

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 11 月 22 日 (22.11.2007)

PCT

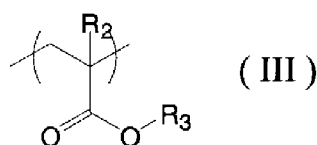
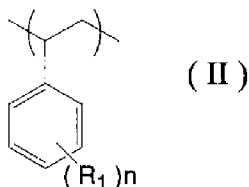
(10) 国際公開番号
WO 2007/132901 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 297/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060076
- (22) 国際出願日: 2007 年 5 月 16 日 (16.05.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-137083 2006 年 5 月 16 日 (16.05.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 栄治 (TAKAHASHI, Eiji) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内 Chiba (JP). 山口 勝司 (YAMAGUCHI, Shoji) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 廣田 雅紀, 外 (HIROTA, Masanori et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 8 番 5 号 若林ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

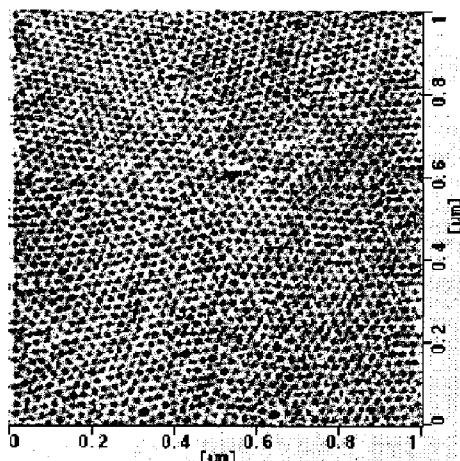
[続葉有]

(54) Title: BLOCK COPOLYMERS

(54) 発明の名称: ブロックコポリマー



(57) Abstract: The invention provides block copolymers which can form micro- phase separation structure in spite of their having small molecular weights and which can form microphase separation structure of small domain sizes. A block copolymer which is represented by the formula: A - C - B (wherein A is a segment consisting of a homopolymer or a random or block copolymer which is composed of at least one kind of repeating units represented by the general formula (II); B is a segment consisting of a homopolymer or a random or block copolymer which is composed of at least one kind of repeating units represented by the general formula (III); C is A, B, or A-B, with the proviso that at least one of the segments A has water-repellent groups or at least one of the segments B has polar groups) and which has a mass-average molecular weight of 50,000 or below and can form microphase separation structure.



[続葉有]



HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

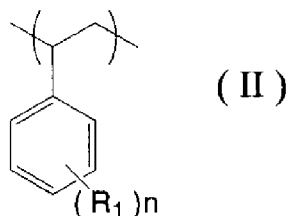
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

分子量が小さくてもマイクロ相分離構造を形成することができると共に、ドメインサイズが小さいマイクロ相分離構造を形成可能なブロックコポリマーを提供するものである。

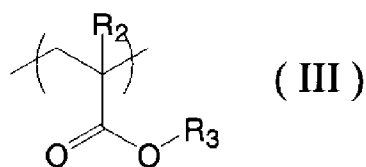
式 A—C—B

(式中、Aは式(II))



で表される繰り返し単位の少なくとも1種からなるホモポリマーあるいはランダム又はブロックコポリマーであるセグメントを表す:

Bは式(III)



で表される繰り返し単位の少なくとも1種からなるホモポリマーあるいはランダム又はブロックコポリマーであるセグメントを表す:

CはA、B又はA—Bを表す。ただし、Aの少なくとも一つのセグメントは撥水性基を有するか、又は、Bの少なくとも一つのセグメントは極性基を有する)

で表され、質量平均分子量が50,000以下であって、マイクロ相分離構造を形成しうるブロックコポリマーである。

明 細 書

ブロックコポリマー

技術分野

[0001] 本発明は、ブロックコポリマーに関し、より詳細には、マイクロ相分離構造を発現するブロックコポリマーに関する。

背景技術

[0002] ブロックコポリマーは、成形樹脂、接着剤・粘着剤、粘着テープ支持体、耐衝撃性改良樹脂、タッキファイヤ、分散剤、表面改質剤、相溶化剤、分離膜、弾性繊維、高分子界面活性剤、医薬品製剤、医療用材料、防汚塗料、超撥水膜などで使用又は応用検討がなされている。また、近年、光電変換素子、発光素子、ディスプレイ、光変調素子、有機FET素子、キャパシタ、液晶配向膜、可逆性感熱記録媒体、ホログラム光学素子、光記録材料、調光窓用フィルム、異方性導電材料等の電気電子分野でもその応用が検討されている。

[0003] この中で、ブロックコポリマーのマイクロ相分離構造をマスクとして利用し、そのパターンを転写して、ナノスケールでの加工を行い、フラッシュメモリ、光記録ディスク、ハードディスクなどの記録デバイスや発光素子の製造等に応用する検討がなされている(例えば、特許文献1参照。)。この場合、マイクロ相分離構造をマスクとして利用するため、相分離構造のドメインの大きさを任意にコントロールできることが望ましい。

[0004] 一般に、マイクロ相分離構造は、異なる極性や互いに不相溶のポリマーがブロック的に結合し、分子量が数万以上で狭い分子量分布を有するポリマーにみられる現象であって、海島構造、柱状構造、ラメラ構造などが知られており、そのドメインの大きさとしては、10～100nm程度である。このマイクロ相分離構造は、異なる極性のポリマー間の極性差が少な過ぎると発現せず、反対に大き過ぎると、マイクロ相分離構造ではなくマクロ相分離構造を発現することとなるため、適当な極性差が必要である。通常、マイクロ相分離構造におけるドメイン構造は、ブロックコポリマーの組成比により決定され、ドメインサイズは、ブロックポリマーの分子量で決定される。

[0005] また、マイクロ相分離構造のドメインの周囲には、界面層と呼ばれる中間層が存在する

ことも知られている。この界面層は、異なる極性のポリマー間の極性差が小さいほど、大きくなる傾向がある。

[0006] 最も一般的に知られているマイクロ相分離構造を発現するブロックコポリマーとしては、スチレン／メチルメタクリレートブロックコポリマーがある。このスチレン／メチルメタクリレートブロックコポリマーの界面層は、比較的大きい。そして、例えば、このブロックコポリマーが発現する海島構造のドメインの大きさを20nm以下程度にしようとする、分子量を数万以下にする必要があるが、この場合、マイクロ相分離構造がほとんど観測されないという問題がある。

[0007] 近年、電気電子分野の材料は記録デバイスに代表されるように高密度化が進んでおり、その製造にブロックコポリマーのマイクロ相分離を応用する場合、ドメインサイズや界面層はできるだけ小さくする必要があり、そのようなブロックコポリマーが望まれている。

[0008] 以下に、マイクロ相分離構造を形成するブロックコポリマーを例示する。

特許文献2には、ポリスチレン鎖とポリメタクリル酸メチル鎖が連結したジブロックコポリマーを用いてマイクロ相分離構造を形成することが記載されている。ここで使用されるジブロックコポリマーは、平均分子量が65,000(ただし、質量平均分子量か数平均分子量か不明)で、コポリマー中のポリメタクリル酸メチル鎖の割合は、20wt%又は80wt%である。このブロックコポリマーを基板上で成膜後、210℃で4時間、さらに135℃で40時間の加熱をしてマイクロ相分離構造を発現させている。マイクロ相分離構造のドット部分のサイズ(ドメインサイズ)は最小のもので30nmである。

[0009] 特許文献3には、ポリスチレンとポリイソプレンのジブロックコポリマーを用いてマイクロ相分離構造を形成することが記載されている。ここで使用されるジブロックコポリマーは、質量平均分子量(Mw)が290,000、 $Mw/Mn=1.12$ 、ポリイソプレンの体積比29.7%である。このジブロックコポリマーを基板上で成膜後、170℃で60時間加熱してシリンダー構造のマイクロ相分離構造を発現させている。ポリイソプレンからなるシリンダーのサイズは20nmである。

[0010] 非特許文献1及び2には、ポリスチレン(S)、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)(H)及びポリ(メチルメタクリレート)(M)からなるトリブロックコポリマーを用いてマイクロ相

分離構造を形成することが記載されている。該文献には、数平均分子量(Mn)が82,000~134,000、 $M_w/M_n=1.02\sim1.04$ のものが記載されている。このうち、数平均分子量(Mn)が134,000のものを基板上で成膜後、190℃で5日間加熱してマイクロ相分離構造を発現させている。この場合のドットのサイズは約20nmである。

しかしながら、これらの文献に見られるように、これまでは、質量平均分子量又は数平均分子量が50,000以下で、かつ、明瞭なマイクロ相分離構造を形成している例はなかった。

