



(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 I794316 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：107138305

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 30 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/00 (2006.01)** **G03F7/004 (2006.01)**
G03F7/027 (2006.01) **G03F7/038 (2006.01)**
G03F7/09 (2006.01) **G03F7/095 (2006.01)**
G03F7/11 (2006.01) **G03F7/20 (2006.01)**

(30)優先權：2017/11/24 法國 1761179

(71)申請人：法商艾克瑪公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)
法國(72)發明人：契法里爾 澤維爾 CHEVALIER, XAVIER (FR)；伊里歐普洛斯 伊利亞斯
ILIOPOULOS, ILIAS (GR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201510661A

US 2015/0205207A1

審查人員：呂燦

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 57 頁

(54)名稱

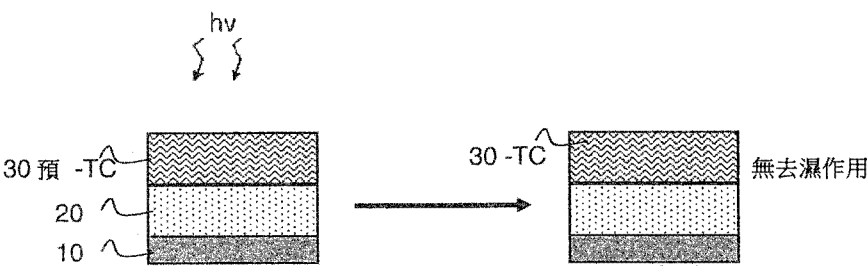
聚合物堆疊物、製造平面聚合物堆疊物的方法、以及藉由嵌段共聚物之經導引組裝的製造奈米微影術遮罩之方法

(57)摘要

本發明係關於製造平面聚合物堆疊物的方法，該堆疊物包含彼此堆疊之至少一個第一(共)聚合物層及一個第二(共)聚合物層(20，30)，該第一下(共)聚合物層(20)未進行任何容許其交聯的先前處理，該等(共)聚合物層之至少一者最初呈液體或黏液形式，該方法的特徵在於已知為表塗層(TC)之該上層(30)係呈預聚合物組成物(預 TC)形式沉積在該第一層(20)上，該預聚合物組成物包含於溶液中之至少一種單體及/或二聚物及/或寡聚物及/或聚合物，以及特徵在於然後對其進行能造成該層(TC，30)內之分子鏈的交聯反應之刺激。

The invention relates to a process for manufacturing a planar polymeric stack, said stack comprising at least one first and one second layer of (co)polymer (20, 30) stacked one on the other, the first subjacent (co) polymer layer (20) not having undergone any prior treatment allowing its crosslinking, at least one of the (co)polymer layers initially being in a liquid or viscous form, said process being characterized in that the upper layer (30), known as the top coat (TC), is deposited on the first layer (20) in the form of a prepolymer composition (pre-TC), comprising at least one monomer and/or dimer and/or oligomer and/or polymer in solution, and in that it is then subjected to a stimulus capable of bringing about a crosslinking reaction of the molecular chains within said layer (TC, 30).

指定代表圖：



【圖 2】

符號簡單說明：

- 10:固體基板
- 20:第一層/第一聚合物層/聚合物層
- 30:第二層/上層



I794316

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

聚合物堆疊物、製造平面聚合物堆疊物的方法、以及藉由嵌段共聚物之經導引組裝的製造奈米微影術遮罩之方法

【英文發明名稱】

POLYMERIC STACK, PROCESS FOR MANUFACTURING A
PLANAR POLYMERIC STACK, AND PROCESS FOR
MANUFACTURING NANOLITHOGRAPHY MASK BY DIRECTED
ASSEMBLY OF BLOCK COPOLYMERS

【中文】

本發明係關於製造平面聚合物堆疊物的方法，該堆疊物包含彼此堆疊之至少一個第一(共)聚合物層及一個第二(共)聚合物層(20，30)，該第一下(共)聚合物層(20)未進行任何容許其交聯的先前處理，該等(共)聚合物層之至少一者最初呈液體或黏液形式，該方法的特徵在於已知為表塗層(TC)之該上層(30)係呈預聚合物組成物(預TC)形式沉積在該第一層(20)上，該預聚合物組成物包含於溶液中之至少一種單體及/或二聚物及/或寡聚物及/或聚合物，以及特徵在於然後對其進行能造成該層(TC，30)內之分子鏈的交聯反應之刺激。

【 英文 】

The invention relates to a process for manufacturing a planar polymeric stack, said stack comprising at least one first and one second layer of (co)polymer (20, 30) stacked one on the other, the first subjacent (co)polymer layer (20) not having undergone any prior treatment allowing its crosslinking, at least one of the (co)polymer layers initially being in a liquid or viscous form, said process being characterized in that the upper layer (30), known as the top coat (TC), is deposited on the first layer (20) in the form of a prepolymer composition (pre-TC), comprising at least one monomer and/or dimer and/or oligomer and/or polymer in solution, and in that it is then subjected to a stimulus capable of bringing about a crosslinking reaction of the molecular chains within said layer (TC, 30).

【指定代表圖】第(2)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

10：固體基板

20：第一層/第一聚合物層/聚合物層

30：第二層/上層

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚合物堆疊物、製造平面聚合物堆疊物的方法、以及藉由嵌段共聚物之經導引組裝的製造奈米微影術遮罩之方法

【英文發明名稱】

POLYMERIC STACK, PROCESS FOR MANUFACTURING A
PLANAR POLYMERIC STACK, AND PROCESS FOR
MANUFACTURING NANOLITHOGRAPHY MASK BY DIRECTED
ASSEMBLY OF BLOCK COPOLYMERS

【技術領域】

【0001】本發明有關聚合物堆疊物之領域。

【0002】更具體而言，本發明係關於控制此等堆疊物之平面性的方法。本發明亦關於使用此種平面性係經控制之堆疊物製造奈米微影術遮罩的方法，以及關於經由該平面性控制方法獲得之聚合物堆疊物。

【0003】聚合物堆疊物係用於眾多工業應用，其中可以非詳盡方式提及：用於製造航太或航空或機動載具或風力機領域之塗層，墨水，塗料，膜片，生物相容性植入物，包裝材料，或者光學組件，例如濾光器、或微電子、光電子或微流控組件。本發明針對全部應用，無論其為何，先決條件係堆疊物包含至少兩種彼此堆疊之聚合物材

料。

【0004】在各種可能的工業應用當中，本發明亦以非詳盡方式關於致力於有機電子領域之應用，及更具體而言，係關於需要同時滿足其他規定之定向自組裝(DSA)奈米微影術應用。

【先前技術】

【0005】薄聚合物膜於固體基板上或於本身為固體或液體之下層上的安定性及表現於特定工業應用中具有重要性，例如用於航太或航空或機動載具或風力機領域之表面保護、塗料，墨水，膜片之製造，或者微電子、光電子或微流控組件。

【0006】以聚合物為主之材料具有被稱為低表面能之界面，其中分子鏈因而具有與其他固體界面(諸如具有明顯較高表面能之金屬或氧化物)相較相對低之內聚能，其因而在任何力的作用下較不易變形。

【0007】特別是，呈液體或黏液形式沉積於本身為固體或液體形式之下層的表面上之聚合物膜的去濕作用長久來已為人所知。用語「液體或黏液聚合物」意指於高於玻璃轉化溫度之溫度下，由於其橡膠態緣故，因賦予其分子鏈自由移動的可能性而具有提高之變形能力的聚合物。只要材料不為固體形式，即，因其分子鏈之微不足道移動率而為不可變形的，則會出現流體動力現象，其為去濕作用之成因。該去濕現象之特徵為，於使初始堆疊物系統隨著

時間而自由發展時，自發性去除施加至下層之表面上的聚合物膜。該初始膜喪失連續性，以及出現厚度變異。該膜不展布且形成一或多個帽狀/球形液滴，發生與下方表面之非零接觸角。該現象圍圖示於圖 1A 至 1C。圖 1A 更具體顯示其上沉積有呈液體或黏液形式之聚合物層 20 之固體基板 10。於第一實例中，堆疊系統係呈「液體/固體」構造。於沉積此聚合物層 20 之後，發生去濕作用且聚合物 20 不再正確地展布於基板 10 表面上，形成球形帽以及造成表面不平坦之堆疊物。圖 1B 顯示其上沉積有聚合物之第一層 20 的固體基板 10，該第一層於聚合物之第二上層 30 沉積時固化。在該情況下，於上表面之聚合物之第二層 30 呈液體或黏液形式沉積於該聚合物之第一層 20 的固態表面上。也就是說，兩個聚合物層之間的界面係呈「液體/固體」構造。在該情況下，亦於特定時間之後發生去濕作用，以及聚合物 30 未正確展布於第一聚合物層 20 表面上，形成球形帽以及造成表面不平坦之堆疊物。最後，圖 1C 顯示其上沉積有呈液體或黏液形式之聚合物之第一層 20，其本身係經呈液體或黏液形式之聚合物之第二上層 30 覆蓋。在該情況下，兩個聚合物層之間的界面係呈「液體/液體」構造。在該情況下，聚合物之第二上層 30 亦未正確展布第一聚合物層 20 表面上，以及其亦隨意地變成部分溶解化於第一聚合物層 20 中，造成於兩個層之間的界面造成相互擴散。然後，尤其是在重力、其自身的密度、其表面能、介於存在之聚合物層 30 與 20 的材料之間的黏度比之組合作用下，以

及在導致系統之表面張力波放大的凡得瓦耳相互作用之作用下，該層 30 變形。該變形導致產生不連續膜 30，亦包括球形帽，以及使第一下方聚合物層 20 變形。此因而形成表面不平坦且兩個聚合物層之間的界面不分明的堆疊物。

【0008】表示為 S 之液體或黏液層的展布係數係由以下楊氏方程式 (Young's equation) 求得：

$$S = \gamma_c - (\gamma_{cl} + \gamma_l),$$

其中， γ_c 表示固體或液體下層之表面能， γ_l 表示液體聚合物之上層的表面能，以及 γ_{cl} 表示介於兩層之間的界面之能。用語「特定材料「 x 」之表面能 (表示為 γ_x)」意指相較於材料整體內部之能的材料表面之過剩能。於材料呈液體形式時，其表面能等於其表面張力。於展布係數 S 為正時，則濕潤作用為整體的且液體膜完全展布於下層之表面上。於展布係數 S 為負時，則濕潤作用為部分的，即，膜未完全展布於下層之表面上，以及若使初始堆疊物系統自由發展，則發生去濕作用。

【0009】於其中構造可為例如「液體/固體」或「液體/液體」的聚合物材料之層堆疊物系統中，各種不同層之表面能會非常不同，因而因展布參數 S 之數學公式之故而使整體系統暫穩或甚至不安定。

【0010】於沉積於任何基板上之堆疊物系統包含彼此堆疊的呈液體/黏液形式之聚合物材料的不同層時，整體系統之安定性受各層於不同材料界面的安定性支配。

【0011】就此類型暫穩定或甚至不安定液體/液體系

統而言，於初始約束鬆弛期間觀察到去濕作用，且此係與涉及之材料性質(小分子、寡聚物、聚合物)無關。各種不同研究(F. Brochart-Wyart等人，Langmuir, 1993, 9, 3682-3690；C. Wang等人，Langmuir, 2001, 17, 6269-6274；M. Geoghegan等人，Prog. Polym. Sci., 2003, 28, 261-302)已理論及實驗性地闡明及解釋該表現，以及亦觀察到去濕作用之起源。不論機制為何(離相分解或成核/生長)，此類型液體/液體系統具有特別不安定的傾向，以及導致引入呈所考慮之膜不連續形式的嚴重缺陷，即，於圖1C之實例中，第一聚合物層20之初始平面性因而被干擾，於最佳情況中，具有於膜或聚合物膜之雙層中出現孔，因而使其無法用於預定應用。

