



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I548689 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：103121140

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 19 日

(51)Int. Cl.：

*C08L53/00 (2006.01)**C08L83/04 (2006.01)**C08F299/00 (2006.01)**C08G77/04 (2006.01)**C08J7/04 (2006.01)**B05D3/00 (2006.01)**H01L21/312 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2013/06/24 美國

13/924,891

2014/06/05 美國

14/297,095

(71)申請人：陶氏全球科技責任有限公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS
LLC (US)

美國

(72)發明人：沙馬 拉爾 SHARMA, RAHUL (IN)；赫斯塔德 菲利普 D HUSTAD, PHILLIP D.
(US)；崔夫納斯三世 彼得 TREFONAS, III, PETER (US)；王大洋 WANG, DEYAN
(US)；李銘啓 LI, MINGQI (CN)；任傑安 J ZHANG, JIEQIAN J. (CN)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201004862A

US 4929510

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：9 共 57 頁

(54)名稱

中性層聚合物、其製造方法，及含有該聚合物之製品

NEUTRAL LAYER POLYMERS, METHODS OF MANUFACTURE THEREOF AND ARTICLES
COMPRISING THE SAME

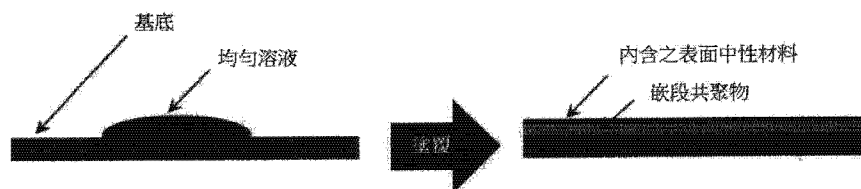
(57)摘要

本發明係揭示一種包含第一節段及第二節段之嵌段共聚物，該第一節段及該第二節段係彼此共價鍵結且彼此化學性質不同，其中該第一節段具有第一表面自由能及其中該第二節段具有第二表面自由能；及該添加劑共聚物；該添加劑共聚物係包含可降低表面自由能的部分，其中該可降低表面自由能的部分具有低於該第一節段及該第二節段之表面自由能，該添加劑共聚物復包含一或更多種對該嵌段共聚物具有親和性之部分，該可降低表面自由能的部分係化學性質不同於該第一節段及該第二節段，其中該添加劑共聚物係非水可混溶，且添加劑共聚物並非共價鍵結於該嵌段共聚物。

Disclosed herein is a block copolymer comprising a first segment and a second segment that are covalently bonded to each other and that are chemically different from each other; where the first segment has a first surface free energy and where the second segment has a second surface free energy; and an additive copolymer; where the additive copolymer comprises a surface free energy reducing moiety where the surface free energy reducing moiety has a lower surface free energy than that of the first segment and the second segment; the additive copolymer further comprising one or more moieties having an affinity to the block

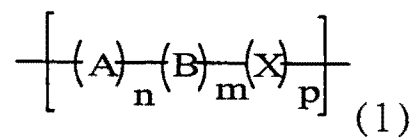
copolymer; where the surface free energy reducing moiety is chemically different from the first segment and from the second segment; where the additive copolymer is not water miscible; and where the additive copolymer is not covalently bonded with the block copolymer.

指定代表圖：



第5圖

特徵化學式：



發明摘要

C08L53/00(2006.01)
C08L83/04(2006.01)
C08F299/00(2006.01)
C08G77/04(2006.01)
C08J7/04(2006.01)
B05D3/00(2006.01)
H01L21/312(2006.01)
H01L21/027(2006.01)

※申請案號：103121140

※申請日：103.6.19

※IPC分類：

【發明名稱】(中文/英文)

中性層聚合物、其製造方法，及含有該聚合物之製品
NEUTRAL LAYER POLYMERS, METHODS OF
MANUFACTURE THEREOF AND ARTICLES
COMPRISING THE SAME

【中文】

本發明係揭示一種包含第一節段及第二節段之嵌段共聚物，該第一節段及該第二節段係彼此共價鍵結且彼此化學性質不同，其中該第一節段具有第一表面自由能及其中該第二節段具有第二表面自由能；及該添加劑共聚物；該添加劑共聚物係包含可降低表面自由能的部分，其中該可降低表面自由能的部分具有低於該第一節段及該第二節段之表面自由能，該添加劑共聚物復包含一或更多種對該嵌段共聚物具有親和性之部分，該可降低表面自由能的部分係化學性質不同於該第一節段及該第二節段，其中該添加劑共聚物係非水可混溶，且添加劑共聚物並非共價鍵結於該嵌段共聚物。

【英文】

Disclosed herein is a block copolymer comprising a first segment and a second segment that are covalently bonded to each other and that are chemically different from each other; where the first segment has a first surface free energy and where the second segment has a second surface free energy; and an additive copolymer; where the additive copolymer comprises a surface free energy reducing moiety where the surface free energy reducing moiety has a lower surface free energy than that of the first segment and the second segment; the additive copolymer further comprising one or more moieties having an affinity to the block copolymer; where the surface free energy reducing moiety is chemically different from the first segment and from the second segment; where the additive copolymer is not water miscible; and where the additive copolymer is not covalently bonded with the block copolymer.

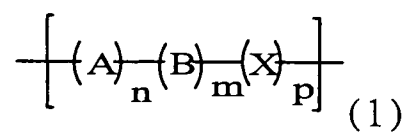
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 5 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

該代表圖無元件符號及其代表之意義。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

中性層聚合物、其製造方法，及含有該聚合物之製品

NEUTRAL LAYER POLYMERS, METHODS OF
MANUFACTURE THEREOF AND ARTICLES COMPRISING
THE SAME

[相關申請案之交叉參考]

【0001】 本案係 2013 年 6 月 24 申請之第 13/924,891 號美國專利申請案之部分延續案，該案之全部內容藉由於此引為參考文件而併入本案。

【技術領域】

【0002】 本案係有關用於自組裝結構之中性層聚合物、其製造方法及含有該聚合物之製品。特別地，本案係有關於產生在嵌段共聚物上之內含之中性層，且該中性層促進垂直於基底之晶域(domain)之生產。

【先前技術】

【0003】 為降低系統之自由能，嵌段共聚物形成自組裝奈米結構。奈米結構係具有小於 100 奈米之平均最大寬度或厚度之結構。該自組裝以產生週期性結構作為自由能降低之結果。該週期性結構可呈微晶域(microdomains)形式，例如片狀物(lamellae)或圓柱。因此等結構，嵌段共聚物之薄膜以奈米尺度提供立體化學對比，因此其已作為替代性低成本奈米圖案化材料而用以產生週期性奈米結構。

雖此等嵌段共聚物膜得以奈米尺度提供對比，但通常非常難以產生可顯現少於 20 奈米之週期性之共聚物膜。然而現代電子裝置經常運用具有小於 20 奈米周期性之結構，因此，期望產生能輕易顯現具有小於 20 奈米平均最大寬度或厚度之結構，同時顯現小於 20 奈米之週期性之共聚物。

【0004】 已有許多嘗試於開發共聚物具有小於 20 奈米平均最大寬度或厚度，同時並顯現小於 20 奈米週期性。下述說明詳述部分嘗試所完成之共聚物。

【0005】 第 1(A)及 1(B)圖表示設置於基底上且形成片狀物之嵌段共聚物之例。該嵌段共聚物包含嵌段 A 及嵌段 B，該嵌段 A 及嵌段 B 係彼此反應性地鍵結且彼此不可混溶。該片狀物可使其微晶域平行（第 1(A)圖）或垂直（第 1(B)圖）於其上設置有該片狀物之基底表面配向（對準）。該嵌段 A 及/或該嵌段 B 對基底表面之親和性決定該基底表面之形態(morphology)。同樣地，該嵌段 A 及/或該嵌段 B 對空氣之親和性決定空氣-嵌段共聚物介面之形態。該空氣-嵌段共聚物介面稱為自由表面。該片狀物亦可使其微晶域既平行又垂直於該基底配向（第 1(C)圖）。於第 1(C)圖中，該嵌段 A 之片狀物係垂直於平行該基底表面之平面，而且其在接觸空氣之上平面處係平行於該平面。

【0006】 該垂直定向之片狀物提供奈米級(尺度)線圖案，而水平定向之片狀物則未產生奈米尺度之表面圖案。當形成平行於該基底之平面的片狀物，一個片狀相於該基底表面(於該基底之 $x-y$ 平面)形成第一層，且另一個

片狀物相於該第一層上形成外覆平行層，以致觀看沿垂直軸向(z)之該膜，並無微晶域之橫向圖案及橫向化學對比。當片狀物形成垂直於該表面，該垂直定向之片狀物提供奈米級線圖案。因此，爲了形成有用之圖案，期望控制該嵌段共聚物薄膜中該自組裝微晶域之定向。

【0007】 參照第 1(C)圖，爲了使該垂直片狀物曝露於該空氣介面，蝕刻掉最上層(身爲一層嵌段 B 之層被認出)以使微晶域 A 及 B 曝露於該自由表面。於該自由表面該嵌段 A 及該嵌段 B 之微晶域(兩者皆垂直於該基底)皆存在可提供奈米級線圖案，該奈米級線圖案可被使用於奈米圖案化(即半導體顯影用之顯影模板及阻劑，例如光阻)。簡言之，當該自由表面交互作用不平衡，表層係由具有最低表面能之嵌段所形成。

【0008】 外部定向因素經常被使用於促進該嵌段共聚物微晶域之定向。缺乏外部定向控制，嵌段共聚物之薄膜傾向自我組織成具有不佳之形態的無規定向之奈米結構，因該特徵之無規性本質，其對奈米圖案化有極少之用處。嵌段共聚物微晶域之定向可藉由以外部定向偏置法引導自組裝過程而獲得。此偏置法之例包含機械流動場、電場、溫度梯度之應用，其係藉由使用於其上配置有該嵌段共聚物之表面改質層，或藉由添加界面活性劑至該共聚物。一般用於此等經引導自組裝之特殊形式之共聚物係聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物或聚苯乙烯-聚(2-乙基吡啶)嵌段共聚物。