[0011] 特許文献1:特開2003-258296号公報

特許文献2:特開2005-118936号公報

特許文献3:特開2006-327853号公報

非特許文献1:Macromolecules 2001, 34, 7477-7488

非特許文献2:Macromolecules 2002, 35, 1319-1325

発明の開示

発明が解決しようとする課題

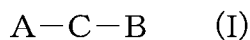
[0012] 本発明の課題は、分子量が小さくてもマイクロ相分離構造を形成することができると共に、ドメインサイズが小さいマイクロ相分離構造を形成可能なブロックコポリマーを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、スチレン/(メタ)アクリル酸エステルブロックコポリマーにおいて、スチレン系の繰り返し構造の一部を撥水性基を有するスチレンからなる繰り返し構造とすることにより、また、(メタ)アクリル酸エステルの繰り返し構造の一部を(メタ)アクリル酸及び/又は極性基を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる繰り返し構造とすることにより、さらには、上記方法を組み合わせることにより、ブロックコポリマーの各ブロックの極性差を適度に調整することができ、これにより、分子量が小さくてもマイクロ相分離構造を形成することができると共に、ドメインサイズが小さいマイクロ相分離構造を形成可能なブロックコポリマーを製造することができることを見い出し、本発明を完成するに至った。

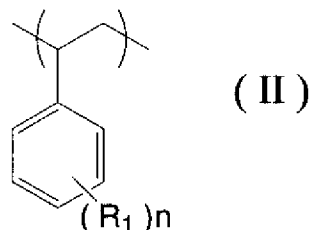
[0014] すなわち、本発明は、

(1) 式(I)



(式中、Aは式(II)

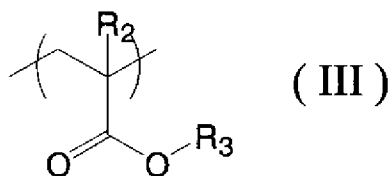
[化1]



(式中、 R_1 は水素原子、フッ素原子、 $(R_4)_3$ Si基、 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基あるいは C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状フッ化アルキル基を表す。 n は1から5の整数を表す。 R_4 は、各々独立して、 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基、 C_{6-14} のアリール基、 C_{7-16} のアリールアルキル基あるいは複素環基を表す)で表される繰り返し単位の少なくとも1種からなるホモポリマーあるいはランダム又はブロックポリマーであるセグメントを表す:

Bは式(III)

[化2]



(式中、 R_2 は水素原子あるいは C_{1-6} の直鎖状アルキル基を表す。 R_3 は水素原子、 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基あるいは $R_5(R_6)_m$ 基を表す。 R_5 は C_{1-20} の直鎖状、分枝状又は環状アルキレン基を、 R_6 はOH基、 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキルオキシ基、COOH基、COCH₃基、アセチルアセトン基、リン酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基あるいはエポキシ基を表す。 $R_5(R_6)_m$ は R_5 に R_6 が m 個結合していることを表す。 m は1以上の整数を表す)で表される繰り返し単位の少なくとも1種からなるホモポリマーあるいはランダム又はブロックポリマーであるセグメントを表す:

CはA、B又はA-Bを表す。

ただし、各Aの少なくとも一つのセグメントは撥水性基を有するか、又は各Bの少なくとも一つのセグメントは極性基を有する)

で表され、質量平均分子量が50,000以下であって、マイクロ相分離構造を形成しうるブロックコポリマー、

(2) 式(I)が、 $A-A-B$ 、 $A-B-B$ 又は $A-A-B-B$ (式中、各A及び各Bは、夫々、同一の繰り返し単位からなっているいてもよいし、異なる繰り返し単位からなっているもよい)であることを特徴とする上記(1)記載のブロックコポリマー、

(3) 上記(1)又は(2)記載のブロックコポリマーより形成されたマイクロ相分離構造体、

(4) マイクロ相分離構造が20nm以下のドメインサイズを有することを特徴とする上記(3)記載のマイクロ相分離構造体、

(5) マイクロ相分離構造が20nm以下のドメインサイズを有する海島構造からなることを特徴とする上記(3)又は(4)記載のマイクロ相分離構造体、

(6) 薄膜であることを特徴とする上記(3)～(5)のいずれかに記載のマイクロ相分離構造体、

(7) 式(I)で表され、質量平均分子量が50,000以下であるブロックコポリマーを用いてマイクロ相分離構造を形成する方法、

(8) マイクロ相分離構造が20nm以下のドメインサイズを有することを特徴とする上記(7)記載のマイクロ相分離構造を形成する方法、

(9) マイクロ相分離構造が20nm以下のドメインサイズを有する海島構造からなることを特徴とする上記(7)又は(8)記載のマイクロ相分離構造を形成する方法、

(10) ブロックコポリマーをアニールすることによりマイクロ相分離構造体を製造する方法において、該ポリマーをガラス転移温度より30～200℃高い温度に加熱した後、1～5時間かけてアニール温度に戻し、さらにアニール温度のまま1～20時間保持することを特徴とするマイクロ相分離構造体の製造方法、

(11) ブロックコポリマーが、スチレン系の繰り返し単位からなるセグメントを含有することを特徴とする上記(10)記載のマイクロ相分離構造体の製造方法、

(12) ブロックコポリマーが、スチレン系の繰り返し単位からなるセグメント及び(メタ)ア

クリル酸エステル系の繰り返し単位からなるセグメントを含有することを特徴とする上記(10)又は(11)記載のマイクロ相分離構造体の製造方法、
(13)ブロックコポリマーが、式(I)で表されるブロックコポリマーであることを特徴とする上記(10)から(12)のいずれかに記載のマイクロ相分離構造体の製造方法、
(14)ブロックコポリマーの質量平均分子量が50,000以下であることを特徴とする上記(13)に記載のマイクロ相分離構造体の製造方法、
(15)上記(10)～(14)のいずれかに記載の方法により製造されるマイクロ相分離構造体、及び
(16)薄膜であることを特徴とする上記(15)記載のマイクロ相分離構造体、に関する。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]実施例1のPS_t/P(MA/MMA)ブロックコポリマーを塗布してアニールした基板の表面を原子間力顕微鏡(AFM)位相モードで観測した結果を示す図である。
[図2]実施例2のPS_t/P(MA/MMA)ブロックコポリマーを塗布してアニールした基板の表面を原子間力顕微鏡(AFM)位相モードで観測した結果を示す図である。
[図3]実施例3のPS_t/P(HEMA/MMA)ブロックコポリマーを塗布してアニールした基板の表面を原子間力顕微鏡(AFM)位相モードで観測した結果を示す図である。
。
[図4]実施例4のPS_t/P(HEMA/MMA)ブロックコポリマーを塗布してアニールした基板の表面を原子間力顕微鏡(AFM)位相モードで観測した結果を示す図である。
。
[図5]比較例1のPS_t/PMMAジブロックコポリマーを塗布してアニールした基板の表面を原子間力顕微鏡(AFM)位相モードで観測した結果を示す図である。
[図6]比較例2のPS_t/P(MA/MMA)ブロックコポリマーを塗布してアニールした基板の表面を原子間力顕微鏡(AFM)位相モードで観測した結果を示す図である。
発明を実施するための最良の形態

[0016] (置換基の定義)

本発明の式(I)で表されるブロックコポリマーの各置換基は、以下のとおりである。

1) 式(II)で表される繰り返し単位

R_1 は水素原子、フッ素原子、 $(R_4)_3Si$ 基、 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基あるいは C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状フッ化アルキル基を表す。

「 $(R_4)_3Si$ 基」における R_4 は、各々独立して、 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基、 C_{6-14} のアリール基、 C_{7-16} のアリールアルキル基あるいは複素環基を表す。

[0017] 「 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基」は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチルおよびtert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの直鎖状又は分枝状アルキル基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロプロピルメチル、シクロブチルメチル、シクロペンチルメチルなどの環状アルキル基などを包含する。

「 C_{6-14} のアリール基」は、フェニル、キシリル、1-ナフチル、2-ナフチル、ビフェニリル、2-インデニルおよび2-アンスリルなどを包含する。

「 C_{7-16} のアリールアルキル基」は、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、フェニルブチル又はフェニルヘキシルなどを包含する。

「複素環基」は、チオフェン-2-イル、チオフェン-3-イル、フラン-2-イル、フラン-3-イル、ピロール-1-イル、ピロール-2-イル、イミダゾール-1-イル、イミダゾール-2-イル、ピラゾール-1-イル、ピラゾール-3-イル、チアゾール-2-イル、チアゾール-4-イル、オキサゾール-2-イル、オキサゾール-4-イル、イソオキサゾール-3-イル、イソオキサゾール-4-イル、ピリミジン-2-イル、ピリミジン-4-イル、ピリジン-2-イル、ピリジン-3-イル、ピロリジン-2-イル、ピロリジン-3-イル、ベンゾチオフェン-2-イル、ベンゾチオフェン-3-イル、ベンゾフラン-2-イル、ベンゾフラン-3-イル、インドール-2-イル、インドール-3-イル、ベンゾイミダゾール-1-イル、ベンゾイミダゾール-2-イル、ベンゾチアゾール-2-イル、ベンゾオキサゾール-2-イル、キノリン-2-イル、キノリン-3-イル、イソキノリン-1-イル、イソキノリン-3-イル、1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル、モルホリン-4-イルなどを包含する。

