



(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 I548657 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：103143326

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 11 日

(51)Int. Cl. : *C08F297/00 (2006.01)* *C08F212/08 (2006.01)*
C08F220/14 (2006.01) *H01L21/20 (2006.01)*
B82Y30/00 (2011.01) *B82Y40/00 (2011.01)*

(30)優先權：2013/12/17 法國 1362735

(71)申請人：艾克瑪公司(法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72)發明人：納法洛 克里斯多福 NAVARRO, CHRISTOPHE (FR)；尼可立 席琳亞 NICOLET, CELIA (FR)；契法里爾 澤維爾 CHEVALIER, XAVIER (FR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 101977839A

US 6835778A

審查人員：林婉婷

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：2 共 39 頁

(54)名稱

使用建基於苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之奈米結構嵌段共聚物以使嵌段共聚物膜奈米結構化之方法，及具奈米結構之嵌段共聚物膜

PROCESS FOR THE NANOSTRUCTURING OF A BLOCK COPOLYMER FILM USING A NONSTRUCTURED BLOCK COPOLYMER BASED ON STYRENE AND ON METHYL METHACRYLATE, AND NANOSTRUCTURED BLOCK COPOLYMER FILM

(57)摘要

本發明係關於一種於預定溫度在奈米區域(nanodomain)內奈米結構化的嵌段共聚物膜，其於該預定溫度得自經奈米結構化的基礎嵌段共聚物，且該基礎嵌段共聚物的至少一個嵌段包含苯乙烯且該基礎嵌段共聚物的至少另一個嵌段包含丙烯酸甲酯。此嵌段共聚物膜之特徵在於其具有以下經修飾的化學式： $(A_{\alpha(i)}\text{-co-}C_{\gamma})_n\text{-b-}(B_{\beta(k)}\text{-co-}D_{\delta})_{n-1}\text{-b-}(A_{\alpha(i+1)}\text{-co-}E_{\epsilon})_{n-2}\text{-b-}(B_{\beta(k+1)}\text{-co-}F_{\zeta})_{n-3}\text{-b-}\dots\text{-b-}(B_{\beta(k+x)}\text{-co-}W_{\omega})_{n-p}$ (I)其中：“n”代表嵌段共聚物的嵌段數，“A”代表苯乙烯而“B”代表甲基丙烯酸甲酯，或反之亦然，“C”、“D”、“E”、“F”、...、“W”分別代表引入嵌段共聚物中之各嵌段的共聚單體或共聚單體混合物、引入以不同於共聚單體之建基於苯乙烯的嵌段中之共聚單體或共聚單體混合物、或引入建基於甲基丙烯酸甲酯的嵌段中之共聚單體混合物，下標 α_i 和 β_k 代表存在於嵌段共聚物中之各嵌段的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯單體的單元數，且彼此皆獨立，下標 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ ...、和 ω 代表所列嵌段中之共聚單體的單元數，且彼此皆獨立，下標 α_i 、 β_k 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ ...、和 ω 皆大於或等於 1。

The invention relates to a block copolymer film nanostructured in nanodomains at a predetermined temperature, obtained from a basic block copolymer which is nonstructured at said predetermined temperature, and at least one block of which comprises styrene and at least another block of which comprises methyl acrylate. This block copolymer film is characterized in that it has the following modified chemical

formula: $(A_{\alpha(i)}\text{-co-}C_{\gamma})_n\text{-}b\text{-}(B_{\beta(k)}\text{-co-}D_{\delta})_{n-1}\text{-}b\text{-}(A_{\alpha(i+1)}\text{-co-}E_{\varepsilon})_{n-2}\text{-}b\text{-}(B_{\beta(k+1)}\text{-co-}F_{\zeta})_{n-3}\text{-}b\text{-}\dots\text{-}b\text{-}(B_{\beta(k+x)}\text{-co-}W_{\omega})_{n-p}$ (I) in which: "n" represents the number of blocks of the block copolymer, "A" represents the styrene and "B" represents the methyl methacrylate, or vice versa, "C", "D", "E", "F", ..., "W" represent respectively a comonomer, or a mixture of comonomers, introduced into each of the blocks of the block copolymer, the comonomer, or mixture of comonomers, introduced into a block based on styrene being different than the comonomer, or mixture of comonomers, introduced into a block based on methyl methacrylate, the indices α_i and β_k represent the numbers of units of styrene or methyl methacrylate monomers present in each block of the block copolymer, and are all independent of one another, the indices γ , δ , ε , ζ ..., and ω represent the numbers of units of comonomers in a given block, and are all independent of one another, the indices α_i , β_k , γ , δ , ε , ζ ..., and ω all being greater than or equal to 1.

指定代表圖：

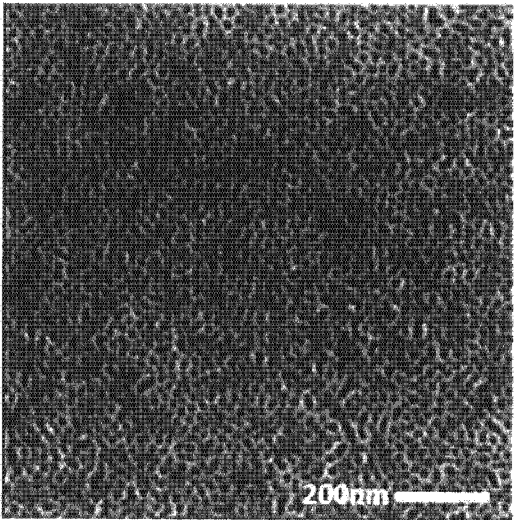
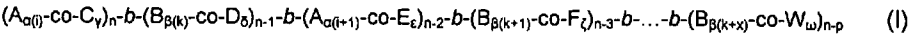


圖 2

特徵化學式：

式(I)



發明摘要

※申請案號：103143326

※申請日：103 年 12 月 11 日

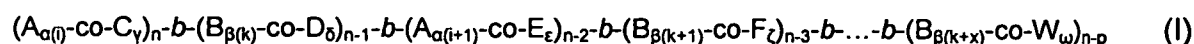
【發明名稱】(中文/英文)

使用建基於苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之奈米結構嵌段
共聚物以使嵌段共聚物膜奈米結構化之方法，及具奈
米結構之嵌段共聚物膜

Process for the nanostructuring of a block copolymer film using a
nonstructured block copolymer based on styrene and on methyl
methacrylate, and nanostructured block copolymer film

【中文】

本發明係關於一種於預定溫度在奈米區域
(nanodomain)內奈米結構化的嵌段共聚物膜，其於該預定
溫度得自經奈米結構化的基礎嵌段共聚物，且該基礎嵌段
共聚物的至少一個嵌段包含苯乙烯且該基礎嵌段共聚物的
至少另一個嵌段包含丙烯酸甲酯。此嵌段共聚物膜之特徵
在於其具有以下經修飾的化學式：



其中：

“n”代表嵌段共聚物的嵌段數，

“A”代表苯乙烯而“B”代表甲基丙烯酸甲酯，或反之亦然，

“C”、“D”、“E”、“F”、...、“W”分別代表引入嵌段共

聚物中之各嵌段的共聚單體或共聚單體混合物、引入以不同於共聚單體之建基於苯乙烯的嵌段中之共聚單體或共聚單體混合物、或引入建基於甲基丙烯酸甲酯的嵌段中之共聚單體混合物，

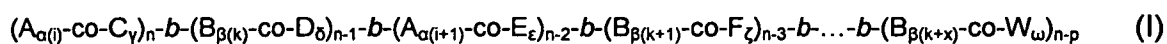
下標 α_i 和 β_k 代表存在於嵌段共聚物中之各嵌段的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯單體的單元數，且彼此皆獨立，

下標 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ ...、和 ω 代表所列嵌段中之共聚單體的單元數，且彼此皆獨立，

下標 α_i 、 β_k 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ ...、和 ω 皆大於或等於 1。

【英文】

The invention relates to a block copolymer film nanostructured in nanodomains at a predetermined temperature, obtained from a basic block copolymer which is nonstructured at said predetermined temperature, and at least one block of which comprises styrene and at least another block of which comprises methyl acrylate. This block copolymer film is characterized in that it has the following modified chemical formula:



in which:

"n" represents the number of blocks of the block copolymer,

"A" represents the styrene and "B" represents the methyl methacrylate, or vice versa,

"C", "D", "E", "F", ... , "W" represent respectively a comonomer, or a mixture of comonomers, introduced into each of the blocks of the block copolymer, the comonomer, or mixture of comonomers, introduced into a block based on styrene being different than the comonomer, or mixture of comonomers, introduced into a block based on methyl methacrylate,

the indices α_i and β_k represent the numbers of units of styrene or methyl methacrylate monomers present in each block of the block copolymer, and are all independent of one another,

the indices γ , δ , ϵ , ζ ..., and ω represent the numbers of units of comonomers in a given block, and are all independent of one another,

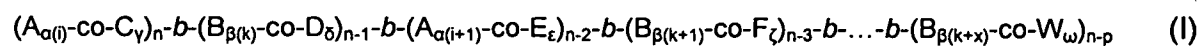
the indices α_i , β_k , γ , δ , ϵ , ζ ..., and ω all being greater than or equal to 1.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(2)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：式(I)



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

使用建基於苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯之奈米結構嵌段共聚物以使嵌段共聚物膜奈米結構化之方法，及具奈米結構之嵌段共聚物膜

Process for the nanostructuring of a block copolymer film using a nonstructured block copolymer based on styrene and on methyl methacrylate, and nanostructured block copolymer film

【技術領域】

[0001] 本發明係關於具有在特別的方向定向之奈米區域之奈米結構化的嵌段共聚物。

[0002] 更特別地，本發明係關於建基於苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯之嵌段共聚物膜，其展現高相分離和約一奈米至幾奈米的小尺寸奈米區域。本發明亦係關於使用於預定溫度奈米結構化之基礎嵌段共聚物將嵌段共聚物膜加以奈米結構化之方法。

【先前技術】

[0003] 奈米技術之發展特別使得微電子和微電子機械系統(MEMS)領域中的產品持續微小化。目前，慣用的蝕刻技巧因為無法製造具有低於 60 奈米的尺寸之結構，所以不再能夠符合用於微小化處理的持續要求。

[0004] 因此，須採用蝕刻技術及製造可製造具有高解析度之更小的圖案之蝕刻罩。使用嵌段共聚物，可使得共聚物的構成嵌段的排列結構化，此藉由嵌段之間的相分離並形成約低於 50 奈米的奈米區域而達成。由於此奈米結構化的能力，嵌段共聚物於電子或光電領域之使用現已為習知。

[0005] 在用以進行奈米蝕刻術的遮罩之研究中，嵌段共聚物膜，特別是建基於聚苯乙烯-*b*-(聚甲基丙烯酸甲酯)，下文中稱為 PS-*b*-PMMA 者，因為能夠製造具有高解析度的圖案，所以似乎是非常有希望的解答。欲使用此嵌段共聚物膜作為蝕刻罩，共聚物的一個嵌段必須經選擇性地移除以製造殘留嵌段的多孔膜，之後可藉由蝕刻至位於下方的層而轉移圖案。關於 PS-*b*-PMMA 膜，通常選擇性地移除 PMMA(聚(甲基丙烯酸甲酯))以製造殘餘 PS(聚苯乙烯)罩。

[0006] 欲製造此罩，奈米區域必須垂直定向於位於下方的層的表面。該區域的此結構化需要特別的條件，如位於下方的層表面之製備，並亦要求嵌段共聚物之組成。

[0007] 介於嵌段之間的比使其得以控制奈米區域的形狀(層、筒、球等形式之排列)且各嵌段的分子量得以控制嵌段的尺寸和間隔，即，嵌段共聚物的區間。另一非常重要的因子是相分離因子，亦稱為 Flory-Huggins 交互作用參數並以“ χ ”表示。特定言之，此參數得以控制奈米區域的尺寸。更特別地，其定義嵌段共聚物的嵌段分離成奈

米區域的趨勢。因此，聚合度 N 和 Flory-Huggins 參數 χ 的乘積 χN ，提供兩個嵌段的配伍性及是否分離的指標。例如，若乘積 χN 大於 10.49，則完全對稱的組成之二嵌段共聚物分離成微區域。若乘積 χN 低於 10.49，則嵌段混在一起且於觀察溫度未觀察到相分離。

[0008] 因為對於微小化的持續需求，所以試圖提高此相分離程度，以製造可得到極高解析度，基本上低於 20 奈米，且較佳低於 10 奈米，且同時保留嵌段共聚物的某些基礎性質(如高玻璃轉變溫度 T_g)、嵌段共聚物的良好耐溫性、或當嵌段共聚物是 PS-*b*-PMMA 等時，在 UV 處理下之 PMMA 的去聚合反應等之奈米蝕刻罩。

[0009] 在 *Micromolecules*, 2008,41,9948 中，Y.Zhao 等人估計 PS-*b*-PMMA 嵌段共聚物的 Flory-Huggins 參數。Flory-Huggins 參數 χ 遵循以下等式： $\chi = a + b/T$ ，其中 a 和 b 值是固定的特定值，其取決於共聚物之嵌段的本質，而 T 是施用至嵌段共聚物以有助於其本身組織化(即，以得到區域的相分離)、區域的定向和缺陷數減少，的熱處理溫度。更特別地，值 a 和 b 分別代表熵和焓。因此，用於 PS-*b*-PMMA 嵌段共聚物，相分離因子遵循以下等式： $\chi = 0.0282 + 4.46/T$ 。因此，即使此嵌段共聚物得以產生略小於 10 奈米的區域尺寸，因為 Flory-Huggins 交互作用參數 χ 的低值，而使其無法得到更低的區域尺寸。

[0010] 因此，此 Flory-Huggins 交互作用參數的低值限制了建基於 PS 和 PMMA 的嵌段共聚物於製造具有極高

解析度之結構的優點。

[0011] 欲解決此問題，M.D.Rodwogin 等人，ACS Nano, 2010, 4,725 證實可改變嵌段共聚物之嵌段的化學本質，以極大幅度地提高 Flory-Huggins 參數 χ 及得到所欲之具有極高解析度的形態，即，其奈米區域尺寸低於 10 奈米。PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA(聚(乳酸)-嵌段-聚(二甲基矽氧烷)-嵌段-聚(乳酸))的三嵌段共聚物特別證實這些結果。

[0012] H.Takahashi 等人，Macromolecules, 2012,45, 6253，研究 Flory-Huggins 交互作用參數 χ 對於共聚物組合品及共聚物中的缺陷減少的動力之影響。他們特別證實，當此參數 χ 過大時，通常使得組合品動力和相分離動力明顯變緩，亦導致在形成區域組織化時的缺陷減少動力變緩。

[0013] 當考慮含有複數個所有化學性皆彼此不同的嵌段之嵌段共聚物的組織化動力時，亦面對另一問題，由 S. Ji 等人，ACS Nano,2012,6,5440 報導。特定言之，在自組裝結構中之聚合物鏈的擴散動力，並因此亦為組織化和缺陷減少的動力，取決於介於各種嵌段之間的分離參數 χ 。此外，由於相對於含有較少嵌段之嵌段共聚物，聚合物鏈於用於組織化的自由度較少，因為共聚物的多嵌段本質，所以這些動力亦變緩。

[0014] 專利案 US 8304493 和 US 8450418 描述用於修飾其交互作用參數 χ 高的基礎嵌段共聚物之方法及經修飾的嵌段共聚物。這些嵌段共聚物經修飾，以降低 Flory-

Huggins 交互作用參數 χ 的值，使得嵌段共聚物以較快的動力在小尺寸的奈米區域中結構化。更特別地，這些文件試圖降低 PS-*b*-PDMS((聚苯乙烯-嵌段-聚(二甲基矽氧烷))嵌段共聚物的 Flory-Huggins 參數 χ ，其奈米區域平行定向於其澱積的表面。然而，述於這些文件的嵌段共聚物之組合品的動力仍極低，其可持續幾小時，基本上高至 4 小時。

