I391992

(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 I391992B1**

**(45)公告日： 中華民國 102 (2013) 年 04 月 01 日**

(21)申請案號：098109253 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 03 月 20 日

(51)Int. Cl.： ***H01L21/033 (2006.01)*** ***B81C1/00 (2006.01)***
***B82B3/00 (2006.01)***

(30)優先權：2008/03/21 美國 12/052,956

(71)申請人：美光科技公司 (美國) MICRON TECHNOLOGY, INC. (US)
美國

(72)發明人：米爾瓦德 丹B MILLWARD, DAN B. (US)；奎克 提摩西 QUICK, TIMOTHY (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

| | | | |
|---|---|---|---|
| TW | I253456 | TW | 200400990A |
| TW | 200633925A | TW | 200740602A |
| TW | 200802421A | | |

審查人員：王敬雅

申請專利範圍項數：32 項 圖式數：32 共 0 頁

(54)名稱

具有受限於以均等優先濕潤兩嵌段之上介面之嵌段共聚物膜的熱退火

THERMAL ANNEAL OF BLOCK COPOLYMER FILMS WITH TOP INTERFACE CONSTRAINED TO WET BOTH BLOCKS WITH EQUAL PREFERENCE

(57)摘要

本發明提供使用自我組裝嵌段共聚物材料以製造次微影奈米級微結構之方法、及自該方法形成之膜及裝置。

Methods for fabricating sublithographic, nanoscale microstructures utilizing self-assembling block copolymer materials, and films and devices formed from these methods are provided.

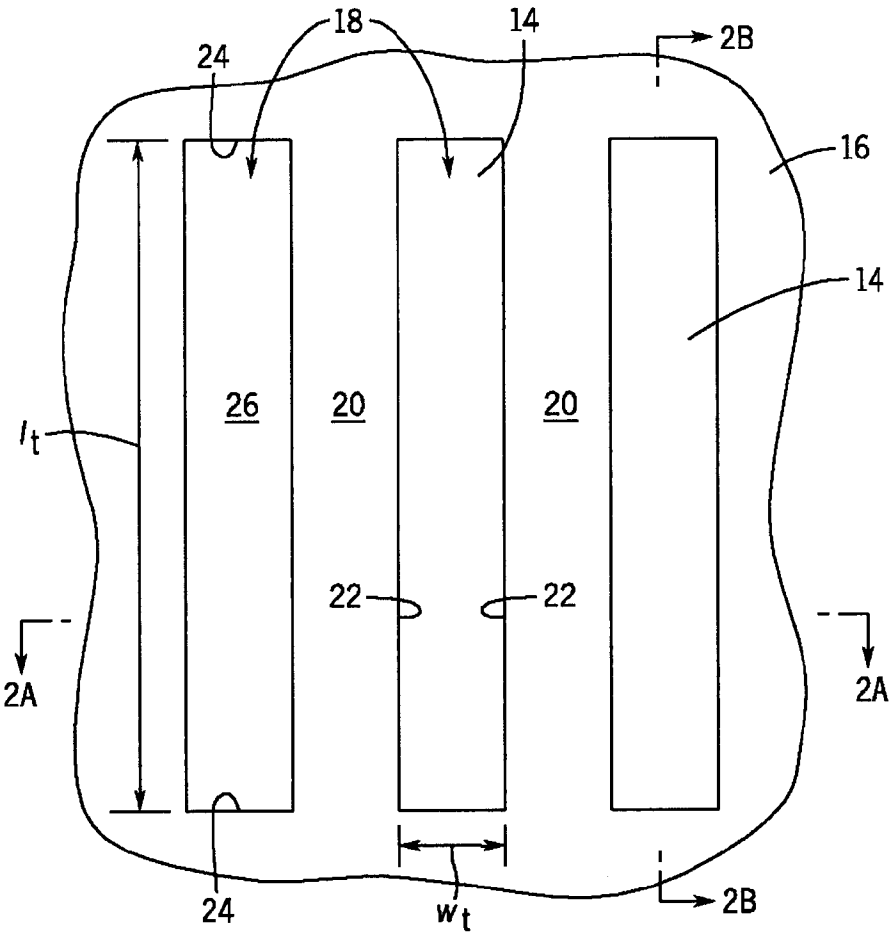



圖2

14・・・中性濕潤材料

16・・・材料層

18・・・溝槽

20・・・間隔區

22・・・溝槽側壁

24・・・端部

26・・・底面

101年11月4日修正替換頁(本)

公告本

# 發明專利說明書

中文說明書替換本(101年11月)

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：098109253

※ 申請日：98.3.20　　※IPC 分類：B81C

## 一、發明名稱：（中文/英文）

具有受限於以均等優先濕潤兩嵌段之上介面之嵌段共聚物膜的熱退火

THERMAL ANNEAL OF BLOCK COPOLYMER FILMS WITH TOP INTERFACE CONSTRAINED TO WET BOTH BLOCKS WITH EQUAL PREFERENCE

## 二、中文發明摘要：

本發明提供使用自我組裝嵌段共聚物材料以製造次微影奈米級微結構之方法、及自該方法形成之膜及裝置。

## 三、英文發明摘要：

Methods for fabricating sublithographic, nanoscale microstructures utilizing self-assembling block copolymer materials, and films and devices formed from these methods are provided.

## 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（2）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

| | |
|---|---|
| 14 | 中性濕潤材料 |
| 16 | 材料層 |
| 18 | 溝槽 |
| 20 | 間隔區 |
| 22 | 溝槽側壁 |
| 24 | 端部 |
| 26 | 底面 |

## 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）

## 六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明之實施例係關於製造自我組裝嵌段共聚物薄膜之方法及自此等方法產生的裝置。

【先前技術】

隨著奈米級機械、電學、化學及生物裝置及系統的加速發展，人們需要製造奈米級裝置及組件之新穎方法及材料。隨著半導體特徵之尺寸縮小至藉由習用微影術不易獲得之大小，與導線進行電接觸已變成一個重大挑戰。光學微影蝕刻加工方法難以製造低於60奈米級別之結構及特徵。自我組裝二嵌段共聚物之使用為在奈米級尺寸上進行圖案化提供另一途徑。二嵌段共聚物膜可藉由聚合物構成嵌段在退火後(例如，藉由在高於該聚合物之玻璃轉變溫度時實施熱退火或藉由溶劑退火)進行微相分離而自發地組裝成週期性結構，從而在奈米級尺寸上形成有序結構域。

可藉由二嵌段共聚物中AB嵌段之分子量及體積分率來控制膜形態(包含微相分離結構域之大小及形狀)以主要產生薄片狀、圓柱體或球形形態。舉例而言，在二嵌段聚合物中兩種嵌段(AB)之體積分率的比例大於約80:20時，嵌段共聚物膜可微相分離並自我組裝成週期性球形結構域，其中聚合物A之基質包圍聚合物B之球體。對於兩嵌段之比例介於約60:40與80:20間之情形而言，該二嵌段共聚物在聚合物A基質內組裝成週期性六方形密堆積或蜂窩狀陣

列之聚合物B圓柱體。對於介於約50:50與60:40間之比例而言，可形成該等嵌段之薄片狀結構域或交替條帶。結構域大小通常介於5-50 nm之間。

自我組裝嵌段共聚物(BCP)在微影術中之許多應用需要自我組裝結構域垂直基板定向，其中兩種結構域均在空氣介面處經受濕潤及暴露。利用選擇性去除一種聚合物嵌段以形成蝕刻遮罩，然後可將垂直定向之空隙結構用於蝕刻下伏基板。

大多數BCP(例如，PS-b-PVP等)在空氣或真空中之習用熱退火通常會使得一種嵌段優先濕潤空氣蒸氣介面。稱作區域退火之熱退火變化形式可提供快速自我組裝(例如，約數分鐘)，但僅對少數具有均等濕潤空氣蒸氣介面之聚合物結構域之BCP(例如，PS-b-PMMA、PS-b-PLA)有效。BCP之溶劑退火已用於產生與基板垂直定向之自我組裝結構域，但該方法通常極慢(通常約數天)、且可需要大量溶劑。典型溶劑退火係藉由在25℃下將BCP膜暴露於飽和溶劑氣氛達至少12小時(通常更長)來實施。

提供可解決該等問題之有序奈米結構陣列之膜的製造方法係有用的。

【發明內容】

參照附圖，下列說明提供本發明實施例之裝置及方法的說明性實例。此說明僅出於闡明本發明之目的而非出於對本發明加以限制之目的。

在本申請案之上下文中，術語「半導體基板」或「半導

電性基板」或「半導電性晶圓片段」或「晶圓片段」或「晶圓」應理解為意指包括半導體材料之任一構造，包含但不限於體型半導電性材料(例如，半導體晶圓(僅含半導電性材料或為上面包括其他材料之總成))及半導電性材料層(僅含半導電性材料或包括其他材料之總成)。術語「基板」係指任一支承結構，包含但不限於上述半導電性基板、晶圓片段或晶圓。

如本文所用「$L_o$」係若干結構之固有週期性或間距值(區段週期或重複單元)，該等結構在退火後會自一自我組裝(SA)嵌段共聚物材料自我組裝。如本文所用「$L_B$」係嵌段共聚物材料與一種或多種其構成均聚物之摻合物的週期性或間距值。「$L$」在本文中用以指示該嵌段共聚物材料或摻合物中各圓柱體之中心至中心的間距或間隔，且對於純淨嵌段共聚物材料而言等於「$L_o$」，且對於共聚物摻合物而言等於「$L_B$」。

在本發明之實施例中，藉由引導嵌段共聚物材料自我組裝來製備聚合物材料(例如，膜、層)，其中兩種聚合物結構域皆係在空氣介面處。嵌段共聚物材料在退火後藉由聚合物構成嵌段之微相分離自發地組裝成週期性結構，從而在溝槽內以奈米級尺寸形成垂直定向圓柱體之有序結構域。

參照圖1-8來說明根據本發明之實施例製造可界定一維(1-D)奈米級、垂直定向圓柱體陣列之自我組裝嵌段共聚物材料的方法。

所述實施例涉及在溶劑氣氛下圓柱狀嵌段共聚物材料之熱退火。退火係與使用以微影術界定之溝槽作為引導之製圖外延技術組合實施，該溝槽具有由對兩種聚合物嵌段呈中性濕潤之材料組成的底面、及對一種聚合物嵌段呈優先濕潤之側壁及端部，且該等側壁及端部可用作限制來誘導嵌段共聚物材料在聚合物基質中自我組裝成與溝槽底面垂直定向且與溝槽側壁對齊之有序1-D單列圓柱體陣列。在一些實施例中，可在每一溝槽中形成兩列或更多列垂直定向之圓柱體。

【實施方式】

如在圖1-1B中所描繪，提供基板10，其尤其可為矽、氧化矽、氮化矽、氧氮化矽、氧碳化矽。其中進一步描繪，導線12(或其他主動區，例如，半導電區域)位於基板10內。

在任一所述實施例中，可在基板中形成單一溝槽或多個溝槽，且其可跨越導線(或其他主動區)陣列之整個寬度。在本發明之實施例中，提供具有間距為$L$之導線12(或其他主動區)陣列的基板10。在主動區12(例如，導線)上方形成溝槽以便當對嵌段共聚物材料實施退火時每一圓柱體皆位於單一主動區12(例如，導線)上方。在某些實施例中，形成多個溝槽，其中每一個毗鄰溝槽18之端部(24)彼此對準或彼此稍微偏移小於5% L，以使毗鄰溝槽中之各圓柱體對準並位於相同線路12上方。

在所示實施例中，在基板10上方形成中性濕潤材料

14(例如，無規共聚物)。然後，可在中性濕潤材料上方形成材料層16(或一或多個材料層)且蝕刻其以形成與導線12陣列垂直定向的溝槽18，如圖2-2B中所示。部分材料層16在溝槽外及溝槽之間形成間隔區20。溝槽18具有下述結構：相對側壁22、相對端部24、底面26、寬度($w_t$)、長度($l_t$)及深度($D_t$)。

在另一實施例中，可在基板10'上形成材料層16'，蝕刻其以形成溝槽18'，如圖3中所描繪；且然後可在溝槽底面26'上形成中性濕潤材料14'，如圖4中所示。舉例而言，可將無規共聚物材料沈積至溝槽18'中且使其發生交聯以形成中性濕潤材料層。隨後可去除溝槽外部表面上(例如，間隔區20'上)之材料(例如，未經交聯之無規共聚物)。

可使用具有能夠以L級別(例如，約10-100 nm)進行圖案化之暴露系統的微影蝕刻工具來形成單個或多個溝槽18(如圖所示)。此等暴露系統包含(例如)如此項技術中已知及使用的極紫外光(EUV)微影術、近接X射線及電子束(e-beam)微影術。習用光微影術可獲得(最小)約58 nm特徵。

亦可使用稱為「間距重複」或「間距倍增」之方法來擴展光微影技術超越其最小間距之能力，如在(例如)美國專利第5,328,810號(Lowrey等人)、美國專利第7,115,525號(Abatchev等人)、US 2006/0281266(Wells)及US 2007/0023805(Wells)中所述。簡言之，導線圖案係以光微影蝕刻方式形成於基板之上覆消耗性材料層之上覆光阻劑材料

中，該消耗性材料層經蝕刻以形成預留位置或心軸，剝離該光阻劑，於心軸側面上形成間隔區，繼而去除心軸，從而留下間隔區作為對基板實施圖案化之遮罩。因此，當初始光微影術形成界定一個特徵及一個間隔之圖案時，相同寬度現界定兩個特徵及兩個間隔，其中該等間隔由間隔區來界定。因此，可能藉由光微影技術形成之最小特徵大小有效地下降至約30 nm或更小。

在溝槽內形成垂直定向奈米圓柱體之單(1-D)陣列或層的因素包含溝槽寬度($w_t$)及深度($D_t$)、擬達成期望間距($L$)之嵌段共聚物材料或摻合物的調配、及溝槽內嵌段共聚物材料之厚度($t$)。

隨著(例如)藉由添加兩種構成均聚物來形成三元摻合物而使溝槽寬度($w_t$)減小及/或嵌段共聚物材料之週期性(L值)增加，在溝槽中心內兩列垂直圓柱體轉變為一列垂直圓柱體。溝槽側壁22在x軸及y軸上之邊界條件產生其中每一溝槽含有「n」個特徵(例如圓柱體)之結構。舉例而言，沈積至具有中性濕潤底面之75-nm寬溝槽中且具有35-nm間距或L值之嵌段共聚物材料或摻合物在退火後會產生17.5-nm直徑(約0.5*$L$)垂直圓柱體之Z字形圖案，垂直圓柱體相對溝槽之長度($l_t$)方向大約偏移間距距離的一半(約0.5*L)，而非產生沿該溝槽中心與側壁對準之垂直圓柱體的單直線列。

在所示實施例中，可將溝槽18構造為具有寬度($w_t$)為嵌段共聚物材料之約1.5-2*$L$(或1.5-2 X間距值)，以便約$L$之

澆注嵌段共聚物材料(或摻合物)在退火後可自我組裝成單列垂直圓柱體(直徑為約0.5*L)，其中，毗鄰圓柱體之中心至中心間距距離(p)為或約為L。舉例而言，在使用具有約50 nm間距值或L之圓柱狀嵌段共聚物材料時，溝槽18之寬度($w_t$)可為約1.5-2*50 nm或約75-100 nm。溝槽之長度($l_t$)為或約為n*L或L之整數倍，通常在約n*10至約n*100 nm之範圍內(其中，n係特徵或結構(例如圓柱體)之數量)。溝槽18之深度($D_t$)大於或等於$L(D_t>L)$。在毗鄰溝槽間之間隔區20的寬度可有所變化且通常為約L至約n*L。在某些實施例中，溝槽尺寸係約20-100 nm寬($w_t$)且長度($l_t$)為約100-25,000 nm，深度($D_t$)為約10-100 nm。

