

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-148024
(P2016-148024A)

(43) 公開日 平成28年8月18日(2016.8.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 153/00 (2006.01)	C09D 153/00	4D075
C08F 257/02 (2006.01)	C08F 257/02	4J026
C09D 153/02 (2006.01)	C09D 153/02	4J038
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30	5O2D
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24	3O2E

審査請求 有 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-241149 (P2015-241149)
 (22) 出願日 平成27年12月10日 (2015.12.10)
 (31) 優先権主張番号 62/097, 682
 (32) 優先日 平成26年12月30日 (2014.12.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591016862
 ローム アンド ハース エレクトロニク
 マテリアルズ エルエルシー
 Rohm and Haas Elect
 ronic Materials LLC
 アメリカ合衆国、マサチューセツ
 ヲ 1
 752、マールボロ、フォレスト・スト
 リー
 ト 455
 (71) 出願人 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド、ダウ センター 204
 O

最終頁に続く

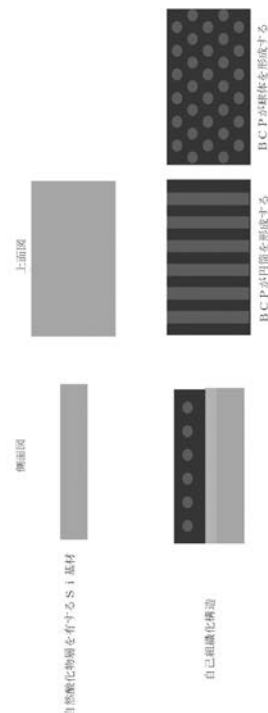
(54) 【発明の名称】 誘導自己組織化のためのコポリマー調合物、その製造方法、及びそれを含む物品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 誘導自己組織化のためのコポリマーの調合においてドメイン間の整列が容易に達成し、ポリマーの範囲がさほど厳密に制御されていない組成物の提供。

【解決手段】 組成物を基材上に配置することであって、この組成物が、ブロックコポリマーであって、第1のポリマー及び第2のポリマーを含み、ブロックコポリマーの第1のポリマー及び第2のポリマーが互いに異なり、ブロックコポリマーが相分離構造を形成する、ブロックコポリマーと、付加ポリマーであって、それが配置された際に基材と反応するように動作可能な反応性部分を含み、ブロックコポリマー中のポリマーのうち的一方と化学的かつ構造的に同一のホモポリマーを含むか、またはブロックコポリマーのブロックのうちの一つと優先的に相互作用するランダムコポリマーを含む、付加ポリマーと、溶剤と、を含む、配置することと、この組成物をアニールすることと、を含む方法。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成物を基材上に配置することであって、前記組成物が、

ブロックコポリマーであって、第 1 のポリマー及び第 2 のポリマーを含み、前記ブロックコポリマーの前記第 1 のポリマー及び前記第 2 のポリマーが互いに異なり、前記ブロックコポリマーが、相分離構造を形成する、ブロックコポリマーと、

付加ポリマーであって、それが配置された際に基材と反応するように動作可能な反応性部分を含み、前記ブロックコポリマー中の前記ポリマーのうち的一方と化学的かつ構造的に同一のホモポリマーを含むか、または前記ブロックコポリマーのブロックのうちの一つと優先的に相互作用するランダムコポリマーを含む、付加ポリマーと、

溶剤と、を含む、配置することと、

前記基材への前記付加ポリマーの結合または錯体化もしくは配位及び前記ブロックコポリマーの前記第 1 のポリマーと前記第 2 のポリマーとの間のドメイン分離を促進するために前記組成物をアニールして、前記第 1 のポリマー及び前記第 2 のポリマーから形成される周期的ドメインの形態を形成することであって、前記周期的ドメインの長軸が前記基材に対して平行であるか、または前記ドメインが球状である、形成することと、を含む、方法。

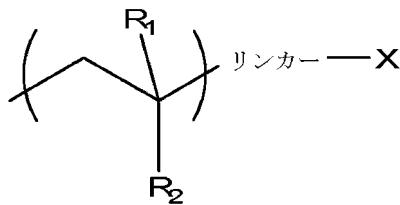
【請求項 2】

前記ブロックコポリマーの少なくとも一つのドメインを除去することをさらに含む、請求項 1 に記載の前記方法。

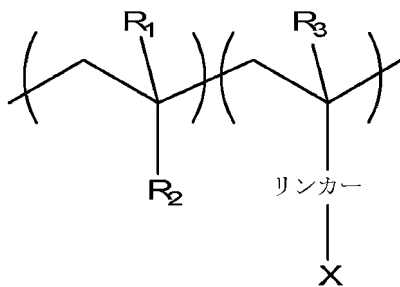
【請求項 3】

前記付加ポリマーが、式 (7 A) または (7 B) :

【化 1】



(7 A)



(7 B)

の構造を有し、式中、反応種 X が、ヒドロキシル基、チオール基、アミン基、カルボキシル基、シラン基、またはアルコキシ基であり、R₁、R₂、及び R₃ が、同一または異なり得、水素、C₁-₁₀ アルキル基、C₁-₁₀ アルキルエステル基、C₃-₁₀ シクロアルキルエステル基、C₇-₁₀ アラルキルエステル基、C₆-C₁₄ アリール、C₇-C₁₃ アルキルアリール、または C₇-C₁₃ アリールアルキル基であり得る、請求項 1 に記載の前記方法。

【請求項 4】

前記付加ポリマーが、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリビニルアセテート、ポリジエン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリオルガノゲルマン、または上記のポリマーのうちの一つを含む組み合わせである、請求項 1 に記載の前記方法。

【請求項 5】

前記付加ポリマーが、コポリマーであり、前記コポリマーが、ポリ(スチレン - b - ビニルピリジン)、ポリ(スチレン - b - ブタジエン)、ポリ(スチレン - b - イソプレン)、ポリ(スチレン - b - メチルメタクリレート)、ポリ(スチレン - b - アルケニル芳香族)、ポリ(イソプレン - b - エチレンオキシド)、ポリ(スチレン - b - (エチレン - プロピレン))、ポリ(エチレンオキシド - b - カプロラクトン)、ポリ(ブタジエン - b - エチレンオキシド)、ポリ(スチレン - b - t - ブチル(メタ)アクリレート)、ポリ(メチルメタクリレート - b - t - ブチルメタクリレート)、ポリ(エチレンオキシド - b - プロピレンオキシド)、ポリ(スチレン - b - テトラヒドロフラン)、ポリ(スチレン - b - イソプレン - b - エチレンオキシド)、ポリ(スチレン - b - ジメチルシロキサンの)、ポリ(スチレン - b - トリメチルシリルメチルメタクリレート)、ポリ(メチルメタクリレート - b - ジメチルシロキサン)、ポリ(メチルメタクリレート - b - トリメチルシリルメチルメタクリレート)、または上記のコポリマーのうちの少なくとも1つを含む組み合わせである、請求項 1 に記載の前記方法。

10

【請求項 6】

前記付加ポリマーが、ヒドロキシル末端ポリスチレン、ヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン、ヒドロキシル末端ポリ(メチルメタクリレート - ランダム - トリフルオロエチルメタクリレート)、ヒドロキシル末端ポリ(メチルメタクリレート - ランダム - ドデカフルオロヘプチルメタクリレート)、または上記の付加ポリマーのうちの少なくとも1つを含む組み合わせである、請求項 1 に記載の前記方法。

20

【請求項 7】

前記ブロックコポリマーの前記第 1 のポリマーまたは前記第 2 のポリマーが、ビニル芳香族モノマー、エチレン性不飽和モノマー、1 - ブテン、1, 3 - ブタジエン、イソプレン、ビニルアセテート、ジヒドロピラン、ノルボルネン、無水マレイン酸、シロキサン、または上記のモノマーのうちの少なくとも1つを含む組み合わせのモノマーに由来するポリマーを含む、請求項 1 に記載の前記方法。

【請求項 8】

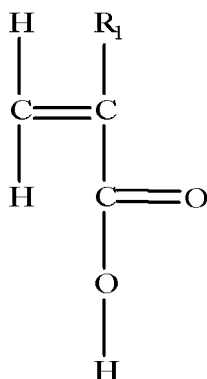
前記ビニル芳香族モノマーが、スチレン、o - メチルスチレン、p - メチルスチレン、m - メチルスチレン、 β - メチルスチレン、o - エチルスチレン、m - エチルスチレン、p - エチルスチレン、 β - メチル - p - メチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、p - tert - ブチルスチレン、4 - tert - ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、アセトキシスチレン、または上記のビニル芳香族モノマーのうちの少なくとも1つを含む組み合わせである、請求項 7 に記載の前記方法。

30

【請求項 9】

前記エチレン性不飽和モノマーが、式(2)：

【化 2】

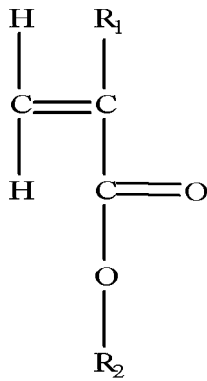


40

(2)

によって表わされ、式中、 R_1 が、水素または式(3)：

【化 3】

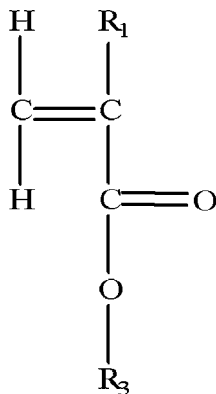


(3)

10

による 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_1 が、水素または 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_2 が、 C_{1-10} アルキル、 C_{3-10} シクロアルキル、または C_{7-10} アラルキル基、または式 (4) :

