



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117794964 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 29

(21) 申请号 202280055296.X

(22) 申请日 2022.08.16

(30) 优先权数据

63/234,301 2021.08.18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/072817 2022.08.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/021016 EN 2023.02.23

(71) 申请人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 E·W·恩格

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 姜煌

(51) Int.Cl.

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

C09D 143/04 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2006.01)

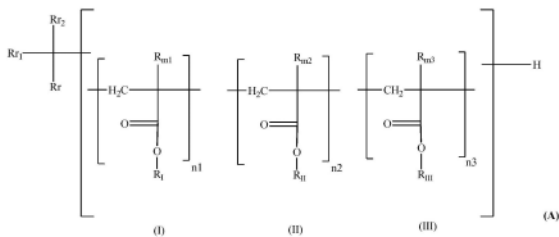
权利要求书21页 说明书30页 附图1页

(54) 发明名称

新型亲水性钉扎MAT的开发

(57) 摘要

本发明涉及包括结构(I)的重复单元及至少一种其他类型的结构(A)重复单元的无规共聚物,其包括:带有烷基的结构(I)的重复单元、带有三烷基硅烷基氧基的结构(II)的重复单元、至少一种类型的结构(III)的交联重复单元;及包括此无规共聚物的组合物及包括无规共聚物的其他组合物,该无规共聚物具有结构(I)的重复单元及至少一种衍生自2-亚甲基烷酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯的其他重复单元,其中该烷氧基部分经选自三烷基硅烷基氧基、环氧乙烷、三烷氧基硅烷基及蒽的交联官能基取代,该组合物不含热酸产生剂、光酸产生剂、热自由基产生剂或光自由基产生剂;及由这些组合物制备亲水性涂层以用于定向自组装处理的工艺



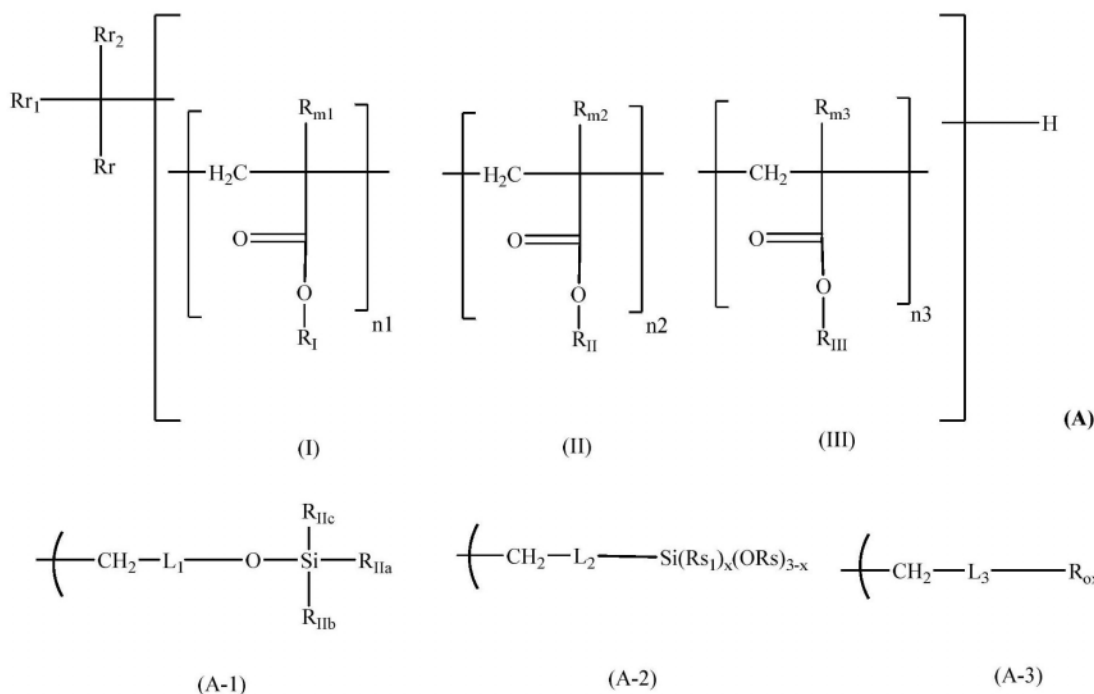
1. 一种结构 (A) 的无规共聚物, 其包括:

带有烷基的结构 (I) 的重复单元, 其中 R_I 是 C-1 至 C-8 烷基, R_{m1} 是 H 或 C-1 至 C-4 烷基, 及 $n1$ 是重复单元的总数;

带有三烷基硅烷基氧基的结构 (II) 的重复单元, 其中 R_{II} 是结构 (A-1) 的部分, 其中 R_{m2} 是 H 或 C-1 至 C-4 烷基, L_1 是直接价键或 C-1 至 C-8 亚烷基部分, R_{IIa} 、 R_{IIb} 及 R_{IIc} 独立地选自 C-1 至 C-4 烷基, 及 $n2$ 是重复单元的总数;

至少一种类型的结构 (III) 的交联重复单元, 其中 R_{III} 是结构 (A-2) 或 (A-3) 的部分, 或两种不同类型的结构 (III) 的重复单元, 其中 R_{III} 是结构 (A-2) 的部分或结构 (A-3) 的部分, 其中 Rs_1 是 C-1 至 C-4 烷基, Rs 是 C-1 至 C-4 烷基, x 是 0、1 或 2, 及 L_2 及 L_3 独立地是直接价键或 C-1 至 C-10 亚烷基部分, 及 R_{ox} 是包括环氧乙烷的脂族部分, 及 $n3$ 是重复单元的总数,

如结构 (A) 中所示的两个端基, 其中一个为 H, 且另一个是经 Rr 、 Rr_1 及 Rr_2 取代的甲基部分, 其中 Rr_1 、 Rr_2 独立地选自 C-1 至 C-8 烷基及 Rr 是氰基部分 ($-CN$) 或羰烷基部分 ($-C(=O)-Ri$), 其中 Ri 是 C-1 至 C-8 烷基或芳基部分;



2. 根据权利要求 1 的共聚物, 其中所述重复单元基本上由结构 (I)、(II) 及 (III) 的重复单元组成, 其中所述结构 (III) 的重复单元是单一类型的结构 (II) 的交联重复单元, 且 R_{III} 是结构 (A-2) 或结构 (A-3) 的部分。

3. 根据权利要求 1 或 2 的共聚物, 其中所述重复单元基本上由结构 (I)、(II) 及 (III) 的重复单元组成, 其中所述结构 (III) 的重复单元是两种不同类型的结构 (III) 的重复单元, 其中 R_{III} 是结构 (A-2) 或结构 (A-3) 的部分。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的共聚物, 其中所述重复单元由结构 (I)、(II) 及 (III) 的重复单元组成, 其中所述结构 (III) 的重复单元是单一类型的结构 (III) 的交联重复单元, 且 R_{III} 是结构 (A-2) 或结构 (A-3) 的部分。

5. 根据权利要求 1 或 3 的共聚物, 其中所述重复单元由结构 (I)、(II) 及 (III) 的重复单元组成, 其中所述结构 (III) 的重复单元是两种不同类型的结构 (III) 的重复单元, 其中 R_{III}

是结构 (A-2) 或结构 (A-3) 的部分。

6. 根据权利要求1至5中任一项的共聚物, 其中 R_{III} 具有结构 (A-2)。

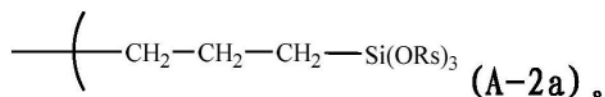
7. 根据权利要求1至6中任一项的共聚物, 其中 R_{III} 具有结构 (A-2) 且 x 是1。

8. 根据权利要求1至6中任一项的共聚物, 其中 R_{III} 具有结构 (A-2) 且 x 是2。

9. 根据权利要求1至6中任一项的共聚物, 其中 R_{III} 具有结构 (A-2) 且 x 是0。

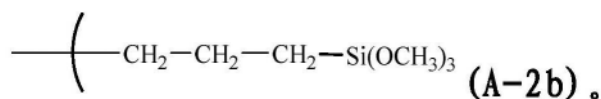
10. 根据权利要求1至9中任一项的共聚物, 其中 R_{III} 具有结构 (A-2), 其中 L_2 是C-2至C-4亚烷基部分。

11. 根据权利要求1至10中任一项的共聚物, 其中 R_{III} 具有结构 (A-2a) ;



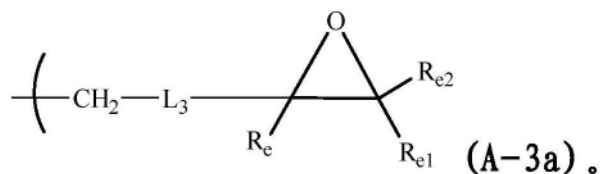
12. 根据权利要求1至11中任一项的共聚物, 其中 R_s 是C-1至C-4烷基。

13. 根据权利要求1至12中任一项的共聚物, 其中 R_{III} 具有结构 (A-2b)



14. 根据权利要求1至13中任一项的共聚物, 其中 R_{III} 具有结构 (A-3)。

15. 根据权利要求1至14中任一项的共聚物, 其中 R_{III} 具有结构 (A-3a), 其中 R_e 、 R_{e1} 及 R_{e2} 各个地选自H或C-1至C-8烷基, 且此外其中当 R_{e2} 及 R_e 或 R_{e1} 中之一为C-1至C-4烷基时, R_{e2} 及 R_e 或 R_{e2} 及 R_{e1} 可通过C-1至C-4亚烷基连接以形成环状环;



16. 根据权利要求15的共聚物, 其中 R_e 是C-1至C-8烷基部分且 R_{e1} 及 R_{e2} 是H。

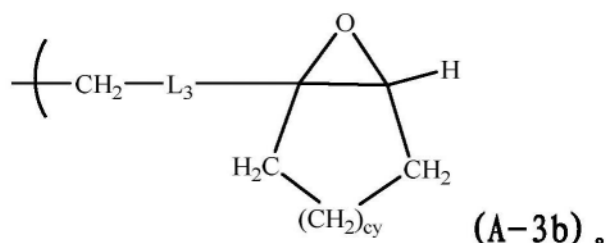
17. 根据权利要求15的共聚物, 其中 R_e 及 R_{e1} 是C-1至C-8烷基部分且 R_{e2} 是H。

18. 根据权利要求15的共聚物, 其中 R_e 、 R_{e1} 及 R_{e2} 各个地为C-1至C-8烷基部分。

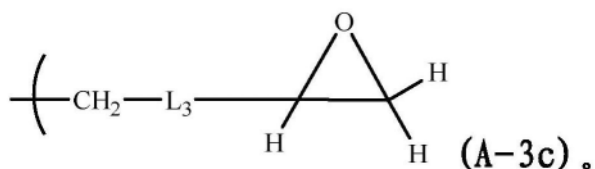
19. 根据权利要求15的共聚物, 其中 R_e 是H且 R_{e1} 及 R_{e2} 各个地为C-1至C-8烷基部分。

20. 根据权利要求15的共聚物, 其中 R_e 是H且 R_{e1} 是C-1至C-8烷基部分且 R_{e2} 是H。

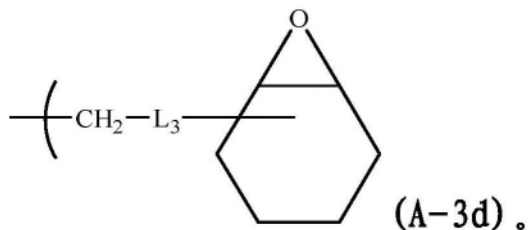
21. 根据权利要求1至15中任一项的共聚物, 其中结构 (A-3) 具有结构 (A-3b), 其中 cy 是1至3范围内的整数;



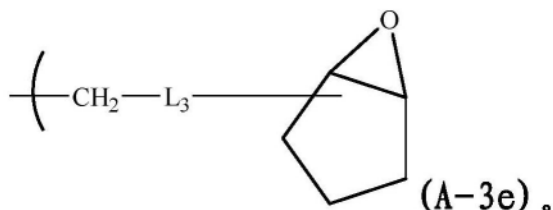
22. 根据权利要求1至15中任一项的共聚物, 其中 R_{III} 具有结构 (A-3c) ;



23. 根据权利要求1至14中任一项的共聚物,其中 R_{III} 具有结构(A-3d) ;

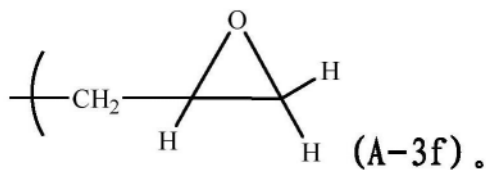


24. 根据权利要求1至14中任一项的共聚物,其中 R_{III} 具有结构(A-3e) ;

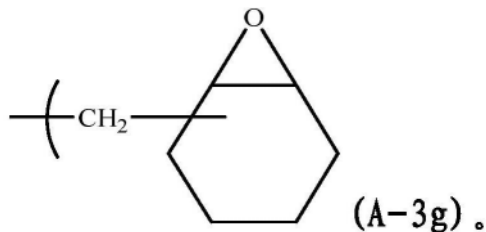


25. 根据权利要求1至24中任一项的共聚物,其中 L_3 是直接价键或C-1至C-2亚烷基部分。

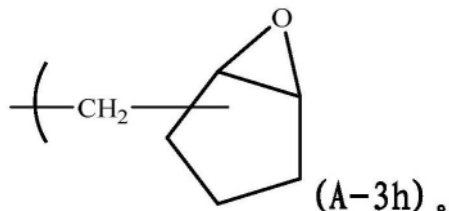
26. 根据权利要求1至15及22中任一项的共聚物,其中 R_{III} 具有结构(A-3f) ;



27. 根据权利要求1至14及23中任一项的共聚物,其中 R_{III} 具有结构(A-3g) ;



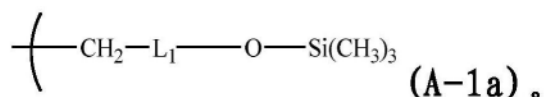
28. 根据权利要求1至14及24中任一项的共聚物,其中 R_{III} 具有结构(A-3h) ;



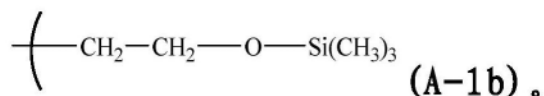
29. 根据权利要求1至28中任一项的共聚物,其中 R_{IIa} 、 R_{IIb} 及 R_{IIc} 选自相同的C-1至C-4烷基。

30. 根据权利要求1至29中任一项的共聚物,其中 L_1 是C-1至C-3亚烷基部分。

31. 根据权利要求1至30中任一项的共聚物,其中 R_{II} 具有结构(A-1a) ;



32. 根据权利要求1至30中任一项的共聚物, 其中 R_{II} 具有结构(A-1b);



33. 根据权利要求1至32中任一项的共聚物, 其中 R_I 是C-1至C-4烷基。

34. 根据权利要求1至33中任一项的共聚物, 其中 R_I 是C-1至C-3烷基。

35. 根据权利要求1至34中任一项的共聚物, 其中 R_I 是甲基或乙基。

36. 根据权利要求1至35中任一项的共聚物, 其中 R_I 是甲基。

37. 根据权利要求1至36中任一项的共聚物, 其中 R_{m1} 是H。

38. 根据权利要求1至36中任一项的共聚物, 其中 R_{m1} 是C-1至C-4烷基。

39. 根据权利要求1至35及38中任一项的共聚物, 其中 R_{m1} 是甲基。

40. 根据权利要求1至39中任一项的共聚物, 其中 R_{m2} 是C-1至C-4烷基。

41. 根据权利要求1至40中任一项的共聚物, 其中 R_{m2} 是甲基。

42. 根据权利要求1至39中任一项的共聚物, 其中 R_{m2} 是H。

43. 根据权利要求1至41中任一项的共聚物, 其中 R_{m3} 是C-1至C-4烷基。

44. 根据权利要求1至43中任一项的共聚物, 其中 R_{m3} 是甲基。

45. 根据权利要求1至42中任一项的共聚物, 其中 R_{m3} 是H。

46. 根据权利要求1至36、38至41、43至44中任一项的共聚物, 其中 R_{m1} 、 R_{m2} 及 R_{m3} 是甲基。

47. 根据权利要求1至46中任一项的共聚物, 其中 R_r 是氰基部分。

48. 根据权利要求1至46中任一项的共聚物, 其中 R_r 是羧烷基部分。

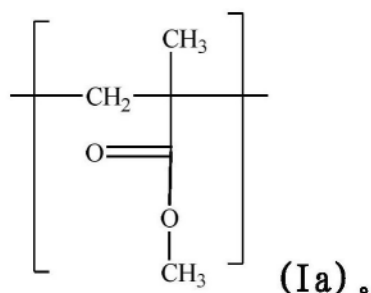
49. 根据权利要求1至46及48中任一项的共聚物, 其中 R_i 是C-1至C-8烷基。

50. 根据权利要求1至46及48中任一项的共聚物, 其中 R_i 是芳基。

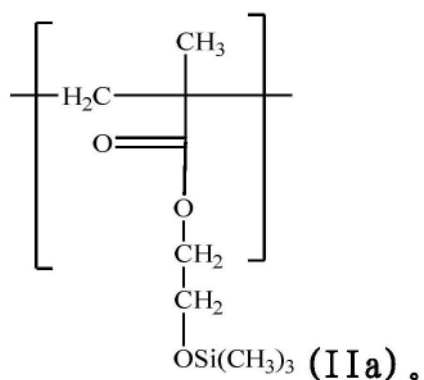
51. 根据权利要求1至50中任一项的共聚物, 其中 R_{r1} 及 R_{r2} 独立地为C-1至C-4烷基。

52. 根据权利要求1至51中任一项的共聚物, 其中 R_{r1} 及 R_{r2} 是甲基。

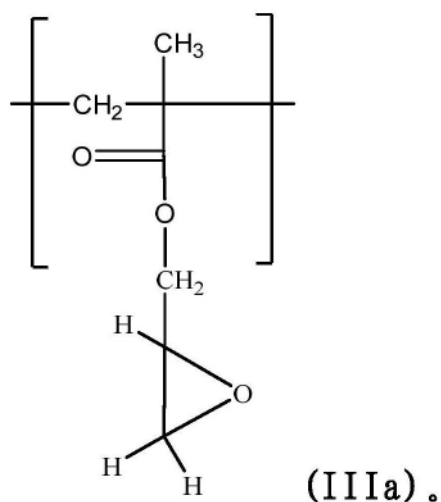
53. 根据权利要求1至52中任一项的共聚物, 其中所述结构(I)的重复单元具有结构(Ia);



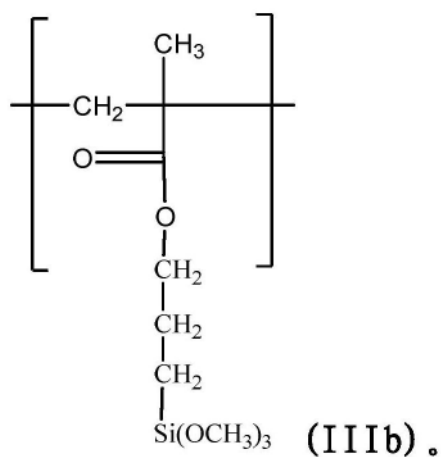
54. 根据权利要求1至53中任一项的共聚物, 其中所述结构(II)的重复单元具有结构(IIa);



55. 根据权利要求1至54中任一项的共聚物,其中所述结构(III)的重复单元具有结构(IIIa);



56. 根据权利要求1至54中任一项的共聚物,其中结构(III)的所有重复单元均具有结构(IIIb);

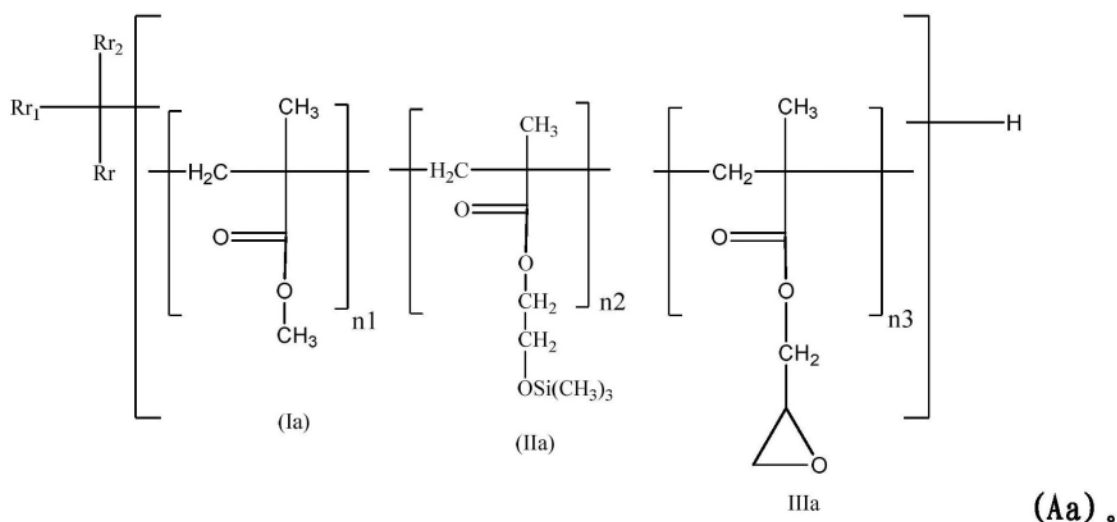


57. 根据权利要求1至53中任一项的共聚物,其中所述结构(III)的重复单元是具有结构(IIIa)及(IIIb)的重复单元的混合物。

58. 根据权利要求1至56中任一项的共聚物,其中基于结构(I)、(II)及(III)的重复单元的摩尔总数,所述结构(I)的重复单元的摩尔%在从约65摩尔%至约90摩尔%范围内,所述结构(I I)的重复单元的摩尔%在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,及具有结构(A-2)或(A-3)的部分作为 R_{III} 的所述结构(III)的重复单元的总和在从约5摩尔%至约22摩尔%

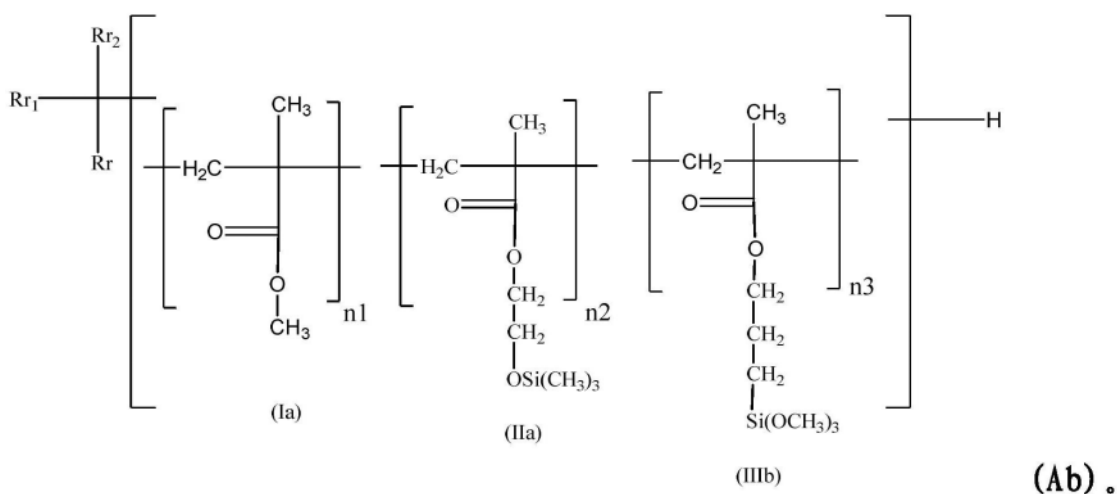
范围内,且此外其中所述结构(I)、(II)及(III)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。

59. 根据权利要求1至54中任一项的共聚物,其中所述共聚物具有结构(Aa)



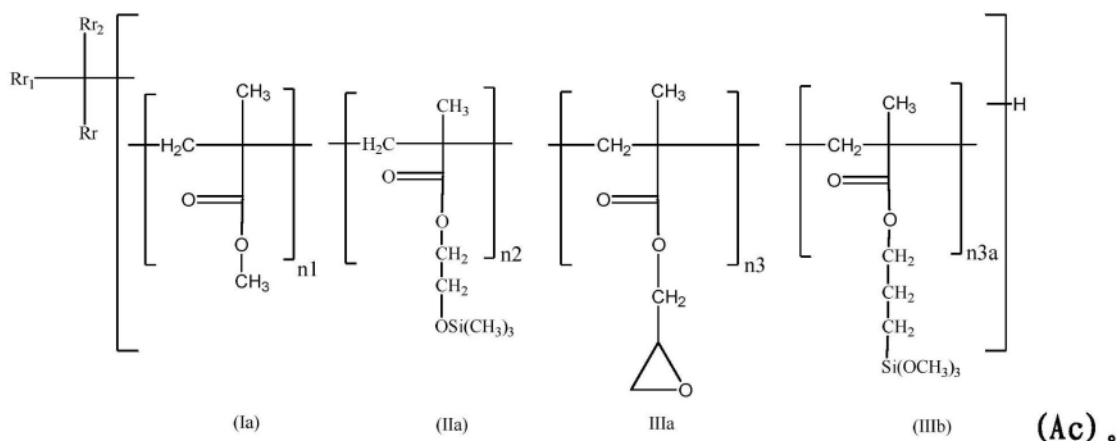
60. 根据权利要求59的共聚物,其中基于结构(Ia)、(IIa)及(IIIa)的重复单元的摩尔总数,所述结构(Ia)的重复单元的摩尔%在从约65摩尔%至约90摩尔%范围内,所述结构(IIa)的重复单元的摩尔%在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,及所述结构(IIIa)的重复单元在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,且此外其中所述结构(Ia)、(IIa)及(IIIa)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。

61. 根据权利要求1至53及55中任一项的共聚物,其中所述共聚物具有结构(Ab)



62. 根据权利要求61的共聚物,其中基于结构(Ia)、(IIa)及(IIIb)的重复单元的摩尔总数,所述结构(Ia)的重复单元的摩尔%在从约65摩尔%至约90摩尔%范围内,所述结构(IIa)的重复单元的摩尔%在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,及所述结构(IIIb)的重复单元在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,且此外其中所述结构(Ia)、(IIa)及(IIIb)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。

