(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-542426
(P2024-542426A)
(43)公表日　令和6年11月15日(2024.11.15)

(51)国際特許分類	FI	テーマコード（参考）
C08F 220/30 (2006.01)	C08F 220/30	4J100

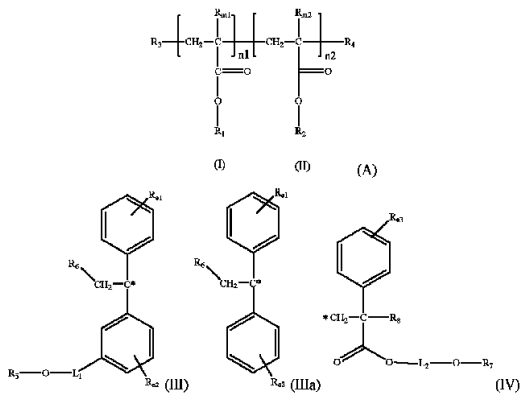
審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全100頁）

(21)出願番号　特願2024-527522(P2024-527522)
(86)(22)出願日　令和4年11月10日(2022.11.10)
(85)翻訳文提出日　令和6年5月29日(2024.5.29)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/081410
(87)国際公開番号　WO2023/083933
(87)国際公開日　令和5年5月19日(2023.5.19)
(31)優先権主張番号　63/263,973
(32)優先日　令和3年11月12日(2021.11.12)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　591032596
メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
Ｍｅｒｃｋ Ｐａｔｅｎｔ Ｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ ｍｉｔ ｂｅｓｃｈｒａｅｎｋｔｅｒ Ｈａｆｔｕｎｇ
ドイツ連邦共和国 デー－６４２９３ ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ ２５０
Ｆｒａｎｋｆｕｒｔｅｒ Ｓｔｒ． ２５０，Ｄ－６４２９３ Ｄａｒｍｓｔａｄｔ，Ｆｅｄｅｒａｌ Ｒｅｐｕｂｌｉｃ ｏｆ Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎 光史
最終頁に続く

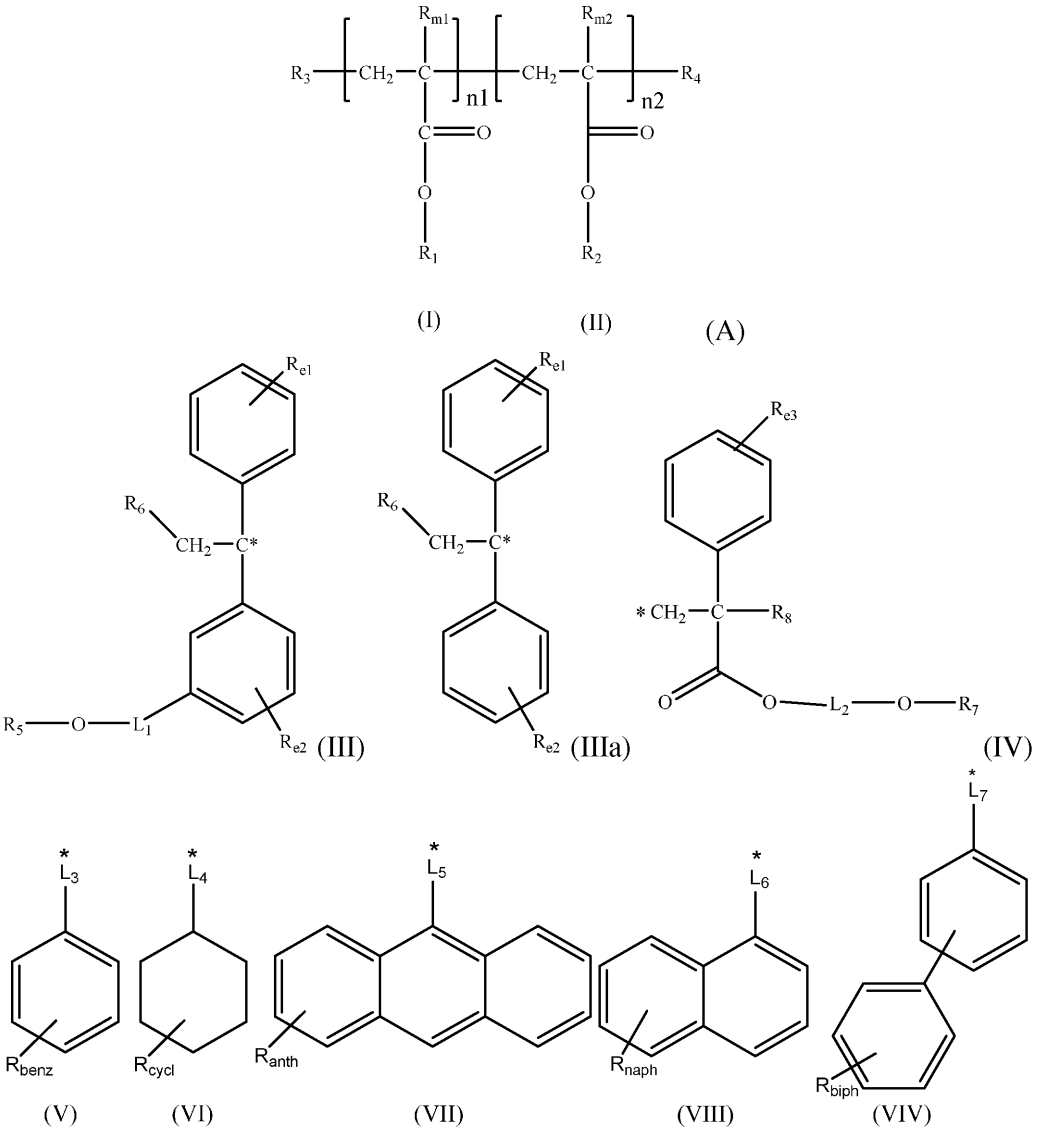
(54)【発明の名称】　ポリ（スチレン）及びポリ（メチルメタクリレート）含有セグメントを有するブロックコポリマーの自己集合のための調節可能な極性を有する中性ブラシ

(57)【要約】
本発明は、構造（Ｉ）の繰り返し単位、構造（ＩＩ）の繰り返し単位、二つの末端基Ｒ３及びＲ４を含む構造（Ａ）のランダムコポリマーに関し、但し、末端基Ｒ３は構造（ＩＩＩａ）の部分であり、Ｃ１～Ｃ８アルキルであるか、または構造（ＩＩＩ）の部分であり、末端基Ｒ４は、アニオン重合の停止から誘導される部分であり、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル、シラン、及びベンジル系部分からなる群から選択されるか、または構造（ＩＶ）の部分であり、及びＲ３及びＲ４は両方とも、同時には、それぞれ構造（ＩＩＩ）の部分及び構造（ＩＶ）の部分からは選択できず、及びＲ３が構造（ＩＩＩ）の部分であるか、またはＲ４が構造（ＩＶ）の部分である。また、本発明は、このコポリマー及び有機系スピンコート溶剤を含む組成物、及びＤＳＡプロセッシングで使用するグラフト化中性層を形成するためのこの組成物の使用に関する。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
構造（Ａ）のランダムコポリマーであって、
構造（Ｉ）の繰り返し単位、式中、R_{m1}はＣ１～Ｃ８アルキルであり、R_1は、構造（Ｖ）のベンジル含有部分であり、ここで、R_{benz}は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ４アルキル及びＣ１～Ｃ４アルコキシから個別に選択される置換基であり、L_3はＣ１～Ｃ４アルキレンであり、そして「＊」は、この繰り返し単位へのこの置換基の結合点を表し、そしてn_1は該コポリマー中でのこの繰り返し単位の数を示し、更に、この繰り返し単位のモル％は約４０モル％から約１００モル％までである；
構造（ＩＩ）の繰り返し単位、式中、R_{m2}はＣ１～Ｃ８アルキルであり、R_2は、Ｃ１～Ｃ２０線状アルキル、Ｃ３～Ｃ２０分岐状アルキル及びＣ５～Ｃ２０環状アルキル、構造（ＶＩ）のシクロヘキシルアルキレン部分、構造（ＶＩＩ）のアントラセニルアルキレン部分、構造（ＶＩＩＩ）のナフタレニルアルキレン部分、及び構造（ＩＶ）のビフェニル部分から選択される部分であり、ここで、L_4及びL_5は、独立して、Ｃ１～Ｃ４アルキレンから選択され、L_6及びL_7は、独立して、直接原子価結合またはＣ１～Ｃ４アルキレン部分から選択され、R_{cycl}、R_{anth}、R_{naph}、R_{biph}は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ４アルキル及びＣ１～Ｃ４アルコキシから個別に選択される置換基であり、n_2は、該コポリマー中のこの繰り返し単位の数を表し、更に、この繰り返し単位のモル％は約０モル％から約６０モル％までであり、及び更に、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の繰り返し単位の前記コポリマー中の繰り返し単位の全モル％は１００モル％である；
二つの末端基R_3及びR_4；
を含み、但し、
末端基R_3は、アニオン性開始剤から誘導され、及び構造（ＩＩＩａ）の部分であるかまたは構造（ＩＩＩ）の部分であり、式中、L_1はＣ１～Ｃ８アルキレンであり、そしてR_5は、Ｈ、アセタール保護基、またはトリアルキルシリル保護基であり、R_6はＣ１～Ｃ８アルキルであり、そしてR_{e1}及びR_{e2}は個別にＨ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、及びＣ１～Ｃ８アルコキシから選択され、そして「＊」は、構造（Ａ）の前記コポリマーへのこの末端基の結合点を表し、そして
R_4は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル（アルキル－Ｃ（＝Ｏ）－）、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル（（アルキル）$_3$Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル（（アルキル）$_2$ＨＳｉ）、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル－（（アルキル）H_2Ｓｉ－）、シラン（－H_3Ｓｉ－）、及びベンジル系部分からなる群から選択されるか、あるいは構造（ＩＶ）の部分であり、ここで、L_2はＣ２～Ｃ８アルキレンであり、そしてR_7は、Ｈ、アセタール保護基、またはトリアルキルシリル保護基であり、R_8は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル（アルキル－Ｃ（＝Ｏ）－）、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル（（アルキル）$_3$Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル（（アルキル）$_2$ＨＳｉ）、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル－（（アルキル）H_2Ｓｉ－）、シラン（－H_3Ｓｉ－）、及びベンジル系部分からなる群から選択され、そしてR_{e3}は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、及びＣ１～Ｃ８アルコキシから選択され、そして「＊」は、構造（Ａ）の前記コポリマーへの該末端基の結合点を表し、及び更に、
両R_3及びR_4は、それぞれ、構造（ＩＩＩ）の部分及び構造（ＩＶ）の部分から同時には選択することはできず、及び
R_3が構造（ＩＩＩ）の部分であるか、またはR_4が構造（ＩＶ）の部分である、
前記ランダムコポリマー。

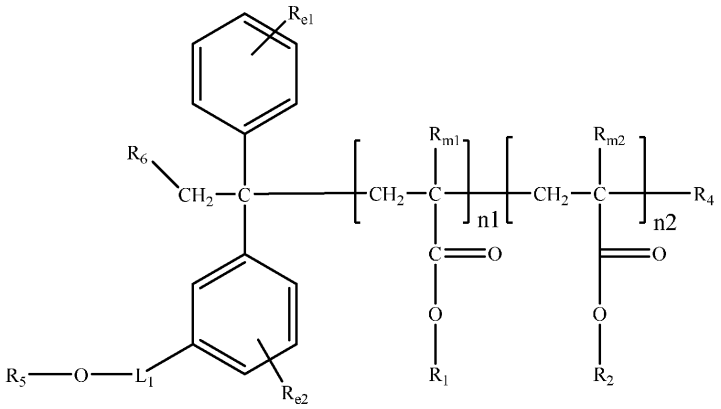
【化１】



【請求項２】

構造（Ａ－１）を有し、式中、Ｒ$_4$は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル（アルキル－Ｃ（＝Ｏ）－）、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル（（アルキル）$_3$Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル（（アルキル）$_2$ＨＳｉ）、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル－（（アルキル）Ｈ$_2$Ｓｉ－）、シラン（－Ｈ$_3$Ｓｉ－）、及びベンジル系部分からなる群から選択される、請求項１に記載のコポリマー。

【化２】

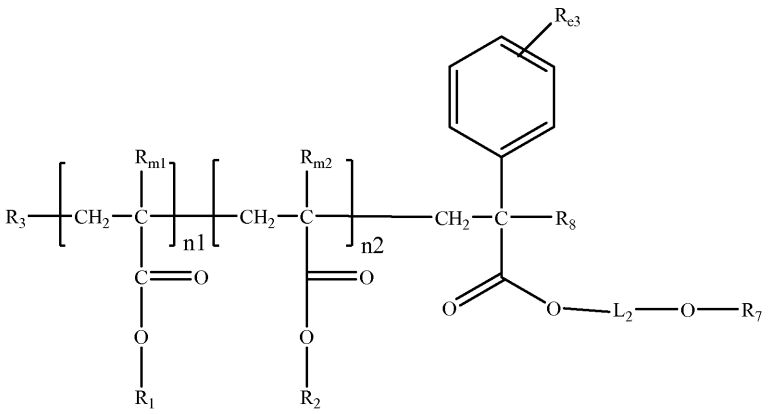


(I) (II) (A-1)

【請求項３】

構造（Ａ－２）を有し、式中、R_3は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル（アルキル－Ｃ（＝Ｏ）－）、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル（（アルキル）$_3$Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル（（アルキル）$_2$ＨＳｉ）、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル－（（アルキル）H_2Ｓｉ－）、シラン（－H_3Ｓｉ－）、及びベンジル系部分からなる群から選択される、請求項１に記載のコポリマー。

【化３】



(I) (II) (A-2)

【請求項４】

構造（Ｉ）の前記繰り返し単位が、繰り返し単位の１００モル％であり、及び構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が０モル％である、請求項１～３のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項５】

構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が存在する、請求項１～３のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項６】

構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、R_2がＣ１～Ｃ２０線状アルキルであるものである、請求項１～３及び５のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項７】

構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、R_2がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルであるものである、請求項１～３及び５のいずれか一つに記載のコポリマー。

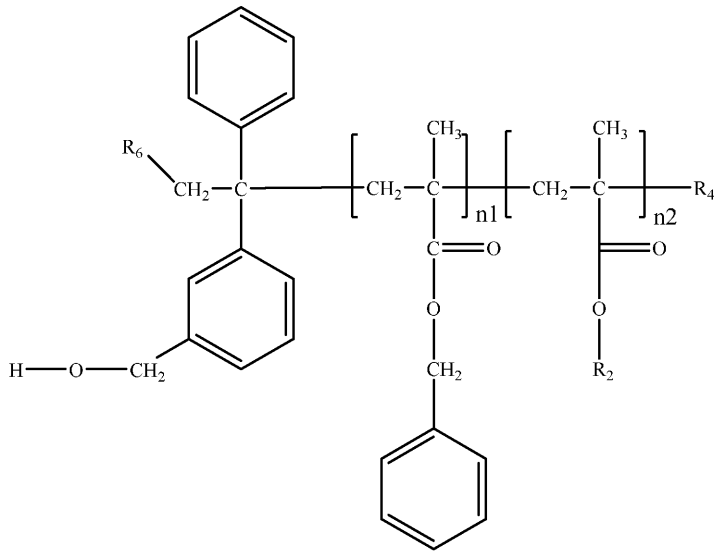
【請求項８】

構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、R_2がＣ５～Ｃ２０環状アルキルであるものであ

る、請求項１～３及び５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項９】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、R_2が、構造（ＶＩ）のシクロヘキシルアルキレン部分であるものである、請求項１～３及び５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１０】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、R_2が、構造（ＶＩＩ）のアントラセニルアルキレン部分であるものである、請求項１～３及び５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、R_2が、構造（ＶＩＩＩ）のナフタレニルアルキレン部分であるものである、請求項１～３及び５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１２】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、R_2が、構造（ＶＩＶ）のビフェニル部分であるものである、請求項１～３及び５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１３】
R_{m1}がＣ１～Ｃ４アルキルである、請求項１～１２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１４】
R_{m1}がメチルである、請求項１～１３のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１５】
R_{m2}がＣ１～Ｃ４アルキルである、請求項１～３、５～１４のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１６】
R_{m2}がメチルである、請求項１～３、５～１５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１７】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、L_1がＣ１～Ｃ２アルキレンである、請求項１～２、５～１６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１８】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、L_1がメチレンである、請求項１～２、５～１７のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１９】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_5がＨである、請求項１～２、５～１８のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２０】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_5がアセタール保護基である、請求項１～２、５～１８のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２１】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_5がトリアルキルシリル保護基である、請求項１～２、５～１８のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２２】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_6がＣ１～Ｃ６アルキルである、請求項１～２、５～２１のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２３】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_6がイソブチルである、請求項１～２、５～２１のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２４】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_{e1}がＨである、請求項１～２、５～２２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２５】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_{e1}がＣ１～Ｃ８アルキルである、請求項１～２、５～２２のいずれか一つに記載のコポリマー。

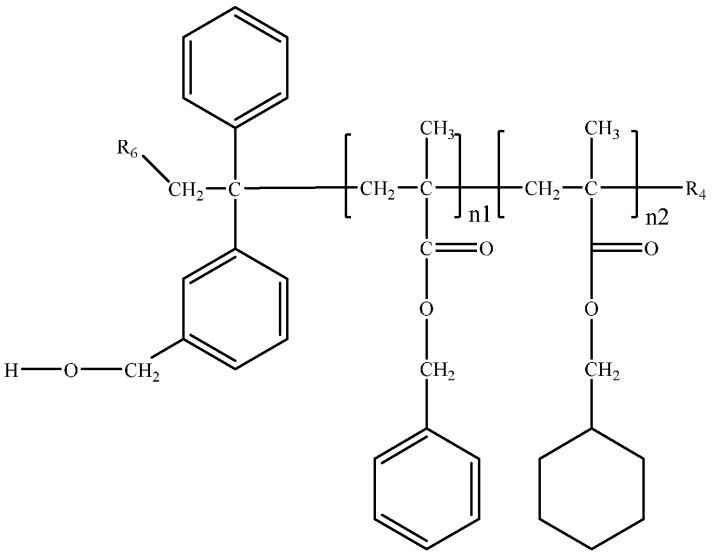
【請求項２６】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_{e1}がＣ１～Ｃ８アルコキシである、請求項１～２、５～２２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２７】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_{e2}がＨである、請求項１～２、５～２５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２８】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_{e2}がＣ１～Ｃ８アルキルである、請求項１～２、５～２５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２９】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_{e2}がＣ１～Ｃ８アルコキシである、請求項１～２、５～２５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３０】
R_{benz}がＨである、請求項１～２９のいずれか一つの記載のコポリマー。
【請求項３１】
R_{benz}がＣ１～Ｃ４アルキルである、請求項１～２９のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３２】
R_{benz}がＣ１～Ｃ４アルコキシである、請求項１～２９のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３３】
L_3がＣ１～Ｃ３アルキレンである、請求項１～３２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３４】
L_3がＣ１～Ｃ２アルキレンである、請求項１～３３のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３５】
L_3がエチレンである、請求項１～３３のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３６】
L_3がメチレンである、請求項１～３４のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３７】
構造（Ａ－３）を有する、請求項１、２及び５～１８のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化４】



(Ia) (II) (A-3)

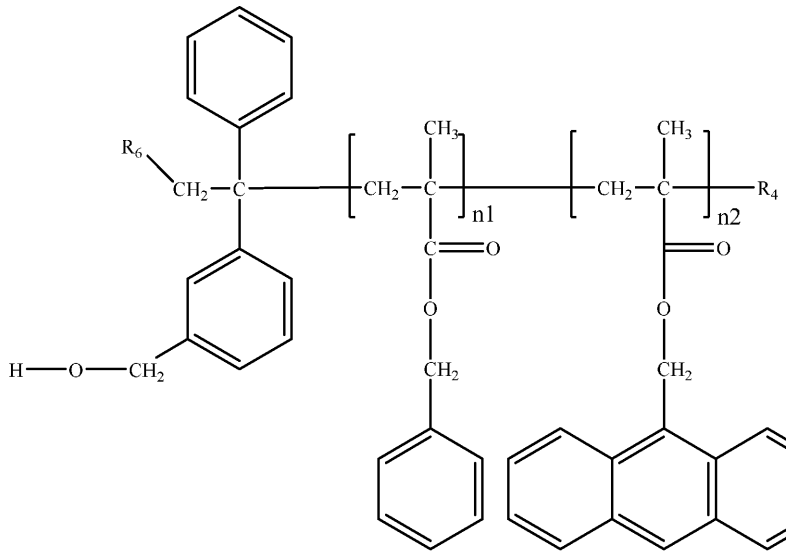
【請求項３８】
Ｒ$_2$がＣ１～Ｃ２０線状アルキルである、請求項３７に記載のコポリマー。
【請求項３９】
Ｒ$_2$がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである、請求項３７に記載のコポリマー。
【請求項４０】
Ｒ$_2$がＣ５～Ｃ２０環状アルキルである、請求項３７に記載のコポリマー。
【請求項４１】
構造（Ａ－３ａ）を有する、請求項３７に記載のコポリマー。
【化５】



(Ia) (IIa) (A-3a)

【請求項４２】
構造（Ａ－３ｂ）を有する、請求項３７に記載のコポリマー。

【化６】

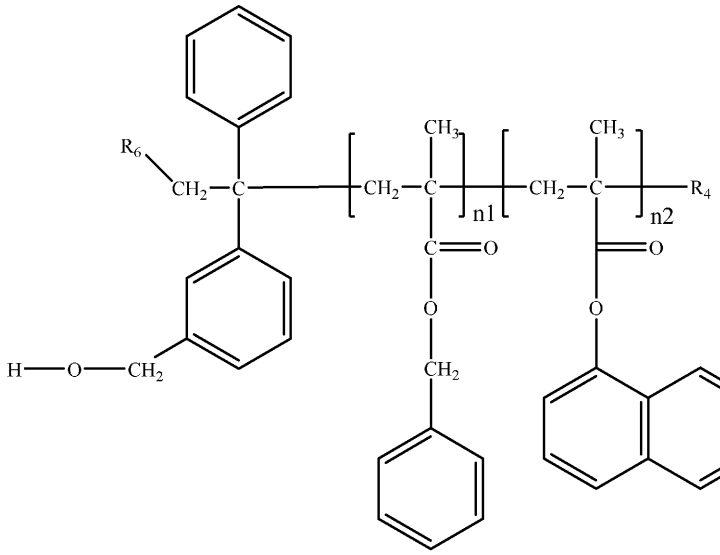


(Ia) (IIb) (A-3b)

【請求項４３】

構造（Ａ－３ｃ）を有する、請求項３７に記載のコポリマー。

【化７】

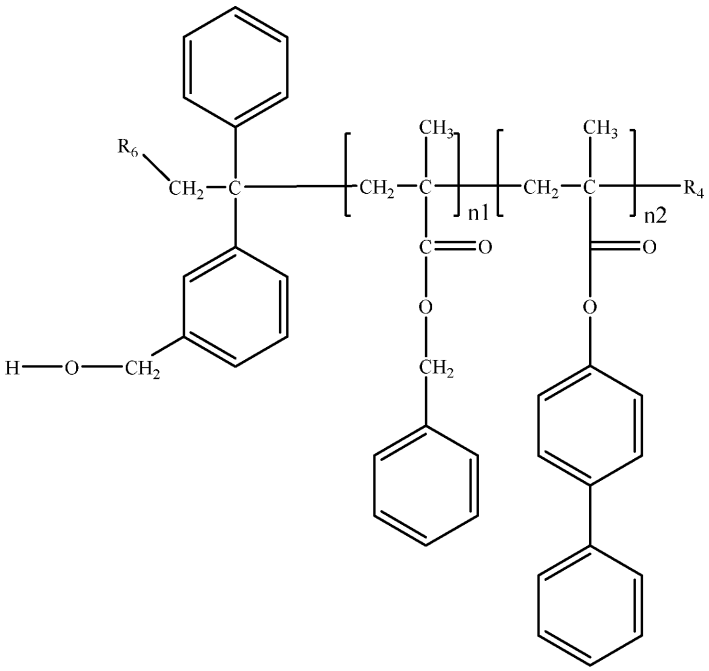


(Ia) (IIc) (A-3c)

【請求項４４】

構造（Ａ－３ｄ）を有する、請求項３７に記載のコポリマー。

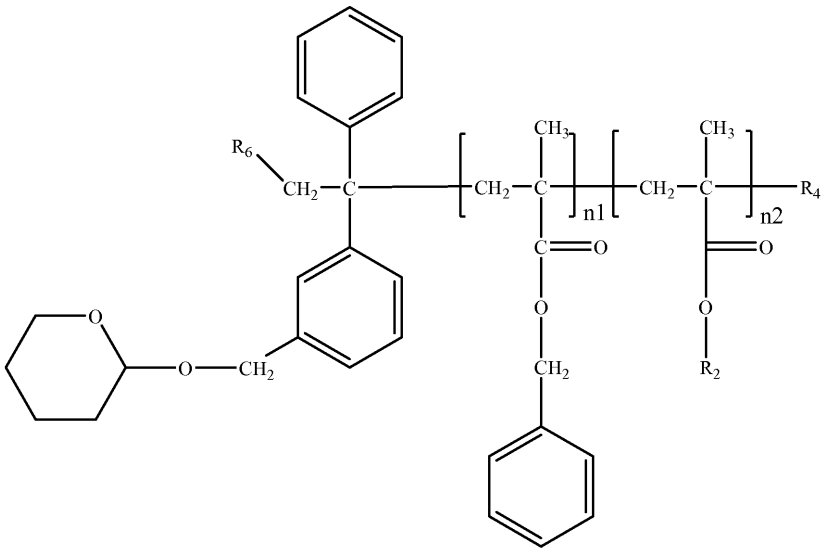
【化８】



(Ia) (IId) (A-3d)

【請求項４５】
構造（Ａ－４）を有する、請求項１、２及び５～１８のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化９】



(Ia) (II) (A-4)

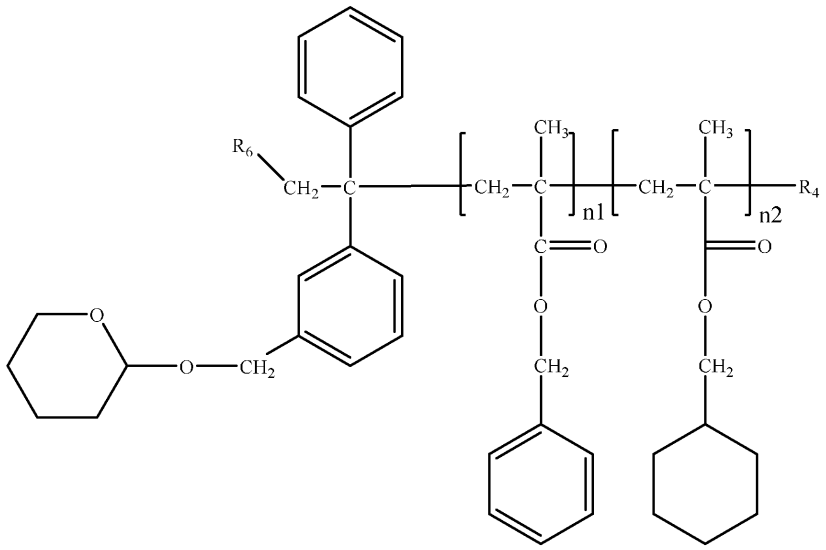
【請求項４６】
R_2がＣ１～Ｃ２０線状アルキルである、請求項４５に記載のコポリマー。

【請求項４７】
R_2がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである、請求項４５に記載のコポリマー。

【請求項４８】
R_2がＣ５～Ｃ２０環状アルキルである、請求項４５に記載のコポリマー。

【請求項４９】
構造（Ａ－４ａ）を有する、請求項４５に記載のコポリマー。

【化１０】

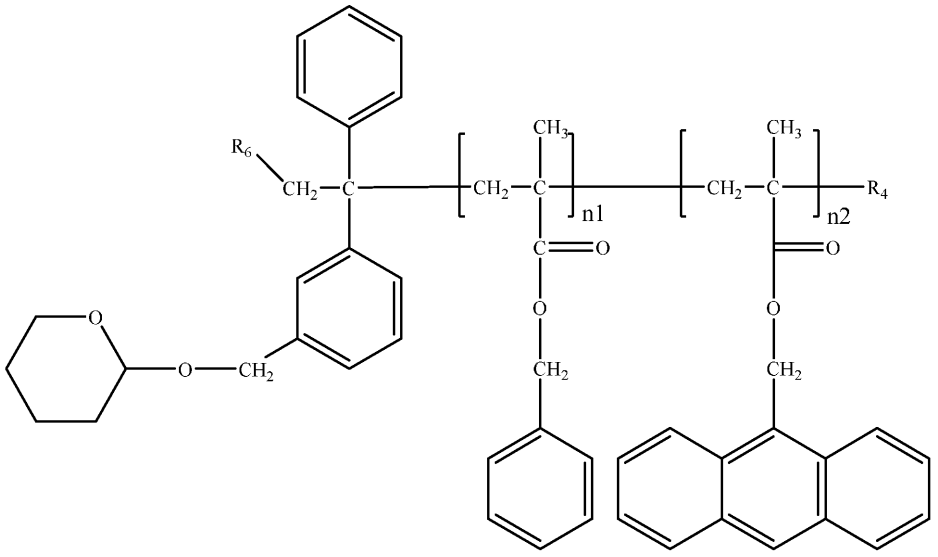


(Ia) (IIa) (A-4a)

【請求項５０】

構造（Ａ－４ｂ）を有する、請求項４５に記載のコポリマー。

【化１１】

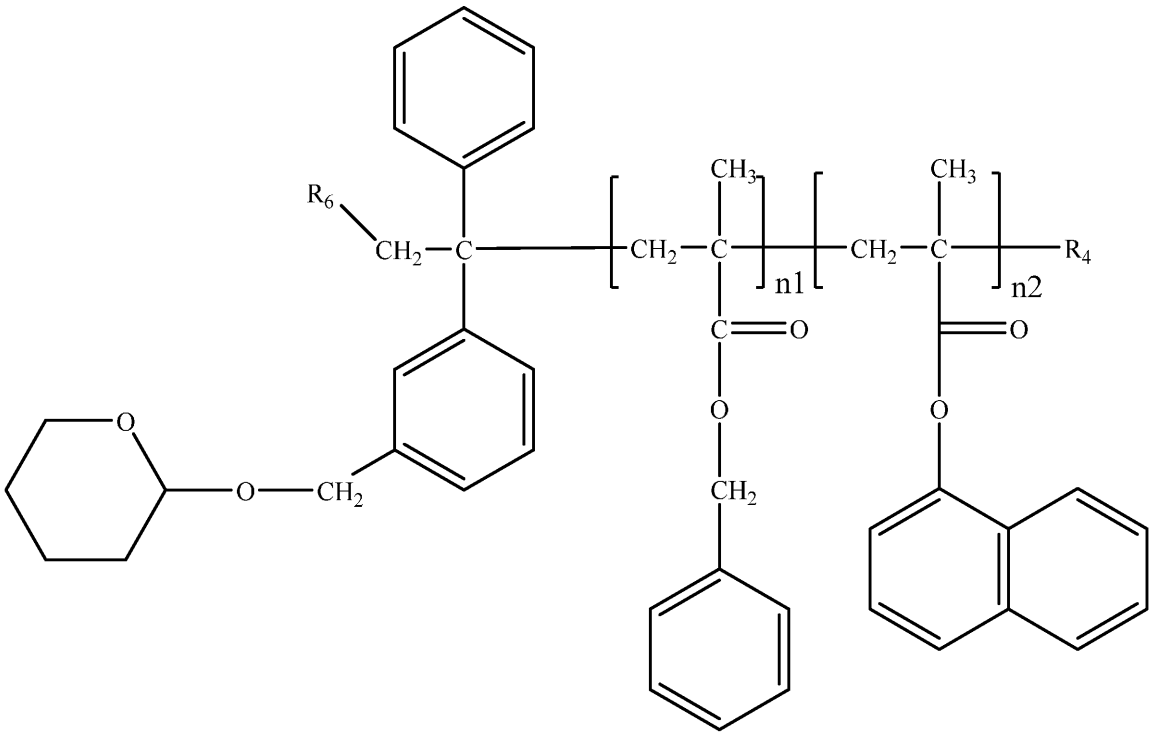


(Ia) (IIb) (A-4b)

【請求項５１】

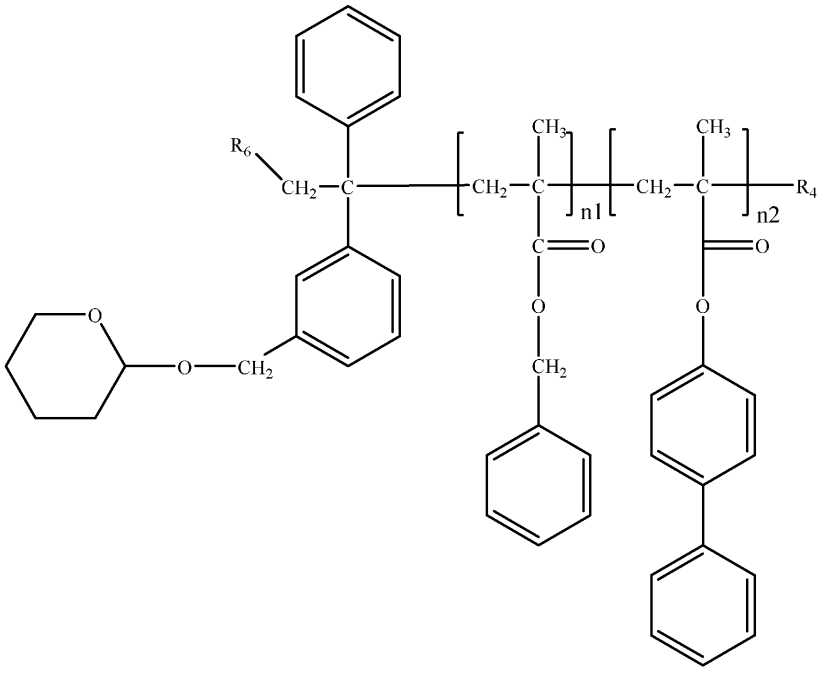
構造（Ａ－４ｃ）を有する、請求項４５に記載のコポリマー。

【化１２】



(Ia) (IIc) (A-4c)

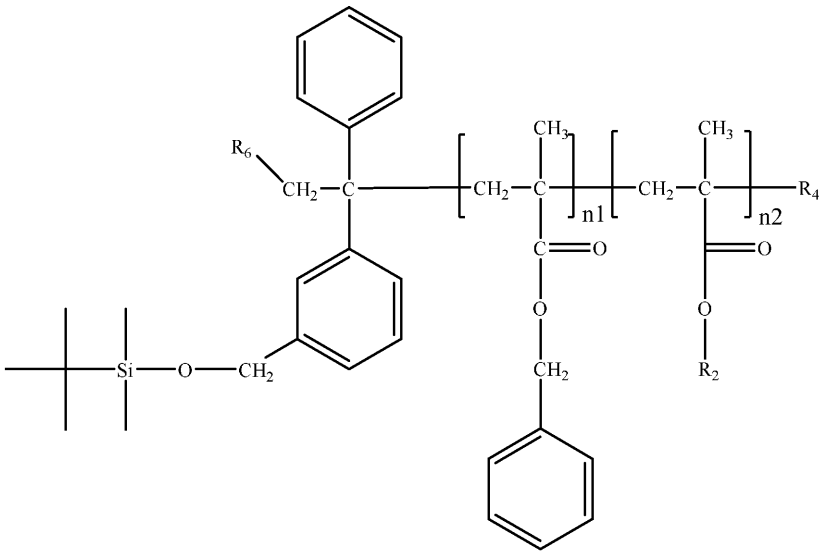
【請求項５２】
構造（Ａ－４ｄ）を有する、請求項４５に記載のコポリマー。
【化１３】



(Ia) (IId) (A-4d)

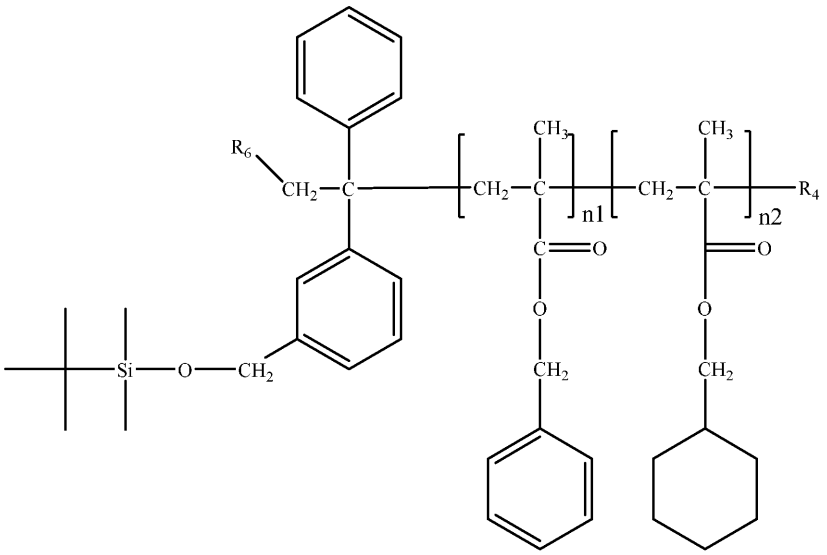
【請求項５３】
構造（Ａ－５）を有する、請求項１、２及び５～１８のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化１４】



(Ia) (II) (A-5)

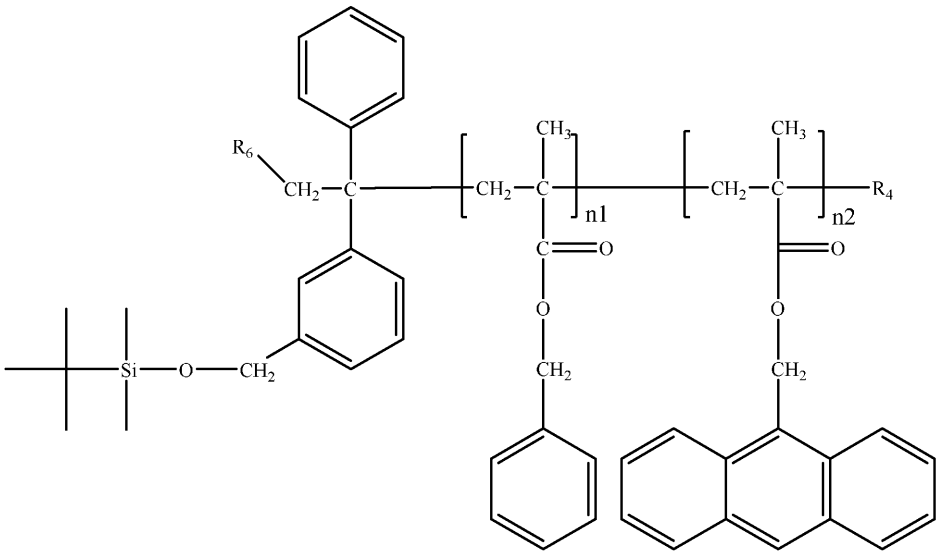
【請求項５４】
Ｒ$_2$がＣ１～Ｃ２０線状アルキルである、請求項５３に記載のコポリマー。
【請求項５５】
Ｒ$_2$がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである、請求項５３に記載のコポリマー。
【請求項５６】
Ｒ$_2$がＣ５～Ｃ２０環状アルキルである、請求項５３に記載のコポリマー。
【請求項５７】
構造（Ａ－５ａ）を有する、請求項５３に記載のコポリマー。
【化１５】



