



(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 I583735 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：104141200

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 08 日

(51)Int. Cl. : C08L53/00 (2006.01)

H01L21/312 (2006.01)

H01L21/3105(2006.01)

(30)優先權：2014/12/30 美國

62/097,682

(71)申請人：羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC (US)

美國

陶氏全球科技責任有限公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)

美國

(72)發明人：胡斯塔德 飛利浦 D HUSTAD, PHILLIP D. (US)；特萊弗納斯 彼得 I I I TREFONAS, PETER, III (US)；張詩瑋 CHANG, SHIH WEI (TW)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201343691A

CN 104231514A

審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：6 共 42 頁

(54)名稱

用於定向自組裝之共聚物調配物、其製造方法及包括其之物品

COPOLYMER FORMULATION FOR DIRECTED SELF ASSEMBLY, METHODS OF MANUFACTURE THEREOF AND ARTICLES COMPRISING THE SAME

(57)摘要

本發明揭示一種包括將包括嵌段共聚物的組合物安置於基板上之方法；其中所述嵌段共聚物包括第一聚合物及第二聚合物；其中所述嵌段共聚物之所述第一聚合物及所述第二聚合物彼此不同，且所述嵌段共聚物形成相分離結構；及添加劑聚合物；其中所述添加劑聚合物包括可有效與其上安置所述添加劑聚合物之襯底反應之反應性部分；且其中所述添加劑聚合物包括化學上及結構上與所述嵌段共聚物中之一種聚合物相同的均聚物，或其中所述添加劑聚合物包括與所述嵌段共聚物之一個嵌段具有較佳相互作用之無規共聚物；及溶劑；及使所述組合物退火。

Disclosed herein is a composition comprising a block copolymer; where the block copolymer comprises a first polymer and a second polymer; where the first polymer and the second polymer of the block copolymer are different from each other and the block copolymer forms a phase separated structure; and an additive polymer; where the additive polymer comprises a reactive moiety that is reacted to a substrate upon which it is disposed; and where the additive polymer comprises a homopolymer that is the chemically and structurally the same as one of the polymers in the block copolymer or where the additive polymer comprises a random copolymer that has a preferential interaction with one of the blocks of the block copolymers.

指定代表圖：

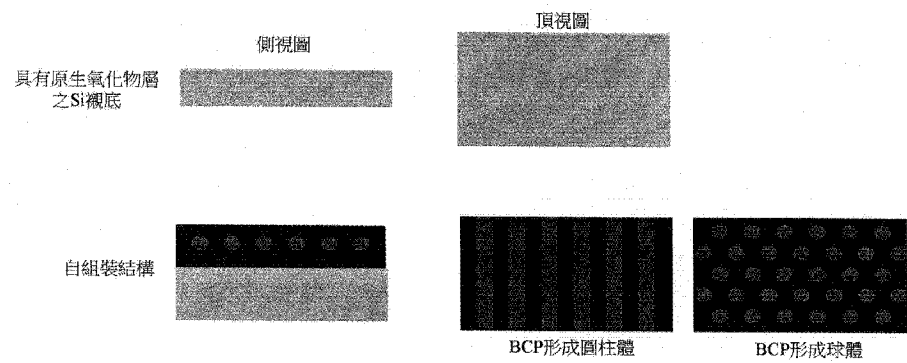


圖2

發明摘要

※ 申請案號：104141200

Co8L 53/00 (2006.01)

※ 申請日：104.12.8

※IPC 分類：H01L 21/312 (2006.01)

H01L 21/3105 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於定向自組裝之共聚物調配物、其製造方法及包括其之物品

COPOLYMER FORMULATION FOR DIRECTED SELF
ASSEMBLY, METHODS OF MANUFACTURE THEREOF
AND ARTICLES COMPRISING THE SAME

【中文】

本發明揭示一種包括將包括嵌段共聚物的組合物安置於基板上之方法；其中所述嵌段共聚物包括第一聚合物及第二聚合物；其中所述嵌段共聚物之所述第一聚合物及所述第二聚合物彼此不同，且所述嵌段共聚物形成相分離結構；及添加劑聚合物；其中所述添加劑聚合物包括可有效與其上安置所述添加劑聚合物之襯底反應之反應性部分；且其中所述添加劑聚合物包括化學上及結構上與所述嵌段共聚物中之一種聚合物相同的均聚物，或其中所述添加劑聚合物包括與所述嵌段共聚物之一個嵌段具有較佳相互作用之無規共聚物；及溶劑；及使所述組合物退火。

【英文】

Disclosed herein is a composition comprising a block copolymer; where the block copolymer comprises a first polymer and a second polymer; where the first polymer and the second polymer of the block copolymer are different from each other and the block copolymer forms a phase separated structure; and an

additive polymer; where the additive polymer comprises a reactive moiety that is reacted to a substrate upon which it is disposed; and where the additive polymer comprises a homopolymer that is the chemically and structurally the same as one of the polymers in the block copolymer or where the additive polymer comprises a random copolymer that has a preferential interaction with one of the blocks of the block copolymers.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ） 圖 。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於定向自組裝之共聚物調配物、其製造方法及包括其之物品

COPOLYMER FORMULATION FOR DIRECTED SELF
ASSEMBLY, METHODS OF MANUFACTURE THEREOF
AND ARTICLES COMPRISING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係關於用於定向自組裝之共聚物調配物、其製造方法及包括其之物品。

【先前技術】

【0002】 嵌段共聚物之定向自組裝 DSA 已標識為候選技術來延伸目前光學光刻的狀態。在 DSA 中，小間距大小藉由將自組裝嵌段共聚物奈米域定向到光刻圖案化基板上來達到。當今一種用於 DSA 之前沿方法涉及對準諸如聚苯乙烯-嵌段-聚(甲基丙烯酸甲酯)或 PS-b-PMMA 之嵌段共聚物之片狀形態的化學圖案。展示於圖 1 中之優選製程方案藉由使通常由交聯聚苯乙烯墊製成的稀疏導引條紋陣列圖案化開始。在將條紋蝕刻(亦稱為「蝕刻修整」)到適當尺寸後，毛刷塗佈在條紋上方，烘烤以誘導化學接枝，且接著藉由沖洗移除多餘毛刷以留下具有化學對比度之相對平坦基板。接著用嵌段共聚物處理基板，在退火後嵌段共聚物與基板對準以使初始圖案之密度倍增。在涉及首先施用毛刷隨後施用嵌段共聚物(BCP)的這兩步法中，為了達到良好 DSA 結果，毛刷組

合物必須控制在極其緊的範圍內。

【0003】 因此需要使用域之間的對準可易於達到且聚合物範圍不因此受嚴格控制之組合物。

【發明內容】

【0004】 本文中揭示一種方法，其包括將組合物安置於基板上，所述組合物包括嵌段共聚物；其中嵌段共聚物包括第一聚合物及第二聚合物；其中嵌段共聚物之第一聚合物及第二聚合物彼此不同且嵌段共聚物形成相分離結構；添加劑聚合物；其中添加劑聚合物包括可有效與其上安置所述添加劑聚合物之襯底反應之反應性部分；且其中添加劑聚合物包括化學上及結構上與嵌段共聚物之一種聚合物相同之均聚物，或其中添加劑聚合物包括與嵌段共聚物之一個嵌段具有較佳相互作用之無規共聚物；及溶劑；及使組合物退火以促進添加劑聚合物鍵合或錯合或配位到基板上且促進嵌段共聚物之第一聚合物與第二聚合物之間的域分離以形成由第一聚合物及第二聚合物形成之週期域之形態；其中週期域之縱向軸線與基板平行。

