



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0042077
(43) 공개일자 2024년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/14 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/32 (2006.01) C08F 222/40 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01) C08F 265/04 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01) C09D 143/04 (2006.01)
C09D 4/06 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 220/14 (2013.01)
C08F 220/1818 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2024-7007962
(22) 출원일자(국제) 2022년08월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/072817
(87) 국제공개번호 WO 2023/021016
국제공개일자 2023년02월23일
(30) 우선권주장
63/234,301 2021년08월18일 미국(US)

(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
엔지 에드워드 더블유
미국 08502 뉴저지주 뉴저지 벨 미드 태거트 드라이브 2602
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 203 항

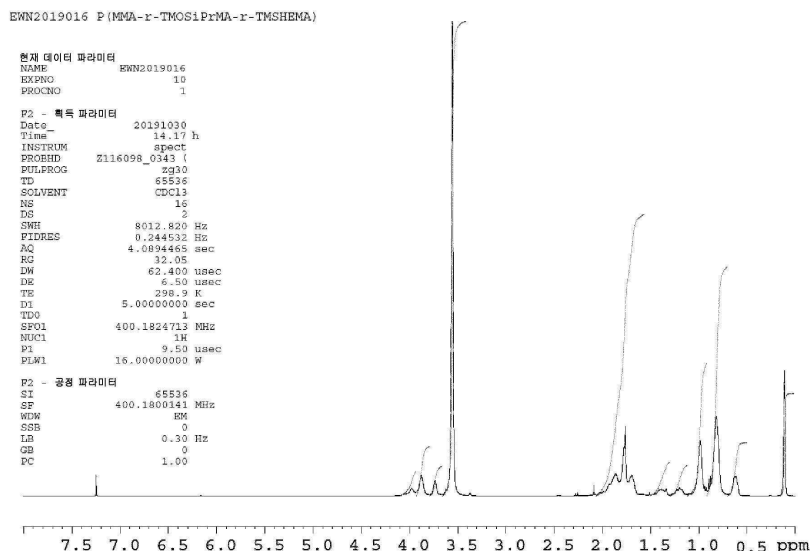
(54) 발명의 명칭 신규한 친수성 피닝 MAT의 개발

(57) 요약

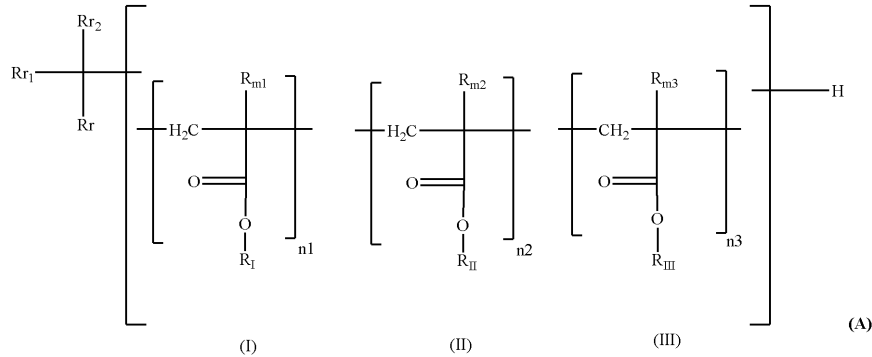
본 발명은 구조 (I)의 반복 단위 및 적어도 하나의 다른 유형의 구조 (A)의 반복 단위를 포함하는 랜덤 공중합체로서, 여기서 구조 (A)는 화학식 (I)의 구조 (I)의 알킬 함유 반복 단위, 화학식 (II)의 구조 (II)의 트리알킬실릴옥시 함유 반복 단위, 적어도 하나의 유형의 화학식 (III)의 구조 (III)의 가교결합 반복 단위를 포함하는 랜

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



덤 공중합체; 및 이러한 랜덤 공중합체를 포함하는 조성물, 및 화학식 (I)의 구조 (I)의 반복 단위, 및 알킬 2-메틸렌알카노에이트 또는 알킬 메타크릴레이트로부터 유도된 적어도 하나의 다른 반복 단위를 갖는 랜덤 공중합체를 포함하는 다른 조성물로서, 여기서 상기 알킬옥시 잔기는 트리알킬실릴옥시, 옥시란, 트리알킬옥시실릴 및 안트라센으로부터 선택된 가교결합 작용기로 치환되고, 열산 발생제, 광산 발생제, 열라디칼 발생제, 또는 광라디칼 발생제를 함유하지 않는 조성물; 및 유도 자기 조립 처리에서 사용하기 위하여 이러한 조성물로부터 친수성 MAT 코팅을 제조하는 방법에 관한 것이다.



(52) CPC특허분류

C08F 220/325 (2022.08)
C08F 222/402 (2022.08)
C08F 230/085 (2022.08)
C08F 265/04 (2013.01)
C08F 8/00 (2013.01)
C09D 143/04 (2013.01)
C09D 4/06 (2013.01)
G03F 7/0002 (2013.01)
C08F 2810/20 (2013.01)

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반복 단위가 구조 (I), (II), 및 (III)의 반복 단위로 본질적으로 구성되고, 구조 (III)의 반복 단위가 2개의 상이한 유형의 구조 (III)의 반복 단위이고, R_{III}이 구조 (A-2) 또는 구조 (A-3)의 잔기인 공중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반복 단위가 구조 (I), (II), 및 (III)의 반복 단위로 구성되고, 구조 (III)의 반복 단위가 단일 유형의 구조 (III)의 가교결합 반복 단위이고, R_{III}이 구조 (A-2) 또는 구조 (A-3)의 잔기인 공중합체.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 반복 단위가 구조 (I), (II), 및 (III)의 반복 단위로 구성되고, 구조 (III)의 반복 단위가 2개의 상이한 유형의 구조 (III)의 반복 단위이고, R_{III}이 구조 (A-2) 또는 구조 (A-3)의 잔기인 공중합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, R_{III}이 구조 (A-2)를 갖는 것인 공중합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, R_{III}이 구조 (A-2)를 갖고, x가 1인 공중합체.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, R_{III}이 구조 (A-2)를 갖고, x가 2인 공중합체.

청구항 9

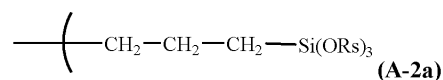
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, R_{III}이 구조 (A-2)를 갖고, x가 0인 공중합체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, R_{III}이 구조 (A-2)를 갖고, L₂가 C-2 내지 C-4 알킬렌 잔기인 공중합체.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, R_{III}이 구조 (A-2a)를 갖는 것인 공중합체:

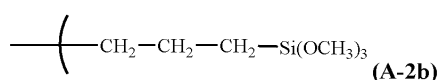


청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, Rs가 C-1 내지 C-4 알킬인 공중합체.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, R_{III}이 구조 (A-2b)를 갖는 것인 공중합체:

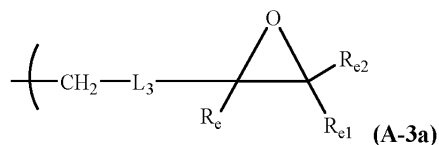


청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, R_{III}이 구조 (A-3)을 갖는 것인 공중합체.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, R_{III}이 구조 (A-3a)를 갖고, R_e, R_{e1} 및 R_{e2}가 개별적으로 H 또는 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, 추가로 R_{e2} 및 R_e 또는 R_{e1}이 C-1 내지 C-4 알킬기인 경우, R_{e2} 및 R_e, 또는 R_{e2} 및 R_{e1}이 C-1 내지 C-4 알킬렌을 통해 결합하여 환형 고리를 형성할 수 있는 것인 공중합체:



청구항 16

제15항에 있어서, R_e가 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이고, R_{e1} 및 R_{e2}가 H인 공중합체.

청구항 17

제15항에 있어서, R_e 및 R_{e1}이 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이고, R_{e2}가 H인 공중합체.

청구항 18

제15항에 있어서, R_e, R_{e1} 및 R_{e2}가 개별적으로 C-1 내지 C-8 알킬 잔기인 공중합체.

청구항 19

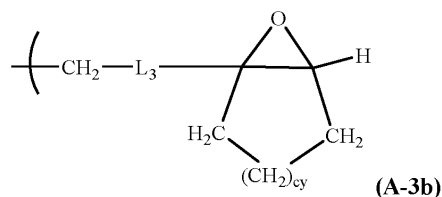
제15항에 있어서, R_e가 H이고, R_{e1} 및 R_{e2}가 개별적으로 C-1 내지 C-8 알킬 잔기인 공중합체.

청구항 20

제15항에 있어서, R_e가 H이고, R_{e1}이 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이고, R_{e2}가 H인 공중합체.

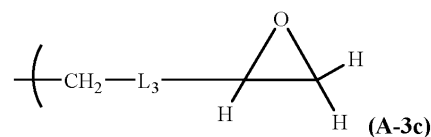
청구항 21

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (A-3)이 구조 (A-3b)를 갖고, cy가 1 내지 3 범위의 정수인 공중합체:



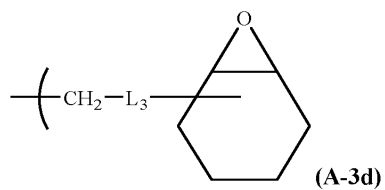
청구항 22

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, R_{III}이 구조 (A-3c)를 갖는 것인 공중합체:



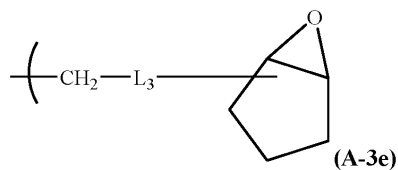
청구항 23

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, R_{II} 이 구조 (A-3d)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 24

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, R_{II} 이 구조 (A-3e)를 갖는 것인 공중합체:

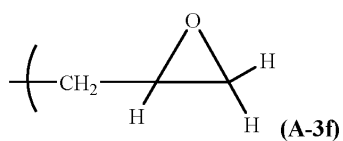


청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, L_3 이 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-2 알킬렌 잔기인 공중합체.

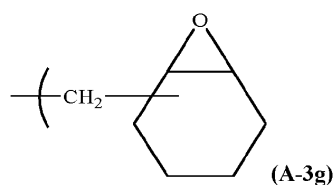
청구항 26

제1항 내지 제15항, 및 제22항 중 어느 한 항에 있어서, R_{II} 이 구조 (A-3f)를 갖는 것인 공중합체:



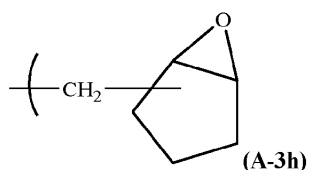
청구항 27

제1항 내지 제14항, 및 제23항 중 어느 한 항에 있어서, R_{II} 이 구조 (A-3g)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 28

제1항 내지 제14항, 및 제24항 중 어느 한 항에 있어서, R_{II} 이 구조 (A-3h)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, R_{IIa} , R_{IIb} 및 R_{IIc} 가 동일한 C-1 내지 C-4 알킬로부터 선택되는 것인

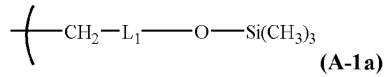
공중합체.

청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, L_1 이 C-1 내지 C-3 알킬렌 잔기인 공중합체.

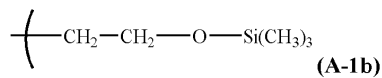
청구항 31

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, R_{11} 가 구조 (A-1a)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 32

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, R_{11} 가 구조 (A-1b)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, R_1 이 C-1 내지 C-4 알킬인 공중합체.

청구항 34

제1항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, R_1 이 C-1 내지 C-3 알킬인 공중합체.

청구항 35

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, R_1 이 메틸 또는 에틸인 공중합체.

청구항 36

제1항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, R_1 이 메틸인 공중합체.

청구항 37

제1항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m1} 이 H인 공중합체.

청구항 38

제1항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m1} 이 C-1 내지 C-4 알킬인 공중합체.

청구항 39

제1항 내지 제35항, 및 제38항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m1} 이 메틸인 공중합체.

청구항 40

제1항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m2} 가 C-1 내지 C-4 알킬인 공중합체.

청구항 41

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m2} 가 메틸인 공중합체.

청구항 42

제1항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m2} 가 H인 공중합체.

청구항 43

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m3} 이 C-1 내지 C-4 알킬인 공중합체.

청구항 44

제1항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m3} 이 메틸인 공중합체.

청구항 45

제1항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m3} 이 H인 공중합체.

청구항 46

제1항 내지 제36항, 제38항 내지 제41항, 제43항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m1} , R_{m2} 및 R_{m3} 이 메틸인 공중합체.

청구항 47

제1항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, R_r 이 시아노 잔기인 공중합체.

청구항 48

제1항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, R_r 이 카복시알킬 잔기인 공중합체.

청구항 49

제1항 내지 제46항, 및 제48항 중 어느 한 항에 있어서, R_i 가 C-1 내지 C-8 알킬인 공중합체.

청구항 50

제1항 내지 제46항, 및 제48항 중 어느 한 항에 있어서, R_i 가 아릴인 공중합체.

청구항 51

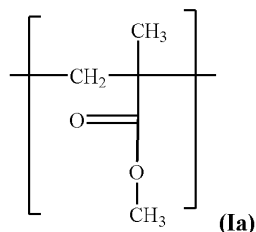
제1항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, R_{r1} 및 R_{r2} 가 독립적으로 C-1 내지 C-4 알킬인 공중합체.

청구항 52

제1항 내지 제51항 중 어느 한 항에 있어서, R_{r1} 및 R_{r2} 가 메틸인 공중합체.

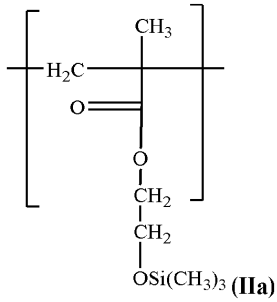
청구항 53

제1항 내지 제52항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I)의 반복 단위가 구조 (Ia)를 갖는 것인 공중합체:



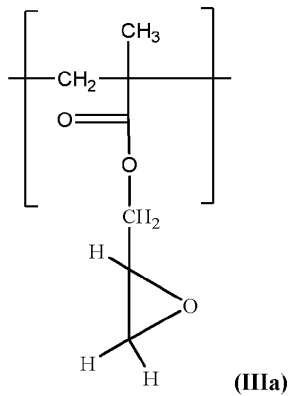
청구항 54

제1항 내지 제53항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (II)의 반복 단위가 구조 (IIa)를 갖는 것인 공중합체:



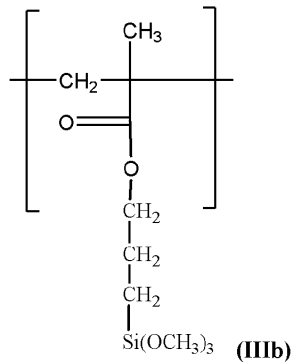
청구항 55

제1항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (III)의 반복 단위가 구조 (IIIa)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 56

제1항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (III)의 모든 반복 단위가 구조 (IIIb)를 갖는 것인 공중합체:



청구항 57

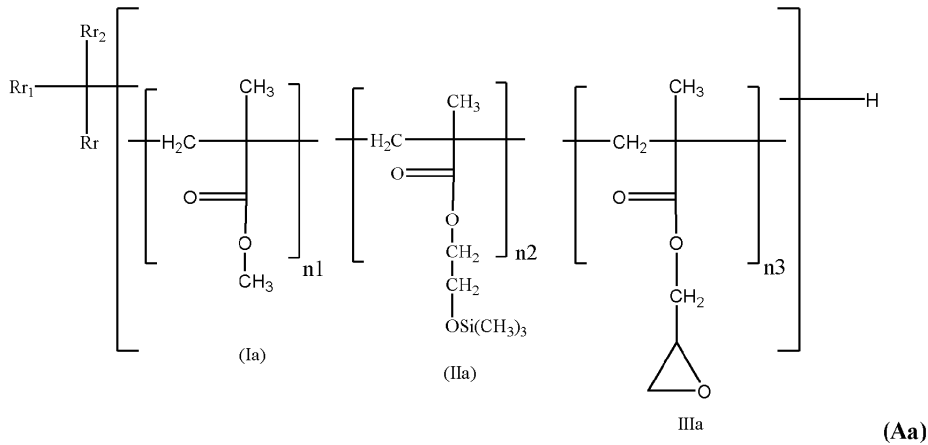
제1항 내지 제53항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (III)의 반복 단위가 구조 (IIIa) 및 (IIIb)를 갖는 것들의 혼합물인 공중합체.

청구항 58

제1항 내지 제56항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I), (II) 및 (III)의 반복 단위의 총 몰 수를 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위의 몰%가 약 65 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (II)의 반복 단위의 몰%가 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, R_{III}으로서 구조 (A-2) 또는 (A-3)의 잔기를 갖는 구조 (III)의 반복 단위가 총 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 추가로 구조 (I), (II), 및 (III)의 반복 단위의 총 몰%가 100 몰%와 동일한 것인 공중합체.

청구항 59

제1항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 구조 (Aa)를 갖는 것인 공중합체:

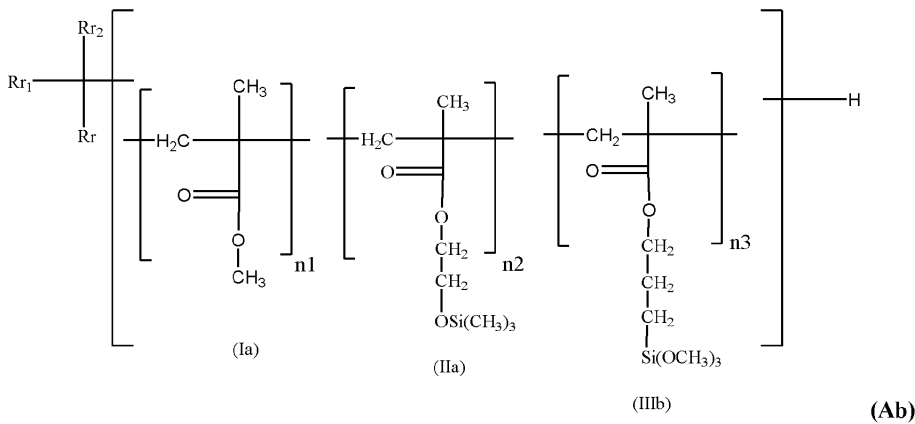


청구항 60

제59항에 있어서, 구조 (Ia), (IIa) 및 (IIIa)의 반복 단위의 총 몰 수를 기준으로, 구조 (Ia)의 반복 단위의 몰%가 약 65 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IIa)의 반복 단위의 몰%가 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 구조 (IIIa)의 반복 단위가 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 추가로 구조 (Ia), (IIa), 및 (IIIa)의 반복 단위의 총 몰%가 100 몰%와 동일한 것인 공중합체.

청구항 61

제1항 내지 제53항, 및 제55항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 구조 (Ab)를 갖는 것인 공중합체:

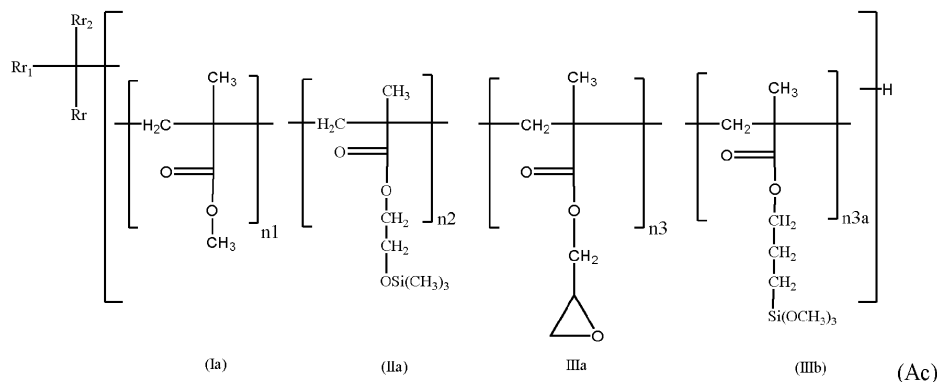


청구항 62

제61항에 있어서, 구조 (Ia), (IIa) 및 (IIIb)의 반복 단위의 총 몰 수를 기준으로, 구조 (Ia)의 반복 단위의 몰%가 약 65 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IIa)의 반복 단위의 몰%가 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 구조 (IIIb)의 반복 단위가 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 추가로 구조 (Ia), (IIa), 및 (IIIb)의 반복 단위의 총 몰%가 100 몰%와 동일한 것인 공중합체.

청구항 63

제1항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 구조 (Ac)를 갖고, n1, n2, n3 및 n3a가 각각 구조 (Ia), (IIa), (IIIa) 및 (IIIb)의 각각의 반복 단위의 수를 나타내는 것인 공중합체:



청구항 64

제63항에 있어서, 구조 (Ia), (IIa), (IIIa) 및 (IIIb)의 반복 단위의 총 몰 수를 기준으로, 구조 (Ia)의 반복 단위의 몰%가 약 65 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IIa)의 반복 단위의 몰%가 약 5 몰% 내지 약 10 몰% 범위이고, 구조 (IIIa) 및 (IIIb)의 반복 단위의 총 수가 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 추가로 구조 (Ia), (IIa), (IIIa), (IIIb)의 반복 단위의 총 몰%가 100 몰%와 동일한 것인 공중합체.

청구항 65

제1항 내지 제64항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 약 15,000 내지 약 50,000 범위의 Mw를 갖는 것인 공중합체.

청구항 66

조성물로서,

랜덤 공중합체로서,

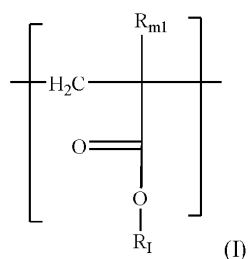
구조 (I)의 알킬 함유 반복 단위로서, 여기서 R₁은 C-1 내지 C-8 알킬이고, R_{m1}은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬인 반복 단위,

알킬 2-메틸렌알카노에이트(알킬-O-C(=O)-C(알킬)=CH₂) 또는 알킬 메타크릴레이트(알킬-O-C(=O)-CH=CH₂)로부터 유도된, 가교결합을 겪기 위하여 산 촉매를 필요로 하지 않는 적어도 하나의 유형의 가교결합성 반복 단위로서, 상기 알킬옥시 잔기는 트리알킬실릴옥시, 옥시란, 트리알킬옥시실릴, 및 안트라센으로 이루어진 군으로부터 선택된 가교결합성 잔기로 치환되는 것인 반복 단위

를 포함하는, 랜덤 공중합체;

스핀 구조 용매

를 포함하고, 열산 발생제, 광산 발생제, 열라디칼 발생제 또는 광라디칼 발생제를 함유하지 않는 조성물:

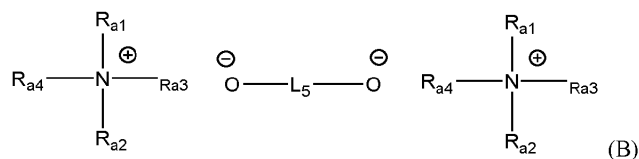


청구항 67

제1항 내지 제65항 중 어느 한 항의 공중합체, 및 스핀 구조 유기 용매를 포함하는 조성물.

청구항 68

제67항에 있어서, 구조 (B)의 단일 가교제, 또는 구조 (B)의 적어도 2개의 상이한 가교제의 혼합물을 추가로 포함하고, L_5 가 적어도 4개의 탄소 원자의 길이를 갖는 C-4 내지 C-8 알킬렌이고, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 가 독립적으로 C-4 내지 C-8 알킬로부터 선택되는 것인 조성물:

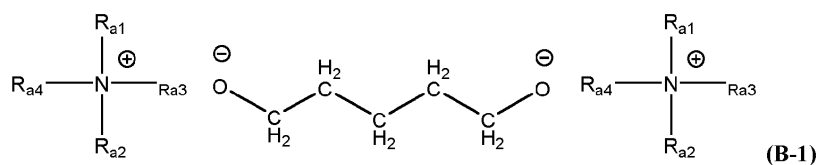


청구항 69

제68항에 있어서, L_5 가 C-4 내지 C-6 알킬렌인 조성물.