通常以膜形式將固有間距為或約為$L_o$之自我組裝之圓柱狀嵌段共聚物材料28(或摻合後間距為或約為$L_B$之嵌段共聚物材料與均聚物的三元摻合物)沈積至溝槽18中(如圖5-5B)。

嵌段共聚物材料(或摻合物)經構造以使所有聚合物嵌段對溝槽底面上之中性濕潤材料皆具有均等優先。可對嵌段共聚物材料實施構造以提供期望性質，例如，缺陷容限及易顯影性及/或一種嵌段的易去除性。在本發明一些實施例中，對嵌段共聚物材料或摻合物實施構造以便可選擇性去除次要結構域。

二嵌段共聚物材料之實例尤其包含(例如)：聚(苯乙烯)-b-聚(乙烯吡啶)(PS-b-PVP)、聚(苯乙烯)-b-聚(甲基丙烯酸甲酯)(PS-b-PMMA)或其他PS-b-聚(丙烯酸酯)或PS-b-聚(丙

烯酸甲酯)、聚(苯乙烯)-b-聚(丙交酯)(PS-b-PLA)、聚(苯乙烯)-b-聚(第三-丙烯酸丁酯)(PS-b-PtBA)、及聚(苯乙烯)-b-聚(乙烯-共-丁烯)(PS-b-(PS-共-PB))、聚(苯乙烯)-b-聚(環氧乙烷)(PS-b-PEO)、聚(異戊二烯)-b-聚(環氧乙烷)(PI-b-PEO)、聚(異戊二烯)-b-聚(甲基丙烯酸甲酯)(PI-b-PMMA)、聚(丁二烯)-b-聚(環氧乙烷)(PBD-b-PEO)、在PS與PEO嵌段之間具有諸如三苯基甲基(三苯甲基)醚連接等可斷裂連接之PS-b-PEO嵌段共聚物(視需要經諸如KCl、KI、LiCl、LiI、CsCl或CsI等稀濃度(例如，約1重量%)鹽錯合)(Zhang等人，*Adv. Mater.* 2007, 19, 1571-1576)、摻雜有尺寸小於自我組裝圓柱體直徑之塗佈PEO之金奈米顆粒的PS-b-PMMA嵌段共聚物(Park等人，*Macromolecules*, 2007, 40(11), 8119-8124)、及具有諸如二巯基等可斷裂連接之聚(苯乙烯)-b-聚(2-乙烯吡啶)(PS-b-P2VP)嵌段共聚物，其中在所示實施例中使用PS-b-PVP。可使用其他類型之嵌段共聚物材料(亦即，三嵌段或多嵌段共聚物材料)。三嵌段共聚物材料之實例尤其包含諸如聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯-b-環氧乙烷)(PS-b-PMMA-b-PEO)等ABC聚合物、及諸如PS-PMMA-PS、PMMA-PS-PMMA及PS-b-PI-b-PS等ABA共聚物。

膜形態(包含微相分離之結構域的結構域大小及週期($L_o$))可藉由嵌段共聚物材料之鏈長度(分子量，MW)及二嵌段共聚物材料之AB嵌段的體積分率加以控制以(主要)產生圓柱形形態。舉例而言，在兩種嵌段之體積分率比通常

介於約60:40與80:20(A:B)之間時，二嵌段共聚物材料會微相分離並於聚合物A基質內自我組裝成聚合物B之週期性圓柱形結構域。於PS基質中形成約14 nm直徑圓柱形PVP結構域之圓柱體形成PS-b-PVP共聚物材料($L_o$約為28 nm)的實例係由約70重量%PS及30重量%PVP組成，總分子量($M_n$)為44.5 kg/mol。於PS基質中形成約20 nm直徑圓柱形PMMA結構域之圓柱體形成PS-b-PMMA共聚物材料($L_o$=35 nm)的實例係由約70重量%PS及30重量%PMMA組成，總分子量($M_n$)為67 kg/mol。作為另一實例，總分子量($M_n$)為約60.5 kg/mol之PS-b-PLA共聚物材料($L$=49 nm)可由約71重量%PS及29重量%PLA組成以在PS基質中形成約27 nm直徑的圓柱形PLA結構域。

可藉由(例如)調節嵌段共聚物材料之分子量來改變該嵌段共聚物材料之$L$值。亦可將嵌段共聚物材料調配為包括嵌段共聚物材料及與該嵌段共聚物材料中聚合物嵌段同類型的聚合物之一種或多種均聚物(HP)之二元或三元摻合物，以產生可增大聚合物結構域之大小並增加$L$值的摻合物。該摻合物中均聚物的濃度可介於0至約60重量%之間。

三元二嵌段共聚物摻合物之實例為PS-b-P2VP/PS/P2VP摻合物，例如，60重量%之32.5 K/12 K PS-b-P2VP、20重量%之10 K PS、及20重量%之10 K P2VP。三元二嵌段共聚物摻合物之另一實例係PS-b-PMMA/PS/PMMA摻合物，例如，60重量%之46K/21K PS-b-PMMA、20重量%之20K

聚苯乙烯及20重量%之20K聚(甲基丙烯酸甲酯)。又一實例係60:20:20(重量%)PS-b-PEO/PS/PEO之摻合物、或約85-90重量% PS-b-PEO及至多10-15重量% PEO之摻合物；據信，所添加PEO均聚物至少在一定程度上可起到將PEO結構域之表面能降低至PS之表面能的作用。

在本發明實施例中，將溝槽底面26結構化為呈中性濕潤(對嵌段共聚物材料之兩種嵌段具有均等親和力)以誘導垂直溝槽底面定向之圓柱形聚合物結構域形成，且將溝槽側壁22及端部24結構化為受嵌段共聚物材料之一種嵌段優先濕潤以在聚合物嵌段自我組裝時引導圓柱體與側壁對齊。因應溝槽表面之濕潤性質，在退火後，圓柱狀嵌段共聚物材料之優先或次要嵌段將發生自我組裝以沿溝槽長度方向於聚合物基質中心形成單列圓柱形結構域，且分離至溝槽之側壁及邊緣處以形成薄介面刷狀層或濕潤層(例如，如圖6-6B中所示)。熵力驅動兩種嵌段濕潤中性濕潤表面，而焓力驅動優先嵌段(例如，次要嵌段)濕潤優先濕潤表面。

舉例而言，為提供優先濕潤表面，在使用PS-b-PVP(或PS-b-PMMA等)嵌段共聚物時，材料層16尤其可由對PVP(或PMMA等)嵌段表現優先濕潤之以下材料組成：矽(及自生氧化物)、氧化物(例如，氧化矽$SiO_x$)、氮化矽、氧碳化矽、氧化銦錫(ITO)、氧氮化矽、及抗蝕劑材料(例如基於丙烯酸甲酯之抗蝕劑及聚二甲基戊二醯亞胺抗蝕劑)。舉例而言，在使用PS-b-PVP圓柱狀嵌段共聚物材料

時，嵌段共聚物材料將發生自我組裝而在PS基質內形成PVP之薄介面層及圓柱體。

在其他實施例中，舉例而言，可藉由旋塗將優先濕潤材料(例如經含有-OH之部分(例如，甲基丙烯酸羥乙基酯)修飾之聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))施加至溝槽表面上，隨後加熱(例如，至約170℃)以使末端OH基團末端接枝至溝槽之氧化物側壁22及端部24上。未接枝之材料可藉由用適當溶劑(例如，甲苯)沖洗來去除。例如，參見Mansky等人，*Science*, 1997, 275, 1458-1460及In等人，*Langmuir*, 2006, 22, 7855-7860。

中性濕潤溝槽底面26容許嵌段共聚物材料之兩種嵌段濕潤溝槽底面。中性濕潤材料14可藉由下述步驟提供：將中性濕潤聚合物(例如，中性濕潤無規共聚物)施加至基板10上、形成材料層16且隨後蝕刻溝槽以暴露下伏中性濕潤材料，如圖2-2B中所示。

在圖3-4所繪示之另一實施例中，中性濕潤無規共聚物材料可在形成溝槽18'後藉由澆注或旋塗以毯覆塗層形式施加至該等溝槽中，如圖4中所描繪。隨後可對無規共聚物材料實施熱處理以使該材料藉由毛細管作用流入溝槽底部，此產生由經交聯之中性濕潤無規共聚物材料組成之層(墊)14'。在另一實施例中，可將溝槽內之無規共聚物材料曝光(例如，經由遮罩或光罩)以使該無規共聚物材料在溝槽內交聯從而形成中性濕潤材料14'。隨後可去除溝槽外(例如，在間隔區20'上)之未經交聯無規共聚物材料。

具體而言，可藉由以下方式來製備中性濕潤表面：施加由與嵌段共聚物材料中之單體相同之單體組成的無規共聚物材料，且對其進行調整以使每一單體之莫耳分率適合形成中性濕潤表面。舉例而言，在使用PS-b-PVP嵌段共聚物時，中性濕潤材料14可自對PS及PVP表現非優先或中性濕潤之光可交聯之無規PS-r-PVP之薄膜形成，可將該中性濕潤材料澆注至基板10上(例如，藉由旋塗來澆注)。該無規共聚物材料可藉由化學接枝(於氧化物基板上)或藉由熱或光解交聯(任一表面)而固定在適當位置，以形成對PS及PVP呈中性濕潤之墊且在嵌段共聚物材料澆注至其上時其因交聯而不溶。在另一實例中，在使用PS-b-PMMA時，可使用光可交聯之PS-r-PMMA無規共聚物(例如，含有約0.6莫耳分率苯乙烯者)。

在基板10係矽(及自生氧化物)之實施例中，可藉由氫末端矽來提供PS-b-PMMA之另一中性濕潤表面。可(例如)藉助氫電漿來蝕刻溝槽18之底面26以去除氧化物材料並形成氫末端矽，其係對嵌段共聚物材料之兩種嵌段具有均等親和力之中性濕潤材料。可藉由習用製程來製備H-末端矽，例如，藉由使矽基板暴露於氟化氫(HF)及緩衝HF或氟化銨($NH_4F$)之水性溶液中對該矽基板(存在自生氧化物，約12-15 Å)實施氟離子蝕刻，藉由HF蒸氣處理，或藉由氫電漿處理(例如，原子氫)。

可藉由將無規共聚物材料(例如，PS-r-PVP、PS-r-PMMA等)選擇性地接枝至基板上來進一步處理H-末端矽

基板，從而產生對應嵌段共聚物材料(例如，PS-b-PVP、PS-b-PMMA等)之中性濕潤表面。舉例而言，藉由苯乙烯與甲基丙烯酸甲酯之原位自由基聚合使用可將聚合物連接至表面上以產生約10-15 nm厚之膜之二烯連接體(例如，二乙烯基苯)來提供PS-r-PMMA無規共聚物材料之中性濕潤層。

再次參照圖3-4，在另一實施例中，可在形成材料層16'及溝槽18'後施加中性濕潤無規共聚物材料14'，其選擇性地與溝槽底面26'(由基板10'材料組成)而非溝槽側壁22'或端部24'(由材料層16'組成)發生反應。舉例而言，含有環氧化物基團之無規共聚物材料(或均聚物與嵌段共聚物表面活性劑的適宜摻合物)可相對於氧化矽或矽選擇性地與氮化矽及氧氮化矽表面上之末端胺官能團(例如，-NH-及-$NH_2$)發生反應。在溝槽底面26'為矽或多晶矽且側壁22'為諸如氧化物(例如，$SiO_x$)等材料之另一實例中，可對該底面實施處理以形成H末端矽，且可僅在該底面表面原位形成無規共聚物材料14'(例如，PS-r-PVP、PS-r-PMMA等)。

在另一實施例中，可藉由接枝基於三氯矽烷之自我組裝單層(SAM)(例如，接枝至氧化物(例如，$SiO_2$)之3-(對-甲氧基苯基)丙基三氯矽烷)的SAM來提供中性濕潤表面(例如，PS-b-PMMA及PS-b-PEO)，例如，如由D.H. Park在*Nanotechnology* 18(2007)，第355304頁中所述。

在又一實施例中，可藉由在約160℃下加熱約48小時使聚苯乙烯(PS)、具有羥基之聚甲基丙烯酸酯(PMMA)(例

如，甲基丙烯酸2-羥基乙基酯)之中性濕潤無規共聚物(例如，P(S-r-MMA-r-HEMA))(例如，約58重量% PS)作為厚約5-10 nm之中性濕潤層14選擇性地接枝至基板10(例如，氧化物)上。參見，例如，In等人，*Langmuir*, 2006, 22, 7855-7860。

在又一實施例中，在其他嵌段共聚物材料間，可將羥基末端均聚物與相應低分子量嵌段共聚物材料之摻合物接枝(共價鍵結)至基板上以形成PS-b-PMMA及PS-b-P2VP之中性濕潤介面層(例如，約4-5 nm)。嵌段共聚物材料在接枝前可起到乳化均聚物摻合物的作用。舉例而言，可將約20-50重量%(或約30-40重量%)OH-末端均聚物(例如，$M_n$=6K)與約80-50重量%(或約70-60重量%)低分子量嵌段共聚物材料(例如，5K-5K)之摻合物的約1重量%溶液(例如，存於甲苯中)旋塗於基板10(例如，$SiO_2$)上，加熱(烘烤)(例如，在160℃下)，並藉由(例如)用溶劑(例如，甲苯)沖洗去除未接枝之(未鍵結之)聚合物材料。舉例而言，可自約30 重量% PS-OH($M_n$=6K)及PMMA-OH($M_n$=6K)(重量比率為4:6)與約70重量% PS-b-PMMA (5K-5K)之摻合物或自PS-OH(6K)、P2VP-OH(6K)與PS-b-2PVP(8K-8K)之三元摻合物等製備中性濕潤材料。

對PS-b-PMMA呈中性濕潤之表面亦可藉由旋塗諸如苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之苯并環丁烯-或疊氮基甲基苯乙烯-官能化無規共聚物材料(例如，聚(苯乙烯-r-苯并環丁烯-r-甲基丙烯酸甲酯)(PS-r-PMMA-r-BCB))等光-或熱可交聯無

規共聚物之毯覆層來製備。舉例而言，此一無規共聚物材料可包括約42重量%之PMMA、約(58-x)重量%之PS及x重量%(例如，約2-3重量%)之聚苯并環丁烯或聚(對-疊氮基甲基苯乙烯)。可對疊氮基甲基苯乙烯-官能化無規共聚物實施UV光交聯(例如，1-5 MW/cm^2曝光約15秒至約30分鐘)或熱交聯(例如，在約170℃下保持約4小時)以形成交聯聚合物墊作為中性濕潤層14。可對苯并環丁烯-官能化無規共聚物實施熱交聯(例如，在約200℃下保持約4小時或在約250℃下保持約10分鐘)。

如圖5-5B中所示，可將固有間距為或約為$L_o$之自我組裝之圓柱狀嵌段共聚物材料28(或經摻合間距為或約為$L_B$之嵌段共聚物材料與均聚物之三元摻合物)澆注或沈積至溝槽18中直至厚度($t_1$)為或約為嵌段共聚物材料之$L$值(例如，約$L$±20%)，以便在退火後(例如，圖5A)，厚度($t_2$)為或約為$L$值且嵌段共聚物材料可自我組裝以在每一溝槽18中之聚合物基質內以單列形式形成直徑為約0.5*$L$(例如，5-50 nm，或約20 nm)之圓柱體單層。舉例而言，可藉由橢圓測量技術來量測嵌段共聚物材料28之厚度。

例如，可藉由自嵌段共聚物材料存於諸如二氯乙烷($CH_2Cl_2$)或甲苯等有機溶劑中之稀溶液(例如，約0.25-2重量%溶液)旋轉澆注(旋塗)來沈積嵌段共聚物材料。毛細管力將過量之嵌段共聚物材料28(例如，多於單層者)拉至溝槽18中。如圖所示，可將嵌段共聚物材料之薄層或膜28a沈積至溝槽外之材料層16上(例如，間隔區20上)。退火

