

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6538157号
(P6538157)

(45) 発行日 令和1年7月3日(2019.7.3)

(24) 登録日 令和1年6月14日(2019.6.14)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8F 297/00	(2006.01)	CO8F 297/00	
GO3F 7/40	(2006.01)	GO3F 7/40	5 2 1

請求項の数 13 (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2017-517270 (P2017-517270)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成27年9月30日 (2015.9.30)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2017-530236 (P2017-530236A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成29年10月12日 (2017.10.12)		ンポーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/010335	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02016/053011		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成28年4月7日 (2016.4.7)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	平成29年6月5日 (2017.6.5)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2014-0131964	(72) 発明者	ジュン・クン・キム
(32) 優先日	平成26年9月30日 (2014.9.30)		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	10-2014-0175411		・パーク
(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)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の条件 1 ~ 4 のうち一つ以上を満足する第 1 ブロックおよび前記第 1 ブロックとは異なる化学構造を有し、前記第 1 ブロックとの表面エネルギーの差の絶対値が 10 mN/m 以下である第 2 ブロックを含み、

純水に対する常温濡れ角が 50 度 ~ 70 度の範囲内である表面上で視斜角入射小角散乱のインプレーン回折パターンを表わす膜を形成でき、

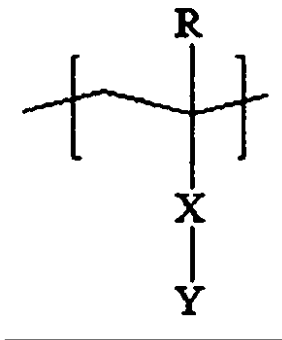
純水に対する常温濡れ角が 5 度 ~ 20 度の範囲内である表面上で視斜角入射小角散乱のインプレーン回折パターンを表わす膜を形成でき、

前記第 1 ブロックは 8 個 ~ 16 個の鎖形成原子を有する炭化水素鎖が連結されている、
ハロゲン原子を含まない芳香族構造を含み、かつ、前記第 1 ブロックは、下記の化学式 1 で表示される単位を含むブロックであり、

前記第 2 ブロックはハロゲン原子を含む芳香族構造を含み、かつ、前記第 2 ブロックは、下記の化学式 3 で表示される単位を含むブロックである、ブロック共重合体。

【化 1】

[化学式 1]



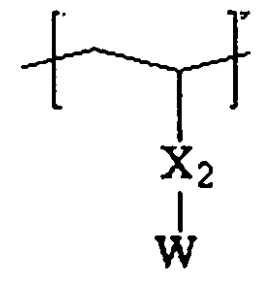
10

化学式 1 で R は水素または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、X は、カルボニル基、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-O-$ であり、Y は前記 8 個 ~ 16 個の鎖形成原子を有する炭化水素鎖が連結されている、ハロゲン原子を含まない芳香族構造を含む 1 価置換基である：

20

【化 2】

[化学式 3]



30

化学式 3 で X_2 は、単結合、酸素原子、又は硫黄原子であり、W は、前記ハロゲン原子を含む芳香族構造である、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。

条件 1 : GIWAXS スペクトルの $12 \text{ nm}^{-1} \sim 16 \text{ nm}^{-1}$ 範囲の散乱ベクターの回折パターンは $-90^\circ \sim -70^\circ$ の方位角および $70^\circ \sim 90^\circ$ の方位角で半値幅が $5^\circ \sim 70^\circ$ の範囲内であるピークを表わす (ただし、前記で方位角は GIWAXS スペクトルのアウトオブプレーン回折パターンの角度を 0° にした時の方位角である) :

40

条件 2 : DSC 分析の $-80 \sim 200$ の範囲内で溶融転移ピークまたは等方転移ピークを表わす :

条件 3 : XRD 分析の $0.5 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ の散乱ベクター (q) 範囲内で半値幅が $0.2 \sim 0.9 \text{ nm}^{-1}$ の範囲内であるピークを表わす :

条件 4 : 側鎖を含み、前記側鎖の鎖形成原子の数 (n) が、XRD 分析での散乱ベクター (q) と下記の数式 1 を満足する :

[数式 1]

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

50

数式 1 で n は前記鎖形成原子の数であり、 q は、前記ブロック共重合体に対する X 線回折分析でピークが観察される一番小さい散乱ベクトル (q) または最も大きいピーク面積のピークが観察される散乱ベクトル (q) である。

【請求項 2】

前記第 1 ブロックと前記第 2 ブロックの密度の差の絶対値は 0.25 g/cm^3 以上である、請求項 1 に記載のブロック共重合体。

【請求項 3】

下記の数式 A で計算される X の範囲が 1.25 以上である、請求項 1 又は 2 に記載のブロック共重合体：

[数式 A]

$$X = 1 + (D \times M) / (K \times L)$$

数式 A で D は第 1 ブロックの密度 (D_1) と第 2 ブロックの密度 (D_2) の比率 (D_2 / D_1) であり、 M は、第 1 ブロックを形成する単量体のモル質量 (M_1) と第 2 ブロックを形成する単量体のモル質量 (M_2) の比率 (M_1 / M_2) であり、 K は $^1\text{H-NMR}$ で第 2 ブロックに起因して現れるピークの面積 (A_2) と第 1 ブロックに起因して現れるピークの面積 (A_1) の比率 (A_2 / A_1) であり、 L は第 1 ブロックの繰返し単位 1 モルが有する水素原子のモル数 (H_1) と第 2 ブロックの繰返し単位 1 モルが有する水素原子の数 (H_2) の比率 (H_1 / H_2) である。

【請求項 4】

前記条件 2 で第 1 ブロックは溶融転移ピークと等方転移ピークをすべて表わし、前記等方転移ピークが現れる温度 (T_i) と前記溶融転移ピークが現れる温度 (T_m) の差 ($T_i - T_m$) が $5 \sim 70$ の範囲内にある、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

【請求項 5】

前記条件 2 で第 1 ブロックは溶融転移ピークと等方転移ピークをすべて表わし、前記等方転移ピークの面積 (I) と前記溶融転移ピークの面積 (M) の比率 (M / I) が $0.1 \sim 500$ の範囲内にある、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

【請求項 6】

前記条件 2 で第 1 ブロックは $-10 \sim 55$ の範囲内で溶融転移ピークを表わす、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

【請求項 7】

前記条件 2 で前記第 1 ブロックの炭化水素鎖は、下記の数式 1 を満足する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のブロック共重合体：

[数式 1]

$$-10 \leq T_m - 12.25 \times n + 149.5 \leq 10$$

数式 1 で T_m は溶融転移ピークが現れる温度であり、 n は前記炭化水素鎖の鎖形成原子の数である。

【請求項 8】

前記炭化水素鎖は、前記芳香族構造に酸素原子または窒素原子を媒介として連結されている、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

【請求項 9】

前記化学式 1 で表示される単位が、下記の化学式 2 で表示される、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロック共重合体：

10

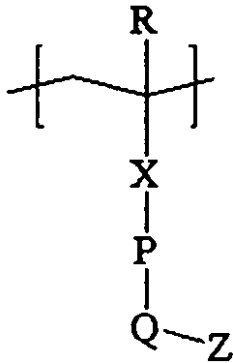
20

30

40

【化 3】

〔化学式 2〕



10

化学式 2 で R は、水素または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、X は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ であり、P は炭素数 6 ~ 12 のアリーレン基であり、Q は酸素原子であり、Z は前記炭化水素鎖である。

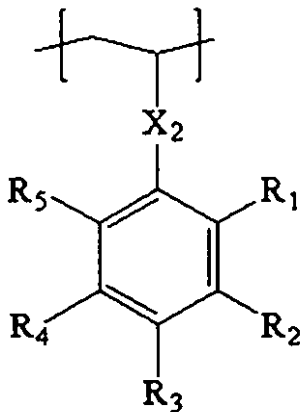
【請求項 10】

20

前記化学式 3 で表示される単位が、下記の化学式 4 で表示される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のブロック共重合体：

【化 4】

〔化学式 4〕



30

化学式 4 で X_2 は、単結合、酸素原子、または硫黄原子であり、 $R_1 \sim R_5$ 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 3 個以上である。

40

【請求項 11】

自己組織化された請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のブロック共重合体を含む、高分子膜。

【請求項 12】

自己組織化された請求項 1 ~ 10 のいずれか一項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 13】

基板の表面に形成されている自己組織化された請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のブロック共重合体を含む高分子膜から前記ブロック共重合体の第 1 または第 2 ブロックを除

50

去する段階を含む、パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は2014年9月30日付提出された大韓民国特許出願第2014-0131964号、2015年6月4日付提出された大韓民国特許出願第2015-0079490号、2014年12月8日付提出された大韓民国特許出願第2014-0175411号、2014年12月8日付提出された大韓民国特許出願第2014-0175414号、2014年12月8日付提出された大韓民国特許出願第2014-0175410号、2014年12月8日付提出された大韓民国特許出願第2014-0175415号、2014年12月8日付提出された大韓民国特許出願第2014-0175412号、2014年12月8日付提出された大韓民国特許出願第2014-0175413号、2014年12月8日付提出された大韓民国特許出願第2014-0175407号、2014年12月8日付提出された大韓民国特許出願第2014-0175406号、2014年12月8日付提出された大韓民国特許出願第2014-0175400号、2014年12月8日付提出された大韓民国特許出願第2014-0175401号および2014年12月8日付提出された大韓民国特許出願第2014-0175402号に基づいた優先権の利益を主張し、該当大韓民国特許出願の文献に開示されたすべての内容は本明細書の一部として含まれる。

10

【0002】

本出願はブロック共重合体およびその用途に関するものである。

20

【背景技術】

【0003】

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

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】大韓民国特許出願第2014-0131964号

【特許文献2】大韓民国特許出願第2015-0079490号

【特許文献3】大韓民国特許出願第2014-0175411号

【特許文献4】大韓民国特許出願第2014-0175414号

【特許文献5】大韓民国特許出願第2014-0175410号

【特許文献6】大韓民国特許出願第2014-0175415号

40

【特許文献7】大韓民国特許出願第2014-0175412号

【特許文献8】大韓民国特許出願第2014-0175413号

【特許文献9】大韓民国特許出願第2014-0175407号

【特許文献10】大韓民国特許出願第2014-0175406号

【特許文献11】大韓民国特許出願第2014-0175400号

【特許文献12】大韓民国特許出願第2014-0175401号

【特許文献13】大韓民国特許出願第2014-0175402号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

50

本出願はブロック共重合体、高分子膜、高分子膜の形成方法およびパターン形成方法などを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

例示的なブロック共重合体は、第1ブロックと前記第1ブロックとは異なる第2ブロックを含むことができる。ブロック共重合体の各ブロックは一種の単量体のみによって形成されるか、あるいは2種以上の単量体によって形成され得る。ブロック共重合体は一つの第1ブロックと一つの第2ブロックのみを含むジブロック共重合体であり得る。ブロック共重合体はまた前記第1および第2ブロックをそれぞれ1個含み、さらに前記第1および第2ブロックのうちいずれか一つまたは両方をさらに含むか、あるいは第1および第2ブロックの他に他のブロックをさらに含むトリブロック以上のブロック共重合体であり得る。

10

【0007】

ブロック共重合体は共有結合に連結された2個またはそれ以上の高分子鎖を含むため相分離が起こり、いわゆる自己組織化構造を形成することになる。本発明者らは、ブロック共重合体が下記の条件のうちいずれか一つまたは2個以上を満足することによって前記相分離が効果的に起き、それにより微細相分離(microp phase separation)によるナノスケールの構造を形成できるという点を発見した。したがって、本出願は下記の条件のうち少なくとも一つの条件を満足するブロック共重合体に関するものである。前記ナノスケールの構造の形態または大きさは、例えば、分子量などのようなブロック共重合体の大きさや、ブロック間の相対的比率の調節を通じて調節することができる。本出願のブロック共重合体はこれを通じて球型、シリンダー、ジャイロイド(gyroid)、ラメラおよび反転構造などの相分離構造を多様な大きさで自由に形成することができる。後述する条件は並列的なものであり、いずれか一つの条件が他の条件に優先しない。ブロック共重合体は後述する条件の中から選択されたいずれか一つの条件を満足するか、2個以上の条件を満足することができる。後述する条件のうちいずれか一つの条件の充足を通じてブロック共重合体が垂直配向性を示すようにすることができることを明かした。本出願において、用語垂直配向は、ブロック共重合体の配向性を表わすもので、ブロック共重合体によって形成されるナノ構造体の配向が基板の方向と垂直な配向を意味し得、例えば、ブロック共重合体の前記第1ブロックによって形成されるドメインと前記第2ブロックによって形成されるドメインの界面が基板の表面に垂直な場合を意味し得る。本出願

20

30

【0008】

ブロック共重合体の自己組織化された構造を多様な基板の上に水平あるいは垂直に調節する技術はブロック共重合体の実際的应用において非常に大きな比重を占める。通常、ブロック共重合体の膜でナノ構造体の配向はブロック共重合体を形成しているブロックのうちいずれのブロックが表面あるいは空気中に露出するかによって決定される。一般に多数の基板が極性であり、空気は非極性であるため、ブロック共重合体のブロックの中でより大きい極性を有するブロックが基板に接触し、さらに小さい極性を有するブロックが空気と接することになる。したがって、ブロック共重合体の互いに異なる特性を有するブロックが同時に基板に接するようにするために多様な技術が提案されており、最も代表的な技術は中性表面の適用である。

40

【0009】

本発明者らはブロック共重合体は下記の条件のうちいずれか一つを満足するか、そのうちの2個以上を満足するかあるいはすべてを満足させることで、ブロック共重合体は中性表面処理などを含んだ垂直配向を達成するためのものと知られた公知の処理が遂行されていない基板に対しても垂直配向が可能であることを確認した。

【0010】

例えば、本出願の一つの側面に係るブロック共重合体は、特別な前処理が遂行されていない親水性表面や、疎水性表面のすべてに対しても垂直配向性を示すことができる。

50

【0011】

また、本出願の追加的な側面では、前記のような垂直配向を熱的熟成 (thermal annealing) によって広い領域に短時間内に誘導することもできる。

【0012】

これに伴い、本出願の一つの例示的なブロック共重合体は、第1ブロックおよび前記第1ブロックとは異なる化学構造を有する第2ブロックを含み、純水に対する常温濡れ角が50度~70度の範囲内である表面上で視斜角入射小角散乱のインプレーン回折パターンを表わす膜を形成でき、純水に対する常温濡れ角が5度~20度の範囲内である表面上でも視斜角入射小角散乱のインプレーン回折パターンを表わす膜を形成することができる(条件1)。

10

【0013】

本出願の他の例示的なブロック共重合体は、第1ブロックおよび前記第1ブロックとは異なる化学構造を有する第2ブロックを含み、前記ブロック共重合体または前記第1ブロックは、GIWAXSスペクトルの $12\text{ nm}^{-1} \sim 16\text{ nm}^{-1}$ 範囲の散乱ベクターの回折パターンの $-90^\circ \sim -70^\circ$ の範囲内の方位角でピークを表わし、また、 $70^\circ \sim 90^\circ$ の範囲内の方位角でピークを表わすことができる(条件2)。

【0014】

本出願の他の例示的なブロック共重合体は、第1ブロックおよび前記第1ブロックとは異なる化学構造を有する第2ブロックを含み、前記ブロック共重合体または前記第1ブロックは、DSC分析で $-80 \sim 200$ の範囲内で熔融転移ピークまたは等方転移ピークを表わすことができる(条件3)。

