに加え、そして凍結融解によって三度脱気した。この混合物を９０℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、ＴＨＦで二倍に希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解し１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集めそして真空中で一晩、７０℃で乾燥した。３６．９ｇ（６７．２％）の白色粉末、ＧＰＣ：４６，８０９ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、６６，２４５ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．４１　ＰＤＩ。

【０１１１】

例７：

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸－ｃｏ－２－ヒドロキシエチルメタクリレート）の合成

スチレン（２１．３５ｇ、２０５ｍｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（１１．７２ｇ、９０ｍｍｏｌ）、メチルメタクリレート（１８．７２ｇ、１８７ｍｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（２．００ｇ、１４ｍｍｏｌ）、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（０．５９ｇ、４．５ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（０．４１ｇ、２．５ｍｍｏｌ）及びアニソール（１００ｇ）をフラスコに加え、そして凍結融解によって三度脱気した。この混合物を９０℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、ＴＨＦで二倍に希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解し１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中で一晩、７０℃で乾燥した。３８．４

ｇ（７０．４％）の白色粉末、ＧＰＣ：４６，６９９ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、６６，４５３ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．４２　ＰＤＩ。

【０１１２】

例８：

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸－ｃｏ－２－ヒドロキシエチルメタクリレート）の合成

スチレン（２０．８３ｇ、２００ｍｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（９．７７ｇ、７５ｍｍｏｌ）、メチルメタクリレート（１９．５２ｇ、１９５ｍｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（３．７０ｇ、２５ｍｍｏｌ）、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（０．６５ｇ、５ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（０．４１ｇ、２．５ｍｍｏｌ）及びアニソール（１００ｇ）をフラスコに加え、そして凍結融解によって三度脱気した。この混合物を９０℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、ＴＨＦで二倍に希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解し１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中で一晩、７０℃で乾燥した。３７．９ｇ（６９．３％）の白色粉末、ＧＰＣ：２８，３１３ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、４７，１０７ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．６６　ＰＤＩ。

【０１１３】

例９：

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸－ｃｏ－２－ヒドロキシエチルメタクリレート）の合成

スチレン（２６．０４ｇ、２５０ｍｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（９．７６ｇ、７５ｍｍｏｌ）、メチルメタクリレート（１４．５２ｇ、１４５ｍｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（３．７０ｇ、２５ｍｍｏｌ）、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（０．６５ｇ、５ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（０．４１ｇ、２．５ｍｍｏｌ）及びアニソール（１００ｇ）をフラスコに加え、そして凍結融解によって三度脱気した。この混合物を９０℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、ＴＨＦで二倍に希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解し１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中で一晩、７０℃で乾燥した。３７．６ｇ（６８．５％）の白色粉末、ＧＰＣ：３２，６９２ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、５１，０３２ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．５６　ＰＤＩ。

【０１１４】

比較例１：

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート）ベンジルアルコール停止型の合成

アゾ開始剤の合成はＵＳ９５７４１０４Ｂ１（特許文献１）に記載の通りであり、この重合に使用した。スターラーバー、還流縮合器、温度制御器及び窒素パージ管を備えた２Ｌ容積の四つ首丸底フラスコ中に、スチレン（１４３．８ｇ、１．３８ｍｏｌ）、メチルメタクリレート（１８４．９ｇ、１．８４ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（１８０．０ｇ、１．３８ｍｏｌ）及び２－ブタノン（６２０ｇ）を加えた。窒素で２０分間パージしながら、反応混合物を攪拌した。この混合物を、８０℃に設定した温度制御器で加熱マントル中で加熱した。８０℃において、２－ブタノン（１２．２ｇ）中のアゾ開始剤（３．０５ｇ、５．０７ｍｍｏｌ）の溶液を１分間かけて加えた。この混合物を８０℃で２０時間加熱した。２－ブタノン（４．８８ｇ）中のアゾ開始剤（１．２２ｇ）の追加の溶液を１分間かけて加えた。この混合物の加熱を、８０℃で２４時間継続した。この混合物を冷却し、２－ブタノン（９００ｇ）で希釈し、次いでＩＰＡ（１５Ｌ）中でゆっくりと析出した。析出物を吸引濾過によって集め、そして炉で乾燥した。残渣をＴＨＦ中に

再溶解し（１５％固形分）、そしてもう一度ＭｅＯＨ（１５Ｌ）中で析出させた。析出物を吸引濾過によって集め、そして炉で乾燥した。固形物を、２－ブタノン（１９００ｇ）中に再溶解し、０．２μｍナイロンフィルターに通して濾過し、そしてＩＰＡ（１５Ｌ）中にゆっくりと析出させた。析出物を吸引濾過によって集め、そして炉で乾燥した。ポリマーは、オフホワイトの固形物である（２９０ｇ（５７．０％））。ＧＰＣ：３８，８４２ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、９０，０５３ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、２．３０　ＰＤＩ。

【０１１５】

図３、４及び５は、それぞれ、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨ（例１及び２）、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＣＯＯＨ（例３）及びＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＨＥＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）（例４～９）の代表的な^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルを示す。

【０１１６】

表１は、本発明のポリマー１～９及び比較例１の両方の特性付けデータの概要を示す。

【０１１７】

【表１】

表１　Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－Ｘ及びＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ－ｒ－ＨＥＭＡ）のポリマー特性の概要

サンプル	Ｓ	ＶＢＣＢ	ＭＭＡ	ＶＢＡ	ＨＥＭＡ	開始剤	Ｍｗ	ＰＤＩ
比較例１	３０	３０	４０	０	０	アゾ－ＯＨ	９０ｋ	２．３０
例１	３４	３０	３５	１	０	ＡＩＢＮ－ＯＨ	２５ｋ	１．７１
例２	３３	３０	３５	２	０	ＡＩＢＮ－ＯＨ	２４ｋ	１．８３
例３	３３	３０	３５	２	０	ＡＩＢＮ－ＣＯＯＨ	２４ｋ	１．８６
例４	３０	３０	３６	３	１	ＡＩＢＮ	４８ｋ	１．６３
例５	２５	３０	４１	３	１	ＡＩＢＮ	４６ｋ	１．６０
例６	４０	２０	３６	３	１	ＡＩＢＮ	６６ｋ	１．４１
例７	４１	１８	３７．４	２．７	０．９	ＡＩＢＮ	６６ｋ	１．４１
例８	４０	１５	３９	５	１	ＡＩＢＮ	４７ｋ	１．６６
例９	５０	１５	２９	５	１	ＡＩＢＮ	５１ｋ	１．５６

【０１１８】

加工条件：

試験溶液は、例１～１０のポリマー（ＳＯＬ１～１０）及び比較例１のポリマー（ＳＯＬ　ＣＯＭＰ１）を、０．３重量％溶液としてＰＧＭＥＡ中に個別に溶解し、そしてこれらを０．２ミクロンＰＴＦＥフィルターに通して濾過して調製した。これらの溶液を、ＳｉＡＲＣ基材上にコーティングし、そして２２０℃／９０秒でベークし、次いで、$Ｎ_{2}$中、２５０℃／５分間でベークし、その後、参照用ブロックコポリマー溶液（ｒｅｆ　ＳＯＬ１）でコーティングし、次いで空気中で２５０℃／２分間でベークした。溶液の命名は例の命名を反映しており、それ故、ＳＯＬ１からＳＯＬ１０は、例１～１０から調製した溶液であり、ＳＯＬ　ＣＯＭＰ１は、比較例１から調製したサンプルである。

【０１１９】

データ分析：

欠陥分析は、アプライドマテリアルズ社製のＮａｎｏＳｅｍ　３Ｄツールで走査することによって、２視野（ＦＯＶ５＆ＦＯＶ１００）について２７７枚のＳＥＭ画像を集める手順で行った。欠陥画像は、デウェットスポット、黒点もしくは白点または粒子（黒色で表示）として評価した。ＳＯＬ２からＳＯＬ３を比較して、％ＶＢＡを１％から２％に高めた時に、欠陥数の大きな減少が観察された。図６では、以下の非極性ピン止め層が比較された：

１）ＳＯＬ　ＣＯＭＰ１、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ）（３０／３０／４０）

２）ＳＯＬ１、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨ（３４／３０／３５／１）

３）ＳＯＬ２、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨ（３３／３０／

３５／２）
４）ＳＯＬ３、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＣＯＯＨ（３３／３０／３５／２）
表２からは、比較例を用いて行ったサンプルは、該新規組成物と比べて、非常に高程度のデウェッティングと高程度の欠陥の両方を示すことが分かる。表２は、該新規組成物の殆どが、上層としてコーティングされたスチレン及びメチルメタクリレートのブロックコポリマーｒｅｆ　ＳＯＬ１（参照用ブロックコポリマー合成例１）に対して中性さを保持し、他方で、中性さの損失は、ＶＢＡが＞３モル％である例８及び９でのみ起こったことを示す。ＶＢＡが３モル％を超えると、中性表面が親水性ピン止め表面となり、中性さの損失が観察された。図６は、欠陥分析に観察されたものをより詳しく示しており、ここでは、比較用ターポリマーを含むＳＯＬ　ＣＯＭＰ１は、それぞれＳＯＬ２及びＳＯＬ３を用いて調製したサンプルによって示される本発明のテトラポリマーまたはペンタポリマーのどちらと比べても、濃い灰色の四角で示されるかなりより多数の欠陥を与えている。

【０１２０】
表２は、先に記載にように加工された中性層としての、これらの材料を含む組成物の性能をまとめて示す。

【０１２１】
表２　中性表面Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－Ｘ及びＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ－ｒ－ＨＥＭＡ）の性能及び試験の概要