(Ia) (IIa) (A-5a)

【請求項５８】
構造（Ａ－５ｂ）を有する、請求項５３に記載のコポリマー。

【化１６】

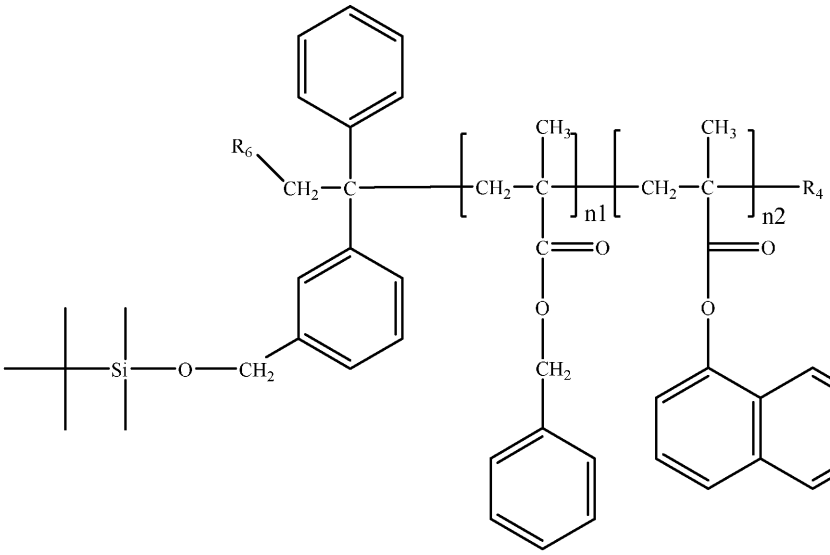


(Ia) (IIb) (A-5b)

【請求項５９】

構造（Ａ－５ｃ）を有する、請求項５３に記載のコポリマー。

【化１７】

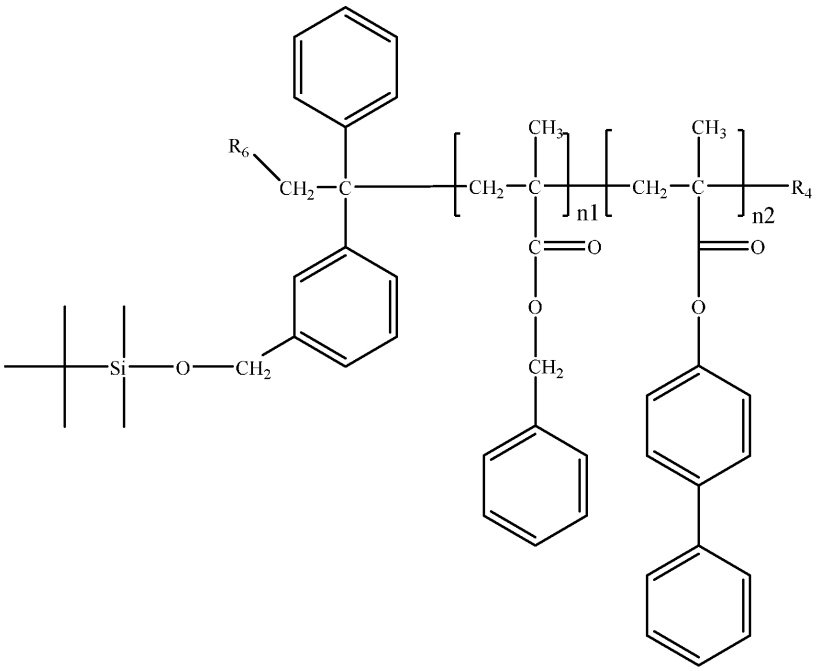


(Ia) (IIc) (A-5c)

【請求項６０】

構造（Ａ－５ｄ）を有する、請求項５３に記載のコポリマー。

【化１８】

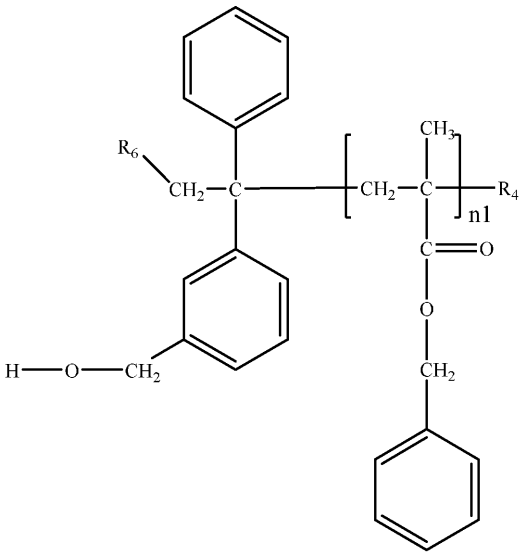


(Ia) (IId) (A-5d)

【請求項６１】

構造（Ａ－６）を有する、請求項１、２、４、１３、１４、１７及び１８のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化１９】

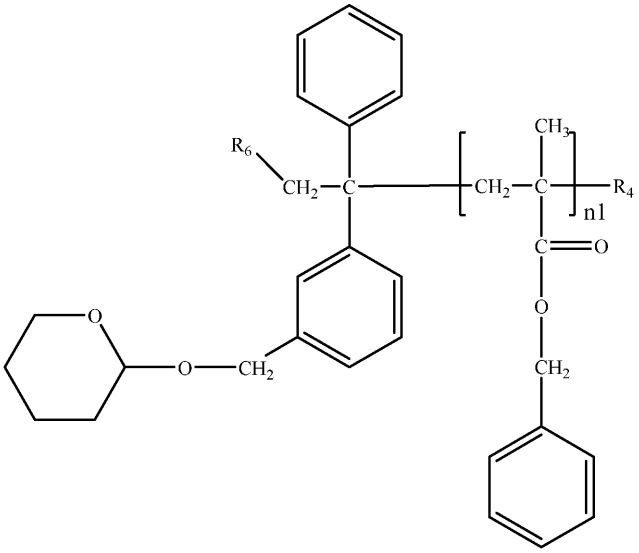


(Ia) (A-6)

【請求項６２】

構造（Ａ－７）を有する、請求項１、２、４、１３、１４、１７及び１８のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化２０】

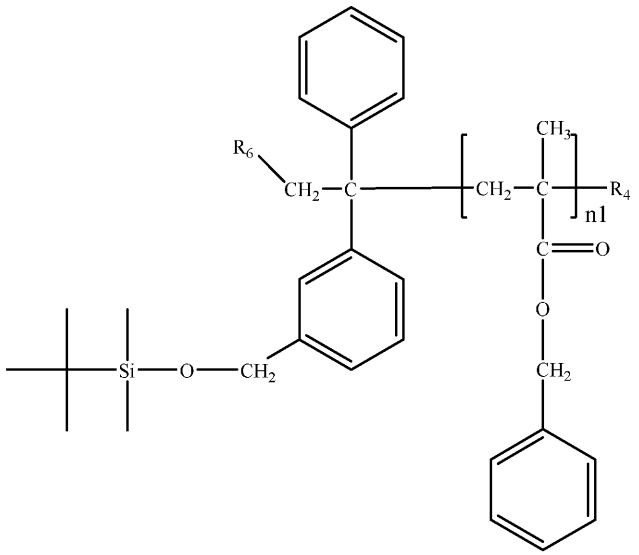


(Ia) (A-7)

【請求項６３】

構造（Ａ－８）を有する、請求項１、２、４、１３、１４、１７及び１８のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化２１】



(Ia) (A-8)

【請求項６４】

R_4が構造（ＩＶ）を有し、L_2がＣ２～Ｃ４アルキレンである、請求項１、３～１６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項６５】

R_4が構造（ＩＶ）を有し、L_2が１，３－プロピレンである、請求項１、３～１６、及び６４のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項６６】

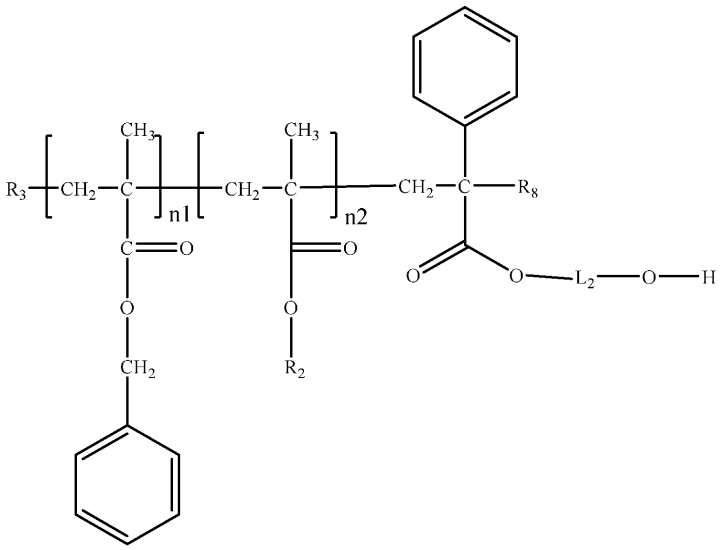
R_4が構造（ＩＶ）を有し、L_2がエチレンである、請求項１、３～１６及び６４～６５のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項６７】

R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_7がＨである、請求項１、３～１６及び６４～６６のい

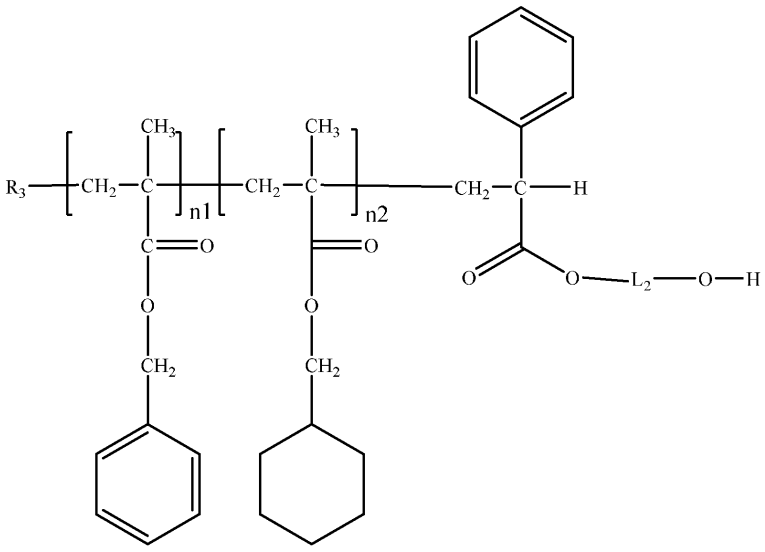
ずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項６８】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_7がアセタール保護基である、請求項１、３～１６及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項６９】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_7がトリアルキルシリル保護基である、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７０】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_8がＣ１～Ｃ４アルキルである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７１】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_8がＨである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７２】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_{e3}がＨである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７３】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_{e3}がＣ１～Ｃ８アルキルである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７４】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_{e3}がＣ１～Ｃ８アルコキシである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７５】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_{benz}がＨである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７６】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_{benz}がＣ１～Ｃ４アルキルである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７７】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_{benz}がＣ１～Ｃ４アルコキシである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７８】
構造（Ａ－９）を有する、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化２２】



(Ia) (II) (A-9)

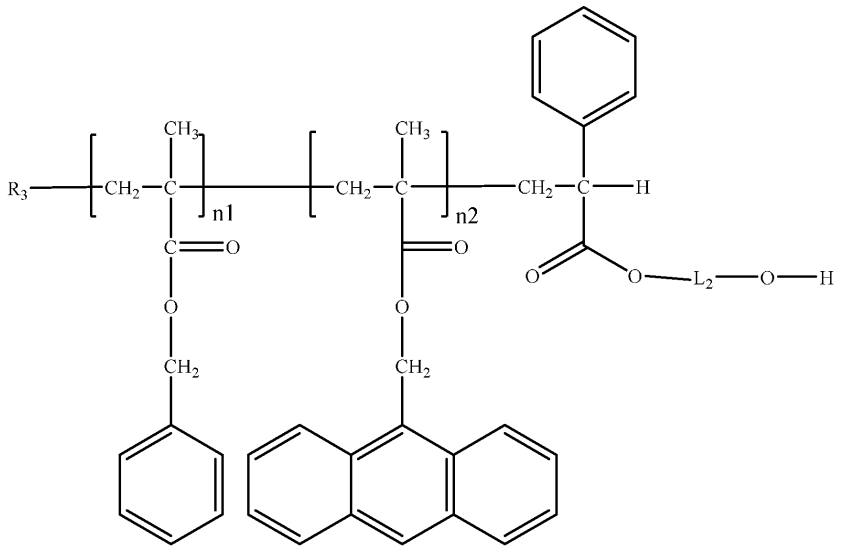
【請求項７９】
Ｒ$_2$がＣ１～Ｃ２０線状アルキルである、請求項７８に記載のコポリマー。
【請求項８０】
Ｒ$_2$がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである、請求項７８に記載のコポリマー。
【請求項８１】
Ｒ$_2$がＣ５～Ｃ２０環状アルキルである、請求項７８に記載のコポリマー。
【請求項８２】
構造（Ａ－９ａ）を有する、請求項７８に記載のコポリマー。
【化２３】



(Ia) (IIa) (A-9a)

【請求項８３】
構造（Ａ－９ｂ）を有する、請求項７８に記載のコポリマー。

【化２４】

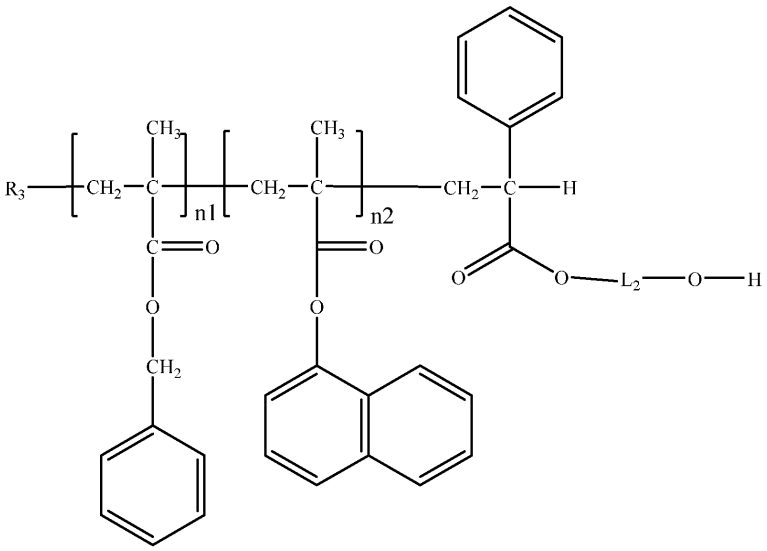


(Ia) (IIb) (A-9b)

【請求項８４】

構造（Ａ－９ｃ）を有する、請求項７８に記載のコポリマー。

【化２５】

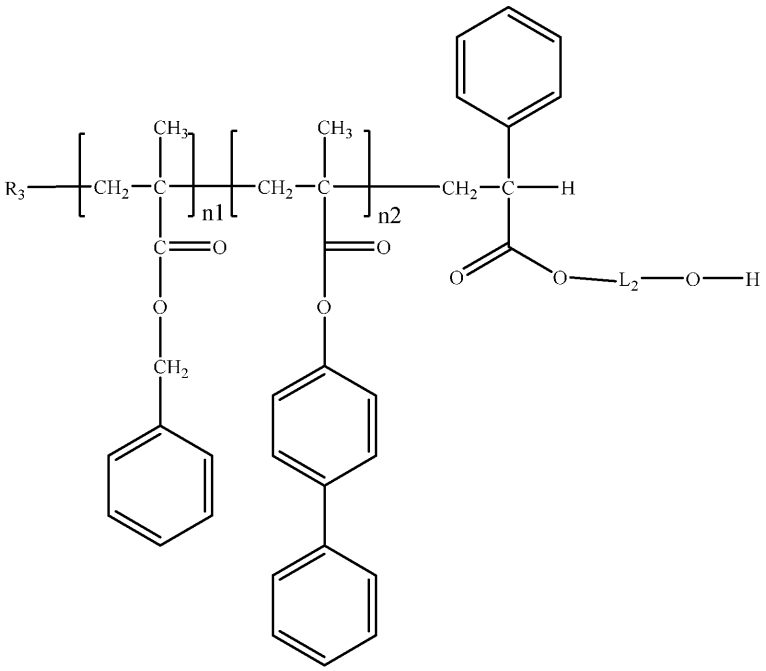


(Ia) (IIc) (A-9c)

【請求項８５】

構造（Ａ－９ｄ）を有する、請求項７８に記載のコポリマー。

【化２６】

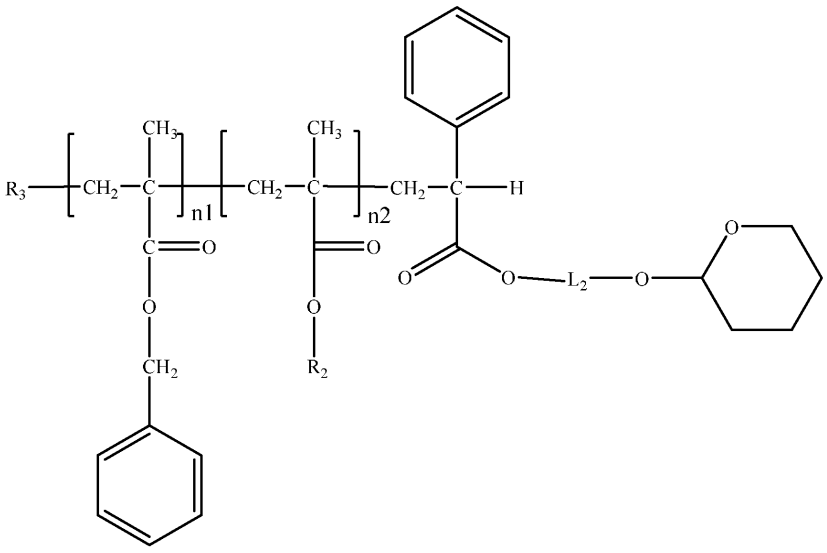


(Ia) (IId) (A-9d)

【請求項８６】

構造（Ａ－１０）を有する、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化２７】



(Ia) (II) (A-10)

【請求項８７】

R_2がＣ１～Ｃ２０線状アルキルである、請求項８６に記載のコポリマー。

【請求項８８】

R_2がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである、請求項８６に記載のコポリマー。

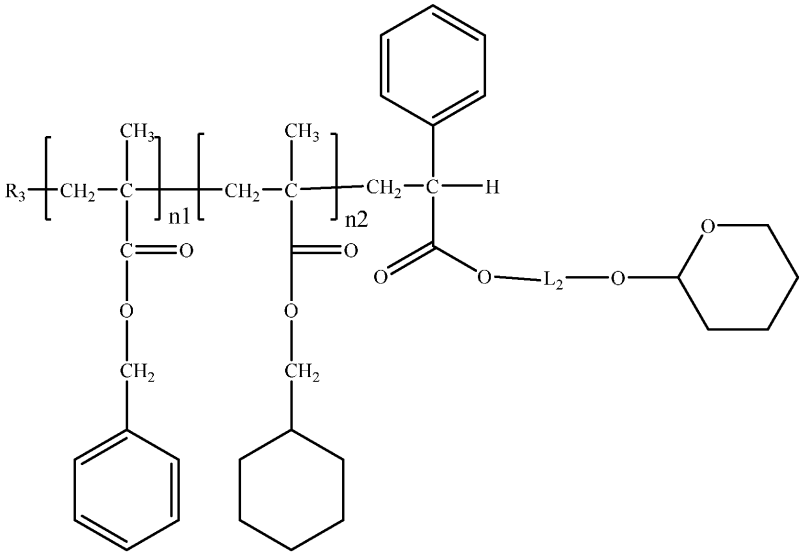
【請求項８９】

R_2がＣ５～Ｃ２０環状アルキルである、請求項８６に記載のコポリマー。

【請求項９０】

構造（Ａ－１０ａ）を有する、請求項８６に記載のコポリマー。

【化２８】

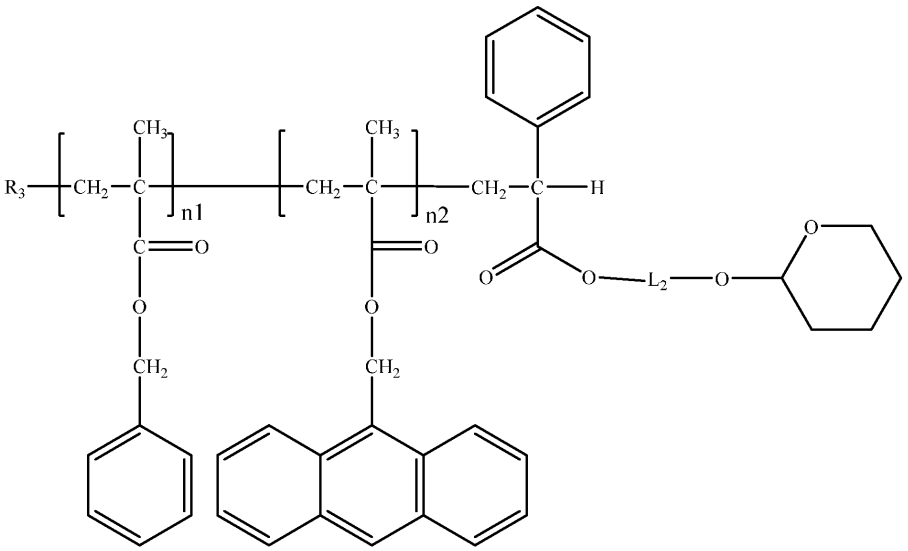


(Ia) (IIa) (A-10a)

【請求項９１】

構造（Ａ－１０ｂ）を有する、請求項８６に記載のコポリマー。

【化２９】

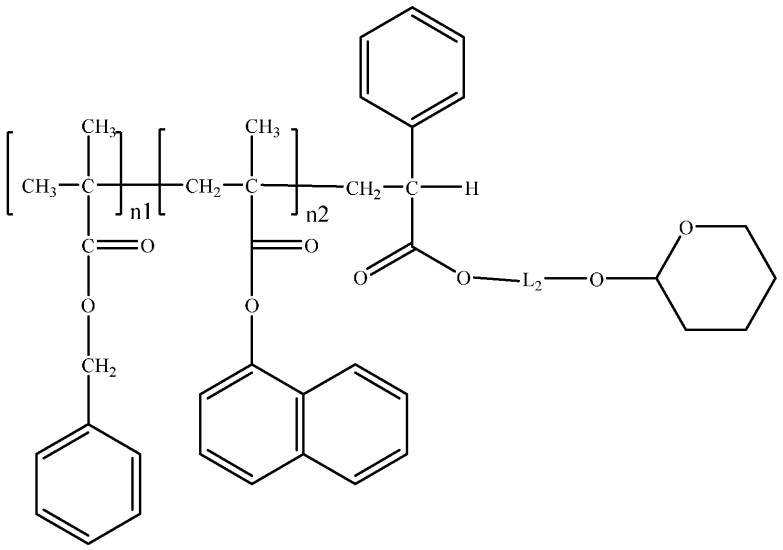


(Ia) (IIb) (A-10b)

【請求項９２】

構造（Ａ－１０ｃ）を有する、請求項８６に記載のコポリマー。

【化３０】

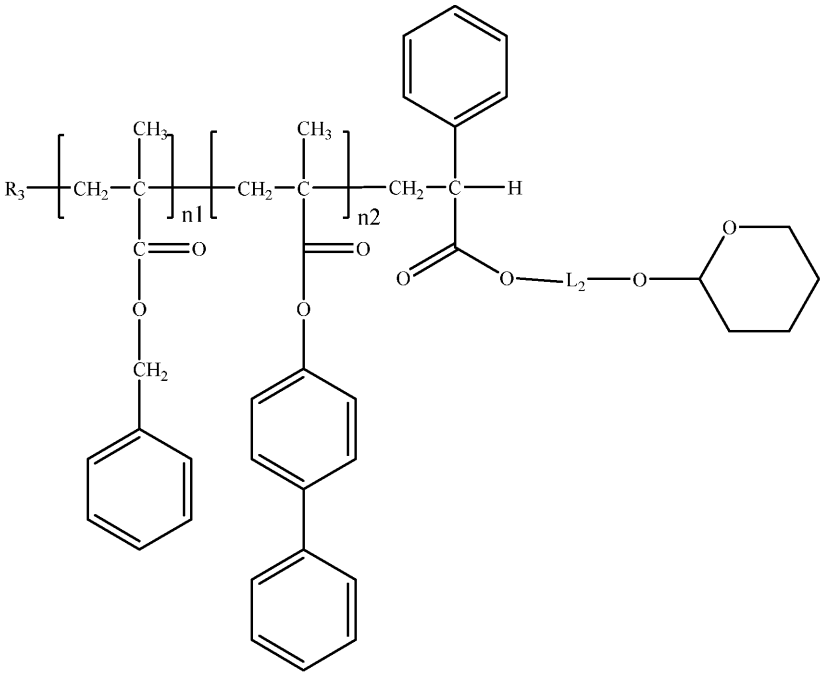


(Ia) (IIc) (A-10c)

【請求項９３】

構造（Ａ－１０ｄ）を有する、請求項８６に記載のコポリマー。

【化３１】

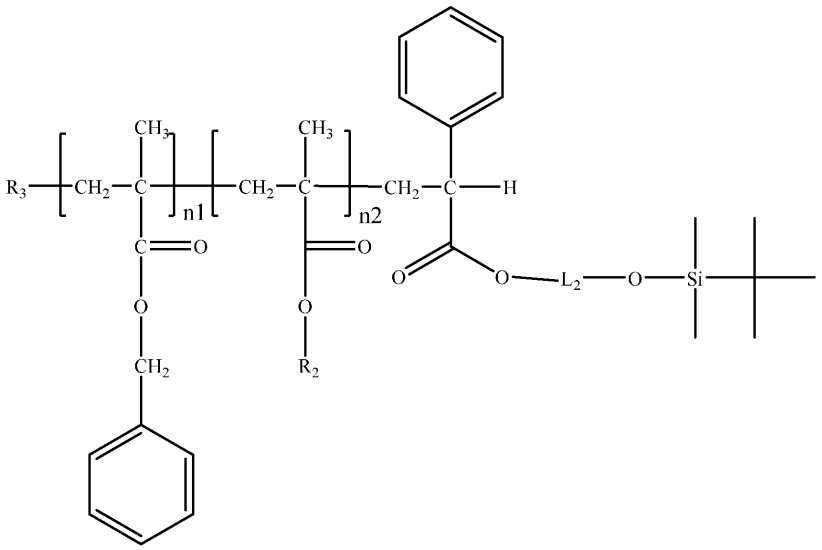


(Ia) (IId) (A-10d)

【請求項９４】

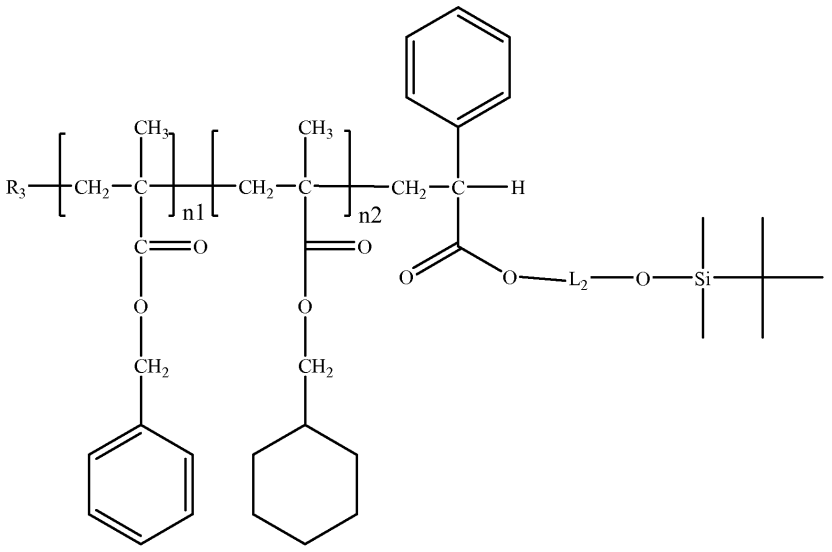
構造（Ａ－１１）を有する、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化３２】



(Ia) (II) (A-11)

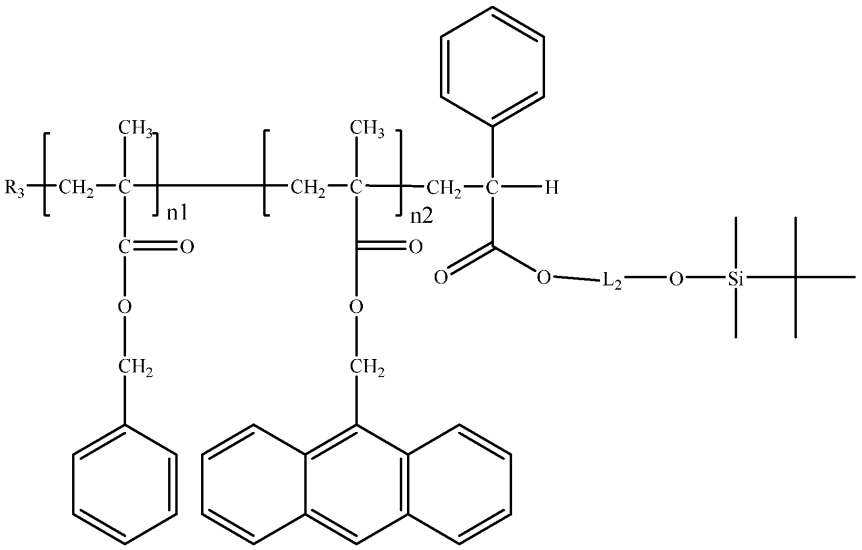
【請求項９５】
Ｒ２がＣ１～Ｃ２０線状アルキルである、請求項９４に記載のコポリマー。
【請求項９６】
Ｒ２がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである、請求項９４に記載のコポリマー。
【請求項９７】
Ｒ２がＣ５～Ｃ２０環状アルキルである、請求項９４に記載のコポリマー。
【請求項９８】
構造（Ａ－１１ａ）を有する、請求項９４に記載のコポリマー。
【化３３】



(Ia) (IIa) (A-11a)

【請求項９９】
構造（Ａ－１１ｂ）を有する、請求項９４に記載のコポリマー。

【化３４】

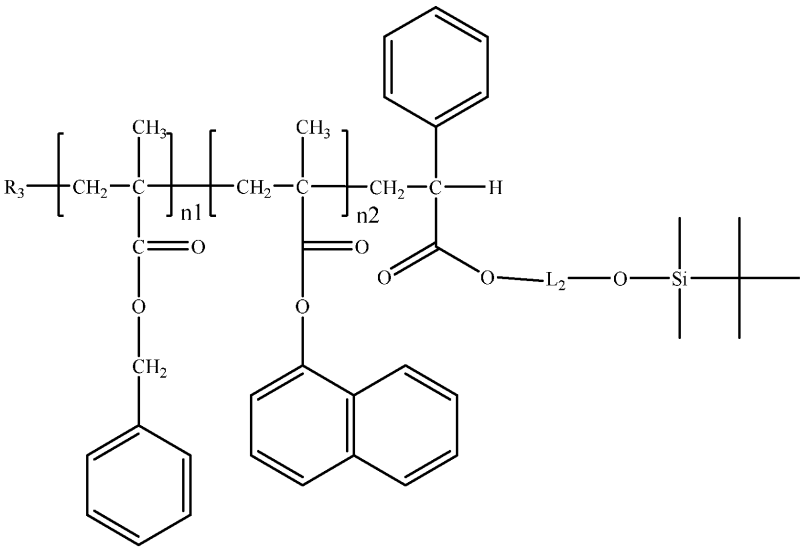


(Ia) (IIb) (A-11b)

【請求項１００】

構造（Ａ－１１ｃ）を有する、請求項９４に記載のコポリマー。

【化３５】

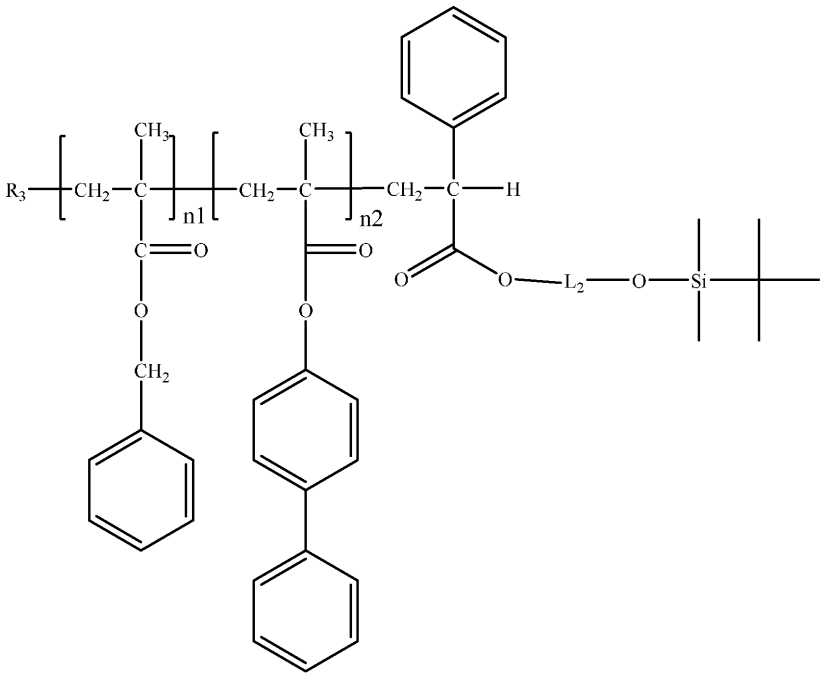


(Ia) (IIc) (A-11c)

【請求項１０１】

構造（Ａ－１１ｄ）を有する、請求項９４に記載のコポリマー。

【化３６】

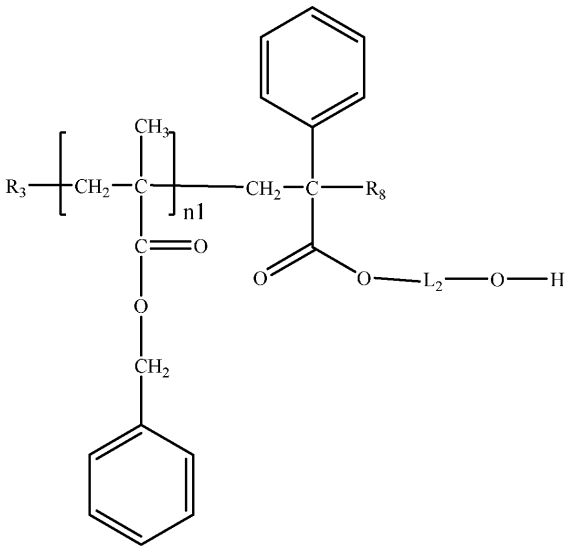


(Ia) (IId) (A-11d)

【請求項１０２】

構造（Ａ－１２）を有する、請求項１、３、４、１３、１４、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化３７】

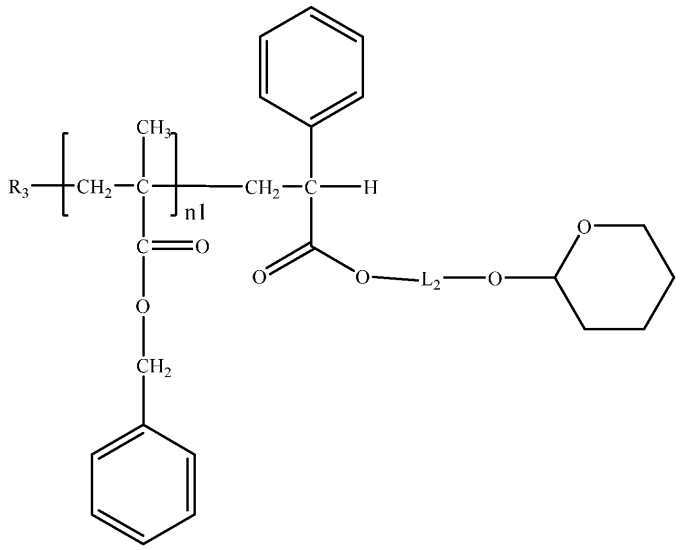


(Ia) (A-12)

【請求項１０３】

構造（Ａ－１３）を有する、請求項１、３、４、１３、１４、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化３８】

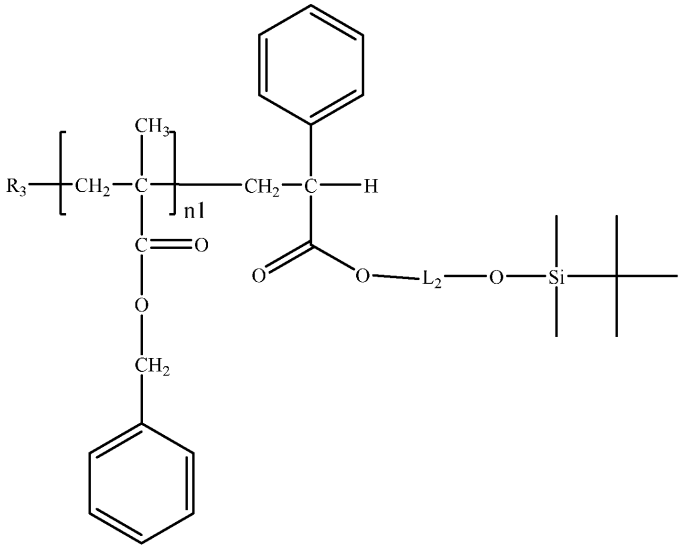


(Ia) (A-13)

【請求項１０４】

構造（Ａ－１４）を有する、請求項１、３、４、１３、１４、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化３９】



(Ia) (A-14)

【請求項１０５】

約５００から約１００，０００までのＭｎを有する、請求項１～１０４のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項１０６】

約５００から約２０，０００までのＭｎを有する、請求項１～１０５のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項１０７】

１．０から約１．２までの多分散性を有する、請求項１～１０６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項１０８】

１．０から約１．１までの多分散性を有する、請求項１～１０７のいずれか一つに記載

のコポリマー。
【請求項１０９】
１．０から約１．０５までの多分散性を有する、請求項１～１０８のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１０】
構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の両繰り返し単位を含み、但し、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約１モル％から約６０モル％までの範囲である、請求項１～１０９のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１１】
構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の両繰り返し単位を含み、但し、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約５モル％から約５０モル％までの範囲である、請求項１～１１０のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１２】
構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の両繰り返し単位を含み、但し、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約７モル％から約４０モル％までの範囲である、請求項１～１１１のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１３】
構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の両繰り返し単位を含み、但し、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約９モル％から約４０モル％までの範囲である、請求項１～１１２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１４】
構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の両繰り返し単位を含み、但し、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約１０モル％から約３０モル％までの範囲である、請求項１～１１３のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１５】
構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の両繰り返し単位を含み、但し、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約１０モル％から約２５モル％までの範囲である、請求項１～１１４のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１６】
構造（Ｉ）の前記繰り返し単位が、より具体的な構造（Ｉａ）を有する、請求項１１１～１１５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１７】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、より具体的な構造（ＩＩａ）を有する、請求項１１１～１１６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１８】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、より具体的な構造（ＩＩｂ）を有する、請求項１１１～１１６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１９】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、より具体的な構造（ＩＩｃ）を有する、請求項１１１～１１６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１２０】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、より具体的な構造（ＩＩｄ）を有する、請求項１１１～１１６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１２１】
請求項１～１２０のいずれか一つに記載のコポリマー、及び有機系スピンキャスト溶剤を含み、前記コポリマーが、末端基（ＩＩＩ）が存在し、R_5がＨであるものである、または末端基（ＩＶ）が存在し、R_7がＨであるものである、組成物。
【請求項１２２】
コポリマーのグラフト化コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：