63. 根据权利要求1至54中任一项的共聚物,其中所述共聚物具有结构(Ac),其中n1、n2、n3及n3a分别表示结构(Ia)、(IIa)、(IIIa)及(IIIb)的各重复单元的数量,



64. 根据权利要求63的共聚物,其中基于结构(Ia)、(IIa)、(IIIa)及(IIIb)的重复单元的摩尔总数,所述结构(Ia)的重复单元的摩尔%在从约65摩尔%至约90摩尔%范围内,所述结构(IIa)的重复单元的摩尔%在从约5摩尔%至约10摩尔%范围内,及结构(IIIa)及(IIIb)的重复单元的总数在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,且此外其中所述结构(Ia)、(IIa)、(IIIa)、(IIIb)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。

65. 根据权利要求1至64中任一项的共聚物,其中所述共聚物具有从约15,000至约50,000范围内的Mw。

66. 一种组合物,其包括:

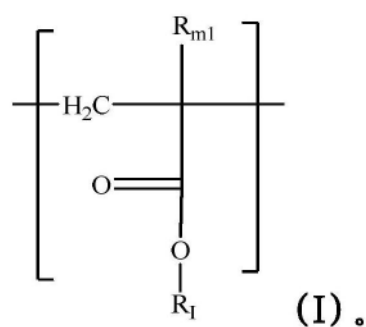
无规共聚物,其包括:

带有烷基的结构(I)的重复单元,其中 R_1 是C-1至C-8烷基, R_{m1} 是H或C-1至C-4烷基,

至少一种类型的不需要酸催化剂来进行交联的可交联重复单元,其衍生自2-亚甲基烷酸烷酯(烷基-O-C(=O)-C(烷基)=CH₂或甲基丙烯酸烷酯(烷基-O-C(=O)-CH=CH₂,其中所述烷氧基部分经选自由三烷基硅烷基氧基、环氧乙烷、三烷氧基硅烷基及苄基所组成的组的可交联部分取代,

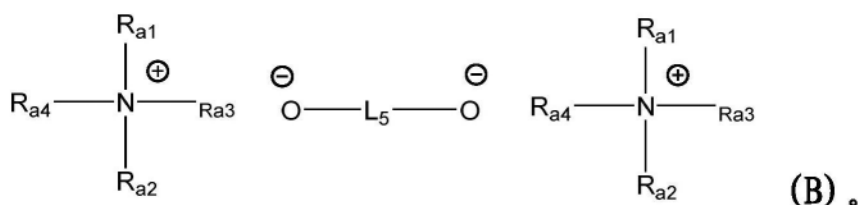
旋转浇铸溶剂,及

其不包含热酸产生剂、光酸产生剂、热自由基产生剂或光自由基产生剂



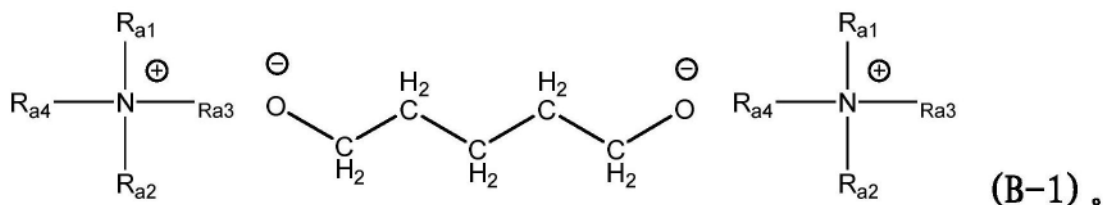
67. 一种组合物,其包括根据权利要求1至65中任一项的共聚物及旋转浇铸有机溶剂。

68. 根据权利要求67的组合物,其进一步包括结构(B)的单一交联剂,或结构(B)的至少两种不同交联剂的混合物,其中 L_5 是C-4至C-8亚烷基,其具有至少4个碳原子的长度,且 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 独立地选自C-4至C-8烷基;



69. 根据权利要求68的组合物, 其中 L_5 是C-4至C-6亚烷基。

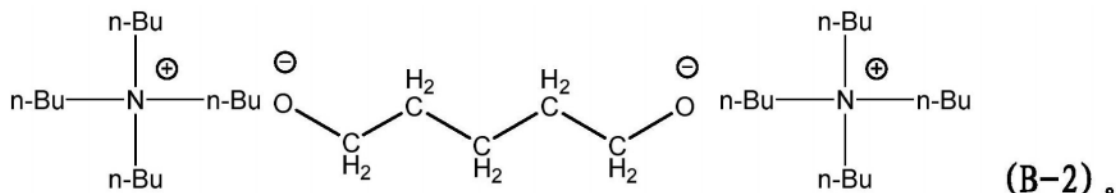
70. 根据权利要求68或69的组合物, 其中所述交联剂具有结构(B-1),



71. 根据权利要求68至70中任一项的组合物, 其中 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 是C-3至C-6烷基。

72. 根据权利要求68至71中任一项的组合物, 其中 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 是正丁基。

73. 根据权利要求68至72中任一项的组合物, 其中所述交联剂具有结构(B-2),



74. 根据权利要求68至73中任一项的组合物, 其中所述交联剂是结构(B)的单一交联剂。

75. 根据权利要求68至73中任一项的组合物, 其中所述交联剂是结构(B)的至少两种不同交联剂的混合物。

76. 根据权利要求68的组合物, 其包括约0.2wt.%至约2.0wt.%的所述共聚物, 及约98.0wt.%至约99.8wt.%的所述旋转浇铸有机溶剂, 其中这些wt.%范围的总和是100wt.%或更少。

77. 根据权利要求68至76中任一项的组合物, 其包括约0.2wt.%至约2.0wt.%的所述共聚物, 约0.02wt.%至约0.04wt.%的所述交联剂, 及约98.0wt.%至约99.8wt.%的所述旋转浇铸有机溶剂, 其中这些wt.%范围的总和等于100wt.%。

78. 一种组合物, 其包括:

具有结构(C)的无规共聚物, 其包括;

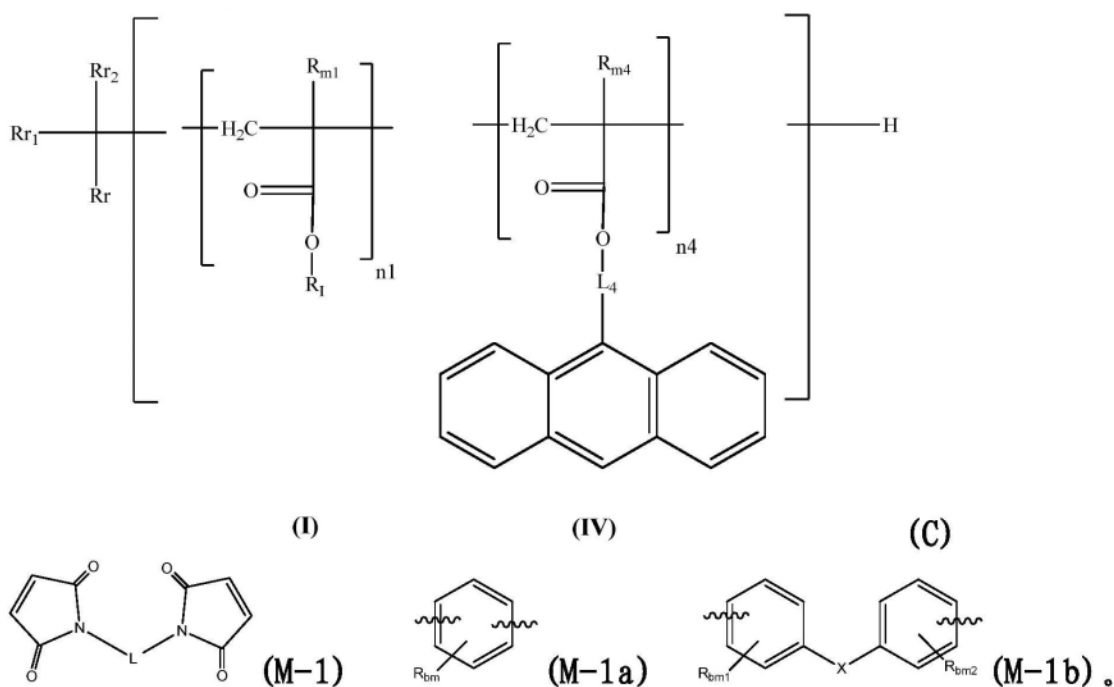
带有烷基的结构(I)的重复单元, 其中 R_1 是C-1至C-8烷基, R_{m1} 是H或C-1至C-4烷基, 及 $n1$ 是重复单元的总数,

带有蒽的结构(IV)的重复单元, 其中 R_{m4} 是H或C-1至C-4烷基, L_4 是C-1至C-8亚烷基, 及 $n4$ 是重复单元的总数,

结构(C)中所示的两个端基, 其中一个H, 且另一个是经 R_r 、 R_{r1} 及 R_{r2} 取代的甲基部分, 其中 R_{r1} 及 R_{r2} 独立地选自C-1至C-8烷基且 R_r 是氰基部分(-CN)或羰烷基部分(-C(=O)-Ri), 其中Ri是C-1至C-8烷基或芳基部分;

至少一种结构(M-1)的交联剂, 或结构(M-1)的至少两种不同交联剂的混合物, 其中;

L是选自以下的连接基团：C-1-C-8直链亚烷基、C-2至C-8支链亚烷基、C-6至C-20亚烷基-氧基-亚烷基连接基团、C-6至C-20亚烷基-氧基-亚烷基-氧基-亚烷基连接基团、具有结构(M-1a)的芳基连接基团及具有结构(M-1b)的双芳基连接基团，其中在结构(M-1a)及(M-1b)中，指定这些连接基团的连接点， R_{bm} 、 R_{bm1} 及 R_{bm2} 独立地选自H及C-1至C-8烷基，X是直接价键或选自由以下组成的组的连接基团：砜(-S(=O)₂-)、亚砜(-S(=O)-)、羰基(-C(=O)-)、碳酸酯(-O-C(=O)-O)、氧羰基(-O-C(=O)-)、羧氧基(-C(=O)-O-)、C-1至C-8直链亚烷基间隔基、C-2-C-8支链亚烷基、C-5-C-8环状亚烷基、氧基(-O-)及硫化物(-S-)；及旋转浇铸有机溶剂；



79. 根据权利要求78的组合物，其中所述结构(C)的共聚物基本上是由结构(I)及(IV)的重复单元组成。

80. 根据权利要求78或79的组合物，其中所述结构(C)的共聚物是由结构(I)及(IV)的重复单元组成。

81. 根据权利要求78至80中任一项的组合物，其中在所述结构(I)的重复单元中， R_1 是C-1至C-4烷基。

82. 根据权利要求78至81中任一项的组合物，其中在所述结构(I)的重复单元中， R_1 是C-1至C-3烷基。

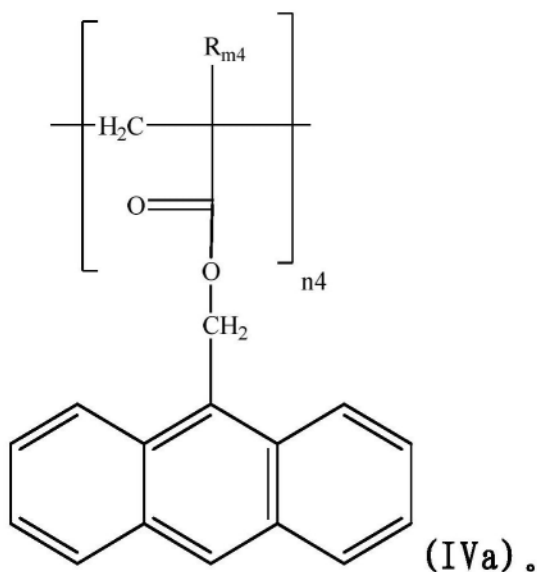
83. 根据权利要求78至82中任一项的组合物，其中在所述结构(I)的重复单元中， R_1 是甲基或乙基。

84. 根据权利要求78至83中任一项的组合物，其中在所述结构(I)的重复单元中， R_1 是甲基。

85. 根据权利要求78至84中任一项的组合物，其中在所述结构(IV)的重复单元中， L_4 是C-1至C-4亚烷基。

86. 根据权利要求78至85中任一项的组合物，其中在所述结构(IV)的重复单元中， L_4 是C-1至C-2亚烷基。

87. 根据权利要求78至86中任一项的组合物, 其中所述结构(IV)的重复单元具有结构(IVa),



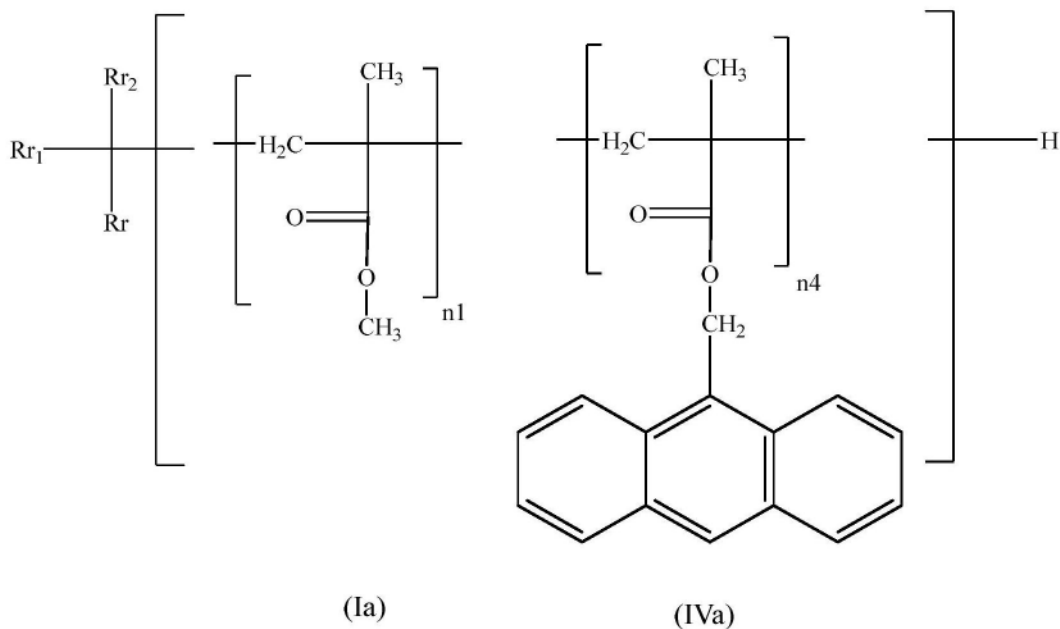
88. 根据权利要求78至87中任一项的组合物, 其中 R_{m1} 及 R_{m2} 各个地选自C-1至C-4烷基。

89. 根据权利要求78至88中任一项的组合物, 其中 R_{m1} 及 R_{m2} 是甲基。

90. 根据权利要求78至87中任一项的组合物, 其中 R_{m1} 及 R_{m2} 是H。

91. 根据权利要求78至90中任一项的组合物, 其中所述结构(I)的重复单元的摩尔%在从约70摩尔%至约90摩尔%范围内, 及所述结构(IV)的重复单元的摩尔%在从约10摩尔%至约30摩尔%范围内, 且此外其中所述结构(I)及(IV)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。

92. 根据权利要求78至91中任一项的组合物, 其中所述共聚物具有结构(C-1)



(C-1)。

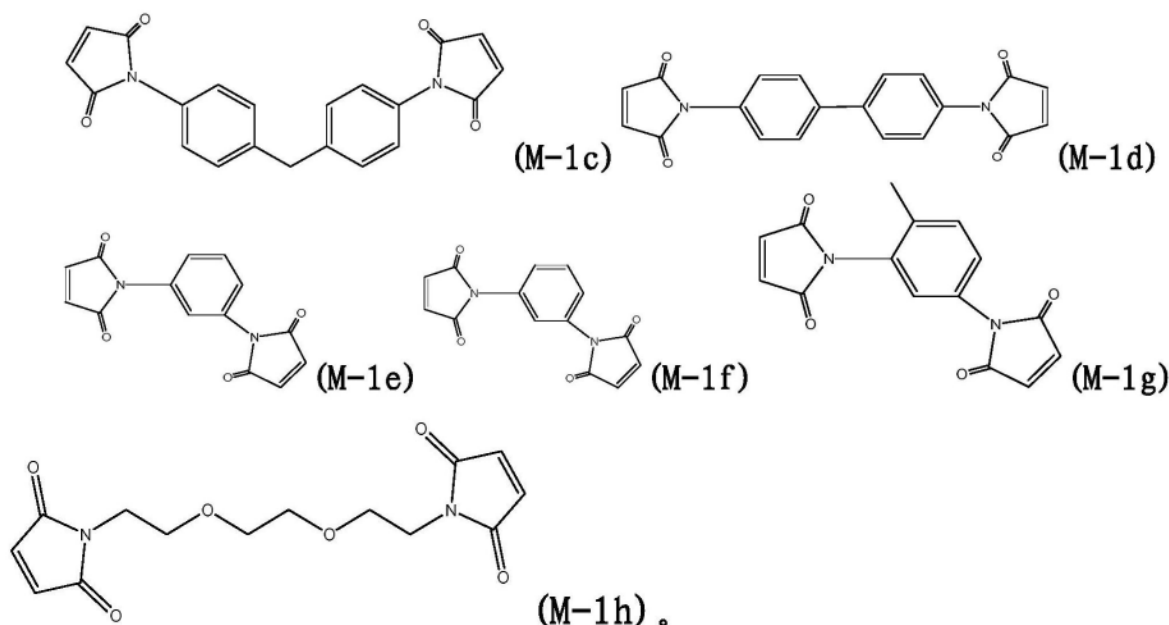
93. 根据权利要求92的组合物, 其中所述结构(Ia)的重复单元的摩尔%在从约70摩尔%至约90摩尔%范围内, 及所述结构(IVa)的重复单元的摩尔%在从约10摩尔%至约30

摩尔%范围内,且此外其中所述结构(Ia)及(IVa)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。

94.根据权利要求78至93中任一项的组合物,其中所述共聚物具有在从约15,000至约120,000范围内的 M_w 。

95.根据权利要求78至94中任一项的组合物,其中所述共聚物具有在从1.2至约2.5范围内的多分散性。

96.根据权利要求78至95中任一项的组合物,其中所述交联剂具有结构(M-1c)、(M-1d)、(M-1e)、(M-1f)、(M-1g)、(M-1h),或是这些中的至少两种的混合物;



97.根据权利要求78至96中任一项的组合物,其由约0.2wt.%至约2.0wt.%的所述共聚物,约0.02wt.%至约0.04wt.%的所述交联剂,及约98.0wt.%至约99.8wt.%的所述旋转浇铸有机溶剂组成,其中这些wt.%范围的总和等于100wt.%。

98.根据权利要求78至97中任一项的组合物,其中所述交联剂是一种类型的结构(M-1)的交联剂。

99.根据权利要求78至97中任一项的组合物,其中所述交联剂是至少两种不同类型的结构(M-1)的交联剂。

100.一种组合物,其包括:

具有结构(D)的无规共聚物,其包括:

带有烷基的结构(I)的重复单元,其中 R_1 是C-1至C-8烷基, R_{m1} 是H或C-1至C-4烷基,及 n_1 是重复单元的总数,

结构(III)的交联重复单元,其中 R_{m3} 是H或C-1至C-4烷基,及 R_v 是结构(A-2)的部分,其中 R_{III} 是结构(A-2)的部分,其中 R_{s1} 是C-1至C-4烷基, R_s 是C-1至C-4烷基, x 是0、1或2,及 L_2 是直接价键或C-1至C-10亚烷基部分,及 n_3 是重复单元的总数,

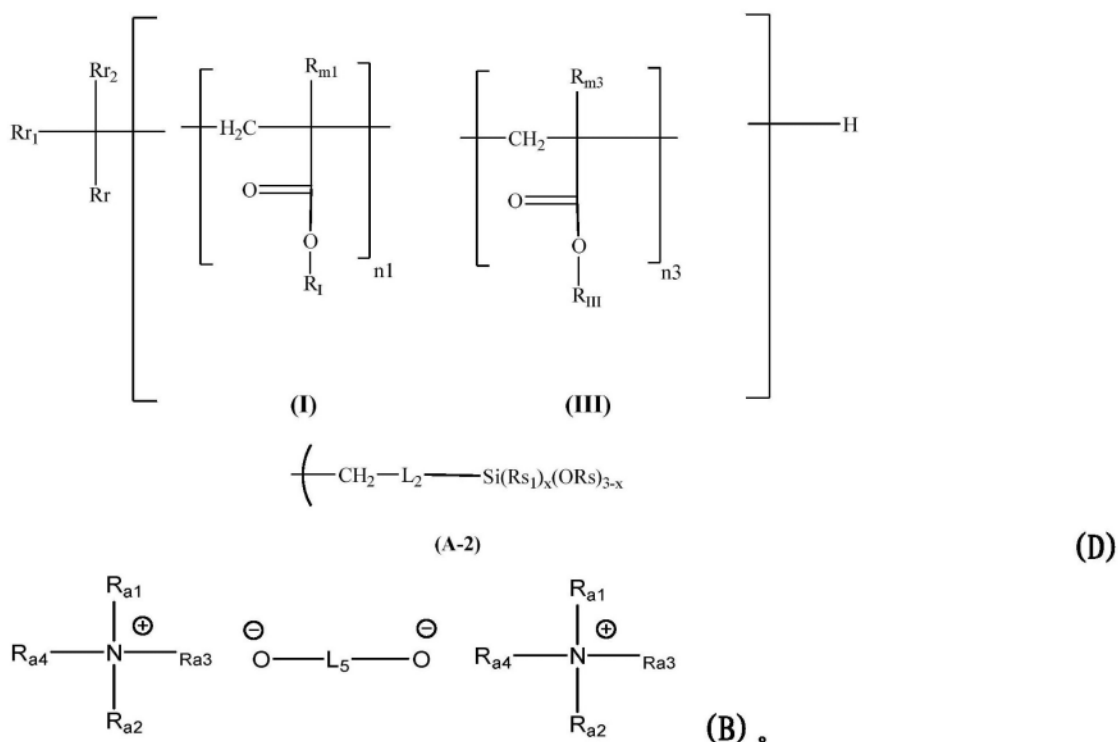
结构(D)中所示的两个端基,其中一个H,且另一个是经 R_r 、 R_{r1} 及 R_{r2} 取代的甲基部分,其中 R_{r1} 及 R_{r2} 独立地选自C-1至C-8烷基且 R_r 是氰基部分(-CN)或羰烷基部分(-C(=O)-Ri),其中Ri是C-1至C-8烷基或芳基部分;

至少一种结构(B)的交联剂,其中;

L_5 是具有至少4个碳原子的长度的C-4至C-8亚烷基, R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 独立地选自C-4至

C-8烷基;及

旋转浇铸有机溶剂;



101. 根据权利要求100的组合物,其中所述结构(D)的共聚物基本上由结构(I)及(III)的重复单元组成。

102. 根据权利要求100或101的组合物,其中所述结构(D)的共聚物由结构(I)及(III)的重复单元组成。

103. 根据权利要求100至102中任一项的组合物,其中在所述结构(I)的重复单元中, R_I 是C-1至C-4烷基。

104. 根据权利要求100至103中任一项的组合物,其中在所述结构(I)的重复单元中, R_I 是C-1至C-3烷基。

105. 根据权利要求100至104中任一项的组合物,其中在所述结构(I)的重复单元中, R_I 是甲基或乙基。

106. 根据权利要求100至105中任一项的组合物,其中在所述结构(I)的重复单元中, R_I 是甲基。

107. 根据权利要求100至106中任一项的组合物,其中 R_{m1} 是C-1至C-4烷基。

108. 根据权利要求100至106中任一项的组合物,其中 R_{m1} 是甲基。

109. 根据权利要求100至106中任一项的组合物,其中 R_{m1} 是H。

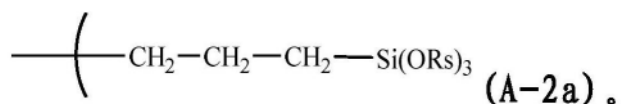
110. 根据权利要求100至109中任一项的组合物,其中在结构(A-2)中 x 是1。

111. 根据权利要求100至109中任一项的组合物,其中在结构(A-2)中 x 是2。

112. 根据权利要求100至109中任一项的组合物,其中在结构(A-2)中 x 是0。

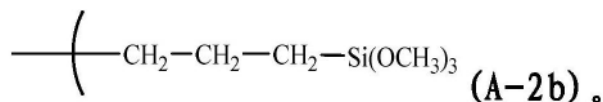
113. 根据权利要求100至112中任一项的组合物,其中 L_2 是C-2至C-4亚烷基部分。

114. 根据权利要求100至113中任一项的组合物,其中 R_{III} 具有结构(A-2a);



115. 根据权利要求100至114中任一项的组合物,其中 R_s 是C-1至C-4烷基。

116. 根据权利要求97至115中任一项的组合物,其中 R_{III} 具有结构(A-2b)



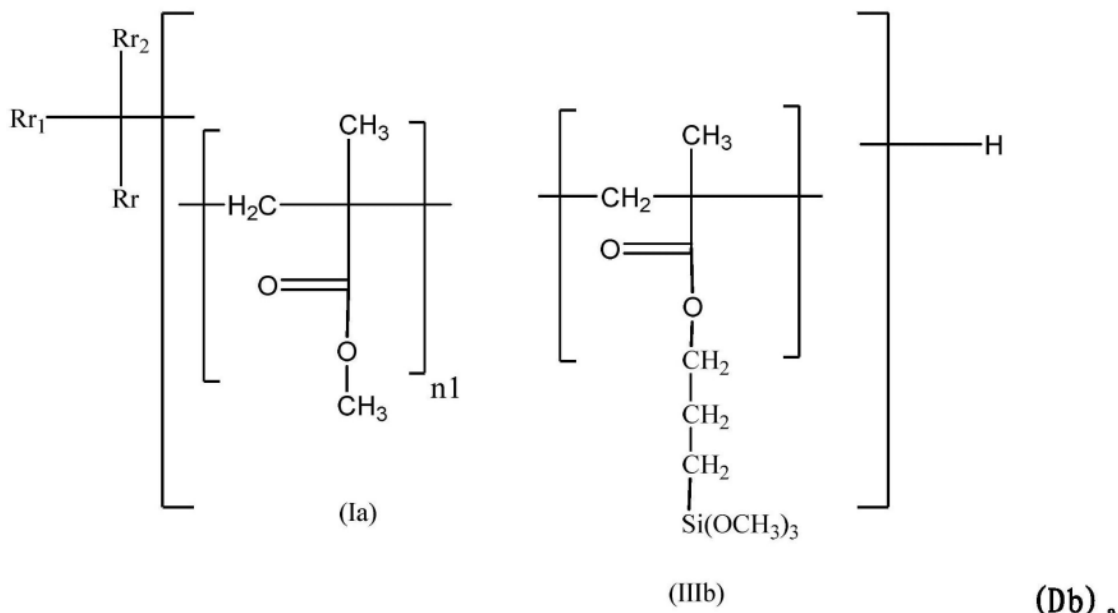
117. 根据权利要求100至116中任一项的组合物,其中 $\text{R}_{\text{m}3}$ 是C-1至C-4烷基。

