



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0096879

(43) 공개일자 2024년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 8/12 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
C09D 133/10 (2006.01) *G03F 7/00* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 8/12 (2013.01)
C08F 220/1806 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2024-7019515

(22) 출원일자(국제) 2022년11월10일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년06월11일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/081410

(87) 국제공개번호 WO 2023/083933
국제공개일자 2023년05월19일

(30) 우선권주장
63/263,973 2021년11월12일 미국(US)

(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르트 스트라세
 250

(72) 발명자
바스카란 두라이라즈
 미국 08876 뉴저지 브랜치버그 메이스터 애비뉴
 70 이앤티 퍼포먼스 머티리얼스 코퍼레이션 내
강 남구
 미국 08876 뉴저지 브랜치버그 메이스터 애비뉴
 70 이앤티 퍼포먼스 머티리얼스 코퍼레이션 내
웅 에드워드 더블유
 미국 08876 뉴저지 브랜치버그 메이스터 애비뉴
 70 이앤티 퍼포먼스 머티리얼스 코퍼레이션 내

(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 129 항

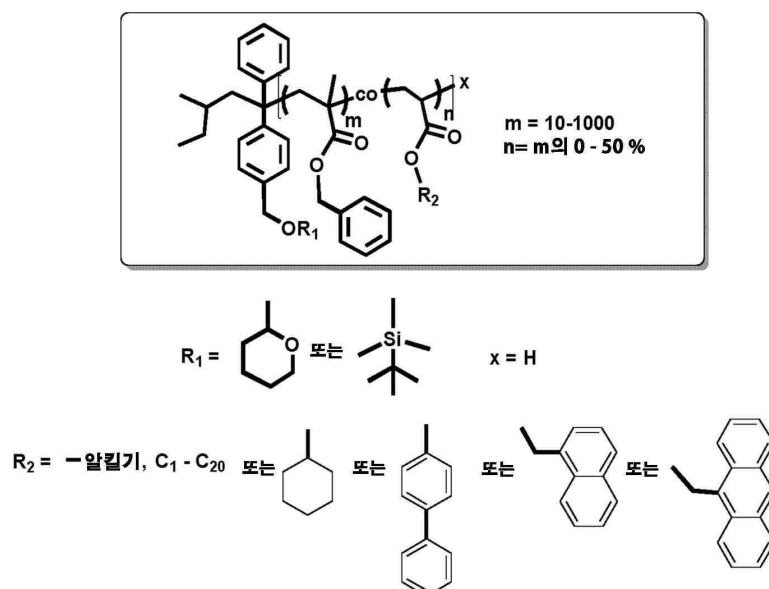
(54) 발명의 명칭 폴리(스티렌) 및 폴리(메틸 메타크릴레이트) 함유 세그먼트를 지닌 블록 공중합체의 자기 조립을 위한 조정 가능한 극성을 갖는 중성 브리시

(57) 요약

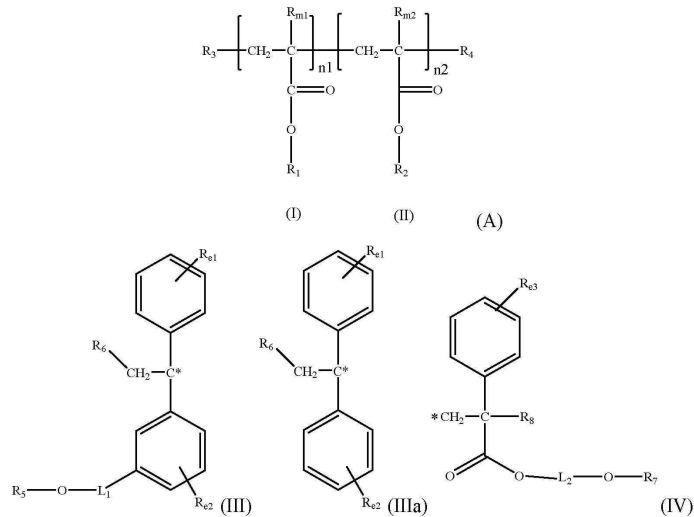
본 발명은 구조 (I)의 반복 단위, 구조 (II)의 반복 단위, 2개의 말단기 R₃ 및 R₄를 포함하는 구조 (A)의 랜덤 공중합체에 관한 것으로, 여기서 말단기 R₃은 구조 (IIIa)의 모이어티이고, C-1 내지 C-8 알킬이거나, 또는 구조 (III)의 모이어티이며, 말단기 R₄는 음이온 중합의 종결로부터 유도된 모이어티이고, H, C-1 내지 C-8 알킬, C-1

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



내지 C-8 알킬카르보닐, C-1 내지 C-8 트리알킬실릴, C-1 내지 C-8 디알킬실릴, C-1 내지 C-8 모노알킬실릴, 실란, 및 벤질 모이어티로 구성되는 군으로부터 선택되거나, 또는 구조 (IV)의 모이어티이고, R₃ 및 R₄ 둘 다는 각각 구조 (III)의 모이어티, 및 구조 (IV)의 모이어티로부터 동시에 선택될 수 없으며, R₃은 구조 (III)의 모이어티거나 또는 R₄는 구조 (IV)의 모이어티이다. 또한, 본 발명은 공중합체 및 유기 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물, 및 DSA 공정에 사용하기 위한 그래프트화된 중성 층을 형성하는 그 조성물의 용도에 관한 것이다.



(52) CPC특허분류

C08F 220/1807 (2022.08)

C08F 220/1818 (2022.08)

C09D 133/10 (2013.01)

G03F 7/0002 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 구조 (I)의 반복 단위, 하기 구조 (II)의 반복 단위, 하기 2개의 말단기 R_3 및 R_4 를 포함하는 구조 (A)의 랜덤 공중합체:

구조 (I)의 반복 단위, 여기서 R_{m1} 은 C-1 내지 C-8 알킬이고, R_1 은 구조 (V)의 벤질 함유 모이어티이며, R_{benz} 는 H, C-1 내지 C-4 알킬, 및 C-1 내지 C-4 알콕시로부터 개별적으로 선택된 치환기이고, L_3 은 C-1 내지 C-4 알킬렌이며, "*"는 이 반복 단위에 대한 이 치환기의 결합점을 나타내고, n_1 은 공중합체 내의 이 반복 단위의 수를 나타내며, 추가로 이 반복 단위의 몰%는 약 40 몰% 내지 약 100 몰%이다;

구조 (II)의 반복 단위, 여기서 R_{m2} 는 C-1 내지 C-8 알킬이고, R_2 는 C-1 내지 C-20 선형 알킬, C-3 내지 C-20 분지형 알킬, 및 C-5 내지 C-20 환형 알킬로부터 선택된 모이어티, 구조 (VI)의 시클로헥실알킬렌 모이어티, 구조 (VII)의 안트라세닐알킬렌 모이어티, 구조 (VIII)의 나프탈레닐알킬렌 모이어티, 및 구조 (VIV)의 비페닐 모이어티이며, L_4 및 L_5 는 C-1 내지 C-4 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되고, L_6 및 L_7 은 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-4 알킬렌 모이어티로부터 독립적으로 선택되며, R_{cycl} , R_{anth} , R_{naph} , R_{biph} 는 H, C-1 내지 C-4 알킬, 및 C-1 내지 C-4 알콕시로부터 개별적으로 선택된 치환기이고, n_2 는 공중합체 내의 이 반복 단위의 수를 나타내며, 추가로 이 반복 단위의 몰%는 약 0 몰% 내지 약 60 몰%이고, 추가로 상기 구조 (I) 및 (II)의 반복 단위의 공중합체 내의 반복 단위의 총 몰%는 100몰%이다;

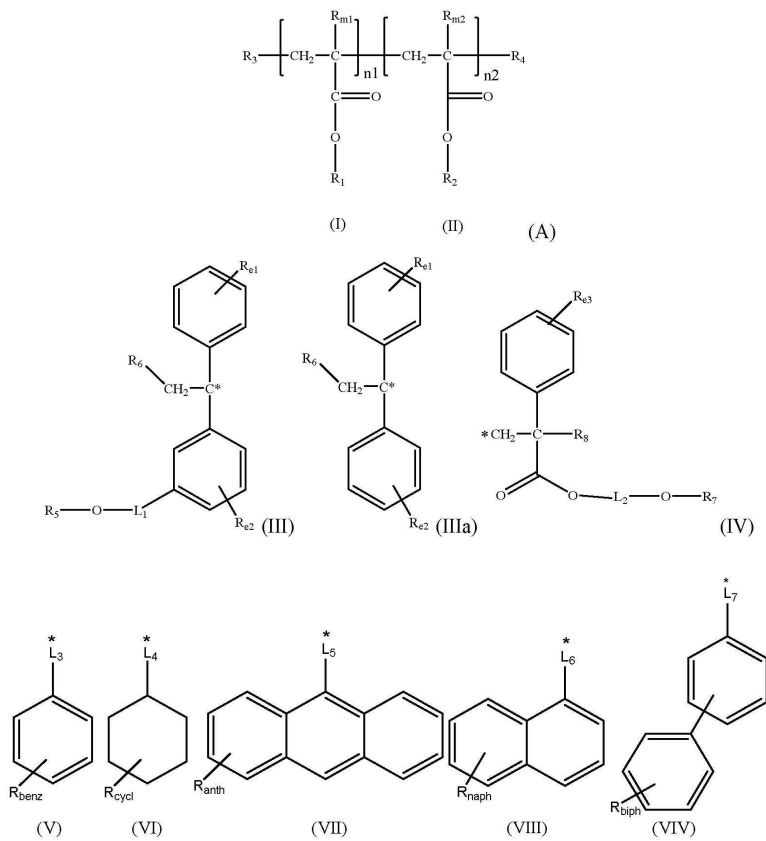
2개의 말단기 R_3 및 R_4 , 여기서

말단기 R_3 은 음이온 개시제로부터 유도되며, R_3 은 구조 (IIIa)의 모이어티이거나 또는 구조 (III)의 모이어티이고, 여기서 L_1 은 C-1 내지 C-8 알킬렌이며, R_5 는 H, 아세탈 보호기, 또는 트리알킬실릴 보호기이고, R_6 은 C-1 내지 C-8 알킬이며, R_{e1} 및 R_{e2} 는 H, C-1 내지 C-8 알킬, 및 C-1 내지 C-8 알콕시로부터 개별적으로 선택되고, "*"는 상기 구조 (A)의 공중합체에 대한 이 말단기의 결합점을 나타내고,

R_4 는 H, C-1 내지 C-8 알킬, C-1 내지 C-8 알킬카르보닐(알킬-C(=O)-), C-1 내지 C-8 트리알킬실릴((알킬)₃Si), C-1 내지 C-8 디알킬실릴((알킬)₂HSi), C-1 내지 C-8 모노알킬실릴-((알킬)H₂Si-), 실란(-H₃Si-), 및 벤질 모이어티로 구성되는 군으로부터 선택되거나, 또는 구조 (IV)의 모이어티이며, 여기서 L_2 는 C-2 내지 C-8 알킬렌이고, R_7 은 H, 아세탈 보호기, 또는 트리알킬실릴 보호기이고, R_8 은 H, C-1 내지 C-8 알킬, C-1 내지 C-8 알킬 카르보닐(알킬-C(=O)-), C-1 내지 C-8 트리알킬실릴((알킬)₃Si), C-1 내지 C-8 디알킬실릴((알킬)₂HSi), C-1 내지 C-8 모노알킬실릴-((알킬)H₂Si-), 실란(-H₃Si-), 및 벤질 모이어티로 구성되는 군으로부터 선택되며, R_{e3} 은 H, C-1 내지 C-8 알킬, 및 C-1 내지 C-8 알콕시로부터 선택되고, "*"는 상기 구조 (A)의 공중합체에 대한 말단기의 결합점을 나타내고, 추가로

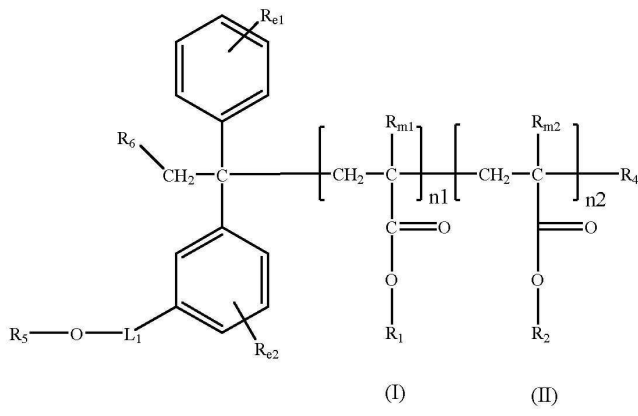
R_3 및 R_4 둘 다는 동시에 구조 (III)의 모이어티, 및 구조 (IV)의 모이어티로부터 각각 선택될 수 없으며,

R₃은 구조 (III)의 모이어티이거나 또는 R₄는 구조 (IV)의 모이어티이다:



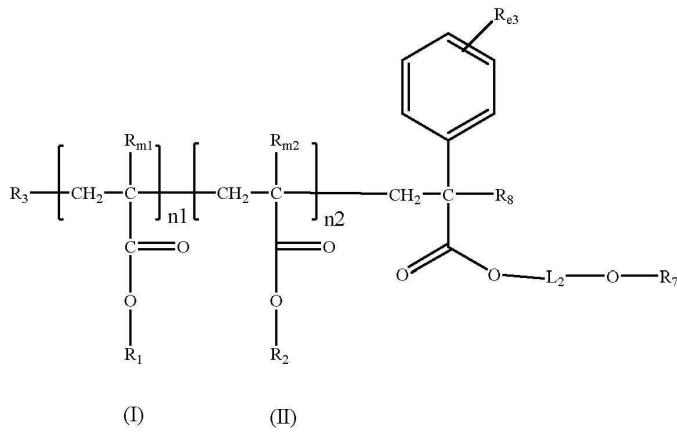
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-1)를 가지며, 여기서 R₄는 H, C-1 내지 C-8 알킬, C-1 내지 C-8 알킬카르보닐(알킬-C(=O)-), C-1 내지 C-8 트리알킬실릴((알킬)₃Si), C-1 내지 C-8 디알킬실릴((알킬)₂HSi), C-1 내지 C-8 모노알킬실릴-((알킬)H₂Si-), 실란(-H₃Si-), 및 벤질 모이어티로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 공중합체:



청구항 3

제1항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-2)를 가지며, 여기서 R₈은 H, C-1 내지 C-8 알킬, C-1 내지 C-8 알킬카르보닐(알킬-C(=O)-), C-1 내지 C-8 트리알킬실릴((알킬)₃Si), C-1 내지 C-8 디알킬실릴((알킬)₂HSi), C-1 내지 C-8 모노알킬실릴-((알킬)H₂Si-), 실란(-H₃Si-), 및 벤질 모이어티로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 공중합체:



청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (I)의 반복 단위는 반복 단위의 100 몰%이고, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 0 몰%인 공중합체.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 존재하는 것인 공중합체.

청구항 6

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 R₂가 C-1 내지 C-20 선형 알킬인 것인 공중합체.

청구항 7

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 R₂가 C-3 내지 C-20 분지형 알킬인 것인 공중합체.

청구항 8

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 R₂가 C-5 내지 C-20 환형 알킬인 것인 공중합체.

청구항 9

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 R₂가 구조 (VI)의 시클로헥실알킬렌 모이어티인 것인 공중합체.

청구항 10

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 R₂가 구조 (VII)의 안트라세닐알킬렌 모이어티인 것인 공중합체.

청구항 11

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 R₂가 구조 (VIII)의 나프탈레닐알킬렌 모이어티인 것인 공중합체.

청구항 12

제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 R₂가 구조 (IV)의 비페닐 모이어티인 것인 공중합체.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m1} 은 C-1 내지 C-4 알킬인 공중합체.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m1} 은 메틸인 공중합체.

청구항 15

제1항 내지 제3항, 제5항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m2} 는 C-1 내지 C-4 알킬인 공중합체.

청구항 16

제1항 내지 제3항, 제5항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m2} 는 메틸인 공중합체.

청구항 17

제1항, 제2항, 제5항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, L_1 은 C-1 내지 C-2 알킬렌인 공중합체.

청구항 18

제1항, 제2항, 제5항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, R_6 은 구조 (III)를 가지며, L_1 은 메틸렌인 공중합체.

청구항 19

제1항, 제2항, 제5항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, R_6 은 구조 (III)를 가지며, R_5 는 H인 공중합체.

청구항 20

제1항, 제2항, 제5항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, R_5 는 아세탈 보호기인 공중합체.

청구항 21

제1항, 제2항, 제5항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, R_5 는 트리알킬실릴 보호기인 공중합체.

청구항 22

제1항, 제2항, 제5항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, R_6 은 C-1 내지 C-6 알킬인 공중합체.

청구항 23

제1항, 제2항, 제5항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, R_6 은 이소부틸인 공중합체.

청구항 24

제1항, 제2항, 제5항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, R_6 은 구조 (III)를 가지며, Re_1 은 H인 공중합체.

청구항 25

제1항, 제2항, 제5항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, Re_1 은 C-1 내지 C-8 알킬인 공중합체.

청구항 26

제1항, 제2항, 제5항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, R_{e1} 은 C-1 내지 C-8 알콕시인 공중합체.

청구항 27

제1항, 제2항, 제5항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, R_6 은 구조 (III)를 가지며, R_{e2} 는 H인 공중합체.

청구항 28

제1항, 제2항, 제5항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, R_{e2} 는 C-1 내지 C-8 알킬인 공중합체.

청구항 29

제1항, 제2항, 제5항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, R_{e2} 는 C-1 내지 C-8 알콕시인 공중합체.

청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, R_{benz} 는 H인 공중합체.

청구항 31

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, R_{benz} 는 C-1 내지 C-4 알킬인 공중합체.

청구항 32

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, R_{benz} 는 C-1 내지 C-4 알콕시인 공중합체.

청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, L_3 은 C-1 내지 C-3 알킬렌인 공중합체.

청구항 34

제1항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, L_3 은 C-1 내지 C-2 알킬렌인 공중합체.

청구항 35

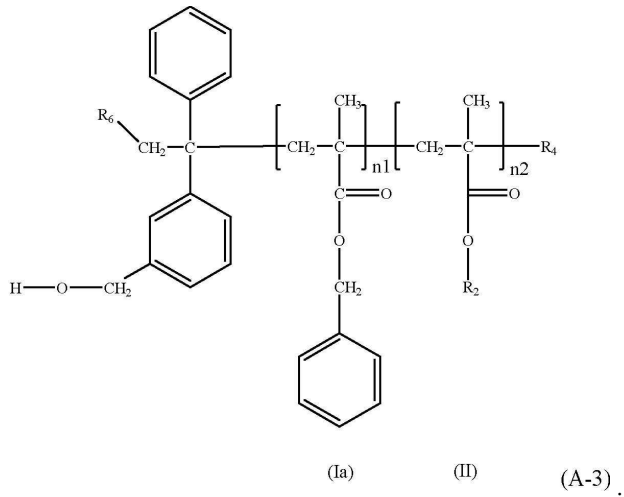
제1항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, L_3 은 에틸렌인 공중합체.

청구항 36

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, L_3 은 메틸렌인 공중합체.

청구항 37

제1항, 제2항, 제5항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-3)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 38

제37항에 있어서, R_2 는 C-1 내지 C-20 선형 알킬인 공중합체.

청구항 39

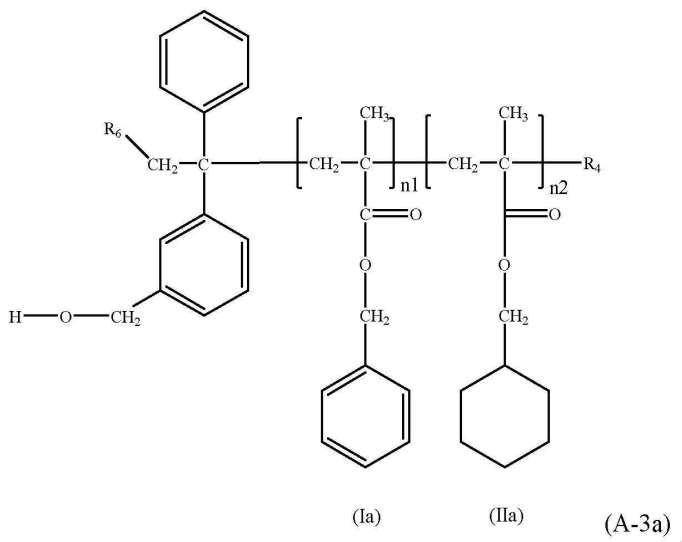
제37항에 있어서, R_2 는 C-3 내지 C-20 분지형 알킬인 공중합체.

청구항 40

제37항에 있어서, R_2 는 C-5 내지 C-20 환형 알킬인 공중합체.

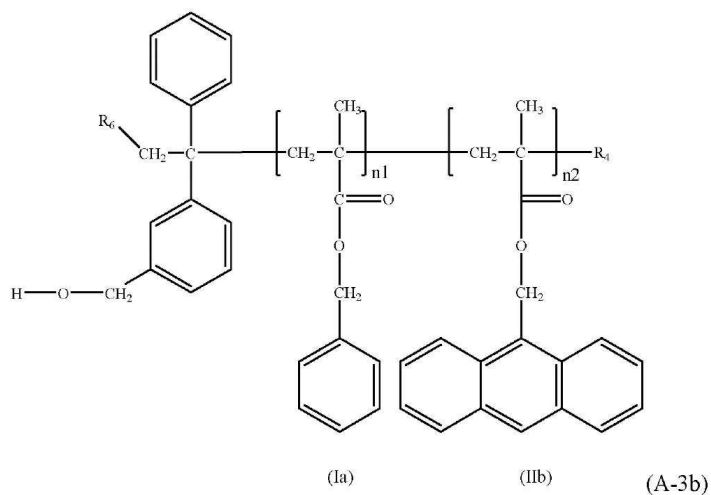
청구항 41

제37항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-3a)를 갖는 것인 공중합체:



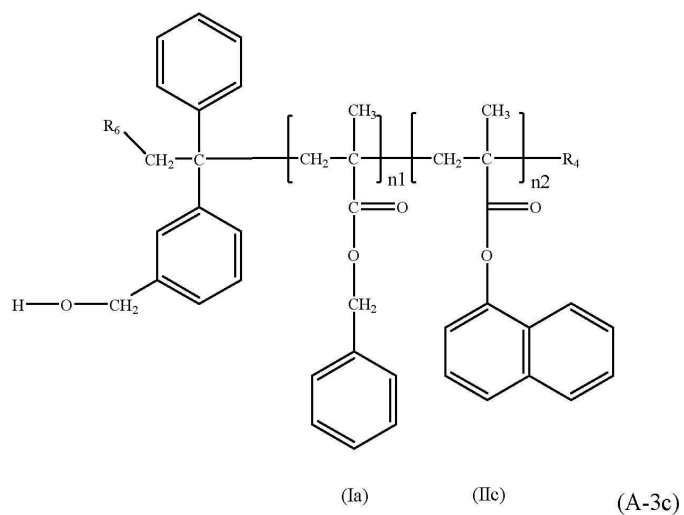
청구항 42

제37항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-3b)를 갖는 것인 공중합체:



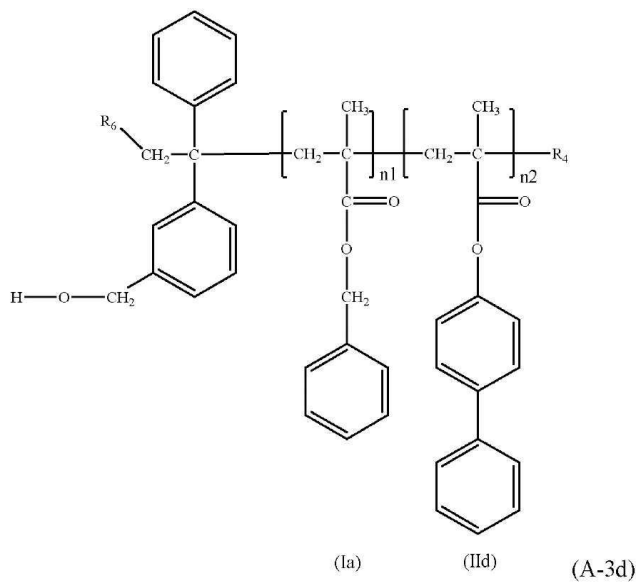
청구항 43

제37항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-3c)를 갖는 것인 공중합체:



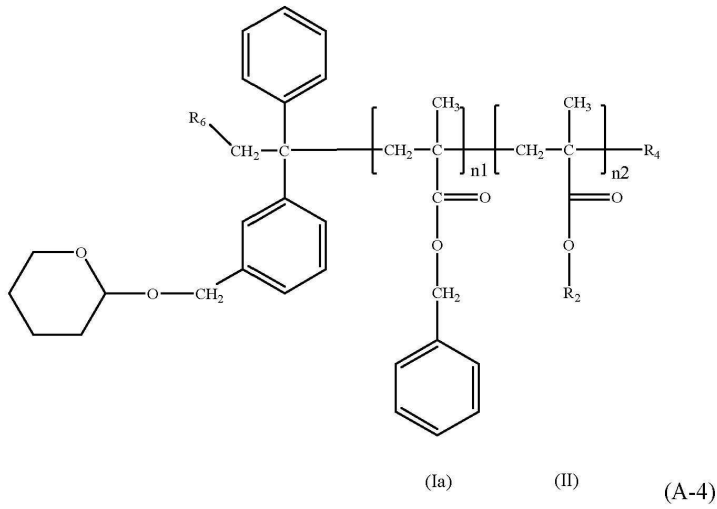
청구항 44

제37항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-3d)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 45

제1항, 제2항, 및 제5항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-4)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 46

제45항에 있어서, R_2 는 C-1 내지 C-20 선형 알킬인 공중합체.

