



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111615666 B

(45) 授权公告日 2024. 02. 06

(21) 申请号	201880086931.4	(74) 专利代理机构	北京市柳沈律师事务所
(22) 申请日	2018.11.23		11105
(65) 同一申请的已公布的文献号		专利代理师	詹承斌
申请公布号	CN 111615666 A	(51) Int.Cl.	
(43) 申请公布日	2020.09.01	G03F 7/004 (2006.01)	
(30) 优先权数据		G03F 7/00 (2006.01)	
1761180 2017.11.24 FR		G03F 7/20 (2006.01)	
(85) PCT国际申请进入国家阶段日		G03F 7/027 (2006.01)	
2020.07.17		G03F 7/038 (2006.01)	
(86) PCT国际申请的申请数据		G03F 7/09 (2006.01)	
PCT/FR2018/052964 2018.11.23		G03F 7/095 (2006.01)	
(87) PCT国际申请的公布数据		G03F 7/11 (2006.01)	
W02019/102160 FR 2019.05.31		(56) 对比文件	
(73) 专利权人 阿科玛法国公司		CN 104817713 A, 2015.08.05	
地址 法国科隆布		WO 02069032 A2, 2002.09.06	
(72) 发明人 X. 希瓦利埃		TW 201546544 A, 2015.12.16	
		CN 104228292 A, 2014.12.24	
		审查员 罗联源	

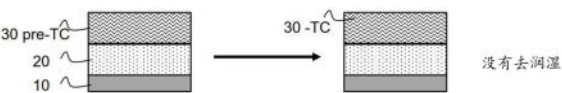
权利要求书5页 说明书29页 附图4页

(54) 发明名称

用于制造平面聚合物堆叠物的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制造平面聚合物堆叠物的方法,所述堆叠物至少包括彼此在顶部之上堆叠的第一和第二(共)聚合物层(20,30),第一下(共)聚合物层(20)未经历任何允许其交联的预先处理,(共)聚合物层中的至少一个最初处于液体或粘性状态,所述方法的特征在于,将被称为顶部涂覆物(TC)的顶部层(30)以预聚物组合物(pre-TC)的形式沉积在第一层(20)上,所述预聚物组合物包含在溶液中的至少一种单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物,以及特征在于然后使其经历能够引起所述层(30,TC)内的分子链的交联反应的热处理。



1. 制造平坦聚合物堆叠物的方法,所述方法包括在基底(10)上沉积非交联的(共)聚合物的第一层(20),然后沉积(共)聚合物的第二层(30), (共)聚合物层中的至少一个最初处于液体或粘性状态,所述方法的特征在于,在将上层(30)沉积在第一层(20)上时,上层为预聚物组合物(pre-TC)的形式,所述预聚物组合物包含在溶液中的一种或多种单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物,以及特征在于另外的步骤包括使所述上层(30)受到热处理,所述热处理能够引起所述预聚物层(30,pre-TC)内的分子链的交联反应并且允许产生交联的顶部涂覆物(TC)层

其中第一聚合物层(20)是能够在组装温度下纳米结构化的嵌段共聚物(BCP),以及在沉积嵌段共聚物的第一层(20)的步骤之前,该方法包括中性化下面的基底(10)的表面的步骤,并且在使上层(30)交联以形成交联的顶部涂覆物层的步骤之后,该方法包括通过使所获得的堆叠物经历组装温度而使构成第一层(20)的嵌段共聚物纳米结构化的步骤,所述组装温度低于顶部涂覆物(TC)材料表现为粘弹性流体的温度,所述温度高于所述顶部涂覆物材料的玻璃化转变温度。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述组装温度低于交联形式的顶部涂覆物(TC)层(30)的玻璃化转变温度。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于热处理包括在20和150℃之间的温度范围内加热堆叠物。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于热处理包括在20和150℃之间的温度范围内加热堆叠物,时间小于15分钟。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于热处理包括在20和150℃之间的温度范围内加热堆叠物,时间小于10分钟。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于热处理包括在20和150℃之间的温度范围内加热堆叠物,时间小于5分钟。

7. 根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在于预聚物组合物(pre-TC)是在溶剂中配制的组合物,或在没有溶剂的情况下使用,并且其包含具有完全或部分相同的化学性质的至少一种单体、二聚体、低聚物或聚合物化学物质,或这些各种物质的任何混合物,并且每种均包括至少一种能够在热刺激的作用下确保交联反应的化学官能团。

8. 根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在于预聚物组合物(pre-TC)还包含选自自由基产生剂或酸产生剂或碱产生剂的可热活化的催化剂。

9. 根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在于预聚物组合物中的至少一种化学物质在其化学式中含有至少一个氟和/或硅和/或锆原子,和/或至少两个碳原子的脂族的基于碳的链。

10. 根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在于所述预聚物组合物(pre-TC)在其配方中还包含:

-选自抗氧化剂、弱酸或碱的化学物质,其能够捕集所述能够引发交联反应的化学物质,和/或

-一种或多种用于改进沉积在下层(20)上的上顶部涂覆物(TC)层(30)的润湿和/或粘附性和/或均匀性的添加剂,和/或

-一种或多种用于吸收一个或多个范围的不同波长的光辐射或用于改变预聚物(pre-

TC)的导电性性质的添加剂。

11.根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在于交联反应通过自由基途径或通过阳离子或阴离子途径获得,或者由包括相互相容的化学官能团的两种衍生物之间的缩合或加成反应产生。

12.根据权利要求11所述的方法,其特征在于,当交联是自由基介导的时,预聚物层的构成单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物选自在其化学结构中包括不饱和度的衍生物,其选自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或乙烯基类型的衍生物。

13.根据权利要求12所述的方法,其特征在于预聚物层的构成单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物选自:丙烯酸酯或二丙烯酸酯或三丙烯酸酯或多丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,或多甲基丙烯酸酯,或多缩水甘油基或乙烯基,氟丙烯酸酯或氟甲基丙烯酸酯,氟乙烯或氟苯乙烯,烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,羟烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,烷基甲基硅烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯衍生物,不饱和酯/酸,乙烯基氨基甲酸酯和碳酸酯,烯丙基类醚和硫醇-烯体系。

14.根据权利要求13所述的方法,其特征在于不饱和酸选自富马酸或马来酸。

15.根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在于,当聚合/交联通过自由基途径进行时,预聚物组合物(pre-TC)包含可热活化的催化剂,其选自:有机过氧化物类型的衍生物,或者包括偶氮类型的化学官能团的衍生物,或者卤代烷类型的衍生物。

16.根据权利要求15所述的方法,其特征在于,偶氮类型的化学官能团的衍生物为偶氮二异丁腈。

17.根据权利要求11所述的方法,其特征在于,当交联是阳离子型时,预聚物层的构成单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物是包括以下化学官能团的衍生物:环氧/环氧乙烷,或乙烯基醚,环醚,硫杂环丙烷,硫杂环丁烷,三氧杂环己烷,乙烯基,内酯,内酰胺,碳酸酯,硫代碳酸酯,或马来酸酐类型。

18.根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在于,当交联通过阳离子途径进行时,预聚物组合物(pre-TC)包含选自可产生热活化的酸性质子的化学衍生物的可热活化的催化剂。

19.根据权利要求18所述的方法,其特征在于,所述可热活化的催化剂选自铵盐,磷酸或硫酸或磺酸,或鎓盐。

20.根据权利要求18所述的方法,其特征在于,所述可热活化的催化剂选自三氟甲磺酸鎓或三氟乙酸鎓。

21.根据权利要求19所述的方法,其特征在于,所述鎓盐选自碘鎓或磷鎓盐,或者咪唑鎓盐。

22.根据权利要求11所述的方法,其特征在于,当交联由缩合/加成产生时,预聚物层的构成单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物选自以下物质之间的组合体系:

- 硫醇或多硫醇类型的衍生物和环氧、硫醇/腈、硫醇/乙烯基类型的衍生物之间;或
- 硅烷或有机硅烷或卤代硅烷类型的衍生物和羟基或氨基衍生物之间;或
- 胺或多胺类型的衍生物和异氰酸酯、胺/环氧、胺/醛或胺/酮类型的衍生物之间。

23.根据权利要求11所述的方法,其特征在于,当交联是阴离子型时,预聚物层的构成单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物是烷基氰基丙烯酸酯类型的衍生物、环氧化物/

环氧乙烷、丙烯酸酯、或异氰酸酯或多异氰酸酯的衍生物。

24. 根据权利要求23所述的方法, 其特征在于, 当预聚物层的构成单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物是烷基氰基丙烯酸酯类型的衍生物时, 交联反应可在室温下自发进行和/或可被环境的水分催化。

25. 根据权利要求1至6中的一项所述的方法, 其特征在于, 预聚物组合物包含如下的混合物: 单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物, 和用于产生酸的催化剂和/或用于产生用于在环氧官能团上进行加成反应的试剂的共反应剂。

26. 根据权利要求25所述的方法, 其特征在于所述单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物包含环氧化物/环氧乙烷官能团。

27. 根据权利要求25所述的方法, 其特征在于催化剂选自以下催化剂中的至少一种: 胺或多胺, 或铵盐, 或抗坏血酸及其衍生物, 其选自抗坏血酸钠或抗坏血酸镁或抗坏血酸磷酸酯钠、抗坏血酸磷酸酯镁或抗坏血酸磷酸酯铵, 以及抗坏血酸的各种可能的异构体 (非对映异构体, 对映异构体); 尿酸; 酚, 多酚和酚类衍生物, 2,4-戊二酮, 马来醛 (丙二醛), 酒石醛 (2-羟基丙二醛), 以及呋喃酮。

28. 根据权利要求27所述的方法, 其特征在于所述胺或多胺选自二亚乙基三胺 (DTA), 异佛尔酮二胺 (IPD), 4,4'-二氨基二苯砜 (DDS), 六亚甲基二胺 (HMDA), 或双氰胺 (氰基胍)。

29. 根据权利要求27所述的方法, 其特征在于所述铵盐选自三氟甲磺酸铵或三氟乙酸铵。

30. 根据权利要求27所述的方法, 其特征在于所述多酚和酚类衍生物选自对苯二酚或间苯二酚。

31. 根据权利要求27所述的方法, 其特征在于催化剂选自还原酮。

32. 根据权利要求25所述的方法, 其特征在于, 共反应剂而选自以下试剂中的至少一种: 硫醇或多硫醇; 咪唑和咪唑鎓衍生物; 酸酐; 肼。

33. 根据权利要求32所述的方法, 其特征在于, 所述硫醇或多硫醇选自季戊四醇四 (3-巯基丙酸酯)。

34. 根据权利要求32所述的方法, 其特征在于, 所述酸酐选自琥珀酸酐或马来酸酐。

35. 根据权利要求25所述的方法, 其特征在于催化剂和/或共反应剂以小于或等于组合物的总干重量的80%的质量含量引入到预聚物组合物中。

36. 根据权利要求1和24中的一项所述的方法, 其特征在于预聚物组合物包含氰基丙烯酸酯类型的一种或多种多官能丙烯酸类单体的混合物, 所述单体能够在环境温度或中等温度下, 在环境的水分的存在下自发引起交联反应。

37. 根据权利要求36所述的方法, 其特征在于氰基丙烯酸酯类型的单体选自以下化合物中的至少一种: 直链或支链的烷基氰基丙烯酸酯或2-乙基苯基氰基丙烯酸酯, 或烷基烷氧基氰基丙烯酸酯, 或四氢糠基氰基丙烯酸酯, 或三氟丙基氰基丙烯酸酯, 或全氟烷基氰基丙烯酸酯。

38. 根据权利要求37所述的方法, 其特征在于直链或支链的烷基氰基丙烯酸酯选自: 甲基氰基丙烯酸酯, 乙基氰基丙烯酸酯, 丁基氰基丙烯酸酯或辛基氰基丙烯酸酯, 新戊基氰基丙烯酸酯, 或十八烷基氰基丙烯酸酯。

39. 根据权利要求37所述的方法, 其特征在于烷基烷氧基氰基丙烯酸酯选自2-乙氧基

乙基氰基丙烯酸酯。

40. 根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在於预聚物组合物(pre-TC)层的交联温度低於第一聚合物层(20)的玻璃化转变温度 $T_g$ ,以及第一聚合物层(20)的最高玻璃化转变温度 $T_g$ 大於25℃。

41. 根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在於预聚物组合物(pre-TC)还包含选自如下的溶剂或溶剂混合物的溶剂:其Hansen溶解度参数使得 $\delta_p \geq 10 \text{MPa}^{1/2}$ 和/或 $\delta_h \geq 10 \text{MPa}^{1/2}$ ,并且 $\delta_d < 25 \text{MPa}^{1/2}$ 。

42. 根据权利要求41所述的方法,其特征在於所述溶剂选自醇溶剂;或水;二甲基亚砷(DMSO);二甲基甲酰胺;乙腈;二醇;二甲基乙酰胺, $\gamma$ -丁内酯,乳酸乙酯,或其混合物。

43. 根据权利要求42所述的方法,其特征在於醇溶剂选自甲醇、乙醇、异丙醇、1-甲氧基-2-丙醇或六氟异丙醇。

44. 根据权利要求42所述的方法,其特征在於二醇选自乙二醇或丙二醇。

45. 根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在於,当堆叠物达到低於其玻璃化转变温度的温度时,第一聚合物层(20)处于固体形式,或者当堆叠物达到高於其玻璃化转变温度的温度或其最高玻璃化转变温度时,第一聚合物层(20)处于粘性-液体形式。

46. 根据权利要求1所述的方法,其特征在於中性化下面的基底(10)的表面的初步步骤包括在基底的表面上预绘图案,所述图案是在沉积嵌段共聚物(BCP)的第一层(20)的步骤之前通过任意性质的光刻步骤或一系列的光刻步骤预绘的,所述图案旨在通过称为化学外延法或制图外延法的技术或这两种技术的组合来引导所述嵌段共聚物(BCP)的组织化,以获得中性化或准中性化的表面。

47. 根据权利要求1或46所述的方法,其特征在於嵌段共聚物在其嵌段之一中包含硅。

48. 根据权利要求1所述的方法,其特征在於,当预聚物组合物包含氰基丙烯酸酯类型的一种或多种多官能丙烯酸类单体的混合物时,预聚物组合物(pre-TC)层的交联温度低於嵌段共聚物(BCP)层(20)的最高玻璃化转变温度 $T_g$ ,并且嵌段共聚物具有至少一种这样的嵌段,因为该嵌段,聚合物的至少40%具有大於25℃的玻璃化转变温度。

49. 根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在於将第一嵌段共聚物(BCP)层(20)沉积至至少等於嵌段共聚物的最小厚度(e)的1.5倍的厚度(e+E)。

50. 根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在於预聚物组合物(pre-TC)包含带有相同的确保交联的化学官能团并且各自都带有不同的化学官能团的单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物的混合物。

51. 根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在於预聚物层的组合物还包括作为添加剂添加的增塑剂和/或润湿剂。

52. 根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在於预聚物层的组合物还包括刚性共聚单体,所述刚性共聚单体选自在其结构中包括一个或多个芳环或包括单环或多环脂族结构,并且具有一种或多种适于目标交联/聚合反应的化学官能团的衍生物;并且更特别为降冰片烯衍生物、异冰片基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、苯乙烯或蒽衍生物,以及金刚烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

53. 通过嵌段共聚物的定向组装来制造纳米光刻掩模的方法,所述方法包括根据权利要求1至52中的一项所述的步骤,其特征在於,在使构成第一层(20)的嵌段共聚物纳米结构

化的步骤之后,另外的步骤包括移除顶部涂覆物(TC)层,以留下最小厚度(e)的纳米结构化的嵌段共聚物膜,然后移除垂直于界面取向的所述嵌段共聚物的至少一种嵌段(21,22),以形成适合用作纳米光刻掩模的多孔膜。

54.根据权利要求49和53中的一项所述的方法,其特征在于,当将嵌段共聚物沉积至大于最小厚度(e)的厚度时,在移除顶部涂覆物(TC)层(30)的同时或之后相继地移除所述嵌段共聚物的过量厚度(E),从而留下最小厚度(e)的纳米结构化的嵌段共聚物膜,然后移除垂直于界面取向的所述嵌段共聚物的至少一种嵌段,以形成能够用作纳米光刻掩模的多孔膜。

55.根据权利要求54所述的方法,其特征在于顶部涂覆物层(TC,30)和/或嵌段共聚物的过量厚度(E)和/或嵌段共聚物的嵌段(21,22)通过干蚀刻移除。

56.根据权利要求55所述的方法,其特征在于蚀刻顶部涂覆物层(TC,30)和/或嵌段共聚物(BCP,20)的过量厚度(E)和嵌段共聚物的一种或多种嵌段(21,22)的步骤通过等离子体蚀刻在同一蚀刻室中相继地进行。

57.根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在于,在使顶部涂覆物层(TC,30)交联的步骤时,使堆叠物在顶部涂覆物层的一些区域上经历局部热处理,以产生相对于下面的嵌段共聚物具有中性亲和性的交联的顶部涂覆物(TC)区域和相对于下面的嵌段共聚物具有非中性亲和性的非交联(pre-TC)区域。

58.根据权利要求57所述的方法,其特征在于使用红外激光或使用宽带光辐照,或通过机械装置,或者通过“卷对卷”类型的方法进行局部热处理,其中被加热的纳米结构化的卷材通过压印与聚合物表面接触。