청구항 70

제68항 또는 제69항에 있어서, 상기 가교제가 구조 (B-1)을 갖는 것인 조성물:



청구항 71

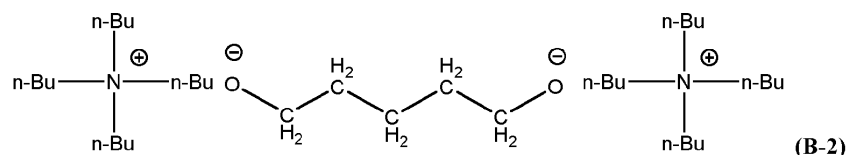
제68항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 가 C-3 내지 C-6 알킬인 조성물.

청구항 72

제68항 내지 제71항 중 어느 한 항에 있어서, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 가 n-부틸인 조성물.

청구항 73

제68항 내지 제72항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제가 구조 (B-2)를 갖는 것인 조성물:



청구항 74

제68항 내지 제73항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제가 구조 (B)의 단일 가교제인 조성물.

청구항 75

제68항 내지 제73항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제가 구조 (B)의 적어도 2개의 상이한 가교제의 혼합물인 조성물.

청구항 76

제68항에 있어서, 상기 공중합체 약 0.2 중량% 내지 약 2.0 중량%, 및 상기 스핀 주조 유기 용매 약 98.0 중량% 내지 약 99.8 중량%를 포함하고, 이들 중량% 범위의 합이 100 중량% 이하인 조성물.

청구항 77

제68항 내지 제76항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체 약 0.2 중량% 내지 약 2.0 중량%, 상기 가교제 약

0.02 중량% 내지 약 0.04 중량%, 및 상기 스핀 주조 유기 용매 약 98.0 중량% 내지 약 99.8 중량%를 포함하고, 이들 중량% 범위의 합이 100 중량%와 동일한 것인 조성물.

청구항 78

조성물로서,

구조 (C)를 갖는 랜덤 공중합체로서,

구조 (I)의 알킬 함유 반복 단위로서, 여기서 R_1 은 C-1 내지 C-8 알킬이고, R_{m1} 은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, n_1 은 반복 단위의 총 수인 반복 단위,

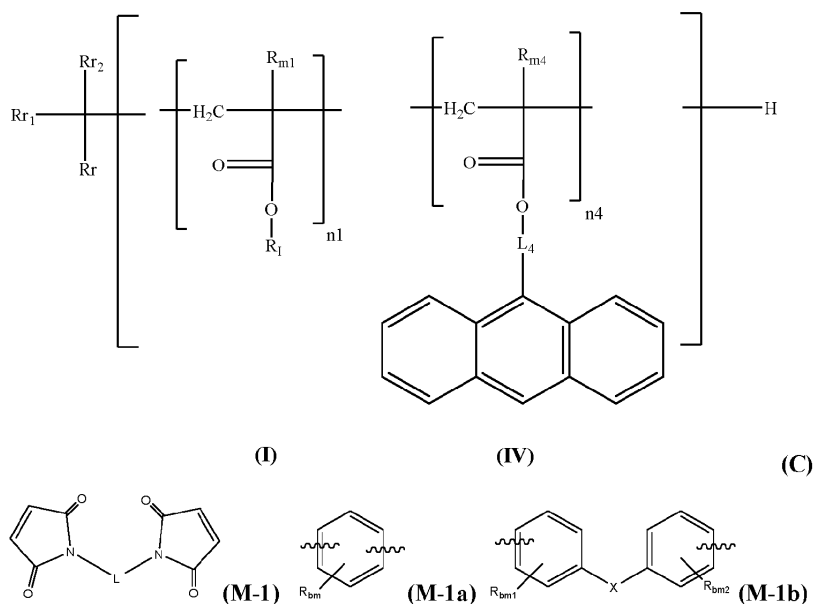
구조 (IV)의 안트라센 함유 반복 단위로서, 여기서 R_{m4} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, L_4 는 C-1 내지 C-8 알킬렌이고, n_4 는 반복 단위의 총 수인 반복 단위,

구조 (C)에 도시된 2개의 말단기로서, 이들 중 하나는 H이고 다른 하나는 R_r , R_{r1} 및 R_{r2} 로 치환된 메틸 잔기이고, 여기서 R_{r1} , 및 R_{r2} 는 독립적으로 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, R_r 은 시아노 잔기(-CN) 또는 카보닐 알킬 잔기(-C(=O)-R_i)이고, R_i는 C-1 내지 C-8 알킬 또는 아릴 잔기인 말단기를 포함하는, 랜덤 공중합체;

구조 (M-1)의 적어도 하나의 가교제, 또는 구조 (M-1)의 적어도 2개의 상이한 가교제의 혼합물로서, 여기서 L은 C-1-C-8 선형 알킬렌, C-2 내지 C-8 분지형 알킬렌, C-6 내지 C-20 알킬렌-옥시-알킬렌 연결기, C-6 내지 C-20, 알킬렌-옥시-알킬렌-옥시-알킬렌 연결기, 구조 (M-1a)를 갖는 아릴 연결기, 및 구조 (M-1b)를 갖는 비스-아릴 연결기로부터 선택된 연결기이고, 구조 (M-1a) 및 (M-1b)에서, 는 이들 연결기의 부착점을 나타내고, R_{bm} , R_{bm1} , 및 R_{bm2} 는 독립적으로 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, X는 직접 원자가 결합하거나, 설펜(-S(=O)₂-), 설펜사이드(-S(=O)-), 카보닐(-C(=O)-), 카보네이트(-O-C(=O)-O), 옥시카보닐(-O-C(=O)-), 카보닐옥시(-C(=O)-O-), C-1 내지 C-8 선형 알킬렌 스페이서, C-2-C-8 분지형 알킬렌, C-5-C-8 환형 알킬렌, 옥시(-O-), 및 설펜사이드(-S-)로 이루어진 군으로부터 선택된 연결기인, 구조 (M-1)의 적어도 하나의 가교제, 또는 구조 (M-1)의 적어도 2개의 상이한 가교제의 혼합물; 및

스핀 주조 유기 용매

를 포함하는 조성물:



청구항 79

제78항에 있어서, 상기 구조 (C)의 공중합체가 구조 (I) 및 (IV)의 반복 단위로 본질적으로 구성되는 것인 조성

물.

청구항 80

제78항 또는 제79항에 있어서, 상기 구조 (C)의 공중합체가 구조 (I) 및 (IV)의 반복 단위로 구성되는 것인 조성물.

청구항 81

제78항 내지 제80항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I)의 반복 단위에서, R_1 이 C-1 내지 C-4 알킬인 조성물.

청구항 82

제78항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I)의 반복 단위에서, R_1 이 C-1 내지 C-3 알킬인 조성물.

청구항 83

제78항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I)의 반복 단위에서, R_1 이 메틸 또는 에틸인 조성물.

청구항 84

제78항 내지 제83항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I)의 반복 단위에서, R_1 이 메틸인 조성물.

청구항 85

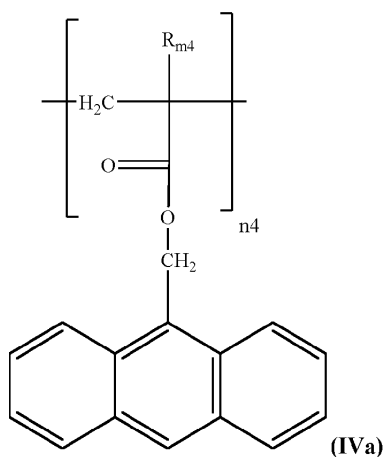
제78항 내지 제84항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (IV)의 반복 단위에서, L_4 가 C-1 내지 C-4 알킬렌인 조성물.

청구항 86

제78항 내지 제85항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (IV)의 반복 단위에서, L_4 가 C-1 내지 C-2 알킬렌인 조성물.

청구항 87

제78항 내지 제86항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (IV)의 반복 단위가 구조 (IVa)를 갖는 것인 조성물:



청구항 88

제78항 내지 제87항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m1} 및 R_{m2} 가 개별적으로 C-1 내지 C-4 알킬로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 89

제78항 내지 제88항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m1} 및 R_{m2} 가 메틸인 조성물.

청구항 90

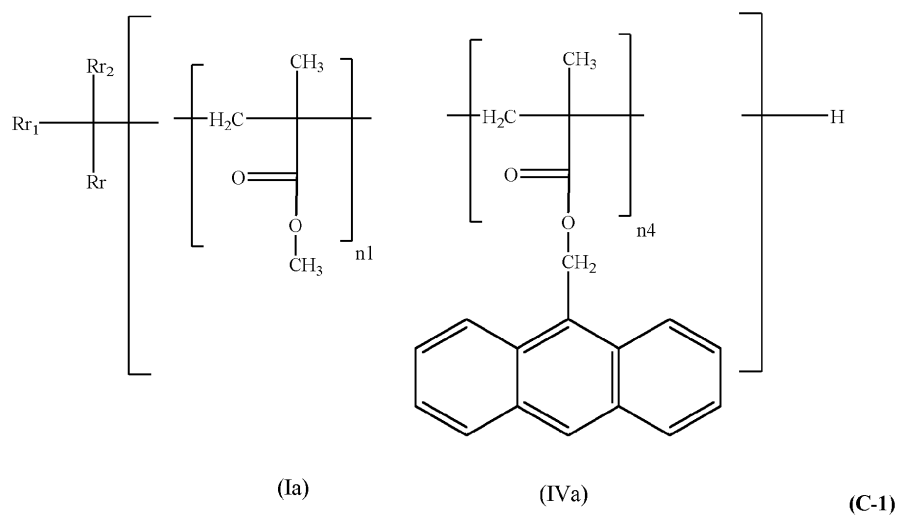
제78항 내지 제87항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m1} 및 R_{m2} 가 H인 조성물.

청구항 91

제78항 내지 제90항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I)의 반복 단위의 몰%가 약 70 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IV)의 반복 단위의 몰%가 약 10 몰% 내지 약 30 몰% 범위이고, 추가로 구조 (I) 및 (IV)의 반복 단위의 총 몰%가 100 몰%와 동일한 것인 조성물.

청구항 92

제78항 내지 제91항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 구조 (C-1)을 갖는 것인 조성물:



청구항 93

제92항에 있어서, 구조 (Ia)의 반복 단위의 몰%가 약 70 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IVa)의 반복 단위의 몰%가 약 10 몰% 내지 약 30 몰% 범위이고, 추가로 구조 (Ia) 및 (IVa)의 반복 단위의 총 몰%가 100 몰%와 동일한 것인 조성물.

청구항 94

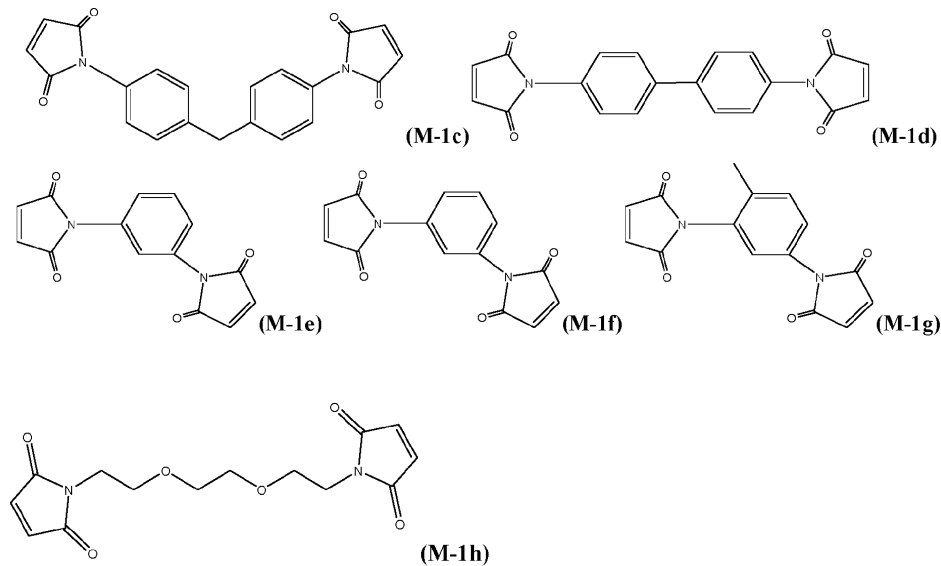
제78항 내지 제93항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 약 15,000 내지 약 120,000 범위의 M_w 를 갖는 것인 조성물.

청구항 95

제78항 내지 제94항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 1.2 내지 약 2.5 범위의 다분산도를 갖는 것인 조성물.

청구항 96

제78항 내지 제95항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제가 구조 (M-1c), (M-1d), (M-1e), (M-1f), (M-1g), (M-1h)를 갖거나 이들 중 적어도 2개의 혼합물인 조성물:

**청구항 97**

제78항 내지 제96항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체 약 0.2 중량% 내지 약 2.0 중량%, 상기 가교제 약 0.02 중량% 내지 약 0.04 중량%, 및 상기 스핀 주조 유기 용매 약 98.0 중량% 내지 약 99.8 중량%로 구성되고, 이들 중량% 범위의 합이 100 중량%와 동일한 것인 조성물.

청구항 98

제78항 내지 제97항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제가 구조 (M-1)의 하나의 유형의 가교제인 조성물.

청구항 99

제78항 내지 제97항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제가 구조 (M-1)의 적어도 2개의 상이한 유형의 가교제인 조성물.

청구항 100

조성물로서,

구조 (D)를 갖는 랜덤 공중합체로서,

구조 (I)의 알킬 함유 반복 단위로서, 여기서 R_1 은 C-1 내지 C-8 알킬이고, R_{m1} 은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, n_1 은 반복 단위의 총 수인 반복 단위,

구조 (III)의 가교결합 반복 단위로서, 여기서 R_{m3} 은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, R_v 는 구조 (A-2)의 잔기이고, R_{III} 은 구조 (A-2)의 잔기이고, Rs_1 은 C-1 내지 C-4 알킬이고, Rs 는 C-1 내지 C-4 알킬이고, x 는 0, 1 또는 2이고, L_2 는 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-10 알킬렌 잔기이고, n_3 은 반복 단위의 총 수인 반복 단위,

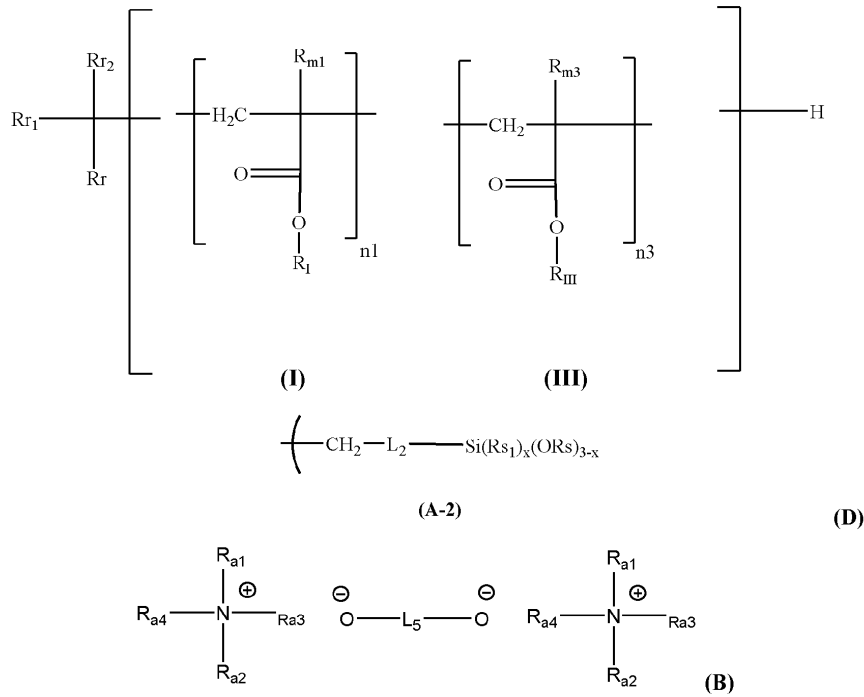
구조 (D)에 도시된 2개의 말단기로서, 이들 중 하나는 H이고 다른 하나는 R_r , R_{r1} 및 R_{r2} 로 치환된 메틸 잔기이고, 여기서 R_{r1} 및 R_{r2} 는 독립적으로 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, R_r 은 시아노 잔기(-CN) 또는 카보닐알킬 잔기(-C(=O)-R_i)이고, R_i 는 C-1 내지 C-8 알킬 또는 아릴 잔기인 말단기

를 포함하는, 랜덤 공중합체;

구조 (B)의 적어도 하나의 가교제로서, 여기서 L_5 는 적어도 4개의 탄소 원자의 길이를 갖는 C-4 내지 C-8 알킬렌이고, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 는 독립적으로 C-4 내지 C-8 알킬로부터 선택되는 것인 가교제; 및

스핀 주조 유기 용매

를 포함하는 조성물:



청구항 101

제100항에 있어서, 상기 구조 (D)의 공중합체가 구조 (I), 및 (III)의 반복 단위로 본질적으로 구성되는 것인 조성물.

청구항 102

제100항 또는 제101항에 있어서, 상기 구조 (D)의 공중합체가 구조 (I) 및 (III)의 반복 단위로 구성되는 것인 조성물.

청구항 103

제100항 내지 제102항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I)의 반복 단위에서, R₁이 C-1 내지 C-4 알킬인 조성물.

청구항 104

제100항 내지 제103항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I)의 반복 단위에서, R₁이 C-1 내지 C-3 알킬인 조성물.

청구항 105

제100항 내지 제104항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I)의 반복 단위에서, R₁이 메틸 또는 에틸인 조성물.

청구항 106

제100항 내지 제105항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I)의 반복 단위에서, R₁이 메틸인 조성물.

청구항 107

제100항 내지 제106항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m1}이 C-1 내지 C-4 알킬인 조성물.

청구항 108

제100항 내지 제106항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m1}이 메틸인 조성물.

청구항 109

제100항 내지 제106항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m1} 이 H인 조성물.

청구항 110

제100항 내지 제109항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (A-2)에서, x가 1인 조성물.

청구항 111

제100항 내지 제109항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (A-2)에서, x가 2인 조성물.

청구항 112

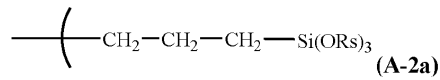
제100항 내지 제109항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (A-2)에서, x가 0인 조성물.

청구항 113

제100항 내지 제112항 중 어느 한 항에 있어서, L_2 가 C-2 내지 C-4 알킬렌 잔기인 조성물.

청구항 114

제100항 내지 제113항 중 어느 한 항에 있어서, R_{111} 이 구조 (A-2a)를 갖는 것인 조성물:

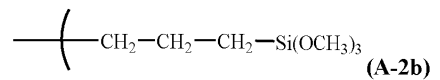


청구항 115

제100항 내지 제114항 중 어느 한 항에 있어서, R_s 가 C-1 내지 C-4 알킬인 조성물.

청구항 116

제97항 내지 제115항 중 어느 한 항에 있어서, R_{111} 이 구조 (A-2b)를 갖는 것인 조성물:



청구항 117

제100항 내지 제116항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m3} 이 C-1 내지 C-4 알킬인 조성물.

청구항 118

제100항 내지 제117항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m3} 이 메틸인 조성물.

청구항 119

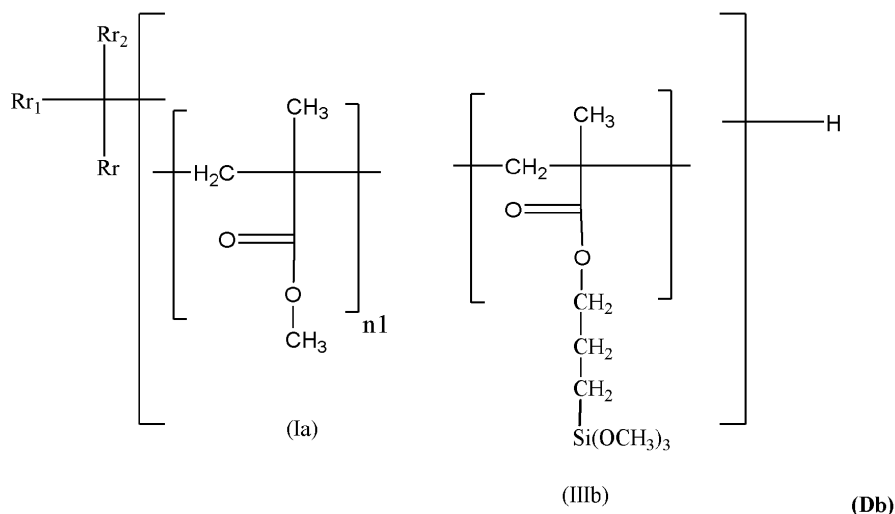
제100항 내지 제116항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m3} 이 H인 조성물.

청구항 120

제100항 내지 제119항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (D)의 중합체에서, 구조 (I)의 반복 단위의 몰%가 약 70 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (III)의 반복 단위의 몰%가 약 5 몰% 내지 약 30 몰% 범위이고, 추가로 구조 (I) 및 (III)의 반복 단위의 총 몰%가 100 몰%와 동일한 것인 조성물.

청구항 121

제100항 내지 제120항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 구조 (Db)를 갖는 것인 조성물:



청구항 122

제100항 내지 제121항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 약 15,000 내지 약 120,000 범위의 Mw를 갖는 것인 조성물.

청구항 123

제100항 내지 제122항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 1.2 내지 약 2.5 범위의 다분산도를 갖는 것인 조성물.

청구항 124

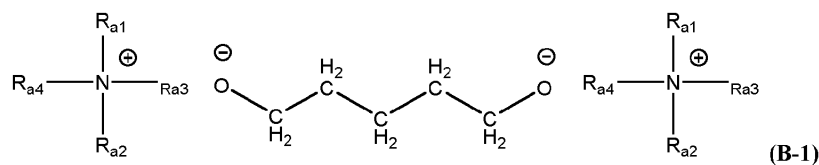
제121항 내지 제123항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (Db)의 중합체에서, 구조 (Ia)의 반복 단위의 몰%가 약 70 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IIIb)의 반복 단위의 몰%가 약 10 몰% 내지 약 30 몰% 범위이고, 추가로 구조 (Ia) 및 (IIIb)의 반복 단위의 총 몰%가 100 몰%와 동일한 것인 조성물.

청구항 125

제100항 내지 제124항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (B)의 가교제에서, L_5 가 C-4 내지 C-6 알킬렌인 조성물.

청구항 126

제100항 내지 제125항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (B)의 가교제가 구조 (B-1)을 갖는 것인 조성물:



청구항 127

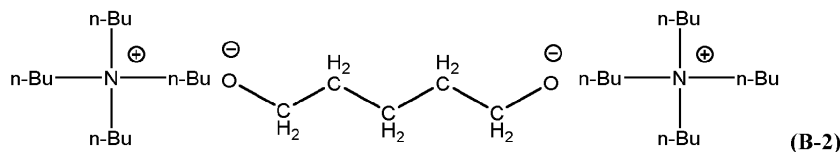
제100항 내지 제126항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (B)의 가교제에서, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 가 C-3 내지 C-6 알킬인 조성물.

청구항 128

제100항 내지 제127항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조 (B)의 가교제에서, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 가 n-부틸인 조성물.

청구항 129

제100항 내지 제128항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제가 구조 (B-2)를 갖는 것인 조성물:



청구항 130

제100항 내지 제129항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체 약 0.2 중량% 내지 약 2.0 중량%, 상기 가교제 약 0.02 중량% 내지 약 0.04 중량%, 및 상기 스핀 주조 유기 용매 약 98.0 중량% 내지 약 99.8 중량%를 포함하고, 이들 중량% 범위의 합이 100 중량%와 동일한 것인 조성물.

청구항 131

제100항 내지 제130항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제가 구조 (B-1)의 하나의 유형의 가교제인 조성물.

청구항 132

제100항 내지 제130항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제가 구조 (B-1)의 적어도 2개의 상이한 가교제인 조성물.

