

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6008854号
(P6008854)

(45) 発行日 平成28年10月19日(2016.10.19)

(24) 登録日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 27/28 (2006.01)	B 3 2 B 27/28
H O 1 L 21/8247 (2006.01)	H O 1 L 27/10 4 3 4
H O 1 L 27/115 (2006.01)	H O 1 L 29/78 3 7 1
H O 1 L 21/336 (2006.01)	H O 1 L 29/58 G
H O 1 L 29/788 (2006.01)	H O 1 L 29/78 3 O 1 X
請求項の数 13 (全 16 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2013-522283 (P2013-522283)	(73) 特許権者	510073202
(86) (22) 出願日	平成23年7月29日 (2011.7.29)		セントレ ナショナル デ ラ リシエル
(65) 公表番号	特表2013-539420 (P2013-539420A)		シェ サイエнтиフィック (セ・エン・
(43) 公表日	平成25年10月24日 (2013.10.24)		エル・エス)
(86) 国際出願番号	PCT/FR2011/051843		フランス国, 7 5 0 1 6 パリ リュ ミ
(87) 国際公開番号	W02012/013911		シェル アンジェ 3
(87) 国際公開日	平成24年2月2日 (2012.2.2)	(74) 代理人	100107766
審査請求日	平成26年7月9日 (2014.7.9)		弁理士 伊東 忠重
(31) 優先権主張番号	1056336	(74) 代理人	100070150
(32) 優先日	平成22年7月30日 (2010.7.30)		弁理士 伊東 忠彦
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100091214
			弁理士 大貫 進介
		(72) 発明者	エソー, カリム
			フランス国, エフ-38240 メラン
			アレー デ ラ ピア, 5
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ技術的への応用のための、多糖ブロックを持つコポリマー系のナノ領域で組織化された膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板を含む材料 (M) であり、前記基板の 1 つの表面が：

- 疎水性ポリマーからなるブロック (A)、及び
- 多糖からなるブロック (B)

を含むブロックコポリマー系の組織化ネットワークの層で被覆されている、材料 (M)。

【請求項 2】

前記ブロックコポリマーが、重量平均分子量 4 0 0 0 0 g / m o l 以下を有する、請求項 1 に記載の材料 (M)。

【請求項 3】

前記ブロック (B) の多糖がマルトヘプタオースである、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の材料 (M)。

【請求項 4】

前記ブロック (A) のポリマーが、ポリスチレン、ポリ (アルキル (メタ) アクリレート) 又はポリ (3 - ヘキシルチオフェン) からなる、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の材料 (M)。

【請求項 5】

前記ブロック (B) が、アミン、アミド、ヒドロキシル官能基及び / 又はカルボン酸官能基を含む少なくとも 1 つの分子と、水素結合を介して結合される、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の材料 (M)。

【請求項 6】

前記分子が、4, 4' - ビピリジン、2, 2' - ビピリジン、2 - (2, 4 - ジフルオロフェニル) ピリジン又は 9 - アントラセンカルボン酸である、請求項 5 に記載の材料 (M)。

【請求項 7】

前記基板がシリコンを含む、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の材料 (M)。

【請求項 8】

前記基板が、ポリマー、ガラス、金属又は金属酸化物である、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の材料 (M)。

【請求項 9】

シリコン基板を含み、前記基板の 1 つの表面が：

- 重合度 18 のポリスチレンポリマーからなるブロック (A)、及び
- 重合度 7 のマルトヘプタオースからなるブロック (B) であり、前記マルトヘプタオースが水素結合を介して 4, 4' - ビピリジンと結合しているブロック (B)を含むブロックコポリマー系の組織化ネットワークの層で被覆されている、請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の材料 (M)。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の材料 (M) の製造方法であり、前記方法は：

() 前記ブロックコポリマーを含む溶液を基板上に堆積して材料 (m) を得るステップ、
() ステップ () の最後で得られた前記材料 (m) を温度 140 から 220 に加熱するステップを含む、方法。

【請求項 11】

電子装置でのリソグラフィマスクのための前駆体としての、請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の材料 (M) の使用。

【請求項 12】

材料 (M_{HOLE}) の調製方法であって、

(a) 請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の材料 (M) の前記層を処理して、前記ブロック (A) 又は (B) のいずれか一方を選択的に除去し、前記ポリマーの残留物により、相互に分離されたキャビティを形成するステップを含む、調製方法。

【請求項 13】

前記ブロック (B) が、アミン、アミド、ヒドロキシル官能基及び / 又はカルボン酸官能基を持つ分子に水素結合を介して結合され、前記分子が発光性である、請求項 5 又は 6 のいずれか一項に記載の材料 (M) を含む有機発光ダイオード又は有機光電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面の 1 つがブロックコポリマー系の層で被覆された基板を含む材料、及びその応用に関し、前記応用は：

- 電子装置のために有用な材料を製造、特にメモリ、縦型トランジスタ、非シーケンシャルアクセスメモリ (RAM)、FET 及び CMOS の技術によるトランジスタを製造すること、
- 有機発光ダイオード (OLED) 又は有機光電池 (OPV) の部品の製造すること、又は
- 化学、農業食品又は健康管理において使用され得る検出装置 (ナノバイオセンサ、バイオチップ) を製造することである。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

ブロックコポリマーの自己配列性は、ナノ領域での組織化制御の可能性を与え、それにより、活性領域の高密度を要求する特定の使用に好適な種々のナノサイズの物（穴、溝、ラメラ、ピラー、層など）の集積密度を持つ膜の製造の可能性を与える。この方法は、経済性の問題が、最小化物をますます開発するための従来方法の限界を超えることが要求される産業分野で特に興味を持たれている。例えば、マイクロ電子装置の開発は、光学リソグラフィ又はエッチング技術により限定されている。これはまた、LED照明の場合でもそうであり、LCD、プラズマ技術を超えるべきものである。また、マイクロアレイ又はマイクロ流体技術は、分子の検出又は分離された分子のスケールでさえ同時多重及び/又は直接検出のためのシステムを実行する開発のためには好適ではない。

