



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103289285 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201310209165. 5

审查员 任卫华

(22) 申请日 2013. 02. 08

(30) 优先权数据

13/370, 588 2012. 02. 10 US

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料有限公司

地址 美国马萨诸塞州

专利权人 陶氏环球技术有限公司

(72) 发明人 E·沃格尔 V·靳兹伯格 张诗玮

D·默里 P·赫斯塔德

P·特雷福纳斯

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈哲锋

(51) Int. Cl.

C08L 53/00(2006. 01)

C08J 5/18(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101945904 A, 2011. 01. 12,

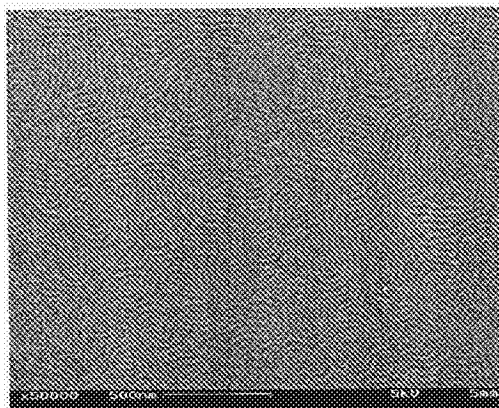
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

嵌段共聚物和与其相关的方法

(57) 摘要

嵌段共聚物和与其相关的方法。提供一种共聚物组合物,所述共聚物组合物包括:具有(甲基丙烯酸甲酯)嵌段和聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)嵌段的嵌段共聚物;其中该嵌段共聚物表现出 1-1000kg/mol 的数均分子量, M_n ; 和,其中该嵌段共聚物表现出 1-2 的多分散性, PD。



1. 一种共聚物组合物,所述共聚物组合物包括:

具有(甲基丙烯酸甲酯)嵌段和聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)嵌段的嵌段共聚物;

其中该嵌段共聚物表现出 1-1000kg/mol 的数均分子量, M_n ;和,

其中该嵌段共聚物表现出 1-2 的多分散性, PD。

2. 权利要求 1 的共聚物组合物,其中嵌段共聚物表现出 10-100nm 的薄膜节距, L_0 。

3. 权利要求 1 的共聚物组合物,其中嵌段共聚物表现出 20-40nm 的薄膜节距, L_0 。

4. 权利要求 1 的共聚物组合物,其中嵌段共聚物是(甲基丙烯酸甲酯)-b-聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)二嵌段共聚物。

5. 权利要求 4 的共聚物组合物,其中二嵌段共聚物具有 0.69-0.83 的聚(甲基丙烯酸甲酯)重量分数, Wf_{PMMA} 。

6. 权利要求 4 的共聚物组合物,其中二嵌段共聚物具有 0.39- 小于 0.69 的聚(甲基丙烯酸甲酯)重量分数, Wf_{PMMA} 。

7. 权利要求 4 的共聚物组合物,其中二嵌段共聚物具有 0.23- 小于 0.39 的聚(甲基丙烯酸甲酯)重量分数, Wf_{PMMA} 。

8. 权利要求 1 的共聚物组合物,进一步包含溶剂;其中溶剂选自丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA),乙氧基乙基丙酸酯,苯甲醚,乳酸乙酯,2-庚酮,环己酮,醋酸戊酯, γ -丁内酯(GBL),N-甲基吡咯烷酮(NMP)和甲苯。

9. 权利要求 1 的共聚物组合物,进一步包含添加剂;其中添加剂选自附加的聚合物;表面活性剂;抗氧化剂;光酸产生剂;热酸产生剂;猝灭剂;硬化剂;粘结促进剂;溶解速率改性剂;光固化剂;光敏剂;酸放大剂;增塑剂;取向控制剂和交联剂。

10. 一种方法,所述方法包括:

提供基材;

提供权利要求 1 的共聚物组合物;

应用该共聚物组合物至基材上形成薄膜;

任选地,烘烤薄膜;

退火该薄膜;

处理该退火了的薄膜以从该退火了的薄膜上除去聚(甲基丙烯酸甲酯)和将该退火了的薄膜中的甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯转换成 SiO_x 。

嵌段共聚物和与其相关的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及本发明涉及自组装嵌段共聚物领域。特别地,本发明针对包含具有(甲基丙烯酸甲酯)嵌段和聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)嵌段的嵌段共聚物的特殊共聚物组合物。

背景技术

[0002] 某些嵌段共聚物,其由两个或更多不同的均聚物末端相连接而组成,是已知的自组装成具有 10 纳米至 50 纳米 (nm) 特征尺寸的周期性微域。使用这种微域来在表面形成图案的可能性引起越来越多的兴趣,这是由于使用光刻法在纳米级尺寸(尤其是低于 45nm)形成图案的昂贵和困难。

[0003] 然而,在基材上控制嵌段共聚物微域的横向分布仍然是一个挑战。这个问题之前使用光刻预定义地形图和/或基材的化学印刷来解决。先前的研究显示了以薄片形式的自组装嵌段聚合物微域(micro domain)能够随着基材的化学图案取向,在靠近化学预图案的地方产生周期性。其他研究显示,通过控制地形图预图案的底部和侧壁上的嵌段共聚物的表面润湿性能,该薄片(lamellae)能够随着地形图预图案(pre-pattern)取向。该薄片形成比基材预图案更小尺寸的线/空比图案,把地形图预图案细分成更高频率的线型图案;即,具有更小节距的线型图案。对于地形图和/或化学引导预图案,嵌段共聚物图案化的一个限制是在预图形表面的任意处形成图案的倾向。

[0004] 目前,在给定的基材(例如,场效应晶体管中的门)上各种特征的尺寸缩小的能力受制于用于曝光光刻胶的光的波长(即,193nm)。这些限制在具有< 50nm 的关键尺寸(CD)的特征的生产中产生了重要的挑战。在自组装过程中,传统嵌段共聚物的使用在取向控制和长范围有序方面存在困难。此外,这种嵌段共聚物在接下来的工艺步骤中经常具有不足的抗蚀能力。

[0005] Takenaka 等¹研究了二嵌段共聚物在直接自组装方面的应用。特别是,¹Takenaka 等,从嵌段共聚物直接引导自组装的具有亚-10nm 半节距的长范围带图案的形成(Formation of long-range stripe patterns with sub-10-nm half-pitch from directed self-assembly of block copolymer),《物理科学学报(JOURNAL OF POLYMER SCIENCE)》:第 B 部分,聚合物物理(Polymer Physics),第 48 卷,第 2297-2301 页(2010) Takenaka 等演示了使用具有 15.8kg/mol 分子量的聚(苯乙烯)-b-聚(二甲基硅氧烷)二嵌段共聚物的低于 10nm 半间距的直接自组装;不均匀性指数 1.03;和,聚(苯乙烯)片段量 0.74 聚(苯乙烯);其中二嵌段共聚物薄膜在真空中在 170°C 下退火 24 小时。

[0006] 尽管如此,在图案化基材方面仍然有使用新共聚物组合物的需求。特别地,对能够在中间长度尺寸(例如,20-40nm)上图案化的新共聚物组合物仍然有需求,该新共聚物组合物优选在低缺陷形成的条件下表现出快速退火外形。

