



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102933628 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 13

(21) 申请号 201180027039. 7

(22) 申请日 2011. 04. 20

(30) 优先权数据

61/351, 693 2010. 06. 04 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 11. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/056308 2011. 04. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02011/151109 EN 2011. 12. 08

(71) 申请人 ASML 荷兰有限公司

地址 荷兰维德霍温

(72) 发明人 E·皮特斯 S·伍伊斯特尔

R·库尔

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 王铁军

(51) Int. Cl.

G08F 293/00 (2006. 01)

G03F 7/00 (2006. 01)

B81C 1/00 (2006. 01)

B82Y 10/00 (2006. 01)

B82Y 30/00 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 2 页

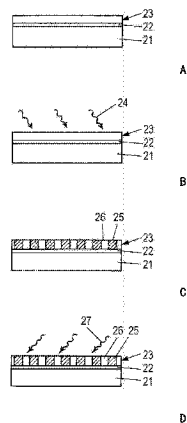
(54) 发明名称

可自组装的聚合物和用于平版印刷术的方法

(57) 摘要

公开了一种可自组装的聚合物,所述可自组装的聚合物具有第一和第二分子构型,其中对于可自组装的聚合物,第一分子构型与第二分子构型相比具有更高的 Flory Huggins 参数,并且通过施加刺激因素,所述可自组装的聚合物可从第一分子构型形成第二分子构型,可从第二分子构型形成第一分子构型,或者,可从第一分子构型形成第二分子构型且可从第二分子构型形成第一分子构型。该聚合物用于通过将处于其第二分子构型的聚合物有序化和退火并当它处于第一分子构型时固定该聚合物,从而在基板上提供聚合物的有序、周期性地图案化的层的方法。第二分子构型提供更好的有序化动力学并且允许缺陷在其有序 / 无序转变温度附近的退火,同时具有更高的有序 / 无序转变温度的第一分子构型为固定形成的图案提供低线边缘 / 宽度粗糙度。

CN 102933628 A



1. 一种可自组装的聚合物,所述可自组装的聚合物具有第一和第二分子构型,其中,对于所述可自组装的聚合物,第一分子构型与第二分子构型相比具有更高的 Flory Huggins 参数,并且其中通过施加刺激因素,所述可自组装的聚合物可从第一分子构型形成为第二分子构型,可从第二分子构型形成为第一分子构型,或者,可从第一分子构型形成为第二分子构型且可从第二分子构型形成为第一分子构型。

2. 根据权利要求 1 所述的可自组装的聚合物,所述可自组装的聚合物是嵌段共聚物,所述嵌段共聚物包含第一单体的一个或多个第一嵌段和第二单体的一个或多个第二嵌段,其中第一分子构型和第二分子构型分别具有处于第一和第二分子排列中的第一单体。

3. 根据权利要求 2 所述的可自组装的聚合物,其中第二单体在第一和第二分子构型中具有基本上不变的分子排列。

4. 根据权利要求 2 或权利要求 3 所述的可自组装的聚合物,其中与当处于第二分子排列中时的第一单体相比,当处于第一分子排列中时的第一单体对于第二单体具有更低的化学亲和势。

5. 根据权利要求 2 至 4 中的任一项所述的可自组装的聚合物,其中第一单体在第一和第二分子排列中具有不同的极性。

6. 根据权利要求 2 至 5 中的任一项所述的可自组装的聚合物,其中第一单体在第一和第二分子排列中具有不同的物理构象。

7. 根据权利要求 2 至 6 中的任一项所述的可自组装的聚合物,其中第一单体在第一和第二分子排列中具有不同的水合状态。

8. 根据任一在前权利要求所述的可自组装的聚合物,其中所述刺激因素包括光化学辐射如可见光或紫外线辐射。

9. 根据任一在前权利要求所述的可自组装的聚合物,其中所述刺激因素包括温度。

10. 根据权利要求 9 所述的可自组装的聚合物,其中当处于第二分子构型时,所述可自组装的聚合物具有玻璃化转变温度 T_g 和有序/无序转变温度 T_o/d ,并且其中处于第一分子构型的所述可自组装的聚合物在所述玻璃化转变温度 T_g 的 Flory Huggins 参数为当处于第二分子构型时的可自组装的聚合物在其有序/无序转变温度 T_o/d 的 Flory Huggins 参数的至少 1.2 倍。

11. 一种可自组装的聚合物,所述可自组装的聚合物是包含第一单体的第一嵌段和第二单体的第二嵌段的嵌段共聚物,所述嵌段共聚物具有第一和第二分子构型,

其中第一分子构型具有处于第一分子排列中的第一单体,并且第二分子构型具有处于第二分子排列中的第一单体,

其中通过施加刺激因素,所述可自组装的聚合物可从第一分子构型形成为第二分子构型,可从第二分子构型形成为第一分子构型,或者,可从第一分子构型形成为第二分子构型且可从第二分子构型形成为第一分子构型,并且

其中与当处于第二分子排列中时的第一单体相比,当处于第一分子排列中时的第一单体对于第二单体具有更低的化学亲和势。

12. 一种用于在基板上提供可自组装的聚合物的有序层的方法,所述可自组装的聚合物在所述有序层中组装时具有第一分子构型,所述方法包括:

在所述基板上提供可自组装的聚合物的层,

将所述可自组装的聚合物加热至高于其玻璃化转变温度 T_g 的第一温度 T_1 ，随之将所述可自组装的聚合物形成第二分子构型，其中第一温度 T_1 低于处于第二分子构型的所述可自组装的聚合物的有序 / 无序转变温度 T_o/d ，并且所述可自组装的聚合物组装以提供有序聚合物层，

使所述可自组装的聚合物返回至其第一分子构型，和

将所述可自组装的聚合物冷却至低于其玻璃化转变温度 T_g 的温度，

其中对于所述可自组装的聚合物，第一分子构型与第二分子构型相比提供更高的 Flory Huggins 参数。

13. 一种用于在基板上提供可自组装的聚合物的有序层的方法，

其中所述可自组装的聚合物是包含第一单体的第一嵌段和第二单体的第二嵌段的嵌段共聚物，所述嵌段共聚物具有第一和第二分子构型，

其中第一分子构型具有处于第一分子排列中的第一单体，并且第二分子构型具有处于第二分子排列中的第一单体，

其中与当处于第二分子排列中时的第一单体相比，当处于第一分子排列中时的第一单体对于第二单体具有更低的化学亲和势，并且

其中在所述有序层中所述可自组装的聚合物具有第一分子构型，所述方法包括：

在所述基板上提供所述可自组装的聚合物的层，

将所述可自组装的聚合物加热至高于其玻璃化转变温度 T_g 的第一温度 T_1 ，随之将所述可自组装的聚合物形成第二分子构型，其中第一温度 T_1 低于处于第二分子构型的所述可自组装的聚合物的有序 / 无序转变温度 T_o/d ，并且所述可自组装的聚合物组装以提供有序聚合物层，

使所述可自组装的聚合物返回至其第一分子构型，和

将所述可自组装的聚合物冷却至低于其玻璃化转变温度 T_g 的温度。

14. 根据权利要求 12 或权利要求 13 所述的方法，其中通过施加刺激因素，所述可自组装的聚合物可从第一分子构型形成第二分子构型，可从第二分子构型形成第一分子构型，或者，可从第一分子构型形成第二分子构型且可从第二分子构型形成第一分子构型。

15. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述刺激因素包括光化学辐射如可见光或紫外线辐射。

16. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述刺激因素包括温度。

17. 根据权利要求 12 至 16 中的任一项所述的方法，所述方法还包括：在所述可自组装的聚合物处于第二分子构型时，将所述可自组装的聚合物层加热至第二温度 T_2 ，其中第二温度 T_2 大于当处于第二分子构型时的所述聚合物的所述有序 / 无序转变温度 T_o/d 。

18. 根据权利要求 17 所述的方法，其中在使所述可自组装的聚合物返回至其第一分子构型之前，并且在将所述可自组装的聚合物冷却至低于其玻璃化转变温度 T_g 的温度之前，将所述可自组装的聚合物层通过在第一温度 T_1 至第二温度 T_2 之间的范围内改变其温度而退火。

19. 根据权利要求 17 所述的方法，其中通过施加刺激因素以在第二温度 T_2 将所述可自组装的聚合物从其第二分子构型改变为其第一分子构型，将所述可自组装的聚合物层退

火,之后将处于其第一分子构型的所述可自组装的聚合物冷却至低于其玻璃化转变温度 T_g 的温度,其中 T_2 低于当处于第一分子构型时的所述可自组装的聚合物的 T_0/d 。

20. 一种用于通过抗蚀剂蚀刻而将基板的表面图案化的平版印刷方法,其中所述方法包括通过权利要求 12 至 19 中的任一项所述的方法在所述表面提供可自组装的聚合物的有序层,其中所述有序聚合物层充当抗蚀剂层。

可自组装的聚合物和用于平版印刷术的方法

[0001] 领域

[0002] 本发明涉及一种用于通过平版印刷术制造器件的方法。尤其是,本发明涉及一种用于减少抗蚀剂层,尤其是自组装嵌段共聚物的抗蚀剂层中的缺陷的方法。

[0003] 背景

[0004] 在用于器件制造的平版印刷术中,对于减小平版印刷图案中的特征尺寸以便增加给定基板区域上的特征的密度正存在需要。具有纳米尺度的临界尺寸(CD)的更小的特征的图案允许更大的器件或电路结构集中度,带来在电子和其他器件的尺寸减少和制造成本上潜在的改进。在光刻中,争取更小的特征带来了技术的发展,如浸渍平版印刷术和远紫外(EUV)平版印刷术。

[0005] 通常所说的压印平版印刷术通常包括使用“印模”(通常称为压印模板)以将图案转印至基板上。压印平版印刷术的益处是特征的分辨率不受限于,例如,辐射源的发射波长或发射系统的数值孔径。相反,分辨率主要受限于压印模板上的图案密度。

[0006] 对于光刻和压印平版印刷术两者,适宜的是提供如压印模板或其他基板的表面的高分辨率图案化,并且可以使用化学抗蚀剂以实现这点。

[0007] 嵌段共聚物(BCP)的自组装的使用被认为是将分辨率提高至比通过现有技术平版印刷方法可获得的值更好的值的潜在方法,或者作为用于压印模板的制备的电子束平版印刷术的备选。

[0008] 可自组装嵌段共聚物是可以在纳米制造中使用的化合物,因为它们在低于特定温度(有序-无序转变温度 $T_{o/d}$)冷却的时候可以经历有序-无序转变,导致不同的化学性质的共聚物嵌段的相分离,以形成具有数十纳米或者甚至小于10nm的尺寸的有序、化学分离区域。区域的尺寸和形状可以通过操纵共聚物的不同嵌段类型的分子量和组成控制。区域之间的界面可以具有1-5nm的数量级的宽度,并且可以通过改变共聚物嵌段的化学组成操纵。

[0009] 使用嵌段共聚物的薄膜作为自组装模板的可行性已由Chaikin和Register等,Science 276,1401(1997)证实。具有20nm的尺寸的点和孔的密集阵列从聚(苯乙烯-嵌-异戊二烯)的薄膜转印至氮化硅基板。

[0010] 概述

[0011] 嵌段共聚物包括不同的嵌段,每个嵌段包括沿聚合物链并排排列的同样的单体。每个嵌段可以含有其各自类型的很多单体。所以,例如,A-B嵌段共聚物可以在所述(或每个)A嵌段中具有多个类型A单体,和在所述(或每个)B嵌段中具有多个类型B单体。合适的嵌段共聚物的实例是,例如,具有共价连接的聚苯乙烯单体的嵌段(疏水嵌段)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)单体的嵌段(亲水嵌段)的聚合物。可以使用具有不同的疏液性/亲液性的嵌段的其他嵌段共聚物。例如可以使用三嵌段共聚物(A-B-C),如可以是交替的或周期的嵌段共聚物(例如 $[-A-B-A-B-A-B-]_n$ 或 $[-A-B-C-A-B-C]_m$,其中n和m是整数)。嵌段通过共价键以直链或支链方式(例如星形或支链构型)彼此连接。

[0012] 嵌段共聚物当自组装时可以形成很多不同的相,这依赖于嵌段的体积分数、每个

嵌段类型内的聚合度（即各自相应的嵌段内的各自相应的类型的单体的数目）、溶剂的任选使用和表面相互作用。当应用在薄膜中时，几何限制可以引起可能限制相的数目的另外的边界条件。通常在自组装嵌段共聚物的薄膜中实际上仅观察到球形（例如立方体）、圆柱形（例如四边形或六边形）和薄层相（即具有立方体、六边形或薄层空间填充对称性的自组装相），并且所观察到的相类型可以依赖于不同的聚合物嵌段的相对体积分数。

[0013] 用于作为可自组装的聚合物使用的合适的嵌段共聚物包括，但是不限于，聚（苯乙烯-嵌-甲基丙烯酸甲酯）、聚（苯乙烯-嵌-2-乙烯基吡啶）、聚（苯乙烯-嵌-丁二烯）、聚（苯乙烯-嵌-二茂铁基二甲基硅烷）、聚（苯乙烯-嵌-氧化乙烯）、聚（氧化乙烯-嵌-异戊二烯）。虽然这些是作为实例的二嵌段共聚物，显然的是自组装也可以采用三嵌段、四嵌段或其他多嵌段共聚物。

[0014] 自组装嵌段共聚物相可以以平行或垂直于基板的对称性轴取向，和薄层状的和圆柱形相对于平版印刷术应用是最引人注意的，因为它们可以分别形成线和隔体图案和空穴阵列，并且当随后蚀刻一个区域类型时可以提供好的对比度。

[0015] 引导嵌段共聚物至表面上的自组装所使用两种方法是制图外延和化学预图案化。在制图外延方法中，嵌段共聚物的自组装由基板的拓扑预图案化引导。自排列的嵌段共聚物可以在通过图案化基板的限定的沟槽中形成具有不同的聚合物嵌段区域的相邻的线的平行线图案。例如，如果嵌段共聚物是在聚合物链内具有 A 和 B 嵌段的二嵌段共聚物，其中在性质上 A 是亲液的并且 B 是疏液的，A 嵌段可以组装为相邻地形成在沟槽的侧壁的区域，条件是在性质上侧壁也是亲液的。分辨率可以通过嵌段共聚物图案相对于图案化基板的分辨率提高，所述嵌段共聚物图案细分基板上预图案的间隔。

