(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113490696 B
(45)授权公告日 2022.12.23

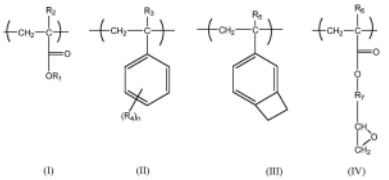
(21)申请号 201980080346.8
(22)申请日 2019.12.04
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113490696 A
(43)申请公布日 2021.10.08
(30)优先权数据
62/776,802 2018.12.07 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.04
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/083589 2019.12.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/115090 EN 2020.06.11
(73)专利权人 默克专利股份有限公司
地址 德国达姆施塔特
(72)发明人 D·巴斯卡兰 M·S·拉赫曼 V·蒙雷亚尔
(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)
C09D 133/12(2006.01)
(56)对比文件
CN 107849202 A,2018.03.27
CN 108137313 A,2018.06.08
CN 106104754 A,2016.11.09
王非等.定向嵌段共聚物薄膜制备纳米孔阵列模板.《功能材料》.2006,(第03期),
审查员 马庆
权利要求书4页 说明书26页 附图5页

(54)发明名称

用于聚苯乙烯-b-聚(甲基丙烯酸甲酯)二嵌段共聚物的接触孔自组装的快速可交联中性底层及其配制剂

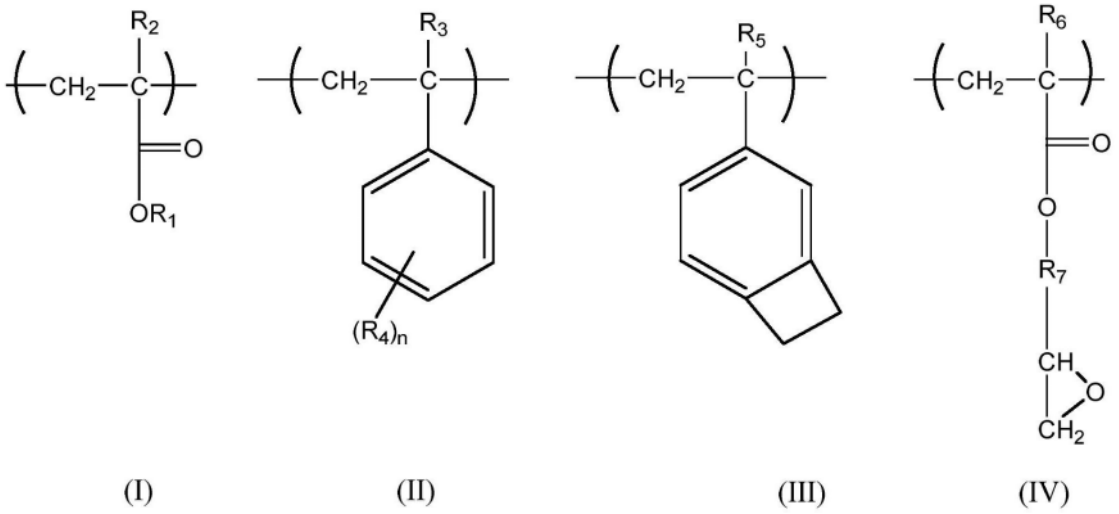
(57)摘要

本发明涉及一种包含结构(I)、(II)、(III)、及(IV)的重复单元的无规共聚物。本发明还涉及一种由所述无规共聚物构成的中性层组合物且还涉及使所述中性层组合物在基板上制得交联中性层膜的用途,其可使得能够自组装上覆于所述交联中性层的嵌段共聚物的膜,其中所述嵌段共聚物含有抗蚀刻及可蚀刻嵌段,且经由蚀刻使用所述嵌段共聚物的自组装图案以在所述基板中产生接触孔或柱阵列。



CN 113490696 B

1.一种无规共聚物,其包含以下结构(I)、(II)、(III)及(IV)的重复单元



(I) (II) (III) (IV)

其中,R_1选自由以下组成的组:C-1至C-4烷基,

R_2、R_3、R_5及R_6独立地选自由以下组成的组:H及C-1至C-4烷基,

R_4为C-1至C-4烷基,且n为0至5的整数,且

R_7为选自C-1至C-4亚烷基的亚烷基。

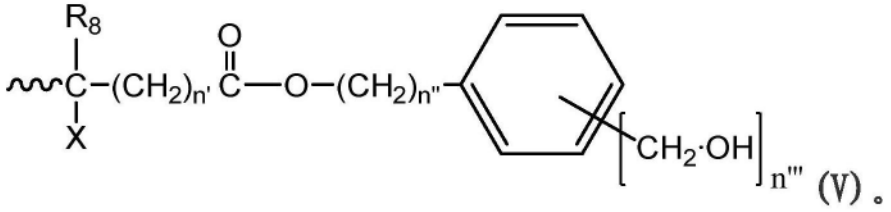
2.根据权利要求1的无规共聚物,其由结构(I)、(II)、(III)及(IV)的重复单元组成。

3.根据权利要求1或2的无规共聚物,其中所述无规共聚物的各聚合物链进一步包含第一端基,其为结构(V)的含苯甲基醇部分,其中

n'为整数且范围介于1至5,n"为整数且范围介于1至5;

n"'为整数且范围介于1至5;

R_8为C-1至C-8烷基;X为-CN或烷基氧基羰基部分R_9-O-(C=O)-,其中R_9为C-1至C-8烷基;且∿∿表示所述端基与所述无规共聚物的连接点,



(V)。

4.根据权利要求1或2的无规共聚物,其中,n为0,

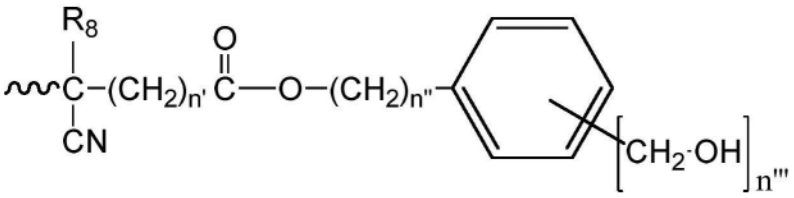
R_2及R_6独立地选自由以下组成的组:CH_3及H,

R_3及R_5为H,且

R_7为C-1至C-3亚烷基。

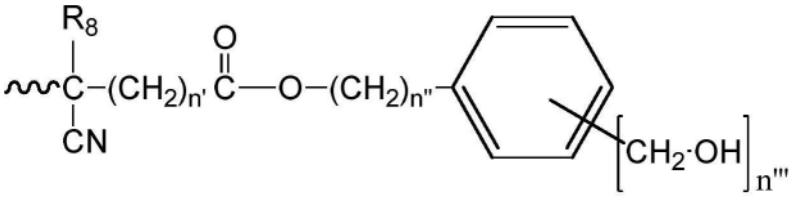
5.根据权利要求1或2的无规共聚物,其中R_1、R_2及R_6为甲基,R_3及R_5为H,R_7为亚甲基且n=0。

6.根据权利要求3的无规共聚物,其中所述第一端基具有结构(Va):



(Va)。

7.根据权利要求4的无规共聚物,其中所述第一端基具有结构(Va):



(Va)。

8.根据权利要求3的无规共聚物,其中所述无规共聚物在各聚合物链中进一步包含选自H及C-1至C-4烷基部分的第二端基。

9.根据权利要求4的无规共聚物,其中所述无规共聚物在各聚合物链中进一步包含选自H及C-1至C-4烷基部分的第二端基。

10.根据权利要求1或2的无规共聚物,其中,按所有重复单元的总摩尔计,

结构(I)的该重复单元以范围介于28摩尔%至78摩尔%存在,

结构(II)的该重复单元以范围介于5摩尔%至70摩尔%存在,

结构(III)的该重复单元以范围介于15摩尔%至25摩尔%存在,

结构(IV)的该重复单元以范围介于0.5摩尔%至3摩尔%存在,且

单独地选择这些重复单元的各摩尔%,使得存在于所述无规共聚物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。

11.根据权利要求1或2的无规共聚物,其中,按所有重复单元的总摩尔计,

结构(I)的该重复单元以范围介于28摩尔%至58摩尔%存在,

结构(II)的该重复单元以范围介于20摩尔%至40摩尔%存在,

结构(III)的该重复单元以范围介于15摩尔%至25摩尔%存在,

结构(IV)的该重复单元以范围介于0.5摩尔%至3摩尔%存在,且

结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于40摩尔%至65摩尔%,且

单独地选择这些重复单元的各摩尔%,使得存在于所述无规共聚物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。

12.根据权利要求1或2的无规共聚物,其中,按所有重复单元的总摩尔计,

结构(I)的该重复单元以范围介于35摩尔%至55摩尔%存在,

结构(II)的该重复单元以范围介于25摩尔%至35摩尔%存在,

结构(III)的该重复单元以范围介于18摩尔%至22摩尔%存在,

结构(IV)的该重复单元以范围介于1摩尔%至2.5摩尔%存在,

结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和以范围介于40摩尔%至60摩尔%存在,且

单独地选择这些重复单元的各摩尔%,使得存在于所述无规共聚物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。

13.根据权利要求1或2的无规共聚物,其中,按所有重复单元的总摩尔计,

结构(I)的该重复单元以范围介于48摩尔%至78摩尔%存在，

结构(II)的该重复单元以范围介于5摩尔%至20摩尔%存在，

结构(III)的该重复单元以范围介于15摩尔%至25摩尔%存在，

结构(IV)的该重复单元以范围介于0.5摩尔%至3摩尔%存在，

结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和以范围介于20摩尔%至45摩尔%存在，且

单独地选择这些重复单元的各摩尔%，使得存在于所述无规共聚物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。

14.根据权利要求1或2的无规共聚物，其中，按所有重复单元的总摩尔计，

结构(I)的该重复单元以范围介于50摩尔%至70摩尔%存在，

结构(II)的该重复单元以范围介于7摩尔%至15摩尔%存在，

结构(III)的该重复单元以范围介于18摩尔%至22摩尔%存在，

结构(IV)的该重复单元以范围介于1摩尔%至2.5摩尔%存在，

结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于25摩尔%至35摩尔%，且

单独地选择这些重复单元的各摩尔%，使得存在于所述无规共聚物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。

15.一种组合物，其包含根据权利要求1至14中任一项的所述无规共聚物，及旋转浇铸溶剂。

16.根据权利要求15的组合物，其中所述组合物包含至少两种所述无规共聚物的混合物，及旋转浇铸溶剂。

17.一种组合物，其包含根据权利要求11或12的所述无规共聚物，及旋转浇铸溶剂。

18.一种组合物，其包含至少两种根据权利要求1至14中任一项的无规共聚物的共混物，及旋转浇铸溶剂，其中，按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，

结构(I)的该重复单元以范围介于28摩尔%至58摩尔%存在，

结构(II)的该重复单元以范围介于20摩尔%至40摩尔%存在，

结构(III)的该重复单元以范围介于15摩尔%至25摩尔%存在，

结构(IV)的该重复单元以范围介于0.5摩尔%至3摩尔%存在，

结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和以范围介于40摩尔%至65摩尔%存在，且

单独地选择这些重复单元的各摩尔%，使得存在于所述无规共聚物共混物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。

19.一种组合物，其包含根据权利要求13或14的所述无规共聚物，及旋转浇铸溶剂。

20.一种组合物，其包含至少两种根据权利要求1至14中任一项的无规共聚物的共混物，及旋转浇铸溶剂，其中，按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，

结构(I)的该重复单元以范围介于48摩尔%至78摩尔%存在，

结构(II)的该重复单元以范围介于5摩尔%至20摩尔%存在，

结构(III)的该重复单元以范围介于15摩尔%至25摩尔%存在，

结构(IV)的该重复单元以范围介于0.5摩尔%至3摩尔%存在，

结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和以范围介于20摩尔%至45摩尔%存在，且

单独地选择这些重复单元的各摩尔%，使得存在于所述无规共聚物共混物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。

21.一种用于形成阵列图案的方法,其包括:

a)将根据权利要求15至20中任一项的组合物涂布于基板上,从而形成中性层涂层;

b)加热所述中性层涂层以形成交联中性层;

c)将包含抗蚀刻嵌段及高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物材料的膜涂覆在所述交联中性层上方且使所述膜退火直至形成嵌段共聚物的自组装膜;以及,

d)蚀刻所述自组装嵌段共聚物膜,由此移除该共聚物的该高度可蚀刻嵌段且形成阵列图案。

22.一种用于形成接触孔阵列的方法,其包括:

a')将根据权利要求17或18的组合物涂布于基板上,从而形成中性层涂层;

b')加热所述中性层涂层以形成交联中性层;

c')将包含抗蚀刻嵌段及高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物材料的膜涂覆在所述交联中性层上方,且使所述膜退火直至形成嵌段共聚物的自组装膜;且

其中所述嵌段共聚物材料为单一聚苯乙烯-b-聚(甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物或至少两种不同聚苯乙烯-b-聚(甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物的共混物,其中在所述嵌段共聚物材料中,如针对苯乙烯衍生的重复单元及甲基丙烯酸甲酯重复单元的总摩尔所测量,所述重复单元的摩尔%就所述聚苯乙烯衍生的重复单元而言以范围介于60摩尔%至75摩尔%存在,且就所述甲基丙烯酸甲酯衍生的重复单元而言以范围介于25摩尔%至40摩尔%存在,

d')蚀刻所述自组装嵌段共聚物膜,由此移除该共聚物的该高度可蚀刻嵌段且形成接触孔阵列。

23.一种用于形成柱阵列的方法,其包括:

a")将根据权利要求19或20的组合物涂布于基板上,从而形成中性层涂层;

b")加热所述中性层涂层以形成交联中性层;

c")将包含抗蚀刻嵌段及高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物材料的膜涂覆在所述交联中性层上方,且使所述膜退火直至形成嵌段共聚物的自组装膜;且

