



(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 I496800 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：102104921

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 07 日

(51)Int. Cl. : C08F293/00 (2006.01)

C08G81/02 (2006.01)

G03F7/00 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/10 美國

61/597,329

(71)申請人：德州大學董事會(美國) BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM (US)

美國

(72)發明人：伊利森 克里斯多福 ELLISON, CHRISTOPHER JOHN (US)；威爾森 卡登

WILLSON, CARLTON GRANT (US)；克森 茱莉亞 CUSHEN, JULIA (US)；貝茲

克里斯多福 BATES, CHRISTOPHER M. (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200508294A

TW 200538511A

審查人員：劉秀婷

申請專利範圍項數：31 項 圖式數：9 共 43 頁

(54)名稱

用於奈米微影術之含聚乳交酯／矽的嵌段共聚物

POLYLACTIDE/SILICON-CONTAINING BLOCK COPOLYMERS FOR NANOLITHOGRAPHY

(57)摘要

本發明包括以極低分子量自組裝而形成極小特徵的二嵌段共聚物系統。在一個實施例中，嵌段共聚物中之一種聚合物含有矽，且另一種聚合物為聚乳酸交酯。在一個實施例中，嵌段共聚物藉由陰離子聚合反應與開環聚合反應之組合而合成。在一個實施例中，此嵌段共聚物之目的是形成可在微影圖案化中用作蝕刻遮罩的奈米多孔材料。

The present invention includes a diblock copolymer system that self-assembles at very low molecular weights to form very small features. In one embodiment, one polymer in the block copolymer contains silicon, and the other polymer is a polylactide. In one embodiment, the block copolymer is synthesized by a combination of anionic and ring opening polymerization reactions. In one embodiment, the purpose of this block copolymer is to form nanoporous materials that can be used as etch masks in lithographic patterning.

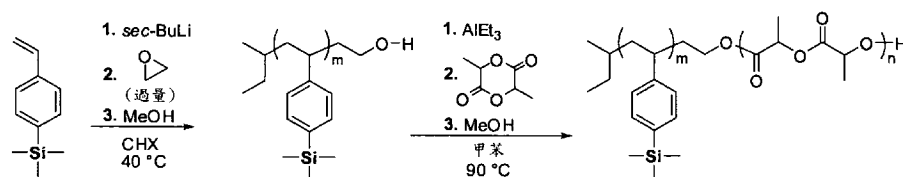


圖2

發明專利說明書

【發明名稱】(中文/英文)

用於奈米微影術之含聚乳交酯／矽的嵌段共聚物

Polylactide/silicon-containing block copolymers for nanolithography

【技術領域】

本發明包括以極低分子量自組裝而形成極小特徵的二嵌段共聚物系統。在一個實施例中，嵌段共聚物中之一種聚合物含有矽，且另一種聚合物為聚乳酸交酯。在一個實施例中，嵌段共聚物藉由陰離子聚合反應與開環聚合反應之組合而合成。在一個實施例中，此嵌段共聚物之目的是形成可在微影圖案化中用作蝕刻遮罩的奈米多孔材料。

【先前技術】

使用習知多晶粒媒體改良硬碟驅動器之面密度目前受到超順磁極限限制[1]。位元圖案化媒體可藉由形成分離之磁島來超越此限制，分離之磁島是藉由非磁性材料分離。若可形成具有次 25 nm 特徵的模板，則奈米壓印微影術為一種產生位元圖案化媒體之引人關注的解決方案[2]。光微影術之解析度極限及電子束微影術因產出率緩慢所致之過高成本[3]迫使人們需要新的模板圖案化方法。二嵌段共聚物自組裝成約 5-100 nm 之界限分明結構[4]可在長度規模上產生為生產位元圖案化媒體所必需的特徵。藉由使用嵌段共聚物製造供壓印微影術用的模板來

達成此舉最有效[5]。在可獲得適當模板的情況下，可利用壓印微影術有效製造位元圖案化媒體。先前研究的目標為產生六角堆積之圓柱形態的嵌段共聚物，其中矽選擇性併入一個嵌段中以達成抗蝕刻性[6]是經由聚合後 SiO_2 生長[7]、使用超臨界 CO_2 [8]及含矽二茂鐵基單體[9]進行二氧化矽沈積來實現。需要一種形成具有次 100 nm 特徵之壓印模板的方法，其中所要結構性對準之奈米結構可利用矽提供的良好氧氣蝕刻對比進行蝕刻。

【發明內容】

本發明包括以極低分子量自組裝而形成極小特徵的二嵌段共聚物系統。在一個實施例中，嵌段共聚物中之一種聚合物含有矽，且另一種聚合物為聚乳酸交酯。在一個實施例中，嵌段共聚物藉由陰離子聚合反應與開環聚合反應之組合而合成。在一個實施例中，此嵌段共聚物之目的是形成可在微影圖案化中用作蝕刻遮罩的奈米多孔材料。

本發明涵蓋含有矽及乳酸交酯之組合物、合成方法及使用方法。更特定言之，在一個實施例中，本發明是有關衍生自兩種（或兩種以上）單體物質之嵌段共聚物，其中至少一種包含矽且其中至少一種合併乳酸交酯。此等化合物具有許多用途，包括半導體工業中之諸多應用（包括製備用於奈米壓印微影術之模板）及生物醫學應用。

在一個實施例中，本發明是有關一種合成含有矽及乳酸交酯之嵌段共聚物的方法，包含：a) 提供第一及第二

單體，所述第一單體包含矽原子且所述第二單體為可聚合的基於乳酸交酯之缺矽單體；b) 在形成所述第二單體之反應性聚合物的條件下處理所述第二單體；c) 使所述第一單體與所述第二單體之所述反應性聚合物在合成所述含矽嵌段共聚物的條件下反應；及 d) 其中兩個嵌段之玻璃轉移溫度均高於室溫。在一個實施例中，所述嵌段中之至少一者為可交聯的。在一個實施例中，提供第三單體且所述嵌段共聚物為三嵌段共聚物。在一個實施例中，所述嵌段共聚物形成奈米結構化材料，其可在微影圖案化製程中用作蝕刻遮罩。在一個實施例中，所述嵌段共聚物包含至少一個乳酸交酯嵌段及至少一個含矽聚合物或寡聚物嵌段（含有至少 10 wt% 矽）。在一個實施例中，所述嵌段共聚物經封端。在一個實施例中，所述嵌段共聚物經官能基封端。在一個實施例中，所述嵌段共聚物藉由與環氧乙烷反應而經羥基官能基封端。在一個實施例中，所述方法進一步包含 e) 使所述含矽嵌段共聚物在甲醇中沈澱。在一個實施例中，嵌段之一為聚三甲基矽烷基苯乙烯。在一個實施例中，所述第一單體為三甲基矽烷基苯乙烯。在一個實施例中，所述第一單體為含矽甲基丙烯酸酯。在一個實施例中，所述第一單體為甲基丙烯醯氧基甲基三甲基矽烷（MTMSMA）。在一個實施例中，所述方法進一步包含步驟 f) 用所述嵌段共聚物塗佈基板以便形成嵌段共聚物薄膜。在一個實施例中，所述基板包含矽。在一個實施例中，所述基板為矽晶圓。在一個實施例中，所述基板為石

