

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-534061
(P2024-534061A)

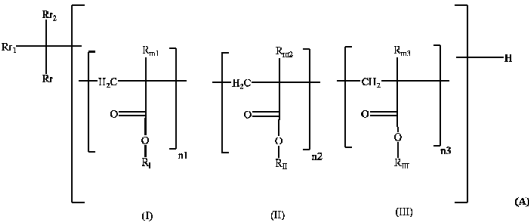
(43)公表日 令和6年9月18日(2024.9.18)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード (参考)	
C 0 8 F 220/12 (2006.01)		C 0 8 F 220/12	4 J 0 0 2	
C 0 8 L 33/14 (2006.01)		C 0 8 L 33/14	4 J 1 0 0	
C 0 8 K 5/19 (2006.01)		C 0 8 K 5/19	5 F 1 4 6	
C 0 8 K 5/3415(2006.01)		C 0 8 K 5/3415		
H 0 1 L 21/027(2006.01)		H 0 1 L 21/30 5 0 2 D		
		審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全72頁)		
(21)出願番号	特願2024-509372(P2024-509372)	(71)出願人	591032596	
(86)(22)出願日	令和4年8月16日(2022.8.16)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミット	
(85)翻訳文提出日	令和6年3月21日(2024.3.21)		ベシュレンクテル ハフツング	
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/072817		Merck Patent Gesell	
(87)国際公開番号	WO2023/021016		schaft mit beschrä	
(87)国際公開日	令和5年2月23日(2023.2.23)		nkter Haftung	
(31)優先権主張番号	63/234,301		ドイツ連邦共和国 デー-6 4 2 9 3 ダ	
(32)優先日	令和3年8月18日(2021.8.18)		ルムシュタット フランクフルター シュ	
(33)優先権主張国・地域又は機関			トラーセ 2 5 0	
	米国(US)		Frankfurter Str. 2 5	
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA	(74)代理人	100069556	
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(		弁理士 江崎 光史	
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A		最終頁に続く	
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR			
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,			
	最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 新規親水性ピン止めM A Tの開発

(57)【要約】

本発明は、構造（Ⅰ）のアルキル含有繰返し単位、構造（ⅠⅠ）のトリアルキルシリルオキシ含有繰返し単位、構造（ⅠⅠⅠ）の少なくとも一つのタイプの架橋性繰返し単位を含む、構造（Ⅰ）の繰返し単位及び構造（ⅠⅠ）の少なくとも一つの他のタイプの繰返し単位を含むランダムコポリマー、及びこのランダムコポリマーを含む組成物、及び構造（Ⅰ）の繰返し単位と、アルキル２－メチレンアルカノエートまたはアルキルメタクリレートから誘導される少なくとも一種の他の繰返し単位とを有するランダムコポリマーを含み、かつ熱酸発生剤、光酸発生剤、熱ラジカル発生剤、または光ラジカル発生剤を含まない他の組成物であって、前記アルキルオキシ部分は、トリアルキルシリルオキシ、オキシラン類、トリアルキルオキシシリル、及びアントラセン類から選択される架橋性官能基で置換されている、前記他の組成物、及び誘導自己集合プロセッシングに使用するための親水性M A Tコーティングをこれらの組成物から生成する方法に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構造 (A) のランダムコポリマーであって、

構造 (I) のアルキル含有繰り返し単位、但し、 R_I は C 1 ～ C 8 アルキルであり、 R_{m1} は H または C 1 ～ C 4 アルキルであり、及び n_1 は繰り返し単位の全数である；

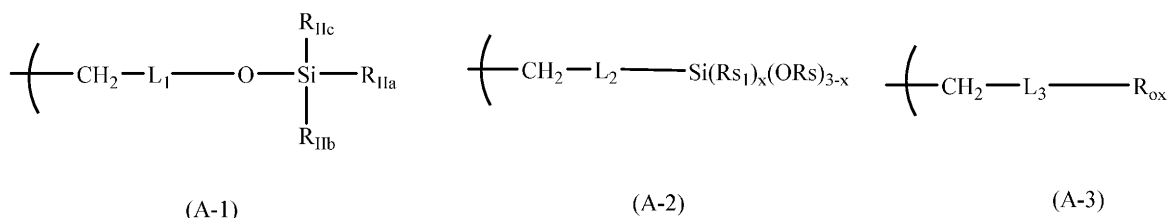
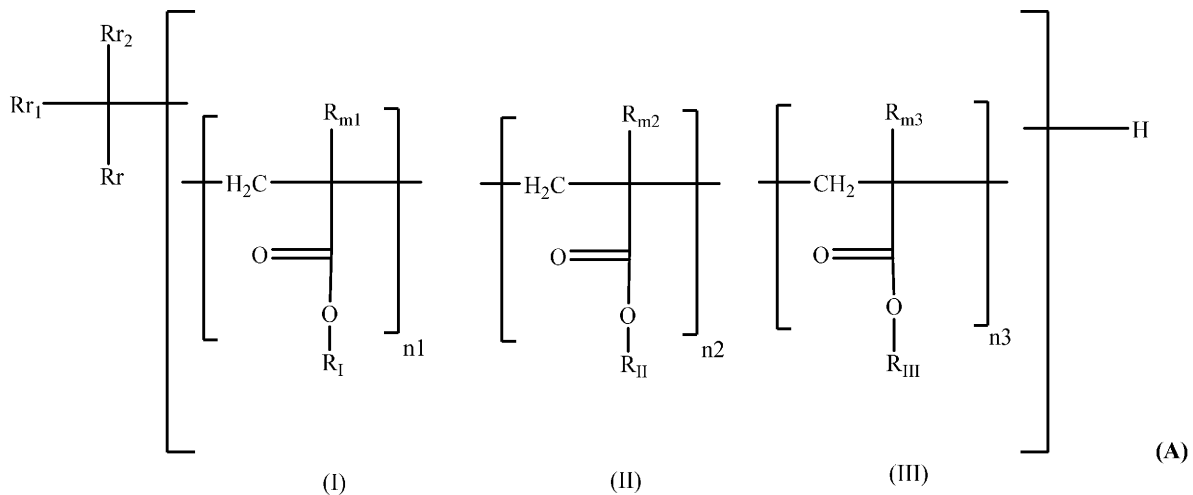
構造 (II) のトリアルキルシリルオキシ含有繰り返し単位、但し、 R_{II} は構造 (A-1) の部分であり、 R_{m2} は H または C 1 ～ C 4 アルキルであり、 L_1 は直接原子価結合または C 1 ～ C 8 アルキレン部分のいずれかであり、 R_{IIa} 、 R_{IIb} 及び R_{IIc} は独立して C 1 ～ C 4 アルキルから選択され、そして n_2 は繰り返し単位の全数である；

構造 (III) の少なくとも一つのタイプの架橋性繰り返し単位（この場合、 R_{III} は構造 (A-2) または (A-3) の部分である）、または構造 (III) の二つの異なるタイプの繰り返し単位（この場合、 R_{III} は、構造 (A-2) の部分または構造 (A-3) の部分のいずれかである）、但し、 R_{s1} は C 1 ～ C 4 アルキルであり、 R_s は C 1 ～ C 4 アルキルであり、 x は 0、1 または 2 であり、そして L_2 及び L_3 は、独立して、直接原子価結合または C 1 ～ C 10 アルキレン部分のいずれかであり、そして R_{ox} はオキシランを含む脂肪族部分であり、そして n_3 は繰り返し単位の全数である；

構造 (A) に示される二つの末端基、そのうちの一方は H であり、他方は、 R_r 、 R_{r1} 及び R_{r2} で置換されたメチル部分であり、但し、 R_{r1} 、 R_{r2} は独立して C 1 ～ C 8 アルキルから選択され、そして R_r はシアノ部分 ($-CN$) またはカルボニルアルキル部分 ($-C(=O)-R_i$) であり、ここで R_i は C 1 ～ C 8 アルキルまたはアリール部分である；

を含む、前記ランダムコポリマー。

【化 1】



【請求項 2】

前記繰り返し単位が、構造 (I)、(II) 及び (III) の繰り返し単位から本質的になり、但し、構造 (III) の繰り返し単位は、構造 (III) の単一のタイプの架橋性繰り返し単位であり、及び R_{III} は、構造 (A-2) または構造 (A-3) の部分である、請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 3】

前記繰り返し単位が、構造 (I)、(II) 及び (III) の繰り返し単位から本質的

になり、但し、構造 (I I I) の繰返し単位は構造 (I I I) の二つの異なるタイプの繰返し単位であり、ここで R_{III} は、構造 (A-2) または構造 (A-3) の部分である、請求項 1 または 2 に記載のコポリマー。

【請求項 4】

前記繰返し単位が、構造 (I)、(I I) 及び (I I I) の繰返し単位からなり、但し、構造 (I I I) の繰返し単位は、構造 (I I I) の単一のタイプの架橋性繰返し単位であり、及び R_{III} は、構造 (A-2) または構造 (A-3) の部分である、請求項 1～3 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 5】

前記繰返し単位が、構造 (I)、(I I) 及び (I I I) の繰返し単位からなり、但し、構造 (I I I) の繰返し単位は、構造 (I I I) の二つの異なるタイプの繰返し単位であり、ここで、 R_{III} は構造 (A-2) または構造 (A-3) の部分である、請求項 1 または 3 に記載のコポリマー。

10

【請求項 6】

R_{III} が構造 (A-2) を有する、請求項 1～5 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 7】

R_{III} が構造 (A-2) を有し、及び x が 1 である、請求項 1～6 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 8】

R_{III} が構造 (A-2) を有し、及び x が 2 である、請求項 1～6 のいずれか一つに記載のコポリマー。

20

【請求項 9】

R_{III} が構造 (A-2) を有し、及び x が 0 である、請求項 1～6 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 10】

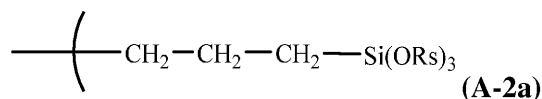
R_{III} が構造 (A-2) を有し、ここで L_2 は C 2～C 4 アルキレン部分である、請求項 1～9 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 11】

R_{III} が構造 (A-2 a) を有する、請求項 1～10 のいずれか一つに記載のコポリマー。

30

【化 2】



【請求項 12】

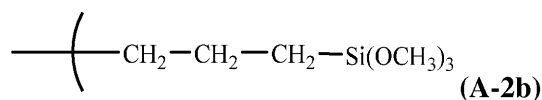
R_s が C 1～C 4 アルキルである、請求項 1～11 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 13】

R_{III} が構造 (A-2 b) を有する、請求項 1～12 のいずれか一つに記載のコポリマー。

40

【化 3】



【請求項 14】

R_{III} が構造 (A-3) を有する、請求項 1～13 のいずれか一つに記載のコポリマー。

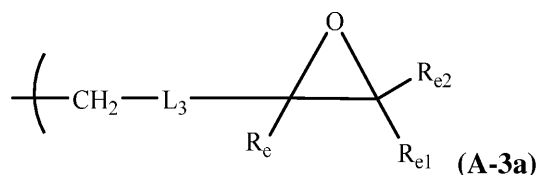
【請求項 15】

R_{III} が構造 (A-3 a) を有し、但し、 R_e 、 R_{e1} 及び R_{e2} は個別に H または C

50

1～C 8 アルキルから選択され、更に R_{e2} と R_e または R_{e1} のいずれかが C 1～C 4 アルキル基である場合は、 R_{e2} と R_e は、または R_{e2} と R_{e1} は、C 1～C 4 アルキレンを介して結合して環状リングを形成してもよい、請求項 1～14 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化 4】



10

【請求項 16】

R_e が C 1～C 8 アルキル部分であり、及び R_{e1} 及び R_{e2} が H である、請求項 15 に記載のコポリマー。

【請求項 17】

R_e 及び R_{e1} が C 1～C 8 アルキル部分であり、及び R_{e2} が H である、請求項 15 に記載のコポリマー。

【請求項 18】

R_e 、 R_{e1} 及び R_{e2} が個別に C 1～C 8 アルキル部分である、請求項 15 に記載のコポリマー。

【請求項 19】

R_e が H であり、 R_{e1} 及び R_{e2} が個別に C 1～C 8 アルキル部分である、請求項 15 に記載のコポリマー。

20

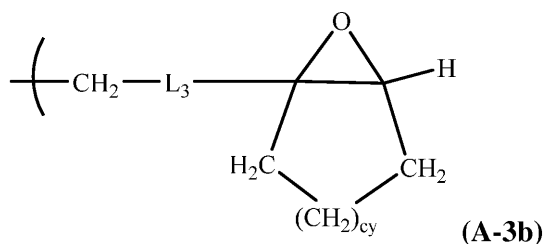
【請求項 20】

R_e が H であり、 R_{e1} が C 1～C 8 アルキル部分であり、及び R_{e2} が H である、請求項 15 に記載のコポリマー。

【請求項 21】

構造 (A-3) が構造 (A-3b) を有し、ここで c_y は 1～3 の範囲の整数である、請求項 1～15 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化 5】

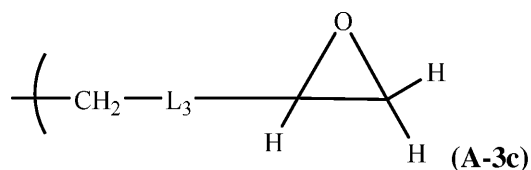


30

【請求項 22】

R_{III} が構造 (A-3c) を有する、請求項 1～15 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化 6】



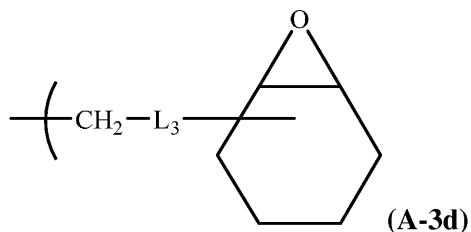
40

【請求項 23】

R_{III} が構造 (A-3d) を有する、請求項 1～14 のいずれか一つに記載のコポリマー。

50

【化 7】

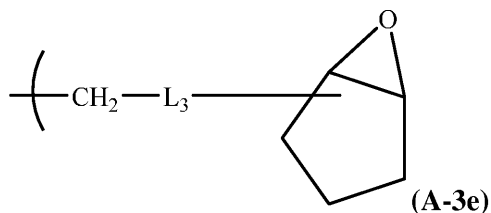


【請求項 2 4】

R₁₁₁が構造 (A-3 e) を有する、請求項 1 ～ 1 4 のいずれか一つに記載のコポリマー。

10

【化 8】



【請求項 2 5】

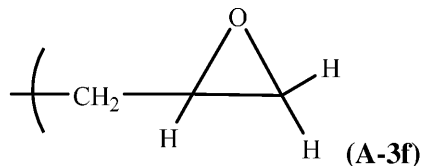
L₃が直接原子価結合または C 1 ～ C 2 アルキレン部分である、請求項 1 ～ 2 4 のいずれか一つに記載のコポリマー。

20

【請求項 2 6】

R₁₁₁が構造 (A-3 f) を有する、請求項 1 ～ 1 5 及び 2 2 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化 9】

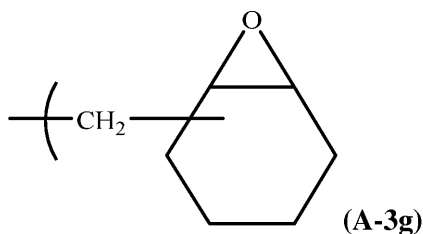


30

【請求項 2 7】

R₁₁₁が構造 (A-3 g) を有する、請求項 1 ～ 1 4 及び 2 3 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化 1 0】

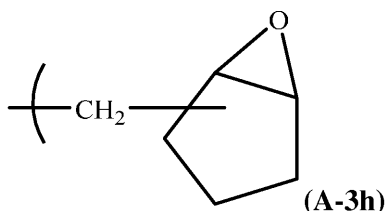


40

【請求項 2 8】

R₁₁₁が構造 (A-3 h) を有する、請求項 1 ～ 1 4 及び 2 4 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化 1 1】



【請求項 2 9】

R_{IIa}、R_{IIb} 及び R_{IIc} が同じ C 1 ～ C 4 アルキルから選択される、請求項 1 ～ 2 8 のいずれか一つに記載のコポリマー。

10

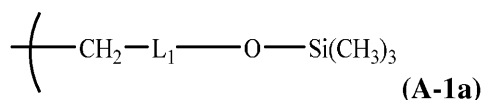
【請求項 3 0】

L₁ が C 1 ～ C 3 アルキレン部分である、請求項 1 ～ 2 9 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 3 1】

R_{II} が構造 (A-1 a) を有する、請求項 1 ～ 3 0 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化 1 2】

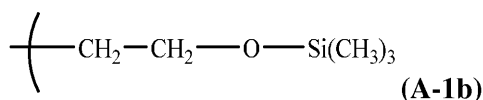


20

【請求項 3 2】

R_{II} が構造 (A-1 b) を有する、請求項 1 ～ 3 0 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化 1 3】



【請求項 3 3】

R_I が C 1 ～ C 4 アルキルである、請求項 1 ～ 3 2 のいずれか一つに記載のコポリマー。

30

【請求項 3 4】

R_I が C 1 ～ C 3 アルキルである、請求項 1 ～ 3 3 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 3 5】

R_I がメチルまたはエチルである、請求項 1 ～ 3 4 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 3 6】

R_I がメチルである、請求項 1 ～ 3 5 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 3 7】

R_{m1} が H である、請求項 1 ～ 3 6 のいずれか一つに記載のコポリマー。

40

【請求項 3 8】

R_{m1} が C 1 ～ C 4 アルキルである、請求項 1 ～ 3 6 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 3 9】

R_{m1} がメチルである、請求項 1 ～ 3 5 及び 3 8 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 4 0】

R_{m2} が C 1 ～ C 4 アルキルである、請求項 1 ～ 3 9 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 4 1】

R_{m2} がメチルである、請求項 1 ～ 4 0 のいずれか一つに記載のコポリマー。

50

【請求項 4 2】

R_{m2} が H である、請求項 1 ～ 3 9 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 4 3】

R_{m3} が C 1 ～ C 4 アルキルである、請求項 1 ～ 4 1 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 4 4】

R_{m3} がメチルである、請求項 1 ～ 4 3 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 4 5】

R_{m3} が H である、請求項 1 ～ 4 2 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 4 6】

R_{m1} 、 R_{m2} 及び R_{m3} がメチルである、請求項 1 ～ 3 6、3 8 ～ 4 1、4 3 ～ 4 4 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 4 7】

R_r がシアノ部分である、請求項 1 ～ 4 6 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 4 8】

R_r がカルボキシアルキル部分である、請求項 1 ～ 4 6 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 4 9】

R_i が C 1 ～ C 8 アルキルである、請求項 1 ～ 4 6 及び 4 8 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 5 0】

R_i がアリールである、請求項 1 ～ 4 6 及び 4 8 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 5 1】

R_{r1} 及び R_{r2} が独立して C 1 ～ C 4 アルキルである、請求項 1 ～ 5 0 のいずれか一つに記載のコポリマー。

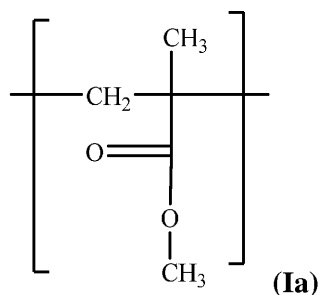
【請求項 5 2】

R_{r1} 及び R_{r2} がメチルである、請求項 1 ～ 5 1 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 5 3】

構造 (I) の繰り返し単位が構造 (I a) を有する、請求項 1 ～ 5 2 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化 1 4】



【請求項 5 4】

構造 (II) の繰り返し単位が構造 (II a) を有する、請求項 1 ～ 5 3 のいずれか一つに記載のコポリマー。

10

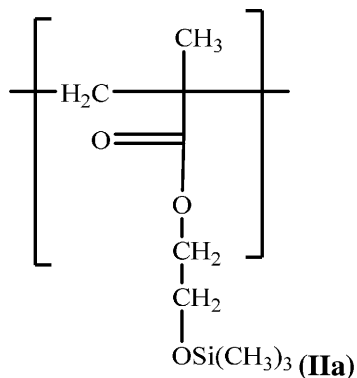
20

30

40

50

【化 1 5】

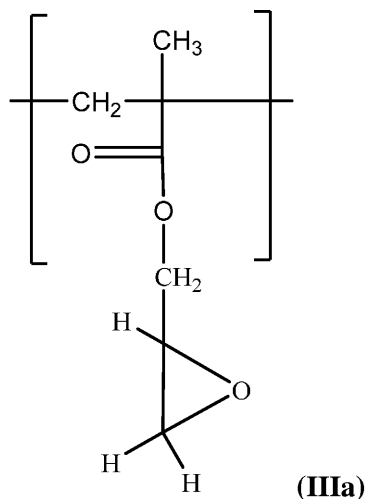


10

【請求項 5 5】

構造 (I I I) の繰り返し単位が構造 (I I I a) を有する、請求項 1 ～ 5 4 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化 1 6】



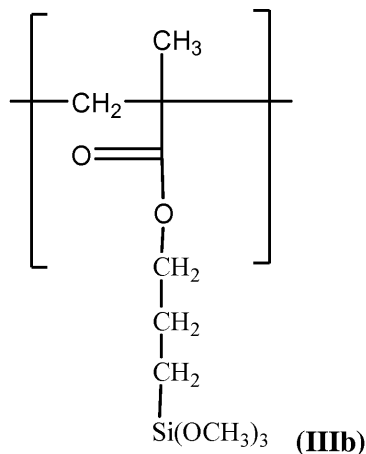
20

30

【請求項 5 6】

構造 (I I I) の全ての繰り返し単位が構造 (I I I b) を有する、請求項 1 ～ 5 4 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化 1 7】



40

【請求項 5 7】

構造 (I I I) の繰り返し単位が、構造 (I I I a) 及び (I I I b) を有するものの混合物である、請求項 1 ～ 5 3 のいずれか一つに記載のコポリマー。

50

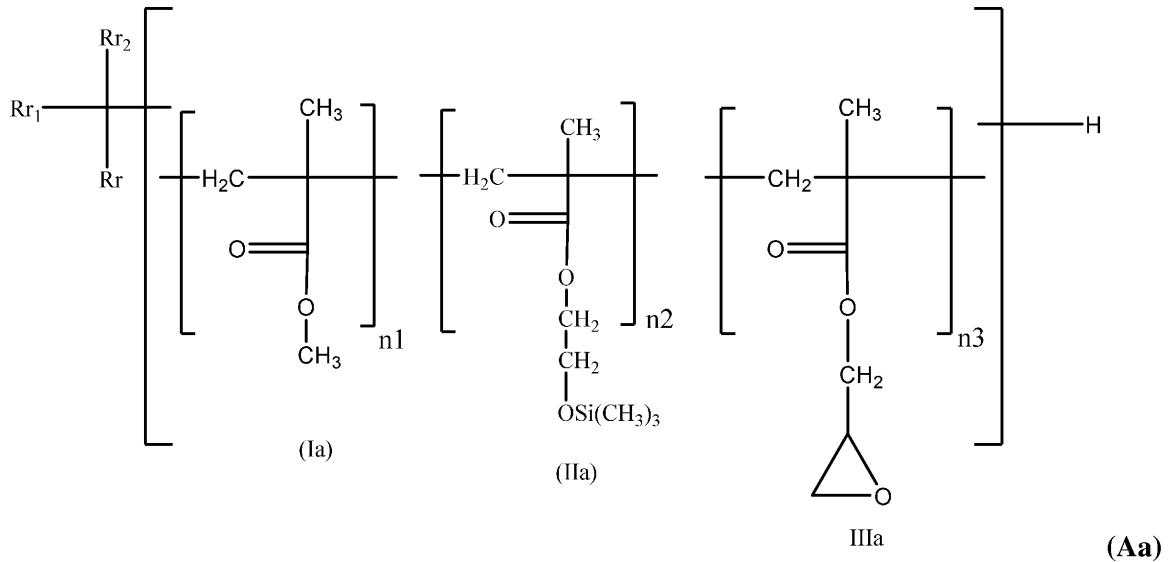
【請求項 58】

構造 (I)、(II) 及び (III) の繰り返し単位の全モル数を基準にして、構造 (I) の繰り返し単位のモル%が約 65 モル%から約 90 モル%までの範囲であり、構造 (II) の繰り返し単位のモル%が約 5 モル%から約 22 モル%までの範囲であり、及び R_{III}として構造 (A-2) または (A-3) の部分のいずれかを有する構造 (III) の繰り返し単位が、合計で、約 5 モル%から約 22 モル%までの範囲であり、更に構造 (I)、(II) 及び (III) の繰り返し単位のモル%の合計は 100 モル%に等しい、請求項 1～56 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 59】

前記コポリマーが構造 (Aa) を有する、請求項 1～54 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化 18】



【請求項 60】

構造 (Ia)、(IIa) 及び (IIIa) の繰り返し単位の全モル数を基準にして、構造 (Ia) の繰り返し単位のモル%が約 65 モル%から約 90 モル%までの範囲であり、構造 (IIa) の繰り返し単位のモル%が約 5 モル%から約 22 モル%までの範囲であり、及び構造 (IIIa) の繰り返し単位が約 5 モル%から約 22 モル%までの範囲であり、更に、構造 (Ia)、(IIa) 及び (IIIa) の繰り返し単位のモル%の合計は 100 モル%に等しい、請求項 59 に記載のコポリマー。

【請求項 61】

前記コポリマーが構造 (Ab) を有する、請求項 1～53 及び 55 のいずれか一つに記載のコポリマー。

10

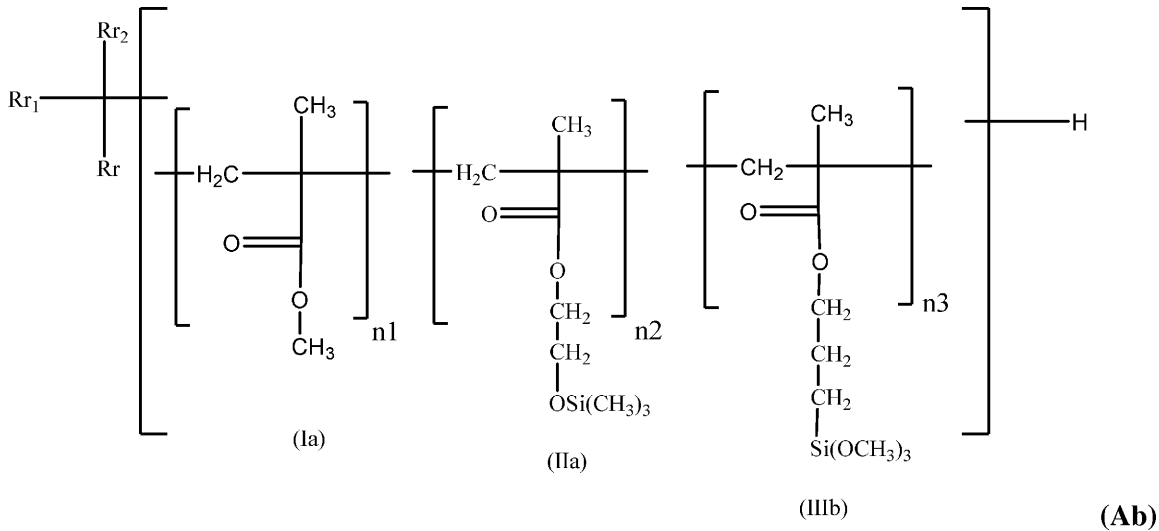
20

30

40

50

【化 19】



10

【請求項 62】

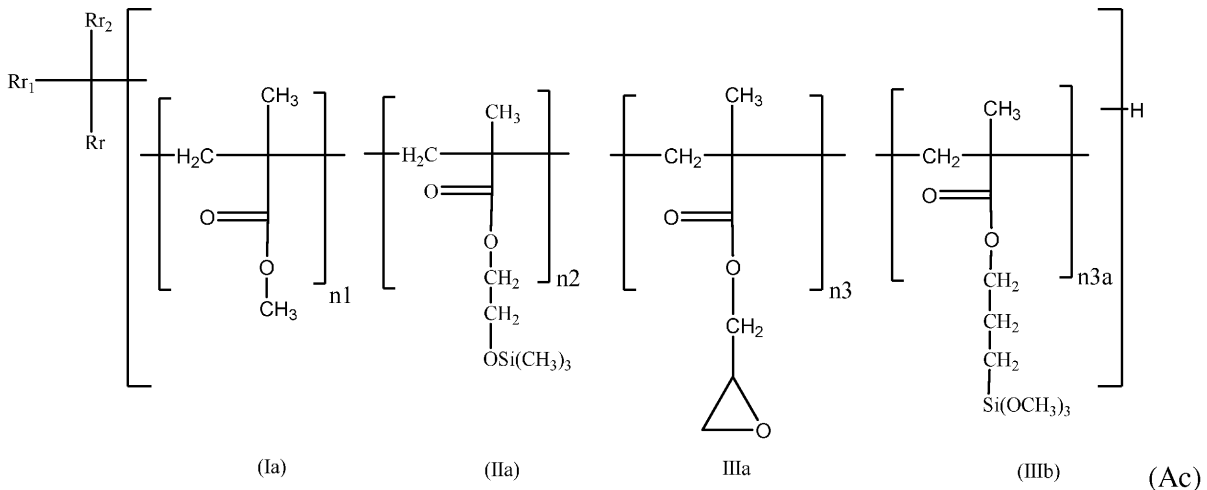
構造 (I a)、(II a) 及び (III b) の繰り返し単位の全モル数を基準にして、構造 (I a) の繰り返し単位のモル%が約 65 モル%から約 90 モル%までの範囲であり、構造 (II a) の繰り返し単位のモル%が約 5 モル%から約 22 モル%までの範囲であり、及び構造 (III b) の繰り返し単位が約 5 モル%から約 22 モル%までの範囲であり、更に、構造 (I a)、(II a) 及び (III b) の繰り返し単位のモル%の合計が 100 モル%に等しい、請求項 61 に記載のコポリマー。

