

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-507065**(P2015-507065A)**(43) 公表日 **平成27年3月5日(2015.3.5)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 53/00 (2006.01)	CO8L 53/00	4J002
CO8L 33/04 (2006.01)	CO8L 33/04	4J026
CO8L 25/00 (2006.01)	CO8L 25/00	
CO8L 39/08 (2006.01)	CO8L 39/08	
CO8F 297/00 (2006.01)	CO8F 297/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2014-556767 (P2014-556767)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成25年2月11日 (2013.2.11)	(74) 代理人	100127926 弁理士 結田 純次
(85) 翻訳文提出日	平成26年8月21日 (2014.8.21)	(74) 代理人	100140132 弁理士 竹林 則幸
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/025508	(72) 発明者	ウィリアム・ブラウン・ファーナム アメリカ合衆国デラウェア州19707. ホッケシン、デューベリードライヴ123 最終頁に続く
(87) 国際公開番号	W02013/120051		
(87) 国際公開日	平成25年8月15日 (2013.8.15)		
(31) 優先権主張番号	61/597, 530		
(32) 優先日	平成24年2月10日 (2012.2.10)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 高度Xジブロックコポリマーの製造、精製及び使用

(57) 【要約】

本発明は、高度X(「カイ」)ジブロックコポリマーの製造及び精製に関する。このようなコポリマーは、有意に異なる相互作用パラメータを有するポリマーの2つのセグメント(「ブロック」)を含み、誘導自己組織化用途に用いることができる。

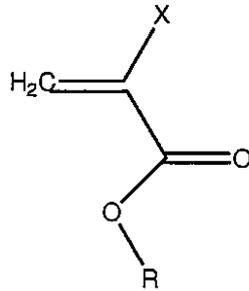
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ブロックコポリマーを含む組成物であって、前記ブロックコポリマーは、以下：

a) モノマー 1

【化 1】



モノマー1

10

(Xは、Hまたはメチルであり、Rは、任意選択でヒドロキシル若しくは保護ヒドロキシル基により置換され、また任意選択でエーテル結合を含む、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び部分的フッ素化アルキル基、並びに $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基からなる群から選択される)の重合から得られる第1ブロック；及び

20

b) 第1ブロックに共有結合した第2ブロックであって、モノマー 2

【化 2】



モノマー2

(Arは、ピリジル基、フェニル基、またはヒドロキシル、保護ヒドロキシル、アセトキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、フェニル、置換フェニル、 $-SiR'_3$ 、及び $-OC(O)OR'$ からなる群から選択される置換基を含むフェニル基であり、 R' は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基からなる群から選択される)；

30

の重合から得られる、第2ブロックを含み、

- モノマー 1 及びモノマー 2 が、モノマー 1 のホモポリマーとモノマー 2 のホモポリマーの全表面エネルギー値同士の差が10ダイン/cmを超えるように選択され；
- 前記第1ブロックが、5～95質量%のブロックコポリマーを含み；
- 前記ブロックコポリマーの分子量が、5,000～250,000であり；
- 前記組成物が、5質量%未満のモノマー 1 のホモポリマーと5質量%未満のモノマー 2 のホモポリマーを含む、組成物。

【請求項 2】

40

Rが、メチル、シクロヘキシル、又は $-CH_2C(CF_3)_2OH$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_2C_4F_9$ 、及び $-CH_2CH_2C_6F_{13}$ 及びオクタフルオロペンチルからなる群から選択される部分的フッ素化アルキル基である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

Arは、ピリジル、フェニル、アセトキシフェニル、メトキシフェニル、又は $-OC(O)OR'$ で置換されたフェニル基であり、 R' は、*t*-Buである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

ブロックコポリマーを含む組成物であり、前記ブロックコポリマーが、

a) イソボルニル(メト)アクリレート、トリフルオロエチル(メト)アクリレート、

50

トリフルオロプロピル(メト)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メト)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メト)アクリレート、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2$
 $\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 及びその保護類似体、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
 C_3F_7 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}$
 $\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_5$ 、及び $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ からなる群から選択されるモノマーの重合から得られる第1ブロック；及び

b) 第1ブロックに共有結合した第2ブロックであって、モノマー2

【化3】

10



モノマー2

(Arは、ピリジル基、フェニル基、又はヒドロキシル、保護ヒドロキシル、アセトキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシ基、フェニル、置換フェニル、 $-\text{SiR}'_3$ 、及び $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}'$ からなる群から選択される置換基を含むフェニル基であり、R'は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル基からなる群から選択される)；

の重合から得られる、第2ブロックを含む、組成物。

20

【請求項5】

架橋剤をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

基板と、前記基板上の請求項1に記載の組成物を含む製品。

【請求項7】

前記基板が、曲線、直線、線分、及びドットからなる群から選択される形体でパターン化される、請求項6に記載の製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、高度X(「カイ」)ジブロックコポリマーの製造及び精製に関する。このようなコポリマーは、有意に異なる相互パラメータを有するポリマーの2つのセグメント(「ブロック」)を含み、誘導自己組織化用途に用いることができる。

【背景技術】

【0002】

誘導自己組織化(DSA)は、非類似かつ非相互混合ブロックを含むジブロックコポリマー(BCP)が、均質ブロックのドメインに自己分離する方法である。これらのドメインにより、ランダムなパターンが得られるか、又は誘導されると、各ブロックの分子量によって決まる明確かつ高度に規則的な構造体がもたらされ得る。DSAが非常に微小なサイズ(20nmに満たない形体)を提供する能力によって、この技術は、急速に、集積回路生産及び半導体製造方法の実行可能な選択肢として考慮されるに到った。

40

【0003】

DSAはまた、独特の表面物性を備えるナノ構造表面を製造する方法としても研究されている。考えられる用途としては、ナノ構造体の組込みによる表面の疎水性の変更、及び独特の化学触媒のための部位の提供などがある。DSAは、生体医学分野で有望な用途があり、そのようなものとして、薬物送達；タンパク質精製；検出、及び送達；遺伝子トランスフェクション；抗菌又は防汚材料；並びに細胞模倣化学が挙げられる。

【0004】

自己組織化する能力は、Flory-Huggins相互作用パラメータ(X)に応じ

50

て異なる。ラメラ形成ジブロックコポリマーの固有の形体ピッチ (L_0) は、重合度に比例することから、 X の値が高いほど、低い分子量のポリマーを組織化させることができ、より小さいブロックドメイン、従って形体サイズが得られる。また、これは、物理的又は化学的のいずれかで差異化した表面にアセンブリを誘導する、より大きな熱力学的駆動力も可能にする。磁気記憶及び半導体装置などの用途のニーズを満たすために、長距離規則度、良好な形体重ね合せ、及び欠陥がほとんどない正確なパターン配置を達成することを目指して、近年多くの取り組みがなされている。例えば、ポリスチレン/ポリ(メチルメタクリレート)ジブロックコポリマーの薄膜は、希釈トルエン溶液からスピンキャストした後、アニールすることにより、ポリスチレンのマトリックス中にポリ(メチルメタクリレート)円筒の六角配列を形成することができる(非特許文献1)。また、化学的にナノ

10

【0005】

誘導自己組織化によるパターン形成に、ジブロックコポリマーと対応ホモポリマーのブレンドを使用するという報告もある(例えば、特許文献1)が、こうしたブレンドの組成をより正確に制御することができるように、ホモポリマー混入物を実質的に含有しないブロックコポリマーを使用するのが有利になり得ると考えられる。しかし、時間及び財源のかかる複雑な手順に頼るか、又は収率を犠牲にするかのいずれかなしに、所望レベルの純度のジブロックコポリマーを達成することはかなり困難となる可能性がある。所望の最終結果を達成する試みの例が、特許文献2；特許文献3；特許文献4；特許文献5；及び特許文献6に開示されている。しかし、これら手順のいずれも、DSA用途に好適な製品を生産していない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第2008/0299353号明細書

【特許文献2】米国特許第7,521,094号明細書

【特許文献3】米国特許第2008/0093743号明細書

【特許文献4】米国特許第2008/0299353号明細書

【特許文献5】米国特許第2010/0294740号明細書

【特許文献6】国際公開第2011/151109号パンフレット

30

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】K. W. Guarini et al., Adv. Mater., 2002, 14, No. 18, 1290-4

【非特許文献2】S. O. Kim et al., Nature, 2003, 424, 411-4

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ゆえに、対応ジブロックコポリマーからホモポリマー混入物を分離するためのスケラブルな方法が依然として求められている。

40

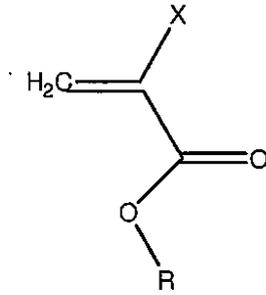
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一態様は、ブロックコポリマーを含む第1組成物であり、このブロックコポリマーは、

a) モノマー1

【化 1】



モノマー1

10

(X は、H 又はメチルであり、R は、任意選択でヒドロキシル若しくは保護ヒドロキシル基により置換され、また任意選択でエーテル結合を含む、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び部分的フッ素化アルキル基、並びに $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基からなる群から選択される) の重合から得られる第 1 ブロック ; 及び

b) 第 1 ブロックに共有結合した第 2 ブロックであって、モノマー 2

【化 2】



モノマー2

20

(Ar は、ピリジル基、フェニル基、又はヒドロキシル、保護ヒドロキシル、アセトキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、フェニル、置換フェニル、 $-SiR'_3$ 、及び $-OC(O)OR'$ からなる群から選択される置換基を含むフェニル基であり、ここで、 R' は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基からなる群から選択される) ;

の重合から得られる、第 2 ブロック

を含み、

30

- モノマー 1 及びモノマー 2 は、モノマー 1 のホモポリマーとモノマー 2 のホモポリマーの表面エネルギー値同士の差が 10 ダイン/cm を超えるように選択され ;

- 第 1 ブロックは、 $5 \sim 95$ 質量 % のブロックコポリマーを含み ;