청구항 47

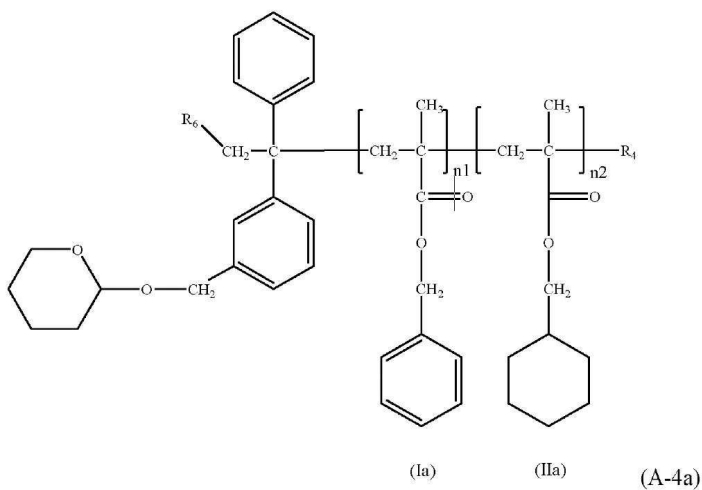
제45항에 있어서, R_2 는 C-3 내지 C-20 분지형 알킬인 공중합체.

청구항 48

제45항에 있어서, R_2 는 C-5 내지 C-20 환형 알킬인 공중합체.

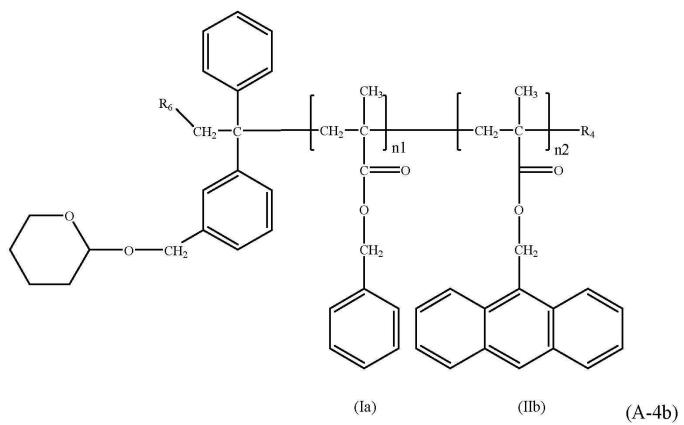
청구항 49

제45항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-4a)를 갖는 것인 공중합체:



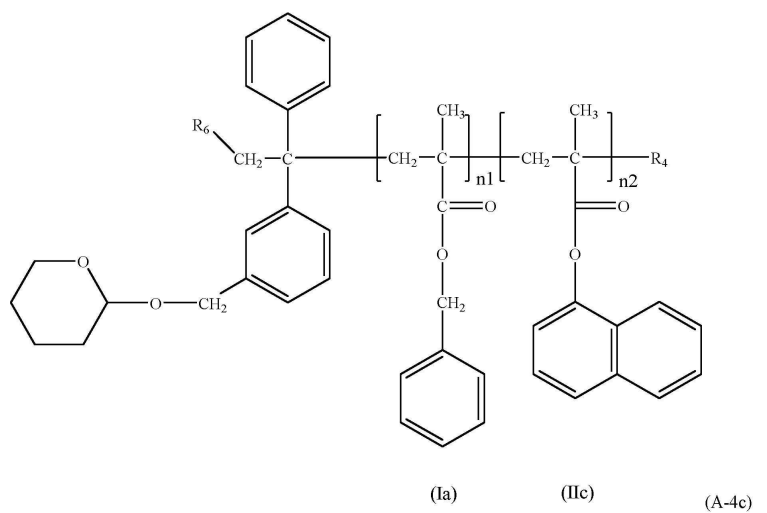
청구항 50

제45항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-4b)를 갖는 것인 공중합체:



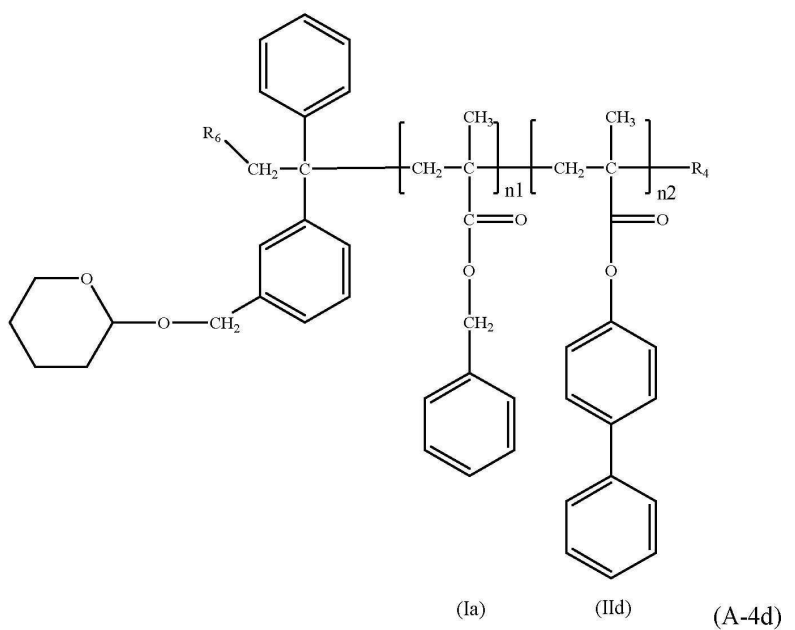
청구항 51

제45항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-4c)를 갖는 것인 공중합체:



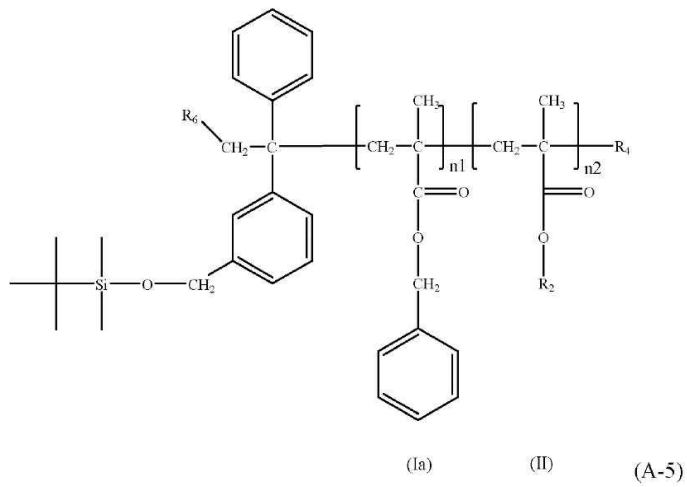
청구항 52

제45항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-4d)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 53

제1항, 제2항 및 제5항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-5)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 54

제53항에 있어서, R₂는 C-1 내지 C-20 선형 알킬인 공중합체.

청구항 55

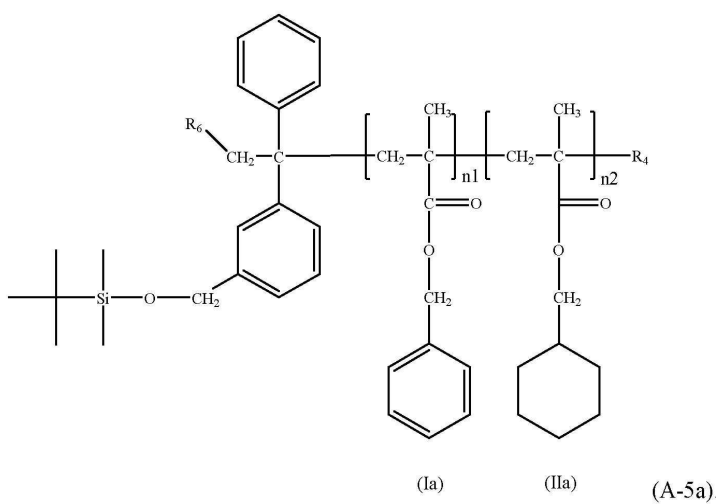
제53항에 있어서, R₂는 C-3 내지 C-20 분지형 알킬인 공중합체.

청구항 56

제53항에 있어서, R₂는 C-5 내지 C-20 환형 알킬인 공중합체.

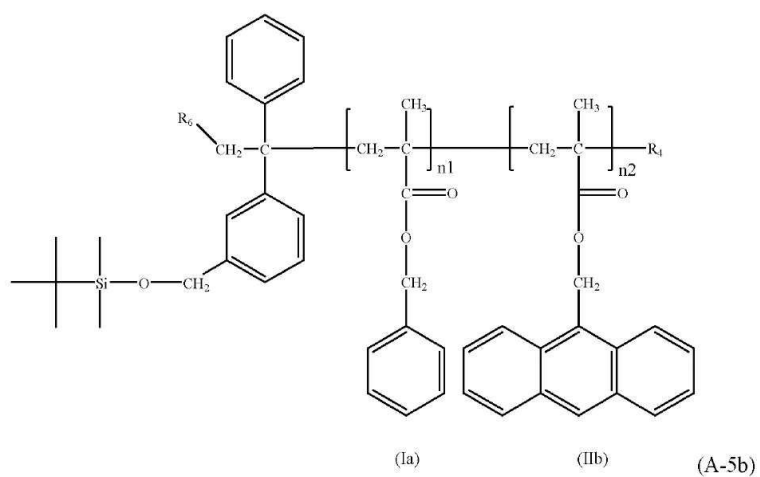
청구항 57

제53항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-5a)를 갖는 것인 공중합체:



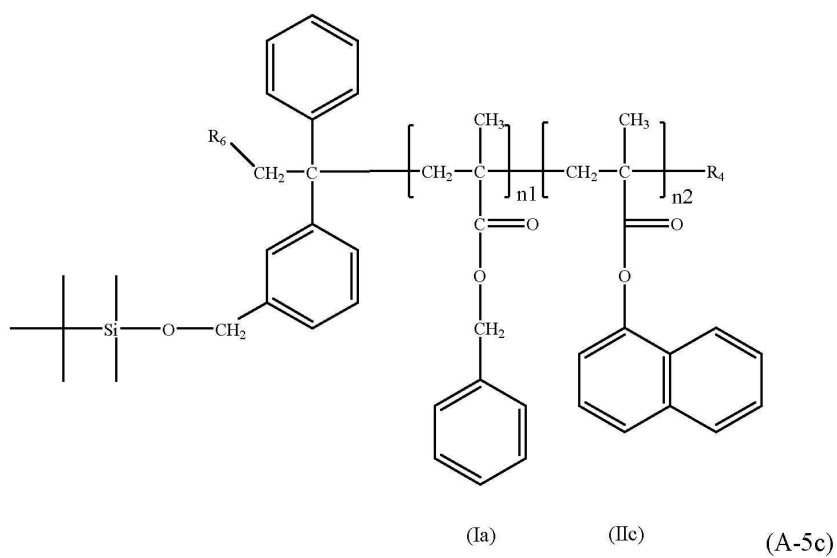
청구항 58

제53항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-5b)를 갖는 것인 공중합체:



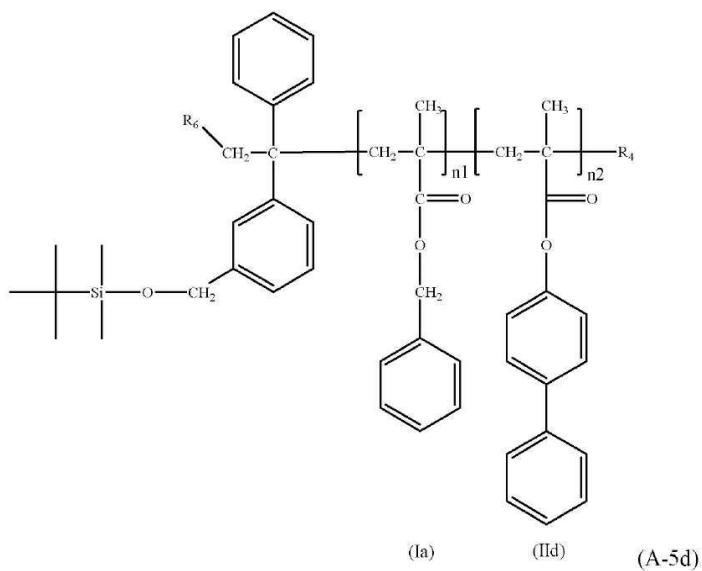
청구항 59

제53항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-5c)를 갖는 것인 공중합체:



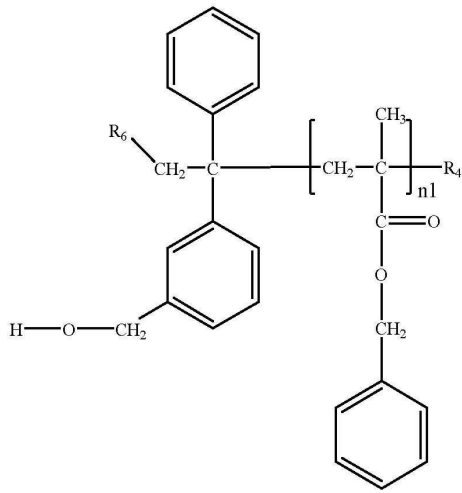
청구항 60

제53항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-5d)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 61

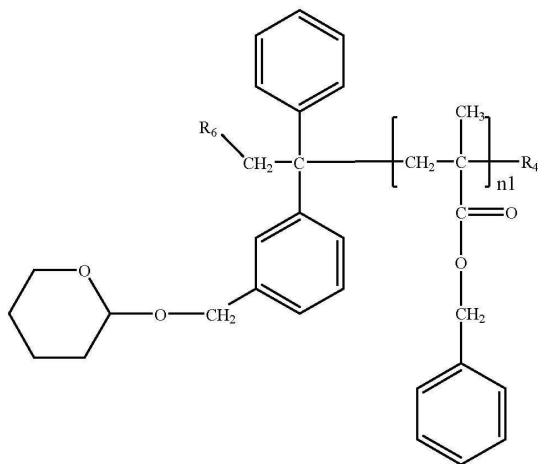
제1항, 제2항, 제4항, 제13항, 제14항, 제17항, 및 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-6)를 갖는 것인 공중합체:



(1a) (A-6)

청구항 62

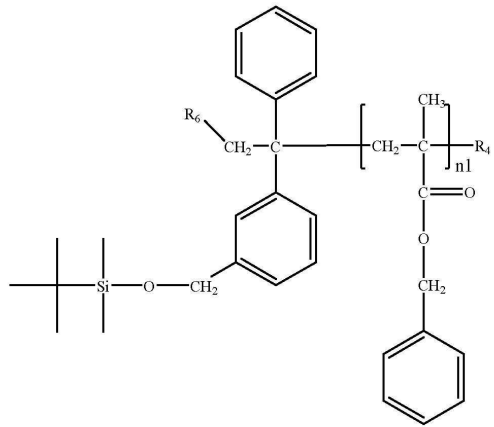
제1항, 제2항, 제4항, 제13항, 제14항, 제17항, 및 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-7)를 갖는 것인 공중합체:



(1a) (A-7)

청구항 63

제1항, 제2항, 제4항, 제13항, 제14항, 제17항, 및 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-8)를 갖는 것인 공중합체:



(Ia) (A-8)

청구항 64

제1항, 제3항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 는 구조 (IV)를 가지며, L_2 는 C-2 내지 C-4 알킬렌인 공중합체.

청구항 65

제1항, 제3항 내지 제16항, 및 제64항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 는 구조 (IV)를 가지며, L_2 는 1,3-프로필렌인 공중합체.

청구항 66

제1항, 제3항 내지 제16항, 제64항 및 제65항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 는 구조 (IV)를 가지며, L_2 는 에틸렌인 공중합체.

청구항 67

제1항, 제3항 내지 제16항 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 는 구조 (IV)를 가지며, R_7 은 H인 공중합체.

청구항 68

제1항, 제3항 내지 제16항 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 는 구조 (IV)를 가지며, R_7 은 아세탈 보호기인 공중합체.

청구항 69

제1항, 제3항 내지 제16항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 는 구조 (IV)를 가지며, R_7 은 트리알킬실릴 보호기인 공중합체.

청구항 70

제1항, 제3항 내지 제16항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 는 구조 (IV)를 가지며, R_8 은 C-1 내지 C-4 알킬인 공중합체.

청구항 71

제1항, 제3항 내지 제16항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 는 구조 (IV)를 가지며, R_8 은 H인 공중합체.

청구항 72

제1항, 제3항 내지 제16항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 는 구조 (IV)를 가지며, R_{e3} 은 H인 공중합체.

청구항 73

제1항, 제3항 내지 제16항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 는 구조 (IV)를 가지며, R_{e3} 은 C-1 내지 C-8 알킬인 공중합체.

청구항 74

제1항, 제3항 내지 제16항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 는 구조 (IV)를 가지며, R_{e3} 은 C-1 내지 C-8 알콕시인 공중합체.

청구항 75

제1항, 제3항 내지 제16항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 는 구조 (IV)를 가지며, R_{benz} 는 H인 공중합체.

청구항 76

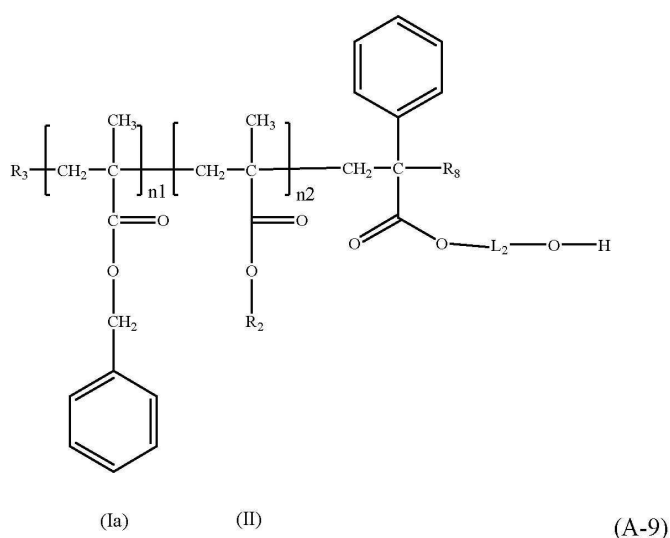
제1항, 제3항 내지 제16항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 는 구조 (IV)를 가지며, R_{benz} 는 C-1 내지 C-4 알킬인 공중합체.

청구항 77

제1항, 제3항 내지 제16항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 는 구조 (IV)를 가지며, R_{benz} 는 C-1 내지 C-4 알콕시인 공중합체.

청구항 78

제1항, 제3항 내지 제16항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-9)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 79

제78항에 있어서, R_2 는 C-1 내지 C-20 선형 알킬인 공중합체.

청구항 80

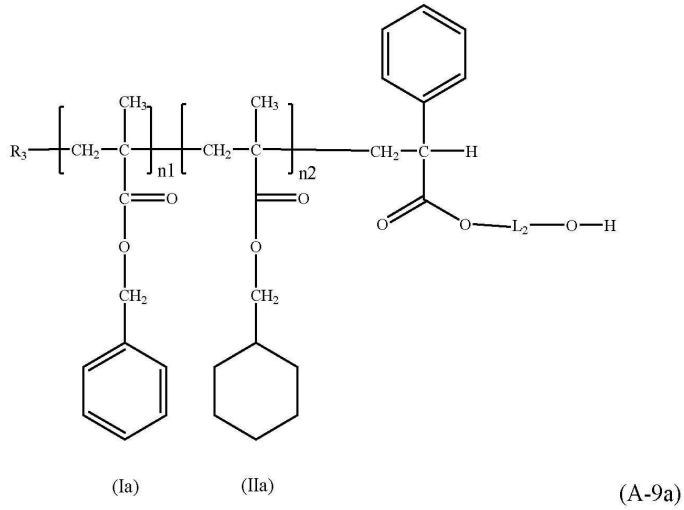
제78항에 있어서, R_2 는 C-3 내지 C-20 분지형 알킬인 공중합체.

청구항 81

제78항에 있어서, R₂는 C-5 내지 C-20 환형 알킬인 공중합체.

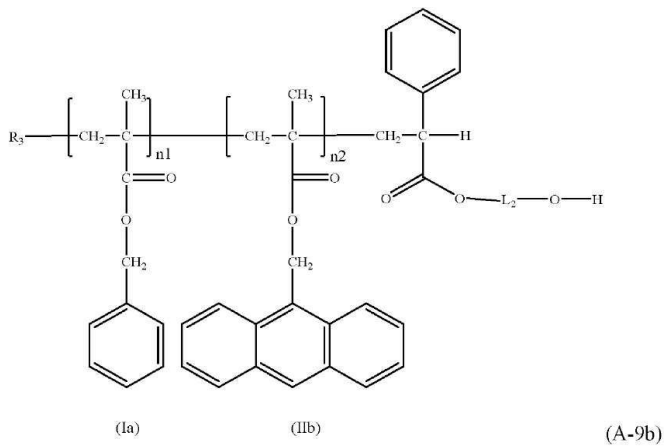
청구항 82

제78항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-9a)를 갖는 것인 공중합체:



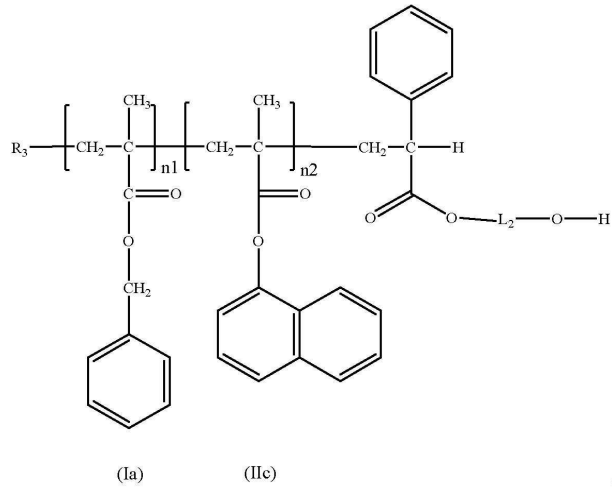
청구항 83

제78항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-9b)를 갖는 것인 공중합체:



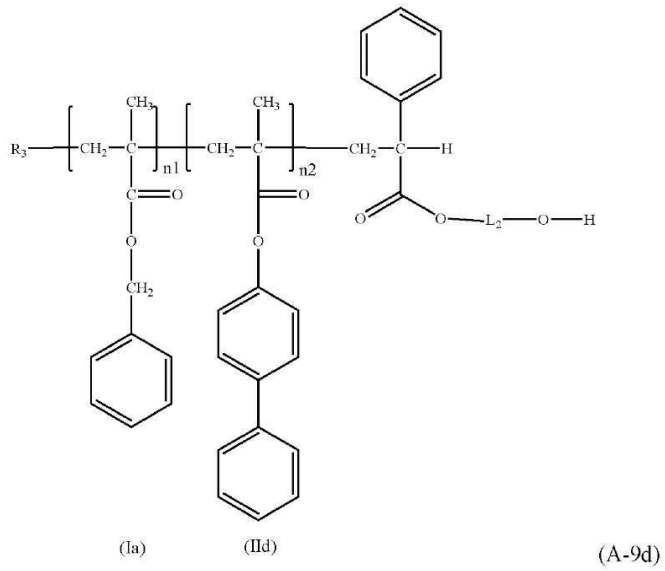
청구항 84

제78항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-9c)를 갖는 것인 공중합체:



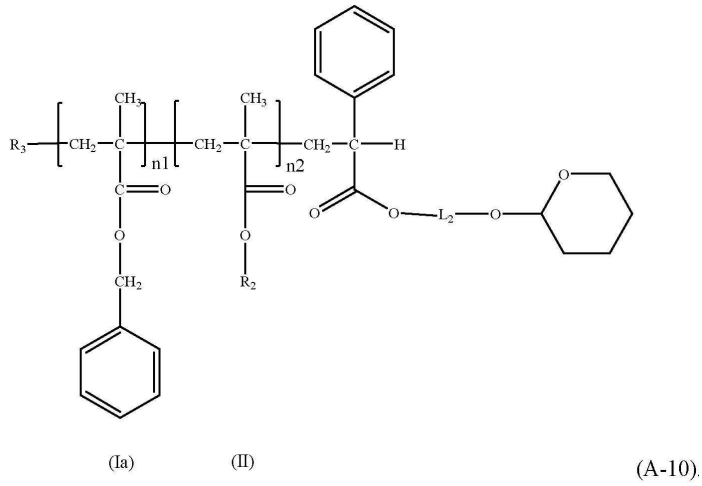
청구항 85

제78항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-9d)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 86

제1항, 제3항 내지 제16항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-10)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 87

제86항에 있어서, R_2 는 C-1 내지 C-20 선형 알킬인 공중합체.

