

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6232226号  
(P6232226)

(45) 発行日 平成29年11月15日(2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日(2017.10.27)

(51) Int.Cl.	F I
<b>B 8 2 B 3/00 (2006.01)</b>	B 8 2 B 3/00
<b>H O 1 L 21/027 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/30 5 O 2 D
<b>C O 8 L 53/00 (2006.01)</b>	C O 8 L 53/00
<b>B 8 2 Y 40/00 (2011.01)</b>	B 8 2 Y 40/00
<b>B 8 2 Y 30/00 (2011.01)</b>	B 8 2 Y 30/00

請求項の数 4 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-166687 (P2013-166687)	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成25年8月9日(2013.8.9)		東京応化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2015-33753 (P2015-33753A)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(43) 公開日	平成27年2月19日(2015.2.19)	(74) 代理人	100106909
審査請求日	平成28年5月12日(2016.5.12)		弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100126882
			弁理士 五十嵐 光永
		(72) 発明者	黒澤 剛志
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相分離構造を含む構造体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、中性化膜を塗布し、該中性化膜からなる層を形成する工程と、  
前記中性化膜からなる層の上に、複数種類のポリマーが結合した質量平均分子量150000以上のブロックコポリマーを塗布し、該塗布膜厚が23nm以下であって、該ブロックコポリマーを含む層を形成する工程と、  
前記ブロックコポリマーを含む層を相分離させる工程と、  
を有し、

前記ブロックコポリマーが、スチレンから誘導される構成単位とメタクリル酸メチルから誘導される構成単位とからなるブロックコポリマーであることを特徴とする相分離構造を含む構造体の製造方法。

10

【請求項2】

前記スチレンから誘導される構成単位と、前記メタクリル酸メチルから誘導される構成単位とのモル比が60：40～90：10である請求項1に記載の相分離構造を含む構造体の製造方法。

【請求項3】

前記ブロックコポリマーの周期が50nm以上である請求項1又は2に記載の相分離構造を含む構造体の製造方法。

【請求項4】

基板に対して垂直なシリンダー型相分離構造体を製造する請求項1～3のいずれか1項

20

に記載の相分離構造を含む構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、相分離構造を含む構造体の製造方法、相分離構造体及びブロックコポリマー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、大規模集積回路(LSI)のさらなる微細化に伴い、より繊細な構造体を加工する技術が求められている。このような要望に対して、互いに非相溶性のブロック同士を結合させたブロックコポリマーの自己組織化により形成される相分離構造を利用して、より微細なパターンを形成する試みが始まっている。(例えば、特許文献1参照。)

10

ブロックコポリマーの相分離構造を利用するためには、ミクロ相分離により形成される自己組織化ナノ構造を、特定の領域のみに形成し、かつ、所望の方向へ配列させることが必須となる。これらの位置制御及び配向制御を実現するために、ガイドパターンによって、相分離パターンを制御するグラフォエピタキシーや、基板の化学状態の違いによって相分離パターンを制御するケミカルエピタキシー等のプロセスが提案されている(例えば、非特許文献1参照)。

【0003】

ケミカルエピタキシープロセスでは、ブロックコポリマーを構成するいずれかのブロックと親和性を有する、表面処理剤を含む中性化膜、を基板表面に所定のパターンで配置する。この基板表面に配置された中性化膜のパターン(ガイドパターン)により、相分離構造の各相の配向が制御される。このため、所望の相分離構造を形成させるためには、中性化膜を、ブロックコポリマーの周期に合わせて配置することが重要となる。

20

【0004】

ブロックコポリマーは相分離により規則的な周期構造を形成する。この周期構造は、ポリマー成分の体積比等により、シリンダー(柱状)、ラメラ(板状)、スフィア(球状)と変化し、その周期は分子量に依存することが知られている。

このため、ブロックコポリマーの自己組織化により形成される相分離構造を利用して比較的大きいパターンを形成する場合には、分子量を多くすることにより形成できると考えられる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-36491号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】プロシーディングスオブエスピーアイイー(Proceedings of SPIE), 第7637巻, 第76370G-1(2010年)。

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者らの検討により、ブロックコポリマーの自己組織化により形成される相分離構造を利用して比較的大きいパターンを形成する場合に、分子量を大きくさせると、相分離パターンのばらつきが大きくなる等、所望の相分離構造を形成することができないという問題が判明した。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、ブロックコポリマーの相分離構造を利用して、比較的大きい所望のパターンを形成することができる相分離構造を含む構造体の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

50

## 【 0 0 0 8 】

本発明の第一の態様は、基板上に、中性化膜を塗布し、該中性化膜からなる層を形成する工程と、前記中性化膜からなる層の上に、複数種類のポリマーが結合した質量平均分子量150000以上のブロックコポリマーを塗布し、該塗布膜厚が23nm以下であって、該ブロックコポリマーを含む層を形成する工程と、前記ブロックコポリマーを含む層を相分離させる工程と、を有し、前記ブロックコポリマーが、スチレンから誘導される構成単位とメタクリル酸メチルから誘導される構成単位とからなるブロックコポリマーであることを特徴とする相分離構造を含む構造体の製造方法である。

## 【 0 0 0 9 】

本明細書及び本特許請求の範囲において、「脂肪族」とは、芳香族に対する相対的な概念であって、芳香族性を持たない基、化合物等を意味するものと定義する。

10

「アルキル基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の1価の飽和炭化水素基を包含するものとする。

「アルキレン基」は、特に断りがない限り、直鎖状、分岐鎖状及び環状の2価の飽和炭化水素基を包含するものとする。アルコキシ基中のアルキル基も同様である。

「ハロゲン化アルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された基であり、該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

「フッ素化アルキル基」又は「フッ素化アルキレン基」は、アルキル基又はアルキレン基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基をいう。

20

「構成単位」とは、高分子化合物（樹脂、重合体、共重合体）を構成するモノマー単位（単量体単位）を意味する。

「アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「アクリル酸エステル」は、アクリル酸（ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ ）のカルボキシ基末端の水素原子が有機基で置換された化合物である。

アクリル酸エステルは、 $n$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていてもよい。該 $n$ 位の炭素原子に結合した水素原子を置換する置換基は、水素原子以外の原子又は基であり、たとえば炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられる。なお、アクリル酸エステルの $n$ 位の炭素原子とは、特に断りがない限り、カルボニル基が結合している炭素原子のことである。