英。在一個實施例中，所述基板為玻璃。在一個實施例中，所述基板為塑膠。在一個實施例中，所述塑膠包括（但不限於）聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、鐵氟龍（Teflon）（聚四氟乙烯或PTFE）等。在一個實施例中，所述基板為透明基板。在一個實施例中，所述基板塗有表面能介於兩個嵌段之表面能之間的基板表面能中和層。在一個實施例中，所述基板表面能中和層選自由以下組成之群：（a）高 T_g 聚合物，（b）交聯聚合物，（c）氣相沈積聚合物，諸如聚對二甲苯基，（d）矽烷化劑之小分子衍生物，及（e）藉由將聚合物端接至基板上得到之聚合物刷。在一個實施例中，所述方法進一步包含步驟 g）在形成奈米結構的條件下處理所述薄膜。在一個實施例中，所述處理包含退火。在一個實施例中，所述退火為暴露於溶劑蒸氣。在一個實施例中，所述退火為加熱。在一個實施例中，所述奈米結構選自由以下組成之群：薄片、圓柱、垂直對準之圓柱、水平對準之圓柱、球體、螺旋體、網狀結構及階層式奈米結構。在一個實施例中，所述奈米結構包含球形結構。在一個實施例中，所述奈米結構包含圓柱狀結構，所述圓柱狀結構相對於所述表面之平面實質上垂直對準。在一個實施例中，所述處理包含使所述塗佈表面暴露於飽和氛圍之丙酮、THF、環己烷或其他氣化劑或其組合。在一個實施例中，所述表面位於矽晶圓上。在一個實施例中，所述表面為玻璃。在一個實施例中，所述表面為石英。在一個實施例中，在步驟 f）之

前，所述基板未經表面能中和層預處理。在一個實施例中，在步驟 f) 之前，所述基板經表面能中和層預處理。在一個實施例中，提供第三單體且所述嵌段共聚物為三嵌段共聚物。在一個實施例中，本發明是有關根據上述方法製備的薄膜。

在一個實施例中，本發明是有關一種在表面上形成奈米結構的方法，包含：a) 提供含有矽及乳酸交酯之嵌段共聚物及表面；b) 在所述表面上旋塗所述嵌段共聚物以形成塗佈表面；及 c) 在形成奈米結構於所述表面上的條件下處理所述塗佈表面。在一個實施例中，所述奈米結構包含圓柱狀結構，所述圓柱狀結構相對於所述表面之平面實質上垂直對準。在一個實施例中，所述處理包含使所述塗佈表面暴露於飽和氛圍之丙酮或 THF。在一個實施例中，所述表面位於矽晶圓上。在一個實施例中，所述表面為玻璃。在一個實施例中，所述表面為石英。在一個實施例中，在步驟 b) 之前，所述表面未經基質中和層預處理。在一個實施例中，在步驟 b) 之前，所述表面經交聯聚合物預處理。在一個實施例中，本發明是有關根據上述方法製備的薄膜。在一個實施例中，本發明進一步包含步驟 d) 蝕刻含有所述奈米結構之塗佈表面。

爲了更徹底地瞭解本發明之特徵及優點，現參考本發明之實施方式以及附圖。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示說明性含矽單體及聚合物之非限制性結構。

圖 2 顯示藉由陰離子聚合反應與開環聚合反應之組合合成 PTMSS-b-PLA。

圖 3 顯示合成聚乳酸交酯 (PLA) 均聚物。

圖 4 顯示 a) PTMSS₆-b-PLA_{4.1} 及 b) PTMSS₆-b-PLA_{7.1} 之 SAXS 積分曲線，其中箭頭指示主峰之位置及高階散射峰之位置。下標數值指示嵌段分子量 (千克/莫耳)。

圖 5 顯示 a) 澆鑄及 b) 在 120°C 使樣品熱退火兩小時後之 PTMSS₆-b-PLA_{4.1} 薄膜之 AFM 相位影像。

圖 6 顯示在環己烷蒸氣下溶劑退火 a) 2 小時、b) 4 小時及 c) 23 小時後之 PTMSS₆-b-PLA_{4.1} 薄膜之 AFM 相位影像。

圖 7 顯示 a) 澆鑄及 b) 在環己烷蒸氣下溶劑退火 4 小時後之 PTMSS₆-b-PLA_{7.1} 之 AFM 相位影像。

圖 8 顯示 a) 在環己烷蒸氣下溶劑退火 4 小時之後及 b) 用氧氣電漿蝕刻 a) 中之樣品之後之 PTMSS₆-b-PLA_{4.1} 之 AFM 高度影像。

圖 9 顯示 a) 在環己烷蒸氣下溶劑退火 4 小時之後及 b) 用氧氣電漿蝕刻 a) 中之樣品之後之 PTMSS₆-b-PLA_{4.1} 之 AFM 相位影像。

表 1 顯示所研究之聚合物之特性。

【實施方式】

定義

為有助於瞭解本發明，下文定義多個術語。本文定義之術語具有一般熟習本發明相關領域者通常所瞭解之含義。諸如「一 (a/an)」及「所述 (the)」不僅指單一實體，而且包括其中特定實例可用於說明的一般類別。本文術語用於描述本發明之特定實施例，但其使用不限定本發明，除非在申請專利範圍中說明。

另外，構成本發明化合物之原子意欲包括此等原子之所有同位素形式。如本文所用之同位素包括具有相同原子序數、但質量數不同的彼等原子。就一般實例而言（不限於此），氫同位素包括氕及氘，且碳同位素包括 ^{13}C 及 ^{14}C 。類似地，設想本發明化合物之一或多個碳原子可經矽原子置換。此外，設想本發明化合物之一或多個氧原子可經硫或硒原子置換。

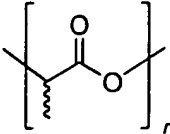
判定嵌段共聚物是否自組裝的重要因素為嵌段之一之相對體積分數、單體單元之相對不相容性（依據弗洛里-哈金斯相互作用參數 (Flory-Huggins interaction parameter) (希臘符號 χ) 度量) 及嵌段共聚物之聚合度。嵌段之一之體積分數較佳為 30-70、35-65、40-60，更佳為 50-50，且嵌段共聚物之聚合度 (N) 及弗洛里-哈金斯相互作用參數 (Flory-Huggins interaction parameter) 較佳大於 10.5 且更佳大於 25。

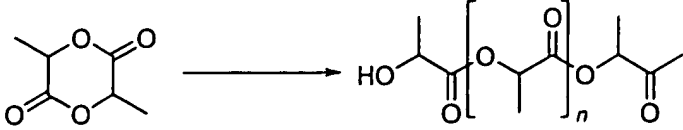
嵌段共聚物或其摻合物可藉由任何便利方法交聯。在一個實施例中，嵌段共聚物或其摻合物沈積為薄膜或塗層且接著使用 UV 光或電離輻射發生交聯。必要時，可向嵌