청구항 88

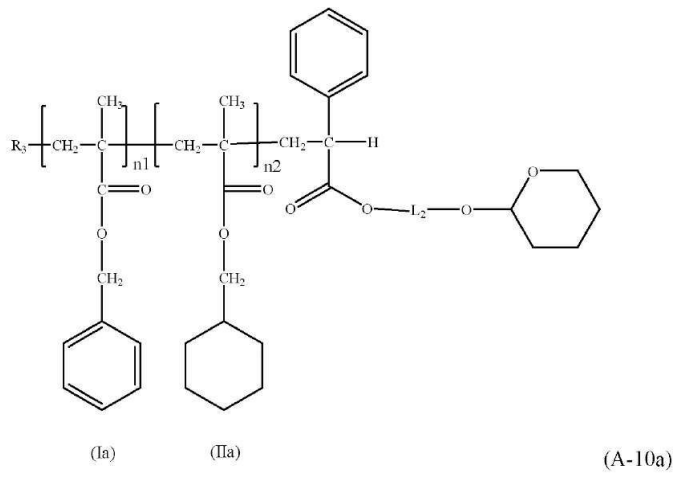
제86항에 있어서, R_2 는 C-3 내지 C-20 분지형 알킬인 공중합체.

청구항 89

제86항에 있어서, R_2 는 C-5 내지 C-20 환형 알킬인 공중합체.

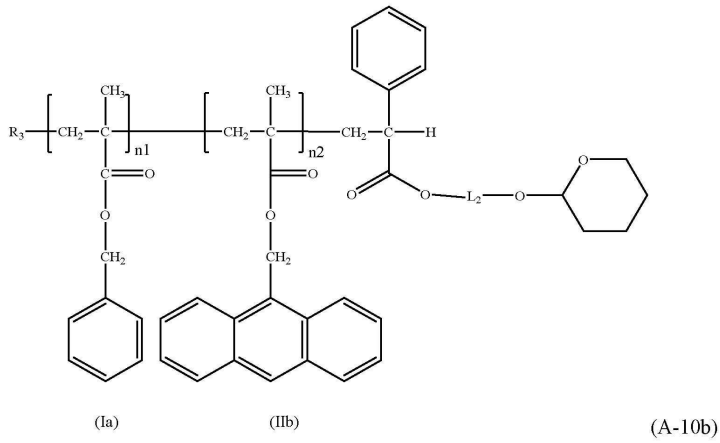
청구항 90

제86항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-10a)를 갖는 것인 공중합체:



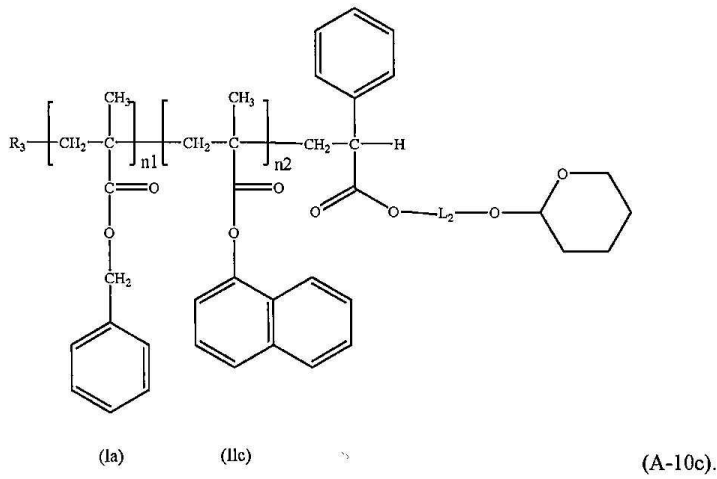
청구항 91

제86항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-10b)를 갖는 것인 공중합체:



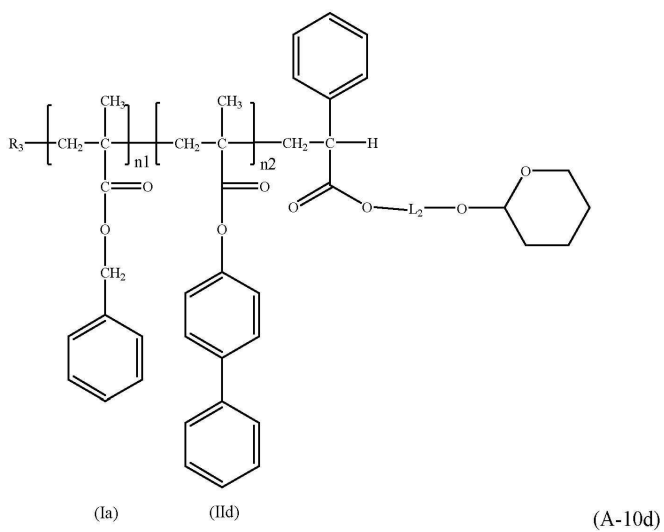
청구항 92

제86항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-10c)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 93

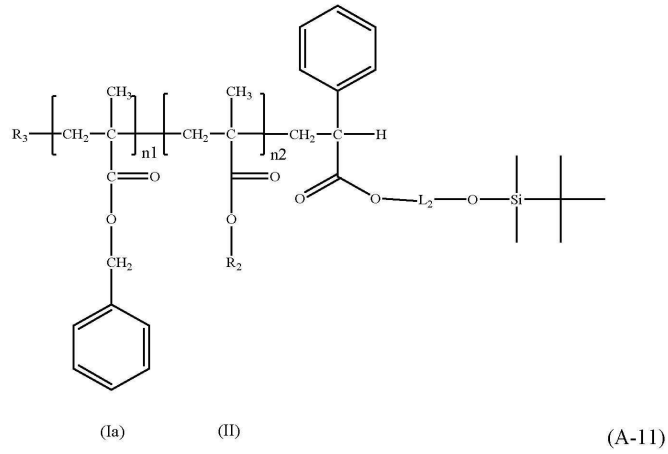
제86항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-10d)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 94

제1항, 제3항 내지 제16항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-

11)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 95

제94항에 있어서, R_2 는 C-1 내지 C-20 선형 알킬인 공중합체.

청구항 96

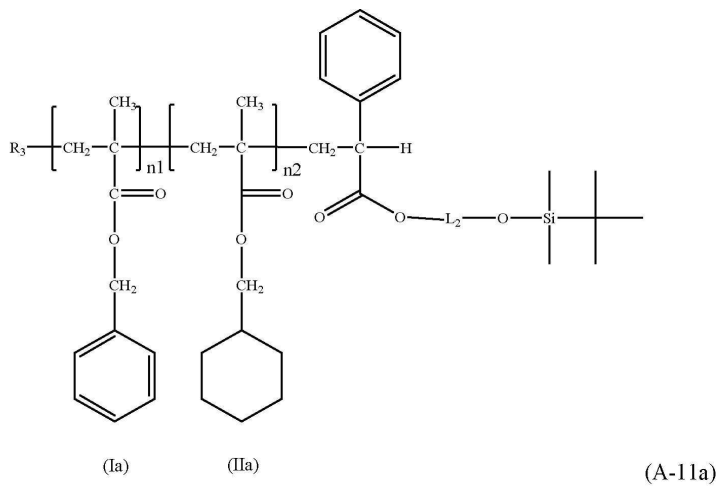
제94항에 있어서, R_2 는 C-3 내지 C-20 분지형 알킬인 공중합체.

청구항 97

제94항에 있어서, R_2 는 C-5 내지 C-20 환형 알킬인 공중합체.

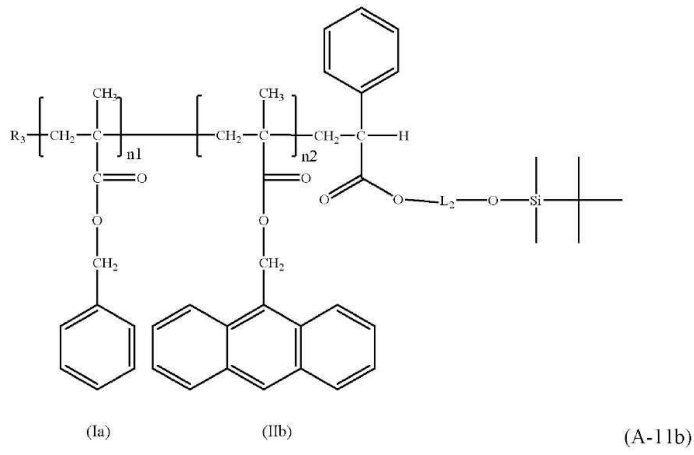
청구항 98

제94항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-11a)를 갖는 것인 공중합체:



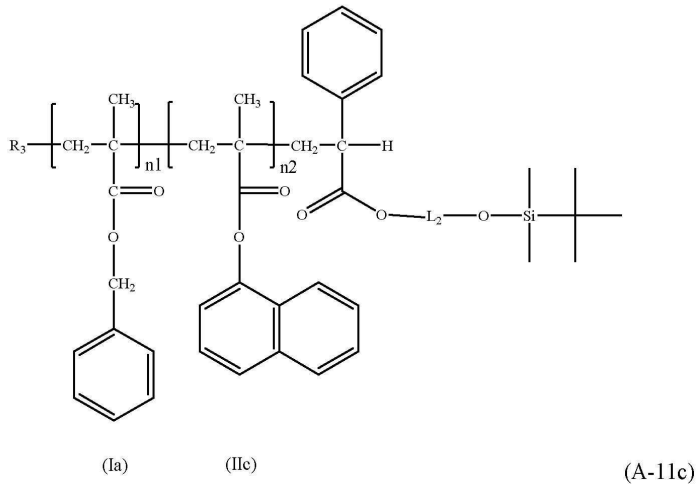
청구항 99

제94항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-11b)를 갖는 것인 공중합체:



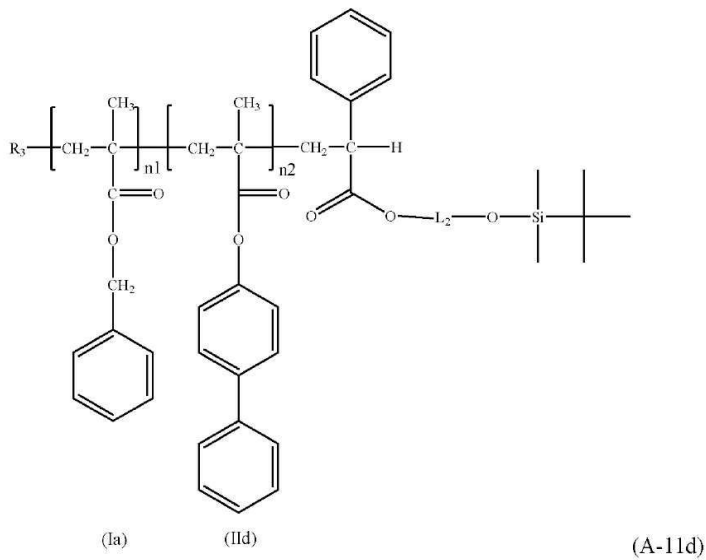
청구항 100

제94항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-11c)를 갖는 것인 공중합체:



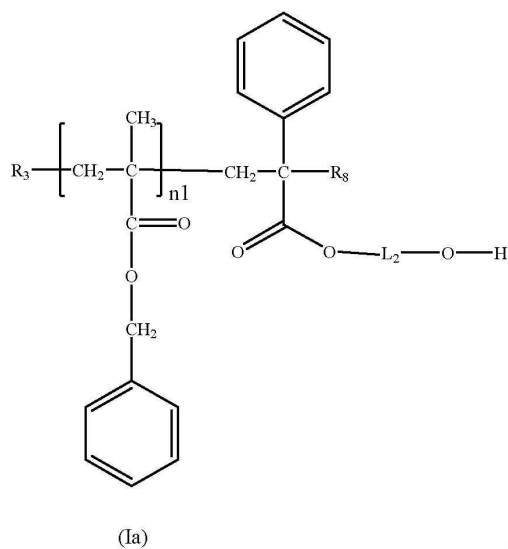
청구항 101

제94항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-11d)를 갖는 것인 공중합체:



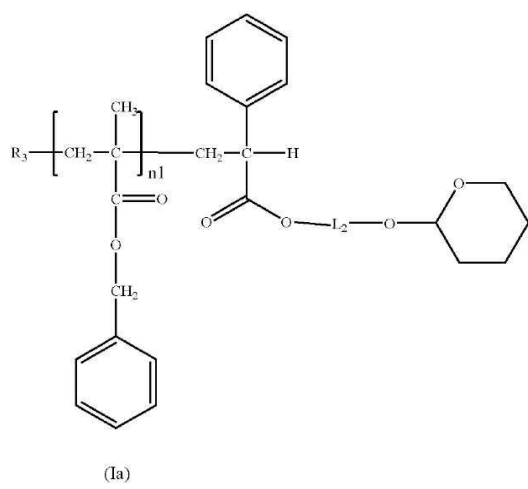
청구항 102

제1항, 제3항, 제4항, 제13항, 제14항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-12)를 갖는 것인 공중합체:



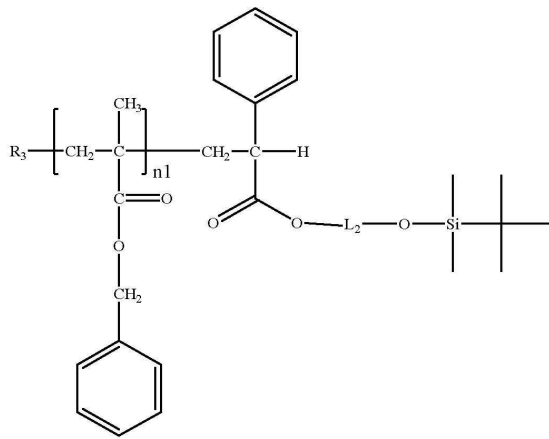
청구항 103

제1항, 제3항, 제4항, 제13항, 제14항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-13)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 104

제1항, 제3항, 제4항, 제13항, 제14항, 및 제64항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-14)를 갖는 것인 공중합체:



(1a)

(A-14)

청구항 105

제1항 내지 제104항 중 어느 한 항에 있어서, 약 500 내지 약 100,000의 M_n 을 갖는 공중합체.

청구항 106

제1항 내지 제105항 중 어느 한 항에 있어서, 약 500 내지 약 20,000의 M_n 을 갖는 공중합체.

청구항 107

제1항 내지 제106항 중 어느 한 항에 있어서, 1.0 내지 약 1.2의 다분산도를 갖는 공중합체.

청구항 108

제1항 내지 제107항 중 어느 한 항에 있어서, 1.0 내지 약 1.1의 다분산도를 갖는 공중합체.

청구항 109

제1항 내지 제108항 중 어느 한 항에 있어서, 1.0 내지 약 1.05의 다분산도를 갖는 공중합체.

청구항 110

제1항 내지 제109항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I) 및 (II)의 반복 단위 둘 다를 포함하며, 상기 구조 (I)의 반복 단위는 구조 (I) 및 (II)의 총 반복 단위의 약 1 몰% 내지 약 60 몰% 범위인 공중합체.

청구항 111

제1항 내지 제110항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I) 및 (II)의 반복 단위 둘 다를 포함하며, 상기 구조 (I)의 반복 단위는 구조 (I) 및 (II)의 총 반복 단위의 약 5 몰% 내지 약 50 몰% 범위인 공중합체.

청구항 112

제1항 내지 제111항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I) 및 (II)의 반복 단위 둘 다를 포함하며, 상기 구조 (I)의 반복 단위는 구조 (I) 및 (II)의 총 반복 단위의 약 7 몰% 내지 약 40 몰% 범위인 공중합체.

청구항 113

제1항 내지 제112항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I) 및 (II)의 반복 단위 둘 다를 포함하며, 상기 구조 (I)의 반복 단위는 구조 (I) 및 (II)의 총 반복 단위의 약 9 몰% 내지 약 40 몰% 범위인 공중합체.

청구항 114

제1항 내지 제113항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I) 및 (II)의 반복 단위 둘 다를 포함하며, 상기 구조 (I)

I)의 반복 단위는 구조 (I) 및 (II)의 총 반복 단위의 약 10 몰% 내지 약 30 몰% 범위인 공중합체.

청구항 115

제1항 내지 제114항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I) 및 (II)의 반복 단위 둘 다를 포함하며, 상기 구조 (I)의 반복 단위는 구조 (I) 및 (II)의 총 반복 단위의 약 10 몰% 내지 약 25 몰% 범위인 공중합체.

청구항 116

제111항 내지 제115항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (I)의 반복 단위는 더 구체적인 구조 (Ia)를 갖는 것인 공중합체.

청구항 117

제111항 내지 제116항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 더 구체적인 구조 (IIa)를 갖는 것인 공중합체.

청구항 118

제111항 내지 제116항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 더 구체적인 구조 (IIb)를 갖는 것인 공중합체.

청구항 119

제111항 내지 제116항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 더 구체적인 구조 (IIc)를 갖는 것인 공중합체.

청구항 120

제111항 내지 제116항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 더 구체적인 구조 (IId)를 갖는 것인 공중합체.

청구항 121

제1항 내지 제120항 중 어느 한 항의 공중합체, 및 유기 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 공중합체로서, 상기 공중합체는 말단기 (III)가 존재하고 R_6 가 H이거나 또는 말단기 (IV)가 존재하고 R_7 이 H인 것인 조성물.

청구항 122

기판 상에 공중합체의 그래프트화된 코팅을 형성하는 방법으로서,

- i) 기판 상에 제121항의 조성물의 코팅을 형성하는 단계,
 - ii) 코팅을 약 90℃ 내지 약 180℃의 온도에서 가열하여 용매를 제거하여 공중합체의 그래프트화된 코팅을 형성하는 단계,
 - iii) 단계 ii)의 그래프트화된 코팅을 약 200℃ 내지 약 250℃로 가열하여 완전 가교되거나 또는 완전 가교 및 그래프트화된 공중합체 코팅을 형성하는 단계
- 를 포함하는 방법.

청구항 123

기판 상에 그래프트화된 중성 층 코팅을 형성하는 방법으로서,

- ia) 기판 상에 제121항의 조성물의 코팅을 형성하는 단계,
 - ii) 코팅을 약 90℃ 내지 약 180℃의 온도에서 가열하여 용매를 제거하여 그래프트화된 코팅을 형성하는 단계,
 - iiia) 단계 ii)의 그래프트화된 코팅을 약 200℃ 내지 약 250℃의 온도에서 가열하여 완전 그래프트화된 중성 층 코팅을 형성하는 단계
- 를 포함하는 방법.

청구항 124

중성 층 코팅 상에 자기 조립 블록 공중합체 코팅을 형성하는 방법으로서,

ij) 제123항에 따른 중성 층 코팅을 형성하는 단계,

iiij) 중성 층 코팅 위에 블록 공중합체를 적용하고 블록 공중합체 코팅의 유도형 자기 조립이 발생할 때까지 어닐링하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 125

이미지 형성에 사용되는 블록 공중합체 코팅의 그래포에피택시, 유도형 자기 조립 방법으로서,

ik) 제123항에 따른 중성 층 코팅을 형성하는 단계,

iiik) 중성 층 코팅 위에 포토레지스트 코팅의 코팅을 제공하여, 포토레지스트 코팅에 패턴을 형성하는 단계,

iiik) 내에칭성 블록 및 고에칭성 블록을 포함하는 블록 공중합체를 포토레지스트 패턴 위에 적용하고 유도형 자기 조립이 발생할 때까지 어닐링하는 단계, 및

ivk) 블록 공중합체를 에칭함으로써, 기관의 공중합체 오버코팅 영역의 고에칭성 블록을 제거하고 동시에 이들 영역에서 선택적으로 기관에 패턴을 형성하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 126

제125항에 있어서, 포토레지스트 코팅 내의 패턴은 e-빔, 광대역, 193 nm 침지 리소그래피, 13.5 nm EUV 리소그래피, 193 nm 딥 UV 리소그래피, 248 nm 딥 UV 리소그래피, 365 nm UV 리소그래피 및 436 nm UV 리소그래피로 구성되는 군으로부터 선택된 이미징 리소그래피에 의해 형성되는 것인 방법.

청구항 127

이미지 형성에 사용되는 블록 공중합체 코팅의 케모에피택시, 유도형 자기 조립 방법으로서,

il) 제123항에 따른 기관 상에 중성 층 코팅을 형성하는 단계,

iiil) 중성 층 코팅 위에 포토레지스트 코팅의 코팅을 제공하여, 포토레지스트 코팅에 패턴을 형성함으로써, 중성 층 코팅이 레지스트에 의해 언커버링되는 영역을 형성하는 단계,

iiil) 언커버링된 중성 층 코팅을 처리하여 이를 제거함으로써, 피닝 영역을 형성하는 단계,

ivl) 포토레지스트를 제거하고, 영향을 받지 않은 중성 층 코팅을 언커버링함으로써, 중성 및 피닝 영역을 함유하는 케모에피택시 패턴을 형성하는 단계,

vil) 중성 층 코팅 위에 내에칭성 블록 및 고에칭성 블록을 포함하는 블록 공중합체를 적용하고 유도형 자기 조립이 발생할 때까지 어닐링하는 단계, 및

vil) 블록 공중합체를 에칭함으로써, 기관의 공중합체 오버코팅 영역의 고에칭성 블록을 제거하고 동시에 이들 영역에서 선택적으로 기관에 패턴을 형성하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 128

제127항에 있어서, 포토레지스트 코팅 내의 패턴은 e-빔, 광대역, 193 nm 침지 리소그래피, 광대역, 13.5 nm EUV 리소그래피, 193 nm 딥 UV 리소그래피, 248 nm 딥 UV 리소그래피, 365 nm UV 리소그래피 및 436 nm UV 리소그래피로 구성되는 군으로부터 선택된 이미징 리소그래피에 의해 형성되는 것인 방법.

청구항 129

기관 상의 그래프트화된 코팅 또는 자기 조립된 코팅을 제조하는 방법에서의, 제1항 내지 제120항 중 어느 한

항에 따른 중합체 또는 제121항에 따른 조성물의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유도형 자기 조립 처리에 사용하기 위한 중성 브러시 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 블록 공중합체의 자기 조립은 나노스케일 정도의 피처의 임계 치수(CD)를 달성할 수 있는 마이크로전자 디바이스의 제조를 위해 점점 적어지는 패턴화된 피처의 생성에 유용한 방법이다. 자기 조립 방법은 콘택트 홀 또는 포스트의 어레이와 같은 반복 피처에 대한 마이크로리소그래피 기술의 해상도 성능을 확장하는 데 바람직하다. 종래의 리소그래피 접근법에서는, 자외(UV) 방사선이 기판 또는 층상 기판 상에 코팅된 포토레지스트층 위로 마스크를 통해 노광하기 위해 사용될 수 있다. 포지티브 또는 네거티브 포토레지스트가 유용하며, 이들은 또한 규소와 같은 내화성 원소를 함유할 수 있어 종래의 집적 회로(IC: integrated circuit) 플라즈마 처리로 건식 현상을 가능하게 한다. 포지티브 포토레지스트에서, 마스크를 통해 투과된 UV 방사선은 포토레지스트에서 광화학 반응을 야기하여 노광된 영역이 현상제 용액에 의해 또는 종래의 IC 플라즈마 처리에 의해 제거되도록 한다. 반대로, 네거티브 포토레지스트에서, 마스크를 통해 투과된 UV 방사선은 방사선에 노광된 영역이 현상제 용액에 의해 또는 종래의 IC 플라즈마 처리에 의해 덜 제거되도록 한다. 이어서, 집적 회로 피처, 예컨대 게이트, 비아 또는 인터커넥트가 기판 또는 층상 기판에 예칭되고, 잔류 포토레지스트가 제거된다. 종래의 리소그래피 노광 공정을 이용하는 경우, 집적 회로 피처의 피처 치수가 제한된다. 또한 패턴 치수에서의 감소는 수차, 초점, 근접 효과, 최소 달성 가능한 노광 파장 및 최대 달성 가능한 개구수와 관련된 제한들로 인해 방사선 노광으로 달성하기가 어렵다. 대규모 집적화에 대한 필요성으로 인해 그 디바이스에서 회로 치수 및 피처의 지속적인 축소가 유도되고 있다. 과거에는, 피처의 최종 해상도가 포토레지스트를 노광하기 위해 사용된 광의 파장에 의존하였는데, 이는 자체 제한들을 갖게 된다. 기판 상의 패턴화된 영역을 이용하는, 블록 공중합체 이미징을 사용하는 그래포에피택시 및 케모에피택시와 같은 유도형 (일명 가이드형) 자기 조립 기법은 CD 변동을 감소시키면서 해상도를 향상시키기 위해 사용된 매우 바람직한 기법이다. 이들 기법은 종래의 UV 리소그래피 기법을 향상시키거나, 또는 EUV, e-빔, 딥 UV 또는 침지 리소그래피를 이용하는 접근법에서 훨씬 더 높은 해상도 및 CD 제어를 가능하게 하는 데 이용될 수 있다. 유도형 자기 조립(directed self-assembly) 블록 공중합체는 내예칭성 공중합체 단위의 블록 및 고예칭성 공중합체 단위의 블록을 포함하며, 기판 상에 코팅, 정렬 및 예칭될 때, 매우 높은 밀도 패턴의 영역을 제공한다.