【化 4】



(4)

20

によるものであり、 R_1 が、水素または 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_3 が、 C_{2-10} フルオロアルキル基である、請求項 7 に記載の前記方法。

30

【請求項 10】

前記ブロックコポリマーが、ポリ(スチレン) - ブロック(b) - ポリ(アルキルシロキサン)、ポリ(アルキルスチレン) - b - ポリ(アルキルシロキサン)、またはそれらの組み合わせである、請求項 1 に記載の前記方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本開示は、誘導自己組織化のためのコポリマー調合物、その製造方法、及びそれを含む物品に関する。

40

【0002】

ブロックコポリマーの誘導自己組織化(DSA)は、光リソグラフィの現状を拡大するための候補技術として特定されている。DSAにおいて、自己組織化ブロックコポリマーナノドメインをリソグラフィ的にパターン化された基材に誘導することにより、小さなピッチサイズが達成される。DSAのための現在の先行する方法のうちの1つは、ブロックコポリマー、例えばポリスチレン - ブロック - ポリ(メチルメタクリレート)またはPS - b - PMMAの層状形態を整列させる化学パターンを含む。図1に示される好ましいプロセススキームは、一般的に架橋ポリスチレンマットから製造された希薄なガイド条片の配列をパターン化することにより開始する。これらの条片を適切な寸法にエッチング(「

50

エッチトリミング」とも呼ばれる)した後、ブラシを条片にわたりコートし、化学グラフトリングを誘発するためにベークし、次いで過剰なブラシをすすぎにより除去して、化学コントラストを有する比較的平坦な基材を得る。次いで、基材をブロックコポリマーで処理し、このブロックコポリマーは、アニール後に基材に整列して最初のパターンの密度を増す。最初にブラシを適用することと、続いてブロックコポリマー(BCP)を適用することを含む、この二段階法では、ブラシの組成は、良好なDSA結果を達成するためにかなり厳密な範囲にわたり制御されなければならない。

【0003】

したがって、ドメイン間の整列が容易に達成され得る、かつポリマーの範囲がさほど厳密に制御されていない組成物を使用することが望ましい。

10

【発明の概要】

【0004】

ブロックコポリマーであって、第1のポリマー及び第2のポリマーを含み、そのブロックコポリマーの第1のポリマー及び第2のポリマーが互いに異なり、そのブロックコポリマーが相分離構造を形成する、ブロックコポリマーと、付加ポリマーであって、それが配置された際に基材と反応するように動作可能な反応性部分を含み、ブロックコポリマー中のポリマーのうち的一方と化学的かつ構造的に同一のホモポリマーを含むか、または、ブロックコポリマーのブロックのうちの一つと優先的に相互作用するランダムコポリマーを含む、付加ポリマーと、溶剤と、を含む組成物を基材上に配置することと、基材への付加ポリマーの結合または錯体化もしくは配位、及びブロックコポリマーの第1のポリマーと第2のポリマーとの間のドメイン分離を促進するためにこの組成物をアニールして、第1のポリマー及び第2のポリマーから形成される周期的ドメインの形態を形成することと、を含み、周期的ドメインの長軸が基材に対して平行である、方法が本明細書に開示される。

20

【0005】

前述の組成物から製造される物品も本明細書に開示される。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】最初にブラシを適用し、続いてブロックコポリマーを適用することによる、基材をパターン化する先行技術方法の概略的描写であり、これは、ブロックコポリマーが円筒状形態を有するときに線のパターンを形成し、ブロックコポリマーが球状形態を有するときにドットまたは穴を形成する。

30

【図2】本明細書で開示される組成物を用いて基材をパターン化する方法の例の概略的描写である。

【図3】ブラシ及びブロックコポリマーの組み合わせを、その円筒状形態をトレンチ内に整列させるトレンチのパターン化された基材に適用して線パターンを形成することによる、ドメイン整列を含む本明細書で開示される組成物を用いて基材をパターン化する方法の例の概略的描写である。

【図4】最初にPS-OHブラシを適用し、続いて円筒状形態を有するPS-b-PDMSブロックコポリマーを適用する先行技術プロセスを適用した後に、酸化PDMSにより形成された指紋パターンの走査電子顕微鏡像を示す。

40

【図5】本発明に係るプロセス及びPS-b-PDMSブロックコポリマーと混合されたPS-OHブラシの組成物を適用した後に、酸化PDMSにより形成された指紋パターンの走査電子顕微鏡像を示し、二段階プロセスと比較してパターンの劣化がない。

【図6】同様に、本発明に係るプロセス及びPS-b-PDMSブロックコポリマーと混合されたPS-OHブラシの組成物を適用した後に、酸化PDMSにより形成された指紋パターンの走査電子顕微鏡像であって、二段階プロセスと比較してパターンの劣化がない。

【発明を実施するための形態】

【0007】

50

本明細書で使用される場合、「相分離」は、「マイクロドメイン」または「ナノドメイン」と呼ばれ、単に「ドメイン」とも呼ばれる別々のマイクロ相分離ドメインを形成するブロックコポリマーのブロックの傾向を指す。同じモノマーのブロックが凝集して周期的ドメインを形成し、ドメインの間隔及び形態は、ブロックコポリマー中の様々なブロック間の相互作用、サイズ、及び体積分率に依存する。ブロックコポリマーのドメインは、適用中、例えばスピンキャストステップ中、加熱ステップ中に形成してもよく、またはアニールステップにより調整してもよい。本明細書で「バークする」とも呼ばれる「加熱」は、一般的なプロセスであり、基材及びその上にコートされた層の温度は環境温度より高く上昇される。「アニールする」は熱アニール、熱勾配アニール、溶剤蒸気アニール、または他のアニール法を含み得る。「熱硬化」と呼ばれることもある熱アニールは、パターンを固定する及びブロックコポリマー組織層の欠陥を除去するための特異的なバークプロセスであってもよく、一般的に高温（例えば150 ~ 400）でのフィルム形成プロセスの終わりのまたは終わりに近い延長された期間（例えば数分~数日）の間の加熱を含む。アニールは、行われる場合、マイクロ相分離ドメインの層（以下、「フィルム」と呼ばれる）の欠陥を減少または除去するために使用される。

10

20

30

40

50

【0008】

相分離を通してドメインを形成する、少なくとも、第1のモノマーの重合に由来する第1のポリマー、及び第2のモノマーの重合に由来する第2のポリマーを有するブロックコポリマーを含む自己組織化層。「ドメイン」は、本明細書で使用される場合、ブロックコポリマーの対応するブロックにより形成される、成形体結晶、半結晶、非晶質領域を意味し、これらの領域は、基材上に薄フィルムとして配置された場合、層状、円筒状、または球状及び形状ナノ単位のパターンであってもよい。円筒の単層が基材の平面（基材のx-y平面において）に対して平行に形成する場合、ナノ単位の線パターンは、フィルムを直角（z）軸に沿って見ると、明らかである。同様に、球状ブロックコポリマーの単層フィルムは、ナノ単位の穴またはポストパターンを形成する。それゆえ、有用なパターンを形成するために、ブロックコポリマーにおける自己組織化マイクロドメインの配向の制御が望ましい。一実施形態では、ドメインは、約1~約25ナノメートル（nm）、具体的には約5~約22nm、さらにより具体的には約7~約20nmの平均最大寸法を有してもよい。

【0009】

本発明のブロックコポリマーに関して本明細書で及び付属の特許請求の範囲で使用される用語「 M_n 」は、実施例において本明細書で使用される方法に従って決定された、ブロックコポリマーの数平均分子量（g/mol単位）である。

【0010】

本発明のブロックコポリマーに関して本明細書で及び付属の特許請求の範囲で使用される用語「 M_w 」は、実施例において本明細書で使用される方法に従って決定された、ブロックコポリマーの重量平均分子量（g/mol単位）である。

【0011】

本発明のブロックコポリマーに関して本明細書で及び付属の特許請求の範囲で使用される用語「PDI」または

「 D 」

は、以下の式に従って決定されたブロックコポリマーの多分散度（多分散度指数または単に「分散性」とも呼ばれる）である。

$$PDI = M_w / M_n。$$

【0012】

移行用語「~を含む」は、移行用語「~からなる」及び「本質的に~からなる」を含む。

【0013】

用語「及び/または」は、「及び」及び「または」の両方を意味するために本明細書で使用される。例えば、「A及び/またはB」は、A、B、またはA及びBを意味すると解釈される。

【0014】

用語「ブラシ」または「付加ポリマー」は、基材の表面上の官能基と反応して基材に取り付けられたポリマー鎖の層を形成することができる反応性官能基を含有するポリマーを説明するために本明細書で使用される。用語「マット」または「マット様フィルム」は、それ自体でまたは架橋誘発添加剤でのいずれかで反応することができる、鎖骨格に沿った反応性置換基を有するポリマーを配置して、それが基材上に配置された後にポリマーの個々の鎖間で結合または架橋を形成することにより形成される基材上のポリマー層を説明するために使用される。付加ポリマーは、鎖骨格が基材に対して直角に配向されるポリマーであり、一方、マットポリマーは、鎖骨格が基材に対して平行に配向されるポリマーである。

10

【0015】

本明細書で使用されるランダムコポリマーは、2つ以上のポリマーであって、各ポリマーがコポリマーの鎖骨格に沿って単一の単位または複数の連続繰り返し単位を含み得るポリマーを含む。コポリマー鎖骨格に沿った単位のうちのいくつかは単一の単位として存在するとしても、これらは本明細書でポリマーと呼ばれる。例えば、本明細書で言及されるランダムコポリマーは、第3のポリマーがコポリマー鎖骨格に沿った特定のセグメントに単一の単位として存在し得るにもかかわらず、第3のポリマー及び第4のポリマーを含むと詳述される。

