

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6505212号
(P6505212)

(45) 発行日 平成31年4月24日 (2019. 4. 24)

(24) 登録日 平成31年4月5日 (2019. 4. 5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 293/00 (2006. 01)

C O 8 F 293/00

C O 8 F 4/00 (2006. 01)

C O 8 F 4/00

H O 1 L 21/027 (2006. 01)

H O 1 L 21/30 5 O 2 D

請求項の数 11 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2017-517272 (P2017-517272)
 (86) (22) 出願日 平成27年9月30日 (2015. 9. 30)
 (65) 公表番号 特表2017-533301 (P2017-533301A)
 (43) 公表日 平成29年11月9日 (2017. 11. 9)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/010322
 (87) 国際公開番号 W02016/053000
 (87) 国際公開日 平成28年4月7日 (2016. 4. 7)
 審査請求日 平成29年6月5日 (2017. 6. 5)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0131964
 (32) 優先日 平成26年9月30日 (2014. 9. 30)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2015-0079473
 (32) 優先日 平成27年6月4日 (2015. 6. 4)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
 ンポグ, ヨイードロ 128
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100122161
 弁理士 渡部 崇
 (72) 発明者 ミ・ソク・イ
 大韓民国・テジョン・34122・ユソン
 ーグ・ムンジロー・188・エルジー・ケ
 ム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体

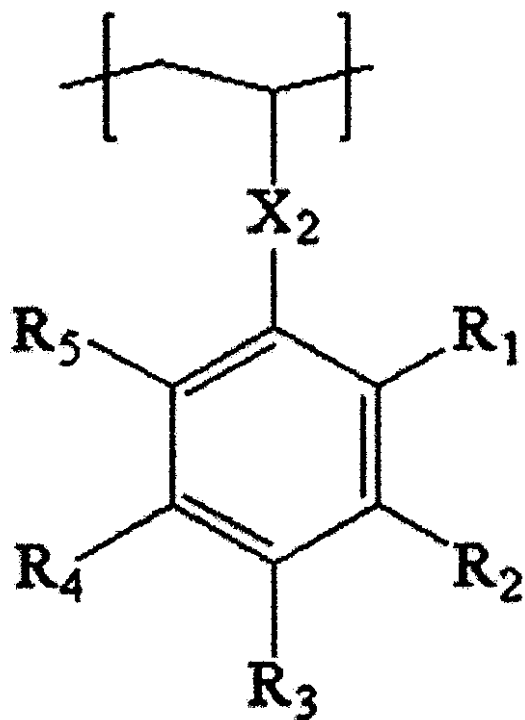
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の化学式 5 で表示される単位のみからなる第 1 ブロックおよび下記の化学式 5 で表示される単位と共に他の単位を含む第 2 ブロックを含む、ブロック共重合体：

【化 2】

〔化学式 5〕



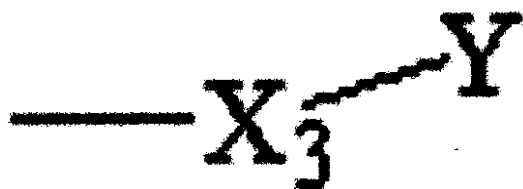
10

20

〔化学式 5 で X_2 は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_4-$ または $-X_4-C(=O)-$ であり、前記 X_4 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立的に水素、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子または下記の化学式 6 の置換基であり、但し $R_1 \sim R_5$ が含む下記の化学式 6 の置換基の数は 1 個以上である：

【化 3】

〔化学式 6〕



30

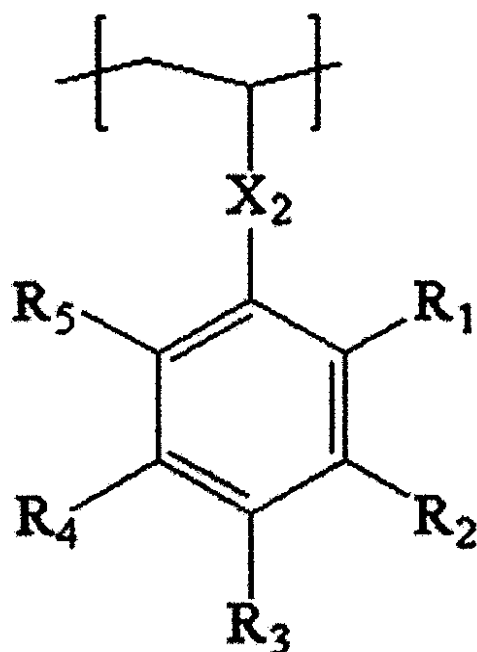
化学式 6 で Y はアルキル基であり、 X_3 は酸素原子、カルボニル基、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-$ である。]

40

であって、前記他の単位が、下記の化学式 9 で表示される単位である、ブロック共重合体：

【化 6】

[化学式 9]



10

20

[化学式 9 で X_2 は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_5-$ または $-X_5-C(=O)-$ であり、前記で X_5 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立的に水素、アルキル基、ハロアルキル基またはハロゲン原子であり、但し $R_1 \sim R_5$ が含むハロゲン原子の数は 1 個以上である。]。

【請求項 2】

前記第 1 ブロックの化学式 5 で表示される単位の R_1 、 R_2 、 R_4 、及び R_5 がフッ素原子であり、 R_3 が化学式 6 の置換基であり、前記化学式 6 の Y は *tert*-ブチル基であり、 X_3 は $-O-C(=O)-$ である、請求項 1 に記載のブロック共重合体。

30

【請求項 3】

前記化学式 5 の $R_1 \sim R_5$ が含むハロゲン原子の数が 1 個以上である、請求項 1 に記載のブロック共重合体。

【請求項 4】

前記化学式 6 の Y は炭素数 3 ~ 20 の分枝型アルキル基である、請求項 1 に記載のブロック共重合体。

【請求項 5】

前記化学式 5 の単位の第 2 ブロック内での比率は 0.1 モル% ~ 5 モル% の範囲内である、請求項 1 に記載のブロック共重合体。

【請求項 6】

前記化学式 9 の $R_1 \sim R_5$ が含むハロゲン原子の数は 3 個以上である、請求項 1 に記載のブロック共重合体。

40

【請求項 7】

前記化学式 9 の $R_1 \sim R_5$ が含むハロゲン原子の数は 5 個以上である、請求項 1 に記載のブロック共重合体。

【請求項 8】

前記化学式 9 のハロゲン原子はフッ素原子である、請求項 1 に記載のブロック共重合体。

【請求項 9】

自己組織化された、請求項 1 に記載のブロック共重合体を含む、高分子膜。

50

【請求項 10】

自己組織化された請求項 1 に記載のブロック共重合体を含む高分子膜を基板上に形成することを含む、高分子膜の形成方法。

【請求項 11】

基板および前記基板上に形成されており、自己組織化された請求項 1 に記載のブロック共重合体を含む高分子膜を有する積層体から前記ブロック共重合体のいずれか一つのブロックを選択的に除去する過程を含む、パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は 2014 年 9 月 30 日付提出された大韓民国特許出願本出願は 2014 年 9 月 30 日付提出された第 2014 - 0131964 号および 2015 年 6 月 4 日付提出された大韓民国特許出願第 2015 - 0079473 号に基づいた優先権の利益を主張し、該当大韓民国特許出願の文献に開示されたすべての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本出願は、ブロック共重合体およびその用途に関するものである。

【背景技術】

【0003】

ブロック共重合体は互いに異なる化学的構造を有する高分子ブロックが共有結合を通じて連結されている分子構造を有している。ブロック共重合体は相分離によってスフィア (sphere)、シリンダー (cylinder) またはラメラ (lamella) などのような周期的に配列された構造を形成することができる。ブロック共重合体の自己組織化現象によって形成された構造のドメインの大きさは広範囲に調節され得、多様な形態の構造の製作が可能で高密度磁気保存媒体、ナノ線製作、量子ドットまたは金属ドットなどのような多様な次世代ナノ素子や磁気記録媒体またはリソグラフィーなどによるパターン形成などに応用され得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】US 5,391,626 A

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本出願は、ブロック共重合体およびその用途を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本明細書において用語アルキル基は、特に規定しない限り、炭素数 1 ~ 20、炭素数 1 ~ 16、炭素数 1 ~ 12、炭素数 1 ~ 8 または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を意味し得る。前記アルキル基は直鎖型、分枝型または環状アルキル基であり得、任意的に一つ以上の置換基によって置換され得る。

本明細書において用語アルコキシ基は、特に規定しない限り、炭素数 1 ~ 20、炭素数 1 ~ 16、炭素数 1 ~ 12、炭素数 1 ~ 8 または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を意味し得る。前記アルコキシ基は直鎖型、分枝型または環状アルコキシ基であり得、任意的に一つ以上の置換基によって置換され得る。

【0007】

本明細書において用語アルケニル基またはアルキニル基は、特に規定しない限り、炭素数 2 ~ 20、炭素数 2 ~ 16、炭素数 2 ~ 12、炭素数 2 ~ 8 または炭素数 2 ~ 4 のアルケニル基またはアルキニル基を意味し得る。前記アルケニル基またはアルキニル基は直鎖型、分枝型または環状であり得、任意的に一つ以上の置換基によって置換され得る。

【0008】

本明細書において用語アルキレン基は、特に規定しない限り、炭素数 1 ~ 20、炭素数 1 ~ 16、炭素数 1 ~ 12、炭素数 1 ~ 8 または炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を意味し得る。前記アルキレン基は直鎖型、分枝型または環状アルキレン基であり得、任意的に一つ以上の置換基によって置換され得る。

【0009】

本明細書において用語アルケニレン基またはアルキニレン基は、特に規定しない限り、炭素数 2 ~ 20、炭素数 2 ~ 16、炭素数 2 ~ 12、炭素数 2 ~ 8 または炭素数 2 ~ 4 のアルケニレン基またはアルキニレン基を意味し得る。前記アルケニレン基またはアルキニレン基は直鎖型、分枝型または環状であり得、任意的に一つ以上の置換基によって置換され得る。

10

【0010】

本明細書において用語アリール基またはアリーレン基は、特に規定しない限り、一つのベンゼン環構造、2 個以上のベンゼン環が一つまたは 2 個の炭素原子を共有して連結されているか、または任意のリンカーによって連結されている構造を含む化合物またはその誘導体から由来する 1 価または 2 価残基を意味し得る。前記アリール基またはアリーレン基は、特に規定しない限り、例えば、炭素数 6 ~ 30、炭素数 6 ~ 25、炭素数 6 ~ 21、炭素数 6 ~ 18 または炭素数 6 ~ 13 のアリール基であり得る。

