

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6334706号
(P6334706)

(45) 発行日 平成30年5月30日(2018.5.30)

(24) 登録日 平成30年5月11日(2018.5.11)

(51) Int.Cl.		F I
CO8F 293/00	(2006.01)	CO8F 293/00
CO8F 220/30	(2006.01)	CO8F 220/30

請求項の数 15 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2016-536805 (P2016-536805)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成26年12月8日 (2014.12.8)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2016-539237 (P2016-539237A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成28年12月15日 (2016.12.15)		ンポーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/012030	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02015/084127		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成27年6月11日 (2015.6.11)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	平成29年2月1日 (2017.2.1)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2013-0151866	(72) 発明者	ミ・ソク・イ
(32) 優先日	平成25年12月6日 (2013.12.6)		大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
(31) 優先権主張番号	10-2013-0151865		・パーク
(32) 優先日	平成25年12月6日 (2013.12.6)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体

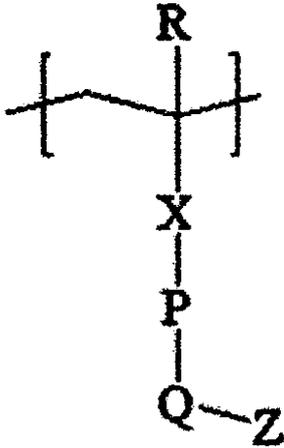
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式5の第1ブロックと、電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子含有置換基を含む第2ブロックとを有し、前記電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子は、酸素原子または窒素原子であるブロック共重合体：

【化 1】

〔化学式 5〕



10

化学式 5 で R は、水素または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、X は、酸素原子、- C (= O) - O - または - O - C (= O) - であり、P は、炭素数 6 ~ 12 のアリーレン基 であり、Q は、酸素原子または - N R₃ - であり、前記で R₃ は、水素、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 4 のアルキニル基、又は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基 であり、Z は、鎖形成原子が 8 個 ~ 20 個の直鎖であり、前記直鎖は炭化水素鎖である。

20

【請求項 2】

直鎖は、8 個 ~ 16 個の鎖形成原子を含む、請求項 1 に記載のブロック共重合体。

【請求項 3】

第 2 ブロックは、ハロゲン原子をさらに含む、請求項 1 に記載のブロック共重合体。

【請求項 4】

ハロゲン原子は、フッ素原子である、請求項 3 に記載のブロック共重合体。

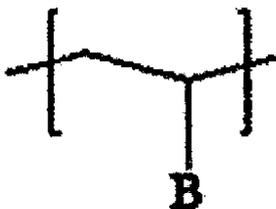
【請求項 5】

第 2 ブロックは、下記化学式 14 で表示される、請求項 1 に記載のブロック共重合体：

30

【化 2】

〔化学式 14〕



40

化学式 14 で B は、電気陰性度が 3 以上の非ハロゲン原子含有置換基及びハロゲン原子を含む芳香族構造を有する 1 価置換基である。

【請求項 6】

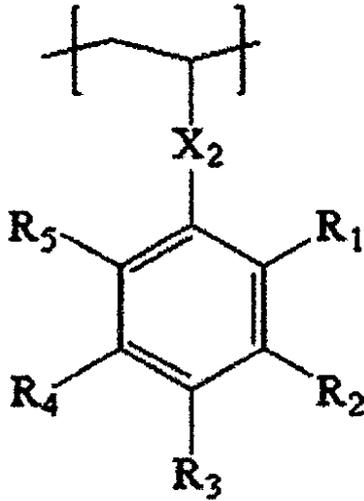
化学式 14 の B は、電気陰性度が 3 以上の非ハロゲン原子含有置換基及び 3 個以上のハロゲン原子を含む炭素数 6 ~ 12 の芳香族構造を有する 1 価置換基である、請求項 5 に記載のブロック共重合体。

【請求項 7】

50

第2ブロックは、下記化学式16で表示される、請求項1に記載のブロック共重合体：
【化3】

[化学式16]



10

化学式16で X_2 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で R_1 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基であり、前記で X_1 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも1つは、ハロゲン原子であり、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも1つは、電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子含有置換基である。

20

【請求項8】

電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子含有置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシル基、アミド基、エチレンオキサイド基、ニトリル基、ピリジン基またはアミノ基である、請求項1に記載のブロック共重合体。

30

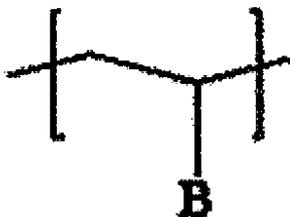
【請求項9】

電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子含有置換基は、ヘテロ環置換基を有する芳香族構造である、請求項1に記載のブロック共重合体。

【請求項10】

第2ブロックは、下記化学式17で表示される、請求項1に記載のブロック共重合体：
【化4】

[化学式17]



40

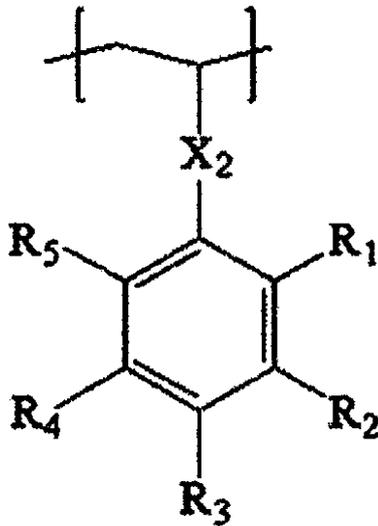
化学式17でBは、前記電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子含有置換基としてヘテロ環置換基を有する芳香族構造を有する1価置換基である。

【請求項11】

50

第2ブロックは、下記化学式19で表示される、請求項1に記載のブロック共重合体：
【化5】

[化学式19]



10

20

化学式19で X_2 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で R_1 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基であり、前記で X_1 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子及びヘテロ環置換基であり、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも1つは、ヘテロ環置換基である。

【請求項12】

ヘテロ環置換基は、フタルイミド基、チアゾール基、カルバゾール基またはイミダゾール基である、請求項9に記載のブロック共重合体。

30

【請求項13】

自己組織化された請求項1に記載のブロック共重合体を含む高分子膜。

【請求項14】

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

【請求項15】

基板及び前記基板上に形成されており、自己組織化された請求項1に記載のブロック共重合体を含む高分子膜を有する積層体において前記ブロック共重合体の第1ブロックまたは第2ブロックを選択的に除去する過程を含むパターン形成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、ブロック共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

ブロック共重合体は、互いに異なる化学的構造を有する高分子ブロックが共有結合により連結されている分子構造を有する。ブロック共重合体は、相分離によってスフィア(sphere)、シリンダー(cylinder)またはラメラ(lamella)などのような周期的に配列された構造を形成することができる。ブロック共重合体の自己組織化現

50

象によって形成された構造のドメインのサイズは、広範に調節することができ、多様な形態の構造の製作が可能で、高密度の磁気格納媒体、ナノ線製作、量子点または金属点などのような多様な次世代ナノ素子や磁気記録媒体またはリソグラフィなどによるパターン形成などに応用することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】US 5391626 A

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

本出願は、ブロック共重合体及びその用途に関する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本明細書で用語アルキル基は、特に別途規定しない限り、炭素数1～20、炭素数1～16、炭素数1～12、炭素数1～8または炭素数1～4のアルキル基を意味することができる。前記アルキル基は、直鎖形、分岐鎖形または環形のアルキル基であることができ、任意に1つ以上の置換基によって置換されていてもよい。

【0006】

本明細書で用語アルコキシ基は、特に別途規定しない限り、炭素数1～20、炭素数1～16、炭素数1～12、炭素数1～8または炭素数1～4のアルコキシ基を意味することができる。前記アルコキシ基は、直鎖形、分岐鎖形または環形のアルコキシ基であることができ、任意に1つ以上の置換基によって置換されていてもよい。