청구항 133

조성물로서,

구조 (E)의 랜덤 공중합체로서,

구조 (I)의 알킬 함유 반복 단위로서, 여기서 R_1 은 C-1 내지 C-8 알킬이고, R_{m1} 은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, n_1 은 반복 단위의 총 수인 반복 단위,

구조 (IIIc)의 반복 단위로서, 여기서 R_{m3c} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, R_{IIIc} 는 구조 (A-2)의 잔기이고, L_2 는 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-10 알킬렌 잔기이고, R_{s1} 은 C1 내지 C-4 알킬이고, R_s 는 C-1 내지 C-4 알킬이고, x 는 0, 1 또는 2이고, n_{3c} 는 랜덤 공중합체에서 이들 반복 단위의 수인 반복 단위,

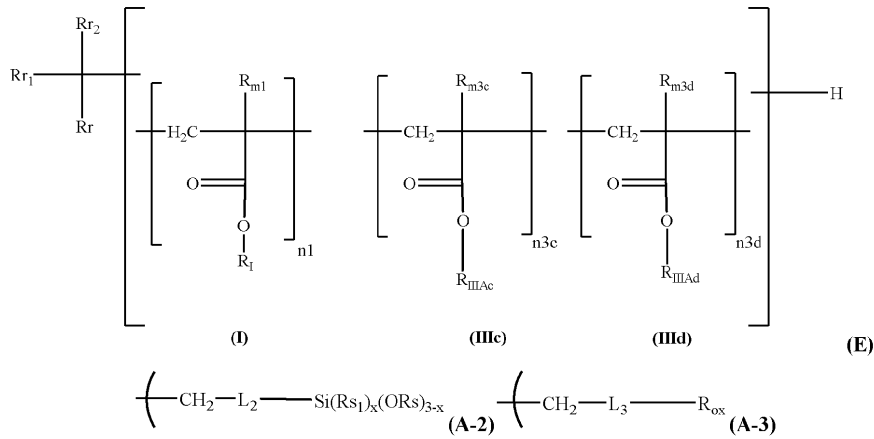
구조 (IIId)의 반복 단위로서, 여기서 R_{m3d} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, R_{IIId} 는 구조 (A-3)의 잔기이고, L_3 은 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-10 알킬렌 잔기이고, R_{ox} 는 옥시란을 포함하는 지방족 잔기이고, n_{3d} 는 반복 단위의 총 수인 반복 단위,

구조 (A)에 도식된 2개의 말단기로서, 이들 중 하나는 H이고 다른 하나는 R_r , R_{r1} 및 R_{r2} 로 치환된 메틸 잔기이고, 여기서 R_{r1} 및 R_{r2} 는 독립적으로 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, R_r 은 시아노 잔기(-CN) 또는 카보닐알킬 잔기(-C(=O)-Ri)이고, Ri는 C-1 내지 C-8 알킬 또는 아릴 잔기인 말단기

를 포함하는, 랜덤 공중합체; 및

스핀 주조 유기 용매

를 포함하는 조성물:



청구항 134

제133항에 있어서, 상기 공중합체에서, x가 1인 조성물.

청구항 135

제133항에 있어서, 상기 공중합체에서, x가 2인 조성물.

청구항 136

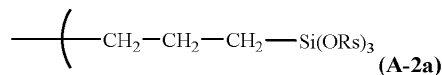
제133항에 있어서, 상기 공중합체에서, x가 0인 조성물.

청구항 137

제133항 내지 제136항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체에서, L₂가 C-2 내지 C-4 알킬렌 잔기인 조성물.

청구항 138

제133항, 제136항, 및 제137항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체에서, R_{IIIAd}가 구조 (A-2a)를 갖는 것인 조성물:

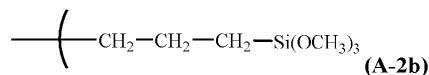


청구항 139

제133항 내지 제138항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체에서, Rs가 C-1 내지 C-4 알킬인 조성물.

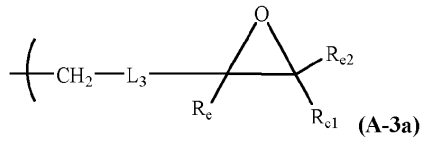
청구항 140

제133항, 제136항, 제138항 및 제139항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체에서, R_{IIIAd}가 구조 (A-2b)를 갖는 것인 조성물:



청구항 141

제133항 내지 제140항 중 어느 한 항에 있어서, R_{IIIAd}가 구조 (A-3a)를 갖고, R_e, R_{e1} 및 R_{e2}가 개별적으로 H 또는 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, 추가로 R_{e2} 및 R_e 또는 R_{e1}이 C-1 내지 C-4 알킬기인 경우, R_{e2} 및 R_e, 또는 R_{e2} 및 R_{e1}이 C-1 내지 C-4 알킬렌을 통해 결합하여 환형 고리를 형성할 수 있는 것인 조성물:



청구항 142

제141항에 있어서, R_e 가 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이고, R_{e1} 및 R_{e2} 가 H인 조성물.

청구항 143

제141항에 있어서, R_e 및 R_{e1} 이 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이고, R_{e2} 가 H인 조성물.

청구항 144

제141항에 있어서, R_e , R_{e1} 및 R_{e2} 가 개별적으로 C-1 내지 C-8 알킬 잔기인 조성물.

청구항 145

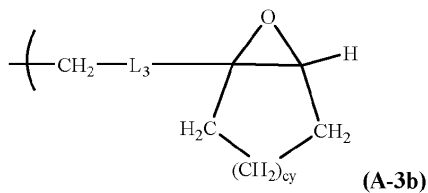
제141항에 있어서, R_e 가 H이고, R_{e1} 및 R_{e2} 가 개별적으로 C-1 내지 C-8 알킬 잔기인 조성물.

청구항 146

제141항에 있어서, R_e 가 H이고, R_{e1} 이 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이고, R_{e2} 가 H인 조성물.

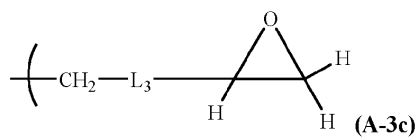
청구항 147

제141항에 있어서, R_{IIAd} 가 구조 (A-3b)를 갖고, cy가 1 내지 3 범위의 정수인 조성물:



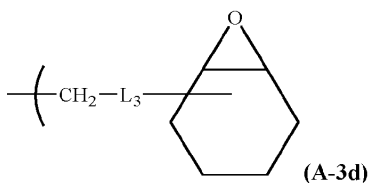
청구항 148

제141항에 있어서, R_{IIAd} 가 구조 (A-3c)를 갖는 것인 조성물:



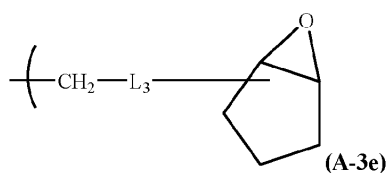
청구항 149

제133항 내지 제140항 중 어느 한 항에 있어서, R_{IIAd} 가 구조 (A-3d)를 갖는 것인 조성물:



청구항 150

제133항 내지 제140항 중 어느 한 항에 있어서, R_{IIAd} 가 구조 (A-3e)를 갖는 것인 조성물:

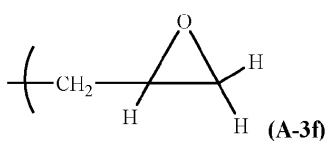


청구항 151

제133항 내지 제150항 중 어느 한 항에 있어서, L_3 이 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-2 알킬렌 잔기인 조성물.

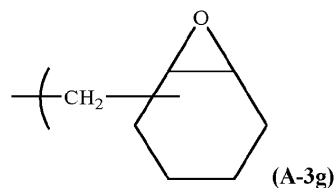
청구항 152

제133항 내지 제141항, 제148항 및 제151항 중 어느 한 항에 있어서, R_{IIAd} 가 구조 (A-3f)를 갖는 것인 조성물:



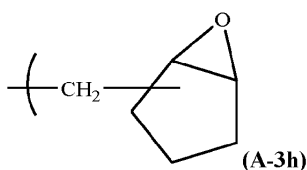
청구항 153

제133항 내지 제140항, 제149항 및 제151항 중 어느 한 항에 있어서, R_{IIAd} 가 구조 (A-3g)를 갖는 것인 조성물:



청구항 154

제133항 내지 제140항, 제150항 및 제151항 중 어느 한 항에 있어서, R_{IIAd} 가 구조 (A-3h)를 갖는 것인 조성물:



청구항 155

제133항 내지 제154항 중 어느 한 항에 있어서, R_I 이 C-1 내지 C-4 알킬인 조성물.

청구항 156

제133항 내지 제155항 중 어느 한 항에 있어서, R_I 이 C-1 내지 C-3 알킬인 조성물.

청구항 157

제133항 내지 제156항 중 어느 한 항에 있어서, R_I 이 메틸 또는 에틸인 조성물.

청구항 158

제133항 내지 제157항 중 어느 한 항에 있어서, R_1 이 메틸인 조성물.

청구항 159

제133항 내지 제158항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m1} 이 H인 조성물.

청구항 160

제133항 내지 제159항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m3c} 가 C-1 내지 C-4 알킬인 조성물.

청구항 161

제133항 내지 제160항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m3c} 가 메틸인 조성물.

청구항 162

제133항 내지 제159항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m3c} 가 H인 조성물.

청구항 163

제133항 내지 제162항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m3d} 가 C-1 내지 C-4 알킬인 조성물.

청구항 164

제133항 내지 제163항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m3d} 가 메틸인 조성물.

청구항 165

제133항 내지 제162항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m3d} 가 H인 조성물.

청구항 166

제133항 내지 제158항, 제160항 내지 제161항 및 제163항 내지 제164항 중 어느 한 항에 있어서, R_{m1} , R_{m3c} 및 R_{m3d} 가 메틸인 조성물.

청구항 167

제133항 내지 제166항 중 어느 한 항에 있어서, R_r 이 시아노 잔기인 조성물.

청구항 168

제133항 내지 제166항 중 어느 한 항에 있어서, R_r 이 카복시알킬 잔기인 조성물.

청구항 169

제133항 내지 제166항 및 제168항 중 어느 한 항에 있어서, R_i 가 C-1 내지 C-8 알킬인 조성물.

청구항 170

제133항 내지 제166항, 및 제168항 중 어느 한 항에 있어서, R_i 가 아릴인 조성물.

청구항 171

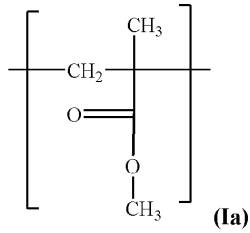
제133항 내지 제170항 중 어느 한 항에 있어서, R_{r1} 및 R_{r2} 가 독립적으로 C-1 내지 C-4 알킬인 조성물.

청구항 172

제133항 내지 제171항 중 어느 한 항에 있어서, R_{r1} 및 R_{r2} 가 메틸인 조성물.

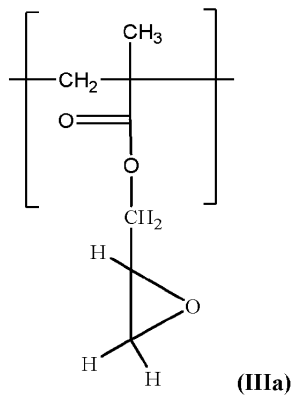
청구항 173

제134항 내지 제172항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (I)의 반복 단위가 구조 (Ia)를 갖는 것인 조성물:



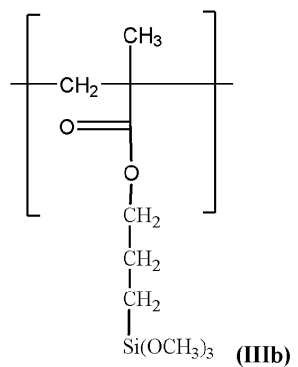
청구항 174

제133항 내지 제173항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (IIId)의 반복 단위가 구조 (IIIa)를 갖는 것인 조성물:



청구항 175

제133항 내지 제174항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (IIIc)의 반복 단위가 구조 (IIIb)를 갖는 것인 조성물:

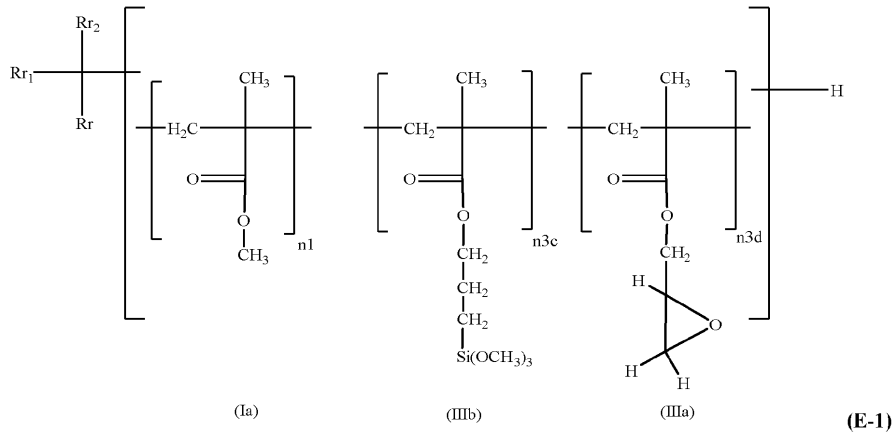


청구항 176

제133항 내지 제175항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체에서, 구조 (I), (IIIc) 및 (IIId)의 반복 단위의 총 몰 수를 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위의 몰%가 약 70 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IIIc)의 반복 단위의 몰%가 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 구조 (IIId)의 반복 단위가 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 추가로 구조 (I), (IIIc), 및 (IIId)의 반복 단위의 총 몰%가 100 몰%와 동일한 것인 조성물.

청구항 177

제133항 내지 제176항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 구조 (E-1)을 갖는 것인 조성물:

**청구항 178**

제177항에 있어서, 상기 공중합체에서, 구조 (Ia), (IIIb) 및 (IIIa)의 반복 단위의 총 몰 수를 기준으로, 구조 (Ia)의 반복 단위의 몰%가 약 70 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IIIb)의 반복 단위의 몰%가 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 구조 (IIIa)의 반복 단위가 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 추가로 구조 (Ia), (IIIb), 및 (IIIa)의 반복 단위의 총 몰%가 100 몰%와 동일한 것인 조성물.

청구항 179

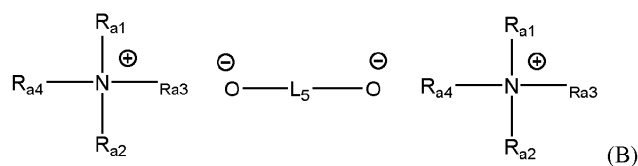
제133항 내지 제178항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 약 15,000 내지 약 120,000 범위의 Mw를 갖는 것인 조성물.

청구항 180

제132항 내지 제179항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 1.2 내지 약 6 범위의 다분산도를 갖는 것인 조성물.

청구항 181

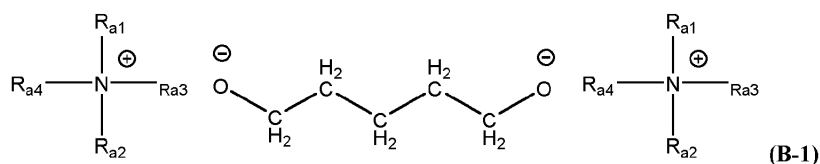
제133항 내지 제180항 중 어느 한 항에 있어서, 구조 (B)의 단일 가교제, 또는 구조 (B)의 적어도 2개의 상이한 가교제의 혼합물을 추가로 포함하고, L_5 가 적어도 4개의 탄소 원자의 길이를 갖는 C-4 내지 C-8 알킬렌이고, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 가 독립적으로 C-4 내지 C-8 알킬로부터 선택되는 것인 조성물:

**청구항 182**

제181항에 있어서, L_5 가 C-4 내지 C-6 알킬렌인 조성물.

청구항 183

제181항 또는 제182항에 있어서, 상기 가교제가 구조 (B-1)을 갖는 것인 조성물:



청구항 184

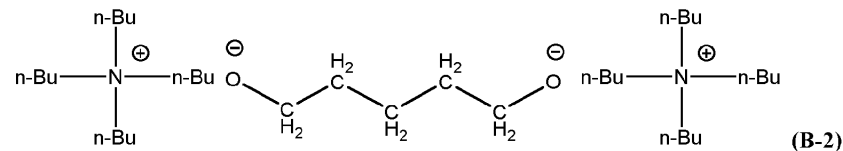
제181항 내지 제183항 중 어느 한 항에 있어서, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 가 C-3 내지 C-6 알킬인 조성물.

청구항 185

제181항 내지 제184항 중 어느 한 항에 있어서, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 가 n-부틸인 조성물.

청구항 186

제181항 내지 제185항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제가 구조 (B-2)를 갖는 것인 조성물:



청구항 187

제181항 내지 제186항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제가 구조 (B)의 단일 가교제인 조성물.

청구항 188

제181항 내지 제186항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제가 구조 (B)의 적어도 2개의 상이한 가교제의 혼합물인 조성물.

청구항 189

제133항 내지 제180항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체 약 0.2 중량% 내지 약 2.0 중량%, 및 상기 스핀 주조 유기 용매 약 98.0 중량% 내지 약 99.8 중량%를 포함하고, 이들 중량% 범위의 합이 100 중량% 이하인 조성물.

청구항 190

제181항 내지 제188항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체 약 0.2 중량% 내지 약 0.5 중량%, 및 상기 가교제 약 0.02 중량% 내지 약 0.04 중량%, 및 상기 스핀 주조 유기 용매 약 99.5 중량% 내지 약 99.8 중량%를 포함하고, 이들 중량% 범위의 합이 100 중량%와 동일한 것인 조성물.

청구항 191

제67항 내지 제77항 중 어느 한 항의 조성물로 가교결합된 피닝(pinning) 필름을 형성하는 방법으로서,

- i) 제67항 내지 제77항 중 어느 한 항의 조성물을 기판 상에 코팅하는 단계,
 - ii) 코팅된 기판을 약 30초 내지 약 3분 동안 공기 중에서 약 230 내지 약 250℃의 온도에서 베이킹하여 가교결합시키는 단계,
 - iii) 린스액으로 약 1 내지 약 4분 동안 세정하여 임의의 가용성 물질을 제거하는 단계,
 - iv) 기판 상에 상기 가교결합된 피닝 층을 형성하는 코팅을 건조시키는 단계
- 를 포함하는 방법.

청구항 192

블록 공중합체 필름에서 증배된 패턴을 유도하는 방법으로서,

- ia) 2개 이상의 자발적으로 분리되는 블록을 갖는 블록 공중합체를 제공하는 단계,
- ii) 기판을 제공하는 단계,

iiia) 제191항에 따라 가교결합된 피닝 층을 형성하는 단계; 및

iva) 블록 공중합체를 상기 가교결합된 피닝 층의 적어도 일부분 상에 배치하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 193

제192항에 있어서,

va) 블록 공중합체를 배치하기 전에, 리소그래피 공정에 의해 가교결합된 피닝 층에서 패턴을 형성하는 단계; 및

via) 임의로 패턴에 제2 코팅을 제공하는 단계로서, 상기 제2 코팅이 중성층인 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 194

제78항 내지 제99항 중 어느 한 항의 조성물로 가교결합된 피닝 필름을 형성하는 방법으로서,

ib) 제78항 내지 제99항 중 어느 한 항의 조성물을 기판 상에 코팅하는 단계,

iib) 코팅된 기판을 약 30초 내지 약 3분 동안 공기 중에서 약 230 내지 약 250℃의 온도에서 베이킹하여 가교 결합시키는 단계,

iiib) 린스액으로 약 1 내지 약 4분 동안 세정하여 임의의 가용성 물질을 제거하는 단계,

ivb) 기판 상에 상기 가교결합된 피닝 층을 형성하는 코팅을 건조시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 195

블록 공중합체 필름에서 증배된 패턴을 유도하는 방법으로서,

ic) 2개 이상의 자발적으로 분리되는 블록을 갖는 블록 공중합체를 제공하는 단계,

iic) 기판을 제공하는 단계,

iiic) 제194항에 따라 가교결합된 피닝 층을 형성하는 단계;

ivc) 블록 공중합체를 상기 가교결합된 피닝 층의 적어도 일부분 상에 배치하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 196

제195항에 있어서,

vc) 블록 공중합체를 배치하기 전에, 리소그래피 공정에 의해 가교결합된 피닝 층에서 패턴을 형성하는 단계;

vic) 임의로 패턴에 제2 코팅을 제공하는 단계로서, 상기 제2 코팅이 중성층인 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 197

제100항 내지 제132항 중 어느 한 항의 조성물로 가교결합된 피닝 필름을 형성하는 방법으로서,

id) 제100항 내지 제132항 중 어느 한 항의 조성물을 기판 상에 코팅하는 단계,

iid) 코팅된 기판을 약 30초 내지 약 3분 동안 공기 중에서 약 230 내지 약 250℃의 온도에서 베이킹하여 가교 결합시키는 단계,

iiid) 린스액으로 약 1 내지 약 4분 동안 세정하여 임의의 가용성 물질을 제거하는 단계,

ivd) 기관 상에 상기 가교결합된 피닝 층을 형성하는 코팅을 건조시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 198

블록 공중합체 필름에서 증배된 패턴을 유도하는 방법으로서,

ie) 2개 이상의 자발적으로 분리되는 블록을 갖는 블록 공중합체를 제공하는 단계,

iie) 기관을 제공하는 단계,

iiie) 제197항에 따라 가교결합된 피닝 층을 형성하는 단계; 및

ive) 블록 공중합체를 상기 가교결합된 피닝 층의 적어도 일부분 상에 배치하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 199

제198항에 있어서,

ve) 블록 공중합체를 배치하기 전에, 리소그래피 공정에 의해 가교결합된 피닝 층에서 패턴을 형성하는 단계;

vie) 임의로 패턴에 제2 코팅을 제공하는 단계로서, 상기 제2 코팅이 중성층인 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 200

제133항 내지 제190항 중 어느 한 항의 조성물로 가교결합된 피닝 필름을 형성하는 방법으로서,

if) 제133항 내지 제190항 중 어느 한 항의 조성물을 기관 상에 코팅하는 단계,

iif) 코팅된 기관을 약 30초 내지 약 3분 동안 공기 중에서 약 230 내지 약 250℃의 온도에서 베이킹하여 가교 결합시키는 단계,

iiif) 린스액으로 약 1 내지 약 4분 동안 세정하여 임의의 가용성 물질을 제거하는 단계,

ivf) 기관 상에 상기 가교결합된 피닝 층을 형성하는 코팅을 건조시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 201

블록 공중합체 필름에서 증배된 패턴을 유도하는 방법으로서,

ig) 2개 이상의 자발적으로 분리되는 블록을 갖는 블록 공중합체를 제공하는 단계,

iig) 기관을 제공하는 단계,

iiig) 제200항에 따라 가교결합된 피닝 층을 형성하는 단계;

ivg) 블록 공중합체를 상기 가교결합된 피닝 층의 적어도 일부분 상에 배치하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 202

제201항에 있어서,

vg) 블록 공중합체를 배치하기 전에, 리소그래피 공정에 의해 가교결합된 피닝 층에서 패턴을 형성하는 단계;

vig) 임의로 패턴에 제2 코팅을 제공하는 단계로서, 상기 제2 코팅이 중성층인 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 203

가교결합된 피닝 필름을 기판 상에 형성하기 위한 또는 블록 공중합체 필름에서 증배된 패턴을 유도하기 위한, 제1항 내지 제65항 중 어느 한 항의 공중합체 또는 제66항 내지 제190항 중 어느 한 항의 조성물의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유도 자기 조립 공정에서 사용하기 위한 극성 피닝(pinning) MAT 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 블록 공중합체의 자기 조립은 대략 나노규모의 피처의 임계 치수(CD)가 달성될 수 있는 마이크로전자 디바이스의 제조를 위하여 점점 더 작아지는 패턴화된 피처의 생성에 유용한 방법이다. 자기 조립 방법은 콘택홀 또는 포스트의 어레이와 같은 피처의 반복을 위한 마이크로리소그래피 기술의 해상도 성능을 확장하기 위하여 바람직하다. 통상적인 리소그래피 접근에서, 자외선(UV) 방사선은 기판 또는 적층 기판 위에 코팅된 포토레지스트 층 상에 마스크를 통해 노출시키는데 사용될 수 있다. 포지티브 또는 네거티브 포토레지스트가 유용하고, 이들은 또한 통상적인 집적 회로(IC) 플라즈마 처리에 의한 건식 현상을 가능하게 하는 규소와 같은 내화 요소를 함유할 수 있다. 포지티브 포토레지스트에서, 마스크를 통해 투과된 UV 방사선은 노출된 영역이 현상액에 의해 또는 통상적인 IC 플라즈마 처리에 의해 제거되도록 포토레지스트에서 광화학적 반응을 유발한다. 반대로, 네거티브 포토레지스트에서, 마스크를 통해 투과된 UV 방사선은 방사선에 노출된 영역을 현상액에 의해 또는 통상적인 IC 플라즈마 처리에 의해 덜 제거 가능하게 만든다. 그 다음, 집적 회로 피처, 예를 들면, 게이트, 비아 또는 인터커넥트는 기판 또는 적층 기판으로 에칭되고, 잔여 포토레지스트는 제거된다. 통상적인 리소그래피 노출 공정을 사용하는 경우, 집적 회로 피처의 피처 치수는 제한된다. 패턴 치수의 추가의 감소는 오차, 초점, 근접 효과, 최소 달성 가능한 노출 파장 및 최대 달성 가능한 개구수에 관한 제한으로 인하여 방사선 노출과 함께 달성되는 것이 어렵다. 대규모 집적에 대한 필요는 디바이스에서 회로 치수 및 피처의 계속된 수축을 야기하였다. 과거에, 피처의 최종 해상도는 포토레지스트에 노출되는데 사용된 빛의 파장에 따라 좌우되었고, 이는 그 자체로 제한을 갖는다. 유도(즉, 가이드) 자기 조립 기법, 예를 들면, 기판 상의 패턴화된 영역을 이용하는, 블록 공중합체 이미징을 사용하는 그래포에피택시 및 케모에피택시는 CD 변동을 감소시키면서 해상도를 향상시키는데 사용되는 매우 바람직한 기법이다. 이러한 기법은 통상적인 UV 리소그래피 기법을 향상시키거나, EUV, e-빔, 심 UV 또는 침지 리소그래피를 이용하는 접근법에서 훨씬 더 높은 해상도 및 CD 제어를 가능하게 하기 위하여 이용될 수 있다. 유도 자기 조립(DSA) 블록 공중합체는 에칭 내성 공중합체 단위의 블록 및 고도로 에칭 가능한 공중합체 단위의 블록을 포함하고, 이는 기판 상에 코팅, 정렬 및 에칭되는 경우, 매우 고밀도의 패턴의 영역을 제공한다.