[0018] 「 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状フッ化アルキル基」は、フルオロメチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロプロピル、2-フルオロシクロペンチル、3-フルオロヘキ

シル、3, 5-ジフルオロヘキシルなどを包含する。

(R_4)₃Si基としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリ-*i*-プロピルシリル、ジメチル-*i*-プロピルシリル、ジエチル-*i*-プロピルシリル、トリブチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、ペンチルジメチルシリル、ヘキシルジメチルシリル、フェニル- $C_1 \sim C_6$ アルキルシリル、1-ナフチル- $C_1 \sim C_6$ アルキルシリル、2-ナフチル- $C_1 \sim C_6$ アルキルシリル、トリフェニルシリル、トリ-*p*-キシリルシリル、トリベンジルシリル、ジフェニルメチルシリル、*t*-ブチルジフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、チオフェン-2-イル- $C_1 \sim C_6$ アルキルシリル、ピリミジン-2-イル- $C_1 \sim C_6$ アルキルシリルなどを包含する。

「撥水性基」は、置換基 R_1 のうち、水素原子を除くすべてを表す。

[0019] 2) 式(III)で表される繰り返し単位

R_2 は水素原子あるいは C_{1-6} の直鎖状アルキル基を表す。

R_3 は水素原子、 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基、 $R_5(R_6)_m$ 基を表す。

「 C_{1-6} の直鎖状アルキル基」及び「 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基」は、上記式(II)で表される繰り返し単位における C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基と同じアルキル基を表す。

「 $R_5(R_6)_m$ 基」の R_5 は、 C_{1-20} の直鎖状、分枝状又は環状アルキレン基を表す。また、 R_6 はOH基、 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキルオキシ基、COOH基、COCH₃基、アセチルアセトン基、リン酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基又はエポキシ基を表す。 $R_5(R_6)_m$ は R_5 に R_6 が m 個結合していることを表す。 m は1以上の整数であり、通常1~3程度である。

「 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキルオキシ基」の、 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基は、上記式(II)で表される繰り返し単位における C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基と同じアルキル基を表す。

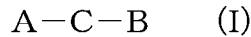
「 C_{1-20} の直鎖状、分枝状又は環状アルキレン基」は、メチレン、エチレン、トリメチレン、ヘキサメチレン、デカメチレン、イコサメチレン、1, 3-シクロペンチレン、1, 4-シクロヘキシレンなどを包含する。

「極性基」は、置換基 R_3 のうち、 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基を除く

すべてを表す。

[0020] (ブロックコポリマー)

本発明の次式 (I) で表されるブロックコポリマーについて以下に示す。



[0021] 1) ポリマー全体の概要

セグメントCは、A、B又はA-Bであるので、式 (I) で表されるブロックコポリマーは、以下の3種類に分類される。

第1類型 $A-A-B$

第2類型 $A-B-B$

第3類型 $A-A-B-B$

ここで、各A及び各Bは、ホモポリマーあるいはランダム又はブロックコポリマーである。上記構造式中のA-A又はB-Bにおいて、各A又は各Bは、各々、繰り返し単位が同一であってもよいし、異なってもよい。各A又は各Bが同一の場合は、AとA、又はBとBの間に区別はなく、A-Bの構造式で表すことができる。

ただし、Aの少なくとも一つのセグメントは撥水性基を有するか、又は、Bの少なくとも一つのセグメントは極性基を有する。これは、Aの少なくとも一つのセグメントが撥水性基を有し、かつ、Bの少なくとも一つのセグメントが極性基を有する場合も包含されることを意味する。

撥水性基を有するスチレン系の繰り返し単位と撥水性基を有さないスチレン系の繰り返し単位とは、ランダムコポリマー又はブロックコポリマーのいずれでもよい。極性基を有する(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位と極性基を有さない(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位についても、同様である。

[0022] 各類型に包含されるモデルケースを以下に示す。ただし、A、B及びCの各セグメントが6つの繰り返し単位からなる場合を示す。本発明に包含されるブロックコポリマーは、これらの例に限らない。

ここで、各記号は以下のとおりである。

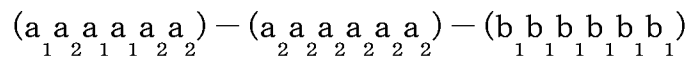
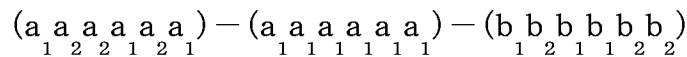
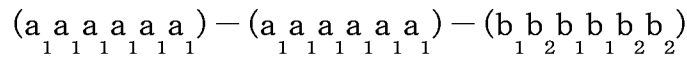
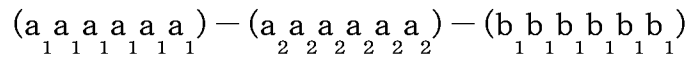
a_1 : 撥水性基を有さないスチレン系の繰り返し単位

a_2 : 撥水性基を有するスチレン系の繰り返し単位

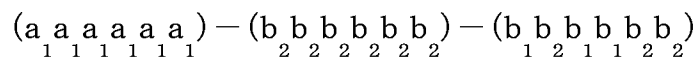
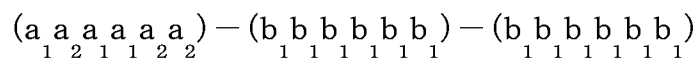
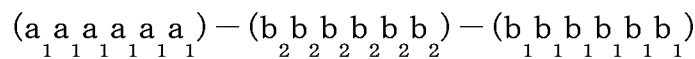
b_1 : 極性基を有さない(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位

b_2 : 極性基を有する(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位

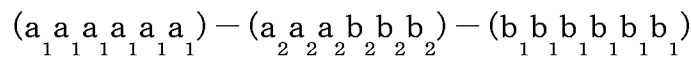
第1類型(A-A-B)の例



第2類型(A-B-B)の例



第3類型(A-A-B-B)の例



両端のセグメントが共にホモポリマー又はブロックコポリマーである場合には、中間のセグメントは、撥水性基又は極性基を有する繰り返し単位があることが好ましい。

[0023] 本発明のブロックコポリマーの質量平均分子量(Mw)は、50,000以下であり、目的に応じて、40,000以下、30,000以下、20,000以下のものを調製できる。ここでいう質量平均分子量(Mw)は、ポリスチレンを標準品としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法による求めた数値である。このような分子量であっても、ドメインサイズの小さなマイクロ相分離構造を確実に形成することができる。また、分子量分布(質量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn))は、特に制限されないが、好ましくは、1.3以下、特に好ましくは、1.2以下である。

本発明のブロックコポリマー中の、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属などのコンタミネーションの量の限度は、用途により異なるが、通常は100ppm以下、好ましくは、50ppm以下、さらに好ましくは、1ppm以下である。特に、半導体デバイス用を使用する場合は、金属のコンタミネーションの量の限度は100ppb以下、好ましくは50ppb以下である。

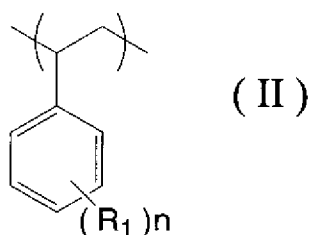
[0024] また、本発明のブロックコポリマーにおける式(II)で表されるスチレン系の繰り返し

単位からなるセグメントと、式(III)で表される(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位からなるセグメントの含有割合については、ブロックコポリマー全体の中で、スチレン系の繰り返し単位からなるセグメントが、2～98モル%であることが好ましく、5～95モル%であることがより好ましく、10～90モル%であることがさらに好ましい。

[0025] 2)セグメントA

セグメントAは、式(II)

[化3]



で表される繰り返し単位の少なくとも1種からなるホモポリマーあるいはランダム又はブロックコポリマーである。置換基 R_1 は前記のとおりである。

原料物質であるモノマーは、以下の化合物を包含する。

[0026] スチレン；

フッ素含有スチレン；

2-フルオロスチレン、3-フルオロスチレン、2, 3-ジフルオロスチレン、2, 4-ジフルオロスチレン、2, 3'-ジフルオロスチレン、3, 3'-ジフルオロスチレン、2, 3, 4-トリフルオロスチレン、2, 2', 3-トリフルオロスチレン、2, 2', 3, 3'-テトラフルオロスチレンなど

[0027] アルキル基含有スチレン；

2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 3-ジメチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 2'-ジメチルスチレン、2, 3'-ジメチルスチレン、3, 3'-ジメチルスチレン、2, 3, 4-トリメチルスチレン、2, 2', 3-トリメチルスチレン、2, 3, 3'-トリメチルスチレン、2, 2', 4-トリメチルスチレン、3, 3', 4-トリメチルスチレン、2, 2', 3, 3'-テトラメチルスチレン、2, 2', 3, 4-テトラメチルスチレン、2, 3, 3', 4-テトラメチルスチレン、ペンタメチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2, 3-ジエチルスチレン、2, 4-ジエチルスチレン、