[0016] 在化学预图案化方法中，嵌段共聚物区域的自组装由基板上的化学图案引导。化学图案与聚合物链内的共聚物嵌段的至少一种类型之间的化学亲和势可以导致一个区域类型至基板上化学图案的相应区域上的精确布置。例如，如果嵌段共聚物是具有 A 和 B 嵌段的二嵌段共聚物，其中在性质上 A 是亲液的并且 B 是疏液的，并且化学图案包括亲液表面上的疏液区域，B 区域可能优先地组装至疏液区域上。如同排列的制图外延方法，分辨率可以通过嵌段共聚物图案相对于图案化基板的分辨率提高，所述嵌段共聚物图案细分基板上预图案化特征的间隔（通常所说的密度倍增）。化学预图案化不限于线形预图案；例如预图案可以是点的 2 维阵列的形式，其适合于作为用于与形成圆柱形相的嵌段共聚物一起使用的图案。制图外延和化学预图案化可以被使用，例如，以引导薄层状或圆柱形相的自组装。

[0017] 在实施嵌段共聚物自组装在纳米制造的使用的典型工艺中，可以将基板用取向控制层或者底涂层改性，以诱导自组装图案相对于基板的优选取向。对于在可自组装的聚合物层中使用的一些嵌段共聚物，可以存在可能导致取向的一个嵌段与基板表面之间的优先相互作用。例如，对于聚苯乙烯/PMMA 嵌段共聚物，PMMA 嵌段将优先地润湿氧化物表面（即与氧化物表面具有高化学亲和势），并且这可以用于诱导自组装图案平行于表面的平面取向。

[0018] 垂直的取向可以，例如，通过以下方式诱导：使得基板表面表现为对于两个嵌段都是中性，换言之对于每个嵌段具有相似的化学亲和势，以使得两个嵌段都以相似的方式润湿表面。中性表面可以通过使用通过羟基端基，或一些其他反应性端基，与基板表面处的氧化物的反应共价连接至基板的无规共聚物刷建立。备选地或者附加地，可以使用可交联无

规共聚物或合适的硅烷以通过充当基板表面与可自组装的聚合物的层之间的中间层使得表面形成中性。其上直接沉积有可自组装嵌段聚合物层的在基板与可自组装嵌段聚合物的层之间的中间层在下文中称为底涂层。底涂层可以设置有一个或多个空隙以允许可自组装层的一个嵌段类型与底涂层之下的基板直接接触。这可以用于将可自组装的聚合物层的特定嵌段类型的区域锚定或对准至基板。

[0019] 基板可以还设置有如上面给出的拓扑或化学预图案以引导自组装图案。典型地将可自组装嵌段共聚物的薄层沉积在基板上,典型地将其沉积至如上面给出的中间中性层或底涂层上。用于沉积的合适的方法是旋涂,因为它能够提供轮廓分明的均匀薄层。用于沉积嵌段共聚物膜的合适的层厚度为大约 10 至 100nm。在嵌段共聚物膜的沉积之后,膜可以仍是无序的或仅部分地有序的,并且可能需要其他步骤以促进和 / 或完成自组装。

[0020] 嵌段共聚物自组装为高度有序的规则图案。对于嵌段共聚物,自组装过程典型地最容易在高于玻璃化转变温度并且低于有序 - 无序温度的温度进行。该阶段被称为有序化,并且通常通过均匀加热实现。自组装过程可以在嵌段共聚物膜中的多个点成核,并且这可以导致缺陷的形成。

[0021] 在如上面给出的有序化的过程中形成的缺陷可以通过退火部分地移除。缺陷如旋转位移(它是其中破坏了旋转对称性的线缺陷,例如其中存在导向体的取向上的缺陷)可以通过与相反符号的其他缺陷或旋转位移配对而消除。嵌段共聚物的链迁移性可以是用于决定缺陷迁移和消除的关键因素,并且所以可以在链迁移性高但不失去自组装有序图案的温度进行退火。这意味着比聚合物的有序 / 无序温度 $T_{o/d}$ 高或低至多几摄氏度的温度。不幸地,一些孤立的缺陷难以消除。它们具有可以归因于重新构造这种缺陷的有序环境所需的高能量输入的高牢固性。

[0022] 可以将有序化和缺陷消除结合至单个退火过程中。

[0023] 虽然上面对用于将嵌段共聚物自组装层涂布至表面给出的技术提供嵌段共聚物结构在表面上的局部排列,所得到的自组装层可以具有高水平的不正确排列的聚合物分子,导致所得到的自组装层中的缺陷。

[0024] 在通过退火的直接有序化和缺陷减少之后,自组装嵌段共聚物的层可以展现 $1/10^3$ 至 $1/10^4$ 的缺陷率,其表示为得自自组装层的多组分器件的非功能化特征的数目(参见,例如, Yang 等, ACS Nano, 2009, 3, 1844-1858)。

[0025] 嵌段共聚物的自组装是其中很多小组分的(嵌段共聚物的)组装导致更大更复杂结构的形成的过程(自组装图案中纳米尺寸的特征,在本说明书中称为区域),并且缺陷由聚合物的自组装的物理控制自然地出现。考虑到对于体系的 Flory-Huggins 理论描述的用于相分离的驱动力,自组装由 A-B 嵌段共聚物的 A/A、B/B 和 A/B(或 B/A)嵌段对之间的相互作用上的不同(即相互化学亲和势上的不同)驱动。

[0026] 对于经历自组装的嵌段共聚物,嵌段共聚物将展现有序 - 无序温度 $T_{o/d}$ 。 $T_{o/d}$ 可以通过用于评定聚合物的有序 / 无序状态的任何合适的技术测量,如差示扫描量热法(DSC)。如果层形成在低于该温度发生,将驱动分子以自组装。高于温度 $T_{o/d}$,将在来自无序 A/B 区域的熵贡献超过起源于层中相邻的 A-A 和 B-B 嵌段对之间的有益相互作用的焓贡献的情况下形成无序层。嵌段共聚物也可以展现玻璃化转变温度 T_g , 低于所述玻璃化转变温度 T_g 聚合物有效地固定,并且高于所述玻璃化转变温度 T_g 共聚物分子仍然可以在层内

相对于相邻的共聚物分子重新取向。适宜地通过差示扫描量热法 (DSC) 测量玻璃化转变温度。

[0027] 如果 T_0/d 小于嵌段共聚物的 T_g , 那么自组装层将不能形成或者将是高度缺陷的, 因为当低于 T_0/d 并且低于 T_g 时分子不能正确地排列。用于自组装所需的嵌段共聚物具有高于 T_g 的 T_0/d 。然而, 一旦将分子组装为固态层, 即使当在高于 T_g 但低于 T_0/d 的温度退火时, 聚合物分子的迁移性可能不足, 以通过退火提供足够的缺陷移除。可以进行多重退火以给出缺陷水平上的提高, 但这可能花费相当的时间。另一个选择是在刚好高于 T_0/d 的温度将层退火, 以对聚合物分子提供足够的迁移性, 以移除缺陷。然而, 在远高于 T_0/d 的温度退火或持续太长的期间可能导致膜的无序化。在 T_0/d 之上退火的典型的方式是通过刚好高于和低于 T_0/d 的连续温度循环, 例如高于或低于 T_0/d 至多数摄氏度如 5°C 。

[0028] 聚合物自组装的热动力学主要由如 Flory-Huggins 理论中描述的不同的嵌段的不可混合性支配。聚合物是否将展现自组装为纳米尺度的图案的特征由乘积 χN 表现, 其中 χ 是 Flory-Huggins 相互作用参数并且 N 是总聚合度。

[0029] 平均场理论计算显示, 对于对称的嵌段共聚物, 有序-无序转变应该出现于 $\chi N = 10.5$, 这意味着对于一类嵌段共聚物提供相分离所需的最小总聚合度依赖于该嵌段共聚物在退火温度的 Flory-Huggins 参数, 其满足关系 $N = 10.5/\chi$ 。应该明自的是, 不应将 10.5 的值作为阈值, 而是它显示高于或低于其可能发生有序化或无序化的区域。当 χN 小于约 10.5 时, 嵌段共聚物通常将不展现自组装行为, 并且所得到的聚合物膜将为无序的, 高熵状态。对于大于约 10.5 的 χN , 嵌段共聚物可能显示嵌段区域的强分离, 并且聚合物可以自组装为在不同的嵌段类型的相邻的区域之间具有明显界面的规则图案。