其中所述嵌段共聚物材料为单一聚苯乙烯-b-聚(甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物或至少两种不同聚苯乙烯-b-聚(甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物的共混物,其中在所述嵌段共聚物材料中,如针对苯乙烯衍生的重复单元及甲基丙烯酸甲酯重复单元的总摩尔所测量,所述重复单元的摩尔%就所述聚苯乙烯衍生的重复单元而言以范围介于25摩尔%至40摩尔%存在,且就所述甲基丙烯酸甲酯衍生的重复单元而言以范围介于60摩尔%至75摩尔%存在,

d")蚀刻所述自组装嵌段共聚物膜,由此移除该共聚物的该高度可蚀刻嵌段且形成柱阵列。

用于聚苯乙烯-b-聚(甲基丙烯酸甲酯)二嵌段共聚物的接触孔自组装的快速可交联中性底层及其配制剂

发明领域

[0001] 本发明涉及新颖中性层组合物及用于使用中性层组合物以供对准自组装嵌段共聚物(BCP)的微域以形成适用于形成接触孔或柱阵列的自组装几何形状的新颖方法。这些组合物及方法适用于制造电子装置。

[0002] 背景

[0003] 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)。自组装方法对于扩展微光刻技术以供重复诸如接触孔或柱阵列的特征的解析能力为合乎需要的。在常规光刻方法中,紫外(UV)辐射可用于经由光掩模曝光于涂布于基板或分层基板上的光刻胶层上。正型或负型光刻胶为有用的,且这些光刻胶也可含耐火元素(诸如硅)以能够利用常规集成电路(IC)等离子体处理来无水显影。在正型光刻胶中,传输透过掩模的UV辐射引起光刻胶中的光化学反应,使得利用显影剂溶液或通过常规IC等离子体处理来移除所曝光区域。相反,在负型光刻胶中,传输透过掩模的UV辐射致使曝光于辐射的区域变得不太可利用显影剂溶液或通过常规IC等离子体处理移除。集成电路特征(诸如栅极、通孔或互连件)随后蚀刻至基板或分层基板中,且移除剩余光刻胶。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。由于与畸变、聚焦、近似效果、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,利用辐射曝光难以实现图案尺寸的进一步减小。对大型集成体(integration)的需求已引起装置中的电路尺寸及特征的持续缩小。在过去,特征的最终分辨率已视用于曝光光刻胶的光的波长而定,其具有自身局限性。定向组装技术(诸如使用嵌段共聚物成像的石墨外延法(graphoepitaxy)及化学外延法(chemoepitaxy))为用于增强分辨率同时降低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的分辨率及CD控制。定向自组装嵌段共聚物包含抗蚀刻共聚单元的嵌段及高度可蚀刻共聚单元的嵌段,当所述嵌段在基板上涂布、对准及蚀刻时,产生具有极高密度图案的区域。

[0004] 在自组装方法的一个方面中,嵌段共聚物可在未经图案化的无机或半导体基板[(例如,硅、GaAs等)、金属(Cu、W、Mo、Al、Zr、Ti、Hf、Au等)及金属氧化物(氧化铜、氧化铝、氧化铪、氧化锆、氧化钛等)]上自组织以形成纳米相分离的圆柱体阵列,其垂直于富含嵌段共聚物的嵌段中的仅一者的基板。举例而言,能够纳米相分离且包含富含耐等离子体蚀刻的碳的嵌段(诸如苯乙烯或含有一些其他元素,如Si、Ge、Ti)及高度等离子体可蚀刻或可移除的嵌段的二嵌段共聚物可在无机或半导体基板上诱导以形成纳米相分离的圆柱体,所述圆柱体垂直于基板且含有这些抗蚀刻嵌段。替代地,在不同无机或半导体基板或不同嵌段共聚物的情况下,可将所形成的垂直圆柱体诱导为富含等离子体可蚀刻嵌段的圆柱体。在等离子体蚀刻(例如,氧等离子体)后,抗蚀刻垂直圆柱体的自组装阵列将在所蚀刻基板中形成支柱,而相反,高度可蚀刻垂直圆柱体阵列将在所蚀刻基板中形成接触孔阵列。高度可蚀刻嵌段的实例可包含富含氧且不含有耐火元素的单体且可形成高度可蚀刻的嵌段,诸如甲

基丙烯酸甲酯。用于定义自组装图案的蚀刻方法中的等离子体蚀刻气体通常为制得集成电路(IC)的方法中所采用的那些。以此方式,潜在地,可在典型的IC基板中蚀刻精细图案,从而实现支柱或接触孔阵列。令人遗憾地,嵌段共聚物在裸半导体基板及无机基板上的自组装不形成所需垂直圆柱形纳米相分离的阵列,或形成在阵列的可重复性中具有高水平缺陷的所需垂直圆柱形纳米相分离的阵列,所述缺陷对于IC制造为不可接受的。

[0005] 中性层为对嵌段共聚物的嵌段链段中的任一者无亲和力且用于定向自组装方法中的基板或经处理基板的表面上的层,所述定向自组装方法采用化学外延法或石墨外延法方法来影响例如基板中的初始构形(topographical)线的线倍增(石墨外延法)或不具有显著构形方面的化学基板表面差异的线倍增(化学外延法)。在这些定向自组装方法中,这些中性层可通过例如接枝具有反应性端基的中性层聚合物(刷层方法(brush layer approach))、使含有交联基团的中性层交联(MAT层方法)或使用中性层聚合物接枝且交联基板上的中性层而连接至基板,所述中性层聚合物含有反应性端基及交联基团两者以形成经接枝及经交联的层。

[0006] 需要一种中性层组合物,其可涂布于半导体或无机基板[(例如,硅、GaAs等)、金属(Cu、W、Mo、Al、Zr、Ti、Hf、Au等)及金属氧化物(氧化铜、氧化铝、氧化铪、氧化锆、氧化钛等)]上,在一分钟或更短时间内快速固化,不需要冲洗步骤以形成能够影响随后涂布于其上的嵌段共聚物的自组装的中性层,以形成具有对IC制造而言可接受的低水平缺陷的自组装纳米相分离的阵列,所述阵列能够使用蚀刻方法将接触孔阵列或柱阵列转印至基板中。

[0007] 本发明涉及新颖交联聚合物及溶剂中的这些新颖交联聚合物的组合物,所述组合物可涂布于无机或半导体基板上,经烘烤且在此基板上快速(约一分钟或更短时间)形成交联MAT中性层。此外,此MAT中性层在涂布有给定嵌段共聚物时用于在退火期间自组装给定嵌段共聚物以形成垂直于基板的抗蚀刻圆柱体或可蚀刻圆柱体的低缺陷或无缺陷阵列。在等离子体蚀刻之后,这些阵列可用于在基板中形成圆柱体或接触孔的低缺陷阵列,所述低缺陷阵列也不具有缺陷或对IC制造而言可接受的低水平缺陷。

[0008] 附图简述

[0009] 图1为自组装嵌段共聚物膜的SEM照片,其展示与图2中所使用相同的聚苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的嵌段共聚物不能形成阵列,该阵列在其涂布于无规共聚物的膜上时为用于将蚀刻图案转印至接触孔阵列的基板中的前体,所述无规共聚物的重复单元仅由结构(Ia)50摩尔%、(IIa)30摩尔%、(IIIa)20摩尔%的重复单元组成且不含有结构(IV)的重复单元。

[0010] 图2为形成阵列的苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的嵌段共聚物的自组装膜的SEM照片,该阵列为用于将蚀刻图案转印至接触孔阵列的基板中的前体;自组装膜通过使交联中性层膜上方的膜退火而形成,所述交联中性层膜由交联中性层上的苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物形成,所述交联中性层由无规共聚物形成,所述无规共聚物的重复单元为具有以下结构的重复单元:(Ia)48摩尔%;(IIa)30摩尔%;(IIIa)20摩尔%;及(IVb)2摩尔%。

[0011] 图3为形成阵列的苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的嵌段共聚物的自组装膜的SEM照片,该阵列为用于将蚀刻图案转印至柱阵列的基板中的前体;自组装膜通过使交联中性层膜上方的膜退火而形成,所述交联中性层膜由交联中性层上的苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物形成,所述交联中性层由无规共聚物形成,所述无规共聚物的重复单元为具有以下

结构的重复单元:(Ia)68摩尔%;(IIa)10摩尔%;(IIIa)20摩尔%;及(IVb)2摩尔%。

[0012] 图4为形成阵列的苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的自组装嵌段共聚物膜的SEM照片,该阵列为用于将蚀刻图案转印至接触孔阵列的基板中的前体;自组装膜通过使交联中性层膜上方的膜退火而形成,所述交联中性层膜由交联中性层上的聚苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物形成,所述交联中性层由无规共聚物的共混物形成:共混后结构(Ia)40摩尔%、(IIa)38摩尔%、(IIIa)20摩尔%及(IVb)2摩尔%的重复单元。

[0013] 图5为形成阵列的苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的自组装嵌段共聚物膜的SEM照片,该阵列为用于将蚀刻图案转印至接触柱阵列的基板中的前体;自组装膜通过使交联中性层膜上方的膜退火而形成,所述交联中性层膜由交联中性层上的聚苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物的共混物形成:共混后结构(Ia)63摩尔%、(IIa)15摩尔%、(IIIa)20摩尔%及(IVb)2摩尔%的重复单元。

[0014] 图6为形成阵列的苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的自组装嵌段共聚物膜的SEM照片,该阵列为用于将蚀刻图案转印至接触孔阵列的基板中的前体;自组装膜由高分子量BCP与低分子量BCP的共混物且通过使交联中性层膜上方的膜退火来获得,所述交联中性层膜由无规共聚物的交联中性层上的聚苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物形成:结构(Ia)48摩尔%、(IIa)30摩尔%、(IIIa)20摩尔%及(IVb)2摩尔%的重复单元。

[0015] 图7为形成阵列的苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的自组装嵌段共聚物膜的SEM照片,该阵列为用于将蚀刻图案转印至柱阵列的基板中的前体;自组装膜由高分子量BCP与低分子量BCP的共混物且通过使交联中性层膜上方的膜退火来获得,所述交联中性层膜由无规共聚物的交联中性层上的聚苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物形成:结构(Ia)68摩尔%、(IIa)10摩尔%、(IIIa)20摩尔%及(IVb)2摩尔%的重复单元。

[0016] 发明概述

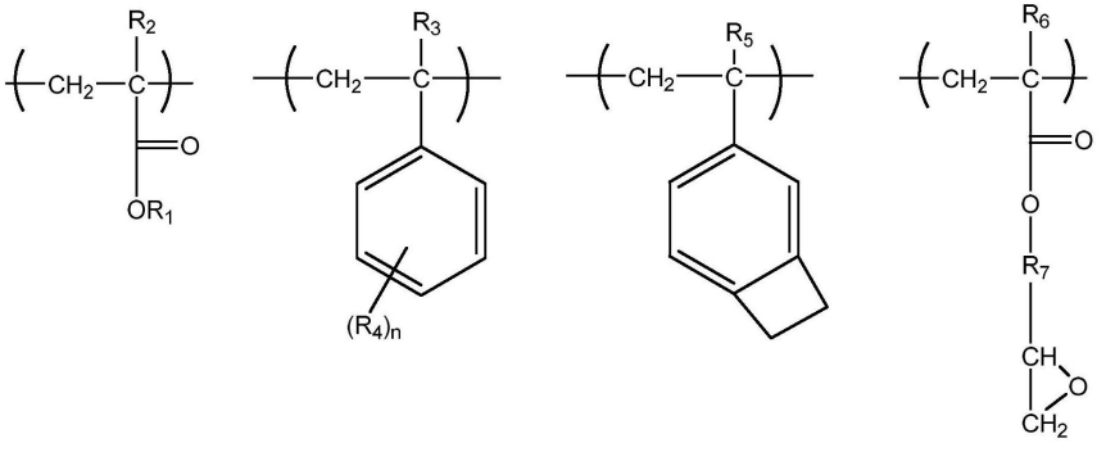
[0017] 本发明涉及一种包含以下结构(I)、(II)、(III)及(IV)的重复单元的无规共聚物,其中:

[0018] R_1选自由以下组成的组:C-1至C-4烷基,

[0019] R_2、R_3、R_5及R_6独立地选自由以下组成的组:H、C-1至C-4烷基,R_4为C-1至C-4烷基,且n为0至5的整数,且

[0020] R_7为选自由C-1至C-4亚烷基组成的组的亚烷基:

[0021]



(I) (II) (III) (IV)

[0022] 本发明还涉及由所述发明性无规共聚物构成的新颖组合物，该新颖组合物在涂布及交联在基板上时可形成交联中性层。另外，本发明还涉及所述交联中性层在外涂有含有抗蚀刻及可蚀刻嵌段的嵌段共聚物的膜时用以影响形成重复图案的所述嵌段共聚物膜的退火自组装的新颖用途，在经蚀刻时该重复图案可在所述基板中形成接触孔阵列或柱阵列。

[0023] 发明的详细说明

[0024] 应理解，前述一般描述及以下详细描述均为说明性及解释性的，且不欲限制如所要求保护的主题。在本申请中，除非另外特定陈述，否则单数的使用包括复数，措辞“一(a/an)”意指“至少一种”，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具限制性。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超过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”不意欲为排他性的。举例而言，短语“或替代地”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，包括使用单一元件。

[0025] 术语(甲基)丙烯酸酯为体现于一个术语丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯两者中的术语。

[0026] 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(-CH_3)、乙基(-CH_2-CH_3)、正丙基(-CH_2-CH_2-CH_3)、异丙基(-$CH(CH_3)_2$、正丁基(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3)、叔丁基(-$C(CH_3)_3$)、异丁基(CH_2-$CH(CH_3)_2$、2-丁基(-$CH(CH_3)CH_2$-CH_3)。类似地，术语C-1至C-8体现甲基C-2至C-8直链、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-C-8亚烷基环烷基(例如，-CH_2-环己基、CH_2-CH_2-环戊基等)。