【０１２２】
【表２】

				欠陥	
サンプル	ＣＡ	膜	中性さ	１００ＦＯＶ	５ＦＯＶ
ＳＯＬ　ＣＯＭＰ１	８０	Ｘ	Ｙ	２７５	１０
ＳＯＬ　１	７８	Δ	Ｙ	５９	３
ＳＯＬ　２	７８	Ｏ	Ｙ	１	０
ＳＯＬ　３	７６	Ｏ	Ｙ	１３	０
ＳＯＬ　４	８１	Ｏ	Ｙ	１３	０
ＳＯＬ　５	８０	Ｏ	Ｙ	１０	０
ＳＯＬ　６	７９	Ｏ	Ｙ	３１	２
ＳＯＬ　７	７６	Ｏ	Ｙ	２	１
ＳＯＬ　８	７６	Ｏ	Ｎ	０	０
ＳＯＬ　９	７６	Ｏ	Ｎ	１	０
	Ｏ＝良好 Ｘ＝デウェット Δ＝多少のデウェット		Ｙ＝ＦＰ Ｎ＝ＦＰ無し		

【０１２３】
本発明の疎水性（非極性）マット層の例及び試験
ここでは、新規の疎水性ピン止めマットが開示され、これらは、フリーラジカル重合と適合する制御可能な合成方法を用いて再現可能に製造された。以下は、これらの本発明の材料について実証された利点である：
・ＤＳＡ加工のための、高度に疎水性の架橋性ピン止めマット。高い接触角及び少ない膜減りは、ＤＳＡピン止めのための理想的なものとしてこの膜を特徴づける。
・欠陥の少ない下層膜コート。少ない粒子及びデウェッティング欠陥はＤＳＡプロセスを改善し、それのプロセスウインドウを拡大する。
・ＳｉＡＲＣ上での疎水性ピン止め下層膜の適合性は、スピンオンプロセスを用いたライン増倍の多層施用を可能にする。

【０１２４】
ＤＳＡで使用するための強健な疎水性マットを可能にするために検討された該新規コポ

リマーは、スチレン（Ｓ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（ＶＢＣＢ）、及び４－ビニル安息香酸（ＶＢＡ）から、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（ＡＩＢＮ－ＯＨ）または４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）（ＡＩＢＮ－ＣＯＯＨ）のいずれかで開始してなるコポリマーであった。Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨ［すなわち、ヒドロキシル停止型ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）］またはＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－ＣＯＯＨ［すなわち、カルボン酸停止型ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）］への組成の改良が、コーティングの欠陥が少ない疎水性架橋性ピン止めマットを与えた。Ｓ成分は、ピン止め疎水性をポリマーに与えた。図７は、製造された本発明のコポリマーのうちの一つの代表例を示す。ＶＢＣＢ成分は、加工中にベークした時に、ポリマーを架橋して不溶性の膜とすることを可能にした。驚くべきことに、ＶＢＡ成分は、これらのコポリマーを、ＳｉＡＲＣ基材とより適合するものとした。加えて、末端ヒドロキシルまたはカルボン酸で停止された末端基が、これらの部分を含む開始剤から、これらのコポリマー中に導入されると、これが、コポリマーを基材上にグラフトさせて、コポリマーを基材に保持させ、またこのコポリマーの高温ベーク架橋の間にコポリマーを基材により良好に付着させ、更に、デウェッティングを減少させ及び欠陥レベルを減少させた。

【０１２５】

架橋された膜の分析を、特にホモポリスチレンブロックについて、疎水性ブロックの非中性さまたはピン止めの検査のために行った。これは、参照用ブロックコポリマー合成例１（ｒｅｆ　ＳＯＬ１）のコーティングを前記膜上でアニールして、該ブロックコポリマーの自己集合を検証することで行った。この分析は、該ブロックコポリマーはフィンガープリントを生成しなかったことを示し、これは、これらの新規非極性ピン止め表面上に平行な形状を取ったことを示唆する。上層のブロックコポリマーのこの偏倚性は、ジブロックコポリマーのＰＳブロックとの優先的な相互作用を可能にした。次いで、ＳｉＡＲＣ上でのコーティングを、ＳＥＭ法（ＶＭ２７７）を用いて欠陥について分析した。これは、僅かな欠陥のみを持つ改善されたコーティングを示した。ＳＥＭ法ＶＭ２７７は、ウェハ毎に２７７枚の画像を取り、そしてピンホール、黒色もしくは白色のスポット及び粒子などのコーティング欠陥について各々の画像を目視検査するプロセスである。これらの欠陥を、より良好な評価のためにＩＭＥＣ（Ｋａｐｅｌｄｒｅｅｆ　７５，３００１，Ｌｅｕｖｅｎ，Ｂｅｌｇｉｕｍ）で更に分析した。最後に、これらの新規非極性マットのピン止め特性を、照射リソグラフィによってパターン化し、そしてライン増倍のためにＢＣＰの誘導自己集合のためのＬｉＮｅフローに付すことによって検査したところ、図１５～図１７に示されるようにパターン増倍がもたらされたことを示した。

【０１２６】

新規の疎水性架橋性ピン止めマット組成物Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨ及びＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－ＣＯＯＨ（図７）は、架橋性マットで常用されていないＡＩＢＮ－ＯＨ及びＡＩＢＮ－ＣＯＯＨでそれぞれ開始する。この末端基官能性は、架橋の前にグラフト化能において基材との相互作用を高めることができる。ＡＩＢＮ－ＯＨを、ＡＩＢＮの代わりに開始剤として使用した時は、欠陥は２７７／２７７から２６／１５８へと改善された（図１０、ＳＯＬ　ＣＯＭＰ２　ｖｓ．　ＳＯＬ１０）。ＡＩＢＮ－ＣＯＯＨをＡＩＢＮの代わりに開始剤として使用した時は、欠陥は２７７／２７７から４／０へと改善した（図１０、ＳＯＬ１１）。

【０１２７】

４－ビニル安息香酸（ＶＢＡ）を組成物に加えて、ＳｉＡＲＣ上の疎水性膜のデウェッティング欠陥を減少させた。ＳｉＡＲＣは、マイクロチップのアーキテクチャにおいて常用されるため、膜の適合性は重要である。ＶＢＡの極性官能性は、どのような表面上でも疎水性膜の付着を改善して、デウェッティング欠陥を減少させる。０．５モル％のＶＢＡを組成物に加えると、欠陥が２７７／２７７から８３／９へと改善した（図１０、ＳＯＬ１２）。１．０モル％のＶＢＡを組成物に加えると、欠陥が２７７／２７７から３／３へ

と改善した（図１０、ＳＯＬ１３）。
【０１２８】
（１）における官能化されたラジカル開始剤であるＡＩＢＮ－ＯＨまたはＡＩＢＮ－ＣＯＯＨと、組成（２）における４－ビニル安息香酸とを組み合わせて使用すると、ＳｉＡＲＣ基材上にコーティングした時に非常に少ない欠陥を示すポリマーを与えた。１．５モル％のＶＢＡを、ＡＩＢＮ－ＣＯＯＨで開始する組成物に加えると、欠陥が２７７／２７７から０／１へと改善した（図１０、ＳＯＬ１４）。１モル％のＶＢＡを、ＡＩＢＮ－ＯＨで開始する組成物に加えると、欠陥は２７７／２７７から０／０まで改善した（図１０、ＳＯＬ１５）。
【０１２９】
新規組成物のＳＥＭ画像は、コーティングのために先に記載の手順を用いてコーティングした時に、比較例２（ＣＯＭＰ　ＳＯＬ２）（図１１、Ｂｉｎ１及びＢｉｎ２、大きな欠陥）と比べて、改善されたデウェッティング欠陥を示す。参照品は、ＳｉＡＲＣ上でのそれの欠陥を減らすためにＵＶ暴露で処理された点に留意すべきである。コーティングのために先に記載の手順を用いてコーティングした時に、ＳＯＬ１５は、比較例２と比べると、このサンプルにはＵＶ処理は適用されなかったために、Ｂｉｎ１及びＢｉｎ２欠陥に関して全般的な改善を示す（図１２）。
【０１３０】
コーティングのために先に記載した手順を用いてコーティングした時にＳＯＬ１４は、ＳＯＬ　ＣＯＭＰ２（図１１）と比べると、このサンプルにもＵＶ処理は適用されなかったために、Ｂｉｎ１及びＢｉｎ２欠陥に関して等しいまたはより良好な改善を示す。
【０１３１】
ＳＯＬ１５（図１２）は、ＳＯＬ　ＣＯＭＰ２（図１１）と比べて、このサンプルにはＵＶ処理は適用されなかったために、完璧なライン増倍集合を持って殆どのダイに関して、全般的な改善を示す。
【０１３２】
図１４（図１３）は、完璧なライン増倍集合を持つダイの数を比較した時に、ＳＯＬ　ＣＯＭＰ２（図１１）と比べて、このサンプルにはＵＶ処理は適用されなかったために、より良好な性能を示す。
【０１３３】
新規の下層ピン止めマットを用いて生成した誘導ラインプリパターン上での誘導自己集合（ＤＳＡ）性能は、より良好なプロセスウインドウを示した（図１６及び図１７）。
【０１３４】
例１０
ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－ヒドロキシル停止型の合成
スチレン（２５．０ｇ、２３０ｍｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（２．３５ｇ、２０ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（０．６３ｇ、２．５ｍｍｏｌ）及びメチルイソブチルケトン（４２ｇ）をフラスコに加え、そして凍結融解技術を用いて三度脱気した。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、そしてＴＨＦで希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解して１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中、７０℃で一晩乾燥した。１８．０ｇ（６５．３％）の白色粉末、ＧＰＣ：１２，９９２ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、２２，６２１ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．７４　ＰＤＩ。
【０１３５】
例１１
ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－カルボン酸停止型の合成
スチレン（２４．８ｇ、２４０ｍｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（２．３４