[0030] 对于具有大于 10.5 的 χN 的嵌段共聚物, 当将薄膜样品达到足够高于共聚物的玻璃化转变温度的温度以提供合理的聚合物迁移性, 但低于聚合物的 T_0/d 的温度, 以允许纳米相分离和图案形成时, 发生自组装图案的形成。

[0031] 聚合度 N 与对于特定嵌段共聚物可达到的最小特征区域长度尺寸 L_0 直接相关。典型地 $L_0 = N^\delta$, 其中 δ 可以依赖于聚合物是否展现强或弱分离从 0.5 至 1.0 变化。 L_0 给出对于自组装聚合物可得出的最小的特征尺寸的指示。

[0032] 对于可自组装的聚合物如嵌段共聚物的自组装特征的线边缘粗糙度 LER, 以及线宽粗糙度 LWR, 由嵌段共聚物的多分散性控制, 并且由不同的嵌段类型的相邻的区域之间的区域边界处的聚合物嵌段之间的界面宽度控制。界面宽度由关系 $\Delta_\infty = 2a/\sqrt{6\chi}$ 给出。

[0033] LWR 典型地通过关系 $LWR = \sqrt{2}LER$ 与自组装聚合物的 LER 相关。

[0034] 因此, LWR 和 LER 反比于 Flory-Huggins 参数 χ , 并且所以适宜的是当将自组装的聚合物固定在其结构中时 (例如当通过将自组装聚合物的温度降低至低于聚合物的玻璃化转变温度 T_g 的温度, 以将自组装聚合物凝固时), χ 尽可能大, 以使得 LWR/LER 尽可能小。

[0035] 有限的图案持续长度和高缺陷密度限制了可自组装的聚合物, 如嵌段共聚物, 用于在半导体工业中使用的有效性。有序聚合物层的图案持续长度及其缺陷密度两者可以由形成或退火有序聚合物层的温度 (即在聚合物的 T_0/d 或在聚合物的 T_0/d 附近的温度) 的 Flory-Huggins 参数的值影响。持续长度是保持周期性在长距离内的一致性的能力的度量。

[0036] 在聚合物的 T_g 的高 Flory-Huggins 参数有益于 LWR/LER、图案持续长度和低缺陷密度。然而为实现这些有益效果,聚合物链应当具有动力学自由性和迁移性以自有序化并消除缺陷。为获得这点,应当将有序层在接近于 T_0/d 的温度退火。在 T_g 具有高 Flory-Huggins 参数值的用于自组装使用的嵌段共聚物也具有非常高的有序 / 无序温度,因为传统的可自组装的聚合物的 Flory-Huggins 参数的弱温度相关性。

[0037] 对于具有非常低的 LWR/LER 值的自组装图案,可以需要的是 T_0/d 高于聚合物的分解温度,或者至少在足够高以与半导体加工不相容的温度。因为由构成器件基板的其他材料施加的热约束,退火可以限制在至多 250°C 的温度。因此,可以不将这种聚合物在可以超过 250°C 的它们的 T_0/d 值附近的温度退火。

[0038] 因此,可能需要使用具有小于比方说 250°C 的 T_0/d 的可自组装的聚合物,并且这可能导致由这种聚合物形成的有序图案中大的 LWR/LER 值。

[0039] 因此,适宜的是将可自组装的聚合物的 T_0/d 改形成为在更低的温度出现,同时在聚合物的 T_g 保持高 Flory-Huggins 参数。这将使得能够在接近于聚合物的 T_0/d 的温度退火,同时避免可能引起器件基板的损坏的高温(比方说大于 250°C)。此外,这应提供提高的 LWR/LER。

[0040] 在退火温度的高 Flory Huggins 参数 χ 值强烈地抑制不同的类型的聚合物嵌段的相互扩散,并且所以阻碍导致缺陷消除和配对的过程,但高 χ 值是适宜的,以给出低线边缘和线宽粗糙度。

[0041] 更简单地表述,使用 A-B 嵌段共聚物的实例作为可自组装的聚合物,如果嵌段是高度化学不相容的,当嵌段共聚物层处于热动力学平衡时,对于组装聚合物 LWR/LER 将是好的(在值上小),并且可以期待低的缺陷水平和好的持续长度。然而,在实践中,归因于由嵌段的化学不相容性可能出现的低聚合物链迁移性和受抑制的聚合物嵌段的相互扩散,可能不能达到这种热动力学平衡。作为结果,缺陷的水平可以是显著更高的,并且持续长度可以是比它们在平衡处理论上可达到的值更差的。如果嵌段是相对化学相容的,但用于自组装刚好足够的相容性在低 T_0/d 出现,那么 LWR 和 LER 可以是不可接受地大,并且持续长度可以是差的,并且缺陷水平高。

[0042] 对于具有特定 N 值的聚合物,Flory-Huggins 参数在 T_0/d 或者在 T_0/d 附近的值将决定有序化的动力学以及达到热动力学平衡所花费的时间,然而当平衡时 Flory Huggins 参数在 T_g 的值将决定缺陷水平、持续长度和 LWR/LER 行为。所假定的是一旦聚合物温度降低至低于 T_g , LWR/LER 将被冻结在有序层中适当的位置。

[0043] 典型地,对于可自组装的聚合物,Flory-Huggins 参数不高度依赖于温度。例如,通常使用的嵌段共聚物聚(苯乙烯-嵌-甲基丙烯酸甲酯)(PS-嵌-PMMA) 仅显示非常有限的温度相关性: $\chi = 0.028 + 3.9/T$ 。在 20°C (273K) 和在 180°C 的典型的退火温度的值仅相差约 10%。

[0044] 因此,适宜的是,例如,提供一种方法和一种化合物,所述方法和化合物结合提供由自组装聚合物形成的图案化层中的线宽粗糙度和 / 或线边缘粗糙度上的改进,解决本领域中关于自组装聚合物层的高缺陷水平和 / 或低持续长度的一个或多个问题。例如适宜的是提供一种方法和一种化合物,所述方法和化合物允许缺陷水平和 / 或持续长度上的改进和 / 或在更短的时间内提供缺陷水平上的减少和 / 或持续长度上的提高,和 / 或允许含有

低缺陷水平和 / 或具有高持续长度的自组装聚合物层的形成,同时在线宽或边缘粗糙度上也基本上不提供增加,或者同时提供线宽或边缘粗糙度上的减少。同样适宜的是,例如,改进(减小)线宽 / 边缘粗糙度而不带有任何缺陷上的大幅度增长或者持续长度减少。

[0045] 因此,提供了,例如,一种方法和化合物,所述方法和化合物可用于提供嵌段共聚物的自组装层,其适合在提供减少的缺陷水平和 / 或提高的持续长度的器件平版印刷术中使用,而基本上不减少线宽 / 边缘粗糙度。因此,提供了,例如,一种方法和组合物,所述方法和组合物提供线宽 / 边缘粗糙度上的减少而基本上不增加缺陷水平和 / 或而基本上不减少自组装层中的持续长度。因此,提供了,例如,一种化合物和方法,所述化合物和方法提供一种可自组装的聚合物,所述可自组装的聚合物更容易退火以移除缺陷并且提高图案化结构的持续长度,同时也提供低线边缘 / 宽度粗糙度。因此,提供了,例如,一种具有低有序 / 无序转变温度 T_0/d 值的可自组装的聚合物,所述可自组装的聚合物当自组装在有序图案中也展现低线边缘粗糙度 / 线宽粗糙度。