- ブロックコポリマーの分子量は、 $5,000 \sim 250,000$ であり ;

- 相互作用ポリマークロマトグラフィー (IPC) で決定されるように、第 1 組成物は、 5 質量 % 未満のモノマー 1 のホモポリマーと 5 質量 % 未満のモノマー 2 のホモポリマーを含む、第 1 組成物である。

【0010】

本発明の別の態様は、

a) 第 1 溶媒中に、ジブロックコポリマー、ポリ (モノマー 1) - b - ポリ (モノマー 2)、並びにポリ (モノマー 1) 及びポリ (モノマー 2) から選択される少なくとも 1 つのホモポリマーを含むポリマー混合物を形成するステップ ;

40

b) ポリマー混合物に第 2 溶媒を添加することにより、

- ジブロックコポリマーを含むミセルと

- ポリ (モノマー 1) 及びポリ (モノマー 2) の少なくとも 1 つを含む溶液

を形成するステップ ;

c) ミセルの凝集を誘導することにより、分離可能な粒子を形成するステップ ; 及び

d) 溶液から粒子を分離するが、ここで、溶液は、ポリ (モノマー 1) 及びポリ (モノマー 2) の少なくとも 1 つを含むステップ

を含む方法である。

50

【0011】

本発明の別の態様は、基板と、基板に形成した第1組成物とを含む製品である。

【0012】

本発明の別の態様は、ブロックコポリマーを含む組成物であり、このブロックコポリマーは、

a) イソボルニル(メト)アクリレート、トリフルオロエチル(メト)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メト)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メト)アクリレート、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 及びその保護類似体、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_5$ 、及び $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ からなる群から選択されるモノマーの重合から得られる第1ブロック；及び

10

b) 第1ブロックに共有結合した第2ブロックであって、モノマー2

【化3】



モノマー2

20

(Arは、ピリジル基、フェニル基、又はヒドロキシル、保護ヒドロキシル、アセトキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシ基、フェニル、置換フェニル、 $-\text{SiR}'_3$ 、及び $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}'$ からなる群から選択される置換基を含むフェニル基であり、ここでR'は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル基からなる群から選択される)；

の重合から得られる、第2ブロックを含む、組成物である。

【0013】

本発明の別の態様は、

a) 基板に表面剤を塗布することにより、基板上に改質表面を形成するが、前記改質表面は、第1表面エネルギーを特徴とするステップ；

30

b) 前記改質表面にエネルギーを印加することにより、少なくともイメージ化部分と非イメージ化部分を有するイメージ化改質表面を形成するが、前記イメージ化部分が、第2表面エネルギーを有する、ステップ；

c) 前記イメージ化改質表面とブロックコポリマー組成物を接触させることにより、第1表面エネルギー及び第2表面エネルギーの少なくとも1つに基づいて選択されたパターンを形成するステップ

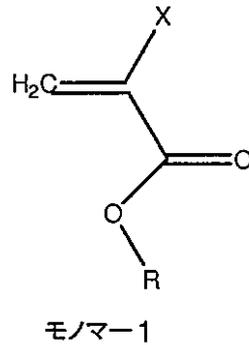
を含む方法であって、

前記ブロックコポリマーが、

i) モノマー1

40

【化4】



10

(X は、H 又はメチルであり、R は、任意選択でヒドロキシル若しくは保護ヒドロキシル基により置換され、また任意選択でエーテル結合を含む、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び部分的フッ素化アルキル基、並びに $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基からなる群から選択される) の重合から得られる第1ブロック ; 及び

i i) 第1ブロックに共有結合した第2ブロックであって、第2ブロックは、モノマー2

【化5】



20

(Ar は、ピリジル基、フェニル基、又はヒドロキシル、保護ヒドロキシル、アセトキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、フェニル、置換フェニル、 $-SiR'_3$ 、及び $-OC(O)OR'$ からなる群から選択される置換基を含むフェニル基であり、ここで、 R' は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基からなる群から選択される) ;

の重合から得られる、第2ブロック

を含み、

- モノマー1及びモノマー2は、モノマー1のホモポリマーとモノマー2のホモポリマーの表面エネルギー値同士の差が10ダイン/cmを超えるように選択され ;

- 第1ブロックは、5~95質量%のブロックコポリマーを含み ;

- ブロックコポリマーの分子量は、5,000~250,000であり ;

- 相互作用ポリマークロマトグラフィー (IPC) で決定されるように、組成物は、5質量%未満のモノマー1のホモポリマーと5質量%未満のモノマー2のホモポリマーを含む、方法である。

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

本明細書では、「ブロックコポリマー」という用語は、異なる重合モノマーのブロック (すなわち、セグメント) を含むコポリマーを指す。例えば、PMMA-b-PSは、ポリ (メチルメタクリレート) とポリスチレンのブロックを含む「ジブロック」コポリマーであり、これは、まずメチルメタクリレートを重合した後、ポリ (メチルメタクリレート) 鎖の反応性末端からのスチレンを重合することによる、RAFT法を用いて調製することができる。あるいは、アニオン重合法によりPS-b-PMMAジブロックコポリマーを製造することもできる。ジブロックコポリマーは、原子移動フリーラジカル重合 (ATRP)、可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT)、開環メタセシス重合 (ROMP)、及びリビングカチオン又はリビングアニオン重合などの公知の方法により製造することができる。

40

【0015】

また、「ジブロックコポリマー」は、モノマー成分のみを特徴とするものであってもよ

50

く、例えば、MMA - b - Sは、PMMA - b - PSと同等である。多くの目的のために、モノマーの順序は、ジブロックコポリマーの機能又は使用に概して重要ではないため、ジブロックコポリマーがそれぞれ異なる方法で製造された可能性がある場合でも、PMMA - b - PSは、PS - b - PMMAと酷似した挙動をする。

【0016】

モノマー1に対応する好適なモノマーとしては、メチル(メト)アクリレート、エチル(メト)アクリレート、プロピル(メト)アクリレート(すべての異性体)、ブチル(メト)アクリレート(すべての異性体)、ペンチル(メト)アクリレート(すべての異性体)、ヘキシル(メト)アクリレート(すべての異性体)、シクロヘキシル(メト)アクリレート、イソボルニル(メト)アクリレート、並びにこれらの部分的フッ素化誘導体、例えば、トリフルオロエチル(メト)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メト)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メト)アクリレート、及びオクタフルオロペンチル(メト)アクリレートが挙げられる。また、モノマー1に対応する好適なモノマーとしては、FOHMAC($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$)及びその保護類似体などのヒドロキシ置換モノマー、並びにC4VDF-MA($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{C}_4\text{F}_9$)、及びC6-ZFM($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$)、C4-ZFM($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$)、C3-ZFM($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$)、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、及び($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$)などの部分的フッ素化モノマーも挙げられる。いくつかの実施形態では、フッ化炭素(メタ)アクリレートブロックは、他のブロックをさらなる後処理のために残したまま、光分解により除去することができるため、これを使用する。

10

20

【0017】

モノマー2に対応する好適なモノマーとしては、スチレン、アセトキシスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、プロポキシスチレン、ブトキシスチレン、ビニルピリジン、及び芳香環上でフェニル基、置換フェニル基、 $-\text{SiR}'_3$ 基、及び $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}'$ 基(R' は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル基からなる群から選択される)により置換されたスチレンが挙げられる。

30

【0018】

本発明の一態様は、ブロックコポリマーを含む組成物であり、このブロックコポリマーは、

a) イソボルニル(メト)アクリレート、トリフルオロエチル(メト)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メト)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メト)アクリレート、($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$)及びその保護類似体、($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{C}_4\text{F}_9$)、($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$)、($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$)、($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$)、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_5$ 、及び($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$)からなる群から選択されるモノマーの重合から得られる第1ブロック;及び

40

b) 第1ブロックに共有結合した第2ブロックであって、モノマー2

【化6】



モノマー2

(Arは、ピリジル基、フェニル基、又はヒドロキシル、保護ヒドロキシル、アセトキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシ基、フェニル、置換フェニル、 $-\text{SiR}'_3$ 、及び $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}'$ からなる群から選択される置換基を含むフェニル基であり、ここで、 R' は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル基からなる群から選択される)；

の重合から得られる、第2ブロックを含む、組成物である。

【0019】

ある実施形態において、第1ブロックは、モノマー1タイプの2つ以上のモノマーを含む。ある実施形態において、第2ブロックは、モノマー2タイプの2つ以上のモノマーを含む。

【0020】

ある実施形態において、モノマー2は、*t*-ブトキシスチレン又は*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレンである。

【0021】

その最も単純な形態において、二元混合液中のFlory-Huggins相互作用パラメータ χ (「カイ」)をポリマーと小分子又は別のポリマーの混和性の尺度であると考えることができる。2つのブロックが高度に不混和性である場合、ジブロックコポリマーは、「高 χ 」であると言われる。2つのブロックの極性表面エネルギーと分散型表面エネルギーの和である全表面エネルギーは、コポリマーの χ に関連し、 χ 自体より決定するのが容易である。全表面エネルギーは、ポリマー表面での水とデカリンの接触角を測定し、Fowkesの方法によりその表面についての極性表面エネルギーと分散型表面エネルギーを算出することにより決定することができる。目的のホモポリマーの全表面エネルギーの公開された値又は実験により決定された値を用いて、表面エネルギーの差が大きい(例えば、少なくとも10ダイン/cm)ポリマー対を選択することもできる。このようなポリマー対のブロックを含むジブロックコポリマーは、「高 χ 」ジブロックコポリマーであろう。