【0005】 本文中也揭示由前述組合物製成之物品。

【圖式簡單說明】

【0006】

圖 1 為先前技術方法之示意圖，藉由首先施用毛刷隨後施用嵌段共聚物來使基板圖案化，當嵌段共聚物具有圓柱體形態時其形成線圖案，且當嵌段共聚物具有球體形態時其形成點或孔洞圖案；

圖 2 為使用本文中所揭示之組合物使基板圖案化之例示

性方法的示意圖；

圖 3 為藉由將毛刷及嵌段共聚物之組合施用到溝槽的圖案化基板上涉及域對準的使用本文中所揭示之組合物使基板圖案化之例示性方法的示意圖，所述毛刷及嵌段共聚物之組合對準其在溝槽內的圓柱體形態以形成線圖案；

圖 4 描繪了在施用首先施用 PS-OH 毛刷，接著施用具有圓柱體形態之 PS-b-PDMS 嵌段共聚物之先前技術方法後藉由氧化 PDMS 形成之指紋圖案的掃描電子顯微鏡圖像；

圖 5 描繪了在施用本發明方法及與 PS-b-PDMS 嵌段共聚物混合的 PS-OH 毛刷之組合物後藉由氧化 PDMS 形成之指紋圖案之掃描電子顯微鏡圖像，其中關於兩步法所述圖案不降解；及

圖 6 也描繪了在施用本發明方法及與 PS-b-PDMS 嵌段共聚物混合之 PS-OH 毛刷之組合物後藉由氧化 PDMS 形成之指紋圖案的掃描電子顯微鏡圖像，其中關於兩步法所述圖案不降解。

【實施方式】

【0007】 如本文中所使用，「相分離」係指嵌段共聚物之嵌段傾向於形成離散微相分離域，也稱為「微域」或「奈米域」且也簡單地稱為「域」相同單體之嵌段集合以形成週期域，且域之間距及形態取決於嵌段共聚物中之不同嵌段之間的相互作用、大小及體積分率。嵌段共聚物之域可在施用期間形成，諸如在旋轉鑄造步驟期間，在加熱步驟期間，或可藉由退火步驟調整。「加熱」，在本文中也稱作「烘烤」，為基板及其上塗佈層之溫度升高到高於環境溫度之一般過程。「退

火」可包含熱退火、熱梯度退火、溶劑蒸氣退火或其他退火方法。熱退火，有時稱作「熱固化」，可以為特定烘烤過程，用於固定圖案且移除嵌段共聚物組裝的層中之缺陷，且通常涉及在成膜過程結束時或幾乎結束時在高溫（例如 150°C 到 400°C）下加熱，持續長期時間段（例如若干分鐘到若干天數）。當進行時，退火用以減少或移除微相分離域的層（在下文中稱作「膜」）中之缺陷。

【0008】 自組裝層包括嵌段共聚物，其至少具有由第一單體的聚合衍生之第一聚合物及由藉由相分離形成域之第二單體的聚合衍生之第二聚合物。如本文中所使用，「域」係指藉由嵌段共聚物之相對應嵌段形成之緊湊結晶、半結晶或非晶型區域，其中此等區域可為片狀、圓柱體或球體，且當作為薄膜安置於基板上時形成奈米級圖案。在圓柱體型式之單層平行於基板平面（在基板 x-y 平面上）時，當觀測沿垂直（z）軸線之膜時奈米級線圖案明顯。類似地，球體嵌段共聚物之單層膜形成奈米級孔洞或柱子圖案。因此，為了形成適用之圖案，需要控制自組裝微域在嵌段共聚物中之取向。在一實施例中，域之平均最大尺寸可為約 1 到約 25 奈米（nm），具體而言約 5 到約 22 nm，且再更具體而言約 7 到約 20 nm。

【0009】 關於本發明之嵌段共聚物，本文中及所附申請專利範圍中所使用之術語「 M_n 」為在實例中根據本文中所使用之方法測定的嵌段共聚物之數目平均分子量（以 g/mol 為單位）。

【0010】 關於本發明之嵌段共聚物，本文中及所附申請專利範圍中所使用的術語「 M_w 」為在實例中根據本文中所使用

之方法測定的嵌段共聚物之重量平均分子量（以 g/mol 為單位）。

【0011】 關於本發明之嵌段共聚物，本文中及所附申請專利範圍中所使用之術語「PDI」或「Đ」為根據以下等式測定的嵌段共聚物之多分散性（也稱為多分散性指數或簡單地「分散性」）：

$$PDI = M_w / M_n。$$

【0012】 過渡術語「包括」包含過渡術語「由……組成」及「主要由……組成」。

【0013】 術語「及/或」在本文中用以意指「及」以及「或」兩者。舉例而言，「A 及/或 B」解釋成意指 A、B 或 A 及 B。

【0014】 術語「毛刷」或「添加劑聚合物」在本文中用以描述含有反應性官能基之聚合物，所述反應性官能基能夠與基板表面上的官能基反應以形成附接到基板上之聚合物鏈之層。術語「墊」或「類墊膜」用以描述藉由安置具有沿鏈骨架之反應性取代基之聚合物形成的基板上之聚合層，在將聚合物安置於基板上後，所述聚合物能夠本身反應或與交聯誘導添加劑反應以形成聚合物之個別鏈之間的鍵合或交聯。添加劑聚合物為鏈骨架垂直於基板取向之聚合物，而墊聚合物為鏈骨架平行於基板取向之聚合物。

【0015】 如本文中所使用之無規共聚物包括兩種或大於兩種聚合物，其中各聚合物可包括沿共聚物鏈骨架之單一單元或多個連續重複單元。即使沿共聚物鏈骨架之一些單元作為單一單元存在，但本文中此等稱作聚合物。舉例而言，本文中提到之無規共聚物詳述為包括第三聚合物及第四聚合

物，即使第三聚合物可作為沿共聚物鏈骨架之某些片段中的單一單元存在。

【0016】 本文揭示包括嵌段共聚物及促進聚合物域之定向自組裝之添加劑聚合物的組合物（本文中有時亦稱作溶液），其中聚合物域平行於安置嵌段共聚物之基板之表面而形成。在一實施例中，組合物包括完整體積之嵌段共聚物及添加劑聚合物之均勻混合物，其中嵌段共聚物及添加劑聚合物不進行相分離。在另一實施例中，除嵌段共聚物及添加劑聚合物之外，組合物亦包括溶劑。溶劑與嵌段共聚物及添加劑聚合物中之一或兩者相容。

【0017】 嵌段共聚物包括第一聚合物及第二聚合物，而添加劑聚合物可包括單一聚合物或共價鍵合到反應性基團上之多種聚合物。反應性基團可與基板反應以形成與基板之鍵（例如共價鍵）或另外錯合物或配位（例如氫或離子鍵）以充當添加劑聚合物。在一實施例中，為了產生水平域，添加劑聚合物包括與嵌段共聚物之一個嵌段具有較佳相互作用之聚合物。這可藉由使用包括化學上及結構上與嵌段共聚物中的一種聚合物相同之均聚物之添加劑聚合物或藉由使用包括與嵌段共聚物的一個嵌段具有較佳相互作用之均聚物或共聚物之添加劑聚合物實現。

【0018】 在安置於基板上前，全部體積之添加劑聚合物（具有呈不反應狀態，即不與基板反應之反應性基團）及全部體積之嵌段共聚物連同溶劑在容器中均勻地混合，且在此摻合狀態中嵌段共聚物之域彼此或從添加劑聚合物中不分離（即，它們未相分離）。在安置於基板上後，添加劑聚合物自

嵌段共聚物分離且與基板反應。另外，嵌段共聚物相之域彼此分離以形成奈米級線或孔洞/柱子圖案。

【0019】 當嵌段共聚物相之域分離以形成圓柱體時，圓柱體之縱向軸線可平行於基板或垂直於基板。在一例示性實施例中，相分離嵌段共聚物之域的縱向軸線平行於安置所述相分離嵌段共聚物之基板的表面（即，其被水平地安置）。

