



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년07월28일
(11) 등록번호 10-2561427
(24) 등록일자 2023년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/14 (2006.01) C08F 212/08 (2006.01)
C08F 212/32 (2006.01) C08F 220/30 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 220/14 (2013.01)
C08F 212/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7018565
(22) 출원일자(국제) 2019년12월04일
심사청구일자 2022년12월02일
(85) 번역문제출일자 2021년06월16일
(65) 공개번호 10-2021-0100116
(43) 공개일자 2021년08월13일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2019/083589
(87) 국제공개번호 WO 2020/115090
국제공개일자 2020년06월11일
(30) 우선권주장
62/776,802 2018년12월07일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP03296335 A1
US20130059130 A1
US20130078576 A1

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르트 스트라세 250
(72) 발명자
바스카란 두라이라즈
미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 메이스터 애비뉴 70 이앰디 퍼포먼스 머티리얼스 코프. 내
라만 엠디 에스.
미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 메이스터 애비뉴 70 이앰디 퍼포먼스 머티리얼스 코프. 내
몬리얼 빅터
미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 메이스터 애비뉴 70 이앰디 퍼포먼스 머티리얼스 코프. 내
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 박수용

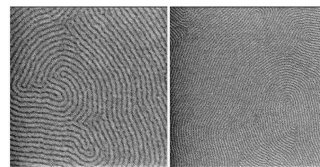
(54) 발명의 명칭 폴리스티렌-*b*-폴리(메틸 메타크릴레이트) 이블록 공중합체 및 이의 배합물의 콘택홀 자기 조립을 위한 고속 가교성 중성 하지층

(57) 요약

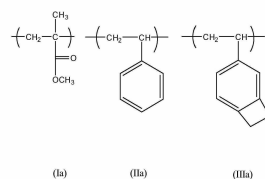
본 발명은 하기 구조 (I), (II), (III) 및 (IV)의 반복 단위를 포함하는 랜덤 공중합체에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 랜덤 공중합체로 이루어진 중성층 조성물에 관한 것이고, 또한 상기 가교된 중성층 위에 있는 블록 공중합체의 필름의 자기 조립을 가능하게 할 수 있는 기판 상의 가교된 중성층을 제조하기 위한 상기 중성층 조

(뒷면에 계속)

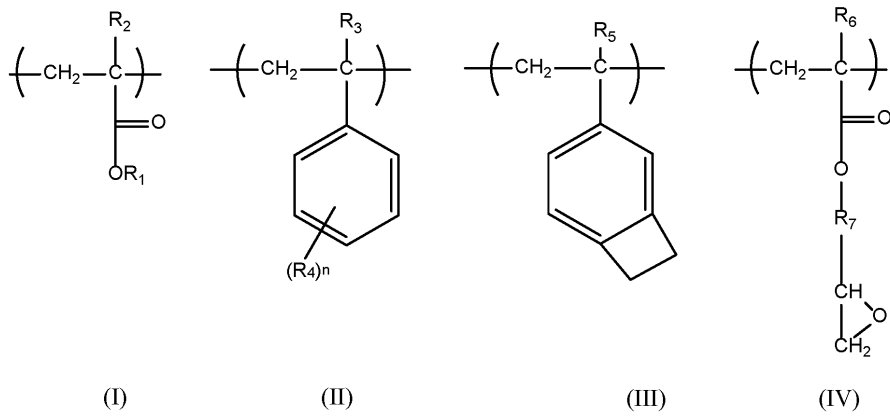
대표도 - 도1



랜덤 공중합체:
(Ia) 50 몰%; (IIa) 30 몰%; (IIIa) 20 몰%



성물의 용도에 관한 것으로서, 상기 블록 공중합체는 내에칭성 및 에칭성 블록을 포함하고, 에칭을 통해 상기 기판에 콘택홀 또는 포스트의 어레이를 생성시키기 위해 자기 조립된 패틴이 사용된다.



(52) CPC특허분류

C08F 212/32 (2013.01)

C08F 220/30 (2022.08)

C08F 220/325 (2022.08)

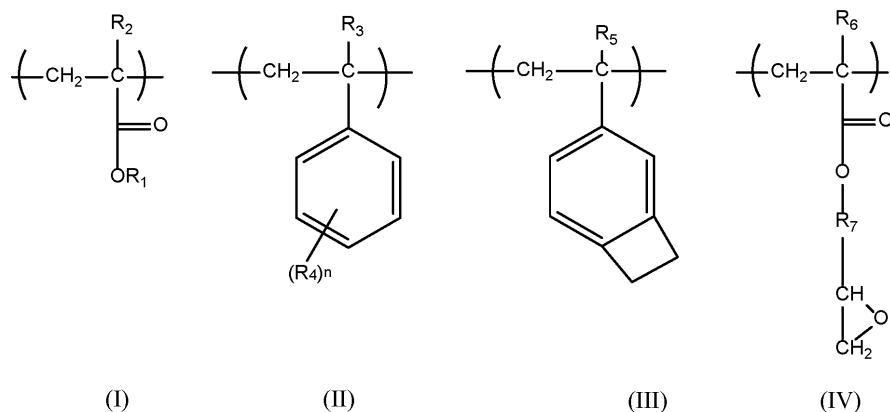
H01L 21/0271 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 구조 (I), (II), (III) 및 (IV)의 반복 단위를 포함하는 랜덤 공중합체:



식 중,

R₁은 C-1 내지 C-4 알킬로 이루어진 군에서 선택되고,

R₂, R₃, R₅ 및 R₆은 독립적으로 H, 및 C-1 내지 C-4 알킬로 이루어진 군에서 선택되고,

R₄는 C-1 내지 C-4 알킬이고, n은 0 내지 5의 정수이며,

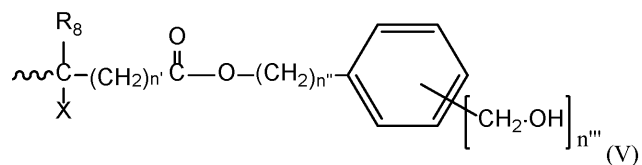
R₇은 C-1 내지 C-4 알킬렌에서 선택되는 알킬렌이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 구조 (I), (II), (III) 및 (IV)의 반복 단위로 이루어지는 랜덤 공중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 랜덤 공중합체의 각각의 중합체쇄는 하기 구조 (V)의 모이어티를 포함하는 벤질 알콜인 제1 말단기를 더 포함하는 랜덤 공중합체:



식 중,

n'는 정수이고, 1 내지 5 범위이며; n''는 정수이고, 1 내지 5 범위이고;

n'''는 정수이고, 1 내지 5 범위이며;

R₈은 C-1 내지 C-8 알킬이고; X는 -CN 또는 알킬옥시카르보닐 모이어티 R₉-O-(C=O)-이고, 여기서, R₉는 C-1 내지 C-8 알킬이고; 는 상기 랜덤 공중합체에 대한 상기 말단기의 부착점을 나타낸다.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

n 은 0이고,

R_2 및 R_6 은 독립적으로 CH_3 및 H 로 이루어진 군에서 선택되며,

R_3 및 R_5 는 H 이고,

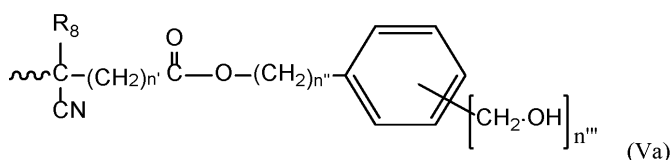
R_7 은 C-1 내지 C-3 알킬렌인 랜덤 공중합체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, R_1 , R_2 및 R_6 은 메틸이고, R_3 및 R_5 는 H 이며, R_7 은 메틸렌이고, $n=0$ 인 랜덤 공중합체.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 제1 말단기는 하기 구조 (Va)를 갖는 랜덤 공중합체:



청구항 7

제3항에 있어서, 상기 랜덤 공중합체는 각각의 중합체쇄에 H , 및 C-1 내지 C-4 알킬 모이어티에서 선택되는 추가의 제2 말단기를 더 포함하는 랜덤 공중합체.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 모든 반복 단위의 총 몰을 기준으로,

구조 (I)의 반복 단위는 28 몰% 내지 78 몰% 범위로 존재하고,

구조 (II)의 반복 단위는 5 몰% 내지 70 몰% 범위로 존재하고,

구조 (III)의 반복 단위는 15 몰% 내지 25 몰% 범위로 존재하고,

구조 (IV)의 반복 단위는 0.5 몰% 내지 3 몰% 범위로 존재하고,

이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는 랜덤 공중합체.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 모든 반복 단위의 총 몰을 기준으로,

구조 (I)의 반복 단위는 28 몰% 내지 58 몰% 범위로 존재하고,

구조 (II)의 반복 단위는 20 몰% 내지 40 몰% 범위로 존재하고,

구조 (III)의 반복 단위는 15 몰% 내지 25 몰% 범위로 존재하고,

구조 (IV)의 반복 단위는 0.5 몰% 내지 3 몰% 범위로 존재하고,

구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 40 몰% 내지 65 몰% 범위이고,

이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는 랜덤 공중합체.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 모든 반복 단위의 총 물을 기준으로,
 구조 (I)의 반복 단위는 35 몰% 내지 55 몰% 범위로 존재하고,
 구조 (II)의 반복 단위는 25 몰% 내지 35 몰% 범위로 존재하고,
 구조 (III)의 반복 단위는 18 몰% 내지 22 몰% 범위로 존재하고,
 구조 (IV)의 반복 단위는 1 몰% 내지 2.5 몰% 범위로 존재하고,
 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 40 몰% 내지 60 몰% 범위로 존재하고,
 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는 랜덤 공중합체.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 모든 반복 단위의 총 물을 기준으로,
 구조 (I)의 반복 단위는 48 몰% 내지 78 몰% 범위로 존재하고,
 구조 (II)의 반복 단위는 5 몰% 내지 20 몰% 범위로 존재하고,
 구조 (III)의 반복 단위는 15 몰% 내지 25 몰% 범위로 존재하고,
 구조 (IV)의 반복 단위는 0.5 몰% 내지 3 몰% 범위로 존재하고,
 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 20 몰% 내지 45 몰% 범위로 존재하고,
 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는 랜덤 공중합체.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 모든 반복 단위의 총 물을 기준으로,
 구조 (I)의 반복 단위는 50 몰% 내지 70 몰% 범위로 존재하고,
 구조 (II)의 반복 단위는 7 몰% 내지 15 몰% 범위로 존재하고,
 구조 (III)의 반복 단위는 18 몰% 내지 22 몰% 범위로 존재하고,
 구조 (IV)의 반복 단위는 1 몰% 내지 2.5 몰% 범위로 존재하고,
 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 25 몰% 내지 35 몰% 범위이고,
 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는 랜덤 공중합체.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 따른 상기 랜덤 공중합체, 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 조성물은 적어도 2종의 상기 랜덤 공중합체의 블렌드를 포함하는 조성물.

청구항 15

제13항에 있어서, 2종의 상기 랜덤 공중합체의 블렌드, 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하며, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로,
 구조 (I)의 반복 단위는 28 몰% 내지 58 몰% 범위로 존재하고,
 구조 (II)의 반복 단위는 20 몰% 내지 40 몰% 범위로 존재하고,
 구조 (III)의 반복 단위는 15 몰% 내지 25 몰% 범위로 존재하고,

구조 (IV)의 반복 단위는 0.5 몰% 내지 3 몰% 범위로 존재하고,

구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 40 몰% 내지 65 몰% 범위로 존재하고,

이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체의 블렌드에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는 조성물.

청구항 16

제13항에 있어서, 적어도 2종의 상기 랜덤 공중합체의 블렌드, 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하며, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 몰을 기준으로,

구조 (I)의 반복 단위는 48 몰% 내지 78 몰% 범위로 존재하고,

구조 (II)의 반복 단위는 5 몰% 내지 20 몰% 범위로 존재하고,

구조 (III)의 반복 단위는 15 몰% 내지 25 몰% 범위로 존재하고,

구조 (IV)의 반복 단위는 0.5 몰% 내지 3 몰% 범위로 존재하고,

구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 20 몰% 내지 45 몰% 범위로 존재하고,

이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체의 블렌드에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는 조성물.

청구항 17

어레이 패턴(array pattern)의 형성 방법으로서,

a) 제13항의 조성물을 기판에 코팅하여, 중성층 코팅을 형성시키는 단계;

b) 중성층 코팅을 가열하여, 가교된 중성층을 형성시키는 단계;

c) 내에칭성 블록 및 고에칭성 블록을 포함하는 블록 공중합체 재료의 필름을 상기 가교된 중성층 위에 적용하고, 자기 조립된 블록 공중합체의 필름이 형성될 때까지, 상기 필름을 어닐링하는 단계; 및

d) 상기 자기 조립된 블록 공중합체 필름을 에칭하고, 이에 의해 공중합체의 고에칭성 블록을 제거하고, 어레이 패턴을 형성시키는 단계

를 포함하는 형성 방법.

청구항 18

제17항에 따른 콘택홀 어레이(contact hole array)의 형성 방법으로서,

a') 상기 조성물을 기판에 코팅하여, 중성층 코팅을 형성시키는 단계;

b') 상기 중성층 코팅을 가열하여, 가교된 중성층을 형성시키는 단계;

c') 내에칭성 블록 및 고에칭성 블록을 포함하는 블록 공중합체 재료의 필름을 상기 가교된 중성층 위에 적용하고, 자기 조립된 블록 공중합체의 필름이 형성될 때까지, 상기 필름을 어닐링하는 단계로서,

상기 블록 공중합체 재료는 단일의 폴리스티렌-b-폴리(메틸 메타크릴레이트) 블록 공중합체, 또는 적어도 2종의 상이한 폴리스티렌-b-폴리(메틸 메타크릴레이트) 블록 공중합체의 블렌드이고, 상기 블록 공중합체 재료에서 반복 단위의 몰%는, 스티렌 유래 반복 단위 및 메틸 메타크릴레이트 반복 단위의 총 몰에 대해 측정시, 상기 스티렌 유래 반복 단위에 대해 60 몰% 내지 75 몰% 범위로 존재하고, 상기 메틸 메타크릴레이트 유래 반복 단위에 대해 25 몰% 내지 40 몰% 범위로 존재하는 단계; 및

d') 상기 자기 조립된 블록 공중합체 필름을 에칭하고, 이에 의해 공중합체의 고에칭성 블록을 제거하고, 콘택홀 어레이를 형성시키는 단계

를 포함하는 형성 방법.

청구항 19

제17항에 따른 포스트 어레이(post array)의 형성 방법으로서,

a") 상기 조성물을 기판에 코팅하여, 중성층 코팅을 형성시키는 단계;

b") 상기 중성층 코팅을 가열하여, 가교된 중성층을 형성시키는 단계;

c") 내에칭성 블록 및 고에칭성 블록을 포함하는 블록 공중합체 재료의 필름을 상기 가교된 중성층 위에 적용하고, 자기 조립된 블록 공중합체의 필름이 형성될 때까지, 상기 필름을 어닐링하는 단계로서,

상기 블록 공중합체 재료는 단일의 폴리스티렌-b-폴리(메틸 메타크릴레이트) 블록 공중합체, 또는 적어도 2종의 상이한 폴리스티렌-b-폴리(메틸 메타크릴레이트) 블록 공중합체의 블렌드이고, 상기 블록 공중합체 재료에서 반복 단위의 몰%는, 스티렌 유래 반복 단위 및 메틸 메타크릴레이트 반복 단위의 총 몰에 대해 측정시, 상기 스티렌 유래 반복 단위에 대해 25 몰% 내지 40 몰% 범위로 존재하고, 상기 메틸 메타크릴레이트 유래 반복 단위에 대해 60 몰% 내지 75 몰% 범위로 존재하는 단계,

d") 상기 자기 조립된 블록 공중합체 필름을 에칭하고, 이에 의해 공중합체의 고에칭성 블록을 제거하고, 포스트 어레이를 형성시키는 단계

를 포함하는 형성 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 콘택홀 또는 포스트의 어레이를 형성하는 데 유용한 자기 조립 형상을 형성하기 위해 자기 조립 블록 공중합체(BCP)의 마이크로도메인을 정렬하기 위해 중성층 조성물을 사용하는 신규한 중성층 조성물 및 신규한 방법에 관한 것이다. 이러한 조성물 및 방법은 전자 장치의 제조에 유용하다.