ｇ、２０ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）（０．８４ｇ、３ｍｍｏｌ）及びメチルイソブチルケトン（４２ｇ）をフラスコに加え、そして凍結融解技術を用いて三度脱気した。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、そしてＴＨＦで希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解して１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集めそして真空中、７０℃で一晩乾燥した。１８．０ｇ（６５．３％）の白色粉末、ＧＰＣ：８，５７１ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、１４，２８０ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．６７　ＰＤＩ。

【０１３６】

例１２

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）の合成

スチレン（３５．７ｇ、３４０ｍｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（３．３７ｇ、３０ｍｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（０．２７ｇ、１．９ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（０．６９ｇ、４．２ｍｍｏｌ）及びメチルイソブチルケトン（６０ｇ）をフラスコに加え、そして凍結融解技術を用いて三度脱気した。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、そしてＴＨＦで希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解して１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中、７０℃で一晩乾燥した。１８．０ｇ（６５．３％）の白色粉末、ＧＰＣ：１０，７１１ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、１７，８８８ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．６７　ＰＤＩ。

【０１３７】

例１３

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）の合成

スチレン（３５．４ｇ、３４０ｍｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（３．３７ｇ、３０ｍｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（０．５５ｇ、３．７ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（０．６９ｇ、４．２ｍｍｏｌ）及びメチルイソブチルケトン（６０ｇ）をフラスコに加え、そして凍結融解技術を用いて三度脱気した。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、そしてＴＨＦで希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解して１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中、７０℃で一晩乾燥した。１８．０ｇ（６５．３％）の白色粉末、ＧＰＣ：９，７１９ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、１７，５９１ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．８１　ＰＤＩ。

【０１３８】

例１４

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－カルボン酸停止型の合成

スチレン（２４．３ｇ、２３０ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（２．３２ｇ、２０ｍｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（０．５７ｇ、３．８ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）（０．８２ｇ、２．９ｍｍｏｌ）及びメチルイソブチルケトン（４２ｇ）をフラスコに加え、そして凍結融解技術を用いて三度脱気した。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、そしてＴＨＦで希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解して１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中、７０℃で一晩乾燥した。１８．０ｇ（６５．３％）の白色粉末、ＧＰＣ：１２，３１１ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、２０，８７９ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．６９６　ＰＤＩ。

【０１３９】

例１５

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－ヒドロキシル停止型の合成

スチレン（２４．６ｇ、２４０ｍｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（２．３４ｇ、２０ｍｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（０．３８ｇ、２．６ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（０．７０ｇ、２．８ｍｍｏｌ）及びメチルエチルケトン（４２ｇ）をフラスコに加え、そして窒素で３０分間パージして脱気した。この混合物を、９０℃の油浴中で加熱して１６時間還流した。この混合物を室温に冷却し、ＴＨＦで二倍に希釈し、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解し１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中、７０℃で一晩乾燥した。１４．４ｇ（５２．３％）の白色粉末、ＧＰＣ：１３，２３６ｇ／ｍｏｌ Ｍｎ、２５，５３５ｇ／ｍｏｌ Ｍｗ、１．９３ ＰＤＩ。

【０１４０】

例１６

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－ヒドロキシル停止型の合成

スチレン（２３．１ｇ、２２０ｍｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（１．５６ｇ、１０ｍｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（０．３５ｇ、２．４ｍｍｏｌ）、メタクリロイソブチルＰＯＳＳ（２．２５ｇ、２．４ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（０．７０ｇ、２．８ｍｍｏｌ）及びメチルエチルケトン（４２ｇ）をフラスコに加え、そして窒素で３０分間パージして脱気した。この混合物を、９０℃の油浴中で加熱して１６時間還流した。この混合物を室温に冷却し、ＴＨＦで二倍に希釈し、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解して１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中、７０℃で一晩乾燥した。１４．２ｇ（５２．１％）の白色粉末、ＧＰＣ：１４，１４８ｇ／ｍｏｌ Ｍｎ、２３，５５８ｇ／ｍｏｌ Ｍｗ、１．６７ ＰＤＩ。

【０１４１】

ブロックコポリマーのコンタクトホール自己集合のための本発明の中性層の例及び試験

Ｐ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ）（６２ｋ－ｂ－２５ｋ）の参照用ブロックコポリマー合成例２

Ｐ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ）（６２Ｋ－ｂ－２５Ｋ）を、例２と同じ手順を用いて合成した。目的のＭｎ並びにＰＳ及びＰＭＭＡブロックの組成を達成するために、開始剤の量及びモノマーの量を変化させた。手短に言えば、２０ｇ（１９２ｍｍｏｌ）のスチレンを、４．３８ｍＬ（１．４Ｍ溶液）のｓｅｃ－ブチルリチウムを用いて重合した。次いで、２．５ｍｌの無水トルエン中の０．０７ｇ（０．３８ｍｍｏｌ）の１，１’－ジフェニルエチレン（ＤＰＥ）をアンプルを介して反応器に加えた。この反応混合物の橙色は暗い赤煉瓦色に変化した。これは、スチリルリチウム活性センターが、非局在化ＤＰＥ付加カルバニオンに転化したことを示唆する。２分間の攪拌後、少量（２ｍＬ）の反応混合物を、ＰＳブロック分子量分析のために採取した。次いで、メチルメタクリレート（８．１０ｇ、８１ｍｍｏｌ）をアンプルを介して加えた。この反応を３０分後に１ｍＬの脱気したメタノールを用いて停止した。ブロックコポリマーを、１０％の水を含む過剰のイソプロパノール（ポリマー溶液の五倍）中で析出し、濾過し、そして真空下、５５℃で１２時間乾燥することで回収して、７０．１モル％のポリスチレンブロック及び２９．９モル％のポリメチルメタクリレートブロックからなる２６．５ｇのＰ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ）（９４％収率）を得た。ＧＰＣから得られたジブロックコポリマー分子量は、Ｍｎ＝８６，５１８ｇ／ｍｏｌ及びＭｗ／Ｍｎ＝１．０１である。

【０１４２】

参照用ブロックコポリマー溶液（Ｒｅｆ ＳＯＬ２）

参照用ブロックコポリマー合成例２を、１．７重量％溶液としてＰＧＭＥＡ中に溶解し、そして０．２ミクロンＰＴＦＥフィルターに通して濾過した。この溶液を、コンタクトホールの自己集合に関する効果について、以下に記載のように、本発明の中性層組成物の試験に使用した（例えば、表５及び６に報告した例１７～２５）。

【０１４３】
例１７：
ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸－ヒドロキシル停止型の合成（供給比３９／３５／２５／１）
スチレン（３５．７ｇ、０．３４ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（４０．０ｇ、０．３１ｍｏｌ）、メチルメタクリレート（２２．０ｇ、０．２２ｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（１．３０ｇ、８．８０ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（０．９９ｇ、３．９２ｍｍｏｌ）及び２－ブタノン（１５０ｇ）をフラスコに加え、そして窒素で３０分間パージした。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温まで冷却し、ＴＨＦで希釈しそしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解して１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集めそして真空中で一晩、７０℃で乾燥した。１８．０ｇ（６５．３％）の白色粉末、ＧＰＣ：２１，２７０ｇ／ｍｏｌ、Ｍｎ　４７，８７５ｇ／ｍｏｌ、Ｍｗ、　２．２５　ＰＤＩ。
【０１４４】
例１８：
ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－ヒドロキシル停止型の合成（供給比３３／３０／３５／１）
スチレン（１８．３ｇ、０．１８ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（２０．８ｇ、０．１６ｍｏｌ）、メチルメタクリレート（１８．７ｇ、０．１９ｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（１．５８ｇ、１０．７ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（０．５９ｇ、２．３５ｍｍｏｌ）及び２－ブタノン（９０ｇ）をフラスコに加え、そして窒素で３０分間パージした。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温まで冷却し、ＴＨＦで希釈しそしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解して１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集めそして真空中、７０℃で一晩乾燥した。３２．０ｇ（５４％）の白色粉末、ＧＰＣ：１３，３９１ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、２４，４６１ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．８３　ＰＤＩ。
【０１４５】
例１９：
ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－ヒドロキシル停止型の合成（供給比３８／３５／２５／２）
スチレン（３４．１ｇ、０．３３ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（３９．４ｇ、０．３０ｍｏｌ）、メチルメタクリレート（２１．６ｇ、０．２２ｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（３．８４ｇ、１７．３ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（０．９９ｇ、３．９２ｍｍｏｌ）及び２－ブタノン（１５０ｇ）をフラスコに加え、そして窒素で３０分間パージした。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温まで冷却し、ＴＨＦで希釈しそしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解して１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中、７０℃で一晩乾燥した。６４ｇ（６４％）の白色粉末、ＧＰＣ：１３，２５６ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、２４，８２４ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．９５　ＰＤＩ。
【０１４６】
例２０：
ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－ヒドロキシル停止型の合成（供給比４８／３５／１５／２）

スチレン（４３．０ｇ、０．４１ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（３９．２ｇ、０．３０ｍｏｌ）、メチルメタクリレート（１２．９ｇ、０．１３ｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（３．８３ｇ、１７．２ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（０．９９ｇ、３．９２ｍｍｏｌ）及び２－ブタノン（１５０ｇ）をフラスコに加え、そして窒素で３０分間パージした。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、ＴＨＦで二倍に希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解し１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中、７０℃で一晩乾燥した。５３ｇ（５３％）の白色粉末、ＧＰＣ：１０，５７２ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、２２，６８５ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、２．１５　ＰＤＩ。