【0020】 在組合物安置於基板上後，添加劑聚合物充當圖1之基板修改層且使得嵌段共聚物能夠分離成圓柱體或球體域。在沈積於待蝕刻之基板上之前，藉由使添加劑聚合物與嵌段聚合物混合，添加劑聚合物充當嵌入基板修改層-即，在沈積於基板上且反應性基團與基板反應後，其自組合物分離。藉由使添加劑聚合物包括包含化學上及結構上與嵌段共聚物中之一種聚合物相同的均聚物之聚合物，或藉由使用包括與嵌段共聚物之一個嵌段具有較佳相互作用的均聚物或共聚物之添加劑聚合物，當鑄造於基板上時組合物可促進聚合物域之定向自組裝。在沈積於基板上之前，添加劑聚合物與嵌段共聚物之混合允許使用一步法以用於製造基板上之圖案。

【0021】 一步製造方法不需要包括將聚合毛刷安置於基板上隨後烘烤基板且接著將嵌段共聚物安置於毛刷共聚物上之兩個或大於兩個步驟。

【0022】 本文也揭示一種使用前述組合物促進組合物之聚合物域之定向自組裝之方法。方法包括使添加劑聚合物及嵌段共聚物摻合在一起且將其施用於單一塗佈及退火步驟中或者一系列塗佈及退火步驟中。此方法通用且穩定，使得其

允許組合物範圍（例如聚合物分子量範圍及重量百分比範圍）用於嵌段及添加劑聚合物，同時提供比可藉由圖 1 中所描繪之方法達到之更好的域對準。出人意料地，此方法不僅藉由減少塗佈及烘烤步驟之次數簡化製程，而且達到良好定向自組裝之製程窗口在詳述於圖 1 中且當前用於工業之兩步法上得到顯著改進。

【0023】 如以上所詳述，組合物包含嵌段共聚物及添加劑聚合物，其中形成嵌段共聚物之聚合物與用於添加劑聚合物之聚合物在化學特性方面相似或實質上類似，或其中嵌段共聚物之一個嵌段與添加劑聚合物具有較佳相互作用。

【0024】 第一聚合物及第二聚合物在化學上彼此不同且配置於嵌段共聚物之嵌段中。嵌段共聚物可以為多嵌段共聚物。在一個實施例中，多嵌段可包含二嵌段、三嵌段、四嵌段等。嵌段可以為線性共聚物、分枝接枝到骨架上之分枝共聚物（此等共聚物有時也稱為「梳狀共聚物」）、星型共聚物或其類似共聚物之一部分。嵌段也可以呈梯度配置，其中嵌段呈分子量自聚合物鏈之一個末端增加到另一個末端之形式配置。在一例示性實施例中，嵌段共聚物為線性二嵌段共聚物。

【0025】 添加劑聚合物用反應性基團官能化以促進與安置組合物之基板之鍵形成或錯合或配位。反應性基團在下文中詳述。

【0026】 藉由使添加劑聚合物包括化學上及結構上與嵌段共聚物中之一種聚合物相同之均聚物，或藉由使用包括與嵌段共聚物之一個嵌段具有較佳相互作用之均聚物或共聚物

的添加劑聚合物，當鑄造於基板上時組合物可促進聚合物域之定向自組裝。

【0027】 在一例示性實施例中，當組合物安置於基板上時其在基質中產生耐蝕刻之圓柱體或球體形態（即，耐蝕刻圓柱體或球體）。圓柱體為水平取向-即其平行於安置組合物之基板之表面。添加劑聚合物包括至少一種聚合物，且含於添加劑聚合物中之至少一種聚合物在組合物（化學組合物及結構）中不同於含於嵌段共聚物中之聚合物。添加劑聚合物含有允許其共價鍵合或錯合或配位到基板上之至少一個部分。

【0028】 在一個實施例中，嵌段共聚物包括共價鍵合在一起之第一聚合物及第二聚合物，其中至少一個嵌段耐蝕刻，而添加劑聚合物含有允許其反應性地鍵合或錯合或配位到基板上之反應性部分。

【0029】 反應性部分共價鍵合到添加劑聚合物上。共聚物之第一聚合物通常含有小於 10 原子%之矽，具體而言小於 5 原子%，更具體而言小於 2 原子%，而第二聚合物含有至少 10 原子%之矽，具體而言至少 20 原子%之矽，且更具體而言至少 30 原子%之矽。在一實施例中，嵌段共聚物包括聚矽氧烷，而添加劑聚合物含有允許其共價鍵合到基板上之至少一個部分。

【0030】 共聚物之第一聚合物及共聚物之第二聚合物兩者具有窄多分散性指數，且因此形成顯示高度週期性之嵌段共聚物。共聚物具有圓柱體或球體形態，且可平行於安置所述共聚物之基板之表面對準，因此使其適用於先進之半導體圖案化。此等嵌段共聚物可用於在基板（特徵安置於所述基

板上)上產生小於或等於約 50 奈米、具體而言小於或等於約 40 奈米之特徵。嵌段共聚物可借助退火進一步被處理以自組裝成顯示改進之長範圍次序之形態。此特徵有利地允許嵌段共聚物用作具有用於不同光刻應用之可變域間間距之光致抗蝕劑。

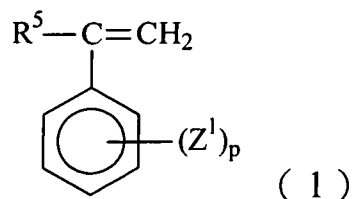
【0031】 嵌段共聚物可以為多嵌段共聚物。在一個實施例中，多嵌段可包含二嵌段、三嵌段、四嵌段等。嵌段可以為線性共聚物、分枝接枝到骨架上之分枝共聚物（此等共聚物有時也稱為「梳狀共聚物」）、星型共聚物或其類似共聚物之一部分。在一例示性實施例中，嵌段共聚物為線性二嵌段共聚物。

【0032】 嵌段共聚物之第一聚合物或第二聚合物可包括由（例如）乙烯基芳族單體、烯系不飽和單體、1-丁烯、1,3-丁二烯、異戊二烯、乙酸乙烯酯、二氫呋喃、降冰片烯、順丁烯二酸酐、環氧烷、內酯、內醯胺、環氧化物、矽氧烷或其類似物之單體或包括至少一種前述單體之組合衍生之聚合物。當第一聚合物含有含矽部分時，所述第一聚合物以小於 10 原子%、具體而言小於 5 原子%、且更具體而言小於 2 原子%之量存在。

【0033】 涵蓋用於組合物中之例示性嵌段共聚物包含二嵌段或三嵌段共聚物，諸如聚(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(苯乙烯-*b*-甲基丙烯酸三甲基矽烷基甲酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-*b*-二甲基矽氧烷)、聚(甲基丙烯酸甲酯-*b*-甲基丙烯酸三甲基矽烷基甲酯)或其類似嵌段共聚物,或包括至少一種前述嵌段共聚物之組合。

【0034】 在一實施例中,嵌段共聚物及添加劑聚合物(當其為無規共聚物時)之第一聚合物為乙烯基芳族聚合物(例如聚苯乙烯或其衍生物),而第二聚合物為烯系不飽和聚合物(例如丙烯酸酯聚合物或其衍生物)。第一聚合物由具有式(1)結構之乙烯基芳族單體衍生:

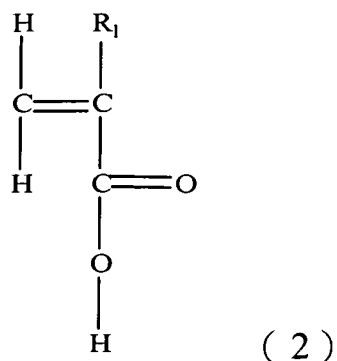


其中 R^5 為氫、烷基或鹵素; Z^1 為氫、鹵素、羥基或烷基; 且 p 為 1 到約 5。

【0035】 可聚合產生嵌段共聚物及/或添加劑聚合物之共聚物之第一聚合物之乙烯基芳族單體為苯乙烯、烷基苯乙烯、羥基苯乙烯或氯苯乙烯。合適之烷基苯乙烯之實例為鄰甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鄰乙基苯乙烯、間乙基苯乙烯、對乙基苯乙烯、 α -甲基-對甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、對第三丁基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯或其類似物,或包括至少一種前述烷基苯乙烯單體之組合。例示性之第一聚合物(對於嵌段共聚物及添加劑聚

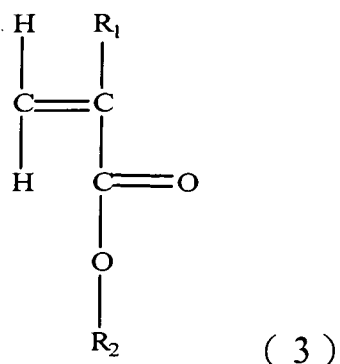
合物兩者) 為聚苯乙烯或聚(4-第三丁基苯乙烯)。

【0036】 烯系不飽和單體可以為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。在一個實施例中，第一聚合物之結構衍生自由式(2)表示之丙烯酸酯單體：



其中 R_1 為氫或具有 1 到 10 個碳原子之烷基。第一重複單體之實例為丙烯酸酯及丙烯酸烷基酯，諸如丙烯酸 α -烷基酯、甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、丙烯酸丙酯或其類似物，或包括至少一種前述丙烯酸酯之組合。

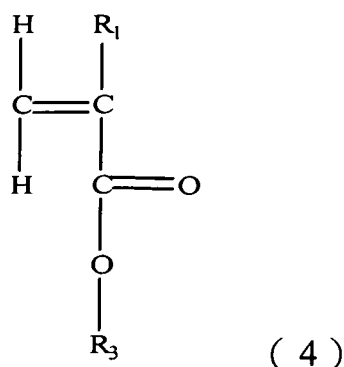
【0037】 在一個實施例中，第一聚合物的結構衍生自由式(3)表示之結構之單體：



其中 R_1 為氫或具有 1 到 10 個碳原子之烷基，且 R_2 為 C_{1-10} 烷基、 C_{3-10} 環烷基或 C_{7-10} 芳烷基。(α-烷基)丙烯酸烷基酯之實例為甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、丙基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯單體、(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類似物，或包括至少一種前述丙烯酸酯之組合。術語「(α -烷基)丙烯酸酯」暗示除非另外說明，否則涵蓋丙烯酸酯或(α -烷基)丙烯酸酯。

【0038】 在一個實施例中，第一聚合物衍生自具有至少一個氟原子取代基且結構由式(4)表示之單體：



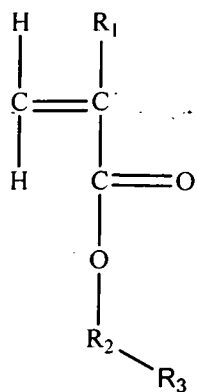
其中 R_1 為氫或具有 1 到 10 個碳原子之烷基且 R_3 為 C_{2-10} 氟烷基。結構為式(4)之化合物之實例為甲基丙烯酸三氟乙酯及甲基丙烯酸十二氟庚酯。共聚物之第一聚合物之例示性烯系不飽和單體為甲基丙烯酸甲酯。嵌段共聚物之例示性第一聚合物為聚甲基丙烯酸甲酯。

【0039】 共聚物之第二聚合物可包括衍生自(例如)乙烯基芳族單體、烯系不飽和單體、1-丁烯、1,3-丁二烯、異戊二烯、乙酸乙烯酯、二氫呋喃、降冰片烯、順丁烯二酸酐、矽氧烷或其類似物之單體或包括至少一種前述單體之組合的聚合物。第二含有以至少 10 原子%之矽、具體而言至少 20 原子%之矽且更具體而言至少 30 原子%之矽之量存在之含矽部分。

【0040】 第二聚合物之乙烯基芳族單體可以為帶有矽部

分之苯乙烯、烷基苯乙烯或其組合。乙烯基芳族單體聚合產生嵌段共聚物之第一聚合物。合適之含矽烷基苯乙烯之實例為 4-三甲基矽烷基苯乙烯、4-(三甲基矽烷基甲基)苯乙烯、三甲基(4-乙烯基苯氧基)矽烷、對(第三丁基二甲基矽烷氧基)苯乙烯、基於苯乙烯基之多面寡聚倍半矽氧烷(諸如甲基丙烯醯基氧基丙基庚異丁基-T8-倍半矽氧烷)及其類似物。

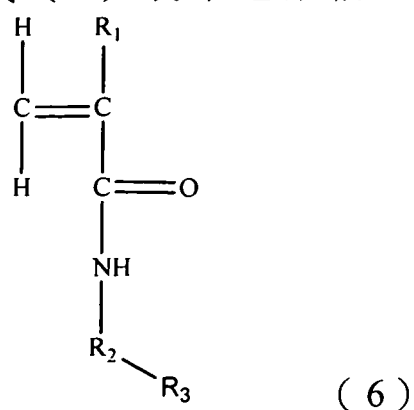
【0041】 在一個實施例中，第二聚合物的結構衍生自具有由式(5)表示之結構之單體：



(5)

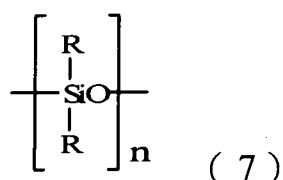
其中 R_1 為氫或具有 1 到 10 個碳原子之烷基且 R_2 為 C_{1-10} 烷基、 C_{3-10} 環烷基或 C_{7-10} 芳烷基，且 R_3 為含矽基團。此等單體實例包含甲基丙烯醯基氧基甲基參(三甲基矽烷氧基)矽烷、甲基丙烯醯基氧基丙基戊甲基二矽氧烷、甲基丙烯醯基氧基甲基)雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷、甲基丙烯酸雙(三甲基矽烷基)甲酯、甲基丙烯酸(三甲基矽烷基)甲酯、甲基丙烯醯基氧基戊甲基二矽氧烷、甲基丙烯醯基氧基甲基苯乙基參(三甲基矽烷氧基)矽烷、甲基丙烯醯基氧基乙氧基三甲基矽烷、(甲基丙烯醯基氧基甲基)二甲基乙氧基矽烷、甲基丙烯醯基氧基丙基戊異丁基-T8-倍半矽氧烷、(甲基丙烯醯基氧基甲基)苯基二甲基矽烷，

【0042】 在一個實施例中，第二聚合物的結構衍生自具有由式（6）表示之結構之單體：



其中 R_1 為氫或具有 1 到 10 個碳原子之烷基且 R_2 為 C_{1-10} 烷基、 C_{3-10} 環烷基或 C_{7-10} 芳烷基，且 R_3 為含矽基團。此等單體之一實例包含甲基丙烯醯基醯胺基丙基雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷。

【0043】 在一個實施例中，第二聚合物衍生自具有式（7）結構之矽氧烷單體



其中各 R 獨立地為 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 環烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{13}$ 烷基芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{13}$ 芳基烷基。前述 R 基團之組合可存在於相同單體中。式（4）中之聚合度 n 可以為 25 到 5,000，具體而言 30 到 3,000，更具體而言 50 到 1,000。聚矽氧烷為第二聚合物，且通常以第二聚合物之總原子量計以大於 15 原子%、具體而言大於 35 原子%、具體而言大於 50 原子%、且更具體而言大於 80 原子%之量存在。在另一實施例中，第二聚合物衍生自乙烯基三甲基矽烷或二甲基矽雜丁烷。