배경 기술

[0002] 블록 공중합체의 자기 조립은 나노 스케일 정도의 피처의 임계 치수(CD)를 달성할 수 있는 마이크로 전자 장치의 제조를 위해 더 작은 패턴화된 피처를 생성하는 데 유용한 방법이다. 자기 조립 방법은 콘택홀 또는 포스트의 어레이와 같은 반복되는 피처에 대한 마이크로 리소그래피 기술의 해상도 능력을 확장하는 데 바람직하다. 종래의 리소그래피 접근법에서, 자외선(UV) 방사선은 마스크를 통해 기판 또는 적층된 기판에 코팅된 포토레지스트 층에 노출시키는 데 사용될 수 있다. 포지티브 또는 네거티브 포토레지스트가 유용하며, 이들은 또한 규소와 같은 내화성 원소를 포함하여 종래의 집적 회로(IC) 플라즈마 처리로 건식 현상을 가능하게 한다. 포지티브 포토레지스트에서, 마스크를 통해 투과된 UV 방사선은 포토레지스트에서 광화학 반응을 일으켜, 노출된 영역이 현상액 또는 기존 IC 플라즈마 처리에 의해 제거된다. 반대로, 네거티브 포토레지스트에서, 마스크를 통해 투과된 UV 방사선은 방사선에 노출된 영역이 현상액이나 종래의 IC 플라즈마 처리에 의해 제거될 수 없게 만든다. 그 다음 게이트, 비아 또는 인터커넥트와 같은 집적 회로 피처를 기판 또는 적층 기판에 에칭하고, 나머지 포토레지스트를 제거한다. 종래의 리소그래피 노광 공정을 사용할 때 집적 회로 피처의 피처 치수가 제한된다. 패턴

치수의 추가 감소는, 수차, 초점, 근점 효과, 최소 달성 가능한 노출 파장 및 최대 달성 가능한 개구 수와 관련된 제한으로 인해, 방사선 노출로 달성하기 어렵다. 대규모 집적의 필요성으로 인해 장치의 회로 치수 및 피처가 지속적으로 축소되었다. 과거에는 피처의 최종 해상도가 포토레지스트를 노출하는 데 사용되는 빛의 파장에 따라 달라졌는데, 이는 자체 한계가 있다. 블록 공중합체 이미징을 사용하는 그래포에피택시 및 케모에피택시와 같은 유도 조립 기술은 CD 변화를 줄이면서 해상도를 향상시키는 데 사용되는 매우 바람직한 기술이다. 이러한 기술은 종래의 UV 리소그래피 기술을 향상시키거나 EUV, e-빔, 딥 UV 또는 침지 리소그래피를 사용하는 접근 방식에서 더 높은 해상도 및 CD 제어를 가능하게 하는 데 사용할 수 있다. 유도 자기 조립 블록 공중합체는 내에 청성 공중합체 단위 블록과 고에칭성 공중합체 단위 블록을 포함하며, 이는 기판에 코팅, 정렬 및 에칭될 때 매우 고밀도 패턴의 영역을 제공한다.

[0003] 자기 조립 방법의 일양태에서, 블록 공중합체는 블록 공중합체의 블록 중 하나만이 풍부한 기판에 수직인 실린더의 나노상 분리 배열을 형성하기 위해 패턴화되지 않은 무기 또는 반도체 기판[(예컨대 Si, GaAs 등), 금속(Cu, W, Mo, Al, Zr, Ti, Hf, Au 등) 및 금속 산화물(산화구리, 산화알루미늄, 산화하프늄, 산화지르코늄, 산화티타늄 등) 상에서 자기 조직화할 수 있다. 예컨대, 나노상 분리가 가능하고 플라즈마 에칭에 내성이 있는 탄소가 풍부한 블록(예컨대 스티렌 또는 Si, Ge, Ti와 같은 일부 다른 원소를 함유), 및 매우 플라즈마 에칭이 가능하거나 제거 가능한 블록을 포함하는 이블록 공중합체는 무기 또는 반도체 기판에 유도되어 기판에 수직이고 이러한 내에칭성 블록을 포함하는 나노상 분리 실린더를 형성할 수 있다. 대안적으로 무기 또는 반도체 기판 또는 다른 블록 공중합체를 사용시, 형성된 수직 실린더는 플라즈마 에칭성 블록이 풍부한 것으로 유도될 수 있다. 플라즈마 에칭(예컨대 산소 플라즈마)시, 내에칭성 수직 실린더의 자기 조립 배열은 에칭된 기판에 기둥을 형성하는 반면, 반대로 고에칭성 수직 실린더의 배열은 에칭된 기판에 콘택홀의 배열을 형성한다. 고에칭성 블록의 예는 산소가 풍부하고 내화성 원소를 포함하지 않는 단량체를 포함할 수 있으며, 메틸 메타크릴레이트와 같은 고에칭성 블록을 형성할 수 있다. 자기 조립 패턴을 정의하는 에칭 공정에 사용되는 플라즈마 에칭 가스는 일반적으로 집적 회로(IC)를 제조하는 데 사용되는 공정에 사용되는 가스이다. 이러한 방식으로, 잠재적으로 미세한 패턴이 전형적인 IC 기판에서 에칭되어 기둥형 또는 콘택홀 어레이를 달성할 수 있다. 불행히도, 베어 반도체 기판 및 무기 기판 상의 블록 공중합체의 자기 조립은 필요한 수직 원통형 나노상 분리 어레이를 형성하지 않거나, 어레이의 반복성에서 높은 수준의 결함을 갖고 형성되며, 이는 IC 제조에 허용되지 않는다.

[0004] 중성층은 블록 공중합체의 블록 세그먼트 중 하나에 대해 친화성이 없는 기판 또는 처리된 기판의 표면에 있는 층이며, 예컨대 기판의 초기 토포그래피 라인의 라인 증배(그래포에피택시)에 또는 유의적인 토포그래피 측면이 없는 화학적 기판 표면 차이의 라인 증배(케모에피택시)에 영향을 주기 위해 케모에피택시 또는 그래포에피택시 접근법을 사용하는 유도 자기 조립 접근법에 사용된다. 이러한 유도 조립 접근법에서 이러한 중성층은 예컨대 반응성 말단기를 갖는 중성층 중합체를 그래프팅하고(브러시층 접근법), 가교기를 함유하는 중성층을 가교하여 기판을 형성하고(MAT 층 접근법) 또는 반응성 말단기와 가교기를 모두 포함하는 중성층 중합체를 사용하여 기판 상에 중성층을 그래프팅 및 가교하여 그래프팅 및 가교된 층을 형성함으로써, 기판에 부착시킬 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 반도체 또는 무기 기판[(예컨대 Si, GaAs 등), 금속(Cu, W, Mo, Al, Zr, Ti, Hf, Au 등) 및 금속 산화물(산화구리, 산화알루미늄, 산화하프늄, 산화지르코늄, 산화티타늄 등)에 코팅될 수 있고, 1 분 이내에 빠르게 경화되며, IC 제조에 허용되는 낮은 수준의 결함을 갖는 에칭 공정을 사용하여, 콘택홀 어레이 또는 포스트 어레이를 기판으로 전달할 수 있는 자기 조립된 나노상 분리 어레이를 형성하기 위해, 그 위에 후속적으로 코팅되는 블록 공중합체의 자기 조립에 영향을 미칠 수 있는 중성층을 형성하기 위한 행균 단계가 필요하지 않는 중성층 조성물이 필요하다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 무기 또는 반도체 기판에 코팅되고, 소성되고, 이 기판 상에 가교된 MAT 중성층을 빠르게(약 몇 분 이하) 형성할 수 있는 용매 중의 신규한 가교 중합체 및 이들의 조성물에 관한 것이다. 또한, 주어진 블록 공중합체로 코팅될 때 이 MAT 중성층은 어닐링 동안 주어진 블록 공중합체를 자기 조립하여 내에칭성 실린더 또는 기판에 수직인 에칭성 실린더의 낮은 결함 또는 결함없는 어레이를 형성하는 데 사용된다. 플라즈마 에칭 후 이러한 어레이는 기판에 실린더 또는 콘택홀의 낮은 결함 어레이를 형성하는 데 사용될 수 있으며, 이는 또한 결

함이 없거나 IC 제조에 허용되는 낮은 수준의 결함을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0007]

도 1은, 도 2에서 사용한 것과 동일한 폴리스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 블록 공중합체가, 반복 단위가 구조 (Ia) 50 몰%; (IIa) 30 몰%; (IIIa) 20 몰%의 반복 단위로만 이루어지고 구조 (IV)의 반복 단위를 포함하지 않는 랜덤 공중합체의 필름에 코팅되는 경우, 콘택홀 어레이의 기관으로의 에칭 패턴 전사를 위한 전구체인 어레이를 형성할 수 없음을 보여주는, 자기 조립된 블록 공중합체 필름의 SEM 사진이다.

도 2는, 콘택홀 어레이의 기관으로의 에칭 패턴 전사를 위한 전구체인 어레이를 형성하는 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 블록 공중합체의 자기 조립된 필름의 SEM 사진이며; 자기 조립된 필름은, 반복 단위가 구조 (Ia) 48 몰%; (IIa) 30 몰%; (IIIa) 20 몰%; 및 (IVa) 2 몰%의 것인 랜덤 공중합체로부터 형성된 가교된 중성층 상의, 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 랜덤 공중합체로부터 형성된 가교된 중성층 위에 필름을 어닐링하여 형성되었다.

도 3은, 포스트 어레이의 기관으로의 에칭 패턴 전사를 위한 전구체인 어레이를 형성하는 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 블록 공중합체의 자기 조립된 필름의 SEM 사진이며; 자기 조립된 필름은, 반복 단위가 구조 (Ia) 68 몰%; (IIa) 10 몰%; (IIIa) 20 몰%; 및 (IVa) 2 몰%의 것인 랜덤 공중합체로부터 형성된 가교된 중성층 상의, 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 랜덤 공중합체로부터 형성된 가교된 중성층 위에 필름을 어닐링하여 형성되었다.

도 4는, 콘택홀 어레이의 기관으로의 에칭 패턴 전사를 위한 전구체인 어레이를 형성하는 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 자기 조립된 블록 공중합체 필름의 SEM 사진이며; 자기 조립된 필름은, 블렌딩 후 구조 (Ia) 40 몰%; (IIa) 38 몰%; (IIIa) 20 몰%; 및 (IVa) 2 몰%의 반복 단위의 랜덤 공중합체의 블렌드로부터 형성된 가교된 중성층 상의, 폴리스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 랜덤 공중합체로부터 형성된 가교된 중성층 위에 필름을 어닐링하여 형성되었다.

도 5는, 콘택 포스트 어레이의 기관으로의 에칭 패턴 전사를 위한 전구체인 어레이를 형성하는 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 자기 조립된 블록 공중합체 필름의 SEM 사진이며; 자기 조립된 필름은, 블렌딩 후 구조 (Ia) 63 몰%; (IIa) 15 몰%; (IIIa) 20 몰%; 및 (IVa) 2 몰%의 반복 단위의 가교된 중성층 상의, 폴리스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 랜덤 공중합체의 블렌드로부터 형성된 가교된 중성층 위에 필름을 어닐링하여 형성되었다.

도 6은, 콘택 포스트 어레이의 기관으로의 에칭 패턴 전사를 위한 전구체인 어레이를 형성하는 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 자기 조립된 블록 공중합체 필름의 SEM 사진이며; 자기 조립된 필름은, 고분자량 BCP 및 저분자량 BCP의 블렌드로부터, 구조 (Ia) 48 몰%; (IIa) 30 몰%; (IIIa) 20 몰%; 및 (IVa) 2 몰%의 반복 단위의 랜덤 공중합체의 가교된 중성층 상의, 폴리스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 랜덤 공중합체로부터 형성된 가교된 중성층 위에 필름을 어닐링하여 얻어졌다.

도 7은, 포스트 어레이의 기관으로의 에칭 패턴 전사를 위한 전구체인 어레이를 형성하는 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 자기 조립된 블록 공중합체 필름의 SEM 사진이며; 자기 조립된 필름은, 고분자량 BCP 및 저분자량 BCP의 블렌드로부터, 구조 (Ia) 68 몰%; (IIa) 10 몰%; (IIIa) 20 몰%; 및 (IVa) 2 몰%의 반복 단위의 랜덤 공중합체의 가교된 중성층 상의, 폴리스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 랜덤 공중합체로부터 형성된 가교된 중성층 위에 필름을 어닐링하여 얻어졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008]

발명의 개요

[0009]

본 발명은 하기 구조 (I), (II), (III) 및 (IV)의 반복 단위를 포함하는 랜덤 공중합체에 관한 것이며, 식 중,

[0010]

R₁은 C-1 내지 C-4 알킬로 이루어진 군에서 선택되고,

[0011]

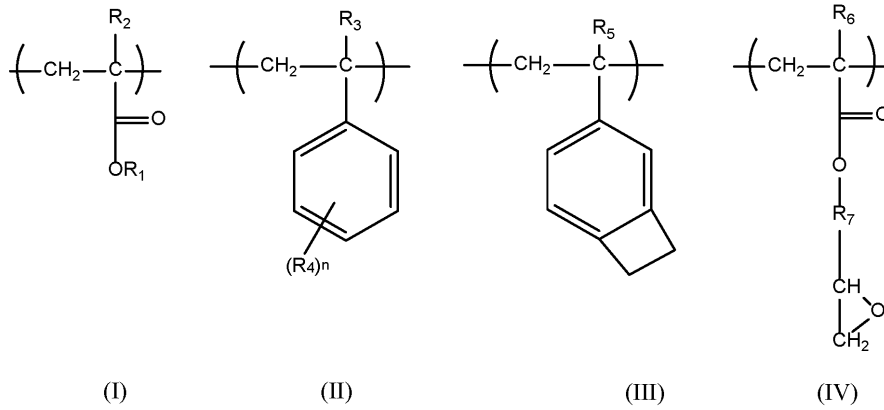
R₂, R₃, R₅ 및 R₆은 독립적으로 H, C-1 내지 C-4 알킬로 이루어진 군에서 선택되며,

[0012]

R₄는 C-1 내지 C-4 알킬이고, n은 0 내지 5의 정수이며,

[0013]

R₇은 C-1 내지 C-4 알킬렌으로 이루어진 군에서 선택되는 알킬렌이다:



[0014]

[0015]

본 발명은 또한 기판에 코팅되고 가교될 때 가교된 중성층을 형성할 수 있는 상기 본 발명의 랜덤 공중합체로 이루어진 신규한 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 또한 에칭시 상기 기판에 콘택홀의 어레이 또는 포스트의 어레이를 형성할 수 있는, 내에칭성 및 에칭성 블록을 함유하는 블록 공중합체의 필름으로 오버코팅될 때, 반복 패턴을 형성하는 상기 블록 공중합체 필름의 어닐링 자기 조립에 영향을 미치는 상기 가교된 중성층의 신규한 용도에 관한 것이다.

[0016]

발명의 상세한 설명

[0017]

전술한 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 모두 예시적이고 설명적이며 청구된 주제를 제한하지 않음을 이해해야 한다. 본원에서, 단수의 사용은 특별히 달리 언급되지 않는 한 복수를 포함하고, 단어 "a" 또는 "an"는 "적어도 하나"를 의미하고, "또는"의 사용은 "및/또는"을 의미한다. 또한, "포함하는"이라는 용어와 "포함한다" 및 "포함된"과 같은 다른 형태의 사용은 제한하는 것이 아니다. 또한, "요소"또는 "성분"과 같은 용어는 특별히 달리 언급되지 않는 한, 하나의 단위를 포함하는 요소 및 성분, 및 하나 초과 단위를 포함하는 요소 또는 성분을 모두 포함한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 달리 표시되지 않는 한, 접속사 "및"은 포괄적인 것으로 의도되고, 접속사 "또는"은 배타적인 것으로 의도되지 않는다. 예컨대, "또는 대안적으로"라는 문구는 배타적인 것으로 의도된다. 본원에서 사용되는 용어 "및/또는"는 단일 요소를 사용하는 것을 포함하여 전술한 요소의 임의의 조합을 의미한다.