[0015] 文件 WO 2013/019679 描述修飾基礎嵌段共聚物的至少一個嵌段的可能性。嵌段共聚物的至少一個嵌段之修飾影響奈米區域的表面和界面能量並伴隨嵌段共聚物中的奈米區域的形態和定向之修飾。此文件未提及經修飾的嵌段共聚物之組織化的動力且未試圖修飾交互作用參數 χ 的值，以使得於選定溫度奈米結構化之嵌段共聚物奈米結構化。

[0016] 因為 PS-*b*-PMMA 嵌段共聚物已能夠達到在 10 奈米範圍內的尺寸，所以申請人尋求用以修飾此類型的嵌段共聚物以使其在較小尺寸的奈米區域中奈米結構化並同時維持其極迅速的組織化動力之方案。

[0017] 更特別地，申請人尋求用以修飾於選定溫度奈米結構化之此嵌段共聚物之方案，此憑藉 χN 值低於 10，以提高 Flory-Huggins 參數 χ 及得到奈米區域之結構化且未損及共聚物的嵌段之組織化動力(其必須迅速，即，約幾分鐘)。

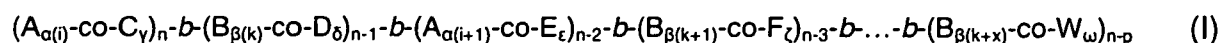
[技術問題]

[0018] 因此，本發明之目的係改良以前技術的至少一個缺點。本發明特別針對提出用於嵌段共聚物膜之尺寸低於 10 奈米的奈米區域中之奈米結構化之方法，其使用於預定溫度奈米結構化的基礎嵌段共聚物，該基礎嵌段共聚物的至少一個嵌段包含苯乙烯且該基礎嵌段共聚物的至少另一個嵌段包含丙烯酸甲酯。關於此，嵌段共聚物經修飾，使得乘積 χN 大於或等於 7 且較佳地大於或等於 10，以使得奈米區域之間有良好的相分離及得到約 1 奈米的解析度。奈米結構化方法必須亦使得嵌段共聚物極迅速地組織化且組織化動力約幾分鐘。較佳地，欲得到約幾分鐘的組織化動力，乘積 χN 必須亦低於或等於 500 且較佳地低於或等於 200。本發明亦針對提供於預定溫度在尺寸低於 10 奈米的奈米區域內奈米結構化的嵌段共聚物膜，其於該預定溫度得自經奈米結構化的基礎嵌段共聚物，且該基礎嵌段共聚物的至少一個嵌段包含苯乙烯且該基礎嵌段共聚物的至少另一個嵌段包含丙烯酸甲酯，該嵌段共聚物經修飾以便以迅速的嵌段組織化動力在奈米區域中奈米結構化。

【發明內容】

[0019] 令人訝異地，已發現於預定溫度在奈米區域內奈米結構化的嵌段共聚物膜，其於該預定溫度得自經奈米結構化的基礎嵌段共聚物，且該基礎嵌段共聚物的至少

一個嵌段包含苯乙烯且該基礎嵌段共聚物的至少另一個嵌段包含丙烯酸甲酯，該嵌段共聚物膜之特徵在於其具有以下經修飾的化學式：



其中：

“n” 代表嵌段共聚物的嵌段數，

“A” 代表苯乙烯而“B”代表甲基丙烯酸甲酯，或反之亦然，

“C”、“D”、“E”、“F”、...、“W”分別代表引入嵌段共聚物中之各嵌段的共聚單體或共聚單體混合物、引入以不同於共聚單體之建基於苯乙烯的嵌段中之共聚單體或共聚單體混合物、或引入建基於甲基丙烯酸甲酯的嵌段中之共聚單體混合物，

下標 α_i 和 β_k 代表存在於嵌段共聚物中之各嵌段的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯單體的單元數，且彼此皆獨立，

下標 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ ...、和 ω 代表所列嵌段中之共聚單體的單元數，且彼此皆獨立，

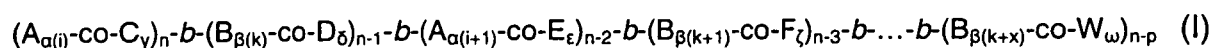
下標 α_i 、 β_k 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ ...、和 ω 皆大於或等於 1，

能夠使得 χN 值在所欲範圍內且能夠得到小尺寸(基本上低於 10 奈米)的奈米區域，同時保留組織化動力和缺陷減少的動力，其適合且與 PS-b-PMMA 基礎(即，未經修飾的)嵌段共聚物之組織化動力大小大約相同，基本上為約

幾分鐘至幾十分鐘。

[0020] 本發明亦係關於用於嵌段共聚物膜在奈米區域中奈米結構化之方法，其使用於預定溫度奈米結構化的基礎嵌段共聚物，該基礎嵌段共聚物的至少一個嵌段包含苯乙烯且該基礎嵌段共聚物的至少另一個嵌段包含丙烯酸甲酯，該方法之特徵在於其包含以下步驟：

- 藉由將至少一種共聚單體摻入該基礎嵌段共聚物之各嵌段中以合成該嵌段共聚物，該嵌段共聚物因此對應於以下經修飾的式(I)：



其中：

“n”代表嵌段共聚物的嵌段數，

“A”代表苯乙烯而“B”代表甲基丙烯酸甲酯，或反之亦然，

“C”、“D”、“E”、“F”、...、“W”分別代表引入嵌段共聚物中之各嵌段的共聚單體或共聚單體混合物、引入不同於共聚單體之建基於苯乙烯的嵌段中之共聚單體或共聚單體混合物、或引入建基於甲基丙烯酸甲酯的嵌段中之共聚單體混合物，

下標 αi 和 βk 代表存在於嵌段共聚物中之各嵌段的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯單體的單元數，且彼此皆獨立，

下標 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ ...、和 ω 代表所列嵌段中之共聚單體

的單元數，且彼此皆獨立，

下標 α_i 、 β_k 、 γ 、 δ 、 ε 、 ζ ...、和 ω 皆大於或等於 1，

- 該嵌段共聚物之溶液以膜形式施用至表面，
- 蒸發溶液之溶劑並於該預定溫度回溫。

[0021] 最後，本發明係關於自前述該嵌段共聚物的膜得到的奈米蝕刻罩，其根據以上方法澱積於待蝕刻表面上，該共聚物膜包含垂直定向於待蝕刻表面的奈米區域。

【圖式簡單說明】

[0022]

讀完藉例示和非限制性實例提供的描述，參考附圖，將瞭解本發明的其他特點和優點，附圖中：

- 圖 1，可使用之聚合設備的例子之圖示，
- 圖 2，根據本發明之經修飾和經奈米結構化的 PS-*b*-PMMA 嵌段共聚物的膜樣品的照片，自掃描式電子顯微鏡取得。

【實施方式】

[0023] 所用詞彙“單體”係關於進行聚合反應之分子。

[0024] 所用詞彙“聚合反應”係關於將單體或單體混合物轉化成聚合物之方法。

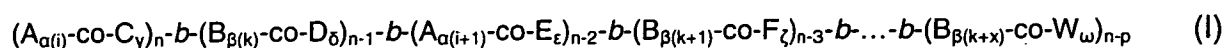
[0025] 所用詞彙“共聚物嵌段”或“嵌段”是指數種類型的數個單體單元成群之共聚物。

[0026] 所用詞彙“嵌段共聚物”是指包含至少兩個之前界定的共聚物嵌段之聚合物，兩個共聚物嵌段彼此不同並具有相分離參數，使其不相溶並分離成奈米區域。

[0027] 前文所用詞彙“互溶性”是指兩種化合物完全混在一起以形成均相的能力。

[0028] 本發明之原理與修飾建基於 PS-*b*-PMMA 的嵌段共聚物的化學主鏈，同時維持各嵌段中的苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯單元一致，此藉由在各嵌段的聚合反應期間內引入共聚單體而達成。共聚單體引至各嵌段中，得以根據主鏈的修飾程度，逐漸調整建基於 PS 和 PMMA 的嵌段共聚物的 Flory-Huggins 交互作用參數 χ 。因此，憑藉此修飾，可提高乘積 χN ，使其大於 10，以使得奈米區域中的嵌段共聚物奈米結構化，其尺寸低於 10 奈米，較佳由一至幾奈米，同時維持極迅速的組織化動力，約一至幾分鐘。

