



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I887304 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：109141063

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl.：

*C08F112/08 (2006.01)**C08F120/14 (2006.01)**C08F212/08 (2006.01)**C08F220/14 (2006.01)**C08F297/02 (2006.01)**C09D125/18 (2006.01)**C09D133/14 (2006.01)**C09D153/00 (2006.01)**G03F7/00 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2019/11/26 美國

62/940,378

(71)申請人：德商馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：巴卡朗 杜拉 BASKARAN, DURAIRAJ (US)；拉曼 曼德 S RAHMAN, MD S. (BD)；包巴德 薩欽 BOBADE, SACHIN (IN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 105849636A

US 2018/0254189A1

審查人員：湯有春

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：1 共 83 頁

(54)名稱

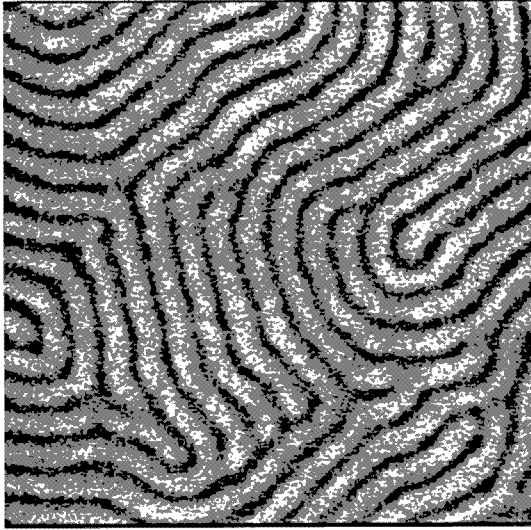
非硫醇類基於氮之疏水性高分子刷材料及其用於基板表面修飾之用途

(57)摘要

本發明之一個態樣為一種新穎的功能性聚合物，其具有 1 至約 1.12 之聚合度分佈性，該功能性聚合物包含至少一個選自以下之反應性部分：包含至少一個具有至少一個孤電子對之 N-配位官能基的部分、包含二烷基矽基的部分，或該兩個基團之混合物，其中該反應性部分存在於該功能性苯乙烯類聚合物中的重複單位、端基或重複單位及端基兩者上，且該 N-配位官能基為單牙 N-配位官能基、多牙 N-配位基團或其混合物，且該單牙 N-配位官能基為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)。本發明之另一態樣為此等新穎聚合物將 DSA 導向層選擇性地沈積於金屬基板上之用途。

One aspect of this invention is a novel functional polymer having a polydispersity from 1 to about 1.12 comprising at least one reactive moiety, selected from a moiety comprising at least one N-coordinative functional group having at least one lone pair of electrons, a moiety comprising a dialkylsilyl group, or a mixture of both groups, wherein said reactive moiety is present in said functional styrenic polymer either on a repeat unit, on an end group or on both, and said N-coordinative functional group is either a monodentate N-coordinative functional group, a polydentate N-coordinative group or a mixture of thereof, and said monodentate N-coordinative functional group is an azide moiety (-N₃) or a cyano moiety (-CN). Another aspect of this invention is the use of these novel polymer to selectively deposit a DSA directing layer on a metallic substrate.

指定代表圖：



【圖1】



I887304

【發明摘要】

【中文發明名稱】

非硫醇類基於氮之疏水性高分子刷材料及其用於基板表面修飾之用途

【英文發明名稱】

NON-THIOL NITROGEN BASED HYDROPHOBIC POLYMER
BRUSH MATERIALS AND USE THEREOF FOR MODIFICATION OF
SUBSTRATE SURFACES

【中文】

本發明之一個態樣為一種新穎的功能性聚合物，其具有1至約1.12之聚合度分佈性，該功能性聚合物包含至少一個選自以下之反應性部分：包含至少一個具有至少一個孤電子對之N-配位官能基的部分、包含二烷基矽基的部分，或該兩個基團之混合物，其中該反應性部分存在於該功能性苯乙烯類聚合物中的重複單位、端基或重複單位及端基兩者上，且該N-配位官能基為單牙N-配位官能基、多牙N-配位基團或其混合物，且該單牙N-配位官能基為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)。本發明之另一態樣為此等新穎聚合物將DSA導向層選擇性地沈積於金屬基板上之用途。

【英文】

One aspect of this invention is a novel functional polymer having a polydispersity from 1 to about 1.12 comprising at least one reactive moiety, selected from a moiety comprising at least one N-coordinative functional group having at least one lone pair of electrons, a moiety comprising a dialkylsilyl group, or a mixture of both groups, wherein said reactive moiety is present in said functional styrenic polymer either on a

repeat unit, on an end group or on both, and said N-coordinative functional group is either a monodentate N-coordinative functional group, a polydentate N-coordinative group or a mixture of thereof, and said monodentate N-coordinative functional group is an azide moiety ($-N_3$) or a cyano moiety ($-CN$). Another aspect of this invention is the use of these novel polymer to selectively deposit a DSA directing layer on a metallic substrate.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

114年4月17日修正本

【中文發明名稱】

非硫醇類基於氮之疏水性高分子刷材料及其用於基板表面修飾之用途

【英文發明名稱】

NON-THIOL NITROGEN BASED HYDROPHOBIC POLYMER
BRUSH MATERIALS AND USE THEREOF FOR MODIFICATION OF
SUBSTRATE SURFACES

【技術領域】

【0001】 本發明係關於新穎的功能性苯乙烯類或丙烯酸類聚合物及其於有機旋轉澆鑄溶劑中之組合物，及使用此等組合物以將釘紮定向層選擇性地沈積於金屬表面上，而非諸如半導體或絕緣體表面(例如，Si、GaAs、SiO₂、SiN及類似者)或聚合物表面(光阻劑、旋塗碳、BARC)之非金屬表面上的方法。此等選擇性沈積的釘紮定向層有助於影響微域於上覆嵌段共聚物(BCP)上之定向自組裝。此等組合物及製程適用於製作電子裝置。

【先前技術】

【0002】 嵌段共聚物之自組裝為適用於產生用於製造微電子裝置之愈來愈小的圖案化特徵之方法，其中可達成約奈米級之特徵的臨界尺寸(CD)。自組裝方法合乎擴展微影技術用於使諸如接觸孔或柱陣列之特徵重複的解決能力之需要。在習知微影方法中，紫外(UV)輻射可用於經由遮罩曝光於塗佈於基板或分層基板上之光阻層上。正型或負型光阻劑為有用的且此等亦可含有耐火元素(諸如矽)以能夠藉由習知積體電路(IC)電漿處理進行無水顯影。在正型光阻劑中，透射穿過遮罩之UV輻射引起光阻

劑中之光化學反應，使得藉由顯影劑溶液或藉由習知IC電漿處理來移除曝光區域。相反，在負型光阻劑中，透射穿過遮罩之UV輻射致使暴露於輻射之區域變得藉由顯影劑溶液或藉由習知IC電漿處理不太可移除。積體電路特徵(諸如閘極、通孔或互連件)接著蝕刻至基板或分層基板中，且移除剩餘光阻劑。當使用習知微影曝光方法時，積體電路特徵之特徵尺寸為有限的。歸因於與像差、聚焦、鄰近效果、最小可實現曝光波長及最大可實現數值孔徑相關之侷限性，藉由輻射曝光難以實現圖案尺寸之進一步減小。對大型積體之需求已使得裝置中之電路尺寸及特徵持續縮小。在過去，特徵之最終解析度視用於曝光光阻劑的光之波長而定，其具有自身侷限性。定向組裝技術(諸如使用嵌段共聚物成像之石墨磊晶及化學磊晶)為用於提高解析度同時降低CD變化之高度理想技術。此等技術可經採用以提高習知UV微影技術或在採用EUV、電子束、深UV或浸沒微影之方法中實現平均更高解析度及CD控制。定向自組裝嵌段共聚物包含耐蝕刻共聚單位之嵌段及高度可蝕刻共聚單位之嵌段，當該等嵌段在基板上塗佈、對準及蝕刻時，其產生具有極高密度圖案之區域。

【0003】 可藉由電漿沈積、電化學沈積或自組裝來製備在基板之表面上形成共價鍵結膜的接枝聚合物。共價鍵之強度預測膜之黏著性；然而，此等膜比僅經由次級力與基板之表面相互作用的膜(諸如藉由旋轉澆鑄製備之彼等膜)通常更黏著。因此，由於此更高黏著性，在基板材料上形成接枝聚合物膜適用於多種應用。此等應用為：

【0004】 一個實例為其中基板藉由在材料之表面處接枝聚合物而製成生物相容的(諸如醫學假體)而不損害主體機械特性的生物材料。

【0005】 亦已經採用將聚合物接枝於基板表面上以賦予此等表面抗

生物積垢或以改善其耐腐蝕性。

【0006】塗佈溶液(當將聚合物接枝於基板表面上可改變此等基板之表面特性時)可用於影響更佳的塗層；同樣在金屬或金屬氧化物奈米粒子之懸浮液中，此等懸浮液之塗佈能力及穩定性可藉由將聚合物接枝於此等奈米粒子之表面處而得到改善。

【0007】自組裝及定向自組裝(當將聚合物刷接枝於矽或氧化矽基板之表面上時)可經採用以供在此等表面上形成中性層，此允許嵌段共聚物將其域在自組裝或定向自組裝期間定向垂直於基板表面。

【0008】嵌段共聚物之定向自組裝為適用於產生用於製造微電子裝置之愈來愈小之圖案化特徵之方法，其中可實現約奈米級之特徵之臨界尺寸(CD)。定向自組裝方法對於擴展微影技術之解析度功能為所需的。在習知微影方法中，紫外(UV)輻射可用於經由遮罩曝光於塗佈於基板或分層基板上之光阻層上。正型或負型光阻劑為有用的且此等亦可含有耐火元素(諸如矽)以能夠藉由習知積體電路(IC)電漿處理進行無水顯影。在正型光阻劑中，透射穿過遮罩之UV輻射引起光阻劑中之光化學反應，使得藉由顯影劑溶液或藉由習知IC電漿處理來移除曝光區域。相反，在負型光阻劑中，透射穿過遮罩之UV輻射致使暴露於輻射之區域變得藉由顯影劑溶液或藉由習知IC電漿處理不太可移除。積體電路特徵(諸如閘極、通孔或互連件)接著蝕刻至基板或分層基板中，且移除剩餘光阻劑。當使用習知微影曝光方法時，積體電路特徵之特徵尺寸為有限的。歸因於與像差、聚焦、鄰近效果、最小可實現曝光波長及最大可實現數值孔徑相關之侷限性，藉由輻射曝光難以實現圖案尺寸之進一步減小。對大型積體之需求已使得裝置中之電路尺寸及特徵持續縮小。在過去，特徵之最終解析度視用

於曝光光阻劑的光之波長而定，其具有自身侷限性。定向組裝技術(諸如使用嵌段共聚物成像之石墨磊晶及化學磊晶)為用於提高解析度同時降低CD變化之高度理想技術。此等技術可經採用以提高習知UV微影技術或在採用EUV、電子束、深UV或浸沒微影之方法中實現平均更高解析度及CD控制。定向自組裝嵌段共聚物包含耐蝕刻共聚單位之嵌段及高度可蝕刻共聚單位之嵌段，當該等嵌段在基板上塗佈、對準及蝕刻時，其產生具有極高密度圖案之區域。

【0009】在石墨磊晶定向自組裝方法中，嵌段共聚物藉由習知微影(紫外輻射、深UV、電子束、極UV (EUV)曝光源)圍繞經預圖案化之基板自組織，以形成重複表面形狀特徵，諸如線/空間(L/S)或接觸孔(CH)圖案。在L/S定向自組裝陣列之一實例中，嵌段共聚物可形成自對準層狀區域，該層狀區域可在經預圖案化線之間的溝槽中形成不同間距之平行線-空間圖案，因此藉由將構形線之間的溝槽中之空間細分成更精細圖案來提高圖案解析度。舉例而言，能夠微相分離且包含抗電漿蝕刻之富含碳(諸如苯乙烯或含有一些其他元素，類似於Si、Ge、Ti)之嵌段及高度可電漿蝕刻或可移除之嵌段的二嵌段共聚物可提供高解析度圖案定義。高度可蝕刻嵌段之實例可包含富含氧且不含有耐火元素，且能夠形成高度可蝕刻嵌段之單體，諸如甲基丙烯酸甲酯。用於定義自組裝圖案之蝕刻製程之電漿蝕刻氣體通常為用於製得積體電路(IC)的製程中所使用的彼等氣體。以此方式，可在可藉由習知微影技術限定之典型IC基板中產生極精細圖案，由此實現圖案倍增。類似地，諸如接觸孔之特徵可藉由使用石墨磊晶來製得更密集，其中適合之嵌段共聚物圍繞由習知微影限定之接觸孔或柱陣列而藉由定向自組裝來自身排列，因此形成更密集之可蝕刻及耐蝕刻域區域陣

列，該等區域在經蝕刻時產生更密集之接觸孔陣列。因此，石墨磊晶可能提供圖案精製及圖案倍增兩者。

【0010】 在化學磊晶或釘紮化學磊晶中，嵌段共聚物之自組裝係圍繞具有不同化學親和力但無或非常小的表面形貌之區域的表面形成，以引導自組裝製程。舉例而言，基板之表面可藉由習知微影(UV、深UV、電子束EUV)來圖案化以在線及空間(L/S)圖案中產生具有不同化學親和力之表面，其中表面化學性質已由幅射改質之曝光區域與未曝光區域交替且未展示化學變化。此等區域不存在構形差異，但存在表面化學差異或釘紮至嵌段共聚物區段之定向自組裝。特定言之，其嵌段區段含有耐蝕刻重複單位(諸如苯乙烯重複單位)及快速蝕刻重複單位(諸如甲基丙烯酸甲酯重複單位)之嵌段共聚物的定向自組裝將允許將耐蝕刻嵌段區段及高度可蝕刻嵌段區段精確置放於圖案上方。此技術允許在電漿或濕式蝕刻處理之後精確置放此等嵌段共聚物及將圖案後續圖案轉印至基板中。化學磊晶之優勢在於，其可藉由化學差異中之變化而經精細調諧以幫助改良線-邊緣粗糙度及CD控制，因此允許圖案精製。其他類型之圖案(諸如重複接觸孔(CH)陣列)亦可使用化學磊晶進行圖案矯正。

【0011】 中性層為基板或經處理基板之表面上的層，其對用於定向自組裝中的嵌段共聚物之嵌段區段中之任一者不具有親和力。在嵌段共聚物之定向自組裝之石墨磊晶方法中，中性層適用於在其允許定向自組裝之嵌段聚合物區段之正確置放或定向中為適用的，其引起耐蝕刻嵌段聚合物區段及高度可蝕刻嵌段聚合物區段相對於基板之正確置放。舉例而言，在含有已由習知輻射微影限定之線及空間特徵的表面中，中性層允許嵌段區段定向以使得嵌段區段定向垂直於基板之表面，視嵌段共聚物中嵌段區段

之長度而定，如與由習知微影限定之線之間的長度相關，該定向對於圖案精製及圖案倍增兩者而言為理想的。若基板與嵌段區段中之一者相互作用過於強烈，則其將致使該區段平坦處於該基板之表面上來最大化區段與基板之間的接觸表面；此表面將干擾可用於基於經由習知微影產生之特徵來實現圖案精製或圖案倍增之所需垂直對準。修改選定較小區域或釘紮基板以使得其等與嵌段共聚物之一個嵌段強烈地相互作用及保留塗佈有中性層之剩餘表面可適用於迫使嵌段共聚物之域以期望方向對準，且此為用於圖案倍增之釘紮化學磊晶或石墨磊晶之基礎。

【0012】 需要一種新穎材料，其可在存在諸如半導體或絕緣體基板之非金屬表面(例如，Si、GaAs、SiO₂、SiN、SiON及類似者)或其他非金屬表面(光阻劑、旋塗碳或沈積碳、底部抗反射(BARC)塗層及類似者之表面)之情況下，經由簡單的旋塗，隨後進行塗佈後烘烤以影響化學鍵結，在不存在促進基板上之接枝反應的活化組分(諸如酸性化合物、熱酸產生劑、光酸產生劑、熱自由基產生劑、光化學自由基產生劑、鹼性添加劑、熱鹼產生劑或光鹼產生劑)之情況下，在金屬表面(Cu、W、Mo、Al、Zr、Ti、Hf、Au及類似者)上選擇性地形成接枝聚合物層。此類熱或光化學反應添加劑化合物之存在為非所需的，因為此等化合物之較小大小及反應性可使其等自接枝膜擴散至其他層，從而引起非所需的反應，諸如腐蝕。另外需要一種接枝材料，其中可接枝聚合物不含有可有害地影響接枝溶液於諸如旋轉澆鑄溶劑之有機溶劑中之溶液存放期的過度反應性接枝位點。亦需要新穎的接枝材料，其可藉由改變接枝烘烤而被製成對特定類型之基板具有選擇性接枝。以此方式，吾人可藉由簡單的旋塗製程而不必使用電漿沈積或電化學接枝，以及在使用本發明之新穎材料的新穎選擇性

接枝製程的情況下在一個步驟中在含有構形或化學圖案의 基板上塗佈僅一種類型之材料來改變此等材料之表面特性，諸如塗佈能力及耐腐蝕性，其中不同材料存在於一個基板上。亦需要新穎的中性層組合物，該等中性層組合物在形成為層時對自組裝嵌段共聚物保持中性但不因定向自組裝技術之處理步驟而受損且可進一步增強定向自組裝材料及過程之微影效能，尤其降低處理步驟之數目且提供具有良好微影效能之更佳圖案解析度。亦需要用於以其他方式(例如，以化學磊晶方法)塗佈有中性層之金屬基板之較小區域的可塗佈釘紮材料，以便迫使域與中性層基板垂直定向以迫使域在適宜方向上對準。亦需要一種接枝組合物，該接枝組合物將選擇性地僅在含有具有不同材料之圖案의 基板上的一種類型之材料上接枝，以產生釘紮區域。

【0013】 本發明係關於新穎的聚合物及含有該等新穎聚合物及有機旋塗溶劑的新穎組合物。該等新穎組合物在加熱之後塗佈於含有金屬(例如，Cu、W、Mo、Al、Zr、Ti、Hf、Ag、Au及類似者)及如無機半導體或絕緣體之非金屬表面(例如，Si、GaAs、Ge、SiO₂、SiN (氮化矽)、SiON (氮氧化矽)及類似者)兩者或其他非金屬表面(例如，光阻膜、所沈積碳、旋塗碳、中性層及類似者)的基板上時，在金屬表面上而非在非金屬表面上選擇性地產生不可溶膜。選擇性地附著於該等金屬表面之該不可溶膜可藉由形成接枝膜、不可溶交聯MAT膜或同時接枝且交聯的不可溶膜(接枝MAT)附著。此等膜可用作防護障壁層或在上覆嵌段共聚物層之自組裝中用作釘紮層材料。

【發明內容】

【0014】 本發明之一個態樣為一種新穎的功能性聚合物，其包含丙

烯酸類重複單位、苯乙烯類重複單位或此等重複單位之混合物，具有1至約1.12之聚合度分佈性，該功能性聚合物包含至少一個選自以下之反應性部分

包含至少一個具有至少一個孤電子對之N-配位官能基的部分，

包含二烷基矽基的部分，或

該兩個基團之混合物，

其中該反應性部分存在於該功能性聚合物中之重複單位、端基或重複單位及端基兩者上，且

該N-配位官能基為

單牙N-配位官能基，

多牙N-配位基團，或

其混合物，且

該單牙N-配位官能基為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)，且

該多牙N-配位官能基為

包含2或3個單環雜芳基部分的部分，其中各該雜芳基個別地含有1至3個氮雜原子，或

含有2至4個氮雜原子的多環稠環雜芳基部分。

【0015】 本發明之另一態樣為一種新穎的功能性丙烯酸類聚合物，其具有1至約1.12之聚合度分佈性，該功能性丙烯酸聚合物包含：包含至少一個疊氮化物部分(-N₃)之部分，或包含至少一個氰基部分(-CN)之部分，及二烷基矽基。

【0016】 此外，本發明亦係關於該新穎的功能性苯乙烯類聚合物或該新穎的功能性丙烯酸類聚合物或其混合物於溶劑中之新穎組合物。

本發明之另一態樣為該功能性聚合物或該等組合物用於在金屬基板上選擇性地形成黏著膜的用途。

【0017】 此外，本發明亦係關於將該等組合物塗佈於基板上且在烘烤之後在基板之該等金屬區域上而非在該基板之非金屬表面區域上選擇性地形成黏著膜(刷釘紮層、交聯MAT釘紮層或交聯刷釘紮)的新穎製程。

【0018】 形成釘紮層的該選擇性黏著膜在與中性層一起使用時可有助於此能力，以使得在退火期間能夠定向自組裝含有耐蝕刻及可蝕刻嵌段之經外塗佈的嵌段共聚物，從而形成重複圖案，其在蝕刻時轉印蝕刻於該基板中之此圖案。

【圖式簡單說明】

【0019】

圖1

自實例7塗層35 ($L_o=30\text{ nm}$ ，在1500rpm下膜厚度為30 nm)獲得且在250°C下在W晶圓試樣上之合成實例1之材料之接枝膜上退火的自組裝指紋圖案之0.5FOV視場的由上而下的SEM影像。

【實施方式】

【0020】 應理解，前文一般描述及以下詳細描述皆為說明性及解釋性的，且並不限制如所主張之主題。在本申請案中，除非另外特定陳述，否則單數之使用包括複數，字組「一(a/an)」意謂「至少一個(種)」，且「或」之使用意謂「及/或」。此外，術語「包括(including)」以及其他形式「包括(includes/included)」之用途不具限制性。另外，除非另外特定陳述，否則術語諸如「要素(element)」或「組分(component)」涵蓋包含一個單位之要素及組分及包含超過一個單位之要素或組分兩者。如本文中

所使用，除非另外指示，否則連接詞「及」意欲為包括性的且連接詞「或」不意欲為排他性的。舉例來說，片語「或替代地」意欲為排他性的。如本文中所使用，術語「及/或」係指前述要素之任何組合，包括使用單一要素。