30

以下、 $n$ 位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されたアクリル酸エステルを置換アクリル酸エステルということがある。また、アクリル酸エステルと置換アクリル酸エステルとを包括して「（置換）アクリル酸エステル」ということがある。

「ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、ヒドロキシスチレン若しくはヒドロキシスチレン誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「ヒドロキシスチレン誘導体」とは、ヒドロキシスチレンの $n$ 位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。それらの誘導体としては、 $n$ 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を有機基で置換したもの、 $n$ 位の水素原子が置換基に置換されていてもよいヒドロキシスチレンのベンゼン環に、水酸基以外の置換基が結合したもの、等が挙げられる。なお、 $n$ 位（ $n$ 位の炭素原子）とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことをいう。

40

ヒドロキシスチレンの $n$ 位の水素原子を置換する置換基としては、前記置換アクリル酸エステルにおいて、 $n$ 位の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

「ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体から誘導される構成単位」とは、ビニル安息香酸若しくはビニル安息香酸誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

「ビニル安息香酸誘導体」とは、ビニル安息香酸の $n$ 位の水素原子がアルキル基、ハロ

50

ゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたもの、並びにそれらの誘導体を含む概念とする。それらの誘導体としては、位の水素原子が置換基に置換されていてもよいビニル安息香酸のカルボキシ基の水素原子を有機基で置換したもの、位の水素原子が置換基に置換されていてもよいビニル安息香酸のベンゼン環に、水酸基およびカルボキシ基以外の置換基が結合したものの、等が挙げられる。なお、位(位の炭素原子)とは、特に断りがない限り、ベンゼン環が結合している炭素原子のことをいう。

「スチレン」とは、スチレンおよびスチレンの位の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基等の他の置換基に置換されたものも含む概念とする。

「スチレンから誘導される構成単位」、「スチレン誘導体から誘導される構成単位」とは、スチレン又はスチレン誘導体のエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

10

上記位の置換基としてのアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基)等が挙げられる。

また、位の置換基としてのハロゲン化アルキル基は、具体的には、上記「位の置換基としてのアルキル基」の水素原子の一部または全部を、ハロゲン原子で置換した基が挙げられる。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

また、位の置換基としてのヒドロキシアルキル基は、具体的には、上記「位の置換基としてのアルキル基」の水素原子の一部または全部を、水酸基で置換した基が挙げられる。該ヒドロキシアルキル基における水酸基の数は、1~5が好ましく、1が最も好ましい。

20

「露光」は、放射線の照射全般を含む概念とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

本発明によれば、ブロックコポリマーの相分離構造を利用して、比較的大きい所望のパターンを形成することができる相分離構造を含む構造体の製造方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

30

#### 【0011】

【図1】本発明に係るパターン形成方法の一実施形態例を説明する概略工程図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0012】

##### 相分離構造を含む構造体の製造方法

本発明の相分離構造を含む構造体の製造方法は、基板上に、中性化膜を塗布し、該中性化膜からなる層を形成する工程と、前記中性化膜からなる層の上に、複数種類のポリマーが結合した質量平均分子量150000以上のブロックコポリマーを塗布し、該塗布膜厚が23nm以下であって、該ブロックコポリマーを含む層を形成する工程と、前記ブロックコポリマーを含む層を相分離させる工程と、を有することを特徴とする相分離構造を含む。

40

#### 【0013】

[基板上に、中性化膜を塗布し、該中性化膜からなる層を形成する工程]

まず、基板上に、表面処理剤を含む中性化膜を形成する。

#### 【0014】

##### <基板>

基板は、その表面上にブロックコポリマーを含む溶液を塗布し得るものであれば、その種類は特に限定されない。例えば、シリコン、銅、クロム、鉄、アルミニウム等の金属、ガラス、酸化チタン、シリカ、マイカなどの無機物からなる基板、アクリル板、ポリスチレン、セルロース、セルロースアセテート、フェノール樹脂などの有機化合物からなる基

50

板などが挙げられる。

また、本発明において用いられる基板の大きさや形状は、特に限定されるものではない。基板は必ずしも平滑な表面を有する必要はなく、様々な材質や形状の基板を適宜選択することができる。例えば、曲面を有する基板、表面が凹凸形状の平板、薄片状などの様々な形状のものまで多様に用いることができる。

【0015】

また、基板の表面には、無機系および/または有機系の膜が設けられていてもよい。無機系の膜としては、無機反射防止膜(無機BARC)が挙げられる。有機系の膜としては、有機反射防止膜(有機BARC)が挙げられる。

【0016】

基板に中性化膜を形成する前に、基板の表面を洗浄してもよい。基板の表面を洗浄することにより、後の中性化膜形成工程が良好に行える場合がある。

洗浄処理としては、従来公知の方法を利用でき、例えば酸素プラズマ処理、水素プラズマ処理、オゾン酸化処理、酸アルカリ処理、化学修飾処理等が挙げられる。例えば、基板を硫酸/過酸化水素水溶液等の酸溶液に浸漬させた後、水洗し、乾燥させる。その後、当該基板の表面に、ブロックコポリマーを含む層を形成することができる。

【0017】

<中性化膜形成工程>

本発明においては、まず、基板を中性化処理する。なお、中性化処理とは、基板表面を、ブロックコポリマーを構成するいずれのポリマーとも親和性を有するように改変する処理をいう。中性化処理を行うことにより、相分離によって特定のポリマーからなる相のみが基板表面に接することを抑制することができる。このため、相分離によって基板表面に対して垂直方向に配向されたラメラ構造を形成させるためには、ブロックコポリマーを含む層を形成する前に、基板表面に、用いるブロックコポリマーの種類に応じた中性化膜を形成しておく。

【0018】

具体的には、基板表面に、ブロックコポリマーを構成するいずれのポリマーとも親和性を有する表面処理剤を含む薄膜(中性化膜)を形成する。

このような中性化膜としては、樹脂組成物からなる膜を用いることができる。表面処理剤として用いられる樹脂組成物は、ブロックコポリマーを構成するポリマーの種類に応じて、薄膜形成に用いられる従来公知の樹脂組成物の中から適宜選択することができる。表面処理剤として用いられる樹脂組成物は、熱重合性樹脂組成物であってもよく、ポジ型レジスト組成物やネガ型レジスト組成物等の感光性樹脂組成物であってもよい。

その他、化合物を表面処理剤とし、当該化合物を塗布して形成された非重合性膜を中性化膜としてもよい。例えば、フェネチルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン等を表面処理剤として形成されたシロキサン系有機単分子膜も、中性化膜として好適に用いることができる。