段共聚物或其摻合物中添加自由基引發劑或輻射助劑以便促進交聯反應。然而，嵌段共聚物或其摻合物較佳包含交聯劑，特別是當嵌段共聚物或其摻合物用於成膜或塗佈組合物中時。較佳地，交聯劑及交聯劑濃度經選擇而使得交聯反應之速率常數相對較慢，從而使成膜或塗佈組合物得到相對較長的適用期。當成膜組合物或塗佈組合物用作印刷墨水時或使用噴墨印刷技術沈積時，此特別重要。交聯反應之速率常數較佳使得交聯速度比嵌段共聚物或其摻合物之自組裝速度慢。

聚(乳酸)或聚乳酸交酯 (PLA) 為熱塑性脂族聚酯，其來源於可再生資源，諸如玉米澱粉、木薯粉產物（根、木薯片或澱粉）或甘蔗。聚乳酸交酯可由植物產生且其強度及物理特性相對優於其他生物可降解樹脂之強度及物理特性。因此，聚乳酸交酯作為由石油製成之現有塑膠或纖維之替代材料已快速成為關注焦點。

然而，聚乳酸交酯之生物降解性低於通常已知之其他生物降解塑膠（諸如聚羥基丁酸、聚己內酯或聚丁二酸丁二酯）之生物降解性。舉例而言，生物降解性塑膠降解細菌在此等塑膠中之量可由以下順序表示：聚羥基丁酸 \geq 聚己內酯 $>$ 聚丁二酸丁二酯 $>$ 聚乳酸交酯。不同於通常已知之其他生物降解性塑膠（亦即，脂族聚酯），聚乳酸交酯為由 α -酯鍵形成的脂族聚酯。因此，聚乳酸交酯具有特定的性質。舉例而言，其不會被脂肪酶、酯酶或聚羥基丁酸降解酶降解。

聚(乳酸)之骨架式：。其通常藉由以下反應

合成：，此反應使用 3,6-二甲基-1,4-二噁烷-2,5-二酮，亦稱為 DL-乳酸交酯。

本發明所用之聚乳酸交酯較佳為聚 L-乳酸，且亦可使用聚 D-乳酸。或者，可使用聚 L-乳酸與聚 D-乳酸之混合物或共聚物。此外，可使用其中合併具有生物降解性之單元的共聚物，具有生物降解性之單元諸如 β -丙內酯、 β -丁內酯、新戊內酯、 γ -丁內酯、 γ -甲基- γ -丁內酯、 γ -乙基- γ -丁內酯、乙交酯、乳酸交酯、 δ -戊內酯、 β -甲基- δ -戊內酯、 ϵ -己內酯、環氧乙烷或環氧丙烷。另外，可適當地向聚乳酸交酯中摻入通常市購之生物降解性樹脂，諸如聚羥基丁酸、聚丁二酸丁二酯、聚丁二酸丁二酯-己二酸丁二酯共聚物、聚己內酯或聚酯碳酸酯，用於改良其物理特性之目的。

如本文所用，玻璃轉移溫度由縮寫 T_g 表示，當玻璃轉移溫度 T_g 上升至等溫線固化溫度時，發生玻璃化，如 Gillham, J. K. (1986)中所述 [12]。

如本文所用，封端官能基係指添加至聚合物末端之官能基。一些非限制性封端官能基可包括羥基、胺基、疊氮基、炔基、羧酸基、鹵基等。

如本文所用，矽烷化劑（亦稱為矽烷或自組裝單層）係指具有甲氧基、乙氧基或鹵素官能基的有機矽化合物。

一些非限制性實例包括甲基二氯矽烷、甲基二乙氧基矽烷、烯丙基(氯)二甲基矽烷及(3-胺基丙基)三乙氧基矽烷。

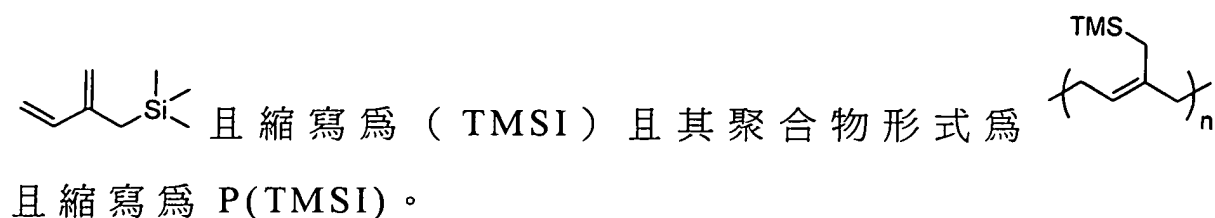
如本文所用，刷狀聚合物為附著至固體表面的一類聚合物[13]。附著至固體基板之聚合物必須足夠地緻密，以使得聚合物聚集，接著迫使聚合物自表面伸展以避免重疊[14]。

在電子器件領域中，捲軸式加工（亦稱為捲材加工）、捲盤式加工或 R2R 為在一捲撓性塑膠或金屬箔上形成電子器件的方法。在此用途之前的其他領域中，可提及塗覆塗層、印刷或執行其他製程的任何方法，其以撓性材料開始且在加工之後再捲繞以形成輸出捲筒。薄膜太陽能電池（TFSC），亦稱為薄膜光電電池（TFPV），為藉由在基板或基板表面上沈積一或多個光電材料薄層（薄膜）所製成的太陽能電池。可能的捲軸式基板包括（但不限於）金屬化聚對苯二甲酸乙二酯、金屬薄膜（鋼）、玻璃薄膜（例如 Corning Gorilla Glass）、塗佈石墨烯之薄膜、聚萘二甲酸乙二酯（Dupont Teonex）及 Kapton 薄膜、聚合物薄膜、金屬化聚合物薄膜、玻璃或矽、碳化聚合物薄膜、玻璃或矽。可能的聚合物薄膜包括聚對苯二甲酸乙二酯、聚亞醯胺薄膜（kapton）、聚酯薄膜（mylar）等。

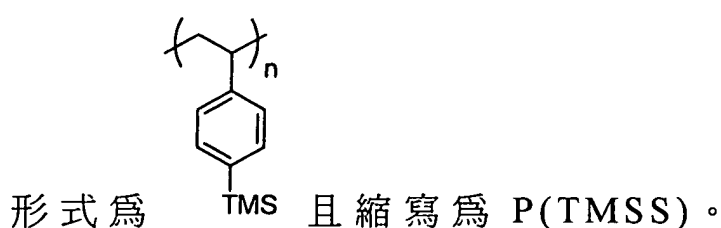
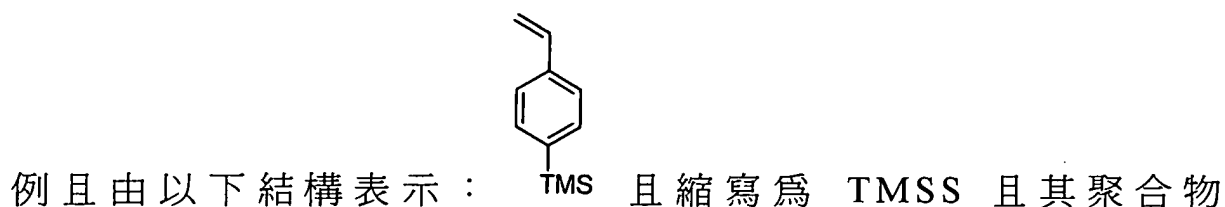
如本文所用，嵌段共聚物由兩個或兩個以上聚合物鏈（嵌段）組成，其在化學上不同且彼此間共價連接。正提

