



(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 I497217 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：100104476

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl. : G03F7/16 (2006.01)

H01L21/312 (2006.01)

C09D201/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/04/14 美國

61/324,184

(71)申請人：A S M L 荷蘭公司 (荷蘭) ASML NETHERLANDS B. V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：彼得斯 愛蜜麗 PEETERS, EMIEL (NL)；威斯特 山達 佛芮得瑞克 WUISTER, SANDER FREDERIK (NL)；庫爾 羅伊洛夫 KOOLE, ROELOF (NL)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200913014A

US 2009/0035668A1

審查人員：黃振東

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：7 共 62 頁

(54)名稱

在基板之表面處提供順序聚合物層之方法、底塗層及微影方法

METHOD FOR PROVIDING ORDERED POLYMER LAYER AT SURFACE OF SUBSTRATE,
PRIMER LAYER AND LITHOGRAPHY METHOD

(57)摘要

本發明揭示一種用於在一基板之一表面處提供一順序聚合物層之方法，該方法包括：將一可自我組裝聚合物層直接沈積至一基板上之一底塗層上以在該可自我組裝聚合物層與該底塗層之間提供一界面；及處理該可自我組裝聚合物層以提供成為具有在該界面處之第一組構域類型及第二組構域類型之一順序聚合物層(諸如一嵌段共聚物)的自我組裝。該底塗層可在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面處該經自我組裝聚合物中之該各別組構域類型之存在而改良在該界面處該底塗層針對每一組構域類型之化學親和性。此情形可導致該順序聚合物層之缺陷位準之縮減及/或持續長度之改良。該方法可有用於形成用於器件微影之抗蝕劑層。

A method for providing an ordered polymer layer at a surface of a substrate includes depositing a self-assemblable polymer layer directly onto a primer layer on a substrate to provide an interface between the self-assemblable polymer layer and the primer layer, and treating the self-assemblable polymer layer to provide self-assembly into an ordered polymer layer, such as a block copolymer, having first and second domain types at the interface. The primer layer is adapted to improve its chemical affinity to each domain type at the interface, in response to the presence of the respective domain type in the self-assembled polymer at the interface during the self-assembly of the self-assemblable polymer layer into the ordered polymer layer. This may lead to reduction in defect levels and/or improved persistence length for the ordered polymer layer. The method may be useful for forming resist layers for use in device lithography.

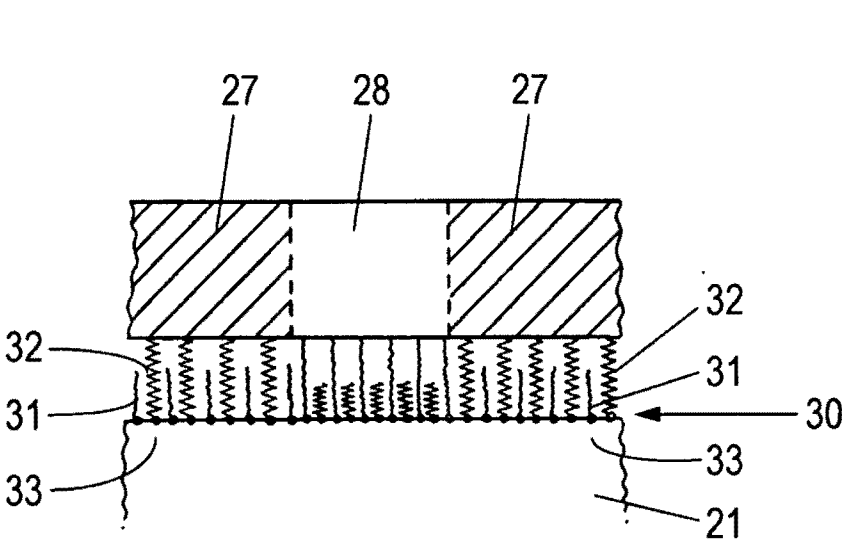
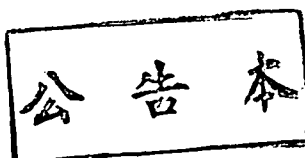


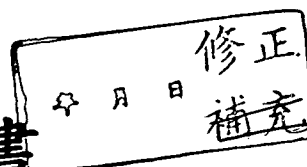
圖4B

- 27 . . . A 嵌段體之
第一組構域/A 型組構
域
- 28 . . . B 嵌段體之
第二組構域/B 型組構
域
- 30 . . . 底塗層
- 31 . . . 刷狀均聚物
P/均聚物刷 P
- 32 . . . 刷狀均聚物
Q/均聚物刷 Q
- 33 . . . 反應性羥基
端基

104. 3. 19



發明專利說明書



中文說明書替換頁(104年3月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100104476

※ 申請日：100年2月10日

※IPC 分類：G03F 7/16

H01L 21/312
C09D 201/00

一、發明名稱：(中文/英文)

在基板之表面處提供順序聚合物層之方法、底塗層及微影方法

METHOD FOR PROVIDING ORDERED POLYMER LAYER AT
SURFACE OF SUBSTRATE, PRIMER LAYER AND LITHOGRAPHY
METHOD

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於在一基板之一表面處提供一順序聚合物層之方法，該方法包括：將一可自我組裝聚合物層直接沈積至一基板上之一底塗層上以在該可自我組裝聚合物層與該底塗層之間提供一界面；及處理該可自我組裝聚合物層以提供成為具有在該界面處之第一組構域類型及第二組構域類型之一順序聚合物層(諸如一嵌段共聚物)的自我組裝。該底塗層可在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面處該經自我組裝聚合物中之該各別組構域類型之存在而改良在該界面處該底塗層針對每一組構域類型之化學親和性。此情形可導致該順序聚合物層之缺陷位準之縮減及/或持續長度之改良。該方法可有用於形成用於器件微影之抗蝕劑層。

三、英文發明摘要：

A method for providing an ordered polymer layer at a surface of a substrate includes depositing a self-assemblable polymer layer directly onto a primer layer on a substrate to provide an interface between the self-assemblable polymer layer and the primer layer, and treating the self-assemblable polymer layer to provide self-assembly into an ordered polymer layer, such as a block copolymer, having first and second domain types at the interface. The primer layer is adapted to improve its chemical affinity to each domain type at the interface, in response to the presence of the respective domain type in the self-assembled polymer at the interface during the self-assembly of the self-assemblable polymer layer into the ordered polymer layer. This may lead to reduction in defect levels and/or improved persistence length for the ordered polymer layer. The method may be useful for forming resist layers for use in device lithography.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (4B) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

27	A嵌段體之第一組構域/A型組構域
28	B嵌段體之第二組構域/B型組構域
30	底塗層
31	刷狀均聚物P/均聚物刷P
32	刷狀均聚物Q/均聚物刷Q
33	反應性羥基端基

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於藉由微影來製造器件之方法。詳言之，本發明係關於一種用於縮減抗蝕劑層(特別為經自我組裝嵌段共聚物之抗蝕劑層)中之缺陷之方法。

【先前技術】

在用於器件製造之微影中，一直需要縮減在微影圖案中特徵之大小，以便增加在給定基板區域上特徵之密度。具有奈米級之臨界尺寸(CD)之較小特徵的圖案允許器件或電路結構之較大濃度，從而得到用於電子及其他器件之大小縮減及製造成本的潛在改良。在光微影中，針對較小特徵之推進已導致諸如浸潤微影及極紫外線(EUV)微影之技術的發展。

所謂的壓印微影通常涉及使用「印模」(常常被稱為壓印模板)以將圖案轉印至基板上。壓印微影之優點在於：特徵之解析度不會受到(例如)輻射源之發射波長或投影系統之數值孔徑限制。取而代之，解析度主要地係限於壓印模板上之圖案密度。

對於光微影及對於壓印微影，需要提供壓印模板之表面或其他基板之表面之高解析度圖案化，且可使用化學抗蝕劑來達成此需要。

【發明內容】

已將使用嵌段共聚物(BCP)之自我組裝視為用於將解析度改良至比可藉由先前技術微影方法獲得之值較好之值的

潛在方法，或視為用於製備壓印模板之電子束微影的替代例。

可自我組裝嵌段共聚物為有用於奈米製造中之材料，此係因為該等可自我組裝嵌段共聚物可在低於特定溫度(順序無序轉變溫度 $T_{o/d}$)之冷卻時經歷順序無序轉變(order-disorder transition)，從而導致具有不同化學性質之共聚物嵌段體之相分離，以形成具有數十奈米或甚至小於10奈米之尺寸的順序化學相異組構域(domain)。可藉由操控該共聚物之不同嵌段體類型之分子量及組合物來控制該等組構域之大小及形狀。該等組構域之間的界面可具有大約1奈米至5奈米之寬度，且可藉由修改共聚物之嵌段體之化學組合物來操控該等界面。

Chaikin及Register等人之 Science 276, 1401 (1997) 示範使用嵌段共聚物之薄膜作為模板之可行性。將尺寸為20奈米之點及孔之密集陣列自聚(苯乙烯-嵌段-異戊二烯)之薄膜轉印至氮化矽基板。

嵌段共聚物包含沿著聚合物鏈並排地配置之相同單體之不同嵌段體。每一嵌段體可含有其各別類型之許多單體。因此，舉例而言，A-B嵌段共聚物可具有在每一A嵌段體中之複數個A型單體及在每一B嵌段體中之複數個B型單體。合適嵌段共聚物之實例為(例如)具有聚苯乙烯單體(疏水性嵌段體)與聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)單體(親水性嵌段體)之共價鍵聯嵌段體的聚合物。具有不同疏水性/親水性之嵌段體的其他嵌段共聚物可為有用的。舉例而言，三

嵌段共聚物可為有用的。該等嵌段體以直鏈或分支鏈方式(例如，星形或分支鏈組態)藉由共價鍵聯而彼此連接。

取決於嵌段體之體積分率、在每一嵌段體類型內之聚合度(亦即，在每一各別嵌段體內之每一各別類型之單體的數目)，及/或溶劑及表面相互作用之選用使用，嵌段共聚物可在自我組裝後隨即形成許多不同相。在應用於薄膜中時，幾何約束可提出可限制相之數目的額外邊界條件。一般而言，在經自我組裝嵌段共聚物之薄膜中實務上僅觀測到球狀(例如，立方體)相、柱狀(例如，四角形或六角形)相及層狀相(亦即，具有立方體、六角形或層狀空間填充對稱性之經自我組裝相)，且所觀測到之相類型可取決於不同聚合物嵌段體之相對體積分率。

經自我組裝嵌段共聚物相可以平行於基板或垂直於基板之對稱軸線進行定向，且對於微影應用，層狀相及柱狀相係最令人感興趣的，此係因為層狀相及柱狀相可分別形成線與間隔圖案及孔陣列，且可在隨後蝕刻組構域類型中之一者時提供良好對比度。

用以將嵌段共聚物之自我組裝導引至表面上的兩種方法為圖解磊晶(graphoepitaxy)及化學預圖案化(chemical pre-patterning)。在圖解磊晶方法中，藉由基板之拓撲預圖案化來導引嵌段共聚物之自我組織。自我對準型嵌段共聚物可形成平行線性圖案，不同聚合物嵌段體組構域之鄰近線係在藉由經圖案化基板界定之渠溝中。舉例而言，若嵌段共聚物為在聚合物鏈內具有A嵌段體及B嵌段體之二嵌段

共聚物(其中A之性質為親水性的且B之性質為疏水性的), 則A嵌段體可在渠溝之側壁之性質為親水性的情況下組裝成鄰近於該側壁形成之組構域。可藉由再分經圖案化基板上之預圖案之間隔的嵌段共聚物圖案將解析度改良成優於該基板之解析度。

在化學預圖案化方法中, 藉由基板上之化學圖案來導引嵌段共聚物組構域之自我組裝。化學圖案與聚合物鏈內之共聚物嵌段體類型中之至少一者之間的化學親和性可導致將組構域類型中之一者精確地置放至基板上之化學圖案之對應區上。舉例而言, 若嵌段共聚物為具有A嵌段體及B嵌段體之二嵌段共聚物(其中A之性質為親水性的且B之性質為疏水性的, 且化學圖案包含在親水性表面上之疏水性區), 則B組構域可優先地組裝至疏水性區上。如同對準之圖解磊晶方法, 可藉由再分經圖案化基板上之經預圖案化特徵之間隔的嵌段共聚物圖案(所謂的密度倍增)將解析度改良成優於該基板之解析度。化學預圖案化不限於線性預圖案; 舉例而言, 預圖案可呈適用作形成柱狀相之嵌段共聚物之圖案的點之二維陣列的形式。可使用圖解磊晶及化學預圖案化來導引層狀柱狀相之自我組織。