20

【0007】

本明細書で用語アルケニル基またはアルキニル基は、特に別途規定しない限り、炭素数2～20、炭素数2～16、炭素数2～12、炭素数2～8または炭素数2～4のアルケニル基またはアルキニル基を意味することができる。前記アルケニル基またはアルキニル基は、直鎖形、分岐鎖形または環形であることができ、任意に1つ以上の置換基によって置換されていてもよい。

本明細書で用語アルキレン基は、特に別途規定しない限り、炭素数1～20、炭素数1～16、炭素数1～12、炭素数1～8または炭素数1～4のアルキレン基を意味することができる。前記アルキレン基は、直鎖形、分岐鎖形または環形のアルキレン基であることができ、任意に1つ以上の置換基によって置換されていてもよい。

30

【0008】

本明細書で用語アルケニレン基またはアルキニレン基は、特に別途規定しない限り、炭素数2～20、炭素数2～16、炭素数2～12、炭素数2～8または炭素数2～4のアルケニレン基またはアルキニレン基を意味することができる。前記アルケニレン基またはアルキニレン基は、直鎖形、分岐鎖形または環形であることができ、任意に1つ以上の置換基によって置換されていてもよい。

【0009】

40

本明細書で用語アリーール基またはアリーレン基（本明細書においてはアリレン基とも記す）は、特に別途規定しない限り、1つのベンゼン環構造、2つ以上のベンゼン環が1つまたは2つの炭素原子を共有しながら連結されているか、または任意のリンカーによって連結されている構造を含む化合物またはその誘導体から由来する1価残基または2価残基を意味することができる。前記アリーール基またはアリーレン基は、特に別途規定しない限り、炭素数6～30、炭素数6～25、炭素数6～21、炭素数6～18または炭素数6～13のアリーール基またはアリーレン基であることができる。

【0010】

本出願で用語芳香族構造は、前記アリーール基またはアリレン基を意味することができる。

50

【0011】

本明細書で用語脂環族環構造は、特に別途規定しない限り、芳香族環構造ではない環形の炭化水素構造を意味する。前記脂環族環構造は、特に別途規定しない限り、例えば、炭素数3～30、炭素数3～25、炭素数3～21、炭素数3～18または炭素数3～13の脂環族環構造であることができる。

【0012】

本出願で用語単一結合は、当該部位に別途の原子が存在しない場合を意味することができる。例えば、A-B-Cで表示された構造でBが単一結合である場合、Bで表示される部位に別途の原子が存在せず、AとCが直接連結され、A-Cで表示される構造を形成することを意味することができる。

10

【0013】

本出願でアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アルコキシ基、アリール基、アリレン基、鎖または芳香族構造などに任意に置換されていてもよい置換基としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、グリシジル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイル基オキシ、メタクリロイル基オキシ基、チオール基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アルコキシ基またはアリール基などを例示することができるが、これに制限されるものではない。

【0014】

本出願の1つの態様では、ブロック共重合体を形成することができる新規な構造の単量体として、下記化学式1で表示される単量体を提供することができる。

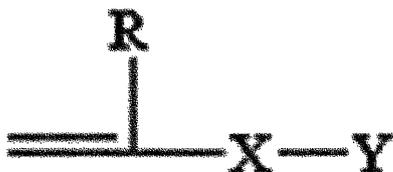
20

【0015】

下記化学式1で表示されるブロック共重合体形成用単量体：

【化1】

[化学式1]



30

【0016】

化学式1で、Rは、水素またはアルキル基であり、Xは、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で X_1 は、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、Yは、8個以上の鎖形成原子を有する鎖が連結された環構造を含む1価置換基である。

【0017】

化学式1で、Xは、他の例示で、単一結合、酸素原子、カルボニル基、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-$ であってもよく、 $-C(=O)-O-$ であってもよいが、これに制限されるものではない。

40

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

【0018】

本出願で用語鎖形成原子は、所定鎖の直鎖構造を形成する原子を意味する。前記鎖は、直鎖形または分岐形であることができるが、鎖形成原子の数は、最も長い直鎖を形成している原子の数だけで計算され、前記鎖形成原子に結合されている他の原子（例えば、鎖形成原子が炭素原子である場合、該炭素原子に結合している水素原子など）は計算されない

50

。また、分岐鎖である場合、前記鎖形成原子の数は、最も長い直鎖を形成している鎖形成原子の数で計算することができる。例えば、前記鎖が n -ペンチル基である場合、鎖形成原子は、いずれも炭素であって、その数は5であり、前記鎖が2-メチルペンチル基である場合にも、鎖形成原子は、いずれも炭素であって、その数は5である。前記鎖形成原子としては、炭素、酸素、硫黄または窒素などを例示することができ、好適な鎖形成原子は、炭素、酸素または窒素であってもよく、炭素または酸素であってもよい。前記鎖形成原子の数は、8以上、9以上、10以上、11以上または12以上であることができる。前記鎖形成原子の数は、また、30以下、25以下、20以下または16以下であることができる。

【0019】

化学式1の化合物は、前記鎖の存在によって後述するブロック共重合体を形成したとき、該ブロック共重合体が優れた自己組織化特性を示すようにすることができる。

【0020】

1つの例示で、前記鎖は、直鎖アルキル基のような直鎖炭化水素鎖であることができる。このような場合、アルキル基は、炭素数8以上、炭素数8~30、炭素数8~25、炭素数8~20または炭素数8~16のアルキル基であることができる。前記アルキル基の炭素原子のうち1つ以上は、任意に酸素原子に置換されていてもよく、前記アルキル基の少なくとも1つの水素原子は、任意に他の置換基によって置換されていてもよい。

【0021】

化学式1で、 Y は、環構造を含み、前記鎖は、前記環構造に連結されていてもよい。このような環構造によって前記単量体によって形成されるブロック共重合体の自己組織化特性などがさらに向上することができる。環構造は、芳香族構造または脂環族構造であることができる。

【0022】

前記鎖は、前記環構造に直接連結されているとか、あるいはリンカーを媒介で連結されていてもよい。前記リンカーとしては、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ を例示することができ、前記で R_1 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基であることができ、 X_1 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であることができ、前記で R_2 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基であることができる。好適なリンカーとしては、酸素原子または窒素原子を例示することができる。前記鎖は、例えば、酸素原子または窒素原子を媒介で芳香族構造に連結されていてもよい。このような場合に、前記リンカーは、酸素原子であるか、 $-NR_1-$ （前記で R_1 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基）であることができる。

【0023】

化学式1の Y は、1つの例示で、下記化学式2で表示することができる。

【0024】

【化2】

[化学式2]



【0025】

化学式2で、 P は、アリレン基であり、 Q は、単一結合、酸素原子または $-NR_3-$ で

10

20

30

40

50

あり、前記で R_3 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基であり、 Z は、8個以上の鎖形成原子を有する前記鎖である。化学式1の Y が前記化学式2の置換基である場合に、前記化学式2の P が化学式1の X に直接連結されていてもよい。

【0026】

化学式2で P の好適な例示としては、炭素数6～12のアリレン基、例えば、フェニレン基を例示することができるが、これに制限されるものではない。

【0027】

化学式2で Q は、好適な例示としては、酸素原子または $-NR_1-$ （前記で R_1 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基）などを挙げる事ができる。

10

【0028】

化学式1の単量体の好適な例示としては、前記化学式1で R は、水素またはアルキル基、例えば、水素または炭素数1～4のアルキル基であり、 X は、 $-C(=O)-O-$ であり、 Y は、前記化学式2で P は、炭素数6～12のアリレン基またはフェニレンであり、 Q は、酸素原子であり、 Z は、鎖形成原子が8個以上の前述した鎖である化合物を挙げる事ができる。

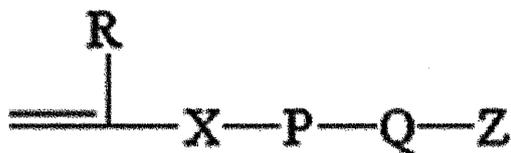
したがって、化学式1の好適な例示の単量体としては、下記化学式3の単量体を挙げる事ができる。