出之嵌段共聚物的許多應用主要基於其能夠形成奈米級圖案。此等自組裝圖案被認為是奈米微影遮罩以及供進一步合成無機或有機結構用的模板。利用化學或物理特性之對比引起對新材料之蝕刻速率差異或吸引力差異使得此等應用成為可能。在例如燃料電池、電池組、資料儲存及光電子器件方面的新應用通常依賴於嵌段之固有特性。所有此等用途取決於嵌段共聚物在宏觀距離上之規則自組裝。

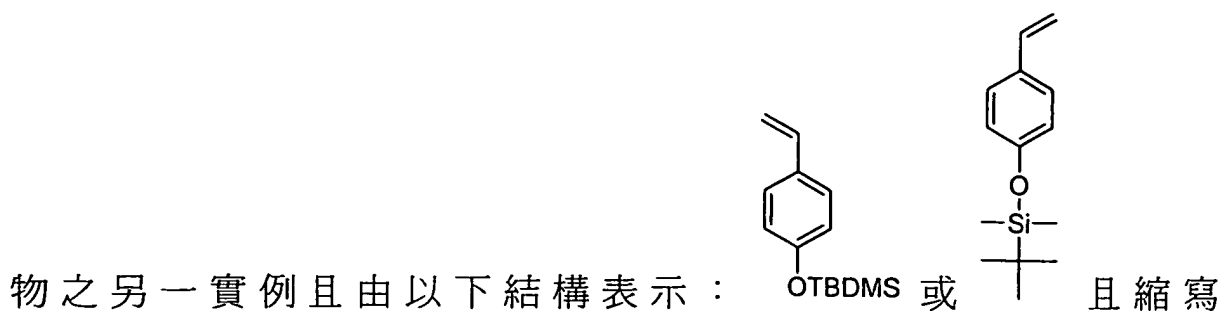
三甲基-(2-亞甲基-丁-3-烯基)矽烷由以下結構表示：

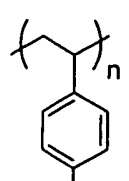
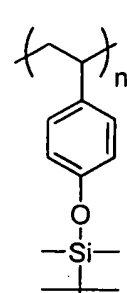


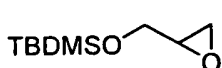
三甲基(4-乙炔基苯基)矽烷為苯乙烯衍生物之另一實



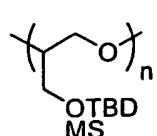
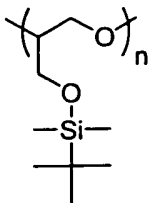
第三丁基二甲基(4-乙炔基苯氧基)矽烷為苯乙烯衍生



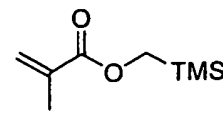
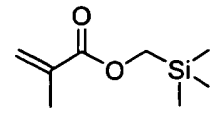
為 TBDMSO-St 且其聚合物形式為  或  且縮寫為 P(TBDMSO-St)。

第三丁基二甲基(環氧乙烷-2-基甲氧基)矽烷為含矽化合物之一實例且由以下結構表示： 或

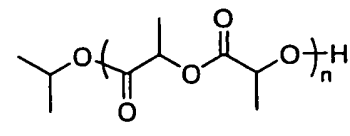
 且縮寫為 TBDMSO-EO 且其聚合物形式為

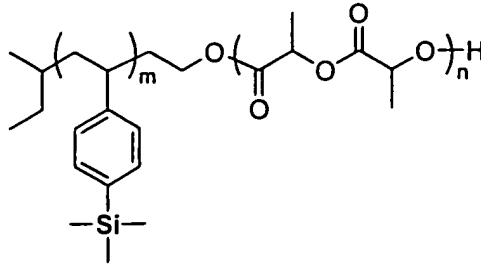
 或  且縮寫為 P(TBDMSO-EO)。

甲基丙烯酸醯氧基甲基三甲基矽烷由以下結構表示：

 或  且縮寫為 (MTMSMA) 且其聚合

物形式為  且縮寫為 P(MTMSMA)。

在一個實施例中， 為 PLA 均聚物之實例。



在一個實施例中，為聚(三甲
基矽烷基苯乙烯-b-乳酸交酯) (PTMSS-b-PLA) 之實例。

本發明亦涵蓋苯乙烯「衍生物」，其中苯乙烯基本結構已經修飾，例如添加取代基至環中。亦可使用圖 1 中所示之任一化合物之衍生物。衍生物可為例如羥基衍生物或鹵基衍生物。如本文所用，「氫」意謂 -H；「羥基」意謂 -OH；「側氧基」意謂 =O；「鹵基」獨立地意謂 -F、-Cl、-Br 或 -I。

希望嵌段共聚物用於在表面上形成「奈米結構」，或取向受控制之「物理特徵」。此等物理特徵具有形狀及厚度。舉例而言，可由嵌段共聚物之組分形成多種結構，諸如垂直薄片、共平面圓柱及垂直圓柱，且此等結構可取決於薄膜厚度、表面處理及嵌段之化學特性。在一個較佳實施例中，所述圓柱狀結構相對於第一薄膜之平面實質上垂直對準。奈米層面上之區域或域（亦即「微域」或「奈米域」）內之結構取向可控制為大致均一，且亦可控制此等結構之空間排列。舉例而言，在一個實施例中，奈米結構之域間距為約 50 nm 或小於 50 nm。本文所述之方法可產生具有所要尺寸、形狀、取向及週期性的結構。隨後，在一個實施例中，可蝕刻或以其他方式進一步處理此等結構。

嵌段共聚物（BC）定義為兩個或兩個以上共價連接在一起之化學上不同的均聚物鏈[4]。BC 之特徵在於其可自組裝成域尺寸為 5-100 nm 的週期性結構，諸如薄片、球體、雙連續性螺旋體及六角形堆積之圓柱[11]。形態由各嵌段之體積分數（ ϕ ）、總聚合度（ N ）及弗洛里-哈金斯相互作用參數（ χ ）決定，其皆可在合成上加以控制[11]。