【0003】

10

米国特許第7、045、851号には、電界効果トランジスタの分離されたフロートゲートを形成するためにシリコン酸化物層上に堆積された、ポリスチレン（PS）及びポリ（メチル（メタ）クリレート）（PMMA）からなる合成ジブロックコポリマーの使用が開示されている。PMMAブロック系組織化ナノ領域は、40nm程度のネットワーク周期を持つ。

【0004】

欧州特許第2088618号は、リソグラフィマスクを製造するためのポリスチレン（PS）-ポリ（メチル（メタ）アクリレート）（PMMA）ジブロックコポリマーの使用を開示する。前記方法は、活性領域が $0.25 \times 0.32 \mu\text{m}^2$ である、マイクロ電子装置のためのフロートゲートを製造する可能性を与える。

20

【0005】

Zhangらは、「Advanced Material 2007 19、1571-1576」で、マイクロ電子装置のための有用なリソグラフィマスクを製造するためのポリスチレン（PS）-ポリエチレンオキシド（PEO）の使用を開示する。PEOブロック系の組織化ナノ領域は、22nm程度のネットワーク周期を持つ。ITRS（半導体電子装置の国際技術ロードマップ、2005編）は、22nm未満の周期を持つナノ領域のネットワークが、マイクロ電子装置分野での経済目標を達成するために2020年の前に超えられるべき《技術的節目》である、ことを示す。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0006】

【特許文献1】米国特許第7、045、851号

【特許文献2】欧州特許第2088618号

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Zhangら、Advanced Material 2007 19、1571-1576

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

40

有機発光ダイオード又は有機光電池又は検出装置の設計のために、マイクロ電子装置で使用する装置をより最小化可能にするために、より小さい周期を持つナノ領域ネットワークを含む材料の開発が特に重要である。本発明の課題は、既存の材料よりもより小さい周期を持つナノ領域ネットワークを含む材料（M）を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

この課題は、第1の側面によると、本発明は材料（M）を提供し、前記材料は、基板、その1つの表面がブロックコポリマー（又はブロックコポリマーの混合物であり得る）系の組織化ネットワークの層で被覆されており；

- 疎水性ポリマーからなるブロック（A）、及び

50

- 多糖からなるブロック (B) を含む。

【0010】

前記材料 (M) は、基板、その表面の1つが全部又は部分的にブロックコポリマー系層で被覆され、前記ブロックコポリマーは、ブロック (B) 系のナノ領域及び/又はブロック (A) 系ナノ領域を含む組織化ネットワークの形である。本発明において、「ネットワーク」とは、三次元で一組の点のセットであり、次の性質を有する：あるベクトルに沿って移動が実行される場合には、同じ環境が正確に再び現れる、ということである。空間周期性が存在する。本発明による組織化ネットワークは、ネットワーク周期により特徴付けられ、これは自己組織化ブロックコポリマーの同じ性質のブロックの2つのナノ領域の間の距離に対応する。

10

【0011】

ナノ領域での組織化は、拮抗性を持つブロックの事故組織化による。ブロックの「自己組織化」とは、前記ブロックコポリマーの同じ性質のブロックが自発的に支持体上に配列し、組織化されたネットワークを形成することを意味し、これは異なる性質を持つブロックの拮抗作用による (例えば親水性/疎水性; 荷電/中性; 極性/非極性; フレキシブル/剛性ブロックなど)。本発明者は、従来技術の自己組織化可能なブロックコポリマーのブロックの1つを、多糖又はオリゴ糖ブロックで置換すること、及び前記ブロックコポリマーの全分子量を保持することで、得られる組織化ネットワークのネットワーク周期がより小さくなる、ということを見出した。

【0012】

組織化膜を含む本発明による材料 (M) の層は有利には、小さいネットワーク周期、一般的には22 nm未満、通常は20 nm以下、特に15 nm未満であり、これは11 nmになる場合もある。このネットワーク周期は、従来技術の他のブロックコポリマーから形成される膜での周期よりも小さく、これにより前記材料 (M) をナノ技術及び特に特定のマイクロ電子装置の要求のために高度に小型化された物を製造するために応用可能となる。

20

【0013】

一般に、前記ブロックコポリマーは、重量平均分子量が、40000 g/mol以下である。40000 g/mol未満の重量平均分子量により、実際に小さいネットワーク周期を得ることができる。

30

【0014】

ブロックコポリマーのブロック (A) 及び (B) は共有結合により結合している。「ブロックコポリマー」とは、コポリマーが直鎖状配列するブロックからなる、ことを意味する。特に、分岐鎖を持つ樹形コポリマーはブロックコポリマーではない。

【0015】

ブロックコポリマー中にブロックがあるほど、組織化ネットワーク層の構造は複雑になる。従って、ブロックコポリマーは、通常はジブロック又はトリブロックであり、好ましくはジブロックコポリマーである。

【0016】

ブロック (A) は、疎水性ポリマーであり、特に、ポリスチレン、ポリアルキルスチレン、ポリ (アルキル (メタ) アクリレート)、ポリアルキレン、ポリアセチレン、ポリ (ポリフェニレンオキシド又はスルフィド)、ポリアルキルシロキサン、ポリビニルピリジン、ポリアルキレンオキシド、ポリ (3ヘキシルチオフェン) などのポリ (アルキルチオフェン)、ポリピロール、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド、ポリカプロラクトン、ポリイミド又はポリエステル、好ましくは生分解性の例えばポリヒドロキシアルカノエート又はポリラクチドが挙げられる。

40

【0017】

(メタ) アクリレートとは、メタクリレート又はアクリレートを意味する。

【0018】

アルキルとは、直鎖又は分岐であり、一般には1から6の炭素原子からなる。アルキレ

50

ンは、一般には、1 から 6 の炭素原子からなる。ポリエチレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン及びポリイソブチレンは好ましいポリアルキレンである。ポリブチルスチレンは好ましいポリアルキルスチレンである。ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート及びポリヘキシルアクリレートは、好ましいポリ(アルキル(メタ)アクリレート)である。ポリジメチルシロキサンは、好ましいポリジアルキルシロキサンである。ポリエチレンオキシドは好ましいポリアルキレンオキシドである。

