



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202336055 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：111142896

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 10 日

(51)Int. Cl.：

*C08F220/30 (2006.01)**C08F8/12 (2006.01)**C09D133/10 (2006.01)**G03F7/00 (2006.01)**G03F7/26 (2006.01)**H01L21/02 (2006.01)*

(30)優先權：2021/11/12 美國

63/263,973

(71)申請人：德商馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：巴卡朗 杜拉 BASKARAN, DURAIRAJ (IN)；姜南谷 KANG, NAMGOO (KR)；

恩 愛德華 W NG, EDWARD W. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：129 項 圖式數：3 共 92 頁

(54)名稱

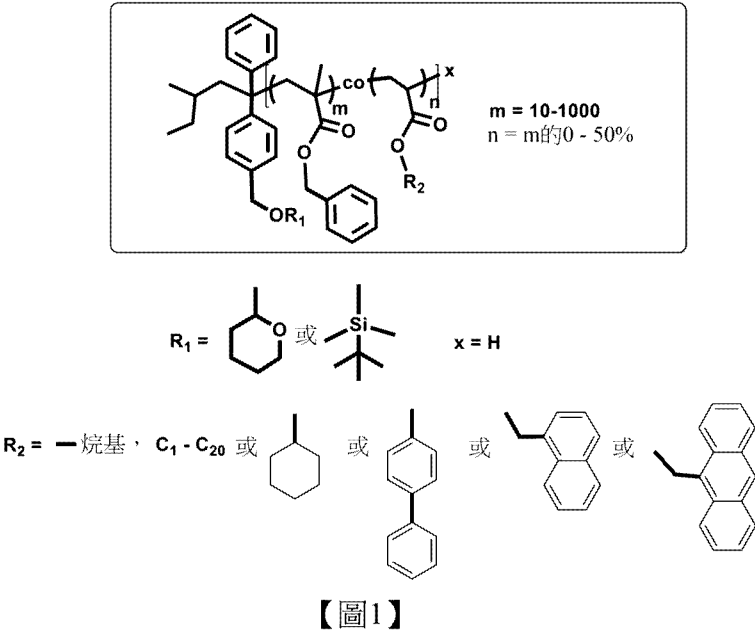
用於含聚苯乙烯與聚甲基丙烯酸甲酯鏈段之嵌段共聚物之自組裝之具可調極性的中性刷

(57)摘要

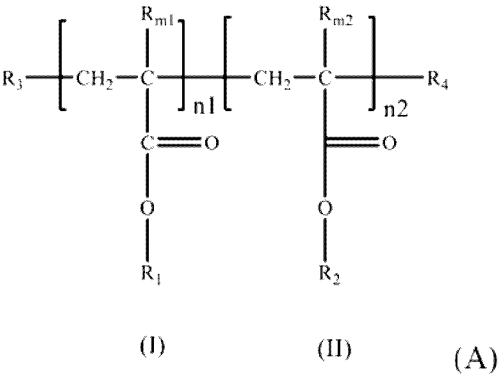
本發明係關於一種結構(A)之無規共聚物，其包含結構(I)之重複單元、結構(II)之重複單元、兩個端基 R_3 及 R_4 ，其中端基 R_3 為結構(IIIa)之部分，或為結構(III)之部分，且端基 R_4 為衍生自陰離子聚合終止之部分，且係選自由以下組成之群：H、C-1 至 C-8 烷基、C-1 至 C-8 烷基羰基、C-1 至 C-8 三烷基矽基、C-1 至 C-8 二烷基矽基、C-1 至 C-8 單烷基矽基、矽烷及苯甲基部分，或為結構(IV)之部分，且其中 R_3 及 R_4 兩者不可同時分別選自結構(III)之部分及結構(IV)之部分，且 R_3 為結構(III)之部分或 R_4 為結構(IV)之部分。本發明亦關於包含此共聚物之組合物及其形成用於 DSA 處理之接枝中性層的用途。

The invention relates to a random copolymer of structure (A), comprising a repeat unit of structure (I), a repeat unit of structure (II), two end group R_3 and R_4 , wherein end group R_3 is a moiety of structure (IIIa), or is a moiety of structure (III), and end group end group R_4 is a moiety derived from termination of anionic polymerization, and is either selected from the group consisting of H, a C-1 to C-8 alkyl, C-1 to C-8 alkylcarbonyl, a C-1 to C-8 trialkylsilyl, a C-1 to C-8 dialkylsilyl, a C-1 to C-8 monoalkylsilyl, silane, and a benzylic moiety, or is a moiety of structure (IV), and where both R_3 and R_4 cannot, simultaneously, be respectively selected from a moiety of structure (III), and a moiety of structure (IV), and either R_3 is a moiety of structure (III) or R_4 is a moiety of structure (IV). This invention also pertains to composition comprising this copolymer and the use thereof to form a grafted neutral layer for use in DSA processing.

指定代表圖：



特徵化學式：





【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於含聚苯乙烯與聚甲基丙烯酸甲酯鏈段之嵌段共聚物之自組裝之具可調極性的中性刷

【英文發明名稱】

NEUTRAL BRUSHES WITH TUNABLE POLARITY FOR SELF-ASSEMBLY OF BLOCK COPOLYMERS WITH POLY(STYRENE) AND POLY (METHYL METHACRYLATE) CONTAINING SEGMENTS

【中文】

本發明係關於一種結構(A)之無規共聚物，其包含結構(I)之重複單元、結構(II)之重複單元、兩個端基 R_3 及 R_4 ，其中端基 R_3 為結構(IIIa)之部分，或為結構(III)之部分，且端基 R_4 為衍生自陰離子聚合終止之部分，且係選自由以下組成之群：H、C-1至C-8烷基、C-1至C-8烷基羰基、C-1至C-8三烷基矽基、C-1至C-8二烷基矽基、C-1至C-8單烷基矽基、矽烷及苯甲基部分，或為結構(IV)之部分，且其中 R_3 及 R_4 兩者不可同時分別選自結構(III)之部分及結構(IV)之部分，且 R_3 為結構(III)之部分或 R_4 為結構(IV)之部分。本發明亦關於包含此共聚物之組合物及其形成用於DSA處理之接枝中性層的用途。

【英文】

The invention relates to a random copolymer of structure (A), comprising a repeat unit of structure (I), a repeat unit of structure (II), two end group R_3 and R_4 , wherein end group R_3 , is a moiety of structure (IIIa), or is a moiety of structure (III), and end group end group R_4 , is a

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於含聚苯乙烯與聚甲基丙烯酸甲酯鏈段之嵌段共聚物之自組裝之具可調極性的中性刷

【英文發明名稱】

NEUTRAL BRUSHES WITH TUNABLE POLARITY FOR SELF-ASSEMBLY OF BLOCK COPOLYMERS WITH POLY(STYRENE) AND POLY (METHYL METHACRYLATE) CONTAINING SEGMENTS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於用於定向自組裝處理中之中性刷組合物。

【先前技術】

【0002】 嵌段共聚物之自組裝為可用於產生用於產生微電子器件之愈來愈小的圖案化構件之方法，其中可達成約奈米級之構件的臨界尺寸(CD)。自組裝方法合乎擴展微影技術用於使諸如接觸孔或柱陣列之重複構件的解析能力之需要。在習知微影方法中，紫外(UV)輻射可用於經由遮罩曝露於塗佈於基板或分層基板上之光阻層上。正型或負型光阻為適用的，且此等亦可含有諸如矽之耐火元素以能夠利用習知積體電路(IC)電漿處理來進行乾式顯影。在正型光阻中，透射穿過遮罩之UV輻射引起光阻中之光化學反應，使得藉由顯影劑溶液或藉由習知IC電漿處理來移除曝露區域。相反，在負型光阻中，透射穿過遮罩之UV輻射致使曝露於輻射之區域變得不太可藉由顯影劑溶液或藉由習知IC電漿處理移除。積體電路構件(諸如閘極、通孔或互連件)隨後經蝕刻至基板或分層基板中，且移除剩餘光阻。當使用習知微影曝光方法時，積體電路構件之構件尺寸受限。由

於與像差、聚焦、鄰近效應、最小可實現曝光波長及最大可實現數值孔徑相關之侷限性，利用輻射曝光難以實現圖案尺寸的進一步減小。對於大型積體之需要已使得器件中之電路尺寸及構件的持續縮小。在過去，構件之最終解析度取決於用於曝光光阻之光之波長，其具有自身侷限性。諸如使用嵌段共聚物成像之圖形結構外延法及化學外延法之定向(亦稱為導向)自組裝技術，其採用基板上之經圖案化區域，係用於提高解析度同時減少CD變化之高度理想的技術。此等技術可用於增強習知UV微影技術或在採用EUV、電子束、深UV或浸沒式微影之方法中能夠實現甚至更高解析度及CD控制。定向自組裝嵌段共聚物包含耐蝕刻共聚單元之嵌段及高度可蝕刻共聚單元之嵌段，當該等嵌段在基板上經塗佈、對準及蝕刻時，產生具有極高密度圖案之區域。

【0003】 對於分別在圖案化或非圖案化基板區域上之嵌段共聚物膜之定向(導向)或非導向自組裝，此嵌段聚合物層之自組裝過程通常在上覆於中性層之此膜的退火期間發生。半導體基板上之此中性層可為未經圖案化中性層，或在化學外延法或圖形結構外延法中，此中性層可分別含有圖形結構外延法或化學外延法導向構件(經由上文描述之UV微影技術形成)。在嵌段共聚物膜之退火期間，底層中性層引導嵌段共聚物域之奈米-相分離。一個實例為與底層中性層表面垂直之薄層或圓柱體的形成相分離域。此等奈米相分離嵌段共聚物域形成預圖案(例如線及空間L/S)，其可經由蝕刻製程(例如電漿蝕刻)轉移至基板中。在圖形結構外延法中或在化學外延法中，此等導向構件可指示圖案校正及圖案倍增兩者。在未經圖案化中性層之情況下，此產生例如L/S或CH之重複陣列。例如，在諸如聚(苯乙烯-*b*-甲基丙烯酸甲酯) (P(S-*b*-MMA))之習知嵌段共聚物中，其中兩

個嵌段在BCP-空氣界面具有類似表面能，此可藉由在聚合物-基板界面接枝或交聯之非較佳或中性材料層上塗佈嵌段共聚物且對其熱退火來達成。

【0004】在圖形結構外延法定向自組裝方法中，嵌段共聚物圍繞藉由習知微影(紫外線、深UV、電子束(electron-beam, e-beam)、極UV(EUV)曝光源)預圖案化之基板自組織以形成重複構形構件，諸如線/空間(L/S)或接觸孔(CH)圖案。在L/S定向自組裝陣列之一實例中，嵌段共聚物可形成自對準層狀區域，該層狀區域可在經預圖案化線之間的溝槽中形成具有不同間距之平行線-空間圖案，因此藉由將構形線之間的溝槽中之空間細分成更精細的圖案來提高圖案解析度。例如，能夠微相分離且包含抗電漿蝕刻之富含碳(諸如苯乙烯或含有一些其他元素，如Si、Ge、Ti)之嵌段及高度可電漿蝕刻或可移除之嵌段之二嵌段共聚物或三嵌段共聚物可提供高解析度圖案定義。高度可蝕刻嵌段之實例可包含富含氧且不含耐火元素，且能夠形成高度可蝕刻之嵌段的單體，諸如甲基丙烯酸甲酯。用於定義自組裝圖案之蝕刻製程中之電漿蝕刻氣體通常為在用於製得積體電路(IC)的方法中所使用之彼等氣體。以此方式，可在典型IC基板中產生除可藉由習知微影技術定義之圖案之外的極精細圖案，因此實現圖案倍增。類似地，諸如接觸孔之構件可藉由使用圖形結構外延法來製得更為密集，其中適合之嵌段共聚物圍繞由習知微影定義之接觸孔或柱陣列而藉由定向自組裝來自身排列，因此形成更密集之可蝕刻域及耐蝕刻域之區域陣列，該等域在經蝕刻時產生更密集之接觸孔陣列。因此，圖形結構外延法具有提供圖案校正及圖案倍增兩者之潛力。

【0005】在化學外延法或釘紮化學外延法(pinning chemical epitaxy)中，嵌段共聚物之自組裝形成於導向構件為具有不同化學親和力

之區域的表面上，該等區域不具有預示定向自組裝製程之構形或具有預示定向自組裝製程之不顯著的構形(亦稱為非導向構形)。例如，基板之表面可藉由習知微影(UV、深UV、電子束、EUV)來圖案化以在線及空間(L/S)圖案中建立具有不同化學親和力之表面，其中表面化學性質已由輻射改性之曝光區域與未曝光區域交替且未展示化學變化。此等區域不存在構形差異，但存在表面化學差異或釘紮至引導嵌段共聚物鏈段之定向自組裝。特定言之，嵌段鏈段含有耐蝕刻重複單元(諸如，苯乙烯重複單元)及快速蝕刻重複單元(諸如，甲基丙烯酸甲酯重複單元)之嵌段共聚物之定向自組裝將允許將耐蝕刻嵌段鏈段及高度可蝕刻嵌段鏈段精確置放於圖案上方。此技術允許在電漿或濕式蝕刻處理後精確置放此等嵌段共聚物及將圖案後續圖案轉印至基板中。化學外延法之優勢在於，其可藉由化學差異中之變化來精細調諧以幫助改良線-邊緣粗糙度及CD控制，因此允許圖案校正。其他類型之圖案，諸如重複接觸孔(CH)陣列亦可使用化學外延法來進行圖案校正。

【0006】 此等中性層為基板或經處理基板之表面上之層，其對用於定向自組裝中之嵌段共聚物之任一嵌段區段均不具有親和力。在嵌段共聚物之定向自組裝之圖形結構外延法方法中，中性層可用於允許用於定向自組裝之嵌段聚合物鏈段的正確置放或定向，此使得將耐蝕刻嵌段聚合物鏈段及高度可蝕刻嵌段聚合物鏈段相對於基板正確置放。例如，在含有已由習知輻射微影定義之線及空間構件的表面中，中性層允許嵌段鏈段定向以使得嵌段鏈段定向垂直於基板之表面，視嵌段共聚物中嵌段鏈段之長度而定，如與由習知微影定義之線之間的長度相關，定向對於圖案校正及圖案倍增兩者而言為理想的。若基板與嵌段鏈段中之一者相互作用過於強烈，

則其將致使該鏈段平放於該基板上以最大化鏈段與基板之間的接觸表面；此類表面將干擾可用於基於經由習知微影產生之構件來實現圖案校正或圖案倍增之所需垂直對準。修改選定較小區域或釘紮基板來使得其與嵌段共聚物之一個嵌段強烈地相互作用，且保留塗佈有中性層之剩餘表面可用於迫使嵌段共聚物之域以期望的方向對準，且此為用於圖案倍增之釘紮化學外延法或圖形結構外延法之基礎。釘紮區域可為親水性釘紮區域，其例如對極性嵌段共聚物鏈段，諸如苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之嵌段共聚物中之聚甲基丙烯酸甲酯嵌段鏈段具有更大親和力，或替代地可為疏水性釘紮區域，其例如對苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之嵌段共聚物中之聚苯乙烯嵌段鏈段具有更大親和力。