チレン、2, 2'-ジエチルスチレン、2, 3'-ジエチルスチレン、3, 3'-ジエチルスチレン、2, 3, 4-トリエチルスチレン、2, 2', 3-トリエチルスチレン、2, 3, 3'-トリエチルスチレン、2, 2', 4-トリエチルスチレン、3, 3', 4-トリエチルスチレン、2, 2', 3, 3'-テトラエチルスチレン、2, 2', 3, 4-テトラエチルスチレン、2, 3, 3', 4-テトラエチルスチレン、ペンタエチルスチレン、2-*t*-ブチルスチレン、3-*t*-ブチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、2, 3-ジ-*t*-ブチルスチレン、2, 4-ジ-*t*-ブチルスチレン、2, 2'-ジ-*t*-ブチルスチレン、2, 3'-ジ-*t*-ブチルスチレン、3, 3'-ジ-*t*-ブチルスチレン、2, 3, 4-トリ-*t*-ブチルスチレン、2, 2', 3-トリ-*t*-ブチルスチレン、2, 3, 3'-トリ-*t*-ブチルスチレン、2, 2', 4-トリ-*t*-ブチルスチレン、3, 3', 4-トリ-*t*-ブチルスチレン、2, 2', 3, 3'-テトラ-*t*-ブチルスチレン、2, 2', 3, 4-テトラ-*t*-ブチルスチレン、2, 3, 3', 4-テトラ-*t*-ブチルスチレン、ペンタ-*t*-ブチルスチレン、2-シクロヘキシルスチレン、3-シクロヘキシルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、2, 3-ジシクロヘキシルスチレン、2, 4-ジシクロヘキシルスチレン、2, 2'-ジシクロヘキシルスチレン、2, 3'-ジシクロヘキシルスチレン、3, 3'-ジシクロヘキシルスチレン、2, 3, 4-トリシクロヘキシルスチレン、2, 2', 3-トリシクロヘキシルスチレン、2, 3, 3'-トリシクロヘキシルスチレン、2, 2', 4-トリシクロヘキシルスチレン、3, 3', 4-トリシクロヘキシルスチレン、2, 2', 3, 3'-テトラシクロヘキシルスチレン、2, 2', 3, 4-テトラシクロヘキシルスチレン、2, 3, 3', 4-テトラシクロヘキシルスチレン、ペンタシクロヘキシルスチレンなど

[0028] アリール基含有スチレン;

2-フェニルスチレン、3-フェニルスチレン、4-フェニルスチレン、2, 3-ジフェニルスチレン、2, 4-ジフェニルスチレン、2, 2'-ジフェニルスチレン、2, 3'-ジフェニルスチレン、3, 3'-ジフェニルスチレン、2, 3, 4-トリフェニルスチレン、2, 2', 3-トリフェニルスチレン、2, 3, 3'-トリフェニルスチレン、2, 2', 4-トリフェニルスチレン、3, 3', 4-トリフェニルスチレン、2, 2', 3, 3'-テトラフェニルスチレン、2, 2', 3, 4-テトラフェニルスチレン、2, 3, 3', 4-テトラフェニルスチレン、ペンタフェニルスチレンなど

[0029] フルオロアルキル基含有スチレン;

2-トリフルオロメチルスチレン、3-トリフルオロメチルスチレン、4-トリフルオロメチルスチレン、2, 3-ビス(トリフルオロメチル)スチレン、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)スチレン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)スチレン、2, 3'-ビス(トリフルオロメチル)スチレン、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)スチレン、2, 3, 4-トリス(トリフルオロメチル)スチレン、2, 2', 3-トリス(トリフルオロメチル)スチレン、2, 3, 3'-トリス(トリフルオロメチル)スチレン、2, 2', 4-トリス(トリフルオロメチル)スチレン、3, 3', 4-トリス(トリフルオロメチル)スチレン、2, 2', 3, 3'-テトラキス(トリフルオロメチル)スチレン、2, 2', 3, 4-テトラキス(トリフルオロメチル)スチレン、2, 3, 3', 4-テトラキス(トリフルオロメチル)スチレン、ペンタキス(トリフルオロメチル)スチレンなど

[0030] シリル基含有スチレン;

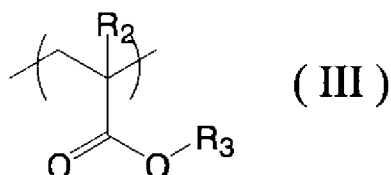
2-トリメチルシリルスチレン、3-トリメチルシリルスチレン、4-トリメチルシリルスチレン、2, 3-ビス(トリメチルシリル)スチレン、2, 4-ビス(トリメチルシリル)スチレン、2, 2'-ビス(トリメチルシリル)スチレン、2, 3'-ビス(トリメチルシリル)スチレン、3, 3'-ビス(トリメチルシリル)スチレン、2, 3, 4-トリス(トリメチルシリル)スチレン、2, 2', 3-トリス(トリメチルシリル)スチレン、2, 3, 3'-トリス(トリメチルシリル)スチレン、2, 2', 4-トリス(トリメチルシリル)スチレン、3, 3', 4-トリス(トリメチルシリル)スチレン、2, 2', 3, 3'-テトラキス(トリメチルシリル)スチレン、2, 2', 3, 4-テトラキス(トリメチルシリル)スチレン、2, 3, 3', 4-テトラキス(トリメチルシリル)スチレン、ペンタキス(トリメチルシリル)スチレン、2-トリエチルシリルスチレン、3-トリエチルシリルスチレン、4-トリエチルシリルスチレン、2, 3-ビス(トリエチルシリル)スチレン、2, 4-ビス(トリエチルシリル)スチレン、2, 2'-ビス(トリエチルシリル)スチレン、2, 3'-ビス(トリエチルシリル)スチレン、3, 3'-ビス(トリエチルシリル)スチレン、2, 3, 4-トリス(トリエチルシリル)スチレン、2, 2', 3-トリス(トリエチルシリル)スチレン、2, 3, 3'-トリス(トリエチルシリル)スチレン、2, 2', 4-トリス(トリエチルシリル)スチレン、3, 3', 4-トリス(トリエチルシリル)スチレン、2, 2', 3, 3'-テトラキス(トリエチルシリル)スチレン、2, 2', 3, 4-テトラキス(トリエチルシリル)スチレン、2, 3, 3', 4-テトラキス(トリエチルシリル)スチレン、ペンタキス(トリエチルシリル)スチレンなど

[0031] これらのうち、好ましいのはモノ置換スチレン、特に好ましいのはモノアルキル置換スチレン、モノトリフルオロメチル置換スチレン、モノシリル置換スチレンであり、具体的には、4-*t*-ブチルスチレン、4-トリフルオロメチルスチレン、4-トリメチルシリルスチレン等が挙げられる。

[0032] 3) セグメントB

セグメントBは、式(III)

[化4]



で表される繰り返し単位の少なくとも1種からなるホモポリマーあるいはランダム又はブロックコポリマーである。置換基 R_2 及び R_3 は前記のとおりである。

原料物質であるモノマーは、以下の化合物を包含する。

[0033] (メタ)アクリル酸；

ヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル；

(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸1-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸1-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ジヒドロキシエチルなど

[0034] アルキルオキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル；

(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸エトキシエトキシエチルなど

[0035] アセチル基含有(メタ)アクリル酸エステル；

(メタ)アクリル酸アセチルメチル、(メタ)アクリル酸2-アセチルエチル、(メタ)アクリル酸3-アセチルプロピルなど

COOH基含有(メタ)アクリル酸エステル；

(メタ)アクリル酸ヒドロキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシカルボニルプロピルなど

その他極性基含有(メタ)アクリル酸エステル;

(メタ)アクリル酸アミノメチル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸グリシジルなど。

[0036] これらのうち、好ましいのは(メタ)アクリル酸、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステルで、特に好ましいのは(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等が挙げられる。

[0037] 4) セグメントC

セグメントCは、セグメントA又はセグメントBである場合と、セグメントAとセグメントBが結合したA-Bである場合とがある。

原料物質であるモノマーは、上記したスチレン系モノマー又は(メタ)アクリル酸エステル系モノマーと同じである。

[0038] 5) 撥水性基を有する繰り返し単位の配合割合

スチレン系の繰り返し単位からなるセグメントが撥水性基を有するが、(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位からなるセグメントが極性基を有さないブロックコポリマーの場合には、スチレン系の繰り返し単位からなるセグメント中に占める撥水性基を有するスチレンの繰り返し単位の割合としては、5~100モル%であることが好ましく、10~95モル%であることがより好ましく、20~90モル%であることがさらに好ましい。