[0027] 术语C-1至C-4亚烷基体现亚甲基及C-2至C-4直链亚烷基部分(例如，亚乙基、亚丙基等)及C-3至C-4支链亚烷基部分(例如，-CH(CH3)-、-$CH(CH_3)$-CH_2-等)。

[0028] 如本文中所描述，术语“柱(post)”与“支柱(pillar)”同义。

[0029] 本文中所使用的各章节标题出于组织目的而不应理解为限制所描述的主题。在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)在此出于任何目的明确地以全文引用的方式并入本文中。在并入文献中的一或多者及类似材料以与在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。

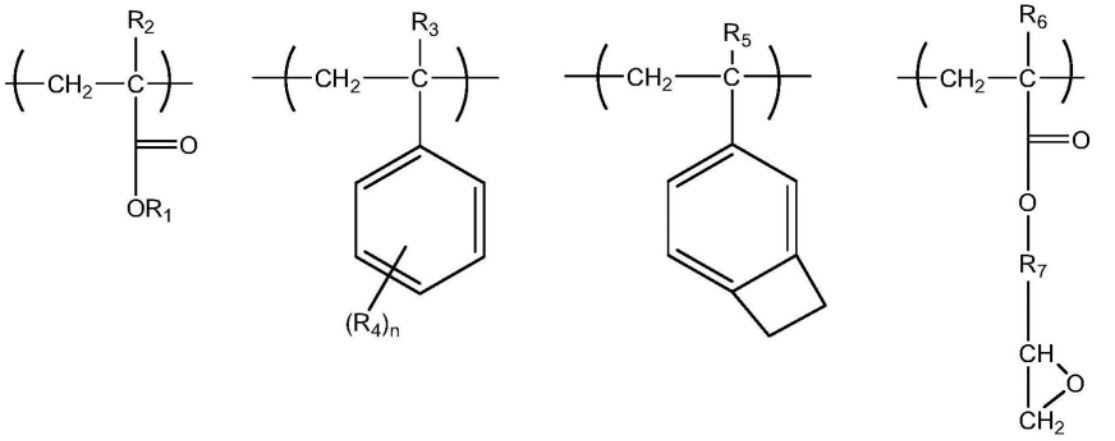
[0030] 本发明涉及新颖中性层组合物及用于形成具有高分辨率及良好光刻特性的重复接触孔或柱阵列的新颖自定向组装方法。新颖组合物可形成交联中性层以供与嵌段共聚物的自组装一起使用。中性层为取向控制层，其使涂布在中性层上方的嵌段共聚物对准以使得不同嵌段在基板上形成重复图案，在蚀刻之后该重复图案能够形成接触孔阵列或形成至基板上以供获得高分辨率光刻。

[0031] 在一个方面中，本发明涉及一种包含以下结构(I)、(II)、(III)及(IV)的重复单元的无规共聚物，其中，

[0032] R_1选自由以下组成的组：C-1至C-4烷基，

[0033] R_2、R_3、R_5及R_6独立地选自由以下组成的组：H、C-1至C-4烷基，R_4为C-1至C-4烷基，且n为0至5的整数，且

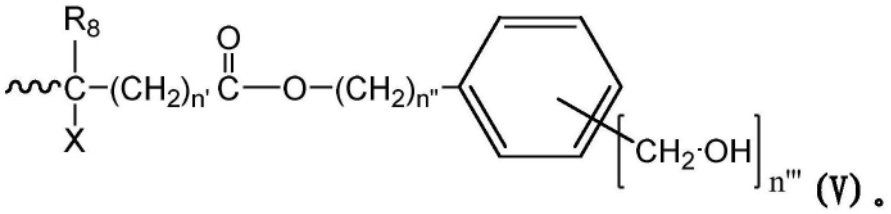
[0034] R_7为选自由C-1至C-4亚烷基组成的组的亚烷基：

[0035] 

(I) (II) (III) (IV)

[0036] 在上文无规共聚物的另一方面中，所述无规共聚物为基本上由结构(I)、(II)、(III)及(IV)的重复单元组成的无规共聚物。

[0037] 在无规共聚物的上文方面中的任一者中，所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物，其中所述无规共聚物的各聚合物链进一步包含第一端基，所述第一端基为结构(V)的含苯甲基醇部分，其中n'为整数且范围介于1至5；n"为整数且范围介于1至5；n"'为整数且范围介于1至5；R_8为C-1至C-8烷基；X为-CN或烷基氧基羰基部分R_9-O-(C=O)-，其中R_9为C-1至C-8烷基；且～表示所述端基与所述无规共聚物的连接点。

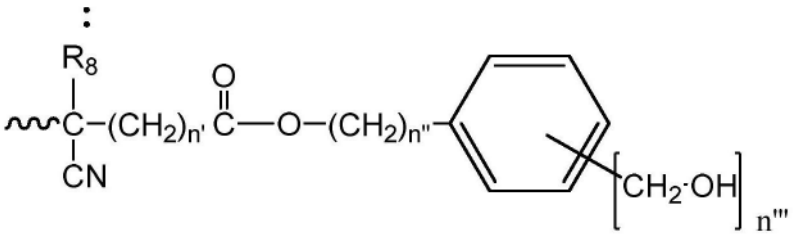
[0038] 

(V)。

[0039] 在上文所描述的任意发明性无规共聚物的另一方面中，所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物，其中重复单元为以下的重复单元，其中n为0，R_2及R_6独立地选自由以下组成的组：CH_3及H，R_3及R_5为H，R_7为C-1至C-3亚烷基。在此实施方案的另一方面中，R_1为甲基。在又一实施方案中，R_2为甲基。在再一方面中，R_3为H。在另一方面中，R_5为H。在又一方面中，R_6为甲基。在又另一方面中，R_7为亚甲基。

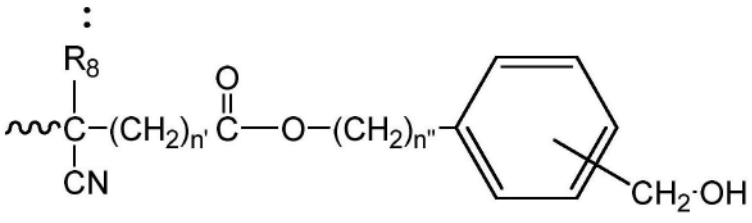
[0040] 在上文所描述的任意发明性无规共聚物的另一方面中，所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物，其中重复单元为以下的重复单元，其中R_1、R_2及R_6为甲基，R_3及R_5为H，R_7为亚甲基且n=0。

[0041] 在上文所描述的任意发明性无规共聚物的另一方面中，所述第一端基为其中X为具有更特定结构(Va)的CN的端基，其中～表示所述端基与所述无规共聚物的连接点，且其他变量如上文所描述：



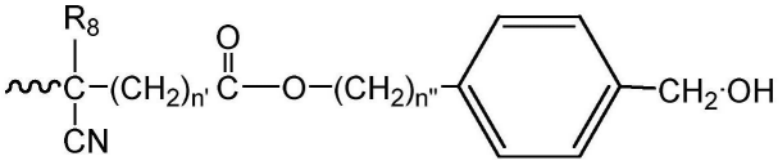
(Va)。

[0042] 在上文所描述的任意发明性无规共聚物的另一方面中，其中各聚合物链进一步包含所述第一端基，所述第一端基为具有更特定结构(Vb)的端基，其中 ∿∿ 表示所述端基与所述无规共聚物的连接点，且其他变量如上文所描述：

[0043] 

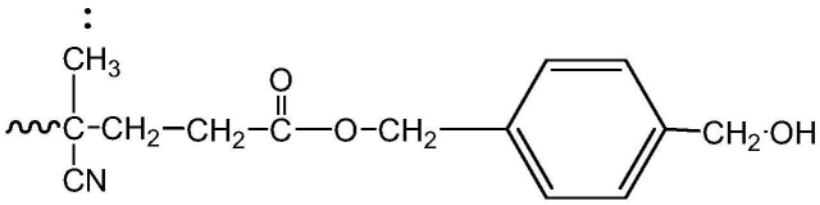
(Vb)。

[0044] 在上文所描述的任意发明性无规共聚物的另一方面中，所述第一端基为具有更特定结构(Vc)的端基，其中∿∿表示所述端基与所述无规共聚物的连接点，且其他变量如上文所描述：

[0045] 

(Vc)。

[0046] 在上文所描述的任意发明性无规共聚物的另一方面中，所述第一端基为具有更特定结构(Vd)的端基，其中∿∿表示所述端基与所述无规共聚物的连接点：

[0047] 

(Vd)。

[0048] 在无规共聚物中的任一者的另一方面中，其中除所述第一端基之外，所述无规共聚物在各聚合物链中还进一步包含第二端基，所述第二端基选自H及C-1至C-4烷基部分。在此实施方案的另一方面中，所述第二端基为C-1至C-4烷基部分。在此实施方案的又一方面中，所述第二端基为H。

[0049] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中，所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物，其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计，结构(I)的重复单元范围介于约28摩尔％至约78摩尔％。

[0050] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中，所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物，其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计，结构(II)的重复单元范围介于约5摩尔％至约70摩尔％。

[0051] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中，所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物，其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计，结构(III)的重复单元范围介于约15摩尔％至约25摩尔％。

[0052] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中，所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物，其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计，结构(IV)的重复单元范围介于约0.5摩尔％至约3摩尔％。

[0053] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中，所述无规共聚物为呈以下的无规共

聚物,其中对于各重复单元,其摩尔%按所述无规共聚物中的所有重复单元的总摩尔计单独地选自以下范围,且各摩尔%单独地选自这些范围以使得存在于所述无规共聚物中的所有重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%:结构(I)的重复单元范围介于约28摩尔%至约78摩尔%,结构(II)的重复单元范围介于约5摩尔%至约70摩尔%,结构(III)的重复单元范围介于约15摩尔%至约25摩尔%,且结构(IV)的重复单元范围介于约0.5摩尔%至约3摩尔%。这些范围涵盖视选自这些范围的特定摩尔%而定可用于在涂布于基板上且交联中性层之后产生的组合物,所述中性层将定向退火的上覆嵌段共聚物膜以产生自组装图案,所述自组装图案在蚀刻之后将影响底层基板中的接触孔阵列或柱阵列。

[0054] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(I)的重复单元范围介于约28摩尔%至约58摩尔%。

[0055] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(II)的重复单元范围介于约20摩尔%至约40摩尔%。

[0056] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(III)的重复单元范围介于约15摩尔%至约25摩尔%。

[0057] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(IV)的重复单元范围介于约0.5摩尔%至约3摩尔%。

[0058] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约40摩尔%至约65摩尔%,且单独地选择这些重复单元的各摩尔%以使得存在于所述无规共聚物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。

[0059] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中对于各重复单元,其摩尔%按所述无规共聚物中的所有重复单元的总摩尔计单独地选自以下范围,且各摩尔%单独地选自这些范围以使得存在于所述无规共聚物中的所有重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%:结构(I)的重复单元范围介于约28摩尔%至约58摩尔%,结构(II)的重复单元范围介于约20摩尔%至约40摩尔%,结构(III)的重复单元范围介于约15摩尔%至约25摩尔%,且结构(IV)的重复单元范围介于约0.5摩尔%至约3摩尔%,且结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约40摩尔%至约65摩尔%。这些范围涵盖可用于在涂布于基板上且交联中性层之后产生的组合物,所述中性层将定向退火的上覆嵌段共聚物膜以产生自组装图案,所述自组装图案在蚀刻之后在底层基板中产生接触孔阵列。

[0060] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(I)的重复单元范围介于约35摩尔%至约55摩尔%。

[0061] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共

聚物,其中按该存在于无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(II)的重复单元范围介于约25摩尔%至约35摩尔%。

[0062] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(III)的重复单元范围介于约18摩尔%至约22摩尔%。

[0063] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(IV)的重复单元范围介于约1摩尔%至约2.5摩尔%。

[0064] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约40摩尔%至约60摩尔%,且单独地选择这些重复单元的各摩尔%以使得存在于所述无规共聚物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。

[0065] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中对于各重复单元,其摩尔%按所述无规共聚物中的所有重复单元的总摩尔计单独地选自以下范围,且各摩尔%单独地选自这些范围以使得存在于所述无规共聚物中的所有重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%:结构(I)的重复单元范围介于约35摩尔%至约55摩尔%,结构(II)的重复单元范围介于约25摩尔%至约35摩尔%,结构(III)的重复单元范围介于约18摩尔%至约22摩尔%,且结构(IV)的重复单元范围介于约1摩尔%至约2.5摩尔%,结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约40摩尔%至约60摩尔%。这些范围涵盖可用于在涂布于基板上且交联中性层之后产生的组合物,所述中性层将定向退火的上覆嵌段共聚物膜以产生自组装图案,所述自组装图案在蚀刻之后在底层基板中产生接触孔阵列。在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(I)的重复单元范围介于约28摩尔%至约78摩尔%。

[0066] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中对于各重复单元,其摩尔%按所述无规共聚物中的所有重复单元的总摩尔计单独地选自以下范围,且各摩尔%单独地选自这些范围以使得存在于所述无规共聚物中的所有重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%:结构(I)的重复单元范围介于约35摩尔%至约55摩尔%,结构(II)的重复单元范围介于约22摩尔%至约35摩尔%,结构(III)的重复单元范围介于约18摩尔%至约25摩尔%,且结构(IV)的重复单元范围介于约1摩尔%至约2.5摩尔%,结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约40摩尔%至约60摩尔%。这些范围涵盖可用于在涂布于基板上且交联中性层之后产生的组合物,所述中性层将定向退火的上覆嵌段共聚物膜以产生自组装图案,所述自组装图案在蚀刻之后在底层基板中产生接触孔阵列。在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(I)的重复单元范围介于约28摩尔%至约78摩尔%。