20

【0015】

本出願の他の例示的なブロック共重合体は、第1ブロックおよび前記第1ブロックとは異なる化学構造を有する第2ブロックを含み、前記ブロック共重合体または前記第1ブロックは、XRD分析時に $0.5\text{ nm}^{-1} \sim 10\text{ nm}^{-1}$ の散乱ベクター(q)範囲内で $0.2 \sim 0.9\text{ nm}^{-1}$ の範囲内の半値幅を有するピークを表わすことができる(条件4)。

【0016】

本出願の他の例示的なブロック共重合体は、第1ブロックおよび前記第1ブロックとは異なる化学構造を有する第2ブロックを含み、前記第1ブロックは、側鎖を含み、前記側鎖の鎖形成原子の数(n)と前記第1ブロックに対するXRD分析によって求められる散乱ベクター(q)は下記の数式2を満足することができる(条件5)。

30

【0017】

[数式2]

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

数式2でnは前記側鎖の鎖形成原子の数であり、qは、前記側鎖を含むブロックに対するX線回折分析でピークが観察される最も小さい散乱ベクター(q)であるか、あるいは最も大きいピーク面積のピークが観察される散乱ベクター(q)である。

【0018】

本出願の他の例示的なブロック共重合体は、第1ブロックおよび前記第1ブロックとは異なる化学構造を有する第2ブロックを含み、前記第1ブロックの表面エネルギーと前記第2ブロックの表面エネルギーの差の絶対値が 10 mN/m 以下であり得る(条件6)。

40

【0019】

本出願の他の例示的なブロック共重合体は、第1ブロックおよび前記第1ブロックとは異なる化学構造を有する第2ブロックを含み、前記第1ブロックと第2ブロックの密度の差の絶対値は 0.25 g/cm^3 以上であり得る(条件7)。

【0020】

本出願の他の例示的なブロック共重合体は、第1ブロックおよび前記第1ブロックとは異なる化学構造を有する第2ブロックを含み、下記の数式Aで計算されるXの範囲が 1.25 以上であり得る(条件8)。このようなブロック共重合体はいわゆるラメラ構造を形成することができる。

50

【0021】

[数式A]

$$X = 1 + (D \times M) / (K \times L)$$

数式AでDは第1ブロックの密度(D1)と第2ブロックの密度(D2)の比率(D2/D1)であり、Mは、第1ブロックを形成する単量体のモル質量(M1)と第2ブロックを形成する単量体のモル質量(M2)の比率(M1/M2)であり、Kは¹H-NMRで第2ブロックに起因して現れるピークの面積(A2)と第1ブロックに起因して現れるピークの面積(A1)の比率(A2/A1)であり、Lは第1ブロックの繰返し単位1モルが有する水素原子のモル数(H1)と第2ブロックの繰返し単位1モルが有する水素原子の数(H2)の比率(H1/H2)である。

10

【0022】

前記各ブロック共重合体で第1ブロックは後述する側鎖を含むブロックであり得る。

【0023】

以下前記各条件について詳細に説明する。

【0024】

A. 条件1

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

20

【0025】

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

30

40

【0026】

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

【0027】

親水性または疎水性表面上に形成されて視斜角入射小角散乱(GISAXS)上でインプレーン回折パターンを表わす膜は熱的熟成(thermal annealing)を経た膜であり得る。視斜角入射小角散乱(GISAXS)を測定するための膜は、例えば、前記ブロック共重合体を約0.7重量%の濃度に溶媒(例えば、フルオロベンゼン(fl

50

ourobenezene)に希釈して製造したコート液を約25nmの厚さおよび2.25cm²のコート面積(横:1.5cm、縦:1.5cm)で該当親水性または疎水性表面にコートし、このようなコート膜を熱的熟成させて形成することができる。熱的熟成は、例えば、前記膜を約160の温度で約1時間の間維持して遂行できる。視斜角入射小角散乱(GISAXS)は前記のように形成された膜に約0.12~0.23度の範囲内の入射角でX線を入射させて測定することができる。公知の測定機器(例えば、2DmarCCD)で膜から散乱して出る回折パターンを得ることができる。前記回折パターンを通じてインプレーン回折パターンの存在の有無を確認する方式は公知である。

【0028】

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

【0029】

B.条件2

本出願のブロック共重合体のいずれか一つのブロックは、GIWAXS(Grazing Incident Wide Angle X ray Scattering)スペクトルの12nm⁻¹~16nm⁻¹範囲の散乱ベクター(scattering vector)の回折パターンの-90度~-70度の範囲内の方位角(azimuthal angle)および70度~90度の範囲内の方位角(azimuthal angle)のすべてにおいてピークを表わすことができる。前記ピークを表わすブロックは後述する側鎖を含むブロックであり得る。本明細書で前記側鎖を含むブロックは第1ブロックであり得る。前記で方位角は回折パターンの上方向(アウトオブプレーン(out of plane)回折方向)の角度を0度にした時の方位角であり、これは時計回り方向に測定された方位角である。換言すれば時計回り方向に測定された角度は正数で表示され、反時計回り方向に測定された角度は負数で表示される。前記各方位角で観察されるピークの半値幅(Full width at half maximum、FWHM)は5度~70度の範囲内であり得る。前記半値幅は、他の例示において7度以上、9度以上、11度以上、13度以上、15度以上、17度以上、19度以上、21度以上、25度以上、30度以上、35度以上、40度以上または45度以上であり得る。前記半値幅は他の例示において65度以下または60度以下であり得る。GIWAXSスペクトルを求める方式は特に制限されず、これは後述する実施例の記載方式により求めることができる。求められたスペクトルの回折パターンピークのプロファイルをガウスフィッティング(Gaussian fitting)した後、フィッティングされた結果から前記半値幅を求めることができる。この場合、ガウスフィッティング結果が半分しか観察されない場合に前記で意味する半値幅は前記半分しか観察されない結果から求められる値の2倍と定義され得る。前記ガウスフィッティング時にR自乗(R square)は約0.26~0.95の範囲内である。すなわち、前記範囲のうちいずれか一つのR自乗で前述した半値幅が観察されればよい。前記のような情報を得ることができる方式は公知であり、例えば、オリジン(origin)などの数値解析プログラムを適用することができる。

【0030】

GIWAXSは測定しようとするブロックをなす単量体でのみ製造された重合体に対して測定され得る。前記条件2を満足するブロックは後述するハロゲン原子を含まない芳香族構造を含むブロックであるか、あるいは側鎖を含むブロックであり得る。GIWAXSの前述した方位角で前記のようなピークを見せる第1ブロックは方向性を有しながら配列され得、このようなブロックは前記ブロックとは異なるブロックと共に優秀な相分離ないしは自己組織化性と垂直配向性を表わすことができる。

【0031】

C.条件3

本出願のブロック共重合体または前記ブロック共重合体のいずれか一つのブロックは、DSC(Differential scanning calorimetry)分析で

10

20

30

40

50

- 80 ~ 200 の範囲内で溶融転移 (melting transition) ピークまたは等方転移 (isotropic transition) ピークを表わすことができる。ブロック共重合体のいずれか一つのブロックが DSC 分析で前記挙動を示し、このようなブロックを含むブロック共重合体が前記条件 2 と 3 を同時に満足する場合、DSC 分析で前記挙動を示すブロックは、条件 2 で記述した GIWAXS でのピーク、すなわち GIWAXS スペクトルの $12 \text{ nm}^{-1} \sim 16 \text{ nm}^{-1}$ 範囲の散乱ベクター (scattering vector) の回折パターンの $-90^\circ \sim -70^\circ$ の範囲内の方位角 (azimuthal angle) および $70^\circ \sim 90^\circ$ の範囲内の方位角 (azimuthal angle) のすべてにおいてピークを表わすブロック、例えば第 1 ブロックであり得る。ブロック共重合体または前記ブロック共重合体のいずれか一つのブロックは溶融転移ピークまたは等方転移ピークのうちいずれか一つのピークだけを現すこともでき、2 個のピークすべてを表わすこともできる。このようなブロック共重合体は、自己組織化に適合した結晶 (crystal) 相および/または液晶 (liquid crystal) 相を全体的に表わすか、そのような結晶相および/または液晶相を表わすブロックを含む共重合体であり得る。

10

【0032】

前述した DSC 挙動を示すブロック共重合体またはそのブロック共重合体のいずれか一つのブロックは下記の条件 3 内で下記の条件をさらに満足することができる。

【0033】

例えば、前記等方転移ピークと溶融転移ピークが同時に現れる場合に前記等方転移ピークが現れる温度 (T_i) と前記溶融転移ピークが現れる温度 (T_m) の差 ($T_i - T_m$) は $5 \sim 70$ の範囲内にあり得る。前記差 ($T_i - T_m$) は他の例示において 10 以上、 15 以上、 20 以上、 25 以上、 30 以上、 35 以上、 40 以上、 45 以上、 50 以上、 55 以上または 60 以上であり得る。等方転移ピークの温度 (T_i) と溶融転移ピークの温度 (T_m) の差 ($T_i - T_m$) が前記範囲内であるブロック共重合体またはそのようなブロックを含むブロック共重合体は相分離ないしは自己組織化特性が優秀に維持され得る。

20

【0034】

他の例示において、前記等方転移ピークと溶融転移ピークが同時に現れる場合に前記等方転移ピークの面積 (I) と前記溶融転移ピーク面積 (M) の比率 (M/I) は $0.1 \sim 500$ の範囲内にあり得る。DSC 分析で等方転移ピーク面積 (I) と溶融転移ピーク面積 (M) の比率 (M/I) が前記範囲内であるブロック共重合体またはそのようなブロックを含むブロック共重合体は相分離ないしは自己組織化特性が優秀に維持され得る。前記比率 (M/I) は、他の例示において 0.5 以上、 1 以上、 1.5 以上、 2 以上、 2.5 以上または 3 以上であり得る。また、他の例示において前記比率 (M/I) は 450 以下、 400 以下、 350 以下、 300 以下、 250 以下、 200 以下、 150 以下、 100 以下、 90 以下または 85 以下であり得る。

30

【0035】

DSC 分析を遂行する方式は公知であり、本出願においてはこのような公知の方式によって前記分析を遂行できる。

40

【0036】

溶融転移ピークが現れる温度 (T_m) の範囲は $-10 \sim 55$ の範囲であり得る。他の例示において前記温度 (T_m) は、 50 以下、 45 以下、 40 以下、 35 以下、 30 以下、 25 以下、 20 以下、 15 以下、 10 以下、 5 以下または 0 以下であり得る。

【0037】

ブロック共重合体は後述するように側鎖を有するブロックを含むことができる。このような場合に前記ブロック共重合体は、下記の数式 1 を満足することができる。

【0038】

[数式 1]

50

$$\frac{-10}{T_m - 12.25} \times n + 149.5 - 10$$

数式1で T_m は前記ブロック共重合体または前記側鎖を有するブロックの溶融転移ピークが現れる温度であり、 n は前記側鎖の鎖形成原子の数である。

【0039】

本出願において、用語側鎖は、高分子の主鎖に連結された鎖を意味し、用語鎖形成原子は、ブロック共重合体に結合されている前記側鎖を形成する原子であって、前記鎖の直鎖構造を形成する原子を意味する。前記側鎖は直鎖型または分枝型であり得るが、鎖形成原子の数は最も長い直鎖を形成している原子の数だけで計算され、前記鎖形成原子に結合されている他の原子（例えば、鎖形成原子が炭素原子である場合にその炭素原子に結合している水素原子など）は計算されない。例えば、分枝型鎖である場合に前記鎖形成原子の数は最も長い鎖部位を形成している鎖形成原子の数で計算され得る。例えば、側鎖が n -ペンチル基である場合に鎖形成原子はすべて炭素であってその数は5であり、側鎖が2-メチルペンチル基である場合にも鎖形成原子はすべて炭素であってその数は5である。前記鎖形成原子としては、炭素、酸素、硫黄または窒素などが例示され得、適切な鎖形成原子は炭素、酸素または窒素であるか、炭素または酸素であり得る。前記鎖形成原子の数は8以上、9以上、10以上、11以上または12以上であり得る。前記鎖形成原子の数は、また、30以下、25以下、20以下または16以下であり得る。

10

【0040】

側鎖を有し、その側鎖の鎖形成原子の数(n)が前記数式を満足するブロック共重合体は、優秀な相分離ないしは自己組織化特性を有することができる。

20

【0041】

数式1で $T_m - 12.25 \times n + 149.5$ は、他の例示において $-8 \sim 8$ 、 $-6 \sim 6$ または約 $-5 \sim 5$ 程度であり得る。

【0042】

D. 条件4

本出願のブロック共重合体は、XRD分析(X線回折分析、X-ray Diffraction analysis)時に所定範囲の散乱ベクター(q)内で少なくとも一つのピークを表わすブロックを含むことができる。ブロック共重合体が前記条件2および/または3と共に前記条件4を満足する場合に、条件2および/または3を満足するブロックが前記条件4を満足するブロックであり得る。条件4を満足するブロックは前記第1ブロックであり得る。

30

【0043】

例えば、前記ブロック共重合体のいずれか一つのブロックは、X線回折分析で $0.5 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ の散乱ベクター(q)範囲内で少なくとも一つのピークを表わすことができる。前記ピークが現れる散乱ベクター(q)は他の例示において 0.7 nm^{-1} 以上、 0.9 nm^{-1} 以上、 1.1 nm^{-1} 以上、 1.3 nm^{-1} 以上または 1.5 nm^{-1} 以上であり得る。前記ピークが現れる散乱ベクター(q)は他の例示において 9 nm^{-1} 以下、 8 nm^{-1} 以下、 7 nm^{-1} 以下、 6 nm^{-1} 以下、 5 nm^{-1} 以下、 4 nm^{-1} 以下、 3.5 nm^{-1} 以下または 3 nm^{-1} 以下であり得る。前記散乱ベクター(q)の範囲内で確認されるピークの半値幅(Full width at half maximum、FWHM)は、 $0.2 \sim 0.9 \text{ nm}^{-1}$ の範囲内であり得る。前記半値幅は他の例示において 0.25 nm^{-1} 以上、 0.3 nm^{-1} 以上または 0.4 nm^{-1} 以上であり得る。前記半値幅は他の例示において 0.85 nm^{-1} 以下、 0.8 nm^{-1} 以下または 0.75 nm^{-1} 以下であり得る。

40

【0044】

条件4で用語半値幅は、最大ピークの強度の $1/2$ の強度を表わす位置でのピークの幅(散乱ベクター(q)の差)を意味し得る。

【0045】

XRD分析での前記散乱ベクター(q)および半値幅は、後述するXRD分析によって得られた結果を最小自乗法を適用した数値分析的な方式で求めた数値である。前記方式で

50

はXRD回折パターンで最も最小の強度(intensity)を見せる部分をベースライン(baseline)にして前記での強度(intensity)を0になるようにした状態で前記XRDパターンピークのプロファイルをガウシアンフィッティング(Gaussian fitting)した後、フィッティングされた結果から前記散乱ベクターと半値幅を求めることができる。前記ガウシアンフィッティング時にR自乗(R square)は少なくとも0.9以上、0.92以上、0.94以上または0.96以上である。XRD分析から前記のような情報を得ることができる方式は公知であり、例えば、オリジン(origin)などの数値解析プログラムを適用することができる。