【０１４７】

例２１：

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－ヒドロキシル停止型の合成（供給比４８／３５／１５／２）

スチレン（４３．６ｇ、０．４２ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（３９．７ｇ、０．３１ｍｏｌ）、メチルメタクリレート（１３．１ｇ、０．１３ｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（２．５８ｇ、１７．４ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（０．９９ｇ、３．９２ｍｍｏｌ）及び２－ブタノン（６０ｇ）をフラスコに加え、そして窒素で３０分間パージした。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、ＴＨＦで二倍に希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解し１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中、７０℃で一晩乾燥した。４１ｇ（４１％）の白色粉末、ＧＰＣ：１６，９０２ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、４０，９５８ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、２．４２　ＰＤＩ。

【０１４８】

例２２：

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－ヒドロキシル停止型の合成（供給比６８／１５／１５／２）

スチレン（６４．７ｇ、０．６２ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（１７．９ｇ、０．１４ｍｏｌ）、メチルメタクリレート（１３．７ｇ、０．１４ｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（２．７１ｇ、１８．３ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（０．９９ｇ、３．９２ｍｍｏｌ）及び２－ブタノン（１５０ｇ）をフラスコに加え、そして窒素で３０分間パージした。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、ＴＨＦで二倍に希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解し１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中、７０℃で一晩乾燥した。４５ｇ（４５％）の白色粉末、ＧＰＣ：２３，３８１ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、４２，３５４ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．８１　ＰＤＩ。

【０１４９】

例２３

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－ヒドロキシル停止型の合成（供給比３５／５３／１０／２）

スチレン（３０．１ｇ、０．２９ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（５７．０ｇ、０．４４ｍｏｌ）、メチルメタクリレート（８．２７ｇ、０．０８ｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（３．６７ｇ、１６．５ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（０．９９ｇ、３．９２ｍｍｏｌ）及び２－ブタノン（１５０ｇ）をフラスコに加え、そして窒素で３０分間パージした。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱

した。この混合物を室温に冷却し、ＴＨＦで二倍に希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解し１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中で、７０℃で一晩乾燥した。４９ｇ（４９％）の白色粉末、ＧＰＣ：１４，２４６ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、２６，３０２ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．８４　ＰＤＩ。

【０１５０】

例２４

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－ヒドロキシル停止型の合成（供給比１３／３０／５５／２）

スチレン（１２．１ｇ、０．１２ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（３５．０ｇ、０．２７ｍｏｌ）、メチルメタクリレート（４９．３ｇ、０．４９ｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（２．６５ｇ、１７．９ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（０．９９ｇ、３．９２ｍｍｏｌ）及び２－ブタノン（１５０ｇ）をフラスコに加え、そして窒素で３０分間パージした。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温まで冷却し、ＴＨＦで希釈しそしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解して１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中、７０℃で一晩乾燥した。２８ｇ（５９％）の白色粉末、ＧＰＣ：１４，８７７ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、３２，１３４ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、２．１６　ＰＤＩ。

【０１５１】

例２５：

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート－ｃｏ－４－ビニル安息香酸）－ヒドロキシル停止型の合成（供給比３３／３０／３４／３）

スチレン（２９．８ｇ、０．２９ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（３３．９ｇ、０．２６ｍｏｌ）、メチルメタクリレート（２９．５ｇ、０．３０ｍｏｌ）、４－ビニル安息香酸（３．８６ｇ、２６．０ｍｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（２．９１ｇ、１．１５ｍｍｏｌ）及び２－ブタノン（１５０ｇ）をフラスコに加え、そして窒素で３０分間パージした。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、ＴＨＦで二倍に希釈し、その後、イソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解し１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中、７０℃で一晩乾燥した。５２ｇ（５２％）の白色粉末、ＧＰＣ：１４，２７７ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、２３，５１８ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．６５　ＰＤＩ。

【０１５２】

比較例２：

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン）の合成

スターラーバー、還流凝縮器、温度制御器及び窒素パージ管を備えた２５０ｍＬ容積の四つ首丸底フラスコに、スチレン（６３０ｇ、６．０５ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（５９．３０ｇ、０．４６ｍｏｌ）、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（１０．３５ｇ、６３ｍｍｏｌ）及び２－ブタノン（ＭＥＫ、１０５０ｇ）を加えた。この反応混合物を、窒素で１．０時間パージしつつ攪拌した。この混合物を、９０℃の油浴中で加熱し、そして２０時間攪拌した。この混合物を冷却し、次いでｉＰｒＯＨ（１５Ｌ）中でゆっくりと析出した。析出物を吸引濾過によって集め、そして炉で乾燥した。残渣をＴＨＦ中に再溶解し（１５％固形分）、そしてもう一度ＭｅＯＨ（１５Ｌ）中で析出させた。析出物を吸引濾過によって集め、そして炉で乾燥した。ポリマーはオフホワイトの固形物である（４５０ｇ（６４．０％収率））。ＧＰＣ：９，４５２ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、１８，０５３ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．９１　ＰＤＩ。

【０１５３】

比較例３：

ポリ（スチレン－ｃｏ－４－ビニルベンゾシクロブテン－ｃｏ－メチルメタクリレート）－ヒドロキシル停止型の合成（供給比３０／３０／４０）

スチレン（２８．０ｇ、０．２７ｍｏｌ）、４－ビニルベンゾシクロブテン（３５．０ｇ、０．２７ｍｏｌ）、メチルメタクリレート（３５．９ｇ、０．３６ｍｏｌ）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノール）（０．９９ｇ、３．９２ｍｍｏｌ）及び２－ブタノン（１５０ｇ）をフラスコに加え、そして窒素で３０分間パージした。この混合物を８５℃の油浴中で１６時間加熱した。この混合物を室温に冷却し、ＴＨＦで二倍に希釈し、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、ＴＨＦ中に再溶解し１５％固形物溶液とし、そしてイソプロパノール中で析出させた。ポリマーを集め、そして真空中、７０℃で一晩乾燥した。２６ｇ（２６％）の白色粉末、ＧＰＣ：２６，１１３ｇ／ｍｏｌ　Ｍｎ、４３，６３１ｇ／ｍｏｌ　Ｍｗ、１．６７　ＰＤＩ。この比較例は、４－ビニル安息香酸から誘導される繰り返し単位の排除効果を示した。

【０１５４】

ポリマーの特性付け

図８は、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－ＣＯＯＨポリマー（すなわち、例１１及び１４）の代表的^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルを示す。このスペクトルは例１４のものである。

【０１５５】

図９は、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨポリマー（すなわち例１０、１５及び１６）の代表的^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルを示す。このスペクトルは例１５のものである。

【０１５６】

表３は、本発明のポリマー１０～１６と比較例２との両方の特性データの概要を示す。

【０１５７】

表３　Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－Ｘ及びＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ－ｒ－ＰＯＳＳ－ＭＡ）のポリマー特性付けの概要

【０１５８】

【表３】

サンプル	Ｓ	ＶＢＣＢ	ＶＢＡ	ＰＯＳＳ－ＭＡ	開始剤	Ｍｗ	ＰＤＩ
比較例２	９３	７	０	０	ＡＩＢＮ	１９ｋ	１．９０
例１０	９３	７	０	０	ＡＩＢＮ－ＯＨ	２３ｋ	１．７４
例１１	９３	７	０	０	ＡＩＢＮ－ＣＯＯＨ	１４ｋ	１．７２
例１２	９２．５	７	０．５	０	ＡＩＢＮ	１８ｋ	１．６７
例１３	９２	７	１	０	ＡＩＢＮ	１８ｋ	１．８１
例１４	９１．５	７	１．５	０	ＡＩＢＮ－ＣＯＯＨ	２１ｋ	１．８１
例１５	９２	７	１	０	ＡＩＢＮ－ＯＨ	２６ｋ	１．９３
例１６	９３	５	１	１	ＡＩＢＮ	２４ｋ	１．６７

【０１５９】

新規非極性ピン止め層の試験

表４は、例１２～１７に記載の本発明のＶＢＡ含有ポリマーを用いて形成した非極性ピン止め層、及び比較例２のコポリマーを用いて用意した層について行った欠陥試験の概要を示す。

【０１６０】

表４に概要を示した実験では、試験溶液は、例１２～１７及び比較例２のコポリマーを個別にＰＧＭＥＡ中に溶解して０．３重量％溶液として調製し、そしてこれらを０．２μｍＰＴＦＥフィルターに通して濾過した。溶液の命名は例の命名を反映しており、それ故、ＳＯＬ１２からＳＯＬ１７は、例１２～１７から調製した溶液であり、ＳＯＬ　ＣＯＭＰ２は、比較例２から調製したサンプルである。