【0022】

選択されたホモポリマーの表面エネルギーを表1に示す。

【0023】

10

20

30

【表 1】

表 1. 各ホモポリマーの全表面エネルギー

ポリマー	全表面エネルギー (ダイン/cm)
ポリ(ヒドロキシスチレン)	45.0
ポリ(4-ビニルピリジン)	44.8
ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)	41.2
ポリ(メチルメタクリレート)	38.4
ポリ(アセトキシスチレン)	38.3
ポリ(2-ビニルピリジン)	37.7
ポリ(メトキシスチレン)	36.6
ポリ(イソブチルメタクリレート)	35.7
ポリ(シクロヘキシルメタクリレート)	34.1
ポリ(<i>t</i> -ブトキシスチレン)	33.0
ポリ(イソボルニルメタクリレート)	32.6
ポリ(スチレン)	31.7
ポリ(<i>t</i> -ブチルメタクリレート)	29.7
ポリ(FOHMAC)	25.8
ポリ(ペンタフルオロスチレン)	25.4
ポリ(C6-ZFM)	13.1

10

20

30

【0024】

ジブロックコポリマーの第1ブロックは、例えば、RAFT重合方法によって調製することができ、これにより狭い多分散性のポリマーが得られる。典型的に、RAFT法を用いてモノマー1を重合することにより、メタクリレートブロックをまず調製した後、メタクリレートブロックのリビング末端にモノマー2を重合することにより、他のブロックを積み重ねる。

【0025】

典型的なRAFT重合において、モノマー1、溶媒、及びトリチオ炭酸塩RAFT剤、例えば、 $(C_{12}H_{25}SC(S)SC(CH_3)(CN)CH_2CH_2CO_2CH_3)$ の加熱溶液に、不活性雰囲気下で開始剤を添加する。反応が完了したら、生成物(ジブロックコポリマーの第1ブロックを形成する)を非溶媒中の沈殿により分離する。ある実施形態では、この生成物の多分散性は、1.25、1.20、1.15、1.10又は1.05を下回る。

40

【0026】

ジブロックコポリマーの第2ブロックは、典型的に、スチレン又はビニルピリジンから形成される。このブロックは、RAFT重合の沈殿生成物の溶液に、モノマー2の溶液を添加し、加熱することにより、調製することができる。反応が進行したら、標準的解析技法、例えば、 1H NMRを実施してもよい。粗ジブロック生成物の最初の分離は、非溶媒中での沈殿によって達成することができる。

50

【0027】

好適な非溶媒として、アルコール（例えば、メタノール又はエタノール）及びアルカン（例えば、ヘキサン又はヘプタン）が挙げられる。

【0028】

第1及び第2ブロックの長さは、各セグメントの重合度によって決定されるため、個別に制御することができる。典型的に、2つのブロックの重合度の比は、1：4～4：1である。

【0029】

いくつかの実施形態では、モノマー1は、保護官能基を含み、これは、第1ブロックの形成後、又はジブロックコポリマーの形成後のいずれかで除去される。ある実施形態では、モノマー2は、保護官能基を含み、これは、ジブロックコポリマーの形成後に脱保護される。

10

【0030】

初めに単離した粗ジブロックコポリマーは、所望のジブロックコポリマー、並びにモノマー1のホモポリマー及びモノマー2のホモポリマーの一部を一般的に含む。ジブロックコポリマーに関連する、より要求の高いある用途では、ジブロック組成の比の目標範囲を逸脱するホモポリマー、並びにジブロックコポリマーを除去するのが望ましい。

【0031】

ジブロックコポリマーは、典型的に、異なる極性及び溶解度のセグメントを含むため、溶剤を順次用いる抽出などの、粗ジブロックコポリマー生成物を精製する一般的な方法は、概して満足のゆくものではなく、これによって達成される分離は不十分であるか、又は処理しにくい固体が生成される。

20

【0032】

モノマー1及びモノマー2から形成されるジブロックコポリマーは、ミセルの形成（光散乱により示される）を誘導する溶媒又は溶媒混合物を使用して精製することができ、これを誘導して凝集させ、濾過又は遠心分離によって処理することが可能な固体を形成することができる。ホモポリマーの1つは溶液状であり、例えば、濾過又は傾瀉により除去することができる。第2ホモポリマーは、抽出、選択的沈殿、又はミセル凝集によって除去することができる。ある実施形態、例えば、RAFT重合により第1ブロックを形成する形態では、ジブロックコポリマーのさらなる精製の前又は後のいずれかに、イオウ含有末端基を除去するのが有用な場合もある。

30

【0033】

本発明の一態様は、

a) 第1溶媒中に、ジブロックコポリマー、ポリ(モノマー1) - b - ポリ(モノマー2)、並びにポリ(モノマー1)及びポリ(モノマー2)から選択される少なくとも1つのホモポリマーを含むポリマー混合物を形成するステップ；

b) 溶解したポリマー混合物に第2溶媒を添加することにより、

- ジブロックコポリマーを含むミセルと

- ポリ(モノマー1)及びポリ(モノマー2)の少なくとも1つを含む溶液

を形成するステップ；

c) ミセルの凝集を誘導することにより、分離可能な粒子を形成するステップ；及び

d) 溶液から粒子を分離するが、ここで、溶液は、ポリ(モノマー1)及びポリ(モノマー2)の少なくとも1つを含むステップ

を含む方法である。

40

【0034】

一実施形態において、まず粗混合物をTHFで処理した後、MeOH/THFを処理し、次にMeOH/THFを添加してから、混合物を穏やかに攪拌することにより、PMM A - b - ポリスチレンジブロックコポリマーを、対応するPMM A及びポリスチレンホモポリマーから分離することができる。凝集粒子を、上澄み(PMM Aホモポリマー及び一部のPMM Aリッチジブロックコポリマーを含む)から遠心分離又は濾過方法により分離

50

することができる。ある実施形態では、THF溶解及びMeOH/THF添加ステップを繰り返す。次に、分離した実質的にPMMA非含有のポリマーをシタ溶媒（例えば、シクロヘキサン）で処理することにより、ポリスチレンホモポリマーを除去する。SEC、IPC及びUV分析は、精製の様々な段階で、ポリマー画分を特性決定するための有用な技法である。ポリマー特性決定におけるIPCの使用例は、Y. Brun et al., J. Sep. Sci., 2010, 33, 3501-3510により開示されている。

【0035】

一実施形態において、PMMA-b-ポリスチレンジブロックコポリマーは、シタ溶媒を用いた抽出によりポリスチレンをまず除去することにより、対応するPMMA及びポリスチレンホモポリマーから分離する。次に、THF中にポリスチレン非含有ポリマーを溶解させ、MeOH/THFを添加することにより、PMMAホモポリマーを除去して、所望のジブロックコポリマーのミセルを形成するが、ミセルはより大きな凝集体に凝集するため、これを沈殿させるか、又は遠心分離により分離することができる。

10

【0036】

一実施形態において、OPMA-b-ASMジブロックコポリマーは、ポリマー混合物をトルエンで処理した後、トルエンとシクロヘキサンの混合物をゆっくりと添加することにより、対応するOPMA及びASMホモポリマーから分離する。凝集した粒子は徐々に沈殿し、ASMホモポリマーを溶媒相と一緒に除去することができる。残った固体をエタノールで処理してから、エタノールと水の混合物を添加する。粒子を沈殿させると、液相及び膨潤ポリマー相が得られる。透明な上相を除去し、エタノール/水処理を固体に対し繰り返すと、OPMAホモポリマー非含有のジブロックコポリマーが得られる。

20

【0037】

一実施形態において、6,2-ZFM-b-ASMジブロックコポリマーは、HFE-7200などの部分的フッ素化溶媒で抽出することにより、6,2-ZFMホモポリマーをまず除去することによって、対応する6,2-ZFM及びASMホモポリマーから分離する。残った固体をTHFで処理した後、得られるフォームをTHF及びエタノールの混合物で処理することにより、所望のジブロックコポリマーの凝集粒子を形成する。

【0038】

本発明の別の態様は、基板と、基板上に形成した第1又は第2組成物を含む製品である。好適な基板としては、半導体材料、絶縁材、導電材料、又は多層構造体などのこれらの任意の組合せが挙げられる。従って、基板は、ポリイミド又は半導体材料、例えば、Si、SiGe、SiGeC、SiC、GaAs、InAs、InP又は他のIII/V若しくはIII/V化合物半導体を含み得る。基板は、シリコンウエハ又は、半導体製造工程の様々なステップで生産されるものなどのプロセスウエハ、例えば、集積半導体ウエハを含んでもよい。基板は、Si/SiGe、Si/SiC、シリコン・オン・インシュレータ(SOI)又はシリコンゲルマニウム・オン・インシュレータ(SGOI)などの層状基板を含んでもよい。基板は、1つ又は複数の層を含んでもよく、例えば、誘電層；SiCなどの銅バリア層；銅などの金属層；二酸化ハフニウム層；シリコン層；酸化シリコン層；又はこれらの組合せが挙げられる。基板は、有機絶縁体、無機絶縁体又はこれらの組合せなどの絶縁材を含んでもよい。基板は、導電材料、例えば、多結晶シリコン(ポリSi)、元素金属、元素金属の合金、金属シリサイド、窒化金属、又は多層を含むこれらの組合せを含んでもよい。基板は、基板の表面に活性のp型又はn型拡散を有するイオン注入ソース/ドレイン領域などのイオン注入領域を含んでもよい。

30

40

【0039】

好適な基板としては、Si、石英、GaAs、Si₃N₄、Al₂O₃及びポリイミドが挙げられる。ある実施形態において、Si表面は酸化物であり、任意選択でHMDS(ヘキサメチルジシラザン)でコーティングされている。ある実施形態では、コーティングは、例えば、モノマー1及びモノマー2のランダムコポリマーである。ある実施形態では、Si表面は、R¹SiCl₃でコーティングされており、ここで、R¹は、アルキル基又は部分的若しくは完全にフッ素化されたアルキル基である。表面は、任意選択で、線、

50

ドット又はその他の形体の配列でパターン化してもよい。ある実施形態では、形成される組成物は、ジブロックコポリマーが、5 ~ 200 nmのマイクロドメインに自己組織化するように、溶媒アニール又は熱アニールする。