【0046】

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

10

【0047】

XRD分析はブロック共重合体試料にX線を透過させた後に散乱ベクターによる散乱強度を測定して遂行できる。XRD分析はブロック共重合体のいずれか一つのブロック、例えば、前記第1ブロックをなす単量体だけを重合させて製造される重合体を使って遂行できる。このような重合体に対して特別な前処理なしにXRD分析を遂行することができ、例えば、ブロック共重合体を適切な条件で乾燥した後にX線に透過させて遂行できる。X線としては垂直大きさが0.023mmであり、水平大きさが0.3mmであるX線を適用

20

【0048】

E. 条件5

本出願のブロック共重合体は、第1ブロックであって、後述する側鎖を有するブロックを含むことができ、前記側鎖の鎖形成原子の数(n)が、前記条件4と同じ方式で遂行されるX線回折分析によって求められる散乱ベクター(q)と下記の数式2を満足することができる。

30

【0049】

[数式2]

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

数式2でnは前記鎖形成原子の数であり、qは、前記側鎖を含むブロックに対するX線回折分析でピークが観察される最も小さい散乱ベクター(q)であるか、あるいは最も大きいピーク面積のピークが観察される散乱ベクター(q)である。また、数式2では、円周率を意味する。

【0050】

数式2に導入される散乱ベクターなどは前述したX線回折分析方式で言及したような方式により求めた数値である。

40

【0051】

数式2で導入される散乱ベクター(q)は、例えば、 $0.5 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ の範囲内の散乱ベクター(q)であり得る。前記数式2に導入される散乱ベクター(q)は他の例示において 0.7 nm^{-1} 以上、 0.9 nm^{-1} 以上、 1.1 nm^{-1} 以上、 1.3 nm^{-1} 以上または 1.5 nm^{-1} 以上であり得る。前記数式2に導入される散乱ベクター(q)は他の例示において 9 nm^{-1} 以下、 8 nm^{-1} 以下、 7 nm^{-1} 以下、 6 nm^{-1} 以下、 5 nm^{-1} 以下、 4 nm^{-1} 以下、 3.5 nm^{-1} 以下または 3 nm^{-1} 以下であり得る。

【0052】

数式2は、ブロック共重合体の前記側鎖を含むブロックのみからなる重合体が膜を形成し

50

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

【0053】

F. 条件 6

本出願のブロック共重合体の第 1 ブロックの表面エネルギーと前記第 2 ブロックの表面エネルギーの差の絶対値が 10 mN/m 以下、 9 mN/m 以下、 8 mN/m 以下、 7.5 mN/m 以下または 7 mN/m 以下であり得る。前記表面エネルギーの差の絶対値は 1.5 mN/m 、 2 mN/m または 2.5 mN/m 以上であり得る。このような範囲の表面エネルギーの差の絶対値を有する第 1 ブロックと第 2 ブロックが共有結合によって連結された構造は、適切な非相溶性による相分離によって効果的な微細相分離 (microphase separation) を誘導することができる。前記で第 1 ブロックは、例えば、後述する側鎖を有するブロックまたはハロゲン原子を有さない芳香族構造を含むブロックであり得る。

【0054】

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

【0055】

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

【0056】

G. 条件 7

ブロック共重合体で第 1 ブロックと第 2 ブロックの密度の差の絶対値は 0.25 g/cm

10

20

30

40

50

3 以上、 0.3 g/cm^3 以上、 0.35 g/cm^3 以上、 0.4 g/cm^3 以上または 0.45 g/cm^3 以上であり得る。前記密度の差の絶対値は 0.9 g/cm^3 以上、 0.8 g/cm^3 以下、 0.7 g/cm^3 以下、 0.65 g/cm^3 以下または 0.6 g/cm^3 以下であり得る。このような範囲の密度差の絶対値を有する第1ブロックと第2ブロックが共有結合によって連結された構造は、適切な非相溶性による相分離によって効果的な微細相分離 (microphase separation) を誘導することができる。

【0057】

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

10

【0058】

前述した側鎖を含む場合に前記側鎖が含まれているブロックは他のブロックに比べて低い密度を有することができる。例えば、ブロック共重合体の第1ブロックが側鎖を含むのであれば、第1ブロックは第2ブロックに比べて低い密度を有することができる。このような場合に第1ブロックの密度は、約 $0.9 \text{ g/cm}^3 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ 程度の範囲内にあり得る。前記第1ブロックの密度は、 0.95 g/cm^3 以上であり得る。前記第1ブロックの密度は、 1.4 g/cm^3 以下、 1.3 g/cm^3 以下、 1.2 g/cm^3 以下、 1.1 g/cm^3 以下または 1.05 g/cm^3 以下であり得る。このような第1ブロックが含まれ、第2ブロックと前記のような密度差を見せるブロック共重合体は、優秀な自己組織化特性を表わすことができる。

20

【0059】

H. 条件8

本出願のブロック共重合体は、例えば、下記の数式Aで計算されるXの範囲が1.25以上であり得る。下記の数式Aで計算されるXの範囲が1.25以上であるブロック共重合体は第1ブロックと第2ブロックのみを含むジブロック共重合体であり得る。

【0060】

[数式A]

$$X = 1 + (D \times M) / (K \times L)$$

数式AでDは第1ブロックの密度(D1)と第2ブロックの密度(D2)の比率(D2/D1)であり、Mは、第1ブロックを形成する単量体のモル質量(M1)と第2ブロックを形成する単量体のモル質量(M2)の比率(M1/M2)であり、Kは $^1\text{H-NMR}$ で第2ブロックに起因して現れるピークの面積(A2)と第1ブロックに起因して現れるピークの面積(A1)の比率(A2/A1)であり、Lは第1ブロックの繰返し単位1モルが有する水素原子のモル数(H1)と第2ブロックの繰返し単位1モルが有する水素原子の数(H2)の比率(H1/H2)である。

30

【0061】

数式Aに適用されるK値を求めるための $^1\text{H-NMR}$ の測定方式は特に制限されず、公知の方式で進めることができる。前記測定方式の一例は下記の実施例に記述されている。NMR測定結果からピークの面積を計算する方式は公知であり、例えば、NMR測定結果第1ブロックと第2ブロックそれぞれから由来するピークが互いに重ならない場合に該当ピークの面積を通じて求めることができ、ピークが互いに重なる場合には前記重なる部分を勘案して比率を求めることができる。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを解釈してピークの面積を求めることができる解釈プログラムが多様に知られており、例えば、Me s t R e Cプログラムを用いてピークの面積を計算することができる。

40

【0062】

数式Aに適用されるD値を求めるためのブロック共重合体の各ブロックの密度は公知の浮力法を利用して測定することができる。例えば、エタノールのように空気中での質量と密度を知っている溶媒内でのブロック共重合体の質量を分析して密度を測定することができる。前記各ブロックの密度は、例えば、そのブロックを形成する単量体でのみ製造された

50

単独重合体を浮力法に適用して測定することができる。

【0063】

数式 A に適用される M 値は前述した通りブロック共重合体の各ブロックの繰返し単位のモル質量の比率である。このようなモル質量は、公知の方式で求めることができ、例えば、ブロック共重合体の各ブロックを形成する単量体のモル質量の比率でも前記 M 値を求めることができる。このような場合、ブロック共重合体のいずれか一つのブロックが 2 種以上の単量体で形成される場合に前記 M 値を計算するためのモル質量は前記 2 種以上の単量体の中でそのブロックに最も多いモル数で含まれている単量体のモル質量を代入することができる。

【0064】

数式 A に適用される L 値は前述した通りブロック共重合体の各ブロックの繰返し単位 1 モルが有する水素原子の数の比率である。このような比率も各繰返し単位の化学構造に基づいて求めることができ、例えば、ブロック共重合体の各ブロックを形成する単量体の化学構造での水素原子の数または $^1\text{H-NMR}$ の結果から求めることができる。この場合も、ブロック共重合体のいずれか一つのブロックが 2 種以上の単量体で形成される場合に前記 L 値を計算するためのモル質量は前記 2 種以上の単量体の中でそのブロックに最も多いモル数で含まれている単量体のモル質量を代入することができる。

【0065】

数式 A で X は、ブロック共重合体内の第 1 および第 2 ブロックの比率を代表する数値である。一般にブロック共重合体内の各ブロックの比率は GPC 等を通して得られる分子量に基づいて確認されているが、このような方式はブロック間の比率を正確に反映できず、したがって設計されたとおりのブロック共重合体を得られないことを確認した。例えば、後述するようにブロック共重合体のいずれか一つのブロックをマクロ開始剤にしてブロック共重合体を合成する場合にマクロ開始剤と単量体の反応性によっては目的とする水準に各ブロックを含むブロック共重合体が合成されない場合があるが、GPC だけではこのような点を正確に確認することができない。

【0066】

数式 A による X は他の例示において約 1.3 以上、約 1.35 以上、約 1.4 以上、約 1.45 以上、約 1.5 以上、約 1.6 以上または約 1.65 以上であり得る。数式 A による X は他の例示において 10 以下、9.5 以下、9 以下、8.5 以下、8 以下、7.5 以下または 7 以下であり得る。

【0067】

数式 A による X は他の例示において 2.5 ~ 6.7、2.5 ~ 5 または約 2.8 ~ 5 の範囲であり得る。このような範囲の X 値を有するブロック共重合体は、いわゆるシリンダー構造を形成するか、前記構造が優勢な自己組織化構造を形成することができる。また、数式 A で X は他の例示において約 1.65 ~ 2.5、約 1.8 ~ 2.5 または約 1.8 ~ 2.3 程度であり得る。このような範囲の X 値を有するブロック共重合体は、いわゆるラメラ構造を形成するか、前記構造が優勢な自己組織化構造を形成することができる。

【0068】

例えば、前記第 1 ブロックが後述するように、ハロゲン原子で置換された芳香族構造を含む第 2 ブロックと共に含まれるハロゲン原子を有さない芳香族構造を含むブロックであるか、ハロゲン原子を含む第 2 ブロックと共に含まれる側鎖を有するブロックである場合に前記 X の範囲を有するブロック共重合体は効果的に垂直配向構造を形成することができる。

【0069】

前述した通りブロック共重合体は前記条件 1 ~ 8 のうちいずれか一つを満足するか、あるいはその中で選択された 2 個以上を満足することができる。

【0070】

例えば、ブロック共重合体は、条件 1、条件 2、条件 3、条件 4、条件 5、条件 6、条件 7 または条件 8 を満足するブロック共重合体であり得る。

10

20

30

40

50

【0071】

一つの例示において前記ブロック共重合体は、前記条件のうち条件2～5のうちいずれか一つまたは2個以上を満足する第1ブロックを前記条件6による表面エネルギーの差を見せる第2ブロックと含むことができる。

【0072】

他の例示において前記ブロック共重合体は、前記条件のうち条件2～5のうちいずれか一つまたは2個以上を満足する第1ブロックを前記条件6による表面エネルギーの差を見せる第2ブロックと共に含み、前記で第1および第2ブロックの比率が前記条件8を満足するように含むことができる。

【0073】

理論によって制限されるものではないが、条件2～5のうちいずれか一つを満足する第1ブロックは、結晶性ないしは液晶性を表わすことができ、これに伴い、自己組織化構造の形成時に規則性を有しながらパッキング(packaging)できる。このような状態で第1ブロックと第2ブロックが条件6による表面エネルギーの差を満足する場合に前記第1および第2ブロックそれぞれによって形成されるドメインは実質的に中性化され、それにより前記自己組織化された膜が形成される表面の特性にかかわらず前記膜は垂直配向され得る。前記各ブロックの比率が前記条件8にともなうX値を満足すると、前記中性化の効果が最大化され、それにより前記樹脂配向の効果が最大化され得る。

【0074】

その他の条件としてブロック共重合体の数平均分子量(M_n (Number Average Molecular Weight))は、例えば、3,000～300,000の範囲内にあり得る。本明細書において用語数平均分子量は、GPC(Gel Permeation Chromatography)を使って測定した標準ポリスチレンに対する換算数値であり、本明細書において用語分子量は特に規定しない限り、数平均分子量を意味する。分子量(M_n)は他の例示においては、例えば、3000以上、5000以上、7000以上、9000以上、11000以上、13000以上または15000以上であり得る。分子量(M_n)はさらに他の例示において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以下程度であり得る。ブロック共重合体は、1.01～1.60の範囲内の分散度(polydispersity、 M_w/M_n)を有することができる。分散度は他の例示において約1.1以上、約1.2以上、約1.3以上または約1.4以上であり得る。

【0075】

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

【0076】

前記言及した条件は、例えば、ブロック共重合体の構造の制御を通じて達成することができる。例えば、前記言及された条件の中の一つ以上を満足させるブロック共重合体の第1ブロックと第2ブロックのうち少なくとも一つまたはすべては少なくとも芳香族構造を含むことができる。第1ブロックと第2ブロックはすべて芳香族構造を含むことができ、このような場合に第1および第2ブロックに含まれる芳香族構造は同一であるか相異し得る。また、前記言及された条件の中の一つ以上を満足させるブロック共重合体の第1および第2ブロックのうち少なくとも一つは前述した側鎖を含むか、後述する一つ以上のハロゲン原子を含むことができるが、このような側鎖とハロゲン原子は前記芳香族構造に置換され得る。本出願のブロック共重合体は2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。

【0077】

記述した通り前記ブロック共重合体の第1ブロックおよび/または第2ブロックは芳香族

10

20

30

40

50

構造を含むことができる。このような芳香族構造は第1および第2ブロックのうちいずれか一つのブロックにのみ含まれるか、両ブロックにすべて含まれ得る。両ブロックがすべて芳香族構造を含む場合に各ブロックが含む芳香族構造は互いに同一であるか相異し得る。

【0078】

本明細書において用語芳香族構造は芳香族化合物の構造を意味し、アリール基は芳香族化合物から由来する1価残基を意味し、アリーレン基は芳香族化合物から由来する2価残基を意味し得る。前記で芳香族化合物は、特に規定しない限り、ベンゼン環を有するか、2個以上のベンゼン環が一つまたは2個の炭素原子を共有して連結されているか、または任意のリンカーによって連結されている化合物またはその誘導体である。したがって、前記アリール基、すなわち前記芳香族化合物から由来する1価残基は前記芳香族化合物の一つの水素原子が離脱して形成されたラジカルが共有結合を形成している置換基であり、前記アリーレン基、すなわち前記芳香族化合物から由来する2価残基は前記芳香族化合物の2個の水素原子が離脱して形成されたラジカルが共有結合を形成している置換基を意味し得る。前記アリール基またはアリーレン基は、例えば、炭素数6~30、炭素数6~25、炭素数6~21、炭素数6~18または炭素数6~13のアリール基またはアリーレン基であり得る。アリール基またはアリーレン基としては、ベンゼン(benzene)、ナフタレン(naphthalene)、アゾベンゼン(azobenzene)、アントラセン(anthracene)、フェナントレン(phenanthrene)、テトラセン(tetracene)、ピレン(pyrene)またはベンゾピレン(benzopyrene)などから由来した1価または2価残基等も例示され得る。

10

20

【0079】

前記芳香族構造はブロック主鎖に含まれている構造であるか、あるいはブロック主鎖に側鎖形態で連結されている構造であり得る。各ブロックが含むことができる芳香族構造の適切な制御を通じて前述した条件の調節が可能であり得る。