[0029] 用於此，嵌段共聚物對應於以下化學式：



其中：

“n”代表嵌段共聚物的嵌段數，

“A”代表苯乙烯而“B”代表甲基丙烯酸甲酯，或反之亦然，

“C”、“D”、“E”、“F”、...、“W”分別代表引入嵌段共聚物中之各嵌段的共聚單體。引至建基於苯乙烯

的嵌段中之共聚單體或共聚單體混合物不同於引至建基於甲基丙烯酸甲酯中之共聚單體或共聚單體混合物。

[0030] 下標 α_i 和 β_k 代表存在於嵌段共聚物中之各嵌段的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯單體的單元數。類似地，下標 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ ...、和 ω 代表所列嵌段中之共聚單體的單元數，且彼此皆獨立。

[0031] 此外，式(I)的所有下標，代表嵌段中之各單體的單元數，必須同時滿足以下關係式： $\alpha(i) \geq 1$ ， $\alpha(i+1) \geq 1$ ，...， $\alpha(i+x) \geq 1$ ， $\beta(k) \geq 1$ ， $\beta(k+1) \geq 1$ ，...， $\beta(k+x) \geq 1$ ， $\gamma \geq 1$ ， $\delta \geq 1$ 、 $\epsilon \geq 1$ 、 $\zeta \geq 1$ 、...、和 $\omega \geq 1$ 。所有的這些下標大於或等於 1 的事實使其得以儘可能精細地調整嵌段共聚物的相分離參數 χ 。較佳地，這些下標亦皆低於或等於 5000。

[0032] 嵌段共聚物的嵌段數 n 較佳地低於或等於 7 且更佳地 $2 \leq n \leq 3$ 。

[0033] 當聚合物的參數 χ 過高時，引發問題，導致組織化動力和缺陷減少動力變緩，遵守以上式(I)之經修飾的嵌段共聚物的乘積 χN 必須夠高以得到最適相分離和尺寸低於 10 奈米的奈米區域，但不能過高，以免引發與組織化動力和缺陷減少動力相關的問題。乘積 χN 中， N 代表嵌段共聚物的總聚合度 ($N = \sum \alpha_i + \sum \beta_k + \gamma + \delta + \epsilon + \zeta + \dots + \omega$)。因此，欲得到嵌段共聚物的迅速組織化和低於 10 奈米的奈米區域，乘積 χN 必須較佳地在以下值的範圍內：

$7 \leq \chi N \leq 500$ ，且更佳地 $10 \leq \chi N \leq 200$ 。交互作用參數的物理定義 $\chi = (a + b/T)$ ，其中，“a”和“b”分別代表熵和焓，而 T 代表溫度(K 度)，意味嵌段共聚物必須較佳地滿足關係式 $10 \leq N(a + b/T) \leq 200$ 。 T 代表嵌段共聚物組織化溫度，即，介於各種嵌段之間之相分離的回溫溫度，所得奈米區域定向且所得缺陷數減少。較佳地，溫度 T 包括於 $293\text{K} \leq T \leq 673\text{K}$ 的溫度範圍內。

[0034] 本發明中，即使對於嵌段共聚物的嵌段數無限制，將特別考量三嵌段或二嵌段共聚物(較佳為二嵌段共聚物)之合成。在嵌段共聚物包含數量目不一致的嵌段的情況中，嵌段共聚物末端處的兩個嵌段包含，如所欲者，苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯。

[0035] 此嵌段共聚物建基於 PS 和 PMMA，其化學主鏈藉由將共聚單體引至各嵌段中而經修飾，使其得以生成小尺寸(約 1 奈米至幾奈米)的單元，及維持與基礎嵌段共聚物之化學連接的性質，即，高玻璃轉變溫度 T_g ，良好的耐溫度性，及含有 PMMA 的嵌段在 UV 下的去聚合反應等，同時能夠將新的性質加至經修飾的嵌段共聚物，例如，所得遮罩對於轉移至物質中之較佳耐受力，一或多個嵌段對於選定的射線之較佳感度，或發光特性或電子/電洞之傳輸等。

[0036] 因此，此嵌段共聚物包含至少一個自苯乙烯單體或自苯乙烯以外的一或多個單體所形成的共聚物嵌段及至少一個自甲基丙烯酸甲酯 MMA 單體和自甲基丙烯酸

甲酯以外的一或多個共聚單體所形成的共聚物嵌段。各嵌段之共聚單體可具有無規或梯度類型的排列。

[0037] 嵌段共聚物之合成可為連續合成。此情況中，無論藉自由基、陽離子或陰離子聚合反應，先以第一個單體混合物合成第一嵌段，之後，在第二步驟中，引入其他嵌段的單體。自由基聚合反應的情況中，可藉由隨附地分批或連續引入所有的單體，在各單體之間具有夠高的反應性比的前提下，得到嵌段共聚物。

[0038] 在對應於式(I)之經修飾的嵌段共聚物中，各種嵌段共聚物的序列可為直鏈結構，例如經由以依序方式進行的合成，或星結構，例如當使用多官能性引發劑進行合成之時。亦可藉反應性末端，藉由將各種預先合成的嵌段彼此接枝而得到此經修飾的嵌段共聚物。

[0039] 用於各嵌段之共聚反應之反應可經由一般的技術進行，即，經控制的自由基聚合反應、陰離子聚合反應或開環聚合反應。此外，可經由指定的技術，進行指定共聚物嵌段之共聚反應，同時經由另一技術進行另一共聚物嵌段之共聚反應。當共聚物嵌段無法藉相同的聚合技術聚合時，則可設想為兩種情況。第一個情況中，合成第一官能化的嵌段，該第一嵌段能夠在引發劑的作用下，引發第二嵌段的聚合反應。第二個情況中，各個官能化的嵌段分別經由適用於彼的聚合技術合成，且其鏈末之後用以與彼此反應，以將嵌段接合在一起。

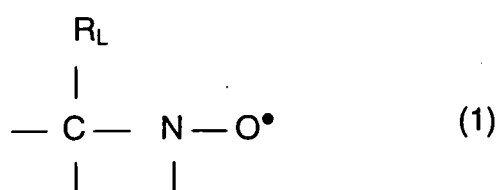
[0040] 符號“C”、“D”、“E”、“F”、...、“W”分別代表

純化學物種，即，每個嵌段聚合的單一化學化合物，或代表所列嵌段中之一組共聚單體。此情況中，共聚物嵌段 $(A\alpha(i)\text{-co-}C\gamma)_n$ ，例如，將苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯界定為物種“A”，與“C”共聚，其中“C”是單一共聚單體或一組任何數目的共聚單體。

[0041] 此共聚單體可選自一般的共聚單體，使得所得嵌段共聚物的 χ_N 含括於所欲範圍內。用於此，可製成圖表以定出組成和 χ_N 之間的關係，以修飾摻入各嵌段中之的共聚單體之組成和含量。

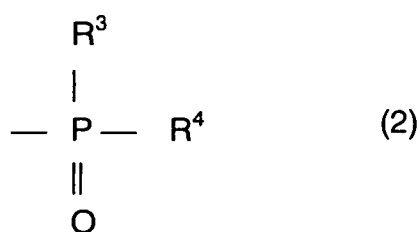
[0042] 當聚合法係藉經控制的自由基聚合反應進行時，可以使用任何經控制的自由基聚合技術，無論其為 NMP(“氮氧自由基媒介的聚合反應”)、RAFT(“可逆加成和碎片轉移”)、ATRP(“原子轉移自由基聚合反應”)、INIFERTER(“引發劑轉移中止作用”)、RITP(“可逆碘轉移聚合反應”)或 ITP(“碘轉移聚合反應”)。較佳地，經由經控制的自由基聚合反應之聚合法將藉 NMP 進行。