[0067] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(II)的重复单元范围

介于约5摩尔%至约70摩尔%。

[0068] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(III)的重复单元范围介于约15摩尔%至约25摩尔%。

[0069] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(IV)的重复单元范围介于约0.5摩尔%至约3摩尔%。

[0070] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约20摩尔%至约45摩尔%,且单独地选择这些重复单元的各摩尔%以使得存在于所述无规共聚物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。

[0071] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中对于各重复单元,其摩尔%按所述无规共聚物中的所有重复单元的总摩尔计单独地选自以下范围,且各摩尔%单独地选自这些范围以使得存在于所述无规共聚物中的所有重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%:结构(I)的重复单元范围介于约48摩尔%至约78摩尔%,结构(II)的重复单元范围介于约5摩尔%至约20摩尔%,结构(III)的重复单元范围介于约15摩尔%至约25摩尔%,且结构(IV)的重复单元范围介于约0.5摩尔%至约3摩尔%,且结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约20摩尔%至约45摩尔%。这些范围涵盖可用于在涂布于基板上且交联中性层之后产生的组合物,所述中性层将定向退火的上覆嵌段共聚物膜以产生自组装图案,所述自组装图案在蚀刻之后在底层基板中产生柱阵列。

[0072] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(I)的重复单元范围介于约50摩尔%至约70摩尔%。

[0073] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(II)的重复单元范围介于约7摩尔%至约15摩尔%。

[0074] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(III)的重复单元范围介于约18摩尔%至约22摩尔%。

[0075] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(IV)的重复单元范围介于约1摩尔%至约2.5摩尔%。

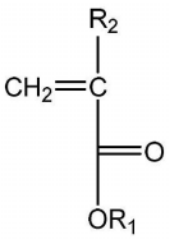
[0076] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中,所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物,其中按存在于所述无规共聚物中的重复单元的总摩尔计,结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约25摩尔%至约35摩尔%,且单独地选择这些重复单元的各摩尔%以使得存在于所述无规共聚物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。

[0077] 在上文无规共聚物中的任一者的另一方面中，所述无规共聚物为呈以下的无规共聚物，其中对于各重复单元，其摩尔％按所述无规共聚物中的所有重复单元的总摩尔计单独地选自以下范围，且各摩尔％单独地选自这些范围以使得存在于所述无规共聚物中的所有重复单元的所有重复单元摩尔％值的总和等于100摩尔％：结构(I)的重复单元范围介于约50摩尔％至约70摩尔％，结构(II)的重复单元范围介于约7摩尔％至约15摩尔％，结构(III)的重复单元范围介于约18摩尔％至约22摩尔％，且结构(IV)的重复单元范围介于约1摩尔％至约2.5摩尔％，且结构(II)及(III)的重复单元的摩尔％总和范围介于约25摩尔％至约35摩尔％。这些范围涵盖可用于在涂布于基板上且交联中性层之后产生的组合物，所述中性层将定向退火的上覆嵌段共聚物膜以产生自组装图案，所述自组装图案在蚀刻之后在底层基板中产生柱阵列。

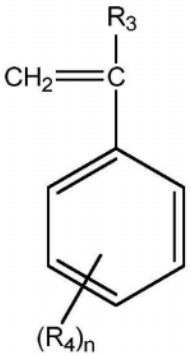
[0078] 在此发明性无规共聚物的另一方面中，该发明性无规共聚物为上文所描述的无规共聚物中的任一者，其中重均分子量(M_w)范围介于约20,000g/mol至约50,000克/摩尔，且多分散性(M_w/M_n)范围介于约1.3至约1.8。在此实施方案的另一方面中，重均分子量范围介于约25,000g/mol至约45,000g/mol，且多分散性范围介于约1.3至约1.8。

[0079] 上文所描述的不含有含一个苯甲基醇部分的端基的发明性无规共聚物实施方案可通过各种方式来制备，通过所述方式，可随机地聚合(诸如氮氧化物介导的聚合；阳离子、阴离子缩合链聚合等)含烯烃的单体，但其通常通过自由基聚合来制备，诸如通过诸如AIBN(偶氮二异丁腈)、过氧化苯甲酰或其他标准热自由基引发剂的自由基引发剂引发的自由基聚合。具体地，为产生这些无规共聚物实施方案，这些类型的引发剂将与包含具有结构(Im)、(IIm)、(IIIm)及(IVm)的单体的混合物反应，其中R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6及R_7如先前针对在发明性无规共聚物的不同实施方案中具有结构(I)、(II)、(III)及(IV)的对应重复单元所定义。使用这些引发剂将产生发明性无规共聚物的实施方案，其具有两种不同类型的交联部分，即结构(III)的重复单元的苯并环丁烯及结构(IV)的重复单元的环氧化物。

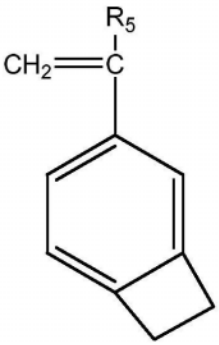
[0080]



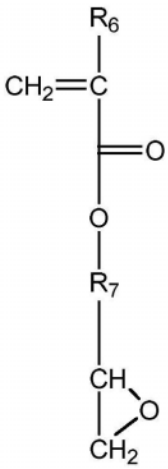
(Im)



(IIm)



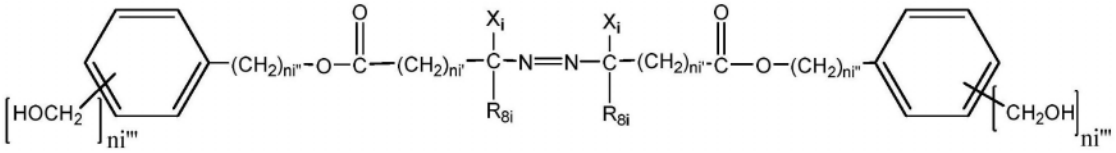
(IIIm)



(IVm)

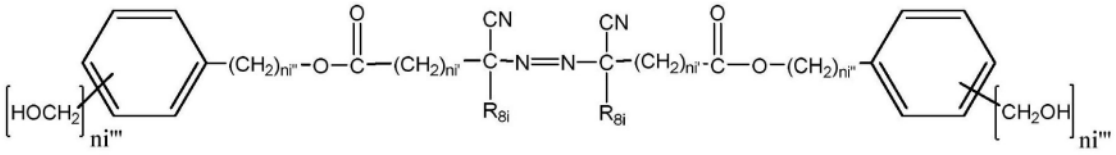
[0081] 在上文所描述的含有含一个苯甲基醇部分的端基的发明性无规共聚物的实施方案中，这些发明性无规共聚物可通过使包含两个苯甲醇部分的具有结构(VI)的重氮引发剂与包含结构(Im)、(IIm)、(IIIm)及(IVm)的上文所描述单体的混合物反应制得。在结构(VI)中，ni'范围介于1至5，ni"范围介于1至5；ni"'范围介于1至5；R_{8i}为C-1至C-8烷基；Xi为-CN

或烷基氧基羰基部分R_{9i}-O-(C=O)-,其中R_{9i}为C-1至C-8烷基。因此,在与结构(Im)、(IIm)、(IIIm)及(IVm)的单体反应时,结构(VI)的自由基引发剂将产生发明性无规共聚物的实施方案,其中结构(V)的单一端基存在于各聚合物链中,且其中其他第二端基为H。

[0082] 

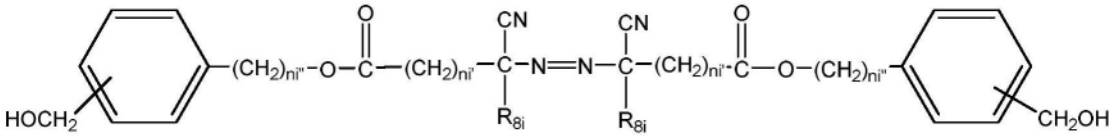
(VI)

[0083] 若结构(VIa)的自由基引发剂与结构(Im)、(IIm)、(IIIm)及(IVm)的单体的混合物反应,则此将产生上文所描述的发明性无规共聚物的实施方案,其中结构(Va)的单一端基存在于所形成的各聚合物链中,且其中其他端基为H。在结构(VIa)中,R_{8i}、ni"'、ni"及ni'如上文所定义。

[0084] 

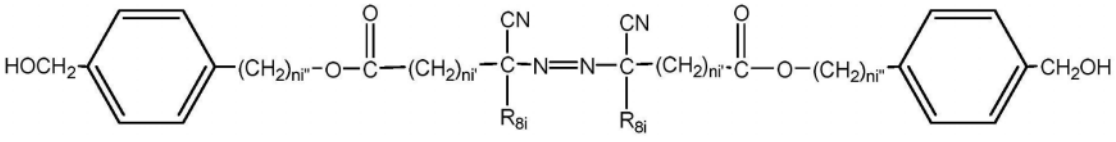
(VIa)

[0085] 若结构(VIb)的自由基引发剂与结构(Im)、(IIm)、(IIIm)及(IVm)的单体的混合物反应,则此将产生上文所描述的发明性无规共聚物的实施方案,其中结构(Vb)的单一端基存在于所形成的各聚合物链中,且其中其他端基为H。在结构(VIb)中,R_{8i}、ni"及ni'如上文所定义。

[0086] 

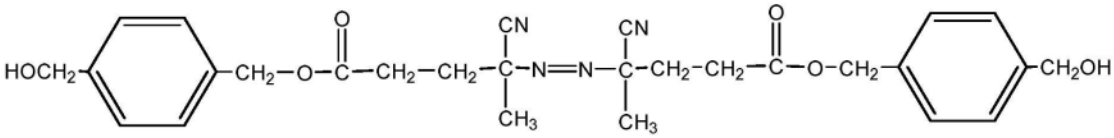
(VIb)

[0087] 若结构(VIc)的自由基引发剂与结构(Im)、(IIm)、(IIIm)及(IVm)的单体的混合物反应,则此将产生上文所描述的发明性无规共聚物的实施方案,其中结构(Vc)的单一端基存在于所形成的各聚合物链中,且其中其他端基为H。在结构(VIc)中,R_{8i}、ni"及ni'如上文所定义。

[0088] 

(VIc)

[0089] 若结构(VId)的自由基引发剂与结构(Im)、(IIm)、(IIIm)及(IVm)的单体的混合物反应,则此将产生上文所描述的发明性无规共聚物的实施方案,其中结构(Vd)的单一端基存在于所形成的各聚合物链中,且其中其他端基为H。

[0090] 

(VId)

[0091] 结构(VI)、(VIa)、(VIb)、(VIc)或(VId)的重氮引发剂提供氢端基(-H)及在与具有结构(Im)、(IIm)、(IIIm)及(IVm)的单体的混合物反应时具有苯甲基醇部分的端基。本发明无规共聚物的这些实施方案具有含有单一苯甲基醇部分链末端的结构,其可接枝至基板上且也在聚合物链中含有两种不同类型的交联部分,即结构(III)的重复单元的苯并环丁烯部分及结构(IV)的重复单元的环氧化物部分。

[0092] 在溶解于旋转浇铸溶剂中且浇铸在基板上时,上文所描述的发明性无规共聚物产生中性层,所述中性层未展示出缺陷且可用于影响上覆嵌段共聚物膜的自组装以得到图案,所述图案可用于使用蚀刻而将包含阵列的图像转印至基板中。视发明性无规共聚物及上覆嵌段共聚物的调整而定,此阵列可为柱阵列或孔阵列。

[0093] 上文材料也不需要通过经由端基接枝在基板上来形成梳状架构,而可仅仅作为常规聚合物旋涂而无需预先共价附接至基板表面形成交联MAT材料。此避免其中中性层的膜用溶剂处理以移除未接枝材料,从而仅留下接枝材料的梳状架构的步骤。具体地,在溶解于溶剂中且涂布于基板上时不具有含苯甲基醇的端基的发明性无规共聚物的实施方案在烘烤期间将仅经历交联以形成中性层,所述中性层为通过交联重复单元(III)的苯并环丁烯部分与重复单元(IV)的环氧化物部分两者的交联MAT。在溶解于溶剂中且涂布于基板上时具有含苯甲基醇的端基的上文所描述的发明性无规共聚物的实施方案在烘烤期间也将经历交联以形成中性层,所述中性层为通过交联重复单元(III)的苯并环丁烯部分与重复单元(IV)的环氧化物部分两者的交联MAT,但在此交联期间也可经历经由苯甲基醇部分接枝至基板表面,这可另外改良在诸如自组装上覆嵌段共聚物膜及将自组装嵌段共聚物膜图案转印至基板中以形成接触孔或柱阵列的后续处理期间对基板表面的粘附力。

[0094] 发明性无规共聚物可用作单一聚合物或用作具有以下的共聚物的共混物:不同分子量、不同浓度的含有苯并环丁烯侧基的重复单元((III),诸如衍生自4-乙烯基-苯并环丁烯衍生重复单元的重复单元)、不同比率的含环氧化物的重复单元(IV,诸如衍生自甲基丙烯酸缩水甘油酯的重复单元),或不同浓度的具有结构(I)(例如,甲基丙烯酸甲酯)或具有结构(II)(例如,苯乙烯)的重复单元。

[0095] 在发明性组合物的一个方面中,该发明性组合物为包含上文所描述的任意发明性无规共聚物及如下文所描述的旋转浇铸溶剂的发明性组合物。在此实施方案的一个方面中,发明性组合物为包含发明性无规共聚物的共混物的发明性组合物,在另一方面中,组合物包含单一发明性无规共聚物。

[0096] 在发明性组合物的另一方面中,该发明性组合物为包含上文所描述的任意发明性无规共聚物及如下文所描述的旋转浇铸溶剂的发明性组合物,所述上文所描述的发明性无规共聚物描述为适用于在基板中形成接触孔阵列的聚合物。在此实施方案的一个方面中,发明性组合物为包含发明性无规共聚物的共混物的发明性组合物,在另一方面中,组合物包含单一发明性无规共聚物。