【0040】

本明細書に記載するジブロックコポリマー(DBCP)は、誘導自己組織化用途(DSA)に用いることができることが見出され、この用途では、ナノスケールレベルで構造体を形成することができる。より具体的には、ジブロックコポリマー(本明細書では、ブロックコポリマー又はブロックポリマーとも呼ぶ)を用いて、予め決定した位置に、正孔、ピア、チャンネル、又はその他の構造体を有するデバイスを形成することができる。

【0041】

とりわけ、誘導自己組織化によって形成された構造体は、限界寸法が、標準的リソグラフィ及びエッチング技術で実現可能なものより小さい半導体デバイスを構成するのに有用となり得る。DSAパターン化方法は、BCPドメインの微小な限界寸法を利用することができるのと同時に、任意パターンレイアウトのためのBCPドメイン配置の正確な制御をもたらし、それによってより高い解像パターンを可能にする。さらに、これらの方法は、従来の光学リソグラフィツール及びイメージング材料と適合可能である。

【0042】

特定の条件下で、本明細書に記載するジブロックコポリマーのブロックは、マイクロドメイン(「ミクロ相分離ドメイン」又は「ドメイン」としても知られる)に相分離し、このプロセスで、非類似化学組成のナノスケール形体が形成される。ブロックコポリマーがこのような形体を形成することができることから、これらはナノパターン化で有用となると考えられ、より小さい限界寸法を形成することができる限り、従来のリソグラフィでは印刷するのが困難な形体の構成を可能にするに違いない。しかし、基板からの誘導がまったくなければ、自己組織化ブロックコポリマー薄膜のマイクロドメインは、典型的には、空間的に照合又は整列されない。空間照合及び整列の問題に対処するために、グラフォエピタキシーを用いて、誘導自己組織化を可能にすることができ、この場合、自己組織化は、リソグラフィにより事前にパターン化した基板の地形によって誘導される。BCPグラフォエピタキシーは、初期パターン自体のそれより小さい特有の寸法を有するサブリソグラフィ自己組織化形体を提供する。

【0043】

BCPグラフォエピタキシーに基づくDSAの最初の適用がいくつか報告されている。従来のリソグラフィ方法で形成された正孔の直径を縮小するために、ブロックコポリマーの誘導自己組織化が用いられた(例えば、米国特許出願公開第20080093743A1号明細書参照)。この方法で、ブロックコポリマーを含む溶液を、内部に開口部を有するトポグラフィックな基板上に塗布し、それにより開口部を埋める。すると、アニリングプロセスの結果、ミクロ相分離ドメインが開口部内に形成される。開口部の中央に形成された個別の、分離したポリマードメインを後にエッチプロセスで除去することにより、対応する開口部より小さい正孔を形成する。しかし、この手法で実現したパターンのピッチは、出発リソグラフィ初期パターンのピッチから不変であることに留意されたい(すなわち、パターン密度に増加はない)。

【0044】

全体パターン密度(ここでは、より小さいCD及びより小さいピッチに関する)は、リソグラフィ加工のトレンチに自己組織化ポリマーの配列を作成することにより、増加されている(Cheng et al. Applied Physics Letters, 2002, 81, 3657を参照)。しかし、実際には、各自己組織化ドメインの配置の制御はなく、従って、エッチプロセスの結果として形成される対応正孔の最終位置に対する制御もなかった。このように、これらの正孔は、ドメインが予定の位置を有する配列を形成しないため、これらの位置の標準偏差は、平均中心間ドメインスペーシングの10%も正確な配列から変動し得る(Cheng et al. Advanced Materials 2006, 18, 2505を参照)。

10

20

30

40

50

【0045】

本発明の一態様は、1つ又は複数の誘導構造体を含む表面を有する基板を用意するステップと、次に、この表面に、コポリマーの成分が互いに不混和性である、ジブロックコポリマーを含む層を塗布するステップを含む方法である。ポリマーに、個別で、分離した複数のドメインを形成させる（例えば、この自己組織化を誘導するために、アニーリングプロセスを用いてもよい）が、ここで、各々の個別で、分離したドメインの位置は、誘導構造体によって予め決定されている。

【0046】

一実施形態において、少なくとも1つのジブロックコポリマー（DBCP）を含むポリマー溶液を調製する。また、別のDBCP、ホモポリマー、コポリマー、表面活性剤及び光酸発生剤を使用することもできる。次に、セグメント化初期パターンを有する基板に溶液を流延させ、所望の領域内に、十分に照合されたポリマーを形成する。特定のポリマーのために、ジブロックコポリマーの運動性の増大（例えば、焼成又は溶剤蒸気処理によって）が必要な場合もある。ガラス転移温度が室温より低いジブロックコポリマーの場合、自発的自己組織化が起こり得る。一切の欠陥を除去するために、任意選択でさらなるアニーリング（熱アニーリング、熱勾配アニーリング、溶剤蒸気アニーリング、又はいずれか他の勾配フィールド）を使用してもよい。最後に、少なくとも1つの自己組織化ジブロックコポリマードメインを選択的に除去することにより、正孔を形成し、次にこれを下に位置する基板中に転写することができる。例えば、二層（レジスト及び輸送層）及び三層（レジスト、ハードマスク層、輸送層）計画の両方が可能である（例えば、“Introduction to Microlithography”, second edition, edited by Larry F. Thompson, C. Grant Willson and Murrae J. Bowden, American Chemical Society, Washington, D.C., 1994を参照されたい）。パターン転写に必要な特性、例えば、エッチ耐性又はいくつかの機械的性質を改善するために、パターン作成及びパターン転写の前に、任意選択で自己組織化ポリマーを化学的に改質してもよい。

【0047】

ジブロックコポリマー（DBCP）調製物は、例えば、約1rpm～約10,000rpmの回転速度で、基板にスピニングすることにより塗布することができ、後乾燥プロセスを実施してもしなくてもよい。ディップコーティング及びスプレーコーティングなどの他の方法を用いて、ジブロックコポリマー組成物を基板に塗布することもできる。

【0048】

本明細書で用いる「相分離」とは、ブロックコポリマーのブロックが個別のマイクロ相分離ドメイン（「マイクロドメイン」また単純に「ドメイン」とも呼ばれる）を形成する傾向を指す。同じモノマーのブロックは、凝集してドメインを形成し、ドメインの間隔及び形状は、ブロックコポリマー中の様々なブロックの相互作用、体積分率、及び数に応じて変動する。ブロックコポリマーのドメインは、スピニングステップ工程などの際に、基板に塗布している間、自然に形成され得るか、又はアニーリングステップの結果、形成され得る。「加熱」又は「焼成」は、一般的方法であり、この場合、基板及びその上にコーティングされた層の温度は、周囲温度より高く上昇させる。「アニーリング」としては、熱アニーリング、熱勾配アニーリング、溶剤蒸気アニーリング、又はその他のアニーリング方法が挙げられる。熱アニーリングは、熱硬化と呼ばれることもあり、相分離を誘導するのに用いられ、さらに、側面マイクロ相分離ドメインの層における欠陥を低減又は除去するための方法として用いることもできる。一般に、ブロックコポリマーのガラス転移温度を超える高温での、所定期間（例えば、数分から数日）にわたる加熱を含む。

【0049】

用いることができる溶媒は、ジブロックコポリマー成分及び各種添加剤（もしあれば）の溶解度要件に応じて異なる。これらの成分及び添加剤の例示的流延溶媒としては、プロ

10

20

30

40

50

ピレングリコールモノメチルエーテル酢酸塩 (P G M E A)、プロピオン酸エトキシエチル、アニソール、乳酸エチル、2 - ヘプタノン、シクロヘキサノン、酢酸アミル、 γ -ブチロラクトン (G B L)、トルエン、トリフルオロトルエン、ソルカン、H F E - 7 2 0 0、T H F、及びその混合物が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

添加剤は、別のポリマー (ホモポリマー、星形ポリマー及びコポリマー、高分岐ポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー、高分岐コポリマー、ランダムコポリマー、架橋性ポリマー、及び無機物含有ポリマーなど)、小分子、ナノ粒子、金属化合物、無機物含有分子、界面活性剤、光酸発生剤、熱酸発生剤、塩基クエンチャー、硬化剤、架橋剤、鎖延長剤、及びこれらの少なくとも1つを含む組合せからなる群から選択することができ、この場合、前記添加剤の1つ又は複数が、ブロックコポリマーと共組織化して、自己組織化ドメインの1つ又は複数の一部を形成する。

10

【 0 0 5 1 】

選択したジブロック組成物は、任意選択で潜在触媒を用い、エポキシド、アルコキシメチル保護グリコウリル、無水物、及びイソシアネートからなる群から選択される多官能性試薬との、利用可能な官能性及び配合を用いた架橋反応を経ることができる。

【 0 0 5 2 】

本明細書で用いる「ポスト (p o s t)」は、構造体長さが、基板に対して平行な軸より、基板に対して垂直な軸の方が長い、実際の製造によって得られる誘導構造体である。

【 0 0 5 3 】

本明細書で用いる「壁」は、構造体長さが、基板に対して平行な軸において最も長く、かつ、基板に対して垂直な軸より、基板に対して平行な別の軸の方がはるかに長い、実際の製造によって得られる誘導構造体である。

20

【 0 0 5 4 】

本明細書で用いる「メーサ (m e s a)」は、基板と同じ面の形体の長さが、基板と垂直な軸における形体の長さよりはるかに長い、実際の製造によって得られる誘導構造体である。