发明内容

[0007] 本发明提供一种嵌段共聚物组合物,其包含:具有(甲基丙烯酸甲酯)嵌段和聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)嵌段的嵌段共聚物;其中该嵌段共聚物表现出 1-1000kg/mol 的数均分子量, M_n ;和,其中该嵌段共聚物表现出 1-2 的多分散性, PD。

[0008] 本发明提供一种方法,其包括:提供基材;提供本发明的共聚物组合物;应用该共聚物组合物至基材上形成薄膜;任选地,烘烤薄膜;退火该薄膜;处理该退火了的薄膜以从该退火了的薄膜上除去聚(甲基丙烯酸甲酯)和将该退火了的薄膜上的甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯转换成 SiO_x 。

附图说明

[0009] 图 1 显示了依据比较例 F1 制备的薄膜产品的上下扫描电镜图片 (“SEM”)。

[0010] 图 2 显示了依据实施例 5 制备的薄膜产品的上下扫描电镜图片 (“SEM”)。

[0011] 图 3 显示了依据实施例 6 制备的薄膜产品的上下扫描电镜图片 (“SEM”)。

[0012] 图 4 显示了依据实施例 7 制备的薄膜产品的上下扫描电镜图片 (“SEM”)。

[0013] 图 5 显示了依据实施例 8 制备的薄膜产品的上下扫描电镜图片 (“SEM”)。

[0014] 图 6 显示了依据实施例 9 制备的薄膜产品的上下扫描电镜图片 (“SEM”)。

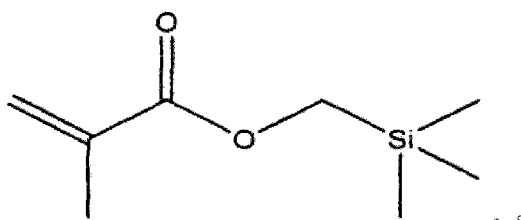
[0015] 图 7 显示了依据实施例 10 制备的薄膜产品的上下扫描电镜图片 (“SEM”)。

具体实施方式

[0016] 当应用至基材表面上时,本发明的共聚物组合物在给定加工温度下表现出改进的退火能力,以及与使用诸如 PS-b-PDMS 的传统含硅聚合物获得的相比具有低的缺陷结构。而且,在本发明的共聚物组合物的聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)域中无机部分的掺入,根据沉积的共聚物组合物除去有机组分的工艺,可改变抗蚀能力的种类(例如,掩膜)。本发明的共聚物在直接自组装应用以形成周期性纳米结构的热加工方面能够提供重要的价值,例如在含硅基材上的线/空印刷图案,以例如 20-40nm 的范围。

[0017] 本文和附加的权利要求中使用的术语“甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯”和“TMSMMA”指的是具有下述分子结构的单体:

[0018]



[0019] 本文和附加的权利要求中使用的术语“PMMA-b-PTMSMMA 嵌段共聚物”为聚(甲基丙烯酸甲酯)-嵌段-聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)二嵌段共聚物的缩写。

[0020] 本文和附加的权利要求中使用的关于本发明的嵌段共聚物的术语“ M_{n_BCP} ”为依据本文实施例使用的方法确定的嵌段共聚物的数均分子量。

[0021] 本文和附加的权利要求中使用的关于本发明的嵌段共聚物的术语“ M_{w_BCP} ”为依据本文实施例使用的方法确定的嵌段共聚物的重均分子量。

[0022] 本文和附加的权利要求中使用的关于本发明的嵌段共聚物的术语“ PD_{BCP} ”为依据

下述等式确定的嵌段共聚物的多分散性：

$$[0023] \quad PD_{BCP} = \frac{M_{W-BCP}}{M_{N-BCP}}.$$

[0024] 本文和附加的权利要求中使用的关于本发明的嵌段共聚物的术语“ Wf_{PMMA} ”为嵌段共聚物中的聚（甲基丙烯酸甲酯）嵌段的重量百分数。

[0025] 本文和附加的权利要求中使用的关于本发明的嵌段共聚物的术语“ $Wf_{PTMSMMA}$ ”为嵌段共聚物中聚（甲基丙烯酸（三甲基甲硅烷基）甲酯）嵌段的重量百分数。

[0026] 嵌段共聚物为两个或更多不同单体合成的聚合物，并且表现出两个或多个化学上不同的聚合物链段，但仍是相互共价键连接。二嵌段共聚物是衍生自两个不同单体（例如，A 和 B）的嵌段共聚物的特殊种类，其具有包括 A 残基聚合嵌段和 B 残基聚合嵌段共价键结合的结构（例如，AAAAA-BBBBB）。

[0027] 本发明的共聚物组合物中使用的嵌段共聚物包括具有至少两个不同嵌段的嵌段共聚物；其中一个嵌段是聚（甲基丙烯酸甲酯）嵌段和一个嵌段是聚（甲基丙烯酸（三甲基甲硅烷基）甲酯）嵌段。本发明的共聚物组合物中使用的嵌段共聚物任选包含一种或更多其它嵌段（例如，三嵌段共聚物）。

[0028] 优选，本发明的共聚物组合物中使用的嵌段共聚物是包含聚（甲基丙烯酸甲酯）和聚（甲基丙烯酸（三甲基甲硅烷基）甲酯）的域的 PMMA-b-PTMSMMA 二嵌段共聚物；其中当在本文实施例中陈述的条件下沉积在基材上时，嵌段共聚物表现出 10-100nm 的薄膜节距， L_0 （优选 14-60nm；最优选 20-40nm）。

[0029] 优选，本发明的共聚物组合物中使用的嵌段共聚物是包含聚（甲基丙烯酸甲酯）和聚（甲基丙烯酸（三甲基甲硅烷基）甲酯）的域的 PMMA-b-PTMSMMA 二嵌段共聚物；其中嵌段共聚物表现出 1-1000kg/mol（优选 10-500kg/mol；更优选 15-300kg/mol；仍然更优选 15-100kg/mol；最优选 20-60kg/mol）的数均分子量， M_{N-BCP} ；和，其中该嵌段共聚物表现出 1-3（优选 1-2；最优选 1-1.2）的多分散性， PD_{BCP} 。

[0030] 优选，本发明的共聚物组合物中使用的嵌段共聚物是包含聚（甲基丙烯酸甲酯）和聚（甲基丙烯酸（三甲基甲硅烷基）甲酯）的域的 PMMA-b-PTMSMMA 二嵌段共聚物；其中二嵌段共聚物具有 0.69 至 0.83（优选 0.69 至 0.80；最优选 0.70 至 0.75）的聚（甲基丙烯酸甲酯）重量分数， Wf_{PMMA} ；和其中该二嵌段共聚物具有 10 至 1000kg/mol（优选 15-200kg/mol；更优选 15-100kg/mol；最优选 20-60kg/mol）的数均分子量， M_N 。具有 0.69 至 0.83 的 Wf_{PMMA} 和 10 至 1000kg/mol 的 M_N 的本发明的二嵌段共聚物倾向表现出圆柱形的与聚（甲基丙烯酸甲酯）微相分离的聚（甲基丙烯酸（三甲基甲硅烷基）甲酯）域。根据本文提供的教导，通过选择和控制薄膜沉积条件，例如：(a) 基材的表面能（即，通过用接入（interposing）材料预处理基材的表面），(b) 沉积的嵌段共聚物组合物的薄膜的厚度，(c) 沉积的嵌段共聚物组合物的烘烤处理（profile）（即，烘烤温度和烘烤时间）和 (d) 沉积的嵌段共聚物组合物的退火处理（profile）（即，退火温度和退火时间），本领域普通技术人员能够沉积本发明的包含这种 PMMA-b-PTMSMMA 二嵌段共聚物的共聚物组合物，其中在沉积的共聚物组合物中的圆柱形聚（甲基丙烯酸（三甲基甲硅烷基）甲酯）域将自组装以使沿着它们平行于基材表面的对称轴取向，或沿着它们垂直于基材表面的对称轴取向或沿着它们平行于和垂直于基材表面对称轴相结合的取向。