【0029】

20

【化3】

[化学式3]



【0030】

30

化学式3で、 R は、水素または炭素数1～4のアルキル基であり、 X は、 $-C(=O)-O-$ であり、 P は、炭素数6～12のアリレン基であり、 Q は、酸素原子であり、 Z は、鎖形成原子が8個以上の前記鎖である。

【0031】

本出願の他の態様は、前記単量体を重合させてブロックを形成する段階を含むブロック共重合体の製造方法に関する。

【0032】

本出願でブロック共重合体を製造する具体的な方法は、前述した単量体を使用してブロック共重合体の少なくとも1つのブロックを形成する段階を含む限り、特に制限されない。

40

【0033】

例えば、ブロック共重合体は、前記単量体を使用したLRP(Living Radical Polymerization)方式で製造することができ、例えば、有機希土類金属複合体を重合開始剤として使用するか、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として使用してアルカリ金属またはアルカリ土金属の塩などの無機酸塩の存在の下に合成する陰イオン重合、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として使用して有機アルミニウム化合物の存在の下に合成する陰イオン重合方法、重合剤御剤として原子移動ラジカル重合剤を利用する原子移動ラジカル重合法(ATRP)、重合剤御剤として原子移動ラジカル重合剤を利用し、且つ電子を発生させる有機または無機還元剤の下で重合を行うARGET(Activators Regenerated by Electron Tran

50

sfer) 原子移動ラジカル重合法 (ATRP)、ICAR (Initiators for continuous activator regeneration) 原子移動ラジカル重合法 (ATRP)、無機還元剤可逆付加 - 開裂連鎖移動剤を利用する可逆付加 - 開裂連鎖移動による重合法 (RAFT) または有機テルル化合物を開始剤として利用する方法などがあり、このような方法のうち好適な方法を選択して適用することができる。

【0034】

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

10

【0035】

ブロック共重合体の製造時に前記単量体を使用して形成するブロックとともに前記共重合体に含まれる他のブロックを形成する方式は、特に制限されず、目的するブロックの種類を考慮して好適な単量体を選択して前記他のブロックを形成することができる。

【0036】

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

【0037】

ラジカル開始剤の種類は、特に制限されず、重合効率を考慮して適宜選択することができる。例えば、AIBN (azobisisobutyronitrile) または 2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル (2, 2'-azobis-(2, 4-dimethylvaleronitrile)) などのアゾ化合物や、BPO (benzoyl peroxide) または DTBP (di-t-butyl peroxide) などのような過酸化系を使用することができる。

20

【0038】

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

30

【0039】

非溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノールまたはイソプロパノールなどのようなアルコール、エチレングリコールなどのグリコール、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンまたはペトロリウムエーテルなどのようなエーテル系を使用することができるが、これに制限されるものではない。

【0040】

本出願の他の態様では、前記単量体を用いて形成されたブロック (以下、第1ブロックと呼称することができる) を含むブロック共重合体を提供することができる。

【0041】

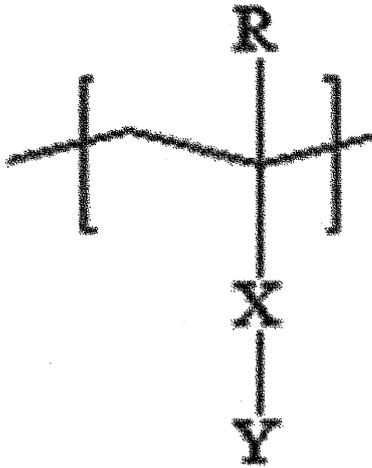
前記ブロックは、例えば、下記化学式4で表示することができる。

40

【0042】

【化 4】

[化学式 4]



10

【0043】

化学式 4 で、R、X 及び Y は、それぞれ、化学式 1 での R、X 及び Y に対する事項を同一に適用することができる。

20

【0044】

したがって、化学式 4 で R は、水素または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、X は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で X_1 は、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、Y は、8 個以上の鎖形成原子を有する鎖が連結された環構造を含む 1 価置換基であることができ、前記各置換基の具体的な種類も、前述した内容を同一に適用することができる。

【0045】

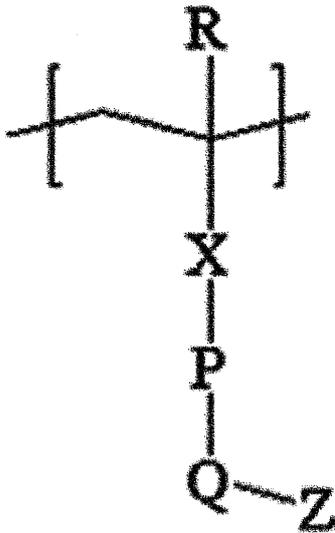
1 つの例示で、前記第 1 ブロックは、前記化学式 4 で R が水素またはアルキル基、例えば、水素または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、X は、 $-C(=O)-O-$ であり、Y は、前記化学式 2 の置換基のブロックであることができる。このようなブロックは、本明細書で第 1 A ブロックと指称することができるが、これに制限されるものではない。このようなブロックは、例えば下記化学式 5 で表すことができる。

30

【0046】

【化5】

[化学式5]



10

【0047】

化学式5でRは、水素または炭素数1～4のアルキル基であり、Xは、単一結合、酸素原子、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-$ であり、Pは、アリレン基であり、Qは、酸素原子または $-NR_3-$ であり、前記で R_3 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基であり、Zは、鎖形成原子が8個以上の直鎖である。他の例示で、化学式5のQは、酸素原子であることができる。

20

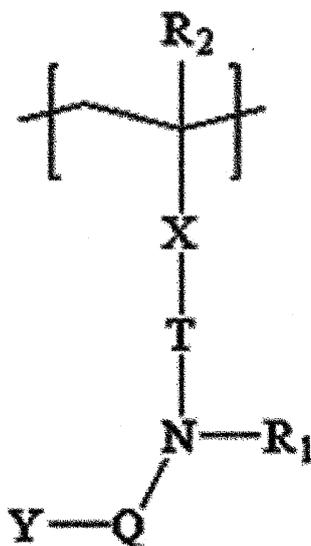
【0048】

他の例示で、第1ブロックは、下記化学式6で表示することができる。このような第1ブロックは、本明細書で第1Bブロックと呼称することができる。

【0049】

【化6】

[化学式6]



30

40

【0050】

化学式6で R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～4のアルキル基であり、Xは、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、カルボニル基、アルキ

50

レン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で X_1 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 T は、単一結合またはアリレン基であり、 Q は、単一結合またはカルボニル基であり、 Y は、鎖形成原子が8個以上の鎖である。

【0051】

第1Bブロックである前記化学式6で X は、単一結合、酸素原子、カルボニル基、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-$ であることができる。

【0052】

第1Bブロックに含まれる前記 Y の鎖の具体的な例としては、化学式1で記述した内容が同様に適用することができる。

10

【0053】

他の例示で、前記第1ブロックは、前記化学式4～6のうちいずれか1つの化学式で鎖形成原子が8個以上の鎖の少なくとも1つの鎖形成原子が電気陰性度が3以上のブロックであることができる。前記原子の電気陰性度は、他の例示では、3.7以下であることができる。本明細書でこのようなブロックは、第1Cブロックと呼称することができる。前記で電気陰性度が3以上の原子としては、窒素原子または酸素原子を例示することができるが、これに制限されるものではない。

【0054】

ブロック共重合体に前記第1A、第1Bまたは第1Cブロックのような第1ブロックとともに含まれることができる他のブロック(以下、第2ブロックと指称することができる)の種類は、特に制限されない。

20

【0055】

例えば、前記第2ブロックは、ポリビニルピロリドンブロック、ポリ乳酸(*poly lactic acid*)ブロック、ポリビニルピリジンブロック、ポリスチレンまたはポリトリメチルシリルスチレン(*poly trimethylsilylstyrene*)などのようなポリスチレン(*polystyrene*)ブロック、ポリエチレンオキシド(*polyethylene oxide*)のようなポリアルキレンオキシドブロック、ポリブタジエン(*polybutadiene*)ブロック、ポリイソプレン(*polyisoprene*)ブロックまたはポリエチレン(*polyethylene*)などのポリオレフィンブロックを例示することができる。このようなブロックは、本明細書で第2Aブロックと指称することができる。