[0046] 贯穿该说明书,术语“包括”或“包含”意指包括所列出的一个或多个组分但不排除其他的存在。术语“基本上由... 组成”或“基本上由... 构成”意指包括所列出的组分但排除作为杂质存在的物质、作为用于提供所述组分的过程的结果存在的不可避免的物质以及用于除获得本发明的技术效果之外的目的加入的组分之外的其他组分。典型地,基本上由一组组分组成的组合物将包括少于 5 重量%,典型地少于 1 重量%的未列出的组分。

[0047] 无论何时都适合的是,也可以使用术语“包括”或“包含”以包括含义“基本上由... 组成”或“基本上由... 构成”。

[0048] 本发明的一个方面提供一种可自组装的聚合物,所述可自组装的聚合物具有第一和第二分子构型,其中对于可自组装的聚合物,第一分子构型具有比第二分子构型更高的 Flory Huggins 参数,并且其中通过施加刺激因素,可自组装的聚合物可从第一分子构型形成第二分子构型,可从第二分子构型形成第一分子构型,或者,可从第一分子构型形成第二分子构型且可从第二分子构型形成第一分子构型。

[0049] 在合适的情况下,以下特征适用于本文描述的化合物和方法描述的所有不同方面。当合适时,可以采用以下特征的组合作为,例如权利要求中给出的本文描述的方法和组合物的一部分。本文描述的方法和组合物特别适合于在器件平版印刷术中使用。例如方法和组合物可以用于自组装聚合物的抗蚀剂层的处理或形成,所述自组装聚合物的抗蚀剂层用于直接图案化器件基板,或者用于图案化在用于压印平版印刷术中使用的压印模板。

[0050] 可自组装的聚合物可以是在上文中给出的包括至少两个不同的嵌段类型的嵌段共聚物,所述至少两个不同的嵌段类型可自组装为具有结合至第一和第二区域类型中的不同的嵌段类型的有序聚合物层。嵌段共聚物可以是二嵌段共聚物或三嵌段或多嵌段共聚物。可以使用交替或周期嵌段共聚物作为可自组装的聚合物。

[0051] 可自组装的聚合物可以是包括第一单体的一个或多个第一嵌段和第二单体的一个或多个第二嵌段的嵌段共聚物,其中第一分子构型和第二分子构型分别具有处于第一和第二分子排列中的第一单体。

[0052] 第二单体在第一和第二分子构型中可以具有基本上不变的分子排列。备选地,第二单体在第一和第二分子构型中可以具有不同的分子排列。

[0053] 当处于第一分子排列中时的第一单体与当处于第二分子排列中时的第一单体相

比对于第二单体适宜地具有更低的化学亲和势。在本说明书中,通过化学亲和势意指两个不同的化学物种彼此结合的倾向。例如在性质上亲液(例如,亲水)的化学物种对于特定液体(例如,水)具有高化学亲和势,而疏液(例如,疏水)化合物对于特定液体(例如,水)具有低化学亲和势,但对于,例如,烷烃具有高化学亲和势。在性质上为极性的化学物种对于其他极性化合物并且对于水具有高化学亲和势,而无极性、非极性或疏液化合物对于水和极性物种具有低化学亲和势但可以对于其他非极性物种如烷烃等展现高化学亲和势。化学亲和势与同两个化学物种之间的界面相关的自由能相关:如果界面自由能高,那么两个物种对于彼此具有低化学亲和势,而如果界面自由能低,那么两个物种对于彼此具有高化学亲和势。

[0054] 在本说明书中通过“化学物种”意指化学化合物如分子、低聚物或聚合物,或者,在两亲性分子(即具有至少两个具有不同的化学亲和势的相互连接的部分的分子)的情况下,术语“化学物种”可以指这种分子的不同部分。例如,在二嵌段共聚物的情况下,构成嵌段共聚物分子的两种不同的聚合物嵌段被认为是具有不同的化学亲和势的两个不同的化学物种。

[0055] 如在本说明书中使用的术语“分子构型”和“分子排列”意指相同的意义(仅为了清楚的原因使用不同的术语)并且意指化学物种的物理、空间、同分异构体和/或电子排列。例如,两性离子或两性化学物种可以展现极性的一个分子构型或排列,以及基本上为非极性的另一个排列。例如化学物种如聚氧乙烯或聚氧丙烯依赖于它是水合的状态还是基本上脱水状态可以展现不同的分子构型。

[0056] 第一单体在第一和第二分子排列中可以具有不同的极性。例如,第一单体可以具有一个在性质上中性、非离子性或非极性的(第一或第二)分子排列,以及在单体内展现电荷分离(即两性离子行为)的另一个(第二或第一)分子排列。

[0057] 此外,或备选地,第一单体在第一和第二分子排列中可以具有不同的物理构象。例如,如果存在环状部分,一个分子排列可以具有“船型”构型,而其他分子排列具有“椅型”构型。例如,一个分子排列关于碳-碳双键可以具有顺式排列,而另一个分子排列关于相同的键具有反式排列。

[0058] 此外,或备选地,第一单体在第一和第二分子排列中可以具有不同的水合状态。例如一些单体,如聚环氧乙烷或聚环氧丙烷,可以在水的存在下展现更低的临界溶液温度(LCST),以使得单体在 LCST 之下是水合的或水溶性的,但在 LCST 之上采取脱水分子构型。

[0059] 用于将可自组装的聚合物从第一分子构型形成为第二分子构型,从第二分子构型形成为第一分子构型,或者,可从第一分子构型形成为第二分子构型且可从第二分子构型形成为第一分子构型而施加的刺激因素可以包括光化学辐射如可见光或紫外线辐射。

[0060] 刺激因素可以附加地或备选地包括温度。可以附加地或备选地使用其他合适的刺激因素,例如化学刺激因素如湿度或 pH。

[0061] 可能的是从一个分子构型至另一个分子构型的转变是可逆的而不需要进一步的刺激因素的施加,或者不需要除在有序层形成之后降低可自组装的聚合物的温度之外的刺激因素,或者可能的是,在使用第一刺激因素以使聚合物从其第一分子构型成为其第二分子构型之后,必须施加第二刺激因素以使可自组装的聚合物返回至其第一分子构型。

[0062] 当用于实现分子构型上的改变的刺激因素是温度时,可以的是存在构型转变温度

T_c , 所述可自组装的聚合物在低于 T_c 的温度展现第一分子构型, 并且在高于 T_c 的温度展现第二分子构型。在这种情况下, 温度 T_c 适宜地大于 T_g 并且小于 T_o/d , 例如, 使得作为聚合物在不同的温度的不同分子构型的结果, 可自组装的聚合物展现在 T_o/d 的值显著低于其在 T_g 的值的 Flory Huggins 参数。备选地, 从第一至第二分子构型的变化可以在一个温度范围内发生, 而不展现转变温度。这点的效果是对于第二分子构型 T_o/d 低于分子构型保留为第一分子构型条件下的 T_o/d 。

[0063] 可自组装的聚合物可以具有玻璃化转变温度 T_g 和有序 / 无序转变温度 T_o/d , 其中处于第一分子构型的可自组装的聚合物在玻璃化转变温度 T_g 的 Flory Huggins 参数为, 处于第二分子构型的可自组装的聚合物在处于第二分子构型的可自组装的聚合物的有序 / 无序转变温度 T_o/d 的 Flory Huggins 参数的至少 1.2 倍、至少 2 倍或者至少 3 倍。