【0080】

一つの例示において前記条件のうち一つ以上を満足するブロック共重合体は側鎖を含む第1ブロックとそれとは異なる第2ブロックを含むことができる。前記で側鎖は後述するように鎖形成原子が8個以上である側鎖であり得る。このような第1ブロックは前述した条件2、3、4および5のうちいずれか一つを満足するか、前記のうち2個以上の条件を満足するか、あるいは前記条件をすべて満足するブロックであり得る。

30

【0081】

前記第1ブロックは環構造を含み、このような環構造に前記側鎖が置換され得る。前記環構造は前述した芳香族構造、アリール基またはアリーレン基であるか、脂環族環構造であり得る。このような環構造は、ハロゲン原子を含まない環構造であり得る。

【0082】

本明細書において用語脂環族環構造は、特に規定しない限り、芳香環構造でない環状炭化水素構造を意味する。脂環族環構造は1価残基あるいは2価残基の形態でブロック共重合体内に含まれ得る。前記脂環族環構造は、特に規定しない限り、例えば、炭素数3~30、炭素数3~25、炭素数3~21、炭素数3~18または炭素数3~13の脂環族環構造であり得る。

40

【0083】

前記のような第1ブロックと共に含まれる第2ブロックは、前記第1ブロックとは化学的に異なるブロックである。このような第2ブロックはハロゲン原子、例えば、塩素原子またはフッ素原子を含むブロックであり得る。前記第2ブロックは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を含むことができる。ハロゲン原子の数は、例えば、30個以下、25個以下、20個以下、15個以下、10個以下、9個以下、8個以下、7個以下、6個以下または5個以下であり得る。前記第2ブロックは環構造を含み、このような環構造に前記ハロゲン原子が置換され得る。前記環構造は前述した芳香族構造、アリール基またはアリーレン基であり得る。

50

【 0 0 8 4 】

前記で用語側鎖は、高分子の主鎖に連結された鎖を意味し、用語鎖形成原子は、前記側鎖を形成する原子であって、前記鎖の直鎖構造を形成する原子を意味する。前記側鎖は直鎖型または分枝型であり得るが、鎖形成原子の数は最も長い直鎖を形成している原子の数だけで計算され、前記鎖形成原子に結合されている他の原子（例えば、鎖形成原子が炭素原子である場合にその炭素原子に結合している水素原子など）は計算に含まれない。例えば、分枝型鎖である場合に前記鎖形成原子の数は最も長い鎖部位を形成している鎖形成原子の数で計算され得る。例えば、側鎖が n -ペンチル基である場合に鎖形成原子はすべて炭素であってその数は5であり、側鎖が2-メチルペンチル基である場合にも鎖形成原子はすべて炭素であってその数は5である。前記鎖形成原子としては、炭素、酸素、硫黄または窒素などが例示され得、適切な鎖形成原子は炭素、酸素または窒素であるか、炭素または酸素であり得る。前記鎖形成原子の数は8以上、9以上、10以上、11以上または12以上であり得る。前記鎖形成原子の数は、また、30以下、25以下、20以下または16以下であり得る。

10

【 0 0 8 5 】

前述した条件の調節のためにブロック共重合体の第1ブロックには鎖形成原子が8個以上である鎖が側鎖に連結され得る。本明細書において用語鎖と側鎖は互いに同じ対象を指し示し得る。

【 0 0 8 6 】

側鎖は、前記言及した通り8個以上、9個以上、10個以上、11個以上または12個以上の鎖形成原子を含む鎖であり得る。前記鎖形成原子の数は、また、30個以下、25個以下、20個以下または16個以下であり得る。鎖形成原子は、炭素、酸素、窒素または硫黄原子であり得、適切に炭素または酸素であり得る。

20

【 0 0 8 7 】

側鎖としては、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基のような炭化水素鎖が例示され得る。前記炭化水素鎖の炭素原子のうち少なくとも一つは硫黄原子、酸素原子または窒素原子で代替され得る。

【 0 0 8 8 】

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

30

【 0 0 8 9 】

前述した芳香族構造のような環構造がブロックの主鎖に側鎖形態で連結されている場合に前記芳香族構造も前記主鎖に直接連結されているか、リンカーを媒介として連結され得る。この場合リンカーとしては、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 $-X_1-C(=O)-$ などが例示され得、前記で X_1 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり得る。芳香族構造を主鎖に連結する適切なリンカーとしては、 $-C(=O)-O-$ または $-O-C(=O)-$ などが挙げられるが、これに制限されるものではない。

40

【 0 0 9 0 】

他の例示においてブロック共重合体の第1および/または第2ブロックに含まれる芳香族構造は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を含むこ

50

とができる。ハロゲン原子の数は、例えば、30個以下、25個以下、20個以下、15個以下または10個以下であり得る。ハロゲン原子としては、フッ素または塩素などが例示され得、フッ素原子の使用が有利であり得る。このようにハロゲン原子を含む芳香族構造を有するブロックは他のブロックとの適切な相互作用を通じて効率的に相分離構造を具現することができる。

【0091】

ハロゲン原子を含む芳香族構造としては、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の芳香族構造を例示できるが、これに制限されるものではない。

【0092】

ブロック共重合体で第1および第2ブロックがすべて芳香族構造を含む場合に、適切な相分離構造の具現のために第1ブロックはハロゲン原子を含まない芳香族構造を含み、第2ブロックはハロゲン原子を含む芳香族構造を含むことができる。また、前記第1ブロックの芳香族構造には前記言及した側鎖が直接または酸素や窒素を含むリンカーを媒介として連結され得る。

【0093】

ブロック共重合体が側鎖を有するブロックを含む場合にこのブロックは例えば、下記の化学式1で表示される単位を含むブロックであり得る。前記ブロックは下記の化学式1の単位を主成分で含むブロックであり得る。本明細書であるブロックがある単位を主成分で含むとは、そのブロックが前記単位を重量を基準として60%以上、70%以上、80%以上、90%以上または95%以上含む場合であるか、あるいは前記単位を60モル%以上、70モル%以上、80モル%以上、90モル%以上または95モル%以上含む場合を意味し得る。

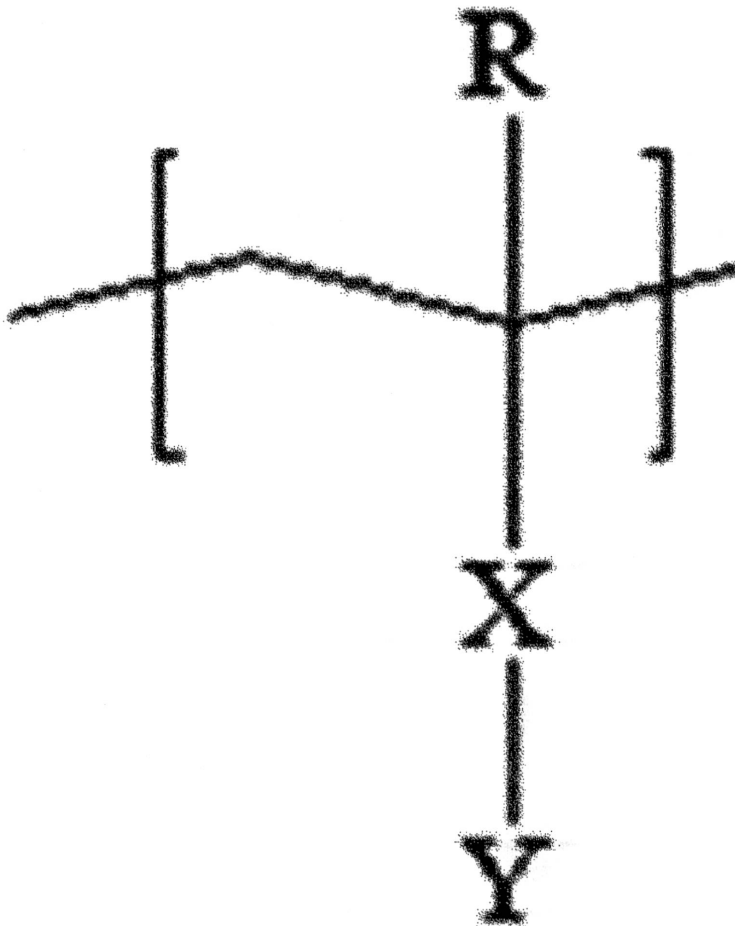
【0094】

10

20

【化 1】

[化学式 1]



10

20

30

【0095】

化学式 1 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前記側鎖が連結された環構造を含む 1 価置換基であり得る。

【0096】

本出願において、用語単結合はその部位に別途の原子が存在しないことを意味する。例えば、化学式 1 で X が単結合であれば、Y が直接高分子鎖に連結された構造が具現され得る。

40

【0097】

本明細書において用語アルキル基は、特に規定しない限り、炭素数 1 ~ 20、炭素数 1 ~ 16、炭素数 1 ~ 12、炭素数 1 ~ 8 または炭素数 1 ~ 4 の直鎖、分枝鎖またはリング型のアルキル基であり得、これは任意に一つ以上の置換基によって置換され得る（ただし、前述した側鎖がアルキル基である場合に前記アルキル基は、8 個以上、9 個以上、10 個以上、11 個以上または 12 個以上の炭素原子を含むことができ、このアルキル基の炭素原子の数は、30 個以下、25 個以下、20 個以下または 16 個以下であり得る。）。

【0098】

本明細書において用語アルケニル基またはアルキニル基は、特に規定しない限り、炭素数

50

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 の直鎖、分枝鎖またはリング型のアルケニル基またはアルキニル基であり得、これは任意に一つ以上の置換基によって置換され得る（ただし、前述した側鎖としてのアルケニル基またはアルキニル基は、8 個以上、9 個以上、10 個以上、11 個以上または 12 個以上の炭素原子を含むことができ、このアルケニル基またはアルキニル基の炭素原子の数は、30 個以下、25 個以下、20 個以下または 16 個以下であり得る。）。

【0099】

本明細書において用語アルキレン基は、特に規定しない限り、炭素数 1 ~ 20、炭素数 1 ~ 16、炭素数 1 ~ 12、炭素数 1 ~ 8 または炭素数 1 ~ 4 の直鎖、分枝鎖またはリング型のアルキレン基であり得、これは任意に一つ以上の置換基によって置換され得る。

10

【0100】

本明細書において用語アルケニレン基またはアルキニレン基は、特に規定しない限り、炭素数 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 の直鎖、分枝鎖またはリング型のアルキレン基であり得、これは任意に一つ以上の置換基によって置換され得る。

【0101】

化学式 1 の X の他の例示において - C (= O) O - または - O C (= O) - であり得る。

【0102】

化学式 1 で Y は前述した側鎖を含む置換基であり、前記は、例えば、炭素数 6 ~ 18 または炭素数 6 ~ 12 の芳香族構造を含む置換基であり得る。前記で鎖は、例えば、8 個以上、9 個以上、10 個以上、11 個以上または 12 個以上の炭素原子を含む直鎖アルキル基であり得る。このアルキル基は、30 個以下、25 個以下、20 個以下または 16 個以下の炭素原子を含むことができる。このような鎖は、前記芳香族構造に直接または前記言及したリンカーを媒介として連結され得る。

20

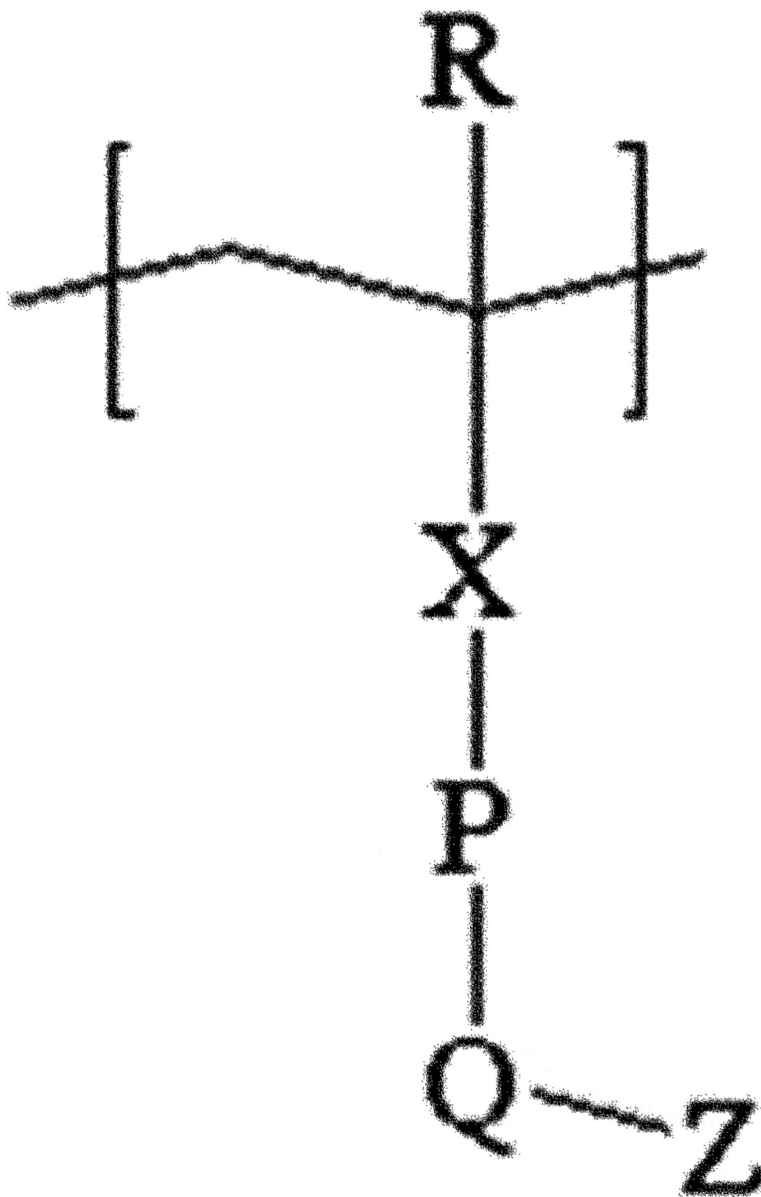
【0103】

第 1 ブロックの前記化学式 1 の単位は他の例示において下記の化学式 2 で表示され得る。

【0104】

【化2】

[化学式2]



10

20

30

【0105】

化学式2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のアリーレン基であり、Qは酸素原子であり、Zは鎖形成原子が8個以上である前記側鎖である。

40

【0106】

化学式2でPは他の例示においてフェニレンであり得、Zは他の例示において炭素数9～20、炭素数9～18、炭素数9～16、炭素数10～16、炭素数11～16または炭素数12～16の直鎖アルキル基であり得る。前記でPがフェニレン基である場合にQは前記フェニレンのパラ位置に連結され得る。前記でアルキル基、アリーレン基、フェニレン基および側鎖は任意に一つ以上の置換基で置換され得る。