20

【請求項 63】

前記コポリマーが構造 (Ac) を有し、但し、n1、n2 及び n3 a は、それぞれ、構造 (I a)、(II a)、(III a) 及び (III b) の各繰り返し単位の数を示す、請求項 1～54 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【化 20】



30

40

【請求項 64】

構造 (I a)、(II a)、(III a) 及び (III b) の繰り返し単位の全モル数を基準にして、構造 (I a) の繰り返し単位のモル%が約 65 モル%から約 90 モル%までの範囲であり、構造 (II a) の繰り返し単位のモル%が約 5 モル%から約 10 モル%までの範囲であり、構造 (III a) 及び (III b) の繰り返し単位の全数が約 5 モル%から約 22 モル%までの範囲であり、更に、構造 (I a)、(II a)、(III a)、(III b) の繰り返し単位のモル%の合計は 100 モル%に等しい、請求項 63 に記載のコポリマー。

50

【請求項 65】

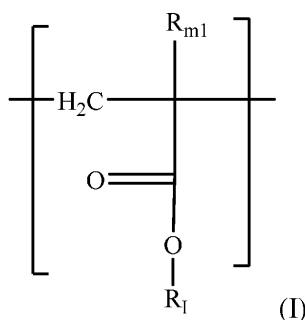
前記コポリマーが、約 15,000 から約 50,000 までの範囲の Mw を有する、請求項 1～64 のいずれか一つに記載のコポリマー。

【請求項 66】

・ランダムポリマーであって、
 ・構造 (I) のアルキル含有繰り返し単位、但し、 R_I は C1～C8 アルキルであり、 R_{m1} は H または C1～C4 アルキルである；
 ・アルキル 2-メチレンアルカノエート（アルキル-O-C(=O)-C(アルキル)=CH₂）またはアルキルメタクリレート（アルキル-O-C(=O)-CH=CH₂）から誘導される、架橋するのに酸触媒を必要としない少なくとも一つのタイプの架橋可能な繰り返し単位、但し、前記アルキルオキシ部分は、トリアルキルシリルオキシ、オキシラン類、トリアルキルオキシシリル及びアントラセン類からなる群から選択される架橋可能な部分で置換されている；
 を含むランダムコポリマー、及び
 ・スピんキャスト溶剤、
 を含み、
 ・熱酸発生剤、光酸発生剤、熱ラジカル発生剤または光ラジカル発生剤は含まない、組成物。

10

【化 21】



20

【請求項 67】

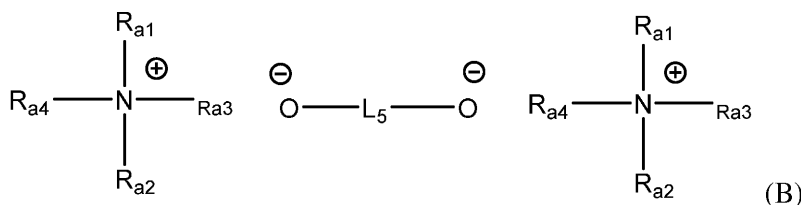
請求項 1～65 のいずれか一つに記載のコポリマー、及びスピんキャスト用有機溶剤を含む、組成物。

30

【請求項 68】

構造 (B) の単一の架橋剤、または構造 (B) の少なくとも二つの異なる架橋剤の混合物を更に含み、但し、 L_5 は、少なくとも 4 個の炭素原子の長さを有する C4～C8 アルキレンであり、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a4} は独立して C4～C8 アルキルから選択される、請求項 67 に記載の組成物。

【化 22】



40

【請求項 69】

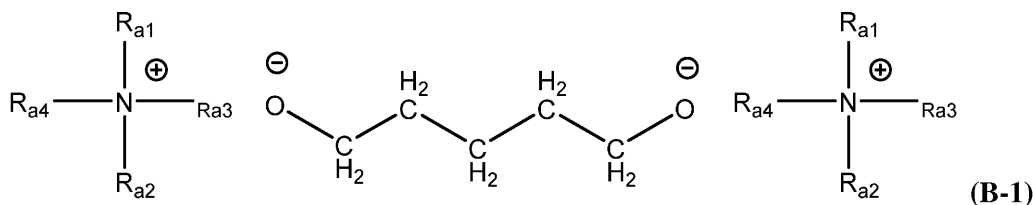
L_5 が C4～C6 アルキレンである、請求項 68 に記載の組成物。

【請求項 70】

前記架橋剤が構造 (B-1) を有する、請求項 68 または 69 に記載の組成物。

50

【化 2 3】



【請求項 7 1】

R_{a1}、R_{a2}、R_{a3} 及び R_{a4} が C 3 ～ C 6 アルキルである、請求項 6 8 ～ 7 0 のいずれか一つに記載の組成物。

10

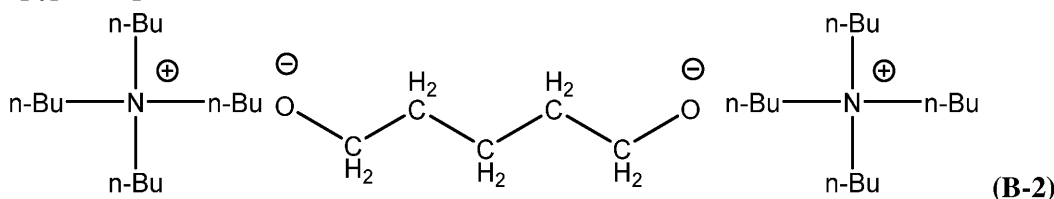
【請求項 7 2】

R_{a1}、R_{a2}、R_{a3} 及び R_{a4} が n-ブチルである、請求項 6 8 ～ 7 1 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 7 3】

前記架橋剤が構造 (B-2) を有する、請求項 6 8 ～ 7 2 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 2 4】



20

【請求項 7 4】

前記架橋剤が構造 (B) の単一の架橋剤である、請求項 6 8 ～ 7 3 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 7 5】

前記架橋剤が、構造 (B) の少なくとも二つの異なる架橋剤の混合物である、請求項 6 8 ～ 7 3 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 7 6】

約 0.2 重量% から約 2.0 重量% までの前記コポリマー、及び約 98.0 重量% から約 99.8 重量% までの前記スピнкаスト用有機溶剤を含み、ここでこれらの重量% 範囲の合計は 100 重量% 以下である、請求項 6 8 に記載の組成物。

30

【請求項 7 7】

約 0.2 重量% から約 2.0 重量% までの前記コポリマー、約 0.02 重量% から約 0.04 重量% までの前記架橋剤、及び約 98.0 重量% から約 99.8 重量% までの前記スピнкаスト用有機溶剤を含み、ここでこれらの重量% 範囲の合計は 100 重量% に等しい、請求項 6 8 ～ 7 6 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 7 8】

- ・ 構造 (C) を有するランダムコポリマーであって、
- ・ 構造 (I) のアルキル含有繰り返し単位、但し、R_I は C 1 ～ C 8 アルキルであり、R_{m1} は H または C 1 ～ C 4 アルキルであり、n₁ は繰り返し単位の全数である；
- ・ 構造 (IV) のアントラセン含有繰り返し単位、但し、R_{m4} は H または C 1 ～ C 4 アルキルであり、L₄ は C 1 ～ C 8 アルキレンであり、及び n₄ は繰り返し単位の全数である；
- ・ 構造 (C) に示される二つの末端基、そのうちの一方は H であり、他方は R_r、R_{r1} 及び R_{r2} で置換されたメチル部分であり、但し、R_{r1} 及び R_{r2} は独立して C 1 ～ C 8 アルキルから選択され、そして R_r はシアノ部分 (—CN) またはカルボニルアルキル部分 (—C(=O)—R_i) であり、ここで R_i は C 1 ～ C 8 アルキルまたはアリール部分である；

40

50

を含む、前記ランダムコポリマー；

・構造（M-1）の少なくとも一種の架橋剤、または構造（M-1）の少なくとも二つの異なる架橋剤の混合物、但し、

・・Lは、C1～C8線状アルキレン、C2～C8分岐状アルキレン、C6～C20アルキレンーオキシアルキレン連結基、C6～C20アルキレンーオキシアルキレンーオキシアルキレン連結基、構造（M-1a）を有するアリール連結基、及び構造（M-1b）を有するビスアリール連結基から選択される連結基であり、但し、構造（M-1a）及び（M-1b）において、

【化25】



10

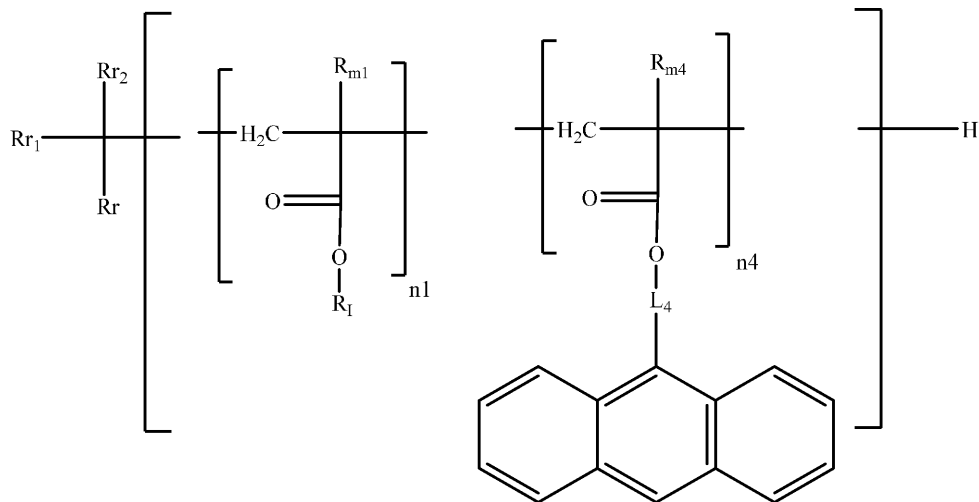
は、これらの連結基の結合点を示し、 R_{bm} 、 R_{bm1} 及び R_{bm2} は、独立して、H及びC1～C8アルキルから選択され、Xは、直接原子価結合であるか、またはスルホン（ $-S(=O)_2-$ ）、スルホキド（ $-S(=O)-$ ）、カルボニル（ $-C(=O)-$ ）、カーボネート（ $-O-C(=O)-O-$ ）、オキシカルボニル（ $-O-C(=O)-$ ）、カルボニルオキシ（ $-C(=O)-O-$ ）、C1～C8線状アルキレンスペーサ、C2～C8分岐状アルキレン、C5～C8環状アルキレン、オキシ（ $-O-$ ）、及びスルフィド（ $-S-$ ）からなる群から選択される連結基である；及び

・スピнкаスト用有機溶剤；

を含む、組成物。

20

【化26】

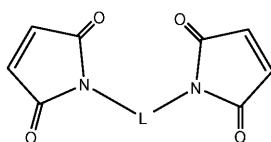


30

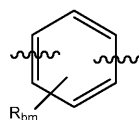
(I)

(IV)

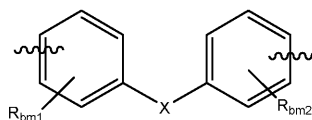
(C)



(M-1)



(M-1a)



(M-1b)

40

【請求項79】

構造（C）の前記コポリマーが、構造（I）及び（IV）の繰り返し単位から本質的になる、請求項78に記載の組成物。

【請求項80】

構造（C）の前記コポリマーが、構造（I）及び（IV）の繰り返し単位からなる、請求項78または79に記載の組成物。

【請求項81】

構造（I）の繰り返し単位において、 R_1 がC1～C4アルキルである、請求項78～80のいずれか一つに記載の組成物。

50

【請求項 82】

構造（Ⅰ）の繰り返し単位において、 R_I がC1～C3アルキルである、請求項78～81のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 83】

構造（Ⅰ）の繰り返し単位において、 R_I がメチルまたはエチルである、請求項78～82のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 84】

構造（Ⅰ）の繰り返し単位において、 R_I がメチルである、請求項78～83のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 85】

構造（Ⅴ）の繰り返し単位において、 L_4 がC1～C4アルキレンである、請求項78～84のいずれか一つに記載の組成物。

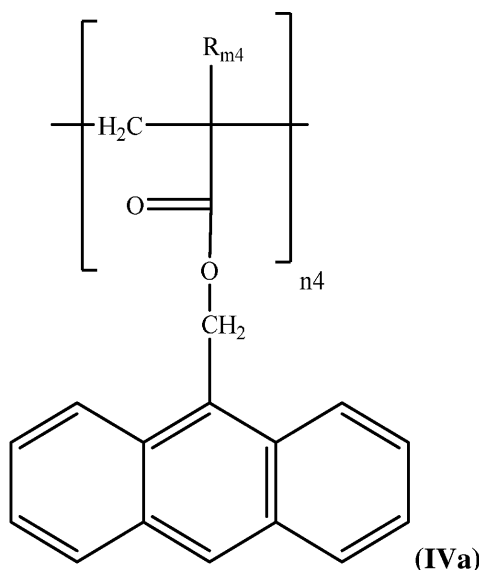
【請求項 86】

構造（Ⅴ）の繰り返し単位において、 L_4 がC1～C2アルキレンである、請求項78～85のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 87】

構造（Ⅴ）の繰り返し単位が構造（Ⅴa）を有する、請求項78～86のいずれか一つに記載の組成物。

【化 27】



【請求項 88】

R_{m1} 及び R_{m2} が独立してC1～C4アルキルから選択される、請求項78～87のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 89】

R_{m1} 及び R_{m2} がメチルである、請求項78～88のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 90】

R_{m1} 及び R_{m2} がHである、請求項78～87のいずれか一つに記載の組成物。

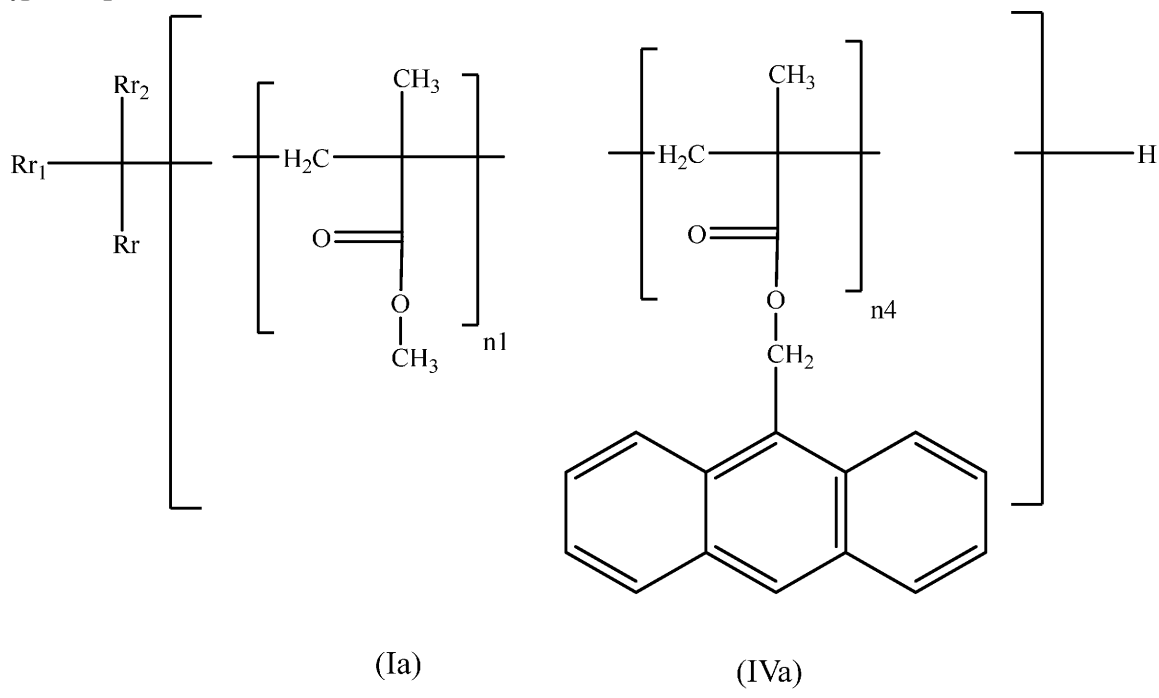
【請求項 91】

構造（Ⅰ）の繰り返し単位のモル％が約70モル％から約90モル％までの範囲であり、及び構造（Ⅴ）の繰り返し単位のモル％が約10モル％から約30モル％までの範囲であり、更に、構造（Ⅰ）及び（Ⅴ）の繰り返し単位のモル％の合計は100モル％に等しい、請求項78～90のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 92】

前記コポリマーが構造（C-1）を有する、請求項78～91のいずれか一つに記載の組成物。

【化 2 8】



10

20

【請求項 9 3】

構造 (I a) の繰り返し単位のモル％が約 70 モル％から約 90 モル％までの範囲であり、及び構造 (I V a) の繰り返し単位のモル％が約 10 モル％から約 30 モル％までの範囲であり、更に、構造 (I a) 及び (I V a) の繰り返し単位のモル％の合計は 100 モル％に等しい、請求項 9 2 に記載の組成物。

【請求項 9 4】

前記コポリマーが、約 15,000 から約 120,000 までの範囲の Mw を有する、請求項 7 8 ～ 9 3 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 9 5】

前記コポリマーが、1.2 から約 2.5 までの範囲の多分散性を有する、請求項 7 8 ～ 9 4 のいずれか一つに記載の組成物。

30

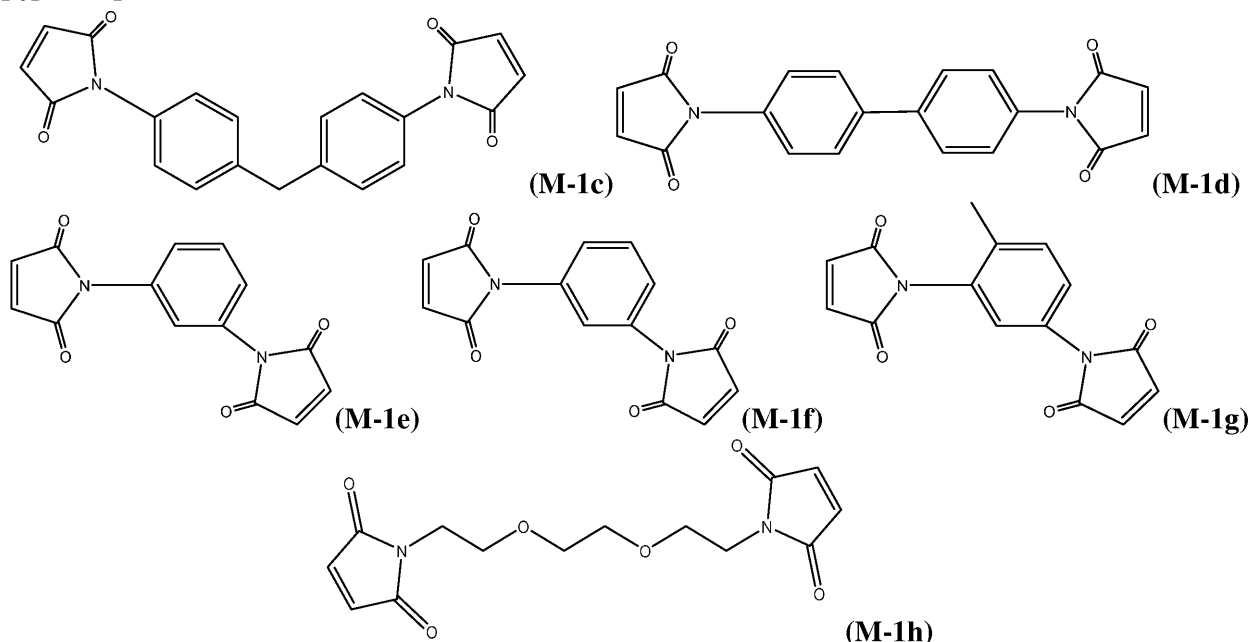
【請求項 9 6】

前記架橋剤が構造 (M-1 c)、(M-1 d)、(M-1 e)、(M-1 f)、(M-1 g)、(M-1 h) を有するか、またはこれらのうちの少なくとも二つの混合物である、請求項 7 8 ～ 9 5 のいずれか一つに記載の組成物。

40

50

【化 29】



10

【請求項 97】

約 0.2 重量% から約 2.0 重量% までの前記コポリマー、約 0.02 重量% から約 0.04 重量% までの前記架橋剤、及び約 98.0 重量% から約 99.8 重量% までの前記スピнкаスト用有機溶剤からなり、ここでこれらの重量% 範囲の合計は 100 重量% に等しい、請求項 78～96 のいずれか一つに記載の組成物。

20

【請求項 98】

前記架橋剤が、構造 (M-1) の一つのタイプの架橋剤である、請求項 78～97 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 99】

前記架橋剤が、構造 (M-1) の少なくとも二つの異なるタイプの架橋剤である、請求項 78～97 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 100】

・構造 (D) を有するランダムコポリマーであって、
 ・・構造 (I) のアルキル含有繰り返し単位、但し、 R_I は C1～C8 アルキルであり、 R_{m1} は H または C1～C4 アルキルであり、及び n_1 は繰り返し単位の全数である；
 ・・構造 (III) の架橋性繰り返し単位、但し、 R_{m3} は H または C1～C4 アルキルであり、そして R_v は構造 (A-2) の部分であり、ここで、 R_{I1} は構造 (A-2) の部分であり、ここで、 R_{s1} は C1～C4 アルキルであり、 R_s は C1～C4 アルキルであり、 x は 0、1 または 2 であり、そして L_2 は直接原子価結合または C1～C10 アルキレン部分のいずれかであり、そして n_3 は繰り返し単位の全数である；
 ・・構造 (D) に示される二つの末端基、そのうちの一方は H であり、他方は R_r 、 R_{r1} 及び R_{r2} で置換されたメチル部分であり、但し、 R_{r1} 及び R_{r2} は独立して C1～C8 アルキルから選択され、そして R_r はシアノ部分 ($-CN$) またはカルボニルアルキル部分 ($-C(=O)-R_i$) であり、ここで R_i は C1～C8 アルキルまたはアリール部分である；

30

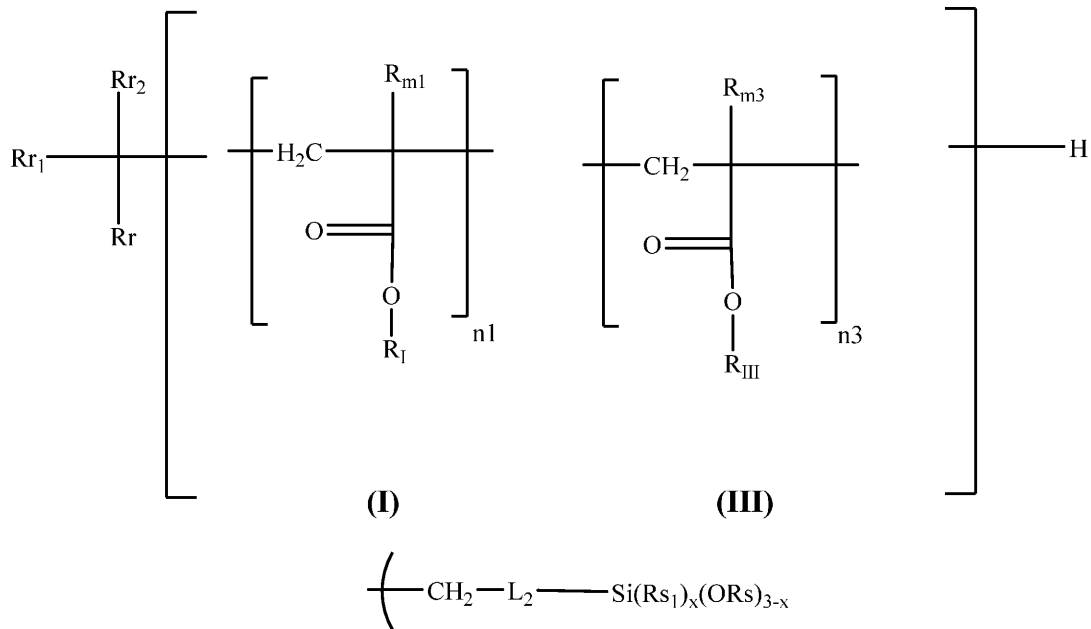
40

を含む、前記ランダムコポリマー；

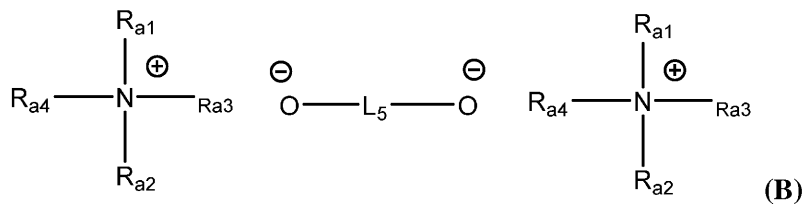
・構造 (B) の少なくとも一種の架橋剤、但し、
 L_5 は、少なくとも 4 個の炭素原子の長さを有する C4～C8 アルキレンであり、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a4} は独立して C4～C8 アルキルから選択される；及び
 ・スピнкаスト用有機溶剤；
 を含む、組成物。

50

【化 3 0】



10



20

【請求項 1 0 1】

構造 (D) の前記コポリマーが、構造 (I) 及び (III) の繰り返し単位から本質的になる、請求項 1 0 0 に記載の組成物。

【請求項 1 0 2】

構造 (D) の前記コポリマーが、構造 (I) 及び (III) の繰り返し単位からなる、請求項 1 0 0 または 1 0 1 に記載の組成物。

30

【請求項 1 0 3】

構造 (I) の繰り返し単位において、R_I が C 1 ～ C 4 アルキルである、請求項 1 0 0 ～ 1 0 2 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 1 0 4】

構造 (I) の繰り返し単位において、R_I が C 1 ～ C 3 アルキルである、請求項 1 0 0 ～ 1 0 3 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 1 0 5】

構造 (I) の繰り返し単位において、R_I がメチルまたはエチルである、請求項 1 0 0 ～ 1 0 4 のいずれか一つに記載の組成物。

40

【請求項 1 0 6】

構造 (I) の繰り返し単位において、R_I がメチルである、請求項 1 0 0 ～ 1 0 5 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 1 0 7】

R_{m1} が C 1 ～ C 4 アルキルである、請求項 1 0 0 ～ 1 0 6 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 1 0 8】

R_{m1} がメチルである、請求項 1 0 0 ～ 1 0 6 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 1 0 9】

R_{m1} が H である、請求項 1 0 0 ～ 1 0 6 のいずれか一つに記載の組成物。

50

【請求項 110】

構造 (A-2) において、 x が 1 である、請求項 100～109 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 111】

構造 (A-2) において、 x が 2 である、請求項 100～109 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 112】

構造 (A-2) において、 x が 0 である、請求項 100～109 のいずれか一つに記載の組成物。

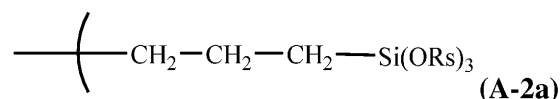
【請求項 113】

L_2 が C2～C4 アルキレン部分である、請求項 100～112 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 114】

R_{III} が構造 (A-2a) を有する、請求項 100～113 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 31】