【0009】 第 2 圖詳示使用於其上設置有嵌段共聚物之表面改質層之方法，以產生具有經控制之微晶域尺寸、週期性及定向之膜。第 2 圖所示之方法已於先前詳細揭示於科學期刊(P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, C. Hawker, *Science* 275 (1997), 1458.)。如第 1 圖所示，第 2 圖之嵌段共聚物包含嵌段 A 及嵌段 B。第 2 圖之基底塗佈有固定於該基底表面之表面改質層。該表面改質層係藉由交聯或反應性鍵結(共價、離子或氫鍵)於該基底表面。任何多餘的材料於鍵結前或鍵結過程中被移除。然後，將該嵌段共聚物塗佈於該基底之表面改質層上。

【0010】 界面活性劑亦可為外部定向因素，其可用於控制自由表面交互作用。當澆鑄包含聚苯乙烯及聚甲基丙烯酸甲酯之嵌段共聚物時，已有使用油酸作為界面活性劑。當該共聚物被澆鑄於非中性基底上時，已發現該垂直形態持續一段厚度範圍。於該嵌段共聚物澆鑄至基底上後，選擇性地以熱將之退火(視需要之溶劑存在下)，其允許不可混溶之聚合物嵌段 A 及 B 之相分離。接著，該退火後之膜可藉由適當方法進一步顯影，例如浸泡於溶劑/顯影劑；或藉由反應性離子蝕刻，反應性離子蝕刻優先(傾向)去除一種聚合物嵌段而保留另一種，以顯現相當於該共聚物中一種嵌段定位之圖案。

【0011】 雖然此等外部定向之特殊方法產生嵌段共聚物，但其中某些方法之成本昂貴(例如：反應性離子蝕刻)，而其他方法(例如：界面活性劑之使用)會留下殘餘物

而導致不實用。

【發明內容】

【0012】 本發明係揭露一種嵌段共聚物及添加劑共聚物，該嵌段共聚物包含第一節段及第二節段，該第一節段及該第二節段係彼此共價鍵結且彼此化學性質不同，該第一節段具有第一表面自由能且該第二節段具有第二表面自由能；該添加劑共聚物包含可降低表面自由能的部分，該可降低表面自由能的部分具有低於該第一及該第二節段之表面自由能，該添加劑共聚物復包含一或更多種對該嵌段共聚物具有親和性之部分，該可降低表面自由能的部分係化學性質不同於該第一節段及該第二節段，該添加劑共聚物係非水可混溶，該添加劑共聚物並非共價鍵結於該嵌段共聚物，且該添加劑共聚物可操作而形成中性層於該嵌段共聚物之表面及促進該嵌段共聚物中晶域之形成，該晶域係垂直於其上設置有該組成物之基底之表面。

【0013】 本發明亦揭露方法，其包含設置組成物於基底上，該組成物包含嵌段共聚物及添加劑共聚物，該嵌段共聚物包含第一節段及第二節段，該第一節段及該第二節段係彼此共價鍵結且彼此化學性質不同，該第一節段具有第一表面自由能且該第二節段具有第二表面自由能；該添加劑共聚物包含可降低表面自由能的部分，該可降低表面自由能的部分具有低於該第一及該第二節段之表面自由能，該添加劑共聚物復包含一或更多種對該嵌段共聚物具有親和性之部分，該可降低表面自由能的部分係化學性質

不同於該第一節段及該第二節段，該添加劑共聚物係非水可混溶，該添加劑共聚物並非共價鍵結於該嵌段共聚物，且該添加劑共聚物可操作而形成中性層於該嵌段共聚物之表面及促進該嵌段共聚物中晶域之形成，該晶域係垂直於其上設置有該組成物之基底之表面。

【圖式簡單說明】

【0014】

第 1(A)圖繪示設置於基底上之形成微晶域之嵌段共聚物之一實例，該微晶域係平行於該基底之表面；

第 1(B)圖繪示設置於基底上之形成微晶域之嵌段共聚物之另一實例，該微晶域係垂直於該基底之表面；

第 1(C)圖繪示設置於基底上之形成微晶域之嵌段共聚物之又一實例，該微晶域係平行且垂直於該基底之表面；

第 2 圖詳示使用其上設置有嵌段共聚物之表面改質層，以產生具有經控制之微晶域尺寸、週期性及定向之膜之方法；

第 3(A)圖繪示具有梳狀拓樸之共聚物，該梳狀拓樸係具有接枝於骨架上且僅往一個方向延伸之分枝；

第 3(B)圖繪示具有瓶刷狀拓樸之共聚物，該瓶刷狀拓樸係具有接枝於骨架上且自骨架往所有方向輻射延伸之分枝；

第 4 圖係繪示可用以作為可降低表面能之部分之各種分子之圖；

第 5 圖係繪示自與嵌段共聚物混合之添加劑共聚物形成中性層之圖；及

第 6 圖係另一繪示形成中性層及於該嵌段共聚物中形成垂直嵌段之圖；

第 7 圖係顯示觀察到之島/孔形態之顯微相片，其表示 PS-b-P2VP 平行於該基底配向；

第 8 圖係顯示具有內含之中性層之 PS-b-P2VP 薄膜的垂直定向片狀嵌段共聚物之指紋圖案形態特徵之顯微相片，該內含之中性層包含 PHFiPMA-b-PMMA；及

第 9 圖係顯示具有內含之中性層的 PS-b-P2VP 薄膜的經引導自組裝之顯微相片，該內含之中性層包含 PHFiPMA-b-PMMA。該圖顯示具有垂直於該基底定向之片狀物之片狀嵌段共聚物形態。

【實施方式】

【0015】 本發明之揭露組成物，其係包含嵌段共聚物及添加劑共聚物。該添加劑共聚物包含聚合質可降低表面自由能的部分及包含於該嵌段共聚物中之至少一種聚合質實體或未包含於該嵌段共聚物中但相容於該嵌段共聚物中之實體之聚合質實體。當該組成物設置於基底上或配置於其本身被設置在該基底上方之視需要之中性層(以下稱為「表面改質」層)上方，該聚合質可降低表面自由能的部分容許在空氣-嵌段共聚物介面(以下稱為「自由表面」)之第一中性層。該添加劑共聚物可包含單一種共聚物或包含共聚物混合物，共聚物混合物中每一種共聚物包含可降低表面能的部分。於共聚物混合物中，每一種獨立之共聚物的可降低表面自由能的部分可為彼此相同或不同(即每一

種共聚物可具有不同之可降低表面能的部分)。該添加劑共聚物亦可被視為一種內含之中性層，因其係緊密地分散於該組成物中且僅在配置於基底上後相分離而產生位於該空氣-嵌段共聚物介面之中性層，及因其促進垂直於該基底表面之晶域之形成。再者，因該可降低表面自由能的部分錨定該中性層於該嵌段共聚物之頂部上且防止其持續與該嵌段共聚物緊密地混合，該可降低表面自由能的部分使該組成物能於高於該嵌段共聚物之玻璃轉化溫度之溫度進行熱退火。

【0016】 該「聚合質可降低表面自由能的部分」及該至少「一種聚合質實體」皆係聚合質或聚合物之部分，因此使用前飾詞「聚合質」(polymeric)。該添加劑共聚物亦可被理解為內含之中性層，其於澆鑄該組成物於該基底上後相偏離以於該自由表面形成真實中性層，同時容許嵌段共聚物之各微晶域被定向成垂直於該基底，從而使得這些微晶域能應用於形成奈米結構，該結構最終用於形成供圖案化半導體用之阻劑(例如光阻)或模板。該可降低表面自由能的部分包含矽原子、氟原子、經取代或未經取代之 C_{1-12} 烴基或其組合。

【0017】 於另一實施例中，該組成物包含嵌段共聚物，該嵌段共聚物包含第一聚合質節段(以下稱為第一節段)及第二聚合質節段(以下稱為第二節段)，該第一及該第二節段係彼此共價鍵結且彼此化學性質不同。該第一節段具有第一表面自由能且該第二節段具有第二表面自由能。

該組成物亦包含添加劑共聚物，該添加劑共聚物包含可降低表面能的部分。該可降低表面自由能的部分具有低於該第一表面自由能及該第二表面自由能之表面自由能。如上所述，該添加劑共聚物復包含一或更多種對嵌段共聚物具有親和性之部分，該添加劑共聚物係非水可混溶。該添加劑共聚物係非共價鍵結於該嵌段共聚物且可操作而形成中性層於該嵌段共聚物之表面，該中性層促進該嵌段共聚物中晶域之形成，該晶域係垂直於其上設置有該組成物之該基底之表面。

【0018】 本發明亦揭露方法，其係包含設置組成物於該基底上或於設置於基底上之視需要之中性層之上。該組成物係包含嵌段共聚物及添加劑共聚物，該添加劑共聚物包含聚合質可降低表面自由能的部分及為包含於該嵌段共聚物中或為化學相容於包含於該嵌段共聚物中之一種聚合質實體之至少一種聚合質實體。該方法復包含退火該組成物，該退火係於自室溫至高達該嵌段共聚物之最高玻璃轉化溫度(當該嵌段共聚物中所有聚合物係非晶相)或高達該嵌段共聚物之最高熔點(當該嵌段共聚物中至少一種聚合物係半結晶)之溫度。

【0019】 該方法復包含退火該組成物，該退火係於高於該嵌段共聚物之最高玻璃轉化溫度(當該嵌段共聚物中所有聚合物係非晶相)或高於該嵌段共聚物之最高熔點(當該嵌段共聚物中至少一種聚合物係半結晶)，但低於該嵌段共聚物之有序-無序轉化溫度之溫度。