20

【0016】

ブロックコポリマー、及びポリマードメインの誘導自己組織化を促進する付加ポリマーを含む組成物（本明細書で溶液と呼ばれることもある）が本明細書で開示され、ポリマードメインは、ブロックコポリマーが配置された際に基材の表面に対して平行に形成される。一実施形態では、組成物は、ブロックコポリマー及び付加ポリマーのいずれかが相分離を経験しない、ブロックコポリマーまたは付加ポリマーの完全体積の緊密な混合物を含む。別の実施形態では、組成物は、ブロックコポリマー及び付加ポリマーに加えて溶剤を含む。溶剤は、ブロックコポリマー及び付加ポリマーのうちの1つまたは両方と適合性である。

30

【0017】

ブロックコポリマーが第1のポリマー及び第2のポリマーを含む一方で、付加ポリマーは、反応基に共有結合される単一のポリマーまたは多数のポリマーのいずれかを含んでもよい。反応基は、基材と反応して、基材と結合（例えば共有結合）またはそうでなければ錯体もしくは配位体（例えば水素またはイオン性結合）を形成し、付加ポリマーとして機能することができる。一実施形態では、水平ドメインを生成するために、付加ポリマーは、ブロックコポリマーのブロックのうちの1つと優先的に相互作用するポリマーを含む。このことは、ブロックコポリマー中のポリマーのうちの一方と化学的かつ構造的に同一のホモポリマーを含む付加ポリマーを用いるか、またはブロックコポリマーのブロックのうちの1つと優先的に相互作用するホモポリマーまたはコポリマーを含む付加ポリマーを用いるかのいずれかによって達成され得る。

40

【0018】

基材上に配置される前に、付加ポリマー（反応基が未反応状態である、すなわち反応基が基材と反応していない）の全体積及びブロックコポリマーの全体積は、容器中で溶剤と緊密に混合され、この配合状態においてブロックコポリマーのドメインは互いにまたは付加ポリマーと分離されない（すなわち、それらは相分離されない）。基材上に配置された後、付加ポリマーはブロックコポリマーから分離し、基材と反応する。加えて、ブロックコポリマー相のドメインは、互いに分離して線または穴/ポストのナノ単位のパターンを形成する。

【0019】

50

ブロックコポリマー相のドメインが分離して円筒を形成する場合、円筒の長軸は基材に対して平行または基材に対して直角であってもよい。実施形態の例では、相分離ブロックコポリマーのドメインの長軸は、それが配置された際に基材の表面に対して平行である（すなわち、それらが水平に配置される）。

【0020】

組成物が基材上に配置された後、付加ポリマーは図1の基材改質層として機能し、ブロックコポリマーの円筒状または球状ドメインへの分離を可能にする。エッチングされる基材上への溶着前に付加ポリマーをブロックコポリマーと混合することにより、付加ポリマーは埋め込まれた基材改質層として機能する、すなわち、それは基材上への溶着後に組成物から分離し、反応基は基材と反応する。ブロックコポリマー中のポリマーのうち的一方と化学的かつ構造的に同一のホモポリマーを含むポリマーを含む付加ポリマーを有することにより、またはブロックコポリマーのブロックのうちの一つと優先的に相互作用するホモポリマーまたはコポリマーを含む付加ポリマーを用いることにより、組成物は、基材上に投じられた場合、ポリマードメインの誘導自己組織化を促進することができる。基材上への溶着前の付加ポリマーとブロックコポリマーとの混合は、基材上のパターンを製造するための一段階プロセスの使用を可能にする。

10

【0021】

一段階製造プロセスは、基材上にポリマーブラシを配置した後に基材をバークし、その後、ブラシコポリマー上にブロックコポリマーを配置することを含む二段階以上を必要としない。

20

【0022】

組成物のポリマードメインの誘導自己組織化を促進するために上記に挙げられる組成物を使用する方法も本明細書で開示される。この方法は、付加ポリマーとブロックコポリマーを共に配合することと、それらを単一のコート及びアニールステップに、またはあるいは一連のコート及びアニールステップに適用することとを含む。この方法は、それがある範囲の組成物（例えば、ある範囲のポリマー分子量及びある範囲の重量パーセント）がブロック及び付加ポリマーに使用されることを可能にし、一方で、図1に示されるプロセスにより達成され得るドメイン整列よりも良好なドメイン整列を提供するという点において、多目的かつ強固である。驚くべきことに、このプロセスは、コート及びバークステップの数を減少させることによりプロセスを単純化するだけでなく、良好な誘導自己組織化を達成するプロセスウィンドウが、図1で詳述され、かつ当業界において現在使用されている二段階プロセスよりも顕著に改善される。

30

【0023】

上記に詳述されるように、組成物は、ブロックコポリマー及び付加ポリマーを含み、ブロックコポリマーを形成するポリマーは、付加ポリマーで使用されるポリマーと化学的特徴が類似するか、または実質的に類似するかのいずれかであるか、またはブロックコポリマーのブロックのうちの一つが、付加ポリマーと優先的に相互作用する。

【0024】

第1のポリマー及び第2のポリマーは、互いに化学的に異なり、ブロックコポリマー中にブロックで配列される。ブロックコポリマーは、多ブロックコポリマーであってもよい。一実施形態では、多ブロックは、ジブロック、トリブロック、テトラブロックなどを含み得る。ブロックは、直鎖コポリマー、有枝鎖コポリマー（有枝鎖がグラフトに接ぎ木されるコポリマーであって、これらのコポリマーは、「くし状コポリマー」と呼ばれることもある）、星状コポリマーなどの一部であってもよい。また、ブロックは勾配で配列されてもよく、ブロックはポリマー鎖の一つの末端から他の末端へ増大する分子量で配列される。実施形態の例では、ブロックコポリマーは、直鎖ジブロックコポリマーである。

40

【0025】

付加ポリマーは、組成物が配置される基材との結合形成または錯体化もしくは配位を促進する反応基で官能化される。反応基を以下に詳述する。

【0026】

50

ブロックコポリマー中のポリマーのうち的一方と化学的かつ構造的に同一のホモポリマーを含む付加ポリマーを有することにより、またはブロックコポリマーのブロックのうちの1つと優先的に相互作用するホモポリマーまたはコポリマーを含む付加ポリマーを用いることにより、組成物は、基材上に投じられた場合、ポリマードメインの誘導自己組織化を促進することができる。

【0027】

実施形態の例では、組成物が基材上に配置されるときに、それは、マトリックス中にエッチ耐性円筒状または球状形態（すなわち、エッチ耐性円筒または球体）を生成する。円筒は、水平に配向される - すなわち、それらは、組成物が配置された際に基材の表面に対して平行である。付加ポリマーは、少なくとも1つのポリマーを含み、付加ポリマー中に含有される少なくとも1つのポリマーは、ブロックコポリマー中に含有されるポリマーと組成（化学組成及び構造）が異なる。付加ポリマーは、それが基材に共有結合されるかまたは基材に錯体化されるかまたは基材に配位されることを可能にする少なくとも1つの部分を含む。

10

【0028】

一実施形態では、ブロックコポリマーは、一緒に共有結合される第1のポリマー及び第2のポリマーを含み、ブロックのうちの少なくとも1つが、エッチ耐性であり、一方、付加ポリマーは、それが基材に反応結合されるかまたは基材に錯体化されるかまたは基材に配位されることを可能にする反応性部分を含む。

【0029】

反応性部分は、付加ポリマーに共有結合される。コポリマーの第1のポリマーは、一般的に、10原子パーセント未満、具体的には5原子パーセント、より具体的には2原子パーセント未満のシリコンを含有し、一方、第2のポリマーは、少なくとも10原子パーセントのシリコン、具体的には少なくとも20原子パーセントのシリコン、及びより具体的には少なくとも30原子パーセントのシリコンを含有する。一実施形態では、ブロックコポリマーがポリシロキサンを含む一方で、付加ポリマーは、それが基材に共有結合されることを可能にする少なくとも1つの部分を含む。

20

【0030】

コポリマーの第1のポリマー及びコポリマーの第2のポリマーが両方ともに狭い多分散度指数を有し、結果として、高度な周期性を示すブロックコポリマーを形成する。コポリマーは、円筒状または球状形態を有し、それらが配置された際に基材の表面に対して平行に整列でき、したがって、それらを先進半導体パターン化に有用なものに作製できる。これらのブロックコポリマーは、約50ナノメートル以下、具体的には約40ナノメートル以下である（それらが配置された際に）基材上に特性を作成するために使用され得る。ブロックコポリマーは、改善された長い範囲の順序を示す形態に自己組織化するようにアニールによってさらに処理され得る。この特性は、有利に、ブロック - コポリマーを異なるリソグラフィ用途に可変ドメイン間の間隔を有するフォトレジストとして使用することを可能にする。

30

【0031】

ブロックコポリマーは、多ブロックコポリマーであってもよい。一実施形態では、多ブロックは、ジブロック、トリブロック、テトラブロックなどを含み得る。ブロックは、直鎖コポリマー、有枝鎖コポリマー（有枝鎖がグラフトに接ぎ木されるコポリマーであって、これらのコポリマーは、「くし状コポリマー」と呼ばれることもある）、星状コポリマーなどの一部であってもよい。実施形態の例では、ブロックコポリマーは、直鎖ジブロックコポリマーである。