[0097] 在发明性组合物的另一方面中,该发明性组合物为包含上文所描述的任意发明性

无规共聚物及如下文所描述的旋转浇铸溶剂的发明性组合物，所述上文所描述的发明性无规共聚物描述为用于在基板中形成接触孔阵列。在此实施方案的一个方面中，发明性组合物为包含发明性无规共聚物的共混物的发明性组合物，在另一方面中，组合物包含单一发明性无规共聚物。

[0098] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(I)的重复单元范围介于约28摩尔％至约58摩尔％。

[0099] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(II)的重复单元范围介于约20摩尔％至约40摩尔％。

[0100] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(III)的重复单元范围介于约15摩尔％至约25摩尔％。

[0101] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(IV)的重复单元范围介于约0.5摩尔％至约3摩尔％。

[0102] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(II)及(III)的重复单元的摩尔％总和单独地范围介于约40摩尔％至约65摩尔％，且经选择以使得存在于共混物中的所有重复单元的总摩尔％等于100摩尔％。

[0103] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(I)的重复单元范围介于约28摩尔％至约58摩尔％。

[0104] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(II)的重复单元范围介于约20摩尔％至约40摩尔％。

[0105] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(III)的重复单元范围介于约15摩尔％至约25摩尔％。

[0106] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(IV)的重复单元范围介于约0.5摩尔％至约3摩尔％。

[0107] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(II)及(III)的重复单元的摩尔％总和单独地范围介于约40摩尔％至约65摩尔％，且经选择以使得存在于共混物中的所有重复单元的总摩尔％等于100摩尔％。

[0108] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，

[0109] 结构(I)的重复单元范围介于约28摩尔％至约58摩尔％，

[0110] 结构(II)的重复单元范围介于约20摩尔%至约40摩尔%，

[0111] 结构(III)的重复单元范围介于约15摩尔%至约25摩尔%，

[0112] 结构(IV)的重复单元范围介于约0.5摩尔%至约3摩尔%，

[0113] 结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约40摩尔%至约65摩尔%，且

[0114] 单独地选择这些重复单元的各摩尔%，使得存在于所述无规共聚物共混物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。这些范围涵盖可用于在涂布于基板上且交联中性层之后产生的组合物，所述中性层将定向退火的上覆嵌段共聚物膜以产生自组装图案，所述自组装图案在蚀刻之后在底层基板中产生接触孔阵列。

[0115] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(I)的重复单元范围介于约35摩尔%至约55摩尔%。

[0116] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(II)的重复单元范围介于约25摩尔%至约35摩尔%。

[0117] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(III)的重复单元范围介于约18摩尔%至约22摩尔%。

[0118] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(IV)的重复单元范围介于约1摩尔%至约2.5摩尔%。

[0119] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约40摩尔%至约60摩尔%，且单独地选择这些重复单元的各摩尔%以使得存在于所述无规共聚物共混物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。

[0120] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，

[0121] 结构(I)的重复单元范围介于约35摩尔%至约55摩尔%，

[0122] 结构(II)的重复单元范围介于约25摩尔%至约35摩尔%，

[0123] 结构(III)的重复单元范围介于约18摩尔%至约22摩尔%，

[0124] 结构(IV)的重复单元范围介于约1摩尔%至约2.5摩尔%，

[0125] 结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约40摩尔%至约60摩尔%，且单独地选择这些重复单元的各摩尔%以使得存在于所述无规共聚物共混物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。这些范围涵盖可用于在涂布于基板上且交联中性层之后产生的组合物，所述中性层将定向退火的上覆嵌段共聚物膜以产生自组装图案，所述自组装图案在蚀刻之后在底层基板中产生接触孔阵列。

[0126] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，

[0127] 结构(I)的重复单元范围介于约35摩尔%至约55摩尔%，

[0128] 结构(II)的重复单元范围介于约22摩尔%至约35摩尔%，

[0129] 结构(III)的重复单元范围介于约18摩尔%至约25摩尔%，

[0130] 结构(IV)的重复单元范围介于约1摩尔%至约2.5摩尔%，

[0131] 结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约40摩尔%至约60摩尔%，且单独地选择这些重复单元的各摩尔%以使得存在于所述无规共聚物共混物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。这些范围涵盖可用于在涂布于基板上且交联中性层之后产生的组合物，所述中性层将定向退火的上覆嵌段共聚物膜以产生自组装图案，所述自组装图案在蚀刻之后在底层基板中产生接触孔阵列。

[0132] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(I)的重复单元范围介于约48摩尔%至约78摩尔%。

[0133] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(II)的重复单元范围介于约5摩尔%至约20摩尔%。

[0134] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(III)的重复单元范围介于约15摩尔%至约25摩尔%。

[0135] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(IV)的重复单元范围介于约0.5摩尔%至约3摩尔%。

[0136] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约20摩尔%至约45摩尔%，且单独地选择这些重复单元的各摩尔%以使得存在于所述无规共聚物共混物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。

[0137] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，

[0138] 结构(I)的重复单元范围介于约48摩尔%至约78摩尔%，

[0139] 结构(II)的重复单元范围介于约5摩尔%至约20摩尔%，

[0140] 结构(III)的重复单元范围介于约15摩尔%至约25摩尔%，

[0141] 结构(IV)的重复单元范围介于约0.5摩尔%至约3摩尔%，

[0142] 结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约20摩尔%至约45摩尔%，且单独地选择这些重复单元的各摩尔%以使得存在于所述无规共聚物共混物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。这些范围涵盖可用于在涂布于基板上且交联中性层之后产生的组合物，所述中性层将定向退火的上覆嵌段共聚物膜以产生自组装图案，所述自组装图案在蚀刻之后在底层基板中产生柱阵列。

[0143] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(I)的重复单元范围

介于约50摩尔%至约70摩尔%。

[0144] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(II)的重复单元范围介于约7摩尔%至约15摩尔%。

[0145] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(III)的重复单元范围介于约18摩尔%至约22摩尔%。

[0146] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(IV)的重复单元范围介于1摩尔%至约2.5摩尔%。

[0147] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中按存在于所述共混物中的重复单元的总摩尔计，结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约25摩尔%至约35摩尔%，且单独地选择这些重复单元的各摩尔%以使得存在于所述无规共聚物共混物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。

[0148] 本发明的另一方面为包含至少两种本发明的无规共聚物的共混物及旋转浇铸溶剂的组合物，其中所述共混物为其中所述无规共聚物经共混以针对每种类型的重复单元实现以下范围的共混物：

[0149] 结构(I)的重复单元范围介于约50摩尔%至约70摩尔%，

[0150] 结构(II)的重复单元范围介于约7摩尔%至约15摩尔%，

[0151] 结构(III)的重复单元范围介于约18摩尔%至约22摩尔%，

[0152] 结构(IV)的重复单元范围介于约1摩尔%至约2.5摩尔%，

[0153] 结构(II)及(III)的重复单元的摩尔%总和范围介于约25摩尔%至约35摩尔%，且单独地选择这些重复单元的各摩尔%以使得存在于所述无规共聚物共混物中的重复单元的所有重复单元摩尔%值的总和等于100摩尔%。这些范围涵盖可用于在涂布于基板上且交联中性层之后产生的组合物，所述中性层将定向退火的上覆嵌段共聚物膜以产生自组装图案，所述自组装图案在蚀刻之后在底层基板中产生柱阵列。

[0154] 所描述的中性层组合物的固体组分与旋转浇铸溶剂混合，该旋转浇铸溶剂可为单一溶剂或不同溶剂的混合物。适合溶剂的实例为以下旋转浇铸溶剂，其可用作单一溶剂组分或可经组合以形成溶剂，该溶剂为溶解组合物的固体组分的至少两种溶剂的混合物。

[0155] 待溶解于旋转浇铸溶剂中以形成发明性中性层组合物的新颖无规共聚物的量范围介于总溶液的重量的约0.2wt%至约2.0wt%。在本发明的另一方面中，此量可介于总溶液的重量的约0.3wt%至约0.5wt%。

[0156] 适合旋转浇铸溶剂可包括例如二醇醚衍生物，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(ethyl cellosolve acetate)、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；以及羟基羧酸酯，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(dioxalane)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。

[0157] 另外,组合物可进一步包含添加剂,诸如表面活性剂。

[0158] 新颖中性层组合物涂布于基板上且经加热以移除旋转浇铸溶剂并交联膜。典型的膜厚度在加热之后范围介于约3nm至约50nm或约3nm至约30nm、或约4nm至约20nm、或约5nm至约20nm、或约10nm至约20nm。膜可在范围介于约180℃至约350℃或约200℃至约300℃的温度下加热。一旦已形成交联膜,即可使用涂层以供进一步处理以最终使用自组装形成图案。

[0159] 供用于与发明性中性层组合物结合来自组装的嵌段共聚物可为任何嵌段共聚物,所述嵌段共聚物可经由自组装形成域。微域由倾向于自结合(self-associate)的相同类型的嵌段形成。通常,出于此目的所采用的嵌段共聚物为其中衍生自单体的重复单元配置于嵌段中的聚合物,所述嵌段组成上、结构上或两者均不同且能够相分离并形成域。嵌段具有不同特性,其可用于移除一个嵌段,同时使其他嵌段在表面上保持完整,因此在表面上提供图案。因此,可通过等离子体蚀刻、溶剂蚀刻、使用碱性水溶液的显影剂蚀刻等来选择性地移除嵌段。在基于有机单体的嵌段共聚物中,一个嵌段可由聚烯烃单体制成,所述聚烯烃单体包括聚二烯、聚醚,包括聚(环氧烷),诸如聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)、聚(环氧丁烷)或其混合物;且其他嵌段可由不同单体制成,所述单体包括聚((甲基)丙烯酸酯)、聚苯乙烯、聚酯、聚有机硅氧烷、聚有机锗烷及/或其混合物。聚合物链中的这些嵌段可各自包含衍生自单体的一或多个重复单元。视所需图案类型及所使用方法而定,可使用不同类型的嵌段共聚物。举例而言,这些可由二嵌段共聚物、三嵌段共聚物、三聚物或多嵌段共聚物组成。

[0160] 这些嵌段共聚物的嵌段本身可由均聚物或共聚物组成。不同类型的嵌段共聚物也可用于自组装,诸如树突状嵌段共聚物、超支化嵌段共聚物、接枝嵌段共聚物、有机二嵌段共聚物、有机多嵌段共聚物、直链嵌段共聚物、星型嵌段共聚物、两亲性无机嵌段共聚物、两亲性有机嵌段共聚物或由至少不同类型的嵌段共聚物组成的混合物。

[0161] 有机嵌段共聚物的嵌段可包含衍生自单体的重复单元,所述单体诸如C_{2-30}烯烃、衍生自C_{1-30}醇的(甲基)丙烯酸酯单体、含无机物的单体,包括基于Si、Ge、Ti、Fe、Al的那些。基于C_{2-30}烯烃的单体可单独构成具有高抗蚀刻性的嵌段或与一种其他烯烃单体组合构成具有高抗蚀刻性的嵌段。此类型的烯烃单体的特定实例为乙烯、丙烯、1-丁烯、1,3-丁二烯、异戊二烯、二氢吡喃、降冰片烯、顺丁烯二酸酐、苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-乙酰氧基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、α-甲基苯乙烯或其混合物。高度可蚀刻单元的实例可衍生自(甲基)丙烯酸酯单体,诸如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯或其混合物。

[0162] 含有一种类型的高抗蚀刻重复单元的嵌段共聚物的说明性实例将为仅含有衍生

自苯乙烯的重复单元的聚苯乙烯嵌段及仅含有衍生自甲基丙烯酸甲酯的重复单元的另一类型的高度可蚀刻聚甲基丙烯酸甲酯嵌段。这些将共同形成嵌段共聚物聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯),其中b是指嵌段。

[0163] 适用于石墨外延法、化学外延法或钉扎式化学外延法(pinned chemoepitaxy)(如用于在经图案化中性层上定向自组装)的嵌段共聚物的特定非限制性实例为聚(苯乙烯-b-乙烯基吡啶)、聚(苯乙烯-b-丁二烯)、聚(苯乙烯-b-异戊二烯)、聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-b-烯基芳族物)、聚(异戊二烯-b-环氧乙烷)、聚(苯乙烯-b-(乙烯-丙烯))、聚(环氧乙烷-b-己内酯)、聚(丁二烯-b-环氧乙烷)、聚(苯乙烯-b-(甲基)丙烯酸叔丁酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-b-甲基丙烯酸叔丁酯)、聚(环氧乙烷-b-环氧丙烷)、聚(苯乙烯-b-四氢呋喃)、聚(苯乙烯-b-异戊二烯-b-环氧乙烷)、聚(苯乙烯-b-二甲基硅氧烷)、聚(甲基丙烯酸甲酯-b-二甲基硅氧烷)或包含上文所描述的嵌段共聚物中的至少一者的组合。所有这些聚合材料的共同之处为存在富含重复单元的至少一个嵌段及在这些相同条件下快速蚀刻的至少一个嵌段,所述重复单元对通常用于制造IC装置的蚀刻技术具抗性。这允许将自组装聚合物图案转印至基板上。

[0164] 通常,适合的嵌段共聚物具有范围介于约30,000g/mol至约500,000g/mol的重均分子量(M_w)及约1.01至约6、或1.01至约2、或1.01至约1.5的多分散性(PDI)(M_w/M_n)。分子量及PDI可通过例如凝胶渗透层析使用校准至聚苯乙烯标准的通用校准方法来测定。这确保聚合物嵌段在自发地或通过使用纯热处理或经由热方法(其通过将吸收溶剂蒸气吸收至聚合物构架中以增加链段的流动性来辅助)涂覆至给定表面时具有足够的经历自组装的移动性,从而使得能够发生自组装。