これらの表面処理剤からなる中性化膜は、常法により形成することができる。

【0019】

このような表面処理剤としては、例えば、ブロックコポリマーを構成する各ポリマーの構成単位をいずれも含む樹脂組成物や、ブロックコポリマーを構成する各ポリマーと親和性の高い構成単位をいずれも含む樹脂等が挙げられる。

例えば、後述する、PS-PMMAブロックコポリマーを用いる場合には、表面処理剤として、PSとPMMAの両方を構成単位として含む樹脂組成物や、芳香環等のPSと親和性が高い部位と、極性の高い官能基等のPMMAと親和性の高い部位の両方を含む化合物又は組成物を用いることが好ましい。

PSとPMMAの両方を構成単位として含む樹脂組成物としては、例えば、PSとPMMAのランダムコポリマー、PSとPMMAの交互ポリマー(各モノマーが交互に共重合しているもの)等が挙げられる。

【0020】

また、PSと親和性が高い部位とPMMAと親和性の高い部位の両方を含む組成物としては、例えば、モノマーとして、少なくとも、芳香環を有するモノマーと極性の高い置換基を有するモノマーとを重合させて得られる樹脂組成物が挙げられる。芳香環を有するモノマーとしては、フェニル基、ビフェニル(biphenyl)基、フルオレニル(fluorenyl)基、ナフチル基、アントリル(anthryl)基、フェナントリル基等の、芳香族炭化水素の環から水素原子を1つ除いた基、及びこれらの基の環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたヘテロアール基等を有するモノマーが挙げられる。また、極性の高い置換基を有するモノマーとしては、トリメトキシシリル基、トリクロロシリル基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基、アルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたヒドロキシアルキル基等を有するモノマーが挙げられる。

10

その他、PSと親和性が高い部位とPMMAと親和性の高い部位の両方を含む化合物としては、フェネチルトリクロロシラン等のアール基と極性の高い置換基の両方を含む化合物や、アルキルシラン化合物等のアルキル基と極性の高い置換基の両方を含む化合物等が挙げられる。

また、本発明においては、後述するように、中性化膜の上に感光性樹脂からなるパターンを形成する。そこでパターンの密着性の観点から中性化膜は感光性樹脂組成物と近い極性であることがより好ましい。

#### 【0021】

[前記中性化膜からなる層の上に、複数種類のポリマーが結合した質量平均分子量150000以上のブロックコポリマーを塗布し、該塗布膜厚が23nm以下であって、該ブロックコポリマーを含む層を形成する工程]

20

本発明においては、前記工程(基板上に、中性化膜を塗布し、該中性化膜からなる層を形成する工程)を行った後に、中性化膜からなる層上に、複数種類のポリマーが結合した質量平均分子量150000以上のブロックコポリマーを含む、塗布膜厚が23nm以下の層を形成する。

#### 【0022】

具体的には、適当な有機溶剤に溶解させた質量平均分子量150000以上のブロックコポリマーを、スピナー等を用いて、中性化膜上に塗布する。

ブロックコポリマーを溶解させる有機溶剤については、後述する。

30

#### 【0023】

本発明において、基板表面に形成されるブロックコポリマーを含む層の厚み(以下、「塗布膜厚」ということがある。)は、23nm以下である。

本発明において、ブロックコポリマーを含む層の塗布膜厚は、22nm以下であることが好ましく、20nm以下であることがより好ましい。

上記上限値以下とすることにより、質量平均分子量150000以上のブロックコポリマーを用いた場合に、中性化膜の影響を受けることができ、相分離構造の各相の配向が制御され、相分離が可能となると推察される。

本発明においてブロックコポリマーを含む層の塗布膜厚の下限値は、特に限定されないが、相分離が起こるために十分な厚みであればよく、ナノ構造体の強度、ナノ構造体が形成された基板の均一性等を考慮すると、3nm以上であることが好ましく、5nm以上であることがさらに好ましい。

40

#### 【0024】

<ブロックコポリマー>

・ブロックコポリマー

本発明においてブロックコポリマーとは、同種の構成単位のみが結合した部分構成成分(ブロック)が、複数結合した高分子であって、質量平均分子量150000以上のものをいう。ブロックコポリマーを構成するブロックの種類は、2種類であってもよく、3種類以上であってもよい。本発明においては、ブロックコポリマーを構成する複数種類のブロックは、相分離が起こる組み合わせであれば特に限定されるものではないが、互いに非

50

相溶であるブロック同士の組み合わせであることが好ましい。また、ブロックコポリマーを構成する複数種類のブロック中の少なくとも1種類のブロックからなる相が、他の種類のブロックからなる相よりも、容易に選択的に除去可能な組み合わせであることが好ましい。容易に選択的に除去可能な組み合わせとしては、エッチング選択比が1よりも大きい、1種又は2種以上のブロックとが結合したブロックコポリマーが挙げられる。

#### 【0025】

本発明において「ブロックコポリマーの周期」とは、相分離構造が形成された際に観察される相構造の周期を意味し、互いに非相溶である各相の長さの和である。ブロックコポリマーの周期は、該ブロックコポリマーの分子1つ分の長さに相当する。

ブロックコポリマーの周期は、重合度 $N$ 、及び、フローリー-ハギンズ(Flory-Huggins)の相互作用パラメータ、などの固有重合特性によって決まる。すなわち、「 $N$ 」が大きくなるほど、ブロックコポリマーにおける異なるブロック間の相互反発は大きくなる。このため、 $N > 10$  (以下「強度分離限界点」という)のときには、ブロックコポリマーにおける異種類のブロック間の反発が大きく、相分離が起こる傾向が強くなる。そして、強度分離限界点においては、ブロックコポリマーの周期は、およそ $N^{2/3} - 1/6$ となる。つまり、ブロックコポリマーの周期は、分子量 $M_n$ と、異なるブロック間の分子量比と、に相関する重合度 $N$ に比例する。従って、用いるブロックコポリマーの組成及び総分子量を調整することにより、ブロックコポリマーの周期を容易に調節することができる。