【0007】對於採用嵌段共聚物諸如苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之50/50嵌段共聚物(PS-*b*-PMMA)的DSA LiNe流程(Liu-Nealey流程)製程，通常採用苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之50/50無規共聚物(PS-*r*-PMMA)與反應性鏈端官能基，其藉由自由基聚合製備。因為此等類型之共聚物係用自由基聚合方法製備，所以此產生具有高多分散性(PDI- 1.6-1.8)之共聚物且因此形成具有較差均一性之接枝中性層。基於藉由陰離子聚合製備之PS-*b*-PMMA之中性刷亦為已知的，然而此等材料具有不易調諧之疏水性。此外，儘管已知基於甲基丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸芳基酯之聚合物及共聚物，諸如藉由自由基聚合製備之不含可接枝端基且具有高多分散性的甲基丙烯酸苯甲酯，但在DSA應用中需要具有反應性端基及窄多分散性之此類聚合物。需要此類材料不僅是因為其可能形成均一中性層，而且因為其可易於藉由改變甲基丙烯酸烷基酯與甲基丙烯酸芳基酯重複單元之比率而精細調諧其疏水性。此類可調諧材料將不僅解決DSA LiNe流程製程

中缺乏中性層均一性之問題，而且防止缺失DSA導向圖案破壞之問題，比諸如PS-r-MMA-OH或PS-b-MMA-OH之習知中性刷更加有效。

【發明內容】

【0008】 本發明之一個態樣為新穎可接枝共聚物，其取決於具有重複單元之經烷基或芳基取代之甲基丙烯酸酯單體之組合物，諸如甲基丙烯酸苯甲酯及其衍生物，在其與諸如PS-b-PMMA嵌段共聚物之嵌段共聚物中之極性或非聚合物嵌段共聚物鏈段相互作用時，可將中性調諧為親水性或疏水性增強。此等聚合物之一種方法為使用新穎經羥基保護之二苯基乙烯作為引發劑加合物與二級-丁基鋰來引發甲基丙烯酸(烷基或芳基)酯，以形成具有低多分散性之定義明確的預定分子量刷，以用於嵌段共聚物諸如PS-b-PMMA類型二或多嵌段共聚物之垂直組裝。本發明之另一方法為採用標準烷基鋰引發劑，但用受保護之羥基伸烷基2-芳基丙烯酸酯，諸如受保護之2-羥基乙基2-苯基丙烯酸酯終止活性聚合物鏈，亦形成具有低多分散性之定義明確的預定分子量刷。

【0009】 使用此等陰離子共聚作用中之任一者，可製備此等甲基丙烯酸酯之不同組合物以調節親水性或疏水性，以引起中性之細微變化以滿足DSA中之適當應用要求。圖1及圖2顯示此類材料之代表性具體實例，其中圖1顯示代表性共聚物，其將使用經羥基保護之二苯基乙烯與二級-丁基鋰作為引發劑加合物得到。圖2顯示共聚物，其將藉由以二級-丁基鋰1,1-二苯基乙烯加合物引發而得到，但其以受保護之2-羥基乙基2-苯基丙烯酸酯封端且終止。

【0010】 在一個其態樣中，本發明描述一種結構(A)之無規共聚物，其包含：

- 結構(I)之重複單元，其中 R_{m1} 為C-1至C-8烷基， R_1 為包含結構(V)之部分的苯甲基，其中 R_{benz} 為獨立地選自H、C-1至C-4烷基及C-1至C-4烷氧基之取代基， L_3 為C-1至C-4伸烷基，且「*」表示此取代基與此重複單元之連接點，且 n_1 表示共聚物中此重複單元之數目，且進一步其中此重複單元之莫耳%為約40莫耳%至約100莫耳%，

- 結構(II)之重複單元，其中 R_{m2} 為C-1至C-8烷基， R_2 為選自以下之部分：C-1至C-20直鏈烷基、C-3至C-20分支鏈烷基及C-5至C-20環狀烷基、結構(VI)之環己基伸烷基部分、結構(VII)之蒽基伸烷基部分、結構(VIII)之萘基伸烷基部分及結構(VIV)之聯苯部分，其中 L_4 及 L_5 各自獨立地選自C-1至C-4伸烷基、 L_6 及 L_7 各自獨立地選自直接價鍵或C-1至C-4伸烷基部分， R_{cycl} 、 R_{anth} 、 R_{naph} 、 R_{biph} 為各自獨立地選自H、C-1至C-4烷基及C-1至C-4烷氧基之取代基， n_2 表示共聚物中此重複單元之數目，且進一步其中此重複單元之莫耳%為約0莫耳%至約60莫耳%，且進一步其中在結構(I)及(II)之重複單元之該共聚物中重複單元之總莫耳%為100莫耳%

- 兩個端基 R_3 及 R_4 ，其中

- 端基 R_3 ，其衍生自陰離子引發劑，且為結構(IIIa)之部分或為結構(III)之部分，其中 L_1 為C-1至C-8伸烷基，且 R_5 為H、縮醛保護基或三烷基矽基保護基， R_6 為C-1至C-8烷基，且 R_{e1} 及 R_{e2} 獨立地選自H、C-1至C-8烷基及C-1至C-8烷氧基，且「*」表示此端基與結構(A)之該共聚物的連接點，及

- 端基 R_4 ，其為衍生自陰離子聚合終止之部分，其中 R_4 係選自由以下組成之群：H、C-1至C-8烷基、C-1至C-8烷基羰基(烷基-C(=O)-)、C-1至C-8三烷基矽基((烷基) $_3$ Si)、C-1至C-8二烷基矽基((烷基) $_2$ HSi)、C-1至

用A) PS-*b*-PMMA on P(BnMA-*r*-BPMA_{25%})-OH (Mn: 13K, FT刷: 4.2 nm $\pm$ 0.3, WCA: 81.0 $\pm$ 2.3) B) PS-*b*-PMMA on P(BnMA-*r*-CHMA_{25%})-OH (Mn: 23K, FT刷: 3.8 nm $\pm$ 0.3, WCA: 79.4 $\pm$ 0.5) C) PS-*b*-PMMA on P(BnMA-*r*-AMMA_{20%}-OH) (Mn: $\sim$ 7.0K, FT刷: 7.9 nm $\pm$ 0.3, WCA: 80.8 $\pm$ 0.5)。處理條件：矽晶圓，噴塗NLD，200°C / 30 min / N₂ (聚合物A、B及C，230°C)，甲苯浸泡15分鐘，N₂吹乾，PME-7167 Ctg65: L₀ = 48 nm, FT = 50 nm, 270°C / 1 h (N₂)

【實施方式】

【0016】應理解，前文一般描述及以下詳細描述皆為說明性及解釋性的，且並不限制如所主張之主題。在本申請案中，除非另外特別說明，否則單數之使用包括複數，字語「一(a)」或「一(an)」意謂「至少一個(種)」，且「或」之使用意謂「及/或」。此外，術語「包括(including)」、「包含(comprising)」以及其他形式，諸如「包括(includes)」、「包含(comprises)」、「包含(comprised)」及「包括(included)」之使用不具限制性。此外，除非另外特別說明，否則諸如「元素」或「組分」之術語涵蓋包含一個單元之元素及組分以及包含多於一個單元之元素或組分兩者。如本文所使用，除非另外指示，否則連接詞「及」意欲為包括性的且連接詞「或」不意欲為排他性的。舉例而言，片語「或，替代地」意欲為排他性的。如本文所使用，術語「及/或」係指前述元素之任何組合，包括使用單個元素。

【0017】術語「C-1至C-4烷基」包含甲基及C-2至C-4直鏈烷基及C-3至C-4分支鏈烷基部分，例如如下：甲基(-CH₃)、乙基(-CH₂-CH₃)、正丙基(-CH₂-CH₂-CH₃)、異丙基(-CH(CH₃)₂)、正丁基(-CH₂-CH₂-CH₂-

CH₃)、三級丁基(-C(CH₃)₃)、異丁基(CH₂-CH(CH₃)₂)、2-丁基(-CH(CH₃)CH₂-CH₃)。類似地，術語C-1至C-8包含甲基C-2至C-8直鏈、C-3至C-8分支鏈烷基、C-4至C-8環烷基(例如環戊基、環己基等)或C-5-C-8伸烷基環烷基(例如-CH₂-環己基、CH₂-CH₂-環戊基等)。

【0018】術語「C-2至C-5伸烷基」包含C-2至C-5直鏈伸烷基部分(例如伸乙基、伸丙基等)及C-3至C-5分支鏈伸烷基部分(例如-CH(CH₃)-、-CH(CH₃)-CH₂-等)。

【0019】適用作本文所描述之本發明之組合物中之組分的苯乙烯類及2-亞甲基烷酸烷基酯衍生之重複單元部分之二嵌段及三嵌段共聚物可藉由多種方法製得，該等方法諸如陰離子聚合、原子轉移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-分片操作鏈轉移(RAFT)聚合、活性自由基聚合及其類似者(Macromolecules 2019, 52, 2987–2994；Macromol. Rapid Commun. 2018, 39, 1800479；A. Deiter Shluter等人, Synthesis of Polymers, 2014, 第1卷, 第315頁；Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2014, 第7卷, 第625頁)。

【0020】無規共聚物聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯)縮寫為「P(S-co-MMA)」，且此材料之寡聚形式縮寫為寡聚(S-co-MMA)。類似地，嵌段共聚物聚(苯乙烯-嵌段-甲基丙烯酸甲酯)縮寫為P(S-b-MMA)，而此材料之寡聚物縮寫為寡聚(S-b-MMA)。寡聚物寡聚(苯乙烯-共-對辛基苯乙烯)-嵌段-(甲基丙烯酸甲酯-共-二(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯)使用同一縮寫來表示無規嵌段共聚物元素，具體而言寡聚(S-co-p-OS)-b-P(MMA-co-DEGMEMMA)，其中S=苯乙烯，p-OS=對辛基苯乙烯，MMA=甲基丙烯酸酯，DEGMEMMA=二(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯，表示此嵌段共聚

物中之重複單元，其兩個嵌段為無規共聚物。

【0021】 FOV為SEM圖之自上而下掃描電子顯微圖(SEM)之「視野」的縮寫。在本申請案中，「L/S」為「線及空間」微影構件之縮寫。

【0022】 PGMEA及PGME分別為1-甲氧基丙-2-基乙酸酯及1-甲氧基丙-2-醇之縮寫。

【0023】 本文所使用之章節標題出於組織目的而不應被理解為限制所描述之主題。在本申請案中所引用之所有文獻或文獻之部分，包括但不限於專利、專利申請案、文章、書籍及論文，在此明確地以全文引用之方式併入本文中用於任何目的。在併入參考文獻中之一或多者及類似材料以與在本申請案中術語之定義矛盾的方式定義術語的情況下，以本申請案為準。

【0024】 除非另外指示，否則「烷基」係指可為直鏈、分支鏈(例如甲基、乙基、丙基、異丙基、三級丁基及類似者)或環狀(例如環己基、環丙基、環戊基及類似者)、多環狀(例如降萘基、金剛烷基及類似者)之烴基。此等烷基部分可如下文所描述經取代或未經取代。術語「烷基」係指此類具有C-1至C-8碳之部分。應理解，出於結構性原因，直鏈烷基以C-1開始，而分支鏈烷基及環狀烷基以C-3開始且多環狀烷基以C-5開始。此外，還應進一步理解，除非另外指示，否則衍生自下文所描述之烷基(諸如烷氧基及全氟烷基)的部分具有相同碳數範圍。若將烷基長度指定為不同於上文所描述，則上文所描述之烷基定義相對於其涵蓋如上文所描述之所有類型的烷基部分仍成立，且關於給定類型之烷基之最小碳數的結構考量仍適用。

【0025】 烷氧基(Alkyloxy) (亦稱為烷氧基(Alkoxy))係指經由氧基

(-O-)部分連接之烷基(例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、1,2-異丙氧基、環戊氧基、環己氧基及其類似者)。此等烷氧基部分可如下文所描述經取代或未經取代。

【0026】 鹵基或鹵化物係指藉由一個鍵連接至有機部分的鹵素、F、Cl、Br或I。

【0027】 如本文所使用，術語內酯涵蓋單內酯(例如己內酯)及雙內酯(例如丙交酯)兩者。

【0028】 鹵烷基係指諸如上文所定義之直鏈、環狀或分支鏈飽和烷基，其中若存在多於一個鹵基部分，則氫中之至少一者已由選自F、Cl、Br、I或其混合物之群的鹵基置換。氟烷基為此等部分之特定亞基。

【0029】 全氟烷基係指如上文所定義之直鏈、環狀或分支鏈飽和烷基，其中氫已經氟完全置換(例如，三氟甲基，全氟乙基、全氟異丙基、全氟環己基及類似者)。

【0030】 作為引發劑之術語經經基保護之二苯基乙烯係指藉由使烷基鹼(例如烷基鋰)與經C-1至C-8伸烷基經基部分(-伸烷基-OH)衍生之二苯基乙烯在至少一個芳環上反應形成之陰離子引發劑，其中經基部分藉由保護基(-伸烷基-O-鄰保護基)，諸如縮醛(例如THP保護基)或三烷基矽基保護基部分(例如-Si(CH₃)₂-三級丁基)官能化，其不被烷基鹼裂解且允許形成經經基保護之二苯基乙烯引發劑。

結構(A)之共聚物

【0031】 在一個其態樣中，本發明描述一種結構(A)之無規共聚物，其包含：

- 結構(I)之重複單元，其中R_{m1}為C-1至C-8烷基，R₁為包含結構(V)

之部分的苯甲基，其中 R_{benz} 為獨立地選自H、C-1至C-4烷基及C-1至C-4烷氧基之取代基， L_3 為C-1至C-4伸烷基，且「*」表示此取代基與此重複單元之連接點，且 n_1 表示共聚物中此重複單元之數目，且進一步其中此重複單元之莫耳%為約40莫耳%至約100莫耳%，

- 結構(II)之重複單元，其中 R_{m2} 為C-1至C-8烷基， R_2 為選自以下之部分：C-1至C-20直鏈烷基、C-3至C-20分支鏈烷基及C-5至C-20環狀烷基、結構(VI)之環己基伸烷基部分、結構(VII)之蒽基伸烷基部分、結構(VIII)之萘基伸烷基部分及結構(VIV)之聯苯部分，其中 L_4 及 L_5 獨立地選自C-1至C-4伸烷基、 L_6 及 L_7 獨立地選自直接價鍵或C-1至C-4伸烷基部分， R_{cycl} 、 R_{anth} 、 R_{naph} 、 R_{biph} 為獨立地選自H、C-1至C-4烷基及C-1至C-4烷氧基之取代基， n_2 表示共聚物中此重複單元之數目，且進一步其中此重複單元之莫耳%為約0莫耳%至約60莫耳%，且進一步其中在結構(I)及(II)之重複單元之該共聚物中重複單元之總莫耳%為100莫耳%

- 兩個端基 R_3 及 R_4 ，其中

- 端基 R_3 ，其衍生自陰離子引發劑，且為結構(IIIa)之部分或為結構(III)之部分，其中 L_1 為C-1至C-8伸烷基，且 R_5 為H、縮醛保護基或三烷基矽基保護基， R_6 為C-1至C-8烷基，且 R_{e1} 及 R_{e2} 獨立地選自H、C-1至C-8烷基及C-1至C-8烷氧基，且「*」表示此端基與結構(A)之該共聚物的連接點，及

- 端基 R_4 ，其為衍生自陰離子聚合終止之部分，其中 R_4 係選自由以下組成之群：H、C-1至C-8烷基、C-1至C-8烷基羰基(烷基-C(=O)-)、C-1至C-8三烷基矽基((烷基)₃Si)、C-1至C-8二烷基矽基((烷基)₂HSi)、C-1至C-8單烷基矽基-(烷基)H₂Si-)、矽烷(-H₃Si-)及苯甲基部分，或為結構

