



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0107217
(43) 공개일자 2022년08월02일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 212/08</i> (2006.01) <i>C08F 112/08</i> (2006.01)
 <i>C08F 120/14</i> (2006.01) <i>C08F 212/14</i> (2006.01)
 <i>C08F 220/18</i> (2006.01) <i>C08F 220/34</i> (2006.01)
 <i>C08F 297/02</i> (2006.01) <i>C08F 8/32</i> (2006.01)
 <i>G03F 7/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08F 212/08</i> (2013.01)
 <i>C08F 112/08</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7020820
 (22) 출원일자(국제) 2020년11월24일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2022년06월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2020/083135
 (87) 국제공개번호 WO 2021/105086
 국제공개일자 2021년06월03일
 (30) 우선권주장
 62/940,378 2019년11월26일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250</p> <p>(72) 발명자
 바스카란 두라이라즈
 미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 마이스터 애비뉴 70
 라만 엠디 에스
 미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 마이스터 애비뉴 70
 보베이드 사친
 미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 마이스터 애비뉴 70</p> <p>(74) 대리인
 김진희, 김태홍</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 비-티올 질소 기반 소수성 중합체 브러시 재료 및 기판 표면 개질을 위한 이의 용도

(57) 요약

본 발명의 일 양태는 적어도 하나의 고립 전자쌍을 갖는 적어도 하나의 N-배위 작용기를 포함하는 모이어티, 디알킬실릴 기를 포함하는 모이어티, 또는 두 기의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 반응성 모이어티를 포함하는 1 내지 약 1.12의 다분산도를 갖는 신규한 작용성 중합체로서, 상기 반응성 모이어티는 상기 작용성 스티렌계 중합체에 반복 단위, 말단 기 또는 둘 모두에 존재하고, 상기 N-배위 작용기는 한자리 N-배위 작용기, 여러자리 N-배위 기 또는 이들의 혼합물이고, 상기 한자리 N-배위 작용기는 아지드 모이어티(-N₃) 또는 시아노 모이어티(-CN)이다. 본 발명의 또 다른 양태는 금속 기판 상에 DSA 유도층을 선택적으로 성막하기 위한 이들 신규한 중합체의 용도이다.

(52) CPC특허분류

C08F 120/14 (2013.01)

C08F 212/26 (2020.02)

C08F 220/18 (2013.01)

C08F 220/34 (2013.01)

C08F 297/026 (2013.01)

C08F 8/32 (2013.01)

G03F 7/0002 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 고립 전자쌍을 갖는 적어도 하나의 N-배위 작용기를 포함하는 모이어티,

디알킬실릴 기를 포함하는 모이어티, 또는

두 기의 혼합물

로부터 선택된 적어도 하나의 반응성 모이어티를 포함하는 1 내지 약 1.12의 다분산도를 갖는 아크릴계 반복 단위, 스티렌계 반복 단위 또는 이들의 혼합물을 포함하는 작용성 중합체로서,

상기 반응성 모이어티는 반복 단위, 말단 기 또는 둘 모두에서 상기 작용성 중합체에 존재하고,

상기 N-배위 작용기는

한자리 N-배위 작용기,

여러자리 N-배위 기 또는 이의 혼합물이고,

상기 한자리 N-배위 작용기는 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티($-CN$)이고,

상기 여러자리 N-배위 작용기는

2 또는 3개의 모노사이클릭 헤테로아릴 모이어티를 포함하는 모이어티로서, 각각의 상기 헤테로아릴은 개별적으로 1 내지 3개의 질소 헤테로원자를 포함하는 것인 모이어티, 또는

2 내지 4개의 질소 헤테로원자를 포함하는 폴리사이클릭 융합 고리 헤테로아릴 모이어티인 작용성 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 스티렌계 반복 단위를 포함하는 작용성 중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 아크릴계 반복 단위를 포함하는 작용성 중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 아크릴계 반복 단위와 스티렌계 반복 단위의 혼합물을 포함하는 작용성 중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응성 모이어티는 상기 한자리 N-배위 작용기인 작용성 중합체.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응성 모이어티는 상기 여러자리 N-배위 작용기인 작용성 중합체.

청구항 7

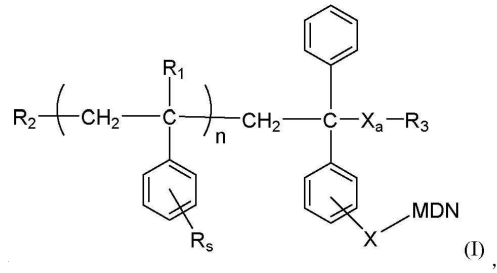
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응성 모이어티는 상기 한자리 N-배위 작용기와 여러자리 N-배위 작용기의 혼합물인 작용성 중합체.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응성 모이어티는 상기 디알킬실릴 기인 작용성 중합체.

청구항 9

제1항, 제2항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 구조 (I)을 갖는 작용성 중합체:



상기 식에서,

n 은 중합체의 반복 단위의 수이고;

R_1 은 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

R_2 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_s 는

H,

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_3 은

H,

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬,

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬; 및

디알킬실릴 모이어티 $[(R_{si})(R_{sia})SiH-]$ 로부터 선택되고, 여기서, R_{si} 및 R_{sia} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택되고;

X 및 X_a 는

직접 원자가 결합,

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌 모이어티,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 모이어티,

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌 모이어티, 및

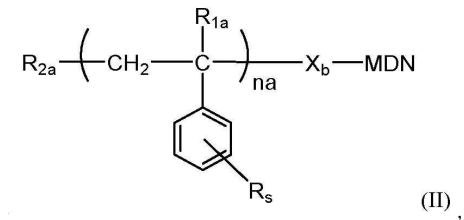
$-X_1-O-X_2-$ (-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, X_1 및 X_2 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및
C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며;
MDN은 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티($-CN$)이다.

청구항 10

제1항, 제2항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 구조 (II)를 갖는 작용성 중합체:



상기 식에서,

na 는 중합체의 반복 단위의 수이고;

R_{1a} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

R_s 는

H,

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_{2a} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

X_b 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,

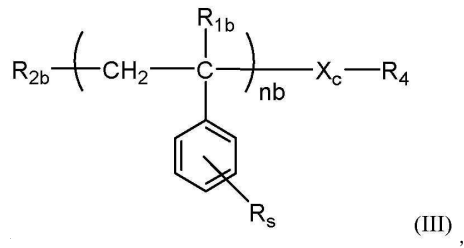
C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌, 및

$-X_{1a}-O-X_{2a}-$ (알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 선택되고, 여기서, X_{1a} 및 X_{2a} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며,
MDN은 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티($-CN$)이다.

청구항 11

제1항, 제2항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 구조 (III)을 갖는 작용성 중합체:



상기 식에서,

nb 는 중합체의 반복 단위의 수이고;

R_{1b} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

R_s 는

H,

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_{2b} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

X_c 는

직접 원자가 결합,

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌, 및

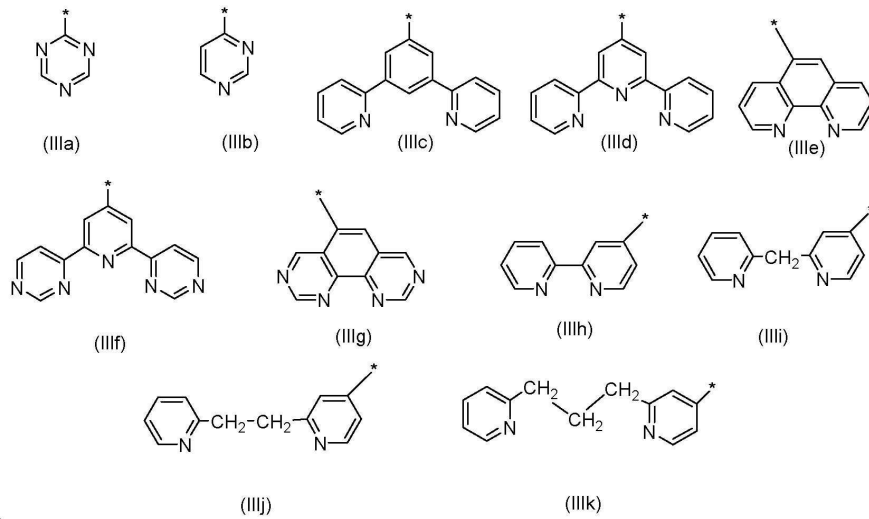
$-X_{1b}-O-X_{2b}-$ (-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 선택되고, 여기서, X_{1b} 및 X_{2b} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌, 및

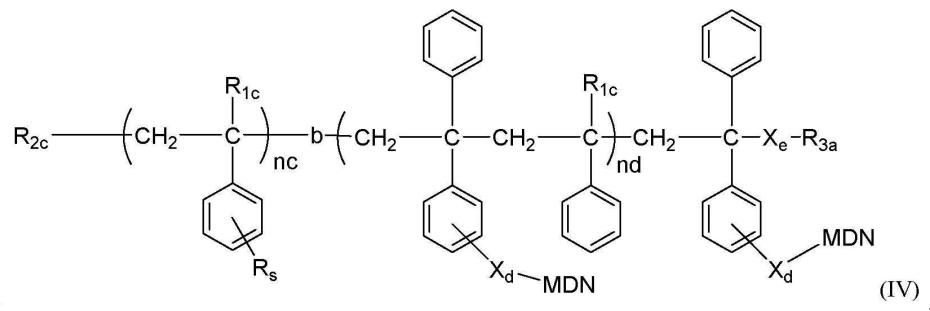
C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며;

R_4 는 하기 모이어티 (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IIId), (IIIe), (IIIf), (IIIg), (IIIh), (IIIi), (IIIj), 및 (IIIk)로부터 선택된 구조를 갖는 여러자리 N-배위 작용기이고, 여기서, *는 구조 (III)에 대한 이들 여러자리 모이어티의 부착점을 나타낸다:



청구항 12

제1항, 제2항, 제5항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 구조 (IV)를 갖는 디블록 공중합체인 작용성 중합체:



상기 식에서,

n_c 는 제1 블록의 반복 단위의 수이고,

n_d 는 제2 블록의 반복 단위의 수이고;

R_{1c} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

R_s 는

H,

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_{2c} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

X_d 및 X_e 는

직접 원자가 결합,

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌, 및

$-X_{1c}-O-X_{2c}-$ (-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, X_{1c} 및 X_{2c} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되고;

R_{3a} 는

H,

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬,

C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬 및

디알킬실릴 모이어티 $[(R_{sib})(R_{sic})SiH-]$ 로부터 선택되고, 여기서, R_{sib} 및 R_{sic} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

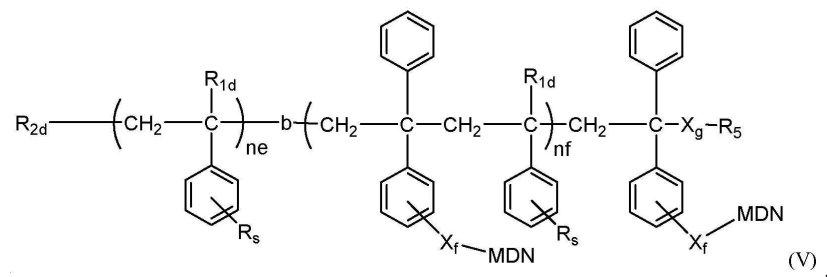
C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택되며;

MDN은 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티($-CN$)이다.

청구항 13

제1항, 제2항 및 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 구조 (V)를 갖는 디블록 공중합체인 작용성 중합체:



상기 식에서,

ne 는 제1 블록의 반복 단위의 수이고,

nf 는 제2 블록의 반복 단위의 수이고;

R_{1d} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

R_s 는

H,

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_{2d} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

X_f 및 X_g 는

직접 원자가 결합,

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌, 및

$-X_{1d}-O-X_{2d}-(-\text{알킬렌옥시알킬렌}-)$ 모이어티로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, X_{1d} 및 X_{2d} 는

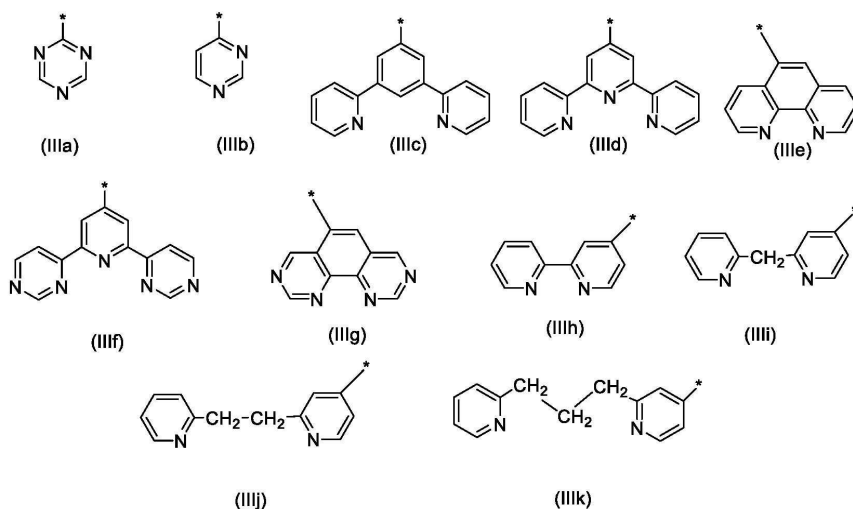
C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되고;

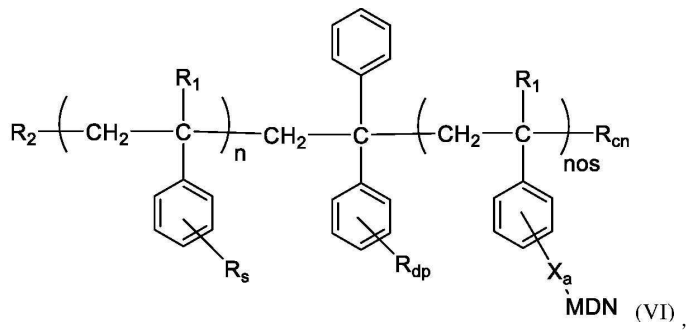
R_5 는 하기 모이어티 (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IIId), (IIIe), (IIIg), (IIIh), (IIIi), (IIIj) 및 (IIIk)로부터 선택된 구조를 갖는 여러자리 N-배위 작용기이고, 여기서, *는 구조 (V)에 대한 이들 여러자리 모이어티의 부착점을 나타내며;

MDN은 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티($-CN$)이다:



청구항 14

제1항, 제2항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 구조 (VI)을 갖는 작용성 중합체:



상기 식에서,

n 은 중합체 세그먼트의 반복 단위의 수이고;

nos 는 올리고머 세그먼트의 반복 단위의 수이며 1 내지 10의 범위이고,

R_1 은 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

R_s 는

H,

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_{dp} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

R_2 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_{CN} 은

H,

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬,

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬; 및

디알킬실릴 모이어티 $[(R_{si})(R_{sia})SiH-]$ 로부터 선택되고, 여기서, R_{si} 및 R_{sia} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬 및

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택되고;

X_a 는

직접 원자가 결합,

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌 모이어티,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 모이어티,

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌 모이어티, 및

-X₁-O-X₂-(알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 선택되고, 여기서, X₁ 및 X₂는

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,

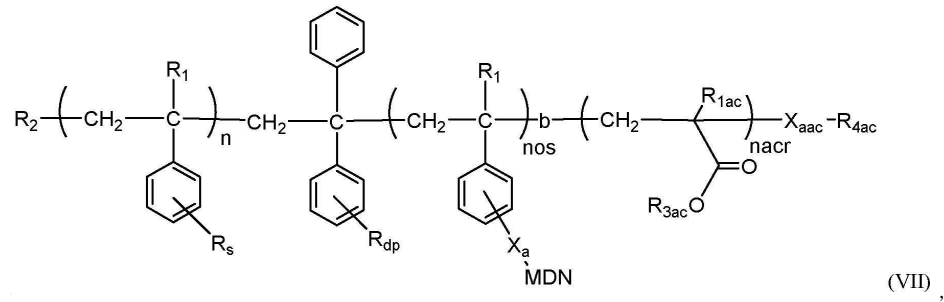
C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며;

MDN은 아지드 모이어티(-N₃) 또는 시아노 모이어티(-CN)이다.

청구항 15

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 구조 (VII)을 갖는 작용성 중합체:



상기 식에서,

n은 스티렌계 중합체 세그먼트의 반복 단위의 수이고;

nacr은 아크릴계 중합체 세그먼트의 반복 단위의 수이고;

nos는 스티렌계 올리고머 세그먼트의 반복 단위의 수이며 1 내지 10의 범위이고,

R₁은 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

R_s는

H,

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_{1ac}는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

R_{3ac}는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_{4ac}는

H,

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬; 및

디알킬실릴 모이어티 [(R_{si})(R_{sia})SiH-]로부터 선택되고, 여기서, R_{si} 및 R_{sia}는

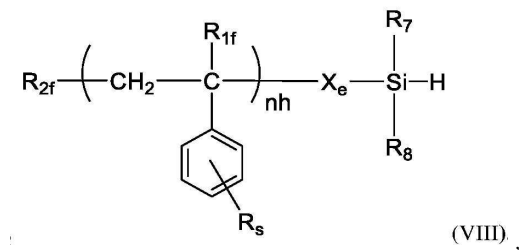
C-1 내지 C-8 선형 알킬,
 C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및
 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택되고;
 R_{dp} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;
 X_a 및 X_{aac} 는
 직접 원자가 결합,
 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌 모이어티,
 C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 모이어티,
 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌 모이어티, 및
 $-X_1-O-X_2-$ (-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, X_1 및 X_2 는
 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,
 C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및
 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며;
 MDN은 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티(CN)이다.

청구항 16

제1항 내지 제4항, 제8항, 제9항, 제12항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 디알킬실릴 말단 기를 포함하는 작용성 중합체.

청구항 17

제1항, 제3항, 제5항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 구조 (VIII)을 갖는 작용성 중합체:



상기 식에서,
 nh 는 중합체의 반복 단위의 수이고;
 R_{1f} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;
 R_s 는
 H,
 C-1 내지 C-8 선형 알킬,
 C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및
 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;
 R_{2f} 는
 C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

X_e 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌, 및

$-X_{1f}-O-X_{2f}-$ (-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 선택되고, 여기서, X_{1f} 및 X_{2f} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며;

R_7 및 R_8 은

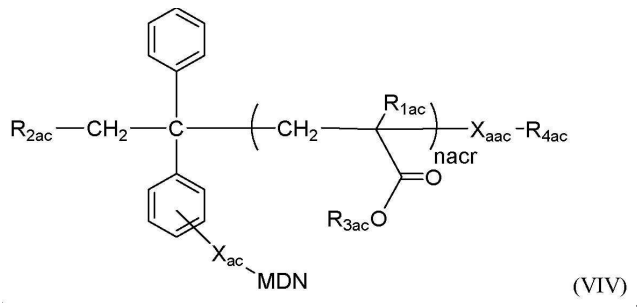
C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 18

제1항, 제3항, 제5항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 구조 (VIV)를 갖는 작용성 중합체:



상기 식에서,

nac 은 아크릴계 중합체 세그먼트의 반복 단위의 수이고;

$noac$ 는 아크릴계 올리고머 세그먼트의 반복 단위의 수이며 1 내지 10의 범위이고;

R_{1ac} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

R_{2ac} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_{3ac} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_{4ac} 는

H,

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬; 및

디알킬실릴 모이어티 $[(R_{si})(R_{sia})SiH-]$ 로부터 선택되고, 여기서, R_{si} 및 R_{sia} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택되고;

X_{ac} 및 X_{aac} 는

직접 원자가 결합,

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌 모이어티,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 모이어티,

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌 모이어티, 및

$-X_1-O-X_2-$ (-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, X_1 및 X_2 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,

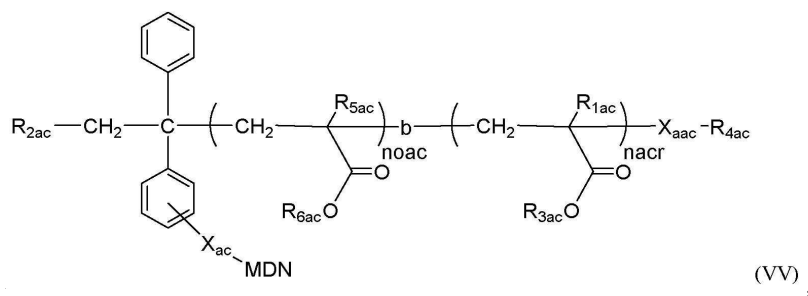
C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며;

MDN은 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티($-CN$)이다.