在用以實施嵌段共聚物自我組裝於奈米製造中之使用的典型程序中, 可藉由定向控制層來修改基板以誘發自我組裝圖案相對於基板之較佳定向。對於用於可自我組裝聚合物層中的一些嵌段共聚物, 可在嵌段體中之一者與基板表面之間存在可導致定向之優先相互作用。舉例而言, 對於

聚苯乙烯/PMMA嵌段共聚物，PMMA嵌段體將優先地濕潤氧化物表面(亦即，具有與氧化物表面之高化學親和性)，且此情形可用以誘發經自我組裝圖案定向成平行於基板之平面。舉例而言，藉由致使基板表面對於兩個嵌段體為中性的(換言之，具有針對每一嵌段體之類似化學親和性)，使得兩個嵌段體以類似方式濕潤該表面，可誘發垂直定向。通常，可藉由使用無規共聚物刷(random copolymer brush)來產生中性表面，該等無規共聚物刷係藉由羥基端基或某種其他反應性端基與基板表面處之氧化物的反應而共價地鍵聯至基板表面。或者或另外，可使用可交聯無規共聚物或適當矽烷以藉由充當基板表面與可自我組裝聚合物層之間的中間層而致使表面為中性的。基板與可自我組裝聚合物層之間的中間層(可自我組裝嵌段聚合物層直接沈積至中間層上)在下文中被稱為底塗層(primer layer)。底塗層可具備間隙以准許可自我組裝層之嵌段體類型中之一者與在底塗層下方之基板進行直接接觸。此情形可有用於將可自我組裝聚合物層之特定嵌段體類型之組構域錨定或對準至基板。

基板可進一步具備如上文所闡述之拓撲或化學預圖案以導引自我組裝圖案。可自我組裝嵌段共聚物之薄層通常沈積於基板上(通常沈積至如上文所闡述之中間中性或底塗層上)。適用於沈積之方法為旋塗，此係因為旋塗能夠提供經良好界定之均一薄層。適用於經沈積嵌段共聚物膜之層厚度為大約10奈米至100奈米。在沈積嵌段共聚物膜之

後，該膜可能仍為無序的或僅部分地順序的，且可能需要額外步驟來促進及/或完成自我組裝。

嵌段共聚物自我組裝成高度順序規則圖案。自我組裝程序通常最容易在高於嵌段共聚物之玻璃轉變溫度且低於嵌段共聚物之順序無序溫度的溫度下發生。此階段被稱為順序化(ordering)且通常係藉由均一加熱予以達成。自我組裝程序可在嵌段共聚物膜中之多個點處凝核，且此情形可導致形成缺陷。

可藉由包含(例如)退火之消滅來部分地移除在如上文所闡述之順序化期間所形成的缺陷。諸如向錯(disclination)(該等向錯為違反旋轉對稱性之線缺陷，例如，其中在指向矢(director)之定向上存在缺陷)之缺陷可藉由與具有相反正負號之其他缺陷或向錯配對予以消滅。嵌段共聚物之鏈行動性可為用於判定缺陷遷移及消滅之顯著因素，且因此，可在鏈行動性高但不損失經自我組裝順序圖案所在之溫度下進行退火。此情形暗示比順序/無序溫度 $T_{o/d}$ 高或低高達幾攝氏度之溫度。不幸的是，一些隔離缺陷難以被消滅。該等隔離缺陷具有高非行動性，其可能可歸因於重新結構化此等缺陷之順序外圍所需要的高能輸入。

可將順序化及缺陷消滅組合成單一退火程序。

儘管上文所闡述之用於將嵌段共聚物經自我組裝層施加至表面之技術提供在表面上嵌段共聚物結構之部分對準，但所得經自我組裝層可具有高位準之經不正確對準聚合物

分子，從而在所得經自我組裝層中導致缺陷。

在經由退火之有向順序化及缺陷縮減之後，經自我組裝嵌段共聚物層可展現 10^3 個中有1個至 10^4 個中有1個的缺陷率，缺陷率被表達為得自經自我組裝層之多組件器件之非功能性特徵的數目(見(例如)Yang等人之ACS Nano, 2009, 3, 1844-1858)。

嵌段共聚物之自我組裝為許多小組分(嵌段共聚物)之組裝導致形成較大較複雜之結構(自我組裝圖案中奈米大小之特徵)的程序，且缺陷自然地起因於控制聚合物之自我組裝的物理學。藉由A-B嵌段共聚物之A-A、B-B及A-B嵌段體之間的相互作用之差異(亦即，相互化學親和性之差異)來驅動自我組裝，其中用於相分離之驅動力係藉由用於在考慮中之系統之佛-赫理論(Flory-Huggins theory)描述。

對於經歷自我組裝之嵌段共聚物，嵌段共聚物將展現順序無序溫度 $T_{o/d}$ 。可藉由用於評估聚合物之順序/無序狀態的任何合適技術(諸如差示掃描熱量測定(DSC))來量測 $T_{o/d}$ 。若層形成係在低於此溫度之情況下發生，則分子將經驅動以自我組裝。在高於溫度 $T_{o/d}$ 之情況下，將形成無序層，其中來自無序A/B組構域之熵貢獻勝過起因於該層中之相鄰A-A及B-B嵌段體之間的有利相互作用的焓貢獻。嵌段共聚物亦可展現玻璃轉變溫度 T_g ，在低於玻璃轉變溫度 T_g 之情況下，聚合物有效地非行動，且在高於玻璃轉變溫度 T_g 之情況下，共聚物分子可能仍相對於相鄰共聚

物分子在層內重新定向。藉由DSC來合適地量測該玻璃轉變溫度。

若對於嵌段共聚物， T_o/d 小於 T_g ，則由於在低於 T_o/d 且低於 T_g 時分子不能夠正確地對準，經自我組裝層將不太可能形成或將為高度地有缺陷的。用於自我組裝之理想嵌段共聚物具有高於 T_g 之 T_o/d 。然而，一旦分子已組裝成類固體層，則即使在高於 T_g 但低於 T_o/d 之溫度下進行退火時，聚合物分子之行動性亦可能不足以藉由退火來提供足夠缺陷移除。可進行多次退火以給出缺陷位準之改良，但此情形可花費相當多的時間。另一選項係在恰好高於 T_o/d 之溫度下使層退火，以向聚合物分子提供充分行動性來移除缺陷。然而，在遠高於 T_o/d 之溫度下退火或退火達過長時期可導致膜無序化。在高於 T_o/d 之情況下退火之方式係藉由在恰好高於及低於 T_o/d (例如，比 T_o/d 高或低高達諸如 5°C 之幾攝氏度)之情況下的依序溫度循環。

有限圖案持續長度及高缺陷密度可限制用於半導體工業之可自我組裝聚合物(諸如嵌段共聚物)之有用性。順序聚合物層之圖案持續長度及其缺陷密度均可受到基板與順序聚合物層之間的界面處之界面能影響。對於許多應用，經自我組裝圖案相對於基板之垂直定向係理想的，且用以達成此垂直定向之典型方式係藉由修改表面以提供對於兩個嵌段體為中性的層，一嵌段共聚物可沈積至該兩個嵌段體上。換言之，建立具有針對兩個嵌段體之類似化學親和性之層係理想的。然而，此中性表面可在自我組裝成順序聚

合物層之後導致在基板與每一嵌段體之間的界面處之高界面能，從而展現不同嵌段體之分離組構域。此自由能損失可增加經自我組裝順序聚合物層中之不穩定性及缺陷形成的可能性。此情形可導致有限持續長度及高缺陷率。

因此，需要(例如)提供一種解決關於用於經自我組裝嵌段共聚物層之缺陷位準及/或持續長度之技術之一或多個問題的方法及/或組合物，例如，允許缺陷位準及/或持續長度之改良及/或提供缺陷位準之縮減及/或在較短時間內持續長度之增強的方法及/或組合物，及/或允許具有低缺陷位準及/或具有高持續長度之經自我組裝聚合物層之形成的方法及/或組合物。

需要(例如)提供一種有用於提供適用於器件微影之嵌段共聚物之經自我組裝層的方法及/或組合物，嵌段共聚物之經自我組裝層具有低缺陷位準。需要(例如)提供一種用於縮減經自我組裝層中之缺陷位準的方法及/或組合物。

貫穿本說明書，術語「包含」意謂包括所指定之組分，但不排除其他組分之存在。術語「基本上由.....組成」意謂包括所指定之組分，但排除其他組分，惟作為雜質而存在之材料、由於用以提供組分之程序而存在之不可避免材料及出於除了達成本發明之技術效應以外之目的而添加的組分除外。通常，基本上由組分集合組成之組合物將包含小於5重量%(通常小於1重量%)之非指定組分。

在適當時，亦可使用術語「包含」來包括「基本上由.....組成」之涵義。

根據一態樣，提供一種用於在一基板之一表面處提供一順序聚合物層之方法，該方法包含：

將一可自我組裝聚合物層直接沈積至一基板上之一底塗層上以在該可自我組裝聚合物層與該底塗層之間提供一界面；及

處理該可自我組裝聚合物層以提供成為包含在該界面處之第一組構域類型及第二組構域類型之一順序聚合物層的自我組裝，

其中該底塗層經調適以在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面之第一軌跡處該經自我組裝聚合物中之該第一組構域類型之存在而改良在該等第一軌跡處該底塗層針對該第一組構域類型之化學親和性。

該底塗層可經調適以在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面之第二軌跡處該經自我組裝聚合物中之該第二組構域類型之存在而改良在該等第二軌跡處該底塗層針對該第二組構域類型之化學親和性。

在適當時，以下特徵可適用於本文所描述之方法及組合物的所有各種態樣。在合適時，以下特徵之組合可用作該等方法及組合物之部分，例如，如申請專利範圍中所闡述。本文之方法及組合物特別適用於器件微影。舉例而言，該等方法及組合物可用於處理或形成用於直接圖案化器件基板或用於圖案化用於壓印微影之壓印模板的經自我

組裝聚合物之抗蝕劑層。

可自我組裝聚合物可為如在前文中所闡述之包含至少兩個不同嵌段體類型之嵌段共聚物，該至少兩個不同嵌段體類型可自我組裝成具有經關聯成第一組構域類型及第二組構域類型之不同嵌段體類型的順序聚合物層。適用作可自我組裝聚合物之嵌段共聚物包括(但不限於)聚(苯乙烯-嵌段-甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-嵌段-2-乙烯基吡啶)、聚(苯乙烯-嵌段-丁二烯)、聚(苯乙烯-嵌段-二茂鐵二甲基矽烷)、聚(苯乙烯-嵌段-氧化乙烯)、聚(氧化乙烯-嵌段-異戊二烯)。儘管下文中之[實施方式]描述使用二嵌段共聚物作為實例，但應顯而易見，或者或另外，本發明之實施例可適用於三嵌段、四嵌段或其他多嵌段共聚物。

在本說明書中，化學親和性意謂兩種不同化合物關聯在一起之趨勢。舉例而言，性質為親水性的化合物具有針對水之高化學親和性，而疏水性化合物具有針對水之低化學親和性，但具有針對烷烴之高化學親和性。化學親和性係與相關聯於兩種化合物之間的界面的自由能有關：若該界面自由能高，則該兩種化合物具有針對彼此之低化學親和性，而若該界面自由能低，則該兩種化合物具有針對彼此之高化學親和性。

界面處之第一軌跡及第二軌跡意謂界面處之位置或區域。通常，將藉由在可自我組裝聚合物進入順序狀態以使得形成週期性結構時所形成之組構域判定此等軌跡，其中第一軌跡及第二軌跡分別對應於在界面處交替之順序化聚

合物層之第一組構域類型及第二組構域類型的位置。

底塗層可通常為(例如)藉由旋塗至基板上、藉由浸塗及/或藉由諸如刷狀(共)聚物之化合物與經調適以鍵結至基板之反應性端基的反應(例如，來自溶液或藉由真空沈積)而沈積的層。

可自我組裝聚合物層可通常為(例如)藉由旋塗至基板上而沈積之層。

底塗層可具有玻璃轉變溫度 T_g' 。藉由差示掃描熱量測定(DSC)來合適地量測該玻璃轉變溫度。可自我組裝聚合物可具有玻璃轉變溫度 T_g 。藉由DSC來合適地量測該玻璃轉變溫度。