59.根据权利要求58所述的方法,其特征在于所述机械装置原子力显微镜的加热头。

60.根据权利要求57所述的方法,其特征在于,在顶部涂覆物层(TC,30)的局部热交联之后,用允许沉积预聚物层(pre-TC)的溶剂清洗堆叠物,以移除未交联/未聚合的区域。

61.根据权利要求57所述的方法,其特征在于将相对于下面的嵌段共聚物不是中性的另一种预聚物材料沉积在事先没有被热处理并且不含顶部涂覆物层的区域中,然后使所述非中性预聚物材料经历局部热处理以使其在预定位置中交联/聚合。

62.根据权利要求1至6中的一项所述的方法,其特征在于,在将堆叠物在嵌段共聚物(BCP)的组装温度(T<sub>ass</sub>)下退火的步骤的时刻,在面对中性的交联的顶部涂覆物(TC)层的区域的区域中垂直于界面形成纳米域(20,21;41,42),并且在面对不含交联的中性顶部涂覆物层的区域的嵌段共聚物的区域中平行于界面形成纳米域。

63.包括至少两个彼此堆叠的聚合物层(20,30)的聚合物堆叠物,其特征在于,根据如权利要求1至62中的一项所述的方法通过原位交联获得沉积在第一聚合物层(20)上的上层(30),称为顶部涂覆物(TC),所述堆叠物旨在用于选自以下的应用中:生产用于航天或航空或机动车辆或风力涡轮机领域的涂料,油墨,油漆,膜,生物相容性植入物,包装材料,或光学组件,或微电子或光电子组件或微流体组件。

64.根据权利要求63所述的聚合物堆叠物,其特征在于,所述光学组件为滤光器。

## 用于制造平面聚合物堆叠物的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物堆叠物的领域。

[0002] 更特别地,本发明涉及一种控制这样的堆叠物的平面度的方法。本发明还涉及一种使用这样的堆叠物来制造纳米光刻(nanolithography,纳米平版印刷)掩模的方法,该堆叠物的平面度受到控制,以及涉及通过所述平面度控制方法获得的聚合物堆叠物。

[0003] 聚合物堆叠物用于多种工业应用中,其中可以非穷举的方式提及的是生产用于航天或航空或机动车辆或风力涡轮机领域的涂料,油墨,油漆(paint),膜,生物相容性植入物,包装材料,或光学组件,例如滤光器,或微电子、或光电子或微流体组件。本发明适用于所有应用,无论它们是什么,只要堆叠物包括至少两种彼此堆叠的聚合物材料即可。

[0004] 在各种可能的工业应用中,本发明还以非穷举的方式涉及专用于有机电子领域的应用,并且更特别地涉及定向自组装,也称为DSA(来自英文缩写“Directed Self-Assembly”)纳米光刻应用,同时需要满足其他要求。

### 背景技术

[0005] 在固体基底或本身为固体或液体的下层上的聚合物薄膜的稳定性和性能在某些工业应用中在技术上很重要,例如表面保护,生产用于航天或航空或机动车辆或风力涡轮机领域的涂料(涂层),油漆,油墨,膜的制造,或者微电子、以及光电子和微流体组件。

[0006] 与其他固体界面例如具有显著较高的表面能的金属或氧化物的表面(它们因此在任何力的作用下都较不易变形)相比,基于聚合物的材料的界面被认为具有低表面能,其中分子链因此具有相对较低的内聚能。

[0007] 特别地,以液体或粘性状态沉积到本身为固体或液体状态的下层的表面上的聚合物膜的去润湿现象早已为人所知。“液体或粘性聚合物”意指由于其橡胶态而在高于玻璃化转变温度的温度下具有提高的变形能力的聚合物,这归因于其分子链自由移动的可能性。只要该材料不是固体状态,即由于其分子链的可忽略的移动性而不可变形,就会出现引起去润湿的流体动力学现象。该去润湿现象的特征在于,当初始堆叠物随时间自由发展时,会自发移除施加至下层的表面的聚合物膜。然后出现初始膜的连续性损失和厚度的变化。膜不会铺展(spread)和形成一个或多个盖状/球形液滴,从而导致与下表面的非零的接触角。该现象在图1A至1C中示出。图1A更特别地示出了固体基底10,在其上沉积了液体或粘性状态的聚合物层20。在该第一种情况下,堆叠物体系呈“液/固”构造。在沉积这样的聚合物层20之后,发生去润湿现象,并且聚合物20不再在基底10的表面上适当地铺展,形成球形盖状物并且产生堆叠物,其表面不是平坦的。图1B示出了固体基底10,在其上沉积了聚合物的第一层20,该第一层在沉积聚合物的第二上层30时被固体化。在这种情况下,上表面上的聚合物的第二层30以液体或粘性状态沉积到聚合物的第一层20的固体表面上。两个聚合物层之间的界面被认为是呈“液/固”构造。同样在这种情况下,在一定时间之后,发生去润湿现象,并且聚合物30在第一聚合物层20的表面上不适当地铺展,形成球形盖状物并且产生堆叠物,其表面不是平坦的。最后,图1C示出了固体基底10,在其上沉积了液体或粘性状态的聚

合物的第一层20,其本身被液体或粘性状态的聚合物的第二上层30覆盖。在这种情况下,两个聚合物层之间的界面呈“液/液”构造。同样在这种情况下,聚合物的第二上层30在第一聚合物层20的表面上不适当地铺展,其还可任选地部分溶解在第一聚合物层20中,从而导致在两个层之间的界面处的相互扩散现象。然后,在重力、其自身密度、其表面能、存在的聚合物层30和20的材料之间的粘度比的综合作用下,以及在导致体系的毛细波放大的范德华(Van der Waals)相互作用的作用下,该层30发生变形。该变形导致产生不连续的膜30,还包括球形盖状物,并且也使第一下聚合物层20变形。结果是这样的堆叠物,其表面不是平坦的并且两个聚合物层之间的界面不清晰。

[0008] 液体或粘性层的铺展系数(表示为S)由以下杨氏方程给出:

$$[0009] \quad S = \gamma_c - (\gamma_{cl} + \gamma_l),$$

[0010] 其中 $\gamma_c$ 代表固体或液体下层的表面能, $\gamma_l$ 代表液体聚合物的上层的表面能,并且 $\gamma_{cl}$ 代表在两个层之间的界面处的能量。给定的材料“x”的表面能(表示为 $\gamma_x$ )意指与材料主体(bulk)内的材料的能量相比的材料的表面处的过量能量。当材料为液体形式时,其表面能等同于其表面张力。当铺展系数S为正时,则润湿是完全的,并且液体膜在下层的表面上完全铺展。当铺展系数S为负时,则润湿是部分的,即膜不在下层的表面上完全铺展,并且如果初始堆叠物体体系自由发展,则发生去润湿现象。

[0011] 在聚合物材料层(一个或多个)的这些堆叠物体体系中(其中构造可为例如“液/固”或“液/液”),各层的表面能可非常不同,因此使整个体系由于铺展参数S的数学公式而变得亚稳定或甚至不稳定。

[0012] 当沉积在任何基底上的堆叠物体体系包括在彼此的顶部之上堆叠的呈液体/粘性状态的聚合物材料的不同层时,整个体系的稳定性取决于与不同材料的界面处的每层的稳定性。

[0013] 对于这种类型的亚稳定或甚至不稳定的液/液体系,在初始约束的弛豫期间已观察到去润湿现象,这与所涉及的材料(小分子,低聚物,聚合物)的性质无关。各种研究(F.Brochart-Wyart等,Langmuir,1993,9,3682-3690;C.Wang等,Langmuir,2001,17,6269-6274;M.Geoghegan等,Prog.Polym.Sci.,2003,28,261-302)已经从理论上和实验上证明和解释了该行为以及所观察到的去润湿的起源。不管机理如何(失稳分解或成核/生长),这种类型的液/液体系都有特别不稳定的趋势,并且导致引入所考虑的膜的在不连续性的形式上的严重缺陷,即在图1C的示例中第一聚合物层20的初始平面度因此被破坏,在最好的情况下,膜或聚合物膜的双层中出现孔,因此使其不可用于预期应用。

[0014] 去润湿是热力学上有利的现象,材料自发地寻求使彼此接触的表面最小化。然而,对于所有以上预期应用,为了具有完美地平坦的表面,特别地试图避免这种现象。还试图避免各层之间的相互扩散现象,以获得清晰的界面。

[0015] 因此,申请人试图解决的第一个问题在于避免在聚合物堆叠物体体系中出现去润湿现象,其中至少一种聚合物为液体/粘性状态,并且这与体系的聚合物无关而且与预期应用无关。

[0016] 申请人试图解决的第二个问题在于避免界面处的相互扩散现象,以获得清晰的界面。

[0017] 在定向自组装(或DSA)、纳米光刻的领域中的特别的应用情况中,能够在组装温度



下纳米结构化的嵌段共聚物被用作纳米光刻掩模。为此,还使用了液体/粘性材料的堆叠物体系。这些堆叠物包括固体基底,在其上沉积了至少一种(个)嵌段共聚物(之后称为BCP)膜。旨在形成纳米光刻掩模的该嵌段共聚物BCP膜在组装温度下必须处于液体/粘性状态,因此由于嵌段之间的相偏析(phase segregation,相分离),其可在纳米域中自组织化。因此当如此沉积在基底的表面上的嵌段共聚物膜达到其组装温度时,其因此会经历去润湿现象。

[0018] 此外,对于预期的应用,这样的嵌段共聚物还必须优选地具有垂直于嵌段共聚物的下部和上部界面取向的纳米域,以便此后能够选择性地除去嵌段共聚物的一种嵌段,以产生具有残留嵌段(一种或多种)的多孔膜,并且通过蚀刻将如此产生的图案转移到下面的基底上。

[0019] 然而,仅当下部(基底/嵌段共聚物)和上部(嵌段共聚物/环境气氛)界面中的每一个相对于所述共聚物BCP的每种嵌段都为“中性”时,即如果对于构成嵌段共聚物BCP的嵌段的至少一种而言所考虑的界面没有占优势的亲和性,才满足该图案的垂直性的条件。

[0020] 从这个角度来看,控制位于基底和嵌段共聚物之间的“下部”界面的亲和性的可能性如今已广为人知并且受到控制。存在用于控制和引导嵌段共聚物的嵌段在基底上的取向的两种主要技术:制图外延法和化学外延法。制图外延法使用拓扑约束来迫使嵌段共聚物在与嵌段共聚物的周期性相称的预定空间中组织化。为此,制图外延法包括在基底的表面上形成被称为引导物的主图案。这些关于嵌段共聚物的嵌段具有任何化学亲和性的引导物划定了在其中沉积嵌段共聚物层的区域。所述引导物使得可控制嵌段共聚物的嵌段的组织化以在这些区域内形成更高分辨率的次级图案。常规地,所述引导物通过光刻法形成。举例来说,在可能的解决方案中,如果构成嵌段共聚物的单体的固有化学性质允许,则可将具有精确选择的比率的与嵌段共聚物BCP相同的单体的统计共聚物接枝到基底上,因此使得可平衡基底对嵌段共聚物BCP的初始亲和性。例如,这是用于例如PS-*b*-PMMA的体系的常规选择方法,并在Mansky等的文章Science,1997,275,1458中进行了描述。关于化学外延法,其使用了在基底上预绘的图案和嵌段共聚物的不同嵌段之间的化学亲和性的反差。因此,在下面的基底的表面上预绘仅对嵌段共聚物的嵌段之一具有高亲和性的图案,以允许嵌段共聚物的嵌段的垂直取向,而表面的其余部分对嵌段共聚物的嵌段没有显示特别的亲和性。为此,在基底的表面上沉积一个层,该层一方面包括中性区域(由例如接枝的统计共聚物组成),该中性区域对待沉积的嵌段共聚物的嵌段没有特别的亲和性,以及另一方面包括具有亲和性的区域(由例如接枝有待沉积的嵌段共聚物的嵌段之一的均聚物组成,并且用作嵌段共聚物的该嵌段的锚固点)。用作锚固定点的均聚物可以宽度略大于其具有优先亲和性的嵌段的宽度产生,并且在这种情况下允许嵌段共聚物的嵌段在基底的表面上的“准平等(pseudo-equitable)”分布。这样的层被称为“准中性”,因为其允许嵌段共聚物的嵌段在基底的表面上的平等或“准平等”分布,结果该层在其整体性质上对嵌段共聚物的嵌段之一没有任何优先亲和性。因此,在基底的表面上的这样的化学外延层被认为关于嵌段共聚物为中性的。

[0021] 另一方面,目前,对体系的所谓的“上部”界面(即嵌段共聚物和周围气氛之间的界面)的控制仍然停留在明显欠佳的控制程度。在现有技术中描述的各种方法中,第一种有前景的解决方案(由Bates等描述在题为“Polarity-switching top coats enable

orientation of sub-10nm block copolymer domains”, Science 2012, 338卷, 第775-779页的出版物中以及描述在文献US2013/280497中) 在于通过引入沉积在嵌段共聚物的表面上的上层(也称为“顶部涂覆物”并且随后表示为TC) 来控制待纳米结构化的嵌段共聚物在上部界面处的表面能, 所述嵌段共聚物为聚(三甲基甲硅烷基苯乙烯-b-丙交酯)(表示为PTMSS-b-PLA) 类型或聚(苯乙烯-b-三甲基甲硅烷基苯乙烯-b-苯乙烯)(表示为PS-b-PTMSS-b-PS) 类型。在该文献中, 极性的顶部涂覆物通过旋涂(或盎格鲁-撒克逊术语中的“旋转涂覆”) 而沉积在待纳米结构化的嵌段共聚物膜上。顶部涂覆物可溶于酸性或碱性水溶液, 这允许其被施加到不溶于水的嵌段共聚物的上表面上。在所述实例中, 顶部涂覆物可溶于氢氧化铵水溶液。顶部涂覆物是统计或交替共聚物, 其组成包含马来酸酐。在溶液中, 马来酸酐环的开环使顶部涂覆物失去氨。在嵌段共聚物在退火温度下的自组织化期间, 顶部涂覆物的马来酸酐环闭合, 顶部涂覆物经历转变为极性较小的状态并且变为相对于嵌段共聚物为中性, 从而允许纳米域相对于两个下部 and 上部界面垂直取向。然后通过酸性或碱性溶液中洗涤来移除顶部涂覆物。

[0022] 在这样的体系中, 基于表示为TC/BCP/基底的堆叠物, 通过旋涂施加的顶部涂覆物TC为液体/粘性状态。嵌段共聚物BCP也必须处于液体/粘性状态, 以便能够在组装温度下自组织化并且产生期望的图案。现在, 以与对于任何聚合物堆叠物相同的方式, 将这样的液体或粘性状态的顶部涂覆物TC层施加到本身呈液体或粘性状态的嵌段共聚物BCP层上, 导致在嵌段共聚物/顶部涂覆物(BCP/TC) 上界面处出现与以上关于图1C所述相同的去润湿现象。实际上, 由于流体动力学现象导致顶部涂覆物TC层的毛细波放大以及其与嵌段共聚物BCP的下层的相互作用, 这种类型的堆叠物具有特别不稳定的趋势, 并且导致引入嵌段共聚物BCP膜中的不连续性的形式的严重缺陷, 因此使其不适合于使用, 例如作为电子产品的纳米光刻掩模。此外, 沉积的聚合物膜越薄, 也就是说至少一旦考虑到聚合物的分子链的回转半径, 则它将趋向于越不稳定或亚稳态, 尤其是当下层的表面能不同于所述聚合物的表面能并且体系自由发展时。最后, 由于“退火温度/退火时间” 偶联较高, 因此沉积在下层上的聚合物膜的不稳定性通常更为重要。

[0023] 关于由Bates等描述的第一种解决方案, 紧接在通过旋涂沉积顶部涂覆物TC层的步骤之后, 溶剂与较低刚性的“开环马来酸酯”形式的单体一起保持被捕集在聚合物链中。这两个参数实际上暗示了材料的增塑, 并且因此暗示了在热退火以允许所述材料返回至酸酐形式之前所述材料的玻璃化转变温度( $T_g$ ) 的显著降低。此外, 嵌段共聚物BCP的组装温度(对于PS-b-PTMSS-b-PS嵌段共聚物为210°C, 而对于PTMSS-b-PLA嵌段共聚物为170°C) 相对于顶部涂覆物TC层的玻璃化转变温度(分别地对于沉积在PS-b-PTMSS-b-PS嵌段共聚物上的TC-PS顶部涂覆物为214°C, 而对于沉积在PTMSS-b-PLA嵌段共聚物上的TC-PLA顶部涂覆物为180°C) 之间的差异太小, 以至于不能确保不出现去润湿现象。最后, 在预期的DSA应用的情况下, 组装温度也不可能确保用于形成图案的正确的组装动力学。

[0024] 此外, 仍然关于由Bates等描述的解决方案, 为了避免顶部涂覆物TC层在下面的嵌段共聚物BCP中的相互扩散或增溶的问题, 顶部涂覆物TC层的玻璃化转变温度 $T_g$ 必须高并且大于嵌段共聚物的组装温度。为此, 选择顶部涂覆物TC层的构成分子以具有高分子量。

[0025] 因此, 顶部涂覆物TC的组成分子必须具有高玻璃化转变温度 $T_g$ , 并且还必须具有长的分子链, 以限制顶部涂覆物TC层在下面的嵌段共聚物BCP中的增溶并且避免出现去润