118. 根据权利要求100至117中任一项的组合物,其中 $\text{R}_{\text{m}3}$ 是甲基。

119. 根据权利要求100至116中任一项的组合物,其中 $\text{R}_{\text{m}3}$ 是H。

120. 根据权利要求100至119中任一项的组合物,其中在所述结构(D)的共聚物中,所述结构(I)的重复单元的摩尔%在从约70摩尔%至约90摩尔%范围内,及所述结构(III)的重复单元的摩尔%在从约5摩尔%至约30摩尔%范围内,且此外其中所述结构(I)及(III)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。

121. 根据权利要求100至120中任一项的组合物,其中所述共聚物具有结构(Db):



122. 根据权利要求100至121中任一项的组合物,其中所述共聚物具有在从约15,000至约120,000范围内的 M_w 。

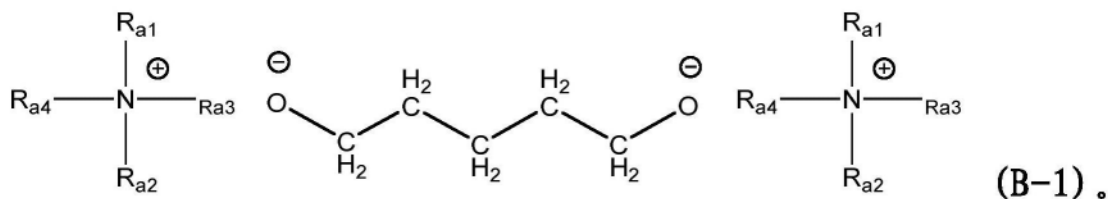
123. 根据权利要求100至122中任一项的组合物,其中所述共聚物具有在从1.2至约2.5范围内的多分散性。

124. 根据权利要求121至123中任一项的组合物,其中在所述结构(Db)的聚合物中,所述结构(Ia)的重复单元的摩尔%在从约70摩尔%至约90摩尔%范围内,及所述结构(IIIb)的重复单元的摩尔%在从约10摩尔%至约30摩尔%范围内,且此外其中所述结构(Ia)及(IIIb)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。

125. 根据权利要求100至124中任一项的组合物,其中在所述结构(B)的交联剂中, L_5 是C-4至C-6亚烷基。

126. 根据权利要求100至125中任一项的组合物,其中所述结构(B)的交联剂具有结构

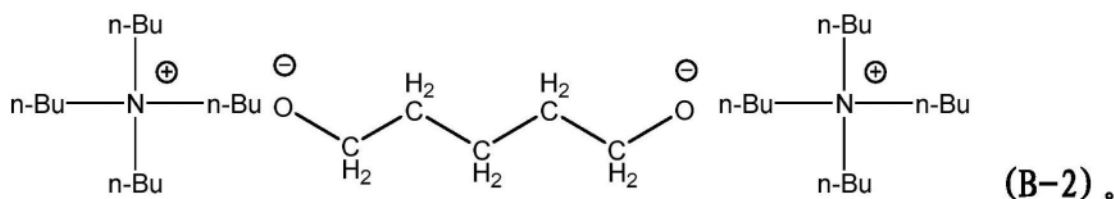
(B-1)



127. 根据权利要求100至126中任一项的组合物,其中在所述结构(B)的交联剂中, R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 是C-3至C-6烷基。

128. 根据权利要求100至127中任一项的组合物,其中在所述结构(B)的交联剂中, R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 是正丁基。

129. 根据权利要求100至128中任一项的组合物,其中所述交联剂具有结构(B-2),



130. 根据权利要求100至129中任一项的组合物,其包括约0.2wt.%至约2.0wt.%的所述共聚物,约0.02wt.%至约0.04wt.%的所述交联剂,及约98.0wt.%至约99.8wt.%的所述旋转浇铸有机溶剂,其中这些wt.%范围的总和等于100wt.%。

131. 根据权利要求100至130中任一项的组合物,其中所述交联剂是一种类型的结构(B-1)的交联剂。

132. 根据权利要求100至130中任一项的组合物,其中所述交联剂是结构(B-1)的至少两种不同的交联剂。

133. 一种组合物,其包括:

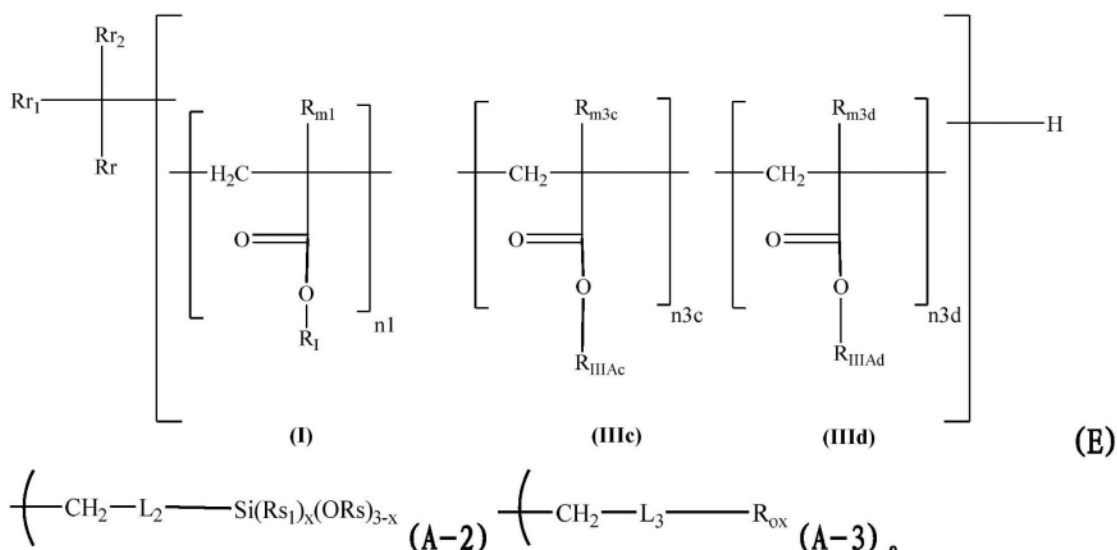
结构(E)的无规共聚物,其包括:

带有烷基的结构(I)的重复单元,其中 R_I 是C-1至C-8烷基, R_{m1} 是H或C-1至C-4烷基,及 $n1$ 是重复单元的总数,

结构(IIIc)的重复单元,其中 R_{m3c} 是H或C-1至C-4烷基, R_{IIIcAc} 是结构(A-2)的部分,其中 L_2 是直接价键或C-1至C-10亚烷基部分, Rs_1 是C-1至C-4烷基, Rs 是C-1至C-4烷基, x 是0、1或2,及 $n3c$ 是所述无规共聚物中的这些重复单元的数目,结构(IIIId)的重复单元,其中 R_{m3d} 是H或C-1至C-4烷基, $R_{IIIIdAd}$ 是结构(A-3)的部分,其中 L_3 是直接价键或C-1至C-10亚烷基部分,及 R_{ox} 是包括环氧乙烷的脂族部分,及 $n3d$ 是重复单元的总数,

如结构(A)中所示的两个端基,其中一个H,且另一个是经 R_r 、 R_{r1} 及 R_{r2} 取代的甲基部分,其中 R_{r1} 及 R_{r2} 独立地选自C-1至C-8烷基且 R_r 是氰基部分(-CN)或羰烷基部分(-C(=O)-Ri),其中Ri是C-1至C-8烷基或芳基部分,及

旋转浇铸有机溶剂;



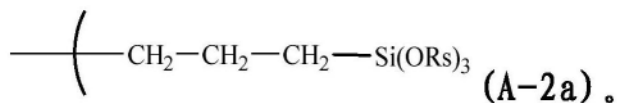
134. 根据权利要求133的组合物,其中在所述共聚物中x是1。

135. 根据权利要求133的组合物,其中在所述共聚物中x是2。

136. 根据权利要求133的组合物,其中在所述共聚物中x是0。

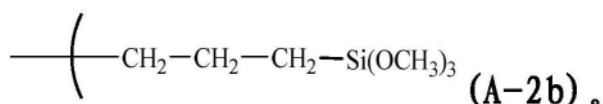
137. 根据权利要求133至136中任一项的组合物,其中在所述共聚物中,L₂是C-2至C-4亚烷基部分。

138. 根据权利要求133、136及137中任一项的组合物,其中在所述共聚物中,R_{IIIAC}具有结构(A-2a)；

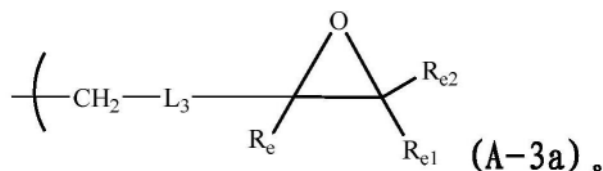


139. 根据权利要求133至138中任一项的组合物,其中在所述共聚物中,Rs是C-1至C-4烷基。

140. 根据权利要求133、136、138及139中任一项的组合物,其中在所述共聚物中,R_{IIIAd}具有结构(A-2b)



141. 根据权利要求133至140中任一项的组合物,其中R_{IIIAd}具有结构(A-3a),其中R_e、R_{e1}及R_{e2}各个地选自H或C-1至C-8烷基,且此外其中当R_{e2}及R_e或R_{e1}中之一是C-1至C-4烷基时,R_{e2}及R_e,或R_{e2}及R_{e1}可通过C-1至C-4亚烷基连接以形成环状环；



142. 根据权利要求141的组合物,其中R_e是C-1至C-8烷基部分且R_{e1}及R_{e2}是H。

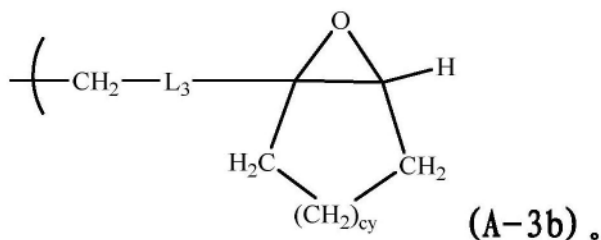
143. 根据权利要求141的组合物,其中R_e及R_{e1}是C-1至C-8烷基部分且R_{e2}是H。

144. 根据权利要求141的组合物,其中R_e、R_{e1}及R_{e2}各个地为C-1至C-8烷基部分。

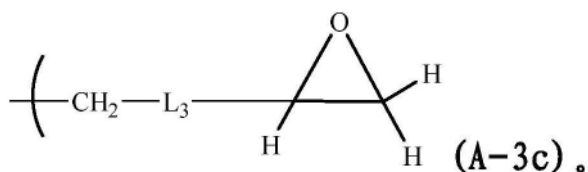
145. 根据权利要求141的组合物,其中R_e是H且R_{e1}及R_{e2}各个地为C-1至C-8烷基部分。

146. 根据权利要求141的组合物,其中 R_e 是H且 R_{e1} 是C-1至C-8烷基部分且 R_{e2} 是H。

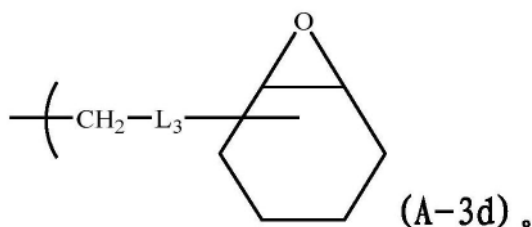
147. 根据权利要求141的组合物,其中 R_{IIIAd} 具有结构(A-3b),其中cy是1至3范围内的整数;



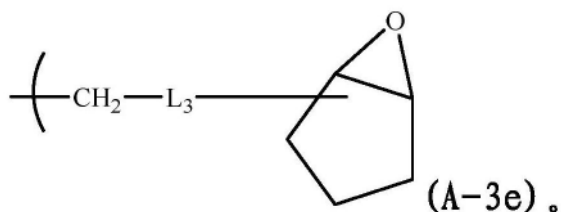
148. 根据权利要求141的组合物,其中 R_{IIIAd} 具有结构(A-3c);



149. 根据权利要求133至140中任一项的组合物,其中 R_{IIIAd} 具有结构(A-3d);

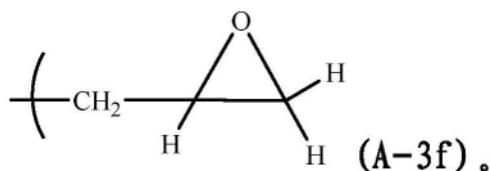


150. 根据权利要求133至140中任一项的组合物,其中 R_{IIIAd} 具有结构(A-3e);

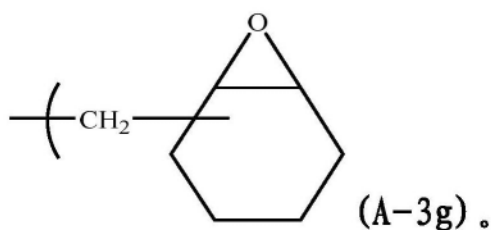


151. 根据权利要求133至150中任一项的组合物,其中 L_3 是直接价键或C-1至C-2亚烷基部分。

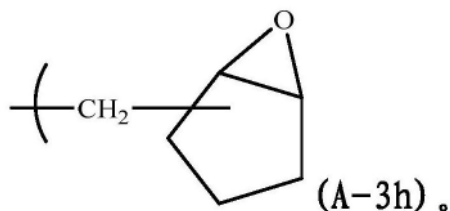
152. 根据权利要求133至141、148及151中任一项的组合物,其中 R_{IIIAd} 具有结构(A-3f);



153. 根据权利要求133至140、149及151中任一项的组合物,其中 R_{IIIAd} 具有结构(A-3g);



154. 根据权利要求133至140、150及151中任一项的组合物,其中 R_{IIIAd} 具有结构(A-3h);



155. 根据权利要求133至154中任一项的组合物,其中 R_I 是C-1至C-4烷基。

156. 根据权利要求133至155中任一项的组合物,其中 R_I 是C-1至C-3烷基。

157. 根据权利要求133至156中任一项的组合物,其中 R_I 是甲基或乙基。

158. 根据权利要求133至157中任一项的组合物,其中 R_I 是甲基。

159. 根据权利要求133至158中任一项的组合物,其中 R_{m1} 是H。

160. 根据权利要求133至159中任一项的组合物,其中 R_{m3c} 是C-1至C-4烷基。

161. 根据权利要求133至160中任一项的组合物,其中 R_{m3c} 是甲基。

162. 根据权利要求133至159中任一项的组合物,其中 R_{m3c} 是H。

163. 根据权利要求133至162中任一项的组合物,其中 R_{m3d} 是C-1至C-4烷基。

164. 根据权利要求133至163中任一项的组合物,其中 R_{m3d} 是甲基。

165. 根据权利要求133至162中任一项的组合物,其中 R_{m3d} 是H。

166. 根据权利要求133至158、160至161及163至164中任一项的组合物,其中 R_{m1} 、 R_{m3c} 及 R_{m3d} 是甲基。

167. 根据权利要求133至166中任一项的组合物,其中Rr是氰基部分。

168. 根据权利要求133至166中任一项的组合物,其中Rr是羧烷基部分。

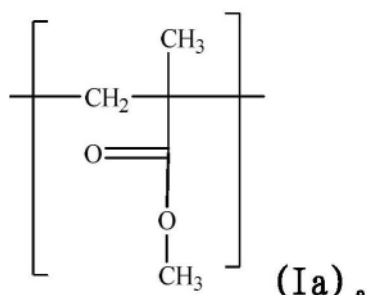
169. 根据权利要求133至166及168中任一项的组合物,其中Ri是C-1至C-8烷基。

170. 根据权利要求133至166及168中任一项的组合物,其中Ri是芳基。

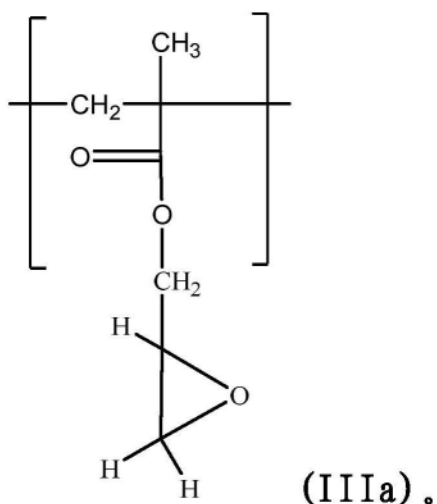
171. 根据权利要求133至170中任一项的组合物,其中 Rr_1 及 Rr_2 独立地为C-1至C-4烷基。

172. 根据权利要求133至171中任一项的组合物,其中 Rr_1 及 Rr_2 是甲基。

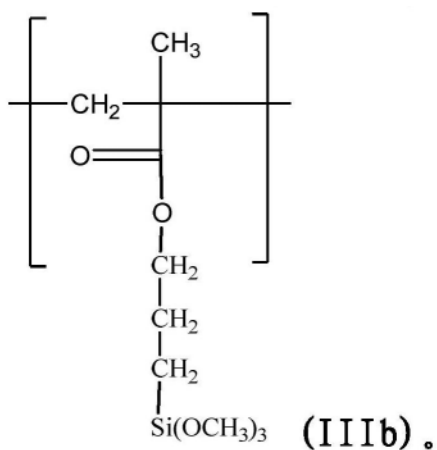
173. 根据权利要求134至172中任一项的组合物,其中所述结构(I)的重复单元具有结构(Ia);



174. 根据权利要求133至173中任一项的组合物,其中所述结构(IIIId)的重复单元具有结构(IIIa);

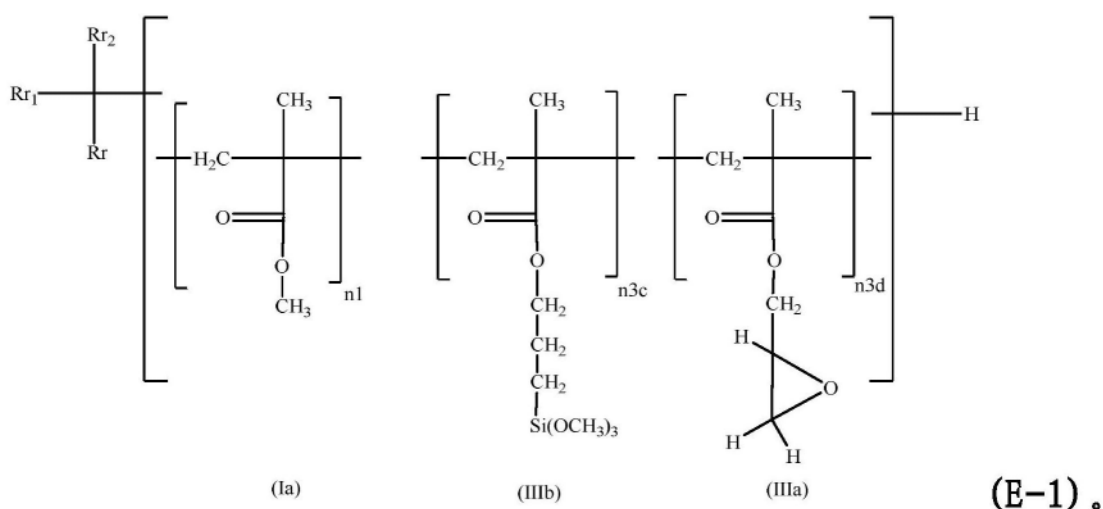


175. 根据权利要求133至174中任一项的组合物,其中所述结构(IIIc)的重复单元具有结构(IIIb);



176. 根据权利要求133至175中任一项的组合物,其中在所述共聚物中,基于结构(I)、(IIIc)及(IIId)的重复单元的摩尔总数,所述结构(I)的重复单元的摩尔%在从约70摩尔%至约90摩尔%范围内,所述结构(IIIc)的重复单元的摩尔%在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,及所述结构(IIId)的重复单元在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,且此外其中所述结构(I)、(IIIc)及(IIId)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。

177. 根据权利要求133至176中任一项的组合物,其中所述共聚物具有结构(E-1):

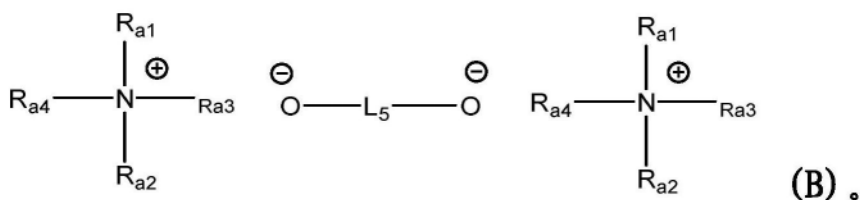


178. 根据权利要求177的组合物,其中在所述共聚物中,基于结构(Ia)、(IIIb)及(IIIa)的重复单元的摩尔总数,所述结构(Ia)的重复单元的摩尔%在从约70摩尔%至约90摩尔%范围内,所述结构(IIIb)的重复单元的摩尔%在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,及所述结构(IIIa)的重复单元在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,且此外其中所述结构(Ia)、(IIIb)及(IIIa)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。

179. 根据权利要求133至178中任一项的组合物,其中所述共聚物具有从约15,000至约120,000范围内的 M_w 。

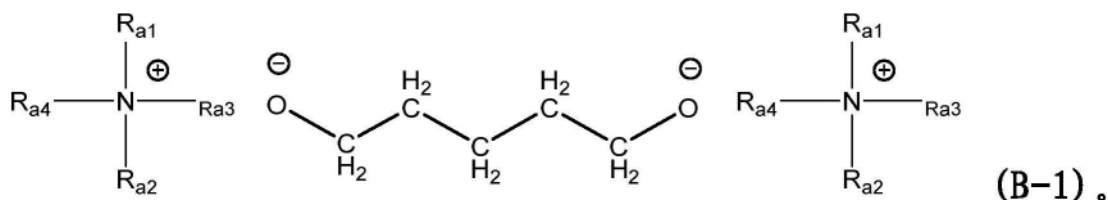
180. 根据权利要求132至179中任一项的组合物,其中所述共聚物具有在从1.2至约6范围内的多分散性。

181. 根据权利要求133至180中任一项的组合物,其进一步包括结构(B)的单个交联剂,或结构(B)的至少两种不同交联剂的混合物,其中 L_5 是C-4至C-8亚烷基,其具有至少4个碳原子的长度,且 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 独立地选自C-4至C-8烷基;



182. 根据权利要求181的组合物,其中 L_5 是C-4至C-6亚烷基。

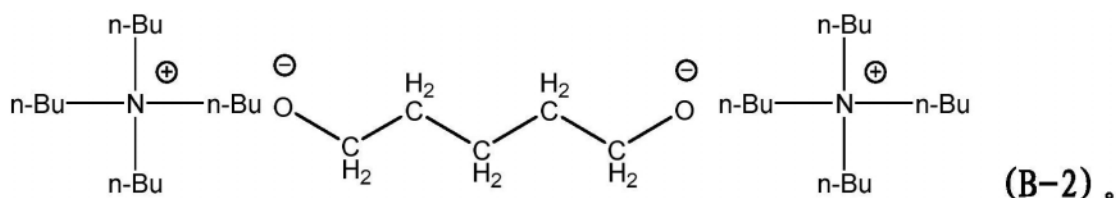
183. 根据权利要求181或182的组合物,其中所述交联剂具有结构(B-1),



184. 根据权利要求181至183中任一项的组合物,其中 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 是C-3至C-6烷基。

185. 根据权利要求181至184中任一项的组合物,其中 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 是正丁基。

186. 根据权利要求181至185中任一项的组合物,其中所述交联剂具有结构(B-2),



187. 根据权利要求181至186中任一项的组合物,其中所述交联剂是结构(B)的单一交联剂。

188. 根据权利要求181至186中任一项的组合物,其中所述交联剂是结构(B)的至少两种不同交联剂的混合物。

189. 根据权利要求133至180中任一项的组合物,其包括约0.2wt.%至约2.0wt.%的所述共聚物,及约98.0wt.%至约99.8wt.%的所述旋转浇铸有机溶剂,其中这些wt.%范围的总和为100wt.%或更少。

190. 根据权利要求181至188中任一项的组合物,其包括约0.2wt.%至约0.5wt.%的所述共聚物,及约0.02wt.%至约0.04wt.%的所述交联剂,及约99.5wt.%至约99.8wt.%的所述旋转浇铸有机溶剂,其中这些wt.%范围的总和等于100wt.%。

191. 一种用根据权利要求67至77中任一项的组合物形成交联钉扎膜的工艺,其包括以下步骤:

- i) 将根据权利要求67至77中任一项的组合物涂布在基板上,
- ii) 在从约230至约250℃的温度下在空气中烘烤所述经涂覆的基板约30秒至约3分钟,以使其交联,
- iii) 用冲洗溶液冲洗约1至约4分钟,以移除任何可溶性物质,
- iv) 干燥所述涂层,从而在所述基板上形成所述交联钉扎层。

192. 一种用于在嵌段共聚物膜中引导倍增图案的工艺,所述工艺包括:

- ia) 提供具有两个或更多个自发分离嵌段的嵌段共聚物,
- ii) 提供基板,
- iii) 根据权利要求191形成交联钉扎层;及
- iva) 将所述嵌段共聚物设置在所述交联钉扎层的至少一部分上。

193. 根据权利要求192的工艺,其进一步包括:

- va) 在设置所述嵌段共聚物之前,通过光刻工艺在交联钉扎层中形成图案;及
- v) 任选地在所述图案中提供第二涂层,其中所述第二涂层是中性层。

194. 一种用根据权利要求78至99中任一项的组合物形成交联钉扎膜的工艺,其包括以下步骤:

- ib) 将根据权利要求78至99中任一项的组合物涂布在基板上,
 - ii) 在从约230至约250℃的温度下在空气中烘烤所述经涂覆的基板约30秒至约3分钟,以使其交联,
 - iiib) 用冲洗溶液冲洗约1至约4分钟,以移除任何可溶性物质,
 - ivb) 干燥所述涂层,从而在所述基板上形成所述交联钉扎层。
195. 一种用于在嵌段共聚物膜中引导倍增图案的工艺,所述工艺包括:
- ic) 提供具有两个或更多个自发分离嵌段的嵌段共聚物,
 - iic) 提供基板,

- iiic) 根据权利要求194形成交联钉扎层,
- iiic) 将所述嵌段共聚物设置在所述交联钉扎层的至少一部分上。
- 196. 根据权利要求195的工艺,其进一步包括:
 - ivc) 在设置所述嵌段共聚物之前,通过光刻工艺在交联钉扎层中形成图案,
 - vc) 任选地在所述图案中提供第二涂层,其中所述第二涂层是中性层。
- 197. 一种用根据权利要求100至132中任一项的组合物形成交联钉扎膜的工艺,其包括以下步骤:
 - id) 将根据权利要求100至132中任一项的组合物涂布在基板上,
 - iid) 在从约230至约250℃的温度下在空气中烘烤所述经涂覆的基板约30秒至约3分钟,以使其交联,
 - iiid) 用冲洗溶液冲洗约1至约4分钟,以移除任何可溶性物质,
 - ivd) 干燥所述涂层,从而在所述基板上形成所述交联钉扎层。
- 198. 一种用于在嵌段共聚物膜中引导倍增图案的工艺,所述工艺包括:
 - ie) 提供具有两个或更多个自发分离嵌段的嵌段共聚物,
 - iie) 提供基板,
 - iiie) 根据权利要求197形成交联钉扎层;及
 - ive) 将所述嵌段共聚物设置在所述交联钉扎层的至少一部分上。
- 199. 根据权利要求198的工艺,其进一步包括:
 - ve) 在设置所述嵌段共聚物之前,通过光刻工艺在交联钉扎层中形成图案,
 - vie) 任选地在所述图案中提供第二涂层,其中所述第二涂层是中性层。
- 200. 一种用根据权利要求133至190中任一项的组合物形成交联钉扎膜的工艺,其包括以下步骤:
 - if) 将根据权利要求133至190中任一项的组合物涂布在基板上,
 - iif) 在从约230至约250℃的温度下在空气中烘烤所述经涂覆的基板约30秒至约3分钟,以使其交联,
 - iiif) 用冲洗溶液冲洗约1至约4分钟,以移除任何可溶性物质,
 - ivf) 干燥所述涂层,从而在所述基板上形成所述交联钉扎层。
- 201. 一种用于在嵌段共聚物膜中引导倍增图案的工艺,所述工艺包括:
 - ig) 提供具有两个或更多个自发分离嵌段的嵌段共聚物,
 - iig) 提供基板,
 - iiig) 根据权利要求200形成交联钉扎层,
 - ivg) 将所述嵌段共聚物设置在所述交联钉扎层的至少一部分上。
- 202. 根据权利要求201的工艺,其进一步包括:
 - vg) 在设置所述嵌段共聚物之前,通过光刻工艺在交联钉扎层中形成图案,
 - vig) 任选地在所述图案中提供第二涂层,其中所述第二涂层是中性层。
- 203. 根据权利要求1至65中任一项的共聚物或根据权利要求66至190中任一项的组合物用于在基板上形成交联钉扎膜或用于在嵌段共聚物膜中引导倍增图案的用途。

新型亲水性钉扎MAT的开发

技术领域

[0001] 本发明涉及用于定向自组装处理中的极性钉扎MAT组合物。

背景技术

[0002] 嵌段共聚物的自组装为适用于产生用于制造微电子装置的越来越小的图案化特征的方法,其中可实现约纳米级的特征的临界尺寸(CD)。自组装方法合乎扩展微光刻技术用于使诸如接触孔或柱阵列的特征重复的解决能力的需要。在常规光刻方法中,紫外(UV)辐射可用于经由掩模曝光于涂布于基板或分层基板上的光致抗蚀剂层上。正型或负型光致抗蚀剂为有用的且这些还可含有耐火元素(诸如硅)以能够通过常规集成电路(IC)等离子体处理进行无水显影。在正型光致抗蚀剂中,透射穿过掩模的UV辐射引起光致抗蚀剂中的光化学反应,使得用显影剂溶液或通过常规IC等离子体处理来移除曝光区域。相反,在负型光致抗蚀剂中,透射穿过掩模的UV辐射致使暴露于辐射的区域变得用显影剂溶液或通过常规IC等离子体处理不太可移除。集成电路特征(诸如栅极、通孔或互连件)接着蚀刻至基板或分层基板中,且移除剩余光致抗蚀剂。当使用常规光刻曝光方法时,集成电路特征的特征尺寸为有限的。归因于与像差、聚焦、邻近效果、最小可实现曝光波长及最大可实现数值孔径相关的局限性,通过辐射曝光难以实现图案尺寸的进一步减小。对大规模集成的需求已使得装置中的电路尺寸及特征持续缩小。在过去,特征的最终分辨率视用于曝光光致抗蚀剂的光的波长而定,其具有自身局限性。采用基板上的经图案化区域的定向(也称为导向)自组装技术(诸如使用嵌段共聚物成像的制图外延法(graphoepitaxy)及化学外延法(chemoepitaxy))为用于提高分辨率同时降低CD变化的高度理想技术。这些技术可经采用以增强常规UV光刻技术或在采用EUV、电子束、深UV或浸没光刻的方法中实现甚至更高分辨率及CD控制。定向自组装(DSA)嵌段共聚物包含耐蚀刻共聚单元的嵌段及高度可蚀刻共聚单元的嵌段,当该嵌段在基板上涂布、对准及蚀刻时,其产生具有极高密度图案的区域。

[0003] 对于分别在图案化或非图案化基板区域上的嵌段共聚物膜的定向(导向)或非导向自组装,此嵌段聚合物层的自组装工艺通常发生在上覆于中性层的此膜的退火期间。半导体基板上方的此中性层可为未经图案化的中性层,或在化学外延法或制图外延法中,此中性层可分别含有制图外延法或化学外延法导引特征(经由上文所述的UV光刻技术形成)。在嵌段共聚物膜的退火期间,底层中性层引导嵌段共聚物域的纳米-相分离。一个实例为形成相分离的域,其为与底层中性层表面垂直的薄层或圆柱体。这些纳米相分离嵌段共聚物域形成预图案(例如线与间隙L/S),该预图案可经由蚀刻工艺(例如等离子体蚀刻)传递至基板中。在制图外延法中或在化学外延法中,这些导引特征可指示图案矫正(pattern rectification)及图案矫正两者。在未经图案化的中性层的情况下,此产生例如L/S或CH的重复阵列。举例而言,在诸如聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)(P(S-b-MMA))的常规嵌段共聚物中,其中两个嵌段在BCP-空气界面具有类似表面能,此可通过在聚合物-基板界面接枝或交联的非优先或中性材料层上涂布嵌段共聚物且使其热退火来实现。

[0004] 在制图外延法定向自组装方法中,嵌段共聚物围绕利用常规光刻(紫外、深UV、电

子束、极UV (EUV) 曝露光源) 预图案化的基板自组织以形成重复形貌 (topographical) 特征, 诸如线/间隙 (L/S) 或接触孔 (CH) 图案。在L/S定向自组装阵列的一实例中, 嵌段共聚物可形成自对准层状区域, 该层状区域可在经预图案化线之间的沟槽中形成不同间距的平行线-间隙图案, 因此通过将形貌线之间的沟槽中的间隙细分成更精细图案来提高图案分辨率。举例而言, 能够微相分离且包含对等离子体蚀刻具有抗性的富含碳 (诸如苯乙烯或含有一些其他元素, 如Si、Ge、Ti) 的嵌段及高度可等离子体蚀刻或可移除的嵌段的二嵌段共聚物或三嵌段共聚物可提供高分辨率图案定义。高度可蚀刻嵌段的实例可包含富含氧且不含耐火元素, 且能够形成高度可蚀刻的嵌段的单体, 诸如甲基丙烯酸甲酯。用于限定自组装图案的蚀刻工艺的等离子体蚀刻气体通常为在用于制造集成电路 (IC) 的方法中所使用的那些气体。以此方式, 可在典型IC基板中产生除可通过常规光刻技术限定的图案之外的极精细图案, 因此实现图案倍增。类似地, 诸如接触孔的特征可通过使用制图外延法来制得更密集, 其中适合的嵌段共聚物围绕由常规光刻限定的接触孔或柱阵列而通过定向自组装来自身排列, 因此形成更密集阵列的可蚀刻域及耐蚀刻域的区域, 该区域在蚀刻时产生更密集阵列的接触孔。因此, 制图外延法具有提供图案矫正及图案倍增两者的潜力。

[0005] 在化学外延法或钉扎化学外延法中, 嵌段共聚物的自组装形成于其导引特征为不同化学亲和力的区域的表面上, 该表面不具有或无表明定向自组装工艺的显著形貌 (也称为非导引形貌)。举例而言, 基板的表面可利用常规光刻 (UV、深UV、电子束、EUV) 来图案化以在线与间隙 (L/S) 图案中产生不同化学亲和力的表面, 其中表面化学性质已由辐射改性的曝露区域与未曝露区域交替且未展示化学变化。这些区域不存在形貌差异, 但存在表面化学差异或钉扎至嵌段共聚物片段的定向自组装。具体地, 其嵌段片段含有耐蚀刻重复单元 (诸如苯乙烯重复单元) 及快速蚀刻重复单元 (诸如甲基丙烯酸甲酯重复单元) 的嵌段共聚物的定向自组装将允许将耐蚀刻嵌段片段及高度可蚀刻嵌段片段精确置放于图案上方。此技术允许在等离子体或湿式蚀刻处理之后精确放置这些嵌段共聚物及将图案后续图案转印至基板中。化学外延法的优势在于, 其可通过化学差异中的变化来精细调谐以帮助改良线-边缘粗糙度及CD控制, 因此允许图案矫正。其他类型的图案, 诸如重复接触孔 (CH) 阵列也可使用化学外延法来图案矫正。

[0006] 这些中性层为基板或经处理基板的表面上的层, 其对用于定向自组装中的嵌段共聚物的嵌段片段中的任一者不具有亲和力。在嵌段共聚物的定向自组装的制图外延法方法中, 使用中性层, 因为其允许用于定向自组装的嵌段聚合物片段的正确放置或定向, 此使得将耐蚀刻嵌段聚合物片段及高度可蚀刻嵌段聚合物片段相对于基板来正确放置。举例而言, 在含有已由常规辐射光刻限定的线与间隙特征的表面中, 中性层允许嵌段片段定向以使得嵌段片段定向垂直于基板的表面, 视嵌段共聚物中嵌段片段的长度而定, 如与由常规光刻限定的线之间的长度相关, 该定向对于图案矫正及图案倍增两者而言为理想的。若基板与嵌段片段中之一相互作用过于强烈, 则其将使得该片段平坦地位于该基板的表面上来最大化片段与基板之间的接触表面; 此表面将干扰可用于基于经由常规光刻产生的特征来实现图案矫正或图案倍增的所需垂直对准。调整所选较小区域或钉扎基板来使得其与嵌段共聚物的一个嵌段强烈地相互作用, 且使表面的其余部分涂布有中性层可适用于迫使嵌段共聚物的域以期望方向对准, 且此为用于图案倍增的钉扎化学外延法或制图外延法的基础。钉扎区域可为一个亲水性区域 (其对例如极性嵌段共聚物区块诸如苯乙烯及甲基丙烯

酸甲酯的嵌段共聚物中的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段区块具有更大亲和力), 或为疏水性钉扎区域(其对例如苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的嵌段共聚物中的聚苯乙烯嵌段区块具有更大亲和力)。

[0007] 需要开发用于DSA处理的亲水性MAT钉扎层, 其具有简单配制剂及组分, 不需要热或光化学释放酸的小分子活化剂的存在, 因为此配制剂将避免在热退火期间可能污染上覆嵌段共聚物而导致缺陷产生的问题。例如, 开发聚(甲基丙烯酸甲酯-r-2-乙烯乙氧基)P(MMA-r-VEMA)与作为热酸产生剂的对甲苯磺酸三乙基铵盐一起配制的配制剂作为亲水性交联钉扎MAT组合物以用于反向线流DSA处理(US9,093,263)中。然而, 此热酸产生剂添加剂需要添加以热活化VEMA的交联基团, 观察到当使基板上的MAT层热固化时, 将导致出现暗点缺陷, 从而在上覆聚(甲基丙烯酸甲酯-嵌段-苯乙烯)嵌段共聚物层的后续DSA工艺中导致缺陷。此外, P(MMA-r-VEMA)的合成需要使用剧毒四甲基氢氧化铵(TMAH)作为试剂进行聚合后改性, TMAH在大规模进行时可能出现的问题, 因此需要设计新型亲水性MAT材料, 其可更容易扩充且当这些材料在上覆嵌段共聚物的DSA处理期间用作MAT底层时, 将不需要固化添加剂来催化该交联以避免任何可能的缺陷形成。本发明上下文中的MAT层是交联层, 其不溶于任何涂覆在其上的层, 其可用作DSA中性层或钉扎层。

附图说明

[0008] 图1: 显示P(MMA-r-TMOSiPrMA-r-TMSHEMA)的代表性¹H NMR光谱

[0009] 图2: SEM图像, 其显示PME-7102(Lo=29nm, 1500rpm下膜厚度是35nm)的平行形态并在250°C下在硅晶圆上的合成实施例2的材料的交联膜上退火。

发明内容

[0010] 本发明描述几种不同的新型三元聚合物亲水性交联MAT组合物, 其均包含作为主要组分的极性甲基(丙烯酸)烷酯诸如甲基丙烯酸甲酯, 且其树脂被设计成可大量扩充且不需要添加热酸产生剂、光酸产生剂、热自由基产生剂或光自由基产生剂添加剂以实现固化。这些物质中之一是P(MMA-r-AMMA)[即聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸9-蒎甲酯)], 其交联不足以凭借自身保持亲水性膜, 但其可通过添加双马来酰亚胺交联剂来充分交联, 双马来酰亚胺交联剂结合至交联树脂中并避免在DSA处理期间污染上覆嵌段共聚物及形成缺陷的任何问题。解决此问题的另一方法是在亲水性MAT配制剂P(MMA-r-TMOSiPrMA)[即, 聚(甲基丙烯酸甲酯)-共-甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅烷基)丙酯]中用作树脂, 其可使用低扩散双官能碱性添加剂进行热交联, 并提供优异膜保留。另一方法是使用树脂三元聚合物P(MMA-r-TMOSiPrMA-r-TMSHEMA)[即聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅烷基)丙酯)-共-甲基丙烯酸2-三甲氧基硅烷基乙酯], 其还提供具有低涂层缺陷, 但不需要使用任何酸性或碱性热或光化学添加剂的亲水性交联钉扎MAT。在所有这些聚合物设计中, 均需要MMA组分来钉扎PS-b-PMMA二嵌段共聚物。TMOSiPrMA组分允许交联并提供优异基板附着力。TMSHEMA组分掩盖自由羟基, 使该聚合物在烘烤时交联。所有单体的甲基丙烯酸类性质使此膜具有高度亲水性。在这些材料的固化膜中发现的低缺陷能够更好地处理导向图案, 且因此BCP的DSA减少缺陷的数量。

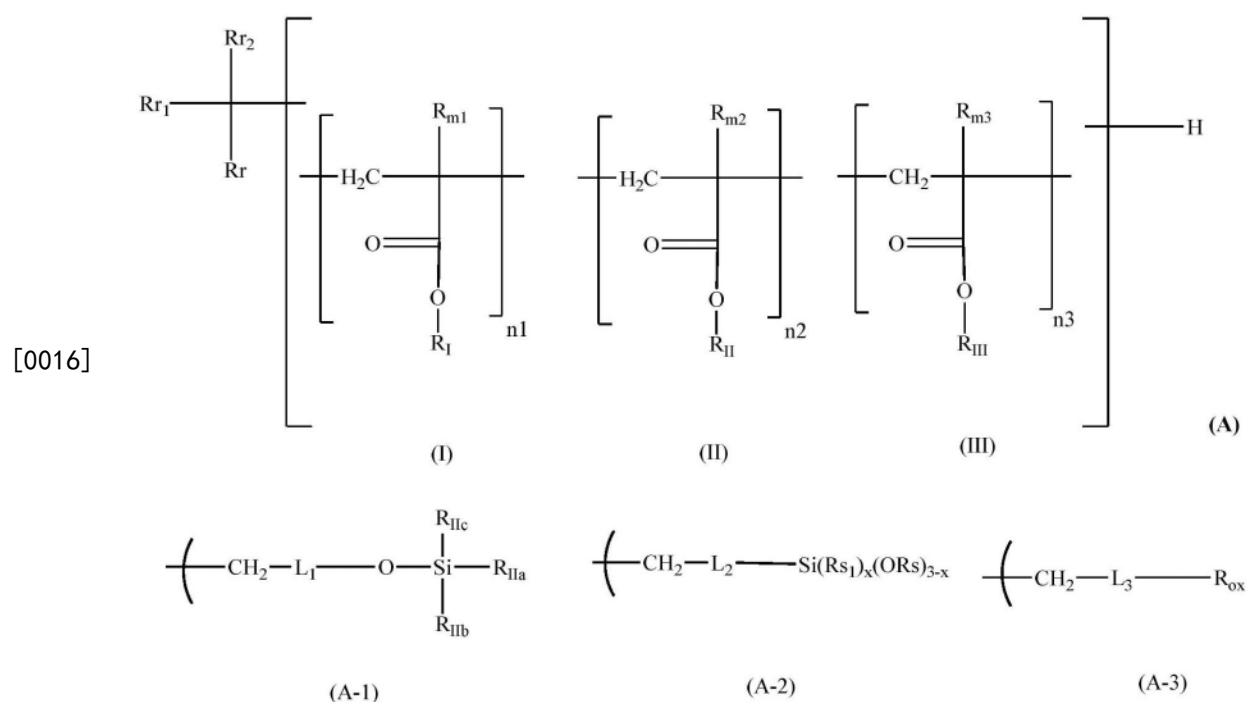
[0011] 本发明的另一方面是结构(A)的发明性无规共聚物, 其包括:

[0012] • 带有烷基的结构(I)的重复单元,其中 R_I 是C-1至C-8烷基, R_{m1} 是H或C-1至C-4烷基,及 $n1$ 是重复单元的总数。

[0013] • 带有三烷基硅烷基氧基的结构(II)的重复单元,其中 R_{II} 是结构(A-1)的部分,其中 R_{m2} 是H或C-1至C-4烷基, L_1 是直接价键或C-1至C-8亚烷基部分, R_{IIa} 、 R_{IIb} 及 R_{IIc} 独立地选自C-1至C-4烷基,及 $n2$ 是重复单元的总数;

[0014] • 至少一种类型的结构(III)的交联重复单元,其中 R_{III} 是结构(A-2)或(A-3)的部分,或两种不同类型的结构(III)的重复单元,其中 R_{III} 是结构(A-2)的部分或结构(A-3)的部分,其中 Rs_1 是C-1至C-4烷基, Rs 是C-1至C-4烷基, x 是0、1或2,及 L_2 及 L_3 独立地是直接价键或C-1至C-10亚烷基部分,及 R_{ox} 是包括环氧乙烷的脂族部分,及 $n3$ 是重复单元的总数,

[0015] • 如结构(A)中所示的两个端基,其中一个为H,且另一个是经 Rr 、 Rr_1 及 Rr_2 取代的甲基部分,其中 Rr_1 、 Rr_2 独立地选自C-1至C-8烷基及 Rr 是氰基部分(-CN)或羰烷基部分(-C(=O)-Ri),其中Ri是C-1至C-8烷基或芳基部分;



[0017] 本发明的另一方面是组合物,其包括:

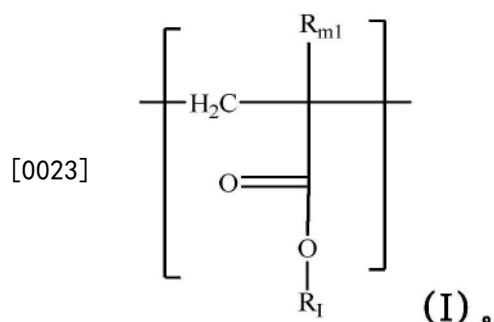
[0018] • 无规共聚物,其包括:

[0019] • 带有烷基的结构(I)的重复单元,其中 R_I 是C-1至C-8烷基, R_{m1} 是H或C-1至C-4烷基,

[0020] • 至少一种类型的不需要酸催化剂来进行交联的可交联重复单元,其衍生自2-亚甲基烷酸烷酯(烷基-O-C(=O)-C(烷基)=CH₂或甲基丙烯酸烷酯(烷基-O-C(=O)-CH=CH₂),其中该烷氧基部分经选自由三烷基硅烷基氧基、环氧乙烷、三烷氧基硅烷基及苄基所组成的组的可交联部分取代,

[0021] • 旋转浇铸溶剂,及

[0022] • 不含热酸产生剂、光酸产生剂、热自由基产生剂或光自由基产生剂。



[0024] 本发明的另一方面是涂覆这些组合物及热产生交联极性MAT钉扎层而不使用热酸产生剂、光酸产生剂、热自由基产生剂或光自由基产生剂的工艺。

[0025] 本发明的另一方面是这些交联极性MAT涂层在DSA处理中的用途。

具体实施方式

[0026] 应理解,前述一般描述及以下详细描述两者均为说明性及解释性的,且并不限制如所要求保护的主体。在本申请中,除非另外特定陈述,否则单数的使用包括复数,词语“(a/an)”意指“至少一个(种)”,且“或”的使用意指“及/或”。此外,术语“包括(including)”以及诸如“包括(includes)”及“包括(included)”的其他形式的使用不受限制。此外,除非另外特定陈述,否则诸如“元件”或“组件”的术语涵盖包含一个单元的元件及组件以及包含多于一个单元的元件或组件两者。如本文中所使用,除非另外指示,否则连接词“及”意欲为包括性的且连接词“或”并不意欲为排他性的。举例而言,短语“或,替代性地”意欲为排他性的。如本文中所使用,术语“及/或”是指前述元件的任何组合,包括使用单个元件。

[0027] 术语C-1至C-4烷基体现甲基及C-2至C-4直链烷基及C-3至C-4支链烷基部分,例如如下:甲基(-CH₃)、乙基(-CH₂-CH₃)、正丙基(-CH₂-CH₂-CH₃)、异丙基(-CH(CH₃)₂)、正丁基(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)、叔丁基(-C(CH₃)₃)、异丁基(CH₂-CH(CH₃)₂)、2-丁基(-CH(CH₃)CH₂-CH₃)。类似地,术语C-1至C-8烷基体现甲基C-2至C-8直链烷基、C-3至C-8支链烷基、C-4至C-8环烷基(例如环戊基、环己基等)或C-5至C-8亚烷基环烷基(例如-CH₂-环己基、CH₂-CH₂-环戊基等)。

[0028] 术语C-2至C-5亚烷基体现C-2至C-5直链亚烷基部分(例如亚乙基、亚丙基等)及C-3至C-5支链亚烷基部分(例如-CH(CH₃)-、-CH(CH₃)-CH₂-等)。

[0029] 适用作本文所描述的本发明组合物中的组分的苯乙烯类及2-亚甲基烷酸烷基酯衍生的重复单元部分的二嵌段及三嵌段共聚物可通过多种方法制得,该方法诸如阴离子聚合、原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)聚合、活性自由基聚合等(Macromolecules 2019,52,2987-2994;Macromol.Rapid Commun.2018,39,1800479;A.Deiter Shluter等人,Synthesis of Polymers,2014,第1卷,第315页;Encyclopedia of Polymer Science and Technology,2014,第7卷,第625页)。

[0030] 无规共聚物聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯)缩写为“P(S-co-MMA)”,且此物质的低聚形式缩写为P(S-co-MMA)。类似地,嵌段共聚物聚(苯乙烯-嵌段-甲基丙烯酸甲酯)缩写为P(S-b-MMA),而此物质的低聚物缩写为低聚(S-b-MMA)。低聚物低聚(苯乙烯-共-对辛基苯乙烯)-嵌段-(甲基丙烯酸甲酯-共-二(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯)使用同一缩写来表示无规嵌段共聚物元素,具体而言低聚(S-co-p-OS)-b-P(MMA-co-DEGMEME),其中S=苯乙烯,p-OS=对辛基苯乙烯,MMA=甲基丙烯酸酯,DEGMEME=二(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯,表示

此嵌段共聚物中的重复单元,其两个嵌段为无规共聚物。

[0031] FOV为本申请中的SEM图的自上而下扫描电子显微图(SEM)的“视野”的缩写。“L/S”为“线与间隙”光刻特征的缩写。

[0032] PGMEA及PGME分别为乙酸1-甲氧基丙-2-基酯及1-甲氧基丙-2-醇的缩写。

[0033] 本文所使用的章节标题出于组织目的且不应理解为限制所描述的主题。本申请中所引用的所有文献或文献的部分(包括但不限于专利、专利申请、文章、书籍及论文)在此明确地以全文引用的方式并入本文中用于任何目的。在并入参考文献及类似材料中的一或多者以与本申请中术语的定义矛盾的方式定义术语的情况下,以本申请为准。

[0034] 除非另外指示,否则“烷基”是指可为直链、支链(例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基等)或环状(例如,环己基、环丙基、环戊基等)或多环状(例如,降冰片烷基、金刚烷基等)的烃基。这些烷基部分可如下文所描述经取代或未经取代。术语“烷基”是指此类具有C-1至C-8碳的部分。应理解,出于结构性原因,直链烷基以C-1开始,而支链烷基及环状烷基以C-3开始且多环状烷基以C-5开始。此外,应进一步理解,除非另外指示,否则衍生自下文所描述的烷基(诸如烷氧基及全氟烷基)的部分具有相同碳数范围。若将烷基的长度指定为不同于上文所描述,则上文所述的烷基定义相对于其涵盖如上文所描述的所有类型的烷基部分仍成立,且关于给定类型的烷基的最小碳数的结构考虑仍适用。