【0035】 在結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，存在該結構(II)之重複單元。在此實施例之一個態樣中，該結構(II)之重複單元為其中 R_2 為C-1至C-20直鏈烷基之重複單元。在此實施例之另一態樣中，該結構(II)之重複單元為其中 R_2 為C-3至C-20分支鏈烷基之重複單元。在此實施例之又一態樣中，該結構(II)之重複單元為其中 R_2 為C-5至C-20環狀烷基之重複單元。在此實施例之再一態樣中，該結構(II)之重複單元為其中 R_2 為結構(VI)之環己基伸烷基部分的重複單元。在此實施例之又一態樣中，該結構(II)之重複單元為其中 R_2 為結構(VII)之蒎基伸烷基部分的重複單元。在再一態樣中，該結構(II)之重複單元為其中 R_2 為結構(VIII)之萘基伸烷基部分的重複單元。在此實施例之又一態樣中，該結構(II)之重複單元為其中 R_2 為結構(VIV)之聯苯部分的重複單元。

【0036】 本文所描述之本發明之共聚物之另一態樣為其中 R_{m1} 為C-1至C-4烷基之共聚物。

【0037】 本文所描述之本發明之共聚物之另一態樣為其中 R_{m1} 為甲基之共聚物。

【0038】 本文所描述之本發明之共聚物之另一態樣為其中 R_{m2} 為C-1至C-4烷基之共聚物。

【0039】 本文所描述之本發明之共聚物之另一態樣為其中 R_{m2} 為甲基之共聚物。

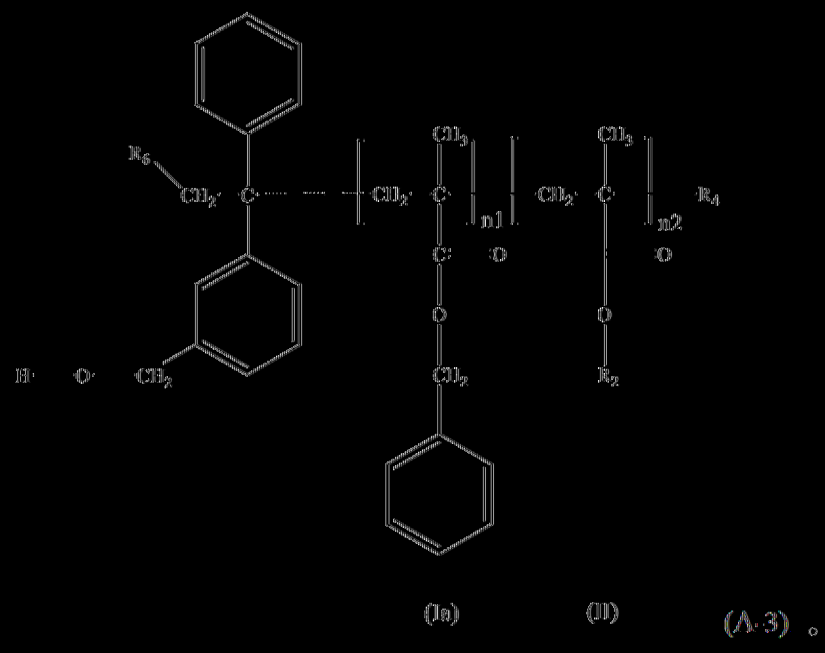
【0040】 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中， R_3 具有結構(III)且 L_1 為C-1至C-2伸烷基。在此實施例之另一態樣中， R_3 具有結構(III)且 L_1 為亞甲基。在此實施例之又一態樣中， R_3 具有結構(III)且 R_5 為H。在此實施例之再一態樣中， R_3 具有結構(III)且 R_5 為縮醛

保護基。在此實施例之再一態樣中， R_3 具有結構(III)且 R_5 為三烷基矽基保護基。在此實施例之又一態樣中， R_3 具有結構(III)且 R_6 為C-1至C-6烷基。在此實施例之再一態樣中， R_3 具有結構(III)且 R_6 為異丁基。在此實施例之再一態樣中， R_3 具有結構(III)且 R_{e1} 為H。在此實施例之又一態樣中， R_3 具有結構(III)且 R_{e1} 為C-1至C-8烷基。在此實施例之再一態樣中， R_3 具有結構(III)且 R_{e1} 為C-1至C-8烷氧基。在此實施例之再一態樣中， R_3 具有結構(III)且 R_{e2} 為H。在此實施例之再一態樣中， R_3 具有結構(III)且 R_{e2} 為C-1至C-8烷基。在此實施例之又一態樣中， R_3 具有結構(III)且 R_{e2} 為C-1至C-8烷氧基。

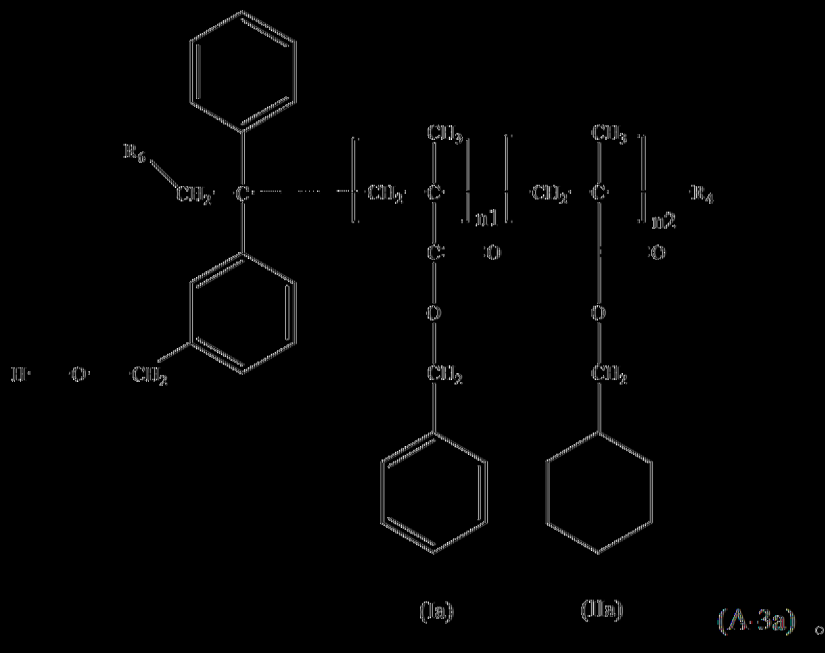
【0041】 在如本文所描述之本發明之結構(A)之共聚物之另一態樣中， R_{benz} 為H。在此實施例之另一態樣中， R_{benz} 為C-1至C-4烷基。在此實施例之另一態樣中， R_{benz} 為C-1至C-4烷氧基。

【0042】 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中， L_3 為C-1至C-3伸烷基。在此實施例之另一態樣中， L_3 為C-1至C-2伸烷基。在此實施例之又一態樣中， L_3 為伸乙基。在此實施例之再一態樣中， L_3 為亞甲基。

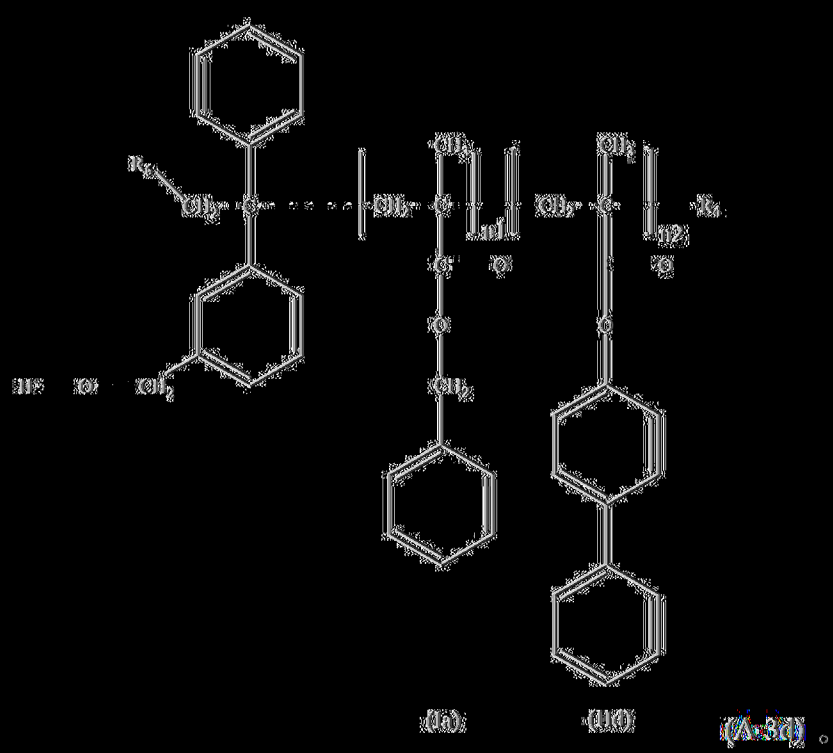
【0043】 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，該共聚物具有結構(A-3)，在此實施例之另一態樣中， R_2 為C-1至C-20直鏈烷基。在此實施例之又一態樣中， R_2 為C-3至C-20分支鏈烷基。在此實施例之再一態樣中， R_2 為C-5至C-20環狀烷基。



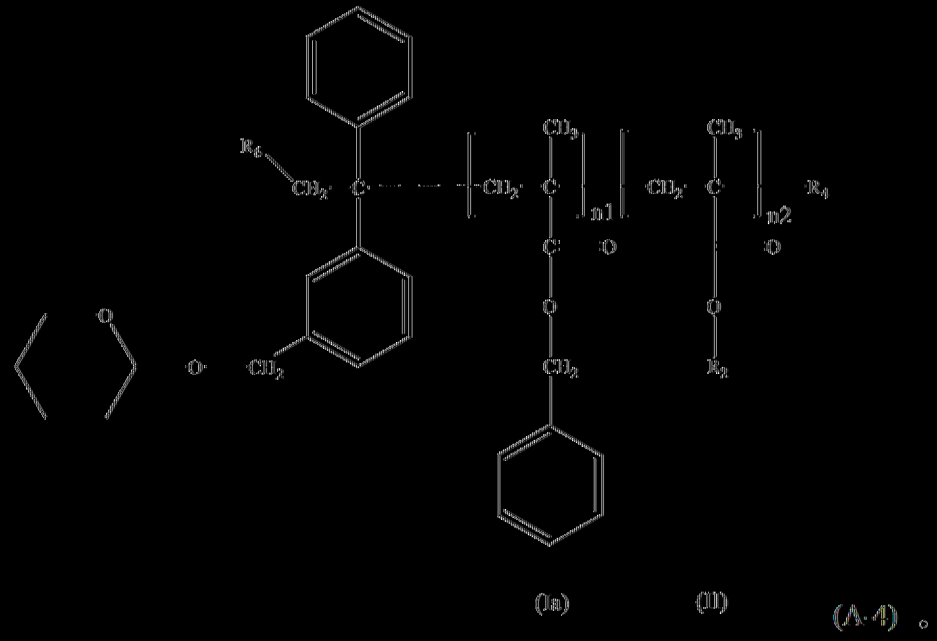
〔0044〕 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，該共聚物具有結構(A-3a)：



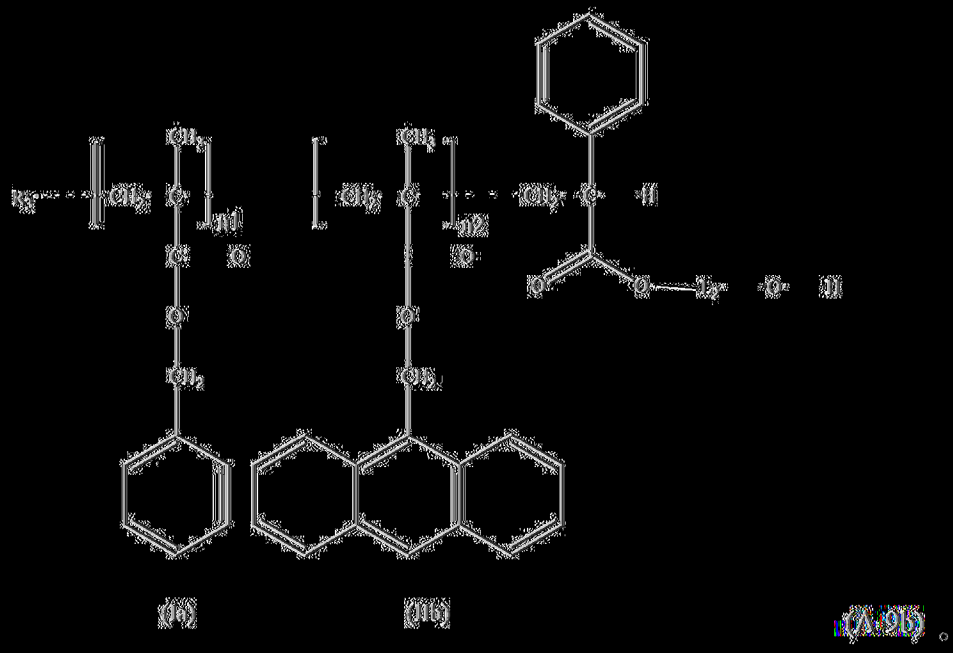
〔0045〕 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，該共聚物具有結構(A-3b)：



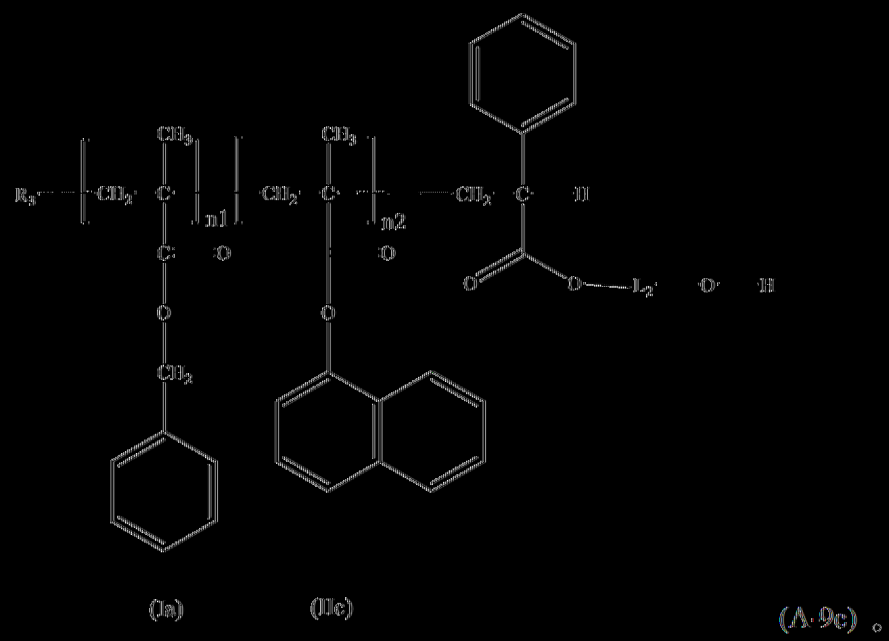
[0048] 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，該共聚物具有結構(A-4)。在此實施例之一個態樣中，R₂為C-1至C-20直鏈烷基。在此實施例之另一態樣中，R₂為C-3至C-20分支鏈烷基。在此實施例之再一態樣中，R₂為C-5至C-20環狀烷基：