[0031] 优选,本发明的共聚物组合物中使用的嵌段共聚物是包含聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)的域的 PMMA-b-PTMSMMA 二嵌段共聚物;其中二嵌段共聚物具有 0.39 至 < 0.69 (优选 0.44 至 0.64;最优选 0.49 至 0.59) 的聚(甲基丙烯酸甲酯)重量分数, $W_{f_{PMMA}}$;和其中该二嵌段共聚物具有 10 至 1000kg/mol (优选 15-200kg/mol;更优选 15-100kg/mol;最优选 20-60kg/mol) 的数均分子量, M_N 。本发明的具有 0.39 至 < 0.69 的 $W_{f_{PMMA}}$ 和 10 至 1000kg/mol 的 M_N 的二嵌段共聚物倾向表现出微相分离的聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)薄片状(lamellar)域。根据本文提供的教导,通过选择和控制薄膜沉积条件,例如:(a) 基材的表面能(即,通过用接入材料预处理基材的表面), (b) 沉积的嵌段共聚物组合物的薄膜的厚度, (c) 沉积的嵌段共聚物组合物的烘烤处理(即,烘烤温度和烘烤时间)和 (d) 沉积的嵌段共聚物组合物的退火处理(即,退火温度和退火时间),本领域普通技术人员能够沉积本发明的包含这种 PMMA-b-PTMSMMA 二嵌段共聚物的共聚物组合物,其中在沉积的共聚物组合物中的薄片状域将自组装以使沿着它们平行于基材表面的对称轴取向,或沿着它们垂直于基材表面的对称轴取向或沿着它们平行于和垂直于基材表面对称轴相结合的取向。

[0032] 优选,本发明的共聚物组合物中使用的嵌段共聚物是包含聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)的域的 PMMA-b-PTMSMMA 二嵌段共聚物;其中二嵌段共聚物具有 0.23 至 < 0.39 (优选 0.26 至 0.34;最优选 0.27 至 0.30) 的聚(甲基丙烯酸甲酯)重量分数, $W_{f_{PMMA}}$;和其中该二嵌段共聚物具有 10 至 1000kg/mol (优选 15-200kg/mol;更优选 15-100kg/mol;最优选 20-60kg/mol) 的数均分子量, M_N 。本发明的具有 0.23 至 < 0.39 的 $W_{f_{PMMA}}$ 和 10 至 1000kg/mol 的 M_N 的二嵌段共聚物倾向表现出圆柱形的与聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)微相分离的聚(甲基丙烯酸甲酯)域。根据本文提供的教导,通过选择和控制薄膜沉积条件,例如:(a) 基材的表面能(即,通过用接入材料预处理基材的表面), (b) 沉积的嵌段共聚物组合物的薄膜的厚度, (c) 沉积的嵌段共聚物组合物的烘烤处理(即,烘烤温度和烘烤时间)和 (d) 沉积的嵌段共聚物组合物的退火处理(即,退火温度和退火时间),本领域普通技术人员能够沉积本发明的包含这种 PMMA-b-PTMSMMA 二嵌段共聚物的嵌段共聚物组合物,其中在沉积的嵌段共聚物组合物中的圆柱形聚(甲基丙烯酸甲酯)域将自组装以使沿着它们平行于基材表面的对称轴取向,或沿着它们垂直于基材表面的对称轴取向或沿着它们平行于和垂直于基材表面对称轴相结合的取向。

[0033] 本发明的共聚物组合物任选地进一步包含溶剂。溶剂包括能够将二嵌段共聚物分散成为具有通过动态光散射测量的少于 50nm 平均水力学直径的颗粒或聚集体(aggregate)的液体。优选,使用的溶剂为选自丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA),乙氧基乙基丙酸酯,苯甲醚,乳酸乙酯,2-庚酮,环己酮,醋酸戊酯, γ -丁内酯(GBL),N-甲基吡咯烷酮(NMP)和甲苯。更优选,使用的溶剂选自丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)和甲苯。最优选,使用的溶剂为甲苯。

[0034] 本发明的共聚物组合物任选地进一步包含添加剂。添加剂包括附加的聚合物(包括均聚物和无规共聚物);表面活性剂;抗氧化剂;光酸产生剂;热酸产生剂;猝灭剂;硬化剂;粘结促进剂;溶解速率改性剂;光固化剂;光敏剂;酸放大剂;增塑剂;取向控制剂;和交联剂。优选的用于嵌段共聚物组合物的添加剂包括均聚物;表面活性剂和抗氧化剂。

[0035] 本发明的方法优选包括:提供基材;提供本发明的共聚物组合物;应用该共聚物

组合物至基材上形成薄膜；任选地，烘烤薄膜；退火该薄膜；处理该退火了的薄膜以从该退火了的薄膜上除去聚（甲基丙烯酸甲酯）和将该退火了的薄膜上的甲基丙烯酸（三甲基甲硅烷基）甲酯转换成 SiO_x 。

[0036] 本发明方法中使用的基材包括具有能涂覆本发明方法中的共聚物组合物的表面的任何基材。优选的基材包括层状基材。优选的基材包括含硅基材（例如，玻璃；二氧化硅；氮化硅；氧氮化硅；含硅半导体基材，诸如硅晶圆，硅晶圆片段，在绝缘基材上的硅，在蓝宝石基材上的硅，在基础半导体基底（base semiconductor foundation）上的硅的外延层，硅-锗基材）；塑料；金属（例如，铜，钨，金，铂，铝，钛和合金）；氮化钛；和不含硅的半导体基材（不含硅的晶圆片段，不含硅的晶圆，锗，砷化镓和磷化铟）。最优选的基材为含硅基材。

[0037] 任选地，涂覆本发明共聚物组合物的基材表面用接入材料在应用本发明共聚物组合物之前进行预处理。优选预处理材料以如下方式起作用：连接层插入基材表面和本发明共聚物组合物的嵌段共聚物之间以增强嵌段共聚物和基材之间的粘附。优选，该接入材料形成选自图像层和取向控制层的层。

[0038] 适合用于本发明方法的图像层包括，例如，能够图案化或选择性激活的任何类型的材料。这种材料包括，例如，聚合物刷和硅烷和硅氧烷化合物的自组装单层。

[0039] 适合用于本发明方法的取向控制层包括，中性和非中性取向控制层。即，该取向控制层能在基材表面和本发明共聚物组合物中的嵌段共聚物之间形成界面，即优选润湿聚（甲基丙烯酸甲酯）或聚（甲基丙烯酸（三甲基甲硅烷基）甲酯）中的一种——即，非中性取向控制层。中性取向控制层指的是在基材表面和本发明共聚物组合物中的嵌段共聚物之间形成界面，即通过聚（甲基丙烯酸甲酯）和聚（甲基丙烯酸（三甲基甲硅烷基）甲酯）二者相同地润湿。中性取向控制层优选包括通过流延（cast）无规共聚物而制备的薄膜，其包含残余的甲基丙烯酸甲酯单体和甲基丙烯酸（三甲基甲硅烷基）甲酯单体（例如，聚（甲基丙烯酸甲酯）-*r*-聚（甲基丙烯酸（三甲基甲硅烷基）甲酯）-OH）。

