

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6400912号  
(P6400912)

(45) 発行日 平成30年10月3日 (2018. 10. 3)

(24) 登録日 平成30年9月14日 (2018. 9. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 53/00 (2006. 01)

C O 8 L 53/00

C O 8 K 5/13 (2006. 01)

C O 8 K 5/13

C O 8 K 5/375 (2006. 01)

C O 8 K 5/375

C O 8 K 5/524 (2006. 01)

C O 8 K 5/524

C O 8 F 297/02 (2006. 01)

C O 8 F 297/02

請求項の数 12 外国語出願 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2014-15404 (P2014-15404)  
 (22) 出願日 平成26年1月30日 (2014. 1. 30)  
 (65) 公開番号 特開2014-169436 (P2014-169436A)  
 (43) 公開日 平成26年9月18日 (2014. 9. 18)  
 審査請求日 平成29年1月4日 (2017. 1. 4)  
 (31) 優先権主張番号 13/762, 749  
 (32) 優先日 平成25年2月8日 (2013. 2. 8)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591016862  
 ローム アンド ハース エレクトロニッ  
 ク マテリアルズ エルエルシー  
 Rohm and Haas Elect  
 ronic Materials LLC  
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01  
 752、マールボロ、フォレスト・ストリ  
 ート 455

(73) 特許権者 502141050  
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル  
 エルシー  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674  
 , ミッドランド, ダウ センター 204  
 O

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体組成物及びそれに関連する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共重合体組成物であって、

ポリ(アクリレート)ブロック及びポリ(シリルアクリレート)ブロックを有するブロ  
ック共重合体と、

酸化防止剤とを含む共重合体組成物

前記ブロック共重合体は、 $1 \sim 1,000$  kg / モルの数平均分子量 ( $M_N$ ) を示し、前記共重合体組成物は、(前記ブロック共重合体の重量に基づいて) 2重量%の酸化  
防止剤を含有し、前記ブロック共重合体は、 $1 \sim 2$  の多分散 ( $PD$ ) を示し、

前記ポリ(アクリレート)ブロックは、アクリレートモノマー、重水素化アクリレート  
モノマー、アクリレートブロック修飾モノマー、及び重水素化アクリレートブロック修飾  
モノマーのうちの少なくとも1つからの残基を含み、前記ポリ(アクリレート)ブロック  
は、 $> 75$  重量%のアクリレートモノマー誘導単位を含み、前記アクリレートモノマーは  
、 $C_{6-14}$  アリール ( $C_{1-5}$  アルキル) アクリレート、 $C_{1-5}$  アルキル ( $C_{1-5}$   
アルキル) アクリレートからなる群から選択され、前記重水素化アクリレートモノマーは  
、重水素化  $C_{6-14}$  アリール ( $C_{1-5}$  アルキル) アクリレート、重水素化  $C_{1-5}$  ア  
ルキル ( $C_{1-5}$  アルキル) アクリレートからなる群から選択され、前記アクリレートブ  
ロック修飾モノマーは、 $C_{2-5}$  アルケン及び  $C_{3-7}$  シクロアルケンからなる群から選  
択され、

10

20

前記重水素化アクリレートブロック修飾モノマーは、重水素化  $C_{2-5}$  アルケン及び重水素化  $C_{3-7}$  シクロアルケンからなる群から選択され、

前記ポリ(シリルアクリレート)ブロックは、シリルアクリレートモノマー、重水素化シリルアクリレートモノマー、シリルアクリレートブロック修飾モノマー、及び重水素化シリルアクリレートブロック修飾モノマーのうちの少なくとも1つからの残基を含み、

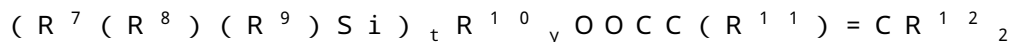
前記ポリ(シリルアクリレート)ブロックは、 $>75$ 重量%シリルアクリレートモノマー誘導単位を含み、前記シリルアクリレートモノマーは、以下の式



に従い、

式中  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  各々は、互いに独立して、 $C_{1-6}$  アルキル基、シリル化  $C_{1-6}$  アルキル基、オキシ  $C_{1-6}$  アルキル基、オキシシリル化  $C_{1-6}$  アルキル基、 $C_{6-10}$  アリール基、オキシ  $C_{6-10}$  アリール基、シリル化  $C_{6-10}$  アリール基、オキシシリル化  $C_{6-10}$  アリール基、アリール  $C_{1-10}$  アルキル基、オキシアリール  $C_{1-10}$  アルキル基、シリル化アリール  $C_{1-10}$  アルキル基、オキシシリル化アリール  $C_{1-10}$  アルキル基、アルキル  $C_{6-10}$  アリール基、オキシアルキル  $C_{6-10}$  アリール基、シリル化アルキル  $C_{6-10}$  アリール基、オキシシリル化アルキル  $C_{6-10}$  アリール基からなる群から選択され、 $r$  は、0、1、2 及び 3 からなる群から選択され、 $R^4$  は、 $C_{1-3}$  アルキルからなる群から選択され、 $x$  は、0 及び 1 からなる群から選択され、 $R^5$  は、水素及びメチル基からなる群から選択され、

各  $R^6$  は、水素であり、前記シリルアクリレートモノマーは、少なくとも1つの Si 原子を含み、前記重水素化シリルアクリレートモノマーは、以下の式



に従い、

式中  $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  各々は、互いに独立して、 $C_{1-6}$  アルキル基、シリル化  $C_{1-6}$  アルキル基、オキシ  $C_{1-6}$  アルキル基、オキシシリル化  $C_{1-6}$  アルキル基、 $C_{6-10}$  アリール基、オキシ  $C_{6-10}$  アリール基、シリル化  $C_{6-10}$  アリール基、オキシシリル化  $C_{6-10}$  アリール基、アリール  $C_{1-10}$  アルキル基、オキシアリール  $C_{1-10}$  アルキル基、シリル化アリール  $C_{1-10}$  アルキル基、オキシシリル化アリール  $C_{1-10}$  アルキル基、アルキル  $C_{6-10}$  アリール基、オキシアルキル  $C_{6-10}$  アリール基、シリル化アルキル  $C_{6-10}$  アリール基、オキシシリル化アルキル  $C_{6-10}$  アリール基、重水素化  $C_{1-6}$  アルキル基、重水素化シリル化  $C_{1-6}$  アルキル基、重水素化オキシ  $C_{1-6}$  アルキル基、重水素化オキシシリル化  $C_{1-6}$  アルキル基、重水素化  $C_{6-10}$  アリール基、重水素化オキシ  $C_{6-10}$  アリール基、重水素化シリル化  $C_{6-10}$  アリール基、重水素化オキシシリル化  $C_{6-10}$  アリール基、重水素化アリール  $C_{1-10}$  アルキル基、重水素化オキシアリール  $C_{1-10}$  アルキル基、重水素化シリル化アリール  $C_{1-10}$  アルキル基、重水素化オキシシリル化アリール  $C_{1-10}$  アルキル基、重水素化アルキル  $C_{6-10}$  アリール基、重水素化オキシアルキル  $C_{6-10}$  アリール基、重水素化シリル化アルキル  $C_{6-10}$  アリール基及び重水素化オキシシリル化アルキル  $C_{6-10}$  アリール基から選択され、 $t$  は、0、1、2 及び 3 からなる群から選択され、 $R^{10}$  は、 $C_{1-3}$  アルキル基及び重水素化  $C_{1-3}$  アルキル基からなる群から選択され、 $y$  は、0 又は 1 であり、 $R^{11}$  は、水素、重水素、メチル基及び重水素化メチル基からなる群から選択され、各  $R^{12}$  は、水素及び重水素から選択され、前記重水素化シリルアクリレートモノマーは、少なくとも Si 原子を1つ含有し、前記重水素化シリルアクリレートモノマーは、少なくとも重水素を1つ含有し、前記シリルアクリレートブロック修飾モノマーは、アルケン及びシクロアルケンからなる群から選択され、前記重水素化シリルアクリレートブロック修飾モノマーは、重水素化アルケン及び重水素化シクロアルケンからなる群から選択される、共重合体組成物。

#### 【請求項2】

前記共重合体組成物は、(前記ブロック共重合体の重量に基づいて)  $5 \sim 30$  重量%の酸化防止剤を含む、請求項1に記載の共重合体組成物。

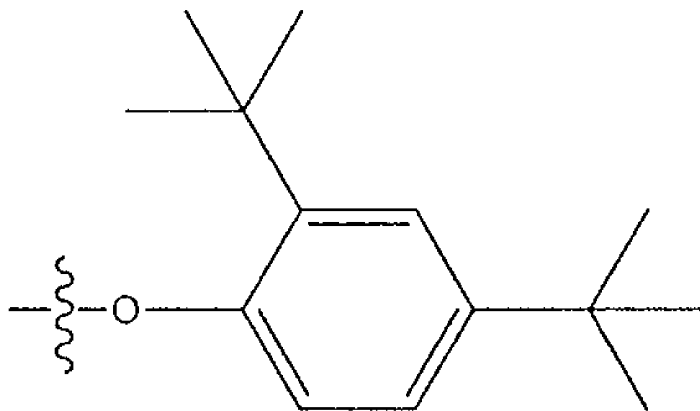
## 【請求項 3】

前記酸化防止剤は、

少なくとも 1 つの 2, 6 - ジ - ターシャルブチルフェノール部分を含有する抗酸化剤酸化防止剤、

下記式

## 【化 1】



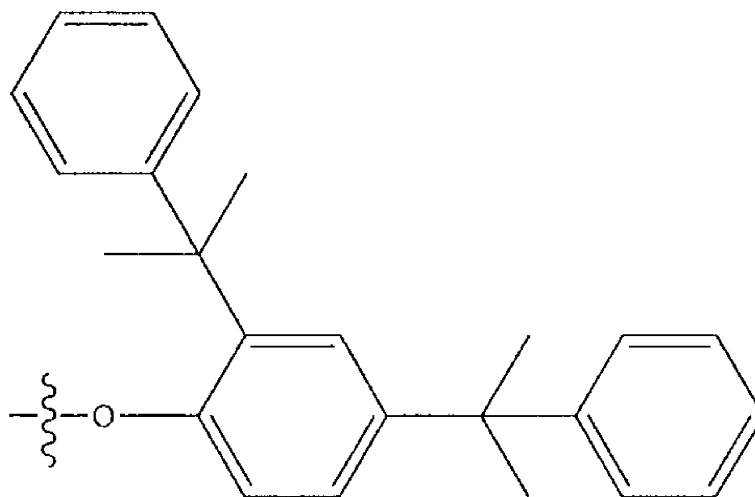
10

20

による少なくとも 1 つの部分を含む抗酸化剤酸化防止剤、

下記式

## 【化 2】



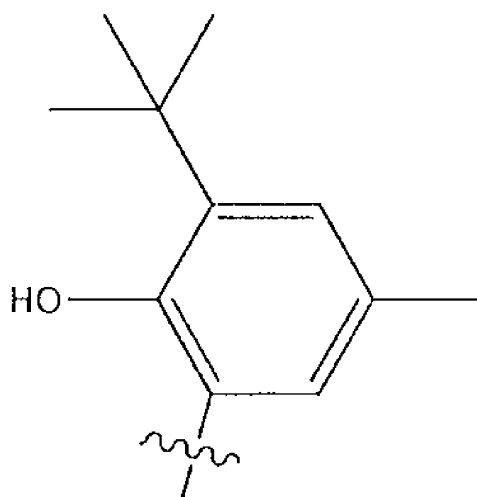
30

40

による少なくとも 1 つの部分を含む抗酸化剤酸化防止剤、

下記式

【化 3】



10

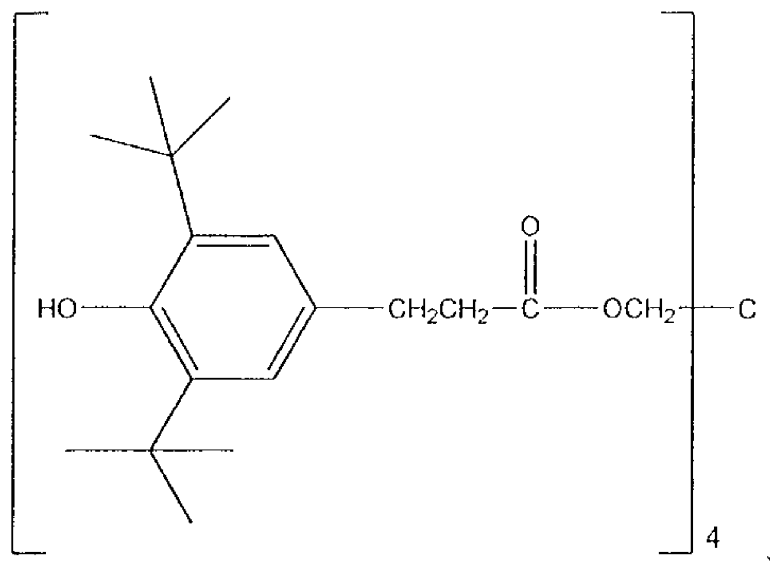
20

による少なくとも 1 つの部分を含む抗酸化剤酸化防止剤、  
及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の共重合体組成物。