[0049] 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，該共聚物具有結構(A-4a)：

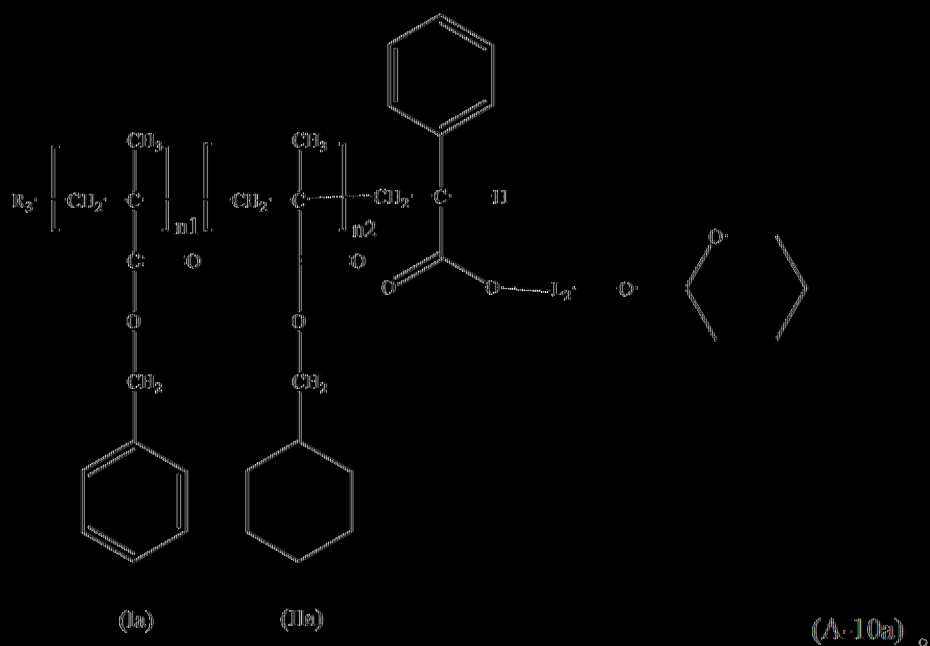


〔0065〕 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，其中其具有結構(A-2)，其具有更特定結構(A-9c)：

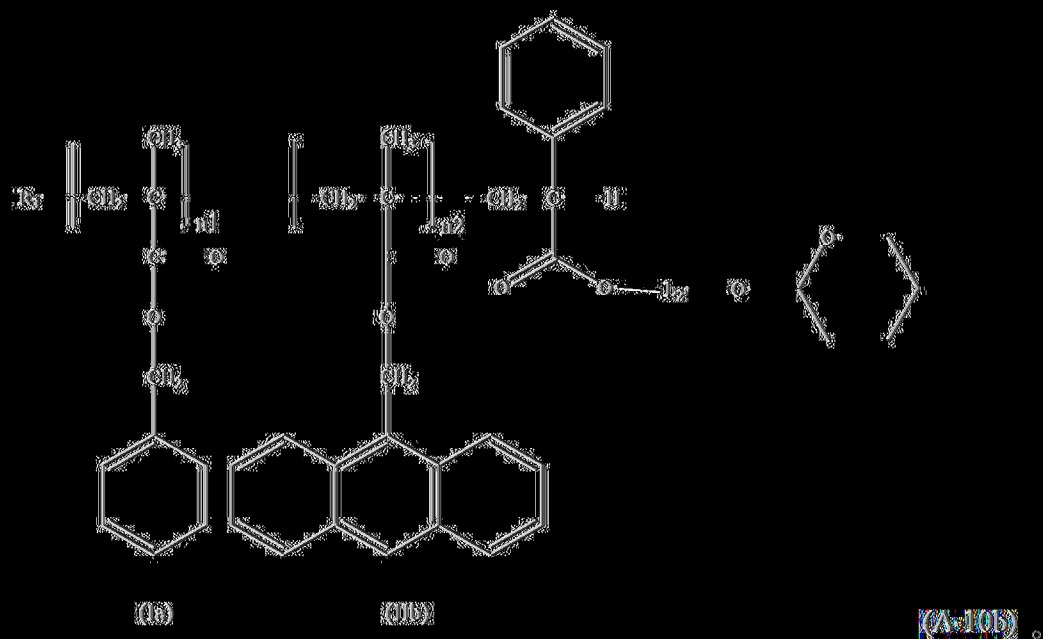


〔0066〕 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，其中其具有結構(A-2)，其具有更特定之結構(A-9d)：

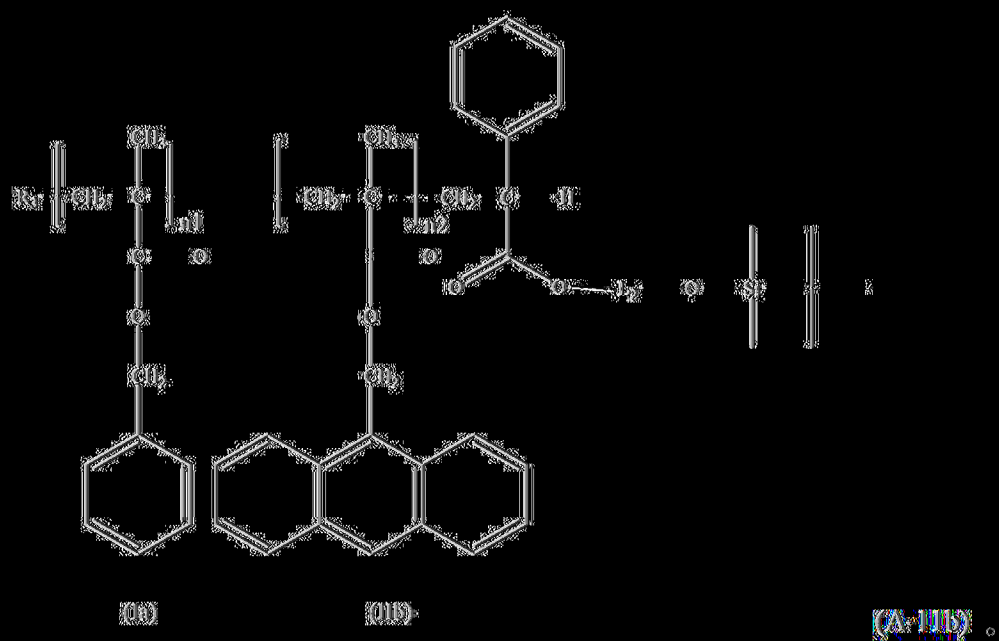
中，其中其具有結構(A-2)，其具有更特定之結構(A-10a)：



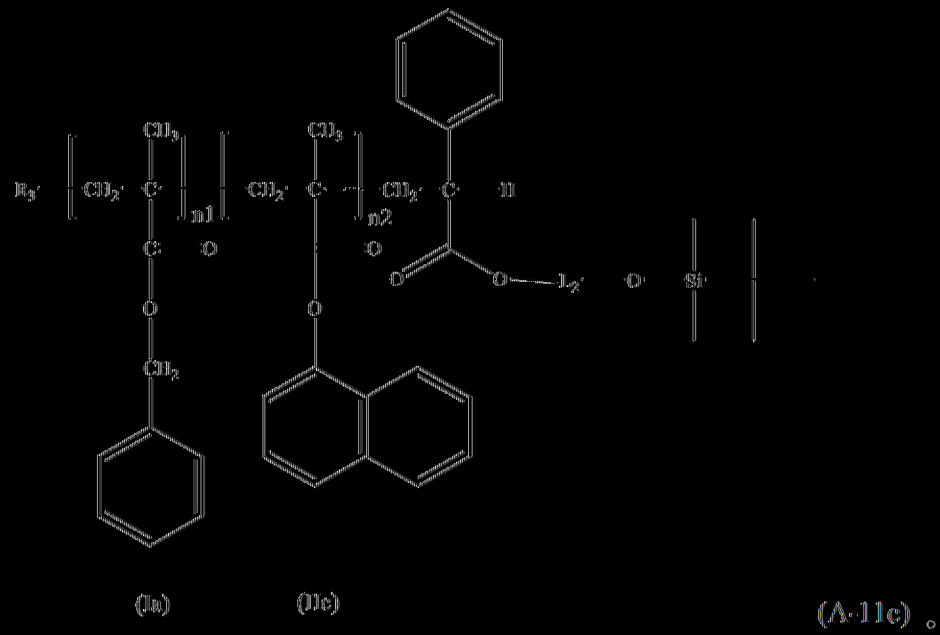
〔0069〕 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，其中其具有結構(A-2)，其具有更特定之結構(A-10b)：



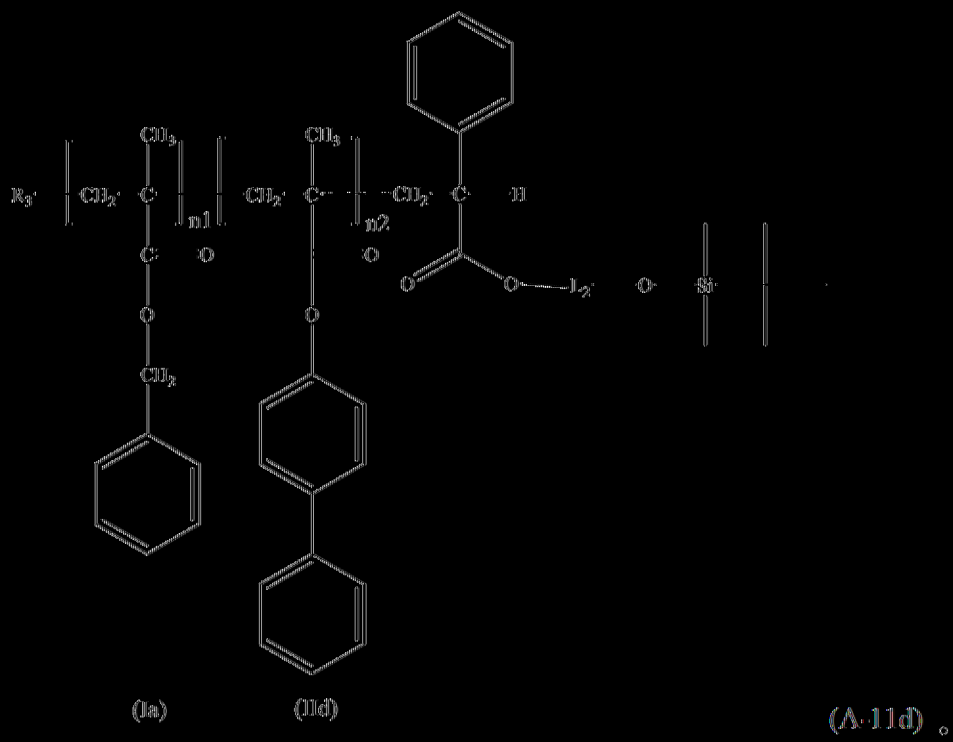
〔0070〕 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，其中其具有結構(A-2)，其具有更特定之結構(A-10c)：



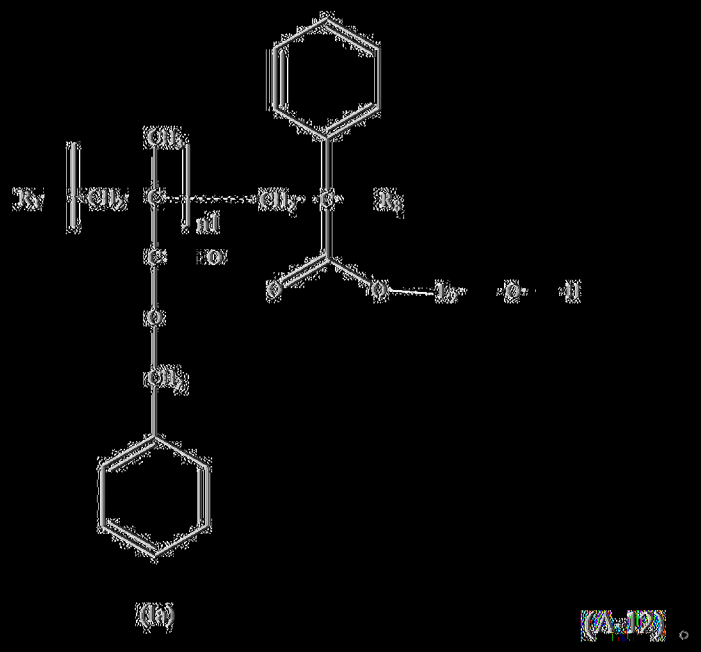
〔0075〕 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，其中其具有結構(A-2)，其具有更特定之結構(A-11c)：



〔0076〕 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，其中其具有結構(A-2)，其具有更特定之結構(A-11d)：



〔0077〕 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，其中具有結構(A-12)：



〔0078〕 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，其中具有結構(13)：

中，其具有1.0至約1.1之多分散性。在此實施例之另一態樣中，其具有1.0至約1.07之多分散性。在此實施例之再一態樣中，其具有1.0至約1.05之多分散性。

【0082】 在如本文所描述之結構(A)之本發明之共聚物之另一態樣中，其中包含結構(I)及(II)之重複單元兩者，該結構(II)之重複單元在結構(I)及(II)之總重複單元之約1莫耳%至約60莫耳%範圍內。在此實施例之另一態樣中，該結構(II)之重複單元在結構(I)及(II)之總重複單元之約5莫耳%至約50莫耳%範圍內。在此實施例之再一態樣中，該結構(II)之重複單元在結構(I)及(II)之總重複單元之約7莫耳%至約40莫耳%範圍內。在此實施例之再一態樣中，該結構(II)之重複單元在結構(I)及(II)之總重複單元之約9莫耳%至約40莫耳%範圍內。在此實施例之再一態樣中，該結構(II)之重複單元在結構(I)及(II)之總重複單元之約10莫耳%至約30莫耳%範圍內。在此實施例之又一態樣中，該結構(II)之重複單元在結構(I)及(II)之總重複單元之約10莫耳%至約25莫耳%範圍內。在此等實施例之另一態樣中，該結構(I)之重複單元具有更特定之結構(Ia)。在此等實施例之再一態樣中，該結構(II)之重複單元具有更特定之結構(IIa)。在此等實施例之再一態樣中，該結構(II)之重複單元具有更特定之結構(IIb)。在此等實施例之又一態樣中，該結構(II)之重複單元具有更特定之結構(IIc)。在此等實施例之再一態樣中，該結構(II)之重複單元具有更特定之結構(IId)。

包含結構(A)之共聚物的組合物

【0083】 本發明之另一態樣為一種組合物，其包含如本文中所描述之結構(A)及其子結構之共聚物及有機旋轉澆鑄溶劑，其中該共聚物為其中存在端基(III)且R₅為H或存在端基(IV)且R₇為H之共聚物。在此實施例

之一個態樣中，其為由此等兩種組分組成之組合物。

【0084】 可用於包含如本文所描述之結構(A)及其子結構之共聚物的本發明之組合物的適合溶劑為任何有機溶劑，其用於使用半導體材料之微影處理旋轉澆鑄諸如DSA材料、光阻、底部抗反射塗層或其他類型之有機塗層的材料。在該等本發明之組合物之另一態樣中，有機旋轉澆鑄溶劑為可溶解該等無規共聚物及任何其他視情況選用之組分(諸如本文所提及之組分)的溶劑。此有機旋轉澆鑄溶劑可為單一溶劑或溶劑之混合物。適合溶劑為有機溶劑，其可包括例如二醇醚衍生物，諸如乙基賽珞蘇、甲基賽珞蘇、丙二醇單甲醚(PGME)、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇正丙基醚或二乙二醇二甲醚；二醇醚酯衍生物，諸如賽珞蘇乙酸乙酯、賽珞蘇乙酸甲酯或丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)；羧酸酯，諸如乙酸乙酯、乙酸正丁酯及乙酸戊酯；二元酸之羧酸酯，諸如草酸二乙酯及丙二酸二乙酯；二元醇之二羧酸酯，諸如乙二醇二乙酸酯及丙二醇二乙酸酯；及羥基羧酸酯，諸如乳酸甲酯、乳酸乙酯(EL)、羥乙酸乙酯及3-羥基丙酸乙酯；酮酯，諸如丙酮酸甲酯或丙酮酸乙酯；烷氧基羧酸酯，諸如3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯或甲基乙氧基丙酸酯；酮衍生物諸如甲基乙基酮、乙醯丙酮、環戊酮、環己酮或2-庚酮；酮醚衍生物，諸如二丙酮醇甲基醚；酮醇衍生物，諸如丙酮醇或二丙酮醇；縮酮或縮醛，如1,3-二氧雜環戊烷及二乙氧基丙烷；內酯，諸如丁內酯；醯胺衍生物，諸如二甲基乙醯胺或二甲基甲醯胺、苯甲醚及其混合物。