10

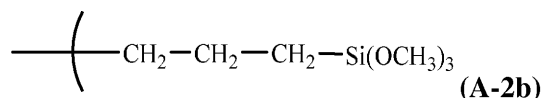
【請求項 115】

R_s が C1～C4 アルキルである、請求項 100～114 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 116】

R_{III} が構造 (A-2b) を有する、請求項 97～115 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 32】



20

【請求項 117】

R_{m3} が C1～C4 アルキルである、請求項 100～116 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 118】

R_{m3} がメチルである、請求項 100～117 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 119】

R_{m3} が H である、請求項 100～116 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 120】

構造 (D) のポリマーにおいて、構造 (I) の繰り返し単位のモル%が約 70 モル%から約 90 モル%までの範囲であり、及び構造 (III) の繰り返し単位のモル%が約 5 モル%から約 30 モル%までの範囲であり、更に、構造 (I) 及び (III) の繰り返し単位のモル%の合計は 100 モル%に等しい、請求項 100～119 のいずれか一つに記載の組成物。

30

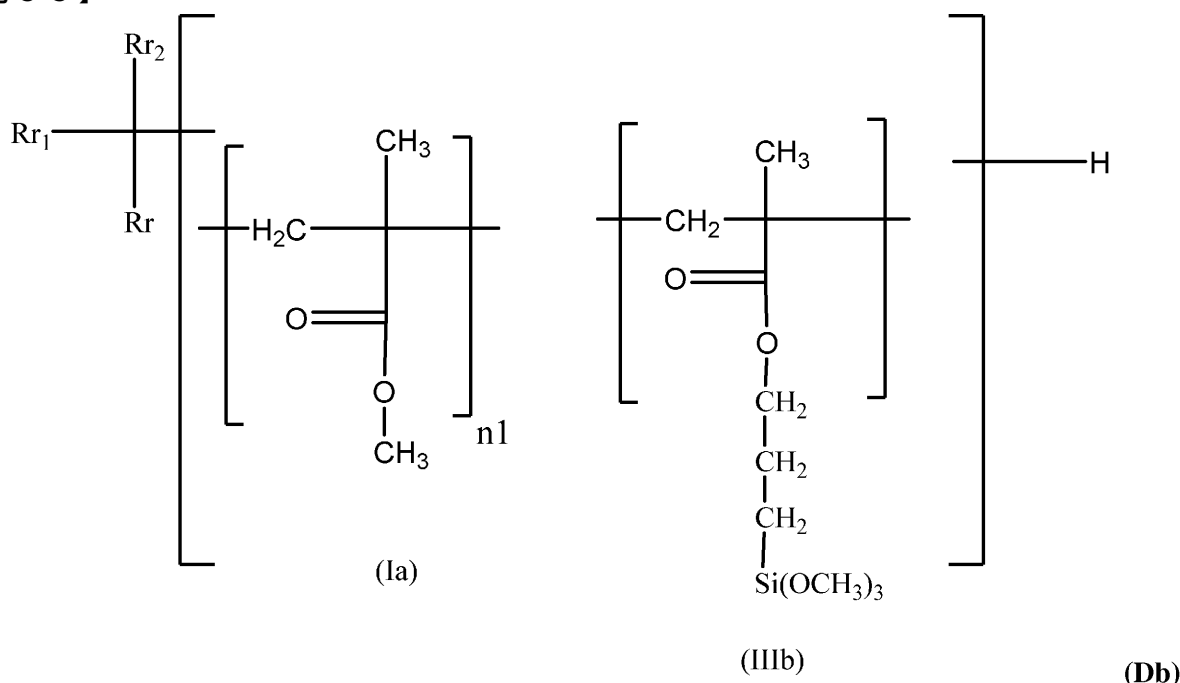
40

【請求項 121】

前記コポリマーが構造 (Db) を有する、請求項 100～120 のいずれか一つに記載の組成物。

50

【化 3 3】



10

【請求項 1 2 2】

20

前記コポリマーが、約 15,000 から約 120,000 までの範囲の Mw を有する、請求項 100～121 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 1 2 3】

前記コポリマーが、1.2 から約 2.5 までの範囲の多分散性を有する、請求項 100～122 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 1 2 4】

構造 (Db) のポリマーにおいて、構造 (Ia) の繰り返し単位のモル%が約 70 モル%から約 90 モル%までの範囲であり、及び構造 (IIIb) の繰り返し単位のモル%が約 10 モル%から約 30 モル%までの範囲であり、更に、構造 (Ia) 及び (IIIb) の繰り返し単位のモル%の合計は 100 モル%に等しい、請求項 121～123 のいずれか一つに記載の組成物。

30

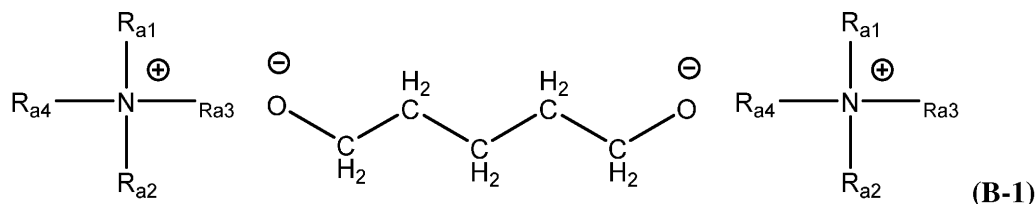
【請求項 1 2 5】

構造 (B) の前記架橋剤において、 L_5 が C4～C6 アルキレンである、請求項 100～124 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 1 2 6】

構造 (B) の前記架橋剤が構造 (B-1) を有する、請求項 100～125 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 3 4】



40

【請求項 1 2 7】

構造 (B) の前記架橋剤において、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a4} が C3～C6 アルキルである、請求項 100～126 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 1 2 8】

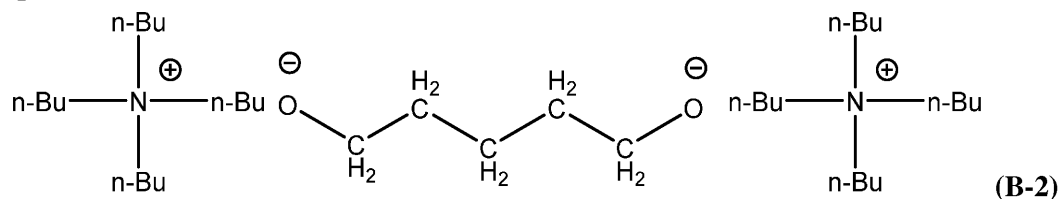
構造 (B) の前記架橋剤において、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a4} が n-ブチルである、請求項 100～127 のいずれか一つに記載の組成物。

50

【請求項 129】

前記架橋剤が構造 (B-2) を有する、請求項 100～128 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 35】



10

【請求項 130】

約 0.2 重量% から約 2.0 重量% までの前記コポリマー、約 0.02 重量% から約 0.04 重量% までの前記架橋剤、及び約 98.0 重量% から約 99.8 重量% までの前記スピнкаスト用有機溶剤を含み、これらの重量% 範囲の合計は 100 重量% に等しい、請求項 100～129 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 131】

前記架橋剤が、構造 (B-1) の一つのタイプの架橋剤である、請求項 100～130 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 132】

前記架橋剤が、構造 (B-1) の少なくとも二つの異なる架橋剤である、請求項 100～130 のいずれか一つに記載の組成物。

20

【請求項 133】

- ・構造 (E) のランダムコポリマーであって、
- ・・構造 (I) のアルキル含有繰り返し単位、但し、 R_I は C1～C8 アルキルであり、 R_{m1} は H または C1～C4 アルキルであり、及び n_1 は繰り返し単位の全数である；
- ・・構造 (II Ic) の繰り返し単位、但し、 R_{m3c} は H または C1～C4 アルキルであり、 R_{IIIAc} は構造 (A-2) の部分であり、ここで L_2 は直接原子価結合または C1～C10 アルキレン部分のいずれかであり、 R_{s1} は C1～C4 アルキルであり、 R_s は C1～C4 アルキルであり、 x は 0、1 または 2 であり、及び n_{3c} は、ランダムコポリマー中のこれらの繰り返し単位の数である；
- ・・構造 (II Id) の繰り返し単位、但し、 R_{m3d} は H または C1～C4 アルキルであり、 $R_{IIIA d}$ は構造 (A-3) の部分であり、ここで L_3 は直接原子価結合または C1～C10 アルキレン部分のいずれかであり、及び R_{ox} はオキシラン類を含む脂肪族部分であり、及び n_{3d} は繰り返し単位の全数である；
- ・・構造 (A) に示される二つの末端基、そのうちの一方は H であり、他方は R_r 、 R_{r1} 及び R_{r2} で置換されたメチル部分であり、但し、 R_{r1} 及び R_{r2} は独立して C1～C8 アルキルから選択され、及び R_r はシアノ部分 ($-CN$) またはカルボニルアルキル部分 ($-C(=O)-R_i$) であり、ここで R_i は C1～C8 アルキルまたはアリール部分である；

30

を含む、前記ランダムコポリマー；及び

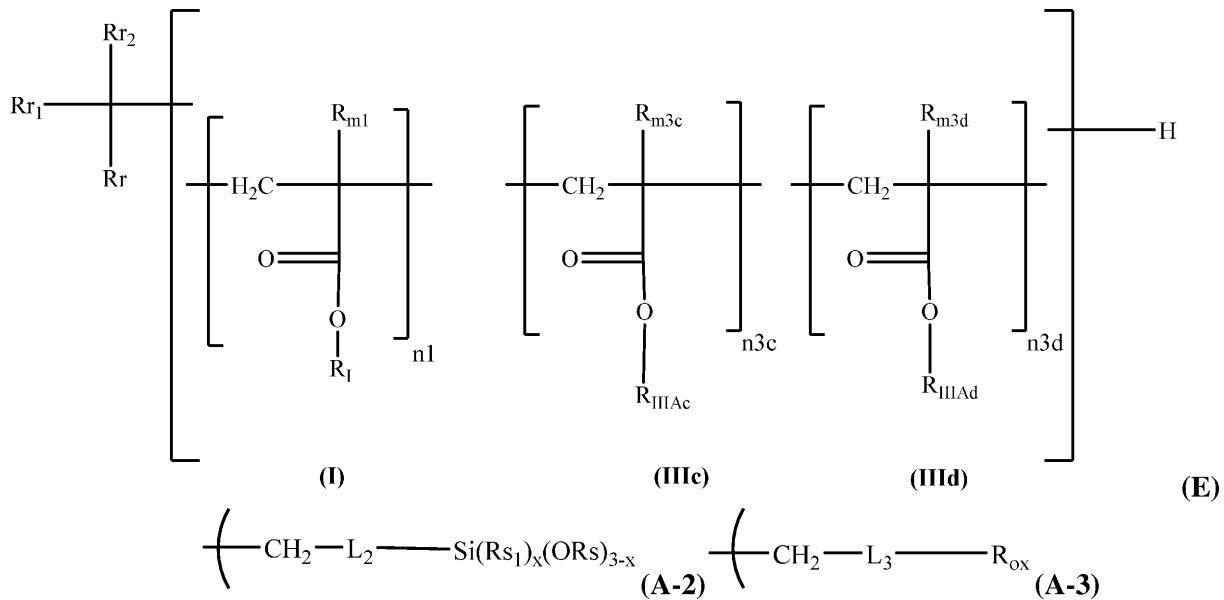
40

- ・スピнкаスト用有機溶剤；

を含む、組成物。

50

【化 3 6】



10

【請求項 1 3 4】

前記コポリマーにおいて、 x が 1 である、請求項 1 3 3 に記載の組成物。

【請求項 1 3 5】

前記コポリマーにおいて、 x が 2 である、請求項 1 3 3 に記載の組成物。

【請求項 1 3 6】

前記コポリマーにおいて、 x が 0 である、請求項 1 3 3 に記載の組成物。

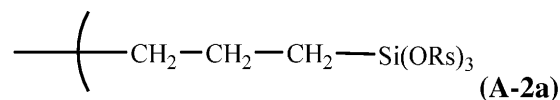
【請求項 1 3 7】

前記コポリマーにおいて、 L_2 が C 2 ~ C 4 アルキレン部分である、請求項 1 3 3 ~ 1 3 6 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 1 3 8】

前記コポリマーにおいて、 $\text{R}_{III\text{Ac}}$ が構造 (A-2 a) を有する、請求項 1 3 3、1 3 6 及び 1 3 7 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 3 7】



30

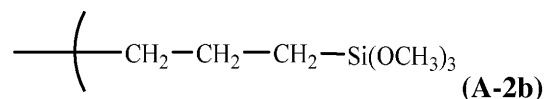
【請求項 1 3 9】

前記コポリマーにおいて、 Rs が C 1 ~ C 4 アルキルである、請求項 1 3 3 ~ 1 3 8 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 1 4 0】

前記コポリマーにおいて、 $\text{R}_{III\text{Ac}}$ が構造 (A-2 b) を有する、請求項 1 3 3、1 3 6、1 3 8 及び 1 3 9 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 3 8】



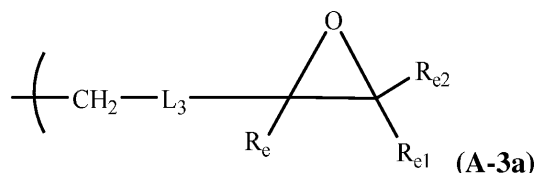
40

【請求項 1 4 1】

$\text{R}_{III\text{Ad}}$ が構造 (A-3 a) を有し、但し、 R_e 、 R_{e1} 及び R_{e2} は個別に H または C 1 ~ C 8 アルキルから選択され、更にここで、 R_{e2} と R_e または R_{e1} のいずれかが C 1 ~ C 4 アルキル基である場合には、 R_{e2} と R_e とは、または R_{e2} と R_{e1} とは、C 1 ~ C 4 アルキレンを介して結合して環状リングを形成してよい、請求項 1 3 3 ~ 1 4 0 のいずれか一つに記載の組成物。

50

【化 3 9】



【請求項 1 4 2】

R_e が C 1 ～ C 8 アルキル部分であり、及び R_{e1} 及び R_{e2} が H である、請求項 1 4 1 に記載の組成物。

10

【請求項 1 4 3】

R_e 及び R_{e1} が C 1 ～ C 8 アルキル部分であり、及び R_{e2} が H である、請求項 1 4 1 に記載の組成物。

【請求項 1 4 4】

R_e 、 R_{e1} 及び R_{e2} が個別に C 1 ～ C 8 アルキル部分である、請求項 1 4 1 に記載の組成物。

【請求項 1 4 5】

R_e が H であり、 R_{e1} 及び R_{e2} が個別に C 1 ～ C 8 アルキル部分である、請求項 1 4 1 に記載の組成物。

【請求項 1 4 6】

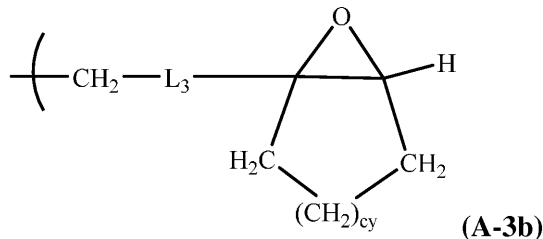
R_e が H であり、 R_{e1} が C 1 ～ C 8 アルキル部分であり、及び R_{e2} が H である、請求項 1 4 1 に記載の組成物。

20

【請求項 1 4 7】

$R_{IIIA d}$ が構造 (A-3 b) を有し、ここで c_y は 1 ～ 3 の範囲の整数である、請求項 1 4 1 に記載の組成物。

【化 4 0】

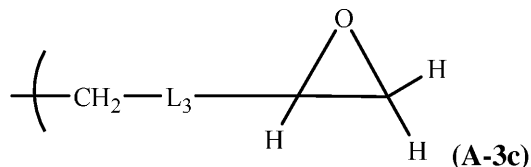


30

【請求項 1 4 8】

$R_{IIIA d}$ が構造 (A-3 c) を有する、請求項 1 4 1 に記載の組成物。

【化 4 1】

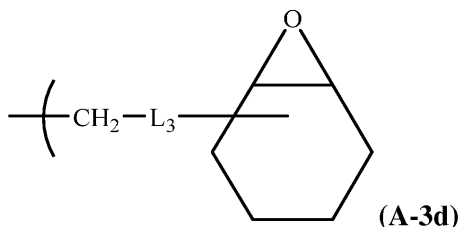


40

【請求項 1 4 9】

$R_{IIIA d}$ が構造 (A-3 d) を有する、請求項 1 3 3 ～ 1 4 0 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 4 2】

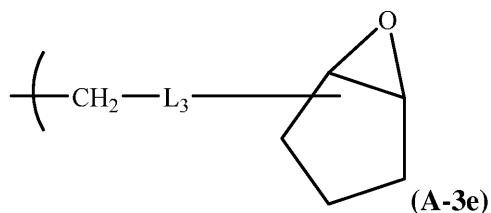


50

【請求項 150】

R_{IIIA}d が構造 (A-3e) を有する、請求項 133～140 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 43】



10

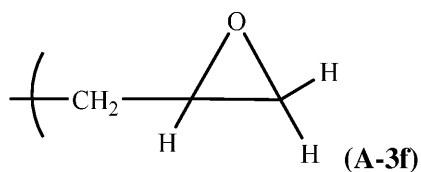
【請求項 151】

L₃ が直接原子価結合または C1～C2 アルキレン部分である、請求項 133～150 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 152】

R_{IIIA}d が構造 (A-3f) を有する、請求項 133～141、148 及び 151 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 44】

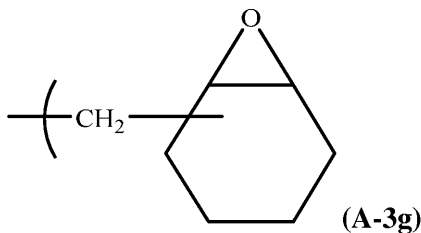


20

【請求項 153】

R_{IIIA}d が構造 (A-3g) を有する、請求項 133～140、149 及び 151 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 45】

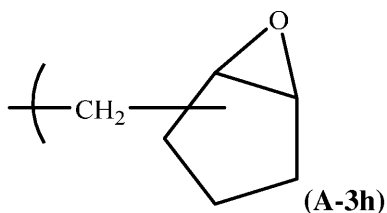


30

【請求項 154】

R_{IIIA}d が構造 (A-3h) を有する、請求項 133～140、150 及び 151 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 46】



40

【請求項 155】

R_I が C1～C4 アルキルである、請求項 133～154 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 156】

R_I が C1～C3 アルキルである、請求項 133～155 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 157】

50

R_Iがメチルまたはエチルである、請求項133～156のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項158】

R_Iがメチルである、請求項133～157のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項159】

R_{m1}がHである、請求項133～158のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項160】

R_{m3c}がC1～C4アルキルである、請求項133～159のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項161】

R_{m3c}がメチルである、請求項133～160のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項162】

R_{m3c}がHである、請求項133～159のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項163】

R_{m3d}がC1～C4アルキルである、請求項133～162のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項164】

R_{m3d}がメチルである、請求項133～163のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項165】

R_{m3d}がHである、請求項133～162のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項166】

R_{m1}、R_{m3c}及びR_{m3d}がメチルである、請求項133～158、160～161及び163～164のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項167】

R_rがシアノ部分である、請求項133～166のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項168】

R_rがカルボキシアルキル部分である、請求項133～166のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項169】

R_iがC1～C8アルキルである、請求項133～166及び168のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項170】

R_iがアリールである、請求項133～166及び168のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項171】

R_{r1}及びR_{r2}が独立してC1～C4アルキルである、請求項133～170のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項172】

R_{r1}及びR_{r2}がメチルである、請求項133～171のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項173】

構造(I)の繰り返し単位が構造(Ia)を有する、請求項134～172のいずれか一つに記載の組成物。

10

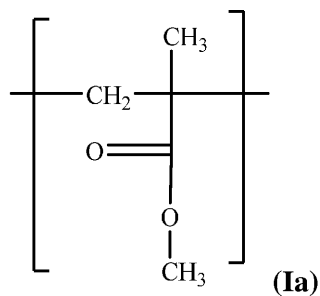
20

30

40

50

【化 4 7】

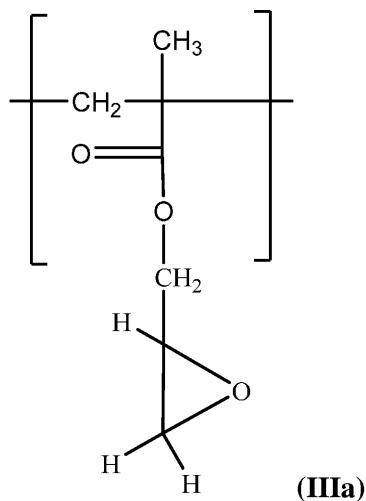


10

【請求項 1 7 4】

構造 (I I I d) の繰り返し単位が構造 (I I I a) を有する、請求項 1 3 3 ~ 1 7 3 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 4 8】



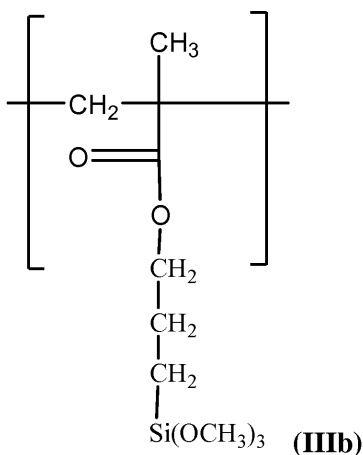
20

【請求項 1 7 5】

構造 (I I I c) の繰り返し単位が構造 (I I I b) を有する、請求項 1 3 3 ~ 1 7 4 のいずれか一つに記載の組成物。

30

【化 4 9】



40

【請求項 1 7 6】

前記コポリマーにおいて、構造 (I)、(I I I c) 及び (I I I d) の繰り返し単位の全モル数を基準にして、構造 (I) の繰り返し単位のモル%が約 7 0 モル%から約 9 0 モル%までの範囲であり、構造 (I I I c) の繰り返し単位のモル%が約 5 モル%から約 2 2 モル%までの範囲であり、及び構造 (I I I d) の繰り返し単位が約 5 モル%から約

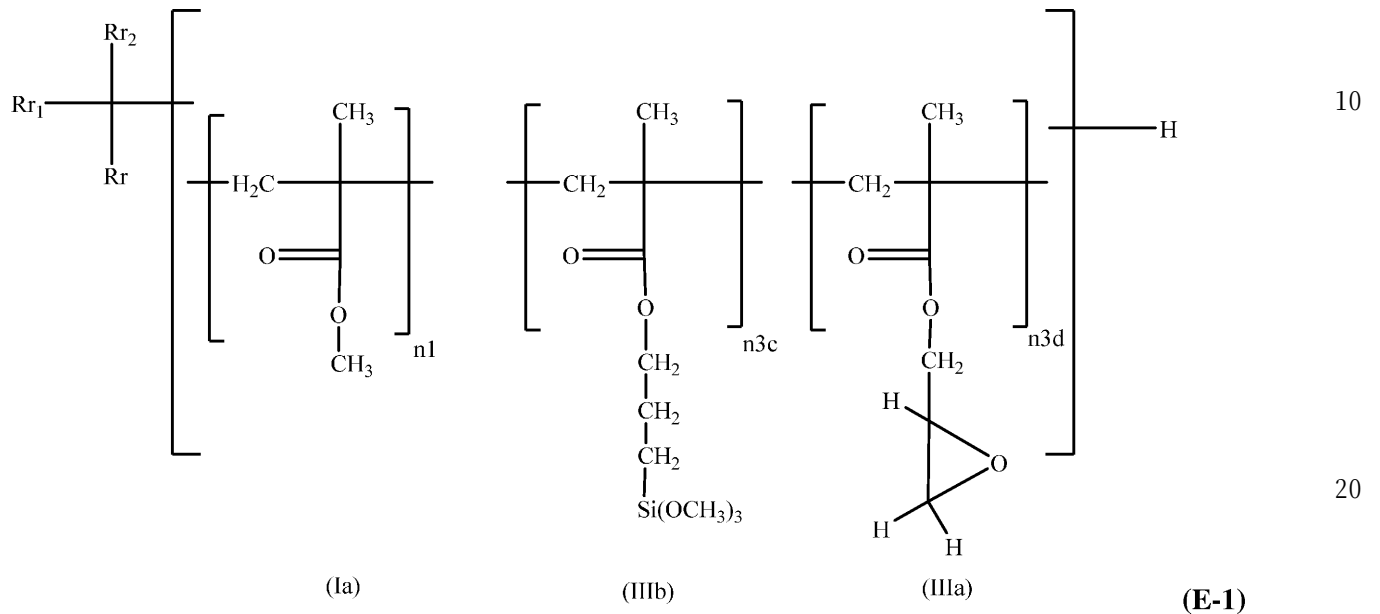
50

22モル%までの範囲であり、更に、構造(I)、(IIIc)及び(III d)の繰り返し単位のモル%の合計は100モル%に等しい、請求項133~175のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項177】

前記コポリマーが構造(E-1)を有する、請求項133~176のいずれか一つに記載の組成物。

【化50】



【請求項178】

前記コポリマーにおいて、構造(Ia)、(IIIb)及び(III a)の繰り返し単位の全モル数を基準にして、構造(Ia)の繰り返し単位のモル%が約70モル%から約90モル%までの範囲であり、構造(IIIb)の繰り返し単位のモル%が約5モル%から約22モル%までの範囲であり、及び構造(III a)の繰り返し単位が約5モル%から約22モル%までの範囲であり、更に、構造(Ia)、(IIIb)及び(III a)の繰り返し単位のモル%の合計は100モル%に等しい、請求項177に記載の組成物。

【請求項179】

前記コポリマーが、約15,000から約120,000までの範囲のMwを有する、請求項133~178のいずれか一つに記載の組成物。

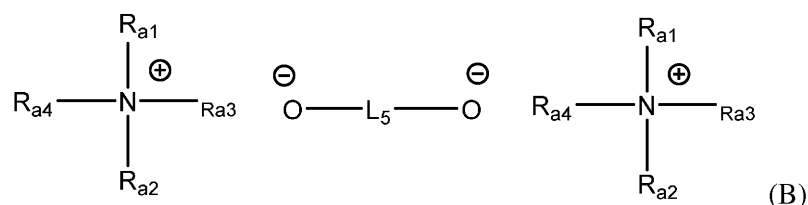
【請求項180】

前記コポリマーが、1.2から約6までの範囲の多分散性を有する、請求項132~179のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項181】

構造(B)の単一の架橋剤、または構造(B)の少なくとも二つの異なる架橋剤の混合物を更に含み、但し、L5は、少なくとも4個の炭素原子の長さを有するC4~C8アルキレンであり、及びRa1、Ra2、Ra3及びRa4は、独立してC4~C8アルキルから選択される、請求項133~180のいずれか一つに記載の組成物。

【化51】



【請求項182】

10

20

30

40

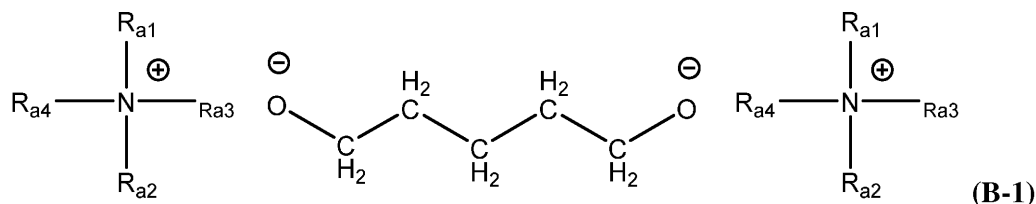
50

L₅ が C₄～C₆ アルキレンである、請求項 181 に記載の組成物。

【請求項 183】

前記架橋剤が構造 (B-1) を有する、請求項 181 または 182 に記載の組成物。

【化 52】



10

【請求項 184】

R_{a1}、R_{a2}、R_{a3} 及び R_{a4} が C₃～C₆ アルキルである、請求項 181～183 のいずれか一つに記載の組成物。

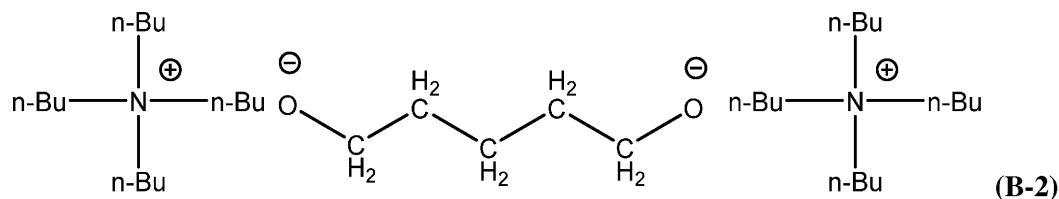
【請求項 185】

R_{a1}、R_{a2}、R_{a3} 及び R_{a4} が n-ブチルである、請求項 181～184 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 186】