30

【0056】

1つの例示で、前記第1A、第1Bまたは第1Cブロックのような第1ブロックとともに含まれることができる第2ブロックとして、1つ以上のハロゲン原子を含む芳香族構造を有するブロックであることができる。

【0057】

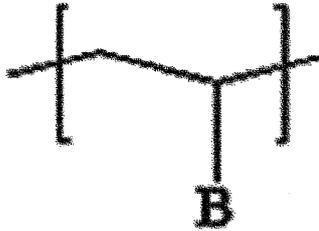
このような第2ブロックは、例えば、下記化学式7で表示されるブロックであることができる。このようなブロックは、本明細書で第2Bブロックと指称することができる。

【0058】

40

【化7】

[化学式7]



10

【0059】

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

このような第2ブロックは、前述した第1ブロックと優れた相互作用を示し、ブロック共重合体が優れた自己組織化特性などを示すようにすることができる。

【0060】

化学式7で芳香族構造は、例えば、炭素数6～18または炭素数6～12の芳香族構造であることができる。

また、化学式7に含まれるハロゲン原子としては、フッ素原子または塩素原子などを例示することができ、好適には、フッ素原子を使用することができるが、これに制限されるものではない。

20

【0061】

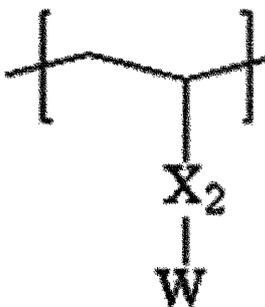
1つの例示で、化学式7のBは、1個以上、2個以上、3個以上、4個以上または5個以上のハロゲン原子で置換された炭素数6～12の芳香族構造を有する1価置換基であることができる。前記でハロゲン原子の個数の上限は、特に制限されず、例えば、10個以下、9個以下、8個以下、7個以下または6個以下のハロゲン原子が存在することができる。

例えば、第2Bブロックである化学式7は、下記化学式8で表示することができる。

【0062】

【化8】

[化学式8]



40

【0063】

化学式8で X_2 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で X_1 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、Wは、少なくとも1個のハロゲン原子を含むアリール基である。前記でWは、少なくとも1個のハロゲン原子で置換されたアリール基、例えば、2個以上、3個以上、4個以上または5個以上のハロゲン原子で置換された炭素数6～12のアリール基であることができる。

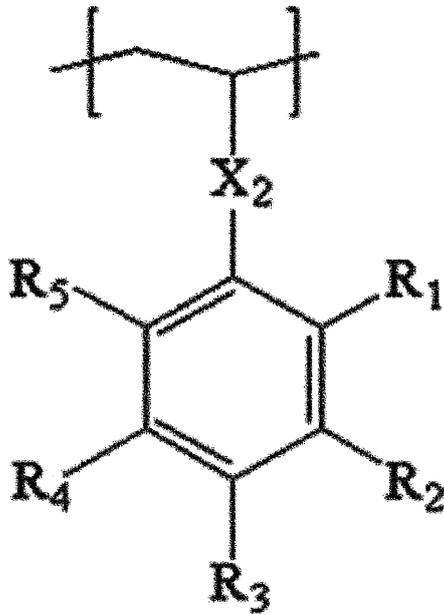
50

第2Bブロックは、例えば、下記化学式9で表示することができる。

【0064】

【化9】

[化学式9]



10

20

【0065】

化学式9で X_2 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で X_1 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基で、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、ハロアルキル基またはハロゲン原子であり、 $R_1 \sim R_5$ が含むハロゲン原子の数は、1個以上である。

化学式9で X_2 は、他の例示で、単一結合、酸素原子、アルキレン基、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-$ であることができる。

30

【0066】

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

【0067】

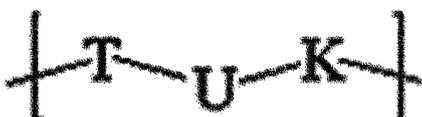
1つの例示で前記第2ブロックは、下記化学式10で表示されるブロックであることができる。このようなブロックは、本明細書で第2Cブロックと指称することができる。

40

【0068】

【化10】

[化学式10]



【0069】

50

化学式 10 で T 及び K は、それぞれ独立に、酸素原子または単一結合であり、U は、アルキレン基である。

【0070】

1つの例示で、前記第2Cブロックは、前記化学式10でUは、炭素数1~20、炭素数1~16、炭素数1~12、炭素数1~8または炭素数1~4のアルキレン基であるブロックであることができる。

【0071】

前記第2Cブロックは、前記化学式10のT及びKのうちいずれか1つが単一結合であり、他の1つが酸素原子であるブロックであることができる。このようなブロックで前記Uは、炭素数1~20、炭素数1~16、炭素数1~12、炭素数1~8または炭素数1~4のアルキレン基であるブロックであることができる。

10

【0072】

前記第2Cブロックは、前記化学式10のT及びKがいずれも酸素原子であるブロックであることができる。このようなブロックにおいて前記Uは、炭素数1~20、炭素数1~16、炭素数1~12、炭素数1~8または炭素数1~4のアルキレン基であるブロックであることができる。

【0073】

第2ブロックは、さらに他の例示で、金属原子または準金属原子を1つ以上含むブロックであることができる。このようなブロックは、本明細書で第2Dブロックと指称することができる。このようなブロックは、例えば、ブロック共重合体を使用して形成した自己組織化された膜に対してエッチング工程が進行される場合に、エッチング選択性を改善することができる。

20

【0074】

第2Dブロックに含まれる金属または準金属原子としては、ケイ素原子、鉄原子またはホウ素原子などを例示することができるが、ブロック共重合体に含まれる他の原子との差によって好適なエッチング選択性を示すことができるものなら特に制限されない。第2Dブロックは、前記金属または準金属原子とともに1個以上、2個以上、3個以上、4個以上または5個以上のハロゲン原子、例えば、フッ素原子を含むことができる。第2Dブロックに含まれるフッ素原子のようなハロゲン原子は、10個以下、9個以下、8個以下、7個以下または6個以下であることができる。

30

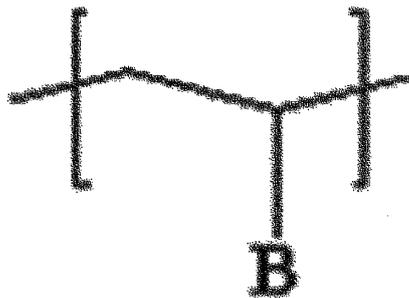
【0075】

第2Dブロックは、下記化学式11で表示することができる。

【0076】

【化11】

[化学式11]



40

【0077】

化学式11でBは、金属原子または準金属原子を含む置換基及びハロゲン原子を含む芳香族構造を有する1価置換基であることができる。

50

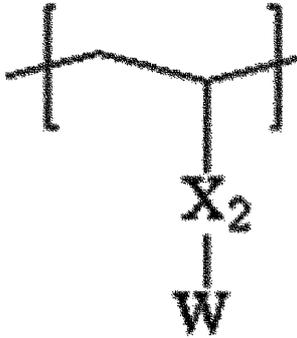
化学式 1 1 の前記芳香族構造は、炭素数 6 ~ 1 2 の芳香族構造、例えば、アリール基またはアリレン基であることができる。

化学式 1 1 の第 2 2 D ブロックは、例えば、下記化学式 1 2 で表示することができる。

【 0 0 7 8 】

【 化 1 2 】

[化学式 1 2]



10

【 0 0 7 9 】

化学式 1 2 で X_2 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で R_1 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基であり、前記で X_1 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 W は、金属原子または準金属原子を含む置換基及び少なくとも 1 個のハロゲン原子を含むアリール基である。