後，薄膜28a將流入溝槽中，自俯視角度觀察在材料層16上留下無結構刷狀層。

然後在含有部分飽和濃度有機溶劑之蒸氣相下將嵌段共聚物(BCP)材料28加熱至高於其玻璃轉變溫度之溫度以根據溝槽表面之優先及中性濕潤使聚合物嵌段進行相分離及自我組裝，進而形成自我組裝之嵌段聚合物材料30，如圖6-6B中所示。在特定溫度下達成中性濕潤蒸氣介面之溶劑蒸氣之適宜分壓(至少部分地)取決於所用嵌段共聚物材料且可根據經驗來確定。

在高於嵌段共聚物材料之玻璃轉變溫度($T_g$)但低於其分解或降解溫度($T_d$)之熱退火溫度下加熱該嵌段共聚物材料。舉例而言，可在約150-275℃溫度下於溶劑蒸氣氣氛中對PS-b-PVP嵌段共聚物材料實施退火約1-24小時以達成自我組裝形態。可在約150-275℃溫度下於溶劑蒸氣氣氛中對PS-b-PMMA嵌段共聚物材料實施退火約1-24小時以達成自我組裝形態。

在真空熱退火之大多數應用中，空氣介面對一種聚合物結構域呈優先濕潤且BCP材料並不定向成垂直結構。在本發明之實施例中，在加熱期間，將BCP材料28暴露於兩種嵌段之「良好」溶劑(亦即，可充分地溶劑化兩種構成嵌段之中性有機溶劑)的溶劑蒸氣中。

溶劑退火通常由兩個階段組成。在第一階段中，將BCP材料暴露於可塑化膜並增加鏈移動性之溶劑蒸氣中，從而造成結構域混雜並喪失自澆注該聚合物材料獲得之固有有

序性。所用有機溶劑至少在一定程度上基於其在嵌段共聚物材料中之溶解度以便於使足夠溶劑分子進入該嵌段共聚物材料中，從而促進聚合物結構域之有序-無序轉變並促成期望分子重排。溶劑之實例尤其包含芳香族溶劑，例如，苯、甲苯、二甲苯、二甲氧基乙烷、乙酸乙酯、環己酮等；及氯化溶劑，例如，氯仿、二氯甲烷、氯仿/辛烷混合物等。在第二階段中，自溶劑蒸氣移出基板並使溶劑及溶劑蒸氣自嵌段共聚合物材料擴散並蒸發。嵌段共聚物材料隨著溶劑自該材料蒸發而開始「變幹」。溶劑蒸發具有高定向性且自BCP材料「頂部」(表面)至溝槽底面處之BCP材料「底部」形成可誘導結構定向及自我組裝之溶劑梯度，該定向及自我組裝始於空氣-表面介面(因介面處溶劑之分壓而呈中性濕潤)且向下進行至溝槽底面，同時由溝槽側壁引導形成垂直定向的圓柱形結構域(34)且其自空氣介面(46)完全延伸至基板表面(溝槽底面)。

在本發明之實施例中，在高於溶劑沸點之溫度下加熱基板10及BCP材料28以阻止溶劑對BCP材料之溶脹。

在嵌段共聚物材料上方使用部分飽和之溶劑蒸氣相可提供中性濕潤介面，此與溶劑退火之第二階段相似。在鄰近BCP材料之蒸氣介面處使空氣中之溶劑濃度維持於飽和狀態或飽和狀態以下以維持中性濕潤介面以便兩種(或所有)聚合物嵌段可均等濕潤蒸氣介面。因空氣及溝槽底面二者均係中性濕潤，故在整個膜層內結構域皆可垂直定向，且優先濕潤之側壁可誘導側序。

尤其可使用(例如)原子力顯微鏡(AFM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)檢查經退火嵌段共聚物材料30之所得形態(例如，垂直定向之圓柱體)。

在本發明之實施例中，藉由在溶劑氣氛中全面加熱溝槽內之嵌段共聚物材料來實施退火。

在其他實施例中，藉由局部施加熱能(例如熱量)實施區域退火以對基板10上溝槽內嵌段共聚物材料28之部分或區段實施退火。區域退火可提供嵌段共聚物材料之快速自我組裝(例如，約數分鐘)。

舉例而言，如圖6-8中依次所描繪，基板10(處於蒸氣氣氛中)及熱或熱量源32(或加熱及冷卻組合源)可彼此相對移動(例如，箭頭←)以便將熱量施加於基板10上方(或下方)。開始時，僅將一部分BCP材料加熱至高於玻璃轉變溫度，且然後橫跨基板「拉動」經加熱區域(或反之亦然)。舉例而言，可使用諸如馬達平移台等機構(未圖示)以平移設定速度(例如，約0.05-10 μm/秒)橫跨基板10移動熱源32。橫跨基板「拉動」該經加熱區域(或反之亦然)相對於全面熱退火可更快速地處理並產生更有序的結構。

在一些實施例中，可在基板上方(或下方)提供熱-至-冷溫度梯度以便以可控速率使基板之某一部分受熱後冷卻。在其他實施例中，可將基板暴露於冷-至-熱溫度梯度中以將BCP材料退火，然後實施冷卻。

在其他實施例中，舉例而言，可將BCP材料加熱至高於有序-無序轉變溫度且然後冷卻至低於該溫度(但高於玻璃

轉變溫度)以去除(熔化去除)缺陷且促使材料再結晶，前提條件為該嵌段共聚物材料之有序-無序轉變溫度($T_{o-d}$)低於分解溫度($T_d$)。有序-無序轉變溫度係由嵌段共聚物材料之溫度相依性、Chi值、每個鏈中之單體總數量、及單體組成來界定。

嵌段共聚物材料中僅彼等加熱至高於聚合物構成嵌段之玻璃轉變溫度($T_g$)之部分會自我組裝，且未經充分加熱之材料區保持無序且未自我組裝。舉例而言，如圖6-6B中所示，開始時，可對溝槽18a內之嵌段共聚物材料實施加熱及退火以形成自我組裝材料30，同時溝槽18b、18c內之未退火嵌段共聚物材料28保持無序。嵌段共聚物材料28中僅彼等加熱至高於玻璃轉變溫度($T_g$)之部分可發生自我組裝。如圖7-7A中所示，然後可選擇性加熱基板之相鄰部分，從而使得溝槽18b內之嵌段共聚物材料發生自我組裝。然後可對基板之剩餘區域實施加熱，舉例而言，如圖8-8A中所描繪。

退火後，圓柱狀嵌段共聚物材料28將因應嵌段共聚物組合物(例如，固有間距為或約為$L$之PS-b-PVP)之特徵及邊界條件自我組裝成聚合物材料30(例如，膜)，該等邊界條件包含溝槽18寬度($w_t$)所提供之限制及溝槽表面(包含對兩種聚合物嵌段(例如，無規接枝共聚物)顯示中性或非優先濕潤之溝槽底面26、由嵌段共聚物材料之次要(優先)嵌段(例如，PVP嵌段)優先濕潤之側壁22)之濕潤性質、及與溝槽中嵌段共聚物材料表面26接觸之中性或非優先溶劑(或

在一些實施例中，呈中性或非優先濕潤之膜或材料)的存在。退火可在主要聚合物嵌段(例如，PS)之基質36內產生一列(或數列)次要聚合物(優先)嵌段(例如，PVP)之垂直定向圓柱體34，其中該等圓柱體與溝槽之側壁22對齊且平行。圓柱體34之直徑通常為或約為0.5*$L$(例如，圓柱體間之中心至中心距離的大約一半)。此外，次要(優先)嵌段(例如，PVP)將發生分離且濕潤溝槽18之優先濕潤側壁22及端部24以形成厚度通常為相鄰圓柱體34間中心至中心距離之大約1/4的薄介面或濕潤刷狀層34a。舉例而言，PVP嵌段層可濕潤氧化物介面，其中所連接之PS結構域自氧化物材料向外伸出。

在一些實施例中，自我組裝嵌段共聚物材料30係由單層圓柱形結構域(圓柱體)34陣列來界定，每一圓柱體之直徑為或約為0.5* L(例如，圓柱體間中心至中心距離之大約一半)，列中圓柱體之數量(n)與溝槽長度($l_t$)相對應，且每一圓柱體間之中心至中心距離(間距距離，$p$)為或約為L。

視需要，在嵌段共聚物材料退火且有序化後，可處理共聚物材料以交聯聚合物區段(例如，PS區段)從而固定自我組裝聚合物嵌段且增強其強度。可將聚合物結構化為內在交聯(例如，藉由曝露於紫外線(UV)輻射，包含深紫外線(DUV)輻射)，或可將嵌段共聚物材料之一種聚合物嵌段調配為含有交聯劑。

通常，溝槽外(例如，間隔區20上)之膜28a並未厚至可進行自我組裝。視需要，舉例而言，如圖8-8A中所示，可藉

由蝕刻技術或平坦化方法來去除未結構化薄膜28a以提供大致均勻之平面。舉例而言，可經由光罩(未顯示)選擇性地曝露溝槽區以使溝槽18內僅經退火及自我組裝嵌段共聚合物材料30交聯，且隨後可用適宜溶劑(例如，甲苯)實施洗滌以去除嵌段共聚物材料28a之未經交聯部分(例如，間隔區20上者)，從而在該溝槽內留下對齊之自我組裝嵌段共聚合物材料並暴露該等溝槽上方/外部之材料層16的表面。在另一實施例中，對經退火嵌段共聚合物材料30實施全面交聯，可施加光阻劑材料以圖案化並暴露在溝槽區外之嵌段共聚合物材料28a區，且可(例如)藉由氧($O_2$)電漿處理來去除嵌段共聚合物材料28a之暴露部分。

參照圖9，在本發明方法之另一實施例中，實施熱退火，同時將非優先濕潤材料37'施加至溝槽中嵌段共聚物(BCP)材料28'之表面上。在一些實施例中，非優先濕潤材料37'係由可以物理方式置於BCP材料28'上之固體材料組成，舉例而言，可提供中性濕潤外表面之柔軟、撓性或橡膠樣固體材料，例如交聯之聚(二甲基矽氧烷)(PDMS)彈性體(例如，Dow-Corning之Sylgard-184)或其他彈性聚合物材料(例如，聚矽氧、聚胺基甲酸酯等)。可衍生固體材料(例如，藉由接枝無規共聚物材料)以使其表現中性濕潤表面。

對於與嵌段共聚物材料28'之表面接觸之非優先濕潤材料37'，實施熱退火過程(箭頭↓，圖9A-9B)以使聚合物嵌段因應溝槽表面之優先及中性濕潤及上覆材料37'之非優先

(中性)濕潤而發生相分離，且形成自我組裝嵌段共聚合物材料30'，如圖10A-10B中所示。

退火後，可去除與經退火嵌段共聚合物材料30'接觸之非優先濕潤材料37'(箭頭↑)，如圖10A中所描繪。可(例如)藉由自經退火嵌段共聚合物材料表面舉離或剝離材料來去除PDMS或其他彈性材料層37'。此外，可施加(例如，藉由浸泡)兼容且不溶解經退火嵌段共聚物材料30'之溶劑(例如，水、醇、及諸如此類)以滲透且溶脹彈性材料(例如，PDMS)從而促進物理去除。亦可施加稀氟化物溶液(例如，$NH_4F$、HF、NaF等)來蝕刻及溶解PDMS材料以自經退火嵌段共聚合物材料中將其去除。

在自我組裝後，隨後可視需要進一步處理在基板上形成之垂直定向圓柱體圖案以(例如)形成蝕刻遮罩，以供經由選擇性地去除自我組裝嵌段共聚物材料之一種嵌段在下伏基板10中圖案化形成奈米級特徵。由於此方法中所涉及結構域大小及週期(L)係由嵌段共聚物材料之鏈長度(MW)確定，因此解析度可超過其他技術(例如，習用光微影術)。使用該技術之處理成本顯著低於極紫外線(EUV)光微影術，但其具有相當的解析度。

舉例而言，如圖11-11B中所示，在一實施例中，可藉由選擇性去除自我組裝嵌段共聚合物材料30之圓柱形聚合物結構域34以在聚合物基質36(例如，PS)內產生開孔40來形成蝕刻遮罩38從而暴露溝槽底面26處之下伏基板10。舉例而言，可藉由選擇性濕蝕刻(例如，藉由UV曝露/乙酸顯影

來去除PMMA及PLA，藉由含有氫氧化鈉之水-甲醇混合物來去除PLA，藉由氫碘酸水溶液或水來去除PEO，等等)或藉由選擇性反應性離子蝕刻(RIE)方法來去除圓柱形結構域34。在嵌段共聚物材料包含可斷裂連接基團之實施例中，可將膜暴露於含有裂解劑且對次要結構域具有選擇性之溶劑(例如，對於PVP為醇，對於PEO或PLA為水，且對於PMMA為乙酸)中以去除(例如，洗滌去除)該次要結構域。如圖12-12B中所描繪，剩餘之多孔聚合物(例如，PS)基質36然後可用作微影模板或遮罩來蝕刻(箭頭↓↓)一系列直抵下伏基板10(或下層)中導線12或其他主動區(例如，半導電區域等)之奈米大小範圍(例如，約10-100 nm)之圓柱形開孔或接觸孔42。舉例而言，可使用選擇性反應性離子蝕刻(RIE)方法來形成開孔42。

隨後，可按照需要實施進一步處理。舉例而言，如圖13-13B中所描繪，可去除殘餘聚合物基質36(例如，藉由諸如電漿$O_2$蝕刻等氧化方法來去除PS)，且可使用諸如金屬或金屬合金(例如，尤其為Cu、Al、W、Si、及$Ti_3N_4$)等材料44來填充基板開孔42以形成與導線12之圓柱形接觸陣列。亦可使用金屬-絕緣體-金屬堆疊填充基板中之圓柱形開孔42以形成具有諸如$SiO_2$、$Al_2O_3$、$HfO_2$、$ZrO_2$、$SrTiO_3$、及諸如此類等絕緣材料之電容。

本發明之實施例使用熱退火方法與溶劑退火之組合，與單獨使用溶劑退火相比此可提供更快處理且將可處理之嵌段共聚物材料(BCP)類型擴展至基本所有類型的BCP。在

使用區域退火與有機溶劑氣氛之組合之實施例中，可快速處理多種嵌段共聚物材料以形成垂直定向之奈米結構(例如，圓柱體)。

此外，本發明之方法提供於聚合物基質中產生由垂直定向圓柱體組成之自我組裝二嵌段共聚物膜之手段。與電子束微影術、EUV光微影術或習用光微影術相比，該等方法可以更低成本製備有序且對齊的奈米級元件。本發明可產生並獲得習用光微影術不易製備之特徵大小。所述方法及系統可容易地加以應用並納入現有半導體製造方法流程中且提供用於製造小結構之低成本、高通量技術。

雖然本文已說明且闡述了具體實施例，但彼等普通技術者將瞭解在所示具體實施例中旨在達成相同目的之任何佈置皆可替換。本申請案意欲涵蓋可根據所闡述本發明原則運作的任何改動或改變。因此，意欲使本發明僅由申請專利範圍及其等價內容來限定。本申請案中引用的專利案、參考文獻及出版物之揭示內容均以引用方式併入本文中。

【圖式簡單說明】

在上文中參照下列附圖闡述本發明之實施例，該等圖僅用於說明目的。在下列所有視圖中，在圖中使用了若干參考標號且在該等若干視圖及說明書中使用相同參考標號來指示相同或類似部件。

圖1繪示基板之一部分在本揭示內容實施例之初級處理階段的圖示性俯視平面圖，其展示上面具有中性濕潤材料之基板。圖1A-1B分別係沿線條1A-1A及1B-1B所取的圖1

中所描繪基板之橫截面正視圖；

圖2繪示圖1之基板在後續階段之圖示性俯視平面圖，其展示在中性濕潤材料上所形成材料層中之溝槽的形成。圖2A-2B分別繪示沿線條2A-2A及2B-2B所取的圖2中所描繪基板部分之橫截面正視圖；