ｉ）請求項１２１の組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して溶剤を除去し、前記コポリマーのグラフト化コーティングを形成するステップ、
ｉｉｉ）ステップｉｉ）の前記グラフト化コーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋したまたは完全に架橋かつグラフト化したコポリマーコーティングを形成するステップ、
を含む、前記方法。
【請求項１２３】
グラフト化中性層コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉａ）請求項１２１の組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉａ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去してグラフト化コーティングを形成するステップ、
ｉｉｉａ）ステップｉｉａ）のグラフト化コーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全にグラフト化した中性層コーティングを形成するステップ、
を含む、前記方法。
【請求項１２４】
自己集合したブロックコポリマーコーティングを中性層コーティング上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｊ）請求項１２３に従い中性層コーティングを形成するステップ、
ｉｉｊ）前記中性層コーティング上にブロックコポリマーを施用し、そしてブロックコポリマーコーティングの誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、
を含む、前記方法。
【請求項１２５】
画像を形成するために使用されるブロックコポリマーコーティングのグラフォエピタキシ誘導自己集合の方法であって、次のステップ：
ｉｋ）請求項１２３に従い中性層コーティングを形成するステップ、
ｉｉｋ）前記中性層コーティング上に、フォトレジストコーティングのコーティングを提供し、フォトレジストコーティング中にパターンを形成するステップ、
ｉｉｉｋ）耐エッチング性のブロック及び高度にエッチング可能なブロックを含むブロックコポリマーを、前記フォトレジストパターン上に施用し、そして誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、及び
ｉｖｋ）前記ブロックコポリマーをエッチングし、それにより、基材の領域を上塗りしている前記コポリマーの高度にエッチング可能なブロックを除去し、同時に、これらの領域において選択的に前記基材中にパターンを形成するステップ、
を含む、前記方法。
【請求項１２６】
電子線、ブロードバンド、１９３ｎｍ液浸リソグラフィ、１３．５ｎｍＥＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍディープＵＶリソグラフィ、２４８ｎｍディープＵＶリソグラフィ、３６５ｎｍＵＶリソグラフィ及び４３６ｎｍＵＶリソグラフィからなる群から選択される画像形成リソグラフィによって、フォトレジストコーティング中のパターンを形成する、請求項１２５に記載の方法。
【請求項１２７】
画像の形成のために使用されるブロックコポリマーコーティングのケモエピタキシ誘導自己集合の方法であって、次のステップ：
ｉｌ）請求項１２３に従い中性層コーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉｌ）フォトレジストコーティングのコーティングを前記中性層コーティング上に提供し、フォトレジストコーティング中にパターンを形成し、それにより、中性層コーティングがレジストで覆われていない領域を形成するステップ、
ｉｉｉｌ）覆われていない中性層コーティングを処理してそれを除去して、ピン止め領域を形成するステップ、

ｉｖｌ）フォトレジストを除去し、未処理の中性層コーティングを裸出させて、中性及びピン止め領域を含むケモエピタキシパターンを形成するステップ、
ｖｌ）耐エッチング性ブロック及び高度にエッチング可能なブロックを含むブロックコポリマーを、前記中性層コーティング上に施用し、そして誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、及び
ｖｉｌ）前記ブロックコポリマーをエッチングし、それによって、基材の領域を上塗りしている前記コポリマーの高度にエッチング可能なブロックを除去し、及び同時に、これらの領域において選択的に前記基材中にパターンを形成するステップ、
を含む、前記方法。
【請求項１２８】
電子線、ブロードバンド、１９３ｎｍ液浸リソグラフィ、ブロードバンド、１３．５ｎｍＥＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍディープＵＶリソグラフィ、２４８ｎｍディープＵＶリソグラフィ、３６５ｎｍＵＶリソグラフィ及び４３６ｎｍＵＶリソグラフィからなる群から選択される画像形成リソグラフィによって、フォトレジストコーティング中のパターンを形成する、請求項１２７に記載の方法。
【請求項１２９】
グラフト化コーティングまたは自己集合したコーティングを基材上に調製するプロセスにおける、請求項１～１２０のいずれか一つに記載のポリマー、または請求項１２１に記載の組成物の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、誘導自己集合プロセッシングに使用するための中性ブラシ組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
ブロックコポリマーの自己集合は、ナノスケールのオーダーの図形の限界寸法（ＣＤ）を達成することができる、微細電子デバイスの製造のためのより一層小さいパターン化図形を生成するのに有用な方法である。自己集合方法は、コンタクトホールまたはポストのアレイなどの繰り返し図形のためのマイクロリソグラフィ技術の解像能力を拡張するために望ましい。慣用のリソグラフィ方策では、基材または層状基材上にコーティングされたフォトレジスト層上にマスクを通して露光するために紫外（ＵＶ）放射線を使用することができる。ポジ型もしくはネガ型フォトレジストが有用であり、そしてこれらは、慣用の集積回路（ＩＣ）プラズマ加工技術を用いた乾式現像を可能とするようにケイ素などの耐熱性元素を含むこともできる。ポジ型フォトレジストでは、マスクを通過したＵＶ放射線は、フォトレジスト中で光化学的反応を引き起こして、露光された領域が、現像剤溶液でまたは慣用のＩＣプラズマ加工によって除去されるようになる。これとは反対に、ネガ型フォトレジストでは、マスクを通過したＵＶ放射線が、放射線に曝された領域を現像剤溶液を用いてはまたは慣用のＩＣプラズマ加工では除去され難くする。ゲート、ビアまたはインターコネクタなどの集積回路図形が次いで基材または層状基材中にエッチングされ、そして残ったフォトレジストは除去される。慣用のリソグラフィ露光プロセスを用いる場合は、集積回路図形の図形寸法には限界がある。パターン寸法の更なる減少は、収差、焦点、プロキシミティ効果、達成可能な最小露光波長及び達成可能な最大開口数に関連する制限の故に、放射線露光では達成が困難である。大規模集積へのニーズの故に、デバイスの回路寸法及び図形は絶え間なく縮小されてきた。過去には、図形の最終の解像度は、それ自体に限界のある、フォトレジストの露光に使用される光の波長に依存してきた。基材上のパターン化された領域を使用するブロックコポリマー画像形成を用いたグラフォエピタキシ及びケモエピタキシなどの誘導（別称ではガイド）自己集合技術は、ＣＤ変動を減少しながら解像度を向上するために使用される非常に望ましい技術である。これらの技術は、慣用のＵＶリソグラフィ技術を増強するために、またはＥＵＶ、電子線、ディープＵＶまたは液浸リソグラフィを用いた方策においてより一層高い解像度及びＣＤコントロー

ルを可能とするために、使用することができる。誘導自己集合性ブロックコポリマーは、エッチング耐性のコポリマー単位のブロックと、エッチングされやすいコポリマー単位のブロックを含み、このブロックコポリマーは、基材上でコーティング、整列及びエッチングされた時に、非常に高密度のパターンの領域を与える。

【０００３】

それぞれパターン化または非パターン化基材領域上でのブロックコポリマー膜の誘導（ガイド）または非ガイド自己集合のためには、典型的には、このブロックコポリマー層の自己集合プロセスは、中性層を覆うこの膜のアニールの間に起こる。半導体基材上のこの中性層は未パターン化中性層であってよいか、あるいはケモエピタキシまたはグラフォエピタキシでは、この中性層は、それぞれ、（上記のＵＶリソグラフィ技術を介して形成した）グラフォエピタキシまたはケモエピタキシ誘導図形を含んでよい。ブロックコポリマー膜がアニールされる間、下層の中性層は、ブロックコポリマードメインのナノ相分離を誘導する。一例は、下にある中性層表面に垂直なラメラまたはシリンダである相分離したドメインの形成である。これらのナノ相分離したブロックコポリマードメインは、プリパターン（例えば、ライン・アンド・スペースＬ／Ｓ）を形成し、これを、エッチングプロセス（例えばプラズマエッチング）を介して基材中に転写し得る。グラフォエピタキシまたはケモエピタキシでは、これらの誘導図形は、パターン修正及びパターン増倍の両方を誘導し得る。未パターン化中性層の場合は、これは、例えばＬ／ＳまたはＣＨの反復アレイを生成する。例えば、両方のブロックがＢＣＰ－空気界面で類似の表面エネルギーを持つポリ（スチレン－ｂ－メチルメタクリレート）（Ｐ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ））などの慣用のブロックコポリマーでは、これは、ポリマー－基材界面のところでグラフトもしくは架橋されている非優先的もしくは中性材料の層上にブロックコポリマーをコーティング及び熱アニールすることによって達成できる。

【０００４】

グラフォエピタキシ誘導自己集合法では、ブロックコポリマーは、慣用のリソグラフィ（紫外線、ディープＵＶ、ｅ－ビーム（電子線）、極端ＵＶ（ＥＵＶ）露光源）を用いてプリパターン化された基材上で自己組織化して、ライン／スペース（Ｌ／Ｓ）またはコンタクトホール（ＣＨ）パターンなどの反復トポグラフィ図形を形成する。Ｌ／Ｓ誘導自己集合アレイの一例では、ブロックコポリマーは、予めパターン化されたライン間のトレンチ中に異なるピッチの平行なライン－スペースパターンを形成できる自己整列したラメラ領域を形成して、トポグラフィライン間のトレンチ中の空間をより微細なパターンに分割することによりパターン解像度を増強することができる。例えば、プラズマエッチングに耐性がある炭素リッチなブロック（例えば、スチレンであるか、またはＳｉ、Ｇｅ、Ｔｉなどの何らかの他の元素を含む）、及びプラズマで高度にエッチングまたは除去可能なブロックを含む、マイクロ相分離が可能なジブロックコポリマーまたはトリブロックコポリマーは、高解像度パターン画定を供し得る。高エッチング性ブロックの例には、酸素を豊富に含みかつ耐熱性元素を含まず、更に高エッチング性ブロックを形成することができるモノマー、例えばメチルメタクリレートを含み得る。自己集合パターンを画定するエッチングプロセスに使用されるプラズマエッチングガスは、典型的には、集積回路（ＩＣ）の製造に用いられるプロセスに使用されるガスである。このようにして、慣用のリソグラフィ技術によって画定可能なものと比べて非常に微細なパターンを典型的なＩＣ基材に生成でき、そうしてパターンの増倍が達成される。同様に、グラフォエピタキシを使用することによって、コンタクトホールなどの図形をより緻密に生成することができる。グラフォエピタキシでは、慣用のリソグラフィによって画定されるコンタクトホールまたはポストのアレイの周りでの誘導自己集合によって適当なブロックコポリマーがそれ自体で整列して、エッチング可能なドメイン及び耐エッチング性のドメインの領域のより緻密なアレイを形成し、これが、エッチングした時にコンタクトホールのより緻密なアレイを与える。その結果、グラフォエピタキシは、パターン修正及びパターン増倍の両方を提供する可能性を持つ。

【０００５】

ケミカルエピタキシまたはピン止めケミカルエピタキシでは、誘導自己集合プロセスの基礎となるトポグラフィを持たないかまたは顕著なトポグラフィを持たない（別の言い方では、非誘導性トポグラフィ）、化学親和性が異なる領域である誘導性図形を有する表面上に、ブロックコポリマーの自己集合が形成される。例えば、基材の表面を、慣用のリソグラフィ（ＵＶ、ディープＵＶ、電子線、ＥＵＶ）でパターン化し、それにより、表面ケミストリーが照射によって変性された露光領域が未露光で化学的変化を示さない領域と交互している、異なる化学親和性の表面をライン・アンド・スペース（Ｌ／Ｓ）パターンで形成することができる。これらの領域はトポグラフィの差異は供しないが、ブロックコポリマーセグメントの自己集合を誘導する表面化学的差異またはピン止めを供する。具体的には、耐エッチング性の繰り返し単位（例えばスチレン繰り返し単位）及び高速エッチング性の繰り返し単位（例えばメチルメタクリレート繰り返し単位）を含むブロックセグメントを持つブロックコポリマーの誘導自己集合は、パターン上での耐エッチング性ブロックセグメントと高エッチング性のブロックセグメントの正確な配置を可能とする。この技術は、これらのブロックコポリマーを正確に配置すること、及びその後に、プラズマまたはウェットエッチング加工の後に基材にパターンをパターン転写することを可能にする。ケミカルエピタキシは、ラインエッジラフネス及びＣＤコントロールの改善の助けとなって、そうしてパターン修正が可能となるように、化学的差異の変化によって微調整できるという利点を有する。繰り返しコンタクトホール（ＣＨ）アレイなどの他のタイプのパターンも、ケモエピタキシを用いてパターン修正することができる。

【０００６】

これらの中性層は、誘導自己集合に使用されたブロックコポリマーのいずれのブロックセグメントにも親和性を持たない、基材上の層または処理された基材の表面である。ブロックコポリマーの誘導自己集合のグラフォエピタキシ法では中性層が有用である、というのも、これらは、誘導自己集合のためのブロックポリマーセグメントの適切な配置または配向を可能とし、これが、基材に対する耐エッチング性ブロックポリマーセグメント及び高エッチング性ブロックポリマーセグメントの適切な配置をもたらすからである。例えば、慣用の放射線リソグラフィで画定されたライン・アンド・スペース図形を含む表面では、中性層は、ブロックセグメントが基材の表面に対して垂直に配向するようにブロックセグメントを配向することを可能とするが、このような配向は、慣用のリソグラフィで画定されるライン間の長さに対するブロックコポリマー中のブロックセグメントの長さに依存してパターン修正とパターン増倍の両方に理想的な配向である。基材が、ブロックセグメントのうちの一つとあまりに強く相互作用すると、このセグメントがその表面上に平坦に横たわって、セグメントと基材との間の接触面が最大化されるだろう；　このような表面は、慣用のリソグラフィにより生成された図形に基づいたパターンの修正またはパターンの増倍のいずれかを達成するために使用できる望ましい垂直な整列を乱すことになるであろう。基材の選択された小さな領域を変性またはピン止めして、これらを、ブロックコポリマーの一つのブロックと強く相互作用するようにし、基材の残部は中性層でコーティングされた状態で残すことは、ブロックコポリマーのドメインを所望の方向に整列させるのに有用であり得、そしてこれは、パターン増倍のために使用されるピン止めケモエピタキシまたはグラフォエピタキシの基本となる。ピン止め領域は、例えば、スチレンとメチルメタクリレートとのブロックコポリマーにおけるポリメチルメタクリレートブロックセグメントなどの極性ブロックコポリマーセグメントに対して比較的大きな親和性を有する親水性であるものであり得るか、または代替的に、例えば、スチレンとメチルメタクリレートとのブロックコポリマーにおけるポリスチレンブロックセグメントに対して比較的大きな親和性を有する疎水性のものであり得るピン止め領域であってよい。

【０００７】

スチレンとメチルメタクリレートとの５０：５０ブロックコポリマー（ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡ）などのブロックコポリマーを使用するＤＳＡ　ＬｉＮｅフロー（リュウ－ニアリーフロー）プロセスのためには、典型的には、ラジカル重合によって製造される反応性鎖末端官能基を有するスチレンとメチルメタクリレートとの５０／５０ランダムコポリマー（

ＰＳ－ｒ－ＰＭＭＡ）が使用される。これらのタイプのコポリマーは、ラジカル重合法を用いて製造されるため、これは、多分散性の高い（ＰＤＩ＝１．６～１．８）コポリマーを与え、それ故、均一性に劣るグラフト化中性層を形成する。アニオン重合によって製造されるＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡをベースとする中性ブラシも知られているが、これらの材料は、調節が簡単ではない疎水性を有する。更に、アルキルまたはアリールメタクリレートをベースとするポリマー及びコポリマー、例えば、ラジカル重合によって製造されそして高い多分散性を有する、グラフト化可能な末端基を持たないベンジルメタクリレートをベースとするポリマー及びコポリマーが知られているが、反応性末端基及び狭い多分散性を有するポリマーがＤＳＡ用途において望まれている。このような材料は、これらが、潜在的に均一な中性層を形成できるという理由からだけでなく、これらが、アリールメタクリレート繰り返し単位に対するアルキルメタクリレート繰り返し単位の比率を変えることによってそれらの疎水性を簡単に微調整し得るという理由からも、必要とされている。このような調節可能な材料は、ＤＳＡ　ＬｉＮｅフロープロセスにおける中性層均一性の欠如の問題を解消するだけでなく、ＰＳ－ｒ－ＭＭＡ－ＯＨまたはＰＳ－ｂ－ＭＭＡ－ＯＨなどの慣用の中性ブラシよりもかなりより効率よく、欠損ＤＳＡガイドパターン崩壊の問題を防止するであろう。

【図面の簡単な説明】

【０００８】

【図１】図１は、ｓｅｃ－ＢｕＬｉとの開始剤付加物としてのヒドロキシル保護ジフェニルエチレンを用いて得られるであろう代表的なコポリマーを示す。

【図２】図２は、保護された２－ヒドロキシエチル２－フェニルアクリレートでキャップされ停止されているｓｅｃ－ＢｕＬｉ－１，１－ジフェニルエテン付加物での開始によって得られるであろうコポリマーを示す。

【図３】図３は、Ａ）　Ｐ（ＢｎＭＡ－ｒ－ＢＰＭＡ$_{25\%}$）－ＯＨ（Ｍｎ：１３Ｋ、ブラシＦＴ：４．２ｎｍ±０．３、ＷＣＡ：８１．０±２．３）上のＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡ、Ｂ）　Ｐ（ＢｎＭＡ－ｒ－ＣＨＭＡ$_{25\%}$）－ＯＨ（Ｍｎ：２３Ｋ、ブラシＦＴ：３．８ｎｍ±０．３、ＷＣＡ：７９．４±０．５）上のＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡ、Ｃ）　Ｐ（ＢｎＭＡ－ｒ－ＡＭＭＡ$_{20\%}$－ＯＨ）（Ｍｎ：約７．０Ｋ、ブラシＦＴ：７．９ｎｍ±０．３、ＷＣＡ：８０．８±０．５）上のＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡを用いたケイ素ウェハ上での各々のフィンガープリントパターンの１ＦＯＶ　ＳＥＭ画像を示す。プロセス条件：Ｓｉウェハ、コートＮＬＤ、２００℃／３０分／Ｎ２（ポリマーＡ、Ｂ＆Ｃ、２３０℃）、１５分間のトルエン浸漬、Ｎ２吹き付け乾燥、ＰＭＥ－７１６７Ｃｔｇ６５：L_0＝４８　ｎｍ、ＦＴ＝５０ｎｍ、２７０℃／１ｈ（N_2）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【０００９】

【非特許文献１】Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ　２０１９，５２，２９８７－２９９４

【非特許文献２】Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｒａｐｉｄ　Ｃｏｍｍｕｎ．２０１８，３９，１８００４７９

【非特許文献３】Ａ．Ｄｅｉｔｅｒ　Ｓｈｌｕｔｅｒ　ｅｔ　ａｌ　Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ　ｏｆ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ，２０１４，Ｖｏｌｕｍｅ　１，ｐ３１５

【非特許文献４】Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ　ｏｆ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，２０１４，Ｖｏｌ　７，ｐ．６２５

【発明の概要】

【００１０】

本発明の一つの観点は、ベンジルメタクリレート及びそれの誘導体などの繰り返し単位を有するアルキルまたはアリール置換メタクリレートモノマーの組成に依存して、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡブロックコポリマーなどのブロックコポリマー中の極性または非極性ブロックコポリマーセグメントとの相互作用の仕方に関して親水性または疎水性増強のいずれかに向けてそれらの中性を調整できる新規のグラフト可能なコポリマーである。これらのポ

リマーへの一つの方策は、ｓｅｃ－ＢｕＬｉとの開始剤付加物としての新規のヒドロキシル保護ジフェニルエチレンを使用することにより（アルキルまたはアリール）メタクリレートを開始し、それにより、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡタイプのジもしくはマルチ－ブロックコポリマーなどのブロックコポリマーの垂直なアセンブリのための、良好に定義された予め決定された分子量の、小さい多分散性を有するブラシを形成することである。本発明における他の方策の一つは、標準的なアルキルリチウム開始剤を使用するが、保護されたヒドロキシアルキル２－アリールアクリレート、例えば保護された２－ヒドロキシエチル２－フェニルアクリレートでリビングポリマー鎖を停止し、この場合も、良好に定義された予め決定された分子量の、低多分散性を有するブラシを形成することである。

【００１１】

これらのアニオン共重合のいずれかを使用することにより、ＤＳＡにおける適切な用途要求のための中性さの僅かな変化を誘発するように親水性または疎水性を調節するために、これらのメタクリレートの様々な組成を調製することができる。図１及び図２は、このような材料の代表的な具体例を示し、ここで、図１は、ｓｅｃ－ＢｕＬｉとの開始剤付加物としてのヒドロキシル保護ジフェニルエチレンを用いて得られるであろう代表的なコポリマーを示す。図２は、保護された２－ヒドロキシルエチル２－フェニルアクリレートでキャップし、停止された、ｓｅｃ－ＢｕＬｉ　１，１－ジフェニルエテン付加物を用いて開始して得られるであろうコポリマーを示す。

【００１２】

本発明は、その観点の一つでは、構造（Ａ）のランダムコポリマーを記載し、このランダムコポリマーは、

●構造（Ｉ）の繰り返し単位、式中、R_{m1}はＣ１～Ｃ８アルキルであり、R_1は、構造（Ｖ）のベンジル含有部分であり、ここで、R_{benz}は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ４アルキル及びＣ１～Ｃ４アルコキシから個別に選択される置換基であり、L_3はＣ１～Ｃ４アルキレンであり、そして「＊」は、この繰り返し単位へのこの置換基の結合点を表し、そしてn_1は該コポリマー中でのこの繰り返し単位の数を示し、更に、この繰り返し単位のモル％は約４０モル％から約１００モル％までである；

●構造（ＩＩ）の繰り返し単位、式中、R_{m2}はＣ１～Ｃ８アルキルであり、R_2は、Ｃ１～Ｃ２０線状アルキル、Ｃ３～Ｃ２０分岐状アルキル及びＣ５～Ｃ２０環状アルキル、構造（ＶＩ）のシクロヘキシルアルキレン部分、構造（ＶＩＩ）のアントラセニルアルキレン部分、構造（ＶＩＩＩ）のナフタレニルアルキレン部分、及び構造（ＩＶ）のビフェニル部分から選択される部分であり、ここで、L_4及びL_5は、それぞれ独立して、Ｃ１～Ｃ４アルキレンから選択され、L_6及びL_7は、それぞれ独立して、直接原子価結合またはＣ１～Ｃ４アルキレン部分から選択され、R_{cycl}、R_{anth}、R_{naph}、R_{biph}は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ４アルキル及びＣ１～Ｃ４アルコキシからそれぞれ個別に選択される置換基であり、n_2は、該コポリマー中のこの繰り返し単位の数を表し、更に、この繰り返し単位のモル％は約０モル％から約６０モル％までであり、及び更に、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の繰り返し単位の前記コポリマー中の繰り返し単位の全モル％は１００モル％である；

●二つの末端基R_3及びR_4；

を含み、但し、

○末端基R_3は、アニオン性開始剤から誘導され、及び構造（ＩＩＩａ）の部分であるかまたは構造（ＩＩＩ）の部分であり、式中、L_1はＣ１～Ｃ８アルキレンであり、そしてR_5は、Ｈ、アセタール保護基、またはトリアルキルシリル保護基であり、R_6はＣ１～Ｃ８アルキルであり、そしてR_{e1}及びR_{e2}は個別にＨ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、及びＣ１～Ｃ８アルコキシから選択され、そして「＊」は、構造（Ａ）の前記コポリマーへのこの末端基の結合点を表し、そして

○末端基R_4は、アニオン重合の停止から誘導される部分であり、ここで、R_4は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル（アルキル－Ｃ（＝Ｏ）－）、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル（（アルキル）$_3$Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル（（ア

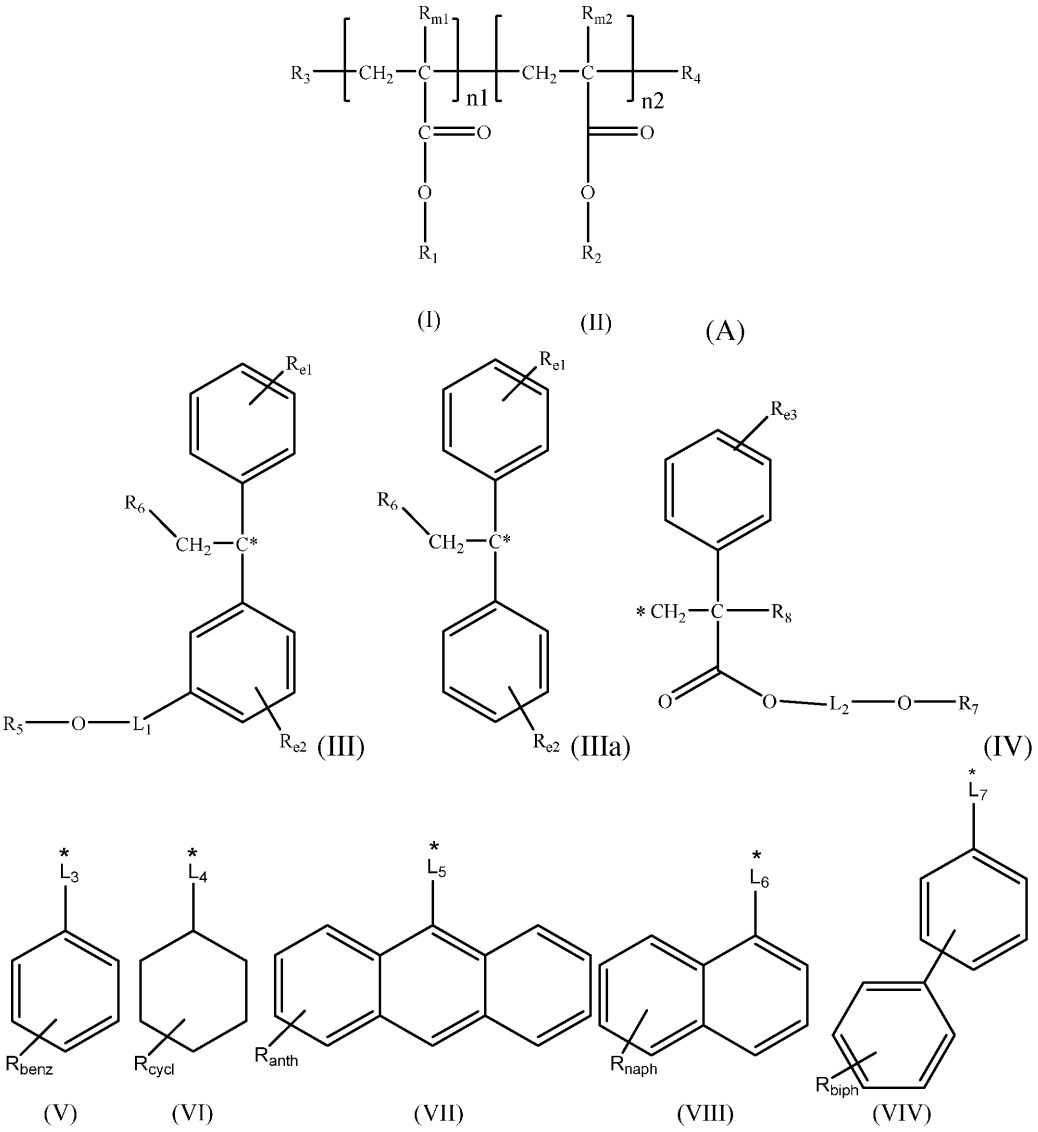
ルキル）$_2$ＨＳｉ）、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル－（（アルキル）Ｈ$_2$Ｓｉ－）、シラン（－Ｈ$_3$Ｓｉ－）、及びベンジル系部分からなる群から選択されるか、あるいは式（ＩＶ）の部分であり、ここで、Ｌ$_2$はＣ２～Ｃ８アルキレンであり、そしてＲ$_7$は、Ｈ、アセタール保護基、またはトリアルキルシリル保護基であり、Ｒ$_8$は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル（アルキル－Ｃ（＝Ｏ）－）、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル（（アルキル）$_3$Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル（（アルキル）$_2$ＨＳｉ）、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル－（（アルキル）Ｈ$_2$Ｓｉ－）、シラン（－Ｈ$_3$Ｓｉ－）、及びベンジル系部分からなる群から選択され、そしてＲ$_{e3}$は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、及びＣ１～Ｃ８アルコキシから選択され、そして「＊」は、構造（Ａ）の前記コポリマーへの該末端基の結合点を表し、及び更に、

○両Ｒ$_3$及びＲ$_4$は、それぞれ、構造（ＩＩＩ）の部分及び構造（ＩＶ）の部分から同時には選択することはできず、及び

○Ｒ$_3$は構造（ＩＩＩ）の部分であるか、またはＲ$_4$が構造（ＩＶ）の部分である。

【００１３】

【化１】



本発明の他の観点の一つは、構造（Ａ）の本発明のポリマー及び有機系スピンキャスト溶剤を含む組成物であって、前記コポリマーが、末端基（ＩＩＩ）が存在しかつＲ$_5$がＨであるか、または末端基（ＩＶ）が存在しかつＲ$_7$がＨである、前記組成物である。

【００１４】

本発明の更に別の観点の一つは、構造（Ａ）のコポリマーを含む前記本発明の組成物を

基材上にグラフトし、そして誘導自己集合（ＤＳＡ）プロセッシングにこのグラフト化層を中性層として使用する方法である。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

前記の一般的な説明及び以下の詳細な説明は双方とも例示、説明のためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明に関してそれを限定するものではないと理解するべきである。本願において、他に具体的に記載がなければ、単数形の使用は複数を包含し、単数形は「少なくとも一つ」を意味し、そして「または」の使用は「及び／または」を意味する。更に、「包含する」、「含む」という記載、並びに「含んだ」、「包含した」といった他の動詞形の使用は限定的ではない。また、「要素」または「成分」などの記載は、他に具体的に記載がなければ、一つの構成単位を含む要素及び成分、並びに１つ超の構成単位を含む要素または成分の両方を包含する。他に指示が無ければ、ここで使用する「及び」という接続詞は両立的であることを意図しており、「または」という接続詞は排他的であることを意図していない。例えば、「またはその代わりに」というフレーズは、排他的であることを意図している。ここで使用する「及び／または」という記載は、単一要素の使用も含む、前述される要素の任意の組み合わせを指す。

【００１６】

「Ｃ１～Ｃ４アルキル」という用語は、メチル及びＣ２～Ｃ４線状アルキル及びＣ３～Ｃ４分岐状アルキル部分を包含し、例えばメチル（－CH_3）、エチル（－CH_2－CH_3）、ｎ－プロピル（－CH_2－CH_2－CH_3）、イソプロピル（－$CH(CH_3)_2$、ｎ－ブチル（－CH_2－CH_2－CH_2－CH_3）、ｔｅｒｔ－ブチル（－$C(CH_3)_3$）、イソブチル（CH_2－$CH(CH_3)_2$、２－ブチル（－$CH(CH_3)CH_2$－CH_3）などが挙げられる。同様に、Ｃ１～Ｃ８アルキルという用語は、メチル、Ｃ２～Ｃ８線状アルキル、Ｃ３～Ｃ８分岐状アルキル、Ｃ４～Ｃ８シクロアルキル（例えば、シクロペンチル、シクロヘキシルなど）、またはＣ５～Ｃ８アルキレンシクロアルキル（例えば－CH_2－シクロヘキシル、CH_2－CH_2－シクロペンチルなど）を包含する。

【００１７】

「Ｃ２～Ｃ５アルキレン」という用語は、Ｃ２～Ｃ５線状アルキレン部分（例えばエチレン、プロピレンなど）及びＣ３～Ｃ５分岐状アルキレン部分（例えば－$CH(CH_3)$－、－$CH(CH_3)$－CH_2－など）を包含する。

【００１８】

ここに記載の本発明の組成物中の成分として有用なスチレン系及びアルキル２－メチレンアルカノエート誘導繰り返し単位部分のジブロック及びトリブロックコポリマーは、アニオン重合、原子移動ラジカル重合（ＡＴＲＰ）、可逆的付加開裂連鎖移動（ＲＡＦＴ）重合、リビングラジカル重合など様々な方法によって製造することができる（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ ２０１９，５２，２９８７－２９９４（非特許文献１）；Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｒａｐｉｄ Ｃｏｍｍｕｎ．２０１８，３９，１８００４７９（非特許文献２）；Ａ．Ｄｅｉｔｅｒ Ｓｈｌｕｔｅｒ ｅｔ ａｌ Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ ｏｆ Ｐｏｌｙｍｅｒｓ，２０１４，Ｖｏｌｕｍｅ １，ｐ３１５（非特許文献３）； Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，２０１４，Ｖｏｌ ７，ｐ．６２５（非特許文献４））。

【００１９】

ランダムコポリマーのポリ（スチレン－ｃｏ－メチルメタクリレート）は「Ｐ（Ｓ－ｃｏ－ＭＭＡ）」と略され、そしてこの材料のオリゴマー型はオリゴ（Ｓ－ｃｏ－ＭＭＡ）と略される。同様に、ブロックコポリマーのポリ（スチレン－ブロック－メチルメタクリレート）は、Ｐ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ）と略され、他方で、この材料のオリゴマーはオリゴ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ）と略される。オリゴマーのオリゴ（スチレン－ｃｏ－ｐ－オクチルスチレン）－ブロック－（メチルメタクリレート－ｃｏ－ジ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレート）は、ランダムブロックコポリマー要素を指示するために同じ略語を使用し、具体的にはオリゴ（Ｓ－ｃｏ－ｐ－ＯＳ）－ｂ－Ｐ（ＭＭＡ－ｃｏ－ＤＥＧＭ

ＥＭＡ）（Ｓ＝スチレン、ｐ－ＯＳ＝パラ－オクチルスチレン、ＭＭＡ＝メタクリレート、ＤＥＧＭＥＭＡ＝ジ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレート）は、二つのブロックがランダムコポリマーであるこのブロックコポリマー中の繰り返し単位を指示する。

【００２０】

ＦＯＶは、本願においてＳＥＭ図のトップダウン走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）の「視野（ｆｉｅｌｄ　ｏｆ　ｖｉｅｗ）」の略語である。「Ｌ／Ｓ」は、「ライン・アンド・スペース」リソグラフィ図形の略語である。

【００２１】

ＰＧＭＥＡ及びＰＧＭＥは、それぞれ、１－メトキシプロパン－２－イルアセテート及び１－メトキシプロパン－２－オールの略語である。

【００２２】

ここで使用する各章の表題は、文書構成を目的としたものであって、記載の主題を限定するものと解釈するべきではない。限定はされないが特許、特許出願、論文、書籍及び専門書を始めとした本願で引用する全ての文献または文献の一部は、全ての目的に関してそれらの内容の全てが本明細書中に掲載されたものとする。ここに掲載されたものとする文献及び類似の資料の一つ以上における用語の定義が、本願明細書におけるものと矛盾する場合は、本願の定義が優先する。

【００２３】

他に指示がなければ、「アルキル」は、線状もしくは分岐状（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ｔｅｒｔ－ブチル及び類似物）、または環状（例えばシクロヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル及び類似物）、または多環式（例えばノルボルニル、アダマンチル及び類似物）であることができる炭化水素基を指す。これらのアルキル部分は、以下に記載のように置換されていてもまたは置換されていなくともよい。「アルキル」という用語は、Ｃ１～Ｃ８炭素を有するこのような部分を指す。構造上の理由から、線状アルキルはＣ１から始まり、他方で、分岐状アルキル及び環状アルキルはＣ３から始まり、そして多環式アルキルはＣ５から始まると理解される。更に、以下に記載のアルキルから誘導される部分、例えばアルキルオキシ及びパーフルオロアルキルは、他に記載がなければ、同じ炭素数範囲を有すると理解される。アルキル基の長さが、上記とは異なって特定される場合、アルキルについての上記の定義は、それが先に記載の全てのタイプのアルキル部分を包含するという点ではなおも該当し、及び所与のタイプのアルキル基の炭素の最小数に関しての構造的な考慮もなおも該当する。

【００２４】

アルキルオキシ（別称ではアルコキシ）は、オキシ（－Ｏ－）部分を介して結合したアルキル基を指す（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、１，２－イソプロポキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ及び類似物）。これらのアルキルオキシ部分は、以下に記載のように置換されていてもまたは置換されていなくともよい。

【００２５】

ハロまたはハライドは、一つの結合手によって有機部分に結合するハロゲン、Ｆ、Ｃｌ、ＢｒまたはＩを指す。

【００２６】

ここで使用する場合、ラクトンという用語は、モノラクトン類（例えば、カプロラクトン）及びジラクトン類（例えばラクチド）の両方を包含する。

【００２７】

ハロアルキルは、水素のうちの少なくとも一つが、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、または１種超のハロ部分が存在する場合にはこれらの混合物の群から選択されるハライドによって置き換えられている、先に定義したものなどの、線状、環状または分岐状の飽和アルキル基を指す。フルオロアルキルは、これらの部分の特定のサブグループである。

【００２８】

パーフルオロアルキルは、水素が全てフッ素に置き換えられた先に定義した線状、環状または分岐状飽和アルキル基を指す（例えば、トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロシクロヘキシル及び類似物）。

【００２９】

「ヒドロキシル保護ジフェニルエチレン」という用語は、芳香族環のうちの少なくとも一つ上で、Ｃ１～Ｃ８アルキレンヒドロキシ部分（－アルキレン－ＯＨ）で誘導体化されたジフェニルエチレンであって、ヒドロキシ部分が、アルキルアルカリ（例えばｓｅｃ－ＢｕＬｉ）によっては開裂されず及びアルキルアルカリ（例えばｓｅｃ－ＢｕＬｉ）とのヒドロキシ保護ジフェニルエチレン開始剤付加物の形成を可能にする保護基によって、例えばアセタール（例えばＴＨＰ保護基）またはトリアルキルシリル保護基部分（例えば－Ｓｉ（ＣＨ$_3$）$_2$－ｔｅｒｔＢｕ）によって官能化されている（－アルキレン－Ｏ－保護基）、ジフェニルエチレンを指す。

【００３０】

構造（Ａ）のコポリマー

本発明は、その観点の一つでは、構造（Ａ）のランダムコポリマーを記載し、このランダムコポリマーは、

●構造（Ｉ）の繰り返し単位、式中、Ｒ$_{m1}$はＣ１～Ｃ８アルキルであり、Ｒ$_1$は、構造（Ｖ）のベンジル含有部分であり、ここで、Ｒ$_{benz}$は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ４アルキル及びＣ１～Ｃ４アルコキシから個別に選択される置換基であり、Ｌ$_3$はＣ１～Ｃ４アルキレンであり、そして「＊」は、この繰り返し単位へのこの置換基の結合点を表し、そしてｎ$_1$は該コポリマー中でのこの繰り返し単位の数を示し、更に、この繰り返し単位のモル％は約４０モル％から約１００モル％までである；