[0043] 更特別地，較佳者為自安定的自由基(1)衍生自烷氧基胺所衍生的氮氧自由基。



其中基團 R_L 具有高於 15.0342 克/莫耳的分子量。基團 R_L 可為鹵原子(如氯、溴或碘)、飽和或不飽和的直

鏈、支鏈或環狀之建基於烴的基團，如烷基或苯基，或酯基-COOR 或烷氧基-OR 或膦基-PO(OR)₂，只要其分子量大於 15.0342 即可。基團 R_L，其為單價，據說在相對於氮氧自由基的氮原子的 β 位置。式(1)中之碳原子和氮原子的餘價可鍵結至各種基團，如氫原子，或建基於烴的基團，例如烷基、芳基或芳烷基，包含 1 至 10 個碳原子。式(1)中的碳原子和氮原子並非毫無疑問地藉二價基團彼此鏈接，而形成環。但是，較佳地，式(1)中的碳原子和氮原子的餘價鍵結至單價基團。較佳地，基團 R_L 具有高於 30 克/莫耳的分子量。基團 R_L 可以，例如，具有介於 40 和 450 克/莫耳之間的分子量。例如，基團 R_L 可為包含磷氧基的基團，該基團 R_L 可藉以下式表示：



其中 R³ 和 R⁴，其可相同或相異，可選自烷基、環烷基、烷氧基、芳氧基、芳基、芳烷氧基、全氟烷基和芳烷基，並可包含 1 至 20 個碳原子。R³ 和/或 R⁴ 亦可為鹵原子，如氯或溴或氟或碘原子。基團 R_L 亦可包含至少一個芳環，如苯基或萘基，後者可經取代，例如，經包含 1 至 4 個碳原子的烷基取代。

[0044] 更特別地，較佳者為自以下安定的基團衍生

的烷氧基胺：

- N-(三級丁基)-1-苯基-2-甲基丙基氮氧化物，
- N-(三級丁基)-1-(2-萘基)-2-甲基丙基氮氧化物，
- N-(三級丁基)-1-二乙基膦基-2,2-二甲基丙基氮氧化物，
- N-(三級丁基)-1-二乙基膦基-2,2-二甲基丙基氮氧化物，
- N-苯基-1-二乙基膦基-2,2-二甲基丙基氮氧化物，
- N-苯基-1-二乙基膦基-1-甲基乙基氮氧化物，
- N-(1-苯基-2-甲基丙基)-1-二乙基膦基-1-甲基乙基氮氧化物，
- 4-氧-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基，
- 2,4,6-三-(三級丁基)苯氧基。

[0045] 較佳地，將使用自 N-(三級丁基)-1-二乙基膦基-2,2-二甲基丙基氮氧化物衍生的烷氧基胺。

[0046] 摻入建基於苯乙烯的嵌段中之共聚單體有利地不同於摻入建基於甲基丙烯酸甲酯的另一嵌段之共聚單體。

[0047] 分別建基於苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物嵌段各者的構成共聚單體將選自以下單體：乙烯基、亞乙烯基、二烯、烯烴、烯丙基(甲基)丙烯酸或環狀單體。這些單體更特別地選自乙烯基芳族單體，如苯乙烯或經取代的苯乙烯，特別是 α -甲基苯乙烯、丙烯酸系單體(如丙烯酸或其鹽)、丙烯酸烷酯、環烷酯或芳酯(如丙烯酸甲

酯、乙酯、丁酯、乙基己酯或苯酯)、丙烯酸羥烷酯(如丙烯酸 2-羥乙酯)、丙烯酸醚烷酯(如丙烯酸 2-甲氧基乙酯)、烷氧基或芳氧基聚烷二醇丙烯酸酯(如甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇丙烯酸酯或彼等的混合物)、丙烯酸胺烷酯(如丙烯酸 2-(二甲基胺基)乙酯(ADAME)、氟丙烯酸酯、矽化的丙烯酸酯、包含磷的丙烯酸酯(如烷二醇酯丙烯酸磷酸酯、丙烯酸環氧丙酯或丙烯酸二環戊烯氧基乙酯)、甲基丙烯酸系單體(如甲基丙烯酸或其鹽)、甲基丙烯酸烷酯、環烷酯、烯酯或芳基酯(如甲基丙烯酸甲酯(MMA)、月桂酯、環己酯、烯丙酯、苯酯或萘酯)、甲基丙烯酸羥烷酯(如甲基丙烯酸 2-羥乙酯或甲基丙烯酸 2-羥丙酯)、甲基丙烯酸醚烷酯(如甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯)、甲基丙烯酸烷氧基-或芳氧基聚烷二醇酯(如甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇酯或彼等之混合物)、甲基丙烯酸胺烷酯(如甲基丙烯酸 2-(二甲基胺基)乙酯(MADAME))、氟甲基丙烯酸酯(如甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯)、矽化的甲基丙烯酸酯(如 3-甲基丙烯醯基丙基三甲基矽烷)、包含磷的甲基丙烯酸酯(如烷二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯、羥乙基咪唑烷酮甲基丙烯酸酯、羥乙基咪唑烷酮甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酸 2-(2-氧-1-咪唑烷基)乙酯、丙烯腈、丙烯醯胺或經取代的丙烯醯胺、4-丙烯醯基嗎啉、N-羥甲基丙烯醯胺、

甲基丙烯酸醯胺或經取代的甲基丙烯酸醯胺、N-羥甲基甲基丙烯酸醯胺、甲基丙烯酸醯胺基丙基三甲基氯化銨(MAPTAC)、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、衣康酸、順丁烯二酸或其鹽、順丁烯二酸酐、順丁烯二酸或半順丁烯二酸烷基或-烷氧基-或芳氧基聚烷二醇酯、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、(烷氧基)聚(烷二醇)乙烯醚或二乙烯醚(如甲氧基聚(乙二醇)乙烯醚或聚(乙二醇)二乙烯醚)、烯烴系單體(其中可提及者為乙烯、丁烯、1,1-二苯基乙烯、己烯和 1-辛烯)、二烯單體(包括丁二烯或異戊二烯)及氟烯烴系單體和亞乙烯基單體(其中可提及者為亞乙烯基氟)或彼等之混合物、環狀單體(其中可提及者為內酯，如 ϵ -己內酯、內交酯、乙交酯)、環狀碳酸酯(如碳酸伸丙酯)、矽氧烷(如八甲基環四矽氧烷)、環狀醚(如三聚甲醛(trioxane))、環狀醯胺(如 ϵ -己內醯胺)、環狀縮醛(如 1,3-二草酸酯)、膦氮烯(如六氯環三膦氮烯)、N-羧基酐、含磷的環狀酯(如環膦烷(cyclophosphorinane)、環磷烷(cyclophospholane))、噁唑啉，其經適當保護以便與聚合方法相配伍。

[0048] 在經控制的自由基聚合反應期間內，在聚合反應器中的停留時間影響最終嵌段共聚物的 Flory-Huggins 參數 χ 。事實上，由於待摻入共聚物嵌段中之共聚單體的反應性不同，所以它們不會皆以相同速率整合成鏈。因此，取決於停留時間，共聚物嵌段中之各種共聚單體的相對比例將不同並因此而使得最終嵌段共聚物的參數

χ 值亦變動。通常，在自由基聚合反應中，尋求得到約 50-70% 的轉化率。因此，對應於這些轉化率，設定在聚合反應器中的最大停留時間。因此，欲得到 50% 至 70% 的轉化率，修飾待聚合的共聚單體的起始比。用於此處，一方面，可製作圖表以定出介於待聚合的共聚單體的起始比和轉化率之間的關係，及另一方面，定出介於嵌段共聚物之組成和 χ_N 之間的關係。

[0049] 當經由陰離子聚合反應進行聚合法(其為本發明所用之較佳途徑)時，可以考慮陰離子聚合反應的任何機構，無論其為受限的陰離子聚合反應或開環陰離子聚合反應皆可。

[0050] 本發明的較佳脈絡中，在非極性溶劑(較佳為甲苯)中使用陰離子聚合法，此如專利案 EP 0 749 987 中所述者，且其含括微混合機。通常，摻入各共聚物嵌段之共聚單體所具有的 pK_a 必須使其在傳播物種的範圍內。更特別地，傳播物種和摻入的共聚單體之間的 pK_a 差異低於或等於 12，較佳地低於或等於 10 且更佳地低於或等於 5。

[0051] 建基於苯乙烯之共聚物嵌段的構成共聚單體將選自以下單體：乙烯基、亞乙烯基、二烯、烯烴系、烯丙基(甲基)丙烯酸或環狀單體。這些單體更特別地選自乙烯基芳族單體，如苯乙烯或經取代的苯乙烯，特別是 α -甲基苯乙烯、矽化的苯乙烯、丙烯酸系單體(如丙烯酸烷酯、環烷酯或芳酯，如丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯、己基己