圖3繪示基板之一部分在本揭示內容另一實施例之初級處理階段的側視圖，其展示在基板上所形成材料層中具有溝槽之基板。圖4繪示圖3之基板在後續階段的側視圖，其展示在溝槽內中性濕潤材料之形成；

圖5係圖2之基板在後續階段之圖示性俯視平面圖，其展示溝槽內之嵌段共聚物材料。圖5A-5B分別繪示沿線條5A-5A及5B-5B所取的圖5中所描繪基板部分之橫截面正視圖；

圖6-8係圖5之基板在後續階段之圖示性俯視平面圖，其展示藉由區域退火技術對本發明實施例之一部分膜的退火。圖6A-8A分別繪示沿線條6A-6A、7A-7A及8A-8A所取的圖6-8中所描繪基板之橫截面正視圖，其展示對膜實施區域退火之加熱裝置的實施例。圖6B係沿線條6B-6B所取的圖6中所描繪基板之橫截面正視圖；

圖9係圖5之基板在本發明方法之另一實施例之後續階段的俯視平面圖，其顯示在退火期間將非優先濕潤材料置於嵌段共聚物材料上。圖9A-9B分別為沿線條9A-9A及9B-9B所取的圖9中所描繪基板之橫截面正視圖；圖10A-10B分別係圖9A-9B中所示基板在後續階段之橫截面圖，其展示退

火後經退火之自我組裝嵌段共聚物材料及非優先濕潤材料之去除；及

圖11-13係圖8之基板在後續階段的俯視平面圖，其描繪在去除一種聚合物嵌段後使用自我組裝嵌段共聚物膜作為遮罩來蝕刻基板並填充所蝕刻開孔的實施例。圖11A-13A分別繪示沿線條11A-11A至13A-13A所取的圖11-13中所描繪基板部分之橫截面正視圖；圖11B-13B分別為沿線條11B-11B至13B-13B所取的圖11-13中所描繪基板之橫截面圖。

【主要元件符號說明】

| | |
|---|---|
| 10 | 基板 |
| 10' | 基板 |
| 12 | 導線 |
| 14 | 中性濕潤材料 |
| 14' | 中性濕潤材料 |
| 16 | 材料層 |
| 16' | 材料層 |
| 18 | 溝槽 |
| 18a | 溝槽 |
| 18b | 溝槽 |
| 18c | 溝槽 |
| 18' | 溝槽 |
| 20 | 間隔區 |
| 20' | 間隔區 |

| | |
|---|---|
| 22 | 溝槽側壁 |
| 22' | 側壁 |
| 24 | 端部 |
| 24' | 端部 |
| 26 | 底面 |
| 26' | 溝槽底面 |
| 28 | 自我組裝圓柱狀嵌段共聚物材料 |
| 28a | 嵌段聚合物材料之薄層或膜 |
| 28' | 嵌段共聚物(BCP)材料 |
| 30 | 自我組裝聚合物材料 |
| 30' | 自我組裝聚合物材料 |
| 32 | 熱源 |
| 34 | 垂直定向之圓柱形結構域 |
| 34a | 薄介面或濕潤刷狀層 |
| 36 | 主要聚合物嵌段之基質 |
| 37' | 非優先濕潤材料 |
| 38 | 蝕刻遮罩 |
| 40 | 開孔 |
| 42 | 圓柱形開孔/接觸孔 |
| 44 | 材料 |

100年11月16日修正替換頁(本)

## 七、申請專利範圍：

1. 一種在基板上形成奈米結構聚合物材料之方法，其包括：

於該基板上之一材料層中的溝槽內形成圓柱狀嵌段共聚物材料，該溝槽具有中性濕潤底面、對該圓柱狀嵌段共聚物材料之次要(minority)嵌段呈優先濕潤之相對側壁及端部；及

在對該圓柱狀嵌段共聚物材料之任一嵌段呈非優先之溶劑蒸氣中及高於該圓柱狀嵌段共聚物材料之玻璃轉變溫度($T_g$)之溫度下，退火該圓柱狀嵌段共聚物材料，

其中該圓柱狀嵌段共聚物材料在該圓柱狀嵌段共聚物材料之第二嵌段基質內自我組裝成該圓柱狀嵌段共聚物材料之第一嵌段之圓柱形結構域，該自我組裝之嵌段共聚物材料具有一厚度，該圓柱形結構域定向垂直於該溝槽底面並沿該溝槽長度穿過該自我組裝之嵌段共聚物材料的厚度呈單一陣列延伸。

2. 如請求項1之方法，其中在溶劑蒸氣中退火該圓柱狀嵌段共聚物材料包括在部分飽和濃度之有機溶劑中退火該圓柱狀嵌段共聚物材料。

3. 如請求項1之方法，其中在溶劑蒸氣中退火該圓柱狀嵌段共聚物材料包括將該圓柱狀嵌段共聚物材料加熱至該溶劑之沸點，其中實質上不發生該溶劑對該圓柱狀嵌段共聚物材料之溶脹。

4. 如請求項1之方法，其中在溶劑蒸氣中退火該圓柱狀嵌

段共聚物材料包括全面加熱該圓柱狀嵌段共聚物材料。

5. 如請求項1之方法，其中在溶劑蒸氣中退火該圓柱狀嵌段共聚物材料包括區域退火該圓柱狀嵌段共聚物材料。

6. 如請求項1之方法，其中在溶劑蒸氣中退火該圓柱狀嵌段共聚物材料包括加熱該圓柱狀嵌段共聚物材料之一部分，以僅在該圓柱狀嵌段共聚物材料之經加熱部分內形成該圓柱形結構域。

7. 如請求項6之方法，其進一步包括施加熱至該圓柱狀嵌段共聚物材料之第二部分，以在該圓柱狀嵌段共聚物材料之該第二部分內形成圓柱形結構域。

8. 如請求項1之方法，其中在溶劑蒸氣中退火該圓柱狀嵌段共聚物材料包括選擇性加熱該圓柱狀嵌段共聚物材料之第一部分。

9. 如請求項1之方法，其中在溶劑蒸氣中退火該圓柱狀嵌段共聚物材料包括移動熱源經過該基板。

10. 如請求項1之方法，其中在溶劑蒸氣中退火該圓柱狀嵌段共聚物材料包括：

加熱該圓柱狀嵌段共聚物材料之第一部分；及

加熱該圓柱狀嵌段共聚物材料之第二部分，

其中在高於該玻璃轉變溫度下加熱該圓柱狀嵌段共聚物材料以使該等嵌段發生相分離。

11. 如請求項1之方法，其中在溶劑蒸氣中退火該圓柱狀嵌段共聚物材料包括加熱及隨後冷卻該圓柱狀嵌段共聚物材料之第一部分。

12. 如請求項1之方法，其中在溶劑蒸氣中退火該圓柱狀嵌段共聚物材料包括將該圓柱狀嵌段共聚物材料暴露於冷-至-熱溫度梯度中。

13. 如請求項1之方法，其中在溶劑蒸氣中退火該圓柱狀嵌段共聚物材料包括：

將該圓柱狀嵌段共聚物材料加熱至高於有序-無序轉變溫度且高於該玻璃轉變溫度；及

使該圓柱狀嵌段共聚物材料冷卻至低於該有序-無序轉變溫度但高於該玻璃轉變溫度。

14. 一種在基板上形成奈米結構聚合物材料之方法，其包括：

將圓柱狀嵌段共聚物材料暴露於對該圓柱狀嵌段共聚物材料之任一嵌段呈非優先之溶劑蒸氣中，同時在高於該圓柱狀嵌段共聚物材料之玻璃轉變溫度($T_g$)之溫度下實施加熱，該圓柱狀嵌段共聚物材料位於該基板上之材料層中的溝槽內，該溝槽具有寬度、長度、中性濕潤底面、及對該圓柱狀嵌段共聚物材料之次要嵌段呈優先濕潤之相對側壁及端部；

其中該圓柱狀嵌段共聚物材料發生微相分離，以在該溝槽內之主要嵌段基質中形成由次要嵌段組成之圓柱形結構域，該圓柱形結構域定向垂直該溝槽底面且沿該溝槽長度方向延伸之單一陣列中與該等側壁對齊。

15. 如請求項14之方法，其中該中性濕潤底面包括無規共聚物材料。

16. 如請求項14之方法，其中該中性濕潤底面包括接枝均聚物之摻合物。

17. 如請求項14之方法，其中該中性濕潤底面包括氫末端矽。

18. 如請求項14之方法，其中該溝槽之側壁及端部包括選自由以下物質組成之群之材料：氧化物、氮化矽、氧碳化矽、氧氮化矽、氧化銦錫(ITO)、甲基丙烯酸酯抗蝕劑、及聚二甲基戊二醯亞胺抗蝕劑。

19. 如請求項14之方法，其中在該溝槽中之圓柱狀嵌段共聚物材料具有為該圓柱狀嵌段共聚物材料之L值或更大的厚度。

20. 如請求項14之方法，其進一步包括選擇性交聯該主要嵌段之基質。

21. 如請求項14之方法，其進一步包括選擇性去除該次要嵌段以形成穿過該主要嵌段之基質延伸之圓柱形開孔。

22. 如請求項21之方法，其進一步包括經由該等圓柱狀開孔蝕刻該基板之未遮蓋部分。

23. 一種在基板上形成奈米結構聚合物材料之方法，其包括：

將對任一嵌段呈非優先之材料施加至該基板上之一材料層中的溝槽內之圓柱狀嵌段共聚物材料的上方且與其接觸，該溝槽具有中性濕潤底面、對該圓柱狀嵌段共聚物材料之次要嵌段呈優先濕潤之相對側壁及端部；及

在高於該圓柱狀嵌段共聚物材料之玻璃轉變溫度($T_g$)

之溫度下對與該非優先材料接觸之圓柱狀嵌段共聚物材料實施退火，

其中該圓柱狀嵌段共聚物材料於該圓柱狀嵌段共聚物材料之主要嵌段基質內自我組裝成該圓柱狀嵌段共聚物材料之次要嵌段之圓柱形結構域，該自我組裝嵌段共聚物材料具有一厚度，該圓柱形結構域定向垂直於該溝槽底面並沿該溝槽長度穿過該自我組裝之嵌段共聚物材料之厚度呈單一陣列延伸。

24. 如請求項23之方法，其中將對任一嵌段呈非優先之材料施加至該圓柱狀嵌段共聚物材料的上方且與其接觸包括使該圓柱狀嵌段共聚物材料與具有非優先表面之固體彈性材料相接觸。

25. 一種蝕刻基板之方法，其包括：

在對嵌段共聚物材料之任一嵌段呈非優先之溶劑蒸氣中對嵌段共聚物材料實施退火，同時在高於該嵌段共聚物材料之玻璃轉變溫度($T_g$)之溫度下加熱，該嵌段共聚物材料位於該基板上之材料層中的溝槽內，該溝槽具有寬度、長度、中性濕潤底面、及對該嵌段共聚物材料之次要嵌段呈優先濕潤之相對側壁及端部；其中該嵌段共聚物材料在主要嵌段基質內形成次要嵌段之單一陣列定向垂直之圓柱體，該經退火之嵌段共聚物材料具有一厚度，該定向垂直之圓柱體穿過該經退火之嵌段共聚物材料之厚度延伸至溝槽底面；

選擇性去除該次要嵌段以在該主要嵌段基質內形成開

孔並暴露該基板；及

經由該等開孔蝕刻該基板。

26. 如請求項25之方法，其進一步包括在去除該次要聚合物嵌段之前，使該主要嵌段選擇性地交聯。

27. 如請求項25之方法，其進一步包括用填充材料填充該基板中之開孔。

28. 如請求項27之方法，其中該填充材料包括金屬、金屬合金、或金屬/絕緣體/金屬堆疊。

29. 一種蝕刻基板之方法，其包括：

藉由在高於該嵌段共聚物材料之玻璃轉變溫度($T_g$)之溫度下加熱以對該嵌段共聚物實施退火，且將對嵌段共聚物材料之任一嵌段呈非優先之材料施加至該嵌段共聚物材料上且與其接觸，該嵌段共聚物材料位於該基板上之材料層中之溝槽內，該溝槽具有寬度、長度、中性濕潤底面、及對該嵌段共聚物材料之次要嵌段呈優先濕潤之相對側壁及端部；其中該嵌段共聚物材料在主要嵌段基質內形成該次要嵌段之單一陣列定向垂直之圓柱體，該經退火之嵌段共聚物材料具有厚度，且該定向垂直之圓柱體穿過該經退火之嵌段共聚物材料之厚度延伸至溝槽底面；