該底塗層可包含第一化學物種及第二化學物種，相較於該第二化學物種，該第一化學物種具有針對該第一組構域類型之一較大化學親和性，且相較於該第一化學物種，該第二化學物種具有針對該第二組構域類型之一較大化學親和性，其中該第一化學物種在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面處之該等第一軌跡處該第一組構域類型之該存在而朝向該等第一軌跡重新定位。

在本說明書中，「化學物種」意謂諸如分子、寡聚物或聚合物之化合物，或對於在兩親媒性分子(亦即，至少兩個互連部分具有不同化學親和性之分子)之情況下，術語「化學物種」可指代此等分子之不同部分。舉例而言，在二嵌段共聚物之情況下，將構成嵌段共聚物分子之兩個不

同聚合物嵌段體視為具有不同化學親和性之兩種不同化學物種。

在本說明書中，對於能夠自由地擴散之化學物種，術語「重新定位」在應用於朝向界面處之軌跡重新定位之化學物種時可意謂該化學物種朝向該等軌跡擴散。在一化學物種為一分子(例如，該分子因為該分子之另一部分鍵結至基板而不能自由地擴散)之部分的情況下，則「重新定位」可意謂該分子之構形(該化學物種形成該構形之部分)可改變，以便使該化學物種更緊密地接近於該等軌跡。此情形可(例如)藉由修改分子之二級或三級結構(亦即，藉由摺疊、扭轉、彎曲，等等)而達成。

該第二化學物種亦可在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面處之該等第二軌跡處該第二組構域類型之存在而朝向該等第二軌跡重新定位。

舉例而言，在一實施例中，該第二化學物種可為經分佈有該第一化學物種之一聚合物基質。對於此實施例，可將包含一反應性單體及一非反應性化合物之一組合物沈積至該基板之該表面上，且使該單體反應以形成經實質上同質地分佈有作為第一化學物種之該非反應性化合物的作為第二化學物種之該聚合物基質以提供該底塗層。

在用於獲得此實施例之另一程序中，可將包含一可交聯聚合物及一非反應性化合物之一組合物沈積至該基板之該表面上，且使該可交聯聚合物反應以形成經實質上同質地

分佈有作為第一化學物種之該非反應性化合物的作為第二化學物種之該聚合物基質以提供該底塗層。

在一實施例中，該底塗層可包含作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一聚合物及作為第二化學物種的具有針對該第二組構域類型之一化學親和性之一第二聚合物的一實質上同質分佈，該第一聚合物及該第二聚合物各自具有經調適以將其各別聚合物之一端鍵結至該基板的一端基。

在一實施例中，該底塗層可包含不同於形成該順序聚合物層之該可自我組裝聚合物層的二嵌段共聚物，該二嵌段共聚物具有作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一嵌段體及作為第二化學物種的具有針對該第二組構域類型之一化學親和性之一第二嵌段體。

對於此實施例，該二嵌段共聚物可具有經調適以將該嵌段共聚物之一端鍵結至該基板的一端基。

在一實施例中，該底塗層可包含一分支鏈三嵌段共聚物，該分支鏈三嵌段共聚物具有作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一嵌段體及作為第二化學物種的具有針對該第二組構域類型之一化學親和性之一第二嵌段體，該第一嵌段體及該第二嵌段體各自鍵結至一第三嵌段體之一第一端，其中該第三嵌段體之一相對第二端具有經調適以將該第三嵌段體之該第二端鍵結至該基板的一端基。

對於所有態樣，該底塗層可展現一玻璃轉變溫度 T_g' ，且該可自我組裝聚合物可展現一順序/無序轉變溫度 T_o/d 及一玻璃轉變溫度 T_g ，其中 T_g 及 T_g' 小於 T_o/d ，且其中該可自我組裝聚合物成為該順序聚合物層之該自我組裝係在小於 T_o/d 且大於 T_g 及 T_g' 之一處理溫度下發生。

在一實施例中，可提供一種用於在一基板之一表面處提供一順序聚合物層之方法，該方法包含：

將一可自我組裝聚合物層直接沈積至一基板上之一底塗層上，以在該可自我組裝聚合物層與該底塗層之間提供一界面；及

處理該可自我組裝聚合物層以提供成為包含在該界面處之第一組構域類型及第二組構域類型之一順序聚合物層的自我組裝，其中：

該底塗層包含第一化學物種及第二化學物種，

相較於該第二化學物種，該第一化學物種具有針對該第一組構域類型之一較大化學親和性，

相較於該第一化學物種，該第二化學物種具有針對該第二組構域類型之一較大化學親和性，且

在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間，

該第一化學物種之一界面濃度回應於在該界面處之第一軌跡處該第一組構域類型之存在而相對於在該底塗層中該第一化學物種之平均濃度在該等第一軌跡處增加，且

該第二化學物種之一界面濃度回應於在該界面處之第二

軌跡處該第二組構域類型之存在而相對於在該底塗層中該第二化學物種之平均濃度在該等第二軌跡處增加。

一另外態樣提供一種用於與一可自我組裝聚合物之一界面處之底塗層，該可自我組裝聚合物經調適以自我組裝成包含在該界面處之第一組構域類型及第二組構域類型之一順序聚合物層，其中該底塗層經調適以在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面之第一軌跡處該可自我組裝聚合物層中之該第一組構域類型之存在而改良在該等第一軌跡處該底塗層針對該第一組構域類型之化學親和性。

該底塗層可經調適以在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面之第二軌跡處該經自我組裝聚合物中之該第二組構域類型之存在而改良在該等第二軌跡處該底塗層針對該第二組構域類型之化學親和性。

該底塗層可包含第一化學物種及第二化學物種，相較於該第二化學物種，該第一化學物種具有針對該第一組構域類型之一較大化學親和性，且相較於該第一化學物種，該第二化學物種具有針對該第二組構域類型之一較大化學親和性，其中該第一化學物種經配置以在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面處之第一軌跡處該第一組構域類型之該存在而朝向該等第一軌跡重新定位。

該第二化學物種可經配置以在該可自我組裝聚合物層成

為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面處之該等第二軌跡處該第二組構域類型之該存在而朝向該等第二軌跡重新定位。

此態樣可提供一種用於與一可自我組裝聚合物之一界面處之底塗層，該可自我組裝聚合物經調適以自我組裝成包含在該界面處之第一組構域類型及第二組構域類型之一順序聚合物層，其中該底塗層包含第一化學物種及第二化學物種，相較於該第二化學物種，該第一化學物種具有針對該第一組構域類型之一較大化學親和性，且相較於該第一化學物種，該第二化學物種具有針對該第二組構域類型之一較大化學親和性，且其中在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間，該第一化學物種之一界面濃度經配置以回應於在該界面處之第一軌跡處該第一組構域類型之存在而相對於在該底塗層中該第一化學物種之平均濃度在該等第一軌跡處增加，且該第二化學物種之一界面濃度經配置以回應於在該界面處之第二軌跡處該第二組構域類型之存在而相對於在該底塗層中該第二化學物種之平均濃度在該等第二軌跡處增加。

通常，該底塗層將最初係以如下形式予以提供：在此形式為可能之程度上，使得該第一化學物種及該第二化學物種貫穿該底塗層實質上同質地分佈。可存在不同化學物種之某種關聯，但通常，該底塗層可藉由經調適以縮減存在於該底塗層中之兩種化學物種之相分離之一方式形成。因此，該所得底塗層將合適地呈現相對於該可自我組裝聚合

物具有實質上均一化學親和性(亦即，中性)之一表面。

類似地，該可自我組裝聚合物層將通常藉由諸如旋塗或其類似者之一方式而沈積至該底塗層上，從而形成與該底塗層之一界面，該方式將提供呈一實質上同質分佈形式之該可自我組裝聚合物層，通常作為單一相或無序部分相分離層。

該底塗層之該第二化學物種可為經分佈有該第一化學物種之一聚合物基質。

該底塗層可包含作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一聚合物及作為第二化學物種的具有針對該第二組構域類型之一化學親和性之一第二聚合物的一實質上同質分佈，該第一聚合物及該第二聚合物各自具有經調適以將其各別聚合物之一端鍵結至該基板的一端基。

舉例而言，在一實施例中，該底塗層可包含不同於形成該順序聚合物層之該可自我組裝聚合物層的二嵌段共聚物，該二嵌段共聚物具有作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一嵌段體及作為第二化學物種的具有針對該第二組構域類型之一化學親和性之一第二嵌段體。該二嵌段共聚物可具有經調適以將該嵌段共聚物之一端鍵結至該基板的一端基。

在一實施例中，該底塗層可包含一分支鏈三嵌段共聚物，該分支鏈三嵌段共聚物具有作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一嵌段體、

作為第二化學物種的具有針對該第二組構域類型之一化學親和性之一第二嵌段體，該第一嵌段體及該第二嵌段體各自鍵結至一第三嵌段體之一第一端，其中該第三嵌段體之相對第二端具有經調適以將該第三嵌段體之該第二端鍵結至該基板的一端基。

該底塗層可展現一玻璃轉變溫度 T_g' ，且該可自我組裝聚合物可展現一順序/無序轉變溫度 T_o/d 及一玻璃轉變溫度 T_g ，其中 T_g 及 T_g' 小於 T_o/d 。

作為一實例，該第一化學物種可為親水性的，且該第二化學物種可為疏水性的。在本說明書中，術語親水性及疏水性在應用於化學物種時指代純蒸餾水是否將濕潤化學物種之層（亦即，水將在化學物種之表面上展現小於 90° 之平衡接觸角）或純蒸餾水是否將不濕潤化學物種之層（亦即，水將在化學物種之表面上展現大於或等於 90° 之平衡接觸角）。然而，此等行為極端情況對於實行本發明並非必需的（第一化學物種與第二化學物種之間的較小行為差異可為足夠的）。

底塗層可（例如）藉由真空沈積而由沈積至基板上之熔融物形成，或底塗層可藉由沈積或（例如）藉由來自底塗組合物之化合物與基板之化學反應而得自底塗組合物。

一另外態樣提供一種用於形成本文所描述之一底塗層之底塗組合物。通常，該底塗組合物將包含溶解或分散於一合適溶劑中（理想地溶解）之第一化學物種及第二化學物種，藉以可藉由某種合適方法（諸如旋塗，接著蒸發溶劑

以形成該底塗層)將該底塗層沈積至基板上。該底塗層可作為一熔融物而存在，且可快速地冷卻該底塗層，以便提供一實質上同質底塗層。在本說明書中，術語「實質上同質」意謂底塗層之組成部分(諸如第一化學物種及第二化學物種)係以分子位準進行混合。通常，該底塗組合物將含有0.1重量%至80重量%的聚合物層之組分，其中該組合物之剩餘部分係由溶劑(亦即，20重量%至99.9重量%之溶劑)構成。

在一實施例中，該底塗組合物可包含一溶劑，該溶劑經分散及/或溶解有可供藉由反應而形成該第二化學物種之一反應性單體及作為第一化學物種之一非反應性化合物。此實施例之該底塗組合物可進一步包含一引發劑，該引發劑經調適以在經受一刺激時引發該反應性單體之聚合以形成該第二化學物種。該引發劑可為一紫外線光引發劑，且該刺激可為熱或使用紫外線輻射之輻照。

在一實施例中，該底塗組合物可包含一溶劑，該溶劑經分散及/或溶解有一可交聯聚合物及作為第一化學物種之一非反應性化合物。該底塗組合物可進一步包含一交聯化合物，該交聯化合物經調適以在經受一刺激時交聯該可交聯聚合物。該刺激可為熱或諸如紫外線輻射之輻射。

在一實施例中，該底塗組合物可包含一溶劑，該溶劑經分散或溶解有作為第一化學物種之一第一聚合物及作為第二化學物種之一第二聚合物，該第一聚合物及該第二聚合物各自具有經調適以將其各別聚合物之一端鍵結至該基板

的一端基。

在一實施例中，該底塗組合物可包含一溶劑，該溶劑經分散或溶解有二嵌段共聚物，該二嵌段共聚物具有作為第一化學物種之一第一嵌段體及作為第二化學物種之一第二嵌段體。該二嵌段共聚物可具有經調適以將該嵌段共聚物之一端鍵結至該基板的一端基。

在一實施例中，該底塗組合物可包含一溶劑，該溶劑經分散或溶解有一分支鏈三嵌段共聚物，該分支鏈三嵌段共聚物具有作為第一化學物種之一第一嵌段體、作為第二化學物種之一第二嵌段體，該第一嵌段體及該第二嵌段體各自鍵結至一第三嵌段體之一第一端，其中該第三嵌段體之相對第二端具有經調適以將該第三嵌段體之該第二端鍵結至該基板的一端基。

