

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】令和 1 年 7 月 4 日 (2019.7.4)

【公表番号】特表 2017-501270 (P2017-501270A)

【公表日】平成 29 年 1 月 12 日 (2017.1.12)

【年通号数】公開・登録公報 2017-002

【出願番号】特願 2016-539329 (P2016-539329)

【国際特許分類】

C 0 8 J 5/18 (2006.01)

B 8 2 Y 30/00 (2011.01)

B 8 2 Y 40/00 (2011.01)

C 0 8 F 293/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 J 5/18 C E R

B 8 2 Y 30/00

B 8 2 Y 40/00

C 0 8 F 293/00

【誤訳訂正書】

【提出日】令和 1 年 5 月 14 日 (2019.5.14)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

所定の温度で非構造化された基本ブロックコポリマーから得られ、スチレンを含む少なくとも一つのブロックと、メタクリル酸メチルを含む少なくとも一つの他のブロックとを有する、前記所定の温度でナノドメインにナノ構造化されるブロックコポリマーフィルムであって、以下の改変された化学式：

$$\left(A_{(i)} - co - C \right)_n - b - \left(B_{(k)} - co - D \right)_{n-1} \quad (I)$$

(ここで、

「 n 」は、該ブロックコポリマーのブロックの数を表し、 $2 \leq n \leq 3$ であり、

「 A 」はスチレン、「 B 」はメタクリル酸メチル、又は逆を表し、

「 C 」及び「 D 」はそれぞれ、該ブロックコポリマーの各ブロックに組み込まれたモノマー又はモノマーの混合物を表し、「 C 」及び「 D 」は、それぞれオレフィン性モノマー及びメタクリレートモノマーであり、スチレンブロックに組み込まれたモノマー又はモノマーの混合物は、メタクリル酸メチルブロックに組み込まれたモノマー又はモノマーの混合物とは異なっており、

各ブロックに組み込まれる各モノマー又はモノマーの混合物のモノマー単位の相対比率が、共重合するモノマーに対して 5 から 49 % であり、

下付き文字 (i) 及び (k) は、該ブロックコポリマーの各ブロックに含まれるスチレン又はメタクリル酸メチルのモノマー単位の数を表し、すべてが互いに独立しており、下付き文字 i 及び k は、所与のブロック中のモノマー単位の数を表し、すべてが互いに独立しており、

下付き文字 (i) 、 (k) 、 i 及び k は、すべて 1 以上且つ 5000 以下であり、各ブロックの分子量が 500 から 200000 であり、分散度指数が 2 以下である。) を有することを特徴とするブロックコポリマーフィルム。

【請求項 2】

各ブロックに組み込まれる前記モノマー又はモノマーの混合物のすべてが化学的及び／又は構造的に互いに異なることを特徴とする、請求項 1 に記載のブロックコポリマーフィルム。

【請求項 3】

各ブロックの分子量が 500 から 200000 であり、分散度指数が 1.02 から 1.70 であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のブロックコポリマーフィルム。

【請求項 4】

ブロックコポリマーの総体積に対する各ブロックの体積分率が 5 から 95 % まで幅があることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のブロックコポリマーフィルム。

【請求項 5】

ブロックコポリマーの総体積に対する各ブロックの体積分率が 15 から 85 % まで幅があることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のブロックコポリマーフィルム。

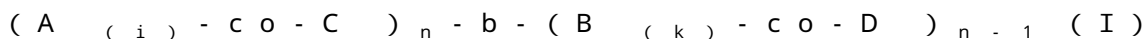
【請求項 6】

各コポリマーブロックのモノマーがランダム型又はグラジエント型の配置を有することを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のブロックコポリマーフィルム。

【請求項 7】

所定の温度で非構造化された基本ブロックコポリマーから、スチレンを含む少なくとも一つのブロックと、メタクリル酸メチルを含む少なくとも一つの他のブロックとを有するブロックコポリマーフィルムをナノドメインにナノ構造化するための方法であって、以下の工程：

- 前記基本ブロックコポリマーの各ブロックに少なくとも一つのモノマーを組み込むことによる前記ブロックコポリマーの合成であって、その結果前記ブロックコポリマーが以下の改変された式 (I)：



(ここで、

「n」は、該ブロックコポリマーのブロックの数を表し、 $2 \leq n \leq 3$ であり、

「A」はスチレン、「B」はメタクリル酸メチル、又は逆を表し、

「C」及び「D」はそれぞれ、該ブロックコポリマーの各ブロックに組み込まれたモノマー又はモノマーの混合物を表し、「C」及び「D」は、それぞれオレフィン性モノマー及びメタクリレートモノマーであり、スチレンブロックに組み込まれたモノマー又はモノマーの混合物は、メタクリル酸メチルブロックに組み込まれたモノマー又はモノマーの混合物とは異なっており、