湿现象。这两个参数在合成方面特别受约束。实际上,顶部涂覆物TC层必须具有足够的聚合度,以使其玻璃化转变温度 $T_g$ 远高于下面的嵌段共聚物的组装温度。此外,用于改变顶部涂覆物TC层的固有表面能以使得后者相对于下面的嵌段共聚物具有中性表面能的共聚单体的可能选择受到限制。最后,在其出版物中,Bates等描述了引入共聚单体以使链刚性化。这些添加的共聚单体是降冰片烯类型的基于碳的单体,其不会促进在极性/质子溶剂中的正确增溶。

[0026] 另一方面,对于旨在用于在定向自组装纳米光刻领域中的应用的这样的堆叠聚合物体系的正确运行,不仅必须避免去润湿和相互扩散现象以满足表面平面度和清晰界面的条件,而且还必须满足另外的要求,以便尤其允许在组装之后产生嵌段共聚物的纳米域的完美垂直度。

[0027] 在要满足的这些另外的要求中,顶部涂覆物TC层必须可溶于溶剂或溶剂体系,而嵌段共聚物BCP本身不溶这样的溶剂或溶剂体系中,否则在沉积顶部涂覆物层时嵌段共聚物会再次溶解,这样的层的沉积通常通过众所周知的旋涂技术进行。这样的溶剂也被称为“嵌段共聚物正交溶剂”。还需要顶部涂覆物层能够被容易地移除,例如通过在适当的溶剂中清洗,该溶剂本身优选与标准电子设备兼容。在上述Bates等的出版物中,作者通过使用一种单体(马来酸酐)作为构成顶部涂覆物TC的聚合物链的主要基础来规避这一点,当所述单体在碱性水溶液中时其极性会改变(通过酸碱反应将电荷引入链中),并且一旦材料已沉积并且然后在高温下退火,那么所述单体返回其初始不带电形式。

[0028] 第二个要求在于这样一个事实,即顶部涂覆物TC层必须优选相对于嵌段共聚物BCP的嵌段是中性的,也就是说在热处理以允许嵌段共聚物BCP结构化时,对于待纳米结构化的嵌段共聚物的各嵌段中的每一种而言,它必须具有等价的界面张力,以确保图案相对于嵌段共聚物膜的界面的垂直度。

[0029] 鉴于所有上述困难,顶部涂覆物材料的化学合成本身可能是一个挑战。尽管在合成这样的顶部涂覆物层和避免去润湿和相互扩散现象方面存在困难,但是使用这样的层对于使嵌段共聚物的纳米域垂直于界面取向而言似乎是必不可少的。

[0030] 在J.Zhang等的文献Nano Lett., 2016, 16, 728-735中描述的以及在W016/193581和W0 16/193582中描述的第二种解决方案中,使用第二嵌段共聚物BCP No.2作为顶部涂覆物层,其与第一嵌段共聚物BCP“包埋(embedded)”在溶液中。嵌段共聚物BCP No.2包含具有不同溶解度的嵌段,例如氟化嵌段,并且还具有低表面能,因此,一旦组装完成,即自然地允许第二嵌段共聚物BCP No.2在第一嵌段共聚物的表面处偏析,并且在合适的溶剂(例如氟化溶剂)中清洗。第二嵌段共聚物的至少一种嵌段在组织化温度下具有相对于待垂直组织化的第一嵌段共聚物膜的所有嵌段而言的中性表面能。如第一种解决方案一样,该解决方案也有利于出现去润湿现象。

[0031] 在由H.S.Suh等,Nature Nanotech., 2017, 12, 575-581描述的第三种解决方案中,作者通过iCVD(来自英文缩写“initiated Chemical Vapour Deposition”)方法来沉积顶部涂覆物TC层,这允许他们克服沉积时顶部涂覆物TC溶剂的问题,所述溶剂必须与嵌段共聚物BCP“正交”,即其对于嵌段共聚物BCP而言必须是非溶剂。然而,在这种情况下,待覆盖的表面需要特殊的设备(iCVD室),因此比通过旋涂进行的简单沉积涉及更长的处理时间。此外,在不同的iCVD室之间,待反应的各种单体的比率可能有变化,以至于似乎有必要进行

不断的调整/校正并且进行品质控制测试,以便能够在电子领域中使用这种方法。

[0032] 上述用于制造具有平坦表面、各层之间具有清晰界面的聚合物层堆叠物的各种解决方案并不完全令人满意。另外,当这样的堆叠物旨在用于DSA应用并且包括具有必须完美地垂直于界面取向的纳米域的待纳米结构化的嵌段共聚物膜时,现有的解决方案通常仍过于繁琐且难以实施,并且不能显著减少与去润湿相关的缺陷和与嵌段共聚物的图案的不完美垂直度相关的缺陷。所设想的解决方案也似乎太复杂而不能与工业应用兼容。

[0033] 因此,在将旨在用作纳米光刻掩膜的薄膜形式的包含嵌段共聚物BCP的堆叠物用于有机电子产品的应用的情况下,不可避免的是,不仅要能够确定嵌段共聚物BCP膜完全覆盖所考虑的基底的预中性化的表面而没有去润湿,和顶部涂覆物层完全覆盖嵌段共聚物的表面而没有去润湿,而且必须能够确定沉积在上界面处的顶部涂覆物层对嵌段共聚物的任何嵌段都不具有占优势的亲和性,从而确保图案相对于界面的垂直度。

[0034] 技术问题

[0035] 因此,本发明的目的是克服现有技术的至少一个缺点。本发明尤其涉及提出一种控制聚合物堆叠物体系的平面度的方法,所述方法使得可避免堆叠的聚合物层出现去润湿现象,同时堆叠物的至少一个下部层保留处于由温度决定的液体-粘性状态的可能性,以及避免出现在各层之间的增溶现象和在界面处的相互扩散,从而获得堆叠物,其各层是完美地平坦的并且两个层之间的界面是清晰的。该方法还必须易于进行并且允许工业实施。

[0036] 本发明还涉及克服专用于定向自组装(DSA)纳米光刻的应用所特有的其他问题。特别地,本发明涉及允许在嵌段共聚物的表面上沉积顶部涂覆物层,其避免了出现上述的去润湿和相互扩散现象,并且其相对于下面的嵌段共聚物的嵌段还具有中性表面能,使得在所述嵌段共聚物的组装温度下,嵌段共聚物的纳米域可变得垂直于界面取向。本发明还涉及允许用与下面的嵌段共聚物正交的溶剂来沉积这样的顶部涂覆物层,即该溶剂不易于侵蚀、甚至部分溶剂化或溶解所述下面的嵌段共聚物。

## 发明内容

[0037] 为此,本发明涉及一种制造平坦聚合物堆叠物的方法,所述方法包括在基底上沉积非交联的(共)聚合物的第一层,然后沉积(共)聚合物的第二层,(共)聚合物层中的至少一个最初处于液体或粘性状态,所述方法的特征在于,在将上层沉积在第一层上时,上层为预聚物组合物的形式,所述预聚物组合物包含在溶液中的一种或多种单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物,以及特征在于另外的步骤包括使所述上层受到热处理,所述热处理能够引起所述预聚物层内的分子链的交联反应并且允许产生交联的所谓的顶部涂覆物层。

[0038] 因此,顶部涂覆物层迅速交联以形成刚性网络,以至于它既没有时间去润湿也没有去润湿的物理可能性。如此交联的上层使得可解决先前提出的几个不同的技术问题。首先,该交联使得可消除顶部涂覆物层中固有的去润湿,因为一旦顶部涂覆物层已完全交联,其分子移动就非常受限。其次,上层的该交联还使得可消除体系的“液-液”去润湿的典型可能性,其中在交联后以及一旦体系已达到工作温度,高于下面的聚合物层20的玻璃化转变温度,顶部涂覆物层可被认为是潜在可变形的固体,而不是粘性流体。第三,交联的顶部涂覆物层还使得可稳定下面的聚合物层,使得其不会使其基底去润湿。另一个值得注意且不可忽略的点是,促进了顶部涂覆物层的材料的化学合成步骤,因为它使得可克服与需要合

成高分子质量的材料相关的问题,从而提供了对材料的最终构造(组成,质量等)的更好的控制,和与在 高分子质量的材料的情况下相比显著地较不剧烈(杂质、溶剂等的可接受含量)的合成操作条件。最后,对于上层而言使用小分子质量使得可拓宽用于该材料的可能的正交溶剂的范围。实际上,众所周知,小质量的聚合物比大质量的具有相同化学组成的聚合物更易于溶解。

[0039] 根据该方法的其他任选特征:

[0040] 热处理包括在0℃和350℃之间、优选在10℃和300℃之间并且甚至更优选在20℃和150℃之间的温度范围内加热堆叠物,时间优选小于15分钟,更优选小于10分钟,并且甚至更优选小于5分钟;

[0041] 预聚物组合物是在溶剂中配制的组合物,或在没有溶剂的情况下使用,并且其至少包含:具有完全或部分相同的化学性质的至少一种单体、二聚体、低聚物或聚合物化学物质,或这些各种物质的任何混合物,并且每种均包括至少一种能够在热刺激的作用下确保交联反应的化学官能团;

[0042] -预聚物组合物还包含选自自由基产生剂或酸产生剂或碱产生剂的可热活化的催化剂；

[0043] -预聚物组合物中的至少一种化学物质在其化学式中含有至少一个氟和/或硅和/或锆原子,和/或至少两个碳原子的脂族的基于碳的链;

[0044] -预聚物组合物在其配方中还包含:选自抗氧化剂、弱酸或碱的化学物质,其能够捕集所述能够引发交联反应的化学物质,和/或一种或多种用于改进沉积在下层上的上顶部涂覆物层的润湿和/或粘附性和/或均匀性的添加剂,和/或一种或多种用于吸收一个或多个范围的不同波长的光辐射或用于改变预聚物的导电性性质的添加剂;

[0045] -所述交联反应通过自由基途径或通过离子途径(阳离子或阴离子)获得,或者由包括相互相容的化学官能团的两种衍生物之间的缩合或加成反应(例如迈克尔加成反应)产生;

[0046] -当交联反应是自由基介导的时,预聚物层的构成单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)选自在其化学结构中包括不饱和度的衍生物,其选自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或乙烯基类型的衍生物;

[0047] -更特别地,预聚物层的构成单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)选自以下的非穷举性列表:丙烯酸酯或二丙烯酸酯或三丙烯酸酯或多丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,或多甲基丙烯酸酯,或多缩水甘油基或乙烯基,氟丙烯酸酯或氟甲基丙烯酸酯,氟乙烯或氟苯乙烯,烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,羟烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,烷基甲硅烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯衍生物,不饱和酯/酸,例如富马酸或马来酸,乙烯基氨基甲酸酯和碳酸酯,烯丙基类醚和硫醇-烯体系;

[0048] -当交联通过自由基途径进行时,预聚物组合物还包含可热活化的催化剂,其选自:有机过氧化物类型的衍生物,或者包括偶氮类型的化学官能团的衍生物例如偶氮二异丁腈,或者卤代烷类型的衍生物;

[0049] -当交联通过阳离子途径进行时,预聚物层的构成单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)是包括以下化学官能团的衍生物:环氧/环氧乙烷,或乙烯基醚,环醚,硫杂环丙烷,硫杂环丁烷,三氧杂环己烷,

乙烯基,内酯,内酰胺,碳酸酯(盐),硫代碳酸酯(盐)或马来酸酐类型;

[0050] -当交联通过阳离子途径进行时,预聚物组合物还包含选自可产生热活化的酸性质子的化学衍生物的可热活化的催化剂,例如铵盐,例如三氟甲磺酸盐,三氟乙酸铵或三氟甲烷磺酸铵,吡啶鎓盐,例如对甲苯磺酸吡啶鎓,磷酸或硫酸或磺酸,或鎓盐,例如碘鎓或磷鎓盐,或者咪唑鎓盐;

[0051] -当交联由缩合/加成产生时,预聚物层的构成单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)可以相对于本发明而言为非穷举性或非限制性的方式选自以下物质之间的组合体系:硫醇或多硫醇类型的衍生物和环氧、硫醇/腈、硫醇/乙烯基类型的衍生物之间;或硅烷或有机硅烷或卤代硅烷类型的衍生物和羟基或氨基衍生物之间;或胺或多胺类型的衍生物和异氰酸酯、胺/环氧、胺/醛或胺/酮类型的衍生物之间;

[0052] -当交联通过阴离子途径进行时,预聚物层的构成单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)是烷基氰基丙烯酸酯类型的衍生物、环氧化物/环氧乙烷、丙烯酸酯、或异氰酸酯或多异氰酸酯的衍生物;

[0053] -当预聚物层的构成单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)是烷基氰基丙烯酸酯类型的衍生物时,交联反应可在室温下自发进行和/或可被环境的水分催化。

[0054] 根据本发明的第一优选形式,预聚物组合物包含单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)的混合物,其中每种物质包括一种或多种用于确保所述交联反应的化学官能团,并且还包含反应催化剂和/或允许加成或缩合反应的多配位(multitopic)/多官能试剂。更特别地,预聚物组合物包含单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)的混合物,其优选包含环氧/环氧乙烷官能团,并且包含用于产生酸的催化剂和/或用于在环氧官能团上进行加成反应的共反应剂(coreagent,助剂)。

[0055] 根据本发明的该第一优选形式:

[0056] -催化剂选自以下化合物中的至少一种:胺或多胺,例如二亚乙基三胺(DTA),异佛尔酮二胺(IPD),4,4'-二氨基二苯砜(DDS),六亚甲基二胺(HMDA),双氰胺(氰基胍),或铵盐,例如三氟甲磺酸铵或三氟乙酸铵,或抗坏血酸及其衍生物,其选自抗坏血酸钠或抗坏血酸镁或抗坏血酸磷酸酯钠、抗坏血酸磷酸酯镁或抗坏血酸磷酸酯铵,以及抗坏血酸的各种可能的异构体(非对映异构体,对映异构体);尿酸;酚,多酚和酚类衍生物,例如对苯二酚,间苯二酚,2,4-戊二酮,马来醛(丙二醛),酒石醛(2-羟基丙二醛),呋喃酮,以及更一般地还原酮;

[0057] -就共反应剂而言,其选自以下试剂中的至少一种:硫醇或多硫醇,例如季戊四醇四(3-巯基丙酸酯);咪唑和咪唑鎓衍生物;酸酐,例如琥珀酸酐或马来酸酐;肼;

[0058] -催化剂和/或共反应剂以小于或等于组合物的总干重量的80%的质量含量引入到预聚物组合物中。

[0059] 根据本发明的第二优选形式:

[0060] -预聚物组合物包含氰基丙烯酸酯类型的一种或多种多官能丙烯酸类单体的混合物,所述单体能够在环境温度或中等温度下,在环境的水分的存在下自发引起聚合/交联反

应;

[0061] - 氰基丙烯酸酯类型的单体选自以下化合物中的至少一种:直链或支链的烷基氰基丙烯酸酯,例如甲基氰基丙烯酸酯,乙基氰基丙烯酸酯,丁基氰基丙烯酸酯或辛基氰基丙烯酸酯,新戊基氰基丙烯酸酯,十八烷基氰基丙烯酸酯或2-乙基苯基氰基丙烯酸酯,或烷基烷氧基氰基丙烯酸酯,例如2-乙氧基乙基氰基丙烯酸酯,或四氢糠基氰基丙烯酸酯,或三氟丙基氰基丙烯酸酯,或全氟烷基氰基丙烯酸酯。

[0062] 根据用于控制聚合物堆叠物的平面度的方法的其他任选特征:

[0063] - 预聚物组合物层的交联温度低于第一聚合物层的玻璃化转变温度 $T_g$ ,并且第一聚合物层的最高玻璃化转变温度 $T_g$ 大于 $25^{\circ}\text{C}$ ;

[0064] - 预聚物组合物 (pre-TC) 还包含选自如下的溶剂或溶剂混合物的溶剂:其Hansen溶解度参数使得 $\delta_p \geq 10\text{MPa}^{1/2}$ 和/或 $\delta_h \geq 10\text{MPa}^{1/2}$ ,并且 $\delta_d < 25\text{MPa}^{1/2}$ ;

[0065] - 更特别地,所述溶剂选自醇溶剂,例如甲醇、乙醇、异丙醇、1-甲氧基-2-丙醇或六氟异丙醇;或水;二甲基亚砷(DMSO);二甲基甲酰胺;乙腈;二醇,例如乙二醇或丙二醇;二甲基乙酰胺, $\gamma$ -丁内酯,乳酸乙酯,或其混合物;

[0066] - 当堆叠物达到低于其玻璃化转变温度的温度时,第一聚合物层处于固体形式,或者当堆叠物达到高于其玻璃化转变温度的温度或其最高玻璃化转变温度时,第一聚合物层处于粘性-液体形式;

[0067] - 所述第一聚合物层是能够在组装温度下纳米结构化的嵌段共聚物,在沉积嵌段共聚物的第一层的步骤之前,该方法包括中性化下面的基底的表面的步骤,并且在使上层交联以形成交联的顶部涂覆物层的步骤之后,该方法包括通过使所获得的堆叠物经历组装温度而使构成第一层的嵌段共聚物纳米结构化的步骤,所述组装温度低于顶部涂覆物材料表现为粘弹性流体的温度,所述温度高于所述顶部涂覆物材料的玻璃化转变温度,并且优选地所述组装温度低于交联形式的顶部涂覆物层的玻璃化转变温度;