【0011】

本出願において、用語芳香族構造は前記アリール基またはアリーレン基を意味し得る。

【0012】

20

本明細書において用語脂環族環構造は、特に規定しない限り、芳香環構造でない環状炭化水素構造を意味する。前記脂環族環構造は、特に規定しない限り、例えば、炭素数 3 ~ 30、炭素数 3 ~ 25、炭素数 3 ~ 21、炭素数 3 ~ 18 または炭素数 3 ~ 13 の脂環族環構造であり得る。

【0013】

本出願において、用語単結合は該当部位に別途の原子が存在しない場合を意味し得る。例えば、A - B - C で表示された構造で B が単結合である場合に B で表示される部位に別途の原子が存在せず、A と C が直接連結されて A - C で表示される構造を形成することを意味し得る。

【0014】

30

本出願において、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アルコキシ基、アリール基、アリーレン基、鎖または芳香族構造などに任意に置換され得る置換基としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、グリシジル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイル基オキシ、メタクリロイル基オキシ基、チオール基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アルコキシ基またはアリール基などが挙げられるが、これに制限されるものではない。

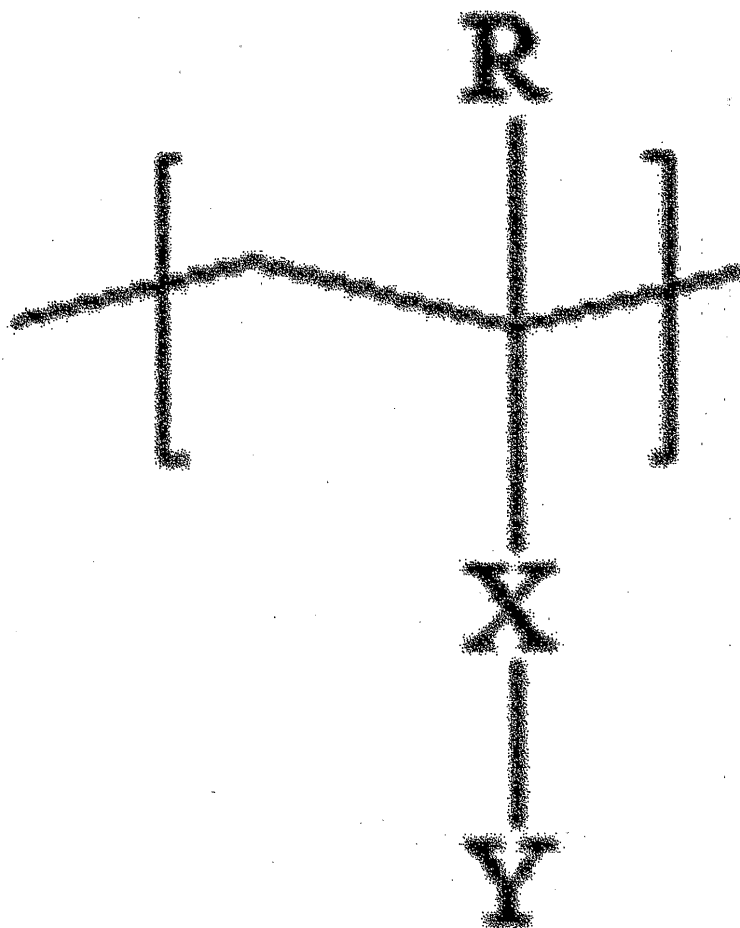
本出願のブロック共重合体は、下記の化学式 1 で表示される単位を有するブロック（以下、第 1 ブロックと呼称され得る。）を含むことができる。前記第 1 ブロックは下記の化学式 1 で表示される単位のみからなるか、あるいは前記化学式 1 の単位にさらに他の単位を含むことができる。

40

【0015】

【化 1】

〔化学式 1〕



10

20

化学式 1 で R は水素またはアルキル基であり、X は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1$ 、または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で X_1 は酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、Y は 8 個以上の鎖形成原子を有する鎖が連結された環構造を含む 1 価置換基であり得る。

30

【0016】

化学式 1 で X は他の例示において単結合、酸素原子、カルボニル基、 $-C(=O)-O-$ 、または $-O-C(=O)-$ や、または $-C(=O)-O-$ であり得るが、これに制限されるものではない。

【0017】

化学式 1 で Y の 1 価置換基は、少なくとも 8 個の鎖形成原子で形成される鎖構造を含む。

40

【0018】

本出願において、用語鎖形成原子は、所定鎖の直鎖構造を形成する原子を意味する。前記鎖は直鎖型であるか、分枝型であり得るが、鎖形成原子の数は最も長い直鎖を形成している原子の数だけで計算され、前記鎖形成原子に結合されている他の原子（例えば、鎖形成原子が炭素原子である場合にその炭素原子に結合している水素原子など）は計算されない。また、分枝型鎖である場合に前記鎖形成原子の数は最も長い鎖を形成している鎖形成原子の数で計算され得る。例えば、前記鎖が n -ペンチル基である場合に鎖形成原子はすべて炭素であってその数は 5 であり、前記鎖が 2-メチルペンチル基である場合にも鎖形成原子はすべて炭素であってその数は 5 である。前記鎖形成原子としては、炭素、酸素、

50

硫黄または窒素などが例示され得、適切な鎖形成原子は炭素、酸素または窒素であるか、炭素または酸素であり得る。前記鎖形成原子の数は 8 以上、9 以上、10 以上、11 以上または 12 以上であり得る。前記鎖形成原子の数は、また、30 以下、25 以下、20 以下または 16 以下であり得る。

【0019】

化学式 1 の単位は前記ブロック共重合体が優秀な自己組織化特性を表わすようにすることができる。

【0020】

一つの例示において前記鎖は、直鎖アルキル基のような直鎖炭化水素鎖であり得る。このような場合にアルキル基は、炭素数 8 以上、炭素数 8 ~ 30、炭素数 8 ~ 25、炭素数 8 ~ 20 または炭素数 8 ~ 16 のアルキル基であり得る。前記アルキル基の炭素原子の中の一つ以上は任意に酸素原子で置換されていることができ、前記アルキル基の少なくとも一つの水素原子は任意的に他の置換基によって置換され得る。

10

【0021】

化学式 1 で Y は環構造を含み、前記鎖は前記環構造に連結され得る。このような環構造によって前記単量体によって形成されるブロック共重合体の自己組織化特性などをより向上することができる。環構造は芳香族構造であるか、脂環族構造であり得る。

【0022】

前記鎖は前記環構造に直接連結されているか、あるいはリンカーを媒介として連結され得る。前記リンカーとしては、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1$ または $-X_1-C(=O)-$ などが例示され得、前記で R_1 は水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基であり得、 X_1 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり得、前記で R_2 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基であり得る。適切なリンカーとしては酸素原子または窒素原子が例示され得る。前記鎖は、例えば、酸素原子または窒素原子を媒介として芳香族構造に連結され得る。このような場合に前記リンカーは酸素原子であるか、 $-NR_1-$ (前記で R_1 は水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基) であり得る。

20

30

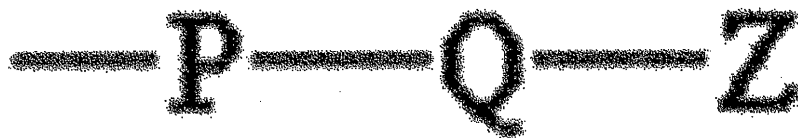
【0023】

化学式 1 の Y は、一つの例示において下記の化学式 2 で表示され得る。

【0024】

【化 2】

[化学式 2]



40

化学式 2 で P はアリーレン基であり、Q は単結合、酸素原子または $-NR_3-$ であり、前記で R_3 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基であり、Z は 8 個以上の鎖形成原子を有する前記鎖である。化学式 1 の Y が前記化学式 2 の置換基である場合に前記化学式 2 の P が化学式 1 の X に直接連結され得る。

【0025】

化学式 2 で P の適切な例示としては、炭素数 6 ~ 12 のアリーレン基、例えば、フェニレン基を例示できるが、これに制限されるものではない。

【0026】

50

化学式 2 で Q の適切な例示としては、酸素原子または $-NR_1-$ (前記で R_1 は水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基) などが挙げられる。

【0027】

化学式 1 の単位の適切な例示では、前記化学式 1 で R は水素またはアルキル基、例えば、水素または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、X は $-C(=O)-O-$ であり、Y は前記化学式 2 で P は炭素数 6 ~ 12 のアリーレン基またはフェニレンであり、Q は酸素原子であり、Z は鎖形成原子が 8 個以上である前述した鎖である単位が挙げられる。

【0028】

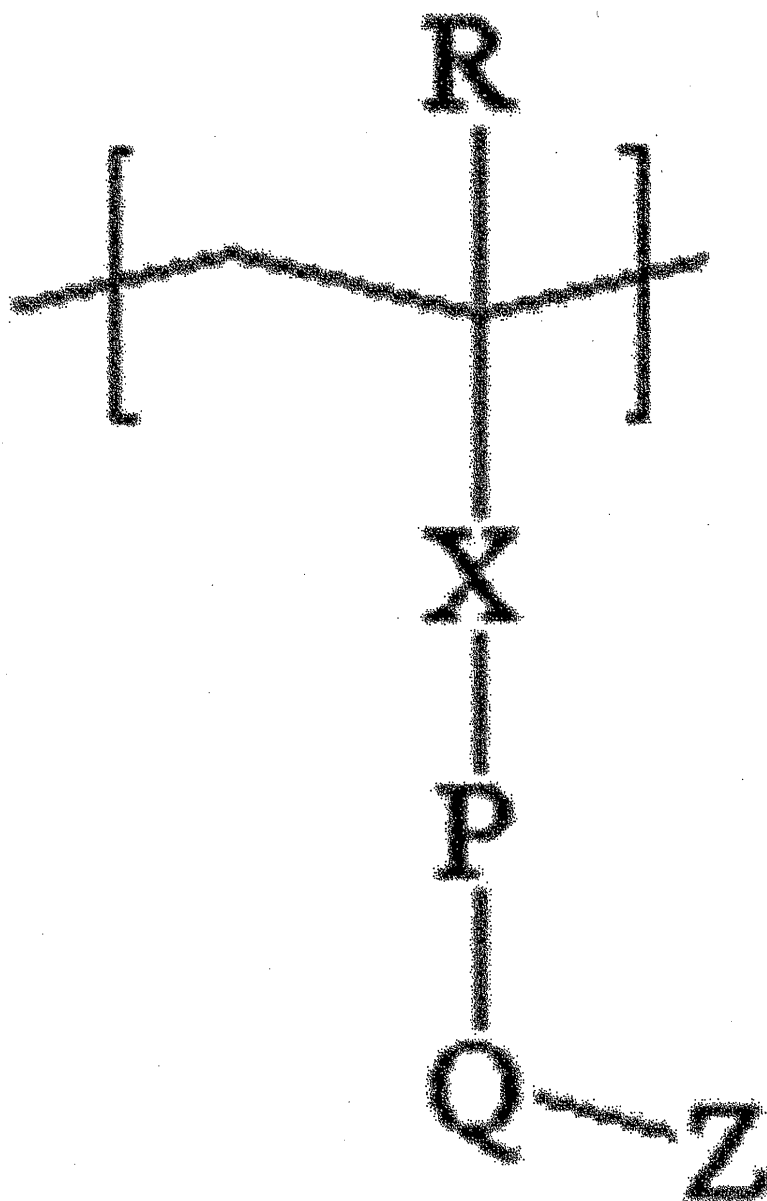
したがって、化学式 1 の適切な例示の単位としては下記の化学式 3 の単位を挙げること