[0018]

용어 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 둘다를 하나의 용어로 구현하는 용어이다.

[0019]

용어 C-1 내지 C-4 알킬은 메틸 및 C-2 내지 C-4 선형 알킬 및 C-3 내지 C-4 분지형 알킬 모이어티, 예컨대 하기를 구현한다: 메틸(-CH₃), 에틸(-CH₂-CH₃), n-프로필(-CH₂-CH₂-CH₃), 이소프로필(-CH(CH₃)₂), n-부틸(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), tert-부틸(-C(CH₃)₃), 이소부틸(CH₂-CH(CH₃)₂), 2-부틸(-CH(CH₃)CH₂-CH₃). 유사하게, 용어 C-1 내지 C-8 은 메틸 C-2 내지 C-8 선형, C-3 내지 C-8 분지형 알킬, C-4 내지 C-8 시클로알킬(예컨대 시클로펜틸, 시클로헥실 등) 또는 C-5-C-8 알킬렌시클로알킬(예컨대 -CH₂-시클로헥실, CH₂-CH₂-시클로펜틸 등)을 구현한다.

[0020]

용어 C-1 내지 C-4 알킬렌은 메틸렌 및 C-2 내지 C-4 선형 알킬렌 모이어티(예컨대 에틸렌, 프로필렌 등) 및 C-3 내지 C-4 분지형 알킬렌 모이어티(예컨대 -CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂- 등)를 구현한다.

[0021]

본 명세서에 기재된 바와 같이, "포스트"및 "기둥형(pillar)"이라는 용어는 동의어이다.

[0022]

본원에 사용된 섹션 제목은 조직 목적을 위한 것이며, 설명된 주제를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 특히, 특허 출원, 기사, 서적 및 논문을 포함하나 이에 제한되지 않는 본원에서 인용된 모든 문서 또는 문서의 일부는 본 명세서에서 모든 목적을 위해 전체적으로 참조로 명시적으로 통합된다. 통합된 문헌 및 유사한 자료 중 하나 이상이 본원에서 해당 용어의 정의와 모순되는 방식으로 용어를 정의하는 경우, 본원이 우선한다.

[0023]

본 발명은 고분해능 및 우수한 리소그래피 특성을 갖는 콘택홀 또는 포스트의 반복 어레이를 형성하기 위한 신규한 중성층 조성물 및 신규한 자기 유도 조립 공정에 관한 것이다. 신규한 조성물은 블록 공중합체의 자기 조립과 함께 사용하기 위한 가교된 중성층을 형성할 수 있다. 중성층은 중성층 위에 코팅된 블록 공중합체가, 상이한 블록이 에칭 후 콘택홀 어레이를 형성하거나 고해상도 리소그래피를 기판 상에 얻을 수 있는 기판 상의 반복 패턴을 형성하도록 정렬할 수 있도록 하는 배향 제어 층이다.

[0024]

일양태에서, 본 발명은 하기 구조 (I), (II), (III) 및 (IV)의 반복 단위를 포함하는 랜덤 공중합체에 관한 것

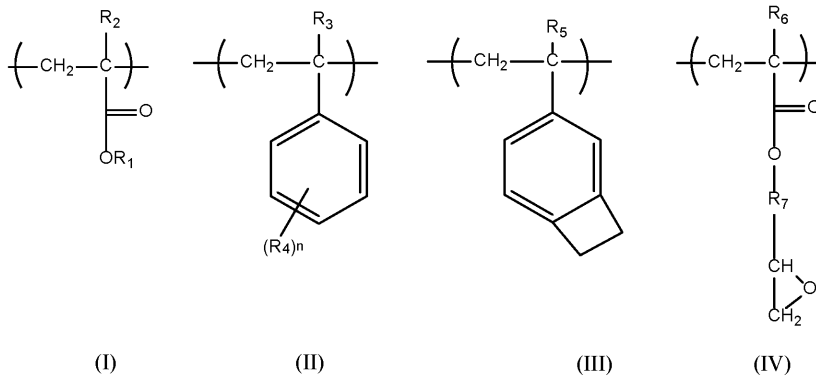
이며, 식 중,

[0025] R_1 은 C-1 내지 C-4 알킬로 이루어진 군에서 선택되고,

[0026] R_2 , R_3 , R_5 및 R_6 은 독립적으로 H, C-1 내지 C-4 알킬로 이루어진 군에서 선택되며,

[0027] R_4 는 C-1 내지 C-4 알킬이고, n 은 0 내지 5의 정수이며,

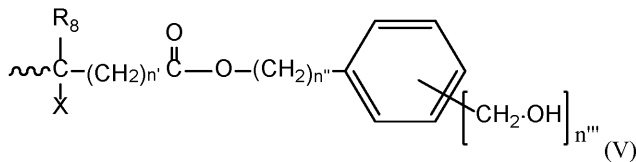
[0028] R_7 은 C-1 내지 C-4 알킬렌으로 이루어진 군에서 선택되는 아릴렌이다:



[0029]

[0030] 따라서, 상기 랜덤 공중합체의 일양태에서, 이는 실질적으로 구조 (I), (II), (III) 및 (IV)의 반복 단위로 이루어지는 것이다.

[0031] 랜덤 공중합체의 상기 양태 중 어느 것에서, 이는 상기 랜덤 공중합체의 각각의 중합체쇄가 하기 구조 (V)의 모이어티를 포함하는 벤질 알콜인 제1 말단기를 더 포함하는 것이며, 식 중, n' 는 정수이고, 1 내지 5 범위이며; n'' 는 정수이고, 1 내지 5 범위이고; n''' 는 정수이고, 1 내지 5 범위이며; R_8 은 C-1 내지 C-8 알킬이고; X는 -CN 또는 알킬옥시카르보닐 모이어티 $R_9-O-(C=O)-$ 이고, 여기서, R_9 는 C-1 내지 C-8 알킬이고; $\sim$ 는 상기 말단기의 상기 랜덤 공중합체에서의 부착점을 나타낸다:

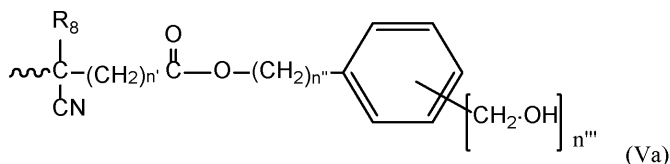


[0032]

[0033] 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는 반복 단위가 n 은 0이고, R_2 및 R_6 은 독립적으로 CH_3 및 H로 이루어진 군에서 선택되며, R_3 및 R_5 는 H이며, R_7 은 C-1 내지 C-3 알킬렌인 것이다. 이 구조의 다른 양태에서, R_1 은 메틸이다. 또 다른 구체예에서, R_2 는 메틸이다. 다른 양태에서, 상기 R_3 은 H이다. 다른 양태에서, R_5 는 H이다. 다른 양태에서, R_6 은 메틸이다. 다른 양태에서, R_7 은 메틸렌이다.

[0034] 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는 반복 단위가 R_1 , R_2 및 R_6 은 메틸이고, R_3 및 R_5 는 H이며, R_7 은 메틸렌이고, $n=0$ 인 것이다.

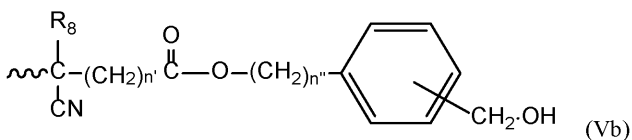
[0035] 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 상기 제1 말단기는 X가 더욱 특정한 하기 구조 (Va)를 갖는 CN이고, 여기서 $\sim$ 는 상기 말단기의 상기 랜덤 공중합체에서의 부착점을 나타내며, 다른 변수는 상기 기재된 바와 같은 것이다:



[0036]

[0037]

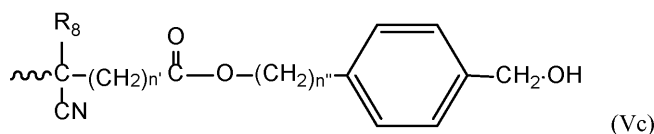
상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 각각의 중합체쇄는 더욱 특정한 하기 구조 (Vb)를 갖는 것이고, 여기서 $\sim$ 는 상기 말단기의 상기 랜덤 공중합체에서의 부착점을 나타내며, 다른 변수는 상기 기재된 바와 같다:



[0038]

[0039]

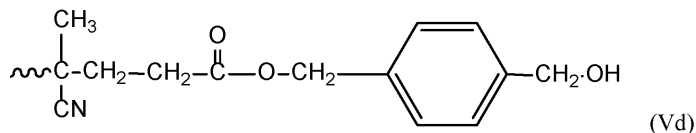
상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 상기 제1 말단기는 하기 특정한 구조 (Vc)를 갖는 것이며, 여기서 $\sim$ 는 상기 말단기의 상기 랜덤 공중합체에서의 부착점을 나타내며, 다른 변수는 상기 기재된 바와 같다:



[0040]

[0041]

상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 상기 제1 말단기는 하기 특정한 구조 (Vd)를 갖는 것이며, 여기서 $\sim$ 는 상기 말단기의 상기 랜덤 공중합체에서의 부착점을 나타낸다:



[0042]

[0043]

랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 상기 랜덤 공중합체는 각각의 중합체쇄에, 상기 제1 말단기 외에, H, 및 C-1 내지 C-4 알킬 모이어티에서 선택되는 제2 말단기를 더 포함한다. 이 구체예의 다른 양태에서, 이는 C-1 내지 C-4 알킬 모이어티이다. 이 구체예의 다른 양태에서, 이는 H이다.

[0044]

상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위가 약 28 몰% 내지 약 78 몰% 범위인 것이다.

[0045]

상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II)의 반복 단위가 약 5 몰% 내지 약 70 몰% 범위인 것이다.

[0046]

상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (III)의 반복 단위가 약 15 몰% 내지 약 25 몰% 범위인 것이다.

[0047]

상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (IV)의 반복 단위가 약 0.5 몰% 내지 약 3 몰% 범위인 것이다.

[0048]

상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 각각의 반복 단위에 대해, 상기 랜덤 공중합체 중 모든 반복 단위의 총 물을 기준으로 한 이의 몰%가 하기 범위로부터 개별적으로 선택되며, 각각의 몰%가 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 모든 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록, 이들 범위로부터 개별적으로 선택되는 것이다: 구조 (I)의 반복 단위는 약 28 몰% 내지 약 78 몰% 범위이고, 구조 (II)의 반복 단위는 약 5 몰% 내지 약 70 몰% 범위이고, 구조 (III)의 반복 단위는 약 15 몰% 내지 약 25 몰% 범위이고, 구조 (IV)의 반복 단위는 약 0.5 몰% 내지 약 3 몰% 범위이다. 이들 범위는 기관에 코팅하고 가교한 후, 어닐링된 위에 놓인 블록 공중합체 필름이 에칭 후 하지 기관의 콘택홀 어레이 또는 포스트 어레이에 영향을 미칠 자기 조립 패턴을 생성하도록 유도하는 중성층을 생성하기 위해 이들 범위에서 선택된 특정 몰%에 따라 사용될 수

있는 조성물을 포함한다.

- [0049] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위가 약 28 몰% 내지 약 58 몰% 범위인 것이다.
- [0050] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II)의 반복 단위가 약 20 몰% 내지 약 40 몰% 범위인 것이다.
- [0051] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (III)의 반복 단위가 약 15 몰% 내지 약 25 몰% 범위인 것이다.
- [0052] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (IV)의 반복 단위가 약 0.5 몰% 내지 약 3 몰% 범위인 것이다.
- [0053] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합이 약 40 몰% 내지 약 65 몰% 범위이고, 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는 것이다.
- [0054] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 각각의 반복 단위에 대해, 상기 랜덤 공중합체 중 모든 반복 단위의 총 물을 기준으로 한 이의 몰%가 하기 범위로부터 개별적으로 선택되며, 각각의 몰%가 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 모든 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록, 이들 범위로부터 개별적으로 선택되는 것이다: 구조 (I)의 반복 단위는 약 28 몰% 내지 약 58 몰% 범위이고, 구조 (II)의 반복 단위는 약 20 몰% 내지 약 40 몰% 범위이고, 구조 (III)의 반복 단위는 약 15 몰% 내지 약 25 몰% 범위이고, 구조 (IV)의 반복 단위는 약 0.5 몰% 내지 약 3 몰% 범위이고, 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 약 40 몰% 내지 약 65 몰% 범위이다. 이들 범위는 기관에 코팅하고 가교한 후, 어닐링된 위에 놓인 블록 공중합체 필름이 에칭 후 하지 기관에 콘택홀 어레이를 생성하는 자기 조립 패턴을 생성하도록 유도하는 중성층을 생성하는 데 사용될 수 있는 조성물을 포함한다.
- [0055] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위가 약 35 몰% 내지 약 55 몰% 범위인 것이다.
- [0056] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II)의 반복 단위가 약 25 몰% 내지 약 35 몰% 범위인 것이다.
- [0057] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (III)의 반복 단위가 약 18 몰% 내지 약 22 몰% 범위인 것이다.
- [0058] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (IV)의 반복 단위가 약 1 몰% 내지 약 2.5 몰% 범위인 것이다.
- [0059] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합이 약 40 몰% 내지 약 60 몰% 범위이고, 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는 것이다.
- [0060] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 각각의 반복 단위에 대해, 상기 랜덤 공중합체 중 모든 반복 단위의 총 물을 기준으로 한 이의 몰%가 하기 범위로부터 개별적으로 선택되며, 각각의 몰%가 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 모든 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록, 이들 범위로부터 개별적으로 선택되는 것이다: 구조 (I)의 반복 단위는 약 35 몰% 내지 약 55 몰% 범위이고, 구조 (II)의 반복 단위는 약 25 몰% 내지 약 35 몰% 범위이고, 구조 (III)의 반복 단위는 약 18 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 구조 (IV)의 반복 단위는 약 1 몰% 내지 약 2.5 몰% 범위이고, 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 약 40 몰% 내지 약 60 몰% 범위이다. 이들 범위는 기관에 코팅하고 가교한 후, 어닐링된 위에 놓인 블록 공중합체 필름이 에칭 후 하지 기관에 콘택홀 어레이를 생성하는 자기 조립 패턴을 생성하도록 유도하는 중성층을 생성하는 데 사용될 수 있는 조성물을 포함한다.
- [0061] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위가 약 28 몰% 내지 약 78 몰% 범위인 것이다.