また、スチレン系の繰り返し単位からなるセグメントが撥水性基を有すると共に、(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位からなるセグメントが極性基を有するブロックコポリマーの場合には、スチレン系の繰り返し単位からなるブロック鎖中に占める撥水性基を有するスチレンの繰り返し単位の割合としては、(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位からなるブロック鎖中の極性基等の含有量により変動するが、一般に、0を超えて100モル%以下であることが好ましく、0を超えて95モル%以下であることがより好ましく、0を超えて90モル%以下であることがさらに好ましい。

このような割合とすることにより、より確実に、ドメインサイズが小さなマイクロ相分離構造を形成することができる。

[0039] 6) 極性基を有する繰り返し単位の配合割合

(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位からなるセグメントが極性基を有するが、スチレン系の繰り返し単位からなるセグメントが撥水性基を有さないブロックコポリマーの場合には、(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位からなるセグメント中に占める極性基を有する(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位の割合としては、5～100モル%であることが好ましく、10～90モル%であることがより好ましく、15～80モル%であることがさらに好ましい。

また、スチレン系の繰り返し単位からなるセグメントが撥水性基を有すると共に、(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位からなるセグメントが極性基を有するブロックコポリマーの場合には、(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位からなるブロック鎖中に占める極性基を有する(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位の割合としては、スチレン系の繰り返し単位からなるブロック鎖中の撥水性基等の含有量により変動するが、一般に、0を超えて100モル%以下であることが好ましく、0を超えて90モル%以下であることがより好ましく、0を超えて80モル%以下であることがさらに好ましい。

このような割合とすることにより、より確実に、ドメインサイズが小さなマイクロ相分離構造を形成することができる。

[0040] (ブロックコポリマーの製造方法)

本発明のブロックコポリマーは、公知のリビング重合法で容易に合成することが可能である。リビングラジカル重合は、官能基を保護する必要がない点から好ましく、リビングアニオン重合は、厳密に組成や分子量をコントロールすることができる点から好ましい。

[0041] リビングアニオン重合法により、(メタ)アクリル酸の繰り返し単位及び／又は極性基を有する(メタ)アクリル酸エステル系の繰り返し単位を有するポリマーを得るには、これら極性基を保護して重合した後に脱保護することにより得ることができる。また、重合後に極性基を導入することにより得ることもできる。これら保護基の導入及び脱保護や、極性基の導入は、従来公知の方法により行うことができる。例えば、カルボキシ基は、*t*-ブチル基等の三級炭素で三級エステルとすることにより保護した後、脱保

護することにより生成させることができ、また、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基等のアルキルシリル基で保護した後、脱保護することにより生成させることができる。また、水酸基は、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基等のアルキルシリル基で保護した後、脱保護することにより生成させることができ、また、エポキシ基を有するモノマーを重合した後、酸等で開環させて生成することができる。また、アセチルアセトン基は、水酸基含有ポリマーを利用してジケテンを作用させて生成することができる。また、水酸基やカルボキシル基の官能基を生成させるための脱保護は、ブロックコポリマー重合後すぐに行ってもよいし、極性基を保護したポリマーに、例えば光酸発生剤又は熱酸発生剤を添加し、ポリマーフィルム形成後に、酸を発生させて脱保護してもよい。ブロックコポリマーの溶媒への溶解性が低い場合や、ブロックコポリマーを膜で使用する場合等は後者が好ましい。

(マイクロ相分離構造体)

- [0042] 本発明のブロックコポリマーによって形成されるマイクロ相分離構造は、海島構造、柱状構造、ラメラ状構造等を有する。マイクロ相分離構造体とは、マイクロ相分離構造を有する物体のことであり、物体としては、例えば、薄膜があるが、これに限られない。海島構造の場合、そのドメインサイズ(島の直径)は20nm以下であり、15nm以下のものも調製できる。このドメインサイズは、ブロックコポリマーを溶媒に溶解して得た溶液をろ過した後、基板上にスピコートし、加熱してアニールを行った後の基板表面を、原子間力顕微鏡(AFM)位相モードで観測して得られた値を言う。本発明において、ドメインサイズが20nm以下とは、ドメインの50%以上が20nm以下であることを意味するが、70%以上が上記範囲にあることが好ましく、80%以上が上記範囲にあることがより好ましく、90%以上が上記範囲にあることがさらに好ましい。

- [0043] (マイクロ相分離構造体の製造方法)

ブロックコポリマーを用いたマイクロ相分離構造体の製造方法は、薄膜を製造する場合には、ブロックコポリマーを適当な溶媒に溶解した後、基板上にスピコート法などの方法によりコーティングし、乾燥して膜を形成し、この膜をポリマーのガラス転移温度前後で長時間アニールする方法が一般的である。しかしながらこのような方法では明確なマイクロ相分離構造が形成できない場合がある。

本発明のブロックコポリマーを用いたマイクロ相分離構造体は、スピコート法などの方法によりコーティングした薄膜を、ガラス転移温度より30～200℃、好ましくは50～150℃、より好ましくは70～120℃高い温度に加温した後、1～5時間、好ましくは1～2時間かけて所定のアニール温度に戻し、所定のアニール温度のまま1～30時間、好ましくは2～20時間、より好ましくは5～15時間保持する方法で得ることができる。ここでアニール温度とは用いるポリマーのガラス転移温度の前後30℃の範囲の温度であり、ガラス転移温度より0～30℃高い温度が好ましく、ガラス転移温度より10～30℃高い温度がより好ましい。アニール温度に戻す方法としては、所定の時間をかけて戻すことが重要であり方法は任意である。ある温度勾配で連続的・減衰的に冷却しても、段階的に冷却しても良い。急激に冷却した場合、明確な相分離構造体を得られない恐れがある。従って、真空下でガラス転移温度より20～200℃高い温度からアニール温度まで徐々に戻す方法が好ましい。

当該方法は、式(I)で表されるブロックコポリマーのみならず、ブロックコポリマー全般に対して適用可能である。

- [0044] ブロックコポリマーを溶解するために使用される溶媒としては、例えば極性基を有したブロックコポリマーの溶解性が良い、スピコートなどの方法によりコーティングするときに薄膜が均一にできる、コーティング後乾燥させる際に溶媒の残存が少ない等の点から適正を有するもので沸点が100℃以上を有するものが好ましく、単独もしくは混合溶媒でも用いることができる。特にケトン系溶媒、エステル系溶媒が好ましく、溶解させるポリマーの種類によってはアリアル系溶媒も用いることができる。具体的にはシクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、キシレン等が挙げられる。半導体デバイスを作製する際にはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル等が特に好ましい。また実際の製造ラインの安全性を考慮すると引火点が低いものが望ましいため、第二石油類以上が好ましく、第三石油類以上がさらに好ましい。

溶媒の使用量は、例えば薄膜を形成する場合には、膜厚により異なるが、ブロックコポリマーが通常は15wt%以下、好ましくは8wt%以下、さらに好ましくは2wt%以下となるように溶媒を使用するのが好ましい。

また、溶融したブロックコポリマーをアニールしてマイクロ相分離させた後、室温でマイクロ相分離構造を固定することもできる。さらに、溶融したブロックコポリマーを、射出成形法、ホットプレス法、トランスファー成形法等によって、所望の形状に成形した後、アニールしてマイクロ相分離構造を形成することもできる。

- [0045] 本発明のブロックコポリマーを用いた、パターンを転写するためのマスクは、上記のように、ブロックコポリマーの膜又は成形体を形成してマイクロ相分離構造を形成させた後、一方のポリマー相を選択的に除去し、これによりナノメートルオーダーのパターンを有する多孔質膜または多孔質構造体を形成することにより得ることができる。マイクロ相分離構造から一方のポリマー相を選択的に除去する方法としては、両方のポリマー相の間での熱分解性の差、エネルギー線に対する分解性の差、ドライエッチング速度の差等を利用する方法を挙げることができる。