40

【0032】

ブロックコポリマーの第1のポリマーまたは第2のポリマーは、例えば、ビニル芳香族モノマー、エチレン性不飽和モノマー、1-ブテン、1,3-ブタジエン、イソプレン、ビニルアセテート、ジヒドロピラン、ノルボルネン、無水マレイン酸、アルキレンオキシド、ラクトン、ラクタム、エポキシド、またはシロキサンなど、または上記のモノマーの

50

うちの少なくとも1つを含む組み合わせのモノマーに由来するポリマーを含むことができる。第1のポリマーがシリコン含有部分を含む場合、それは、10原子パーセント未満、具体的には5原子パーセント未満、及びより具体的には2原子パーセント未満の量が存在する。

【0033】

組成物における使用に企図されるブロックコポリマーの例として、ポリ(スチレン-b-ビニルピリジン)、ポリ(スチレン-b-ブタジエン)、ポリ(スチレン-b-イソプレン)、ポリ(スチレン-b-メチルメタクリレート)、ポリ(スチレン-b-アルケニル芳香族)、ポリ(イソプレン-b-エチレンオキシド)、ポリ(スチレン-b-(エチレン-プロピレン))、ポリ(エチレンオキシド-b-カプロラクトン)、ポリ(ブタジエン-b-エチレンオキシド)、ポリ(スチレン-b-t-ブチル(メタ)アクリレート)、ポリ(メチルメタクリレート-b-t-ブチルメタクリレート)、ポリ(エチレンオキシド-b-プロピレンオキシド)、ポリ(スチレン-b-テトラヒドロフラン)、ポリ(スチレン-b-イソプレン-b-エチレンオキシド)、ポリ(スチレン-b-ジメチルシロキサン)、ポリ(スチレン-b-トリメチルシリルメチルメタクリレート)、ポリ(メチルメタクリレート-b-ジメチルシロキサン)、またはポリ(メチルメタクリレート-b-トリメチルシリルメチルメタクリレート)など、または上記のブロックコポリマーのうちの少なくとも1つを含む組み合わせのジブロックまたはトリブロックコポリマーが挙げられる。

10

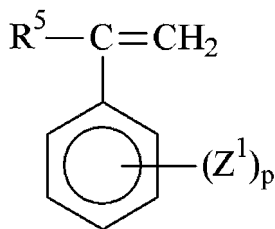
【0034】

一実施形態では、ブロックコポリマーの、及び付加ポリマーの、第1のポリマーは(それがランダムコポリマーである場合)ビニル芳香族ポリマー(例えばポリスチレンまたはその誘導体)であり、一方、第2のポリマーはエチレン性不飽和ポリマー(例えばアクリレートポリマーまたはその誘導体)である。第1のポリマーは、式(1)：

20

【0035】

【化1】



30

(1)

【0036】

の構造を有するビニル芳香族モノマーに由来し、式中、 R^5 は水素、アルキル、またはハロゲンであり、 Z^1 は水素、ハロゲン、ヒドロキシル、またはアルキルであり、 p は1~約5である。

【0037】

ブロックコポリマーの、及び/または付加ポリマーの、コポリマーの第1のポリマーを生成するために重合され得るビニル芳香族モノマーは、スチレン、アルキルスチレン、ヒドロキシスチレン、またはクロロスチレンである。好適なアルキルスチレンの例は、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、-メチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、-メチル-p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、4-tert-ブチルスチレンなど、または上記のアルキルスチレンモノマーのうちの少なくとも1つを含む組み合わせである。(ブロックコポリマー及び付加ポリマーの両方の)第1のポリマーの例は、ポリスチレンまたはポリ(4-tert-ブチルスチレン)である。

40

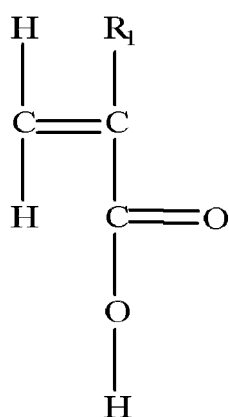
【0038】

エチレン性不飽和モノマーは、アクリレートまたはメタクリレートであってもよい。一実施形態では、第1のポリマーは、式(2)：

50

【 0 0 3 9 】

【 化 2 】



10

(2)

【 0 0 4 0 】

により表されるアクリレートモノマーに由来する構造を有し、式中、 R_1 は、水素または1～10個の炭素原子を有するアルキル基である。第1の繰り返しモノマーの例は、
 -アルキルアクリレート、メタクリレート、エタクリレート、またはプロピルアクリレートなどのアクリレート及びアルキルアクリレート、または上記のアクリレートのうちの少なくとも1つを含む組み合わせである。

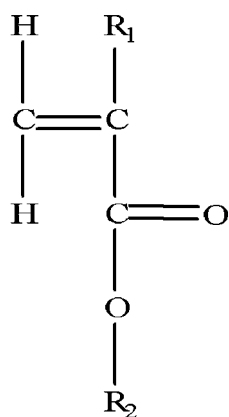
20

【 0 0 4 1 】

一実施形態では、第1のポリマーは、式(3)：

【 0 0 4 2 】

【 化 3 】



30

(3)

【 0 0 4 3 】

により表される構造を有するモノマーに由来する構造を有し、式中、 R_1 は水素または1～10個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_2 は、 C_{1-10} アルキル、 C_{3-10} シクロアルキル、または C_{7-10} アラルキル基である。アルキル(-アルキル)アクリレートの例は、メタクリレート、エタクリレート(ethacrylate)、プロピルアクリレート、(メタ)アクリレートモノマー、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*n*-ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなど、または上記のアクリレートのうちの少なくとも1つを含む組み合わせである。用語「(-アルキル)アクリレート」は、アクリレートまたは(-アルキル)アクリレートのいずれかが、別段の定めなき限り、企図されることを示す。

40

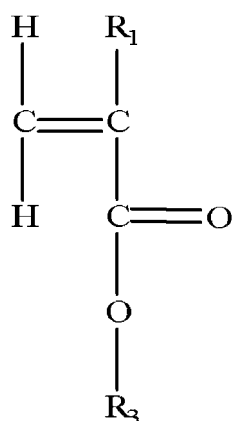
50

【 0 0 4 4 】

一実施形態では、第 1 のポリマーは、少なくとも 1 つのフッ素原子置換基を有し、式 (4) :

【 0 0 4 5 】

【化 4】



10

(4)

【 0 0 4 6 】

により表される構造を有するモノマーに由来し、式中、 R_1 は、水素または 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_3 は、 C_{2-10} フルオロアルキル基である。式 (4) の構造を有する化合物の例は、トリフルオロエチルメタクリレート、及びドデカフルオロヘプチルメタクリレートである。コポリマーの第 1 のポリマーのためのエチレン性不飽和モノマーの例は、メチルメタクリレートである。ブロックコポリマーの第 1 のポリマーの例は、ポリメチルメタクリレートである。

20

【 0 0 4 7 】

コポリマーの第 2 のポリマーは、例えば、ビニル芳香族モノマー、エチレン性不飽和モノマー、1 - ブテン、1, 3 - ブタジエン、イソプレン、ビニルアセテート、ジヒドロピラン、ノルボルネン、無水マレイン酸、シロキサンなど、または上記のモノマーのうちの少なくとも 1 つを含む組み合わせのモノマーに由来するポリマーを含むことができる。第 2 のポリマーは、少なくとも 10 原子パーセントのシリコン、具体的には少なくとも 20 原子パーセントのシリコン、及びより具体的には少なくとも 30 原子パーセントのシリコンの量で存在するシリコン含有部分を含有する。

30

【 0 0 4 8 】

第 2 のポリマーのビニル芳香族モノマーは、スチレン、アルキルスチレン、またはこれらの組み合わせであってもよく、シリコン部分を支持することができる。ビニル芳香族モノマーは、重合されてブロックコポリマー第 1 のポリマーを生成する。シリコン含有アルキルスチレンの好適な例は、4 - トリメチルシリルスチレン、4 - (トリメチルシリルメチル) スチレン、トリメチル (4 - ビニルフェノキシ) シラン、p - (t - ブチルジメチルシロキシ) スチレン、及びメタクリルオキシプロピルヘブタイソブチル - T 8 - シルセスキオキサンなどのスチリル系多角オリゴシルセスキオキサンである。

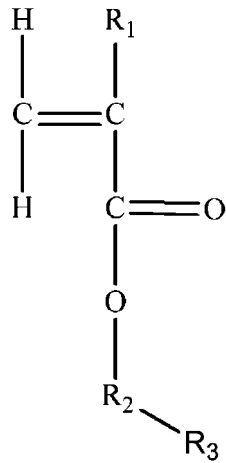
40

【 0 0 4 9 】

一実施形態では、第 2 のポリマーは、式 (5) :

【 0 0 5 0 】

【化5】



10

(5)

【0051】

により表される構造を有するモノマーに由来する構造を有し、式中、 R_1 水素または1~10個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_2 は、 C_{1-10} アルキル、 C_{3-10} シクロアルキル、または C_{7-10} アラルキル基であり、 R_3 は、シリコン含有基である。これらのモノマーの例は、メタクリルオキシメチルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、メタクリルオキシプロピルペンタメチルジシロキサン、メタクリルオキシメチル)ビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、ビス(トリメチルシリル)メチルメタクリレート、(トリメチルシリル)メチルメタクリレート、メタクリルオキシペンタメチルジシロキサン、メタクリルオキシメチルフェネチルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、メタクリルオキシエトキシトリメチルシラン、(メタクリルオキシメチル)ジメチルエトキシシラン、メタクリルオキシプロピルヘプタイソブチル-T8-シルセスキオキサン、(メタクリルオキシメチル)フェニルジメチルシランである。