청구항 19

제1항, 제3항, 제5항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 구조 (VV)을 갖는 작용성 중합체:



상기 식에서,

nac 은 아크릴계 중합체 세그먼트의 반복 단위의 수이고;

$noac$ 는 아크릴계 올리고머 세그먼트의 반복 단위의 수이며 1 내지 10의 범위이고;

R_{1ac} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

R_{2ac} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_{3ac} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬,

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_{4ac} 는

H,

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬; 및

디알킬실릴 모이어티 $[(R_{siac})(R_{siaac})SiH-]$ 로부터 선택되고, 여기서, R_{siac} 및 R_{siaac} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택되고;

R_{5ac} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

R_{6ac} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

X_{ac} 및 X_{aac} 는

직접 원자가 결합,

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌 모이어티,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 모이어티,

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌 모이어티, 및

$-X_1-O-X_2-$ (알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, X_1 및 X_2 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,

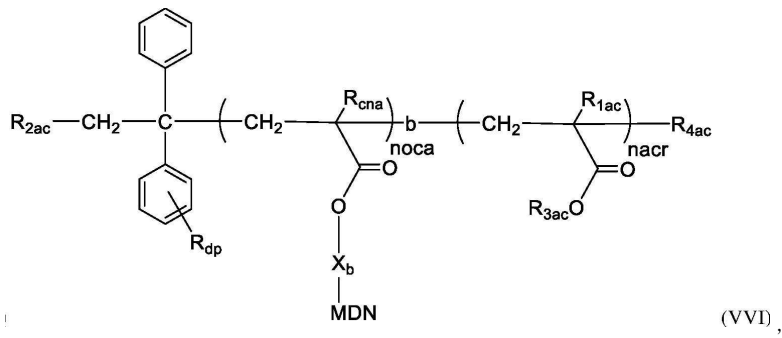
C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며;

MDN은 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티($-CN$)이다.

청구항 20

제1항, 제3항, 제5항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 구조 (VVI)을 갖는 작용성 중합체:



상기 식에서,

$nacr$ 은 아크릴계 중합체 세그먼트의 반복 단위의 수이고;

$noca$ 는 아크릴계 올리고머 세그먼트의 반복 단위의 수이며 1 내지 10의 범위이고;

R_{1ac} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

R_{2ac} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_{3ac} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬, 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고;

R_{dp} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

R_{4ac} 는

H,

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬; 및

디알킬실릴 모이어티 $[(R_{si})(R_{sia})SiH-]$ 로부터 선택되고, 여기서, R_{si} 및 R_{sia} 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택되고;

R_{cna} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고;

X_b 는

C-1 내지 C-8 선형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌,

C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌, 및

$-X_{1a}-O-X_{2a}-(-\text{알킬렌옥시알킬렌}-)$ 모이어티로부터 선택되고, 여기서, X_{1a} 및 X_{2a} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며;
MDN은 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티($-CN$)이다.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항의 작용성 중합체 및 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물.

청구항 22

i) 금속 표면만을 포함하거나 금속 표면과 비금속 표면의 혼합을 포함하는 기판 상에 제21항의 조성물을 코팅하여 상기 기판 상에 코팅을 형성하는 단계
를 포함하는 피닝층의 코팅 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 기판은

금속 표면 및 Si 표면을 갖는 기판,

금속 표면 및 GaAs 표면을 갖는 기판,

금속 표면 및 Ge 표면을 갖는 기판,

금속 및 산화규소 표면을 갖는 기판,

금속 및 질화규소 표면을 갖는 기판,

금속 및 산질화규소 표면을 갖는 기판,

금속 및 중성층 표면을 갖는 기판,

금속 및 포토레지스트 표면을 갖는 기판, 및

금속 및 스핀 온 카본 표면을 갖는 기판

으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 표면과 비금속 표면 둘 모두를 포함하는 기판인 방법.

청구항 24

제22항 또는 제23항에 있어서, 추가 단계 ii) 및 단계 iii):

ii) 상기 코팅을 베이킹하여 베이킹된 코팅을 형성하는 단계,

iii) 금속 표면에 부착된 브러시 필름을 남겨두고 상기 베이킹된 코팅을 유기 용매로 린싱하는 단계
를 포함하는 방법.

청구항 25

제22항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비금속 표면은 Si 표면, SiO_2 표면 또는 이들 두 가지 유형의 표면의 혼합인 방법.

청구항 26

제22항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 표면은 Cu, W, Mo, Al, Zr, Ti, Hf, Ag 및 Au 표면 중 적어도 하나에 대해 선택된 표면인 방법.

청구항 27

하기 단계 ib) 내지 단계 vib)를 포함하는, 유도 자기 조립에 의해 패터닝된 기판을 형성하는 방법:

ib) 금속 표면과 비금속 중성층 표면 둘 모두를 포함하는 기판 상에 제21항의 조성물을 코팅하는 단계,

iib) 상기 코팅을 베이킹하여 베이킹된 코팅을 형성하는 단계,

iiib) 상기 금속 표면에 선택적으로 부착된 브러시층을 남겨두고 상기 베이킹된 코팅을 린싱하여 패턴화된 피닝층을 형성하는 단계,

ivb) 상기 패턴화된 피닝층의 상부에 블록 공중합체층을 코팅하는 단계,

vb) 위에 놓인 블록 공중합체의 유도 자기 조립 필름을 형성하는 단계,

vib) 상기 유도 자기 조립 블록 공중합체를 에칭하여 상기 기판에 패턴을 형성하는 단계.

청구항 28

금속 기판 상에 선택적으로 부착된 필름을 형성하기 위한, 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 작용성 중합체 또는 제21항에 따른 조성물의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 유기 스핀 캐스팅 용매 중 신규한 작용성 스티렌계 또는 아크릴계 중합체 및 이의 조성물, 및 반도체 또는 절연체 표면(예를 들어, Si, GaAs, SiO₂, SiN 등) 또는 중합체 표면(포토리지스트, 스핀 온 카본(spin on carbon), BARC)과 같은 비금속 표면이 아닌 금속 표면 상에 피닝 유도층(pinning directing layer)을 선택적으로 성막하기 위해 이들 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이다. 선택적으로 성막된 이들 피닝 유도층은 위에 놓인 블록 공중합체(BCP: block copolymer)에서 마이크로도메인의 유도 자기 조립에 영향을 미치는 데 도움이 된다. 이들 조성물 및 공정은 전자 장치의 제작에 유용하다.

배경 기술

[0002]

블록 공중합체의 자기 조립은 나노 스케일 정도의 피처의 임계 치수(CD)를 달성할 수 있는 마이크로전자 장치의 제조를 위해 더 작은 패턴화된 피처를 생성하는데 유용한 방법이다. 자기 조립 방법은 콘택홀 또는 포스트의 어레이와 같은 반복되는 피처에 대한 마이크로리소그래피 기술의 해상도 능력을 확장하는 데 바람직하다. 통상적인 리소그래피 접근법에서, 자외선(UV) 방사선은 마스크를 통해 기판 또는 적층 기판에 코팅된 포토리지스트 층에 노출시키는 데 사용될 수 있다. 포지티브 또는 네거티브 포토리지스트가 유용하고, 이들은 또한 규소와 같은 내화성 원소를 포함하여 통상적인 집적 회로(IC) 플라즈마 처리로 건식 현상을 가능하게 한다. 포지티브 포토리지스트에서, 마스크를 통해 투과된 UV 방사선은 포토리지스트에서 광화학 반응을 야기하여, 노출된 영역이 현상액으로 또는 통상적인 IC 플라즈마 처리에 의해 제거된다. 반대로, 네거티브 포토리지스트에서, 마스크를 통해 투과된 UV 방사선은 방사선에 노출된 영역이 현상액으로 또는 통상적인 IC 플라즈마 처리에 의해 덜 제거될 수 있게 한다. 이어서, 게이트, 비아 또는 인터커넥트와 같은 집적 회로 피처를 기판 또는 적층 기판에 에칭하고, 나머지 포토리지스트를 제거한다. 통상적인 리소그래피 노광 공정을 사용할 때, 집적 회로 피처의 피처 치수가 제한된다. 패턴 치수의 추가 감소는 수차, 초점, 근접 효과, 최소 달성 가능한 노출 파장 및 최대 달성 가능한 개구 수와 관련된 제한으로 인해, 방사선 노출로 달성하기 어렵다. 대규모 집적의 필요성으로 인해, 장치의 회로 치수 및 피처가 지속적으로 축소되었다. 과거에는 피처의 최종 해상도가 포토리지스트를 노출하는 데 사용되는 광의 파장에 따라 달라졌는데, 이는 자체 한계가 있다. 블록 공중합체 이미징을 사용하는 그래포에피택시 및 케모에피택시와 같은 유도 조립 기술은 CD 변화를 감소시키면서 해상도를 향상시키는 데 사용되는 매우 바람직한 기술이다. 이들 기술은 통상적인 UV 리소그래피 기술을 향상시키거나 EUV, e-빔, 딥 UV 또는 침지 리소그래피를 사용하는 접근법에서 더 높은 해상도 및 CD 제어를 가능하게 하는 데 사용할 수 있다. 유도 자기 조립 블록 공중합체는 내에칭성 공중합체 단위 블록과 고에칭성 공중합체 단위 블록을 포함하며, 이는 기판에 코팅, 정렬 및 에칭될 때 매우 고밀도 패턴의 영역을 제공한다.

[0003]

기판 표면에 공유 결합된 필름을 형성하는 그래프트된 중합체에서 플라즈마 증착, 전기화학 증착 또는 자기 조립에 의해 제조될 수 있다. 공유 결합의 강도는 필름의 접착력을 암시하지만, 이들 필름은 일반적으로 스핀 캐스팅에 의해 제조된 것과 같은 기판 표면과 2차 힘을 통해서만 상호작용하는 필름보다 훨씬 더 접착성이 있다. 결과적으로, 기판 재료 상에 그래프트된 중합체 필름의 이러한 더 높은 접착력 형성 때문에 다양한 적용에 유용하다. 이들 중에는 다음이 있다:

[0004]

하나의 예는 의료 보철물과 같은 재료의 표면에 벌크 기계적 성질을 손상시키지 않으면서 중합체를 그래프팅하

여 기질을 생체 적합성으로 만드는 생체 재료이다.

- [0005] 기관 표면 상의 중합체의 그래프팅은 또한 이들 표면의 항생체 오염을 부여하거나 이들의 내식성을 개선하기 위해 사용되어 왔다.
- [0006] 기관 표면 상의 중합체의 그래프팅이 이들 기관의 표면 성질을 변화시킬 수 있는 코팅 용액은 더 나은 코팅에 영향을 미치기 위해 사용될 수 있고; 또한 금속 또는 금속 산화물 나노입자의 현탁액에서, 이들 현탁액의 코팅 능력 및 안정성은 이들 나노입자의 표면에서 중합체의 그래프팅에 의해 개선될 수 있다.
- [0007] 규소 또는 산화규소 기관의 표면에 있는 중합체 브러시의 그래프팅을 사용하여 이들 표면에 중성층을 형성할 수 있는 자기 조립 및 유도 자기 조립으로 블록 공중합체가 자기 조립 또는 유도 자기 조립 동안 기관 표면에 수직으로 이들의 도메인을 배향할 수 있도록 한다.
- [0008] 블록 공중합체의 유도 자기 조립은 나노 스케일 정도의 피처의 임계 치수(CD)를 달성할 수 있는 마이크로전자 장치의 제조를 위해 더 작은 패턴화된 피처를 생성하는데 유용한 방법이다. 유도 자기 조립 방법은 마이크로리소그래피 기술의 해상도 능력을 확장하는 데 바람직하다. 통상적인 리소그래피 접근법에서, 자외선(UV) 방사선은 마스크를 통해 기관 또는 적층 기관에 코팅된 포토레지스트 층에 노출시키는 데 사용될 수 있다. 포지티브 또는 네거티브 포토레지스트가 유용하고, 이들은 또한 규소와 같은 내화성 원소를 포함하여 통상적인 집적 회로(IC) 플라즈마 처리로 건식 현상을 가능하게 한다. 포지티브 포토레지스트에서, 마스크를 통해 투과된 UV 방사선은 포토레지스트에서 광화학 반응을 야기하여, 노출된 영역이 현상액으로 또는 통상적인 IC 플라즈마 처리에 의해 제거된다. 반대로, 네거티브 포토레지스트에서, 마스크를 통해 투과된 UV 방사선은 방사선에 노출된 영역이 현상액으로 또는 통상적인 IC 플라즈마 처리에 의해 덜 제거될 수 있게 한다. 이어서, 게이트, 비아 또는 인터커넥트와 같은 집적 회로 피처를 기관 또는 적층 기관에 에칭하고, 나머지 포토레지스트를 제거한다. 통상적인 리소그래피 노광 공정을 사용할 때, 집적 회로 피처의 피처 치수가 제한된다. 패턴 치수의 추가 감소는 수차, 초점, 근점 효과, 최소 달성 가능한 노출 파장 및 최대 달성 가능한 개구 수와 관련된 제한으로 인해, 방사선 노출로 달성하기 어렵다. 대규모 집적의 필요성으로 인해, 장치의 회로 치수 및 피처가 지속적으로 축소되었다. 과거에는 피처의 최종 해상도가 포토레지스트를 노출하는 데 사용되는 광의 파장에 따라 달라졌는데, 이는 자체 한계가 있다. 블록 공중합체 이미징을 사용하는 그래포에피택시 및 케모에피택시와 같은 유도 조립 기술은 CD 변화를 감소시키면서 해상도를 향상시키는 데 사용되는 매우 바람직한 기술이다. 이들 기술은 통상적인 UV 리소그래피 기술을 향상시키거나 EUV, e-빔, 딥 UV 또는 침지 리소그래피를 사용하는 접근법에서 더 높은 해상도 및 CD 제어를 가능하게 하는 데 사용할 수 있다. 유도 자기 조립 블록 공중합체는 내에칭성 공중합체 단위 블록과 고에칭성 공중합체 단위 블록을 포함하며, 이는 기관에 코팅, 정렬 및 에칭될 때 매우 고밀도 패턴의 영역을 제공한다.
- [0009] 그래포에피택시 유도 자기 조립 방법에서, 블록 공중합체는 라인/공간(L/S) 또는 콘택홀(CH) 패턴과 같은 반복적인 토포그래피 특징을 형성하기 위해 통상적인 리소그래피(자외선, 딥 UV, e-빔, 극 UV(EUV) 노출 광원)로 사전 패턴화된 기관 주위에 자체 조직화된다. L/S 유도 자기 조립 어레이의 예에서, 블록 공중합체는 사전 패턴화된 라인들 사이의 트렌치에서 상이한 피처의 평행한 라인-공간 패턴을 형성할 수 있는 자기 정렬된 층상 영역을 형성할 수 있으므로, 토포그래피 라인들 사이의 트렌치 내의 공간을 더 미세한 패턴으로 세분화하여 패턴 해상도를 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 미세상 분리가 가능하고 플라즈마 에칭에 저항적인 탄소가 풍부한 블록(예컨대, 스티렌 또는 Si, Ge, Ti와 같은 일부 다른 원소 함유)과 고도로 플라즈마 에칭 가능하거나 제거 가능한 블록을 포함하는 디블록 공중합체는 고해상도 패턴 선명도를 제공할 수 있다. 고에칭성 블록의 예는 산소가 풍부하고 내화성 원소를 함유하지 않고 메틸 메타크릴레이트와 같이 고에칭성인 블록을 형성할 수 있는 단량체를 포함할 수 있다. 자기 조립 패턴을 정의하는 에칭 공정에 사용되는 플라즈마 에칭 가스는 전형적으로 집적 회로(IC)를 만드는 데 사용되는 공정에 사용되는 가스이다. 이러한 방식으로 매우 미세한 패턴이 통상적인 리소그래피 기술로 정의할 수 있었던 것보다 전형적인 IC 기관에서 생성될 수 있으므로 패턴 증배(multiplication)를 달성할 수 있다. 유사하게, 콘택홀과 같은 피처는 적합한 블록 공중합체가 통상적인 리소그래피에 의해 정의된 콘택홀 또는 포스트 어레이 주위에 유도 자기 조립에 의해 스스로 배열되는 그래포에피택시를 사용하여 더 조밀하게 만들 수 있어서 에칭될 때 콘택홀의 더 조밀한 어레이를 생성하는 더 조밀한 에칭이 가능하고 내에칭성 도메인 영역의 어레이를 형성한다. 결과적으로, 그래포에피택시는 패턴 수정(rectification)과 패턴 증배 둘 모두를 제공하는 잠재력을 갖고 있다.
- [0010] 화학적 에피택시 또는 피닝 화학적 에피택시에서, 블록 공중합체의 자기 조립은 화학적 친화도가 상이한 영역을 갖지만, 자기 조립 과정을 안내하는 토포그래피가 없거나 매우 약한 표면 주위에 형성된다. 예를 들어, 기관 표

면은 통상적인 리소그래피(UV, 딥 UV, e-빔 EUV)로 패턴화되어 조사에 의해 표면 화학이 변형된 노출 영역이 노출되지 않고 화학적 변화를 나타내지 않는 영역과 교대로 나타나는 라인 및 공간(L/S) 패턴에서 상이한 화학적 친화도의 표면을 생성할 수 있다. 이러한 영역은 토폴로그래피 차이를 나타내지 않지만, 표면 화학적 차이 또는 블록 공중합체 세그먼트의 자기 조립을 지시하는 피닝을 나타낸다. 구체적으로, 블록 세그먼트가 내에칭성(예컨대, 스티렌 반복 단위)과 빠르게 에칭되는 반복 단위(예컨대, 메틸 메타크릴레이트 반복 단위)를 함유하는 블록 공중합체의 유도 자기 조립은 패턴 위에 내에칭성 블록 세그먼트 및 고에칭성 블록 세그먼트의 정확한 배치를 허용할 것이다. 이 기술은 이들 블록 공중합체의 정확한 배치와 플라즈마 또는 습식 에칭 처리 후에 기관으로 패턴의 후속 패턴 전사를 허용한다. 화학적 에피택시는 화학적 차이의 변화에 의해 미세 조정되어 라인-엣지 거칠기와 CD 제어를 개선하여 패턴 수정이 가능하다는 이점이 있다. 반복 콘택홀(CH) 어레이와 같은 다른 유형의 패턴도 케모에피택시를 사용하여 패턴이 수정될 수 있었다.

[0011] 중성층은 유도 자기 조립에 사용되는 블록 공중합체의 블록 세그먼트 중 어느 하나에 대해 친화력이 없는 기관 또는 처리된 기관의 표면 상의 층이다. 블록 공중합체의 유도 자기 조립의 그래포에피택시 방법에서, 중성층은 기관에 대해 내에칭성 블록 중합체 세그먼트 및 고에칭성 블록 중합체 세그먼트의 적절한 배치를 유도하는 유도 자기 조립을 위한 블록 중합체 세그먼트의 적절한 배치 또는 배향을 허용하기 때문에 유용하다. 예를 들어, 통상적인 방사선 리소그래피에 의해 정의된 라인 및 공간 피처를 포함하는 표면에서, 중성층은 블록 세그먼트가 기관의 표면에 수직으로 배향되도록 블록 세그먼트가 배향되게 하며, 배향은 통상적인 리소그래피에 의해 정의된 라인들 사이의 길이와 관련된 블록 공중합체에서 블록 세그먼트 길이에 따라 패턴 수정 및 패턴 증배 둘 모두에 이상적이다. 기관이 블록 세그먼트 중 하나와 너무 강하게 상호작용하면, 세그먼트와 기관 사이의 접촉 표면을 최대화하기 위해 해당 표면에 평평하게 놓이게 하고; 그러한 표면은 통상적인 리소그래피를 통해 생성된 피처에 기반한 패턴 수정 또는 패턴 증배를 달성하기 위해 사용될 수 있는 바람직한 수직 정렬을 교란시킬 것이다. 선택된 작은 영역을 변형하거나 기관을 피닝하여 이들을 블록 공중합체의 한 블록과 강하게 상호작용하도록 하고, 중성층으로 코팅된 표면의 나머지 부분을 남겨두는 것은 블록 공중합체의 도메인을 원하는 방향으로 강제 정렬하는 데 유용할 수 있고, 이것은 패턴 증배에 사용되는 피닝된 케모에피택시 또는 그래포에피택시의 기초이다.