【0012】 去濕作用為熱力學上的有利現象，材料自發性尋求最小化彼此接觸的表面。然而，就全部上述預定應用而言，尤其尋求避免此種現象以具有完全平坦表面。亦尋求避免層間之相互擴散以獲得分明的界面。

【0013】 本案申請人尋求解決的第一個問題因而在於避免其中至少一種聚合物係呈液體/黏液形式之聚合物堆疊物系統中出現去濕作用，以及在於不論該系統之聚合物為何及不論預定應用為何均獲致此。

【0014】 本案申請人尋求解決的第二個問題在於避免界面處之相互擴散，以獲得分明界面。

【0015】 於定向自組裝或DSA奈米微影術領域中之應用的特定情況中，使用能於組裝溫度下奈米結構化之嵌段

共聚物作為奈米微影術遮罩。為此，亦使用液體/黏液材料之堆疊物系統。該等堆疊物包含其上沉積至少一個下文表示為BCP之嵌段共聚物之膜的固體基板。欲形成奈米微影術遮罩之嵌段共聚物BCP膜於組裝溫度下一定呈液體/黏液形式，以使其可因嵌段之間的相分隔而在奈米域中自組織化。如此沉積於基板表面上之嵌段共聚物膜因此於其達到組裝溫度時經歷去濕作用。

【0016】此外，就預定應用而言，此種嵌段共聚物必須較佳亦具有與嵌段共聚物下界面及上界面垂直定向之奈米域，以於之後能選擇性去除該嵌段共聚物之嵌段中的一者，以產生具有殘餘嵌段之多孔膜，以及藉由蝕刻將如此產生之圖案轉移至下方基板。

【0017】然而，圖案之垂直度條件只有下界面(基板/嵌段共聚物)及上界面(嵌段共聚物/周圍氣氛)各相對於該共聚物BCP之各嵌段為「中性」時，即若所考慮之界面對於構成嵌段共聚物BCP之嵌段至少一者無顯著親和性時才符合。

【0018】從這個角度來看，控制位於基板與嵌段共聚物之間的「下」界面之親和性的可能性如今已為人熟知且受控制。現存用於控制及引導基板上之嵌段共聚物的嵌段之定向的兩種主要技術為：圖跡磊晶(graphoepitaxy)及化學磊晶(chemical epitaxy)。圖跡磊晶使用拓樸約束迫使嵌段共聚物於與該嵌段共聚物之週期性相稱的預定空間中自組織化。為此，圖跡磊晶係在於在基板表面形成主要圖

案，稱之為引導。對於嵌段共聚物之嵌段具有任何化學親和性之該等引導限定使嵌段共聚物之層沉積於其中的區。該等引導使得可控制嵌段共聚物之嵌段的組織化以於該等區內部形成較高解析度之次要圖案。以往，引導係藉由光微影術形成。舉例來說，於可能解決方案中，若構成嵌段共聚物之單體的本質化學性質容許，包含經精心選擇比率之相同單體作為嵌段共聚物 BCP 之單體的統計共聚物可接枝於基板上，因而使得能平衡該基板對於嵌段共聚物 BCP 之初始親和性。其為，例如，用於包含諸如 PS-*b*-PMMA 之嵌段共聚物的系統的慣用選擇方法，以及描述於 Mansky 等人於 *Science*, 1997, 275, 1458 之文章中。化學磊晶本身使用預先繪製於基板上之圖案與嵌段共聚物的不同嵌段之間的化學親和性的對比。因此，只對於嵌段共聚物之嵌段之一具有高親和性的圖案係預先繪製於下方基板的表面，以容許嵌段共聚物之嵌段的垂直定向，而表面其餘部分未顯示對於嵌段共聚物之嵌段的特別親和性。為此，一方面包含對於待沉積的嵌段共聚物之嵌段不具任何特別親和性的中性區(例如，從接枝統計共聚物形成)，及另一方面包含緊密連接區(例如從經待沉積的嵌段共聚物之嵌段之一接枝且作為該嵌段共聚物之嵌段的錨定點之同元聚合物形成)的層係沉積於基板表面。作為錨定點之同元聚合物可製成寬度略大於具有優先親和性之嵌段的寬度，以及在該情況下，容許於基板表面的嵌段共聚物之嵌段「偽公平」分布。此種層因容許基板表面的嵌段共聚物之嵌段的公平或

「偽公平」分布而被稱為「偽中性」，結果該層整體性質中不具有對於嵌段共聚物之嵌段中一者的任何優先親和性。因此，此種位於基板表面之化學磊晶層被視為對於嵌段共聚物呈中性。

【0019】另一方面，控制系統之「上」界面，即，介於嵌段共聚物與周圍氣氛之間的界面，目前仍明顯未良好控制。於先前技術中所述的各種不同途徑當中，由 Bates 等人描述於題為「能使次 10 nm 嵌段共聚物域定向之極性切換表塗層(Polarity-switching top coats enable orientation of sub-10 nm block copolymer domains)」之出版品，Science, 2012, Vol. 338，第 775-779 頁，及描述於 US 2013/280497 中之第一種有希望的解決方案在於，藉由引入沉積於嵌段共聚物表面之上層(亦已知為「表塗層」且於下文表示為 TC)以控制待奈米結構化之嵌段共聚物(其類型為諸如聚(三甲基矽基苯乙烯-*b*-乳交酯)，表示為 PTMSS-*b*-PLA 或聚(苯乙烯-*b*-三甲基矽基苯乙烯-*b*-苯乙烯)，表示為 PS-*b*-PTMSS-*b*-PS)的上界面之表面能。該文件中，具有極性之表塗層係藉由旋塗沉積於待奈米結構化之嵌段共聚物膜上。該表塗層可溶於酸性或鹼性水溶液，此使其能施加至不溶於水的嵌段共聚物之上表面。在所述實例中，該表塗層可溶於水性氫氧化銨溶液。該表塗層為統計或交替共聚物，其組成包含順丁烯二酸酐。於溶液中，順丁烯二酸酐環之開啟使表塗層喪失氮。於退火溫度下嵌段共聚物之自組織化期間，表塗層之順丁烯二酸酐環

再次封閉，該表塗層經歷轉變成較低極性狀態，以及對於嵌段共聚物變成中性，因而能使奈米域相對於此二下界面及上界面垂直定向。該表塗層隨後係藉由在酸性或鹼性溶液中清洗而去除。

【0020】在此等系統中，根據表示為 TC/BCP/基板之堆疊物，藉由旋塗施加之表塗層 TC 層具有液體/黏液形式。嵌段共聚物 BCP 亦必然呈其液體/黏液形式，以能在組裝溫度下自組織化以及產生所希望圖案。現在，以與任何聚合物堆疊物相同方式，此種表塗層 TC 層呈液體或黏液形式施加於本身為液體或黏液形式之嵌段共聚物 BCP 層會導致於嵌段共聚物/表塗層 (BCP/TC) 上界面出現上述關於圖 1C 之相同去濕作用。具體而言，由於導致表塗層 TC 層之表面張力波以及其與下層嵌段共聚物 BCP 之相互作用的放大之流體動力現象，此種堆疊物具有特定不安定的傾向以及導致引入呈嵌段共聚物 BCP 膜不連續形式之嚴重缺陷，因而使其不適於例如用作電子設備之奈米微影術遮罩。以相同方式，沉積之聚合物膜愈薄，即，所考慮之聚合物的分子鏈之迴轉半徑的至少一倍，其愈具有不安定性或暫穩定傾向，因此於下層之表面能與該聚合物之表面能不同時以及於使系統自由發展時更是如此。最後，沉積於下層上之聚合物膜的不安定性通常隨「退火溫度/退火時間」對提高而等比例提高。

【0021】至於由 Bates 等人描述之第一種解決方案，剛於藉由旋塗沉積表塗層 TC 層的步驟之後，溶劑仍陷滯

於聚合物鏈中，伴隨該單體之較低剛性「開放式順丁烯二酸酯」形式。這兩種參數事實上意味著材料之塑化，因而於使該材料能返回酞形式之熱退火之前該材料之玻璃轉化溫度(T_g)可感知地降低。此外，嵌段共聚物 BCP 之組裝溫度(PS-*b*-PTMSS-*b*-PS 嵌段共聚物為 210°C 以及 PTMSS-*b*-PLA 嵌段共聚物為 170°C)相對於表塗層 TC 層之玻璃轉化溫度(其分別係沉積於 PS-*b*-PTMSS-*b*-PS 嵌段共聚物上之 TC-PS 表塗層為 214°C 以及沉積於 PTMSS-*b*-PLA 嵌段共聚物上之 TC-PLA 表塗層為 180°C)的差太小而無法確保不存在去濕作用。最終，組裝溫度亦無法確保於預定 DSA 應用情況下用於形成圖案的正確組裝動力學。

【0022】此外，仍然關於 Bates 等人所述用以避免下方嵌段共聚物 BCP 中之表塗層 TC 層的相互擴散或溶解化之問題的解決方案，表塗層 TC 層之玻璃轉化溫度 T_g 必須高且大於嵌段共聚物之組裝溫度。為獲致此，表塗層 TC 層之組成分子係經選擇以具有高分子質量。

【0023】表塗層 TC 之組成分子因而該具有高玻璃轉化溫度 T_g 以及長分子鏈，以限制下方嵌段共聚物 BCP 中之表塗層 TC 層的溶解化以及避免出現去濕作用。此二參數於合成方面特別有約束性(constraining)。具體而言，表塗層 TC 層必須具有充足聚合度以使其玻璃轉化溫度 T_g 遠高於下方嵌段共聚物之組裝溫度。此外，為了改變表塗層 TC 層之本質表面能以使該層具有相對於下方嵌段共聚物為中性表面能，共聚單體之可能選擇受到限制。最終，

Bates 等人於其出版品中描述引入共聚單體以使鏈剛性化。該等添加之共聚單體為以碳為主之單體，其類型為諸如降莢烯，其不會促進於極性/質子性溶劑中之正確溶解化。

【0024】此外，為了使欲用於定向自組裝奈米微影術領域之應用的此等堆疊聚合物系統正確地發揮作用，不只必須避免去濕作用及相互擴散以滿足表面平面性及分明界面之條件，此外，亦必須滿足額外規定以尤其能於組裝之後產生嵌段共聚物之奈米域的完全垂直度。

【0025】於該等待滿足的額外的規定當中，表塗層 TC 層必須可溶於嵌段共聚物 BCP 本身不溶解於其中的溶劑或溶劑系統中，否則該嵌段共聚物將於沉積表塗層時再溶解，此種層之沉積通常係藉由為人熟知的旋塗技術進行。此種溶劑亦已知為「嵌段共聚物互不相溶溶劑」。表塗層亦必須例如能藉由在適當溶劑中清洗而輕易去除，其本身較佳係與電子設備之設備的標準項目相容。於上述 Bates 等人之出版品中，作者藉由使用一旦於鹼性水溶液中即改變極性(藉由酸-鹼反應將電荷引入鏈中)，然後一旦於該材料沉積然後於高溫下退火之後返回其初始不帶電形式的單體(順丁烯二酸酐)作為構成表塗層 TC 之聚合物鏈的主要基底以規避此點。

【0026】第二個規定在於表塗層 TC 層較佳應相對於嵌段共聚物 BCP 之嵌段為中性，即，其於使嵌段共聚物 BCP 結構化之熱處理時對於待奈米結構化的嵌段共聚物之

各種不同嵌段各者應具有相等界面張力，以確保圖案相對於嵌段共聚物膜之界面的垂直度。

【0027】有鑒於所有上述困難，可證明表塗層材料之化學合成本身就是挑戰。儘管合成此種表塗層以及避免去濕作用及相互擴散有困難，使用此種層似乎為使嵌段共聚物之奈米域與界面垂直定向之基本優先順序。