【0044】 在一例示性實施例中，第二聚合物包括數目平均

分子量為 10,000 到 80,000 公克/莫耳、具體而言 15,000 到 40,000 公克/莫耳之聚二甲基矽氧烷。

【0045】 第一聚合物及第二聚合物以允許當嵌段共聚物安置於毛刷上時形成嵌段共聚物中之水平圓柱體（即，圓柱體形態）或球體（即，球體形態）之第二聚合物的量存在。第二聚合物占共聚物總體積的約 5 到約 40 體積%。若需要為圓柱體組合物，則第二聚合物占共聚物總體積的約 15 到約 35 體積%且更具體而言約 20 到約 30 體積%。在一例示性實施例中，第二聚合物占共聚物總體積的約 25 體積%。

【0046】 若需要為球體（即，球體形態），則第二聚合物占共聚物總體積的約 5 到約 20 體積%，具體而言約 8 到約 15 體積%。

【0047】 當藉由大小排阻層析（SEC），用四氫呋喃（THF）作為流動相（在 35°C 及 1 mL/min 的流動速率下）進行測定時，嵌段共聚物的多分散性指數小於或等於約 1.20，具體而言小於或等於約 1.15，且具體而言小於或等於約 1.10。

【0048】 在使用多角度激光散射凝膠滲透層析法及多分散性指數進行測定時，嵌段共聚物之重量平均分子量為約 3 到約 150，具體而言約 7.5 到約 120，具體而言約 10 到約 100，且更具體而言約 15 到約 80 公斤/莫耳。在一例示性實施例中，嵌段共聚物之重量平均分子量希望為約 3 到約 120 公斤/莫耳。

【0049】 在藉由小角度 x 射線散射進行量測時，嵌段共聚物之域間間距小於或等於約 60 奈米，具體而言小於或等於約 50 奈米，更具體而言小於或等於約 40 奈米，且更具體而言小於或等於約 36 奈米。

【0050】 在一例示性實施例中，嵌段共聚物為聚(苯乙烯)-嵌段(b)-聚(烷基矽氧烷)、聚(烷基苯乙烯)-b-聚(烷基矽氧烷)或其組合。在一例示性實施例中，聚(苯乙烯)-嵌段(b)-聚(烷基矽氧烷)為聚(苯乙烯)-b-聚(二甲基矽氧烷)，而聚(烷基苯乙烯)-b-聚(烷基矽氧烷)為聚(第三丁基苯乙烯)-b-聚(二甲基矽氧烷)。

【0051】 本文中所揭示的聚(苯乙烯)-b-聚(二甲基矽氧烷)嵌段共聚物或聚(第三丁基苯乙烯)-b-聚(二甲基矽氧烷)嵌段共聚物包括聚(苯乙烯)-b-聚(二甲基矽氧烷)嵌段共聚物組分(在下文中 PS-b-PDMS)或包括聚(第三丁基苯乙烯)-b-聚(二甲基矽氧烷)(在下文中 PtBS-b-PDMS)，其中嵌段共聚物組分選自單一 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物或選自至少兩種不同 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物的摻合物；其中 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物組分的平均分子量為 2 到 1,000 kg/mol，具體而言 5 到 100 kg/mol；更具體而言 6 到上 60 kg/mol。

【0052】 在一個實施例中，PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物組分為單一 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物(非兩種嵌段共聚物的摻合物)；其中 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 共聚物之平均分子量(如上文所定義)為 2 到 1,000 kg/mol(具體而言 5 到 100 kg/mol；更具體而言 6 到 60 kg/mol)。

【0053】 在另一實施例中，PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 組分為至少兩種不同 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物之摻合物；其中 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物的摻

合物的平均分子量（如上文所定義）為 25 到 1,000 kg/mol，具體而言 30 到 1,000 kg/mol；更具體而言 30 到 100 kg/mol；最具體而言 30 到 60 kg/mol。在一例示性實施例中，PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物組分為至少兩種不同 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物之摻合物；其中當聚苯乙烯基質中所需形態包括聚二甲基矽氧烷圓柱體時，至少兩種不同 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物選自數目平均分子量 M_n 為 1 到 1,000 kg/mol；多分散性 PD 為 1 到 3、具體而言 1 到 2、最具體而言 1 到 1.2；且聚(二甲基矽氧烷)重量分率 W_{fPDMS} 為 0.18 到 0.8、具體而言 0.18 到 0.35 的 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物。應注意，嵌段共聚物摻合物可包括 PS-b-PDMS 嵌段共聚物及 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物。

【0054】 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物宜具有總分子量及經受進一步處理的多分散性。在一實施例中，嵌段共聚物的重量平均分子量 (M_w) 為 10,000 到 200,000 g/mol。類似地，嵌段共聚物的數目平均分子量 (M_n) 為 5,000 到 200,000。嵌段共聚物也可以具有 1.01 到 6 的多分散性 (M_w/M_n)。在一實施例中，嵌段共聚物之多分散性為 1.01 到 1.5，具體而言 1.01 到 1.2，且再更具體而言 1.01 到 1.1。 M_w 及 M_n 分子量可使用校準至聚苯乙烯標準的普遍校準方法藉由（例如）凝膠滲透層析法來確定。

【0055】 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物更包括溶劑。適合用於 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物之溶劑包含能夠將 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物組分分

散成如藉由動態光散射所量測平均水動力直徑小於 50 奈米 (nm) 的顆粒或集聚物之液體。具體而言，使用的溶劑選自丙二醇單甲基醚乙酸酯 (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、 γ -丁內酯 (GBL)、正甲基吡咯啉酮 (NMP) 及甲苯。更具體而言，使用的溶劑選自丙二醇單甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 及甲苯。最具體而言，使用的溶劑為甲苯或丙二醇單甲基醚乙酸酯。

● **【0056】** 含有嵌段共聚物之組合物可視情況進一步包括添加劑。亦可將額外聚合物 (包含均聚物及無規共聚物)；界面活性劑；抗氧化劑；光產酸劑；熱產酸劑；淬滅劑；硬化劑；黏附促進劑；溶解速率改性劑；光固化劑；光敏劑；酸增殖劑；塑化劑；及交聯劑添加到組合物中。用於含有 PS-b-PDMS 或 PtBS-b-PDMS 嵌段共聚物之組合物之優選添加劑包含界面活性劑及抗氧化劑。

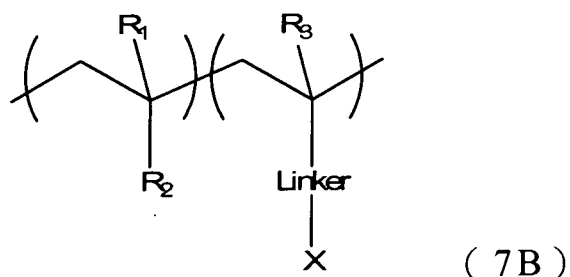
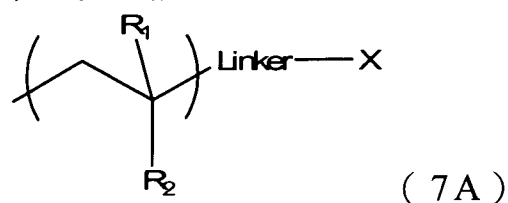
● **【0057】** 如上文所提到，添加劑聚合物含於組合物中且包括可將添加劑聚合物共價鍵合到基板上之反應性物質。可選擇添加劑聚合物，使得其具有比嵌段共聚物更低或更高之表面能。藉由選擇添加劑聚合物及嵌段共聚物之特殊組合，可控制耐蝕刻圓柱體之間的域間間距。另外，當安置在溝槽中時，可控制溝槽壁與耐蝕刻圓柱體之表面之間的間距。對溝槽壁與圓柱體表面之間的距離及圓柱體之間的距離之控制可用以生產用於電子裝置之高質量半導體。