【 0 0 5 5 】

本明細書で用いる「格子」は、単一ピッチで、同じ平面及び方向の壁の配列である、誘導構造体である。

30

【 0 0 5 6 】

本明細書で用いる「メッシュ」は、単一ピッチで、同じ平面及び2つの垂直方向の壁の配列である、誘導構造体である。

【 0 0 5 7 】

本明細書で用いる「トレンチ」は、誘導構造体の2つのメーサとボイドの間に位置し、かつ誘導構造体と同じ平面にある領域である。

【 0 0 5 8 】

前述した主題を考慮して、以下の実施形態に、何ら限定することなく、いくつかの発明の特徴を開示することが理解されよう。

【 0 0 5 9 】

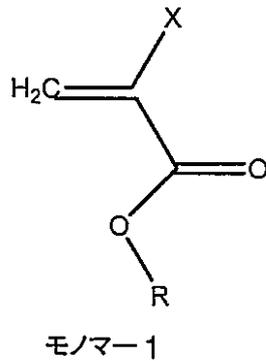
40

実施形態 1

ブロックコポリマーを含む組成物であり、このブロックコポリマーは、

a) モノマー 1

【化7】



10

(X は、H 又はメチルであり、R は、任意選択でヒドロキシル若しくは保護ヒドロキシル基により置換され、また任意選択でエーテル結合を含む、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び部分的フッ素化アルキル基、並びに $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルからなる群から選択される) の重合から得られる第1ブロック ;

b) 第1ブロックに共有結合した第2ブロックであって、モノマー2

【化8】



20

(Ar は、ピリジル基、フェニル基、又はヒドロキシル、保護ヒドロキシル基、アセトキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、フェニル、置換フェニル、 $-SiR'_3$ 、及び $-OC(O)OR'$ からなる群から選択される置換基を含むフェニル基であり、 R' は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基からなる群から選択される) ;

の重合から得られる、第2ブロック
を含み、

30

- モノマー1及びモノマー2は、モノマー1のホモポリマーとモノマー2のホモポリマーの全表面エネルギー値同士の差が10ダイン/cmを超えるように選択され ;

- 第1ブロックは、5~95質量%のブロックコポリマーを含み ;

- ブロックコポリマーの分子量は、5,000~250,000であり ;

- 組成物は、5質量%未満のモノマー1のホモポリマーと5質量%未満のモノマー2のホモポリマーを含む、組成物である。

【0060】

実施形態2

R が、メチル、シクロヘキシル、又は $-CH_2C(CF_3)_2OH$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_2C_4F_9$ 、 $-CH_2CH_2C_6F_{13}$ 、及び $-CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$ からなる群から選択される部分的フッ素化アルキル基である、実施例1の組成物。

40

【0061】

実施形態3

Ar が、ピリジル、フェニル、アセトキシフェニル、又はメトキシフェニルである、実施例1の組成物。

【0062】

実施形態4

ブロックコポリマーを含む組成物であり、このブロックコポリマーは、

a) イソボルニル(メト)アクリレート、トリフルオロエチル(メト)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メト)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メト)アク

50

リレート、 $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH})$ 及びその保護類似体、 $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、及び $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7)$ からなる群から選択されるモノマーの重合から得られる第1ブロック；

b) 第1ブロックに共有結合した第2ブロックであって、モノマー2

【化9】



モノマー2

(Arは、ピリジル基、フェニル基、又はヒドロキシル、保護ヒドロキシル、アセトキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシ基、フェニル、置換フェニル、 $-\text{SiR}'_3$ 、及び $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}'$ からなる群から選択される置換基を含むフェニル基であり、 R' は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル基からなる群から選択される)；

の重合から得られる、第2ブロック

を含む、組成物である。

【0063】

実施形態5

基板と、基板に形成した実施例1の組成物を含む製品。

【0064】

実施形態6

基板が、曲線、線分、及びドットからなる群から選択される形体でパターン化される、実施例5の製品。

【0065】

実施形態7

a) 第1溶媒中で、ジブロックコポリマー、ポリ(モノマー1) - b - ポリ(モノマー2)、並びにポリ(モノマー1)及びポリ(モノマー2)から選択される少なくとも1つのホモポリマーを含むポリマー混合物を処理するステップ；

b) 前記ポリマー混合物に第2溶媒を添加することにより、

- ジブロックコポリマーを含むミセルと

- ポリ(モノマー1)及びポリ(モノマー2)の少なくとも1つを含む溶液

を形成するステップ；

c) ミセルを凝集させて、より大きな粒子を形成するステップ；及び

d) ポリ(モノマー1)及びポリ(モノマー2)の少なくとも1つを含む溶液から粒子を分離する、ステップ

を含む方法。

【実施例】

【0066】

概説

ASM = アセトキシスチレンモノマー

MMA = メタクリル酸メチル

PMMA = ポリ(メチルメタクリレート)

PMMA-ttc = トリチオ炭酸塩末端基を有するPMMA

OPMA = $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$

6,2-ZFM = $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$

MEK = メチルエチルケトン

10

20

30

40

50

THF = テトラヒドロフラン

PFA = テトラフルオロエチレン - ペルフルオロビニルエーテルコポリマー

V-601 = ジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) (Wako Specialty Chemicals, Richmond, VA から市販されている)

HFE-7200 = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}_4\text{F}_9$ (3M, St. Paul, MN から市販されている)

Solkane = $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$

SEC = サイズ排除クロマトグラフィー

IPC = 相互作用ポリマークロマトグラフィー

【0067】

試薬は、すべて供給業者から取得し、別途記載しない限り、納品された状態で用いた。

【0068】

実施例 1

1つの添加漏斗、凝縮器及び窒素ガス入口、並びに深さ調節可能な熱電対を取り付けた3口フラスコに、2 - ヘプタノン (15.0 g) 及び PMMA - ttc (10.0 g、 $M_w = 34100$ 、SEC による $PD = 1.18$ 、0.22 m モル R A F T 末端として計算した) を充填した。2 - ヘプタノン中の PMMA - ttc のポリマー溶液を約 75 で調製した。漏斗にスチレン (20 g、中性アルミナのカラムを通して流し込む) を充填し、2 - ヘプタノン (6 g) と混合した。ステンレス鋼シャフトと小型の Teflon (登録商標) フルオロポリマーパドル翼を備えた装置により攪拌を実施した。スチレンフィードの 5 mL 部分をフラスコに添加し、これを窒素で 20 分パージした。温度を 115 に上げて、残ったモノマーを 1 時間にわたって供給した。122 ~ 125 で 21 時間後、変換は 55% であった。125 ~ 130 でさらに 34 時間後、変換率は、 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) により 86% であることが判明した。MEK (70 mL) を反応混合物に添加して、ポリマー溶液を取得した。これを 3 L のメタノールに添加することにより、生成物を沈殿させ、これを濾過によって分離した。空気乾燥後、ポンピングにより、22.7 g の固体が得られた。

【0069】

$M_w = 68901$; $M_n = 45967$; $MP = 83833$; $PD = 1.499$ 。

【0070】

UV (THF、1 g / リットル) : $A_{261} = 1.279$ 、 $A_{311} = 0.176$ 。

【0071】

トルエンで固体を処理した後、イソプロパノールを添加し、冷却することによって精製ジブロックコポリマーを分離する最初の試みは成功しなかった。THF での固体の処理に続いて、1 / 1 THF / n - プロパノール、次に n - プロパノールの添加及び冷却も成功しなかった。

【0072】

しかし、不要な PMMA ホモポリマーの固体からの完全な取出しを次の方法によって達成した：固体 (22 g) を THF (200 mL) で処理し、次に、穏やかな攪拌を用いて、800 mL の 2 / 1 MeOH / THF をゆっくりと添加した。溶媒の添加量が約 800 mL に達したら、凝集ミセルが沈殿し始めた。約 10 分後、浸漬管で上相を除去した。固体を THF (100 mL) で処理し、次に、前述のように、500 mL の 2 / 1 MeOH / THF で処理した。固体粒子が沈殿し、浸漬管で液相を除去した。メタノールを残った固体に添加し、攪拌した後、濾過により生成物を回収し、空気乾燥させて固体を得た (18.22 g)。

【0073】

IPC は、PMMA ピークの完全な除去を示した。より短いスチレンブロック長さを有する分布の一部も除去した。

$M_w = 72853$; $M_n = 55637$; $M_z = 85639$; $MP = 83787$; $PD = 1.309$ 。

10

20

30

40

50

全体組成：MMA = 34.4% ; S = 65.6%

【0074】

40 の N₂ 下で 0.5 時間の穏やかな撹拌を用いて、PMMMA Homo ポリマー非含有固体の一部 (17.6 g) を 400 mL シクロヘキサンで 3 回連続して処理した。固体を沈殿させ、狭口径 (約 3 / 16 ' ') PFA 浸漬管を用いて、上澄みを取り出した。上澄み (G1 ~ G3) を個別に蒸発させ、取り出されたポリマー画分を特性決定することができるよう、ポンピングを実施した。

【0075】

【表 2】

表 2 - 上澄み部分の特性決定

サンプル(重量)	Mw	Mn	Mz	MP	PD
G1 (1.78 g)	40857	28540	52802	53104	1.432
G2 (1.02 g)	42659	29651	55459	54173	1.439
G3 (0.44 g)	44018	29817	58483	54852	1.476

10

【0076】

G1、G2 及び G3 についての SEC トレースは、酷似しており、ポリスチレン Homo ポリマーと一致する。

20

【0077】

最終生成物の全体組成 (¹H NMR) から、ポリスチレン Homo ポリマーが、このステップで優先的に除去されたことが判明した。IPC により、単離された最終生成物が、実質的にスチレン Homo ポリマーを含まないことを確認した。

生成物、質量 = 14.86 g。

¹H NMR (CDCl₃) : MMA = 41.0% ; S = 59.0%。

UV (THF、1 g / リットル) : A₂₆₁ = 1.127、A₂₆₉ = 0.799、A₃₁₁ = 0.086

【0078】

実施例 2

添加漏斗、凝縮器、窒素ガス入口、及び熱電対を取り付けた 3 口フラスコに、2 - ヘプタノン (15.0 g) 及び PMMA - ttc (10.0 g、Mw = 34,100、PD = 1.18 ; 0.22 mol R A F T 末端として計算した) を充填した。PMMA - ttc ポリマー溶液を約 75 で調製し、ステンレス鋼シャフトと小型の Teflon (登録商標) フルオロポリマーパドル翼を備えたオーバーヘッド装置を用いて撹拌した。スチレン (30.0 g、0.144 mol) から阻害剤を除去した後、これを反応器に直接添加した。反応器を窒素で 20 分パージした。温度を 115 に上げ、約 114 で 22 時間維持した ; スチレン変換率は 78.6% であった。