実施例

- [0046] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

なお、実施例において使用する略称は以下の意味を有する。

略称

- [0047] モノマー類

St: スチレン

BSt: p-ターシャリーブチルスチレン

MA: メタクリル酸

MMA: メタクリル酸メチル

HEMA: メタクリル酸2-ヒドロキシエチル

ECHMA: メタクリル酸1-エチルシクロヘキシル

SiOEMA: メタクリル酸2-トリメチルシロキシエチル

ポリマー類

PSt: ポリスチレン

PMA: ポリメタクリル酸

PMMA: ポリメタクリル酸メチル

PHEMA:ポリメタクリル酸ヒドロキシエチル

PBSt:ポリp-ターシャリーブチルスチレン

PSt/P(MA/MMA):MAとMMAのランダムコポリマーとPStのブロックコポリマー

PSt/PMA/PMMA:PStとPMAとPMMAとのトリブロックコポリマー

PSt/P(HEMA/MMA):HEMAとMMAのランダムコポリマーとPStのブロックコポリマー

PBSt/PMMA: PBStとPMMAのジブロックコポリマー

PBSt/P(MA/MMA):MAとMMAのランダムコポリマーとPBStのブロックコポリマー

PSt/PHEMA/PMMA:PStとPHEMAとPMMAのトリブロックコポリマー
溶媒・開始剤・添加剤

THF:テトラヒドロフラン

DPE:1, 1-ジフェニルエチレン

NBL:1. 0Mノルマルブチルリチウム溶液

LiCl:3. 8wt%塩化リチウムテトラヒドロフラン溶液

DBuMg:1. 0Mジブチルマグネシウムヘプタン溶液

DEtZn:1. 0Mジエチル亜鉛ヘプタン溶液

[0048] 実施例1 PSt/P(MA/MMA)ブロックコポリマー

窒素雰囲気下LiCl1. 92g(1. 72mmol)を加えたTHF454. 8g中に、NBL1. 07g(2. 57mmol)を加え室温で30分間攪拌し系中の水分等を除去した。−40℃に冷却した後、DBuMg0. 73g(1. 03mmol)、Stモノマー23. 6g(226. 3mmol)を加えた。この溶液中にNBL0. 7g(1. 68mmol)を加え重合を開始し、10分間熟成後DPE1. 03g(5. 71mmol)を加え10分間攪拌した。次にこの反応溶液にECHMAモノマー2. 0g(10. 2mmol)、MMAモノマー4. 43g(44. 2mmol)、DEtZn0. 44g(0. 59mmol)混合物を添加しさらに90分間攪拌した。この反応溶液にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取り、得られたろ過物を風乾することにより、PSt/P(ECHMA/MMA)ブロックコポリマー

を得た ($M_w=28400$ 、 $M_w/M_n=1.12$ 、 $St/ECHMA/MMA=80/4/16$ mol)。

得られたブロックコポリマーをトルエン、エタノール混合溶媒に溶解し10wt%溶液とし、硫酸を用いて70℃、180分で脱保護反応を行った。この反応溶液を水洗した後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、PSt/P(MA/MMA)ブロックコポリマーAを得た ($M_w=27400$ 、 $M_w/M_n=1.12$ 、 $St/MA/MMA=80/4/16$ mol)。

この重合体Aをシクロヘキサノンに溶解し1.5wt%になるよう調製した溶液を使用し、回転数3500rpmでスピコートすることで2.0cm角のシリコンウエハ上に膜厚43nmの薄膜を形成させた。製膜した基板を190℃に加温した真空オーブンに導入、真空にした後1時間かけて120℃に冷却し12時間保持した。得られた試料をAFM位相モードで測定したところ直径約15nmの明確な海島状相分離構造が観察された(図1)。

[0049] 実施例2 PSt/P(MA/MMA)ブロックコポリマー

実施例1と同様の手法でPSt/P(MA/MMA)ブロックコポリマーBを得た ($M_w=16400$ 、 $M_w/M_n=1.12$ 、 $St/MA/MMA=80/4/16$ mol)。

この重合体Bを用い実施例1と同様の手法で得られた膜厚37nmの試料をAFM位相モードで測定したところ直径約7nmの明確な海島状相分離構造が観察された(図2)。

[0050] 実施例3 PSt/P(HEMA/MMA)ブロックコポリマー

窒素雰囲気下THF40.3g、トルエン164.2g中にStモノマー21.4g(205.1mmol)を加え、-40℃に冷却した。続いてNBL1.09g(2.73mmol)を加え30分間攪拌した後、DPE1.74g(9.65mmol)を加え10分間攪拌した。次にこの反応溶液にSiOEMAモノマー3.82g(18.9mmol)、MMAモノマー2.82g(28.2mmol)、LiCl3.32g(2.98mmol)、DEtZn1.21g(1.63mmol)、THF11.9g混合物を添加し90分間攪拌した。この反応溶液にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、PSt/P(SiOEMA/MMA)ブロックコポリマーを得た ($M_w=14900$ 、 M_w/M_n

=1.09、St/SiOEMA/MMA=81/8/11mol)。

得られた重合体をTHFに溶解し10wt%溶液とし、塩酸を用いて室温30分で脱保護反応を行った。この反応溶液を水洗した後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、PSt/P(HEMA/MMA)ブロックコポリマーCを得た ($M_w=14600$ 、 $M_w/M_n=1.09$ 、St/HEMA/MMA=81/8/11mol)。

この重合体Cを用い実施例1と同様の手法で得られた膜厚43nmの試料をAFM位相モードで測定したところ直径約8nmの明確な海島状相分離構造が観察された(図3)。

[0051] 実施例4 PSt/P(HEMA/MMA)ブロックコポリマー

実施例3と同様の手法で合成した、同程度の分子量のPSt/P(HEMA/MMA)ブロックコポリマーD ($M_w=12900$ 、 $M_w/M_n=1.05$ 、St/HEMA/MMA=80/16/4mol)を用い、実施例1と同様の手法で得られた膜厚37nmの試料をAFM位相モードで測定したところ幅約7nmの明確な柱状相分離構造が観察された(図4)。

[0052] 実施例5 PSt/P(HEMA/MMA)ブロックコポリマー

実施例3と同様の手法によりPSt/P(HEMA/MMA)ブロックコポリマーEを得た ($M_w=17400$ 、 $M_w/M_n=1.04$ 、St/HEMA/MMA=80/8/12mol)。

この重合体Eを用い実施例3と同様の手法で得られた膜厚38nmの試料をAFM位相モードで測定したところ直径約13nmの明確な海島状相分離構造が観察された。

[0053] 実施例6 PBSt/PMMAジブロックコポリマー

窒素雰囲気下LiCl1.88g(1.69mmol)を添加したTHF454.5g中に、NBL1.02g(2.45mmol)を加え室温で30分間攪拌し系中の水分等を除去した。−40℃に冷却した後、DBuMg0.71g(1.0mmol)、BStモノマー34.0g(212.2mmol)を加えた。この溶液中にNBL0.76g(1.82mmol)を加え−40℃で10分間攪拌した後、DPE1.01g(5.60mmol)を加え10分間攪拌した。次にこの反応溶液にMMAモノマー5.20g(51.9mmol)、DEtZn0.45g(0.60mmol)混合物を添加し、さらに−40℃で90分間攪拌した。この反応溶液にメタノールを添加して反応を停止さ

せた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、PBSt/PMMAジブロックコポリマーFを得た ($M_w = 27600$ 、 $M_w/M_n = 1.13$ 、BSt/MMA = 80/20mol)。

この重合体Fを用い実施例1と同様の手法で得られた膜厚48nmの試料をAFM位相モードで測定したところ直径約11nmの明確な海島状相分離構造が観察された。

[0054] 実施例7 PBSt/P(MA/MMA)ブロックコポリマー

窒素雰囲気下LiCl1.90g(1.70mmol)を添加したTHF455.6g中に、BL1.05g(2.51mmol)を加え室温で30分間攪拌し系中の水分等を除去した。−40℃に冷却した後、DBuMg0.72g(1.01mmol)、BStモノマー34.5g(215.3mmol)を加えた。この溶液中にNBL0.74g(1.77mmol)を加え−40℃で10分間攪拌した後、DPE1.09g(6.00mmol)を加え10分間攪拌した。次にこの反応溶液にECHMAモノマー1.95g(9.93mmol)、MMAモノマー4.47g(44.6mmol)、DEtZn0.44g(0.59mmol)混合物を添加し、さらに−40℃で90分間攪拌した。この反応溶液にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、PBSt/P(ECHMA/MMA)ブロックコポリマーを得た ($M_w = 28400$ 、 $M_w/M_n = 1.09$ 、BSt/ECHMA/MMA = 80/4/16mol)。

得られた重合体をトルエン、エタノール混合溶媒に溶解し10wt%溶液とし、硫酸を用いて70℃、180分で脱保護反応を行った。この反応溶液を水洗した後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、PBSt/P(MA/MMA)ブロックコポリマーGを得た ($M_w = 27700$ 、 $M_w/M_n = 1.08$ 、BSt/MA/MMA = 80/4/16mol)。

この重合体Gを用い実施例1と同様の手法で得られた膜厚47nmの試料をAFM位相モードで測定したところ直径約11nmの明確な海島状相分離構造が観察された。

[0055] 実施例8 PSt/PHEMA/PMMAトリブロックコポリマー

窒素雰囲気下THF40.4g、トルエン161.3g中にStモノマー22.7g(218.1mmol)を加え、−40℃に冷却した。続いてNBL0.6g(1.44mmol)を加え30分間攪拌した後、DPE0.89g(4.94mmol)を加え10分間攪拌した。次にこの反応溶液に

SiOEMAモノマー2.01g(9.9mmol)、LiCl1.84g(1.65mmol)、DEtZn1.38g(1.86mmol)混合物を添加し60分間攪拌した。続いてこの反応溶液にMMAモノマー4.01g(40.1mmol)、DEtZn0.36g(0.48mmol)、THF11.4g混合物を添加しさらに60分間攪拌した。この反応溶液にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、PSt/PSiOEMA/PMMAトリブロックコポリマーを得た($M_w=27500$ 、 $M_w/M_n=1.11$ 、St/SiOEMA/MMA=81/4/15mol)。