[0040] 优选，在本发明的共聚物组合物沉积之前基材的预处理表现出促进共聚物组合物中的嵌段共聚物的引导自组装。特别地，预处理能够促进用于嵌段共聚物的引导自组装的两个传统方法中的一个，即制图外延法和化学外延法。在制图外延法中，基材的表面用地形特征预图案化在基材的表面上（例如，沟，洞），其对嵌段共聚物中的嵌段的直接自组装起作用。

[0041] 在化学外延法中，基材的表面用表现出组合的图案的薄膜来处理，其中在组合的图案的各部分之间的亲和度不同于聚（甲基丙烯酸甲酯）和聚（甲基丙烯酸（三甲基甲硅烷基）甲酯）。这种化学亲和度的不同对促进共聚物组合物中的嵌段共聚物的直接自组装起作用。

[0042] 优选，插入层使用选自旋涂，浸涂，滚涂，喷涂和层压（最优选旋涂）的方法形成在基材上。在应用插入层在基材表面上形成材料之后，该材料任选进一步加工除去任何残余溶剂。优选，插入层在高温下（例如，70–340℃）烘烤至少 10 秒至 5 分钟以从插入层中除去任何残余的溶剂。优选，烘烤过的插入层用能够从基材的表面除去未键连在插入层材料的任何残余的溶剂冲洗，然后在高温下（例如，70–340℃）再烘烤至少 10 秒至 5 分钟以除去任何残余溶剂。

[0043] 在本发明的方法中应用本发明的共聚物组合物的薄膜至基材上优选包含使用选自旋涂,浸涂,滚涂,喷涂和层压(最优选旋涂)的方法沉积嵌段共聚物组合物在基材上。在应用共聚物组合物至基材上之后,该沉积的嵌段共聚物组合物任选地进一步加工以除去任何残余溶剂。优选,沉积的共聚物组合物在高温下(例如,70-340℃)烘烤至少10秒至5分钟以从共聚物组合物的沉积的薄膜中除去任何残余的溶剂。

[0044] 沉积的薄膜的退火能够通过任何退火技术完成,例如,热退火,热梯度退火和溶剂蒸汽退火。优选,薄膜使用热退火技术来退火。更优选,薄膜使用热退火技术来退火,其中沉积的薄膜在200-340℃的温度下加热(更优选200-300℃;最优选225-300℃)0.5分钟至2天(更优选0.5分钟至2小时;仍然更优选0.5分钟至0.5小时;最优选0.5分钟至5分钟)。最优选,该薄膜在无氧气氛中退火(即, $[O_2] < 5\text{ppm}$)。

[0045] 在本发明的方法中,该退火的薄膜被处理以除去退火薄膜中的聚(甲基丙烯酸甲酯)和将该退火了的薄膜上的聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)转换成 SiO_x ,提供具有多个空洞的薄膜产品(即,垂直基材表面的沟形空洞;具有垂直基材表面的对称轴的圆柱形空洞;具有垂直基材表面的对称轴的多个圆柱形 SiO_x 柱)。该处理包括:暴露薄膜至下述条件下,该条件表现出对薄膜中的聚(甲基丙烯酸甲酯)和薄膜中的聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)不同的反应性,以促使聚(甲基丙烯酸甲酯)域从退火的薄膜上去除和聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)域至 SiO_x 的转换。优选,该处理包含:任选地,暴露该退火的薄膜至含卤素的等离子体中(例如, CF_4)以除去任何形成在退火薄膜表面上的润湿的层;然后通过暴露该退火薄膜至反应性等离子体中或反应性离子刻蚀气氛中以除去聚(甲基丙烯酸甲酯)和将聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)转换为 SiO_x 。最优选,该处理包括:暴露该退火的薄膜至含卤素的等离子体中以除去任何形成在退火薄膜表面上的润湿的层;然后暴露该退火薄膜至反应生等离子体中或反应性离子刻蚀气氛中,其中该气氛包含由低压电离的氧化气体(优选 O_2)组成的等离子体;其中退火薄膜中的聚(甲基丙烯酸甲酯)被除去,和退火薄膜中的聚(甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯)转换为 SiO_x 。

[0046] 本发明的一些实施方式通过下列实施例在细节上进行描述。

[0047] 下列材料在用于本发明实施例之前,都通过装填有活性A-2级氧化铝的柱,也就是四氢呋喃(纯度99.9%,来自Aldrich),苯乙烯(来自Aldrich)和环己烷(HPCL级,来自Fischer)。下列材料在用于本发明实施例之前,都通过装填有碱性氧化铝的柱,也就是1,1-二苯基乙烯(来自Aldrich)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)。用于本发明实施例所使用的所有其他材料都是商购材料即使用购得品。

[0048] 本发明实施例中记录的薄膜的厚度使用NanoSpec/AFT2100薄膜厚度测量工具来测量。薄膜的厚度通过穿过衍射光栅的白光的干涉来确定。所谓“硅上的聚亚酰胺”标准问题用于分析组分波长(380-780nm)以确定薄膜厚度。沉积的嵌段共聚物组合物的薄膜和刷层的厚度作为一个聚合物层一起来测量。该记录的薄膜厚度是沉积的嵌段共聚物组合物和刷层结合的厚度。

[0049] 实施例中记录数均分子量, M_n ,和多分散性值通过凝胶渗透色谱(GPC)来测量,在装配有Agilent1100系列折射率和MiniDAWN光扫描检测器(Wyatt Technology Co.)的Agilent1100系列LC系统中。样品以大约1mg/mL的浓度溶解在HPCL级THF中,并且

通过 0.20 μm 针筒式滤器过滤,然后通过两个 PLGel300x7.5mm Mixed C 柱 (5mm, Polymer Laboratories, Inc.) 来注射。保持 1mL/min 的流动速率和 35°C 的温度。该柱使用窄分子量标准 PS (EasiCal PS-2, Polymer Laboratories, Inc.) 来校准。

[0050] 涉及实施例的质子核磁共振 (^1H NMR) 光谱的结果通过 Varian INOVA400MHz NMR 光谱完成。使用含氘化的氯仿。使用 10 秒的延迟时间来确保质子的完全弛豫以定量整合。有关四甲基硅烷的化学变换被记录。

[0051] PlasmaTherm790i/ 反应性离子刻蚀平台被用于实施例中提到的所有反应性离子刻蚀步骤。

[0052] 薄膜节距, L_0 , 用于实施例中记录的薄膜, 使用具有 ImageJ、公共域、基于图像加工程序的 JAVA 的薄膜 SEMS 的图像分析来测量。首先实施空间配准以使图像中像素的距离转换为给定 SEM 图像中纳米的距离。为了测量薄膜间隔, 画穿过和平行于多重 SiO_x 圆柱体的线。该薄膜间隔通过所画的线的长度除以 $(n-1)$ 来计算, 其中 n 为所画的线所穿过的 SiO_x 圆柱体的个数。