【0058】 如上文所提到，添加劑聚合物包括與嵌段共聚物之一個嵌段具有較佳相互作用之聚合物。這可藉由使用包括化學上及結構上與嵌段共聚物中之一種聚合物相同的均聚物

之添加劑聚合物或藉由使用包括與嵌段共聚物之一個嵌段具有較佳相互作用之均聚物或共聚物之添加劑聚合物來實現。

【0059】 在一實施例中，添加劑聚合物包括第三聚合物；其中第三聚合物與嵌段共聚物之第一聚合物或第二聚合物化學上相同或實質上化學類似。在另一實施例中，添加劑聚合物為包括第三聚合物及第四聚合物之共聚物；其中添加劑聚合物之第三聚合物及第四聚合物彼此不同；其中嵌段共聚物之第一聚合物與添加劑聚合物之第三聚合物化學上相同或實質上化學類似，或其中嵌段共聚物之第二聚合物與添加劑聚合物之第四聚合物化學上相同或實質上化學類似。

【0060】 當添加劑聚合物為均聚物時，其可包括至少一種上文所列的聚合物。添加劑聚合物亦可為嵌段共聚物或無規共聚物。在一實施例中，添加劑聚合物具有以下式（7A）或（7B）的結構：



其中反應性物質 X 可（例如）為羥基、巯基、胺基、羧基、矽烷基或烷氧基， R_1 、 R_2 及 R_3 可以相同或不同且可以為氫、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷基酯基、 C_{3-10} 環烷基酯基、 C_{7-10} 芳烷基酯基、 C_6-C_{14} 芳基、 C_7-C_{13} 烷芳基或 C_7-C_{13} 芳基烷基。對於 R_1 、

R_2 及 R_3 ，亦可使用其他基團。

【0061】 可用於添加劑聚合物之聚合物及共聚物之實例為聚苯乙烯、聚矽氧烷、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸酯、聚乙酸乙烯酯、聚二烯、聚醚，包含聚(環氧烷)，諸如聚(環氧乙烷)、聚(環氧丙烷)、聚(環氧丁烷)，或此等之無規或嵌段共聚物；聚((甲基)丙烯酸酯)、聚苯乙烯、聚酯、聚醯胺、聚有機矽氧烷、聚有機鍍烷或其類似物。

【0062】 在一個實施例中，嵌段共聚物之嵌段包括如單體 C2-30 烯烴單體；衍生自 C1-30 醇之(甲基)丙烯酸酯單體；含無機單體，其包含基於鐵、矽、鍍、錫、鋁之那些單體；或包括至少一種前述單體之組合。在一特定實施例中，用於嵌段中之例示性單體可包含如 C₂₋₃₀ 烯烴單體、乙烯、丙烯、1-丁烯、1,3-丁二烯、異戊二烯、乙酸乙烯酯、二氫呋喃、降冰片烯、順丁烯二酸酐、苯乙烯、4-羥基苯乙烯、4-乙醯氧基苯乙烯、4-甲基苯乙烯或-甲基苯乙烯；且可包括如(甲基)丙烯酸酯單體、(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)丙烯酸異冰片酯或(甲基)丙烯酸羥基乙酯。只要衍生自此等單體中之任一者之聚合物不含於安置於添加劑聚合物上的嵌段共聚物中，此等單體中之兩者或大於兩者之組合就可用於添加劑聚合物。

【0063】 用於添加劑聚合物之例示性嵌段包含苯乙烯(即，聚苯乙烯嵌段)或(甲基)丙烯酸酯均聚嵌段，諸如聚(甲

基丙烯酸甲酯)；例示性之無規嵌段包含(例如)隨機共聚合之苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之嵌段(例如聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯))；且例示性之交替共聚物嵌段可包含苯乙烯及順丁烯二酸酐之嵌段(例如聚(苯乙烯-交替-順丁烯二酸酐))，所述順丁烯二酸酐已知形成苯乙烯-順丁烯二酸酐二重重複結構，此係因為在最高程度之條件下順丁烯二酸酐不可能性發生均聚。應理解此類嵌段為例示性的且不應認為具有限制性。

【0064】 例示性之添加劑聚合物為羥基封端聚苯乙烯、羥基封端聚二甲基矽氧烷、羥基封端聚(甲基丙烯酸甲酯-無規-甲基丙烯酸三氟乙酯)(P(MMA-r-TFEMA)-OH)及羥基封端聚(甲基丙烯酸甲酯-無規-甲基丙烯酸十二氟庚酯)(P(MMA-r-DFHMA)-OH)。

【0065】 在一個實施例中，在使用包括添加劑聚合物及嵌段共聚物之組合物中，首先將組合物安置於基板上。在將添加劑聚合物安置於基板上之前，可用溶劑清潔基板。在共同混合於溶劑中前，添加劑聚合物及嵌段共聚物兩者可進行純化步驟，且接著安置於基板上。純化可涉及離心、過濾、蒸餾、傾析、蒸發、用離子交換珠粒處理及其類似過程。在將組合物安置於基板上後，加熱基板以促進添加劑聚合物及基板之間之反應。

【0066】 在一個實施例中，在安置於基板上前，組合物可分散/溶解於溶劑中。溶劑列表在上文提供，且此等溶劑中之一或多者可用於溶解添加劑聚合物。亦可使用未在此列表中發現之其他溶劑。可藉由旋塗、浸塗、噴塗、靜電塗刷、使用刮漿刀及其類似方法將組合物安置於基板上。

【0067】 可對其上安置組合物（包括添加劑聚合物及嵌段共聚物）之基板進行退火。將其上安置組合物之基板加熱到高達 400°C 之溫度，持續高達 4 小時，以移除溶劑，促進添加劑聚合物自嵌段共聚物分離，使添加劑聚合物與基板反應，且促進嵌段共聚物中之嵌段之相分離（即，在退火過程中形成域）。

【0068】 在一例示性實施例中，嵌段共聚物安置於基板上且加熱到 200 到 400°C 、具體而言 250 到 340°C 之溫度，持續 0.5 分鐘到 2 小時，具體而言 1 到 10 分鐘。嵌段共聚物之退火可用以改變水平圓柱體域之域間間距（即，週期性）。域之大小亦可以藉由退火之溫度及時間來改變。

【0069】 退火後，嵌段共聚物之圓柱體或球體域形成於基板上，其中在基板上第一聚合物與添加劑聚合物接觸，且第二聚合物在第一域之基質中形成呈圓柱體或球體形式之第二域。因此圓柱體域平行於基板平面對準。接著蝕刻掉嵌段共聚物之一個域。可接著藉由移除第一或第二域以露出添加劑聚合物層之下伏部分或下伏基板來形成凸紋圖案。在一實施例中，藉由濕式蝕刻方法、顯影或使用電漿（如氧電漿）之乾式蝕刻方法來實現移除。接著將移除至少一個域的嵌段共聚物用作模板來裝飾或製造可以用於諸如電子器件、半導體及其類似者之領域中之其他表面。

【0070】 嵌段共聚物形態可使用圖案化表面結合製圖外延法定向自組裝方案使用以在基板上控制域之置放及取向。圖案化基板包含表面形狀特徵，諸如線及空間圖案、溝槽、孔洞、柱子及其類似者，且可形成以定向自組裝以得到具有

緻密間距（即線寬度比空間寬度之比率為 1:1 或大於 1:1（例如 1.1:1、1.2:1、1.5:1、2:1 及其類似比率））、小於 1:1（例如 1:1.5）之半緻密間距之常規圖案，或間距為 1:2 或小於 1:2（例如 1:3、1:4 及其類似比率）之稀疏圖案。添加劑聚合物分離以接觸製圖外延法基板之此等表面形狀特徵之底部及/或側壁以控制域對準及特徵尺寸。