#### 【0026】

ブロックコポリマーとしては、例えば、芳香族基を有する構成単位のブロックと、(置換)アクリル酸エステルから誘導される構成単位のブロックと、を結合させたブロックコポリマー；芳香族基を有する構成単位のブロックと、(置換)アクリル酸から誘導される構成単位のブロックと、を結合させたブロックコポリマー；芳香族基を有する構成単位のブロックと、シロキサン又はその誘導体から誘導される構成単位のブロックと、を結合させたブロックコポリマー；アルキレンオキシドから誘導される構成単位のブロックと、(置換)アクリル酸エステルから誘導される構成単位のブロックと、を結合させたブロックコポリマー；アルキレンオキシドから誘導される構成単位のブロックと、(置換)アクリル酸から誘導される構成単位のブロックと、を結合させたブロックコポリマー；かご型シルセスキオキサン構造含有構成単位のブロックと、(置換)アクリル酸エステルから誘導される構成単位のブロックと、を結合させたブロックコポリマー；かご型シルセスキオキサン構造含有構成単位のブロックと、(置換)アクリル酸から誘導される構成単位のブロックと、を結合させたブロックコポリマー；かご型シルセスキオキサン構造含有構成単位のブロックと、シロキサン又はその誘導体から誘導される構成単位のブロックと、を結合させたブロックコポリマー等が挙げられる。

#### 【0027】

本発明において、ブロックコポリマーとしては、上記のなかでも芳香族基を有する構成単位と、(置換)アクリル酸又は(置換)アクリル酸エステルから誘導される構成単位と、を含むことが好ましい。

#### 【0028】

芳香族基を有する構成単位としては、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基を有する構成単位が挙げられ、本発明においてはスチレン又はその誘導体から誘導される構成単位であることが好ましい。

スチレン又はその誘導体としては、たとえば、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-t-ブチルスチレン、4-n-オクチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-t-ブトキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-ニトロスチレン、3-ニトロスチレン、4-クロロスチレン、4-フルオロスチレン、4-アセトキシビニルスチレン、4-ビニルベンジルクロリド、1-ビニルナフタレン、4-ビニルピフェニル、1-ビニル-2-ピロリドン、9-ビニルアントラセン、ビニルピリジン等が挙げられる。

## 【0029】

(置換)アクリル酸は、アクリル酸、又は、アクリル酸における位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されているもの、の一方又は両方を意味する。該置換基としては、炭素数1～5のアルキル基等が挙げられる。

(置換)アクリル酸としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。

## 【0030】

(置換)アクリル酸エステルは、アクリル酸エステル、又は、アクリル酸エステルにおける位の炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されているもの、の一方又は両方を意味する。該置換基としては、炭素数1～5のアルキル基等が挙げられる。

(置換)アクリル酸エステルとしては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸アントラセン、アクリル酸グリシジル、アクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメタン、アクリル酸プロピルトリメトキシシラン等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸アントラセン、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメタン、メタクリル酸プロピルトリメトキシシラン等のメタクリル酸エステルなどが挙げられる。

これらのなかでも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸t-ブチルが好ましい。

## 【0031】

シロキサン又はその誘導体としては、たとえば、ジメチルシロキサン、ジエチルシロキサン、ジフェニルシロキサン、メチルフェニルシロキサン等が挙げられる。

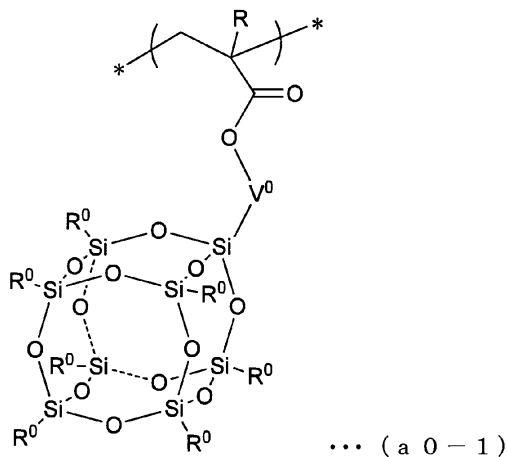
アルキレンオキシドとしては、たとえば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソプロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられる。

## 【0032】

かご型シルセスキオキサン(POSS)構造含有構成単位としては、下記一般式(a0-1)で表される構成単位が挙げられる。

## 【0033】

## 【化1】



[式中、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のハロゲン化アルキル基を表す。V<sup>0</sup>は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。R<sup>0</sup>は置換基を



有していてもよい1価の炭化水素基を表し、複数の $R^0$ はそれぞれ同じであってもよく異なってもよい。]

【0034】

前記式(a0-1)中、Rの炭素数1~5のアルキル基は、炭素数1~5の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。炭素数1~5のハロゲン化アルキル基は、前記炭素数1~5のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基である。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特にフッ素原子が好ましい。

10

Rとしては、水素原子、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~5のフッ素化アルキル基が好ましく、工業上の入手の容易さから、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

【0035】

前記式(a0-1)中、 $R^0$ における1価の炭化水素基は、炭素数1~20が好ましく、より好ましくは1~10であり、さらに好ましくは1~8である。ただし、該炭素数には、後述の置換基における炭素数を含まないものとする。

$R^0$ における1価の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよく、なかでも脂肪族炭化水素基であることが好ましく、1価の脂肪族飽和炭化水素基(アルキル基)であることがより好ましい。

前記アルキル基として、より具体的には、鎖状の脂肪族炭化水素基(直鎖状または分岐鎖状のアルキル基)、構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

20

直鎖状のアルキル基は、炭素数が1~8が好ましく、1~5がより好ましく、1~3がさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、n-プロピル基が好ましく、メチル基、エチル基又はイソブチル基がより好ましく、エチル基又はイソブチル基がさらに好ましく、エチル基が特に好ましい。

分岐鎖状のアルキル基は、炭素数が3~5が好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられ、イソプロピル基又はtert-ブチル基であることが最も好ましい。

構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、環状の脂肪族炭化水素基(脂肪族炭化水素環から水素原子を1個除いた基)、該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合するか、又は該環状の脂肪族炭化水素基が前述した鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。

30

環状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が3~8であることが好ましく、4~6であることがより好ましく、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式基としては、炭素数3~6のモノシクロアルカンから1つ以上の水素原子を除いた基が好ましく、該モノシクロアルカンとしては、シクロペンタン、シクロヘキサン等が例示できる。多環式基としては、炭素数7~12のポリシクロアルカンから1つ以上の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとして具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

40

【0036】

鎖状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1~5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、炭素数1~5のアルキル基、フッ素原子、炭素数1~5のフッ素化アルキル基、酸素原子(=O)等が挙げられる。

【0037】

$R^0$ における1価の炭化水素基が芳香族炭化水素基となる場合、該芳香族炭化水素基としては、芳香環を少なくとも1つ有する1価の炭化水素基である。

50

この芳香環は、 $4n + 2$  個の電子をもつ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でも多環式でもよい。芳香環の炭素数は5～30であることが好ましく、5～20がより好ましく、6～15がさらに好ましく、6～12が特に好ましい。ただし、該炭素数には、後述の置換基における炭素数を含まないものとする。

芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を1つ除いた基（アリアル基またはヘテロアリアル基）；2以上の芳香環を含む芳香族化合物（たとえばビフェニル、フルオレン等）から水素原子を1つ除いた基；前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（たとえば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリアルアルキル基）等が挙げられる。

前記アリアル基又はヘテロアリアル基に結合するアルキレン基の炭素数は、1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数1～5のフッ素化アルキル基、酸素原子（=O）等が挙げられる。

#### 【0038】

前記式（a0-1）中、 $V^0$  における2価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。脂肪族炭化水素基は、芳香族性を持たない炭化水素基を意味する。

$V^0$  における2価の炭化水素基としての脂肪族炭化水素基は、飽和であってもよく、不飽和であってもよく、通常は飽和であることが好ましい。

該脂肪族炭化水素基として、より具体的には、直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基、又は構造中に環を含む脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

#### 【0039】

前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数が1～10であることが好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1～3が最も好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基[ $-CH_2-$ ]、エチレン基[ $-(CH_2)_2-$ ]、トリメチレン基[ $-(CH_2)_3-$ ]、テトラメチレン基[ $-(CH_2)_4-$ ]、ペンタメチレン基[ $-(CH_2)_5-$ ]等が挙げられる。

分岐鎖状の脂肪族炭化水素基としては、分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、具体的には、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 等のアルキルメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 等のアルキルエチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 等のアルキルトリメチレン基； $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等のアルキルテトラメチレン基などのアルキルアルキレン基等が挙げられる。アルキルアルキレン基におけるアルキル基としては、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基が好ましい。

#### 【0040】

前記構造中に環を含む脂肪族炭化水素基としては、脂環式炭化水素基（脂肪族炭化水素環から水素原子を2個除いた基）、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の末端に結合した基、脂環式炭化水素基が直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の途中に介在する基などが挙げられる。前記直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素

10

20

30

40

50

基としては前記と同様のものが挙げられる。

前記脂環式炭化水素基は、炭素数が3～20であることが好ましく、3～12であることがより好ましい。

前記脂環式炭化水素基は、多環式基であってもよく、単環式基であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基としては、モノシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましい。該モノシクロアルカンとしては、炭素数3～6のものが好ましく、具体的にはシクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

多環式の脂環式炭化水素基としては、ポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基が好ましく、該ポリシクロアルカンとしては、炭素数7～12のものが好ましく、具体的にはアダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン等が挙げられる。

10

【0041】

芳香族炭化水素基は、芳香環を有する炭化水素基である。

この芳香環は、 $4n + 2$ 個の電子をもつ環状共役系であれば特に限定されず、単環式でも多環式でもよい。芳香環の炭素数は5～30であることが好ましく、5～20がより好ましく、6～15がさらに好ましく、6～12が特に好ましい。ただし、該炭素数には、後述の置換基における炭素数を含まないものとする。

芳香環として具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環；前記芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された芳香族複素環等が挙げられる。芳香族複素環におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。芳香族複素環として具体的には、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。

20

芳香族炭化水素基として具体的には、前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を2つ除いた基（アリーレン基またはヘテロアリーレン基）；2以上の芳香環を含む芳香族化合物（たとえばビフェニル、フルオレン等）から水素原子を2つ除いた基；前記芳香族炭化水素環または芳香族複素環から水素原子を1つ除いた基（アリール基またはヘテロアリール基）の水素原子の1つがアルキレン基で置換された基（たとえば、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等のアリールアルキル基におけるアリール基から水素原子をさらに1つ除いた基）等が挙げられる。

30

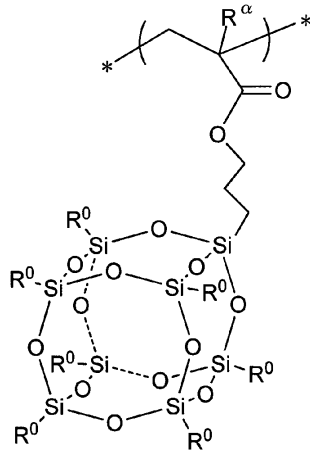
前記アリール基又はヘテロアリール基に結合するアルキレン基の炭素数は、1～4であることが好ましく、1～2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

【0042】

以下に、前記式(a0-1)で表される構成単位的具体例を示す。以下の各式中、Rは、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示す。

【0043】

## 【化 2】



$R^0$  = エチル基又はイソブチル基

10

## 【 0 0 4 4 】

本発明においては、芳香族基を有する構成単位と、前記（置換）アクリル酸又は（置換）アクリル酸エステルから誘導される構成単位とのモル比が60：40～90：10であることが好ましく、65：35～80：20であることがより好ましい。

20

芳香族基を有する構成単位、（置換）アクリル酸、又は（置換）アクリル酸エステルから誘導される構成単位の割合が前記の好ましい範囲内であると、支持体表面に対して垂直方向に配向したシリンダー状の相分離構造が得られやすい。

## 【 0 0 4 5 】

かかるブロックコポリマーとして、具体的には、スチレンのブロックとアクリル酸のブロックとを有するブロックコポリマー、スチレンのブロックとアクリル酸メチルのブロックとを有するブロックコポリマー、スチレンのブロックとアクリル酸エチルのブロックとを有するブロックコポリマー、スチレンのブロックとアクリル酸t-ブチルのブロックとを有するブロックコポリマー、スチレンのブロックとメタクリル酸のブロックとを有するブロックコポリマー、スチレンのブロックとメタクリル酸メチルのブロックとを有するブロックコポリマー、スチレンのブロックとメタクリル酸エチルのブロックとを有するブロックコポリマー、スチレンのブロックとメタクリル酸t-ブチルのブロックとを有するブロックコポリマー、かご型シルセスキオキサン（POSS）構造含有構成単位のブロックとアクリル酸のブロックとを有するブロックコポリマー、かご型シルセスキオキサン（POSS）構造含有構成単位のブロックとアクリル酸メチルのブロックとを有するブロックコポリマー、等が挙げられる。

30

本態様においては、特に、スチレンのブロックとメタクリル酸メチルのブロックとを有するブロックコポリマーを用いることが好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

ブロックコポリマーの質量平均分子量（ $M_w$ ）（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準）は、150000以上である。本発明においては、160000以上であることが好ましく、180000以上であることがより好ましい。