[0053] 实施例 1: 羟基封端聚乙烯刷的制备

[0054] 在 2 升玻璃反应器中在氮气气氛下添加环己烷 (1500g)。然后通过套管添加苯乙烯 (50.34g) 至反应器中。然后反应器中的物质被加热至 40°C。然后稀释在环己烷中浓度为 0.32M 的仲丁基锂 (19.18g) 溶液通过套管被快速的添加至反应器中, 导致反应器中的物质变黄。反应器中的物质搅拌 30 分钟。然后反应器中的物质冷却至 30°C。然后环氧乙烷 (0.73g) 被传送至反应器中。反应器中的物质搅拌 15 分钟。然后将 20mL 的 HCl 在甲醇中的 1.4M 的溶液添加至反应器中。然后反应器中的聚合物以 500mL 聚合物溶液 / 1250mL 异丙醇的比率通过沉淀在异丙醇中来分离。然后过滤得到的沉淀且在真空烘箱中在 60°C 下干燥过夜, 得到 42g 羟基封端的聚苯乙烯产品。该羟基封端的聚苯乙烯产品表现出 7.4kg/mol 的数均分子量, M_n 和 1.07 多分散性, PD。

[0055] 比较例 C1: PS-b-PDMS 二嵌段共聚物的制备

[0056] 在 500mL 的 3-颈圆底反应器中在氩气气氛下添加环己烷 (90mL) 和苯乙烯 (18.4g)。然后反应器中物质被加温至 40°C。然后将 0.5mL 的环己烷中仲丁基锂的 1.4M 的溶液通过插管快速添加至反应器中, 导致反应器中的物质变成黄橙色。然后反应器中的物质搅拌 30 分钟。然后反应器中物质的一小部分从反应器中取出至含有无水甲醇的小圆底烧瓶, 以对形成的聚苯乙烯嵌段进行凝胶色谱分析。接下来 2,2,5,5-四甲基二硅杂呋喃 (tetramethyldisilafuran) (337mg) 添加至反应器中。缓慢地, 橘黄色开始消失, 并且在 1 小时后反应器中物质为微黄色。然后 10.1g 的新鲜生华的六甲基环三硅氧烷通过套管传送至反应器中。该反应器中物质反应 1.5 小时直到反应器中物质为无色。然后干燥的四氢呋喃 (90mL) 添加至反应器中, 并且反应持续 3.25 小时。然后三甲基氯硅烷 (1mL) 添加至反应器中以猝灭反应。该产品通过在 500mL 甲醇中沉淀和过滤来分离。在用附加的甲醇清洗后, 聚合物重新溶解在 150mL 的二氯甲烷中, 用去离子水清洗三遍, 然后在 500mL 甲醇中再沉淀。然后过滤聚合物并且在真空烘箱中在 70°C 下干燥过夜, 得到 22.1g。该聚(苯乙烯)-b-聚(二甲基硅氧烷)嵌段共聚物产品 (“PS-b-PDMS”) 产品表现出 35.8kg/mol 的数均分子量, M_n ; 1.01 的多分散性, PD 和 25.0wt% 的 PDMS 含量 (通过 ^1H NMR 测定)。

[0057] 实施例 2: 制备 PMMA-b-PTMSMMA 二嵌段共聚物

[0058] 在 500mL 的 3 颈圆底反应器中在氩气气氛下添加四氢呋喃 (“THF”) (113g)。然后 THF 在反应器中被冷却至 -78°C 。然后将环己烷中仲丁基锂的 0.36M 的溶液滴定至反应器的物质中,直到反应器中的物质表现出稳固的淡黄色。然后反应器中的物质加温并保持在 30°C ,直到物质的颜色完全消失(大约 10-15 分钟)。然后稀释在环己烷 (2.278g) 中的 1,1-二苯基乙烯 (0.116g) 通过套管传送至反应器中。然后反应器中的物质冷却至 -78°C 。然后稀释在环己烷中浓度为 0.065M 的仲丁基锂 (6.15g) 通过套管被快速的添加至反应器中,导致反应器中的物质变成深宝石红色。反应器中的物质搅拌 10 分钟。然后环己烷 (5.31g) 中的甲基丙烯酸甲酯 (11.53g) 通过套管传送至反应器中,导致反应器中的物质的颜色消失。在甲基丙烯酸甲酯添加至反应器的 1 分钟内反应器中物质表现出 21°C 的升温。然后反应器中的物质冷却至 -78°C 和反应器中物质再搅拌 60 分钟。然后反应器中物质的一小部分取出,对形成的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段 (“PMMA”) 进行凝胶色谱分析。然后稀释在环己烷 (4.86g) 中的甲基丙烯酸 (三甲基甲硅烷基) 甲酯 (“TMSMMA”) (4.52g) 通过套管传送至反应器中。在 TMSMMA 添加至反应器的 2 分钟内,反应器中物质加温至 -69°C ,然后冷却回 -78°C 。反应器中物质再搅拌 2.5 小时,然后通过添加无水甲醇至反应器中来猝灭反应。然后反应器中物质在 1 升的甲醇中沉淀。通过真空过滤来收集固体产品。在用附加的甲醇清洗后,聚合物重新溶解在 150mL 的二氯甲烷中,用去离子水清洗两遍,然后在 1 升甲醇中再沉淀。然后过滤聚合物并且在真空烘箱中在 60°C 下干燥过夜,得到 15.1g。该聚(甲基丙烯酸甲酯)-b-聚甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯嵌段共聚物产品 (“PMMA-b-PTMSMMA”) 表现出 31.4kg/mol 的重均分子量, M_w :1.21 的多分散性,PD 和 30wt% 的聚甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯含量(通过 ^1H NMR 测定)。

[0059] 实施例 3:制备 PMMA-b-PTMSMMA 二嵌段共聚物

[0060] 在 500mL 的 3 颈圆底反应器中在氩气气氛下添加四氢呋喃 (“THF”) (142g)。然后 THF 在反应器中被冷却至 -78°C 。然后将环己烷中仲丁基锂的 0.36M 的溶液滴定至反应器的物质中,直到反应器中的物质表现出稳固的淡黄色。然后反应器中的物质加温并保持在 30°C 下,直到物质的颜色完全消失(大约 10-15 分钟)。然后稀释在环己烷 (1.63g) 中的 1,1-二苯基乙烯 (0.086g) 通过套管传送至反应器中。然后反应器中的物质冷却至 -78°C 。然后稀释在环己烷中浓度为 0.065M 的仲丁基锂 (4.5g) 通过套管被快速的添加至反应器中,导致反应器中的物质变成深宝石红色。反应器中的物质搅拌 21 分钟。然后环己烷 (17.81g) 中的甲基丙烯酸甲酯 (11.5g) 通过套管传送至反应器中,导致反应器中的物质的颜色消失。在甲基丙烯酸甲酯添加至反应器的 1 分钟内,反应器中物质表现出 $15-20^{\circ}\text{C}$ 的升温。然后反应器中的物质冷却至 -78°C 和反应器中物质再搅拌 30 分钟。然后反应器中物质的一小部分取出,对形成的聚甲基丙烯酸甲酯 (“PMMA”) 嵌段进行凝胶色谱分析。然后稀释在环己烷 (10.26g) 中的甲基丙烯酸 (三甲基甲硅烷基) 甲酯 (“TMSMMA”) (4.27g) 通过套管传送至反应器中。在 TMSMMA 添加至反应器的 2 分钟内,反应器中物质加温至 -70°C ,然后冷却回 -78°C 。反应器中物质再搅拌 3.75 小时,然后通过添加无水甲醇至反应器中来猝灭反应。然后反应器中物质在 1 升的甲醇中沉淀。通过真空过滤来收集固体产品。在用附加的甲醇清洗后,聚合物重新溶解在 150mL 的二氯甲烷中,用去离子水清洗两遍,然后在 1 升甲醇中再沉淀。然后过滤聚合物并且在真空烘箱中在 60°C 下干燥过夜,得到 15.1g。该聚(甲基丙烯酸甲酯)-b-聚甲基丙烯酸(三甲基甲硅烷基)甲酯嵌段共聚物