30

【0079】

IPC 分析により、サンプルが、スチレン Homo ポリマー、所望のジブロックコポリマー、及び微量の PMMA を含有することがわかった。

40

【0080】

ポリスチレン Homo ポリマーの除去 : 実施例 1 についていくつかの点を変更して、所望のジブロックコポリマーの単離を実施した。例えば、残留 PMMA 及び MMA リッチ 残渣は最後に除去した。THF (55 mL) を容器に添加し、混合物を約 75 に加熱することにより、均質ポリマー溶液の生成を加速した。冷却した溶液を 1 L のメタノールに滴下しながら添加することにより、生成物を沈殿させ、これを濾過により単離した。空気乾燥により、30.6 g の固体が得られた。固体を、N₂ アダプターを取り付けた 1 L の 3 口フラスコに移した。シクロヘキサン (500 mL) を添加し、スラリーをマグネチック撹拌

50

棒で撹拌した。容器を45（内部温度=約40）の油浴中に維持した。固体をシクロヘキサンで4回洗浄し、液相を真空操作浸漬管で取り出した。個々の上澄み画分をストリッピング及びポンピングすることにより、分画をモニターした。IPC分析により、プロトコルによるポリスチレンホモポリマーのほぼ完全な除去が判明した。

【0081】

PMMAの除去：上記のシクロヘキサン処理から単離した固体（23.9g）を、N₂アダプターを取り付けた2Lの丸底フラスコにおいて200mLのTHFで処理した。穏やかに撹拌しながら、800mLの2/1MeOH/THFをゆっくりと添加した。溶媒の添加量が約200mLに達したら、混合物の外観が有意に変化した。約500mLで、さらなる粒子の凝集が開始した。それ以上の成長及び沈殿は緩慢であったため、追加のメタノールを20mLずつ添加した（4）。撹拌を0.5時間継続した後、混合物を氷浴中で冷却した。内部温度が約10に達したら、粒子は好適に沈殿する。上相（上澄み1）を浸漬管で取り出した。（固体は、混入する液体と一緒に容器内に残した）。固体をTHF（100mL）、次に、500mLの2/1MeOH/THFで処理した。固体粒子は容易に沈殿し、液相を浸漬管で取り出した（上澄み2）。メタノールを残った固体に添加し、撹拌した後、濾過により生成物を回収し、空気乾燥させた。得られたのは、20.1gであった。上澄みを合わせて、ストリッピング及びポンピングを実施することにより、2.74gの固体が得られた。

10

【0082】

バルクサンプルのNMR（CDCl₃）は以下を示した：S = 181.7 / H、MMA = 100.0 / H；従って、S = 64.5%、MMA = 35.5%。

20

【0083】

IPC分析：分布からのMMAホモポリマー及びMMAリッチ部分の完全な除去が達成された。

【0084】

比較例A

1つの添加漏斗、凝縮器、窒素ガス入口、及び深さ調節可能な熱電対を取り付けた3口フラスコに、2-ヘプタノン（37.5g）及びPMMA-ttc（25.0g、Mw = 34,100、PD = 1.18；0.55molRAFT末端として計算した）を充填した。スチレン（75.0g、0.36mol）から阻害剤を除去した後、これを反応器に直接添加した。ポリマー溶液を約75で調製し、ステンレス鋼シャフトと小型のTeflon（登録商標）フルオロポリマーパドル翼を備えたオーバーヘッド装置を用いて撹拌した。反応器を窒素で20分パージした。温度を115に上げ、114.9~116.5で22時間維持した。

30

【0085】

¹H NMR（CDCl₃）により、スチレン変換率が77.8%であることが判明した。

【0086】

IPC分析（小サンプルをポンピングして、固体を得た）により、サンプルが、実施例2と同様に、スチレンホモポリマー、所望のジブロックコポリマー、及び微量のPMMAホモポリマーを含有することがわかった。

40

【0087】

十分な液相なしで試みられた単離手順 組成制御

反応混合物をTHF（250mL）で処理し、溶液を5Lの3口フラスコに移した。メタノール（3L）をオーバーヘッド撹拌しながらゆっくりと添加した。微粉末が生成され、これは容易に沈殿した。液体を浸漬管で除去した。さらに1リットルのメタノールを添加して固体を洗浄した。固体が沈殿したら、液体を浸漬管で除去した。フリット浸漬管を用いて、可能な限り多くの液体を除去した。それでも固体は残留する液体で湿っていた。シクロヘキサン（600mL）を添加し、40~45の水浴を用いて、混合物を撹拌し

50

ながら、内容物を加熱した。初期液相の除去は、満足行くように遂行されたが、溶解ポリマーはあまり多くないようであった。取り出した液体を最終的に相分離したが、この操作での液相の組成は不明であった。さらにシクロヘキサン(600 mL)を添加し、40~45 での加熱を0.5時間継続した。約1.5~2時間後、有用な相分離の兆候はなかった。混合物全体を回転蒸発器による揮発性物質の除去に付した。ポンピングの後、生成物を取り出し、吸引フィルター漏斗でさらに揮発性物質を除去した。粗生成物、86 gが得られた。IPC分析により、MMA-b-スチレン及びポリスチレンの画分がまったくないことが判明した。

【0088】

実施例3

ポリスチレンホモポリマーの除去：比較例Aで得られた粗生成物を、以下のように、シクロヘキサン洗浄に付した：固体を1Lの1口フラスコに移し、シクロヘキサン(500 mL)で処理した。これを45 度で0.5時間加熱した後、上層(不透明)を除去した。さらに250 mLのシクロヘキサンを添加し、混合物を40 度に加熱した後、沈殿させた。上相を取り出し、さらに250 mL部分のシクロヘキサンで処理を繰り返した。上相を合わせて、ストリッピングすることにより、9 gの残留物が得られたが、これを廃棄した。

【0089】

さらに250 mLのシクロヘキサンを固体に添加した。混合物を37 度で0.5時間加熱した後、温度を約37~38 度に維持しながら、一晚沈殿させた(18時間)。上層をPFA浸漬管で取り出し；蒸発により8 gの残留物が得られた。NMRにより、MMAセグメントの消失はほとんどないことが判明した。さらに600 mLのシクロヘキサンを固体に添加した。混合物を37 度で0.5時間加熱した後、温度を約37~38度に維持しながら、一晚沈殿させた(18時間)。上層をPFA浸漬管で取り出し；蒸発により2.3 gの残留物が得られたが、これを廃棄した。ブロックポリマーはシクロヘキサンでかなり膨潤していた。

【0090】

最後に、さらに500 mLのシクロヘキサンを固体に添加した。混合物を37 度で0.5時間加熱した後、温度を約37~38 度に維持しながら、一晚沈殿させた(18時間)。上層(一部の小粒子を含む)をPFA浸漬管で取り出した。蒸発により1.2 gの固形残留物が得られた。IPCにより、ほぼ完全なポリスチレンホモポリマーの除去が判明し；分布の残るPMMA及びMMAリッチ部分はまだ存在している。

【0091】

残るポリマーを乾燥し、濾過漏斗により、64.2 gの固体が得られた。

【0092】

MMAリッチ成分の除去：オーバーヘッド攪拌器及びN₂入口を備えた5Lの3口フラスコに、500 mLのTHF及び64 gの前述のポリマーを充填した。較正滴下漏斗から、メタノール/THFの2/1(v/v)混合物を添加した。このプロセスは、以下の表3に示すように、散乱光強度を推定するために、数回中断した。

【0093】

10

20

30

40

【表 3】

添加された増量分	全溶媒組成	レーザー散乱強度
450 mL	31.6/68.4	弱
250 mL	38.9/61.1	より強
200 mL	42.8/57.2	より強
250 mL	46.4/53.6	大幅な増強
200 mL	48.6/51.4	不透明
250 mL	50.7/49.3	さらに不透明
200 mL	52.1/47.9	不透明/乳濁状
150 mL (MeOHのみ)	55.0/45.0	低い沈殿速度
200 mL (MeOHのみ)	58.4/41.6	沈殿OK;上相はまだ不透明

10

20

【0094】

メタノールの最後の添加後、混合物を10 に冷却して、0.5時間沈殿させた後、浸漬管で上相を除去した。ポリマーをTHF(300mL)で処理し、1250mLのTHF/MeOH(350mL/900mL)でゆっくりと処理した。上相を除去し、1500mLのMeOHを添加した後、混合物を0.5時間撹拌した。固体を濾過し、N₂で空気乾燥した後、一晚ポンピングした。47.5gの粉末が得られた。前述のTHF/MeOH除去済み液体をストリッピング及びポンピングすることにより、6gの残留固体が得られた。残留固体の分子量分布は、2モード型であり、50,000及び98,000にピーク中心を有していた。IPC分析により、取り出された残留固体中のポリマー組成物は、主ジブロック画分とは実質的に異なることが判明した。

30

【0095】

バルクサンプルのNMR(CDC1₃)は、スチレン=181.2/H、MMA=100.0/H;従って、スチレン=64.4%、MMA=35.6%を示した。

【0096】

実施例4

凝縮器、窒素ガス入口、及び深さ調節可能な熱電対を取り付けた3口フラスコに、2-ヘプタノン(33.0g)、OPMA-ttc(35.0g、Mw=27,900、PD=1.17vsPMMA)及びASM(42.0g)を充填した。小型のTeflon(登録商標)フルオロポリマーパドル翼を備えたステンレス鋼シャフトを用いるオーバーヘッド装置により撹拌を実施した。窒素パージを20分実施した。フラスコを油浴中に配置して、温度を115~125 で23時間維持した; ¹H NMR(CDC1₃)により、ASM変換率が64%であることが判明した。

