



(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 I535770 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：101134835

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 21 日

(51)Int. Cl. : C08L25/08 (2006.01)

C08L33/12 (2006.01)

C08L45/00 (2006.01)

G03F7/16 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/23 美國

13/243,640

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

德國

(72)發明人：吳恒鵬 WU, HENGPENG (US)；曹毅 CAO, YI (CN)；洪聖恩 HONG, SUNGEUN (KR)；殷建 YIN, JIAN (US)；邦尼斯可 瑪格麗特 PAUNESCU, MARGARETA (US)；尼瑟 馬克 NEISSER, MARK (US)；林觀陽 LIN, GUANYANG (CA)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101952195A

KR 2010-0068014A

KR 2010-0089021A

US 4698394

US 2009/0075002A1

US 2011/0147984A1

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：4 共 50 頁

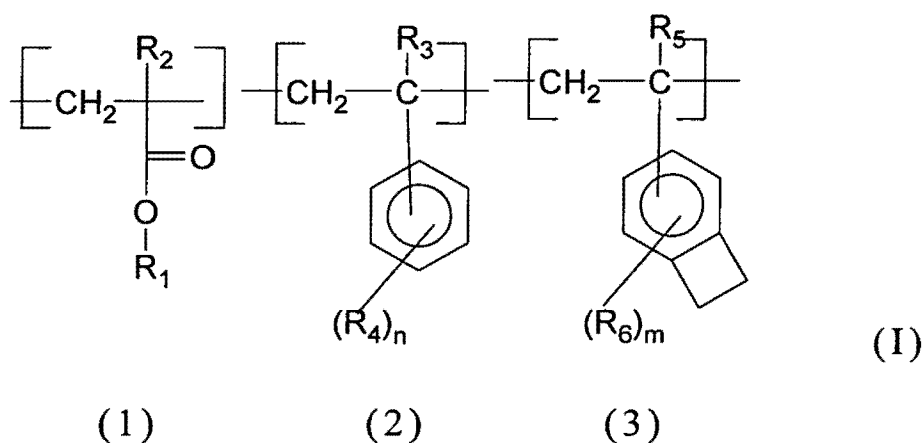
(54)名稱

用於導向自組裝嵌段共聚物之中性層組合物及其方法

COMPOSITIONS OF NEUTRAL LAYER FOR DIRECTED SELF ASSEMBLY BLOCK
COPOLYMERS AND PROCESSES THEREOF

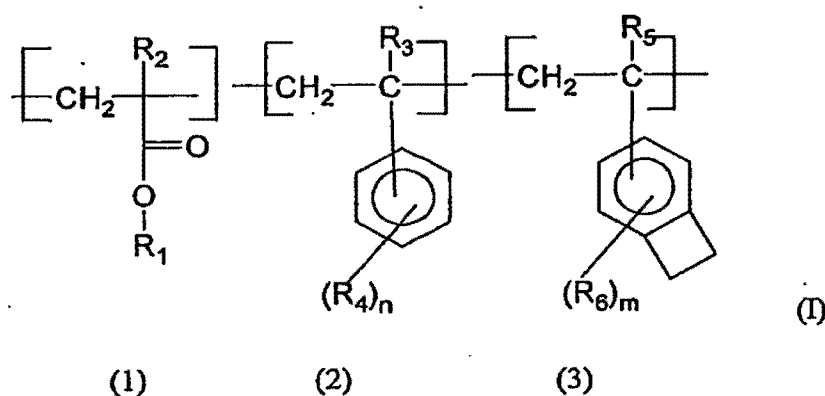
(57)摘要

本發明係關於新穎中性層組合物及使用該等中性層組合物以對準導向自組裝嵌段共聚物(BCP)之微結構域的方法。該等組合物及方法可用於製造電子裝置。該中性層組合物包含至少一種無規共聚物，該無規共聚物具有至少一個結構(1)之單元、至少一個結構(2)之單元及至少一個結構(3)之單元



其中 R_1 係選自由 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 氟烷基部分、 C_1 - C_8 部分氟化烷基、 C_4 - C_8 環烷基、 C_4 - C_8 環氟烷基、 C_4 - C_8 部分氟化環烷基及 C_2 - C_8 羥烷基組成之群； R_2 、 R_3 及 R_5 獨立地選自由 H 、 C_1 - C_4 烷基、 CF_3 及 F 組成之群； R_4 係選自由 H 、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 部分氟化烷基及 C_1 - C_8 氟烷基組成之群， n 在 1 至 5 範圍內， R_6 係選自由 H 、 F 、 C_1 - C_8 烷基及 C_1 - C_8 氟烷基組成之群且 m 在 1 至 3 範圍內。