20

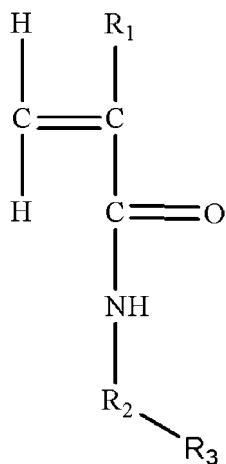
【0052】

一実施形態では、第2のポリマーは、式(6)：

【0053】

30

【化6】



40

(6)

【0054】

により表される構造を有するモノマーに由来する構造を有し、式中、 R_1 水素または1~10個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_2 は、 C_{1-10} アルキル、 C_{3-10} シクロアルキル、または C_{7-10} アラルキル基であり、 R_3 は、シリコン含有基である。これらのモノマーの例としては、メタクリルアミドプロピルビス(トリメチルシロキ

50

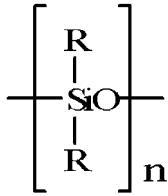
シ)メチルシランが挙げられる。

【0055】

一実施形態では、第2のポリマーは、式(7)

【0056】

【化7】



10

(7)

【0057】

の構造を有するシロキサンモノマーに由来し、式中、各Rは、独立して、C₁-C₁₀アルキル、C₃-C₁₀シクロアルキル、C₆-C₁₄アリール、C₇-C₁₃アルキルアリール、またはC₇-C₁₃アリールアルキルである。上記のR基の組み合わせは、同じモノマー中に存在し得る。式(4)中の重合nの度合いは、25~5,000、具体的には30~3,000、より具体的には50~1,000であり得る。ポリシロキサンは、第2のポリマーの総原子量に基づいて、15原子パーセント超、具体的には35原子パーセント超、具体的には50原子パーセント超、及びより具体的には80原子パーセント超の量で一般的に存在する第2のポリマーである。別の実施形態では、第2のポリマーは、ビニルトリメチルシランまたはジメチルシラブタン(dimethylsilabutane)に由来する。

20

【0058】

実施形態の例では、第2のポリマーは、1モル当たり10,000~80,000グラム、具体的には1モル当たり15,000~40,000グラムの数平均分子量を有するポリジメチルシロキサンを含む。

【0059】

第1のポリマー及び第2のポリマーは、それがブラシ上に配置されるときにブロックコポリマー中に第2のポリマーの水平円筒(すなわち、円筒状形態)または球体(すなわち、球状形態)の形成を可能にする量で存在する。第2のポリマーは、コポリマーの総体積の約5~約40体積パーセントを含む。円筒状組成物が所望される場合、第2のポリマーは、コポリマーの総体積の約15~約35体積パーセント、及びより具体的には約20~約30体積パーセントを含む。実施形態の例では、第2のポリマーは、コポリマーの総体積の約25体積パーセントを含む。

30

【0060】

球体(すなわち、球状形態)が所望される場合、第2のポリマーは、コポリマーの総体積の約5~約20体積パーセント、具体的には約8~約15体積パーセントを含む。

【0061】

ブロックコポリマーの多分散度指数は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によりテトラヒドロフラン(THF)を移動相として用いて(35及び1mL/分の流速で)決定される場合、約1.20以下、具体的には約1.15以下、具体的には約1.10以下である。

40

【0062】

ブロックコポリマーの重量平均分子量は、多角度レーザー光散乱ゲル浸透クロマトグラフィー及び多分散度指数を用いて決定されるように、1モル当たり約3~約150、具体的には約7.5~約120、具体的には約10~約100、及びより具体的には約15~約80キログラムである。実施形態の例では、ブロックコポリマーが1モル当たり約3~約120キログラムの重量平均分子量を有することが望ましい。

【0063】

50

ブロックコポリマーは、約 60 ナノメートル以下、具体的には約 50 ナノメートル以下、より具体的には約 40 ナノメートル以下、より具体的には約 36 ナノメートル以下の、小角度 X 線散乱により測定されるドメイン間の間隔を有する。

【0064】

実施形態の例では、ブロックコポリマーは、ポリ(スチレン) - ブロック(b) - ポリ(アルキルシロキサン)、ポリ(アルキルスチレン) - b - ポリ(アルキルシロキサン)、またはこれらの組み合わせである。実施形態の例では、ポリ(スチレン) - ブロック(b) - ポリ(アルキルシロキサン)は、ポリ(スチレン) - b - ポリ(ジメチルシロキサン)であり、一方、ポリ(アルキルスチレン) - b - ポリ(アルキルシロキサン)は、ポリ(t - ブチルスチレン) - b - ポリ(ジメチルシロキサン)である。

10

【0065】

本明細書に開示されるポリ(スチレン) - b - ポリ(ジメチルシロキサン)ブロックコポリマーまたはポリ(t - ブチルスチレン) - b - ポリ(ジメチルシロキサン)ブロックコポリマーは、ポリ(スチレン) - b - ポリ(ジメチルシロキサン)ブロックコポリマー構成要素(以下、PS - b - PDMS)を含むか、またはポリ(t - ブチルスチレン) - b - ポリ(ジメチルシロキサン)(以下、PtBS - b - PDMS)を含み、ブロックコポリマー構成要素は、単一の PS - b - PDMS または PtBS - b - PDMS ブロックコポリマーから、または少なくとも2つの異なる PS - b - PDMS または PtBS - b - PDMS ブロックコポリマーのブレンドから選択され、PS - b - PDMS または PtBS - b - PDMS ブロックコポリマー構成要素の平均分子量は、2 ~ 1,000 kg / モル、具体的には 5 ~ 100、より具体的には 6 ~ 60 kg / モルである。

20

【0066】

一実施形態では、PS - b - PDMS または PtBS - b - PDMS ブロックコポリマー構成要素は、単一の PS - b - PDMS または PtBS - b - PDMS ブロックコポリマー(2つのブロックコポリマーのブレンドではない)であり、PS - b - PDMS または PtBS - b - PDMS コポリマーの平均分子量(本明細書中の上記に定義される通り)は、2 ~ 1,000 kg / モル(具体的には 5 ~ 100 kg / モル、より具体的には 6 ~ 60)である。

【0067】

別の実施形態では、PS - b - PDMS または PtBS - b - PDMS 構成要素は、少なくとも2つの異なる PS - b - PDMS または PtBS - b - PDMS ブロックコポリマーのブレンドであり、PS - b - PDMS または PtBS - b - PDMS ブロックコポリマーのブレンドの平均分子量(本明細書中の上記に定義される通り)は、25 ~ 1,000 kg / モル、具体的には 30 ~ 1,000 kg / モル、より具体的には 30 ~ 100、最も具体的には 30 ~ 60 kg / モルである。実施形態の例では、PS - b - PDMS または PtBS - b - PDMS ブロックコポリマー構成要素は、少なくとも2つの異なる PS - b - PDMS または PtBS - b - PDMS ブロックコポリマーのブレンドであり、少なくとも2つの異なる PS - b - PDMS または PtBS - b - PDMS ブロックコポリマーは、所望の形態がポリスチレンマトリックス中にポリジメチルシロキサン円筒を含む場合、1 ~ 1,000 kg / モルの数平均分子量(M_n)、1 ~ 3、具体的には 1 ~ 2、最も具体的には 1 ~ 1.2 の多分散度(PD)、及び 0.18 ~ 0.8、具体的には 0.18 ~ 0.35 のポリ(ジメチルシロキサン)重量分率(Wf_{PDMS})を有する PS - b - PDMS または PtBS - b - PDMS ブロックコポリマーから選択される。ブロックコポリマーブレンドが PS - b - PDMS ブロックコポリマー及び PtBS - b - PDMS ブロックコポリマーを含むことができることに留意されたい。

30

40

【0068】

PS - b - PDMS または PtBS - b - PDMS ブロックコポリマーは、望ましくは、さらなる加工が可能な全体的な分子量及び多分散度を有する。一実施形態では、ブロックコポリマーは、10,000 ~ 200,000 g / モルの重量平均分子量(M_w)を有する。同様に、ブロックコポリマーは、5,000 ~ 200,000 の数平均分子量(M

50

n)を有する。ブロックコポリマーは、 $1.01 \sim 6$ の多分散度(M_w / M_n)も有することができる。一実施形態では、ブロックコポリマーの多分散度は、 $1.01 \sim 1.5$ 、具体的には $1.01 \sim 1.2$ 、及びさらにより具体的には $1.01 \sim 1.1$ である。分子量(M_w 及び M_n の両方)は、普遍的較正方法を用いて例えば、ゲル浸透クロマトグラフィーにより、決定することができ、ポリスチレン標準に較正できる。

【0069】

PS-b-PDMSまたはPtBS-b-PDMSブロックコポリマーは、溶剤をさらに含む。PS-b-PDMSまたはPtBS-b-PDMSブロックコポリマーにおいて使用するのに好適な溶剤は、動的光散乱によって測定されると、50ナノメートル(nm)未満の平均流体力学直径を有する粒子または凝集体にPS-b-PDMSまたはPtBS-b-PDMSブロックコポリマー構成要素を分散させることができる液体を含む。具体的には、使用される溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、エトキシエチルプロピオネート、アニソール、乳酸エチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、アミルアセテート、 γ -ブチロラクトン(GBL)、 n -メチルピロリドン(NMP)、及びトルエンから選択される。より具体的には、使用される溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)及びトルエンから選択される。最も具体的には、使用される溶剤は、トルエンまたはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである。