[0068] - 中性化下面的基底的表面的初步步骤包括在基底的表面上预绘图案,所述图案是在沉积嵌段共聚物的第一层的步骤之前通过任意性质的光刻步骤或一系列光刻步骤预绘的,所述图案旨在通过称为化学外延法或制图外延法的技术或这两种技术的组合来引导所述嵌段共聚物的组织化,以获得中性化或准中性化的表面;

[0069] - 嵌段共聚物在其嵌段之一中包含硅;

[0070] - 当预聚物组合物包含氰基丙烯酸酯类型的一种或多种多官能丙烯酸类单体的混合物时,预聚物组合物层的交联温度低于嵌段共聚物层的最高玻璃化转变温度 $T_g$ ,并且嵌段共聚物具有至少一种这样的嵌段,因为该嵌段,聚合物的至少40%具有大于 $25^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度;

[0071] - 将第一嵌段共聚物层沉积至少等于嵌段共聚物的最小厚度的1.5倍的厚度;

[0072] - 预聚物组合物包含全部带有相同的确保交联的化学官能团并且各自都带有不同的化学官能团的单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物的混合物;

[0073] - 预聚物层的组合物还包括作为添加剂添加的增塑剂和/或润湿剂;

[0074] - 预聚物层的组合物还包括刚性共聚单体,所述刚性共聚单体选自在其结构中包括一个或多个芳环,或包括单环或多环脂族结构,并且具有一种或多种适于目标交联反应的化学官能团的衍生物;并且更特别为降冰片烯衍生物、异冰片基丙烯酸酯或甲基丙烯酸

酯、苯乙烯或蒽衍生物,金刚烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0075] 本发明还涉及通过嵌段共聚物的定向组装来制造纳米光刻掩模的方法,所述方法包括根据上述方法的步骤并且其特征在于,在使构成第一层的嵌段共聚物纳米结构化的步骤之后,另外的步骤包括移除顶部涂覆物层,以留下最小厚度的纳米结构化的嵌段共聚物膜,然后移除垂直于界面取向的所述嵌段共聚物的至少一种嵌段,以形成适合用作纳米光刻掩模的多孔膜。

[0076] 根据该方法的其他任选特征:

[0077] -当将嵌段共聚物沉积至大于最小厚度的厚度时,在移除顶部涂覆物层的同时或之后相继地移除所述嵌段共聚物的过量厚度,从而留下最小厚度的纳米结构化的嵌段共聚物膜,然后移除垂直于界面取向的所述嵌段共聚物的至少一种嵌段,以形成能够用作纳米光刻掩模的多孔膜;

[0078] -顶部涂覆物层和/或嵌段共聚物的过量厚度和/或嵌段共聚物的嵌段(一种或多种)通过干蚀刻移除;

[0079] -蚀刻顶部涂覆物层和/或嵌段共聚物的过量厚度以及嵌段共聚物的一种或多种嵌段的步骤通过等离子体蚀刻在同一蚀刻室中相继地进行;

[0080] -在使顶部涂覆物层交联的步骤时,使堆叠物经历在顶部涂覆物层的一些区域上的局部热处理,以产生相对于下面的嵌段共聚物具有中性亲和性的交联的顶部涂覆物区域和相对于下面的嵌段共聚物具有非中性亲和性的非交联区域;

[0081] -使用红外激光或使用“宽带”光辐照,或者通过机械装置例如原子力显微镜的加热头,或者通过“卷对卷”类型的方法进行局部热处理,其中在激光类型的辐射的情况下使用一组波长而不是受限的范围,在“卷对卷”类型的方法中,被加热的纳米结构化的卷材通过压印与聚合物表面接触;

[0082] -在顶部涂覆物层的局部化的热交联之后,用允许预聚物层沉积的溶剂清洗堆叠物,以移除未受辐照的区域;

[0083] -将相对于下面的嵌段共聚物不是中性的另一种预聚物材料沉积在事先没有被热处理并且不含顶部涂覆物层的区域中,然后将所述非中性预聚物材料经受局部化的热处理以在预定位置中进行交联/聚合;

[0084] -在将堆叠物在嵌段共聚物的组装温度下退火的步骤时,在面对中性交联的顶部涂覆物层的区域的区域中垂直于界面形成纳米域,并且在面对不含交联的中性顶部涂覆物层的区域的嵌段共聚物的区域中平行于界面形成纳米域。

[0085] 最后,本发明的主题是包括至少两个彼此堆叠的聚合物层的聚合物堆叠物,其特征在于,根据上述方法通过原位交联获得沉积在第一聚合物层上的上层,称为顶部涂覆物,所述堆叠物旨在用于选自以下的应用中:生产用于航天或航空或机动车辆或风力涡轮机领域的涂料,油墨,油漆,膜,生物相容性植入物,包装材料,或光学组件,例如滤光器,或微电子或光电子或微流体组件的生产。

[0086] 更特别地,该堆叠物旨在用于在定向自组装纳米光刻领域中的应用,第一聚合物层是嵌段共聚物,并且其上沉积有嵌段共聚物的层的表面和顶部涂覆物层的表面具有相对于嵌段共聚物的嵌段而言的中性表面能。

[0087] 参照附图,通过阅读以说明性和非限制性实例的方式给出的描述,本发明的其他



特征和优点将变得显而易见,所述附图代表:

- [0088] • 已描述过的图1A至1C,在各种聚合物堆叠物的横截面中观察的图以及其随时间的演变,
- [0089] • 已描述过的图2,在根据本发明的聚合物堆叠物的横截面中观察的图,其没有经历任何去润湿或相互扩散现象。
- [0090] • 图3,在根据本发明的堆叠物的横截面中观察的图,其专用于在定向自组装(DSA)纳米光刻中的应用,用于生产纳米光刻掩模,
- [0091] • 图4,通过热处理交联的PGFH共聚物的残留厚度随热退火的演变,
- [0092] • 图5,通过扫描电子显微镜获得的自组织化的嵌段共聚物样品的图像,对于所使用的不同的PGFH顶部涂覆物组合物,该顶部涂覆物已通过热处理进行交联,
- [0093] • 图6,当其经历等离子体(处理)之后,预先通过热处理交联的PGFH共聚物的残留厚度随等离子体时间的演变,
- [0094] • 图7,提取关注的区域的图像处理的主要步骤:a)原始CDSEM图像(512x512像素,13495nm x 13495nm);b)对比图像;c)阈值图像(白色区域对应于去润湿的区域);d)提取图像c)的轮廓和每个白色区域的对应区域,
- [0095] • 图8,顶部涂覆物层的交联对堆叠物的不同的可能的去润湿的影响,
- [0096] • 图9,在顶部涂覆物层的热交联之后,在通过FIB-STEM制备的截面中所见的层状嵌段共聚物(BCP  $n^{\circ}2$ )的组装体的图像,
- [0097] • 图10,CDSEM图像的俯视图,显示了图9的嵌段共聚物(BCP  $n^{\circ}2$ )的垂直组装体,

## 具体实施方式

- [0098] “聚合物”意指共聚物(统计、梯度、嵌段、交替类型)或均聚物。
- [0099] 所使用的术语“单体”是指可经历聚合的分子。
- [0100] 所使用的术语“聚合”是指将单体或单体的混合物转化为预定构造(嵌段、梯度、统计.....)的聚合物的方法。
- [0101] “共聚物”意指包含几种不同单体单元的聚合物。
- [0102] “统计共聚物”意指其中单体单元沿链的分布遵循统计定律(例如Bernoullian(零阶Markov)或一阶或二阶Markovian)的共聚物。当重复单元沿链无规分布时,聚合物是通过Bernoulli方法形成的并且被称为无规共聚物。即使在共聚物的合成期间普遍存在的统计过程是未知的,也经常使用术语无规共聚物。
- [0103] “梯度共聚物”意指其中单体单元的分布沿链梯度变化的共聚物。
- [0104] “交替共聚物”意指包含沿链交替分布的至少两种单体实体的共聚物
- [0105] “嵌段共聚物”意指包含一个或多个不间断的各单独的聚合物物质的序列的聚合物,所述聚合物序列在化学上彼此不同并且通过化学(共价、离子、氢或配位)键键合在一起。这些聚合物序列也称为聚合物嵌段。这些嵌段具有相偏析参数(Flory-Huggins相互作用参数),使得,如果每种(个)嵌段的聚合度都大于临界值,则它们不会相互混溶并且分离成纳米域。
- [0106] 上述术语“混溶性”是指两种或更多种化合物完全混合以形成均匀或“准均匀”相的能力,也就是说在短或长距离上没有明显的结晶或近结晶对称性。当混合物的玻璃化转

变温度 ( $T_g$ ) 的总和严格小于单独使用的单一化合物的  $T_g$  的总和时,可确定混合物的混溶性。

[0107] 在说明书中,提及“自组装”和“自组织化”或“纳米结构化”来描述在组装温度(也称为退火温度)下的嵌段共聚物的众所周知的相分离现象。

[0108] 嵌段共聚物的“最小厚度“e”意指用作纳米光刻掩模的嵌段共聚物膜的厚度,在该厚度以下不再可能以令人满意的最终纵横比将嵌段共聚物膜的图案转移到下面的基底中。通常,对于具有高相偏析参数 $\chi$ 的嵌段共聚物,该最小厚度“e”至少等于嵌段共聚物的周期  $L_0$  的一半。

[0109] 术语“多孔膜”是指这样的嵌段共聚物膜,即其中一个或多个纳米域已被移除,留下孔,其形状对应于已被移除的纳米域的形状并且可为球形、圆柱形、层状或螺旋形。

[0110] “中性”或“准中性”表面意指整体上与嵌段共聚物的任何嵌段都不具有优先亲和性的表面。因此,其允许嵌段共聚物的嵌段在表面上的平等或“准平等”分布。

[0111] 基底的表面的中性化允许获得这样的“中性”或“准中性”表面。

[0112] 给定材料“x”的表面能(记为  $\gamma_x$ ) 定义为与材料主体内的材料的能量相比的材料表面处的过量能量。当材料为液体形式时,其表面能等同于其表面张力。

[0113] 当提及表面能或更具体地提及材料和给定嵌段共聚物的嵌段的界面张力时,则在给定温度下并且更特别地在允许嵌段共聚物自组织化的温度下比较它们。

[0114] (共)聚合物的“下部界面”意指与在其上沉积了所述(共)聚合物的下层或基底接触的界面。应注意,在本说明书的其余部分中,当所考虑的聚合物是待纳米结构化的嵌段共聚物,旨在用作纳米光刻掩模时,该下部界面通过常规技术中性化,即,就其整体性质而言,其对嵌段共聚物的嵌段之一不具有任何优先亲和性。

[0115] (共)聚合物的“上部界面”或“上部表面”意指与施加至(共)聚合物的表面的上层(被称为顶部涂覆物并且表示为TC)接触的界面。应注意,在本说明书的其余部分中,当所考虑的聚合物是待纳米结构化的嵌段共聚物,旨在用作纳米光刻掩模时,顶部涂覆物TC的上层,正如下层一样,优选对嵌段共聚物的嵌段之一不具有任何优先亲和性,使得在将组装体退火时,嵌段共聚物的纳米域可垂直于界面取向。

[0116] “与(共)聚合物正交的溶剂”意指不能侵蚀或溶解所述(共)聚合物的溶剂。

[0117] “液体聚合物”或“粘性聚合物”意指由于其橡胶态而在大于玻璃化转变温度的温度下具有提高的变形能力的聚合物,这归因于其分子链自由移动的可能性,这与“固体聚合物”相反,固体聚合物由于其分子链的可忽略的迁移性而不可变形。

[0118] 在本发明的上下文中,考虑了任何聚合物堆叠物体系,即,包括至少两个彼此堆叠的聚合物层的体系。该堆叠物可沉积在任何性质的固体基底(氧化物,金属,半导体,聚合物等)上,这取决于其预期的应用。这样的体系的各个界面可具有“液/固”或“液/液”构造。因此,根据预期应用,将处于液体或粘性状态的上聚合物层沉积在可处于固体或液体状态的下聚合物层上。

[0119] 图2示出了这样的聚合物堆叠物。该堆叠物例如沉积在基底10上,并且包括例如两个彼此堆叠的聚合物层20和30。取决于预期应用,在沉积第二上层30(称为顶部涂覆物TC)时,第一层20可不处于固体或液体/粘性状态。通过常规沉积技术,例如旋涂或“旋转涂覆”,顶部涂覆物TC层30被施加至下层20的表面,并且处于液体/粘性状态。

[0120] 在本发明的含义内,术语“聚合物堆叠物的平面度”适用于堆叠物的所有界面。事实上,根据本发明的方法使得可控制基底10和第一层20之间的界面的平面度和/或第一层20和顶部涂覆物层30之间的界面的平面度和/或顶部涂覆物层30和空气之间的界面的平面度。

[0121] 为了避免在顶部涂覆物TC层30刚沉积到下层20上之后出现去润湿现象,并且为了避免在界面处的相互扩散现象,尤其是在界面为液/液构造的情况(对应于图1C所示的情况)下,本发明有利地包括以预聚物组合物的形式沉积上层30(表示为pre-TC),所述预聚物组合物包含一种或多种单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物。为了简单起见,这些化合物在本说明书的其余部分中也被称为“分子”或“实体”。所述预聚物组合物pre-TC优选通过旋涂施加。然后使如此沉积的预聚物组合物层经历热处理,以引起在沉积的pre-TC预聚物层内原位发生交联反应,并且通过沉积的预聚物组合物的构成分子链的交联产生高分子质量的TC聚合物。在该反应期间,随着反应在层中的传播,链的初始尺寸会增加,从而大大限制了在下聚合物层20处于液体或粘性状态时交联的顶部涂覆物TC层30在下聚合物层20中的增溶,并且相应地延缓了去润湿现象的出现。

[0122] 优选地,在与已存在于基底上的聚合物的第一层20正交的溶剂中配制预聚物组合物,并且其至少包含:

[0123] -具有完全或部分相同的化学性质的单体、二聚体、低聚物或聚合物化学实体,或这些各种实体的任何混合物,并且每种均包括至少一种能够在刺激的作用下确保交联反应的传播的化学官能团。

[0124] 在一种实施方式变型中,预聚物组合物可在没有溶剂的情况下使用。

[0125] 取决于预聚物组合物的单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物化学物质,所述组合物还可包含可热活化的催化剂。在这种情况下,催化剂选自自由基产生剂或酸产生剂或碱产生剂。

[0126] 关于预聚物/催化剂体系,应作出折衷,使得交联反应可在足够低的温度下进行,而又不损害体系在其存储期间随时间的稳定性。因此,预聚物/催化剂体系应具有足够的热稳定性,以便能够在必要时在低温下适当地存储,而不会失去其交联/聚合性质。它也应该是足够热不稳定的,以允许在低温、优选约100°C下产生交联/聚合反应几分钟。最后,催化剂还应该具有与预聚物组合物的交联温度相容的蒸发温度,以防止催化剂在有机会反应之前蒸发。

[0127] 优选地,在本发明的上下文中,预聚物组合物中的至少一种化学实体在其化学式中具有至少一个氟和/或硅和/或锆原子,和/或至少两个碳原子的脂族的基于碳的链。这样的实体使得可改进预聚物组合物在与下聚合物层20正交的溶剂中的溶解度和/或有效地改变顶部涂覆物TC层的表面能(如果需要的话),尤其是对于DSA应用而言,和/或促进预聚物组合物在下(共)聚合物层20上的润湿,和/或相对于随后的等离子体蚀刻步骤而言增强顶部涂覆物TC层的强度。

[0128] 任选地,该预聚物组合物在其配方中可还包含:

[0129] -选自抗氧化剂、弱酸或碱的化学实体,其能够捕集所述能够引发交联反应的化学实体,和/或

[0130] -一种或多种用于改进上顶部涂覆物层的润湿和/或粘附性和/或均匀性的添加

剂,和/或

[0131] -一种或多种用于吸收一个或多个范围的不同波长的光辐射或用于改变预聚物的导电性性质的添加剂。

[0132] 用于引起交联反应的热处理包括在0℃和350℃之间、优选在10℃和300℃之间并且甚至更优选在20℃和150℃之间的温度范围内加热堆叠物,时间优选小于15分钟,更优选小于10分钟,并且甚至更优选小于5分钟。甚至更有利地,热处理在110℃以下反应2分钟。

[0133] 所述交联反应可通过自由基途径或通过离子途径获得,或者其可由包括相互相容的化学官能团的两种衍生物之间的缩合或加成反应(例如迈克尔加成反应)产生。在交联由加成或缩合反应产生的情况下,预聚物组合物还可包含多配位/多官能共反应剂。

[0134] 当聚合是自由基介导的时,预聚物层的构成单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)选自在其化学结构中包括不饱和度的衍生物,其选自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或乙烯基类型的衍生物。更特别地,预聚物层的构成单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)选自以下的非穷举性列表:丙烯酸酯或二丙烯酸酯或三丙烯酸酯或多丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,或多甲基丙烯酸酯,或多缩水甘油基或乙烯基,氟丙烯酸酯或氟甲基丙烯酸酯,氟乙烯或氟苯乙烯,烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,羟烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,烷基甲硅烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯衍生物,不饱和酯/酸,例如富马酸或马来酸,乙烯基氨基甲酸酯和碳酸酯,烯丙基醚和硫醇-烯体系。