【０１６１】
膜厚（ＦＴ）を、ＪＡ Ｗｏｏｌｌａｍ Ｍ－２０００エリプソメータを用いて測定した。ＰＧＭＥＡでの膜厚予及び後濯ぎの測定は、膜の強健さを決定する。中性さの試験－加工条件は、溶液を、ＳｉＡＲＣ上にコーティングし、２２０℃／９０秒間でベークし、新規マットをコーティングし、N_2中で２５０℃／５分間ベークし、ｒｅｆ ＳＯＬ１をコーティングし、N_2中で２５０℃／５分間ベークする。中性さは、ＢＣＰの垂直な形態（フィンガープリント）の存在（中性）または不在（非中性）によって決定された。加工条件の詳細は、「一般加工条件」と題したセクションに示す。
【０１６２】
非極性ピン止め層のＬＰＣによるコーティング欠陥分析
図１０は、ＳＯＬ１０～１６及びＣＯＭＰ ＳＯＬ２を用いたコーティング欠陥分析で得られた結果を示す。暗灰黒色は、欠陥を持つ領域を示す。この分析は、ＳｉＡＲＣをコーティングしそして２２０℃／９０秒でベークし、次いで、個別に、ＳＯＬ１０～１６でまたはＣＯＭＰ ＳＯＬ２でコーティングし、そして個別に、コポリマーコーティングを、N_2中で２５０℃／５分間ベークして、架橋された非極性ピン止め層試験サンプルを形成した。次いで、これらのウェハをＶＭ２７７ ＳＥＭ法に付して、コーティング欠陥について分析した。これらの非極性ピン止め試験サンプルを、最後に、ブロックコポリマー溶液（ｒｅｆ ＳＯＬ１）でコーティングし、N_2中で２５０℃／５分間ベークして、中性さを検査した。
【０１６３】
欠陥分析は、２視野（ＦＯＶ５＆ＦＯＶ１００）で２７７枚の画像を集める手順で、アプライドマテリアルズ社製ＮａｎｏＳｅｍ ３Ｄツールで走査して行った。欠陥画像は、デウェットスポット、黒点もしくは白点または粒子（黒色で表示）として評価した。疑わしい小さな欠陥は、図１０において淡い灰色で示した。開始剤末端基としてのヒドロキシ停止型及びカルボン酸停止型（それぞれＳＯＬ１０及びＳＯＬ１１）に変えることで、欠陥の顕著な改善が観察された。疎水性組成物中に％ＶＢＡを０．５％及び１．０％に徐々に増加することで、欠陥数が改善した（それぞれＳＯＬ１２及びＳＯＬ１３）。これらの要素の組み合わせは、極めて少ない欠陥を与えた（ＳＯＬ１４～ＳＯＬ１６）。図１０では、以下の非極性ピン止め層が比較された：
１）ＳＯＬ ＣＯＭＰ２、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ）（９３／７）
２）ＳＯＬ１０、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ）－ＯＨ（９３／７）
３）ＳＯＬ１１、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ）－ＣＯＯＨ（９３／７）
４）ＳＯＬ１２、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）（９２．５／７／０．５）
５）ＳＯＬ１３、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）（９２／７／１）
６）ＳＯＬ１４、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－ＣＯＯＨ（９１．５／７／１．５）
７）ＳＯＬ１５、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨ（９２／７／１）
８）ＳＯＬ１６、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ－ｒ－ＰＯＳＳＭＡ）－ＯＨ（９５／５／１／１）
欠陥分析に使用した手順についての詳細は、「一般欠陥分析手順」と題したセクションに示す。
【０１６４】
表４は、先に記載のように加工した疎水性ピン止め層としての、これらの材料を含む組成物の性能をまとめて記す。
【０１６５】
この新規ピン止めマットの表面上に観察可能な欠陥数によって図１０に示されるように、ＶＢＡ含有組成物は、ＳｉＡＲＣ上の中性膜の表面を改善した。
【０１６６】

【表４】

表４　非極性ピン止めＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ）－Ｘ及びＰ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＶＢＡ－ｒ－ＰＯＳＳ－ＭＡ）の性能及び試験の概要

				欠陥	
サンプル	ＣＡ	膜	中性さ	１００ＦＯＶ	５ＦＯＶ
ＳＯＬ　ＣＯＭＰ２	７９	Ｘ	Ｎ	２７７	２７７
ＳＯＬ１０	８７	Δ	Ｎ	２６	１５８
ＳＯＬ１１	８６	Ｏ	Ｎ	４	０
ＳＯＬ１２	８７	Δ	Ｎ	８３	９
ＳＯＬ１３	８７	Ｏ	Ｎ	３	３
ＳＯＬ１４	８８	Ｏ	Ｎ	０	１
ＳＯＬ１５	８４	Ｏ	Ｎ	０	０
ＳＯＬ１６	９７	Ｏ	Ｎ	０	１
		Ｏ＝良好	Ｙ＝ＦＰ		
		Ｘ＝デウェット	Ｎ＝ＦＰ無し		
		Δ＝多少のデウェット			

【０１６７】

表５は、本発明のポリマー１７～２５と比較例３との両方の特性データの概要を示す。

【０１６８】

【表５】

表５　Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨのポリマー特性の概要

サンプル	Ｓ	ＶＢＣＢ	ＭＭＡ	ＶＢＡ	開始剤	Ｍｗ	ＰＤＩ
比較例３	３０	３０	４０	０	ＡＩＢＮ－ＯＨ	４４ｋ	１．６７
例１	３４	３０	３５	１	ＡＩＢＮ－ＯＨ	２５ｋ	１．７１
例１７	３９	３５	２５	１	ＡＩＢＮ－ＯＨ	４２ｋ	２．１８
例１８	３０	３０	３８	２	ＡＩＢＮ－ＯＨ	２４ｋ	１．８３
例１９	３３	３０	３５	２	ＡＩＢＮ－ＯＨ	２５ｋ	１．９５
例２０	３８	３５	２５	２	ＡＩＢＮ－ＯＨ	２３ｋ	２．１５
例２１	３８	３５	２５	２	ＡＩＢＮ－ＯＨ	４１ｋ	２．４２
例２２	６８	１５	１５	２	ＡＩＢＮ－ＯＨ	２９ｋ	１．９９
例２３	３５	５３	１０	２	ＡＩＢＮ－ＯＨ	２６ｋ	１．８４
例２４	１３	３０	５５	２	ＡＩＢＮ－ＯＨ	３２ｋ	２．１６
例２５	３３	３０	３４	３	ＡＩＢＮ－ＯＨ	２４ｋ	１．６５

【０１６９】

欠陥数は、ＳＯＬ　ＣＯＭＰ２、ＳＯＬ１５及びＳＯＬ１４についてそれぞれ図１１、１２及び１３に示すように、ＳＰ５欠陥ツールを用いてＩＭＥＣでも得た。欠陥のＳＥＭ画像は、ＳＰ５ツールによる検出された欠陥のタイプを分析するために撮影した。最も大きなＢｉｎ１欠陥は、ＳｉＡＲＣ上の疎水性膜のデウェッティング欠陥に起因した。全般的に、該新規の本発明のポリマーは、参照用ポリマーと比べて、より少ない欠陥を示す。欠陥分析に使用した手順についての詳細は、「一般欠陥分析手順」と題したセクションに示す。

【０１７０】

図１１～１３に関してＩＭＥＣで使用された加工は次の通りである：クリーンな裸のＳｉウェハ上にＳｉＡＲＣをコーティングし、２２０℃／９０秒間ベークし、図１１及び１３（すなわち、Ｃｏｍｐ　ＳＯＬ２及びＳＯＬ１４）で使用したＳＯＬ材料をそれぞれコーティングし、N_2中で２５０℃／９０分間ベークした。欠陥分析：ウェハを、光学的欠陥検査ツールとしてのＫＬＡ　Ｔｅｎｃｏｒ　２９３５で走査した。検査された欠陥は、ＫＬＡ　Ｔｅｎｃｏｒ　ＥＤＲ７３８０によって精査し、そして欠陥画像は、デウェットスポット、凸部、凹部または粒子として評価した。デウェットスポットは、赤色で示す。

【０１７１】

図１４は、図１５（ＳＯＬ　ＣＯＭＰ２）、図１６（ＳＯＬ１５）及び図１７（ＳＯＬ１４）に示す欠陥ステータスのグレートーンカラースキームの鍵を示す。黒色の正方形は、整列しなかったことを示し、淡灰色の正方形は、おおかた整列したラインを示し、そして灰色の正方形は、完全に整列したラインを示す。これらの図は、参照用のＳＯＬ　ＣＯＭＰ２と比べた、該新規非極性ピン止め組成物ＳＯＬ１５及びＳＯＬ１４の整列品質を示した。

【０１７２】

図１５～１７に関してＩＭＥＣで使用した加工は次の通りであった：

ＳＯＣ（スピンオンカーボン材料）及び次いでＳｉＡＲＣをコーティングし、空気中で２５０℃／９０秒間及び２２０℃／９０秒間でベークし、図１５及び図１７で使用したＳＯＬ材料（すなわち、ＳＯＬ　ＣＯＭＰ２及びＳＯＬ１４）をそれぞれコーティングし、N_2中、２５０℃／９０分間でベークし、フォトレジストをコーティングし、１２０℃／６０秒間でベークし、ＡＳＭＬ　ｉＡｒＦスキャナで露光し、２．３８重量％ＴＭＡＨで現像し、個別にＳＯＬ　ＣＯＭＰ２またはＳＯＬ１４をコーティングし、ＬＡＭ　Ｅ５ドライエッチャーでN_2／O_2ケミストリーによりエッチングし、ＤＮＳ洗浄ツールでフォトレジストを剥離し、中性層をコーティングし、N_2中、２５０℃／５分間でベークし、ＰＧＭＥＡで中性層を濯ぎ落とし、ｒｅｆ　ＳＯＬ１（参照用ブロックコポリマー合成例１）（ＢＣＰ）の溶液をコーティングし、N_2中、２５０℃／３０分間ベークする。