10

【0070】

ブロックコポリマーを含有する組成物は、任意に、添加剤をさらに含んでもよい。さらなるポリマー(ホモポリマー及びランダムコポリマーを含む)、界面活性剤、抗酸化剤、光酸発生剤、熱酸発生剤、失活剤、硬化剤、接着促進剤、溶解速度改質剤、光硬化剤、光増感剤、酸増幅剤、可塑剤、及び架橋剤も、組成物に添加されてもよい。PS-b-PDMSまたはPtBS-b-PDMSブロックコポリマーを含有する組成物において使用するのに好ましい添加剤は、界面活性剤及び抗酸化剤を含む。

20

【0071】

上述のように、付加ポリマーは、組成物中に含有され、付加ポリマーを基材に共有結合することができる反応種を含む。付加ポリマーは、それがブロックコポリマーよりも低いまたは高い表面エネルギーを有するように選択され得る。付加ポリマー及びブロックコポリマーの特定の組み合わせを選択することにより、エッチ耐性円筒間のドメイン間の間隔は、制御することができる。加えて、トレンチ内に配置された場合、トレンチ壁とエッチ耐性円筒の表面との間の間隔は、制御することができる。トレンチ壁と円筒表面との間の距離及び円筒間の距離の制御を使用して、電子装置における使用のための高品質の半導体を生成することができる。

30

【0072】

上述のように、付加ポリマーは、ブロックコポリマーのブロックのうちの1つと優先的に相互作用するポリマーを含む。このことは、ブロックコポリマー中のポリマーのうちの一方と化学的かつ構造的に同一のホモポリマーを含む付加ポリマーを用いるか、またはブロックコポリマーのブロックのうちの1つと優先的に相互作用するホモポリマーまたはコポリマーを含む付加ポリマーを用いるかのいずれかによって達成され得る。

40

【0073】

一実施形態では、付加ポリマーは、第3のポリマーを含み、第3のポリマーは、ブロックコポリマーの第1のポリマーまたは第2のポリマーのいずれかと化学的に同一であるかまたはいずれかに実質的に化学的に類似している。別の実施形態では、付加ポリマーは、第3のポリマー及び第4のポリマーを含むコポリマーであり、付加ポリマーの第3のポリマー及び第4のポリマーが互いに異なり、ブロックコポリマーの第1のポリマーが付加ポリマーの第3のポリマーと化学的に同一であるか、もしくは実質的に化学的に類似するか、またはブロックコポリマーの第2のポリマーが付加ポリマーの第4のポリマーと化学的に同一であるか、もしくは実質的に化学的に類似する。

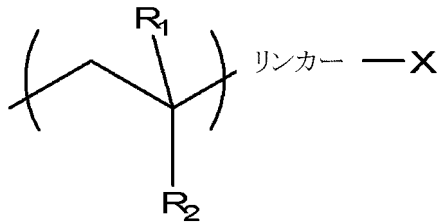
【0074】

50

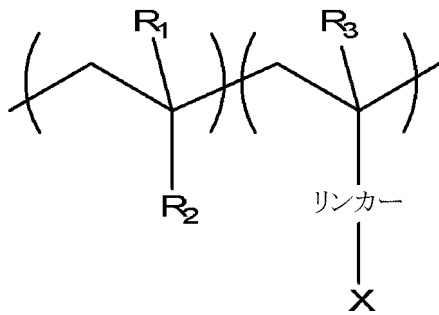
付加ポリマーがホモポリマーである場合、それは、上に列挙したポリマーのうちの少なくとも1つを含むことができる。付加ポリマーはまた、ブロックコポリマーまたはランダムコポリマーのいずれかであってもよい。一実施形態では、付加ポリマーは、以下の式(7A)または(7B)：

【0075】

【化8】



10



20

【0076】

の構造を有し、式中、反応種Xは、ヒドロキシル基、チオール基、アミン基、カルボキシル基、シラン基、またはアルコキシ基であり得、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、同一または異なり得、水素、 C_{1-10} アルキル基、 C_{1-10} アルキルエステル基、 C_{3-10} シクロアルキルエステル基、 C_{7-10} アラルキルエステル基、 C_6-C_{14} アリール、 C_7-C_{13} アルキルアリール、または C_7-C_{13} アリールアルキル基であり得る。他の基もまた、 R_1 、 R_2 、及び R_3 に使用することができる。

30

【0077】

付加ポリマーにおいて使用され得るポリマー及びコポリマーの例は、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリビニルアセテート、ポリジエン、ポリ(エチレンオキシド)などのポリ(アルキレンオキシド)を含むポリエーテル、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(ブチレンオキシド)、またはこれらのランダムまたはブロックコポリマー；ポリ((メタ)アクリレート)、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリオルガノシロキサン、またはポリオルガノゲルマンなどである。

【0078】

一実施形態では、ブロックコポリマーのブロックは、鉄、シリコン、ゲルマニウム、スズ、アルミニウム、チタン、または上記のモノマーのうちの少なくとも1つを含む組み合わせに基づいて、 C_{2-30} オレフィンモノマー、 C_{1-30} アルコールに由来する(メタ)アクリレートモノマー、これらを含む無機含有モノマーをモノマーとして含む。具体的な実施形態では、ブロックにおける使用のためのモノマーの例は、 C_{2-30} オレフィンモノマー、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1,3-ブタジエン、イソブレン、ビニルアセテート、ジヒドロピラン、ノルボルネン、無水マレイン酸、スチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-メチルスチレン、またはメチルスチレンとして含むことができ、(メタ)アクリレートモノマー、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、

40

50

n - ペンチル (メタ) アクリレート、イソペンチル (メタ) アクリレート、ネオペンチル (メタ) アクリレート、n - ヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、またはヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとして含むことができる。2つ以上のこれらのモノマーの組み合わせは、ポリマーが、付加ポリマー上に配置されるブロックコポリマー中に含有されないこれらのモノマーのうちのいずれか1つに由来する限り、付加ポリマーにおいて使用することができる。

【0079】

付加ポリマーにおいて使用されるブロックの例は、スチレン (すなわち、ポリスチレンブロック)、またはポリ (メチルメタクリレート) などの (メタ) アクリレートホモポリマーブロックを含み、ランダムブロックの例は、例えば、スチレン及びメチルメタクリレート (例えば、ポリ (スチレン - c o - メチルメタクリレート)) のランダムにコポリマー化されたブロックを含み、交互コポリマーブロックの例は、スチレン及び、大部分の条件下でホモポリマー化する無水マレイン酸の不能のためスチレン - 無水マレイン酸二分子繰り返し構造を形成すると知られている無水マレイン酸 (例えば、ポリ (スチレン - a l t - 無水マレイン酸)) のブロックを含むことができる。かかるブロックが例示的なものであり、限定するものであると見なされるべきではないことを理解されるであろう。

10

【0080】

付加ポリマーの例は、ヒドロキシル末端ポリスチレン、ヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン、ヒドロキシル末端ポリ (メチルメタクリレート - ランダム - トリフルオロエチルメタクリレート) (P (MMA - r - TFEMA) - OH)、及びヒドロキシル末端ポリ (メチルメタクリレート - ランダム - ドデカフルオロヘプチルメタクリレート) (P (MMA - r - DFHMA) - OH) である。

20

【0081】

一実施形態では、付加ポリマー及びブロックコポリマーを含む組成物を使用する際、組成物は、最初に基材上に配置される。基材は、基材上に付加ポリマーを配置する前に、溶剤できれいにされてもよい。付加ポリマー及びブロックコポリマーが両方ともに溶剤中に一緒に混合される前に精製ステップに供され、次いで基材上に配置されてもよい。精製は、遠心分離、蒸留、傾瀉、蒸発、及びイオン交換ビーズでの処理などを含み得る。基材上に組成物を配置する時点で、基材が加熱されて付加ポリマーと基材との間の反応を促進させる。

30

【0082】

一実施形態では、組成物は、基材上に配置される前に溶剤中に分散 / 溶解されてもよい。溶剤のリストは、上に提供され、1つ以上のこれらの溶剤を使用して、付加ポリマーを溶解してもよい。このリスト中に記載されていない他の溶剤がまた、使用されてもよい。組成物は、スピンコート、浸漬コート、スプレーコート、静電塗装、及びドクターブレードを使用することなどにより、基材上に配置されてもよい。

【0083】

基材上に配置される組成物 (付加ポリマー及びブロックコポリマーを含む) を有する基材は、アニールに供されてもよい。基材上に配置される組成物を有する基材は、最大400の温度で最大4時間加熱されて、いずれも溶剤を除去しブロックコポリマーからの付加ポリマーの分離を促進し、付加ポリマーを基材と反応させ、ブロックコポリマー中のブロックの相分離 (すなわち、アニール加工においてドメインを形成すること) を促進させる。

40

【0084】

実施形態の例では、ブロックコポリマーは、基材上に配置され、200 ~ 400、具体的には250 ~ 340の温度で0.5分 ~ 2時間、具体的には1 ~ 10分間加熱される。ブロックコポリマーのアニールは、水平円筒状ドメイン間の間隔 (すなわち、周期性) を変化させるために使用され得る。また、ドメインのサイズはアニールの温度及び時間により変化され得る。

【0085】

50

アニールに際して、ブロックコポリマーの円筒状または球状ドメインは、基材上の付加ポリマーと接触している第1のポリマーを有する基材を形成し、第2のポリマーは、第1のドメインのマトリックス中に円筒または球体の形態で第2のドメインを形成する。それゆえ、円筒ドメインは、基材の平面に対して平行に整列される。次いで、ブロックコポリマーのドメインのうちの1つが、エッチングされる。次いで、レリーフパターンは、第1または第2のドメインのいずれかを除去して、下にある付加ポリマー層の部分または下にある基材を露出することにより形成されてもよい。一実施形態では、除去は、酸素プラズマなどのプラズマを用いて、湿式エッチング法、現像、または乾式エッチング法により達成される。次いで、少なくとも1つのドメインが除去されたブロックコポリマーは、電子工学、半導体などの分野で使用され得る他の表面を修飾または製造するための鋳型として使用される。