前記架橋剤が構造 (B-2) を有する、請求項 181～185 のいずれか一つに記載の組成物。

【化 53】



20

【請求項 187】

前記架橋剤が構造 (B) の単一の架橋剤である、請求項 181～186 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 188】

前記架橋剤が、構造 (B) の少なくとも二つの異なる架橋剤の混合物である、請求項 181～186 のいずれか一つに記載の組成物。

30

【請求項 189】

約 0.2 重量% から約 2.0 重量% までの前記コポリマー、及び約 98.0 重量% から約 99.8 重量% までの前記スピнкаスト用有機溶剤を含み、ここでこれらの重量% 範囲の合計は 100 重量% 以下である、請求項 133～180 のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項 190】

約 0.2 重量% から約 0.5 重量% までの前記コポリマー、及び約 0.02 重量% から約 0.04 重量% までの前記架橋剤、及び約 99.5 重量% から約 99.8 重量% までの前記スピнкаスト用有機溶剤を含み、ここで、これらの重量% 範囲の合計は 100 重量% に等しい、請求項 181～188 のいずれか一つに記載の組成物。

40

【請求項 191】

請求項 67～77 のいずれか一つに記載の組成物を用いて、架橋されたピン止め膜を形成する方法であって、次のステップ：

i) 請求項 67～77 のいずれか一つに記載の組成物を基材上にコーティングするステップ；

ii) 空气中、約 230 から約 250℃ までの温度において、前記のコーティングされた基材を、約 30 秒間から約 3 分間バークして、架橋するステップ；

iii) 洗浄液を用いて約 1 分間から約 4 分間、洗浄して、可溶性材料を除去するステッ

50

ブ；

i v) コーティングを乾燥して、前記架橋されたピン止め層を基材上に形成するステップ；

を含む、前記方法。

【請求項 192】

ブロックコポリマー膜中に増倍されたパターンを誘導する方法であって、

i a) 二つ以上の自発的に分離するブロックを有するブロックコポリマーを提供するステップ；

i i a) 基材を提供するステップ；

i i i a) 請求項 191 に従い、架橋されたピン止め層を形成するステップ；及び

i v a) 前記架橋されたピン止め層の少なくとも一部上に、ブロックコポリマーを配置するステップ；

を含む、前記方法。

【請求項 193】

次のステップ：

v a) 前記ブロックコポリマーを配置する前に、リソグラフィプロセスにより、架橋されたピン止め層中にパターンを形成するステップ；及び

v i a) 任意選択的に、前記パターン中に第二のコーティングを供し、ここで前記第二のコーティングは中性層である、ステップ；

を更に含む、請求項 192 に記載の方法。

【請求項 194】

請求項 78～99 のいずれか一つに記載の組成物を用いて、架橋されたピン止め膜を形成する方法であって、次のステップ：

i b) 請求項 78～99 のいずれか一つに記載の組成物を基材上にコーティングするステップ；

i i b) 空气中、約 230 から約 250 °C の温度において、前記コーティングされた基材を、約 30 秒間から約 3 分間バークして架橋するステップ；

i i i b) 洗浄液を用いて約 1 分間から約 4 分間洗浄して、可溶性材料を除去するステップ；

i v b) コーティングを乾燥して、前記架橋されたピン止め層を基材上に形成するステップ；

を含む、前記方法。

【請求項 195】

ブロックコポリマー膜中に増倍されたパターンを誘導する方法であって、

i c) 二つ以上の自発的に分離するブロックを有するブロックコポリマーを提供するステップ；

i i c) 基材を提供するステップ；

i i i c) 請求項 194 に従い、架橋されたピン止め層を形成するステップ；

i i i c) 前記架橋されたピン止め層の少なくとも一部上に、前記ブロックコポリマーを配置するステップ；

を含む、前記方法。

【請求項 196】

i c v) 前記ブロックコポリマーを配置する前に、リソグラフィプロセスにより、架橋されたピン止め層中にパターンを形成するステップ；

v c) 任意選択に、前記パターン中に第二のコーティングを供し、但し、前記第二のコーティングは中性層である、ステップ；

を更に含む、請求項 195 に記載の方法。

【請求項 197】

請求項 100～132 のいずれか一つに記載の組成物を用いて、架橋されたピン止め膜を形成する方法であって、次のステップ：

i d) 請求項 1 0 0 ~ 1 3 2 のいずれか一つに記載の組成物を基材上にコーティングするステップ；

i i d) 空气中、約 2 3 0 から約 2 5 0 °C の温度で、前記コーティングされた基材を、約 3 0 秒間から約 3 分間ベークして、架橋するステップ；

i i i d) 洗浄液を用いて約 1 分間から約 4 分間洗浄して、可溶性材料を除去するステップ；

i v d) コーティングを乾燥して、前記架橋されたピン止め層を基材上に形成するステップ；

を含む、前記方法。

【請求項 1 9 8】

ブロックコポリマー膜中に増倍されたパターンを誘導する方法であって、

i e) 二つ以上の自発的に分離するブロックを有するブロックコポリマーを提供するステップ；

i i e) 基材を提供するステップ；

i i i e) 請求項 1 9 7 に従い、架橋されたピン止め層を形成するステップ；及び

i v e) 前記架橋されたピン止め層の少なくとも一部上にブロックコポリマーを配置するステップ；

を含む、前記方法。

【請求項 1 9 9】

v e) 前記ブロックコポリマーを配置する前に、リソグラフィプロセスにより、架橋されたピン止め層中にパターンを形成するステップ；

v i e) 任意選択に、前記パターン中に第二のコーティングを供し、ここで前記第二のコーティングは中性層であるステップ；

を更に含む、請求項 1 9 8 に記載の方法。

【請求項 2 0 0】

請求項 1 3 3 ~ 1 9 0 のいずれか一つに記載の組成物を用いて、架橋されたピン止め膜を形成する方法であって、次のステップ；

i f) 請求項 1 3 3 ~ 1 9 0 のいずれか一つに記載の組成物を基材上にコーティングするステップ；

i i f) 空气中、約 2 3 0 から約 2 5 0 °C までの温度で、前記コーティングされた基材を、約 3 0 秒間から約 3 分間ベークして架橋するステップ；

i i i f) 洗浄液を用いて約 1 分間から約 4 分間まで洗浄して、可溶性材料を除去するステップ；

i v f) コーティングを乾燥して、前記架橋されたピン止め層を基材上に形成するステップ；

を含む、前記方法。

【請求項 2 0 1】

ブロックコポリマー膜中に増倍されたパターンを誘導する方法であって、

i g) 二つ以上の自発的に分離するブロックを有するブロックコポリマーを提供するステップ；

i i g) 基材を提供するステップ；

i i i g) 請求項 2 0 0 に従い、架橋されたピン止め層を形成するステップ；

i v g) 前記の架橋されたピン止め層の少なくとも一部上にブロックコポリマーを配置するステップ；

を含む、前記方法。

【請求項 2 0 2】

v g) 前記ブロックコポリマーを配置する前に、リソグラフィプロセスにより、架橋されたピン止め層中にパターンを形成するステップ；

v i g) 任意選択に、前記パターン中に第二のコーティングを供し、ここで前記第二のコーティングは中性層である、ステップ；

10

20

30

40

50

を更に含む、請求項 201 に記載の方法。

【請求項 203】

架橋されたピン止め膜を基材上に形成するための、またはブロックコポリマー膜において増倍されたパターンを誘導するための、請求項 1～65 のいずれか一つに記載のコポリマーまたは請求項 66～190 のいずれか一つに記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、誘導自己集合加工で使用するための極性ピン止め M A T 組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ブロックコポリマーの自己集合は、ナノスケールのオーダーの図形の限界寸法 (C D) を達成することができる、微細電子デバイスの製造のためのより一層小さいパターン化図形を生成するのに有用な方法である。自己集合方法は、コンタクトホールまたはポストのアレイなどの繰り返し図形のためのマイクロリソグラフィ技術の解像能力を拡張するために望ましい。慣用のリソグラフィ方策では、基材または層状基材上にコーティングされたフォトレジスト層上にマスクを通して露光するために紫外 (U V) 放射線を使用することができる。ポジ型もしくはネガ型フォトレジストが有用であり、そしてこれらは、慣用の集積回路 (I C) プラズマ加工技術を用いた乾式現像を可能とするようにケイ素などの耐熱性元素を含むこともできる。ポジ型フォトレジストでは、マスクを通過した U V 放射線は、フォトレジスト中で光化学的反応を引き起こして、露光された領域が、現像剤溶液でまたは慣用の I C プラズマ加工によって除去されるようになる。これとは反対に、ネガ型フォトレジストでは、マスクを通過した U V 放射線が、放射線に曝された領域を現像剤溶液を用いてまたは慣用の I C プラズマ加工では除去され難くする。ゲート、ビアまたはインターコネクタなどの集積回路図形が次いで基材または層状基材中にエッチングされ、そして残ったフォトレジストは除去される。慣用のリソグラフィ露光プロセスを用いる場合は、集積回路図形の図形寸法には限界がある。パターン寸法の更なる縮小は、収差、焦点、プロキシミティ効果、達成可能な最小露光波長及び達成可能な最大開口数に関連した制限の故に放射線露光を用いては達成が困難である。大規模集積へのニーズの故に、デバイスの回路寸法及び図形は絶え間なく縮小されてきた。過去には、図形の最終の解像度は、それ自体に限界のある、フォトレジストの露光に使用される光の波長に依存してきた。基材上のパターン化された領域を使用するブロックコポリマー画像形成を用いたグラフォエピタキシ及びケモエピタキシなどの誘導 (別称ではガイド) 自己集合技術は、C D 変動を減少しながら解像度を向上するために使用される非常に望ましい技術である。これらの技術は、慣用の U V リソグラフィ技術を増強するために、または E U V、電子線、ディープ U V または液浸リソグラフィを用いた方策においてより一層高い解像度及び C D コントロールを可能とするために、使用することができる。誘導自己集合 (D S A) ブロックコポリマーは、耐エッチング性のコポリマー単位のブロックと、高度にエッチング可能なコポリマー単位とのブロックとを含み、コーティングされ、基材上で整列及びエッチングされると、非常に高密度のパターンの領域を与える。

【0003】

それぞれパターン化または非パターン化基材領域上でのブロックコポリマー膜の誘導 (ガイド) または非ガイド自己集合のためには、典型的には、このブロックコポリマー層の自己集合プロセスは、中性層を覆うこの膜のアニールの間に起こる。半導体基材上のこの中性層は、非パターン化中性層であってよいか、またはケモエピタキシもしくはグラフォエピタキシでは、この中性層は、(上記の U V リソグラフィ技術を介して形成された) グラフォエピタキシもしくはケモエピタキシガイド図形をそれぞれ含み得る。ブロックコポリマー膜がアニールされる間、下層の中性層は、ブロックコポリマードメインのナノ相分離を誘導する。一つの例は、下にある中性層表面に対して垂直なラメラまたはシリンダである層分離ドメインの形成である。これらのナノ相分離したブロックコポリマードメイン

10

20

30

40

50

はブリパターン（例えば、ライン・アンド・スペース L/S ）を形成し、これを、エッチングプロセス（例えばプラズマエッチング）を介して基材中に転写することができる。グラフォエピタキシまたはケモエピタキシでは、これらの誘導図形は、パターン修正及びパターン増倍の両方に影響を及ぼし得る。パターン化されていない中性層の場合は、これは、例えば L/S または CH の反復アレイを生成する。例えば、両方のブロックが BCP - 空気界面で類似の表面エネルギーを持つポリ（スチレン- b -メチルメタクリレート）（ $P(S-b-MMA)$ ）などの慣用のブロックコポリマーでは、これは、ポリマー-基材界面のところでグラフトもしくは架橋されている非優先的もしくは中性材料の層上にブロックコポリマーをコーティング及び熱アニールすることによって達成できる。

【0004】

グラフォエピタキシ誘導自己集合方法では、ブロックコポリマーは、慣用のリソグラフィ（紫外線、ディープUV、電子線、極端紫外線（EUV）露光源）を用いてブリパターン化されてライン/スペース（ L/S ）またはコンタクトホール（ CH ）パターンなどの繰り返しのトポグラフィ図形が形成されている基材の周りに自己組織化する。 L/S 誘導自己集合アレイの一例では、ブロックコポリマーは、予めパターン化されたライン間のトレンチ中に異なるピッチの平行なライン-スペースパターンを形成できる自己整列したラメラ領域を形成して、トポグラフィカルライン間のトレンチ中の空間をより微細なパターンに分割することによりパターン解像度を増強することができる。例えば、プラズマエッチングに耐性がある炭素リッチなブロック（例えば、スチレンであるか、または Si 、 Ge 、 Ti などの何らかの他の元素を含む）、及びプラズマで高度にエッチングまたは除去可能なブロックを含む、マイクロ相分離が可能なジブロックコポリマーまたはトリブロックコポリマーは、高解像度パターン画定を供し得る。高エッチング性ブロックの例には、酸素を豊富に含みかつ耐熱性元素を含まず、更に高エッチング性ブロックを形成することができるモノマー、例えばメチルメタクリレートを含み得る。自己集合パターンを画定するエッチングプロセスに使用されるプラズマエッチングガスは、典型的には、集積回路（IC）の製造に用いられるプロセスに使用されるガスである。このようにして、慣用のリソグラフィ技術によって画定可能なものと比べて非常に微細なパターンを典型的なIC基材に生成でき、そうしてパターンの増倍が達成される。同様に、グラフォエピタキシを使用することによって、コンタクトホールなどの図形をより緻密に生成することができる。グラフォエピタキシでは、慣用のリソグラフィによって画定されるコンタクトホールまたはポストのアレイの周りでの誘導自己集合によって適当なブロックコポリマーがそれ自体で整列して、エッチング可能なドメイン及び耐エッチング性のドメインの領域のより緻密なアレイを形成し、これが、エッチングした時にコンタクトホールのより緻密なアレイを与える。その結果、グラフォエピタキシは、パターン調整及びパターン増倍の両方を提供する可能性を持つ。

【0005】

ケミカルエピタキシまたはピン止めケミカルエピタキシでは、誘導自己集合プロセスの基礎となるトポグラフィを持たないかまたは顕著なトポグラフィを持たない（別の言い方では、非誘導性トポグラフィ）、化学親和性が異なる領域である誘導性図形を有する表面上に、ブロックコポリマーの自己集合が形成される。例えば、基材の表面を、慣用のリソグラフィ（UV、ディープUV、電子線、EUV）を用いてパターン化して、表面ケミストリーが放射線により変性された露光された領域が、未露光で化学的变化を示さない領域と交互している異なる化学親和性の表面をライン・アンド・スペース（ L/S ）パターンで生成することができる。これらの領域はトポグラフィの差異は供しないが、ブロックコポリマーセグメントの自己集合を誘導する表面化学的差異またはピン止めを供する。具体的には、耐エッチング性の繰り返し単位（例えばスチレン繰り返し単位）及び高速エッチング性の繰り返し単位（例えばメチルメタクリレート繰り返し単位）を含むブロックセグメントを持つブロックコポリマーの誘導自己集合は、パターン上での耐エッチング性ブロックセグメントと高エッチング性のブロックセグメントの正確な配置を可能とする。この技術は、これらのブロックコポリマーを正確に配置すること、及びその後、プラズマま

10

20

30

40

50

たはウェットエッチング加工の後に基材にパターンをパターン転写することを可能にする。ケミカルエピタキシは、ラインエッジラフネス及びCDコントロールの改善と助けとなって、そうしてパターン調整が可能となるように、化学的差異の変化によって微調整できるという利点を有する。繰り返しコンタクトホール（CH）アレイなどの他のタイプのパターンも、ケモエピタキシを用いてパターン調整することができる。

【0006】

これらの中性層は、誘導自己集合に使用されたブロックコポリマーのいずれのブロックセグメントにも親和性を持たない、基材上の層または処理された基材の表面である。ブロックコポリマーの誘導自己集合のグラフォエピタキシ法では中性層が有用である、というのも、これらは、誘導自己集合のためのブロックポリマーセグメントの適切な配置または配向を可能とし、これが、基材に対する耐エッチング性ブロックポリマーセグメント及び高エッチング性ブロックポリマーセグメントの適切な配置をもたらすからである。例えば、慣用の放射線リソグラフィで画定されたライン・アンド・スペース図形を含む表面では、中性層は、ブロックセグメントが基材の表面に対して垂直に配向するようにブロックセグメントを配向することを可能とするが、このような配向は、慣用のリソグラフィで画定されるライン間の長さに対するブロックコポリマー中のブロックセグメントの長さに依存してパターン調整とパターン増倍の両方に理想的な配向である。基材が、ブロックセグメントのうちのひとつとあまりに強く相互作用すると、このセグメントがその表面上に平坦に横たわって、セグメントと基材との間の接触面が最大化されるだろう；このような表面は、慣用のリソグラフィにより生成された図形に基づいたパターンの調整またはパターンの増倍のいずれかを達成するために使用できる望ましい垂直な整列を乱すことになるであろう。基材の選択された小さな領域を変性またはピン止めして、これらを、ブロックコポリマーの一つのブロックと強く相互作用するようにし、基材の残部は中性層でコーティングされた状態で残すことは、ブロックコポリマーのドメインを所望の方向に整列させるのに有用であり得、そしてこれは、パターン増倍のために使用されるピン止めケモエピタキシまたはグラフォエピタキシの基本となる。ピン止め領域は、例えば、スチレンとメチルメタクリレートとのブロックコポリマーにおけるポリメチルメタクリレートブロックセグメントなどの極性ブロックコポリマーセグメントに対して比較的大きな親和性を有する親水性であるものであり得るか、または代替的に、例えば、スチレンとメチルメタクリレートとのブロックコポリマーにおけるポリスチレンブロックセグメントに対して比較的大きな親和性を有する疎水性のものであり得るピン止め領域であってよい。

【0007】

熱的にまたは光化学的に酸を放出する小分子活性剤の存在を必要としない簡単な処方及び成分を有する、DSA加工用の親水性MATピン止め層を開発することに対する要望がある。というのも、このような処方は、欠陥の生成を招く、熱アニールの間の上層のブロックコポリマーに起こり得る汚染の問題を避けるであろうからである。例えば、熱酸発生剤としてのパラトルエンスルホン酸トリエチルアンモニウム塩を用いて調合されたポリ（メチルメタクリレート- r -2-ビニルオキシエチル）P（MMA- r -VEMA）の化合物が、リバースラインフロ-DSA加工に使用するための親水性架橋性ピン止めMAT組成物として開発された（US 9,093,263（特許文献1））。しかし、VEMAの架橋性基を熱活性化するために加える必要があるこの熱酸発生剤添加剤は、基材上でMAT層を熱硬化する時にダークスポット欠陥を引き起こすことが観察された。これは、ポリ（メチルメタクリレート- b -スチレン）ブロックコポリマー上層のその後のDSAプロセスにおいて欠陥を引き起こす。加えて、P（MMA- r -VEMA）の合成は、毒性の高いテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）を試薬として使用した重合後の修飾を必要とした。このような合成法は、大規模で行うのには問題があり得、そのため、上層のブロックコポリマーのDSA加工の時にMAT下層として使用された時に欠陥を形成する可能性を避けるために、より簡単にスケールアップ可能でかつ架橋を触媒するための硬化添加剤を必要としない新規の親水性MAT材料の開発に対する要望がある。本発明に関連して、MAT層とは、その上にコーティングされたいかなる層に対しても不溶性

であり、かつD S A中性またはピン止め層として使用することができる、架橋された層である。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】P (MMA-r-TMOS iPrMA-r-TMSHEMA) の代表的¹H NMRスペクトルを示す。

【図2】ケイ素ウェハ上の合成例2の材料の架橋膜上で250℃でアニールした、PME-7102 (Lo=29nm、膜厚は1500rpmで35nmである) の平行な形態を示すSEM画像である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】US9,093,263

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Macromolecules 2019, 52, 2987-2994

【非特許文献2】Macromol. Rapid Commun. 2018, 39, 1800479

【非特許文献3】A. Deiter Shluter et al Synthesis of Polymers, 2014, Volume 1, p315

【非特許文献4】Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2014, Vol 7, p. 625

【発明の概要】

【0011】

本発明は、幾つかの異なる新規ターポリマー親水性架橋性MAT組成物を記載するものであり、これらの組成物は全て、主成分として極性アルキルメタ（アクリレート）、例えばメチルメタクリレートを含み、及びその樹脂成分は、多量にスケールアップできるように設計されており、及び硬化を可能にするために熱酸発生剤、光酸発生剤、熱ラジカル発生剤または光ラジカル発生剤の添加を必要としない。これらの一つは、P (MMA-r-AMMA) [すなわち、ポリ（メチルメタクリレート-co-9-アントラセンメチルメタクリレート）] であり、これは、親水性膜をそれ自体で保持するには不十分にしか架橋しないが、架橋された樹脂に組み入れられるビスマレイミド系架橋剤を添加することにより十分に架橋するようにすることができ、及び上層のブロックコポリマーの汚染やD S A加工中の欠陥の形成の問題を回避する。この問題を解消するための他の方策の一つは、親水性MAT調合物中の樹脂として、P (MMA-r-TMOS iPrMA) [すなわち、ポリ（メチルメタクリレート-co-3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート）] を使用することであった。これは、低拡散二官能性塩基添加剤を用いて熱的に架橋することができ、優れた膜保持性を与えた。他の方策の一つは、樹脂ターポリマーとして、P (MMA-r-TMOS iPrMA-r-TMSHEMA [すなわち、ポリ（メチルメタクリレート-co-3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート-co-2-トリメチルシリルオキシエチルメタクリレート）] を使用することであった。これもまた、コーティング欠陥が少ない親水性架橋性ピン止めMATを与えるが、酸または塩基性熱または光化学的添加剤の使用を必要としない。これらのポリマーデザインの全てにおいて、PS-b-PMMAジブロックコポリマーをピン止めするためにMMA成分が必要である。TMOS iPrMA成分は、架橋を可能にし、優れた基材付着性を与える。TMSHEMA成分は、ベーク時にポリマーを架橋させるフリーのヒドロキシル基をマスクする。全てのモノマーのメタクリル的性質は、この膜の親水性を高くする。これらの材料の硬化膜に存在する少ない欠陥は、ガイドパターンの及びそれ故、BCPのD S Aのより良好な加工を可能とし、欠陥数を減少させる。

【0012】

本発明の他の観点の一つは、以下を含む構造（A）の発明的ランダムコポリマーである

:

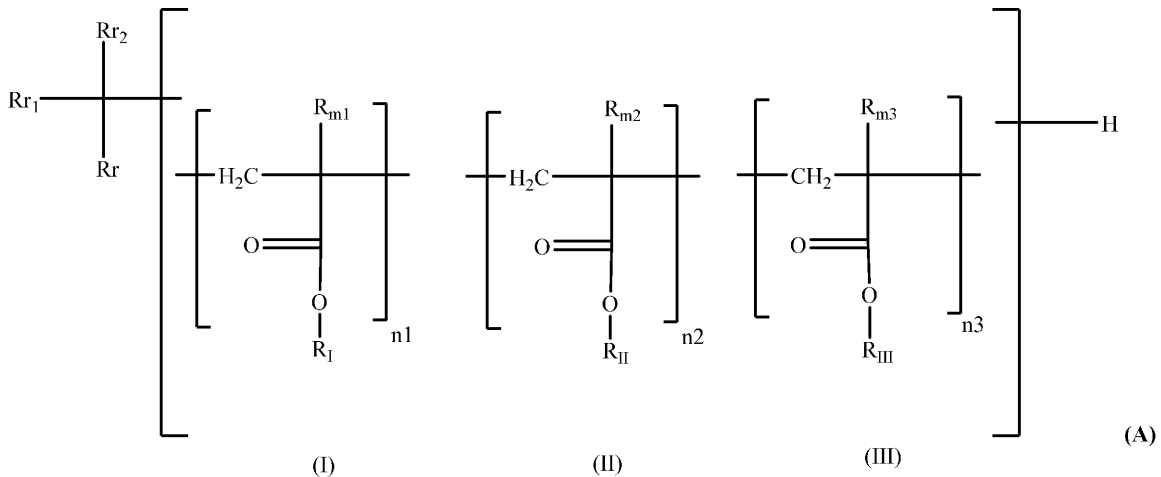
- ・構造（I）のアルキル含有繰り返し単位、式中、 R_I はC1～C8アルキルであり、 R_{m1} はHまたはC1～C4アルキルであり、及び n_1 は繰り返し単位の全数である；
- ・構造（II）のトリアルキルシリルオキシ含有繰り返し単位、式中、 R_{II} は構造（A-1）の部分であり、ここで R_{m2} はHまたはC1～C4アルキルであり、 L_1 は直接原子価結合またはC1～C8アルキレン部分のいずれかであり、 R_{IIa} 、 R_{IIb} 及び R_{IIc} は独立してC1～C4アルキルから選択され、そして n_2 は繰り返し単位の全数である；
- ・構造（III）の少なくとも一つのタイプの架橋性繰り返し単位（式中、 R_{III} は構造（A-2）または（A-3）の部分である）、または構造（III）の二つの異なるタイプの繰り返し単位（式中、 R_{III} は、構造（A-2）の部分または構造（A-3）の部分のいずれかである）、ここで、 R_{s1} はC1～C4アルキルであり、 R_s はC1～C4アルキルであり、 x は0、1または2であり、 L_2 及び L_3 は、独立して、直接原子価結合またはC1～C10アルキレン部分のいずれかであり、 R_{ox} はオキシランを含む脂肪族部分であり、そして n_3 は繰り返し単位の全数である；
- ・構造（A）に示される二つの末端基、そのうちの一つはHであり、他方は、 R_r 、 R_{r1} 及び R_{r2} で置換されたメチル部分であり、ここで、 R_{r1} 及び R_{r2} は独立してC1～C8アルキルから選択され、そして R_r はシアノ部分（-CN）またはカルボニルアルキル部分（-C(=O)-Ri）であり、 R_i はC1～C8アルキルまたはアリール部分である。

10

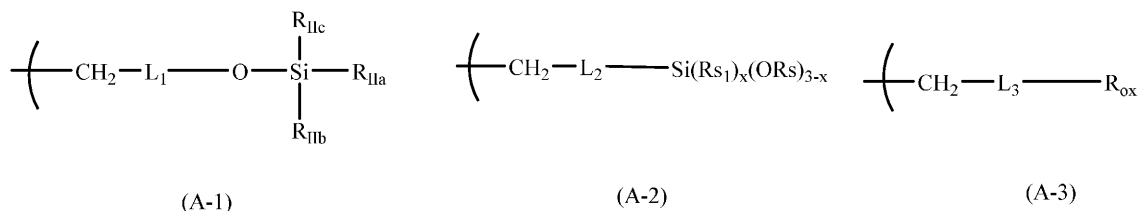
20

【0013】

【化1】



30



40

本発明の他の観点の一つは、

- ・ランダムコポリマーであって：

- ・・構造（I）のアルキル含有繰り返し単位、式中、 R_I はC1～C8アルキルであり、 R_{m1} はHまたはC1～C4アルキルである；
- ・・アルキル2-メチレンアルカノエート（アルキル-O-C(=O)-C(アルキル)=CH₂）またはアルキルメタクリレート（アルキル-O-C(=O)-CH=CH₂）から誘導される、架橋するために酸触媒を必要としない少なくとも一つのタイプの架橋可

50

能な繰り返し単位、但し、前記アルキルオキシ部分は、トリアルキルシリルオキシ、オキシラン類、トリアルキルオキシシリル及びアントラセン類からなる群から選択される架橋可能な部分で置換されている；

を含むランダムコポリマー、

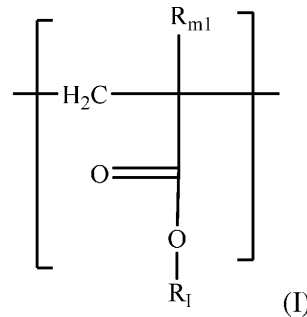
・スピんキャスト用溶剤、

を含むが、

・熱酸発生剤、光酸発生剤、熱ラジカル発生剤または光ラジカル発生剤は含まない、組成物である。

【0014】

【化2】



(I)

本発明の他の観点の一つは、熱酸発生剤、光酸発生剤、熱ラジカル発生剤または光ラジカル発生剤は使用せずに、これらの組成物をコーティングし、そして架橋された極性M A Tピン止め層を熱的に生成するプロセスである。