【0028】於描述於 J.Zhang 等人之出版品 Nano Lett., 2016, 16, 728-735 以及描述於 WO 16/193581 及 WO 16/193582 中之第二種解決方案中，使用第二嵌段共聚物 BCP No. 2 作為表塗層，以溶液中之第一嵌段共聚物 BCP 「開始」。嵌段共聚物 BCP No. 2 包含不同溶解度之嵌段，例如氟嵌段，以及亦具有低表面能，因而自然容許於第一嵌段共聚物表面之第二嵌段共聚物 BCP No. 2 分隔，以及於組裝完成之後於適用溶劑(例如氟化溶劑)中清洗。該第二嵌段共聚物之嵌段的至少一者於組織化溫度下對於待垂直組織化之第一嵌段共聚物膜的全部嵌段具有中性表面能。正如第一解決方案，該解決方案亦有利於去濕作用出現。

【0029】於 H.S. Suh 等人於 Nature Nanotech., 2017, 12, 575-581 所描述之第三解決方案中，作者經由 iCVD(「引發之化學氣相沉積」)法沉積表塗層 TC 層，此使作者們能克服沉積時之表塗層 TC 溶劑必須與嵌段共聚物 BCP 「互不相溶」(即，必須為嵌段共聚物 BCP 之非溶劑)的問題。然而，在該情況下，待覆蓋之表面需要特殊設備(iCVD 室)，

因此涉及比藉由旋塗簡單沉積更長的處理時間。此外，各 iCVD 室的各種不同待反應之單體的比率可各不相同，至似乎必要不斷調整/校正以及進行品質控制試驗的程度，以能將此種方法用於電子設備領域。

【0030】上述用於製造具有平坦表面且層間具有分明界面之聚合物層的堆疊物之各種解決方案不完全令人滿意。此外，當此種堆疊物欲用於 DSA 應用，以及包含待奈米結構化為具有較佳應與界面完全垂直之奈米域的嵌段共聚物膜時，現有的解決方案通常仍太費力且複雜而難以實施，以及使得無法顯著減少與去濕作用及與嵌段共聚物之圖案的不完全垂直度相關之缺陷。所設想的解決方案似乎亦太複雜而無法與工業應用相容。

【0031】因此，於使用欲用作奈米微影術遮罩之包含呈薄膜形式的嵌段共聚物 BCP 之堆疊物以用於有機電子設備之應用的情況下，必須能確認不只嵌段共聚物 BCP 膜完整地覆蓋所考慮之基板的預先中性化表面而無其去濕作用，以及表塗層完整地嵌段共聚物表面而無去濕作用，亦確認沉積於上界面之表塗層對於嵌段共聚物之嵌段任一者無顯著親和性，以確保圖案相對於界面之垂直度。

技術問題

【0032】因此，本發明目標係克服先前技術缺點之至少一者。本發明尤其關於提出控制聚合物堆疊物系統之平面性的方法，該方法使能避免堆疊的聚合物層出現去濕現象，然而堆疊物之下方層中至少一者仍保有視溫度而定呈

液體-黏液形式的可能性，以及介於不同層之間的溶解化現象及於界面處的相互擴散之可能性，以獲得其層係完全平坦且兩層之間的界面分明之堆疊物。該方法亦應能簡單進行及能於工業上實施。

【0033】本發明亦關於克服定向自組裝(DSA)奈米微影術特有的其他問題。具體而言，本發明係關於使表塗層沉積於嵌段共聚物表面上，其避免出現上述去濕作用及相互擴散現象以及其亦對於下方嵌段共聚物之嵌段具有中性表面能，因此嵌段共聚物之奈米域於該嵌段共聚物之組裝溫度下可變成與界面垂直定向。本發明亦關於能用與下方嵌段共聚物互不相溶(即，其不容易攻擊、溶劑化甚至部分或溶解該下方嵌段共聚物)之溶劑沉積此種表塗層。

【發明內容】

【0034】為此，本發明一個標的為製造平面聚合物堆疊物的方法，該方法包括於基板(10)上沉積第一未交聯(共)聚合物層(20)然後沉積第二(共)聚合物層(30)，該等(共)聚合物層之至少一者最初呈液體或黏液形式，該方法的特徵在於將上層沉積於第一聚合物層上時，該上層係呈預聚合物組成物形式，該預聚合物組成物包含於溶液中之一或多種單體及/或二聚物及/或寡聚物及/或聚合物，以及特徵在於包括對該上層(30)進行刺激的另一步驟，該刺激係選自電漿、離子撞擊、電化學方法、化學物質、光輻射，以及能造成該預聚合物層內之分子鏈的交聯反應及容

許獲得交聯表塗層。

【0035】因此，表塗層迅速交聯以形成剛性網狀結構至其沒有時間去濕亦無去濕之物理可能性的程度。如此交聯之上層使得能解決先前存在的數種不同技術問題。首先，該交聯使得能消除表塗層中固有的去濕作用，原因係表塗層於完全交聯之後其分子移動非常受限。其次，該上層之交聯亦使得能消除系統之典型的「液體-液體」去濕作用可能性，表塗層能被視為可能變形之固體，而非於交聯之後以及一旦該系統處於高於下方聚合物層20之玻璃轉化溫度的工作溫度時呈黏性流體。第三，已交聯之表塗層亦能安定下方聚合物層以使其不會令其基板去濕。另外值得注意及不可忽視的點係促進表塗層之材料的化學合成步驟，原因係其使得可克服與合成高分子質量之材料的需求相關之問題，因而提供關於材料之最終架構(組成、質量等)的更佳控制，以及比在高分子質量之材料的情況下明顯較不激烈的的合成操作條件(可控制之雜質含量、溶劑等)。最後，上層使用小分子質量使得能擴展該材料之可能互不相溶溶劑的範圍。事實上，已詳知小質量之聚合物比具有較大質量之相同化學組成的聚合物更容易溶解化。

【0036】根據該方法之其他隨意的特徵：

- 施加以引發交聯反應之刺激為經由電子束施加之電化學方法；
- 用於造成預聚合物層中之交聯反應的刺激為波長範圍從紫外線至紅外線、介於10 nm與1500 nm之間、

及較佳係介於 100 nm 與 500 nm 之間的光輻射；

- 預聚合物組成物層之光交聯步驟係以低於或等於 200 mJ/cm²、較佳係低於或等於 100 mJ/cm² 及更佳係低於或等於 50 mJ/cm² 之能量劑量進行；
- 交聯反應係藉由使堆疊物的溫度在低於 150℃，及較佳係低於 110℃，為時少於 5 分鐘，及較佳係少於 2 分鐘而在上層中傳播；
- 預聚合物組成物為於溶劑中調配、或在無溶劑之情況下使用的組成物，且其至少包含：一種單體、二聚物、寡聚物或聚合物化學物質，或該等各種不同物質之任何混合物，該等物質具有完全相同或部分相同化學性質，以及各包括至少一個能於熱刺激作用之下確保交聯反應的化學官能；以及一或多種能在該刺激作用之下引發交聯反應的化學物質，諸如自由基產生劑、酸及/或鹼；
- 預聚合物組成物之化學物質的至少一者在其化學式中含有至少一個氟及/或矽及/或鍺原子，及/或具有至少兩個碳原子的脂族以碳為主之鏈；
- 所述預聚合物組成物之調配物中亦包含：選自抗氧化劑、弱酸或鹼之化學物質，其能捕獲能引發交聯反應的化學物質，及/或一或多種能改善沉積於下層上之上表塗層的濕潤及/或黏著、及/或均勻性之添加劑，及/或一或多種用於吸收一或多個不同波長之光輻射範圍、或用於修改預聚合物之導電率性

質的添加劑；

- 預聚合物組成物包含交聯光引發劑且係藉由自由基聚合交聯；
- 當聚合作用係經輻射媒介時，預聚合物層之組成單體及/或二聚物及/或寡聚物及/或聚合物係選自以下之非詳盡列表：丙烯酸酯或二丙烯酸酯或三丙烯酸酯或多丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或多甲基丙烯酸酯、或聚氟丙烯酸環氧丙酯或聚氟丙烯酸乙烯酯或聚氟甲基丙烯酸環氧丙酯或聚氟甲基丙烯酸乙烯酯、氟乙烯或氟苯乙烯、丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯、丙烯酸羥基烷酯或甲基丙烯酸羥基烷酯、丙烯酸烷基矽酯或甲基丙烯酸烷基矽酯衍生物、不飽和酯/酸(諸如反丁烯二酸或順丁烯二酸)、胺基甲酸乙烯酯及碳酸乙烯酯、烯丙醚、及硫醇-烯系統；
- 當聚合作用係經輻射媒介時，光引發劑係選自苯乙酮、二苯甲酮、過氧化物、磷、吡喃酮、羥基酮或重氮萘醌、9-氧硫吡喃(thioxanthone)、 α -胺基酮、二苯乙二酮或安息香衍生物；
- 預聚合物組成物包含引發劑且係藉由陽離子聚合交聯；
- 當聚合作用為陽離子聚合時，預聚合物層之組成單體及/或二聚物及/或寡聚物及/或聚合物為包括環氧基/環氧乙烷之化學官能、或乙烯基醚、環醚、硫脒、三噁烷、乙烯基、內酯、內醯胺、碳酸酯、硫

碳酸酯或順丁烯二酸酐型之衍生物；

- 當聚合作用為陽離子聚合時，引發劑為從選自鎘鹽，諸如鎂、鎢、吡啶鎘、烷基吡啶鎘、鎘、銕(oxonium)或重氮鹽之鹽而光產生的酸；
- 光產生的酸可隨意地耦合至選自苯乙酮、二苯甲酮、過氧化物、磷、吡酮、羥基酮或重氮萘醌、9-氧硫吡啶、 α -胺基酮、二苯乙二酮或安息香衍生物之光敏化合物，只要該光敏劑吸收所希望波長即可；
- 預聚合物組成物包含引發劑且係藉由藉由陰離子聚合反應交聯；
- 當聚合作用為陰離子聚合時，預聚合物層之組成單體及/或二聚物及/或寡聚物及/或聚合物為氰基丙烯酸烷酯型、環氧化物/環氧乙烷、丙烯酸酯之衍生物、或異氰酸酯或聚異氰酸酯之衍生物；
- 當聚合作用為陰離子聚合時，引發劑為從選自胺基甲酸酯、醯基肟、銨鹽、磺醯胺、甲醯胺、胺醯亞胺、 α -胺基酮及脒之衍生物而光產生的鹼；
- 當使堆疊物在低於其玻璃轉化溫度之溫度時，第一聚合物層係呈固體形式，或當使堆疊物在高於其玻璃轉化溫度或至其最高玻璃轉化溫度之溫度時，該第一聚合物層係呈黏液-液體形式；
- 第一聚合物層為能於組裝溫度下變成奈米結構化之嵌段共聚物，在第一嵌段共聚物層的沉積步驟之

前，方法包含下方基板之表面的中性化步驟；以及於用以形成交聯表塗層之上層之交聯步驟之後，該方法包含藉由使所獲得之堆疊物經歷組裝溫度進行構成第一層的嵌段共聚物之奈米結構化步驟，該組裝溫度係低於表塗層材料表現得如黏彈性流體的溫度，該溫度係高於表塗層材料之玻璃轉化溫度，以及較佳的，該組裝溫度係低於呈已交聯形式之表塗層的玻璃轉化溫度；

- 下方基板表面之中性化步驟包括於該基板的表面上預先繪製圖案，該等圖案係於沉積嵌段共聚物之第一層的步驟之前藉由任何性質的微影術步驟或一系列微影術步驟預先繪製，該等圖案係欲用以藉由習知為化學磊晶或圖跡磊晶之技術或者此二技術之組合來導引嵌段共聚物的組織化，以獲得經中性化或偽中性化表面；
- 嵌段共聚物於其嵌段之一中包含矽；
- 第一嵌段共聚物層之沉積厚度至少等於該嵌段共聚物之最小厚度的 1.5 倍；
- 預聚合物層之溶劑係選自 Hansen 溶解度參數使 $\delta_p \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ 及 / 或 $\delta_h \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ ，且 $\delta_d < 25 \text{ MPa}^{1/2}$ 之溶劑或溶劑混合物；
- 預聚合物層之溶劑係選自醇類，諸如甲醇、乙醇、異丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、乳酸乙酯；二醇類，諸如乙二醇或丙二醇；或選自二甲亞砜 (DMSO)、二

甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、乙腈、 γ -丁內酯、水、或其混合物；

- 預聚合物層之組成物包含各帶有確保交聯之官能的單體及/或二聚物及/或寡聚物及/或聚合物之多組分混合物，以及單體單元之表面能各不相同的各種不同單體單元；
- 預聚合物層之組成物亦包含作為添加劑添加的塑化劑及/或濕潤劑；
- 預聚合物層之組成物亦包含剛性共聚單體，該等剛性共聚單體係選自結構中包括一或多個芳族環、或單環或多環脂族結構，且具有一或多個適合目標交聯反應之化學官能的衍生物；及更特別的是降苡烯衍生物、丙烯酸異苡酯或甲基丙烯酸異苡酯、苯乙烯或蔥衍生物、及丙烯酸金剛烷酯或甲基丙烯酸金剛烷酯。

【0037】本發明之目的亦為藉由嵌段共聚物之定向組裝的製造奈米微影術遮罩之方法，該方法包含根據剛才上述之方法的步驟，以及特徵在於在構成第一層的嵌段共聚物之奈米結構化步驟之後，另一步驟包括移除表塗層以留下具有最小厚度之奈米結構化嵌段共聚物膜，然後將該嵌段共聚物之與界面垂直定向的嵌段中至少一者移除以形成能用作奈米微影術遮罩之多孔膜。

【0038】根據該方法之其他隨意的特徵：

- 當嵌段共聚物係沉積為大於最小厚度之厚度時，該

嵌段共聚物之超厚厚度係與表塗層之移除同時或依序移除，以留下具有最小厚度之奈米結構化嵌段共聚物膜，然後將該嵌段共聚物之與界面垂直定向的嵌段中至少一者移除以形成能用作奈米微影術遮罩之多孔膜；

- 表塗層及/或嵌段共聚物之超厚厚度及/或嵌段共聚物之嵌段係藉由乾式蝕刻移除；
- 表塗層及/或嵌段共聚物之超厚厚度及嵌段共聚物之一或多種嵌段的蝕刻步驟係藉由電漿蝕刻在同一蝕刻室中依次進行；
- 於表塗層之交聯步驟時，於表塗層之特定區上，使堆疊物接受光輻射及/或局部電子束，以產生對於下方嵌段共聚物具有中性親和性之表塗層的已交聯區以及對於下方嵌段共聚物具有非中性親和性之非交聯區；
- 於表塗層之局部光交聯之後，堆疊物係經容許預聚合物層沉積之溶劑清洗以移除非照射區；
- 將對於下方嵌段共聚物為非中性的另一預聚合物材料沉積於未事先照射且無表塗層之區，然後將該非中性預聚合物材料曝露於刺激以使其在預定位置交聯；
- 於堆疊物在嵌段共聚物之組裝溫度之下退火的步驟時，於位於面向中性已交聯表塗層區之區中形成與界面垂直之奈米域，以及於位於面向無已交聯中性

表塗層區之嵌段共聚物區中形成與界面平行之奈米域。

【0039】最後，本發明之標的係沉積於基板上且包含至少兩個彼此堆疊之(共)聚合物層的聚合物堆疊物，其特徵在於沉積於第一(共)聚合物層上之習知為表塗層的上層係根據上述方法原位交聯所獲得，該堆疊物係欲用於選自航太或航空或機動載具或風力機領域之表面保護、塗料、墨水、膜片之製造，微電子、光電子或微流控組件之生產的應用。

【0040】更具體而言，該堆疊物欲用於定向自組裝奈米微影術領域之應用，第一(共)聚合物層為嵌段共聚物以及沉積有該嵌段共聚物之層的表面及表塗層之表面較佳係對於嵌段共聚物之嵌段具有中性表面能。

【圖式簡單說明】

【0041】閱讀以例示性且非限制性實例所提供的本說明並參考附圖將明白本發明之其他特徵及優點，該等圖表示：

- 圖 1A 至 1C 為已描述之各種聚合物堆疊物及其隨著時間的改變之橫斷面觀看圖，
- 圖 2 為已描述之根據本發明之聚合物的堆疊物之橫斷面觀看圖，其未經歷任何去濕作用或任何相互擴散，
- 圖 3 為根據本發明之專用於製造奈米微影術遮罩的定向自組裝(DSA)奈米微影術中之應用的堆疊物之橫斷面

觀看圖，

- 圖 4 為根據本發明之專用於在基板中產生各種不同圖案之定向自組裝(DSA)奈米微影術中的應用之另一堆疊物的橫斷面觀看示意圖。

【實施方式】

【0042】用語「聚合物」意指共聚物(統計、梯度、嵌段或交替型)或同元聚合物。

【0043】所使用之用語「單體」係關於可經歷聚合作用之分子。

【0044】所使用之用語「聚合作用」係關於單體或單體之混合物轉化成預定架構之混合物(嵌段、梯度、統計等)的過程。

【0045】用語「共聚物」意指結合數種不同單體單元之聚合物。

【0046】用語「統計共聚物」意指沿著鏈之單體單元的分布遵循統計法則之共聚物，例如 Bernoulli(零階 Markov)或一階或二階 Markov 型。當重複單元齊著鏈隨機分布時，聚合物係藉由 Bernoulli 法形成，且係稱為隨機共聚物。即使於共聚物合成期間盛行之統計方法未知時，亦經常使用用語「隨機共聚物」。

【0047】用語「梯度共聚物」意指單體單元之分布沿著鏈逐步改變的共聚物。

【0048】用語「交替共聚物」意指包含至少兩種沿著

鏈交替分布之單體物質的共聚物。

【0049】用語「嵌段共聚物」意指包含各獨立聚合物物質的一或多種未經間雜順序之聚合物，該聚合物順序化學上彼此不同且經由化學(共價、離子、氫或配位)鍵結合在一起。該等聚合物順序亦已知為聚合物嵌段。該等嵌段具有相分隔參數(Flory-Huggins相互作用參數)，因此若各嵌段之聚合程度大於臨界值，彼等互不溶混且分離成奈米域。

【0050】上述用語「溶混性」係指二或更多種化合物完全混合以形成均相或「偽均相」，即，沒有任何明顯短範圍或長範圍晶體或準晶對稱之相，的能力。混合物之溶混性質可於混合物之玻璃轉化溫度(T_g)的總和嚴格低於單獨採用之化合物的 T_g 值的總和時測定。

【0051】本說明中，提及的「自組裝」及「自組織化」二者或者提及的「奈米結構化」係描述嵌段共聚物於組裝溫度(亦習知為退火溫度)下之為人熟知的相分離現象。

【0052】用語「嵌段共聚物的最小厚度「 e 」」意指作為奈米微影術遮罩之嵌段共聚物膜的厚度，於該厚度下方無法再將具有令人滿意的最終形式因子的嵌段共聚物膜之圖案轉移至下方基板。通常，就具有高相分隔參數 χ 之嵌段共聚物而言，最小厚度「 e 」係至少等於嵌段共聚物之週期 L_0 的一半。

【0053】用語「多孔膜」表示已移除一或多個奈米域

且留下形狀對應於經移除之奈米域的形狀的孔之嵌段共聚物膜，該等形狀可為球形、圓柱形、層狀或螺旋形。

【0054】用語「中性」或「偽中性」表面意指表面之整體性質對於嵌段共聚物之嵌段的一者不具任何優先親和性。此因而容許表面之嵌段共聚物之嵌段公平或「偽公平」分布。

【0055】基板之表面的中性化使得能獲得此種「中性」或「偽中性」表面。

【0056】用語特定材料「x」之「表面能」(表示為 γ_x)係界定為相較於材料整體內部之能的材料表面之過剩能。於材料呈液體形式時，其表面能等於其表面張力。

【0057】當提及材料及特定嵌段共聚物之嵌段的表面能或更具體係提及其界面張力時，其係在特定溫度下，及更具體係在容許嵌段共聚物自組織化之溫度下比較。

【0058】用語(共)聚合物之「下界面」意指與下層或與沉積有該(共)聚合物之基板接觸的界面。應注意的是，在本說明全文中，當所考慮之聚合物為欲用作奈米微影術遮罩之待奈米結構化的嵌段共聚物時，該下界面係經由標準技術中性化，即，其整體性質中對於嵌段共聚物之嵌段之一者不具任何優先親和性。

【0059】用語(共)聚合物之「上界面」或「上表面」意指與施加至(共)聚合物表面的習知為表塗層且表示為TC之上層接觸的界面。應注意的是，在本說明全文中，當所考慮之聚合物為欲用作奈米微影術遮罩之待奈米結構化的

嵌段共聚物時，表塗層 TC 之上層，如同下層，較佳係對於嵌段共聚物之嵌段之一者不具任何優先親和性，因此嵌段共聚物之奈米域可於該組裝退火時與界面垂直定向。

【0060】用語「與(共)聚合物互不相溶之溶劑」意指無法攻擊或溶解該(共)聚合物之溶劑。

【0061】用語「液體聚合物」或「黏液聚合物」意指於高於玻璃轉化溫度下，由於其橡膠態緣故，因賦予其分子鏈自由移動的可能性而具有提高之變形能力。只要材料不為固體形式，即，因其分子鏈之微不足道移動率而為不可變形的，則會出現流體動力現象，其為去濕作用之成因。

【0062】本發明之情況下，考慮任何聚合物堆疊物系統，即，包含至少兩個彼此堆疊之(共)聚合物層的系統。該堆疊物視其預定應用而言，可沉積於任何性質之固體基板(氧化物、金屬、半導體、聚合物等)。此種系統之各種不同界面可具有「液體/固體」或「液體/液體」構造。因此，具有液體或黏液形式之上(共)聚合物層視預定應用而定，沉積於可為固體或液體或黏液形式之下方(共)聚合物層。更具體而言，下方(共)聚合物層視根據本發明用以控制堆疊物之平面性的方法期間之工作溫度相對於其玻璃轉化溫度 T_g 而定，可為固體或液體或黏液。

【0063】圖 2 表示此種聚合物堆疊物。該堆疊物係沉積於例如基板 10 上，且包含例如兩個彼此堆疊之聚合物層 20 及 30。視預定應用而定，第一層 20 可於沉積於習知為表

塗層 TC 之第二上層 30 時不為固體或液體/黏液形式。更具體而言，當使堆疊物在低於其玻璃轉化溫度之溫度時，第一層 20 係呈固體形式，或當使堆疊物在高於其玻璃轉化溫度之溫度時，第一層 20 係呈液體-黏液形式。表塗層 TC 層 30 係經由標準沉積技術，例如旋塗，施加至下層 20 之表面，且呈液體/黏液形式。

【0064】就本發明目的而言，用語「聚合物堆疊物之平面性」係針對該堆疊物之全部界面。本發明方法實際上使得能控制介於基板 10 與第一層 20 之間的界面之平面性及/或介於第一層 20 與表塗層 30 之間的界面之平面性及/或介於表塗層 30 與空氣之間的界面之平面性。

【0065】為了避免表塗層 TC 層 30 於剛沉積於下層 20 上之後即出現去濕作用，以及為了避免尤其是界面為液體/液體構造之情況(對應於圖 1C 所示之情況)下於界面的相互擴散，本發明有利地包括沉積呈預聚合物組成物形式之上層 30，該預聚合物組成物表示為預 TC，其包含於溶液中之一或多種單體及/或二聚物及/或寡聚物及/或聚合物。為求簡單起見，該等化合物於本說明其餘部分亦稱為「分子」或「物質」。拜施加刺激之賜，交聯反應於原位發生在所沉積之預聚合物預 TC 層內，以及經由所沉積之預聚合物層的組成聚合物鏈之交聯反應產生具有高分子質量的 TC 聚合物。於該反應期間，該等鏈之初始大小隨著反應於該層中傳播而增大，因此於後續層呈液體或黏液形式時大幅限制已交聯表塗層 TC 層 30 於下方聚合物層 20 中之溶