其中使用一端基用於將一聚合物鍵結至該基板，該端基可合適地包含一羥基。可代替羥基使用其他合適端基用於將底塗層分子鍵結至該基板。舉例而言，該端基可為三烷氧基矽烷基、三氯矽烷基、單烷氧基二氯矽烷基、二烷氧基單氯矽烷基或其類似者。

對於一些實施例，可能適當的是活化該端基至該基板之該表面的鍵結。舉例而言，對於羥基，藉由加熱至高達200°C之溫度的熱活化可為適當的。

根據一另外態樣，提供一種用於藉由抗蝕劑蝕刻來圖案化一基板之一表面之微影方法，其中該方法包含藉由本文所描述之一方法在該表面處提供一順序聚合物層，其中該

順序聚合物層充當一抗蝕劑層。該基板可為(例如)將供形成器件之一基板，或可為(例如)用於壓印微影以形成器件之一壓印模板。

舉例而言，該順序聚合物之不同嵌段體可各自展現不同蝕刻抵抗性。或者，可(例如)藉由光降解來選擇性地移除該等嵌段體中之一者，且剩餘嵌段體可充當一蝕刻抗蝕劑。

【實施方式】

將參看附圖來描述本發明之特定實施例。

圖1A展示基板1，在基板1中形成有藉由側壁3及底部表面4界限之渠溝2。在圖1B中，已將具有親液性(例如，親水性)A嵌段體及疏液性(例如，疏水性)B嵌段體之可自我組裝A-B嵌段共聚物沈積至渠溝中以形成具有A組構域及B組構域之交替條紋之層5，A組構域及B組構域之交替條紋在沈積嵌段共聚物期間已沈積為分離成離散微分離週期性組構域之層狀相。此情形被稱為圖解磊晶。A型組構域已鄰近於側壁3凝核，側壁3亦為親液性的。在圖1C中，已藉由選擇性化學蝕刻來移除A型組構域，從而留下B型組構域在渠溝中形成起伏圖案，其中B型組構域可充當用於(例如)藉由進一步化學蝕刻而對底部表面4之後續圖案化的模板。舉例而言，亦可藉由共聚物之嵌段體之間的鍵聯劑之選擇性光降解或光裂解及該等嵌段體中之一者之後續溶解化來達成選擇性移除。經自我組裝聚合物結構5之間距或波長及渠溝4之寬度經配置以使得組構域之數個交替條紋

可裝配至該等側壁之間的渠溝中，其中一A型組構域係相抵於每一側壁。

圖2A展示具有呈釘紮條紋(pinning stripe)11之形式之化學圖案之基板10，釘紮條紋11已以化學方式形成於表面13上以提供具有針對聚合物之A型嵌段體之較高親和性的區。在圖2B中，已將具有親液性(例如，親水性)A嵌段體及疏液性(例如，疏水性)B嵌段體之可自我組裝A-B嵌段共聚物沈積至基板10之表面13上以形成具有A組構域及B組構域之交替條紋之層狀相層12，A組構域及B組構域之交替條紋在沈積嵌段共聚物期間已相分離成離散微分離週期性組構域。此情形被稱為化學預圖案化。A型組構域已在釘紮條紋11之頂上凝核，釘紮條紋11亦為親液性的(例如，親水性的)。在圖1C中，已藉由選擇性化學蝕刻來移除A型組構域，從而留下B型組構域在表面13上形成起伏圖案，其中B型組構域可充當用於(例如)藉由進一步化學蝕刻而對表面13之後續圖案化的模板。經自我組裝聚合物結構12之間距或波長及釘紮條紋11之間隔經配置以使得組構域之數個交替條紋可裝配於釘紮條紋11之間，其中一A型組構域係在每一釘紮條紋11之頂上。

轉向圖3A至圖3C，此等圖描繪根據本發明之一實施例的方法。在此實施例中，藉由旋塗或其他方式將反應性單體X、非反應性化合物Y及光引發劑Z之混合物自溶液施加至基板21上以形成底塗層22。反應性單體X為具有針對可自我組裝嵌段共聚物A-B之嵌段體B之高化學親和性的反

應性化合物(或者，可使用反應性化合物之混合物)。反應性單體X能夠在光聚合之後形成交聯聚合物網路。在沈積底塗層22之後，可藉由光引發劑Z在使用適當波長之光化輻射(例如，紫外線光)之輻照後隨即引發反應性單體X之聚合反應。非反應性化合物Y 24具有高度類似於嵌段共聚物A-B之嵌段體A之分子屬性的分子屬性，從而向其給出針對該嵌段體之高化學親和性。在將混合物之薄膜(比如，厚度為1奈米至100奈米)施加至基板上之後，將該膜曝光至光化輻射(例如，UV光)且發生反應性單體之光聚合，從而導致形成不溶性交聯聚合物網路23，非反應性化合物Y 24同質地分佈於不溶性交聯聚合物網路23中。此情形導致底塗層22具有介於嵌段體A之表面屬性與嵌段體B之表面屬性中間的表面屬性(亦即，中性表面)。

此後，將可自我組裝聚合物(嵌段共聚物A-B)之薄層26(比如，1奈米至100奈米)塗佈至底塗層22之頂部上以在底塗層22與嵌段共聚物層26之間形成界面25。嵌段共聚物A-B係在未順序化(未組裝)狀態下進行沈積。隨後，在高於底塗層22之玻璃轉變溫度(T_g')及嵌段共聚物A-B之玻璃轉變溫度(T_g)但低於嵌段共聚物A-B之順序無序轉變溫度 T_o/d 的溫度下使整個組裝退火。在此退火期間，嵌段共聚物具有自我組裝成具有A嵌段體之第一組構域27及B嵌段體之第二組構域28之規則圖案的足夠行動性，而非反應性化合物Y 24在由反應性單體X形成之聚合物基質23內具有朝向用正組裝或已組裝之嵌段共聚物A-B之嵌段體A覆蓋

之在界面25處之第一軌跡擴散的行動性。由於非反應性化合物Y 24與嵌段體A之間的高化學親和性，此等第一軌跡處之界面能將縮減或最小化。由於化合物Y 24朝向用嵌段體A覆蓋之第一軌跡之擴散，在第一軌跡處將存在增加之界面濃度之化合物Y 24，該界面濃度高於在底塗層22中化合物Y之平均濃度。此情形亦導致在藉由嵌段共聚物之嵌段體B覆蓋之第二軌跡中化合物Y 24之空乏。因此，在此等第二軌跡中，界面能將由於在單體X之聚合物23中增加之界面濃度而縮減。在不希望受到任何科學理論束縛之情況下，認為，相較於在未使用本發明之一實施例之底塗層的情況下所形成的等效層，在底塗層22與嵌段共聚物層26之間的界面25處之界面能之縮減導致所得順序聚合物層之缺陷密度之縮減。或者或另外，此情形可導致順序聚合物層之持續長度之改良。

代替紫外線光引發，其他光化輻射可用於適當光引發劑。或者，舉例而言，可使用聚合之熱引發，或可使用電子束輻照來引起反應之引發。

代替單一反應性單體X，可使用複數個反應性單體。

混合物X、Y、Z之組合物可針對特定可自我組裝聚合物予以最佳化，但一般而言， $0.2 < (X\text{-之重量}) / (Y\text{-之重量}) < 5$ 且 $0.001 < (Z\text{-之重量}) / [(X\text{-之重量}) + (Y\text{-之重量})] < 0.05$ ，其中「重量」指代底塗層中之組分之重量。

若經由光罩進行用以聚合反應性單體X之輻照，則有可能僅在經由光罩所照明之區域中聚合混合物且沖走未經輻

照區域中之未反應混合物。以此方式，有可能留下未藉由底塗層覆蓋的基板之區域。此等裸基板區域可用作化學磊晶及/或圖解磊晶之化學對準標記或模板結構(具有裸基板與共聚物嵌段體A或B之組構域中之一者的優先相互作用)，且因此，可用於自我組裝圖案之重合、對準及引導。或者，可使用實質上均一(亦即，泛光(flood))曝光強度以藉由交聯來凝固底塗層，且可將抗蝕劑層施加於所得交聯底塗層之頂部上。隨後，可經由自頂向下微影來圖案化抗蝕劑層以提供拓撲預圖案，以建立自我組裝圖案之重合、對準及引導。在室溫下，底塗層將通常處於玻化狀態下(亦即，具有大於室溫之玻璃轉變溫度 T_g)。

代替由反應性單體X在底塗層22中形成交聯聚合物23，可自包含經同質地分佈有非反應性化合物Y 24之可交聯聚合物的底塗層組合物沈積底塗層。在沈積底塗層22之後，可接著交聯可交聯聚合物層以形成具有化合物Y 24之交聯聚合物23。

轉向圖4A及圖4B，此實施例中之底塗層30包含刷狀均聚物P 31及Q 32與反應性羥基端基33之混合物。端基33將刷狀均聚物P 31或Q 32之每一分子之一端鍵結至基板21之表面以形成同質刷狀聚合物單層作為底塗層30。

均聚物刷P 31具有與可自我組裝嵌段共聚物A-B之層26中之嵌段體B的高化學親和性，且均聚物刷Q 32具有與可自我組裝嵌段共聚物A-B之層26中之嵌段體A的高化學親和性。所得底塗層30在處於同質狀態下時具有介於嵌段共

聚物 A-B 之嵌段體 A 之化學屬性與嵌段體 B 之化學屬性中間的化學屬性，且因此，可展示針對兩個嵌段體之相等濕潤屬性(亦即，中性行為)，且因此，可(例如)誘發可自我組裝聚合物層 26 中之自我組裝圖案之垂直定向。

經由旋塗或其他合適塗佈技術將嵌段共聚物 A-B 之薄層 26(比如，1 奈米至 100 奈米，或 10 奈米至 60 奈米)施加於混合刷狀層之頂部上。隨後，在高於嵌段共聚物 A-B 之玻璃轉變溫度 T_g 但低於嵌段共聚物 A-B 之順序無序轉變溫度 $T_{o/d}$ 的溫度下使整個組裝退火。在退火期間，嵌段共聚物 A-B 具有自我組裝成 A 型 27 及 B 型 28 嵌段體之規則組構域的行動性。在不希望受到任何科學理論束縛之情況下，認為，回應於嵌段共聚物 A-B 之層 26 中之自我組裝圖案的形成，刷狀聚合物 P 31 將使其鏈朝向界面 25 延伸於藉由 B 型組構域 28 覆蓋之第二軌跡中，且在相同第二軌跡中，刷狀聚合物 Q 32 將重新定位成較收縮的鏈構形。由於聚合物 P 31 與嵌段體 B 之間的高化學親和性，此等區域中之界面能將縮減。與此對比，咸信刷狀聚合物 Q 32 在藉由嵌段體 A 之組構域 27 覆蓋之第一軌跡中呈現延伸的鏈構形，且在相同第一軌跡中，聚合物 P 31 將展現收縮的鏈構形，從而遠離第一軌跡重新定位。認為，相較於在未使用本發明之一實施例之底塗層的情況下所形成的等效層，底塗層 30 與可自我組裝嵌段共聚物層 26 之間的界面能之自我調節最小化可導致所得順序聚合物層之缺陷密度之縮減。或者或另外，可存在順序聚合物層之持續長度之改良。

在圖 4A 及圖 4B 所闡述之實例中，反應性端基 33 為羥基，但可為任何合適端基。此實施例中之底塗層將通常具有 1 奈米至 100 奈米或 1 奈米至 10 奈米之厚度。

為了形成底塗層 30，可將聚合物 P 31 與聚合物 Q 32 沈積在一起，或可首先使刷狀均聚物 P 31 中之一者與表面反應，且在該表面之不完全覆蓋時停止該反應。隨後，可使第二刷狀均聚物 Q 32 與該表面反應，直至達到完全覆蓋為止，且獲得同質混合刷狀層作為底塗層 30。

可藉由自頂向下微影將拓撲或化學預圖案施加至此實施例之底塗層。出於此目的，可(例如)藉由旋轉澆鑄將抗蝕劑層沈積於具備混合刷狀層之基板之頂部上。隨後，可在微影步驟中圖案化抗蝕劑層。所得抗蝕劑圖案可充當用於自我組裝圖案之重合、對準及引導之圖解磊晶圖案。或者，經圖案化抗蝕劑層可充當用於蝕刻底塗層之蝕刻光罩，且以此方式可在剝離抗蝕劑層之後提供化學預圖案。