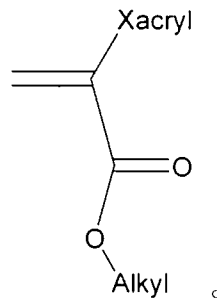
【0021】術語C-1至C-4烷基體現甲基及C-2至C-4直鏈烷基及C-3至C-4分支鏈烷基部分，例如如下：甲基(-CH₃)、乙基(-CH₂-CH₃)、正丙基(-CH₂-CH₂-CH₃)、異丙基(-CH(CH₃)₂)、正丁基(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)、第三丁基(-C(CH₃)₃)、異丁基(CH₂-CH(CH₃)₂)、2-丁基(-CH(CH₃)CH₂-CH₃)。類似地，術語C-1至C-8體現甲基及C-2至C-8直鏈、C-3至C-8分支鏈烷基、C-4至C-8環烷基(例如，環戊基、環己基等)或C-5至C-8伸烷基環烷基(例如，-CH₂-環己基、CH₂-CH₂-環戊基等)。

【0022】術語C-1至C-4伸烷基體現亞甲基及C-2至C-4直鏈伸烷基部分(例如，伸乙基、伸丙基等)及C-3至C-4分支鏈伸烷基部分(例如，-CH(CH₃)-CH₂-等)。

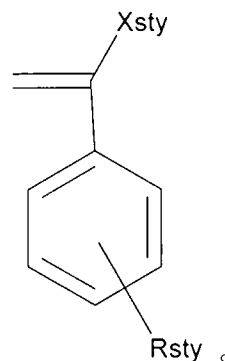
【0023】在本文，術語釘紮層係指為疏水性或親水性的定向層。在本申請案中，在自然界中，苯乙烯類釘紮層為疏水性的，而丙烯酸類釘紮層為親水性的。分別地，在定向自組裝期間，此等疏水層用作疏水性嵌段共聚物域之釘紮層，而親水層用作親水性嵌段共聚物域之釘紮層。

【0024】本文所使用之章節標題係出於組織目的且不應被理解為限制所描述之主題。在本申請案中引用之所有文獻或文獻之部分(包括但不限於專利、專利申請案、文章、書籍及論文)特此出於任何目的明確地以全文引用之方式併入本文中。在併入文獻中之一或多者及類似材料以與本申請案中之術語之定義矛盾的方式定義術語的情況下，以本申請案為準。

【0025】 在本文，除非另外指示，否則如本文所使用之術語丙烯酸類涵蓋通常衍生自丙烯酸酯衍生物之重複單位，作為非限制性實例，衍生自具有以下結構的丙烯酸酯衍生物之重複單位，其中Alkyl部分可為C-1至C-8烷基或H，且Xacryl為H或C-1至C-4烷基：



【0026】 在本文，除非另外指示，否則如本文所使用之術語苯乙烯類涵蓋通常衍生自苯乙烯衍生物之重複單位，作為非限制性實例，衍生自具有以下結構的苯乙烯衍生物之重複單位，其中Xsty部分為H或C-1至C-4烷基且Rsty部分為H或C-1至C-8部分：



【0027】 本發明之一個態樣為一種新穎的功能性苯乙烯類聚合物，其具有1至約1.12之聚合度分佈性，該功能性苯乙烯類聚合物包含至少一個選自以下之反應性部分

包含至少一個具有至少一個孤電子對之N-配位官能基的部分，

包含二烷基矽基的部分，或

該兩個基團之混合物，

其中該反應性部分存在於該功能性苯乙烯類聚合物中之重複單位、

端基或重複單位及端基兩者上，且

該N-配位官能基為

單牙N-配位官能基，

多牙N-配位基團，或

其混合物，且

該單牙N-配位官能基為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)且該多牙N-配位官能基為包含2或3個單環雜芳基部分的部分，其中各該雜芳基個別地含有1至3個氮雜原子，或含有2至4個氮雜原子的多環稠環雜芳基部分。

【0028】 在本文所描述的該新穎功能性聚合物之另一態樣中，其可具有範圍介於1至約1.11之聚合度分佈性。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.10。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.09。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.08。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.07。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.06。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.05。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.04。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.03。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.02。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.01。在另一態樣中，此聚合度分佈性為1.00。

【0029】 在本文所描述的該新穎功能性聚合物之另一態樣中，其可具有範圍介於1至約1.13之聚合度分佈性。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.14。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.15。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.16。在另一

態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.17。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.18。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.19。在另一態樣中，此聚合度分佈性可範圍介於1至約1.20。

【0030】 在上文所描述的該功能性聚合物之另一態樣中，其為僅具有苯乙烯類重複單位作為重複單位的功能性聚合物。

【0031】 在本文所描述的該等新穎的功能性聚合物之另一態樣中，其可具有範圍介於約2K至約20K之 M_w (重量平均分子量)。在另一態樣中， M_w 可範圍介於約4K至約15K。在又另一實施例中， M_w 可範圍介於約4K至約6K。

【0032】 在本文所描述的該發明性功能聚合物之一個實施例中，該反應性部分為該單牙N-配位官能基。在此實施例之一個態樣中，該單牙N-配位官能基為該疊氮化物部分。在此實施例之一個態樣中，其為該氰基部分。在此實施例之另一態樣中，該功能性聚合物為僅具有苯乙烯類重複單位作為重複單位之功能性聚合物。

【0033】 在該發明性功能聚合物之另一實施例中，其為其中該反應性部分為該多牙N-配位官能基之功能性聚合物。在此實施例之另一態樣中，該功能性聚合物為僅具有苯乙烯類重複單位作為重複單位的功能性聚合物。

【0034】 在本文所描述的該發明性功能聚合物之另一實施例中，其為其中該反應性部分為該單牙及該多牙N-配位官能基之混合物的功能性聚合物。在此實施例之另一態樣中，該功能性聚合物為僅具有苯乙烯類重複單位作為重複單位的功能性聚合物。

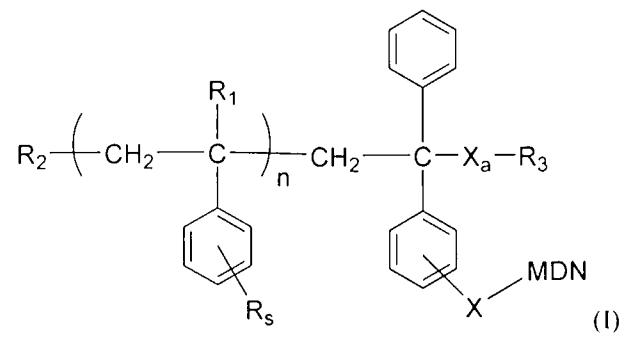
【0035】 在本文所描述的該發明性功能聚合物之另一實施例中，

其為其中該反應性部分為該二烷基矽基之功能性聚合物。在此實施例之另一態樣中，該功能性聚合物為僅具有苯乙烯類重複單位作為重複單位的功能性聚合物。

【0036】 在本文所描述的該發明性功能聚合物之另一實施例中，其為具有結構(I)之功能性聚合物；其中n為聚合物中重複單位之數目；R₁為H或C-1至C-4直鏈烷基；R₂係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；R_s係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；R₃係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；及二烷基矽基部分[(R_{si})(R_{sia})SiH-]，其中R_{si}及R_{sia}係獨立地選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；X及X_a係獨立地選自直接價鍵，

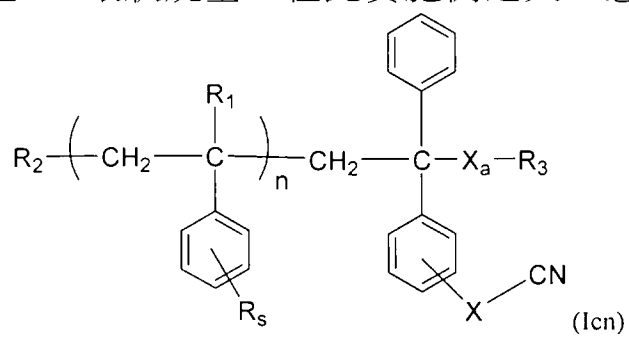
C-1至C-8直鏈伸烷基部分、C-3至C-8分支鏈伸烷基部分、C-3至C-8環狀伸烷基部分，及-X₁-O-X₂- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X₁及X₂係獨立地選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基，及

C-3至C-8環狀伸烷基；且MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)。

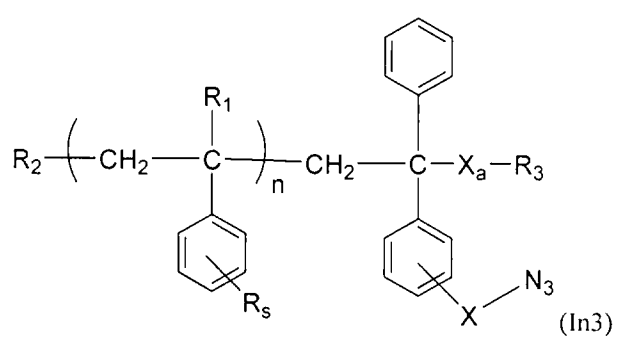


【0037】 在本文所描述的該功能性聚合物之另一實施例中，其為具有結構(Icn)之功能性聚合物；其中n為聚合物中重複單位之數目；R₁為H或C-1至C-4直鏈烷基；R₂係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷

基及C-3至C-8環狀烷基；R_s係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；R₃係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基、C-3至C-8環狀烷基，及二烷基矽基部分[(R_{si})(R_{sia})SiH-]，其中R_{si}及R_{sia}係獨立地選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；且X及X_a係獨立地選自直接價鍵、C-1至C-8直鏈伸烷基部分、C-3至C-8分支鏈伸烷基部分、C-3至C-8環狀伸烷基部分，及-X₁-O-X₂- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X₁及X₂係獨立地選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基及C-3至C-8環狀伸烷基。在此實施例之另一態樣中，R₃為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在此實施例之又一態樣中，R₃為H。

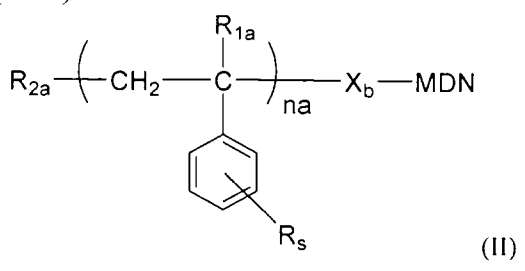


【0038】 在本文所描述的具有結構(I)的該功能性聚合物之另一實施例中，其為具有結構(In3)之功能性聚合物。在此實施例之另一態樣中，R₃為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R₃為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在此實施例之又一態樣中，R₃為H。

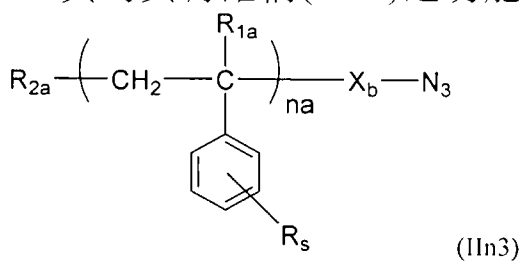


【0039】 在本文所描述的該發明性功能苯乙炔類聚合物之另一實施例中，其為具有結構(II)之功能性苯乙炔類聚合物；其中na為聚合物中重複單位之數目；

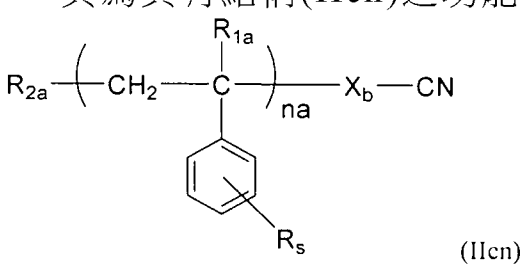
R_{1a}為H或C-1至C-4直鏈烷基；R_s係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；R_{2a}係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；X_b係選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基、C-3至C-8環狀伸烷基，及-X_{1a}-O-X_{2a}- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X_{1a}及X_{2a}係獨立地選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基及C-3至C-8環狀伸烷基；且MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(CN)。



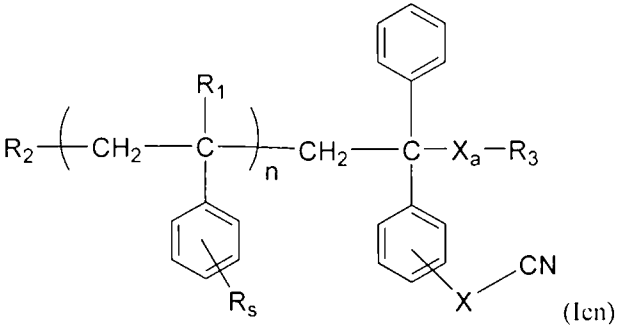
【0040】 在本文所描述的具有結構(II)的該發明性功能苯乙炔類聚合物之另一實施例中，其為具有結構(IIIn3)之功能性苯乙炔類聚合物。



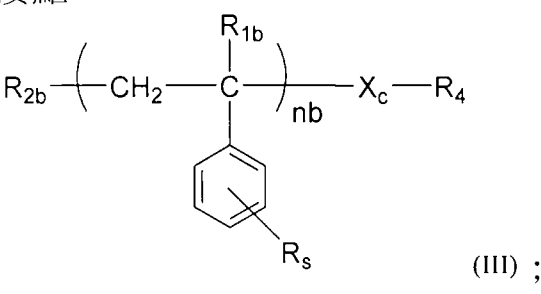
【0041】 在本文所描述的具有結構(II)的該發明性功能苯乙炔類聚合物之另一實施例中，其為具有結構(IIcn)之功能性苯乙炔類聚合物。

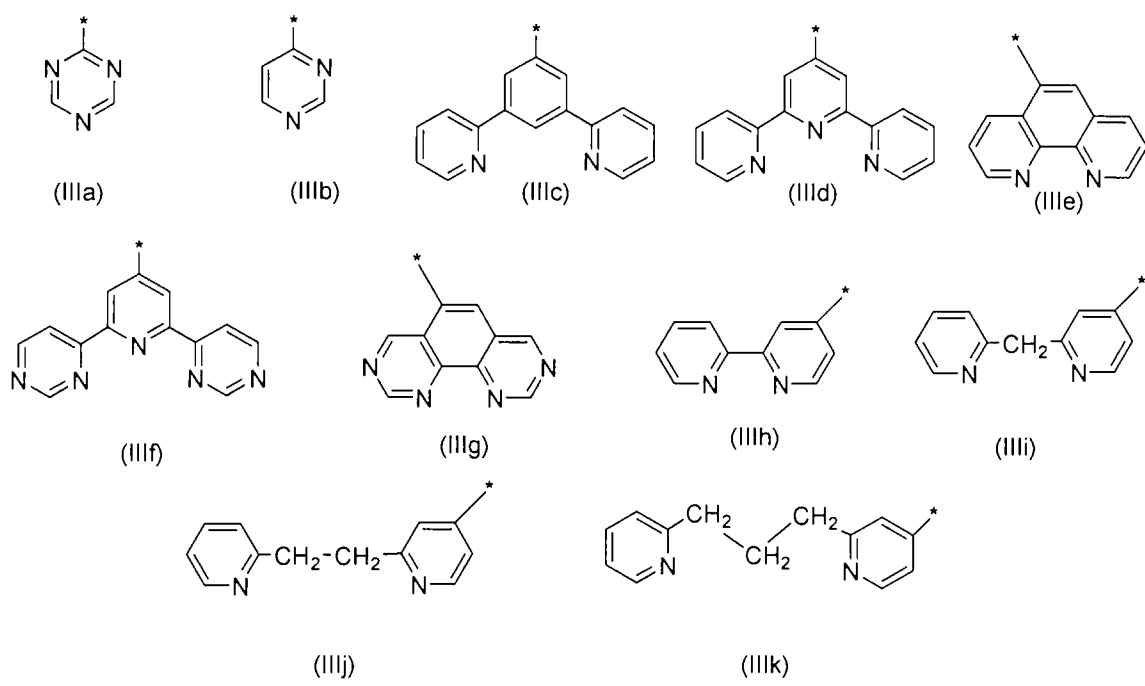


【0042】 在本文所描述的該發明性功能苯乙炔類聚合物之另一實施例中，其為具有結構(Icn)之功能性苯乙炔類聚合物。在此實施例之另一態樣中，R₃為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在此實施例之又一態樣中，R₃為H。



【0043】 在本文所描述的該發明性功能聚合物之另一實施例中，其為具有結構(III)之功能性聚合物；其中nb為聚合物中重複單位之數目；R_{1b}為H或C-1至C-4直鏈烷基；R_s係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；R_{2b}係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；X_c係選自直接價鍵、C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基、C-3至C-8環狀伸烷基，及-X_{1b}-O-X_{2b}-(-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X_{1b}及X_{2b}係獨立地選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基及C-3至C-8環狀伸烷基；且R₄為具有選自以下之結構的多牙N-配位官能基：部分(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)、(IIIe)、(IIIf)、(IIIg)、(IIIh)、(IIIi)、(IIIj)及(IIIk)，其中*表示此等多牙部分與結構(III)之連接點。

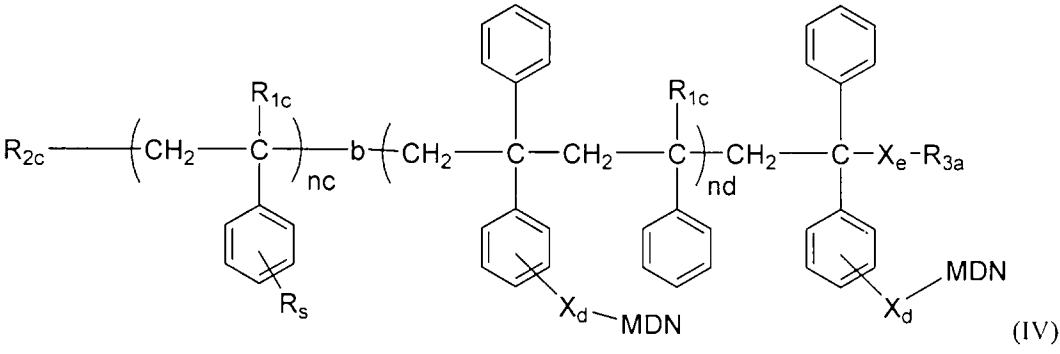




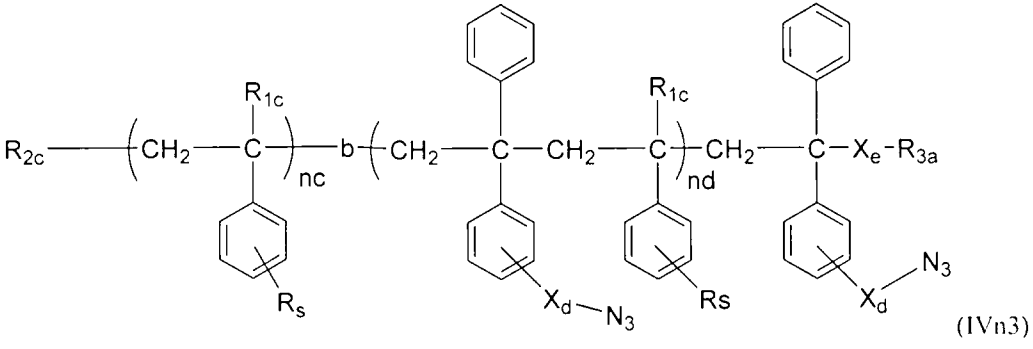
【0044】 在本文所描述的該功能性聚合物之另一實施例中，其為具有結構(IV)之二嵌段共聚物，其中nc為第一嵌段中重複單位之數目且nd為第二嵌段中重複單位之數目；R_{1c}為H或C-1至C-4直鏈烷基；R_s係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；R_{2c}係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；

X_d及X_e係獨立地選自直接價鍵、C-1至C-8直鏈伸烷基、

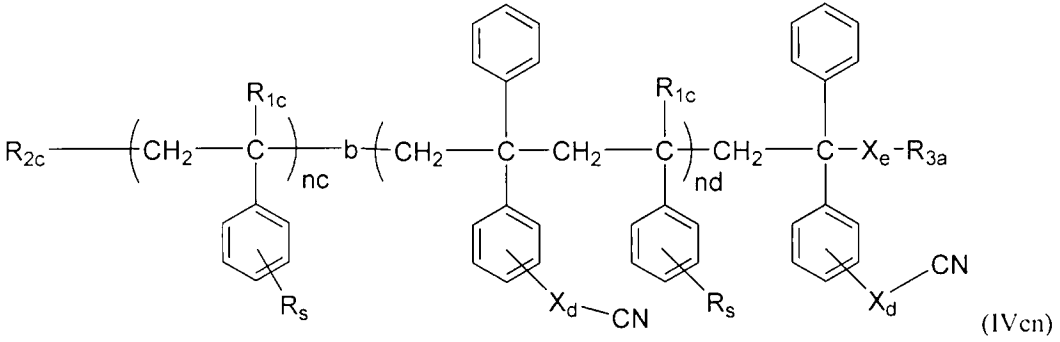
C-3至C-8分支鏈伸烷基、C-3至C-8環狀伸烷基，及-X_{1c}-O-X_{2c}- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X_{1c}及X_{2c}係獨立地選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基及C-3至C-8環狀伸烷基；R_{3a}係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基、C-3至C-8環狀烷基，及二烷基矽基部分[(R_{sib})(R_{sic})SiH-]，其中R_{sib}及R_{sic}係獨立地選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；且MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)。在此實施例之另一態樣中，R_{3a}為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R_{3a}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在此實施例之又一態樣中，R_{3a}為H。