【0015】

本発明の他の観点の一つは、D S A加工における、これらの架橋された極性M A Tコーティングの使用である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

前記の一般的な説明及び以下の詳細な説明は双方とも例示、説明のためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明に関してそれを限定するものではないと理解するべきである。本願において、他に具体的に記載がなければ、単数形の使用は複数を包含し、単数形は「少なくとも一つ」を意味し、そして「または」の使用は「及び／または」を意味する。更に、「含む」という記載、並びに「含まれる」などの他の動詞形の使用は限定的ではない。また、「要素」または「成分」などの記載は、他に具体的に記載がなければ、一つの構成単位を含む要素及び成分、並びに1つ超の構成単位を含む要素または成分の両方を包含する。他に指示が無ければ、ここで使用する「及び」という接続詞は両立的であることを意図しており、「または」という接続詞は排他的であることを意図していない。例えば、「またはその代わりに」というフレーズは、排他的であることを意図している。ここで使用する「及び／または」という記載は、単一要素の使用も含む、前述される要素の任意の組み合わせを指す。

【0017】

C 1 - C 4 アルキルという用語は、メチル及びC 2 ~ C 4 線状アルキル及びC 3 ~ C 4 分岐状アルキル部分の総称であり、その例としては、メチル (- C H 3) 、エチル (- C H 2 - C H 3) 、n - プロピル (- C H 2 - C H 2 - C H 3) 、イソプロピル (- C H (C H 3) 2) 、n - ブチル (- C H 2 - C H 2 - C H 2 - C H 3) 、tert - ブチル (- C (C H 3) 3) 、イソブチル (C H 2 - C H (C H 3) 2) 、2 - ブチル (- C H (C H 3) C H 2 - C H 3) などが挙げられる。同様に、C 1 ~ C 8 アルキルという用語は、メチルC 2 ~ C 8 線状アルキル、C 3 ~ C 8 分岐状アルキル、C 4 ~ C 8 シクロアルキル (例えば、シクロペンチル、シクロヘキシルなど)、またはC 5 ~ C 8 アルキレンシクロアルキル (例えば、- C H 2 - シクロヘキシル、C H 2 - C H 2 - シクロペンチルなど) を包含する。

【0018】

C2～C5アルキレンという用語は、C2～C5線状アルキレン部分（例えば、エチレン、プロピレンなど）及びC3～C5分岐状アルキレン部分（例えば－CH(CH₃)－、－CH(CH₃)－CH₂－など）を包含する。

【0019】

ここに記載の本発明の組成物中の成分として有用なスチレン系及びアルキル2-メチレンアルカノエート誘導繰り返し単位部分のジブロック及びトリブロックコポリマーは、アニオン重合、原子移動ラジカル重合(ATRP)、可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合、リビングラジカル重合など様々な方法によって製造することができる(Macromolecules 2019, 52, 2987-2994 (非特許文献1); Macromol. Rapid Commun. 2018, 39, 1800479 (非特許文献2); A. Deiter Shluter et al Synthesis of Polymers, 2014, Volume 1, p315 (非特許文献3); Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2014, Vol 7, p. 625 (非特許文献4))。

10

【0020】

ランダムコポリマーであるポリ(スチレン-co-メチルメタクリレート)は、「P(S-co-MMA)」と略され、そしてこの材料のオリゴマー型は、P(S-co-MMA)と略される。同様に、ブロックコポリマーであるポリ(スチレン-ブロック-メチルメタクリレート)はP(S-b-MMA)と略され、他方、この材料のオリゴマーは、オリゴ(S-b-MMA)と略される。オリゴマーのオリゴ(スチレン-co-p-オクチルスチレン)-ブロック-(メチルメタクリレート-co-ジ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート)は、ランダムブロックコポリマー要素を指示するために同じ略語を使用し、具体的にはオリゴ(S-co-p-OS)-b-P(MMA-co-DEGMEMMA)(S=スチレン、p-OS=パラ-オクチルスチレン、MMA=メタクリレート、DEGMEMMA=ジ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート)は、二つのブロックがランダムコポリマーであるこのブロックコポリマー中の繰り返し単位を指示する。

20

【0021】

FOVは、本願においてSEM図のトップダウン走査電子顕微鏡(SEM)の「視野(field of view)」の略語である。「L/S」は、「ライン・アンド・スペース」リソグラフィ図形の略語である。

30

【0022】

PGMEA及びPGMEは、それぞれ、1-メトキシプロパン-2-イルアセテート及び1-メトキシプロパン-2-オールの略語である。

【0023】

ここで使用する各章の表題は、文書構成を目的としたものであって、記載の主題を限定するものと解釈するべきではない。限定はされないが特許、特許出願、論文、書籍及び専門書を始めとした本願で引用する全ての文献または文献の一部は、全ての目的に関してそれらの内容の全てが本明細書中に掲載されたものとする。ここに掲載されたものとする文献及び類似の資料の一つ以上における用語の定義が、本願明細書におけるものと矛盾する場合は、本願の定義が優先する。

40

【0024】

他に指示がない限り、「アルキル」は、線状、分岐状炭化水素基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチル及び類似の基）、または環状炭化水素基（例えば、シクロヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル及び類似の基）、多環式炭化水素基（例えば、ノルボルニル、アダマンチル及び類似の基）であることができる炭化水素基を指す。これらのアルキル部分は、以下に記載のように置換されていてもまたは置換されていなくともよい。「アルキル」という用語は、C1～C8炭素を有するこのような部分を指す。構造上の理由から、線状アルキルはC1から始まり、他方で、分岐状ア

50

ルキル及び環状アルキルはC 3 から始まり、そして多環式アルキルはC 5 から始まると理解される。更に、以下に記載のアルキルから誘導される部分、例えばアルキルオキシ及びパーフルオロアルキルは、他に記載がなければ、同じ炭素数範囲を有すると理解される。上記とは異なるアルキル基の長さが規定される場合は、アルキルの前記の定義は、前記の全てのタイプのアルキル部分を包含する点でなおも有効であり、及び所与のタイプのアルキル基の最小炭素数に関しての前記の構造に関する考慮はなおも該当する。

【0025】

アルキルオキシ（別称はアルコキシ）は、オキシ（-O-）部分を介して結合したアルキル基を指す（例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、1, 2-イソプロポキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ及び類似物）。これらのアルキルオキシ部分は、以下に記載のように置換されていてもまたは置換されていなくともよい。

10

【0026】

ハロまたはハライドは、一つの結合手によって有機部分に結合するハロゲン、F、Cl、BrまたはIを指す。

【0027】

ここで使用する場合、ラクトンという用語は、モノラクトン類（例えば、カプロラクトン）及びジラクトン類（例えばラクチド）の両方を包含する。

【0028】

ハロアルキルは、水素のうちの少なくとも一つが、F、Cl、Br、I、または1超のハロ部分が存在する場合にはこれらの混合物の群から選択されるハライドによって置き換えられている、上述したものなどの、線状、環状または分岐状の飽和アルキル基を指す。フルオロアルキルは、これらの部分の特定のサブグループである。

20

【0029】

パーフルオロアルキルは、水素の全てがフッ素に置き換えられた先に定義した線状、環状または分岐状の飽和アルキル基を指す（例えば、トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロシクロヘキシル及び類似の基）。

【0030】

構造（A）のコポリマー

本発明の一つの観点では、以下を含む構造（A）の発明的ランダムコポリマーである：

- ・ 構造（I）のアルキル含有繰り返し単位、式中、 R_I はC 1～C 8アルキルであり、 R_{m1} はHまたはC 1～C 4アルキルであり、そして n_1 は繰り返し単位の全数である；
- ・ 構造（II）のトリアルキルシリルオキシ含有繰り返し単位、式中、 R_{II} は構造（A-1）の部分であり、ここで R_{m2} はHまたはC 1～C 4アルキルであり、 L_1 は直接原子価結合またはC 1～C 8アルキレン部分のいずれかであり、 R_{IIa} 、 R_{IIb} 及び R_{IIc} は独立してC 1～C 4アルキルから選択され、そして n_2 は繰り返し単位の全数である；

30

- ・ 構造（III）の少なくとも一つのタイプの架橋性繰り返し単位（式中、 R_{III} は構造（A-2）または（A-3）の部分である）、または構造（III）の二つの異なるタイプの繰り返し単位（式中、 R_{III} は、構造（A-2）の部分または構造（A-3）の部分のいずれかである）、ここで、 R_{s1} はC 1～C 4アルキルであり、 R_s はC 1～C 4アルキルであり、 x は0、1または2であり、及び L_2 及び L_3 は、独立して、直接原子価結合またはC 1～C 10アルキレン部分のいずれかであり、 R_{ox} はオキシランを含む脂肪族部分であり、そして n_3 は繰り返し単位の全数である；

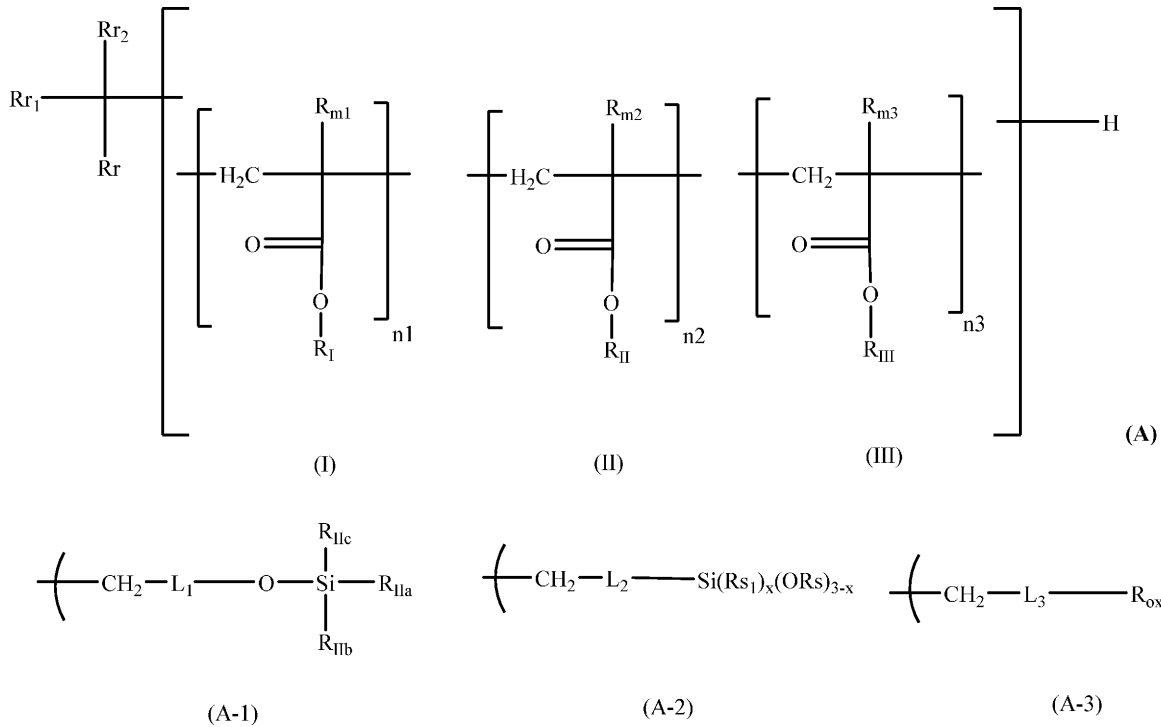
40

- ・ 構造（A）に示される二つの末端基、そのうちの一つはHであり、他方は、 R_r 、 R_{r1} 及び R_{r2} で置換されたメチル部分であり、ここで、 R_{r1} 及び R_{r2} は独立してC 1～C 8アルキルから選択され、そして R_r はシアノ部分（-CN）またはカルボニルアルキル部分（-C(=O)-R_i）であり、 R_i はC 1～C 8アルキルまたはアリール部分である。

【0031】

50

【化 3】



10

20

構造（A）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記繰返し単位は、構造（I）、（II）及び（III）の繰返し単位から本質的になり、但し、構造（III）の繰返し単位は、構造（III）の単一のタイプの架橋性繰返し単位であり、及び R_{III} は、構造（A-2）または構造（A-3）の部分である。

【0032】

構造（A）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記繰返し単位は、構造（I）、（II）及び（III）の繰返し単位から本質的になり、但し、構造（III）の繰返し単位は、構造（III）の二つの異なるタイプの繰返し単位であり、ここで、 R_{III} は、構造（A-2）または構造（A-3）の部分である。

30

【0033】

構造（A）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記繰返し単位は、構造（I）、（II）及び（III）の繰返し単位からなり、但し、構造（III）の繰返し単位は、構造（III）の単一のタイプの架橋性繰返し単位であり、及び R_{III} は、構造（A-2）または構造（A-3）の部分である。

【0034】

構造（A）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、前記繰返し単位は、構造（I）、（II）及び（III）の繰返し単位からなり、但し、構造（III）の繰返し単位は、構造（III）の二つの異なるタイプの繰返し単位であり、ここで、 R_{III} は、構造（A-2）または構造（A-3）の部分である。

40

【0035】

構造（A）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、 R_{III} は構造（A-2）を有する。この態様の他の観点の一つでは、 x は1である。この態様の他の観点の一つでは、 x は2である。この態様の他の観点の一つでは、 x は0である。この態様の更に別の観点の一つでは、 L_2 はC2～C4アルキレン部分である。

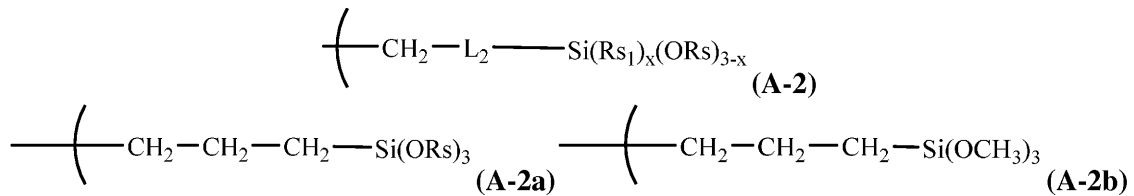
【0036】

構造（A）の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、 R_{III} は構造（A-2a）を有する。この態様の一つの観点では、 Rs はC1～C4アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R_{III} は構造（A-2b）を有する。

【0037】

50

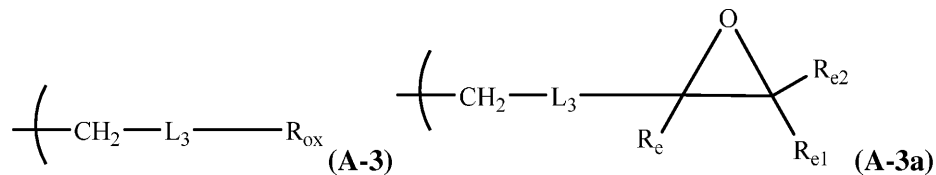
【化 4】



構造 (A) の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、 R_{III} は構造 (A-3) を有する。この態様の一つの観点では、 R_{III} は構造 (A-3a) を有し、但し、 R_e 、 R_{e1} 及び R_{e2} は、個別に、H または C1～C8 アルキルから選択され、更に、 R_{e2} と、 R_e または R_{e1} のいずれかは C1～C4 アルキル基である場合は、 R_{e2} と R_e は、または R_{e2} と R_{e1} は、C1～C4 アルキレンを介して結合して環状リングを形成してよい。この態様の他の観点の一つでは、 R_e は C1～C8 アルキル部分であり、及び R_{e1} 及び R_{e2} は H である。この態様の他の観点の一つでは、 R_e 及び R_{e1} は C1～C8 アルキル部分であり、及び R_{e2} は H である。この態様の他の観点の一つでは、 R_e 、 R_{e1} 及び R_{e2} は、個別に、C1～C8 アルキル部分である。この態様の他の観点の一つでは、 R_e は H であり、そして R_{e1} 及び R_{e2} は個別に C1～C8 アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R_e は H であり、及び R_{e1} は C1～C8 アルキル部分であり、及び R_{e2} は H である。

【0038】

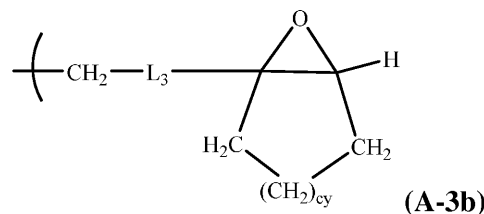
【化 5】



構造 (A) の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、 R_{III} は構造 (A-3) を有し、 R_{III} は構造 (A-3) を有し、そしてこの部分は、より具体的な構造 (A-3b) を有し、ここで c_y は 1～3 の範囲の整数である。

【0039】

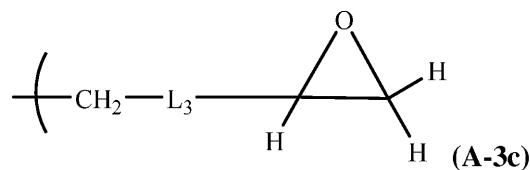
【化 6】



構造 (A) の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、 R_{III} は構造 (A-3) を有し、 R_{III} は構造 (A-3) を有し、そしてこの部分はより具体的な構造 (A-3c) を有する。

【0040】

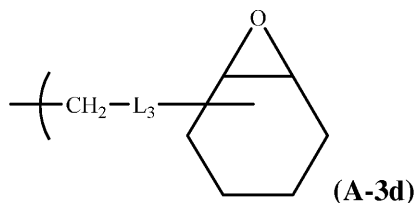
【化 7】



構造 (A) の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、 R_{III} は構造 (A-3) を有し、 R_{III} は構造 (A-3) を有し、そしてこの部分はより具体的な構造 (A-3d) を有する。

【 0 0 4 1 】

【 化 8 】

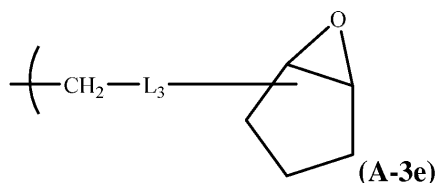


構造 (A) の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、 R_{III} は構造 (A-3) を有し、 R_{III} は構造 (A-3) を有し、そしてこの部分はより具体的な構造 (A-3e) を有する。

10

【 0 0 4 2 】

【 化 9 】



構造 (A) の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、 R_{III} は構造 (A-3) を有するか、または構造 (A-3) のより具体的な副構造、すなわち (A-3a) ~ (A-3e) の構造のうちの一つであり、 L_3 は直接原子価結合またはC1~C2アルキレン部分である。

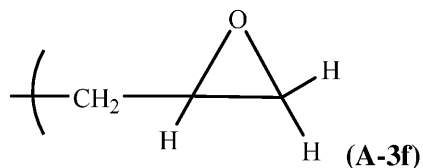
20

【 0 0 4 3 】

構造 (A) の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、 R_{III} は構造 (A-3) を有し、 R_{III} は構造 (A-3f) を有する。

【 0 0 4 4 】

【 化 1 0 】

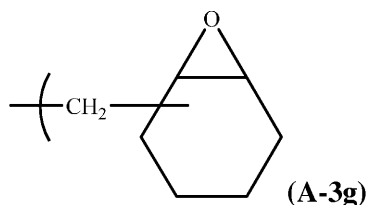


30

構造 (A) の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、 R_{III} は構造 (A-3) を有し、 R_{III} は構造 (A-3g) を有する。

【 0 0 4 5 】

【 化 1 1 】



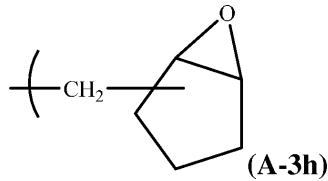
40

構造 (A) の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、 R_{III} は構造 (A-3) を有し、 R_{III} は構造 (A-3h) を有する。

【 0 0 4 6 】

50

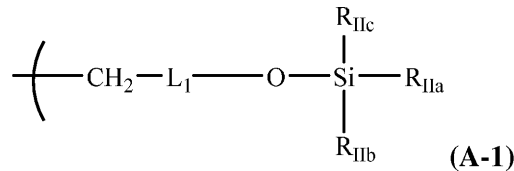
【化 1 2】



構造 (A) の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、構造 (A-1) において、 R_{IIa} 、 R_{IIb} 及び R_{IIc} は同じ C 1 ~ C 4 アルキルから選択される。

【0 0 4 7】

【化 1 3】



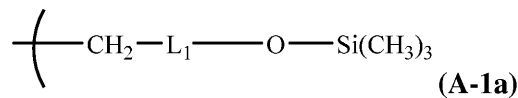
構造 (A) の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、構造 (A-1) において、 L_1 は C 1 ~ C 3 アルキレン部分である。

【0 0 4 8】

構造 (A) の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、構造 (A-1) において、 R_{II} は構造 (A-1a) を有する。

【0 0 4 9】

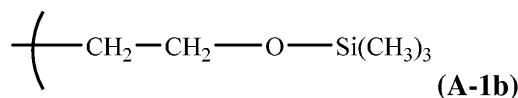
【化 1 4】



構造 (A) の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、構造 (A-1) において、 R_{II} は構造 (A-1b) を有する。

【0 0 5 0】

【化 1 5】



構造 (A) の本発明のコポリマーの他の観点の一つでは、 R_{II} は C 1 ~ C 4 アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、これは C 1 ~ C 3 アルキルである。この態様の更に別の観点の一つでは、 R_{II} はメチルまたはエチルである。この態様の更に別の観点の一つでは、 R_{II} はメチルである。

【0 0 5 1】

構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの観点では、構造 (I) の繰り返し単位において、 R_{m1} は H である。他の観点の一つでは、 R_{m1} は C 1 ~ C 4 アルキルである。更に別の観点の一つでは、 R_{m1} はメチルである。

【0 0 5 2】

構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの態様では、構造 (II) の繰り返し単位において、 R_{m2} は C 1 ~ C 4 アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R_{m2} はメチルである。更に別の観点の一つでは、 R_{m2} は H である。

【0 0 5 3】

構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの態様では、構造 (III) の繰り返し単位において、 R_{m3} は C 1 ~ C 4 アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R_{m3} はメチルである。更に別の観点の一つでは、 R_{m3} は H である。

【0 0 5 4】

10

20

30

40

50

構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの態様では、 R_{m1} 、 R_{m2} 及び R_{m3} はメチルである。

【0055】

構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの態様では、末端基において、 R_r はシアノ部分である。構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの態様では、末端基において、 R_r はカルボキシアルキル部分である。この態様の一つの観点では、 R_i は C1～C8 アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R_i はアリールである。構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの態様では、末端基において、 R_{r1} 及び R_{r2} は独立して C1～C4 アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R_{r1} 及び R_{r2} はメチルである。

【0056】

構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの態様では、構造 (I) の繰り返し単位は構造 (Ia) を有する。

【0057】

構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの態様では、構造 (II) の繰り返し単位は構造 (IIa) を有する。

【0058】

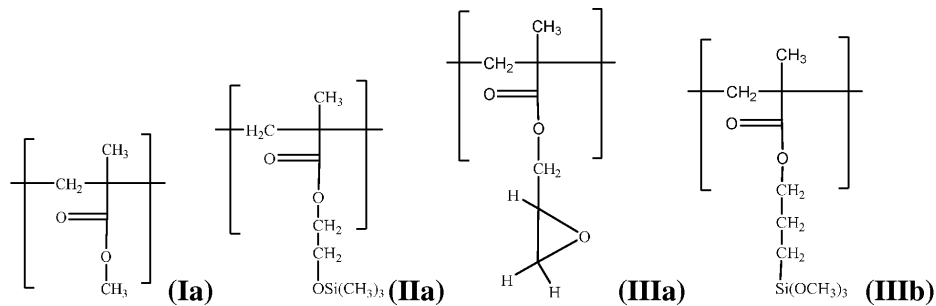
構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの態様では、構造 (III) の繰り返し単位は構造 (IIIa) を有する。

【0059】

構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの態様では、構造 (III) の繰り返し単位は全て構造 (IIIb) を有する。

【0060】

【化16】



構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの態様では、構造 (III) の繰り返し単位は、構造 (IIIa) 及び (IIIb) を有するものの混合である。

【0061】

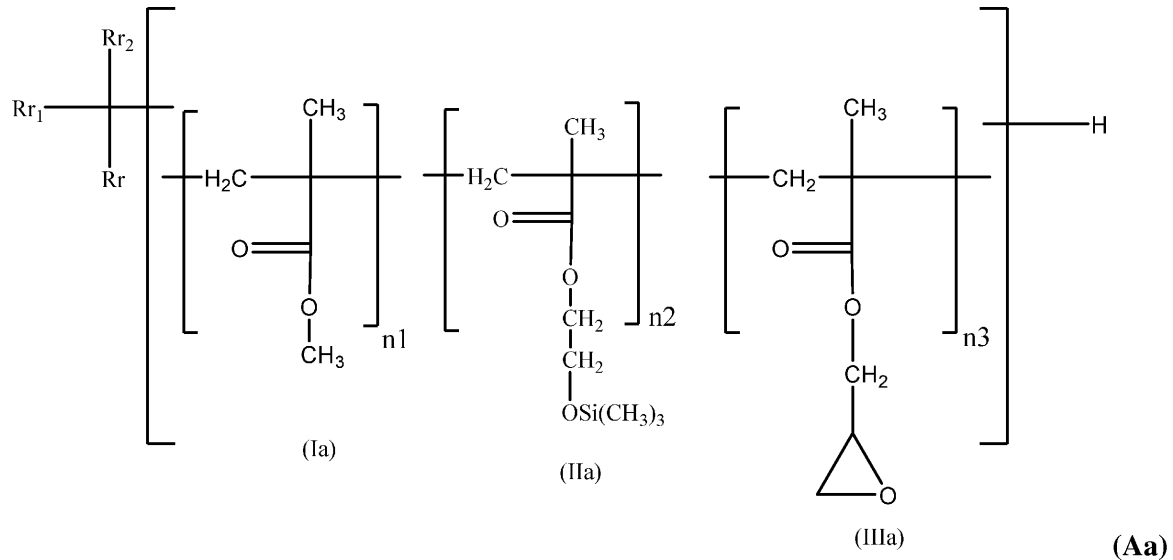
構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの態様では、構造 (I)、(II) 及び (III) の繰り返し単位の全モル数を基準にして、構造 (I) の繰り返し単位のモル%は約 65 モル%から約 90 モル%までの範囲であり、構造 (II) の繰り返し単位のモル%は約 5 モル%から約 22 モル%までの範囲であり、及び R_{III} として構造 (A-2) または (A-3) の部分のいずれかを有する構造 (III) の繰り返し単位は合計で約 5 モル%から約 22 モル%までの範囲であり、及び構造 (I)、(II) 及び (III) の繰り返し単位のモル%の合計は 100 モル%に等しい。

【0062】

構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの態様では、前記コポリマーは構造 (Aa) を有する。この態様の一つの観点では、構造 (Ia)、(IIa) 及び (IIIa) の繰り返し単位の全モル数を基準にして、構造 (Ia) の繰り返し単位のモル%は約 65 モル%から約 90 モル%までの範囲であり、構造 (IIa) の繰り返し単位のモル%は約 5 モル%から約 22 モル%までの範囲であり、そして構造 (IIIa) の繰り返し単位は約 5 モル%から約 22 モル%までの範囲であり、及び構造 (Ia)、(IIa) 及び (IIIa) の繰り返し単位のモル%の合計は 100 モル%に等しい。