【0020】 該退火容許在該自由表面形成中性層及該基底上垂直晶域之形成。該中性層係藉由至少一部分的該聚合質可降低表面自由能的部分與該嵌段共聚物分離而形成在該嵌段共聚物之表面上。之後，可處理該中性層以曝露該基底上之該嵌段共聚物之垂直微晶域。

【0021】 該嵌段共聚物可包含兩種或更多種聚合質節段-第一節段及第二節段，該等節段係彼此化學性質不同且彼此共價鍵結且配置於該基底上時相分離成微晶域。該第一節段及/或該第二節段可包含或不包含該可降低表面能的部分。換言之，該可降低表面自由能的部分具有不同於該第一節段或該第二聚合物之化學組成。於一示範性實施例，該嵌段共聚物不包含該可降低表面自由能的部分。

【0022】 所欲為該微晶域具有小於或等於 100 奈米之平均寬度，特別地，小於或等於 70 奈米，特別地小於或等於 50 奈米，且更特別地係小於或等於 20 奈米。於一示範性實施例中，所欲為該微晶域之平均寬度小於 20 奈米。該寬度係平行於該基底表面測量(即平行於上述第 1(A)圖中之 y-軸及 z-軸之方向計算)。亦所欲者為該平均晶域間週期性小於或等於 100 奈米，特別地，係小於或等於 70 奈米，更特別地係小於或等於 50 奈米，且最特別地係小於或等於 20 奈米。於一示範性實施例中，所欲為該微晶域之平均晶域間週期性小於或等於 20 奈米。

【0023】 如上所述，該嵌段共聚物係設置於該基底上或於該表面改質層上，以產生垂直於該基底表面之微晶

域。藉由選擇其表面能與該表面改質層之表面能差異盡可能最小之嵌段共聚物，該晶域尺寸、晶域幾何及晶域間之間距可被仔細控制。所欲為替每一種嵌段選擇具有數目平均分子量之嵌段共聚物，該嵌段能使該嵌段共聚物膜形成具有垂直於其上設置有該嵌段共聚物之該基底表面定向之片狀或圓柱狀晶域。

【0024】 嵌段共聚物係由兩種或更多種不同單體合成，且其具有兩種或更多種化學性質不同，但卻彼此共價鍵結之聚合的鏈節段之聚合物。二嵌段共聚物係衍生自兩種不同單體(例如：A 及 B)且具有包含 A 殘基之聚合質節段(例如 A 節段)共價鍵結至 B 殘基之聚合質節段(例如 B 節段)(例如：AAAAA-BBBBB)之特殊種類的嵌段共聚物。該嵌段共聚物可包含二-嵌段共聚物、三-嵌段共聚物、星狀嵌段共聚物、無規共聚物、交替嵌段共聚物、多嵌段共聚物、梯度嵌段共聚物或其組合。

【0025】 於此所使用有關嵌段共聚物或交替嵌段(alternating block)之用語「節段」(segment)包含聚合質節段或聚合質嵌段。該聚合質節段或嵌段可包含小數目之重複單元(例如：1、2、3、4...高至 20)，只要其另一種聚合質節段共聚以形成具有大於或等於約 2000 克/莫耳之分子量之共聚物即可。

【0026】 該節段一般可為任何適當之形成晶域的節段，而另一個化學性質不相似的節段可附加於其上。化學性質不相似係意指兩個節段具有不同的化學結構。該不同

結構係可為化學性質不同(即具有不同分子)、外消旋不同(即具有掌性(chiral)分子之左及右手鏡像異構物體)或同位素不同。節段可衍生自不同之可聚合單體，該節段可包括：包含聚二烯烴之聚烯烴；包含聚(環氧烷)之聚醚，其中該環氧烷例如聚(環氧乙烷)、聚(環氧丙烷)、聚(環氧丁烷)；聚((甲基)丙烯酸酯)；聚苯乙烯；聚酯；聚有機矽氧烷或聚有機鍍烷。

【0027】 於一實施例中，該嵌段共聚物之節段包含作為單體之 C_{2-30} 烯烴系單體、衍生自 C_{1-30} 醇之(甲基)丙烯酸酯單體、含無機物之單體，包含以鐵、矽、鍍、錫、鋁、鈦為主者、或包含前述單體中至少一者之組合。例示使用於節段之單體可包含如 C_{2-30} 烯烴系單體、乙烯、丙烯、1-丁烯、1,3-丁二烯、異戊二烯、乙烯基乙酸酯、二氫吡喃、降冰片烯、馬來酸酐、苯乙烯、4-羥基苯乙烯、4-乙醯氧基苯乙烯、4-甲基苯乙烯或 α -甲基苯乙烯；及亦可包含如(甲基)丙烯酸酯單體、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異苡酯或(甲基)丙烯酸羥乙酯。上述單體之兩種或更多之組合亦可使用。

【0028】 例示之均聚物節段可包含使用苯乙烯製備之節段(即聚苯乙烯嵌段)、(甲基)丙烯酸均聚節段如聚(甲

基)丙烯酸甲酯、2-乙烯吡啶(即聚(2-乙烯吡啶嵌段))或二烷基矽氧烷(即聚(二甲基矽氧烷節段));例示之無規節段包含例如無規共聚合之甲基丙烯酸甲酯及苯乙烯之節段(例如聚(苯乙烯-共聚-甲基丙烯酸甲酯));及例示交替共聚物嵌段可包含苯乙烯及馬來酸酐之節段,其係已知因馬來酸酐於多數情況下不能均聚合而形成苯乙烯-馬來酸酐之二單元(diad)重複結構(例如聚(苯乙烯-交替-馬來酸酐)。值得說明者,上述節段係例示而不應視為受限制於此。

【0029】 例示預期使用之嵌段共聚物包含二嵌段或三嵌段,例如聚(苯乙烯-*b*-乙烯基吡啶)、聚(苯乙烯-*b*-丁二烯)、聚(苯乙烯-*b*-異戊二烯)、聚(苯乙烯-*b*-甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-*b*-烯基芳族)、聚(異戊二烯-*b*-環氧乙烷)、聚(苯乙烯-*b*-(乙烯-丙烯))、聚(環氧乙烷-*b*-己內酯)、聚(丁二烯-*b*-環氧乙烷)、聚(苯乙烯-*b*-(甲基)丙烯酸第三丁酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-*b*-甲基丙烯酸第三丁酯)、聚(環氧乙烷-*b*-環氧丙烷)、聚(苯乙烯-*b*-四氫呋喃)、聚(苯乙烯-*b*-異戊二烯-*b*-環氧乙烷)、聚(苯乙烯-*b*-二甲基矽氧烷)、聚(苯乙烯-*b*-甲基丙烯酸三甲基矽基甲酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-*b*-二甲基矽氧烷)、聚(甲基丙烯酸甲酯-*b*-甲基丙烯酸三甲基矽基甲酯)等或包含前述嵌段共聚物中至少一者之組合。

【0030】 該嵌段共聚物於該組成物中相對於該組成物總重量計之存在量為 25 至 95 重量%固體。於一較佳實施例中,該嵌段共聚物於該組成物中相對於該組成物總重量計之存在量為 50 至 90 重量%固體。

【0031】 該表面改質層係視需要之層且其應用依據該基底之性質而定。若該基底具有促進該嵌段共聚物中垂直晶域之形成之適當性質，則表面改質層可能非所欲。另一方面，若該基底不具有促進該垂直晶域形成之有利特性，則使用表面改質層為所欲。該表面改質層可以下列為其特徵：於該表面改質層與包含該嵌段共聚物之嵌段之各別聚合物之間具有類似的表面張力。於一實施例中，該表面改質層包含無規共聚物，該無規共聚物包含兩種或更多種均聚之重複單元，該等重複單元具有介於 0.01 至 10 毫牛頓/每米(mN/m)表面能之差異，特別係介於 0.03 至 3mN/m，且更特別係介於 0.04 至 1.5mN/m。舉例而言，聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯之中性層一般包含苯乙烯及甲基丙烯酸酯單元，其僅具有與各別嵌段間相距 0.04 mN/m 之表面能差異。

【0032】 於一實施例，所欲為中性層係在膜之頂部及底部皆有，以在中性層與該嵌段 A 及 B 之間具有平衡之表面張力。當表面張力相等可獲致良好的結果。許多種材料可獲得此最終結果。於一實施例，可藉由使用兩種單體之無規共聚物獲得此結果，例如 P(S-r-MMA)用於包含 PS-PMMA 之嵌段共聚物。於另一實施例，可使用不同單體之無規共聚物，其中各別材料之表面能高於且低於各自聚合物節段之表面能；或亦可使用正好具有約介於該兩節段間之表面能之均聚物，以形成該中性層。

【0033】 於該無規共聚物中，每一重複單元係化學

性質上或結構上不同於其他重複單元。該無規共聚物包含具有 35 至 50mN/m 表面能之第一均聚重複單元及具有 15 至 30mN/m 表面能之第二均聚重複單元。該無規共聚物之總表面能係 15 至 40mN/m。該表面能係將藉由 Sessile Drop 法以接觸角測角儀 (contact angle goniometer) 量測與水 (18ohm 去離子水)、二碘甲烷 (CH_2I_2) 及二乙二醇之接觸角，使用 Owens-Wendt 法計算而得。

【0034】 於一實施例，該表面改質層包含配置於該基底上時可交聯之無規共聚物。該無規共聚物包含至少兩種重複單元，其中至少一種單元包含配置於該基底上之後可用以交聯該無規共聚物之反應性取代基。以此方式交聯之表面改質層於後述說明中被描述成於該基底表面上呈墊狀膜之形式者。