【０１７３】

ＤＳＡプロセスウインドウ分析：ウェハを、１６９枚の画像を収集する手段でＨｉｔａｃｈｉ　ＣＤ－ＳＥＭで走査した。ＤＳＡ画像を、完全な集合体、部分的集合体または集合体無しとして評価した（黒色、淡灰色または灰色で表示）。図１４は、図１５（ＳＯＬ　ＣＯＭＰ２）、図１６（ＳＯＬ１５）及び図１７（ＳＯＬ１４）に示す欠陥ステータスのグレートーンカラースキームの鍵を示す。これらの図面は、ピン止め材料としての新規下層の能力を把握するための完全な集合体ダイ上でのパターンＣＤを確認することによって、ＤＳＡプロセスウインドウを画定する。該新規下層ピン止めマットを、ＳｉＡＲＣ上にコーティングし、そしてＡｒＦリソグラフィを用いてパターン化して、ピン止めラインガイドパターンを生成した。次いで、中性ブラシポリマーをウェハ上にコーティングして、非部分的表面を導入した。次いで、ジブロックコポリマーを、パターン化されたウェハ上でアニールして、９０ｎｍ１：１Ｌ／Ｓ図形の３倍のライン増倍を生成した。

【０１７４】

一般加工条件：

試験溶液は、例１及び１７～２５（ＳＯＬ１及びＳＯＬ１７～２５）及び比較例３（ＳＯＬ　ＣＯＭＰ３）のポリマーを、個別に、０．３重量％溶液としてＰＧＭＥＡ中に溶解し、そして０．２ミクロンＰＴＦＥフィルターに通してこれらを濾過して調製した。二つの異なるＳｉＡＲＣ（ＩＳＸ３０２及びＩＳＸ３０４）をこの評価に使用した。各々のＳＯＬを、ウェハ上に固定したＩＳＸ３０２及びＩＳＸ３０４のクーポン上にキャストして、それぞれ膜１及び膜２を形成した。これらのクーポンを、ＳＥＭツールを用いてデウェットスポット、黒点または白点として、コーティング欠陥について評価した（図１８）。ＪＳＲ　ＩＳＸ３０２またはＩＳＸ３０４　ＳｉＡＲＣを、Ｓｉウェハ上にコーティングし、そしてN_2中で、２２０℃／９０秒間ベークした。このウェハを、比較的小さなクーポン片に分離し、そしてＳｉウェハ上に固定した。次いで、これらの新規溶液を、ＳｉＡＲＣ膜を備えた前記クーポン上に８ｎｍＦＴとしてコーティングし、そして空気中で、２５０℃／２分間ベークした。参照用ブロックコポリマー溶液（ｒｅｆ　ＳＯＬ２）をコーティングし、そして４７ｎｍＦＴとして、N_2中で２５０℃／３０分間でベークした。これらの溶液の命名には例の命名が反映されており、それ故、ＳＯＬ１、ＳＯＬ１７～ＳＯＬ２５は、例１及び１７～２５から調製した溶液であり、そしてＳＯＬ　ＣＯＭＰ３は比較例３から調製したサンプルである。

【０１７５】

一般欠陥分析手順：

欠陥分析は、２視野（ＦＯＶ０．５＆ＦＯＶ１０）についてＳＥＭ画像を収集する手順で、アプライドマテリアルズ社製ＮａｎｏＳｅｍ　３Ｄツールで走査することによって行った。二つのセットのＳＥＭ分析を行った。図１８は、ＳｉＡＲＣ膜上に新規組成物をコーティングしたＳＥＭ画像を示す。欠陥画像は、デウェット白色スポット、明白色スポット、かろうじて認識可能な白色スポット、または認識可能な白色スポット無しとして評価した。図１９は、該新規組成物膜上のｒｅｆ　ＳＯＬ２をコーティングしたＳＥＭ画像を示す。欠陥画像を、膜の中性さの結果としての、コンタクトホール形状の良好な形成、部分的な形成または不良な形成として評価した。ＳＯＬ　ＣＯＭＰ３は、該新規組成物と比較可能なようにＡＩＢＮ－ＯＨ開始剤を用いて調製したが、ＶＢＡは加えなかった。ＶＢＡの含有は、ＳＯＬ２４は除いた全ての該新規組成物について、両ＳｉＡＲＣコーティング上で改善されたデウェット性能を示した。ＳＯＬ２４の低い疎水性が、この観察の原因であろう。１％から３％へのＶＢＡ含有率の変化は、ＳｉＡＲＣ上のコーティングが無欠陥となることを示した。コンタクトホール形状の品質は、組成物の全体的な中性さに依存する。ＳｉＡＲＣ上で欠陥の無いコーティングを与えるのには１％ＶＢＡで十分であるが（ＳＯＬ１７及びＳＯＬ１８）、より良好なコンタクトホールのためには、より強い疎水性が必要である。ＳＯＬ２５のように組成物中のＶＢＡがあまりに多いと、コンタクトホールの崩壊が増えることが観察された。２％のＶＢＡが組成に加えられた時の比較的強い疎水性が、ＳｉＡＲＣ欠陥及びコンタクトホール形状の両方で、より良好な性能を示した（ＳＯＬ２０、ＳＯＬ２１及びＳＯＬ２２）。

【０１７６】

表６は、先に記載にように加工された中性層としての、これらの材料を含む組成物の性能をまとめて示す。

【０１７７】

二つの異なるＳｉＡＲＣ（ＩＳＸ３０２及びＩＳＸ３０４）をこの評価に使用した。各々のＳＯＬを、ウェハ上に固定したＩＳＸ３０２及びＩＳＸ３０４のクーポン上にキャストして、それぞれ膜１及び膜２を形成した。これらのクーポンを、図１８に示すように、ＳＥＭツールを使用してデウェットスポット、黒点または白点として、コーティング欠陥について評価した。表６には、ＳｉＡＲＣ上の新規中性層上でのコーティング性の格付けを図１８に示し、そして以下の通りである：白色のスポットを有するＳＥＭ画像は、デウェット欠陥（Ｘ）と格付けした。明白色のスポットを有するＳＥＭ画像は、僅かな欠陥（∇）と格付けした。かろうじて認識できる白色のスポットを有するＳＥＭ画像は、非常に僅かな欠陥（Δ）と格付けした。認識可能なスポットを持たないＳＥＭ画像は欠陥無し（Ｏ）と格付けした。

【０１７８】

表６には、参照用ブロックコポリマー合成例２のためのブロックコポリマー溶液を、ウェハ上に固定した膜１及び膜２のクーポン上に別々にコーティングして、それぞれコーティング１及びコーティング２の形状を与えた。これらのクーポンを、ＳＥＭツールを用いて形状に関して評価した。

【０１７９】

表６は、様々なＳｉＡＲＣコーティング上の新規中性層のコーティング性、及び上層のブロックコポリマー（ｒｅｆ　ＳＯＬ２）中にコンタクトホール自己集合をもたらすための形成した中性層の能力に関して、ＳＥＭ画像を形成する時に観察された結果をまとめて示す。この表では、＞９０％のコンタクトホール形状を持つ観察されたＳＥＭ画像を、良好なＣ／Ｈ（Ａ）と格付けした。５０～８９％のコンタクトホール形状を持つＳＥＭ画像は、部分的Ｃ／Ｈ（Ｂ）と格付けした。０～４９％のコンタクトホール形状を持つＳＥＭ画像は不良Ｃ／Ｈ（Ｃ）と格付けした。コンタクト形状のこれらの格付けは、図１９において代表的な例を用いて示す。

【０１８０】

この表に見られるように、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨのテトラポリマーは、一般的に、コーティング欠陥と、ｒｅｆ　ＳＯＬ２（参照用ブロック

コポリマー合成例２）の上層のアニールされた膜のコンタクトホール集合との両方の観点において、ＳＯＬ　ＣＯＭ３と比べて、様々なタイプのＳｉＡＲＣとより良好な適合性を与える。また、スチレンから誘導される繰り返し単位を１３モル％含むＳＯＬ２４は、試験された全てのＳｉＡＲＣに対して非常に不良なコーティング適合性を与えただけでなく、参照用ブロックコポリマー合成例２の上層のアニールされた膜の不良な自己集合も与えた。これは、Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨポリマーにおけるスチレンの高含有率の必要性を立証している。また表３には、４－ビニル安息香酸をベースとする繰り返し単位を排除したＳＯＬ　ＣＯＭＰ３調合物は、様々なＳｉＡＲＣに対して、より不良な適合性を与えたことが見られた。

【０１８１】

【表６】

表６　中性表面Ｐ（Ｓ－ｒ－ＶＢＣＢ－ｒ－ＭＭＡ－ｒ－ＶＢＡ）－ＯＨの性能及び試験の概要

				形態	
サンプル	膜１ ＩＳＸ３０２上の膜	膜２ ＩＳＸ３０４上の膜	中性さ	膜１の ＢＣＰ コーティング	膜２の ＢＣＰ コーティング
ＳＯＬ　ＣＯＭＰ３	Ｘ	▽	Ｙ	Ｂ	Ａ
ＳＯＬ１	Ｏ	Ｏ	Ｙ	Ｂ	Ａ
ＳＯＬ１７	Ｏ	Ｏ	Ｙ	Ａ	Ａ
ＳＯＬ１８	Ｏ	Δ	Ｙ	Ｂ	Ｃ
ＳＯＬ１９	Δ	Ｏ	Ｙ	Ｂ	Ｃ
ＳＯＬ２０	Ｏ	Ｏ	Ｙ	Ａ	Ａ
ＳＯＬ２１	Ｏ	Ｏ	Ｙ	Ａ	Ａ
ＳＯＬ２２	Ｏ	Ｏ	Ｙ	Ａ	Ａ
ＳＯＬ２３	Δ	Ｏ	Ｙ	Ａ	Ａ
ＳＯＬ２４	Ｘ	Ｘ	Ｙ	Ｃ	Ｃ
ＳＯＬ２５	Ｏ	Ｏ	Ｙ	Ｂ	Ｃ