[0003] 패턴화되거나 패턴화되지 않은 기판 영역 상에 각각 블록 공중합체 필름의 유도(가이드된), 또는 가이드되지 않은 자기 조립에 있어서, 전형적으로 이러한 블록 중합체 층의 자기 조립 공정은 중성층 위에 놓인 이러한 필름의 어닐링 동안 발생한다. 반도체 기판 상의 이러한 중성층은 패턴화되지 않은 중성층일 수 있거나, 케모에피택시 또는 그래포에피택시에서, 이러한 중성층은 각각 그래포에피택시 또는 케모에피택시 가이드 피처(상기 기재된 UV 리소그래피 기법을 통해 형성됨)를 함유할 수 있다. 블록 공중합체 필름의 어닐링 동안, 아래에 있는 중성층은 블록 공중합체 도메인의 나노 상 분리를 유도한다. 하나의 예는 아래에 있는 중성층 표면에 대하여 수직인 층상 또는 원통형인 상 분리된 도메인의 형성이다. 이러한 나노 상 분리된 블록 공중합체 도메인은 에칭 공정(예를 들면, 플라즈마 에칭)을 통하여 기판으로 전달될 수 있는 예비패턴(예를 들면, 라인 및 스페이스 L/S)을 형성한다. 그래포에피택시 또는 케모에피택시에서, 이러한 가이드 피처는 패턴 수정 및 패턴 수정 둘 다를 지시할 수 있다. 패턴화되지 않은 중성층의 경우, 이는, 예를 들면, L/S 또는 CH의 반복 어레이를 생성한다. 두 블록이 모두 BCP-무선 인터페이스에서 유사한 표면 에너지를 갖는, 예를 들면, 통상적인 블록 공중합체, 예를 들면, 폴리(스티렌-b-메틸 메타크릴레이트)(P(S-b-MMA))에서, 이는 중합체-기판 계면에서 그래프팅되거나 가교결합된 비선호 또는 중성 물질의 층 상의 블록 공중합체를 코팅하고 열적으로 어닐링함으로써 달성될 수 있다.

[0004] 그래포에피택시 유도 자기 조립 방법에서, 블록 공중합체 그 자체는 통상적인 리소그래피(자외선, 심 UV, e-빔, 극 UV(EUV) 노광원)에 의해 예비패턴화되는 기판에서 체계화되어 반복 지형적 피처, 예를 들면, 라인/스페이스(L/S) 또는 콘택홀(CH) 패턴을 형성한다. L/S 유도 자기 조립 어레이의 예에서, 블록 공중합체는 예비패턴화된 라인 사이의 트렌치에서 상이한 피처의 평행한 라인-스페이스 패턴을 형성할 수 있는 자기 정렬된 층상 영역을 형성할 수 있고, 따라서 지형적 라인 사이의 트렌치에서 스페이스를 더 미세한 패턴으로 세분함으로써 패턴 해상도를 향상시킨다. 예를 들면, 미세상 분리가 가능하고, 플라즈마 에칭에 내성이 있는 탄소가 풍부한 블록(예

를 들면, 스티렌, 또는 Si, Ge, Ti와 같은 몇몇 다른 원소를 함유) 및 고도로 플라즈마 에칭 가능하거나 제거 가능한 블록을 포함하는 2블록 공중합체 또는 3블록 공중합체는 고해상도 패턴 정의를 제공할 수 있다. 고도로 에칭 가능한 블록의 예는 산소가 풍부하고 내화 요소를 함유하지 않으며 고도로 에칭 가능한 블록을 형성할 수 있는 단량체, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트를 포함할 수 있다. 자기 조립 패턴을 정의하는 에칭 공정에서 사용되는 플라즈마 에칭 기체는 전형적으로 집적 회로(IC)를 만드는데 이용되는 공정에서 사용되는 것들이다. 이 방식으로, 매우 미세한 패턴은 통상적인 리소그래피 기법에 의해 정의 가능한 전형적인 IC 기관에서 생성될 수 있고, 따라서 패턴 증배를 달성한다. 유사하게, 피쳐, 예를 들면, 콘택홀은 적합한 블록 공중합체가 통상적인 리소그래피에 의해 정의된 콘택홀 또는 포스트의 어레이 주변에 유도 자기 조립에 의해 그 자체로 배열되는 그 래포에피택시를 사용함으로써 더 밀도를 높일 수 있고, 따라서 에칭 가능한 도메인 및 에칭 내성 도메인의 영역의 더 밀도가 높은 어레이를 형성하고, 이는 에칭되는 경우, 더 밀도가 높은 콘택홀의 어레이를 생성한다. 결과적으로, 그 래포에피택시는 패턴 수정 및 패턴 증배 둘 다를 제공할 가능성을 갖는다.

[0005] 화학적 에피택시 또는 피닝 화학적 에피택시에서, 블록 공중합체의 자기 조립은 이의 가이드 피쳐가 유도 자기 조립 공정을 서술하는 지형을 갖지 않거나 사소한 지형(즉, 비가이드 지형)을 갖는, 화학적 친화성이 상이한 영역인 표면 상에 형성된다. 예를 들면, 기관의 표면은 통상적인 리소그래피(UV, 심 UV, e-빔 EUV)에 의해 패턴화되어 라인 및 스페이스(L/S) 패턴에서 상이한 화학적 친화성의 표면을 생성할 수 있고, 여기서 이의 표면 화학이 조사에 의해 개질된 노출된 영역은 노출되지 않고 화학적 변화가 없는 영역과 교대로 나타난다. 이러한 영역들은 지형적 차이를 나타내지 않지만, 블록 공중합체 세그먼트의 자기 조립을 유도하는 표면 화학적 차이 또는 피닝을 나타낸다. 구체적으로, 이의 블록 세그먼트가 에칭 내성(예를 들면, 스티렌 반복 단위) 및 빠른 에칭 반복 단위(예를 들면, 메틸 메타크릴레이트 반복 단위)를 함유하는 블록 공중합체의 유도 자기 조립은 패턴 상의 에칭 내성 블록 세그먼트 및 고도로 에칭 가능한 블록 세그먼트의 정밀한 배치를 가능하게 할 수 있다. 이러한 기법은 이러한 블록 공중합체의 정밀한 배치, 및 플라즈마 또는 습식 에칭 처리 후, 기관으로의 패턴의 후속적인 패턴 전달을 가능하게 한다. 화학적 에피택시는 라인-에지 거칠기 및 CD 제어를 개선하는 것을 돕는 화학적 차이에서의 변화에 의해 미세하게 조정될 수 있고, 따라서 패턴 수정을 가능하게 한다는 이점을 갖는다. 다른 유형의 패턴, 반복되는 콘택홀(CH) 어레이는 또한 케모에피택시를 사용하여 수정된 패턴일 수 있다.

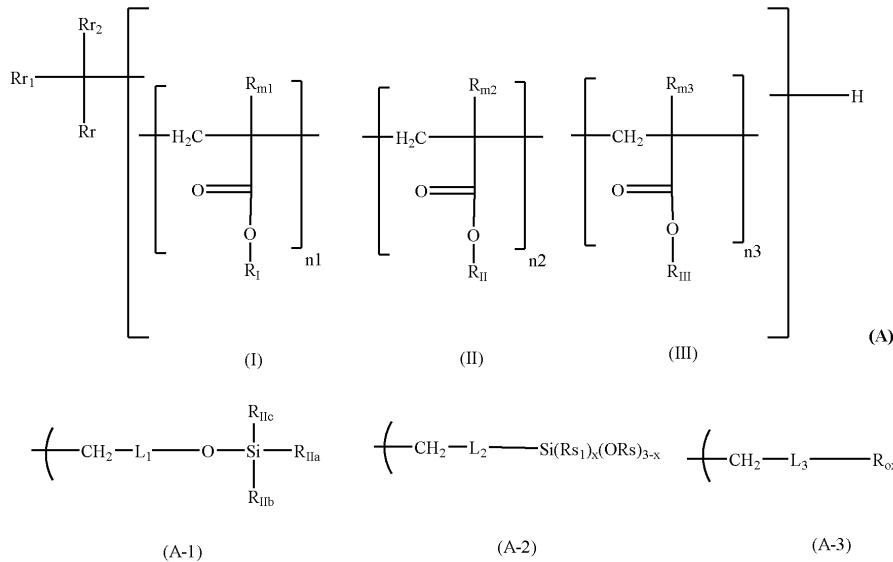
[0006] 이러한 중성층은 유도 자기 조립에서 이용된 블록 공중합체의 블록 세그먼트에 대한 친화성을 갖지 않는 처리된 기관 또는 기관의 표면 상의 층이다. 블록 공중합체의 유도 자기 조립의 그 래포에피택시 방법에서, 중성층은 기관과 관련하여 에칭 내성 블록 중합체 세그먼트 및 고도로 에칭 가능한 블록 중합체 세그먼트의 적절한 배치를 야기하는 유도 자기 조립을 위한 블록 중합체 세그먼트의 적절한 배치 또는 배향을 가능하게 하기 때문에 유용하다. 예를 들면, 통상적인 방사선 리소그래피에 의해 정의된 라인 및 스페이스 피쳐를 함유하는 표면에서, 중성층은 블록 세그먼트가 기관의 표면에 수직으로 배향되도록 블록 세그먼트를 배향할 수 있고, 이는 통상적인 리소그래피에 의해 정의된 라인 사이의 길이와 관련하여 블록 공중합체에서 블록 세그먼트의 길이에 따른 패턴 수정 및 패턴 증배 둘 다에 이상적인 배향이다. 기관이 블록 세그먼트 중 하나와 너무 강하게 상호작용하는 경우, 이는 이것이 그 표면 상에 평평하게 놓이는 것을 유발하여 세그먼트와 기관 사이의 접촉 표면을 최대화할 수 있고; 이러한 표면은 통상적인 리소그래피를 통해 생성된 피쳐를 기반으로 한 패턴 수정 또는 패턴 증배를 달성하는데 사용될 수 있는 바람직한 수직 정렬을 교란할 것이다. 기관의 선택된 작은 영역 또는 피닝을 블록 공중합체의 하나의 블록과 강하게 상호작용하게 만드는 개질 및 중성층으로 코팅된 표면의 나머지를 남겨두는 것은 블록 공중합체의 도메인의 정렬을 원하는 방향으로 강제하는데 유용할 수 있고, 이는 패턴 증배에 이용되는 피닝된 케모에피택시 또는 그 래포에피택시의 기초를 이룬다. 피닝 영역은, 예를 들면, 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 블록 공중합체에서 폴리메틸 메타크릴레이트 블록 세그먼트와 같은 극성 블록 공중합체 세그먼트에 대하여 더 큰 친화성을 갖는 친수성인 것, 또는 대안적으로, 예를 들면, 스티렌 및 메틸 메타크릴레이트의 블록 공중합체에서 폴리스티렌 블록 세그먼트에 대하여 더 큰 친화성을 갖는 소수성일 수 있는 피닝 영역일 수 있다.

[0007] 산을 열적으로 또는 광화학적으로 방출하는 소분자 활성화제의 존재를 필요로 하지 않는 단순한 제제 및 성분을 갖는, DSA 처리를 위한 친수성 MAT 피닝 층을 개발할 필요가 존재하고, 이는 이러한 제제가 결함의 생성을 야기하는 열적 어닐링 동안 위에 있는 블록 공중합체의 가능한 오염의 문제를 회피할 것이기 때문이다. 예를 들면, 열산 발생제로서 파라-톨루엔 설펡산 트리에틸암모늄 염에 의해 제제화된 폴리(메틸메타크릴레이트-r-2-비닐옥세틸) P(MMA-r-VEMA)의 제제는 역 라인 흐름 DSA 처리에서 사용하기 위한 친수성 가교결합 피닝 MAT 조성물로서 개발되었다(제US9,093,263호). 그러나, VEMA의 가교결합기를 열적으로 활성화시키기 위하여 첨가될 필요가 있는 이러한 열산 발생제 첨가제는 기관 상의 MAT 층을 열 경화시킬 때 발생하는 암점 결함을 유발하는 것으로 관찰되었고, 폴리(메틸 메타크릴레이트-b-스티렌) 블록 공중합체의 위에 있는 층의 후속적인 DSA 공정에서 결함을

유발한다. 추가로, P(MMA-r-VEMA)의 합성은 매우 독성인 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH)를 시약으로서 사용하는 중합 후 개질을 필요로 하였고, 이는 대규모로 수행되는 경우 문제가 될 수 있고, 따라서 더 용이하게 확장 가능하며, 이러한 물질이 위에 있는 블록 공중합체의 DSA 처리 동안 MAT 하층으로서 사용될 때 임의의 가능한 결합 형성을 회피하기 위하여 가교결합을 촉매하는 경화 첨가제의 필요를 필요로 하지 않는, 친수성 MAT 물질을 고안할 필요가 있었다. 본 발명의 맥락에서 MAT 층은 이의 상부에 코팅된 임의의 층에 불용성인 가교결합된 층이고, 이는 DSA 중성 또는 피닝 층으로서 사용될 수 있다.

발명의 내용

- [0008] 본 발명은 모두 주성분으로서 극성 알킬 메트(아크릴레이트), 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트를 포함하고, 이의 수지는 대량으로 규모 확장 가능하도록 설계되었고, 경화를 가능하게 하기 위하여 열산 발생제, 광산 발생제, 열라디칼 발생제 또는 광라디칼 발생제 첨가제의 첨가를 필요로 하지 않는, 몇몇 상이한 신규한 삼원 공중합체 친수성 가교결합 MAT 조성물을 기재한다. 이들 중 하나는 그 자체로는 친수성 필름을 유지하는데 불충분하게 가교결합하지만, 가교결합된 수지로 혼입되는 비스말레이미드 가교제의 첨가에 의해 충분히 가교결합할 수 있게 만들 수 있고, 위에 있는 블록 공중합체의 오염 및 DSA 처리 동안 결합의 형성의 임의의 문제를 회피하는, P(MMA-r-AMMA)[즉, 폴리(메틸 메타크릴레이트-co-9-안트라센메틸 메타크릴레이트)]이다. 이 문제를 해결하는 또 다른 접근법은 친수성 MAT 형성에서 수지로서 P(MMA-r-TMOSiPrMA)[즉, 폴리(메틸 메타크릴레이트-co-3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트)]를 사용하는 것이었고, 이는 저확산 이작용성 염기 첨가제를 사용하여 열적으로 가교결합될 수 있고, 우수한 필름 보유를 제공하였다. 또 다른 접근법은 수지 삼원 공중합체로서 P(MMA-r-TMOSiPrMA-r-TMSHEMA)[즉, 폴리(메틸 메타크릴레이트-co-3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트)-co-2-트리메틸실릴옥시에틸 메타크릴레이트]]를 사용하는 것이었고, 이는 또한 낮은 코팅 결합을 갖지만 임의의 산성 또는 염기성 열적 또는 광화학적 첨가제의 사용을 필요로 하지 않는 친수성 가교결합 피닝 MAT를 제공하였다. 모든 이들 중합체 설계에서 MMA 성분은 PS-b-PMMA 2블록 공중합체의 피닝을 필요로 한다. TMOSiPrMA 성분은 가교결합을 가능하게 하고 우수한 기관 접착을 제공한다. TMSHEMA 성분은 유리 하이드록실기를 차폐하여 베이킹될 때 중합체가 가교결합하는 것을 가능하게 한다. 모든 단량체의 메타크릴 성질은 이러한 필름을 매우 친수성으로 만든다. 이러한 물질의 경화된 필름에서 확인된 낮은 결합은 가이드 패턴 및 따라서 BCP의 DSA의 우수한 처리를 가능하게 하여 결합의 수를 감소시킨다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 측면은 하기를 포함하는 구조 (A)의 발명적 랜덤 공중합체이다:
- [0010] · 구조 (I)의 알킬 함유 반복 단위, 여기서 R_1 은 C-1 내지 C-8 알킬이고, R_{m1} 은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, n_1 은 반복 단위의 총 수이고;
- [0011] · 구조 (II)의 트리알킬실릴옥시 함유 반복 단위, 여기서 R_{11} 는 구조 (A-1)의 잔기이고, R_{m2} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, L_1 은 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-8 알킬렌 잔기이고, R_{11a} , R_{11b} 및 R_{11c} 는 독립적으로 C-1 내지 C-4 알킬로부터 선택되고, n_2 는 반복 단위의 총 수이고;
- [0012] · R_{111} 이 구조 (A-2) 또는 (A-3)의 잔기인 적어도 하나의 유형의 구조 (III)의 가교결합 반복 단위, 또는 R_{111} 이 구조 (A-2)의 잔기 또는 구조 (A-3)의 잔기인 2개의 상이한 유형의 구조 (III)의 반복 단위, 여기서 Rs_1 은 C-1 내지 C-4 알킬이고, Rs 는 C-1 내지 C-4 알킬이고, x 는 0, 1 또는 2이고, L_2 및 L_3 은 독립적으로 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-10 알킬렌 잔기이고, R_{ox} 는 옥시란을 포함하는 지방족 잔기이고, n_3 은 반복 단위의 총 수이고;
- [0013] · 구조 (A)에 도식된 바와 같은 2개의 말단기, 이들 중 하나는 H이고 다른 하나는 R_r , R_{r1} 및 R_{r2} 로 치환된 메틸 잔기이고, 여기서 R_{r1} , R_{r2} 는 독립적으로 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, R_r 은 시아노 잔기(-CN) 또는 카보닐알킬 잔기(-C(=O)-R_i)이고, R_i 는 C-1 내지 C-8 알킬 또는 아릴 잔기이다.



[0014]

[0015]

[0016]

[0017]

[0018]

[0019]

[0020]

본 발명의 또 다른 측면은 하기를 포함하는 조성물이다:

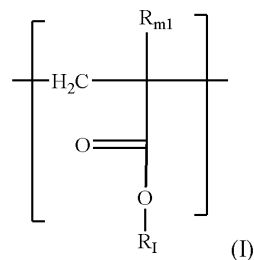
· 하기를 포함하는 랜덤 공중합체:

· 구조 (I)의 알킬 함유 반복 단위, 여기서 R_I 은 C-1 내지 C-8 알킬이고, R_{m1} 은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고,

· 알킬 2-메틸렌알카노에이트(알킬-O-C(=O)-C(알킬)=CH₂) 또는 알킬 메타크릴레이트(알킬-O-C(=O)-CH=CH₂)로부터 유도된, 가교결합을 겪기 위하여 산 촉매를 필요로 하지 않는 적어도 하나의 유형의 가교결합성 반복 단위, 여기서 상기 알킬옥시 잔기는 트리알킬실릴옥시, 옥시란, 트리알킬옥시실릴, 및 안트라센으로 이루어진 군으로부터 선택된 가교결합성 잔기로 치환되고,

· 스핀 주조 용매,

· 이는 열산 발생제, 광산 발생제, 열라디칼 발생제 또는 광라디칼 발생제를 함유하지 않는다.



[0021]

[0022]

[0023]

본 발명의 또 다른 측면은 이러한 조성물을 코팅하고, 가교결합된 극성 MAT 피닝 층을 열산 발생제, 광산 발생제, 열라디칼 발생제 또는 광라디칼 발생제의 사용 없이 열적으로 제조하는 방법이다.

본 발명의 또 다른 측면은 DSA 처리에서의 이러한 가교결합된 극성 MAT 코팅의 용도이다.

도면의 간단한 설명

[0024]

도 1: P(MMA-r-TMOSiPrMA-r-TMSHEMA)에 대한 대표적인 ¹H NMR 스펙트럼을 보여준다.

도 2: PME-7102(Lo = 29 nm, 필름 두께는 1500 rpm에서 35 nm이다)에 대한 평행 형태학을 보여주는 SEM 이미지이고, 실리콘 웨이퍼 상의 합성 실시예 2의 물질의 가교결합된 필름 상에서 250℃에서 어닐링되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025]

상기 일반적인 설명 및 하기 상세한 설명은 모두 예시적이며 설명하기 위한 것이고, 청구된 바와 같이 주제를 제한하는 것은 아니라는 것이 이해된다. 본 출원에서, 달리 구체적으로 기재되지 않는 한, 단수형의 사용은 복

수형을 포함하고, 단어 "하나" 또는 "한"은 "적어도 하나"를 의미하고, "또는"의 사용은 "및/또는"을 의미한다. 추가로, 용어 "포함하는" 뿐만 아니라 "포함하다" 및 "포함된"과 같은 다른 형태의 사용은 제한되지 않는다. 또한 달리 구체적으로 기재되지 않는 한, "요소" 또는 "성분"과 같은 용어는 하나의 단위를 포함하는 요소 및 성분 및 하나 이상의 단위를 포함하는 요소 또는 성분 둘 다를 포함한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 달리 기재되지 않는 한, 접속사 "및"은 포괄적인 것을 의도하고, 접속사 "또는"은 배타적인 것으로 의도하지 않는다. 예를 들면, "또는, 대안적으로"라는 구는 배타적인 것으로 의도된다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "및/또는"은 단일 요소의 사용을 포함하는 상기 요소들의 임의의 조합을 나타낸다.

[0026] 용어 C-1 내지 C-4 알킬은 메틸 및 C-2 내지 C-4 선형 알킬 및 C-3 내지 C-4 분지형 알킬 잔기를 포함하고, 예를 들면, 하기와 같다: 메틸($-\text{CH}_3$), 에틸($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), n-프로필($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 이소프로필($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), n-부틸($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), tert-부틸($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 이소부틸($\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2-부틸($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{CH}_3$). 유사하게, 용어 C-1 내지 C-8 알킬은 메틸 C-2 내지 C-8 선형 알킬, C-3 내지 C-8 분지형 알킬, C-4 내지 C-8 사이클로알킬(예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등) 또는 C-5-C-8 알킬렌사이클로알킬(예를 들면, $-\text{CH}_2$ -사이클로헥실, CH_2-CH_2 -사이클로펜틸 등)을 포함한다.