使用包含結構(A)之共聚物之組合物的方法

形成塗層之方法

【0085】 本發明之另一態樣為一種在基板上形成共聚物之接枝塗層的方法，該方法包括以下步驟：

- i) 在基板上形成如本文在其任一實施例中所描述之包含結構(A)之共聚物之組合物的塗層，
- ii) 在約90°C至約180°C之溫度下加熱該塗層以移除溶劑且形成該共聚物之接枝塗層，
- iii) 將步驟ii)之接枝塗層自約200°C加熱至約250°C以形成完全交聯或完全交聯且接枝的共聚物塗層。

形成接枝中性層塗層之方法

【0086】 本發明之另一態樣為一種在基板上形成接枝中性層塗層之方法，該方法包括以下步驟：

- ia) 在基板上形成如本文在其任一實施例中所描述之包含結構(A)之共聚物之組合物的塗層
- ii) 在約90°C至約180°C之溫度下加熱該塗層以移除溶劑且形成接枝塗層，
- iii) 將步驟ii)之接枝塗層自約200°C加熱至約250°C以形成完全接枝中性層塗層。

在中性層塗層上形成自組裝嵌段共聚物塗層之方法

【0087】 本發明之另一態樣為一種在中性層塗層上形成自組裝嵌段共聚物塗層之方法，該方法包括以下步驟：

- ij) 根據如上文所描述形成接枝中性層塗層之方法形成中性層塗層，
- ii) 將嵌段共聚物施加於中性層塗層上且退火直至發生嵌段共聚物

塗層之定向自組裝。

用於形成圖像之嵌段共聚物之圖形結構外延法定向自組裝的方法

【0088】 本發明之另一態樣為一種用於形成圖像之嵌段共聚物塗層之圖形結構外延法定向自組裝的方法，該方法包括以下步驟：

ik) 根據如上文所描述形成接枝中性層塗層之方法形成中性層塗層，

iik) 在該中性層塗層上提供光阻塗層之塗層，

在該光阻塗層中形成圖案，

iiik) 將包含耐蝕刻嵌段及高度可蝕刻嵌段之嵌段共聚物施加在該光阻圖案上且退火直至發生定向自組裝；及，

ivk) 蝕刻該嵌段共聚物，由此移除基板之共聚物外塗層區域之高度可蝕刻嵌段且同時在該基板中選擇性地在此等區域中形成圖案。

在此方法之一個態樣中，光阻塗層中之圖案係藉由選自由以下組成之群的成像微影形成：電子束、寬頻、193 nm浸沒式微影、13.5 nm EUV微影、193 nm深UV微影、248 nm深UV微影、365 nm UV微影及436 nm UV微影。

用於形成圖像之嵌段共聚物之化學外延法定向自組裝的方法

【0089】 本發明之另一態樣為一種用於形成圖像之嵌段共聚物塗層之化學外延法定向自組裝的方法，該方法包括以下步驟：

il) 根據如上文所描述形成接枝中性層塗層之方法形成中性層塗層，

iiil) 在該中性層塗層上提供光阻塗層之塗層，

在該光阻塗層中形成圖案，由此形成其中中性層塗層未被光阻覆蓋

之區域，

iiil) 處理未經覆蓋之中性層塗層以將其移除，從而形成釘紮區域，

ivl) 移除光阻，露出未受影響中性層塗層形成含有中性及釘紮區域之化學外延法圖案，

vl) 將包含耐蝕刻嵌段及高度可蝕刻嵌段之嵌段共聚物施加在該中性層塗層上且退火直至發生定向自組裝；及，

vil) 蝕刻該嵌段共聚物，由此移除基板之共聚物外塗層區域之高度可蝕刻嵌段且同時在該基板中選擇性地在此等區域中形成圖案。

在此方法之一個態樣中，光阻塗層中之圖案係藉由選自由以下組成之群的成像微影形成：電子束、寬頻、193 nm浸沒式微影、13.5 nm EUV微影、193 nm深UV微影、248 nm深UV微影、365 nm UV微影及436 nm UV微影。

本發明之另一態樣為如本文中在其任一實施例中所描述之結構(A)之聚合物或如本文中所描述之組合物在用於在基板上製備接枝塗層或自組裝塗層之方法中的用途。

實例

化學物質

【0090】除非另外指出，否則所有化學物質均購自Millipore-Sigma。9-蒎甲基丙烯酸甲酯購自Shanghai B&C。NMR藉由Bruker 400 MHz Avance III光譜儀在CD₂Cl₂中量測。GPC使用Agilent系統進行量測。

【0091】所有合成實驗在N₂氛圍下進行。微影實驗如文本中所描述進行。共聚物之分子量用凝膠滲透層析儀進行量測。

【0092】 除非另外指示，否則使用Bruker Advanced III 400 MHz光譜儀在 CD_2Cl_2 中記錄 ^1H NMR光譜。

【0093】 微影實驗使用TEL Clean ACT8塗佈顯影系統進行。SEM圖像係使用應用材料NanoSEM_3D掃描電子顯微鏡拍攝，圖像係以1 FOV放大率或2 FOV放大率(視野(FOV) = 5 μm ，使用1、2及5 FOV)顯示。

【0094】 蝕刻實驗使用標準各向同性氧蝕刻條件針對甲基丙烯酸甲酯及苯乙烯之自組裝膜嵌段共聚物進行。

【0095】 除非另外指示，否則分子量量測(亦稱為 M_n 多分散性)藉由配備有100Å、500 Å、 10^3Å 、 10^5Å 及 10^6Å μ -ultrastyrigel柱之凝膠滲透層析儀(PSS Inc. Germany)使用THF溶劑作為溶離劑來進行。聚苯乙烯聚合物標準用於校準。

【0096】 在本文中，滴定試劑「二級丁基DPE-Li,」定義為藉由添加等莫耳量之二級丁基鋰至2重量%含DPE之甲苯溶液中而製備的二級丁基鋰與1,1'-二苯基乙烯(DPE)之加合物。

【0097】 以下給出之實驗作為實例。除非另外指示，否則在本發明中合成之所有聚合物藉由配備有100Å、500 Å、 10^3Å 、 10^5Å 及 10^6Å μ -ultrastyrigel柱之凝膠滲透層析儀(PSS Inc. Germany)表徵，使用THF溶劑作為溶離劑(1 mL/min)用於分子量量測($M_{n, \text{GPC}}$ 及 $M_{w, \text{GPC}}$)及多分散性指數，使用聚苯乙烯標準品作為參考進行校準。聚合物之組成及末端官能基使用300 MHz ^1H - NMR在 CD_2Cl_2 中測定。使用覆蓋介電質以及金屬試片進行塗層研究。薄膜在所需溫度及時間下烘烤且用多餘材料沖洗。

合成用於測試之聚合物材料

參考聚合物合成實例合成P(S-b-MMA) (26k-b-30k)

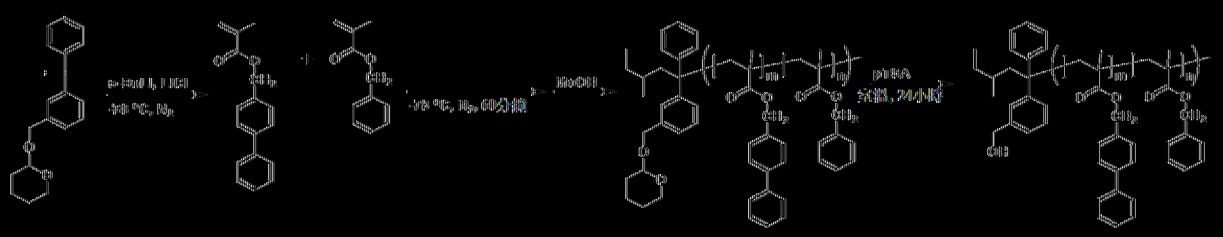
【0098】 使用如實例2中所描述之同一步驟合成P(S-b-MMA) (26K-b-30K)。為達成PS及PMMA嵌段之目標 M_n 及組成，改變引發劑之量及單體量。藉由快速添加0.55 mL (1.4 M溶液)二級丁基鋰使20 g (0.192莫耳) 苯乙烯聚合。隨後將含0.164 g (0.0007莫耳) 1,1'-二苯基乙烯(DPE)之2.5 ml無水甲苯經由安瓿添加至反應器中。反應混合物之橙色變為暗磚紅色表明苯乙烯基鋰活性中心轉化為非定域DPE加合物碳陰離子。在攪拌2分鐘後，取出少量(2 mL)反應混合物用於PS嵌段分子量分析。隨後經由安瓿添加甲基丙烯酸甲酯(22.85 g，0.23莫耳)。在30分鐘後，用1 mL脫氣甲醇終止反應。藉由在含有10%水之過量異丙醇(聚合物溶液之5倍)中沈澱來回收嵌段共聚物，過濾，且在真空下在55°C下乾燥12小時得到40 g由46.9 mol%聚苯乙烯嵌段及53.1 mol%聚甲基丙烯酸甲酯嵌段組成之P(S-b-MMA) (94%產率)。配備有100Å、500 Å、 10^3 Å、 10^5 Å及 10^6 Å μ -ultrastyrigel柱之凝膠滲透層析儀顯示第1 P(SDPE)嵌段之 M_n (GPC) = 45,048 g/mol及 $M_w/M_n = 1.04$ (相對於PS校準標準物)。獲自GPC之二嵌段共聚物分子量為 $M_{n,PS-b-PMMA} = 46,978$ g/mol且 $M_w/M_n = 1.02$ 。

實例1.合成羥甲基封端之聚(甲基丙烯酸苯甲酯-共-[1,1'-聯苯]-4-基甲基丙烯酸甲酯)

【0099】 將[1,1'-聯苯]-4-基甲基丙烯酸甲酯(BPMMA，3.76 g，14.9 mmol)稱量至經校準之安瓿中且溶解於甲苯(8.0 mL)中。經由注射器將甲基丙烯酸苯甲酯(BnMA，10.1 mL，59.6 mmol)添加至安瓿中。使混合物在減壓(10^{-6} mmHg)下脫氣直至自單體混合物中移除甲苯(8.0 mL)。在手套箱中，將四氫吡喃(THP)保護之3-(羥基甲基)-1,1'-二苯基乙烯(MTAG-8，0.72 g，2.45 mmol)於小瓶中稱量(相對於s-BuLi過量1.2莫耳)

且溶解於3 mL甲苯中。將此溶液迅速地用稀二級丁基DPE-Li溶液滴定直至保持橙色為止。溶液顏色變淡，且隨後在其添加至反應器時變為綠色。關閉活栓後，自手套箱移出安瓿。使用玻璃接頭及黃色油脂將BnMA/BPMMA安瓿及MTAG-8安瓿兩者連接至燒瓶。稱量所需量之LiCl (相對於s-BuLi過量5倍)且快速添加至燒瓶中且用三通隔膜轉接器封閉，該轉接器與橡膠管連接以供真空/氬氣進入。向燒瓶施加真空且使用熱槍乾燥LiCl。10分鐘後，燒瓶達至室溫且充滿氬氣。在正壓下，經由導管轉移將約150 mL之無水THF轉移至燒瓶。使用乾冰/丙酮浴將燒瓶溫度降至-78℃。用s-BuLi (3 ml, 1.4 M)滴定LiCl/THF及溶液之混合物直至得到持久的檸檬黃色/黃色。5分鐘後，移除乾冰/丙酮浴且使燒瓶達至室溫。黃色之完全消退耗費15至30分鐘。獲得無色溶液後，將燒瓶溫度降至-78℃且藉由開口活栓添加滴定之MTAG-8溶液。在添加MTAG-8後無色混合物變為淺橙色。使用密閉玻璃注射器添加所需量之s-BuLi (1.46 mL, 2.04 mmol, 1.4 M)以產生活性MTAG-8引發劑。此使得顏色自淺橙色變為深紅色(活性MTAG-8/Li引發劑之顏色)。在2至3分鐘後，引發劑溶液以300 rpm保持攪拌，且逐滴添加BnMA/BPMMA混合物10分鐘。再繼續傳播110分鐘且用2 mL脫氣甲醇終止且使其達到室溫。將MeOH (80 - 100 mL)添加至溶液中，隨後添加pTSA (4.7 g, 10倍過量)。在室溫下攪拌反應混合物隔夜。使混合物沈澱於大量甲醇中，且藉由真空過濾回收聚合物。將乾燥聚合物溶解於EtOAc中作為10%固體溶液，用1重量%抗壞血酸(水溶液)洗滌3次，且隨後用去離子水洗滌3次。將有機混合物於己烷(8份體積)中沈澱且藉由真空過濾收集沈澱物且在60℃下在真空烘箱中乾燥。獲得P(BnMA-co-BPMMA)-DPE-CH₂OH之定量產率。

[0100] 表1顯示含有BPMMA實例1、1a及1b之共聚物之反應條件及表徵的概述(流程1)。實例1a及1b使用與實例相同之步驟但改變負載BPMMA實例1a (2X倍)、實例1b (2.5X)之負載量。此反映於藉由CD₂Cl₂中之質子NMR所量測的作為表1中之重複單元併入聚合物中之BPMMA的量。



流程1：合成經甲基封端之聚(甲基丙烯酸苯甲酯-共-[1,1'-聯苯]-4-基甲基丙烯酸甲酯)

[0101]

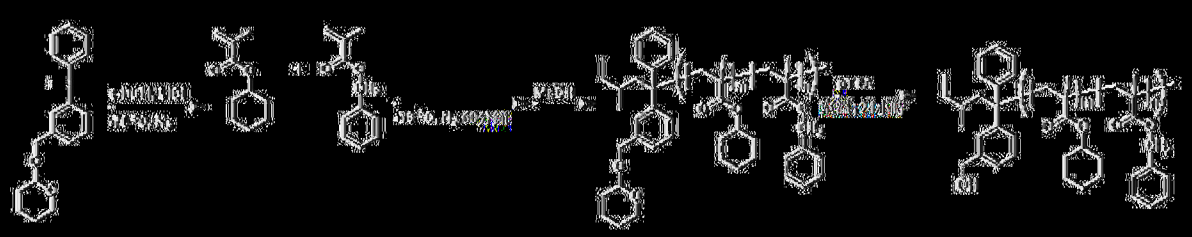
表1.合成具有不同含量之BPMMA之共聚物

實例	反應條件[CH或CL/溫度/時間/試劑] mol/L	公克/產率%	Mn/PDI	¹ H-NMR BPMMA 重複單元之莫耳%
1	10 wt. % / -78°C / 120min	16.0 g / 99.3%	7.0K / 1.03	10% BPMMA
1a	10 wt. % / -78°C / 120min	14.9 g / 99.0%	7.4K / 1.06	20% BPMMA
1b	10 wt. % / -78°C / 120min	15.3 g / 99.5%	12.7K/1.04	25% BPMMA

實例2.合成經甲基封端之聚(甲基丙烯酸苯甲酯-共-甲基丙烯酸環己酯)