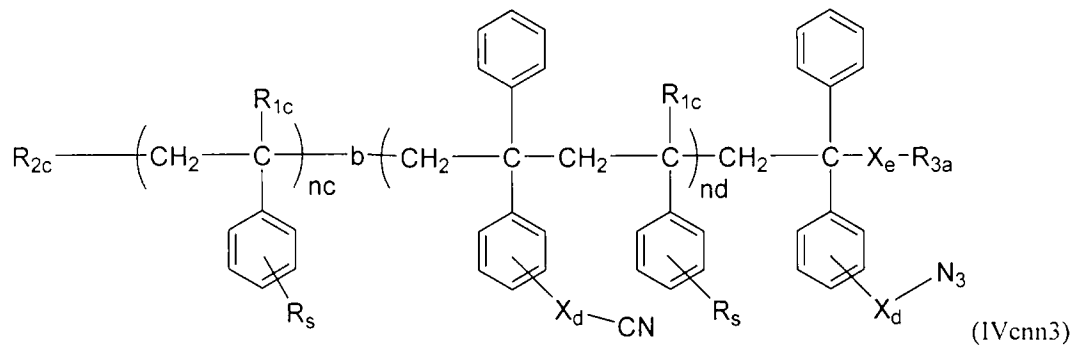
【0045】 在本文所描述的具有結構(IV)的該功能性聚合物之另一實施例中，其為具有結構(IVn3)之二嵌段共聚物。在此實施例之另一態樣中，R_{3a}為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R_{3a}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在此實施例之又一態樣中，R_{3a}為H。



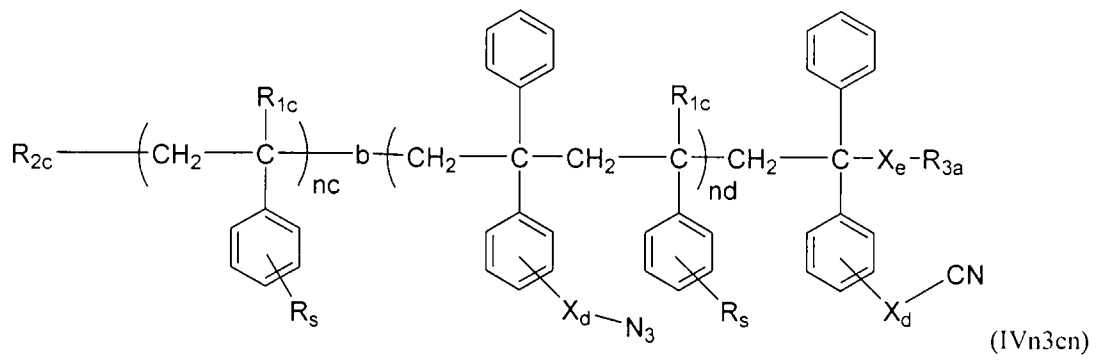
【0046】 在本文所描述的具有結構(IV)的該功能性聚合物之另一實施例中，其為具有結構(IVcn)之二嵌段共聚物。在此實施例之另一態樣中，R_{3a}為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R_{3a}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在此實施例之又一態樣中，R_{3a}為H。



【0047】 在本文所描述的具有結構(IV)的該功能性聚合物之另一實施例中，其為具有結構(IVcnn3)之二嵌段共聚物。在此實施例之另一態樣中，R_{3a}為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R_{3a}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在此實施例之又一態樣中，R_{3a}為H。

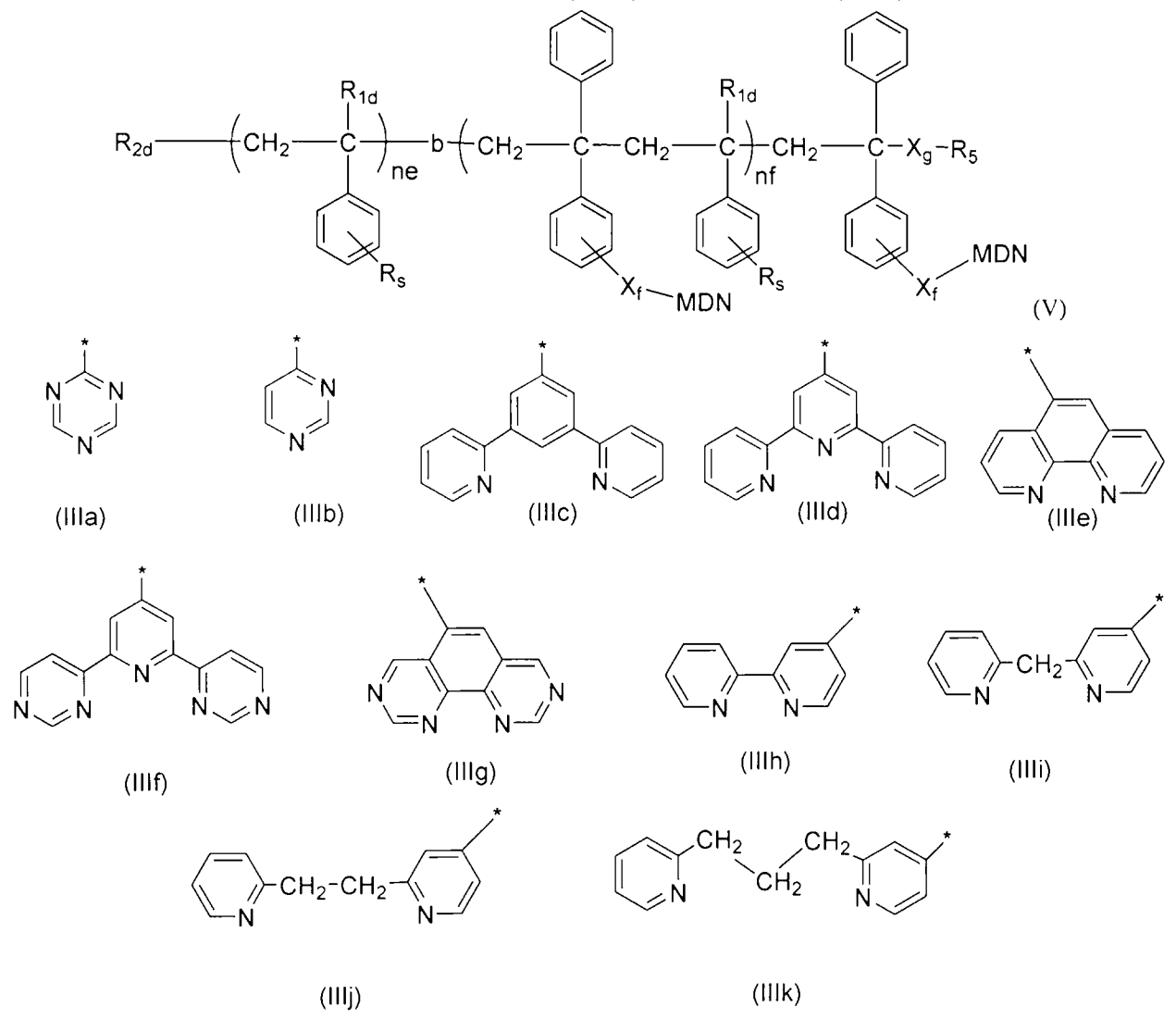


【0048】 在本文所描述的具有結構(IV)的該功能性聚合物之另一實施例中，其為具有結構(IVn3cn)之二嵌段共聚物。在此實施例之另一態樣中，R_{3a}為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R_{3a}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在此實施例之又一態樣中，R_{3a}為H。

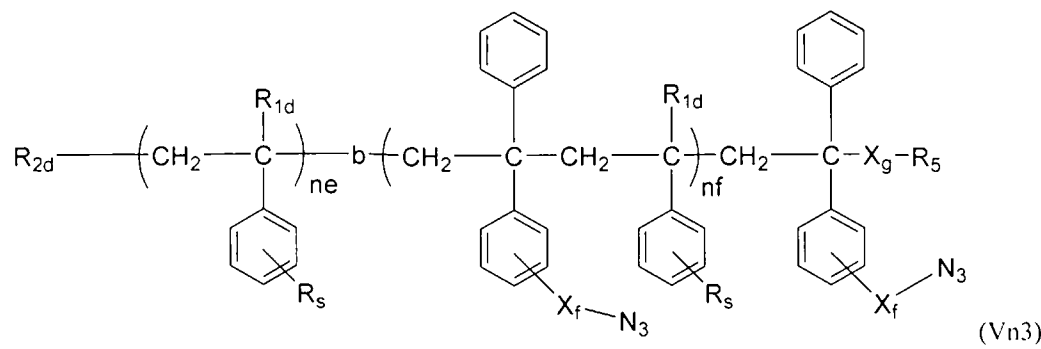


【0049】 在本文所描述的該功能性聚合物之另一實施例中，其為具有結構(V)之二嵌段共聚物。其中ne為第一嵌段中重複單位之數目且nf為第二嵌段中重複單位之數目；R_{1d}為H或C-1至C-4直鏈烷基；R_s係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8

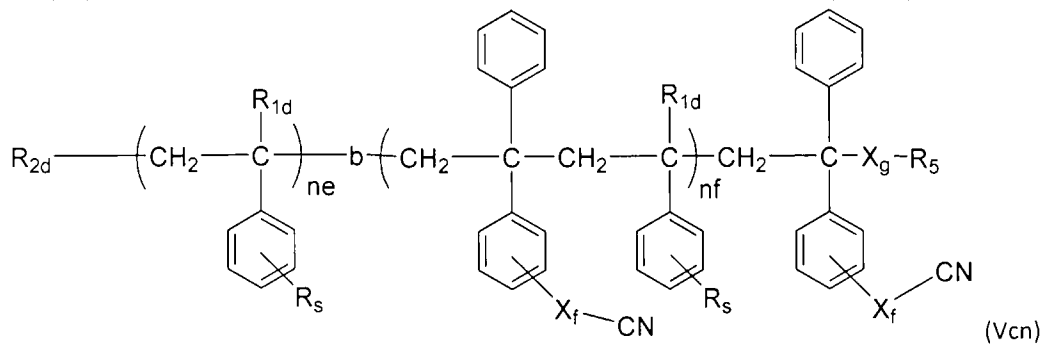
環狀烷基；R_{2d}係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；X_f及X_g係獨立地選自直接價鍵、C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基、C-3至C-8環狀伸烷基，及-X_{1d}-O-X_{2d}- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X_{1d}及X_{2d}係獨立地選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基及C-3至C-8環狀伸烷基；R₅為具有選自以下之結構的多牙N-配位官能基：部分(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)、(IIIe)、(IIIg)、(IIIh)、(IIIi)、(IIIj)及(IIIk)，其中*表示此等多牙部分與結構(V)之連接點，且MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(CN)。



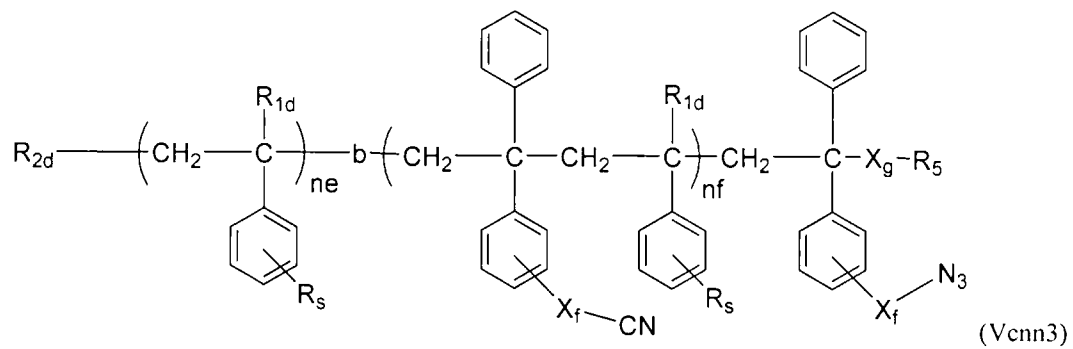
【0050】 在本文所描述的該功能性聚合物之另一實施例中，當其為具有結構(V)之二嵌段共聚物時，其具有更特定的結構(Vn3)。



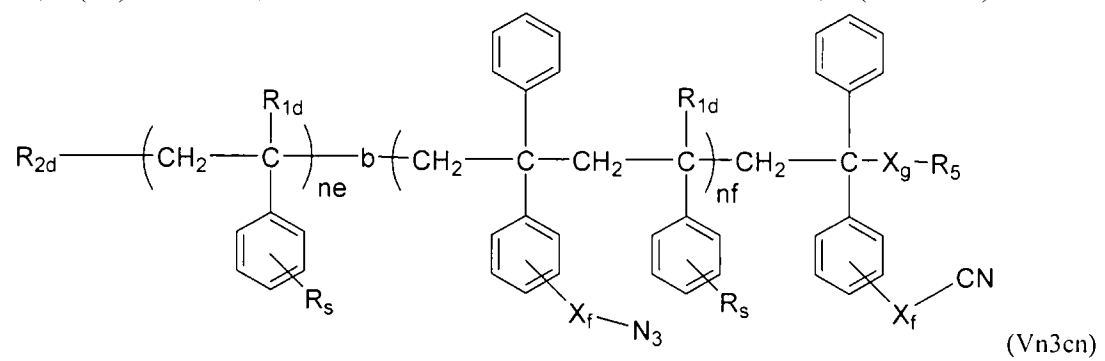
【0051】 在本文所描述的該功能性聚合物之另一實施例中，當其為具有結構(V)之二嵌段共聚物時，其具有更特定的結構(Vcn)。



【0052】 在本文所描述的該功能性聚合物之另一實施例中，當其為具有結構(V)之二嵌段共聚物時，其具有更特定的結構(Vcnn3)。



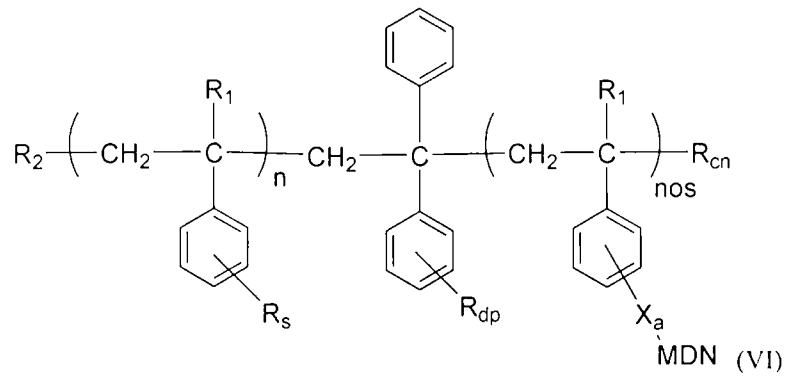
【0053】 在本文所描述的該功能性聚合物之另一實施例中，當其為具有結構(V)之二嵌段共聚物時，其具有更特定的結構(Vn3cn)。



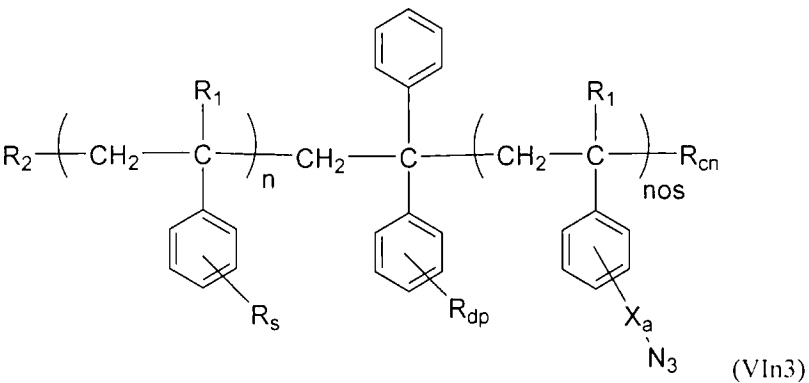
【0054】 在本文所描述的該功能性聚合物之另一實施例中，其具有結構(VI)；其中n為聚合物區段中重複單位之數目；nos為寡聚區段中重複單位之數目且範圍介於1至10，R₁為H或C-1至C-4直鏈烷基；R_s係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；R_{dp}為H或C-1至C-4直鏈烷基；

R₂係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；且R_{cn}係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；及二烷基矽基部分[(R_{si})(R_{sia})SiH-]，其中R_{si}及R_{sia}係獨立地選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；X_a係選自直接價鍵，C-1至C-8直鏈伸烷基部分、C-3至C-8分支鏈伸烷基部分、C-3至C-8環狀伸烷基部分；及-X₁-O-X₂- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X₁及X₂係獨立地選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基及C-3至C-8環狀伸烷基；及MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)。

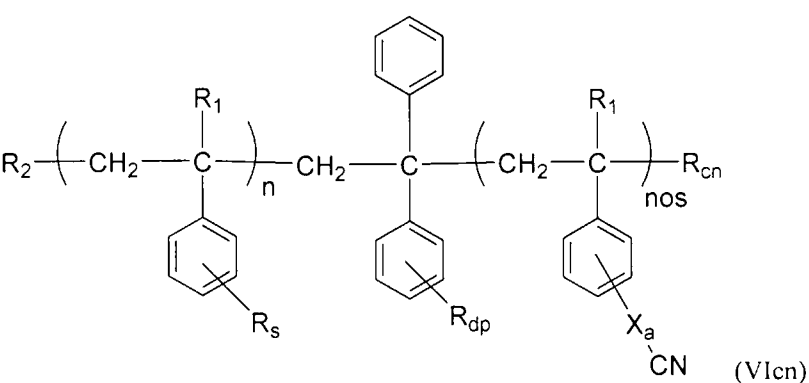
【0055】 在一更特定的實施例中，nos範圍介於1至6。在此實施例之另一態樣中，R_{cn}為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R_{cn}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在此實施例之又一態樣中，R_{cn}為H。



【0056】 在具有結構(VI)的該功能性聚合物之另一實施例中，其具有更特定的結構(VIn3)。在一更特定的實施例中，nos範圍介於1至6。在此實施例之另一態樣中，R_{cn}為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R_{cn}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在此實施例之又一態樣中，R_{cn}為H。



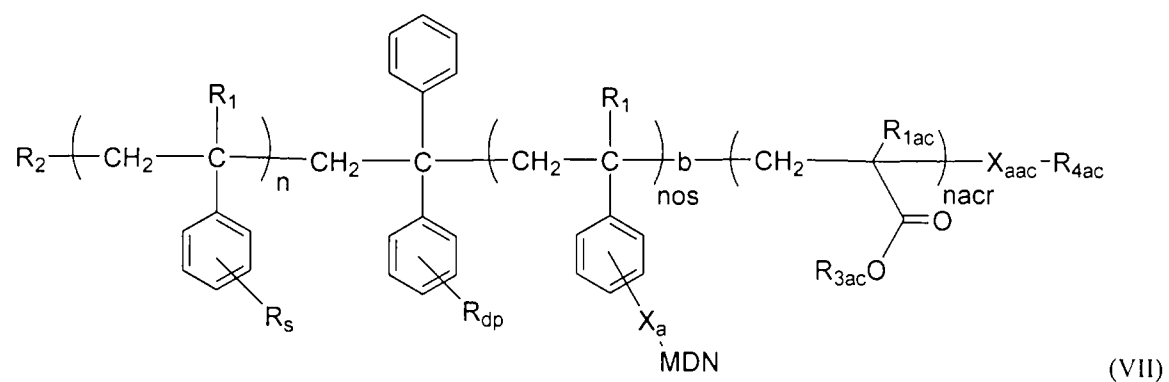
【0057】 在具有結構(VI)的該功能性聚合物之另一實施例中，其具有更特定的結構(VIcn)。在一更特定的實施例中，nos範圍介於1至6。在此實施例之另一態樣中，R_{cn}為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R_{cn}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在此實施例之又一態樣中，R_{cn}為H。



【0058】 在本文所描述的該功能性聚合物之另一實施例中，其具有結構(VII)；其中n為苯乙烯類聚合物區段中重複單位之數目；nacr為丙烯酸類聚合物區段中重複單位之數目；nos為苯乙烯類寡聚區段中重複單位

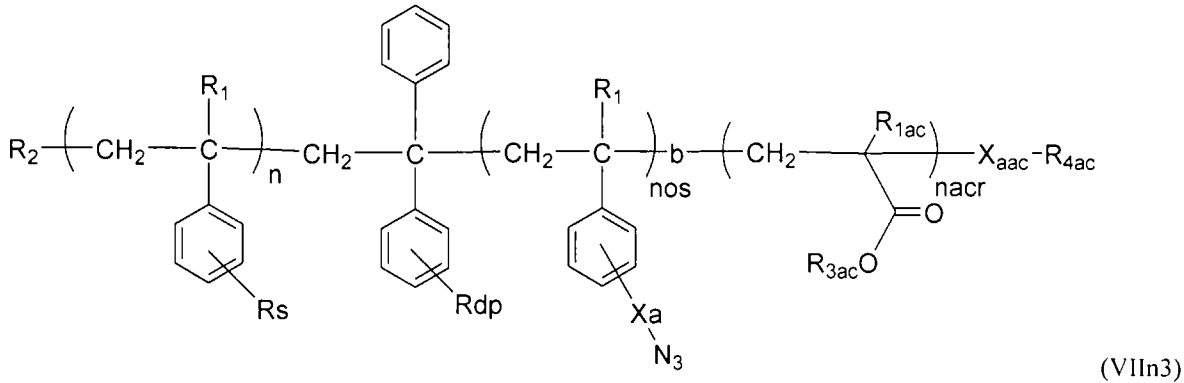
之數目且範圍介於1至10，R₁為H或C-1至C-4直鏈烷基；R₂係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；R_s係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；R_{1ac}為H或C-1至C-4直鏈烷基；R_{3ac}係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；且R_{4ac}係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；及二烷基矽基部分[(R_{si})(R_{sia})SiH-]，其中R_{si}及R_{sia}係獨立地選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；且R_{dp}為H或C-1至C-4直鏈烷基；

X_a及X_{aac}係獨立地選自直接價鍵、C-1至C-8直鏈伸烷基部分、C-3至C-8分支鏈伸烷基部分、C-3至C-8環狀伸烷基部分，及-X₁-O-X₂-(-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X₁及X₂係獨立地選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基及C-3至C-8環狀伸烷基；且MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)。在此實施例之另一態樣中，R_{4ac}為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R_{4ac}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在另一實施例中，X_{aac}為直接價鍵。在此實施例之又一態樣中，R_{4ac}為H。在此實施例之另一態樣中，nos範圍介於1至6。