10

【0086】

ブロックコポリマー形態は、グラフォエピタクシー誘導自己組織化スキームとの組み合わせで使用されて、パターン化された表面を用いて基材上のドメインの配置及び配向を制御することができる。パターン化された基材は、線及び間隔パターン、トレンチ、穴、及びポストなどの組織分布的特性を含み、自己組織化を誘導するように形成することができ、密ピッチを有する規則的パターン、すなわち、1:1またはそれ以上（例えば、1:1:1、1:2:1、1:5:1、2:1など）の線幅と間隔幅との比率、1:1未満（例えば、1:1.5）の半密ピッチ、または1:2またはそれ未満（例えば、1:3、1:4など）のピッチを有する希薄なパターンを提供することができる。付加ポリマーは、分離して、グラフォエピタクシー基材のこれらの組織分布的特性の底部及び/または側壁を接触させてドメイン整列及び特性の寸法を制御する。

20

【0087】

有利に、形成時のドメインがアニール中の「自己回復」機構における整列のいずれの欠陥も修正できると同時に、高ライン端の凹凸（line-edge roughness）及びライン幅の凹凸（line-width roughness）を有する線または破線の使用が、このパターン化方法によって許容される。

【0088】

一実施形態では、少なくとも1つのマイクロ相分離ドメインは、選択的に除去されて組織分布的パターンを生成して、その後、反応性イオンエッチプロセスによる組織分布的パターンから別の基材へのパターン移しが続く。他の基材は、半導体基材であってもよい。上の方法及び構造は、シンクロナスダイミックランダムアクセスメモリ（SDRAM）などの密線/間隔パターンまたはハードドライブなどにおけるデータ記憶のための密特性を必要とするメモリ装置を含む半導体装置の製造において使用されてもよい。

30

【0089】

図2及び3は、本明細書で開示される組成物を用いて基材をパターン化する方法の例を示す。基材100は、ブロックコポリマーのドメインを制限し整列させるように機能するライン102上に配置している。ブロックコポリマー及び付加ポリマーを含む組成物は、最初に溶剤と混合され、次いで基材100上に配置される。基材100とその上に配置された組成物とは、アニールに供される。アニールプロセス中に、付加ポリマー104は、ブロックコポリマー106から分離し、図1でブラシコポリマーが接触したのと非常に同じ様式で表面と接触する。次いで、ブロックコポリマー106は、付加ポリマー104の表面上でドメインへの相分離を経験する。

40

【0090】

組成物が基材上に配置される前に溶解される溶剤は、上記に挙げられる溶剤のうちの1つであってもよい。組成物を適合させるために有用な溶剤の例は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トルエン、アニソール、n-ブチルアセテート、イソブチルイソブチレート、ベンジルベンゾエート、シクロヘキサノン、メチル-2-ヒドロキシルソブトリエート、ガンマ-ブチロラクトン、プロピレングリコールエチルエーテル、乳酸エチルなどである。好ましい溶剤は、ブ

50

ロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである。

【0091】

アニールに際してブロックコポリマーのドメインは基材に対して平衡に形成し、第1のポリマーは基材上の組織分布的パターンに整列し、第2のポリマーは第1のドメインに隣接して整列した基材上の第2のドメインを形成する。次いで、(コポリマーの第1のポリマーまたはコポリマーの第2のポリマーのいずれかから形成される)ブロックコポリマーのドメインのうちの一つを、優先的にエッチングしてもよい。次いで、レリーフパターンは、第1または第2のドメインのいずれかを除去して、下にある表面改質層の部分を露出することにより形成される。一実施形態では、除去は、酸素プラズマなどのプラズマを用いて、湿式エッチング法、現像、または乾式エッチング法により達成される。次いで、少なくとも一つのドメインが除去されたブロックコポリマーは、電子工学、半導体などの分野で使用され得る他の表面を修飾または製造するための鋳型として使用される。

10

【0092】

開示されるような方法は、しばしば使用される溶液コート技術を用いる、所望の特性パターンのより大きい制御を基材エッチによる異なる組織分布を得るために有用な異なるパターン化後プロセスに提供する、配向制御表面改質層の連続配置によって、ナノ単位構造特性の自己組織化調製の形成、及びナノパターン化特性の方向性制御、及び種々の組成上または組織分布的基材における種々の特性の調製を、可能にする。

【0093】

本明細書に開示される組成物及び製造の方法を、以下の非限定的な実施例において詳述する。本発明はさらに、以下の非限定的な実施例により例示される。

20

【実施例】

【0094】

以下の材料、つまりテトラヒドロフラン(Aldrichから入手可能な99.9%純度)、スチレン(Aldrichから入手可能)、及びシクロヘキサン(Fischerから入手可能なHPLC等級)を、本明細書中の実施例で使用される前に、活性化A-2等級アルミナを充填したカラムに通した。PS-b-PDMS-1(27重量%PDMS、 $M_n = 44 \text{ kg/mol}$)、PS-b-PDMS-2(27重量%PDMS、 $M_n = 9 \text{ kg/mol}$)、PS-OH-1($M_n = 10 \text{ kg/mol}$)、及びPS-OH-2($M_n = 37 \text{ kg/mol}$)を、全内容が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第8,822,615号のTrefonasらにより説明されるように実質的に作製した。本明細書中の実施例で使用される全ての他の材料は市販材料であり、受容後そのまま使用した。

30

【0095】

実施例で報告されるフィルムの厚さは、NanoSpec/AFT2100 Film Thickness Measurementツールを用いて測定した。フィルムの厚さは、回折格子を通った白色光の干渉から決定した。「Polyimide on Silicon」と呼ばれる標準プログラムを、構成要素の波長(380~780nm)を分析するために使用して、フィルムの厚さを決定した。溶着したブロックコポリマー組成物のフィルム及び付加ポリマー層の厚さを、一つのポリマー層として共に測定した。報告したフィルムの厚さは、溶着したブロックコポリマー組成物と付加ポリマー層との合わせた厚さである。

40

【0096】

実施例で報告される数平均分子量、 M_n 、及び多分散度値は、Agilent1100シリーズ屈折指数及びMiniDAWN光散乱検出器(Wyatt Technology Co.)で装備したAgilent1100シリーズLCシステム上でのゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定した。試料を、約1mg/mLの濃度のHPLC等級THF中に溶解し、0.20µmシリンジフィルタを通してろ過し、その後2つのPLGel 300x7.5mm Mixed Cカラム(5mm、Polymer Laboratories, Inc.)に注入して通した。1mL/分の流速及び35の温

50

度を維持した。カラムを狭分子量PS標準(EasiCal PS-2, Polymer Laboratories, Inc.)で較正した。

【0097】

逆ゲイテッド ^{13}C NMR分光光学を、クライオプローブで装備したBruker Avance 400MHz NMR分光計で行った。ポリマーを、室温で10mm NMR管中の CDCl_3 中に溶解した。0.02Mクロミウムアセチルアセトネート($\text{Cr}(\text{acac})_3$)を添加して取得時間を短縮した。典型的な試料濃度は、0.35g/2.8mLであった。全ての測定、4000~8000走査の取得、5sの緩和遅延、12.1 μs の90°パルス長、 CDCl_3 についての77.27ppmのスペクトル参照、100ppmのスペクトル中心、及び300ppmのスペクトル幅を、試料の25でのスピニングなしで取った。

10

【0098】

実施例中で溶着したアニールさせたフィルムを、D5000 Atomic Force Microscopeを用いて調べた。2 μm ×2 μm 相の像を、1Hz(256×256ピクセル)の走査速度で各試料について収集した。像をScanned Probe Image Processor(SPIP v 6.0.4, Image Metrology, Denmark)で分析した。実施例中で報告されるフィルムピッチ L_0 はFourier分析(2D等方性電力スペクトル密度)を用いて決定し、ここで優勢な空間波長を表すスペクトル中で最も強いピークは、材料のピッチを提供する。

20

【0099】

比較例A

この比較例は、ポリスチレン及びポリジメチルシロキサンのブロックコポリマー(PS-b-PDMS)の2コート誘導自己組織化を示す。34nmのドメイン間隔のPS-b-PDMS(PS-b-PDMS-34)の円筒状形態を形成する調合物を、PS-b-PDMS-1のPGMEA溶液を、1.22重量%溶液で85:15重量比のPS-b-PDMS-2と配合することにより調製した。PGMEA中のPS-OH-1($M_n=10\text{kg}$ /モル)の溶液を1.2重量%で調製した。PS-OH-1溶液を、自然酸化物コートを有するシリコンウェーハー上に1,500rpmでスピンコートした。コートしたフィルムを窒素下で2分間、250でベークし、ステンレススチールブロック上に素早く置いて、室温まで冷却した。次いで、ウェーハーを、ウェーハー上のパドルをコートし、30秒間のパドル時間後にスピン乾燥することによりPGMEAですすぎ、その後、130で1分間ソフトベークして、残留溶剤を除去した。次いで、PS-ブラシ付きウェーハーを、1,000rpmでスピンコートすることによりPS-b-PDMS-34の薄いフィルムでコートし、130で1分間ソフトベークして残留溶剤を除去し、窒素下で2分間、340でアニールした。次いで、反応性イオンエッチを、Plasma Therm 790+を用いて2段階エッチを用いて行い、最初に CHF_3 を用いて(50sccm、100W、10mTorr圧)PDMSの上部層を除去し、次に酸素エッチでPSを除去し、PDMSを酸化した(25sccm、180W、6mTorr圧)。パターンの代表的なSEM像を図4に示し、これは酸化PDMSにより形成された指紋パターンを示す。