10

【0029】

【化 3】

[化学式 3]



20

30

40

化学式 3 で R は水素または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、X は $-C(=O)-O-$

50

であり、Pは炭素数6～12のアリーレン基であり、Qは酸素原子であり、Zは鎖形成原子が8個以上である前記鎖である。

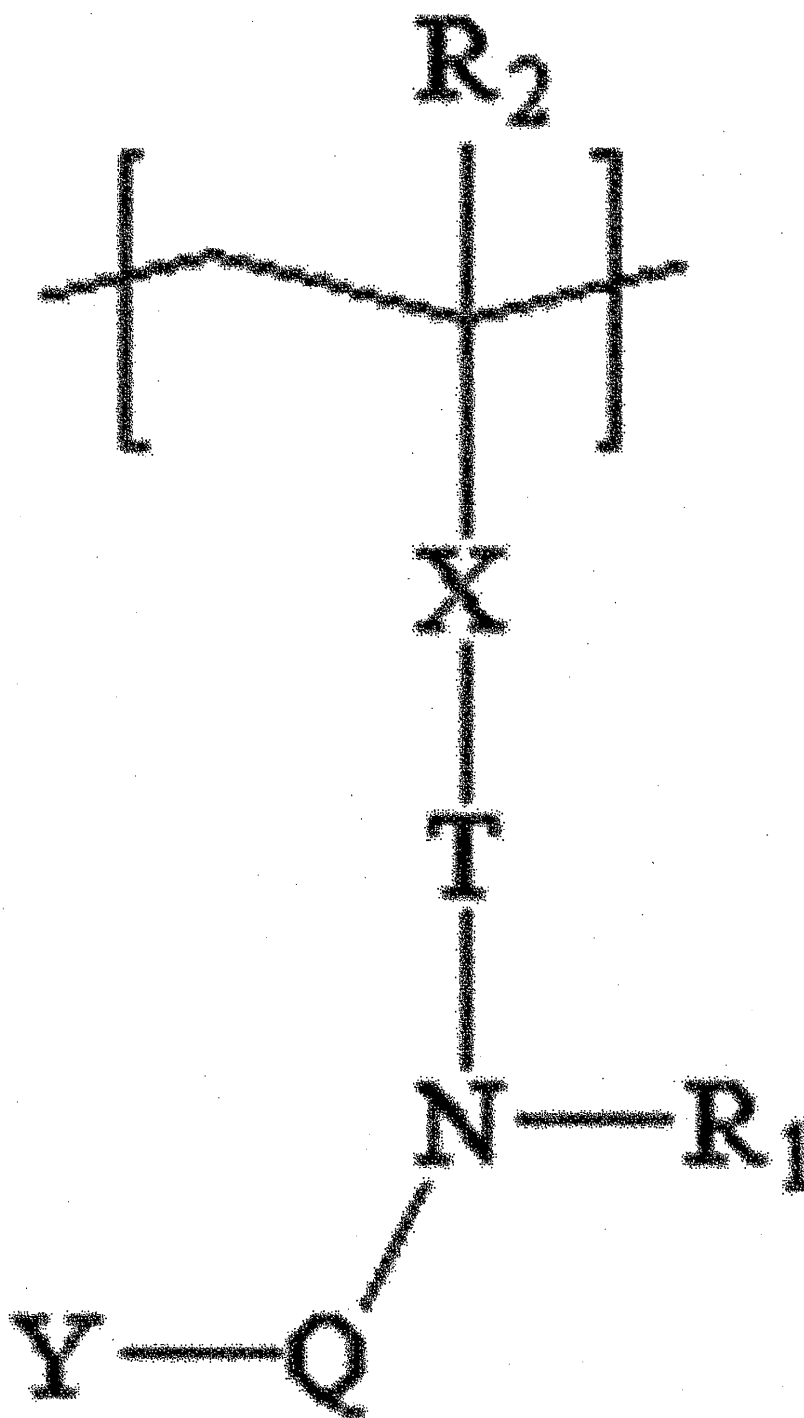
【0030】

他の例示において第1ブロックの前記化学式1の単位は下記の化学式4で表示され得る。

【0031】

【化4】

[化学式4]



化学式4でR₁およびR₂はそれぞれ独立的に水素または炭素数1～4のアルキル基であり、Xは単結合、酸素原子、硫黄原子、-S(=O)₂-、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、-C(=O)-X₁、または-X₁-C(=O)

10

20

30

40

50

- であり、前記で X_1 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 T は単結合またはアリーレン基であり、 Q は単結合またはカルボニル基であり、 Y は鎖形成原子が 8 個以上である鎖である。

【0032】

前記化学式 4 で X は単結合、酸素原子、カルボニル基、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-$ であり得る。

【0033】

化学式 4 の前記 Y の鎖の具体的な例としては、化学式 1 で記述した内容が類似に適用され得る。

【0034】

他の例示において前記第 1 ブロックの前記化学式 1、3 および 4 のうちいずれか一つの単位で鎖形成原子が 8 個以上である鎖の少なくとも一つの鎖形成原子が電気陰性度が 3 以上であり得る。前記原子の電気陰性度は他の例示においては 3.7 以下であり得る。前記で電気陰性度が 3 以上である原子としては、窒素原子または酸素原子が例示され得るが、これに制限されるものではない。

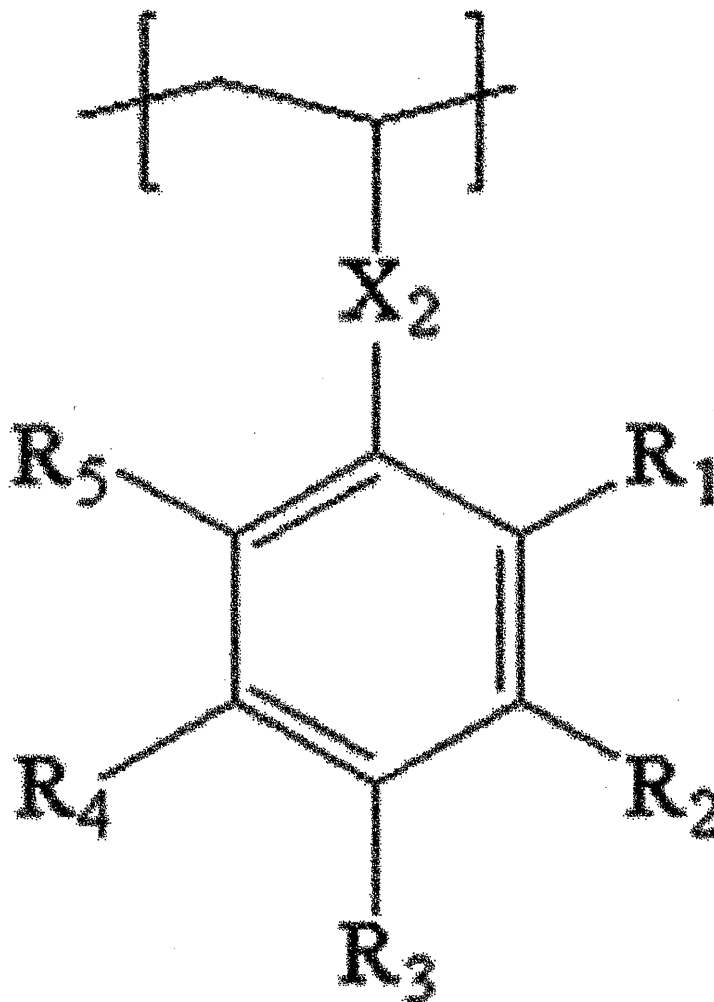
【0035】

ブロック共重合体で前記のような単位を含む第 1 ブロックと共に含まれる第 2 ブロックは、下記の化学式 5 の単位を少なくとも含むことができる。

【0036】

【化 5】

[化学式 5]



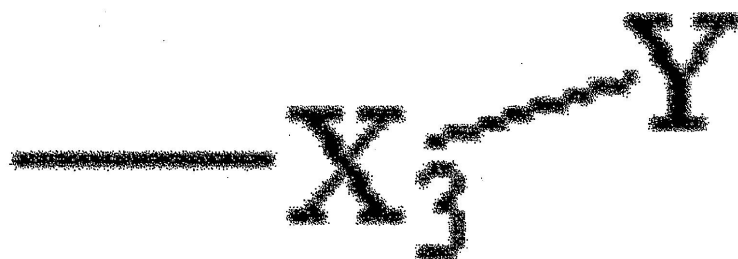
化学式 5 で X_2 は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で X_1 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立的に水素、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子または下記の化学式 6 の置換基であるか、 $R_1 \sim R_5$ が含む前記化学式 6 の置換基の数は 1 個以上である。

【0037】

【化 6】

[化学式 6]

10



20

化学式 6 で Y はアルキル基であり、 X_3 は酸素原子、カルボニル基、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-$ である。

【0038】

第 2 ブロックは化学式 5 の単位のみからなることもでき、後述する他の単位をさらに含むこともできる。第 2 ブロックが前記化学式 5 の単位とともに他の単位を含むのであれば、前記各単位は第 2 ブロック内で別途のサブブロックをなしているか、ランダムに含まれ得る。