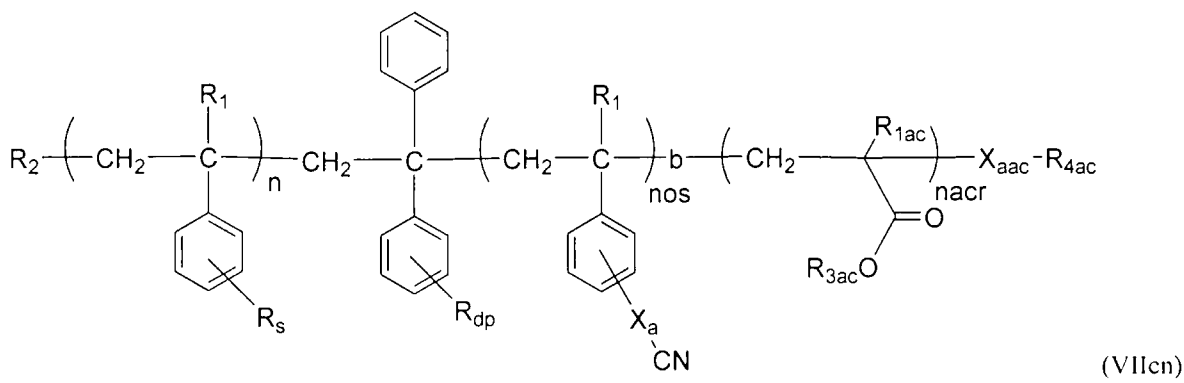


【0059】 在具有結構(VII)的該功能性聚合物之另一實施例中，其具

有更特定的結構(VIIIn3)。在此實施例之另一態樣中，R_{4ac}為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R_{4ac}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在另一實施例中，X_{aac}為直接價鍵。在此實施例之又一態樣中，R_{4ac}為H。在此實施例之另一態樣中，nos範圍介於1至6。

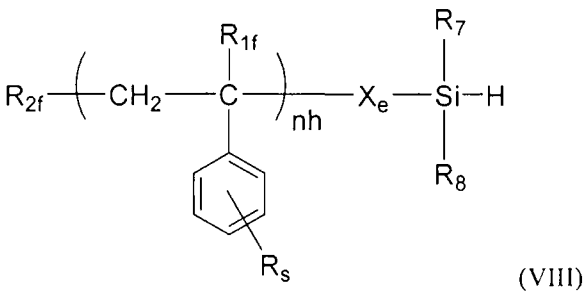


【0060】 在具有結構(VII)的該功能性聚合物之另一實施例中，其具有更特定的結構(VIIIn)。在此實施例之另一態樣中，R_{4ac}為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R_{4ac}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在另一實施例中，X_{aac}為直接價鍵。在此實施例之又一態樣中，R_{4ac}為H。在此實施例之另一態樣中，nos範圍介於1至6。

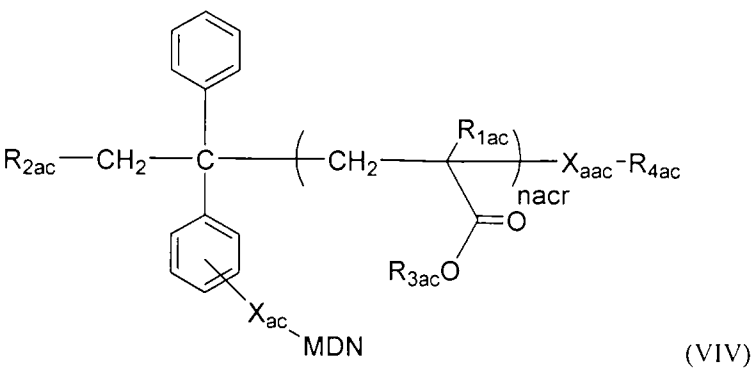


【0061】 在本文所描述的該功能性聚合物之另一實施例中，其具有結構(VIII)；其中nh為聚合物中重複單位之數目；R_{1f}為H或C-1至C-4直鏈烷基；R_s係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-

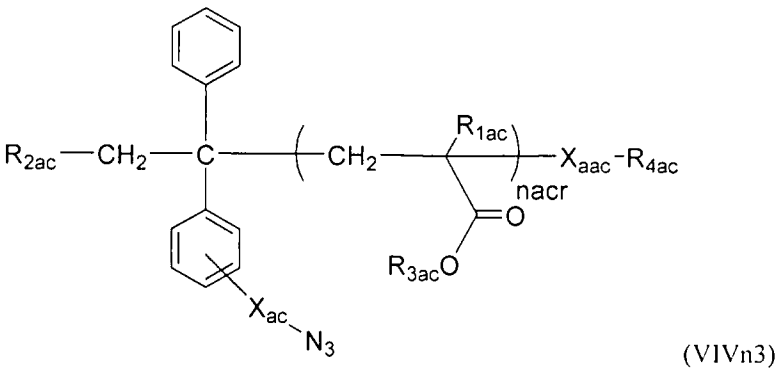
8環狀烷基；R_{2f}係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；X_e係選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基、C-3至C-8環狀伸烷基，及-X_{1f}-O-X_{2f}- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X_{1f}及X_{2f}係獨立地選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基及C-3至C-8環狀伸烷基；R₇及R₈係獨立地選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基。



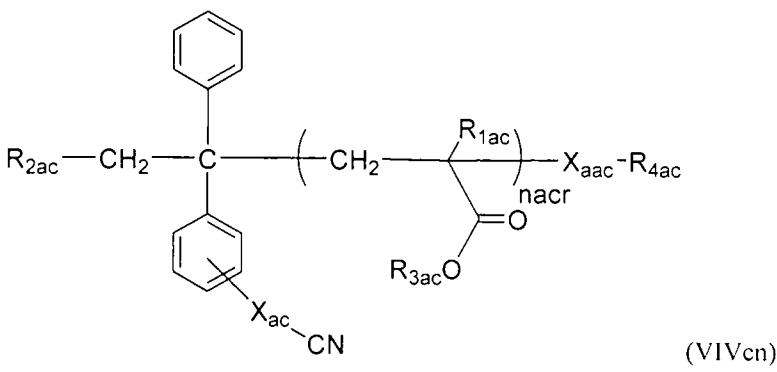
【0062】 在本文所描述的該功能性聚合物之另一實施例中，其具有結構(VIV)；其中在本文所描述之該功能性聚合物之另一實施例中，nacr為丙烯酸類聚合物區段中重複單位之數目；R_{1ac}為H或C-1至C-4直鏈烷基；R_{2ac}係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；R_{3ac}係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基、C-3至C-8環狀烷基；且R_{4ac}係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；及二烷基矽基部分[(R_{si})(R_{sia})SiH-]，其中R_{si}及R_{sia}係獨立地選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；且X_{ac}及X_{aac}係獨立地選自直接價鍵、C-1至C-8直鏈伸烷基部分、C-3至C-8分支鏈伸烷基部分、C-3至C-8環狀伸烷基部分，及-X₁-O-X₂- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X₁及X₂係獨立地選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基及C-3至C-8環狀伸烷基；且MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)。在此實施例之另一態樣中，X_{aac}為直接價鍵。在此實施例之又一態樣中，R_{4ac}為H。



【0063】 在具有結構(VIV)的該功能性聚合物之另一實施例中，其具有更特定的結構(VIVn3)。在此實施例之另一態樣中，X_{aac}為直接價鍵。在此實施例之又一態樣中，R_{4ac}為H。

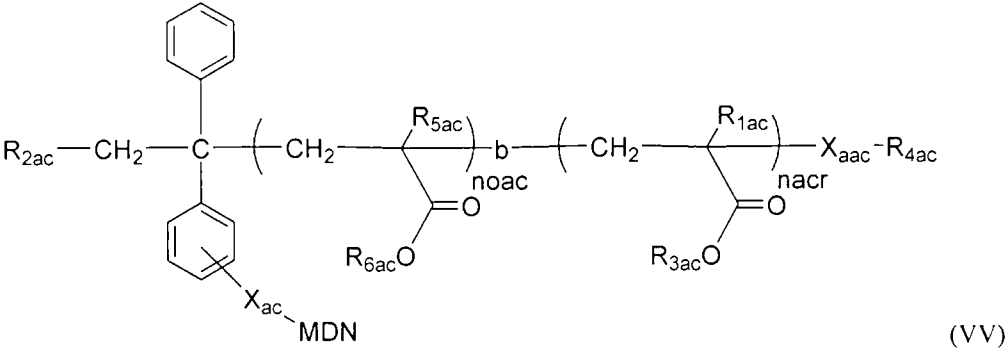


【0064】 在具有結構(VIV)的該功能性聚合物之另一實施例中，其具有更特定的結構(VIVcn)。在此實施例之另一態樣中，X_{aac}為直接價鍵。在此實施例之又一態樣中，R_{4ac}為H。



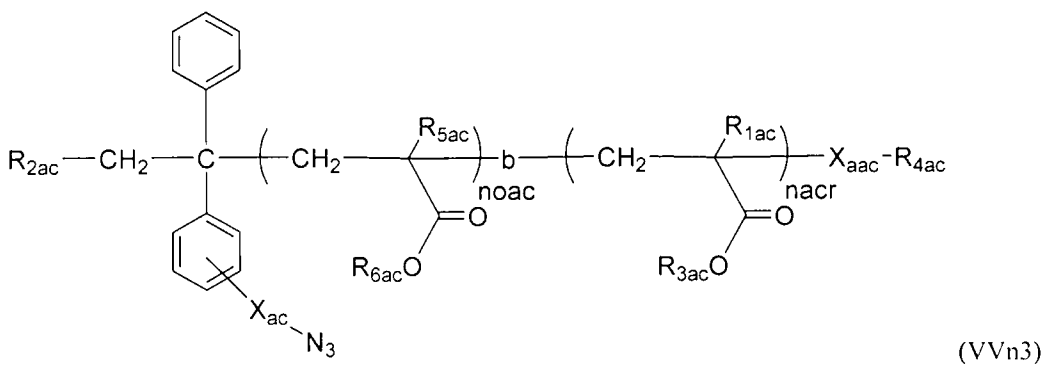
【0065】 本文所描述的新穎的功能性聚合物之另一態樣為具有結構(VV)之功能性聚合物；其中nacr為丙烯酸類聚合物區段中重複單位之數目；noac為丙烯酸類寡聚區段中重複單位之數目且範圍介於1至10，R_{1ac}

為H或C-1至C-4直鏈烷基；R_{2ac}係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；R_{3ac}係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；且R_{4ac}係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基、C-3至C-8環狀烷基；及二烷基矽基部分[(R_{siac})(R_{siaac})SiH-]，其中R_{siac}及R_{siaac}係獨立地選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；X_{ac}及X_{aac}係獨立地選自直接價鍵、C-1至C-8直鏈伸烷基部分、C-3至C-8分支鏈伸烷基部分、C-3至C-8環狀伸烷基部分，及-X₁-O-X₂- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X₁及X₂係獨立地選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基及C-3至C-8環狀伸烷基；R_{5ac}為H或C-1至C-4直鏈烷基；R_{6ac}係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；且MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)。在此實施例之另一態樣中，R_{4ac}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在另一實施例中，X_{aac}為直接價鍵。在此實施例之又一態樣中，R_{4ac}為H。在此實施例之另一態樣中，noac範圍介於1至6。

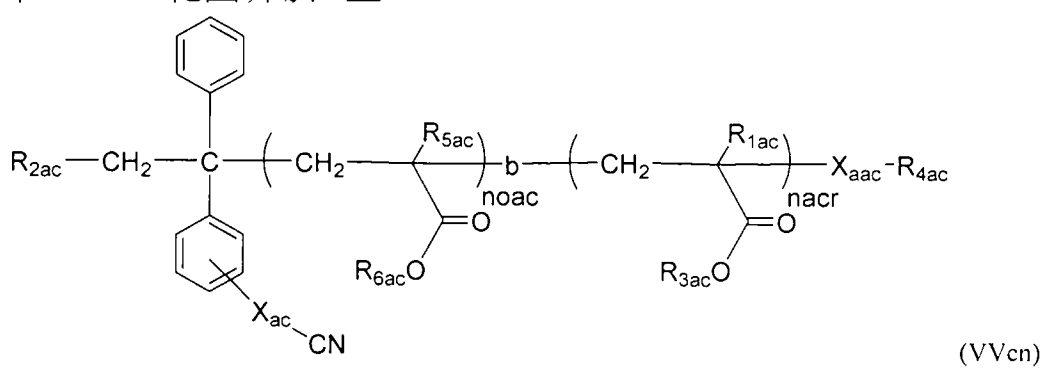


【0066】 在具有結構(VV)的該功能性聚合物之另一實施例中，其具有更特定的結構(VVn3)。在此實施例之另一態樣中，R_{4ac}為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R_{4ac}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在另一實施例中，X_{aac}為直接價鍵。在此

實施例之又一態樣中， R_{4ac} 為H。在此實施例之另一態樣中， $noac$ 範圍介於1至6。

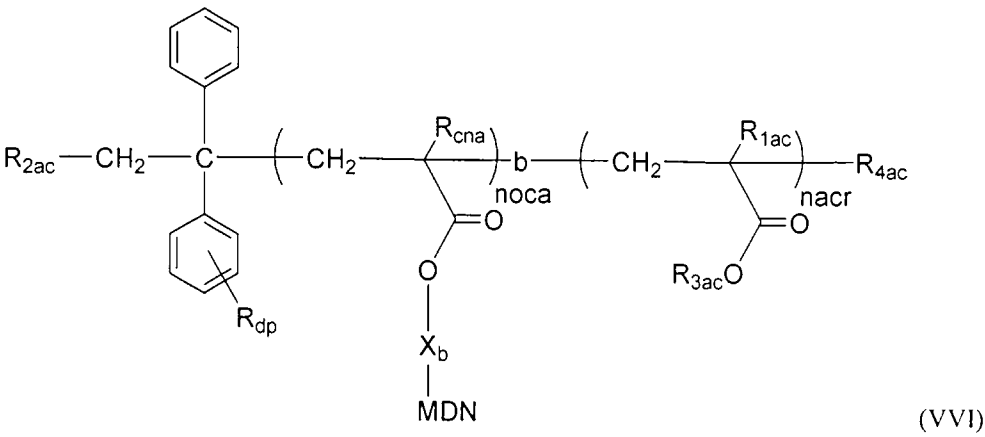


【0067】 在具有結構(VV)的該功能性聚合物之另一實施例中，其具有更特定的結構(VVcn)。在此實施例之另一態樣中， R_{4ac} 為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在另一實施例中， X_{aac} 為直接價鍵。在此實施例之又一態樣中， R_{4ac} 為H。在此實施例之另一態樣中， $noac$ 範圍介於1至6。



【0068】 本文所描述的新穎功能化聚合物之另一態樣為具有結構(VVI)之功能化聚合物；其中 nac 為丙烯酸類聚合物區段中重複單位之數目； $noca$ 為丙烯酸類寡聚物區段中重複單位之數目且範圍介於1至10； R_{1ac} 為H或C-1至C-4直鏈烷基； R_{cna} 為H或C-1至C-4直鏈烷基； R_{2ac} 係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基； R_{3ac} 係選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基、C-3至C-8環狀烷基； R_{dp} 為H或C-1至C-4直鏈烷基；且 R_{4ac} 係選自H、C-1至C-8直鏈烷基、C-3至

C-8分 支 鏈 烷 基 及C-3至C-8環 狀 烷 基 ； 及 二 烷 基 矽 基 部 分 [(R_{si})(R_{sia})SiH-]，其中R_{si}及R_{sia}係獨立地選自C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基及C-3至C-8環狀烷基；且X_b係選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基、C-3至C-8環狀伸烷基，及-X_{1a}-O-X_{2a}- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X_{1a}及X_{2a}係獨立地選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基及C-3至C-8環狀伸烷基；且MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)。在此實施例之另一態樣中，R_{4ac}為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R_{4ac}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在另一實施例中，X_{aac}為直接價鍵。在此實施例之又一態樣中，R_{4ac}為H。在此實施例之另一態樣中，noca範圍介於1至6。



【0069】 在具有結構(VVI)的該功能性聚合物之另一實施例中，其具有更特定的結構(VVIn3)。在此實施例之另一態樣中，R_{4ac}為該二烷基矽基端基。在此實施例之另一態樣中，R_{4ac}為C-1至C-8直鏈烷基、C-3至C-8分支鏈烷基或C-3至C-8環狀烷基。在另一實施例中，X_{aac}為直接價鍵。在此實施例之又一態樣中，R_{4ac}為H。在此實施例之另一態樣中，noca範圍介於1至6。

【0073】 在此新穎釘紮層組合物之另一態樣中，其為包含本文所描述之相同類型(亦稱為苯乙烯類或丙烯酸類)之發明性功能聚合物中之至少兩者的釘紮層組合物。在此實施例之一個態樣中，其由本文所描述之發明性功能聚合物中之兩者的混合物構成。

【0074】 將本文所描述之新穎釘紮層組合物之固體組分與旋轉澆鑄溶劑混合，該旋轉澆鑄溶劑可為單一溶劑或不同溶劑之混合物。適合溶劑之實例為以下旋轉澆鑄溶劑，其可用作單一溶劑組分或可經組合以形成溶劑，該溶劑為溶解組合物之固體組分的至少兩種溶劑之混合物。

【0075】 將溶解於旋轉澆鑄溶劑中以形成發明性中性層組合物的本文所描述之發明性功能聚合物(功能性苯乙烯類或功能性丙烯酸類聚合物)之量範圍介於總溶液重量之約0.2 wt%至約2.0 wt%。在本發明之另一態樣中，此量可範圍介於總溶液重量之約0.3 wt%至約1.0 wt%。

【0076】 適合的旋轉澆鑄溶劑可包括例如二醇醚衍生物，諸如乙賽路蘇(ethyl cellosolve)、甲賽路蘇(methyl cellosolve)、丙二醇單甲醚(PGME)、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇正丙醚或二乙二醇二甲醚；二醇醚酯衍生物，諸如乙酸乙賽路蘇、乙酸甲賽路蘇或丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)；羧酸酯，諸如乙酸乙酯、乙酸正丁酯及乙酸戊酯；二元酸之羧酸酯，諸如草酸二乙酯及丙二酸二乙酯；乙二醇之二羧酸酯，諸如乙二醇二乙酸酯及丙二醇二乙酸酯；及羥基羧酸酯，諸如乳酸甲酯、乳酸乙酯(EL)、羥乙酸乙酯及乙基-3-羥基丙酸酯；酮酯，諸如丙酮酸甲酯或丙酮酸乙酯；烷氧基羧酸酯，諸如3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯或甲基乙氧基丙酸酯；酮衍生物，諸如甲基乙基酮、乙醯基丙酮、環戊酮、環己酮或2-庚酮；酮

醚衍生物，諸如二丙酮醇甲基醚；酮醇衍生物，諸如丙酮醇或二丙酮醇；縮酮或縮醛，如1,3-二氧雜環戊烷及二乙氧基丙烷；內酯，諸如丁內酯；醯胺衍生物，諸如二甲基乙醯胺或二甲基甲醯胺、苯甲醚及其混合物。

【0077】 另外，新穎的釘紮層組合物可進一步包含諸如界面活性劑之添加劑。

【0078】 將新穎的釘紮層組合物塗佈於基板上且加熱以移除旋轉澆鑄溶劑並交聯及/或接枝薄膜。典型的膜厚度在加熱之後範圍介於約3 nm至約50 nm、或約3 nm至約30 nm、或約4 nm至約20 nm、或約5 nm至約20 nm、或約10 nm至約20 nm。膜可在範圍介於約180°C至約350°C或約200°C至約300°C之溫度下加熱。一旦已形成交聯膜，即可將塗層用於進一步處理以使用自組裝最後形成圖案。

【0079】 用於結合新穎的釘紮層組合物進行自組裝的嵌段共聚物可為可經由自組裝形成域的任何嵌段共聚物。微域由傾向於自締合之相同類型之嵌段形成。典型地，用於此目的之嵌段共聚物為其中衍生自單體之重複單位配置於嵌段中之聚合物，該等嵌段在組成上、在結構上或兩者不同且能夠相分離並形成域。嵌段具有不同屬性，其可用於移除一個嵌段同時使另一嵌段在表面上保持不變，由此在表面上提供圖案。因此，嵌段可藉由電漿蝕刻、溶劑蝕刻、使用鹼性水溶液之顯影劑蝕刻等來選擇性地移除。在基於有機單體之嵌段共聚物中，一個嵌段可由包括聚二烯之聚烯烴單體、包括聚(環氧烷)(諸如聚(環氧乙烷)、聚(環氧丙烷)、聚(環氧丁烷))之聚醚或其混合物來製備；及另一嵌段可由包括聚((甲基)丙烯酸酯)、聚苯乙烯、聚酯、聚有機矽氧烷、聚有機鍍烷及或其混合物之不同單體來製備。聚合物鏈中之此等嵌段可各自包含衍生自單體之一或多個重複單位。

取決於所需圖案類型及所使用方法，可使用不同類型之嵌段共聚物。舉例而言，此等可由二嵌段共聚物、三嵌段共聚物、三聚物或多嵌段共聚物組成。

【0080】 此等嵌段共聚物之嵌段可本身由均聚物或共聚物組成。不同類型之嵌段共聚物亦可用於自組裝，諸如樹突狀嵌段共聚物、超分支嵌段共聚物、接枝嵌段共聚物、有機二嵌段共聚物、有機多嵌段共聚物、直鏈嵌段共聚物、星型嵌段共聚物、兩親媒性無機嵌段共聚物、兩親媒性有機嵌段共聚物，或至少由不同類型的嵌段共聚物組成之混合物。