20

【 0 0 8 0 】

前記で W は、金属原子または準金属原子を含む置換基及び少なくとも 1 個のハロゲン原子を含む炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基であることができる。

このようなアリール基において前記金属原子または準金属原子を含む置換基は、少なくとも 1 個または 1 個 ~ 3 個含まれ、前記ハロゲン原子は、1 個以上、2 個以上、3 個以上、4 個以上または 5 個以上含まれることができる。

30

【 0 0 8 1 】

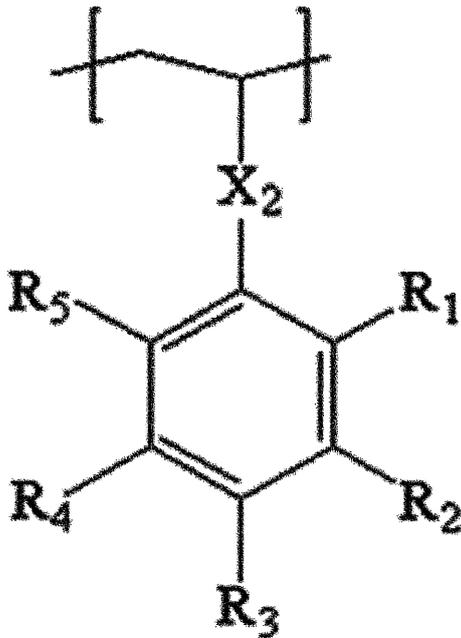
前記でハロゲン原子は、1 0 個以下、9 個以下、8 個以下、7 個以下または 6 個以下含まれることができる。

化学式 1 2 の第 2 D ブロックは、例えば、下記化学式 1 3 で表示することができる。

【 0 0 8 2 】

【化 1 3】

[化学式 1 3]



10

20

【0083】

化学式 1 3 で X_2 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で R_1 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基であり、前記で X_1 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子及び金属または準金属原子を含む置換基であり、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも 1 つは、ハロゲン原子であり、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも 1 つは、金属または準金属原子を含む置換基である。

30

【0084】

化学式 1 3 で $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも 1 個、1 個 ~ 3 個または 1 個 ~ 2 個は、前述した金属原子または準金属原子を含む置換基であることができる。

化学式 1 3 で $R_1 \sim R_5$ には、ハロゲン原子が 1 個以上、2 個以上、3 個以上、4 個以上または 5 個以上含まれることができる。 $R_1 \sim R_5$ に含まれるハロゲン原子は、10 個以下、9 個以下、8 個以下、7 個以下または 6 個以下であることができる。

【0085】

前記記述した内容において金属または準金属原子を含む置換基としては、トリアルキルシロキシ基、フェロセニル (ferrocenyl) 基、ポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン (polyhedral oligomeric silsesquioxane) 基などのようなシルセスキオキサン基またはカルボラニル (carboranyl) 基などを例示することができるが、このような置換基は、少なくとも 1 つの金属または準金属原子を含み、エッチング選択性を確保することができるように選択されたら、特に制限されない。

40

【0086】

第 2 ブロックは、さらに他の例示で、電気陰性度が 3 以上の原子として、ハロゲン原子ではない原子 (以下、非ハロゲン原子と呼称することができる) を含むブロックであることができる。前記のようなブロックは、本明細書で第 2 E ブロックと呼称することができる。第 2 E ブロックに含まれる前記非ハロゲン原子の電気陰性度は、他の例示では、3 .

50

7以下であることができる。

【0087】

第2 Eブロックに含まれる前記非ハロゲン原子としては、窒素原子または酸素原子などを例示することができるが、これに制限されない。

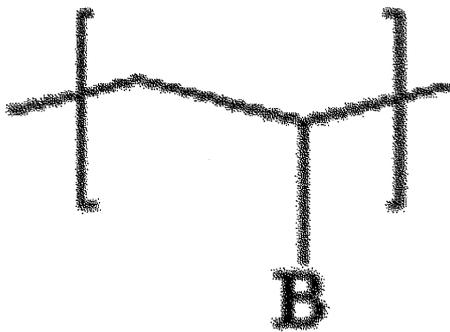
第2 Eブロックは、前記電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子とともに1個以上、2個以上、3個以上、4個以上または5個以上のハロゲン原子、例えば、フッ素原子を含むことができる。第2 Eブロックに含まれるフッ素原子のようなハロゲン原子は、10個以下、9個以下、8個以下、7個以下または6個以下であることができる。

第2 Eブロックは、下記化学式14で表示することができる。

【0088】

【化14】

[化学式14]



【0089】

化学式14でBは、電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子を含む置換基及びハロゲン原子を含む芳香族構造を有する1価置換基であることができる。

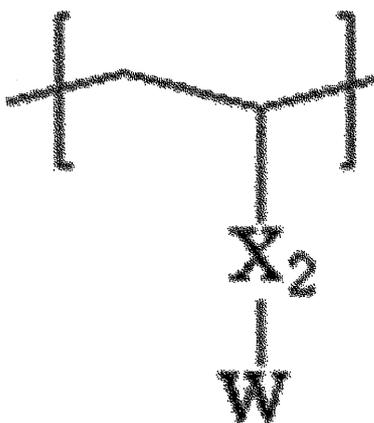
化学式14の前記芳香族構造は、炭素数6~12の芳香族構造、例えば、アリール基またはアリレン基であることができる。

化学式14のブロックは、他の例示で下記化学式15で表示することができる。

【0090】

【化15】

[化学式15]



【0091】

化学式15でX₂は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、-NR₁-、-S(=O)₂-

10

20

30

40

50

、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で R_1 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基であり、前記で X_1 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 W は、電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子を含む置換基及び少なくとも1個のハロゲン原子を含むアリール基である。

前記で W は、電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子を含む置換基及び少なくとも1個のハロゲン原子を含む炭素数6~12のアリール基であることができる。

【0092】

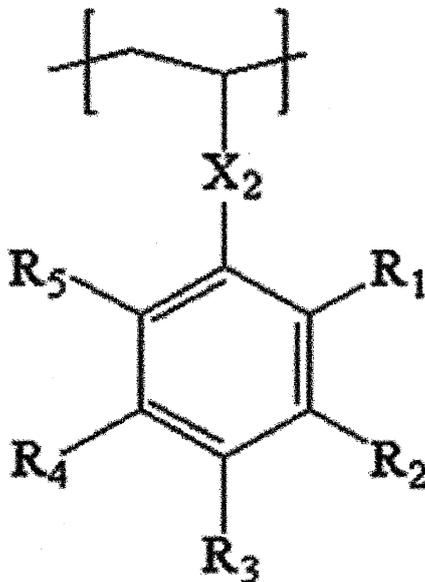
このようなアリール基において前記電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子を含む置換基は、少なくとも1個または1個~3個含まれることができる。また、前記ハロゲン原子は1個以上、2個以上、3個以上、4個以上または5個以上含まれることができる。前記でハロゲン原子は、10個以下、9個以下、8個以下、7個以下または6個以下で含まれることができる。

化学式15のブロックは、他の例示で下記化学式16で表示することができる。

【0093】

【化16】

[化学式16]



【0094】

化学式16で X_2 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で R_1 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基であり、前記で X_1 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子及び電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子を含む置換基であり、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも1つは、ハロゲン原子であり、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも1つは、電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子を含む置換基である。

【0095】

化学式16で $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも1個、1個~3個または1個~2個は、前述した電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子を含む置換基であることができる。

化学式16で $R_1 \sim R_5$ には、ハロゲン原子が1個以上、2個以上、3個以上、4個以

10

20

30

40

50

上または5個以上含まれることができる。R₁ ~ R₅に含まれるハロゲン原子は、10個以下、9個以下、8個以下、7個以下または6個以下であることができる。

【0096】

前記記述した内容において電気陰性度が3以上の非ハロゲン原子を含む置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシル基、アミド基、エチレンオキサイド基、ニトリル基、ピリジン基またはアミノ基などを例示することができるが、これに制限されるものではない。