轉向圖 5，此圖展示本發明之一實施例，其中底塗層基本上由二嵌段共聚物 R-S 34 組成，二嵌段共聚物 R-S 34 具有作為其嵌段體之嵌段體 R 35 及 S 36，其中反應性羥基端基 33 係在嵌段體 R 35 之自由端處，反應性羥基端基 33 鍵結至基板之表面以形成通常具有 1 奈米至 100 奈米或 1 奈米至 10 奈米之厚度的均一刷狀二嵌段共聚物單層。

刷狀二嵌段共聚物 34 之嵌段體 R 35 具有與可自我組裝嵌段共聚物 A-B 之嵌段體 B 之高化學親和性(舉例而言，嵌段體 R 35 及嵌段體 B 可具有與嵌段體 B 之單體相同的單體)。

刷狀二嵌段共聚物34之嵌段體S 36具有針對可自我組裝嵌段共聚物A-B之嵌段體A之高化學親和性(舉例而言，嵌段體S 36可具有與嵌段體A之單體相同的單體)。在不希望受到理論束縛之情況下，認為，刷狀嵌段共聚物R-S 34之構形之改變可導致嵌段體R 35或嵌段體S 36取決於界面25在第一軌跡及第二軌跡處是藉由A型組構域27覆蓋或是藉由B型組構域28覆蓋而朝向該界面處之此等各別軌跡重新定位。

當最初進行沈積時，刷狀二嵌段共聚物R-S之底塗層可展現無規構形(具有介於可自我組裝聚合物(嵌段共聚物A-B)之嵌段體A之化學親和性與嵌段體B之化學親和性中間的化學親和性)，且因此，可展示針對兩個嵌段體類型之實質上均一濕潤屬性。此情形可誘發可自我組裝聚合物圖案之垂直定向。儘管底塗層中之刷狀二嵌段共聚物R-S 34之此無規構形可為熱力學不利的，但此情形可在底塗層充滿用於嵌段體類型R 35及S 36之良好溶劑且隨後(例如)藉由蒸發溶劑而快速地乾燥時藉由動力截獲(kinetic trapping)而達成。

在提供底塗層34之後，經由旋塗或其他合適塗佈技術將可自我組裝聚合物(嵌段共聚物A-B)之薄層26(1奈米至100奈米，理想地為20奈米至60奈米)施加於底塗層之頂部上。隨後，在高於可自我組裝聚合物(嵌段共聚物A-B)之玻璃轉變溫度 T_g 且高於底塗層之玻璃轉變溫度 T_g' 但低於可自我組裝聚合物之順序無序轉變溫度 $T_{o/d}$ 的溫度下使整

個組裝退火。

在不希望受到任何科學理論束縛之情況下，咸信，在退火期間，可自我組裝聚合物具有自我組裝成規則圖案之行動性。回應於可自我組裝聚合物層26中之自我組裝圖案的形成，刷狀二嵌段共聚物R-S 34可調適其構形，且將嵌段體R 35朝向界面25引導於藉由B型之第二組構域28覆蓋之第二軌跡處。嵌段體R 35與嵌段體A之間的分子屬性之高類似性可導致第一軌跡處之界面能之縮減。刷狀二嵌段共聚物R-S 34可以類似方式調適一構形，在該構形中，將嵌段體S 36朝向界面25重新定位於藉由A型之第一組構域27覆蓋之第一軌跡處。咸信，相較於在未使用本發明之一實施例之底塗層的情況下所形成的等效層，起因於此機制的在界面處之界面能之自我調節最小化可導致由可自我組裝聚合物形成之所得順序聚合物層之缺陷密度之縮減。或者或另外，可存在順序聚合物層之持續長度之改良。

在將可自我組裝聚合物層26沈積至底塗層上之前，可藉由自頂向下微影將拓撲或化學預圖案施加至底塗層。出於此目的，可將抗蝕劑層旋轉澆鑄至底塗層上。隨後，可在微影步驟中圖案化抗蝕劑層。所得抗蝕劑圖案可充當用於可自我組裝聚合物層26之自我組裝圖案之重合、對準及引導之圖解磊晶圖案。或者，經圖案化抗蝕劑層可充當用於蝕刻底塗層之蝕刻光罩，且以此方式可在剝離抗蝕劑層之後提供用於可自我組裝聚合物層26之對準之化學預圖案。或者，可能適當的是首先將圖解磊晶預圖案施加至基板，

且接著，隨後施加底塗層。

轉向圖6，此圖示意性地描繪類似於上文關於圖5所詳述之實施例之配置的配置，但其中代替二嵌段共聚物 R-S 34，使用分支鏈刷狀三嵌段共聚物 37 用於底塗層。

分支鏈刷狀三嵌段共聚物 37 具有第一嵌段體或分支 V 40，第一嵌段體或分支 V 40 具有針對可自我組裝聚合物 (共聚物 A-B) 之嵌段體 A 之高化學親和性。舉例而言，嵌段體 V 40 可具有與嵌段共聚物 A-B 之嵌段體 A 之單體相同的單體。分支鏈刷狀三嵌段共聚物之第二嵌段體或分支 W 39 具有針對嵌段共聚物 A-B 之嵌段體 B 之高化學親和性。舉例而言，嵌段體 W 39 可具有與嵌段共聚物 A-B 之嵌段體 B 之單體相同的單體。

每一嵌段體或分支 39、40 鍵結至三嵌段共聚物 37 之第三嵌段體或主幹 38 之第一(遠)端。第三嵌段體或主幹 38 之第二(近)端具有羥基端基 33，羥基端基 33 適用於將第三嵌段體 38 之第二端鍵結至基板 21 以形成通常具有 1 奈米至 100 奈米或 1 奈米至 10 奈米之厚度的刷狀三嵌段共聚物單層之均一底塗層。

在提供三嵌段共聚物 37 之底塗層之後，經由旋塗或其他合適塗佈技術將嵌段共聚物 A-B 之薄層 (1 奈米至 100 奈米，理想地為 20 奈米至 60 奈米) 施加於刷狀嵌段共聚物層之頂部上。隨後，在高於嵌段共聚物之玻璃轉變溫度但低於嵌段共聚物之順序無序轉變溫度的溫度下使樣本退火。

在不希望受到理論束縛之情況下，認為，在退火期間，

可自我組裝聚合物具有自我組裝成規則圖案之行動性。回應於可自我組裝聚合物層26中之自我組裝圖案的形成，分支鏈刷狀三嵌段共聚物37可調適其構形以將第一嵌段體V 40朝向界面25重新定位於藉由嵌段體A之第一組構域27覆蓋之第一軌跡處。第一嵌段體V 40與嵌段體A之間的高化學親和性可導致此等第一軌跡中之界面能之縮減。類似地，在界面25係藉由嵌段體B之第二組構域28覆蓋的第二軌跡處，分支鏈刷狀三嵌段共聚物37可調適其構形，在該構形中，將嵌段體W 39朝向第二軌跡重新定位，此情形可導致界面能之進一步縮減。

相較於在無本發明之一實施例之底塗層的情況下在基板上直接順序化之聚合物層，可自我組裝聚合物層26與底塗層之間的界面25處之界面能之此自我調節縮減可導致所得順序聚合物層之缺陷密度之縮減。或者或另外，可存在順序聚合物層之持續長度之改良。

在將可自我組裝聚合物層26沈積至底塗層上之前，可藉由自頂向下微影將拓撲或化學預圖案施加至底塗層。出於此目的，可將抗蝕劑層旋轉澆鑄至底塗層上。隨後，可在微影步驟中圖案化抗蝕劑層。所得抗蝕劑圖案可充當用於可自我組裝聚合物層26之自我組裝圖案之重合、對準及引導之圖解磊晶圖案。或者，經圖案化抗蝕劑層可充當用於蝕刻底塗層之蝕刻光罩，且以此方式可在剝離抗蝕劑層之後提供用於可自我組裝聚合物層26之對準之化學預圖案。或者，可能適當的是首先將圖解磊晶預圖案施加至基板，

且接著，隨後施加底塗層。

轉向圖 7A 及圖 7B，此等圖提供本發明之一另外實施例的示意性描繪。在此實施例中，已將第二可自我組裝二嵌段共聚物 G-H 之底塗層 41 提供於基板 21 上，且以使得底塗層 41 處於實質上同質未順序化狀態下之方式進行沈積(例如，藉由旋塗)。底塗層 41 為通常具有 1 奈米至 100 奈米或 20 奈米至 60 奈米之厚度的實質上均一層。

在此實施例中，二嵌段共聚物 G-H 不充當刷狀聚合物層。第二可自我組裝嵌段共聚物 G-H 具有玻璃轉變溫度 T_g'' 及順序/無序轉變溫度 T_o/d'' 。

在提供底塗層之後，再次經由旋塗或其他合適塗佈技術將可自我組裝聚合物(嵌段共聚物 A-B)之薄層 26(例如，1 奈米至 100 奈米，或 20 奈米至 60 奈米)施加於底塗層 41 之頂部上。

隨後，在高於兩個層 26、41 之嵌段共聚物之玻璃轉變溫度 T_g 、 T_g'' 但低於兩個層 26、41 之嵌段共聚物之順序/無序轉變溫度 T_o/d 及 T_o/d'' 的溫度下使樣本退火。

在退火期間，可自我組裝聚合物(亦即，第一嵌段共聚物 A-B)具有自我組裝成規則圖案之行動性。回應於第一嵌段共聚物層中之自我組裝圖案的形成，第二嵌段共聚物 G-H 將亦自我組裝成嵌段體 H 之組構域 42 且自我組裝成嵌段體 G 之組構域 43。詳言之，嵌段體 G 將朝向第一軌跡重新定位於藉由嵌段體 A 之第一組構域 27 覆蓋之界面 25 處。嵌段體 A 與嵌段體 G 之間的高化學親和性將導致此等第一軌

跡處之界面能之縮減。類似地，第二嵌段共聚物G-H之嵌段體H將朝向藉由嵌段體B之第二組構域28覆蓋的界面25處之第二軌跡重新定位。嵌段體B與嵌段體H之間的高化學親和性可導致此等第二軌跡處之界面能之進一步縮減。

二嵌段共聚物之第一嵌段體G具有針對可自我組裝聚合物(共聚物A-B)之第一嵌段體A之高化學親和性，且二嵌段共聚物之第二嵌段體H具有針對可自我組裝聚合物(共聚物A-B)之第二嵌段體B之高化學親和性，但G及H中之至少一者分別具有不同於A或B之單體的單體(亦即，二嵌段共聚物G-H不同於共聚物A-B)。合適地，藉由第二可自我組裝聚合物(二嵌段共聚物G-H)形成之經自我組裝圖案具有與藉由第一可自我組裝聚合物(共聚物A-B)形成之順序聚合物層之空間群(space group)類似或實質上相同的空間群(亦即，平移對稱性)及週期性。

在不希望受到理論束縛之情況下，認為，藉由每一層用以藉由經驅動為總界面自由能之縮減的相互恢復機制(mutual healing mechanism)來縮減另一層中之缺陷的機制，相較於在未使用本發明之一實施例之底塗層的情況下所形成的等效層，可自我組裝聚合物之兩個層26、41之間的界面能對比度之自我調節最小化可引起所得順序聚合物層之缺陷密度之縮減。或者或另外，可存在順序聚合物層之持續長度之改良。

在一些情況下，可能有益的是使底塗層具有低於嵌段共聚物A-B之 T_g 的 T_g ，且首先使底塗層順序化。可接著在使

得底塗層不再次無序之條件下沈積嵌段共聚物 A-B 且使嵌段共聚物 A-B 順序化。

在將可自我組裝聚合物層 26 沈積至底塗層 41 上之前，可藉由自頂向下微影將拓撲或化學預圖案施加至底塗層。出於此目的，可將抗蝕劑層旋轉澆鑄至底塗層上。隨後，可在微影步驟中圖案化抗蝕劑層。所得抗蝕劑圖案可充當用於可自我組裝聚合物層 26 之自我組裝圖案之重合、對準及引導之圖解磊晶圖案。或者，經圖案化抗蝕劑層可充當用於蝕刻底塗層之蝕刻光罩，且以此方式可在剝離抗蝕劑層之後提供用於可自我組裝聚合物層 26 之對準之化學預圖案。