【0107】

ブロック共重合体がハロゲン原子を含む芳香族構造を有するブロックを、例えば、前記第2ブロックとして、含む場合に前記ブロックは例えば、下記の化学式3で表示される単位

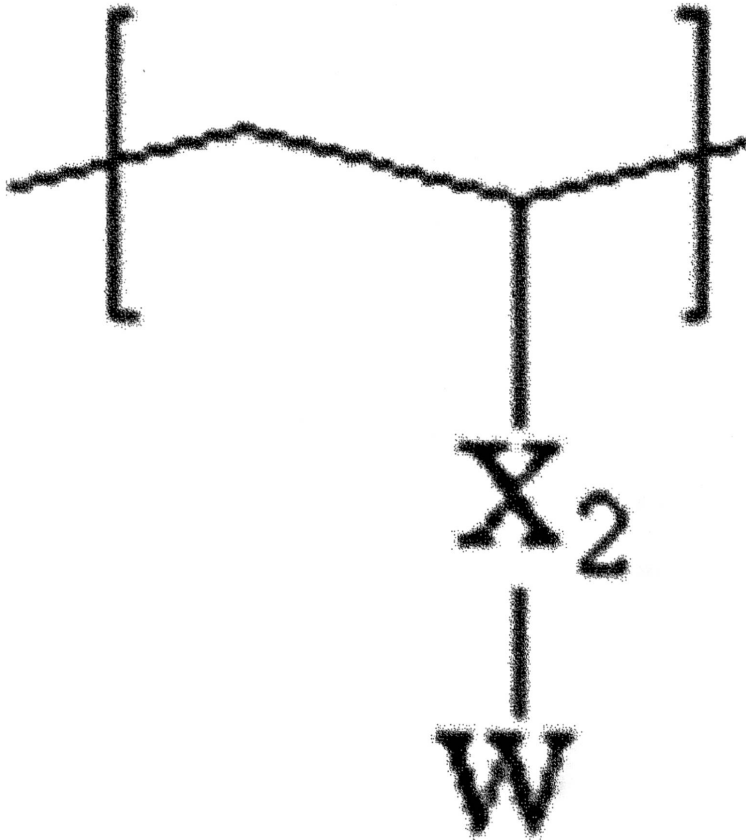
50

を含むブロックであり得る。前記ブロックは下記の化学式 3 の単位を主成分で含むことができる。

【0108】

【化3】

[化学式 3]



10

20

30

【0109】

化学式 3 で X_2 は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で X_1 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、W は少なくとも 1 個のハロゲン原子を含むアリール基である。

【0110】

化学式 3 の X_2 の他の例示において単結合またはアルキレン基であり得る。

40

【0111】

化学式 3 で W のアリール基は、炭素数 6 ~ 12 のアリール基であるか、フェニル基であり得、このようなアリール基またはフェニル基は 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を含むことができる。前記でハロゲン原子の数は、例えば、30 個以下、25 個以下、20 個以下、15 個以下または 10 個以下であり得る。ハロゲン原子ではフッ素原子が例示され得る。

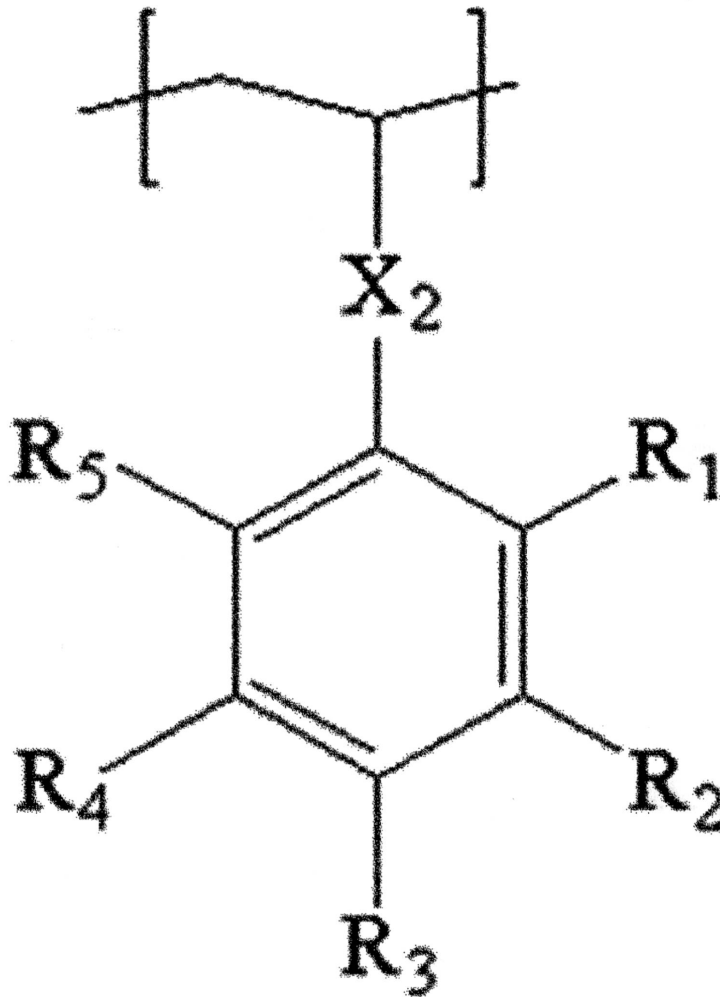
【0112】

化学式 3 の単位は他の例示において下記の化学式 4 で表示され得る。

【0113】

【化 4】

[化学式 4]



10

20

30

【0114】

化学式 4 で X_2 は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記で X_1 は単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立的に水素、アルキル基、ハロアルキル基またはハロゲン原子であり、 $R_1 \sim R_5$ が含むハロゲン原子の数は 1 個以上である。

【0115】

化学式 4 で $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立的に水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基または炭素数 1 ~ 4 のハロアルキル基またはハロゲンであり得、前記でハロゲンは塩素またはフッ素であり得る。

40

【0116】

化学式 4 で $R_1 \sim R_5$ の 2 個以上、3 個以上、4 個以上、5 個以上または 6 個以上はハロゲンを含むことができる。前記ハロゲン数の上限は特に制限されず、例えば、12 個以下、8 個以下または 7 個以下であり得る。

【0117】

前述した通りブロック共重合体は前記単位のうちいずれか 2 個を含むジブロック共重合体であるか、前記 2 種のブロックのうちいずれか一つまたはすべてを他のブロックと共に含むブロック共重合体であり得る。

50

【0118】

一つの例示においてブロック共重合体の二つのブロック、例えば、前記第1および第2ブロックのうちいずれか一つのブロックは架橋性ブロックであり得る。このようにいずれか一つのブロックを架橋性ブロックにすることによってエッチング選択性などを改善することができる。ブロックを架橋性ブロックにするためにはそのブロックに架橋性置換基を導入する方法がある。ブロック共重合体に導入できる架橋性官能基としてはベンゾイルフェノキシ基、アルケニルオキシカルボニル基、(メタ)アクリロイル基またはアルケニルオキシアルキル基や、アジドアルキルカルボニルオキシ基、グリシジルアジドまたはヒドロキシフェニルアジドなどのようなアジド含有官能基、硫黄含有官能基または不飽和二重結合含有官能基などのように紫外線や熱によって架橋される官能基が例示され得るがこれに制限されるものではない。

10

【0119】

前記架橋性官能基は前述した各ブロックに導入されることもあれば、別途の単位で各ブロックに導入されることもある。

【0120】

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

20

30

【0121】

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

【0122】

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

40

【0123】

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、ジオキサソラン、モノグライム、ジグライム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドまたはジメチルアセトアミドなどのような溶媒内で遂行され得る。

【0124】

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ブ

50

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列が使われ得るが、これに制限されるものではない。

【0125】

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

【0126】

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

10

【0127】

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

20

【0128】

本出願はまた前記ブロック共重合体を使って高分子膜を形成する方法に関するものである。前記方法は前記ブロック共重合体を含む高分子膜を自己組織化された状態で基板上に形成することを含むことができる。例えば、前記方法は前記ブロック共重合体またはそれを含むコート液を塗布して層を形成し、これを熟成する過程を含むことができる。前記で熟成工程は熱的熟成 (thermal annealing) 工程であるか、溶媒熟成 (solvent annealing) 工程であり得る。

【0129】

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

30

【0130】

また、前記溶媒熟成工程は、適切な常温の非極性溶媒および/または極性溶媒内で、約1分~72時間の間遂行されることもできる。

【0131】

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

40

50

重合体あるいは単独重合体などを混合することができる。このような方式に適用される前記基板の種類は特に制限されず、必要に応じて選択され得、例えば、酸化ケイ素などが適用され得る。

【0132】

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

10

【0133】

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

【0134】

例えば、前記方式によれば、約10nm～40nmの幅を有するナノ構造物、例えば、ナノ線が約20nm～80nmの間隔をおいて配置されているパターンを形成することができる。他の例示においては約10nm～40nmの幅、例えば直径を有するナノホールが約20nm～80nmの間隔を形成しながら配置されている構造の具現も可能である。

【0135】

また、前記構造でナノ線やナノホールが大きいアスペクト比 (aspect ratio) を有するようにすることができる。

20

【0136】

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

【0137】

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

30

【0138】

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

【発明の効果】

【0139】

本出願は、自己組織化特性ないしは相分離特性が優秀で多様な用途で効果的に使われ得るブロック共重合体およびその用途を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0140】

【図1】GISAXS回折パターンを示す図面である。

【図2】GISAXS回折パターンを示す図面である。

【図3】高分子膜のSEM写真を示す図面である。

【図4】高分子膜のSEM写真を示す図面である。

【図5】高分子膜のSEM写真を示す図面である。

【図6】高分子膜のSEM写真を示す図面である。

【図7】高分子膜のSEM写真を示す図面である。

【図8】高分子膜のSEM写真を示す図面である。

50

【図9】高分子膜のSEM写真を示す図面である。

【図10】高分子膜のSEM写真を示す図面である。

【図11】高分子膜のSEM写真を示す図面である。

【図12】それぞれGIWAXSの分析結果を示す図面である。

【図13】それぞれGIWAXSの分析結果を示す図面である。

【図14】それぞれGIWAXSの分析結果を示す図面である。

【図15】それぞれGIWAXSの分析結果を示す図面である。

【図16】それぞれGIWAXSの分析結果を示す図面である。

【図17】それぞれGIWAXSの分析結果を示す図面である。

【図18】数式AのK値を計算するための方式を例示的に示す図面である。

10

【図19】GISAXS回折パターンを示す図面である。

【図20】GISAXS回折パターンを示す図面である。

【図21】GISAXS回折パターンを示す図面である。

【発明を実施するための形態】

【0141】

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

【0142】

1. NMR測定

NMR分析は三重共鳴5mm探針(probe)を有するVarian Unity Inova(500MHz)分光計を含むNMR分光計を使って常温で遂行した。NMR測定用溶媒(CDC13)に分析対象物質を約10mg/ml程度の濃度に希釈させて使用し、化学的移動はppmで表現した。

20

【0143】

<適用略語>

br = 広い信号、s = 単線、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。

【0144】

2. GPC(Gel Permeation Chromatography)

数平均分子量(Mn)および分子量分布はGPC(Gel permeation chromatography)を使って測定した。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マクロ開始剤などの分析対象物を入れ、約1mg/mL程度の濃度になるように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と比較して重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)をそれぞれ求め、その比率(Mw/Mn)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。

30

40

【0145】

<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(Mp: 3900000、723000、316500、52200、31400、7200、3940、485)

50

【0146】

3. GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering)

視斜角入射小角散乱 (GISAXS) 分析は、ポハンの加速器 3C ビームラインを利用して遂行した。分析対象であるブロック共重合体をフルオロベンゼン (fluorobenzene) に約 0.7 重量% の固形分濃度に希釈させてコート液を製造し、前記コート液を基材上に約 5 nm の厚さでスピンコートした。コート面積は 2.25 cm^2 程度に調整した (横長: 1.5 cm、縦長: 1.5 cm)。コーティングされた高分子膜を常温で約 1 時間の間乾燥させ、さらに約 160 の温度で約 1 時間の間熱的熟成 (thermal annealing) をさせて相分離構造を誘導した。引き続き、相分離構造が形成された膜を形成した。膜の臨界角と基材の臨界角の間の角度に該当する約 0.12 度 ~ 0.23 度の範囲内の入射角で膜に X 線を入射させた後、検出器 (2D marCCD) で膜から散乱して出る X 線回折パターンを得た。この時、膜から検出器までの距離は約 2 m ~ 3 m の範囲内で膜に形成された自己組織化パターンがよく観察される範囲に選択した。基材としては親水性表面を有する基材 (ピラナ (piranha) 溶液で処理されて純水に対する常温濡れ角が約 5 度であるシリコン基板) または疎水性表面を有する基材 (HMDS (hexamethyldisilazane) で処理されて純水に対する常温濡れ角が約 60 度であるシリコン基板) を使った。

10

【0147】

4. XRD 分析方法

XRD 分析はポハンの加速器 4C ビームラインで試料に X 線を透過させて散乱ベクター (q) による散乱強度を測定することによって測定した。試料としては、特別な前処理なしに合成された重合体を精製した後、真空オープンで一日程度維持することによって乾燥させた粉末状態の重合体を XRD 測定用セルに入れて使用した。XRD パターン分析時には、垂直大きさが 0.023 mm であり、水平大きさが 0.3 mm である X 線を利用し、検出器は 2D marCCD を利用した。散乱して出る 2D 回折パターンをイメージで得た。得られた回折パターンを最小自乗法を適用した数値分析学的な方式で分析して散乱ベクターおよび半値幅などの情報を得た。前記分析時にはオリジン (origin) プログラムを適用し、XRD 回折パターンで最も最小の強度 (intensity) を見せる部分をベースライン (baseline) にして前記での強度 (intensity) を 0 になるようにした状態で前記 XRD パターンピークのプロファイルをガウシアンフィッティング (Gaussian fitting) し、フィッティングされた結果から前記散乱ベクターと半値幅を求めた。ガウシアンフィッティング時に R 自乗 (R square) は少なくとも 0.96 以上となるようにした。

20

30

【0148】

5. 表面エネルギーの測定

表面エネルギーは水滴型分析器 (Drop Shape Analyzer、KRUSS 社の DSA100 製品) を使って測定した。測定しようとする物質 (重合体) をフルオロベンゼン (fluorobenzene) に約 2 重量% の固形分濃度に希釈させてコート液を製造し、製造されたコート液をシリコンウェハに約 50 nm の厚さおよび 4 cm^2 のコート面積 (横: 2 cm、縦: 2 cm) にスピンコートした。コート層を常温で約 1 時間の間乾燥し、引き続き約 160 で約 1 時間の間熱的熟成 (thermal annealing) をさせた。熱的熟成を経た膜に表面張力 (surface tension) が公知されている脱イオン化水を落としてその接触角を求める過程を 5 回繰り返し、得られた 5 個の接触角数値の平均値を求めた。同様に表面張力が公知されているジヨードメタン (diiodomethane) を落としてその接触角を求める過程を 5 回繰り返し、得られた 5 個の接触角数値の平均値を求めた。求められた脱イオン化水とジヨードメタンに対する接触角の平均値を利用して Owens - Wendt - Rabel - Kaelble 方法によって溶媒の表面張力に関する数値 (Strom 値) を代入して表面エネルギーを求めた。ブロック共重合体の各ブロックに対する表面エネルギーの数値は、前記ブロック

40

50

を形成する単量体でのみ製造された単独重合体 (homopolymer) に対して前述した方法で求めた。

【0149】

6. GIWAXS (Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering)

視斜角入射広角散乱 (GIWAXS) 分析は、ポハンの加速器 3C ビームラインを利用して遂行した。分析対象である単一重合体をトルエン (toluene) に約 1 重量%の固形分濃度に希釈させてコート液を製造し、前記コート液を基材上に約 30 nm の厚さでスピンコートした。コート面積は約 2.25 cm^2 程度に調整した (横: 1.5 cm、縦: 1.5 cm)。コーティングされた高分子膜を常温で約 1 時間の間乾燥させ、さらに約 160 の温度で約 1 時間の間熱的熟成 (thermal annealing) させて膜を形成した。膜の臨界角と基材の臨界角の間の角度に該当する約 0.12 度 ~ 0.23 度の範囲内の入射角で膜に X 線を入射させた後、検出器 (2D marCCD) で膜から散乱して出る X 線回折パターンを得た。この時、膜から検出器までの距離は約 0.1 m ~ 0.5 m の範囲内で膜に形成された結晶または液晶構造がよく観察される範囲に選択した。基材としてはピラナ (piranha) 溶液で処理されて純水に対する常温濡れ角が約 5 度であるシリコン基板を使った。