- [0062] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 각각의 반복 단위에 대해, 상기 랜덤 공중합체 중 모든 반복 단위의 총 물을 기준으로 한 이의 몰%가 하기 범위로부터 개별적으로 선택되며, 각각의 몰%가 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 모든 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록, 이들 범위로부터 개별적으로 선택되는 것이다: 구조 (I)의 반복 단위는 약 35 몰% 내지 약 55 몰% 범위이고, 구조 (II)의 반복 단위는 약 22 몰% 내지 약 35 몰% 범위이고, 구조 (III)의 반복 단위는 약 18 몰% 내지 약 25 몰% 범위이고, 구조 (IV)의 반복 단위는 약 1 몰% 내지 약 2.5 몰% 범위이고, 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 약 40 몰% 내지 약 60 몰% 범위이다. 이들 범위는 기판에 코팅하고 가교한 후, 어닐링된 위에 놓인 블록 공중합체 필름이 에칭 후 하지 기판에 콘택홀 어레이를 생성하는 자기 조립 패턴을 생성하도록 유도하는 중성층을 생성하는 데 사용될 수 있는 조성물을 포함한다.
- [0063] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위가 약 28 몰% 내지 약 78 몰% 범위인 것이다.
- [0064] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II)의 반복 단위가 약 5 몰% 내지 약 70 몰% 범위인 것이다.
- [0065] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (III)의 반복 단위가 약 15 몰% 내지 약 25 몰% 범위인 것이다.
- [0066] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (IV)의 반복 단위가 약 0.5 몰% 내지 약 3 몰% 범위인 것이다.
- [0067] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합이 약 20 몰% 내지 약 45 몰% 범위이고, 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는 것이다.
- [0068] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 각각의 반복 단위에 대해, 상기 랜덤 공중합체 중 모든 반복 단위의 총 물을 기준으로 한 이의 몰%가 하기 범위로부터 개별적으로 선택되며, 각각의 몰%가 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 모든 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록, 이들 범위로부터 개별적으로 선택되는 것이다: 구조 (I)의 반복 단위는 약 48 몰% 내지 약 78 몰% 범위이고, 구조 (II)의 반복 단위는 약 5 몰% 내지 약 20 몰% 범위이고, 구조 (III)의 반복 단위는 약 15 몰% 내지 약 25 몰% 범위이고, 구조 (IV)의 반복 단위는 약 0.5 몰% 내지 약 3 몰% 범위이고, 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 약 20 몰% 내지 약 45 몰% 범위이다. 이들 범위는 기판에 코팅하고 가교한 후, 어닐링된 위에 놓인 블록 공중합체 필름이 에칭 후 하지 기판에 포스트 어레이를 생성하는 자기 조립 패턴을 생성하도록 유도하는 중성층을 생성하는 데 사용될 수 있는 조성물을 포함한다.
- [0069] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위가 약 50 몰% 내지 약 70 몰% 범위인 것이다.
- [0070] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II)의 반복 단위가 약 7 몰% 내지 약 15 몰% 범위인 것이다.
- [0071] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (III)의 반복 단위가 약 18 몰% 내지 약 22 몰% 범위인 것이다.
- [0072] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (IV)의 반복 단위가 약 1 몰% 내지 약 2.5 몰% 범위인 것이다.
- [0073] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합이 약 25 몰% 내지 약 35 몰% 범위이고, 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는 것이다.
- [0074] 상기 랜덤 공중합체 중 어느 것의 다른 양태에서, 이는, 각각의 반복 단위에 대해, 상기 랜덤 공중합체 중 모든 반복 단위의 총 물을 기준으로 한 이의 몰%가 하기 범위로부터 개별적으로 선택되며, 각각의 몰%가 상기 랜덤 공중합체에 존재하는 모든 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록, 이들 범위로부터 개별적으로 선택되는 것이다: 구조 (I)의 반복 단위는 약 50 몰% 내지 약 70 몰% 범위이고, 구조 (II)의 반

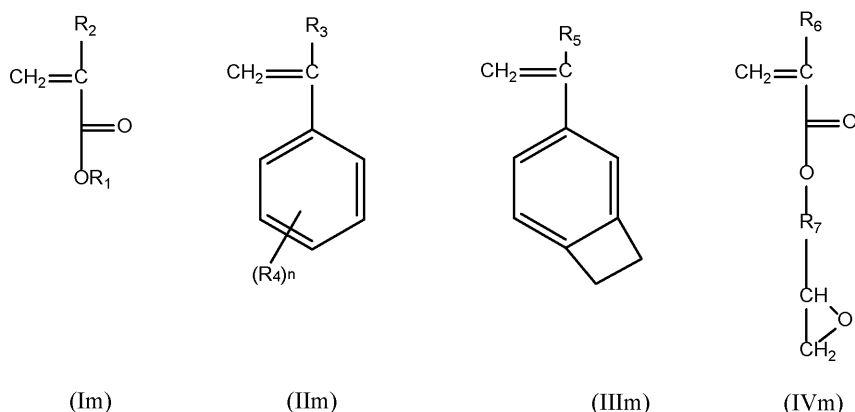
복 단위는 약 7 몰% 내지 약 15 몰% 범위이고, 구조 (III)의 반복 단위는 약 18 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 구조 (IV)의 반복 단위는 약 1 몰% 내지 약 2.5 몰% 범위이고, 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 약 25 몰% 내지 약 35 몰% 범위이다. 이들 범위는 기판에 코팅하고 가교한 후, 어닐링된 위에 놓인 블록 공중합체 필름이 에칭 후 하지 기판에 포스트 어레이를 생성하는 자기 조립 패턴을 생성하도록 유도하는 중성층을 생성하는 데 사용될 수 있는 조성물을 포함한다.

[0075]

본 발명의 랜덤 공중합체의 다른 양태에서, 이는, 중량 평균 분자량(M_w)이 약 20,000 g/몰 내지 약 50,000 g/몰 범위이고, 다분산도(M_w/M_n)가 약 1.3 내지 약 1.8 범위인 상기 기재된 랜덤 공중합체 중 어느 것이다. 이 구체예의 다른 양태에서, 중량 평균 분자량은 약 25,000 g/몰 내지 약 45,000 g/몰 범위이고, 다분산도는 약 1.3 내지 약 1.8 범위이다.

[0076]

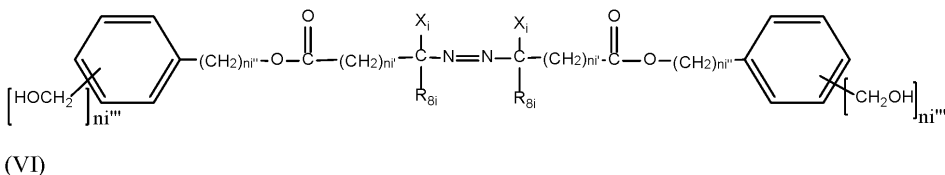
말단기를 포함하는 하나의 벤질 알콜 모이어터를 함유하지 않는 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체 구체예는 알켄 함유 단량체가 무작위로 중합될 수 있는 다양한 방법(예컨대 니트로시드 매개 중합, 양이온성, 음이온성 축합 사슬 중합 등)에 의해 제조될 수 있지만, 일반적으로 이들은 AIBN(아조비스(이소부티로니트릴)), 벤조일 퍼옥시드 또는 기타 표준 열 라디칼 개시제와 같은 자유 라디칼 개시제에 의해 개시되는 것과 같은 라디칼 중합에 의해 제조된다. 구체적으로, 이러한 랜덤 공중합체 구체예를 생성하기 위해, 이러한 유형의 개시제는 구조 (Im), (IIIm), (IIIIm) 및 (IVm)을 갖는 단량체를 포함하는 혼합물과 반응될 것이며, 여기서 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 및 R_7 은 본 발명의 랜덤 공중합체에 대한 상이한 구체예에서 구조 (I), (II), (III) 및 (IV)를 갖는 상응하는 반복 단위에 대해 이전에 정의된 바와 같다. 이러한 개시제를 사용하면 2개의 상이한 유형의 가교 모이어터, 즉, 구조 (III)의 반복 단위의 벤조시클로부텐 및 구조 (IV)의 반복 단위의 에폭시드를 갖는 본 발명의 랜덤 공중합체의 구체예가 생성될 것이다.



[0077]

[0078]

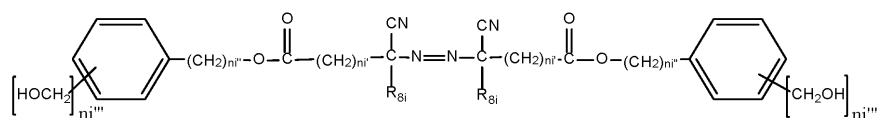
하나의 벤질 알콜 모이어터 포함 말단기를 포함하는 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체의 구체예에서, 이들은 구조 (VI)를 갖는 2개의 벤질 알콜 모이어터를 포함하는 디아조 개시제를, 구조 (Im), (IIIm), (IIIIm) 및 (IVm)의 상기 기재된 단량체를 포함하는 혼합물과 반응시켜 제조될 수 있다. 구조 (VI)에서, ni' 는 1 내지 5 범위이고; ni'' 는 1 내지 5 범위이며; ni''' 는 1 내지 5 범위이고; R_{8i} 는 C-1 내지 C-8 알킬이고; Xi 는 $-CN$ 또는 알킬옥시카르보닐 모이어터 $R_{9i}-O-(C=O)-$ 이고, 여기서, R_{9i} 는 C-1 내지 C-8 알킬이다. 따라서, 구조 (VI)의 라디칼 개시제는 구조 (Im), (IIIm), (IIIIm) 및 (IVm)의 단량체와 반응시, 단일의 구조 (V)의 말단기가 각각의 중합체쇄에 존재하고 다른 제2 말단기는 H인 이 재료의 구체예를 생성할 것이다.



[0079]

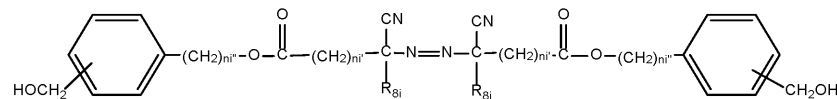
[0080]

구조 (VIa)의 라디칼 개시제가 구조 (Im), (IIIm), (IIIIm) 및 (IVm)의 단량체의 혼합물과 반응할 경우, 이는 단일의 구조 (Va)의 말단기가 형성되는 각각의 중합체쇄에 존재하고, 다른 말단기는 H인 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체의 구체예를 생성할 것이다. 구조 (VIa)에서, R_{8i} , ni''' , ni'' 및 ni' 는 상기 정의된 바와 같다.



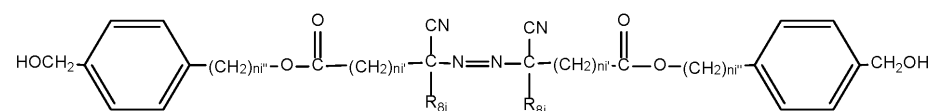
(VIa)

구조 (VIb)의 라디칼 개시제가 구조 (Im), (IIIm), (IIIIm) 및 (IVm)의 단량체의 혼합물과 반응할 경우, 단일의 구조 (Vb)의 말단기가 형성되는 각각의 중합체쇄에 존재하고, 다른 말단기는 H인 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체의 구체예를 생성할 것이다. 구조 (VIb)에서, R_{81} , ni'' 및 ni''' 는 상기 정의된 바와 같다.



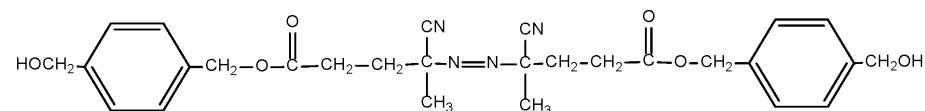
(VIb)

구조 (VIc)의 라디칼 개시제가 구조 (Im), (IIIm), (IIIIm) 및 (IVm)의 단량체의 혼합물과 반응할 경우, 단일의 구조 (Vc)의 말단기가 형성되는 각각의 중합체쇄에 존재하고, 다른 말단기는 H인 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체의 구체예를 생성할 것이다. 구조 (VIc)에서, R_{81} , ni'' 및 ni''' 는 상기 정의된 바와 같다.



(VIc)

구조 (VId)의 라디칼 개시제가 구조 (Im), (IIIm), (IIIIm) 및 (IVm)의 단량체의 혼합물과 반응할 경우, 단일의 구조 (Vd)의 말단기가 형성되는 각각의 중합체쇄에 존재하고, 다른 말단기는 H인 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체의 구체예를 생성할 것이다.



(VId)

구조 (VI), (VIa), (VIb), (VIc) 또는 (VId)의 디아조 개시제는, 구조 (Im), (IIIm), (IIIIm) 및 (IVm)을 갖는 단량체의 혼합물과 반응시, 수소 말단기(-H) 및 벤질 알콜 모이어티를 갖는 말단기를 제공한다. 본 발명의 랜덤 공중합체의 이들 구체예는 기관에 그래프트할 수 있는 단일 벤질 알콜 모이어티 쇄를 포함하는 구조를 가지며, 또한 2개의 상이한 유형의 가교 모이어티, 즉, 구조 (III)의 반복 단위의 벤조시클로부텐 모이어티 및 구조 (IV)의 반복 단위의 에폭시드 모이어티를 중합체쇄에 포함할 수 있다.

전술한 본 발명의 랜덤 공중합체는 스핀 캐스팅 용매에 용해되고 기관 상에 캐스팅될 때, 결함을 나타내지 않는 중성층을 생성하고, 위에 놓인 블록 공중합체 필름의 자기 조립에 영향을 주어 어레이를 포함하는 이미지를 기관으로 에칭하는 것을 사용하는 패턴 전사에 사용될 수 있는 패턴을 제공하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 랜덤 공중합체 및 위에 놓인 블록 공중합체의 조정에 따라, 이 어레이는 포스트의 어레이 또는 홀의 어레이일 수 있다.

상기 재료는 또한 말단기를 통해 기관 상에 그래프팅함으로써 빗살 모양의 구조를 형성할 필요가 없지만, 가교된 MAT 물질을 형성하는 기관 표면에 대한 사전 공유 부착없이 통상적인 중합체로서 간단히 스피닝시킬 수 있다. 이는 중성층의 필름을 용매로 처리하여 그래프팅된 재료의 빗 모양의 구조만 남겨두고 그래프트되지 않은 재료를 제거하는 단계를 피한다. 구체적으로, 벤질 알콜 포함 말단기가 없는 본 발명의 랜덤 공중합체의 구체예는 용매에 용해되고 기관에 코팅될 때, 소성 동안 가교만 거쳐 반복 단위 (III)의 벤조시클로부텐 모이어티 및 반복 단위 (IV)의 에폭시드 모이어티 둘다의 가교에 의해 가교된 MAT인 중성층을 형성할 것이다. 용매에 용해되고 기관에 코팅될 때 벤젠 알콜 포함 말단기를 갖는 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체의 구체예는, 또한 소성 동안 가교를 거쳐 반복 단위 (III)의 벤조시클로부텐 모이어티 및 반복 단위 (IV)의 에폭시드 모이어티 둘다의 가교에 의해 가교된 MAT인 중성층을 형성할 것이지만, 이 가교 동안 벤질 알콜 모이어티를 통해 기관 표면에

그래프팅될 수도 있으며, 이는 위에 놓인 블록 공중합체 필름의 자기 조립 및 자기 조립된 블록 공중합체 필름을 기관으로 패턴 전사하여 콘택홀 또는 포스트 어레이를 형성하는 것과 같은 후속 공정 동안 기관 표면에 대한 접착성을 추가로 향상시킬 수 있다.

- [0091] 본 발명의 랜덤 공중합체는, 단일 중합체로서, 또는 상이한 분자량, 벤조시클로부텐 펜던트기를 포함하는 반복 단위(4-비닐-벤조시클로부텐 유래 반복 단위로부터 유래된 반복 단위와 같은 (III))의 상이한 농도, 반복 단위(글리시딜 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위와 같은 (IV))를 포함하는 에폭시드의 상이한 비, 또는 구조 (I)을 갖는 반복 단위(예컨대 메틸 메타크릴레이트) 또는 구조 (II)를 갖는 반복 단위(예컨대 스티렌)의 상이한 농도를 갖는 공중합체의 블렌드로서 사용될 수 있다.
- [0092] 본 발명의 조성물의 일양태에서, 이는 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체 중 어느 것 및 하기 기재되는 바의 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 것이다. 이 구체예의 일양태에서, 본 발명의 조성물은 본 발명의 랜덤 공중합체의 블렌드를 포함하는 것이고, 다른 양태에서, 조성물은 단일의 본 발명의 랜덤 공중합체를 포함한다.
- [0093] 본 발명의 조성물의 다른 양태에서, 이는 기관에 콘택홀 어레이를 형성하기에 적절한 중합체로서 기재된 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체 중 어느 것, 및 하기 기재되는 바의 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 것이다. 이 구체예의 일양태에서, 본 발명의 조성물은 본 발명의 랜덤 공중합체의 블렌드를 포함하는 것이고, 다른 양태에서, 조성물은 단일의 본 발명의 랜덤 공중합체를 포함한다.
- [0094] 본 발명의 조성물의 다른 양태에서, 이는 기관에 콘택홀 어레이를 형성하기에 위한 것으로 기재된 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체 중 어느 것, 및 하기 기재되는 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 것이다. 이 구체예의 일양태에서, 본 발명의 조성물은 본 발명의 랜덤 공중합체의 블렌드를 포함하는 것이고, 다른 양태에서, 조성물은 단일의 본 발명의 랜덤 공중합체를 포함한다.
- [0095] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위가 약 28 몰% 내지 약 58 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0096] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II)의 반복 단위가 약 20 몰% 내지 약 40 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0097] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (III)의 반복 단위가 약 15 몰% 내지 약 25 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0098] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (IV)의 반복 단위가 약 0.5 몰% 내지 약 3 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0099] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합이 개별적으로 약 40 몰% 내지 약 65 몰% 범위이고, 블렌드에 존재하는 모든 반복 단위에 대한 총 몰%가 100 몰%가 되도록 선택되는, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0100] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위가 약 28 몰% 내지 약 58 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0101] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II)의 반복 단위가 약 20 몰% 내지 약 40 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0102] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (III)의 반복 단위가 약 15 몰% 내지 약 25 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0103] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (IV)의 반복 단위가 약

0.5 몰% 내지 약 3 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.