【請求項 4】

前記酸化防止剤は、

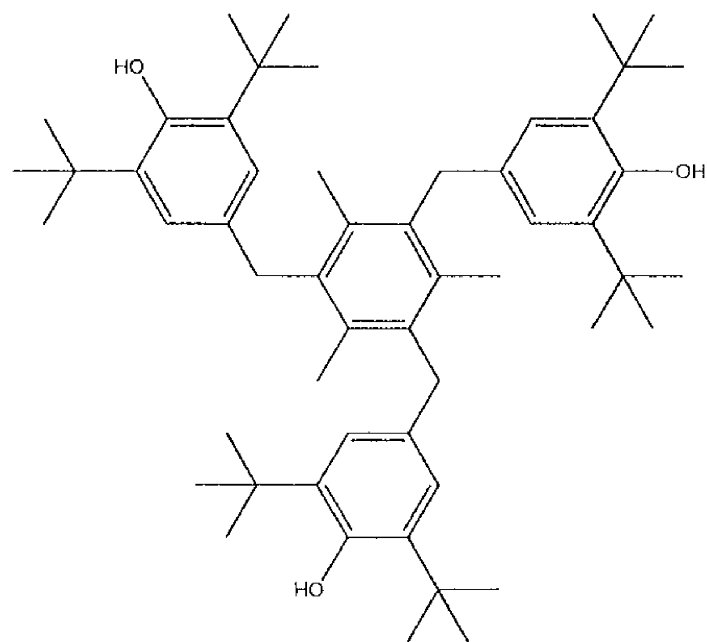
【化 4】



30

40

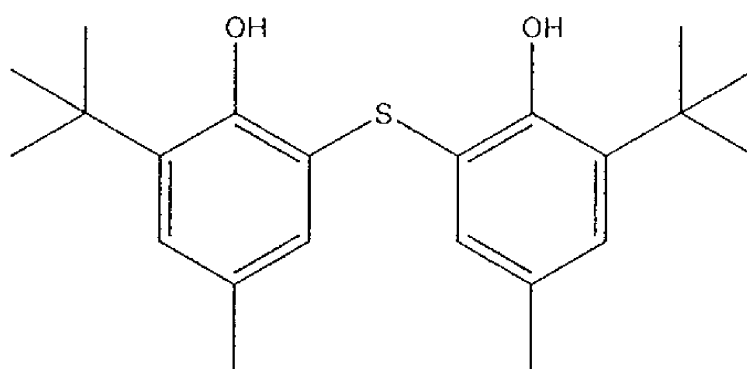
## 【化 5】



10

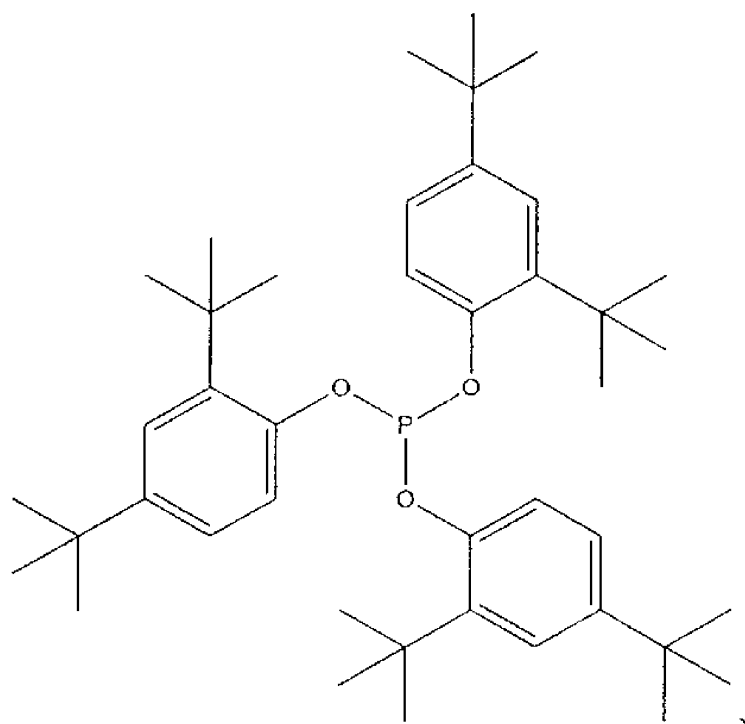
20

## 【化 6】



30

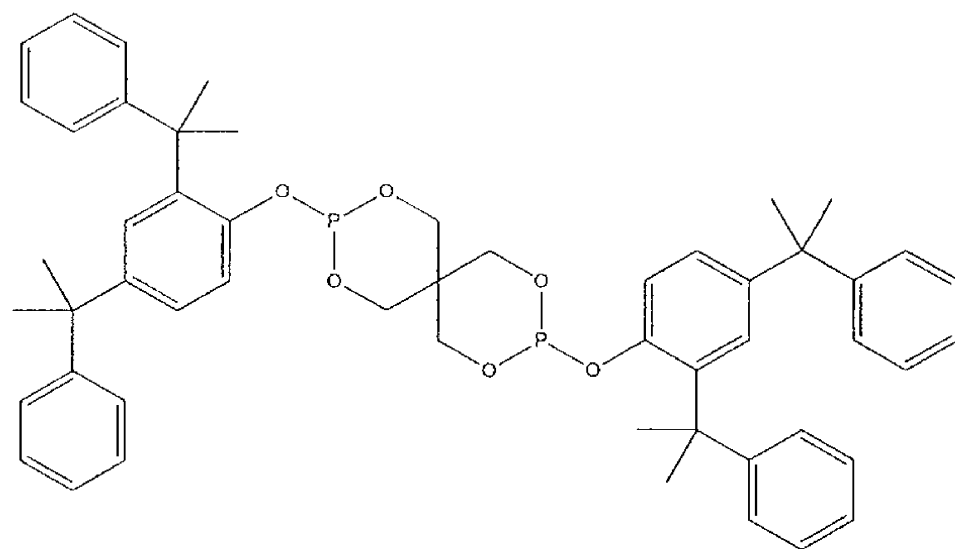
【化 7】



10

20

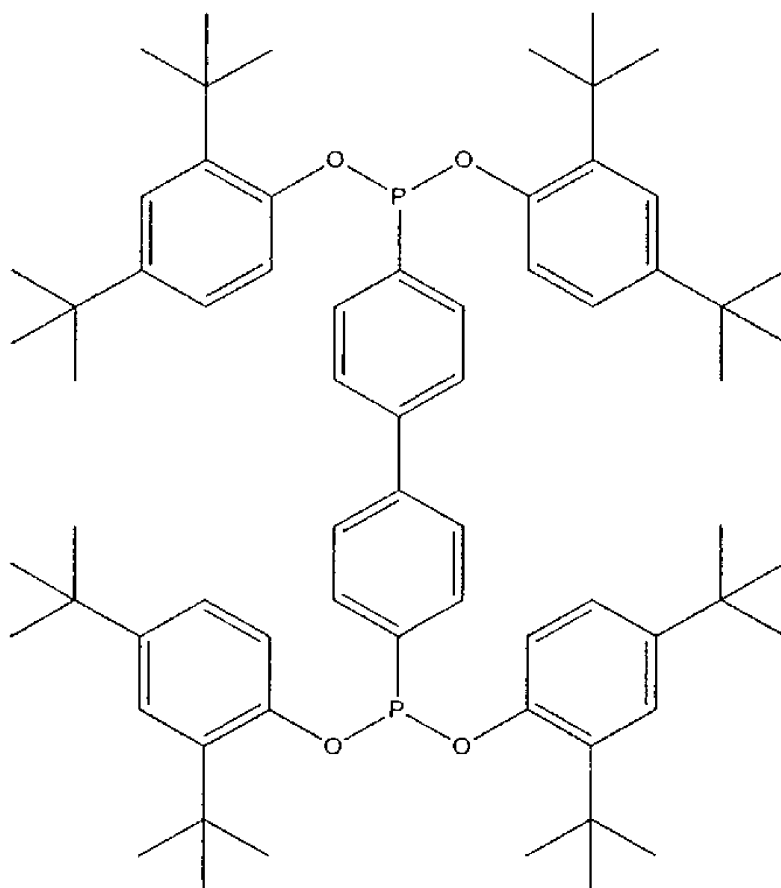
【化 8】



30

40

## 【化 9】



及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の共重合体組成物。

## 【請求項 5】

前記共重合体組成物は、（前記ブロック共重合体の重量に基づいて）5 ～ 30 重量 % の酸化防止剤を含有する、請求項 1 に記載の共重合体組成物。

## 【請求項 6】

前記アクリレートモノマーは、ブチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレートからなる群から選択され、前記重水素化アクリレートモノマーは、重水素化ブチル（メタ）アクリレート、重水素化プロピル（メタ）アクリレート、重水素化エチル（メタ）アクリレート、重水素化メチル（メタ）アクリレートからなる群から選択され、前記アクリレートブロック修飾モノマーは、エチレンであり、

前記重水素化アクリレートブロック修飾モノマーは、重水素化エチレンであり、前記シリルアクリレートモノマーは、（トリメチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、（トリエチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、（トリプロピルシリル）メチル（メタ）アクリレート、（トリイソプロピルシリル）メチル（メタ）アクリレート、（トリブチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、（トリ-sec-ブチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、（トリイソブチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、（sec-ブチルメチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、（sec-ブチルジメチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、（ジメチルプロピルシリル）メチル（メタ）アクリレート、（モノメチルジプロピルシリル）メチル（メタ）アクリレート、（メチルエチルプロピルシリル）メチル（メタ）アクリレート、ビス（トリメチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、（ペンタメチルジリル

メチル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)メチル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)プロピル(メタ)アクリレート)、(ペンタメチルジシロキシ)メチル(メタ)アクリレート、(ペンタメチルジシロキシ)プロピル(メタ)アクリレート、(トリメトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレート及び(トリエトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレートからなる群から選択され、前記重水素化シリルアクリレートモノマーは、重水素化(トリメチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化(トリエチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化(トリプロピルシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化(トリイソプロピルシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化(トリブチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化(トリ-sec-ブチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化(トリイソブチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化(sec-ブチルメチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化(sec-ブチルジメチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化(ジメチルプロピルシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化(モノメチルジプロピルシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化(メチルエチルプロピルシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化ビス(トリメチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化トリス(トリメチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化(ペンタメチルジシリル)メチル(メタ)アクリレート、重水素化トリス(トリメチルシロキシ)メチル(メタ)アクリレート、重水素化トリス(トリメチルシロキシ)プロピル(メタ)アクリレート)、重水素化(ペンタメチルジシロキシ)メチル(メタ)アクリレート、重水素化(ペンタメチルジシロキシ)プロピル(メタ)アクリレート、重水素化(トリメトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレート及び重水素化(トリエトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレートからなる群から選択され、シリルアクリレートブロック修飾モノマーがエチレンであり、前記重水素化シリルアクリレートブロック修飾モノマーは、重水素化エチレンから選択される、請求項1に記載の共重合体組成物。

#### 【請求項7】

前記ポリ(アクリレート)ブロックは、>95重量%のアクリレートモノマー誘導単位を含み、前記アクリレートモノマーは、メチル(メタ)アクリレートであり、及び

前記ポリ(シリルアクリレート)は、>95重量%のシリルアクリレートモノマー誘導単位を含み、前記シリルアクリレートモノマーは、(トリメチルシリル)メチルメタクリレートである、請求項6に記載の共重合体組成物。

#### 【請求項8】

前記共重合体組成物は、(前記ブロック共重合体の重量に基づいて)5~30重量%の酸化防止剤を含有する、請求項7に記載の共重合体組成物。

#### 【請求項9】

前記ブロック共重合体が1~60kg/モルの数平均分子量( $M_N$ )を示す、請求項1~8のいずれか1項に記載の共重合体組成物。

#### 【請求項10】

方法であって、  
 基板を提供することと、  
 請求項1に記載の共重合体組成物を提供することと、  
 前記共重合体組成物の膜を前記基板に貼り付けることと、  
 任意に、前記膜をベーキングすることと、  
 前記膜をアニールし、ポリ(アクリレート)ドメイン及びポリ(シリルアクリレート)ドメインのパターンを残すことと、  
 前記アニールした膜から前記ポリ(アクリレート)ドメインを除去するために処理し、前記アニールされた膜中の前記ポリ(シリルアクリレート)ドメインをSiO<sub>x</sub>に変えることとを含む、方法。

#### 【請求項11】

共重合体組成物であって、



ポリ(アクリレート)ブロック及びポリ(シリルアクリレート)ブロックを有するブロック共重合体と、酸化防止剤とを含み、前記ブロック共重合体は、 $1 \sim 1,000 \text{ kg/mol}$ の数平均分子量( $M_N$ )を示し、前記ブロック共重合体は、 $1 \sim 2$ の多分散(PD)を示し、前記ブロック共重合体は、 $75$ 重量%のポリ(メチルメタクリレート)-ブロック-ポリ((トリメチルシリル)メチルメタクリレート)ジブロック共重合体を含む、

前記ポリ(アクリレート)ブロックは、アクリレートモノマー、重水素化アクリレートモノマー、アクリレートブロック修飾モノマー、及び重水素化アクリレートブロック修飾モノマーのうちの少なくとも1つからの残基を含み、前記ポリ(アクリレート)ブロックは、 $>75$ 重量%のアクリレートモノマー誘導単位を含み、前記アクリレートモノマーは、 $C_{6-14}$ アリール( $C_{1-5}$ アルキル)アクリレート、 $C_{1-5}$ アルキル( $C_{1-5}$ アルキル)アクリレートからなる群から選択され、前記重水素化アクリレートモノマーは、重水素化 $C_{6-14}$ アリール( $C_{1-5}$ アルキル)アクリレート、重水素化 $C_{1-5}$ アルキル( $C_{1-5}$ アルキル)アクリレートからなる群から選択され、前記アクリレートブロック修飾モノマーは、 $C_{2-5}$ アルケン及び $C_{3-7}$ シクロアルケンからなる群から選択され、

前記重水素化アクリレートブロック修飾モノマーは、重水素化 $C_{2-5}$ アルケン及び重水素化 $C_{3-7}$ シクロアルケンからなる群から選択され、

前記ポリ(シリルアクリレート)ブロックは、シリルアクリレートモノマー、重水素化シリルアクリレートモノマー、シリルアクリレートブロック修飾モノマー、及び重水素化シリルアクリレートブロック修飾モノマーのうちの少なくとも1つからの残基を含み、