10

【0150】

GIWAXS スペクトルで $12 \text{ nm}^{-1} \sim 16 \text{ nm}^{-1}$ の範囲の回折パターンの方位角 (azimuthal angle) - 90 度 ~ 90 度範囲 (回折パターンの上方向 (アウトオブプレーン回折パターン) を 0 度にした時の方位角) での散乱強度をプロット (plotting) し、そのグラフからガウスフィッティング (Gauss fitting) を通じて半値幅を求めた。また、ガウスフィッティング時にピークの半分しか観察されない場合には求められる半値幅 (FWHM) の 2 倍の値をピークの半値幅と定義した。

20

【0151】

7. DSC 分析

DSC 分析は PerkinElmer DSC 800 装備を使って遂行した。前記装備を使って分析対象試料を窒素雰囲気下で 25 から 200 まで 10 / 分の速度で加温し、さらに 200 から - 80 まで - 10 / 分の速度で冷却させ、さらに - 80 から 200 まで 10 / 分の速度で昇温させて吸熱カーブを得る方式で遂行した。得られた吸熱カーブを分析して溶融転移ピークを表わす温度 (溶融転移温度、 T_m) または等方転移ピークを表わす温度 (等方転移温度、 T_i) を求め、前記ピークの面積を求めた。前記で温度は各ピークの頂点に対応する温度と定義した。各ピークの単位質量当たりの面積は各ピーク的面積を試料の質量で割った値と定義し、このような計算は DSC 装備で提供されたプログラムを利用して計算することができる。

30

【0152】

8. 数式 A による X の測定

数式 A に適用される各変数である D、M、K および L はそれぞれ下記の方式で求めることができる。

40

まず D は空気中での質量と密度を知っている溶媒 (エタノール) 内に分析しようとする試料 (第 1 ブロックを形成する単量体でのみ製造された単独重合体または第 2 ブロックを形成する単量体でのみ製造された単独重合体) を入れ、その質量を通じてそれぞれのブロックの密度を得、それらの比率を計算して求めることができる。

【0153】

また、M は、ブロック共重合体の各ブロックを形成する単量体のモル質量の比率で求めることができるが、例えば、実施例の各ブロック共重合体の場合に後述する第 1 ブロックを形成する単量体である製造例 1 の単量体のモル質量は 346.5 g/mol で、第 2 ブロックを形成するペンタフルオロスチレンのモル質量は 194.1 g/mol であるから、その比率から前記 M は約 1.79 で計算され得る。

50

【0154】

また、Lは、ブロック共重合体の各ブロックを形成する単量体の水素原子の数の比率で求めることができるが、例えば、実施例の各ブロック共重合体の場合に後述する第1ブロックを形成する単量体である製造例1の単量体の水素原子の数は34で、第2ブロックを形成するペンタフルオロスチレンの水素原子の数は3であるから、その比率から前記Lは、約11.3で計算され得る。

【0155】

最後にKは前述したNMR測定方式によって得られたスペクトルの面積を通じて計算できるが、このような場合にブロック共重合体の各ブロックから由来するピークが重ならない場合には各ブロックから由来するピーク的面積を単純に得、その比率を通じてKを求めることができる。

10

【0156】

ところが、ブロック共重合体の各ブロックから由来するピークが重なる部分がある場合にはこれを勘案して前記Kを求めなければならない。例えば、添付された図18は、下記の実施例および比較例で適用した製造例1の化学式Aの化合物由来の単位とペンタフルオロスチレン由来の単位を含むブロック共重合体の例示的なNMRスペクトルであるが、その図面でeで表示される部分とdで表示される部分は第2ブロック、すなわち前記ペンタフルオロスチレン由来単位に起因するピークであり、残りのa、b、c、f、g、h、iおよびjは製造例1の化学式Aの化合物由来の単位に起因するピークである。図面からわかるように、eおよびgで表示されるピークとdおよびfで表示されるピークが重なっており、このような場合に前記重複の有無を勘案して前記K値を求めなければならない。

20

【0157】

このような場合に前記重複の有無などを勘案してK値を求める方式は公知であり、例えば、MeStReCプログラムなどのようなNMR解釈プログラムなどを適用して前記を求めることができる。

【0158】

製造例1. モノマー(A)の合成

下記の化学式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)および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)に溶かした後過量のポタシウムカーボネート(potassium carbonate)を添加し、75°Cで約48時間の間窒素条件下で反応させた。反応後残存するポタシウムカーボネートをフィルタリングして除去し、反応に使ったアセトニトリルも除去した。これにDCM(dichloromethane)と水の混合溶媒を添加してウォークアップし、分離した有機層を集めてmgSO₄に通過させて脱水した。引き続き、カラムクロマトグラフィーでDCM(dichloromethane)を使って白色固体相の目的物(4-ドデシルオキシフェノール)(9.8g、35.2mmol)を約37%の収得率で得た。

30

【0159】

< NMR分析結果 >

¹H-NMR(CDCl₃): 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)。

40

【0160】

フラスコに合成された4-ドデシルオキシフェノール(9.8g、35.2mmol)、メタクリル酸(6.0g、69.7mmol)、DCC(dicyclohexylcarbodiimide)(10.8g、52.3mmol)およびDMAP(p-dimethylaminopyridine)(1.7g、13.9mmol)を入れ、120mLのメチレンクロライドを添加した後、窒素下室温で24時間の間反応させた。反応

50

終了後、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も除去した。カラムクロマトグラフィーでヘキサンとDCM (dichloromethane) を移動床として使用して不純物を除去し、さらに得られた生成物をメタノールと水の混合溶媒 (1 : 1 混合) で再結晶させて白色固体相の目的物 (7.7 g、22.2 mmol) を 63% の収得率で得た。

【0161】

< NMR 分析結果 >

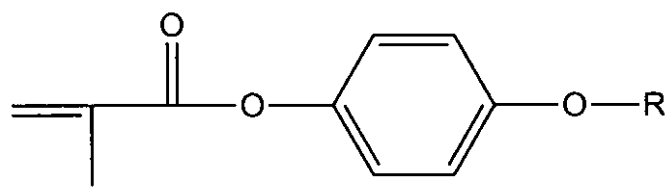
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : d 7.02 (dd、2H) ; d 6.89 (dd、2H) ; d 6.32 (dt、1H) ; d 5.73 (dt、1H) ; d 3.94 (t、2H) ; d 2.05 (dd、3H) ; d 1.76 (p、2H) ; d 1.43 (p、2H) ; 1.34 - 1.27 (m、16H) ; d 0.88 (t、3H)。

10

【0162】

【化5】

[化学式A]



20

【0163】

化学式AでRは炭素数12の直鎖アルキル基である。

【0164】

製造例2. モノマー(G)の合成

1-プロモドデカンの代わりに1-プロモブタンを使ったことを除いては製造例1に準じた方式で下記の化学式Gの化合物は合成した。前記化合物のNMR分析結果は下記の通りである。

30

【0165】

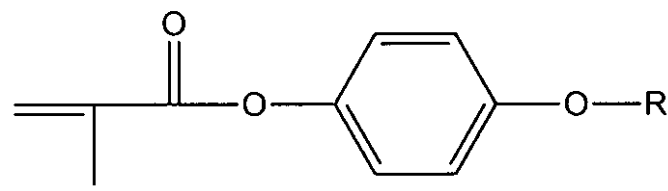
< NMR 分析結果 >

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : d 7.02 (dd、2H) ; d 6.89 (dd、2H) ; d 6.33 (dt、1H) ; d 5.73 (dt、1H) ; d 3.95 (t、2H) ; d 2.06 (dd、3H) ; d 1.76 (p、2H) ; d 1.49 (p、2H) ; d 0.98 (t、3H)。

【0166】

【化6】

[化学式G]



40

50

【0167】

化学式 G で R は炭素数 4 の直鎖アルキル基である。

【0168】

製造例 3 . モノマー (B) の合成

1 - ブロモドデカンの代わりに 1 - ブロモオクタンを使ったことを除いては製造例 1 に準じた方式で下記の化学式 B の化合物を合成した。前記化合物に対する NMR 分析結果を下記に表示した。

【0169】

< NMR 分析結果 >

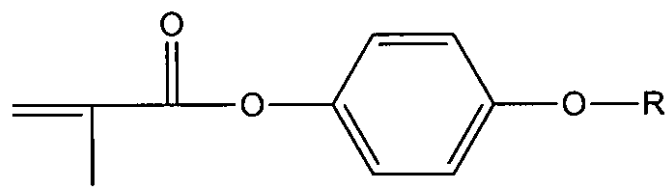
^1H - NMR (CDCl_3) : d 7 . 0 2 (dd、2 H) ; d 6 . 8 9 (dd、2 H) ;
d 6 . 3 2 (dt、1 H) ; d 5 . 7 3 (dt、1 H) ; d 3 . 9 4 (t、2 H) ; d 2 . 0 5 (dd、3 H) ;
d 1 . 7 6 (p、2 H) ; d 1 . 4 5 (p、2 H) ; 1 . 3 3 - 1 . 2 9 (m、8 H) ; d 0 . 8 9 (t、3 H) 。

10

【0170】

【化 7】

[化学式 B]



20

【0171】

化学式 B で R は炭素数 8 の直鎖アルキル基である。

【0172】

製造例 4 . モノマー (C) の合成

1 - ブロモドデカンの代わりに 1 - ブロモデカンを使ったことを除いては製造例 1 に準じた方式で下記の化学式 C の化合物を合成した。前記化合物に対する NMR 分析結果を下記に表示した。

30

【0173】

< NMR 分析結果 >

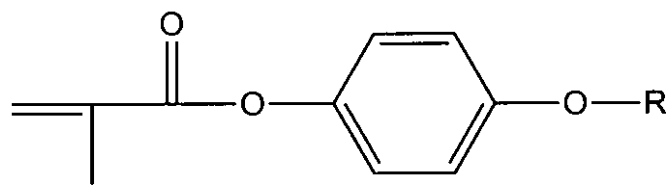
^1H - NMR (CDCl_3) : d 7 . 0 2 (dd、2 H) ; d 6 . 8 9 (dd、2 H) ;
d 6 . 3 3 (dt、1 H) ; d 5 . 7 2 (dt、1 H) ; d 3 . 9 4 (t、2 H) ; d 2 . 0 6 (dd、3 H) ;
d 1 . 7 7 (p、2 H) ; d 1 . 4 5 (p、2 H) ; 1 . 3 4 - 1 . 2 8 (m、1 2 H) ; d 0 . 8 9 (t、3 H) 。

【0174】

40

【化8】

【化学式C】



10

【0175】

化学式CでRは炭素数10の直鎖アルキル基である。

【0176】

製造例5．モノマー(D)の合成

1-プロモドデカンの代わりに1-プロモテトラデカンを使ったことを除いては製造例1に準じた方式で下記の化学式Dの化合物を合成した。前記化合物に対するNMR分析結果を下記に表示した。

【0177】

< NMR分析結果 >

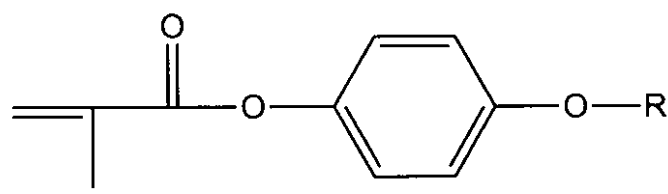
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : d 7.02 (dd, 2H) ; d 6.89 (dd, 2H) ; d 6.33 (dt, 1H) ; d 5.73 (dt, 1H) ; d 3.94 (t, 2H) ; d 2.05 (dd, 3H) ; d 1.77 (p, 2H) ; d 1.45 (p, 2H) ; 1.36 - 1.27 (m, 20H) ; d 0.88 (t, 3H.)

20

【0178】

【化9】

【化学式D】



30

【0179】

化学式DでRは炭素数14の直鎖アルキル基である。

40

【0180】

製造例6．モノマー(E)の合成

1-プロモドデカンの代わりに1-プロモヘキサデカンを使ったことを除いては製造例1に準じた方式で下記の化学式Eの化合物を合成した。前記化合物に対するNMR分析結果を下記に表示した。

【0181】

< NMR分析結果 >

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : d 7.01 (dd, 2H) ; d 6.88 (dd, 2H) ; d 6.32 (dt, 1H) ; d 5.73 (dt, 1H) ; d 3.94 (t, 2H) ; d 2.05 (dd, 3H) ; d 1.77 (p, 2H) ; d 1.45 (p, 2H) ; 1.36 -

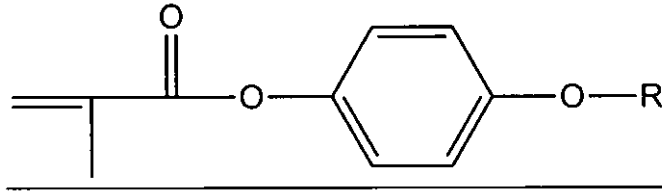
50

1.26 (m, 24 H); d 0.89 (t, 3 H)

【0182】

【化10】

[化学式E]



10

【0183】

化学式EでRは炭素数16の直鎖アルキル基である。

【0184】

G I W A X S および D S C 分析結果

製造例1～6でそれぞれ製造された単量体を使って6種の単独重合体を製造し、そのそれぞれに対してG I W A X S およびD S Cを分析した結果を下記の表1に整理して記載した。前記で単独重合体は後述する実施例または比較例で各単量体を使ってマクロ開始剤を合成する方式により製造した。また、各製造例に対するG I W A X S 分析結果は図12～17にそれぞれ記載した。図12から図17はそれぞれ製造例1～6に対するG I W A X S 分析結果を示す図面である。

20

【0185】

図12でガウスフィッティング時にR自乗(R square)は約0.264であり、図16でR自乗(R square)は約0.676であり、図17でR自乗(R square)は約0.932であった。

【0186】

30

【表 1】

	製造例					
	1	2	3	4	5	6
T _g		35	29			
T _m	-3				23	46
T _i	15			44	60	60
M/I	3.67				5.75	71.86
FWHM ₁	48				13	23
FWHM ₂	58				12	26
鎖形成原子	12	4	8	10	14	16
<p style="text-align: right;">T_g : ガラス転移温度 (単位 : °C)</p> <p style="text-align: right;">T_m : 溶融転移温度 (単位 : °C)</p> <p style="text-align: right;">T_i : 等方転移温度 (単位 : °C)</p> <p>M/I : 溶融転移ピークの面積 (M) と等方転移ピークの面積 (I) の比率</p> <p>FWHM₁ : GIWAXSの12 nm⁻¹ ~ 16 nm⁻¹ 範囲の散乱ベクターの回折パターンでの-90度 ~ -70度の方位角でのピークの半値幅 (単位 : 度)</p> <p>FWHM₂ : GIWAXSの12 nm⁻¹ ~ 16 nm⁻¹ 範囲の散乱ベクターの回折パターンでの70度 ~ 90度の方位角でのピークの半値幅 (単位 : 度)</p> <p>鎖形成原子 : 第1ブロックの鎖形成原子の数 (=各製造例の化学式でのRの炭素原子の数)</p>						

10

20

【0187】

実施例 1 .