[0035] 烷基氧基(Alkylloxy)(也称为烷氧基(Alkoxy))是指经由氧基(-O-)部分连接的烷基(例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、1,2-异丙氧基、环戊氧基、环己氧基等)。这些烷氧基部分可如下文所描述经取代或未经取代。

[0036] 卤代或卤基是指通过一个键连接至有机部分的卤素,F、Cl、Br或I。

[0037] 如本文所使用,术语内酯涵盖单内酯(例如己内酯)及双内酯(例,丙交酯)两者。

[0038] 卤烷基是指诸如上文所定义的直链、环状或支链饱和烷基,其中若存在多于一个卤代部分,则氢中的至少一者已由选自F、Cl、Br、I或其混合物的组的卤基替代。氟烷基为这些部分的特定子组。

[0039] 全氟烷基是指如上文所定义的直链、环状或支链饱和烷基,其中氢已经氟完全替代(例如,三氟甲基、全氟乙基、全氟异丙基、全氟环己基等)。

[0040] 结构(A)的共聚物

[0041] 本发明的一个方面是结构(A)的发明性无规共聚物,其包括:

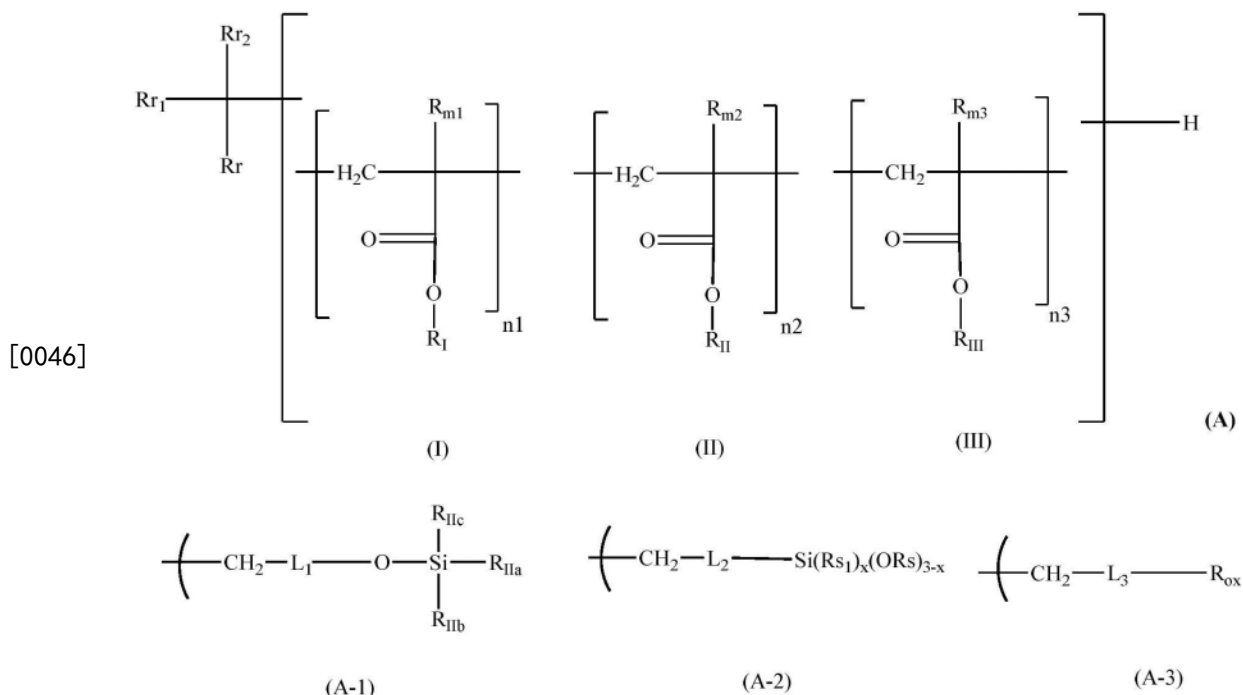
[0042] • 带有烷基的结构(I)的重复单元,其中 R_1 是C-1至C-8烷基, R_{m1} 是H或C-1至C-4烷基,及 $n1$ 是重复单元的总数;

[0043] • 带有三烷基硅烷基氧基的结构(II)的重复单元,其中 R_{II} 是结构(A-1)的部分,其中 R_{m2} 是H或C-1至C-4烷基, L_1 是直接价键或C-1至C-8亚烷基部分, R_{IIa} 、 R_{IIb} 及 R_{IIc} 独立地选自C-1至C-4烷基,及 $n2$ 是重复单元的总数;

[0044] • 至少一种类型的结构(III)的交联重复单元,其中 R_{III} 是结构(A-2)或(A-3)的部分,或两种不同类型的结构(III)的重复单元,其中 R_{III} 是结构(A-2)的部分或结构(A-3)的部分,其中 Rs_1 是C-1至C-4烷基, Rs 是C-1至C-4烷基, x 是0、1或2,及 L_2 及 L_3 独立地为直接价键或C-1至C-10亚烷基部分,及 R_{ox} 是包括环氧乙烷的脂族部分,及 $n3$ 是重复单元的总数,

[0045] • 如结构(A)中所示的两个端基,其中一个为H,且另一个是经 Rr 、 Rr_1 及 Rr_2 取代的甲基部分,其中 Rr_1 、 Rr_2 独立地选自C-1至C-8烷基且 Rr 是氰基部分(-CN)或羰烷基部分(-C

(=O)-R_i), 其中R_i是C-1至C-8烷基或芳基部分;



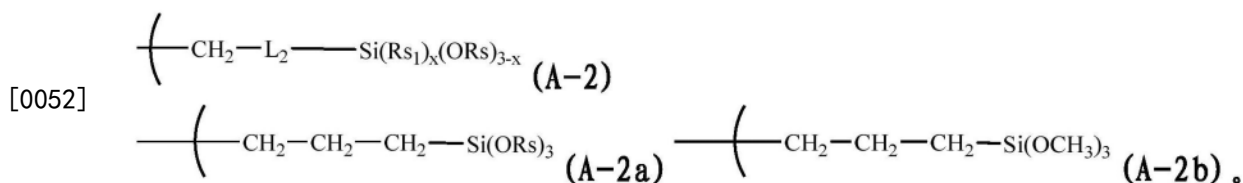
[0047] 在结构(A)的本发明性共聚物的另一方面中,该重复单元基本上由结构(I)、(II)及(III)的重复单元组成,其中该结构(III)的重复单元是单一类型的结构(III)的交联重复单元,且R_{III}是结构(A-2)或结构(A-3)的部分。

[0048] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中,该重复单元基本上由结构(I)、(II)及(III)的重复单元组成,其中该结构(III)的重复单元是两种不同类型的结构(III)的重复单元,其中R_{III}是结构(A-2)或结构(A-3)的部分。

[0049] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中,该重复单元由结构(I)、(II)及(III)的重复单元组成,其中该结构(III)的重复单元是单一类型的结构(III)的交联重复单元,且R_{III}是结构(A-2)或结构(A-3)的部分。

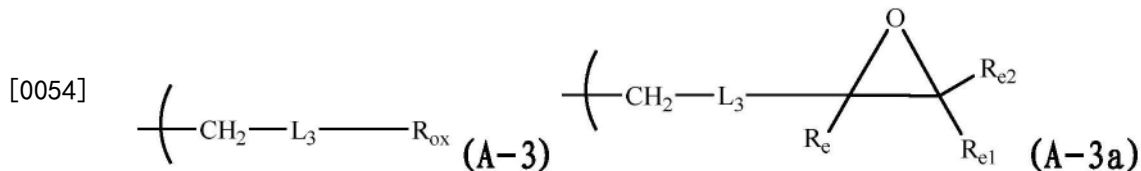
[0050] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中,该重复单元由结构(I)、(II)及(III)的重复单元组成,其中该结构(III)的重复单元是两种不同类型的结构(III)的重复单元,其中R_{III}是结构(A-2)或结构(A-3)的部分。

[0051] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中,R_{III}具有结构(A-2)。在此实施方案的另一方面中,x是1。在此实施方案的另一方面中,x是2。在此实施方案的另一方面中,x是0。在此实施方案的另一方面中,L₂是C-2至C-4亚烷基部分。在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中,R_{III}具有结构(A-2a)。在此实施方案的一个方面中,R_s是C-1至C-4烷基。在此实施方案的另一方面中,R_{III}具有结构(A-2b)。

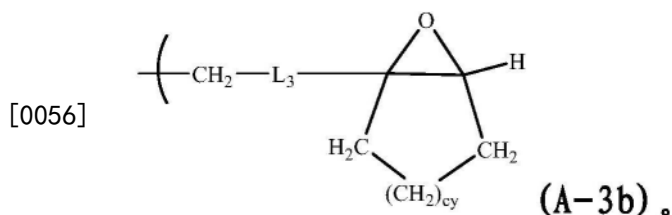


[0053] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中,R_{III}具有结构(A-3)。在此实施方案的一个方面中,R_{III}具有结构(A-3a),其中R_e、R_{e1}及R_{e2}各个地选自H或C-1至C-8烷基,且此外其中

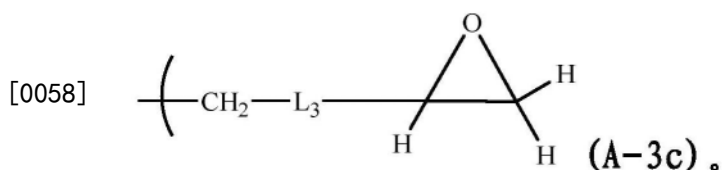
当 R_{e2} 及 R_e 或 R_{e1} 中之一为C-1至C-4烷基时, R_{e2} 及 R_e ,或 R_{e2} 及 R_{e1} 可通过C-1至C-4亚烷基连接形成环状环。在此实施方案的另一方面中, R_e 是C-1至C-8烷基部分且 R_{e1} 及 R_{e2} 是H。在此实施方案的另一方面中, R_e 及 R_{e1} 是C-1至C-8烷基部分且 R_{e2} 是H。在此实施方案的另一方面中, R_e 、 R_{e1} 及 R_{e2} 各个地为C-1至C-8烷基部分。在此实施方案的另一方面中, R_e 是H且 R_{e1} 及 R_{e2} 各个地为C-1至C-8烷基。在此实施方案的另一方面中, R_e 是H且 R_{e1} 是C-1至C-8烷基部分且 R_{e2} 是H。



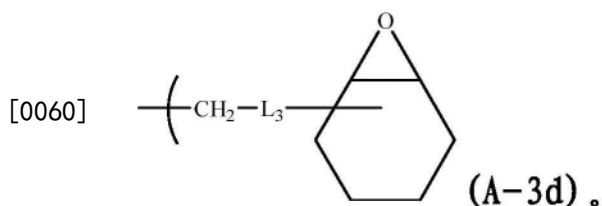
[0055] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中, R_{III} 具有结构(A-3), R_{III} 具有结构(A-3),且此部分具有更具体的结构(A-3b),其中cy是1至3范围内的整数。



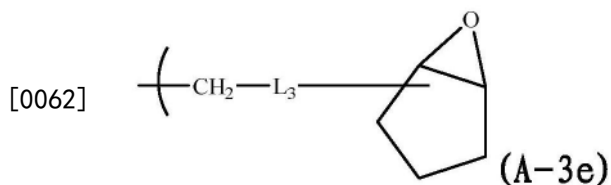
[0057] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中, R_{III} 具有结构(A-3), R_{III} 具有结构(A-3),且此部分具有更具体的结构(A-3c)。



[0059] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中, R_{III} 具有结构(A-3), R_{III} 具有结构(A-3),且此部分具有更具体的结构(A-3d)。

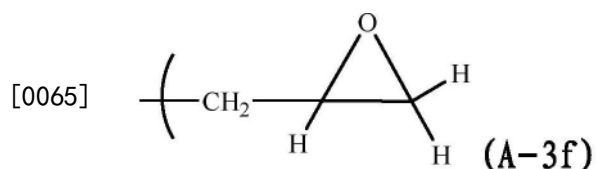


[0061] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中, R_{III} 具有结构(A-3), R_{III} 具有结构(A-3),且此部分具有更具体的结构(A-3e)。

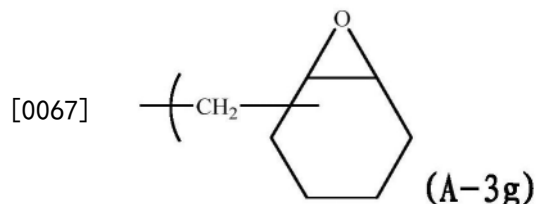


[0063] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中, R_{III} 具有结构(A-3)或结构(A-3)的更具体亚结构中之一,即(A-3a)至(A-3e), L_3 是直接价键或C-1至C-2亚烷基部分。

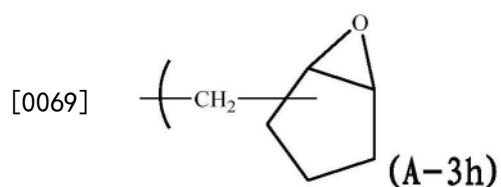
[0064] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中, R_{III} 具有结构(A-3), R_{III} 具有结构(A-3f)。



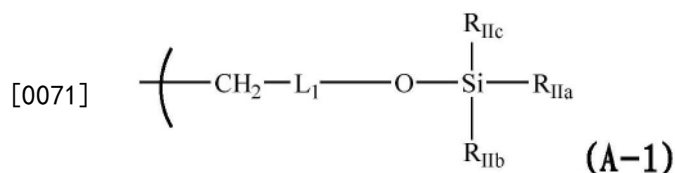
[0066] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中, R_{III} 具有结构(A-3), R_{III} 具有结构(A-3g)。



[0068] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中, R_{III} 具有结构(A-3), R_{III} 具有结构(A-3h)。

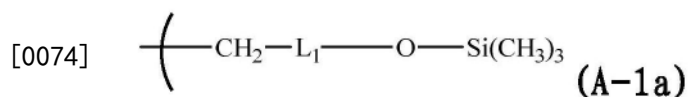


[0070] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中,在结构(A-1)中, R_{IIa} 、 R_{IIb} 及 R_{IIc} 选自相同的C-1至C-4烷基。

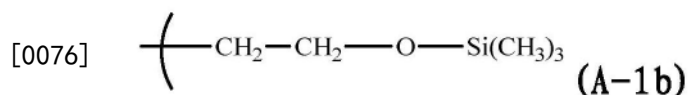


[0072] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中,在结构(A-1)中, L_1 是C-1至C-3亚烷基部分。

[0073] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中,在结构(A-1)中, R_{II} 具有结构(A-1a)。



[0075] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中,在结构(A-1)中, R_{II} 具有结构(A-1b)。



[0077] 在结构(A)的发明性共聚物的另一方面中, R_I 是C-1至C-4烷基。在此实施方案的另一方面中,其是C-1至C-3烷基。在此实施方案的又一方面中, R_I 是甲基或乙基。在此实施方案的又一方面中, R_I 是甲基。

[0078] 在结构(A)的发明性共聚物的一个方面中,在该结构(I)的重复单元中, R_{m1} 是H。在另一方面中, R_{m1} 是C-1至C-4烷基。在又一方面中, R_{m1} 是甲基。

[0079] 在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中,在该结构(II)的重复单元中, R_{m2} 是C-1至C-4烷基。在此实施方案的另一方面中, R_{m2} 是甲基。在又一方面中, R_{m2} 是H。

[0080] 在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中,在该结构(III)的重复单元中, R_{m3} 是C-1至C-4烷基。在此实施方案的另一方面中, R_{m3} 是甲基。在又一方面中, R_{m3} 是H。

[0081] 在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中, R_{m1} 、 R_{m2} 及 R_{m3} 是甲基。

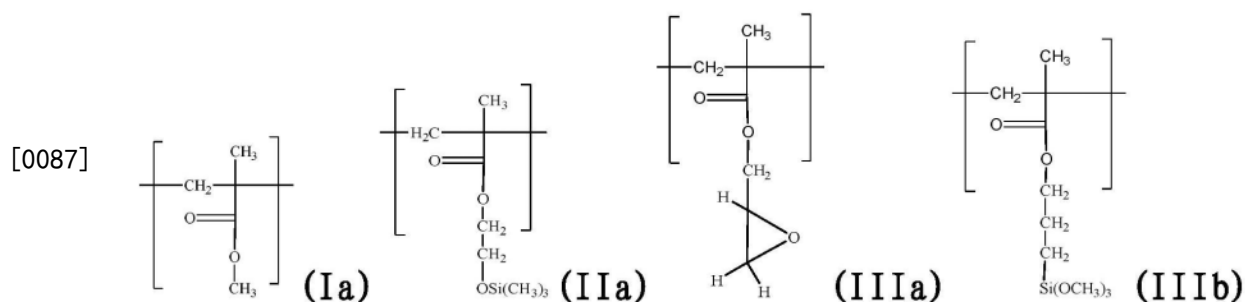
[0082] 在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中,在端基中, R_r 是氰基部分。在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中,在端基中, R_r 是羧烷基部分。在此实施方案的一个方面中, R_i 是C-1至C-8烷基。在此实施方案的另一方面中, R_i 是芳基。在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中,在端基中, R_{r1} 及 R_{r2} 独立地为C-1至C-4烷基。在此实施方案的另一方面中, R_{r1} 及 R_{r2} 是甲基。

[0083] 在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中,该结构(I)的重复单元具有结构(Ia)。

[0084] 在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中,该结构(II)的重复单元具有结构(IIa)。

[0085] 在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中,该结构(III)的重复单元具有结构(IIIa)。

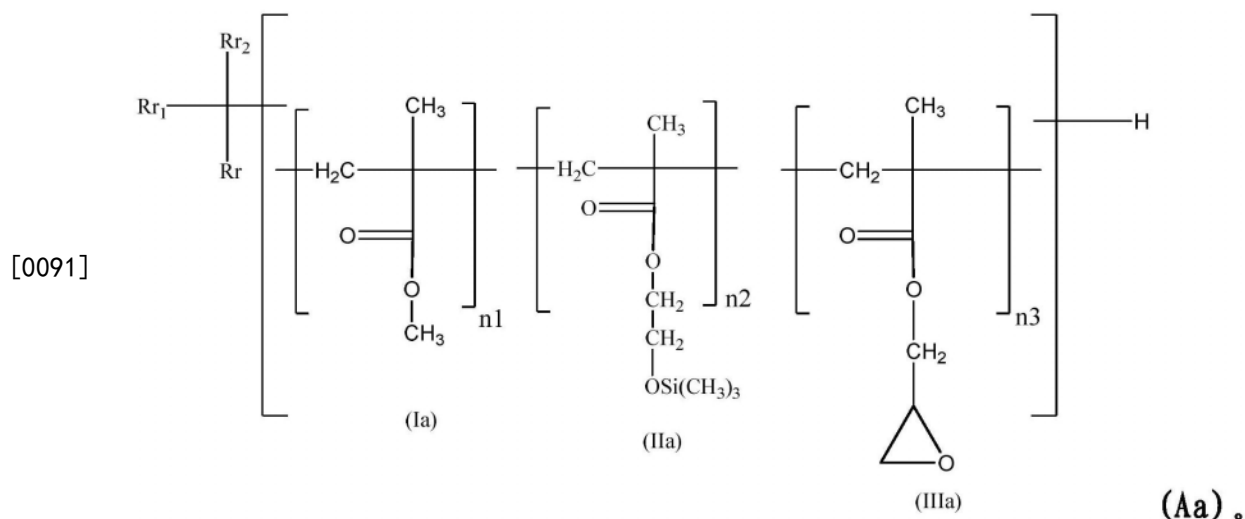
[0086] 在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中,该结构(III)的重复单元均具有结构(IIIb)。



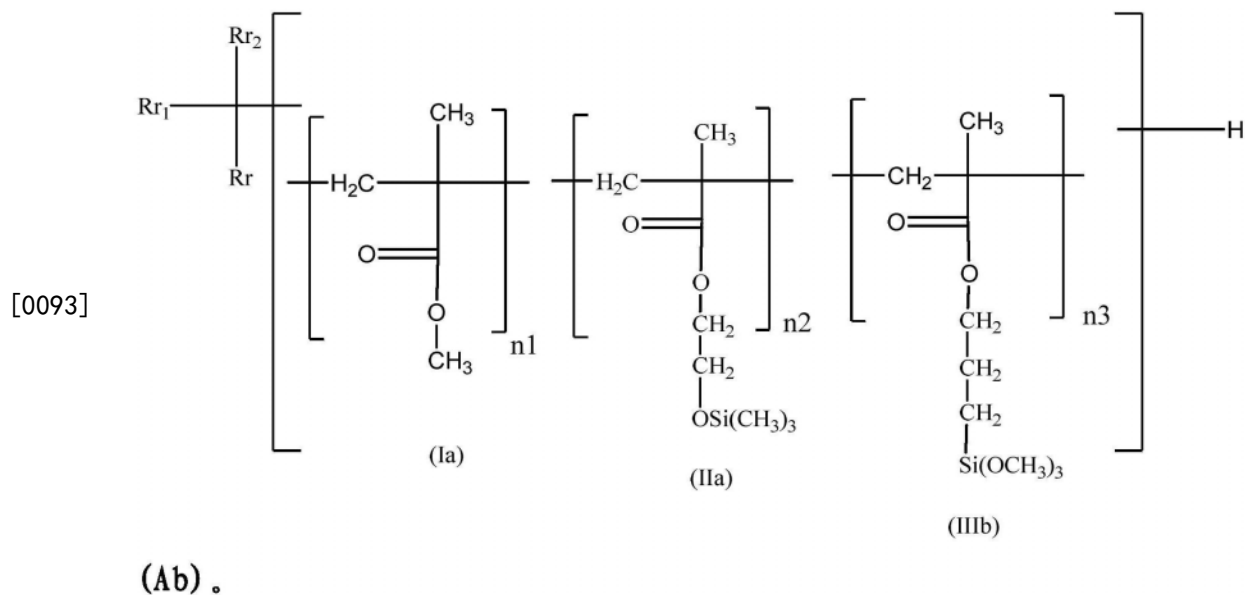
[0088] 在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中,该结构(III)的重复单元是具有结构(IIIa)及(IIIb)的重复单元的混合物。

[0089] 在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中,基于结构(I)、(II)及(III)的重复单元的摩尔总数,该结构(I)的重复单元的摩尔%在从约65摩尔%至约90摩尔%范围内,该结构(II)的重复单元的摩尔%在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,及具有结构(A-2)或(A-3)的部分作为 R_{III} 的该结构(III)的重复单元的总和在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,且此外其中该结构(I)、(II)及(III)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。

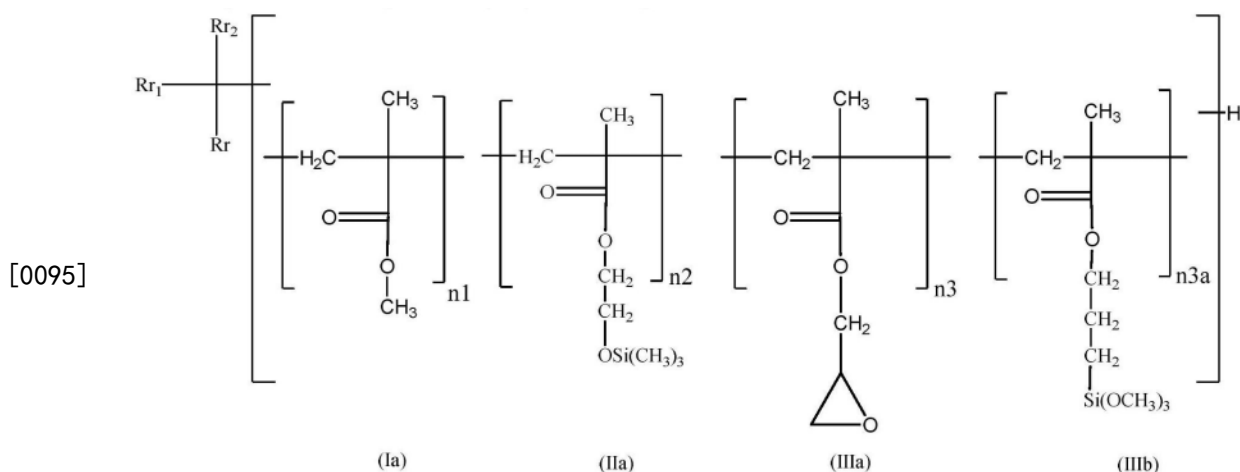
[0090] 在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中,该共聚物具有结构(Aa)。在此实施方案的一个方面中,基于结构(Ia)、(IIa)及(IIIa)的重复单元的摩尔总数,该结构(Ia)的重复单元的摩尔%在从约65摩尔%至约90摩尔%范围内,该结构(IIa)的重复单元的摩尔%在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,及该结构(IIIa)的重复单元在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,且此外其中该结构(Ia)、(IIa)及(IIIa)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。



[0092] 在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中,该共聚物具有结构(Ab),其中n1、n2及n3分别表示结构(Ia)、(IIa)及(IIIb)的各重复单元的数目。在此实施方案的一个方面中,基于结构(Ia)、(IIa)及(IIIb)的重复单元的摩尔总数,该结构(Ia)的重复单元的摩尔%在从约65摩尔%至约90摩尔%范围内,该结构(IIa)的重复单元的摩尔%在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,及该结构(IIIb)的重复单元在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,且此外其中该结构(Ia)、(IIa)及(IIIb)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。



[0094] 在结构(A)的发明性共聚物的一个实施方案中,该共聚物具有结构(Ac),其中n1、n2、n3及n3a分别表示结构(Ia)、(IIa)、(IIIa)及(IIIb)的各重复单元的数量,在此实施方案的一个方面中,基于结构(Ia)、(IIa)、(IIIa)及(IIIb)的重复单元的摩尔总数,该结构(Ia)的重复单元的摩尔%在从约65摩尔%(优选约68摩尔%)至约90摩尔%范围内,该结构(IIa)的重复单元的摩尔%在从约5摩尔%至约10摩尔%范围内,及结构(IIIa)及(IIIb)的重复单元的总数在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,且此外其中该结构(Ia)、(IIa)、(IIIa)、(IIIb)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。