●構造（ＩＩ）の繰り返し単位、式中、Ｒ$_{m2}$はＣ１～Ｃ８アルキルであり、Ｒ$_2$は、Ｃ１～Ｃ２０線状アルキル、Ｃ３～Ｃ２０分岐状アルキル及びＣ５～Ｃ２０環状アルキル、構造（ＶＩ）のシクロヘキシルアルキレン部分、構造（ＶＩＩ）のアントラセニルアルキレン部分、構造（ＶＩＩＩ）のナフタレニルアルキレン部分、及び構造（ＩＶ）のビフェニル部分から選択される部分であり、ここで、Ｌ$_4$及びＬ$_5$は、独立して、Ｃ１～Ｃ４アルキレンから選択され、Ｌ$_6$及びＬ$_7$は、独立して、直接原子価結合またはＣ１～Ｃ４アルキレン部分から選択され、Ｒ$_{cycl}$、Ｒ$_{anth}$、Ｒ$_{naph}$、Ｒ$_{biph}$は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ４アルキル及びＣ１～Ｃ４アルコキシから個別に選択される置換基であり、ｎ$_2$は、該コポリマー中のこの繰り返し単位の数を表し、更に、この繰り返し単位のモル％は約０モル％から約６０モル％までであり、及び更に、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の繰り返し単位の前記コポリマー中の繰り返し単位の全モル％は１００モル％である；

●二つの末端基Ｒ$_3$及びＲ$_4$；

を含み、但し、

○末端基Ｒ$_3$は、アニオン性開始剤から誘導され、及び構造（ＩＩＩａ）の部分であるかまたは構造（ＩＩＩ）の部分であり、式中、Ｌ$_1$はＣ１～Ｃ８アルキレンであり、そしてＲ$_5$は、Ｈ、アセタール保護基、またはトリアルキルシリル保護基であり、Ｒ$_6$はＣ１～Ｃ８アルキルであり、そしてＲ$_{e1}$及びＲ$_{e2}$は独立してＨ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、及びＣ１～Ｃ８アルコキシから選択され、そして「＊」は、構造（Ａ）の前記コポリマーへのこの末端基の結合点を表し、そして

○末端基Ｒ$_4$は、アニオン重合の停止から誘導される部分であり、ここで、Ｒ$_4$は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル（アルキル－Ｃ（＝Ｏ）－）、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル（（アルキル）$_3$Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル（（アルキル）$_2$ＨＳｉ）、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル－（（アルキル）Ｈ$_2$Ｓｉ－）、シラン（－Ｈ$_3$Ｓｉ－）、及びベンジル系部分からなる群から選択されるか、あるいは式（ＩＶ）の部分であり、ここで、Ｌ$_2$はＣ２～Ｃ８アルキレンであり、そしてＲ$_7$は、Ｈ、アセタール保護基、またはトリアルキルシリル保護基であり、Ｒ$_8$は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル（アルキル－Ｃ（＝Ｏ）－）、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル（（アルキル）$_3$Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル（（アルキル）$_2$Ｈ

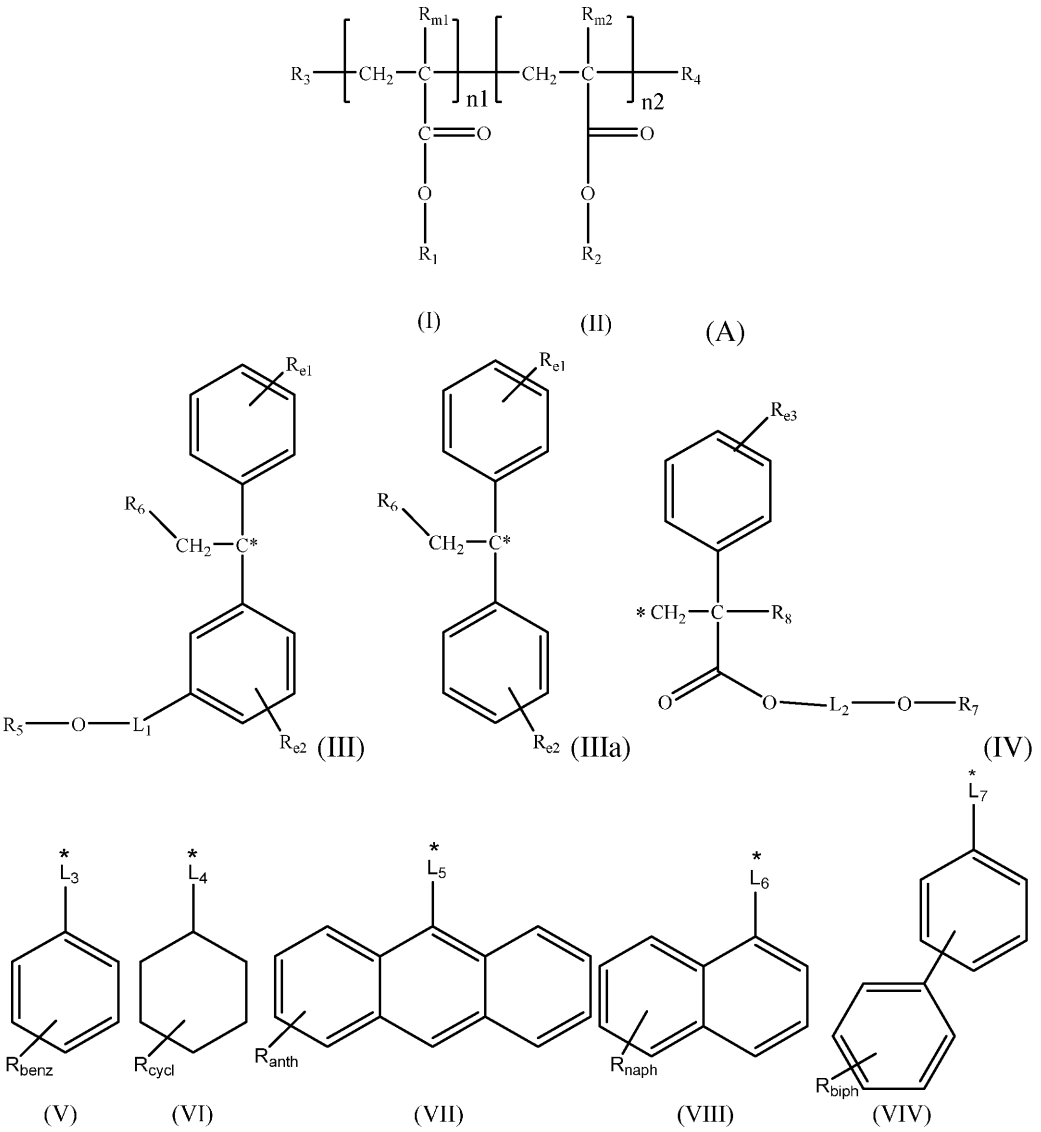
Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル－（（アルキル）Ｈ$_2$Ｓｉ－）、シラン（－Ｈ$_3$Ｓｉ－）、及びベンジル系部分からなる群から選択され、そしてＲ$_{e3}$は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、及びＣ１～Ｃ８アルコキシから選択され、そして「＊」は、構造（Ａ）の前記コポリマーへの該末端基の結合点を表し、及び更に、

○両Ｒ$_3$及びＲ$_4$は、それぞれ、構造（ＩＩＩ）の部分及び構造（ＩＶ）の部分から同時には選択することはできず、及び

○Ｒ$_3$が構造（ＩＩＩ）の部分であるか、またはＲ$_4$が構造（ＩＶ）の部分である。

【００３１】

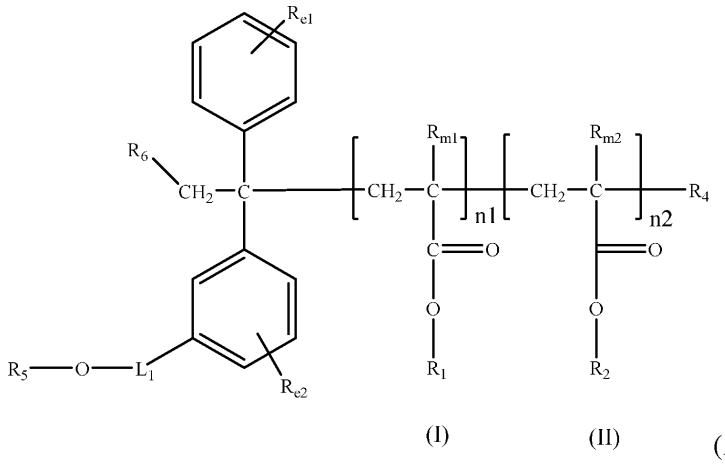
【化２】



構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点は、それが構造（Ａ－１）を有する場合であり、式中、Ｒ$_4$は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル（アルキル－Ｃ（＝Ｏ）－）、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル（（アルキル）$_3$Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル（（アルキル）$_2$ＨＳｉ）、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル－（（アルキル）Ｈ$_2$Ｓｉ－）、シラン（－Ｈ$_3$Ｓｉ－）、及びベンジル系部分からなる群から選択される。

【００３２】

【化３】

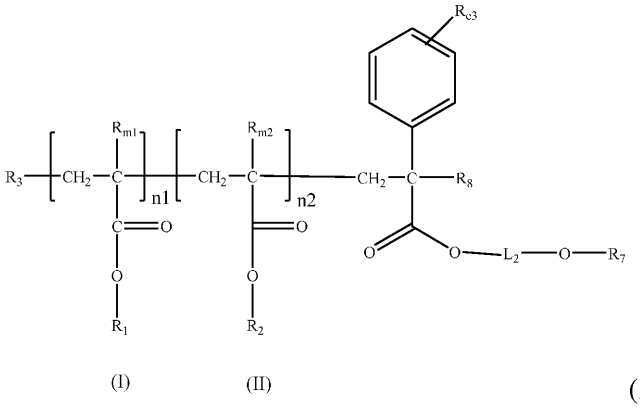


(I) (II) (A-1)

構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点は、それが構造（Ａ－２）を有する場合であり、式中、R_8は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル（アルキル－Ｃ（＝Ｏ）－）、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル（（アルキル）$_3$Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル（（アルキル）$_2$ＨＳｉ）、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル－（（アルキル）H_2Ｓｉ－）、シラン（－H_3Ｓｉ－）、及びベンジル系部分からなる群から選択される。

【００３３】

【化４】



(I) (II) (A-2)

ここに記載の本発明のコポリマーの他の観点の一つは、構造（Ｉ）の前記繰り返し単位が、繰り返し単位の１００モル％であり、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が０モル％であるものである。

【００３４】

構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が存在する。この態様の一つの観点では、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、R_2がＣ１～Ｃ２０線状アルキルであるものである。この態様の他の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、R_2がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルであるものである。この態様の更に別の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、R_2がＣ５～Ｃ２０環状アルキルであるものである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、R_2が構造（ＶＩ）のシクロヘキシルアルキレン部分であるものである。この態様の更に別の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、R_2が構造（ＶＩＩ）のアントラセニルアルキレン部分であるものである。なお更に別の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、R_2が構造（ＶＩＩＩ）のナフタレニルアルキレン部分であるものである。この態様の更に別の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、R_2が構造（ＶＩＶ）のビフェニル部分であるものである。

【００３５】

ここに記載の本発明のコポリマーの他の観点の一つは、R_{m1}がＣ１～Ｃ４アルキルであるものである。

【００３６】

ここに記載の本発明のコポリマーの他の観点の一つは、R_{m1}がメチルであるものである。

【００３７】

ここに記載の本発明のコポリマーの他の観点の一つは、R_{m2}がＣ１～Ｃ４アルキルであるものである。

【００３８】

ここに記載の本発明のコポリマーの他の観点の一つは、R_{m2}がメチルであるものである。

【００３９】

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、R_3は構造（ＩＩＩ）を有し、そしてL_1はＣ１～Ｃ２アルキレンである。この態様の他の観点の一つでは、R_3は構造（ＩＩＩ）を有し、そしてL_1はメチレンである。この態様の他の観点の一つでは、R_3は構造（ＩＩＩ）を有し、そしてR_5はＨである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_3は構造（ＩＩＩ）を有し、そしてR_5はアセタール保護基である。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_3は構造（ＩＩＩ）を有し、そしてR_5はトリアルキルシリル保護基である。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_3は構造（ＩＩＩ）を有し、そしてR_6はＣ１～Ｃ６アルキルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_3は構造（ＩＩＩ）を有し、そしてR_6はイソブチルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_3は構造（ＩＩＩ）を有し、そしてR_{e1}はＨである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_3は構造（ＩＩＩ）を有し、そしてR_{e1}はＣ１～Ｃ８アルキルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_3は構造（ＩＩＩ）を有し、そしてR_{e1}はＣ１～Ｃ８アルコキシである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_3は構造（ＩＩＩ）を有し、そしてR_{e2}はＨである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_3は構造（ＩＩＩ）を有し、そしてR_{e2}はＣ１～Ｃ８アルキルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_3は構造（ＩＩＩ）を有し、そしてR_{e2}はＣ１～Ｃ８アルコキシである。

【００４０】

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、R_{benz}はＨである。この態様の他の観点の一つでは、R_{benz}はＣ１～Ｃ４アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、R_{benz}はＣ１～Ｃ４アルコキシである。

【００４１】

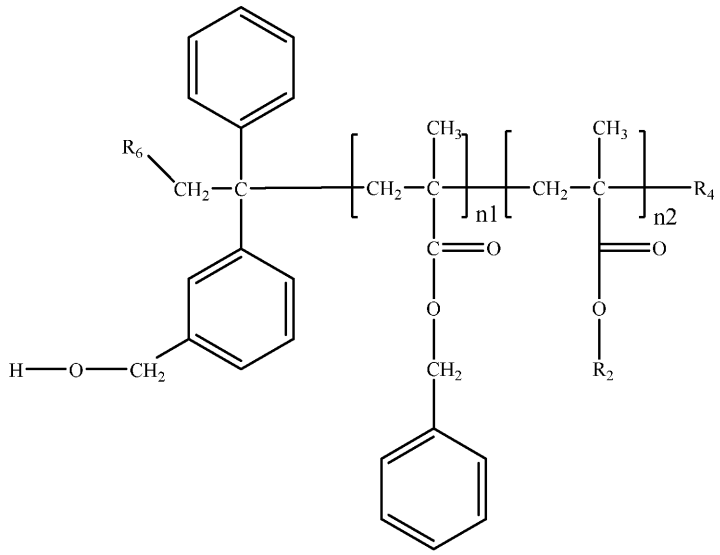
ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、L_3はＣ１～Ｃ３アルキレンである。この態様の他の観点の一つでは、L_3はＣ１～Ｃ２アルキレンである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、L_3はエチレンである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、L_3はメチレンである。

【００４２】

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの更に別の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－３）を有し、この態様の他の観点の一つでは、R_2はＣ１～Ｃ２０線状アルキルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_2はＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_2はＣ５～Ｃ２０環状アルキルである。

【００４３】

【化５】

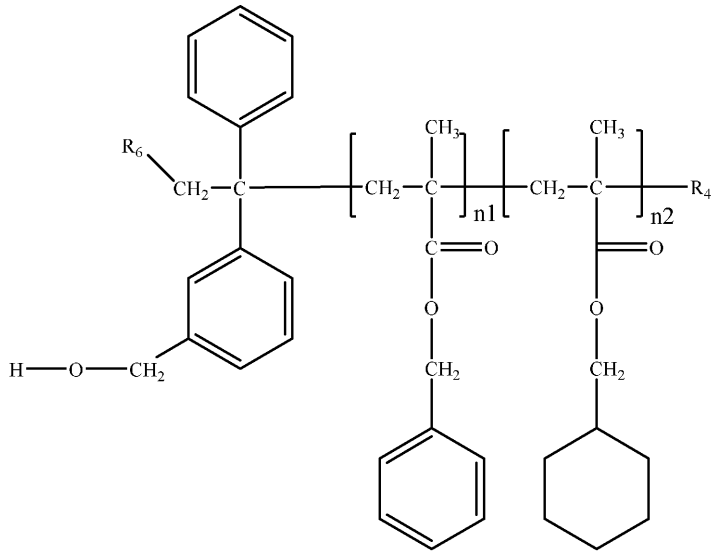


(Ia) (II) (A-3)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－３ａ）を有する。

【００４４】

【化６】

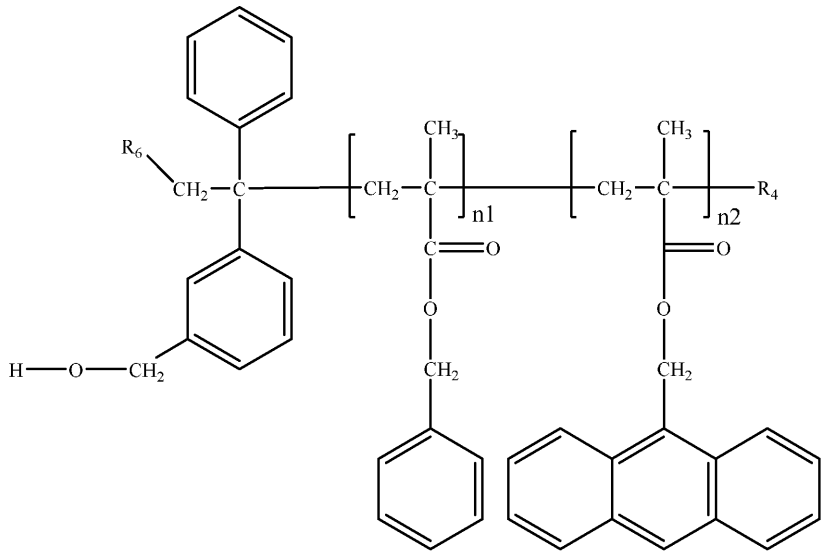


(Ia) (IIa) (A-3a)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－３ｂ）を有する。

【００４５】

【化７】

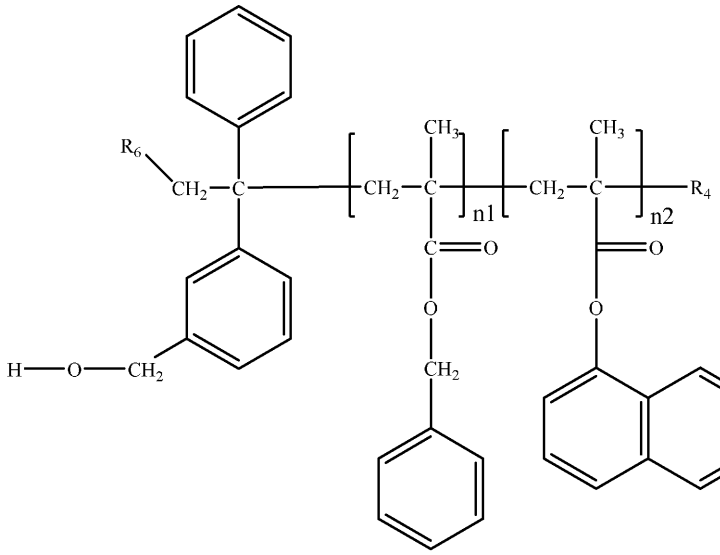


(Ia) (IIb) (A-3b)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－３ｃ）を有する。

【００４６】

【化８】

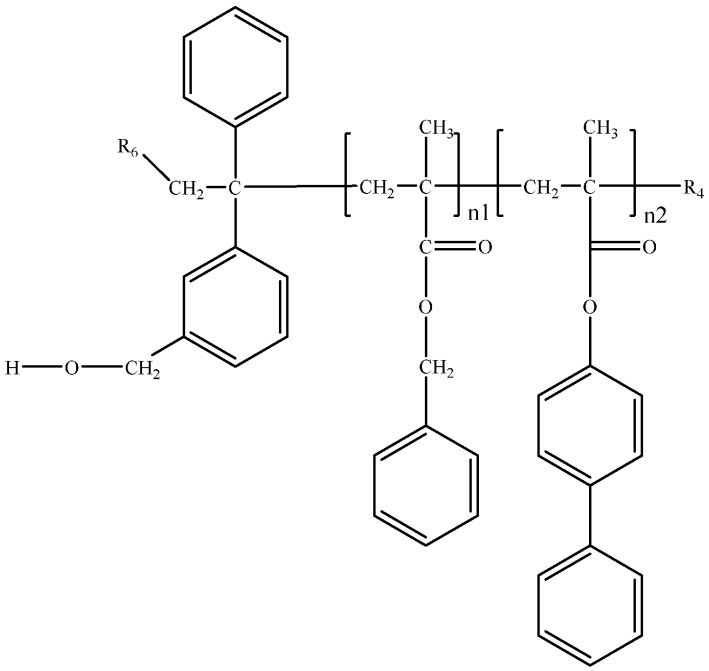


(Ia) (IIc) (A-3c)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－３ｄ）を有する。

【００４７】

【化９】

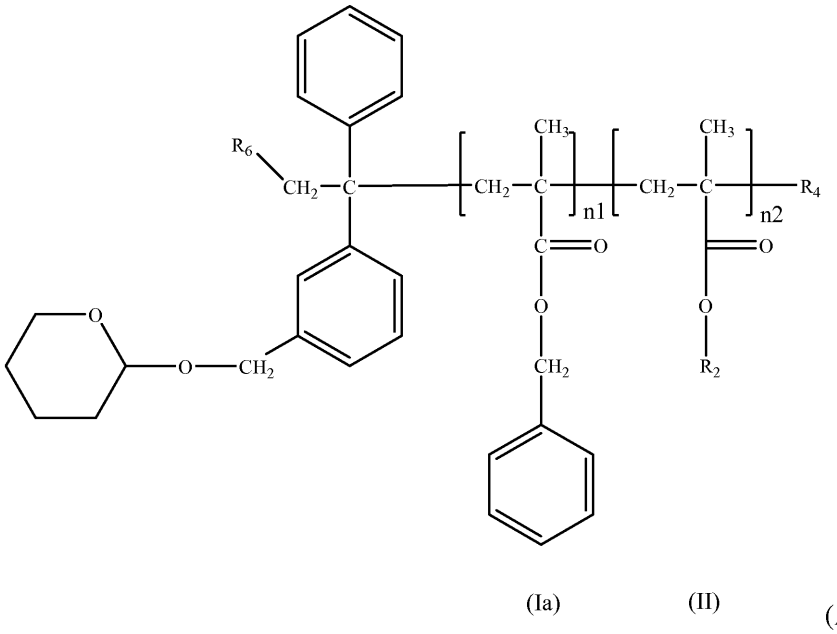


(Ia) (IId) (A-3d)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－４）を有する。この態様の一つの観点では、R_2はＣ１～Ｃ２０線状アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、R_2はＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_2はＣ５～Ｃ２０環状アルキルである。

【００４８】

【化１０】

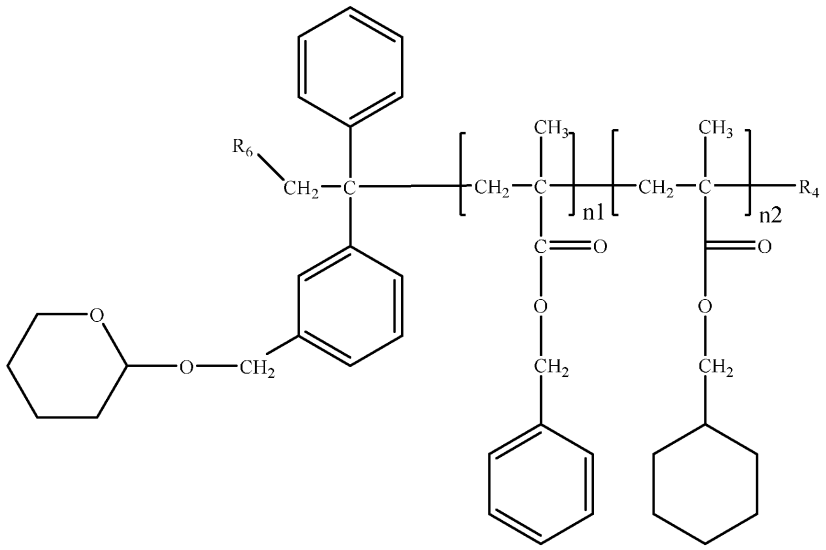


(Ia) (II) (A-4)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－４ａ）を有する。

【００４９】

【化１１】

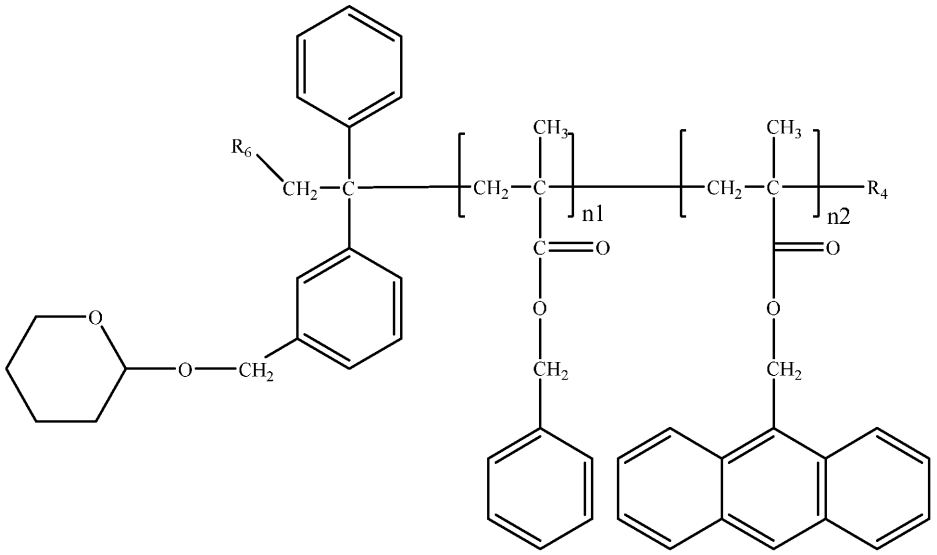


(Ia) (IIa) (A-4a)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－４ｂ）を有する。

【００５０】

【化１２】

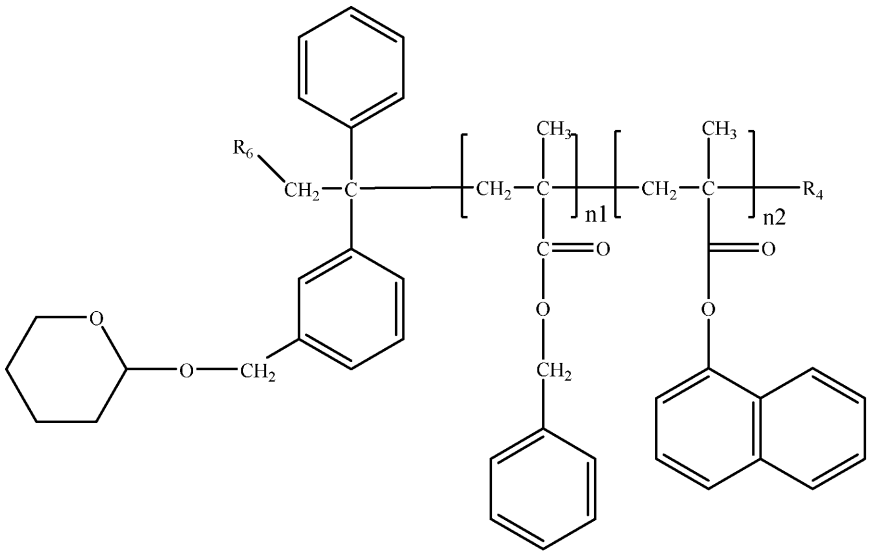


(Ia) (IIb) (A-4b)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－４ｃ）を有する。

【００５１】

【化１３】

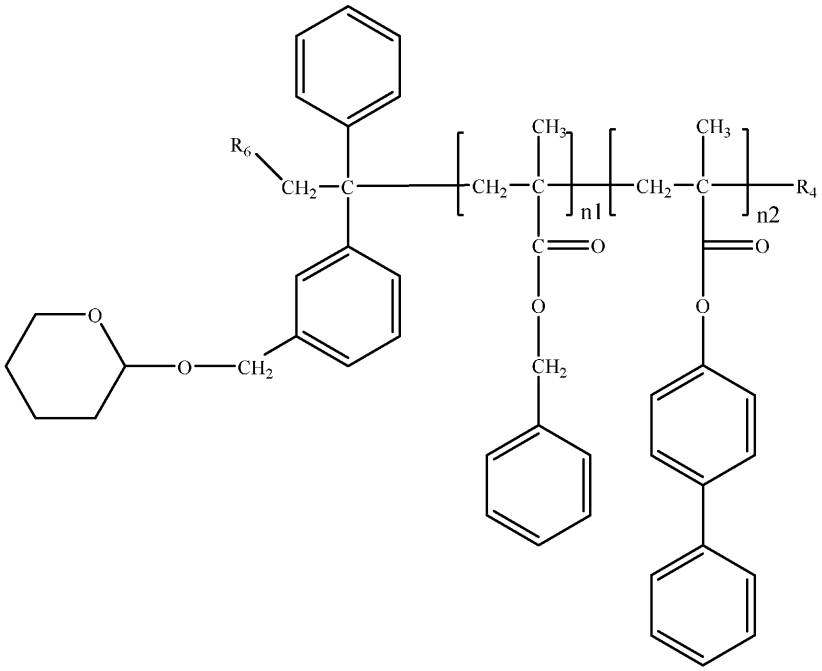


(Ia) (IIc) (A-4c)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－４ｄ）を有する。

【００５２】

【化１４】

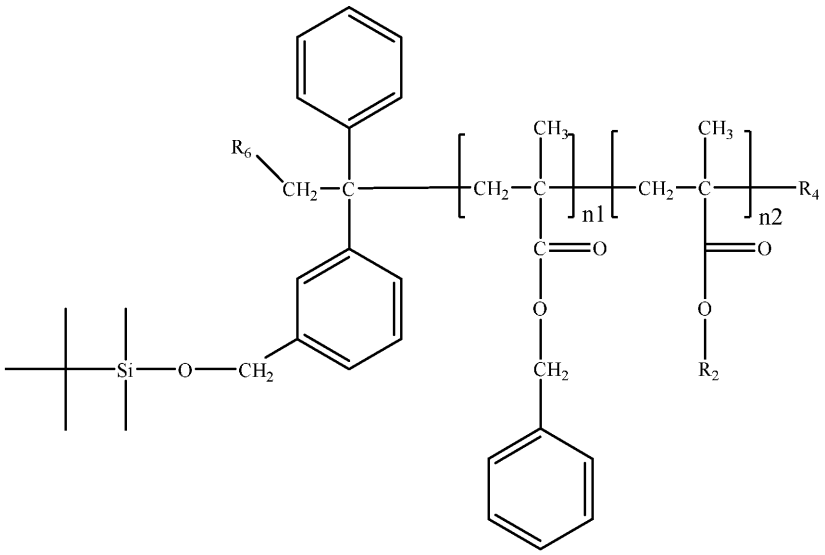


(Ia) (IId) (A-4d)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－５）を有する。この態様の一つの観点では、R_2はＣ１～Ｃ２０線状アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、R_2はＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_2はＣ５～Ｃ２０環状アルキルである。

【００５３】

【化１５】

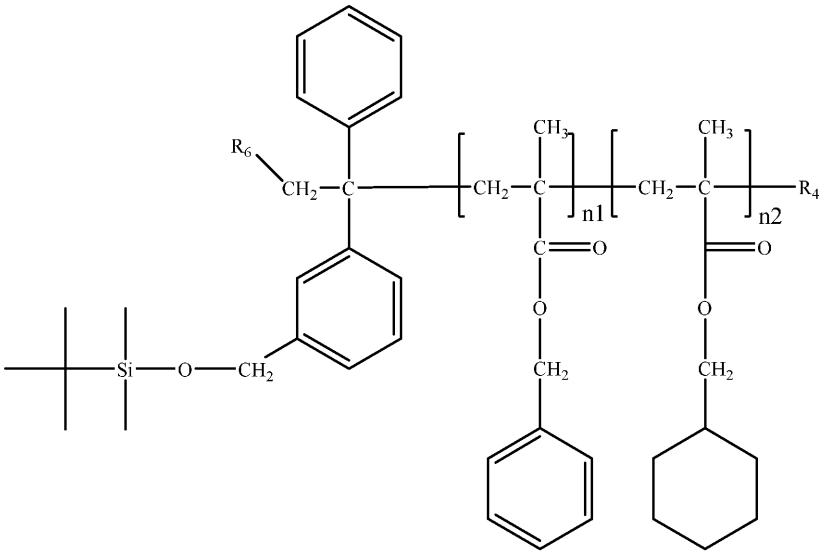


(Ia) (II) (A-5)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－５ａ）を有する。

【００５４】

【化１６】

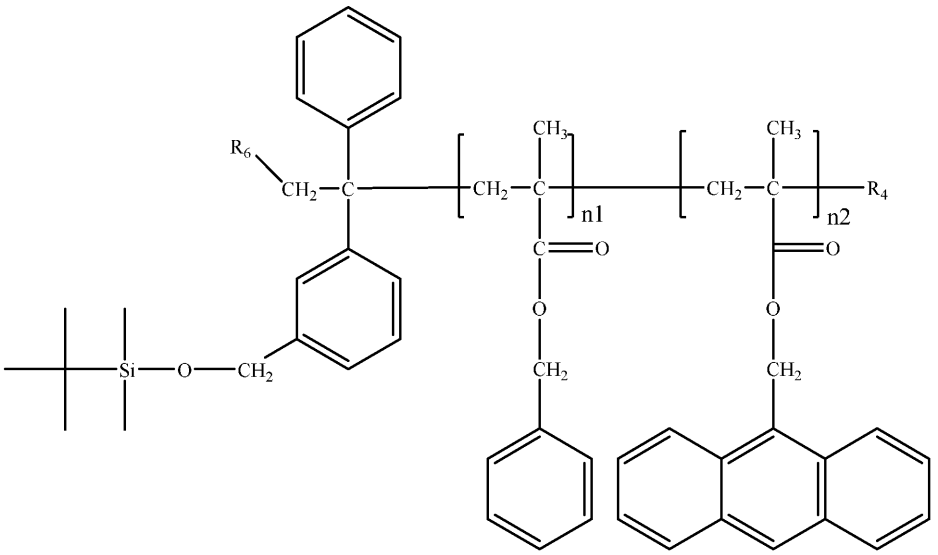


(Ia) (IIa) (A-5a)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－５ｂ）を有する。

【００５５】

【化１７】

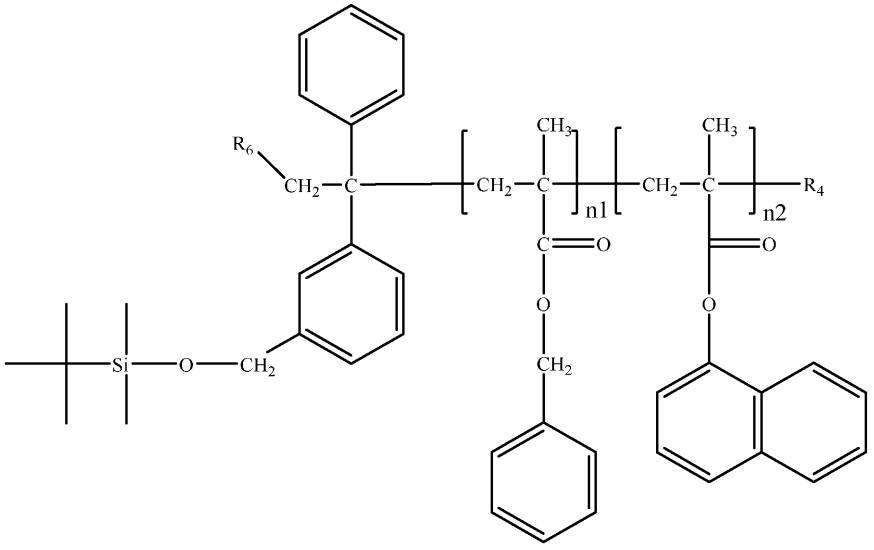


(Ia) (IIb) (A-5b)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－５ｃ）を有する。

【００５６】

【化１８】

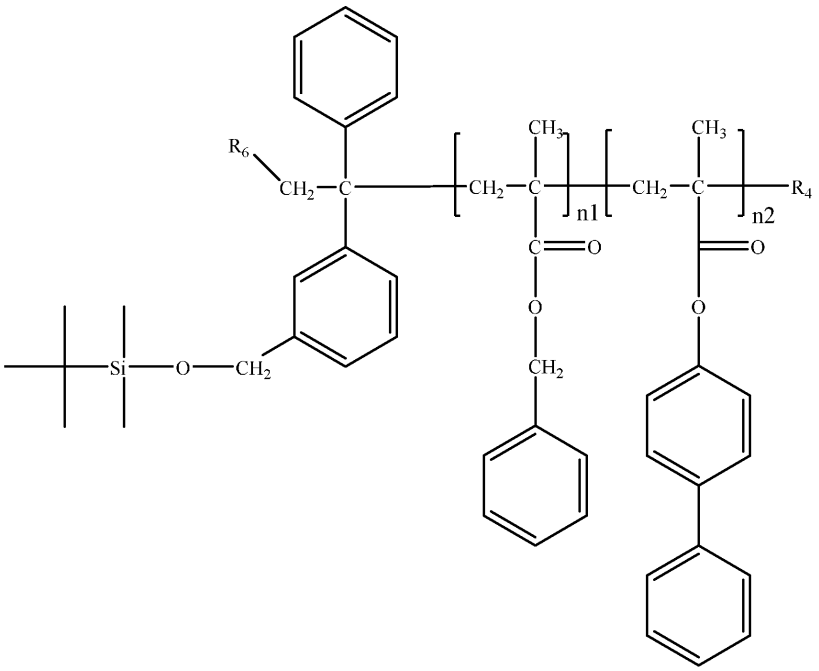


(Ia) (IIc) (A-5c)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－５ｄ）を有する。

【００５７】

【化１９】

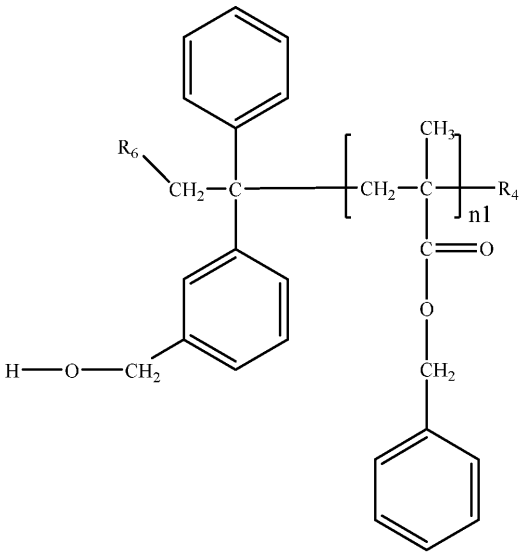


(Ia) (IId) (A-5d)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－６）を有する。

【００５８】

【化２０】

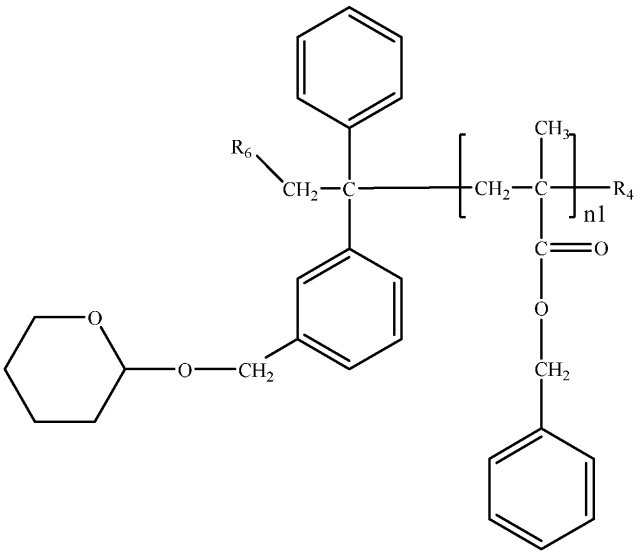


(Ia) (A-6)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－７）を有する。

【００５９】

【化２１】

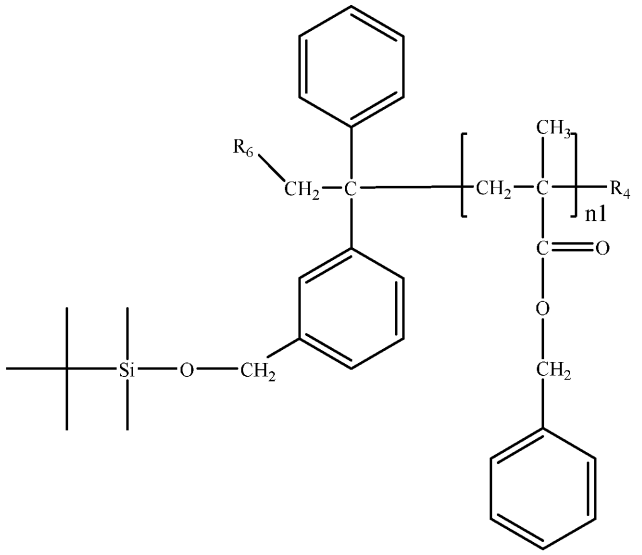


(Ia) (A-7)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記コポリマーは構造（Ａ－８）を有する。