40

またブロックコポリマーの分散度（ $M_w/M_n$ ）は1.0～3.0が好ましく、1.0～1.5がより好ましく、1.0～1.3がさらに好ましい。なお、 $M_n$ は数平均分子量を示す。

## 【 0 0 4 7 】

ブロックコポリマーの周期は質量平均分子量に依存し、質量平均分子量が大きくなれば、周期も大きくなる。本発明においては、質量平均分子量を上記下限値以上とすることにより、ブロックコポリマーの周期が50nm以上の比較的大きな相分離構造を含む構造体を得ることができる。

50

## 【 0 0 4 8 】

ブロックコポリマーを含有する組成物には、上記ブロックコポリマー以外に、さらに、所望により、混和性のある添加剤、例えば中性化膜からなる層の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料、増感剤、塩基増殖剤、塩基性化合物等を適宜、添加含有させることができる。

## 【 0 0 4 9 】

## ・有機溶剤

ブロックコポリマーを含有する組成物は、上記ブロックコポリマーを有機溶剤に溶解して作製することができる。有機溶剤としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、樹脂を主成分とする膜組成物の溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、  
 - ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類または前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体〔これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)が好ましい〕；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤などを挙げることができる。

これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、シクロヘキサノン、ELが好ましい。

また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比(質量比)は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2の範囲内とすることが好ましい。たとえば極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2である。また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2、さらに好ましくは3:7~7:3である。また、極性溶剤としてPGMEおよびシクロヘキサノンを配合する場合は、PGMEA:(PGME+シクロヘキサノン)の質量比は、好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2、さらに好ましくは3:7~7:3である。

## 【 0 0 5 0 】

また、ブロックコポリマーを含有する組成物中の有機溶剤として、その他には、PGMEA、EL、または前記PGMEAと極性溶剤との混合溶媒と、-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30~95:5とされる。

ブロックコポリマーを含有する組成物中の有機溶剤の使用量は特に限定されるものではなく、塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはブ

10

20

30

40

50

ロックコポリマーの固形分濃度が0.2～70質量%、好ましくは0.2～50質量%の範囲内となる様に用いられる。

【0051】

なお、以下において、ブロックコポリマーを構成するブロックのうち、後の任意工程で選択的に除去されないブロックをP<sub>A</sub>ブロック、選択的に除去されるブロックをP<sub>B</sub>ブロックという。例えば、PS-PMMAブロックコポリマーを含む層を相分離した後、当該層に対して酸素プラズマ処理や水素プラズマ処理等を行うことにより、PMMAからなる相が選択的に除去される。この場合、PSがP<sub>A</sub>ブロックであり、PMMAがP<sub>B</sub>ブロックである。

【0052】

本発明において、選択的に除去される相（すなわち、P<sub>B</sub>ブロックからなる相）の形状や大きさは、ブロックコポリマーを構成する各ブロックの成分比や、ブロックコポリマーの分子量により規定される。例えば、ブロックコポリマー中に占めるP<sub>B</sub>ブロックの体積当たりの成分比を比較的小さくすることにより、P<sub>A</sub>ブロックからなる相中にP<sub>B</sub>ブロックからなる相がシリンダー状に存在するシリンダー構造を形成させることができる。一方で、ブロックコポリマー中に占めるP<sub>B</sub>ブロックとP<sub>A</sub>ブロックの体積当たりの成分比を同程度にすることにより、P<sub>A</sub>ブロックからなる相とP<sub>B</sub>ブロックからなる相とが交互に積層されたラメラ構造を形成させることができる。また、ブロックコポリマーの分子量を大きくすることにより、各相の大きさを大きくすることができる。

【0053】

[ブロックコポリマーを含む層を相分離させる工程]

本発明において、前記工程（前記中性化膜からなる層の上に、複数種類のポリマーが結合した質量平均分子量150000以上のブロックコポリマーを塗布し、該塗布膜厚が23nm以下であって、該ブロックコポリマーを含む層を形成する工程）の後、中性化膜上の、当該ブロックコポリマーを含む層を相分離させる。

【0054】

ブロックコポリマーを含む層（図1における層3）の相分離は、ブロックコポリマーを含む層が形成された後に熱処理し、相分離構造を形成させる。熱処理の温度は、用いるブロックコポリマーを含む層のガラス転移温度以上であり、かつ熱分解温度未満で行うことが好ましい。例えば、ブロックコポリマーが、PS-PMMA（Mw：18k-18k）

の場合には、160～270 で30～3600秒間熱処理を行うことが好ましい。

また、熱処理は、窒素等の反応性の低いガス中で行われることが好ましい。

【0055】

本発明においては、上記の熱処理により、ブロックコポリマーを含む層を、P<sub>A</sub>ブロックからなる相とP<sub>B</sub>ブロックからなる相とに相分離させた相分離構造を含む構造体を得ることができる。

本発明においては、中性化膜上に相分離構造を形成することができる。

【0056】

本発明においては、上記の工程を経ることにより、感光性樹脂パターンの向きに沿った相分離構造を含む構造体を得ることができる。即ち、本発明により、相分離構造の配向性が制御可能となると考えられる。

なお、本発明は、感光性樹脂組成物等を物理的なガイドに用いて相分離パターンの配向性を制御する手法（グラフォエピタキシー）を用いてもよい。

【0057】

<任意工程>

本発明において、前記工程（当該ブロックコポリマーを含む層を相分離させる工程）の後、前記ブロックコポリマーを含む層のうち、前記ブロックコポリマーを構成する複数種類のブロックのうちの少なくとも一種のブロックからなる相を選択的に除去することにより、パターンを形成してもよい。

具体的には、相分離構造を形成させた後の基板上のブロックコポリマーを含む層のうち

10

20

30

40

50

、 $P_B$  ブロックからなる相中のブロックの少なくとも一部（図 1 における相 3 a）を選択的に除去（低分子量化）することにより、パターンを形成する方法が挙げられる。予め  $P_B$  ブロックの一部を選択的に除去することにより、現像液に対する溶解性を高められる結果、 $P_B$  ブロックからなる相が  $P_A$  ブロックからなる相よりも選択的に除去しやすくなる。