The present invention relates to novel neutral layer compositions and methods for using the neutral layer compositions for aligning microdomains of directed self-assembling block copolymers (BCP). The compositions and processes are useful for fabrication of electronic devices. The neutral layer composition comprises at least one random copolymer having at least one unit of structure (1), at least one unit of structure (2) and at least one unit of structure (3)



where R_1 is selected from the group consisting of a C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 fluoroalkyl moiety, C_1 - C_8 partially fluorinated alkyl, C_4 - C_8 cycloalkyl, C_4 - C_8 cyclofluoroalkyl, C_4 - C_8 partially fluorinated cycloalkyl, and a C_2 - C_8 hydroxyalkyl; R_2 , R_3 and R_5 are independently selected from a group consisting of H , C_1 - C_4 alkyl, CF_3 and F ; R_4 is selected from the group consisting of H , C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 partially fluorinated alkyl and C_1 - C_8 fluoroalkyl, n ranges from 1 to 5, R_6 is selected from the group consisting of H , F , C_1 - C_8 alkyl and a C_1 - C_8 fluoroalkyl and m ranges from 1 to 3.

指定代表圖：

$$\begin{array}{ccc} \left[\text{CH}_2 - \overset{\text{R}_2}{\underset{\text{O} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} - \text{R}_1 \end{array}}{\text{C}}} \right] & \left[\text{CH}_2 - \overset{\text{R}_3}{\underset{\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{---} \text{R}_4 \end{array}}{\text{C}}} \right] & \left[\text{CH}_2 - \overset{\text{R}_5}{\underset{\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{---} \text{R}_6 \end{array}}{\text{C}}} \right] \\ (1) & (2) & (3) \end{array} \quad (I)$$

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101134835

※申請日：

101.9.21

※IPC 分類：C08L^{25/08} (2006.01)
^{33/12} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於導向自組裝嵌段共聚物之中性層組合物及其方法

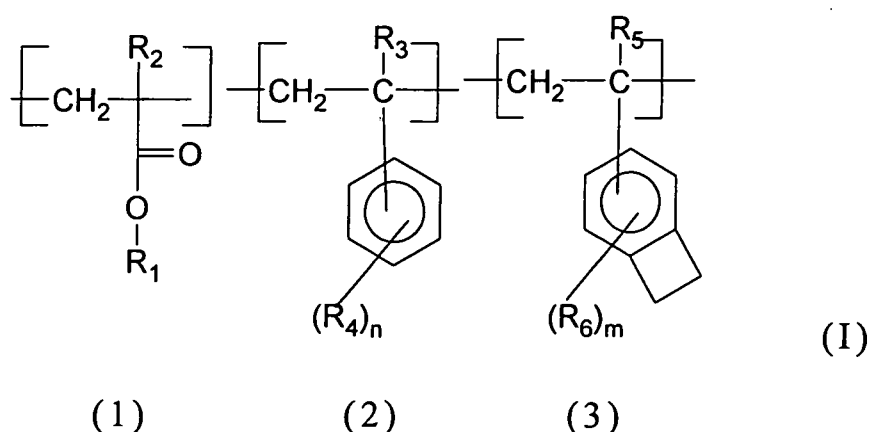
G03F 7/16 (2006.01)

COMPOSITIONS OF NEUTRAL LAYER FOR DIRECTED SELF

ASSEMBLY BLOCK COPOLYMERS AND PROCESSES THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明係關於新穎中性層組合物及使用該等中性層組合物以對準導向自組裝嵌段共聚物(BCP)之微結構域的方法。該等組合物及方法可用於製造電子裝置。該中性層組合物包含至少一種無規共聚物，該無規共聚物具有至少一個結構(1)之單元、至少一個結構(2)之單元及至少一個結構(3)之單元

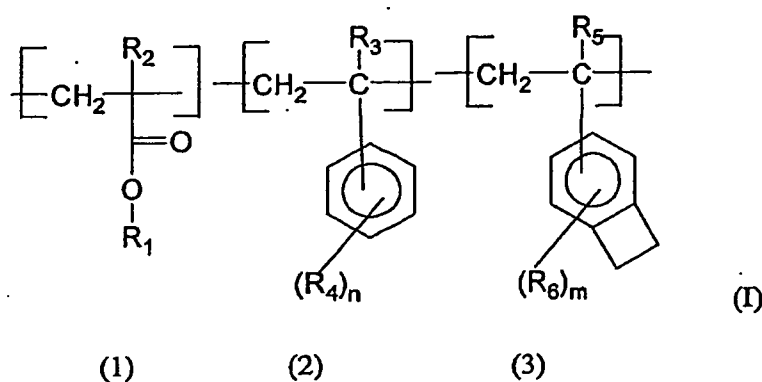


其中R₁係選自由C₁-C₈烷基、C₁-C₈氟烷基部分、C₁-C₈部分氟化烷基、C₄-C₈環烷基、C₄-C₈環氟烷基、C₄-C₈部分氟化環烷基及C₂-C₈羥烷基組成之群；R₂、R₃及R₅獨立地選自