製造例 1 のモノマー (A) 1.785 g と RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 試薬であるシアノイソプロチルジチオベンゾエート 38 mg、ラジカル開始剤である AIBN (Azobisisobutyronitrile) 14 mg およびベンゼン 4.765 mL を 10 mL Schlenk flask に入れて窒素雰囲気下で常温で 30 分の間攪はんした後、70 で 4 時間の間 RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 重合反応を遂行した。重合後反応溶液を抽出溶媒であるメタノール 250 mL に沈殿させた後、減圧濾過して乾燥させ、桃色のマクロ開始剤を製造した。前記マクロ開始剤の収得率は約 83.1 重量% であり、数平均分子量 (M_n) および分子量分布 (M_w/M_n) はそれぞれ 11,400 および 1.15 であった。マクロ開始剤 0.3086 g、ペンタフルオロスチレンモノマー 1.839 g およびベンゼン 0.701 mL を 10 mL Schlenk flask に入れて窒素雰囲気下で常温で 30 分の間攪はんした後、115 で 4 時間の間 RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) 重合反応を遂行した。重合後反応溶液を抽出溶媒であるメタノール 250 mL に沈殿させた後、減圧濾過して乾燥させて薄桃色のブロック共重合体を製造した。前記ブロック共重合体の収得率は約 27.1 重量% であり、数平均分子量 (M_n) および分子量分布 (M_w/M_n) はそれぞれ 18,900 および 1.19 であった。前記ブロック共重合体は製造例 1 のモノマー (A) から由来した第 1 ブロックと前記ペンタフルオロスチレンモノマーから由来した第 2 ブロックを含む。ブロック共重合体に対して親水性表面とし

30

40

50

て、純水に対する常温濡れ角が5度である表面に対して前記記載された方式でGISAXS (Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering) を測定した結果は図1に記載し、疏水性表面として純水に対する常温濡れ角が60度である表面に対して測定したGISAXS (Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering) の結果を図2に記載した。図1および2からいずれの場合であれ、GISAXSでインプレーン回折パターンを表わすことを確認することができる。

【0188】

実施例2 .

製造例1のモノマー(A)の代わりに製造例3のモノマー(B)を使用したことを除いては実施例1に準ずる方式でマクロ開始剤およびペンタフルオロスチレンをモノマーにしてブロック共重合体を製造した。前記ブロック共重合体は製造例3のモノマー(B)から由来した第1ブロックと前記ペンタフルオロスチレンモノマーから由来した第2ブロックを含む。前記ブロック共重合体に対して実施例1と同一にGISAXSを遂行し、親水性および疏水性表面のすべてにおいてインプレーン回折パターンを確認した。

10

【0189】

実施例3 .

製造例1のモノマー(A)の代わりに製造例4のモノマー(C)を使用したことを除いては実施例1に準ずる方式でマクロ開始剤およびペンタフルオロスチレンをモノマーにしてブロック共重合体を製造した。前記ブロック共重合体は製造例4のモノマー(C)から由来した第1ブロックと前記ペンタフルオロスチレンモノマーから由来した第2ブロックを含む。前記ブロック共重合体に対して実施例1と同一にGISAXSを遂行し、親水性および疏水性表面のすべてにおいてインプレーン回折パターンを確認した。

20

【0190】

実施例4 .

製造例1のモノマー(A)の代わりに製造例5のモノマー(D)を使用したことを除いては実施例1に準ずる方式でマクロ開始剤およびペンタフルオロスチレンをモノマーにしてブロック共重合体を製造した。前記ブロック共重合体は製造例5のモノマー(D)から由来した第1ブロックと前記ペンタフルオロスチレンモノマーから由来した第2ブロックを含む。前記ブロック共重合体に対して実施例1と同一にGISAXSを遂行し、親水性および疏水性表面のすべてにおいてインプレーン回折パターンを確認した。

30

【0191】

実施例5 .

製造例1のモノマー(A)の代わりに製造例6のモノマー(E)を使用したことを除いては実施例1に準ずる方式でマクロ開始剤およびペンタフルオロスチレンをモノマーにしてブロック共重合体を製造した。前記ブロック共重合体は製造例6のモノマー(E)から由来した第1ブロックと前記ペンタフルオロスチレンモノマーから由来した第2ブロックを含む。前記ブロック共重合体に対して実施例1と同一にGISAXSを遂行し、親水性および疏水性表面のすべてにおいてインプレーン回折パターンを確認した。

40

【0192】

比較例1 .

製造例1のモノマー(A)の代わりに製造例2のモノマー(G)を使用したことを除いては実施例1に準ずる方式でマクロ開始剤およびペンタフルオロスチレンをモノマーにしてブロック共重合体を製造した。前記ブロック共重合体は製造例2のモノマー(G)から由来した第1ブロックと前記ペンタフルオロスチレンモノマーから由来した第2ブロックを含む。前記ブロック共重合体に対して実施例1と同一にGISAXSを遂行したが、親水性および疏水性表面のすべてにおいてインプレーン回折パターンは確認されなかった。

【0193】

比較例2 .

製造例1でのモノマー(A)の代わりに4-メトキシフェニルメタクリレートを使用した

50

ことを除いては実施例 1 に準ずる方式でマクロ開始剤およびペンタフルオロスチレンをモノマーにしてブロック共重合体を製造した。前記ブロック共重合体は前記 4 - メトキシフェニルメタクリレートから由来した第 1 ブロックと前記ペンタフルオロスチレンモノマーから由来した第 2 ブロックを含む。前記ブロック共重合体に対して実施例 1 と同一に G I S A X S を遂行したが、親水性および疎水性表面のすべてにおいてインプレーン回折パターンは確認されなかった。

【 0 1 9 4 】

比較例 3 .

製造例 1 でのモノマー (A) の代わりにドデシルメタクリレートを使用したことを除いては実施例 1 に準ずる方式でマクロ開始剤およびペンタフルオロスチレンをモノマーにしてブロック共重合体を製造した。前記ブロック共重合体は前記ドデシルメタクリレートから由来した第 1 ブロックと前記ペンタフルオロスチレンモノマーから由来した第 2 ブロックを含む。前記ブロック共重合体に対して実施例 1 と同一に G I S A X S を遂行したが、親水性および疎水性表面のすべてにおいてインプレーン回折パターンは確認されなかった。

【 0 1 9 5 】

前記実施例および比較例の各マクロ開始剤および製造されたブロック共重合体に対する G P C 測定結果を下記の表 2 に整理して記載した。

【 0 1 9 6 】

【表 2】

		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
M I	M n	1 1	9 3	8 5	8 7	9 4	9 0	7 8	8 0
		4 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
	P D	1 . 1	1 . 1	1 . 1	1 . 1	1 . 1	1 . 1	1 . 1	1 . 1
	I	5	6	4	8	5	7	3	6
B C P	M n	1 8	1 9	1 7	1 7	1 8	1 8	1 8	1 6
		9 0	9 0	1 0	4 0	9 0	8 0	7 0	7 0
	P D	1 . 1	1 . 1	1 . 1	1 . 1	1 . 1	1 . 2	1 . 1	1 . 2
	I	9	8	7	8	7	0	6	0
M I : マクロ開始剤 B C P : ブロック共重合体 M n : 数平均分子量 P D I : 分子量分布									

【 0 1 9 7 】

前記製造された各ブロック共重合体の特性を前記言及した方式で評価した結果を下記の表 3 に整理して記載した。

【 0 1 9 8 】

表 3

【表 3 - 1】

		実施例					比較例			R e f	
		1	2	3	4	5	1	2	3		
第 1 ブ ロ ック	SE	3 0 . 8 3	3 1 . 4 6	2 7 . 3 8	2 6 . 9 2 4	2 7 . 7 9	3 7 . 3 7	4 8 . 9 5	1 9 . 1	3 8 . 3	10
	De	1 0 4	1 . 0 4	1 . 0 2	0 . 9 9	1 . 0 0	1 . 1 1	1 . 1 9	0 . 9 3	1 . 0 5	
第 2 ブ ロ ック	SE	2 4 . 4	2 4 . 4	2 4 . 4	2 4 . 4	2 4 . 4	2 4 . 4	2 4 . 4	2 4 . 4	4 1 . 8	20
	De	1 . 5 7	1 . 5 7	1 . 5 7	1 . 5 7	1 . 5 7	1 . 5 7	1 . 5 7	1 . 5 7	1 . 1 8	
SEの差		6 . 4 3	7 . 0 6	2 . 9 8	2 . 5 2 4	3 . 3 9	1 2 . 9 8	2 4 . 5 5	5 . 3	3 . 5	30
DEの差		0 . 5 7	0 . 5 3	0 . 5 5	0 . 5 8	0 . 5 7	0 . 4 6	0 . 3 8	0 . 6 4	0 . 1 3	
鎖形成原子		1 2	8	1 0	1 4	1 6	4	1	1 2		
n/D		3 . 7 5	3 . 0 8	3 . 4 5	4 . 2 4	4 . 4 4	2 . 8 2	1 . 9 8			

【表 3 - 2】

SE : 表面エネルギー (単位 : mN/m)	
DE : 密度 (単位 : g/cm ³)	
SEの差 : 第1ブロックの表面エネルギーと第2ブロックの表面エネルギーの 差の絶対値	
DEの差 : 第1ブロックの密度と第2ブロックの密度の差の絶対値	
鎖形成原子 : 第1ブロックの鎖形成原子の数 n/D : 数式 1 (n q / (2 × π)) によって計算された数値 (n : 鎖形成原 子の数、 q は散乱ベクター 0 . 5 nm ⁻¹ ~ 1 0 nm ⁻¹ の範囲で最も大きなピー ク面積を有するピークが確認される散乱ベクターの数値)	10
Ref : ポリスチレン - ポリメチルメタクリレートブロック共重合体 (第1ブ ロック : ポリスチレンブロック、 第2ブロック : ポリメチルメタクリレート ブロック)	20

【 0 1 9 9 】

前記各ブロック共重合体のマクロ開始剤に対してXRDパターンを分析した結果は下記の表4に整理して記載した(比較例3の場合、散乱ベクター 0 . 5 nm⁻¹ ~ 1 0 nm⁻¹ の範囲内でピークが観察されなかった)。

【 0 2 0 0 】

【表 4】

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
qピーク値 (単位 : nm ⁻¹)	1.96	2.41	2.15	1.83	1.72	4.42	3.18	
半値幅 (単位 : nm ⁻¹)	0.57	0.72	0.63	0.45	0.53	0.97	1.06	

【 0 2 0 1 】

試験例 1 . 自己組織化特性の評価

10

20

30

40

50

実施例または比較例のブロック共重合体をフルオロベンゼン (f l u o r o b e z e n e) に 0 . 7 重量%の固形分濃度に希釈させて製造したコート液をシリコンウェハ上に約 5 n mの厚さでスピコート (コート面積 : 横 × 縦 = 1 . 5 c m × 1 . 5 c m) し、常温で約 1 時間の間乾燥させた後、さらに約 1 6 0 の温度で約 1 時間の間熱的熟成 (t h e r m a l a n n e a l i n g) して自己組織化された膜を形成した。形成された膜に対して S E M (S c a n n i n g e l e c t r o n m i c r o s c o p e) イメージを撮影した。図 3 ~ 7 は実施例 1 ~ 5 に対して撮影した S E M イメージである。図面から確認されるように実施例のブロック共重合体の場合、ラインパターンで自己組織化された高分子膜が効果的に形成された。これに対して比較例の場合、適切な相分離が誘導されなかった。例えば、図 8 は、比較例 3 に対する S E M 結果であり、これから効果的な相分離が誘導されなかったことを確認することができる。

10

【 0 2 0 2 】

試験例 2 . 自己組織化特性の評価

実施例 1 で製造されたブロック共重合体に対して前記試験例 1 と同じ方式で高分子膜を形成させた。高分子膜はそれぞれ純水に対する常温濡れ角が 5 度であるピラナ溶液で処理されたシリコン基板、前記濡れ角が約 4 5 度であるシリコンオキサイド基板および前記濡れ角が約 6 0 度である H M D S (h e x a m e t h y l d i s i l a z a n e) 処理シリコン基板に形成した。図 9 ~ 1 1 はそれぞれ前記濡れ角が 5 度、4 5 度および 6 0 度に対して形成された高分子膜に対する S E M イメージである。図面から前記ブロック共重合体は、基材の表面特性にかかわらず効果的に相分離構造を具現することを確認することができる。

20

【 0 2 0 3 】

試験例 3 .

実施例 1 と同じ方式でブロック共重合体を製造するものの、単量体とマクロ開始剤のモル比の調節等を通して数式 A の X 値が下記のように変わるようにブロック共重合体 (B C P 1 ~ B C P 4) を製造した。

【 0 2 0 4 】

【表 5】

	数式 A の X 値	D	M	K	L
B C P 1	2 . 1 8	1 . 5 7	1 . 7 9	0 . 2 1	1 1 . 3
B C P 2	1 . 8 5	1 . 5 7	1 . 7 9	0 . 2 9	1 1 . 3
B C P 3	1 . 7 5	1 . 5 7	1 . 7 9	0 . 3 3	1 1 . 3
B C P 4	1 . 2 6	1 . 5 7	1 . 7 9	0 . 9 5	1 1 . 3
D : 第 1 ブロックの密度 (D 1) と第 2 ブロックの密度 (D 2) の比率 (D 2 / D 1)					
M : 第 1 ブロックを形成する単量体である製造例 1 の化学式 A の単量体のモル質量 (3 4 6 . 5 g / m o l , M 1) と第 2 ブロックを形成する単量体であるペンタフルオロスチレンのモル質量 (1 9 4 . 1 g / m o l , M 2) の比率 (M 1 / M 2)					
K : ¹ H - N M R で第 2 ブロックに起因して表れるピークの面積 (A 2) と第 1 ブロックに起因して表れるピークの面積 (A 1) の比率 (A 2 / A 1)					
L : 第 1 ブロックを形成する単量体である製造例 1 の化学式 A の単量体の水素原子の数 (3 4 , H 1) と第 2 ブロックを形成する単量体であるペンタフルオロスチレンの水素原子の数 (3 , H 2) の比率 (H 1 / H 2)					