[0003] 패턴화된 또는 비패턴화된 기판 영역 상에서의, 각각 블록 공중합체 필름의 유도형(가이드형) 또는 비-가이드형 자기 조립의 경우, 전형적으로 이러한 블록 중합체 층의 자기 조립 공정은 중성 층 위에 놓이는 이러한 필름의 어닐링 동안 발생한다. 반도체 기판 위의 이러한 중성 층은 비패턴화된 중성 층일 수 있거나, 또는 케모에피택시 또는 그래포에피택시에서, 이러한 중성 층은 각각 그래포에피택시 또는 케모에피택시 가이드 피처(상기 기술된 UV 리소그래피 기법을 통해 형성된 것)를 함유할 수 있다. 블록 공중합체 필름의 어닐링 동안, 하부의 중성 층은 블록 공중합체 도메인의 나노상 분리를 유도한다. 하나의 예는 하부의 중성 층 표면에 수직인 라멜라 또는 실린더인 형성 상 분리된 도메인이다. 이러한 나노상 분리된 블록 공중합체 도메인은 예칭 공정(예컨대, 플라즈마 예칭)을 통해 기판으로 전사될 수 있는 예비 패턴(예컨대, 라인 앤드 스페이스 L/S)을 형성한다. 그래포에피택시에서 또는 케모에피택시에서, 이러한 가이드 피처는 패턴 수정과 패턴 다중화 둘 다를 지시할 수 있다. 비패턴화된 중성 층의 경우, 이는 예를 들어 L/S 또는 CH의 반복 어레이를 생성한다. 예를 들어, 양쪽 블록이 BCP-공기 계면에서 유사한 표면 에너지를 갖는 폴리(스티렌-b-메틸 메타크릴레이트(P(S-b-MMA)))와 같은 종래의 블록 공중합체에서, 이는 중합체-기판 계면에서 그래프트화되거나 또는 가교 결합되는 비우선적 또는 중성 물질의 층 상에 블록 공중합체를 코팅하여 열적으로 어닐링함으로써 달성될 수 있다.

[0004] 그래포에피택시 유도형 자기 조립 방법에서, 블록 공중합체는 종래의 리소그래피(자외선, 딥 UV, e-빔(전자빔), 극 UV(EUV) 노광원)로 예비 패턴화되어 있는 기판 주위에 자기 조직화되어 라인/스페이스(L/S) 또는 콘택트 홀(CH) 패턴과 같은 반복 토폴로그래픽 피처를 형성한다. L/S 유도형 자기 조립 어레이의 예에서, 블록 공중합체는 예비 패턴화된 라인들 사이의 트렌치에서 상이한 피치들의 평행한 라인-스페이스 패턴을 형성할 수 있는 자기 정렬된 라멜라 영역을 형성할 수 있으며, 이로써 토폴로그래픽 라인들 사이의 트렌치에서 스페이스를 보다 더 미세한 패턴으로 세분화함으로써 패턴 해상도를 향상시키게 된다. 예를 들어, 마이크로상 분리가 가능하며, 그리고 플라즈마 예칭에 대한 저항성이 있는 탄소 농후 블록(예컨대, 스티렌, 또는 Si, Ge, Ti와 같은 일부 다

른 원소를 함유함)과 고 플라즈마 에칭성이거나 제거 가능한 블록을 포함하는 이중블록 공중합체 또는 삼중블록 공중합체가 고해상도 패턴 선명도(pattern definition)를 제공할 수 있다. 고에칭성 블록의 예는 산소가 농후하며, 그리고 내화성 원소를 함유하지 않고 고에칭성인 블록을 형성할 수 있는 단량체, 예컨대 메틸 메타크릴레이트를 포함할 수 있다. 자기 조립 패턴을 정의하는 에칭 공정에 사용되는 플라즈마 에칭 가스는 전형적으로 집적 회로(IC)를 제조하는데 이용되는 공정에 사용되는 것들이다. 이러한 방식으로, 종래의 리소그래피 기법에 의해 정의할 수 있었던 것보다 매우 미세한 패턴이 전형적인 IC 기판에 생성될 수 있고, 이로써 패턴 다중화가 달성될 수 있다. 유사하게, 콘택트 홀과 같은 피처는, 적합한 블록 공중합체가 종래의 리소그래피에 의해 정의된 콘택트 홀 또는 포스트의 어레이 부근에서 유도형 자기 조립에 의해 자체 배열되는 그래포에피택시를 이용함으로써, 보다 조밀하게 이루어질 있으며, 이로써 에칭시 콘택트 홀의 보다 조밀한 어레이를 생성시키는 에칭성 도메인 및 내에칭성 도메인 영역의 보다 조밀한 어레이를 형성하게 된다. 결과적으로, 그래포에피택시는 패턴 수정 및 패턴 다중화 둘 다를 제공하는 가능성을 갖는다.

[0005] 화학적 에피택시, 또는 피닝 화학적 에피택시에서, 블록 공중합체의 자기 조립은 가이드 피처가 유도형 자기 조립 공정을 예측하는 토포그래피를 갖지 않거나, 중요하지 않은 토포그래피(일명 비-가이드형 토포그래피)를 갖는 상이한 화학적 친화성 영역인 표면 상에 형성된다. 예를 들어, 기판의 표면은 종래의 리소그래피(UV, 딥 UV, e빔, EUV)로 패턴화되어 표면 화학이 조사에 의해 개질되어 있는 노광된 영역과 노광되어 있지 않고 화학적 변화를 보이지 않는 영역이 교대하는 라인 앤드 스페이스(L/S) 패턴에서 상이한 화학적 친화성의 표면을 생성할 수 있다. 이러한 영역은 토포그래픽 차이를 제공하지 않지만, 블록 공중합체 세그먼트의 자기 조립을 유도하는 표면 화학적 차이 또는 피닝을 제공한다. 구체적으로, 블록 세그먼트가 내에칭성 반복 단위(예컨대, 스티렌 반복 단위)와 신속한 에칭성 반복 단위(예컨대, 메틸 메타크릴레이트 반복 단위)를 함유하는 블록 공중합체의 유도형 자기 조립은 패턴 위에 내에칭성 블록 세그먼트와 고에칭성 블록 세그먼트의 정확한 배치를 허용할 것이다. 이 기법은 이들 블록 공중합체의 정확한 배치 및 플라즈마 또는 습식 에칭 공정 후 기판으로의 패턴의 후속하는 패턴 전사를 허용한다. 화학적 에피택시는 화학적 차이에서의 변화에 의해 미세 조정될 수 있어 라인 에지 러프니스 및 CD 제어의 개선을 돕고 이로써 패턴 수정을 허용하게 된다는 장점을 갖는다. 반복 콘택트 홀(CH) 어레이와 같은 다른 유형의 패턴도 또한 케모에피택시를 이용하여 패턴 수정될 수 있다.

[0006] 이러한 중성 층은 유도형 자기 조립에서 이용되는 블록 공중합체의 블록 세그먼트 중 어느 쪽에도 친화성을 갖지 않는 기판 또는 처리된 기판의 표면 상의 층이다. 블록 공중합체의 유도형 자기 조립의 그래포에피택시 방법에서, 중성 층은 기판에 대해 내에칭성 블록 중합체 세그먼트 및 고에칭성 블록 중합체 세그먼트의 적절한 배치로 이어지는 유도형 자기 조립을 위한 블록 중합체 세그먼트의 적절한 배치 또는 배향을 허용하기 때문에 유용하다. 예를 들어, 종래의 방사선 리소그래피에 의해 정의되어 있는 라인 앤드 스페이스 피처를 함유하는 표면에서, 중성 층은 블록 세그먼트가 기판 표면에 대하여 수직 배향되도록 블록 세그먼트가 배향되는 것을 허용하며, 그 배향은 종래의 리소그래피에 의해 정의된 라인들 사이의 길이와 관련된 블록 공중합체 내의 블록 세그먼트의 길이에 따른 패턴 수정 및 패턴 다중화 둘 다에 이상적이다. 기판이 블록 세그먼트 중 하나와 너무 강하게 상호작용하는 경우, 이는 세그먼트와 기판 사이의 접촉 표면을 최대화하기 위해 세그먼트가 그 표면 상에 평평하게 놓이도록 할 것이며; 이러한 표면은 종래의 리소그래피를 통해 생성된 피처를 기반으로 패턴 수정 또는 패턴 다중화를 달성하는 데 이용될 수 있는 바람직한 수직 정렬을 교란시킬 것이다. 블록 공중합체의 한 블록과 강하게 상호작용하도록 하고 중성 층으로 코팅된 표면의 나머지 부분을 남기는 기판의 선택된 작은 영역 또는 피닝의 변형은 블록 공중합체의 도메인을 원하는 방향으로 강제 정렬시키는 데 유용할 수 있으며, 이는 패턴 다중화에 이용되는 피닝된 케모에피택시 또는 그래포에피택시의 기초이다. 그 피닝 영역은 예를 들어 스티렌과 메틸 메타크릴레이트의 블록 공중합체 내의 폴리메틸 메타크릴레이트 블록 세그먼트와 같은 극성 블록 공중합체 세그먼트에 대해 보다 큰 친화성을 갖는 친수성일 수 있는 영역일 수 있거나, 또는 대안적으로 예를 들어 스티렌과 메틸 메타크릴레이트의 블록 공중합체 내의 폴리스티렌 블록 세그먼트에 대해 보다 큰 친화성을 갖는 소수성일 수 있는 피닝 영역일 수 있다.

[0007] 반응성 사슬 말단 작용성을 지닌 스티렌과 메틸 메타크릴레이트의 50/50 블록 공중합체(PS-b-PMMA), 전형적으로 스티렌과 메틸 메타크릴레이트의 50/50 랜덤 공중합체(PS-r-PMMA)를 이용하는 DSA LiNe 유동(Liu-Nealey flow) 공정의 경우, 라디칼 중합에 의해 제조된 것이 사용된다. 이러한 유형의 공중합체가 라디칼 중합 방법에 의해 제조되기 때문에, 이는 결과적으로 높은 다분산도(PDI- 1.6-1.8)를 지닌 공중합체를 얻게 되고 이로써 불량한 균일성을 지닌 그래프트화된 중성 층을 형성하게 된다. 음이온 중합에 의해 제조된 PS-b-PMMA를 기반으로 하는 중성 브러시도 또한 공지되어 있지만, 이러한 물질은 용이하게 조정할 수 없는 소수성을 갖는다. 또한, 라디칼 중합에 의해 제조되고, 그래프트화 가능한 말단기가 없으며, 높은 다분산도를 갖는 알킬 또는 아릴 메타크릴레이트, 예컨대 벤질 메타크릴레이트를 기반으로 하는 중합체 및 공중합체가 공지되어 있긴 하지만, DSA 적

용에서는 반응성 말단기와 좁은 다분산도를 지닌 이러한 중합체가 필요하다. 이러한 물질은 잠재적으로 균일한 중성 층을 형성할 수 있을 뿐만 아니라, 알킬 대 아릴 메타크릴레이트 반복 단위의 비율을 다양하게 함으로써 용이하게 그의 소수성을 미세하게 조정할 수 있기 때문에 필요하다. 이러한 조정 가능한 물질은 DSA LiNe 유동 공정에서 중성 층 균일성의 결여 문제를 해결할 뿐만 아니라 또한 PS-*r*-MMA-OH 또는 PS-*b*-MMA-OH와 같은 종래의 중성 브러시보다 훨씬 더 효율적으로 DSA 가이드 패턴 중단을 놓치는 문제를 방지할 것이다.

발명의 내용

[0008] 도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 개시제 부가물로서 sec-BuLi와 히드록시 보호된 디페닐에틸렌의 것을 사용하여 얻어질 수 있는 대표적인 공중합체를 나타낸 것이다.

[0010] 도 2는 sec-BuLi 1,1-디페닐에텐의 부가물로 개시함으로써 수득될 수 있지만, 보호된 2-히드록시에틸 2-페닐아크릴레이트에 의해 캡핑되고 종결된 공중합체를 나타낸 것이다.

[0011] 도 3은 A) P(BnMA-*r*-BPMA_{25%})-OH 상의 PS-*b*-PMMA(Mn: 13K, 브러시 FT: 4.2 nm ± 0.3, WCA: 81.0 ± 2.3), B) P(BnMA-*r*-CHMA_{25%})-OH 상의 PS-*b*-PMMA(Mn: 23K, 브러시 FT: 3.8 nm ± 0.3, WCA: 79.4 ± 0.5), C) P(BnMA-*r*-AMMA_{20%}-OH) 상의 PS-*b*-PMMA(Mn: ~ 7.0K, 브러시 FT: 7.9 nm ± 0.3, WCA: 80.8 ± 0.5)를 사용하는 규소 웨이퍼 상의 각각의 지문 패턴의 1FOV SEM 이미지를 나타낸 것이다. 공정 조건: Si 웨이퍼, 코트 NLD, 200°C/30 min/N₂(중합체 A, B, 및 C, 230°C), 15 min 톨루엔 침지, N₂ 송풍 건조, PME-7167 Ctg65: L₀ = 48 nm, FT = 50 nm, 270°C/1 h(N₂).

[0012] 발명의 개요

[0013] 본 발명의 한 양태는, 신규한 그래프트화 가능한 공중합체로서, 벤질 메타크릴레이트 및 그의 유도체와 같은 반복 단위를 갖는 알킬 또는 아릴 치환된 메타크릴레이트 단량체의 조성에 따라, 이것이 PS-*b*-PMMA 블록 공중합체와 같은 블록 공중합체에서 극성 또는 비중합체 블록 공중합체 세그먼트와 상호작용하는 방식에 있어서, 친수성 또는 소수성 강화 쪽으로 그의 중성을 조정할 수 있는 것인 신규한 그래프트화 가능한 공중합체이다. 이러한 중합체에 대한 한가지 접근법은 개시제 부가물로서 sec-BuLi와 새로운 히드록시 보호된 디페닐에틸렌의 것을 사용하여 (알킬 또는 아릴) 메타크릴레이트를 개시함으로써 PS-*b*-PMMA 유형 이중 블록 또는 다중 블록 공중합체와 같은 블록 공중합체의 수직 조립을 위한 낮은 다분산도를 갖는 잘 정의된 예비 결정된 분자량 브러시를 형성하는 것이다. 본 발명에서 또다른 접근법은 표준 알킬 리튬 개시제를 사용하지만 리빙 중합체 사슬을 보호된 2-히드록시에틸 2-페닐아크릴레이트와 같은 보호된 히드록시알킬 2-아릴아크릴레이트로 종결함으로써, 또한 마찬가지로 낮은 다분산도를 갖는 잘 정의된 예비 결정된 분자량 브러시를 형성하는 것이다.

[0014] 이러한 음이온 공중합 중 하나를 이용하면, 이러한 메타크릴레이트의 상이한 조성은 친수성 또는 소수성을 조정하여 DSA에서 적합한 적용 요건을 위한 중성에서의 미묘한 변화를 유도할 수 있다. 도 1 및 도 2는 이러한 물질의 대표적인 구체적인 예를 나타낸 것이다. 여기서, 도 1은 개시제 부가물로서 sec-BuLi와 히드록시 보호된 디페닐에틸렌의 것을 사용하여 수득될 수 있는 대표적인 공중합체를 나타낸 것이다. 도 2는 sec-BuLi와 1,1-디페닐에텐의 부가물에 의한 개시에 의해 수득될 수 있지만 보호된 2-히드록시에틸 2-페닐아크릴레이트에 의해 캡핑되고 종결되는 공중합체를 나타낸 것이다.

[0015] 그 양태 중 하나에서, 본 발명은 하기를 포함하는 랜덤 공중합체를 기술한다:

[0016] · 구조 (I)의 반복 단위, 여기서 R_{m1}은 C-1 내지 C-8 알킬이고, R₁은 구조 (V)의 벤질 함유 모이어티이며, R_{benz}는 H, C-1 내지 C-4 알킬, 및 C-1 내지 C-4 알콕시로부터 개별적으로 선택된 치환기이고, L₃은 C-1 내지 C-4 알킬렌이며, "*"는 이 반복 단위에 대한 이 치환기의 결합점을 나타내고, n₁은 공중합체 내의 이 반복 단위의 수를 나타내며, 추가로 이 반복 단위의 몰%는 약 40 몰% 내지 약 100 몰%이다;

[0017] · 구조 (II)의 반복 단위, 여기서 R_{m2}는 C-1 내지 C-8 알킬이고, R₂는 C-1 내지 C-20 선형 알킬, C-3 내지 C-20 분지형 알킬, 및 C-5 내지 C-20 환형 알킬로부터 선택된 모이어티, 구조 (VI)의 시클로헥실알킬렌 모이어티, 구조 (VII)의 안트라세닐알킬렌 모이어티, 구조 (VIII)의 나프탈레닐알킬렌 모이어티, 및 구조 (VIV)의 비페닐 모이어티이며, L₄ 및 L₅는 C-1 내지 C-4 알킬렌으로부터 각기 독립적으로 선택되고, L₆ 및 L₇은 직접 원자가 결

합 또는 C-1 내지 C-4 알킬렌 모이어티로부터 각기 독립적으로 선택되며, R_{cycl} , R_{anth} , R_{naph} , R_{biph} 는 H, C-1 내지 C-4 알킬, 및 C-1 내지 C-4 알콕시로부터 각기 개별적으로 선택된 치환기이고, n_2 는 공중합체 내의 이 반복 단위의 수를 나타내며, 또한 이 반복 단위의 몰%는 약 0 몰% 내지 약 60 몰%이고, 추가로 상기 구조 (I) 및 (II)의 반복 단위의 공중합체 내의 반복 단위의 총 몰%는 100몰%이다;

[0018]

· 2개의 말단기 R_3 및 R_4 , 여기서

[0019]

o 말단기 R_3 은 음이온 개시제로부터 유도되며, 구조 (IIIa)의 모이어티이거나 또는 구조 (III)의 모이어티이고, 여기서 L_1 은 C-1 내지 C-8 알킬렌이며, R_5 은 H, 아세탈 보호기, 또는 트리알킬실릴 보호기이고, R_6 은 C-1 내지 C-8 알킬이며, R_{e1} 및 R_{e2} 는 H, C-1 내지 C-8 알킬, 및 C-1 내지 C-8 알콕시로부터 개별적으로 선택되고, "*"는 상기 구조 (A)의 공중합체에 대한 이 말단기의 결합점을 나타내고,

[0020]

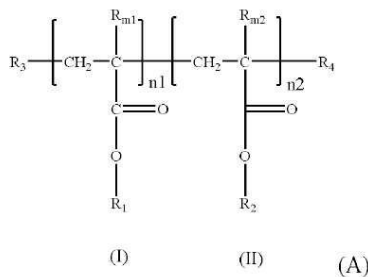
o 말단기 R_4 는 음이온 중합의 종료로부터 유도되는 모이어티이며, R_4 는 H, C-1 내지 C-8 알킬, C-1 내지 C-8 알킬카르보닐(알킬-C(=O)-), C-1 내지 C-8 트리알킬실릴((알킬)₃Si), C-1 내지 C-8 디알킬실릴((알킬)₂HSi), C-1 내지 C-8 모노알킬실릴-((알킬)H₂Si-), 실란(-H₃Si-), 및 벤질 모이어티로 구성되는 군으로부터 선택되거나, 또는 구조 (IV)의 모이어티이며, 여기서 L_2 는 C-2 내지 C-8 알킬렌이고, R_7 은 H, 아세탈 보호기, 또는 트리알킬실릴 보호기이고, R_8 은 H, C-1 내지 C-8 알킬, C-1 내지 C-8 알킬카르보닐(알킬-C(=O)-), C-1 내지 C-8 트리알킬실릴((알킬)₃Si), C-1 내지 C-8 디알킬실릴((알킬)₂HSi), C-1 내지 C-8 모노알킬실릴-((알킬)H₂Si-), 실란(-H₃Si-), 및 벤질 모이어티로 구성되는 군으로부터 선택되며, R_{e3} 은 H, C-1 내지 C-8 알킬, 및 C-1 내지 C-8 알콕시로부터 선택되고, "*"는 상기 구조 (A)의 공중합체에 대한 말단기의 결합점을 나타내고, 추가로, 여기서

[0021]

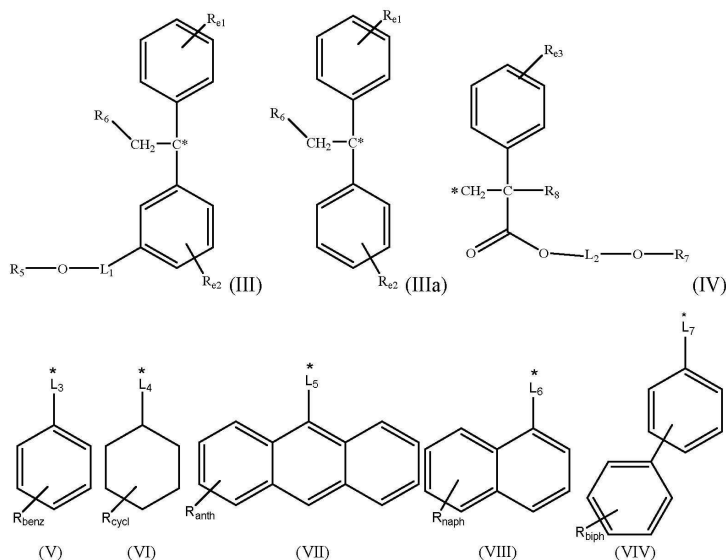
o R_3 및 R_4 둘 다는 동시에 구조 (III)의 모이어티, 및 구조 (IV)의 모이어티로부터 각각 선택될 수 없으며,

[0022]

o R_3 은 구조 (III)의 모이어티이거나 또는 R_4 는 구조 (IV)의 모이어티이다:



[0023]



[0024]

본 발명의 또 다른 양태는 구조 (A)의 본 발명의 중합체 및 유기 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이며, 여

[0025]

기서 상기 공중합체는 말단기 (III)가 존재하고 R₅가 H이거나, 또는 말단기 (IV)가 존재하고 R₇이 H인 것이다.

[0026] 본 발명의 또 다른 양태는 기관 상에 구조 (A)의 공중합체를 포함하는 상기 본 발명의 조성물을 그래프트화하고 이 그래프트화된 층을 증성 층으로서 유도형 자기 조립(DSA) 처리에서 사용하는 공정이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 발명의 상세한 설명

[0028] 전술한 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명 둘 다는 예시적이고 설명적인 것이며, 청구된 바와 같은 주제를 제한하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 본 출원에서, 달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 단수의 사용은 복수를 포함하고, 단어 "a" 또는 "an"은 "적어도 하나"를 의미하고, "또는"의 사용은 "및/또는"을 의미한다. 또한, 용어 "포함하는(including, comprising)"뿐만 아니라 "포함한다(includes, comprises)" 및 "포함된(comprised, included)"과 같은 다른 형태의 사용은 제한적이지 않다. 또한, "요소(element)" 또는 "성분(component)"과 같은 용어는, 달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 하나의 단위를 포함하는 요소 및 성분과 하나 초과와 단위를 포함하는 요소 또는 성분 둘 다를 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 달리 지시되어 있지 않는 한, 접속사 "및"은 포괄적인 것으로 의도되고 접속사 "또는"은 배타적인 것으로 의도되지 않는다. 예를 들어, 문구 "또는, 대안적으로"는 배타적인 것으로 의도된다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 단일 요소를 사용하는 것을 포함하는 전술한 요소들의 임의의 조합을 지칭한다.

[0029] 용어 "C-1 내지 C-4 알킬"은 메틸 및 C-2 내지 C-4 선형 알킬 및 C-3 내지 C-4 분지형 알킬 모이어티를 포함하고, 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). 마찬가지로, 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 시클로알킬(예컨대, 시클로펜틸, 시클로헥실 등) 또는 C-5-C-8 알킬렌시클로알킬(예컨대, -CH₂-시클로헥실, CH₂-CH₂-시클로펜틸 등)을 포함한다.

[0030] 용어 "C-2 내지 C-5 알킬렌"은 C-2 내지 C-5 선형 알킬렌 모이어티(예컨대, 에틸렌, 프로필렌 등) 및 C-3 내지 C-5 분지형 알킬렌 모이어티(예컨대, -CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-, 등)을 포함한다.