【0019】

好ましくは、ブロック(A)は、ポリスチレン、ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)又はポリ(3-ヘキシルチオフェン)、及び特にポリスチレン又はポリ(アルキル(メタ)アクリレート)からなる。ブロック(A)は、重合度が10から30、特に15から20、さらには10のポリスチレンからなる。

10

【0020】

ブロック(B)の多糖は好ましくは、重合度(DP)が2から40、特に2から30、好ましくは5から9であり、特に好ましくは7である。ブロックコポリマーの自己組織化は、実際には、多糖ブロック(B)が2から40単位、特に2から20単位の場合に促進される。従って、ブロックコポリマーのブロック(B)の多糖は、オリゴ糖(通常、オリゴ糖は、重合度が10以下を持つ)であり得る。

【0021】

ブロック(B)の単位は、同じ糖又は異なる糖からなり得る。これらの糖は、特に、マルトース、セルロース及びカルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート、ヒドロキシエチルセルロースなどのその誘導体、澱粉、キチン、キトサン、キシログルカン、ペクチン、カラギーナン、デキストラン、グルカン、特にベータ1、3-及びベータ1、6-及びO-グリカン、N-グリカン又はC-グリカンから選択される。好ましくは、ブロック(B)はマルトヘプタオース又はマルトオクタデカオース、特にマルトヘプタオースである。

20

【0022】

多糖は有利には、植物由来であり、バイオマスの価値を与えるものである。

【0023】

多糖は化学的合成又は遺伝子組み換えで得られる(遺伝子組み換えグリコシルトランスフェラーゼ又はグリコシルヒドロラーゼ)。これらは有利には、種々の由来:植物、藻類、細菌、真菌、産業副産物、農業廃棄物などのバイオマスから誘導され得る。従って、バイオマスの成分をナノサイズで用いることで、特にナノ技術的で高付加価値であって有用な材料を製造するためにバイオマスに価値を付加することが可能となる。

30

【0024】

ブロック(A)がポリスチレンであり、ブロック(B)がマルトヘプタオースであるジブロックコポリマーは、本発明においてより好ましい。

【0025】

これらの性質にかかわらず、本発明により使用されるジブロックコポリマーは、自体知られた方法で合成されることができ、例えば、「Block copolymers. I. Advances in polymer science, Vol. 189; Ed. Volker Abetz (Institut fuer Polymerforschung, Geesthacht, Germany) (Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 2005.)」に記載されている。

40

【0026】

特に、ブロック(A)及び(B)は、別々に合成され、次にそれぞれのブロックに反応性末端官能基が化学的に導入される(ただしこれらの官能基がブロックの合成の際に末端に存在しない場合)。反応性末端官能基は、それらが直交性となるように選択される(即ち、あるブロックの官能基が同じ性質を持つブロックの官能基とではなく、他の異なる官能基とのみ反応する)。次のこれらのブロックをお互いに反応させる。前記合成経路(ク

50

リック経路)はしばしば、他の技術よりも好ましく、この方法は多糖に含まれるOH基を保護するステップを省略することができるからである。

【0027】

好ましくは、ブロックコポリマー中のブロック(A)の容積率は、特に多糖ブロック(B)の重合度が1から20の間である場合に0.1から0.4の間で含まれる。

【0028】

実施態様では、ブロック(B)は、アミン、アミド、ヒドロキシ官能基及び/又はカルボン酸官能基を含む少なくとも1つの分子へ水素結合を介して結合される。これらの官能基は実際には、前記多糖のヒドロキシル官能基へ結合される水素結合を通じて結合されることが好ましい。前記分子は一般に、低分子量、特に500 g/mol未満である。前記分子は、他のブロックコポリマーの多糖ブロックではない。前記分子は、例えば、4'、4-ピピリジン、2'、2-ピピリジン、2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジン又は9-アンスラセン-カルボン酸、好ましくは、4'、4-ピピリジンである。

【0029】

水素結合は、非プロトン性溶媒中、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、クロロホルム、アセトン、エーテル又はジメチルホルムアミドなどの中に前記分子とブロックコポリマーを溶解させることで前記分子とコポリマーの多糖ブロック(B)との間で形成され得る。水又はアルコールなどのプロトン性溶媒は使用されるべきではなく、というのは前記分子とオリゴ-多糖との間の水素結合形成が、一方で前記分子とプロトン性溶媒との間の水素結合と、他方で多糖とプロトン性溶媒との間の水素結合との競争となるからである。

【0030】

ブロックコポリマーの自己組織化は、この分子の存在で促進されるが、この分子は必須ではない。例えば、X線回折分析(SAXSスペクトル)によって、アミロース-block-ポリスチレンシステム、及び特にポリスチレン-マルトオクタデカオースシステムは、4'、4-ピピリジンの補助なしでも自己組織化することを示された。

【0031】

水素結合を介して多糖ブロック(B)へ結合されるこれらの分子の存在は、相図を決定するパラメータ、即ち：剛性ブロック(B)の容積率又はその他の比率 $G = \frac{V_B}{V_A + V_B}$ を変更する効果を持つ(ここで、 V_B は、知られたMaier-Saue相互作用であり、異方性剛性ブロック間の相互作用を決定し、 V_A はFlory-Hugginsパラメータとして知られており、異なるブロック間の反発を表す)。言い換えると、これらの分子の付加による超分子形成は、前記ステップの際に与えられたアニール温度について異なる相を得る可能性を与えることで相分離を制御する効果を持つ、ということである。