[0165] 适用于溶解嵌段共聚物以供形成膜的溶剂可随嵌段共聚物的溶解度需求而变化。用于嵌段共聚物组装的溶剂的实例包括丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙酸乙氧基乙酯、苯甲醚、乳酸乙酯、2-庚酮、环己酮、乙酸戊酯、乙酸正丁酯、正戊基酮(MAK)、γ-丁内酯(GBL)、甲苯等。在一实施方案中,具体有用的铸造溶剂包括丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、γ-丁内酯(GBL)或这些溶剂的组合。

[0166] 嵌段共聚物组合物可包含额外组分及/或选自由以下组成的组的添加剂:含无机物的聚合物;添加剂,包括小分子、含无机物的分子、表面活性剂、光酸产生剂、热酸产生剂、淬灭剂、硬化剂、交联剂、扩链剂等;及包含前述中的至少一者的组合,其中额外组分及/或添加剂中的一或多者与嵌段共聚物共组装以形成嵌段共聚物组装。

[0167] 嵌段共聚物组合物(含有高度可蚀刻及抗蚀刻嵌段)涂覆至上覆于基板的发明性无规共聚物的交联涂层上以形成上覆嵌段共聚物膜。此嵌段共聚物膜可由如上文所描述的溶液形成。在涂覆及溶剂移除后,嵌段共聚物膜在退火后可接着经历自组装。如本文中所描述,通过小心地调整发明性无规共聚物的组合物及上覆嵌段共聚物的组合物来预测所形成的自组装图案的类型。

[0168] 更具体地,可使用诸如旋转技术(包括离心干燥)的已知涂布技术来进行这些嵌段共聚物组合物的涂覆。

[0169] 出乎意料地,已发现,这些类型的嵌段共聚物可在特定类型的自组装下制得,以形成自组装图案,其中抗蚀刻嵌段及可蚀刻嵌段的放置使得在此图案通过蚀刻转印至基板中时将接触孔阵列形成至基板中或柱阵列形成至基板中。具体地,已发现,在某些嵌段共聚物

中，在涂覆至发明性中性层时，嵌段共聚物的不同嵌段链段本身将纳米相分离至圆柱形阵列中，其中圆柱体垂直于上覆于基板的新颖中性层的表面。视嵌段共聚物的调整及新颖中性层而定，这些垂直圆柱体将含有抗蚀刻嵌段链段或高度可蚀刻嵌段链段。若纳米相自组装使得这些垂直圆柱体含有高度可蚀刻嵌段链段，则在蚀刻此纳米相自组装膜后，接触孔阵列将形成至基板中。相反，若纳米相自组装使得这些垂直圆柱体含有抗蚀刻嵌段链段，则在蚀刻此纳米相自组装膜后，柱(也称为支柱)阵列将形成至基板中。如此取向的域在其他处理条件下理想地为热稳定的。因此，在涂布层之后，含有高度可蚀刻及抗蚀刻嵌段链段的此嵌段共聚物(例如，聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯))将形成于中性表面上且保持垂直于所述中性表面，从而在基板的表面上得到高度抗蚀刻及高度可蚀刻区域，其可进一步在基板层中进行图案转印。

[0170] 上文所描述的由发明性中性层形成的纳米相自组装垂直圆柱体可使用已知技术转印至底层基板中。在一个实例中，湿式或等离子体蚀刻可与任选的UV曝光一起使用。湿式蚀刻可用乙酸执行。可使用标准等离子体蚀刻方法，诸如用包含氧的等离子体的等离子体蚀刻方法；另外，氩、一氧化碳、二氧化碳、CF_4、CHF_3可存在于等离子体中。

[0171] 具体地，本发明的一个方面为用于形成阵列图案的发明性方法，其包括：

[0172] a)将包含上文所描述的任意发明性无规共聚物的组合物或这些的共混物涂布于基板上，从而形成中性层涂层的涂层；

[0173] b)加热所述中性层涂层以形成交联中性层；

[0174] c)将包含抗蚀刻嵌段及高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物材料的膜涂覆在所述交联中性层上方且使所述膜退火直至形成嵌段共聚物的自组装膜；以及，

[0175] d)蚀刻所述自组装嵌段共聚物膜，由此移除该共聚物的该高度可蚀刻嵌段且形成阵列图案。

[0176] 在用于形成阵列图案的此发明性方法的另一方面中，在步骤c)中，所述嵌段共聚物材料为单一嵌段共聚物或至少两种不同嵌段共聚物的共混物，其中所述共混物为不同嵌段共聚物之一，其含有包含高度可蚀刻嵌段的相同重复单元及包含抗蚀刻嵌段的相同类型重复单元，但不同之处在于这些嵌段的比例、重均分子量、数均分子量、多分散性或这些特性的混合。在此方法的又一方面中，在步骤c)中，所述嵌段共聚物材料为单一聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物或至少两种不同聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物的共混物。

[0177] 本发明的另一方面为用于形成接触孔阵列的发明性方法，其包括：

[0178] a')将包含本文中描述为适用于形成接触孔阵列的上文所描述的任意发明性无规共聚物的组合物或这些的共混物涂布于基板上，从而形成中性层涂层；

[0179] b')加热所述中性层涂层以形成交联中性层；

[0180] c')将包含抗蚀刻嵌段及高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物材料的膜涂覆在所述交联中性层上方，且使所述膜退火直至形成嵌段共聚物的自组装膜；其中所述嵌段共聚物材料为单一聚苯乙烯-b-聚(甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物或至少两种不同聚苯乙烯-b-聚(甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物的共混物，其中在所述嵌段共聚物材料中，如针对苯乙烯衍生重复单元及甲基丙烯酸甲酯重复单元的总摩尔所测量，重复单元的摩尔%就所述聚苯乙烯衍生重复单元而言范围介于约60摩尔%至约75摩尔%，且就所述甲基丙烯酸甲酯衍生重复单元

而言范围介于约25摩尔％至约40摩尔％，

[0181] d')蚀刻所述自组装嵌段共聚物膜，由此移除该共聚物的该高度可蚀刻嵌段且形成接触孔阵列。

[0182] 本发明的另一方面为用于形成柱阵列的发明性方法，其包括：

[0183] a")将包含本文中描述为适用于形成柱阵列的上文所描述的任意发明性无规共聚物的组合物或这些的共混物涂布于基板上，从而形成中性层涂层；

[0184] b")加热所述中性层涂层以形成交联中性层；

[0185] c")将包含抗蚀刻嵌段及高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物材料的膜涂覆在所述交联中性层上方，且使所述膜退火直至形成嵌段共聚物的自组装膜；且

[0186] 其中所述嵌段共聚物材料为单一聚苯乙烯-b-聚(甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物或至少两种不同聚苯乙烯-b-聚(甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物的共混物，其中在所述嵌段共聚物材料中，如针对苯乙烯衍生重复单元及甲基丙烯酸甲酯重复单元的总摩尔所测量，重复单元的摩尔％就所述聚苯乙烯衍生重复单元而言范围介于约25摩尔％至约40摩尔％，且就所述甲基丙烯酸甲酯衍生重复单元而言范围介于约60摩尔％至约75摩尔％，

[0187] d")蚀刻所述自组装嵌段共聚物膜，由此移除该共聚物的该高度可蚀刻嵌段且形成柱阵列。

[0188] 基板为装置所需的任何基板，中性层涂布于所述基板上方。在一个实例中，基板为涂布有一层高碳含量有机层的晶圆，其上具有含有ARC(对氧等离子体具有高抗蚀刻性)的硅或钛的涂层，其允许将经图案化嵌段共聚物图案转印至这些涂层中。合适的基板包括但不限于硅、涂布有金属表面的硅基板、涂布有铜的硅晶圆、铜、铝、聚合树脂、二氧化硅、金属、掺硅二氧化物、氮化硅、碳化硅、钽、多晶硅、陶瓷、铝/铜混合物、玻璃、经涂布玻璃；砷化镓及其他这样的III/V族化合物。这些基板可涂布有抗反射涂层。基板可包含任何数目的由上文所描述的材料制成的层。

[0189] 本发明的另一方面为本发明的无规共聚物或本发明的组合物用于在基板上制备交联中性层的用途，以便影响嵌段共聚物膜的自组装的退火从而形成重复图案，其在经蚀刻时可在所述基板中形成接触孔阵列或柱阵列。

实施例

[0190] 现将参考本发明的更特定实施方案及对这些实施方案提供支持的实验结果。然而，申请人注意到，下文本发明仅出于说明的目的且不以任何方式意欲限制所要求保护的主题的范围。

[0191] 化学品

[0192] 4-乙烯基苯并环丁烯(VBCB)(CAS:99717-87-0)获自Sun&Bright Industrials, Room B,20th Floor,333Tai Ping Nan Lu Nanjing,China。除非另外指示，否则所有其他化学品购自Sigma Aldrich(3050Spruce St.,St.Louis,MO 63103)，如表1中所列。

[0193] 所有合成实验在N_2氛围下实行。光刻实验如文本中所描述实行。用凝胶渗透层析仪测量共聚物的分子量。

[0194] 光刻实验使用TEL Clean ACT8涂布显影系统(TEL Clean ACT8 track)进行。获取SEM图像，其中所涂覆材料NanoSEM_3D扫描电子显微镜图像以1Fov放大率或2Fov放大率展

示。

[0195] 比较实施例1：

[0196] 合成无规可交联共聚物：

[0197] 用AIBN合成的苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯及4-乙烯基苯并环丁烯的共聚物

[0198] 设置配备有冷凝器、温度控制器、加热套及机械搅拌器的2000ml烧瓶。将87.0克(0.84摩尔)苯乙烯(S)、139.8克(1.40摩尔)甲基丙烯酸甲酯(MMA)、72.4克(0.56摩尔)4-乙烯基苯并环丁烯(VBCB)及1.83克(0.011摩尔)偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂及600克苯甲醚添加至烧瓶。打开机械搅拌器且设置在约120rpm。接着通过使氮气在室温下剧烈鼓泡通过溶液约30分钟来脱气反应溶液。在脱气30分钟后，打开加热套，且将温度控制器设定为70℃，并将经搅拌反应混合物维持处于此温度持续20小时。此后，关闭加热套，且使反应溶液冷却至约40℃。接着，将反应混合物倒入12L异丙醇中，在添加期间用机械搅拌来搅拌。在此添加期间，沉淀出聚合物。通过过滤来收集沉淀聚合物。将经收集聚合物在真空烘箱中在40℃下干燥。获得约170克聚合物。将此经干燥聚合物溶解于600克THF中且接着经由0.2μm尼龙过滤器过滤。将经过滤溶液接着再次沉淀至12L甲醇的搅拌溶液中，如前所述在真空下在40℃下收集且干燥经沉淀聚合物。以此方式，在干燥之后获得150克(50％产率)聚合物。聚合物具有约38,000g/mol的M_w及1.5的多分散性(PDI)(表2)。

[0199] 比较实施例2

[0200] 用AIBN合成的苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物

[0201] 设置配备有温度控制器、加热套及电磁搅拌器的250ml烧瓶。将26.04克(0.25摩尔)苯乙烯、24.03克(0.24摩尔)甲基丙烯酸甲酯、1.42克(0.10摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯、0.41克(0.0025摩尔)偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂及100克苯甲醚添加至烧瓶。打开搅拌器且设置在约400rpm。接着通过使氮气在室温下剧烈鼓泡通过溶液约30分钟来脱气反应溶液。在脱气30分钟后，打开加热套，且将温度控制器设定为70℃，并将经搅拌反应混合物维持处于此温度持续20小时。此后，关闭加热套，且使反应溶液冷却至约40℃。接着，将反应混合物倒入1.554L异丙醇中，在添加期间用机械搅拌来搅拌。在此添加期间，沉淀出聚合物。通过过滤来收集沉淀聚合物。将经收集聚合物在真空烘箱中在40℃下干燥。获得约36克聚合物。将此干燥聚合物溶解于300克THF中且接着经由0.2μm尼龙过滤器过滤。将经过滤溶液接着再次沉淀至1.5L甲醇的搅拌溶液中，如前所述在真空下在40℃下收集且干燥经沉淀聚合物。以此方式，在干燥之后获得26克(50％产率)聚合物。聚合物具有约36,000g/mol的M_w及1.5的多分散性(PDI)。

[0202] 实施例1：

[0203] 合成发明性无规快速可交联共聚物：

[0204] 用AIBN合成的苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、4-乙烯基苯并环丁烯及甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物

[0205] 设置配备有冷凝器、温度控制器、加热套及机械搅拌器的2000ml烧瓶。将87.0克(0.84摩尔)苯乙烯、134.1克(1.34摩尔)甲基丙烯酸甲酯、72.4克(0.56摩尔)4-乙烯基苯并环丁烯、7.92克(0.06摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯、1.83克(0.011摩尔)偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂及600克苯甲醚添加至烧瓶。打开机械搅拌器且设置在约120rpm。接着通过使氮气在室温下剧烈鼓泡通过溶液约30分钟来脱气反应溶液。在脱气30分钟后，打开加热套，

且将温度控制器设定为70℃，并将经搅拌反应混合物维持处于此温度持续20小时。此后，关闭加热套，且使反应溶液冷却至约40℃。接着，将反应混合物倒入12L异丙醇中，在添加期间用机械搅拌来搅拌。在此添加期间，沉淀出聚合物。通过过滤来收集沉淀聚合物。将经收集聚合物在真空烘箱中在40℃下干燥。获得约170克聚合物。将此经干燥聚合物溶解于600克THF中且接着经由0.2μm尼龙过滤器过滤。将经过滤溶液接着再次沉淀至12L甲醇的搅拌溶液中，如前所述在真空下在40℃下收集且干燥经沉淀聚合物。以此方式，在干燥之后获得150克(50％产率)聚合物。聚合物具有约38,000g/mol的M_w及1.5的多分散性(PDI)。