[0135] 在这种情况下,可热活化的催化剂选自:有机过氧化物类型的衍生物,或者包括偶氮类型的化学官能团的衍生物例如偶氮二异丁腈,或者卤代烷类型的衍生物。

[0136] 当聚合是阳离子型时,预聚物层的构成单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)是包括以下化学官能团的衍生物:环氧/环氧乙烷,或乙烯基醚,环醚,硫杂环丙烷,硫杂环丁烷,三氧杂环己烷,乙烯基,内酯,内酰胺,碳酸酯(盐),硫代碳酸酯(盐),和马来酸酐类型。就催化剂而言,其可选自可产生热活化的酸性质子的化学衍生物,例如铵盐,例如三氟甲磺酸盐,三氟乙酸铵或三氟甲烷磺酸铵,吡啶鎓盐,例如对甲苯磺酸吡啶鎓,磷酸或硫酸或磺酸,或鎓盐,例如碘鎓或磷鎓盐,或者咪唑鎓盐。

[0137] 当聚合/交联由缩合/加成产生时,预聚物层的构成单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)可以相对于本发明而言为非穷举性或非限制性的方式选自以下之间的组合体系:

[0138] -硫醇或多硫醇类型的衍生物和环氧、硫醇/腈、硫醇/乙烯基类型的衍生物之间,或

[0139] -硅烷或有机硅烷或卤代硅烷类型的衍生物和羟基或氨基衍生物之间,或

[0140] -胺或多胺类型的衍生物和异氰酸酯、胺/环氧、胺/醛或胺/酮类型的衍生物之间。

[0141] 最后,当聚合是阴离子型时,预聚物层的构成单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)是烷基氰基丙烯酸酯类型的衍生物、环氧化物/环氧乙烷、丙烯酸酯、或异氰酸酯或多异氰酸酯的衍生物。

[0142] 在预聚物层的构成单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)是烷基氰基丙烯酸酯类型的衍生物的特别的情况下,

交联反应可在室温下自发进行和/或可被环境的水分催化。

[0143] 根据第一实施方案,预聚物组合物pre-TC的构成单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)优选包含在用于产生酸的反应催化剂和/或能够产生用于在环氧官能团上进行加成反应的试剂的共反应剂的存在下相对于温度具有反应性的环氧/环氧乙烷官能团。预聚物/(催化剂+添加剂)的比率优选为按质量计至多1:1。

[0144] 在这种情况下,组合物的单体和/或低聚物和/或聚合物物质可例如选自:基于丙烯酸酯化学组成(性质)的共聚物,其具有单体的构造,例如甲基丙烯酸缩水甘油酯-co-甲基丙烯酸三氟乙酯-co-甲基丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯-co-甲基丙烯酸三氟乙酯-co-甲基丙烯酸丁酯的统计或梯度共聚物。

[0145] 根据本发明的该第一实施方案,催化剂选自以下化合物中的至少一种:胺或多胺,例如二亚乙基三胺(DTA),异佛尔酮二胺(IPD),4,4'-二氨基二苯砜(DDS),六亚甲基二胺(HMDA),双氰胺(氰基胍),或铵盐,例如三氟甲磺酸铵或三氟乙酸铵或三氟甲烷磺酸铵,吡啶鎓盐例如对甲苯磺酸吡啶鎓,或抗坏血酸及其衍生物,其选自抗坏血酸钠或抗坏血酸镁或抗坏血酸磷酸酯钠、抗坏血酸磷酸酯镁或抗坏血酸磷酸酯铵,以及抗坏血酸的各种可能的异构体(非对映异构体,对映异构体);尿酸;酚,多酚和酚类衍生物,例如对苯二酚,间苯二酚,2,4-戊二酮,马来醛(丙二醛),酒石醛(2-羟基丙二醛),呋喃酮,以及更一般地还原酮。

[0146] 就共反应剂而言,其选自以下试剂中的至少一种:硫醇或多硫醇,例如季戊四醇四(3-巯基丙酸酯);咪唑和咪唑鎓衍生物;酸酐,例如琥珀酸酐或马来酸酐;肼。

[0147] 大多数已知的热固性体系是由两种化合物的混合物形成的,所述两种化合物在期望的温度下彼此反应,由于体系的高反应性,刚好在使用前进行混合。然而,对于一些应用,例如专用于电子产品的应用(其中每次将混合物的成分沉积在下层上时都必须精确地计量混合物的成分),刚好在使用前将两种化合物混合似乎难以进行以产生聚合物堆叠物的顶部涂覆物层。因此,预聚物组合物的构成化合物,即单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种)和催化剂必须能够在溶液中混合。预聚物组合物(其交联反应通过温度升高而活化)还必须随着时间的推移足够稳定,以避免任何化学性质降低的问题。

[0148] 选择用于预聚物层的溶剂,以使其与下层的聚合物体系完全“正交”,从而避免在沉积步骤(例如通过旋涂)期间该聚合物可能再溶解在用于预聚物层的溶剂中。因此,每个相应层的溶剂会非常取决于已经沉积在基底上的聚合物材料的化学性质。因此,如果已经沉积的聚合物是微极性/质子性的(其溶剂选自微极性和/或微质子性溶剂),则可使用具有相当的(rather)极性和/或质子性的溶剂将预聚物层溶解并且沉积在第一聚合物层上。相反,如果已经沉积的聚合物是具有相当的极性/质子性的,则可从微极性和/或微质子性溶剂中选择用于预聚物层的溶剂。根据本发明的一个优选的实施方案,但鉴于以上所述为非限制性的,预聚物层是从极性和/或质子性溶剂/溶剂混合物中沉积的。更准确地说,根据溶解度参数的Hansen命名法(Hansen, Charles M. (2007) Hansen solubility parameters: a user's handbook, CRC Press, ISBN 0-8493-7248-8)来描述不同溶剂的极性/质子性性质,其中符号“ $\delta_d$ ”代表溶剂/溶质分子之间的分散力,“ $\delta_p$ ”代表分子之间的偶极力的能量,并且

“ $\delta_h$ ”代表分子之间的可能的氢键合力的能量,其在25℃下的值列于表中。在本发明的上下文中,“极性和/或质子性”定义为这样的溶剂/分子或溶剂混合物,其极性参数使得 $\delta_p \geq 10\text{MPa}^{1/2}$ 和/或氢键合参数使得 $\delta_h \geq 10\text{MPa}^{1/2}$ 。类似地,当Hansen溶解度参数使得 $\delta_p < 10\text{MPa}^{1/2}$ 和/或 $\delta_h < 10\text{MPa}^{1/2}$ ,并且优选 $\delta_p \leq 8\text{MPa}^{1/2}$ ,和/或氢键合参数为使得 $\delta_h \leq 9\text{MPa}^{1/2}$ 时,溶剂/分子或溶剂混合物定义为“低极性和/或质子性”。

[0149] 根据本发明的一个实施方案(但其为本发明的非限制性的实施方案),用于预聚物组合物的溶剂可例如选自:极性质子和/或极性非质子溶剂,例如醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇、1-甲氧基-2-丙醇或六氟异丙醇;或水;二甲基亚砷(DMSO);二甲基甲酰胺;乙腈;二醇,例如乙二醇或丙二醇;二甲基乙酰胺, $\gamma$ -丁内酯,乳酸乙酯,或其混合物。

[0150] 更一般地,在本发明的一个优选但非穷举的实施方案的情况下,预聚物层的各种成分均在溶剂中可溶且稳定,其Hansen溶解度参数为使得 $\delta_p \geq 10\text{MPa}^{1/2}$ 和/或 $\delta_h \geq 10\text{MPa}^{1/2}$ ,如前所定义,并且分散参数 $\delta_d < 25\text{MPa}^{1/2}$ 。

[0151] 优选地,交联温度 $T_r$ 低于下聚合物层20的玻璃化转变温度 $T_g$ ,以确保不存在去润湿。

[0152] 然而,在一些情况下,交联温度 $T_r$ 可高于下聚合物层20的玻璃化转变温度 $T_g$ 。在这种情况下,聚合物层20和预聚物组合物层30的堆叠物处于液/液构造,这有利于去润湿和相互扩散。然后在预聚物组合物形成交联的顶部涂覆物TC层的交联反应和沉积的预聚物组合物层的去润湿的出现之间形成竞争。为了确保完全不存在由于在预聚物组合物层完全交联之前的去润湿而引起的堆叠物的变形,因此在这种情况下,必须确保交联反应明显快于导致去润湿的流体动力学过程。

[0153] 为此,有利地根据催化剂的催化活性还以及根据其允许交联被活化的活化温度来选择催化剂。实际上,可选择交联反应的温度 $T_r$ ,以获得比去润湿动力学更快的交联速率,而不会使堆叠物降解。

[0154] 为此,可有利地设想持续时间为几秒至几十秒(例如在2和50秒之间)的“快速”交联,以确保不存在去润湿。胺或多胺,例如二亚乙基三胺(DTA),异佛尔酮二胺(IPD),4,4'-二氨基二苯砜(DDS),六亚甲基二胺(HMDA),双氰胺(氰基胍),或铵盐,例如三氟甲磺酸铵或三氟乙酸铵,或抗坏血酸及其衍生物,其选自抗坏血酸钠或抗坏血酸镁或抗坏血酸磷酸酯钠、抗坏血酸磷酸酯镁或抗坏血酸磷酸酯铵,以及抗坏血酸的各种可能的异构体(非对映异构体,对映异构体);尿酸;酚,多酚和酚类衍生物,例如对苯二酚,间苯二酚,2,4-戊二酮,马来醛(丙二醛),酒石醛(2-羟基丙二醛),呋喃酮,以及更一般地还原酮似乎是选择的催化剂,因为它们不仅允许以小于或等于3分钟的动力学进行快速的交联反应,而且还使得可将聚合物的交联温度降低到更可达到的温度范围,典型地低于300℃,优选低于250℃,并且更优选低于150℃。

[0155] 如果交联反应由加成/缩合反应产生,则共反应剂可选自:硫醇或多硫醇,例如季戊四醇四(3-巯基丙酸酯);咪唑和咪唑鎓衍生物;酸酐,例如琥珀酸酐或马来酸酐;肼。这样的共反应剂还允许在低于300℃并且可优选低于150℃的温度下以小于或等于3分钟的动力学产生快速的交联反应。

[0156] 如果交联反应作为自由基介导的反应发生,则催化剂还可选自:有机过氧化物类型的化学衍生物,或者包括偶氮类型的化学官能团的衍生物例如偶氮二异丁腈,或者卤代

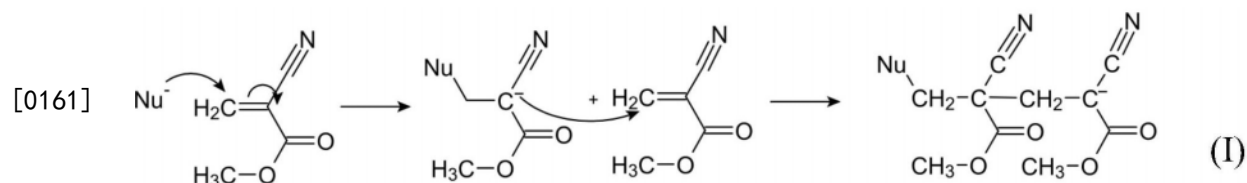
烷类型的衍生物。同样在这种情况下,催化剂允许在低于300℃并且优选低于250℃并且更优选低于150℃的温度下以小于或等于3分钟的动力学产生快速的交联反应。

[0157] 优选地,催化剂或试剂/共反应剂(在交联由加成/缩合反应产生的情况下)以小于或等于组合物的总干重量的80%的质量含量引入到预聚物组合物中。

[0158] 在第二实施方案中,预聚物组合物pre-TC包含一种或多种多官能丙烯酸类单体,例如氰基丙烯酸酯衍生物。这些氰基丙烯酸酯衍生物选自以下化合物中的至少一种:直链或支链的烷基氰基丙烯酸酯,例如甲基氰基丙烯酸酯,乙基氰基丙烯酸酯,丁基氰基丙烯酸酯或辛基氰基丙烯酸酯,新戊基氰基丙烯酸酯,十八烷基氰基丙烯酸酯或2-乙基苯基氰基丙烯酸酯,或烷基烷氧基氰基丙烯酸酯,例如2-乙氧基乙基氰基丙烯酸酯,或四氢糠基氰基丙烯酸酯,或三氟丙基氰基丙烯酸酯,或全氟烷基氰基丙烯酸酯。

[0159] 在这种情况下,在预聚物组合物中催化剂的存在是不必要的,因为这些衍生物的聚合/交联反应在室温下(即在15℃和30℃之间的温度下)是自发的。为了允许产生自发反应,交联温度 $T_c$ 必须低于下聚合物层的玻璃化转变温度 $T_g$ 。此外,第一下聚合物层的最高玻璃化转变温度必须本身高于室温,即高于25℃。

[0160] 根据该实施方案,(氰基丙烯酸酯类型的)试剂化合物单独处于其相,或者为与另一种带有不同取代基的氰基丙烯酸酯衍生物的混合物,并且是初始单体形式或具有相同的确保交联的化学官能团的单体混合物的形式。然后,根据由以下反应(I)表示的机理,可简单地通过环境氛围中的水分来诱导交联反应。



[0162] 也可将水或醇分配在预聚物组合物层上,以加速交联反应。

[0163] 在这种情况下,交联反应然后在非常适中的温度下进行,典型地在5℃和100℃之间并且优选小于或等于30℃。此外,该交联反应具有快速的优点,典型地为几十秒至几分钟,并且在所有情况下都小于5分钟。

[0164] 通过一些基本的预防措施在,可在几周至几月的正确时间段内在没有降解的情况下存储氰基丙烯酸酯类型的单体,例如在干燥/受控气氛下、在低温下等存储。

[0165] 单体或单体混合物可溶解在与下聚合物层20正交的溶剂中,所述溶剂可例如选自:上述极性质子和/或极性非质子惰性溶剂,例如醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇、1-甲氧基-2-丙醇或六氟异丙醇;或水;二甲基亚砷(DMSO);二甲基甲酰胺;乙腈;二醇,例如乙二醇或丙二醇;二甲基乙酰胺, $\gamma$ -丁内酯,乳酸乙酯,或其混合物。优选地,在该第二实施方案的情况下,溶剂是极性且非质子性的。

[0166] 在一些情况下,当单体或单体混合物在室温下具有低粘度(例如低于50厘泊)时,则可将其以纯的形式沉积在下层上,即没有溶剂。

[0167] 从实践的角度来看,交联温度可例如通过简单的加热板来获得,然而,该单个实例不限制本发明。因此,在另一个实例中,可使用红外激光或宽带光谱灯来加热预聚物组合物层,所述红外激光或宽带光谱灯的波长位于红外范围内,例如800至1500nm。

[0168] 如上所述的本发明适用于任何类型的聚合物堆叠物。在这样的堆叠物的各种和变

化的应用中,本申请人更特别地专注于定向自组装或DSA,纳米光刻。然而,本发明不限于该实例,其是出于说明性目的而绝非限制性的目的而提供的。实际上,在这种应用的情况下,顶部涂覆物TC上层还必须满足其他额外要求,以便尤其是允许下面的共聚物的纳米域垂直于界面取向。

[0169] 图3示出了专用于有机电子领域中的应用的这样的聚合物堆叠物。该堆叠物沉积在基底10的表面上。基底的表面预先通过常规技术被中性化或准中性化。为此,基底10包括或不包括图案,所述图案是在沉积嵌段共聚物(BCP)的第一层(20)的步骤之前通过任意性质的光刻步骤或一系列光刻步骤预绘的,所述图案旨在通过称为化学外延法或制图外延法的技术或这两种技术的组合来引导所述嵌段共聚物(BCP)的组织化,以获得中性化的表面。一个特别的实例包括接枝统计共聚物的层11,其包括精确选择的比率的与沉积在顶部上的嵌段共聚物BCP 20相同的单体。统计共聚物的层11使得可平衡基底对嵌段共聚物BCP 20的初始亲和性。接枝反应可通过例如任何热、光化学或氧化还原方式获得。接下来,将顶部涂覆物TC层30沉积在嵌段共聚物BCP 20的层上。该TC层30不应相对于嵌段共聚物20的嵌段具有任何优先亲和性,使得在组装温度 $T_{ass}$ 下退火时产生的纳米域21、22垂直于界面取向,如图3所示。嵌段共聚物在组装温度下必须是液体/粘性的,因此其可纳米结构体化。顶部涂覆物TC层30以液体/粘性状态沉积也在嵌段共聚物20上。因此,两个聚合物层之间的界面呈液/液构造,这有利于相互扩散和去润湿现象。

[0170] 关于待纳米结构化的嵌段共聚物的层20(也称为BCP),其包含“n”种(个)嵌段,n是大于或等于2的任何整数。嵌段共聚物BCP更特别地由以下通式定义:

[0171]  $A-b-B-b-C-b-D-b-\dots-b-Z$

[0172] 其中A、B、C、D、.....、Z是嵌段“i”.....“j”,其代表纯化学实体,即每种(个)嵌段是一组聚合在一起的具有相同化学性质的单体,或者是一组全部或部分地以嵌段或统计或无规或梯度或交替共聚物的形式共聚在一起的共聚单体。

[0173] 因此,待纳米结构化的嵌段共聚物BCP的每种嵌段“i”.....“j”都可潜在地以以下形式书写: $i=a_i-co-b_i-co-\dots-co-z_i$ ,其中 $i \neq \dots \neq j$ ,全部或部分地。