酯或苯酯)、丙烯酸醚烷酯(如丙烯酸 2-甲氧基乙酯)、烷氧基-或芳氧基聚烷二醇丙烯酸酯(如甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇丙烯酸酯或彼等的混合物)、丙烯酸胺烷酯(如丙烯酸 2-(二甲基胺基)乙酯(ADAME)、氟丙烯酸酯、矽化的丙烯酸酯、包含磷的丙烯酸酯(如烷二醇酯丙烯酸磷酸酯、丙烯酸環氧丙酯或丙烯酸二環戊烯氧基乙酯)、甲基丙烯酸烷酯、環烷酯、烯酯或芳酯(如甲基丙烯酸甲酯(MMA)、月桂酯、環己酯、烯丙酯、苯酯或萘酯)、甲基丙烯酸醚烷酯(如甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯)、甲基丙烯酸烷氧基或芳氧基聚烷二醇酯(如甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇酯或彼等的混合物)、甲基丙烯酸胺烷酯(如甲基丙烯酸 2-(二甲基胺基)乙酯(MADAME))、氟甲基丙烯酸酯(如甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯)、矽化的甲基丙烯酸酯(如 3-甲基丙烯醯基丙基三甲基矽烷)、包含磷的甲基丙烯酸酯(如烷二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯、羥乙基咪唑烷酮甲基丙烯酸酯、羥乙基咪唑烷酮甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酸 2-(2-氧-1-咪唑烷基)乙酯、丙烯腈、丙烯醯胺或經取代的丙烯醯胺、4-丙烯醯基嗎啉、N-羥甲基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺或經取代的甲基丙烯醯胺、N-羥甲基甲基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺基丙基三甲基氯化銨(MAPTAC)、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸二環戊烯

氧基乙酯、衣康酸、順丁烯二酸或其鹽、順丁烯二酸酐、順丁烯二酸或半順丁烯二酸烷基-或烷氧基-或芳氧基聚烷二醇酯、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、(烷氧基)聚(烷二醇)乙烯醚或二乙烯醚(如甲氧基聚(乙二醇)乙烯醚或聚(乙二醇)二乙烯醚)、烯烴系單體(其中可提及者為乙烯、丁烯、1,1-二苯基乙烯、己烯和 1-辛烯)、二烯單體(包括丁二烯或異戊二烯)及氟烯烴系單體和亞乙烯基單體(其中可提及者為亞乙烯基氟)、環狀單體(其中可提及者為內酯，如 ϵ -己內酯、內交酯、乙交酯)、環狀碳酸酯(如碳酸伸丙酯)、矽氧烷(如八甲基環四矽氧烷)、環狀醚(如三聚甲醛(trioxane))、環狀醯胺(如 ϵ -己內醯胺)、環狀縮醛(如 1,3-二草酸酯)、磷氮烯(如六氯環三磷氮烯)、N-羧基酐、含磷的環狀酯(如環磷烷、環磷烷)、噁唑啉，其經適當保護以便與聚合方法相配伍，小球狀的甲基丙烯酸酯(如甲基丙烯酸異苄酯、鹵化的甲基丙烯酸異苄酯、鹵化的甲基丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸苄酯，其單獨或前述單體中之至少二者之混合物使用。

[0052] 建基於甲基丙烯酸甲酯的共聚物嵌段之構成共聚單體將選自先前所提到之用於建基於苯乙烯的嵌段之單體，排除使用與用於建基於苯乙烯的嵌段和建基於甲基丙烯酸甲酯的嵌段相同的共聚單體之可能性。

[0053] 在單體單元中，分別建基於苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的各共聚物嵌段中之各共聚單體或共聚單體混合物以介於 1%和 99%之間且較佳地介於 5%和 49%之間的相

對比含括，此以相對於各嵌段(分別是苯乙烯和甲基丙烯酸酯)之共聚單體計。

[0054] 此外，引入各嵌段的共聚單體“C”、“D”、“E”、“F”、...、“W”全數在化學上和/或結構上皆不同。此意謂，例如，引至建基於苯乙烯的共聚物嵌段之共聚單體“E”，可以與引至另一建基於甲基丙烯酸甲酯的共聚物嵌段之共聚單體“F”在化學上相同，同時與其結構上不同，即，具有另一空間排列。此可以，例如，在一嵌段中為一種異構物形式而在其他嵌段中為另一異構物形式。因此，例如，嵌段共聚物可包含順-1,4-聚丁二烯於建基於苯乙烯的共聚物嵌段中及反-1,4-聚丁二烯於建基於甲基丙烯酸甲酯的共聚物嵌段中。另一例子中，單體可為對掌單體且可以一個鏡像異構物形式存在於一個共聚物嵌段中。最終，加至各種共聚物嵌段的單體會導致各種共聚物嵌段中得到不同的立體異構性。

[0055] 嵌段共聚物的所有下標彼此無關，此亦適用於所有的 β_k 。此意謂各嵌段可含有任何數目的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯單體。

[0056] 類似地，下標 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ 、...、和 ω 代表所列嵌段中之共聚單體的單元或共聚單元組的數目，且彼此亦皆獨立。因此，例如用於共聚物嵌段“(A $\alpha(i)$ -co-C γ) n ”， $a_{i+\gamma}$ 的和因此等於嵌段共聚物之此嵌段的聚合度。

[0057] 摻入嵌段中之共聚單元的數目越高，由於狀況越來越接近僅由共聚單體所組成的嵌段共聚物的 χ ，所

以 χ 相對於嵌段純淨的 PS-*b*-PMMA 之修飾就更為顯著。

[0058] 各共聚物嵌段相對於嵌段共聚物總體積之體積分率會個別改變，較佳地由 5%至 95%且更佳地由 15%至 85%。

[0059] 嵌段共聚物的各嵌段的體積分率係藉以下描述的方式測定。在至少一個嵌段包含數種共聚單體的嵌段共聚物中，可藉質子 NMR 測定共聚物整體中之各單體的莫耳分率，及之後使用各單體單元的分子量回推質量分率。欲得到各嵌段的質量分率，之後足量提高嵌段之構成共聚單體的質量分率。之後可由各嵌段的質量分率和形成嵌段之聚合物的密度定出各嵌段的體積分率。但是並非都能得到單體共聚之聚合物的密度。此情況中，自嵌段的質量分率和自嵌段的質量之主要的化合物的密度定出嵌段的體積分率。

[0060] 以 P(S-co-DPE)-*b*-PMMA 為例。可藉質子 NMR，藉由積分苯乙烯的芳族質子和甲基丙烯酸甲酯的 -OCH₃ 官能的質子，定出共聚物整體中之各單體的莫耳分率。使用各單體單元的分子量(捨進，例如，至苯乙烯的 104 克/莫耳和甲基丙烯酸甲酯的 100 克/莫耳)，之後可計算各嵌段的質量分率。因此，此例子中，共聚物包含 60 質量%的苯乙烯單體單元，10 質量%的 DPE 單體單元和 30 質量%的 MMA 單體單元。之後加總苯乙烯和 DPE 的質量百分比以定出第一嵌段的質量百分比。此例子中，嵌段共聚物因此包含 70 質量% P(S-co-DPE)第一嵌段和 30 質

量% PMMA 第二嵌段。為定出第一嵌段的體積分率，P(S-co-DPE)的密度比擬為 PS(其為嵌段的質量之主要化合物)的密度。PS 和 PMMA 的密度為已知者且示於，例如，Polymer Handbook 第四版(PS 為 1.05，PMMA 為 1.19)。

[0061] 此外，各共聚物嵌段的分子量 M 較佳地介於 500(含)和 200,000(含)之間，且聚分散指數 PDI 較佳地低於或等於 2，更佳地介於 1.02(含)和 1.7(含)之間。

[0062] 陰離子聚合反應中，極性和溫度是會影響單體之反應性的參數。因此須控制這些參數以達到 100%單體轉化率，以得到初始引入的各單體之相對比例並因此而控制參數 χ 的值。