[0064] 玻璃化转变温度通过差示扫描量热法 (DSC) 适宜地测量, 这与有序 / 无序转变温度 T_o/d 相同。

[0065] 在本发明的一个方面, 可自组装的聚合物可以是包含第一单体的第一嵌段和第二单体的第二嵌段的嵌段共聚物, 所述嵌段共聚物具有第一和第二分子构型, 其中第一分子构型具有处于第一分子排列中的第一单体, 其中第二分子构型具有处于第二分子排列中的第一单体, 其中可自组装的聚合物通过施加刺激因素可以从第一分子构型形成为第二分子构型, 可从第二分子构型形成为第一分子构型, 或者, 可从第一分子构型形成为第二分子构型且可从第二分子构型形成为第一分子构型, 并且其中当处于第一分子排列中时的第一单体与当处于第二分子排列中时的第一单体相比对于第二单体具有更低的化学亲和势。

[0066] 换言之, 当可自组装的聚合物处于第二分子构型时, 第一和第二单体的第一和第二嵌段的化学亲和势分别使得自组装将发生, 条件是温度低于处于第二分子构型的可自组装的聚合物的 T_o/d , 但是化学亲和势上的不同不会过大而完全抑制消除缺陷的聚合物分子再有序化。当例如在刚好高于 T_g 的温度可自组装的聚合物处于第一分子构型时, 第一和第二单体的第一和第二嵌段的化学亲和势分别使得在化学亲和势上有巨大不同, 以使得有序层中存在良好有序的第一和第二单体的区域之间的边界, 产生具有低边界边缘粗糙度的有序层。

[0067] 本发明的一个方面提供一种在基板上提供可自组装的聚合物的有序层的方法, 所述可自组装的聚合物在有序层中组装时具有第一分子构型, 所述方法包括:

[0068] 在基板上提供可自组装的聚合物的层,

[0069] 将可自组装的聚合物加热至高于其玻璃化转变温度 T_g 的第一温度 T_1 , 随之将可自组装的聚合物形成为第二分子构型, 其中第一温度 T_1 低于处于第二分子构型的可自组装的聚合物的有序 / 无序转变温度 T_o/d , 并且可自组装的聚合物组装以提供有序聚合物层,

[0070] 使可自组装的聚合物返回至其第一分子构型, 以及

[0071] 将可自组装的聚合物冷却至低于其玻璃化转变温度 T_g 的温度,

[0072] 其中对于可自组装的聚合物, 与第二分子构型相比, 第一分子构型提供更高的 Flory Huggins 参数。

[0073] 本发明的一个方面是提供一种在基板上提供可自组装的聚合物的有序层的方法, 其中可自组装的聚合物是包含第一单体的第一嵌段和第二单体的第二嵌段的嵌段共聚物, 所述嵌段共聚物具有第一和第二分子构型, 其中第一分子构型具有处于第一分子排列中的

第一单体并且第二分子构型具有处于第二分子排列中的第一单体,其中当处于第一分子排列中时的第一单体与当处于第二分子排列中时的第一单体相比对于第二单体具有更低的化学亲和势,并且其中在有序层中可自组装的聚合物具有第一分子构型,所述方法包括:

[0074] 在基板上提供可自组装的聚合物的层,

[0075] 将可自组装的聚合物加热至高于其玻璃化转变温度 T_g 的第一温度 T_1 ,随之将可自组装的聚合物形成第二分子构型,其中第一温度 T_1 低于处于第二分子构型的可自组装的聚合物的有序 / 无序转变温度 T_o/d ,并且可自组装的聚合物组装以提供有序聚合物层,

[0076] 使可自组装的聚合物返回至其第一分子构型,以及

[0077] 将可自组装的聚合物冷却至低于其玻璃化转变温度 T_g 的温度。

[0078] 通过施加刺激因素,可自组装的聚合物适宜地可从第一分子构型形成第二分子构型,可从第二分子构型形成第一分子构型,或者,可从第一分子构型形成第二分子构型且可从第二分子构型形成第一分子构型。如前面所给出的,刺激因素可以包括光化学辐射如可见光或紫外线辐射和 / 或温度。可以附加地或备选地使用其他合适的刺激因素,例如化学刺激因素如湿度或 pH。化学刺激因素可以通过将该层与液体、蒸气或气体接触施加。

[0079] 本方法还可以包括在可自组装的聚合物处于第二分子构型时,将可自组装的聚合物层加热至第二温度 T_2 ,其中第二温度 T_2 大于处于第二分子构型时的有序 / 无序转变温度 T_o/d 。

[0080] 可自组装的聚合物层可以在将可自组装的聚合物返回至其第一分子构型之前,并且在将可自组装的聚合物冷却至低于其玻璃化转变温度 T_g 的温度之前,通过在第一温度 T_1 与第二温度 T_2 之间的范围内改变其温度退火。

[0081] 可以通过施加刺激因素以在第二温度 T_2 (即在高于处于第二分子构型的可自组装的聚合物的 T_o/d 的温度) 各可自组装的聚合物在其第二分子构型与其第一分子构型之间改变,将可自组装的聚合物退火,之后将处于其第一分子构型的可自组装的聚合物冷却至低于其玻璃化转变温度 T_g 的温度,其中 T_2 小于当处于第一分子构型时的聚合物的 T_o/d 。

[0082] 在温度 T_2 , 聚合物将高于第二分子构型的 T_o/d 但低于第一分子构型的 T_o/d , 并且所以施加刺激因素以将聚合物从一个分子构型改变为另一个将具有缺陷退火效果。例如,可以将聚合物在处于第一分子构型时加热至 T_2 , 以使得它低于第一分子构型的 T_o/d , 之后施加刺激因素从而将聚合物转换为其第二分子构型,其中 T_2 大于第二分子构型的 T_o/d 。当在 T_2 时通过刺激因素的适当施加, 聚合物可以在两个构型之间来回转换。

[0083] 本发明的一个方面提供一种用于通过抗蚀剂蚀刻图案化基板的表面的平版印刷方法,其中所述方法包括通过本文描述的方法在表面提供可自组装的聚合物的有序层,其中有序层充当抗蚀剂层。

[0084] 例如,有序聚合物的不同嵌段可以各自展现不同的耐蚀刻性。备选地,可以例如通过光降解选择性地移除嵌段中的一个,并且余下的嵌段可以充当蚀刻抗蚀剂。

[0085] 附图简述

[0086] 将参考附图描述本发明的具体实施方案,其中:

[0087] 图 1A 至 1C 示意性地描述 A-B 嵌段共聚物通过制图外延至基板上的直接自组装以及凹凸图案通过一个区域的选择性蚀刻的形成;

[0088] 图 2A 至 2C 示意性地描述 A-B 嵌段共聚物通过化学预图案化至基板上的直接自组装以及凹凸图案通过一个区域的选择性蚀刻的形成;和

[0089] 图 3A 至 3D 示意性地描述了根据本发明的实施方案的方法。

[0090] 详述

[0091] 图 1A 显示具有形成在其中的由一个或多个侧壁 3 和底部表面 4 作为边界的沟槽 2 的基板 1。在图 1B 中,将具有亲液 A 嵌段和疏液 B 嵌段的可自组装 A-B 嵌段共聚物沉积至沟槽中以形成 A 和 B 区域的交替条纹的层 5,其在嵌段共聚物的沉积过程中沉积为分离为不连续微分离的周期性区域的薄层状相。这被称为制图外延。类型 A 区域邻近于也是亲液的侧壁 3 成核。在图 1C 中,通过选择性化学蚀刻移除类型 A 区域,留下类型 B 区域以在沟槽中形成凹凸图案,其中它们可以充当用于底部表面 4 随后例如通过化学蚀刻的图案化的模板。选择性移除可以,例如,通过共聚物的嵌段之间的连接剂的选择性光降解或光分裂以及随后的一个嵌段的增溶,从而实现。设置自组装的聚合物结构 5 的节距或波长和沟槽 4 的宽度以使得大量的区域的交替条纹可以依靠每一个或侧壁配合在具有类型 A 区域的沟槽中。