30

40

【0100】

実施例1

34nmのドメイン間隔のPS-b-PDMS(PS-b-PDMS-34)の円筒状形態を形成する調合物を、PS-b-PDMS-1のPGMEA溶液を、1.22重量%溶液で85:15重量比のPS-b-PDMS-2と配合することにより調製した。PS-OH-1(0.030g)を10gのこの溶液に添加して、PS-b-PDMS-34及びPS-OH-1ブラシの両方を含む溶液を形成した。自然酸化物コートを有するシリコンウェーハーを、1,000rpmでスピンコートすることによりこの組成物の薄いフィルムでコートし、130で1分間ソフトベークして残留溶剤を除去し、窒素下で2分間、340でアニールした。次いで、反応性イオンエッチを、Plasma Th

50

erm 790+を用いて2段階エッチを用いて行い、最初に CHF_3 を用いて(50 sccm、100W、10mTorr圧)PDMSの上部層を除去し、次に酸素エッチでPSを除去し、PDMSを酸化した(25 sccm、180W、6mTorr圧)。パターンの代表的なSEM像を図5に示し、これは酸化PDMSにより形成された指紋パターン及びパターンの劣化がないことを示す。これは、ブロックコポリマー及びブラシの組成物が、別々のステップでブラシ及びブロックコポリマーをコート及びアニールする二段階プロセスを排除し、それにより全体的な加工コストを大いに減少させるために使用され得ることを示す。

【0101】

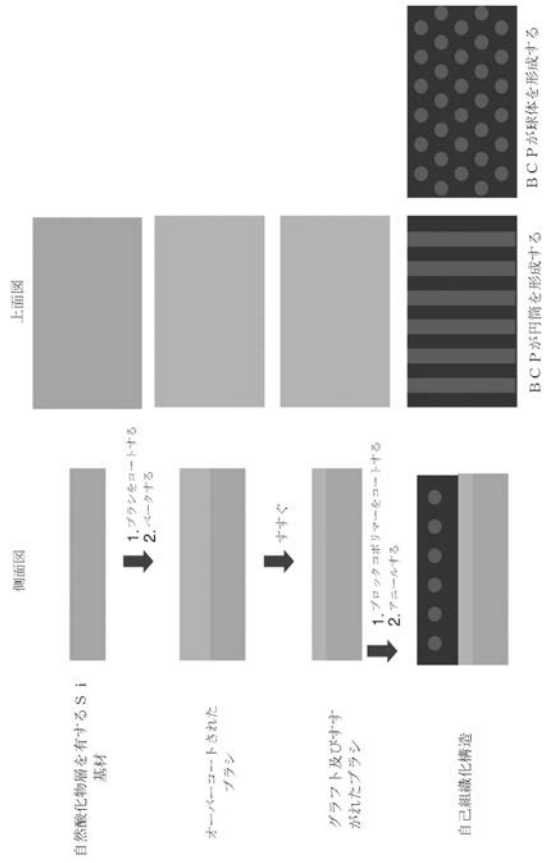
実施例2

34nmのドメイン間隔のPS-b-PDMS(PS-b-PDMS-34)の円筒状形態を形成する調合物を、PS-b-PDMS-1のPGMEA溶液を、1.22重量%溶液で85:15重量比のPS-b-PDMS-2と配合することにより調製した。PS-OH-2(0.050g)を10gのこの溶液に添加して、PS-b-PDMS-34及びPS-OH-2ブラシの両方を含有する溶液を形成した。自然酸化物コートを有するシリコンウェーハを、1,000rpmでスピコートすることによりこの組成物の薄いフィルムでコートし、130で1分間ソフトベークして残留溶剤を除去し、窒素下で2分間、340でアニールした。次いで、反応性イオンエッチを、Plasma Therm 790+を用いて2段階エッチを用いて行い、最初に CHF_3 を用いて(50 sccm、100W、10mTorr圧)PDMSの上部層を除去し、次に酸素エッチでPSを除去し、PDMSを酸化した(25 sccm、180W、6mTorr圧)。パターン

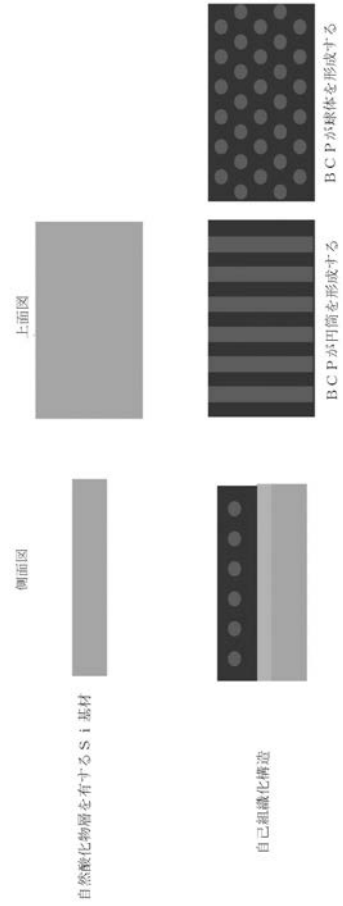
10

20

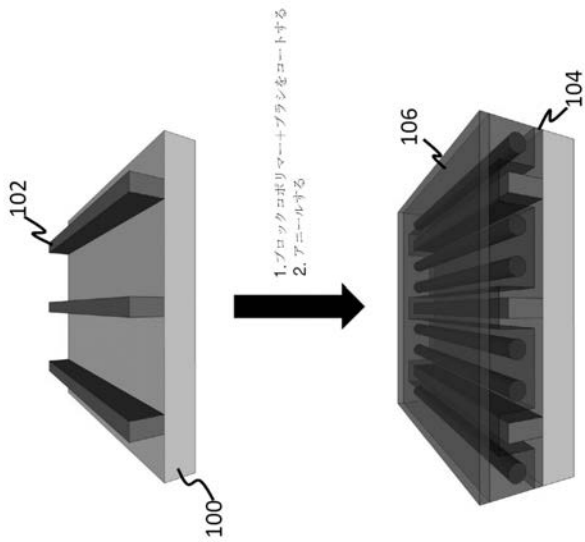
【 図 1 】



【 図 2 】



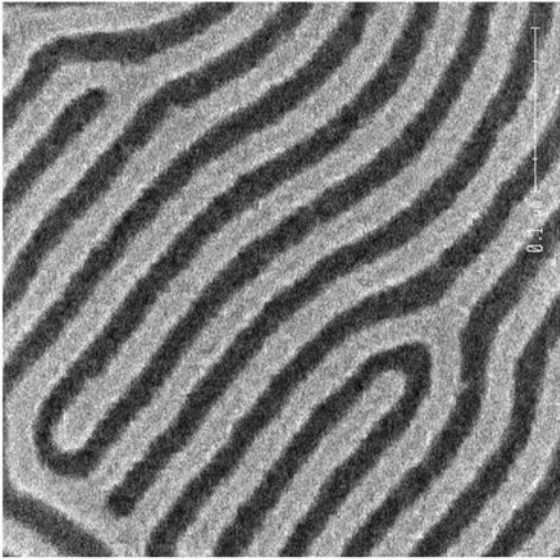
【 図 3 】



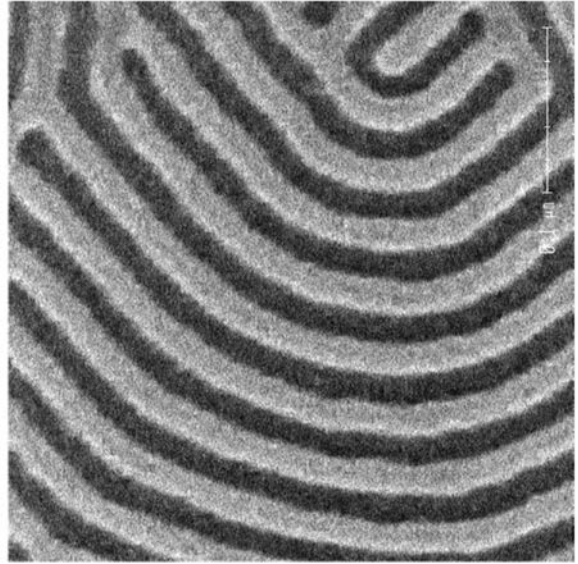
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 0 5 D 3/00 (2006.01) B 0 5 D 3/00 Z

(74)代理人 110000589

特許業務法人センダ国際特許事務所

(72)発明者 フィリップ・ディー・フスタッド

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 1 7 5 2 マールボロ フォレスト・ストリート 4 5
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

(72)発明者 ピーター・トレフォナス・サード

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 1 7 5 2 マールボロ フォレスト・ストリート 4 5
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

(72)発明者 シー・ウェイ・チャン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 1 4 クパチーノ ホームステッド・ロード 2 0 9
 0 0 アpartment 7 9ディー

Fターム(参考) 4D075 BB26Z BB28Z BB69Z DA06 DB14 DC50 EA07 EB12 EB13 EB14
 EB19 EB20 EB22 EB35 EB43 EB47 EB52 EC21 EC24
 4J026 HD02 HD03 HD06 HD08 HD11 HD15 HD16 HD17 HE01
 4J038 CC031 CG031 CQ011 DL031 KA06 NA01 NA12 PB09
 5F146 AA28

【外国語明細書】

2016148024000001.pdf