選擇性去除該次要嵌段以在該主要嵌段基質內形成開孔並暴露該基板；及

經由該等開孔蝕刻該基板。

30. 如請求項29之方法，其中該非優先材料包括選自由聚(二

甲基矽氧烷)及聚(胺基甲酸酯)組成之群之固體彈性材料。

31. 如請求項29之方法，其進一步包括去除該非優先材料以暴露該溝槽內之經退火之嵌段共聚物材料。

32. 如請求項31之方法，其進一步包括將溶劑施加至該非優先材料中以促進去除。

八、圖式：

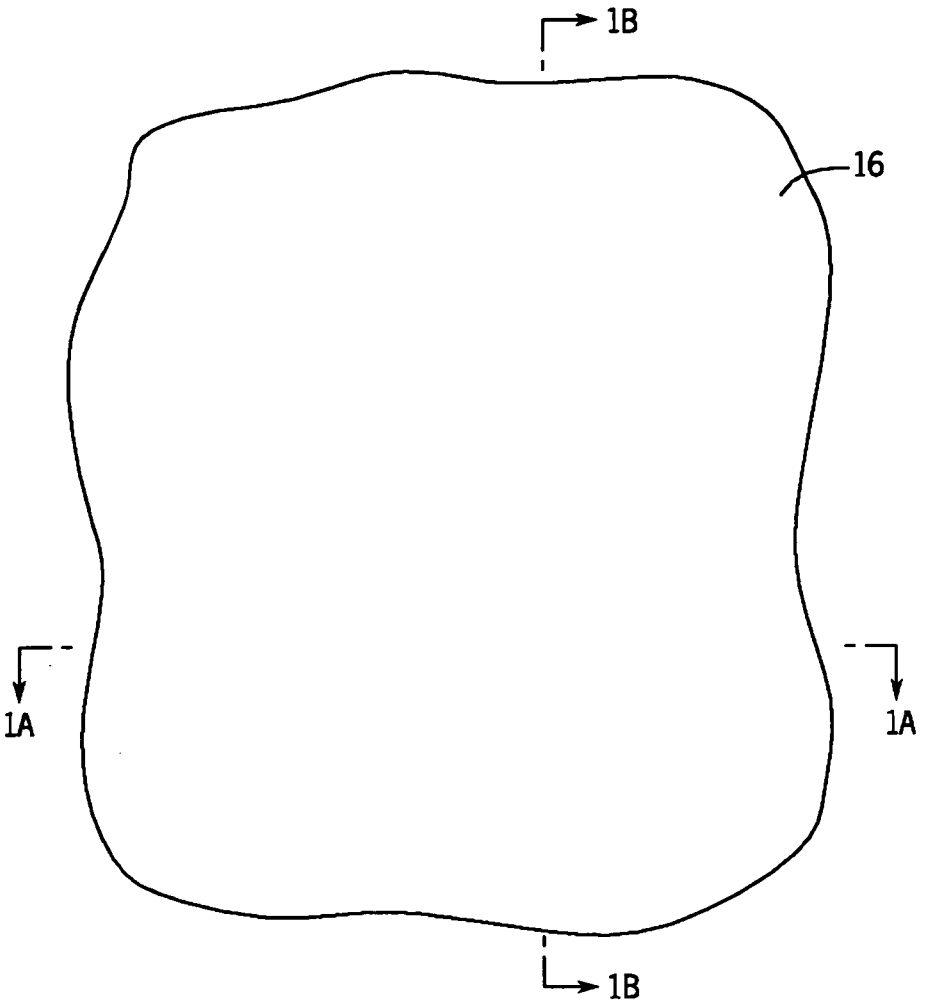



圖 1

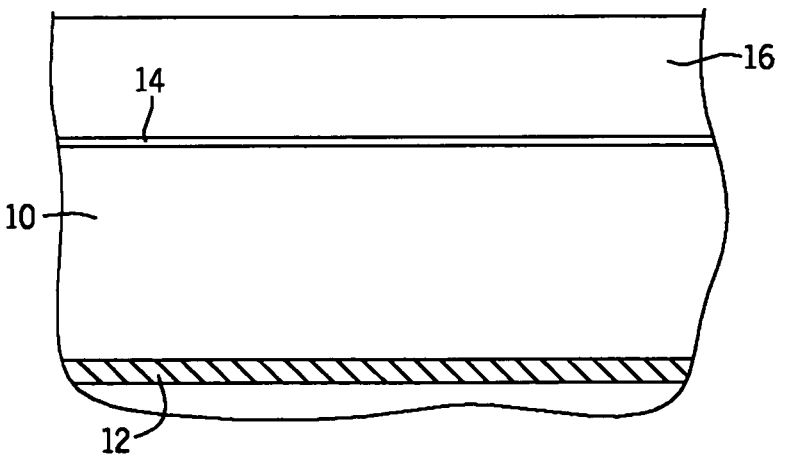



圖1A

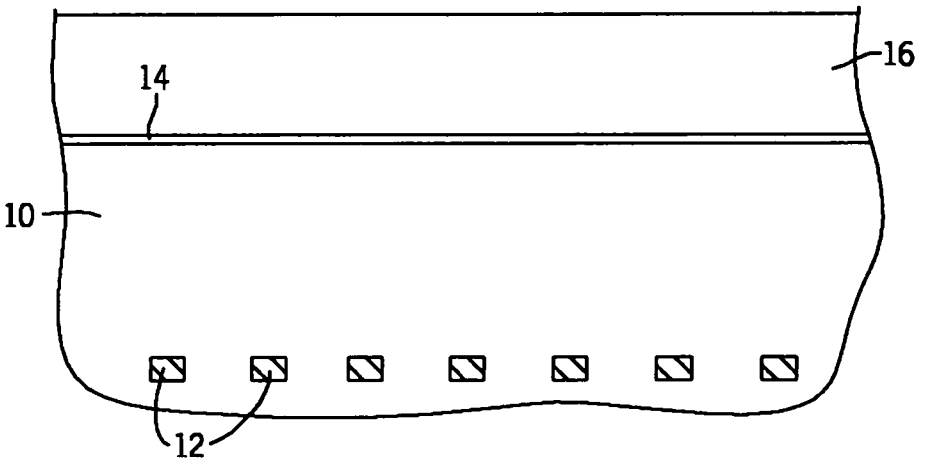



圖 1B

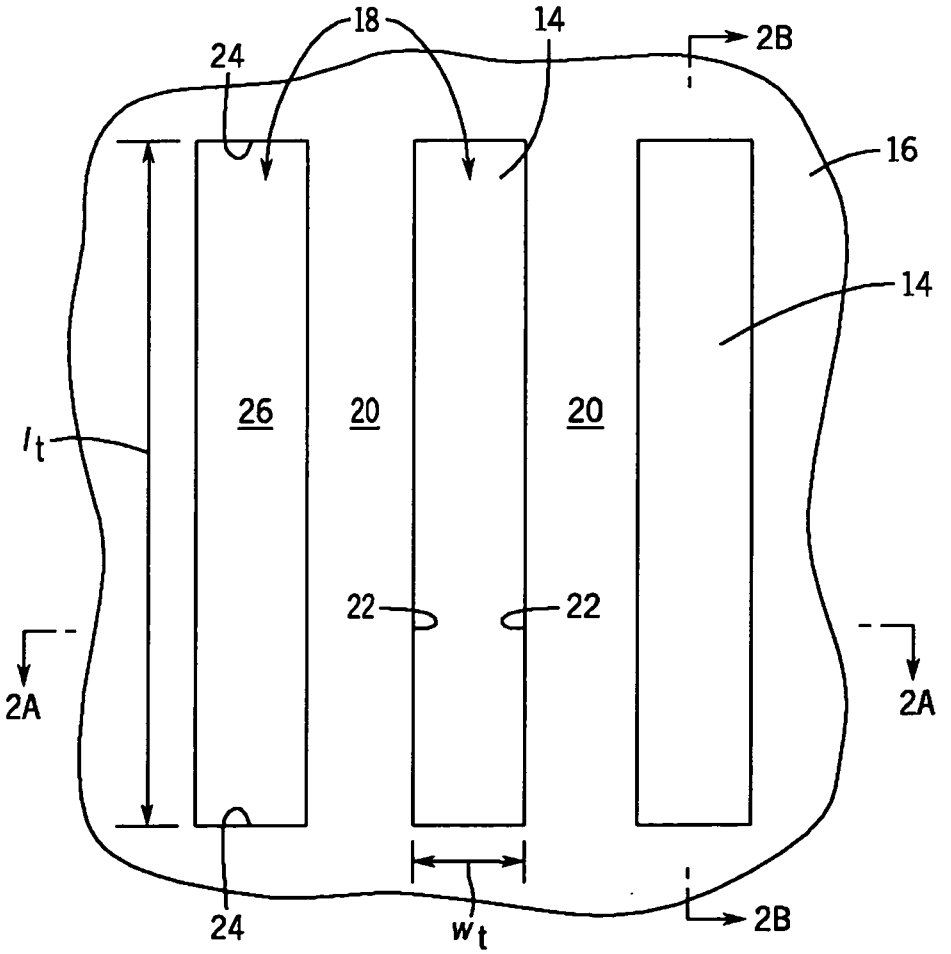



圖2

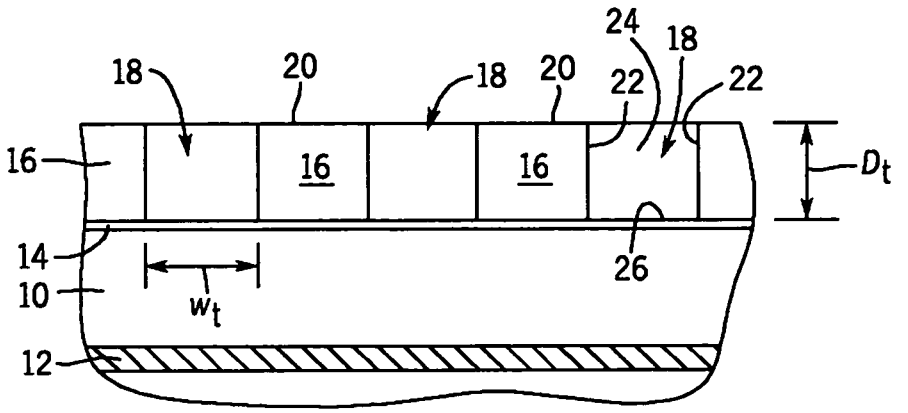

18
20
18
20
24
18
22
22
16
16
16
$D_t$
14
10
$w_t$
26
12

圖 2A

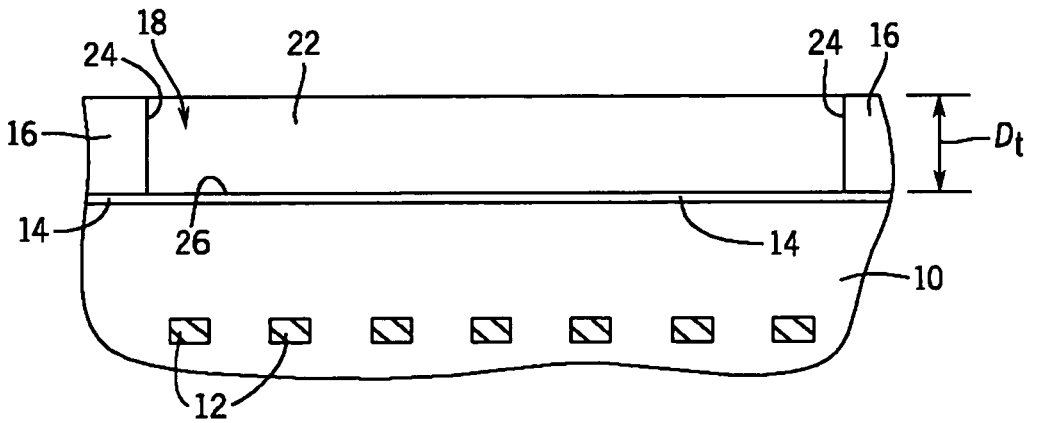

18
24
22
24
16
16
$D_t$
14
26
14
10
12

圖2B