Ｘ＝デウェット欠陥
▽＝僅かな欠陥
Δ＝非常に僅かな欠陥
Ｏ＝欠陥無し

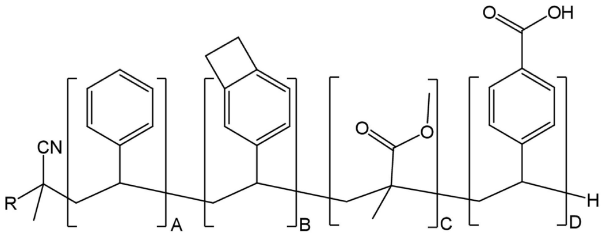
Ａ＝良好なＣ／Ｈ
Ｂ＝部分的Ｃ／Ｈ
Ｃ＝不良Ｃ／Ｈ

【０１８２】

開示及び特許請求される発明を、ある程度の詳細さで記載及び説明したが、この開示は例示としてのみ行ったものであること、並びに当業者は、開示及び特許請求される発明の趣旨及び範囲から離れることなく、条件及びステップの順番の非常に多くの変化に頼ることができることは明らかである。

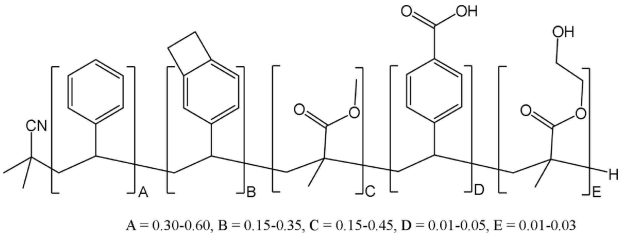
【図面】

【図１】



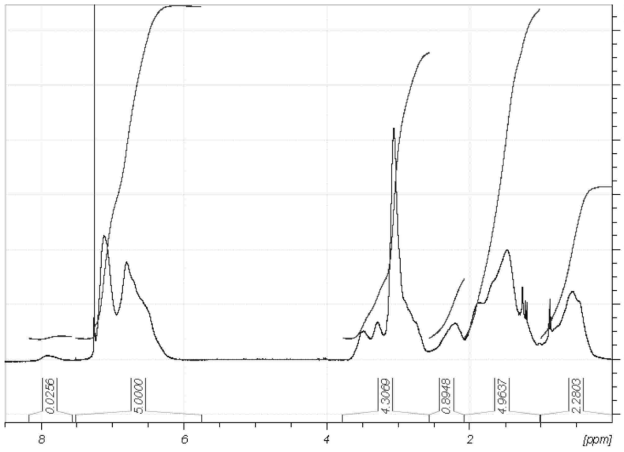
R = -CH_3, -$(CH_2)_3$-OH, -$(CH_2)_2$COOH
A = 0.30-0.60, B = 0.15-0.35, C = 0.15-0.45, D = 0.01-0.05

【図２】



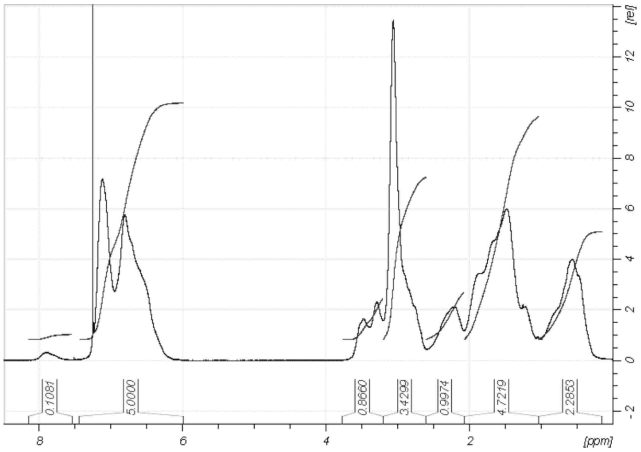
A = 0.30-0.60, B = 0.15-0.35, C = 0.15-0.45, D = 0.01-0.05, E = 0.01-0.03

【図３】



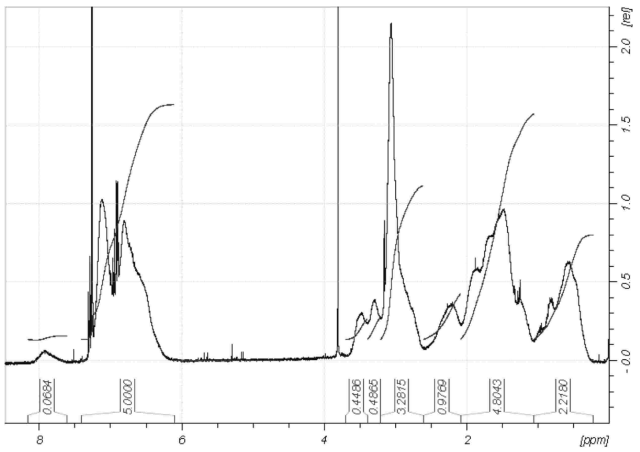
P(S-r-VBCB-r-MMA-r-VBA)-OH の代表的 ^{1}H NMR スペクトル

【図４】



P(S-r-VBCB-r-MMA-r-VBA)-COOH の代表的 ^{1}H NMR スペクトル

【図５】



P(S-r-VBCB-r-MMA-r-HEMA-r-VBA)の代表的 ^{1}H NMR スペクトル

【図６】

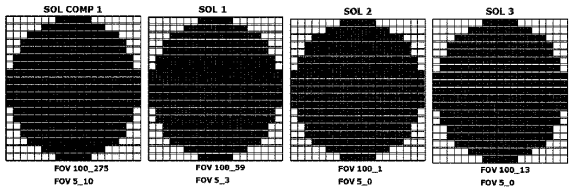
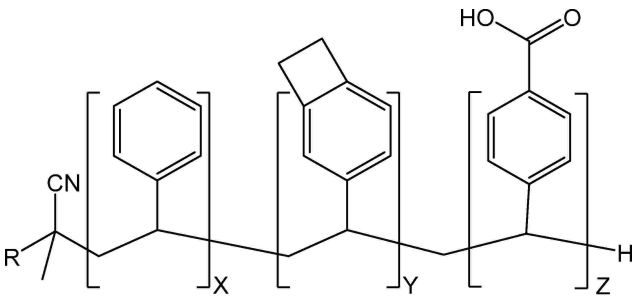


FIG. 6

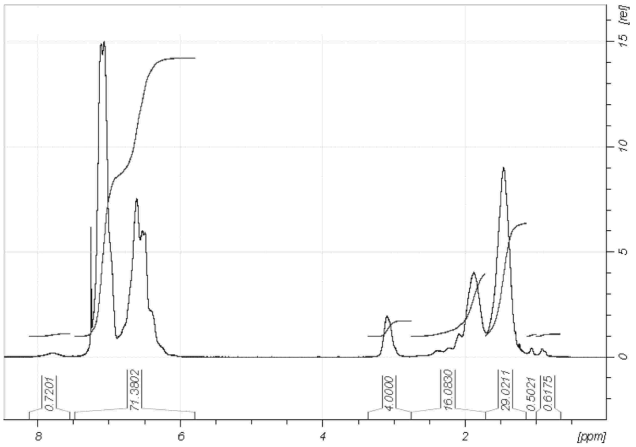
【図７】



R= -CH_3, -$(CH_2)_3$-OH, -$(CH_2)_2$-COOH

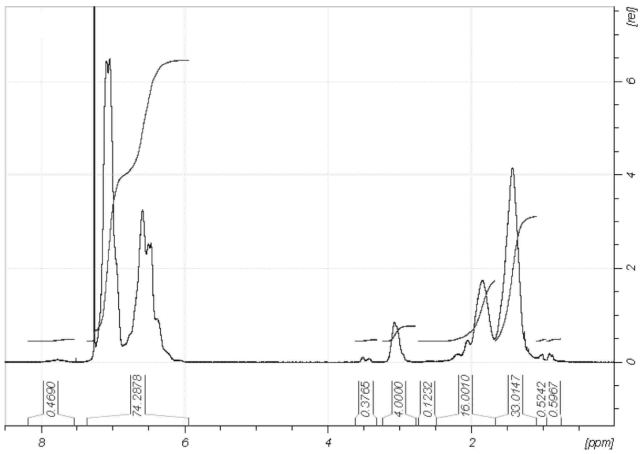
X=0.90 -0.95, Y= 0.05-0.10, Z= 0.01-0.05

【図８】



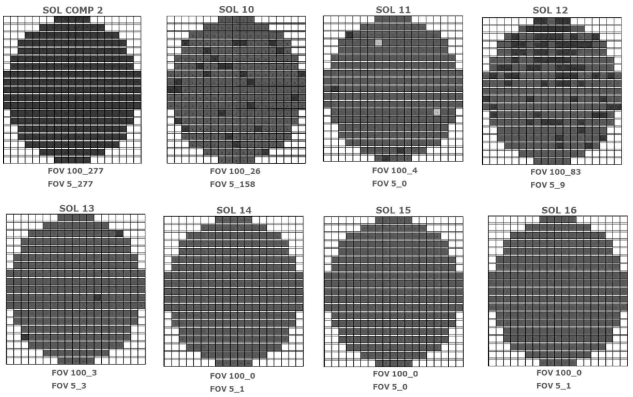
P(S-r-VBCB-r-VBA)-COOH の代表的 ^{1}H NMR スペクトル