【0097】

他の例示で第2ブロックは、ヘテロ環置換基を有する芳香族構造を含むことができる。このような第2ブロックは、本明細書で第2Fブロックと指称することができる。

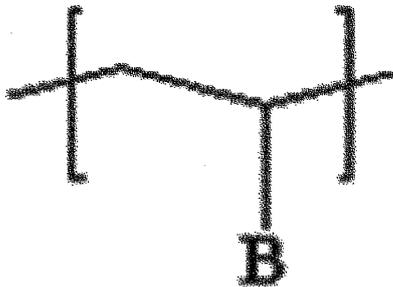
10

第2Fブロックは、下記化学式17で表示することができる。

【0098】

【化17】

[化学式17]



20

【0099】

化学式17でBは、ヘテロ環置換基で置換された炭素数6~12の芳香族構造を有する1価置換基である。

化学式17の芳香族構造は、必要な場合に、1つ以上がハロゲン原子を含むことができる。

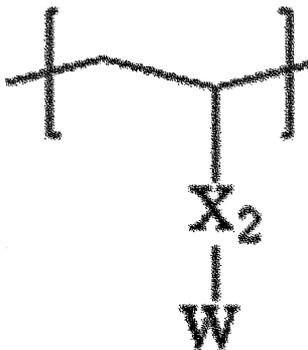
30

化学式17の単位は、下記化学式18で表示することができる。

【0100】

【化18】

[化学式18]



40

【0101】

化学式18でX₂は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、-NR₁-、-S(=O)₂-、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、-C(=O)-X₁-または-X₁-C(=O)-であり、前記でR₁は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基

50

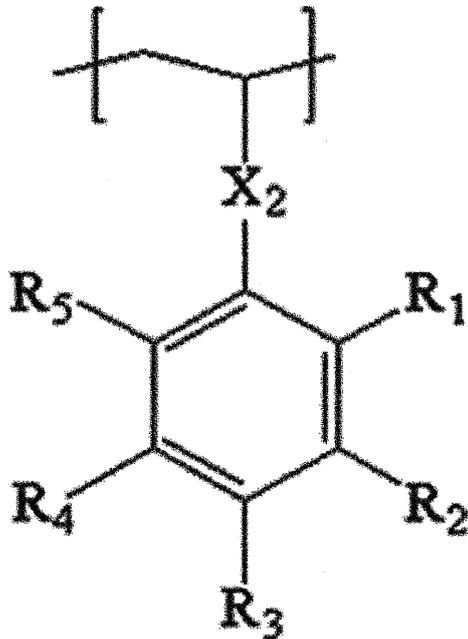
、アルコキシ基またはアリアル基であり、前記で X_1 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 W は、ヘテロ環置換基を有する炭素数6~12のアリアル基である。

化学式18の単位は、下記化学式19で表示することができる。

【0102】

【化19】

[化学式19]



10

20

【0103】

化学式19で X_2 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_1-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で R_1 は、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリアル基であり、前記で X_1 は、単一結合、酸素原子、硫黄原子、 $-NR_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子及びヘテロ環置換基であり、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも1つは、ヘテロ環置換基である。

30

【0104】

化学式19で $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも1つ、例えば、1個~3個または1個~2個は、前記ヘテロ環置換基であり、残りは、水素原子、アルキル基またはハロゲン原子であるか、水素原子またはハロゲン原子であるかまたは水素原子であることができる。

【0105】

前述したヘテロ環置換基としては、フタルイミド由来置換基、チオフェン由来置換基、チアゾール由来置換基、カルバゾール由来置換基またはイミダゾール由来置換基などを例示することができるが、これに制限されるものではない。

40

【0106】

本出願のブロック共重合体は、前述した第1ブロックのうち1つ以上を含み、また、前述した第2ブロックのうち1つ以上を含むことができる。このようなブロック共重合体は、2個のブロックまたは3個のブロックを含むか、それ以上のブロックを含むことができる。例えば、前記ブロック共重合体は、前記第1ブロックのうちいずれか1つと前記第2ブロックのうちいずれか1つを含むジブロック共重合体であることができる。

【0107】

50

ブロック共重合体の数平均分子量 (Mn (Number Average Molecular Weight)) は、例えば、3,000 ~ 300,000 の範囲内にあり得る。本明細書で用語数平均分子量は、GPC (Gel Permeation Chromatography) を使用して測定した標準ポリスチレンに対する換算数値であり、本明細書で用語分子量は、特に別途規定しない限り、数平均分子量を意味する。分子量 (Mn) は、他の例示では、例えば、3000 以上、5000 以上、7000 以上、9000 以上、11000 以上、13000 以上または15000 以上であることができる。分子量 (Mn) は、さらに他の例示で、250000 以下、200000 以下、180000 以下、160000 以下、140000 以下、120000 以下、100000 以下、90000 以下、80000 以下、70000 以下、60000 以下、50000 以下、40000 以下、30000 以下または25000 以下程度であることができる。ブロック共重合体は、1.01 ~ 1.60 の範囲内の分散度 (polydispersity, Mw/Mn) を有することができる。分散度は、他の例示で、約1.1 以上、約1.2 以上、約1.3 以上または約1.4 以上であることができる。

10

このような範囲でブロック共重合体は、好適な自己組織化特性を示すことができる。ブロック共重合体の数平均分子量などは、目的する自己組織化構造などを勘案して調節することができる。

【0108】

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

20

【0109】

本出願は、また、前記ブロック共重合体を含む高分子膜に関する。前記高分子膜は、多様な用途に使用することができ、例えば、多様な電子または電子素子、前記パターンの形成工程または磁気格納記録媒体、フラッシュメモリーなどの記録媒体またはバイオセンサーなどに使用することができる。

【0110】

1つの例示で、前記高分子膜において前記ブロック共重合体は、自己組織化を通じてスフィア (sphere)、シリンダー (cylinder)、ジャイロイド (gyroid) またはラメラ (lamellar) などを含む周期的構造を具現することができる。

30

例えば、ブロック共重合体において前記第1または第2ブロックまたはそれと共有結合された他のブロックのセグメント内で他のセグメントがラメラ形態またはシリンダー形態などのような規則的な構造を形成していてもよい。

【0111】

本出願は、また、前記ブロック共重合体を使用して高分子膜を形成する方法に関する。前記方法は、前記ブロック共重合体を含む高分子膜を自己組織化された状態で基板上に形成することを含むことができる。例えば、前記方法は、前記ブロック共重合体またはそれを適正な溶媒に希釈したコーティング液の層を塗布などによって基板上に形成し、必要に応じて、前記層を熟成するか、熱処理する過程を含むことができる。

【0112】

40

前記熟成または熱処理は、例えば、ブロック共重合体の相転移温度またガラス転移温度を基準に行われることができ、例えば、前記ガラス転移温度または相転移温度以上の温度で行われることができる。このような熱処理が行われる時間は、特に制限されず、例えば、約1分 ~ 72時間の範囲内で行われることができるが、これは、必要に応じて変更することができる。また、高分子薄膜の熱処理温度は、例えば、100 ~ 250 程度であることができるが、これは、使用されるブロック共重合体を考慮して変更することができる。

【0113】

前記形成された層は、他の例示では、常温の非極性溶媒及び/または極性溶媒内で、約1分 ~ 72時間溶媒熟成されてもよい。

50

【0114】

本出願は、また、パターン形成方法に関する。前記方法は、例えば、基板及び前記基板の表面に形成されており、自己組織化された前記ブロック共重合体を含む高分子膜を有する積層体において前記ブロック共重合体の第1または第2ブロックを選択的に除去する過程を含むことができる。前記方法は、前記基板にパターンを形成する方法であることができる。例えば、前記方法は、前記ブロック共重合体を含む高分子膜を基板に形成し、前記膜内に存在するブロック共重合体のいずれか1つまたはそれ以上のブロックを選択的に除去した後、基板をエッチングすることを含むことができる。このような方式で、例えば、ナノスケールの微細パターンの形成が可能である。また、高分子膜内のブロック共重合体の形態によって前記方式を用いてナノロッドまたはナノホールなどのような多様な形態のパターンを形成することができる。必要に応じて、パターン形成のために前記ブロック共重合体と他の共重合体あるいは単独重合体などを混合することができる。このような方式に適用される前記基板の種類は、特に制限されず、必要によって選択することができる。例えば、酸化ケイ素などを適用することができる。