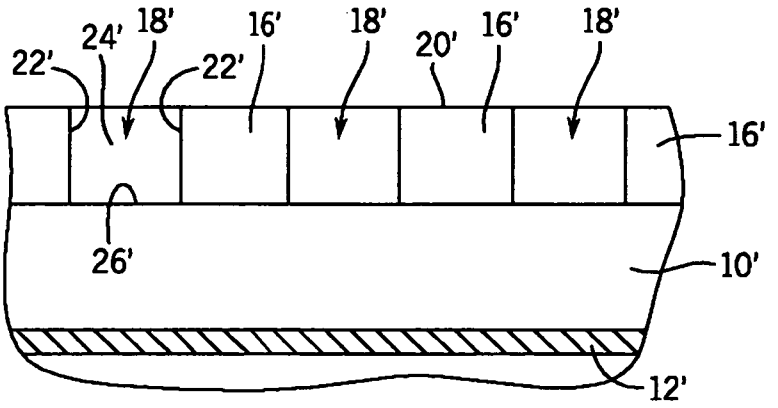



圖 3

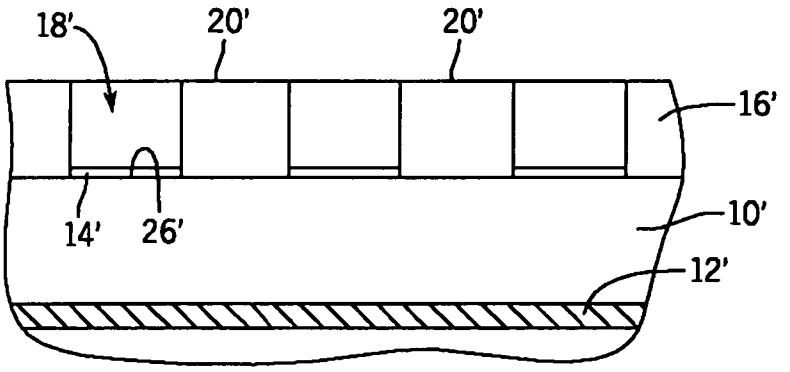



圖4

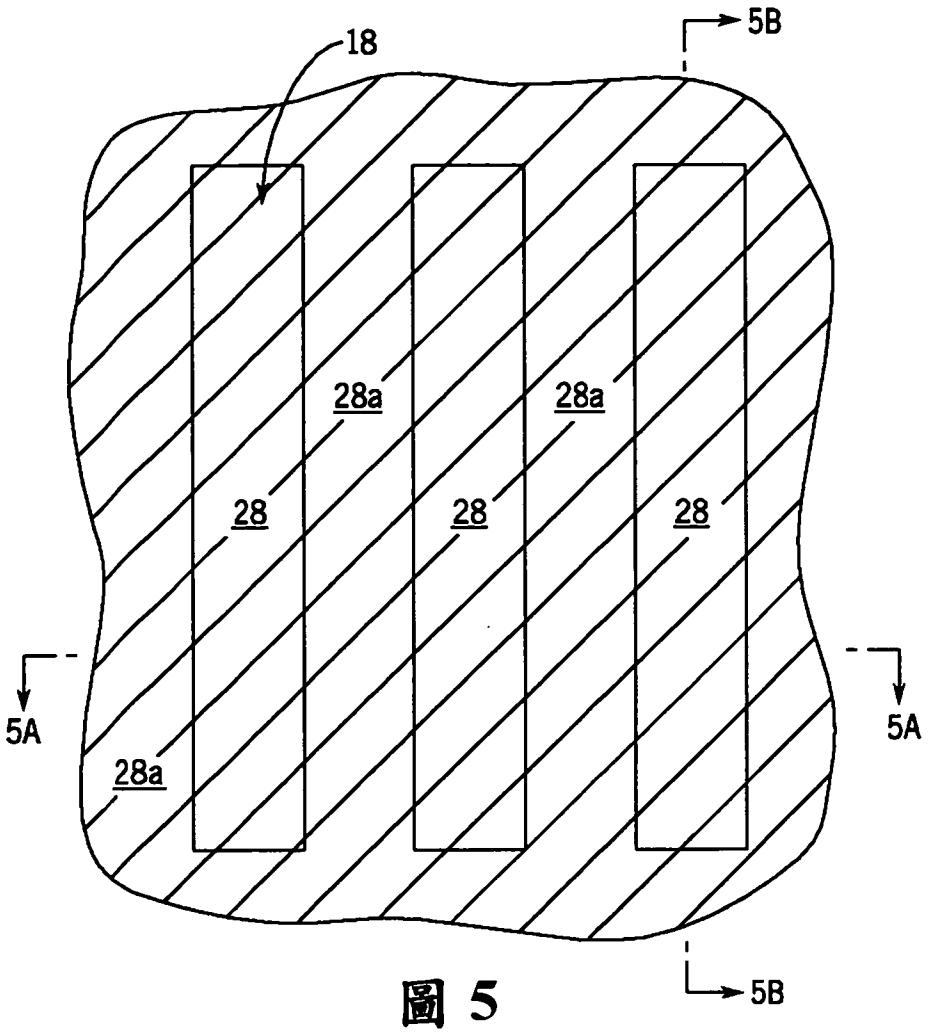

18
5B
28a
28a
28
28
28
5A
5A
28a
5B

圖 5

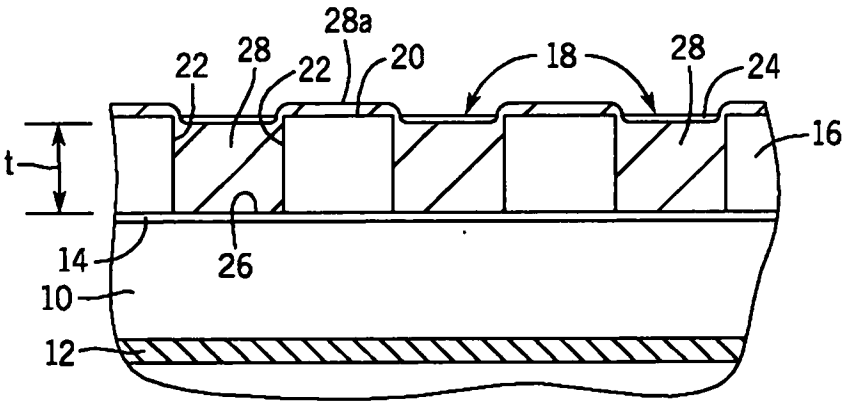

28a
22
28
22
20
18
28
24
16
t
14
26
10
12

圖5A

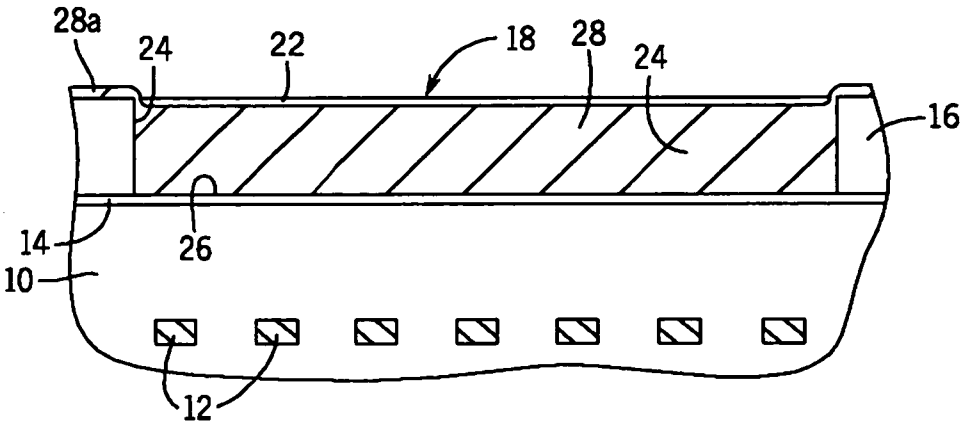

28a
24
22
18
28
24
16
14
26
10
12

圖 5B

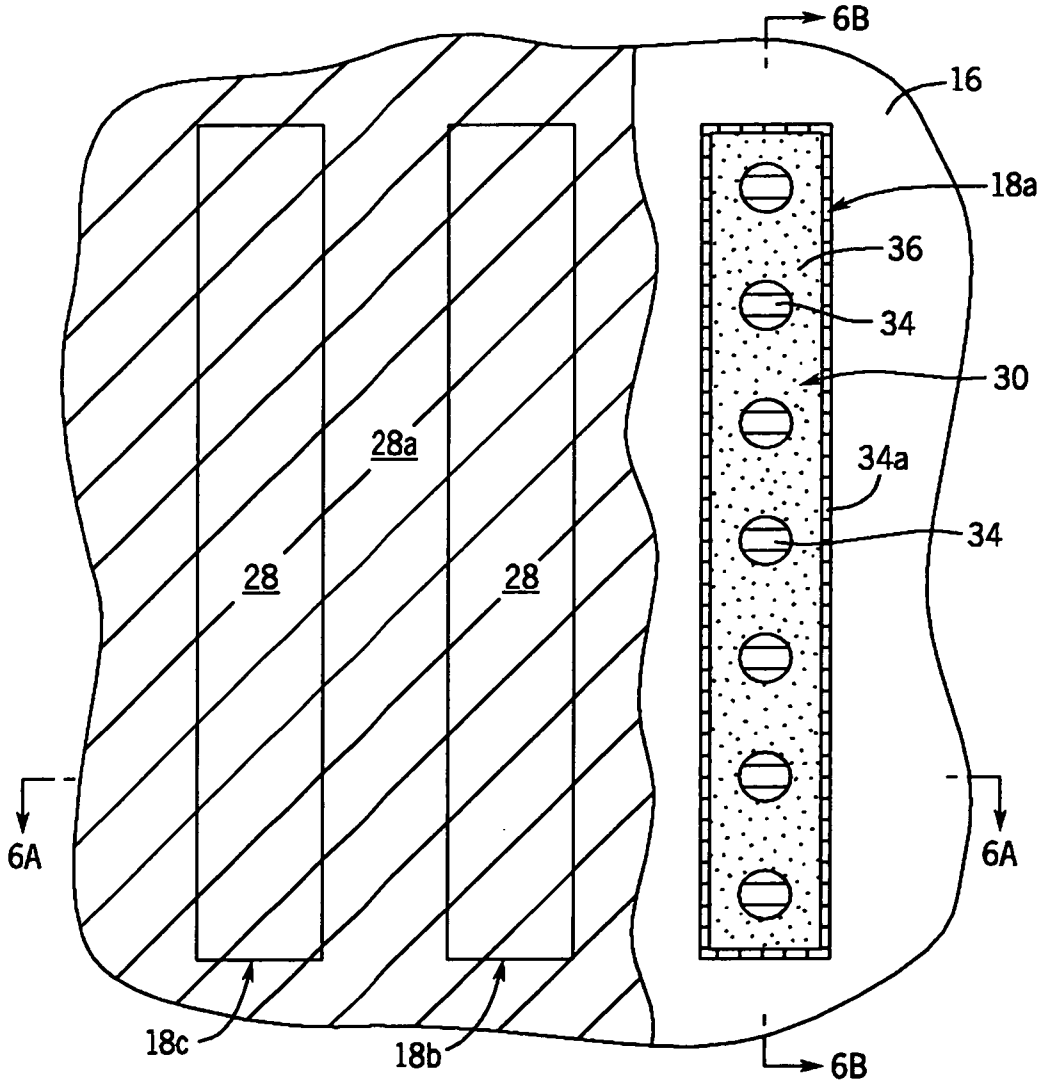

6B
16
18a
36
34
30
34a
34
28a
28
28
6A
6A
18c
18b
6B

圖6

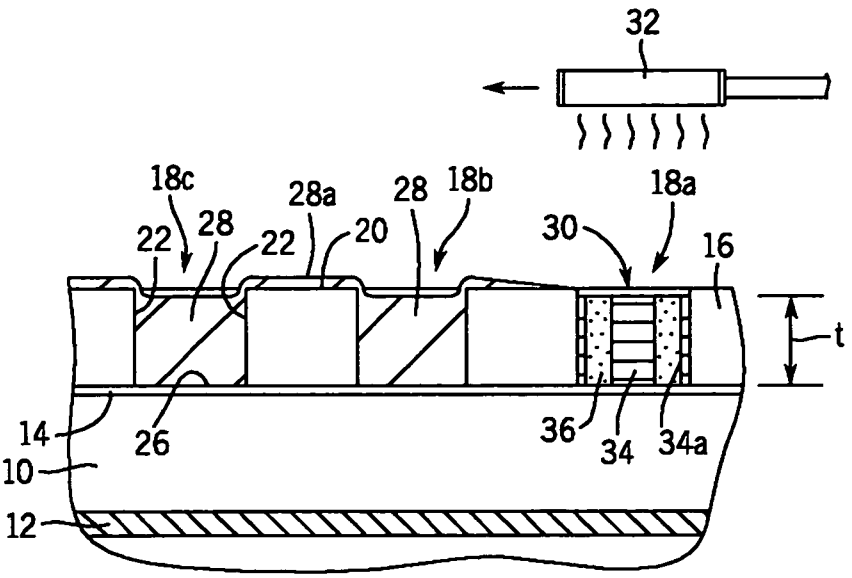

32
18c
28a
28
18b
18a
22
28
22
20
30
16
t
14
26
36
34
34a
10
12

圖 6A

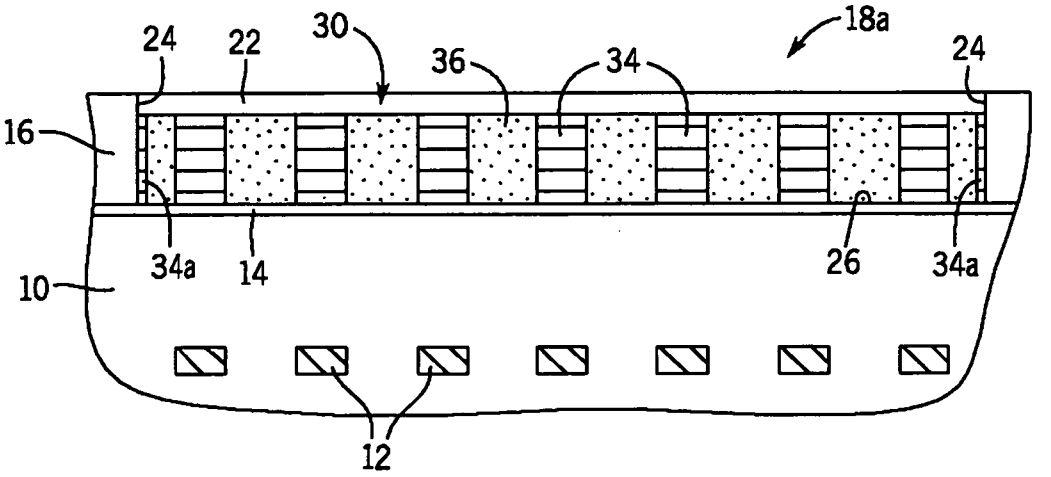

18a
24