對於奈米製造性應用（諸如微電子、太陽能電池及薄膜）而言，圓柱狀或薄片狀域與基板表面垂直對準的薄膜最引人注意[12, 13]。BC 薄膜特性已由許多研究人員研究[14-16]，且最新評述[12]已強調薄膜厚度及界面相互作用在決定 BC 取向中的重要性。一種誘導圓柱狀或薄片狀域垂直於基板取向的方法為利用表面改性劑處理基板，使得表面具有的界面能在每個嵌段之界面能之間。此類基板表面已稱為「中性」，原因在於每個嵌段用於與基板建立接觸的焓損失大致相等[14]。若不適當滿足此條件，則圓柱或薄片一般將與基板平行擺放，其中嵌段最偏向濕潤基板之表面[17]。

本發明包括以極低分子量自組裝而形成極小特徵的二嵌段共聚物系統。在一個實施例中，嵌段共聚物中之一種聚合物含有矽，在此情況下含有聚三甲基矽烷基苯乙烯，且另一種聚合物為聚乳酸交酯。在一個實施例中，嵌段共聚物藉由陰離子聚合反應與開環聚合反應之組合來合成。在一個實施例中，此等嵌段共聚物可用於形成可在微影圖

案化中用作蝕刻遮罩的奈米多孔材料。

奈米級微影圖案化中所用之嵌段共聚物通常僅由合成聚合物構成。雖然本發明之嵌段共聚物中之兩種聚合物均為合成的，但用於製備聚乳酸交酯之單體乳酸交酯來源於天然存在之物質乳酸。此外，有一些例外，微影圖案化研究用之聚合物通常不提供含金屬嵌段且因此具有很小的蝕刻選擇性。本發明所述聚合物因氧氣蝕刻中含矽嵌段之蝕刻緩慢且聚乳酸交酯嵌段之蝕刻快速而具有抗蝕刻性。

一種克服習知微影技術之特徵尺寸限制的潛在方案包括使用自組裝嵌段共聚物對奈米級特徵進行圖案化。嵌段共聚物微影術超越習知技術中存在之物理及成本限制。相互作用參數高之聚合物可形成的特徵比光微影術可達成之特徵小得多且可使用不如電子束微影術時間密集之製程達成。

本發明優於目前用於微影圖案化之現行嵌段共聚物系統的主要原因在於本發明可形成已知嵌段共聚物系統中可達成之一些最小特徵。在半導體應用中，較小特徵與較高特徵密度、較大儲存相關。由於聚合物因嵌段之間之化學不相容性高而具有高相互作用參數，因此達成此等較小特徵。因為嵌段之間具有良好的蝕刻對比（用於此應用之大部分聚合物不具有），所以系統亦理想用於奈米微影圖案化。使用氧氣蝕刻製程時，聚乳酸交酯嵌段蝕刻快，而含矽嵌段蝕刻慢。相較於聚苯乙烯-嵌段-聚二甲基矽氧烷（展現良好蝕刻對比之嵌段共聚物），兩個嵌段之玻璃轉

移溫度均較高，使得其在室溫下為固體。

有多個參考文獻可用於理解本發明：Formation of a Device Using Block Copolymer Lithography (US 專利申請案 20090305173/2009 年 12 月 10 日) [18]; "One-dimensional arrays of block copolymer cylinders and applications thereof (US 8,101,261/2012 年 1 月 24 日) [19]; Vayer, M. 等人, (2010) Perpendicular orientation of cylindrical domains upon solvent annealing thin films of polystyrene-b-poly lactide, Thin Solid Films 518(14), 3710-3715. [20]; Zalusky, A. S. 等人 (2002) Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene-Poly lactide Block Copolymers, J. Am. Chem. Soc. 124(43), 12761-12773. [21]; Wang, Y. 及 Hillmyer, M. A. (2000) Synthesis of Polybutadiene-Poly lactide Diblock Copolymers Using Aluminum Alkoxide Macroinitiators. Kinetics and Mechanism, Macromolecules 33(20), 7395-7403. [22]; Jung, Y. S. 及 Ross, C. A. (2007) Orientation-Controlled Self-Assembled Nanolithography Using a Polystyrene-Polydimethylsiloxane Block Copolymer, Nano Lett. 7(7), 2046-2050.[23]; Ku, S. J. 等人, (2011) Nanoporous hard etch masks using silicon-containing block copolymer thin films, Polymer 52(1), 86-90. [24]。

希望含矽共聚物用於在表面上形成「奈米結構」，或取向受控制之「物理特徵」。此等物理特徵具有形狀及厚度。舉例而言，可由嵌段共聚物之組分形成多種結構，諸

如垂直薄片、共平面圓柱及垂直圓柱，且此等結構可取決於薄膜厚度、表面處理及嵌段之化學特性。在一個較佳實施例中，所述圓柱狀結構相對於第一薄膜之平面實質上垂直對準。奈米層面上之區域或域（亦即「微域」或「奈米域」）內之結構取向可控制為大致均一，且亦可控制此等結構之空間排列。舉例而言，在一個實施例中，奈米結構之域間距為約 50 nm 或小於 50 nm。在另一較佳實施例中，所述奈米結構為球體或呈球形。本文所述之方法可產生具有所要尺寸、形狀、取向及週期性的結構。隨後，在一個實施例中，可蝕刻或以其他方式進一步處理此等結構。

優點/特點

本發明優於現行技術。1) 可獲得之嵌段共聚物特徵尺寸較小（相互作用參數值較高）；2) 良好蝕刻對比（在氧氣蝕刻中，聚乳酸交酯蝕刻快，而含矽嵌段蝕刻慢）；3) 合成製程簡單；4) 兩個嵌段均具有高玻璃轉移溫度（在室溫下為固體）；5) 共聚物嵌段之間的溶劑選擇性良好；及 6) 聚乳酸交酯材料來自天然來源之單體。

希望嵌段共聚物用於在表面上形成「奈米結構」，或取向受控制之「物理特徵」。此等物理特徵具有形狀及厚度。舉例而言，可由嵌段共聚物之組分形成多種結構，諸如垂直薄片、共平面圓柱及垂直圓柱，且此等結構可取決於薄膜厚度、表面處理及嵌段之化學特性。在一個較佳實

施例中，所述圓柱狀結構相對於第一薄膜之平面實質上垂直對準。奈米層面上之區域或域（亦即「微域」或「奈米域」）內之結構取向可控制為大致均一，且亦可控制此等結構之空間排列。舉例而言，在一個實施例中，奈米結構之域間距為約 50 nm 或小於 50 nm。在一個較佳實施例中，藉由沈積聚合物面塗層來控制所述圓柱狀結構且在退火製程中使所述圓柱狀結構對準。本文所述之方法可產生具有所要尺寸、形狀、取向及週期性的結構。隨後，在一個實施例中，可蝕刻或以其他方式進一步處理此等結構。

應用：

聚乳酸交酯/含矽嵌段共聚物具有在奈米級微影圖案化中克服特徵尺寸限制之潛在應用。嵌段共聚物圖案化與現行半導體加工之相容性使得嵌段共聚物之奈米級微影術成為解決此問題之潛在可行方案。