[0012] 산성 화합물, 열산 발생제, 광산 발생제, 열라디칼 발생제, 광화학적 라디칼 발생제, 염기성 첨가제, 열염기 발생제 또는 광염기 발생제와 같은 기관 상의 그래프팅 반응을 촉진하기 위한 활성화 성분의 존재 없이 간단한 스핀 코팅에 이어 화학적 결합에 영향을 미치는 후 코팅 베이킹(post coat bake)을 통해 비금속 표면, 예컨대, 반도체 또는 절연체 기관(예를 들어, Si, GaAs, SiO₂, SiN, SiON 등), 또는 기타 비금속 표면(포토리지스트의 표면, 스핀 온 카본 또는 성막된 탄소, 하부 반사방지(BARC) 코팅 등)의 존재하에 금속 표면(Cu, W, Mo, Al, Zr, Ti, Hf, Au 등) 상에 그래프팅된 중합체 층을 선택적으로 형성할 수 있는 신규한 재료가 필요하다. 그러한 열적 또는 광화학적 반응성 첨가제 화합물의 존재는 이들 화합물의 작은 크기 및 반응성으로 인해 이들이 그래프팅된 필름에서 다른 층으로 확산되어 부식과 같은 바람직하지 않은 반응을 야기할 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 또 다른 필요성은 그래프팅 가능한 중합체가 스핀 캐스팅 용매와 같은 유기 용매 중 그래프팅 용액의 용액 저장 수명에 유해한 영향을 미칠 수 있는 과도하게 반응성인 그래프팅 부위를 함유하지 않는 그래프팅 재료에 대한 것이다. 또한, 그래프팅 베이킹을 변경하여 특정 유형의 기관에 대해 선택적인 그래프팅을 갖도록 만들 수 있는 것보다 신규한 그래프팅 재료가 필요하다. 이러한 방식으로 플라즈마 증착 또는 전기화학적 그래프팅을 사용하지 않고 간단한 스핀 코팅 공정으로 코팅성 및 내식성과 같은 이들 재료의 표면 성질을 변경할 수 있고, 또한, 본 발명의 신규한 재료를 사용하는 신규한 선택적 그래프팅 공정의 경우, 상이한 재료가 하나의 기관 상에 존재하는 토폴로그래피 또는 화학적 패턴을 포함하는 기관 상에 하나의 유형의 재료만을 1단계로 코팅한다. 또한, 층으로 형성될 때, 자기 조립 블록 공중합체에 대해 중성을 유지하면서도 유도 자기 조립 기술의 처리 단계에 의해 손상되지 않고, 유도 자기 조립 재료 및 공정의 리소그래피 성능을 더욱 향상시킬 수 있고, 특히 처리 단계의 수를 감소시키고 우수한 리소그래피 성능으로 더 나은 패턴 해상도를 제공할 수 있는 신규한 중성층 조성물이 필요하다. 또한 원하는 방향으로 도메인의 정렬을 강제하기 위해 중성층 기관과 수직으로 배향된 도메인을 강제하기 위해, 예를 들어, 케모에피택시 접근법에서 그렇지 않으면 중성층으로 코팅된 금속 기관의 작은 영역을 위한 코팅 가능한 피닝 재료가 필요하다. 또한 피닝 영역을 생성하기 위해 상이한 재료를 갖는 패턴을 포함하는 기관 상의 하나의 유형의 재료 상에만 선택적으로 그래프팅될 그래프팅 조성물에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

[0013] 본 발명은 신규한 중합체 및 상기 신규한 중합체 및 유기 스핀 코팅 용매를 함유하는 신규한 조성물에 관한 것이다. 가열 후 금속(예를 들어, Cu, W, Mo, Al, Zr, Ti, Hf, Ag, Au 등)과 무기 반도체 또는 절연체(예를

들어, Si, GaAs, Ge, SiO₂, SiN(질화규소), SiON(산질화규소) 등)와 같은 비금속 표면 또는 기타 비금속 표면 (예를 들어, 포토레지스트 필름, 성막된 탄소, 스핀 온 카본, 중성층 등)을 둘 모두 포함하는 기판에 코팅될 때, 상기 신규한 조성물은 금속 표면에 선택적으로 불용성 필름을 생성하지만 비금속 표면에는 생성하지 않는다. 상기 금속 표면에 선택적으로 부착된 상기 불용성 필름은 그래프트된 필름, 불용성 가교된 MAT 필름, 또는 그래프트되고 가교된(그래프트된 MAT) 둘 모두인 불용성 필름을 형성함으로써 부착될 수 있다. 이들 필름은 보호 장벽 층으로 작용하거나 위에 놓인 블록 공중합체층의 자기 조립에서 피닝층 재료로서 역할을 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1

W 웨이퍼 쿠폰 상의 합성에 1의 재료의 그래프트 필름에 250℃에서 어닐링된 실시예 7 코팅 35(Lo = 30 nm, 필름 두께는 1500 rpm에서 30 nm임)로부터 얻은 자기 조립된 지문 패턴의 0.5FOV 필드에서 **하향식 SEM 이미지**.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

발명의 요약

본 발명의 일 양태는

적어도 하나의 고립 전자쌍을 갖는 적어도 하나의 N-배위 작용기를 포함하는 모이어티,

디알킬실릴 기를 포함하는 모이어티, 또는

두 기의 혼합물

로부터 선택된 적어도 하나의 반응성 모이어티를 포함하는 1 내지 약 1.12의 다분산도를 갖는 아크릴계 반복 단위, 스티렌계 반복 단위 또는 이들의 혼합물을 포함하는 신규한 작용성 중합체로서,

상기 반응성 모이어티는 반복 단위, 말단 기 또는 둘 모두에서 상기 작용성 중합체에 존재하고,

상기 N-배위 작용기는

한자리 N-배위 작용기,

여러자리 N-배위 기 또는

이의 혼합물이고,

상기 한자리 N-배위 작용기는 아지드 모이어티(-N₃) 또는 시아노 모이어티(-CN)이고,

상기 여러자리 N-배위 작용기는

2 또는 3개의 모노사이클릭 헤테로아릴 모이어티를 포함하는 모이어티로서, 각각의 상기 헤테로아릴은 개별적으로 1 내지 3개의 질소 헤테로원자를 포함하는 모이어티, 또는

2 내지 4개의 질소 헤테로원자를 포함하는 폴리사이클릭 융합 고리 헤테로아릴 모이어티이다.

본 발명의 또 다른 양태는 적어도 하나의 아지드 모이어티(-N₃)를 포함하는 모이어티, 또는 적어도 하나의 시아노 모이어티(-CN)를 포함하는 모이어티, 및 디알킬실릴 기를 포함하는 1 내지 약 1.12의 다분산도를 갖는 신규한 작용성 아크릴계 중합체이다.

추가로, 본 발명은 또한 상기 신규한 작용성 스티렌계 중합체 또는 상기 신규한 작용성 아크릴계 중합체 또는 이들의 혼합물의 용매 중 신규한 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 또 다른 양태는 금속 기판 상에 선택적으로 부착된 필름을 형성하기 위한 상기 작용성 중합체 또는 상기 조성물의 용도이다.

또한, 본 발명은 또한 기판 상에 상기 조성물을 코팅하고, 베이킹 후, 상기 기판의 비금속 표면 영역이 아닌 기판의 상기 금속 영역 상에 부착된 필름(브러시 피닝층, 가교된 MAT 피닝층 또는 가교된 브러시 피닝)을 선택적으로 형성하는 신규한 공정에 관한 것이다.

[0034] 피닝층을 형성하는 상기 선택적으로 부착된 필름은 중성층과 함께 사용될 때 어닐링 동안 에칭될 때 상기 기관에서 에칭된 이러한 패턴을 전사하는 반복 패턴을 형성하는 내에칭성 및 에칭 가능한 블록을 함유하는 오버코팅된 블록 공중합체의 유도 자기 조립을 가능하게 하는 이러한 능력을 도울 수 있다.

[0035] 발명의 상세한 설명

[0036] 전술한 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 둘 모두 예시적이고 설명적이며 청구된 주제를 제한하지 않음을 이해해야 한다. 본원에서, 단수의 사용은 특별히 달리 언급되지 않는 한 복수를 포함하고, 단어 "a" 또는 "an"은 "적어도 하나"를 의미하고, "또는"의 사용은 "및/또는"을 의미한다. 게다가, "포함하는"이라는 용어와 "포함한다" 및 "포함된"과 같은 다른 형태의 사용은 제한하는 것이 아니다. 또한, "요소" 또는 "성분"과 같은 용어는 특별히 달리 언급되지 않는 한, 하나의 단위를 포함하는 요소 및 성분, 및 하나 초과 단위를 포함하는 요소 또는 성분을 둘 모두 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, 달리 나타내지 않는 한, 접속사 "및"은 포괄적인 것으로 의도되고, 접속사 "또는"은 배타적인 것으로 의도되지 않는다. 예를 들어, "또는 대안적으로"라는 문구는 배타적인 것으로 의도된다. 본원에서 사용되는 용어 "및/또는"은 단일 요소를 사용하는 것을 포함하여 전술한 요소의 임의의 조합을 지칭한다.

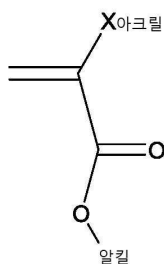
[0037] 용어 C-1 내지 C-4 알킬은 메틸 및 C-2 내지 C-4 선형 알킬 및 C-3 내지 C-4 분지형 알킬 모이어티를 구현하고, 예를 들어, 다음과 같다: 메틸(-CH₃), 에틸(-CH₂-CH₃), n-프로필(-CH₂-CH₂-CH₃), 이소프로필(-CH(CH₃)₂), n-부틸(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), tert-부틸(-C(CH₃)₃), 이소부틸(CH₂-CH(CH₃)₂), 2-부틸(-CH(CH₃)CH₂-CH₃). 유사하게, 용어 C-1 내지 C-8은 메틸 C-2 내지 C-8 선형, C-3 내지 C-8 분지형 알킬, C-4 내지 C-8 사이클로알킬(예를 들어, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등) 또는 C-5-C-8 알킬렌사이클로알킬(예를 들어, -CH₂-사이클로헥실, CH₂-CH₂-사이클로펜틸 등)을 구현한다.

[0038] 용어 C-1 내지 C-4 알킬렌은 메틸렌 및 C-2 내지 C-4 선형 알킬렌 모이어티(예를 들어, 에틸렌, 프로필렌 등) 및 C-3 내지 C-4 분지형 알킬렌 모이어티(예를 들어, -CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂- 등)를 구현한다.

[0039] 여기서, 용어 피닝층은 소수성 또는 친수성인 유도층을 지칭한다. 본 출원에서, 스티렌계 피닝층은 소수성인 반면 아크릴계 피닝층은 본질적으로 친수성이다. 각각, 이들 소수성 층은 소수성 블록 공중합체 도메인에 대한 피닝층 역할을 하는 반면, 친수성 층은 유도 자기 조립 동안 친수성 블록 공중합체 도메인에 대한 피닝층 역할을 한다.

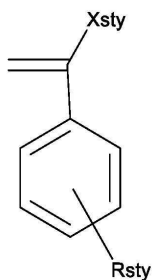
[0040] 본원에 사용된 섹션 제목은 조직화를 위한 것이며 기재된 주제를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 특히, 특허 출원, 기사, 서적 및 논문을 포함하지만 이에 제한되지 않는 본 출원에서 인용된 모든 문서 또는 문서의 일부는 임의의 목적을 위해 그 전체가 본원에 참조로 명시적으로 포함된다. 하나 이상의 통합 문헌 문서 및 유사한 자료가 본 출원에서 해당 용어의 정의와 모순되는 방식으로 용어를 정의하는 경우 본 출원이 우선한다.

[0041] 본원에서, 달리 나타내지 않는 한, 본원에 사용된 용어 아크릴계는 일반적으로 아크릴레이트 유도체로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 비제한적인 예로서, 하기 구조를 갖는 아크릴레이트 유도체로부터 유도된 것들을 포함하고, 여기서, 알킬 모이어티는 C-1 내지 C-8 알킬 또는 H일 수 있고, X아크릴은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이다:



[0042] .

[0043] 본원에서, 달리 나타내지 않는 한, 본원에 사용된 용어 스티렌계는 일반적으로 스티렌 유도체로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 비제한적인 예로서, 하기 구조를 갖는 스티렌 유도체로부터 유도된 것들을 포함하고, 여기서, Xsty 모이어티는 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, Rsty 모이어티는 H 또는 C-1 내지 C-8 모이어티이다:



[0044]

[0045]

본 발명의 일 양태는

[0046]

적어도 하나의 고립 전자쌍을 갖는 적어도 하나의 N-배위 작용기를 포함하는 모이어티,

[0047]

디알킬실릴 기를 포함하는 모이어티, 또는

[0048]

두 기의 혼합물

[0049]

로부터 선택된 적어도 하나의 반응성 모이어티를 포함하는 1 내지 약 1.12의 다분산도를 갖는 신규한 작용성 스티렌계 중합체로서,

[0050]

상기 반응성 모이어티는 반복 단위, 말단 기 또는 둘 모두에서 상기 작용성 스티렌계 중합체에 존재하고,

[0051]

상기 N-배위 작용기는

[0052]

한자리 N-배위 작용기,

[0053]

여러자리 N-배위 기 또는

[0054]

이의 혼합물이고,

[0055]

상기 한자리 N-배위 작용기는 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티($-CN$)이고, 상기 여러자리 N-배위 작용기는 2 또는 3개의 모노사이클릭 헤테로아릴 모이어티를 포함하는 모이어티이며, 여기서, 각각의 상기 헤테로아릴은 개별적으로 1 내지 3개의 질소 헤테로원자를 포함하는 모이어티, 또는 2 내지 4개의 질소 헤테로원자를 포함하는 폴리사이클릭 융합 고리 헤테로아릴 모이어티이다.

[0056]

본원에 기재된 상기 신규한 작용성 중합체의 또 다른 양태에서, 이는 1 내지 약 1.11 범위의 다분산도를 가질 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.10의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.09의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.08의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.07의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.06의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.05의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.04의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.03의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.02의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.01의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1.00이다.

[0057]

본원에 기재된 상기 신규한 작용성 중합체의 또 다른 양태에서, 이는 1 내지 약 1.13 범위의 다분산도를 가질 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.14의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.15의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.16의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.17의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.18의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.19의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 이러한 다분산도는 1 내지 약 1.20의 범위일 수 있다.

[0058]

상기 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 양태에서, 이는 반복 단위로서 스티렌계 반복 단위만을 갖는 것이다

[0059]

본원에 기재된 상기 신규한 작용성 중합체의 또 다른 양태에서, 이는 약 2K 내지 약 20K 범위의 M_w (중량 평균 분자량)를 가질 수 있다. 또 다른 양태에서, M_w 는 약 4K 내지 약 15K 범위일 수 있다. 추가의 또 다른 구현예에서, M_w 는 약 4K 내지 약 6K의 범위일 수 있다.

[0060]

본원에 기재된 상기 본 발명의 작용성 중합체의 일 구현예에서, 상기 반응성 모이어티는 상기 한자리 N-배위 작

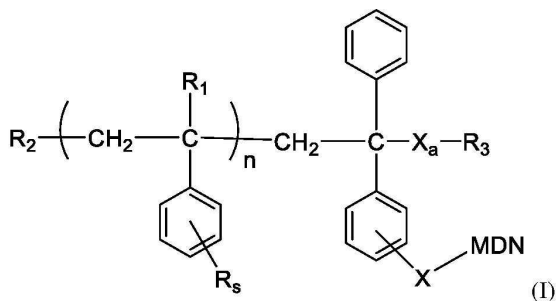
용기이다. 이 구현예의 일 양태에서, 상기 한자리 N-배위 작용기는 상기 아지드 모이어티이다. 이 구현예의 일 양태에서, 이는 상기 시아노 모이어티이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 작용성 중합체는 반복 단위로서 스티렌계 반복 단위만을 갖는 것이다.

[0061] 상기 본 발명의 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 상기 반응성 모이어티가 상기 여러자리 N-배위 작용기인 것이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 작용성 중합체는 반복 단위로서 스티렌계 반복 단위만을 갖는 것이다.

[0062] 본원에 기재된 상기 본 발명의 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 상기 반응성 모이어티가 상기 한자리 및 여러자리 N-배위 작용기의 혼합물인 것이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 작용성 중합체는 반복 단위로서 스티렌계 반복 단위만을 갖는 것이다.

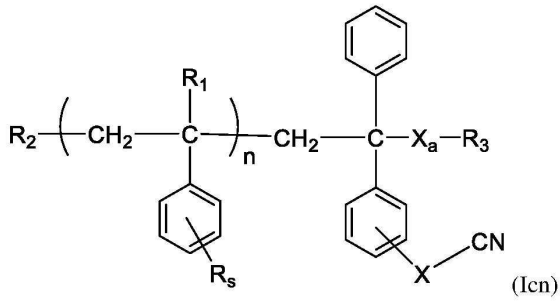
[0063] 본원에 기재된 상기 본 발명의 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 상기 반응성 모이어티가 상기 디알킬실릴 기인 것이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 작용성 중합체는 반복 단위로서 스티렌계 반복 단위만을 갖는 것이다.

[0064] 본원에 기재된 상기 본 발명의 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 하기 구조 (I)를 갖는 것으로; 여기서, n은 중합체의 반복 단위의 수이고; R₁은 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R₂는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_s는 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R₃은 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬; 및 R_{si} 및 R_{sia}가 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택된 디알킬실릴 모이어티 [(R_{si})(R_{sia})SiH-]로부터 선택되고; X 및 X_a는 직접 원자가 결합, C-1 내지 C-8 선형 알킬렌 모이어티, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 모이어티, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌 모이어티, 및 X₁ 및 X₂가 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택된 -X₁-O-X₂-(-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 독립적으로 선택되고; MDN은 아지드 모이어티(-N₃) 또는 시아노 모이어티(-CN)이다.

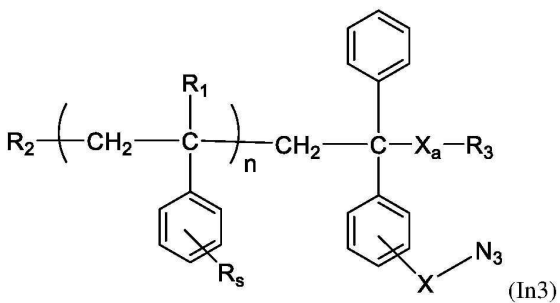


[0065]

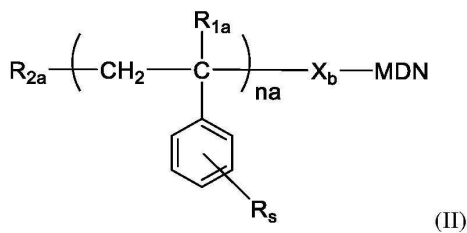
[0066] 본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 하기 구조 (Icn)을 갖는 것으로; 여기서, n은 중합체의 반복 단위의 수이고; R₁은 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R₂는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R₃는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_s는 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R₃은 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬, 및 R_{si} 및 R_{sia}가 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택된 디알킬실릴 모이어티 [(R_{si})(R_{sia})SiH-]로부터 선택되고; X 및 X_a는 직접 원자가 결합, C-1 내지 C-8 선형 알킬렌 모이어티, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 모이어티, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌 모이어티, 및 X₁ 및 X₂가 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택된 -X₁-O-X₂-(-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 독립적으로 선택된다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R₃은 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 구현예에서, R₃은 H이다.



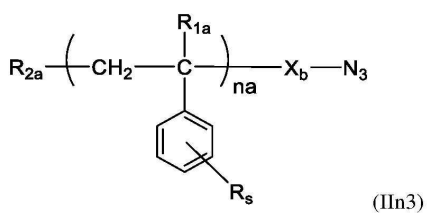
본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (In3)을 갖는 것이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R₃은 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R₃은 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R₃은 H이다.



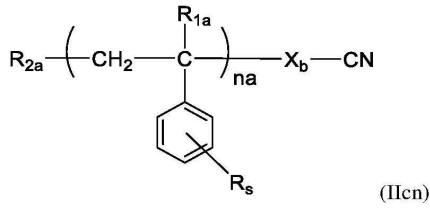
본원에 기재된 상기 본 발명의 작용성 스티렌계 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (II)를 갖는 것으로; 여기서, na는 중합체의 반복 단위의 수이고; R_{1a}는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R_s는 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{2a}는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; X_b는 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌, 및 X_{1a} 및 X_{2a}가 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택된 -X_{1a}-O-X_{2a}-(-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 선택되고; MDN은 아지드 모이어티(-N₃) 또는 시아노 모이어티(CN)이다.



본원에 기재된 상기 본 발명의 작용성 스티렌계 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (IIIn3)을 갖는 것이다.



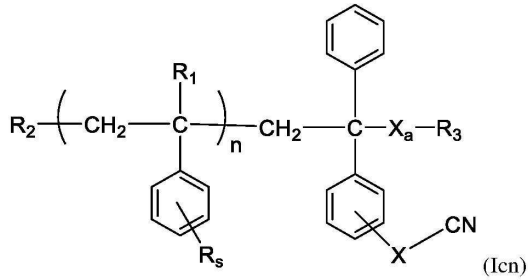
본원에 기재된 상기 본 발명의 작용성 스티렌계 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (IIcn)을 갖는 것이다.