【0039】

化学式 5 の単位は前記した通り前述した化学式 6 の置換基を少なくとも一つ含む。このような置換基によってブロック共重合体の自己組織化構造はより効果的に形成され得、より微細な相分離構造の具現が可能になって、パターン形成時に微細パターン形成効率が大きく改善され得る。

30

【0040】

前記化学式 5 の単位に含まれ得る化学式 6 の置換基の種類は前記化学式を満足する限り特に制限されない。例えば、前記置換基としては、前記化学式 6 で X_3 が酸素原子、カルボニル基、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-$ であることを適用することができる。

【0041】

また、前記化学式 6 の置換基で Y は炭素数 1 ~ 20、炭素数 1 ~ 16、炭素数 1 ~ 12 または炭素数 1 ~ 8 の分枝型アルキル基であり得る。

40

【0042】

化学式 5 の単位で化学式 6 の置換基は 1 個以上含まれ得、例えば、少なくとも R_3 は前記化学式 6 の置換基であり得る。

【0043】

化学式 5 の単位は前記化学式 6 の置換基とともに 1 個以上、2 個以上、3 個以上、4 個以上または 5 個以上のハロゲン原子、例えば、フッ素原子を含むことができる。前記単位に含まれるフッ素原子のようなハロゲン原子は、10 個以下、9 個以下、8 個以下、7 個以下または 6 個以下であり得る。

【0044】

化学式 5 の単位で $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも 1 個、1 個 ~ 3 個または 1 個 ~ 2 個は前

50

述した化学式 6 の置換基であり得る。

【 0 0 4 5 】

化学式 5 の単位で $R_1 \sim R_5$ にはハロゲン原子が 1 個以上、2 個以上、3 個以上、4 個以上または 5 個以上含まれ得る。 $R_1 \sim R_5$ に含まれるハロゲン原子は、10 個以下、9 個以下、8 個以下、7 個以下または 6 個以下であり得る。

【 0 0 4 6 】

第 2 ブロックが前記化学式 5 の単位とともに他の単位を含む場合、前記化学式 5 の単位の比率はブロック共重合体の自己組織化性が維持ないしは改善され得る範囲で調節され得る。例えば、前記化学式 5 の単位の第 2 ブロック内での比率は、第 2 ブロックに含まれる単位のモル数を基準として 0.1 モル% ~ 5 モル%、0.5 モル% ~ 5 モル%、1 モル% ~ 5 モル%または 1.5 モル% ~ 5 モル%、1.5 モル% ~ 4 モル%、1.5 モル% ~ 3 モル%程度であり得る。このような比率は、ブロック共重合体に含まれる単位ないしはブロックの種類によって調節され得る。

10

ブロック共重合体の第 2 ブロックは前記化学式 5 の単位とともに他の単位をさらに含むことができる。この場合含まれ得る単位の種類は特に制限されない。

【 0 0 4 7 】

例えば、第 2 ブロックは、ポリビニルピロリドン単位、ポリ乳酸 (poly lactic acid) 単位、ポリビニルピリジン単位、ポリスチレンまたはポリトリメチルシリルスチレン (poly trimethylsilylstyrene) などのようなポリスチレン (polystyrene) 単位、ポリエチレンオキシド (polyethylene oxide) のようなポリアルキレンオキシド単位、ポリブタジエン (poly butadiene) 単位、ポリイソプレン (poly isoprene) 単位またはポリエチレン (polyethylene) などのポリオレフィン単位などをさらに含むことができる。

20

【 0 0 4 8 】

一つの例示において前記第 2 ブロックは、前記化学式 5 の単位とともに、一つ以上のハロゲン原子を含む芳香族構造を有する単位をさらに含むことができる。

【 0 0 4 9 】

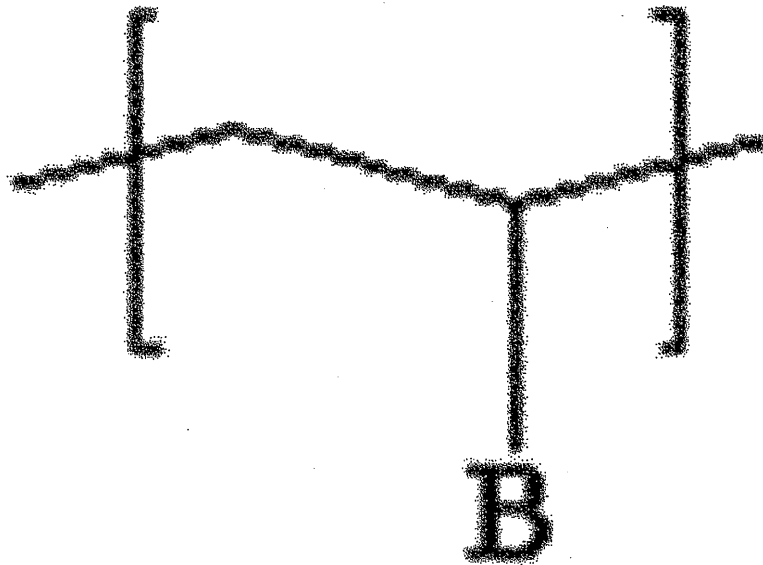
このような第 2 単位は、例えば、下記の化学式 7 で表示される単位であり得る。

【 0 0 5 0 】

30

【化 7】

[化学式 7]



10

20

化学式 7 で B は一つ以上のハロゲン原子を含む芳香族構造を有する 1 価置換基であり得る。

【0051】

このような単位を含むブロックは第 1 ブロックなどの他のブロックと優秀な相互作用を示してブロック共重合体が優秀な自己組織化特性などを表わすようにすることができる。

【0052】

化学式 7 で芳香族構造は、例えば、炭素数 6 ~ 18 または炭素数 6 ~ 12 の芳香族構造であり得る。

【0053】

化学式 7 に含まれるハロゲン原子としては、フッ素原子または塩素原子などが例示され得、適切にフッ素原子を用いることができるが、これに制限されるものではない。

【0054】

一つの例示において化学式 7 の B は 1 個以上、2 個以上、3 個以上、4 個以上または 5 個以上のハロゲン原子で置換された炭素数 6 ~ 12 の芳香族構造を有する 1 価置換基であり得る。前記でハロゲン原子の個数の上限は特に制限されず、例えば、10 個以下、9 個以下、8 個以下、7 個以下または 6 個以下のハロゲン原子が存在することができる。

【0055】

前記化学式 7 の単位は下記の化学式 8 で表示され得る。

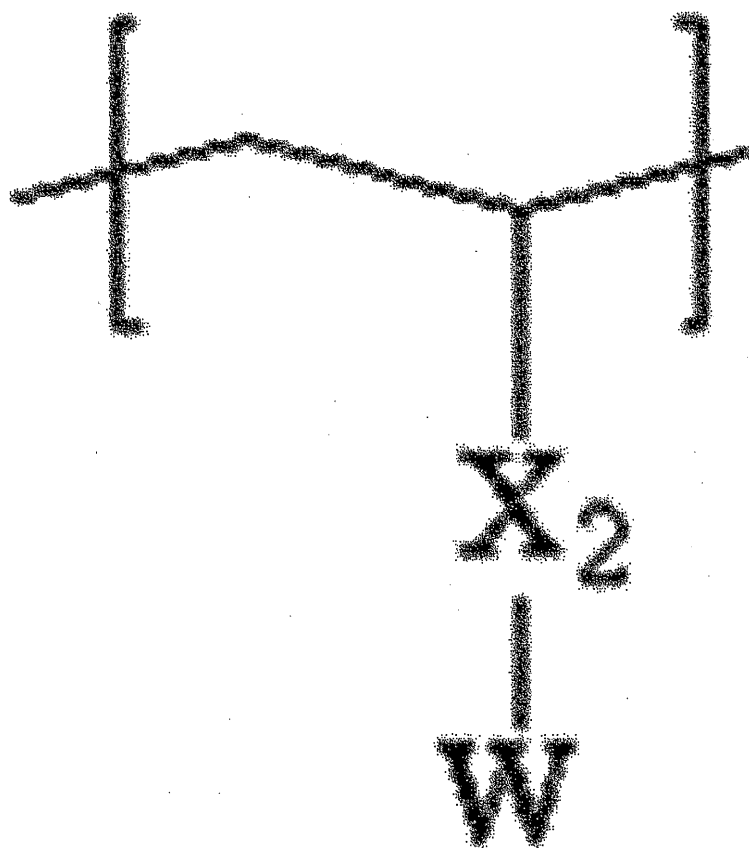
【0056】

30

40

【化 8】

[化学式 8]



10

20

化学式 8 で X_2 は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で X_1 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 W は少なくとも 1 個のハロゲン原子を含むアリール基である。前記で W は少なくとも 1 個のハロゲン原子で置換されたアリール基、例えば、2 個以上、3 個以上、4 個以上または 5 個以上のハロゲン原子で置換された炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり得る。

30

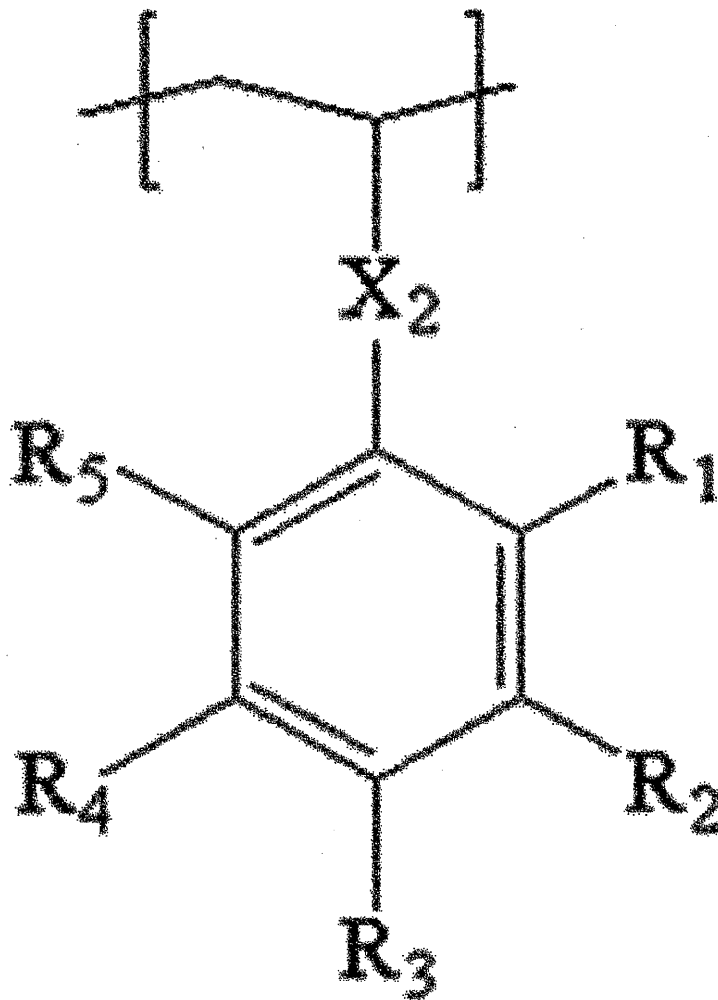
【0057】

他の例示において前記化学式 7 の単位は下記の化学式 9 で表示され得る。

【0058】

【化 9】

[化学式 9]