得られた重合体をTHFに溶解し10wt%溶液とし、塩酸を用いて室温30分で脱保護反応を行った。この反応溶液を水洗した後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、PSt/PHEMA/PMMAトリブロックコポリマーHを得た($M_w=27300$ 、 $M_w/M_n=1.10$ 、St/HEMA/MMA=81/4/15mol)。

この重合体Hを用い実施例1と同様の手法で得られた膜厚38nmの試料をAFM位相モードで測定したところ直径約18nmの明確な海島状相分離構造が観察された。

[0056] 実施例9 PSt/PMA/PMMAトリブロックコポリマー

窒素雰囲気下THF42.5g、トルエン160.3g中にStモノマー21.9g(210.3mmol)を加え、 -40°C に冷却した。続いてNBL0.59g(1.41mmol)を加え30分間攪拌した後、DPE0.98g(5.44mmol)を加え10分間攪拌した。次にこの反応溶液にECHMAモノマー0.96g(4.89mmol)、LiCl1.75g(1.57mmol)、DEtZn1.29g(1.73mmol)混合物を添加し60分間攪拌した。続いてこの反応溶液にMMAモノマー4.44g(44.3mmol)、DEtZn0.51g(0.69mmol)、THF11.1g混合物を添加しさらに60分間攪拌した。この反応溶液にメタノールを添加して反応を停止させた後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾することにより、PSt/PECHMA/PMMAトリブロックコポリマーを得た($M_w=28400$ 、 $M_w/M_n=1.06$ 、St/ECHMA/MMA=81/2/17mol)。

得られたトリブロックコポリマーをトルエン、エタノール混合溶媒に溶解し10wt%溶液とし、硫酸を用いて 70°C 、180分で脱保護反応を行った。この反応溶液を水洗した後、メタノール溶媒で再沈殿操作を行ない、ろ取し、得られたろ過物を風乾すること

によりPSt/PMA/PMMAトリブロックコポリマーIを得た($M_w=28200$ 、 $M_w/M_n=1.06$ 、 $St/MA/MMA=81/2/17\text{mol}$)。

この重合体Iを用い実施例1と同様の手法で得られた膜厚45nmの試料をAFM位相モードで測定したところ直径約19nmの明確な海島状相分離構造が観察された。

[0057] 比較例1 (実施例1とPSt/PMMAジブロックコポリマーとの比較)

実施例1のPSt/P(MA/MMA)ブロックコポリマーAと同程度の分子量のPSt/PMMAジブロックコポリマーJ($M_w=32000$ 、 $M_w/M_n=1.04$ 、 $St/MMA=80/20\text{mol}$)を用い、実施例1と同様の手法で得られた膜厚46nmの試料をAFM位相モードで測定したところ明確な相分離構造は観察されなかった(図5)。

[0058] 比較例2 (実施例2とのアニール条件の比較)

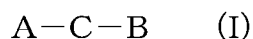
PSt/P(MA/MMA)ブロックコポリマーB($M_w=16400$ 、 $M_w/M_n=1.12$ 、 $St/MA/MMA=80/4/16\text{mol}$)をシクロヘキサノンに溶解し1.5wt%になるよう調製した溶液を使用し、回転数3500rpmでスピコートすることで2.0cm角のシリコンウエハ上に膜厚43nmの薄膜を形成させた。製膜した基板を真空オーブンに導入、真空にした後、120℃に加熱し、12時間保持した。得られた試料をAFM位相モードで測定したところ明確な海島状相分離構造は観察されなかった(図6)。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明のブロックコポリマーを使用することにより、分子量が小さくてもマイクロ相分離構造を形成することができると共に、ドメインサイズが小さいマイクロ相分離構造を形成することができる。そのため、たとえば、パターンを転写するためのマスクを製造することができ、このマスクを用いて高密度でパターンのきれいな記録デバイスなどの電子材料を製造することができる。

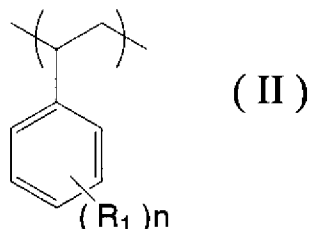
請求の範囲

[1] 式(I)



(式中、Aは式(II))

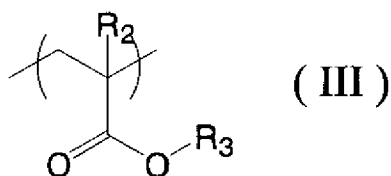
[化1]



(式中、 R_1 は水素原子、フッ素原子、 $(R_4)_3Si$ 基、 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基あるいは C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状フッ化アルキル基を表す。 n は1から5の整数を表す。 R_4 は、各々独立して、 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基、 C_{6-14} のアリール基、 C_{7-16} のアリールアルキル基あるいは複素環基を表す)で表される繰り返し単位の少なくとも1種からなるホモポリマーあるいはランダム又はブロックコポリマーであるセグメントを表す:

Bは式(III)

[化2]



(式中、 R_2 は水素原子あるいは C_{1-6} の直鎖状アルキル基を表す。 R_3 は水素原子、 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキル基あるいは $R_5(R_6)_m$ 基を表す。 R_5 は C_{1-20} の直鎖状、分枝状又は環状アルキレン基を、 R_6 はOH基、 C_{1-6} の直鎖状、分枝状又は環状アルキルオキシ基、COOH基、COCH₃基、アセチルアセトン基、リン酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基あるいはエポキシ基を表す。 $R_5(R_6)_m$ は R_5 に R_6 が m 個結合していることを表す。 m は1以上の整数を表す)で表される繰り返し単位の少なくとも1種からなるホモポリマーあるいはランダム又はブロックコポリマーであるセグメントを表す

:

CはA、B又はA-Bを表す。

ただし、Aの少なくとも一つのセグメントは撥水性基を有するか、又は、Bの少なくとも一つのセグメントは極性基を有する)

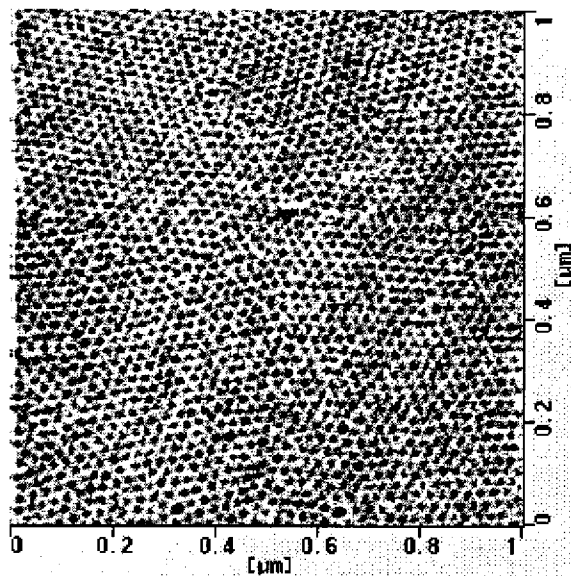
で表され、質量平均分子量が50,000以下であって、マイクロ相分離構造を形成しうるブロックコポリマー。

- [2] 式(I)が、A-A-B、A-B-B又はA-A-B-B(式中、各A及び各Bは、夫々同一の繰り返し単位からなっているいてもよいし、異なる繰り返し単位からなっているいてもよい)であることを特徴とする請求項1記載のブロックコポリマー。
- [3] 請求項1又は2記載のブロックコポリマーより形成されたマイクロ相分離構造体。
- [4] マイクロ相分離構造が20nm以下のドメインサイズを有することを特徴とする請求項3記載のマイクロ相分離構造体。
- [5] マイクロ相分離構造が20nm以下のドメインサイズを有する海島構造からなることを特徴とする請求項3又は4記載のマイクロ相分離構造体。
- [6] 薄膜であることを特徴とする請求項3～5のいずれかに記載のマイクロ相分離構造体。
- [7] 式(I)で表され、質量平均分子量が50,000以下であるブロックコポリマーを用いてマイクロ相分離構造を形成する方法。
- [8] マイクロ相分離構造が20nm以下のドメインサイズを有することを特徴とする請求項7記載のマイクロ相分離構造を形成する方法。
- [9] マイクロ相分離構造が20nm以下のドメインサイズを有する海島構造からなることを特徴とする請求項7又は8記載のマイクロ相分離構造を形成する方法。
- [10] ブロックコポリマーをアニールすることによりマイクロ相分離構造体を製造する方法において、該ポリマーをガラス転移温度より30～200℃高い温度に加熱した後、1～5時間かけてアニール温度に戻し、さらにアニール温度のまま1～20時間保持することを特徴とするマイクロ相分離構造体の製造方法。
- [11] ブロックコポリマーが、スチレン系の繰り返し単位からなるセグメントを含有することを特徴とする請求項10記載のマイクロ相分離構造体の製造方法。
- [12] ブロックコポリマーが、スチレン系の繰り返し単位からなるセグメント及び(メタ)アクリ