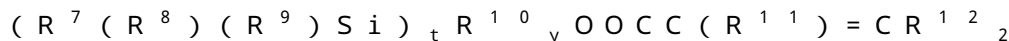
前記ポリ(シリルアクリレート)ブロックは、 $>75$ 重量%シリルアクリレートモノマー誘導単位を含み、前記シリルアクリレートモノマーは、以下の式



に従い、

式中 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ 各々は、互いに独立して、 $C_{1-6}$ アルキル基、シリル化 $C_{1-6}$ アルキル基、オキシ $C_{1-6}$ アルキル基、オキシシリル化 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{6-10}$ アリール基、オキシ $C_{6-10}$ アリール基、シリル化 $C_{6-10}$ アリール基、オキシシリル化 $C_{6-10}$ アリール基、アリール $C_{1-10}$ アルキル基、オキシアリール $C_{1-10}$ アルキル基、シリル化アリール $C_{1-10}$ アルキル基、オキシシリル化アリール $C_{1-10}$ アルキル基、アルキル $C_{6-10}$ アリール基、オキシアルキル $C_{6-10}$ アリール基、シリル化アルキル $C_{6-10}$ アリール基、オキシシリル化アルキル $C_{6-10}$ アリール基からなる群から選択され、 $r$ は、 $0$ 、 $1$ 、 $2$ 及び $3$ からなる群から選択され、 $R^4$ は、 $C_{1-3}$ アルキルからなる群から選択され、 $x$ は、 $0$ 及び $1$ からなる群から選択され、 $R^5$ は、水素及びメチル基からなる群から選択され、

各 $R^6$ は、水素であり、前記シリルアクリレートモノマーは、少なくとも1つのSi原子を含み、前記重水素化シリルアクリレートモノマーは、以下の式



に従い、

式中 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ 各々は、互いに独立して、 $C_{1-6}$ アルキル基、シリル化 $C_{1-6}$ アルキル基、オキシ $C_{1-6}$ アルキル基、オキシシリル化 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{6-10}$ アリール基、オキシ $C_{6-10}$ アリール基、シリル化 $C_{6-10}$ アリール基、オキシシリル化 $C_{6-10}$ アリール基、アリール $C_{1-10}$ アルキル基、オキシアリール $C_{1-10}$ アルキル基、シリル化アリール $C_{1-10}$ アルキル基、オキシシリル化アリール $C_{1-10}$ アルキル基、アルキル $C_{6-10}$ アリール基、オキシアルキル $C_{6-10}$ アリール基、シリル化アルキル $C_{6-10}$ アリール基、オキシシリル化アルキル $C_{6-10}$ アリール基、重水素化 $C_{1-6}$ アルキル基、重水素化シリル化 $C_{1-6}$ アルキル基、重水素化オキシ $C_{1-6}$ アルキル基、重水素化オキシシリル化 $C_{1-6}$ アルキル基、重水素化 $C_{6-10}$ アリール基、重水素化オキシ $C_{6-10}$ アリール基、重水素化シリル化 $C_{6-10}$ アリール基、重水素化オキシシリル化 $C_{6-10}$ アリール基、重水素化アリール $C_{1-10}$

0 アルキル基、重水素化オキシアリール  $C_{1-10}$  アルキル基、重水素化シリル化アリール  $C_{1-10}$  アルキル基、重水素化オキシシリル化アリール  $C_{1-10}$  アルキル基、重水素化アルキル  $C_{6-10}$  アリール基、重水素化オキシアルキル  $C_{6-10}$  アリール基、重水素化シリル化アルキル  $C_{6-10}$  アリール基及び重水素化オキシシリル化アルキル  $C_{6-10}$  アリール基から選択され、 $t$  は、0、1、2 及び 3 からなる群から選択され、 $R^{10}$  は、 $C_{1-3}$  アルキル基及び重水素化  $C_{1-3}$  アルキル基からなる群から選択され、 $y$  は、0 又は 1 であり、 $R^{11}$  は、水素、重水素、メチル基及び重水素化メチル基からなる群から選択され、各  $R^{12}$  は、水素及び重水素から選択され、前記重水素化シリルアクリレートモノマーは、少なくとも Si 原子を 1 つ含有し、前記重水素化シリルアクリレートモノマーは、少なくとも重水素を 1 つ含有し、前記シリルアクリレートブロック修飾モノマーは、アルケン及びシクロアルケンからなる群から選択され、前記重水素化シリルアクリレートブロック修飾モノマーは、重水素化アルケン及び重水素化シクロアルケンからなる群から選択される、共重合体組成物。

10

#### 【請求項 12】

前記ブロック共重合体は、 $< 0.001$  重量%のポリ(メチルメタクリレート)-ブロック-ポリ((トリメチルシリル)メチルメタクリレート)ジブロック共重合体を含有する、請求項 11 に記載の共重合体組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

20

本発明は、自己組織化ブロック共重合体の分野に関する。特に、本発明は、ポリ(アクリレート)ブロック及びポリ(シリルアクリレート)ブロックを有するブロック共重合体を含む、特異的な共重合体組成物に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

エンドツーエンドで結合された二つ以上の別のホモポリマーからなるいくつかのブロック共重合体は、10 ナノメートル～50 ナノメートル(nm)の典型的な寸法を有する周期的なマイクロドメインへの自己組織化が知られている。光リソグラフィを用いたナノスケールの寸法(特に、45 nm以下)のパターニングの費用及び困難さのために、パターン表面へのそのようなマイクロドメインの使用の可能性は、ますます関心を集めている。

30

#### 【0003】

基板上的ブロック共重合体のマイクロドメインの横方向の配置の制御は、しかしながら、課題であり続けている。基板の事前に画定された局所的パターニング及び/又は化学的パターニングをリソグラフィ的使用して、この問題は、以前は対処されてきた。これまでの研究は、ラメラの形態で自己組織化ブロック共重合体マイクロドメインは、基板の化学パターニングに従うように導くことが可能であり、化学的なプレパターンの周期性に近い周期性を得ることを実証した。他の研究は、局所的なプレパターンの底面及び側面の壁上のブロック共重合体の表面湿潤特性を制御することにより、局所的なプレパターンに従うように、ラメラを導くことができることを示した。ラメラは、基板のプレパターンよりも、小さな寸法のラメラ形成されたライン/スペースパターンを形成し、より高い周波数のラインパターンへ局所的なプレパターンを細分する、即ち、より小さいピッチを有するラインパターンへ細分する。ブロック共重合体のパターニングの一つの制限は、局所的ガイドプレパターン及び/又は化学的ガイドプレパターンについて、プレパターン表面上のどこにでも形成するための、パターンの傾向である。

40

#### 【0004】

指定された基板上的様々な機構のサイズを縮小する機能(例えば、電解効果トランジスタにおけるゲート)は、フォトレジストに曝露するために使用される光の波長(即ち、193 nm)により、現在制限されている。これらの制限は、 $< 50$  nmの限界寸法(CD)を有する機構を製造するための重要な課題を作成する。従来のブロック共重合体の使用は、配向制御及び自己組織化プロセスの間の長距離秩序の困難性を示す。更に、そのよう

50

なブロック共重合体は、しばしば、その後の処理工程のための不十分なエッチング耐性を提供する。

【0005】

Takenakaらによる論文、「Formation of long-range stripe patterns with sub-10-nm half-pitch from directed self-assembly of block copolymer, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART B, Polymer Physics, vol. 48, pp. 2297-2301 (2010)」では、上記目的の自己組織化ジブロック共重合体を用いる研究を行った。とりわけ、Takenakaらは、配向された自己組織化のための、ジブロック共重合体の使用を調べた。具体的には、Takenakaらは、ジブロック共重合体膜を24時間170の真空中でアニールした、15.8kg/molの分子量、1.03の不均一性指数、0.74ポリ(スチレン)のポリ(スチレン)体積分率を有するポリ(スチレン)-b-ポリ(ジメチルシロキサン)ジブロック共重合体を用いて、10nm以下のハーフピッチへ導かれた自己組織化を実証した。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

それにもかかわらず、基板のパターニングに使用するための、新たな共重合体組成物が依然として必要とされている。特に、中間の長さスケール(例えば、20~40nm)でのパターニングを可能にし、好ましくは、低欠陥形成を有する高速アニールプロファイルを示す、新たな共重合体組成物が依然として必要とされている。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、ポリ(アクリレート)ブロック及びポリ(シリルアクリレート)ブロックを有するブロック共重合体並びに酸化防止剤を含む共重合体組成物を提供し、ブロック共重合体は、1~1,000kg/molの数平均分子量( $M_N$ )を示し、共重合体組成物は、重量に基づいて(ブロック共重合体の重量に基づいて)2重量%の酸化防止剤を含有し、ブロック共重合体は、1~2の多分散性(PD)を示す。

【0008】

30

本発明は、基板を提供すること、本発明の共重合体組成物を提供することと、共重合体組成物の膜を基板に貼り付けることと、必要に応じて、膜をベーキングすることと、膜をアニールし、ポリ(アクリレート)ドメイン及びポリ(シリルアクリレート)ドメインのパターンを残すことと、アニールした膜から前記ポリ(アクリレート)ドメインを除去するために処理し、前記アニールされた膜中の前記ポリ(シリルアクリレート)ドメインを $SiO_x$ に変えることとを含む方法を提供する。

【0009】

本発明は、ポリ(アクリレート)ブロック及びポリ(シリルアクリレート)ブロックを有するブロック共重合体を含む共重合体組成物を提供し、前記ブロック共重合体は、1~1,000kg/molの数平均分子量( $M_N$ )を示し、前記ブロック共重合体は、1~2の多分散性(PD)を示し、前記ブロック共重合体は、75重量%のポリ(メチルメタクリレート)-ブロック-ポリ((トリメチルシリル)メチルメタクリレート)ジブロック共重合体を含有する。

40

【0010】

本発明は、ポリ(アクリレート)ブロック及びポリ(シリルアクリレート)ブロックを有するブロック共重合体を含む共重合体組成物を提供し、前記ブロック共重合体は、1~1,000kg/molの数平均分子量( $M_N$ )を示し、前記ブロック共重合体は、1~2の多分散性(PD)を示し、前記ブロック共重合体は、0.001重量%のポリ(メチルメタクリレート)-ブロック-ポリ((トリメチルシリル)メチルメタクリレート)ジブロック共重合体を含有する。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

基板の表面に塗布する場合、本発明の共重合体組成物は、PS - b - PDMSなどのポリマーを含有する従来のシリコンを用いて得られたものと比較して、低欠陥構造へ指定の処理温度で、アニールするための改善された能力を示す。更に、本発明の共重合体組成物のポリ(シリルアクリレート)ドメイン内の無機部分の組み込みは、有機成分を除去するために、堆積した共重合体組成物の処理時に、耐エッチング性種(例えば、マスク)へ変換可能である。本発明の共重合体組成物は、例えば、20 ~ 40 nmの範囲で、基板を含有するシリコン上のライン/スペースパターンなどの、周期的なナノ構造を形成するために使用される、導かれた自己組織化用途における熱処理を可能にするための、顕著な価値を提供する。

10

## 【0012】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される用語「PAcr - b - PSiAcrブロック共重合体」は、ポリ(アクリレート) - ブロック - ポリ(シリルアクリレート)のための短手であり、前記ポリ(アクリレート)ブロックは、アクリレートモノマー、重水素化アクリレートモノマー、アクリレートブロック修飾モノマー及び重水素化アクリレートブロック修飾モノマーの内の少なくとも一つ由来の残基を含み、前記ポリ(シリルアクリレート)ブロックは、シリルアクリレートモノマー、重水素化シリルアクリレートモノマー、シリルアクリレートブロック修飾モノマー及び重水素化シリルアクリレートブロック修飾モノマーの内の少なくとも一つ由来の残基を含む。

20

## 【0013】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される用語「重水素アクリレートモノマー」は、少なくとも一つの水素が重水素で置換されている、アクリレートモノマーである。

## 【0014】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される用語「重水素化アクリレートブロック修飾モノマー」は、少なくとも一つの水素が重水素で置換されている、アクリレート変性モノマーである。

## 【0015】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される用語「重水素化シリルアクリレートモノマー」は、少なくとも一つの水素が重水素で置換されている、シリルアクリレートモノマーである。

30

## 【0016】

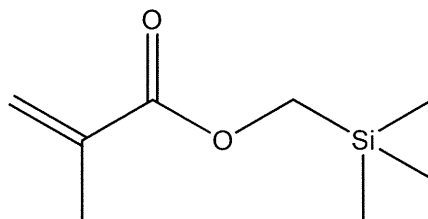
本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される用語「重水素化シリルアクリレートブロック修飾モノマー」は、少なくとも一つの水素が重水素で置換されている、シリルアクリレート変性モノマーである。

## 【0017】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される用語「(トリメチルシリル)メチルメタクリレート」及び「TMSMMA」は、以下の構造：

## 【化1】

40



を有するモノマーを指す。

## 【0018】

本発明のブロック共重合体を参照すると、本明細書及び添付の特許請求の範囲において

50

使用される用語「 $M_{N-BCP}$ 」は、本明細書の実施例において使用した方法に従って測定した、ブロック共重合体の数平均分子量である。

【0019】

本発明のブロック共重合体を参照すると、本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される用語「 $M_{W-BCP}$ 」は、本明細書の実施例において使用した方法に従って測定した、ブロック共重合体の重量平均分子量である。

【0020】

本発明のブロック共重合体を参照すると、本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される用語「 $PD_{BCP}$ 」は、以下の式：

【数1】

$$PD_{BCP} = \frac{M_{W-BCP}}{M_{N-BCP}}$$

に従って決定したブロック共重合体の多分散性である。

【0021】

本発明のブロック共重合体を参照すると、本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される用語「 $Wf_{PAcr}$ 」は、ブロック共重合体中のポリ（アクリレート）ブロックの重量パーセントである。

【0022】

本発明のブロック共重合体を参照すると、本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される用語「 $Wf_{PSiAcr}$ 」は、ブロック共重合体中のポリ（シリルアクリレート）ブロックの重量パーセントである。