解化，以及等比例延遲去濕作用出現。

【0066】較佳的，預聚合物組成物係於與已存在於基板上之聚合物的第一層20互不相溶之溶劑中調配，且至少包含：

- 一種單體、二聚物、寡聚物或聚合物化學物質，或該等各種不同物質之任何混合物，該等物質具有完全相同或部分相同化學性質，以及各包括至少一個能於刺激作用之下確保交聯反應傳播的化學官能；及
- 一或多種能在該刺激作用之下引發交聯反應的化學物質，諸如自由基產生劑、酸及/或鹼。

【0067】於一個實施變體中，可使用無溶劑之預聚合物組成物。

【0068】優先地，於本發明之情況下，預聚合物組成物之化學物質的至少一者在其化學式中含有至少一個氟及/或矽及/或鍺原子，及/或具有至少兩個碳原子的脂族以碳為主之鏈。此種物質使得可能改善預聚合物組成物於與下方聚合物層20互不相溶之溶劑中的溶解度及/或有需要時，尤其是就DSA應用而言，能有效率地修改表塗層TC層的表面能，及/或促進預聚合物組成物於下方(共)聚合物層20上之濕潤，及/或強化表塗層TC層對於後續電漿蝕刻步驟的強度。

【0069】隨意的，該預聚合物組成物於其配方中亦可包含：

- 選自抗氧化劑、弱酸或鹼之化學物質，其能捕獲該等能引發交聯反應的化學物質，及/或
- 一或多種用於改善上表塗層的濕潤及/或黏著、及/或均勻性之添加劑，及/或
- 一或多種用於吸收一或多個不同波長之光輻射範圍、或用於修改該預聚合物之導電率性質的添加劑。

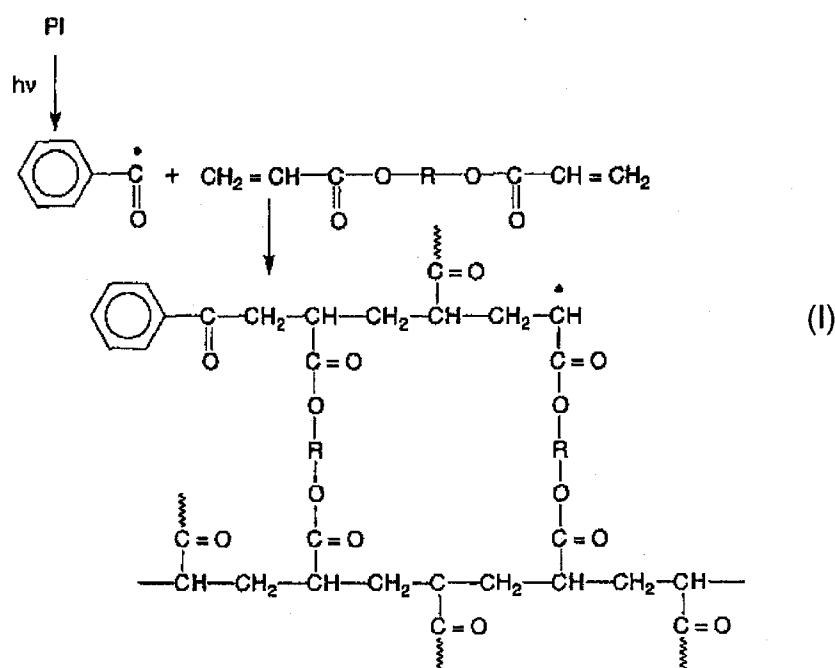
【0070】交聯可藉由任何已知方式，諸如化學交聯/聚合，藉由親核或親電子或其他化學物質，經由電化學方法(氧化還原或藉由經由電子束之單體斷裂)、藉由電漿、藉由離子撞擊或者藉由曝露於光輻射進行。較佳的，刺激為電化學性質，且係經由電子束或光輻射施加，及更佳係其為光輻射。

【0071】於特別有利的實施態樣中，預聚合物層預TC之組分的交聯反應係藉由使該層曝露於光輻射，諸如波長範圍從紫外線至紅外線之輻射而活化。較佳的，照明波長係介於10與1500 nm之間，及更佳係介於100 nm與500 nm之間。於特定實施態樣中，用於將層曝露於光輻射的光源可為雷射裝置。在此種情況下，雷射之波長較佳係以下列波長之一為中心：436 nm、405 nm、365 nm、248 nm、193 nm、172 nm、157 nm或126 nm。此種交聯反應具有在環境溫度或中等溫度，較佳係低於或等於150℃及更佳係低於或等於110℃下進行的優點。其亦非常迅速，從約數秒至數分鐘，較佳少於2分鐘。較佳的，只要避免曝

露於光源，預聚合物層之組成化合物於交聯之前於溶液中係呈安定狀態。因此其係貯存於不透明容器中。當此種預聚合物層係沉積於下方聚合物層20上時，於溶液中安定的成分接受光輻射而容許該層於非常短期間(通常少於2分鐘)內交聯。因此，表塗層沒有時間去濕。此外，隨著反應逐漸傳播，鏈之大小增加，其於界面呈「液體/液體」構造時限制於該界面的溶解化及相互擴散問題。

【0072】關於該光引發之交聯，兩大類化合物為極突出的預聚合物層預TC之組成物。

【0073】第一類關於經由自由基型物質反應的化合物。因此，其為自由基聚合，其可能的反應機制係由以下反應(I)圖示。



【0074】於該反應實例中，光引發劑(表示為PI)為可光斷裂之芳族酮，以及遙螯/二官能寡聚物為R可能選自例

如聚酯、聚醚、聚胺甲酸酯及聚矽氧烷之二丙烯酸酯。

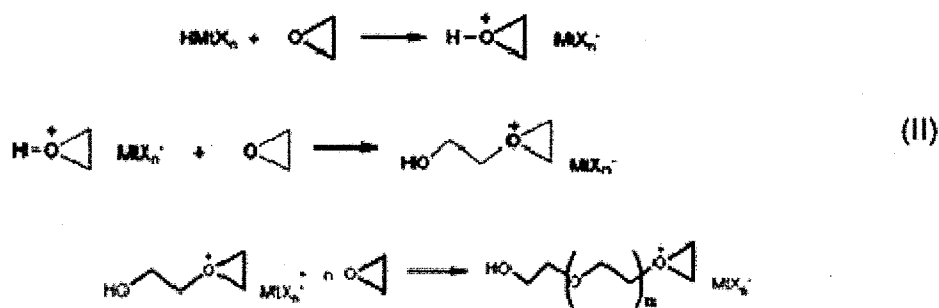
【0075】更常見的，預聚合物組成物之組成單體及/或二聚物及/或寡聚物及/或聚合物係選自丙烯酸酯或二丙烯酸酯或三丙烯酸酯或多丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或多甲基丙烯酸酯、或聚氟丙烯酸環氧丙酯或聚氟丙烯酸乙烯酯或聚氟甲基丙烯酸環氧丙酯或聚氟甲基丙烯酸乙烯酯、氟乙烯或氟苯乙烯、丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯、丙烯酸羥基烷酯或甲基丙烯酸羥基烷酯、丙烯酸烷基矽酯或甲基丙烯酸烷基矽酯衍生物、不飽和酯/酸(諸如反丁烯二酸或順丁烯二酸)、胺基甲酸乙烯酯及碳酸乙烯酯、烯丙醚、及硫醇-烯系統。

【0076】較佳但不限制本發明，預聚合物層之成分為多官能且於同一分子上帶有至少兩個能確保聚合反應的化學官能。

【0077】該組成物亦包含隨選定之照明波長而精心選擇的光引發劑。市面上存在眾多具有不同化學性質之自由基光引發劑，例如苯乙酮、二苯甲酮、過氧化物、磷、吡啶酮、羥基酮或重氮萘醌、9-氧硫吡啶、 α -胺基酮、二苯乙二酮或安息香衍生物。

【0078】可包括於預聚合物層之組成物中的第二類化合物係關於經由陽離子聚合反應之化合物。例如包含環氧基/環氧乙烷型之化學官能、或乙烯基醚、環醚、硫脒、三噁烷、乙烯基、內酯、內醯胺、碳酸酯、硫碳酸酯及順丁烯二酸酐之衍生物即為此種實例，然後其可經由光產生

的酸(表示為PGA)交聯/聚合。此種環氧樹脂之陽離子光聚合反應的機制係由以下反應(II)圖示。



【0079】該情況中，市面上可獲得許多光產生的酸PGA前驅物結構，因而提供用於產生交聯反應之觸媒的酸HMtX_n之可能光波長大量選擇的途徑。此種前驅物可選自例如鎘鹽，諸如鎂、鋅、吡啶鎘、烷基吡啶鎘、鎘、鋅及重氮鹽之鹽。鎘鹽於照射下形成強酸HMtX_n。如此形成之酸則對單體之可聚合/可交聯化學官能提供質子。若該單體幾無鹼性/反應性，則酸必須強到足以使平衡明顯地朝交聯反應之傳播及鏈生長平移，如前文反應(II)所示。

【0080】在一變體中，若選擇的照明波長不完全對應於PGA酸之正確吸光率，亦可能將光產生的酸PGA與光敏劑耦合。此種光敏劑將應選自例如苯乙酮、二苯甲酮、過氧化物、磷、吡喃酮、羥基酮或重氮萘醌、9-氧硫吡啶、α-胺基酮、二苯乙二酮或安息香衍生物之光敏化合物，只要該光敏劑吸收所希望波長即可。

【0081】亦可能有使用其他類型之衍生物的其他離子聚合。因而，亦可設想例如離子聚合/交聯反應。在該類反應中，反應物質為光產生的有機鹼(表示為PGB)，其於

預聚合物層之組成物的單體所攜帶的一或多個可聚合/可交聯官能上反應。

【0082】在該情況下，光產生的有機鹼 PGB 可選自諸如胺基甲酸酯、醯基肟、銨鹽、磺醯胺、甲醯胺、胺醯亞胺、 α -胺基酮及脒之化合物。

【0083】組成物之單體、二聚物、寡聚物及/或聚合物本身可選自諸如氰基丙烯酸烷酯、環氧化物/環氧乙烷、丙烯酸酯之衍生物、或異氰酸酯或聚異氰酸酯之衍生物。在該情況下，光產生的有機鹼 PGB 可於聚合/交聯反應期間嵌入構成聚合物之鏈的分子結構中。

【0084】預聚合物層之溶劑係經選擇以與下層之聚合物系統完全「互不相溶」，以避免該聚合物於沉積步驟(例如藉由旋塗)期間於預聚合物層用的溶劑中可能再溶解。每一個別層用之溶劑因而極大程度取決於已沉積於基板上的聚合物材料之化學性質。因此，若已沉積之聚合物幾無極性/質子性，其溶劑係選自幾無極性及/或幾無質子性溶劑，預聚合物層因而能溶解化且沉積於使用相當極性及/或質子性之溶劑的第一聚合物層上。反之，若已沉積之聚合物相當極性/質子性，預聚合物層用之溶劑將可選自幾無極性及/或幾無質子性溶劑。根據本發明一優先然而考慮先前所述並非限制性的實施態樣，預聚合物層係使用極性及/或質子性溶劑/溶劑混合物沉積。更精確地說，各種不同溶劑之極性/質子性質係根據 Hansen 溶解度參數命名法描述(Hansen, Charles M. (2007) Hansen solubility

parameters: a user's handbook, CRC Press, ISBN 0-8493-7248-8), 其中用語「 δ_d 」表示溶劑/溶質分子之間的分散力, 「 δ_p 」表示分子之間的偶極力之能, 以及「 δ_h 」表示分子之間的可能氫鍵結力之能, 該等值係於 25°C 下列表。於本發明之情況下, 用語「極性及/或質子性」定義具有極性參數以使 $\delta_p \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ 及/或氫鍵結參數以使 $\delta_h \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ 之溶劑/分子或溶劑混合物。相似的, 當 Hansen 溶解度參數使 $\delta_p < 10 \text{ MPa}^{1/2}$ 及/或 $\delta_h < 10 \text{ MPa}^{1/2}$, 及較佳為 $\delta_p \leq 8 \text{ MPa}^{1/2}$ 及/或氫鍵結參數使 $\delta_h \leq 9 \text{ MPa}^{1/2}$ 時, 溶劑/分子或溶劑混合物定義為「幾無極性及/或質子性」。