[0206] 实施例2至5：

[0207] 使用与在实施例2中所描述类似的程序来合成实施例2至5的发明性无规共聚物(表1)。仅改变苯乙烯及MMA的摩尔％以产生所需快速可交联聚合物或聚合材料，所述所需快速可交联聚合物适用作用于接触孔阵列形成(实施例1)、柱阵列形成(实施例5)的单一聚合物，所述聚合材料可共混在一起以实现适合于接触孔阵列或柱阵列(实施例2、3、4)的重复单元的比率以供接触孔及PS柱组装的PS-b-PMMA的取向(参见处理实施例1至6)。

[0208] 实施例6：合成苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的嵌段共聚物(PS-b-PMMA)(PS/PMMA:65/35)

[0209] 使用仲丁基锂(1.4M，Aldrich)作为引发剂，经由苯乙烯(S)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)于作为溶剂的四氢呋喃(THF)中的依序活阴离子聚合来合成两种不同PS-b-PMMA(PS/PMMA:65/35)聚合物。反应在-78℃下在LiCl(高纯度，Aldrich)存在的情况下在纯化氩环境下进行。单体的进料比用于获得65/35摩尔比聚合物，且通过相对于单体的总摩尔分别使用0.142摩尔％及0.062摩尔％引发剂来制得低及高分子量65/35PS-b-PMMA聚合物。通过尺寸排阻层析(SEC)来表征PS-b-PMMA的分子量。低分子量及高分子量BCP的数均分子量(M_n)分别为49,000g/mol及107,000g/mol，其中两者均具有1.02的PDI。通过1H NMR测定的低及高分子量BCP的PS摩尔％分别为65.5及65.9％。这两个样本作为单一BCP或通过共混这两者而用于接触孔自组装。

[0210] 实施例7

[0211] 合成苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的嵌段共聚物(PS-b-PMMA)(PS/PMMA:30/70)

[0212] 除调整MMA与S的比率以得到具有30摩尔％的嵌段共聚物且通过相对于单体的总摩尔分别使用0.28摩尔％及0.12摩尔％引发剂制得低及高分子量30/70摩尔比PS-b-PMMA聚合物之外，以与实施例6相同的方式来制备两种不同PS-b-PMMA(PS/PMMA:30/70)聚合物(一种具有低分子量且一种具有高分子量)。低分子及高分子量聚合物分别具有45,000g/mol及137,000g/mol的M_n，其中PDI分别为1.04及1.05。这些材料作为单一BCP或通过共混此两种聚合物而用于柱自组装。

[0213] 表1可交联及快速可交联无规共聚物的合成及分子表征数据

[0214]

M/特性（摩尔）	比较实施例1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
MMA (I) 摩尔%	50	48	28	38	58	68
S 摩尔% (II)	30	30	50	40	20	10
VBCB (III) 摩尔%	20	20	20	20	20	20
GMA (IV) 摩尔%	0	2	2	2	2	2
S及VBCB摩尔%的总和	50	50	70	60	40P	30
Mw	38,000	43,000	35,000	42,000	49,000	39,000
PDI	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[0215]

自组装应用	比较实施例：对接触孔或柱不起作用	接触孔	适用于共混接触孔或柱的聚合物	适用于共混接触孔或柱的聚合物	适用于共混接触孔或柱的聚合物	柱

[0216] 比较处理实施例1：

[0217] BCP在可交联参考底层上的非所需自组装

[0218] 用0.7wt％的比较实施例1的聚合物在PGMEA中制得溶液，该溶液经由0.02μm PTFE过滤器过滤。基板制备：使硅晶圆在1500rpm下涂布有比较实施例1的聚合物(0.7wt％于PGMEA中)且将晶圆随后各自在240℃下烘烤5min。接着，晶圆用EBR(70:30)冲洗45秒，旋转干燥30秒，在110℃下软烘烤1min(约8nm膜厚度(FT))。

[0219] 在1500rpm下涂覆含有1.5wt％的苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的二嵌段共聚物(PS-b-PMMA)(M_n＝107,000g/mol，PDI＝1.02)(来自实施例6)的0.02μm PTFE过滤的溶液，且将晶圆随后在110℃下软烘烤1分钟，接着在250℃下在N_2下退火3分钟(40nm)。图1展示，此材料形成平行自组装，其不适用于将蚀刻图案转印至具有接触孔阵列或柱阵列的基板中。

[0220] 比较处理实施例2：

[0221] BCP在可交联参考底层上的非所需自组装

[0222] 用0.32wt％的比较实施例2的聚合物[(I)、(II)及(IV)的共聚物]在PGMEA中制得溶液，该溶液经由0.02μm PTFE过滤器过滤。基板制备：使硅晶圆在1500rpm下涂布有此聚合物溶液，且将晶圆随后各自在240℃下烘烤1min。接着，将晶圆用EBR(70:30)冲洗45秒，旋转干燥30秒，在110℃下软烘烤1min(约7nm FT)。可交联MAT具有8nm厚度。然而，在冲洗之后，膜厚度减少至7nm，这指示膜损耗且所述膜不适用于我们所需的应用。

[0223] 处理实施例1：

[0224] 基于实施例1的嵌段共聚物(BCP)在快速可交联底层上的接触孔阵列自组装

[0225] 将实施例1的聚合物溶解于PGMEA中以形成0.32wt％溶液。将此溶液使用0.02μm PTFE过滤器过滤且接着在1500rpm下涂布在SiO_x晶圆上，且使晶圆随后各自在240℃下在空气中烘烤1min以产生涂布有交联中性层(FT 8nm)的SiOx晶圆。此膜直接地用于用嵌段共聚物膜进行的后续涂布中。然而，表2展示，在用旋转浇铸溶剂PGMEA处理时，实施例1的聚合物的此交联膜仅经历小的不显著的厚度损耗，这与展示大的膜厚度损耗的比较处理实施例2中所发现的情况相反，使得其不可用于外涂有嵌段共聚物。

[0226] 涂布有交联中性层的晶圆接着通过在1,500rpm下旋涂来涂布有苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的二嵌段共聚物(PS-b-PMMA)(M_n＝49,000g/mol，PDI＝1.02)(来自实施例6)的PGMEA中的0.02μm PTFE过滤的1.5wt％溶液，且随后在110℃下软烘烤1min，接着在250℃下在N_2下退火3分钟。图2展示，此材料形成自组装图案，其中形成垂直于基板的纳米相分离的圆柱体阵列，其含有衍生自甲基丙烯酸甲酯的可蚀刻嵌段。此微相分离的阵列为适合用于将蚀刻图案转印至具有接触孔阵列的基板中的微相分离的阵列。

[0227] 处理实施例2

[0228] 基于实施例5的嵌段共聚物(BCP)在快速可交联底层上的柱阵列自组装

[0229] 将实施例5的聚合物溶解于PGMEA中以形成0.32wt％溶液。此溶液使用0.02μm PTFE过滤器过滤且接着在1500rpm下涂布在SiO_x晶圆上，且将晶圆随后各自在240℃下烘烤1min以产生涂布有交联中性层(FT 8nm)的SiOx晶圆。表2展示，在用旋转浇铸溶剂PGMEA处理时，实施例5的聚合物的此交联膜仅经历小的不显著厚度损耗，这与展示极大膜厚度损耗的比较处理实施例2中所发现的情况相反，使得其不可用于外涂有嵌段共聚物。

[0230] 涂布有交联中性层的晶圆接着通过在1,500rpm下旋涂来涂布有苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的二嵌段共聚物(PS-b-PMMA)(M_n＝45,000g/mol，PDI＝1.04)的PGMEA中的PTFE过滤的1.5wt％溶液，且随后在110℃下软烘烤1min，接着在250℃下在N_2下退火3分钟。图3展示，此材料形成自组装图案，其中形成垂直于基板的纳米相分离的圆柱体阵列，其含有衍生自苯乙烯的抗蚀刻嵌段链段。此微相分离的阵列为适合用于将蚀刻图案转印至具有柱阵列的基板中的微相分离的阵列。

[0231] 处理实施例3

[0232] 基于实施例2及实施例4的共混物的嵌段共聚物(BCP)在快速可交联底层上的接触孔阵列自组装

[0233] 将实施例2及实施例4的聚合物以60:40wt比率溶解于PGMEA中以形成0.32wt％溶液。此溶液使用0.02μm PTFE过滤器过滤且接着在1500rpm下涂布在SiO_x晶圆上，且将晶圆随后各自在240℃下在空气中烘烤1min以产生涂布有交联中性层(FT 8nm)的SiOx晶圆。表2

展示,在用旋转浇铸溶剂PGMEA处理时,2及4的聚合物的此共混物的此交联膜仅经历小的不显著厚度损耗,这与展示极大膜厚度损耗的比较处理实施例2中所发现的情况相反,使得其不可用于外涂有嵌段共聚物。涂布有交联中性层的晶圆接着通过在1,500rpm下旋涂来涂布有苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的二嵌段共聚物(PS-b-PMMA)(M_n=49,000g/mol,PDI=1.02)(来自实施例6)的PGMEA中的0.02μmPTFE过滤的1.5wt%溶液,且随后在110℃下软烘烤1min,接着在250℃下在N_2下退火3分钟。图4展示,此材料形成自组装图案,其中形成垂直于基板的纳米分离的圆柱体阵列,其含有衍生自甲基丙烯酸甲酯的可蚀刻嵌段。此微相分离的阵列为适合用于将蚀刻图案转印至具有接触孔阵列的基板中的微相分离的阵列。

[0234] 处理实施例4

[0235] 基于实施例3及实施例5的共混物的嵌段共聚物(BCP)在快速可交联底层上的柱阵列自组装

[0236] 将实施例3及实施例5的聚合物以30:70wt比率溶解于PGMEA中以形成0.32wt%溶液。此溶液使用0.02μm PTFE过滤器过滤且接着在1500rpm下涂布在SiO_x晶圆上,且将晶圆随后各自在240℃下烘烤1min以产生涂布有交联中性层(FT 8nm)的SiOx晶圆。类似于针对实施例2及4的共混物所发现的情况,来自此共混物的交联膜在用旋转浇铸溶剂PGMEA处理时仅经历小的不显著的厚度损耗。涂布有交联中性层的晶圆接着通过在1,500rpm下旋涂来涂布有苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的二嵌段共聚物(PS-b-PMMA)(M_n=45,000g/mol,PDI=1.04)的PGMEA中的PTFE过滤的1.5wt%溶液,且随后在110℃下软烘烤1min,接着在250℃下在N_2下退火3分钟。图5展示,此材料形成自组装图案,其中形成垂直于基板的纳米相分离的圆柱体阵列,其含有衍生自苯乙烯的抗蚀刻嵌段链段。此微相分离的阵列为适合用于将蚀刻图案转印至具有柱阵列的基板中的微相分离的阵列。

[0237] 处理实施例5

[0238] 基于具有低Mn及高Mn的两种BCP的共混物的嵌段共聚物(BCP)在快速可交联底层上的接触孔阵列自组装

[0239] 将实施例1的聚合物溶解于PGMEA中以形成0.32wt%溶液。此溶液使用0.02μm PTFE过滤器过滤且接着在1500rpm下涂布在SiO_x晶圆上,且将晶圆随后各自在240℃下烘烤1min以产生涂布有交联中性层(FT 8nm)的SiOx晶圆。

[0240] 涂布有交联中性层的晶圆接着通过在1,500rpm下旋涂来涂布有来自具有(M_n=49,000g/mol,PDI=1.02)及(M_n=107,000g/mol,PDI=1.02)的呈40:60wt比率的苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的两种二嵌段共聚物(PS-b-PMMA)的共混物的PGMEA中的PTFE过滤的1.5wt%溶液,且随后在110℃下软烘烤1min,接着在250℃下在N_2下退火3分钟。图6展示,此材料形成自组装图案,其中形成垂直于基板的纳米相分离的圆柱体阵列,其含有衍生自甲基丙烯酸甲酯的可蚀刻嵌段链段。此微相分离的阵列为适合用于将蚀刻图案转印至具有接触孔阵列的基板中的微相分离的阵列。

[0241] 处理实施例6

[0242] 基于具有低Mn及高Mn的两种BCP的共混物的嵌段共聚物(BCP)在快速可交联底层上的柱阵列自组装

[0243] 将实施例5的聚合物溶解于PGMEA中以形成0.32wt%溶液。此溶液使用0.02μm PTFE过滤器过滤且接着在1500rpm下涂布在SiO_x晶圆上,且将晶圆随后各自在240℃下烘烤

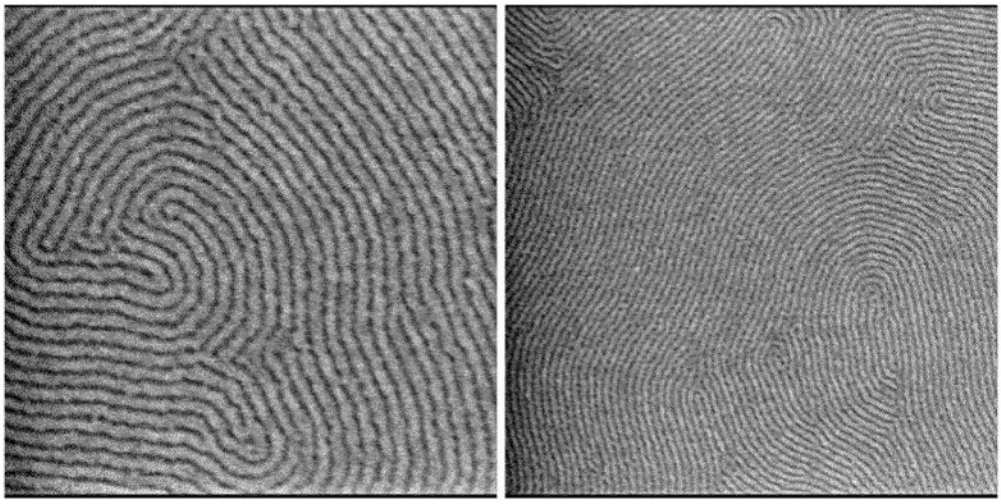
1min以产生涂布有交联中性层(FT 8nm)的SiOx晶圆。

[0244] 涂布有交联中性层的晶圆接着通过在1,500rpm下旋涂来涂布有来自具有(M_n＝45,000g/mol,PDI＝1.04)及(M_n＝137,000g/mol,PDI＝1.05)的呈40:60wt比率的苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的两种二嵌段共聚物(PS-b-PMMA)的共混物的PGMEA中的PTFE过滤的1.5wt％溶液,且随后在110℃下软烘烤1min,接着在250℃下在N_2下退火3分钟。图7展示,此材料形成自组装图案,其中形成垂直于基板的纳米相分离的圆柱体阵列,其含有衍生自苯乙烯的抗蚀刻嵌段链段。此微相分离的阵列为适合用于将蚀刻图案转印至具有柱阵列的基板中的微相分离的阵列。