[0027] 용어 C-2 내지 C-5 알킬렌은 C-2 내지 C-5 선형 알킬렌 잔기(예를 들면, 에틸렌, 프로필렌 등) 및 C-3 내지 C-5 분지형 알킬렌 잔기(예를 들면, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 등)를 포함한다.

[0028] 본원에 기재된 본 발명의 조성물에서 성분으로서 유용한 스티렌 및 알킬 2-메틸렌알카노에이트 유도된 반복 단위 잔기의 2블록 및 3블록 공중합체는 다양한 방법, 예를 들면, 음이온 중합, 원자 이동 라디칼 중합(ATRP), 가역적 부가-단편화 연쇄 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.)

[0029] 랜덤 공중합체 폴리(스티렌-co-메틸 메타크릴레이트)는 "P(S-co-MMA)"로 축약되고, 이 물질의 올리고머 버전은 P(S-co-MMA)로 축약된다. 유사하게, 블록 공중합체 폴리(스티렌-블록-메틸 메타크릴레이트)은 P(S-b-MMA)로 축약되고, 이 물질의 올리고머는 올리고(S-b-MMA)로 축약된다. 올리고머 올리고(스티렌-co-p-옥틸스티렌)-블록-(메틸 메타크릴레이트-co-디(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 메타크릴레이트)는 랜덤 블록 공중합체 요소, 구체적으로 올리고(S-co-p-OS)-b-P(MMA-co-DEGMEMA)를 지정하는 동일한 약칭을 사용하고, 여기서 S=스티렌, p-OS=파라-옥틸스티렌, MMA=메타크릴레이트, DEGMEMA=디(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 메타크릴레이트이고, 이는 이의 2개의 블록이 랜덤 공중합체인 이 블록 공중합체에서 반복 단위를 지정한다.

[0030] FOV는 본 출원에서 SEM 도면에 있어서 톱다운(top-down) 주사 전자 현미경 사진(SEM)에 대한 "시야"의 약칭이다. "L/S"는 "라인 및 스페이스" 리소그래피 피처의 약칭이다.

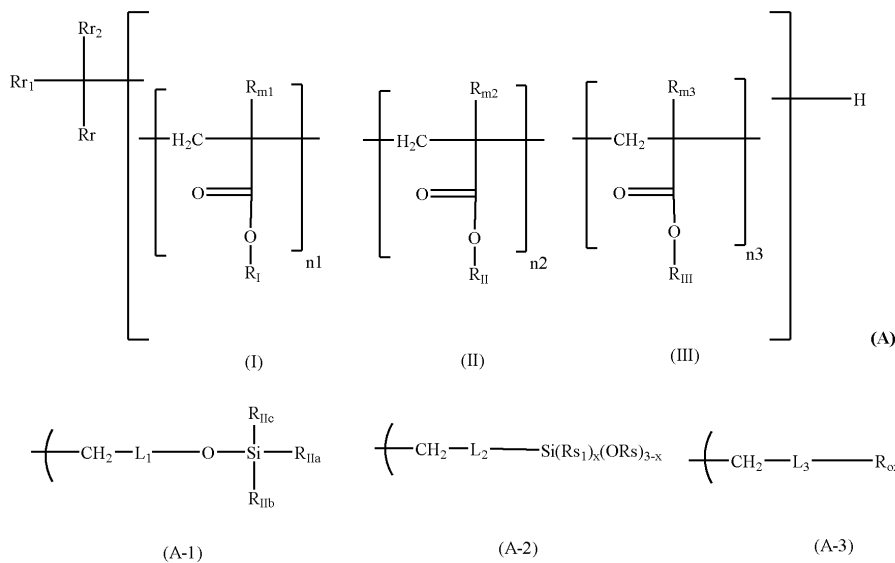
[0031] PGMEA 및 PGME는 각각 1-메톡시프로판-2-일 아세테이트 및 1-메톡시프로판-2-올의 약칭이다.

[0032] 본원에서 사용된 섹션 제목은 체계화 목적을 위한 것이고 기재된 주제를 제한하는 것으로 해석되지 않는다. 특허, 특허 출원, 기사, 서적, 및 논문을 포함하지만 이에 한정되지 않는 본 출원에 기재된 모든 문서, 또는 문서의 부분은 어떠한 목적으로든 그 전문이 본원에 참조로서 명백하게 포함된다. 포함된 참조 문헌 및 유사한 자료 중 하나 이상이 본 출원에서 용어의 정의와 모순되는 방식으로 용어를 정의하는 경우, 본 출원이 우선한다.

[0033] 달리 기재되지 않는 한, "알킬"은 선형, 분지형(예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, tert-부틸 등) 또는 환형(예를 들면 사이클로헥실, 사이클로프로필, 사이클로펜틸 등), 다환형(예를 들면 노보닐, 아다만틸 등)일 수 있는 탄화수소기를 지칭한다. 이러한 알킬 잔기는 하기 기재된 바와 같이 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 용어 "알킬"은 C-1 내지 C-8 탄소를 갖는 이러한 잔기를 지칭한다. 구조적 이유로 선형 알킬은 C-1로 시작하고, 분지형 알킬 및 환형 알킬은 C-3으로 시작하고, 다환형 알킬은 C-5로 시작하는 것으로 이해된다. 게다가, 달리 기재되지 않는 한, 하기 기재된 알킬로부터 유도된 잔기, 예를 들면, 알킬옥시 및 퍼플루오로알킬은 동일한 탄소 수 범위를 갖는 것으로 추가로 이해된다. 알킬기의 길이가 상기 기재된 것과 다르게 명시되는 경우, 알킬의 상기 기재된 정의는 이와 관련하여 상기 기재된 바와 같은 알킬 잔기의 모든 유형을 포함하여 여전히 유효하고, 알킬기의 주어진 유형에 대한 탄소의 최소 수에 관한 구조적 고려는 여전히 적용된다.

[0034] 알킬옥시(즉, 알콕시)는 이에 옥시(-O-) 잔기를 통해 부착되는 알킬기를 지칭한다(예를 들면 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 1,2-이소프로폭시, 사이클로펜틸옥시 사이클로헥실옥시 등). 이러한 알킬옥시 잔기는 하기 기재된 바와 같이 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

- [0035] 할로 또는 할라이드는 유기 잔기에 하나의 결합에 의해 연결되는 할로젠, F, Cl, Br 또는 I를 지칭한다.
- [0036] 본원에서 사용되는 바와 같이 용어 락톤은 모노-락톤(예를 들면, 카프로락톤) 및 디-락톤(예를 들면, 락타이드) 둘 다를 포함한다.
- [0037] 할로알킬은 수소 중 적어도 하나가 F, Cl, Br, I의 군으로부터 선택된 할라이드, 또는 하나 이상의 할로 잔기가 존재하는 경우, 이의 혼합물로 대체된, 상기 정의된 바와 같은 선형, 환형 또는 분지형 포화 알킬기를 지칭한다. 플루오로알킬은 이러한 잔기의 특정한 하위군이다.
- [0038] 퍼플루오로알킬은 수소가 모두 플루오르에 의해 대체된, 상기 정의된 바와 같은 선형, 환형 또는 분지형 포화 알킬기를 지칭한다(예를 들면, 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸, 퍼플루오로이소프로필, 퍼플루오로사이클로헥실 등).
- [0039] **구조 (A)의 공중합체**
- [0040] 본 발명의 하나의 측면은 하기를 포함하는 구조 (A)의 발명적 랜덤 공중합체이다:
- [0041] · 구조 (I)의 알킬 함유 반복 단위, 여기서 R_I 은 C-1 내지 C-8 알킬이고, R_{m1} 은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, $n1$ 은 반복 단위의 총 수이고;
- [0042] · 구조 (II)의 트리알킬실릴옥시 함유 반복 단위, 여기서 R_{II} 는 구조 (A-1)의 잔기이고, R_{m2} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, L_1 은 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-8 알킬렌 잔기이고, R_{IIa} , R_{IIb} 및 R_{IIc} 는 독립적으로 C-1 내지 C-4 알킬로부터 선택되고, $n2$ 는 반복 단위의 총 수이고;
- [0043] · R_{III} 이 구조 (A-2) 또는 (A-3)의 잔기인 적어도 하나의 유형의 구조 (III)의 가교결합 반복 단위, 또는 R_{III} 이 구조 (A-2)의 잔기 또는 구조 (A-3)의 잔기인 2개의 상이한 유형의 구조 (III)의 반복 단위, 여기서 Rs_1 은 C-1 내지 C-4 알킬이고, Rs 는 C-1 내지 C-4 알킬이고, x 는 0, 1 또는 2이고, L_2 및 L_3 은 독립적으로 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-10 알킬렌 잔기이고, R_{ox} 는 옥시란을 포함하는 지방족 잔기이고, $n3$ 은 반복 단위의 총 수이고;
- [0044] · 구조 (A)에 도식된 바와 같은 2개의 말단기, 이들 중 하나는 H이고 다른 하나는 R_r , R_{r1} 및 R_{r2} 로 치환된 메틸 잔기이고, 여기서 R_{r1} , R_{r2} 는 독립적으로 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, R_r 은 시아노 잔기(-CN) 또는 카보닐알킬 잔기(-C(=O)-Ri)이고, Ri는 C-1 내지 C-8 알킬 또는 아릴 잔기이다.



- [0045]
- [0046] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, 상기 반복 단위는 구조 (I), (II), 및 (III)의 반복 단위로 본질적으로 구성되고, 여기서 구조 (III)의 반복 단위는 단일 유형의 구조 (III)의 가교결합 반복 단위이고, R_{III} 은 구조 (A-2) 또는 구조 (A-3)의 잔기이다.

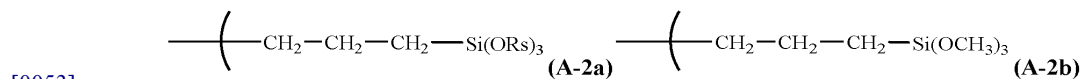
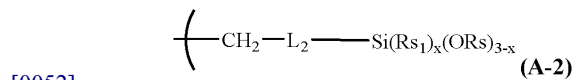
[0047] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, 상기 반복 단위는 구조 (I), (II), 및 (III)의 반복 단위로 본질적으로 구성되고, 여기서 구조 (III)의 반복 단위는 2개의 상이한 유형의 구조 (III)의 반복 단위이고, R_{III} 은 구조 (A-2) 또는 구조 (A-3)의 잔기이다.

[0048] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, 상기 반복 단위는 구조 (I), (II), 및 (III)의 반복 단위로 구성되고, 여기서 구조 (III)의 반복 단위는 단일 유형의 구조 (III)의 가교결합 반복 단위이고, R_{III} 은 구조 (A-2) 또는 구조 (A-3)의 잔기이다.

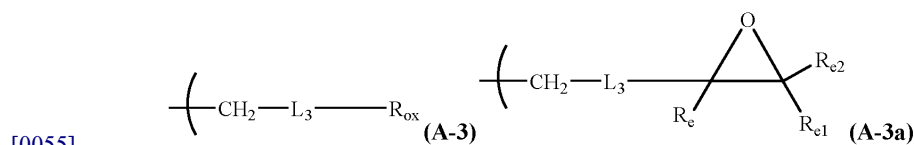
[0049] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, 상기 반복 단위는 구조 (I), (II), 및 (III)의 반복 단위로 구성되고, 여기서 구조 (III)의 반복 단위는 2개의 상이한 유형의 구조 (III)의 반복 단위이고, R_{III} 은 구조 (A-2) 또는 구조 (A-3)의 잔기이다.

[0050] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, R_{III} 은 구조 (A-2)를 갖는다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, x 는 1이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, x 는 2이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, x 는 0이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, L_2 는 C-2 내지 C-4 알킬렌 잔기이다.

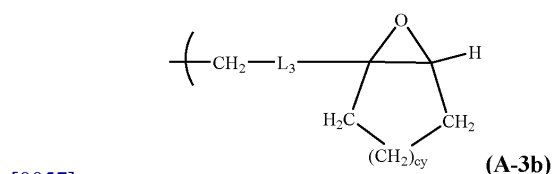
[0051] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, R_{III} 은 구조 (A-2a)를 갖는다. 이 실시양태의 하나의 측면에서, R_s 는 C-1 내지 C-4 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{III} 은 구조 (A-2b)를 갖는다.



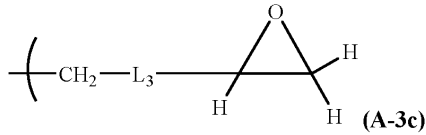
[0054] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, R_{III} 은 구조 (A-3)을 갖는다. 이 실시양태의 하나의 측면에서, R_{III} 은 구조 (A-3a)를 갖고, 여기서 R_e , R_{e1} 및 R_{e2} 는 개별적으로 H 또는 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, 추가로 R_{e2} , 및 R_e 또는 R_{e1} 이 C-1 내지 C-4 알킬기인 경우, R_{e2} 및 R_e , 또는 R_{e2} 및 R_{e1} 은 C-1 내지 C-4 알킬렌을 통해 결합하여 환형 고리를 형성할 수 있다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_e 는 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이고, R_{e1} 및 R_{e2} 는 H이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_e 및 R_{e1} 은 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이고, R_{e2} 는 H이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_e , R_{e1} 및 R_{e2} 는 개별적으로 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_e 는 H이고, R_{e1} 및 R_{e2} 는 개별적으로 C-1 내지 C-8 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_e 는 H이고, R_{e1} 은 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이고, R_{e2} 는 H이다.



[0056] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, R_{III} 은 구조 (A-3)을 갖고, R_{III} 은 구조 (A-3)을 갖고, 이 잔기는 더 특정한 구조 (A-3b)를 갖고, 여기서 cy 는 1 내지 3 범위의 정수이다.



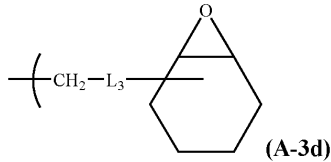
[0058] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, R_{III} 은 구조 (A-3)을 갖고, R_{III} 은 구조 (A-3)을 갖고, 이 잔기는 더 특정한 구조 (A-3c)를 갖는다.



[0059]

[0060]

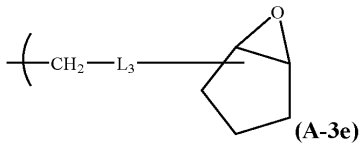
구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, R_{III}은 구조 (A-3)을 갖고, R_{III}은 구조 (A-3)을 갖고, 이 잔기는 더 특정한 구조 (A-3d)를 갖는다.



[0061]

[0062]

구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, R_{III}은 구조 (A-3)을 갖고, R_{III}은 구조 (A-3)을 갖고, 이 잔기는 더 특정한 구조 (A-3e)를 갖는다.



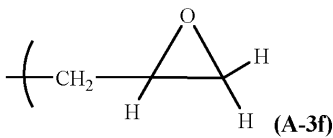
[0063]

[0064]

구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, R_{III}은 구조 (A-3) 또는 구조 (A-3)의 더 특정한 하위구조, 즉, (A-3a) 내지 (A-3e) 중 하나를 갖고, L₃은 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-2 알킬렌 잔기이다.

[0065]

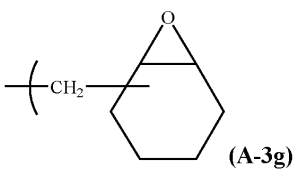
구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, R_{III}은 구조 (A-3)을 갖고, R_{III}은 구조 (A-3f)를 갖는다.



[0066]

[0067]

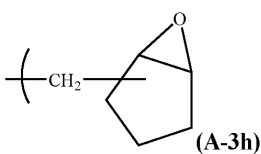
구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, R_{III}은 구조 (A-3)을 갖고, R_{III}은 구조 (A-3g)를 갖는다.



[0068]

[0069]

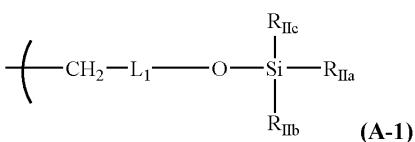
구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, R_{III}은 구조 (A-3)을 갖고, R_{III}은 구조 (A-3h)를 갖는다.



[0070]

[0071]

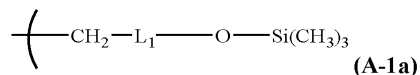
구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, 구조 (A-1)에서, R_{IIa}, R_{IIb} 및 R_{IIc}는 동일한 C-1 내지 C-4 알킬로부터 선택된다.



[0072]

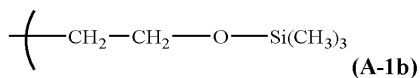
[0073] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, 구조 (A-1)에서, L_1 은 C-1 내지 C-3 알킬렌 잔기이다.

[0074] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, 구조 (A-1)에서, R_{11} 는 구조 (A-1a)를 갖는다.



[0075]

[0076] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, 구조 (A-1)에서, R_{11} 는 구조 (A-1b)를 갖는다.



[0077]

[0078] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 또 다른 측면에서, R_1 은 C-1 내지 C-4 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 이는 C-1 내지 C-3 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_1 은 메틸 또는 에틸이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_1 은 메틸이다.

[0079] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 측면에서, 구조 (I)의 반복 단위에서, R_{m1} 은 H이다. 또 다른 측면에서, R_{m1} 은 C-1 내지 C-4 알킬이다. 또 다른 측면에서, R_{m1} 은 메틸이다.

[0080] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 구조 (II)의 반복 단위에서, R_{m2} 는 C-1 내지 C-4 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{m2} 는 메틸이다. 또 다른 측면에서, R_{m2} 는 H이다.

[0081] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 구조 (III)의 반복 단위에서, R_{m3} 은 C-1 내지 C-4 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{m3} 은 메틸이다. 또 다른 측면에서, R_{m3} 은 H이다.

[0082] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, R_{m1} , R_{m2} 및 R_{m3} 은 메틸이다.

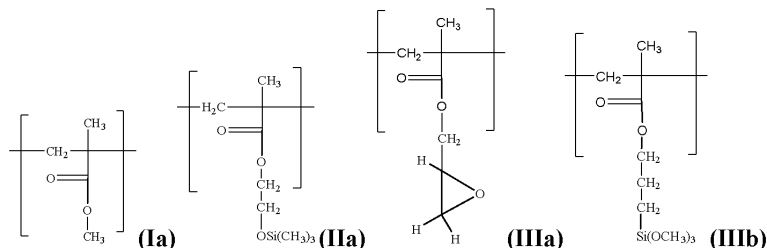
[0083] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 말단기에서, R_r 은 시아노 잔기이다. 구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 말단기에서, R_r 은 카복시알킬 잔기이다. 이 실시양태의 하나의 측면에서, R_i 는 C-1 내지 C-8 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_i 는 아릴이다. 구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 말단기에서, R_{r1} 및 R_{r2} 는 독립적으로 C-1 내지 C-4 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{r1} 및 R_{r2} 는 메틸이다.

[0084] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 구조 (I)의 반복 단위는 구조 (Ia)를 갖는다.

[0085] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 구조 (II)의 반복 단위는 구조 (IIa)를 갖는다.

[0086] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 구조 (III)의 반복 단위는 구조 (IIIa)를 갖는다.

[0087] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 구조 (III)의 반복 단위는 모두 구조 (IIIb)를 갖는다.



[0088]

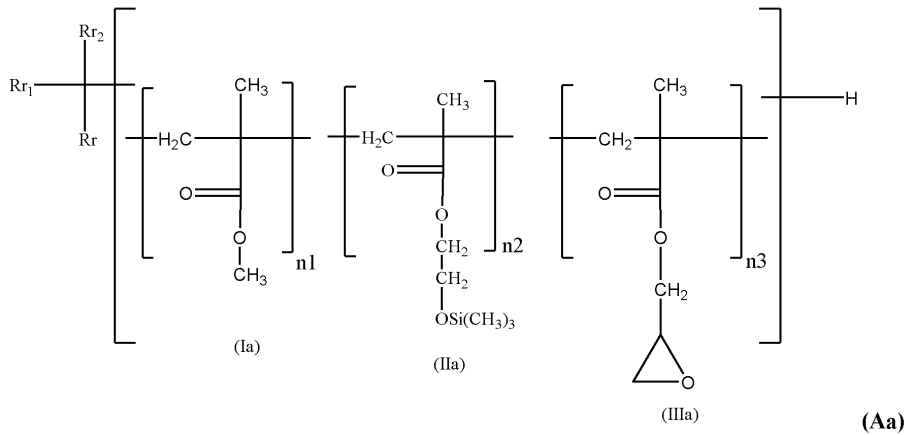
[0089] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 구조 (III)의 반복 단위는 구조 (IIIa) 및 (IIIb)를 갖는 것들의 혼합물이다.

[0090] 구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 구조 (I), (II) 및 (III)의 반복 단위의 총 몰 수를 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위의 몰%는 약 65 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (II)의 반복 단위의 몰%는 약 5

몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, R_{III}으로서 구조 (A-2) 또는 (A-3)의 잔기를 갖는 구조 (III)의 반복 단위는 총 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 추가로 구조 (I), (II), 및 (III)의 반복 단위의 총 몰%는 100 몰%와 동일하다.

[0091]

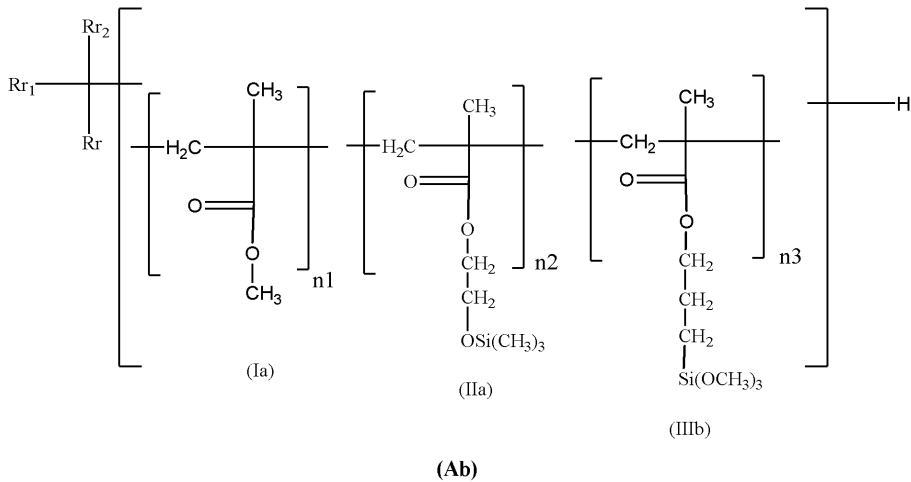
구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 상기 공중합체는 구조 (Aa)를 갖는다. 이 실시양태의 하나의 측면에서, 구조 (Ia), (IIa) 및 (IIIa)의 반복 단위의 총 몰 수를 기준으로, 구조 (Ia)의 반복 단위의 몰%는 약 65 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IIa)의 반복 단위의 몰%는 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 구조 (IIIa)의 반복 단위는 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 추가로 구조 (Ia), (IIa), 및 (IIIa)의 반복 단위의 총 몰%는 100 몰%와 동일하다.



[0092]

[0093]

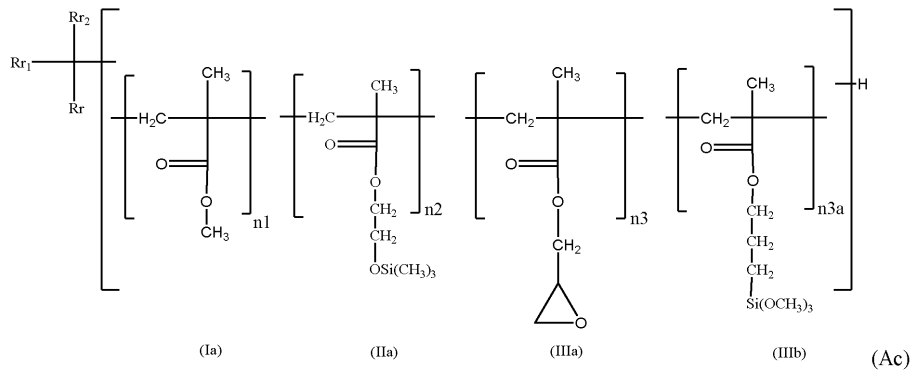
구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 상기 공중합체는 구조 (Ab)를 갖고, 여기서 n1, n2, 및 n3은 각각 구조 (Ia), (IIa), 및 (IIIb)의 각각의 반복 단위의 수를 나타낸다. 이 실시양태의 하나의 측면에서, 구조 (Ia), (IIa) 및 (IIIb)의 반복 단위의 총 몰 수를 기준으로, 구조 (Ia)의 반복 단위의 몰%는 약 65 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IIa)의 반복 단위의 몰%는 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 구조 (IIIb)의 반복 단위는 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 추가로 구조 (Ia), (IIa), 및 (IIIb)의 반복 단위의 총 몰%는 100 몰%와 동일하다.