化学式 9 で X_2 は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1$ 、または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で X_1 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立的に水素、アルキル基、ハロアルキル基またはハロゲン原子であり、 $R_1 \sim R_5$ が含むハロゲン原子の数は 1 個以上である。

【0059】

化学式 9 で X_2 は、他の例示において単結合、酸素原子、アルキレン基、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-$ であり得る。

【0060】

化学式 9 で $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立的に水素、アルキル基、ハロアルキル基またはハロゲン原子であるものの、 $R_1 \sim R_5$ は 1 個以上、2 個以上、3 個以上、4 個以上または 5 個以上のハロゲン原子、例えば、フッ素原子を含むことができる。 $R_1 \sim R_5$ に含まれるハロゲン原子、例えば、フッ素原子は、10 個以下、9 個以下、8 個以下、7 個以下または 6 個以下であり得る。

【0061】

第 2 ブロックが前記化学式 5 の単位とともに前記ハロゲン原子を含む芳香族構造を有する単位、例えば、前記化学式 7 ~ 9 のうちいずれか一つで表示される単位を含む場合に前記化学式 5 の単位のモル数 (D_5) および前記ハロゲン原子を含む芳香族構造を有する単

位のモル数 (DH) の比率 (DH / D5) は、約 35 ~ 65、約 40 ~ 60 または約 40 ~ 50 程度であり得る。

【0062】

本出願のブロック共重合体は前述した第1および第2ブロックの少なくとも一つを含むブロック共重合体であり、前記2種のブロックのみを含むかまたは前記第1および第2のブロックの少なくとも一つを含むジブロック共重合体であるか、あるいは2個以上のブロック又は他のブロックを共に含むトリブロック以上のブロック共重合体であり得る。

【0063】

前記のようなブロック共重合体は、基本的に優秀な相分離ないしは自己組織化特性を表わすことができる。また、各ブロックの選択および組合せと下記に記述されたパラメータの中の一つ以上を満足するようにすることによって前記相分離ないしは自己組織化特性がより改善されるようにすることができる。

【0064】

ブロック共重合体は共有結合に連結された2個またはそれ以上の高分子鎖を含むため相分離が起きる。本出願のブロック共重合体は優秀な相分離特性を示し、必要に応じて微細相分離 (microphase separation) によるナノスケールの構造を形成することができる。ナノ構造の形態および大きさはブロック共重合体の大きさ (分子量など) や、ブロック間の相対的比率などによって調節され得る。相分離によって形成される構造としては、球型、シリンダー、ジャイロイド (gyroid)、ラメラおよび反転構造などが例示され得、このような構造を形成するブロック共重合体の能力を自己組織化性と呼称することができる。本発明者らは、前述した多様な構造のブロック共重合体のうち下記で記述する各種パラメータのうち少なくとも一つを満足する共重合体は、各ブロック共重合体が基本的に保有している自己組織化性が大きく向上するという点を確認した。本出願のブロック共重合体は後述するパラメータのうちいずれか一つだけを充足することもでき、2個以上のパラメータを同時に充足することもできる。特に、適切なパラメータの充足を通じてブロック共重合体が垂直配向性を示すようにすることができることを明かした。本出願において、用語垂直配向は、ブロック共重合体の配向性を表わすもので、ブロック共重合体によって形成されるナノ構造体の配向が基板の方向と垂直な配向を意味し得る。ブロック共重合体の自己組織化された構造を多様な基板の上に水平あるいは垂直に調節する技術はブロック共重合体の実際的应用において非常に大きな比重を占める。通常、ブロック共重合体の膜でナノ構造体の配向はブロック共重合体を形成しているブロックのうちのいずれのブロックが表面あるいは空気中に露出するかによって決定される。一般に多数の基板が極性であり、空気は非極性であるため、ブロック共重合体のブロックの中でより大きい極性を有するブロックが基板にウェッティング (wetting) し、さらに小さい極性を有するブロックが空気との界面でウェッティング (wetting) することになる。したがって、ブロック共重合体の互いに異なる特性を有するブロックが同時に基板側にウェッティングするようにするために多様な技術が提案されており、最も代表的な技術は中性表面製作を適用した配向の調節である。ところが、本出願の一つの側

面では、下記のパラメータを適切に調節することになれば、ブロック共重合体が中性表面処理などを含んだ垂直配向を達成するためのものと知られた公知の処理が遂行されていない基板に対しても垂直配向が可能である。また、本出願の追加的な側面では、前記のような垂直配向を熱的熱成 (thermal annealing) によって広い領域に短時間内に誘導することもできる。

【0065】

本出願の一つの側面のブロック共重合体は、疎水性表面上で視斜角入射小角散乱 (GISAXS, Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering) のインプレーン (in plane) 回折パターンを表わす膜を形成することができる。前記ブロック共重合体は、親水性表面上で視斜角入射小角散乱 (GISAXS, Grazing Incidence Small Angle X

10

20

30

40

50

ray Scattering) でインプレーン回折パターンを表わす膜を形成することができる。

【0066】

本出願において、GISAXSでインプレーン回折パターンを表わすとはGISAXS分析時にGISAXS回折パターンでX座標に垂直なピークを表わすことを意味し得る。このようなピークは、ブロック共重合体の垂直配向性によって確認される。したがって、インプレーン回折パターンを表わすブロック共重合体は垂直配向性を有する。追加的な例示で前記GISAXS回折パターンのX座標で確認されるピークは、少なくとも2個以上であり得、複数のピークが存在する場合にそのピークの散乱ベクター(q値)は正数比を有しながら確認され得、このような場合にブロック共重合体の相分離効率はより向上することができる。

10

【0067】

本出願において、用語垂直は、誤差を勘案した表現であり、例えば、 ± 10 度、 ± 8 度、 ± 6 度、 ± 4 度または ± 2 度以内の誤差を含む意味であり得る。

【0068】

親水性と疎水性の表面上ですべてインプレーン回折パターンを表わす膜を形成できるブロック共重合体は垂直配向を誘導するために別途の処理を遂行していない多様な表面上で垂直配向特性を表わすことができる。本出願において、用語疎水性表面は、純水(purified water)に対する濡れ角が5度~20度の範囲内にある表面を意味する。疎水性表面の例としては、酸素プラズマ、硫酸またはピラナ溶液で処理されたシリコンの表面が挙げられるが、これに制限されるものではない。本出願において、用語親水性表面は、純水(purified water)に対する常温濡れ角が50度~70度の範囲内にある表面を意味する。親水性表面としては、酸素プラズマで処理したPDMS(polydimethylsiloxane)の表面、HMDS(hexamethyldisilazane)処理したシリコンの表面またはフッ酸(Hydrogen fluoride、HF)処理したシリコンの表面などが挙げられるが、これに制限されるものではない。

20

【0069】

特に規定しない限り、本出願において、濡れ角などのように温度によって変化され得る物性は常温で測定した数値である。用語常温は、加温されるか、減温されていない自然のままの温度であり、約10~30、約25または約23の温度を意味し得る。

30

【0070】

親水性または疎水性表面上に形成されて視斜角入射小角散乱(GISAXS)上でインプレーン回折パターンを表わす膜は熱的熟成(thermal annealing)を経た膜であり得る。視斜角入射小角散乱(GISAXS)を測定するための膜は、例えば、前記ブロック共重合体を約0.7重量%の濃度に溶媒(例えば、フルオロベンゼン(fluorobenzene))に希釈して製造したコート液を約25nmの厚さおよび2.25cm²のコート面積(横:1.5cm、縦:1.5cm)で該当親水性または疎水性表面にコートし、このようなコート膜を熱的熟成させて形成することができる。熱的熟成は、例えば、前記膜を約160の温度で約1時間の間維持して遂行できる。視斜角入射小角散乱(GISAXS)は前記のように形成された膜に約0.12~0.23度の範囲内の入射角でX線を入射させて測定することができる。公知の測定機器(例えば、2DmarCCD)で膜から散乱して出る回折パターンを得ることができる。前記回折パターンを通じてインプレーン回折パターンの存在の有無を確認する方式は公知である。

40

【0071】

視斜角入射小角散乱(GISAXS)で前述したピークを表わすブロック共重合体は優秀な自己組織化特性を表わすことができ、そのような特性が目的により効果的に調節され得る。

【0072】

本出願のブロック共重合体は、XRD分析(X線回折分析、X-ray Diffraction)

50

c t i o n a n a l y s i s) 時に所定範囲の散乱ベクトル (q) 内で少なくとも一つのピークを表わすことができる。

【 0 0 7 3 】

例えば、前記ブロック共重合体は、X線回折分析で $0.5 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ の散乱ベクトル (q) 範囲内で少なくとも一つのピークを表わすことができる。前記ピークが現れる散乱ベクトル (q) は他の例示において 0.7 nm^{-1} 以上、 0.9 nm^{-1} 以上、 1.1 nm^{-1} 以上、 1.3 nm^{-1} 以上または 1.5 nm^{-1} 以上であり得る。前記ピークが現れる散乱ベクトル (q) は他の例示において 9 nm^{-1} 以下、 8 nm^{-1} 以下、 7 nm^{-1} 以下、 6 nm^{-1} 以下、 5 nm^{-1} 以下、 4 nm^{-1} 以下、 3.5 nm^{-1} 以下または 3 nm^{-1} 以下であり得る。

10

【 0 0 7 4 】

前記散乱ベクトル (q) の範囲内で確認されるピークの半高さ幅 (F u l l w i d t h a t h a l f m a x i m u m 、 F W H M) は、 $0.2 \sim 0.9 \text{ nm}^{-1}$ の範囲内であり得る。前記半高さ幅は他の例示において 0.25 nm^{-1} 以上、 0.3 nm^{-1} 以上または 0.4 nm^{-1} 以上であり得る。前記半高さ幅は他の例示において 0.85 nm^{-1} 以下、 0.8 nm^{-1} 以下または 0.75 nm^{-1} 以下であり得る。