通常，可使用化學或拓撲預圖案來引導、對準或重合可自我組裝聚合物層，此係因為化學或拓撲預圖案使用本發明之實施例的方法及/或組合物來形成順序聚合物層圖案。然而，亦可在不使用化學或拓撲模板圖案之情況下使用該等方法及/或組合物，特別是(例如)在如下應用中尤為如此：圖案持續係重要的，但不特定地需要方向及對準。

在使用預圖案之應用中，可藉由使用本發明之實施例獲得的較大持續長度及/或較低缺陷位準可准許使用較稀疏預圖案，而不損失所形成之所得圖案之精確度。

本發明之一實施例係關於微影方法。該等方法可用於製造器件(諸如電子器件及積體電路)或其他應用(諸如製造整合光學系統、用於磁疇記憶體之導引及偵測圖案、平板顯示器、液晶顯示器(LCD)、薄膜磁頭、有機發光二極體，

等等)。本發明之一實施例亦用以在用於磁性儲存器件(例如，用於硬碟機)之製造位元圖案化媒體或離散磁軌媒體之表面上產生規則奈米結構。

詳言之，本發明用於高解析度微影，其中圖案化至基板上之特徵具有約1微米或1微米以下(通常為100奈米或100奈米以下，或甚至為10奈米或10奈米以下)之特徵寬度或臨界尺寸。

微影可涉及將若干圖案施加至一基板上，該等圖案彼此堆疊，使得該等圖案共同形成諸如一積體電路之一器件。每一圖案與一經先前提供圖案之對準為一重要考慮事項。若圖案彼此未足夠準確地對準，則此情形可導致未進行層之間的一些電連接。此情形又可導致一器件不起作用。因此，微影裝置通常包括一對準裝置，該對準裝置可用以使每一圖案與一經先前提供圖案對準，及/或與提供於該基板上之對準標記對準。

在本說明書中，術語「基板」意謂包括形成基板之部分或提供於基板上之任何表面層，諸如平坦化層或抗反射塗層。如本說明書中所描述之底塗層不被視為基板之部分，但提供於基板上。直接提供於底塗層上之可自我組裝聚合物層亦不被視為基板之部分。

雖然上文已描述本發明之特定實施例，但應瞭解，可以與所描述之方式不同的其他方式來實踐本發明。舉例而言，本發明可採取如下形式：電腦程式，該電腦程式含有經組態以引起執行如上文所揭示之方法之機器可讀指令的

一或多個序列；或電腦可讀資料儲存媒體(例如，半導體記憶體、磁碟或光碟)，該電腦可讀資料儲存媒體具有儲存於其中之此電腦程式。

以上描述意欲為說明性而非限制性的。因此，對於熟習此項技術者將顯而易見，可在不脫離下文所闡述之申請專利範圍之範疇的情況下對所描述之本發明進行修改。

本發明之實施例提供於以下有編號之條款中：

1.一種用於在一基板之一表面處提供一順序聚合物層之方法，該方法包含：

將一可自我組裝聚合物層直接沈積至一基板上之一底塗層上以在該可自我組裝聚合物層與該底塗層之間提供一界面；及

處理該可自我組裝聚合物層以提供成為包含在該界面處之第一組構域類型及第二組構域類型之一順序聚合物層的自我組裝，

其中該底塗層經調適以在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面之第一軌跡處該經自我組裝聚合物中之該第一組構域類型之存在而改良在該等第一軌跡處該底塗層針對該第一組構域類型之化學親和性。

2.如條款1之方法，其中該底塗層經調適以在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面之第二軌跡處該經自我組裝聚合物中之該第二組構域類型之存在而改良在該等第二軌跡處該底塗層針對

該第二組構域類型之化學親和性。

3.如條款1或2之方法，其中該底塗層包含第一化學物種及第二化學物種，

相較於該第二化學物種，該第一化學物種具有針對該第一組構域類型之一較大化學親和性，且

相較於該第一化學物種，該第二化學物種具有針對該第二組構域類型之一較大化學親和性，且

其中該第一化學物種在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面處之該等第一軌跡處該第一組構域類型之該存在而朝向該等第一軌跡重新定位。

4.如條款3之方法，其中該第二化學物種在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面處之該等第二軌跡處該第二組構域類型之該存在而朝向該等第二軌跡重新定位。

5.如條款3或4之方法，其中該第二化學物種為經分佈有該第一化學物種之一聚合物基質。

6.如條款5之方法，其中將包含一反應性單體及一非反應性化合物之一組合物沈積至該基板之該表面上，且使該單體反應以形成經實質上同質地分佈有作為第一化學物種之該非反應性化合物的作為第二化學物種之該聚合物基質以提供該底塗層。

7.如條款5之方法，其中將包含一可交聯聚合物及一非反應性化合物之一組合物沈積至該基板之該表面上，且使

該可交聯聚合物反應以形成經實質上同質地分佈有作為第一化學物種之該非反應性化合物的作為第二化學物種之該聚合物基質以提供該底塗層。

8.如條款1至4中任一項之方法，其中該底塗層包含作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一聚合物及作為第二化學物種的具有針對該第二組構域類型之一化學親和性之一第二聚合物的一實質上同質分佈，該第一聚合物及該第二聚合物各自具有經調適以將其各別聚合物之一端鍵結至該基板的一端基。

9.如條款1至4中任一項之方法，其中該底塗層包含不同於形成該順序聚合物層之該可自我組裝聚合物層的二嵌段共聚物，該二嵌段共聚物具有作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一嵌段體及作為第二化學物種的具有針對該第二組構域類型之一化學親和性之一第二嵌段體。

10.如條款9之方法，其中該二嵌段聚合物具有經調適以將該嵌段共聚物之一端鍵結至該基板的一端基。

11.如條款1至4中任一項之方法，其中該底塗層包含一分支鏈三嵌段共聚物，該分支鏈三嵌段共聚物具有作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一嵌段體、作為第二化學物種的具有針對該第二組構域類型之一化學親和性之一第二嵌段體，該第一嵌段體及該第二嵌段體各自鍵結至一第三嵌段體之一第一端，其中該第三嵌段體之一相對第二段具有經調適以將該第三嵌

段體之該第二端鍵結至該基板的一端基。

12.如條款1至11中任一項之方法，其中該底塗層展現一玻璃轉變溫度 T_g' ，且該可自我組裝聚合物展現一順序/無序轉變溫度 T_o/d 及一玻璃轉變溫度 T_g ，其中 T_g 及 T_g' 小於 T_o/d ，且其中該可自我組裝聚合物成為該順序聚合物層之該自我組裝係在小於 T_o/d 且大於 T_g 及 T_g' 之一處理溫度下發生。

13.一種用於與一可自我組裝聚合物之一界面處之底塗層，該可自我組裝聚合物經調適以自我組裝成包含在該界面處之第一組構域類型及第二組構域類型之一順序聚合物層，其中該底塗層經調適以在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面之第一軌跡處該可自我組裝聚合物層中之該第一組構域類型之存在而改良在該等第一軌跡處該底塗層針對該第一組構域類型之化學親和性。

14.如條款13之底塗層，其中該底塗層經調適以在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面之第二軌跡處該經自我組裝聚合物中之該第二組構域類型之存在而改良在該等第二軌跡處該底塗層針對該第二組構域類型之化學親和性。

15.如條款13或14之底塗層，其中該底塗層包含第一化學物種及第二化學物種，

相較於該第二化學物種，該第一化學物種具有針對該第一組構域類型之一較大化學親和性，且

相較於該第一化學物種，該第二化學物種具有針對該第二組構域類型之一較大化學親和性，且

其中該第一化學物種經配置以在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面處之第一軌跡處該第一組構域類型之該存在而朝向該等第一軌跡重新定位。

16.如條款15之底塗層，其中該第二化學物種經配置以在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面處之該等第二軌跡處該第二組構域類型之該存在而朝向該等第二軌跡重新定位。

17.如條款15或16之底塗層，其中該第二化學物種為經分佈有該第一化學物種之一聚合物基質。

18.如條款15或16之底塗層，其中該底塗層包含作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一聚合物及作為第二化學物種的具有針對該第二組構域類型之一化學親和性之一第二聚合物的一實質上同質分佈，該第一聚合物及該第二聚合物各自具有經調適以將其各別聚合物之一端鍵結至該基板的一端基。

19.如條款15或16之底塗層，其中該底塗層包含不同於形成該順序聚合物層之該可自我組裝聚合物層的二嵌段共聚物，該二嵌段共聚物具有作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一嵌段體及作為第二化學物種的具有針對該第二組構域類型之一化學親和性之一第二嵌段體。

20.如條款19之底塗層，其中該二嵌段共聚物具有經調適以將該嵌段共聚物之一端鍵結至該基板的一端基。

21.如條款15或16之底塗層，其中該底塗層包含一分支鏈三嵌段共聚物，該分支鏈三嵌段共聚物具有作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一嵌段體、作為第二化學物種的具有針對該第二組構域類型之一化學親和性之一第二嵌段體，該第一嵌段體及該第二嵌段體各自鍵結至一第三嵌段體之一第一端，其中該第三嵌段體之相對第二端具有經調適以將該第三嵌段體之該第二端鍵結至該基板的一端基。

22.如條款15至21中任一項之底塗層，其中該底塗層展現一玻璃轉變溫度 T_g' ，且該可自我組裝聚合物展現一順序/無序轉變溫度 T_o/d 及一玻璃轉變溫度 T_g ，其中 T_g 及 T_g' 小於 T_o/d 。

23.如條款15至22中任一項之底塗層，其中該第一化學物種為親水性的，且其中該第二化學物種為疏水性的。

24.一種用於形成一如條款17之底塗層之底塗組合物，該底塗組合物包含一溶劑，該溶劑經分散及/或溶解有可供藉由反應而形成該第二化學物種之一反應性單體及作為第一化學物種之一非反應性化合物。

25.如條款24之底塗組合物，該底塗組合物進一步包含一引發劑，該引發劑經調適以在經受一刺激時引發該反應性單體之聚合以形成該第二化學物種。

26.如條款25之底塗組合物，其中該引發劑為一紫外線

光引發劑，且該刺激為使用紫外線輻射之輻照。

27.一種用於形成一如條款17之底塗層之底塗組合物，該底塗組合物包含一溶劑，該溶劑經分散及/或溶解有一可交聯聚合物及作為第一化學物種之一非反應性化合物。

28.如條款27之底塗組合物，該底塗組合物進一步包含一交聯化合物，該交聯化合物經調適以在經受一刺激時交聯該可交聯聚合物。

29.一種用於形成一如條款18之底塗層之底塗組合物，該底塗組合物包含一溶劑，該溶劑經分散或溶解有作為第一化學物種之一第一聚合物及作為第二化學物種之一第二聚合物，該第一聚合物及該第二聚合物各自具有經調適以將其各別聚合物之一端鍵結至該基板的一端基。

30.一種用於形成一如條款20之底塗層之底塗組合物，該底塗組合物包含一溶劑，該溶劑經分散或溶解有二嵌段共聚物，該二嵌段共聚物具有作為第一化學物種之一第一嵌段體及作為第二化學物種之一第二嵌段體，且該二嵌段共聚物具有經調適以將該嵌段共聚物之一端鍵結至該基板的一端基。

31.一種用於形成一如條款21之底塗層之底塗組合物，該底塗組合物包含一溶劑，該溶劑經分散或溶解有一分支鏈三嵌段共聚物，該分支鏈三嵌段共聚物具有作為第一化學物種之一第一嵌段體、作為第二化學物種之一第二嵌段體，該第一嵌段體及該第二嵌段體各自鍵結至一第三嵌段體之一第一端，其中該第三嵌段體之相對第二端具有經調

適以將該第三嵌段體之該第二端鍵結至該基板的一端基。

32.如條款29至31中任一項之底塗組合物，其中該端基包含一羥基。

33.一種用於在一基板之一表面處提供一順序聚合物層之方法，該方法包含：

將一可自我組裝聚合物層直接沈積至一基板上之一底塗層上以在該可自我組裝聚合物層與該底塗層之間提供一界面；及

處理該可自我組裝聚合物層以提供成為包含在該界面處之第一組構域類型及第二組構域類型之一順序聚合物層的自我組裝，其中：

該底塗層包含第一化學物種及第二化學物種，

相較於該第二化學物種，該第一化學物種具有針對該第一組構域類型之一較大化學親和性，

相較於該第一化學物種，該第二化學物種具有針對該第二組構域類型之一較大化學親和性，且

在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間，

該第一化學物種之一界面濃度回應於在該界面處之第一軌跡處該第一組構域類型之存在而相對於在該底塗層中該第一化學物種之平均濃度在該等第一軌跡處增加，且

該第二化學物種之一界面濃度回應於在該界面處之第二軌跡處該第二組構域類型之存在而相對於在該底塗層中該第二化學物種之平均濃度在該等第二軌跡處增加。

34.一種用於與一可自我組裝聚合物之一界面處之底塗層，該可自我組裝聚合物經調適以自我組裝成包含在該界面處之第一組構域類型及第二組構域類型之一順序聚合物層，其中該底塗層包含第一化學物種及第二化學物種，