【0032】

前記分子は、蛍光性であってよく、即ち光子を吸収しその後吸収したエネルギーをより長波長の光として発光する。

【0033】

一般に、前記分子とブロック(B)との間の分子比率は、0.1から1.0の間で変動し得る。

【0034】

材料(M)の基板は通常は、低粗度の固体支持体であり、種々の寸法及び/又は形状を持つ。

【0035】

第1の実施態様では、前記基板はシリコンを含む。この実施態様の材料(M)は、以後(MSi)とする。前記基板はシリコンを含み、例えばシリコン板又はSiO₂マイクロビーズなどの絶縁物又は誘電体材料で被覆されたシリコンであってよい。前記シリコンを被覆する絶縁又は誘電体材料の層は、厚さ2から5 nmである。この第1の実施態様は特に、電子装置への応用に適している。

【0036】

より好ましい材料は、シリコン基板を含み、その表面の1つに：

- 重合度18のポリスチレンポリマーからなるブロック(A)、及び
 - 重合度7のマルチヘプタオースからなるブロック(B)であって、前記マルチヘプタオースが4'、4-ピピリジンへ水素結合を介して結合されている、
- を含むブロックコポリマー系の組織化ネットワークの層で被覆されている。

【0037】

第2の実施態様では、前記基板は、ポリマー（例えば、ポリ(3、4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDT)）、ガラス、金属（例えば金、チタン、白金）又は金属酸化物（例えば二酸化チタン）である。この実施態様による材料(M)は、以後(MPVM)とする。この第2の実施態様が、特にOLED、OPV応用及びナノバイオセンサ応用に好適である。

10

【0038】

第2の側面によれば、本発明は前記の材料(M)の製造方法に関し、相分離ステップ、特に加熱処理(アニールステップ)による相分離を含む。

【0039】

前記方法は：

- () 前記ブロックコポリマーを含む溶液を基板上に堆積して材料(m)を得るステップ、
- () 前記ステップ()で得られた材料(m)を140から220 に加熱するステップを含む。

20

【0040】

材料(M)の製造は、ナノサイズでバイオマスに価値を付加することで(石油から誘導される合成ポリマーを多糖と置換)かつ特にグリーンケミストリー方法を用いることで再生可能な産業に含まれる。

【0041】

ステップ で適用される前記溶液の溶媒は通常は非プロトン性溶媒、例えばテトラヒドロフランである。

【0042】

ステップ は、通常は、前記溶液をスピンコーティング、スクリーン印刷又はインクジェット印刷することで堆積して実施される。インクジェットによる堆積は特に、使用溶液、従って前記方法のコストを低減するため好適であり、又前記基板の表面の局所領域上に溶液を堆積することができる。

30

【0043】

ステップ 、これはアニールステップに対応するが、の際には、前記コポリマーのブロックが自己組織化し、これにより基板を含む材料(M)が得られ、前記基板はその1つの表面がブロックコポリマー系の層で被覆されており、これはブロック(B)からなるナノ領域と一般に、ブロック(A)及びブロック(B)からなるナノ領域からなる組織化された膜の形である。当業者は、ブロック(A)と(B)の拮抗性化学的性質[(親水性/疎水性；荷電/中性；極性/非極性；フレキシブル/剛性など)；(多糖ブロック(B)が親水性、極性かつブロック(A)が疎水性)]、さらにより具体的には多糖ブロック(B)の剛性、同様にその有機溶媒中での低溶解性を考慮してこのステップの条件を決定する方法を知る。

40

【0044】

ステップ の温度は、140から220 であり、好ましくは150から200 である。前記アニールは、制御雰囲気下、例えば超臨界CO₂媒体中で実施され得る。

【0045】

前記ブロックの自己組織化、それにより得られるネットワークの幾何形体は、いくつかのファクタに依存し、例えば前記ポリマーの長さ、前記層の厚さ、温度及びアニール時間などである。

【0046】

50

前記層の特徴付けは、異なる技術、例えば原子間力顕微鏡（AFM）、遷移電子分光法（TEM）、エリプソメトリ、小角散乱技術（SAXS）、斜入射X線小角散乱技術又は高分解能走査電子顕微鏡（SEM）などで実施され得る。

【0047】

ステップ で形成される層は、一般に、形成されるナノ領域の周期の程度の厚さを持つ。

【0048】

多糖ブロック（B）を含むナノ領域は、特に：前記基板の面に平行で、前記材料（M）は（M_{||}）（図4）と呼ばれ；このようなブロックコポリマーの組織化は仏国特許第2927467号に記載されており、又は前記基板の面に垂直で、前記材料（M）は（M_⊥）（図2）と呼ばれている、いずれかの方向である。

10

【0049】

周期的構造の平行又は垂直の形態は、熱処理、溶媒の性質で制御され、及び前記ブロックの組成に関連する、特にブロック（B）/ブロック（A）容積率により制御可能である。

【0050】

例えば、前記コポリマーが、水素結合を介して多糖ブロック（B）へ結合する分子の量及び多糖ブロック（B）内の多糖単位の量を当量含む場合には、前記ナノ領域は一般に、前記基板の面に平行な線を形成する。一方、前記コポリマーが、水素結合を介して多糖ブロック（B）へ結合する分子の量及び多糖ブロック（B）内のヒドロキシル基の量を当量含む場合には、前記ナノ領域は一般に、前記基板の面に垂直な線を形成する。前記コポリマーが、水素結合を介して多糖ブロック（B）へ結合する分子の量が多糖ブロック（B）内の多糖単位の量よりも少ない場合には、前記ナノ領域は一般に、円筒状を形成し、その軸は前記基板の面に平行となる。

20

【0051】

従って、ブロックコポリマーのブロック（A）と（B）の性質、それらのそれぞれの容積率、ブロック（B）へ水素結合を介して結合する分子の存在及びステップ 及び の条件が、意図される応用のために最適な結晶システムが得られるように選択される。