【0081】 有機嵌段共聚物之嵌段可包含衍生自諸如 C_{2-30} 烯烴之單體、衍生自 C_{1-30} 醇之(甲基)丙烯酸酯單體、包括基於Si、Ge、Ti、Fe、Al之彼等的含無機單體的重複單位。基於 C_{2-30} 烯烴之單體可單獨構成較高耐蝕刻性之嵌段或與一種其他烯烴單體組合構成較高耐蝕刻性的嵌段。此類型之烯烴單體之特定實例為乙烯、丙烯、1-丁烯、1,3-丁二烯、異戊二烯、二氫呋喃、降冰片烯(norbornene)、順丁烯二酸酐、苯乙烯、4-羥基苯乙烯、4-乙醯氧基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或其混合物。高度可蝕刻單位之實例可衍生自(甲基)丙烯酸酯單體，諸如(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯或其混合物。

【0082】 含有一種類型之較高耐蝕刻重複單位的嵌段共聚物之說明性實例將為僅含有衍生自苯乙烯之重複單位的聚苯乙烯嵌段及僅含有衍生

自甲基丙烯酸甲酯之重複單位的另一類型之高度可蝕刻聚甲基丙烯酸甲酯嵌段。此等將共同形成嵌段共聚物聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)，其中b係指嵌段。

【0083】 如用於在經圖案化中性層上定向自組裝的適用於石墨磊晶、化學磊晶或釘紮式化學磊晶()的嵌段共聚物之特定非限制性實例為聚(苯乙烯-b-乙烯基吡啶)、聚(苯乙烯-b-丁二烯)、聚(苯乙烯-b-異戊二烯)、聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-b-烯基芳族物)、聚(異戊二烯-b-環氧乙烷)、聚(苯乙烯-b-(乙烯-丙烯))、聚(環氧乙烷-b-己內酯)、聚(丁二烯-b-環氧乙烷)、聚(苯乙烯-b-(甲基)丙烯酸第三丁酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-b-甲基丙烯酸第三丁酯)、聚(環氧乙烷-b-環氧丙烷)、聚(苯乙烯-b-四氫呋喃)、聚(苯乙烯-b-異戊二烯-b-環氧乙烷)、聚(苯乙烯-b-二甲基矽氧烷)、聚(甲基丙烯酸甲酯-b-二甲基矽氧烷)，或包含上文所描述的嵌段共聚物中之至少一者之組合。所有此等聚合材料之共同之處為存在重複單位中所富含的至少一個嵌段及在此等相同條件下快速蝕刻之至少一個嵌段，該等重複單位對通常用於製造IC裝置之蝕刻技術有抵抗力。此允許自組裝聚合物圖案轉印至基板上。

【0084】 通常，適合嵌段共聚物具有範圍介於約30,000 g/mol至約500,000 g/mol之重量平均分子量(M_w)及約1.01至約6、或1.01至約2、或1.01至約1.5之聚合度分佈性(PDI) (M_w/M_n)。分子量及PDI可藉由例如凝膠滲透層析法使用通用校準方法測定，校準至聚苯乙烯標準。此確保當自發地或藉由使用純粹熱處理或經由藉由吸收溶劑蒸氣至聚合物構架中輔助的熱方法塗覆至給定表面時，聚合物嵌段具有足夠遷移率來經歷自組裝，以增加區段流動，從而使自組裝能夠發生。

【0085】 適用於溶解嵌段共聚物以形成薄膜之溶劑可隨嵌段共聚物之溶解度需求而變化。用於嵌段共聚物組裝之溶劑之實例包括丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙酸乙氧基乙酯、苯甲醚、乳酸乙酯、2-庚酮、環己酮、乙酸戊酯、乙酸正丁酯、正戊基酮(MAK)、 γ -丁內酯(GBL)、甲苯及其類似物。在一實施例中，特定有效鑄造溶劑包括丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、 γ -丁內酯(GBL)或此等溶劑之組合。

【0086】 嵌段共聚物組合物可包含額外組分及/或選自由以下組成之群的添加劑：含無機聚合物；包括小分子、含無機分子、界面活性劑、光酸產生劑、熱酸產生劑、抑止劑、硬化劑、交聯劑、擴鏈劑及其類似物之添加劑；及包含前述中之至少一者之組合，其中額外組分及/或添加劑中之一或多者與嵌段共聚物共組裝以形成嵌段共聚物組裝。

【0087】 嵌段共聚物組合物(含有高度可蝕刻及耐蝕刻嵌段)塗覆至上覆於基板之發明性隨機共聚物的交聯塗層上以形成上覆嵌段共聚物膜。此嵌段共聚物膜可由如上文所描述之溶液形成。在塗覆及溶劑移除時，嵌段共聚物膜在退火時可接著經歷自組裝。如本文中所描述，藉由謹慎調整發明性隨機共聚物之組合物及上覆嵌段共聚物的組合物來預測所形成之自組裝圖案之類型。

【0088】 更特定言之，此等嵌段共聚物組合物之塗覆可使用已知的塗佈技術，諸如自旋技術(包括自旋乾燥)來進行。

【0089】 可用於結合新穎的釘紮層組合物進行自組裝的中性層可為任何中性層，其特徵在於其對嵌段共聚物中之任一嵌段並不具有較佳親和力。因此，中性層可包含(但不限於)與嵌段共聚物相同的單體重複單位，但以單體大致均勻地分佈在聚合物鏈上的方式隨機化或合成。舉例而言，

代替隨機鏈，可能需要使用其中單體A與單體B在聚合物鏈中交替的交替型聚合物。中性層可為功能化聚合物刷、可交聯聚合物、具有與正使用的嵌段共聚物中所使用之彼等類似之重複單位的隨機共聚物，或各自分別具有與正使用的嵌段共聚物中之彼等類似之單體的均聚物之摻合物。

【0090】 可以多種方式實現製造其中單體至少大致均勻地分佈的聚合物中性層。舉例而言，若使用自由基聚合，則可能需要將個別單體以考慮其個別反應性之方式饋入反應容器中。不希望受理論約束，可能需要將相對地與其他A單體更具反應性的單體A更緩慢地饋入反應容器中，使得在整個反應中使反應有效地「匱乏」A。在引入更多A之前，此允許單體A與另一單體B反應。其他聚合方法可適用於產生其中聚合物鏈上之分佈大致均勻的聚合物。此類方法之非限制實例包括活自由基聚合、陰離子聚合、陽離子聚合、縮合聚合、電漿聚合、金屬催化聚合(包括茂金屬聚合)、複分解聚合及類似者。

【0091】 中性層亦可包括用於交聯之單體及添加劑。此類材料可包括(但不限於)胺基塑膠交聯劑(諸如三聚氰胺及甘脲)、環氧樹脂及氧呔樹脂、胺基甲酸酯樹脂、甲醛樹脂、籠胺材料(諸如六亞甲基四胺)、多元醇，及類似者。

【0092】 適用於中性層之聚合物將視所選擇的特定嵌段共聚物而定。然而，中性層材料可包含單體重複單位，該等單體重複單位包含(但不限於)：苯乙烯、4-乙烯基-1,2-二氫環丁苯、4-乙烯吡啶、丁二烯、異戊二烯、(甲基)丙烯酸甲酯、聚環氧乙烷、聚乙烯-丙烯、聚己內酯、聚己內醯胺、聚(甲基)丙烯酸第三丁酯、環氧丙烷、四氫吡喃、二甲基矽氧烷、馬來酸酐、伊康酸酐、馬來醯亞胺、順丁烯二酸、衣康酸、己酸、乳

酸、甘胺酸、乙烯、丙烯、1-丁烯、1,3-丁二烯、降冰片烯、4-羟基苯乙炔、4-乙醯氧基苯乙炔、4-甲基苯乙炔、 α -甲基苯乙炔、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯或包含上述中之至少一者的共聚物。

【0093】 此外，非限制性地，用作中性層之共聚物可包含聚(甲基丙烯酸甲酯-苯乙炔)、聚(丁二烯-甲基丙烯酸丁酯)、聚(丁二烯-二甲氧基矽氧烷)、聚(丁二烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚(丁二烯-乙烯吡啶)、聚(異戊二烯-甲基丙烯酸甲酯)、(聚異戊二烯-乙烯吡啶)、聚(丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯酸丁酯-乙烯吡啶)、(聚丙烯酸己酯-乙烯吡啶)、聚(異丁烯-甲基丙烯酸丁酯)、聚(異丁烯-二甲氧基矽氧烷)、聚(異丁烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚(異丁烯-乙烯吡啶)、聚(異戊二烯-環氧乙烷)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸丁酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-乙烯吡啶)、聚(乙烯-甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯)、聚(苯乙炔-丁二烯)、聚(苯乙炔-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙炔-甲基丙烯酸丁酯)、聚(苯乙炔-丁基苯乙炔)、聚(苯乙炔-二甲氧基矽氧烷)、聚(苯乙炔-異戊二烯)、聚(苯乙炔-甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙炔-乙烯吡啶)、聚(乙烯-乙烯吡啶)、聚(乙烯吡啶-甲基丙烯酸甲酯)、聚(環氧乙烷-異戊二烯)、聚(環氧乙烷-丁二烯)、聚(環氧乙烷-苯乙炔)或聚(環氧乙烷-甲基丙烯酸甲酯)。

【0094】 另外且非限制性地，中性層可具有非功能化鏈端或可為具有功能化鏈端之遠螯聚合物，其中聚合物鏈端之一或多個官能基可(但不

限於)選自醇基、酯基、碳酸根基團、羧酸基、膦酸基、磺酸基、胺基、醯胺或醯亞胺基、環氧基、矽基、烷氧基矽基、烷基矽基、胺基矽烷基、異氰酸根基團、硫氰酸根基團或異硫氰酸根基團。

【0095】 本發明之一個態樣為塗佈釘紮層之發明性製程，其包含以下步驟

i) 將本文所描述的含有發明性功能苯乙烯類聚合物之組合物中之任一者塗佈於僅含有金屬表面或含有金屬及非金屬表面之混合物的基板上，從而在該基板上形成塗層。

【0096】 在上述包含步驟i)之發明性製程之一個態樣中，該基板為僅含有金屬表面之基板。在此實施例之另一態樣中，金屬表面可選自Cu、W、Mo、Al、Zr、Ti、Hf、Ag及Au表面中之至少一者。在另一實施例中，其可選自Cu、W、Mo、Al、Zr、Ti及Hf。

【0097】 在包含步驟i)之發明性製程之另一態樣中，該基板為經圖案化且含有金屬及非金屬表面兩者的基板。在此態樣之一個更特定實施例中，金屬表面可選自由以下組成之群：Cu、W、Mo、Al、Zr、Ti及Hf表面。

【0098】 在包含步驟i)之發明性製程中，其中該基板為含有金屬及非金屬表面兩者之基板，其中非金屬表面為半導體。在此態樣之一個更特定實施例中，金屬表面可選自由以下組成之群：Cu、W、Mo、Al、Zr、Ti及Hf表面。

【0099】 在包含步驟i)之發明性製程中，其中該基板為選自由以下組成之群的含有金屬及非金屬表面兩者之基板

具有金屬表面及Si表面之基板，

具有金屬表面及GaAs表面之基板，
具有金屬表面及Ge表面之基板，
具有金屬表面及氧化矽表面之基板，
具有金屬表面及氮化矽表面之基板，
具有金屬表面及氮氧化矽表面之基板，
具有金屬表面及中性層表面之基板，
具有金屬表面及光阻劑表面之基板，及
具有金屬表面及旋塗碳表面之基板。

在此實施例之一更特定實例中，金屬表面可選自由以下組成之群：
Cu、W、Mo、Al、Zr、Ti、Hf、Ag及Au。在此實施例之一更特定實例
中，金屬表面可選自由以下組成之群：Cu、W、Mo、Al、Zr、Ti及Hf。
在此實施例之另一更特定實例中，非金屬基板係選自Si及SiO₂，及此兩種
類型之表面之混合物。

【0100】 在包含步驟i)之該上述發明性製程之另一實施例中，其中
該基板為含有金屬及非金屬表面兩者之基板，另外其可包含如下之額外步
驟ii)及iii)：

ii) 烘烤該塗層以形成經烘烤塗層，

iii) 用有機溶劑沖洗該經烘烤塗層，從而保留附著於金屬表面之刷
膜。在此實施例之一個態樣中，基板為僅具有膜附著之金屬表面的基板。
在此實施例之另一態樣中，該基板為含有金屬及非金屬表面兩者之基板。
在此實施例中，該等金屬表面或非金屬表面可為上文所描述之此等類型之
表面中之任一者。在此實施例中，該有機溶劑可為本文描述為適用於發明
性組合物之任何有機溶劑。

【0101】 在包含步驟i)之該等上述發明性製程之另一實施例中，該發明性製程為其中該基板為其圖案係由金屬及非金屬表面構成之經圖案化半導體基板的發明性製程，且其另外包含如下之步驟ii')及iii')：

ii') 烘烤該塗層以形成經烘烤塗層，

iii') 用有機溶劑沖洗該經烘烤塗層，將附著於金屬表面之刷膜保留於經圖案化基板中。在此實施例中，該等金屬表面或非金屬表面可為上文所描述之此等類型之表面中之任一者。在此實施例中，該有機溶劑可為本文描述為適用於發明性組合物之任何有機溶劑。

【0102】 在本發明之另一態樣中，將釘紮層選擇性地塗覆於經圖案化金屬層之金屬表面上的發明性製程如下提供亦含有非金屬表面之經圖案化無機半導體基板：

ia) 將本文所描述之新穎組合物中之任一者塗佈於該無機半導體基板上，形成塗層，

iiia) 烘烤該塗層以形成經烘烤塗層，

iiia) 沖洗該經烘烤塗層，從而保留選擇性地附著於該金屬部分之刷層。

【0103】 在步驟i)、i')或ia)之一個態樣中，該等金屬表面可選自Cu、W、Mo、Al、Zr、Ti、Hf、Ag、Au表面及類似者。在此實施例之另一態樣中，該無機半導體基板可選自Si、GaAs、Ge及類似者。在此等基板中，該等非金屬表面可選自源自該無機半導體之表面、來自如本文所描述之其他非金屬表面之任何表面，或存在於該圖案化無機半導體基板上之此等非金屬表面之混合物。在一個實施例中，該等非金屬表面為Si、SiO₂或Si及SiO₂之混合物。

【0104】 在本發明之一個態樣中，由包含新穎的功能性苯乙烯類聚合物之組合物形成的該選擇性附著釘紮層可如下用於定向自組裝製程中：

ib) 將本文所描述之新穎組合物中之任一者塗佈於含有金屬表面及非金屬中性層表面兩者的基板上，

iib) 烘烤該塗層以形成經烘烤塗層，

iiib) 沖洗該經烘烤塗層，保留選擇性地附著於該等金屬表面之刷層，從而形成圖案化釘紮層，

ivb) 將嵌段共聚物層塗佈於該圖案化釘紮層之頂部上，

vb) 形成上覆嵌段共聚物之定向自組裝膜，

vib) 蝕刻該定向自組裝嵌段共聚物，從而在該基板中形成圖案。

【0105】 在步驟ii)、ii')、iia)、iib)之一個態樣中，烘烤步驟係在可選自約190℃至約250℃之溫度下進行。在此實施例之另一態樣中，溫度可選自約200℃至約240℃。在此實施例之另一態樣中，溫度可選自約210℃至約240℃。在此實施例之又一態樣中，溫度可選自約220℃至約240℃。在此實施例中，上述烘烤步驟可在範圍介於約1分鐘至約10分鐘之時間內完成。在另一態樣中，該時間可範圍介於約2分鐘至約8分鐘。在另一態樣中，該時間可範圍介於約3分鐘至約7分鐘。在又另一實施例中，該時間可範圍介於約4分鐘至約6分鐘。

【0106】 在步驟iii)、iii')、iiia)或iiib)之一個態樣中，該沖洗係在約1分鐘至約5分鐘之時間內進行。在另一實施例中，該時間為約1分鐘至約4分鐘。在又另一實施例中，該時間為約1分鐘至約3分鐘。在此實施例之另一態樣中，該沖洗係用有機溶劑進行。在此實施例之另一態樣中，該沖洗係用有機旋轉澆鑄溶劑進行。適合的旋轉澆鑄溶劑可包括例如二醇醚

衍生物，諸如乙賽路蘇、甲賽路蘇、丙二醇單甲醚(PGME)、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇正丙醚或二乙二醇二甲醚；二醇醚酯衍生物，諸如乙酸乙賽路蘇、乙酸甲賽路蘇或丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)；羧酸酯，諸如乙酸乙酯、乙酸正丁酯及乙酸戊酯；二元酸之羧酸酯，諸如草酸二乙酯及丙二酸二乙酯；乙二醇之二羧酸酯，諸如乙二醇二乙酸酯及丙二醇二乙酸酯；及羥基羧酸酯，諸如乳酸甲酯、乳酸乙酯(EL)、羥乙酸乙酯及乙基-3-羥基丙酸酯；酮酯，諸如丙酮酸甲酯或丙酮酸乙酯；烷氧基羧酸酯，諸如3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯或甲基乙氧基丙酸酯；酮衍生物，諸如甲基乙基酮、乙醯基丙酮、環戊酮、環己酮或2-庚酮；酮醚衍生物，諸如二丙酮醇甲基醚；酮醇衍生物，諸如丙酮醇或二丙酮醇；縮酮或縮醛，如1,3-二氧雜環戊烷及二乙氧基丙烷；內酯，諸如丁內酯；醯胺衍生物，諸如二甲基乙醯胺或二甲基甲醯胺、苯甲醚及其混合物。

【0107】 在設置步驟ivb)中，適用於定向自組裝之嵌段共聚物為能夠微相分離且包含對電漿蝕刻具有抵抗性的富含碳之嵌段(諸如苯乙烯或含有一些其他元素，如Si、Ge及Ti)及可高度電漿蝕刻或可移除之嵌段的嵌段共聚物，其可提供高度解析度圖案定義。高度可蝕刻嵌段之實例可包含富含氧且不含有耐火元素，且能夠形成高度可蝕刻嵌段之單體，諸如甲基丙烯酸甲酯。

【0108】 在步驟vb)中，嵌段共聚物塗層之定向自組裝可藉由單獨在高溫(例如，200至300℃)下加熱或在低於用溶劑蒸氣塑化嵌段共聚物之溫度的溫度下加熱來實現。

【0109】 在步驟vib)中，將經自組裝嵌段共聚物塗層蝕刻至基板中

可藉由製造積體電路(IC)之製程中所使用的電漿蝕刻氣體來實現。以此方式，可在典型的IC基板上形成極精細的圖案。

【0110】 本發明之另一態樣係關於一種包含上文所描述之發明性功能性丙烯酸類聚合物及旋轉澆鑄溶劑的組合物。此組合物可以如上文針對上文所描述之發明性功能性苯乙烯類聚合物所描述的相同方式來製備。

【0111】 本發明之另一態樣為塗佈包含發明性功能性丙烯酸類聚合物之組合物以形成釘紮層，其包含以下步驟

ic) 將含有如本文所描述之功能性丙烯酸類聚合物的組合物塗佈於僅含有金屬表面或含有金屬及非金屬表面之混合物的基板上，從而在該基板上形成塗層。在此製程之另一態樣中，該基板為選自由以下組成之群的含有金屬及非金屬表面兩者的基板：具有金屬表面及Si表面之基板、具有金屬表面及GaAs表面之基板、具有金屬表面及Ge表面之基板、具有金屬表面及氧化矽表面之基板、具有金屬表面及氮化矽表面之基板、具有金屬表面及氮氧化矽表面之基板、具有金屬表面及中性層表面之基板、具有金屬表面及光阻劑表面之基板，及具有金屬表面及旋塗碳表面之基板。

【0112】 本發明之另一態樣為其中上述包含步驟ic)之製程包含額外步驟iic)及iiic)的態樣：

iic) 烘烤該塗層以形成經烘烤塗層，

iiic) 用有機溶劑沖洗該經烘烤塗層，從而保留附著於金屬表面之刷膜。

【0113】 本發明之另一態樣為其中上述包含步驟ic)之製程為其中該等非金屬表面為Si表面、SiO₂表面或此兩種類型之表面之混合物之製程的態樣。

【0114】 本發明之另一態樣為其中上述包含步驟i)之製程為其中該等金屬表面為選自Cu、W、Mo、Al、Zr、Ti、Hf、Ag及Au表面中之至少一者之表面之製程的態樣。

【0115】 本發明之另一態樣為藉由包含步驟id)至vid)之定向自組裝形成經圖案化基板之製程，其如下採用如本文所描述之含有發明性功能性的丙烯酸類聚合物之組合物：

id) 將本文所描述之技術方案14之組合物塗佈於含有金屬表面及非金屬中性層表面兩者的基板上，

iid) 烘烤該塗層以形成經烘烤塗層，

iiid) 沖洗該經烘烤塗層，保留選擇性地附著於該等金屬表面之刷層，從而形成圖案化釘紮層，

ivd) 將嵌段共聚物層塗佈於該圖案化釘紮層之頂部上，

vd) 形成上覆嵌段共聚物之定向自組裝膜，

vid) 蝕刻該定向自組裝嵌段共聚物，從而在該基板中形成圖案。

【0116】 對於採用利用發明性功能性的丙烯酸類聚合物之組合物的上述製程，更詳細的處理條件(例如，烘烤溫度條件、更特定的基板、經圖案化基板及類似者)與上文先前在用於含有發明性功能性的苯乙烯類聚合物之組合物的處理步驟[亦稱為i)至iii)、i')至iii')、ia)至iiia)、ib)至ivb)]中描述的處理條件相同，如段落[0068]至[0083]中所描述。

實例

【0117】 現將參考本發明之更特定實施例及為此類實施例提供支援之實驗結果。然而，申請者應注意，本發明僅係出於說明之目的且不以任何方式意欲限制所主張之標的物之範疇。