經由注射器將甲基丙烯酸環己酯(CHEMA, 5 ml, 28.7 mmol)及甲基丙烯酸苯甲酯(BnMA, 14.6 ml, 86.1 mmol)添加至安瓿中。使混合物在減壓(10⁻⁶ mmHg)下脫氣直至自單體混合物中移除甲苯(8.0 ml)。在手套箱中，將四氫呋喃(THF)保護之3-(經基甲基)-1,1'-二苯基乙烯(MTAG-8, 0.71 g, 2.4 mmol)於小瓶中稱量(相對於s-BuLi過量1.2莫耳)且溶解於3 mL甲苯中。將此溶液迅速地用稀二級丁基DPE-Li溶液滴定直至保持橙色

為止。溶液顏色變淡，且隨後在其添加至反應器時變為綠色。關閉活栓後，自手套箱移出安瓿。使用玻璃接頭及黃色油脂將BnMA/BPMMA安瓿及MTAG-8安瓿兩者連接至燒瓶。稱量所需量之LiCl (相對於s-BuLi過量5倍)且快速添加至燒瓶中且用三通隔膜轉接器封閉，該轉接器與橡膠管連接以供真空/氬氣進入。向燒瓶施加真空且使用熱槍乾燥LiCl。10分鐘後，燒瓶達至室溫且充滿氬氣。在正壓下，經由導管轉移將約150 mL之無水THF轉移至燒瓶。使用乾冰/丙酮浴將燒瓶溫度降至-78℃。用s-BuLi (3 ml, 1.4 M)滴定LiCl/THF及溶液之混合物直至得到持久的檸檬黃色/黃色。5分鐘後，移除乾冰/丙酮浴且使燒瓶達至室溫。黃色之完全消退耗費15至30分鐘。獲得無色溶液後，將燒瓶溫度降至-78℃且使用開口活栓添加滴定之MTAG-8溶液。在添加MTAG-8後無色混合物變為淺橙色。使用密閉玻璃注射器添加所需量之s-BuLi (1.43 mL, 2.0 mmol, 1.4 M)以產生活性MTAG-8引發劑。此使得顏色自淺橙色變為深紅色(活性MTAG-8/Li引發劑之顏色)。在2至3分鐘後，引發劑溶液以300 rpm保持攪拌，且逐滴添加BnMA/BPMMA混合物10分鐘。再繼續傳播110分鐘且用2 mL脫氣甲醇終止且使其達到室溫。將MeOH (80 - 100 ml)添加至溶液中，隨後添加pTSA (3.8 g, 10倍過量)。在室溫下攪拌反應混合物隔夜。使混合物沈澱於大量甲醇中，且藉由真空過濾回收聚合物。將乾燥聚合物溶解於EtOAc中作為10%固體溶液，用1重量%抗壞血酸(水溶液)洗滌3次，且隨後用去離子水洗滌3次。將有機混合物於己烷(8份體積)中沈澱且藉由真空過濾收集沈澱物且在60℃下在真空烘箱中乾燥。獲得P(BnMA-co-BPMMA)-DPE-CH₂OH之定量產率。表2顯示用於實例2之反應條件的概述(流程2)及含有衍生自CHMA之重複單元之所獲得之共聚物的表徵。



流程2：合成經甲基封端之聚(甲基丙烯酸苯甲酯-共-甲基丙烯酸環己酯)

[(0102)]

表2.合成含有CHMA之共聚物

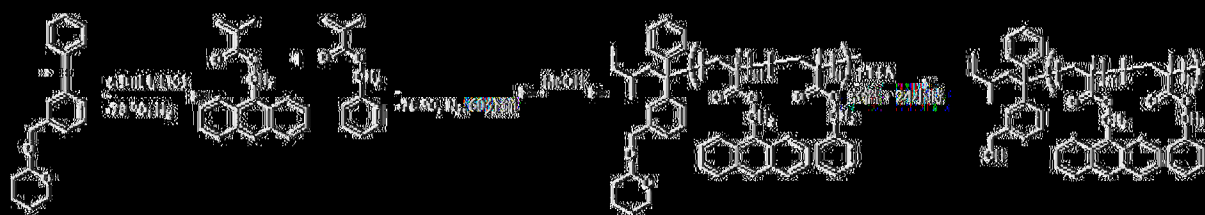
實例	反應條件[CH ₂ 或CH ₃ /溫度/時間][試劑] mol/L	公克/產率%	Mn/PDI	¹ H NMR 莫耳% CHMA
2	25 wt. % / -78°C / 120min	20.0 g / 100%	23.0K / 1.04	25% CHMA

實例3.合成經甲基封端之聚(甲基丙烯酸苯甲酯-共-9-苄基甲基丙烯酸甲酯)

[(0103)]

將9-苄基甲基丙烯酸甲酯(AMMA，3.11 g，11.3 mmol)稱量至經校準之安瓿中且溶解於甲苯(6.0 mL)中。經由注射器將甲基丙烯酸苯甲酯(BnMA，17.1 mL，100.9 mmol)添加至安瓿中。使混合物凍融3次以使混合物脫氣。在手套箱中，將四氫呋喃(THF)保護之3-(經基甲基)-1,1,1-三苯基乙烯(MTAG-8，0.77 g，2.42 mmol)於小瓶中稱量(相對於s-BuLi過量1.2莫耳)且溶解於約3-5 mL甲苯中。將此溶液迅速地用稀二級丁基DPEtLi溶液滴定直至保持橙色為止。溶液顏色變淡，且隨後在其添加至反應器時變為綠色。關閉活栓後，自手套箱移出安瓿。使用玻璃接頭及黃色油脂將BnMA/AMMA安瓿及MTAG-8安瓿兩者連接至燒瓶。稱量所需量之LiCl (相對於s-BuLi過量5倍)且快速添加至燒瓶中且用三通隔膜轉接器封閉，該轉接器與橡膠管連接以供真空/氬氣進入。向燒瓶施加真空且使用熱槍乾燥LiCl。10分鐘後，燒瓶達至室溫且充滿氬氣。在正壓下，經由導管轉移將約250 mL之無水THF轉移至燒瓶。使用乾冰/丙酮浴將燒

瓶溫度降至 -78°C 。用 $s\text{-BuLi}$ (3 ml, 1.4 M) 滴定 LiCl/THF 及溶液之混合物直至得到持久的檸檬黃色/黃色。5分鐘後，移除乾冰/丙酮浴且使燒瓶達至室溫。黃色之完全消退耗費15至30分鐘。獲得無色溶液後，將燒瓶溫度降至 -78°C 且使用開口活栓添加滴定之 MCTAG-8 溶液。在添加 MCTAG-8 後無色混合物變為淺橙色。使用密閉玻璃注射器添加所需量之 $s\text{-BuLi}$ (1.46 mL, 2.33 mmol, 1.4 M) 以產生活性 MCTAG-8 引發劑。此使得顏色自淺橙色變為深紅色(活性 $\text{MCTAG-8}/\text{Li}$ 引發劑之顏色)。在2至3分鐘後，引發劑溶液以300 rpm 保持攪拌，且逐滴添加 BnMA/AMMA 混合物10分鐘。再繼續傳播110分鐘且用2 mL 脫氣甲醇終止且使其達到室溫。將 MeOH (15 mL) 添加至溶液中，隨後添加 $p\text{TSA}$ (2.23 g, 5.0倍過量)。在室溫下攪拌反應混合物隔夜。使混合物沈澱於大量甲醇中，且藉由真空過濾回收聚合物。將乾燥聚合物溶解於 EtOAc 中作為10%固體溶液，用1重量%抗壞血酸(水溶液)洗滌3次，且隨後用去離子水洗滌3次。將有機混合物於己烷(8份體積)中沈澱且藉由真空過濾收集沈澱物且在 70°C 下在真空烘箱中乾燥。獲得 $\text{P}(\text{BnMA-co-AMMA})\text{-DPE-CH}_2\text{OH}$ 之定量產率。表3顯示含有 AMMA 實例3、3a、3b及3c之共聚物之反應條件及表徵的概述(流程3)。實例3a及3c使用與實例相同之步驟但增加 AMMA 實例3a (3X倍)、實例3b (4.36X倍)、實例3c (4.11X倍)之負載量。此反映於藉由 CD_2Cl_2 中之質子 NMR 所量測的作為表1中之重複單元併入聚合物中之 BPMMMA 的量。



流程3：合成經甲基封端之聚(甲基內烯酸苯甲酯-共-[1,1'-聯苯]-4-基甲基

丙烯酸甲酯)

【0104】

表3.產物合成史

實例	反應條件[C]或[I]/溫度/ 時間/[試劑] mol/L	公克/產率%	Mn/PDI	¹ H-NMR 莫 耳 %AMMA
3	3 wt. % / -78 °C / 30min	20.0 g / 95%	8.0k / 1.06	4.7% AMMA
3a	3 wt. % / -78 °C / 30min	20.5 g / 92%	6.1k / 1.09	14.1% AMMA
3b	3 wt. % / -78 °C / 30min	20.6 g / 91%	6.9kk/1.11	20.5% AMMA
3c	3 wt. % / -78 °C / 30min	13.5 g / 93%	7.1k/1.09	17.7% AMMA

製備聚合物調配物：

【0105】 將本文所描述之聚合物分別溶解於PGMEA中以形成1重量%溶液。此等溶液係使用Nylon過濾器(Entegris, Billerica, Ma)個別地過濾。將此等溶液以1500 rpm分別地塗佈於金屬(Cu、W)及SiO₂晶圓兩者上，且隨後在230°C下將該等晶圓烘烤5分鐘。在烘烤之後，藉由PGMEA沖洗該等晶圓2分鐘以自晶圓移除任何未接枝聚合物，該等晶圓隨後藉由自旋「1,500 rpm」自旋乾燥，隨後在110°C下烘烤1分鐘。隨後量測水接觸角以瞭解接枝效率且結果顯示於表1中。隨後，含有羥基封端之PS-OH或PMMA-OH之聚合物調配物的第二刷係在PGMEA中以1重量%固體製得。隨後在用0.25微米Nylon過濾器過濾後，溶液旋塗至先前刷過之金屬及SiO₂基板上。在各種溫度及時間烘烤後，沖洗經雙刷基板以移除未反應之第二刷。隨後，藉由WCA及XPS檢查經雙刷基板以瞭解交叉接枝以判斷第一刷之效率及對金屬基板之選擇性。

【0106】 圖3顯示矽晶圓上之各指紋圖案之1FOV SEM圖像，其使用A) PS-*b*-PMMA on P(BnMA-*r*-BPMA_{25%})-OH (Mn: 13K, FT刷: 4.2 nm

± 0.3 , WCA: 81.0 ± 2.3) B) PS-*b*-PMMA on P(BnMA-*r*-CHMA_{25%})-OH(Mn: 23K, FT刷: $3.8 \text{ nm} \pm 0.3$, WCA: 79.4 ± 0.5) C) PS-*b*-PMMA on P(BnMA-*r*-AMMA_{20%}-OH) (Mn: $\sim 7.0\text{K}$, FT刷: $7.9 \text{ nm} \pm 0.3$, WCA: 80.8 ± 0.5)。處理條件：矽晶圓，噴塗NLD， $200^\circ\text{C}/30 \text{ min}/\text{N}_2$ (聚合物A、B及C， 230°C)，甲苯浸泡15分鐘， N_2 吹乾，PME-7167 Ctg65: $L_0 = 48 \text{ nm}$, FT = 50 nm , $270^\circ\text{C}/1 \text{ h} (\text{N}_2)$ 。

【0107】 儘管已以一定程度之特殊性描述且說明所揭示及主張之主題，但應理解本發明僅藉助於實例來進行，且熟習此項技術者可在不脫離所揭示及主張之主題之精神及範疇的情況下對條件及步驟次序進行多種改變。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種結構(A)之無規共聚物，其包含

結構(I)之重複單元，其中 R_{m1} 為C-1至C-8烷基， R_1 為包含結構(V)之部分的苯甲基，其中 R_{benz} 為獨立地選自H、C-1至C-4烷基及C-1至C-4烷氧基之取代基， L_3 為C-1至C-4伸烷基，且「*」表示此取代基與此重複單元之連接點，且 n_1 表示該共聚物中此重複單元之數目，且進一步其中此重複單元之莫耳%為約40莫耳%至約100莫耳%，

結構(II)之重複單元，其中 R_{m2} 為C-1至C-8烷基， R_2 為選自以下之部分：C-1至C-20直鏈烷基、C-3至C-20分支鏈烷基及C-5至C-20環狀烷基、結構(VI)之環己基伸烷基部分、結構(VII)之蒽基伸烷基部分、結構(VIII)之萘基伸烷基部分及結構(VIV)之聯苯部分，其中 L_4 及 L_5 獨立地選自C-1至C-4伸烷基， L_6 及 L_7 獨立地選自直接價鍵或C-1至C-4伸烷基部分， R_{cycl} 、 R_{anth} 、 R_{naph} 、 R_{biph} 為獨立地選自H、C-1至C-4烷基及C-1至C-4烷氧基之取代基， n_2 表示該共聚物中此重複單元之數目，且進一步其中此重複單元之莫耳%為約0莫耳%至約60莫耳%，且進一步其中在結構(I)及(II)之重複單元之該共聚物中重複單元之總莫耳%為100莫耳%；

兩個端基 R_3 及 R_4 ，其中

端基 R_3 ，其衍生自陰離子引發劑，其中 R_3 為結構(IIIa)之部分或為結構(III)之部分，其中 L_1 為C-1至C-8伸烷基，且 R_5 為H、縮醛保護基或三烷基矽基保護基， R_6 為C-1至C-8烷基，且 R_{e1} 及 R_{e2} 獨立地選自H、C-1至C-8烷基及C-1至C-8烷氧基，且「*」表示此端基與結構(A)之該共聚物的連接點，且

其中 R_4 係選自由以下組成之群：H、C-1至C-8烷基、C-1至C-8烷基羰基(烷基-C(=O)-)、C-1至C-8三烷基矽基((烷基)₃Si)、C-1至C-8二烷基矽基((烷基)₂HSi)、C-1至C-8單烷基矽基-(烷基)H₂Si-)、矽烷(-H₃Si-)及苯甲基部分，或為結構(IV)之部分，其中 L_2 為C-2至C-8伸烷基，且 R_7 為H、縮醛保護基或三烷基矽基保護基， R_8 係選自由以下組成之群：H、C-1至C-8烷基、C-1至C-8烷基羰基(烷基-C(=O)-)、C-1至C-8三烷基矽基((烷基)₃Si)、C-1至C-8二烷基矽基((烷基)₂HSi)、C-1至C-8單烷基矽基-(烷基)H₂Si-)、矽烷(-H₃Si-)及苯甲基部分，且 R_{e3} 係選自H、C-1至C-8烷基及C-1至C-8烷氧基，且「*」表示該端基與結構(A)之該共聚物的連接點，且進一步，其中