合成 PTMSS-b-PLA

經由陰離子聚合反應與開環聚合反應之組合合成 PTMSS-b-PLA 嵌段共聚物。藉由明確確立之針對羥基官能化聚苯乙烯的方法合成 PTMSSOH 且與三乙基鋁反應以形成烷醇鋁大分子引發劑，隨後為乳酸交酯開環。先前已使用此方法合成聚(苯乙烯-b-乳酸交酯) (PS-b-PLA)。根據針對乳酸交酯開環所執行之先前動力學研究來選擇此研究中所用的反應條件。此聚合物之反應機制顯示於圖 2

中。此研究中所合成聚合物之特性報導於表 1 中。

樣品	M _n PTMSSOH	PDI PTMSSOH	M _n PLA	PDI PTMSS-PLA	體積% PLA	形態 (SAXS)	d (nm)
PTMSS ₆ -b-PLA _{4.1}	6000	1.13	4100	1.09	36.1	圓柱狀	12.1
PTMSS ₆ -b-PLA _{7.1}	6000	1.13	7100	1.07	49.5	薄片狀	15.3

表 1

為確定此研究中所合成之聚合物之形態及特徵尺寸，對大體積樣品進行小角度 x 射線散射 (SAXS) 實驗。藉由高階峰值與初始峰值之接近度 (q^*) 來確定聚合物形態。域間距藉由 q^* 之位置來定義且以 $d=2\pi/q^*$ 計算。此研究中所研究之聚合物之 SAXS 曲線顯示於圖 4 中。

PTMSS-b-PLA 之薄膜取向

為檢查 PTMSS-b-PLA 嵌段共聚物之薄膜自組裝特性，在具有原生氧化層之矽晶圓上旋塗聚合物薄膜。澆鑄聚合物薄膜由圖 5a 中所示之 AFM 相位影像表示。樣品在 120°C (高於嵌段共聚物之兩個嵌段之玻璃轉移溫度的溫度) 熱退火兩小時之後，圓柱狀域與基板平行取向，如圖 5b 中所示。

使用溶劑退火技術達成圓柱狀域之垂直取向。樣品在環己烷蒸氣下溶劑退火多次。圖 6a 顯示 2 小時退火後之平行嵌段共聚物取向。圖 6b 及圖 6c 顯示樣品分別退火 4 小時及 23 小時後之垂直取向。

亦可使用溶劑退火技術達成薄片成形樣品之垂直取

向。圖 7a 顯示澆鑄薄膜中之薄片成形樣品且圖 7b 顯示在環己烷蒸氣下溶劑退火 4 小時後之同一樣品。指紋圖案表示與基板垂直對準之薄片狀樣品。

PLA 移除及蝕刻對比

藉由溶劑退火使嵌段共聚物薄膜對準後，研究材料之蝕刻特徵。使用氧氣蝕刻移除有機 (PLA) 域，同時剩下含矽域。圖 8 顯示溶劑退火之後、但在蝕刻之前及接著在蝕刻之後之圓柱成形樣品之 AFM 高度影像。在蝕刻之前的影像中，圓形 PLA 域較亮且因此自樣品中高高突出。蝕刻之後，PLA 域看上去較暗，意謂其低於 PTMSS 域。此表示在蝕刻期間 PLA 域移除。

蝕刻之後，圓柱成形 PTMSS-b-PLA 之 AFM 相位影像經歷類似轉換而變為高度影像。相位影像表示嵌段共聚物域之模數且在蝕刻之後經歷類似轉換，如圖 9 中所示。

嵌段共聚物在蝕刻之前的交聯使材料強度增強以便在蝕刻之後確保自組裝奈米結構保留其形狀。在蝕刻製程期間，若奈米結構在機械上不穩固，則移除材料會損壞奈米結構。嵌段共聚物中之交聯可使得奈米結構在機械上更穩固。僅當嵌段共聚物域之一具有針對乾式蝕刻之高抗性時，將交聯官能基併入聚合物結構內為有用的。此可藉由將超過 10 重量%之元素矽併入嵌段之一中而非常容易達成。在一個實施例中，此等含矽嵌段共聚物描述於名為「Silicon-Containing Block Co-Polymers, Methods for

Synthesis and Use」之專利申請案 US 61315235/2010 年 3 月 18 日 [25] 及 PCT/US11/28867 (2011 年 3 月 17 日申請) [26]，該等文獻以引用的方式併入本文中。形成難熔氧化物的其他元素可以類似方式發揮作用。不希望本發明限於特定的含矽單體或共聚物。說明性單體顯示於圖 1 中。

因此，已揭露用於奈米微影術之聚乳酸交酯/含矽嵌段共聚物之特定組合物及方法。然而，對於熟習此項技術者顯而易見的是，除已描述者之外，可存在諸多變型而此等變型不悖離本文中之本發明概念。因此，除受本發明之精神限制外，本發明主題不受限制。此外，在解釋本發明時，所有術語應以與上下文一致之可能最寬泛方式解釋。特定而言，術語「包含」應解釋為以非排他方式提及元素、組分或步驟，此表明可存在或使用所提及之元素、組分或步驟，或與未明確提及之其他元素、組分或步驟組合。

本文提及之所有公開案以引用的方式併入本文中，以揭露及描述與所引用之公開案有關的方法及/或材料。在本申請案之申請日之前，提供本文論述之公開案僅用於揭露其內容。不應理解本文中認可本發明無權使本公開案先於先前發明。此外，所提供之公開日可不同於實際公開日，此需要獨立證實。

實驗

材料

除非另有說明，否則所有試劑按原樣使用。藉由通過活化氧化鋁管柱及通過所支撐之銅催化劑來純化環己烷。如先前所報導來合成三甲基矽烷基苯乙炔 (TMSS) 且在二丁基鎂上蒸餾兩次。在氯化丁基鎂上蒸餾環氧乙烷兩次。藉由自乙酸乙酯中再結晶來純化 D,L-乳酸交酯 (Alfa Aesar)，真空乾燥且在乾燥箱中儲存。經氫化鈣蒸餾甲苯及異丙醇一次且在乾燥箱中儲存。用於溶劑退火之環己烷按原樣使用。

實例 1

合成羥基封端聚(三甲基矽烷基苯乙炔) (PTMSSOH)

在 Ar 氛圍下，經由標準 Schlenk 技術，藉由陰離子聚合來合成 PTMSSOH，如先前所報導。在 Ar 氛圍下向經純化之環己烷中逐滴添加適量的第二丁基鋰且在 40°C 攪拌 10 分鐘。添加數滴 TMSS 以催化聚合反應且允許反應 15 分鐘。隨後，逐滴添加剩餘 TMSS。溶液反應隔夜。藉由添加經純化之環氧乙烷且允許反應隔夜來使聚合物以羥基官能基封端。隨後添加經除氣之甲醇以淬滅活躍的陰離子。聚合物於甲醇中沈澱且真空乾燥。

實例 2

合成聚(三甲基矽烷基苯乙炔-b-乳酸交酯) (PTMSS-b-PLA)