#### 【0058】

このような選択的除去処理は、 $P_A$  ブロックに対しては影響せず、 $P_B$  ブロックを分解除去し得る処理であれば、特に限定されるものではなく、樹脂膜の除去に用いられる手法の中から、 $P_A$  ブロックと  $P_B$  ブロックの種類に応じて、適宜選択して行うことができる。また、基板表面に予め中性化膜が形成されている場合には、当該中性化膜も  $P_B$  ブロックからなる相と同様に除去される。このような除去処理としては、例えば、酸素プラズマ処理、オゾン処理、UV 照射処理、熱分解処理、及び化学分解処理等が挙げられる。

10

#### 【0059】

上記の様にしてブロックコポリマーからなる層の相分離によりパターンを形成させた基板は、そのまま使用することもできるが、さらに熱処理を行うことにより、基板上の高分子ナノ構造体の形状を変更することもできる。熱処理の温度は、用いるブロックコポリマーのガラス転移温度以上であり、かつ熱分解温度未満で行うことが好ましい。また、熱処理は、窒素等の反応性の低いガス中で行われることが好ましい。

#### 【0060】

##### 相分離構造体

本発明は、前述の相分離構造を含む構造体の製造方法により製造した、相分離構造を含む構造体を提供する。

本発明の相分離構造を有する構造体は、基板、中性化膜、相分離したブロックコポリマーからなる。

本発明の相分離構造を有する構造体において、基板、中性化膜、ブロックコポリマーに関する説明は、前記同様である。

20

#### 【0061】

本発明の相分離構造体において、ブロックコポリマーの周期は 50 nm 以上であることが好ましく、55 nm 以上であることがより好ましい。

#### 【0062】

本発明の相分離構造体は、シリンダー（柱状）、ラメラ（板状）、スフィア（球状）等の規則的な周期構造を有していてもよい。

本発明においては、なかでも図 1 に示すように、基板に対して垂直なシリンダー型相分離構造であることが好ましい。

30

#### 【0063】

従来、質量平均分子量が大きいブロックコポリマーを用いてシリンダー型の相分離構造を形成する場合、基板に対して平行に配向してしまい、基板に対して垂直に相分離構造を配向させることは困難であった。

これに対し本発明の相分離構造を含む構造体の製造方法によれば、質量平均分子量が 150000 以上のブロックコポリマーを用いた場合であっても、基板に対して垂直なシリンダー型相分離構造を形成することが可能である。

40

その理由としては、質量平均分子量が 150000 以上のブロックコポリマーを用いた場合に、中性化膜の影響を受けることができ、相分離構造の各相の配向が制御され、かつ中性化膜の影響により配向制御されたシリンダー構造が基板に対して垂直配向可能なブロックコポリマーを含む層の塗布膜厚が 23 nm 以下であるためと推察される。

#### 【0064】

##### ブロックコポリマー組成物

本発明は、前述の、相分離構造を含む構造体の製造方法に用いられることを特徴とする複数種類のポリマーが結合した質量平均分子量 150000 以上のブロックコポリマー組成物である。

50

本発明のブロックコポリマー組成物についての説明は前記同様である。

【実施例】

【0065】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0066】

実施例1～12、比較例1～12、参考例1～56

8インチのシリコンウェーハ上に、有機系反射防止膜組成物「ARC29A」（商品名、プリューサイエンス社製）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で205、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。

次に、当該有機反射防止膜上に、中性化膜として、PGMEAを用いて0.5～1.0質量%の濃度に調整した樹脂組成物（スチレン/メタクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメタン/メタクリル酸プロピルトリメトキシシラン=88/17/5からなるMw43400、Mw/Mn1.77の共重合体）を、スピナーを用いて塗布し、250、1分間焼成して乾燥させることにより、膜厚10nmの中性化膜からなる層を基板上に形成した。

【0067】

次いで、中性化膜からなる層上に表2～6に示すPS-PMMAのブロックコポリマー（BCP1～BCP11）のPGMEA溶液（2質量%）をそれぞれスピコート（回転数1500rpm、60秒）した。ブロックコポリマーからなる層の塗布膜厚は、下記表2～6に示すとおりである。PS-PMMAブロックコポリマーが塗布された基板を、窒素気流下、240℃で60秒間加熱させてアニールすることにより、相分離構造を形成させた。得られた基板の表面を走査型電子顕微鏡SU8000（日立ハイテクノロジーズ社製）で観察した。BCP1～BCP12の周期等を表1に示す。

【0068】

【表1】

	周期 (nm)	Mw	Mw/Mn	PS-PMMA (組成比)
BCP1	25	30000	1.12	71.8/28.2
BCP2	35	65000	1.07	71.2/28.2
BCP3	40	72000	1.04	51.7/48.3
BCP4	42	80000	1.06	66.7/33.3
BCP5	45	100000	1.09	80.2/19.8
BCP6	48	109000	1.14	76.5/23.5
BCP7	50	110000	1.1	81.6/18.4
BCP8	56	168000	1.26	71.7/28.3
BCP9	65	190000	1.08	65.1/34.9
BCP10	70	200000	1.11	66/34
BCP11	51	115000	1.10	78.1/21.9
BCP12	53	119000	1.10	72.0/28.0

【0069】

以下の表中、

○は基板に垂直なシリンダー（柱状）相分離構造が概ね基板全面に形成されたもの（目視評価にて概ね基板全面の80%超）、

△は基板に垂直なシリンダー（柱状）相分離構造が部分的に形成されたもの（目視評価にて概ね基板全面の50%超80%以下）、

×は基板に垂直なシリンダー（柱状）相分離構造が形成されなかったもの（目視評価にて概ね基板全面の50%以下）、



をそれぞれ示す。

【 0 0 7 0 】

【表 2】

	BCP	膜厚 (nm)	評価結果
実施例 1	BCP8	16	○
実施例 2	BCP8	18	○
実施例 3	BCP8	20	○
実施例 4	BCP8	22	△
実施例 5	BCP9	16	○
実施例 6	BCP9	18	○
実施例 7	BCP9	20	○
実施例 8	BCP9	22	△
実施例 9	BCP10	16	○
実施例 10	BCP10	18	○
実施例 11	BCP10	20	○

10

【 0 0 7 1 】

【表 3】

	BCP	膜厚 (nm)	評価結果
比較例 1	BCP8	24	×
比較例 2	BCP8	26	×
比較例 3	BCP8	28	×
比較例 4	BCP8	30	×
比較例 5	BCP9	24	×
比較例 6	BCP9	26	×
比較例 7	BCP9	28	×
比較例 8	BCP9	30	×
比較例 9	BCP10	24	×
比較例 10	BCP10	26	×
比較例 11	BCP10	28	×
比較例 12	BCP10	30	×