40

【0097】

反応塊をTHF(75mL)で希釈し、ヘプタン(1500mL)の添加により生成物を沈殿させた。溶媒を浸漬管で除去した。固体をTHF(120mL)で処理した後、ヘプタン(1500mL)の添加により再沈殿させた。濾過及び乾燥により、60.4gの薄黄色の固体が得られた。

50

【0098】

SEC (THF; vs PMMA) : $M_w = 45720$; $M_n = 36710$; $M_z = 52220$; $MP = 53700$; $PD = 1.245$ 。

【0099】

IPCは、OPMAホモポリマー、ASMホモポリマー、及びジブロックの混合物を示した。ジブロックバンドの形状は対称であり；ホモポリマーに関連するピークは小さかった。

【0100】

ミセル凝集による分離：生成物（60 g）を2 Lの4口フラスコ中のトルエン（250 mL）に添加した。粒子の懸濁液を取得し、幾分の光散乱を観察した。懸濁液を80 に加熱した後、室温に冷却した。トルエン（18 g）とシクロヘキサン（27 g）の混合物を10分にわたり添加した。この添加の間に、初期粒子は、より大きな凝集体に変化し、フォームの量は実質的に減少した。攪拌を続けると（15分）、ポリマー粒子は次第に相分離し、フラスコの底に沈殿した。上澄みには光散乱粒子はほとんど残らなかった。上方の液体を傾瀉した。上澄み液のストリッピング及びポンピングにより、3.85 gの残留物が得られ、これは、大部分がASMホモポリマーであった。残ったポリマーリッチ相をトルエン（250 mL）で処理した。トルエン/シクロヘキサン溶媒混合物の添加により、ポリマー粒子を再度凝集させた。上澄み液のストリッピング及びポンピングにより、2.14 gの残留物を取得した。得られた上澄みの懸濁、凝集、及びストリッピングのステップを繰り返すことにより、0.75 gの残留物を取得した。

10

20

【0101】

NMR分析は、11.4 / 88.6のOPMA / ASM比を示した。

【0102】

生成物の大部分をシクロヘキサン（500 mL）と一緒に攪拌することにより、濾過可能な固体が生成された。固体を回収し、空気乾燥することにより、51.6 gの固体（OPMA / ASM = 46.5 / 53.5）が得られた。

【0103】

IPCにより、ASMホモポリマーのほぼ完全な除去と、ジブロック成分の「高ASM含有」部分の減少が判明した。

【0104】

OPMAホモポリマーの除去：エタノール（500 mL）を、前述の乾燥シクロヘキサン処理生成物に添加した。混合物を45 で0.75時間攪拌し、室温に冷却した後、0 で0.5時間維持した。次に、エタノール（94 mL）と水（6 g）の混合物を添加した。粒子を一晩沈殿させると、液相と膨潤したポリマー相が得られた。透明な上相を浸漬管で除去し、残った材料を遠心分離機で処理した。上澄みを合わせ、ストリッピング及びポンピングすることにより、4.6 gの残留物（OPMA / ASM = 85 / 15）を得た。

30

【0105】

遠心分離した固体を用いて、エタノール/水処理を繰り返すことにより、次の特徴を有する35.5 gの固体を得た：

40

$^1\text{HNMR}$ (CDCl₃) : OPMA / ASM = 43.5 / 56.5

UV (THF, 1.00 g / L, 1 cm) : $A_{312} = 0.201$

SEC (THF; vs PMMA) : $M_w = 50733$; $M_n = 46148$; $M_z = 54522$; $MP = 54410$; $PD = 1.099$ 。

SEC (ユニバーサル校正方法による) : $M_w = 92362$; $M_n = 80290$; $MP = 89704$ 、 $PD = 1.15$ 。

IPC：単一の成分がOPMA - b - ASMジブロックと一致。

【0106】

OPMA - b - ASMポリマーは、自己組織化する能力があることが証明された。OPMA - b - ASMポリマー（実施例に示す分子量を有する）は、31 ~ 44 nmの固有の

50

形体ピッチ (L_0) を有するため、15 nm の形体サイズを提供する。フルオロ-メタクリレートブロックを、溶剤現象を伴う光分解によって除去すると、残留アセトキシシレンが残った。HSQ ポストは、OPMA - b - ASM 長方形パターンを x 軸に沿って非常に良好に誘導したが、y 軸に沿った誘導は不十分であることが判明した。また、ポストの正方形配列が、OPMA - b - ASM を「無秩序な直交」様式で有効に誘導することもわかった。

【0107】

実施例 5

6, 2 - ZFM - ttc の合成

添加漏斗、凝縮器、窒素ガス入口、熱電対、及びオーバーヘッド攪拌集合装置を取り付けた三口フラスコに、トリチオカルボン酸塩 RAFT 剤 ($C_{12}H_{25}SC(S)SC(CH_3)(CN)CH_2CH_2CO_2CH_3$ 、0.992 g、2.37 mモル) 及び HFE - 7200 / THF (1 / 1 v / v、67 mL) を充填した。HFE - 7200 / THF (1 / 1 / v / v、29 mL) 中の開始剤、V - 601 (FW = 230.26、55 mg、0.239 mモル) を添加漏斗に充填した。反応フラスコに 6, 2 - ZFM (50 g) を充填した。反応フラスコを窒素で 20 分パージした。反応フラスコ中の温度を 70 まで上げた。開始剤溶液を 4 時間にわたり供給した後、加熱をさらに 18 時間継続した。

10

【0108】

メタノール (1 L) にゆっくり添加することにより、生成物を沈殿させた。生成物を濾過し、メタノールで洗浄した後、空気乾燥することにより、黄色い固体 (6, 2 - ZFM - ttc, 29.6 g) を得た。

20

【0109】

1H NMR (THF) は、4.25 (bd、 OCH_2 、100 / H) 及び 3.23 (bd、 $a = 4.07$ 、又は 2.04 / H、 SCH_2) を特徴とした。

【0110】

SEC (HFIP系で決定、トリプル検出) : Mw = 22010 ; Mn = 19230。

【0111】

ジブロックコポリマーの合成

凝縮器、窒素ガス入口、及び熱電対を取り付けた三口フラスコに、6, 2 - ZFM - ttc (25.0 g) 及び ASM (37.5 g) を充填した後、トリフルオロトルエン (85 g) を添加した。混合物を窒素で 20 分パージした後、106 ~ 112 の内部温度に 63 時間加熱した。

30

【0112】

1H NMR (THF - d8) により、ASM 変換率が 59% であることが判明した。

【0113】

反応塊をトリフルオロトルエン (30 mL) で希釈し、濾過することにより、少量の不溶性物質を除去した。ポリマー溶液を添加漏斗に移し、十分なオーバーヘッド攪拌を実施しながら、メタノール (1 L) にゆっくりと添加した。0.5 時間の攪拌後、濾過により生成物を回収し、45.0 g の薄黄色の固体を得た。

40

【0114】

IPC は以下を示した：滞留時間 = 19.75 分の 1 つの主ピーク ; 14.2 (6, 2 - ZFM ホモポリマー) 及び 21.4 分 (ASM ホモポリマー) でのマイナーピーク。

【0115】

上記のバルク固体 (THF - d8) の 1H NMR 分析 : 6, 2 - ZFM / ASM = 28.6 / 71.4 (モル%)。これは、52 / 48 質量% に相当する。

【0116】

ジブロックコポリマーの精製

サンプル (44 g) を HFE - 7200 (330 mL、2 回繰り返し) で洗浄した。ポリマー / 溶媒の組合せを約 50 で加熱 / 攪拌した。得られた粒子は、このプロセスの間にかかなり小さくなった。細かいフリットを用いて、濾過を達成した。2 回目の洗浄ステッ

50

ブ後に生成物を乾燥させて、38.5 gの物質を得た。

【0117】

IPC分析により、6,2-ZFMホモポリマーのほぼ完全な除去が判明した。

【0118】

前述の乾燥したサンプルをTHF(112.5g、25%固形分)で処理した。攪拌及び穏やかな加熱(約35℃)によって、混合物のほとんどは小さな気泡径のフォームに変換された。攪拌した混合物をエタノール(192.5g)とTHF(80g)の混合物でゆっくりと処理した。この添加の終わりに、ポリマーが凝集粒子として底に現れた。液相はまだ懸濁ポリマー粒子を含んでおり、フォーム層が上部に依然として残っていた。さらにエタノール(5g)を、攪拌した混合物に添加した。遠心分離の後、粒子を回収した；液相は容易に傾瀉された。ポリマーを真空下で乾燥させ、33.4gの物質を得た。

10

【0119】

¹H NMR (THF-d₈) : 積分は、6,2-ZFM = 100 / H、ASM = 218.9 / H、すなわち31.4 / 68.6モル比を示した。

【0120】

SEC (HFIP、トリプル検出) : Mw = 37500 ; Mn = 36070。

【0121】

粉末サンプルの小角X線散乱(SAXS)分析は、ラメラ構造をはっきりと示し、ラメラ繰り返し周期は22.1nmである。

20

【0122】

実施例5A

6,2-ZFM-ttcの合成

凝縮器、並びにシリンジポンプを介して開始剤溶液用の隔膜に合わせたアダプターを備える窒素ガス入口、熱電対、及びオーバーヘッド攪拌集合装置を取り付けた4口フラスコに、トリチオカルボン酸塩RAFT剤：C₁₂H₂₅SC(S)SC(CH₃)(CN)CH₂CH₂CO₂CH₃(4.96g、11.89mmol)及び1/1v/vHFE-7200/THF(225mL)を充填した。20mLのHFE-7200/THF(7.5mL/12.5mL)中のV-601(FW=230.26、600mg)をシリンジポンプに充填した。反応フラスコに6,2-ZFM(125g)を充填し、窒素で20分パージした。内部温度を68℃まで上げた。小部分(2.15mL)の開始剤溶液を5.45分にわたり供給した。開始剤供給を29.5時間継続し、加熱をさらに4時間継続した。

30

【0123】

反応混合物をメタノール(1500mL)にゆっくり添加した。沈殿した生成物をメタノールで洗浄した後、濾過漏斗上で一晚空気乾燥することにより、黄色い固体(121.7g)が得られた。