【００６０】

【化２２】



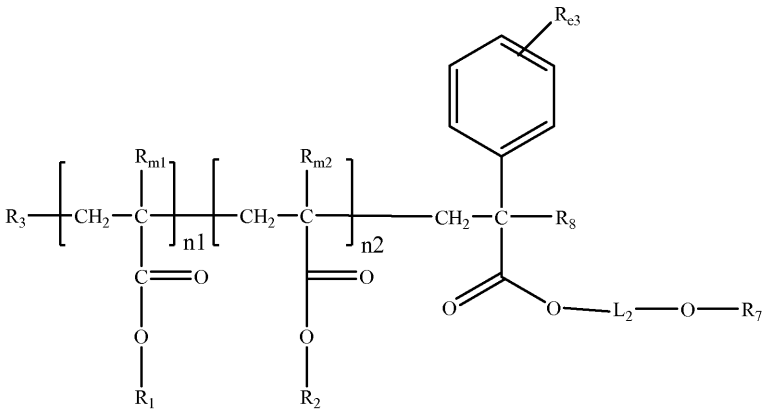
(Ia) (A-8)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは構造（Ａ－２）を有し、但し、R_4は構造（ＩＶ）を有し、そしてR_3は構造（ＩＩＩａ）の部分であり、L_2はＣ２～Ｃ４アルキレンである。この態様の他の観点の一つでは、L_2は１，３－プロピレンである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、L_2はエチレンである。この態様の他の観点の一つでは、R_7はＨである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_7はアセタール保護基である。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_7はトリアルキルシリル保護基である。この態様の他の観点の一つでは、R_8はＣ１～Ｃ４アルキルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_8はＨである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_{e3}はＨである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_{e3}はＣ１～Ｃ８アルキルである。この態様の更に別の観点の一つでは、R_{e3}はＣ１～Ｃ８アルコキシである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_{benz}はＨ

である。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_{benz}はＣ１～Ｃ４アルキルである。この態様の更に別の観点の一つでは、R_{benz}はＣ１～Ｃ４アルコキシである。

【００６１】

【化２３】

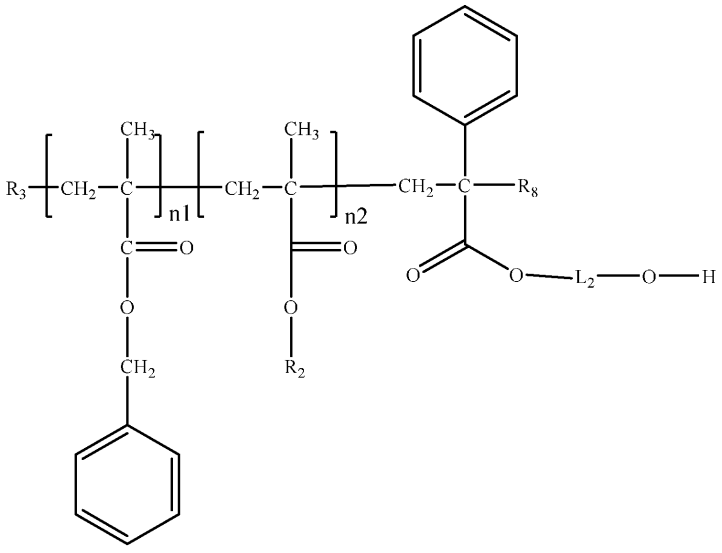


(I) (II) (A-2)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－９）を有する。この態様の一つの観点では、R_2はＣ１～Ｃ２０線状アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、R_2はＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_2はＣ５～Ｃ２０環状アルキルである。

【００６２】

【化２４】

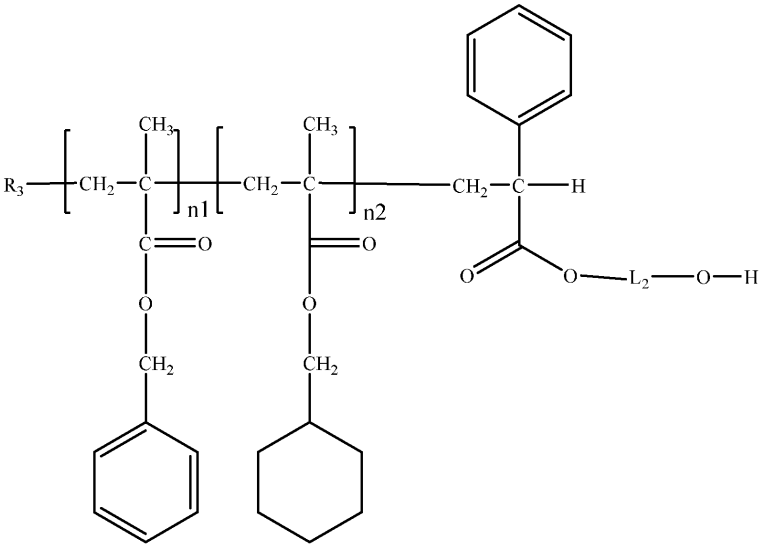


(Ia) (II) (A-9)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－９ａ）を有する。

【００６３】

【化２５】

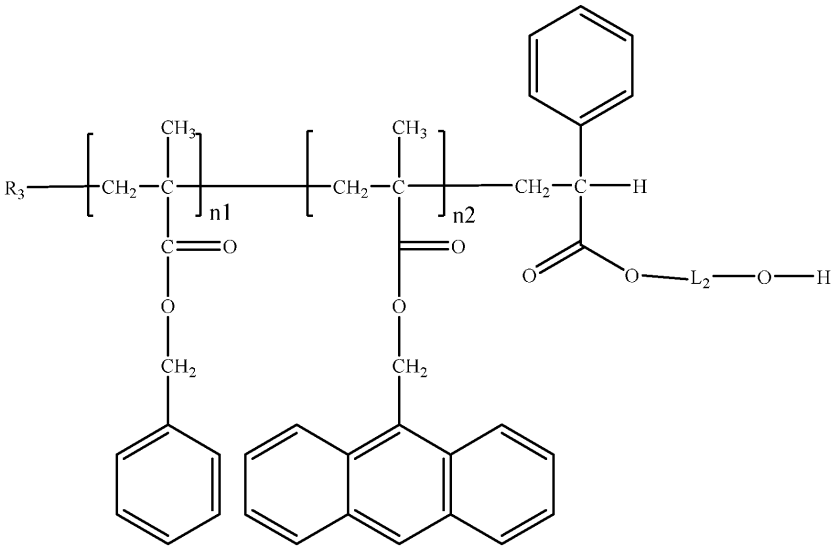


(Ia) (IIa) (A-9a)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－９ｂ）を有する。

【００６４】

【化２６】

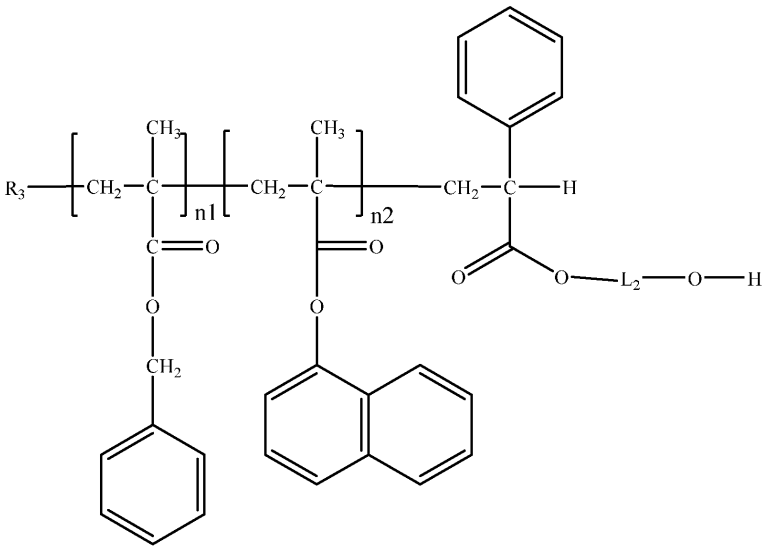


(Ia) (IIb) (A-9b)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－９ｃ）を有する。

【００６５】

【化２７】

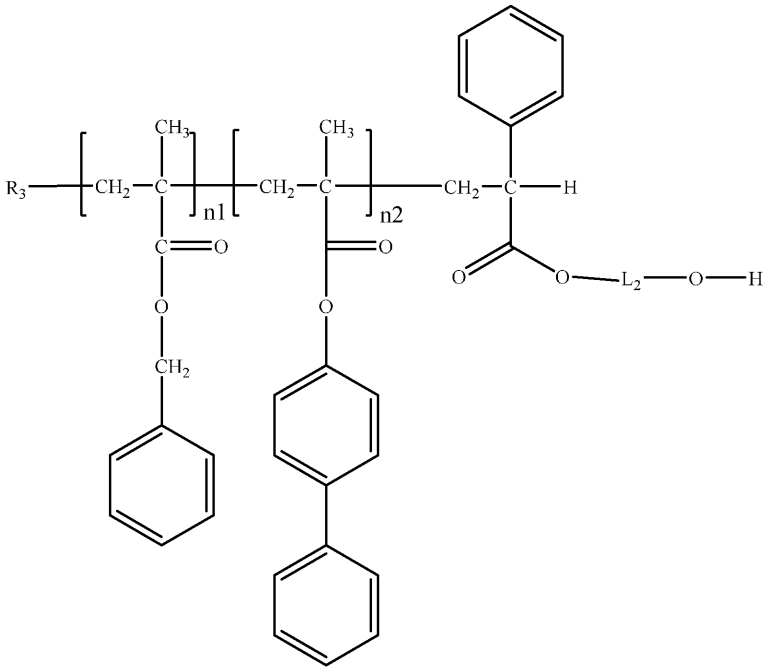


(Ia) (IIc) (A-9c)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－９ｄ）を有する。

【００６６】

【化２８】

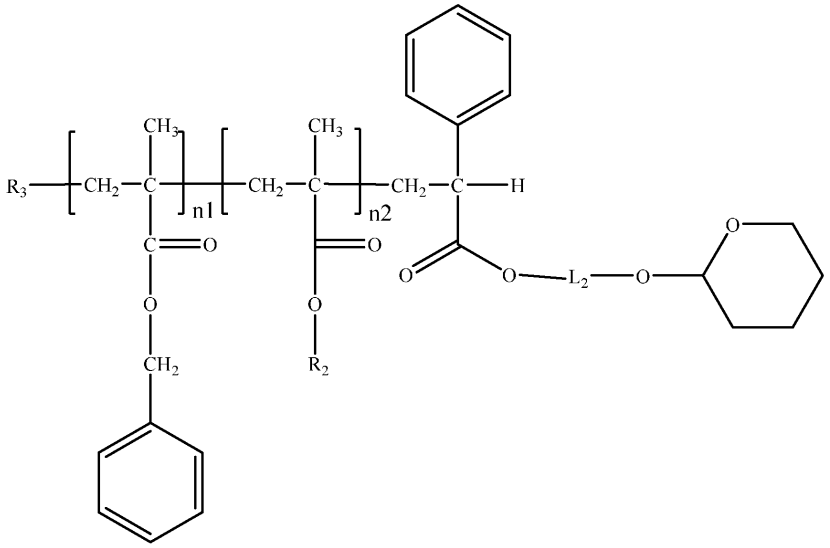


(Ia) (IId) (A-9d)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－１０）を有する。この態様の一つの観点では、R_2はＣ１～Ｃ２０線状アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、R_2はＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_2はＣ５～Ｃ２０環状アルキルである。

【００６７】

【化２９】

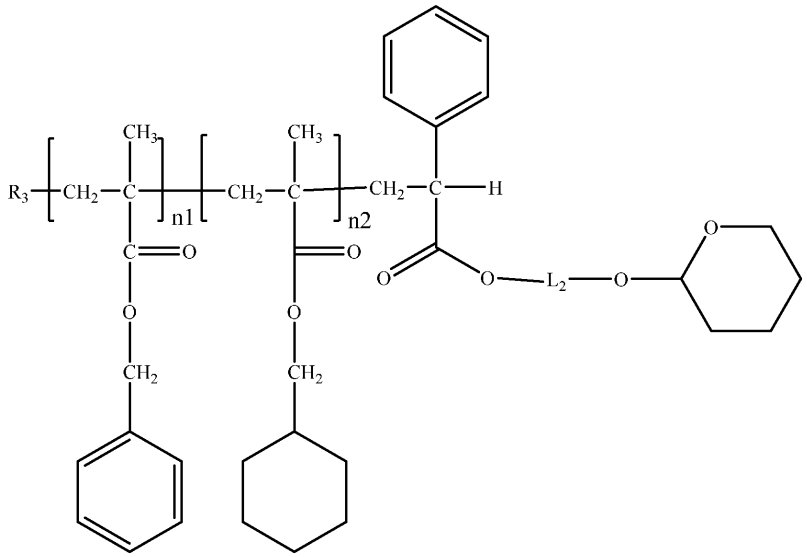


(Ia) (II) (A-10)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－１０ａ）を有する。

【００６８】

【化３０】

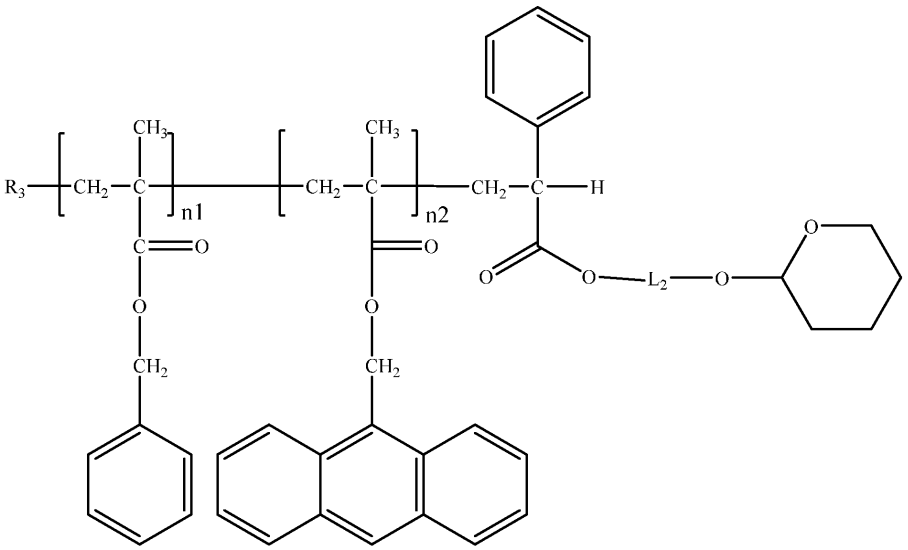


(Ia) (IIa) (A-10a)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－１０ｂ）を有する。

【００６９】

【化３１】

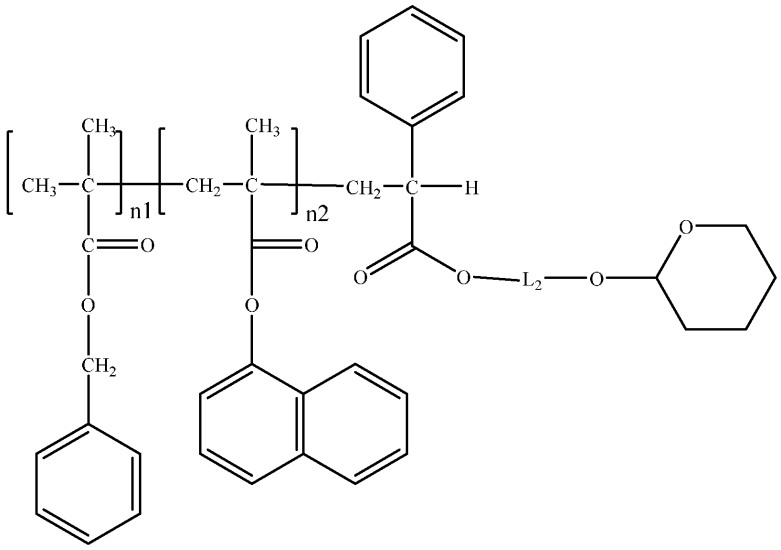


(Ia) (IIb) (A-10b)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－１０ｃ）を有する。

【００７０】

【化３２】

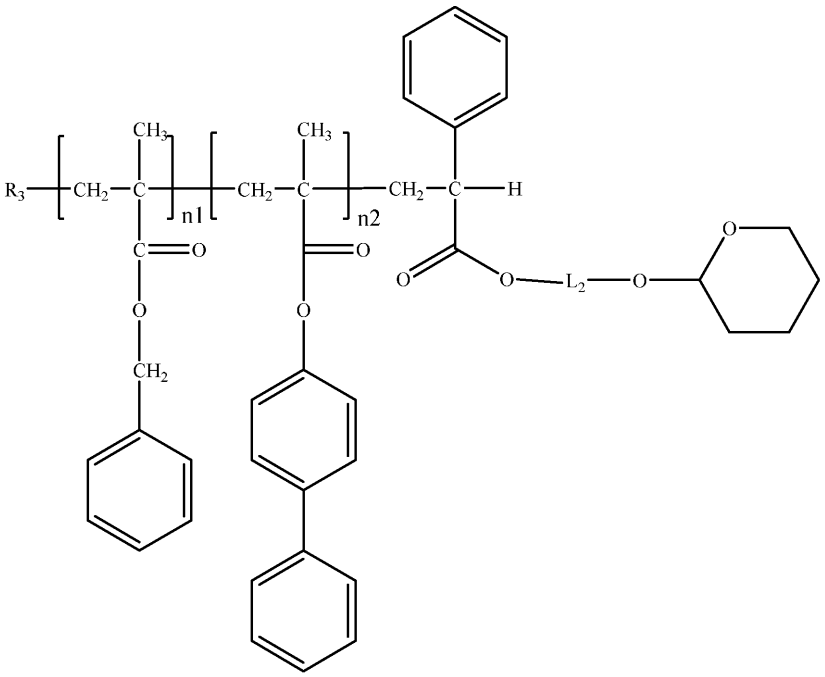


(Ia) (IIc) (A-10c)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－１０ｄ）を有する。

【００７１】

【化３３】

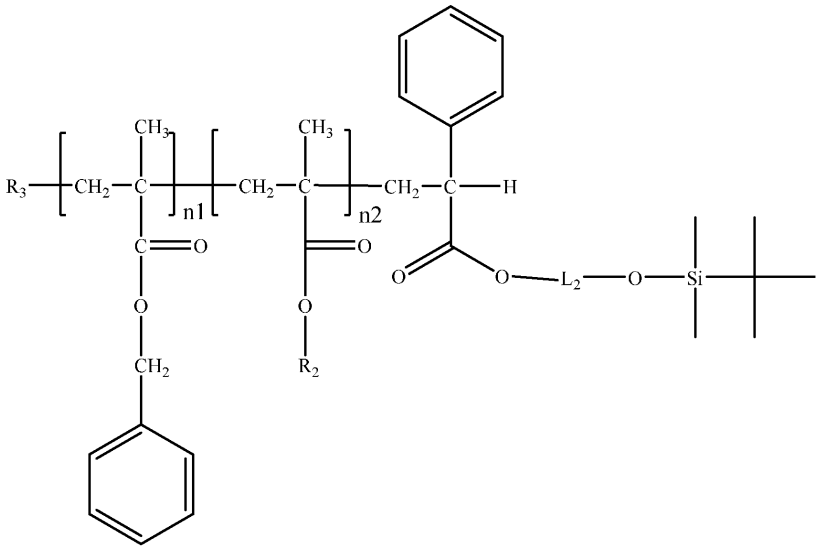


(Ia) (IId) (A-10d)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－１１）を有する。この態様の一つの観点では、R_2はＣ１～Ｃ２０線状アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、R_2はＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、R_2はＣ５～Ｃ２０環状アルキルである。

【００７２】

【化３４】

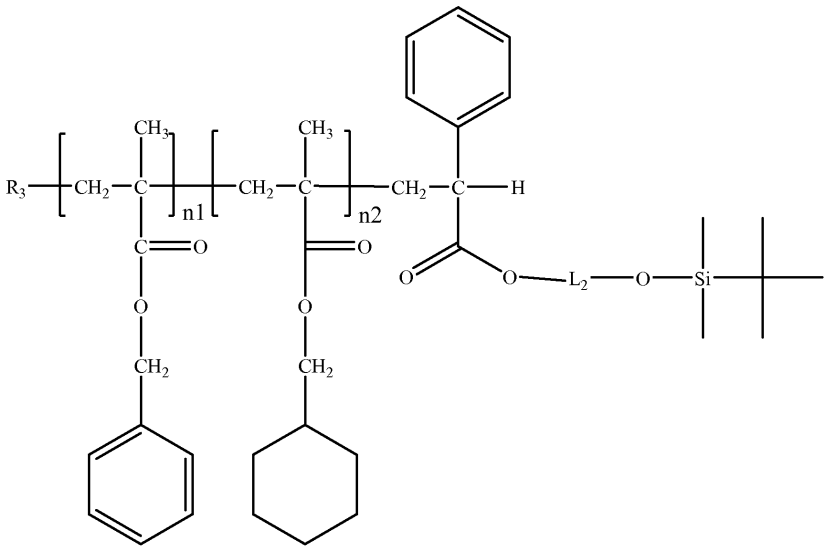


(Ia) (II) (A-11)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－１１ａ）を有する。

【００７３】

【化３５】

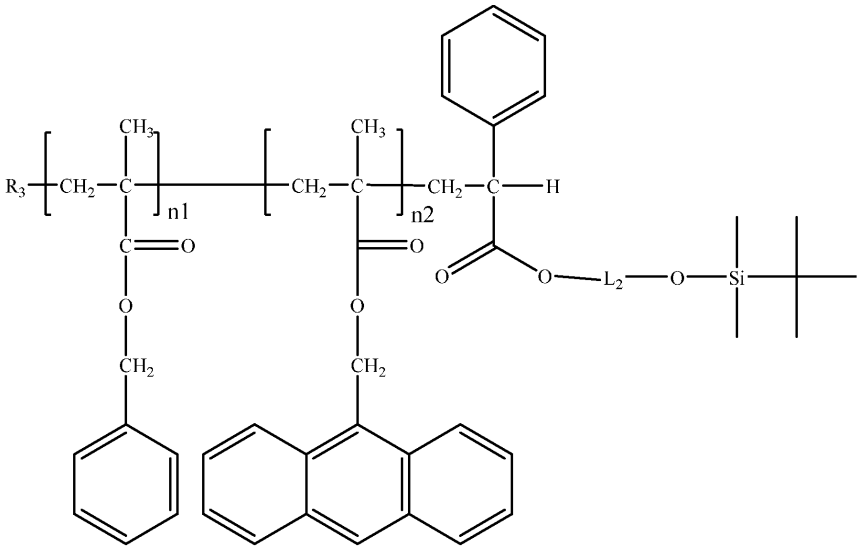


(Ia) (IIa) (A-11a)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－１１ｂ）を有する。

【００７４】

【化３６】

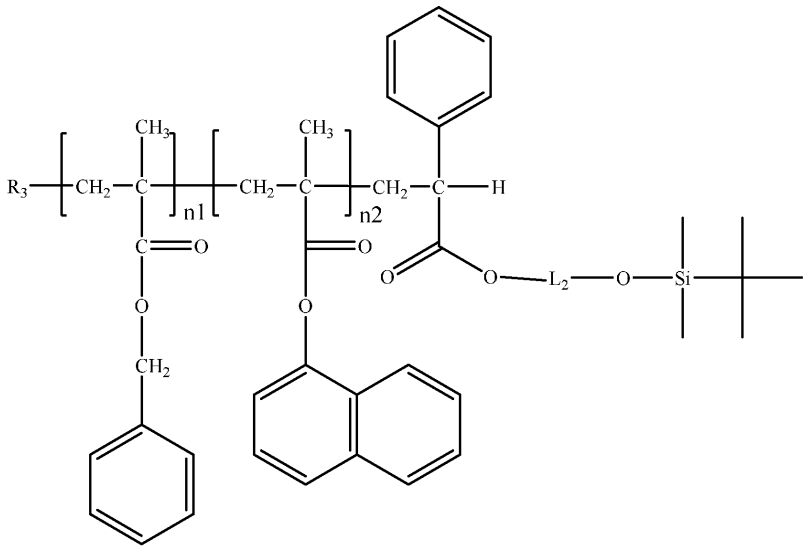


(Ia) (IIb) (A-11b)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－１１ｃ）を有する。

【００７５】

【化３７】

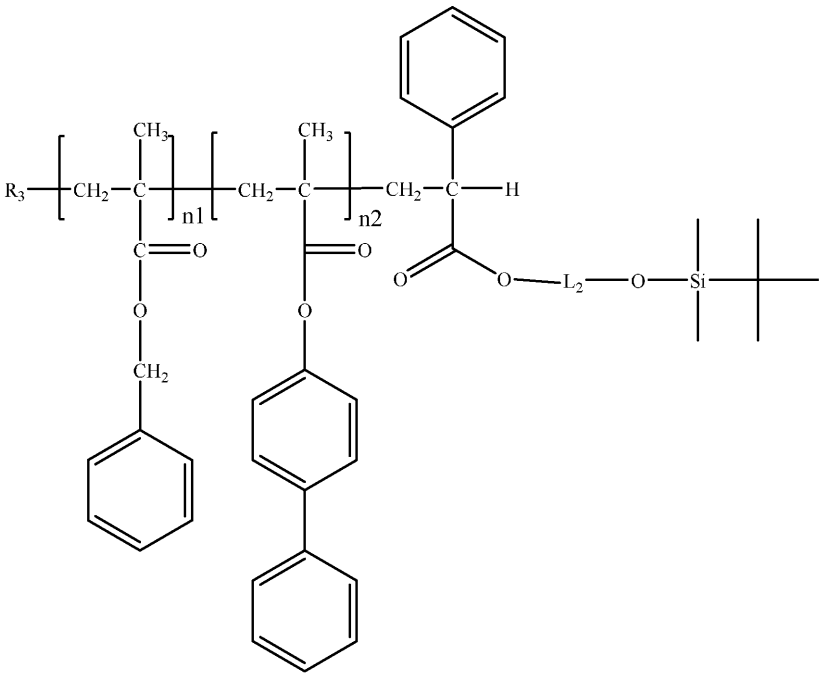


(Ia) (IIc) (A-11c)

構造（Ａ－２）を有するここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、より具体的な構造（Ａ－１１ｄ）を有する。

【００７６】

【化３８】

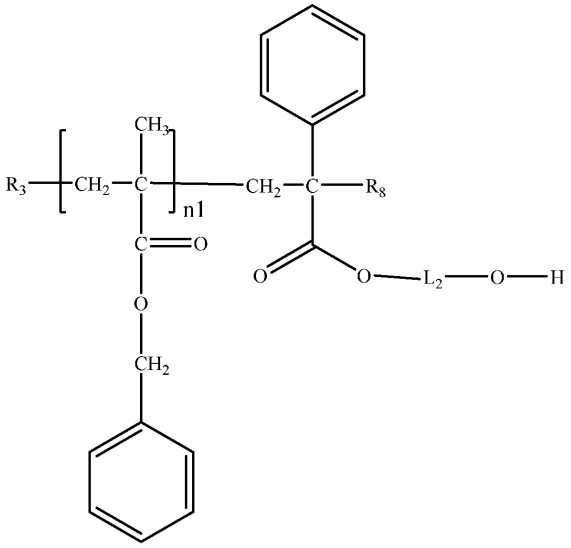


(Ia) (IId) (A-11d)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、Ｉは構造（Ａ－１２）を有する。

【００７７】

【化３９】

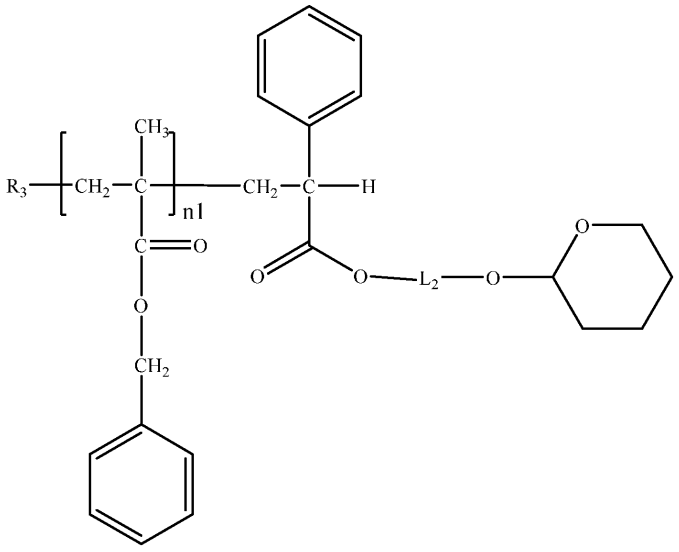


(Ia) (A-12)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、Ｉは構造（１３）を有する。

【００７８】

【化４０】

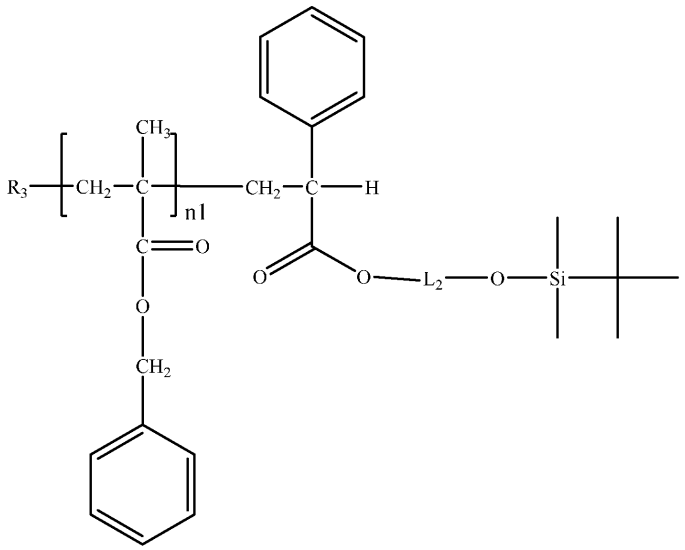


(Ia) (A-13)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、Ｉは構造（Ａ－１４）を有する。

【００７９】

【化４１】



(Ia) (A-14)

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、約５００から約１００，０００までのＭｎを有するものである。この態様の他の観点の一つでは、これは約５００から約２０，０００までである。

【００８０】

ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、これは、約１．０から約１．２までの多分散性を有するものである。この態様の他の観点の一つでは、これは、１．０から約１．１までの多分散性を有する。この態様の他の観点の一つでは、これは、１．０から約１．０７までの多分散性を有する。この態様のなお更に別の観点の一つでは、これは、１．０から約１．０５までの多分散性を有する。

【００８１】

構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の両繰り返し単位を含む、ここに記載の構造（Ａ）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約１モル％から約６０モル％までの範囲である。この態様の他の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約５モル％から約５０モル％までの範囲である。この態様のなお更に別の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約７モル％から約４０モル％までの範囲である。この態様のなお更に別の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約９モル％から約４０モル％までの範囲である。この態様のなお更に別の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約１０モル％から約３０モル％までの範囲である。この態様の更に別の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約１０モル％から約２５モル％までの範囲である。これらの態様の他の観点の一つでは、構造（Ｉ）の前記繰り返し単位は、より具体的な構造（Ｉａ）を有する。これらの態様のなお更に別の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、より具体的な構造（ＩＩａ）を有する。これらの態様のなお更に別の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、より具体的な構造（ＩＩｂ）を有する。これらの態様の更に別の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、より具体的な構造（ＩＩｃ）を有する。これらの態様のなお更に別の観点の一つでは、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、より具体的な構造（ＩＩｄ）を有する。

【００８２】

構造（Ａ）のコポリマーを含む組成物

本発明の他の観点の一つは、ここに記載の構造（Ａ）及びそれの副構造のコポリマー、及び有機系スピンキャスト溶剤を含む組成物であって、前記コポリマーは、末端基（ＩＩＩ）が存在しかつR_5がＨであるか、あるいは末端基（ＩＶ）が存在しかつR_7がＨである、前記組成物である。この態様の一つの観点では、これは、これらの二つの成分からなる組成物である。

【００８３】

ここに記載の構造（Ａ）及びそれの副構造のコポリマーを含む本発明の組成物に使用するのに適した溶剤は、ＤＳＡ材料、フォトレジスト、底面反射防止膜、または半導体材料のリソグラフィプロセッシングを使用する他のタイプの有機コーティングなどの材料をスピンキャストするのに使用される任意の有機系溶剤である。前記本発明の組成物の他の観点の一つでは、前記有機系スピンキャスト溶剤は、前記ランダムコポリマー及びここに記載のものなどの他の追加的な任意選択成分を溶解できるものである。この有機系スピンキャスト溶剤は、単一の溶剤または複数種の溶剤の混合物であってよい。適当な溶剤は、有機溶剤であり、これには、例えばグリコールエーテル誘導体、例えばエチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールｎ－プロピルエーテル、またはジエチレングリコールジメチルエーテル；　グリコールエーテルエステル誘導体、例えばエチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、また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）；　カルボキシレート、例えばエチルアセテート、ｎ－ブチルアセテート及びアミルアセテート；　二塩基性酸のカルボキシレート、例えばジエチルオキシレート及びジメチルマロネート；　グリコール類のジカルボキシレート、例えばエチレングリコールジアセテート及びプロピレングリコールジアセテート；　及びヒドロキシカルボキシレート、例えば乳酸メチル、乳酸エチル（ＥＬ）、グリコール酸エチル、及び３－ヒドロキシプロピオン酸エチル；　ケトンエステル、例えばピルビン酸メチルまたはピルビン酸エチル；　アルキルオキシカルボン酸エステル、例えば３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、またはエトキシプロピオン酸メチル；　ケトン誘導体、例えばメチルエチルケトン、アセチルアセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンまたは２－ヘプタノン；　ケトンエーテル誘導体、例えばジアセトンアルコールメチルエーテル；　ケトンアルコール誘導体、例えばアセトールまたはジアセトンアルコール；　ケタールまたはアセタール、例えば１，３ジオキサラン及びジエトキシプロパン；　ラクトン、例えばブチロラクトン；　アミド誘導体、例えばジメチルアセトアミドまたはジメチルホルムアミド、アニソール及びこれらの混合物などが挙げられ得る。

【００８４】

構造（Ａ）のコポリマーを含む組成物を用いた方法

コーティングの形成方法

本発明の他の観点の一つは、基材上にコポリマーのグラフト化コーティングを形成するための方法であって、次のステップ：

ｉ）その態様のいずれか一つに記載の構造（Ａ）のコポリマーを含む組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、

ｉｉ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して溶剤を除去して、コポリマーのグラフト化コーティングを形成するステップ、

ｉｉｉ）ステップｉｉ）の前記グラフト化コーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋したまたは完全に架橋かつグラフト化したコポリマーコーティングを形成するステップ、

を含む、前記方法である。

【００８５】

グラフト化中性層コーティングの形成方法

本発明の他の観点の一つは、グラフト化中性層コーティングを基材上に形成する方法で

あって、次のステップ：
ｉａ）その態様のいずれか一つに記載の構造（Ａ）のコポリマーを含む組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉａ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去してグラフト化コーティングを形成するステップ、
ｉｉｉａ）ステップｉｉａ）のグラフト化コーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全にグラフト化した中性層コーティングを形成するステップ、
を含む、前記方法である。
【００８６】
自己集合したブロックコポリマーコーティングを中性層コーティング上に形成する方法
本発明の他の観点の一つは、自己集合したブロックコポリマーコーティングを中性層コーティング上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｊ）先に記載のグラフト化中性層コーティングを形成する方法に従い、中性層コーティングを形成するステップ、
ｉｉｊ）前記中性層コーティング上にブロックコポリマーを施用し、そしてブロックコポリマーコーティングの誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、
を含む、前記方法である。
【００８７】
画像を形成するために使用されるブロックコポリマーのグラフォエピタキシ誘導自己集合方法
本発明の他の観点の一つは、画像を形成するために使用されるブロックコポリマーコーティングのグラフォエピタキシ誘導自己集合の方法であって、次のステップ：
ｉｋ）先に記載のグラフト化中性層コーティングを形成する方法に従い、中性層コーティングを形成するステップ、
ｉｉｋ）前記中性層コーティング上に、フォトレジストコーティングのコーティングを提供し、フォトレジストコーティング中にパターンを形成するステップ、
ｉｉｉｋ）耐エッチング性のブロック及び高度にエッチング可能なブロックを含むブロックコポリマーを、前記フォトレジストパターン上に施用し、そして誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、及び
ｉｖｋ）前記ブロックコポリマーをエッチングし、それにより、基材の領域を上塗りしている前記コポリマーの高度にエッチング可能なブロックを除去し、同時に、これらの領域において選択的に前記基材中にパターンを形成するステップ、
を含む、前記方法。
【００８８】
この方法の一つの観点では、前記フォトレジストコーティング中のパターンは、電子線、ブロードバンド、１９３ｎｍ液浸リソグラフィ、１３．５ｎｍＥＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍディープＵＶリソグラフィ、２４８ｎｍディープＵＶリソグラフィ、３６５ｎｍＵＶリソグラフィ及び４３６ｎｍＵＶリソグラフィからなる群から選択される画像形成リソグラフィによって形成される。
【００８９】
画像を形成するために使用されるブロックコポリマーのケモエピタキシ誘導自己集合方法
本発明の他の観点の一つは、画像を形成するために使用されるブロックコポリマーコーティングのケモエピタキシ誘導自己集合方法であって、次のステップ：
ｉｌ）先に記載のグラフト化中性層コーティングを形成する方法に従い、中性層コーティングを形成するステップ、
ｉｉｌ）前記中性層コーティング上にフォトレジストコーティングのコーティングを提供し、前記フォトレジストコーティング中にパターンを形成し、それによって、中性層コーティングがレジストで覆われていない領域を形成するステップ、
ｉｉｉｌ）覆われていない中性層コーティングを処理してそれを除去して、ピン止め領域