【 0 0 7 5 】

本出願において、用語半高さ幅は、最大ピークの強度の $1/2$ の強度を表わす位置でのピークの幅 (散乱ベクトル (q) の差) を意味し得る。

【 0 0 7 6 】

XRD分析での前記散乱ベクトル (q) および半高さ幅は、後述するXRD分析によって得られた結果を最小自乗法を適用した数値分析的な方式で求めた数値である。前記方式ではXRD回折パターンで最も最小の強度 (i n t e n s i t y) を見せる部分をベースライン (b a s e l i n e) にして前記での強度 (i n t e n s i t y) を0になるようにした状態で前記XRDパターンピークのプロファイルをガウシアンフィッティング (G a u s s i a n f i t t i n g) した後、フィッティングされた結果から前記散乱ベクトルと半高さ幅を求めることができる。前記ガウシアンフィッティング時にR自乗 (R s q u a r e) は少なくとも0.9以上、0.92以上、0.94以上または0.96以上である。XRD分析から前記のような情報を得ることができる方式は公知であり、例えば、オリジン (o r i g i n) などの数値解析プログラムを適用することができる。

20

30

【 0 0 7 7 】

前記散乱ベクトル (q) の範囲内で前記半高さ幅のピークを表わすブロック共重合体は、自己組織化に適した結晶性部位を含むことができる。前述した散乱ベクトル (q) の範囲内で確認されるブロック共重合体は優秀な自己組織化特性を表わすことができる。

【 0 0 7 8 】

XRD分析はブロック共重合体試料にX線を透過させた後に散乱ベクトルによる散乱強度を測定して遂行できる。XRD分析はブロック共重合体に対して特別な前処理なしに遂行することができ、例えば、ブロック共重合体を適切な条件で乾燥した後にX線に透過させて遂行できる。X線としては垂直大きさが 0.023 mm であり、水平大きさが 0.3 mm であるX線を適用することができる。測定機器 (例えば、2 D m a r C C D) を使

40

【 0 0 7 9 】

後述するようにブロック共重合体の少なくとも一つのブロックが前記鎖を含む場合に、前記鎖の鎖形成原子の数 (n) は、前記X線回折分析によって求められる散乱ベクトル (q) と下記の数式1を満足することができる。

【 0 0 8 0 】

[数式 1]

$$3 \text{ nm}^{-1} \sim 5 \text{ nm}^{-1} = n q / (2 \times)$$

50

数式 1 で n は前記鎖形成原子の数であり、 q は、前記ブロック共重合体に対する X 線回折分析でピークが観察される最も小さい散乱ベクトル (q) であるか、あるいは最も大きいピーク面積のピークが観察される散乱ベクトル (q) である。また、数式 1 で π は円周率を意味する。

【0081】

前記で数式 1 に導入される散乱ベクトルなどは前述した X 線回折分析方式で言及したような方式により求めた数値である。

【0082】

数式 1 で導入される散乱ベクトル (q) は、例えば、 $0.5 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ の範囲内の散乱ベクトル (q) であり得る。前記数式 1 に導入される散乱ベクトル (q) は他の例示において 0.7 nm^{-1} 以上、 0.9 nm^{-1} 以上、 1.1 nm^{-1} 以上、 1.3 nm^{-1} 以上または 1.5 nm^{-1} 以上であり得る。前記数式 1 に導入される散乱ベクトル (q) は他の例示において 9 nm^{-1} 以下、 8 nm^{-1} 以下、 7 nm^{-1} 以下、 6 nm^{-1} 以下、 5 nm^{-1} 以下、 4 nm^{-1} 以下、 3.5 nm^{-1} 以下または 3 nm^{-1} 以下であり得る。

【0083】

数式 1 は、ブロック共重合体が自己組織化されて相分離構造を形成した場合に前記鎖が含まれているブロック間の間隙 (D) と前記鎖の鎖形成原子の数の関係を表わし、前記鎖を有するブロック共重合体で前記鎖の鎖形成原子の数が前記数式 1 を満足する場合に前記鎖が表わす結晶性が増大され、それによりブロック共重合体の相分離特性ないしは垂直配向性を大きく向上できる。前記数式 1 による $nq / (2 \times \pi)$ は、他の例示において 4.5 nm^{-1} 以下の場合もある。前記で前記鎖が含まれているブロック間の間隙 (D 、単位： nm) は、数式 $D = 2 \times \pi / q$ で計算され得、前記で D は前記ブロック間の間隙 (D 、単位： nm) であり、 π および q は数式 1 と定義された通りである。

【0084】

本出願の一つの側面では、ブロック共重合体の第 1 ブロックの表面エネルギーと前記第 2 ブロックの表面エネルギーの差の絶対値が 10 mN/m 以下、 9 mN/m 以下、 8 mN/m 以下、 7.5 mN/m 以下または 7 mN/m 以下であり得る。前記表面エネルギーの差の絶対値は 1.5 mN/m 、 2 mN/m または 2.5 mN/m 以上であり得る。このような範囲の表面エネルギーの差の絶対値を有する第 1 ブロックと第 2 ブロックが共有結合によって連結された構造は、適切な非相溶性による相分離によって効果的な微細相分離 (*microphase separation*) を誘導することができる。前記で第 1 ブロックは、例えば、前述した前記鎖を有するブロックであり得る。

【0085】

表面エネルギーは水滴型分析器 (*Drop Shape Analyzer*、KRUS S 社の DSA 100 製品) を用いて測定することができる。具体的に表面エネルギーは測定しようとする対象試料 (ブロック共重合体または単独重合体) をフルオロベンゼン (*fluorobenzene*) に約 2 重量%の固形分濃度に希釈させたコート液を基板に約 50 nm の厚さと 4 cm^2 のコート面積 (横： 2 cm 、縦： 2 cm) で常温で約 1 時間程度乾燥させた後、 160°C で約 1 時間の間熱的熟成 (*thermal annealing*) をさせた膜に対して測定することができる。熱的熟成を経た前記膜に表面張力 (*surface tension*) が公知されている脱イオン化水を落としてその接触角を求める過程を 5 回繰り返し、得られた 5 個の接触角数値の平均値を求め、同様に表面張力が公知されているジヨードメタン (*diiodomethane*) を落としてその接触角を求める過程を 5 回繰り返し、得られた 5 個の接触角数値の平均値を求める。その後、求められた脱イオン化水とジヨードメタンに対する接触角の平均値を利用して Owens - Wendt - Rabel - Kaelble 方法によって溶媒の表面張力に関する数値 (*Strömberg* 値) を代入して表面エネルギーを求めることができる。ブロック共重合体の各ブロックに対する表面エネルギーの数値は、前記ブロックを形成する単量体でのみ製造された単独重合体 (*homopolymer*) に対して前述した方法で求めることができる。

【0086】

ブロック共重合体が前述した前記鎖を含む場合に前記鎖が含まれているブロックは他のブロックに比べて高い表面エネルギーを有することができる。例えば、ブロック共重合体の第1ブロックが前記鎖を含むのであれば、第1ブロックは第2ブロックに比べて高い表面エネルギーを有することができる。このような場合に第1ブロックの表面エネルギーは、約20 mN/m ~ 40 mN/mの範囲内にあり得る。前記第1ブロックの表面エネルギーは、22 mN/m以上、24 mN/m以上、26 mN/m以上または28 mN/m以上であり得る。前記第1ブロックの表面エネルギーは、38 mN/m以下、36 mN/m以下、34 mN/m以下または32 mN/m以下であり得る。このような第1ブロックが含まれ、第2ブロックと前記のような表面エネルギーの差を見せるブロック共重合体は、優秀な自己組織化特性を表わすことができる。

10

【0087】

ブロック共重合体で第1ブロックと第2ブロックの密度の差の絶対値は0.25 g/cm³以上、0.3 g/cm³以上、0.35 g/cm³以上、0.4 g/cm³以上または0.45 g/cm³以上であり得る。前記密度の差の絶対値は0.9 g/cm³以上、0.8 g/cm³以下、0.7 g/cm³以下、0.65 g/cm³以下または0.6 g/cm³以下であり得る。このような範囲の密度差の絶対値を有する第1ブロックと第2ブロックが共有結合に連結された構造は、適切な非相溶性による相分離によって効果的な微細相分離(microphase separation)を誘導することができる。

【0088】

20

前記ブロック共重合体の各ブロックの密度は公知の浮力法を利用して測定することができる。例えば、エタノールのように空気中での質量と密度を知っている溶媒内でのブロック共重合体の質量を分析して密度を測定することができる。

【0089】

ブロック共重合体が前述した前記鎖を含む場合に前記鎖が含まれているブロックは他のブロックに比べて低い密度を有することができる。例えば、ブロック共重合体の第1ブロックが前記鎖を含むのであれば、第1ブロックは第2ブロックに比べて低い密度を有することができる。このような場合に第1ブロックの密度は、約0.9 g/cm³ ~ 1.5 g/cm³程度の範囲内にあり得る。前記第1ブロックの密度は、0.95 g/cm³以上であり得る。前記第1ブロックの密度は、1.4 g/cm³以下、1.3 g/cm³以下、1.2 g/cm³以下、1.1 g/cm³以下または1.05 g/cm³以下であり得る。このような第1ブロックが含まれ、第2ブロックと前記のような密度差を見せるブロック共重合体は、優秀な自己組織化特性を表わすことができる。前記言及された表面エネルギーと密度は、常温で測定した数値であり得る。

30

【0090】

ブロック共重合体は、体積分率が0.4 ~ 0.8の範囲内にあるブロックと、体積分率が0.2 ~ 0.6の範囲内にあるブロックを含むことができる。ブロック共重合体が前記鎖を含む場合、前記鎖を有するブロックの体積分率が0.4 ~ 0.8の範囲内にあり得る。例えば、前記鎖が第1ブロックに含まれる場合に第1ブロックの体積分率が0.4 ~ 0.8の範囲内であり、第2ブロックの体積分率が0.2 ~ 0.6の範囲内にあり得る。第1ブロックと第2ブロックの体積分率の合計は1であり得る。前記のような体積分率で各ブロックを含むブロック共重合体は優秀な自己組織化特性を表わすことができる。ブロック共重合体の各ブロックの体積分率は各ブロックの密度とGPC(Gel Permeation Chromatography)により測定される分子量に基づいて求めることができる。