【0035】 於一實施例，該表面改質層包含無規共聚物，該無規共聚物包含可與該基底表面上之官能基團反應之反應性末端基團以於基底上形成刷層。以此方式配置於該基底上之該表面改質層於後述說明中被描述成於該基底表面上呈刷狀形式者。

【0036】 於又另一實施例，該表面改質層包含無規共聚物，該無規共聚物沿鏈骨架包含至少一個反應性取代基，且又包含反應性末端基團，該反應性末端基團可與配置於該基底表面上之官能基團反應形成刷層於該基底上。因此，含有兩種反應官能性(基團)之共聚物可依反應動力學形成墊或刷之形式。舉例而言，若該等末端基團先與該

基底反應再與該等取代基反應，則預期該表面改質膜應具有更類似刷之特性而非類似墊之特性。然而，若交聯反應先被觸發，再與表面基團反應，該表面膜將具有更類似墊之特性而非類似刷之特性。因此，反應條件、反應物、用於分散反應物之溶劑、該基底之化學性質及該無規共聚物之化學性質與結構均被量身製作而微調該表面改質膜及該嵌段共聚物中所需之表面特性種類。

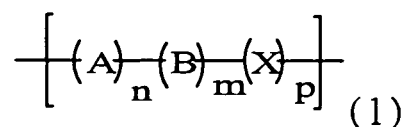
【0037】 該添加劑共聚物(其係用以產生內含之中性層)包含聚合質可降低表面自由能的部分及為亦含於該嵌段共聚物中或相容於該嵌段共聚物中所含有之至少一種聚合質實體之至少一種聚合質實體。該添加劑共聚物並非共價鍵結於該嵌段共聚物。因該添加劑共聚物可與該嵌段共聚物相分離且於該嵌段共聚物表面形成真實中性層，該添加劑共聚物被稱為內含之中性層。一旦被設置於該基底上方，該中性層亦容許該嵌段共聚物之節段以形成微晶域(其係垂直於該基底)。該中性層復容許該嵌段共聚物可於高於該嵌段共聚物之玻璃轉化溫度進行退火，乃因該可降低表面自由能的部分用以錨定該層於頂表面且最小化與該嵌段共聚物互混。

【0038】 該聚合質可降低表面自由能的部分(以下稱為「可降低表面能的部分」)一般包含矽原子、氟原子或矽原子及氟原子之組合。該可降低表面自由能的部分有助於(促進)該內含之中性層與該嵌段共聚物分離。該可降低表面自由能的部分可共價鍵結於該嵌段共聚物所含有之至少

一種部分(moiety)。舉例而言，若該嵌段共聚物含有兩節段：第一節段 A 及第二節段 B，則除了包含可降低表面自由能的部分外，該添加劑可復包含一或更多種會反應形成節段 A 之單體部分、一或更多種會反應形成節段 B 之單體部分或一或更多種會反應形成節段 A 之單體部分與一或更多種會反應形成節段 B 之單體部分之組合。可用以形成該添加劑共聚物之節段之單體例係如上述為該嵌段共聚物提供而詳述列示者(例如： C_{2-30} 烯烴系單體、衍生自 C_{1-30} 醇之(甲基)丙烯酸酯單體等)。

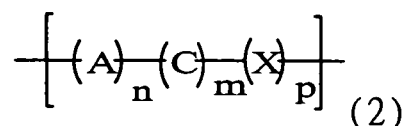
【0039】 對於包含兩種節段之嵌段共聚物(節段 A 及節段 B)，其中節段 A 包含例示單元 A 之重複單元及例示單元 B 之重複單元，該添加劑共聚物除包含可降低表面自由能的部分 X 之外，可復包含一或更多種單元 A、一或更多種單元 B、或單元 A 及單元 B 之兩者。於另一實施例，該添加劑共聚物除包含該可降低表面自由能的部分 X 之外，可復包含一或更多種單元 A'、一或更多種單元 B'、或單元 A' 及單元 B' 之兩者，而使得該 A' 及 B' 係分別完全或部分與 A 及 B 可混溶。於一實施例，A 可為化學性質相同或不同於 A'，而 B 可為化學性質相同或不同於 B'。

【0040】 下述例示結構可用以形成該添加劑共聚物，其最終可與該嵌段共聚物相分離以形成中性層。於此係假設該嵌段共聚物包含兩節段 A 及 B。於一實施例，該添加劑共聚物係無規共聚物或包含重複單元 A、B 或 X 且具有式(1)結構之嵌段共聚物，



，其中單元 A 及 B 係類似於該嵌段共聚物中之單元 A 及 B；X 係可降低表面能的部分；n 係 0 至 50，特別地，1 至 45；m 係 0 至 50，特別地，1 至 45；及 p 係 1 至 50，特別地，5 至 40；n、m 及 p 係彼此獨立，且 n 及 m 係不同時為 0。該可降低表面自由能的部分 X 可因此為單一個單元或複數個單元。換言之，其可為經反應單體單元、(具有 2 至 10 個重複單元之)寡聚單元或(具有多於 10 個重複單元之)聚合質單元。當式(1)之該添加劑共聚物係無規共聚物，A、B 及 X 之位置可無規地互換。於一實施例，A 之存在量係相對於該添加劑共聚物總莫耳數，為 0 至 50 莫耳%，特別地，1 至 40 莫耳%；B 之存在量係相對於該添加劑共聚物總莫耳數為 0 至 50 莫耳%，特別地，1 至 40 莫耳%；及而 X 之存在量係相對於該添加劑共聚物總莫耳數為 1 至 50 莫耳%，特別地，2 至 40 莫耳%。

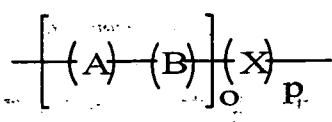
【0041】 於一實施例，該添加劑共聚物係無規共聚物或包含重複單元 A、C 或 X 具有式(2)結構之嵌段共聚物：



，其中 C 係可與單元 A 或 B 組合以獲得添加劑共聚物之中性之替代性單元；n、m 及 p 係如式(1)所述。該單元 C 所表示之節段於此係稱為第五嵌段聚合物。A 及 X 於該添加劑共聚物中之莫耳含量係如上所述，而 C 之莫耳含量係如

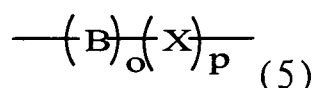
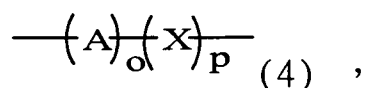
上所述 B 之莫耳含量。

【0042】 於另一實施例，該添加劑共聚物可包含嵌段共聚物，該嵌段共聚物包含如式(3)所示結構之單元 A 及 B 之嵌段及 X 之嵌段：

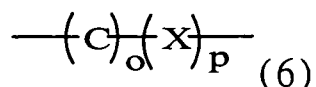


，其中單元 A 及 B 係彼此交替配置並形成第一嵌段；而該可降低表面自由能的部分 X 形成第二嵌段；o 具有 1 至 50 之值；p 具有 1 至 50 之值；o 及 p 係彼此獨立。A、B 及 X 相對於該添加劑共聚物全部莫耳數之莫耳含量係如上所述。

【0043】 於另一實施例，該添加劑共聚物可包含如式(4)及(5)所示之 A 及 X 之共聚物與 B 及 X 共聚物之混合物，或如下述式(4)及式(6)中所示 A 及 X 之共聚物與 C 及 X 之共聚物之混合物：



及

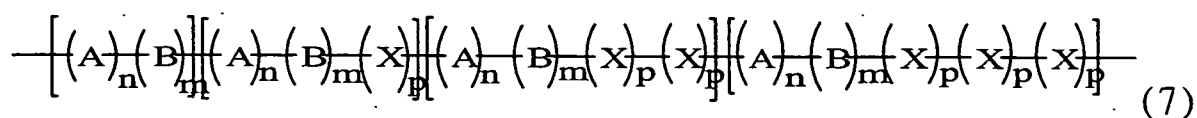


，其中 A、B 及 C 係如上所述；及其中 o 具有 1 至 50 之值，及 p 具有 1 至 50 之值；o 及 p 係彼此獨立。A 及 X 之共聚

物、B 及 X 之共聚物與 C 及 X 之共聚物可為交替共聚物、二-嵌段共聚物或無規共聚物。於式(4)、(5)及(6)，式(4)之結構係稱為該添加劑共聚物，式(5)之結構係稱為該第二共聚物，式(6)之結構係指稱為第三共聚物。換言之，於式(5)之第二共聚物，該可降低表面自由能的部分係共價鍵結於該添加劑共聚物中之可降低表面自由能的部分並未共價鍵結至其上之單元 A 或 B。

【0044】 A 及 X 之共聚物與 B 及 X 之共聚物可使用之重量比係 1:99 至 99:1，特別地，10:90 至 90:10，且更特別地，30:7 至 70:30。例示 A 及 X 之共聚物與 B 及 X 之共聚物之重量比係 50:50。A 及 X 之共聚物與 C 及 X 之共聚物可使用之重量比係 1:99 至 99:1，特別地，10:90 至 90:10，且更特別地，30:7 至 70:30。A 及 X 之共聚物與 C 及 X 之共聚物之例示重量比係 50:50。

【0045】 於一實施例，該添加劑共聚物可為梯度聚合之聚合物或梯度聚合之聚合物之混合物。梯度聚合之聚合物係其中一種成分(例如：A、B 或 C)之百分比相對於其他成分(例如：X)之百分比隨著從該共聚物鏈之一端橫越至另一端而增加。於一實施例，該梯度聚合鏈可為具有 X 隨著從該共聚物鏈之一端橫越至另一端增加之 A、B 及 X 之梯度無規聚合物，如式(7)所示：