[0104] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 몰을 기준으로, 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합이 개별적으로 약 40 몰% 내지 약 65 몰% 범위이고, 블렌드에 존재하는 모든 반복 단위에 대한 총 몰%가 100 몰%가 되도록 선택되는, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.

[0105] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 몰을 기준으로,

[0106] 구조 (I)의 반복 단위가 약 28 몰% 내지 약 58 몰% 범위이고,

[0107] 구조 (II)의 반복 단위는 약 20 몰% 내지 약 40 몰% 범위이고,

[0108] 구조 (III)의 반복 단위는 약 15 몰% 내지 약 25 몰% 범위이고,

[0109] 구조 (IV)의 반복 단위는 약 0.5 몰% 내지 약 3 몰% 범위이고,

[0110] 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 약 40 몰% 내지 약 65 몰% 범위이고,

[0111] 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체의 블렌드에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다. 이들 범위는 기관에 코팅하고 가교한 후, 어닐링된 위에 놓인 블록 공중합체 필름이 에칭 후 하지 기관에 콘택홀 어레이를 생성하는 자기 조립 패턴을 생성하도록 유도하는 증성층을 생성하는 데 사용될 수 있는 조성물을 포함한다.

[0112] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 몰을 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위가 약 35 몰% 내지 약 55 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.

[0113] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 몰을 기준으로, 구조 (II)의 반복 단위가 약 25 몰% 내지 약 35 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.

[0114] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 몰을 기준으로, 구조 (III)의 반복 단위가 약 18 몰% 내지 약 22 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.

[0115] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 몰을 기준으로, 구조 (IV)의 반복 단위가 약 1 몰% 내지 약 2.5 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.

[0116] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 몰을 기준으로, 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합이 약 40 몰% 내지 약 60 몰% 범위이고, 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체의 블렌드에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.

[0117] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 몰을 기준으로,

[0118] 구조 (I)의 반복 단위가 약 35 몰% 내지 약 55 몰% 범위이고,

[0119] 구조 (II)의 반복 단위는 약 25 몰% 내지 약 35 몰% 범위이고,

[0120] 구조 (III)의 반복 단위는 약 18 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고,

[0121] 구조 (IV)의 반복 단위는 약 1 몰% 내지 약 2.5 몰% 범위이고,

[0122] 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 약 40 몰% 내지 약 60 몰% 범위이고, 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체의 블렌드에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다. 이들 범위는 기관에 코팅하고 가교한 후, 어닐링된 위에 놓인 블록 공중합체 필름이 에칭 후 하지 기관에 콘택홀 어레이를 생성하는 자기 조립 패턴을 생성하도록 유도하는 증성층을 생성하는 데 사용될 수

있는 조성물을 포함한다.

- [0123] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로,
- [0124] 구조 (I)의 반복 단위가 약 35 몰% 내지 약 55 몰% 범위이고,
- [0125] 구조 (II)의 반복 단위는 약 22 몰% 내지 약 35 몰% 범위이고,
- [0126] 구조 (III)의 반복 단위는 약 18 몰% 내지 약 25 몰% 범위이고,
- [0127] 구조 (IV)의 반복 단위는 약 1 몰% 내지 약 2.5 몰% 범위이고,
- [0128] 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 약 40 몰% 내지 약 60 몰% 범위이고, 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체의 블렌드에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는 적어도 2종의 신규한 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매로 이루어지는 조성물이다. 이들 범위는 기관에 코팅하고 가교한 후, 어닐링된 위에 놓인 블록 공중합체 필름이 에칭 후 하지 기관에 콘택홀 어레이를 생성하는 자기 조립 패턴을 생성하도록 유도하는 중성층을 생성하는 데 사용될 수 있는 조성물을 포함한다.
- [0129] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위가 48 몰% 내지 약 78 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0130] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II)의 반복 단위가 5 몰% 내지 약 20 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0131] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (III)의 반복 단위가 약 15 몰% 내지 약 25 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0132] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (IV)의 반복 단위가 0.5 몰% 내지 약 3 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0133] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합이 약 20 몰% 내지 약 45 몰%이고, 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체의 블렌드에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0134] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로,
- [0135] 구조 (I)의 반복 단위가 약 48 몰% 내지 약 78 몰% 범위이고,
- [0136] 구조 (II)의 반복 단위는 약 5 몰% 내지 약 20 몰% 범위이고,
- [0137] 구조 (III)의 반복 단위는 약 15 몰% 내지 약 25 몰% 범위이고,
- [0138] 구조 (IV)의 반복 단위는 약 0.5 몰% 내지 약 3 몰% 범위이고,
- [0139] 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 약 20 몰% 내지 약 45 몰% 범위이고, 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체의 블렌드에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다. 이들 범위는 기관에 코팅하고 가교한 후, 어닐링된 위에 놓인 블록 공중합체 필름이 에칭 후 하지 기관에 콘택홀 어레이를 생성하는 자기 조립 패턴을 생성하도록 유도하는 중성층을 생성하는 데 사용될 수 있는 조성물을 포함한다.
- [0140] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위가 50 몰% 내지 약 70 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.
- [0141] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 물을 기준으로, 구조 (II)의 반복 단위가 7 몰

% 내지 약 15 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.

[0142] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 몰을 기준으로, 구조 (III)의 반복 단위가 약 18 몰% 내지 약 22 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.

[0143] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 몰을 기준으로, 구조 (IV)의 반복 단위가 1 몰% 내지 약 2.5 몰% 범위인, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.

[0144] 본 발명의 다른 양태는, 상기 블렌드에 존재하는 반복 단위의 총 몰을 기준으로, 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합이 약 25 몰% 내지 약 35 몰%이고, 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체의 블렌드에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택되는, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이다.

[0145] 본 발명의 다른 양태는, 본 발명의 적어도 2종의 랜덤 공중합체의 블렌드 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물로서, 상기 블렌드는 상기 랜덤 공중합체가 각각의 유형의 반복 단위에 대해 하기 범위를 달성하기 위해 블렌딩되는 조성물이다:

[0146] 구조 (I)의 반복 단위는 약 50 몰% 내지 약 70 몰% 범위이고,

[0147] 구조 (II)의 반복 단위는 약 7 몰% 내지 약 15 몰% 범위이고,

[0148] 구조 (III)의 반복 단위는 약 18 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고,

[0149] 구조 (IV)의 반복 단위는 약 1 몰% 내지 약 2.5 몰% 범위이고,

[0150] 구조 (II) 및 (III)의 반복 단위의 몰% 합은 약 25 몰% 내지 약 35 몰% 범위이고, 이들 반복 단위에 대한 각각의 몰%는, 상기 랜덤 공중합체의 블렌드에 존재하는 반복 단위에 대한 모든 반복 단위의 몰% 값의 합이 100 몰%가 되도록 개별적으로 선택된다. 이들 범위는 기관에 코팅하고 가교한 후, 어닐링된 위에 놓인 블록 공중합체 필름이 에칭 후 하지 기관에 포스트 어레이를 생성하는 자기 조립 패턴을 생성하도록 유도하는 중성층을 생성하는 데 사용될 수 있는 조성물을 포함한다.

[0151] 기술된 중성층 조성물의 고체 성분은 단일 용매 또는 상이한 용매의 혼합물일 수 있는 스핀 캐스팅 용매와 혼합된다. 적절한 용매의 예는 단일 용매 성분으로 사용되거나 조성물의 고체 성분을 용해하는 2 이상의 용매의 혼합물인 용매를 형성하기 위해 조합될 수 있는 하기 스핀 캐스팅 용매이다.

[0152] 본 발명의 중성층 조성물을 형성하기 위해 스핀 캐스팅 용매에 용해되는 신규한 랜덤 공중합체의 양은 총 용액의 중량의 약 0.2 중량% 내지 약 2.0 중량% 범위이다. 본 발명의 다른 양태에서, 이 양은 총 용액의 중량의 약 0.3 중량% 내지 약 0.5 중량% 범위일 수 있다.

[0153] 적절한 스핀 캐스팅 용매는 예컨대 글리콜 에테르 유도체, 예컨대 에틸 셀로솔브, 메틸 셀로솔브, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 또는 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르; 글리콜 에테르 에스테르 유도체, 예컨대 에틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 또는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA); 카르복실레이트, 예컨대 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 아밀 아세테이트; 이염기성 산의 카르복실레이트, 예컨대 디에틸옥살레이트 및 디에틸말로네이트; 글리콜의 디카르복실레이트, 예컨대 에틸렌 글리콜 디아세테이트 및 프로필렌 글리콜 디아세테이트; 및 히드록시 카르복실레이트, 예컨대 메틸 락테이트, 에틸 락테이트(EL), 에틸 글리콜레이트 및 에틸-3-히드록시 프로피오네이트; 케톤 에스테르, 예컨대 메틸 피루베이트 또는 에틸 피루베이트; 알콕시카르복실산 에스테르, 예컨대 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 2-히드록시-2-메틸프로피오네이트, 또는 메틸메톡시프로피오네이트; 케톤 유도체, 예컨대 메틸 에틸 케톤, 아세틸 아세톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 또는 2-헵타논; 케톤 에테르 유도체, 예컨대 디아세톤 알콜 메틸 에테르; 케톤 알콜 유도체, 예컨대 아세톤 또는 디아세톤 알콜; 1,3 디옥살란 및 디에톡시프로판과 같은 케탈 또는 아세탈; 락톤, 예컨대 부티로락톤; 아미드 유도체, 예컨대 디메틸아세트아미드 또는 디메틸포름아미드, 아니솔 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0154] 추가로, 상기 조성물은 첨가제, 예컨대 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

- [0155] 신규한 중성층 조성물을 기판에 코팅하고, 가열하여 스핀 캐스팅 용매를 제거하고 필름을 가교시킨다. 통상적인 필름 두께는 가열 후 약 3 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 3 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 4 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 20 nm 범위이다. 필름을 약 180℃ 내지 약 350℃, 또는 약 200℃ 내지 약 300℃ 범위의 온도에서 가열할 수 있다. 일단 가교된 필름이 형성되면, 자기 조립을 이용하여 최종적으로 패턴을 형성하기 위한 추가의 가공에 코팅을 이용할 수 있다.
- [0156] 본 발명의 중성층 조성물과 함께 자기 조립에 사용하기 위한 블록 공중합체는 자기 조립을 통해 도메인을 형성할 수 있는 임의의 블록 공중합체일 수 있다. 마이크로도메인은 자기 결합 경향이 있는 동일한 유형의 블록으로 형성된다. 일반적으로, 이러한 목적을 위해 사용되는 블록 공중합체는 단량체로부터 유래된 반복 단위가 조성적으로, 구조적으로 또는 둘다 상이하고 상 분리 및 도메인 형성을 할 수 있는 블록으로 배열된 중합체이다. 블록은 하나의 블록을 제거하고 다른 블록은 표면에 그대로 유지하여 표면에 패턴을 제공하는 데 사용할 수 있는 상이한 특성을 갖는다. 따라서, 플라즈마 에칭, 용매 에칭, 알칼리 수용액을 이용한 현상제 에칭 등에 의해 선택적으로 블록을 제거할 수 있다. 유기 단량체를 베이스로 하는 블록 공중합체에서, 폴리디엔을 포함하는 폴리올레핀 단량체, 폴리(알킬렌 옥시드), 예컨대 폴리(에틸렌 옥시드), 폴리(프로필렌 옥시드), 폴리(부틸렌 옥시드) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 폴리에테르로부터 하나의 블록을 제조할 수 있으며; 폴리((메트)아크릴레이트), 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리오르가노실록산, 폴리오르가노게르만 및 이들의 혼합물을 포함하는 상이한 단량체로부터 다른 블록을 제조할 수 있다. 중합체쇄 중 이들 블록은 각각 단량체로부터 유래된 하나 이상의 반복 단위를 포함할 수 있다. 필요한 패턴의 유형 및 사용되는 방법에 따라, 상이한 유형의 블록 공중합체를 사용할 수 있다. 예컨대, 이들은 이블록 공중합체, 삼블록 공중합체, 삼원 공중합체 또는 다블록 공중합체로 이루어질 수 있다.
- [0157] 이들 블록 공중합체의 블록은 그 자체로 단독 중합체 또는 공중합체로 이루어질 수 있다. 상이한 유형의 블록 공중합체, 예컨대 수지상 블록 공중합체, 초고분지형 블록 공중합체, 그래프트 블록 공중합체, 유기 이블록 공중합체, 유기 다블록 공중합체, 선형 블록 공중합체, 성형(star) 블록 공중합체, 양친매성 무기 블록 공중합체, 양친매성 유기 블록 공중합체 또는 상이한 유형의 적어도 블록 공중합체로 이루어진 혼합물이 또한 자기 조립에 이용될 수 있다.
- [0158] 유기 블록 공중합체의 블록은 단량체, 예컨대 C₂₋₃₀ 올레핀, C₁₋₃₀ 알콜에서 유래된 (메트)아크릴레이트 단량체, Si, Ge, Ti, Fe, Al을 베이스로 하는 것들을 포함하는 무기물 함유 단량체에서 유래되는 반복 단위를 포함할 수 있다. C₂₋₃₀ 올레핀을 베이스로 하는 단량체는 단독으로 또는 하나의 다른 올레핀 단량체와 조합하여 고내에칭성의 블록을 구성할 수 있다. 이러한 유형의 올레핀 단량체의 특징에는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 디히드로피란, 노르보르넨, 말레산 무수물, 스티렌, 4-히드록시 스티렌, 4-아세톡시 스티렌, 4-메틸 스티렌, 알파-메틸스티렌 또는 이들의 혼합물이다. 고에칭성 단위의 예는 (메트)아크릴레이트 단량체, 예컨대 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, n-펜틸 (메트)아크릴레이트, 이소펜틸 (메트)아크릴레이트, 네오펜틸 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 또는 이들의 혼합물로부터 유래될 수 있다.
- [0159] 한 유형의 고내에칭성 반복 단위를 포함하는 블록 공중합체의 예시적인 예는 스티렌에서 유래된 반복 단위만 포함하는 폴리스티렌 블록과, 메틸 메타크릴레이트에서 유래된 반복 단위만 포함하는 다른 유형의 고에칭성 폴리메틸메타크릴레이트 블록이다. 이들은 함께 블록 공중합체 폴리(스티렌-b-메틸메타크릴레이트)를 형성하며, 여기서 b는 블록을 나타낸다.
- [0160] 그래포에피택시, 케모에피택시 또는 패턴화된 중성층에서 유도 자기 조립에 사용되는 피닝된(pinned) 케모에피택시에 유용한 블록 공중합체의 특정한 비제한적인 예는 폴리(스티렌-b-비닐 피리딘), 폴리(스티렌-b-부타디엔), 폴리(스티렌-b-이소프렌), 폴리(스티렌-b-메틸 메타크릴레이트), 폴리(스티렌-b-알케닐 방향족), 폴리(이소프렌-b-에틸렌 옥시드), 폴리(스티렌-b-(에틸렌-프로필렌)), 폴리(에틸렌 옥시드-b-카프로락톤), 폴리(부타디엔-b-에틸렌 옥시드), 폴리(스티렌-b-t-부틸 (메트)아크릴레이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트-b-t-부틸 메타크릴레이트), 폴리(에틸렌 옥시드-b-프로필렌 옥시드), 폴리(스티렌-b-테트라히드로푸란), 폴리(스티렌-b-이소프렌-b-에틸렌 옥시드), 폴리(스티렌-b-디메틸실록산), 폴리(메틸 메타크릴레이트-b-디메틸실록산), 또는 상기 기재된 블록 공중합체 중 적어도 하나를 포함하는 조합이다. 이러한 모든 중합체 재료는 IC 장치 제조에 일반적으로 사용되는 에칭 기술에 저항성인 반복 단위가 풍부한 하나 이상의 블록과, 이러한 동일한 조건에서 빠르게 에

칭하는 하나 이상의 블록을 공통적으로 공유한다. 이것은 자기 조립된 중합체가 기관 상에 패턴 전사 가능하게 한다.