[0174] 在嵌段共聚物BCP的每种(个)嵌段i.....j中,按单体单元计,每个实体 $a_i \dots z_i$ 的体积分数可为1%至99%。

[0175] 每种(个)嵌段i.....j的体积分数可为嵌段共聚物BCP的5%至95%。

[0176] 体积分数定义为相对于嵌段的体积的实体的体积,或相对于嵌段共聚物的体积的嵌段的体积。

[0177] 共聚物的嵌段的每个实体的体积分数,或嵌段共聚物的每种(个)嵌段的体积分数以下述方式测量。在其中至少一个实体或一种(个)嵌段(如果是嵌段共聚物的话)包括几种共聚单体的共聚物内,可通过质子NMR测量整个共聚物中的每种单体的摩尔分数,然后通过使用每种单体单元的摩尔质量反算到质量分数。为了获得嵌段的每种实体的质量分数或共聚物的每个(种)嵌段的质量分数,那么将实体或嵌段的构成共聚单体的质量分数相加就足够了。然后可从每种实体或嵌段的质量分数以及由该实体或嵌段形成的聚合物的密度来确定每种实体或嵌段的体积分数。然而,并非总是能够获得其单体被共聚的聚合物的密度。在这种情况下,实体或嵌段的体积分数由其质量分数和在实体或嵌段中质量占主导的化合物的密度来确定。



[0178] 嵌段共聚物BCP的分子质量可为1000至500,000g.mol<sup>-1</sup>。

[0179] 嵌段共聚物BCP可具有任何类型的构造:线性,星形(三臂或多臂),接枝,树枝状,梳状。

[0180] 嵌段共聚物的每种(个)嵌段i.....j都具有表面能,表示为 $\gamma_i$ ..... $\gamma_j$ ,该表面能对其是特定的并且取决于其化学成分,即取决于构成它的单体或共聚单体的化学性质。同样,基底的每种成分材料都具有它们自己的表面能值。

[0181] 嵌段共聚物的每种(个)嵌段i.....j在其与给定材料“x”相互作用时也都具有Flory-Huggins类型的相互作用参数,表示为 $\chi_{ix}$ ,以及表示为“ $\gamma_{ix}$ ”的界面能,其中 $\gamma_{ix} = \gamma_i - (\gamma_x \cos \theta_{ix})$ ,其中 $\theta_{ix}$ 是材料i和x之间的接触角,所述材料“x”可为气体、液体、固体表面,或例如另一种聚合物相。因此将嵌段共聚物的两种(个)嵌段i和j之间的相互作用参数表示为 $\chi_{ij}$ 。

[0182] 存在使 $\gamma_i$ 和给定材料i的Hildebrand溶解度参数 $\delta_i$ 之间相关的关系,如在文献Jia&al., Journal of Macromolecular Science, B, 2011, 50, 1042中所描述。实际上,两种给定材料i和x之间的Flory-Huggins相互作用参数与该材料特定的表面能 $\gamma_i$ 和 $\gamma_x$ 间接相关,并且因此可从表面能方面或从相互作用参数方面来描述在材料的界面处发生的物理现象。

[0183] 当我们谈到材料的表面能和给定的嵌段共聚物BCP的表面能时,这意味着在给定温度下比较表面能,并且该温度是允许BCP的自组织化的温度(或形成该温度范围的至少一部分)。

[0184] 以与先前对于任何聚合物堆叠物所述的相同方式,沉积在嵌段共聚物BCP的层20上的上层30为预聚物组合物的形式,表示为pre-TC,并且包含一种或多种单体和/或二聚体和/或低聚物和/或聚合物。通过如此沉积的预聚物组合物的热活化,预聚物层的构成分子链的交联反应在沉积的pre-TC预聚物层中原位发生,并且产生高分子质量的TC聚合物。然后产生单一的聚合物链,该聚合物链与下面的嵌段共聚物BCP极难混溶,因此极大地限制了顶部涂覆物TC层30在嵌段共聚物BCP的下层20中的增溶,并且相应地延缓了去润湿现象的出现。因此,顶部涂覆物TC层30的热交联/热聚合使得可避免顶部涂覆物TC层30在下面的嵌段共聚物BCP 20上相互扩散和去润湿的问题,而且还使嵌段共聚物层20稳定化,使得其不会从它的基底10上去润湿。因此,顶部涂覆物TC层30的交联使得可获得堆叠物,其表面是完美地平坦的,具有完美地清晰的基底/嵌段共聚物(基底/BCP)和嵌段共聚物/顶部涂覆物(BCP/TC)界面。

[0185] 这样的如此交联的顶部涂覆物TC层在允许下面的嵌段共聚物BCP 20自组装的温度下的表面能在10和50mN/m之间,优选在20和45mN/m之间并且更优选在25和40mN/m之间。

[0186] 然而,热交联/热聚合反应涉及化学物质,例如碳阴离子、碳阳离子或自由基,它们比简单的不可交联的顶部涂覆物层更具反应性。因此,在一些情况下,这些化学物质有可能能够扩散并且有可能使嵌段共聚物BCP 20降解。由于顶部涂覆物TC层30和嵌段共聚物BCP层20的不混溶性,这种扩散在至多几纳米并且在所有情况下都小于10nm的厚度上是非常有限的。作为这种扩散的结果,可由此降低嵌段共聚物层的有效厚度。为了弥补这种可能的扩散,可将嵌段共聚物BCP 20沉积至更厚的厚度(e+E),例如嵌段共聚物的最小厚度e的至少1.5倍。在这种情况下,在纳米结构化之后并且在移除顶部涂覆物TC层时,还移除了嵌段共

聚物的过量厚度E,以仅保留嵌段共聚物的下部分,最小厚度e。

[0187] 在任何情况下,如果存在的话,扩散至多被限制于几纳米的厚度,它将形成一个中间层,该中间层包括共聚物BCP 20嵌段和顶部涂覆物TC层30的成分的紧密混合物。然后该中间层具有在纯顶部涂覆物TC 30的表面能和嵌段共聚物BCP 20的嵌段的平均表面能之间的中间表面能,因此它与嵌段共聚物BCP的嵌段之一没有特别的亲和性并且因此使得可使下面的嵌段共聚物BCP 20的纳米域垂直于界面取向。

[0188] 有利地,预聚物层的沉积以及随后的交联使得可摆脱与需要合成高分子量顶部涂覆物材料有关的问题。确实,合成分子量更合理(典型地低一个数量级)的单体、二聚体、低聚物或聚合物是足够的,由此限制了化学合成步骤特有的难度和操作条件。然后,预聚物组合物的交联允许这些高分子量原位产生。

[0189] 沉积包含单体、二聚体、低聚物或分子质量远低于未交联的顶部涂覆物材料的聚合物的预聚物组合物,还使得可拓宽用于顶部涂覆物TC材料的溶剂的可能范围,其中这些溶剂必须与嵌段共聚物BCP正交。

[0190] 大多数已知的热固性体系是由两种化合物的混合物形成的,两种化合物在期望的温度下彼此反应,由于体系的高反应性,刚好在使用前进行混合。然而,刚好在使用前将两种化合物混合似乎难以进行以产生专用于定向自组装纳米光刻的聚合物堆叠物的顶部涂覆物层。具体而言,在这种情况下,每次将混合物的成分沉积在嵌段共聚物BCP的下层上时,都可能需要精确地测量出混合物的成分,以能够确保交联的顶部涂覆物TC层相对于嵌段共聚物BCP的嵌段是中性的,并且因此确保在组装温度下退火时嵌段共聚物的纳米域可垂直于界面取向。现在,当涉及两种化学化合物的混合物时,交联的顶部涂覆物TC层的中性可取决于两种化合物之间的比率。

[0191] 因此,预聚物组合物的构成化合物必须能够在溶液中混合。预聚物组合物(其交联反应通过温度升高而活化)还必须随着时间的推移是足够稳定的,以避免化学性质降低的任何问题。

[0192] 以与上述相同的方式并且根据第一实施方案,预聚物组合物包含如下的在溶液中的混合物:单体(一种或多种)和/或二聚体(一种或多种)和/或低聚物(一种或多种)和/或聚合物(一种或多种),其优选带有环氧/环氧乙烷官能团,和反应催化剂和/或共反应剂。

[0193] 根据本发明的第一实施方案,组合物的单体和/或低聚物和/或聚合物可例如选自:基于丙烯酸酯化学组成(性质)的共聚物,其具有单体的构造,例如甲基丙烯酸缩水甘油酯-co-甲基丙烯酸三氟乙酯-co-甲基丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯-co-甲基丙烯酸三氟乙酯-co-甲基丙烯酸丁酯的统计或梯度共聚物。

[0194] 催化剂选自以下化合物中的至少一种:胺或多胺,例如二亚乙基三胺(DTA),异佛尔酮二胺(IPD),4,4'-二氨基二苯砜(DDS),六亚甲基二胺(HMDA),双氰胺(氰基胍),或铵盐,例如三氟甲磺酸铵或三氟乙酸铵或三氟甲烷磺酸铵,吡啶鎓盐例如对甲苯磺酸吡啶鎓,或抗坏血酸及其衍生物,其选自抗坏血酸钠或抗坏血酸镁或抗坏血酸磷酸酯钠、抗坏血酸磷酸酯镁或抗坏血酸磷酸酯铵,以及抗坏血酸的各种可能的异构体(非对映异构体,对映异构体);尿酸;酚,多酚和酚类衍生物,例如对苯二酚,间苯二酚,2,4-戊二酮,马来醛(丙二醛),酒石醛(2-羟基丙二醛),呋喃酮,以及更一般地还原酮。

[0195] 当交联反应由加成/缩合反应产生时,则所使用的共反应剂选自:硫醇或多硫醇,

例如季戊四醇四(3-巯基丙酸酯);咪唑和咪唑鎓衍生物;酸酐,例如琥珀酸酐或马来酸酐;肼。

[0196] 在这种情况下,交联的顶部涂覆物TC材料的总表面能会被添加至反应性官能团的基团的化学性质所改变。因此,如果我们考虑将三苯胺(TPA)添加至甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),则应考虑的是GMA/TPA对而不是单独的GMA来计算表面能。

[0197] 用于预聚物组合物的溶剂可例如选自:极性质子溶剂,例如醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇、1-甲氧基-2-丙醇或六氟异丙醇;或水;二甲基亚砷(DMSO);二甲基甲酰胺;乙腈;二醇,例如乙二醇或丙二醇;二甲基乙酰胺, $\gamma$ -丁内酯,乳酸乙酯,或其混合物。

[0198] 还应该确保用于预聚物组合物的溶剂与嵌段共聚物BCP 20(在其上以层的形式沉积有预聚物组合物)是正交的,以便在沉积时不再溶解嵌段共聚物。

[0199] 为了获得相对于下面的嵌段共聚物20是中性(即其对嵌段共聚物的每种(个)嵌段都没有任何特别的亲和性)的交联的顶部涂覆物TC层30,预聚物组合物pre-TC优选包含这样的分子(单体(一种或多种),二聚体(一种或多种),低聚物(一种或多种)或聚合物(一种或多种)),即其具有相同的用于确保交联的环氧/环氧乙烷化学官能团,但还具有不同的化学基团,从而能够改变材料的总(整体)表面能并且获得相对于下面的嵌段共聚物的嵌段是中性的交联的顶部涂覆物TC层。例如,可通过对使用了三种共聚单体的统计聚合物进行交联来获得这种类型的材料的实例,例如聚(缩水甘油基-co-甲基丙烯酸三氟乙酯-co-甲基丙烯酸羟乙酯),其中缩水甘油基单元确保了链的分子间交联,并且其中甲基丙烯酸三氟乙酯(由于存在氟原子而具有低表面能的单元)与甲基丙烯酸羟乙酯(由于存在羟基化学官能团而具有高表面能的单元,并且促进了材料在极性质子溶剂中的增溶)的比率使得可改变期望的表面能。

[0200] 优选地,预聚物组合物pre-TC的层的交联温度 $T_c$ 远低于下面的嵌段共聚物BCP 20的玻璃化转变温度,其本身低于嵌段共聚物BCP的组装温度 $T_{ass}$ ,这允许嵌段共聚物BCP在纳米域中纳米结构化,反应时间为几秒至最多几分钟,优选小于15分钟,更优选小于10分钟并且有利地小于5分钟,以确保将预聚物组合物层转化为交联的聚合物层的可能的最高转化率。典型地,但以不限制本发明的方式,交联温度优选在0℃和350℃之间,更优选在10℃和300℃之间,并且有利地在20℃和150℃之间。优选地,嵌段共聚物BCP的最高玻璃化转变温度在20℃和350℃之间,优选在30℃和150℃之间。优选地,嵌段共聚物BCP的组装温度大于50℃并且优选大于100℃。

[0201] 不过,如果预聚物组合物层pre-TC的交联温度 $T_c$ 高于下面的嵌段共聚物BCP 20的玻璃化转变温度 $T_g$ ,则在这种情况下交联必须是“快速”的,以确保层的完全交联并且不存在任何去润湿。为此,上述多胺类型、铵盐或抗坏血酸及其衍生物或酚和酚类衍生物的催化剂或共反应剂使得可在几秒内获得交联。

[0202] 最后,在这种情况下,预聚物组合物层pre-TC的交联温度 $T_c$ 可低于或高于下面的嵌段共聚物BCP的组装温度 $T_{ass}$ 。当其高于组装温度时,考虑到有序/无序或有序/有序转变的可逆性,在顶部涂覆物TC层的交联之后的组装体退火使得可重新组装下面的嵌段共聚物BCP,所述嵌段共聚物BCP在交联步骤期间可能已经是无序的。

[0203] 根据第二实施方案,预聚物组合物pre-TC包含一种或多种多官能丙烯酸类单体,例如氰基丙烯酸酯衍生物。在这种情况下,在预聚物组合物中催化剂的存在是不必要的,因

为聚合/交联反应在室温下是自发的并且被环境的水分催化。根据该实施方案,下面的嵌段共聚物在预聚物组合物层的交联温度下需为固体。为此,预聚物组合物层的交联温度 $T_c$ 必须低于嵌段共聚物BCP的最高玻璃化转变温度 $T_g$  ( $T_c < T_g^{BCP}$ ) 并且该嵌段共聚物必须具有至少一种这样的嵌段,因为该嵌段,聚合物的至少40%具有高于室温(即高于25°C)的玻璃化转变温度。在这种情况下,氰基丙烯酸酯类型的试剂单独处于其相并且以初始单体形式存在,或以各自具有相同的确保交联的化学官能团的单体的混合物的形式存在,但是每种单体也带有不同的化学基团(例如不同的酯基团),以确保改变材料的总(整体)表面能并且获得相对于下面的嵌段共聚物BCP是中性的交联的顶部涂覆物TC层。然后可通过环境氛围的水分简单地诱导(引起)交联反应,或者可将水或醇分配在预聚物组合物层上以加速交联反应。

[0204] 在这种情况下,交联反应然后在非常适中的温度下进行,典型地在15°C和100°C之间并且优选小于或等于40°C。此外,该交联反应具有快速的优点,典型地为几十秒至几分钟,并且在所有情况下都小于5分钟。

[0205] 为了进一步限制顶部涂覆物TC层30的可能的去润湿现象,可通过在pre-TC预聚物组合物中引入刚性共聚单体来增强顶部涂覆物层的刚性(例如通过估算一旦交联或聚合,顶部涂覆物TC的杨氏模量来测量)和玻璃化转变温度,所述刚性共聚单体选自在其结构中具有一个或多个芳环或单环或多环脂族结构,并且具有一种或多种适于目标交联反应的化学官能团的衍生物。更特别地,这些刚性共聚单体选自降冰片烯的衍生物、异冰片基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、苯乙烯、蒎衍生物、金刚烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0206] 然而,在定向自组装纳米光刻应用的情况下,应确保顶部涂覆物TC一旦形成,就不对应于多孔或多相网络,从而避免用于下面的嵌段共聚物BCP的顶部涂覆物TC的不均匀性/去混合化的可能的问题。为此,如果需要的话,pre-TC预聚物组合物可包括作为添加剂的增塑剂和/或润湿剂来形成。例如,在其他应用的情况下,例如膜或生物相容性植入物的制造,顶部涂覆物TC一旦形成就对应于这样的多孔或多相网络反而可为有利的。

[0207] 为了能够制造纳米光刻掩模,例如,一旦顶部涂覆物TC层已交联,就使所获得的具有清晰BCP/TC界面和完美地平坦表面的堆叠物在组装温度 $T_{ass}$ 下经历给定的时间的退火,所述时间优选小于10分钟并且更优选小于5分钟,以引起嵌段共聚物的纳米结构化。然后,形成的纳米域21、22垂直于嵌段共聚物BCP的中性化的界面取向。

[0208] 接下来,一旦嵌段共聚物已经组织化,就可移除顶部涂覆物TC层。

[0209] 移除交联的顶部涂覆物TC层的一种方法包括使用干蚀刻,例如等离子体,例如用合适的气体化学性质(化学组成),例如在与相当惰性的气体(例如He, Ar,  $N_2$ )的混合物中占主导的氧气基体。如果下面的嵌段共聚物BCP 20在其嵌段之一中含有例如硅(其随后用作蚀刻停止层),则这样的干蚀刻是全面地更有利的并且更易于进行。