【0071】 有利地之，藉由此圖案化方法容許具有高線邊緣粗糙度及線寬度粗糙度之線或短劃線之使用，因為形成後之域可在退火期間以「自愈」機制修正對準之任何缺陷。

【0072】 在一個實施例中，選擇性移除至少一個微相分離域來產生表面形狀圖案，隨後圖案藉由反應性離子蝕刻方法從表面形狀圖案轉移到另一基板。另一個基板可以為半導體基板。上文方法及結構可用於製造半導體裝置，所述半導體裝置包含需要緻密線/空間圖案（諸如同步動態隨機存取記憶體（SDRAM））或用於諸如在硬盤驅動器中之資料儲存之緻密特徵的記憶體裝置。

【0073】 圖 2 及 3 描繪使用本文中所揭示之組合物使基板圖案化之例示性方法。基板 100 安置於起作用以約束且對準嵌段共聚物之域之其線 102 上。首先包括嵌段共聚物及添加劑聚合物之組合物與溶劑混合，且接著安置於基板 100 上。對組合物安置於其上之基板 100 進行退火。在退火過程期間，添加劑聚合物 104 自嵌段共聚物 106 分離且以與圖 1 中毛刷共聚物所做之幾乎一樣的方式接觸表面。接著嵌段共聚物 106 進行相分離在添加劑聚合物 104 之表面上形成域。

【0074】 在安置於基板上之前溶解組合物之溶劑可以為

上文所列的那些溶劑中之一者。用於增容組合物之適用溶劑之實例為丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚、甲苯、苯甲醚、正乙酸丁酯、異丁酸異丁酯、苯甲酸苯甲酯、環己酮、2-羥基異丁酸甲酯、 γ -丁內酯、丙二醇乙基醚、乳酸乙酯及其類似物。優選溶劑為丙二醇單甲基醚乙酸酯。

【0075】 退火後嵌段共聚物之域平行於基板形成且第一聚合物在基板上與表面形狀圖案對準，且第二聚合物在鄰近於第一域對準之基板上形成第二域。接著可較佳蝕刻掉嵌段共聚物的一個域（自共聚物之第一聚合物或共聚物之第二聚合物形成）。接著藉由移除第一或第二域以露出表面改性層之下伏部分形成凸紋圖案。在一實施例中，藉由濕式蝕刻方法、顯影或使用電漿（如氧電漿）之乾式蝕刻方法來實現移除。接著將移除至少一個域之嵌段共聚物用作模板來裝飾或製造可以用於如電子器件、半導體及其類似者之領域中之其他表面。

【0076】 如所揭示的方法允許形成奈米級結構特徵之自組裝製備物，及奈米圖案化特徵的定向控制（通過使用常用溶液塗佈技術依序沈積取向控制表面改性層，從而在適用於通過襯底蝕刻獲得不同表面形態之不同後圖案化工藝中提供對所需特徵圖案之較大控制），且允許廣泛多種組合或表面形狀的基板中之廣泛多種特徵的製備物。

【0077】 在以下非限制性實施例中詳述本文中所揭示的組合物及製造方法。藉由以下非限制性實施例進一步說明本發明。

實例

【0078】 在用於本文之實例之前，將以下物質穿過填充有活化 A-2 級氧化鋁的管柱，即四氫呋喃（99.9%純，購自 Aldrich）、苯乙烯（購自 Aldrich）及環己烷（HPCL 級，購自 Fischer）。如藉由 Trefonas 等人在美國專利第 8,822,615 號（所述專利之全部內容在此以引用方式併入）中所描述，實質上製成 PS-b-PDMS-1（27 重量%PDMS， $M_n = 44 \text{ kg/mol}$ ）、PS-b-PDMS-2（27 重量% PDMS， $M_n = 9 \text{ kg/mol}$ ）、PS-OH-1（ $M_n = 10 \text{ kg/mol}$ ）及 PS-OH-2（ $M_n = 37 \text{ kg/mol}$ ）。用於本文實例之所有其他物質為按原樣使用之市售物質。

【0079】 實例中報導之薄膜厚度使用 NanoSpec/AFT 2100 膜厚度量測工具量測。膜之厚度自穿過繞射光柵之白光的干擾測定。使用稱為「矽上聚醯亞胺」之標準程式來分析組分波長（380 - 780 nm）以測定膜厚度。將沈積嵌段共聚物組合物及添加劑聚合物層之膜厚度共同作為一個聚合層量測。報導之膜厚度為沈積嵌段共聚物組合物及添加劑聚合物層之組合厚度。

【0080】 藉由在配備有 Agilent1100 系列折射率及 MiniDAWN 光散射偵測器（Wyatt Technology Co.）的之 Agilent1100 系列 LC 系統上的凝膠滲透層析法（GPC）量測實例中報導的數目平均分子量 M_n 及多分散性值。樣品以大致 1 mg/mL 的濃度溶解於 HPCL 級 THF 中且過濾通過 0.20 μm 針筒過濾器，隨後通過兩根 PLGel 300x7.5mm 混合 C 柱（5 mm，Polymer Laboratories, Inc.）注入。維持 1 mL/min 的流動速率及 35°C 之溫度。用窄分子量 PS 標準（EasiCal PS-2，Polymer Laboratories, Inc.）對管柱進行校準。

【0081】 在配備有低溫探針的 Bruker Avance400 MHz NMR 分光計上進行反轉門控 ^{13}C NMR 光譜分析。在 10 mm NMR 導管中在室溫下將聚合物溶解於 CDCl_3 中。添加 0.02 M 乙醯基丙酮酸鉻 ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) 以縮短採集時間。典型樣品濃度為 0.35 g/2.8 mL。在 25°C、4000-8000 掃描之捕獲、5 秒鬆弛延遲、12.1 μs 之 90°脈衝長度、針對 CDCl_3 77.27 ppm 之光譜參考、100 ppm 下之光譜中心及 300 ppm 光譜寬度下，在無樣品旋轉的情況下獲得所有量測結果。

● 【0082】 使用 D5000 原子力顯微鏡檢查實例中所沈積之退火膜。對於各樣品在 1 Hz 掃描速率下採集 2 μm $\times$ 2 μm 相圖像 (256 $\times$ 256 像素)。用掃描探針圖像處理器 (Scanned Probe Image Processor) (SPIP v 6.0.4, Image Metrology, Denmark) 分析圖像。使用傅立葉 (Fourier) 分析 (2D 各向同性功率譜密度) 測定實例中報導之膜間距 L_0 ，其中表示優勢空間波長之波譜中的最密集峰值提供物質間距。

比較實例 A

● 【0083】 比較實例表明聚苯乙炔及聚二甲基矽氧烷 (PS-b-PDMS) 之嵌段共聚物之兩種塗佈定向自組裝。藉由將 PS-b-PDMS-1 與 PS-b-PDMS-2 之 PGMEA 溶液以 85:15 重量比在 1.22 重量%溶液下摻合製備形成圓柱體形態之 34 nm 域間距的 PS-b-PDMS (PS-b-PDMS-34) 之調配物。在 1.2 重量%下製備 PS-OH-1 ($M_n = 10 \text{ kg/mol}$) 於 PGMEA 中之溶液。在 1,500 rpm 下將 PS-OH-1 旋塗於具有原生氧化物塗層之矽晶圓上。在氮氣下在 250°C 下烘烤塗佈膜 2 分鐘且置放於快速冷卻到室溫之不鏽鋼塊上。接著藉由將覆液塗佈於晶圓上且在 30