40

【0091】

ブロック共重合体の数平均分子量(Mn(Number Average Molecular Weight))は、例えば、3,000 ~ 300,000の範囲内にあり得る。本明細書において用語数平均分子量は、GPC(Gel Permeation Chromatography)を使って測定した標準ポリスチレンに対する換算数値であり

50

、本明細書において用語分子量は特に規定しない限り、数平均分子量を意味する。分子量 (M_n) は他の例示においては、例えば、3000以上、5000以上、7000以上、9000以上、11000以上、13000以上または15000以上であり得る。分子量 (M_n) はさらに他の例示において25000以下、20000以下、18000以下、16000以下、14000以下、12000以下、10000以下、9000以下、8000以下、7000以下、6000以下、5000以下、4000以下、3000以下または2500以下程度であり得る。ブロック共重合体は、1.01~1.60の範囲内の分散度 (*polydispersity*, M_w/M_n) を有することができる。分散度は他の例示において約1.1以上、約1.2以上、約1.3以上または約1.4以上であり得る。

10

【0092】

このような範囲でブロック共重合体は適切な自己組織化特性を表わすことができる。ブロック共重合体の数平均分子量などは目的とする自己組織化構造などを勘案して調節され得る。

【0093】

ブロック共重合体が前記第1および第2ブロックを少なくとも含む場合に前記ブロック共重合体内で第1ブロック、例えば、前述した前記鎖を含むブロックの比率は10モル%~90モル%の範囲内にあり得る。

【0094】

本出願において、前記のようなブロック共重合体を製造する具体的な方法は、前述した各单位を形成できる単量体を使ってブロック共重合体の少なくとも一つのブロックを形成する段階を含む限り特に制限されない。

20

【0095】

例えば、ブロック共重合体は前記単量体を使ったLRP (*Living Radical Polymerization*) 方式で製造することができる。例えば、有機希土類金属複合体を重合開始剤に用いるか、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤に用いてアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩などの無機酸塩の存在下で合成する陰イオン重合、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤に用いて有機アルミニウム化合物の存在下で合成する陰イオン重合方法、重合制御剤として原子移動ラジカル重合剤を利用する原子移動ラジカル重合法 (ATRP)、重合制御剤として原子移動ラジカル重合剤を利用するものの電子を発生させる有機または無機還元剤下で重合を遂行するARGET (*Activators Regenerated by Electron Transfer*) 原子移動ラジカル重合法 (ATRP)、ICAR (*Initiators for continuous activator regeneration*) 原子移動ラジカル重合法 (ATRP)、無機還元剤可逆的付加-開裂連鎖移動剤を利用する可逆的付加-開裂連鎖移動による重合法 (RAFT) または有機テルリウム化合物を開始剤として利用する方法などがあり、このような方法のうち適切な方法が選択されて適用され得る。

30

【0096】

例えば、前記ブロック共重合体は、ラジカル開始剤およびリビングラジカル重合試薬の存在下で、前記ブロックを形成できる単量体を含む反応物をリビングラジカル重合法で重合することを含む方式で製造することができる。

40

【0097】

ブロック共重合体の製造時に前記単量体を使って形成するブロックと共に前記共重合体に含まれる他のブロックを形成する方式は特に制限されず、目的とするブロックの種類を考慮して適切な単量体を選択して前記他のブロックを形成することができる。

【0098】

ブロック共重合体の製造過程は、例えば前記過程を経て生成された重合生成物を非溶媒内で沈殿させる過程をさらに含むことができる。

【0099】

ラジカル開始剤の種類は特に制限されず、重合効率を考慮して適切に選択することがで

50

き、例えば、AIBN (azobisisobutyronitrile) または 2 , 2 ' - アゾビス - 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル (2 , 2 ' - azobis - (2 , 4 - dimethylvaleronitrile)) などのアゾ化合物や、BPO (benzoyl peroxide) または DTBP (di - t - butyl peroxide) などのような過酸化物系列を使うことができる。

【 0 1 0 0 】

リビングラジカル重合過程は、例えば、メチレンクロライド、1 , 2 - ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ベンゼン、トルエン、アセトン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドまたはジメチルアセトアミドなどのような溶媒内で遂行され得る。

10

【 0 1 0 1 】

非溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノールまたはイソプロパノールなどのようなアルコール、エチレングリコールなどのグリコール、n - ヘキサン、シクロヘキサン、n - ヘプタンまたはペトリウムエーテルなどのようなエーテル系列が使われ得るが、これに制限されるものではない。

【 0 1 0 2 】

本出願はまた前記ブロック共重合体を含む高分子膜に関するものである。前記膜は多様な用途に用いることができ、例えば、多様な電子または電子素子、前記パターンの形成工程または磁気保存記録媒体、フラッシュメモリーなどの記録媒体またはバイオセンサなどに使われ得る。

20

【 0 1 0 3 】

一つの例示において前記高分子膜で前記ブロック共重合体は、自己組織化を通じてスフィア (sphere)、シリンダー (cylinder)、ジャイロイド (gyroid) またはラメラ (lamellar) などを含む周期的構造を具現していることができる。

【 0 1 0 4 】

例えば、ブロック共重合体で第 1 または第 2 ブロックまたはそれと共有結合された他のブロックのセグメント内で他のセグメントがラメラ形態またはシリンダー形態などのような規則的な構造を形成していることもあり得る。

【 0 1 0 5 】

本出願の前記高分子膜は前述したインプレーン回折パターン、すなわち GISAXS 分析時に GISAXS 回折パターンで X 座標に垂直なピークを表わすことができる。追加的な例示で前記 GISAXS 回折パターンの X 座標で確認されるピークは、少なくとも 2 個以上であり得、複数のピークが存在する場合にそのピークの散乱ベクター (q 値) は正数比を有しながら確認され得る。

30

【 0 1 0 6 】

本出願はまた前記ブロック共重合体を使って高分子膜を形成する方法に関するものである。前記方法は前記ブロック共重合体を含む高分子膜を自己組織化された状態で基板上に形成することを含むことができる。例えば、前記方法は前記ブロック共重合体またはそれを適正な溶媒に希釈したコート液の層を塗布などによって基板上に形成し、必要であれば、前記層を熟成するか熱処理する過程を含むことができる。

40

【 0 1 0 7 】

前記熟成または熱処理は、例えば、ブロック共重合体の相転移温度またはガラス転移温度を基準として遂行され得、例えば、前記ガラス転移温度または相転移温度以上の温度で遂行され得る。このような熱処理が遂行される時間は特に制限されず、例えば、約 1 分 ~ 72 時間の範囲内で遂行され得るが、これは必要に応じて変更され得る。また、高分子薄膜の熱処理温度は、例えば、100 ~ 250 程度であり得るが、これは使われるブロック共重合体を考慮して変更され得る。

【 0 1 0 8 】

前記形成された層は、他の例示においては常温の非極性溶媒および / または極性溶媒内

50

で、約 1 分 ~ 7 2 時間の間溶媒熟成されることもある。

【 0 1 0 9 】

本出願はまたパターン形成方法に関するものである。前記方法は、例えば、基板および前記基板の表面に形成されており、自己組織化された前記ブロック共重合体を含む高分子膜を有する積層体で前記ブロック共重合体の第 1 または第 2 ブロックを選択的に除去する過程を含むことができる。前記方法は前記基板にパターンを形成する方法であり得る。例えば前記方法は、前記ブロック共重合体を含む高分子膜を基板に形成し、前記膜内に存在するブロック共重合体のいずれか一つまたはそれ以上のブロックを選択的に除去した後に基板を食刻することを含むことができる。このような方式で、例えば、ナノスケールの微細パターンの形成が可能である。また、高分子膜内のブロック共重合体の形態にしたがって前記方式を通じてナノロッドまたはナノホールなどのような多様な形態のパターンを形成することができる。必要であれば、パターン形成のために前記ブロック共重合体と他の共重合体あるいは単独重合体などを混合することができる。このような方式に適用される前記基板の種類は特に制限されず、必要に応じて選択され得、例えば、酸化ケイ素などが適用され得る。

10

【 0 1 1 0 】

例えば、前記方式は高いアスペクト比を表わす酸化ケイ素のナノスケールのパターンを形成することができる。例えば、酸化ケイ素上に前記高分子膜を形成し、前記高分子膜内のブロック共重合体が所定構造を形成している状態でブロック共重合体のいずれか一つのブロックを選択的に除去した後、酸化ケイ素を多様な方式、例えば、反応性イオン食刻等でエッチングしてナノロッドまたはナノホールのパターンなどを含む多様な形態を具現することができる。また、このような方法を通じてアスペクト比が大きなナノパターンの具現が可能であり得る。

20

【 0 1 1 1 】

例えば、前記パターンは、数十ナノメートルのスケールで具現され得、このようなパターンは、例えば、次世代情報電子用磁気記録媒体などを含む多様な用途に活用され得る。

【 0 1 1 2 】

例えば、前記方式によれば、約 3 nm ~ 40 nm の幅を有するナノ構造物、例えば、ナノ線が約 6 nm ~ 80 nm の間隔をおいて配置されているパターンを形成することができる。他の例示においては約 3 nm ~ 40 nm の幅、例えば直径を有するナノホールが約 6 nm ~ 80 nm の間隔を形成すれば配置されている構造の具現も可能である。

30

【 0 1 1 3 】

また、前記構造でナノ線やナノホールが大きいアスペクト比 (a s p e c t r a t i o) を有するようにすることができる。

【 0 1 1 4 】

前記方法でブロック共重合体のいずれか一つのブロックを選択的に除去する方式は特に制限されず、例えば、高分子膜に適正な電磁気波、例えば、紫外線などを照射して相対的にソフトなブロックを除去する方式を使うことができる。この場合、紫外線照射条件はブロック共重合体のブロックの種類によって決定され、例えば、約 254 nm 波長の紫外線を 1 分 ~ 60 分の間照射して遂行できる。

40

【 0 1 1 5 】

また、紫外線の照射に引き続き高分子膜を酸などで処理して紫外線によって分解されたセグメントをさらに除去する段階を遂行することもできる。

【 0 1 1 6 】

また、選択的にブロックが除去された高分子膜をマスクにして基板をエッチングする段階は特に制限されず、例えば、CF₄/Ar イオンなどを使った反応性イオン食刻段階を通じて遂行することができ、この過程に引き続き酸素プラズマ処理などによって高分子膜を基板から除去する段階をさらに遂行できる。

【 発明の効果 】

【 0 1 1 7 】

50

本出願は、ブロック共重合体およびその用途が提供され得る。本出願のブロック共重合体は、優秀な自己組織化特性ないしは相分離特性を有し、要求される多様な機能も自由に付与することができる。

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図1】実施例1の高分子膜に対するAFM結果である。

【発明を実施するための形態】

【0119】

以下、本出願に係る実施例および比較例を通じて本出願をより詳細に説明するか、本出願の範囲は下記提示された実施例によって制限されるものではない。

【0120】

実施例1.