R_3 及 R_4 兩者不可同時分別選自結構(III)之部分及結構(IV)之部分，
且

R_3 為結構(III)之部分或 R_4 為結構(IV)之部分：

【請求項6】

如請求項1至3及5中任一項之共聚物，其中該結構(II)之重複單元為其中R₂為C-1至C-20直鏈烷基之重複單元。

【請求項7】

如請求項1至3及5中任一項之共聚物，其中該結構(II)之重複單元為其中R₂為C-3至C-20分支鏈烷基之重複單元。

【請求項8】

如請求項1至3及5中任一項之共聚物，其中該結構(II)之重複單元為其中R₂為C-5至C-20環狀烷基之重複單元。

【請求項9】

如請求項1至3及5中任一項之共聚物，其中該結構(II)之重複單元為其中R₂為結構(VI)之環己基伸烷基部分之重複單元。

【請求項10】

如請求項1至3及5中任一項之共聚物，其中該結構(II)之重複單元為其中R₂為結構(VII)之蒎基伸烷基部分之重複單元。

【請求項11】

如請求項1至3及5中任一項之共聚物，其中該結構(II)之重複單元為其中R₂為結構(VIII)之萘基伸烷基部分之重複單元。

【請求項12】

如請求項1至3及5中任一項之共聚物，其中該結構(II)之重複單元為其中R₂為結構(VIV)之聯苯部分之重複單元。

【請求項13】

如請求項1至12中任一項之共聚物，其中R_{m1}為C-1至C-4烷基。

【請求項14】

如請求項1至13中任一項之共聚物，其中 R_{m1} 為甲基。

【請求項15】

如請求項1至3、5至14中任一項之共聚物，其中 R_{m2} 為C-1至C-4烷基。

【請求項16】

如請求項1至3、5至15中任一項之共聚物，其中 R_{m2} 為甲基。

【請求項17】

如請求項1至2、5至16中任一項之共聚物，其中 R_3 具有結構(III)且 L_1 為C-1至C-2伸烷基。

【請求項18】

如請求項1至2、5至17中任一項之共聚物，其中 R_3 具有結構(III)且 L_1 為亞甲基。

【請求項19】

如請求項1至2、5至18中任一項之共聚物，其中 R_3 具有結構(III)且 R_5 為H。

【請求項20】

如請求項1至2、5至18中任一項之共聚物，其中 R_3 具有結構(III)且 R_5 為縮醛保護基。

【請求項21】

如請求項1至2、5至18中任一項之共聚物，其中 R_3 具有結構(III)且 R_5 為三烷基矽基保護基。

【請求項22】

如請求項1至2、5至21中任一項之共聚物，其中 R_3 具有結構(III)且 R_6 為C-1至C-6烷基。

【請求項23】

如請求項1至2、5至21中任一項之共聚物，其中 R_3 具有結構(III)且 R_6 為異丁基。

【請求項24】

如請求項1至2、5至22中任一項之共聚物，其中 R_3 具有結構(III)且 R_{e1} 為H。

【請求項25】

如請求項1至2、5至22中任一項之共聚物，其中 R_3 具有結構(III)且 R_{e1} 為C-1至C-8烷基。

【請求項26】

如請求項1至2、5至22中任一項之共聚物，其中 R_3 具有結構(III)且 R_{e1} 為C-1至C-8烷氧基。

【請求項27】

如請求項1至2、5至25中任一項之共聚物，其中 R_3 具有結構(III)且 R_{e2} 為H。

【請求項28】

如請求項1至2、5至25中任一項之共聚物，其中 R_3 具有結構(III)且 R_{e2} 為C-1至C-8烷基。

【請求項29】

如請求項1至2、5至25中任一項之共聚物，其中 R_3 具有結構(III)且 R_{e2} 為C-1至C-8烷氧基。

【請求項30】

如請求項1至29中任一項之共聚物，其中 R_{benz} 為H。

【請求項31】

如請求項1至29中任一項之共聚物，其中 R_{benz} 為C-1至C-4烷基。

【請求項32】

如請求項1至29中任一項之共聚物，其中 R_{benz} 為C-1至C-4烷氧基。

【請求項33】

如請求項1至32中任一項之共聚物，其中 L_3 為C-1至C-3伸烷基。

【請求項34】

如請求項1至33中任一項之共聚物，其中 L_3 為C-1至C-2伸烷基。

【請求項35】

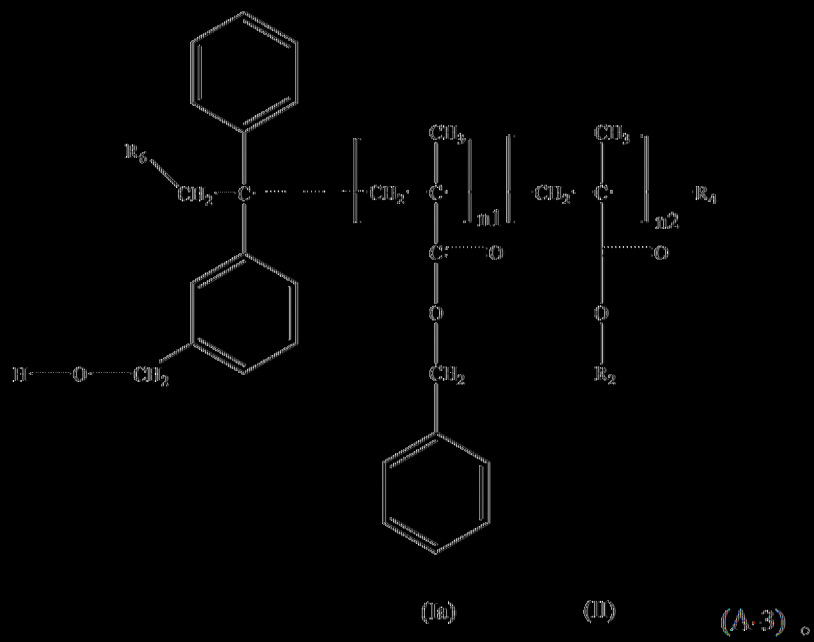
如請求項1至33中任一項之共聚物，其中 L_3 為伸乙基。

【請求項36】

如請求項1至34中任一項之共聚物，其中 L_3 為亞甲基。

【請求項37】

如請求項1、2及5至18中任一項之共聚物，其中該共聚物具有結構(A-3)：



[(請求項38)]

如請求項37之共聚物，其中R₂為C-1至C-20直鏈烷基。

[(請求項39)]

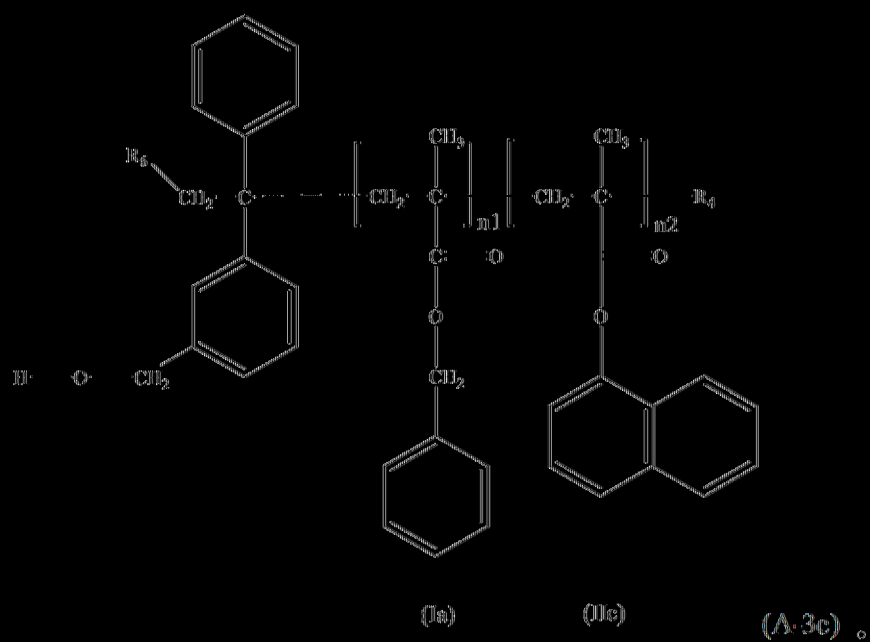
如請求項37之共聚物，其中R₂為C-3至C-20分支鏈烷基。

[(請求項40)]

如請求項37之共聚物，其中R₂為C-5至C-20環狀烷基。

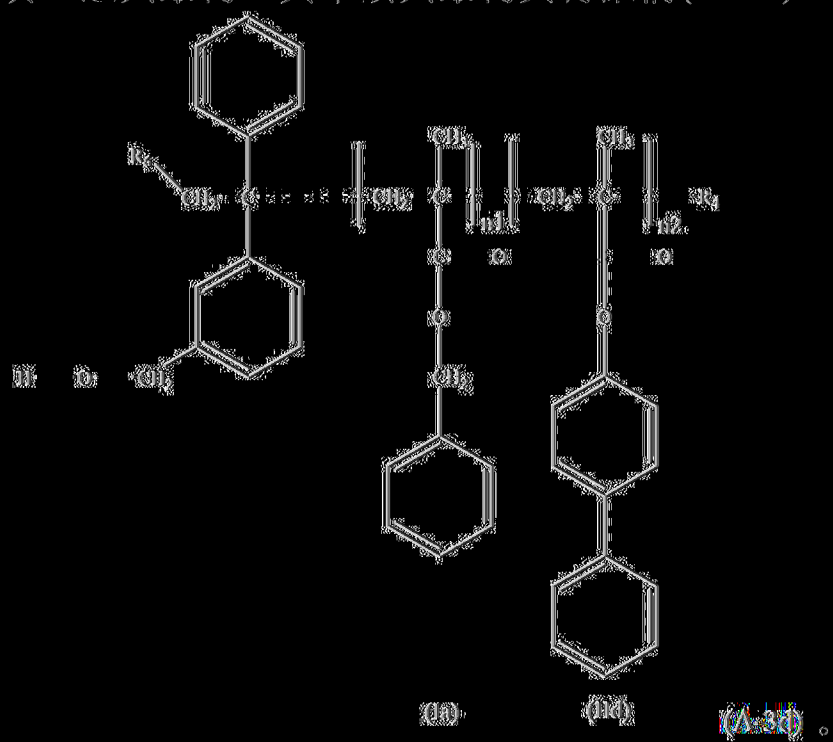
[(請求項41)]

如請求項37之共聚物，其中該共聚物具有結構(A-3a)



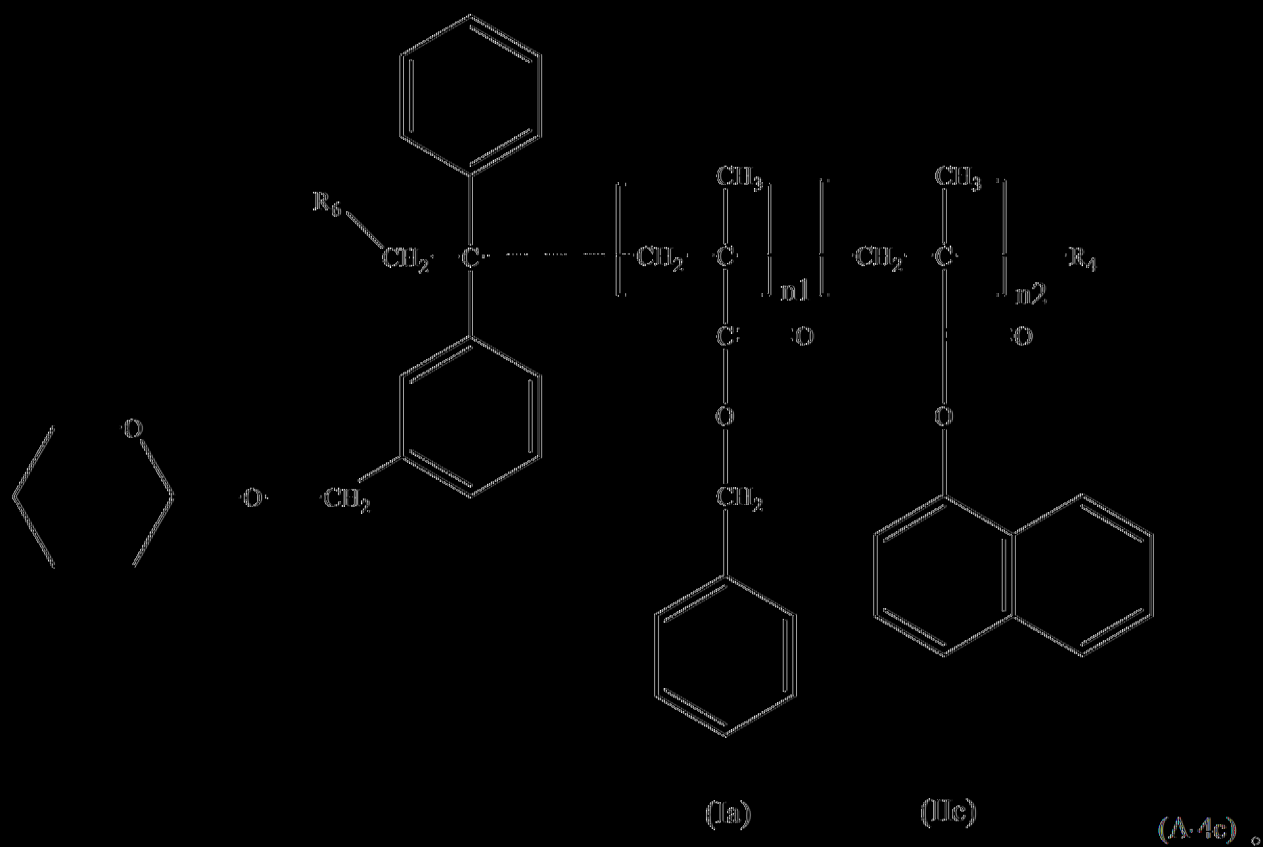
[(請求項44)]

如請求項37之共聚物，其中該共聚物具有結構(A-3d)：



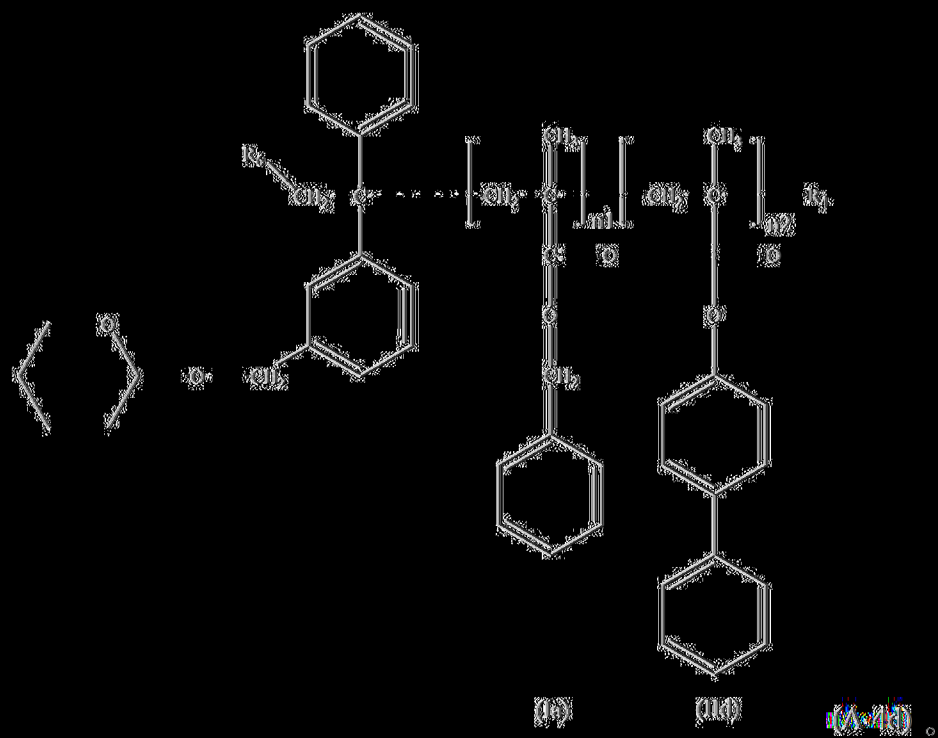
[(請求項45)]

如請求項1、2及5至18中任一項之共聚物，其中該共聚物具有結構(A-4)：



[(請求項52)]