[0063] 因此，將根據待摻入的共聚單體和嵌段共聚物所欲的最終 χ 值而選擇和設定溶劑的溫度和極性。

[0064] 此嵌段共聚物，其嵌段具有藉由摻入共聚單體而修飾的化學結構，可用於各種應用方法，如蝕刻，以製造蝕刻罩，特別地，用於例如膜之製造、表面的官能化和塗覆、墨水和複合物之製造、表面的奈米結構化、電晶體、二極體或有機記憶槽之製造。

[0065] 本發明亦係關於用於嵌段聚合物膜之尺寸低於 10 奈米的奈米區域之奈米結構化方法，其使用建基於 PS-PMMA 的基礎嵌段共聚物，其於選定溫度奈米結構化。此方法得以控制介於此嵌段共聚物(其化學結構經修飾)的共聚物嵌段之間的相分離(χN)。用於此處，合成嵌段共聚物之後，後者於溶液中施於表面，以形成膜。之

後，蒸除溶液的溶劑且膜進行熱處理。此熱處理，或回溫，有助於嵌段共聚物正確地組織化，即，特別是得到介於奈米區域之間的相分離、區域的定向和缺陷數的減低。較佳地，此熱處理溫度 T 使得 $293\text{K} \leq T \leq 673\text{K}$ 。所得嵌段共聚物的膜於指定的總聚合度具有規則化的結構化，未經化學修飾的 PS-*b*-PMMA 膜於相同的聚合度未展現任何規則化的結構化。

[0066] 有利地，此經修飾的嵌段共聚物，其 χN 值大於 10 使其得以與基礎嵌段共聚物(PS-*b*-PMMA)約略相同的組織化動力(即，約幾分鐘的動力)被奈米結構化。較佳地，組織化動力低於或等於 5 分鐘且更佳地低於或等於 2 分鐘。

[0067] 本發明亦係關於根據奈米結構化法，自澱積於待蝕刻的表面上之經修飾的嵌段共聚物得到的奈米蝕刻罩。藉此澱積於表面上的膜包含垂直定向於待蝕刻表面的奈米區域。

[0068] 但是，在蝕刻術的情況中，所欲結構化，例如，垂直於表面的奈米區域之生成，須要製造有共聚物溶液澱積於其上的表面，以控制表面能量。在已知的可能性中，無規共聚物，其單體與欲澱積的嵌段共聚物所用的單體部分或全數相同，澱積於表面上。在先前的文獻中，Mansky 等人(*Science*, Vol. 275, 1458-1460 頁，1997)提供關於關於此技術者現已知之此技術的良好描述。

[0069] 提及，在由矽所構成之有利的表面中，矽展

現原生或熱氧化物層，鍺、鉑鎢、金、鈦、氮化物、石墨碳、BARC(底部抗反射塗層)或任何其他抗反射層用於蝕刻術。

[0070] 一旦製得表面，根據本發明之經修飾的嵌段共聚物的溶液澱積，之後根據嫻於此技術者習知的技巧(例如，“旋轉塗覆”、“刮板”、“刮刀系統”或“縫隙模具系統”技術，但亦可使用任何其他技術，如無水澱積，即，未含括事先溶解地澱積)蒸除溶劑。

[0071] 之後進行熱處理，其有助於嵌段共聚物被正確地組織化，即，特別得到介於奈米區域之間的相分離，區域的定向和缺陷數目的減少。較佳地，此熱處理溫度 T 使得 $293^{\circ}\text{K} \leq T \leq 673^{\circ}\text{K}$ ，且組織化動力低於或等於 5 分鐘，較佳地低於或等於 2 分鐘。此回溫步驟，其使得嵌段共聚物膜奈米結構化，可以在溶劑氣氛中進行，或藉熱進行，或藉合併這兩種方法進行。

[0072] 對應於式(I)之經修飾的嵌段共聚物因此能夠得到垂直於其所澱積之表面的嵌段組合，此具有明顯的相分離，使其能夠得到約 1 奈米至幾奈米之小尺寸的奈米區域，此具有迅速的組織化動力。此嵌段共聚物因此而得以較佳地控制蝕刻法，其解析度高並與目前關於組件尺寸的要求相配伍。

[0073] 以下實例以非限制方式說明本發明之範圍：

[0074] 實例 1：P(苯乙烯-共-1,1-二苯基乙烯)-b-P(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸 2-(二甲基胺基)乙酯))(P(S-

co-DPE)-b-P(MMA-co-MADAME))二嵌段共聚物：

[0075] 所用聚合反應設備示於圖 1。在槽 C1 中製得巨引發系統之溶液並在槽 C2 中製得單體溶液。來自槽 C2 之流送至交換機 E，以達到聚合反應的初始溫度。二流體之後送至混合機 M(此實例中為靜態混合機，如專利申請案 EP0749987 和 EP0524054 中所述者)，之後送至聚合反應器 R(其為慣用的管狀反應器)。產物收集於槽 C3，其之後轉移至槽 C4，以於其中沈澱。

[0076] 槽 C1 中，於 45°C 製備於甲苯中之 27.5 質量 % 的 P(s-co-DPE)嵌段溶液，使得該嵌段為用於後續引發 P(MMA-co-MADAME)第二嵌段的巨引發劑系統。用於此，在二氮氣(dinitrogen)的惰性氣氛下添加甲苯和 133 毫升 1.5M s-丁基鋰的己烷溶液，於其中添加苯乙烯/1,1-二苯基乙烯之質量比為 90/10 的 4 公斤混合物。於 45°C 聚合 2 小時之後，槽 C1 的溫度降至 -20°C 並添加甲氧基乙醇鋰的溶液和於甲苯中的 72.1 克 1,1-二苯基乙烯，以得到介於聚(苯乙烯基-共-1,1-二苯基乙基)CH₂C(Ph)₂Li 和 CH₃OCH₂CH₂OLi 之間之 1/6 的莫耳比。甲苯溶液為 23.2 質量 %。之後得到 [聚(苯乙烯基-共-1,1-二苯基乙基)CH₂C(Ph)₂Li]/[CH₃OCH₂CH₂OLi]₆ 巨引發劑系統。這些合成亦述於專利申請案 EP0749987 和 EP0524054。

[0077] 事前通過氧化鋁分子篩上方之由 MMA/MADAME(70/30 質量比)所構成之在甲苯中為 6.2 質量 % 的溶液在槽 C2 中儲存於 -15°C。

[0078] 將巨引發劑系統溶液流調整為 60 公斤/小時。將槽 C2 的 MMA/MADAME 溶液流送至交換機，以使得其中的溫度降至 -20°C ，並將 MMA/MADAME 溶液流調整至 56 公斤/小時。將此二流之後在靜態混合機中混合，之後回收於槽 C3，共聚物於此處藉由添加甲醇溶液而去活化。

[0079] 藉由測定固體含量而定出的轉化率高於 99%。

[0080] 於攪拌時，槽 C3 的內容物之後逐滴沉澱於含庚烷的槽 C4 中。槽 C3 和 C4 的內容物之間的體積比為 1/7。槽 C3 的溶液添加終了時，停止攪拌且共聚物沉降。之後藉由去除上清液和過濾而回收。

[0081] 乾燥之後，共聚物的特性如下：

[0082] $M_n=29.1$ 公斤/莫耳

[0083] $M_w/M_n=1.2$

[0084] $P(S\text{-}co\text{-}DPE)/P(MMA\text{-}co\text{-}MADAME)$ 質量比 = 69.8/30.2

[0085] 實例 2：用於使建基於 PS-b-PMMA 之經修飾的嵌段共聚物膜奈米結構化之方法

[0086] 以人力將矽基板切成 3×3 公分的片，之後經由慣用的處理(鋸脂鋰溶液(piranha solution)，氧電漿等)潔淨這些片。PS-r-PMMA 無規共聚物，事先以 2 質量%的量溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)，之後藉旋轉塗覆或爛於此技術者已知的任何其他澱積技術澱積在待官能化