【0121】

単量体の合成

下記の化学式Aの化合物(1, 2, 4, 5-テトラフルオロスチレン-3-ピバレート)は次の方式で合成した。ペンタフルオロスチレン(Pentafluorostyrene)(25g、129mmol)を400mLのtert-ブタノールとポタシウムヒドロキシド(potassium hydroxide)(37.5g、161mmol)の混合溶液に添加し、2時間の間反応(reflux reaction)させ、常温で冷却した後に水1200mLを添加し、反応に使われた残存ブタノールを揮発させた。付加物はジエチルエーテル(300mL)で3回抽出し、水溶液層は10重量%の塩酸溶液でpHが約3程度となるように酸性化させて目的物を沈殿させ、さらにジエチルエーテル(300mL)で3回抽出して有機層を採取した。有機層をmgSO₄で脱水し、溶媒を除去して組生成物(3-ヒドロキシ-1, 2, 4, 5-テトラフルオロスチレン)を収得した。組生成物(Crude product)をカラムクロマトグラフィーでヘキサンとDCM(dichloromethane)を移動床にして精製して無色液体状の3-ヒドロキシ-1, 2, 4, 5-テトラフルオロスチレン(11.4g)を収得した。前記に対するNMR分析結果は下記の通りである。

【0122】

<NMR分析結果>

¹H-NMR(DMSO-d): 11.7(s, 1H); 6.60(dd, 1H); 5.89(d, 1H); 5.62(d, 1H)

【0123】

3-ヒドロキシ-1, 2, 4, 5-テトラフルオロスチレン(4.0g、21mmol)をDCM(Dichloromethane)(200mL)に溶かして、ピバリン酸(23mmol)、DCC(N, N'-dicyclohexylcarbodiimide)(4.7g、23mmol)およびDMAP(p-dimethylaminopyridine)(1.g、8.4mmol)を順に添加した。24時間反応させ、フィルタリングして、副産物(urea side product)を除去して溶媒を除去した後にDCM/ヘキサン溶液を使ったカラムクロマトグラフィーで精製して透明な液相の目的化合物(下記の化学式A)(1, 2, 4, 5-テトラフルオロスチレン-3-ピバレート)を収得した。(5.1g、19mmol、88%)前記に対するNMR分析結果は下記の通りである。

【0124】

<NMR分析結果>

¹H-NMR(CDCl₃): 6.64(dd, 1H); 6.07(d, 1H); 5.68(d, 1H); 1.38(s, 9H)。

【0125】

10

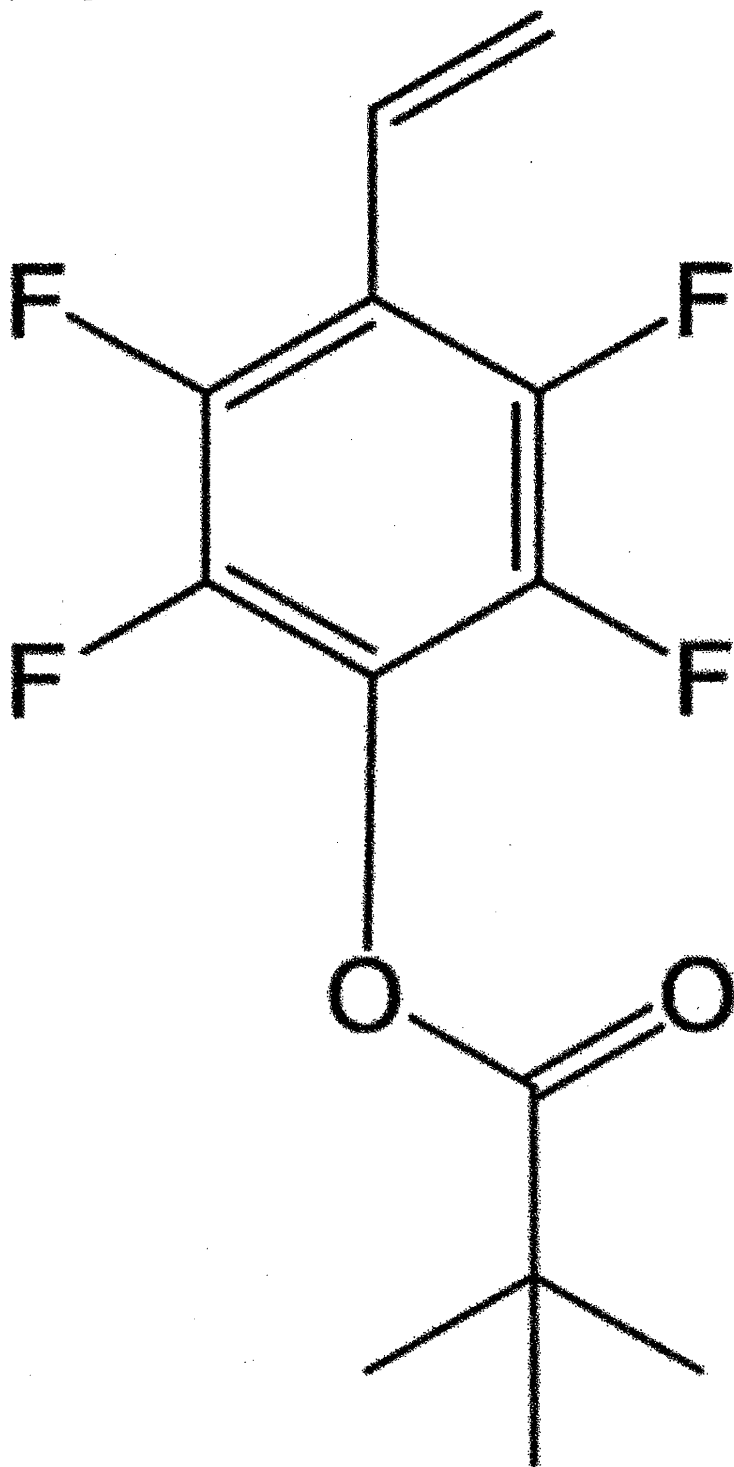
20

30

40

【化 10】

[化学式A]



【0126】

ブロック共重合体の合成

合成された単量体を利用してブロック共重合体を重合するために重合開始剤としてAIBN (Azobisisobutyronitrile) を使用し、RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 試薬 (2-cyano-2-propyl dodecyl trithio carbonate) および前記化学式Aの化合物をアニソール (anisole) に3

10

20

30

40

50

0 : 2 : 0 . 2 の重量比率（化学式 A : R A F T 試薬 : A I B N ）で溶解させる（固形分濃度 : 3 0 重量 % ）。前記を窒素雰囲気下 7 0 ℃ で 4 時間の間反応させてマクロ開始剤（数平均分子量 : 6 8 0 0 、分子量分布 : 1 . 1 6 ）を合成し、このように合成されたマクロ開始剤、ペンタフルオロスチレンおよび A I B N を 1 : 4 9 0 : 1 0 : 0 . 5 （マクロ開始剤 : ペンタフルオロスチレン : 化学式 A の化合物 : A I B N ）の重量比率でアニソール（anisole）に溶解（濃度 : 7 0 重量 % ）させ、窒素雰囲気下の 7 0 ℃ で 5 時間の間反応させてブロック共重合体を製造した。製造されたブロック共重合体の数平均分子量と分子量分布はそれぞれ 1 3 8 0 0 および 1 . 1 5 であった。

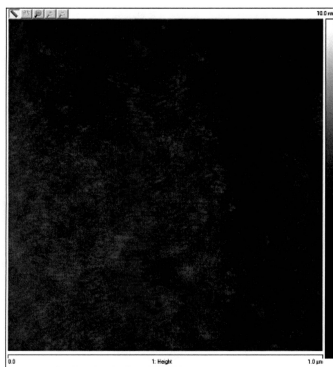
【 0 1 2 7 】

試験例 1 .

10

実施例 1 で合成されたブロック共重合体を使って自己組織化された高分子膜を形成し、その結果を確認した。ブロック共重合体は溶媒に 0 . 7 重量 % の濃度に溶解させ、シリコンウェハの上に 3 0 0 0 r p m の速度で約 6 0 秒の間スピンコートして高分子薄膜を製造した。これを 1 6 0 ℃ で 1 時間の間熱熱成（thermal annealing）の過程を通じて微細相分離を誘導し、その結果を下記の図 1 に記載した。

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジュン・クン・キム
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 セ・ジン・ク
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ノ・ジン・パク
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ジェ・クォン・イ
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ウン・ヨン・チェ
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 スン・ス・ユン
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ヒュン・ジュ・リュ
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 楠 祐一郎

- (56)参考文献 特開2 0 1 4 - 1 6 2 0 5 4 (J P , A)
特開2 0 1 4 - 0 1 2 8 0 7 (J P , A)
特開2 0 1 4 - 1 0 2 5 0 3 (J P , A)
特開平0 6 - 0 6 5 3 3 3 (J P , A)
特開2 0 0 7 - 2 4 6 6 0 0 (J P , A)
Frank S.Bates, Glenn H.Fredrickson , BLOCK COPOLYMER THERMODYNAMICS:Theory and Experiment , Annu.Rev.Phys.Chem , 1 9 9 0 年 , 41 , 525-557
G.R.ストローブル著/深尾浩次, 宮本嘉久, 宮地英紀, 林久夫共訳, 高分子の物理 , 1 9 9 8 年 , 128-131
Sachin Borkar et.al , New Highly Fluorinated Styrene-Based Materials with Low Surface Energy Prepared by ATRP , Macromolecules , 2 0 0 4 年 , 37 , 788-794
Jens Hog Truelsen et.al , Synthesis by ATRP of triblock copolymers with densely grafted styrenic end blocks from a polyisobutylene macroinitiator , Macromol.Rapid Commun. , 2 0 0 0 年 , 21 , 98-102
Christopher M.Bates et.al , Polymeric Cross-Linked Surface Treatments for Controlling Block Copolymer Orientation in Thin Films , Langmuir , 2 0 1 1 年 , 27(5) , 2000-2006

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 F 2 9 7 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)