【図９】



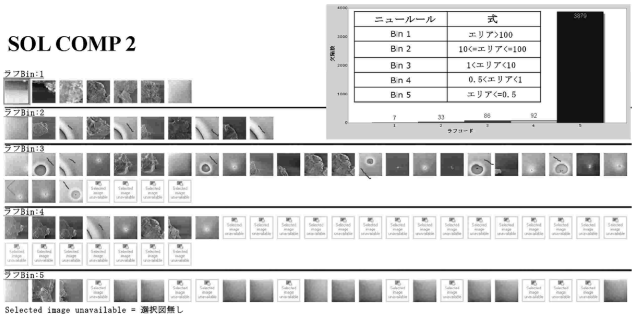
P(S-r-VBCB-r-VBA)-OH の代表的 ^{1}H NMR スペクトル

【図１０】

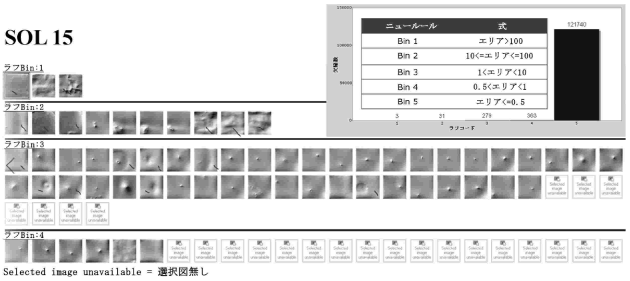


SiARC 上にコーティングされた SOL COMP2 対 SOL10～SOL16 の欠陥分析

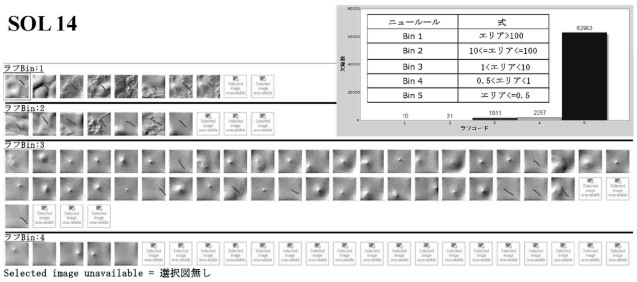
【図１１】



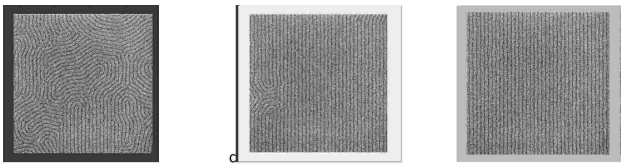
【図１２】



【図１３】



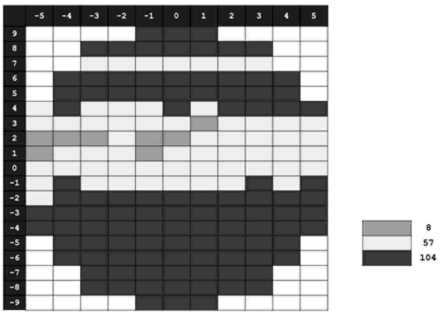
【図１４】



黒色:整列無し　　淡灰色：おおかた整列　　灰色：完全に整列

【図１５】

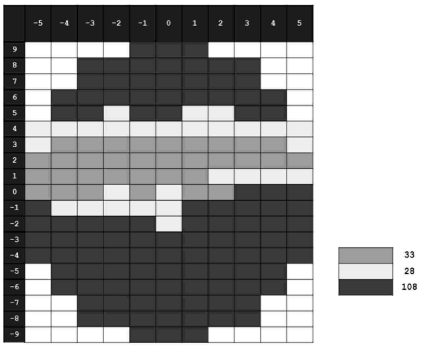
SOL COMP 2



線量 (mj/cm2)	ADI CD	AEI CD	ADI-AEI	W/Lo
7.5		51.14		
8.5		47.85		
9.5		40.41		
10.5	56.6	34.49	22.11	1.15
11.5	52.6	30.95	21.65	1.03
12.5	48.8	28.72	20.08	0.96
13.5	45.8	26.23	19.57	0.87
14.5	43.1	24.39	18.71	0.81
15.5	40.5	22.27	18.23	0.74
16.5	38.8	20.83	17.97	0.69
17.5	36.9	19.22	17.68	0.64
18.5	37.5	17.7	19.8	0.59
19.5	35.6	16.19	19.41	0.54
20.5	34.6	14.89	19.71	0.50
21.5	33.6	13.86	19.74	0.46
22.5	33.4	12.38	21.02	0.41
23.5	32.2	12.98	19.22	0.43
24.5	31.4	11.13	20.27	0.37
25.5	31	11.96	19.04	0.40

【図１６】

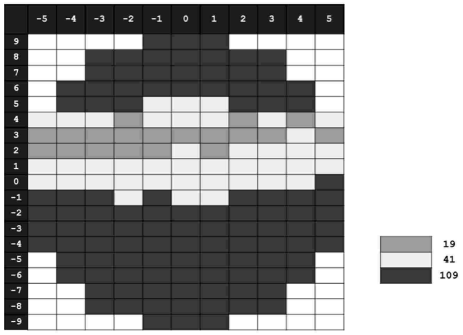
SOL 15



線量 (mj/cm2)	ADI CD	AEI CD	ADI-AEI	W/Lo
7.5		47.49		
8.5		48.38		
9.5		36.78		
10.5	57.8	32.46	25.34	1.08
11.5	52.3	29.28	23.02	0.98
12.5	49.6	26.31	23.29	0.88
13.5	44.9	24.49	20.41	0.82
14.5	43.2	22.34	20.86	0.74
15.5	39.9	20.47	19.43	0.68
16.5	37.7	18.69	19.01	0.62
17.5	36.7	17.11	19.59	0.57
18.5	35.8	15.93	19.87	0.53
19.5	34.3	14.53	19.77	0.48
20.5	33.7	13.42	20.28	0.45
21.5	32.3	11.98	20.32	0.40
22.5	31.8	11.08	20.72	0.37
23.5	30.6	9.04	21.56	0.30
24.5	29.4	9.81	19.59	0.33
25.5	29	9.19	19.81	0.31

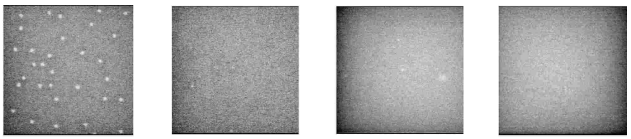
【図１７】

SOL 14



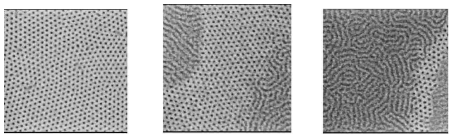
線量 (mj/cm2)	ADI CD	AEI CD	ADI-AEI	W/Lo
7.5		48.57		
8.5		43.49		
9.5		36.59		
10.5		31.27		1.04
11.5	52.2	28.12	24.08	0.94
12.5	48.7	25.47	23.23	0.85
13.5	45.1	23.33	21.77	0.78
14.5	42.3	21.29	21.01	0.71
15.5	38.4	19.7	18.7	0.66
16.5	37.2	18.01	19.19	0.60
17.5	36.4	16.57	19.83	0.55
18.5	35.1	14.9	20.2	0.50
19.5	34.5	13.67	20.83	0.46
20.5	32.9	12.14	20.76	0.40
21.5	31.8	10.35	21.45	0.35
22.5	30.5	9.77	20.73	0.33
23.5	29.4	9.14	20.26	0.30
24.5	28.7	9.33	19.37	0.31
25.5	28.6	9.85	18.75	0.33

【図１８】



(X)デウェット欠陥　(∇)僅かな欠陥　(Δ)非常に僅かな欠陥　(O)欠陥無し

【図１９】



(A)良好なC/H (B)部分的C/H (C)不良なC/H

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/083791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F212/08 C08F212/32 C08F220/14 C09D125/08 C09D125/14 G03F7/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F C09D G03F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2021/230339 A1 (NG EDWARD W [US]) 29 July 2021 (2021-07-29) example 9 paragraph [0121] - paragraph [0122]	1-16, 50-54, 60-64, 75-78
A	US 2019/233636 A1 (XU KUI [US] ET AL) 1 August 2019 (2019-08-01) the whole document	1-78
A	US 2019/259607 A1 (JANES DUSTIN [BE] ET AL) 22 August 2019 (2019-08-22) the whole document	1-78

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 March 2023	13/03/2023
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Friebe, Lars

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/083791

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2021230339 A1	29-07-2021	NONE	
US 2019233636 A1	01-08-2019	TW 201934686 A	01-09-2019
		US 2019233636 A1	01-08-2019
		WO 2019152078 A1	08-08-2019
US 2019259607 A1	22-08-2019	CN 110164754 A	23-08-2019
		EP 3528045 A1	21-08-2019
		US 2019259607 A1	22-08-2019

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人　100111486
弁理士　鍛冶澤 實
(74)代理人　100139527
弁理士　上西 克礼
(74)代理人　100164781
弁理士　虎山 一郎
(74)代理人　100221981
弁理士　石田 大成
(72)発明者　エヌジー・エドワード・ダブリュー
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 ０８８７６、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、７０、ケア・オブ、イーエムディー・パフォーマンス・マテリアルズ・コーポレーション
(72)発明者　バスカラン・ドゥライラジュ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 ０８８７６、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、７０、ケア・オブ、イーエムディー・パフォーマンス・マテリアルズ・コーポレーション

Ｆターム（参考）　4J100　AB02P AB07Q AB07S AL03R AL08T BA03T BA16S BC26Q BC48Q CA04 CA05 CA06 DA01 DA04 FA18 FA28 GC25 GC35 JA38
5F146　AA28