【 0 0 6 3 】

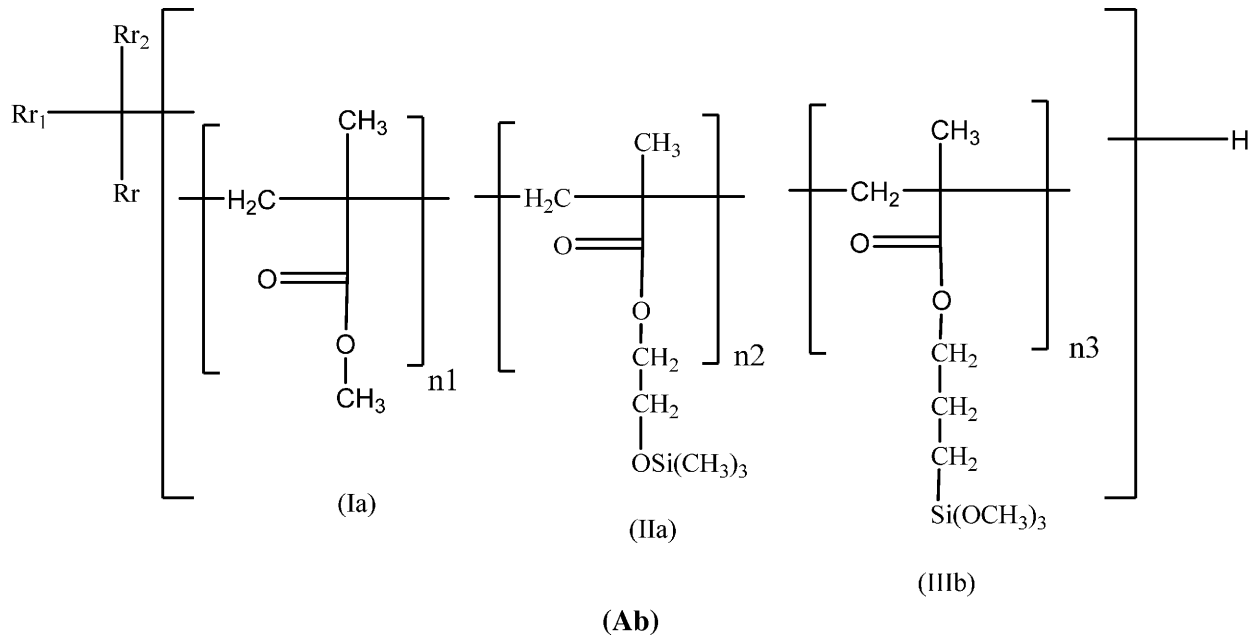
【 化 1 7 】



構造（Ａ）の本発明のコポリマーの一つの態様では、前記コポリマーは構造（Ａｂ）を有し、ここで、 $n1$ 、 $n2$ 及び $n3$ は、それぞれ、構造（Ｉａ）、（ＩＩａ）及び（ＩＩＩｂ）の各々の繰り返し単位の数を示す。この態様の一つの観点では、構造（Ｉａ）、（ＩＩａ）及び（ＩＩＩｂ）の繰り返し単位の全モル数を基準にして、構造（Ｉａ）の繰り返し単位のモル％は約 65 モル％から約 90 モル％までの範囲であり、構造（ＩＩａ）の繰り返し単位のモル％は約 5 モル％から約 22 モル％までの範囲であり、そして構造（ＩＩＩｂ）の繰り返し単位は約 5 モル％から約 22 モル％までの範囲であり、及び構造（Ｉａ）、（ＩＩａ）及び（ＩＩＩｂ）の繰り返し単位のモル％の合計は 100 モル％に等しい。

【 0 0 6 4 】

【 化 1 8 】

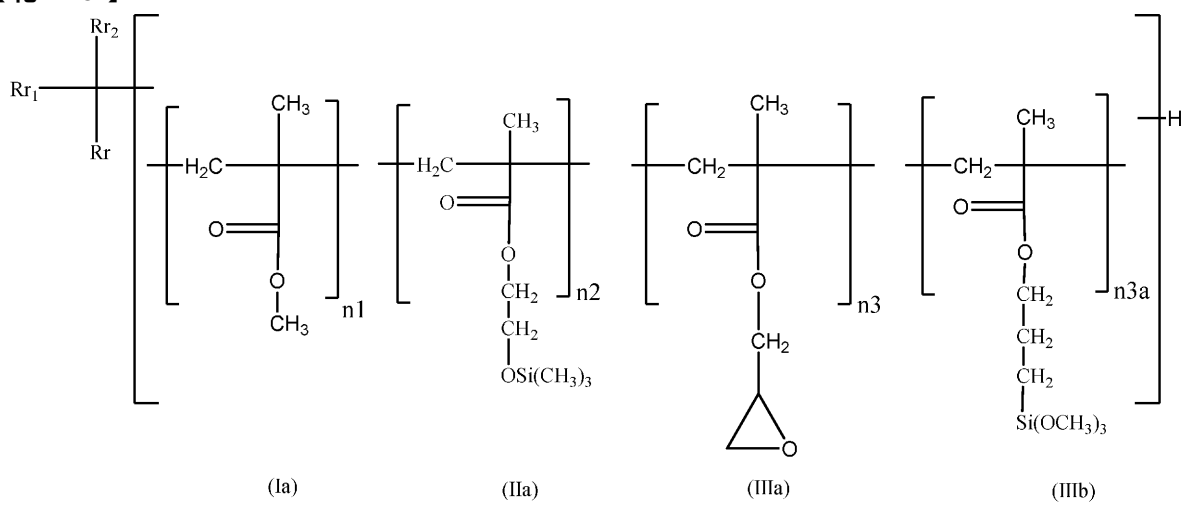


構造（Ａ）の本発明のコポリマーの一つの態様では、前記コポリマーは、構造（Ａｃ）を有し、ここで、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 及び $n3a$ は、それぞれ、構造（Ｉａ）、（ＩＩａ）、（ＩＩＩａ）及び（ＩＩＩｂ）の各繰り返し単位の数を示す。この態様の一つの観点では、構造（Ｉａ）、（ＩＩａ）、（ＩＩＩａ）及び（ＩＩＩｂ）の繰り返し単位の全モル数を基準にして、構造（Ｉａ）の繰り返し単位のモル％は約 65 モル％から（好ましくは

約 68 モル % から) 約 90 モル % までの範囲であり、構造 (IIa) の繰り返し単位のモル % は約 5 モル % から約 10 モル % までの範囲であり、及び構造 (IIIa) 及び (IIIb) の繰り返し単位の全数は約 5 モル % から約 22 モル % までの範囲であり、及び構造 (Ia)、(IIa)、(IIIa)、(IIIb) の繰り返し単位のモル % の合計は 100 モル % に等しい。

【0065】

【化19】



10

20

ここに記載の構造 (A) の本発明のコポリマーの一つの態様では、前記コポリマーは、約 15,000 から約 50,000 までの範囲の Mw を有する。この態様の他の観点の一つでは、前記コポリマーは、約 1.2 から約 2.5 までの範囲の多分散性も有する。

【0066】

構造 (I) の繰り返し単位と、トリアルキシルシリルオキシ、オキシラン類、トリアルキシルオキシシリル及びアントラセン類から選択される架橋可能な部分を含む少なくとも一つのタイプの繰り返し単位とを含むランダムコポリマーを含む組成物

本発明の他の観点の一つは、

・以下を含むランダムコポリマー：

30

・構造 (I) のアルキル含有繰り返し単位、式中、 R_I は C1 ~ C8 アルキルであり、 R_{m1} は H または C1 ~ C4 アルキルである；

・アルキル 2-メチレンアルカノエート (アルキル-O-C(=O)-C(アルキル)=CH₂) またはアルキルメタクリレート (アルキル-O-C(=O)-CH=CH₂) から誘導される、架橋するのに酸触媒を必要としない少なくとも一つのタイプの架橋可能な繰り返し単位、ここで、前記アルキルオキシ部分は、トリアルキシルシリルオキシ、オキシラン類、トリアルキシルオキシシリル、及びアントラセン類からなる群から選択される架橋可能な部分で置換されている；

・スピんキャスト用溶剤、

を含むが、

40

・熱酸発生剤、光酸発生剤、熱ラジカル発生剤または光ラジカル発生剤は含まない、組成物である。

【0067】

この態様の一つの観点では、この組成物は、以下に記載の構造 (A) のランダムコポリマーを含む。

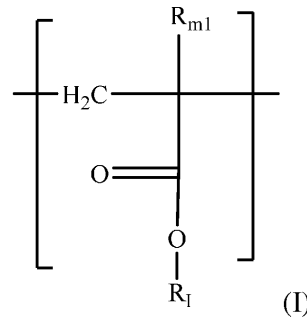
【0068】

このコンセプトの他の態様は、構造 (C)、(D) 及び (E) のランダムコポリマーを含む、ここに記載の組成物である。

【0069】

50

【化 2 0】



10

構造 (A) のコポリマー及びスピンキャスト用溶剤を含む組成物

本発明の他の観点の一つは、ここに記載の構造 (A) のコポリマーのいずれか一つと、スピンキャスト用有機溶剤とを含む組成物である。

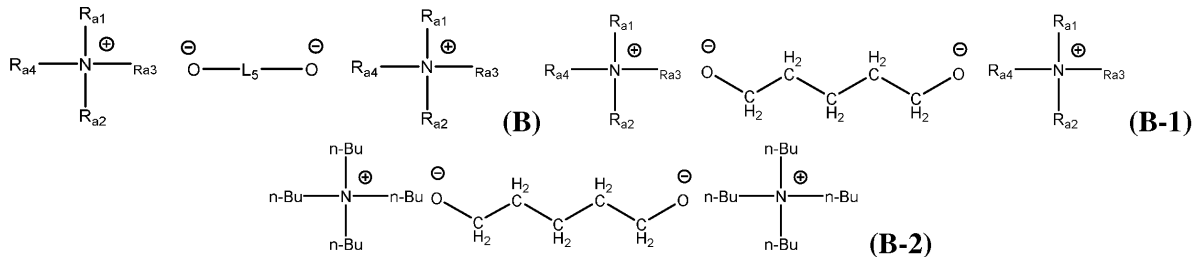
【0070】

本発明のこの組成物の一つの観点では、これは、構造 (B) の単一の架橋剤、または構造 (B) の少なくとも二つの異なる架橋剤の混合物を更に含み、ここで、 L_5 は C 4 ~ C 8 アルキレンであり、これは、少なくとも 4 個の炭素原子の長さを有し、及び R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a4} は独立して C 4 ~ C 8 アルキルから選択される。この態様の一つの観点では、 L_5 は C 4 ~ C 6 アルキレンである。他の観点の一つでは、これは構造 (B-1) を有する。これらの態様の一つの観点では、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a4} は C 3 ~ C 6 アルキルである。これらの態様の更に別の観点の一つでは、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a4} は n-ブチルである。更に別の観点の一つでは、この架橋剤は構造 (B-2) を有する。

20

【0071】

【化 2 1】



30

本発明のこの組成物の一つの観点では、これは、構造 (B)、(B-1) または (B-2) の単一のタイプの架橋剤を含む。

【0072】

本発明のこの組成物の一つの観点では、これは、構造 (B)、(B-1) または (B-2) の少なくとも二つの異なるタイプの架橋剤の混合物を含む。

【0073】

この組成物の一つの観点では、これは、約 0.2 重量% から約 2.0 重量% までの前記コポリマー、及び約 98.0 重量% から約 99.8 重量% までの前記スピンキャスト用有機溶剤を含み、これらの重量% 範囲の合計は 100 重量% 以下である。この態様の一つの観点では、これはこれらの二つの成分のみからなる。

40

【0074】

この組成物の一つの観点では、これは、約 0.2 重量% から約 2.0 重量% までの前記コポリマー、約 0.02 重量% から約 0.04 重量% までの前記架橋剤、及び約 98.0 重量% から約 99.8 重量% の前記スピンキャスト用溶剤を含み、ここでこれらの重量% 範囲の合計は 100 重量% に等しい。この態様の一つの観点では、これは、これらの三つの成分のみからなる。

【0075】

50

ここに記載の構造 (A) のコポリマーを含む組成物の一つの態様では、これらは、熱酸発生剤、光酸発生剤、熱ラジカル発生剤または光ラジカル発生剤を含まない。

【0076】

構造 (C) のコポリマー、構造 (M-1) の架橋剤、及びスピンキャスト用有機溶剤を含む組成物

本発明の他の観点の一つは、

- ・以下を含む、構造 (C) を有するランダムコポリマー；
- ・構造 (I) のアルキル含有繰り返し単位、式中、 R_I は C1～C8 アルキルであり、 R_{m1} は H または C1～C4 アルキルであり、そして n_1 は繰り返し単位の全数である；
- ・構造 (IV) のアントラセン含有繰り返し単位、式中、 R_{m4} は H または C1～C4 アルキルであり、 L_4 は C1～C8 アルキレンであり、そして n_4 は繰り返し単位の全数である；
- ・構造 (C) に示す二つの末端基、そのうちの一つは H であり、そして他方は、 R_r 、 R_{r1} 及び R_{r2} で置換されたメチル部分であり、ここで R_{r1} 及び R_{r2} は C1～C8 アルキルから独立して選択され、及び R_r はシアノ部分 ($-CN$) またはカルボニルアルキル部分 ($-C(=O)-R_i$) であり、 R_i は C1～C8 アルキルまたはアリール部分である；
- ・構造 (M-1) の少なくとも一種の架橋剤、または構造 (M-1) の少なくとも二つの異なる架橋剤の混合物、但し、
- ・ L は、C1～C8 線状アルキレン、C2～C8 分岐状アルキレン、C6～C20 アルキレンーオキシアルキレン連結基、C6～C20 アルキレンーオキシアルキレンーオキシアルキレン連結基、構造 (M-1a) を有するアリール連結基、及び構造 (M-1b) を有するビスアリール連結基から選択される連結基であり、構造 (M-1a) 及び (M-1b) において、

【0077】

【化22】



は、これらの連結基の結合点を示し、

- ・ R_{bm} 、 R_{bm1} 、及び R_{bm2} は、独立して、H 及び C1～C8 アルキルから選択され、
 - ・ X は、直接原子価結合であるか、またはスルホン ($-S(=O)_2-$)、スルホキシド ($-S(=O)-$)、カルボニル ($-C(=O)-$)、カーボネート ($-O-C(=O)-O-$)、オキシカルボニル ($-O-C(=O)-$)、カルボニルオキシ ($-C(=O)-O-$)、C1～C8 線状アルキレンスペーサ、C2～C8 分岐状アルキレン、C5～C8 環状アルキレン、オキシ ($-O-$)、及びスルフィド ($-S-$) からなる群から選択される連結基である；
 - ・スピンキャスト用有機溶剤；
- を含む組成物である。

【0078】

10

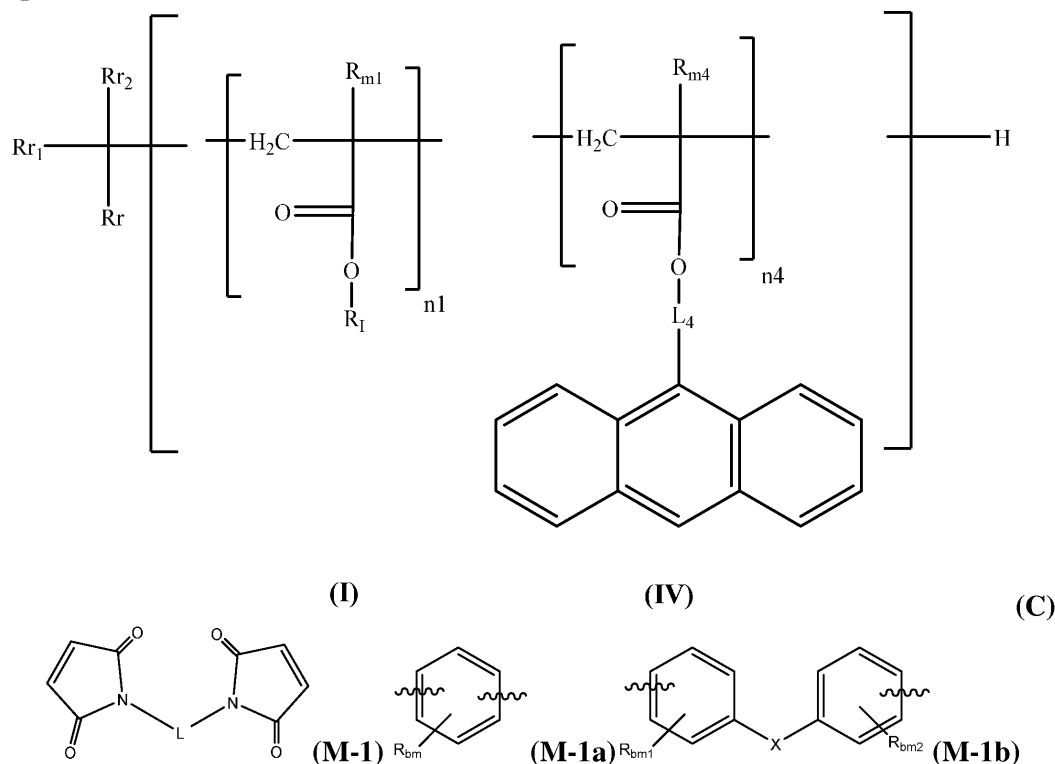
20

30

40

50

【化 2 3】



10

20

この組成物の一つの態様では、構造 (C) のコポリマーは、構造 (I) 及び (IV) の繰り返し単位から本質的になる。この態様の一つの観点では、構造 (C) の前記コポリマーは、構造 (I) 及び (IV) の繰り返し単位からなる。

【0079】

この組成物の他の観点の一つでは、構造 (C) のコポリマーは、構造 (I) の繰り返し単位のモル％が約 70 モル％から約 90 モル％までの範囲であり、及び構造 (IV) の繰り返し単位のモル％が約 10 モル％から約 30 モル％までの範囲であり、及び更に、構造 (I) 及び (IV) の繰り返し単位のモル％の合計は 100 モル％に等しいものである。この態様の他の観点の一つでは、前記コポリマーは、約 15,000 から約 120,000 の範囲の Mw を有する。この態様の他の観点の一つでは、前記コポリマーは、1.2 から約 2.5 までの範囲の多分散性を有する。

30

【0080】

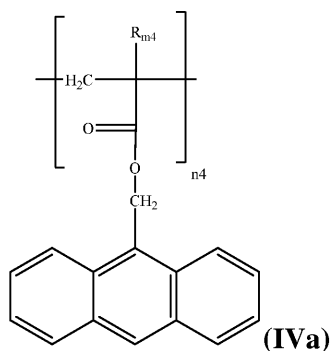
この組成物の他の態様の一つでは、構造 (C) のコポリマーは、構造 (I) の繰り返し単位において、 R_I が C1～C4 アルキルであるものである。この態様の他の観点の一つでは、 R_I は C1～C3 アルキルである。更に別の観点の一つでは、 R_I はメチルまたはエチルである。なお更に別の観点の一つでは、 R_I はメチルである。この組成物の他の態様の一つでは、構造 (C) のコポリマーは、構造 (IV) の繰り返し単位において、 L_4 が C1～C4 アルキレンであるものである。この態様の他の観点の一つでは、 L_4 は C1～C2 アルキレンである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、構造 (IV) の繰り返し単位は構造 (IVa) を有する。これらの態様の他の観点の一つでは、 R_{m1} 及び R_{m2} は個別に C1～C4 アルキルから選択される。この態様の他の観点の一つでは、 R_{m1} 及び R_{m2} はメチルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、 R_{m1} 及び R_{m2} は H である。

40

【0081】

50

【化 2 4】



10

この組成物の他の態様の一つでは、構造 (C) のコポリマーは、構造 (I) の繰り返し単位のモル％が約 70 モル％から約 90 モル％までの範囲であり、及び構造 (IV) の繰り返し単位のモル％が約 10 モル％から約 30 モル％までの範囲であり、及び更に、構造 (I) 及び (IV) の繰り返し単位のモル％の合計は 100 モル％に等しいものである。この態様の他の観点の一つでは、前記コポリマーは、約 15,000 から約 120,000 の範囲の Mw を有する。この態様の他の観点の一つでは、前記コポリマーは、1.2 から約 2.5 までの範囲の多分散性を有する。

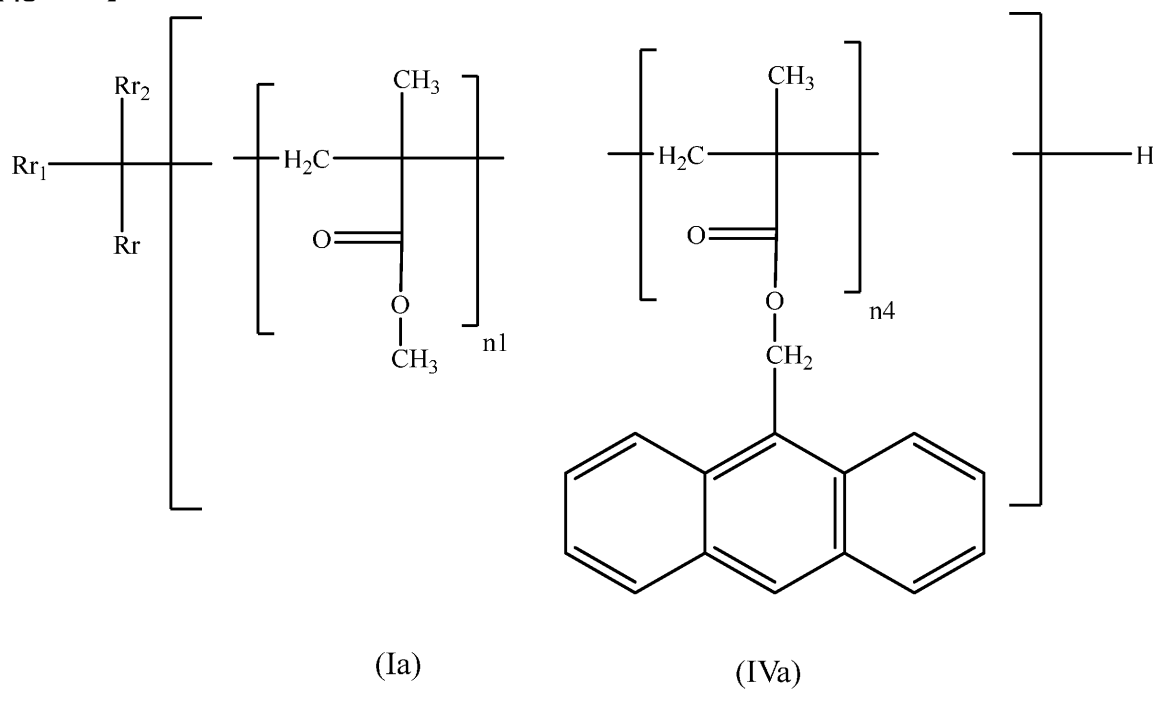
【0082】

この組成物の他の態様の一つでは、構造 (C) のコポリマーは構造 (C-1) を有する。この態様の他の観点の一つでは、構造 (Ia) の繰り返し単位のモル％は約 70 モル％から約 90 モル％までの範囲であり、及び構造 (IVa) の繰り返し単位のモル％は約 10 モル％から約 30 モル％までの範囲であり、ここで構造 (Ia) 及び (IVa) の繰り返し単位のモル％の合計は 100 モル％に等しい。この態様の他の観点の一つでは、前記コポリマーは、約 15,000 から約 120,000 の範囲の Mw を有する。この態様の他の観点の一つでは、前記コポリマーは、1.2 から約 2.5 までの範囲の多分散性を有する。

20

【0083】

【化 2 5】



30

40

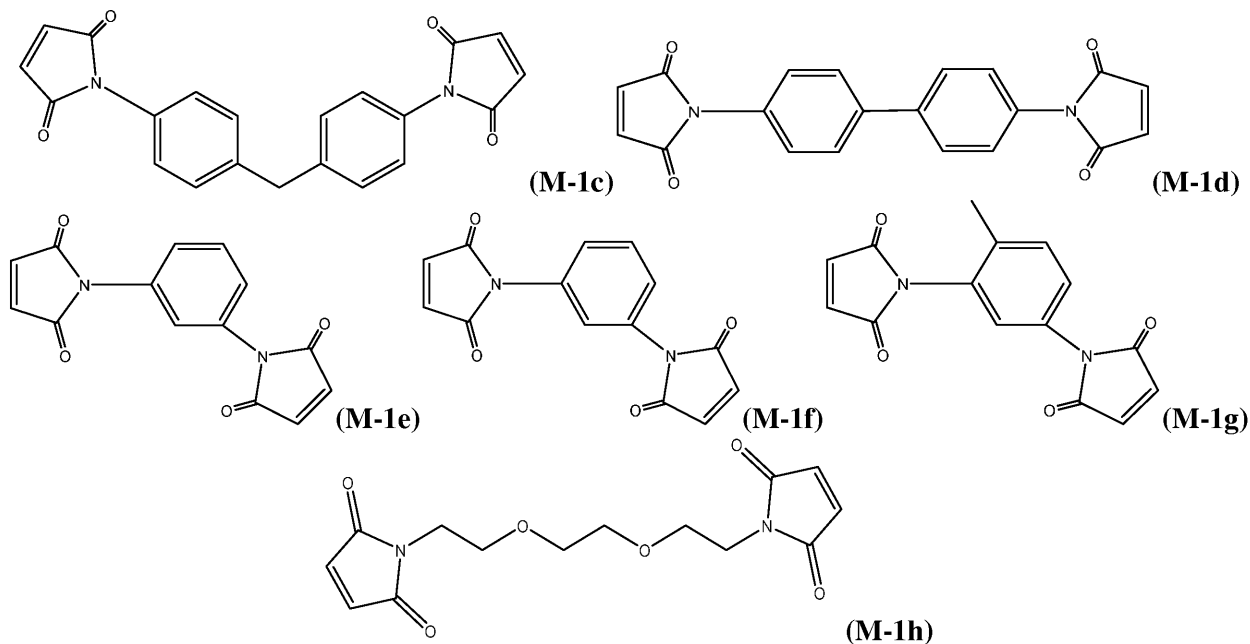
この組成物の他の態様の一つでは、構造 (M-1) の前記架橋剤は、構造 (M-1c)、(M-1d)、(M-1e)、(M-1f)、(M-1g)、(M-1h) を有するか

50

、またはこれらの少なくとも二つの混合物である。

【0084】

【化26】



10

20

該組成物の他の態様の一つでは、これは、約0.2重量%から約2.0重量%までの前記コポリマー、約0.02重量%から約0.04重量%までの前記架橋剤、及び約98.0重量%から約99.8重量%までの前記スピнкаスト用有機溶剤からなり、ここで、これら重量%範囲の合計は、100重量%に等しい。

【0085】

この組成物の他の態様の一つでは、前記架橋剤は、構造(M-1)の一つのタイプの架橋剤である。

【0086】

この組成物の他の態様の一つでは、前記架橋剤は、構造(M-1)の少なくとも二つの異なるタイプの架橋剤である。

30

【0087】

ここに記載の構造(C)のコポリマーを含む組成物の一つの態様では、これらは、熱酸発生剤、光酸発生剤、熱ラジカル発生剤または光ラジカル発生剤を含まない。

【0088】

構造(D)のコポリマー、構造(B)の架橋剤、及びスピнкаスト用有機溶剤を含む組成物

本発明の他の観点の一つは、

- ・以下を含む構造(D)を有するランダムコポリマー；
- ・構造(I)のアルキル含有繰り返し単位、式中、 R_I はC1～C8アルキルであり、 R_{m1} はHまたはC1～C4アルキルであり、そして n_1 は繰り返し単位の全数である；
- ・構造(III)の架橋性繰り返し単位、式中、 R_{m3} はHまたはC1～C4アルキルであり、 R_v は構造(A-2)の部分であり、ここで R_{III} は、構造(A-2)の部分であり、ここで R_{s1} はC1～C4アルキルであり、 R_s はC1～C4アルキルであり、 x は0、1または2であり、そして L_2 は直接原子価結合またはC1～C10アルキレン部分のいずれかであり、そして n_3 は繰り返し単位の全数である；
- ・構造(D)に示される二つの末端基、そのうちの一方はHであり、他方は R_r 、 R_{r1} 及び R_{r2} で置換されたメチル部分であり、ここで、 R_{r1} 及び R_{r2} は独立してC1～C8アルキルから選択され、 R_r はシアノ部分($-CN$)またはカルボニルアルキル部分($-C(=O)-R_i$)であり、ここで R_i はC1～C8アルキルまたはアリール部分である；

40

50

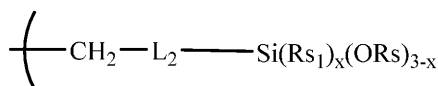
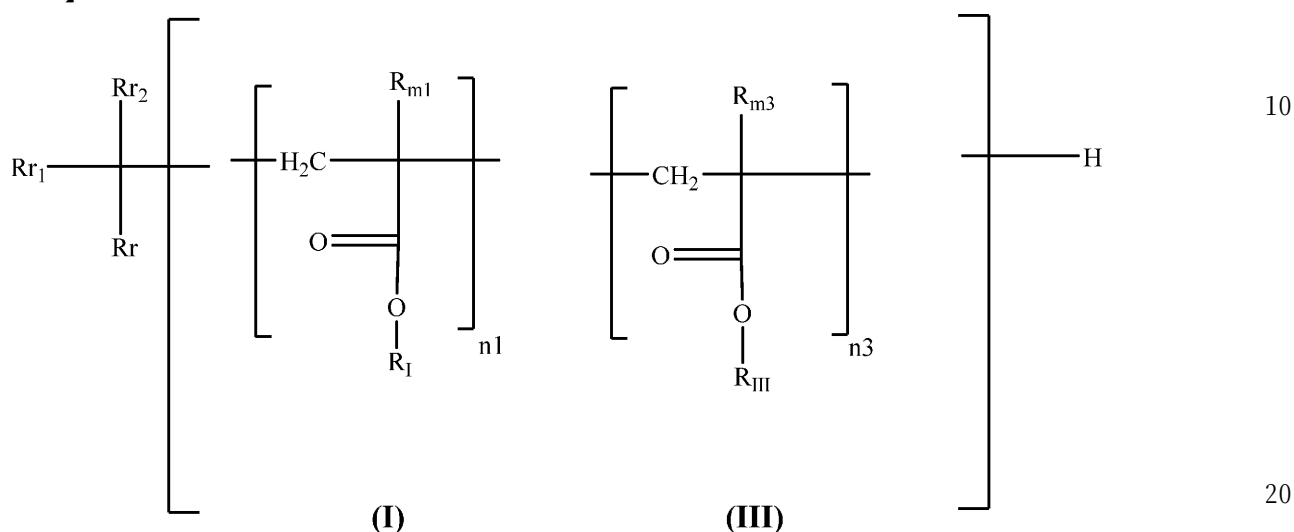
・構造（Ｂ）の少なくとも一種の架橋剤、式中、 L_5 は、少なくとも４個の炭素原子の長さを有するＣ４～Ｃ８アルキレンであり、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a4} は独立してＣ４～Ｃ８アルキルから選択される；及び