产品 (“PMMA-b-PTMSMMA”) 表现出 42.0kg/mol 的重均分子量, M_w :1.18 的多分散性, PD 和 28wt% 的聚甲基丙烯酸 (三甲基甲硅烷基) 甲酯含量 (通过 ^1H NMR 测定)。

[0061] 实施例 4: 基材制备

[0062] 通过从具有自然氧化物膜的硅晶圆上剪裁小片 ($\sim 1'' \times 1''$) 来制备基材。依据实施例 1 制备的羟基封端的聚苯乙烯刷溶解在甲苯中以形成 1.5wt% 刷溶液。然后该溶液在 3000rpm 旋涂在每个基材上 1 分钟。然后该沉积的刷层通过放置基材在设置为 150°C 的加热板上来烘烤 1 分钟。然后该沉积的刷层通过放置基材在设置为 250°C 的另一个加热板上来在氮气气氛下退火 20 分钟。然后基材被冷却至室温。然后基材在甲苯中浸渍 1 分钟。然后基材在 3000rpm 下旋转干燥 1 分钟。然后基材放置在设置为 110°C 的加热板上 1 分钟, 然后在氮气中储存直到使用。

[0063] 比较例 F1: 薄膜沉积 - 自组装

[0064] 依据比较例 C1 制备的 PS-b-PDMS 嵌段共聚物溶解在丙二醇单甲醚醋酸酯 (“PGMEA”) (Dowanol® PMA 来自陶氏化学公司) 中以形成 1.6wt% 的溶液。然后该溶液使用 0.2 μm Whatman 针筒式滤器手工过滤。然后该过滤的溶液在 2370rpm 旋涂在依据实施例 4 制备的聚 (苯乙烯) 刷基材表面上, 以获得 41.5nm 的 PS-b-PDMS 薄膜。然后该基材在设置为 150°C 的加热板上 1 分钟以烘烤该薄膜。然后该基材被放置在设置为 250°C 的另一个加热板上在 50psig 氮气气氛下 1 小时以退火该 PS-b-PDMS 薄膜。

[0065] PDMS 的表面润湿层在气氛 - 薄膜界面形成在退火薄膜上。然后该退火的薄膜使用两个连续的反应离子刻蚀 (RIE) 步骤来处理, 以显示该沉积的 PS-b-PDMS 薄膜的嵌段共聚物的形态。首先, 短 CF_4 等离子体 (10mT, 50W) RIE 处理 (后等离子体稳定 8 秒) 用于穿通 PDMS 的表面润湿层。然后 O_2 等离子体 RIE 处理 (后等离子体稳定 25 秒) 用于除去聚苯乙烯和转换 PDMS 至 SiO_x 。

[0066] 然后该等离子体处理的薄膜使用具有第二电子探测器的 Hitachi S-4500 扫描电子显微镜 (SEM) 的扫描电子显微镜检测。该测试样品使用双面碳胶带固定在 SEM 平台上, 并且在分析之前通过吹氮气来清洁。测试样品的图案在 50000x 放大率下收集, 并且工作距离在 4 和 8 之间。该薄膜产品的上下图像显示在图 1 中。该薄膜表现出 32.0nm 的间距。

[0067] 实施例 5-8: 薄膜沉积 - 自组装

[0068] 在实施例 5-8 的每一个中, 依据实施例 2 制备的 PMMA-b-PTMSMMA 嵌段共聚物溶解在甲苯中以形成 1.5wt% 的溶液。然后该溶液使用 0.2 μm Whatman 针筒式滤器手工过滤。然后该过滤的溶液在 1980rpm 下旋涂在依据实施例 4 制备的聚苯乙烯刷基材表面上, 以获得 45nm 的 PMMA-b-PTMSMMA 薄膜。然后该基材在设置为 150°C 的加热板上 1 分钟以烘烤该薄膜。然后该基材被放置在设置为 250°C 的另一个加热板上在 25psig 氮气气氛下经历表 1 中记载的时间。

[0069] PTMSMMA 的表面润湿层在气氛 - 薄膜界面形成在退火薄膜上。然后该退火的薄膜使用两个连续的反应离子刻蚀 (RIE) 步骤来处理, 以显示该沉积的 PMMA-b-PTMSMMA 薄膜的嵌段共聚物的形态。首先, 短 CF_4 等离子体 (10mT, 50W) RIE 处理 (后等离子体稳定 8 秒) 用于穿通 PTMSMMA 的表面润湿层。然后 O_2 等离子体 RIE 处理 (后等离子体稳定 25 秒) 用于除去聚 (甲基丙烯酸甲酯) 和转换 PTMSMMA 至 SiO_x 。

[0070] 然后该等离子体处理的薄膜使用具有第二电子探测器的 Hitachi S-4500 扫描电

子显微镜 (SEM) 的扫描电子显微镜检测。该测试样品使用双面碳胶带固定在 SEM 平台上, 并且在分析之前通过吹氮气来清洁。测试样品的图案在 50000x 放大率下收集, 并且工作距离在 4 和 8 之间。实施例 5-8 的薄膜产品的上下图像分别显示在图 2-5 中。该薄膜产品的薄膜间距和相关长度记载在表 1 中。

[0071] 表 1

[0072]

实施例	退火时间 (分钟)	节距 (nm)
F1	60	32
5	2	34.1

[0073]

6	5	31.7
7	15	31.5
8	60	32.7

[0074] 实施例 9 : 薄膜沉积 - 自组装

[0075] 在实施例 9 中, 依据实施例 3 制备的 PMMA-b-PTMSMMA 嵌段共聚物溶解在甲苯中以形成 1.5wt% 的溶液。然后该溶液使用 0.2 μm Whatman 针筒式滤器手工过滤。然后该过滤的溶液在 1700rpm 旋涂在依据实施例 4 制备的聚苯乙烯刷基材表面上, 以获得 56.3nm 的 PMMA-b-PTMSMMA 薄膜。然后该基材在设置为 150°C 的加热板上放置 1 分钟以烘烤该薄膜。然后该基材被放置在设置为 250°C 的另一个加热板上在 25psig 氮气气氛下 1 小时。

[0076] PTMSMMA 的表面润湿层在气氛 - 薄膜界面形成在退火薄膜上。然后该退火的薄膜使用两个连续的反应离子刻蚀 (RIE) 步骤来处理, 以显示该沉积的 PMMA-b-PTMSMMA 薄膜的嵌段共聚物的形态。首先, 短 CF_4 等离子体 (10mT, 50W) RIE 处理 (后等离子体稳定 8 秒) 用于穿通 PTMSMMA 的表面润湿层。然后 O_2 等离子体 RIE 处理 (后等离子体稳定 25 秒) 用于除去聚 (甲基丙烯酸甲酯) 和转换 PTMSMMA 至 SiO_x 。