[0210] 在下面的嵌段共聚物BCP已经以过量厚度E沉积并且不仅必须移除顶部涂覆物TC层而且还必须移除嵌段共聚物的过量厚度E的情况下,这样的干蚀刻也可为引入关注的。在这种情况下,必须根据待移除的材料来调整等离子体的构成气体的化学组成(性质),以使得对嵌段共聚物BCP的嵌段不具有任何特别的选择性。然后可在同一蚀刻室中通过等离子体蚀刻,通过根据待移除的各层的成分调整气体的化学组成(性质),来同时地或相继地移除顶部涂覆物TC层和嵌段共聚物BCP的过量厚度E。

[0211] 类似地,将嵌段共聚物BCP 20的嵌段21、22中的至少一个移除,以形成能够用作纳米光刻掩模的多孔膜。在移除顶部涂覆物TC层和任选的嵌段共聚物的过量厚度E之后,也可在相同的干蚀刻室中进行嵌段(一种或多种)的这种移除。

[0212] 还可选择预聚物层的旨在交联的区域和旨在保留为无定形预聚物层形式的其他区域。在这种情况下,使用局部热源使基底/BCP/pre-TC堆叠物经历高温退火。该局部热源可为例如红外激光或通过光刻掩模的宽带红外光谱灯(其中在激光类型的辐射的情况下使用一组波长而不是受限的范围),或者通过机械装置例如原子力显微镜的加热头,或者“卷对卷”类型的方法,其中被加热的纳米结构化的卷材通过压印与预聚物组合物的表面接触。预聚物层的一些区域的这种局部热处理必须允许“快速”型的交联。

[0213] 在将根据本发明的方法应用于定向自组装纳米光刻的情况下,顶部涂覆物的交联区域相对于下面的嵌段共聚物具有中性亲和性,而未交联的顶部涂覆物的区域对下面的嵌段共聚物的至少一种嵌段可具有优先亲和性。那么,可在同一堆叠物上限定关注的区域,在该区域中可通过热交联使预聚物层pre-TC交联,以及其他区域,在该区域中预聚物层pre-TC将保持无定形的非交联形式。在这种情况下,下面的嵌段共聚物BCP的图案会垂直于位于面对已被加热和交联的中性顶部涂覆物的区域的区域之中的界面,而另一方面它们会与平行于其他区域中的界面取向,这些区域位于面对未加热的并且因此非交联的区域。然后,在随后的蚀刻步骤期间,平行于界面取向的图案不能转移到下面的基底中。

[0214] 为此,可简单地进行以下方法。沉积pre-TC预聚物层,然后例如使用红外激光来局部地加热该层中所关注的区域。然后将所获得的层在用于沉积该层的溶剂中清洗,例如,溶剂本身与嵌段共聚物是正交的。该清洗使得可移除未被加热因此没有交联的预聚物组合物的区域。任选地,可将相对于下面的嵌段共聚物不是中性的另一种预聚物材料沉积在事先没有被热处理并且已被清洗并且因此不含顶部涂覆物层的区域中,然后使所述非中性预聚物材料经历局部热处理以使其在预定位置中交联/聚合。然后使堆叠物经历在组装温度下的退火,使得嵌段共聚物变为结构化的。在这种情况下,面对顶部涂覆物TC层的交联的中性区域的纳米域垂直于界面取向,而面对不含中性的且交联的顶部涂覆物的区域的纳米域平行于界面取向。

[0215] 以下实施例以非限制性方式说明了本发明的范围:

[0216] 实施例1:使用的嵌段共聚物

[0217] 如现有技术中已经报道的(K.Aissou&al., Small, 2017, 13, 1603777),通过顺序的阴离子聚合来合成所使用的聚(1,1二甲基硅烷基环丁烷)-嵌段-聚苯乙烯(“PDMSB-b-PS”)嵌段共聚物。此处更具体使用的嵌段共聚物No.1的数均摩尔质量(Mn)为17,000g/mol,通过用聚苯乙烯标准物的空间排阻色谱法(SEC)测量的多分散指数为1.09。该表征显示出51质量%的PS和49质量%的PDMSB的组成。此处更具体使用的嵌段共聚物No.2的数均摩尔质量(Mn)为14,000g/mol,多分散指数为1.07。该表征显示出51质量%的PS和49质量%的PDMSB的组成。经由对通过扫描电子显微镜(SEM)拍摄的图像进行快速傅立叶变换(FFT),在自组织化的膜上,嵌段共聚物No.1的测量的周期处于~18nm, No.2的测量的周期处于~14nm。如引用的文献中所述,“PDMSB”嵌段在其组成中含有硅。

[0218] 实施例2:表面钝化层和顶部涂覆物层的合成

[0219] 在本发明的上下文中使用的共聚物或均聚物已经通过本领域技术人员已知的标

准方法例如NMP(氮氧化物介导的聚合,例如用引发剂,例如以名称BlocBuilder®销售的Arkema的引发剂)或常规自由基方法(用引发剂例如偶氮二异丁腈)合成。所获得的数均摩尔质量典型地为约 $M_n \sim 5,000-10,000 \text{ g/mol}$ 的量级。用作中性化衬层(底层,underlayer)的聚合物是聚甲基丙烯酸2-乙基己基酯均聚物。用作顶部涂覆物层的共聚物具有聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯-co-甲基丙烯酸三氟乙酯-co-甲基丙烯酸羟乙酯)型共聚物构造,随后缩写为“PGFH”,具有可变的“GFH”组成,范围为25/3/72至25/47/28,按质量组成计。在没有明确提及的其他说明的情况下,所获得的结果对于上述不同的组成是等同的,以下仅详细描述涉及组成25/37/38的结果。

[0220] 实施例3:用于顶部涂覆物共聚物的溶剂

[0221] 根据PGFH类型的实施例2合成的各种共聚物全部都完全地溶于醇类溶剂中,最高达10%或以下,例如甲醇,乙醇,异丙醇,PGME(丙二醇甲基醚),或乳酸乙酯,以及在这些溶剂的任何比例混合物中。实施例No.1中所描述的嵌段共聚物不溶于相同的溶剂或其混合物。

[0222] 这些不同溶剂的溶解度参数可从文献中获得(Hansen, Charles (2007). Hansen Solubility Parameters: A user's handbook, Second Edition. Boca Raton, Fla: CRC Press. ISBN 978-0-8493-7248-3.),但为方便起见,在以下表1中对其进行分组:

		25°C 下的 Hansen 参数( $(\text{MPa})^{1/2}$ )		
溶剂	CAS 号	$\delta D$	$\delta P$	$\delta H$
甲醇	67-56-1	15.1	12.3	22.3
乙醇	64-17-5	15.8	8.8	19.4
PGME	107-98-2	15.6	6.3	11.6
异丙醇	67-63-0	15.8	6.1	16.4
乳酸乙酯	687-47-8	16	7.6	12.5

[0223] 表1

[0225] 当使用这些溶剂来溶解PGFH共聚物与其添加剂时,在嵌段共聚物(PDMSB-b-PS) No.1或No.2上旋涂的沉积物表现出优异的均匀性

[0226] 实施例4:顶部涂覆物的热交联动力学的实施例

[0227] 在无水乙醇中制备2重量%的PGFH共聚物溶液,以及还在无水乙醇中制备2重量%的三氟甲磺酸铵(三氟甲烷磺酸铵,“ATMS”)溶液。然后以90重量%的PGFH和10重量%的ATMS制备PGFH和ATMS的混合溶液。通过以2,000转/分钟(rpm)旋涂在硅基底(晶体学取向[100],具有~2nm的自然氧化物层)上来分配如此获得的溶液。获得~68nm厚的均质膜。然后使基底在可变温度下退火两分钟,然后将基底在乙醇浴中清洗,以除去在热处理期间未反应的分子,然后在氮气流下干燥膜,并且通过椭圆测量法探寻膜的厚度。对于不同的退火温度获得的结果报告在以下表2中,并且在相应的图4中的图中示出。注意,对于参照,在清洗后,沉积的膜在纯乙醇(因此没有ATMS)中放出1.8%的PGFH溶液,最大厚度~2nm;类似地,沉积后未清洗且未退火的混合溶液的膜的最大厚度为~68nm。

[0228]

样品 n°	温度(° C)	厚度(nm)
1	80	33,15
2	100	64,7
3	120	68
4	140	67,4
5	160	66,4

[0229] 表2:根据不同的退火温度测量的残留厚度

[0230] 根据该实施例,可看出几乎所有的膜自100℃保持2分钟的反应。注意到如果想要加速该反应(在恒定的残留厚度和恒定的温度下,获得小于2分钟的反应),则可提高与PGFH相比的ATMS的比例。

[0231] 应注意,通过用例如对甲苯磺酸吡啶鎓的化合物以比率(8:2)PGFH/催化剂来替代ATMS,可获得相同类型的结果。

[0232] 实施例5:根据本发明的嵌段共聚物的自组织化-交联的中性顶部涂覆物

[0233] 对于随后通过扫描电子显微镜表征的所有嵌段共聚物样品,进行以下标准程序。

[0234] 将用作下层的均聚物溶解在良好的溶剂中,例如2重量%的丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)。将嵌段共聚物溶解在良好的溶剂中,例如0.75重量%的甲基异丁基酮(MIBK)。将顶部涂覆物共聚物溶解在1.8重量%的无水乙醇中,向其中添加0.18%的三氟甲磺酸铵。在孔隙率为200nm的PTFE(聚四氟乙烯)过滤器上对每种溶液进行过滤,以除去潜在的颗粒和灰尘。自具有[100]晶体学取向的200mm硅晶片将硅基底切成3cm×3cm的样品,然后按原样使用。

[0235] 通过以700转/分钟(rpm)的速度旋涂到硅基底上来分配下层溶液,以获得~70nm厚的膜。然后使基底在200℃下退火75秒,以将分子接枝到所述基底上,然后将过量的未接枝的材料简单地在溶剂浴(PGMEA)中清洗掉,并且在氮气流下吹干残留的溶剂。随后通过2,000转/分钟(rpm)的旋涂来分配嵌段共聚物溶液,以获得~25nm厚的均质膜。任选地,在热板上在90℃下进行退火30秒以蒸发残留的溶剂。然后通过2,000转/分钟(rpm)的旋涂将顶部涂覆物的溶液分配到嵌段共聚物层上,以获得~60nm厚的顶部涂覆物。然后使基底经历在90℃下的曝光后烘烤3分钟,以促进顶部涂覆物的交联。然后使嵌段共聚物在220℃下自组织化5分钟。然后将样品粘合至硅晶片,以经历后续的蚀刻步骤,如相应的实施例6中所详述。然后在来自Hitachi的CD-SEM H9300或MEB 5000Hitachi上通过扫描电子显微镜(SEM)分析不同样品。在图5中报告了所获得的结果,结果表示对于所使用的不同PGFH顶部涂覆物组合物,嵌段共聚物n°1的样品的SEM图像,其自组织化垂直于基底并且其周期为118nm。注意到对于较小的厚度(所使用的嵌段共聚物的周期的0.5至1倍),或比所报道的更大(大于嵌段共聚物的周期的4倍),观察到相同类型的结果(具有图案完全垂直于基底取向的层状嵌段PDMSB-b-PS的共聚物的膜)。

[0236] 根据该实施例,可看出,对于各种被研究的顶部涂覆物组合物,层状PDMSB-b-PS嵌段共聚物的域良好垂直于基底取向。另一方面,当在相同条件下使用不包含甲基丙烯酸三氟乙酯的共聚物作为顶部涂覆物时,也就是说例如组成为“GFH”25/0/75的共聚物,获得了混合取向的平行/垂直或完全平行的图案。最后,如在以下实施例7中所述,在这些方法条件下(特别是自组织化退火),在对应于图5的膜上没有观察到去润湿。

[0237] 实施例6:等离子蚀刻/移除顶部涂覆物层

[0238] 顶部涂覆物膜移除/干蚀刻实验在感应耦合等离子体DPS反应器中进行,该反应器来自Applied Materials,其壁由铝氧化物制成。在将样品引入反应室之前,将其物理粘合至直径200mm的硅晶片。等离子体通过两个具有最高达3kW功率供应的13.56MHz射频天线进行感应激发,以改进离子流的均匀性。

[0239] 在初始厚度为~130nm的PGFH共聚物膜上,用变化的等离子体时间进行具有诸如CF<sub>4</sub> (50sccm)、O<sub>2</sub> (70sccm)、10mT、100W<sub>source</sub>、10W<sub>bias</sub>的化学组成(性质)和条件的等离子体(处理)。如实施例4中所述的那样制备PGFH膜。此处将成分的浓度调整至4重量%,以获得比实施例4中稍厚的膜,因此对PGFH膜的蚀刻速度具有更好的准确度;方法的其余部分不变。一旦已施加了等离子体,就通过椭偏测量法测量残留的膜厚度。结果显示在以下表3中,并且在图6中的图中示出。

[0240]

持续时间 (sec)	残留厚度(nm)
7	95
10	79
13	64
16	52
20	32

[0241] 表3:为经历不同的等离子体时间的PGFH膜测量的残留厚度。

[0242] 根据该实施例,然后在这些等离子体条件下以~4.8nm·s<sup>-1</sup>的速度蚀刻PGFH共聚物。

[0243] 因此,根据如实施例5中制备的样品以及以上显示的数据,初始厚度为~60nm的顶部涂覆物用13秒的等离子体时间被完全移除。此后,任选地,进行10秒的具有Ar (80sccm)、O<sub>2</sub> (40sccm)、10mT、200W<sub>source</sub>、20W<sub>bias</sub>的温和化学组成(性质)和条件的等离子体(处理),以允许部分移除对应于嵌段共聚物PS的相,从而改进SEM成像的对比度。

[0244] 应当注意,在该实施例中,可移除PGFH膜的等离子体的化学组成(性质)和条件是非常任意的,因此本领域技术人员易于建立的其他等效条件会同样很好地获得相同的结果。

[0245] 实施例7:交联对嵌段共聚物/顶部涂覆物堆叠物的可能的去润湿的影响

[0246] 将用作下层的均聚物溶解在良好的溶剂中,例如2重量%的丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)。将嵌段共聚物溶解在良好的溶剂中,例如0.75重量%的甲基异丁基酮(MIBK)。将PGFH顶部涂覆物共聚物溶解在1.8重量%的无水乙醇中,向其中添加0.18%的三氟甲磺酸铵。在孔隙率为200nm的PTFE过滤器上对每种溶液进行过滤,以除去潜在的颗粒和灰尘。自具有[100]晶体学取向的200mm硅晶片将硅基底切成3cm×3cm的样品,然后按原样使用。

[0247] 对与给定和预定实验集相对应的样本进行以下程序:

[0248] -固/液”去润湿:(嵌段共聚物在其中性下层上的去润湿):参照No.1

[0249] 通过以700转/分钟(rpm)的速度旋涂到硅基底上来分配中性下层溶液,以获得~



70nm厚的膜。然后使基底在200℃下退火75秒,以将分子接枝到所述基底上,然后将过量的未接枝的材料简单地在溶剂浴(PGMEA)中清洗掉,并且在氮气流下吹干残留的溶剂。随后通过2,000转/分钟(rpm)的旋涂来分配嵌段共聚物溶液,以获得~25nm厚的均质膜。然后以20℃的步进在90℃至230℃的可变温度下在热板上将基底退火5分钟(对于这些温度中的每一个仅制备一个样品)。然后使样品经历诸如Ar(80sccm)、O<sub>2</sub>(40sccm)、10mT、100W<sub>source</sub>、10W<sub>bias</sub>的温和化学组成(性质)和条件的等离子体15秒,以“冻结”所得结构并且因此防止聚合物随时间蠕变,同时改进SEM成像条件。然后通过扫描电子显微镜(SEM),通过在x5,000或x10,000的典型放大倍数下进行~10张图像的统计以确定膜去润湿的水平来对每个所得样品进行表征。

[0250] - “固/液/液”去润湿:(嵌段共聚物+顶部涂覆物体系的去润湿,当顶部涂覆物未交联时):参照No.2

[0251] 首先将PGFH顶部涂覆物共聚物溶解在2重量%的无水乙醇中,然后在溶解之后过滤所得溶液,之后会按原样使用。通过以700转/分钟(rpm)的速度旋涂到硅基底上来分配中性下层溶液,以获得~70nm厚的膜。然后使基底在200℃下退火75秒,以将分子接枝到所述基底上,然后将过量的未接枝的材料简单地在溶剂浴(PGMEA)中清洗掉,并且在氮气流下吹干残留的溶剂。然后通过2,000转/分钟(rpm)的旋涂来分配嵌段共聚物溶液,以获得~25nm厚的均质膜。然后通过2,000转/分钟(rpm)的旋涂将在乙醇中的顶部涂覆物共聚物分配到嵌段共聚物膜上,以获得~65nm厚的膜。然后以20℃的步进在50℃至210℃下将基底在热板上退火5分钟(对于这些温度中的每一个仅制备一个样品)。然后使样品经历诸如Ar(80sccm)、O<sub>2</sub>(40sccm)、10mT、100W<sub>source</sub>、10W<sub>bias</sub>的温和化学组成(性质)和条件的等离子体15秒,以“冻结”所得结构并且因此防止聚合物随时间蠕变,同时改进SEM成像条件。然后通过扫描电子显微镜(SEM),通过在x5,000或x10,000的典型放大倍数下进行~10张图像的统计以确定膜去润湿的水平来对每个所得样品进行表征。