相較於該第二化學物種，該第一化學物種具有針對該第一組構域類型之一較大化學親和性，且

相較於該第一化學物種，該第二化學物種具有針對該第二組構域類型之一較大化學親和性，且

其中在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間，

該第一化學物種之一界面濃度經配置以回應於在該界面處之第一軌跡處該第一組構域類型之存在而相對於在該底塗層中該第一化學物種之平均濃度在該等第一軌跡處增加，且

該第二化學物種之一界面濃度經配置以回應於在該界面處之第二軌跡處該第二組構域類型之存在而相對於在該底塗層中該第二化學物種之平均濃度在該等第二軌跡處增加。

35.一種用於藉由抗蝕劑蝕刻來圖案化一基板之一表面之微影方法，其中該方法包含藉由如條款1至12或33中任一項之方法在該表面處提供一順序聚合物層，其中該順序聚合物層充當一抗蝕劑層。

【圖式簡單說明】

圖1A至圖1C示意性地描繪藉由圖解磊晶而對A-B嵌段共

聚物至基板上之先前技術有向自我組裝及藉由一個組構域之選擇性蝕刻而對起伏圖案之形成；

圖 2A 至 圖 2C 示意性地描繪藉由化學預圖案化而對 A-B 嵌段共聚物至基板上之先前技術有向自我組裝及藉由一個組構域之選擇性蝕刻而對起伏圖案之形成；

圖 3A 至 圖 3C 示意性地描繪根據本發明之第一實施例的用於在基板上形成經自我組裝順序聚合物層之方法；

圖 4A 及 圖 4B 示意性地描繪根據本發明之第二實施例的用於在基板上形成順序聚合物層之程序；

圖 5 示意性地描繪根據本發明之第三實施例的用於底塗層之組分之詳細分子組態；

圖 6 示意性地描繪根據本發明之第四實施例的用於底塗層之詳細分子組態；

圖 7A 及 圖 7B 示意性地描繪根據本發明之第五實施例的用於在基板上形成經自我組裝順序聚合物層之方法。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|-------------------------------------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 渠溝 |
| 3 | 側壁 |
| 4 | 底部表面 |
| 5 | 具有 A 組構域及 B 組構域之交替條紋之層 / 經自我組裝聚合物結構 |
| 10 | 基板 |
| 11 | 釘紮條紋 |

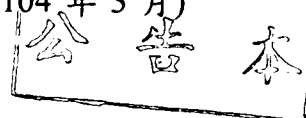
- 12 具有A組構域及B組構域之交替條紋之層狀相
層/經自我組裝聚合物結構
- 13 表面
- 21 基板
- 22 底塗層
- 23 不溶性交聯聚合物網路/聚合物基質/交聯聚
合物
- 24 非反應性化合物Y
- 25 界面
- 26 嵌段共聚物層/可自我組裝聚合物層
- 27 A嵌段體之第一組構域/A型組構域
- 28 B嵌段體之第二組構域/B型組構域
- 30 底塗層
- 31 刷狀均聚物P/均聚物刷P
- 32 刷狀均聚物Q/均聚物刷Q
- 33 反應性羥基端基
- 34 刷狀二嵌段共聚物R-S
- 35 嵌段體R
- 36 嵌段體S
- 37 分支鏈刷狀三嵌段共聚物
- 38 第三嵌段體或主幹
- 39 第二嵌段體或分支W
- 40 第一嵌段體或分支V
- 41 底塗層

42	嵌段體 H 之組構域
43	嵌段體 G 之組構域
A	嵌段體
B	嵌段體

修正
補充

100104476 號專利申請案

文申請專利範圍替換本(104 年 3 月)



七、申請專利範圍：

1. 一種用於在一基板之一表面處提供一順序聚合物層(ordered polymer)之方法，該方法包含：

將一可自我組裝(self-assemblable)聚合物層直接沈積至一基板上之一底塗層(primer layer)上以在該可自我組裝聚合物層與該底塗層之間提供一界面；及

處理該可自我組裝聚合物層以提供成為包含在該界面處之第一組構域類型(domain type)及第二組構域類型之一順序聚合物層的自我組裝，

其中該底塗層可在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間，回應於在該界面之第一軌跡(loci)處該經自我組裝聚合物中之該第一組構域類型之存在，而改良在該等第一軌跡處該底塗層針對該第一組構域類型之化學親和性(affinity)。

2. 如請求項1之方法，其中該底塗層經調適以在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面之第二軌跡處該經自我組裝聚合物中之該第二組構域類型之存在而改良在該等第二軌跡處該底塗層針對該第二組構域類型之化學親和性。
3. 如請求項1或2之方法，其中該底塗層包含第一化學物種及第二化學物種，

相較於該第二化學物種，該第一化學物種具有針對該第一組構域類型之一較大化學親和性，且

相較於該第一化學物種，該第二化學物種具有針對該

第二組構域類型之一較大化學親和性，且

其中該第一化學物種在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面處之該等第一軌跡處該第一組構域類型之該存在而朝向該等第一軌跡重新定位。

4. 如請求項3之方法，其中該第二化學物種在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間回應於在該界面處之該等第二軌跡處該第二組構域類型之該存在而朝向該等第二軌跡重新定位。
5. 如請求項3之方法，其中該第二化學物種為經分佈有該第一化學物種之一聚合物基質。
6. 如請求項5之方法，其中將包含一反應性單體及一非反應性化合物之一組合物沈積至該基板之該表面上，且使該單體反應以形成經實質上同質地分佈有作為第一化學物種之該非反應性化合物的作為第二化學物種之該聚合物基質以提供該底塗層。
7. 如請求項5之方法，其中將包含一可交聯聚合物及一非反應性化合物之一組合物沈積至該基板之該表面上，且使該可交聯聚合物反應以形成經實質上同質地分佈有作為第一化學物種之該非反應性化合物的作為第二化學物種之該聚合物基質以提供該底塗層。
8. 如請求項1或2之方法，其中該底塗層包含作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一聚合物及作為第二化學物種的具有針對該第二組構

域類型之一化學親和性之一第二聚合物的一實質上同質分佈，該第一聚合物及該第二聚合物各自具有經調適以將其各別聚合物之一端鍵結至該基板的一端基。

9. 如請求項1或2之方法，其中該底塗層包含不同於形成該順序聚合物層之該可自我組裝聚合物層的二嵌段共聚物，該二嵌段共聚物具有作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一嵌段體及作為第二化學物種的具有針對該第二組構域類型之一化學親和性之一第二嵌段體。
10. 如請求項9之方法，其中該二嵌段共聚物具有經調適以將該嵌段共聚物之一端鍵結至該基板的一端基。
11. 如請求項1或2之方法，其中該底塗層包含一分支鏈三嵌段共聚物，該分支鏈三嵌段共聚物具有作為第一化學物種的具有針對該第一組構域類型之一化學親和性之一第一嵌段體、作為第二化學物種的具有針對該第二組構域類型之一化學親和性之一第二嵌段體，該第一嵌段體及該第二嵌段體各自鍵結至一第三嵌段體之一第一端，其中該第三嵌段體之一相對第二段具有經調適以將該第三嵌段體之該第二段鍵結至該基板的一端基。
12. 如請求項1或2之方法，其中該底塗層展現一玻璃轉變溫度 T_g' ，且該可自我組裝聚合物展現一順序/無序轉變溫度 T_o/d 及一玻璃轉變溫度 T_g ，其中 T_g 及 T_g' 小於 T_o/d ，且其中該可自我組裝聚合物成為該順序聚合物層之該自我組裝係在小於 T_o/d 且大於 T_g 及 T_g' 之一處理溫度下發生。

13. 一種用於與一可自我組裝聚合物之一界面處之底塗層，該可自我組裝聚合物可自我組裝成包含在該界面處之第一組構域類型及第二組構域類型之一順序聚合物層，其中該底塗層可在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間，回應於在該界面之第一軌跡處該可自我組裝聚合物層中之該第一組構域類型之存在，而改良在該等第一軌跡處該底塗層針對該第一組構域類型之化學親和性。

14. 一種用於在一基板之一表面處提供一順序聚合物層之方法，該方法包含：

將一可自我組裝聚合物層直接沈積至一基板上之一底塗層上以在該可自我組裝聚合物層與該底塗層之間提供一界面；及

處理該可自我組裝聚合物層以提供成為包含在該界面處之第一組構域類型及第二組構域類型之一順序聚合物層的自我組裝，其中：

該底塗層包含第一化學物種(species)及第二化學物種，

相較於該第二化學物種，該第一化學物種具有針對該第一組構域類型之一較大化學親和性，

相較於該第一化學物種，該第二化學物種具有針對該第二組構域類型之一較大化學親和性，且

在該可自我組裝聚合物層成為該順序聚合物層之該自我組裝期間，

該第一化學物種之一界面濃度回應於在該界面處之第一軌跡處該第一組構域類型之存在而相對於在該底塗層中該第一化學物種之平均濃度在該等第一軌跡處增加，且

該第二化學物種之一界面濃度回應於在該界面處之第二軌跡處該第二組構域類型之存在而相對於在該底塗層中該第二化學物種之平均濃度在該等第二軌跡處增加。

15. 一種用於藉由抗蝕劑(resist)蝕刻來圖案化一基板之一表面之微影方法，其中該方法包含藉由如請求項1至12或14中任一項之方法在該表面處提供一順序聚合物層，其中該順序聚合物層充當一抗蝕劑層。