[0077] 然后该等离子体处理的薄膜使用具有第二电子探测器的 Hitachi S-4500 扫描电子显微镜 (SEM) 的扫描电子显微镜检测。该测试样品使用双面碳胶带固定在 SEM 平台上, 并且在分析之前通过吹氮气来清洁。测试样品的图案在 50000x 放大率下收集, 并且工作距离在 4 和 8 之间。该薄膜产品的上下图像显示在图 6 中。

[0078] 实施例 10 : 薄膜沉积 - 自组装

[0079] 在实施例 10 中, 依据实施例 3 制备的 PMMA-b-PTMSMMA 嵌段共聚物溶解在甲苯中以形成 1.7wt% 的溶液。然后该溶液使用 0.2 μm Whatman 针筒式滤器手工过滤。然后该过滤的溶液在 1925rpm 下旋涂在依据实施例 4 制备的聚苯乙烯刷基材表面上, 以形成 55.2nm 的 PMMA-b-PTMSMMA 薄膜。然后该基材在设置为 150°C 的加热板上 1 分钟以烘烤该薄膜。然后该基材被放置在设置为 290°C 的另一个加热板上在 25psig 氮气气氛下 1 小时。

[0080] PTMSMMA 的表面润湿层在气氛 - 薄膜界面形成在退火薄膜上。然后该退火的薄膜

使用两个连续的反应离子刻蚀 (RIE) 步骤来处理, 以显示该沉积的 PMMA-b-PTMSMMA 薄膜的嵌段共聚物的形态。首先, 短 CF_4 等离子体 (10mT, 50W) RIE 处理 (后等离子体稳定 8 秒) 用于穿通 PTMSMMA 的表面润湿层。然后 O_2 等离子体 RIE 处理 (后等离子体稳定 25 秒) 用于除去聚 (甲基丙烯酸甲酯) 和转换 PTMSMMA 至 SiO_x 。

[0081] 然后该等离子体处理的薄膜使用具有第二电子探测器的 Hitachi S-4500 扫描电子显微镜 (SEM) 的扫描电子显微镜检测。该测试样品使用双面碳胶带固定在 SEM 平台上, 并且在分析之前通过吹氮气来清洁。测试样品的图案在 50000x 放大率下收集, 并且工作距离在 4 和 8 之间的。该薄膜产品的上下图像显示在图 7 中。该薄膜产品表现出 41.8nm 的间隔。