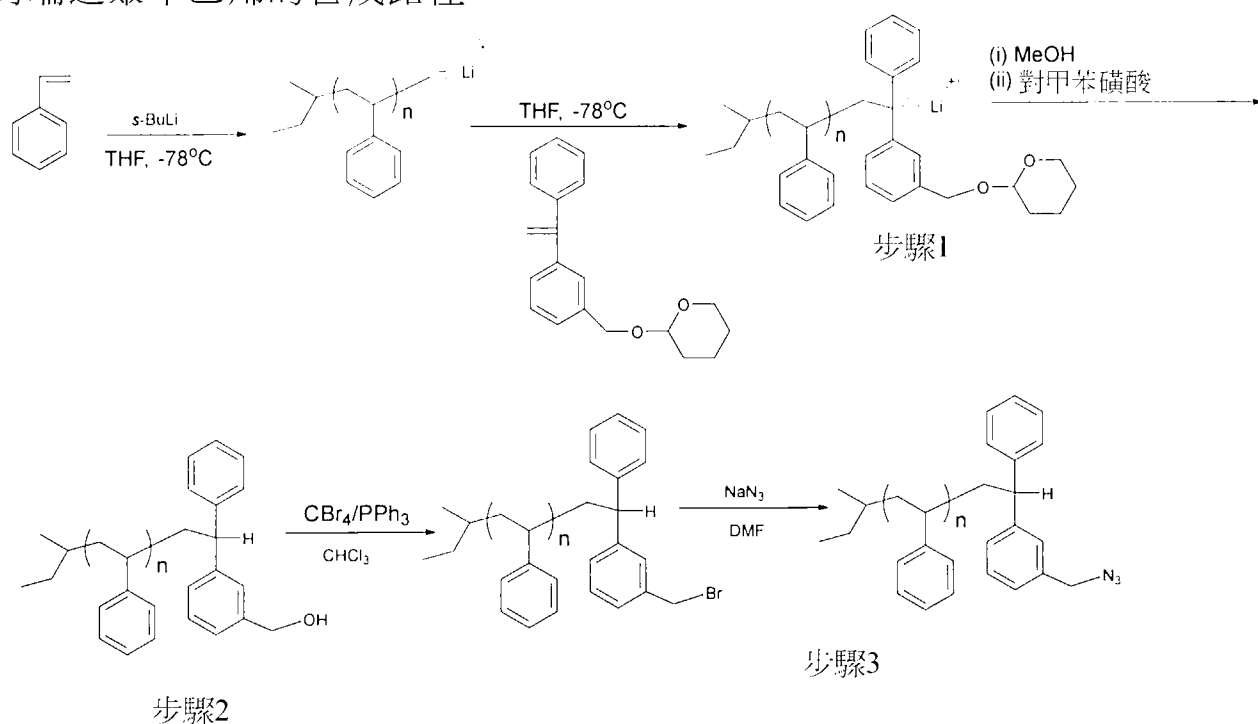
化學物質

【0118】 除非另外指示，否則所有化學物質係購自Sigma Aldrich (3050 Spruce St., St. Louis, MO 63103)。

【0119】 所有合成實驗在 N_2 氛圍下進行。微影實驗如文本中所描述進行。用配備有折射率之凝膠滲透層析法及具有五個PSS SDV管柱(孔徑100A、500A、1000A、10,000A及100,000A)之UV偵測器來量測共聚物之分子量。以1mL/min之流動速率使用THF作為行動相。

【0120】 使用TEL Clean ACT8塗佈顯影系統進行微影實驗。獲取SEM圖像，其中所塗覆材料NanoSEM_3D掃描電子顯微鏡圖像以1Fov放大率或2Fov放大率展示。

【0121】 流程1展示用於獲得如實例1中所描述之經苯甲基疊氮化物封端之聚苯乙烯的合成路徑：



流程1：合成經疊氮化物封端之聚苯乙烯

實例1.合成經苯甲基疊氮化物封端之聚苯乙烯：

【0122】 步驟1：將約55 mL之苯乙烯(管柱傳送及脫氣)採集至配備有兩個Rota流動活栓及19F連接玻璃接頭之校準安瓿中。在將苯乙烯保持在低溫下時在動態真空下謹慎脫氣之後，收集到55 mL苯乙烯單體，且在真空下用活栓將安瓿封閉。在手套工作箱中，將3.9 g之3-苯甲基四氫呋喃-二苯乙烯(DPE)稱量(相對於Sec-BuLi，1.2莫耳濃度過量)於小瓶中且溶解於約5-10 mL甲苯中且轉移至具備單個Rota流動活栓及19F接頭之經校準安瓿中。此溶液係經稀釋hexylDPE-Li溶液迅速滴定直至出現淺橙色/紅色。在封閉活栓之後，自手套工作箱中移除安瓿。使用玻璃接頭及黃色油脂將苯乙烯安瓿及DPE安瓿兩者附接至燒瓶。使用熱槍將真空施加至燒瓶並乾燥。在10 min之後，使燒瓶達至RT且經氬氣填充。在正壓下，經由套管轉移將約600 mL無水THF轉移至燒瓶中。使用乾冰/丙酮浴將燒瓶溫度降至-78°C。THF溶液係經Sec-BuLi (1.4M)滴定直至獲得持久的檸檬黃色/黃色。當燒瓶處於-78°C下時，苯乙烯安瓿經氬氣填充，且壓力平衡活栓經封閉。在5 min之後，移除乾冰/丙酮浴並使燒瓶達至RT。sec-BuLi衰減或變黃需要15-30 min (過量Sec-BuLi完全衰減)。在獲得無色溶液之後，使燒瓶溫度降至-78°C 及使用密閉玻璃針筒添加7.9 mL之sec-BuLi (1.4M)起始劑。在2至3 min之後，當起始劑溶液保持快速攪拌時，在3至6 min內逐滴添加苯乙烯。使反應再持續30分鐘。接著自安瓿添加3.9 g之3-苯甲基四氫呋喃-二苯乙烯，立即形成之深紅色指示DPE部分之活陰離子。在1分鐘之後，用3 mL脫氣甲醇終止反應混合物。使燒瓶達至RT且接著添加400 mL甲醇，隨後添加10 g對甲苯磺酸。將反應混合物在RT下攪拌隔夜。藉由沈澱於5L異丙醇(IPA)中來回收聚合物。將經沈澱聚合物過濾且在80°C下在真空中乾燥並產生定量產量之經3-苯甲基羥基-二苯乙烯

封端之PS。具 $M_n = \sim 5K$ 、 $PDI = < 1.1$ 及NMR之官能度的經經基封端之PS的產率為99%。

步驟2：在1L圓底燒瓶中，使用400 mL 氯仿溶解40 g 經經基封端之PS。向反應器中添加6.5 g之三苯膦及8 g之四溴甲烷，接著在RT下將其攪拌隔夜。藉由沈澱於4L IPA中來回收聚合物。將經沈澱聚合物過濾且在80℃下在真空中乾燥並產生定量產量之經3-苯甲基溴-二苯乙烯封端之PS。具 $M_n = \sim 5K$ 、 $PDI = < 1.1$ 及NMR之官能度的經苯甲基溴封端之PS的產率為98%。

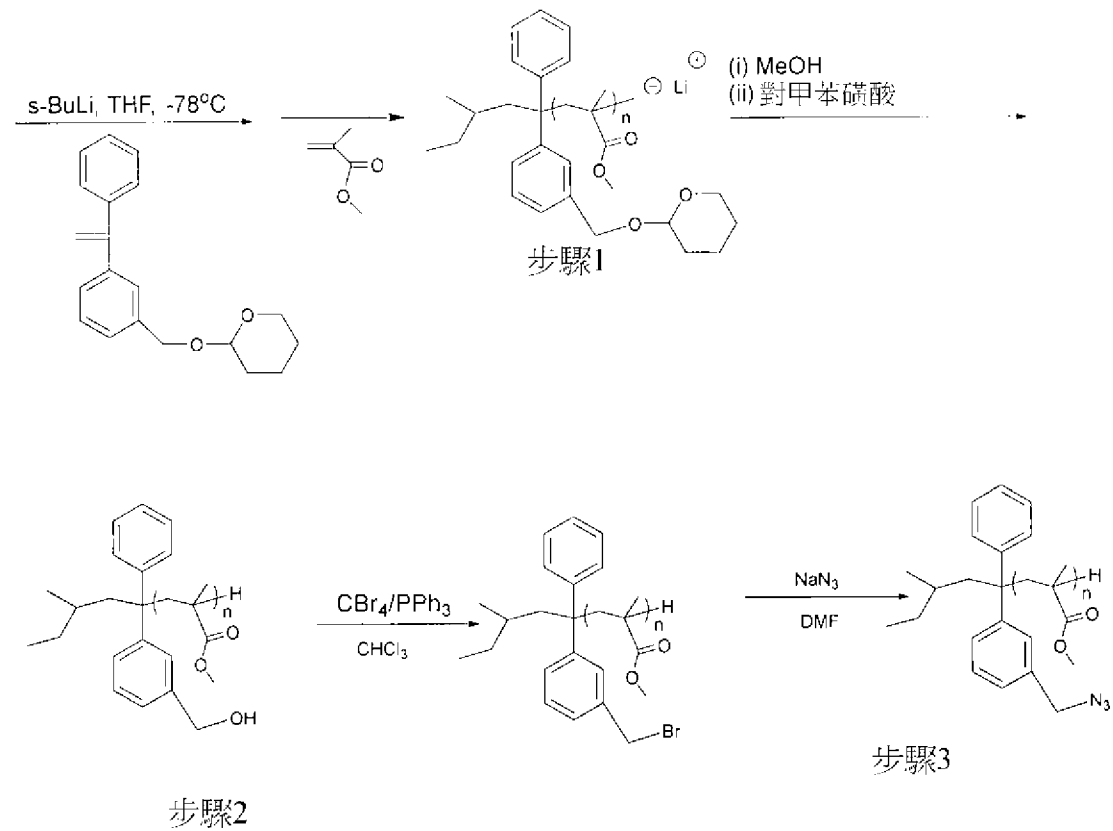
步驟3：在1L圓底燒瓶中，使用400 mL DMF溶解40 g 經苯甲基溴封端之PS。接著將1.7 g之 NaN_3 添加至反應器中。接著將反應混合物在60℃下攪拌隔夜。藉由沈澱於4L IPA中來回收聚合物。將經沈澱聚合物過濾且在80℃下在真空中乾燥並產生定量產量之經3-苯甲基疊氮基-二苯乙烯封端之PS。具 $M_n = \sim 5K$ 、 $PDI = < 1.1$ 及NMR之官能度的經苯甲基疊氮基封端之PS的產率為95%。

實例2.合成經苯甲基疊氮化物封端之聚甲基丙烯酸甲酯：

【0123】 合成程序係類似於實例1 (Ex 1)。簡言之，使用sec-BuLi (7.9 mL, 1.4M)及苯甲基四氫呋喃-二苯乙烯(相對於Sec-BuLi, 1.2莫耳濃度過量)起始劑之加合物來聚合甲基丙烯酸甲酯(MMA)。接著自安瓿添加甲基丙烯酸甲酯且使反應在-78℃下持續20分鐘。用3 mL脫氣甲醇終止反應混合物。使燒瓶達至RT且接著添加400 mL甲醇，隨後添加10 g對甲苯磺酸。將反應混合物在RT下攪拌隔夜。藉由沈澱於5L異丙醇(IPA)中來回收聚合物。將經沈澱聚合物過濾且在70℃下在真空中乾燥並產生定量產量之經3-苯甲基經基-二苯乙烯封端之PS。具 $M_n = \sim 5.4K$ 、 $PDI = < 1.12$ 及

NMR之官能度的經經基封端之PS的產率為95%。

使用實例1，步驟2及步驟3中所描述之類似程序進行溴化及疊氮化反應。



流程2

實例3 (Ex 3).合成多-苯甲基疊氮化物封端之聚苯乙烯：

【0124】 合成程序係類似於實例1 (Ex 1)。簡言之，使用7.9 mL之 sec-BuLi (1.4M)起始劑聚合苯乙烯。接著自安瓿添加3-苯甲基四氫呋喃-二苯乙烯及苯乙烯(2:1)之混合物，立即形成之深紅色指示DPE部分之活陰離子。在5分鐘之後，用3 mL脫氣甲醇終止反應混合物。使燒瓶達至RT且接著添加400 mL甲醇，隨後添加10 g對甲苯磺酸。將反應混合物在RT下攪拌隔夜。藉由沈澱於5L異丙醇(IPA)中來回收聚合物。將經沈澱聚合物過濾且在80℃下在真空中乾燥並產生定量產量之多3-苯甲基羥基-二苯乙烯封端之PS。具M_n ≈ 4.8K、PDI < 1.12及NMR之官能度的經經基封端之

PS的產率為95%。

使用實例1，步驟2及步驟3中所描述之類似程序進行溴化及疊氮化反應。

實例4 (Ex 4).合成氫矽烷-苯甲基疊氮化物封端之聚苯乙烯：

【0125】典型的合成程序係類似於實例1。簡言之，使用7.9 mL之sec-BuLi (1.4M)起始劑聚合苯乙烯。接著自安瓿添加3.9 g之3-苯甲基四氫呋喃-二苯乙烯，立即形成之深紅色指示DPE部分之活陰離子。在5分鐘之後，用3 mL蒸餾氯二甲基矽烷終止反應混合物。使燒瓶達至RT且接著添加400 mL甲醇，隨後添加10 g對甲苯磺酸。將反應混合物在RT下攪拌隔夜。藉由沈澱於5L異丙醇(IPA)中來回收聚合物。將經沈澱聚合物過濾且在80℃下在真空中乾燥並產生定量產量之多3-苯甲基羥基-二苯乙烯及氫矽烷封端之PS。具 $M_n \approx 5.4K$ 、 $PDI < 1.11$ 及NMR之官能度的經羥基封端之PS的產率為93%。使用實例1，步驟2及步驟3中所描述之類似程序進行溴化及疊氮化反應。

實例5 (Ex 5).合成烷基疊氮化物封端之聚苯乙烯：

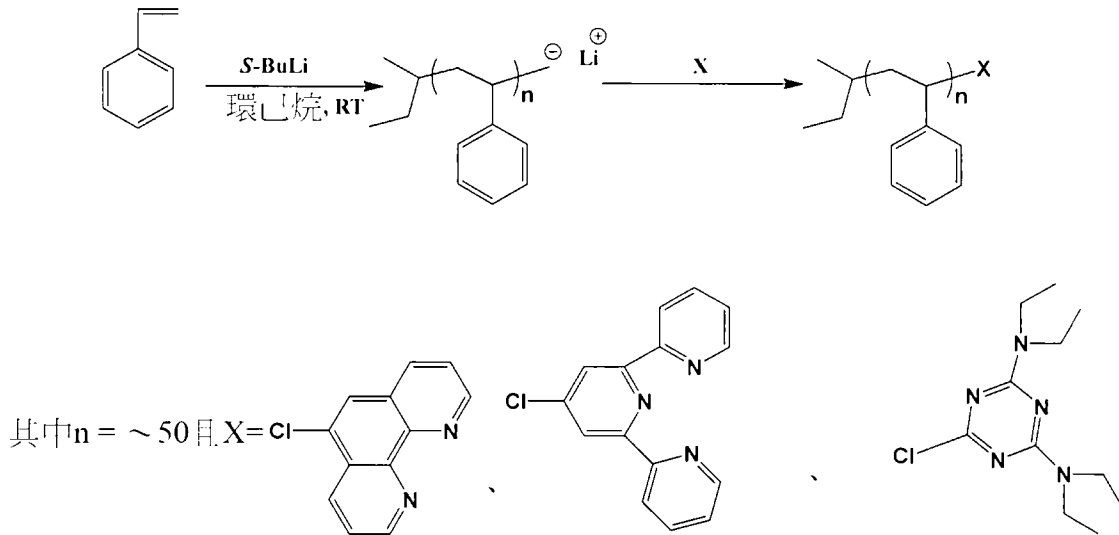
【0126】將約55 mL之苯乙烯(管柱傳送及脫氣)採集至帶有磁性攪拌器及兩個Rota流動活栓及19F連接玻璃接頭之1L圓底燒瓶中。接著經由套管轉移將500 mL無水環己烷添加至反應器中。使用乾式玻璃注射器將7.9 mL之s-BuLi (1.4M)添加至反應器中且在室溫下繼續反應30分鐘。在30分鐘後，將2 mL環氧乙烷添加至活聚合物中。藉由3 mL脫氣甲醇終止活聚合物。接著將所得聚合物溶液沈澱於4L之IPA中，過濾且乾燥以用於表徵。羥基封端之PS之產率超過95%，其中 $M_n \approx 5K$ 且 $PDI < 1.1$ 且NMR之官能度超過95%。以如步驟2及步驟3中所描述之類似方式進行羥基封端

之PS之溴化及疊氮化反應。經烷基疊氮化物封端之PS之產率超過95%，其中 $M_n \sim 5K$ 且 $PDI < 1.1$ 且NMR之官能度超過95%。

實例6 (Ex6).合成聯三吡啶、三吡封端之聚苯乙烯：

【0127】 用於合成吡啶、三吡封端之聚苯乙烯之典型程序(流程-2)

描述於此處：



流程-3.合成聯吡啶、聯三吡啶及三吡封端之聚苯乙烯。

將約55 mL之苯乙烯(管柱傳送及脫氣)採集至帶有磁性攪拌器及兩個Rota流動活栓及19F連接玻璃接頭之1L圓底燒瓶中。接著經由套管轉移將500 mL無水環己烷添加至反應器中。使用乾式玻璃注射器將7.9 mL之s-BuLi (1.4M)添加至反應器中且在室溫下繼續反應30分鐘。在30分鐘後，添加5g之5-氯-1,10-啡啶或4'-氯-2,2':6',2''-聯三吡啶或二乙基氯三吡以終止活聚合物。接著將所得聚合物溶液沈澱於4L之IPA中，過濾且乾燥以用於表徵。所有個例之聚合物之產率超過90%，其中 $M_n \sim 5K$ 且 $PDI < 1.1$ 且NMR之官能度超過95%。

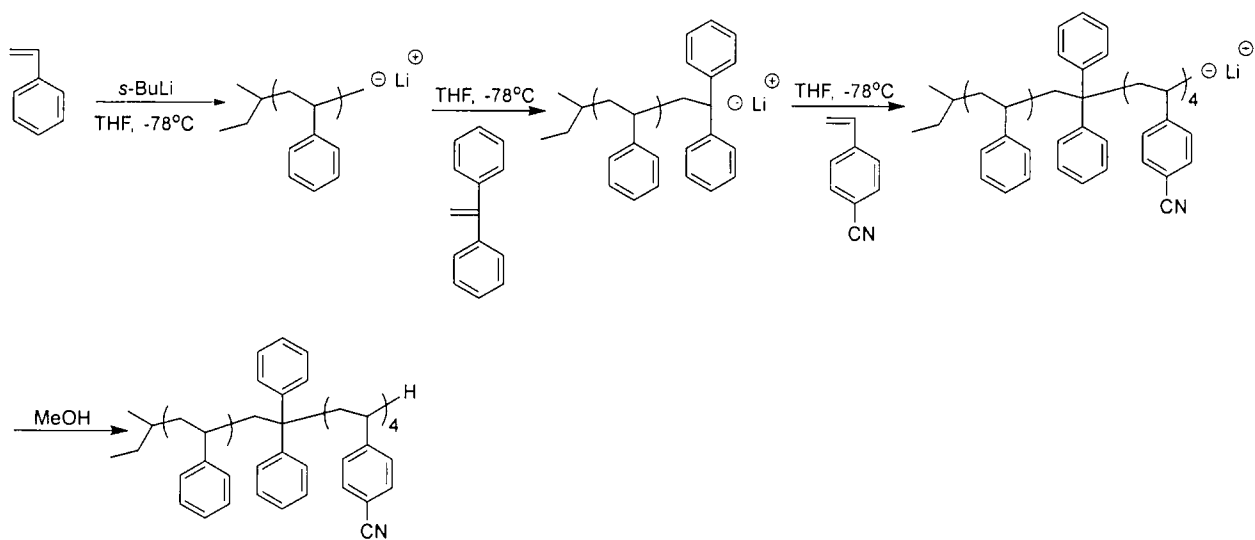
實例7 (Ex 7)：合成苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之嵌段共聚物(PS-b-PMMA) (PS/PMMA：50/50)

【0128】 PS-*b*-PMMA (PS/PMMA : 50/50)聚合物係經由將苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯(MMA)於作為溶劑之四氫呋喃(THF)中之依序活陰離子聚合使用第二丁基鋰(1.4 M, Aldrich)作為起始劑來合成。反應在-78℃下在LiCl (高純度, Aldrich)存在之情況下在純化氬環境下進行。使用饋入比率之單體以使用相對於單體之總莫耳0.142莫耳%之起始劑來獲得50/50莫耳比聚合物。PS-*b*-PMMA之分子量係藉由尺寸排阻層析(SEC)來表徵。BCP之數目平均分子量(M_n)為56,568 g/mol, 其中PDI為1.02。藉由¹H NMR測定之PS莫耳%為50.45%。

塗佈有實例1之發明性組合物的晶圓係塗佈有0.02 μm於1 wt% PGMEA溶液中過濾之PTFE。接著將此PS-*b*-PMMA二嵌段共聚物塗佈於接枝膜之頂部上, 以獲得展示於圖1中之指紋圖案。

實例8 (Ex8)：合成聚苯乙烯-*b*-P(4-氰基苯乙烯)₄ [(PS-*b*-P(4-CNS)₄)]