10

【0115】

例えば、前記方式は、高い縦横比を示す酸化ケイ素のナノスケールのパターンを形成することができる。例えば、酸化ケイ素上に前記高分子膜を形成し、前記高分子膜内のブロック共重合体が所定の構造を形成している状態でブロック共重合体のいずれか1つのブロックを選択的に除去した後、酸化ケイ素を多様な方式、例えば、反応性イオンエッチングなどでエッチングしてナノロッドまたはナノホールのパターンなどを含む多様な形態を具現することができる。また、このような方法を用いて縦横比が大きいナノパターンの具現が可能であることができる。

20

【0116】

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

【0117】

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

30

【0118】

また、前記構造でナノ線やナノホールが大きい縦横比(aspect ratio)を有するようになることができる。

【0119】

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

40

【0120】

紫外線の照射に引き続いて、高分子膜を酸などで処理し、紫外線によって分解されたセグメントをさらに除去する段階を行ってもよい。

また、選択的にブロックが除去された高分子膜をマスクとして基板をエッチングする段階は、特に制限されず、例えば、CF₄/Arイオンなどを使用した反応性イオンエッチング段階を通じて行うことができ、この過程に引き続いて酸素プラズマ処理などによって高分子膜を基板から除去する段階をさらに行うことができる。

【発明の効果】

【0121】

本出願では、ブロック共重合体及びその用途を提供することができる。本出願のプロッ

50

ク共重合体は、優れた自己組織化特性や相分離特性を有し、要求される多様な機能をも自由に付与することができる

【図面の簡単な説明】

【0122】

【図1】図1は、高分子膜のAFM写真を示す図である。

【図2】図2は、高分子膜のAFM写真を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0123】

以下、実施例及び比較例により本出願を詳しく説明するが、本出願の範囲が下記提示された実施例によって制限されるものではない。

【0124】

1. NMR測定

NMR分析は、三重共鳴5mmプローブ(probe)を有するVarian Unity Inova(500MHz)分光計を含むNMR分光計を使用して常温で行った。NMR測定用溶媒(CDC_l₃)に分析対象物質を約10mg/ml程度の濃度で希釈させて使用し、化学的移動はppmで表現した。

適用略語

br = 広い信号、s = 単一線、d = 二重線、dd = 二重二重線、t = 三重線、dt = 二重三重線、q = 四重線、p = 五重線、m = 多重線。

【0125】

2. GPC(Gel Permeation Chromatography)

数平均分子量(M_n)及び分子量分布は、GPC(Gel permeation chromatography)を使用して測定した。5mLバイアル(vial)に実施例または比較例のブロック共重合体または巨大開始剤などの分析対象物質を入れ、約1mg/mL程度の濃度となるようにTHF(tetrahydrofuran)に希釈する。その後、Calibration用標準試料と分析しようとする試料をsyringe filter(pore size: 0.45µm)を通じて濾過させた後、測定した。分析プログラムは、Agilent technologies社のChemStationを使用し、試料のelution timeをcalibration curveと比較し、重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)をそれぞれ求め、その比率(M_w/M_n)で分子量分布(PDI)を計算した。GPCの測定条件は、下記の通りである。

GPC測定条件

機器: Agilent technologies社の1200 series

カラム: Polymer laboratories社のPLgel mixed B
2個使用

溶媒: THF

カラム温度: 35

サンプル濃度: 1mg/mL、200L注入

標準試料: ポリスチレン(M_p: 3900000、723000、316500、52200、31400、7200、3940、485)

【0126】

製造例1

下記化学式Aの化合物(DPM-C12)は、次の方式で合成した。250mLのフラスコにヒドロキノン(hydroquinone)(10.0g、94.2mmol)及び1-ブロモドデカン(1-Bromododecane)(23.5g、94.2mmol)を入れ、100mLのアセトニトリル(acetonitrile)にとかした後、過量のカリウムカルボネート(potassium carbonate)を添加し、75 で約48時間窒素条件の下で反応させた。反応後、残存するカリウムカルボネート及び反応に使用したアセトニトリルをも除去した。DCM(dichlorometha

10

20

30

40

50

ne) と水の混合溶媒を添加してウォークアップ (work up) し、分離した有機層を $MgSO_4$ で脱水した。引き続き、CC (Column Chromatography) で DCM (dichloromethane) で精製し、白色固体状の中間体を約 37% の収得率で得た。

中間体に対する NMR 分析結果

1H -NMR ($CDCl_3$) : d 6.77 (dd, 4H) ; d 4.45 (s, 1H) ; d 3.89 (t, 2H) ; d 1.75 (p, 2H) ; d 1.43 (p, 2H) ; d 1.33 - 1.26 (m, 16H) ; d 0.88 (t, 3H)。

【0127】

フラスコに合成された中間体 (9.8 g, 35.2 mmol)、メタクリル酸 (6.0 g, 69.7 mmol)、DCC (dicyclohexylcarbodiimide) (10.8 g, 52.3 mmol) 及び DMAP (p-dimethylaminopyridine) (1.7 g, 13.9 mmol) を入れ、120 mL のメチレンクロライドを添加した後、常温の窒素雰囲気中で 24 時間反応させた。反応後に、反応中に生成された塩 (urea salt) をフィルターで除去し、残存するメチレンクロライドを除去した。CC (Column Chromatography) でヘキサンと DCM (dichloromethane) を移動相にして不純物を除去し、得られた生成物をメタノールと水の混合溶媒 (1:1 重量比率で混合) で再結晶させて、白色固体状の目的物 (DPM-C12) (7.7 g, 22.2 mmol) を 63% の収得率で得た。

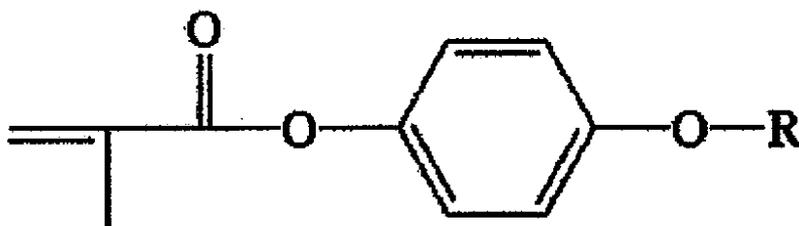
DPM-C12 NMR 分析結果

1H -NMR ($CDCl_3$) : d 7.02 (dd, 2H) ; d 6.89 (dd, 2H) ; d 6.32 (dt, 1H) ; d 5.73 (dt, 1H) ; d 3.94 (t, 2H) ; d 2.05 (dd, 3H) ; d 1.76 (p, 2H) ; d 1.43 (p, 2H) ; 1.34 - 1.27 (m, 16H) ; d 0.88 (t, 3H)。

【0128】

【化20】

[化学式 A]



化学式 A で、R は、炭素数 12 の直鎖状アルキル基である。

【0129】

実施例 1

単量体の合成

3-ヒドロキシ-1,2,4,5-テトラフルオロスチレンを次の方式で合成した。ペンタフルオロスチレン (Pentafluorostyrene) (25 g, 129 mmol) を 400 mL の tert-ブタノールと水酸化カリウム (potassium hydroxide) (37.5 g, 161 mmol) の混合溶液に添加し、2 時間反応 (reflux reaction) させた。常温に反応物を冷やした後、水 1200 mL を添加し、反応に使用された残存のブタノールを揮発させた。付加物は、ジエチルエーテル (300 mL) で 3 回抽出し、水溶液層は、10 重量% の塩酸溶液で pH が約 3 程度となるように酸性化させて、目的物を沈殿させ、さらにジエチルエーテル (300 mL) で 3 回抽出して有機層を採取した。有機層を $MgSO_4$ で脱水し、溶媒を除去した。粗生性