【0023】

ブロック共重合体は、二つ以上の異なるモノマーから合成され、化学的に異なる二つ以上のポリマー鎖セグメントを示すが、まだ互いに共有結合しているポリマーである。ジブロック共重合体は、二つの異なるモノマー（例えば、A及びB）に由来し、且つ、B残基のポリマーブロックに共有結合したA残基のポリマーブロックを含む構造（例えば、A A A A - B B B B）を有する、特別な種類のブロック共重合体である。

【0024】

本発明の共重合体組成物中に使用されるブロック共重合体は、少なくとも二つの異なるブロックを有するブロック共重合体を含み、ブロックの内の一つは、ポリ（アクリレート）ブロックであり、ブロックの内の一つはポリ（シリルアクリレート）ブロックである。本発明の共重合体組成物中で使用されるブロック共重合体は、必要に応じて、一つ以上の他のブロック（例えば、トリブロック共重合体）を含む。

【0025】

好ましくは、本発明の共重合体組成物中で使用されるブロック共重合体は、ポリ（アクリレート）ブロック及びポリ（シリルアクリレート）ブロックを含む $PAcr-b-PSiAcr$ ジブロック共重合体であり、実施例において、本明細書に記載の条件下で、基板上に堆積された場合、前記ブロック共重合体は、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ （好ましくは、 $14 \sim 60 \text{ nm}$ 、最も好ましくは $20 \sim 40 \text{ nm}$ ）の膜ピッチ、 $L_0$ を示す。

【0026】

好ましくは、本発明の共重合体組成物中で使用されるブロック共重合体は、ポリ（アクリレート）及びポリ（シリルアクリレート）を含む $PAcr-b-PSiAcr$ ジブロック共重合体であり、ブロック共重合体は、 $1 \sim 1,000 \text{ kg/mol}$ （好ましくは $10 \sim 500 \text{ kg/mol}$ 、より好ましくは $15 \sim 300 \text{ kg/mol}$ 、更により好ましくは $15 \sim 100 \text{ kg/mol}$ 、最も好ましくは $20 \sim 60 \text{ kg/mol}$ ）の数平均分子量（ $M_N$ ） $_{BCP}$ を示し、且つ、ブロック共重合体は、 $1 \sim 3$ （好ましくは $1 \sim 2$ 、最も好ましくは $1 \sim 1.2$ ）の多分散性（ $PD$ ） $_{BCP}$ を示す。

【0027】

好ましくは、本発明の共重合体組成物中で使用されるブロック共重合体は、ポリ（アク

10

20

30

40

50

リレート)及びポリ(シリルアクリレート)のドメインを含むP A c r - b - P S i A c r ジブロック共重合体であり、ジブロック共重合体は、0.69~0.83(好ましくは0.69~0.80、最も好ましくは0.70~0.75)のポリ(アクリレート)の重量分率を有し、ジブロック共重合体は、10~1,000kg/モル(好ましくは15~200kg/モル、より好ましくは15~100kg/モル、最も好ましくは20~60kg/モル)の数平均分子量 $M_N$ を有する。0.69~0.83の $Wf_{P A c r}$ 及び10~1,000kg/モルの数平均分子量 $M_N$ を有する本発明のジブロック共重合体は、ミクロ相はポリ(アクリレート)ドメインと異なる円筒状のポリ(シリルアクリレート)ドメインを示す傾向がある。本明細書に提供される教示を考慮すると、当業者は、そのようなP A c r - b - P S i A c r ジブロック共重合体を含有する本発明の共重合体組成物を堆積することができ、例えば、(a)基板の表面エネルギー(即ち、材料の挿入を用いて基板の表面を前処理することによる)、(b)堆積した共重合体組成物の膜の厚さ、(c)堆積した共重合体組成物のベーキングプロファイル(即ち、ベーキング温度及びベーキング時間)及び、(d)堆積した共重合体組成物のアニールプロファイル(即ち、アニール温度及びアニール時間)などの、成膜条件の選択及び制御により、堆積された共重合体組成物中の円筒状ポリ(シリルアクリレート)ドメインは、基板の表面に平行で、基板の表面又は並列の組み合わせに垂直であり、基板の表面に垂直である、それらの対称軸を用いて、自分自身を配向するように自己組織化する。

10

#### 【0028】

好ましくは、本発明のブロック共重合体は、ポリ(アクリレート)及びポリ(シリルアクリレート)のドメインを含むP A c r - b - P S i A c r ジブロック共重合体であり、ジブロック共重合体は、0.39~<0.69(好ましくは、0.44~0.64、最も好ましくは0.49~0.59)のポリ(アクリレート)重量分率、 $Wf_{P A c r}$ を有し、ジブロック共重合体は、10~1,000kg/モル(好ましくは15~200kg/モル、より好ましくは15~100kg/モル、最も好ましくは20~60kg/モル)の数平均分子量( $M_N$ )を有する。0.39~<0.69の $Wf_{P A c r}$ 及び、10~1,000kg/モルの数平均分子量 $M_N$ を有する本発明のジブロック共重合体は、ポリ(アクリレート)及びポリ(シリルアクリレート)ラメラドメインから分離されたミクロ相を示す傾向がある。本明細書に提供された教示を考慮すると、そのようなP A c r - b - P S i A c r ジブロック共重合体を含有する本発明の共重合体組成物を堆積することができ、例えば、(a)基板の表面エネルギー(即ち、材料の挿入を用いて基板の表面を前処理することによる)、(b)堆積した共重合体組成物の膜の厚さ、(c)堆積した共重合体組成物のベーキングプロファイル(即ち、ベーキング温度及びベーキング時間)及び、(d)堆積した共重合体組成物のアニールプロファイル(即ち、アニール温度及びアニール時間)などの、成膜条件の選択及び制御により、堆積された共重合体組成物中のラメラドメインは、基板の表面に平行で、基板の表面又は並列の組み合わせに垂直であり、基板の表面に垂直である、それらの対称軸を用いて、自分自身を配向するように自己組織化する。

20

30

#### 【0029】

好ましくは、本発明の共重合体組成物中で使用されるブロック共重合体は、ポリ(アクリレート)及びポリ(シリルアクリレート)のドメインを含むP A c r - b - P S i A c r ジブロック共重合体であり、ジブロック共重合体は、0.23~<0.39(好ましくは、0.26~0.34、最も好ましくは0.27~0.30)のポリ(アクリレート)重量分率、 $Wf_{P A c r}$ を有し、ジブロック共重合体は、10~1,000kg/モル(好ましくは15~200kg/モル、より好ましくは15~100kg/モル、最も好ましくは20~60kg/モル)の数平均分子量( $M_N$ )を有する。0.23~<0.39の $Wf_{P A c r}$ 及び、10~1,000kg/モルの数平均分子量 $M_N$ を有する本発明のジブロック共重合体は、ミクロ相がポリ(シリルアクリレート)から分離された円筒状ポリ(アクリレート)ドメインを示す傾向がある。本明細書に提供された教示を考慮すると、そのようなP A c r - b - P S i A c r ジブロック共重合体を含有する本発明の共重合

40

50

体組成物を堆積することができ、例えば、(a)基板の表面エネルギー(即ち、材料の挿入を用いて基板の表面を前処理することによる)、(b)堆積した共重合体組成物の膜の厚さ、(c)堆積した共重合体組成物のベーキングプロファイル(即ち、ベーキング温度及びベーキング時間)及び、(d)堆積した共重合体組成物のアニールプロファイル(即ち、アニール温度及びアニール時間)などの、成膜条件の選択及び制御により、堆積された共重合体組成物中の円筒状ポリ(シリルアクリレート)ドメインは、基板の表面に平行で、基板の表面又は並列の組み合わせに垂直であり、基板の表面に垂直である、それらの対称軸を用いて、自分自身を配向するように自己組織化する。

#### 【0030】

好ましくは、ポリ(アクリレート)-b-ポリ(シリルアクリレート)ブロック共重合体は、ポリ(アクリレート)ブロックを有し、ポリ(アクリレート)ブロックは、アクリレートモノマー、重水素化アクリレートモノマー、アクリレートブロック修飾モノマー及び重水素化アクリレートブロック修飾モノマーの内の少なくとも一つ由来の残基を含み、ポリ(アクリレート)ブロックは、>75重量%(より好ましくは、>90重量%、最も好ましくは>95重量%)のアクリレートモノマー由来の単位を含む。

#### 【0031】

好ましくは、アクリレートモノマーは、アリール(アルキル)アクリレート(例えば、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート)、アルキル(アルキル)アクリレート(例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート)、ハロゲン化アリール(アルキル)アクリレート(例えば、クロロフェニルアクリレート、クロロフェニルメタクリレート)、ハロゲン化アルキル(アルキル)アクリレート(例えば、フルオロプロピルアクリレート、フルオロプロピルメタクリレート)及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。より好ましくは、アクリレートモノマーは、 $C_{6-14}$ アリール( $C_{1-5}$ アルキル)アクリレート、 $C_{1-5}$ アルキル( $C_{1-5}$ アルキル)アクリレートからなる群から選択される。更により好ましくは、アクリレートモノマーは、ブチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレートからなる群から選択される。最も好ましくは、アクリレートモノマーは、メチルメタクリレートである。

#### 【0032】

好ましくは、重水素化アクリレートモノマーは、重水素化アリール(アルキル)アクリレート(例えば、重水素化フェニルアクリレート、重水素化フェニルメタクリレート)、重水素化アルキル(アルキル)アクリレート(例えば、重水素化メチルアクリレート、重水素化メチルメタクリレート)、重水素化ハロゲン化アリール(アルキル)アクリレート(例えば、重水素化クロロフェニルアクリレート、重水素化クロロフェニルメタクリレート)、重水素化ハロゲン化アルキル(アルキル)アクリレート(例えば、重水素化フルオロプロピルアクリレート、重水素化フルオロプロピルメタクリレート)及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。より好ましくは、重水素化アクリレートモノマーは、 $C_{6-14}$ アリール( $C_{1-5}$ アルキル)アクリレート、重水素化 $C_{1-5}$ アルキル( $C_{1-5}$ アルキル)アクリレートからなる群から選択される。更により好ましくは、重水素化アクリレートモノマーは、重水素化ブチル(メタ)アクリレート、重水素化プロピル(メタ)アクリレート、重水素化エチル(メタ)アクリレート、重水素化メチル(メタ)アクリレートからなる群から選択される。最も好ましくは、重水素化アクリレートモノマーは、重水素化メチルメタクリレートである。

#### 【0033】

好ましくは、アクリレートブロック修飾モノマーは、アルケン及びシクロアルケンからなる群から選択される。より好ましくは、アクリレートブロック修飾モノマーは、 $C_{1-5}$ アルケン及び $C_{3-7}$ シクロアルケンから選択される。最も好ましくは、アクリレートブロック修飾モノマーは、エチレンである。

#### 【0034】

好ましくは、重水素化アクリレートブロック修飾モノマーは、重水素化アルケン及び重

10

20

30

40

50

水素化シクロアルケンからなる群から選択される。より好ましくは、重水素化アクリレートブロック修飾モノマーは、重水素化 $C_{1-5}$ アルケン及び重水素化 $C_{3-7}$ シクロアルケンから選択される。より好ましくは、重水素化アクリレートブロック修飾モノマーは、重水素化エチレンである。

#### 【0035】

好ましくは、ポリ(アクリレート)-b-ポリ(シリルアクリレート)ブロック共重合体は、ポリ(シリルアクリレート)ブロックを有し、ポリ(シリルアクリレート)ブロックは、シリルアクリレートモノマー、重水素化シリルアクリレートモノマー、シリルアクリレートブロック修飾モノマー及び重水素化シリルアクリレートブロック修飾モノマーの内の少なくとも一つ由来の残基を含み、且つ、ポリ(シリルアクリレート)ブロックは、 $>75$ 重量% (より好ましくは、 $>90$ 重量%、最も好ましくは、 $>95$ 重量%) のシリルアクリレートモノマー由来の単位を含む。