22
30
36
34
24
16
34a
14
26
34a
10
12

圖6B

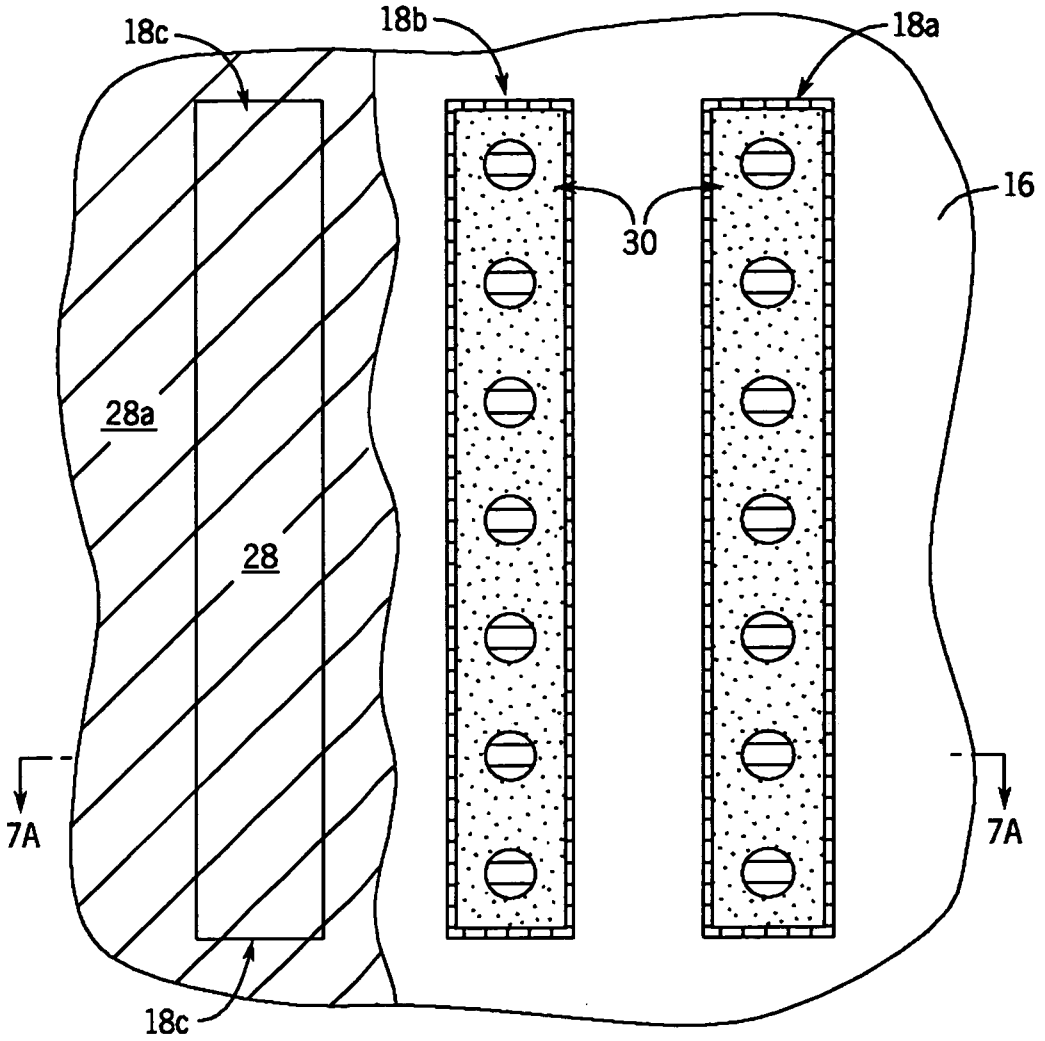

18c
18b
18a
16
30
28a
28
7A
7A
18c

圖 7

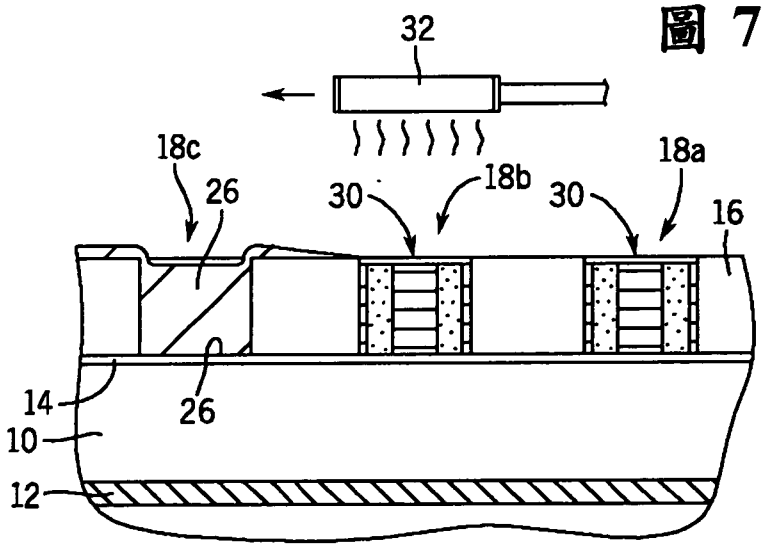

32
18c
26
30
18b
30
18a
16
14
26
10
12

圖7A

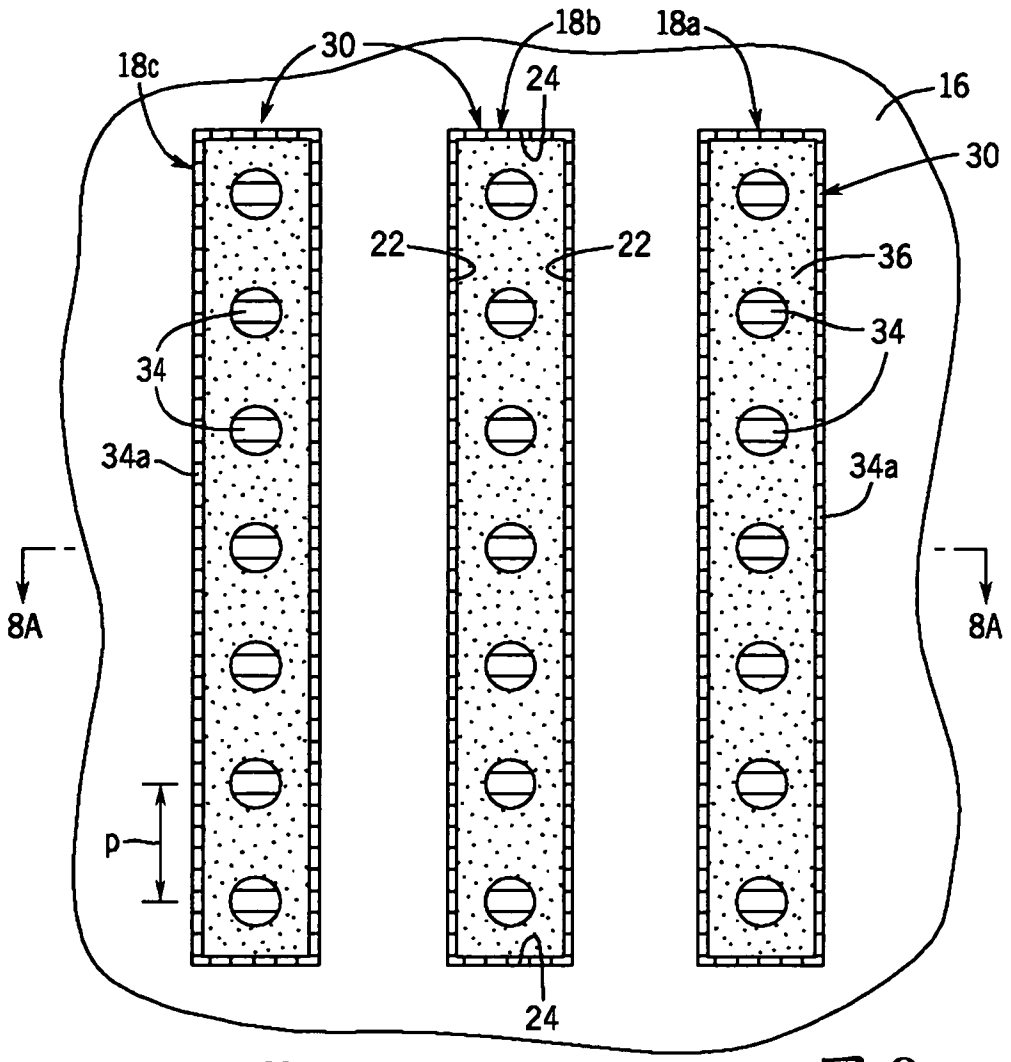

18c
30
18b
18a
24
16
30
22
22
36
34
34
34a
34a
8A
8A
p
24

圖 8

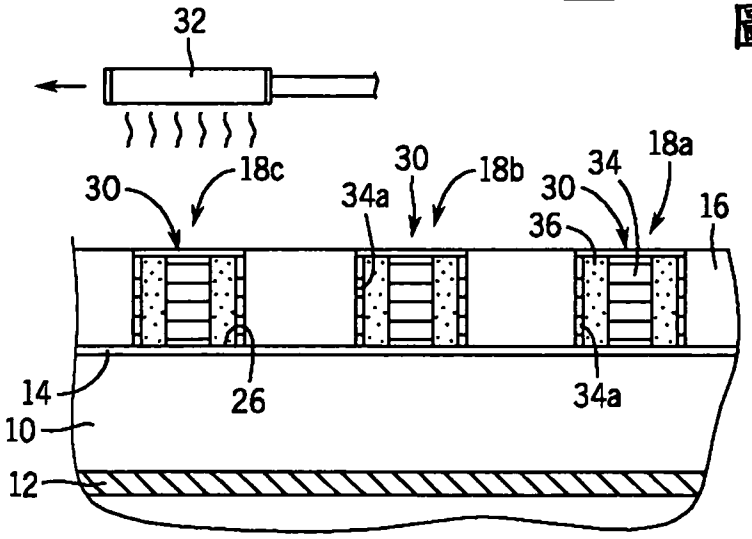

32
30
18c
30
34a
18b
30
34
18a
36
16
14
26
34a
10
12

圖8A

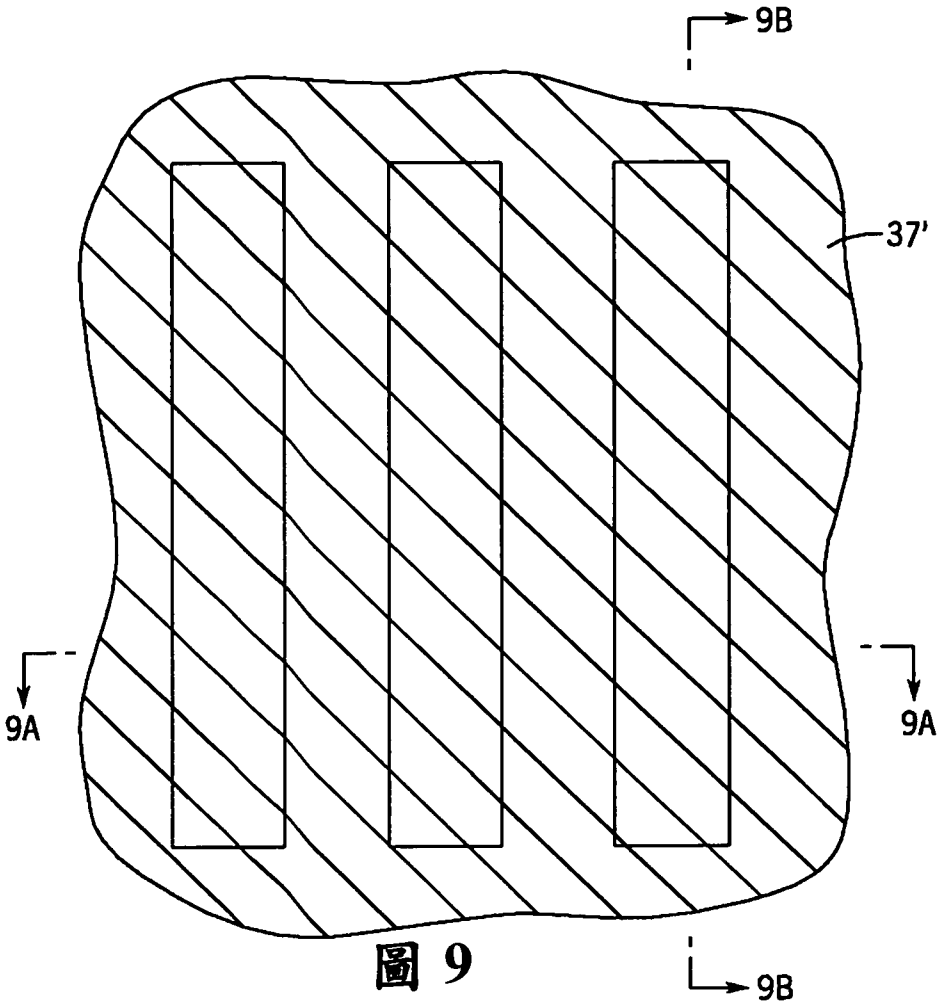



圖 9

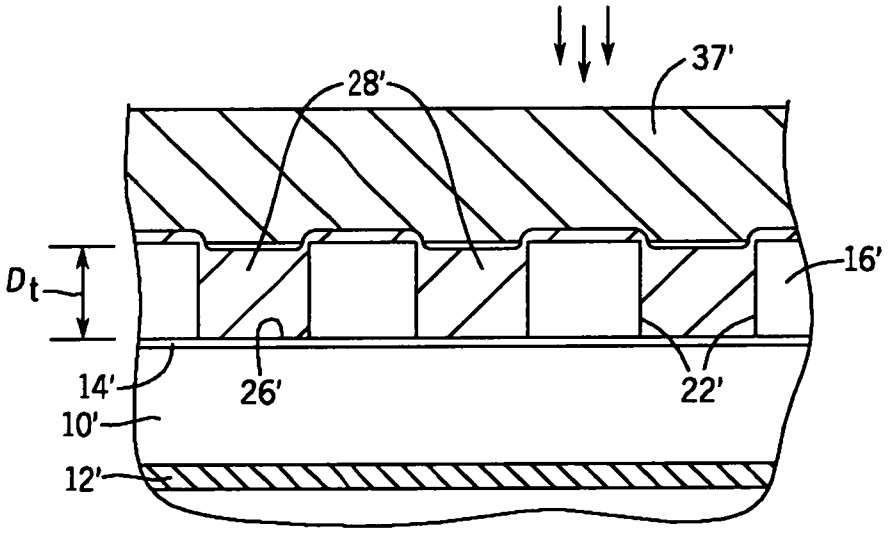



圖9A

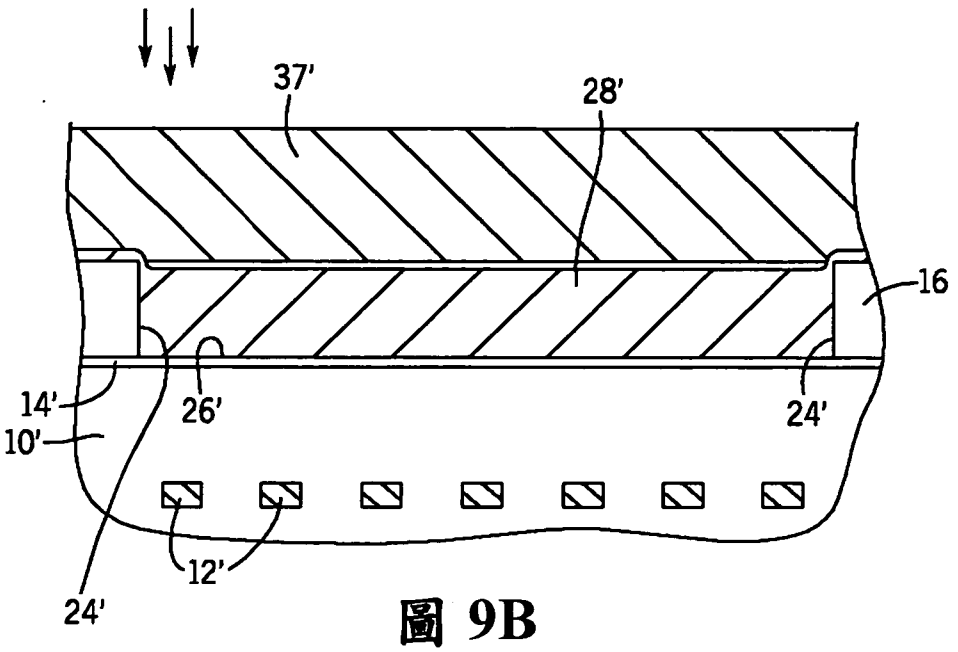



圖 9B

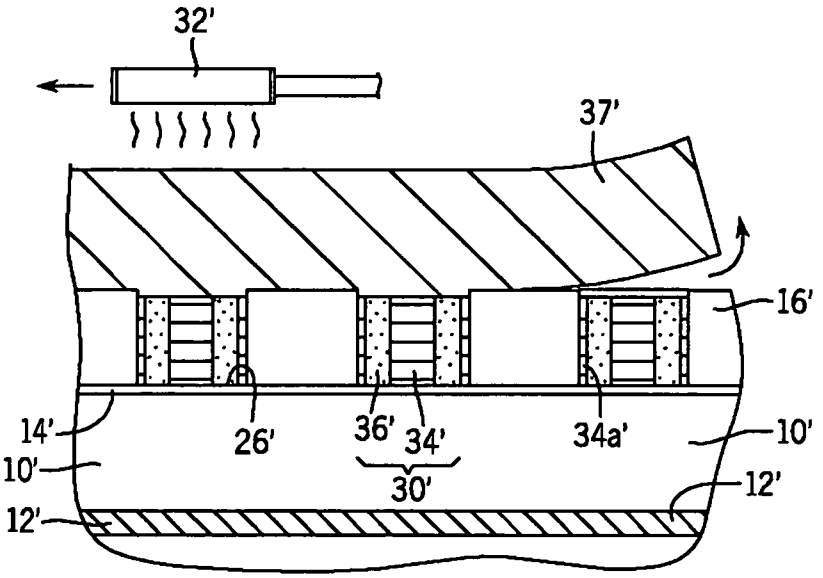