[0075]

[0076]

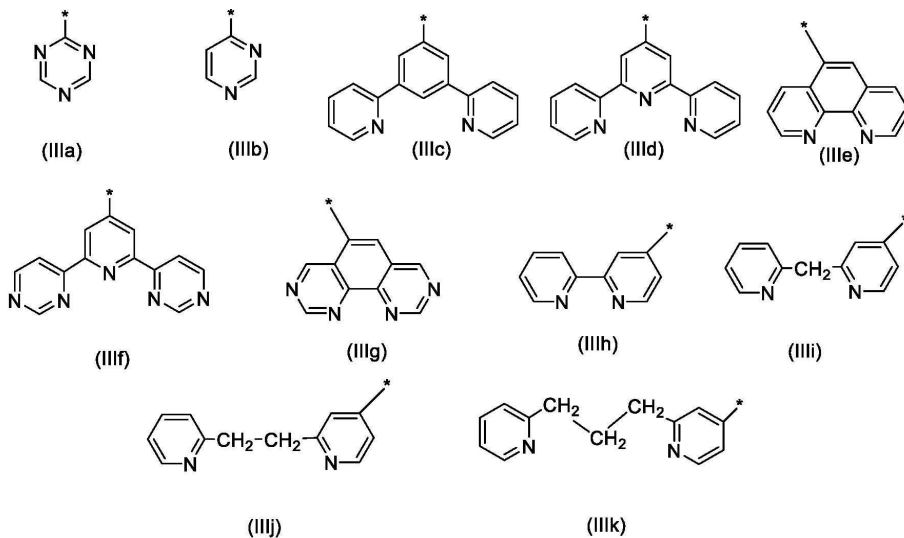
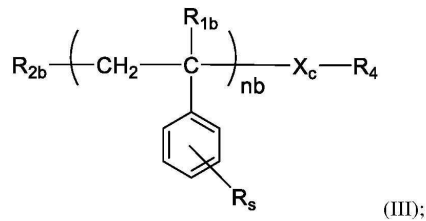
본원에 기재된 상기 본 발명의 작용성 스티렌계 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (IIcn)을 갖는 것이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{3a}는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{3a}는 H이다.



[0077]

[0078]

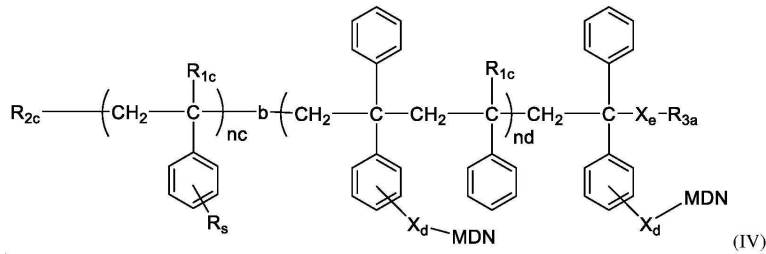
본원에 기재된 상기 본 발명의 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (III)을 갖는 것으로; 여기서, nb는 중합체의 반복 단위의 수이고; R_{1b}는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R_s는 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{2b}는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; X_c는 직접 원자가 결합, C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌, 및 X_{1b} 및 X_{2b}가 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택된 -X_{1b}-O-X_{2b}-(-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 선택되고; R₄는 모이어티 (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IIId), (IIIe), (IIIf), (IIIg), (IIIh), (IIIi), (IIIj) 및 (IIIk)로부터 선택된 구조를 갖는 여러자리 N-배위 작용기이고, 여기서, *는 구조 (III)에 대한 이들 여러자리 모이어티의 부착점을 나타낸다.



[0079]

[0080]

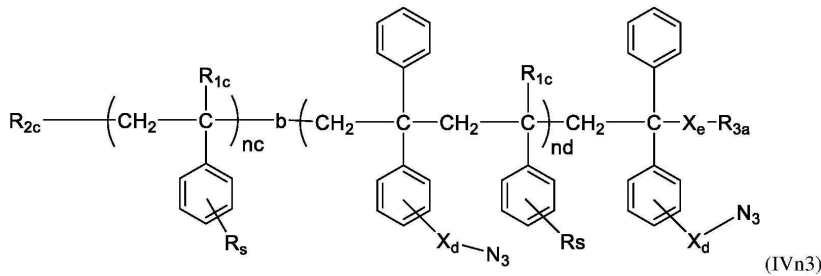
본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (IV)를 갖는 디블록 공중합체로서, nc는 제1 블록의 반복 단위의 수이고, nd는 제2 블록의 반복 단위의 수이고; R_{1c} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R_s 는 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{2c} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; X_d 및 X_e 는 직접 원자가 결합, C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌, 및 X_{1c} 및 X_{2c} 가 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택된 $-X_{1c}-O-X_{2c}-$ (-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 독립적으로 선택되고; R_{3a} 는 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬, C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬, 및 R_{sib} 및 R_{sic} 가 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택된 디알킬실릴 모이어티 $[(R_{sib})(R_{sic})SiH-]$ 로부터 선택되고; MDN은 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티($-CN$)이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 H이다.



[0081]

[0082]

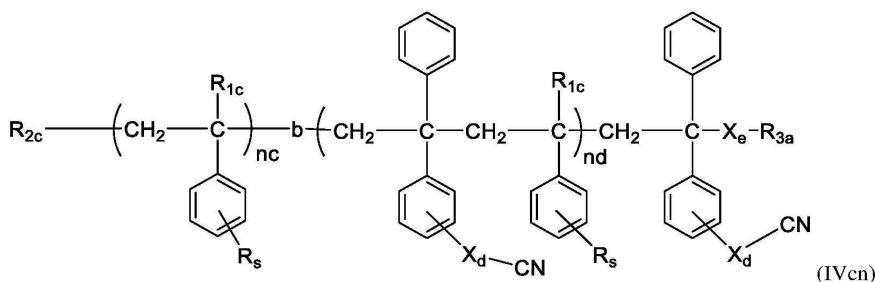
본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (IVn3)을 갖는 디블록 공중합체이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 H이다.



[0083]

[0084]

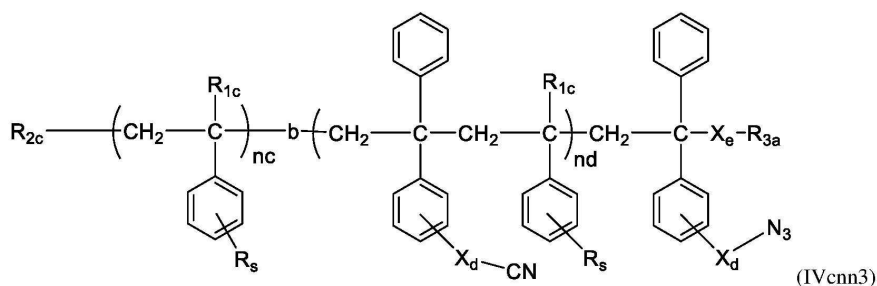
본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (IVcn)을 갖는 디블록 공중합체이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 H이다.



[0085]

[0086]

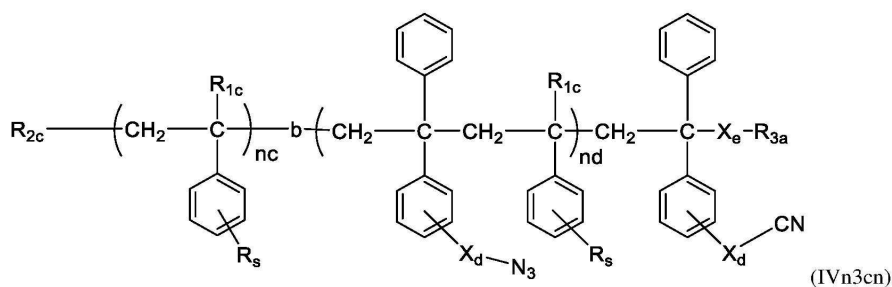
본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (IVcnn3)을 갖는 디블록 공중합체이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 H이다.



[0087]

[0088]

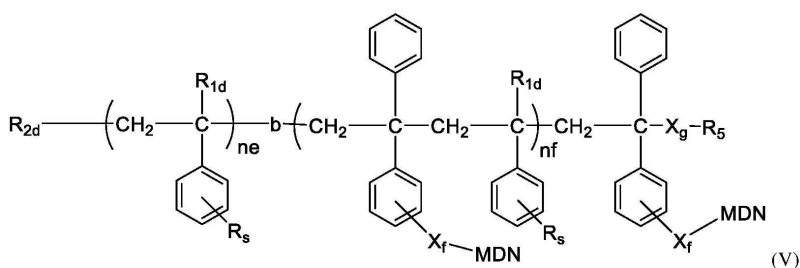
본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (IVn3cn)을 갖는 디블록 공중합체이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{3a} 는 H이다.



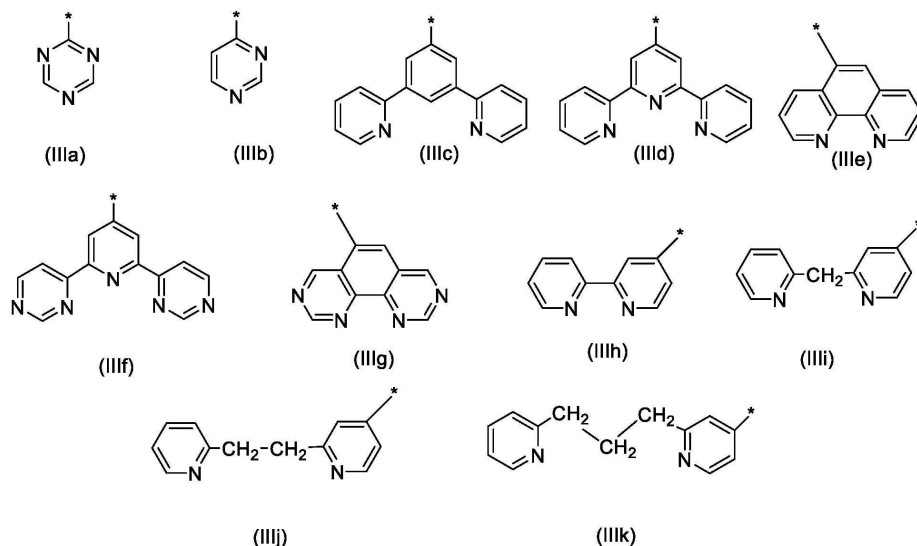
[0089]

[0090]

본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (V)를 갖는 디블록 공중합체로서, n_e 는 제 1 블록의 반복 단위의 수이고, n_f 는 제 2 블록의 반복 단위의 수이고; R_{1d} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R_s 는 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{2d} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; X_f 및 X_g 는 직접 원자가 결합, C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌, 및 X_{1d} 및 X_{2d} 가 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택된 $-X_{1d}-O-X_{2d}-$ (알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 독립적으로 선택되고; R_5 는 모이어티 (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IIId), (IIIe), (IIIf), (IIIg), (IIIh), (IIIi), (IIIj) 및 (IIIk)로부터 선택된 구조를 갖는 여러자리 N-배위 작용기이고, 여기서, *는 구조 (V)에 대한 이들 여러자리 모이어티의 부착점을 나타내고, MDN은 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티(CN)이다.

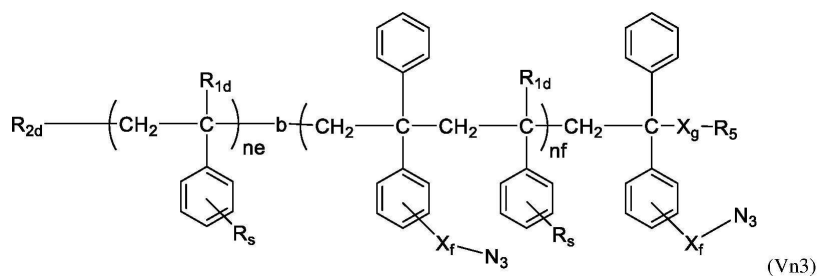


[0091]



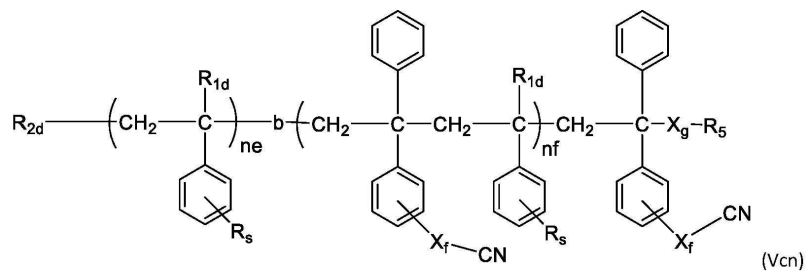
[0092]

[0093] 본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 구조 (V)를 갖는 디블록 공중합체인 경우, 이는 보다 구체적인 구조 (Vn3)를 갖는다:



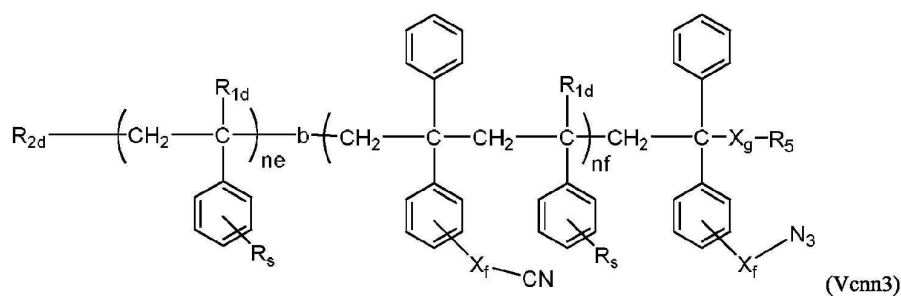
[0094]

[0095] 본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 구조 (V)를 갖는 디블록 공중합체인 경우, 이는 보다 구체적인 구조 (Vcn)를 갖는다:



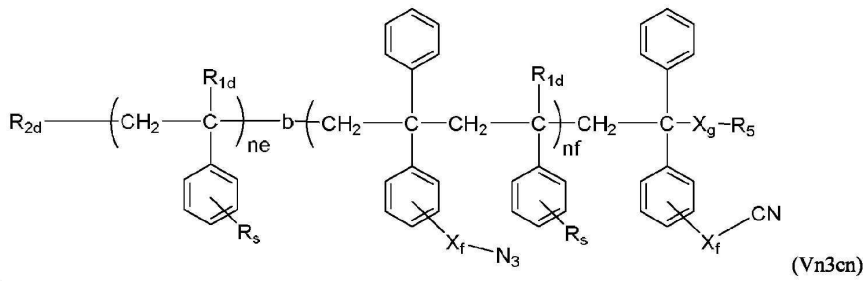
[0096]

[0097] 본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 구조 (V)를 갖는 디블록 공중합체인 경우, 이는 보다 구체적인 구조 (Vcn3)를 갖는다:



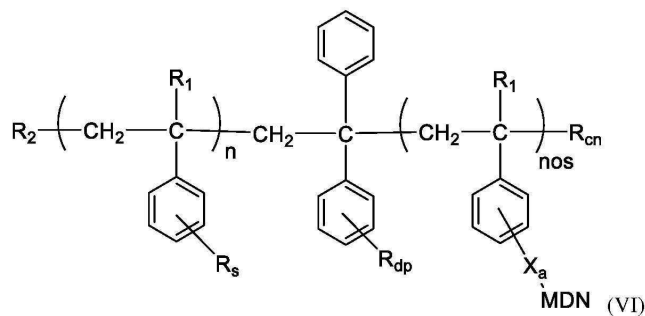
[0098]

[0099] 본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 구조 (V)를 갖는 디블록 공중합체인 경우, 이는 보다 구체적인 구조 (Vn3cn)를 갖는다:

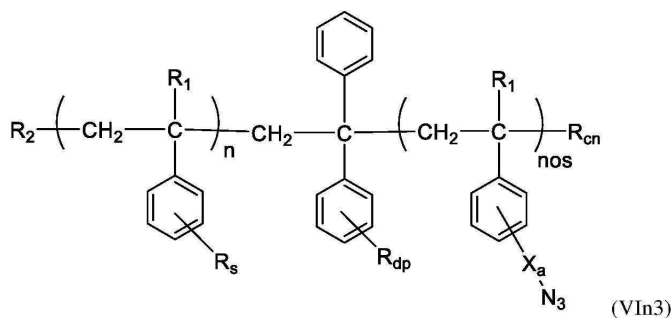


본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (VI)을 갖는 것으로; n은 중합체 세그먼트의 반복 단위의 수이고; nos는 올리고머 세그먼트의 반복 단위의 수이며 1 내지 10의 범위이고, R₁은 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R_s는 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{dp}는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R₂는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{cn}은 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬, 및 R_{si} 및 R_{sia}가 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택된 디알킬실릴 모이어티 [(R_{si})(R_{sia})SiH-]로부터 선택되고; X_a는 직접 원자가 결합, C-1 내지 C-8 선형 알킬렌 모이어티, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 모이어티, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌 모이어티, 및 X₁ 및 X₂가 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택된 -X₁-O-X₂-(알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 선택되고; MDN은 아지드 모이어티(-N₃) 또는 시아노 모이어티(-CN)이다.

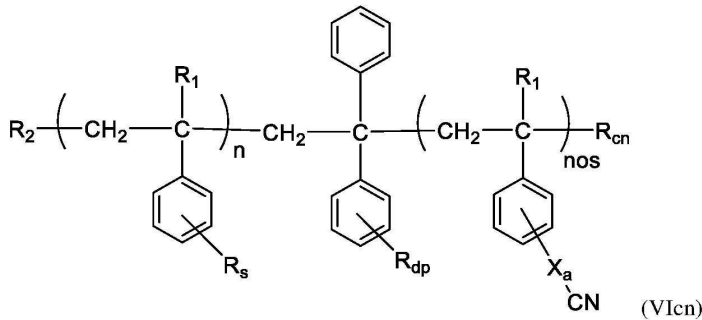
보다 구체적인 구현예에서, nos는 1 내지 6의 범위이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{cn}은 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{cn}은 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{cn}은 H이다.



구조 (VI)을 갖는 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 보다 구체적인 구조 (VIn3)을 갖는다. 보다 구체적인 구현예에서, nos는 1 내지 6의 범위이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{cn}은 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{cn}은 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{cn}은 H이다.

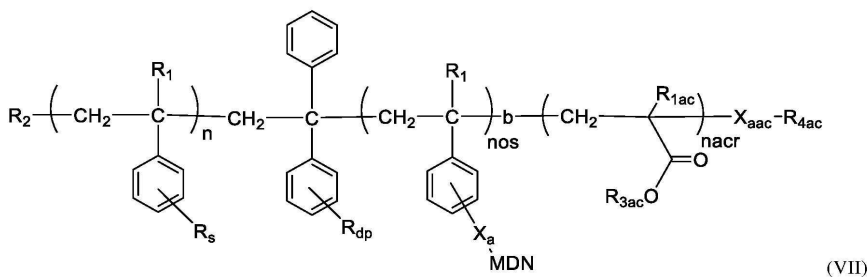


[0106] 구조 (VI)을 갖는 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 보다 구체적인 구조 (VIcn)을 갖는다. 보다 구체적인 구현예에서, nos는 1 내지 6의 범위이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{cn}은 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{cn}은 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{cn}은 H이다.



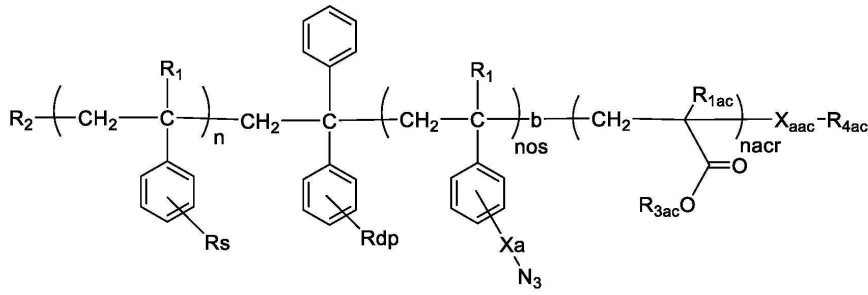
[0107]

[0108] 본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (VII)을 갖는 것으로; n은 스티렌계 중합체 세그먼트의 반복 단위의 수이고; nacr은 아크릴계 중합체 세그먼트의 반복 단위의 수이고; nos는 스티렌계 올리고머 세그먼트의 반복 단위의 수이며 1 내지 10의 범위이고, R₁은 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R_s는 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{1ac}는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R_{3ac}는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{4ac}는 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬, 및 R_{si} 및 R_{sia}가 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택된 디알킬실릴 모이어티 [(R_{si})(R_{sia})SiH-]로부터 선택되고; R_{dp}는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; X_a 및 X_{aac}는 직접 원자가 결합, C-1 내지 C-8 선형 알킬렌 모이어티, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 모이어티, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌 모이어티, 및 X₁ 및 X₂가 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택된 -X₁-O-X₂-(알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 독립적으로 선택되고; MDN은 아지드 모이어티(-N₃) 또는 시아노 모이어티(-CN)이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac}는 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac}는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 또 다른 구현예에서, X_{aac}는 직접 원자가 결합이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 구현예에서, R_{4ac}는 H이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, nos는 1 내지 6의 범위이다.