(Ac)

[0096] 在本文中公开的结构 (A) 的发明性共聚物的一个实施方案中,该共聚物具有从约 15,000 至约 50,000 范围内的 M_w 。在此实施方案的另一方案中,该共聚物也具有在从约 1.2 至约 2.5 范围内的多分散性。

[0097] 包括无规共聚物的组合物,该无规共聚物包括结构 (I) 的重复单元及至少一种类型的包括选自三烷基硅烷基氧基、环氧乙烷、三烷氧基硅烷基及蒽的可交联部分的重复单元,

[0098] 本发明的另一方面是组合物,其包括:

[0099] • 无规共聚物,其包括:

[0100] • 带有烷基的结构 (I) 的重复单元,其中 R_1 是 C-1 至 C-8 烷基, R_{m1} 是 H 或 C-1 至 C-4 烷基,

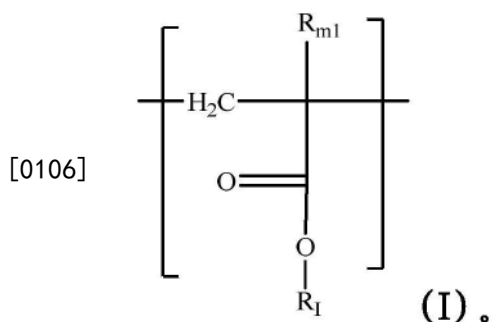
[0101] • 至少一种类型的不需要酸催化剂来进行交联的可交联重复单元,其衍生自 2-亚甲基烷酸烷酯 (烷基-O-C(=O)-C(烷基)=CH₂ 或甲基丙烯酸烷酯 (烷基-O-C(=O)-CH=CH₂), 其中该烷氧基部分经选自由三烷基硅烷基氧基、环氧乙烷、三烷氧基硅烷基及蒽所组成的组的可交联部分取代,

[0102] • 旋转浇铸溶剂,及

[0103] • 不含热酸产生剂、光酸产生剂、热自由基产生剂或光自由基产生剂。

[0104] 在此实施方案的一个方面中,此组合物包括如下所述的结构 (A) 的无规共聚物。

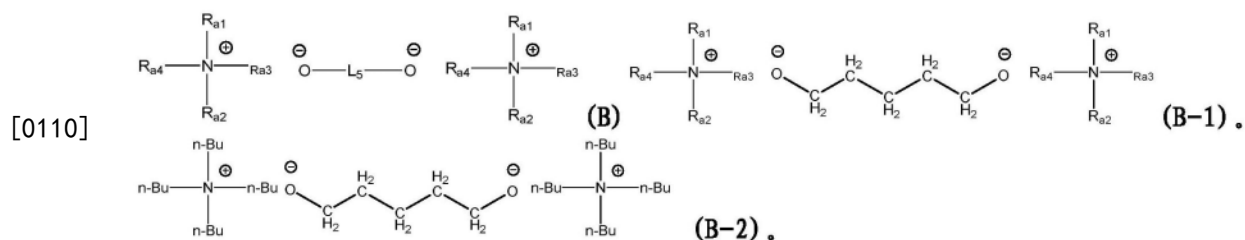
[0105] 此概念的其他实施方案是如本文中所述的组合物,其包括结构 (C)、(D) 及 (E) 的无规共聚物。



[0107] 包括结构 (A) 的共聚物及旋转浇铸有机溶剂的组合物

[0108] 本发明的另一方面是一种组合物,其包括本文中所述的结构(A)的共聚物中的一种及旋转浇铸有机溶剂。

[0109] 在本发明组合物的一个方面中,其进一步包括结构(B)的单一交联剂,或结构(B)的至少两种不同交联剂的混合物,其中 L_5 是C-4至C-8亚烷基,其具有至少4个碳原子的长度,且 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 独立地选自C-4至C-8烷基。在此实施方案的一个方面中, L_5 是C-4至C-6亚烷基。在另一方面中,其具有结构(B-1)。在这些实施方案的一个方面中, R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 是C-3至C-6烷基。在这些实施方案的另一方面中, R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 是正丁基。在又一方面中,此交联剂具有结构(B-2)。



[0111] 在本发明组合物的一个方面中,其包括单一类型的结构(B)、(B-1)或(B-2)的交联剂。

[0112] 在本发明性组合物的一个方面中,其包括至少两种不同类型的结构(B)、(B-1)或(B-2)的交联剂的混合物。

[0113] 在此组合物的一个方面中,其包括从约0.2wt.%至约2.0wt.%的该共聚物,及约98.0wt.%至约99.8wt.%的该旋转浇铸有机溶剂,其中这些wt.%范围的总和是100wt.%或更少。在此实施方案的一个方面中,其仅由这两种组分组成。

[0114] 在此组合物的一个方面中,其包括约0.2wt.%至约2.0wt.%的该共聚物,约0.02wt.%至约0.04wt.%的该交联剂,及约98.0wt.%至约99.8wt.%的该旋转浇铸有机溶剂,其中这些wt.%范围的总和等于100wt.%。在此实施方案的一个方面中,其仅由这三种组分组成。

[0115] 在本文中所述的包括结构(A)的共聚物的组合物的一个实施方案中,这些不含热酸产生剂、光酸产生剂、热自由基产生剂或光自由基产生剂。

[0116] 包括结构(C)的共聚物、结构(M-1)的交联剂及旋转浇铸有机溶剂的组合物

[0117] 本发明的另一方面是一种组合物,其包括:

[0118] • 具有结构(C)的无规共聚物,其包括

[0119] • 带有烷基的结构(I)的重复单元,其中 R_1 是C-1至C-8烷基, R_{m1} 是H或C-1至C-4烷基,及 $n1$ 是重复单元的总数,

[0120] • 带有苄基的结构(IV)的重复单元,其中 R_{m4} 是H或C-1至C-4烷基, L_4 是C-1至C-8亚烷基及 $n4$ 是重复单元的总数,

[0121] • 结构(C)中所示的两个端基,其中一个为H,且另一个是经 R_r 、 R_{r1} 及 R_{r2} 取代的甲基部分,其中 R_{r1} 及 R_{r2} 独立地选自C-1至C-8烷基及 R_r 是氰基部分(-CN)或羰烷基部分(-C(=O)-Ri),其中Ri是C-1至C-8烷基或芳基部分;

[0122] • 至少一种结构(M-1)的交联剂,或结构(M-1)的至少两种不同交联剂的混合物,其中;

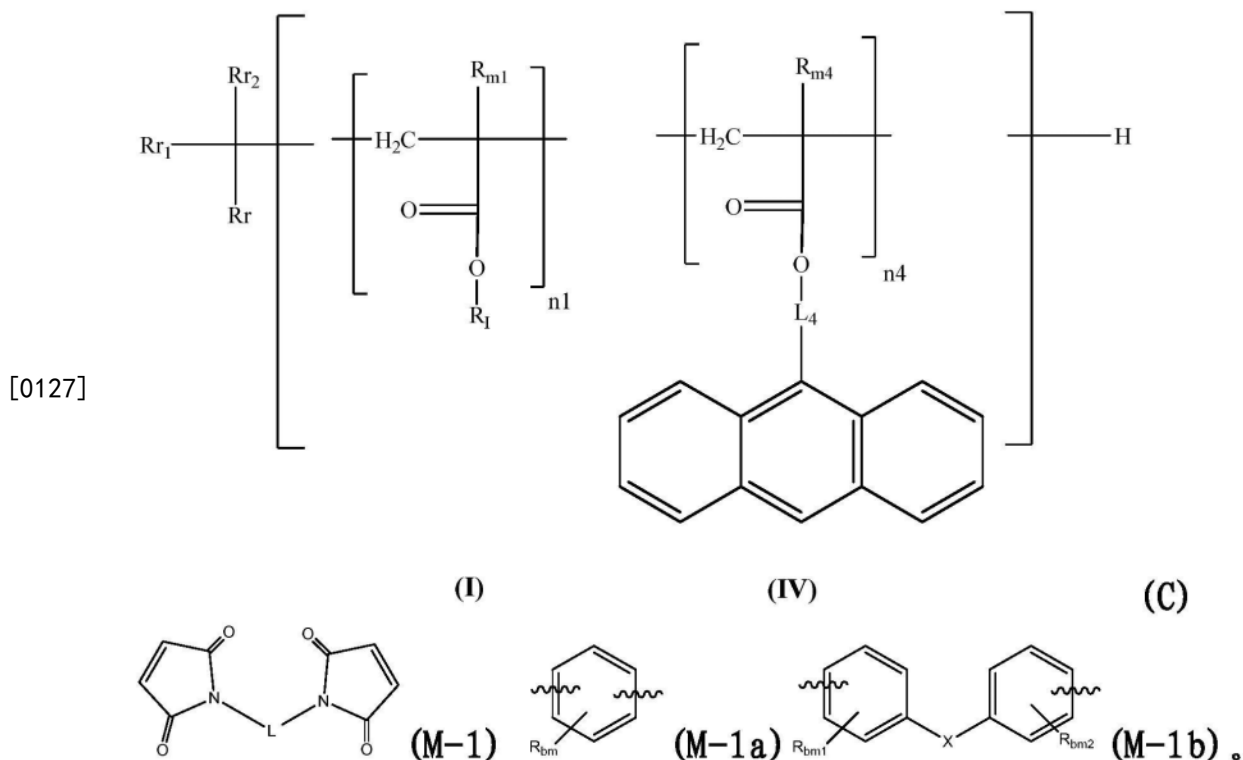
[0123] • L是选自以下的连接基团:C-1-C-8直链亚烷基、C-2至C-8支链亚烷基、C-6至C-

20亚烷基-氧基-亚烷基连接基团、C-6至C-20亚烷基-氧基-亚烷基-氧基-亚烷基连接基团、具有结构 (M-1a) 的芳基连接基团及具有结构 (M-1b) 的双芳基连接基团,其中在结构 (M-1a) 及 (M-1b) 中,  指定这些连接基团的连接点,

[0124] • R_{bm} 、 R_{bm1} 及 R_{bm2} 独立地选自 H 及 C-1 至 C-8 烷基,

[0125] • X是直接价键或选自由以下组成的组的连接基团：砷(-S(=O)₂-)、亚砷(-S(=O)-)、羰基(-C(=O)-)、碳酸酯(-O-C(=O)-O)、氧羰基(-O-C(=O)-)、羰氧基(-C(=O)-O-)、C-1至C-8直链亚烷基间隔基、C-2-C-8支链亚烷基、C-5-C-8环状亚烷基、氧基(-O-)及硫化物(-S-)；

[0126] • 旋转浇铸有机溶剂。

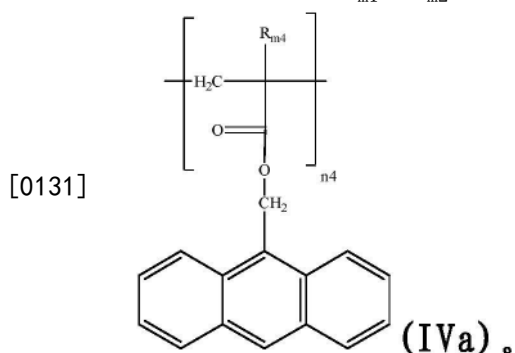


[0128] 在此组合物的一个实施方案中,该结构(C)的共聚物基本上是由结构(I)及(IV)的重复单元组成。在此实施方案的一个方面中,该结构(C)的共聚物是由结构(I)及(IV)的重复单元组成。

[0129] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(C)的共聚物是其中该结构(I)的重复单元的摩尔%在从约70摩尔%至约90摩尔%范围内,及该结构(IV)的重复单元的摩尔%在从约10摩尔%至约30摩尔%范围内,且此外其中该结构(I)及(IV)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%的共聚物。在此实施方案的另一方案中,该共聚物具有在从约15,000至约120,000范围内的 M_w 。在此实施方案的另一方案中,该共聚物具有在从1.2至约2.5范围内的多分散性。

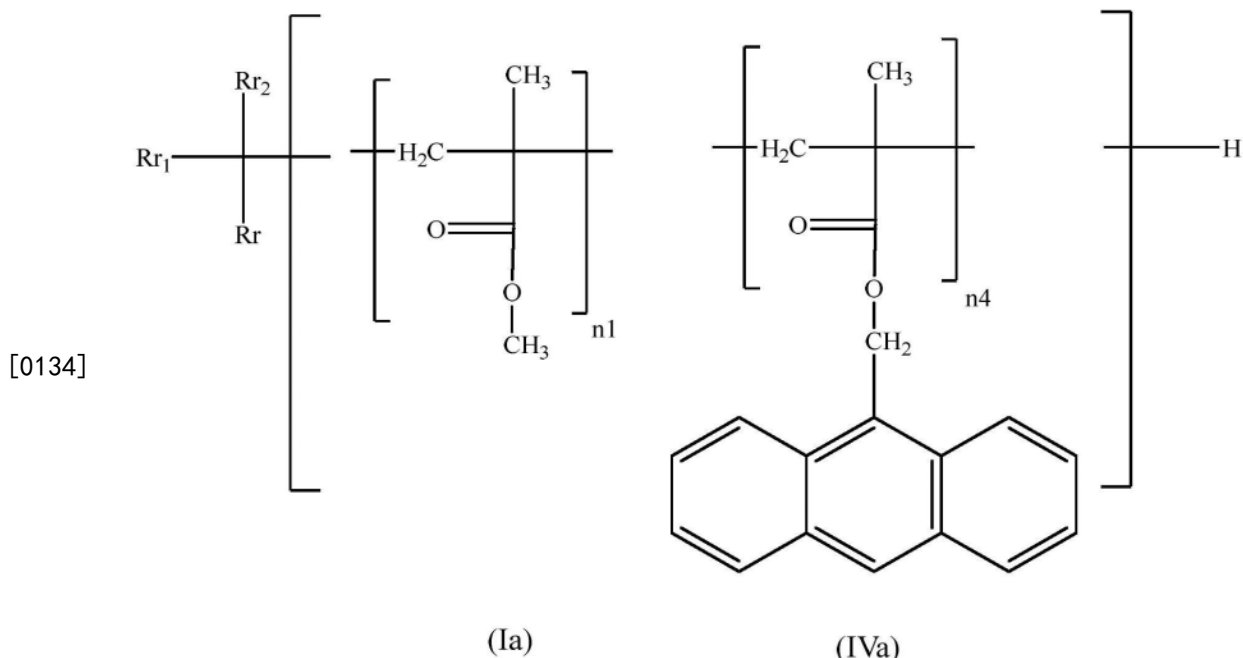
[0130] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(C)的共聚物是其中在该结构(I)的重复单元中, R_1 是C-1至C-4烷基的共聚物。在此实施方案的另一方面中, R_1 是C-1至C-3烷基。在又一方面中, R_1 是甲基或乙基。在又一方面中, R_1 是甲基。在此组合物的另一实施方案中,该结构(C)的共聚物是其中在结构(IV)的重复单元中, L_4 是C-1至C-4亚烷基的共聚物。在此实施方案的另一方面中, L_4 是C-1至C-2亚烷基。在此实施方案的又一方面中,该结构(IV)的重复单

元具有结构 (IVa)。在这些实施方案的另一方面中, R_{m1} 及 R_{m2} 各个地选自 C-1 至 C-4 烷基。在此实施方案的另一方面中, R_{m1} 及 R_{m2} 是甲基。在此实施方案的又一方面中, R_{m1} 及 R_{m2} 是 H。



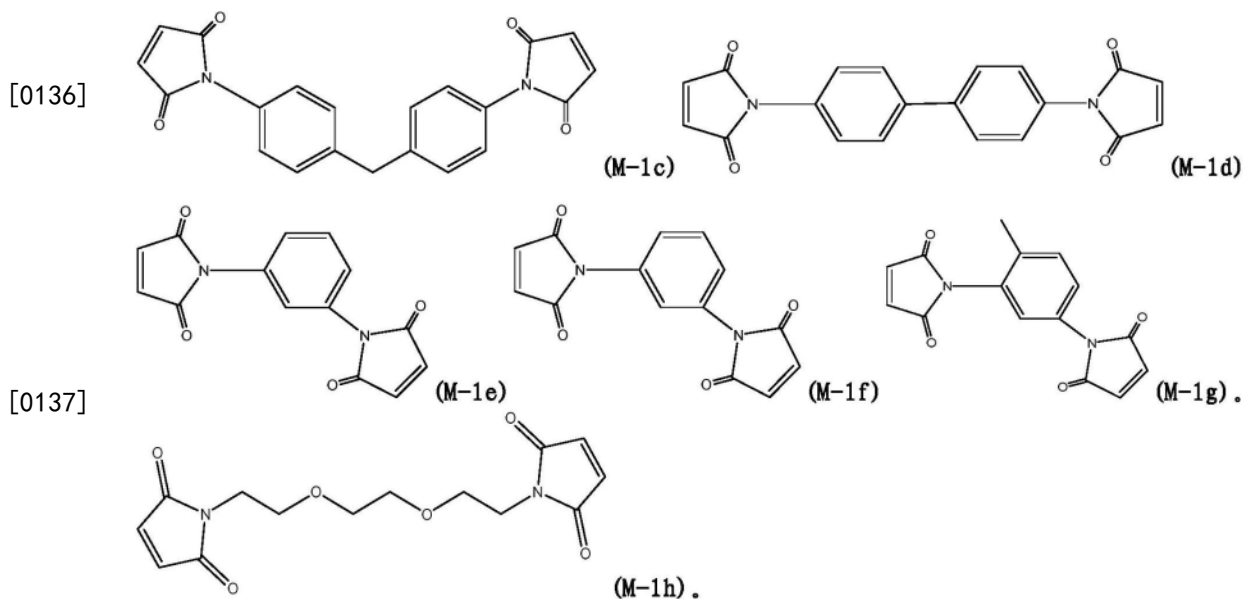
[0132] 在此组合物的另一实施方案中, 该结构 (C) 的共聚物是其中该结构 (I) 的重复单元的摩尔%在从约70摩尔%至约90摩尔%范围内, 及该结构 (IV) 的重复单元的摩尔%在从约10摩尔%至约30摩尔%范围内, 且此外其中该结构 (I) 及 (IV) 的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%的共聚物。在该实施方案的另一方面中, 该共聚物具有在从约15,000至约120,000的 M_w 。在该实施方案的另一方面中, 该共聚物具有1.2至约2.5的多分散性。

[0133] 在此组合物的另一实施方案中, 该结构 (C) 的共聚物具有结构 (C-1)。在此实施方案的另一方面中, 该结构 (Ia) 的重复单元的摩尔%在从约70摩尔%至约90摩尔%范围内, 及该结构 (IVa) 的重复单元的摩尔%在从约10摩尔%至约30摩尔%范围内, 且此外其中该结构 (Ia) 及 (IVa) 的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。在此实施方案的另一方面中, 该共聚物具有从约15,000至约120,000范围内的 M_w 。在此实施方案的另一方面中, 该共聚物具有在从1.2至约2.5范围内的多分散性。



(C-1)。

[0135] 在此组合物的另一实施方案中, 该结构 (M-1) 的交联剂具有结构 (M-1c)、(M-1d)、(M-1e)、(M-1f)、(M-1g)、(M-1h), 或是这些中的至少两种的混合物。



[0138] 在该组合物的另一实施方案中,其由约0.2wt.%至约2.0wt.%的该共聚物,约0.02wt.%至约0.04wt.%的该交联剂,及约98.0wt.%至约99.8wt.%的该旋转浇铸有机溶剂组成,其中这些wt.%范围的总和等于100wt.%。

[0139] 在此组合物的另一实施方案中,该交联剂是一种类型的结构(M-1)的交联剂。

[0140] 在此组合物的另一实施方案中,该交联剂是至少两种不同类型的结构(M-1)的交联剂。

[0141] 在本文中所述的包括结构(C)的共聚物的组合物的一个实施方案中,这些不含热酸产生剂、光酸产生剂、热自由基产生剂或光自由基产生剂。

[0142] 包括结构(D)的共聚物、结构(B)的交联剂及旋转浇铸有机溶剂的组合物。

[0143] 本发明的另一方面是一种组合物,其包括:

[0144] • 具有结构(D)的无规共聚物,其包括:

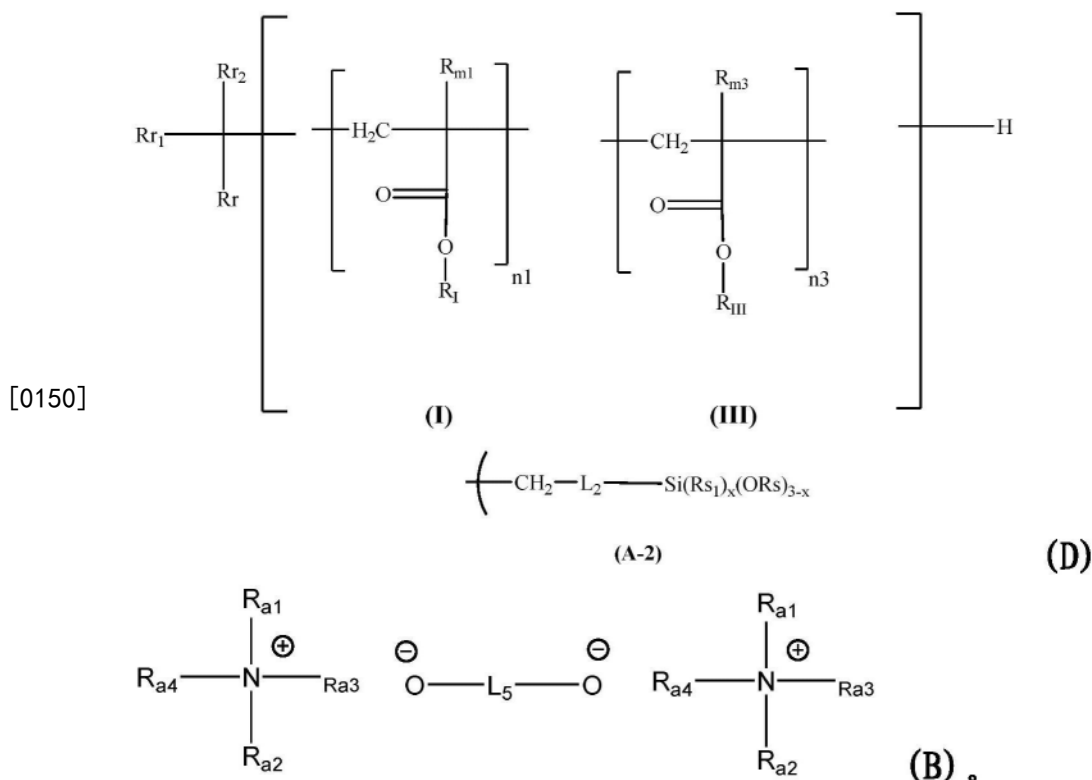
[0145] • 带有烷基的结构(I)的重复单元,其中 R_1 是C-1至C-8烷基, R_{m1} 是H或C-1至C-4烷基,及 n_1 是重复单元的总数,

[0146] • 结构(III)的交联重复单元,其中 R_{m3} 是H或C-1至C-4烷基,及 R_v 是结构(A-2)的部分,其中 R_{III} 是结构(A-2)的部分,其中 Rs_1 是C-1至C-4烷基, Rs 是C-1至C-4烷基, x 是0、1或2,及 L_2 是直接价键或C-1至C-10亚烷基部分,及 n_3 是重复单元的总数,

[0147] • 结构(D)中所示的两个端基,其中一个为H,且另一个是经 R_r 、 R_{r1} 及 R_{r2} 取代的甲基部分,其中 R_{r1} 及 R_{r2} 独立地选自C-1至C-8烷基及 R_r 是氰基部分(-CN)或羰烷基部分(-C(=O)-Ri),其中Ri是C-1至C-8烷基或芳基部分,

[0148] • 至少一种结构(B)的交联剂,其中 L_5 是具有至少4个碳原子的长度的C-4至C-8亚烷基, R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 独立地选自C-4至C-8烷基;及

[0149] • 旋转浇铸有机溶剂;



[0151] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(D)的共聚物基本上由结构(I)及(III)的重复单元组成。在该实施方案的另一方面中,该结构(D)的共聚物由结构(I)及(III)的重复单元组成。

[0152] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(D)的共聚物是其中该结构(I)的重复单元的 R_I 是C-1至C-4烷基的共聚物。在此实施方案的另一方面中, R_I 是C-1至C-3烷基。在此实施方案的另一方面中, R_I 是甲基或乙基。在该实施方案的又一方面中, R_I 是甲基。

[0153] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(D)的共聚物是其中 R_{m1} 是C-1至C-4烷基的共聚物。在此实施方案的另一方面中, R_{m1} 是甲基。

[0154] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(D)的共聚物是其中 R_{m1} 是H的共聚物。

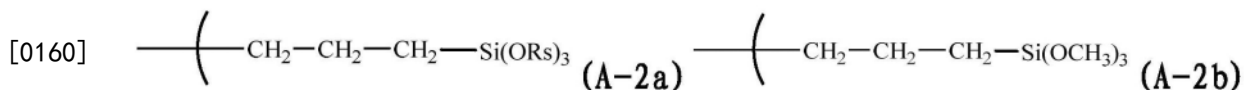
[0155] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(D)的共聚物是其中在结构(A-2)中 x 是1的共聚物。在此实施方案的另一方面中,其是其中在结构(A-2)中 x 是2的共聚物。在此实施方案的另一方面中,其是其中在结构(A-2)中, x 是0的共聚物。

[0156] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(D)的共聚物是其中在结构(A-2)中其中 L_2 是C-2至C-4亚烷基部分的共聚物。

[0157] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(D)的共聚物是其中 R_{III} 具有结构(A-2a)的共聚物。

[0158] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(D)的共聚物是其中 Rs 是C-1至C-4烷基的共聚物。

[0159] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(D)的共聚物是其中 R_{III} 具有结构(A-2b)的共聚物。