#### 【0036】

好ましくは、シリルアクリレートモノマーは、以下の式



に従い、

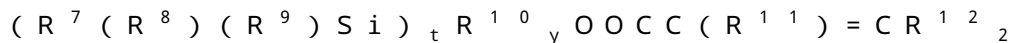
式中、各 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、独立して、 $C_{1-18}$ アルキル基、ハロゲン化 $C_{1-18}$ アルキル基、シリル化 $C_{1-18}$ アルキル基、シリル化ハロゲン化 $C_{1-18}$ アルキル基、オキシ $C_{1-18}$ アルキル基、オキシシリル化 $C_{1-18}$ アルキル基、オキシシリル化ハロゲン化 $C_{1-18}$ アルキル基、 $C_{6-14}$ アリール基、ハロゲン化 $C_{6-14}$ アリール基、オキシ $C_{6-14}$ アリール基、シリル化 $C_{6-14}$ アリール基、オキシシリル化 $C_{6-14}$ アリール基、オキシシリル化ハロゲン化 $C_{6-14}$ アリール基、 $C_{1-18}$ アリールアルキル基、ハロゲン化 $C_{1-18}$ アリールアルキル基、オキシ $C_{1-18}$ アリールアルキル基、シリル化 $C_{1-18}$ アリールアルキル基、シリル化ハロゲン化 $C_{1-18}$ アリールアルキル基、オキシシリル化 $C_{1-18}$ アリールアルキル基、オキシシリル化ハロゲン化 $C_{1-18}$ アリールアルキル基、 $C_{6-14}$ アルキルアリール基、ハロゲン化 $C_{6-14}$ アルキルアリール基、オキシ $C_{6-14}$ アルキルアリール基、シリル化 $C_{6-14}$ アルキルアリール基、オキシシリル化 $C_{6-14}$ アルキルアリール基、及びオキシシリル化ハロゲン化 $C_{6-14}$ アルキルアリール基 (好ましくは、 $C_{1-6}$ アルキル基、シリル化 $C_{1-6}$ アルキル基、オキシ $C_{1-6}$ アルキル基、オキシシリル化 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{6-10}$ アリール基、オキシ $C_{6-10}$ アリール基、シリル化 $C_{6-10}$ アリール基、オキシシリル化 $C_{6-10}$ アリール基、 $C_{1-10}$ アリールアルキル基、オキシ $C_{1-10}$ アリールアルキル基、シリル化 $C_{1-10}$ アリールアルキル基、オキシシリル化 $C_{1-10}$ アリールアルキル基、 $C_{6-10}$ アルキルアリール基、オキシ $C_{6-10}$ アルキルアリール基、シリル化 $C_{6-10}$ アルキルアリール基及びオキシシリル化 $C_{6-10}$ アルキルアリール基、より好ましくは、 $C_{1-3}$ アルキル基、最も好ましくは、メチル基) からなる群から選択され、式中、 $r$ は、0、1、2及び3からなる群から選択され (好ましくは、1、2及び3、より好ましくは、 $r$ は1である)、式中 $R^4$ は、 $C_{1-10}$ アルキル、ハロゲン化 $C_{1-10}$ アルキル基、シリル化 $C_{1-10}$ アルキル基、シリル化ハロゲン化 $C_{1-10}$ アルキル基、オキシシリル化 $C_{1-10}$ アルキル基、及びハロゲン化オキシシリル化 $C_{1-10}$ アルキル基 (好ましくは、 $C_{1-3}$ アルキル基及びハロゲン化 $C_{1-3}$ アルキル基、より好ましくは、 $C_{1-3}$ アルキル基、最も好ましくは、メチル基) からなる群から選択され、式中、 $x$ は、0及び1からなる群から選択され (好ましくは $x$ は1である)、式中、 $R^5$ は、水素、ハロゲン、 $C_{1-3}$ アルキル基、シリル化 $C_{1-3}$ アルキル基及びハロゲン化 $C_{1-3}$ アルキル基 (好ましくは、水素及びメチル基、より好ましくは、メチル基) からなる群から選択され、式中、各 $R^6$ は、独立して、水素、ハロゲン、シリルメチル基、メチル基及びハロゲン化メチル基 (好ましくは、水素及びメチル基、より好ましくは、水素) から選択され、シリルアクリレートモノマーは、少なくとも一つのSi原子を含む。より好ましくは、シリルアクリレートモノマーは、(トリメチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、(トリエチルシリル)メチル(メタ)アクリレー



ト、(トリプロピルシリル)メチル(メタ)アクリレート、(トリイソプロピルシリル)メチル(メタ)アクリレート、(トリブチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、(トリ-sec-ブチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、(トリイソブチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、(sec-ブチルメチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、(sec-ブチルジメチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、(ジメチルプロピルシリル)メチル(メタ)アクリレート、(モノメチルジプロピルシリル)メチル(メタ)アクリレート、(メチルエチルプロピルシリル)メチル(メタ)アクリレート、ビス(トリメチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシリル)メチル(メタ)アクリレート、(ペンタメチルジシリル)メチル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)メチル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)プロピル(メタ)アクリレート、(ペンタメチルジシロキシ)メチル(メタ)アクリレート、(ペンタメチルジシロキシ)プロピル(メタ)アクリレート、(トリメトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレート及び、(トリエトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレートからなる群から選択される。最も好ましくは、シリルアクリレートモノマーは、(トリメチルシリル)メチルメタアクリレートである。

# 【0037】

好ましくは、重水素化シリルアクリレートモノマーは、以下の式



に従い、

式中、各  $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は、独立して、 $C_{1-18}$  アルキル基、ハロゲン化  $C_{1-18}$  アルキル基、シリル化  $C_{1-18}$  アルキル基、シリル化ハロゲン化  $C_{1-18}$  アルキル基、オキシ  $C_{1-18}$  アルキル基、オキシシリル化  $C_{1-18}$  アルキル基、オキシシリル化ハロゲン化  $C_{1-18}$  アルキル基、 $C_{6-14}$  アリール基、ハロゲン化  $C_{6-14}$  アリール基、オキシ  $C_{6-14}$  アリール基、シリル化  $C_{6-14}$  アリール基、オキシシリル化  $C_{6-14}$  アリール基、オキシシリル化ハロゲン化  $C_{6-14}$  アリール基、 $C_{1-18}$  アリールアルキル基、ハロゲン化  $C_{1-18}$  アリールアルキル基、オキシ  $C_{1-18}$  アリールアルキル基、シリル化  $C_{1-18}$  アリールアルキル基、シリル化ハロゲン化  $C_{1-18}$  アリールアルキル基、オキシシリル化  $C_{1-18}$  アリールアルキル基、オキシシリル化ハロゲン化  $C_{1-18}$  アリールアルキル基、 $C_{6-14}$  アルキルアリール基、ハロゲン化  $C_{6-14}$  アルキルアリール基、オキシ  $C_{6-14}$  アルキルアリール基、シリル化  $C_{6-14}$  アルキルアリール基、オキシシリル化  $C_{6-14}$  アルキルアリール基、重水素化  $C_{1-18}$  アルキル基、重水素化ハロゲン化  $C_{1-18}$  アルキル基、重水素化シリル化  $C_{1-18}$  アルキル基、重水素化シリル化ハロゲン化  $C_{1-18}$  アルキル基、重水素化オキシ  $C_{1-18}$  アルキル基、重水素化オキシシリル化  $C_{1-18}$  アルキル基、重水素化オキシシリル化ハロゲン化  $C_{1-18}$  アルキル基、重水素化  $C_{6-14}$  アリール基、重水素化ハロゲン化  $C_{6-14}$  アリール基、重水素化オキシ  $C_{6-14}$  アリール基、重水素化シリル化  $C_{6-14}$  アリール基、重水素化オキシシリル化  $C_{6-14}$  アリール基、重水素化オキシシリル化ハロゲン化  $C_{6-14}$  アリール基、重水素化  $C_{1-18}$  アリールアルキル基、重水素化ハロゲン化  $C_{1-18}$  アリールアルキル基、重水素化オキシ  $C_{1-18}$  アリールアルキル基、重水素化シリル化  $C_{1-18}$  アリールアルキル基、重水素化オキシシリル化  $C_{1-18}$  アリールアルキル基、重水素化オキシシリル化ハロゲン化  $C_{1-18}$  アリールアルキル基、重水素化  $C_{6-14}$  アルキルアリール基、重水素化ハロゲン化  $C_{6-14}$  アルキルアリール基、重水素化オキシ  $C_{6-14}$  アルキルアリール基、重水素化シリル化  $C_{6-14}$  アルキルアリール基、重水素化オキシシリル化  $C_{6-14}$  アルキルアリール基及び重水素化オキシシリル化ハロゲン化  $C_{6-14}$  アルキルアリール基(好ましくは、 $C_{1-6}$  アルキル基、シリル化  $C_{1-6}$  アルキル基、オキシ  $C_{1-6}$  アルキル基、オキシシリル化  $C_{1-6}$  アルキル基、 $C_{6-10}$  アリール基、オキシ  $C_{6-10}$  アリール基、シリル化  $C_{6-10}$  アリール基、オキシシリル化  $C_{6-10}$  アリール基、 $C_{1-10}$  アリールアルキル基、オキシ  $C_{1-10}$  アリールアルキル基、シリル

化  $C_{1-10}$  アリールアルキル基、オキシシリル化  $C_{1-10}$  アリールアルキル基、 $C_{6-10}$  アルキルアリール基、オキシ  $C_{6-10}$  アルキルアリール基、シリル化  $C_{6-10}$  アルキルアリール基、オキシシリル化  $C_{6-10}$  アルキルアリール基、重水素化  $C_{1-6}$  アルキル基、重水素化シリル化  $C_{1-6}$  アルキル基、重水素化オキシ  $C_{1-6}$  アルキル基、重水素化オキシシリル化  $C_{1-6}$  アルキル基、重水素化  $C_{6-10}$  アリール基、重水素化オキシ  $C_{6-10}$  アリール基、重水素化シリル化  $C_{6-10}$  アリール基、重水素化オキシシリル化  $C_{6-10}$  アリール基、重水素化  $C_{1-10}$  アリールアルキル基、重水素化オキシ  $C_{1-10}$  アリールアルキル基、重水素化シリル化  $C_{1-10}$  アリールアルキル基、重水素化オキシシリル化  $C_{1-10}$  アリールアルキル基、重水素化  $C_{6-10}$  アルキルアリール基、重水素化オキシ  $C_{6-10}$  アルキルアリール基、重水素化シリル化  $C_{6-10}$  アルキルアリール基及び重水素化オキシシリル化  $C_{6-10}$  アルキルアリール基、より好ましくは、 $C_{1-3}$  アルキル基及び重水素化  $C_{1-3}$  アルキル基、最も好ましくは、メチル基及び重水素化メチル基から選択され、式中  $t$  は、0、1、2 及び 3 から選択され（好ましくは、1、2 及び 3、より好ましくは、 $t$  は 1 である）、式中、 $R^{10}$  は、 $C_{1-10}$  アルキル、ハロゲン化  $C_{1-10}$  アルキル基、シリル化  $C_{1-10}$  アルキル基、シリル化ハロゲン化  $C_{1-10}$  アルキル基、オキシシリル化  $C_{1-10}$  アルキル基、ハロゲン化オキシシリル化  $C_{1-10}$  アルキル基、重水素化  $C_{1-10}$  アルキル、重水素化ハロゲン化  $C_{1-10}$  アルキル基、重水素化シリル化  $C_{1-10}$  アルキル基、重水素化シリル化ハロゲン化  $C_{1-10}$  アルキル基、重水素化オキシシリル化  $C_{1-10}$  アルキル基及び重水素化ハロゲン化オキシシリル化  $C_{1-10}$  アルキル基（好ましくは、 $C_{1-3}$  アルキル基及び重水素化  $C_{1-3}$  アルキル基、より好ましくは  $C_{1-3}$  アルキル基、最も好ましくはメチル基）からなる群から選択され、式中、 $y$  は 0 又は 1 であり（好ましくは、 $y$  は 1 である）、式中、 $R^{11}$  は、水素、重水素、ハロゲン、 $C_{1-3}$  アルキル基、重水素化  $C_{1-3}$  アルキル基、シリル化  $C_{1-3}$  アルキル基、重水素化シリル化  $C_{1-3}$  アルキル基、ハロゲン化  $C_{1-3}$  アルキル基及び重水素化ハロゲン化  $C_{1-3}$  アルキル基（好ましくは、水素、重水素、メチル基及び重水素化メチル基、より好ましくは、メチル基）からなる群から選択され、式中、 $R^{12}$  は、独立して、水素、重水素、ハロゲン、シリルメチル基、重水素化シリルメチル基、メチル基、重水素化メチル基、ハロゲン化メチル基及び重水素化ハロゲン化メチル基（好ましくは、水素、重水素、メチル基及び重水素化メチル基、より好ましくは、水素）から選択され、重水素化シリルアクリレートモノマーは、少なくとも一つの Si 原子を含み、重水素化シリルアクリレートモノマーは、少なくとも一つの重水素を含む。より好ましくは、重水素化シリルアクリレートモノマーは、重水素化（トリメチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化（トリエチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化（トリプロピルシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化（トリイソプロピルシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化（トリブチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化（トリ-sec-ブチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化（トリイソブチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化（sec-ブチルメチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化（sec-ブチルジメチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化（ジメチルプロピルシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化（モノメチルジプロピルシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化（メチルエチルプロピルシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化ビス（トリメチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化トリス（トリメチルシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化（ペンタメチルジシリル）メチル（メタ）アクリレート、重水素化トリス（トリメチルシロキシ）メチル（メタ）アクリレート、重水素化トリス（トリメチルシロキシ）プロピル（メタ）アクリレート、重水素化（ペンタメチルジシロキシ）メチル（メタ）アクリレート、重水素化（ペンタメチルジシロキシ）プロピル（メタ）アクリレート、重水素化（トリメトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート、及び、重水素化（トリエトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレートからなる群から選択される。最も好ましくは、重水素化シリルアクリレートモノマーは、重水素化（トリメチルシリル）メチルメタアクリレートである。

10

20

30

40

50

## 【0038】

好ましくは、シリルアクリレートブロック修飾モノマーは、アルケン及びシクロアルケンからなる群から選択される。より好ましくは、シリルアクリレートブロック修飾モノマーは、 $C_{1-5}$ アルケン及び $C_{3-7}$ シクロアルケンから選択される。最も好ましくは、シリルアクリレートブロック修飾モノマーは、エチレンである。

## 【0039】

好ましくは、重水素化シリルアクリレートブロック修飾モノマーは、重水素化アルケン及び重水素化シクロアルケンからなる群から選択される。より好ましくは、重水素化シリルアクリレートブロック修飾モノマーは、重水素化 $C_{1-5}$ アルケン及び重水素コア $C_{3-7}$ シクロアルケンから選択される。最も好ましくは、重水素化シリルアクリレートブロック修飾モノマーは、重水素化エチレンである。

10

## 【0040】

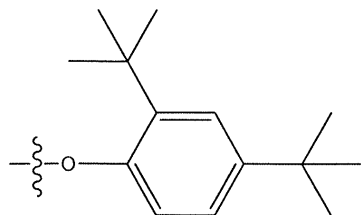
好ましくは、本発明の共重合体組成物は、(P A c r - b - P s i A c r ブロック共重合体の重量に基づいて) 2重量%の酸化防止剤を含む。より好ましくは、共重合体組成物は、(P A c r - b - P s i A c r ブロック共重合体の重量に基づいて) 2 ~ 30重量%の酸化防止剤を含む。更により好ましくは、共重合体組成物は、(P A c r - b - P s i A c r ブロック共重合体の重量に基づいて) 5 ~ 30重量%の酸化防止剤を含む。更により好ましくは、共重合体組成物は、(P A c r - b - P s i A c r ブロック共重合体の重量に基づいて) 10 ~ 25重量%の酸化防止剤を含む。最も好ましくは、共重合体組成物は、(P A c r - b - P s i A c r ブロック共重合体の重量に基づいて) 15 ~ 25重量%の酸化防止剤を含む。