[0109]

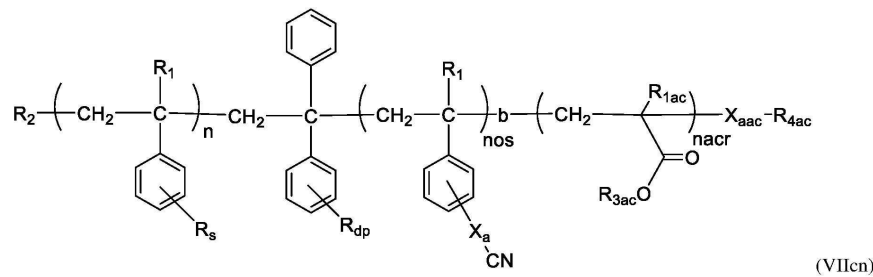
[0110] 구조 (VII)을 갖는 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 보다 구체적인 구조 (VIIn3)을 갖는다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac}는 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac}는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 또 다른 구현예에서, X_{aac}는 직접 원자가 결합이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{4ac}는 H이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, nos는 1 내지 6의 범위이다.



[0111]

[0112]

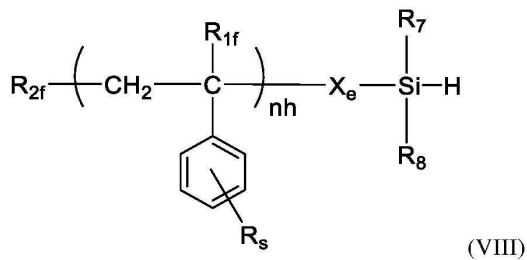
구조 (VII)을 갖는 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 보다 구체적인 구조 (VIIcn)을 갖는다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac}는 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac}는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 또 다른 구현예에서, X_{aac}는 직접 원자가 결합이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{4ac}는 H이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, nos는 1 내지 6의 범위이다.



[0113]

[0114]

본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (VIII)을 갖는 것으로서, nh는 중합체의 반복 단위의 수이고; R_{1f}는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R_s는 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{2f}는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; X_e는 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌, 및 X_{1f} 및 X_{2f}가 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택된 -X_{1f}-O-X_{2f}-(-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 선택되고; R₇ 및 R₈은 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택된다.

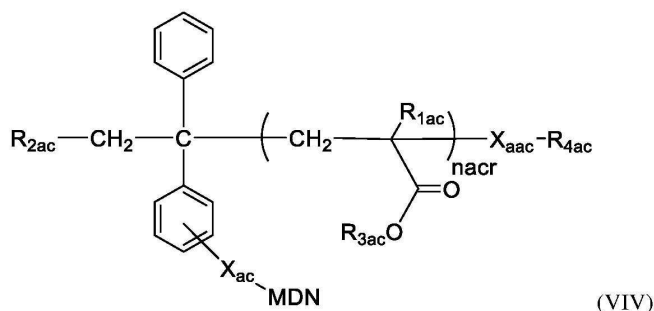


[0115]

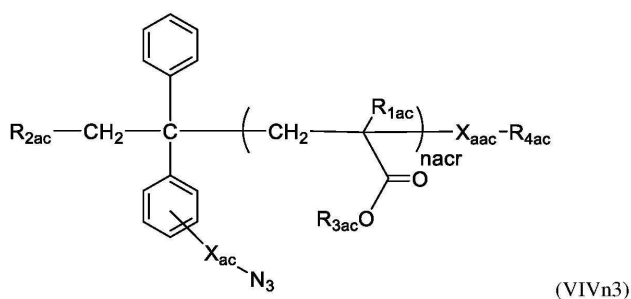
[0116]

본원에 기재된 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 구조 (VIV)를 갖는 것으로서; nacr은 아크릴계 중합체 세그먼트의 반복 단위의 수이고; R_{1ac}는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R_{2ac}는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{3ac}는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{4ac}는 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬, 및 R_{si} 및 R_{sia}가 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택된 디알킬실릴 모이어티 [(R_{si})(R_{sia})SiH-]로부터 선택되고; X_{ac} 및 X_{aac}는 직접 원자가 결합, C-1 내지 C-8 선형 알킬렌 모이어티, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 모이어티, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌 모이어티, 및 X₁ 및 X₂가 C-1 내지 C-8 선형 알

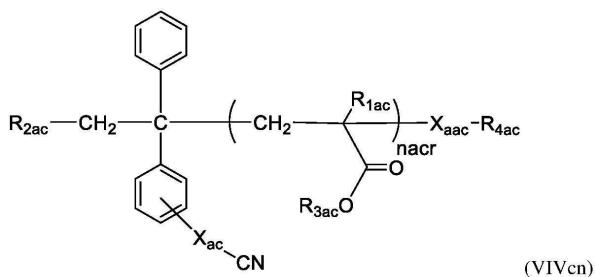
킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택된 $-X_1-O-X_2-$ (-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 독립적으로 선택되고; MDN은 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티($-CN$)이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, X_{aac} 는 직접 원자가 결합이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 구현예에서, R_{4ac} 는 H이다.



구조 (VIV)를 갖는 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 보다 구체적인 구조 (VIVn3)을 갖는다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, X_{aac} 는 직접 원자가 결합이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 H이다.

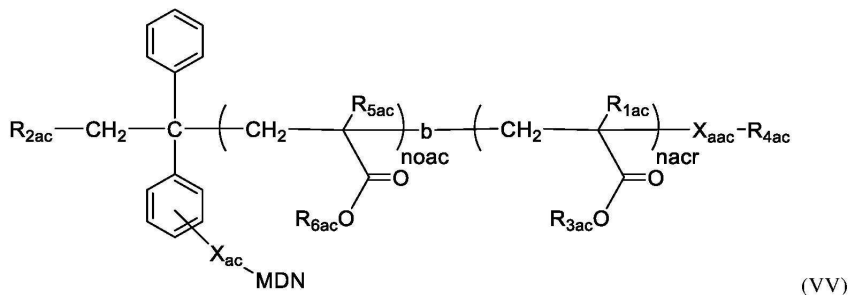


구조 (VIV)를 갖는 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 보다 구체적인 구조 (VIVcn)을 갖는다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, X_{aac} 는 직접 원자가 결합이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 H이다.



본원에 기재된 신규한 작용화된 중합체의 또 다른 양태는 구조 (VV)를 갖는 중합체로서; nacr은 아크릴계 중합체 세그먼트의 반복 단위의 수이고; noac는 아크릴계 올리고머 세그먼트의 반복 단위의 수이며 1 내지 10의 범위이고, R_{1ac} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R_{2ac} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{3ac} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{4ac} 는 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬, 및 R_{siac} 및 R_{siaac} 가 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택된 디알킬실릴 모이어티 $[(R_{siac})(R_{siaac})SiH-]$ 로부터 선택되고; X_{ac} 및 X_{aac} 는 직접 원자가 결합, C-1 내지 C-8 선형 알킬렌 모이어티, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 모이어티, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌 모이어티, 및 X_1 및 X_2 가 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택된 $-X_1-O-X_2-$ (-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 독립적으로 선택되고; R_{5ac} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R_{6ac} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형

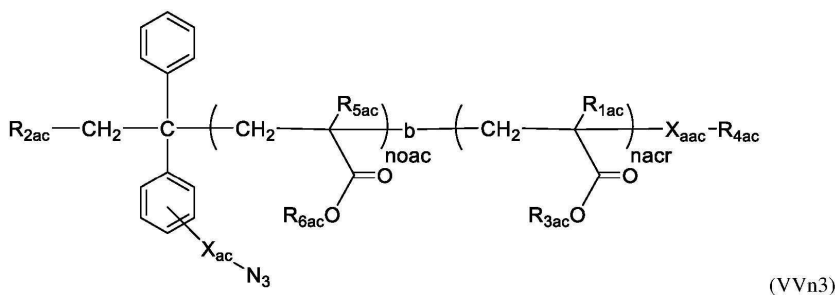
알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; MDN은 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티($-CN$)이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 또 다른 구현예에서, X_{aac} 는 직접 원자가 결합이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 H이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, noac는 1 내지 6의 범위이다.



[0123]

[0124]

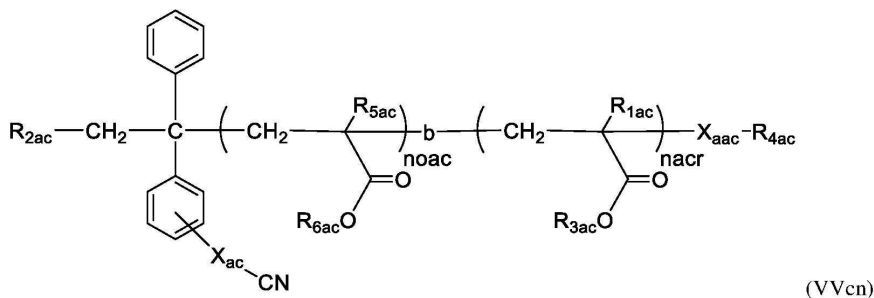
구조 (VV)를 갖는 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 보다 구체적인 구조 (VVn3)을 갖는다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 또 다른 구현예에서, X_{aac} 는 직접 원자가 결합이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 H이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, noac는 1 내지 6의 범위이다.



[0125]

[0126]

구조 (VV)를 갖는 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 보다 구체적인 구조 (VVcn)을 갖는다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 또 다른 구현예에서, X_{aac} 는 직접 원자가 결합이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 H이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, noac는 1 내지 6의 범위이다.

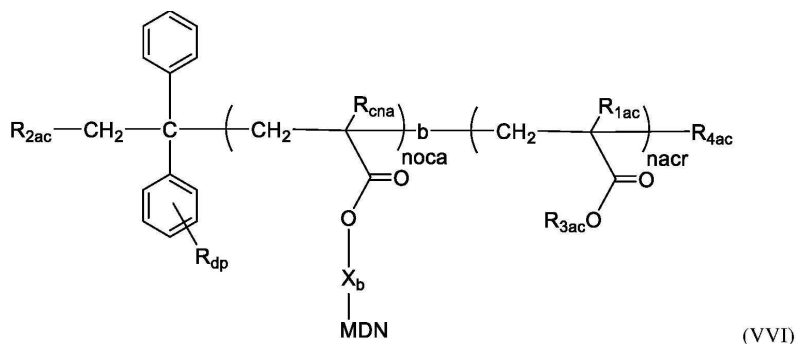


[0127]

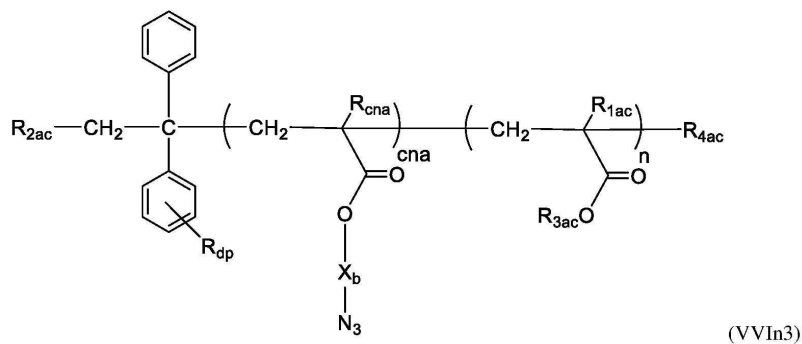
[0128]

본원에 기재된 신규한 작용화된 중합체의 또 다른 양태는 구조 (WVI)를 갖는 것으로서; nacr은 아크릴계 중합체 세그먼트의 반복 단위의 수이고; noca는 아크릴계 올리고머 세그먼트의 반복 단위의 수이며 1 내지 10의 범위이고; R_{1ac} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R_{cna} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R_{2ac} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{3ac} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 선택되고; R_{dp} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 선형 알킬이고; R_{4ac} 는 H, C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬, 및

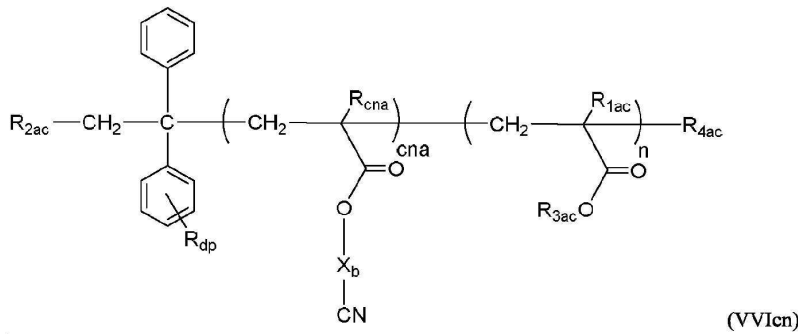
R_{si} 및 R_{sia} 가 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬로부터 독립적으로 선택된 디알킬실릴 모이어티 $[(R_{si})(R_{sia})SiH-]$ 로부터 선택되고; X_b 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌, C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌, 및 X_{1a} 및 X_{2a} 가 C-1 내지 C-8 선형 알킬렌, C-3 내지 C-8 분지형 알킬렌 및 C-3 내지 C-8 사이클릭 알킬렌으로부터 독립적으로 선택된 $-X_{1a}-O-X_{2a}-$ (-알킬렌옥시알킬렌-) 모이어티로부터 선택되고; MDN은 아지드 모이어티($-N_3$) 또는 시아노 모이어티($-CN$)이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 또 다른 구현예에서, X_{aac} 는 직접 원자가 결합이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 H이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, $noac$ 는 1 내지 6의 범위이다.



구조 (VVI)를 갖는 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 보다 구체적인 구조 (VVIIn3)을 갖는다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 또 다른 구현예에서, X_{aac} 는 직접 원자가 결합이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 H이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, $noac$ 는 1 내지 6의 범위이다.



구조 (VVI)를 갖는 상기 작용성 중합체의 또 다른 구현예에서, 이는 보다 구체적인 구조 (VVIcn)을 갖는다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 상기 디알킬실릴 말단 기이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 C-1 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬 또는 C-1 내지 C-8 사이클릭 알킬이다. 또 다른 구현예에서, X_{aac} 는 직접 원자가 결합이다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, R_{4ac} 는 H이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, $noac$ 는 1 내지 6의 범위이다.



[0133]

[0134]

본 발명의 또 다른 양태는 신규한 조성물, 특히 본원에 기재된 본 발명의 작용성 중합체 중 어느 하나, 또는 이들과 스핀 캐스팅 용매의 혼합물을 포함하는 피닝층 조성물이다.

[0135]

이 신규한 피닝층 조성물의 일 양태에서, 이는 본원에 기재된 작용성 중합체 중 어느 하나를 포함하는 것이다. 이들은 본원에 기재된 작용성 스티렌계 중합체 또는 본원에 기재된 작용성 아크릴계 중합체로부터 선택된다.

[0136]

이 신규한 피닝층 조성물의 또 다른 양태에서, 이는 본원에 기재된 동일한 유형(일명 스티렌계 또는 아크릴계)의 본 발명의 작용성 중합체 중 적어도 2개를 포함하는 것이다. 이 구현예의 일 양태에서, 이는 본원에 기재된 2개의 본 발명의 작용성 중합체의 혼합물로 구성된다.

[0137]

본원에 기재된 신규한 피닝층 조성물의 고체 성분은 단일 용매 또는 상이한 용매의 혼합물일 수 있는 스핀 캐스팅 용매와 혼합된다. 적합한 용매의 예는 단일 용매 성분으로서 사용될 수 있거나 조합되어 조성물의 고체 성분을 용해시키는 적어도 2개의 용매의 혼합물인 용매를 형성할 수 있는 하기 스핀 캐스팅 용매이다.

[0138]

본 발명의 중성층 조성물을 형성하기 위해 스핀 캐스팅 용매에 용해될 작용성 스티렌계 또는 작용성 아크릴계 중합체인 본원에 기재된 본 발명의 작용성 중합체의 양은 총 용액의 중량의 약 0.2 중량% 내지 약 2.0 중량%의 범위이다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 이 양은 총 용액의 중량의 약 0.3 중량% 내지 약 1.0 중량%의 범위일 수 있다.

[0139]

적합한 스핀 캐스팅 용매는 예를 들어, 글리콜 에테르 유도체, 예컨대, 에틸 셀로솔브, 메틸 셀로솔브, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 또는 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르; 글리콜 에테르 에스테르 유도체, 예컨대, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 또는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA); 카복실레이트, 예컨대, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 아밀 아세테이트; 이염기산의 카복실레이트, 예컨대, 디에틸옥살레이트 및 디에틸말로네이트; 글리콜의 디카복실레이트, 예컨대, 에틸렌 글리콜 디아세테이트 및 프로필렌 글리콜 디아세테이트; 및 하이드록시 카복실레이트, 예컨대, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트(EL), 에틸 글리콜레이트, 및 에틸-3-하이드록시 프로피오네이트; 케톤 에스테르, 예컨대, 메틸 피루베이트 또는 에틸 피루베이트; 알콕시카복실산 에스테르, 예컨대, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 2-하이드록시-2-메틸프로피오네이트, 또는 메틸에톡시프로피오네이트; 케톤 유도체, 예컨대, 메틸 에틸 케톤, 아세틸 아세톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논 또는 2-헵타논; 케톤 에테르 유도체, 예컨대, 디아세톤 알코올 메틸 에테르; 케톤 알코올 유도체, 예컨대, 아세톨 또는 디아세톤 알코올; 케탈 또는 아세탈, 예컨대, 1,3 디옥살란 및 디에톡시프로판; 락톤, 예컨대, 부티로락톤; 아마이드 유도체, 예컨대, 디메틸아세트아미드 또는 디메틸포름아미드, 아니솔, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0140]

추가로, 신규한 피닝층 조성물은 계면활성제와 같은 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0141]

신규한 피닝층 조성물을 기판 상에 코팅하고 가열하여 스핀 캐스팅 용매를 제거하고 필름을 가교 및/또는 그래프트한다. 전형적인 필름 두께는 가열 후 약 3 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 3 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 4 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 20 nm의 범위이다. 필름은 약 180℃ 내지 약 350℃, 또는 약 200℃ 내지 약 300℃ 범위의 온도에서 가열될 수 있다. 가교된 필름이 형성되면, 자기 조립을 사용하여 최종적으로 패턴을 형성하기 위한 추가 처리에 코팅을 사용할 수 있다.

[0142]

신규한 피닝층 조성물과 함께 자기 조립에 사용하기 위한 블록 공중합체는 자기 조립을 통해 도메인을 형성할 수 있는 임의의 블록 공중합체일 수 있다. 마이크로도메인은 자기 회합 경향이 있는 동일한 유형의 블록에 의해 형성된다. 전형적으로, 이러한 목적을 위해 사용되는 블록 공중합체는 단량체로부터 유도된 반복 단위가 구성, 구조 또는 둘 모두 상이한 블록으로 배열되고 상 분리 및 도메인 형성이 가능한 중합체이다. 블록은 하나의 블

록을 제거하고 다른 블록은 표면에 그대로 유지하여 표면에 패턴을 제공하는 데 사용할 수 있는 상이한 성질을 갖는다. 따라서, 플라즈마 에칭, 용매 에칭, 알칼리 수용액을 사용한 현상액 에칭 등에 의해 블록을 선택적으로 제거할 수 있다. 유기 단량체에 기반한 블록 공중합체에서, 하나의 블록은 폴리디엔을 포함하는 폴리올레핀계 단량체, 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리(부틸렌 옥사이드) 또는 이들의 혼합물과 같은 폴리(알킬렌 옥사이드)를 포함하는 폴리에테르로부터 제조될 수 있고; 다른 블록은 폴리((메트)아크릴레이트), 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리오가노실록산, 폴리오가노게르만 및/또는 이들의 혼합물을 포함하는 상이한 단량체로부터 제조될 수 있다. 중합체 사슬 중 이들 블록은 각각 단량체로부터 유도된 하나 이상의 반복 단위를 포함할 수 있다. 필요한 패턴의 유형과 사용되는 방법에 따라, 상이한 유형의 블록 공중합체가 사용될 수 있다. 예를 들어, 이들은 디블록 공중합체, 삼블록 공중합체, 삼원공중합체 또는 다블록 공중합체로 이루어질 수 있다.