在乾燥箱中，使用無水甲苯進行乳酸交酯聚合。向含有 PTMSSOH 之甲苯中每 1 莫耳 PTMSSOH 逐滴添加 1 莫耳三乙基鋁 (AlEt_3) 溶液 (1.1 M) 以形成烷醇鋁大分子引發劑。攪拌此溶液 2 小時之後，添加 D,L-乳酸交酯，將燒瓶封蓋，自乾燥箱中取出，浸入 90°C 油浴中且攪拌 6 小時。隨後，反應物用 1 mL 1 N HCl 淬滅且在 50:50 甲醇:水混合物中沈澱。過濾聚合物且在真空下乾燥。藉由 GPC 測定嵌段共聚物之 PDI 且藉由 ^1H NMR 測定 PLA 嵌段之分子量。反應示意性顯示於圖 2 中。

實例 3

合成聚乳酸交酯 (PLA) 均聚物

如圖 3 中所示，使用與 PTMSS-b-PLA 相同的程序然而使用無水異丙醇作為引發劑代替 PTMSSOH 大分子引發劑，合成 PLA 均聚物。

參考文獻：

1. Ross, C. A. (2001) Patterned Magnetic Recording Media, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31(1), 203-238。

2. Yang, X.等人, (2008) Toward 1 Tdot/in.² nanoimprint lithography for magnetic bit-patterned media: Opportunities and challenges *J. Vac. Sci. Technol.* 26(6), 2604-2610。

3. Ruiz, R.等人, (2008) Density Multiplication and Improved Lithography by Directed Block Copolymer

Assembly, *Science* 321 (5891), 936-939。

4. Bates, F. S.及 Fredrickson, G. H. (1990) Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41, 525-557。

5. Li, M.及 Ober, C. K. (2006) Block copolymer patterns and templates, *Mater. Today* 9(9), 30-39。

6. Colburn, M.等人, (2000) Step and flash imprint lithography for sub-100-nm patterning, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 3997, 453-457。

7. Kim, H.-C.等人, (2001) A Route to Nanoscopic SiO₂ Posts via Block Copolymer Templates, *Adv. Mater.* 13(11), 795-797。

8. Nagarajan, S.等人, (2008) An Efficient Route to Mesoporous Silica Films with Perpendicular Nanochannels, *Adv. Mater.* 20(2), 246-251。

9. Lammertink, R. G. H.等人, (2000) Nanostructured Thin Films of Organic-Organometallic Block Copolymers: One-Step Lithography with Poly(ferrocenylsilanes) by Reactive Ion Etching, *Adv. Mater.* 12(2), 98-103。

10. Gillham, J. K. (1986) Formation and Properties of Thermosetting and High T_g Polymeric Materials, *Polym. Eng. Sci.* 26(20), 1429-1433。

11. Bates, F. S.及 Fredrickson, G. H. (1999) Block Copolymers-Designer Soft Materials, *Phys. Today* 52(2),

32-38。

12. Kim, H.-C, Park, S.-M.,及 Hinsberg, W. D. (2009) Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics, *Chemical Reviews* 110(1), 146-177。

13. Park, M.等人, (1997) Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of 1011 Holes in 1 Square Centimeter, *Science* 276(5317), 1401-1404。

14. Han, E.等人, (2009) Perpendicular Orientation of Domains in Cylinder-Forming Block Copolymer Thick Films by Controlled Interfacial Interactions, *Macromolecules* 42(13), 4896-4901。

15. Ryu, D. Y.等人, (2007) Surface Modification with Cross-Linked Random Copolymers: Minimum Effective Thickness, *Macromolecules* 40(12), 4296-4300。

16. Walton, D. G.等人, (1994) A Free Energy Model for Confined Diblock Copolymers, *Macromolecules* 27(21), 6225-6228。

17. Bates, C. M.等人, (2011) Polymeric Cross-Linked Surface Treatments for Controlling Block Copolymer Orientation in Thin Films, *Langmuir* 27(5), 2000-2006。

18. Xiao, S.及 Yang, X. "Formation of a Device Using Block Copolymer Lithography," United States Patent Application 20090305173 Application 12/135387, 2008年6

月 9 日申請。(2009 年 12 月 10 日公開)。

19. Millward, D. B. 及 Stuen, K. "One-dimensional arrays of block copolymer cylinders and applications thereof," 美國專利 8,101,261 申請案 12/030562, 2008 年 2 月 13 日申請 (2012 年 1 月 24 日公開)。

20. Vayer, M. 等人, (2010) Perpendicular orientation of cylindrical domains upon solvent annealing thin films of polystyrene-b-poly lactide, *Thin Solid Films* 518(14), 3710-3715。

21. Zalusky, A. S. 等人, (2002) Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene-Poly lactide Block Copolymers, *J. Am. Chem. Soc.* 124(43), 12761-12773。

22. Wang, Y. 及 Hillmyer, M. A. (2000) Synthesis of Polybutadiene-Poly lactide Diblock Copolymers Using Aluminum Alkoxide Macroinitiators. Kinetics and Mechanism, *Macromolecules* 33(20), 7395-7403。

23. Jung, Y. S. 及 Ross, C. A. (2007) Orientation-Controlled Self-Assembled Nanolithography Using a Polystyrene-Polydimethylsiloxane Block Copolymer, *Nano Lett.* 7(7), 2046-2050。

24. Ku, S. J. 等人, (2011) Nanoporous hard etch masks using silicon-containing block copolymer thin films, *Polymer* 52(1), 86-90。

25. Willson, C. G. 等人, "Silicon-Containing Block Co-

Polymers, Methods for Synthesis and Use," 美國專利申請案 61/315,235, 2010 年 3 月 18 日申請。

26. Willson, C. G.等人, "Silicon-Containing Block Co-Polymers, Methods for Synthesis and Use," 美國專利申請案 PCT/US11/28867, 2011 年 3 月 17 日申請。

發明摘要

※申請案號：102104921

※申請日：102年02月07日

※IPC分類：

C08F 2/360 (2006.01)

C08G 8/102 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於奈米微影術之含聚乳交酯／矽的嵌段共聚物

Polylactide/silicon-containing block copolymers for nanolithography

● 【中文】

本發明包括以極低分子量自組裝而形成極小特徵的二嵌段共聚物系統。在一個實施例中，嵌段共聚物中之一種聚合物含有矽，且另一種聚合物為聚乳酸交酯。在一個實施例中，嵌段共聚物藉由陰離子聚合反應與開環聚合反應之組合而合成。在一個實施例中，此嵌段共聚物之目的是形成可在微影圖案化中用作蝕刻遮罩的奈米多孔材料。

● 【英文】

The present invention includes a diblock copolymer system that self-assembles at very low molecular weights to form very small features. In one embodiment, one polymer in the block copolymer contains silicon, and the other polymer is a polylactide. In one embodiment, the block copolymer is synthesized by a combination of anionic and ring opening polymerization reactions. In one embodiment, the purpose of this block copolymer is to form nanoporous materials that can be used as etch masks in lithographic patterning.