を形成するステップ、
ｉｖｌ）フォトレジストを除去し、未処理の中性層コーティングを裸出させて、中性及びピン止め領域を含むケモエピタキシパターンを形成するステップ、
ｖｌ）耐エッチング性ブロック及び高度にエッチング可能なブロックを含むブロックコポリマーを、前記中性層コーティング上に施用し、そして誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、及び
ｖｉｌ）前記ブロックコポリマーをエッチングし、それによって、基材の領域を上塗りしている前記コポリマーの高度にエッチング可能なブロックを除去し、及び同時に、これらの領域において選択的に前記基材中にパターンを形成するステップ、
を含む、前記方法である。

【００９０】
この方法の一つの観点では、前記フォトレジストコーティング中のパターンは、電子線、ブロードバンド、１９３ｎｍ液浸リソグラフィ、１３．５ｎｍＥＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍディープＵＶリソグラフィ、２４８ｎｍディープＵＶリソグラフィ、３６５ｎｍＵＶリソグラフィ及び４３６ｎｍＵＶリソグラフィからなる群から選択される画像形成リソグラフィによって形成される。

【００９１】
本発明の他の観点の一つは、その態様のいずれか一つにおけるここに記載の構造（Ａ）のポリマー、またはここに記載の組成物の、基材上にグラフト化コーティングまたは自己集合したコーティングの製造のためのプロセスでの使用である。

【実施例】

【００９２】
化学品
全ての化学品は、他に記載がなければ、ミリポア－シグマ社から入手できる。９－アントラセンメチルメタクリレートはシャンハイＢ＆Ｃから入手できる。ＮＭＲは、CD_2Cl_2中でブルカー社製４００ＭＨｚ　Ａｖａｎｃｅ　ＩＩＩスペクトロメータによって測定した。ＧＰＣは、Ａｇｉｌｅｎｔ　ｓｙｓｔｅｍを用いて測定した。

【００９３】
全ての合成実験はN_2雰囲気中で行った。リソグラフィ実験は、本明細書に記載のように行った。コポリマーの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィを用いて測定した。

【００９４】
他に記載がなければ、^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルは、CD_2Cl_2中でブルカー社製Ａｄｖａｎｃｅｄ　ＩＩＩ　４００ＨＭｚスペクトロメータを用いて記録した。

【００９５】
リソグラフィ実験は、ＴＥＬ　Ｃｌｅａｎ　ＡＣＴ８トラックを用いて行った。ＳＥＭ写真は、アプライド・マテリアルズ社製ＮａｎｏＳＥＭ＿３Ｄを用いて撮影した。走査電子顕微鏡写真は、１ＦＯＶ拡大または２ＦＯＶ拡大で示す（視野（ＦＯＶ）＝１、２及び５ＦＯＶを用いて５μｍ）。

【００９６】
エッチング実験は、メチルメタクリレートとスチレンとの自己集合膜ブロックコポリマーにとって標準的な等方性酸素エッチング条件を用いて行った。

【００９７】
他に記載がなければ、分子量測定（別称ではM_n多分散性）は、１００Å、５００Å、10^3Å、10^5Å及び10^6Åμ－ウルトラスチラゲルカラムを備えたゲル透過クロマトグラフィ（ＰＳＳ　Ｉｎｃ．社、独国）によって、溶離液としてＴＨＦ溶剤を用いて行った。ポリスチレンポリマー標準をキャリブレーションに使用した。

【００９８】
ここで、滴定試薬「ｓｅｃｂｕｔｙｌＤＰＥ－Ｌｉ」は、等モル量のｓｅｃ－ブチルリチウムを、トルエン中２重量％のＤＰＥ溶液に加えることによって調製した、ｓｅｃ－ブチルリチウムと１，１’－ジフェニルエチレン（ＤＰＥ）との付加物と定義される。

【００９９】
以下に例として実験を記載する。他に記載がなければ、この開示において合成されたポリマーは全て、分子量測定（$M_{n,GPC}$及び$M_{w,GPC}$）及び多分散性インデックスのために、１００Å、５００Å、10^3Å、10^5Å及び10^6Åμ－ウルトラスチラゲルカラムを備えたゲル透過クロマトグラフィ（ＰＳＳ　Ｉｎｃ．社、独国）により、溶離液としてＴＨＦ溶剤（１ｍＬ／分）、参照としてのキャリブレーションのためにポリスチレン標準を用いて、特性付けした。ポリマーの組成及び末端官能基は、CD_2Cl_2中で、３００ＭＨｚ　^{1}Ｈ－ＮＭＲを用いて決定した。コーティングの検査はブランケット誘電体並びに金属クーポンを用いて行った。膜は、所望の温度及び時間でベークし、そして過剰の材料を用いて洗浄した。

【０１００】
試験用のポリマー材料の合成
参考用ポリマー合成例：Ｐ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ）（２６ｋ－ｂ－３０ｋ）の合成
Ｐ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ）（２６Ｋ－ｂ－３０Ｋ）を、例２に記載の手順と同じ手順を用いて合成した。目的のＭｎ、及びＰＳとＰＭＭＡブロックとの組成を達成するために、開始剤の量及びモノマー量を変えた。２０ｇ（０．１９２モル）のスチレンを、０．５５ｍＬ（１．４Ｍ溶液）のｓｅｃ－ブチルリチウムを素早く加えることによって重合した。次いで、２．５ｍｌの無水トルエン中の０．１６４ｇ（０．０００７モル）の１，１’－ジフェニルエチレン（ＤＰＥ）をサンプルを介して反応器中に加えた。この反応混合物の橙色は暗い赤煉瓦色に変化した。これは、スチリルリチウム活性センターが、非局在化ＤＰＥ付加カルボアニオンに転化したことを示唆する。２分間の撹拌後、少量（２ｍＬ）のこの反応混合物を、ＰＳブロック分子量分析のために採取した。次いで、メチルメタクリレート（２２．８５ｇ、０．２３モル）をアンプルを介して加えた。この反応を３０分後に１ｍＬの脱気したメタノールを用いて停止した。１０％の水を含む過剰のイソプロパノール（ポリマー溶液の５倍）中に析出させてブロックコポリマーを回収し、濾過し、そして５５℃で１２時間、真空下に乾燥して、４６．９モル％のポリスチレンブロックと５３．１モル％のポリメチルメタクリレートブロックとからなる４０ｇのＰ（Ｓ－ｂ－ＭＭＡ）（９４％収率）を得た。１００Å、５００Å、10^3Å、10^5Å及び10^6Åμ－ウルトラスチラゲルカラムを備えたゲル透過クロマトグラフィは、ＰＳキャリブレーション標準に対して、第一のＰ（ＳＤＰＥ）ブロックが４５，０４８ｇ／モルのM_n（ＧＰＣ）及び１．０４のM_w/M_nを有することを示した。ＧＰＣから得られたジブロックコポリマー分子量は、$M_{n,PS-b-PMMA}$＝４６，９７８ｇ／モル及びM_w/M_n＝１．０２である。

【０１０１】
例１：　ヒドロキシメチル停止型ポリ（ベンジルメタクリレート－ｃｏ－［１，１’－ビフェニル］－４－イルメチルメタクリレート）の合成
［１，１’－ビフェニル］－４－イルメチルメタクリレート［１，１’－ビフェニル］－４－イルメタクリレート（ＢＰＭＭＡ、３．７６ｇ、１４．９ｍｍｏｌ）を、キャリブレートしたアンプル中に計り取り、そしてトルエン（８．０ｍＬ）中に溶解した。ベンジルメタクリレート（ＢｎＭＡ、１０．１ｍｌ、５９．６ｍｍｏｌ）をシリンジを介して前記アンプル中に加えた。この混合物を、トルエン（８．０ｍｌ）がモノマー混合物から除去されるまで、減圧下（10^{-6}ｍｍＨｇ）に脱気した。グローブボックス内で、テトラヒドロピラン（ＴＨＰ）保護型３－（ヒドロキシメチル）－１，１－ジフェニルエチレン（ＭＴＡＧ－８、０．７２ｇ、２．４５ｍｍｏｌ）をバイアル中に計り取り（ｓ－ＢｕＬｉに対して１．２モル過剰）、そして３ｍＬのトルエン中に溶解した。この溶液を、橙色が持続するようになるまで、希薄ｓｅｃｂｕｔｙｌＤＰＥ－Ｌｉ溶液で直ぐに滴定した。溶液の色は弱くなり、次いで、それが反応器に加えられる頃には緑色に変化していた。ストップコックを閉じた後、アンプルをグローブボックスから取り出した。ＢｎＭＡ／ＢＰＭＭＡアンプル及びＭＴＡＧ－８アンプルの両方を、ガラスジョイント及びイエローグリースを用いてフラスコに取り付け、そして必要量のＬｉＣｌ（ｓ－ＢｕＬｉに対して５倍過

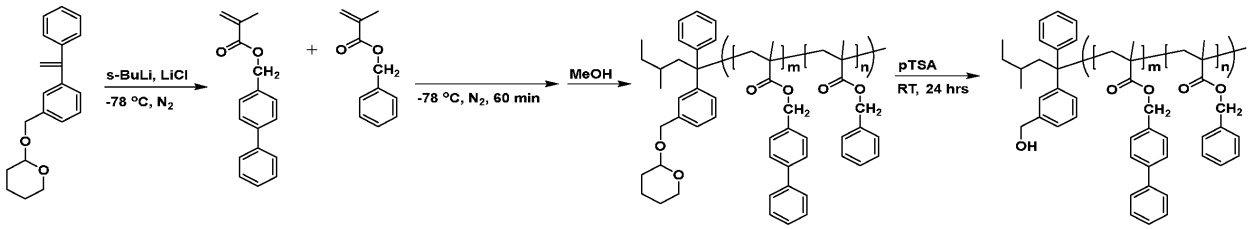
剰）を計りそして素早く前記フラスコに加え、そして三方セプタムアダプタを用いて閉じ、これを、真空／アルゴンを利用するためにゴム管と接続した。前記フラスコに真空をかけ、そしてＬｉＣｌをヒートガンを用いて乾燥した。１０分後、フラスコを室温にし、そしてアルゴンを充填した。正圧下に、約１５０ｍＬの無水ＴＨＦを、カニューラ移送を介して前記フラスコに移送した。フラスコの温度を、ドライアイス／アセトン浴を用いて－７８℃まで低めた。ＬｉＣｌ／ＴＨＦ及び前記溶液を、持続的なレモンイエロー／イエローが得られるまでｓ－ＢｕＬｉ（３ｍｌ、１．４Ｍ）で滴定した。５分後、ドライアイス／アセトン浴を取り外し、そしてフラスコを室温にした。黄色が完全に減衰するのに１５～３０分間要する。無色の溶液が得られた後、フラスコの温度を－７８℃まで低め、そしてストップコックを開いて、滴定したＭＴＡＧ－８溶液を加えた。この無色の混合物は、ＭＴＡＧ－８の添加の後に、淡い橙色に変化した。活性ＭＴＡＧ－８開始剤を発生させるための必要量のｓ－ＢｕＬｉ（１．４６ｍＬ、２．０４ｍｍｏｌ、１．４Ｍ）を、気密ガラスシリングを用いて加えた。その結果、色が、淡い橙色から、活性ＭＴＡＧ－８／Ｌｉ開始剤の色である暗い赤色に変化する。２～３分後、３００ｒｐｍで撹拌し続けてる開始剤溶液と、ＢｎＭＡ／ＢＰＭＭＡ混合物とを、１０分間滴下した。成長を更に１１０分間続け、そして２ｍＬの脱気したメタノールで停止し、そして室温にした。ＭｅＯＨ（８０～１００ｍｌ）をこの溶液に加え、その後、ｐＴＳＡ（４．７ｇ、１０倍過剰量）を加えた。この反応混合物を、一晩、室温で撹拌した。この混合物を、多量のメタノール中で析出し、そしてポリマーを吸引濾過によって回収した。この乾燥ポリマーを、１０％固形物溶液としてＥｔＯＡｃ中に溶解し、１重量％のアスコルビン酸（水溶液）で三回洗浄し、次いで脱イオン水で三回洗浄した。この有機混合物を、ヘキサン類（８体積部）中に析出し、そして析出物を吸引濾過によって集め、そして真空炉中で６０℃で乾燥した。Ｐ（ＢｎＭＡ－ｃｏ－ＢＰＭＭＡ）－ＤＰＥ－ＣＨ２ＯＨが定量的収量で得られた。

【０１０２】

表１は、ＢＰＭＭＡ含有コポリマー例１、１ａ及び１ｂ（スキーム１）のための反応条件及び特性付けの概要を示す。例１ａ及び１ｂは、例１と同じ手順を用いたが、ＢＰＭＭＡの使用量を変化させた（例１ａ（２倍）、例１ｂ（２．５倍））。これは、CD_2Cl_2中でプロトンＮＭＲで測定された通り、表１中の繰り返し単位としてポリマーに組み込まれたＢＰＭＭＡの量に反映された。

【０１０３】

【化４２】



スキーム１：ヒドロキシメチル停止ポリ（ベンジルメタクリレート－ｃｏ－［１，１’－ビフェニル］－４－イルメチルメタクリレート）の合成

【０１０４】

【表１】

表１　ＢＰＭＭＡを様々な含有率で含むコポリマーの合成

例	反応条件 [C]または[I]/温度/時間/ [試薬]モル/L	グラム/収率%	Mn/PDI	^{1}H-NMR モル%BPMMA 繰り返し単位
1	10 重量%/-78℃/120 分	16.0g/99.3%	7.0K/1.03	10%BPMMA
1a	10 重量%/-78℃/120 分	14.9g/99.0%	7.4K/1.06	20%BPMMA
1b	10 重量%/-78℃/120 分	15.3g/99.5%	12.7K/1.04	25%BPMMA

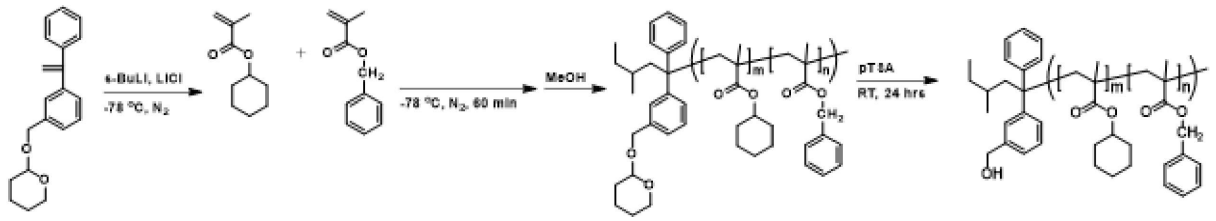
【０１０５】

例２　ヒドロキシメチル停止ポリ（ベンジルメタクリレート－ｃｏ－シクロヘキシルメタクリレート）の合成

シクロヘキシルメタクリレート（ＣＨＭＡ、５ｍｌ、２８．７ｍｍｏｌ）及びベンジルメタクリレート（ＢｎＭＡ、１４．６ｍｌ、８６．１ｍｍｏｌ）をシリンジを介してアンプルに加えた。この混合物を、トルエン（８．０ｍｌ）がモノマー混合物から除去されるまで、減圧下（10^{-6}ｍｍＨｇ）に脱気した。グローブボックス内で、テトラヒドロピラン（ＴＨＰ）保護型３－（ヒドロキシメチル）－１，１－ジフェニルエチレン（ＭＴＡＧ－８、０．７１ｇ、２．４ｍｍｏｌ）をバイアル中に計り取り（ｓ－ＢｕＬｉに対して１．２モル過剰）、そして３ｍＬのトルエン中に溶解した。この溶液を、橙色が持続するようになるまで、希薄ｓｅｃｂｕｔｙｌＤＰＥ－Ｌｉ溶液で直ぐに滴定した。溶液の色は弱くなり、次いで、それが反応器に加えられる頃には緑色に変化していた。ストップコックを閉じた後、アンプルをグローブボックスから取り出した。ＢｎＭＡ／ＢＰＭＭＡアンプル及びＭＴＡＧ－８アンプルの両方を、ガラスジョイント及びイエローグリースを用いてフラスコに取り付け、そして必要量のＬｉＣｌ（ｓ－ＢｕＬｉに対して５倍過剰）を計りそして素早く前記フラスコに加え、そして三方セプタムアダプタを用いて閉じ、これを、真空／アルゴンを利用するためにゴム管と接続した。前記フラスコに真空をかけ、そしてＬｉＣｌをヒートガンを用いて乾燥した。１０分後、フラスコを室温にし、そしてアルゴンを充填した。正圧下に、約１５０ｍＬの無水ＴＨＦを、カニューラ移送を介して前記フラスコに移送した。フラスコの温度を、ドライアイス／アセトン浴を用いて－７８℃まで低めた。ＬｉＣｌ／ＴＨＦ及び前記溶液を、持続的なレモンイエロー／イエローが得られるまでｓ－ＢｕＬｉ（３ｍｌ、１．４Ｍ）で滴定した。５分後、ドライアイス／アセトン浴を取り外し、そしてフラスコを室温にした。黄色が完全に減衰するのに１５～３０分間要した。無色の溶液が得られた後、フラスコの温度を－７８℃まで低め、そしてストップコックを開いて、滴定したＭＴＡＧ－８溶液を加えた。この無色の混合物は、ＭＴＡＧ－８の添加の後に、淡い橙色に変化した。活性ＭＴＡＧ－８開始剤を発生させるためにｓ－ＢｕＬｉの必要量（１．４３ｍＬ、２．０ｍｍｏｌ、１．４Ｍ）を、気密ガラスシリンジを用いて加えた。その結果、色が、淡い橙色から、活性ＭＴＡＧ－８／Ｌｉ開始剤の色である暗い赤色に変化する。２～３分後、３００ｒｐｍで攪拌し続けてる開始剤溶液と、ＢｎＭＡ／ＢＰＭＭＡ混合物とを、１０分間滴下した。成長を更に１１０分間続け、そして２ｍＬの脱気したメタノールで停止し、そして室温にした。ＭｅＯＨ（８０～１００ｍｌ）を前記溶液に加え、その後、ｐＴＳＡ（３．８ｇ、１０倍過剰量）を加えた。この反応混合物を、一晩、室温で攪拌した。この混合物を、多量のメタノール中で析出し、そしてポリマーを吸引濾過によって回収した。この乾燥したポリマーを、１０％固形物溶液としてＥｔＯＡｃ中に溶解し、１重量％アスコルビン酸（水溶液）を用いて三回洗浄し、次いで脱イオン水で三回洗浄した。この有機混合物をヘキサン類（８体積部）中で析出させ、そしてその析出物を吸引濾過によって集め、そして真空炉中、６０℃で乾燥した。Ｐ（ＢｎＭＡ－ｃｏ－ＢＰＭＭＡ）－ＤＰＥ－CH_2OHが定量的収率で得られた。表２は、例２（スキーム２）に使用した反応条件、及びＣＨＭＡから誘導された繰り返し単位を含む得られたコポリマーの特性付けの概要を示す。

【０１０６】

【化４３】



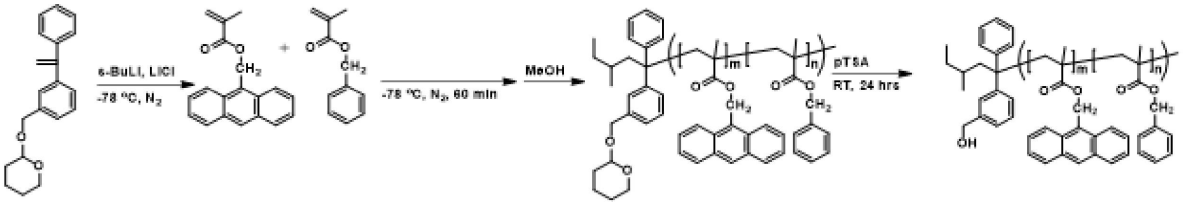
スキーム２：ヒドロキシメチル停止ポリ（ベンジルメタクリレート－ｃｏ－シクロヘキシルメタクリレート）の合成

【０１０７】
【表２】
表２　ＣＨＭＡを含むコポリマーの合成

例	反応条件 [C]または[I]/温度/時間/[試薬]モル/L	グラム/収率%	Mn/PDI	^{1}H-NMR モル%CHMA
2	25 重量%/-78℃/120 分	20.0g/100%	23.0K/1.04	25%CHMA

【０１０８】
例３　ヒドロキシメチル停止ポリ（ベンジルメタクリレート－ｃｏ－９－アントラセニルメチルメタクリレート）の合成
９－アントラセニルメチルメタクリレート（ＡＭＭＡ、３．１１ｇ、１１．３ｍｍｏｌ）を、キャリブレートしたアンプルに計り入れ、そしてトルエン（６．０ｍＬ）中に溶解した。ベンジルメタクリレート（ＢｎＭＡ、１７．１ｍｌ、１００．９ｍｍｏｌ）をシリンジを介して前記アンプル中に加えた。この混合物を三度凍結融解してこの混合物を脱気した。グローブボックス内で、テトラヒドロピラン（ＴＨＰ）保護３－（ヒドロキシメチル）－１，１－ジフェニルエチレン（ＭＴＡＧ－８、０．７７ｇ、２．４２ｍｍｏｌ）を、バイアル中に計り取り（ｓ－ＢｕＬｉに対して１．２モル過剰）、そして約３～５ｍＬのトルエン中に溶解した。この溶液を、橙色が持続するようになるまで、希薄ｓｅｃｂｕｔｙｌＤＰＥ－Ｌｉ溶液で直ぐに滴定した。溶液の色は弱くなり、次いで、それが反応器に加えられる頃には緑色に変化していた。ストップコックを閉じた後、アンプルをグローブボックスから取り出した。前記のＢｎＭＡ／ＡＭＭＡアンプル及びＭＴＡＧ－８アンプルをどちらも、ガラスジョイント及びイエローグリースを用いてフラスコに取り付けた。必要量のＬｉＣｌ（ｓ－ＢｕＬｉに対して５倍過剰）を計り取りそして素早く前記フラスコに加え、そして三方セプタムアダプタで閉じ、これを、真空／アルゴンを利用するためにゴム管と接続した。前記フラスコに真空をかけ、そしてＬｉＣｌをヒートガンを用いて乾燥した。１０分後、フラスコを室温にし、そしてアルゴンを充填した。正圧下に、約２５０ｍＬの無水ＴＨＦを、カニューラ移送を介して前記フラスコに移送した。フラスコの温度を、ドライアイス／アセトン浴を用いて－７８℃まで低めた。ＬｉＣｌ／ＴＨＦ及び前記溶液を、持続的なレモンイエロー／イエローが得られるまでｓ－ＢｕＬｉ（３ｍｌ、１．４Ｍ）で滴定した。５分後、ドライアイス／アセトン浴を取り外し、そしてフラスコを室温にした。黄色が完全に減衰するのに１５～３０分間要する。無色の溶液が得られた後、フラスコの温度を－７８℃まで低め、そしてストップコックを開いて、滴定したＭＴＡＧ－８溶液を加えた。この無色の混合物は、ＭＴＡＧ－８の添加の後に、淡い橙色に変化した。活性ＭＴＡＧ－８開始剤を発生させるための必要量のｓ－ＢｕＬｉ（１．４６ｍＬ、２．３３ｍｍｏｌ、１．４Ｍ）を、気密ガラスシリンジを用いて加えた。その結果、色が、淡い橙色から、活性ＭＴＡＧ－８／Ｌｉ開始剤の色である暗い赤色に変化する。２～３分後、３００ｒｐｍで攪拌し続けてる開始剤溶液と、ＢｎＭＡ／ＡＭＭＡ混合物とを、１０分間滴下した。成長を更に１１０分間続け、そして２ｍＬの脱気したメタノールで停止し、そして室温にした。ＭｅＯＨ（１５ｍｌ）をその溶液に加え、その後、ｐＴＳＡ（２．２３ｇ、５．０倍過剰量）を加えた。この反応混合物を、一晩、室温で攪拌した。この混合物を、多量のメタノール中で析出し、そしてポリマーを吸引濾過によって回収した。この乾燥ポリマーを、１０％固形物溶液としてＥｔＯＡｃ中に溶解し、１重量％のアスコルビン酸（水溶液）で三回洗浄し、次いで脱イオン水で三回洗浄した。この有機混合物を、ヘキサン類（８体積部）中に析出し、そして析出物を吸引濾過によって集め、そして真空炉中で７０℃で乾燥した。Ｐ（ＢｎＭＡ－ｃｏ－ＡＭＭＡ）－ＤＰＥ－ＣＨ２ＯＨが定量的収量で得られた。表３は、反応条件及びＡＭＭＡを含むコポリマーの特性付けの概要を示す（例３、３ａ、３ｂ及び３ｃ（スキーム３））。例３ａ～３ｃは、例３と同じ手順を使用したが、ＡＭＭＡの使用量を増加した（例３ａ（３倍）、例３ｂ（４．３６倍）、例３ｃ（４．１１倍））。これは、CD_2Cl_2中でプロトンＮＭＲで測定された通り、表１中の繰り返し単位としてポリマーに組み込まれたＢＰＭＭＡの量に反映された。

【０１０９】
【化４４】



スキーム３：ヒドロキシメチル停止ポリ（ベンジルメタクリレート－ｃｏ－［１，１’－ビフェニル］－４－イルメチルメタクリレート）の合成

【０１１０】
【表３】

表３　生成物合成履歴

例	反応条件 [C]または[I]/温度/時間/[試薬]モル/L	グラム/収率%	Mn/PDI	^{1}H-NMR モル%AMMA
3	3 重量%/-78℃/30 分	20.0g/95%	8.0k/1.06	4.7%AMMA
3a	3 重量%/-78℃/30 分	20.5g/92%	6.1k/1.09	14.1%AMMA
3b	3 重量%/-78℃/30 分	20.6g/91%	6.9kk/1.11	20.5%AMMA
3c	3 重量%/-78℃/30 分	13.5g/93%	7.1k/1.09	17.7%AMMA

【０１１１】
ポリマー調合物の調製：
ここに記載のポリマーを別々にＰＧＭＥＡ中に溶解して、１重量％溶液を調製した。これらの溶液を、ナイロンフィルター（Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社、ビレリカ、マサチューセッツ州）を用いて個別に濾過した。これらの溶液を、別々に、金属（Ｃｕ、Ｗ）及びSiO_2ウェハの両方に１５００ｒｐｍでコーティングし、次いでこれらのウェハを２３０℃で５分間ベークした。ベークの後、これらのウェハをＰＧＭＥＡで２分間洗浄して、未グラフト化ポリマーをウェハから除去し、これを次いで、“１，５００ｐｐｍ”で回転させてスピン乾燥し、その後、１１０℃で１分間ベークした。次いで、水接触角を測定してグラフト化効率を把握した。結果を表１に示した。次いで、ヒドロキシ停止ＰＳ－ＯＨまたはＰＭＭＡ－ＯＨを含むポリマー調合物の第二のブラシを、１重量％固形物含有率でＰＧＭＥＡ中で調製した。次いで、０．２５ミクロンナイロンフィルタを用いて濾過した後、その溶液を、予めブラシ化した金属及びSiO_2基材上にスピンコートした。様々な温度及び時間でベークした後、これらの二重ブラシ化基材を洗浄して、未反応の第二部ブラシを除去した。次いで、これらの二重ブラシ化基材をＷＣＡ及びＸＰＳで検査してクロスグラフティングを把握し、第一のブラシの効率及び金属基材への選択性を判定した。

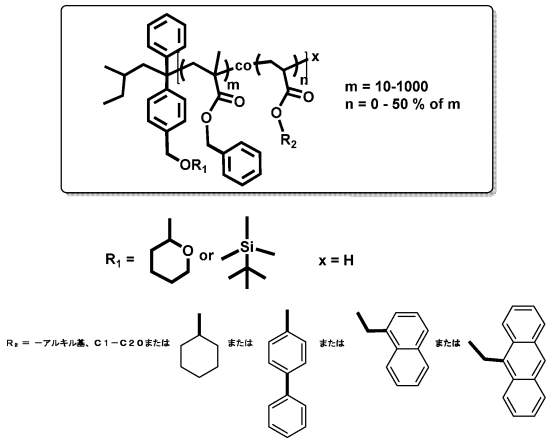
【０１１２】
図３は、Ａ）Ｐ（ＢｎＭＡ－ｒ－ＢＰＭＡ$_{25\%}$）－ＯＨ（Ｍｎ：１３Ｋ、ブラシＦＴ：４．２ｎｍ±０．３、ＷＣＡ：８１．０±２．３）上のＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡ、Ｂ）Ｐ（ＢｎＭＡ－ｒ－ＣＨＭＡ$_{25\%}$）－ＯＨ（Ｍｎ：２３Ｋ、ブラシＦＴ：３．８ｎｍ±０．３、ＷＣＡ：７９．４±０．５）上のＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡ、Ｃ）Ｐ（ＢｎＭＡ－ｒ－ＡＭＭＡ$_{20\%}$－ＯＨ）（Ｍｎ：約７．０Ｋ、ブラシＦＴ：７．９ｎｍ±０．３、ＷＣＡ：８０．８±０．５）上のＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡを用いたシリコンウェハ上での各々のフィンガープリントパターンの１ＦＯＶ　ＳＥＭ画像を示す。プロセス条件：Ｓｉウェハ、コートＮＬＤ、２００℃／３０分間／Ｎ２（ポリマーＡ、Ｂ＆Ｃ、２３０℃）、１５分間トルエン浸漬、Ｎ２吹き付け乾燥、ＰＭＥ－７１６７　Ｃｔｇ６５：L_0＝４８ｎｍ、ＦＴ＝５０ｎｍ、２７０℃／１ｈ（N_2）。

【０１１３】
開示及び特許請求される発明を、ある程度の詳細さで記載及び説明したが、この開示は例示としてのみ行ったものであること、並びに当業者は、開示及び特許請求される発明の

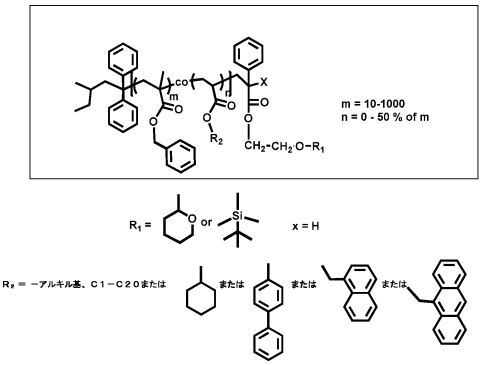
趣旨及び範囲から離れることなく、条件及びステップの順番の非常に多くの変化に頼ることができることは明らかである。

【図面】

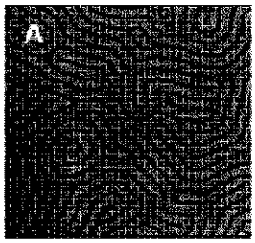
【図１】



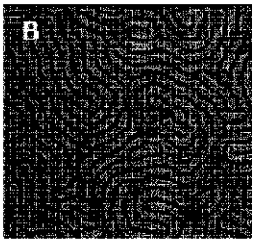
【図２】



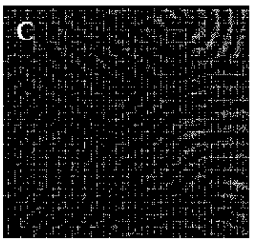
【図３Ａ】



【図３Ｂ】



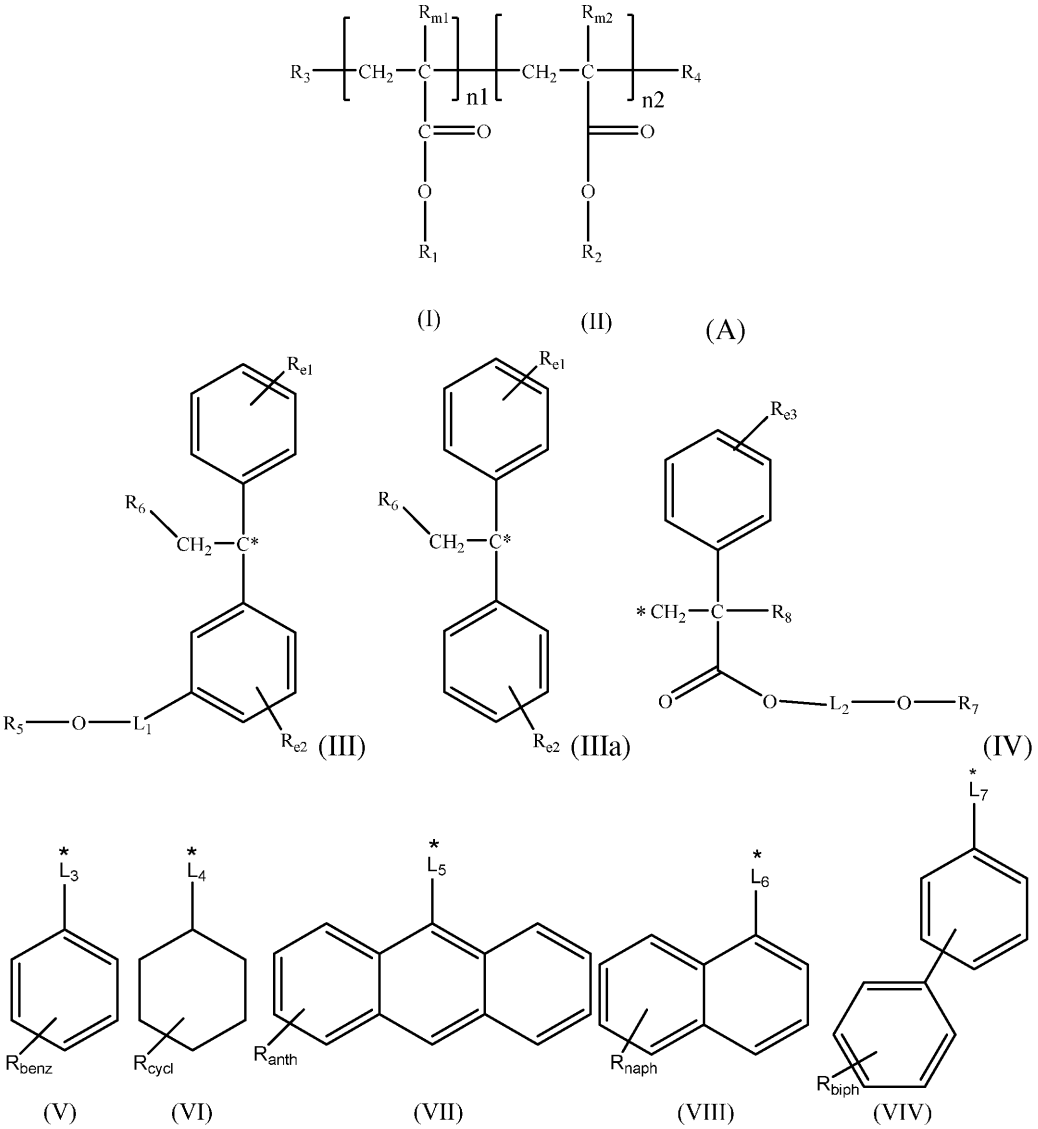
【図３Ｃ】



【手続補正書】
【提出日】令和5年4月20日(2023.4.20)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
構造（Ａ）のランダムコポリマーであって、
構造（Ｉ）の繰り返し単位、式中、R_{m1}はＣ１～Ｃ８アルキルであり、R_1は、構造（Ｖ）のベンジル含有部分であり、ここで、R_{benz}は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ４アルキル及びＣ１～Ｃ４アルコキシから個別に選択される置換基であり、L_3はＣ１～Ｃ４アルキレンであり、そして「＊」は、この繰り返し単位へのこの置換基の結合点を表し、そしてn_1は該コポリマー中でのこの繰り返し単位の数を示し、更に、この繰り返し単位のモル％は約４０モル％から約１００モル％までである；
構造（ＩＩ）の繰り返し単位、式中、R_{m2}はＣ１～Ｃ８アルキルであり、R_2は、Ｃ１～Ｃ２０線状アルキル、Ｃ３～Ｃ２０分岐状アルキル及びＣ５～Ｃ２０環状アルキル、構造（ＶＩ）のシクロヘキシルアルキレン部分、構造（ＶＩＩ）のアントラセニルアルキレン部分、構造（ＶＩＩＩ）のナフタレニルアルキレン部分、及び構造（ＩＶ）のビフェニル部分から選択される部分であり、ここで、L_4及びL_5は、独立して、Ｃ１～Ｃ４アルキレンから選択され、L_6及びL_7は、独立して、直接原子価結合またはＣ１～Ｃ４アルキレン部分から選択され、R_{cycl}、R_{anth}、R_{naph}、R_{biph}は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ４アルキル及びＣ１～Ｃ４アルコキシから個別に選択される置換基であり、n_2は、該コポリマー中のこの繰り返し単位の数を表し、更に、この繰り返し単位のモル％は約０モル％から約６０モル％までであり、及び更に、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の繰り返し単位の前記コポリマー中の繰り返し単位の全モル％は１００モル％である；
二つの末端基R_3及びR_4；
を含み、但し、
末端基R_3は、アニオン性開始剤から誘導され、及び構造（ＩＩＩａ）の部分であるかまたは構造（ＩＩＩ）の部分であり、式中、L_1はＣ１～Ｃ８アルキレンであり、そしてR_5は、Ｈ、アセタール保護基、またはトリアルキルシリル保護基であり、R_6はＣ１～Ｃ８アルキルであり、そしてR_{e1}及びR_{e2}は個別にＨ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、及びＣ１～Ｃ８アルコキシから選択され、そして「＊」は、構造（Ａ）の前記コポリマーへのこの末端基の結合点を表し、そして
R_4は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル（アルキル－Ｃ（＝Ｏ）－）、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル（（アルキル）$_3$Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル（（アルキル）$_2$ＨＳｉ）、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル－（（アルキル）Ｈ$_2$Ｓｉ－）、シラン（－Ｈ$_3$Ｓｉ－）、及びベンジル系部分からなる群から選択されるか、あるいは構造（ＩＶ）の部分であり、ここで、L_2はＣ２～Ｃ８アルキレンであり、そしてR_7は、Ｈ、アセタール保護基、またはトリアルキルシリル保護基であり、R_8は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル（アルキル－Ｃ（＝Ｏ）－）、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル（（アルキル）$_3$Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル（（アルキル）$_2$ＨＳｉ）、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル－（（アルキル）Ｈ$_2$Ｓｉ－）、シラン（－Ｈ$_3$Ｓｉ－）、及びベンジル系部分からなる群から選択され、そしてR_{e3}は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、及びＣ１～Ｃ８アルコキシから選択され、そして「＊」は、構造（Ａ）の前記コポリマーへの該末端基の結合点を表し、及び更に、
両R_3及びR_4は、それぞれ、構造（ＩＩＩ）の部分及び構造（ＩＶ）の部分から同時には選択することはできず、及び
R_3が構造（ＩＩＩ）の部分であるか、またはR_4が構造（ＩＶ）の部分である、