物 (Crude product) をカラムクロマトグラフィーでヘキサンとDCM (dichloromethane) を移動相にして精製し、無色液体状の3-ヒドロキシ-1,2,4,5-テトラフルオロスチレン (11.4 g) を取得した。前記に対するNMR分析結果は、下記の通りである。

NMR分析結果

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d): 11.7 (s, 1H); 6.60 (dd, 1H); 5.89 (d, 1H); 5.62 (d, 1H)

【0130】

ブロック共重合体の合成

AIBN (Azobisisobutyronitrile)、RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 試薬 (2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate) 及び製造例1の化合物 (DPM-C12) をベンゼンに50:1:0.2の重量比率 (DPM-C12:RAFT試薬:AIBN) で溶解させ (濃度:70重量%)、窒素雰囲気の下で70 で4時間反応させて、巨大開始剤 (数平均分子量:14000、分子量分布:1.2) を合成した。合成された巨大開始剤、3-ヒドロキシ-1,2,4,5-テトラフルオロスチレン (TFS-OH) 及びAIBNを1:200:0.5 (巨大開始剤:TFS-OH:AIBN) の重量比率でベンゼンに溶解させ (濃度:30重量%)、窒素雰囲気の下で70 で6時間反応させて、ブロック共重合体を製造した (数平均分子量:35000、分子量分布:1.2)。前記ブロック共重合体は、製造例1の化合物由来の第1ブロックと3-ヒドロキシ-1,2,4,5-テトラフルオロスチレン由来の第2ブロックを含む。

10

20

【0131】

実施例2

単量体の合成

下記化学式Hの化合物を次の方式で合成した。フタルイミド (Phthalimide) (10.0 g, 54 mmol) 及びクロロメチルスチレン (chloromethyl styrene) (8.2 g, 54 mmol) を50 mLのDMF (dimethylformamide) に投入し、窒素条件の下で55 で18時間反応させた。反応後、反応物にエチルアセテート (ethyl acetate) 100 mLと蒸留水100 mLを追加した後、有機層を抽出し、有機層は、もう一度ブライン (brine) 溶液で洗浄した。集められた有機層をMgSO₄で処理して水を除去し、溶媒を最終的に除去した後、ペンタン (pentane) で再結晶させて、目的物である白色固体状化合物 (11.1 g) を取得した。前記化合物に対するNMR分析結果は、下記の通りである。

30

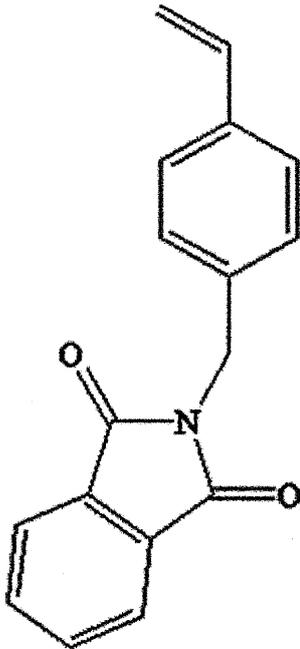
NMR分析結果

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): 7.84 (dd, 2H); 7.70 (dd, 2H); 7.40-7.34 (m, 4H); 6.67 (dd, 1H); 5.71 (d, 1H); 5.22 (d, 1H); 4.83 (s, 2H)

【0132】

【化 2 1】

[化学式H]



10

20

【0133】

ブロック共重合体の合成

AIBN (Azobisisobutyronitrile)、RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) 試薬 (2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate) 及び製造例1の化合物 (DPM-C12) をベンゼンに50:1:0.2の重量比率 (DPM-C12:RAFT試薬:AIBN) で溶解させ (濃度:70重量%)、窒素雰囲気の下で70℃で4時間反応させて、巨大開始剤 (数平均分子量:14000、分子量分布:1.2) を合成した。合成された巨大開始剤、前記化学式Hの化合物 (TFS-PhIM) 及びAIBNを1:200:0.5 (巨大開始剤:TFS-PhIM:AIBN) の重量比率でベンゼンに溶解させ (濃度:30重量%)、窒素雰囲気の下で70℃で6時間反応させて、ブロック共重合体を製造した (数平均分子量:35000、分子量分布:1.2)。前記ブロック共重合体は、製造例1の化合物由来の第1ブロックと化学式H化合物由来の第2ブロックを含む。

30

【0134】

試験例1

実施例1及び2で合成されたブロック共重合体を使用して自己組織化された高分子膜を形成し、その結果を確認した。具体的に、各共重合体を溶媒に約1.0重量%の濃度で溶解させ、シリコンウェーハ上に3000rpmの速度で60秒間スピンコーティングした。その後、溶媒熟成 (solvent annealing) または熱的熟成 (thermal annealing) させて自己組織化させた。その後、各高分子膜に対してAFM (Atomic force microscopy) 写真を撮影し、自己組織化効率を評価した。図1及び図2は、それぞれ実施例1及び2に関する結果である。これから、好適な自己組織化がなされたことを確認することができる。

40

具体的に、図1は、実施例1のブロック共重合体をトルエン (toluene) に約1.0重量%の濃度で溶解させて製造されたコーティング液をシリコンウェーハ上に3000rpmの速度で60秒間スピンコーティングし、THF (tetrahydrofuran) 及び脱イオン水の混合溶液 (THF:脱イオン水=4:6 (重量比率)) で約2時間溶媒熟成 (solvent annealing) させて自己組織化させた結果であり

50

、図2は、実施例2のブロック共重合体をダイオキシン(dioxane)に約1.0重量%の濃度で溶解させて製造されたコーティング液をシリコンウェーハ上に3000rpmの速度で60秒間スピコーティングし、クロロホルム(chloroform)で約2時間溶媒熟成(solvent annealing)させて自己組織化させた結果である。

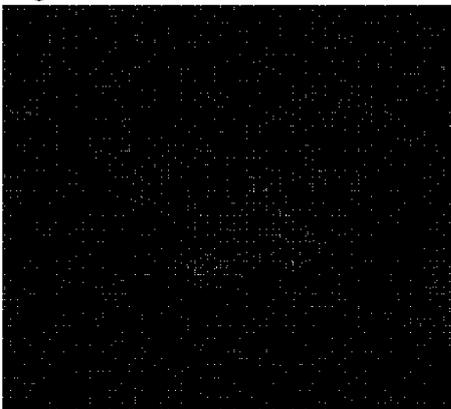
【図1】

[Fig. 1]



【図2】

[Fig. 2]



フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 10-2013-0151867
(32)優先日 平成25年12月6日(2013.12.6)
(33)優先権主張国 韓国(KR)
- (31)優先権主張番号 10-2013-0159994
(32)優先日 平成25年12月20日(2013.12.20)
(33)優先権主張国 韓国(KR)
- (31)優先権主張番号 10-2014-0131964
(32)優先日 平成26年9月30日(2014.9.30)
(33)優先権主張国 韓国(KR)
- (31)優先権主張番号 10-2014-0175405
(32)優先日 平成26年12月8日(2014.12.8)
(33)優先権主張国 韓国(KR)
- (72)発明者 ジュン・クン・キム
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ジェ・クォン・イ
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ノ・ジン・パク
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 セ・ジン・ク
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ウン・ヨン・チェ
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 スン・ス・ユン
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 水野 明梨

- (56)参考文献 特開2010-202723(JP,A)
特開平05-320281(JP,A)
特開2005-015508(JP,A)
米国特許出願公開第2013/0048488(US,A1)
基礎高分子科学,日本,株式会社 東京化学同人,2006年 7月 1日,第182頁、第363頁~第365頁
科学大辞典,日本,丸善株式会社,2005年 2月28日,第1025頁
- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C08F 6/00-283/00
C08F 283/02-289/00
C08F 291/00-297/08