[0094]

[0095]

구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 상기 공중합체는 구조 (Ac)를 갖고, 여기서 n1, n2, n3 및 n3a는 각각 구조 (Ia), (IIa), (IIIa) 및 (IIIb)의 각각의 반복 단위의 수를 나타내고, 이 실시양태의 하나의 측면에서, 구조 (Ia), (IIa), (IIIa) 및 (IIIb)의 반복 단위의 총 몰 수를 기준으로, 구조 (Ia)의 반복 단위의 몰%는 약 65 몰%(바람직하게는 약 68 몰%) 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IIa)의 반복 단위의 몰%는 약 5 몰% 내지 약 10 몰% 범위이고, 구조 (IIIa) 및 (IIIb)의 반복 단위의 총 수는 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 추가로 구조 (Ia), (IIa), (IIIa), (IIIb)의 반복 단위의 총 몰%는 100 몰%와 동일하다.



본원에 기재된 구조 (A)의 발명적 공중합체의 하나의 실시양태에서, 상기 공중합체는 약 15,000 내지 약 50,000 범위의 M_w 를 갖는다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 상기 공중합체는 또한 약 1.2 내지 약 2.5 범위의 다분산도를 갖는다.

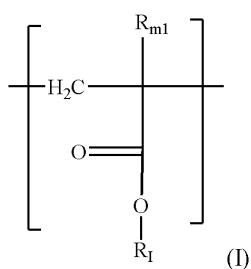
구조 (I)의 반복 단위 및 트리알킬실릴옥시, 옥시란, 트리알킬옥시실릴, 및 안트라센으로부터 선택된 가교결합성 잔기를 포함하는 적어도 하나의 유형의 반복 단위를 포함하는 랜덤 공중합체를 포함하는 조성물

본 발명의 또 다른 측면은 하기를 포함하는 조성물이다:

- 하기를 포함하는 랜덤 공중합체:
- 구조 (I)의 알킬 함유 반복 단위, 여기서 R_1 은 C-1 내지 C-8 알킬이고, R_{m1} 은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고,
- 알킬 2-메틸렌알카노에이트(알킬-O-C(=O)-C(알킬)=CH₂) 또는 알킬 메타크릴레이트(알킬-O-C(=O)-CH=CH₂)로부터 유도된, 가교결합을 겪기 위하여 산 촉매를 필요로 하지 않는 적어도 하나의 유형의 가교결합성 반복 단위, 여기서 상기 알킬옥시 잔기는 트리알킬실릴옥시, 옥시란, 트리알킬옥시실릴, 및 안트라센으로 이루어진 군으로부터 선택된 가교결합성 잔기로 치환되고,
- 스핀 주조 용매,
- 이는 열산 발생제, 광산 발생제, 열라디칼 발생제 또는 광라디칼 발생제를 함유하지 않는다.

이 실시양태의 하나의 측면에서, 이 조성물은 하기 기재된 바와 같은 구조 (A)의 랜덤 공중합체를 포함한다.

이 개념의 다른 실시양태는 구조 (C), (D) 및 (E)의 랜덤 공중합체를 포함하는 본원에 기재된 바와 같은 조성물이다.

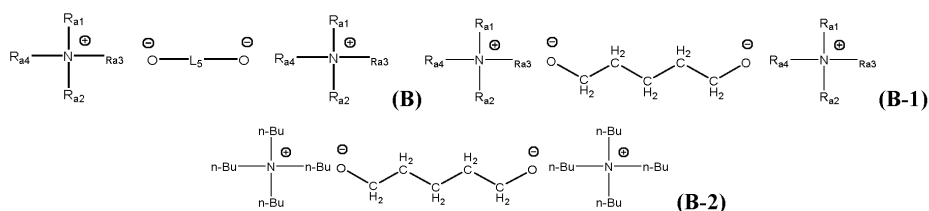


구조 (A)의 공중합체 및 스핀 주조 유기 용매를 포함하는 조성물

본 발명의 또 다른 측면은 본원에 기재된 구조 (A)의 공중합체 중 어느 하나 및 스핀 주조 유기 용매를 포함하는 조성물이다.

본 발명의 조성물의 하나의 측면에서, 이는 구조 (B)의 단일 가교제, 또는 구조 (B)의 적어도 2개의 상이한 가교제의 혼합물을 추가로 포함하고, 여기서 L_5 는 적어도 4개의 탄소 원자의 길이를 갖는 C-4 내지 C-8 알킬렌이고, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 는 독립적으로 C-4 내지 C-8 알킬로부터 선택된다. 이 실시양태의 하나의 측면에서, L_5 는 C-4 내지 C-6 알킬렌이다. 또 다른 측면에서, 이는 구조 (B-1)을 갖는다. 이들 실시양태의 하나의 측면에서, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 는 C-3 내지 C-6 알킬이다. 이들 실시양태의 추가의 측면에서, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 는 n-부틸

이다. 또 다른 측면에서, 이 가교제는 구조 (B-2)를 갖는다.



본 발명의 조성물의 하나의 측면에서, 이는 단일 유형의 구조 (B), (B-1), 또는 (B-2)의 가교제를 포함한다.

본 발명의 조성물의 하나의 측면에서, 이는 구조 (B), (B-1) 또는 (B-2)의 가교제의 적어도 2개의 상이한 유형의 혼합물을 포함한다.

이 조성물의 하나의 측면에서, 이는 상기 공중합체 약 0.2 중량% 내지 약 2.0 중량%, 및 상기 스핀 주조 유기 용매 약 98.0 중량% 내지 약 99.8 중량%를 포함하고, 여기서 이들 중량% 범위의 합은 100 중량% 이하이다. 이 실시양태의 하나의 측면에서, 이는 오직 이들 2개의 성분으로만 구성된다.

본 발명의 조성물의 하나의 측면에서, 이는 상기 공중합체 약 0.2 중량% 내지 약 2.0 중량%, 상기 가교제 약 0.02 중량% 내지 약 0.04 중량%, 및 상기 스핀 주조 유기 용매 약 98.0 중량% 내지 약 99.8 중량%를 포함하고, 여기서 이들 중량% 범위의 합은 100 중량%와 동일하다. 이 실시양태의 하나의 측면에서, 이는 오직 이들 3개의 성분으로만 구성된다.

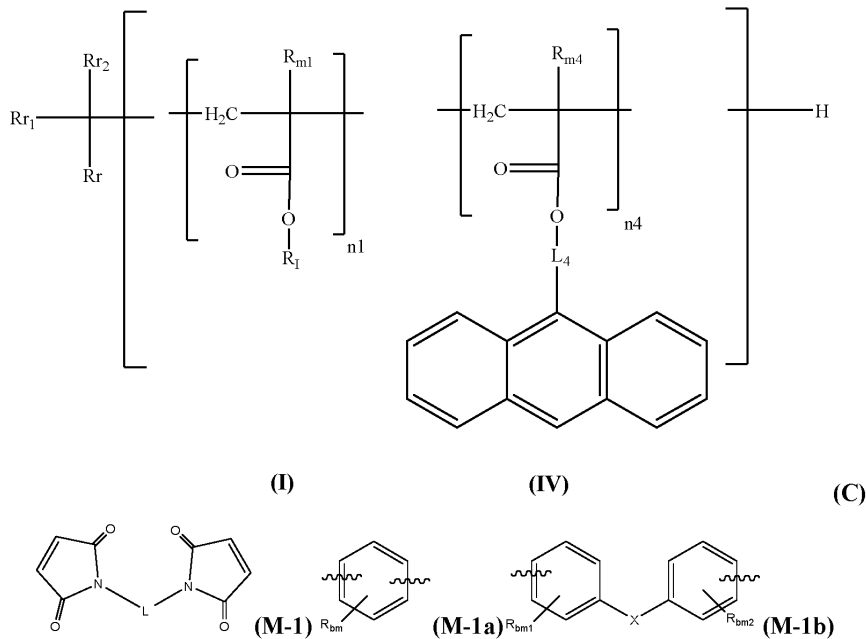
본원에 기재된 구조 (A)의 공중합체를 포함하는 조성물의 하나의 실시양태에서, 이들은 열산 발생제, 광산 발생제, 열라디칼 발생제 또는 광라디칼 발생제를 함유하지 않는다.

구조 (C)의 공중합체, 구조 (M-1)의 가교제 및 스핀 주조 유기 용매를 포함하는 조성물

본 발명의 또 다른 측면은 하기를 포함하는 조성물이다:

- 하기를 포함하는 구조 (C)를 갖는 랜덤 공중합체:
- 구조 (I)의 알킬 함유 반복 단위, 여기서 R_1 은 C-1 내지 C-8 알킬이고, R_{m1} 은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, $n1$ 은 반복 단위의 총 수이고,
- 구조 (IV)의 안트라센 함유 반복 단위, 여기서 R_{m4} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, L_4 는 C-1 내지 C-8 알킬렌이고, $n4$ 는 반복 단위의 총 수이고,
- 구조 (C)에 도식된 바와 같은 2개의 말단기, 이들 중 하나는 H이고 다른 하나는 R_r , R_{r1} 및 R_{r2} 로 치환된 메틸 잔기이고, 여기서 R_{r1} 및 R_{r2} 는 독립적으로 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, R_r 은 시아노 잔기(-CN) 또는 카보닐알킬 잔기(-C(=O)-Ri)이고, Ri는 C-1 내지 C-8 알킬 또는 아릴 잔기이고;
- 구조 (M-1)의 적어도 하나의 가교제, 또는 구조 (M-1)의 적어도 2개의 상이한 가교제의 혼합물, 여기서:
 - L은 C-1-C-8 선형 알킬렌, C-2 내지 C-8 분지형 알킬렌, C-6 내지 C-20 알킬렌-옥시-알킬렌 연결기, C-6 내지 C-20, 알킬렌-옥시-알킬렌-옥시-알킬렌 연결기, 구조 (M-1a)를 갖는 아릴 연결기, 및 구조 (M-1b)를 갖는 비스-아릴 연결기로부터 선택된 연결기이고, 여기서 구조 (M-1a) 및 (M-1b)에서, 는 이들 연결기의 부착점을 나타내고,
 - R_{bm} , R_{bm1} , 및 R_{bm2} 는 독립적으로 H 및 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고,
 - X는 직접 원자가 결합이거나, 설펜(-S(=O)₂-), 설펜사이드(-S(=O)-), 카보닐, (-C(=O)-), 카보네이트(-O-C(=O)-O-), 옥시카보닐(-O-C(=O)-), 카보닐옥시(-C(=O)-O-), C-1 내지 C-8 선형 알킬렌 스페이서, C-2-C-8 분지형 알킬렌, C-5-C-8 환형 알킬렌, 옥시(-O-), 및 설파이드(-S-)로 이루어진 군으로부터 선택된 연결기이고;

[0127] • 스핀 구조 유기 용매.

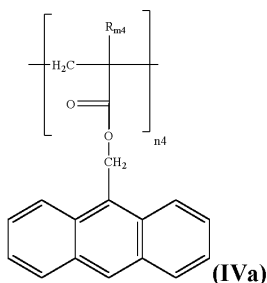


[0128]

[0129] 이 조성물의 하나의 실시양태에서, 구조 (C)의 공중합체는 구조 (I) 및 (IV)의 반복 단위로 본질적으로 구성된다. 이 실시양태의 하나의 측면에서, 상기 구조 (C)의 공중합체는 구조 (I) 및 (IV)의 반복 단위로 구성된다.

[0130] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 구조 (C)의 공중합체는 구조 (I)의 반복 단위의 몰%가 약 70 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IV)의 반복 단위의 몰%가 약 10 몰% 내지 약 30 몰% 범위이고, 추가로 구조 (I), 및 (IV)의 반복 단위의 총 몰%가 100 몰%와 동일한 것이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 상기 공중합체는 약 15,000 내지 약 120,000 범위의 Mw를 갖는다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 상기 공중합체는 1.2 내지 약 2.5 범위의 다분산도를 갖는다.

[0131] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 구조 (C)의 공중합체는 구조 (I)의 반복 단위에서, R_I 이 C-1 내지 C-4 알킬인 것이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_I 은 C-1 내지 C-3 알킬이다. 또 다른 측면에서, R_I 은 메틸 또는 에틸이다. 또 다른 측면에서, R_I 은 메틸이다. 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 구조 (C)의 공중합체는 구조 (IV)의 반복 단위에서, L_4 가 C-1 내지 C-4 알킬렌인 것이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, L_4 는 C-1 내지 C-2 알킬렌이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 구조 (IV)의 반복 단위는 구조 (IVa)를 갖는다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{m1} 및 R_{m2} 는 개별적으로 C-1 내지 C-4 알킬로부터 선택된다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{m1} 및 R_{m2} 는 메틸이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{m1} 및 R_{m2} 는 H이다.

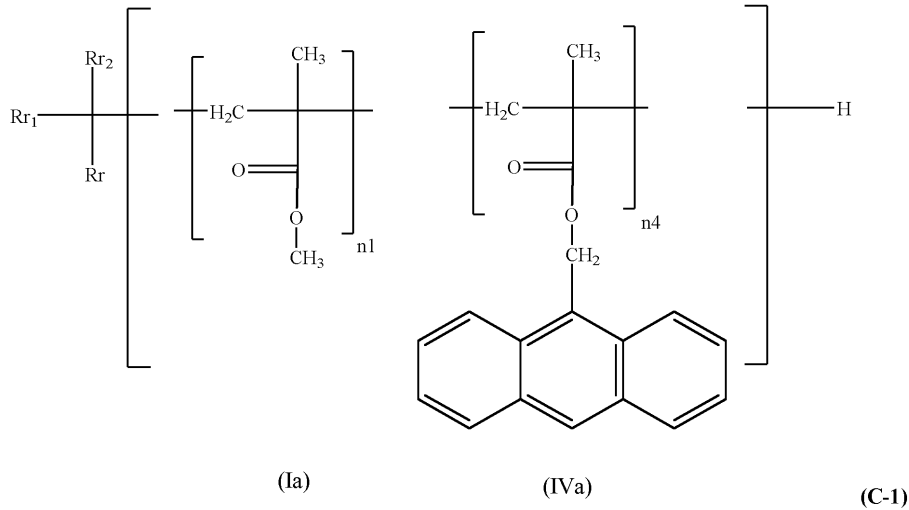


[0132]

[0133] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 구조 (C)의 공중합체는 구조 (I)의 반복 단위의 몰%가 약 70 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IV)의 반복 단위의 몰%가 약 10 몰% 내지 약 30 몰% 범위이고, 추가로 구조 (I) 및 (IV)의 반복 단위의 총 몰%가 100 몰%와 동일한 것이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 상기 공중합체는 약 15,000 내지 약 120,000 범위의 Mw를 갖는다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 상기 공중합체는 1.2 내지 약 2.5 범위의 다분산도를 갖는다.

[0134]

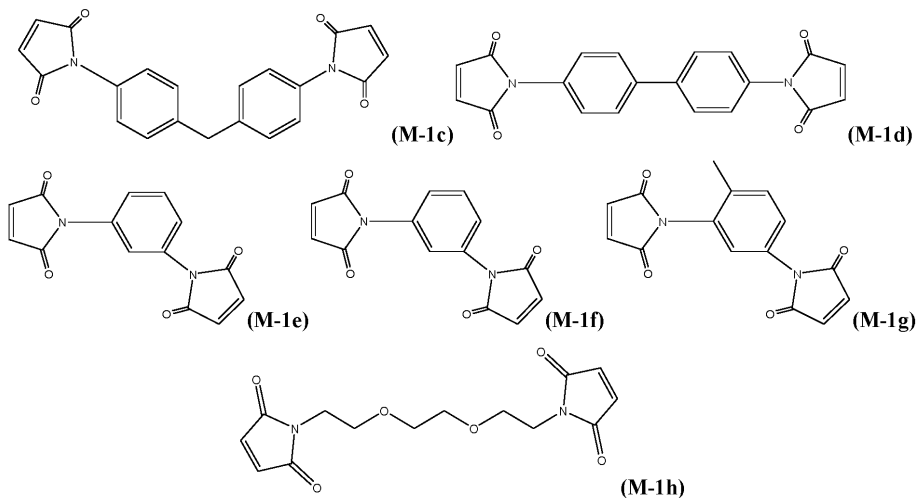
이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 구조 (C)의 공중합체는 구조 (C-1)을 갖는다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 구조 (Ia)의 반복 단위의 몰%는 약 70 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IVa)의 반복 단위의 몰%는 약 10 몰% 내지 약 30 몰% 범위이고, 추가로 구조 (Ia) 및 (IVa)의 반복 단위의 총 몰%는 100 몰%와 동일하다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 상기 공중합체는 약 15,000 내지 약 120,000 범위의 Mw를 갖는다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 상기 공중합체는 1.2 내지 약 2.5 범위의 다분산도를 갖는다.



[0135]

[0136]

이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (M-1)의 가교제는 구조 (M-1c), (M-1d), (M-1e), (M-1f), (M-1g), (M-1h)를 갖거나, 이들 중 적어도 2개의 혼합물이다.



[0137]

[0138]

또 다른 실시양태에서, 조성물은 상기 공중합체 약 0.2 중량% 내지 약 2.0 중량%, 상기 가교제 약 0.02 중량% 내지 약 0.04 중량%, 및 상기 스핀 주조 유기 용매 약 98.0 중량% 내지 약 99.8 중량%로 구성되고, 여기서 이들 중량% 범위의 합은 100 중량%와 동일하다.

[0139]

이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 가교제는 구조 (M-1)의 하나의 유형의 가교제이다.

[0140]

이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 가교제는 구조 (M-1)의 적어도 2개의 상이한 유형의 가교제이다.

[0141]

본원에 기재된 구조 (C)의 공중합체를 포함하는 조성물의 하나의 실시양태에서, 이들은 열산 발생제, 광산 발생제, 열라디칼 발생제 또는 광라디칼 발생제를 함유하지 않는다.

[0142]

구조 (D)의 공중합체, 구조 (B)의 가교제 및 스핀 주조 유기 용매를 포함하는 조성물

[0143]

본 발명의 또 다른 측면은 하기를 포함하는 조성물이다:

[0144]

- 하기를 포함하는 구조 (D)를 갖는 랜덤 공중합체:

[0145]

- 구조 (I)의 알킬 함유 반복 단위, 여기서 R_1 은 C-1 내지 C-8 알킬이고, R_m 은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고,

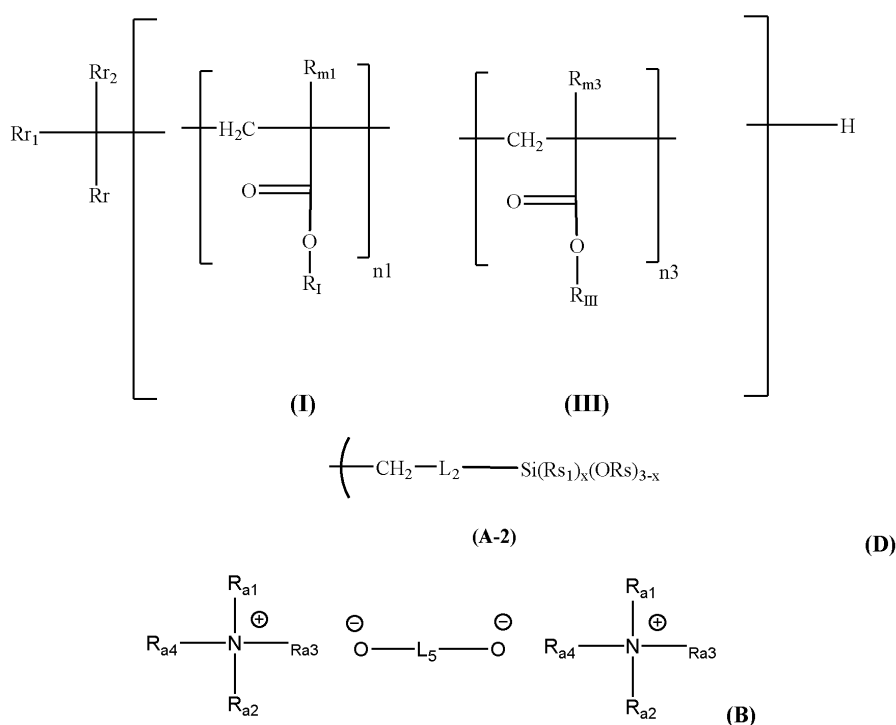
n1은 반복 단위의 총 수이고,

[0146] · 구조 (III)의 가교결합 반복 단위, 여기서 R_{m3} 은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, R_v 는 구조 (A-2)의 잔기이고, R_{III} 은 구조 (A-2)의 잔기이고, Rs_1 은 C-1 내지 C-4 알킬이고, Rs 는 C-1 내지 C-4 알킬이고, x 는 0, 1 또는 2이고, L_2 는 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-10 알킬렌 잔기이고, $n3$ 은 반복 단위의 총 수이고,

[0147] · 구조 (D)에 도시된 2개의 말단기, 이들 중 하나는 H이고 다른 하나는 R_r , R_{r1} 및 R_{r2} 로 치환된 메틸 잔기이고, 여기서 R_{r1} , 및 R_{r2} 는 독립적으로 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, R_r 은 시아노 잔기(-CN) 또는 카보닐알킬 잔기(-C(=O)-Ri)이고, Ri는 C-1 내지 C-8 알킬 또는 아릴 잔기이고,

[0148] · 구조 (B)의 적어도 하나의 가교제, 여기서 L_5 는 적어도 4개의 탄소 원자의 길이를 갖는 C-4 내지 C-8 알킬렌 이고, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 는 독립적으로 C-4 내지 C-8 알킬로부터 선택되고;

[0149] · 스핀 주조 유기 용매.



[0150]

[0151] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (D)의 공중합체는 구조 (I) 및 (III)의 반복 단위로 본질적으로 구성된다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 상기 구조 (D)의 공중합체는 구조 (I) 및 (III)의 반복 단위로 구성된다.

[0152] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (D)의 공중합체는 구조 (I)의 반복 단위에 있어서 R_I 이 C-1 내지 C-4 알킬인 것이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_I 은 C-1 내지 C-3 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_I 은 메틸 또는 에틸이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_I 은 메틸이다.

[0153] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (D)의 공중합체는 R_{m1} 이 C-1 내지 C-4 알킬인 것이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{m1} 은 메틸이다.

[0154] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (D)의 공중합체는 R_{m1} 이 H인 것이다.

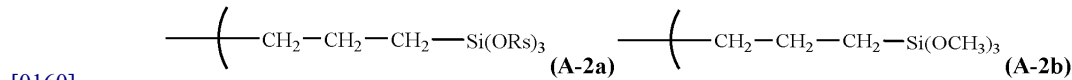
[0155] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (D)의 공중합체는 구조 (A-2)에서 x 가 1인 것이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 이는 구조 (A-2)에서 x 가 2인 것이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 이는 구조 (A-2)에서 x 가 0인 것이다.

[0156] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (D)의 공중합체는 구조 (A-2)에서 L_2 가 C-2 내지 C-4 알킬렌 잔기인 것이다.

[0157] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (D)의 공중합체는 R_{III} 이 구조 (A-2a)를 갖는 것이다.

[0158] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (D)의 공중합체는 R_S 가 C-1 내지 C-4 알킬인 것이다.

[0159] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (D)의 공중합체는 R_{III} 이 구조 (A-2b)를 갖는 것이다.