【0052】

例えば、スタッド、穴及びピラーの製造が必要である垂直トランジスタ、メモリ及びナノバイオセンサへの応用のためには、前記基板へ垂直な組織化（M[⊥]）、特に高密度円筒六方晶であって、その軸が基板の面に垂直なものが好ましく、一方でナノ領域を前記基板に平行に組織化する必要があるOLED又はOPV応用のためには、ラメラ相タイプの基板へ平行な組織化（M_{||}）が望まれる。

30

【0053】

材料（M）の応用は、以下説明されるが、まずナノバイオセンサの製造のためのナノ電子装置応用、及び次に有機発光ダイオード又は有機光電池の部品などの応用について説明される。

【0054】

第3の側面によれば、本発明は、前記の材料を、電子装置でのリソグラフィマスクのための前駆体としての使用に関する。

40

【0055】

本発明の課題は特に：

- 材料（M_{HOLE}）を製造するための方法であり、前記方法は、（a）前記材料（M）の前記コポリマー層を処理して選択的に（A）又は（B）のいずれか1つを除去し、及び前記コポリマーの残部によりお互いから分離されたキャビティを形成し、及び
- 前記材料（M_{HOLE}）がこの方法で得られ得る。

【0056】

従って：

- ブロック（B）を残してお互いから分離されたキャビティを形成するためにブロック（

50

A)を選択的に除去して材料を(M_{HOLE}(A))とするか、又は
-ブロック(A)を残してお互いから分離されたキャビティを形成するためにブロック(B)を選択的に除去するかのいずれかを行い、前記材料を(M_{HOLE}(B))とする。

【0057】

ブロックの1つを選択的に除去することは、プラズマ反応性エッチング(特に、酸素プラズマを用いて)、化学的又は酵素的処理又は深紫外線に暴露することで達成され得る。

【0058】

材料(M_{HOLE}(B))を得るために多糖ブロック(B)を選択的に除去するために、ステップ(a)は、前記材料(M)をH₅IO₆、HCl又はTFA(トリフルオロ酢酸)から選択される酸と接触させることで実施され得る。この処理は、米国特許出願公開第2004/0256662号及び仏国特許第2927467号にはじめに記載された処置とは異なる。さらに、この処理は、特定の装置を用いて多くのパラメータ(ガスの選択、圧力、電力、温度、バイアスなど)を制御する必要があるプラズマにより生じる反応性イオンエッチング方法とは異なり容易に適用される。

【0059】

本発明はまた、材料(M_{HOLE})を電子装置、特にフラッシュメモリ、垂直トランジスタ又は非シーケンシャルアクセスメモリ製造のためのリソグラフィマスクとしての使用に関する。

【0060】

従って、材料(M_{HOLE})は、フラッシュメモリ、垂直トランジスタ又は非シーケンシャルアクセスメモリを製造するための方法で適用され得るものであり、前記方法は：

(b)ステップ(a)で前記材料(M_{HOLE})上に形成されたキャビティ内に金属又は半導体材料、を堆積するステップ、

(c)ステップ(b)で得られた材料を、プラズマ反応性エッチング、化学的又は酵素的又はUV処理することで、残留するコポリマーブロックを選択的に除去して、前記金属又は半導体材料からお互いに分離されたキャビティを形成するステップ、

(d)ステップ(c)で形成されたキャビティ内に例えば二酸化ケイ素などの絶縁材料を堆積するステップからなる。

【0061】

前記材料(M_{HOLE}(A))がステップ(b)で適用されると、前記残留ブロック、ステップ(c)のコポリマーの残留物は、ブロック(B)に含まれる。前記残留(M_{HOLE}(B))ステップ(b)で適用されると、ステップ(c)のコポリマーの残留ブロックは、ブロック(A)内に含まれる。使用される方法及び前記金属、半導体材料及び絶縁材料は、特に米国特許出願公開第2004/0256、652号及び仏国特許第2927467号に記載されている。

【0062】

前記基板上的前記組織化膜層のナノ領域の組織化のタイプは、潜在的な応用可能性に影響を与える。従って、材料(M[^])は、好ましくは、垂直トランジスタのゲート(図7)又はRAMメモリ(図8)の製造に好適であり、一方材料(M//)は、フラッシュメモリのフロートゲート(図6)を製造するために特に好適である。

【0063】

一般に、前記電子装置応用のために、前記材料(M)の基板及びそれから誘導される材料(M_{HOLE})の基板は、シリコン、例えばシリコン板を含み、又は絶縁又は誘電体材料(例えばSiO₂マイクロビーズ)で被覆されたシリコン板を含み、前記板を被覆する前記絶縁又は誘電体材料の層は、例えば2から5nmの厚さを持つ。前記材料(M_{HOLE})は、次に、前記定めた材料(MSi)から得られた。シリコンは実際には、電子装置で最も使用される半導体材料である。

【0064】

材料(M_{HOLE})(及び従って材料(M)から)から得られるフラッシュメモリ、垂直トランジスタ及びRAMは、従って簡単な及び安価な方法で得られる。得られるフラッ

10

20

30

40

50

シュメモリ、垂直トランジスタ及びRAMは、それらの製造方法で適用された前記材料(M)のナノ領域の小さいネットワーク周期によりナノサイズの高密度の組織化パターンを持ち、従って高度に小型化されている。

【0065】

さらに、本発明は、前記材料(M_{HOLE})をナノバイオセンサ及びナノバイオチップの製造のための使用に関する。

【0066】

実際に前記材料(M_{HOLE})は、ナノバイオセンサ又はナノバイオチップの製造方法において適用され、ステップ(b')前記材料(M_{HOLE})上のステップ(a)で形成されたキャピティ内に生体分子(例えば、ペプチド又はタンパク質、抗体、デオキシリボ核酸、オリゴ又は多糖など)をグラフとさせるステップを含む。

10

【0067】

前記形成されたナノバイオセンサ及びナノバイオチップは、医学分野、農業産業又は化学分野で使用される装置に組み込まれる。

【0068】

第4の側面によれば、本発明は、前記材料(M)を含む有機発光ダイオード(OLED)又は有機光電池(OPV)に関し、前記ブロック(B)が、アミン、アミド、ヒドロキシル官能基及び/又はカルボン酸官能基を含む蛍光分子へ水素結合を介して結合される。