[0092] 图 2A 显示具有销连接条纹 11 的形式的化学图案的基板 10,所述销连接条纹已经化学形成在表面 13 上以提供对于聚合物的类型 A 嵌段具有更高的亲和势的区域。在图 2B 中,具有亲液 A 嵌段和疏液 B 嵌段的可自组装 A-B 嵌段共聚物沉积至基板 10 的表面 13 上,以形成薄层状的相层 12,所述相层 12 具有 A 和 B 区域的交替条纹,所述交替条纹在嵌段共聚物的沉积的过程中相分离为不连续的微分离的周期性区域。这被称为化学预图案化。类型 A 亲液区域在销连接条纹 11 之上成核,它也是亲液的。在图 2C 中,类型 A 区域通过选择性化学蚀刻移除,留下类型 B 区域以在表面 13 上形成凹凸图案,其中它们可以充当用于表面 13 的例如通过化学蚀刻的随后图案化的模板。设置自组装聚合物结构 12 的节距或波长和销连接条纹 11 的间隔以使得大量的区域的交替条纹可以配合在具有每个销连接条纹 11 之上的类型 A 区域的销连接条纹 11 之间。

[0093] 回到图 3A 至 3D,这些显示根据本发明的实施方案的方法的示意性描述。图 3A 显示设置有底涂层 22 的基板 21,在底涂层上沉积有作为无序状态下的 A-B 嵌段共聚物的可自组装的聚合物 23 的层(即还不是其中聚合物自组装以给出周期性地图案化的有序层的有序层)。

[0094] 该实施方案中的底涂层 22 具有通过羟基端基,或者一些其他反应性端基与基板表面上的氧化物的反应共价连接至基板的无规共聚物刷。这通过充当基板表面与可自组装的聚合物层之间的中间层使得表面在与 A 或与 B 的化学亲和势上呈现中性。底涂层可以设置有间隙(未在图中给出)以允许可自组装层的嵌段类型中的一个与底涂层 22 之下的基板 21 进行直接接触。这可以用于将可自组装的聚合物层 23 的特定嵌段类型的区域锚定或排列至基板 21。

[0095] 共聚物的 A 嵌段具有包含具有低能量反式-和高能量顺式-同分异构状态的偶氮苯部分的单体。反式-异构体可以通过用合适的第一波长的辐射照射转化为顺式-异构体,并且通过用不同的第二波长的辐射照射转化回到反式-异构体。在图 3B 中,使聚合物层 23 经受辐射 24 以使得将 A 嵌段的单体转化为顺式形式。B 单体使得 A 单体,当为顺式形式时比它们在处于反式形式时对于 B 单体具有更大的化学亲和势,并且所以当 A 单体处于

顺式 - 排列 (第二分子排列) 而不是反式 - 排列 (第一分子排列) 时, 极大地降低可自组装的聚合物的 Flory-Huggins 参数。

[0096] 在 A 单体处于顺式排列中的情况下, 将可自组装的聚合物加热至高于其玻璃化转变温度 T_g 但低于其有序 / 无序转变温度 T_o/d 的温度, 以使得聚合物层 23 可以自组装为类型 A 的区域 25 和类型 B 的区域 26, 以提供周期性的图案化层。这在图 3C 中给出。

[0097] 可以将聚合物层 23 退火以移除缺陷并提高其持续长度, 同时通过, 例如在第一温度 T_1 至第二温度 T_2 之间的范围内改变温度使 A 单体处于顺式构型, 其中 T_1 是低于 T_o/d 几摄氏度的温度并且 T_2 是高于 T_o/d 几摄氏度的温度。

[0098] 在图 3D 中, 通过用合适的第二波长 27 的辐射照射以实现从顺式 - 至反式 - 的转变而使 A 单体返回至它们的反式 - 排列 (第一分子排列), 可自组装的聚合物层 23 回到其第一分子构型。这确保 A 和 B 单体现在彼此具有较少的化学亲和势, 并且所以在将可自组装的聚合物层 23 冷却至低于其玻璃化转变温度 T_g 的温度之前在 A 与 B 区域 25、26 之间形成清楚的边界, 从而将图案固定至可自组装的聚合物层 23 中。

[0099] 该实施方案的有序层将作为用处于其第二分子构型的聚合物层 23 进行退火的结果, 具有低缺陷水平和高持续长度, 同时聚合物分子更加能够相对于彼此相互扩散和迁移。然而, 对于固定有序层, 通过在采取低于处于其第一分子构型的聚合物的 T_g 的温度之前, 将聚合物层 23 转化为其第一分子构型, 避免了这种低 Flory Huggins 参数带有的大线宽 / 边缘粗糙度。处于该第一分子构型的不同的区域类型 A25 和 B26 之间的低化学亲和势导致不同的区域之间的明确的边界。

[0100] 所描述和示例的实施方案应被理解为示例性的并且不是限制性的, 应理解的是仅给出并描述了优选的实施方案, 并且希望保护落在如权利要求中所定义的本发明的范围内的所有修改和变更。例如, 代替使用以第二波长的辐射 27 的照射以使其返回至反式 - 构型的可自组装的聚合物 23, 它可以简单地返回至当可自组装的聚合物层 23 冷却至 T_g 时的构型。

[0101] 例如, 聚合物可以保持为第二分子排列, 同时施加刺激因素并且一旦不再施加刺激因素之后返回至第一分子排列。其他体系可以是不可逆的并且所以需要第二刺激因素以返回至第一分子排列。

[0102] 当进行刺激因素时可以采用以提供不同的分子排列的其他可用的化学部分除偶氮苯类之外还包括螺吡喃类、螺噻嗪类、俘精酸酐类、联萘类和二芳基乙烯类。这些可以, 例如, 作为可自组装的聚合物的单体上的取代基包含。

[0103] 其他可用的化学部分包括聚烷氧基如聚氧乙烯 (聚乙二醇) 或聚氧丙烯 (聚丙二醇)。这些化学部分可以展现由水合状态在临界温度的改变出现的不同的分子构型。

[0104] 其他可用的化学部分在, 例如, Dai 等的文章“热和光响应聚合体系 (Thermo-and photo-responsive polymeric systems)”, *Soft Matter*, 2009, 5, 2513-2533 中给出。

[0105] 在本发明的实施方案中, 从第一分子构型至第二分子构型的变化仅作为热活化的结果出现 (即仅由温度控制)。因此, 可以有构型转变温度 T_c , 可自组装的聚合物在低于 T_c 的温度展现第一分子构型, 并且在高于 T_c 的温度展现第二分子构型。在这种情况下, 温度 T_c 适宜地大于第二分子构型的 T_g 并且小于其 T_o/d , 例如, 使得作为聚合物在不同的温度的不同的分子构型的结果, 可自组装的聚合物展现 Flory Huggins 参数, 所述 Flory Huggins