各ブロックに組み込まれる各モノマー又はモノマーの混合物のモノマー単位の相対比率が、共重合するモノマーに対して 5 から 49 % であり、

下付き文字 (i) 及び (k) は、該ブロックコポリマーの各ブロックに含まれるスチレン又はメタクリル酸メチルのモノマー単位の数を表し、すべてが互いに独立しており、

下付き文字 及び は、所与のブロック中のモノマー単位の数を表し、すべてが互いに独立しており、

下付き文字 (i)、(k)、及び は、すべて 1 以上 且つ 5000 以下 であり、

各ブロックの分子量が 500 から 200000 であり、分散度指数が 2 以下である。)

を満たす工程

- 前記ブロックコポリマーの溶液を表面にフィルム状に塗布する工程
- 該溶液から溶媒を蒸発させ、前記所定の温度でアニーリングする工程

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 8】

合成が制御ラジカル重合により実施されることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

合成がアニオン重合により実施されることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

成長種と組み込まれるモノマー又はモノマーの混合物との間の pK_a の差異が 1.2 以下であることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

成長種と組み込まれるモノマー又はモノマーの混合物との間の pK_a の差異が 1.0 以下であることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

アニーリング工程が、前記表面に沈着するブロックコポリマーフィルムのナノ構造化を可能にし、293 °K から 673 °K の温度 T で実施される、請求項 7 から 1.1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

ブロックコポリマーフィルムのナノ構造化を可能にするアニーリング工程が、溶媒雰囲気中又は熱的に、又はこれらの両方の方法の組み合わせを介して実施されることを特徴とする、請求項 7 から 1.2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

アニーリング工程時に、コポリマーブロックが 5 分以下の速度でナノドメインに自己組織化することを特徴とする、請求項 7 から 1.3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

アニーリング工程時に、コポリマーブロックが 2 分以下の速度でナノドメインに自己組織化することを特徴とする、請求項 7 から 1.3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

請求項 7 から 1.5 のいずれか一項に記載の方法に従ってエッチングされる表面に沈着する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のブロックコポリマーフィルムから得られるナノリソグラフィマスクであって、前記コポリマーフィルムがエッチングされる表面に対して垂直に配向しているナノドメインを含むマスク。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0002

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0002】

より具体的には、本発明は、およそ数ナノメートルの高度な相分離及び小さなサイズのナノドメインを有するスチレンとメタクリル酸メチルのブロックコポリマーフィルムに関する。本発明はさらに、所定の温度で非構造化された基本ブロックコポリマーからブロックコポリマーフィルムをナノ構造化するための方法に関する。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0014

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0014】

米国特許第 8304493 号及び同第 8450418 号は、高い相互作用パラメータを有する基本ブロックコポリマーを修飾するための方法、及び修飾ブロックコポリマーを記載している。このようなブロックコポリマーは、相対的に速い速度で小さいサイズのナ

ノドメインに自己集合することができるよう、フローリー・ハギンズの相互作用パラメータの値を低減させるために修飾される。より具体的には、これらの文献では、沈着する表面に対して平行に配向しているナノドメインを有するPS-b-PDMSブロックコポリマー（ポリスチレン-ブロック-ポリ（ジメチルシロキサン））のフローリー・ハギンズのパラメータを低減しようとしている。しかし、これらの文献に記載されているブロックコポリマーの集合速度は、数時間、通常は最大4時間まで持続することがあるため、極めて遅いままである。

【誤訳訂正4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0015

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0015】

文献 国際公開第2013/019679号には、基本ブロックコポリマーの該ブロックのうちの少なくとも一つが修飾される可能性を記載している。該ブロックコポリマーの少なくとも一つのブロックの修飾は、ナノドメインの表面エネルギー及び界面エネルギーに影響し、該ブロックコポリマー中のナノドメインの形態及び配向性の改変を伴う。この文献は、修飾ブロックコポリマーの組織化速度については触れず、所与の温度で非構造化されたブロックコポリマーのナノ構造化を可能にするように相互作用パラメータの値を改変することを模索していない。