【0069】

従って、優れた効率で、低コストで、剛性又はフレキシブルな基板上にOLEDを製造することが可能となる。

20

【0070】

現在、優れた効率を持つOLEDは、材料のいくつかの層から製造され：

- 電子伝達層(ETL)、
- 活性層、及び
- 正孔伝達層(HTL)を含み、

これらは順にアノード上に蒸発させて堆積させる。この堆積方法は、本発明で開示される方法よりもOLEDのより大きな製造コストを含む。本発明によるOLEDの製造コスト削減は、組織化膜は、安価な技術である、ターンテーブルを用いて、又はスクリーン診察やインクジェット印刷により堆積させ得るという事実に基づく。さらに、OLED製造のための基本材料としてブロックコポリマーの薄膜の使用は、異なる伝達層(ETL及びHTL)を真空中で蒸着させることを必要としない、というのは、前記ブロックコポリマーの前記多糖ブロックと他のブロックとの間の分離層が、エキシトンの開裂のための多くの境界として前記ナノ領域間の境界を生成するからである。前記膜で形成されたナノ領域は、エキシトンの拡散、通常は10nmよりも小さいサイズを持つ。これは、非常に効率的なエキシトンの開裂に現れる、というのはエキシトンが材料内のどこに置かれていても、その拡散長さ内により近くに開裂境界を見出すからである。

30

【0071】

さらに、蛍光分子は、水素結合を介して、材料(M)のブロック(B)系のナノ領域に結合されており、従って前記材料(M)上で高度に組織化された空間組織を持つ。かかる材料(M)を含むOLEDによる発光シグナルは、従って興味を持たれる。

40

【0072】

本発明はさらに、以下図面を参照しつつ説明される。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】図1は、3つの、実施例1の合成された膜をKBr法で測定したフーリエ変換赤外線吸収スペクトル(FTIR)を示し、即ち、曲線(a)は、ポリスチレン-マルトヘプタオースジブロックコポリマー膜、曲線(b)は4、4'-ビピリジンへ水素結合したポリスチレン-マルトヘプタオースジブロックコポリマー膜、曲線(c)は4、4'-ビピリジンのFTIRである。曲線(b)の矢印は、 989 cm^{-1} ($=15\text{ cm}^{-1}$

50

）ピークを示し、これは4、4'-ビピリジンとマルトヘプタオース（4、4'-ビピリジンの特徴バンドの部分から変異）のヒドロキシル基との水素結合形成に特徴的である。

【図2】図2は、実施例1（二酸化ケイ素（100）上に希釈コポリマー溶液（0.5%重量/重量）を回転させて堆積させ、続いて真空中で170℃で24時間アニールして製造された膜）の合成された、4、4'-ビピリジンへ水素結合したポリスチレン-マルトヘプタオースジブロックコポリマー薄膜の「タッピング」モードで操作される「Picoplus Molecular Imaging」装置で得られた原子間力顕微鏡を示す。ナノ領域は円筒形状であり、その軸は基板の面に垂直である。前記材料は、心立方結晶系でナノ領域の組織化した材料（M¹）に対応する。それぞれの明るい領域は、4、4'-ビピリジンに結合する多糖ブロックからなるナノ領域に対応し、及びそれを囲む暗い領域はポリスチレンブロックに対応する。

10

【図3】図3は、図2の相モードでの原子間力顕微鏡画像での連続線に対応する断面の構造を表す。mVでの電圧が、nmでの距離の対して表されている。それぞれのピークが、4、4'-ビピリジンに結合したオリゴ糖からなるナノ領域に対応する。このネットワーク周期は11nmである。

【図4】図4は、の合成された、4、4'-ビピリジンへ水素結合したポリスチレン-マルトヘプタオースジブロックコポリマー薄膜（二酸化ケイ素（100）上に希釈コポリマー溶液（0.5%重量/重量）を回転させて堆積させ、続いて真空中で170℃で24時間アニールして製造された膜）の「タッピング」モードで操作される「Picoplus Molecular Imaging」装置で得られた原子間力顕微鏡を示す。前記ナノ領域は、基板の面に平行である。前記材料は、材料（M¹）に対応する。それぞれの明るい線は、4、4'-ビピリジンに結合する多糖ブロックからなるナノ領域に対応し、及びそれを囲む暗い線はポリスチレンブロックに対応する。

20

【図5】図5は、4、4'-ビピリジンに水素結合で結合したポリスチレン-マルトヘプタオースジブロックコポリマー（実施例1のコポリマー）の170℃でのアニール後の365nmでの励起による：（a）15分後（ナノ領域の弱い組織化）及び（b）45時間後（心立方結晶系で組織化された4、4'-ビピリジンに水素結合で結合したマルトヘプタオースナノ領域）の発光スペクトルである。

【図6】図6は、フラッシュメモリの模式的断面図である。（1）：シリコン（材料（MSi）製造のための基板）；（2）：ソース；（3）：ドレイン；（4）：SiO₂（誘電材料）；（5）：ゲート（多結晶シリコン）；（6）：金属又は半導体材料を中のフロー

30

ートゲート。

【図7】図7は、垂直トランジスタの模式的断面図に対応し、（1）：シリコン原料（材料（MSi）製造の基板）；（3）：ドレイン；（4）：SiO₂（誘電材料）；（5）：ゲート（多結晶シリコン）である。

【図8】図8は、RAMメモリの模式的断面図に対応し：（1）：シリコン原料（材料（MSi）製造の基板）；（4）：SiO₂（誘電材料）；（5）：ゲート（多結晶性シリコン、Ta₂N）である。SiO₂及びゲートで占められる領域は、前記材料（M¹）の基板のシリコンをエッチングすることで得られるナノホールに対応する。