[0031] 본원에 기술된 본 발명의 조성물에서 성분으로서 유용한 스티렌 및 알킬 2-메틸렌알카노에이트 유도 반복 단위 모이어티의 이중블록 및 삼중블록 공중합체는 다양한 방법, 예컨대 음이온 중합, 원자 이동 라디칼 중합(ATRP), 가역적 부가-단편화 사슬 이동(RAFT) 중합, 리빙 라디칼 중합 등에 의해 제조될 수 있다(Macromolecules 2019, 52, 2987-2994; Macromol. Rapid Commun. 2018, 39, 1800479; A. Deiter Shluter *et al* Synthesis of Polymers, 2014, Volume 1, p315; Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2014, Vol 7, p 625.).

[0032] 랜덤 공중합체 폴리(스티렌-코-메틸 메타크릴레이트)는 "P(S-co-MMA)"로서 약칭되고, 이 물질의 올리고머 버전은 올리고(S-co-MMA)로서 약칭된다. 마찬가지로, 블록 공중합체 폴리(스티렌-블록-메틸 메타크릴레이트)는 P(S-b-MMA)로서 약칭되는 한편, 이 물질의 올리고머는 올리고(S-b-MMA)로서 약칭된다. 올리고머 올리고(스티렌-코-p-옥틸스티렌)-블록-(메틸 메타크릴레이트-코-디(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 메타크릴레이트)는 동일한 약어를 사용하여 블록 공중합체 요소, 특히 올리고(S-co-p-OS)-b-P(MMA-co-DEGMEMA)를 랜덤으로 나타낸 것이며, 여기서 S=스티렌, p-OS=파라-옥틸스티렌, MMA=메타크릴레이트, DEGMEMA=디(에틸렌 글리콜)메틸 에테르 메타크릴레이트는 2개의 블록이 랜덤 공중합체인 이러한 블록 공중합체 내의 반복 단위를 나타낸 것이다.

[0033] FOV는 SEM 도면에 대한 하향식 주사 전자 현미경 사진(SEM)에서 "시야(field of view)"의 약어이다. 이러한 적용에서 "L/S"는 "라인 앤드 스페이스" 리소그래피 피처의 약어이다.

[0034] PGMEA 및 PGME는 각각 1-메톡시프로판-2-일 아세테이트 및 1-메톡시프로판-2-올의 약어이다.

[0035] 본원에서 사용된 섹션 제목은 조직적인 목적을 위한 것이며 기술된 주제를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 특허, 특허 출원, 기사, 서적 및 논문(이에 국한되는 것은 아님)을 포함하는 본 출원에 인용된 모든 문서 또는 문서의 부분은 어떠한 목적으로든 그의 전체가 명시적으로 본원에 참고로 인용된다. 인용된 참고 문헌 및 유사 자료 중 하나 이상이 본 출원에서의 용어의 정의와 모순되는 방식으로 용어를 정의하는 경우, 본 출원이 우선한다.

[0036] 달리 지시되어 있지 않는 한, "알킬"은 선형, 분지형(예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, tert-부틸 등)

또는 환형(예컨대, 시클로헥실, 시클로프로필, 시클로펜틸 등), 다중 환형(예컨대, 노르보르닐, 아다만틸 등)일 수 있는 탄화수소기를 지칭한다. 이들 알킬 모이어티는 하기 기술된 바와 같이 치환 또는 비치환될 수 있다. 용어 "알킬"은 C-1 내지 C-8 탄소를 갖는 이러한 모이어티를 지칭한다. 구조적 이유로 선형 알킬은 C-1으로 시작하는 한편, 분지형 알킬 및 환형 알킬은 C-3로 시작하고, 다중 환형 알킬은 C-5로 시작하는 것으로 이해된다. 게다가, 추가로 알킬옥시 및 퍼플루오로알킬과 같은 하기 기술된 알킬로부터 유도된 모이어티는, 달리 지시되어 있지 않는 한, 동일한 탄소수 범위를 갖는 것으로 이해된다. 알킬기의 길이가 상기 기술된 것과 다르게 명시되는 경우, 상기 기술된 알킬의 정의는 상기 기술된 바와 같은 모든 유형의 알킬 모이어티를 포함하는 것과 관련하여 여전히 유효하고, 주어진 유형의 알킬기에 대한 최소 탄소수에 관한 구조적 고려가 여전히 적용된다.

[0037] 알킬옥시(일명 알콕시)는 옥시(-O-) 모이어티를 통해 결합된 알킬기(예컨대, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 1,2-이소프로폭시, 시클로펜틸옥시, 시클로헥실옥시 등)를 지칭한다. 이들 알킬옥시 모이어티는 하기 기술된 바와 같이 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0038] 할로 또는 할라이드는 하나의 결합에 의해 유기 모이어티에 연결된 할로젠, F, Cl, Br 또는 I를 지칭한다.

[0039] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 락톤은 모노락톤(예컨대, 카프로락톤) 및 디락톤(예컨대, 락티드) 둘 다를 포함한다.

[0040] 할로알킬은, 적어도 하나의 수소가, 하나 초과와 할로 모이어티가 존재하는 경우, F, Cl, Br, I 또는 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된 할라이드에 의해 치환되어 있는 상기 정의된 바와 같은 선형, 환형 또는 분지형 포화 알킬기를 지칭한다. 플루오로알킬은 이들 모이어티의 특정한 하위 군이다.

[0041] 퍼플루오로알킬은 수소가 모두 불소에 의해 치환되어 있는 상기 정의된 바와 같은 선형, 환형 또는 분지형 포화 알킬기를 지칭한다(예컨대, 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸, 프리플루오로이소프로필, 퍼플루오로시클로헥실 등).

[0042] 용어 "히드록실 보호된 디페닐에틸렌"은 방향족 고리 중 적어도 하나 상에 C-1 내지 C-8 알킬렌 히드록시 모이어티(-알킬렌-OH)에 의해 유도체화된 디페닐에틸렌을 지칭하며, 여기서 히드록시 모이어티는 알킬 알칼리(예컨대 sec-BuLi)에 의해 절단되지 않는 아세탈(예컨대, THP 보호기) 또는 트리알킬실릴 보호기 모이어티(예컨대 -Si(CH₃)₂-tertBu)와 같은 보호기(-알킬렌-O-보호기)에 의해 작용화되며, 알킬 알칼리(예컨대 sec-BuLi)와 히드록시 보호된 디페닐에틸렌의 개시제 부가물의 형성을 가능하게 한다.

[0043] 구조 (A)의 공중합체

[0044] 그의 양태 중 하나에서, 본 발명은 하기를 포함하는 구조 (A)의 랜덤 공중합체를 기술한다:

[0045] · 구조 (I)의 반복 단위, 여기서 R_{m1}은 C-1 내지 C-8 알킬이고, R₁은 구조 (V)의 벤질 함유 모이어티이며, R_{benz}는 H, C-1 내지 C-4 알킬, 및 C-1 내지 C-4 알콕시로부터 개별적으로 선택된 치환기이고, L₃은 C-1 내지 C-4 알킬렌이며, "*"는 이 반복 단위에 대한 이 치환기의 결합점을 나타내고, n₁은 공중합체 내의 이 반복 단위의 수를 나타내며, 추가로 이 반복 단위의 몰%는 약 40 몰% 내지 약 100 몰%이다;

[0046] · 구조 (II)의 반복 단위, 여기서 R_{m2}는 C-1 내지 C-8 알킬이고, R₂는 C-1 내지 C-20 선형 알킬, C-3 내지 C-20 분지형 알킬, 및 C-5 내지 C-20 환형 알킬로부터 선택된 모이어티, 구조 (VI)의 시클로헥실알킬렌 모이어티, 구조 (VII)의 안트라세닐알킬렌 모이어티, 구조 (VIII)의 나프탈레닐알킬렌 모이어티, 및 구조 (VIV)의 비페닐 모이어티이며, L₄ 및 L₅는 C-1 내지 C-4 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되고, L₆ 및 L₇는 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-4 알킬렌 모이어티로부터 독립적으로 선택되며, R_{cycl}, R_{anth}, R_{naph}, R_{biph}는 H, C-1 내지 C-4 알킬, 및 C-1 내지 C-4 알콕시로부터 개별적으로 선택된 치환기이고, n₂는 공중합체 내의 이 반복 단위의 수를 나타내며, 추가로 이 반복 단위의 몰%는 약 0 몰% 내지 약 60 몰%이고, 추가로 상기 구조 (I) 및 (II)의 반복 단위의 공중합체 내의 반복 단위의 총 몰%는 100몰%이다;

[0047] · 2개의 말단기 R₃ 및 R₄, 여기서

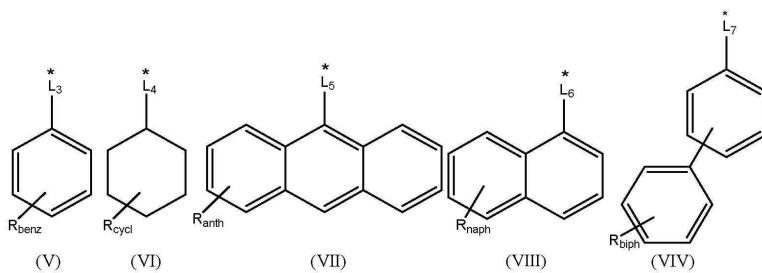
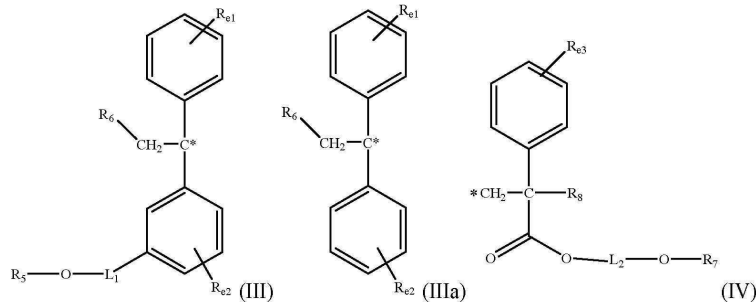
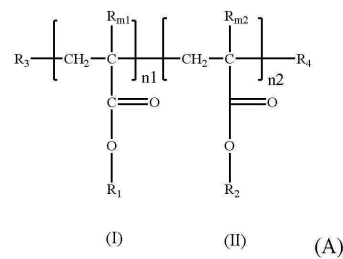
[0048] o 말단기 R₃은 음이온 개시제로부터 유도되며, 구조 (IIIa)의 모이어티이거나 또는 구조 (III)의 모이어티이고, 여기서 L₁은 C-1 내지 C-8 알킬렌이며, R₅는 H, 아세탈 보호기, 또는 트리알킬실릴 보호기이고,

R₆은 C-1 내지 C-8 알킬이며, R_{e1} 및 R_{e2}는 H, C-1 내지 C-8 알킬, 및 C-1 내지 C-8 알콕시로부터 개별적으로 선택되고, "*"는 상기 구조 (A)의 공중합체에 대한 이 말단기의 결합점을 나타내고,

[0049] o 말단기 R₄는 음이온 중합의 종료로부터 유도된 모이어티이며, R₄는 H, C-1 내지 C-8 알킬, C-1 내지 C-8 알킬카르보닐(알킬-C(=O)-), C-1 내지 C-8 트리알킬실릴((알킬)₃Si), C-1 내지 C-8 디알킬실릴((알킬)₂HSi), C-1 내지 C-8 모노알킬실릴-((알킬)H₂Si-), 실란(-H₃Si-), 및 벤질 모이어티로 구성되는 군으로부터 선택되거나, 또는 구조 (IV)의 모이어티이며, L₂는 C-2 내지 C-8 알킬렌이고, R₇은 H, 아세탈 보호기, 또는 트리알킬실릴 보호기이고, R₈은 H, C-1 내지 C-8 알킬, C-1 내지 C-8 알킬카르보닐(알킬-C(=O)-), C-1 내지 C-8 트리알킬실릴((알킬)₃Si), C-1 내지 C-8 디알킬실릴((알킬)₂HSi), C-1 내지 C-8 모노알킬실릴-((알킬)H₂Si-), 실란(-H₃Si-), 및 벤질 모이어티로 구성되는 군으로부터 선택되며, R_{e3}은 H, C-1 내지 C-8 알킬, 및 C-1 내지 C-8 알콕시로부터 선택되고, "*"는 상기 구조 (A)의 공중합체에 대한 말단 기의 결합점을 나타내고, 추가로, 여기서

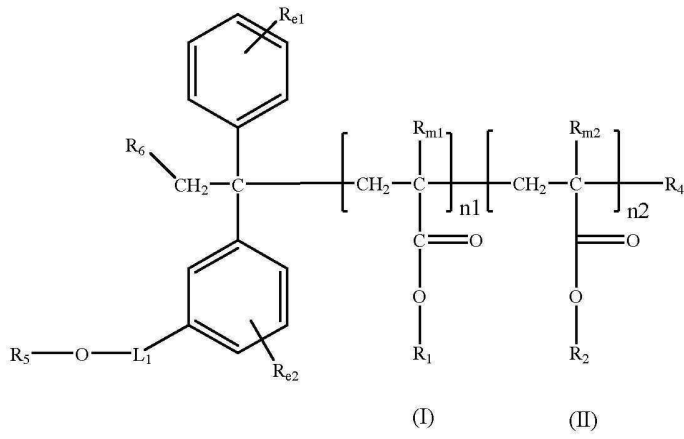
[0050] o R₃ 및 R₄ 둘 다는 동시에 구조 (III)의 모이어티, 및 구조 (IV)의 모이어티로부터 각각 선택될 수 없으며,

[0051] o R₃은 구조 (III)의 모이어티이거나 또는 R₄는 구조 (IV)의 모이어티이다:

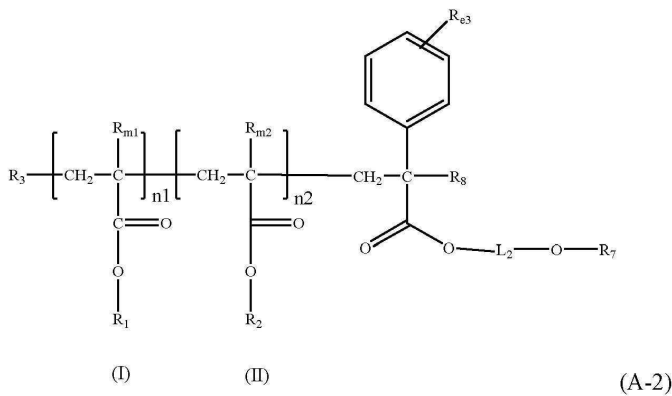


[0053]

[0054] 구조 (A)의 본 발명의 공중합체의 또 다른 양태는 구조 (A-1)를 갖는 경우이며, 여기서 R₄는 H, C-1 내지 C-8 알킬, C-1 내지 C-8 알킬카르보닐(알킬-C(=O)-), C-1 내지 C-8 트리알킬실릴((알킬)₃Si), C-1 내지 C-8 디알킬실릴((알킬)₂HSi), C-1 내지 C-8 모노알킬실릴-((알킬)H₂Si-), 실란(-H₃Si-), 및 벤질 모이어티로 구성되는 군으로부터 선택된다:



본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태는 구조 (A-2)를 갖는 경우이며, 여기서 R_8 은 H, C-1 내지 C-8 알킬, C-1 내지 C-8 알킬카르보닐(알킬-C(=O)-), C-1 내지 C-8 트리알킬실릴((알킬)₃Si), C-1 내지 C-8 디알킬실릴((알킬)₂HSi), C-1 내지 C-8 모노알킬실릴((알킬)H₂Si-), 실란(-H₃Si-), 및 벤질 모이어티로 구성되는 군으로부터 선택된다:



본원에 기술된 본 발명의 공중합체의 또 다른 양태는 상기 구조 (I)의 반복 단위가 반복 단위의 100 몰%이고, 상기 구조 (II)의 반복 단위가 0 몰%인 것이다.

본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 상기 구조 (II)의 반복 단위가 존재한다. 본 실시양태의 일 양태에서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 R_2 가 C-1 내지 C-20 선형 알킬인 것이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 R_2 가 C-3 내지 C-20 분지형 알킬인 것이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 R_2 가 C-5 내지 C-20 환형 알킬인 것이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 R_2 가 구조 (VI)의 시클로헥실알킬렌 모이어티인 것이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 R_2 가 구조 (VII)의 안트라세닐알킬렌 모이어티인 것이다. 여전히 또 다른 양태에서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 R_2 가 구조 (VIII)의 나프탈레닐알킬렌 모이어티인 것이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에 있어서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 R_2 가 구조 (IV)의 비페닐 모이어티인 것이다.

본원에 기술된 본 발명의 공중합체의 또 다른 양태는 R_{m1} 이 C-1 내지 C-4 알킬인 것이다.

본원에 기술된 본 발명의 공중합체의 또 다른 양태는 R_{m1} 이 메틸인 것이다.

본원에 기술된 본 발명의 공중합체의 또 다른 양태는 R_{m2} 가 C-1 내지 C-4 알킬인 것이다.

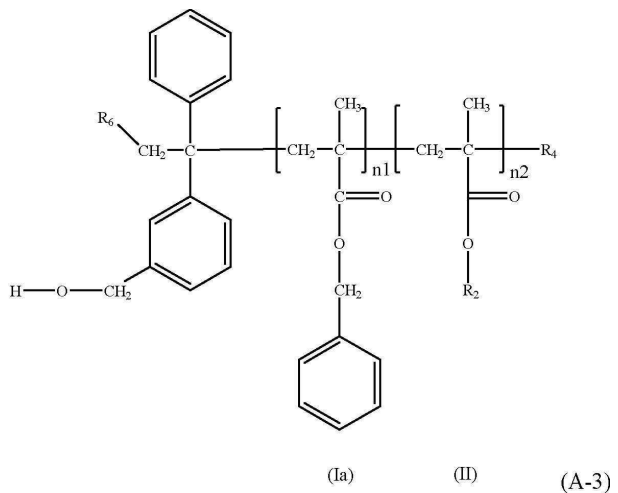
본원에 기술된 본 발명의 공중합체의 또 다른 양태는 R_{m2} 가 메틸인 것이다.

[0064] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, R_3 은 구조 (III)를 가지며, L_1 은 C-1 내지 C-2 알킬렌이다. 이 실시양태의 또 다른 양태에서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, L_1 은 메틸렌이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, R_5 는 H이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, R_5 는 아세탈 보호기이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, R_5 는 트리알킬실릴 보호기이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, R_6 은 C-1 내지 C-6 알킬이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, R_6 은 이소부틸이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, Re_1 은 H이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, Re_1 은 C-1 내지 C-8 알킬이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, Re_1 은 C-1 내지 C-8 알콕시이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, Re_2 는 H이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, Re_2 는 C-1 내지 C-8 알킬이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_3 은 구조 (III)를 가지며, Re_2 는 C-1 내지 C-8 알콕시이다.

[0065] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, R_{benz} 는 H이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, R_{benz} 는 C-1 내지 C-4 알킬이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, R_{benz} 는 C-1 내지 C-4 알콕시이다.

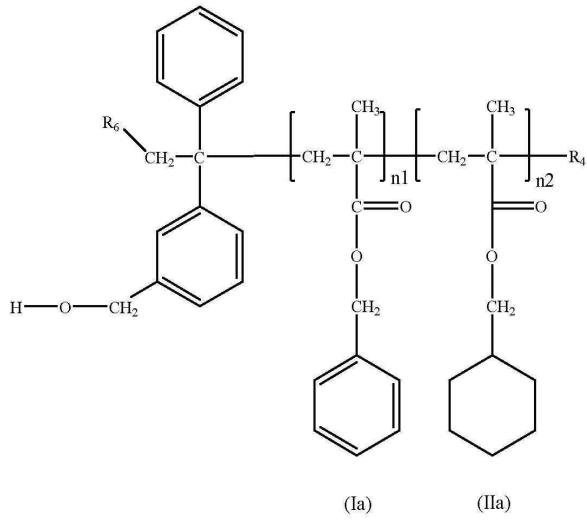
[0066] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, L_3 은 C-1 내지 C-3 알킬렌이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, L_3 은 C-1 내지 C-2 알킬렌이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, L_3 은 에틸렌이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, L_3 은 메틸렌이다.

[0067] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-3)를 가지며, 본 실시양태의 또 다른 양태에서, R_2 는 C-1 내지 C-20 선형 알킬이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_2 는 C-3 내지 C-20 분지형 알킬이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_2 는 C-5 내지 C-20 환형 알킬이다.



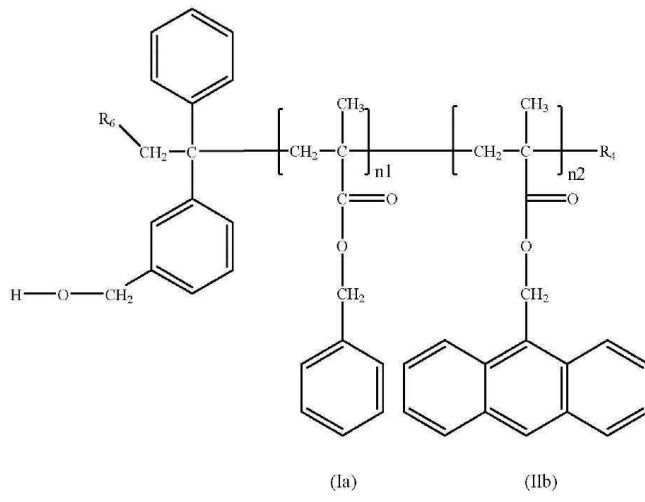
[0068]

[0069] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-3a)를 갖는다:



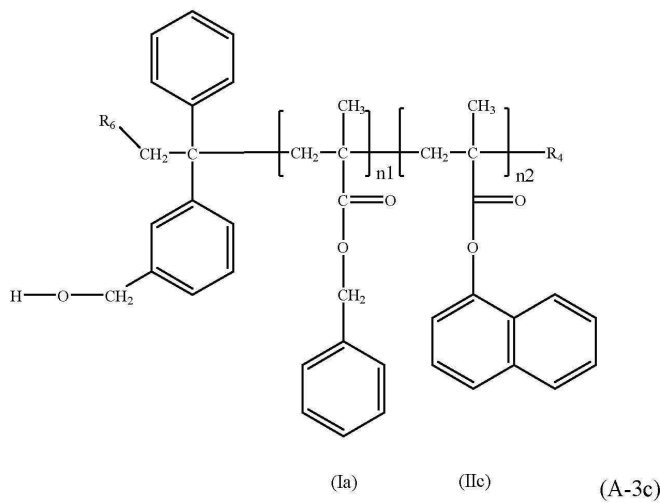
[0070]

[0071] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-3b)를 갖는다:



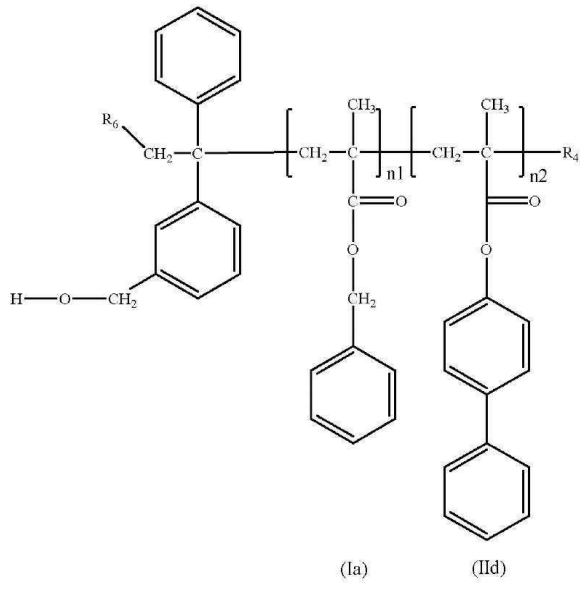
[0072]

[0073] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-3c)를 갖는다:

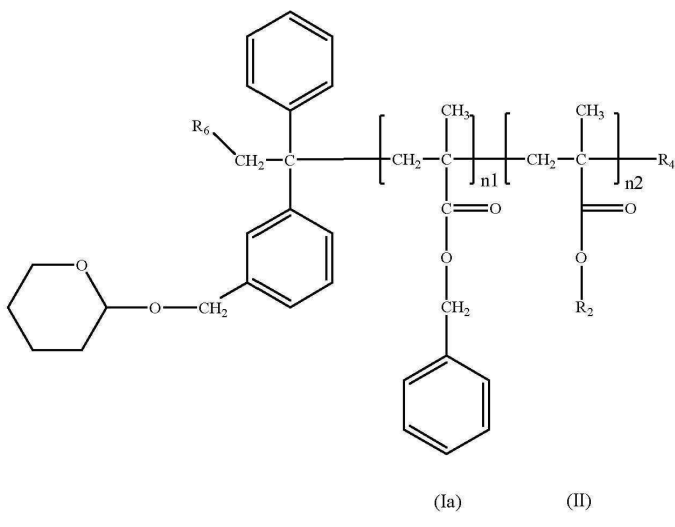


[0074]