【誤訳訂正5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0018

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0018】

技術的問題

したがって、本発明の目的は、先行技術の欠点の少なくとも一つを克服することである。本発明は特に、所定の温度で非構造化された基本ブロックコポリマーから出発し、スチレンを含む少なくとも一つのブロックとメタクリル酸メチルを含む少なくとももう一つのブロックとを有するブロックコポリマーフィルムを10nm未満のサイズのナノドメインにナノ構造化するための方法を提案することを企図している。この目的のために、該ブロックコポリマーは、生成物Nが7以上、好ましくは10以上となってナノドメイン間の良好な相分離を可能にし、およそ1ナノメートルの分解能を得るように、修飾される。該ナノ構造化法はまた、およそ数分の組織化速度で、ブロックコポリマーの極めて迅速な組織化を可能にする必要がある。好ましくは、およそ数分の組織化速度を得るために、生成物Nは500以下、好ましくは200以下である必要がある。本発明はまた、所定の温度で非構造化された基本ブロックコポリマーから得られ、スチレンを含む少なくとも一つのブロックとメタクリル酸メチルを含む少なくとももう一つのブロックとを有する、前記所定の温度で10nm未満のサイズのナノドメインにナノ構造化されたブロックコポリマーフィルムを提案することを企図しており、前記コポリマーは、該ブロックの迅速な組織化速度を有するナノドメインに自己ナノ構造化するように修飾される。

【誤訳訂正6】

【訂正対象書類名】明細書

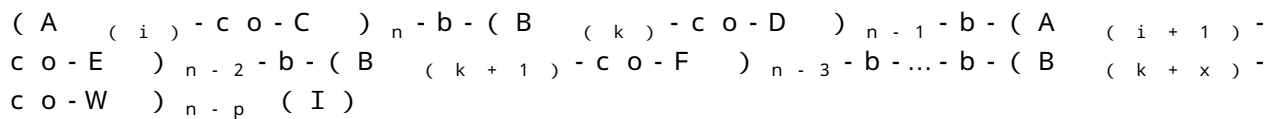
【訂正対象項目名】0019

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 1 9 】

驚くべきことに、所定の温度で非構造化された基本ブロックコポリマーから得られ、スチレンを含む少なくとも一つのブロックとメタクリル酸メチルを含む少なくとももう一つのブロックとを有する、前記所定の温度でナノドメインにナノ構造化されたブロックコポリマーフィルムは発見されており、以下の改変された化学式を有することを特徴する。



(ここで、

「 n 」は、該ブロックコポリマーのブロックの数を表し、

「 A 」はスチレン、「 B 」はメタクリル酸メチル、又は逆を表し、

「 C 」、「 D 」、「 E 」、「 F 」、...、「 W 」はそれぞれ、該ブロックコポリマーの各ブロックに組み込まれたモノマー又はモノマーの混合物を表し、スチレン系のブロックに組み込まれたモノマー又はモノマーの混合物は、メタクリル酸メチル系のブロックに組み込まれたモノマー又はモノマーの混合物とは異っており、

下付き文字 i 及び k は、該ブロックコポリマーの各ブロックに含まれるスチレン又はメタクリル酸メチルのモノマー単位の数を表し、

下付き文字 \dots 、及び b は、所与のブロック中のモノマー単位の数を表し、すべては互いに独立しており、

下付き文字 i 、 k 、 \dots 、及び b は、すべて 1 以上であり、

N 値は所望の範囲で得られ、基本 P S - b - P M M A、すなわち修飾されていないブロックコポリマーの組織化速度と同程度、典型的にはおよそ数分から数十分の適切な組織化速度及び欠陥低減速度を保持しつつ、典型的には 10 nm 未満の小さいサイズのナノドメインが得られる。)

【 誤 訳 訂 正 7 】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 2 0

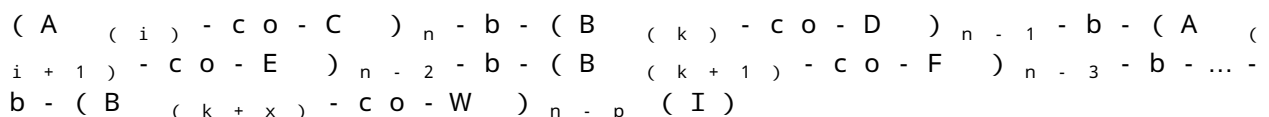
【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 2 0 】

本発明はさらに、所定の温度で非構造化された基本ブロックコポリマーから出発し、スチレンを含む少なくとも一つのブロックとメタクリル酸メチルを含む少なくとももう一つのブロックとを有するブロックコポリマーフィルムをナノドメインにナノ構造化するための方法であって、以下の工程：

- 前記基本ブロックコポリマーの各ブロックに少なくとも一つのモノマーを組み込むことによる前記ブロックコポリマーの合成であって、その結果前記ブロックコポリマーが次の改変された式 (I)：