20

## 【0041】

本発明の共重合体組成物中に含まれる酸化防止剤は、一次酸化防止剤及び二次酸化防止剤から選択することができる。好ましくは、酸化防止剤は、少なくとも一つの(好ましくは、少なくとも二つ、より好ましくは少なくとも三つ、最も好ましくは三つ又は四つの) 2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール部分を含む酸化防止剤、少なくとも一つ(好ましくは少なくとも二つ、より好ましくは少なくとも三つ、最も好ましくは三つ ~ 四つの) 式

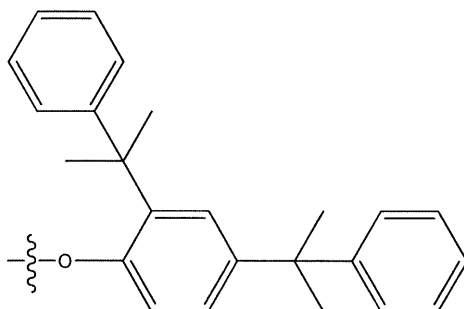
## 【化2】



30

による部分を含む酸化防止剤、少なくとも一つ(好ましくは少なくとも二つ、最も好ましくは二つの)の、式

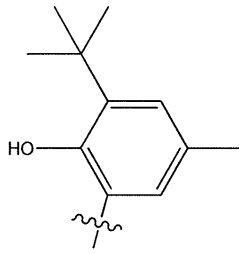
## 【化3】



40

による部分を含む酸化防止剤、及び、少なくとも一つ(好ましくは少なくとも二つ、最も好ましくは二つの)の、式

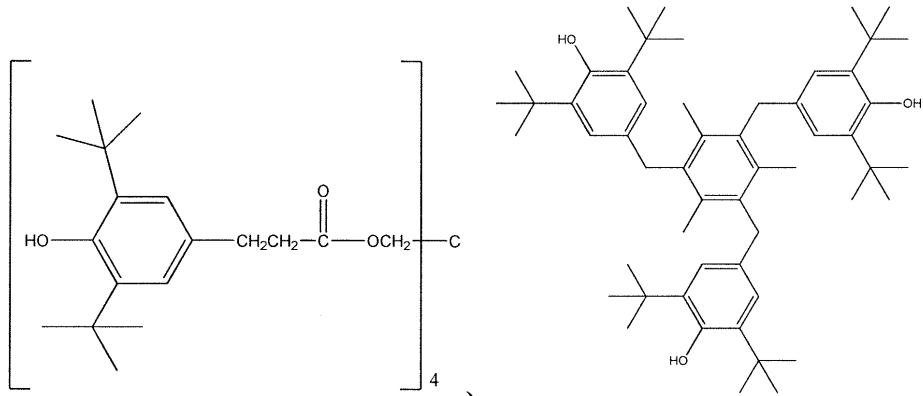
## 【化 4】



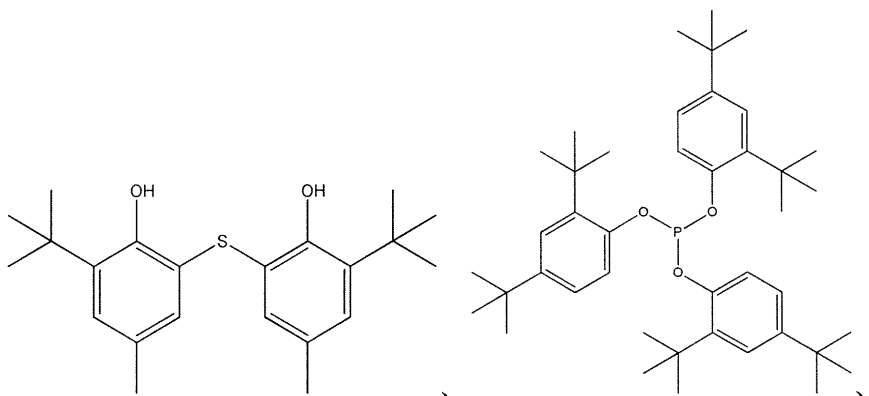
による部分を含む酸化防止剤、及び、それらの混合物からなる群から選択される。より好ましくは、酸化防止剤は、

10

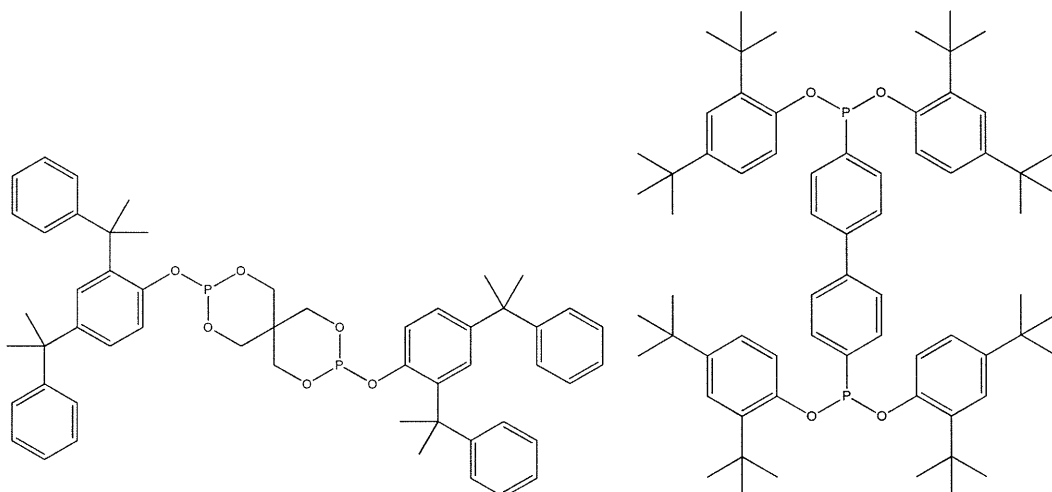
## 【化 5】



20



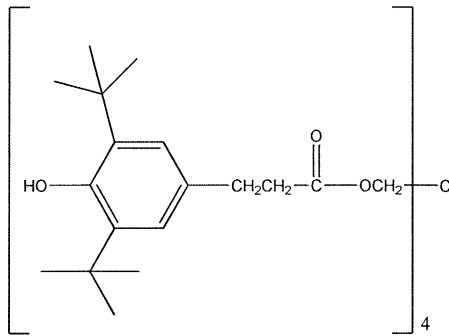
30



40

及びそれらの混合物からなる群から選択される。更により好ましくは、酸化防止剤は、

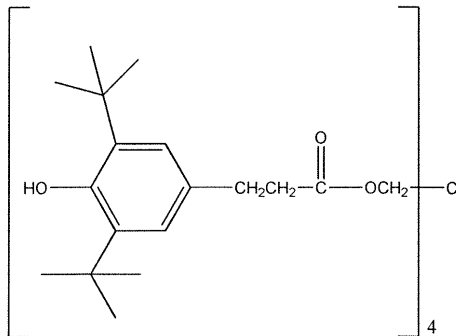
## 【化 6】



10

並びに、

## 【化 7】



20

及び一つ以上の他の酸化防止剤の混合物からなる群から選択される。

## 【0042】

好ましくは、本発明の共重合体組成物に含まれる酸化防止剤（又は酸化防止剤の混合物）は、平均分子量 358 g/mol 以上である。より好ましくは、本発明の共重合体組成物に含まれる酸化防止剤（又は酸化防止剤の混合物）は、平均分子量 600 g/mol 以上である。最も好ましくは、本発明の共重合体組成物に含まれる酸化防止剤（又は酸化防止剤の混合物）は、平均分子量 1,000 g/mol 以上である。

## 【0043】

好ましくは、本発明の共重合体組成物に含まれる酸化防止剤（又は酸化防止剤の混合物）は、> 400 の 760 mmHg (101.3 kPa) で測定された平均沸点温度を有する。より好ましくは、本発明の共重合体組成物に含まれる酸化防止剤（又は酸化防止剤の混合物）は、> 500 の 760 mmHg (101.3 kPa) で測定された平均沸点温度を有する。更に好ましくは、本発明の共重合体組成物に含まれる酸化防止剤（又は酸化防止剤の混合物）は、> 700 の 760 mmHg (101.3 kPa) で測定された平均沸点温度を有する。更にまた好ましくは、本発明の共重合体組成物に含まれる酸化防止剤（又は酸化防止剤の混合物）は、> 800 の 760 mmHg (101.3 kPa) で測定された平均沸点温度を有する。最も好ましくは、本発明の共重合体組成物に含まれる酸化防止剤（又は酸化防止剤の混合物）は、> 1,000 の 760 mmHg (101.3 kPa) で測定された平均沸点温度を有する。

30

40

## 【0044】

本発明の共重合体組成物は、必要に応じて、更に、溶媒を含む。溶媒は、動的光散乱により測定される、50 nm未満の平均流体力学直径を有する、粒子又は凝集体にブロック共重合体を分散することができる液体を含む。好ましくは、使用される溶媒は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、エトキシエチルプロピオネート、アニソール、乳酸エチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、アミルアセテート、γ-ブチロラクトン（GBL）、n-メチルピロリドン（NMP）及びトルエンから選択される。より好ましくは、使用される溶媒は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）及びトルエンから選択される。最も好ましくは、使用される

50

溶媒はトルエンである。

【 0 0 4 5 】

本発明の共重合体組成物は、必要に応じて、更に、添加剤を含む。添加剤は、追加のポリマー（ホモポリマー及びランダム共重合体を含む）、界面活性剤、光酸発生剤、熱酸発生剤、消光剤、硬化剤、接着促進剤、溶解速度調整剤、光硬化剤、光増感剤、酸増幅剤、可塑剤、配向制御剤及び架橋剤を含む。本発明の共重合体組成物中で使用するための好ましい添加剤は、界面活性剤を含む。

【 0 0 4 6 】

本発明の方法は、好ましくは、基板を提供することと、本発明の共重合体組成物を提供することと、共重合体組成物の膜を基板に塗布すること、任意に該膜をベーキングすることと、該膜をアニールすること、ポリ（アクリレート）ドメイン及びポリ（シリルアクリレート）ドメインのパターンを残すことと、アニールした膜を処理して該アニールした膜からポリ（アクリレート）ドメインを除去して、該アニールした基板中のポリ（シリルアクリレート）を  $\text{SiO}_x$  に変えることとを含む。

【 0 0 4 7 】

本発明の方法で使用される基板は、本発明の共重合体組成物で覆われることが可能な表面を有する任意の基板を含む。好ましい基板は、層基板を含む。好ましい基板としては、シリコン含有基板（例えば、ガラス；二酸化ケイ素；窒化ケイ素；酸窒化シリコン；シリコンウエハ、シリコンウエハ断片、シリコンオンインシュレータ基板、シリコンオンサファイヤ基板、ベース半導体基盤上のシリコンのエピタキシャル層、シリコンゲルマニウム基板などを含有するシリコン）；プラスチック；金属類（例えば銅、ルテニウム、金、プラチナ、アルミニウム、チタン及び合金）；窒化チタン；及び非シリコン含有半導基板（例えば、非シリコン含有ウエハ断片、非シリコン含有ウエハ、ゲルマニウム、ガリウム砒素及びリン化インジウム）が挙げられる。最も好ましい基板は、シリコン含有基板である。

【 0 0 4 8 】

本発明の共重合体組成物で被覆される基板の表面は、本発明の共重抗体組成物が塗布される前に、介在材で前処理されてもよい。好ましくは、ブロック共重合体と基板との間の接着を増強するために、ブロック共重合体と基板との間の前処理材は、本発明の共重合体組成物中の基板の表面とブロック共重合体との間に介在させる結束層のように作用する。好ましくは、介在材は、撮像層及び配向制御層から選択される層を形成する。

【 0 0 4 9 】

本発明の方法での使用に適している撮像層は、例えば、パターン化又は選択的に活性化されることができる任意のタイプの材料を含む。そのような材料としては、例えば、ポリマーブラシ並びにシラン化合物及びシロキサン化合物の自己組織化単分子膜が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

本発明の方法での使用に適している配向制御層は、中性及び非中性配向制御層を含む。すなわち、配向制御層は、ポリ（アクリレート）ドメイン又はポリ（シリルアクリレート）ドメインのうちの 1 つによって優先的に湿らされる本発明の共重合体組成物において基板の表面とブロック共重合体との間に界面、すなわち、非中性配向制御層を形成することができる。中性配向制御層は、ポリ（アクリレート）及びポリ（シリルアクリレート）の両方によって同じように湿らされる本発明の共重合体組成物中の基板表面とブロック共重合体との間に界面を形成する層をいう。中性配向制御層は、好ましくは、アクリレートモノマー及びシリルアクリレートモノマー（例えば、ポリ（メチルメタクリレート）-  $r$  -（トリメチルシリル）メチルメタクリレート）-  $\text{OH}$ ）の両方の残基を含むランダム共重合体を鑄造することによって作製される膜を含む。

【 0 0 5 1 】

好ましくは、共重抗体組成物中のブロック共重合体の誘導自己組織化を促進するために、本発明の共重合体組成物を堆積する前に基板の前処理を行う。具体的には、該処理は、ブロック共重合体膜の誘導自己組織化で用いられる従来の 2 つの方法、すなわちグラフォ

10

20

30

40

50

エピタクシー及びケミカルエピタクシーのうちの1つを促進することができる。グラフォ  
エピタクシーでは、基板の表面は、ブロック共重合体中のブロックの自己組織化を方向づ  
けるよう作用するトポグラフィ特徴（例えば溝、孔）を用いて該基板表面を事前パターン  
化する。