20

30

【 0 0 7 2 】

【表 4】

	BCP	膜厚 (nm)	評価結果
参考例 1	BCP1	16	○
参考例 2	BCP1	18	○
参考例 3	BCP1	20	○
参考例 4	BCP1	22	○
参考例 5	BCP1	24	○
参考例 6	BCP1	26	○
参考例 7	BCP1	28	○
参考例 8	BCP1	30	○
参考例 9	BCP2	16	○
参考例 10	BCP2	18	○
参考例 11	BCP2	20	○
参考例 12	BCP2	22	○
参考例 13	BCP2	24	○
参考例 14	BCP2	26	○
参考例 15	BCP2	28	○
参考例 16	BCP2	30	○
参考例 17	BCP3	16	○
参考例 18	BCP3	18	○
参考例 19	BCP3	20	○
参考例 20	BCP3	22	○
参考例 21	BCP3	24	○
参考例 22	BCP3	26	○
参考例 23	BCP3	28	○
参考例 24	BCP3	30	○

10

20

【 0 0 7 3 】

【表 5】

	BCP	膜厚 (nm)	評価結果
参考例 25	BCP4	16	○
参考例 26	BCP4	18	○
参考例 27	BCP4	20	○
参考例 28	BCP4	22	○
参考例 29	BCP4	24	○
参考例 30	BCP4	26	○
参考例 31	BCP4	28	○
参考例 32	BCP4	30	○
参考例 33	BCP5	16	○
参考例 34	BCP5	18	○
参考例 35	BCP5	20	○
参考例 36	BCP5	22	○
参考例 37	BCP5	24	○
参考例 38	BCP5	26	○
参考例 39	BCP5	28	○
参考例 40	BCP5	30	○
参考例 41	BCP6	16	○
参考例 42	BCP6	18	○
参考例 43	BCP6	20	○
参考例 44	BCP6	22	○
参考例 45	BCP6	24	○
参考例 46	BCP6	26	○
参考例 47	BCP6	28	○
参考例 48	BCP6	30	○

10

20

【 0 0 7 4 】

【表 6】

	BCP	膜厚 (nm)	評価結果
参考例 49	BCP7	16	○
参考例 50	BCP7	18	○
参考例 51	BCP7	20	○
参考例 52	BCP7	22	△
参考例 53	BCP7	24	△
参考例 54	BCP7	26	△
参考例 55	BCP7	28	×
参考例 56	BCP7	30	×

30

【 0 0 7 5 】

40

【表 7】

	BCP	膜厚 (nm)	評価結果
参考例 57	BCP11	16	○
参考例 58	BCP11	18	○
参考例 59	BCP11	20	○
参考例 60	BCP11	22	△
参考例 61	BCP11	24	△
参考例 62	BCP11	26	△
参考例 63	BCP11	28	×
参考例 64	BCP11	30	×

10

【 0 0 7 6 】

【表 8】

	BCP	膜厚 (nm)	評価結果
参考例 65	BCP12	16	○
参考例 66	BCP12	18	○
参考例 67	BCP12	20	○
参考例 68	BCP12	22	△
参考例 69	BCP12	24	△
参考例 70	BCP12	26	△
参考例 71	BCP12	28	×
参考例 72	BCP12	30	×

20

【 0 0 7 7 】

上記結果に示すとおり、質量平均分子量が 1 5 0 0 0 0 以上のブロックコポリマーを用いた実施例 1 ~ 1 1 は、ブロックコポリマーの塗布膜厚を 1 6 ~ 2 2 nm とすることにより、良好なパターンを形成することができた。

ブロックコポリマーの塗布膜厚を 2 4 nm 以上とした比較例 1 ~ 1 2 は、質量平均分子量が 1 5 0 0 0 0 以上のブロックコポリマーを用いた場合に良好なパターンを形成することができなかった。

30

【符号の説明】

【 0 0 7 8 】

- 1 . . . 基板
- 2 . . . 中性化膜
- 3 . . . ブロックコポリマーからなる層
- 3 a . . . P<sub>B</sub> ブロックからなる相
- 3 b . . . P<sub>A</sub> ブロックからなる相

【図1】

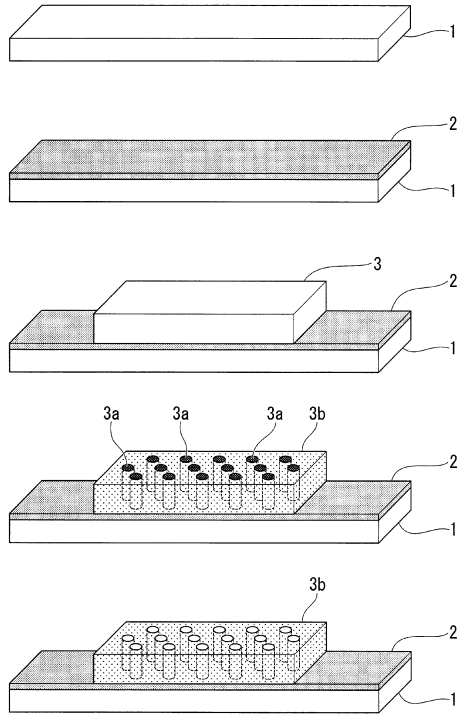


図1

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**B 3 2 B 27/30 (2006.01)** B 3 2 B 27/30 A

- (72)発明者 塩野 大寿  
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 宮城 賢  
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 松宮 祐  
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 宮下 健一郎  
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 大森 克実  
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 赤尾 隼人

- (56)参考文献 国際公開第2011/039845(WO, A1)  
 特開2012-108369(JP, A)  
 特開2009-234114(JP, A)  
 国際公開第2013/041958(WO, A1)  
 国際公開第2013/104499(WO, A1)  
 国際公開第2013/050338(WO, A1)  
 特開2010-056257(JP, A)  
 国際公開第2007/055041(WO, A1)  
 国際公開第2010/024117(WO, A1)  
 特開2012-004434(JP, A)  
 特表2010-527137(JP, A)  
 特表2011-523504(JP, A)  
 国際公開第2012/043114(WO, A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 2 1 / 0 2 7  
 G 0 3 F 7 / 0 0 - 7 / 4 2  
 B 8 2 Y 5 / 0 0 - 9 9 / 0 0  
 B 8 2 B 1 / 0 0 - 3 / 0 0  
 G 1 1 B 5 / 8 4 - 5 / 8 5 8  
 C 0 8 F 2 5 1 / 0 0 - 2 9 7 / 0 8  
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4