【0085】根據本發明較佳但非限制性形式, 預聚合物層之溶劑係選自具有氫官能之化合物, 例如醇類, 諸如甲醇、乙醇、異丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、乳酸乙酯; 或二醇類, 諸如乙二醇或丙二醇; 或者選自二甲亞砜(DMSO)、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、乙腈、 γ -丁內酯、水、或其混合物。

【0086】更常見的, 於本發明優先但非詳盡實施態樣之一的情況下, 預聚合物層的各種不同成分於如前文界定 Hansen 溶解度參數使 $\delta_p \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ 及/或 $\delta_h \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ 且分散參數 $\delta_d < 25 \text{ MPa}^{1/2}$ 的溶劑中可溶解及安定。

【0087】藉由照射預聚合物層之交聯反應可於遠低於下方聚合物層 20 的玻璃轉化溫度之中等溫度下發生, 以促進反應物質擴散, 因而提高已交聯網狀結構的剛性。通常, 光引發劑或光產生的酸 PGA 或光產生的鹼之活化可於

低於 50°C 及較佳低於 30°C 之溫度下開始，持續期間通常少於 5 分鐘，較佳係少於 1 分鐘。其次，於第二階段中，交聯反應可藉由使堆疊物的溫度較佳低於 150°C，及更佳低於 110°C，為時少於 5 分鐘及較佳少於 2 分鐘，以促進反應物質(質子、自由基等)於預聚合物層內擴散而傳播。

【0088】根據本發明一個變體，預聚合物層之光照射係在處於所希望溫度，較佳低於 110°C 下之堆疊物上直接進行，以最佳化總反應時間。

【0089】於交聯反應之前，表塗層 TC 層可呈嵌段或統計、隨機、梯度或交替共聚物形式，其於例如共聚單體中之一者為多官能時可具有直鏈或星形結構。

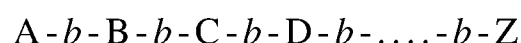
【0090】如上述之本發明適用於任何類型的聚合物堆疊物。於此等堆疊物之多樣及多變的應用當中，本案申請人亦將焦點放在定向自組裝(DSA)奈米微影術。然而，本發明不局限於該實例，其係供示例說明且絕無限制目的。具體而言，此種應用之情況下，表塗層 TC 上層亦應滿足其他額外規定，以尤其容許下方嵌段共聚物之奈米域能成為與界面垂直定向。

【0091】圖 3 圖示專用於有機電子設備領域中之應用的聚合物堆疊物。該堆疊物係沉積於基板 10 之表面上。該基板之表面係事先經由標準技術中性化或偽中性化。為進行此，基板 10 包括或不包括圖案，該等圖案係於沉積該嵌段共聚物(BCP)之第一層(20)的步驟之前藉由任何性質的微影術步驟或一系列微影術步驟預先繪製，該等圖案係欲

用以藉由習知為化學磊晶或圖跡磊晶之技術或者此二技術之組合來導引該嵌段共聚物(BCP)的組織化，以獲得經中性化表面。一特定實例在於接枝包括精心選擇比率之與沉積於表層上的嵌段共聚物BCP 20的單體相同之單體的統計共聚物之層11。統計共聚物之層11使能平衡基板對於嵌段共聚物BCP 20的初始親和性。接枝反應可經由任何熱或光化學方式，或者藉由例如氧化還原獲得。其次，表塗層TC層30係沉積於嵌段共聚物BCP層20上。該TC層30應對於嵌段共聚物20之嵌段不具任何優先親和性，以使於組裝溫度 T_{ass} 下退火時產生的奈米域21、22變成與界面垂直定向，如圖3所示。讀嵌段共聚物於組裝溫度下必定為液體/黏液，以能奈米結構化。表塗層TC層30係沉積於呈液體/黏液形式之嵌段共聚物20上。兩個聚合物層之間的界面因而呈液體/液體構造，其有利於相互擴散及去濕作用。

【0092】較佳的，嵌段共聚物20之組裝溫度 T_{ass} 低於呈已交聯形式之表塗層TC層30的玻璃轉化溫度 T_g ，或至少低於表塗層TC材料表現如黏彈性流體的溫度。該溫度並且在對應於黏彈性表現之溫度範圍內，其高於表塗層TC材料的玻璃轉化溫度 T_g 。

【0093】至於待奈米結構化之嵌段共聚物層20(亦表示為BCP)，其包含「 n 」個嵌段， n 為大於或等於2之任何整數。嵌段共聚物BCP係由以下通式更具體定義：



其中A、B、C、D...、Z為嵌段「 i 」...「 j 」，其表示

純化學物質，即，各嵌段為一組聚合在一起之相同化學性質的單體，或一組共聚在一起之共聚單體，全部或部分呈嵌段或統計或隨機或梯度或交替共聚物形式。

【0094】待奈米結構化之嵌段共聚物 BCP 的各嵌段「i」...「j」因而可能寫為以下形式： $i=a_i\text{-co-}b_i\text{-co-}\dots\text{-co-}z_i$ ，其中 $i\neq\dots\neq j$ ，全部或部分。

【0095】嵌段共聚物 BCP 之嵌段 $i\dots j$ 各者中的各物質之體積分率 $a_i\dots z_i$ 的範圍為 1% 至 99%，呈單體單元形式計。

【0096】嵌段 $i\dots j$ 各者之體積分率的範圍為嵌段共聚物 BCP 之 5% 至 95%。

【0097】體積分率係定義為物質之體積相對於嵌段之體積，或嵌段之體積相對於嵌段共聚物之體積。

【0098】共聚物之嵌段的各物質之體積分率、或嵌段共聚物之各嵌段的體積分率係以下述方式測量。若為嵌段共聚物，於物質之至少一者或嵌段之一者包括數種共聚單體的共聚物內，可藉由質子 NMR 測量整體共聚物中各單體的莫耳分率，然後藉由使用各單體單元之莫耳質量推算回質量分率。為了獲得嵌段之各物質的質量分率或共聚物各嵌段之質量分率，添加該物質或該嵌段之組成共聚單體的質量分率則足夠。各物質或嵌段之體積分率可隨後從各物質或嵌段之質量分率測定，以及從該物質或嵌段形成之聚合物的密度測定。然而，並非總是可獲得單體經共聚之聚合物的密度。在該情況下，物質或嵌段之體積分率係從其

質量分率及從該物質或該嵌段之質量佔優勢之化合物的密度測定。

【0099】嵌段共聚物 BCP 之分子質量範圍可為 1000 至 500000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

【0100】嵌段共聚物 BCP 可具有任何類型之架構：直鏈、星狀分支(三或多臂)、接枝、樹枝狀或梳狀。

【0101】嵌段共聚物之嵌段 $i, \dots j$ 各者具有表示為 $\gamma_i \dots \gamma_j$ 之表面能，其為該嵌段特有的且取決於其化學成分，即，取決於構成該嵌段之單體或共聚單體的化學性質。同樣的，基板之組成材料各者具有其自有的表面能值。

【0102】當嵌段共聚物之嵌段與特定材料「 x 」(其可為例如氣體、液體、固體表面或其他聚合物相)相互作用時，其嵌段 $i \dots j$ 各者亦具有表示為： X_{ix} 之 Flory-Huggins 型相互作用參數，以及表示為「 γ_{ix} 」之界面能，其中 $\gamma_{ix} = \gamma_i - (\gamma_x \cos \theta_{ix})$ ，其中 θ_{ix} 為介於材料 i 與 x 之間的接觸角。介於嵌段共聚物兩個嵌段 i 及 j 之間的相互作用參數因而表示為 X_{ij} 。

【0103】存在連結特定材料 i 之 γ_i 與 Hildebrand 溶解度參數 δ_i 之關係，如 Jia 等人於文獻 *Journal of Macromolecular Science, B*, 2011, 50, 1042 中所述。事實上介於兩種特定材料 i 及 x 之間的 Flory-Huggins 相互作用參數係與材料的本質表面能 γ_i 及 γ_x 間接關聯，因此可以表面能或以相互作用參數來描述材料表面發生的物理現象。

【0104】當論及材料之表面能以及特定嵌段共聚物

BCP之表面能時，意味著於特定溫度下比較表面能，且該溫度為容許BCP自組織化之溫度(或為該溫度範圍的至少一部分)。

【0105】以前述聚合物之任何堆疊物的相同方式，沉積於嵌段共聚物BCP層20上之上層30係呈預聚合物組成物(表示為預TC)形式，且包含一或多種於溶液中之單體及/或二聚物及/或寡聚物及/或聚合物。藉由施加刺激，於該例中為波長範圍從紫外線至紅外線、介於10 nm至1500 nm之間、及較佳係介於100 nm與500 nm之間的光輻射，預聚合物層之組成分子鏈的交聯或聚合反應於原位發生於沉積之預聚合物預TC層中，且導致產生高分子質量之TC聚合物。然後產生單聚合物鏈，其與下方嵌段共聚物BCP極難溶混，因而大幅限制表塗層TC層30於嵌段共聚物BCP之下層20中溶解化，且等比例延遲去濕作用出現。因此，表塗層TC層30之光交聯/光聚合使得能不僅避免下方嵌段共聚物BCP 20上之表塗層TC層30的相互擴散及去濕問題，亦能安定嵌段共聚物層20以使其不會從其基板10去濕。表塗層TC層30之交聯因而使得能獲得表面完全平坦、具有完全分明之基板/嵌段共聚物(基板/BCP)及嵌段共聚物/表塗層(BCP/TC)界面的堆疊物。

【0106】如此交聯之此種表塗層TC層於容許下方嵌段共聚物BCP 20自組裝之溫度下具有介於10與50 mN/m，較佳係介於20與45 mN/m及更佳係介於25與40 mN/m之表面能。

【0107】然而，該交聯反應涉及化學物質，諸如碳陰離子、碳陽離子或自由基，其比單純的非可交聯表塗層更具反應性。因此，於特定情況下，該等化學物質能擴散及可能使嵌段共聚物 **BCP 20** 降解。此種擴散取決於反應之傳播溫度及取決於所涉及之化學物質的性質。然而，因表塗層 **TC層 30** 與嵌段共聚物 **BCP層 20** 之不溶混性質之故，其非常局限於至多數奈米以及在所有實例中均小於 10 nm 的厚度。由於此種擴散，嵌段共聚物層之有效厚度因而會縮小。為了補償該可能的擴散，嵌段共聚物 **BCP 20** 可沉積為較大厚度 ($e+E$)，例如至少等於嵌段共聚物之最小厚度的 1.5 倍。在該情況下，於奈米結構化之後及於移除表塗層 **TC層** 時，嵌段共聚物之超厚厚度 E 亦被移除而僅保留該嵌段共聚物之具有最小厚度 e 的下方部分。

【0108】儘管如此，若發生擴散時，由於擴散局限於最大厚度數奈米，其形成包含嵌段共聚物 **BCP 20** 之成分及表塗層 **TC層 30** 之成分的緊密混合物之中間層。該中間層則具有介於純表塗層 **TC 30** 之表面能與嵌段共聚物 **BCP 20** 之嵌段的表面能之平均值之間的中間表面能，因此對於嵌段共聚物 **BCP** 之嵌段中的一者不具任何特別親和性，及因而容許下方嵌段共聚物 **BCP 20** 之奈米域與界面垂直定向。

【0109】有利的，沉積預聚合物層然後使之交聯使得能克服與需要合成高分子質量之表塗層材料相關的問題。其事實上足以合成分子質量更合理(通常為小約一個數量級)之單體、二聚物、寡聚物或聚合物，因而限制化學合