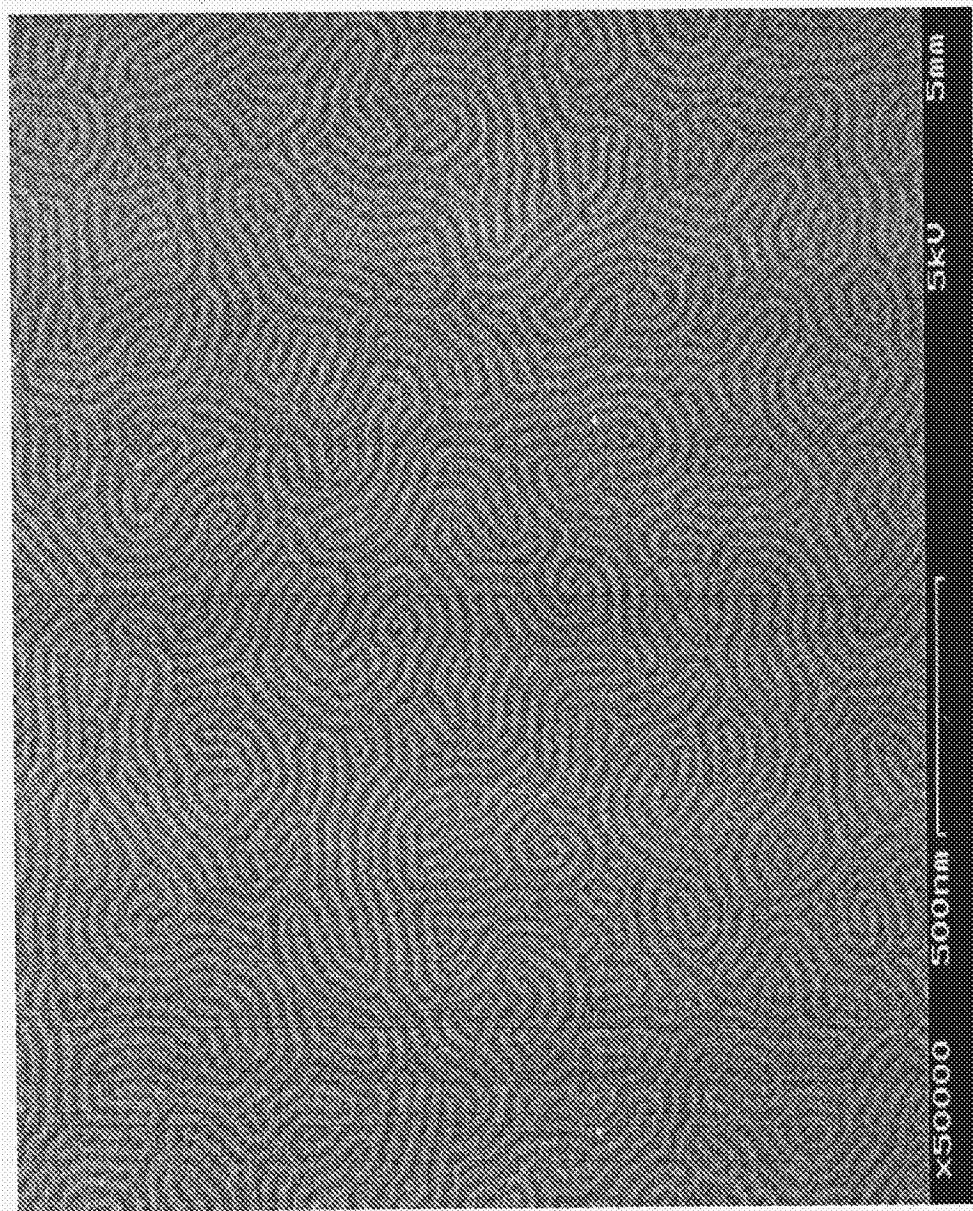


图 1

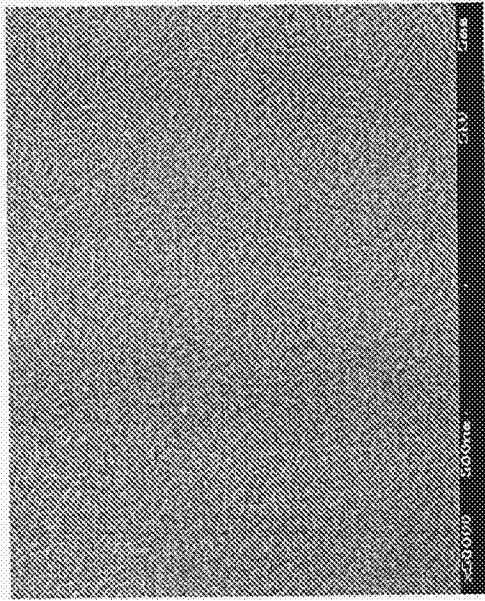


图 2

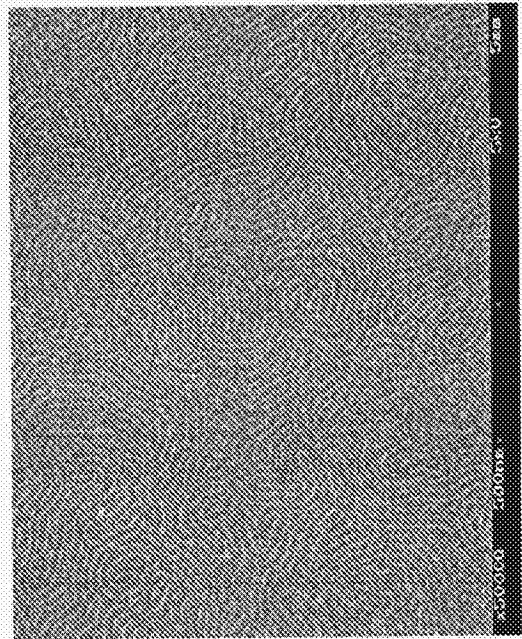


图 3

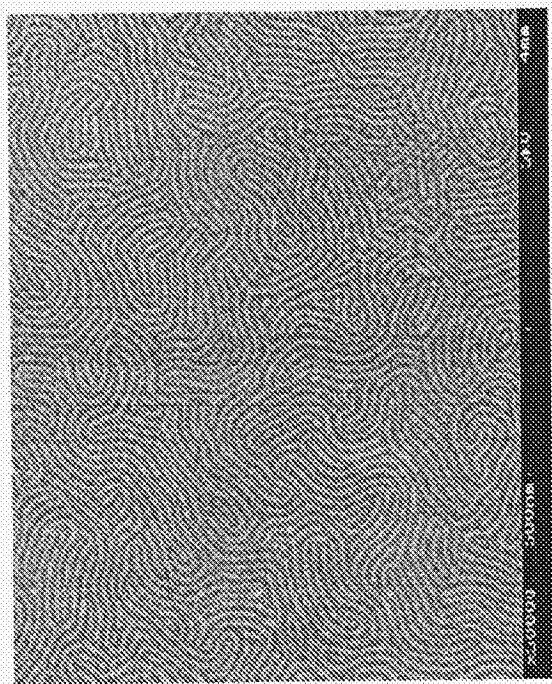


图 4

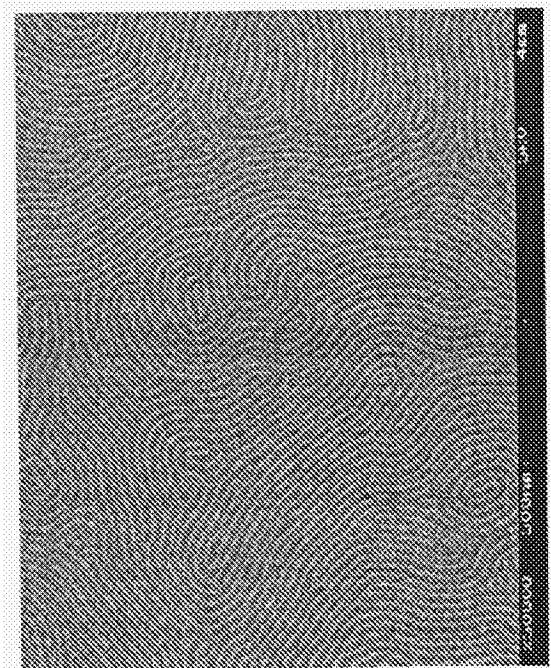


图 5

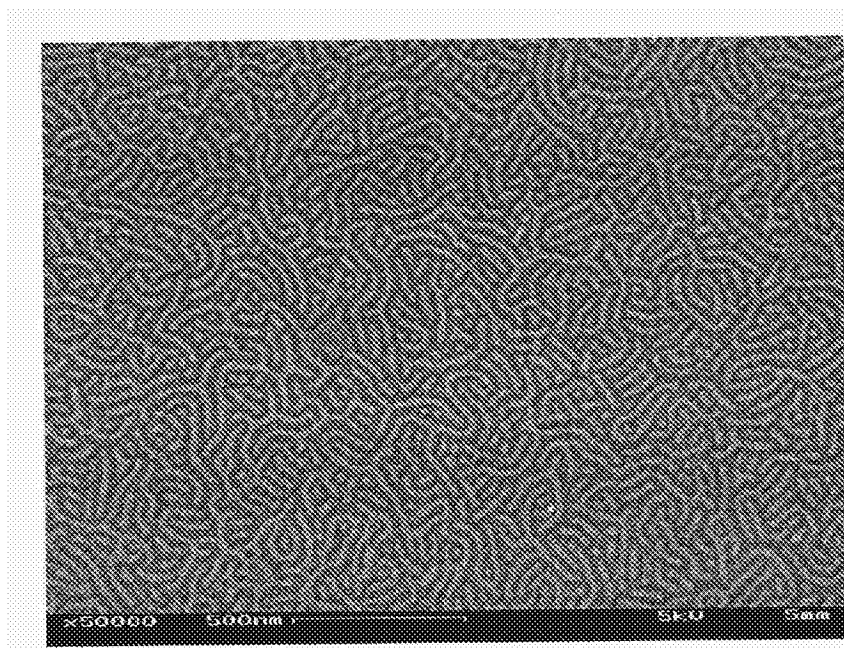


图 6

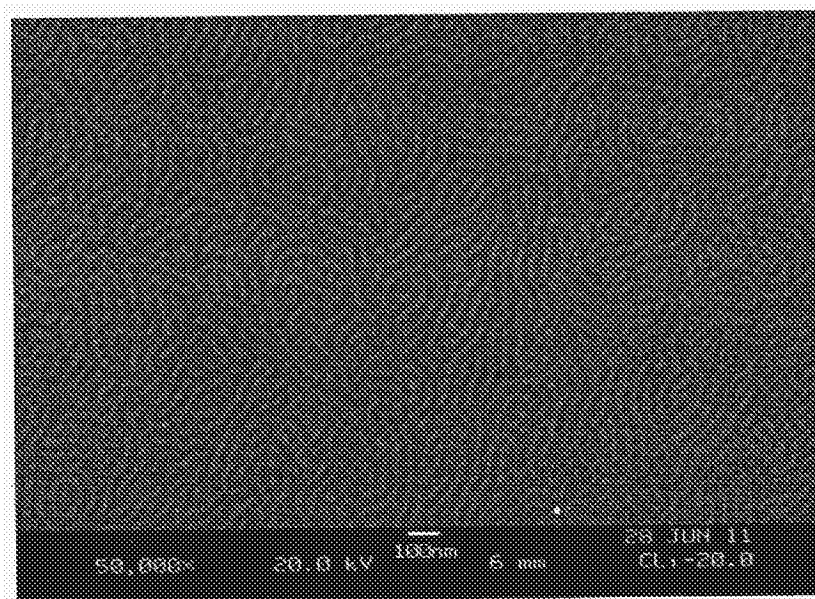


图 7