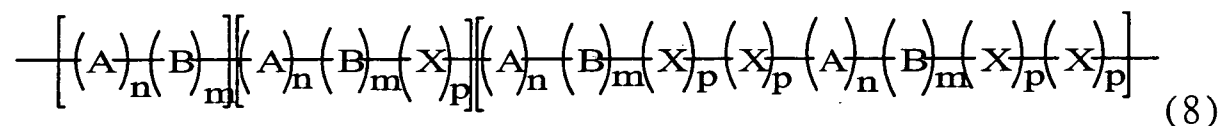
，其中 A、B 及 X 係如上所述之單體單元；n、m 及 p 各可

具有 1 至 50 之值且可係相同、不同或彼此獨立。於一實施例，式(7)中，對各節段而言， $n=m$ 。換言之，若於第一節段 $n=m=1$ ，對每一接續節段而言，其隨著從該共聚物鏈之一端橫越至另一端都相同。對每一接續節段而言，其隨著從該共聚物鏈之一端橫越至另一端值都保持相同。式(7)之梯度聚合之聚合物可為無規共聚物。式(7)中 A、B 及 X 之莫耳比係如上述式(1)之結構所述。

【0046】 於另一實施例，隨著從該共聚物鏈之一端橫越至另一端， n 、 m 及 p 於每一節段中可彼此獨立但於每一接續節段中係相同。換言之，舉例而言，隨著從該共聚物鏈之一端橫越至另一端，對每一節段而言，若 $n=1$ 、 $m=4$ 及 $p=3$ ，則對每一接續節段亦相同。

【0047】 於另一實施例，式(7)之該單元 A 或該單元 B 可替代為上述定義 C 之單元 C。

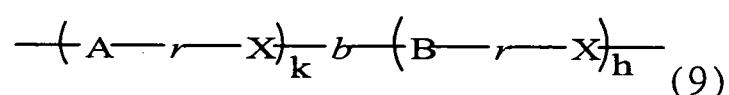
【0048】 於另一實施例，該添加劑共聚物可為具有 X 隨著從該共聚物鏈之一端橫越至另一端增加之 A 及 B 之嵌段共聚物，如式(8)所示：



，其中 A、B 及 X 係如上所述之單體的單元； n 、 m 及 p 各可具有 1 至 50 之值且可為相同、不同或彼此獨立。於一實施例，式(7)中，對各節段而言 $n=m$ 。換言之，若於第一節段中 $n=m=1$ ，對每一接續節段而言，其隨著從該共聚物鏈之一端橫越至另一端都相同。對每一接續節段而言，該值

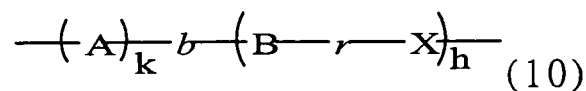
隨著從該共聚物鏈之一端橫越至另一端都保持相同。於另一實施例，隨著從該共聚物鏈之一端橫越至另一端， n 、 m 及 p 於每一節段中可彼此獨立但對每一接續節段而言係相同。換言之，舉例而言，隨著從該共聚物鏈之一端橫越至另一端，對每一節段而言，若 $n=1$ ， $m=4$ 及 $p=3$ ，則對每一接續節段係相同。式(8)中 A 、 B 及 X 之莫耳比係如上述式(1)之結構所述。式(8)中，該單元 A 或該單元 B 可被 C 替換。

【0049】 於另一實施例，該添加劑共聚物可具有無規併入 X 至嵌段中之嵌段共聚物，如式(9)所示：



，於式(9)中， A 、 B 及 X 具有如上所述之意義； r 標示 A 及 X 係無規共聚合於第一節段中。該第一節段具有 k 個重複單元。此第一節段係與包含 B 及 X 之第二節段共聚合，該第二節段亦為無規共聚合。該第二節段具有 h 個重複單元。於一實施例中， k 及 h 可為相同或不同且可為1至50。式(9)中字元 b 標示該第一節段及該第二節段係構成嵌段共聚物之形式。式(9)中 A 、 B 及 X 之莫耳比係如上述式(1)之結構所述者。式(9)中該單元 A 或該單元 B 可被單元 C 替換。

【0050】 於另一實施例中，該嵌段共聚物包含重複單元 A ，其與包含無規共聚合之 B 及 X 之節段共聚合，如式(10)：



，其中 A、b、B、r、k、h 及 X 具有如上所述之意義。式(7)中 A、B 及 X 之莫耳比係如同於上述式(1)之結構所述者。式(10)中單元 A 或該單元 B 可替換為單元 C。值得注意的係若需要，式(1)至(10)之該添加劑共聚物可被調配成星狀嵌段組態。

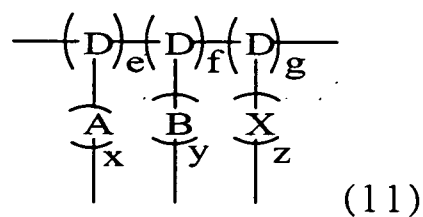
【0051】 於另一實施例，該添加劑共聚物(其係促進該中性層之形成)可為接枝聚合物。舉例而言，該添加劑共聚物可具有梳狀拓樸或包含瓶刷式共聚物。梳狀拓樸係其中該共聚物骨架上接枝有許多由數量相當於如第 3(A)圖所示重複單元所構成之分枝。如第 3(A)圖所示，接枝於該骨架上之該等分枝僅自該骨架往一個方向上延伸。於瓶刷式共聚物，一部分之聚合骨架具有接枝於其上且往全部方向上輻射延伸之分枝。此繪示於第 3(B)圖。

【0052】 梳狀聚合物及"瓶刷"聚合物之間的差異之一係分枝之密度。一般而言，梳具有較少接枝而其骨架仍可隨意捲曲。於瓶刷，分枝密度極高且其骨架極擁擠以致不能捲曲而全部伸展。

【0053】 該添加劑共聚物可包含如式(11)、(12)及(13)所示之結構，且各結構可導入梳狀拓樸或瓶刷拓樸。

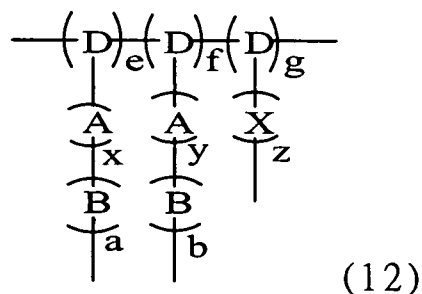
【0054】 於式(11)中，重複單元 D 形成該添加劑共聚物骨架，A、B 及 X 之重複單元係接枝於該骨架。包含 A、B 及 X 之接枝係稱為側鏈且係接枝於該添加劑共聚物之骨

架上，如式(11)之結構所示：



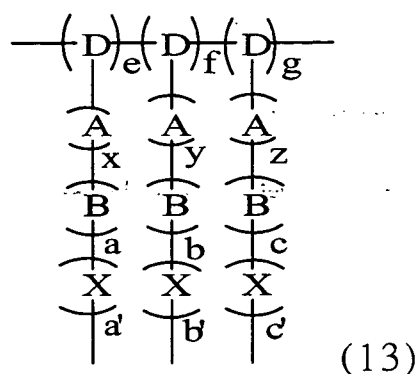
，其中重複單元 D 形成骨架且重複單元 A、B 及 X 係接枝於該骨架上。A、B 及 X 具有如上所述之意義。該重複單元之數目 e、f 及 g 可彼此相同或不同，該重複單元之數目 x、y 及 z 同樣可彼此相同或不同。於一例示之實施例，e、f 及 g 各別之量係 1 至 50，特別地，5 至 40，x、y 及 z 各別之量係 1 至 50，特別地，5 至 40。式(11)之該添加劑共聚物可為嵌段共聚物或無規共聚物。

【0055】 於一實施例中，該添加劑共聚物中接枝於該骨架上之該側鏈，其自身可為如式(12)之結構所示之嵌段共聚物：



，其中 D、A、B、X、e、f、g、x、y 及 z 係如上所述。於式(12)中，可看出一些接枝係嵌段共聚物而其他則否。該重複單元之數目 a 及 b 可彼此相同或不同且獨立地係 1 至 50 之量，特別地，5 至 40。該重複單元 a 及 b 之數目亦可相同或不同於 x 及 y。式(12)之該添加劑共聚物可為嵌段共聚物或無規共聚物。

【0056】 於另一實施例中，該添加劑共聚物中接枝於該骨架上之該側鏈各可各包含具有重複單元 A、B 及 X 之嵌段共聚物，如式(13)之結構所示：



，其中 D、A、B、X、e、f、g、x、y 及 z 係如上所述。於式(13)，可看出一些接枝係嵌段共聚物而其他則否。重複單元之數目"a"、"b"及"c"可彼此相同或不同且可獨立地係 1 至 50 之量，特別地，5 至 40。該重複單元之數目"a'"、"b'"及"c'"可彼此相同或不同且可獨立為 1 至 50 之量，特別地 5 至 40。該重複單元之數目 a、b 及 c 亦可相同或不同於 x、y 及 z。該重複單元之數目"a' "、"b' "及"c' "亦可相同或不同於 x、y 及 z。式(13)之該添加劑共聚物可為嵌段共聚物或無規共聚物。式(11)、(12)及/或(13)之添加劑共聚物之混合物亦可被使用。

【0057】 值得注意者，於上述式(1)至(13)之任一者，該單元 A 可替換為單元 A'，該單元 A' 係化學性質不同於該單元 A，但完全或部分與之可混溶。以類似方式，該單元 B 可替換為另一單元 B'，該單元 B' 係化學性質不同於該單元 A，但完全或部分與之可混溶。於此文中，A' 及 B' 分別被稱為第三聚合物及第四嵌段聚合物。