[0143] 이들 블록 공중합체의 블록은 그 자체로 단독중합체 또는 공중합체로 이루어질 수 있다. 상이한 유형의 블록 공중합체, 예컨대, 수지상 블록 공중합체, 초고분지형 블록 공중합체, 그래프트 블록 공중합체, 유기 디블록 공중합체, 유기 다블록 공중합체, 선형 블록 공중합체, 성형(star) 블록 공중합체, 양친매성 무기 블록 공중합체, 양친매성 유기 블록 공중합체 또는 상이한 유형의 적어도 블록 공중합체로 이루어진 혼합물이 또한 자기 조립에 이용될 수도 있다.

[0144] 유기 블록 공중합체의 블록은 단량체, 예컨대, C_{2-30} 올레핀, C_{1-30} 알코올로부터 유도된 (메트)아크릴레이트 단량체, Si, Ge, Ti, Fe, Al을 기반으로 하는 것들을 포함하는 무기물-함유 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함할 수 있다. C_{2-30} 올레핀을 기반으로 하는 단량체는 단독으로 또는 하나의 다른 올레핀계 단량체와 조합하여 고내칭성 블록을 구성할 수 있다. 이러한 유형의 올레핀계 단량체의 구체적인 예는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 디하이드로피란, 노르보르넨, 말레산 무수물, 스티렌, 4-하이드록시 스티렌, 4-아세톡시 스티렌, 4-메틸스티렌, 알파-메틸스티렌 또는 이들의 혼합물이다. 고내칭성 단위의 예는 (메트)아크릴레이트 단량체, 예컨대, (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, n-펜틸 (메트)아크릴레이트, 이소펜틸 (메트)아크릴레이트, 네오펜틸 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다.

[0145] 한 유형의 고내칭성 반복 단위를 포함하는 블록 공중합체의 예시적인 예는 스티렌으로부터 유도된 반복 단위만 포함하는 폴리스티렌 블록과, 메틸 메타크릴레이트로부터 유도된 반복 단위만 포함하는 또 다른 유형의 고내칭성 폴리메틸메타크릴레이트 블록일 것이다. 이들은 함께 블록 공중합체 폴리(스티렌-b-메틸메타크릴레이트)를 형성할 것이며, 여기서, b는 블록을 지칭한다.

[0146] 그래프트에피택시, 케모에피택시 또는 패턴화된 중성층 상의 유도 자기 조립에 사용되는 피닝된 케모에피택시에 유용한 블록 공중합체의 비제한적인 특정 예는 폴리(스티렌-b-비닐 피리딘), 폴리(스티렌-b-부타디엔), 폴리(스티렌-b-이소프렌), 폴리(스티렌-b-메틸 메타크릴레이트), 폴리(스티렌-b-알케닐 방향족), 폴리(이소프렌-b-에틸렌 옥사이드), 폴리(스티렌-b-(에틸렌-프로필렌)), 폴리(에틸렌 옥사이드-b-카프로락톤), 폴리(부타디엔-b-에틸렌 옥사이드), 폴리(스티렌-b-t-부틸 (메트)아크릴레이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트-b-t-부틸 메타크릴레이트), 폴리(에틸렌 옥사이드-b-프로필렌 옥사이드), 폴리(스티렌-b-테트라하이드로푸란), 폴리(스티렌-b-이소프렌-b-에틸렌 옥사이드), 폴리(스티렌-b-디메틸실록산), 폴리(메틸 메타크릴레이트-b-디메틸실록산), 또는 상기 기재된 블록 공중합체 중 적어도 하나를 포함하는 조합이다. 이러한 모든 중합체 재료는 IC 장치 제조에 전형적으로 사용되는 에칭 기술에 저항성인 반복 단위가 풍부한 적어도 하나의 블록과, 이러한 동일한 조건 하에 빠르게 에칭되는 적어도 하나의 블록의 존재를 공통적으로 공유한다. 이것은 자기 조립된 중합체가 기판 상에 패턴 전사를 가능하게 한다.

[0147] 전형적으로, 적합한 블록 공중합체는 약 30,000 g/몰 내지 약 500,000 g/몰 범위의 중량 평균 분자량(M_w) 및 약 1.01 내지 약 6, 또는 1.01 내지 약 2 또는 1.01 내지 약 1.5의 다분산도(PDI) (M_w/M_n)를 갖는다. 분자량 및 PDI는 예를 들어, 폴리스티렌 표준으로 보정된 범용 보정 방법을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정될 수 있다. 이렇게 하면 중합체 블록이 주어진 표면에 자발적으로 또는 순수하게 열 처리를 사용하여, 또는 자기 조립이 발생할 수 있도록 세그먼트의 흐름을 증가시키기 위해 중합체 프레임워크에 용매 증기를 흡수함으로써 지원되는 열 공정을 통해 적용될 때, 자기 조립을 거칠 수 있는 충분한 이동성을 갖는다.

- [0148] 필름을 형성하기 위한 블록 공중합체의 용해에 적합한 용매는 블록 공중합체의 용해도 요구 사항에 따라 달라질 수 있다. 블록 공중합체 조립용 용매의 예는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 에톡시에틸 프로피오네이트, 아니솔, 에틸 락테이트, 2-헵타논, 사이클로헥사논, 아밀 아세테이트, n-부틸 아세테이트, n-아밀 케톤(MAK), 감마-부티로락톤(GBL), 톨루엔 등을 포함한다. 일 구현예에서, 특히 유용한 캐스팅 용매는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 감마-부티로락톤(GBL), 또는 이들 용매의 조합을 포함한다.
- [0149] 블록 공중합체 조성물은 무기물-함유 중합체; 소분자, 무기물-함유 분자, 계면활성제, 광산 발생제, 열산 발생제, 급냉제, 경화제, 가교제, 사슬 연장제 등을 포함하는 첨가제; 및 전술한 것 중 적어도 하나를 포함하는 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 추가 성분 및/또는 첨가제를 포함할 수 있고, 여기서, 하나 이상의 추가 성분 및/또는 첨가제는 블록 공중합체 조립을 형성하기 위해 블록 공중합체와 공조립된다.
- [0150] 블록 공중합체 조성물(고에칭성 및 내에칭성 블록 함유)은 기관 위에 놓인 본 발명의 랜덤 공중합체의 가교된 코팅에 도포되어, 위에 놓인 블록 공중합체 필름을 형성한다. 이 블록 공중합체 필름은 전술한 용액으로부터 형성될 수 있다. 도포 및 용매 제거시, 블록 공중합체, 어닐링시 필름은 이어서 자기 조립을 거친다. 형성되는 자기 조립된 패턴의 유형은 본원에 기재된 바와 같이, 본 발명의 랜덤 공중합체의 조성 및 위에 놓인 블록 공중합체의 조성을 조심스럽게 조정함으로써 예측된다.
- [0151] 보다 구체적으로, 이들 블록 공중합체 조성물의 적용은 방사 기술(스핀 건조 포함)과 같은 알려진 코팅 기술을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0152] 신규한 피닝층 조성물과 함께 자기 조립에 사용될 수 있는 중성층은 블록 공중합체에서 블록 중 어느 하나에 대해 우선적인 친화성을 갖지 않는 것을 특징으로 하는 임의의 중성층일 수 있다. 따라서, 중성층은 제한 없이, 블록 공중합체와 동일한 단량체 반복 단위를 포함할 수 있지만, 단량체가 중합체 사슬에 걸쳐 대략 균일하게 분포되는 방식으로 랜덤화되거나 합성될 수 있다. 예를 들어, 랜덤 사슬 대신에 중합체 사슬에서 단량체 A가 단량체 B와 교대하는 교대 중합체를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 중성층은 작용화된 중합체 브러시, 가교성 중합체, 사용되는 블록 공중합체에 사용된 것들과 유사한 반복 단위를 갖는 랜덤 공중합체 또는 단독중합체의 블렌드일 수 있고, 이들 각각은 사용되는 블록 공중합체에서의 것들과 유사한 단량체를 갖는다.
- [0153] 단량체가 적어도 대략 균일하게 분포된 중합체 중성층을 생성하는 것은 여러 방식으로 달성될 수 있다. 예를 들어, 자유 라디칼 중합이 사용되는 경우, 이들의 개별 반응성을 설명하는 그러한 방식으로 개별 단량체를 반응 용기에 공급하는 것이 바람직할 수 있다. 이론에 얽매이지 않고, 다른 A 단량체와 상대적으로 더 반응성인 단량체 A를 반응 용기에 더 천천히 공급하여 반응 전체에 걸쳐 A가 효과적으로 "결핍"되도록 하는 것이 바람직할 수 있다. 이것은 더 많은 A가 도입되기 전에 단량체 A와 또 다른 단량체 B의 반응을 허용한다. 다른 중합 방법은 중합체 사슬에 걸친 분포가 대략 균일한 중합체를 생성하는 데 유용할 수 있다. 그러한 방법의 비제한적인 예는 리빙 자유 라디칼 중합, 음이온 중합, 양이온 중합, 축중합, 플라즈마 중합, 메탈로센 중합을 포함하는 금속 촉매 중합, 복분해 중합 등을 포함한다.
- [0154] 중성층은 또한 가교를 위한 단량체 및 첨가제를 포함할 수 있다. 그러한 물질은 제한 없이, 아미노플라스트 가교제, 에컨대, 멜라민 및 글리콜우릴, 에폭시 및 옥세탄 수지, 우레탄 수지, 포름알데하이드 수지, 케이지 아민 물질, 에컨대, 헥사메틸렌 테트라민, 폴리올 등을 포함할 수 있다.
- [0155] 중성층에 적합한 중합체는 선택한 특정 블록 공중합체에 따라 달라질 것이다. 그러나, 중성층 재료는 제한 없이, 스티렌, 4-비닐-1,2-디하이드로사이클로부타벤젠, 4-비닐 피리딘, 부타디엔, 이소프렌, 메틸 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리에틸렌-프로필렌, 폴리카프로락톤, 폴리카프로락탐, 폴리-t-부틸 (메트)아크릴레이트, 프로필렌 옥사이드, 테트라하이드로피란, 디메틸실록산, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 말레이미드, 말레산, 이타콘산, 카프로산, 락트산, 글리신, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1,3-부타디엔, 노르보르넨, 4-하이드록시 스티렌, 4-아세톡시 스티렌, 4-메틸스티렌, 알파-메틸스티렌, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, n-펜틸 (메트)아크릴레이트, 네오펜틸 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 또는 상기 중 적어도 하나를 포함하는 공중합체를 포함하는 단량체 반복 단위를 포함할 수 있다.
- [0156] 추가로, 제한 없이, 중성층으로 사용되는 공중합체는 폴리(메틸 메타크릴레이트-스티렌) 폴리(부타디엔-부틸메타크릴레이트), 폴리(부타디엔-디메틸실록산), 폴리(부타디엔-메틸메타크릴레이트), 폴리(부타디엔-비닐피리딘), 폴리(이소프렌-메틸메타크릴레이트), (폴리이소프렌-비닐피리딘), 폴리(부틸아크릴레이트-메틸메타크릴레

이트), 폴리(부틸아크릴레이트-비닐피리딘), (폴리헥실아크릴레이트-비닐피리딘), 폴리(이소부틸렌-부틸메타크릴레이트), 폴리(이소부틸렌-디메톡시실록산), 폴리(이소부틸렌-메틸메타크릴레이트), 폴리(이소부틸렌-비닐피리딘), 폴리(이소프렌-에틸렌옥사이드), 폴리(부틸메타크릴레이트-부틸아크릴레이트), 폴리(부틸메타크릴레이트-비닐피리딘), 폴리(에틸렌-메틸메타크릴레이트), 폴리(메틸메타크릴레이트-부틸아크릴레이트), 폴리(메틸메타크릴레이트-부틸메타크릴레이트), 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(스티렌-부틸아크릴레이트), 폴리(스티렌-부틸메타크릴레이트), 폴리(스티렌-부틸스티렌), 폴리(스티렌-디메톡시실록산), 폴리(스티렌-이소프렌), 폴리(스티렌-메틸메타크릴레이트), 폴리(스티렌-비닐피리딘), 폴리(에틸렌-비닐피리딘), 폴리(비닐피리딘-메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸렌옥사이드-이소프렌), 폴리(에틸렌옥사이드-부타디엔), 폴리(에틸렌옥사이드-스티렌), 또는 폴리(에틸렌옥사이드-메틸메타크릴레이트)를 포함할 수 있다.

[0157] 추가로 그리고 제한 없이, 중성층은 비작용화된 사슬 말단을 가질 수 있거나 작용화된 사슬 말단을 갖는 텔레켈릭 중합체일 수 있으며, 여기서, 중합체 사슬의 말단에서 작용기(들)는 제한 없이, 알코올 기, 에스테르 기, 카보네이트 기, 카복실산 기, 포스포산 기, 설폰산 기, 아민 기, 아미드 또는 이미드 기, 에폭시 기, 실릴 기, 알콕시실릴 기, 알킬실릴 기, 아미노실란 기, 이소시아네이트 기, 티오시아네이트 기, 또는 이소티오시아네이트 기로부터 선택될 수 있다.

[0158] 본 발명의 일 양태는 하기 단계를 포함하는 피닝층을 코팅하는 방법이다:

[0159] i) 금속 표면만을 함유하거나 금속 표면과 비금속 표면의 혼합을 포함하는 기판 상에 본원에 기재된 본 발명의 작용성 스티렌계 중합체 함유 조성물 중 어느 하나를 코팅하여 상기 기판 상에 코팅을 형성하는 단계.

[0160] 단계 i)를 포함하는 상기 본 발명의 방법의 한 양태에서, 상기 기판은 금속 표면만을 포함하는 기판이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 금속 표면은 Cu, W, Mo, Al, Zr, Ti, Hf, Ag 및 Au 표면 중 적어도 하나에 대해 선택될 수 있다. 또 다른 구현예에서 이는 Cu, W, Mo, Al, Zr, Ti, 및 Hf로부터 선택될 수 있다.

[0161] 단계 i)를 포함하는 본 발명의 방법의 또 다른 양태에서, 상기 기판은 패터닝되고 금속 표면과 비금속 표면 둘 모두를 포함하는 기판이다. 이 양태의 하나의 보다 구체적인 구현예에서, 금속 표면은 Cu, W, Mo, Al, Zr, Ti, 및 Hf 표면으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0162] 단계 i)를 포함하는 본 발명의 방법에서, 상기 기판은 금속 표면과 비금속 표면 둘 모두를 포함하는 기판이고, 여기서, 비금속 표면은 반도체이다. 이 양태의 하나의 보다 구체적인 구현예에서, 금속 표면은 Cu, W, Mo, Al, Zr, Ti, 및 Hf 표면으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0163] 단계 i)를 포함하는 본 발명의 방법에서, 상기 기판은

[0164] 금속 표면 및 Si 표면을 갖는 기판,

[0165] 금속 표면 및 GaAs 표면을 갖는 기판,

[0166] 금속 표면 및 Ge 표면을 갖는 기판,

[0167] 금속 및 산화규소 표면을 갖는 기판,

[0168] 금속 및 질화규소 표면을 갖는 기판,

[0169] 금속 및 산질화규소 표면을 갖는 기판,

[0170] 금속 및 중성층 표면을 갖는 기판,

[0171] 금속 및 포토레지스트 표면을 갖는 기판, 및

[0172] 금속 및 스핀 온 카본 표면을 갖는 기판

[0173] 으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 표면과 비금속 표면 둘 모두를 포함하는 기판이다.

[0174] 이 구현예의 보다 구체적인 예에서, 금속 표면은 Cu, W, Mo, Al, Zr, Ti, Hf, Ag, 및 Au로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이 구현예의 보다 구체적인 예에서, 금속 표면은 Cu, W, Mo, Al, Zr, Ti, 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이 구현예의 또 다른 보다 구체적인 예에서, 비금속 기판은 Si, 및 SiO₂, 및 이들 두 유형의 표면의 혼합으로부터 선택된다.

[0175] 또 다른 구현예에서, 상기 본 발명의 방법은 단계 i)를 포함하고, 상기 기판은 금속 표면과 비금속 표면 둘 모

두를 포함하는 기관으로, 다음과 같은 추가 단계 ii) 및 iii)을 추가적으로 포함할 수 있다:

[0176] ii) 상기 코팅을 베이킹하여 베이킹된 코팅을 형성하는 단계,

[0177] iii) 금속 표면에 부착된 브러시 필름을 남겨두고 상기 베이킹된 코팅을 유기 용매로 린싱하는 단계.

[0178] 이 구현예의 일 양태에서, 기관은 필름이 부착되는 금속 표면만을 갖는 기관이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 기관은 금속 기관과 비금속 기관 둘 모두를 포함하는 기관이다. 이 구현예에서, 상기 금속 표면 또는 비금속 표면은 상기 기재된 이러한 유형의 표면 중 어느 하나일 수 있다. 이 구현예에서, 상기 유기 용매는 본 발명의 조성물에 대해 본원에 적합한 것으로 기재된 임의의 유기 용매일 수 있다.

[0179] 단계 i)를 포함하는 상기 본 발명의 방법의 또 다른 구현예에서, 이는 상기 기관이 패턴이 금속 표면과 비금속 표면으로 구성된 패턴화된 반도체 기관이고 다음과 같은 단계 ii') 및 iii')을 추가적으로 포함한다:

[0180] ii') 상기 코팅을 베이킹하여 베이킹된 코팅을 형성하는 단계,

[0181] iii') 패턴화된 기관의 금속 표면에 부착된 브러시 필름을 남겨두고 상기 베이킹된 코팅을 유기 용매로 린싱하는 단계.

[0182] 이 구현예에서, 상기 금속 표면 또는 비금속 표면은 상기 기재된 이러한 유형의 표면 중 어느 하나일 수 있다. 이 구현예에서, 상기 유기 용매는 본 발명의 조성물에 대해 본원에 적합한 것으로 기재된 임의의 유기 용매일 수 있다.

[0183] 본 발명의 또 다른 양태에서, 패턴화된 금속 층의 금속 표면 상에 피닝층을 선택적으로 적용하는 본 발명의 방법은 다음과 같이 비금속 표면도 포함하는 패턴화된 무기 반도체 기관을 제공한다:

[0184] ia) 상기 무기 반도체 기관 상에 본원에 기재된 신규한 조성물 중 어느 하나를 코팅하여 코팅을 형성하는 단계,

[0185] iia) 상기 코팅을 베이킹하여 베이킹된 코팅을 형성하는 단계,

[0186] iiia) 상기 금속 부분에 선택적으로 부착된 브러시층을 남겨두고 상기 베이킹된 코팅을 린싱하는 단계.

[0187] 단계 i), i') 또는 ia)의 한 양태에서, 상기 금속 표면은 Cu, W, Mo, Al, Zr, Ti, Hf, Ag, Au 표면 등으로부터 선택될 수 있다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 무기 반도체 기관은 Si, GaAs, Ge 등으로부터 선택될 수 있다. 이들 기관에서, 상기 비금속 표면은 상기 무기 반도체로부터 유래하는 표면, 본원에 기재된 바와 같은 임의의 다른 비금속 표면 또는 상기 패턴화된 무기 반도체 기관 상에 존재하는 이들 비금속 표면의 혼합으로부터 선택될 수 있다. 일 구현예에서, 상기 비금속 표면은 Si, SiO₂ 또는 Si와 SiO₂의 혼합이다.

[0188] 본 발명의 일 양태에서, 신규한 작용성 스티렌계 중합체를 포함하는 조성물로부터 형성된 상기 선택적으로 부착된 피닝층은 다음과 같이 유도 자기 조립에서 사용될 수 있다:

[0189] ib) 금속 표면과 비금속 중성층 표면 둘 모두를 포함하는 기관 상에 본원에 기재된 신규한 조성물 중 어느 하나를 코팅하는 단계,

[0190] iib) 상기 코팅을 베이킹하여 베이킹된 코팅을 형성하는 단계,

[0191] iiib) 상기 금속 표면에 선택적으로 부착된 브러시층을 남겨두고 상기 베이킹된 코팅을 린싱하여 패턴화된 피닝층을 형성하는 단계,

[0192] ivb) 상기 패턴화된 피닝층의 상부에 블록 공중합체층을 코팅하는 단계

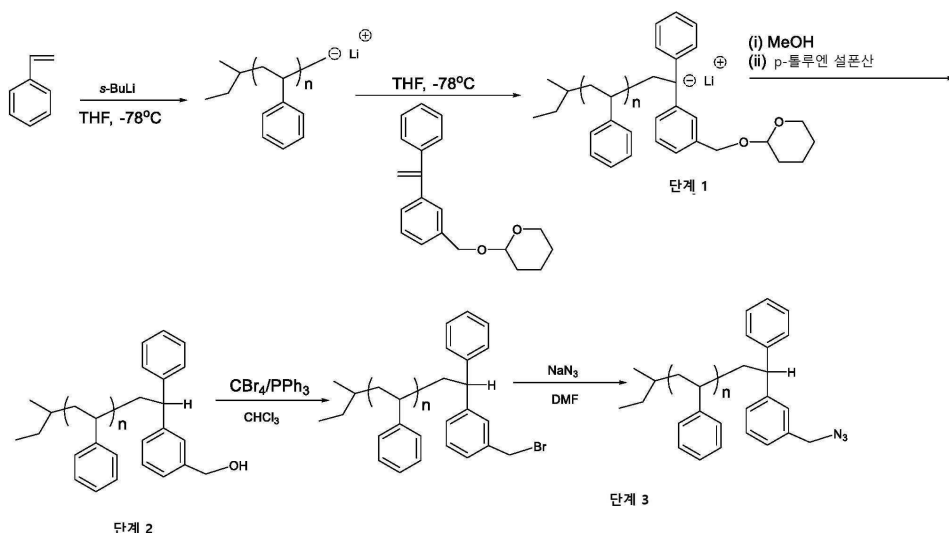
[0193] vb) 위에 놓인 블록 공중합체의 유도 자기 조립 필름을 형성하는 단계,

[0194] vib) 상기 유도 자기 조립 블록 공중합체를 에칭하여 상기 기관에 패턴을 형성하는 단계.