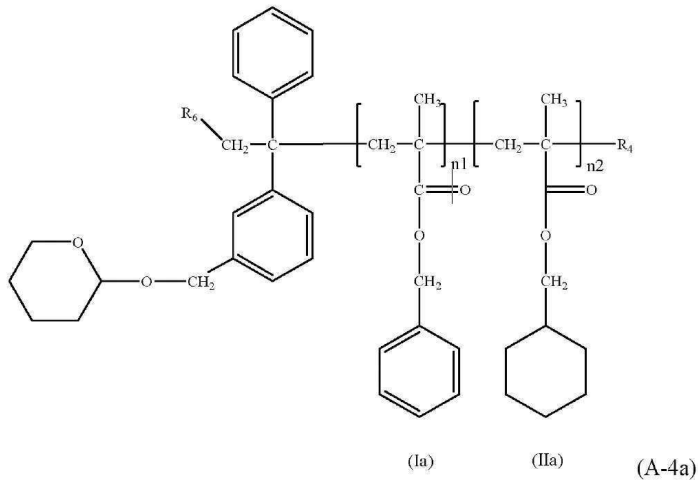
[0075] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-3d)를 갖는다:



본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-4)를 갖는다. 본 실시양태의 일 양태에서, R_2 는 C-1 내지 C-20 선형 알킬이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, R_2 는 C-3 내지 C-20 분지형 알킬이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에 있어서, R_2 는 C-5 내지 C-20 환형 알킬이다:

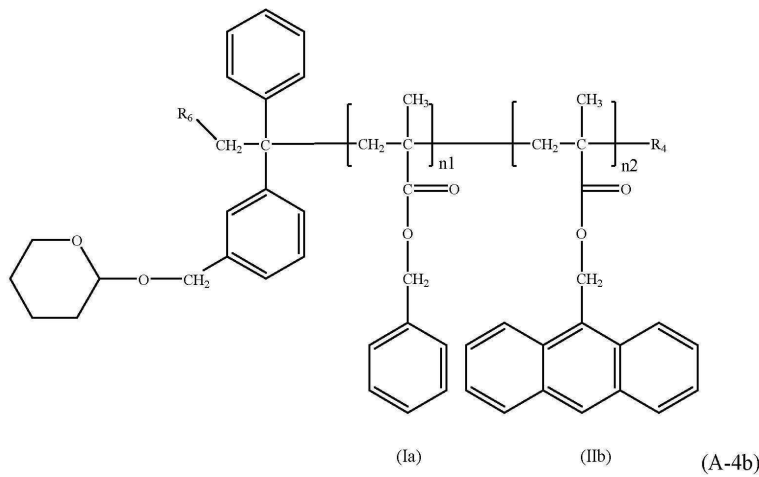


본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-4a)를 갖는다:



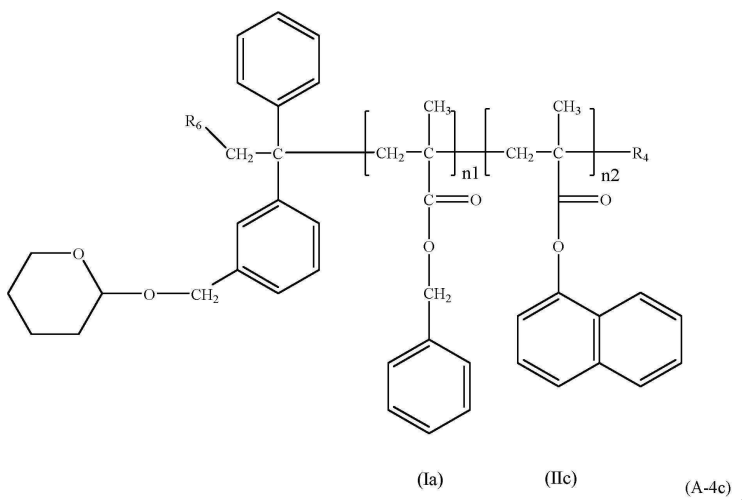
[0080]

[0081] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-4b)를 갖는다:



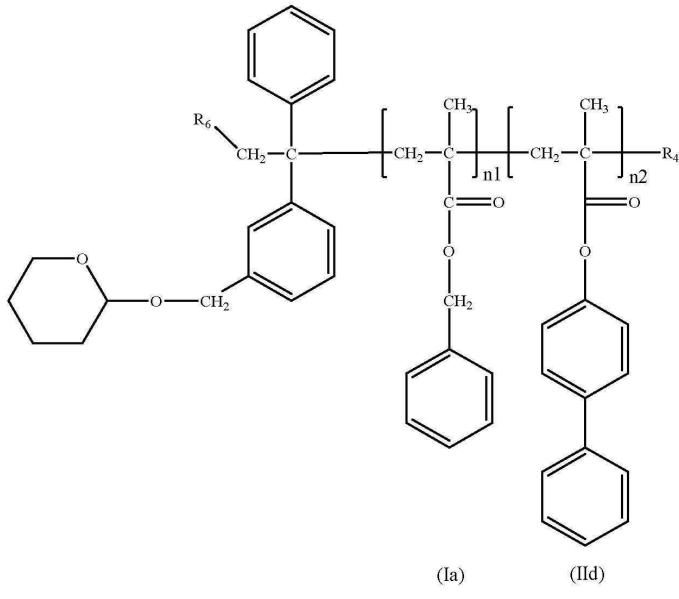
[0082]

[0083] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-4c)를 갖는다:

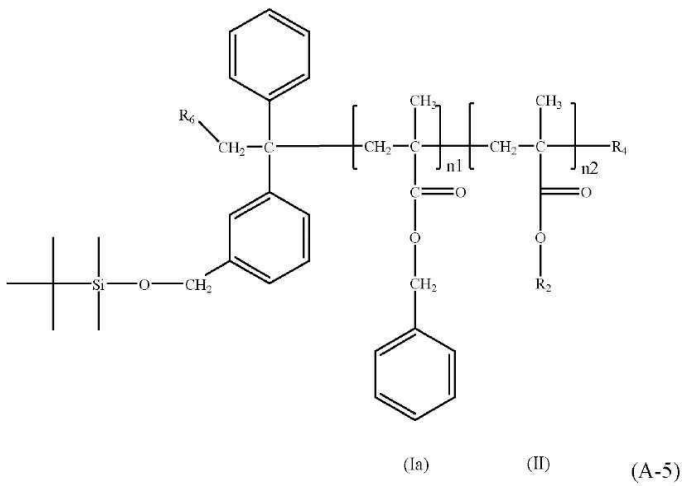


[0084]

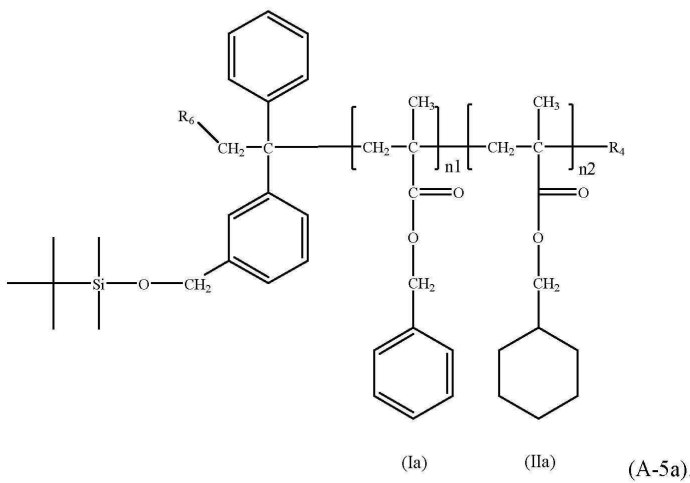
[0085] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-4d)를 갖는다:



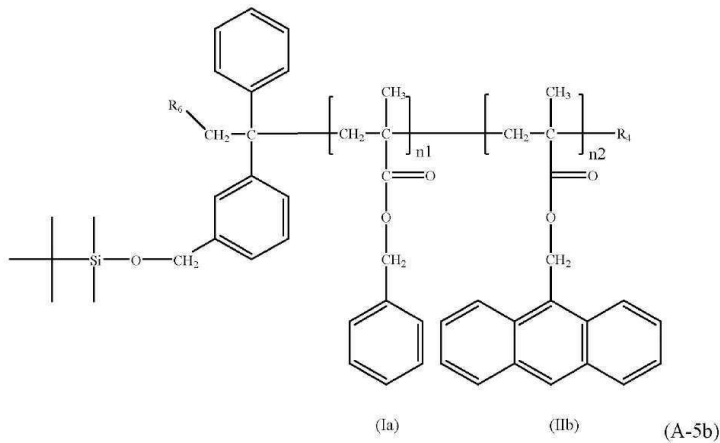
본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 구조 (A-5)를 갖는다. 본 실시양태의 일 양태에서, R_2 는 C-1 내지 C-20 선형 알킬이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, R_2 는 C-3 내지 C-20 분지형 알킬이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_2 는 C-5 내지 C-20 환형 알킬이다:



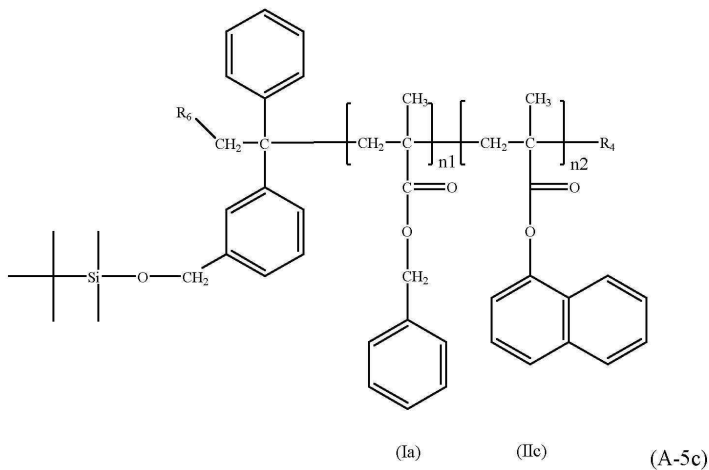
본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-5a)를 갖는다:



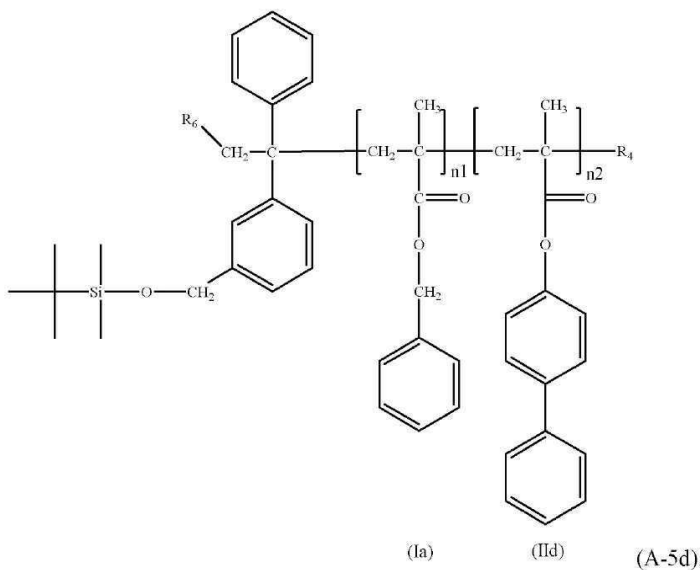
[0091] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-5b)를 갖는다:



[0092] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-5c)를 갖는다:



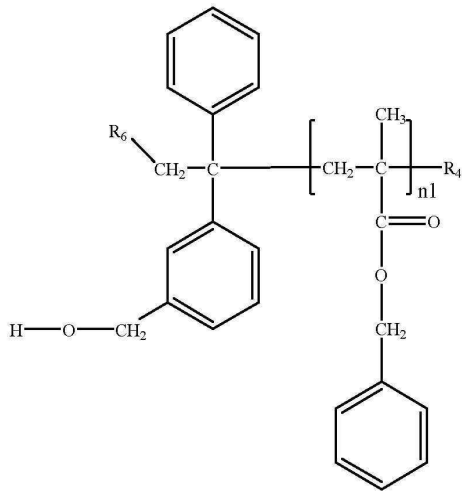
[0094] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-5d)를 갖는다:



[0096] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-5e)를 갖는다:

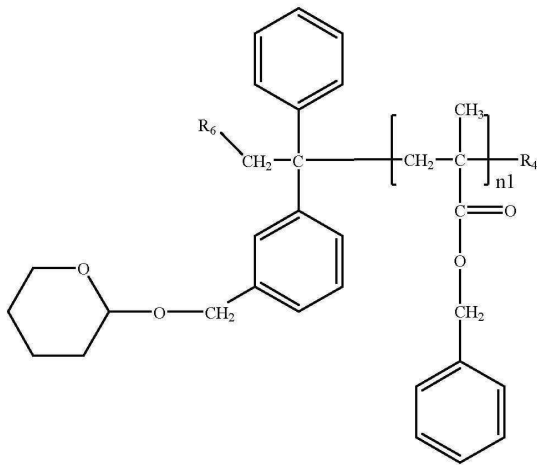
[0097] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-5f)를 갖는다:

(A-6)를 갖는다:



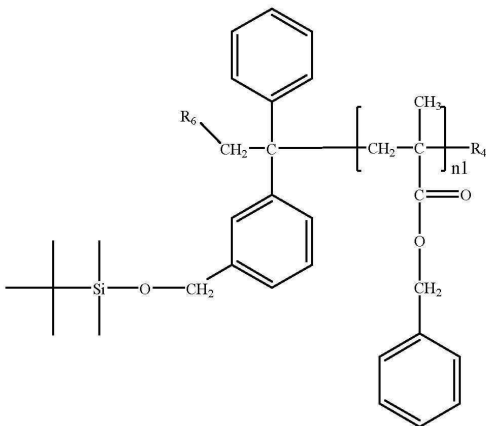
(1a) (A-6)

본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-7)를 갖는다:



(1a) (A-7)

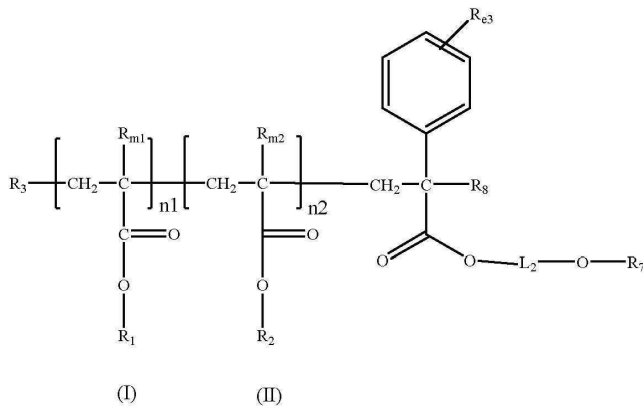
본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 상기 공중합체는 하기 구조 (A-8)를 갖는다:



(1a) (A-8)

[0103]

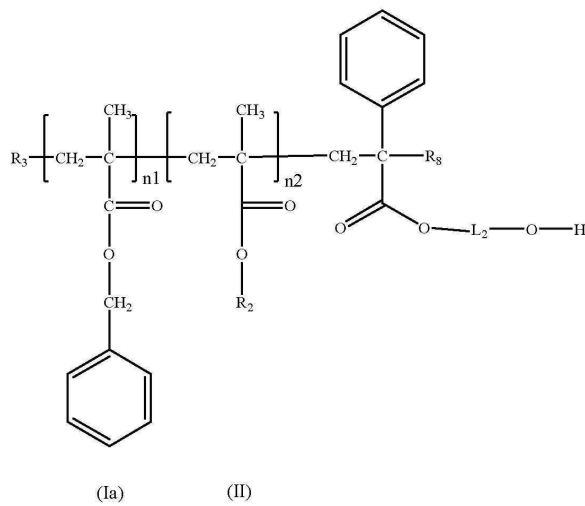
본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 여기서 R_4 는 구조 (IV)를 갖고 R_3 은 구조 (IIIa)의 모이어티이며, L_2 는 C-2 내지 C-4 알킬렌이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, L_2 는 1,3-프로필렌이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, L_2 는 에틸렌이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, R_7 은 H이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_7 은 아세탈 보호기이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_7 은 트리알킬실릴 보호기이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, R_8 은 C-1 내지 C-4 알킬이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_8 은 H이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_{e3} 은 H이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_{e3} 은 C-1 내지 C-8 알킬이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_{e3} 은 C-1 내지 C-8 알콕시이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_{benz} 는 H이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_{benz} 는 C-1 내지 C-4 알킬이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_{benz} 는 C-1 내지 C-4 알콕시이다.



[0104]

[0105]

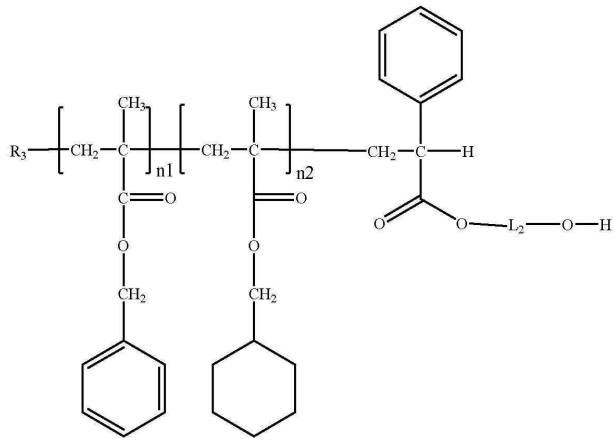
본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 그것은 더 구체적인 구조 (A-9)를 갖는다. 본 실시양태의 일 양태에서, R_2 는 C-1 내지 C-20 선형 알킬이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, R_2 는 C-3 내지 C-20 분지형 알킬이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_2 는 C-5 내지 C-20 환형 알킬이다.



[0106]

[0107]

본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 그것은 더 구체적인 하기 구조 (A-9a)를 갖는다:



(Ia)

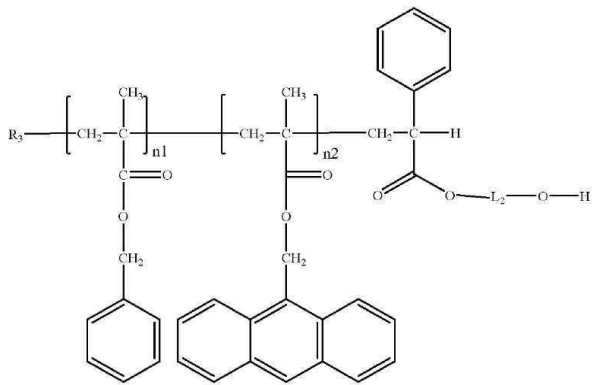
(IIa)

(A-9a)

[0108]

[0109]

본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 그것은 더 구체적인 하기 구조 (A-9b)를 갖는다:



(Ia)

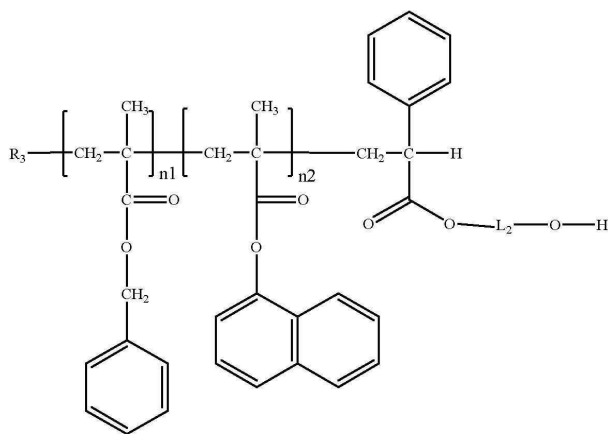
(IIb)

(A-9b)

[0110]

[0111]

본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 그것은 더 구체적인 하기 구조 (A-9c)를 갖는다:



(Ia)

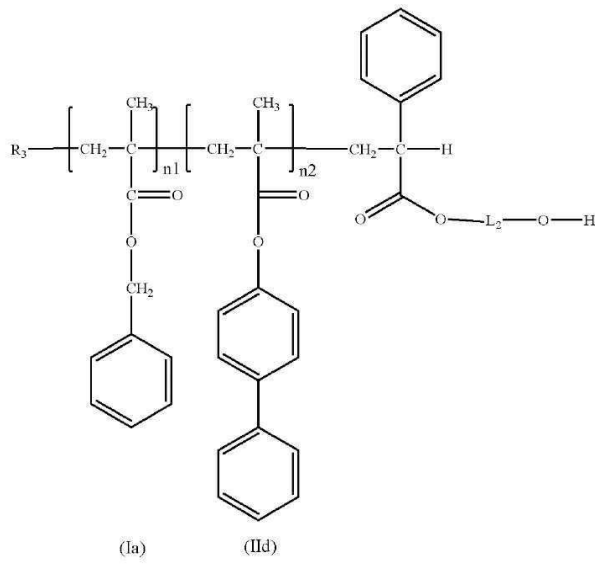
(IIc)

(A-9c)

[0112]

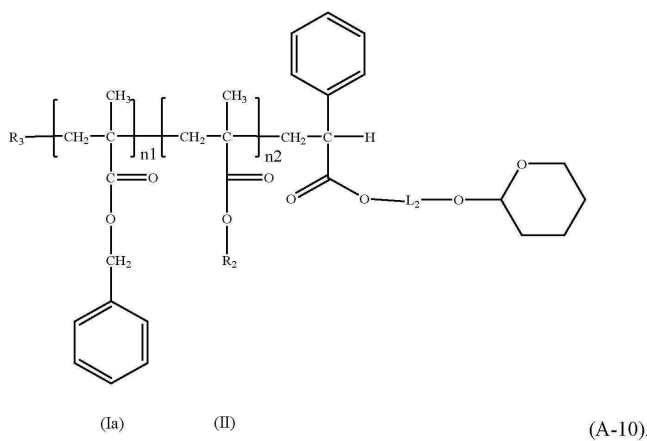
[0113]

본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 그것은 더 구체적인 하기 구조 (A-9d)를 갖는다:



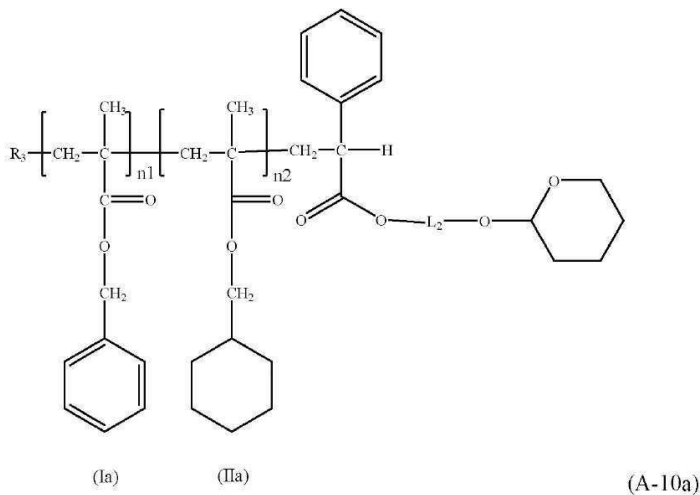
[0114]

[0115] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 그것은 더 구체적인 구조 (A-10)를 갖는다. 본 실시양태의 일 양태에서, R_2 는 C-1 내지 C-20 선형 알킬이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, R_2 는 C-3 내지 C-20 분지형 알킬이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, R_2 는 C-5 내지 C-20 환형 알킬이다:



[0116]

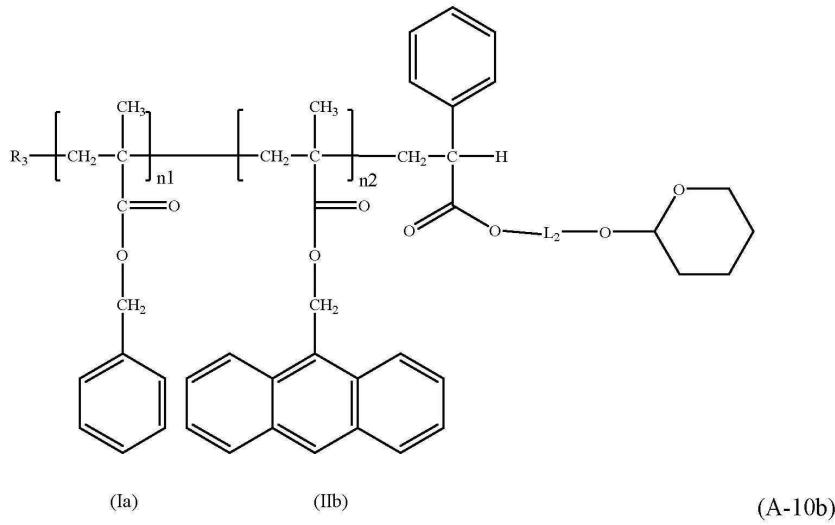
[0117] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 그것은 더 구체적인 하기 구조 (A-10a)를 갖는다:



[0118]

[0119]