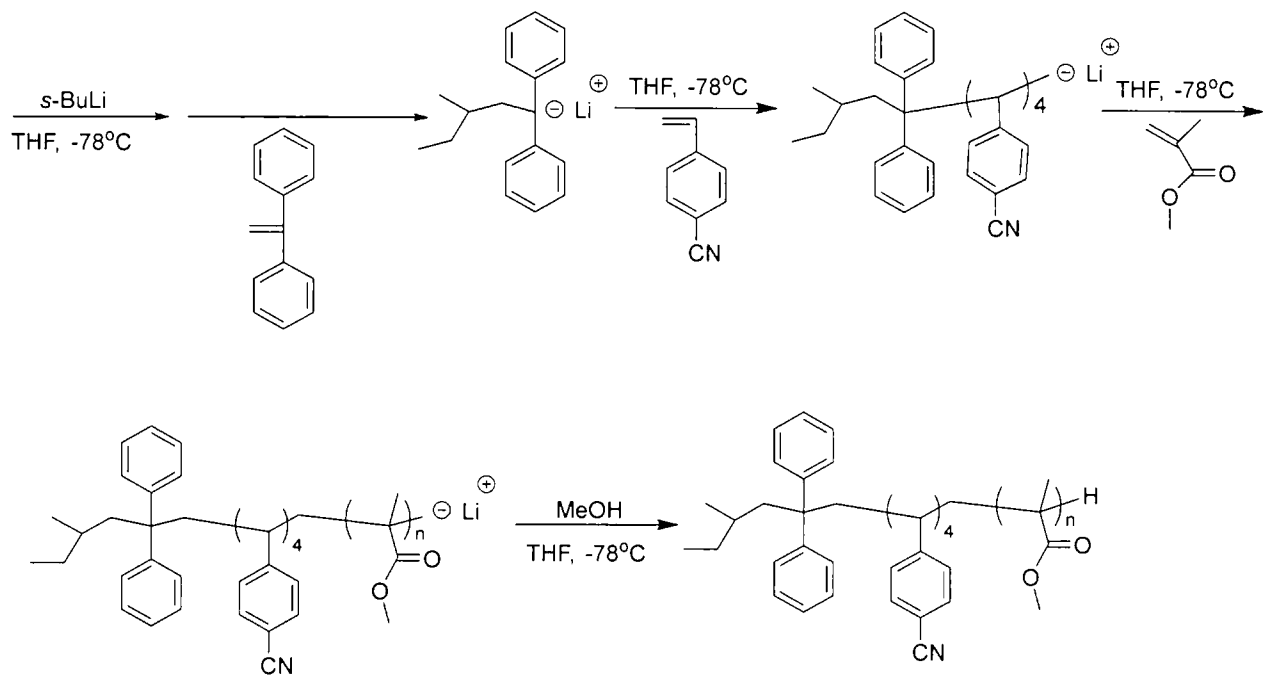
【0129】 典型的合成程序係類似於實例1。簡言之, 使用2.8 mL之*sec*-BuLi (1.4M)起始劑聚合22 mL之苯乙烯。接著自安瓿添加0.9 g之1,1-二苯乙烯(DPE), 立即形成之深紅色指示DPE部分之活陰離子。在2分鐘之後, 自安瓿添加2.2 mL之4-氰基苯乙烯(4-CNS)。使反應持續10分鐘, 接著用2 mL脫氣甲醇終止。藉由沈澱於500 mL異丙醇(IPA)中來回收聚合物。將經沈澱聚合物過濾且在70℃下在真空中乾燥並產生定量產量的在末端處具有4個單位之4-氰基苯乙烯的聚苯乙烯。聚苯乙烯-*b*-p(4-氰基苯乙烯)₄、(PS-*b*-P(4-CNS)₄)之產率為98%, 其中 M_n = ~6K, PDI = 1.106且NMR之官能度為99%。



流程4

實例9 (Ex 9)：合成P(4-氰基苯乙烯)₄-b-聚甲基丙烯酸甲酯[P(4-CNS)₄-b-PMMA]

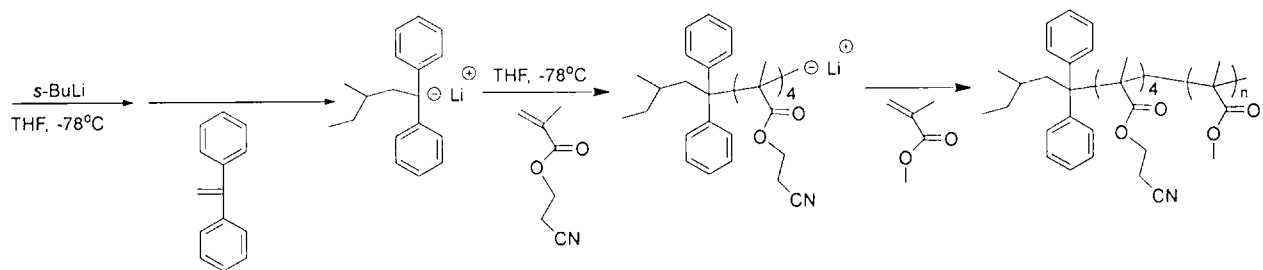
【0130】 合成程序係類似於實例1 (Ex 1)。簡言之，使用sec-BuLi (2.8 mL，1.4 M)及1,1-二苯乙烯(相對於Sec-BuLi，1.2莫耳濃度過量)起始劑之加合物聚合2.2 mL之4-氰基苯乙烯。接著自安瓿添加32 mL之甲基丙烯酸甲酯且使反應在-78℃下持續20分鐘。用2 mL脫氣甲醇終止反應混合物。藉由沈澱於1 L異丙醇(IPA)中來回收聚合物。將經沈澱聚合物過濾且在70℃下在真空中乾燥並產生定量產量之P(4-氰基苯乙烯)₄-b-聚甲基丙烯酸甲酯，P(4-CNS)₄-b-PMMA。具Mn = ~8.4K、PDI = <1.11及NMR之官能度的聚合物之產率為99%。



流程5

實例10 (EX 10)：合成P(氰基甲基丙烯酸脂)₄-b-聚甲基丙烯酸甲酯

【0131】 合成程序係類似於實例1 (Ex 1)。簡言之，使用sec-BuLi (2.8 mL，1.4M)及1,1-二苯乙炔(相對於Sec-BuLi，1.2莫耳濃度過量)起始劑之加合物聚合2.2 mL之氰基甲基丙烯酸甲酯。接著自安瓿添加32 mL之甲基丙烯酸甲酯且使反應在-78℃下持續20分鐘。用2 mL脫氣甲醇終止反應混合物。藉由沈澱於1 L異丙醇(IPA)中來回收聚合物。將經沈澱聚合物過濾且在70℃下在真空中乾燥並產生定量產量之P(氰基甲基丙烯酸甲酯)₄-b-聚甲基丙烯酸甲酯，P(CNMMA)₄-b-PMMA。具Mn ≈9.09K、PDI = <1.07及NMR之官能度的聚合物之產率為99%。



流程6

聚合物調配物之製備以及XPS及接觸角測試：

接枝於鎢上的XPS評估.

【0132】 將本文所描述之聚合物單獨地溶解於PGMEA中以形成1 wt%溶液。此等溶液係使用Nylon過濾器(Entegris, Billerica, Ma)個別地過濾。將此等溶液以1500 rpm單獨地塗佈於金屬(Cu、W)及SiO₂晶圓兩者上，且隨後在230°C下將該等晶圓各自烘烤5 min。在烘烤之後，藉由PGMEA沖洗該等晶圓2 min以自晶圓移除任何未接枝聚合物，該等晶圓接著藉由自旋「1,500 rpm」自旋乾燥，隨後在110°C下烘烤1 min。接著量測水接觸角(WCA)，結果係展示於表1中。對聚合物之XPS分析亦展示其已選擇性地覆蓋金屬，如表2中所示。

表1展示已用Ex 1或2於PGMEA中之1 wt%溶液處理的W或SiO₂上的接觸角。此處理係藉由將1 wt%溶液個別地旋塗於鎢(W)或SiO₂基板上，形成塗層，在氮氣下在230°C下加熱此塗層5分鐘且用PGMEA沖洗2分鐘來進行。展示對W之高WCA的表1指示僅在W上選擇性地進行接枝。

【0133】 表2展示原子% (At%) C 1s。展示對於W為約83%之表2指示僅在W上選擇性地進行接枝。圖1展示經Ex.1功能化之W基板上的嵌段共聚物塗層之自組裝圖案。調配物係由1 wt%之合成實例1於PGMEA中之材料製成組成。將此調配物以1500 rpm塗佈於W及Si試樣晶圓上，且在230°C下烘烤5 min。接著用PGMEA沖洗此等晶圓2分鐘以移除表面上之未接枝刷材料。此等晶圓接著塗佈有以1500 rpm於W及Si兩者接枝之試樣晶圓上之層狀嵌段共聚物(BCP)溶液Ex 7塗層35 (Lo=30 nm，在1500rpm下膜厚度為30 nm)且在250°C下退火30分鐘。接著利用電子束藉由使用NanoSEM來檢驗退火之膜。指紋影像僅在經退火之BCP塗佈之W試樣晶

圓上可見，Si試樣晶圓上不存在退火之BCP膜上所觀測到的指紋影像。圖1展示在塗佈退火之W試樣晶圓上可見的BCP自組裝指紋(FP)電子束影像，合成實例1之材料接枝於該塗佈退火之W試樣晶圓上。此圖之視場為0.5 FOV。

【0134】

表1.金屬選擇性聚合物刷之接觸資料。處理條件：1%於PGMEA中，以1500 rpm塗佈，N₂乾燥；在230℃/5min/N₂下烘烤；用PGMEA沖洗，N₂乾燥；XPS WCA (水接觸角)

樣品	基板W上之接觸角	基板SiO _x 上之接觸角
刷PS-DPE-N ₃ (Ex 1)之WCA；AB 230℃	89	69
刷PMMA-DPE-N ₃ (Ex 2)之WCA；AB 230℃	67	58
(PS- <i>b</i> -P(4-CNS) ₄) (Ex 8)，AB 230℃	89	53
P(4-CNS) ₄ - <i>b</i> -PMMA (Ex 9，AB 230℃)	63	44
P(CNMMA) ₄ - <i>b</i> -PMMA (Ex 10，AB 230℃)	64	37

【0135】

表2.金屬選擇性聚合物刷之XPS資料。處理條件：1%於PGMEA中，以1500 rpm塗佈，N₂乾燥；在230℃/5min/N₂下烘烤；用PGMEA沖洗，N₂乾燥；XPS

樣品	At% C 1s	C/W或C/Si	At% O 1s	At% W 4f	At% Si 2p
1. W上之PS-DPE-N ₃ (Ex 1)	83.07	10.24	7.73	8.11	
2. SiO ₂ 上之PS-DPE-N ₃ (Ex 1)	34.97	0.81	21.31		43.01
3. W上之PMMA-DPE-N ₃ (Ex 2)	78.91	6.6	6.23	11.85	
4. SiO ₂ 上之PMMA-DPE-N ₃ (Ex 2)	16.37	0.37	20.95		44.25
5. W上之PS-N ₃ (Ex 4)	88.04	12.83	3.42	6.86	
6. SiO ₂ 上之PS-N ₃ (Ex 4)	30.79	0.65	21.66		47.55

7. W上之PS(CNS)4 (Ex 8)	79.2662	8.03	6.54	9.87	
8 SiO _x 上 之PS(CNS)4 (Ex 8)	17.306	0.318	20.67		54.42
9. W上 之P(4-CNS) ₄ - <i>b</i> -PMMA (EX 9.)	51.5	3.1	7.23	16.61	
10 SiO _x 上之P(4-CNS) ₄ - <i>b</i> -PMMA (EX 9.)	7.81	0.248	21.26		31.49

【發明申請專利範圍】

114年4月17日修正本

【請求項1】

一種功能性聚合物，其包含丙烯酸類重複單位、苯乙烯類重複單位或此等重複單位之混合物，具有1至約1.12之聚合度分佈性，其係藉由凝膠滲透層析法測定，且校準至聚苯乙烯標準，該功能性聚合物包含至少一個選自以下之反應性部分

包含至少一個具有至少一個孤電子對之N-配位官能基的部分，

包含二烷基矽基的部分，或

該兩個基團之混合物，

其中該反應性部分存在於該功能性聚合物中之重複單位、端基或重複單位及端基兩者上，且

該N-配位官能基為

單牙N-配位官能基，

多牙N-配位基團或其混合物，且

該單牙N-配位官能基為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)，且

該多牙N-配位官能基為

包含2或3個單環雜芳基部分的部分，其中各該雜芳基個別地含有1至3個氮雜原子，或

含有2至4個氮雜原子的多環稠環雜芳基部分，

其中，該功能性聚合物係藉由陰離子聚合而獲得。

【請求項2】

如請求項1之功能性聚合物，其包含苯乙烯類重複單位。

【請求項3】

如請求項1之功能性聚合物，其包含丙烯酸類重複單位。

【請求項4】

如請求項1之功能性聚合物，其包含丙烯酸類及苯乙烯類重複單位之混合物。

【請求項5】

如請求項1之功能性聚合物，其中該反應性部分為該單牙N-配位官能基。

【請求項6】

如請求項1之功能性聚合物，其中該反應性部分為該多牙N-配位官能基。

【請求項7】

如請求項1之功能性聚合物，其中該反應性部分為該單牙及多牙N-配位官能基之混合物。

【請求項8】

如請求項1之功能性聚合物，其中該反應性部分為該二烷基矽基。

【請求項9】

如請求項1、2及5中任一項之功能性聚合物，其具有結構(I)；其中

n為該聚合物中重複單位之數目；

R₁為H或C-1至C-4直鏈烷基；

R₂係選自

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

R_s 係選自

H，

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

R_3 係選自

H，

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；及

二烷基矽基部分 $[(R_{si})(R_{sia})SiH-]$ ，其中 R_{si} 及 R_{sia} 係獨立地選自

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；且

X及 X_a 係獨立地選自

直接價鍵，

C-1至C-8直鏈伸烷基部分，

C-3至C-8分支鏈伸烷基部分，

C-3至C-8環狀伸烷基部分，及

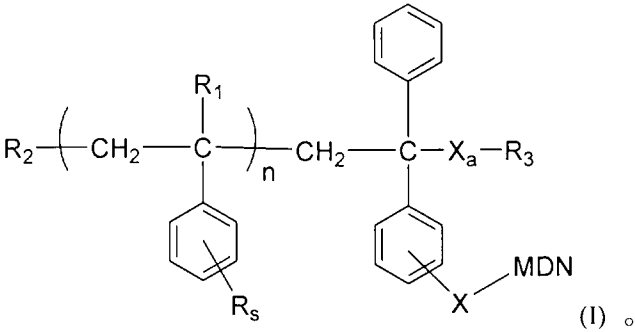
$-X_1-O-X_2-$ (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中 X_1 及 X_2 係獨立地選自

C-1至C-8直鏈伸烷基，

C-3至C-8分支鏈伸烷基，及

C-3至C-8環狀伸烷基；且

MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)；



【請求項10】

如請求項1、2及5中任一項之功能性聚合物，其具有結構(II)；其中
na為該聚合物中重複單位之數目；

R_{1a}為H或C-1至C-4直鏈烷基；

R_s係選自

- H，
- C-1至C-8直鏈烷基，
- C-3至C-8分支鏈烷基，及
- C-3至C-8環狀烷基；

R_{2a}係選自

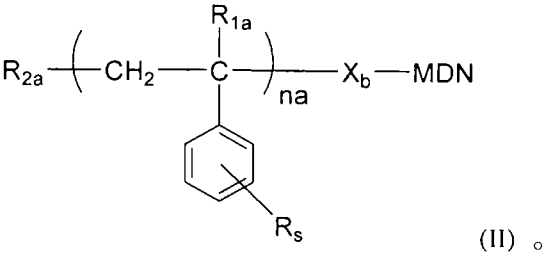
- C-1至C-8直鏈烷基，
- C-3至C-8分支鏈烷基，及
- C-3至C-8環狀烷基；

X_b係選自

- C-1至C-8直鏈伸烷基，
- C-3至C-8分支鏈伸烷基，
- C-3至C-8環狀伸烷基，及
- X_{1a}-O-X_{2a}- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X_{1a}及X_{2a}係獨立地

選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基及C-3至C-8環狀伸烷基；

MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)；



【請求項11】

如請求項1、2及7中任一項之功能性聚合物，其具有結構(III)；其中，

nb為該聚合物中重複單位之數目；

R_{1b}為H或C-1至C-4直鏈烷基；

R_s係選自

H，

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

R_{2b}係選自

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

X_c係選自

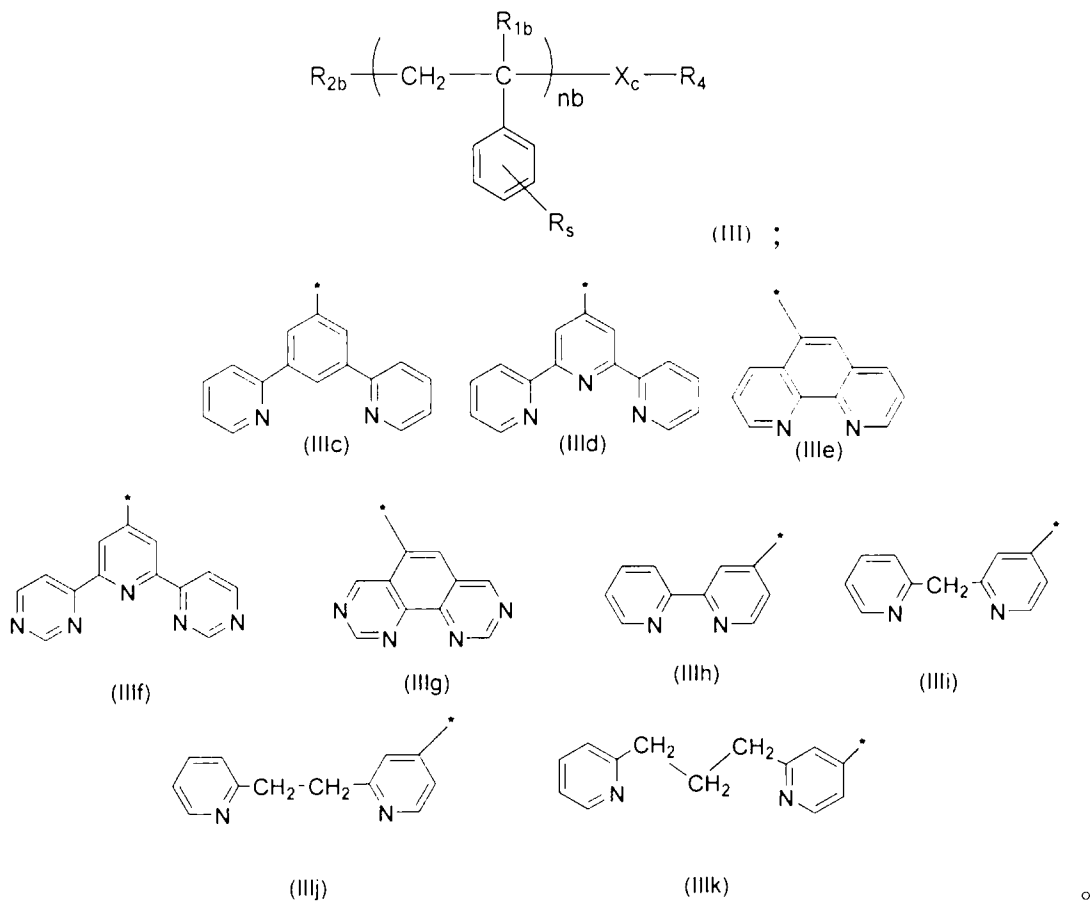
直接價鍵，

C-1至C-8直鏈伸烷基，

C-3至C-8分支鏈伸烷基，
C-3至C-8環狀伸烷基，及
-X_{1b}-O-X_{2b}- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X_{1b}及X_{2b}係獨立地
選自

C-1至C-8直鏈伸烷基，
C-3至C-8分支鏈伸烷基，及
C-3至C-8環狀伸烷基；

R₄為具有選自以下之結構的多牙N-配位官能基：部分(IIIc)、
(IIIId)、(IIIe)、(IIIIf)、(IIIg)、(IIIh)、(IIIi)、(IIIj)及(IIIk)，其中*
表示此等多牙部分與結構(III)之連接點；



【請求項12】

如請求項1、2、5及8中任一項之功能性聚合物，其為具有結構(IV)

之二嵌段共聚物；其中

n_c 為第一嵌段中重複單位之數目，且

n_d 為第二嵌段中重複單位之數目；

R_{1c} 為H或C-1至C-4直鏈烷基；

R_s 係選自

H，

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

R_{2c} 係選自

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

X_d 及 X_e 係獨立地選自

直接價鍵，

C-1至C-8直鏈伸烷基，

C-3至C-8分支鏈伸烷基，

C-3至C-8環狀伸烷基，及

$-X_{1c}-O-X_{2c}-$ (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中 X_{1c} 及 X_{2c} 係獨立地選自

C-1至C-8直鏈伸烷基，

C-3至C-8分支鏈伸烷基，及

C-3至C-8環狀伸烷基；

R_{3a} 係選自

H，

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，

C-3至C-8環狀烷基，及

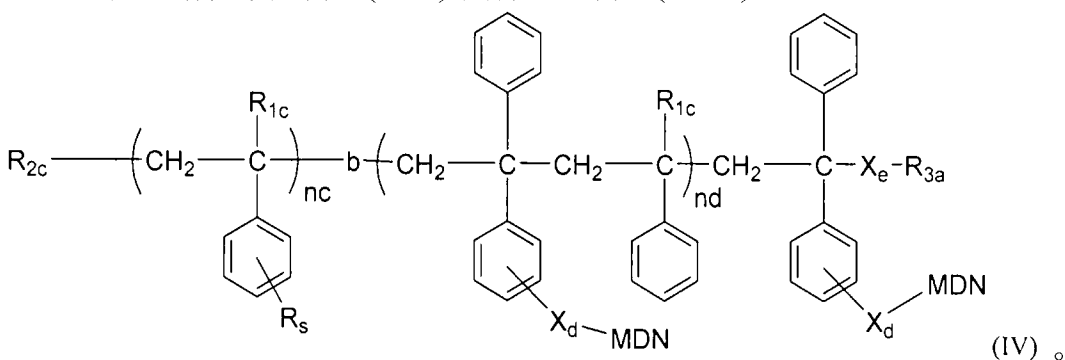
二烷基矽基部分[(R_{sib})(R_{sic})SiH-]，其中R_{sib}及R_{sic}係獨立地選自