参数在 T_0/d 的值大于其在 T_g 的值。

[0106] 本发明涉及一种平版印刷方法。该方法可以用于器件的制造,如电子器件和集成电路或其他应用,如集成光学系统、用于磁畴存储器,平板显示器、液晶显示器(LCDs)、薄膜磁头、有机光发射二极管等的导向和检测图案的制造。本发明也用于在用于磁存储器件(例如用于硬盘驱动器)的制造位图案化介质或不连续轨道介质的表面上建立规则纳米结构。

[0107] 尤其是,本发明用于高分辨率平版印刷术,其中在基板上图案化的特征具有约 $1\ \mu\text{m}$ 以下,典型地 100nm 以下或者甚至 10nm 以下的特征宽度或临界尺寸。

[0108] 平版印刷术可以包括将多个图案涂布至基板上,将图案层叠在彼此的顶部之上,以使得它们在一起形成器件如集成电路。每个图案与之前设置的图案的对准是重要的关注点。如果图案未彼此足够精确地对准,那么这可能导致层之间的一些电连接未形成。这反过来可以导致器件是非功能化的。平版印刷设备因此通常包括对准装置,其可以用于将每个图案与之前设置的图案对准,和/或与设置在基板上的对准标记对准。

[0109] 在本说明书中,术语“基板”意指包括形成基板的一部分或者设置在基板上的任意表面层,如平面化层或抗反射涂层。如本说明书中所描述的底涂层未被认为是基板的一部分,但设置在基板上。而且直接设置在底涂层上的可自组装的聚合物层,也不被认为是基板的一部分。

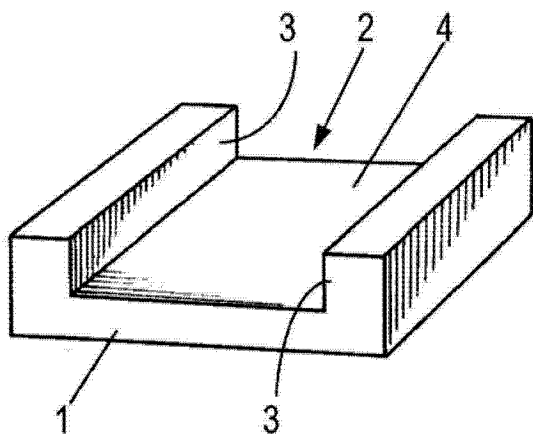


图 1A

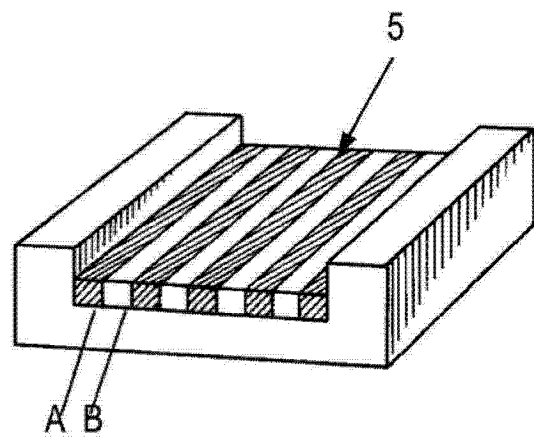


图 1B

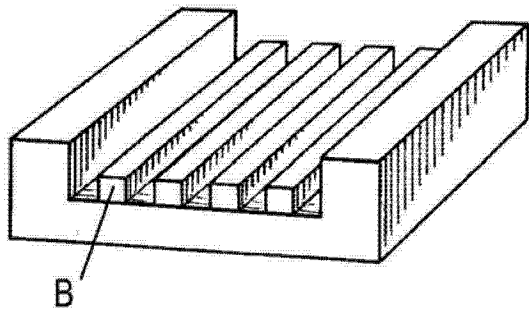


图 1C

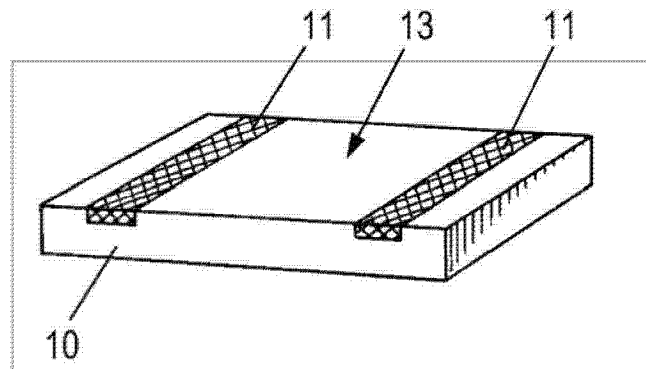


图 2A

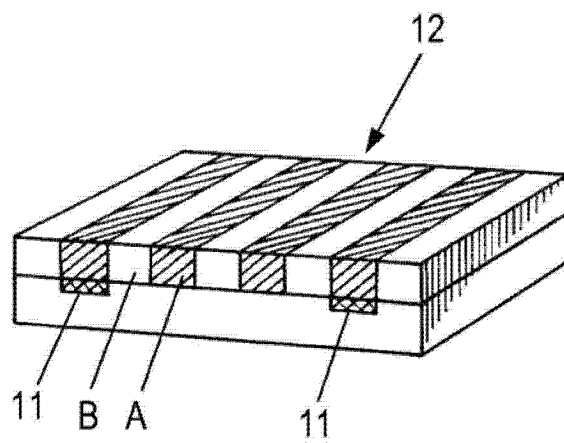


图 2B

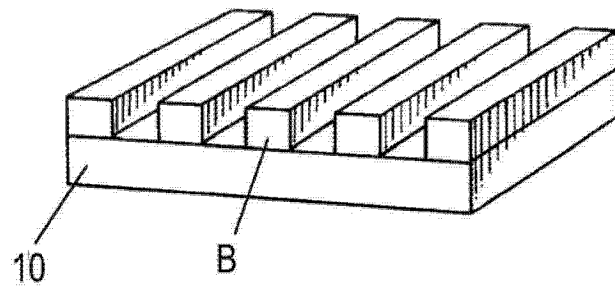


图 2C

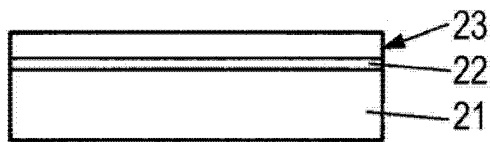


图 3A

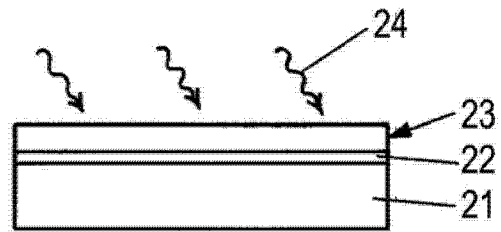


图 3B

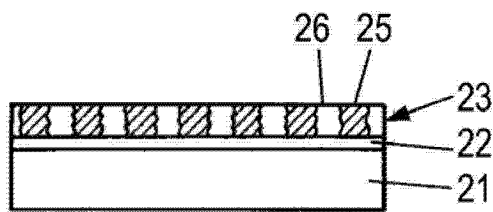


图 3C

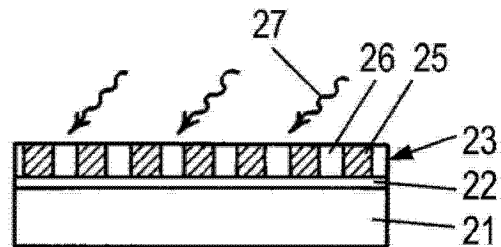


图 3D