[0252] - “固/液/固”去润湿:(嵌段共聚物+顶部涂覆物体系的去润湿,当顶部涂覆物交联时):本发明所提出的方法

[0253] 通过以700转/分钟(rpm)的速度旋涂到硅基底上来分配中性下层溶液,以获得~70nm厚的膜。然后使基底在200℃下退火75秒,以将分子接枝到所述基底上,然后将过量的未接枝的材料简单地在溶剂浴(PGMEA)中清洗掉,并且在氮气流下吹干残留的溶剂。然后通过2,000转/分钟(rpm)的旋涂来分配嵌段共聚物溶液,以获得~25nm厚的均质膜。然后通过2,000转/分钟(rpm)的旋涂将在乙醇中的顶部涂覆物共聚物(与ATMS以90/10共混)分配到嵌段共聚物膜上,从而获得~65nm厚的膜。然后使基底在加热板上在90℃下第一次退火3分钟,以促进顶部涂覆物的交联反应,然后以20℃的步进在90℃至230℃的可变温度下进行第二次退火5分钟(对于这些温度中的每一个仅制备一个样品)。然后使样品经历诸如Ar(80sccm)、O<sub>2</sub>(40sccm)、10mT、100W<sub>source</sub>、10W<sub>bias</sub>的温和化学组成(性质)和条件的等离子体15秒,以“冻结”嵌段共聚物的所得结构并且因此防止聚合物随时间蠕变,同时改进SEM成像条件。然后通过扫描电子显微镜(SEM),通过在x5,000或x10,000的典型放大倍数下进行~10张图像的统计以确定膜去润湿的水平来对每个所得样品进行表征。

[0254] 对于每个样品组,用由National Institutes of Health(<http://imagej.nih.gov>)开发的imageJ软件以相同的方式对图像进行处理(虽然也可使用其他图

像处理软件来获得相同的结果)以确定对应于膜的去润湿区域的面积,并且因此为所考虑的各退火温度提取基底上的膜覆盖百分比。图像处理相对简单,并且如果没有适当的软件,则手动逐个进行。该处理包括以下阶段:

[0255] 1) 首先对多个图像进行比例校准(任选的,因为它能够测量像素的百分比,因为在这里它们大小(测量)为512x512像素),

[0256] 2) 如果必要,调整对比度和灰度水平,

[0257] 3) 图像阈值化(image thresholding)[对应于去润湿的区域显得比聚合物(一种或多种)覆盖基底的区域更亮,正确的阈值化使得可精确地界定每个区域]。如果由于缺乏对比度而不能阈值化,从而使区域的界定不精确,则首先将它们人为地涂黑,然后对图像阈值化,

[0258] 4) 提取物体的轮廓,估算由去润湿的图案所占的面积,与图像的总面积相对,并且将其转化为膜的覆盖百分比。

[0259] 完整的处理总结在图7中,其表示提取关注的区域的图像处理的主要步骤:a)原始CDSEM图像(512x512像素,13495nm x 13495nm);b)对比图像;c)阈值化的图像(白色区域对应于去润湿的区域);d)提取图像c)的轮廓和每个白色区域的对应区域。

[0260] 对每个系列的样品所获得的数据进行分组,然后根据所施加的退火温度进行作图,例如在图8中的图上,其表示顶部涂覆物层的交联对体系的不同的可能的去润湿的影响。

[0261] 根据该实施例,明显的是如果顶部涂覆物未交联(参照No.2),则它会引起嵌段共聚物层的变形,快速导致嵌段共聚物在中性化的表面上完全的去润湿。当不存在顶部涂覆物时,嵌段共聚物本身(参照n°1)倾向于自150°C在相应的中性化层上去润湿。然而,即使其相对于参照No.2在去润湿方面更稳定,该膜也没有机会产生垂直于基底取向的图案。最后,可看出,当顶部涂覆物在经历高温之前已经历交联步骤时,嵌段共聚物膜和顶部涂覆物膜都没有去润湿(“固/液/固去润湿”)。因此,不可否认的是,交联的顶部涂覆物使得可控制或甚至消除堆叠物的可能的去润湿现象。此外,可注意到,该后者构造使得可获得垂直取向的图案,如实施例5中所述。

[0262] 实施例8:界面的平面度

[0263] 将用作下层的均聚物溶解在良好的溶剂中,例如2重量%的丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)。将嵌段共聚物No.2溶解在良好的溶剂中,例如1.5重量%的甲基异丁基酮(MIBK)。将顶部涂覆物共聚物PGFH溶解在1.8重量%的无水乙醇中,向其中添加0.18%的三氟甲磺酸铵。在孔隙率为200nm的PTFE过滤器上对每种溶液进行过滤,以除去潜在的颗粒和灰尘。自具有[100]晶体学取向的200mm硅晶片将硅基底切成3cm x 3cm的样品,然后按原样使用。

[0264] 通过以700转/分钟(rpm)的速度旋涂到硅基底上来分配下层溶液,以获得~70nm厚的膜。然后使基底在200°C下退火75秒,以将分子接枝到所述基底上,然后将过量的未接枝的材料简单地在溶剂浴(PGMEA)中清洗掉,并且在氮气流下吹干残留的溶剂。随后通过2,000转/分钟(rpm)的旋涂来分配嵌段共聚物溶液,以获得~50nm厚的均质膜。任选地,在热板上在90°C下进行退火30秒以蒸发残留的溶剂。然后通过2,000转/分钟(rpm)的旋涂将顶部涂覆物的溶液分配到嵌段共聚物层上,以获得~60nm厚的顶部涂覆物。然后使基底经历

在90℃下的曝光后烘烤3分钟,以促进顶部涂覆物的交联。然后使嵌段共聚物在160℃下自组织化5分钟。

[0265] 为了通过FIB-STEM(快速离子轰击-扫描透射电子显微镜)制备来分析切开的样品,使用以下程序:样品薄载片的制备以及其STEM分析在Helios450S仪器上进行。首先通过蒸发将100nm铂层沉积在样品上,以防止聚合物损坏。通过高能离子束,在STEM外壳中在样品上沉积另外的1 $\mu$ m的层。在垂直于样品仔细对准(截面图)后,通过FIB提取其薄载片,然后逐渐细化直至获得约100nm的宽度。然后使用STEM检测器进行原位观察。分析的结果示于图9中,其表示层状嵌段共聚物(BCP)No.2(图9中的“1 $\mu$ m BCP”)的组装(体),如通过FIB-STEM制备的横截面所示。显微镜(检查)表明片层在膜的整个厚度上都垂直于基底(灰色/黑色:PDMSB片层;灰色/白色:PS片层)。

[0266] 为了控制样品上的嵌段共聚物图案的垂直度,移除顶部涂覆物和制备CDSEM图像的方法与实施例5中描述的相同。结果示于图10中,其表示CDSEM图像的俯视图,显示了周期 $\sim 14$ nm的嵌段共聚物 $n^{\circ}2$ 的垂直组装体。

[0267] 图9显示,如在本发明的上下文中所述,顶部涂覆物材料的交联使得可在保持顶部涂覆物材料和嵌段共聚物之间的特别清晰的界面(在两种材料之间不能观察到的混合),以及两种材料的非常平坦的膜。顺便地,图9还证明了本发明对于产生在嵌段共聚物膜的整个厚度上完美地沿相同方向取向的图案(片层)方面,以及对于产生具有强形状因子( $\sim 7$ nm宽乘 $\sim 45$ nm厚的片层,因此形状因子为 $\sim 6.4$ )的嵌段的共聚物图案方面这两者都是特别有效的。

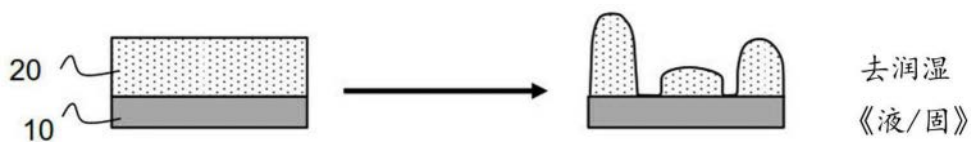


图1A

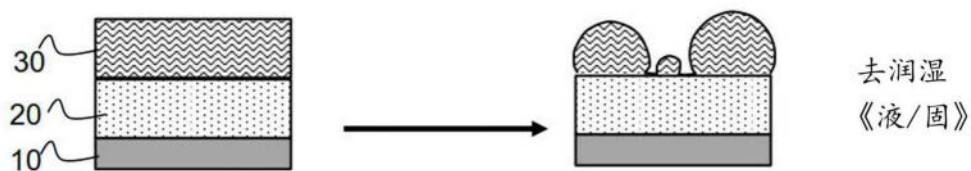


图1B

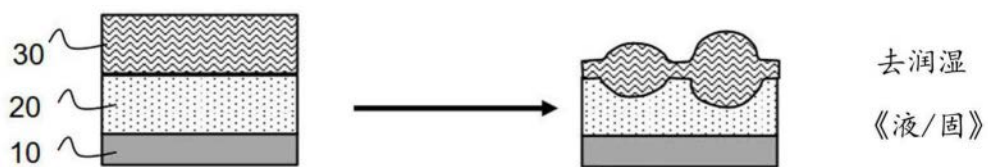


图1C

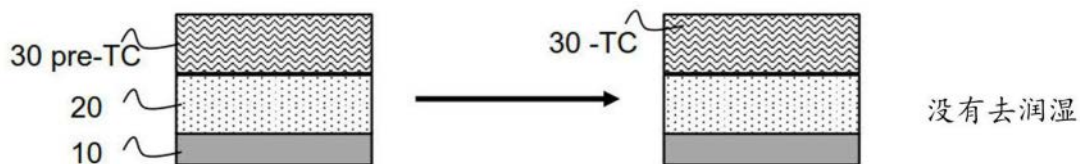


图2

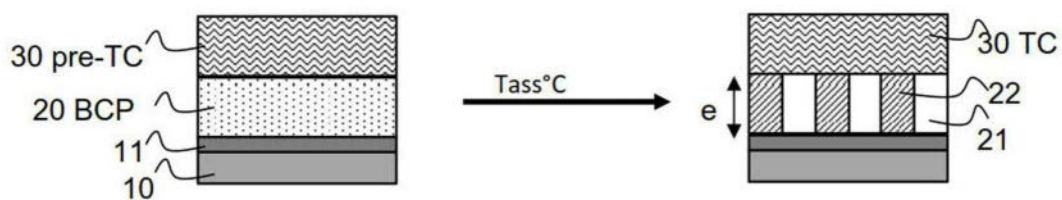


图3

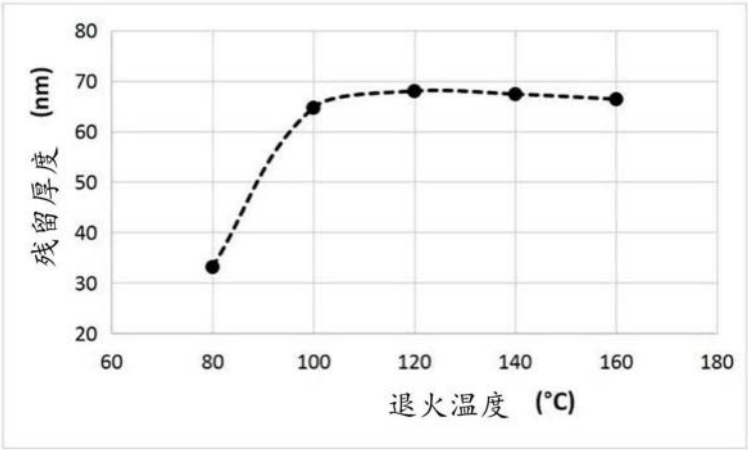


图4

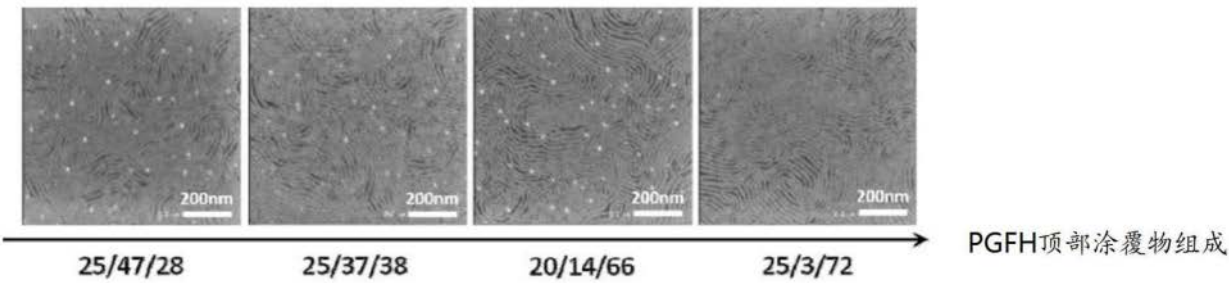


图5

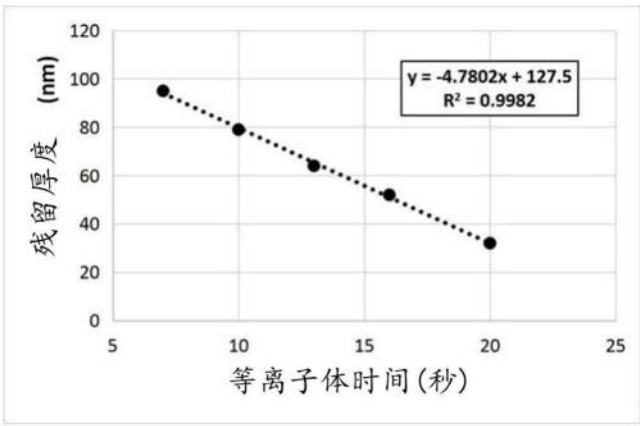


图6

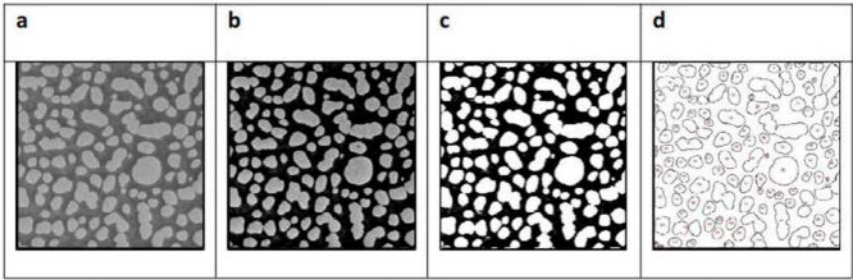


图7

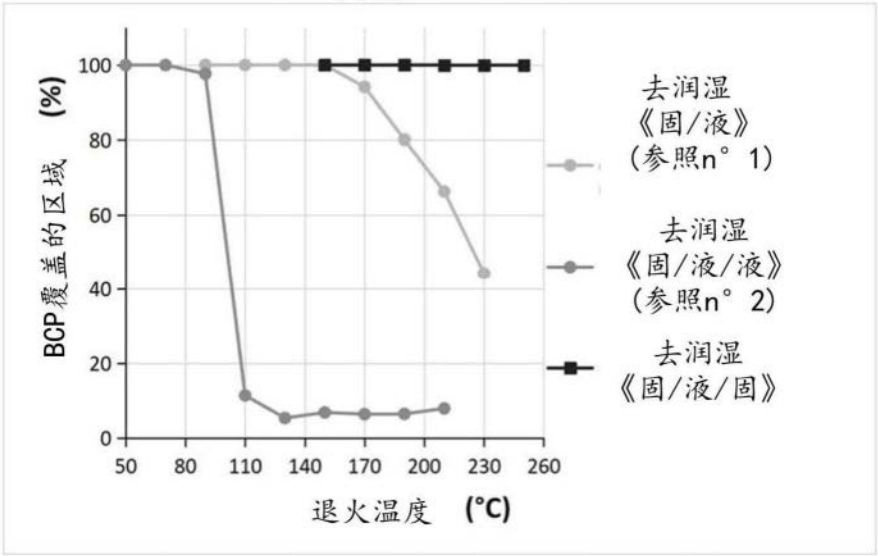


图8

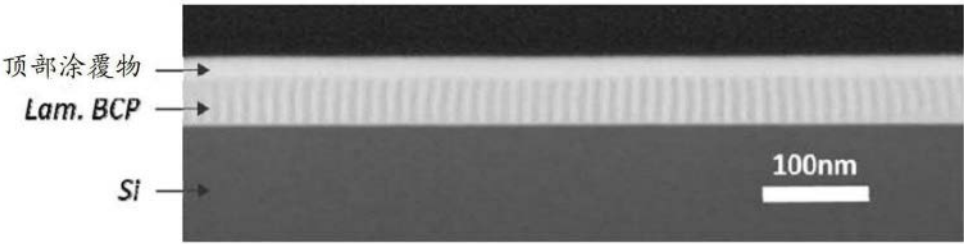


图9

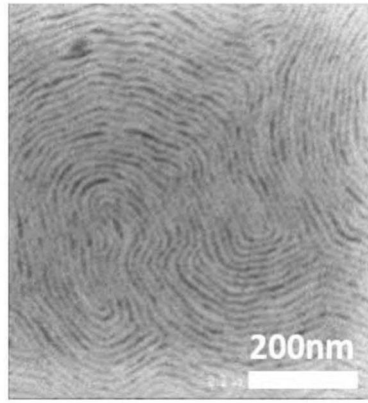


图10