八、圖式：

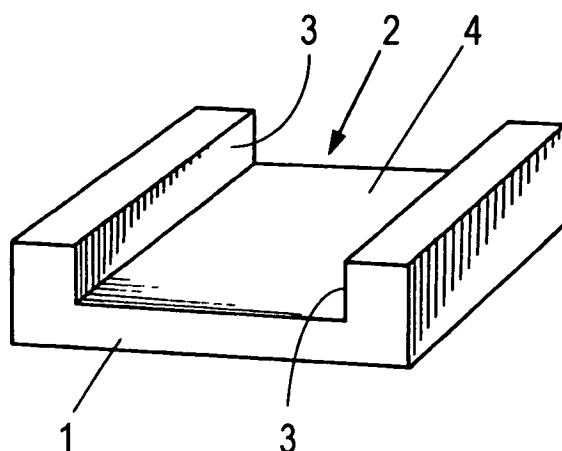


圖1A

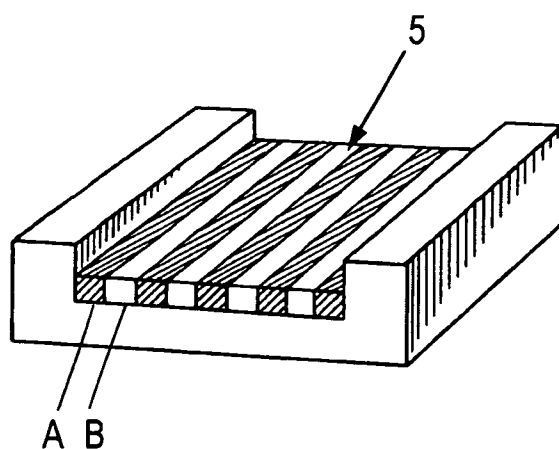


圖1B

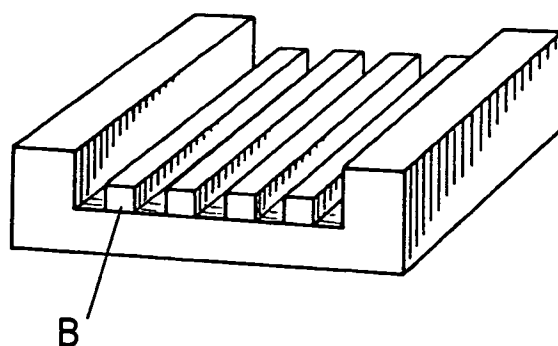


圖1C

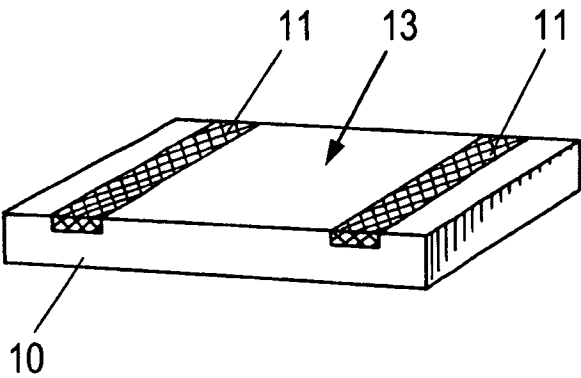


圖 2A

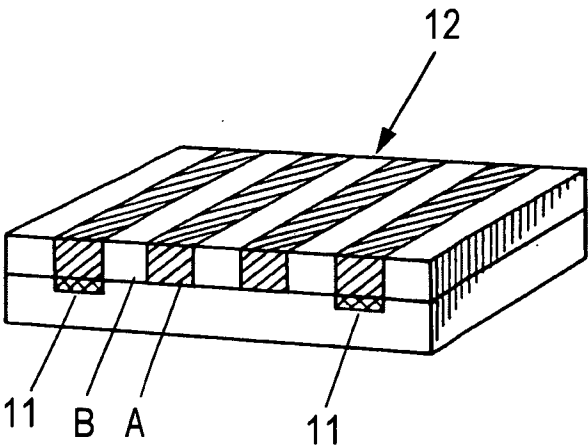


圖 2B

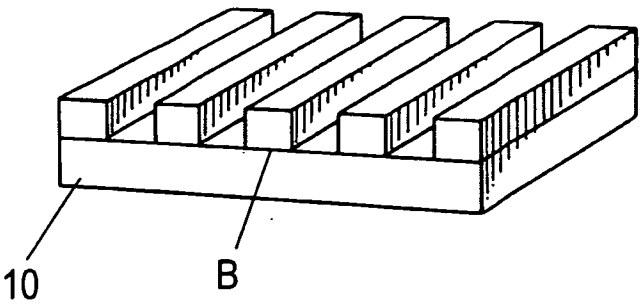


圖 2C

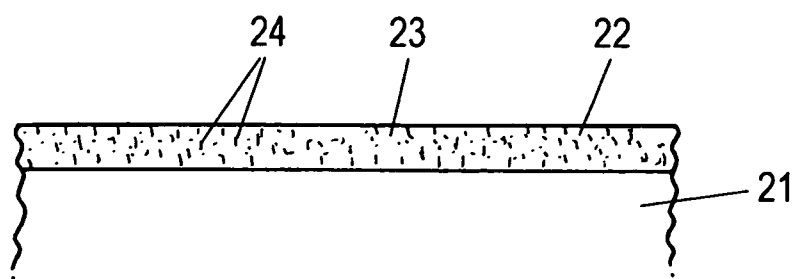


圖 3A

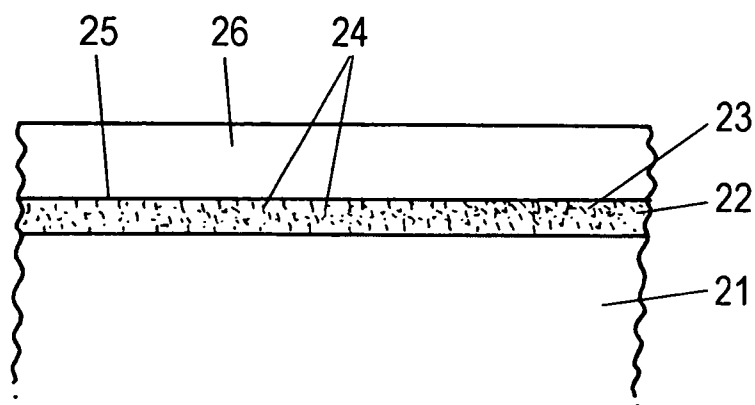


圖 3B

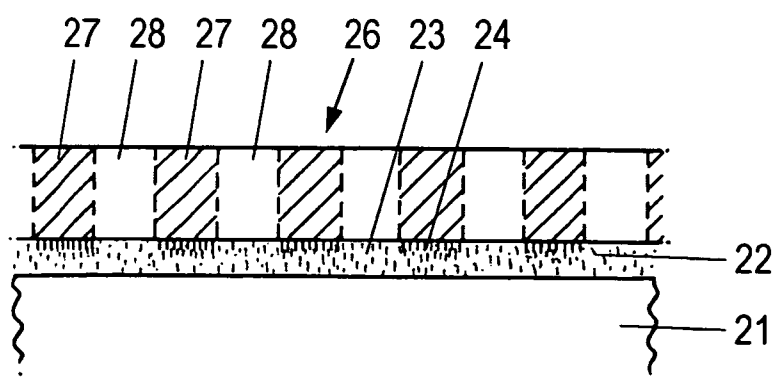


圖 3C

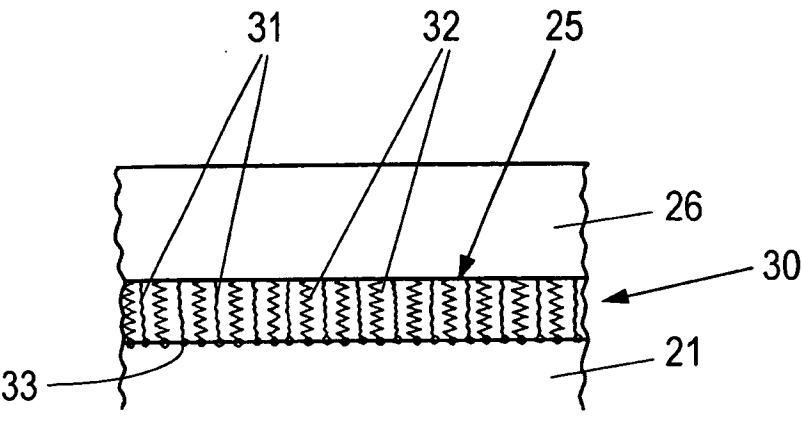


圖 4A

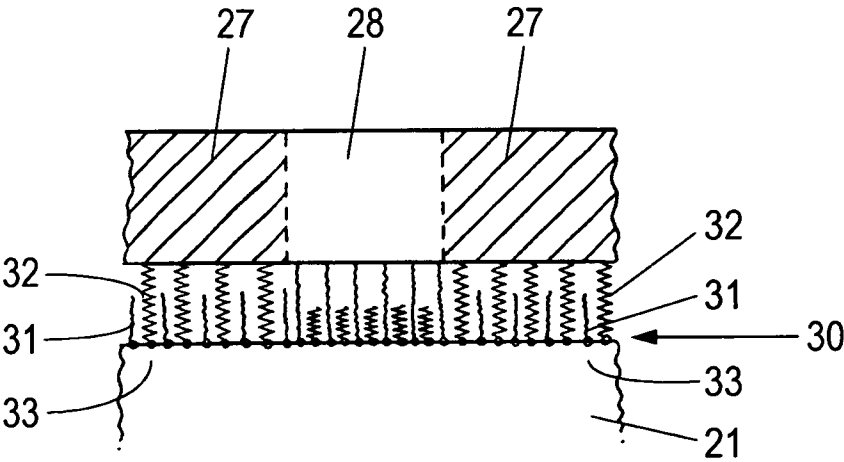


圖 4B

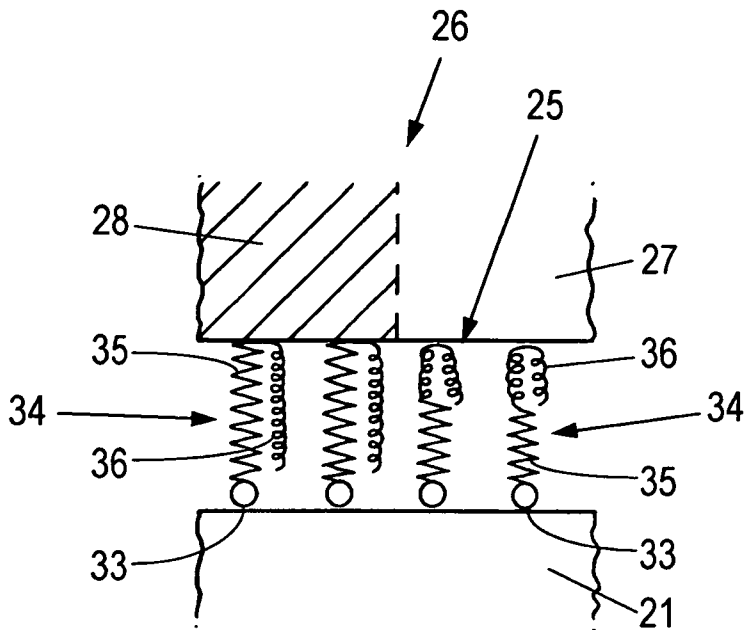


圖5

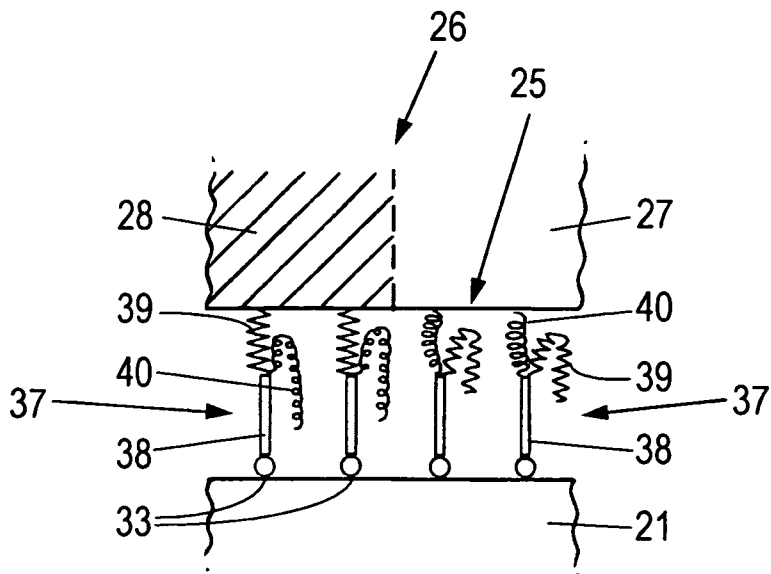


圖6

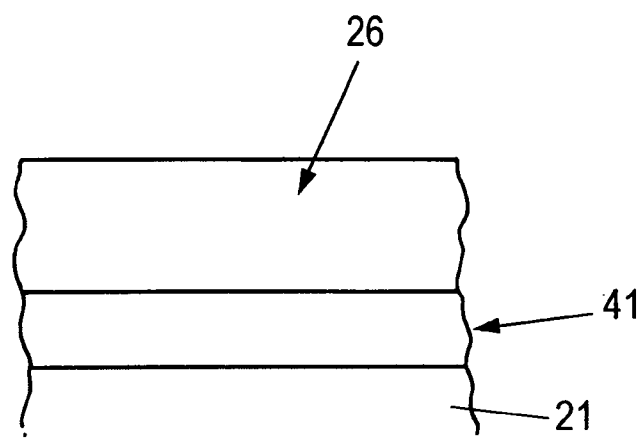


圖 7A

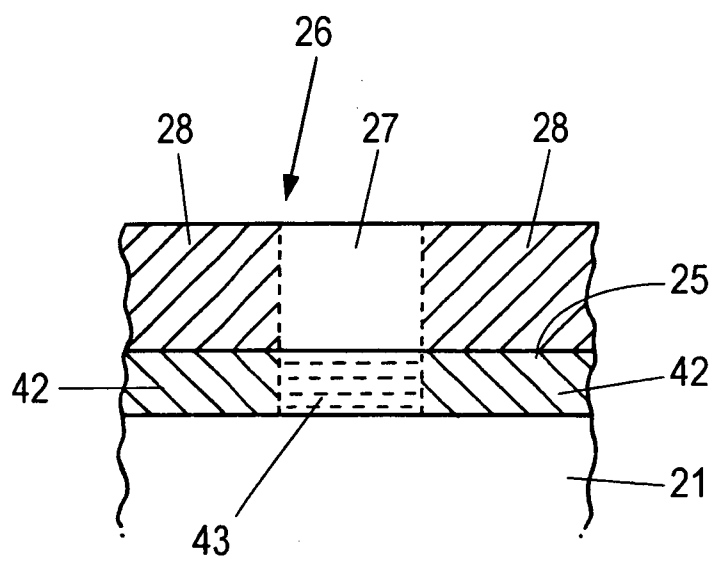


圖 7B