[0161] 통상적으로, 적절한 블록 공중합체는 약 30,000 g/몰 내지 약 500,000 g/몰 범위의 중량 평균 분자량(M_n) 및 약 1.01 내지 약 6, 또는 1.01 내지 약 2, 또는 1.01 내지 약 1.5의 다분산도(PDI)(M_w/M_n)를 가지며, PDI는 예컨대 폴리스티렌 표준으로 보정된 범용 보정 방법을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피로 측정할 수 있다. 이렇게 하면 중합체 블록이 주어진 표면에 자발적으로 또는 순수하게 열 처리를 사용하여, 또는 자기 조립이 발생할 수 있도록 세그먼트의 흐름을 증가시키기 위해 중합체 프레임워크에 용매 증기를 흡수함으로써 지원되는 열 공정을 통해 적용될 때, 자기 조립을 거칠 수 있는 충분한 이동성을 갖는다.

[0162] 필름을 형성하기 위한 블록 공중합체의 용매에 적절한 용매는 블록 공중합체의 용해도 요구 사항에 따라 달라질 수 있다. 블록 공중합체 조립용 용매의 예는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 에톡시에틸 프로피오네이트, 아니솔, 에틸 락테이트, 2-헵타논, 시클로헥사논, 아밀 아세테이트, n-부틸 아세테이트, n-아밀 케톤(MAK), 감마-부티로락톤(GBL), 톨루엔 등을 포함한다. 구체예에서, 특히 유용한 캐스팅 용매는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 감마-부티로락톤(GBL), 또는 이들 용매의 조합을 포함한다.

[0163] 블록 공중합체 조성물은 무기물 함유 중합체; 소분자, 무기물 함유 분자, 계면활성제, 광산 발생제, 열산 발생제, 급냉제, 경화제, 가교제, 사슬 연장제 등을 포함하는 첨가제; 및 전술한 것 중 하나 이상을 포함하는 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 추가 성분 및/또는 첨가제를 포함하고, 여기서 하나 이상의 추가 성분 및/또는 첨가제는 블록 공중합체 조립을 형성하기 위해 블록 공중합체와 공조립된다.

[0164] 블록 공중합체 조성물(고에칭성 및 내에칭성 블록 함유)은 기관 위에 놓인 본 발명의 랜덤 공중합체의 가교된 코팅에 도포되어, 위에 놓인 블록 공중합체 필름을 형성한다. 이 블록 공중합체 필름은 전술한 용액으로부터 형성될 수 있다. 도포 및 용매 제거시, 블록 공중합체, 어닐링시 필름은 그 다음 자기 조립을 거칠 수 있다. 형성되는 자기 조립 패턴의 유형은 본 명세서에 기재된 바와 같이 본 발명의 랜덤 공중합체의 조성 및 위에 놓인 블록 공중합체의 조성을 주의깊게 조정함으로써 예측된다.

[0165] 보다 구체적으로, 이들 블록 공중합체 조성물의 적용은 방사 기술(스핀 건조 포함)과 같은 공지된 코팅 기술을 사용하여 수행될 수 있다.

[0166] 예기치 않게, 이러한 유형의 블록 공중합체는 특정 유형의 자기 조립 하에서 자기 조립된 패턴을 형성하기 위해 제조될 수 있음이 발견되었으며, 여기서 내에칭성 블록과 에칭성 블록의 배치는, 이 패턴이 에칭에 의해 기관에 전사되어 기관에 콘택홀 어레이가 형성되거나 포스트 어레이가 형성되도록 수행된다. 구체적으로, 특정 블록 공중합체에서 본 발명의 중성층에 적용될 때, 블록 공중합체의 상이한 블록 세그먼트는 자체적으로 원통형 어레이로 나노상 분리되며, 여기서 실린더는 기관 위에 놓인 신규한 중성층의 표면에 수직이다. 블록 공중합체와 신규한 중성층의 조정에 따라, 이러한 수직 실린더는 내에칭성 블록 세그먼트 또는 고에칭성 블록 세그먼트를 포함한다. 나노상 자기 조립이, 이러한 수직 실린더가 고에칭성 블록 세그먼트를 포함하도록 하는 경우, 이 나노상 자기 조립된 필름을 에칭할 때 콘택홀 어레이가 기관에 형성된다. 반대로, 나노상 자기 조립이, 이러한 수직 실린더가 내에칭성 블록 세그먼트를 포함하도록 하는 경우, 이 나노상 자기 조립된 필름을 에칭할 때 포스트(일명 기둥형) 어레이가 기관에 형성된다. 그렇게 배향된 도메인은 바람직하게는 추가 처리 조건 하에서 열적으로 안정하다. 따라서, 층을 코팅한 후, 고에칭성 및 내에칭성 블록 세그먼트를 포함하는 이 블록 공중합체, 예컨대 폴리(스티렌-b-메틸 메타크릴레이트)는 중성 표면에 형성되고 중성 표면에 대해 수직을 유지하여, 기관 층에서 추가로 패턴 전사될 수 있는, 기관의 표면 상의 고내에칭성 및 고에칭성 영역을 제공한다.

[0167] 본 발명의 중성층에 의해 형성된 상기 기재된 나노상 자기 조립 수직 실린더는 공지된 기술을 사용하여 하지 기관으로 전사될 수 있다. 하나의 예에서, 습식 또는 플라즈마 에칭을 임의의 UV 노출과 함께 사용될 수 있다. 아세트산으로 습식 에칭을 수행할 수 있다. 산소를 포함하는 플라즈마를 사용하는 것과 같은 표준 플라즈마 에칭 프로세스가 사용될 수 있으며; 또한 아르곤, 일산화탄소, 이산화탄소, CF_4 , CHF_3 이 플라즈마에 존재할 수 있다.

[0168] 구체적으로, 본 발명의 일양태는 하기를 포함하는 본 발명의 어레이 패턴의 형성 방법이다:

[0169] a) 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체 중 어느 것, 또는 이들의 블렌드를 포함하는 조성물을 기관에 코팅하여, 중성층 코팅을 형성시키는 단계;

[0170] b) 상기 중성층 코팅을 가열하여, 가교된 중성층을 형성시키는 단계;

- [0171] c) 내에칭성 블록 및 고에칭성 블록을 포함하는 블록 공중합체 재료의 필름을 상기 가교된 중성층 위에 적용하고, 자기 조립된 블록 공중합체의 필름이 형성될 때까지, 상기 필름을 어닐링하는 단계; 및
- [0172] d) 상기 자기 조립된 블록 공중합체 필름을 에칭하고, 이에 의해 공중합체의 고에칭성 블록을 제거하고, 어레이 패턴을 형성시키는 단계.
- [0173] 본 발명의 어레이 패턴의 형성 방법의 다른 양태에서, 단계 c)에서, 상기 블록 공중합체 재료는 단일 블록 공중합체, 또는 적어도 2종의 상이한 블록 공중합체의 블렌드이고, 상기 블렌드 블록 공중합체는, 고에칭성 블록을 포함하는 동일한 반복 단위 및 내에칭성 블록을 포함하는 동일 유형의 반복 단위를 포함하지만 이들 블록의 비율, 중량 평균 분자량, 수 평균 분자량, 다분산도 또는 이들 특성의 혼합이 상이한, 상이한 블록 공중합체 중 하나이다. 본 발명의 방법의 또 다른 양태에서, 단계 c)에서, 상기 블록 공중합체 재료는 단일의 폴리(스티렌-b-메틸 메타크릴레이트) 블록 공중합체, 또는 적어도 2종의 상이한 폴리(스티렌-b-메틸 메타크릴레이트) 블록 공중합체의 블렌드이다.
- [0174] 본 발명의 다른 양태는 하기를 포함하는 본 발명의 콘택홀 어레이의 형성 방법이다:
- [0175] a') 콘택홀 어레이의 형성에 적절한 것으로 본원에 기재된 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체 중 어느 것, 또는 이들의 블렌드를 포함하는 조성물을 기판에 코팅하여, 중성층 코팅을 형성시키는 단계;
- [0176] b') 상기 중성층 코팅을 가열하여, 가교된 중성층을 형성시키는 단계;
- [0177] c') 내에칭성 블록 및 고에칭성 블록을 포함하는 블록 공중합체 재료의 필름을 상기 가교된 중성층 위에 적용하고, 자기 조립된 블록 공중합체의 필름이 형성될 때까지, 상기 필름을 어닐링하는 단계로서, 상기 블록 공중합체 재료는 단일의 폴리스티렌-b-폴리(메틸 메타크릴레이트) 블록 공중합체, 또는 적어도 2종의 상이한 폴리스티렌-b-폴리(메틸 메타크릴레이트) 블록 공중합체의 블렌드이고, 상기 블록 공중합체 재료에서 반복 단위의 몰%, 스티렌 유래 반복 단위 및 메틸 메타크릴레이트 반복 단위의 총 몰에 대해 측정시, 상기 폴리스티렌 유래 반복 단위에 대해 약 60 몰% 내지 약 75 몰% 범위이고, 상기 메틸 메타크릴레이트 유래 반복 단위에 대해 약 25 몰% 내지 약 40 몰% 범위인 단계;
- [0178] d') 상기 자기 조립된 블록 공중합체 필름을 에칭하고, 이에 의해 공중합체의 고에칭성 블록을 제거하고, 콘택홀 어레이를 형성시키는 단계.
- [0179] 본 발명의 다른 양태는 하기를 포함하는 본 발명의 포스트 어레이의 형성 방법이다:
- [0180] a") 포스트 어레이의 형성에 적절한 것으로 본원에 기재된 상기 기재된 본 발명의 랜덤 공중합체 중 어느 것 또는 이들의 블렌드를 포함하는 조성물을 기판에 코팅하여, 중성층 코팅을 형성시키는 단계;
- [0181] b") 중성층 코팅을 가열하여, 가교된 중성층을 형성시키는 단계;
- [0182] c") 내에칭성 블록 및 고에칭성 블록을 포함하는 블록 공중합체 재료의 필름을 상기 가교된 중성층 위에 적용하고, 자기 조립된 블록 공중합체의 필름이 형성될 때까지, 상기 필름을 어닐링하는 단계로서, 상기 블록 공중합체 재료는 단일의 폴리스티렌-b-폴리(메틸 메타크릴레이트) 블록 공중합체, 또는 적어도 2종의 상이한 폴리스티렌-b-폴리(메틸 메타크릴레이트) 블록 공중합체의 블렌드이고, 상기 블록 공중합체 재료에서 반복 단위의 몰%, 스티렌 유래 반복 단위 및 메틸 메타크릴레이트 반복 단위의 총 몰에 대해 측정시, 상기 폴리스티렌 유래 반복 단위에 대해 약 25 몰% 내지 약 40 몰% 범위이고, 상기 메틸 메타크릴레이트 유래 반복 단위에 대해 약 60 몰% 내지 약 75 몰% 범위인 단계; 및
- [0183] d") 상기 자기 조립된 블록 공중합체 필름을 에칭하고, 이에 의해 공중합체의 고에칭성 블록을 제거하고, 포스트 어레이를 형성시키는 단계.
- [0184] 중성층이 코팅된 기판이 장치에 필요하다. 일례에서, 기판은 ARC(산소 플라즈마에 대한 고내에칭성)를 포함하는 실리콘 또는 티타늄 코팅이 있는 고탄소 함량 유기층으로 코팅된 웨이퍼이며, 이는 패턴화된 블록 공중합체를 이러한 코팅으로 패턴 전사할 수 있도록 한다. 적절한 기판은 제한없이, 실리콘, 금속 표면으로 코팅된 실리콘 기판, 구리 코팅된 실리콘 웨이퍼, 구리, 알루미늄, 중합체 수지, 이산화규소, 금속, 도핑된 이산화규소, 질화규소, 탄화규소, 탄탈륨, 폴리실리콘, 세라믹, 알루미늄/구리 혼합물, 유리, 코팅 유리; 비소화갈륨 및 기타 이러한 III/V 족 화합물을 포함한다. 이러한 기판은 반사 방지 코팅(들)으로 코팅될 수 있다. 기판은 상기 기재된 재료로 제조된 임의의 수의 층을 포함할 수 있다.
- [0185] 본 발명의 다른 양태는, 에칭될 때 상기 기판에 콘택홀 어레이 또는 포스트 어레이를 형성할 수 있는, 반복 패

턴을 형성하는 블록 공중합체 필름의 어닐링 자기 조립에 영향을 미치기 위해, 기관 상에 가교된 중성층을 제조하기 위한 본 발명의 랜덤 공중합체 또는 본 발명의 조성물의 용도이다.

[0186] **실시예**

[0187] 이제 본 개시의 보다 구체적인 구체예 및 그러한 구체예에 대한 지원을 제공하는 실험 결과에 대한 참조가 이루어질 것이다. 그러나, 출원인은 하기 개시가 예시 목적일 뿐이며 어떤 식으로든 청구된 주제의 범위를 제한하려는 의도가 아니라는 점에 유의한다.

[0188] **화합물질**

[0189] 4-비닐벤조시클로부텐(VBCB)(CAS: 99717-87-0)은 중국 난징 타이 핑 난 루 333 20층 룬 B 소재의 Sun & Bright Industrials에서 구입하였다. 달리 표시되지 않는 한, 다른 모든 화합물질은 표 1에 열거된 대로 Sigma Aldrich(미국 63103 미주리주 세인트 루이스 스프루스 스트리트 3050 소재)에서 구입하였다.

[0190] 모든 합성 실험은 N₂ 분위기에서 수행하였다. 리소그래피 실험은 본문에 설명된 대로 수행하였다. 공중합체의 분자량은 겔 투과 크로마토그래피로 측정하였다.

[0191] 리소그래피 실험은 TEL Clean ACT8 트랙을 사용하여 수행하였다. SEM 사진은 재료가 적용된 NanoSEM_3D로 촬영하였고, 주사 전자 현미경 사진은 1Fov 배율 또는 2Fov 배율로 표시된다.

[0192] **비교예 1:**

[0193] **랜덤 가교성 공중합체의 합성:**

[0194] *AIBN으로 합성된 스티렌, 메틸 메타크릴레이트 및 4-비닐벤질시클로부텐의 공중합체*

[0195] 응축기, 온도 제어기, 가열 맨틀 및 기계적 교반기를 구비한 2000 ml 플라스크를 셋업하였다. 87.0 그램(0.84 몰)의 스티렌(S), 139.8 그램(1.40 몰)의 메틸 메타크릴레이트(MMA), 72.4 그램(0.56 몰)의 4-비닐벤조시클로부텐(VBCB) 및 1.83 그램(0.011 몰)의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 개시제 및 600 그램의 아니솔을 플라스크에 첨가하였다. 기계적 교반기를 켜고, 약 120 rpm으로 셋업하였다. 그 다음 실온에서 약 30 분 동안 용액을 통해 질소를 격렬하게 버블링시켜 반응 용액을 탈기시켰다. 탈기 30 분 후, 가열 맨틀을 켜고, 온도 제어기를 70 °C로 설정하고, 교반된 반응 혼합물을 20 시간 동안 이 온도에서 유지시켰다. 이 시간 후, 가열 맨틀을 끄고, 반응 용액을 약 40°C로 냉각되도록 하였다. 그 다음 반응 혼합물을 첨가 동안 기계적 교반기로 교반된 12 L의 이소프로판올에 부었다. 이 첨가 동안, 중합체가 침전되어 나왔다. 침전된 중합체를 여과에 의해 수집하였다. 수집된 중합체를 40°C의 진공 오븐에서 건조시켰다. 약 170 그램의 중합체가 얻어졌다. 이 건조된 중합체를 600 그램의 THF에 용해시킨 후, 0.2 μm 나일론 필터를 통해 여과하였다. 여과된 용액을 그 다음 재차 12 L의 메탄올의 교반된 용액에 침전시키고, 침전된 중합체를 수집하고, 이전처럼 40°C의 진공 하에서 건조시켰다. 이러한 식으로, 150 그램(50% 수율)의 중합체가 건조 후 얻어졌다. 중합체는 M_n가 약 38,000 g/몰이고, 다분산도(PDI)가 1.5(표 2)였다.