[0195] 단계 ii), ii'), iia), iib)의 일 양태에서, 베이킹 단계는 약 190℃ 내지 약 250℃에서 선택될 수 있는 온도에서 수행된다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 온도는 약 200℃ 내지 약 240℃에서 선택될 수 있다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 온도는 약 210℃ 내지 약 240℃에서 선택될 수 있다. 이 구현예의 추가의 또 다른 양태에서, 온도는 약 220℃ 내지 약 240℃에서 선택될 수 있다. 이 구현예에서, 상기 기재된 베이킹 단계는 약 1분 내지 약 10분 범위의 시간 동안 수행될 수 있다. 또 다른 양태에서, 상기 시간은 약 2분 내지 약 8분의 범위일 수 있다. 또 다른 양태에서, 상기 시간은 약 3분 내지 약 7분의 범위일 수 있다. 추가의 또 다른 구현예에서, 상기 시간은 약 4분 내지 약 6분의 범위일 수 있다.

- [0196] 단계 iii), iii'), iia), 또는 iib)의 일 양태에서, 상기 린싱은 약 1분 내지 약 5분의 시간 동안 수행된다. 또 다른 구현예에서, 상기 시간은 약 1분 내지 약 4분이다. 추가의 또 다른 구현예에서, 상기 시간은 약 1분 내지 약 3분이다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 린싱은 유기 용매로 수행된다. 이 구현예의 또 다른 양태에서, 상기 린싱은 유기 스핀 캐스팅 용매로 수행된다. 적합한 스핀 캐스팅 용매는 예를 들어, 글리콜 에테르 유도체, 에컨대, 에틸 셀로솔브, 메틸 셀로솔브, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 또는 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르; 글리콜 에테르 에스테르 유도체, 에컨대, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 또는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA); 카복실레이트, 에컨대, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 아밀 아세테이트; 이염기산의 카복실레이트, 에컨대, 디에틸옥살레이트 및 디에틸말로네이트; 글리콜의 디카복실레이트, 에컨대, 에틸렌 글리콜 디아세테이트 및 프로필렌 글리콜 디아세테이트; 및 하이드록시 카복실레이트, 에컨대, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트(EL), 에틸 글리콜레이트, 및 에틸-3-하이드록시 프로피오네이트; 케톤 에스테르, 에컨대, 메틸 피루베이트 또는 에틸 피루베이트; 알콕시카복실산 에스테르, 에컨대, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 2-하이드록시-2-메틸프로피오네이트, 또는 메틸에톡시프로피오네이트; 케톤 유도체, 에컨대, 메틸 에틸 케톤, 아세틸 아세톤, 사이클로헥산논, 사이클로헥사논 또는 2-헵타논; 케톤 에테르 유도체, 에컨대, 디아세톤 알코올 메틸 에테르; 케톤 알코올 유도체, 에컨대, 아세톨 또는 디아세톤 알코올; 케탈 또는 아세탈, 에컨대, 1,3 디옥살란 및 디에톡시프로판; 락톤, 에컨대, 부티로락톤; 아마이드 유도체, 에컨대, 디메틸아세트아미드 또는 디메틸포름아미드, 아니솔, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0197] 설정 단계 ivb)에서, 유도 자기 조립에 적합한 블록 공중합체는 미세상 분리가 가능하고 플라즈마 에칭에 저항성인 탄소가 풍부한 블록(에컨대, 스티렌 또는 Si, Ge 및 Ti와 같은 일부 다른 원소 함유)과 고해상도 패턴 선명도를 제공할 수 있는 고도로 플라즈마 에칭 가능하거나 제거 가능한 블록을 포함하는 것들이다. 고에칭성 블록의 예는 산소가 풍부하고 내화성 원소를 함유하지 않고 메틸 메타크릴레이트와 같이 고에칭성인 블록을 형성할 수 있는 단량체를 포함할 수 있다.
- [0198] 단계 vb)에서, 블록 공중합체 코팅의 유도 자기 조립은 단독으로 고온(예를 들어, 200 내지 300°C)에서 가열하거나 이보다 낮은 온도에서 가열하여 블록 공중합체를 용매 증기로 가스화함으로써 달성될 수 있다.
- [0199] 단계 vib)에서, 기관으로의 자기 조립된 블록 공중합체 코팅의 에칭은 집적 회로(IC)를 만들기 위한 공정에서 사용되는 플라즈마 에칭 가스에 의해 달성될 수 있다. 이러한 방식으로, 전형적인 IC 기관에 매우 미세한 패턴이 생성될 수 있다.
- [0200] 본 발명의 또 다른 양태는 스핀 캐스팅 용매와 함께 상기 기재된 본 발명의 작용성 아크릴계 중합체를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은 상기 기재된 본 발명의 작용성 스티렌계 중합체에 대해 상기 기재된 바와 동일한 방식으로 제조될 수 있다.
- [0201] 본 발명의 또 다른 양태는 하기 단계를 포함하는, 피닝층을 형성하기 위해 본 발명의 작용성 아크릴계 중합체를 포함하는 조성물을 코팅하는 것이다:
- [0202] ic) 금속 표면만을 포함하거나 금속 표면과 및 비금속 표면의 혼합을 포함하는 기관 상에 본원에 기재된 바와 같은 작용성 아크릴계 중합체를 함유하는 조성물을 코팅하여 상기 기관 상에 코팅을 형성하는 단계.
- [0203] 이 방법의 또 다른 양태에서, 상기 기관은 금속 표면 및 Si 표면을 갖는 기관, 금속 표면 및 GaAs 표면을 갖는 기관, 금속 표면 및 Ge 표면을 갖는 기관, 금속 및 산화규소 표면을 갖는 기관, 금속 및 질화규소 표면을 갖는 기관, 금속 및 산질화규소 표면을 갖는 기관, 금속 및 중성층 표면을 갖는 기관, 금속 및 포토레지스트 표면을 갖는 기관, 및 금속 및 스핀 온 카본 표면을 갖는 기관으로 이루어진 군으로부터 선택된, 금속 표면과 비금속 표면 둘 모두를 포함하는 기관이다.
- [0204] 본 발명의 또 다른 양태는 단계 ic)를 포함하는 상기 방법이 추가 단계 iic) 및 iiic)를 포함하는 것이다:
- [0205] iic) 상기 코팅을 베이킹하여 베이킹된 코팅을 형성하는 단계,
- [0206] iiic) 금속 표면에 부착된 브러시 필름을 남겨두고 상기 베이킹된 코팅을 유기 용매로 린싱하는 단계.
- [0207] 본 발명의 또 다른 양태는 단계 ic)를 포함하는 상기 방법이 상기 비금속 표면이 Si 표면, SiO₂ 표면 또는 이들 두 유형의 표면의 혼합인 것이다.

- [0208] 본 발명의 또 다른 양태는 단계 i)를 포함하는 상기 방법이 상기 금속 표면이 Cu, W, Mo, Al, Zr, Ti, Hf, Ag 및 Au 표면 중 적어도 하나에 대해 선택된 표면인 것이다.
- [0209] 본 발명의 또 다른 양태는 하기와 같은 본 발명의 작용성 아크릴계 중합체를 함유하는 본원에 기재된 바와 같은 조성물을 사용하는, 단계 id) 내지 vid)를 포함하는 유도 자기 조립에 의해 패터화된 기판을 형성하는 방법이다:
- [0210] id) 금속 표면과 비금속 중성층 표면 둘 모두를 포함하는 기판 상에 본원에 기재된 제14항의 조성물을 코팅하는 단계,
- [0211] iid) 상기 코팅을 베이킹하여 베이킹된 코팅을 형성하는 단계,
- [0212] iiid) 상기 금속 표면에 선택적으로 부착된 브러시층을 남겨두고 상기 베이킹된 코팅을 린싱하여 패터화된 피닝층을 형성하는 단계,
- [0213] ivd) 상기 패터화된 피닝층의 상부에 블록 공중합체층을 코팅하는 단계,
- [0214] vd) 위에 놓인 블록 공중합체의 유도 자기 조립 필름을 형성하는 단계,
- [0215] vid) 상기 유도 자기 조립 블록 공중합체를 에칭하여 상기 기판에 패터를 형성하는 단계.
- [0216] 본 발명의 작용성 아크릴계 중합체를 사용하는 조성물을 사용하는 상기 방법에 대해, 보다 상세한 처리 조건(예를 들어, 베이킹 온도 조건, 보다 구체적인 기판, 패터화된 기판 등)은 단락 [0068] 내지 [0083]에 기재된 바와 같은 본 발명의 작용성 스티렌계 중합체를 함유하는 조성물에 대한 처리 단계[일명 i) 내지 iii), i') 내지 iii'), ia) 내지 iiia), ib) 내지 ivb)]에서 상기 기재된 바와 동일하다.
- [0217] **실시예**
- [0218] 이제 본 개시내용의 보다 구체적인 구현예 및 그러한 구현예에 대한 지원을 제공하는 실험 결과에 대한 참조가 이루어질 것이다. 그러나, 출원인은 하기 개시내용이 예시 목적일 뿐이며 어떤 방식으로든 청구된 주제의 범위를 제한하려는 의도가 아니라는 점을 언급한다.
- [0219] **화학물질**
- [0220] 달리 나타내지 않는 한 모든 화학물질은 Sigma Aldrich(3050 Spruce St., St. Louis, MO 63103)로부터 구입하였다.
- [0221] 모든 합성 실험은 N₂ 분위기에서 수행되었다. 리소그래피 실험은 텍스트에 설명된 대로 수행되었다. 공중합체의 분자량은 5개의 PSS SDV 컬럼(기공 크기 100A, 500A, 1000A, 10,000A 및 100,000A)이 있는 굴절률 및 UV 검출기가 장착된 겔 투과 크로마토그래피로 측정되었다. THF는 1 mL/min의 유속으로 이동상으로 사용되었다.
- [0222] 리소그래피 실험은 TEL Clean ACT8 트랙을 사용하여 수행되었다. SEM 사진은 재료가 적용된 NanoSEM_3D로 촬영하였고, 주사 전자 현미경 사진은 1 Fov 배율 또는 2 Fov 배율로 나타낸다.
- [0223] 반응식 1은 실시예 1에 기재된 바와 같이 벤질아지드 말단 폴리스티렌을 수득하기 위해 사용된 합성 경로를 나타낸다:



반응식 1: 아지드 말단 폴리스티렌의 합성

실시예 1. 벤질아지드 말단 폴리스티렌의 합성:

단계 1: ~55 mL의 스티렌(컬럼 통과 및 탈기됨)을 2개의 Rota 흐름 스톱콕(stopcock) 및 19F 연결 유리 조인트가 제공된 보정된 앰플에 넣었다. 스티렌을 저온으로 유지하면서 동적 진공 하에 조심스럽게 탈기시킨 후, 55 mL 스티렌(S) 단량체를 수집하고 앰플을 진공 하에 스톱콕을 사용하여 닫았다. 글로브박스에서, 3.9 g의 3-벤질테트라하이드로푸란-디페닐에틸렌(DPE)을 바이알에서 칭량하고(Sec-BuLi에 대해 1.2몰 과량) ~5-10 mL 톨루엔에 용해시키고 단일 Rota 흐름-스톱콕 및 19F 조인트가 제공된 보정된 앰플로 옮겼다. 이 용액은 옅은 오렌지색/적색이 지속될 때까지 묽은 핵심DPE-Li 용액으로 즉시 적정하였다. 스톱콕을 닫은 후 글러브박스로부터 앰플을 꺼냈다. 스티렌 앰플과 DPE 앰플 둘 모두 유리 조인트와 황색 그리스를 사용하여 박편에 부착하였다. 플라스크에 진공을 가하고 히트건을 사용하여 건조시켰다. 10분 후, 플라스크를 실온으로 만들고 아르곤으로 채웠다. 양압 하에 ~600 mL 건조 THF를 캐놀러 이동을 통해 플라스크로 옮겼다. 드라이아이스/아세톤 욕을 사용하여 플라스크 온도를 -78°C로 낮췄다. THF 용액은 지속적인 레몬 황색/황색이 얻어질 때까지 Sec-BuLi(1.4M)로 적정하였다. 플라스크가 -78°C인 동안, 스티렌 앰플을 아르곤으로 채우고 압력 평형 스톱콕을 닫았다. 5분 후, 드라이아이스/아세톤 욕을 제거하고 플라스크를 실온이 되도록 하였다. 붕괴 또는 황색/sec-BuLi(과량의 Sec-BuLi가 완전히 붕괴되었음)에는 15-30분이 걸린다. 무색 용액을 얻은 후, 플라스크 온도를 -78°C로 낮추고 밀폐 유리 주사기를 사용하여 7.9 mL의 sec-BuLi(1.4M) 개시제를 첨가하였다. 2-3분 후, 개시제 용액을 급속 교반 하에 유지하고 스티렌을 3-6분 내에 적가하였다. 반응을 30분 동안 추가로 계속하였다. 이어서, 3.9 g의 3-벤질테트라하이드로푸란-디페닐에틸렌이 앰플로부터 추가되었고, 즉시 형성된 심적색은 DPE 모이어티의 리빙 음이온을 나타낸다. 1분 후, 반응 혼합물을 3 mL의 탈기된 메탄올로 종결시켰다. 플라스크를 실온으로 만든 다음, 400 mL의 메탄올을 첨가하고 이어서 10 g의 p-톨루엔설폰산을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 중합체는 5 L의 이소프로판올(IPA)에 침전시켜 회수하였다. 침전된 중합체를 여과하고 80°C에서 진공에서 건조시켜 3-벤질하이드록시-디페닐에틸렌 말단 캡핑된 PS의 정량적 수율을 제공하였다. M_n = ~5K이고 PDI = <1.1이고 NMR에 의한 작용가를 갖는 하이드록시 말단 PS의 수율은 99%이다.

단계 2: 1L 환저 플라스크에서, 400 mL의 클로로포름을 사용하여 40 g의 하이드록시 말단 PS를 용해시켰다. 6.5 g의 트리페닐포스핀과 8 g의 테트라브로모메탄을 반응기에 첨가한 다음, 이를 실온에서 밤새 교반한다. 중합체는 4 L의 IPA에 침전시켜 회수하였다. 침전된 중합체를 여과하고 80°C에서 진공에서 건조시켜 3-벤질브로모-디페닐에틸렌 말단 캡핑된 PS의 정량적 수율을 제공하였다. M_n = ~5K이고 PDI = <1.1이고 NMR에 의한 작용가를 갖는 벤질브로모 말단 PS의 수율은 98%이다.

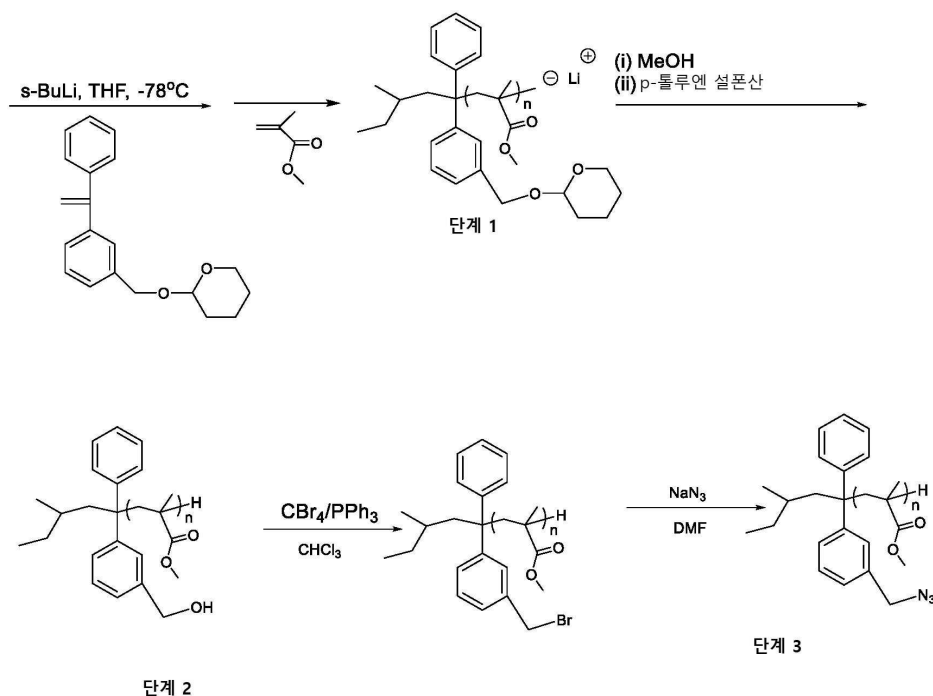
단계 3: 1L 환저 플라스크에서, 400 mL의 DMF를 사용하여 40 g의 벤질브로모 말단 PS를 용해시켰다. 이어서, 1.7 g의 NaN₃을 반응기에 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 60°C에서 밤새 교반하였다. 중합체는 4 L의 IPA에 침전시켜 회수하였다. 침전된 중합체를 여과하고 80°C에서 진공에서 건조시켜 3-벤질아지도-디페닐에틸렌 말단 캡핑된 PS의 정량적 수율을 제공하였다. M_n = ~5K이고 PDI = < 1.1이고 NMR에 의한 작용가를 갖는 벤질아지도

말단 PS의 수율은 95%이다.

[0230] **실시예 2. 벤질 아지드 말단 폴리메틸메타크릴레이트의 합성:**

[0231] 합성 절차는 실시예 1(Ex 1)과 유사하다. 간단히 말해, 메틸 메타크릴레이트(MMA)는 sec-BuLi(7.9 mL, 1.4M) 및 벤질테트라하이드로푸란-디페닐에틸렌(Sec-BuLi에 대해 1.2몰 과량) 개시제의 부가물을 사용하여 중합하였다. 이어서, 메틸 메타크릴레이트를 앰플로부터 첨가하고 반응을 -78℃에서 20분 동안 계속하였다. 반응 혼합물을 3 mL의 탈기된 메탄올로 종결시켰다. 플라스크를 실온으로 만든 다음, 400 mL의 메탄올을 첨가하고 이어서 10 g의 p-톨루엔설폰산을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 중합체는 5 L의 이소프로판올(IPA)에 침전시켜 회수하였다. 침전된 중합체를 여과하고 70℃에서 진공에서 건조시켜 3-벤질하이드록시-디페닐에틸렌 말단 캡핑된 PMMA의 정량적 수율을 제공하였다. M_n = ~5.4K이고 PDI = < 1.12이고 NMR에 의한 작용가를 갖는 하이드록시 말단 PMMA의 수율은 95%이다.

[0232] 실시예 1, 단계 2 및 단계 3에 기재된 유사한 절차를 사용하여 브롬화 및 아지드화 반응을 수행하였다.



[0233] 단계 2

[0234] **반응식 2**

[0235] **실시예 3(Ex 3). 다중 벤질아지드 말단 폴리스티렌의 합성:**

[0236] 합성 절차는 실시예 1(Ex 1)과 유사하다. 간단히 말해, 7.9 mL의 sec-BuLi(1.4M) 개시제를 사용하여 스티렌을 중합하였다. 이어서, 3-벤질테트라하이드로푸란-디페닐에틸렌과 스티렌(2:1)의 혼합물을 앰플로부터 첨가하였으며, 즉시 형성된 침적색은 DPE 모이어티의 리빙 음이온을 나타낸다. 5분 후, 반응 혼합물을 3 mL의 탈기된 메탄올로 종결시켰다. 플라스크를 실온으로 만든 다음, 400 mL의 메탄올을 첨가하고 이어서 10 g의 p-톨루엔설폰산을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 중합체는 5 L의 이소프로판올(IPA)에 침전시켜 회수하였다. 침전된 중합체를 여과하고 80℃에서 진공에서 건조시켜 다중 3-벤질하이드록시-디페닐에틸렌 말단 캡핑된 PS의 정량적 수율을 제공하였다. M_n = ~4.8K이고 PDI = < 1.12이고 NMR에 의한 작용가를 갖는 하이드록시 말단 PS의 수율은 95%이다.