(ここで、

「 n 」は、該ブロックコポリマーのブロックの数を表し、

「 A 」はスチレン、「 B 」はメタクリル酸メチル、又は逆を表し、

「 C 」、「 D 」、「 E 」、「 F 」、...、「 W 」はそれぞれ、該ブロックコポリマーの各ブロックに組み込まれたモノマー又はモノマーの混合物を表し、スチレン系のブロックに組み込まれたモノマー又はモノマーの混合物は、メタクリル酸メチル系のブロックに組み込まれたモノマー又はモノマーの混合物とは異っており、

下付き文字 i 及び k は、該ブロックコポリマーの各ブロックに含まれるスチレン又はメタクリル酸メチルのモノマー単位の数を表し、すべては互いに独立しており、

下付き文字 i 、 j 、 k 、 l 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 、 w 、 x 、 y 、 z 、及び α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ 、 η 、 θ 、 ι 、 κ 、 λ 、 μ 、 ν 、 ξ 、 \omicron 、 π 、 ρ 、 σ 、 τ 、 υ 、 ϕ 、 χ 、 ψ 、 ω は、所与のブロック中のモノマー単位の数
を表し、すべては互いに独立しており、

下付き文字 i 、 k 、 l 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 、 w 、 x 、 y 、 z 、及び α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ 、 η 、 θ 、 ι 、 κ 、 λ 、 μ 、 ν 、 ξ 、 \omicron 、 π 、 ρ 、 σ 、 τ 、 υ 、 ϕ 、 χ 、 ψ 、 ω は、すべて 1 以上である。) を満たす工程；

- 前記ブロックコポリマーの溶液を表面にフィルム状に塗布する工程；
 - 該溶液の溶媒を蒸発させ、前記所定の温度でアニーリングする工程
- を含むことを特徴とする方法に関する。

【誤訳訂正 8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0028

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0028】

本発明の原理は、各ブロック中のスチレン及びメタクリル酸メチルの反復単位を保持しつつ、各ブロックの重合反応の時点でモノマーを組み込むことにより基本 PS-b-PMMA ブロックコポリマーの化学的骨格を改変することである。各ブロックへのこのモノマーの組み込みは、骨格改変の大きさの関数である、PS 系及び PMMA 系ブロックコポリマーのフローリー・ハギンズ相互作用パラメータの緩やかなモジュレーションを可能にする。したがって、前記改変によって、およそ 1 分から数分の極めて迅速な組織化速度を保持しつつ、生成物 N を増加させて 10 を超えるようにすること、該ブロックコポリマーを 10 nm 未満、好ましくは 1 から数ナノメートルのサイズのナノドメインにナノ構造化することが可能になる。

【誤訳訂正 9】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0035

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0035】

各ブロックにモノマーを組み込むことにより改変された化学的骨格を有する前記 PS 系及び PMMA 系ブロックコポリマーは、基本 ブロックコポリマーの化学的性質、すなわち高いガラス転移温度 (T_g)、優れた耐熱性、及び UV 下での PMMA 含有ブロックの脱重合に関する特性等を保持しつつ、およそ 1 ナノメートルから数ナノメートルの小さいサイズのパターンを生成することが可能であり、一方で、例えば基板内への転写に対する得られるマスクの向上した耐性、所与の放射線に対する一又は複数のブロックの改善された感受性、発光特性、電子/正孔輸送特性などの新たな特性を修飾ブロックコポリマーに加えることもできる。

【誤訳訂正 10】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0065

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0065】

本発明はまた、PS-PMMA の基本 ブロックコポリマーから出発し、所定の温度で非構造化された、10 nm 未満のサイズのナノドメインへのブロックコポリマーフィルムのナノ構造化法にも関する。前記方法は、改変された化学構造を有する本ブロックコポリマーのコポリマーブロック間の相分離 (N) の制御を提供する。この目的のために、ブロックコポリマーは合成された後に溶液中で、フィルムを形成するために表面に塗布される

。次いで、該溶液の溶媒を蒸発させ、フィルムを熱処理に供する。この熱処理すなわちアニーリングにより、ブロックコポリマーは正しく自己組織化する（すなわち、特にナノドメイン間の相分離、ドメインの配向、及び欠陥数の削減を得る）ことが可能になる。この熱処理の温度 T は、好ましくは 293°K T 673°K 程度である。得られるブロックコポリマーフィルムは所与の総重合度に対して規則構造を有する一方、化学的に修飾されていない $\text{PS}-b\text{-P(M)MA}$ フィルムは、同じ重合度に対して規則構造を全く有さない。

【誤訳訂正 1 1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 6 6

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 6 6】

有利には、10を超える N 値を有する前記の修飾ブロックコポリマーは、基本ブロックコポリマー（ $\text{PS}-b\text{-P(M)MA}$ ）と同程度、すなわちおよそ数分の組織化速度での自己ナノ構造化を可能にする。該組織化速度は、好ましくは5分以下、さらに好ましくは2分以下である。