【0058】 於一實施例中，該第三聚合物 A' 可相同或不同於第一節段 A，而第四嵌段聚合物 B' 可相同或不同於第二節段 B。

【0059】 該可降低表面自由能的部分可為包含氟原子、矽原子、未經取代或經取代之 C_1 - C_{12} 烯烴或其組合之分子。

【0060】 該可降低表面自由能的部分可為單一種單元(即經反應單體單元)、寡聚單元(即具有 2 至 10 個重複單元)或(具有多於 10 個重複單元之)聚合質單元且包含反應性之官能基(團)。該反應性官能基促進與上述式(1)至(13)中所示之重複單元 A、B、C 或 D 之反應。反應性的官能基之例係烯基(乙烯基)、炔基、環氧基、苯甲基、苯基、羥基、羧酸酯基(carboxylate)、硫醇基、鹵素官能基等。

【0061】 例示之可降低表面能的部分如第 4 圖所示。

【0062】 該添加劑共聚物之含量相對於該組成物總重量係 1 至 20 重量%。於一較佳實施例，該添加劑共聚物之含量為基於該組成物總重量係 2 至 10 重量%。於一例示之實施例，該添加劑共聚之含量為基於組成物中固體總重量係 1 至 20 重量%。

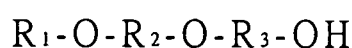
【0063】 於一實施例中，於製造該添加劑共聚物之方法之一，該反應物伴隨適當之催化劑及溶劑一起被填充入反應容器中。該溶劑可為極性溶劑、非極性溶劑或其組合。於調配並澆鑄該組成物所使用之溶劑可為任何能溶解或分散該組成物成分之溶劑。更特別地，調配該組成物之

適合溶劑係包含一或更多種醇如正丁醇；及伸烷基二醇，如丙二醇。非極性溶劑如脂族烴；芳族烴；及烷基醚如十二烷、異辛烷及異戊酯均可使用。例示之溶劑可包含 1-甲氧基-2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇醋酸酯、乳酸乙酯、苯甲醚、環己酮、2-庚酮、二丙酮醇、甲苯、三氟甲苯或包含上述至少一種之組合。較佳地，不同溶劑之混合物，例如兩種或更多溶劑，係用以獲得該添加劑共聚物與於該組成物中之其他聚合物的有效相分離。該溶劑或溶劑混合物亦可有效降低該配方之黏度，其可使分注體積減少。

【0064】 於示範之態樣中，雙溶劑系統亦可使用於本發明之組成物。該溶劑系統可包含例如主要溶劑及添加劑溶劑。再一示範的態樣中係使用三溶劑系統，其包含如主要溶劑、添加劑溶劑及稀釋溶劑。一種或更多種額外之主要溶劑、稀釋溶劑、添加劑溶劑及/或其他溶劑均可被採用。

【0065】 該主要溶劑對於頂塗組成物之非溶劑成分展現優異的的溶解度特性。雖主要溶劑所欲沸點將視溶劑系統中之其他成分而定，其沸點通常係少於該添加劑溶劑之沸點(其蒸發速率高於該添加劑溶劑)，通常係 120 至 140 °C 之沸點例如約 130°C。合適之主要溶劑包含 C4 至 C8 正醇，如正丁醇、異丁醇、2-甲基-1-丁醇、異戊醇、2,3-二甲基-1-丁醇、4-甲基-2-戊醇、異己醇及異庚醇、其異構物及其混合物。該主要溶劑之存在量相對於該溶劑系統係 30 至 97 重量 %。

【0066】 該添加劑溶劑係用以促進該添加劑共聚物與該組成物中之一種或多種其他樹脂間之相分離。此外，該添加劑溶劑之較低蒸發速率於塗佈過程中降低尖端乾燥效應。通常該添加劑溶劑具有高於溶劑系統中之其他成分之沸點(具較低之蒸發速率)。該添加劑溶劑所欲之蒸發速率將視該溶劑系統中之其他成分而定。合適之添加劑溶劑包含例如羧烷基醚，如具下式者：



，其中 R_1 係視需要經取代之 C_1 至 C_2 烷基； R_2 及 R_3 係獨立地選自視需要經取代之 C_2 至 C_4 烷基；及此等羧烷基醚之混合物，包含異構物混合物。該添加劑溶劑通常相對於該溶劑系統之存在量係 3 至 15 重量%。

【0067】 該稀釋溶劑，若存在，可降低黏度及以較低之分注體積改善塗佈覆蓋率。對該組成物之非溶劑成分而言，該稀釋溶劑相較於主要溶劑通常係較差之溶劑。該稀釋溶劑所欲之沸點將視該溶劑系統之其他成分而定，其沸點通常係大於主要溶劑所具者(具低於該主要溶劑之蒸發速率)。合適之稀釋溶劑包含：烷類如 C_8 至 C_{12} 正烷類，例如正辛烷、正癸烷、正十二烷，其異構物及該異構物之混合物；及/或烷基醚如具有式 R_1-O-R_2 者，其中 R_1 及 R_2 係獨立地選自 C_2 至 C_8 烷基、 C_2 至 C_6 烷基及 C_2 至 C_4 烷基。該烷基醚基團可為線性或分枝及對稱或不對稱。該稀釋溶劑，若存在，通常相對於該溶劑系統之量係 10 至 70 重量%。

【0068】 該等反應物係於反應容器中處於適當之溫

度及壓力條件。該等反應物亦可於反應期間被攪拌。該反應亦可於惰性氣體之壘罩下進行以防止該等反應物非所欲的氧化。當反應已進行至適當程度，淬熄劑可被加入於該反應容器中以阻止進一步之反應。接著該產物及任何未反應之反應物可自該反應容器中萃取及純化。純化可藉由過濾、傾析、離心、蒸餾、結晶或該組合。

【0069】 於一實施例中，於一種產生奈米結構化塗層之方式中，該嵌段共聚物及該添加劑共聚物係以合適之溶劑混合一起。該混合可於各種之混合機及摻混機中進行，可使用剪力、拉伸力、壓縮力、超音波能、電磁能、熱能或包含前述之至少一種力或能量形式之組合。該混合可於製程設備中進行，其中前述之力或能量形式可藉由單螺桿、多螺桿、嚙合同向旋轉或反向旋轉螺桿(intermeshing co-rotating or counter rotating screws)、非嚙合同向旋轉或反向旋轉螺桿、往復式螺桿、帶銷之螺桿、帶銷之桶體、輥輪、撞錘(rams)、螺旋轉子、或包含前述至少一種之組合。

【0070】 有關前述力之混合係可於機器中進行，例如單或多螺桿押出機、布斯捏合機(Buss kneaders)、亨舍爾混合機(Henschel mixers)、旋轉錐(helicones)、羅斯混合機(Ross mixers)、萬馬力機(Banbury)、滾壓機、成型機(如射出成型機、真空成型機、吹塑成型機等)或包含至少一種上述機器之組合。

【0071】 於該混合之後，將該組合物設置於基底上方。該基底上可設置或不設置表面改質層。該組成物可採具有

5 至 1000 奈米厚度之塗層型式設置於該基底上。該塗層係藉由包含旋鑄、浸塗、噴塗或藉由應用刮刀等方法形成。

【0072】 第 5 及 6 圖繪示該內含之中性層促進該嵌段共聚物中垂直微晶域形成所藉憑之機制。於第 5 圖，該組成物係直接設置於基底上且接觸該基底；於第 6 圖，表面改質層設置於該基底表面上。將該組成物散布在該表面上且可對其進行退火以去除溶劑及促進嵌段共聚物(BCP)中之晶域形成。於退火過程，存在於該添加劑共聚物之該可降低表面自由能的部分促進該中性層形成於該自由表面處。該中性層提供適當之表面能特性以促使該嵌段共聚物中晶域(即微米晶域或奈米晶域)之形成；其中，該等晶域係垂直於該基底。該中性層包含該添加劑共聚物。

【0073】 之後，可處理該嵌段共聚物表面上之該中性層而去除之。該中性層被可反應性離子蝕刻除去、於溶劑中溶解、經由平坦化或機械研磨化學性去除。之後，具有其晶域垂直於該基底定向之該嵌段共聚物可被處理以形成用以製造半導體晶片或其他電子物件之模板或阻劑。

【0074】 於此揭露之該組成物及其方法係以下列非限制性實施例說明之。

實施例

【0075】 此等實施例說明存在於該組成物中該添加劑共聚物之成分間之表面張力，其可導致中性表面層形成於該嵌段共聚物之表面。如上所詳述，將該添加劑共聚物加入該嵌段共聚物中以形成所揭露之組成物。當於後詳述

實施例之添加劑共聚物被加至該嵌段共聚物，其允許(該組成物中該嵌段共聚物之)節段之形成，該等節段係垂直於其上設置有該等嵌段之該基底表面。該添加劑共聚物與該嵌段共聚物相分離以形成中性層於該嵌段共聚物之表面。

【0076】 較佳係形成中性層於該膜之頂部及底部，該膜於該嵌段共聚物之該等嵌段對該中性層之表面張力間係平衡。於本實施例，若該嵌段共聚物包含 A 之均聚物及 B 之均聚物，則測量介於嵌段 A 與中性層間及 B 與中性層間之表面張力。當其自身與嵌段 A 間之表面張力及其自身與 B 間之表面張力差異接近相等時，該材料被視為中性的。

【0077】 下述表 1 所述之嵌段共聚物及添加劑共聚物，係可使用於促進垂直於該基底面之嵌段形成之組成物。

【0078】 表 1 中，首先設定該嵌段共聚物之成分。例如，樣品 #1 之情形，設定該嵌段共聚物之嵌段之一係聚苯乙烯(PS)，及第二嵌段係聚二甲基矽氧烷(PDMS)。可找出第三聚合物，其於自身、聚苯乙烯及聚二甲基矽氧烷之間具有平衡之表面張力，這可藉由使用聚苯乙烯及聚二甲基矽氧烷之極性與分散力，先計算聚苯乙烯與第三聚合物間及聚二甲基矽氧烷與第三聚合物間之表面張力，其中介於兩聚合物(i 及 j)之表面張力(γ)藉由下述方程式(I)定義，其中 $\sigma_{i,Total}$ 係總表面張力， σ_d 及 σ_p 分別係分散與極性成分。於方程式(I)：

$$\gamma_{i,j} = \sigma_{i,Total} + \sigma_{j,Total} - 4 \frac{\sigma_{i,p}\sigma_{j,p}}{\sigma_{i,p} + \sigma_{j,p}} - 4 \frac{\sigma_{i,d}\sigma_{j,d}}{\sigma_{i,d} + \sigma_{j,d}} \quad (I)$$