【0052】

ケミカルエピタクシーでは、基板の表面は、構成パターンを示す膜で処理され、構成パ  
ターンの種々の部分間の親和性は、ポリ（アクリレート）及びポリ（シリルアクリレート）  
に対して異なる。この化学親和性の差は、共重合体組成物中のブロック共重合体の誘導  
自己組織化を促進するよう作用する。

【0053】

好ましくは、介在層は、スピンコーティング、浸漬コーティング、ロールコーティング  
、スプレーコーティング及びスプレーラミネーティング（スピンコーティングが最も好まし  
い）から選択される方法を用いて基板上に形成される。基板の表面に介在層を形成する  
材料を塗布した後、いかなる残留溶媒も除去するために、該材料はさらに処理されてもよ  
い。好ましくは、介在層は、高温（例えば、70～340）で少なくとも10秒から  
5分間ベーキングされて、該介在層からいかなる残留溶媒も除去される。好ましくは、ベ  
ーキングした介在層は、結合していないいかなる残留介在層材を基板表面から除去するこ  
とができる溶媒で洗い流し、次いで高温（例えば70～340）で少なくとも10秒から  
5分間再度ベーキングして、いかなる残留溶媒も除去する。

【0054】

本発明の共重合体組成物の膜を本発明の方法で基板に塗布することは、好ましくは、ス  
ピンコーティング、浸漬コーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング及び  
スプレーラミネーティング（スピンコーティングが最も好ましい）から選択される方法  
を用いて基板上に共重合体組成物を堆積することを含む。共重合体組成物を基板に塗布し  
た後、いかなる残留溶媒も除去するために、堆積した共重合体組成物はさらに処理されて  
もよい。好ましくは、堆積した共重合体組成物は、高温（例えば、70～340）で少  
なくとも10秒から5分間ベーキングされて、共重合体組成物の堆積膜からいかなる残留  
溶媒も除去される。

【0055】

堆積膜のアニーリングは、任意のアニーリング技法、例えば、熱アニーリング、熱勾配  
アニーリング、及び溶媒蒸気アニーリングによって行われ得る。好ましくは、堆積膜は熱  
アニーリング技法を用いてアニールされる。より好ましくは、堆積膜は熱アニーリング技  
法を用いてアニールされ、該堆積膜は200～340（より好ましくは、200～300  
、最も好ましくは225～300）の温度で0.5分間から2日間（より好ましく  
は0.5分間から2時間、さらに好ましくは0.5分間から0.5時間）加熱される。好  
ましくは、該堆積膜は、熱アニーリング技法を用いて気体雰囲気下でアニールされ、該気  
体雰囲気は、20重量%酸素を含有する雰囲気及び20重量%酸素を含有する雰囲気  
から選択される。より好ましくは、該堆積膜は、熱アニーリング技法を用いて気体雰  
囲気下でアニールされ、該気体雰囲気は、窒素ガス雰囲気及びアルゴンガス雰  
囲気から選択され、該気体雰囲気は、150ppm（より好ましくは10ppm、さらに好ましくは  
7.5ppm、さらに好ましくは6.5ppm、最も好ましくは5ppm）の酸素  
濃度を有する。最も好ましくは、該堆積膜は、100ppm（好ましくは7.5ppm、より好ましくは  
6.5ppm、最も好ましくは5ppm）の酸素濃度を有する窒  
素ガス雰囲気下で熱アニールされる。

【0056】

本発明の方法では、アニールされた膜は、該アニールされた膜中のポリ（アクリレート）  
ドメインを除去し、次いで該アニールされた膜中のポリ（シリルアクリレート）ドメイ  
ンを $\text{SiO}_x$ に変えるよう処理され、複数のボイド（すなわち、基板表面に垂直な溝形ボ  
イド、基板表面に垂直な対称軸を有する円筒孔、基板表面に垂直な対称軸を有する複数  
の円筒状の $\text{SiO}_x$ 柱）を有する生成物膜を与える。この処理は、アニールされた膜からボ

10

20

30

40

50

リ（アクリレート）ドメインの除去及びポリ（シリルアクリレート）ドメインの $\text{SiO}_x$ への変換を促進するために、該膜中のポリ（シリルアクリレート）と比較して、ポリ（アクリレート）への反応差異を示す条件に該膜を曝すことを含む。好ましくは、該処理は、アニールされた膜の表面に形成されたいかなる濡れ層も除去するために、アニールされた膜をハロゲン含有プラズマ（例えば $\text{CF}_4$ ）に曝してもよく、それに続いてポリ（アクリレート）ドメインを除去して、ポリ（シリルアクリレート）ドメインを $\text{SiO}_x$ に変えるために、アニールされた膜を反応性プラズマ又は反応性イオンエッチング雰囲気に曝すことを含む。最も好ましくは、該処理は、アニールされた膜上に形成されたいかなる濡れ層も除去するために、アニールされた膜をハロゲン含有プラズマに曝し、次いでアニールされた膜を反応性プラズマ又は反応性イオンエッチング雰囲気に曝すことを含み、該雰囲気は、低圧イオン化の酸化気体（好ましくは $\text{O}_2$ ）から構成されるプラズマを含み、アニールされた膜中のポリ（アクリレート）は除去され、アニールされた膜中のポリ（シリルアクリレート）ドメインを $\text{SiO}_x$ に変える。

10

#### 【0057】

ここで、本発明の一部の実施形態を以下の実施例で詳細に説明することにする。

#### 【0058】

本明細書の実施例で使用する前に、以下の材料、すなわちテトラヒドロフラン（純度99.9%、Aldrichから入手可能）、スチレン（Aldrichから入手可能）及びシクロヘキサン（HPC Lグレード、Fischerから入手可能）を、A-2グレード活性アルミナを充填したカラムに通した。本明細書の実施例で使用する前に、以下の材料、すなわち1,1-ジフェニルエチレン（Aldrichから入手可能）及びメチルメタクリレート（MMA）を、塩基性アルミナを充填したカラムに通した。本明細書の実施例で使用した他のすべての材料は、市販されている材料であり、そのまま使用した。

20

#### 【0059】

本明細書の実施例で報告した膜厚は、NanoSpec/AFT2100膜厚測定具を用いて測定した。膜厚は、回折格子を通った白色光の干渉から決定された。膜厚を決定するために、「ポリイミド上のシリコン”Polyimide on Silicon”」と呼ばれる標準プログラムを用いて、成分波長（380～780nm）を分析した。堆積ブロック共重合体組成物及びブラシ層の膜厚は、1高分子層として一緒に測定された。報告した膜厚は、堆積ブロック共重合体組成物とブラシ層とを合わせた厚みである。

30

#### 【0060】

実施例で報告した数平均分子量（ $M_N$ ）、及び多分散値は、Agilent 1100シリーズ屈折率を備えたAgilent 1100シリーズLCシステム及びMiniDAWN光散乱検出器（Wyatt Technology Co.）上でゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって測定された。試料は、約1mg/mLの濃度のHPC LグレードのTHFに溶解させて、PLGel 300×7.5mmのC混合カラム（5mm、Polymer Laboratories, Inc.）2本を通して注入する前に、0.20µmシリンジフィルタを通して濾過させた。流速を1mL/分、温度を35で維持した。これらのカラムを、狭分子量PS標準（Easical PDS-2、Polymer Laboratories, Inc.）で校正した。

40

#### 【0061】

実施例で言及したプロトン核磁気共鳴（ $^1\text{H}$  NMR）分光測定結果は、Varian INOVA 400MHz NMR分光計で行った。重水素化クロロホルムを用いた。10秒の遅延時間を用いて、定量的統合のためにプロトンの完全な緩和を確実にした。化学シフトを、テトラメチルシランと比較して報告する。

#### 【0062】

実施例で述べた反応性イオンエッチングのすべてのステップで、PlasmaTherm 790i/反応イオンエッチングプラットフォームを使用した。

#### 【0063】

実施例で報告した膜の膜ピッチ、 $L_0$ は、ImageJ（パブリックドメイン、JAV

50



A ベースの画像処理プログラム) による膜の S E M S の画像解析を用いて測定した。空間較正を最初に行って、画像中のピクセルでの距離を所定の S E M 像用のナノメートルでの距離に変換した。膜ピッチを測定するために、複数の S i O<sub>x</sub> 円筒を横切って、及び円筒に対して垂直に 1 本の線を引いた。描画した線の長さを (n - 1) で分割することで、膜ピッチを較正した。n は描画した線が交差する S i O<sub>x</sub> 円筒の数である。

#### 【実施例】

##### 【0064】

##### 実施例 1 : ヒドロキシル基末端ポリスチレンブラシの作製

窒素雰囲気下で 2 リットルのガラス反応器にシクロヘキサン ( 1 , 5 0 0 g ) を加えた。次いで、スチレン ( 5 0 . 3 4 g ) を、カニユーレを介して該反応器に加えた。次いで、反応器内容物を 4 0 まで加熱した。次いで、s e c - ブチルリチウム ( 1 9 . 1 8 g ) を含むシクロヘキサンを 0 . 3 2 M の濃度まで希釈して、カニユーレを介して反応器に加えると、反応器内容物が黄色に変わった。反応器内容物を 3 0 分間攪拌した。次いで、反応器内容物を 3 0 まで冷却した。次いで、エチレンオキシド ( 0 . 7 3 g ) を反応器に移した。反応器内容物を 1 5 分間攪拌した。次いで H C I を含む 1 . 4 M メタノール溶液 2 0 m L を反応器に加えた。次いで、反応器中のポリマーを、ポリマー溶液 5 0 0 m L 対イソプロパノール 1 , 2 5 0 m L の割合でイソプロパノールに沈殿させることで、単離した。次いで、結果として生じた沈殿物を濾過して、6 0 の真空オープン中で一晚乾燥させて、ヒドロキシル基末端ポリスチレン生成物 4 2 g を得た。ヒドロキシル基末端ポリスチレン生成物は、7 . 4 k g / モルの数平均分子量 ( M<sub>N</sub> ) 及び 1 . 0 7 の多分散 ( P D ) を示した。

##### 【0065】

##### 比較実施例 C 1 : P S - b - P D M S ジブロック共重合体の作製

アルゴン雰囲気下で 5 0 0 m L の三口丸底反応器にシクロヘキサン ( 9 0 m L ) とスチレン ( 1 8 . 4 g ) を加えた。次いで、反応器内容物を 4 0 まで温めた。次いで、s e c - ブチルリチウムを含む 1 . 4 M シクロヘキサン溶液を 0 . 5 m L ショットで、カニユーレを介して反応器に迅速に加えると、反応器内容物は黄橙色に変わった。反応器内容物を 3 0 分間攪拌させておいた。次いで、反応器内容物のごく一部を反応器から取り出し、形成されたポリスチレンブロックのゲル浸透クロマトグラフィー分析用の無水メタノールを含有する丸底小フラスコに加えた。次に、2 , 2 , 5 , 5 - テトラメチルジシラフラン ( 3 3 7 m g ) を反応器に加えた。前述の橙色は、ゆっくりと薄くなり始めた。1 時間後、反応器内容物はわずかな黄色になった。次いで、新たに昇華したヘキサメチルシクロトリシロキサン ( 1 0 . 1 g ) を、カニユーレを介して反応器に移した。反応器内容物が無色になるまで、反応器内容物を 1 . 5 時間反応させておいた。次いで、乾燥テトラヒドロフラン ( 9 0 m L ) を反応器に加えて、反応を 3 . 2 5 時間、進行させておいた。次いで、クロロトリメチルシラン ( 1 m L ) を反応器に加えて、反応をクエンチした。生成物を、5 0 0 m L のメタノールに沈殿させて、濾過することによって単離した。さらなるメタノールで洗浄した後、該ポリマーを塩化メチレン 1 5 0 m L に再溶解させて、脱イオン水で 3 回洗浄し、次いで 5 0 0 m L のメタノールに再沈殿させた。次いで、該ポリマーを濾過して、7 0 の真空オープンで一晚乾燥させて、2 2 . 1 g を得た。ポリ ( スチレン ) - b - ポリ ( ジメチルシロキサン ) ブロック共重合体 ( 「 P S - b - P D M S 」 ) 生成物は、3 5 . 8 k g / モルの数平均分子量 ( M<sub>N</sub> ) 、1 . 0 1 の多分散 ( P D ) 、及び 2 5 . 0 重量 % P D M S 含有量を示した ( <sup>1</sup> H N M R で決定した ) 。

##### 【0066】

##### 実施例 2 : P M M A - b - P T M S M M A ジブロック共重合体の作製

アルゴン雰囲気下で 5 0 0 m L の三口丸底反応器にテトラヒドロフラン ( 「 T H F 」 ) ( 1 1 3 g ) を加えた。次いで、この T H F を反応器中で - 7 8 まで冷却した。次いで、反応器内容物が淡黄色を持続的に示すまで該反応器内容物を s e c - ブチルリチウムを含む 0 . 3 6 M シクロヘキサン溶液で滴定した。次いで、反応器内容物を 3 0 まで温めて、内容物の色が完全に消えるまで 3 0 で維持した ( およそ 1 0 ~ 1 5 分間 ) 。次い