【0124】

¹H NMR (THF) は、4.25 (bd, pk, OCH₂, 100 / H) 及び 3.25 (bd, a = 7.22, 又は 3.61 / H, SCH₂) を特徴とした。

【0125】

SEC (HFIPで決定、トリプル検出) : Mw = 14,450 ; Mn = 13,360

40

【0126】

ジブロックコポリマーの合成

凝縮器及び窒素ガス入口、熱電対、及びオーバーヘッド攪拌集合装置を取り付けた4口フラスコに、62.5gの6,2-ZFM-ttc(Mw=14,450)と93.75gのASMを充填した。トリフルオロトルエン(181g)を添加した。続いて、窒素パージ操作を20分実施した。反応混合物を91℃で3時間加熱した後、110~112℃で54時間加熱した。NMR分光法を用いて、モノマー変換をモニターし、57.1%と推定された。

50

【0127】

反応塊をトリフルオロトルエン(50 mL)で希釈して、濾過した。十分なオーバーヘッド攪拌を行いながら、ポリマー溶液を1500 mLメタノールで処理した。液相を浸漬管で除去した。さらに1500 mL部分のメタノールを添加し、濾過により黄色い粉末を回収して、乾燥することにより、113.0 gの黄色い固体が得られた。

【0128】

IPCは以下を示した：滞留時間 = 19.45分の1つのピーク；6,2-ZFMホモポリマー及びASMホモポリマーに一致する早期溶出ピークが検出可能であったが、その強度は低かった。

【0129】

粗生成物をHFE-7100(850 mL)での処理により精製した後、50 で0.5時間加熱/攪拌した。混合物を室温に冷却した。濾過及び乾燥により、98.7 gの固体が得られた。質量減少のほとんどは、捕捉されなかった微粒子によるものであった。

【0130】

ASMホモポリマーを除去するためのミセル凝集

前述のように処理した物質の一部(約80 g)をTHF(240 mL)で処理した後、この混合物を、1 µ膜を通して濾過した。得られた透明な液体を攪拌し、707 mLのTHF/エタノール(24.9/75.1、v/v)の混合物で処理した。次に、ポリマーリッチ相をTHF/エタノール(44/56、v/v)で2回洗浄した。減圧下での蒸発により、66.7 gの黄色い固体が得られた。

【0131】

¹H NMR(CDCI₃) : ASM = 234.3 / H、6,2-ZFM = 100.0 / H、及び6,2-ZFM / ASM = 29.9 / 70.1。

【0132】

SEC(HFIPで決定、トリプル検出) : Mw = 29,730 ; Mn = 29,320。

【0133】

粉末サンプルの小角X線散乱(SAXS)分析は、ラメラ構造をはっきりと示し、ここで、ラメラ繰り返しの周期は18.8 nmである。

【0134】

実施例5B

6,2-ZFM-ttcの合成

凝縮器、及びシリンジポンプを介して開始剤溶液用の隔膜に合わせたアダプターを備える窒素ガス入口、熱電対、並びにオーバーヘッド攪拌集合装置を取り付けた4口フラスコに、トリチオカルボン酸塩RAFT剤：C₁₂H₂₅SC(S)SC(CH₃)(CN)CH₂CH₂CO₂CH₃(9.92 g = 23.78 mmol)及びトリフルオロトルエン(200 mL)を充填した。20 mLのトリフルオロトルエン中のV-601(FW = 230.26、600 mg)をシリンジポンプに充填した。反応フラスコに6,2-ZFM(125 g)を充填し、窒素で20分パージした。内部温度を73.5 で一定に維持した。小部分(2.15 mL)の開始剤溶液を5.45分にわたり供給した。開始剤供給を31時間継続した。モノマー変換は95.2%と推定された。

【0135】

反応混合物をメタノール(2 L)にゆっくりと添加した。ポリマー相を分離し、液相を浸漬管で除去した。ポリマーをメタノールで数回洗浄した後、約5 に冷却することにより、粉末を得た。固体を濾過により回収し、漏斗上で一晩乾燥することにより、黄色い固体(119.0 g)が得られた。

【0136】

¹H NMR(CDCI₃)は、4.4~4.1(bd、OCH₂、100/H)及び3.67及び3.66(一重項、合計a = 15.29、又は5.097/H)及び3.23~3.18(bd、a = 9.00、又は4.50/H、SCH₂)を特徴とした。

10

20

30

40

50

【0137】

SEC (HFIPで決定、トリプル検出) : $M_w = 11580$; $M_n = 10,650$ 。

【0138】

ジブロックコポリマーの合成

凝縮器、及び窒素ガス入口、熱電対、並びにオーバーヘッド攪拌集合装置を取り付けた4口フラスコに、62.5gの6,2-ZFM-ttcを添加した。トリフルオロトルエン(143g)を添加した。次に、93.75gのASMを添加した。続いて、窒素パージ連続操作を20分実施した。反応混合物を91で3時間加熱した後、110~112で54時間加熱したが、この時点で、NMR分析は、58%モノマー変換率を示した。

【0139】

反応混合物をトリフルオロトルエン(50mL)で希釈して、濾過した。十分なオーバーヘッド攪拌を行いながら、ポリマー溶液を3Lフラスコ中の2000mLメタノールに添加した。液相を浸漬管で除去した。生成物をメタノールで洗浄し、THF(200mL)に溶解させ、メタノールの添加により相分離させた。生成物をさらなるメタノールで洗浄した後、濾過及び乾燥することにより、92.9gの薄黄色の固体が得られた。

10

【0140】

6,2-ZFMホモポリマーの除去

前述の洗浄済み固体の20.0gサンプルを200mLのHFE-7200で処理した。得られた攪拌スラリーをメタノール(100mL)でゆっくりと処理し、さらに0.5時間攪拌した。得られたポリマー粒子を濾過し、乾燥することにより、19.5gの黄色い固体が得られた。

20

【0141】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) は、6,2-ZFM/ASM = 30.1/69.9を示した。2つのブロックについての重合後は、 $^1\text{H NMR}$ により、20及び47と推定された。

【0142】

SEC (HFIPで決定、トリプル検出) : $M_w = 18150$; $M_n = 17950$ 。

【0143】

粉末サンプルの小角X線散乱(SAXS)分析は、ラメラ構造をはっきりと示し、ここで、ラメラ繰り返しの周期は9.8nmである。

30

【0144】

実施例6

誘導自己組織化

初期p型Si(111)をCD26TMAHベースの現像液(Shipley Chemicals)に室温で10分浸漬し、脱イオン水で2分すすいだ後、窒素流下で乾燥した。メチルイソブチルケトン中の水素シルセスキオキサン(HSQ、2%)を室温、4000rpmで、Si上に60秒スピンキャストし、後焼成は行わなかった。30keV加速電圧及び可変容量(6~200fC/ドット又は100~2000uC/ドット)のRaiith 150システムを用いて、電子ビームリソグラフィへのHSQのパターン式暴露により、誘導構造体を形成した。E-ビーム照射サンプルを室温にて1%NaOH/4%NaCl溶液で4分現像し、脱イオン水で2分すすいだ後、窒素流下で乾燥した。サンプルをCD26TMAHベースの現像液に室温で10分浸漬し、脱イオン水で2分すすいだ後、窒素流下で乾燥した。2-ヘプタノン中のジブロックコポリマーの1%又は2%溶液を室温、1000~8000rpmで、サンプル上に60秒スピンキャストし、120で1分、後焼成した。ポリマーコーティングしたサンプルを、窒素充填したオープンにおいて、160~225で約2時間熱アニールした。15分の波長220-nmUV光での露光、1:1のイソプロピルアルコール:メチルイソブチルケトンにおける室温で1分の現像により、メタクリレート-ブロックを除去し、イソプロピルアルコールで30秒すすいだ後、窒素流下で乾燥した。

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2013/025508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F293/00 C08L53/00 G03F7/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F C08L G03F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/096363 A2 (ARKEMA INC [US]; PAKONSTANTOPOULOS GEORGE J [US]; OLSEN ADAM [US]; D) 26 August 2010 (2010-08-26) page 6, line 1 - line 16 page 6, line 22 - page 7, line 2; claims; examples 1-3	1-7
A	US 2008/093743 A1 (YANG HAINING [US] ET AL) 24 April 2008 (2008-04-24) cited in the application paragraph [0076] - paragraph [0084]; claims	1-7
A	WO 2011/151109 A1 (ASML NETHERLANDS BV [NL]; PEETERS EMIEL [NL]; WUISTER SANDER [NL]; KOO) 8 December 2011 (2011-12-08) cited in the application paragraphs [0022], [0025]; claims	1-7
	----- -/-- -----	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
18 April 2013		25/04/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2013/025508

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/110841 A2 (UNIV SHEFFIELD [GB]; ARMES STEVEN P [GB]; LI YUTING [US]) 15 September 2011 (2011-09-15) claims; examples -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/025508

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010096363 A2	26-08-2010	NONE	
US 2008093743 A1	24-04-2008	CN 101165874 A US 2008093743 A1	23-04-2008 24-04-2008
WO 2011151109 A1	08-12-2011	CN 102933628 A US 2013078574 A1 WO 2011151109 A1	13-02-2013 28-03-2013 08-12-2011
WO 2011110841 A2	15-09-2011	EP 2545090 A2 US 2013046052 A1 WO 2011110841 A2	16-01-2013 21-02-2013 15-09-2011

フロントページの続き

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

(72)発明者 マイケル・トーマス・シーン

アメリカ合衆国テキサス州78414 . コーパスクリスティ . タラファヤドライブ6145

(72)発明者 ホアン・ヴィ・トラン

アメリカ合衆国デラウェア州19810 . ウィルミントン . ウィザーズサークル605

Fターム(参考) 4J002 BC033 BC123 BG042 BG052 BG062 BJ003 BP031 GQ00

4J026 HA11 HA29 HA32 HB06 HB32 HB45 HB47 HB49 HE01