[0245] 表2:膜厚度结果,方法条件;0.32％wt.,1500rpm,240℃/1min(空气)(参考比较处理实施例2)

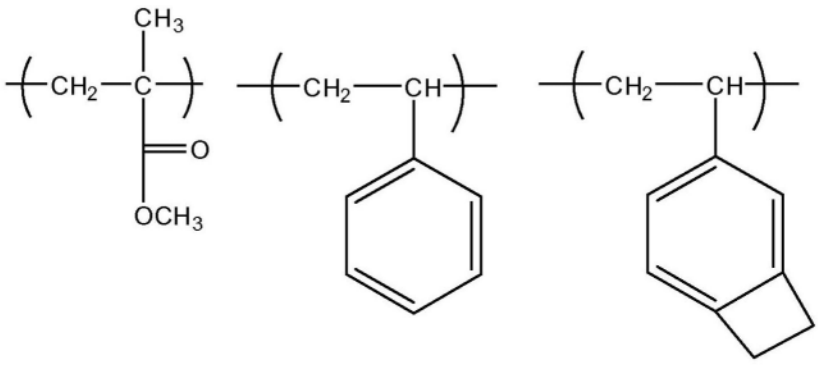
[0246]

样本 ID (20% VBCB)	参数	MAT(240℃/1 min)	在浸泡之后(PGMEA 2 min)	在 110 ℃ /1 min 软烘烤之后	差量
实施例 5(表 1)	膜厚度(nm)	8.09	8.25	8.01	-0.08
(60% PS 总计)实施例 2 及 4 的共混物(表 1)	膜厚度(nm)	8.15	8.37	8.08	-0.07
(50% PS 总计)实施例 1(表 1)	膜厚度(nm)	8.05	8.24	7.93	-0.12



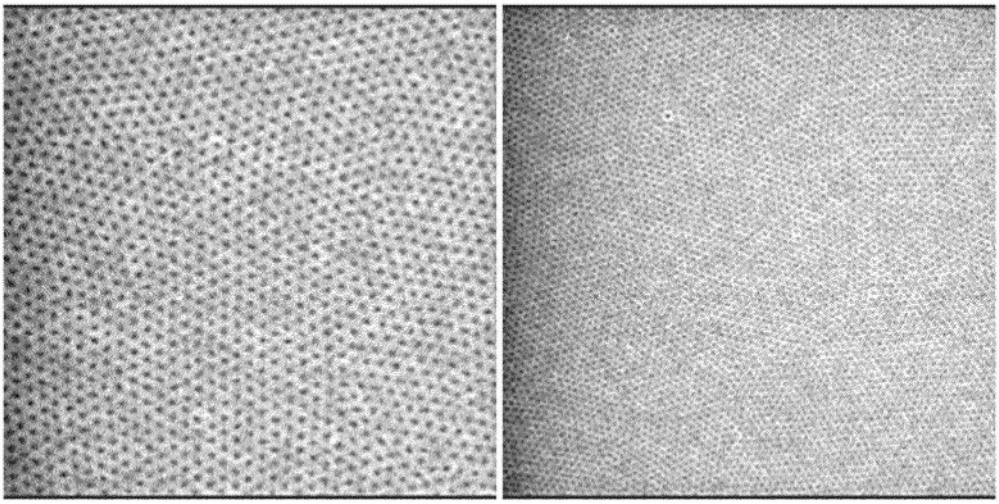
无规共聚物：

(Ia) 50 摩尔%；(IIa) 30 摩尔%; (IIIa) 20 摩尔%



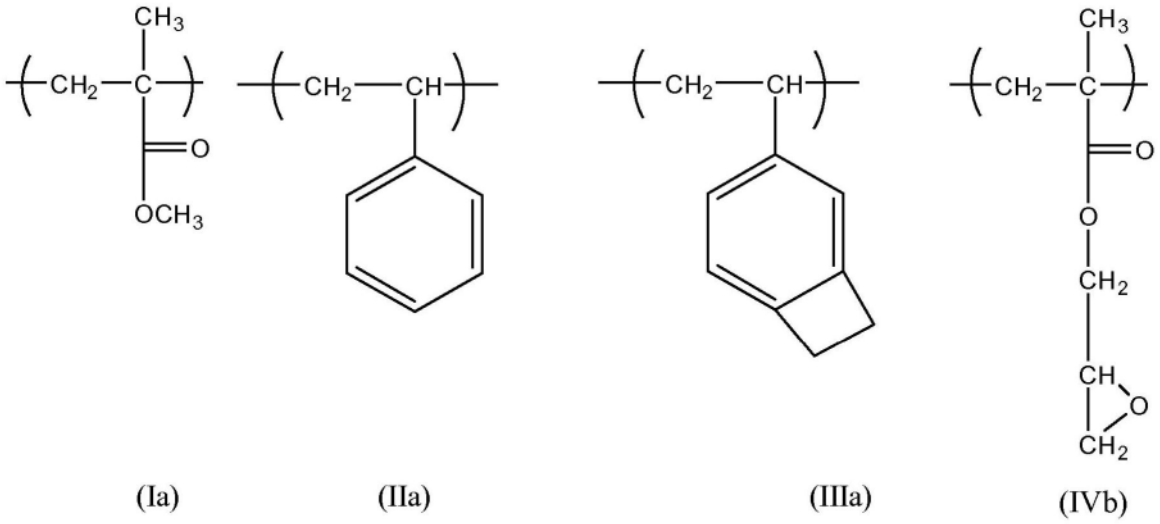
(Ia) (IIa) (IIIa)

图1



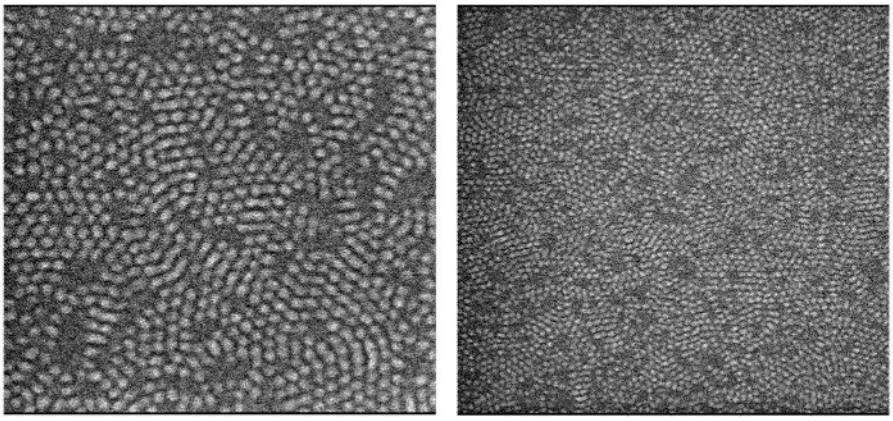
无规共聚物：

(Ia) 48 摩尔 % ; (IIa) 30 摩尔 %; (IIIa) 20 摩尔 %; (IVb) 2 摩尔 %

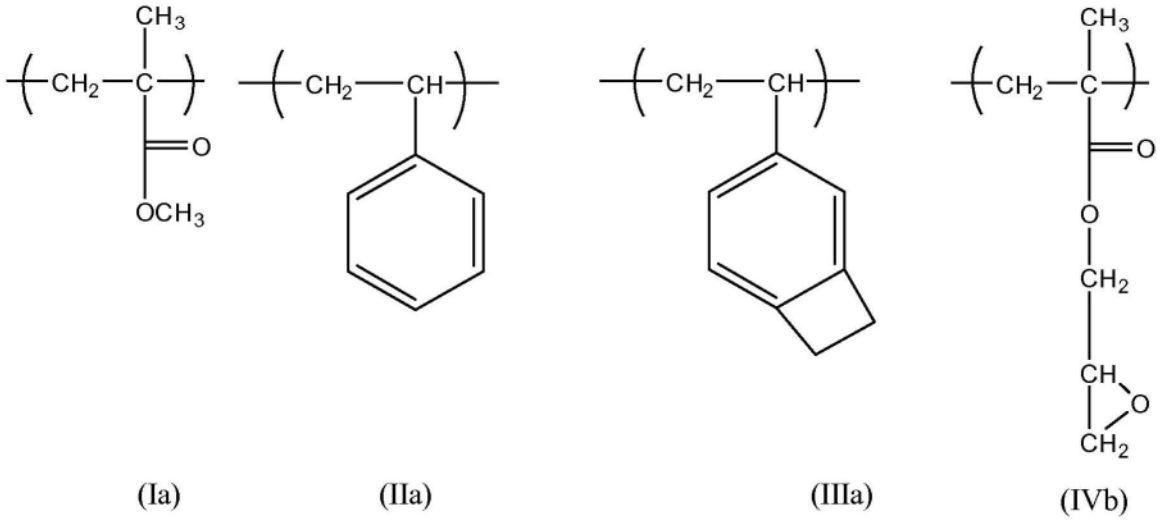


(Ia) (IIa) (IIIa) (IVb)

图2

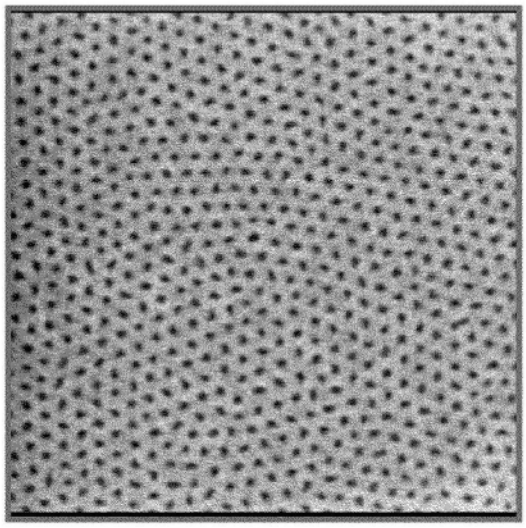


无规共聚物: (Ia) 68 摩尔 %; (IIa) 10 摩尔 %; (IIIa) 20 摩尔 %; (IVb) 2 摩尔 %



(Ia) (IIa) (IIIa) (IVb)

图3



形成接触孔的呈 60: 40wt 比率的无规共聚物实施例 2 及实施例 4 的共混物

图4

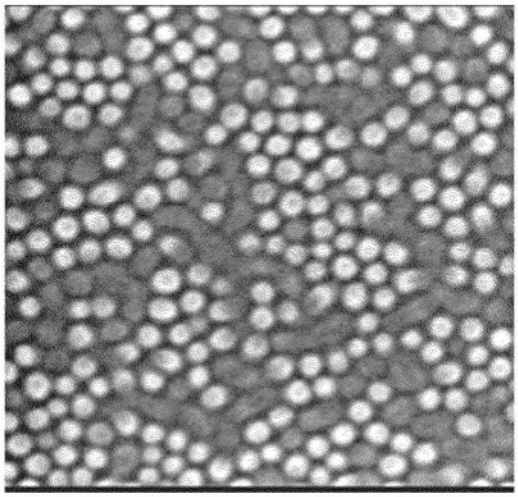


图5

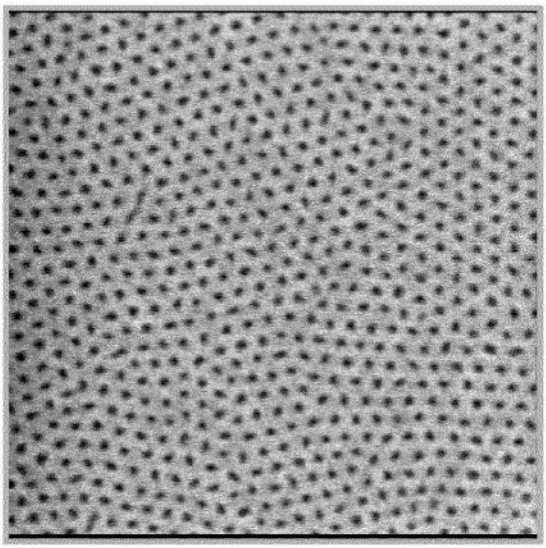


图6

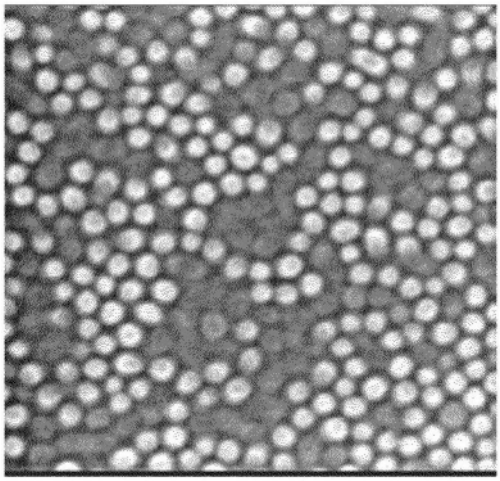


图7