で、シクロヘキサン ( 2 . 2 7 8 g ) に希釈した 1 , 1 - ジフェニルエチレン ( 0 . 1 1 6 g ) を、カニユーレを介して反応器に移した。次いで、反応器内容物を - 7 8 まで冷却した。次いで、シクロヘキサンで 0 . 0 6 5 M まで希釈した *sec* - ブチルリチウム ( 6 . 1 5 g ) を、カニユーレを介して反応器に迅速に加えると、反応器内容物が濃いルビーレッドに変わった。反応器内容物を 1 0 分間攪拌させておいた。次いで、メチルメタクリレート ( 1 1 . 5 3 g ) を含むシクロヘキサン ( 5 . 3 1 g ) を、カニユーレを介して反応器に移すと、反応器内容物の色が消えた。メチルメタクリレートを反応器に添加すると 1 分以内に反応器内容物は 2 1 の温度上昇を示した。次いで、反応器内容物を冷却して - 7 8 まで戻して、反応器内容物をさらに 6 0 分間攪拌させておいた。次いで、形成されたポリメチルメタクリレート ( 「 P M M A 」 ) ブロックのゲル浸透クロマトグラフィー分析用に反応器内容のごく一部を反応器から取り出した。次いで、シクロヘキサン ( 4 . 8 6 g ) に希釈した ( トリメチルシリル ) メチルメタクリレート ( 「 T M S M M A 」 ) ( 4 . 5 2 g ) を、カニユーレを介して反応器に移した。 T M S M M A を反応器に添加して 2 分以内に、反応器内容物を - 6 9 まで温めてから、冷却して - 7 8 まで戻した。反応器内容物をさらに 2 . 5 時間攪拌し、その後、無水メタノールを反応器に添加することで反応をクエンチした。次いで、反応器内容物を 1 リットルのメタノールに沈殿させた。固形生成物を減圧濾過によって収集した。さらなるメタノールで洗浄した後に、該ポリマーを 1 5 0 m L の塩化メチレンに再溶解させ、脱イオン水で 2 回洗浄し、次いで、1 リットルのメタノールに再沈殿させた。次いで、該ポリマーを濾過して、6 0 の真空オーブンで一晩乾燥させて、1 5 . 1 g を得た。生成物ポリ ( メチルメタクリレート ) - b - ポリ ( トリメチルシリル ) メチルメタクリレートブロック共重合体 ( 「 P M M A - b - P T M S M M A 」 ) は、3 1 . 4 k g / モルの重量平均分子量 (  $M_w$  ) 、1 . 2 1 の多分散 ( P D ) 、及び 3 0 重量 % ポリ ( トリメチルシリル ) メチルメタクリレート含有量を示した (  $^1H$  N M R で決定した ) 。

【 0 0 6 7 】

### 実施例 3 : P M M A - b - P T M S M M A ジブロック共重合体の作製

アルゴン雰囲気下で 5 0 0 m L の三口丸底反応器にテトラヒドロフラン ( 「 T H F 」 ) ( 1 4 2 g ) を加えた。次いで、T H F を反応器中で - 7 8 まで冷却した。次いで、反応器内容物が淡黄色を持続的に示すまで該反応器内容物を *sec* - ブチルリチウムを含む 0 . 3 6 M シクロヘキサン溶液で滴定した。次いで、反応器内容物を 3 0 まで温めて、内容物の色が完全に消えるまで 3 0 で維持した ( およそ 1 0 ~ 1 5 分間 ) 。次いで、シクロヘキサン ( 1 . 6 3 g ) に希釈した 1 , 1 - ジフェニルエチレン ( 0 . 0 8 6 g ) を、カニユーレを介して反応器に移した。次いで、反応器内容物を - 7 8 まで冷却した。次いで、シクロヘキサンで 0 . 0 6 5 M まで希釈した *sec* - ブチルリチウム ( 4 . 5 g ) を、カニユーレを介して反応器に迅速に加えると、反応器内容物が濃いルビーレッドに変わった。反応器内容物を 2 1 分間攪拌させておいた。次いで、メチルメタクリレート ( 1 1 . 5 g ) を含むシクロヘキサン ( 1 7 . 8 1 g ) を、カニユーレを介して反応器に移すと、反応器内容物の色が消えた。メチルメタクリレートを反応器に添加すると 1 分以内に反応器内容物は 1 5 ~ 2 0 の温度上昇を示した。次いで、反応器内容物を冷却して - 7 8 まで戻して、反応器内容物をさらに 3 0 分間攪拌させておいた。次いで、形成されたポリメチルメタクリレート ( 「 P M M A 」 ) ブロックのゲル浸透クロマトグラフィー分析用に反応器内容のごく一部を反応器から取り出した。次いで、シクロヘキサン ( 1 0 . 2 6 g ) に希釈した ( トリメチルシリル ) メチルメタクリレート ( 「 T M S M M A 」 ) ( 4 . 2 7 g ) を、カニユーレを介して反応器に移した。 T M S M M A を反応器に添加して 2 分以内に反応器内容物を - 7 0 まで温めてから、冷却して - 7 8 まで戻した。反応器内容物をさらに 3 . 7 5 時間攪拌し、その後、無水メタノールを反応器に添加することで反応をクエンチした。次いで、反応器内容物を 1 リットルのメタノールに沈殿させた。固形生成物を減圧濾過によって収集した。さらなるメタノールで洗浄した後に、該ポリマーを 1 5 0 m L の塩化メチレンで再溶解させ、脱イオン水で 2 回洗浄し、次いで、1 リットルのメタノールに再沈殿させた。次いで、該ポリマーを濾過して、6 0 の真空オー

ブンで一晩乾燥させて、15.1 gを得た。生成物ポリ(メチルメタクリレート)-b-ポリ(トリメチルシリル)メチルメタクリレートブロック共重合体(「PMMA-b-PTMSMMA」)は、42.0 kg/モルの重量平均分子量( $M_w$ )、1.18の多分散(PD)、及び28重量%ポリ(トリメチルシリル)メチルメタクリレート含有量を示した( $^1\text{H}$  NMRで決定した)。

【0068】

#### 実施例4：基板の作製

自然酸化物層を有するシリコンウエハから小片(1"×1")を切断することによって基板を作製した。実施例1に従って作製したヒドロキシル基末端ポリスチレンブラシをトルエンに溶解させて、1.5重量%ブラシ溶液を形成した。次いで、該ブラシ溶液を3,000 rpmで1分間、各基板上にスピコートした。次いで、該基板を150 に設定したホットプレート上に1分間置くことによって堆積ブラシ層をベーキングした。次いで、窒素雰囲気下で、250 に設定した別のホットプレート上に20分間該基板を置くことによって堆積ブラシ層をアニールした。次いで、該基板基質を室温まで冷却した。次いで、該基板をトルエンに1分間浸漬した。次いで、該基板を3,000 rpmで1分間スピ乾燥させた。次いで、110 に設定したホットプレート上に該基板を1分間置き、次いで、使用するまで窒素中で保管した。

【0069】

#### 比較実施例F1：膜堆積-自己組織化

比較実施例C1に従って作製したPS-b-PDMSブロック共重合体をプロピレングリコールメチルエーテルアセタート(「PGMEA」)(Dowanol(登録商標)PMMA、The Dow Chemical Companyから入手可能)に溶解させて、1.6重量%溶液を形成した。次いで、該溶液を0.2 µmのWhatmanシリンジフィルタを通して手動で濾過した。次いで、実施例4に従って作製した基板のポリスチレンブラシ表面上に濾過溶液を2,370 rpmでスピコートして、41.5 nmのPS-b-PDMS膜を形成した。次いで、150 に設定したホットプレート上に該基板を1分間置いて、該膜をベーキングした。次いで、50 psig窒素下で、250 に設定した別のホットプレート上に1時間、該基板を置いて、PS-b-PDMS膜をアニールした。

【0070】

PDMSの表面濡れ層が、アニールした膜上の大気と膜の界面で形成された。次いで、堆積PS-b-PDMS膜のブロック共重合体の形態を明らかにするために、アニールした膜を2つの連続した反応性イオンエッチング(RIE)ステップを用いて処理した。最初に、短いCF<sub>4</sub>プラズマ(10 mT、50 W)RIE処理(プラズマ安定化後8秒)を用いて(PD)MSの表面濡れ層を除去した。次に、O<sub>2</sub>プラズマRIE処理(プラズマ安定化後25秒)を用いて、ポリスチレンドメインを除去して(PD)MSドメインをSiO<sub>x</sub>に変えた。

【0071】

次いで、プラズマ処理膜をHitachi製S-4500走査型電子顕微鏡(SEM)及び二次電子検出器を共に用いる走査電子顕微鏡法によって検査した。カーボン両面テープを用いて試験試料をSEMステージに取り付け、分析の前に窒素を吹き付けることによって清浄した。試験試料の画像は、50,000倍率で、4と8の間の作動距離で収集した。該膜は、32.0 nmピッチを示した。

【0072】

#### 比較実施例F2：膜堆積-自己組織化

実施例2に従って作製したPMMA-b-PTMSMMAブロック共重合体をプロピレングリコールメチルエーテルアセタート(PGMEA)に溶解させて、1.2重量%溶液を形成した。次いで、該溶液を0.2 µmのWhatmanシリンジフィルタを通して手動で濾過した。次いで、実施例4に従って作製した基板のポリスチレンブラシ表面上に濾過溶液をスピコートして、PMMA-b-PTMSMMA膜を形成した。次いで、15

0 に設定したホットプレート上に該基板を1分間置いて、該膜をベーキングした。次いで、空気下で、290 に設定した別のホットプレート上に2分間、該基板を置いた。

【0073】

PTMSMMAの表面濡れ層が、アニールした膜上の大気と膜の界面で形成された。次いで、堆積PMMA-b-PTMSMMA膜のブロック共重合体の形態を明らかにするために、アニールした膜を2つの連続した反応性イオンエッチング(RIE)ステップを用いて処理した。最初に、短いCF<sub>4</sub>プラズマ(10mT、50W)RIE処理(プラズマ安定化後8秒)を用いて、PTMSMMAの表面濡れ層を除去した。次いで、O<sub>2</sub>プラズマRIE処理(プラズマ安定化後25秒)を用いて、ポリ(メチルメタクリレート)ドメインを除去して、PTMSMMAドメインをSiO<sub>x</sub>に変えた。

10

【0074】

次いで、プラズマ処理生成膜をHitachi製S-4500走査型電子顕微鏡(SEM)及び二次電子検出器を共に用いる走査電子顕微鏡法によって検査した。カーボン両面テープを用いて試験試料をSEMステージに取り付け、分析の前に窒素を吹き付けることによって清浄した。試験試料の画像は、50,000倍率で、4と8の間の作動距離で収集した。該生成膜は、36.3nmピッチを示した。

【0075】

#### 実施例5：膜堆積 - 自己組織化

実施例2に従って作製したPMMA-b-PTMSMMAブロック共重合体の及び5重量%の酸化防止剤ペンタエリトリートルテトラキス(3-(3,5-ジブチル-ターシャルブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート)(商品名IRGANOX(登録商標)1010でBASFから入手可能)の調合物をプロピレングリコールメチルエーテルアセタート(PGMEA)に溶解させて1.2重量%溶液を形成した。次いで、該溶液を0.2µmのWhatmanシリンジフィルタを通して手動で濾過した。次いで、実施例4に従って作製した基板のポリスチレンブラシ表面上に濾過溶液をスピンコートして、PMMA-b-PTMSMMA膜を形成した。次いで、150 に設定したホットプレート上に該基板を1分間置いて、該膜をベーキングした。次いで、空気下で、290 に設定した別のホットプレート上に2分間、該基板を置いた。

20

【0076】

PTMSMMAの表面濡れ層が、アニールした膜上の雰囲気と膜の界面で形成された。次いで、堆積PMMA-b-PTMSMMA膜のブロック共重合体の形態を明らかにするために、アニールした膜を2つの連続した反応性イオンエッチング(RIE)ステップを用いて処理した。最初に、短いCF<sub>4</sub>プラズマ(10mT、50W)RIE処理(プラズマ安定化後8秒)を用いて、PTMSMMAの表面濡れ層を除去した。次に、O<sub>2</sub>プラズマRIE処理(プラズマ安定化後25秒)を用いて、ポリ(メチルメタクリレート)ドメインを除去して、PTMSMMAドメインをSiO<sub>x</sub>に変えた。

30

【0077】

次いで、プラズマ処理生成膜をHitachi製S-4500走査型電子顕微鏡(SEM)及び二次電子検出器を共に用いる走査電子顕微鏡法によって検査した。カーボン両面テープを用いて試験試料をSEMステージに取り付け、分析の前に窒素を吹き付けることによって清浄した。試験試料の画像は、50,000倍率で、4と8の間の作動距離で収集した。該生成膜は、35.7nmピッチを示し、酸化防止剤の濃度の上昇による明らかな有害な影響は認められなかった。

40

## フロントページの続き

- (74)代理人 110000589  
特許業務法人センダ国際特許事務所
- (72)発明者 ピーター・トレフォナス  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02053 メドウェー サマーヒル・ロード 40
- (72)発明者 フィリップ・フスタッド  
アメリカ合衆国 テキサス州 77578 マンヴェル ローズ・ウォーター・コート 3618
- (72)発明者 シンウ・グ  
アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン 127 プランテーション・ドライブ・ウエスト 1602
- (72)発明者 エリン・フォーゲル  
アメリカ合衆国 ミシガン州 48640 ミッドランド ナコマ・ドライブ 617
- (72)発明者 ベイリー・ギンズバーグ  
アメリカ合衆国 ミシガン州 48640 ミッドランド リヴィア・ストリート 116
- (72)発明者 シー・ウェイ・チャン  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01760 ナティック スピーン・ストリート 325  
アパートメント 918
- (72)発明者 ダニエル・マリー  
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド マウント・バーノン・ドライブ 2902

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 特表平04-506679(JP,A)  
特開2004-078223(JP,A)  
特開2004-258380(JP,A)  
特開2007-266392(JP,A)  
特開2008-036491(JP,A)  
特表2008-520450(JP,A)  
特表2009-520074(JP,A)  
特開2010-144120(JP,A)  
C. Bressy et al., Poly(trialkylsilyl methacrylate)s: A family of hydrolysable polymers with tuneable erosion profiles, Polymer Degradation and Stability, 2010年, 95, 1260-1268  
R. L. Bruce et al., Molecular structure effects on dry etching behavior of Si-containing resists in oxygen plasma, J. Vac. Sci. Technol. B, American Vacuum Society, 2010年 7月 6日, 28(4), 751-757

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 251/00 - 283/00  
C08F 283/02 - 289/00  
C08F 291/00 - 297/08  
C08L 53/00 - 53/02  
H01L 21/30, 21/302, 21/46, 21/461  
G03F 7/00 - 7/18