【発明を実施するための形態】

40

【0074】

実施例1：ポリスチレン-マルトヘプタオースジブロックコポリマーの製造

（a）-アジド-ポリスチレン（ブロック（A））

-アジド-ポリスチレンは、Fallaisらの「J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2000, 38, 1618」に記載された手順で、-ヒドロキシエチルポリスチレン（Polymer Source Inc.）（M_n = 3、700 g/mol；多分散度指数PI = 1.08）の鎖から合成した。

【0075】

（b）N-マルトヘプタオシル-3-アセタミド-1-プロピンの合成

マルトヘプタオース（10.0 g、8.67 mmol）の、プロバルギルアミン（11

50

、9 mL、174 mmol)中の懸濁物を激しく室温で72時間攪拌した。前記反応は、薄膜クロマトグラフで追跡した(溶出液:n-ブタノール/エタノール/水:1/3/1、容積/容積/容積)。出発原料が完全に消失した後、反応媒体をメタノール(100 mL)で希釈して、ジクロロメタン中(300 mL)で沈殿させた。前記固体を濾過し、メタノール及びジクロロメタン混合物(メタノール/ジクロロメタン:1/3;容積/容積;300 mL)で洗浄した。

【0076】

メタノール中の無水酢酸(Sigma Aldrich)((無水酢酸/メタノール:1/20、容積/容積;1 L)を前記固体に添加し、反応混合物を室温で一晩攪拌した。薄膜クロマトグラフ(溶出液:アセトニトリル/水:13/7、容積/容積)で追跡し出

10

発物が完全に消失した後、反応混合物の溶媒を蒸発させて除去し、微量の無水酢酸をトルエン/メタノール溶液(1/1、容積/容積)を用いて共沸させて除去した。得られた固体を見ずに溶解し凍結乾燥させて、固体のN-マルトヘプタオシル-3-アセタミド-1-

【0077】

(c)ジブロックコポリマー(ポリスチレン(ブロック(A))-マルトヘプタオース(ブロック(B))の合成

ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)(2.24 mL、 1.07×10^{-4} mol、2当量)をジメチルホルムアミド(20 mL)中に溶解し、これを、アルゴン下に、前記 -アジド-ポリスチレン(200 mg、 5.36×10^{-5} mol、1当量)、N-マルトヘプタオシル-3-アセタミド-1-プロピン(198 mg、 1.61×10^{-4} mol、3当量)及びCuBr触媒(15 mg、 1.07×10^{-4} mol、2当量)内に添加した。反応物を40℃で72時間、赤外線スペクトルで前記アジド基のバンド(2100 cm^{-1})が完全に消失するまで攪拌した。前記ポリスチレン-マルトヘプタオースコポリマーは、最終的にメタノール中で沈殿させ、過剰な試薬を除去し、60℃で真空中で乾燥させた。

20

【0078】

実施例2:4,4'-ビピリジンへ水素結合を介して結合したポリスチレン-マルトヘプタオースジブロックコポリマーの製造

実施例1の0.1重量%のポリスチレン-マルトヘプタオースジブロックコポリマーを含むテトラヒドロフラン溶液に、前記マルトヘプタオースブロックに存在するヒドロキシル基と当量の4,4'-ビピリジン(Sigma Aldrich)を添加した。この溶液を次に激しく1日室温で攪拌して、前記ヒドロキシル基とビピリジン分子の間に水素結合を生成させた。

30

【0079】

フーリエ変換赤外線吸収スペクトル(FTIR)を、このポリスチレン-マルトヘプタオースコポリマーについて(曲線(a))と4,4'-ビピリジン(曲線(c))と、同様に4,4'-ビピリジンと水素結合を介して結合されたポリスチレン-マルトヘプタオースコポリマーについて(曲線(b))について得た。

【0080】

40

実施例3:ナノ領域の垂直組織化を持つ組織化膜の合成(M^h)

前記膜は4,4'-ビピリジンを含む実施例2のジブロックコポリマーから製造された。THF中のこのコポリマーの溶液(容積比率40%)を、シリコン基板上でスピンコーティングした(堆積パラメータ: $v = 3000 \text{ rpm}$ 、 $a = 1000 \text{ rpm/秒}$ 、及び $t = 30 \text{ 秒}$)。新たに堆積された膜を、170℃で真空中一日アニールして、相分離させて、4,4'-ビピリジンと水素結合により結合したオリゴ糖からなるナノ領域であって心立法ネットワークに組織化させたナノ領域を形成させた。図2の原子間力顕微鏡画像での連続線に対応する断面からの相が図3に示される。それぞれのピークは、4,4'-ビピリジンに結合したオリゴ糖ブロックからなるナノ領域に対応する。得られたネットワークの周期は11 nmである。

50

【 0 0 8 1 】

実施例 4：ナノ領域の平行組織化を持つ膜（M / /）の製造

THF / DMS 溶媒（1 / 1、容積 / 容積）中で前記コポリマーの溶液（容積比率 30 %）をシリコン基板上にスピンコーティングして堆積させることで実施例 2 のコポリマーから製造された膜は、実施例 2 の手順（170 で 24 時間アニール）により組織化された。前記得られた材料は、基板の面に平行に組織化されたナノ領域を含んでいた（図 4）。

【 0 0 8 2 】

実施例 5：OLED を製造するための実施例 3 の材料の使用

示されたように、2 つの膜が、4、4' - ビピリジンを含む実施例 2 のコポリマーから 170 で 15 分又は 45 時間アニールすることで製造され、4、4' - ビピリジンに水素結合で結合したマルトヘプタオースのナノ領域が心立方系で組織化された。これらの膜の発光スペクトル（励起 365 nm）が図 5 に示されており、この材料が OLED の製造のための材料の応用に適していることを示す。これらのスペクトルはまた、発光強度が、より長いアニールをした膜についてより優れており、ナノ領域の組織化がより優れていることを示す。