成步驟特有的困難及操作條件。預聚合物組成物之交聯則使得可於原位產生該等高分子質量。

【0110】沉積包含分子質量低於未經交聯之表塗層材料的單體、二聚物、寡聚物或聚合物之預聚合物組成物亦使得可擴大表塗層 TC 材料用之溶劑的可能範圍，該等溶劑需要與嵌段共聚物 BCP 互不相溶(orthogonal)。

【0111】有利的，預聚合物組成物預 TC 可包含氟單體、二聚物、寡聚物或聚合物，彼等可溶解於嵌段共聚物通常不溶於其中的下列溶劑：醇溶劑，例如甲醇、乙醇、異丙醇、1-甲氧基-2-丙醇或乳酸乙酯；二醇類，諸如乙二醇或丙二醇；或者二甲亞砜(DMSO)、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、乙腈、 γ -丁內酯、水、或其混合物。

【0112】以上述相同方式，兩大類化合物為極突出的預聚合物層預 TC 之組成物。第一類關於經由自由基型物質反應的化合物。此為自由基光聚合作用。預聚合物組成物之組成單體及/或二聚物及/或寡聚物及/或聚合物係選自丙烯酸酯或二丙烯酸酯或三丙烯酸酯或多丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或多甲基丙烯酸酯、或聚氟丙烯酸乙酯或聚氟甲基丙烯酸乙酯衍生物、氟乙烯或氟苯乙烯、丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯、丙烯酸羥基烷酯或甲基丙烯酸羥基烷酯、丙烯酸烷基矽酯或甲基丙烯酸烷基矽酯、及不飽和酯/酸(諸如反丁烯二酸或順丁烯二酸)、胺基甲酸乙酯及碳酸乙酯、烯丙醚、及硫醇-烯系統。該組成物亦包含根據所選定之照明波長精心選擇之光引發劑，其係選自

例如苯乙酮、二苯甲酮、過氧化物、磷、吡酮、羥基酮、9-氧硫吡啶、 α -胺基酮、二苯乙二酮及安息香衍生物。

【0113】在另一實施態樣中，預聚合物組成物之化合物係藉由陽離子聚合反應，且係選自包括環氧基/環氧乙烷型之化學官能、或乙烯基醚、環醚、硫呋、三噁烷、乙烯基、內酯、內醯胺、碳酸酯、硫碳酸酯或順丁烯二酸酐之衍生物，然後其係藉由光產生的酸 PGA 交聯。在該情況下，預聚合物組成物亦包含光產生的酸 PGA 前驅物，用以在照明之下產生交聯反應用之酸觸媒，其可選自鎢鹽，諸如鎢、銻、吡啶鎢、烷基吡啶鎢、磷、鉍或重氮鹽之鹽。

【0114】基於更進一步限制表塗層 TC 層 30 的可能去濕作用之目的，勁度(例如一旦表塗層 TC 經交聯或聚合之後藉由估計其楊氏模數而測量)以及表塗層之玻璃轉化溫度可藉由在預聚合物組成物預 TC 中引入選自結構中包括一或多個芳族環、或單環或多環脂族結構，且帶有一或多個適合目標交聯反應之化學官能的衍生物之剛性共聚單體以強化。更具體而言，該等剛性共聚單體係選自降莰烯衍生物、丙烯酸異莰酯或甲基丙烯酸異莰酯、苯乙烯或蔥衍生物、及丙烯酸金剛烷酯或甲基丙烯酸金剛烷酯。表塗層之剛性及玻璃轉化溫度亦可藉由用寡聚物鏈或多官能單體衍生物，例如聚環氧丙基衍生物或二丙烯酸酯或三丙烯酸酯或多丙烯酸酯衍生物、化學式中帶有一或多個不飽和(諸如混雜「sp²」或「sp」之碳原子)的衍生物，使組分之可能交聯點倍增而強化。

【0115】在所有情況下，必須小心確保表塗層 TC 層 30 之交聯所用的光波長不干擾或僅極低程度干擾下方嵌段共聚物 BCP 20 之組分，以避免其可能的光引發降解。因而必須選擇光產生的酸或光產生的鹼之光引發劑以使光輻射不會令嵌段共聚物降解。然而，通常，即使於低能量劑量 (通常範圍為每平方公分數毫焦耳 (mJ/cm^2) 至數十 mJ/cm^2 ，例如，與於 193 nm 具有光敏性之樹脂曝光常用的微影術製程相等之劑量) 下，光交聯特別有效率，具有高形式產率，而不是於相同波長下通常需要較高劑量的嵌段共聚物降解 (通常，例如就聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 而言於 193 nm 下為 200 mJ/cm^2 至 1000 mJ/cm^2)。因此，即使覆蓋有於下方嵌段共聚物之降解波長下光交聯的表塗層 TC 層，能量劑量仍低到不足以使嵌段共聚物 BCP 劣化。較佳的，於光交聯/光聚合期間之能量劑量係低於或等於 200 mJ/cm^2 ，更佳係低於或等於 100 mJ/cm^2 以及又更佳係低於或等於 50 mJ/cm^2 。

【0116】為了獲得對於下方嵌段共聚物 20 為中性 (即，其對嵌段共聚物之嵌段各者不具任何特別親和性) 之已交聯表塗層 TC 層 30，預聚合物組成物預 TC 較佳包含所有帶有確保交聯之官能但不同化學基團的衍生物之多組分混合物。因此，例如，組成物可包含具有氟基之一種組分，具有以氧為主之基團的另一組分，以能精細地調節一旦光交聯後之表塗層 TC 層的本質表面能。因此，在藉由採用光產生的酸 PGA 之陽離子光聚合反應以形成已交聯 TC

層的分子當中，可提及例如從低表面能之單體(例如，氟丙烯酸酯)、中至高表面能之單體(例如羥化丙烯酸酯)及經由藉由使用光產生的酸進行酸反應的可交聯基團(例如環氧樹脂)所形成之寡聚物。在該情況下，以可交聯單體之比例衡量，低表面能之單體/高表面能之單體的比調節已交聯表塗層TC層相對於下方嵌段共聚物BCP之中性。相對於預聚合物組成物之分子的性質之可交聯基團的含量調節已交聯表塗層TC層之最終剛性。最後，光產生的酸PGA之物理化學結構調節其活化波長及其溶解度。

【0117】然而，於定向自組裝奈米微影術應用之情況下，應確保表塗層TC一旦形成之後即不對應於多孔或多相網狀結構，以避免下方嵌段共聚物BCP之表塗層TC的不均勻性/滴狀分離(demixing)之可能問題。為此，預聚合物組成物預TC可從預聚合物/光引發劑二元混合物，及視需要隨意的存在作為添加劑之塑化劑及濕潤劑形成。另一方面，於其他應用之情況下，諸如例如製造膜片或生物相容性植入物，表塗層TC一旦形成之後對應於此種多孔或多相網狀結構會是有利的。

【0118】為了能例如製造奈米微影術遮罩，一旦表塗層TC層已交聯，對所獲得之具有分明BCP/TC界面及完全平坦表面的堆疊物進行退火，較佳係於組裝溫度 T_{ass} 下熱退火達特定時間，較佳係少於60分鐘及更佳係少於5分鐘，以造成嵌段共聚物奈米結構化。形成的奈米域21、22則成為與嵌段共聚物BCP之經中性化表面垂直定向。

【0119】其次，一旦嵌段共聚物組織化之後，可將表塗層TC層移除。

【0120】移除已交聯表塗層TC層的一種方式包括使用乾式蝕刻，諸如電漿，例如採用適當氣體化學，諸如主要為氧基質與相當惰性之氣體(諸如例如He、Ar或N₂)的混合物。若下方嵌段共聚物BCP 20之嵌段之一中含有例如矽，其因而作為蝕刻停止層，此種乾式蝕刻更有利且容易進行。

【0121】此種乾式蝕刻在下方嵌段共聚物BCP已沉積為超厚厚度E且不只應移除表塗層TC層亦應移除嵌段共聚物之超厚厚度E的情況下亦為有利的。在該情況下，電漿之組成氣體的化學性質必須隨待移除材料而調整，以免對於嵌段共聚物BCP之嵌段具有任何特別選擇性。如此，表塗層TC層及嵌段共聚物BCP之超厚厚度E可於同一蝕刻室中藉由電漿蝕刻並隨待移除之各層的成分調整氣體化學性質而同時或依序移除。

【0122】相似的，將嵌段共聚物BCP 20之嵌段21、22中至少一者移除以形成能作為奈米微影術遮罩之多孔膜。該嵌段之移除亦可於同一乾式蝕刻室中進行，然後移除表塗層TC層及嵌段共聚物之隨意的超厚厚度E。

【0123】亦可能產生包含一連串該等兩個嵌段共聚物BCP及表塗層TC之交替層的堆疊物。此種堆疊物之實例係圖示於圖4之圖解中，其顯示已描述之第一堆疊物，其包含表面11係事先中化性之基板10、第一嵌段共聚物層

BCP1，然後是第一表塗層 TC1。然後，一旦表塗層 TC1 已交聯，將第二嵌段共聚物 BCP2 沉積於該第一表塗層上。該第二嵌段共聚物 BCP2 可具有與第一嵌段共聚物相同或不同的性質，以及使得可於其組裝溫度下產生與第一嵌段共聚物 BCP1 不同的圖案。

【0124】在該情況下，第一表塗層 TC1 亦必須對第二嵌段共聚物 BCP2 之嵌段呈中性。若非如此，則其表面應藉由例如接枝統計共聚物而使之中性化。然後，第二預聚合物層預 TC2 係沉積於該第二嵌段共聚物 BCP2 上並經照射以引起交聯反應其使之具剛性。該第二已交聯表塗層 TC2 亦應對於第二嵌段共聚物 BCP2 呈中性。此二嵌段共聚物 BCP1 及 BCP2 之組裝溫度可相同或不同。若其相同，單一退火操作足以造成此二嵌段共聚物同時結構化。若其不同，必須有兩個退火操作使彼等依次結構化。因此可將數個嵌段共聚物及表塗層之交替層等沉積於彼此之上。此種聚合物之堆疊物可用於微電子或光電子應用，例如 Bragg 反射鏡，或者用於產生特殊抗反射層。然後，隨意地，數個連續蝕刻步驟使得能將各種不同圖案從各種不同嵌段共聚物轉移至下方基板。該等蝕刻步驟因而較佳係藉由電漿藉由隨各層之成分而調整該層之氣體的化學性質以進行。

【0125】本發明第三個主要額外優點在於經由光產生的物質使該方法具有選擇性的可能性。因而，若使用局部光源(例如雷射)進行預聚合物層預 TC 之照射，則可能藉由光照射而於堆疊物上界定預聚合物層預 TC 將能交聯之

區，以及因預聚合物層預 TC 未經照射而保持分子形式的其他區。此種於表塗層 TC 表面之局部照射亦可例如藉由微影術遮罩，並整體照射經該遮罩覆蓋的表面而進行。

【0126】在一實施變體中，此種容許產生已交聯區及未經交聯/未聚合區之選擇性亦可藉由電子束獲得。

【0127】在將根據本發明之方法應用於定向自組裝奈米微影術的情況下，表塗層之已交聯區對於下方嵌段共聚物具有中性親和性，然而未經照射之表塗層區對於下方嵌段共聚物之嵌段的至少一者會具有優先親和性。因而可能於同一堆疊物上界定關注的區，其中，於位於面向經照射且對於嵌段共聚物之嵌段為中性的中性表塗層區之區中，下方嵌段共聚物 BCP 之圖案將與界面垂直；以及位於面向未經照射區的其他區，其中嵌段共聚物之圖案另一方面將與界面平行定向，因而此等不可能於後續蝕刻步驟期間轉移至下方基板。