【0079】 當第三聚合物與聚苯乙烯之表面張力及第三聚合物與聚二甲基矽氧烷的表面張力間的差異(定義為 $|\gamma_x - \gamma_y|$)等於 0，亦即若不等於 0，其差異要被最小化，則該材料可被視為中性的。第三聚合物所欲之表面能係藉由調整該等值直到表面張力之差異等於 0 而被計算。於表 1，稱此為最佳值(optimal value)。

【0080】 於類似之方式，使用方程式(I)及已知之表面能，可找出其分別與該嵌段共聚物之各成分聚合物間之表面張力具類似表面張力之聚合物。列示於如下之表 1 中，係一些對於 PS-PDMS、PMMA-PDMS 及 PS-P2VP 二嵌段之有潛力的材料。於第一組數字，係計算提供表面張力最小差異之表面能值 $|\gamma_x - \gamma_y|$ ，因此表示為具有表面張力最小差異之"最佳"第三聚合物。承上，找到具有表面能符合上述最佳情形之聚合質材料。舉例而言，聚(甲基丙烯酸正己酯)(PHMA)與聚苯乙烯之間之表面張力非常近似聚(甲基丙烯酸正己酯)與聚二甲基矽氧烷之間之表面張力。因此，PHMA 對於作為表面改質層及作為對於嵌段共聚物具有親和性之添加劑共聚物成分皆有效用。該添加劑共聚物亦含有表面自由能低於聚苯乙烯或聚二甲基矽氧烷之可降低表面自由能的部分，例如基於聚(甲基丙烯酸十七氟辛基酯)之聚合物節段，其具有總表面張力 $\sigma_{i, Total} = 15.3 \text{ mN/m}$ 。可使用之添加劑共聚物係具有聚(甲基丙烯酸正己酯)及聚(甲基丙烯酸十七氟辛基酯)嵌段之嵌段共聚物。

【0081】 聚(甲基丙烯酸正丁酯)(PBMA)提供自身與

聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)及自身與聚二甲基矽氧烷於表面張力間最小差異。聚(甲基丙烯酸正丁酯)因此作為表面改質層係有效，且具有聚(甲基丙烯酸正丁酯)及聚(甲基丙烯酸十七氟辛基酯)嵌段之嵌段共聚物為有效的添加劑共聚物，可促進形成下述者：聚苯乙烯及聚二甲基矽氧烷之嵌段垂直於其上設置有該等材料之基底表面。

【0082】 相同地，聚(5及6-[3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟-甲基)丙基]雙環-[2.2.1]庚-2-基 甲基丙烯酸酯)(PMABTHBNB)提供自身與聚苯乙烯及自身與聚(2-乙烯基吡啶)於表面張力間最小差異。因此，PMABTHBNB 作為表面改質層及對嵌段共聚物係具有親和性之添加劑共聚物成分係有效用。對於 PS-嵌段-P2VP 之添加劑共聚物包含帶有 PMABTHBNB 嵌段之嵌段共聚物，如 PMABTHBNB-嵌段-PHMA、PMABTHBNB-嵌段-聚(甲基丙烯酸十七氟辛基酯)及 PMABTHBNB-嵌段-PDMS。

【0083】 表 1

樣品編號	聚合物 i	σ_{Total} (mN/M)	σ_d (MN/m)	σ_p (mN/m)	聚合物 j	σ_{Total} (mN/m)	σ_d (mN/m)	σ_p (mN/M)	γ_{ij} (mN/M)	$ \gamma_x - \gamma_y $ (mN/m)
#1	PDMS	19.8	19	0.8	最佳(optimal)	31.4	28.4	3.0	3.1	0.0
	PS	42.5	41.3	1.2	最佳	31.4	28.4	3.0	3.1	
	PDMS	19.8	19	0.8	PHMA	30	27	3.0	2.7	1.1
	PS	42.5	41.3	1.2	PHMA	30.0	27.0	3.0	3.8	
#2	PDMS	19.8	19	0.8	最佳	31.9	28.0	3.9	3.8	0.0
	PMMA	41.1	29.6	11.5	最佳	31.9	28.0	3.9	3.8	
	PDMS	19.8	19	0.8	PBMA	31.2	26.2	5.0	4.2	1.4
	PMMA	41.1	29.6	11.5	PBMA	31.2	26.2	5.0	2.8	
#3	PS	42.5	41.3	1.2	最佳	29.0	24.6	4.4	6.1	0.0
	P2VP	50.3	39.6	10.7	最佳	29.0	24.6	4.4	6.1	
	PS	42.5	41.3	1.2	PMABTHBNB*	29.3	24.3	5.0	6.7	1.0
	P2VP	50.3	39.6	10.7	PMABTHBNB*	29.3	24.3	5.0	5.7	

* 聚(5及6-[3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟-甲基)丙基]雙環-[2.2.1]庚-2基 甲基丙烯酸酯)

【0084】 自表 1，可觀察到藉由平衡該中性層分別與該嵌段共聚物之各嵌段間之表面能，可為產生垂直於其上澆鑄有該嵌段之該基底表面之嵌段選擇該嵌段共聚物之各嵌段。

實施例 2

【0085】 進行本實施例以說明應用自分離內含之中性層於片狀嵌段共聚物之頂部以控制該嵌段共聚物之定向。於本實施例，該第一嵌段共聚物係聚苯乙烯-嵌段-聚(2-乙炔基吡啶)(PS-*b*-P2VP)。該第二共聚物係(聚甲基丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟異丙酯-嵌段-聚(甲基丙烯酸甲酯)(PHFiPMA-*b*-PMMA)。如將於後詳述，將 PHFiPMA-*b*-PMMA 加入於 PS-*b*-P2VP 配方作為少量添加劑。將該配方塗佈於具有羥基末端之聚(苯乙烯-無規-(2-乙炔基吡啶)(P(S-*r*-P2VP)-OH)刷層作為表面改質層之基底上，而 PHFiPMA-*b*-PMMA 於旋轉塗佈過程中遷移至該膜之頂部作為內含之中性頂部。此實驗之細節將提供與討論如下。

【0086】 除另有說明者外，所有材料購自奧瑞奇公司(Aldrich)，且以其收到型式使用或經純化說明如下。苯乙烯係通過經活化中性氧化鋁。2-乙炔基吡啶(2VP)、甲基丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟異丙酯(HFiPMA)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)係通過經活化鹼性氧化鋁。溶劑以其收到型式使用。用於聚合之單體及溶劑也藉由乾燥氬氣吹掃或三次連續冷凍-泵-解凍循環脫氧。形成片狀之 PS-*b*-P2VP 嵌段共聚物具有 50 重量% P2VP, $M_n = 50 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.1$ 係購自聚合物來源公司 Polymer Source(型錄號: P18220-S2VP)，該 PS-*b*-P2VP 係以具有掃描式電子顯微鏡測定為 28 奈米節距， L_0 ，為特徵。聚(甲基丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟異丙酯)(PHFiPMA)及聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)已知具有 56°C 及

105°C 之玻璃轉化溫度(T_g) (<http://www.safcglobal.com>)。

PMMA 巨-可逆加成-斷裂鏈移轉(RAFT, Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer)劑之合成

【0087】 將 2.52g MMA(0.026 莫耳(mole))、2-苯基丙烷-2-基二硫代苯甲酸酯(2-phenylpropan-2-yl benzodithioate)(1.008mmole)之 1.09g 25% PGMEA 溶液及 0.046g V601(0.202 mmole)加入反應瓶中。試劑經三次連續冷凍-泵-解凍循環脫氧。以氮氣吹掃該溶液 15 分鐘後，置入 70°C 預熱油浴中 20 小時。於反應後，將該系統之溫度冷卻至室溫。以丙酮稀釋該反應混合物，於甲醇中沉澱並置入烘箱於 60°C 乾燥整夜(重量平均分子量 $M_w=6.45k$ ，數目平均分子量 $M_n=5.29k$ ，多分散度 $PDI=1.32$)。

PHFiPMA-b-PMMA 之合成

【0088】 將 0.88g (0.0089mole) PMMA 巨-RAFT 之材料溶解於 3.5g PGMEA 後，與 2.62g HFiPMA(0.0106mole)及 0.005g V601(0.022mmole)於反應瓶中混合。以氮氣吹掃該溶劑 15 分鐘後，置入 70°C 預熱油浴中 20 小時。以四氫呋喃(THF)稀釋該反應混合物，於甲醇中沉澱並以烘箱於 60°C 乾燥整夜。該材料藉 ^{13}C NMR 測量含有 56 重量% HFiPMA 及 44 重量%PMMA，及以膠體滲透層析儀(GPC)量測具有 $M_n=8.5$ kg/mol 及 $M_w/M_n = 1.31$ 。

P(S-r-P2VP)-OH 之合成

【0089】 將苯乙烯(11.95g, 0.115mole)、2-乙烯基吡啶(8.05g, 0.077mole)及(4-(1-((第三丁基(2-甲基-1-苯基丙基)