秒覆液時間後旋轉乾燥用 PGMEA 沖洗晶圓，且接著在 130℃ 下軟烘烤 1 分鐘以移除殘餘溶劑。接著藉由在 1,000 rpm 下旋塗，在 130℃ 下軟烘烤 1 分鐘以移除殘餘溶劑且在氮氣下在 340℃ 下退火 2 分鐘使 PS-磨毛晶圓塗佈有 PS-b-PDMS-34 之薄膜。接著使用電漿熱 (Plasma Therm) 790+使用二步法蝕刻進行反應性離子蝕刻 (首先使用 CHF_3) (50 sccm, 100 W, 10 毫托壓力) 以移除 PDMS 之頂層，隨後為氧蝕刻 (25 sccm, 180 W, 6 毫托壓力) 以移除 PS 且氧化 PDMS。圖案之代表性 SEM 圖像展示於圖 4 中，其展示藉由氧化 PDMS 形成之指紋圖案。

實例 1

【0084】 藉由將 PS-b-PDMS-1 與 PS-b-PDMS-2 之 PGMEA 溶液以 85:15 重量比在 1.22 重量%溶液下摻合製備形成圓柱體形態之 34 nm 域間距的 PS-b-PDMS (PS-b-PDMS-34) 之調配物。將 PS-OH-1 (0.030g) 添加到 10 g 此溶液中以形成含有 PS-b-PDMS-34 及 PS-OH-1 毛刷兩者之溶液。藉由在 1,000 rpm 下旋塗、在 130℃ 下軟烘烤 1 分鐘以移除殘餘溶劑且在氮氣下在 340℃ 下退火 2 分鐘來使具有原生氧化物塗層之矽晶圓塗佈有組合物之薄膜。接著使用電漿熱 790+使用二步法蝕刻進行反應性離子蝕刻 (首先使用 CHF_3) (50 sccm, 100 W, 10 毫托壓力) 以移除 PDMS 之頂層，隨後為氧蝕刻 (25 sccm, 180 W, 6 毫托壓力) 以移除 PS 且氧化 PDMS。圖案之代表性 SEM 圖像展示於圖 5 中，其展示藉由氧化 PDMS 且不降解圖案形成之指紋圖案。此表明嵌段共聚物及毛刷之組合物可用以消除在分離步驟中之塗佈且退火毛刷及嵌段共聚物之兩步

法，藉此大大減少總加工成本。

實例 2

【0085】 藉由將 PS-b-PDMS-1 與 PS-b-PDMS-2 之 PGMEA 溶液以 85:15 重量比在 1.22 重量%溶液下摻合製備形成圓柱體形態之 34 nm 域間距的 PS-b-PDMS (PS-b-PDMS-34) 之調配物。將 PS-OH-2 (0.050g) 添加到 10 g 此溶液中以形成含有 PS-b-PDMS-34 及 PS-OH-2 毛刷兩者之溶液。藉由在 1,000 rpm 下旋塗、在 130°C 下軟烘烤 1 分鐘以移除殘餘溶劑且在氮氣下在 340°C 下退火 2 分鐘來使具有原生氧化物塗層之矽晶圓塗佈有組合物之薄膜。接著使用電漿熱 790+使用二步法蝕刻進行反應性離子蝕刻 (首先使用 CHF_3) (50 sccm, 100 W, 10 毫托壓力) 以移除 PDMS 之頂層，隨後為氧蝕刻 (25 sccm, 180 W, 6 毫托壓力) 以移除 PS 且氧化 PDMS。圖案之代表性 SEM 圖像展示於圖 6 中，其展示藉由氧化 PDMS 且不降解圖案形成之指紋圖案。此表明嵌段共聚物及毛刷之組合物可用以消除在分離步驟中之塗佈且退火毛刷及嵌段共聚物的兩步法，藉此大大減少總加工成本。

【符號說明】

【0086】

100：襯底

102：線

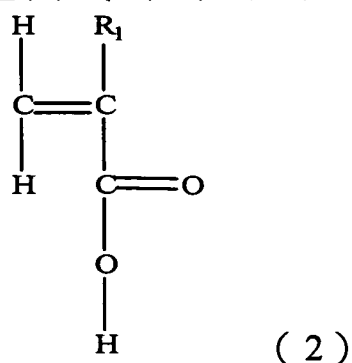
104：添加劑聚合物

106：嵌段共聚物

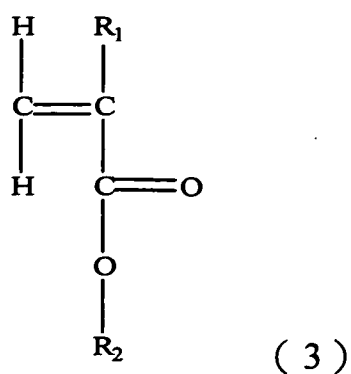
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其更包括移除所述嵌段共聚物之至少一個域。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述添加劑聚合物為聚苯乙烯、聚矽氧烷、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸酯、聚乙酸乙烯酯、聚二烯、聚醚聚酯、聚矽氧烷、聚有機鍍烷或包括至少一種前述聚合物之組合。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述添加劑聚合物為共聚物；其中所述共聚物為聚(苯乙烯-*b*-乙烯基吡啶)、聚(苯乙烯-*b*-丁二烯)、聚(苯乙烯-*b*-異戊二烯)、聚(苯乙烯-*b*-甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-*b*-烯基芳族物)、聚(異戊二烯-*b*-環氧乙烷)、聚(苯乙烯-*b*-(乙烯-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(苯乙烯-*b*-甲基丙烯酸三甲基矽烷基甲酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-*b*-二甲基矽氧烷)、聚(甲基丙烯酸甲酯-*b*-甲基丙烯酸三甲基矽烷基甲酯)，或包括至少一種前述共聚物的組合。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述添加劑聚合物為羥基封端聚苯乙烯、羥基封端聚二甲基矽氧烷、羥基封端聚(甲基丙烯酸甲酯-無規-甲基丙烯酸三氟乙酯)及羥基封端聚(甲基丙烯酸甲酯-無規-甲基丙烯酸十二氟庚酯)或包括至少一種前述添加劑聚合物的組合。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述嵌段共聚物

的所述第一聚合物或所述第二聚合物包括衍生自以下單體的聚合物：乙烯基芳族單體、烯系不飽和單體、1-丁烯、1,3-丁二烯、異戊二烯、乙酸乙烯酯、二氫呋喃、降冰片烯、順丁烯二酸酐、矽氧烷或包括至少一種前述單體的組合。

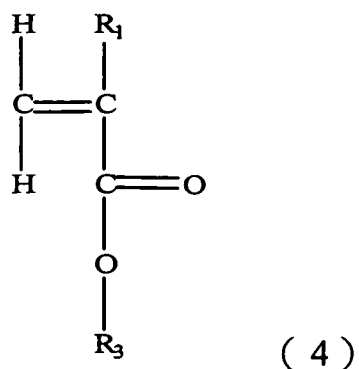
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中所述乙烯基芳族單體為苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鄰-乙基苯乙烯、間乙基苯乙烯、對乙基苯乙烯、 α -甲基-對甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、一氯苯乙烯、對第三丁基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、羥基苯乙烯、乙醯氧基苯乙烯或包括至少一種前述乙烯基芳族單體的組合。
8. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中所述烯系不飽和單體由式 (2) 表示：



其中 R_1 為氫或具有 1 到個 10 碳原子的烷基，由式 (3) 表示：



其中 R_1 為氫或具有 1 到 10 個碳原子的烷基且 R_2 為 C_{1-10} 烷基、 C_{3-10} 環烷基或 C_{7-10} 芳烷基，或由式 (4) 表示：



其中 R_1 為氫或具有 1 到 10 個碳原子的烷基且 R_3 為 C_{2-10} 氟烷基。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述嵌段共聚物為聚(苯乙烯)-嵌段(b)-聚(烷基矽氧烷)、聚(烷基苯乙烯)-b-聚(烷基矽氧烷)或其組合。