圖式

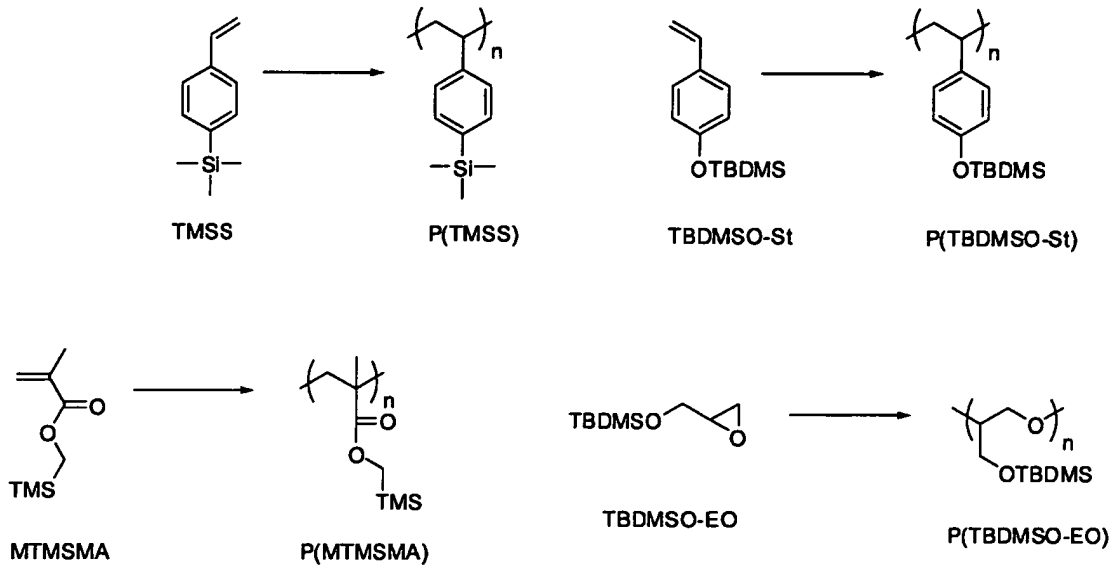


圖 1

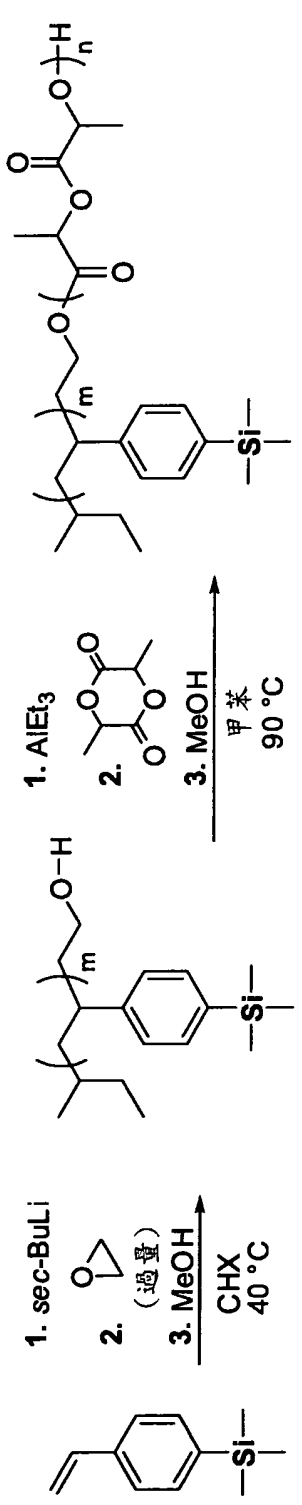


圖2

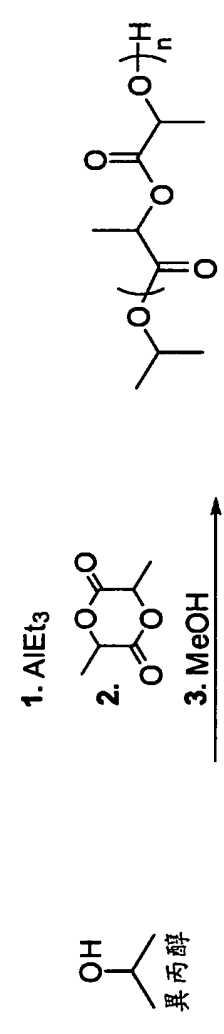


圖3

【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】：無

申請專利範圍

公告本

1. 一種製造具有含有矽及乳酸交酯之嵌段共聚物之奈米結構的方法，包含：
 - a. 提供含有矽及乳酸交酯之嵌段共聚物，其包含第一單體及第二單體，所述第一單體包含矽原子且所述第二單體為基於乳酸交酯之缺矽單體；
 - b. 用所述嵌段共聚物塗佈基板表面以便形成嵌段共聚物薄膜；及
 - c. 在於所述表面形成奈米結構的條件下處理所述薄膜。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述嵌段中之至少一者為可交聯的。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述嵌段共聚物為三嵌段共聚物。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，進一步包含在微影圖案化製程中使用所述奈米結構作為蝕刻遮罩。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之方法，其中所述嵌段共聚物包含至少 10 wt% 之矽。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述嵌段共聚物經封端。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中所述嵌段共聚物經官能基封端。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中所述嵌段共聚物藉由與環氧乙烷反應而經羥基官能基封端。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述嵌段之一為聚三甲基矽烷基苯乙烯。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述第一單體為三甲基矽烷基苯乙烯。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述第一單體為含矽甲基丙烯酸酯。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中所述第一單體為甲基丙烯酸醯氧基甲基三甲基矽烷。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述基板包含矽。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之方法，其中所述基板為矽晶圓。

15. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述基板為石英。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述基板為玻璃。

17. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述基板為塑膠。

18. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述基板為透明基板。

19. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述基板為捲軸式基板。

20. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述基板表面塗有基板表面能中和層。

21. 如申請專利範圍第 20 項所述之方法，其中所述基板表面能中和層選自由以下組成之群：

(a) 高 Tg 聚合物，(b) 交聯聚合物，(c) 氣相沈積聚合物，諸如聚對二甲苯基，(d) 矽烷化劑之小分子衍生物，及 (e) 藉由聚合物端接至基板所形成的聚合物刷。

22. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述處理包含退火。

23. 如申請專利範圍第 22 項所述之方法，其中所述退火是藉由暴露於溶劑蒸氣而達成。

24. 如申請專利範圍第 22 項所述之方法，其中所述退火是藉由加熱而達成。

25. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述奈米結構選自由以下組成之群：薄片、圓柱、垂直對準之圓柱、水平對準之圓柱、球體、螺旋體、網狀結構及階層式奈米結構。

26. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述奈米結構包含球形結構。

27. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述奈米結構包含圓柱狀結構，所述圓柱狀結構相對於所述基板表面之平面實質上垂直對準。

28. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述處理包含使所述塗佈表面暴露於飽和氛圍之丙酮、THF、環己烷或其他氣化劑或其組合。

29. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中在步驟 b) 之前，所述基板未經表面能中和層預處理。

30. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中在步驟 b) 之前，所述基板經表面能中和層預處理。

31. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，進一步包含步驟 d) 蝕刻所述奈米結構於所述表面。