[0196] **비교예 2:**

[0197] *AIBN를 사용하여 합성된 스티렌, 메틸 메타크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트의 공중합체*

[0198] 온도 제어기, 가열 맨틀 및 기계적 교반기를 구비한 250 ml 플라스크를 셋업하였다. 26.04 그램(0.25 몰)의 스티렌, 24.03 그램(0.24 몰)의 메틸 메타크릴레이트, 1.42 그램(0.10 몰)의 글리시딜 메타크릴레이트, 0.41 그램(0.0025 몰)의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 개시제 및 100 그램의 아니솔을 플라스크에 첨가하였다. 교반기를 켜고, 약 400 rpm으로 셋업하였다. 그 다음 실온에서 약 30 분 동안 용액을 통해 질소를 격렬하게 버블링시켜 반응 용액을 탈기시켰다. 탈기 30 분 후, 가열 맨틀을 켜고, 온도 제어기를 70°C로 설정하고, 교반된 반응 혼합물을 20 시간 동안 이 온도에서 유지시켰다. 이 시간 후, 가열 맨틀을 끄고, 반응 용액을 약 40°C로 냉각되도록 하였다. 그 다음 반응 혼합물을 첨가 동안 기계적 교반기로 교반된 1.554 L의 이소프로판올에 부었다. 이 첨가 동안, 중합체가 침전되어 나왔다. 침전된 중합체를 여과에 의해 수집하였다. 수집된 중합체를 40°C의 진공 오븐에서 건조시켰다. 약 36 그램의 중합체가 얻어졌다. 이 건조된 중합체를 300 그램의 THF에 용해시키고, 그 다음 0.2 μm 나일론 필터를 통해 여과하였다. 여과된 용액을 그 다음 재차 1.5 L 메탄올의 교반된 용액에 침전시키고, 침전된 중합체를 수집하고, 이전처럼 40°C의 진공 하에서 건조시켰다. 이러한 식으로, 26 그램(50% 수율)의 중합체가 건조 후 얻어졌다. 중합체는 M_n가 약 36,000 g/몰이고, 다분산도(PDI)가 1.5였다.

[0199] 실시예 1:

[0200] 본 발명의 랜덤 고속 가교성 공중합체의 합성:

[0201] AIBN을 사용하여 합성된 스티렌, 메틸 메타크릴레이트, 4-비닐벤질시클로부텐 및 글리시딜 메타크릴레이트의 공중합체

[0202] 응축기, 온도 제어기, 가열 맨틀 및 기계적 교반기를 구비한 2000 ml 플라스크를 셋업하였다. 87.0 그램(0.84 몰)의 스티렌, 134.1 그램(1.34 몰)의 메틸 메타크릴레이트, 72.4 그램(0.56 몰)의 4-비닐벤조시클로부텐, 7.92 그램(0.06 몰)의 글리시딜 메타크릴레이트, 1.83 그램(0.011 몰)의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 개시제 및 600 그램의 아니솔을 플라스크에 첨가하였다. 기계적 교반기를 켜고, 약 120 rpm으로 셋업하였다. 그 다음 실온에서 약 30 분 동안 용액을 통해 질소를 격렬하게 버블링시켜 반응 용액을 탈기시켰다. 탈기 30 분 후, 가열 맨틀을 켜고, 온도 제어기를 70℃로 설정하고, 교반된 반응 혼합물을 20 시간 동안 이 온도에서 유지시켰다. 이 시간 후, 가열 맨틀을 끄고, 반응 용액을 약 40℃로 냉각되도록 하였다. 그 다음 반응 혼합물을 첨가 동안 기계적 교반기로 교반된 12 L의 이소프로판올에 부었다. 이 첨가 동안, 중합체가 침전되어 나왔다. 침전된 중합체를 여과에 의해 수집하였다. 수집된 중합체를 40℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 약 170 그램의 중합체가 얻어졌다. 이 건조된 중합체를 600 그램의 THF에 용해시킨 후, 0.2 μ m 나일론 필터를 통해 여과하였다. 여과된 용액을 그 다음 재차 12 L의 메탄올의 교반된 용액에 침전시키고, 침전된 중합체를 수집하고, 이전처럼 40℃의 진공 하에서 건조시켰다. 이러한 식으로, 150 그램(50% 수율)의 중합체가 건조 후 얻어졌다. 중합체는 M_w 가 약 38,000 g/몰이고, 다분산도(PDI)가 1.5였다.

[0203] 실시예 2 내지 5:

[0204] 실시예 2 내지 5의 본 발명의 랜덤 공중합체(표 1)를 실시예 2에 기재된 것과 유사한 절차를 사용하여 합성하였다. 스티렌 및 MMA의 몰%만 변경하여, 콘택홀 및 PS 포스트 조립을 위한 PS-b-PMMA의 배향을 위해, 콘택홀 어레이 형성(실시예 1), 포스트 어레이 형성(실시예 5)용 단일 중합체로서, 또는 콘택홀 어레이 또는 포스트 어레이로 적절한 반복 단위의 비를 달성하기 위해 함께 블렌딩될 수 있는 중합체 재료(실시예 2, 3, 4)로서 적절한 원하는 고속 가교성 중합체를 생성하였다(가공예 1~6 참조).

[0205] 실시예 6:

[0206] 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트(PS-b-PMMA)의 블록 공중합체(PS/PMMA: 65/35)의 합성

[0207] 2종의 상이한 PS-b-PMMA(PS/PMMA: 65/35) 중합체를 개시제로서의 sec-부틸 리튬(1.4 M, Aldrich)을 사용하여 용매로서의 테트라히드로푸란(THF) 중에서의 스티렌(S)과 메틸 메타크릴레이트(MMA)의 순차 리빙 음이온 중합을 통해 합성하였다. 정제된 아르곤 환경에서 LiCl(고순도, Aldrich)의 존재 하에 -78℃에서 반응을 수행하였다. 65/35 몰비 중합체를 얻기 위해 모노머의 공급 비율을 사용하였고, 각각 단량체의 총 몰수에 대해 0.142 몰% 및 0.062 몰%의 개시제를 사용하여 저분자량 및 고분자량 65/35 PS-b-PMMA 중합체를 제조하였다. PS-b-PMMA의 분자량은 크기 배제 크로마토그래피(SEC)로 특성화하였다. 저분자량 및 고분자량 BCP에 대한 수 평균 분자량(M_n)은 각각 49,000 g/몰 및 107,000 g/몰이었으며, 둘다 1.02의 PDI를 가졌다. 저분자량 및 고분자량 BCP에 대해 1H NMR로 측정된 PS 몰%는 각각 65.5 및 65.9%였다. 이 두 샘플은 단일 BCP로서 또는 이 두 가지를 블렌딩하여 콘택홀 자기 조립에 사용하였다.

[0208] 실시예 7

[0209] 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 블록 공중합체(PS-b-PMMA)(PS/PMMA: 30/70) 합성

[0210] MMA와 S의 비율을 30 몰%의 블록 공중합체를 생성하도록 조정하였고, 저분자량 및 고분자량 30/70 몰비 PS-b-PMMA 중합체를 각각 단량체의 총 몰에 대해 0.28 몰% 및 0.12 몰%의 개시제를 사용하여 제조한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방식으로, 저분자량을 갖는 것 및 고분자량을 갖는 것의 2종의 상이한 PS-b-PMMA(PS/PMMA: 30/70) 중합체를 제조하였다. 저분자량 및 고분자량 중합체의 M_n 은 각각 45,000 g/몰 및 137,000 g/몰이었으며, PDI는 각각 1.04 및 1.05였다. 이러한 재료를 단일 BCP로서 또는 이 두 중합체를 블렌딩하여 포스트 자기 조립에 사용하였다.

표 1

가교성 및 고속 가교성 랜덤 공중합체의 합성 및 분자 특성화 데이터

M/특성 (물)	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
MMA (I) 물%	50	48	28	38	58	68
S (II) 물%	30	30	50	40	20	10
VBCB (III) 물%	20	20	20	20	20	20
GMA (IV) 물%	0	2	2	2	2	2
S 및 VBCB 물%의 합	50	50	70	60	40P	30
Mw	38,000	43,000	35,000	42,000	49,000	39,000
PDI	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
자기 조립 적용	비교예: 콘택홀 또는 포스트 모두에 대해 작용 안 함	콘택홀	콘택홀 또는 포스트에 대한 블렌딩에 유용한 중합체	콘택홀 또는 포스트에 대한 블렌딩에 유용한 중합체	콘택홀 또는 포스트에 대한 블렌딩에 유용한 중합체	포스트

[0211]

[0212] 비교 가공예 1:

[0213] 가교성 기준 하지층 상의 BCP의 바람직하지 않은 자기 조립

[0214] 0.02 μm PTFE 필터를 통해 여과된 비교예 1의 중합체 0.7 중량%로 PGMEA 중에서 용액을 제조하였다. 기관 준비: 실리콘 웨이퍼를 1500 rpm에서 비교예 1의 중합체(PGMEA 중 0.7 중량%)로 코팅하고, 웨이퍼를 이어서 각각 240 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 분 동안 소성하였다. 그 다음 웨이퍼를 EBR(70:30)로 45 초 동안 린싱하고, 30 초 동안 스핀 건조하고, 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 분 동안 소프트 소성하였다(~ 8 nm 필름 두께(FT)).

[0215] (실시예 6로부터의) 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 이블록 공중합체(PS-b-PMMA)(PS-b-PMMA)($M_n = 107,000$ g/mol, PDI = 1.02) 1.5 중량%를 함유하는 0.02 μm PTFE 여과된 용액을 1500 rpm에서 도포하고, 웨이퍼를 이어서 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 분 동안 소프트 소성한 다음, 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 N_2 하에서 3 분(40 nm) 동안 어닐링하였다. 도 1은 이 재료가 콘택홀 어레이 또는 포스트 어레이의 기관으로의 에칭 패턴 전사에 유용하지 않은 평행 자기 조립을 형성하였음을 보여준다.

[0216] 비교 가공예 2:

[0217] 가교성 기준 하지층 상의 BCP의 바람직하지 않은 자기 조립

[0218] 0.02 μm PTFE 필터를 통해 여과된 비교예 2의 중합체[(I), (II) 및 (IV)의 공중합체] 0.32 중량%로 PGMEA 중에서 용액을 제조하였다. 기관 준비: 실리콘 웨이퍼를 1500 rpm에서 이 중합체 용액으로 코팅하고, 웨이퍼를 이어서

서 240℃에서 1 분 동안 각각 소성하였다. 그 다음 웨이퍼를 45 초 동안 EBR(70:30)로 린싱하고, 30 초 동안 스핀 건조하고, 110℃에서 1 분(∼7 nm FT) 동안 소프트 소성하였다. 가교성 매트는 8 nm 두께를 가졌다. 그러나, 린스 후 필름 두께는 7 nm로 감소하여 필름 손실, 및 필름이 원하는 적용에 적절하지 않음을 나타냈다.

가공예 1:

실시예 1에 기초한 고속 가교성 하지층 상의 블록 공중합체(BCP)의 콘택홀 어레이 자기 조립

실시예 1의 중합체를 PGMEA에 용해시켜 0.32 중량% 용액을 형성하였다. 이 용액을 0.02 μm PTFE 필터를 사용하여 여과한 다음, SiO_x 웨이퍼에 1500 rpm으로 코팅하고, 웨이퍼를 이어서 각각 240℃에서 1 분 동안 공기 중에서 소성하여 가교된 중성층(FT 8 nm)으로 코팅된 SiO_x 웨이퍼를 생성하였다. 블록 공중합체 필름을 사용하는 후속 코팅에 이 필름을 직접 사용하였다. 그러나, 표 2는, 실시예 1의 중합체의 이 가교된 필름을 스핀 캐스팅 용매 PGMEA로 처리하였을 때, 매우 큰 필름 두께 손실을 나타내서 블록 공중합체로 오버코팅하기에 불안정하였던 비교 가공예 2에서 발견된 것과 대조적으로, 작은 미미한 두께 손실만을 겪는 것을 보여준다.

가교된 중성층으로 코팅된 웨이퍼를 그 다음, 1,500 rpm에서 스핀 코팅하고, 이어서 110℃에서 1 분 동안 소프트 소성한 다음, 3 분 동안 N_2 하에 250℃에서 어닐링함으로써, (실시예 6으로부터의) 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 이블록 공중합체(PS-b-PMMA)($M_n = 49,000$ g/몰, PDI = 1.02)의 PGMEA 중 0.02 μm PTFE 여과된 1.5 중량% 용액으로 코팅하였다. 도 2는 이 재료가 메틸 메타크릴레이트로부터 유래된 에칭성 블록을 포함하는, 기관에 수직인 나노상 분리된 실린더의 어레이가 형성된 자기 조립 패턴을 형성함을 보여준다. 이 미세상 분리 어레이는 콘택홀 어레이의 기관으로의 에칭 패턴 전사에 사용하기에 적절한 것이다.

가공예 2

실시예 5에 기초한 고속 가교성 하지층 상의 블록 공중합체(BCP)의 포스트 어레이 자기 조립

실시예 5의 중합체를 PGMEA에 용해시켜 0.32 중량% 용액을 형성하였다. 이 용액을 0.02 μm PTFE 필터를 사용하여 여과한 다음, SiO_x 웨이퍼에 1500 rpm으로 코팅하고, 웨이퍼를 이어서 각각 240℃에서 1 분 동안 소성하여 가교된 중성층(FT 8 nm)으로 코팅된 SiO_x 웨이퍼를 생성하였다. 표 2는, 실시예 5의 중합체의 이 가교된 필름을 스핀 캐스팅 용매 PGMEA로 처리하였을 때, 큰 필름 두께 손실을 나타내서 블록 공중합체로 오버코팅하기에 불안정하였던 비교 가공예 2에서 발견된 것과 대조적으로, 작은 미미한 두께 손실만을 겪는 것을 보여준다.

가교된 중성층으로 코팅된 웨이퍼를 그 다음, 1,500 rpm에서 스핀 코팅하고, 이어서 110℃에서 1 분 동안 소프트 소성한 다음, 250℃에서 N_2 하에서 3 분 동안 어닐링함으로써, 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 이블록 공중합체(PS-b-PMMA)($M_n = 45,000$ g/몰, PDI = 1.04)의 PGMEA 중 PTFE 여과된 1.5 중량% 용액으로 코팅하였다. 도 3은 이 재료가 스티렌으로부터 유래된 내에칭성 블록 세그먼트를 포함하는, 기관에 수직인 나노상 분리 실린더의 어레이가 형성된 자기 조립 패턴을 형성하였음을 보여준다. 이 미세상 분리 어레이는 포스트 어레이의 기관으로의 에칭 패턴 전사에 사용하기에 적절한 것이다.

가공예 3

실시예 2 및 실시예 4의 블렌드를 베이스로 하는 고속 가교성 하지층 상의 블록 공중합체(BCP)의 콘택홀 어레이 자기 조립

실시예 2 및 실시예 4의 중합체를 PGMEA에 60:40 중량비로 용해시켜 0.32 중량% 용액을 형성하였다. 이 용액을 0.02 μm PTFE 필터를 사용하여 여과한 다음, SiO_x 웨이퍼에 1500 rpm으로 코팅하고, 웨이퍼를 이어서 각각 240℃에서 1 분 동안 공기 중에서 소성하여 가교된 중성층(FT 8 nm)으로 코팅된 SiO_x 웨이퍼를 생성하였다. 표 2는, 2와 4의 중합체의 이 블렌드의 이 가교된 필름을 스핀 캐스팅 용매 PGMEA로 처리하였을 때, 매우 큰 필름 두께 손실을 나타내서 블록 공중합체로 오버코팅하기에 불안정하였던 비교 가공예 2에서 발견된 것과 대조적으로, 작은 미미한 두께 손실만을 겪는 것을 보여준다. 가교된 중성층으로 코팅된 웨이퍼를 그 다음, 1,500 rpm에서 스핀 코팅하고, 이어서 110℃에서 1 분 동안 소프트 소성한 다음, N_2 하에서 3 분 동안 250℃에서 어닐링함으로써, (실시예 6으로부터의) 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 이블록 공중합체(PS-b-PMMA)($M_n = 49,000$ g/몰, PDI = 1.02)의 PGMEA 중 0.02 μm PTFE 여과된 1.5 중량% 용액으로 코팅하였다. 도 4는 이 재료가 메틸 메타크릴레이트로부터 유래된 에칭성 블록을 포함하는, 기관에 수직인 나노상 분리된 실린더의 어레이가 형성된

자기 조립 패턴을 형성하였음을 보여준다. 이 미세상 분리 어레이는 콘택홀 어레이의 기관으로의 에칭 패턴 전사에 사용하기에 적절한 것이다.