胺基)氧基)乙基)苯基)甲醇(1.95g, 2.0mmole 之 36.5 重量% 之 PGMEA 原液)加入於設有磁性攪拌子之反應瓶中。試劑經三次連續冷凍-泵-解凍循環脫氧。以氮氣吹掃該溶劑 15 分鐘後, 置入於 120°C 預熱油浴中 16 小時, 之後, 將之溫度冷卻至室溫。以四氫呋喃稀釋該反應混合物, 於正庚烷沉澱並置入烘箱於 60°C 乾燥整夜。結果得到羥基末端之聚(苯乙烯-無規-聚 2-(乙烯基吡啶)) P(S-r-P2VP)-OH 具有 56 重量%2VP, $M_n = 10.8 \text{ kg/mol}$ 及 $M_w/M_n = 1.23$ 。

具有 P(S-r-P2VP)-OH 刷層之基底之製備

【0090】 藉由 1500rpm 旋轉塗佈 P(S-r-P2VP)-OH 溶於丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)之 0.8 重量%溶液, 將該 P(S-r-P2VP)-OH 無規共聚物刷層塗佈於晶圓上。於烘箱 250°C、氮氣環境下退火晶圓 5 分鐘。將晶圓冷卻至室溫並以過量 PGMEA 沖洗。

比較例 1: 淨片狀 PS-b-P2VP 之熱退火

【0091】 藉由將具有原生氧化物之矽基底旋轉塗佈上 P(S-r-P2VP)-OH 溶於 PGMEA 之 1.2 重量% (固體)溶液而處理之。該塗佈膜於 150°C 烘烤 1 分鐘且於氮氣下 250°C 退火 5 分鐘。之後, 將該基底泡在 PGMEA 中 1 分鐘, 於 3,000rpm 旋轉乾燥 1 分鐘且於 150°C 烘烤 1 分鐘。將片狀 PS-b-P2VP(Polymer Source, P18220-S2VP)溶解於 95/5 之 PGMEA 及 γ -丁內酯(GBL)共溶劑中形成 1.5 重量%溶液(配方 1)。將配方 1 旋轉澆鑄於經該 P(S-r-P2VP)-OH 刷層處理之基底上。該膜以 32 奈米厚度塗佈(具有約 1L₀之厚度),

其中 $L_0=28$ 奈米係該 PS-b-P2VP 之晶域間隙(domain spacing)。將該組合膜於氮氣下 250°C 退火 5 分鐘。所得到之膜使用掃描式電子顯微鏡檢測(參見第 7 圖)。觀察到島/孔形態(表示 PS-b-P2VP 平行於基底配向)，該形態與預期之形態一致，這是因為 PS-b-P2VP 之 PS 與 P2VP 的個別表面能差異。

實施例 3:具有內含之中性層(PHFiPMA-b-PMMA)之 PS-b-P2VP 薄膜

【0092】 藉由將具有原生氧化物之矽基底旋轉塗佈上 P(S-r-P2VP)-OH 溶於 PGMEA 之 1.2 重量%(固體)溶液而處理之。將該塗佈膜於 150°C 烘烤 1 分鐘且於氮氣下 250°C 退火 5 分鐘。之後，將該基底泡在 PGMEA 中 1 分鐘，於 3,000 rpm 旋轉乾燥 1 分鐘且於 150°C 烘烤 1 分鐘。將片狀 PS-b-P2VP (Polymer Source, P18220-S2VP)及 PHFiPMA-b-PMMA (相對於 PS-b-P2VP, 20 重量%載量)溶解於 95/5 之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)及 γ -丁內酯 (GBL)共溶劑形成 1.5 重量%溶液(配方 2)。將配方 2 旋轉澆鑄於經該 P(S-r-P2VP)-OH 刷層處理之基底上。該膜以 38 奈米厚度塗佈(具有預期之厚度，依據 7 奈米 PHFiPMA-b-PMMA 及約 $1L_0$ 厚度 PS-b-P2VP 之混合比例，其中 $L_0=28$ 奈米係該 PS-b-P2VP 之晶域間隙)。將該組合膜於氮氣下 250°C 退火 5 分鐘。此退火溫度係高於該 PS-P2VP 之玻璃轉化溫度及高於該內含之中性層材料之成分之最高玻璃轉化溫度(105°C)。於退火後，掃描式電子顯微影像(參見第 8 圖)顯示垂直定向片狀嵌段共聚物之指紋圖案特徵。此結果顯示該內含之中性層

於劇烈之熱退火條件下能有效地控制於該膜堆疊體之頂部的定向，使該 PS-b-P2VP 晶域獲得垂直定向。

實施例 4:具有內含之中性層(PHFiPMA-b-PMMA)之 PS-b-P2VP 薄膜之經引導自組裝

【0093】 於具有隔離苯乙烯條(84 奈米節距，14 奈米 CD)之化學磊晶模板上，藉由旋轉塗佈 P(S-r-P2VP)-OH 溶解於 PGMEA 之 1.2 重量%(固體)溶液製備化學圖案化基底，而該苯乙烯條係使用 Liu 等在 *Macromolecules*, 44(7), 1876-1885, 2011 所揭示之方法製備。將該化學圖案化基底於 150°C 烘烤 1 分鐘且於氮氣下 250°C 退火 5 分鐘。將該基底泡在 PGMEA 中 1 分鐘，於 3,000rpm 旋轉乾燥 1 分鐘且於 150°C 烘烤 1 分鐘。將片狀 PS-b-P2VP (Polymer Source, P18220-S2VP)及 PHFiPMA-b-PMMA (相對於 PS-b-P2VP，為 20 重量%載量)溶解於 95/5 之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)及 γ -丁內酯(GBL)共溶劑形成 1.5 重量%溶液(配方 2)。將配方 2 旋轉塗佈於經該 P(S-r-P2VP)-OH 刷層處理之基底上。該膜以 38 奈米厚度塗佈(具有預期之厚度，依據 7 奈米 PHFiPMA-b-PMMA 及約 1 L_0 厚度 PS-b-P2VP 之混合比例，其中 L_0 =28 奈米係該 PS-b-P2VP 之晶域間隙)。將該組合膜於氮氣下 250°C 退火 5 分鐘。所得之膜使用掃描式電子顯微鏡檢測(參見第 9 圖)。再次觀察到具有垂直於該基底定向之片狀物之片狀嵌段共聚物形態，但此例並非無規指紋形態，而是該片狀物對準於下方所顯示之化學圖案。此結果顯示該內含之中性層方法對於使用化學圖案與熱退火

條件之經引導之自組裝係可修改者。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種用於自組裝結構之組成物，係包含：

嵌段共聚物，其係包含第一節段及第二節段，而該第一節段及該第二節段彼此共價鍵結且彼此化學性質不同，該第一節段具有第一表面自由能及該第二節段具有第二表面自由能；

添加劑共聚物，其中該添加劑共聚物包含可降低表面自由能的部分，其中該可降低表面自由能的部分具有低於該第一及該第二節段之表面自由能，該添加劑共聚物復包含一或更多種對該嵌段共聚物具有親和性之部分，其中該可降低表面自由能的部分係化學性質不同於該第一節段及該第二節段，其中該添加劑共聚物係非水可混溶，該添加劑共聚物並非共價鍵結於該嵌段共聚物，且其中該添加劑共聚物可操作而形成中性層於該嵌段共聚物之表面上及促進該嵌段共聚物中之晶域(domain)的形成，該晶域係垂直於其上設置有該組成物之基底表面；及

溶劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該可降低表面自由能的部分包含氟原子、矽原子、未經取代或經取代之 C_1 - C_{12} 烴基或其組合。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該溶劑係包含添加劑溶劑及主要溶劑之混合物；其中該添加劑溶劑以少於該主要溶劑的量存在，且其中該添加劑溶劑具有

低於該主要溶劑之蒸發速率。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述之組成物，其中該可降低表面自由能的部分係共價鍵結於與該嵌段共聚物之第一節段化學性相同或化學性可相容之節段，或與該嵌段共聚物之第二節段化學性相同或化學性可相容之節段。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該添加劑共聚物包含第一添加劑共聚物及第二添加劑共聚物；其中該第一添加劑共聚物並非共價鍵結於該第二添加劑共聚物，其中該第一添加劑共聚物包含第一可降低表面自由能的部分，以及其中該第二添加劑共聚物包含第二可降低表面自由能的部分，其中該第一可降低表面自由能的部分及該第二可降低表面自由能的部分係彼此相同或相異。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該添加劑共聚物之至少一種部分係化學性相同於該嵌段共聚物之第一節段或第二節段。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該添加劑共聚物係嵌段或接枝共聚物。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該嵌段共聚物包含聚矽氧烷及聚苯乙烯，且該添加劑共聚物包含聚(甲基丙烯酸甲酯-無規-甲基丙烯酸三氟乙酯)。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該嵌段共聚物包含聚苯乙烯及聚(2-乙烯基吡啶)，且其中該添加劑共聚物包含聚(甲基丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟異丙酯)-嵌

段-聚(甲基丙烯酸甲酯)。

10. 一種製造自組裝結構之方法，係包含：

設置組成物於基底上，該組成物係包含：

嵌段共聚物，其係包含第一節段及第二節段，該第一節段及該第二節段彼此共價鍵結且彼此化學性質不同，其中該第一節段具有第一表面自由能以及其中該第二節段具有第二表面自由能；

添加劑共聚物，其中該添加劑共聚物包含可降低表面自由能的部分，其中該可降低表面自由能的部分具有低於該第一節段及該第二節段之表面自由能，該添加劑共聚物復包含一或更多種對該嵌段共聚物具有親和性之部分，其中該可降低表面自由能的部分係化學性質不同於該第一節段及該第二節段，其中該添加劑共聚物係非水可混溶，其中該添加劑共聚物並非共價鍵結於該嵌段共聚物，以及其中該添加劑共聚物可操作而形成中性層於該嵌段共聚物之表面上及有助於該嵌段共聚物中晶域之形成，該晶域係垂直於其上設置有該組成物之基底表面；及

溶劑。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，復包含退火該組成物。

12. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，復包含去除該中性層以曝露下方嵌段共聚物及選擇性去除部分之該嵌

段共聚物以形成圖案化的阻劑層。