圖10A

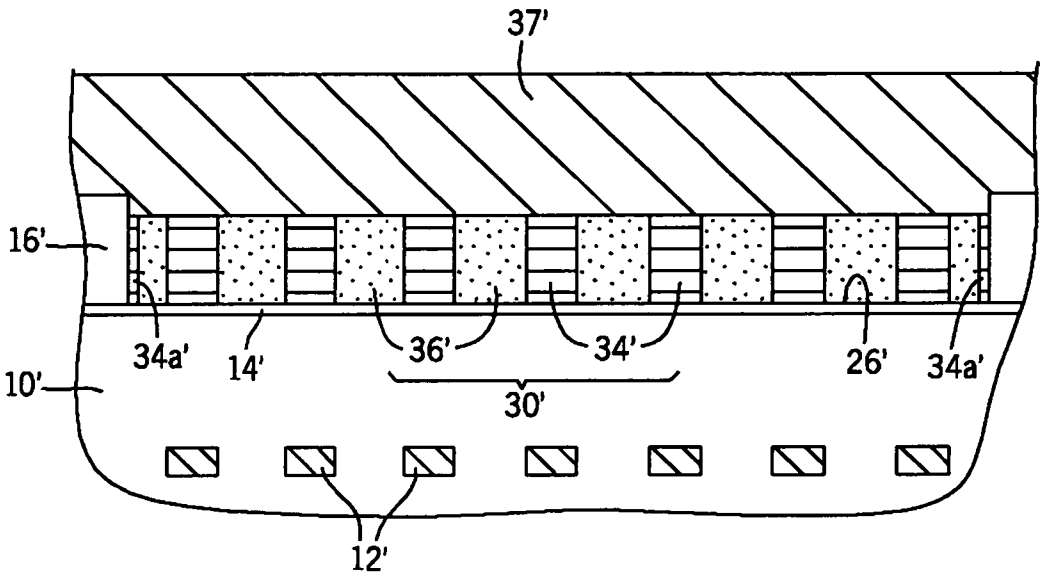



圖10B

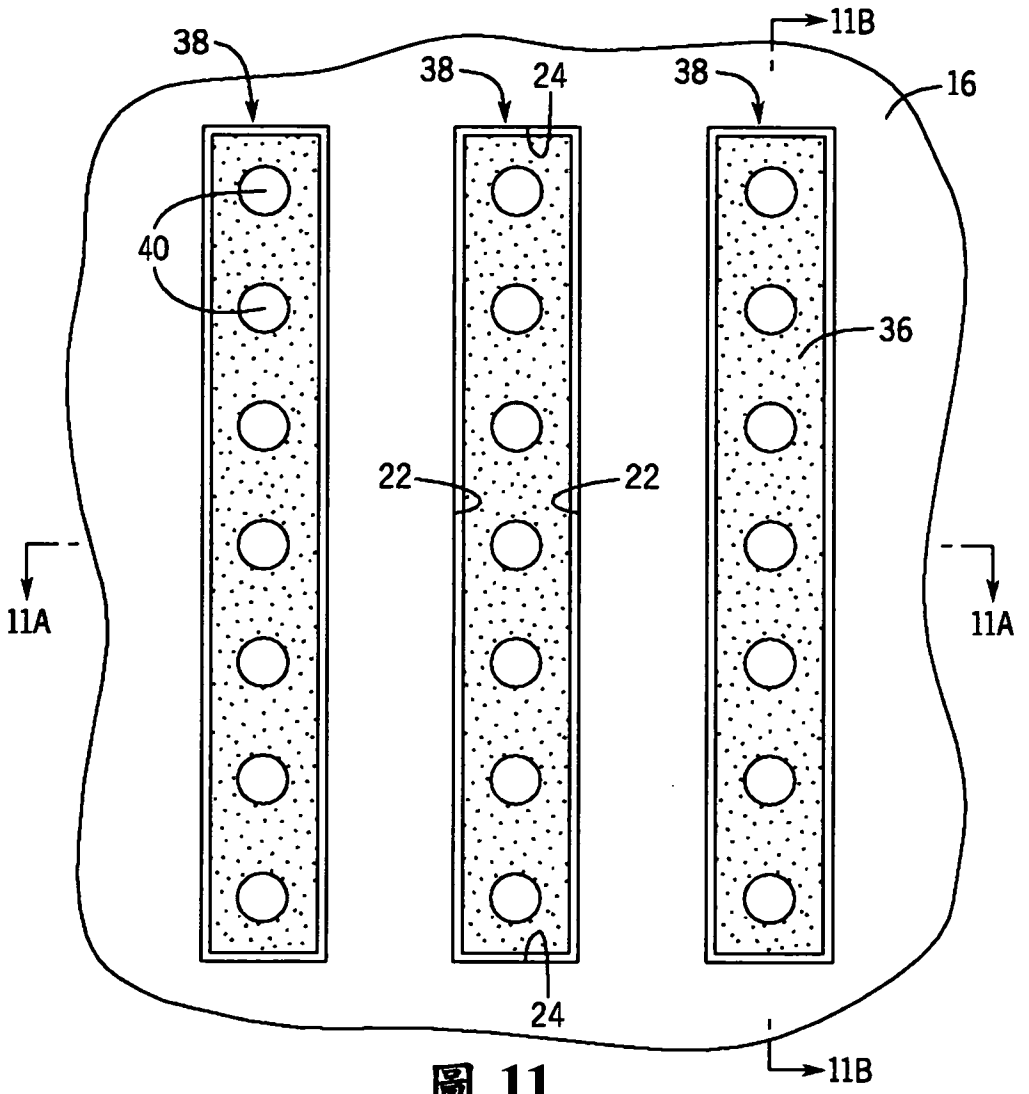

38
38
24
38
11B
16
40
36
22
22
11A
11A
24
11B

圖 11

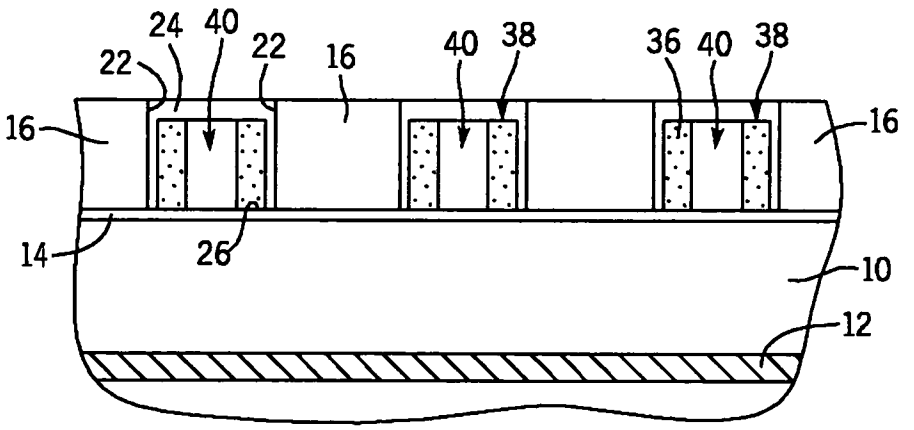

24
40
22
22
16
40
38
36
40
38
16
16
14
26
10
12

圖11A

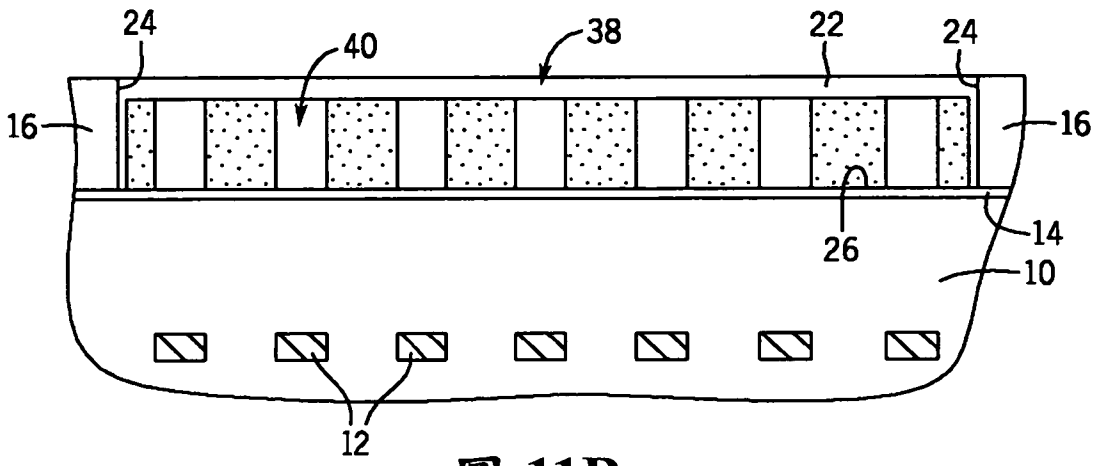



圖 11B

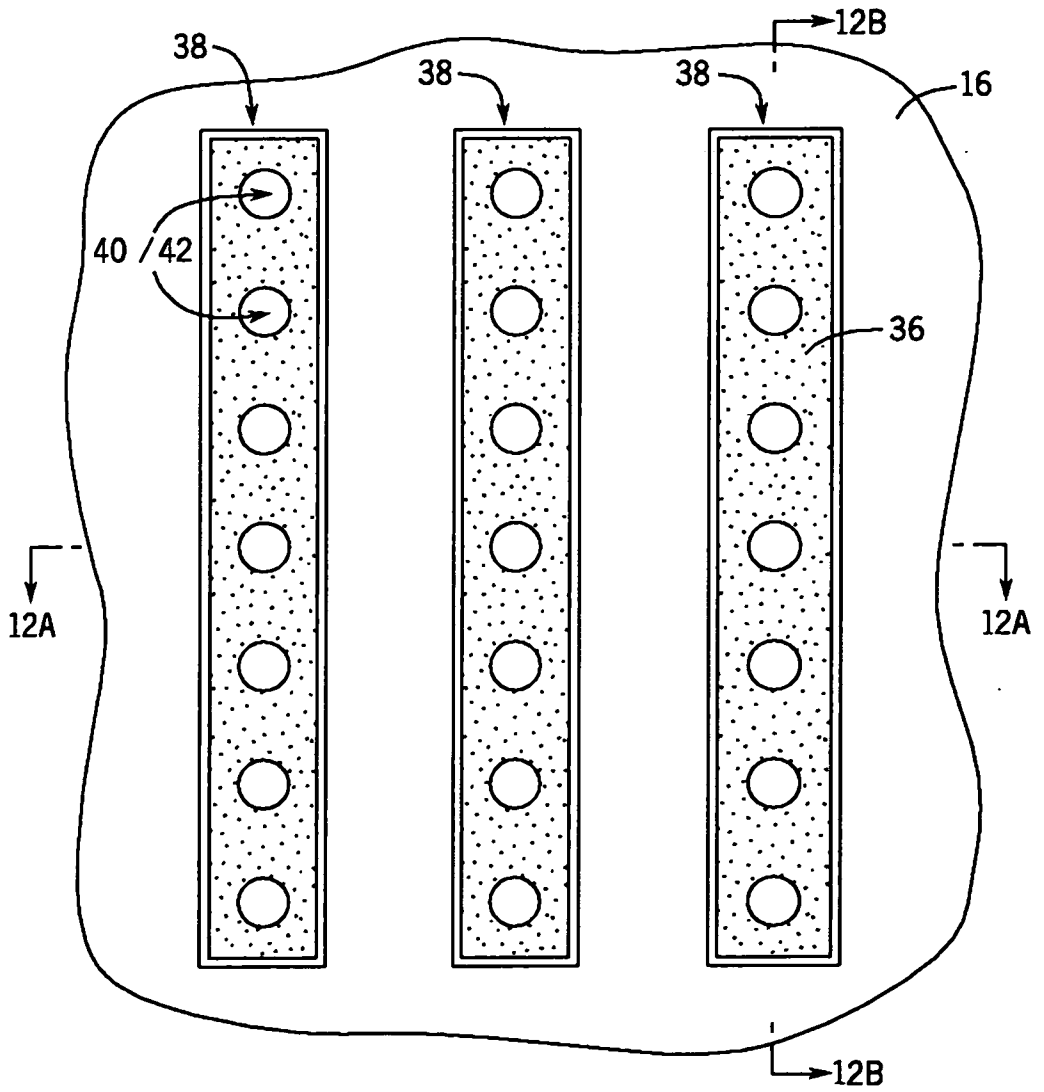



圖12

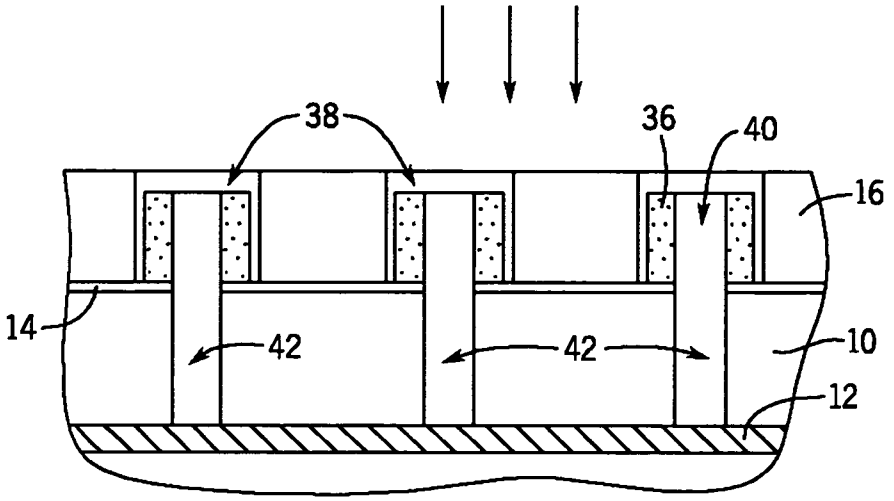



圖 12A

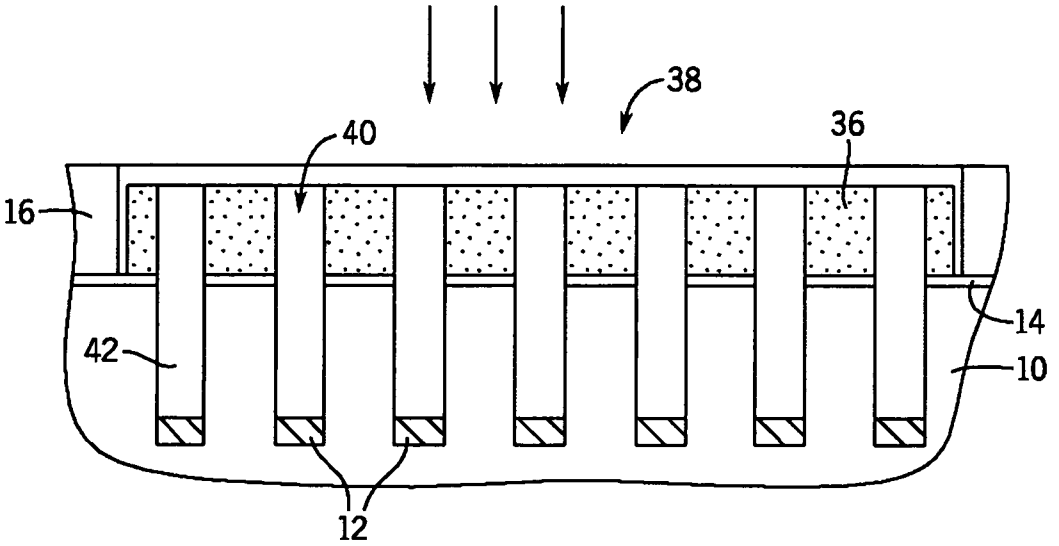



圖12B

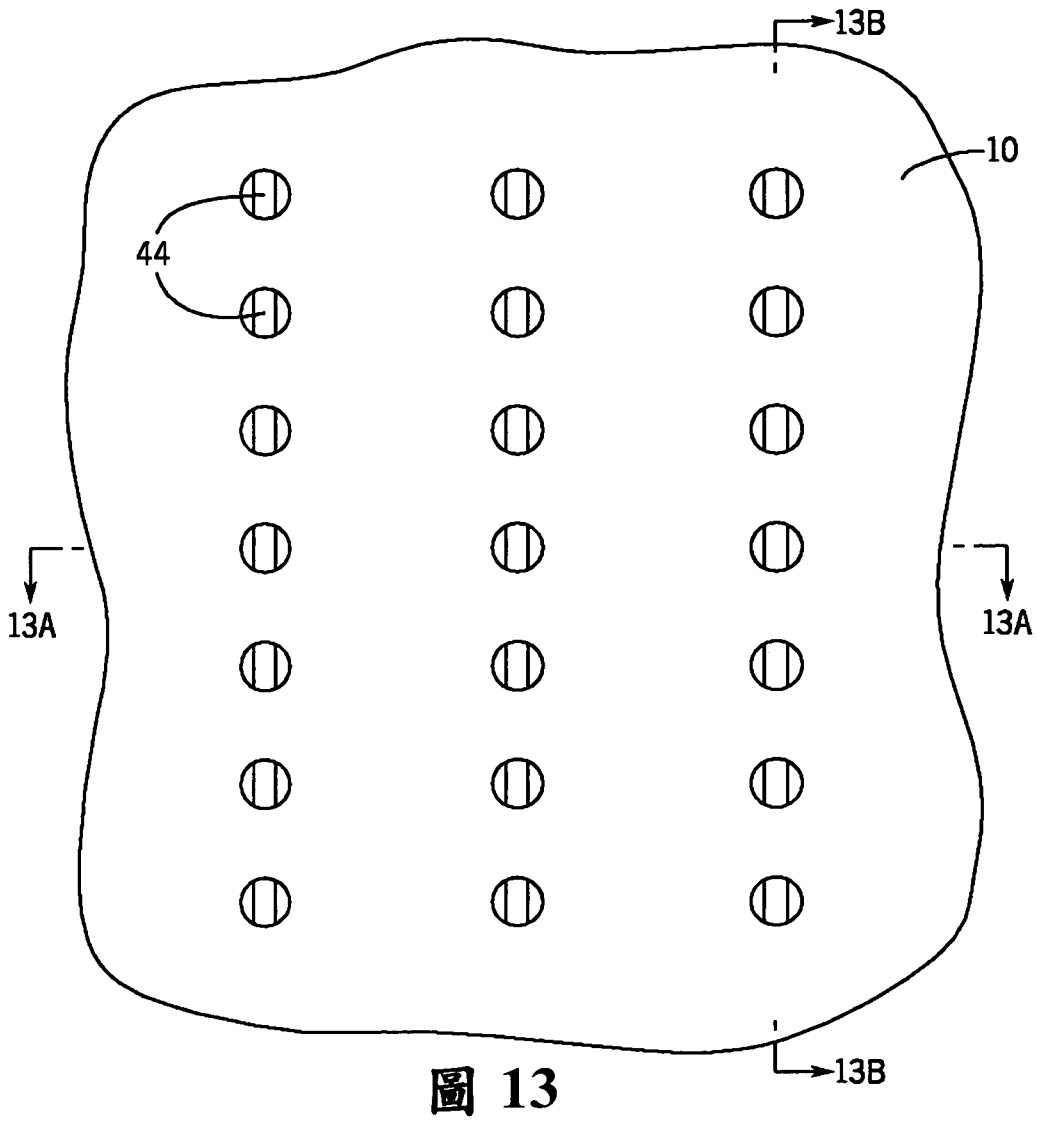



圖 13

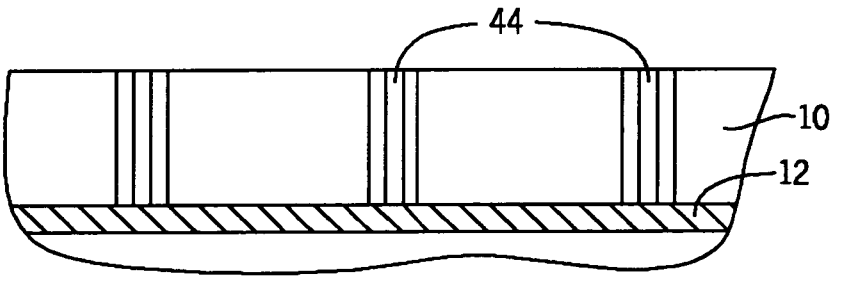



圖13A

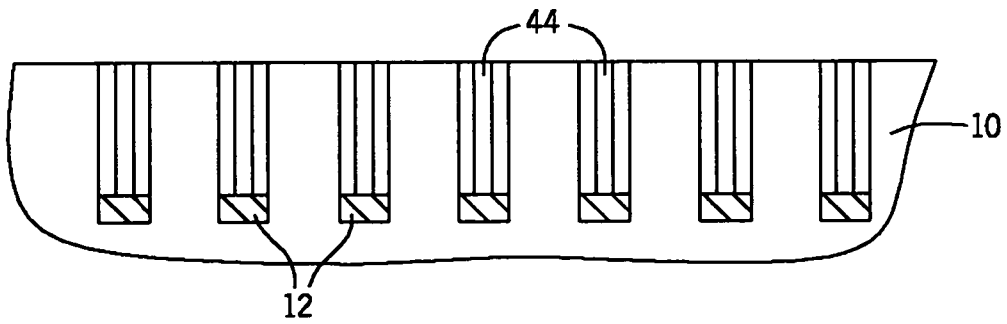



圖13B