[0230] **가공예 4**

[0231] **실시예 3 및 실시예 5의 블렌드를 베이스로 하는 고속 가교성 하지층 상의 블록 공중합체(BCP)의 포스트 어레이 자기 조립**

[0232] 실시예 3 및 실시예 5의 중합체를 PGMEA에 30:70 중량비로 용해시켜 0.32 중량% 용액을 형성하였다. 이 용액을 0.02 μm PTFE 필터를 사용하여 여과한 다음, SiO_x 웨이퍼에 1500 rpm으로 코팅하고, 웨이퍼를 이어서 각각 240 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 분 동안 소성하여 가교된 중성층(FT 8 nm)으로 코팅된 SiO_x 웨이퍼를 생성하였다. 실시예 2 및 4의 블렌드에서 발견된 것과 유사하게, 스핀 캐스팅 용매 PGMEA로 처리될 때 이 블렌드로부터의 가교된 필름은 약간의 미미한 두께 손실만을 겪는다. 가교된 중성층으로 코팅된 웨이퍼를 그 다음, 1,500 rpm에서 스핀 코팅하고, 이어서 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 분 동안 소프트 소성한 다음, 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 N_2 하에서 3 분 동안 어닐링함으로써, 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 이블록 공중합체(PS-*b*-PMMA)(M_n = 45,000 g/몰, PDI = 1.04)의 PGMEA 중 PTFE 여과된 1.5 중량% 용액으로 코팅하였다. 도 5는 이 재료가 스티렌으로부터 유래된 내에칭성 블록 세그먼트를 포함하는, 기관에 수직인 나노상 분리된 실린더의 어레이가 형성된 자기 조립 패턴을 형성하였음을 보여준다. 이 미세상 분리 어레이는 포스트 어레이의 기관으로의 에칭 패턴 전사에 사용하기에 적절한 것이다.

[0233] **가공예 5**

[0234] **낮은 M_n 및 높은 M_n 을 갖는 2종의 BCP의 블렌드를 베이스로 하는 고속 가교성 하지층 상의 블록 공중합체(BCP)의 콘택홀 어레이 자기 조립**

[0235] 실시예 1의 중합체를 PGMEA에 용해시켜 0.32 중량% 용액을 형성하였다. 이 용액을 0.02 μm PTFE 필터를 사용하여 여과한 다음, SiO_x 웨이퍼에 1500 rpm으로 코팅하고, 웨이퍼를 이어서 각각 240 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 분 동안 소성하여 가교된 중성층(FT 8 nm)으로 코팅된 SiO_x 웨이퍼를 생성하였다.

[0236] 가교된 중성층으로 코팅된 웨이퍼를 그 다음, 1,500 rpm에서 스핀 코팅하고, 이어서 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 분 동안 소프트 소성한 다음, 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 N_2 하에서 3 분 동안 어닐링함으로써, 40:60의 중량비의, (M_n = 49,000 g/몰, PDI = 1.02) 및 (M_n = 107,000 g/몰, PDI = 1.02)를 갖는 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 2종의 이블록 공중합체(PS-*b*-PMMA)의 블렌드로부터의 PGMEA 중 PTFE 여과된 1.5 중량% 용액으로 코팅하였다. 도 6은, 이 재료가 메틸 메타크릴레이트로부터 유래된 에칭성 블록 세그먼트를 포함하는, 기관에 수직인 나노상 분리된 실린더의 어레이가 형성된 자기 조립 패턴을 형성하였음을 보여준다. 이 미세상 분리된 어레이는 콘택홀 어레이의 기관으로의 에칭 패턴 전사에 사용하기에 적절한 것이다.

[0237] **가공예 6**

[0238] **낮은 M_n 및 높은 M_n 을 갖는 2종의 BCP의 블렌드를 베이스로 하는 고속 가교성 하지층 상의 블록 공중합체(BCP)의 포스트 어레이 자기 조립**

[0239] 실시예 5의 중합체를 PGMEA에 용해시켜 0.32 중량% 용액을 형성하였다. 이 용액을 0.02 μm PTFE 필터를 사용하여 여과한 다음, SiO_x 웨이퍼에 1500 rpm으로 코팅하고, 웨이퍼를 이어서 각각 240 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 분 동안 소성하여 가교된 중성층(FT 8 nm)으로 코팅된 SiO_x 웨이퍼를 생성하였다.

[0240] 가교된 중성층으로 코팅된 웨이퍼를 그 다음, 1,500 rpm에서 스핀 코팅하고, 이어서 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 분 동안 소프트 소성한 다음, 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 N_2 하에서 3 분 동안 어닐링함으로써, 40:60의 중량비의, (M_n = 45,000 g/몰, PDI = 1.04) 및 (M_n = 137,000 g/몰, PDI = 1.05)를 갖는, 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 2종의 이블록 공중합체(PS-*b*-PMMA)의 블렌드로부터의 PGMEA 중 PTFE 여과된 1.5 중량% 용액으로 코팅하였다. 도 7은, 이 재료가 스티렌으로부터 유래된 내에칭성 블록 세그먼트를 포함하는, 기관에 수직인 나노상 분리된 실린더의 어레이가 형성된 자기 조립 패턴을 형성하였음을 보여준다. 이 미세상 분리 어레이는 포스트 어레이의 기관으로의 에칭 패턴 전사에 사용하기에 적절한 것이다.

표 2

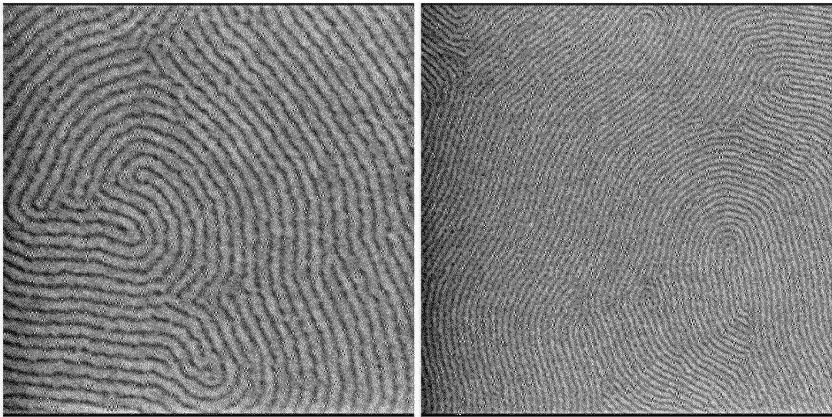
필름 두께 결과, 가공 조건; 0.32 중량%, 1500 rpm, 240°C/1 분(공기)(비교 가공예 2 참조)

샘플 ID (20% VBCB)	파라미터	MAT (240°C/1 분)	침지 후 (PGMEA 2 분)	110°C/1 분 소프트 소성	델타
실시예-5 (표 1)	필름 두께 (nm)	8.09	8.25	8.01	-0.08
(60% PStotal) 실시예 2 및 4의 블렌드 (표 1)	필름 두께 (nm)	8.15	8.37	8.08	-0.07
(50% PStotal) 실시예 1 (표 1)	필름 두께 (nm)	8.05	8.24	7.93	-0.12

[0241]

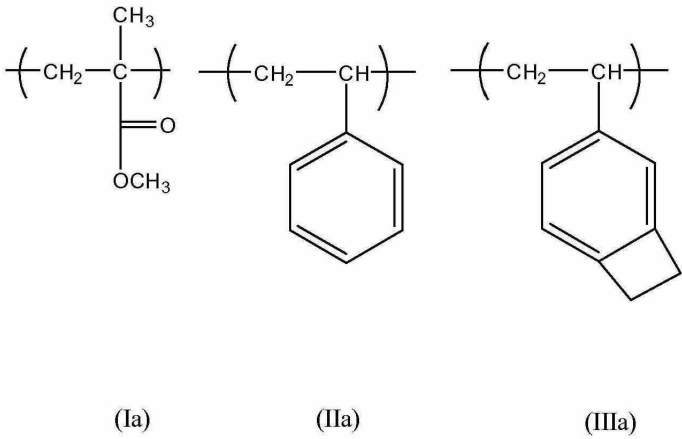
도면

도면1

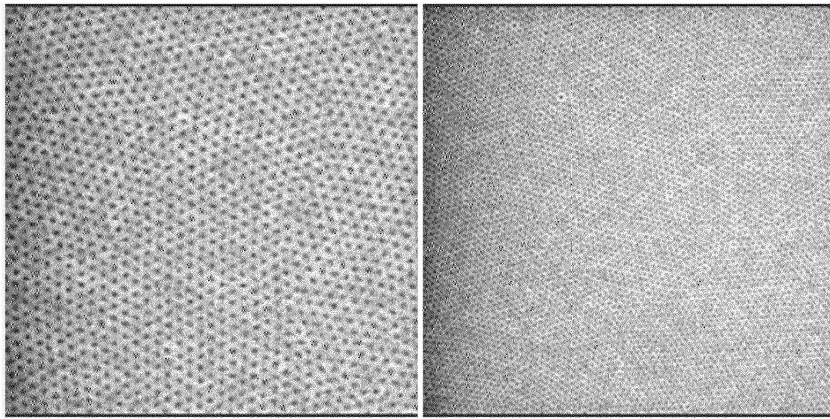


랜덤 공중합체:

(Ia) 50 몰% ; (IIa) 30 몰% ; (IIIa) 20 몰%

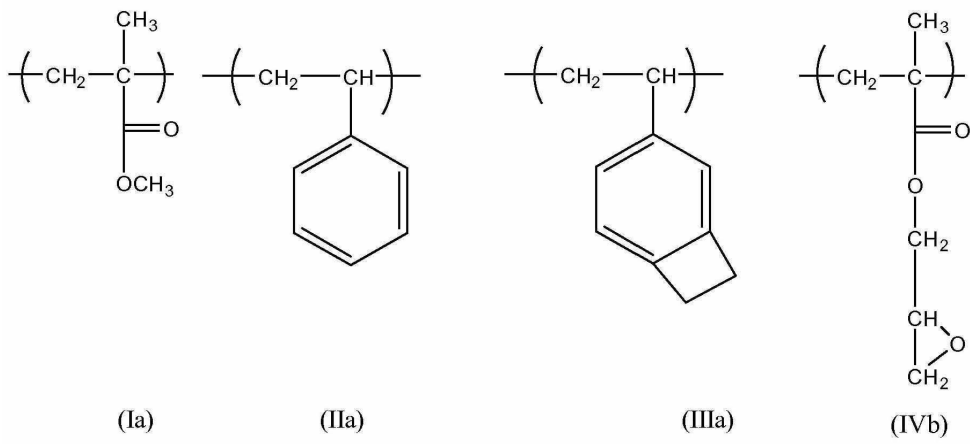


도면2

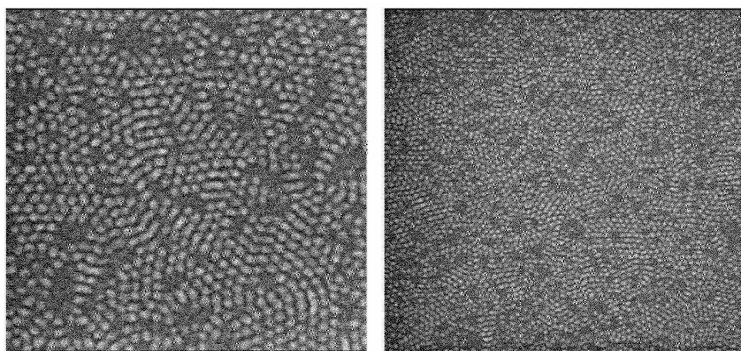


랜덤 공중합체:

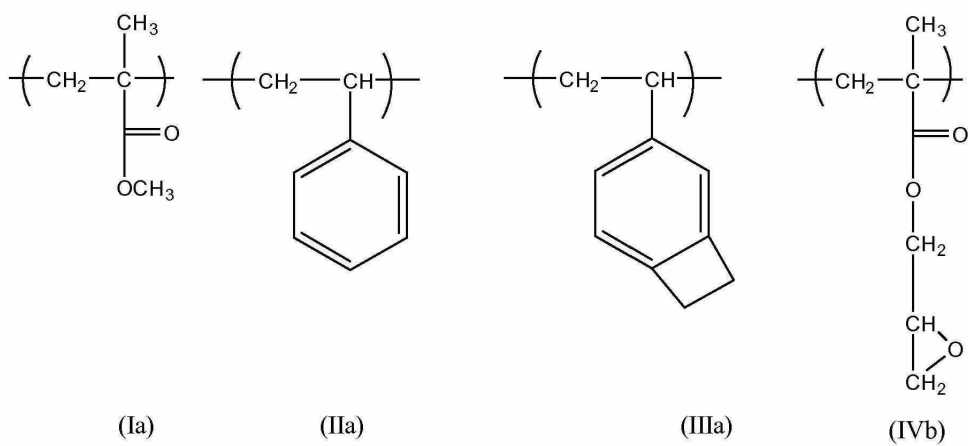
(Ia) 48 몰% ; (IIa) 30 몰% ; (IIIa) 20 몰% ; (IVb) 2 몰%



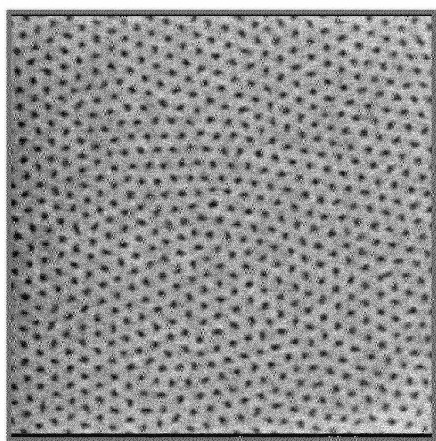
도면3



랜덤 공중합체: (Ia) 68 몰% ; (IIa) 10 몰% ; (IIIa) 20 몰% ; (IVb) 2 몰%

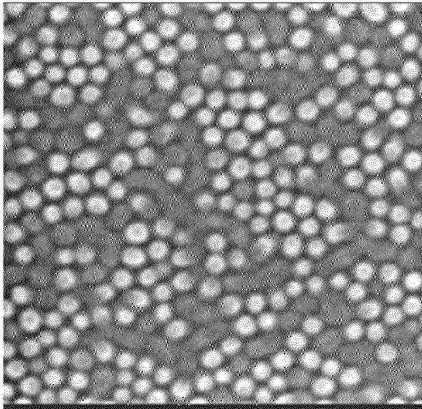


도면4

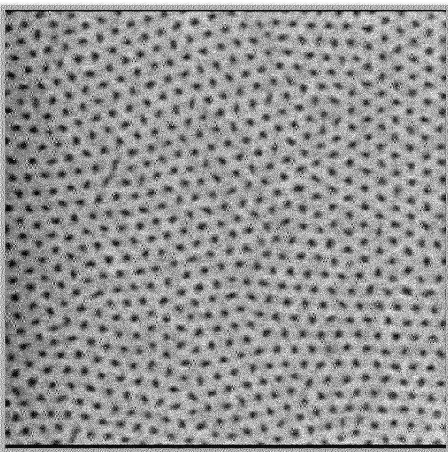


콘택홀을 형성하기 위한, 60:40 중량비의 랜덤 공중합체
실시에 2 및 실시에 4의 블렌드

도면5



도면6



도면7