30

40

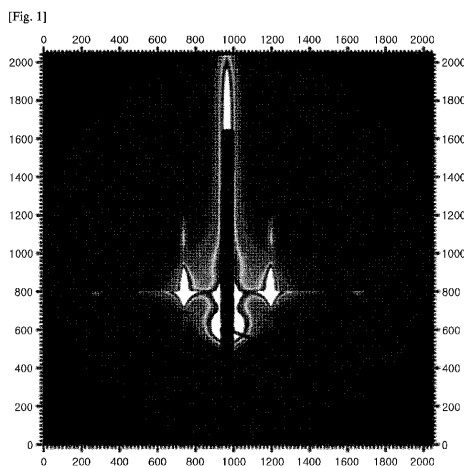
50

【 0 2 0 5 】

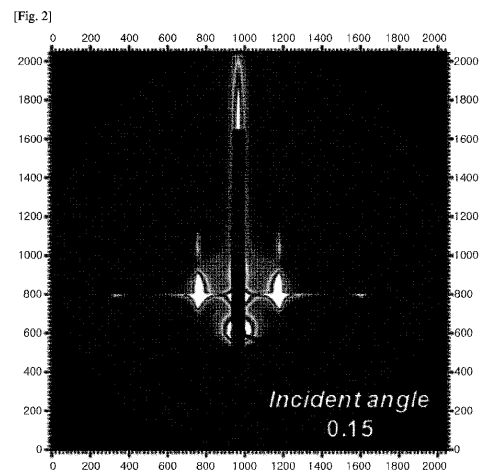
前記各ブロック共重合体をフルオロベンゼン (f l u o r o b e z e n e) に 0 . 7 重量 % の固形分濃度に希釈させて製造したコート液をシリコンウェハ上に約 5 n m の厚さでスピンコート (コート面積 : 横長 = 1 . 5 c m 、縦長 = 1 . 5 c m) し、常温で約 1 時間の間乾燥させた後、さらに約 1 6 0 の温度で約 1 時間の間熱的熟成 (t h e r m a l a n n e a l i n g) して膜を形成した。形成された膜に対して前述した方式で G I S A X S を測定してその結果を図面に示した。図 1 9 ~ 2 1 はそれぞれ B C P 1 、 B C P 2 および B C P 3 に対する結果である。図面から前記ブロック共重合体の場合 G I S A X S 上にインフレーション回折パターンが確認されることが分かる。しかし、B C P 4 の場合、明確な結果を確認できなかった。

10

【 図 1 】

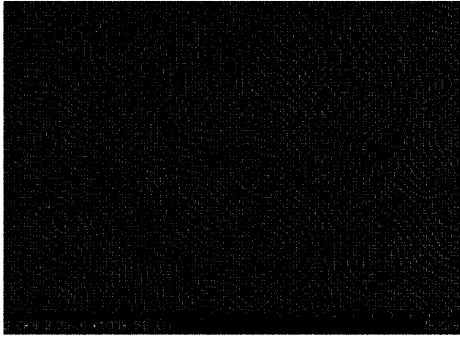


【 図 2 】



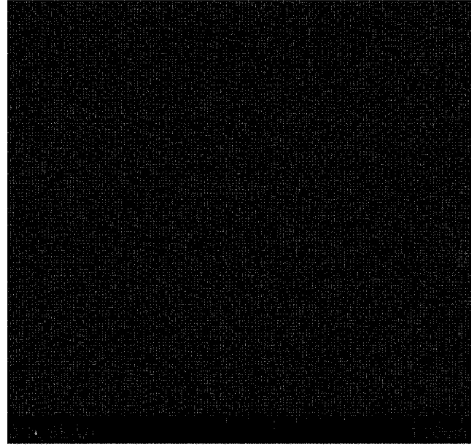
【 図 3 】

[Fig. 3]



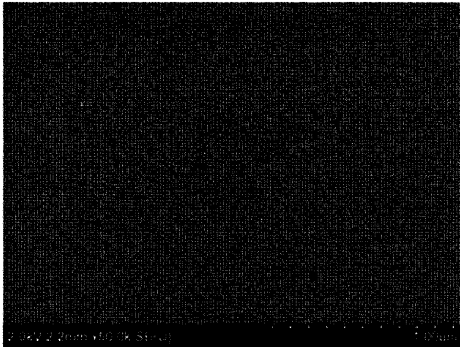
【 図 4 】

[Fig. 4]



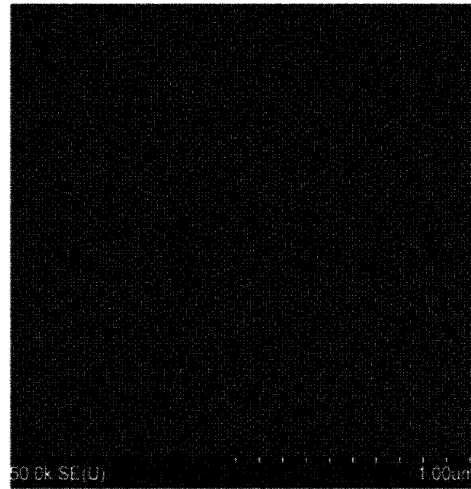
【 図 5 】

[Fig. 5]



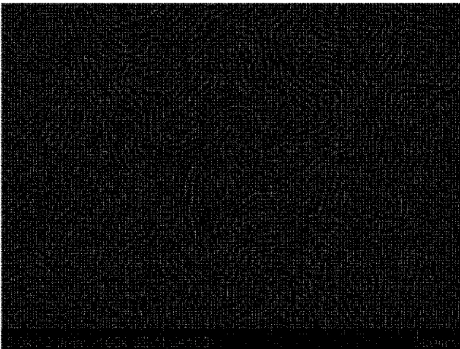
【 図 7 】

[Fig. 7]



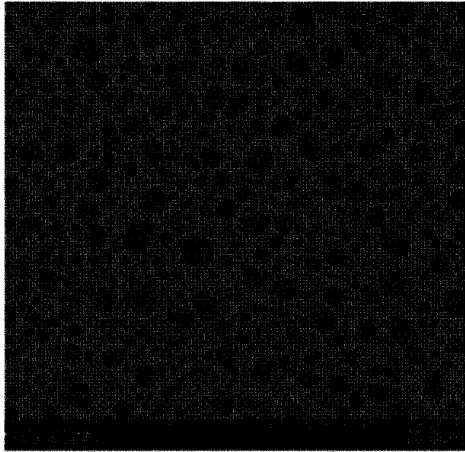
【 図 6 】

[Fig. 6]



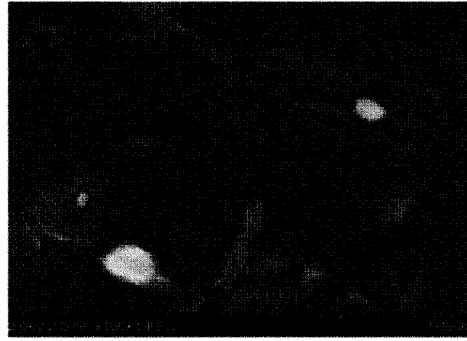
【 8 】

[Fig. 8]



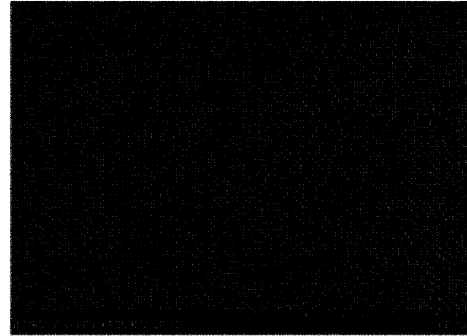
【 9 】

[Fig. 9]



【 1 0 】

[Fig. 10]



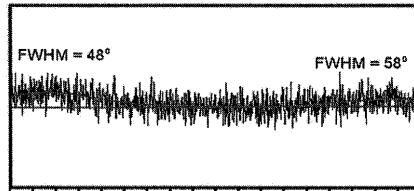
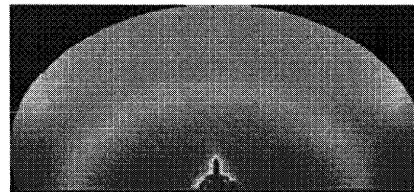
【 1 1 】

[Fig. 11]



【 1 2 】

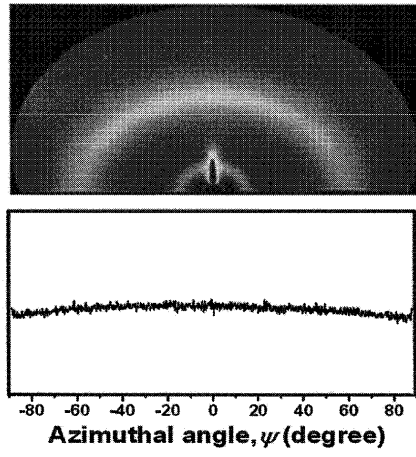
[Fig. 12]



Azimuthal angle, ψ (degree)

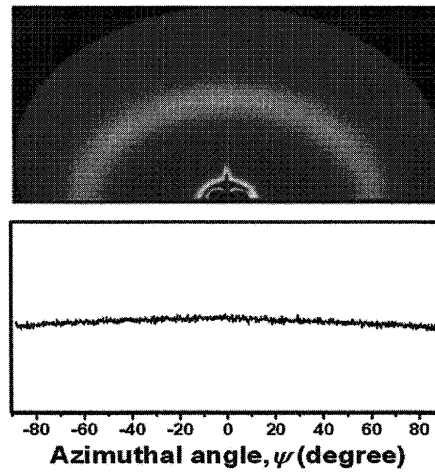
【 13 】

[Fig. 13]



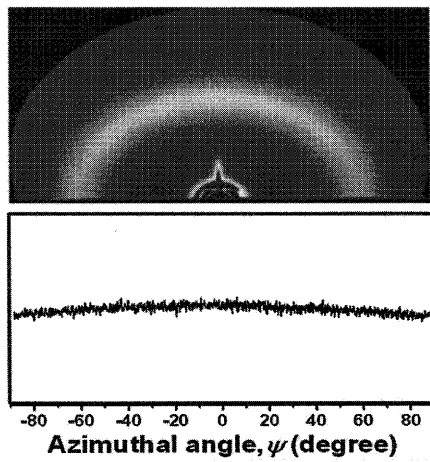
【 14 】

[Fig. 14]



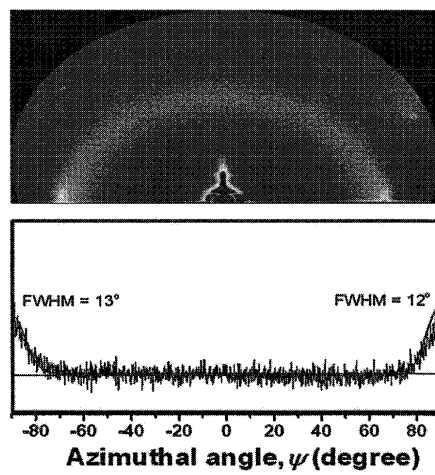
【 15 】

[Fig. 15]



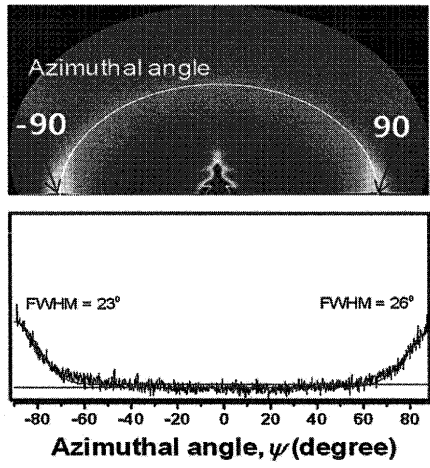
【 16 】

[Fig. 16]



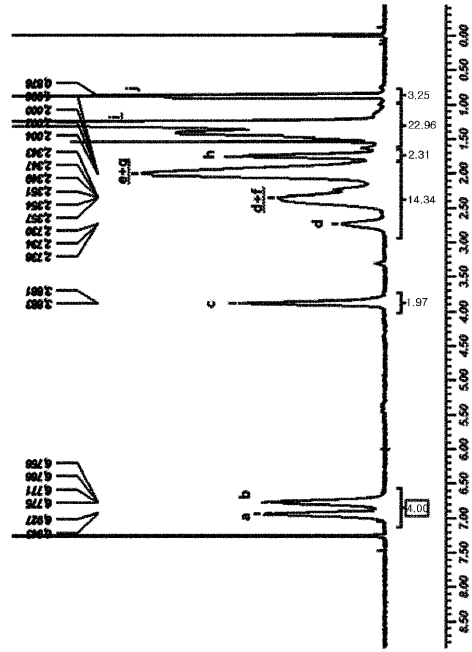
【 17 】

[Fig. 17]



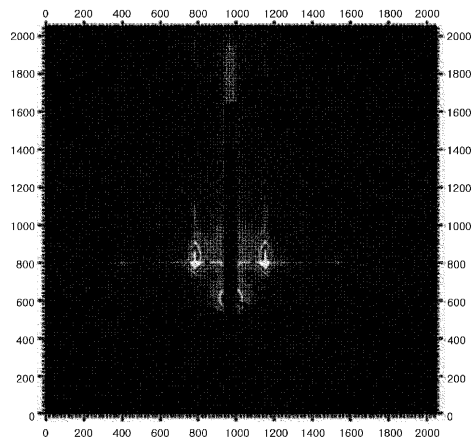
【 18 】

[Fig. 18]



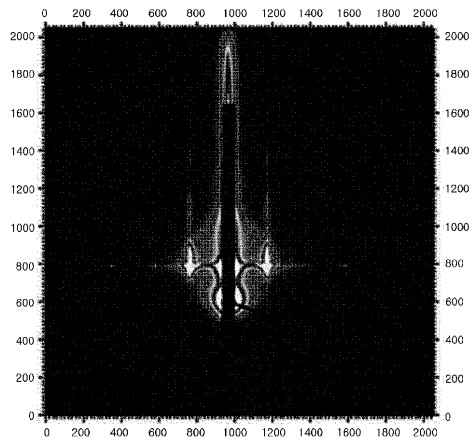
【 19 】

[Fig. 19]



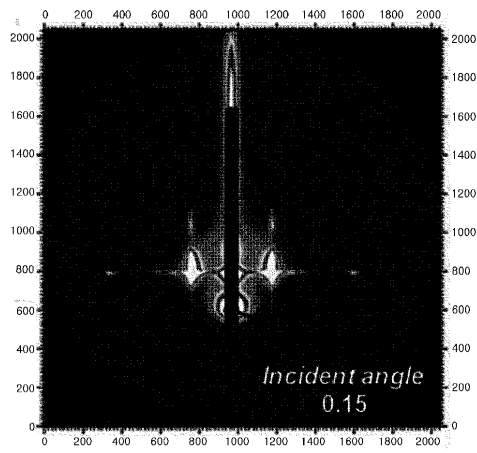
【 20 】

[Fig. 20]



【 2 1 】

[Fig. 21]



フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 10-2014-0175414
(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)
- (31)優先権主張番号 10-2014-0175410
(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)
- (31)優先権主張番号 10-2014-0175415
(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)
- (31)優先権主張番号 10-2014-0175412
(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)
- (31)優先権主張番号 10-2014-0175413
(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)
- (31)優先権主張番号 10-2014-0175407
(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)
- (31)優先権主張番号 10-2014-0175406
(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)
- (31)優先権主張番号 10-2014-0175400
(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)
- (31)優先権主張番号 10-2014-0175401
(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)
- (31)優先権主張番号 10-2014-0175402
(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)
- (31)優先権主張番号 10-2015-0079490
(32)優先日 平成27年6月4日(2015.6.4)
(33)優先権主張国 韓国(KR)
- (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 ジョン・キュ・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 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 ノ・ジン・バク
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 ミ・ソク・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 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 ソン・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

(72)発明者 ヒョン・ジュ・リュ
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 楠 祐一郎

(56)参考文献 特開2008-055579(JP,A)
特開2014-162054(JP,A)
特開2014-012807(JP,A)
特表2017-533302(JP,A)
特表2017-530238(JP,A)
特表2013-512323(JP,A)
特表2010-507803(JP,A)
米国特許第06314225(US,B1)
特開2013-121430(JP,A)
Sachin Borkar et.al, New Highly Fluorinated Styrene-Based Materials with Low Surface Energy Prepared by ATRP, *Macromolecules*, 2004年, 37, 788-794

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 297/00
CAplus/REGISTRY(STN)