前記ランダムコポリマー。

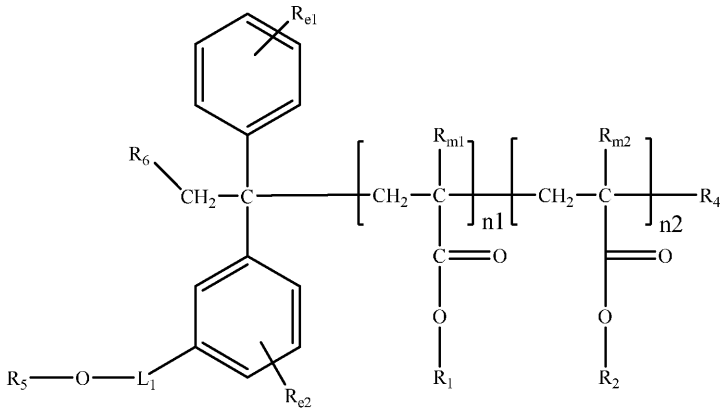
【化１】



【請求項２】

構造（Ａ－１）を有し、式中、R_4は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル（アルキル－Ｃ（＝Ｏ）－）、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル（（アルキル）$_3$Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル（（アルキル）$_2$ＨＳｉ）、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル－（（アルキル）H_2Ｓｉ－）、シラン（－H_3Ｓｉ－）、及びベンジル系部分からなる群から選択される、請求項１に記載のコポリマー。

【化２】

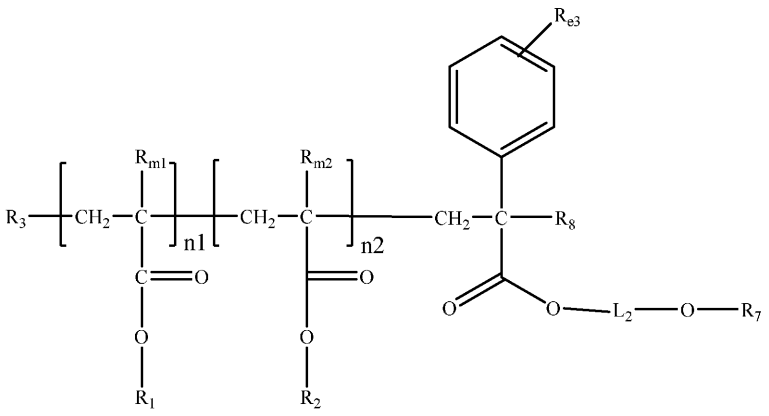


(I) (II) (A-1)

【請求項３】

構造（Ａ－２）を有し、式中、R_8は、Ｈ、Ｃ１～Ｃ８アルキル、Ｃ１～Ｃ８アルキルカルボニル（アルキル－Ｃ（＝Ｏ）－）、Ｃ１～Ｃ８トリアルキルシリル（（アルキル）$_3$Ｓｉ）、Ｃ１～Ｃ８ジアルキルシリル（（アルキル）$_2$ＨＳｉ）、Ｃ１～Ｃ８モノアルキルシリル－（（アルキル）H_2Ｓｉ－）、シラン（－H_3Ｓｉ－）、及びベンジル系部分からなる群から選択される、請求項１に記載のコポリマー。

【化３】



(I) (II) (A-2)

【請求項４】

構造（Ｉ）の前記繰り返し単位が、繰り返し単位の１００モル％であり、及び構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が０モル％である、請求項１～３のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項５】

構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が存在する、請求項１～３のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項６】

構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、R_2がＣ１～Ｃ２０線状アルキルであるものである、請求項１～３及び５のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項７】

構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、R_2がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルであるものである、請求項１～３及び５のいずれか一つに記載のコポリマー。

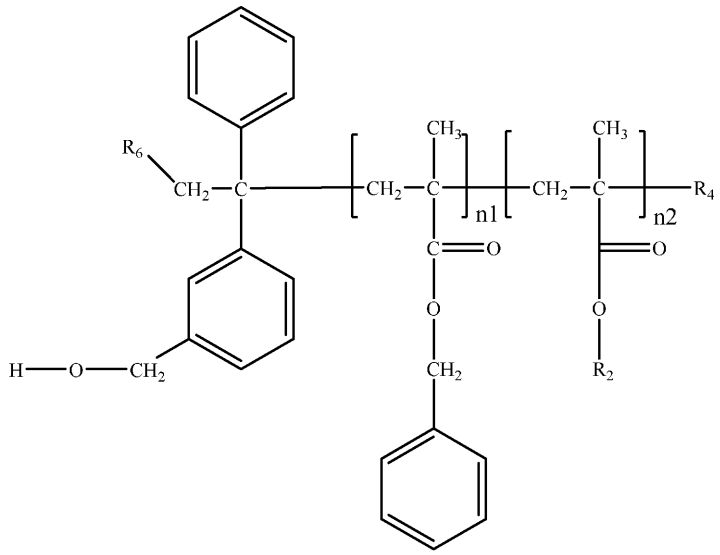
【請求項８】

構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、R_2がＣ５～Ｃ２０環状アルキルであるものであ

る、請求項１～３及び５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項９】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、R_2が、構造（ＶＩ）のシクロヘキシルアルキレン部分であるものである、請求項１～３及び５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１０】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、R_2が、構造（ＶＩＩ）のアントラセニルアルキレン部分であるものである、請求項１～３及び５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、R_2が、構造（ＶＩＩＩ）のナフタレニルアルキレン部分であるものである、請求項１～３及び５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１２】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、R_2が、構造（ＶＩＶ）のビフェニル部分であるものである、請求項１～３及び５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１３】
R_{m1}がＣ１～Ｃ４アルキルである、請求項１～１２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１４】
R_{m1}がメチルである、請求項１～１３のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１５】
R_{m2}がＣ１～Ｃ４アルキルである、請求項１～３、５～１４のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１６】
R_{m2}がメチルである、請求項１～３、５～１５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１７】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、L_1がＣ１～Ｃ２アルキレンである、請求項１～２、５～１６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１８】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、L_1がメチレンである、請求項１～２、５～１７のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１９】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_5がＨである、請求項１～２、５～１８のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２０】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_5がアセタール保護基である、請求項１～２、５～１８のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２１】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_5がトリアルキルシリル保護基である、請求項１～２、５～１８のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２２】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_6がＣ１～Ｃ６アルキルである、請求項１～２、５～２１のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２３】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_6がイソブチルである、請求項１～２、５～２１のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２４】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_{e1}がＨである、請求項１～２、５～２２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２５】
R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_{e1}がＣ１～Ｃ８アルキルである、請求項１～２、５～２２のいずれか一つに記載のコポリマー。

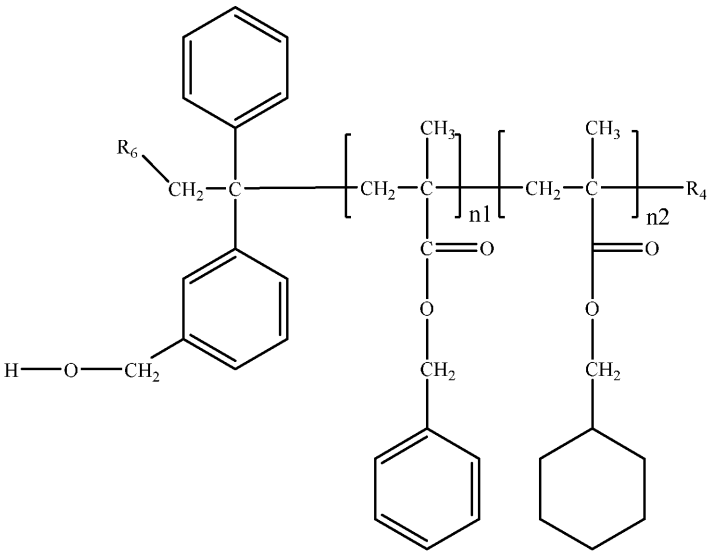
【請求項２６】
　R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_{e1}がＣ１～Ｃ８アルコキシである、請求項１～２、５～２２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２７】
　R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_{e2}がＨである、請求項１～２、５～２５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２８】
　R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_{e2}がＣ１～Ｃ８アルキルである、請求項１～２、５～２５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項２９】
　R_3が構造（ＩＩＩ）を有し、R_{e2}がＣ１～Ｃ８アルコキシである、請求項１～２、５～２５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３０】
　R_{benz}がＨである、請求項１～２９のいずれか一つの記載のコポリマー。
【請求項３１】
　R_{benz}がＣ１～Ｃ４アルキルである、請求項１～２９のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３２】
　R_{benz}がＣ１～Ｃ４アルコキシである、請求項１～２９のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３３】
　L_3がＣ１～Ｃ３アルキレンである、請求項１～３２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３４】
　L_3がＣ１～Ｃ２アルキレンである、請求項１～３３のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３５】
　L_3がエチレンである、請求項１～３３のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３６】
　L_3がメチレンである、請求項１～３４のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項３７】
　構造（Ａ－３）を有する、請求項１、２及び５～１８のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化４】



(Ia) (II) (A-3)

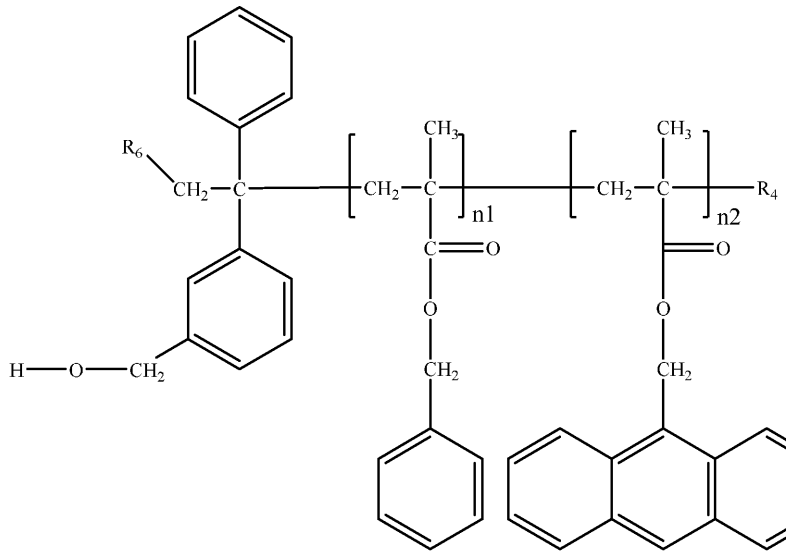
【請求項３８】
Ｒ$_2$がＣ１～Ｃ２０線状アルキルである、請求項３７に記載のコポリマー。
【請求項３９】
Ｒ$_2$がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである、請求項３７に記載のコポリマー。
【請求項４０】
Ｒ$_2$がＣ５～Ｃ２０環状アルキルである、請求項３７に記載のコポリマー。
【請求項４１】
構造（Ａ－３ａ）を有する、請求項３７に記載のコポリマー。
【化５】



(Ia) (IIa) (A-3a)

【請求項４２】
構造（Ａ－３ｂ）を有する、請求項３７に記載のコポリマー。

【化６】

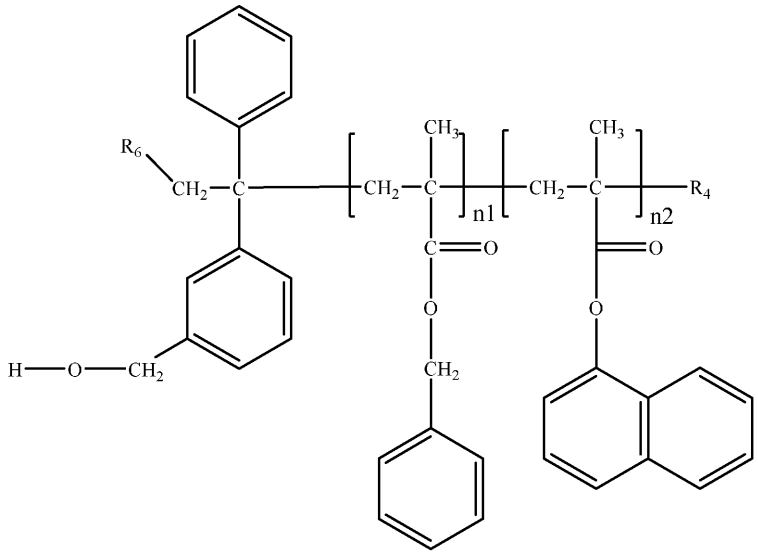


(Ia) (IIb) (A-3b)

【請求項４３】

構造（Ａ－３ｃ）を有する、請求項３７に記載のコポリマー。

【化７】

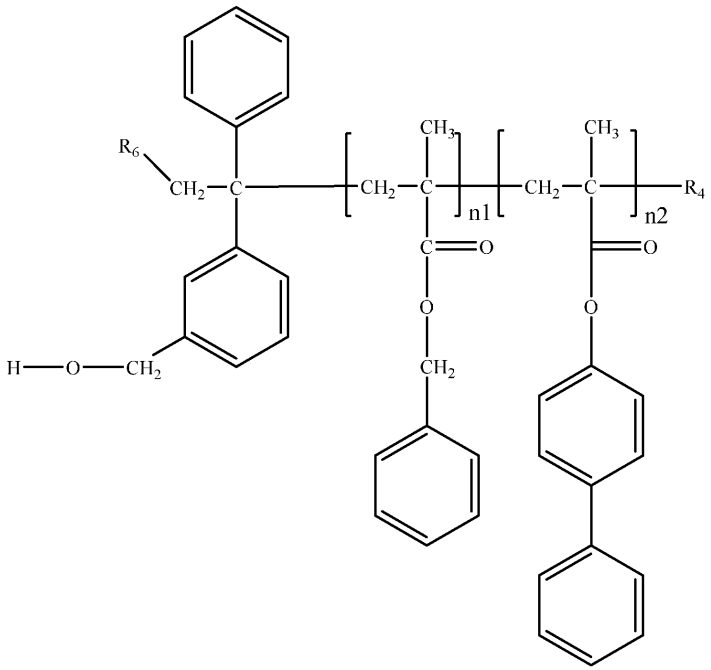


(Ia) (IIc) (A-3c)

【請求項４４】

構造（Ａ－３ｄ）を有する、請求項３７に記載のコポリマー。

【化８】

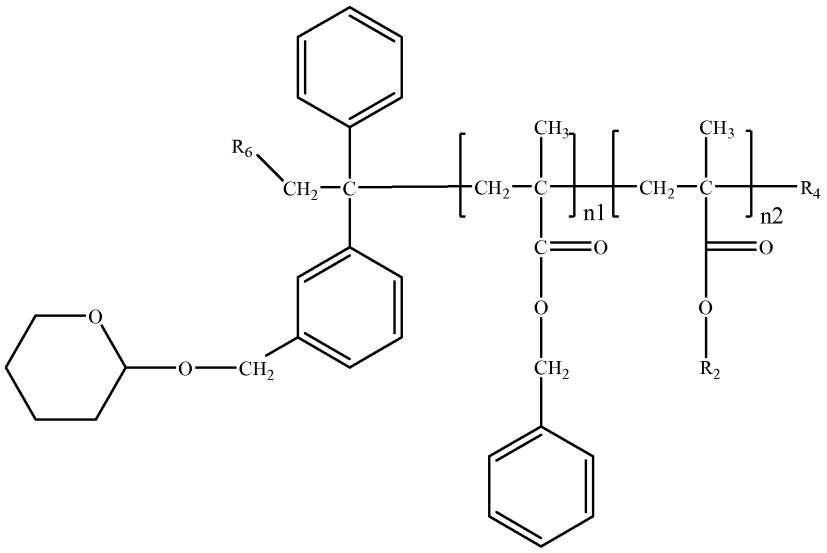


(Ia) (IId) (A-3d)

【請求項４５】

構造（Ａ－４）を有する、請求項１、２及び５～１８のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化９】



(Ia) (II) (A-4)

【請求項４６】

R_2がＣ１～Ｃ２０線状アルキルである、請求項４５に記載のコポリマー。

【請求項４７】

R_2がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである、請求項４５に記載のコポリマー。

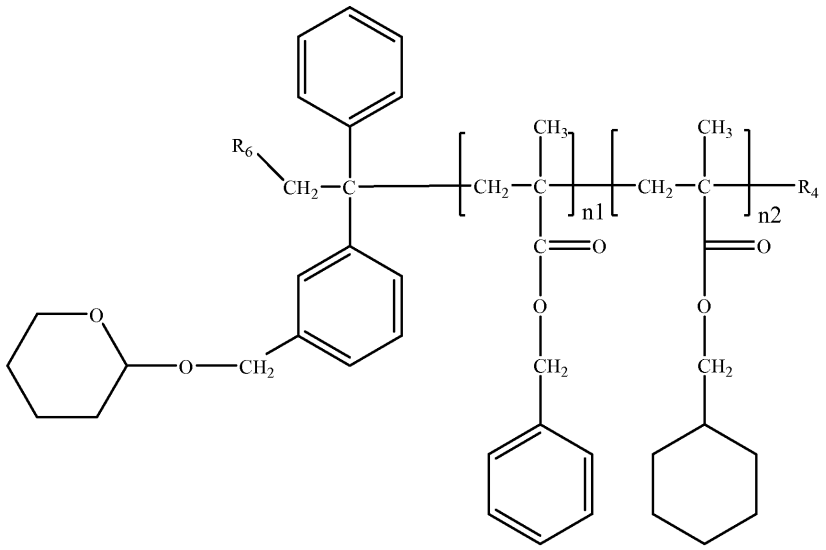
【請求項４８】

R_2がＣ５～Ｃ２０環状アルキルである、請求項４５に記載のコポリマー。

【請求項４９】

構造（Ａ－４ａ）を有する、請求項４５に記載のコポリマー。

【化１０】

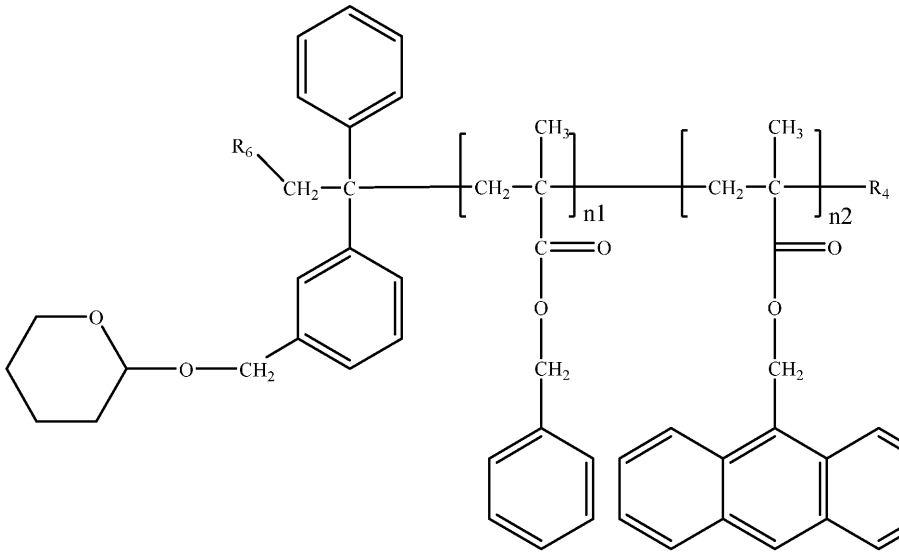


(A-4a)

【請求項５０】

構造（Ａ－４ｂ）を有する、請求項４５に記載のコポリマー。

【化１１】

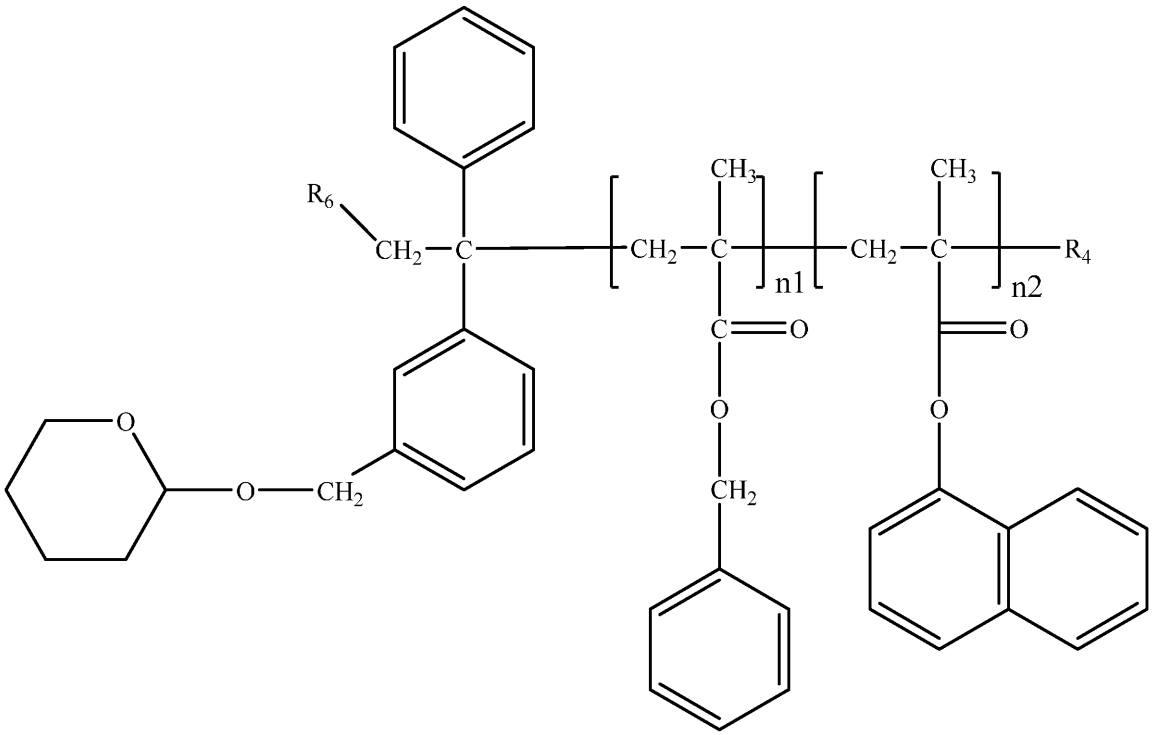


(A-4b)

【請求項５１】

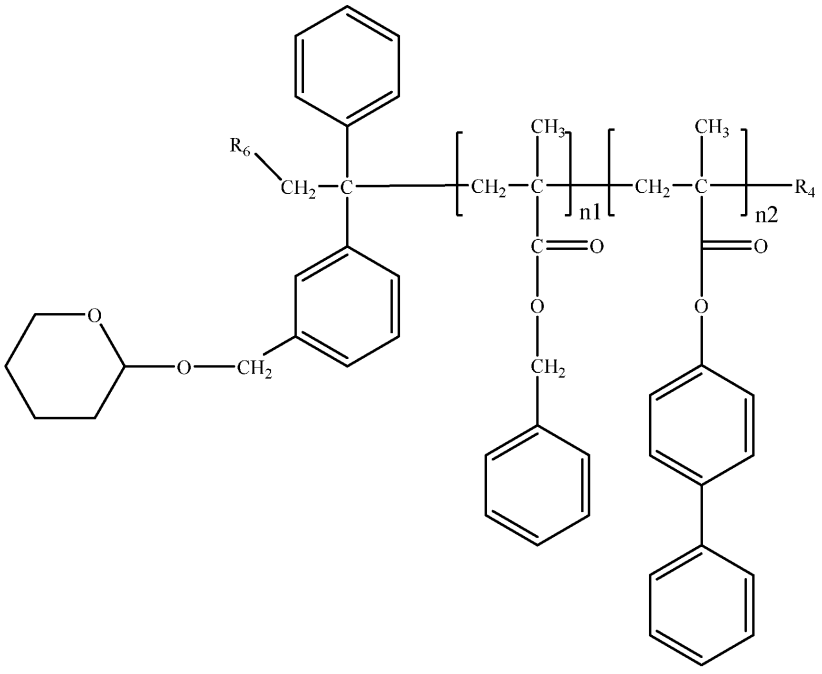
構造（Ａ－４ｃ）を有する、請求項４５に記載のコポリマー。

【化１２】



(Ia) (IIc) (A-4c)

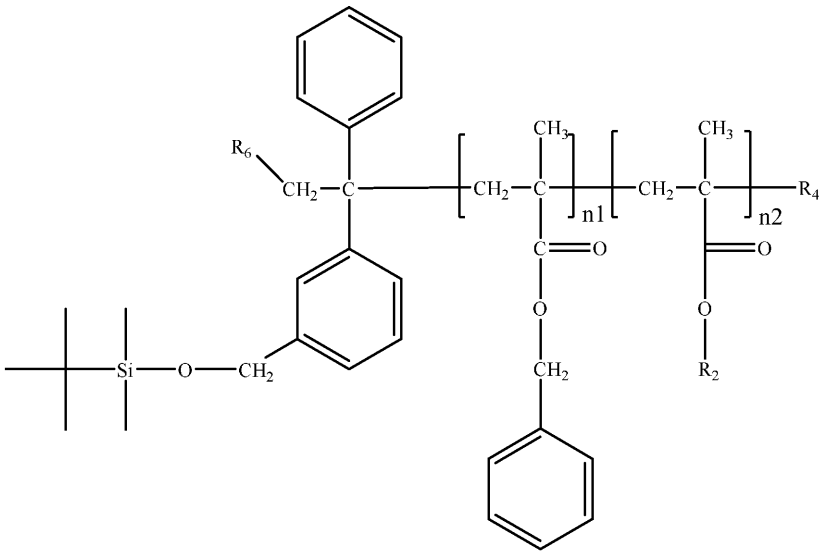
【請求項５２】
構造（Ａ－４ｄ）を有する、請求項４５に記載のコポリマー。
【化１３】



(Ia) (IId) (A-4d)

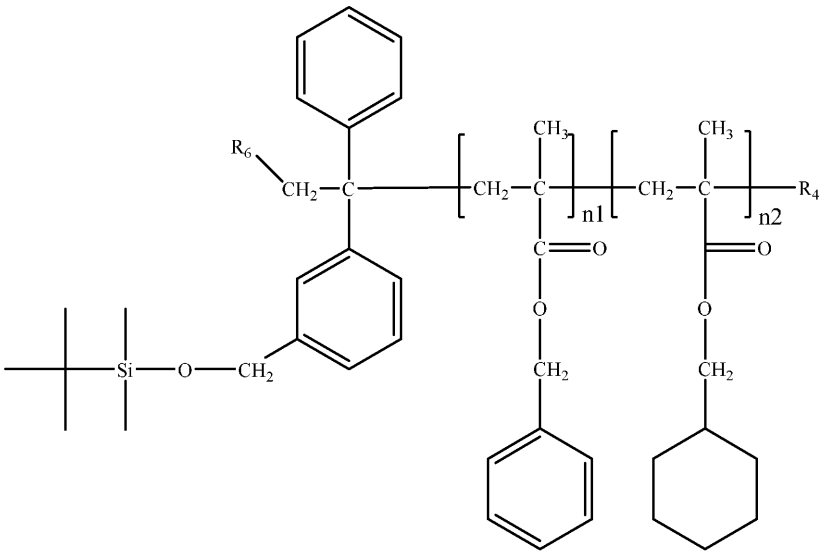
【請求項５３】
構造（Ａ－５）を有する、請求項１、２及び５～１８のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化１４】



(Ia) (II) (A-5)

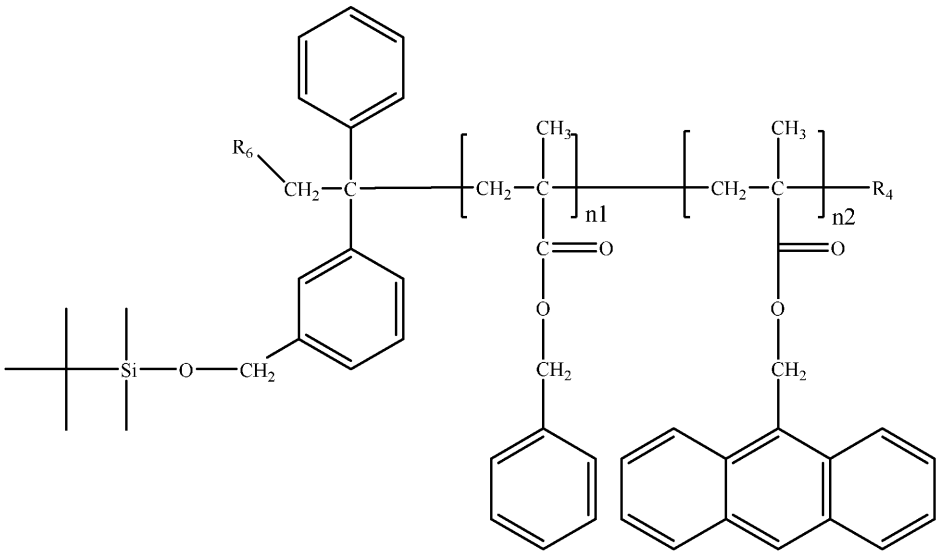
【請求項５４】
Ｒ$_2$がＣ１～Ｃ２０線状アルキルである、請求項５３に記載のコポリマー。
【請求項５５】
Ｒ$_2$がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである、請求項５３に記載のコポリマー。
【請求項５６】
Ｒ$_2$がＣ５～Ｃ２０環状アルキルである、請求項５３に記載のコポリマー。
【請求項５７】
構造（Ａ－５ａ）を有する、請求項５３に記載のコポリマー。
【化１５】



(Ia) (IIa) (A-5a)

【請求項５８】
構造（Ａ－５ｂ）を有する、請求項５３に記載のコポリマー。

【化１６】

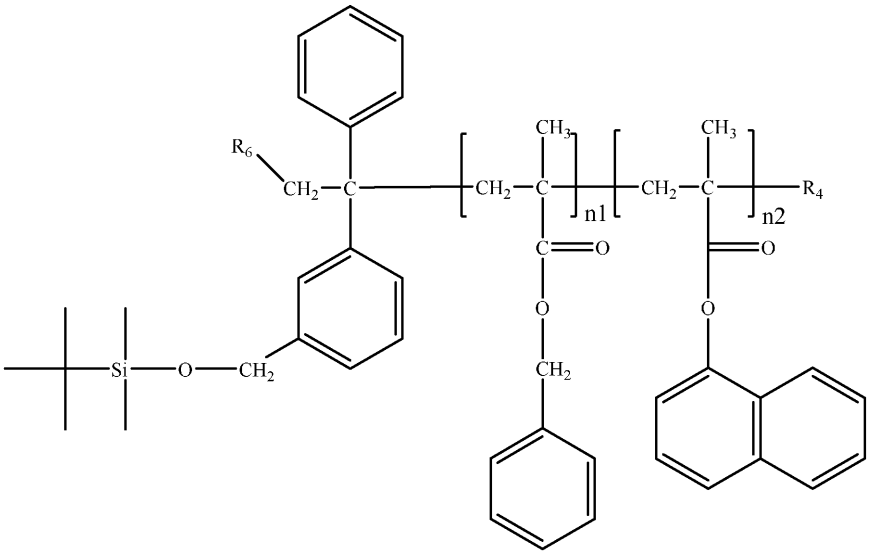


(Ia) (IIb) (A-5b)

【請求項５９】

構造（Ａ－５ｃ）を有する、請求項５３に記載のコポリマー。

【化１７】

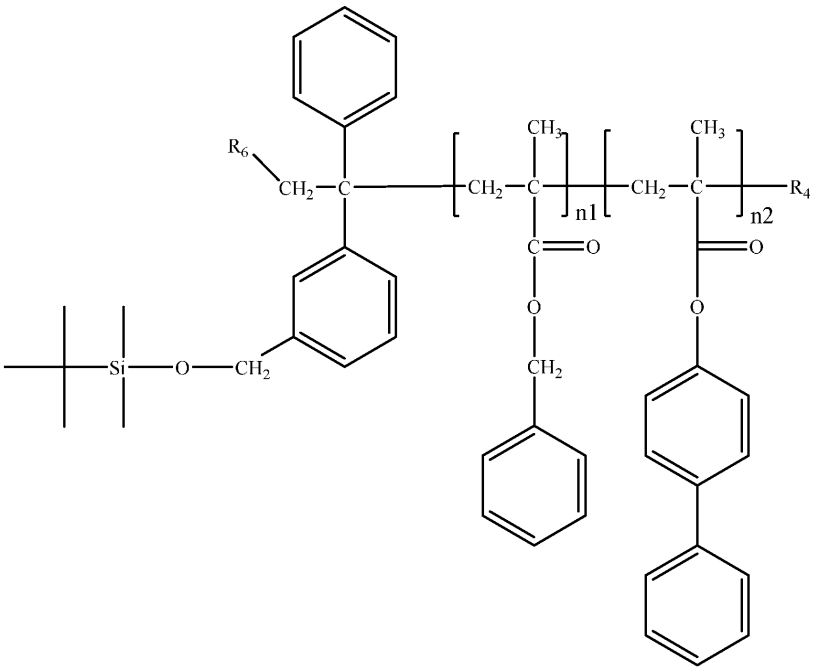


(Ia) (IIc) (A-5c)

【請求項６０】

構造（Ａ－５ｄ）を有する、請求項５３に記載のコポリマー。

【化１８】

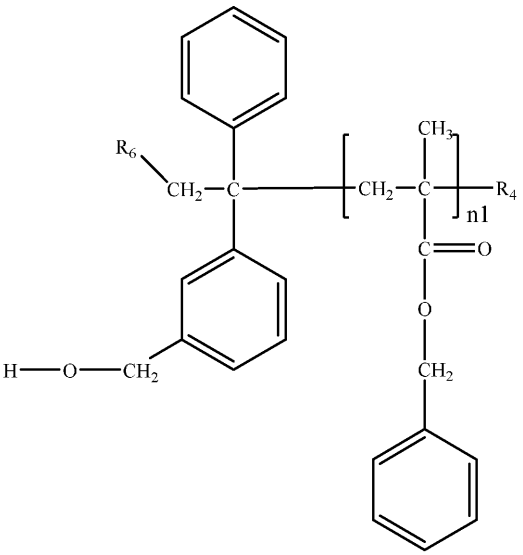


(Ia) (IId) (A-5d)

【請求項６１】

構造（Ａ－６）を有する、請求項１、２、４、１３、１４、１７及び１８のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化１９】

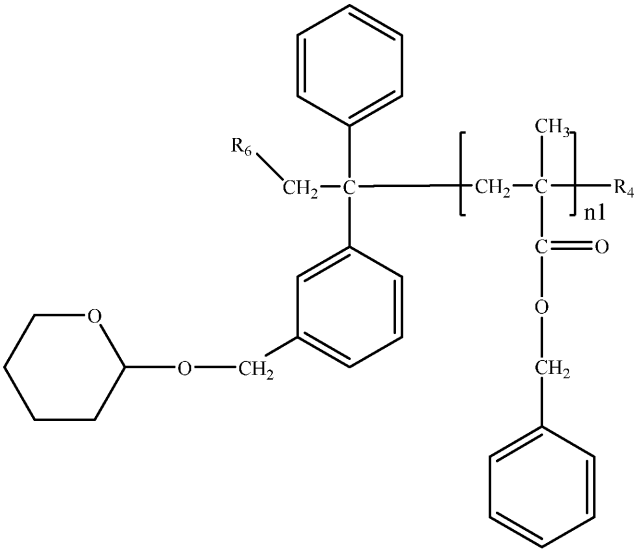


(Ia) (A-6)

【請求項６２】

構造（Ａ－７）を有する、請求項１、２、４、１３、１４、１７及び１８のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化２０】

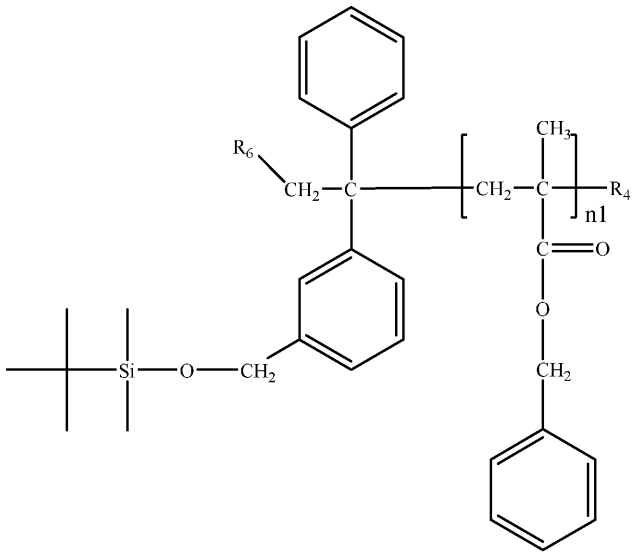


(Ia) (A-7)

【請求項６３】

構造（Ａ－８）を有する、請求項１、２、４、１３、１４、１７及び１８のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化２１】



(Ia) (A-8)

【請求項６４】

R_4が構造（ＩＶ）を有し、L_2がＣ２～Ｃ４アルキレンである、請求項１、３～１６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項６５】

R_4が構造（ＩＶ）を有し、L_2が１，３－プロピレンである、請求項１、３～１６、及び６４のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項６６】

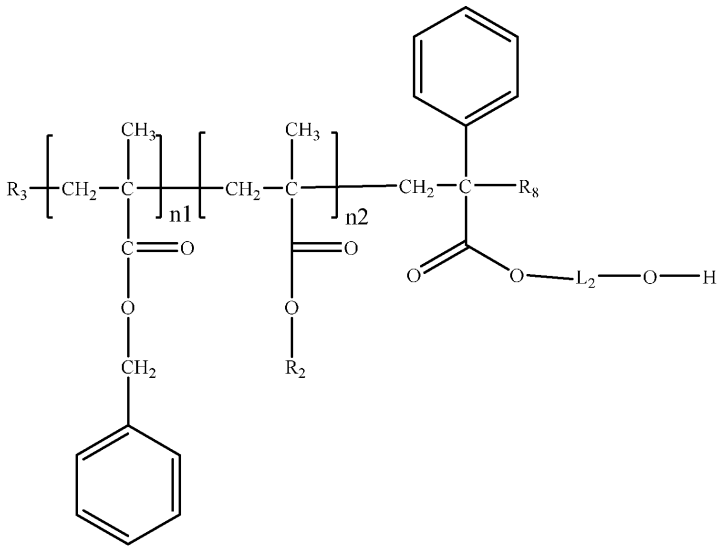
R_4が構造（ＩＶ）を有し、L_2がエチレンである、請求項１、３～１６及び６４～６５のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項６７】