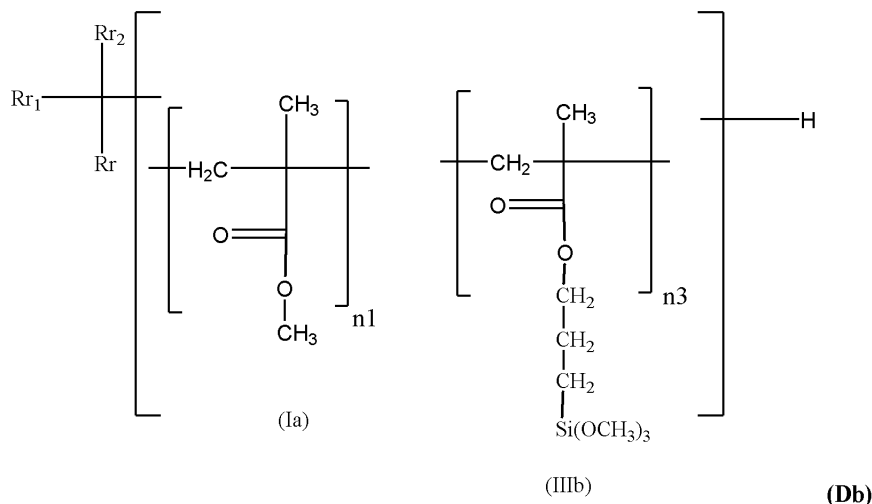


[0161] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (D)의 공중합체는 R_{m3} 이 C-1 내지 C-4 알킬인 것이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{m3} 은 메틸이다.

[0162] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (D)의 공중합체는 R_{m3} 이 H인 것이다.

[0163] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (D)의 공중합체는 구조 (D)의 중합체에서 구조 (I)의 반복 단위의 몰%가 약 70 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (III)의 반복 단위의 몰%가 약 5 몰%(바람직하게는 약 10 몰%) 내지 약 30 몰% 범위이고, 추가로 구조 (I) 및 (III)의 반복 단위의 총 몰%가 100 몰%와 동일한 것이다.

[0164] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (D)의 공중합체는 구조 (Db)를 갖는다.



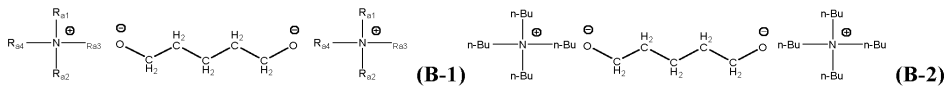
[0165]

[0166] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (D) 또는 구조 (Db)의 공중합체는 약 15,000 내지 약 120,000 범위의 M_w 를 갖는다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 상기 공중합체는 1.2 내지 약 2.5 범위의 다분산도를 갖는다.

[0167] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (Db)의 공중합체는 구조 (Ia)의 반복 단위의 몰%가 약 70 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IIIb)의 반복 단위의 몰%가 약 10 몰% 내지 약 30 몰% 범위이고, 추가로 구조 (Ia) 및 (IIIb)의 반복 단위의 총 몰%가 100 몰%와 동일한 것이다.

[0168] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (B)의 가교제에서, L_5 는 C-4 내지 C-6 알킬렌이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 상기 구조 (B)의 가교제는 구조 (B-1)을 갖는다.

[0169] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (B) 또는 (B-1)의 가교제에서, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 는 C-3 내지 C-6 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} 및 R_{a4} 는 n-부틸이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 상기 가교제는 구조 (B-1)을 갖는다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 상기 가교제는 구조 (B-2)를 갖는다.



[0170]

[0171]

이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 이는 상기 구조 (D) 또는 (Db)의 공중합체 약 0.2 중량% 내지 약 2.0 중량%, 상기 구조 (B), (B-1) 또는 (B-2)의 가교제 약 0.02 중량% 내지 약 0.04 중량%, 및 상기 스핀 주조 유기 용매 약 98.0 중량% 내지 약 99.8 중량%를 포함하고, 여기서 이들 중량% 범위의 합은 100 중량%와 동일하다.

[0172]

이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 가교제는 하나의 유형의 구조 (B-1)의 가교제이다. 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 가교제는 구조 (B-1)의 적어도 2개의 상이한 가교제이다.

[0173]

본원에 기재된 구조 (D)의 공중합체를 포함하는 조성물의 하나의 실시양태에서, 이들은 열산 발생제, 광산 발생제, 열라디칼 발생제 또는 광라디칼 발생제를 함유하지 않는다.

[0174]

구조 (E)의 랜덤 공중합체 및 스핀 주조 유기 용매를 포함하는 조성물

[0175]

본 발명의 또 다른 측면은 하기를 포함하는 조성물이다:

[0176]

• 하기를 포함하는 구조 (E)의 랜덤 공중합체:

[0177]

• 구조 (I)의 알킬 함유 반복 단위, 여기서 R_1 은 C-1 내지 C-8 알킬이고, R_{m1} 은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, $n1$ 은 반복 단위의 총 수이고,

[0178]

• 구조 (IIIc)의 반복 단위, 여기서 R_{m3c} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, R_{IIIcAc} 는 구조 (A-2)의 잔기이고, L_2 는 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-10 알킬렌 잔기이고, Rs_1 은 C-1 내지 C-4 알킬이고, Rs 는 C-1 내지 C-4 알킬이고, x 는 0, 1 또는 2이고, $n3c$ 는 반복 단위의 총 수이고,

[0179]

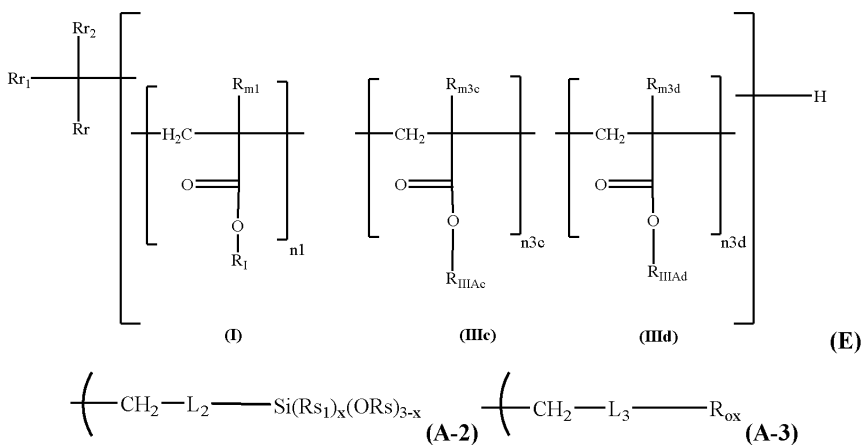
• 구조 (IIIId)의 반복 단위, 여기서 R_{m3d} 는 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬이고, $R_{IIIIdAd}$ 는 구조 (A-3)의 잔기이고, L_3 은 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-10 알킬렌 잔기이고, R_{ox} 은 옥시란을 포함하는 지방족 잔기이고, $n3d$ 는 반복 단위의 총 수이고,

[0180]

• 구조 (A)에 도식된 바와 같은 2개의 말단기, 이들 중 하나는 H이고 다른 하나는 R_r , R_{r1} 및 R_{r2} 로 치환된 메틸 잔기이고, 여기서 R_{r1} , 및 R_{r2} 는 독립적으로 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, R_r 은 시아노 잔기(-CN) 또는 카보닐알킬 잔기(-C(=O)-Ri)이고, Ri는 C-1 내지 C-8 알킬 또는 아릴 잔기이고;

[0181]

• 스핀 주조 유기 용매.



[0182]

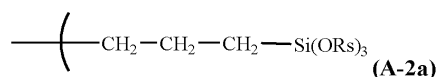
이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, x 는 1이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, x 는 2이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, x 는 0이다.

[0184]

이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, L_2 는 C-2 내지 C-4 알킬렌 잔기이다.

[0185] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{111Ac}는 구조 (A-2a)를 갖는다.

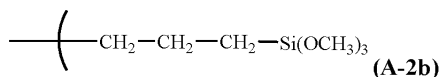
[0186]



[0187] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_s는 C-1 내지 C-4 알킬이다.

[0188] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{111Ac}는 구조 (A-2b)를 갖는다.

[0189]



[0190] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{111Ad}는 구조 (A-3a)를 갖고, 여기서 R_e, R_{e1} 및 R_{e2}는 개별적으로 H 또는 C-1 내지 C-8 알킬로부터 선택되고, 추가로 R_{e2}, 및 R_e 또는 R_{e1}이 C-1 내지 C-4 알킬기인 경우, R_{e2} 및 R_e, 또는 R_{e2} 및 R_{e1}은 C-1 내지 C-4 알킬렌을 통해 결합하여 환형 고리를 형성할 수 있다.

[0191] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_e는 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이고, R_{e1} 및 R_{e2}는 H이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_e 및 R_{e1}은 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이고, R_{e2}는 H이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_e, R_{e1} 및 R_{e2}는 개별적으로 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_e는 H이고, R_{e1} 및 R_{e2}는 개별적으로 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_e는 H이고, R_{e1}은 C-1 내지 C-8 알킬 잔기이고, R_{e2}는 H이다.

[0192] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{111Ad}는 구조 (A-3b)를 갖고, 여기서 cy는 1 내지 3 범위의 정수이다.

[0193] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{111Ad}는 구조 (A-3c)를 갖는다.

[0194] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{111Ad}는 구조 (A-3d)를 갖는다.

[0195] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{111Ad}는 구조 (A-3e)를 갖는다.

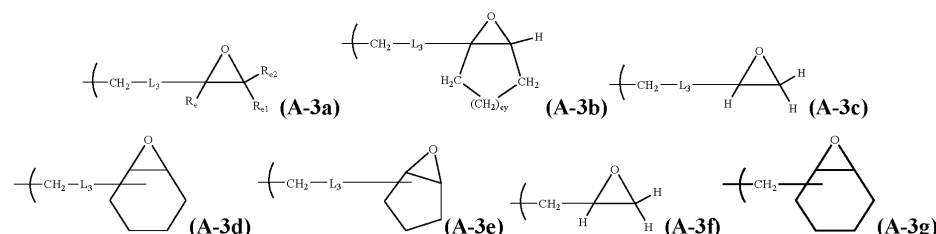
[0196] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, L₃은 직접 원자가 결합 또는 C-1 내지 C-2 알킬렌 잔기이다.

[0197] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{111Ad}는 구조 (A-3f)를 갖는다.

[0198] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{111Ad}는 구조 (A-3g)를 갖는다.

[0199] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{111Ad}는 구조 (A-3h)를 갖는다.

[0200]



[0201]

[0202] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R₁은 C-1 내지 C-4 알킬이다. 이 실시양태

의 또 다른 측면에서, R_1 은 C-1 내지 C-3 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_1 은 메틸 또는 에틸이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_1 은 메틸이다.

[0203] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_1 은 H이다. 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{m1} 은 H이다.

[0204] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{m3c} 는 C-1 내지 C-4 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{m3c} 는 메틸이다.

[0205] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{m3c} 는 H이다.

[0206] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{m3d} 는 C-1 내지 C-4 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{m3d} 는 메틸이다.

[0207] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{m3d} 는 H이다.

[0208] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{m1} , R_{m3c} 및 R_{m3d} 는 메틸이다.

[0209] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_r 은 시아노 잔기이다.

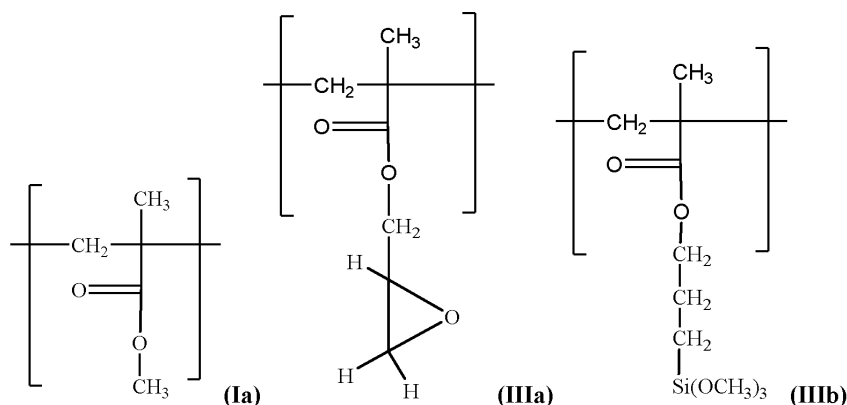
[0210] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_r 은 카복시알킬 잔기이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_i 는 C-1 내지 C-8 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_i 는 아틸이다.

[0211] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, R_{r1} 및 R_{r2} 는 독립적으로 C-1 내지 C-4 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{r1} 및 R_{r2} 는 메틸이다.

[0212] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, 구조 (I)의 반복 단위는 구조 (Ia)를 갖는다.

[0213] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, 구조 (IIIId)의 반복 단위는 구조 (IIIa)를 갖는다.

[0214] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, 구조 (IIIc)의 반복 단위는 구조 (IIIb)를 갖는다.

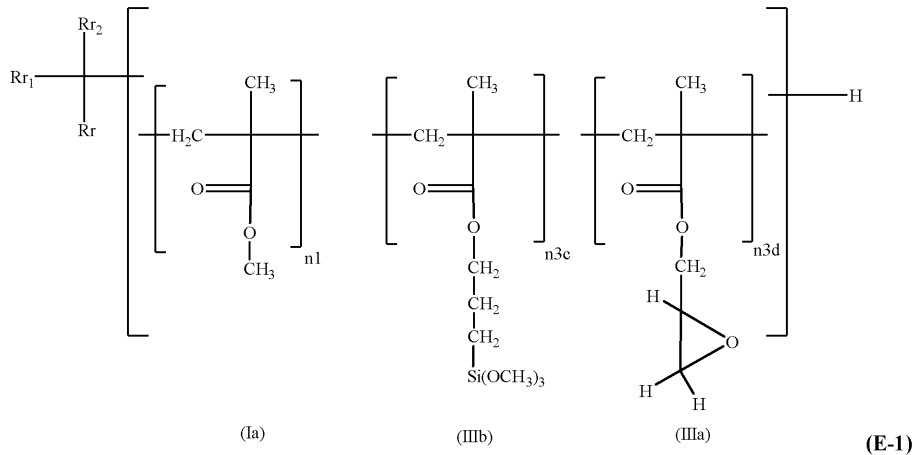


[0215]

[0216] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체에서, 구조 (I), (IIIc) 및 (IIIId)의 반복 단위의 총 몰 수를 기준으로, 구조 (I)의 반복 단위의 몰%는 약 70 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IIIc)의 반복 단위의 몰%는 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 구조 (IIIId)의 반복 단위는 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 추가로 구조 (I), (IIIc), 및 (IIIId)의 반복 단위의 총 몰%는 100 몰%와 동일하다.

[0217] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체는 구조 (E-1)을 갖는다. 이 실시양태의 하나의 측면에서, 구조 (Ia)의 반복 단위의 몰%는 약 70 몰% 내지 약 90 몰% 범위이고, 구조 (IIIb)의 반복 단위의 몰%는 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 구조 (IIIa)의 반복 단위는 약 5 몰% 내지 약 22 몰% 범위이고, 추가로

구조 (Ia), (IIIb), 및 (IIIa)의 반복 단위의 총 몰%는 100 몰%와 동일하다.



[0218]

[0219] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 상기 구조 (E)의 공중합체 또는 상기 구조 (E-1)의 공중합체는 약 15,000 내지 약 120,000 범위의 Mw를 갖는다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 상기 공중합체는 1.2 내지 약 6 범위의 다분산도를 갖는다.

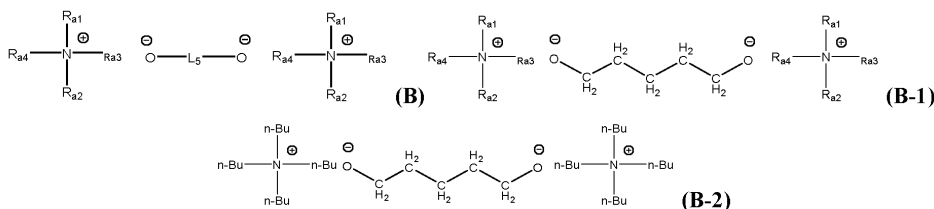
[0220] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 이는 구조 (B)의 단일 가교제, 또는 구조 (B)의 적어도 2개의 상이한 가교제의 혼합물을 추가로 포함하고, 여기서 L₅는 적어도 4개의 탄소 원자의 길이를 갖는 C-4 내지 C-8 알킬렌이고, R_{a1}, R_{a2}, R_{a3} 및 R_{a4}는 독립적으로 C-4 내지 C-8 알킬로부터 선택된다. 이 실시양태의 하나의 측면에서, L₅는 C-4 내지 C-6 알킬렌이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, 상기 가교제는 구조 (B-1)을 갖는다. 상기 가교제의 또 다른 측면에서, R_{a1}, R_{a2}, R_{a3} 및 R_{a4}는 C-3 내지 C-6 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{a1}, R_{a2}, R_{a3} 및 R_{a4}는 n-부틸이다.

[0221] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 이것이 단일 가교제를 포함하는 경우, 이 가교제는 구조 (B-1)을 갖는다. 이 실시양태의 하나의 측면에서, R_{a1}, R_{a2}, R_{a3} 및 R_{a4}는 C-3 내지 C-6 알킬이다. 이 실시양태의 또 다른 측면에서, R_{a1}, R_{a2}, R_{a3} 및 R_{a4}는 n-부틸이다.

[0222] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 이는 상기 공중합체 약 0.2 중량% 내지 약 2.0 중량%, 및 상기 스핀 주조 유기 용매 약 98.0 중량% 내지 약 99.8 중량%를 포함하는 것이고, 여기서 이들 중량% 범위의 합은 100 중량% 이하이다.

[0223] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 이는 상기 공중합체 약 0.2 중량% 내지 약 0.5 중량%, 및 상기 가교제 약 0.02 중량% 내지 약 0.04 중량%, 및 상기 스핀 주조 유기 용매 약 99.5 중량% 내지 약 99.8 중량%를 포함하고, 여기서 이들 중량% 범위의 합은 100 중량%와 동일하다.

[0224] 이 조성물의 또 다른 실시양태에서, 이것이 단일 가교제를 포함하는 경우, 이 가교제는 구조 (B-2)를 갖는다.



[0225]

[0226] 본원에 기재된 조성물을 위한 스핀 주조 유기 용매

[0227] 구조 (A), (C), (D) 또는 (E) 및 이들의 기재된 하위구조의 공중합체를 포함하는 본원에 기재된 발명적 조성물에 사용하기 위한 적합한 용매는 스핀 코팅 물질, 예를 들면, 포토레지스트, 하부 반사방지 코팅 또는 반도체 물질의 리소그래피 처리를 사용하는 유기 코팅의 다른 유형에 이용되는 임의의 유기 용매이다. 상기 발명적 조성물의 또 다른 측면에서, 유기 스핀 주조 용매는 상기 랜덤 공중합체 및 본원에 기재된 바와 같은 임의의 다른 추가의 임의의 성분을 용해시킬 수 있는 것이다. 이러한 유기 스핀 주조 용매는 단일 용매 또는 용매의 혼합물

일 수 있다. 적합한 용매는, 예를 들면, 글리콜 에테르 유도체, 예를 들면, 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, 예를 들면, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 또는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA); 카복실레이트, 예를 들면, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 아밀 아세테이트; 2염기 산의 카복실레이트, 예를 들면, 디에틸옥살레이트 및 디에틸말로네이트; 글리코의 디카복실레이트, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 디아세테이트 및 프로필렌 글리콜 디아세테이트; 및 하이드록시 카복실레이트, 예를 들면, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트(EL), 에틸 글리콜레이트, 및 에틸-3-하이드록시 프로피오네이트; 케톤 에스테르, 예를 들면, 메틸 피루베이트 또는 에틸 피루베이트; 알킬옥시카복실산 에스테르, 예를 들면, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 2-하이드록시-2-메틸프로피오네이트, 또는 메틸에톡시프로피오네이트; 케톤 유도체, 예를 들면, 메틸 에틸 케톤, 아세틸 아세톤, 사이클로펜탄온, 사이클로헥산온 또는 2-헵탄온; 케톤 에테르 유도체, 예를 들면, 디아세톤 알코올 메틸 에테르; 케톤 알코올 유도체, 예를 들면, 아세톨 또는 디아세톤 알코올; 케탈 또는 아세탈, 예를 들면, 1,3 디옥살란 및 디에톡시프로판; 락톤, 예를 들면, 부티로락톤; 아미드 유도체, 예를 들면, 디메틸아세트아미드 또는 디메틸포름아미드, 아니솔, 및 이의 혼합물을 포함할 수 있는 유기 용매이다.

[0228] **구조 (A)의 공중합체를 포함하는 조성물의 사용 방법**

[0229] 본 발명의 또 다른 측면은 구조 (A)의 공중합체를 포함하는 본원에 기재된 조성물 중 어느 하나를 사용하여 가교결합된 피닝 필름을 형성하는 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법이다:

[0230] i) 본원에 기재된 구조 (A)의 공중합체를 포함하는 조성물 중 어느 하나를 기관 상에 코팅하는 단계,

[0231] ii) 코팅된 기관을 약 30초 내지 약 3분 동안 공기 중에서 약 230 내지 약 250℃의 온도에서 베이킹하여 가교결합시키는 단계,

[0232] iii) 린스액으로 약 1 내지 약 4분 동안 세정하여 임의의 가용성 물질을 제거하는 단계,

[0233] iv) 기관 상에 상기 가교결합된 피닝 층을 형성하는 코팅을 건조시키는 단계.

[0234] 본 발명의 또 다른 측면은 본원에 기재된 구조 (A)의 공중합체를 포함하는 블록 공중합체 필름에서 증배된 패턴을 유도하는 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법이다:

[0235] ia) 2개 이상의 자발적으로 분리되는 블록을 갖는 블록 공중합체를 제공하는 단계,

[0236] iia) 기관을 제공하는 단계,

[0237] iiaa) 상기 기재된 방법 단계 i) 내지 iv)에 따라 가교결합된 피닝 층을 형성하는 단계; 및,

[0238] iva) 블록 공중합체를 상기 가교결합된 피닝 층의 적어도 일부분 상에 배치하는 단계.

[0239] 이 방법의 또 다른 측면에서, 이는 하기 단계를 추가로 포함할 수 있다:

[0240] va) 블록 공중합체를 배치하기 전에, 리소그래피 공정에 의해 가교결합된 피닝 층에서 패턴을 형성하는 단계; 및,

[0241] via) 임의로 패턴에 제2 코팅을 제공하는 단계로서, 상기 제2 코팅이 중성층인 단계.

[0242] **구조 (C)의 공중합체를 포함하는 조성물의 사용 방법**

[0243] 본 발명의 또 다른 측면은 구조 (C)의 공중합체를 포함하는 본원에 기재된 조성물 중 어느 하나를 사용하여 가교결합된 피닝 필름을 형성하는 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법이다:

[0244] ib) 본원에 기재된 구조 (C)의 공중합체를 포함하는 조성물 중 어느 하나를 기관 상에 코팅하는 단계,

[0245] iib) 코팅된 기관을 약 30초 내지 약 3분 동안 공기 중에서 약 230 내지 약 250℃의 온도에서 베이킹하여 가교결합시키는 단계,

[0246] iiib) 린스액으로 약 1 내지 약 4분 동안 세정하여 임의의 가용성 물질을 제거하는 단계,

[0247] ivb) 기관 상에 상기 가교결합된 피닝 층을 형성하는 코팅을 건조시키는 단계.

[0248] 본 발명의 또 다른 측면은 본원에 기재된 구조 (C)의 공중합체를 포함하는 블록 공중합체 필름에서 증배된 패턴

을 유도하는 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법이다:

ic) 2개 이상의 자발적으로 분리되는 블록을 갖는 블록 공중합체를 제공하는 단계,

iic) 기관을 제공하는 단계,

iiic) 상기 기재된 방법 단계 ib) 내지 ivb)에 따라 가교결합된 피닝 층을 형성하는 단계; 및,

ivc) 블록 공중합체를 상기 가교결합된 피닝 층의 적어도 일부분 상에 배치하는 단계.

이 방법의 또 다른 측면에서, 이는 하기 단계를 추가로 포함할 수 있다:

vc) 블록 공중합체를 배치하기 전에, 리소그래피 공정에 의해 가교결합된 피닝 층에서 패턴을 형성하는 단계; 및,

vic) 임의로 패턴에 제2 코팅을 제공하는 단계로서, 상기 제2 코팅이 중성층인 단계.