如請求項45之共聚物，其中該共聚物具有結構(A-4d)：



[(請求項53)]

【請求項69】

如請求項1、3至16及64至66中任一項之共聚物，其中 R_4 具有結構(IV)且 R_7 為三烷基矽基保護基。

【請求項70】

如請求項1、3至16及64至66中任一項之共聚物，其中 R_4 具有結構(IV)且 R_8 為C-1至C-4烷基。

【請求項71】

如請求項1、3至16及64至66中任一項之共聚物，其中 R_4 具有結構(IV)且 R_8 為H。

【請求項72】

如請求項1、3至16及64至66中任一項之共聚物，其中 R_4 具有結構(IV)且 R_{e3} 為H。

【請求項73】

如請求項1、3至16及64至66中任一項之共聚物，其中 R_4 具有結構(IV)且 R_{e3} 為C-1至C-8烷基。

【請求項74】

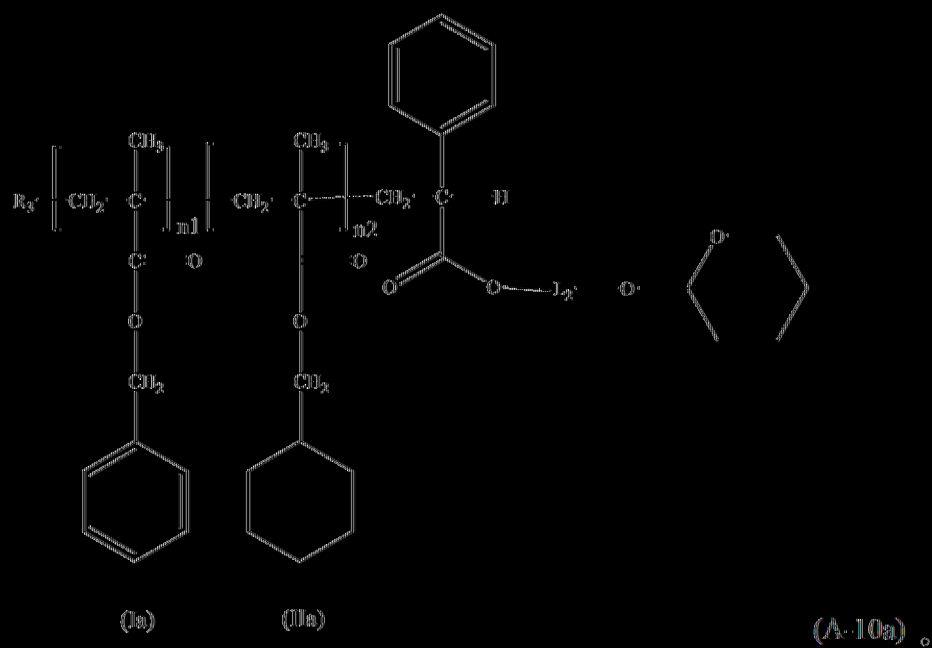
如請求項1、3至16及64至66中任一項之共聚物，其中 R_4 具有結構(IV)且 R_{e3} 為C-1至C-8烷氧基。

【請求項75】

如請求項1、3至16及64至66中任一項之共聚物，其中 R_4 具有結構(IV)且 R_{benz} 為H。

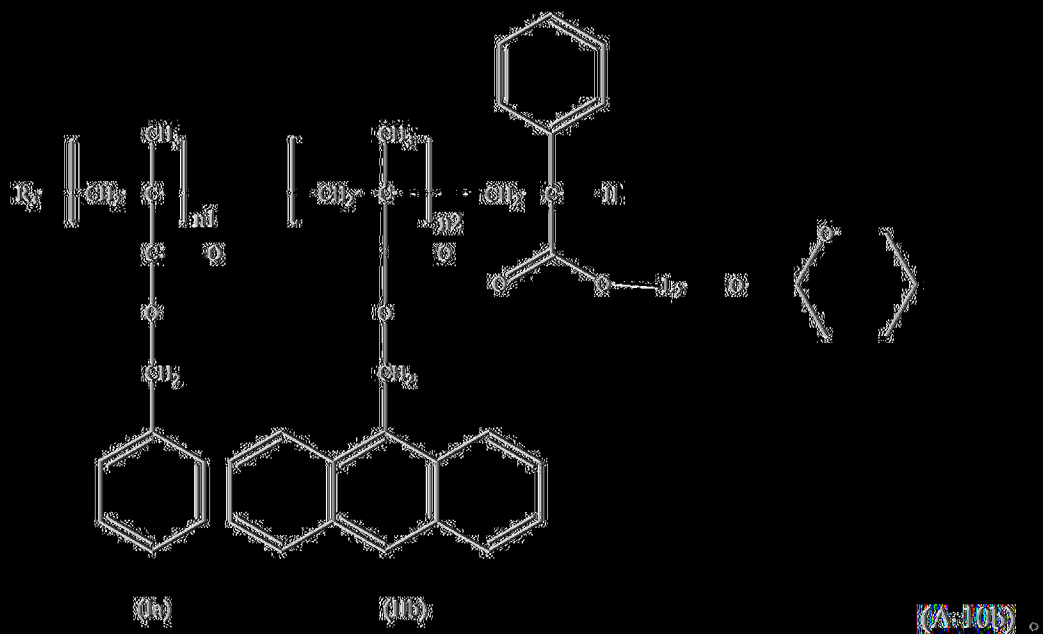
【請求項76】

如請求項1、3至16及64至66中任一項之共聚物，其中 R_4 具有結構



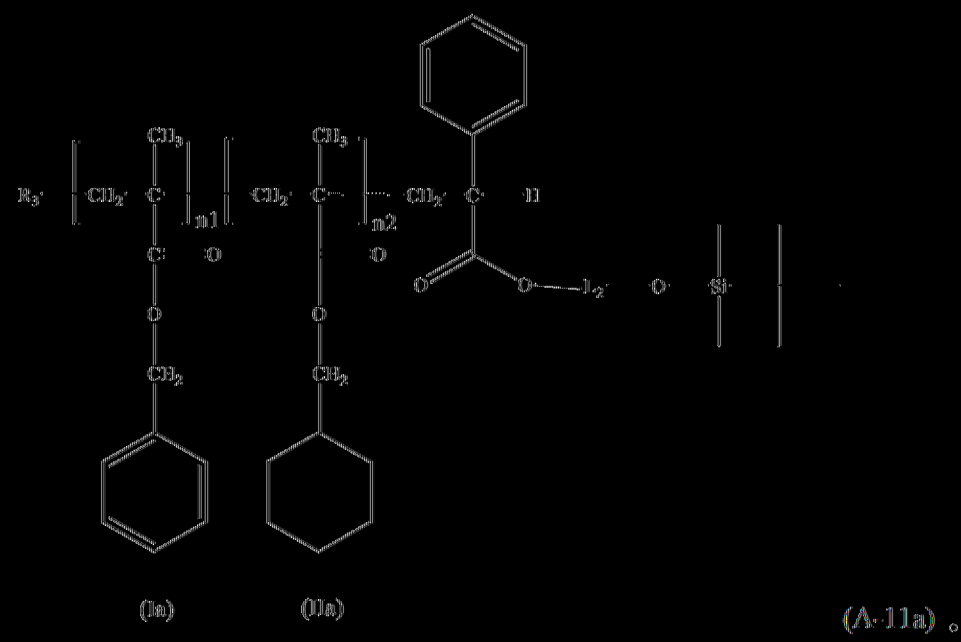
[(請求項91)]

如請求項86之共聚物，其中該共聚物具有結構(A-10b)：



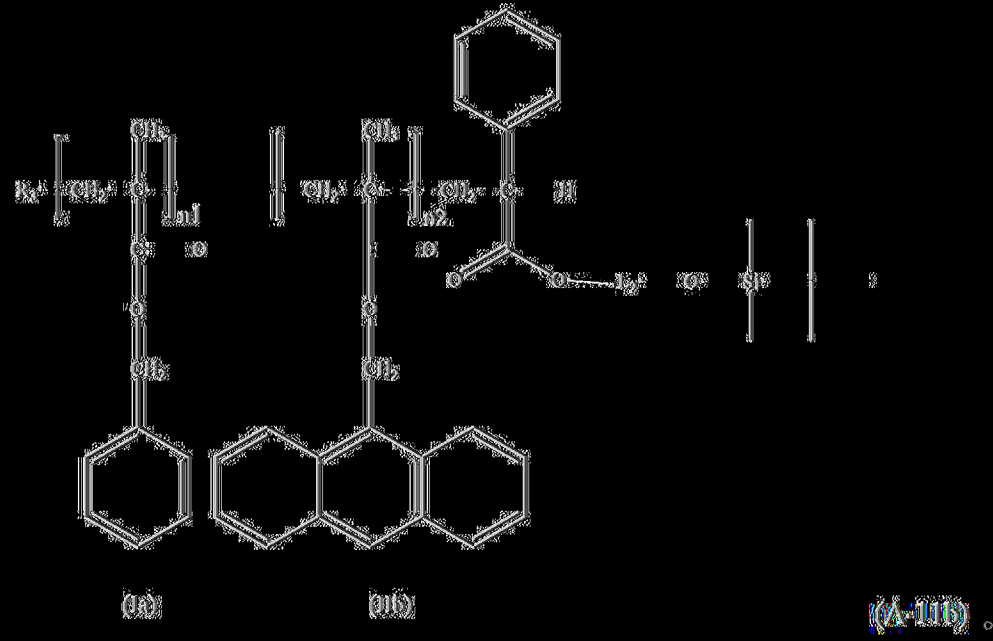
[(請求項92)]

如請求項86之共聚物，其中該共聚物具有結構(A-10c)：



[(請求項99)]

如請求項94之共聚物，其中該共聚物具有結構(A-11b)：



[(請求項100)]

如請求項94之共聚物，其中該共聚物具有結構(A-11c)：

【請求項110】

如請求項1至109中任一項之共聚物，其包含結構(I)及(II)之重複單元，其中該結構(II)之重複單元在結構(I)及(II)之總重複單元之約1莫耳%至約60莫耳%範圍內。

【請求項111】

如請求項1至110中任一項之共聚物，其包含結構(I)及(II)之重複單元，其中該結構(II)之重複單元在該結構(I)及(II)之總重複單元之約5莫耳%至約50莫耳%範圍內。

【請求項112】

如請求項1至111中任一項之共聚物，其包含結構(I)及(II)之重複單元，其中該結構(II)之重複單元在該結構(I)及(II)之總重複單元之約7莫耳%至約40莫耳%範圍內。

【請求項113】

如請求項1至112中任一項之共聚物，其包含結構(I)及(II)之重複單元，其中該結構(II)之重複單元在該結構(I)及(II)之總重複單元之約9莫耳%至約40莫耳%範圍內。

【請求項114】

如請求項1至113中任一項之共聚物，其包含結構(I)及(II)之重複單元，其中該結構(II)之重複單元在該結構(I)及(II)之總重複單元之約10莫耳%至約30莫耳%範圍內。

【請求項115】

如請求項1至114中任一項之共聚物，其包含結構(I)及(II)之重複單元，其中該結構(II)之重複單元在該結構(I)及(II)之總重複單元之約10莫耳%至約30莫耳%範圍內。

耳%至約25莫耳%範圍內。

【請求項116】

如請求項111至115中任一項之共聚物，其中該結構(I)之重複單元具有更特定之結構(Ia)。

【請求項117】

如請求項111至116中任一項之共聚物，其中該結構(II)之重複單元具有更特定之結構(IIa)。

【請求項118】

如請求項111至116中任一項之共聚物，其中該結構(II)之重複單元具有更特定之結構(IIb)。

【請求項119】

如請求項111至116中任一項之共聚物，其中該結構(II)之重複單元具有更特定之結構(IIc)。

【請求項120】

如請求項111至116中任一項之共聚物，其中該結構(II)之重複單元具有更特定之結構(IId)。

【請求項121】

一種組合物，其包含：

如請求項1至120中任一項之共聚物，及有機旋轉澆鑄溶劑，其中該共聚物為其中存在端基(III)且 R_5 為H或存在端基(IV)且 R_7 為H之共聚物。

【請求項122】

一種用於在基板上形成共聚物之接枝塗層的方法，其包含以下步驟：

i) 在基板上形成如請求項121之組合物之塗層，

ii) 在約90°C至約180°C之溫度下加熱該塗層以移除溶劑且形成該共聚物之接枝塗層，

iii) 將步驟ii)之該接枝塗層自約200°C加熱至約250°C以形成完全交聯或完全交聯且接枝的共聚物塗層。

【請求項123】

一種用於在基板上形成接枝中性層塗層之方法，其包含以下步驟：

ia) 在基板上形成如請求項121之組合物之塗層，

ii) 在約90°C至約180°C之溫度下加熱該塗層以移除溶劑且形成接枝塗層，

iii) 在約200°C至約250°C之溫度下加熱步驟ii)之該接枝塗層以形成完全接枝的中性層塗層。

【請求項124】

一種用於在中性層塗層上形成自組裝嵌段共聚物塗層之方法，其包含以下步驟：

ij) 形成如請求項123之中性層塗層，

ii) 將嵌段共聚物施加於該中性層塗層上且退火直至發生嵌段共聚物塗層之定向自組裝。

【請求項125】

一種用於形成圖像之嵌段共聚物塗層之圖形結構外延法(graphoepitaxy)、定向自組裝的方法，其包含以下步驟：

ik) 形成如請求項123之中性層塗層，

ii) 在該中性層塗層上提供光阻塗層之塗層，

在該光阻塗層中形成圖案，

iiik) 將包含耐蝕刻嵌段及高度可蝕刻嵌段之嵌段共聚物施加在光阻圖案上且退火直至發生定向自組裝；及，

ivk) 蝕刻該嵌段共聚物，由此移除基板之共聚物外塗層區域之高度可蝕刻嵌段且同時在該基板中選擇性地在此等區域中形成圖案。

【請求項126】

如請求項125之方法，其中該光阻塗層中之該圖案係藉由選自由以下組成之群的成像微影來形成：電子束、寬頻、193 nm浸沒式微影、13.5 nm EUV微影、193 nm深UV微影、248 nm深UV微影、365 nm UV微影及436 nm UV微影。

【請求項127】

一種用於形成圖像之嵌段共聚物塗層之化學外延法、定向自組裝的方法，其包含以下步驟：

il) 在如請求項123之基板上形成中性層塗層，

iiil) 在該中性層塗層上提供光阻塗層之塗層，

在該光阻塗層中形成圖案，由此形成其中該中性層塗層未被光阻覆蓋之區域，

iiil) 處理未經覆蓋之中性層塗層以將其移除，從而形成釘紮區域(pinning area)，

ivl) 移除光阻，露出未受影響的中性層塗層從而形成含有中性及釘紮區域之化學外延法圖案，

vl) 將包含耐蝕刻嵌段及高度可蝕刻嵌段之嵌段共聚物施加在該中性層塗層上且退火直至發生定向自組裝；及，

vil) 蝕刻該嵌段共聚物，由此移除該基板之共聚物外塗層區域之高度可蝕刻嵌段且同時在該基板中選擇性地在此等區域中形成圖案。

【請求項128】

如請求項127之方法，其中該光阻塗層中之該圖案係藉由選自由以下組成之群的成像微影形成：電子束、193 nm浸沒式微影、寬頻、13.5 nm EUV微影、193 nm深UV微影、248 nm深UV微影、365 nm UV微影及436 nm UV微影。

【請求項129】

一種如請求項1至120中任一項之聚合物或如請求項121之組合物在用於在基板上製備接枝塗層或自組裝塗層之方法中的用途。



|(F3)|