【0128】為完成此，可簡單進行以下方法。沉積預聚合物預 TC 層，然後例如經由微影術遮罩照射該層之關注區。然後例如於用以沉積層之溶劑中清洗所獲得之層，該溶劑本身與嵌段共聚物互不相溶。該清洗使得可能移除未照射區。隨意地，可將對於下方嵌段共聚物非中性的其他預聚合物材料沉積於未事先照射且經清洗因而無表塗層之區中，然後將該非中性預聚合物材料曝露於刺激，該刺激可為光輻射或選自電化學法、電漿、離子撞擊或化學物質之其他刺激，以使其於預定位置交聯。然後該堆疊物於組

裝溫度下經歷退火以使該嵌段共聚物結構化。在該情況下，位於面向表塗層 TC 層之經照射且已交聯且對於嵌段共聚物為中性之區的奈米域係與界面垂直定向，然而面向無已交聯且中性之表塗層之區的奈米域係與界面平行定向。

【符號說明】

【0129】

10：基板

20：第一層/第一聚合物層/聚合物層

30：第二層/上層

11：統計共聚物之層

21、22、41、42：奈米域

TC1：第一表塗層

TC2：第二預聚合物層

BCP1：第一嵌段共聚物

BCP2：第二嵌段共聚物

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種製造平面聚合物堆疊物的方法，該方法包括於基板(10)上沉積第一未交聯(共)聚合物層(20)然後沉積第二(共)聚合物層(30)，該等(共)聚合物層之至少一者最初呈液體或黏液形式，該方法的特徵在於將該上層(30)沉積於該第一層(20)上時，該上層(30)係呈預聚合物組成物(預TC)形式，該預聚合物組成物包含於溶液中之至少一種單體及/或二聚物及/或寡聚物及/或聚合物，以及特徵在於另一步驟包括對該上層(30)進行刺激，該刺激係選自電漿、離子撞擊、電化學方法、化學物質、光輻射，以及能造成該預聚合物層(預TC，30)內之分子鏈的交聯反應及容許獲得交聯表塗層(TC)，且

其中該第一聚合物層(20)為能於組裝溫度下變成奈米結構化之嵌段共聚物(BCP)，

於用以形成交聯表塗層(TC)之上層(30)的交聯步驟之後，該方法包含藉由使所獲得之堆疊物經歷組裝溫度進行構成第一層(20)的嵌段共聚物之奈米結構化步驟，

該組裝溫度係低於該表塗層(TC)材料表現得如黏彈性流體的溫度。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之方法，其中該預聚合物組成物之化學物質的至少一者在其化學式中含有至少一個氟及/或矽及/或鍺原子，及/或具有至少兩個碳原子的脂族以碳

為主之鏈。

【第3項】

如申請專利範圍第1項之方法，其中，當使該堆疊物在低於其玻璃轉化溫度之溫度時，該第一聚合物層(20)係呈固體形式，或當使該堆疊物在高於其玻璃轉化溫度之溫度時，該第一聚合物層(20)係呈黏液-液體形式，且

其中在第一嵌段共聚物層(20)的沉積步驟之前，方法包含下方基板(10)之表面的中性化步驟；該組裝溫度係高於該表塗層材料之玻璃轉化溫度，以及該組裝溫度係低於呈已交聯形式之該表塗層(TC)(30)的玻璃轉化溫度。

【第4項】

如申請專利範圍第3項之方法，其中該下方基板(10)表面之中性化步驟包括於該基板(10)的表面上預先繪製圖案，該等圖案係於沉積該嵌段共聚物(BCP)之第一層(20)的步驟之前藉由任何性質的微影術步驟或一系列微影術步驟預先繪製，該等圖案係欲用以藉由習知為化學磊晶或圖跡磊晶(graphoepitaxy)之技術或者此二技術之組合來導引該嵌段共聚物(BCP)的組織化，以獲得經中性化或偽中性化表面。

【第5項】

如申請專利範圍第3項之方法，其中該第一嵌段共聚物(BCP)層(20)之沉積厚度($e+E$)至少等於該嵌段共聚物之最小厚度(e)的1.5倍，其中E為嵌段共聚物之超厚厚度。

【第6項】

如申請專利範圍第1項至第5項中任一項之方法，其中該預聚合物組成物的組成包含溶劑，該預聚合物層(預TC)之該溶劑係選自 Hansen 溶解度參數使 $\delta_p \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ 及 / 或 $\delta_h \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ ，且 $\delta_d < 25 \text{ MPa}^{1/2}$ 之溶劑或溶劑混合物。

【第7項】

一種藉由嵌段共聚物之經導引組裝的製造奈米微影術遮罩之方法，該方法包含如申請專利範圍第1項至第6項中任一項之步驟，以及特徵在於在該構成第一層(20)的嵌段共聚物之奈米結構化步驟之後，另一步驟包括移除該表塗層(TC)以留下具有最小厚度(e)之奈米結構化嵌段共聚物膜，然後將該嵌段共聚物之與界面垂直定向的嵌段(21，22)中至少一者移除以形成能用作奈米微影術遮罩之多孔膜。

【第8項】

如申請專利範圍第7項之方法，其中當該嵌段共聚物係沉積為大於該最小厚度(e)之厚度時，該嵌段共聚物之超厚度(overthickness，E)係與該表塗層(TC，30)之移除同時或依序移除，以留下具有最小厚度(e)之奈米結構化嵌段共聚物膜，然後將該嵌段共聚物之與界面垂直定向的嵌段中至少一者移除以形成能用作奈米微影術遮罩之多孔膜。

【第9項】

如申請專利範圍第7項或第8項之方法，其中於該表塗層(TC，30)之交聯步驟時，於該表塗層之特定區上，使該堆疊物接受光輻射及 / 或局部電子束，以產生對於下方嵌

段共聚物具有中性親和性之表塗層(TC)的已交聯區以及對於下方嵌段共聚物具有非中性親和性之非交聯區(預TC)，及

其中於該表塗層(TC，30)之局部光交聯之後，該堆疊物係經容許該預聚合物層(預TC)沉積之溶劑清洗以移除該等非照射區，及／或

其中將對於該下方嵌段共聚物為非中性的另一預聚合物材料沉積於未事先照射且無表塗層之區，然後將該非中性預聚合物材料曝露於刺激以使其在預定位置交聯。

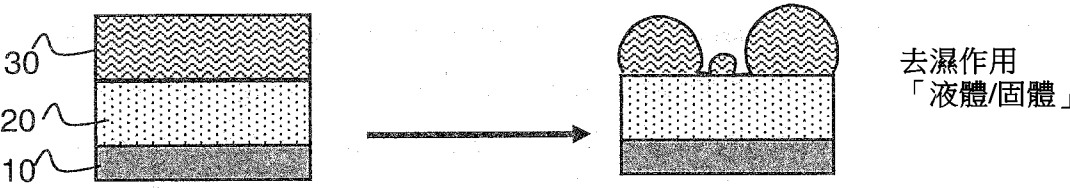
【第10項】

一種聚合物堆疊物，其包含至少兩個彼此堆疊之(共)聚合物層(20，30)，該聚合物堆疊物之特徵在於，沉積於該第一(共)聚合物層(20)上之習知為表塗層(TC)的上層(30)係藉由如申請專利範圍第1項至第9項中任一項之方法原位交聯所獲得，該堆疊物係欲用於選自航太或航空或機動載具或風力機領域之表面保護，塗料，墨水，膜片之製造，微電子、光電子或微流控(microfluidic)組件之生產的應用。

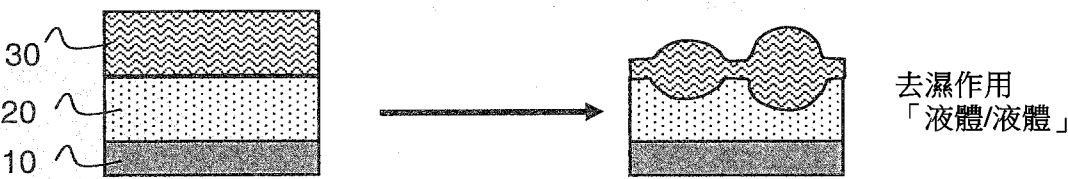
【發明圖式】



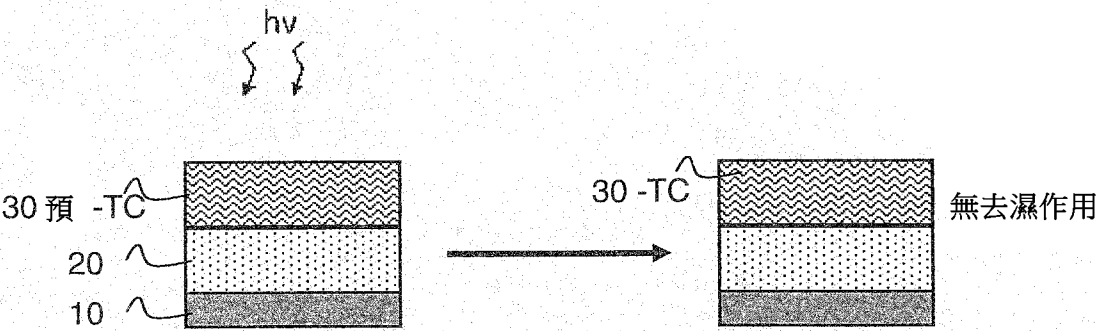
【圖 1A】



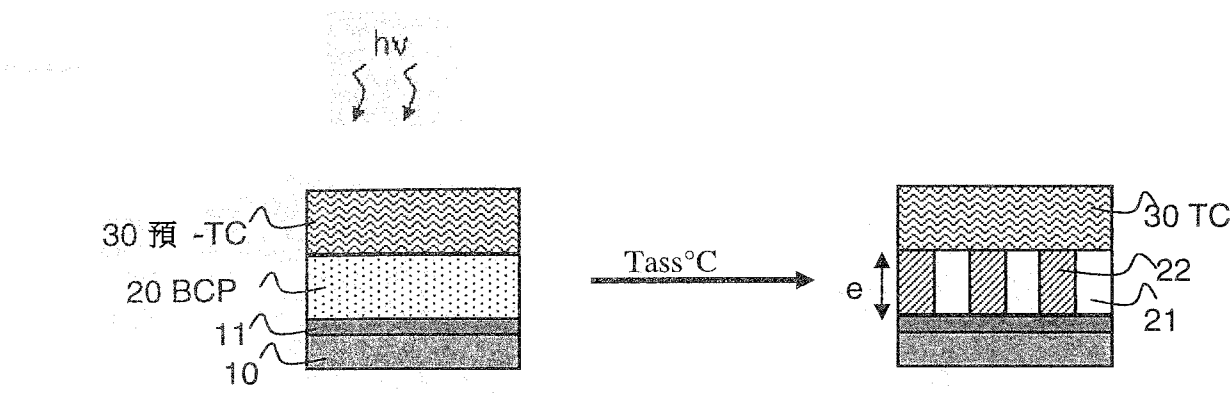
【圖 1B】



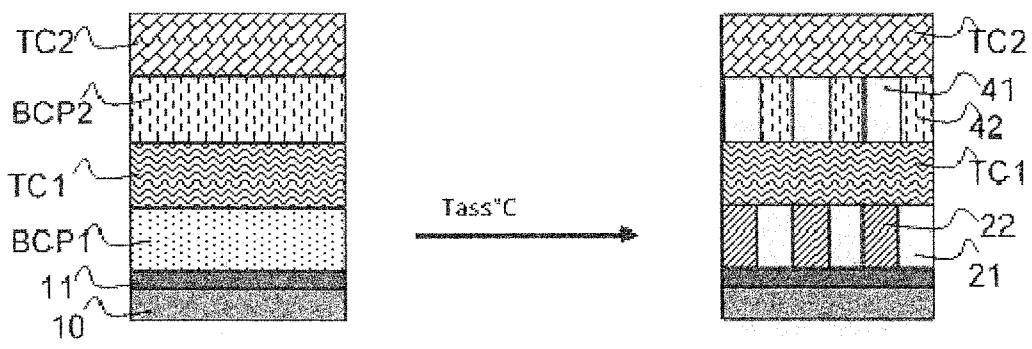
【圖 1C】



【圖 2】



【圖 3】



【圖 4】