R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_7がＨである、請求項１、３～１６及び６４～６６のい

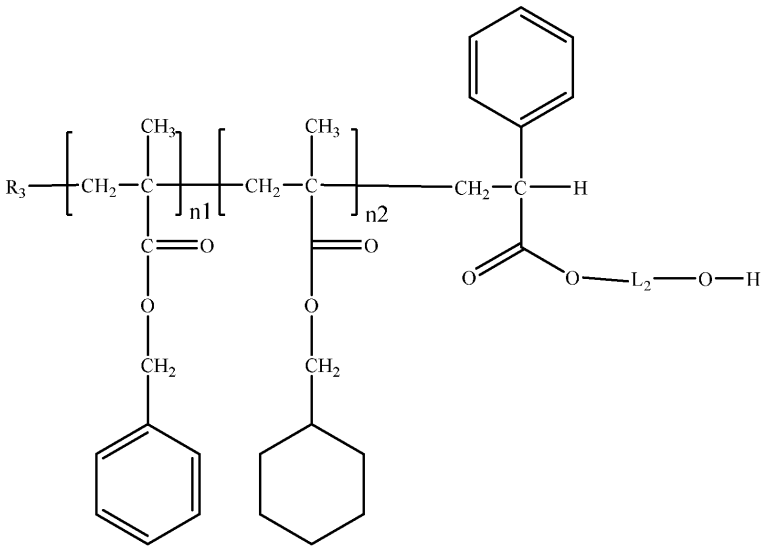
ずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項６８】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_7がアセタール保護基である、請求項１、３～１６及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項６９】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_7がトリアルキルシリル保護基である、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７０】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_8がＣ１～Ｃ４アルキルである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７１】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_8がＨである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７２】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_{e3}がＨである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７３】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_{e3}がＣ１～Ｃ８アルキルである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７４】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_{e3}がＣ１～Ｃ８アルコキシである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７５】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_{benz}がＨである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７６】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_{benz}がＣ１～Ｃ４アルキルである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７７】
R_4が構造（ＩＶ）を有し、R_{benz}がＣ１～Ｃ４アルコキシである、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項７８】
構造（Ａ－９）を有する、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化２２】



(Ia) (II) (A-9)

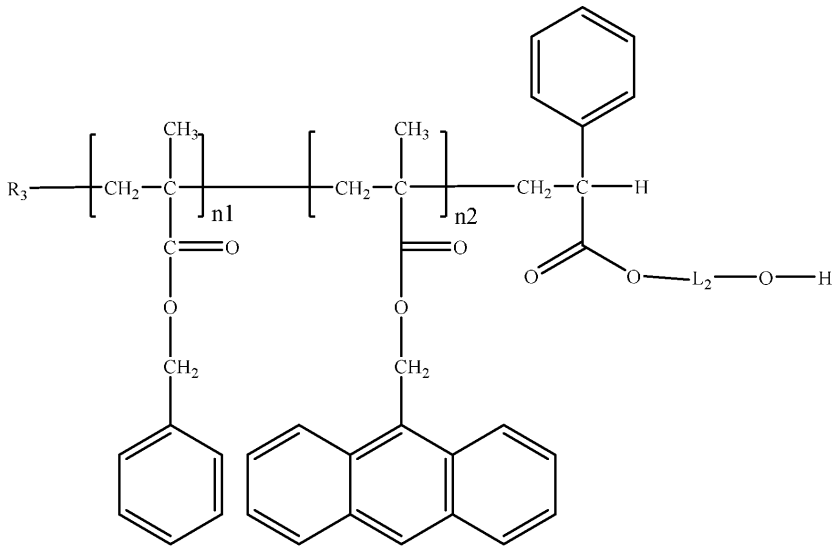
【請求項７９】
Ｒ２がＣ１～Ｃ２０線状アルキルである、請求項７８に記載のコポリマー。
【請求項８０】
Ｒ２がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである、請求項７８に記載のコポリマー。
【請求項８１】
Ｒ２がＣ５～Ｃ２０環状アルキルである、請求項７８に記載のコポリマー。
【請求項８２】
構造（Ａ－９ａ）を有する、請求項７８に記載のコポリマー。
【化２３】



(Ia) (IIa) (A-9a)

【請求項８３】
構造（Ａ－９ｂ）を有する、請求項７８に記載のコポリマー。

【化２４】

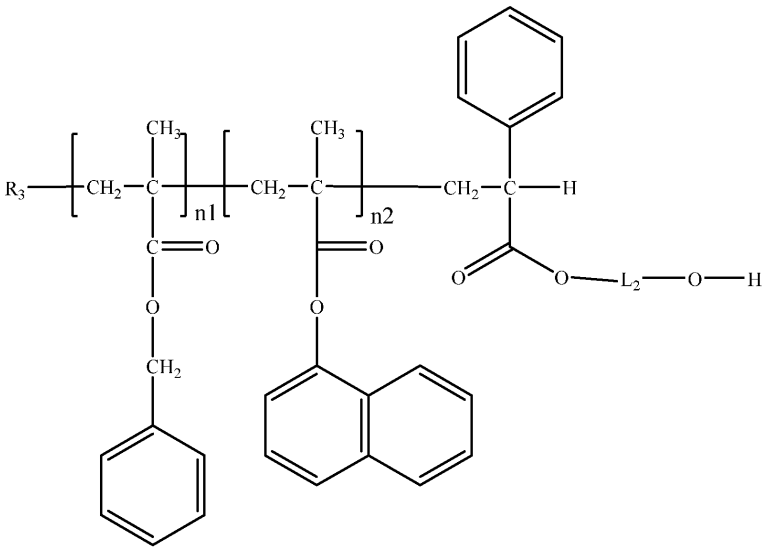


(Ia) (IIb) (A-9b)

【請求項８４】

構造（Ａ－９ｃ）を有する、請求項７８に記載のコポリマー。

【化２５】

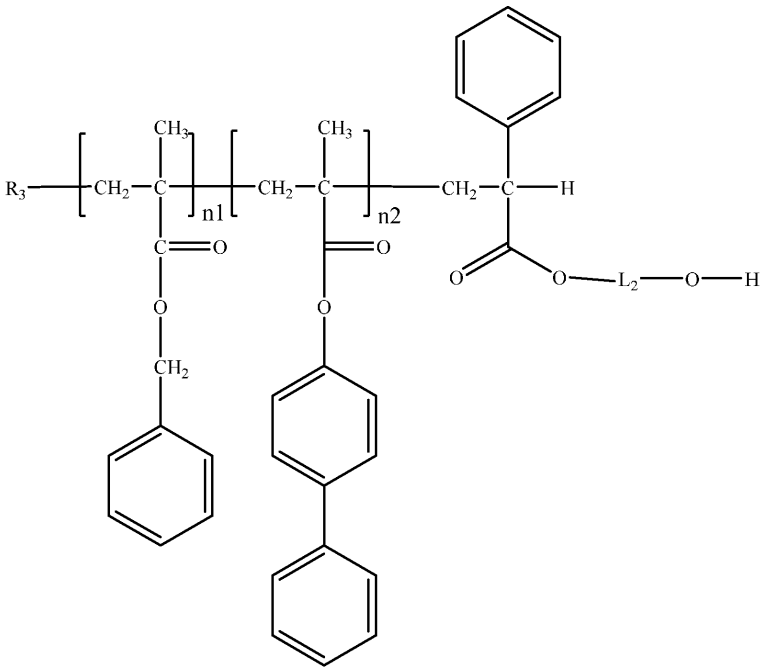


(Ia) (IIc) (A-9c)

【請求項８５】

構造（Ａ－９ｄ）を有する、請求項７８に記載のコポリマー。

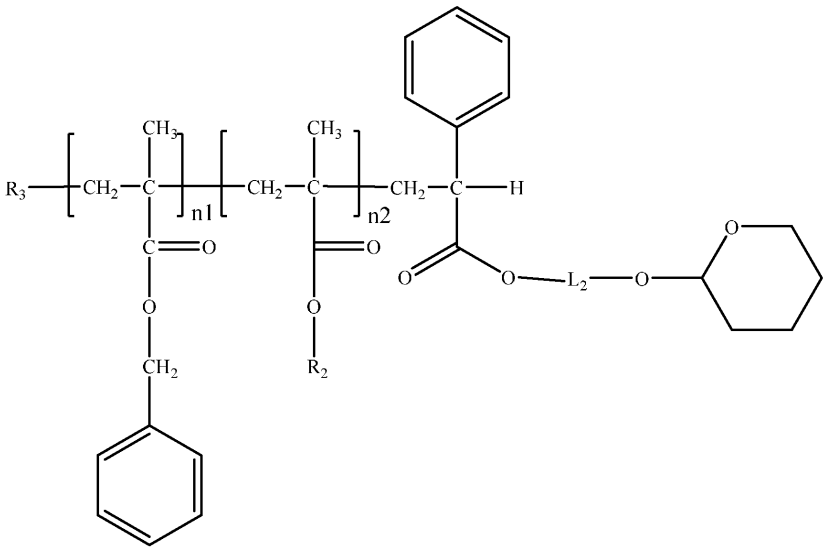
【化２６】



(Ia) (IId) (A-9d)

【請求項８６】
構造（Ａ－１０）を有する、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化２７】



(Ia) (II) (A-10)

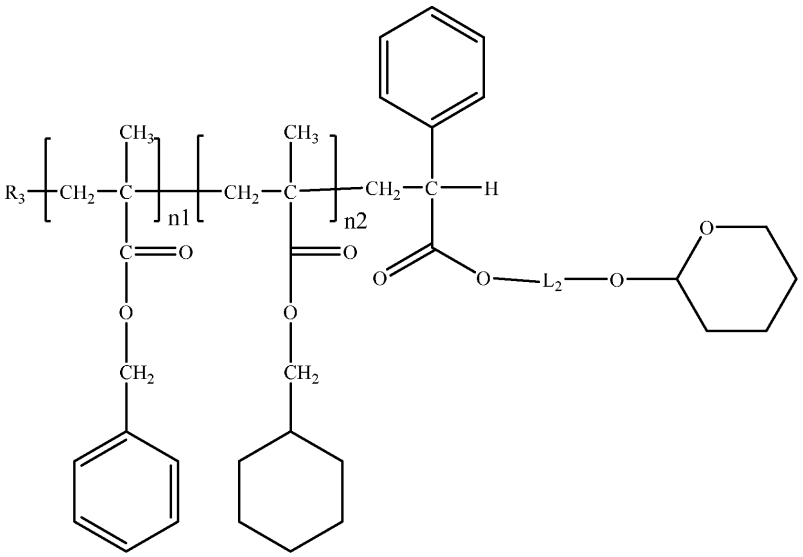
【請求項８７】
R_2がＣ１～Ｃ２０線状アルキルである、請求項８６に記載のコポリマー。

【請求項８８】
R_2がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである、請求項８６に記載のコポリマー。

【請求項８９】
R_2がＣ５～Ｃ２０環状アルキルである、請求項８６に記載のコポリマー。

【請求項９０】
構造（Ａ－１０ａ）を有する、請求項８６に記載のコポリマー。

【化２８】

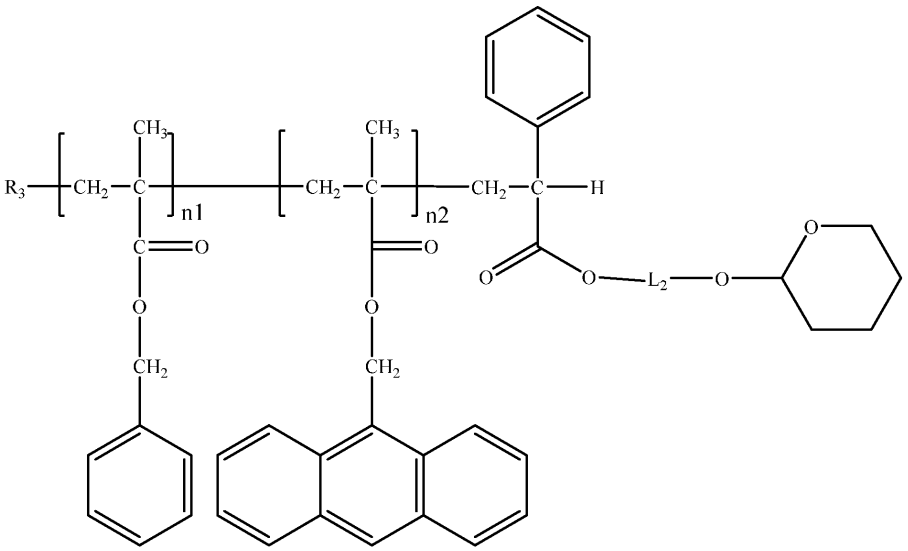


(Ia) (IIa) (A-10a)

【請求項９１】

構造（Ａ－１０ｂ）を有する、請求項８６に記載のコポリマー。

【化２９】

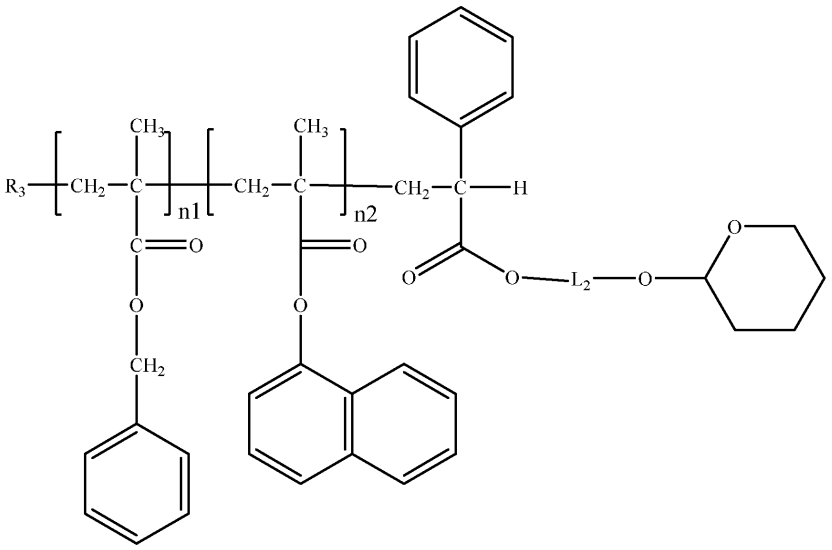


(Ia) (IIb) (A-10b)

【請求項９２】

構造（Ａ－１０ｃ）を有する、請求項８６に記載のコポリマー。

【化３０】

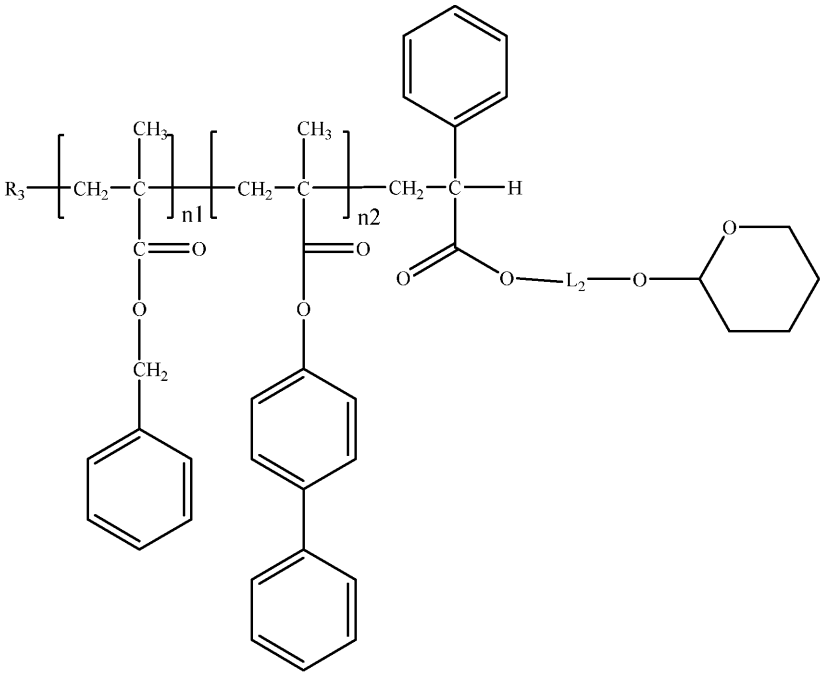


(Ia) (IIc) (A-10c)

【請求項９３】

構造（Ａ－１０ｄ）を有する、請求項８６に記載のコポリマー。

【化３１】

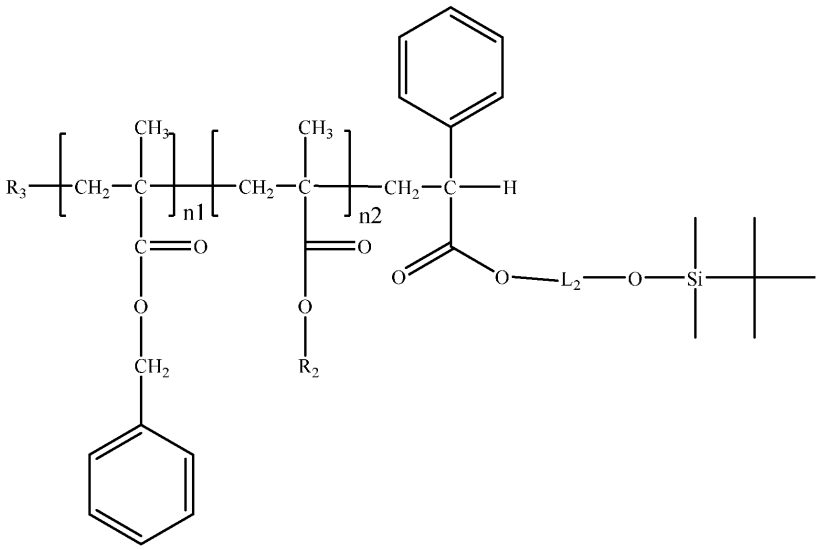


(Ia) (IId) (A-10d)

【請求項９４】

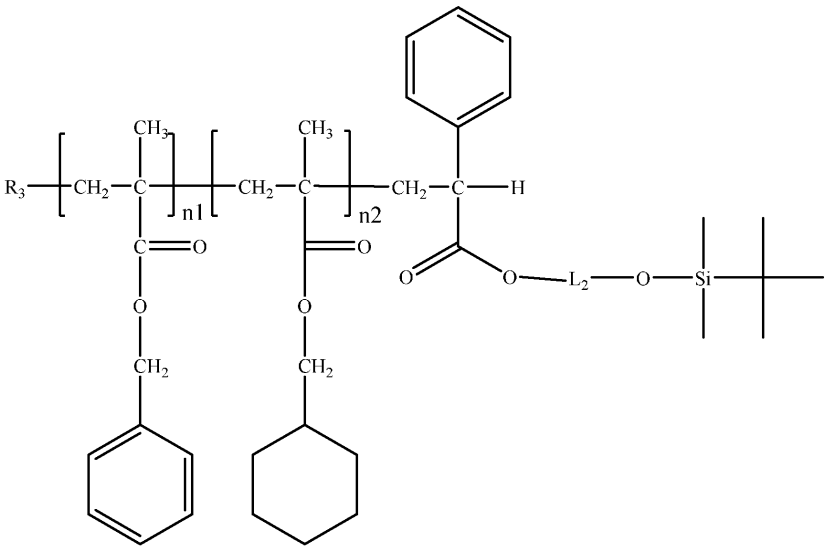
構造（Ａ－１１）を有する、請求項１、３～１６、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化３２】



(Ia) (II) (A-11)

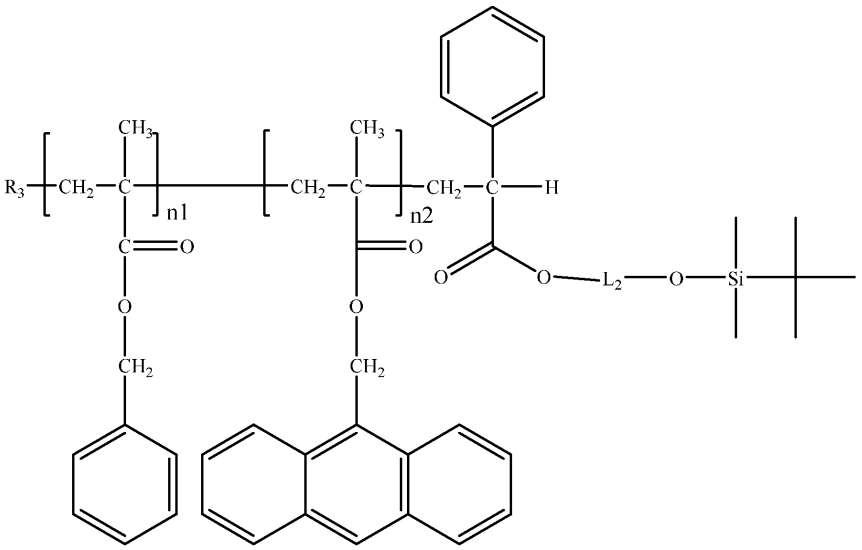
【請求項９５】
Ｒ２がＣ１～Ｃ２０線状アルキルである、請求項９４に記載のコポリマー。
【請求項９６】
Ｒ２がＣ３～Ｃ２０分岐状アルキルである、請求項９４に記載のコポリマー。
【請求項９７】
Ｒ２がＣ５～Ｃ２０環状アルキルである、請求項９４に記載のコポリマー。
【請求項９８】
構造（Ａ－１１ａ）を有する、請求項９４に記載のコポリマー。
【化３３】



(Ia) (IIa) (A-11a)

【請求項９９】
構造（Ａ－１１ｂ）を有する、請求項９４に記載のコポリマー。

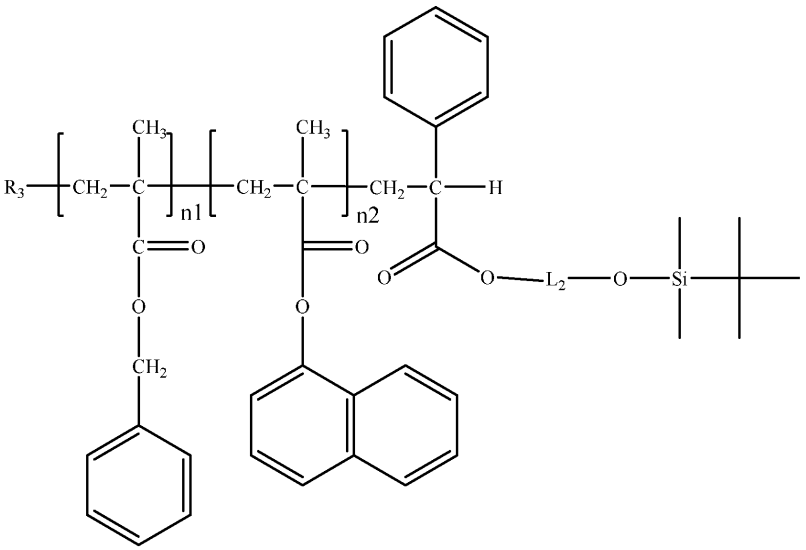
【化３４】



(Ia) (IIb) (A-11b)

【請求項１００】
構造（Ａ－１１ｃ）を有する、請求項９４に記載のコポリマー。

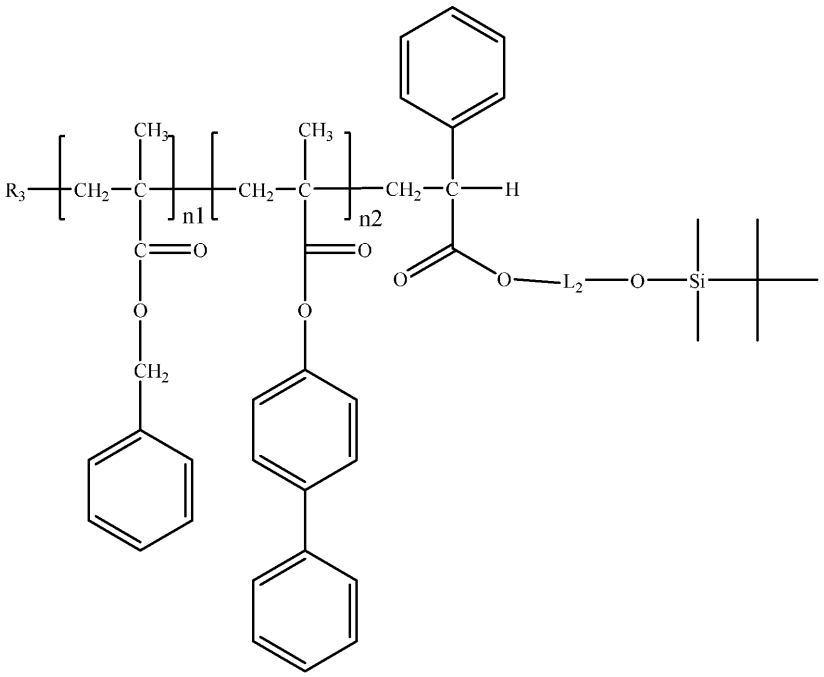
【化３５】



(Ia) (IIc) (A-11c)

【請求項１０１】
構造（Ａ－１１ｄ）を有する、請求項９４に記載のコポリマー。

【化３６】

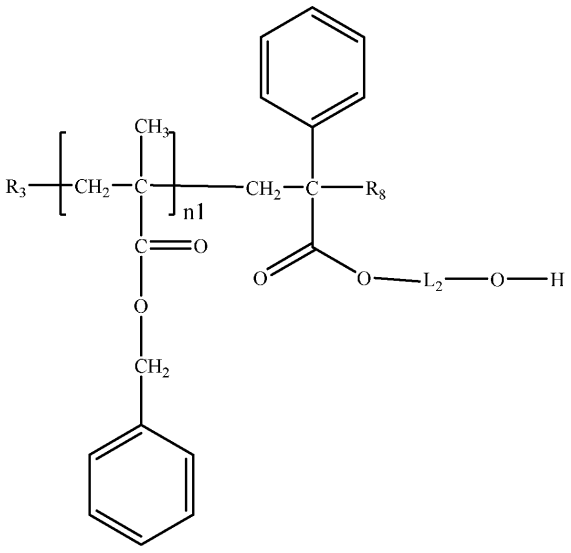


(Ia) (IId) (A-11d)

【請求項１０２】

構造（Ａ－１２）を有する、請求項１、３、４、１３、１４、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化３７】

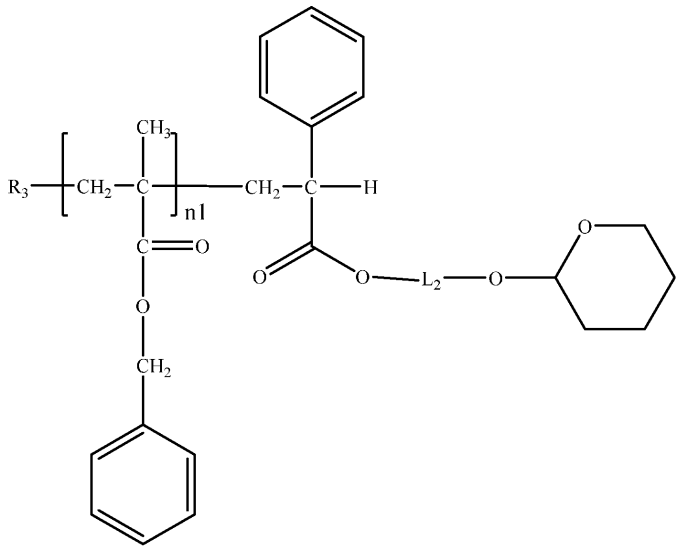


(Ia) (A-12)

【請求項１０３】

構造（Ａ－１３）を有する、請求項１、３、４、１３、１４、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化３８】

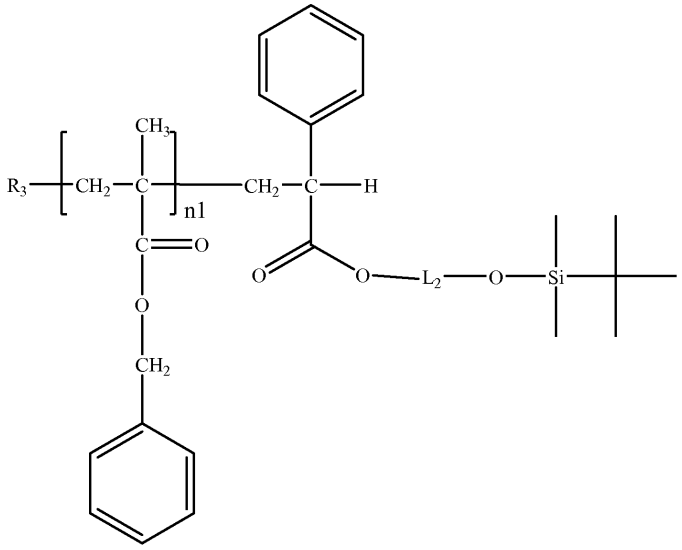


(Ia) (A-13)

【請求項１０４】

構造（Ａ－１４）を有する、請求項１、３、４、１３、１４、及び６４～６６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化３９】



(Ia) (A-14)

【請求項１０５】

約５００から約１００，０００までのＭnを有する、請求項１～１０４のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項１０６】

約５００から約２０，０００までのＭnを有する、請求項１～１０５のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項１０７】

１．０から約１．２までの多分散性を有する、請求項１～１０６のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項１０８】

１．０から約１．１までの多分散性を有する、請求項１～１０７のいずれか一つに記載

のコポリマー。
【請求項１０９】
１．０から約１．０５までの多分散性を有する、請求項１～１０８のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１０】
構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の両繰り返し単位を含み、但し、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約１モル％から約６０モル％までの範囲である、請求項１～１０９のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１１】
構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の両繰り返し単位を含み、但し、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約５モル％から約５０モル％までの範囲である、請求項１～１１０のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１２】
構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の両繰り返し単位を含み、但し、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約７モル％から約４０モル％までの範囲である、請求項１～１１１のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１３】
構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の両繰り返し単位を含み、但し、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約９モル％から約４０モル％までの範囲である、請求項１～１１２のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１４】
構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の両繰り返し単位を含み、但し、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約１０モル％から約３０モル％までの範囲である、請求項１～１１３のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１５】
構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の両繰り返し単位を含み、但し、構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位は、構造（Ｉ）及び（ＩＩ）の全繰り返し単位の約１０モル％から約２５モル％までの範囲である、請求項１～１１４のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１６】
構造（Ｉ）の前記繰り返し単位が、より具体的な構造（Ｉａ）を有する、請求項１１１～１１５のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１７】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、より具体的な構造（ＩＩａ）を有する、請求項１１１～１１６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１８】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、より具体的な構造（ＩＩｂ）を有する、請求項１１１～１１６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１１９】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、より具体的な構造（ＩＩｃ）を有する、請求項１１１～１１６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１２０】
構造（ＩＩ）の前記繰り返し単位が、より具体的な構造（ＩＩｄ）を有する、請求項１１１～１１６のいずれか一つに記載のコポリマー。
【請求項１２１】
請求項１～１２０のいずれか一つに記載のコポリマー、及び有機系スピンキャスト溶剤を含み、前記コポリマーが、末端基（ＩＩＩ）が存在し、R_5がＨであるものである、または末端基（ＩＶ）が存在し、R_7がＨであるものである、組成物。
【請求項１２２】
コポリマーのグラフト化コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：

ｉ）請求項１２１の組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して溶剤を除去し、前記コポリマーのグラフト化コーティングを形成するステップ、
ｉｉｉ）ステップｉｉ）の前記グラフト化コーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全に架橋したまたは完全に架橋かつグラフト化したコポリマーコーティングを形成するステップ、
を含む、前記方法。
【請求項１２３】
グラフト化中性層コーティングを基材上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉａ）請求項１２１の組成物のコーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉａ）前記コーティングを、約９０℃から約１８０℃までの温度で加熱して、溶剤を除去してグラフト化コーティングを形成するステップ、
ｉｉｉａ）ステップｉｉａ）のグラフト化コーティングを、約２００℃から約２５０℃までの温度で加熱して、完全にグラフト化した中性層コーティングを形成するステップ、
を含む、前記方法。
【請求項１２４】
自己集合したブロックコポリマーコーティングを中性層コーティング上に形成する方法であって、次のステップ：
ｉｊ）請求項１２３に従い中性層コーティングを形成するステップ、
ｉｉｊ）前記中性層コーティング上にブロックコポリマーを施用し、そしてブロックコポリマーコーティングの誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、
を含む、前記方法。
【請求項１２５】
画像を形成するために使用されるブロックコポリマーコーティングのグラフォエピタキシ誘導自己集合の方法であって、次のステップ：
ｉｋ）請求項１２３に従い中性層コーティングを形成するステップ、
ｉｉｋ）前記中性層コーティング上に、フォトレジストコーティングのコーティングを提供し、フォトレジストコーティング中にパターンを形成するステップ、
ｉｉｉｋ）耐エッチング性のブロック及び高度にエッチング可能なブロックを含むブロックコポリマーを、前記フォトレジストパターン上に施用し、そして誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、及び
ｉｖｋ）前記ブロックコポリマーをエッチングし、それにより、基材の領域を上塗りしている前記コポリマーの高度にエッチング可能なブロックを除去し、同時に、これらの領域において選択的に前記基材中にパターンを形成するステップ、
を含む、前記方法。
【請求項１２６】
電子線、ブロードバンド、１９３ｎｍ液浸リソグラフィ、１３．５ｎｍＥＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍディープＵＶリソグラフィ、２４８ｎｍディープＵＶリソグラフィ、３６５ｎｍＵＶリソグラフィ及び４３６ｎｍＵＶリソグラフィからなる群から選択される画像形成リソグラフィによって、フォトレジストコーティング中のパターンを形成する、請求項１２５に記載の方法。
【請求項１２７】
画像の形成のために使用されるブロックコポリマーコーティングのケモエピタキシ誘導自己集合の方法であって、次のステップ：
ｉｌ）請求項１２３に従い中性層コーティングを基材上に形成するステップ、
ｉｉｌ）フォトレジストコーティングのコーティングを前記中性層コーティング上に提供し、フォトレジストコーティング中にパターンを形成し、それにより、中性層コーティングがレジストで覆われていない領域を形成するステップ、
ｉｉｉｌ）覆われていない中性層コーティングを処理してそれを除去して、ピン止め領域を形成するステップ、

ｉｖｌ）フォトレジストを除去し、未処理の中性層コーティングを裸出させて、中性及びピン止め領域を含むケモエピタキシパターンを形成するステップ、
ｖｌ）耐エッチング性ブロック及び高度にエッチング可能なブロックを含むブロックコポリマーを、前記中性層コーティング上に施用し、そして誘導自己集合が起こるまでアニールするステップ、及び
ｖｉｌ）前記ブロックコポリマーをエッチングし、それによって、基材の領域を上塗りしている前記コポリマーの高度にエッチング可能なブロックを除去し、及び同時に、これらの領域において選択的に前記基材中にパターンを形成するステップ、
を含む、前記方法。
【請求項１２８】
電子線、ブロードバンド、１９３ｎｍ液浸リソグラフィ、ブロードバンド、１３．５ｎｍＥＵＶリソグラフィ、１９３ｎｍディープＵＶリソグラフィ、２４８ｎｍディープＵＶリソグラフィ、３６５ｎｍＵＶリソグラフィ及び４３６ｎｍＵＶリソグラフィからなる群から選択される画像形成リソグラフィによって、フォトレジストコーティング中のパターンを形成する、請求項１２７に記載の方法。
【請求項１２９】
グラフト化コーティングまたは自己集合したコーティングを基材上に調製するプロセスにおける、請求項１～１２０のいずれか一つに記載のポリマー、または請求項１２１に記載の組成物の使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/081410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F220/30 C09D133/10 G03F7/004 G03F7/26 H01L21/02
C08F8/12
ADD.
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)
G03F C08F C09D H01L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/105086 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 3 June 2021 (2021-06-03) paragraphs [0001], [0013], [0015] - [0019], [0110] - [0115] claims 1-28; figure 1; examples 1-10; tables 1,2 ----- -/--	1-129

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C. [x] 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	Date of mailing of the international search report
13 March 2023	21/03/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Dessemond, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/081410

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHAO JIACHENG ET AL: "Photo-directing chemoepitaxy: the versatility of poly(aryl methacrylate) films in tuning block copolymer wetting", POLYMER CHEMISTRY, [Online] vol. 12, no. 21, 8 May 2021 (2021-05-08), pages 3201-3209, XP093029898, Cambridge ISSN: 1759-9954, DOI: 10.1039/D1PY00501D Retrieved from the Internet: URL:https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2021/py/d1py00501d> [retrieved on 2023-03-09] abstract results and discussion, conclusion, scheme 1; figures 1-6 -----	1-129
A	CHAE CHANG-GEUN ET AL: "End-Capping Reaction of Living Anionic Poly(benzyl methacrylate) with a Pentafluorophenyl Ester for a Norbornenyl-[omega]-End Macromonomer with a Long Flexible Spacer: Advantage in the Well-Controlled Synthesis of Ultrahigh-Molecular-Weight Bottlebrush Polymers", MACROMOLECULES, [Online] vol. 52, no. 13, 20 June 2019 (2019-06-20), pages 4828-4838, XP093030191, US ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/acs.macromol.9b00559 Retrieved from the Internet: URL:https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.macromol.9b00559> [retrieved on 2023-03-09] abstract results and discussion, schemes 1/2; figures 1-6; tables 1-3 -----	1-129
A	US 2018/096838 A1 (DAI JINHUA [US] ET AL) 5 April 2018 (2018-04-05) paragraphs [0002], [0021] - [0028] claims 1-31; figure 1; examples 1-10; tables 1-5 -----	1-129
A	US 2017/170008 A1 (PARK JONG KEUN [US] ET AL) 15 June 2017 (2017-06-15) paragraphs [0001], [0008] - [0021] polymers P-1/P-2; tables 1,2 claims 1-10; examples 1-3; table 3 ----- -/--	1-129

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/081410

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019 218519 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 26 December 2019 (2019-12-26) comparative example 1; paragraph [0001]; claims 1-8; examples 1-3	1-129

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/081410

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2021105086 A1	03-06-2021	CN 114729076 A	08-07-2022
		EP 4065617 A1	05-10-2022
		JP 2023502763 A	25-01-2023
		KR 20220107217 A	02-08-2022
		TW 202136330 A	01-10-2021
		US 2022389135 A1	08-12-2022
		WO 2021105086 A1	03-06-2021
US 2018096838 A1	05-04-2018	EP 3523823 A1	14-08-2019
		TW 201828332 A	01-08-2018
		US 2018096838 A1	05-04-2018
		WO 2018067671 A1	12-04-2018
US 2017170008 A1	15-06-2017	CN 106855680 A	16-06-2017
		JP 6364060 B2	25-07-2018
		JP 2017107188 A	15-06-2017
		KR 20170070808 A	22-06-2017
		TW 201721303 A	16-06-2017
		US 2017170008 A1	15-06-2017
JP 2019218519 A	26-12-2019	JP 7172171 B2	16-11-2022
		JP 2019218519 A	26-12-2019

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人　100111486
弁理士　鍛冶澤 實
(74)代理人　100139527
弁理士　上西 克礼
(74)代理人　100164781
弁理士　虎山 一郎
(74)代理人　100221981
弁理士　石田 大成
(72)発明者　バスカラン・ドゥライラジュ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 ０８８７６、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、７０、ケア・オブ、イーエムディー・パフォーマンス・マテリアルズ・コーポレーション
(72)発明者　カン・ナングー
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 ０８８７６、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、７０、ケア・オブ、イーエムディー・パフォーマンス・マテリアルズ・コーポレーション
(72)発明者　エヌジー・エドワード・ダブリュー
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 ０８８７６、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、７０、ケア・オブ、イーエムディー・パフォーマンス・マテリアルズ・コーポレーション

Ｆターム（参考）　4J100　AL08P AL08Q BC04Q BC43P BC44Q BC48Q BC49Q CA04 DA01 DA04 FA03 JA38