・スピнкаスト用有機溶剤；

を含む組成物である。

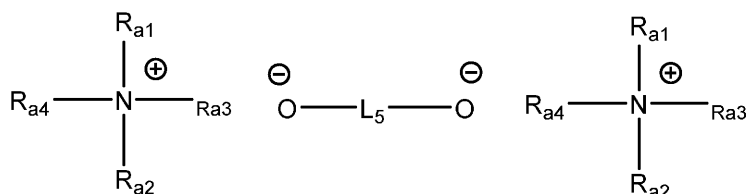
【００８９】

【化２７】



(A-2)

(D)



この組成物の他の態様の一つでは、構造（Ｄ）の前記コポリマーは、構造（Ｉ）及び（ＩＩＩ）の繰り返し単位から本質的になる。この態様の他の観点の一つでは、構造（Ｄ）の前記コポリマーは、構造（Ｉ）及び（ＩＩＩ）の繰り返し単位からなる。

【００９０】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（Ｄ）の前記コポリマーは、構造（Ｉ）の繰り返し単位に関して、 R_I がＣ１～Ｃ４アルキルであるものである。この態様の他の観点の一つでは、 R_I はＣ１～Ｃ３アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R_I はメチルまたはエチルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、 R_I はメチルである。

【００９１】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（Ｄ）の前記コポリマーは、 R_{m1} がＣ１～Ｃ４アルキルであるものである。この態様の他の観点の一つでは、 R_{m1} はメチルである。

【００９２】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（Ｄ）の前記コポリマーは、 R_{m1} がＨであるものである。

【００９３】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（Ｄ）の前記コポリマーは、構造（Ａ－２）において x が１であるものである。この態様の他の観点の一つでは、これは、構造（Ａ－２）において x が２であるものである。この態様の他の観点の一つでは、これは、構造（Ａ

10

20

30

40

50

【 0 0 9 4 】

【 0 0 9 5 】

【 0 0 9 6 】

10

【 0 0 9 7 】

【 0 0 9 8 】

【化 2 8】



【 0 0 9 9 】

【 0 1 0 0 】

30

【 0 1 0 1 】

【 0 1 0 2 】

【化 2 9】



(Db)

この組成物の他の態様の一つでは、構造（D）または構造（D b）の前記コポリマーは、約 15,000 から約 120,000 までの範囲の Mw を有する。この態様の他の観点の一つでは、前記コポリマーは、1.2 から約 2.5 までの範囲の多分散性を有する。

【0103】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（D b）の前記コポリマーは、構造（I a）の繰り返し単位のモル％が約 70 モル％から約 90 モル％までの範囲であり、及び構造（I I I b）の繰り返し単位のモル％が約 10 モル％から約 30 モル％までの範囲であり、ここで、構造（I a）及び（I I I b）の繰り返し単位のモル％の合計は 100 モル％に等しいものである。

【0104】

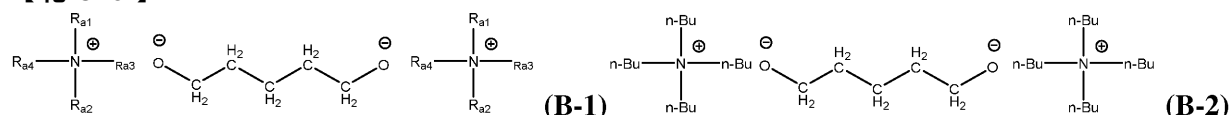
この組成物の他の態様の一つでは、構造（B）の前記架橋剤において、L₅はC4～C6アルキレンである。この態様の他の観点の一つでは、構造（B）の前記架橋剤は構造（B-1）を有する。

【0105】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（B）または（B-1）の前記架橋剤において、R_{a1}、R_{a2}、R_{a3}及びR_{a4}はC3～C6アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、R_{a1}、R_{a2}、R_{a3}及びR_{a4}はn-ブチルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、前記架橋剤は構造（B-1）を有する。この態様のなお更に別の観点の一つでは、前記架橋剤は構造（B-2）を有する。

【0106】

【化30】



この組成物の他の態様の一つでは、これは、約 0.2 重量％から約 2.0 重量％までの、構造（D）または（D b）の構造の前記コポリマー、約 0.02 重量％から約 0.04 重量％までの、構造（B）、（B-1）または（B-2）の前記架橋剤、及び約 98.0 重量％から約 99.8 重量％までの前記スピнкаスト用溶剤を含み、ここで、これらの重量％範囲の合計は 100 重量％に等しい。

【0107】

この組成物の他の態様の一つでは、前記架橋剤は、構造（B-1）の一つのタイプの架橋剤である。この組成物の他の態様の一つでは、前記架橋剤は、構造（B-1）の少なくとも二つの異なる架橋剤である。

【0108】

ここに記載の構造（D）のコポリマーを含む組成物の一つの態様では、これらは、熱酸発生剤、光酸発生剤、熱ラジカル発生剤または光ラジカル発生剤を含まない。

【0109】

構造（E）のランダムコポリマー及びスピнкаスト用有機溶剤を含む組成物

本発明の他の観点の一つは、

- ・以下を含む、構造（E）のランダムコポリマー；
- ・構造（I）のアルキル含有繰り返し単位、式中、R_IはC1～C8アルキルであり、R_{m1}はHまたはC1～C4アルキルであり、そしてn₁は繰り返し単位の全数である；
- ・構造（I I I c）の繰り返し単位、但し、R_{m3c}はHまたはC1～C4アルキルであり、R_{I I I A c}は構造（A-2）の部分であり、ここでL₂は直接原子価結合またはC1～C10アルキレン部分のいずれかであり、R_{s1}はC1～C4アルキルであり、R_sはC1～C4アルキルであり、xは0、1または2であり、そしてn_{3c}は繰り返し単位の全数である；
- ・構造（I I I d）の繰り返し単位、式中、R_{m3d}はHまたはC1～C4アルキルであり、R_{I I I A d}は構造（A-3）の部分であり、ここでL₃は直接原子価結合または

10

20

30

40

50

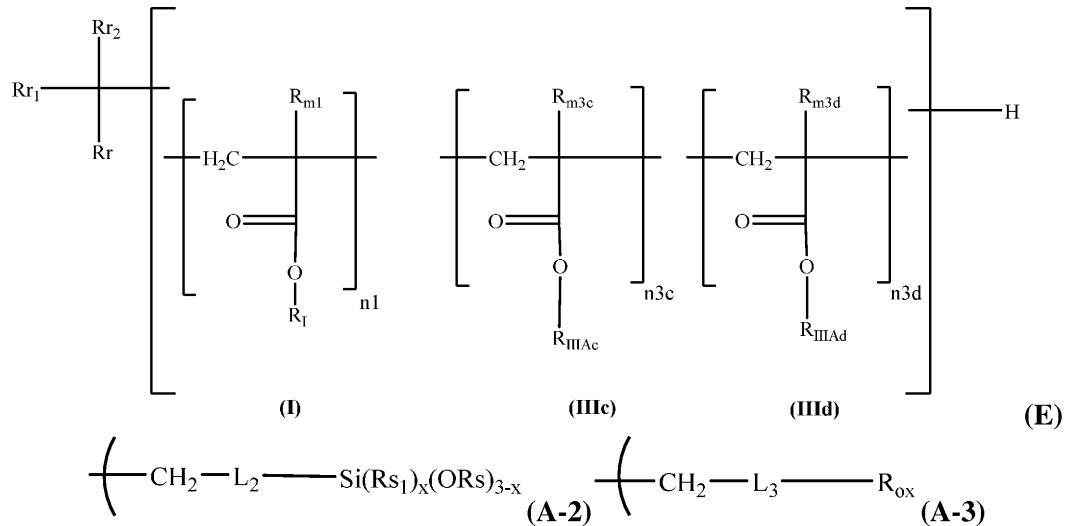
C 1 ~ C 1 0 アルキレン部分のいずれかであり、及び R_{ox} は、オキシランを含む脂肪族部分であり、そして n 3 d は繰り返し単位の全数である；及び

・ 構造 (A) に示される二つの末端基、そのうちの一つは H であり、他方は R_r、R_{r1} 及び R_{r2} で置換されたメチル部分であり、ここで R_{r1} 及び R_{r2} は独立して C 1 ~ C 8 アルキルから選択され、そして R_r はシアノ部分 (—C N) またはカルボニルアルキル部分 (—C (=O) —R_i) であり、ここで R_i は C 1 ~ C 8 アルキルまたはアリール部分である；及び

・ スピンキャスト用有機溶剤；
を含む組成物である。

【0110】

【化31】



この組成物の他の態様の一つでは、構造 (E) の前記コポリマーにおいて、x は 1 である。この態様の他の観点の一つでは、x は 2 である。この態様のなお更に別の観点の一つでは、x は 0 である。

【0111】

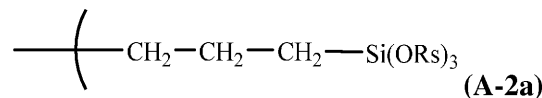
この組成物の他の態様の一つでは、構造 (E) の前記コポリマーにおいて、L₂ は C 2 ~ C 4 アルキレン部分である。

【0112】

この組成物の他の態様の一つでは、構造 (E) の前記コポリマーにおいて、R_{IIIc} は構造 (A-2a) を有する。

【0113】

【化32】



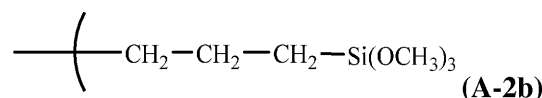
この組成物の他の態様の一つでは、構造 (E) の前記コポリマーにおいて、R_s は C 1 ~ C 4 アルキルである。

【0114】

この組成物の他の態様の一つでは、構造 (E) の前記コポリマーにおいて、R_{IIIc} は構造 (A-2b) を有する。

【0115】

【化33】



この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{IIIA_d} は構造（A-3a）を有し、ここで、 R_e 、 R_{e1} 及び R_{e2} は、個別に、HまたはC1～C8アルキルから選択され、及び更に、 R_{e2} と、 R_e または R_{e1} のいずれかがC1～C4アルキル基である場合には、 R_{e2} と R_e 、または R_{e2} と R_{e1} は、C1～C4アルキレンを介して結合して環状リングを形成してよい。

【0116】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_e はC1～C8アルキル部分であり、 R_{e1} 及び R_{e2} はHである。この態様の他の観点の一つにおいて、 R_e 及び R_{e1} はC1～C8アルキル部分であり、 R_{e2} はHである。この態様の他の観点の一つにおいて、 R_e 、 R_{e1} 及び R_{e2} は個別にC1～C8アルキル部分である。この態様のなお更に別の観点の一つでは、 R_e はHであり、そして R_{e1} 及び R_{e2} は個別にC1～C8アルキル部分である。この態様のなお更に別の観点の一つでは、 R_e はHであり、 R_{e1} はC1～C8アルキル部分であり、及び R_{e2} はHである。

10

【0117】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{IIIA_d} は構造（A-3b）を有し、ここでcyは1～3の範囲の整数である。

【0118】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{IIIA_d} は構造（A-3c）を有する。

20

【0119】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{IIIA_d} は構造（A-3d）を有する。

【0120】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{IIIA_d} は構造（A-3e）を有する。

【0121】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 L_3 は直接原子価結合またはC1～C2アルキレン部分である。

【0122】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{IIIA_d} は構造（A-3f）を有する。

30

【0123】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{IIIA_d} は構造（A-3g）を有する。

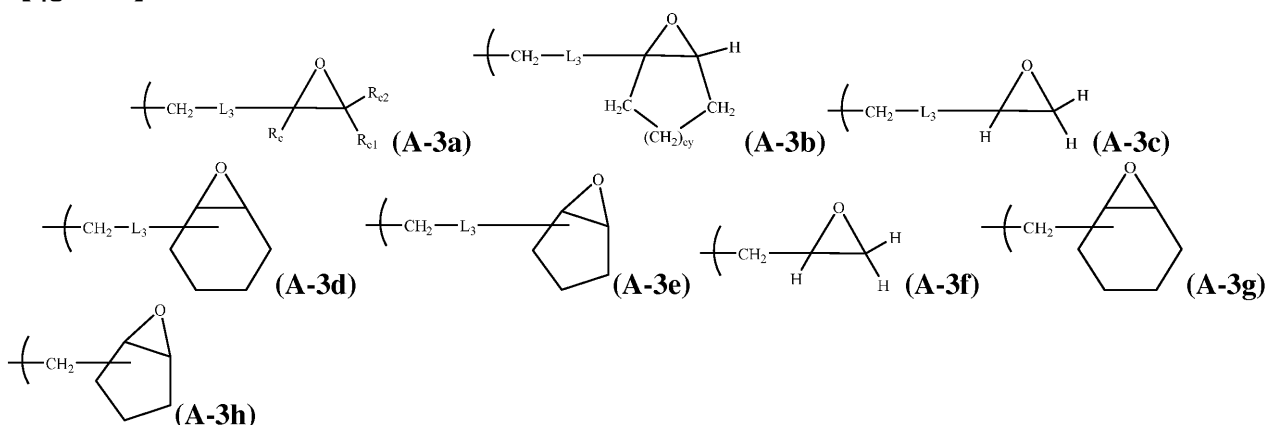
【0124】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{IIIA_d} は構造（A-3h）を有する。

【0125】

【化34】

40



50

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_I はC1～C4アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R_I はC1～C3アルキルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、 R_I はメチルまたはエチルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、 R_I はメチルである。

【0126】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_I はHである。この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{m1} はHである。

【0127】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{m3c} はC1～C4アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R_{m3c} はメチルである。

10

【0128】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{m3c} はHである。

【0129】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{m3d} はC1～C4アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R_{m3d} はメチルである。

【0130】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{m3d} はHである。

20

【0131】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{m1} 、 R_{m3c} 及び R_{m3d} はメチルである。

【0132】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_r はシアノ部分である。

【0133】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_r はカルボキシアルキル部分である。この態様の他の観点の一つでは、 R_i はC1～C8アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R_i はアリールである。

30

【0134】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、 R_{r1} 及び R_{r2} は独立してC1～C4アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R_{r1} 及び R_{r2} はメチルである。

【0135】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、構造（I）の繰り返し単位は構造（Ia）を有する。

【0136】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、構造（IIId）の繰り返し単位は構造（IIIIa）を有する。

40

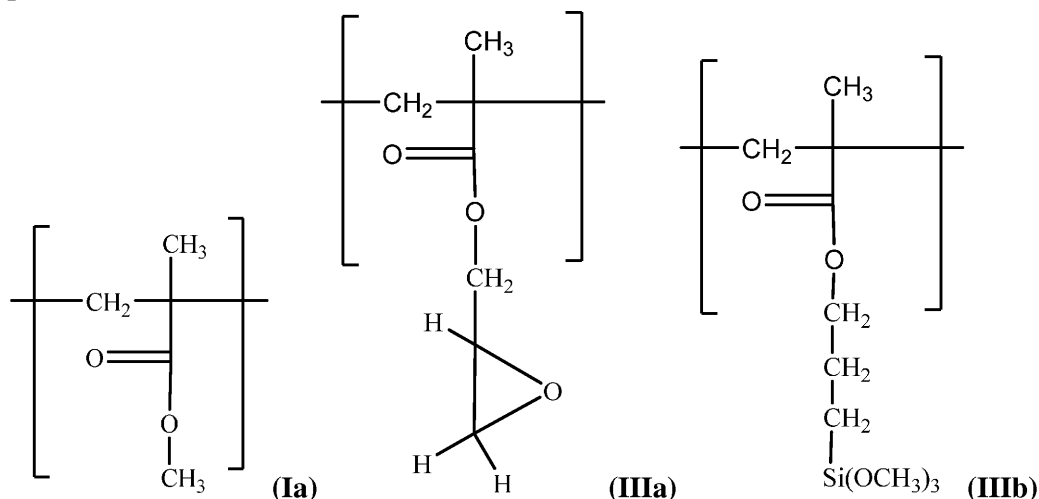
【0137】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、構造（IIIC）の繰り返し単位は構造（IIIIb）を有する。

【0138】

50

【化 3 5】



10

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーにおいて、構造（I）、（IIIIc）及び（IIId）の繰り返し単位の全モル数を基準にして、構造（I）の繰り返し単位のモル％は約70モル％から約90モル％までの範囲であり、構造（IIIIc）の繰り返し単位のモル％は約5モル％から約22モル％の範囲であり、そして構造（IIId）の繰り返し単位は約5モル％から約22モル％までの範囲であり、更にこ

20

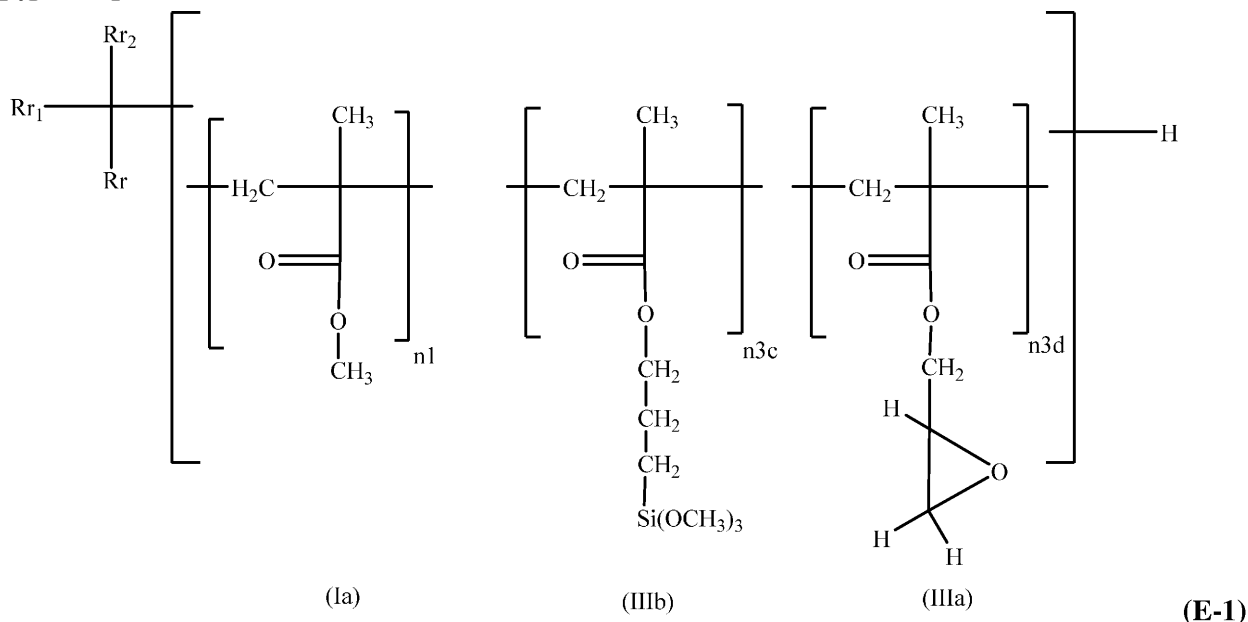
【0139】

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーは構造（E-1）を有する。この態様の一つの観点では、構造（Ia）の繰り返し単位のモル％は約70モル％から約90モル％までの範囲であり、構造（IIIIb）の繰り返し単位のモル％は約5モル％から約22モル％までの範囲であり、そして構造（IIIIa）の繰り返し単位は約5モル％から約22モル％までの範囲であり、更にここで、構造（Ia）、（IIIIb）及び（IIIIa）の繰り返し単位のモル％の合計は100モル％に等しい。

30

【0140】

【化 3 6】



40

この組成物の他の態様の一つでは、構造（E）の前記コポリマーまたは構造（E-1）の前記コポリマーは、約15,000から約120,000の範囲のMwを有する。この

50

態様の他の観点の一つでは、前記コポリマーは、1.2から約6までの範囲の多分散性を有する。

【0141】

この組成物の他の態様の一つでは、これは、更に、構造(B)の単一の架橋剤を含むか、または構造(B)の少なくとも二つの異なる架橋剤の混合物を含み、ここで L_5 はC4~C8アルキレンであり、これは、少なくとも4個の炭素原子の長さを有し、及び R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a4} は独立してC4~C8アルキルから選択される。この態様の一つの観点では、 L_5 はC4~C6アルキレンである。この態様の他の観点の一つでは、前記架橋剤は構造(B-1)を有する。前記架橋剤の他の観点の一つでは、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a4} はC3~C6アルキルである。この態様のなお更に別の観点の一つでは、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a4} はn-ブチルである。

10

【0142】

単一の架橋剤を含むこの組成物の他の態様の一つでは、この架橋剤は構造(B-1)を有する。この態様の一つの観点では、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a4} はC3~C6アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a4} はn-ブチルである。

【0143】

この組成物の他の態様の一つでは、これは、約0.2重量%から約2.0重量%までの前記コポリマー、及び約98.0重量%から約99.8重量%までの前記スピнкаスト用有機溶剤を含むものであり、ここで、これらの重量%範囲の合計は100重量%以下である。

20

【0144】

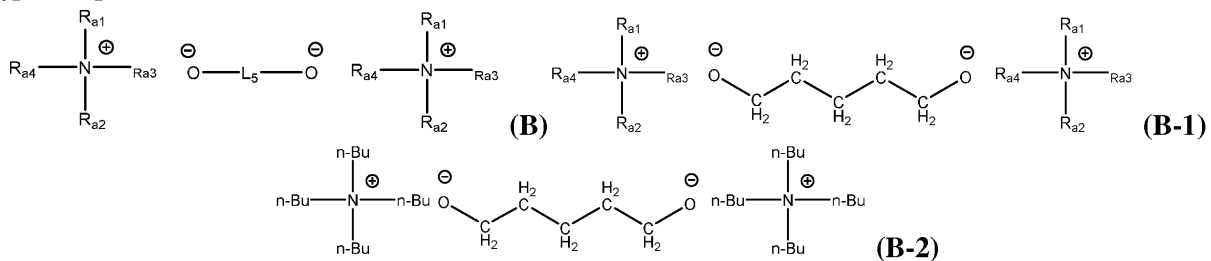
この組成物の他の態様の一つでは、これは、約0.2重量%から約0.5重量%までの前記コポリマー、及び約0.02重量%から約0.04重量%までの前記架橋剤、及び約99.5重量%から約99.8重量%までの前記スピнкаスト用有機溶剤を含み、ここでこれらの重量%範囲の合計は100重量%に等しい。

【0145】

単一の架橋剤を含むこの組成物の他の態様の一つでは、この架橋剤は構造(B-2)を有する。

【0146】

【化37】



30

ここに記載の組成物のためのスピнкаスト用有機溶剤

40

構造(A)、(C)、(D)または(E)及びそれらの上記の副構造のいずれかのコポリマーを含む、ここに記載の本発明の組成物の使用するための適当な溶剤は、フォトレジスト、底面反射防止コーティング、または半導体材料のリソグラフィ加工を用いた他のタイプの有機コーティングなどの材料をスピнкаストするために使用される任意の有機溶剤である。前記の本発明の組成物の他の観点の一つでは、前記有機系スピнкаスト溶剤は、前記ランダムコポリマー、及びここに記載のものなどの他の追加的な任意選択の成分を溶解することができる溶剤である。この有機系スピнкаスト溶剤は、単一の溶剤または複数種の溶剤の混合物であってよい。適当な溶剤は、有機溶剤であり、これには、例えばグリコールエーテル誘導体、例えばエチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル

50

、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、またはジエチレングリコールジメチルエーテル；グリコールエーテルエステル誘導体、例えばエチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、またはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）；カルボキシレート、例えばエチルアセテート、n-ブチルアセテート及びアミルアセテート；二塩基性酸のカルボキシレート、例えばジエチルオキシレート及びジメチルマロネート；グリコール類のジカルボキシレート、例えばエチレングリコールジアセテート及びプロピレングリコールジアセテート；及びヒドロキシカルボキシレート、例えば乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、グリコール酸エチル、及び3-ヒドロキシプロピオン酸エチル；ケトンエステル、例えばビルビン酸メチルまたはビルビン酸エチル；アルキルオキシカルボン酸エステル、例えば3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、またはエトキシプロピオン酸メチル；ケトン誘導体、例えばメチルエチルケトン、アセチルアセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンまたは2-ヘプタノン；ケトンエーテル誘導体、例えばジアセトンアルコールメチルエーテル；ケトンアルコール誘導体、例えばアセトールまたはジアセトンアルコール；ケタールまたはアセタール、例えば1,3ジオキサラン及びジエトキシプロパン；ラクトン、例えばブチロラクトン；アミド誘導体、例えばジメチルアセトアミドまたはジメチルホルムアミド、アニソール及びこれらの混合物などが挙げられ得る。