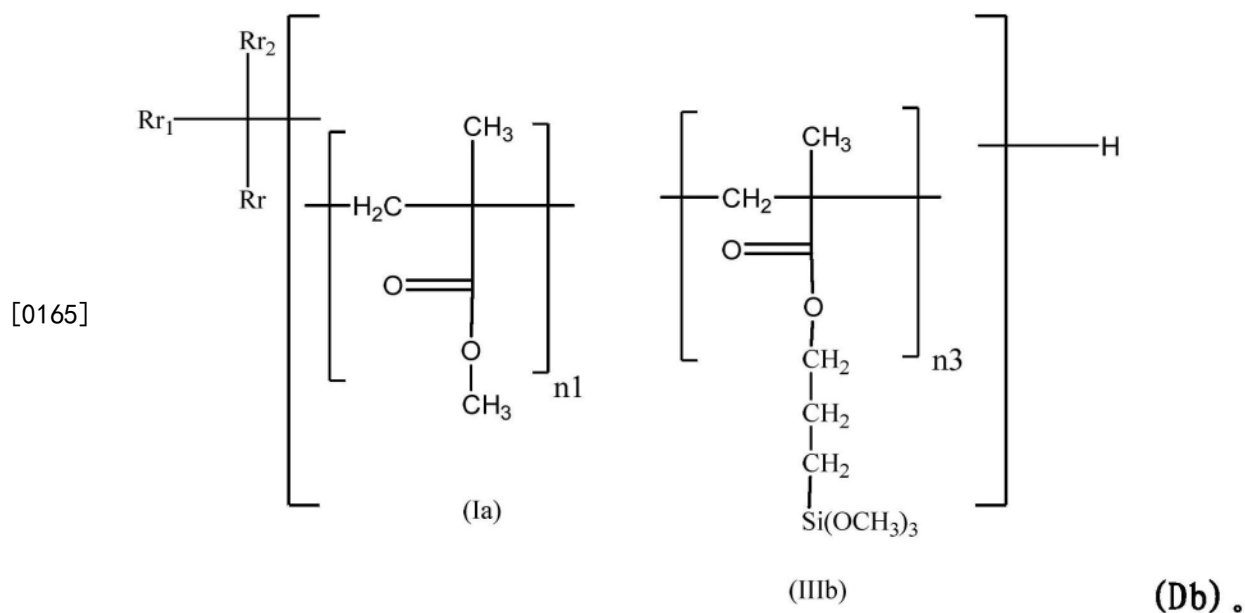


[0161] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(D)的共聚物是其中 R_{m3} 是C-1至C-4烷基的共聚物。在此实施方案的另一方面中, R_{m3} 是甲基。

[0162] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(D)的共聚物是其中 R_{m3} 是H的共聚物。

[0163] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(D)的共聚物是其中在该结构(D)的共聚物中,该结构(I)的重复单元的摩尔%在从约70摩尔%至约90摩尔%范围内,及该结构(III)的重复单元的摩尔%在从约5摩尔%(优选约10摩尔%)至约30摩尔%范围内,且此外其中该结构(I)及(III)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%的共聚物。

[0164] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(D)的共聚物具有结构(Db)。

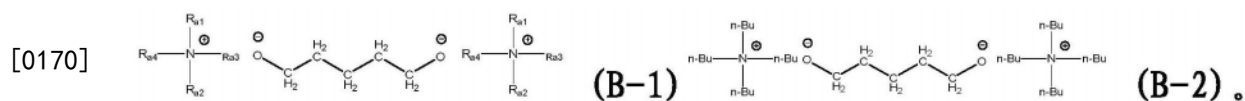


[0166] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(D)或结构(Db)的共聚物具有在从约15,000至约120,000范围内的 M_w 。在此实施方案的另一方面中,该共聚物具有从1.2至约2.5的多分散性。

[0167] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(Db)的共聚物是其中该结构(Ia)的重复单元的摩尔%在从约70摩尔%至约90摩尔%范围内,及该结构((IIIb)的重复单元的摩尔%在从约10摩尔%至约30摩尔%范围内,且此外其中该结构(Ia)及(IIIb)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%的共聚物。

[0168] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(B)的交联剂中, L_5 是C-4至C-6亚烷基。在此实施方案的另一方面中,该结构(B)的交联剂具有结构(B-1)。

[0169] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(B)或(B-1)的交联剂中, R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 是C-3至C-6烷基。在此实施方案的另一方面中, R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 及 R_{a4} 是正丁基。在该实施方案的又一方面中,该交联剂具有结构(B-1)。在该实施方案的又一方面中,该交联剂具有结构(B-2)。



[0171] 在此组合物的另一实施方案中,其包括约0.2wt.%至约2.0wt.%的结构(D)或(Db)的结构的该共聚物,约0.02wt.%至约0.04wt.%的结构(B)、(B-1)或(B-2)的该交联

剂,及约98.0wt.%至约99.8wt.%的该旋转浇铸有机溶剂,其中这些wt.%范围的总和等于100wt.%。

[0172] 在此组合物的另一实施方案中,该交联剂是一种类型的结构(B-1)的交联剂。在此组合物的另一实施方案中,该交联剂是结构(B-1)的至少两种不同的交联剂。

[0173] 在本文中所述的包括结构(D)的共聚物的组合物的一个实施方案中,这些不含热酸产生剂、光酸产生剂、热自由基产生剂或光自由基产生剂。

[0174] 包括结构(E)的无规共聚物及旋转浇铸有机溶剂的组合物

[0175] 本发明的另一方面是一种组合物,其包括:

[0176] • 结构(E)的无规共聚物,其包括:

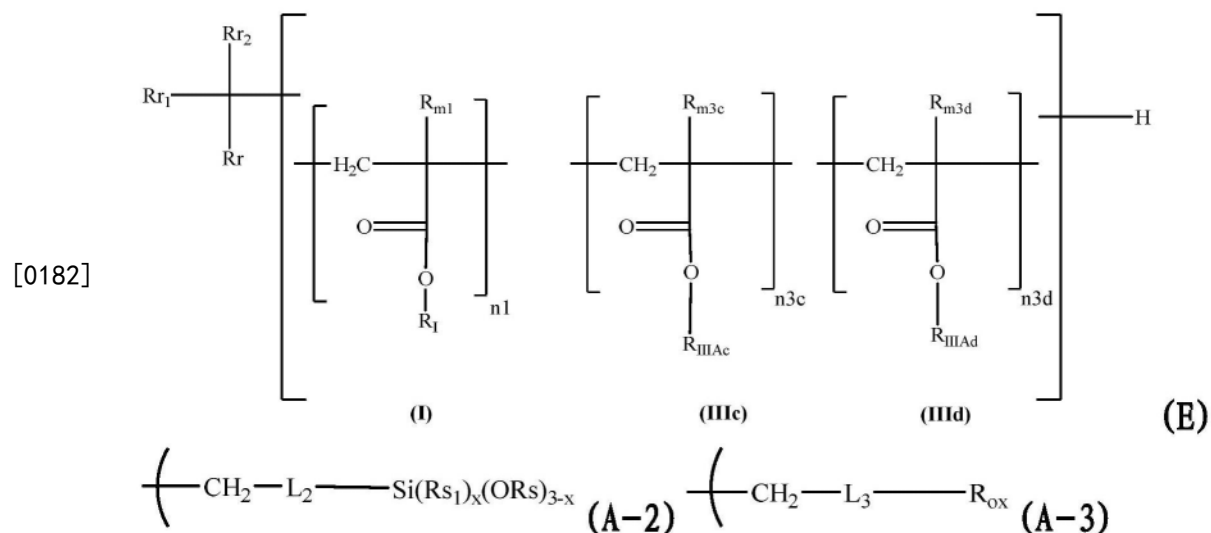
[0177] • 带有烷基的结构(I)的重复单元,其中 R_I 是C-1至C-8烷基, R_{m1} 是H或C-1至C-4烷基,及 $n1$ 是重复单元的总数,

[0178] • 结构(IIIc)的重复单元,其中 R_{m3c} 是H或C-1至C-4烷基, R_{IIIcAc} 是结构(A-2)的部分,其中 L_2 是直接价键或C-1至C-10亚烷基部分, Rs_1 是C-1至C-4烷基, Rs 是C-1至C-4烷基, x 是0、1或2,及 $n3c$ 是重复单元的总数,

[0179] • 结构(IIIId)的重复单元,其中 R_{m3d} 是H或C-1至C-4烷基, $R_{IIIIdAd}$ 是结构(A-3)的部分,其中 L_3 是直接价键或C-1至C-10亚烷基部分,及 R_{ox} 是包括环氧乙烷的脂族部分,及 $n3d$ 是重复单元的总数,及

[0180] • 如结构(A)中所示的两个端基,其中一个是H,且另一个是经 Rr 、 Rr_1 及 Rr_2 取代的甲基部分,其中 Rr_1 及 Rr_2 独立地选自C-1至C-8烷基及 Rr 是氰基部分(-CN)或羰烷基部分(-C(=O)-Ri),其中Ri是C-1至C-8烷基或芳基部分,及;

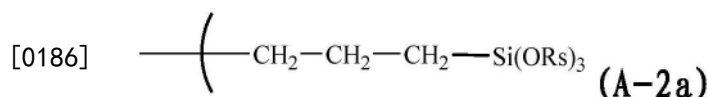
[0181] • 旋转浇铸有机溶剂。



[0183] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中, x 是1。在此实施方案的另一方面中, x 是2。在该实施方案的又一方面中, x 是0。

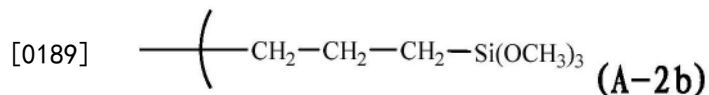
[0184] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中, L_2 是C-2至C-4亚烷基部分。

[0185] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中, R_{IIIcAc} 具有结构(A-2a)。



[0187] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中,Rs是C-1至C-4烷基。

[0188] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中,R_{IIIAc}具有结构(A-2b)。



[0190] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中,R_{IIIAc}具有结构(A-3a),其中R_e、R_{e1}及R_{e2}各个地选自H或C-1至C-8烷基,且此外其中当R_{e2}及R_e或R_{e1}中的任一个是C-1至C-4烷基时,R_{e2}及R_e或R_{e2}及R_{e1}可通过C-1至C-4亚烷基连接形成环状环;

[0191] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中,R_e是C-1至C-8烷基部分且R_{e1}及R_{e2}是H。在此实施方案的另一方面中,R_e及R_{e1}是C-1至C-8烷基部分且R_{e2}是H。在此实施方案的另一方面中,R_e、R_{e1}及R_{e2}各个地为C-1至C-8烷基部分。在该实施方案的又一方面中,R_e是H且R_{e1}及R_{e2}各个地为C-1至C-8烷基部分。在该实施方案的又一方面中,R_e是H且R_{e1}是C-1至C-8烷基部分且R_{e2}是H。

[0192] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中,R_{IIIAc}具有结构(A-3b),其中cy是1至3范围内的整数。

[0193] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中,其中R_{IIIAc}具有结构(A-3c)。

[0194] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中,R_{IIIAc}具有结构(A-3d)。

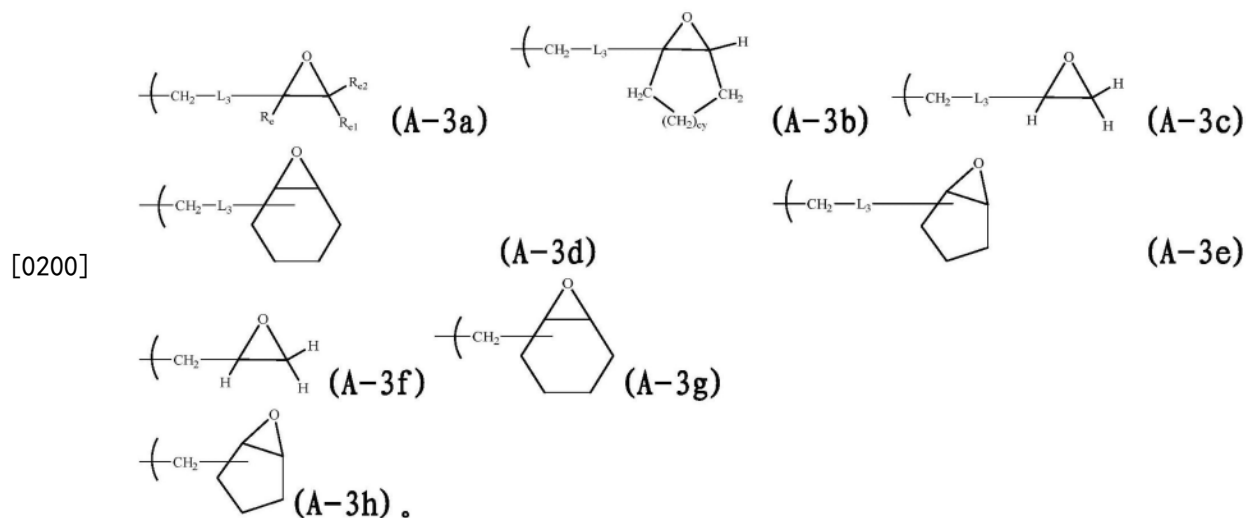
[0195] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中,R_{IIIAc}具有结构(A-3e)。

[0196] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中,L₃是直接价键或C-1至C-2亚烷基部分。

[0197] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中,R_{IIIAc}具有结构(A-3f)。

[0198] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中,R_{IIIAc}具有结构(A-3g)。

[0199] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中,R_{IIIAc}具有结构(A-3h)。



[0201] 在此组合物的另一实施方案中,在该结构(E)的共聚物中,R_I是C-1至C-4烷基。在此实施方案的另一方面中,R_I是C-1至C-3烷基。在该实施方案的又一方面中,R_I是甲基或乙

基。在该实施方案的另一方案中, R_I 是甲基。

[0202] 在此组合物的另一实施方案中, 在该结构 (E) 的共聚物中, R_I 是 H。在此组合物的另一实施方案中, 在该结构 (E) 的共聚物中, R_{m1} 是 H。

[0203] 在此组合物的另一实施方案中, 在该结构 (E) 的共聚物中, R_{m3c} 是 C-1 至 C-4 烷基。在此实施方案的另一方案中, R_{m3c} 是甲基。

[0204] 在此组合物的另一实施方案中, 在该结构 (E) 的共聚物中, R_{m3c} 是 H。

[0205] 在此组合物的另一实施方案中, 在该结构 (E) 的共聚物中, R_{m3d} 是 C-1 至 C-4 烷基。在此实施方案的另一方案中, R_{m3d} 是甲基。

[0206] 在此组合物的另一实施方案中, 在该结构 (E) 的共聚物中, R_{m3d} 是 H。

[0207] 在此组合物的另一实施方案中, 在该结构 (E) 的共聚物中, R_{m1} 、 R_{m3c} 及 R_{m3d} 是甲基。

[0208] 在此组合物的另一实施方案中, 在该结构 (E) 的共聚物中, R_r 是氰基部分。

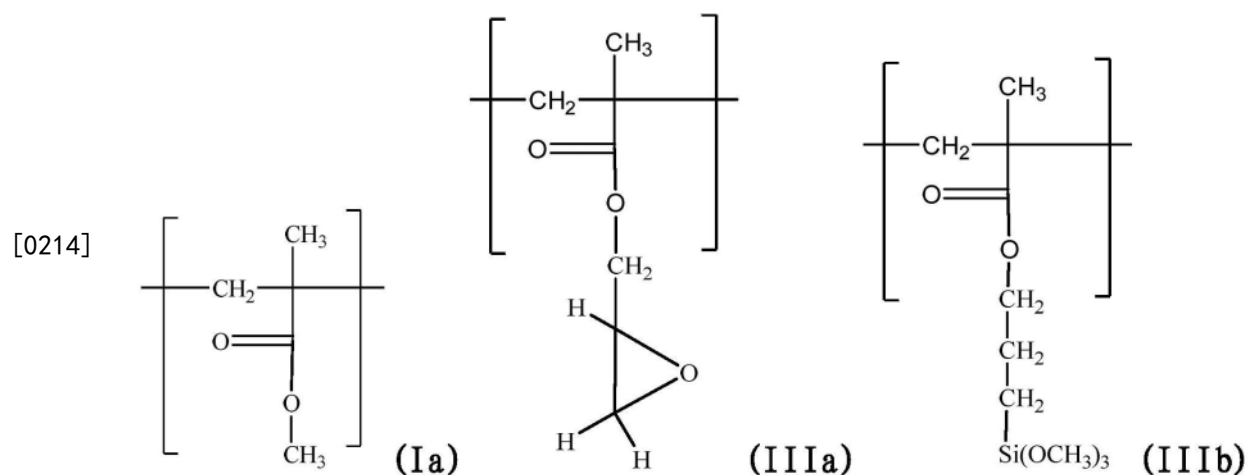
[0209] 在此组合物的另一实施方案中, 在该结构 (E) 的共聚物中, R_r 是羧烷基部分。在此实施方案的另一方案中, R_i 是 C-1 至 C-8 烷基。在此实施方案的另一方案中, R_i 是芳基。

[0210] 在此组合物的另一实施方案中, 在该结构 (E) 的共聚物中, R_{r1} 及 R_{r2} 独立地为 C-1 至 C-4 烷基。在此实施方案的另一方案中, R_{r1} 及 R_{r2} 是甲基。

[0211] 在此组合物的另一实施方案中, 在该结构 (E) 的共聚物中, 该结构 (I) 的重复单元具有结构 (Ia)。

[0212] 在此组合物的另一实施方案中, 在该结构 (E) 的共聚物中, 该结构 (IIIId) 的重复单元具有结构 (IIIa)。

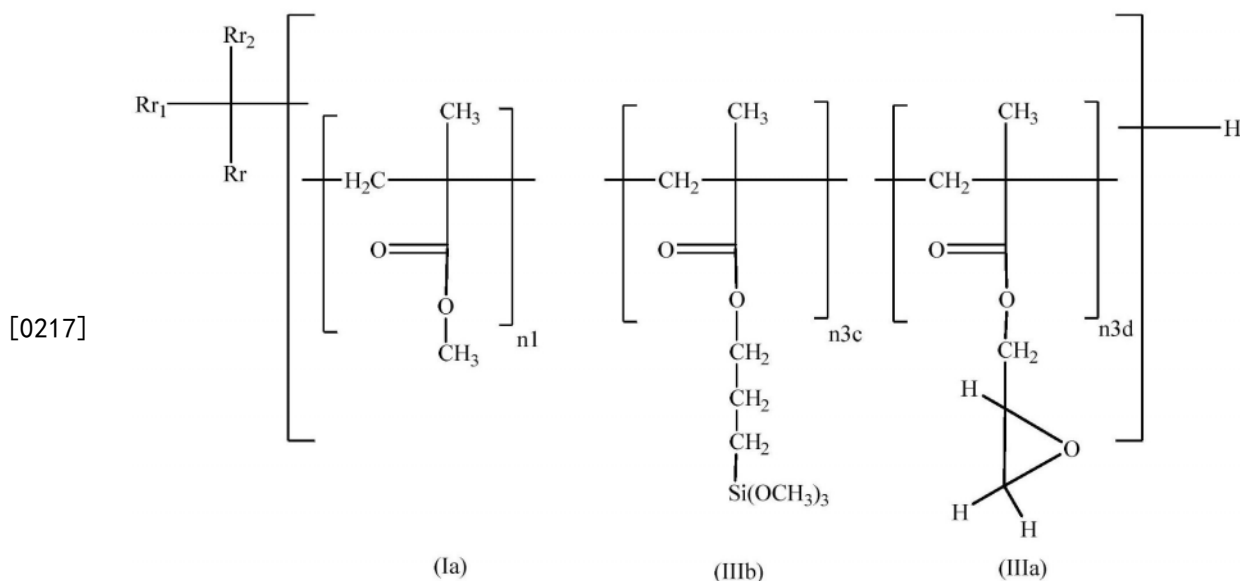
[0213] 在此组合物的另一实施方案中, 在该结构 (E) 的共聚物中, 该结构 (IIIc) 的重复单元具有结构 (IIIb)。



[0215] 在此组合物的另一实施方案中, 在该结构 (E) 的共聚物中, 基于结构 (I)、(IIIc) 及 (IIIId) 的重复单元的摩尔总数, 该结构 (I) 的重复单元的摩尔% 在从约 70 摩尔% 至约 90 摩尔% 范围内, 该结构 (IIIc) 的重复单元的摩尔% 在从约 5 摩尔% 至约 22 摩尔% 范围内, 及该结构 (IIIId) 的重复单元在从约 5 摩尔% 至约 22 摩尔% 范围内, 且此外其中该结构 (I)、(IIIc) 及 (IIIId) 的重复单元的总摩尔% 等于 100 摩尔%。

[0216] 在此组合物的另一实施方案中, 该结构 (E) 的共聚物具有结构 (E-1)。在此实施方案的一个方面中, 该结构 (Ia) 的重复单元的摩尔% 在从约 70 摩尔% 至约 90 摩尔% 范围内, 该结构 (IIIb) 的重复单元的摩尔% 在从约 5 摩尔% 至约 22 摩尔% 范围内, 及该结构 (IIIa)

的重复单元在从约5摩尔%至约22摩尔%范围内,且此外其中该结构(Ia)、(IIIb)及(IIIa)的重复单元的总摩尔%等于100摩尔%。



(E-1)

[0218] 在此组合物的另一实施方案中,该结构(E)的共聚物或该结构(E-1)的共聚物具有从约15,000至约120,000的Mw。在此实施方案的另一方面中,该共聚物具有在从1.2至约6范围内的多分散性。

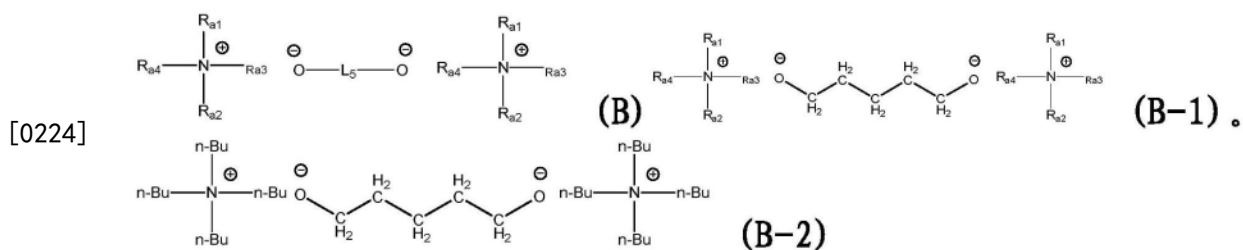
[0219] 在此组合物的另一实施方案中,其进一步包括单个结构(B)的交联剂,或结构(B)的至少两种不同的交联剂的混合物,其中L₅是C-4至C-8亚烷基,其具有至少4个碳原子的长度,且R_{a1}、R_{a2}、R_{a3}及R_{a4}独立地选自C-4至C-8烷基。在此实施方案的一个方面中,L₅是C-4至C-6亚烷基。在此实施方案的另一方面中,该交联剂具有结构(B-1)。在该交联剂的另一方面中,R_{a1}、R_{a2}、R_{a3}及R_{a4}是C-3至C-6烷基。在该实施方案的又一方面中,R_{a1}、R_{a2}、R_{a3}及R_{a4}是正丁基。

[0220] 在包括单一交联剂的此组合物的另一实施方案中,此交联剂具有结构(B-1)。在此实施方案的一个方面中,R_{a1}、R_{a2}、R_{a3}及R_{a4}是C-3至C-6烷基。在此实施方案的另一方面中,R_{a1}、R_{a2}、R_{a3}及R_{a4}是正丁基。

[0221] 在此组合物的另一实施方案中,其是一种包括约0.2wt.%至约2.0wt.%的该共聚物,及约98.0wt.%至约99.8wt.%的该旋转浇铸有机溶剂的组合物,其中这些wt.%范围的总和为100wt.%或更少。

[0222] 在此组合物的另一实施方案中,其包括约0.2wt.%至约0.5wt.%的该共聚物,及约0.02wt.%至约0.04wt.%的该交联剂,及约99.5wt.%至约99.8wt.%的该旋转浇铸有机溶剂,其中这些wt.%范围的总和等于100wt.%。

[0223] 在包括单一交联剂的此组合物的另一实施方案中,此交联剂具有结构(B-2),



[0225] 用于本文中所述的该组合物的旋转浇铸有机溶剂

[0226] 用于本文中所述的包括结构 (A)、(C)、(D) 或 (E) 的共聚物及其经描述的亚结构的发明性组合物的合适溶剂是用于旋转浇铸材料 (诸如光致抗蚀剂、底部抗反射涂层或其他类型的使用半导体材料的光刻处理的有机涂层) 的任何有机溶剂。在该发明性组合物的另一方面中, 该有机旋转浇铸溶剂是能够溶解该无规共聚物及任何其他另外任选组分 (诸如本文中所述) 的溶剂。此有机旋转浇铸溶剂可为单一溶剂或溶剂混合物。合适溶剂是有机溶剂, 其可包含例如二醇醚衍生物, 诸如乙基溶纤剂、甲基溶纤剂、丙二醇单甲醚 (PGME)、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇正丙基醚或二乙二醇二甲醚; 二醇醚酯衍生物, 诸如乙基溶纤剂乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯或丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA); 羧酸酯, 诸如乙酸乙酯、乙酸正丁酯及乙酸戊酯; 二元酸的羧酸酯, 诸如草酸二乙酯 (diethyloxylate) 及丙二酸二乙酯; 二醇的二羧酸酯, 诸如乙二醇二乙酸酯及丙二醇二乙酸酯; 及羟基羧酸酯, 诸如乳酸甲酯、乳酸乙酯 (EL)、乙醇酸乙酯及 3-羟基丙酸乙基酯; 酮酯, 诸如丙酮酸甲酯或丙酮酸乙酯; 烷氧基羧酸酯, 诸如 3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯或乙氧基丙酸甲酯; 酮衍生物, 诸如甲基乙基酮、乙酰丙酮、环戊酮、环己酮或 2-庚酮; 酮醚衍生物, 诸如二丙酮醇甲醚; 酮醇衍生物, 诸如丙酮醇或二丙酮醇; 缩酮或缩醛, 如 1,3-二氧杂环戊烷及二乙氧基丙烷; 内酯, 诸如丁内酯; 酰胺衍生物, 诸如二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺、苯甲醚, 及其混合物。

[0227] 使用包括结构 (A) 的共聚物的组合物的工艺。

[0228] 本发明的另一方面是使用本文中所述的包括结构 (A) 的共聚物的组合物中的任一种形成交联钉扎膜的工艺, 其包括以下步骤:

[0229] i) 将本文中所述的包括结构 (A) 的共聚物的组合物中的任一种涂布在基板上,

[0230] ii) 在从约 230 至约 250°C 的温度下在空气中烘烤该经涂覆的基板约 30 秒至约 3 分钟, 以使其交联,

[0231] iii) 用冲洗溶液冲洗约 1 至约 4 分钟, 以移除任何可溶性物质, iv) 干燥该基板, 从而在该基板上形成该交联钉扎层。

[0232] 本发明的另一方面是使用本文中所述的包含结构 (A) 的共聚物在嵌段共聚物膜中用于引导倍增图案的工艺, 其包括以下步骤:

[0233] ia) 提供具有两个或更多个自发分离嵌段的嵌段共聚物,

[0234] iia) 提供基板,

[0235] iiia) 根据上述工艺步骤 i) 至 iv) 形成交联钉扎层; 及

[0236] iv) 将该嵌段共聚物设置在该交联钉扎层的至少一部分上。

[0237] 在此工艺的另一面中, 其可进一步包括以下步骤:

[0238] va) 在设置该嵌段共聚物之前, 通过光刻工艺在交联钉扎层中形成图案; 及

- [0239] via) 任选地在该图案中提供第二涂层,其中该第二涂层是中性层。
- [0240] 使用包括结构(C)的共聚物的组合物的工艺。
- [0241] 本发明的另一方面是使用本文中所述的包括结构(C)的共聚物的组合物中的任一种形成交联钉扎膜的工艺,其包括以下步骤:
- [0242] ib) 将本文中所述的包括结构(C)的共聚物的组合物中的任一种涂布在基板上,
- [0243] iib) 在从约230至约250℃的温度下在空气中烘烤该经涂覆的基板约30秒至约3分钟,以使其交联,
- [0244] iiib) 用冲洗溶液冲洗约1至约4分钟,以移除任何可溶性物质,ivb) 干燥该涂层,从而在该基板上形成该交联钉扎层。
- [0245] 本发明的另一方面是使用本文中所述的包括结构(C)的共聚物在嵌段共聚物膜中引导倍增图案的工艺,其包括以下步骤:
- [0246] ic) 提供具有两个或更多个自发分离嵌段的嵌段共聚物;
- [0247] iic) 提供基板,
- [0248] iiic) 根据步骤ib)至ivb)中所述形成交联钉扎层;及
- [0249] ivc) 将该嵌段共聚物设置在该交联钉扎层的至少一部分上。在此工艺的另一方面中,其可进一步包括以下步骤:
- [0250] vc) 在设置该嵌段共聚物之前,通过光刻工艺在交联钉扎层中形成图案;及
- [0251] vic) 任选地在该图案中提供第二涂层,其中该第二涂层是中性层。
- [0252] 使用包括结构(D)的共聚物的组合物的工艺。
- [0253] 本发明的另一方面是使用本文中所述的包括结构(D)的共聚物的组合物中的任一种形成交联钉扎膜的工艺,其包括以下步骤:
- [0254] id) 将本文中所述的包括结构(D)的共聚物的组合物中的任一种涂布在基板上,
- [0255] iid) 在从约230至约250℃的温度下在空气中烘烤该经涂覆的基板约30秒至约3分钟,以使其交联,
- [0256] iiid) 用冲洗溶液冲洗约1至约4分钟,以移除任何可溶性物质,ivd) 干燥该涂层,从而在该基板上形成该交联钉扎层。
- [0257] 本发明的另一方面是使用本文中所述的包括结构(D)的共聚物在嵌段共聚物膜中引导倍增图案的工艺,其包括以下步骤:
- [0258] ie) 提供具有两个或更多个自发分离嵌段的嵌段共聚物;
- [0259] iie) 提供基板。
- [0260] iiie) 如步骤id)至ivd)中所述形成交联钉扎层;及
- [0261] ive) 将该嵌段共聚物设置在该交联钉扎层的至少一部分上。
- [0262] 在此工艺的另一方面中,其可进一步包括以下步骤:
- [0263] ve) 在设置该嵌段共聚物之前,通过光刻工艺在交联钉扎层中形成图案;及
- [0264] vie) 任选地在该图案中提供第二涂层,其中该第二涂层是中性层。
- [0265] 使用包括结构(E)的共聚物的组合物的工艺。
- [0266] 本发明的另一方面是使用本文中所述的包括结构(E)的共聚物的组合物中的任一种形成交联钉扎膜的工艺,其包括以下步骤:
- [0267] if) 将本文中所述的包括结构(E)的共聚物的组合物中的任一种涂布在基板上,

[0268] iif) 在从约230至约250℃的温度下在空气中烘烤该经涂覆的基板约30秒至约3分钟,以使其交联,

[0269] iiif) 用冲洗溶液冲洗约1至约4分钟,以移除任何可溶性物质,ivf) 干燥该涂层,从而在该基板上形成该交联钉扎层。

[0270] 本发明的另一方面是使用本文中所述的包括结构(E)的共聚物在嵌段共聚物膜中引导倍增图案的工艺,其包括以下步骤:

[0271] ig) 提供具有两个或更多个自发分离嵌段物的嵌段共聚物;

[0272] iig) 提供基板。

[0273] iiig) 如步骤if) 至ivf) 中所述形成交联钉扎层;及

[0274] ivg) 将该嵌段共聚物设置在该交联钉扎层的至少一部分上。

[0275] 在此工艺的另一方面中,其可进一步包括以下步骤:

[0276] vg) 在设置该嵌段共聚物之前,通过光刻工艺在交联钉扎层中形成图案;及

[0277] vig) 任选地在该图案中提供第二涂层,其中该第二涂层是中性层。

[0278] 本发明的另一方面是如上所述的共聚物或组合物用于在基板上形成交联钉扎膜或用于在嵌段共聚物膜中引导倍增图案的用途。

[0279] 实施例

[0280] 化学品

[0281] 除非另有说明,否则所有化学品均购自Sigma Aldrich(3050Spruce St., St.Louis,MO 63103)。

[0282] 所有合成实验均在N₂气氛下进行。如文中所述进行光刻实验。共聚物的分子量用凝胶渗透色谱仪测量。凝胶渗透色谱法配备有**100 Å、500 Å、10³Å、10⁵Å及10⁶Å**的μ-ultrastyrigel柱。

[0283] 使用TEL Clean ACT8轨道完成光刻实验。SEM照片用所施加的Materials NanoSEM_3D扫描电子显微镜拍摄,照片以1FOV放大率或2FOV放大率显示(视场(FOV)=5μm)。

[0284] 使用标准各向同性氧蚀刻条件对甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯的自组装膜嵌段共聚物进行蚀刻实验。

[0285] 除非另有说明,否则分子量测量(也称为M_n多分散性)是通过凝胶渗透色谱仪(PSS Inc.Germany)完成,该色谱仪配备**100 Å、500 Å、10³Å、10⁵Å及10⁶Å**的μ-ultrastyrigel柱,使用THF溶剂作为洗脱液。聚苯乙烯聚合物标准品是用于校准。

[0286] ¹H NMR光谱使用Bruker Advanced III 400MHz光谱仪记录。

[0287] 该共聚物的分子量是用凝胶渗透色谱仪测量。除非另有说明,否则化学品均购自Sigma-Aldrich Corporation(St.Louis,Missouri)。

[0288] 使用TEL Clean ACT8涂胶显影机(track)完成光刻实验。SEM照片用所施的Materials NanoSEM_3D扫描电子显微镜照片拍摄,照片以1FOV放大率或2FOV放大率显示(视场(FOV)=5μm,使用1、2及5FOV)。

[0289] 使用标准各向同性氧蚀刻条件对甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯的自组装膜嵌段共聚物进行蚀刻实验。

[0290] 除非另有说明,否则分子量测量(也称为 M_n 多分散性)是通过凝胶渗透色谱仪(PSS Inc.Germany)完成,该色谱仪配备**100 Å、500 Å、 10^3 Å、 10^5 Å及 10^6 Å**的 μ -ultrastyrage1柱,使用THF溶剂作为洗脱液。聚苯乙烯聚合物标准品是用于校准。

[0291] 用于测试的聚合材料的合成

[0292] 参考聚合物合成实施例,P(S-b-MMA) (26k-b-30k)的合成

[0293] 使用与实施例2中所述相同工序合成P(S-b-MMA) (26K-b-30K)。为实现PS及PMMA嵌段的目标 M_n 及组合物,改变引发剂的量及单体量。简而言之,使20g (0.192摩尔) 苯乙烯与0.55mL (1.4M溶液) 仲丁基锂聚合。然后将在2.5ml无水甲苯中的0.164g (0.0007摩尔) 的1,1'-二苯基乙烯(DPE)经由安瓿添加至反应器中。反应混合物的橙色变成深砖红色,表明苯乙烯锂活性中心转化为离域DPE加合物负碳离子。搅拌2分钟后,取出少量(2mL)的反应混合物用于PS嵌段分子量分析。然后经由安瓿添加甲基丙烯酸甲酯(22.85g,0.23摩尔)。30分钟后用1mL脱气甲醇终止该反应。嵌段共聚物通过在含有10%水的过量异丙醇(该聚合物溶液的5倍)中沉淀来回收,过滤并在55°C真空下干燥12小时,得到40g P(S-b-MMA) (94%产率)由46.9摩尔%的聚苯乙烯嵌段及53.1摩尔%的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段。

[0294] 配备**100Å、500Å、 10^3 Å、 10^5 Å及 10^6 Å** μ -ultrastyrage1柱的凝胶渗透色谱法显示,第一个P(SDPE)嵌段相对于参考PS校准标准具有 M_n (GPC)=45,048g/mol及 $M_w/M_n=1.04$ 。从GPC获得的二嵌段共聚物分子量为 $M_{n,PS-b-PMMA}=46,978$ g/mol及 $M_w/M_n=1.02$ 。

[0295] 除非另有说明,否则所有化学品均可从Millipore-Sigma获得。甲基丙烯酸9-蒎基甲酯购自Shanghai B&C.NMR是通过Bruker 400MHz Avance III光谱仪测量。GPC是使用安捷伦系统(Agilent system)测量。

[0296] 聚合物合成实施例1,聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸9-蒎基甲酯(80/20)的合成:

[0297] 将甲基丙烯酸甲酯(40.05g,0.40摩尔)、甲基丙烯酸9-蒎基甲酯(27.63g,0.10摩尔)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(6.41g,0.03摩尔)及苯甲醚(100g)添加至烧瓶中并经由冻融脱气3次,然后充入氮气气氛。将该混合物在85°C油浴中加热16小时。将该混合物用四氢呋喃稀释并在己烷中沉淀。倾析上清液,并将残留物在真空烘箱中干燥。将该残留物重新溶解在THF中并再次在己烷中沉淀。倾析上清液,并将该残留物在真空烘箱中干燥。将残留物重新溶解在THF中并在DI水中沉淀。收集聚合物并在真空烘箱中将其干燥。淡黄色粉末,63.6g (94.0%产率);43,532g/mol M_n ,89,934g/mol M_w ,2.07PDI。通过 1H NMR测得(82.5/17.5)组合物。

[0298] 配制剂1:

[0299] 将P(MMA-r-AMMA) (1)溶解在ArF-稀释剂中形成1wt.%溶液。将1,1'-(亚甲基二-4,1-亚苯基)双马来酰亚胺溶解在ArF-稀释剂中形成1wt.%溶液。将1wt.%溶液P(MMA-r-AMMA) (9.44g)、1wt.%溶液1,1'-(亚甲基二-4,1-亚苯基)双马来酰亚胺(0.56g)混合并通过0.2微米盘式过滤器过滤。

[0300] 配制剂2:

[0301] 将P(MMA-r-AMMA) (1)溶解在ArF-稀释剂中形成1wt.%溶液。将1,1'-(亚甲基二-4,1-亚苯基)双马来酰亚胺溶解在ArF-稀释剂中形成1wt.%溶液。将1wt.%溶液P(MMA-r-

AMMA) (9.71g)、1wt.%溶液1,1'-(亚甲基二-4,1-亚苯基)双马来酰亚胺(0.29g)混合并通过0.2微米盘式过滤器过滤。

[0302] 聚合物合成实施例2,聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅烷基)丙酯(85/15)的合成:

[0303] 将甲基丙烯酸甲酯(14.6g,0.15摩尔)、甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅烷基)丙酯(9.1g,0.04摩尔)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(0.36g,2.2毫摩尔)及2-丁酮(36g)添加至烧瓶中并经由冻融脱气3次,然后充入氮气气氛。将该混合物在85℃油浴中加热16小时。将该混合物用四氢呋喃稀释并在己烷中沉淀。倾析上清液,并将残留物在真空烘箱中干燥。将该残留物重新溶解在THF中并再次在己烷中沉淀。倾析上清液,并将残留物在真空烘箱中干燥。将该残留物重新溶解在THF中并在DI水中沉淀。收集聚合物并在真空烘箱中干燥。白色粉末,22.3g(93.8%产率);16,265g/mol Mn,28,481g/mol Mw,1.75PDI。通过¹H NMR测得(79.2/20.8)组合物。

[0304] 配制剂3:

[0305] 将P(MMA-r-TMOSiPrMA)(2)溶解在ArF-稀释剂中形成1wt.%溶液。将P(MMA-r-TMSiOSiPrMA)溶液(7.81g)的1wt.%溶液及双(四丁基铵)戊烷-1,5-双(醇)(bis(tetrabutylammonium)pentane-1,5-bis(olate))(2.19g)的1wt.%溶液混合并通过0.2微米盘式过滤器过滤。

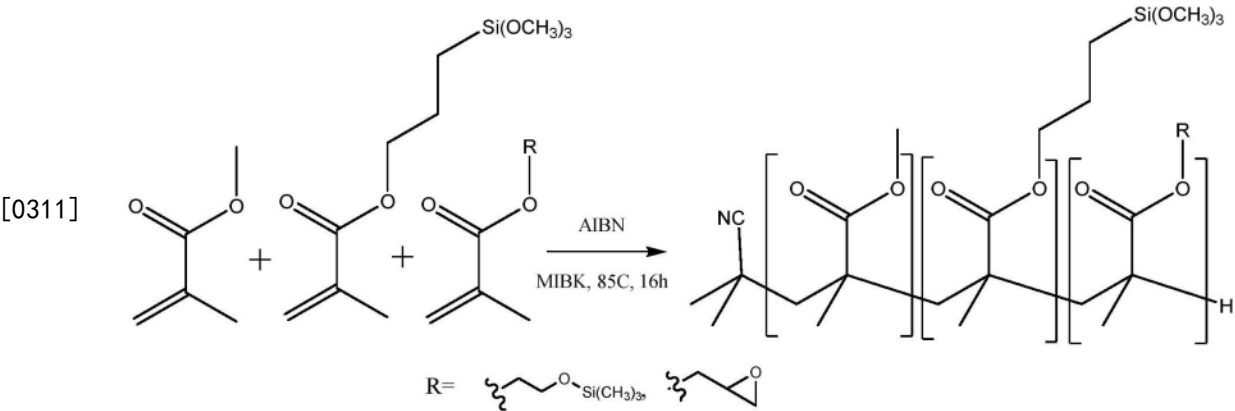
[0306] 聚合物合成实施例3,聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅烷基)丙酯)-共-甲基丙烯酸2-三甲基硅氧基乙酯]的合成:

[0307] 将甲基丙烯酸甲酯(13.8g,0.14摩尔)、甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅烷基)丙酯(9.79g,0.04摩尔)、甲基丙烯酸2-三甲基硅氧基乙酯(3.99g,0.02摩尔)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(0.41g,2.5毫摩尔)及甲基异丁基酮(42g)添加至烧瓶中并经由冻融脱气3次,然后充入氮气气氛。将该混合物在85℃油浴中加热16小时。该混合物用四氢呋喃稀释并在己烷中沉淀。倾析上清液,并将残留物在真空烘箱中干燥。将该残留物重新溶解在THF中并再次在己烷中沉淀。倾析上清液,并将残留物在真空烘箱中干燥。将该残留物重新溶解在THF中并在DI水中沉淀。收集聚合物并在真空烘箱中干燥。白色粉末,26.2g(94.3%产率);17,799g/mol Mn,34,024g/mol Mw,1.91PDI。通过¹H NMR测得(69.8/20.7/9.5)组合物。

[0308] 聚合物合成实施例4,聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅烷基)丙酯)-共-甲基丙烯酸缩水甘油酯的合成]:

[0309] 将甲基丙烯酸甲酯(14.4g,0.14摩尔)、甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅烷基)丙酯(10.2g,0.04摩尔)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(2.9g,0.02摩尔)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(0.41g,2.5mmol)及甲基异丁基酮(42g)添加至烧瓶中,并经由冻融脱气3次,然后充入氮气气氛。将该混合物在85℃油浴中加热16小时。将该混合物用四氢呋喃稀释并在己烷中沉淀。倾析上清液,并将残留物在真空烘箱中干燥。将该残留物重新溶解在THF中并再次在己烷中沉淀。倾析上清液,并将残留物在真空烘箱中干燥。将该残留物重新溶解在THF中并在DI水中沉淀。收集聚合物并在真空烘箱中干燥。白色粉末,26.8g(96.5%产率);19,113g/mol Mn,95,995g/mol Mw,5.02PDI。

[0310] 方案1显示用于制备聚合物合成实施例6及7的聚合物的一般反应方案。

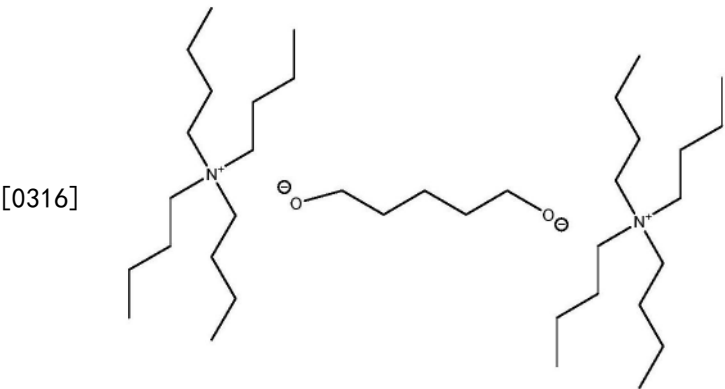


[0312] 方案1

[0313] 图1显示P(MMA-*r*-TMOSiPrMA-*r*-TMSHEMA)的代表性¹HNMR光谱

[0314] (TBA) 2-PD的合成:双(四丁基铵)戊烷-1,5-双(醇)。

[0315] 双(四丁基铵)戊烷-1,5-双(醇)的1wt.%溶液是通过混合1,5-戊二醇(0.10g, 1.0mmol)、四丁基氢氧化铵(1.54g,1.9mmol)及ArF-稀释剂(55g)制备。



[0317] 表征

[0318] 表1显示所测试的配制剂的组成,这些配制剂的制备是通过将经指定聚合物及交联剂溶解在ArF稀释剂(PGMEA:PGME70:30)中,形成0.4或1wt.%溶液。针对该交联剂(若存在)指示的wt.%是相对于该溶液是经组合固体重量。溶解后,样品通过0.2微米盘式过滤器过滤。

[0319] 表1

[0320]

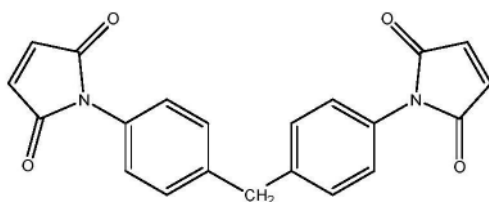
配制剂	聚合物	交联剂 wt. %
1	(PMMA- <i>r</i> -AMMA) (80/20)	0.5 MPBM

[0321]

2	(PMMA-r-AMMA) (80/20)	0.25 MPBM
3	P(MMA-r-TMOSiPrMA) (85/15)	0.2 (TBA) 2-PD
4	P(MMA-r-TMOSiPrMA-r-TMS-HEMA) (70/20/10)	无
5	P(MMA-r-TMOSiPrMA-r-GMA) (70/20/10)	无

[0322] MPBM: 1,1'-(亚甲基二-4,1-亚苯基)双马来酰亚胺(1,1'-(亚甲基双(4,1-亚苯基))双(1H-吡咯-2,5-二酮)是获自Sigma-Aldrich。

[0323]



[0324] 配制剂的浸泡测试

[0325] 表2显示对用该组合物制成的交联膜进行的浸泡测试的结果。这些浸泡测试表明,所有这些配制剂均具有可接受的交联性,可用作极性引导MAT。

[0326] 表2

[0327]

样品	FT (nm)	σ (Å)	FT (nm)	σ (Å)
	冲洗前 (230°C/2 min/空气)		冲洗后	
配制剂 1	14.23	0.55	14.19	0.43
配制剂 2	14.31	0.53	14.19	0.84
配制剂 3	11.21	0.82	11.23	0.62
	冲洗前 (250°C/2 min/空气)		冲洗后	
配制剂 1	13.83	0.61	13.9	0.75
配制剂 2	13.94	0.65	13.67	0.66
配制剂 3	11.14	0.99	11.14	0.95
	冲洗前 (240°C/2 min/空气)		冲洗后	
配制剂 4	7.1	0.32	6.9	0.27
配制剂 5	6.6	0.47	6.5	0.33

[0328] 配制剂的浸泡测试

[0329] 嵌段共聚物配制剂

[0330] 将参考聚合物合成实施例溶解在ArF稀释剂中以形成0.4wt.%溶液,其用0.2 μ m PTFE过滤。

[0331] 图2显示SEM图像,其显示PME-7102的平行形态(在1500rpm下, $L_o=29\text{nm}$,膜厚度是35nm)并在硅晶圆上的合成实施例2的材料的交联膜上在250℃下在空气中退火2分钟。所得指纹图案的缺失表明下伏MAT层通过与上覆嵌段共聚物的极性甲基丙烯酸甲酯相互作用导致上覆嵌段共聚物钉扎。

EWN2019016 P (MMA-r-TMOSiPrMA-r-TMSHEMA)

当前数据参数

名称 EWN2019016
EXPNO 10
PROCNO 1

F2 - 采集参数

日期 20191030
时间 14.17 h
INSTRUM spect
PROBHD Z116098_0343 (
PULPROG zg30
TD 65536
溶剂 CDCl3
NS 16
DS 2
SWH 8012.820 Hz
FIDRES 0.244532 Hz
AQ 4.0894465 sec
RG 32.05
DW 62.400 usec
DE 6.50 usec
TE 298.9 K
D1 5.0000000 sec
TD0 1
SFO1 400.1824713 MHz
NUC1 1H
P1 9.50 usec
PLW1 16.0000000 W

F2 - 处理参数

SI 65536
SF 400.1800141 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

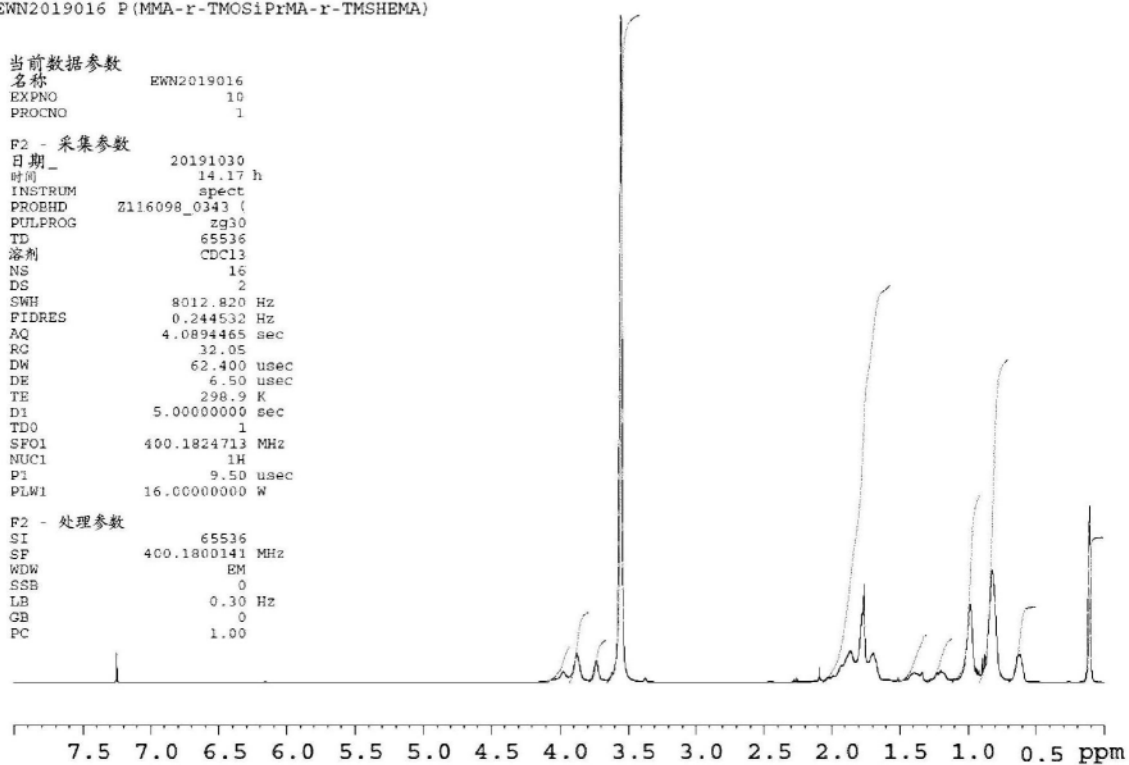


图1

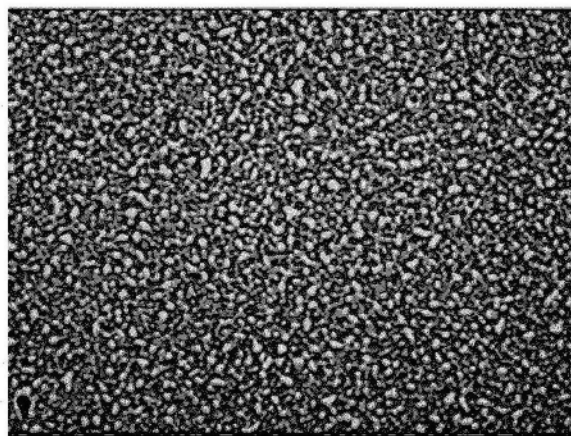


图2