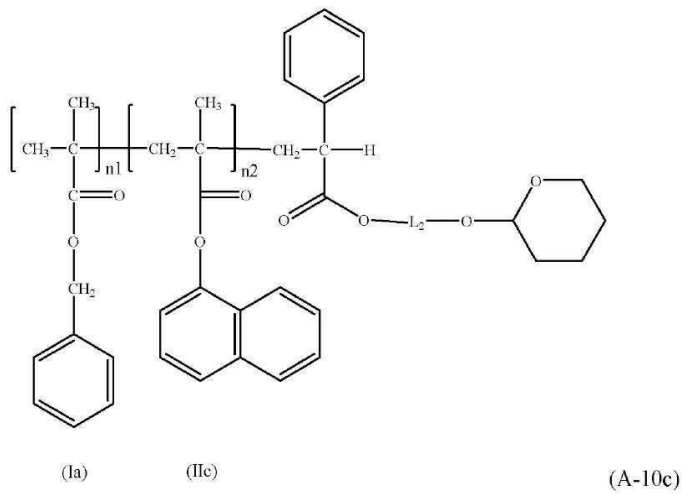
본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 그것은 더 구체적인 하기 구조 (A-10b)를 갖는다:



[0120]

[0121]

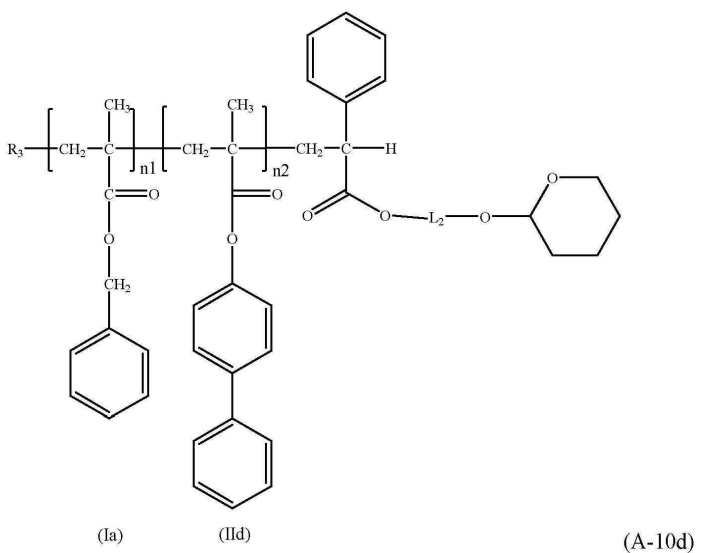
본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 그것은 더 구체적인 하기 구조 (A-10c)를 갖는다:



[0122]

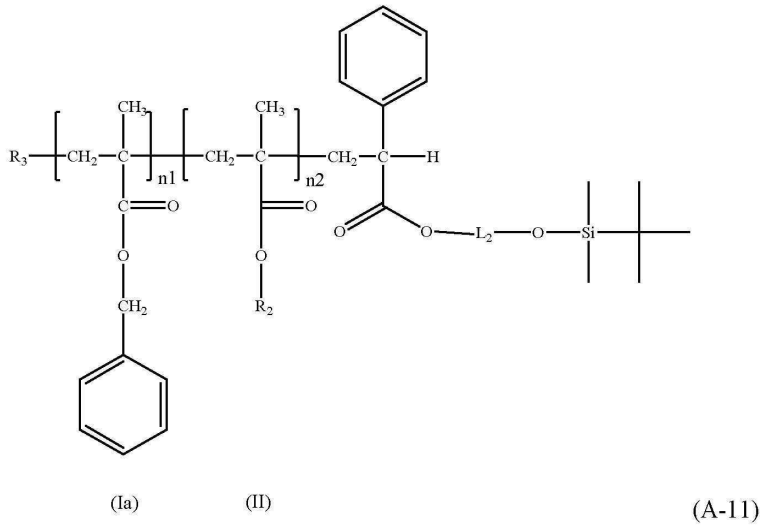
[0123]

본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 그것은 더 구체적인 하기 구조 (A-10d)를 갖는다:



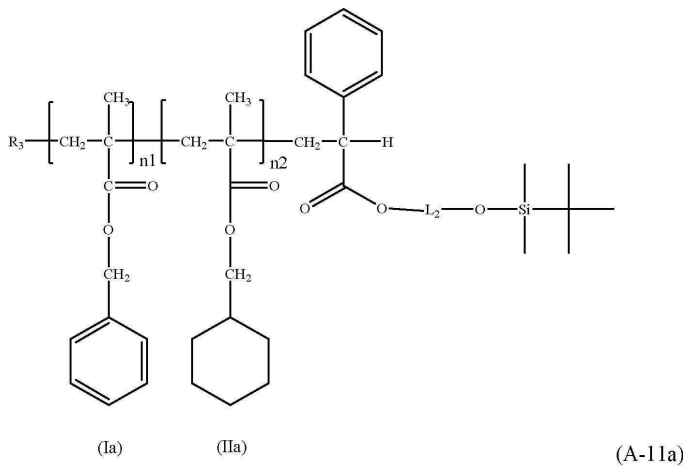
[0124]

[0125] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 그것은 더 구체적인 구조 (A-11)를 갖는다. 본 실시양태의 일 양태에서, R_2 는 C-1 내지 C-20 선형 알킬이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, R_2 는 C-3 내지 C-20 분지형 알킬이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서 R_2 는 C-5 내지 C-20 환형 알킬이다:



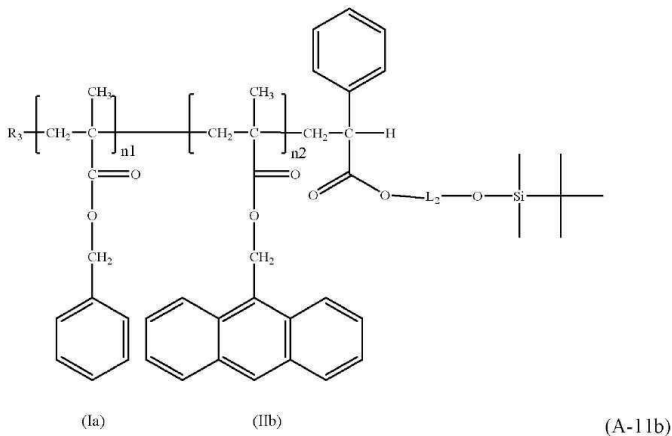
[0126]

[0127] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 그것은 더 구체적인 하기 구조 (A-11a)를 갖는다:



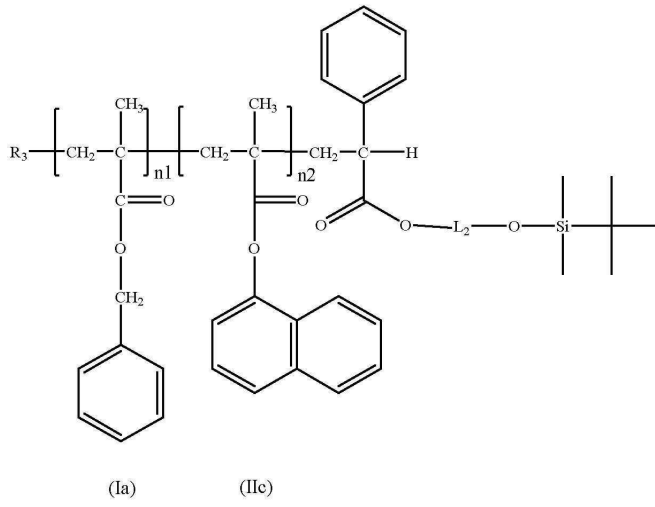
[0128]

[0129] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 그것은 더 구체적인 구조 (A-11b)를 갖는다:



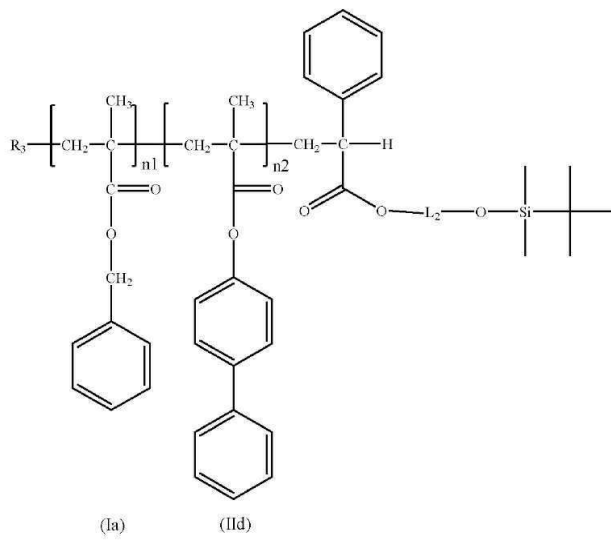
[0130]

[0131] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 이는 구조 (A-2)를 가지며, 이는 더 구체적인 하기 구조 (A-11c)를 갖는다:



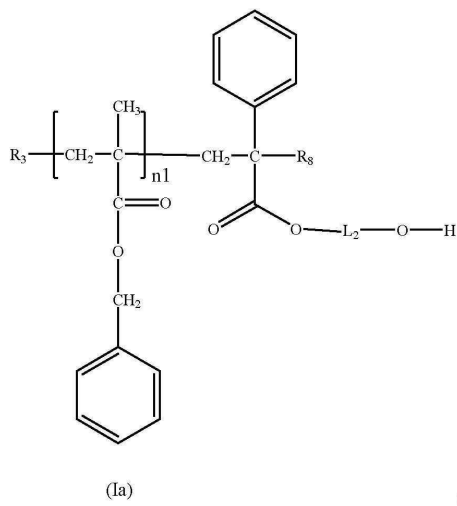
[0132] .

[0133] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (A-2)를 가지며, 그것은 더 구체적인 하기 구조 (A-11d)를 갖는다:



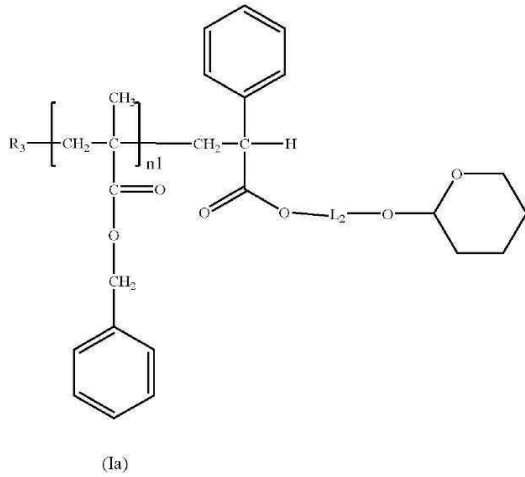
[0134] .

[0135] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, I는 하기 구조(A-12)를 갖는다:



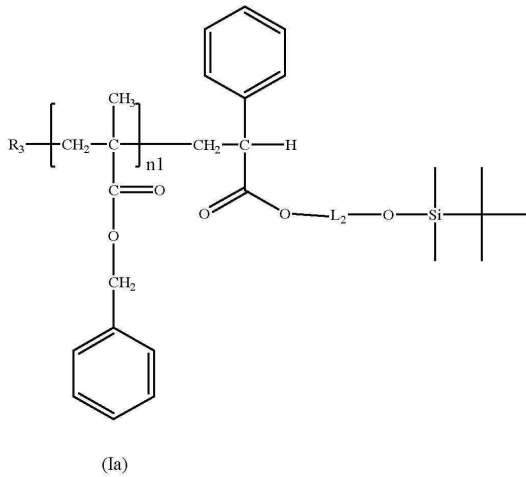
[0136] .

[0137] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, I는 하기 구조(13)를 갖는다:



[0138]

[0139] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, I는 하기 구조(A-14)를 갖는다:



[0140]

[0141] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 약 500 내지 약 100,000의 M_n 을 갖는 것이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, 그것은 약 500 내지 약 20,000의 M_n 을 갖는 것이다.

[0142] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 1.0 내지 약 1.2의 다분산도를 갖는 것이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, 그것은 1.0 내지 약 1.1의 다분산도를 갖는다. 본 실시양태의 또 다른 양태에, 그것은 1.0 내지 약 1.07의 다분산도를 갖는다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, 그것은 1.0 내지 약 1.05의 다분산도를 갖는다.

[0143] 본 발명의 구조 (A)의 공중합체의 또 다른 양태에서, 본원에서 기술된 바와 같이, 그것은 구조 (I) 및 (II)의 반복 단위 둘 다를 포함하며, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 구조 (I) 및 (II)의 총 반복 단위의 약 1 몰% 내지 약 60 몰% 범위이다. 본 실시양태의 또 다른 양태에서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 구조 (I) 및 (II)의 총 반복 단위의 약 5 몰% 내지 약 50 몰% 범위이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 구조 (I) 및 (II)의 총 반복 단위의 약 7 몰% 내지 약 40 몰% 범위이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 구조 (I) 및 (II)의 총 반복 단위의 약 9 몰% 내지 약 40 몰% 범위이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 구조 (I) 및 (II)의 총 반복 단위의 약 10 몰% 내지 약 30 몰% 범위이다. 본 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, 상기 구조 (II)의 반복 단위는 구조 (I) 및 (II)의 총 반복 단위의 약 10 몰% 내지 약 25 몰% 범위이다. 이들 실시양태의 또 다른 양태에서, 상기 구조(I)의 반복 단위는 더 구체적인 구조(Ia)를 갖는다. 이들 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, 상기 구조(II)의 반복 단위는 더 구체적인 구조(IIa)를 갖는다. 이들 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, 상

기 구조(II)의 반복 단위는 더 구체적인 구조(IIb)를 갖는다. 이들 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, 상기 구조(II)의 반복 단위는 더 구체적인 구조(IIc)를 갖는다. 이들 실시양태의 여전히 또 다른 양태에서, 상기 구조(II)의 반복 단위는 더 구체적인 구조(IId)를 갖는다.

[0144] **구조 (A)의 공중합체를 포함하는 조성물**

[0145] 본 발명의 또 다른 양태는, 본원에서 기술된 바와 같이, 구조 (A) 및 그의 하부구조의 공중합체, 및 유기 스핀 캐스팅 용매를 포함하는 조성물이며, 여기서 상기 공중합체는 말단기 (III)가 존재하고 R_5 가 H이거나 또는 말단기(IV)가 존재하고 R_7 이 H인 것이다. 본 실시양태의 일 양태에서, 그것은 이들 2개의 성분으로 구성되는 조성물이다.

[0146] 구조 (A) 및 그의 하부구조의 공중합체를 포함하는 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 용매는, 본원에서 기술된 바와 같이, 반도체 물질의 리소그래피 공정을 이용하여 DSA 물질, 포토레지스트, 저부 반사 방지 코팅 또는 기타 유형의 유기 코팅과 같은 스핀 캐스팅 물질에 이용되는 임의의 유기 용매이다. 상기 본 발명의 조성물의 또 다른 양태에서, 유기 스핀 캐스팅 용매는 상기 랜덤 공중합체 및 본원에 주지되어 있는 바와 같은 임의의 다른 추가 성분을 용해시킬 수 있는 것이다. 이러한 유기 스핀 캐스팅 용매는 단일 용매 또는 용매 혼합물일 수 있다. 적합한 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); 카르복실레이트, 예컨대 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 아밀 아세테이트; 이염기산의 카르복실레이트, 예컨대 디에틸옥살레이트 및 디에틸말로네이트; 글리콜의 디카르복실레이트, 예컨대 에틸렌 글리콜 디아세테이트 및 프로필렌 글리콜 디아세테이트; 및 히드록시 카르복실레이트, 예컨대 메틸 락테이트, 에틸 락테이트(EL), 에틸 글리콜레이트, 및 에틸-3-히드록시 프로피오네이트; 케톤 에스테르, 예컨대 메틸 피루베이트 또는 에틸 피루베이트; 알킬옥시카르복실산 에스테르, 예컨대 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 2-히드록시-2-메틸프로피오네이트, 또는 메틸메톡시프로피오네이트; 케톤 유도체, 예컨대 메틸 에틸 케톤, 아세틸아세톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 또는 2-헵타논; 케톤 에테르 유도체, 예컨대 디아세톤 알코올 메틸 에테르; 케톤 알코올 유도체, 예컨대 아세톤 또는 디아세톤 알코올; 케탈 또는 아세탈, 예컨대 1,3 디옥살란 및 디에톡시프로판; 락톤, 예컨대 부티로락톤; 아마이드 유도체, 예컨대 디메틸아세트아미드 또는 디메틸포름아미드, 아니솔, 및 이의 혼합물을 포함할 수 있는 유기 용매이다.

[0147] **구조 (A)의 공중합체를 포함하는 조성물을 사용하는 방법**

[0148] **코팅 형성 방법**

[0149] 본 발명의 또 다른 양태는, 기관 상에 공중합체의 그래프트화된 코팅을 형성하는 방법으로서,

[0150] i) 기관 상에, 실시양태 중 어느 하나에서 본원에 기술된 바와 같은 구조 (A)의 공중합체를 포함하는 조성물의 코팅을 형성하는 단계,

[0151] ii) 코팅을 약 90°C 내지 약 180°C의 온도에서 가열하여 용매를 제거함으로써 공중합체의 그래프트화된 코팅을 형성하는 단계,

[0152] iii) 단계 ii)의 그래프트화된 코팅을 약 200°C 내지 약 250°C로 가열하여 완전 가교되거나 또는 완전 가교 및 그래프트화된 공중합체 코팅을 형성하는 단계

[0153] 을 포함하는 방법이다.

[0154] **그래프트화된 중성 층 코팅을 형성하는 방법**

[0155] 본 발명의 또 다른 양태는, 기관 상에 그래프트화된 중성 층 코팅을 형성하는 방법으로서,

[0156] ia) 기관 상에, 실시양태 중 어느 하나에서 본원에서 기술된 바와 같은 구조 (A)의 공중합체를 포함하는 조성물의 코팅을 형성하는 단계,

[0157] iia) 코팅을 약 90°C 내지 약 180°C의 온도에서 가열하여 용매를 제거함으로써 그래프트화된 코팅을 형성하는 단계,

[0158] iiaa) 단계 iia)의 그래프트화된 코팅을 약 200°C 내지 약 250°C의 온도에서 가열하여 완전 그래프트화된 중성

층 코팅을 형성하는 단계

를 포함하는 방법이다.

중성 층 코팅 상에 자기 조립 블록 공중합체 코팅을 형성하는 방법

본 발명의 또 다른 양태는, 중성 층 코팅 상에 자기 조립 블록 공중합체 코팅을 형성하는 방법으로서,

ij) 상기 기술된 바와 같은 그래프트화된 중성 층 코팅을 형성하는 방법에 따라 중성 층 코팅을 형성하는 단계,

iiij) 중성 층 코팅 위에 블록 공중합체를 적용하고 블록 공중합체 코팅의 유도형 자기 조립이 발생할 때까지 어닐링하는 단계

를 포함하는 방법이다.

이미지 형성에 사용되는 블록 공중합체의 그래포에피택시 유도형 자기 조립 방법

본 발명의 또 다른 양태는, 이미지 형성에 사용되는 블록 공중합체 코팅의 그래포에피택시, 유도형 자기 조립 방법으로서,

ik) 상기 기술된 바와 같은 그래프트화된 중성 층 코팅을 형성하는 방법에 따라 중성 층 코팅을 형성하는 단계,

iiik) 중성 층 코팅 위에 포토레지스트 코팅의 코팅을 제공하여, 포토레지스트 코팅에 패턴을 형성하는 단계,

iiik) 내에칭성 블록 및 고에칭성 블록을 포함하는 블록 공중합체를 포토레지스트 패턴 위에 적용하고 유도형 자기 조립이 발생할 때까지 어닐링하는 단계, 및

ivk) 블록 공중합체를 에칭함으로써, 기관의 공중합체 오버코팅 영역의 고 에칭성 블록을 제거하고 동시에 이들 영역에서 선택적으로 기관에 패턴을 형성하는 단계

를 포함하는 방법이다.

이 방법의 일 양태에서, 포토레지스트 코팅 내의 패턴은 e-빔, 광대역, 193 nm 침지 리소그래피, 13.5 nm EUV 리소그래피, 193 nm 딥 UV 리소그래피, 248 nm 딥 UV 리소그래피, 365 nm UV 리소그래피 및 436 nm UV 리소그래피로 구성되는 군으로부터 선택된 이미징 리소그래피에 의해 형성된다.

이미지 형성에 사용되는 블록 공중합체의 케모에피택시 유도형 자기 조립 방법

본 발명의 또 다른 양태는, 이미지 형성에 사용되는 블록 공중합체 코팅의 케모에피택시, 유도형 자기 조립 방법으로서,

il) 상기 기술된 바와 같이 그래프트화된 중성 층 코팅 형성 방법에 따라 중성 층 코팅을 형성하는 단계,

iiil) 중성 층 코팅 위에 포토레지스트 코팅의 코팅을 제공하여, 포토레지스트 코팅에 패턴을 형성함으로써, 중성 층 코팅이 레지스트에 의해 언커버링되는 영역을 형성하는 단계,

iiil) 언커버링된 중성 층 코팅을 처리하여 이를 제거함으로써, 피닝 영역을 형성하는 단계,

ivl) 포토레지스트를 제거하여, 영향을 받지 않은 중성 층 코팅을 언커버링함으로써, 중성 및 피닝 영역을 함유하는 케모에피택시 패턴을 형성하는 단계,

vl) 중성 층 코팅 위에 내에칭성 블록 및 고에칭성 블록을 포함하는 블록 공중합체를 적용하고 유도형 자기 조립이 발생할 때까지 어닐링하는 단계, 및

vil) 블록 공중합체를 에칭함으로써, 기관의 공중합체 오버코팅 영역의 고에칭성 블록을 제거하고 동시에 이들 영역에서 선택적으로 기관에 패턴을 형성하는 단계

를 포함하는 방법이다.

본 방법의 일 양태에서, 포토레지스트 코팅 내의 패턴은 e-빔, 광대역, 193 nm 침지 리소그래피, 13.5 nm EUV 리소그래피, 193 nm 딥 UV 리소그래피, 248 nm 딥 UV 리소그래피, 365 nm UV 리소그래피 및 436 nm UV 리소그래피로 구성되는 군으로부터 선택된 이미징 리소그래피에 의해 형성된다.

본 발명의 또 다른 양태는 기관 상의 그래프트화된 코팅 또는 자기 조립 코팅을 제조하는 방법에서의, 그의 실시양태 중 어느 하나에서 본원에서 기술된 바와 같은 구조 (A)의 중합체 또는 본원에서 기술된 바와 같은 조성

물의 용도이다.

[0184] 실시예

[0185] 화학 물질

[0186] 달리 언급되어 있지 않는 한, 모든 화학 물질은 밀리포어-시그마(Millipore-Sigma)에서 입수 가능하다. 9-안트라센메틸 메타크릴레이트는 상하이 비엔씨(Shanghai B&C)에서 입수 가능하다. NMR은 CD_2Cl_2 에서 브루커 400MHz 어벤스 III 분광기로 측정하였다. GPC는 애질런트 시스템을 사용하여 측정하였다.

[0187] 모든 합성 실험은 N_2 대기하에 수행하였다. 리소그래피 실험은 본문에서 기술된 바와 같이 수행하였다. 공중합체의 분자량은 겔 투과 크로마토그래피로 측정하였다.

[0188] 달리 명시되어 있지 않는 한, 1H NMR 스펙트럼은 CD_2Cl_2 에서 브루커 어드밴스드 III 400 MHz 분광기를 사용하여 기록하였다.

[0189] 리소그래피 실험은 TEL 클린 ACT8 트랙을 사용하여 수행하였다. SEM 사진은 어플라이드 머티어리얼즈의 NanoSEM_3D로 촬영하였다. 주사 전자 현미경 사진은 1 FOV 배율 또는 2 FOV 배율로 나타내었다(1, 2, 및 5 FOV를 사용하는 경우 시야(FOV) = 5 μm).

[0190] 에칭 실험은 메틸 메타크릴레이트와 스티렌의 자기 조립 필름 블록 공중합체에 대한 표준 등방성 산소 에칭 조건을 사용하여 수행하였다.

[0191] 달리 지시되어 있지 않는 한, 분자량 측정(일명, M_n 다분산도)은 THF 용매를 용리액으로 사용하여 100 Å, 500 Å, 10^3 Å, 10^5 Å 및 10^6 Å μ -울트라스티라겔 컬럼이 장착된 겔 투과 크로마토그래피(PSS Inc. 독일 소재)로 수행하였다. 폴리스티렌 중합체 표준물질을 보정에 사용하였다.

[0192] 본원에서 적정 시약 "sec부틸DPE-Li"는 톨루엔 중의 2 중량% DPE 용액에 등물량의 sec-부틸 리튬을 첨가함으로써 제조된 sec-부틸 리튬 및 1,1'-디페닐에틸렌(DPE)의 부가물로서 정의된다.