【 0 0 8 3 】

実施例 6：前記膜から多糖ナノ領域を選択的に除去して、ミクロ又はナノ電子装置応用に使用され得る材料（M_{HOLE}）の製造

実施例 3 の材料の処理が、トリフルオロ酢酸溶液を用いて実施され、マルトヘプタオースナノ領域を選択的に除去し、残留したポリスチレンによりお互いが分離されたキャビティを形成させた、これらはフラッシュメモリ（図 6）、垂直トランジスタ（図 7）、非シーケンシャルアクセスメモリ（RAM）（図 8）又はナノバイオセンサを製造するために使用され得る。又は、戦記処理は、トリフルオロ酢酸の代わりに塩酸を用いて実施することができる。

【 図 1 】

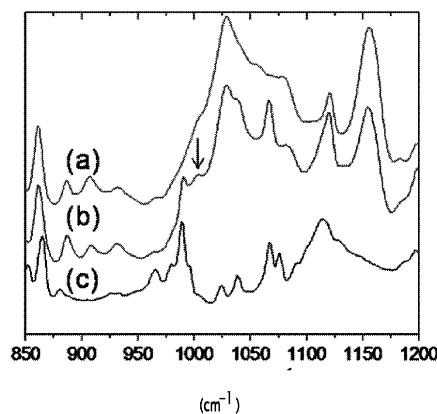


FIG.1

【 図 2 】

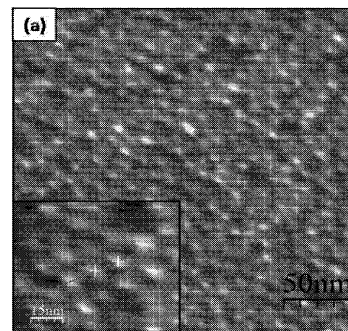


FIG.2

【 図 3 】

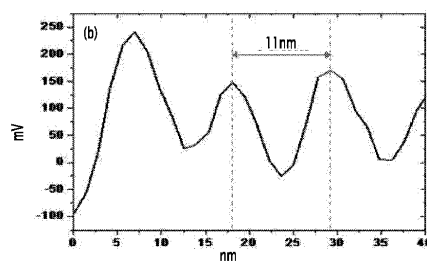
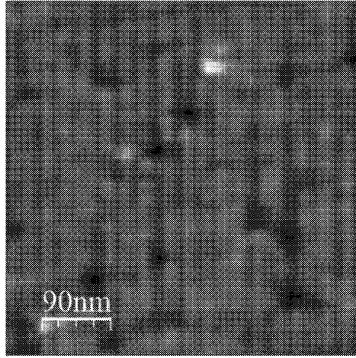
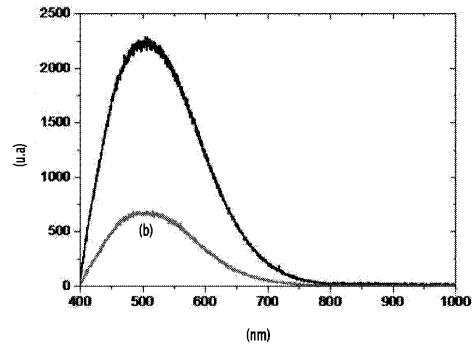


FIG.3

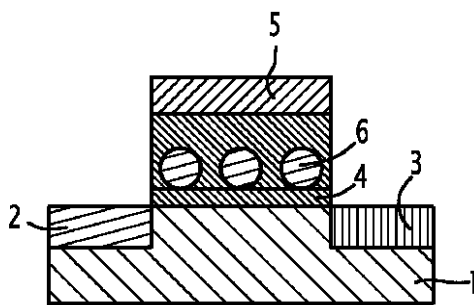
【 図 4 】

FIG.4

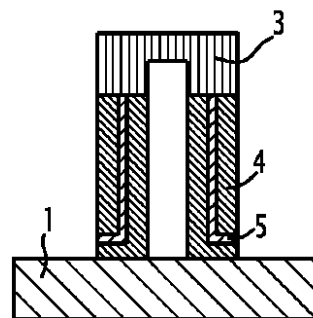
【 図 5 】

FIG.5

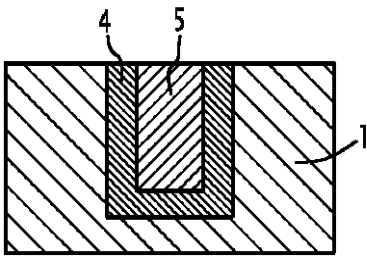
【 図 6 】

FIG.6

【 図 7 】

FIG.7

【図 8】

FIG.8

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 29/792 (2006.01) C 0 8 G 81/00
H 0 1 L 29/423 (2006.01) H 0 5 B 33/14 B
H 0 1 L 29/49 (2006.01)
H 0 1 L 29/78 (2006.01)
C 0 8 G 81/00 (2006.01)
H 0 1 L 51/50 (2006.01)

(72)発明者 ハリラ, サミ
 フランス国, エフ - 3 8 1 4 0 ボークロワッサン ル ブール 1 3 0
 (72)発明者 フォルト, セバスチャン
 フランス国, エフ - 3 8 1 4 0 ユリアージュ シェマン ドゥ パルク, 5 5
 (72)発明者 ボルサリ, レドウアン
 フランス国, エフ - 3 8 6 1 0 ヴノン ラ フオリ
 (72)発明者 バロン, チェリ
 フランス国, エフ - 3 8 1 2 0 サンテグレーヴ リュー ドゥ シャルマン ソム, 2 0

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 特開平 0 8 - 0 8 4 7 6 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 1 8 1 6 9 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
 B 3 2 B 2 7 / 2 8
 C 0 8 G 8 1 / 0 0
 H 0 1 L 2 1 / 3 3 6
 H 0 1 L 2 1 / 8 2 4 7
 H 0 1 L 2 7 / 1 1 5
 H 0 1 L 2 9 / 4 2 3
 H 0 1 L 2 9 / 4 9
 H 0 1 L 2 9 / 7 8
 H 0 1 L 2 9 / 7 8 8
 H 0 1 L 2 9 / 7 9 2
 H 0 1 L 5 1 / 5 0