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；且

MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)；



【請求項13】

如請求項1、2、5、6及7中任一項之功能性聚合物，其為具有結構(V)之二嵌段共聚物；其中

ne為第一嵌段中重複單位之數目，且

nf為第二嵌段中重複單位之數目；

R_{1d}為H或C-1至C-4直鏈烷基；

R_s係選自

H，

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

R_{2d}係選自

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

X_f及X_g係獨立地選自

直接價鍵，

C-1至C-8直鏈伸烷基，

C-3至C-8分支鏈伸烷基，

C-3至C-8環狀伸烷基，及

-X_{1d}-O-X_{2d}- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X_{1d}及X_{2d}係獨立地選自

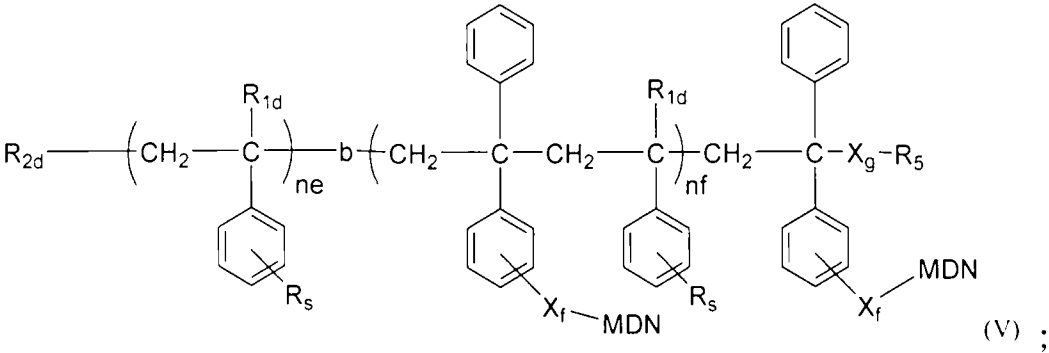
C-1至C-8直鏈伸烷基，

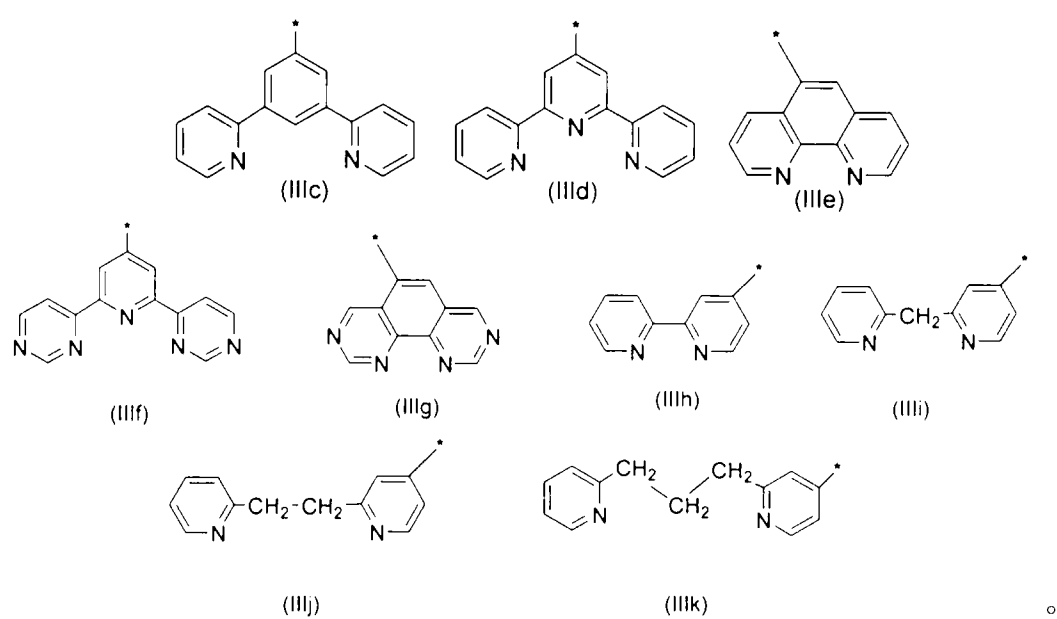
C-3至C-8分支鏈伸烷基，及

C-3至C-8環狀伸烷基；

R₅為具有選自以下之結構的多牙N-配位官能基：部分(IIIc)、(IIId)、(IIIe)、(IIIf)、(IIIg)、(IIIh)、(IIIi)、(IIIj)及(IIIk)，其中*表示此等多牙部分與結構(V)之連接點；且

MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)；





【請求項14】

如請求項1、2及5中任一項之功能性聚合物，其具有結構(VI)；其中

n為聚合區段中重複單位之數目；

nos為寡聚區段中重複單位之數目且範圍介於1至10，

R₁為H或C-1至C-4直鏈烷基；

R_s係選自

- H，
- C-1至C-8直鏈烷基，
- C-3至C-8分支鏈烷基，及
- C-3至C-8環狀烷基；

R_{dp}為H或C-1至C-4直鏈烷基；

R₂係選自C-1至C-8直鏈烷基，

- C-3至C-8分支鏈烷基，及
- C-3至C-8環狀烷基；

R_{cn}係選自

- H，

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；及

二烷基矽基部分[(R_{si})(R_{sia})SiH-]，其中R_{si}及R_{sia}係獨立地選自

 C-1至C-8直鏈烷基，

 C-3至C-8分支鏈烷基，及

 C-3至C-8環狀烷基；

X_a係選自

 直接價鍵，

 C-1至C-8直鏈伸烷基部分，

 C-3至C-8分支鏈伸烷基部分，

 C-3至C-8環狀伸烷基部分，及

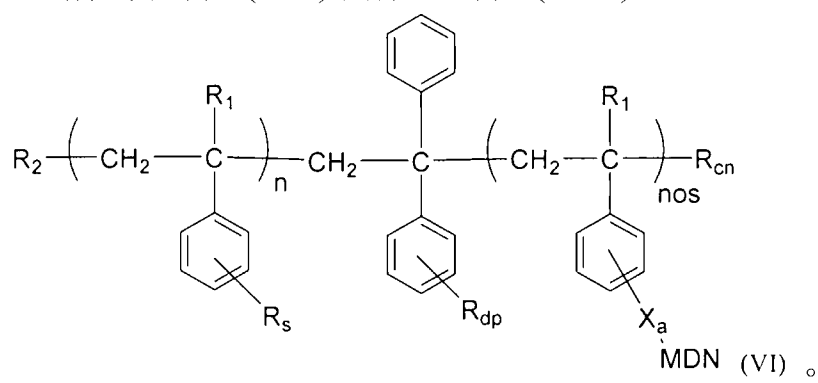
 -X₁-O-X₂- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X₁及X₂係獨立地選自

 C-1至C-8直鏈伸烷基，

 C-3至C-8分支鏈伸烷基，及

 C-3至C-8環狀伸烷基；且

MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)；



【請求項15】

如請求項1至4及5中任一項之功能性聚合物，其具有結構(VII)；其中

n 為苯乙烯類聚合物區段中重複單位之數目；

n_{acr} 為丙烯酸類聚合物區段中重複單位之數目；

n_{os} 為寡聚苯乙烯類區段中重複單位之數目且範圍介於1至10；

R_1 為H或C-1至C-4直鏈烷基；

R_2 係選自C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

R_s 係選自

H，

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

R_{1ac} 為H或C-1至C-4直鏈烷基；

R_{3ac} 係選自

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

R_{4ac} 係選自

H，

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；及

二烷基矽基部分[(R_{si})(R_{sia})SiH-]，其中R_{si}及R_{sia}係獨立地選自

- C-1至C-8直鏈烷基，
- C-3至C-8分支鏈烷基，及
- C-3至C-8環狀烷基；且

R_{dp}為H或C-1至C-4直鏈烷基；

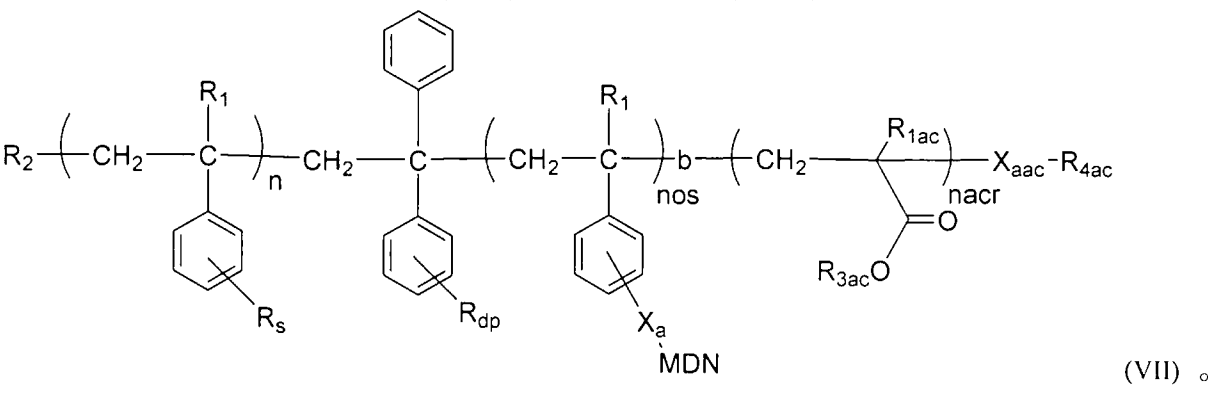
X_a及X_{aac}係獨立地選自

- 直接價鍵，
- C-1至C-8直鏈伸烷基部分，
- C-3至C-8分支鏈伸烷基部分，
- C-3至C-8環狀伸烷基部分，及

-X₁-O-X₂- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X₁及X₂係獨立地選自

- C-1至C-8直鏈伸烷基，
- C-3至C-8分支鏈伸烷基，及
- C-3至C-8環狀伸烷基；且

MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)；



【請求項16】

如請求項1至4及8中任一項之功能性聚合物，其含有二烷基矽基端基。

【請求項17】

如請求項1、3、5及8中任一項之功能性聚合物，其具有結構(VIII)，
其中

nh為該聚合物中重複單位之數目；

R_{1f}為H或C-1至C-4直鏈烷基；

R_s係選自

H，

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

R_{2f}係選自

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

X_e係選自

C-1至C-8直鏈伸烷基，

C-3至C-8分支鏈伸烷基，

C-3至C-8環狀伸烷基，及

-X_{1f}-O-X_{2f}- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X_{1f}及X_{2f}係獨立地選
自

C-1至C-8直鏈伸烷基，

C-3至C-8分支鏈伸烷基，及

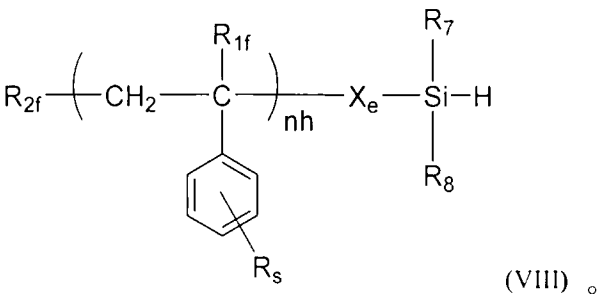
C-3至C-8環狀伸烷基；

R₇及R₈係獨立地選自

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；



【請求項18】

如請求項1、3、5及8中任一項之功能性聚合物，其具有結構(VIV)；

其中

nacr為丙烯酸類聚合物區段中重複單位之數目；

R_{1ac}為H或C-1至C-4直鏈烷基；

R_{2ac}係選自

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

R_{3ac}係選自

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，

C-3至C-8環狀烷基；且

R_{4ac}係選自

H，

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；及

二烷基矽基部分[(R_{si})(R_{sia})SiH-]，其中R_{si}及R_{sia}係獨立地選自

 C-1至C-8直鏈烷基，

 C-3至C-8分支鏈烷基，及

 C-3至C-8環狀烷基；且

X_{ac}及X_{aac}係獨立地選自

 直接價鍵，

 C-1至C-8直鏈伸烷基部分，

 C-3至C-8分支鏈伸烷基部分，

 C-3至C-8環狀伸烷基部分，及

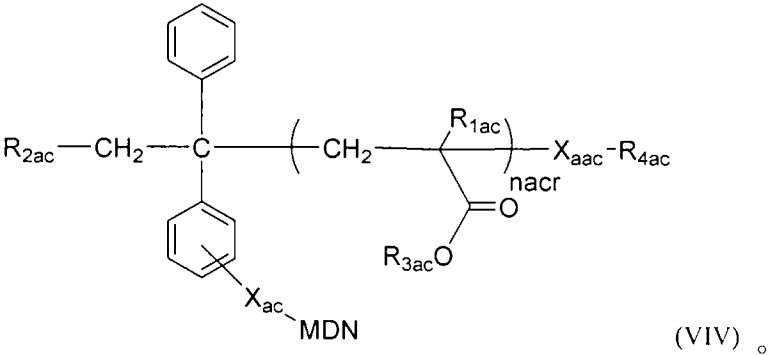
 -X₁-O-X₂- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X₁及X₂係獨立地選自

 C-1至C-8直鏈伸烷基，

 C-3至C-8分支鏈伸烷基，及

 C-3至C-8環狀伸烷基；且

MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)；



【請求項19】

如請求項1、3、5及8中任一項之功能性聚合物，其具有結構(VV)；

其中

n_{acr} 為丙烯酸類聚合物區段中重複單位之數目；

n_{oac} 為丙烯酸類寡聚物區段中重複單位之數目且範圍介於1至10；

R_{1ac} 為H或C-1至C-4直鏈烷基；

R_{2ac} 係選自

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；

R_{3ac} 係選自

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，

C-3至C-8環狀烷基；且

R_{4ac} 係選自

H，

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；及

二烷基矽基部分 $[(R_{siaac})(R_{siaac})SiH-]$ ，其中 R_{siaac} 及 R_{siaac} 係獨立地選自

C-1至C-8直鏈烷基，

C-3至C-8分支鏈烷基，及

C-3至C-8環狀烷基；且

R_{5ac} 為H或C-1至C-4直鏈烷基；

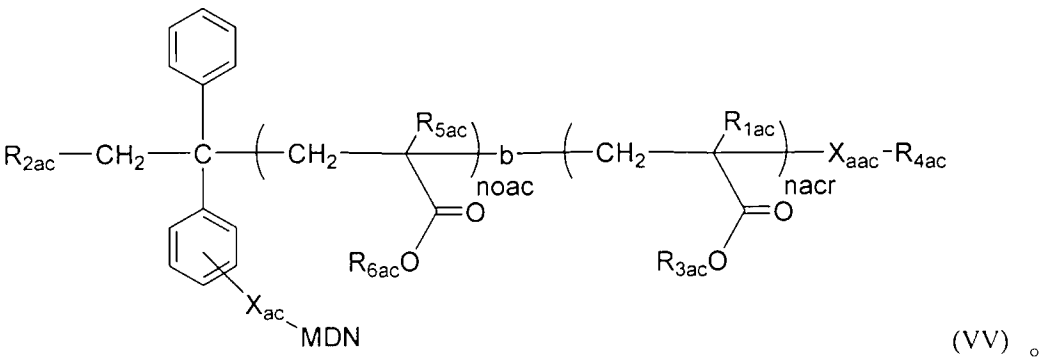
R_{6ac}係選自

- C-1至C-8直鏈烷基，
- C-3至C-8分支鏈烷基，及
- C-3至C-8環狀烷基；且

X_{ac}及X_{aac}係獨立地選自

- 直接價鍵，
- C-1至C-8直鏈伸烷基部分，
- C-3至C-8分支鏈伸烷基部分，
- C-3至C-8環狀伸烷基部分，及
- X₁-O-X₂- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X₁及X₂係獨立地選自
 - C-1至C-8直鏈伸烷基，
 - C-3至C-8分支鏈伸烷基，及
 - C-3至C-8環狀伸烷基；且

MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)；



【請求項20】

如請求項1、3、5及8中任一項之功能性聚合物，其具有結構(VVI)；

其中

- nacr為丙烯酸類聚合物區段中重複單位之數目；
- noca為丙烯酸類寡聚物區段中重複單位之數目且範圍介於1至10；

R_{1ac} 為 H 或 C-1 至 C-4 直鏈烷基；

R_{2ac} 係選自

C-1 至 C-8 直鏈烷基，

C-3 至 C-8 分支鏈烷基，及

C-3 至 C-8 環狀烷基；

R_{3ac} 係選自

C-1 至 C-8 直鏈烷基，

C-3 至 C-8 分支鏈烷基，

及 C-3 至 C-8 環狀烷基；

R_{dp} 為 H 或 C-1 至 C-4 直鏈烷基；

R_{4ac} 係選自

H，

C-1 至 C-8 直鏈烷基，

C-3 至 C-8 分支鏈烷基，及

C-3 至 C-8 環狀烷基；及

二烷基矽基部分 $[(R_{si})(R_{sia})SiH-]$ ，其中 R_{si} 及 R_{sia} 係獨立地選自

C-1 至 C-8 直鏈烷基，

C-3 至 C-8 分支鏈烷基，及

C-3 至 C-8 環狀烷基；且

R_{cna} 為 H 或 C-1 至 C-4 直鏈烷基；

X_b 係選自

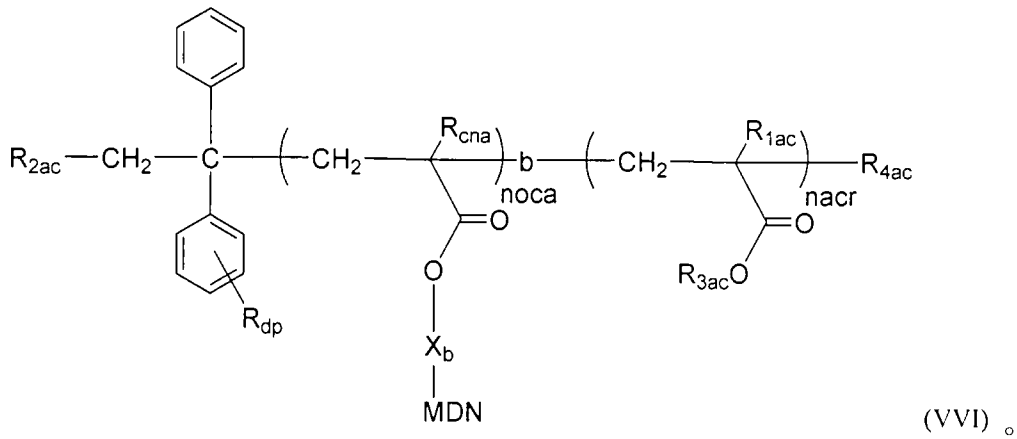
C-1 至 C-8 直鏈伸烷基，

C-3 至 C-8 分支鏈伸烷基，

C-3至C-8環狀伸烷基，及

-X_{1a}-O-X_{2a}- (-伸烷基氧基伸烷基-)部分，其中X_{1a}及X_{2a}係獨立地選自C-1至C-8直鏈伸烷基、C-3至C-8分支鏈伸烷基及C-3至C-8環狀伸烷基；且

MDN為疊氮化物部分(-N₃)或氰基部分(-CN)；



【請求項21】

一種組合物，其包含如請求項1至20中任一項之功能性聚合物及旋轉澆鑄溶劑。

【請求項22】

一種塗佈釘紮層的方法，其包含以下步驟

- i) 將如請求項21之組合物塗佈於僅含有金屬表面或含有金屬及非金屬表面之混合物的基板上，從而在該基板上形成塗層。

【請求項23】

如請求項22之方法，其中該基板為選自由以下組成之群的含有金屬及非金屬表面兩者之基板：

- 具有金屬表面及Si表面之基板，
- 具有金屬表面及GaAs表面之基板，
- 具有金屬表面及Ge表面之基板，

具有金屬表面及氧化矽表面之基板，
具有金屬表面及氮化矽表面之基板，
具有金屬表面及氮氧化矽表面之基板，
具有金屬表面及中性層表面之基板，
具有金屬表面及光阻劑表面之基板，及
具有金屬表面及旋塗碳表面之基板。

【請求項24】

如請求項22或23之方法，其中該方法包含額外步驟ii)及iii)：

ii) 烘烤該塗層以形成經烘烤塗層，

iii) 用有機溶劑沖洗該經烘烤塗層，從而保留附著於該金屬表面之刷膜。

【請求項25】

如請求項22或23之方法，其中該等非金屬表面為Si表面、SiO₂表面或此兩種類型之表面之混合物。

【請求項26】

如請求項22或23之方法，其中該等金屬表面為選自以下中之至少一者的表面：Cu、W、Mo、Al、Zr、Ti、Hf、Ag及Au表面。

【請求項27】

一種藉由定向自組裝形成圖案化基板之方法，其包含步驟ib)至vib)，

ib) 將如請求項21之組合物塗佈於含有金屬表面及非金屬中性層表面兩者的基板上，

iib) 烘烤該塗層以形成經烘烤塗層，

iiib) 沖洗該經烘烤塗層，保留選擇性地附著於該等金屬表面之刷層，從而形成圖案化釘紮層，

ivb) 將嵌段共聚物層塗佈於該圖案化釘紮層之頂部上，

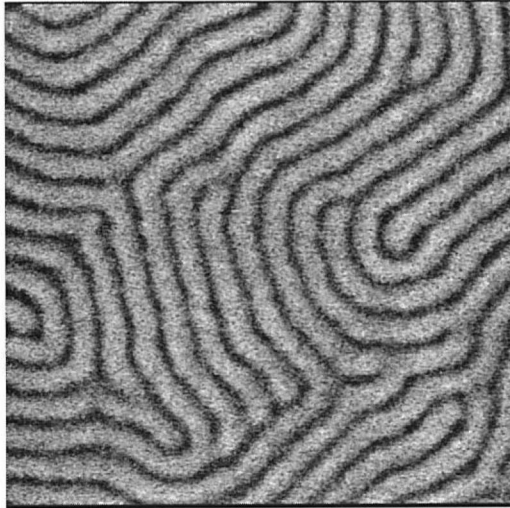
vb) 形成上覆嵌段共聚物之定向自組裝膜，

vib) 蝕刻該定向自組裝嵌段共聚物，從而在該基板中形成圖案。

【請求項28】

一種如請求項1至20中任一項之功能性聚合物或如請求項21之組合物的用途，其用於在金屬基板上選擇性地形成附著膜。

【發明圖式】



【圖1】