10

20

30

40

50

【0147】

構造（A）のコポリマーを含む組成物を使用する方法

本発明の他の観点の一つは、構造（A）のコポリマーを含む、ここに記載の組成物のいずれか一つを用いて、架橋されたピン止め膜を形成する方法であって、次のステップ：

i) ここに記載の構造（A）のコポリマーを含む組成物のいずれか一つを、基材上にコーティングするステップ；

ii) 空气中、約230から約250℃までの温度において、前記のコーティングされた基材を、約30秒間から約3分間バークして、架橋するステップ；

iii) 洗浄液を用いて約1分間から約4分間、洗浄して、可溶性材料を除去するステップ；

iv) コーティングを乾燥して、前記架橋されたピン止め層を基材上に形成するステップ；

を含む、前記方法である。

【0148】

本発明の他の観点の一つは、ここに記載の構造（A）のコポリマーを用いた、ブロックコポリマー膜において増倍パターンを誘導するための方法であって、次のステップ：

ia) 二つ以上の自発的に分離するブロックを有するブロックコポリマーを提供するステップ；

ii a) 基材を提供するステップ；

iii a) 上記のプロセスステップi)～iv)に従い、架橋されたピン止め層を形成するステップ；及び

iv a) 前記架橋されたピン止め層の少なくとも一部上に、前記ブロックコポリマーを配置するステップ；

を含む、前記方法である。

【0149】

この方法の他の観点の一つでは、これは、次のステップを更に含んでよい：

va) 前記ブロックコポリマーを配置する前に、リソグラフィプロセスにより、架橋されたピン止め層中にパターンを形成するステップ；及び

vi a) 任意選択的に、前記パターン中に第二のコーティングを供し、ここで前記第二のコーティングは中性層である、ステップ。

【0150】

構造（Ｃ）のコポリマーを含む組成物を使用する方法。

【０１５１】

本発明の他の観点の一つは、構造（Ｃ）のコポリマーを含む、ここに記載の組成物のいずれか一つを用いて、架橋されたピン止め膜を形成する方法であって、次のステップ：

i b)ここに記載の構造（Ｃ）のコポリマーを含む組成物のいずれか一つを、基材上にコーティングするステップ；

i i b) 空气中、約 230 から約 250℃の温度において、前記コーティングされた基材を、約 30 秒間から約 30 分間バークして架橋するステップ；

i i i b) 洗浄液を用いて約 1 分間から約 4 分間洗浄して、可溶性材料を除去するステップ；

i v b) コーティングを乾燥して、前記架橋されたピン止め層を基材上に形成するステップ；

を含む前記方法である。

【０１５２】

本発明の他の観点の一つは、ここに記載の構造（Ｃ）のコポリマーを用いたブロックコポリマー膜中に増倍パターンを誘導する方法であって、次のステップ：

i c) 二つ以上の自発的に分離するブロックを有するブロックコポリマーを提供するステップ；

i i c) 基材を提供するステップ；

i i i c) ステップ i b) ～ i v b) の記載に従って、架橋されたピン止め層を形成するステップ；及び

i v c) 前記架橋されたピン止め層の少なくとも一部上に、前記ブロックコポリマーを配置するステップ；

を含む、前記方法である。

【０１５３】

この方法の他の観点の一つでは、これは、次のステップを更に含んでよい：

v c) 前記ブロックコポリマーを配置する前に、リソグラフィプロセスにより、架橋されたピン止め層中にパターンを形成するステップ；及び

v i c) 任意選択に、前記パターン中に第二のコーティングを提供し、ここで前記第二のコーティングは中性層である、ステップ。

【０１５４】

構造（Ｄ）のコポリマーを含む組成物を使用する方法。

【０１５５】

本発明の他の観点の一つは、構造（Ｄ）のコポリマーを含む、ここに記載の組成物のいずれか一つを用いた架橋されたピン止め膜を形成する方法であって、次のステップ：

i d)ここに記載の構造（Ｄ）のコポリマーを含む組成物のいずれか一つを基材上にコーティングするステップ；

i i d) 空气中、約 230 から約 250℃までの温度で、前記コーティングされた基材を、約 30 秒間から約 3 分間バークして架橋するステップ；

i i i d) 洗浄液を用いて約 1 分間から約 4 分間洗浄して、可溶性材料を除去するステップ；

i v d) コーティングを乾燥して、前記架橋されたピン止め層を基材上に形成するステップ；

を含む、方法である。

【０１５６】

本発明の他の観点の一つは、ここに記載の構造（Ｄ）のコポリマーを用いたブロックコポリマー膜中に増倍パターンを誘導する方法であって、次のステップ：

i e) 二つ以上の自発的に分離するブロックを有するブロックコポリマーを提供するステップ；

i i e) 基材を提供するステップ；

i i i e) ステップ i d) から i v d) に記載のようにして、架橋されたピン止め層を形成するステップ；及び

i v e) 前記架橋されたピン止め層の少なくとも一部上にブロックコポリマーを配置するステップ；

を含む、前記方法である。

【0157】

この方法の他の観点の一つでは、これは、次のステップを更に含んでよい：

v e) 前記ブロックコポリマーを配置する前に、リソグラフィプロセスにより、架橋されたピン止め層中にパターンを形成するステップ；及び

v i e) 任意選択に、前記パターン中に第二のコーティングを提供し、ここで前記第二のコーティングは中性層であるステップ。

10

【0158】

構造 (E) のコポリマーを含む組成物を用いた方法。

【0159】

本発明の他の観点の一つは、構造 (E) のコポリマーを含む、ここに記載の組成物のいずれか一つを用いた架橋されたピン止め膜を形成する方法であって、次のステップ：

i f) ここに記載の構造 (E) のコポリマーを含む組成物のいずれか一つを基材上にコーティングするステップ；

i i f) 空气中、約 230℃ から約 250℃ までの温度で、前記コーティングされた基材を、約 30 秒間から約 30 分間バークして架橋するステップ；

20

i i i f) 洗浄液を用いて約 1 分間から約 4 分間まで洗浄して、可溶性材料を除去するステップ；

i v f) コーティングを乾燥して、前記架橋されたピン止め層を基材上に形成するステップ；

を含む、前記方法である。

【0160】

本発明の他の観点の一つは、ここに記載の構造 (E) のコポリマーを用いたブロックコポリマー膜中に増倍パターンを誘導する方法であって、次のステップ：

i g) 二つ以上の自発的に分離するブロックを有するブロックコポリマーを提供するステップ；

30

i i g) 基材を提供するステップ；

i i i g) ステップ i f) から i v f) に記載のようにして、架橋されたピン止め層を形成するステップ；及び

i v g) 前記の架橋されたピン止め層の少なくとも一部上にブロックコポリマーを配置するステップ；

を含む、前記方法である。

【0161】

この方法の他の観点の一つでは、これは、次のステップを更に含んでよい：

v g) 前記ブロックコポリマーを配置する前に、リソグラフィプロセスにより、架橋されたピン止め層中にパターンを形成するステップ；及び

40

v i g) 任意選択に、前記パターン中に第二のコーティングを提供し、ここで前記第二のコーティングは中性層である、ステップ。

【0162】

本発明の他の観点の一つは、架橋されたピン止め膜を基材上に形成するための、またはブロックコポリマー膜中に増倍パターンを誘導するための、上記のコポリマーまたは組成物の使用である。

【実施例】

【0163】

化学品

別段の表示がない限り、全ての化学品は、シグマ・アルドリッチ社 (3050 スプル

50

ース通り セントルイス，MO 6 3 1 0 3）から購入した。

【0164】

全ての合成実験はN₂雰囲気中で行った。リソグラフィ実験は、本明細書に記載のように行った。コポリマーの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィを用いて測定した。100 Å、500 Å、10³ Å、10⁵ Å及び10⁶ Å μ-ウルトラスチラゲルカラムを備えたゲル透過クロマトグラフィ

リソグラフィ実験は、TEL Clean ACT8トラックを用いて行った。SEM写真を、アブライド・マテリアルズNanoSEM__3Dを用いて撮影した。操作電子顕微鏡写真を、1FOV拡大または2FOV拡大で示す（視野（FOV）= 5 μm）。

【0165】

エッチング実験は、メチルメタクリレートとスチレンとの自己集合膜ブロックコポリマーにとって標準的な等方性酸素エッチング条件を用いて行った。

【0166】

他に指示がなければ、分子量測定（別称では、M_n多分散性）は、溶離液としてTHF溶剤を用いた100 Å、500 Å、10³ Å、10⁵ Å及び10⁶ Å μ-ウルトラスチラゲルカラムを装備したゲル透過クロマトグラフィ（PSS Inc. 独国）によって行った。ポリスチレンポリマー標準をキャリブレーションに使用した。

【0167】

¹H NMRスペクトルは、ブルカー社製Advanced III 400 MHz スペクトロメータを用いて記録した。

【0168】

コポリマーの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィを用いて測定した。化学品は、他に記載がなければ、シグマ・アルドリッチ・コーポレーション（ミズーリ州、セントルイス）から得たものである。

【0169】

リソグラフィ実験は、TEL Clean ACT8トラックを用いて行った。SEM写真は、アブライド・マテリアルズNanoSEM__3Dを用いて撮影した。走査電子顕微鏡写真を、1FOV拡大または2FOV拡大（視野（FOV）= 1、2及び5 FOVを用いて5 μm）で示す。

【0170】

エッチング実験は、メチルメタクリレートとスチレンとの自己集合膜ブロックコポリマーにとって標準的な等方性酸素エッチング条件を用いて行った。

【0171】

他に指示がなければ、分子量測定（別称では、M_n多分散性）は、溶離液としてTHF溶剤を用いた100 Å、500 Å、10³ Å、10⁵ Å及び10⁶ Å μ-ウルトラスチラゲルカラムを装備したゲル透過クロマトグラフィ（PSS Inc. 独国）によって行った。ポリスチレンポリマー標準をキャリブレーションに使用した。

【0172】

試験用のポリマー材料の合成

参考用ポリマー合成例：P（S-b-MMA）（26k-b-30k）の合成

P（S-b-MMA）（26K-b-30K）を、例2に記載したのと同じ手順を用いて合成した。目的のM_n、及びPSとPMMAブロックとの組成を達成するために、開始剤の量及びモノマー量を変えた。簡単に言えば、20 g（0.192モル）のスチレンを、0.55 mL（1.4 M溶液）のsec-ブチルリチウムを用いて重合した。次いで、2.5 mLの無水トルエン中の0.164 g（0.0007モル）の1,1'-ジフェニルエチレン（DPE）を、アンプルを介して反応器中に加えた。この反応混合物の橙色は暗い赤煉瓦色に変化した。これは、スチリルリチウム活性センターが、非局在化DPE付加カルボアニオンに転化したことを示唆する。2分間の攪拌後、少量（2 mL）の反応混合物を、PSブロック分子量分析のために採取した。次いで、メチルメタクリレート（22.85 g、0.23モル）をアンプルを介して加えた。この反応を30分後に1 mLの

10

20

30

40

50

脱気したメタノールを用いて停止した。10%の水を含む過剰のイソプロパノール（ポリマー溶液の5倍）中に析出してブロックコポリマーを回収し、濾過し、そして真空下に55℃で12時間乾燥して、46.9モル%のポリスチレンブロック及び53.1モル%のポリメチルメタクリレートブロックからなる40gのP(S-b-MMA)を得た（収率94%）。

【0173】

100 Å、500 Å、10³ Å、10⁵ Å及び10⁶ Å μ-ウルトラステラゲルカラムを備えたゲル透過クロマトグラフィは、PSキャリブレーション標準換算で第一のP(S-PDE)ブロックは45,048g/モルのM_n(GPC)及び1.04のM_w/M_nを有したことを示した。GPCから得られたジブロックコポリマー分子量は、M_n, PS-b-PMMA=46,978g/モル及びM_w/M_n=1.02である。

10

【0174】

全ての化学品は、他に記載がなければ、ミリポアーシグマ社から入手可能である。9-アントラセンメチルメタクリレートは、シャンハイB&C社から入手可能である。NMRは、ブルカー社製400MHz Avance IISスペクトロメータによって測定した。GPCは、アジレント・システムを用いて測定した。

【0175】

ポリマー合成例1：ポリ（メチルメタクリレート-co-9-アントラセンメチルメタクリレート（80/20））のポリマーの合成：

メチルメタクリレート（40.05g、0.40モル）、9-アントラセンメチルメタクリレート（27.63g、0.10モル）、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）（6.41g、0.03モル）、及びアニソール（100g）をフラスコに加え、そして三度凍結融解して脱気し、次いで窒素雰囲気を充填した。この混合物を、85℃の油浴中で16時間加熱した。この混合物をテトラヒドロフランで希釈し、そしてヘキサン中で析出させた。上澄みをデカントし、そして残部を真空炉中で乾燥した。残部をTHF中に再溶解し、そしてもう一度ヘキサン中で析出させた。上澄みをデカントし、そして残部を真空炉中で乾燥した。残部をTHF中に再溶解し、そしてDI水中で析出させた。ポリマーを収集し、そして真空炉中で乾燥した。淡黄色の粉末、63.6g（収率94.0%）；M_n 43,532g/モル、M_w 89,934g/モル、PDI 2.07）。¹H NMRに基づき（82.5/17.5）組成。

20

30

【0176】

調合物1：

P(MMA-r-AMMA) (1)を1重量%溶液としてArFシンナー中に溶解した。1,1'-（メチレンジ-4,1-フェニレン）ビスマレイミドを1重量%溶液としてArFシンナー中に溶解した。1重量%の溶液としてのP(MMA-r-AMMA) (9.44g)及び1重量%溶液としての1,1'-（メチレンジ-4,1-フェニレン）ビスマレイミド（0.56g）を混合し、そして0.2ミクロンディスクフィルターに通して濾過した。

【0177】

調合物2：

P(MMA-r-AMMA) (1)を1重量%溶液としてArFシンナー中に溶解した。1,1'-（メチレンジ-4,1-フェニレン）ビスマレイミドを1重量%溶液としてArFシンナー中に溶解した。1重量%溶液としてのP(MMA-r-AMMA) (9.71g)及び1重量%溶液としての1,1'-（メチレンジ-4,1-フェニレン）ビスマレイミド（0.29g）を混合し、そして0.2ミクロンディスクフィルターに通して濾過した。

40

【0178】

ポリマー合成例2：ポリ（メチルメタクリレート-co-3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート（85/15））の合成：

メチルメタクリレート（14.6g、0.15モル）、3-（トリメトキシシリル）プ

50

ロピルメタクリレート（9.1 g、0.04 モル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）（0.36 g、2.2 ミリモル）、及び2-ブタノン（36 g）をフラスコに加え、そして三度凍結融解して脱気し、次いで窒素雰囲気中で充填した。この混合物を85℃の油浴中で16時間加熱した。この混合物をテトラヒドロフランで希釈し、そしてヘキサン中で析出させた。上澄みをデカントし、そして残部を真空炉中で乾燥した。残部をTHF中に再溶解し、そしてもう一度ヘキサン中で析出させた。上澄みをデカントし、そして残部を真空炉中で乾燥した。残部をTHF中に再溶解し、そしてDI水中で析出させた。ポリマーを収集し、そして真空炉中で乾燥した。白色の粉末、22.3 g（収率93.8%）；Mn 16,265 g/モル、Mw 28,481 g/モル、PDI 1.75。¹H NMRに基づき（79.2/20.8）組成。

10

【0179】

調合物3：

P（MMA-r-TMOSiPrMA）（2）を1重量%溶液としてArFシンナー中に溶解した。1重量%溶液としてのP（MMA-r-TMSiOSiPrMA）溶液（7.81 g）及び1重量%溶液としてのビス（テトラブチルアンモニウム）ペンタン-1, 5-ビス（オラート）（2.19 g）を混合し、そして0.2ミクロンディスクフィルターに通して濾過した。

【0180】

ポリマー合成例3：ポリ（メチルメタクリレート-co-3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート）-co-2-トリメチルシリルオキシエチルメタクリレート）の合成：

20

メチルメタクリレート（13.8 g、0.14 モル）、3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート（9.79 g、0.04 モル）、2-トリメチルシリルオキシエチルメタクリレート（3.99 g、0.02 モル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）（0.41 g、2.5 ミリモル）、及びメチルイソブチルケトン（42 g）をフラスコに加え、そして三度凍結融解して脱気し、次いで窒素雰囲気中で充填した。この混合物を85℃の油浴中で16時間加熱した。この混合物をテトラヒドロフランで希釈し、そしてヘキサン中で析出させた。上澄みをデカントし、そして残部を真空炉中で乾燥した。残部をTHF中に再溶解し、そしてもう一度ヘキサン中で析出させた。上澄みをデカントし、そして残部を真空炉中で乾燥した。残部をTHF中に再溶解し、そしてDI水中で析出させた。ポリマーを収集し、そして真空炉中で乾燥した。白色の粉末、26.2 g（収率94.3%）；Mn 17,799 g/モル、Mw 34,024 g/モル、PDI 1.91。¹H NMRに基づいて（69.8/20.7/9.5）。

30

【0181】

ポリマー合成例4：ポリ（メチルメタクリレート-co-3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート）-co-グリシジルメタクリレート）の合成

メチルメタクリレート（14.4 g、0.14 モル）、3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート（10.2 g、0.04 モル）、グリシジルメタクリレート（2.9 g、0.02 モル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）（0.41 g、2.5 ミリモル）、及びメチルイソブチルケトン（42 g）をフラスコに加え、そして三度凍結融解して脱気し、次いで窒素雰囲気中で充填した。この混合物を、85℃の油浴中で16時間加熱した。この混合物をテトラヒドロフランで希釈し、そしてヘキサン中で析出させた。上澄みをデカントし、そして残部を真空炉中で乾燥した。残部をTHF中に再溶解し、そしてもう一度ヘキサン中で析出させた。上澄みをデカントし、そして残部を真空炉中で乾燥した。残部をTHF中に再溶解し、そしてDI水中で析出させた。ポリマーを収集し、そして真空炉中で乾燥した。白色の粉末、26.8 g（収率96.5%）；Mn 19,113 g/モル、Mw 95,995 g/モル、PDI 5.02。

40

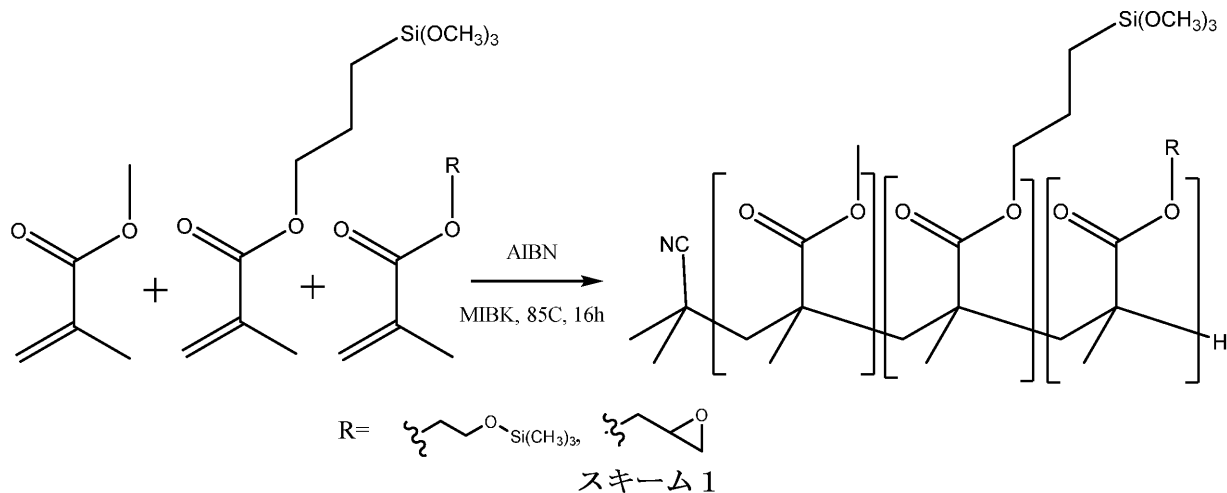
【0182】

スキーム1は、ポリマー合成例6及び7のポリマーを製造するための一般的な反応スキームを示す。

50

【 0 1 8 3 】

【 化 3 8 】



10

図 1 は、P (MMA-r-TMOSiPrMA-r-TMSHEMA) の代表的な ^1H NMR スペクトルを示す。

【 0 1 8 4 】

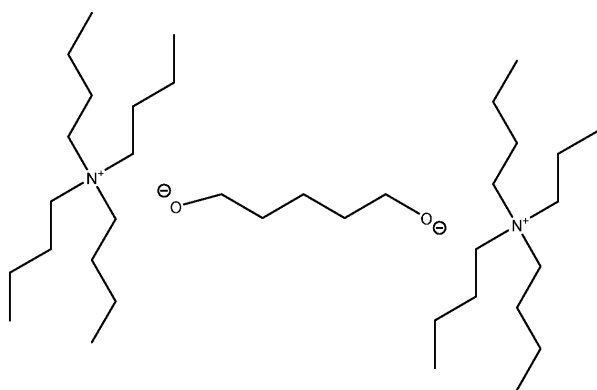
(TBA) 2-PD の合成：ビス (テトラブチルアンモニウム) ペンタン-1, 5-ビス (オラート)

20

1, 5-ペンタンジオール (0.10 g、1.0 ミリモル)、テトラブチルアンモニウムヒドロキッド (1.54 g、1.9 ミリモル) 及び ArF シンナー (55 g) を混合することにより、1 重量% 溶液としてのビス (テトラブチルアンモニウム) ペンタン-1, 5-ビス (オラート) を調製した。

【 0 1 8 5 】

【 化 3 9 】



30

特性付け

表 1 は、試験した調合物の組成を示す。これらの調合物は、記載のポリマー及び架橋剤を ArF シンナー (PGMEA : PGME70 : 30) 中に溶解して 0.4 重量% または 1 重量% の溶液とすることによって調製した。存在する場合に架橋剤に示した重量% は、溶液の合計した固形物重量に対するものである。溶解後、各サンプルは、0.2 ミクロンディスクフィルターに通して濾過した。

40

【 0 1 8 6 】

50

【表 1】

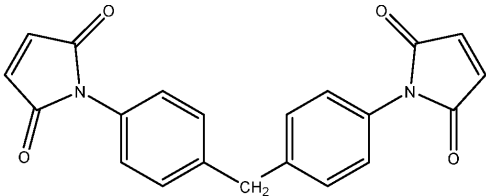
調合物	ポリマー	架橋剤 重量%
1	(PMMA-r-AMMA) (80/20)	0.5MPBM
2	(PMMA-r-AMMA) (80/20)	0.25MPBM
3	P(MMA-r-TMOSiPrMA) (85/15)	0.2(TBA)2-PD
4	P(MMA-r-TMOSiPrMA-r-TMS-HEMA) (70/20/10)	無し
5	P(MMA-r-TMOSiPrMA-r-GMA) (70/20/10)	無し

【0187】

MPBM：1，1′-（メチレンジ-4，1-フェニレン）ビスマレイミド（1，1′- 10
（メチレンビス（4，1-フェニレン））ビス（1H-ピロール-2，5-ジオン）は、
シグマアルドリッチ社から得た。

【0188】

【化40】



20

調合物の浸漬試験

表 2 は、これらの組成物を用いて形成した架橋膜について行った浸漬試験の結果を示す。
これらの浸漬試験は、これらの全ての調合物が、極性誘導 MAT として使用するのに満
足な架橋を有することを示した。

【0189】

【表 2】

サンプル	F T (nm)	σ (Å)	F T (nm)	σ (Å)
	洗浄前 (230℃／2分間／空気)		洗浄後	
調合物 1	14.23	0.55	14.19	0.43
調合物 2	14.31	0.53	14.19	0.84
調合物 3	11.21	0.82	11.23	0.62
	洗浄前 (250℃／2分間／空気)		洗浄後	
調合物 1	13.83	0.61	13.9	0.75
調合物 2	13.94	0.65	13.67	0.66
調合物 3	11.14	0.99	11.14	0.95
	洗浄前 (240℃／2分間／空気)		洗浄後	
調合物 4	7.1	0.32	6.9	0.27
調合物 5	6.6	0.47	6.5	0.33

30

【0190】

調合物の浸漬試験

ブロックコポリマー調合物

参考用ポリマー合成例を A r F シンナー中に溶解して、0.4 重量% 溶液を調製し、こ
れを 0.2 μ m P T F E を用いて濾過した。

【0191】

図 2 は、シリコンウェハ上の合成例 2 の材料の架橋膜上で、空气中、250℃で2分間
アニールした P M E - 7 1 0 2 (L o = 29 nm、膜厚は 1500 rpm で 35 nm) に
ついて、平行な形状を示す S E M 画像を示す。フィンガープリントパターンが結果として
無いことは、下層の MAT 層が、上層のブロックコポリマーの極性メチルメタクリレート
と相互作用することにより、上層のブロックコポリマーをピン止めしたことを示す。

50

【図 1】

【図 2】

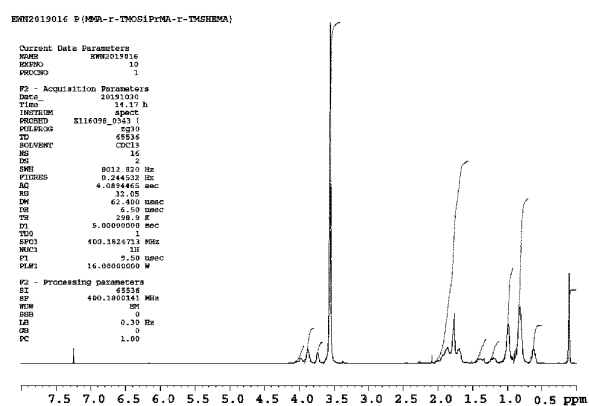


FIG. 1

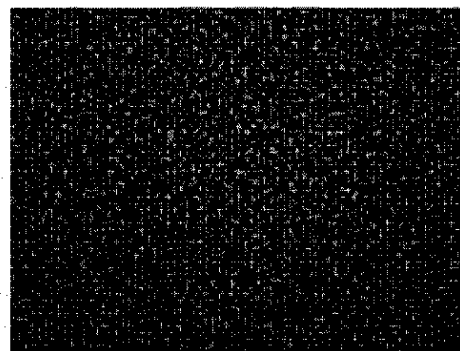


FIG. 2

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/072817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08F220/14	C08F8/00
	B82Y40/00	H01L21/027
ADD.	C09D4/06	C09D143/04
	G03F7/00	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F C09D G03F B82Y H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 658 988 A (OGINO SHINICHI [JP] ET AL) 19 August 1997 (1997-08-19) example 1; table 1 ----- -/--	1-3, 5-13, 16-21, 23, 24, 27-33, 39-51, 54, 56, 57, 59-67
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 March 2023		Date of mailing of the international search report 20/03/2023
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Fernandez Recio, I

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/072817

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000 129200 A (TORAY INDUSTRIES) 9 May 2000 (2000-05-09) examples 8,11 -----	1, 2, 4, 14, 15, 22, 25, 26, 29-40, 43, 44, 46, 47, 51-55, 58, 65-67, 133-180
X	US 2014/273511 A1 (FARRELL RICHARD A [US] ET AL) 18 September 2014 (2014-09-18)	66, 203
A	paragraphs [0001], [0017] - [0019] claims 1-20 -----	1-65, 67-202
A	EP 2 949 702 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 2 December 2015 (2015-12-02) claims 1-9 -----	1-203
X	JP 2019 116614 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 18 July 2019 (2019-07-18) examples A-1, A-3, B-1, B-2, B-3 -----	66, 78-99
X	US 2013/157196 A1 (NAKASUGI SHIGEMASA [JP] ET AL) 20 June 2013 (2013-06-20) example 16 -----	66, 78-99

3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/072817**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims;; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP2022/072817

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-65(completely); 67-77, 191-193, 203(partially)

Random copolymer of structure (A).
Composition comprising 1) random copolymer (A), 2) spin casting solvent and 3) not containing thermal/photo acid generator or thermal/photo radical generator.
Process (and use) for forming a crosslinked pinning film and for directing a multiplied pattern in a block copolymer film.

2. claims: 66(completely); 203(partially)

Composition comprising 1) random copolymer, 2) spin casting solvent and 3) not containing thermal/photo acid generator or thermal/photo radical generator; the copolymer comprising units (I) + at least one (meth)acrylate with trialkylsilyloxy, oxirane, trialkyloxysilyl or anthracene.
Use for forming a crosslinked pinning film and for directing a multiplied pattern in a block copolymer film.

3. claims: 78-99, 194-196(completely); 203(partially)

Composition comprising 1) random copolymer of structure C, 2) crosslinker of structure M-1 and 3) spin casting organic solvent.
Process (and use) for forming a crosslinked pinning film and for directing a multiplied pattern in a block copolymer film.

4. claims: 100-132, 197-199(completely); 203(partially)

Composition comprising 1) random copolymer of structure D, 2) crosslinker of structure B and 3) spin casting organic solvent.
Process (and use) for forming a crosslinked pinning film and for directing a multiplied pattern in a block copolymer film.

5. claims: 133-190, 200-202(completely); 203(partially)

Composition comprising 1) random copolymer of structure E and 2) spin casting organic solvent.
Process (and use) for forming a crosslinked pinning film and for directing a multiplied pattern in a block copolymer film.

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2022/072817

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5658988	A	19-08-1997	DE 19523990 A1 GB 2292383 A US 5658988 A	18-01-1996 21-02-1996 19-08-1997
JP 2000129200	A	09-05-2000	NONE	
US 2014273511	A1	18-09-2014	NONE	
EP 2949702	A1	02-12-2015	CN 103797066 A EP 2758469 A1 EP 2949702 A1 JP 6077547 B2 JP 2014528015 A KR 20140063790 A MY 193745 A SG 2014004667 A TW 201319148 A US 2013078576 A1 US 2014193754 A1 WO 2013041958 A1	14-05-2014 30-07-2014 02-12-2015 08-02-2017 23-10-2014 27-05-2014 27-10-2022 30-07-2014 16-05-2013 28-03-2013 10-07-2014 28-03-2013
JP 2019116614	A	18-07-2019	JP 6610764 B2 JP 2019116614 A JP 2020073647 A	27-11-2019 18-07-2019 14-05-2020
US 2013157196	A1	20-06-2013	CN 103998987 A JP 6100261 B2 JP 2015507212 A KR 20140107449 A TW 201335716 A US 2013157196 A1 US 2014193753 A1 WO 2013089277 A1	20-08-2014 22-03-2017 05-03-2015 04-09-2014 01-09-2013 20-06-2013 10-07-2014 20-06-2013

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,J
M,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY
,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,T
H,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100111486

弁理士 鍛冶澤 實

(74)代理人 100139527

弁理士 上西 克礼

(74)代理人 100164781

弁理士 虎山 一郎

(74)代理人 100221981

弁理士 石田 大成

(72)発明者 エヌジー・エドワード・ダブリュー

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 7 6、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、
7 0

F ターム (参考) 4J002 BG061 BG071 EN136 EU026 FD146 GP03 GQ01 HA03

4J100 AL03P AL08Q AL08R BA76Q BA77R BC48S BC54R CA03 CA05 CA06
CA31 DA01 DA04 HA53 HC12 HC43 HC63 HE05 HE14 JA01 JA38
JA44

5F146 AA28

【要約の続き】