구조 (D)의 공중합체를 포함하는 조성물의 사용 방법

본 발명의 또 다른 측면은 구조 (D)의 공중합체를 포함하는 본원에 기재된 조성물 중 어느 하나를 사용하여 가교결합된 피닝 필름을 형성하는 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법이다:

id) 본원에 기재된 구조 (D)의 공중합체를 포함하는 조성물 중 어느 하나를 기관 상에 코팅하는 단계,

iid) 코팅된 기관을 약 30초 내지 약 3분 동안 공기 중에서 약 230 내지 약 250℃의 온도에서 베이킹하여 가교결합시키는 단계,

iiid) 린스액으로 약 1 내지 약 4분 동안 세정하여 임의의 가용성 물질을 제거하는 단계,

ivd) 기관 상에 상기 가교결합된 피닝 층을 형성하는 코팅을 건조시키는 단계.

본 발명의 또 다른 측면은 본원에 기재된 구조 (D)의 공중합체를 포함하는 블록 공중합체 필름에서 증배된 패턴을 유도하는 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법이다:

ie) 2개 이상의 자발적으로 분리되는 블록을 갖는 블록 공중합체를 제공하는 단계,

iie) 기관을 제공하는 단계,

iiie) 상기 기재된 방법 단계 id) 내지 ivd)에 따라 가교결합된 피닝 층을 형성하는 단계; 및,

ive) 블록 공중합체를 상기 가교결합된 피닝 층의 적어도 일부분 상에 배치하는 단계.

이 방법의 또 다른 측면에서, 이는 하기 단계를 추가로 포함할 수 있다:

ve) 블록 공중합체를 배치하기 전에, 리소그래피 공정에 의해 가교결합된 피닝 층에서 패턴을 형성하는 단계; 및,

vie) 임의로 패턴에 제2 코팅을 제공하는 단계로서, 상기 제2 코팅이 중성층인 단계.

구조 (E)의 공중합체를 포함하는 조성물의 사용 방법

본 발명의 또 다른 측면은 구조 (E)의 공중합체를 포함하는 본원에 기재된 조성물 중 어느 하나를 사용하여 가교결합된 피닝 필름을 형성하는 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법이다:

if) 본원에 기재된 구조 (E)의 공중합체를 포함하는 조성물 중 어느 하나를 기관 상에 코팅하는 단계,

iif) 코팅된 기관을 약 30초 내지 약 3분 동안 공기 중에서 약 230 내지 약 250℃의 온도에서 베이킹하여 가교결합시키는 단계,

iiif) 린스액으로 약 1 내지 약 4분 동안 세정하여 임의의 가용성 물질을 제거하는 단계,

ivf) 기관 상에 상기 가교결합된 피닝 층을 형성하는 코팅을 건조시키는 단계.

본 발명의 또 다른 측면은 본원에 기재된 구조 (E)의 공중합체를 포함하는 블록 공중합체 필름에서 증배된 패턴을 유도하는 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법이다:

ig) 2개 이상의 자발적으로 분리되는 블록을 갖는 블록 공중합체를 제공하는 단계,

- [0278] iig) 기판을 제공하는 단계,
- [0279] iiig) 상기 기재된 방법 단계 if) 내지 ivf)에 따라 가교결합된 피닝 층을 형성하는 단계; 및,
- [0280] ivg) 블록 공중합체를 상기 가교결합된 피닝 층의 적어도 일부분 상에 배치하는 단계.
- [0281] 이 방법의 또 다른 측면에서, 이는 하기 단계를 추가로 포함할 수 있다:
- [0282] vg) 블록 공중합체를 배치하기 전에, 리소그래피 공정에 의해 가교결합된 피닝 층에서 패턴을 형성하는 단계; 및,
- [0283] vig) 임의로 패턴에 제2 코팅을 제공하는 단계로서, 상기 제2 코팅이 중성층인 단계.
- [0284] 본 발명의 또 다른 측면은 가교결합된 피닝 필름을 기판 상에 형성하기 위한 또는 블록 공중합체 필름에서 증배된 패턴을 유도하기 위한, 상기 기재된 바와 같은 공중합체 또는 조성물의 용도이다.
- [0285] **실시예**
- [0286] **화학물질**
- [0287] 달리 기재되지 않는 한, 모든 화학물질은 시그마 알드리치(Sigma Aldrich, 미국 미주리주 63103 세인트 루이스 수프루스 스트리트 3050 소재)로부터 구입하였다.
- [0288] 모든 합성 실험은 N₂ 대기하에 수행되었다. 리소그래피 실험은 문서에 기재된 바와 같이 수행되었다. 공중합체의 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 사진에 의해 측정되었다. 겔 투과 크로마토그래피는 100 Å, 500 Å, 10³ Å, 10⁵ Å 및 10⁶ Å μ-울트라스티라겔 컬럼이 장착되었다.
- [0289] 리소그래피 실험은 TEL 클린(Clean) ACT8 트랙을 사용하여 수행되었다. SEM 사진은 어플라이드 머티리얼스(applied Materials) NanoSEM_3D로 찍었고, 주사 전자 현미경 사진은 1 FOV 배율 또는 2 FOV 배율(시야(FOV) = 5 mm)로 보인다.
- [0290] 에칭 실험은 메틸 메타크릴레이트 및 스티렌의 자기 조립 필름 블록 공중합체를 위한 표준 등방성 산소 에칭 조건을 사용하여 수행되었다.
- [0291] 달리 기재되지 않는 한, 분자량 측정(즉, M_n 다분산도)은 100 Å, 500 Å, 10³ Å, 10⁵ Å 및 10⁶ Å μ-울트라스티라겔 컬럼이 장착된 겔 투과 크로마토그래피(PSS Inc. 독일 소재)에 의해 THF 용매를 용리액으로서 사용하여 수행되었다. 폴리스티렌 중합체 표준을 교정을 위하여 사용하였다.
- [0292] ¹H NMR 스펙트럼은 브루커 어드밴스드(Bruker Advanced) III 400 MHz 분광계를 사용하여 기록되었다.
- [0293] 공중합체의 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 사진에 의해 측정되었다. 달리 기재되지 않는 한, 화학물질은 시그마 알드리치 코포레이션(Sigma-Aldrich Corporation, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재)으로부터 구입하였다.
- [0294] 리소그래피 실험은 TEL 클린 ACT8 트랙을 사용하여 수행되었다. SEM 사진은 어플라이드 머티리얼스 NanoSEM_3D로 찍었고, 주사 전자 현미경 사진은 1 FOV 배율 또는 2 FOV 배율(1, 2, 및 5 FOV를 사용하는 시야(FOV) = 5 mm)로 보인다.
- [0295] 에칭 실험은 메틸 메타크릴레이트 및 스티렌의 자기 조립 필름 블록 공중합체를 위한 표준 등방성 산소 에칭 조건을 사용하여 수행되었다.
- [0296] 달리 기재되지 않는 한, 분자량 측정(즉, M_n 다분산도)은 100 Å, 500 Å, 10³ Å, 10⁵ Å 및 10⁶ Å μ-울트라스티라겔 컬럼이 장착된 겔 투과 크로마토그래피(PSS Inc. 독일 소재)에 의해 THF 용매를 용리액으로서 사용하여 수행되었다. 폴리스티렌 중합체 표준을 교정을 위하여 사용하였다.
- [0297] **시험을 위한 중합체 물질의 합성**
- [0298] **참조 중합체 합성 실시예 P(S-b-MMA)(26k-b-30k)의 합성:**
- [0299] 실시예 2에 기재된 바와 동일한 과정을 사용하여 P(S-b-MMA)(26K-b-30K)를 합성하였다. PS 및 PMMA 블록의 표적

M_n 및 조성을 달성하기 위하여, 개시제의 양 및 단량체 양을 변화시켰다. 간략하게, 스티렌 20 g(0.192 mol)을 *sec*-부틸리튬 0.55 mL(1.4 M 용액)와 중합시켰다. 그 다음, 무수 톨루엔 2.5 mL 중의 1,1'-디페닐에틸렌(DPE) 0.164 g(0.0007 mol)을 앰플을 통해 반응기에 가하였다. 반응 혼합물의 오렌지색은 어두운 붉은 벽돌색으로 변하였고, 이는 스티릴리튬 활성 중심의 비편재화된 DPE 부가물 탄소 음이온으로의 전환을 나타낸다. 2분 동안 교반한 후, 소량(2 mL)의 반응 혼합물을 PS 블록 분자량 분석을 위하여 채취하였다. 그 다음, 메틸 메타크릴레이트(22.85 g, 0.23 mol)를 앰플을 통해 가하였다. 반응을 30분 후에 기체가 제거된 메탄을 1 mL로 종료시켰다. 블록 공중합체를 10% 물을 함유한 과량의 이소프로판올(중합체 용액의 5배) 중에 침전시켜 회수하고, 여과하고, 55°C에서 12시간 동안 진공하에 건조시켜 폴리스티렌 블록 46.9 몰% 및 폴리메틸메타크릴레이트 블록 53.1 몰%로 구성되는 P(S-*b*-MMA)(94% 수율) 40 g을 수득하였다.

[0300] 100 Å, 500 Å, 10^3 Å, 10^5 Å 및 10^6 Å μ -울트라스티라겔 컬럼이 장착된 겔 투과 크로마토그래피는 1st P(SDPE) 블록이 PS 교정 표준과 관련하여 M_n (GPC) = 45,048 g/mol 및 M_w/M_n = 1.04를 가졌다는 것을 보여주었다. GPC로부터 수득된 2블록 공중합체 분자량은 $M_{n,PS-b-PMA} = 46,978$ g/mol 및 M_w/M_n = 1.02이다.

[0301] 달리 기재되지 않는 한, 모든 화학물질은 밀리포어 시그마(Millipore-Sigma)로부터 이용 가능하다. 9-안트라센 메틸 메타크릴레이트는 상하이 비앤씨(Shanghai B&C)로부터 이용 가능하다. NMR은 브루커(Bruker) 400 MHz 아반스(Avance) III 분광계에 의해 측정되었다. GPC는 애질런트(Agilent) 시스템을 사용하여 측정되었다.

[0302] **중합체 합성 실시예 1 폴리(메틸 메타크릴레이트-co-9-안트라센메틸 메타크릴레이트(80/20)의 합성:**

[0303] 메틸 메타크릴레이트(40.05 g, 0.40 mol), 9-안트라센메틸 메타크릴레이트(27.63 g, 0.10 mol), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(6.41 g, 0.03 mol), 및 아니솔(100 g)을 플라스크에 가하고, 냉동-해동 3회를 통해 기체를 제거한 다음, 질소 대기하에 채웠다. 혼합물을 85°C 오일 배스에서 16시간 동안 가열하였다. 혼합물을 테트라하이드로푸란으로 희석하고, 헥산 중에 침전시켰다. 상청액을 따라내고, 잔여물을 진공 오븐에서 건조시켰다. 잔여물을 THF 중에 재용해시키고, 헥산 중에 다시 한번 침전시켰다. 상청액을 따라내고, 잔여물을 진공 오븐에서 건조시켰다. 잔여물을 THF 중에 재용해시키고, DI수 중에 침전시켰다. 중합체를 수집하고, 진공 오븐에서 건조시켰다. 담황색 분말, 63.6 g(94.0% 수율); 43,532 g/mol M_n , 89,934 g/mol M_w , 2.07 PDI. (82.5/17.5) ^1H NMR에 의한 조성.

[0304] **제제 1:**

[0305] P(MMA-*r*-AMMA)(1)을 1 중량% 용액으로서 ArF-신너 중에 용해시켰다. 1,1'-(메틸렌디-4,1-페닐렌)비스말레이미드를 1 중량% 용액으로서 ArF-신너 중에 용해시켰다. 1 중량% 용액 P(MMA-*r*-AMMA)(9.44 g), 1 중량% 용액 1,1'-(메틸렌디-4,1-페닐렌)비스말레이미드(0.56 g)를 혼합하고, 0.2 미크론 디스크 필터를 통해 여과하였다.

[0306] **제제 2:**

[0307] P(MMA-*r*-AMMA)(1)을 1 중량% 용액으로서 ArF-신너 중에 용해시켰다. 1,1'-(메틸렌디-4,1-페닐렌)비스말레이미드를 1 중량% 용액으로서 ArF-신너 중에 용해시켰다. 1 중량% 용액 P(MMA-*r*-AMMA)(9.71 g), 1 중량% 용액 1,1'-(메틸렌디-4,1-페닐렌)비스말레이미드(0.29 g)를 혼합하고, 0.2 미크론 디스크 필터를 통해 여과하였다.

[0308] **중합체 합성 실시예 2 폴리(메틸 메타크릴레이트-co-3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(85/15)의 합성:**

[0309] 메틸 메타크릴레이트(14.6 g, 0.15 mol), 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(9.1 g, 0.04 mol), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(0.36 g, 2.2 mmol), 및 2-부탄온(36 g)을 플라스크에 가하고, 냉동-해동 3회를 통해 기체를 제거한 다음, 질소 대기하에 채웠다. 혼합물을 85°C 오일 배스에서 16시간 동안 가열하였다. 혼합물을 테트라하이드로푸란으로 희석하고, 헥산 중에 침전시켰다. 상청액을 따라내고, 잔여물을 진공 오븐에서 건조시켰다. 잔여물을 THF 중에 재용해시키고, 헥산 중에 다시 한번 침전시켰다. 상청액을 따라내고, 잔여물을 진공 오븐에서 건조시켰다. 잔여물을 THF 중에 재용해시키고, DI수 중에 침전시켰다. 중합체를 수집하고, 진공 오븐에서 건조시켰다. 백색 분말, 22.3 g(93.8 % 수율); 16,265 g/mol M_n , 28,481 g/mol M_w , 1.75 PDI. (79.2/20.8) ^1H NMR에 의한 조성.

[0310] **제제 3:**

[0311] P(MMA-*r*-TMOSiPrMA)(2)를 1 중량% 용액으로서 ArF-신너 중에 용해시켰다. 1 중량% 용액 P(MMA-*r*-TMSiSiPrMA) 용액(7.81g) 및 1 중량% 용액 비스(테트라부틸암모늄)펜탄-1,5-비스(올레이트)(2.19g)를 혼합하고, 0.2 미크론

디스크 필터를 통해 여과하였다.

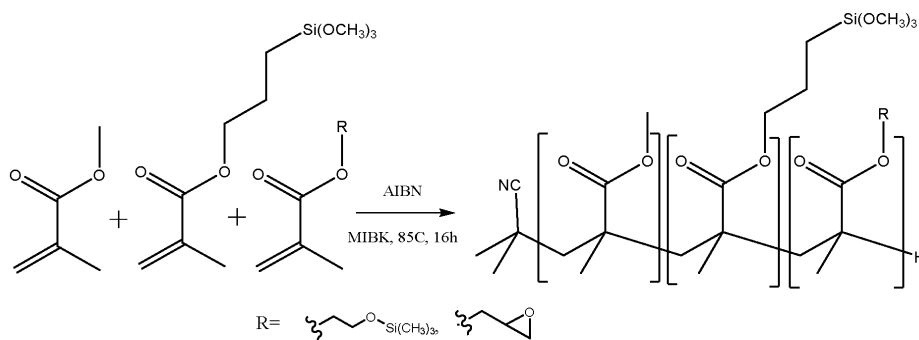
[0312] 중합체 합성 실시예 3 폴리(메틸 메타크릴레이트-co-3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트)-co-2-트리메틸실릴옥시에틸 메타크릴레이트)의 합성:

[0313] 메틸 메타크릴레이트(13.8 g, 0.14 mol), 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(9.79 g, 0.04 mol), 2-트리메틸실릴옥시에틸 메타크릴레이트(3.99 g, 0.02 mol), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(0.41 g, 2.5 mmol), 및 메틸 이소부틸 케톤(42 g)을 플라스크에 가하고, 냉동-해동 3회를 통해 기체를 제거한 다음, 질소 대기로 채웠다. 혼합물을 85℃ 오일 배스에서 16시간 동안 가열하였다. 혼합물을 테트라하이드로푸란으로 희석하고, 헥산 중에 침전시켰다. 상청액을 따라내고, 잔여물을 진공 오븐에서 건조시켰다. 잔여물을 THF 중에 재용해시키고, 헥산 중에 다시 한번 침전시켰다. 상청액을 따라내고, 잔여물을 진공 오븐에서 건조시켰다. 잔여물을 THF 중에 재용해시키고, DI수 중에 침전시켰다. 중합체를 수집하고, 진공 오븐에서 건조시켰다. 백색 분말, 26.2 g(94.3% 수율); 17,799 g/mol Mn, 34,024 g/mol Mw, 1.91 PDI. (69.8/20.7/9.5) ¹H NMR에 의한 조성.

[0314] 중합체 합성 실시예 4 폴리(메틸 메타크릴레이트-co-3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트)-co-글리시딜 메타크릴레이트)의 합성:

[0315] 메틸 메타크릴레이트(14.4 g, 0.14 mol), 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(10.2 g, 0.04 mol), 글리시딜 메타크릴레이트(2.9 g, 0.02 mol), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(0.41g, 2.5 mmol), 및 메틸 이소부틸 케톤(42 g)을 플라스크에 가하고, 냉동-해동 3회를 통해 기체를 제거한 다음, 질소 대기로 채웠다. 혼합물을 85℃ 오일 배스에서 16시간 동안 가열하였다. 혼합물을 테트라하이드로푸란으로 희석하고, 헥산 중에 침전시켰다. 상청액을 따라내고, 잔여물을 진공 오븐에서 건조시켰다. 잔여물을 THF 중에 재용해시키고, 헥산 중에 다시 한번 침전시켰다. 상청액을 따라내고, 잔여물을 진공 오븐에서 건조시켰다. 잔여물을 THF 중에 재용해시키고, DI수 중에 침전시켰다. 중합체를 수집하고, 진공 오븐에서 건조시켰다. 백색 분말, 26.8 g(96.5% 수율); 19,113 g/mol Mn, 95,995 g/mol Mw, 5.02 PDI.

[0316] 반응식 1은 중합체 합성 실시예 6 및 7의 중합체의 제조를 위한 일반적인 반응식을 보여준다.



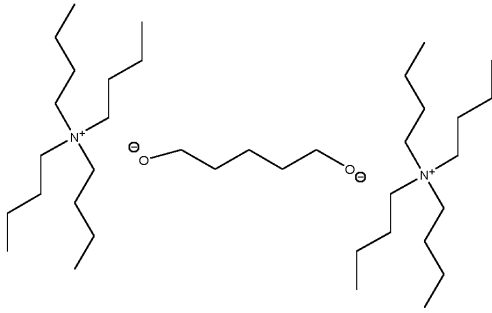
[0317]

[0318] 반응식 1

[0319] 도 1은 P(MMA-r-TMSiPrMA-r-TMSHEMA)에 대한 대표적인 ¹H NMR 스펙트럼을 보여준다.

[0320] (TBA)2-PD: 비스(테트라부틸암모늄)펜탄-1,5-비스(올레이트)의 합성

[0321] 1,5-펜탄디올(0.10 g, 1.0 mmol), 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(1.54 g, 1.9 mmol), 및 ArF-신너(55 g)를 혼합하여 1 중량% 용액 비스(테트라부틸암모늄)펜탄-1,5-비스(올레이트)를 제조하였다.



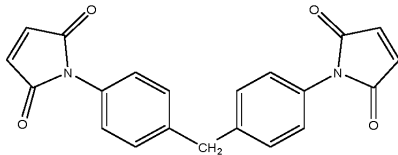
특성화

표 1은 시험된 제제의 조성을 나타내고, 이들 제제는 기재된 중합체 및 가교제를 ArF 신너(PGMEA:PGME 70:30) 중에 용해시켜 0.4 또는 1 중량% 용액을 형성함으로써 제조되었다. 존재하는 경우, 가교제에 대하여 기재된 중량%는 용액의 조합된 고체 중량에 관한 것이다. 용해 후, 샘플을 0.2 미크론 디스크 필터를 통해 여과하였다.

표 1

제제	중합체	가교제 중량%
1	(PMMA-r-AMMA) (80/20)	0.5 MPBM
2	(PMMA-r-AMMA) (80/20)	0.25 MPBM
3	P(MMA-r-TMOSiPrMA) (85/15)	0.2 (TBA)2-PD
4	P(MMA-r-TMOSiPrMA-r-TMS-HEMA) (70/20/10)	없음
5	P(MMA-r-TMOSiPrMA-r-GMA) (70/20/10)	없음

MPBM: 1,1'-(메틸렌디-4,1-페닐렌)비스말레이미드(1,1'-(메틸렌비스(4,1-페닐렌))비스(1H-피롤-2,5-디온)은 시그마 알드리치로부터 입수하였다.



제제의 흡수 시험

표 2는 조성물로 만들어진 가교결합된 필름에 대하여 수행된 흡수 시험(soak test)의 결과를 보여준다. 이러한 흡수 시험은 모든 이들 제제가 극성 유도 MAT로서 사용되는데 허용되는 가교결합을 가졌다는 것을 나타낸다.

표 2

샘플	FT(nm)	$\sigma(\text{\AA})$	FT(nm)	$\sigma(\text{\AA})$
	세정 전 (230°C/2 분/공기)		세정 후	
제제 1	14.23	0.55	14.19	0.43
제제 2	14.31	0.53	14.19	0.84
제제 3	11.21	0.82	11.23	0.62
	세정 전 (250°C/2 분/공기)		세정 후	
제제 1	13.83	0.61	13.9	0.75
제제 2	13.94	0.65	13.67	0.66
제제 3	11.14	0.99	11.14	0.95
	세정 전 (240°C/2 분/공기)		세정 후	
제제 4	7.1	0.32	6.9	0.27
제제 5	6.6	0.47	6.5	0.33

[0331] 제제의 흡수 시험

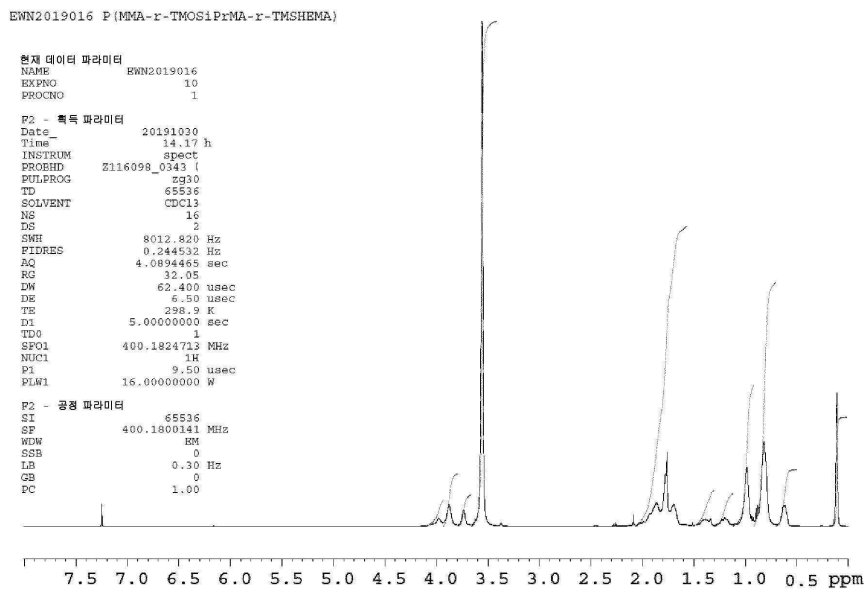
[0332] 블록 공중합체 제제

[0333] 참조 중합체 합성 실시예를 ArF 신너 중에 용해시켜 0.4 중량% 용액을 형성하고, 이를 0.2 μm PTFE로 여과하였다.

[0334] 도 2는 PME-7102(Lo = 29 nm, 필름 두께는 1500 rpm에서 35 nm이다)에 대한 평행 형태학을 보여주는 SEM 이미지를 보여주고, 실리콘 웨이퍼 상의 합성 실시예 2의 물질의 가교결합된 필름 상에서 250℃에서 2분 동안 어닐링되었다. 그 결과로 생긴 지문 패턴의 부재는 위에 있는 블록 공중합체의 극성 메틸 메타크릴레이트와 상호작용함으로써 아래에 있는 MAT 층이 위에 있는 블록 공중합체의 피닝을 유발하였다는 것을 나타낸다.

도면

도면1



도면2