[0237] 실시예 1, 단계 2 및 단계 3에 기재된 유사한 절차를 사용하여 브롬화 및 아지드화 반응을 수행하였다.

[0238] **실시예 4(Ex 4). 하이드로실란-벤질아지드 말단 폴리스티렌의 합성:**

[0239] 전형적인 합성 절차는 실시예 1과 유사하다. 간단히 말해, 7.9 mL의 sec-BuLi(1.4M) 개시제를 사용하여 스티렌을 중합하였다. 이어서, 3.9 g의 3-벤질테트라하이드로푸란-디페닐에틸렌을 앰플로부터 첨가하였으며, 즉시 형성된 침적색은 DPE 모이어티의 리빙 음이온을 나타낸다. 5분 후, 반응 혼합물을 3 mL의 증류된 클로로디메틸 실란으로 종결시켰다. 플라스크를 실온으로 만든 다음, 400 mL의 메탄올을 첨가하고 이어서 10 g의 p-톨루엔설폰

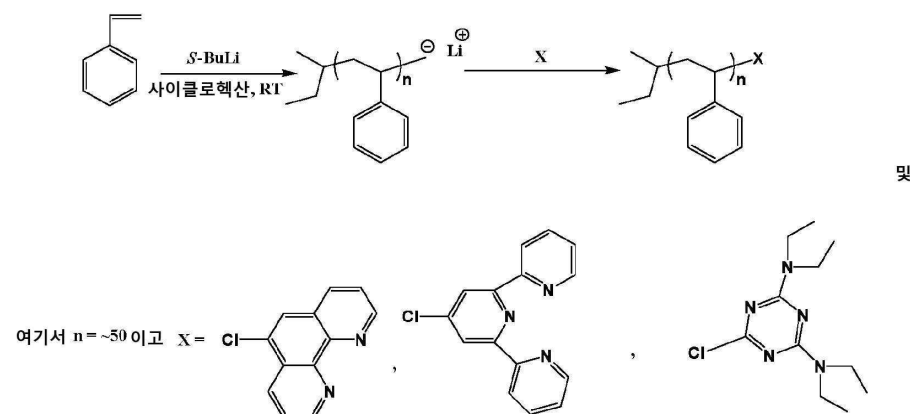
산을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 중합체는 5 L의 이소프로판올(IPA)에 침전시켜 회수하였다. 침전된 중합체를 여과하고 80℃에서 진공에서 건조시켜 다중 3-벤질하이드록시-디페닐에틸렌 말단 캡핑된 PS의 정량적 수율을 제공하였다. $M_n = \sim 5.4K$ 이고 $PDI = < 1.11$ 이고 NMR에 의한 작용가를 갖는 하이드록시 말단 PS의 수율은 93%이다. 실시예 1, 단계 2 및 단계 3에 기재된 유사한 절차를 사용하여 브롬화 및 아지드화 반응을 수행하였다.

[0240] **실시예 5(Ex 5). 알킬아지드 말단 폴리스티렌의 합성:**

[0241] ~ 55 mL의 스티렌(컬럼 통과 및 탈기됨)을 2개의 Rota 흐름 스톱콕 및 19F 연결 유리 조인트가 있는 자기 교반기를 갖는 1L 환저 플라스크에 넣었다. 500 mL의 무수 사이클로헥산을 캐놀러 이동을 통해 반응기에 첨가하였다. 7.9 mL의 s-BuLi(1.4M)를 건조 유리 주사기를 사용하여 반응기에 첨가하고 실온에서 30분 동안 반응을 계속하였다. 30분 후, 2 mL의 에틸렌 옥사이드를 리빙 중합체에 첨가하였다. 리빙 중합체를 3 mL의 탈기된 메탄올로 종결시켰다. 이어서, 생성된 중합체 용액을 4 L의 IPA에 침전시키고, 여과하고 특성확인을 위해 건조시켰다. 하이드록시 말단 PS의 수율은 95% 초과로 $M_n = \sim 5K$ 이고 $PDI = < 1.1$ 이고 NMR에 의한 작용가는 95% 초과였다. 하이드록시 말단 PS의 브롬화 및 아지드화 반응은 단계 2 및 단계 3에 기재된 바와 유사한 방식으로 수행되었다. 알킬아지드 말단 PS의 수율은 95% 초과로 $M_n = \sim 5K$ 이고 $PDI = < 1.1$ 이고 NMR에 의한 작용가는 95% 초과였다.

[0242] **실시예 6(Ex 6). 테르피리딘, 트리아진, 말단 폴리스티렌의 합성:**

[0243] 피리딘, 트리아진 말단 폴리스티렌 합성을 위한 전형적인 절차(반응식 2)는 여기에 기재되어 있다:



[0244]

[0245] **반응식 3. 바이피리딘, 테르피리딘 및 트리아진 말단 폴리스티렌의 합성.**

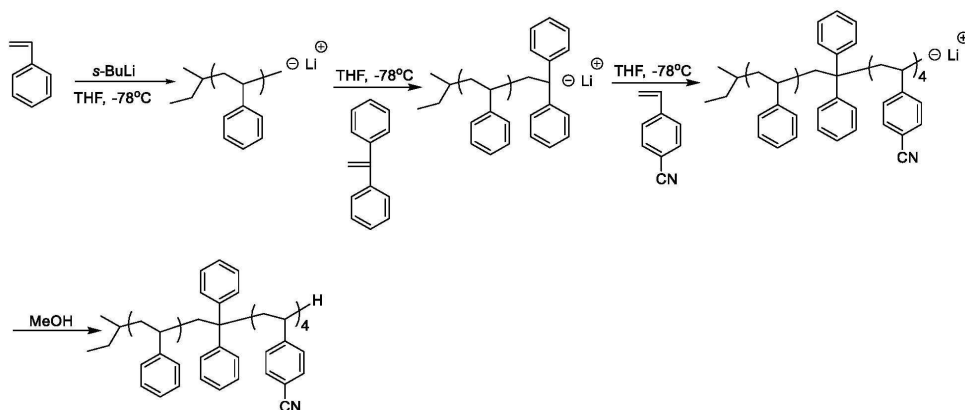
[0246] ~ 55 mL의 스티렌(컬럼 통과 및 탈기됨)을 2개의 Rota 흐름 스톱콕 및 19F 연결 유리 조인트가 있는 자기 교반기를 갖는 1L 환저 플라스크에 넣었다. 이어서, 500 mL의 무수 사이클로헥산을 캐놀러 이동을 통해 반응기에 첨가하였다. 7.9 mL의 s-BuLi(1.4M) s-BuLi를 건조 유리 주사기를 사용하여 반응기에 첨가하고 실온에서 30분 동안 반응을 계속하였다. 30분 후, 5 g의 5-클로로-1,10-페난트롤린 또는 4'-클로로-2,2':6',2''-테르피리딘 또는 디에틸클로로트리아진을 첨가하여 리빙 중합체를 종결시켰다. 이어서, 생성된 중합체 용액을 4 L의 IPA에 침전시키고, 여과하고 특성확인을 위해 건조시켰다. 모든 경우에 대한 중합체의 수율은 90% 초과로 $M_n = \sim 5K$ 이고 $PDI = < 1.1$ 이고 NMR에 의한 작용가는 95% 초과였다.

[0247] **실시예 7(Ex 7): 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트(PS-b-PMMA)(PS/PMMA:50/50)의 블록 공중합체의 합성**

[0248] PS-b-PMMA(PS/PMMA: 50/50) 중합체는 sec-부틸리튬(1.4M, Aldrich)을 개시제로서 사용하여 용매로서 테트라하이드로푸란(THF) 중 스티렌(S)과 메틸 메타크릴레이트(MMA)의 순차적 리빙 음이온 중합을 통해 합성되었다. 반응은 정제된 아르곤 환경 하에 LiCl(고순도, Aldrich)의 존재하에 -78°C 에서 수행되었다. 단량체의 공급 비율을 사용하여 0.142 몰%의 개시제 대 단량체의 총 몰을 사용하여 50/50 몰비의 중합체를 얻었다. PS-b-PMMA의 분자량은 크기 배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 특성확인되었다. BCP의 수평균 분자량(M_n)은 56,568 g/몰이었고 PDI 는 1.02였다. ^1H NMR에 의해 결정된 PS 몰%는 50.45%였다. 본 발명의 조성물 실시예 1로 코팅된 웨이퍼를 PGMEA 중 0.02 μm PTFE 여과된 1 중량% 용액으로 코팅하였다. 이어서, 이 PS-b-PMMA 디블록 공중합체를 그래프트된 필름 위에 코팅하여 도 1에 나타낸 지문 패턴을 얻었다.

[0249] 실시예 8(Ex8): 폴리스티렌-*b*-P(4-시아노스티렌)₄ [(PS-*b*-P(4-CNS)₄)]의 합성

[0250] 전형적인 합성 절차는 실시예 1과 유사하다. 간단히 말해, 22 mL의 스티렌(S)은 2.8 mL의 *sec*-BuLi(1.4M) 개시제를 사용하여 중합하였다. 이어서, 0.9 g의 1,1-디페닐에틸렌(DPE)을 앰플로부터 첨가하였으며, 즉시 형성된 심적색은 DPE 모이어티의 리빙 음이온을 나타낸다. 2분 후, 2.2 mL의 4-시아노스티렌(4-CNS)을 앰플로부터 첨가하였다. 반응을 10분 동안 계속한 다음, 2 mL의 탈기된 메탄올로 종결시켰다. 중합체를 500 mL의 이소프로판올(IPA)에 침전시켜 회수하였다. 침전된 중합체를 여과하고 70°C에서 진공에서 건조시키고 말단에 4개 단위의 4-시아노스티렌을 갖는 폴리스티렌의 정량적 수율을 제공하였다. 폴리스티렌-*b*-P(4-시아노스티렌)₄, (PS-*b*-P(4-CNS)₄)의 수율은 98%로 Mn = ~6K이고 PDI = 1.106이고 NMR에 의한 작용가는 99%이다.

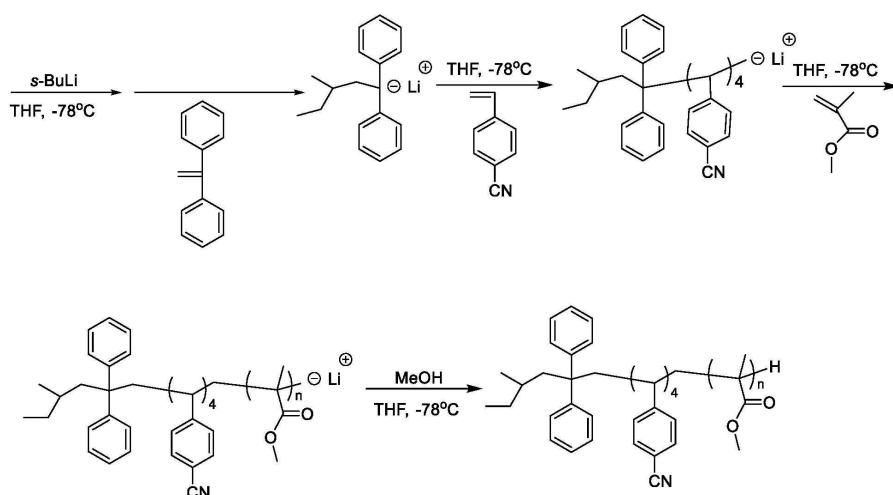


[0251]

[0252] 반응식 4

[0253] 실시예 9(Ex 9): P(4-시아노스티렌)₄-*b*-폴리메틸메타크릴레이트 [P(4-CNS)₄-*b*-PMMA]의 합성

[0254] 합성 절차는 실시예 1(Ex 1)과 유사하다. 간단히 말해, 2.2 mL의 4-시아노스티렌은 *sec*-BuLi(2.8 mL, 1.4M) 및 1,1-디페닐에틸렌(Sec-BuLi에 대해 1.2몰 과량) 개시제의 부가물을 사용하여 중합하였다. 이어서, 32 mL의 메틸메타크릴레이트를 앰플로부터 첨가하고 반응을 -78°C에서 20분 동안 계속하였다. 반응 혼합물을 2 mL 탈기된 메탄올로 종결시켰다. 중합체는 1 L의 이소프로판올(IPA)을 침전시켜 회수하였다. 침전된 중합체를 여과하고 70°C에서 진공에서 건조시켜 P(4-시아노스티렌)₄-*b*-폴리메틸메타크릴레이트, P(4-CNS)₄-*b*-PMMA의 정량적 수율을 제공하였다. Mn = ~8.4K이고 PDI = <1.11이고 NMR에 의한 작용가를 갖는 중합체의 수율은 99%이다.



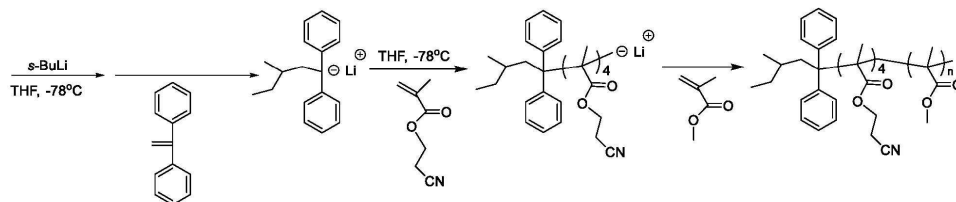
[0255]

[0256] 반응식 5

[0257] 실시예 10(Ex 10): P(시아노 메타크릴레이트)₄-*b*-폴리메틸메타크릴레이트의 합성

[0258] 합성 절차는 실시예 1(Ex 1)과 유사하다. 간단히 말해, 2.2 mL의 시아노 메틸메타크릴레이트는 *sec*-BuLi(2.8 mL, 1.4M) 및 1,1-디페닐에틸렌(Sec-BuLi에 대해 1.2몰 과량) 개시제의 부가물을 사용하여 중합하였다. 이어서,

32 mL의 메틸 메타크릴레이트를 앰플로부터 첨가하고 반응을 -78°C 에서 20분 동안 계속하였다. 반응 혼합물을 2 mL의 탈기된 메탄올로 중결시켰다. 중합체는 1 L의 이소프로판올(IPA)을 침전시켜 회수하였다. 침전된 중합체를 여과하고 70°C 에서 진공에서 건조시켜 P(시아노 메틸메타크릴레이트)₄-*b*-폴리메틸메타크릴레이트, P(CNMA)₄-*b*-PMMA의 정량적 수율을 제공하였다. $M_n = \sim 9.09\text{K}$ 이고 $\text{PDI} = < 1.07$ 이고 NMR에 의한 작용가를 갖는 중합체의 수율은 99%이다.



반응식 6

중합체 제형의 제조 및 XPS 및 접촉각 시험:

팅스텐에 대한 그래프팅의 XPS 평가.

본원에 기재된 중합체를 PGMEA에 별도로 용해시켜 1 중량% 용액을 형성하였다. 이들 용액은 나일론 필터 (Entegris, Billerica, MA)를 사용하여 개별적으로 여과하였다. 이들 용액을 금속(Cu, W) 및 SiO₂ 웨이퍼 둘 모두에 1,500 rpm에서 별도로 코팅하고, 웨이퍼를 후속적으로 각각 230°C 에서 5분 동안 베이킹하였다. 베이킹 후, 웨이퍼를 2분 동안 PGMEA로 린싱하여 웨이퍼로부터 임의의 그래프트되지 않은 중합체를 제거한 다음, "1,500 rpm"으로 회전시켜 회전 건조시키고 이어서 110°C 에서 1분 동안 베이킹하였다. 이어서, 물 접촉각(WCA)을 측정하였고 결과는 표 1에 나타낸다. 중합체의 XPS 분석은 또한 표 2에 나타낸 바와 같이 금속에 선택적으로 캡핑된 것으로 나타났다.

표 1은 PGMEA에서 실시예 1 또는 2의 1 중량% 용액으로 처리된 W 또는 SiO₂에 대한 접촉각을 나타낸다. 이 처리는 코팅을 형성하는 1 중량% 용액을 텅스텐(W) 또는 SiO₂ 기판에 개별적으로 스핀 코팅하고, 이 코팅을 질소 하에 5분 동안 230°C 에서 가열하고 PGMEA로 2분 동안 린싱하여 수행하였다. W에 대한 높은 WCA를 나타내는 표 1은 그래프팅이 W에만 선택적으로 수행되었음을 나타내었다.

표 2는 원자%(At%) C 1s를 나타낸다. W에 대해 ~83%를 나타내는 표 2는 그래프팅이 W에서만 선택적으로 수행되었음을 나타내었다. 도 1은 실시예 1로 작용화된 W 기판 상의 블록 공중합체 코팅의 자기 조립된 패턴을 나타낸다. PGMEA 중 합성에 1의 1 중량%의 물질로 이루어진 제형을 제조하였다. 이 제형을 W 및 Si 쿠폰 웨이퍼 상에 1,500 rpm으로 코팅하고 230°C 에서 5분 동안 베이킹하였다. 이어서, 이들 웨이퍼를 PGMEA로 2분 동안 린싱하여 표면 상에 그래프트되지 않은 브러시 재료를 제거하였다. 이어서, 이들 웨이퍼는 1,500 rpm에서 W 및 Si 그래프트된 쿠폰 웨이퍼 둘 모두에 층상 유형의 블록 공중합체(BCP) 용액 실시예 7 코팅 35(Lo = 30 nm, 필름 두께는 1,500 rpm에서 30 nm임)로 코팅되고 250°C 에서 30분 동안 어닐링되었다. 이어서, 어닐링된 필름은 NanoSEM을 사용하여 e-빔에 의해 조사되었다. 지문 이미지는 어닐링된 BCP 코팅된 W 쿠폰 웨이퍼에서만 볼 수 있었고, Si 쿠폰 웨이퍼 상의 어닐링된 BCP 필름에서는 지문 이미지가 관찰되지 않았다. 도 1은 합성에 1의 재료가 그래프트된 코팅된 어닐링된 W 쿠폰 웨이퍼에서 볼 수 있는 BCP 자기 조립된 지문(FP) e-빔 이미지를 나타낸다. 이 도면에 대한 관측 시야는 0.5 FOV이다.

표 1

표 1. 금속 선택성 중합체 브러시의 접촉 데이터. 공정 조건: PGMEA 중 1%, 1500 rpm에서 코팅, N₂ 건조; 230°C /5min/N₂에서 베이킹; PGMEA로 린싱, N₂ 건조; XPS WCA(물 접촉각)

샘플	기판 W에 대한 접촉각	기판 SiO _x 에 대한 접촉각
브러시 PS-DPE-N₃ (실시예 1)의 WCA; AB 230°C	89	69
브러시 PMMA-DPE-N₃ (실시예 2)의 WCA; AB 230°C	67	58
(PS- <i>b</i> -P(4-CNS) ₄) (실시예 8), AB 230 °C	89	53
P(4-CNS) ₄ - <i>b</i> -PMMA (실시예 9, AB 230 °C)	63	44
P(CNMA) ₄ - <i>b</i> -PMMA (실시예 10, AB 230 °C)	64	37

[0266]

표 2

표 2. 금속 선택적 중합체 브러시의 XPS 데이터. 공정 조건: PGMEA 중 1%, 1500 rpm에서 코팅, N₂ 건조; 230°C /5min/N₂에서 베이킹; PGMEA로 린싱, N₂ 건조; XPS

샘플	At% C 1s	C/W 또는 C/Si	At% O 1s	At% W 4f	At% Si 2p
1. W상의 PS-DPE-N ₃ (실시예 1)	83.07	10.24	7.73	8.11	
2. SiO ₂ 상의 PS-DPE-N ₃ (실시예 1)	34.97	0.81	21.31		43.01
3. W 상의 PMMA-DPE-N ₃ (실시예 2)	78.91	6.6	6.23	11.85	
4. SiO ₂ 상의 PMMA-DPE-N ₃ (실시예 2)	16.37	0.37	20.95		44.25
5. W 상의 PS-N ₃ (실시예 4)	88.04	12.83	3.42	6.86	
6. SiO ₂ 상의 PS-N ₃ (실시예 4)	30.79	0.65	21.66		47.55
7. W 상의 PS(CNS) ₄ (실시예 8)	79.2662	8.03	6.54	9.87	
8. SiO _x 상의 PS(CNS) ₄ (실시예 8)	17.306	0.318	20.67		54.42
9. W 상의 P(4-CNS) ₄ - <i>b</i> -PMMA (실시예 9)	51.5	3.1	7.23	16.61	
10. SiO _x 상의 P(4-CNS) ₄ - <i>b</i> - PMMA (실시예 9)	7.81	0.248	21.26		31.49

[0267]

도면

도면1