的基板上，以形成約 60 至 80 奈米厚的聚合物膜。將此基板於 230°C 回溫 5 至 10 分鐘，以使得聚合物鏈接枝於表面上。

[0087] 之後，基板在 PGMEA 中充分潤濕，以移除過多之未接枝的聚合物鏈，之後，經官能化的基板在氮氣流中乾燥。

[0088] 將經改質的 PS-*b*-PMMA 嵌段共聚物，如合成和前述者，以 1 質量%至 2 質量%的量(取決於所欲膜厚度)溶於 PGMEA 中，之後藉旋轉塗覆澱積於表面上以形成所欲厚度的膜。例如，當藉旋轉塗覆技術以 2000rpm 澱積在表面上時，1.5 質量%的溶液將可提供約 45 至 50 奈米厚的嵌段共聚物。藉此而形成的膜之後於 160°C 回溫 5 分鐘，以使得奈米區域中的嵌段奈米結構化。

[0089] 此實例中，注意到，使用矽基板。顯然此方法當然可以在無任何主要改質的情況下，被轉置於專利申請案 FR 2 974 094 中所描述之用於電子設備之其他感興趣的任何基板。

[0090] 圖 2 所示的照片，藉掃描式電子顯微術得到，出示根據適才所描述之方法加以奈米結構化的嵌段共聚物膜。此嵌段共聚物膜包含圓筒形嵌段，區間為 20 至 21 奈米，其中圓筒垂直定向於基板。此區間代表介於兩個建基於苯乙烯或建基於甲基丙烯酸甲酯的嵌段之間的最小距離，其藉建基於甲基丙烯酸甲酯或建基於苯乙烯的嵌段而分離，反之亦然。因此，迅速得到的嵌段共聚物膜在

低於或等於 5 分鐘的期間內被奈米結構化，且奈米區域的尺寸低於 10 奈米。

【符號說明】

[0091]

C1：槽

C2：槽

C3：槽

C4：槽

E：交換機

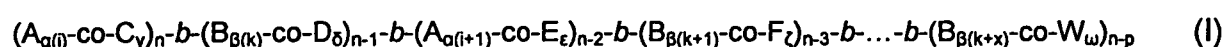
M：混合機

R：聚合反應器

申請專利範圍

105年4月18日修正(本)

1. 一種於預定溫度在奈米區域內奈米結構化的嵌段共聚物膜，其於該預定溫度得自經奈米結構化的基礎嵌段共聚物，且該基礎嵌段共聚物的至少一個嵌段包含苯乙烯且該基礎嵌段共聚物的至少另一個嵌段包含丙烯酸甲酯，該嵌段共聚物膜之特徵在於其具有以下經修飾的化學式：



其中：

“n”代表嵌段共聚物的嵌段數，且 $2 \leq n \leq 3$

“A”代表苯乙烯而“B”代表甲基丙烯酸甲酯，或反之亦然，

“C”、“D”、“E”、“F”、...、“W”分別代表引入嵌段共聚物中之各嵌段的共聚單體或共聚單體混合物、引入以不同於共聚單體之建基於苯乙烯的嵌段中之共聚單體或共聚單體混合物、或引入建基於甲基丙烯酸甲酯的嵌段中之共聚單體混合物，

下標 αi 和 βk 代表存在於嵌段共聚物中之各嵌段的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯單體的單元數，且彼此皆獨立，

下標 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ ...、和 ω 代表所列嵌段中之共聚單體的單元數，且彼此皆獨立，

下標 αi 、 βk 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ ...、和 ω 皆大於或等於 1。

2. 如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物膜，其中摻

入各嵌段之該共聚單體或共聚單體混合物彼此皆化學上和/或結構上不相同。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物膜，其中下標 α_i 、 β_k 、 γ 、 δ 、 ε 、 ζ ...、和 ω 亦低於或等於 5000。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物膜，其中摻入各嵌段之各共聚單體或共聚單體混合物在單體單元中之相對比例介於 1%和 99%之間，此係以相對於與其共聚之共聚單體計。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物膜，其中摻入各嵌段之各共聚單體或共聚單體混合物在單體單元中之相對比例介於 5%和 49%之間，此係以相對於與其共聚之共聚單體計。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物膜，其中各嵌段的分子量介於 500 和 200,000 之間，而分散指數低於或等於 2。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物膜，其中各嵌段的分子量介於 500 和 200,000 之間，而分散指數介於 1.02 和 1.70 之間。

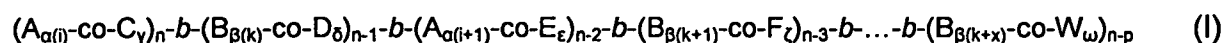
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物膜，其中各嵌段相對於嵌段共聚物的總體積之體積分率在 5%至 95%的範圍內。

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物膜，其中各嵌段相對於嵌段共聚物的總體積之體積分率在 15%至 85%的範圍內。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之嵌段共聚物膜，其中各共聚物嵌段之共聚單體具有無規或梯度類型的排列。

11. 一種在奈米區域內用於嵌段共聚物膜之奈米結構化之方法，其於預定溫度使用經奈米結構化的基礎嵌段共聚物，且該基礎嵌段共聚物的至少一個嵌段包含苯乙烯且該基礎嵌段共聚物的至少另一個嵌段包含甲基丙烯酸甲酯，該方法之特徵在於其包含以下步驟：

- 藉由將至少一種共聚單體摻入該基礎嵌段共聚物之各嵌段中以合成該嵌段共聚物，該嵌段共聚物因此對應於以下經修飾的式(I)；



其中：

“n”代表嵌段共聚物的嵌段數，且 $2 \leq n \leq 3$

“A”代表苯乙烯而“B”代表甲基丙烯酸甲酯，或反之亦然，

“C”、“D”、“E”、“F”、...、“W”分別代表引入嵌段共聚物中之各嵌段的共聚單體或共聚單體混合物、引入不同於共聚單體之建基於苯乙烯的嵌段中之共聚單體或共聚單體混合物、或引入建基於甲基丙烯酸甲酯的嵌段中之共聚單體混合物，

下標 α_i 和 β_k 代表存在於嵌段共聚物中之各嵌段的苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯單體的單元數，且彼此皆獨立，

下標 γ 、 δ 、 ε 、 ζ ...、和 ω 代表所列嵌段中之共聚單體的單元數，且彼此皆獨立，

下標 α_i 、 β_k 、 γ 、 δ 、 ε 、 ζ ...、和 ω 皆大於或等於 1，

- 將該嵌段共聚物之溶液以膜形式施用至表面，
- 將溶液之溶劑蒸發並於該預定溫度回溫。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該合成係藉經控制的自由基聚合反應進行。

13. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該合成係藉陰離子聚合反應進行。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中所摻入之待合成的共聚物嵌段之傳播物種與共聚單體或共聚單體混合物之間的 pK_a 差異低於或等於 12。

15. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中所摻入之待合成的共聚物嵌段之傳播物種與共聚單體或共聚單體混合物之間的 pK_a 差異低於或等於 10。

16. 如申請專利範圍第 11 至 15 項中任一項之方法，其中該回溫步驟使得澱積於該表面上的嵌段共聚物膜被奈米結構化並於介於 $293^\circ K$ 和 $673^\circ K$ 之間的溫度 T 進行。

17. 如申請專利範圍第 11 至 15 項中任一項之方法，其中使得嵌段共聚物膜被奈米結構化之該回溫步驟係於溶劑氣氛、或熱、或藉這兩種方法之組合進行。

18. 如申請專利範圍第 11 至 15 項中任一項之方法，其中進行回溫步驟時，共聚物嵌段於低於或等於 5 分鐘以動力在奈米區域內被組織化(organize)。

19. 如申請專利範圍第 11 至 15 項中任一項之方法，其中進行回溫步驟時，共聚物嵌段於低於或等於 2 分鐘以動力在奈米區域內被組織化。

20. 如申請專利範圍第 11 至 15 項中任一項之方法，其中在單體單元中，摻入共聚物嵌段各者之共聚單體或共聚單體混合物以介於 1%和 99%之間且較佳地介於 5%和 49%之間的相對比摻入，此以相對於與其共聚以形成共聚物嵌段的共聚單體計。

21. 一種奈米蝕刻罩，其得自如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之嵌段共聚物膜，其根據如申請專利範圍第 11 至 19 項中任一項之方法澱積於待蝕刻表面上，該共聚物膜包含垂直定向於待蝕刻表面的奈米區域。