[0193] 실험은 하기의 실시예로서 제시된다. 달리 명시되어 있지 않는 한, 본 개시에서 합성된 모든 중합체는 분자량 측정($M_{n, GPC}$ 및 $M_{w, GPC}$)을 위해 용리액(1 mL/min)으로서 THF 용매를 사용하는 100 Å, 500 Å, 10^3 Å, 10^5 Å 및 10^6 Å μ -울트라스티라겔 컬럼이 장착된 겔 투과 크로마토그래피(PSS Inc. 독일 소재)와 기준물질로서 보정을 위한 폴리스티렌 표준물질을 사용하는 다분산도 지수에 의해 특성화되었다. 중합체의 조성 및 말단 작용성은 CD_2Cl_2 에서 300MHz 1H -NMR을 사용하여 측정하였다. 코팅 연구는 금속 쿠폰뿐만 아니라 블랭킷 유전체를 사용하여 수행하였다. 필름은 원하는 온도와 시간에서 베이킹하고 과량의 물질로 행구었다.

[0194] 테스트를 위한 고분자 물질의 합성

[0195] 참고 중합체 합성에 P(S-b-MMA)(26k-b-30k)의 합성

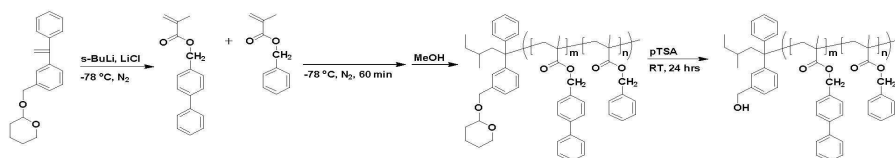
[0196] P(S-b-MMA)(26K-b-30K)는 실시예 2에 기술된 것과 동일한 절차를 이용하여 합성하였다. PS 및 PMMA 블록의 표적 M_n 및 조성을 달성하기 위해, 개시제의 양 및 단량체 양을 변경하였다. 20 g(0.192 몰)의 스티렌은 0.55 mL(1.4 M 용액)의 sec-부틸리튬을 빠르게 첨가하여 중합시켰다. 그 후, 2.5 mL의 무수 톨루엔 중의 0.164 g(0.0007 몰)의 1,1'-디페닐에틸렌(DPE)을 앰플을 통해 반응기에 첨가하였다. 반응 혼합물의 오렌지색은 짙은 벽돌 적색으로 변하였는데, 이는 스티릴리튬 활성 중심이 비국소화된 DPE 부가물 카르보음이온으로 전환된다는 것을 나타낸다. 2 min 교반 후, PS 블록 분자량 분석을 위해 소량(2 mL)의 반응 혼합물을 회수하였다. 그 후 메틸 메타크릴레이트(22.85 g, 0.23 몰)는 앰플을 통해 첨가하였다. 반응은 1 mL의 탈기된 메탄올로 30 min 후에 종결시켰다. 블록 공중합체를 10% 물을 함유하는 과량의 이소프로판올(중합체 용액의 5배) 중에서 침전시킴으로써 회수하고, 여과하고, 진공하에 55°C에서 12h 동안 건조시켜서, 46.9 몰% 폴리스티렌 블록 및 53.1 몰% 폴리메틸메타크릴레이트 블록으로 구성된 40 g의 P(S-b-MMA)(94% 수율)를 수득하였다. 100 Å, 500 Å, 10^3 Å, 10^5 Å 및 10^6 Å μ -울트라스티라겔 컬럼이 장착된 겔 투과 크로마토그래피에 의하면, PS 보정 표준물질과 관련하여 1st P(SDPE) 블록은 $M_n(GPC)$ = 45,048 g/mol 및 M_w/M_n = 1.04인 것으로 나타내었다. GPC로부터 수득된 이중블록 공중합체 분

자량은 $M_{n,PS-b-PMMA} = 46,978 \text{ g/mol}$ 이고 $M_w/M_n = 1.02$ 이다.

[0197] **실시예 1:** 히드록시메틸 말단화 폴리(벤질 메타크릴레이트-코-[1,1'-비페닐]-4-일메틸메타크릴레이트)의 합성

[0198] [1,1'-비페닐]-4-일메틸 메타크릴레이트[1,1'-비페닐]-4-일 메타크릴레이트(BPMMA, 3.76 g, 14.9 mmol)를 보정된 앰플에 칭량하고 톨루엔(8.0 mL) 중에 용해시켰다. 벤질 메타크릴레이트(BnMA, 10.1 mL, 59.6 mmol)를 주사기를 통해 앰플에 첨가하였다. 단량체 혼합물로부터 톨루엔(8.0 mL)이 제거될 때까지 혼합물을 감압(10^{-6} mmHg) 하에 탈기시켰다. 글로브박스에서, 테트라히드로피란(THP) 보호된 3-(히드록시메틸)-1,1-디페닐 에틸렌(MTAG-8, 0.72 g, 2.45 mmol)을 바이알에 칭량하고(s-BuLi에 대해 1.2 몰 과량) 3 mL 톨루엔 중에 용해시켰다. 이 용액은 오렌지색이 지속될 때까지 묽은 sec부틸DPE-Li 용액으로 즉시 적정하였다. 용액 색상은 더 열어지고 그 후 반응기에 첨가되었을 때 녹색으로 변하였다. 스톱콕을 닫은 후 앰플을 글로브박스에서 제거하였다. BnMA/BPMMA 앰플과 MTAG-8 앰플 둘 다 유리 조인트 및 황색 그리스를 사용하여 플라스크에 부착시켰다. 필요한 양의 LiCl(s-BuLi에 대해 5배 과량)을 칭량하여 신속하게 플라스크에 첨가하고 진공/아르곤에 접근하기 위해 고무 튜빙으로 연결된 3-웨이 셉텀 어댑터(septum adaptor)로 닫았다. 진공을 플라스크에 적용하고 히트 건(heat-gun)을 사용하여 LiCl을 건조시켰다. 10분 후 플라스크를 RT가 되게 하고 아르곤으로 충전하였다. 양압 하에, ~150 mL 무수 THF를 캐놀라 이송을 통해 플라스크로 옮겼다. 플라스크 온도는 드라이아이스/아세톤 조를 사용하여 -78°C 로 저하시켰다. LiCl/THF 및 용액은 s-BuLi(3 mL, 1.4M)으로 지속적인 담황색(lemon yellow)/황색이 얻어질 때까지 적정하였다. 5 min 후, 드라이아이스/아세톤 조를 제거하고 플라스크를 RT가 되게 하였다. 황색의 완전한 퇴색에 15-30 min이 걸린다. 무색 용액을 수득한 후, 플라스크 온도를 -78°C 로 저하시키고 적정된 MTAG-8 용액을 스톱콕을 열어 첨가하였다. 무색 혼합물은 MTAG-8을 첨가한 후 옅은 오렌지색으로 변하였다. 활성 MTAG-8 개시제를 생성하기 위해 필요한 양의 s-BuLi(1.46 mL, 2.04 mmol, 1.4M)를 기밀 유리 주사기를 사용하여 첨가하였다. 그 결과 색상은 옅은 오렌지색에서 활성 MTAG-8/Li 개시제의 색상인 암적색으로 변하였다. 2-3 min 후, 개시제 용액은 300 rpm에서 교반을 유지하였고 BnMA/BPMMA 혼합물을 10분 동안 적가하였다. 전파(propagation)는 110분 동안 더 계속되었으며, 2 mL의 탈기된 메탄올로 종결시키고, RT가 되게 하였다. MeOH(80 - 100 mL)를 용액에 첨가한 다음, pTSA(4.7g, 10배 초과량)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 다량의 메탄올에 침전시키고 중합체를 진공 여과로 회수하였다. 건조된 중합체를 10% 고체 용액으로서 EtOAc에 용해시키고, 1 중량% 아스코르브산(aq)으로 3회 세척한 다음, DI수로 3회 세척하였다. 유기 혼합물을 헥산(8 용량부)에서 침전시키고, 침전물은 진공 여과에 의해 수집하고, 60°C 의 진공 오븐에서 건조시켰다. 정량적 수율의 P(BnMA-co-BPMMA)-DPE-CH₂OH를 수득하였다.

[0199] 표 1은 BPMMA 실시예 1, 1a 및 1b를 함유하는 공중합체에 대한 반응 조건 및 특성화의 요약을 나타낸다(반응식 1). 실시예 1a 및 1b는 실시예와 동일한 절차를 사용하였지만, BPMMA의 로딩을 실시예 1a(2배), 실시예 1b(2.5배)로 변경하였다. 이는 CD₂Cl₂ 중의 양성자 NMR에 의해 측정된 바와 같이 표 1에서 반복 단위로서 중합체 내에 혼입된 BPMMA의 양에 반영되었다.



[0200]

[0201] **반응식 1:** 히드록시메틸 말단화 폴리(벤질 메타크릴레이트-코-[1,1'-비페닐]-4-일메틸 메타크릴레이트)의 합성

표 1

상이한 함량의 BPMMA를 갖는 공중합체의 합성

실시예	반응 조건 [C] 또는 [I]/온도 /시간/ [시약] mol/L	g/수율%	Mn/PDI	¹ H-NMR 몰% BPMMA 반복 단위
1	10 중량% /-78°C/120min	16.0 g/99.3%	7.0K/1.03	10% BPMMA
1a	10 중량%/-78°C/120min	14.9 g/99.0%	7.4K/1.06	20% BPMMA
1b	10 중량%/-78°C/120min	15.3 g/99.5%	12.7K/1.04	25% BPMMA

[0202]

[0203] 실시예 2. 히드록시메틸 말단화 폴리(벤질 메타크릴레이트-코-시클로헥실 메타크릴레이트)의 합성

[0204]

시클로헥실 메타크릴레이트(CHMA, 5 ml, 28.7 mmol) 및 벤질 메타크릴레이트(BnMA, 14.6 ml, 86.1 mmol)를 주사기를 통해 앰플에 첨가하였다. 단량체 혼합물로부터 톨루엔(8.0 ml)이 제거될 때까지 혼합물을 감압(10^{-6} mmHg) 하에 탈기시켰다. 글로브박스에서, 테트라히드로피란(THP) 보호된 3-(히드록시메틸)-1,1-디페닐 에틸렌(MTAG-8, 0.71 g, 2.4 mmol)을 바이알에 칭량하고(s-BuLi에 대해 1.2 몰 과량) 3 mL 톨루엔 중에 용해시켰다. 이 용액은 오렌지색이 지속될 때까지 묽은 sec부틸DPE-Li 용액으로 즉시 적정하였다. 용액 색상은 더 얼어지고 그 후 반응기에 첨가되었을 때 녹색으로 변하였다. 스톱코크를 닫은 후 앰플을 글로브박스에서 제거하였다. BnMA/BPMMA 앰플과 MTAG-8 앰플 둘 다 유리 조인트 및 황색 그리스를 사용하여 플라스크에 부착시켰다. 필요한 양의 LiCl(s-BuLi에 대해 5배 과량)을 칭량하여 신속하게 플라스크에 첨가하고 진공/아르곤에 접근하기 위해 고무 튜빙으로 연결된 3-웨이 셉텀 어댑터로 단았다. 진공을 플라스크에 적용하고 히트 건을 사용하여 LiCl을 건조시켰다. 10분 후 플라스크를 RT가 되게 하고 아르곤으로 충전하였다. 양압 하에, ~150 mL 무수 THF를 캐놀라이싱을 통해 플라스크로 옮겼다. 플라스크 온도는 드라이아이스/아세톤 조를 사용하여 -78°C로 저하시켰다. LiCl/THF 및 용액은 s-BuLi(3 mL, 1.4M)으로 지속적인 담황색/황색이 얻어질 때까지 적정하였다. 5분 후, 드라이아이스/아세톤 조를 제거하고 플라스크를 RT가 되게 하였다. 황색의 완전한 퇴색에 15-30 min이 걸렸다. 무색 용액을 수득한 후, 플라스크 온도를 -78°C로 저하시키고 적정된 MTAG-8 용액을 스톱코크를 열어 첨가하였다. 무색 혼합물은 MTAG-8을 첨가한 후 옅은 오렌지색으로 변하였다. 활성 MTAG-8 개시제를 생성하기 위해 필요한 양의 s-BuLi(1.43 mL, 2.0 mmol, 1.4M)를 기밀 유리 주사기를 사용하여 첨가하였다. 그 결과 색상은 옅은 오렌지색에서 활성 MTAG-8/Li 개시제의 색상인 암적색으로 변하였다. 2-3 min 후, 개시제 용액은 300 rpm에서 교반을 유지하였고 BnMA/BPMMA 혼합물을 10분 동안 적가하였다. 전과는 110분 동안 더 계속되었으며, 2 mL의 탈기된 메탄올로 중결시키고, RT가 되게 하였다. MeOH(80 - 100 mL)를 용액에 첨가한 다음, pTSA(3.8 g, 10배 초과량)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 다량의 메탄올에 침전시키고 중합체를 진공 여과로 회수하였다. 건조된 중합체를 10% 고체 용액으로서 EtOAc에 용해시키고, 1 중량% 아스코르브산(수성, aq)으로 3회 세척한 다음, DI수로 3회 세척하였다. 유기 혼합물을 헥산(8 용량부)에서 침전시키고, 침전물은 진공 여과에 의해 수집하고, 60°C의 진공 오븐에서 건조시켰다. 정량적 수율의 P(BnMA-co-BPMMA)-DPE-CH₂OH를 수득하였다. 표 2는 실시예 2에서 사용된 반응 조건(반응식 2) 및 CHMA로부터 유도된 반복 단위를 함유하는 수득된 공중합체의 특성화의 요약을 나타낸다.

[0205]

[0206]

반응식 2: 히드록시메틸 말단화 폴리(벤질 메타크릴레이트-코-시클로헥실 메타크릴레이트)의 합성



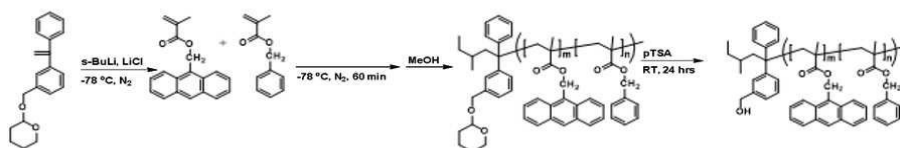
표 2

CHMA를 함유하는 공중합체의 합성

실시예	반응 조건 [C] 또는 [I]/온도/시간/ [시약] mol/L	g/수율%	Mn/PDI	¹ H-NMR 몰% CHMA
2	25 중량%/-78℃/120min	20.0 g/100%	23.0K /1.04	25% CHMA

실시예 3. 히드록시메틸 말단화 폴리(벤질 메타크릴레이트-코-9-안트라세닐 메틸 메타크릴레이트)의 합성

9-안트라세닐 메틸 메타크릴레이트(AMMA, 3.11 g, 11.3 mmol)를 보정된 앰플에 칭량하고 톨루엔(6.0 mL) 중에 용해시켰다. 벤질 메타크릴레이트(BnMA, 17.1 mL, 100.9 mmol)를 주사기를 통해 앰플에 첨가하였다. 혼합물은 3회 동결-해동하여 혼합물을 탈기하였다. 글로브박스에서, 테트라히드로피란(THP) 보호된 3-(히드록시메틸)-1,1-디페닐 에틸렌(MTAG-8, 0.77 g, 2.42 mmol)을 바이알에 칭량하고(s-BuLi에 대해 1.2 몰 과량) ~3-5 mL 톨루엔 중에 용해시켰다. 이 용액은 오렌지색이 지속될 때까지 묽은 sec부틸DPE-Li 용액으로 즉시 적정하였다. 용액 색상은 더 옅어지고 그 후 반응기에 첨가되었을 때 녹색으로 변하였다. 스톱콕을 닫은 후 앰플을 글로브박스에서 제거하였다. BnMA/AMMA 앰플과 MTAG-8 앰플 둘 다 유리 조인트 및 황색 그리스를 사용하여 플라스크에 부착시켰다. 필요한 양의 LiCl(s-BuLi에 대해 5배 과량)을 칭량하고 신속하게 플라스크에 첨가하고 진공/아르곤에 접근하기 위해 고무 튜빙으로 연결된 3-웨이 셉텀 어댑터로 닫았다. 진공을 플라스크에 적용하고 히트 건을 사용하여 LiCl을 건조시켰다. 10 min 후 플라스크를 RT가 되게 하고 아르곤으로 충전하였다. 양압 하에, ~250 mL 무수 THF를 캐놀라 이송을 통해 플라스크로 옮겼다. 플라스크 온도는 드라이아이스/아세톤 조를 사용하여 -78℃로 저하시켰다. LiCl/THF 및 용액은 s-BuLi(3 mL, 1.4M)으로 지속적인 담황색/황색이 얻어질 때까지 적정하였다. 5분 후, 드라이아이스/아세톤 조를 제거하고 플라스크를 RT가 되게 하였다. 황색의 완전한 퇴색에 15-30 min이 걸렸다. 무색 용액을 수득한 후, 플라스크 온도를 -78℃로 저하시키고 적정된 MTAG-8 용액을 스톱콕을 열어 첨가하였다. 무색 혼합물은 MTAG-8을 첨가 후 옅은 오렌지색으로 변하였다. 활성 MTAG-8 개시제를 생성하기 위해 필요한 양의 s-BuLi(1.46 mL, 2.33 mmol, 1.4M)를 기밀 유리 주사기를 사용하여 첨가하였다. 그 결과 색상은 옅은 오렌지색에서 활성 MTAG-8/Li 개시제의 색상인 암적색으로 변하였다. 2-3 min 후, 개시제 용액은 300 rpm에서 교반을 유지하였고 BnMA/AMMA 혼합물을 10분 동안 적가하였다. 전과는 110분 동안 더 계속되었으며, 2 mL의 탈기된 메탄올로 종결시키고, RT가 되게 하였다. MeOH(15 mL)를 용액에 첨가한 다음, pTSA(2.23g, 5.0배 초과량)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 다량의 메탄올에 침전시키고 중합체를 진공 여과로 회수하였다. 건조된 중합체를 10% 고체 용액으로서 EtOAc에 용해시키고, 1 중량% 아스코르브산(aq)으로 3회 세척한 다음, DI수로 3회 세척하였다. 유기 혼합물을 헥산(8 용량부)에서 침전시키고, 침전물은 진공 여과로 수집하고, 70℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 정량적 수율의 P(BnMA-co-AMMA)-DPE-CH₂OH를 수득하였다. 표 3은 AMMA를 함유하는 공중합체 실시예 3, 3a, 3b, 및 3c(반응식 3)에 대한 반응 조건 및 특성화의 요약을 나타낸다. 실시예 3a 내지 3c는 실시예와 동일한 절차를 이용하였지만, AMMA의 로딩을 실시예 3a(3배), 실시예 3b(4.36배), 실시예 3c(4.11X배)로 증가시켰다. 이는 CD₂Cl₂ 중의 양성자 NMR에 의해 측정된 바와 같이 표 1에서 반복 단위로서 중합체 내에 혼입된 BPMMA의 양에 반영되었다.



반응식 3: 히드록시메틸 말단화 폴리(벤질 메타크릴레이트-코-[1,1'-비페닐]-4-일메틸 메타크릴레이트)의 합성

표 3

생성물 합성 이력

실시예	반응 조건 [C] 또는 [I]/온도/시간/ [시약] mol/L	g/수율%	Mn/PDI	¹ H-NMR 몰% AMMA
3	3 중량%/-78℃/30min	20.0 g/95%	8.0k/1.06	4.7% AMMA
3a	3 중량%/-78℃/30min	20.5 g/92%	6.1k/1.09	14.1% AMMA
3b	3 중량%/-78℃/30min	20.6 g/91%	6.9kk/1.11	20.5% AMMA
3c	3 중량%/-78℃/30min	13.5 g/93%	7.1k/1.09	17.7% AMMA

[0212]

[0213]

중합체 제제의 제조:

[0214]

본원에 기재된 중합체를 PGMEA 중에 별도로 용해시켜 1 중량% 용액을 형성하였다. 이들 용액은 나일론 필터(인테그리스(Entegris), 매사추세츠주 빌레리카 소재)를 사용하여 개별적으로 여과하였다. 이들 용액을 금속(Cu, W) 및 SiO₂ 웨이퍼 둘 다에 1,500 rpm에서 별도로 코팅하고, 후속하여 웨이퍼를 230℃에서 5 min 동안 베이킹하였다. 베이킹 후, 웨이퍼를 2 min 동안 PGMEA로 행구어 웨이퍼로부터 임의의 비-그래프트화된 중합체를 제거한 다음, 스피닝 "1,500 rpm"으로 스핀 건조시키고 이어서 110℃에서 1 min 동안 베이킹하였다. 그 후 물 접촉각을 측정하여 그래프팅 효율을 파악하였고 그 결과를 표 1에 나타내었다. 후속하여, 히드록실 말단화 PS-OH 또는 PMMA-OH 함유 중합체 제제의 제2 브러시를 1 중량 고체로 PGMEA 중에서 제조하였다. 이어서 0.25 미크론 나일론 필터로 여과한 후, 용액은 예비 브러시된 금속 및 SiO₂ 기판 상에 스핀 코팅하였다. 다양한 온도 및 시간에서 베이킹한 후, 이중 브러시된 기판을 행구어 미반응된 제2 브러시를 제거하였다. 그 후 이중 브러시된 기판을 WCA와 XPS에 의해 검사하여 금속 기판에 대한 제1 브러시의 효율성 및 선택성을 판단하는 교차 그래프팅을 파악하였다.

[0215]

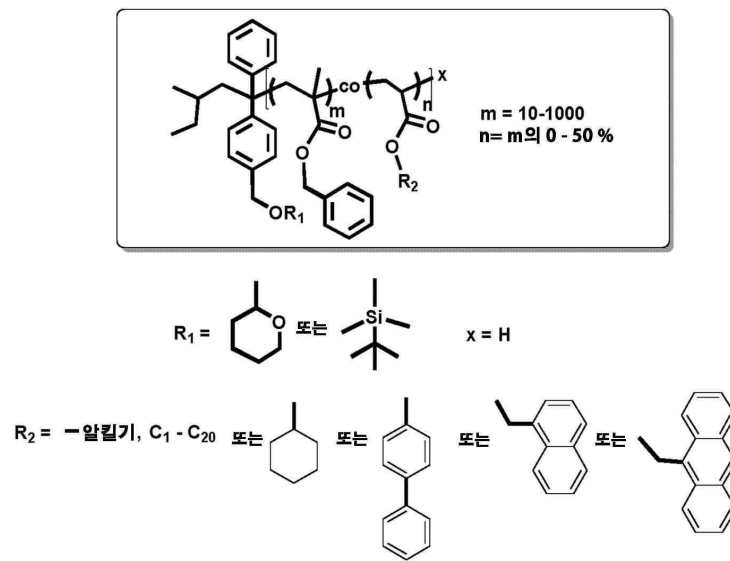
도 3은 A) P(BnMA-r-BPMA_{25%})-OH 상의 PS-*b*-PMMA(Mn: 13K, 브러시 FT: 4.2 nm ± 0.3, WCA: 81.0 ± 2.3), B) P(BnMA-r-CHMA_{25%})-OH 상의 PS-*b*-PMMA(Mn: 23K, 브러시 FT: 3.8 nm ± 0.3, WCA: 79.4 ± 0.5), C) P(BnMA-r-AMMA_{20%})-OH 상의 PS-*b*-PMMA(Mn: ~ 7.0K, 브러시 FT: 7.9 nm ± 0.3, WCA: 80.8 ± 0.5)를 사용하는 규소 웨이퍼 상의 각 지문 패턴의 1FOV SEM 이미지를 나타낸 것이다. 공정 조건: Si 웨이퍼, 코트 NLD, 200℃/30 min/N₂ (중합체 A, B, 및 C, 230℃), 15 min 톨루엔 침지, N₂ 송풍 건조, PME-7167 Ctg65: L₀ = 48 nm, FT = 50 nm, 270℃/1 h(N₂).

[0216]

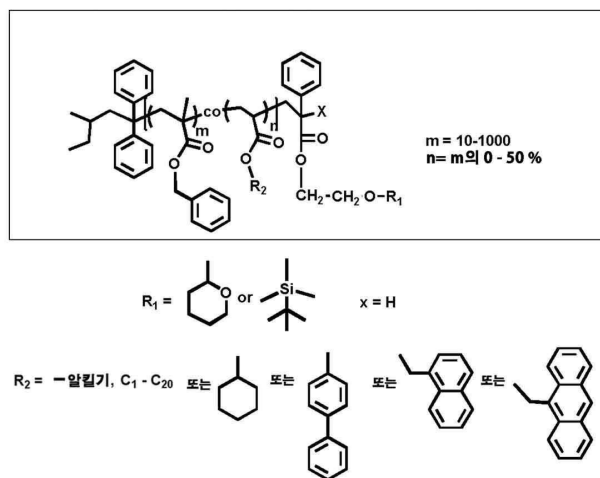
개시 및 특허청구된 주제가 어느 정도 상세히 기술되고 예시되어 있긴 하지만, 개시는 단지 예를 들어 이루어진 것이며, 그리고 단계의 조건 및 순서에서의 다수의 변경은 개시 및 특허청구된 주제의 기술적 사상 및 범주를 벗어나는 일 없이 당업자에 의해 조치될 수 있는 것으로 이해된다.

도면

도면1



도면2



도면3