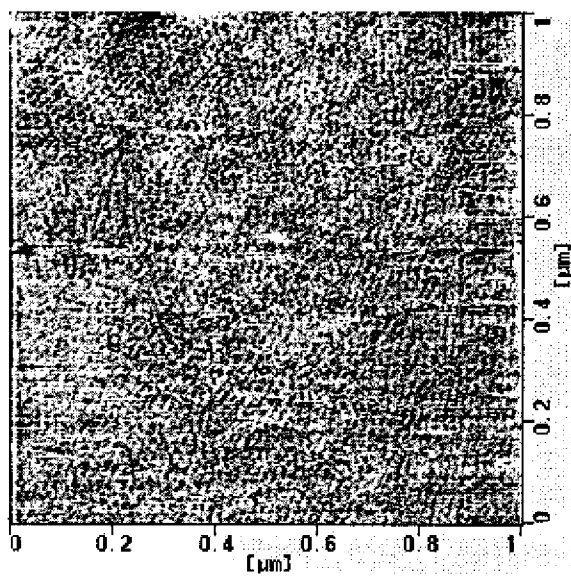
ル酸エステル系の繰り返し単位からなるセグメントを含有することを特徴とする請求項10又は11記載のマイクロ相分離構造体の製造方法。

- [13] ブロックコポリマーが、式(I)で表されるブロックコポリマーであることを特徴とする請求項10～12のいずれかに記載のマイクロ相分離構造体の製造方法。
- [14] ブロックコポリマーの質量平均分子量が50,000以下であることを特徴とする請求項13に記載のマイクロ相分離構造体の製造方法。
- [15] 請求項10～14のいずれかに記載の方法により製造されるマイクロ相分離構造体。
- [16] 薄膜であることを特徴とする請求項15記載のマイクロ相分離構造体。

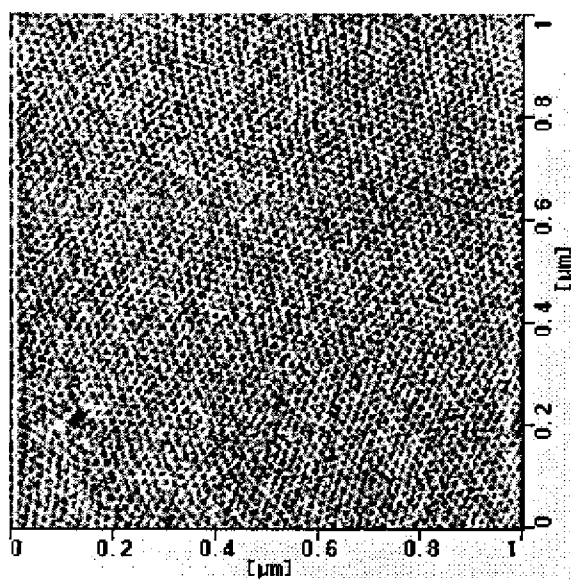
[図1]



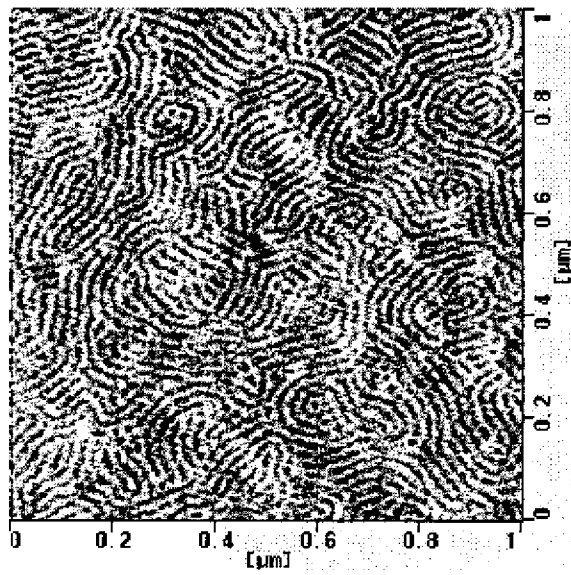
[図2]



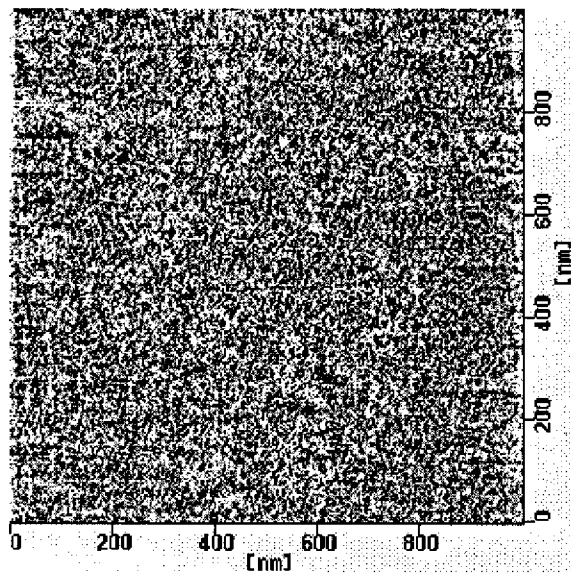
[図3]



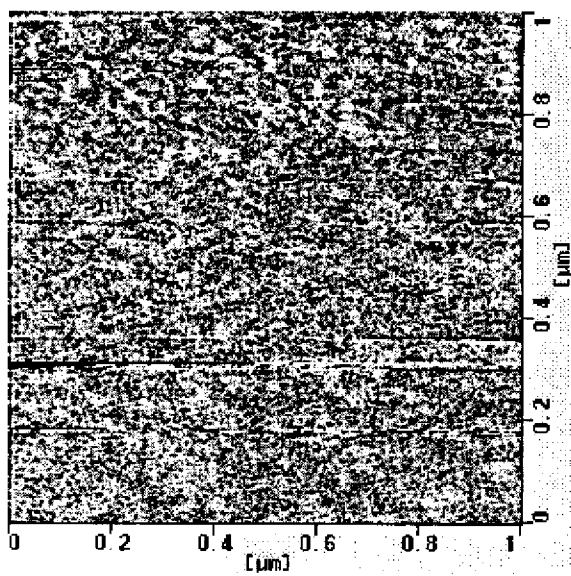
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F297/02 (2006.01) i

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)

C08F297/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/106398 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims; page 6, line 31 to page 7, line 29; page 8, line 13 to page 11, upper part & EP 1637551 A1 & US 2007/015890 A1	1-16
X	JP 2000-53734 A (Kuraray Co., Ltd.), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims; Par. Nos. [0013] to [0040] (Family: none)	1-16
X	JP 2005-97624 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 14 April, 2005 (14.04.05), Claims; Par. Nos. [0007] to [0015] (Family: none)	1-16

☒ 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
01 August, 2007 (01.08.07)

Date of mailing of the international search report
14 August, 2007 (14.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060076

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-310867 A (Terumo Corp.), 22 November, 1993 (22.11.93), Claims; Par. Nos. [0020] to [0035] (Family: none)	1-16
X A	WO 98/04605 A1 (Kazunori KATAOKA), 05 February, 1998 (05.02.98), Claims; page 7; page 17, example 1 & EP 921139 A1 & US 6294614 B1	1,2 3-16
P,X P,A	JP 2007-70453 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 22 March, 2007 (22.03.07), Claims; Par. Nos. [0019] to [0020] (Family: none)	1,2 3-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F297/02 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F297/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2004/106398 A1 (日本曹達株式会社) 2004.12.09, 特許請求の範囲, 第6頁第31行-第7頁第29行, 第8頁第13行-第11頁上段 & EP 1637551 A1 & US 2007/015890 A1	1-16
X	JP 2000-53734 A (株式会社クラレ) 2000.02.22, 特許請求の範囲, 【0013】-【0040】 (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.08.2007

国際調査報告の発送日

14.08.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋 本 栄 和

4 J

8 6 2 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2005-97624 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2005. 04. 14, 特許請求の範囲, 【0007】 - 【0015】 (ファミリーなし)	1-16
X	J P 5-310867 A (テルモ株式会社) 1993. 11. 22, 特許請求の範囲, 【0020】 - 【0035】 (ファミリーなし)	1-16
X A	WO 98/04605 A1 (片岡 一則) 1998. 02. 05, 特許請求の範囲, 第7頁, 第17頁実施例1 & E P 921139 A1 & U S 6294614 B1	1, 2 3-16
P, X P, A	J P 2007-70453 A (日本曹達株式会社) 2007. 03. 22, 特許請求の範囲, 【0019】 - 【0020】 (ファミリーなし)	1, 2 3-16