由H、C₁-C₄烷基、CF₃及F組成之群；R₄係選自由H、C₁-C₈烷基、C₁-C₈部分氟化烷基及C₁-C₈氟烷基組成之群，n在1至5範圍內，R₆係選自由H、F、C₁-C₈烷基及C₁-C₈氟烷基組成之群且m在1至3範圍內。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to novel neutral layer compositions and methods for using the neutral layer compositions for aligning microdomains of directed self-assembling block copolymers (BCP). The compositions and processes are useful for fabrication of electronic devices. The neutral layer composition comprises at least one random copolymer having at least one unit of structure (1), at least one unit of structure (2) and at least one unit of structure (3)



where R₁ is selected from the group consisting of a C₁-C₈ alkyl, C₁-C₈ fluoroalkyl moiety, C₁-C₈ partially fluorinated alkyl, C₄-C₈ cycloalkyl, C₄-C₈ cyclofluoroalkyl, C₄-C₈ partially fluorinated cycloalkyl, and a C₂-C₈ hydroxyalkyl; R₂, R₃ and R₅ are independently selected from a group consisting of H, C₁-C₄ alkyl, CF₃ and F; R₄ is selected from the group consisting of H, C₁-C₈ alkyl, C₁-C₈ partially fluorinated alkyl and C₁-C₈ fluoroalkyl, n ranges from 1 to 5, R₆ is selected from the group consisting of H, F, C₁-C₈ alkyl and a C₁-C₈ fluoroalkyl and m ranges from 1 to 3.

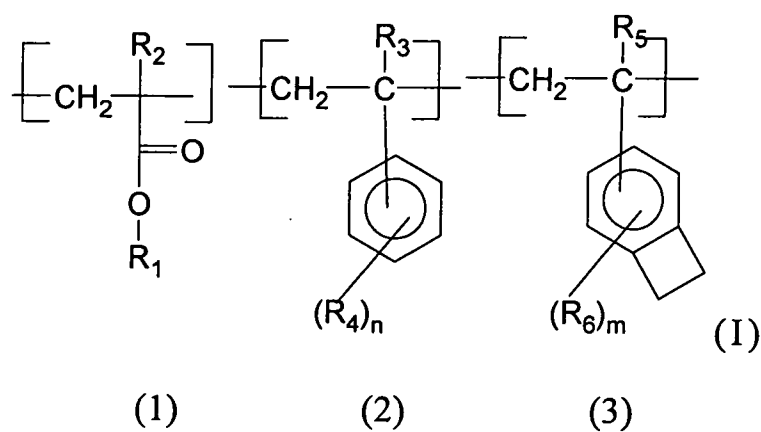
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2(2a至 2i)) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新穎中性層組合物及使用該等中性層組合物以對準導向自組裝嵌段共聚物(BCP)之微結構域的新穎方法。該等組合物及方法可用於製造電子裝置。

【先前技術】

嵌段共聚物之導向自組裝係可用於產生用於製造微電子裝置之愈來愈小之圖案化特徵的方法，其中可達成大約奈米級之特徵之臨界尺寸(CD)。期望導向自組裝方法以拓展微影蝕刻技術之解析能力。在習用微影方法中，紫外(UV)輻射可用於經由遮罩曝光於塗佈於基板或分層基板上之光阻劑層上。正型或負型光阻劑有用且該等光阻劑亦可含有耐火元素(例如矽)以使得能夠利用習用積體電路(IC)電漿處理進行乾式顯影。在正型光阻劑中，透射穿過遮罩之UV輻射在光阻劑中引起光化學反應，以便利用顯影劑溶液或藉由習用IC電漿處理移除經曝光區域。相反，在負型光阻劑中，透射穿過遮罩之UV輻射使得經曝光區域於輻射之區域利用顯影劑溶液或藉由習用IC電漿處理更難以移除。隨後將積體電路特徵(例如閘極、通孔或互連件)蝕刻至基板或分層基板中，且移除剩餘光阻劑。在使用習用微影經曝光區域方法時，限制積體電路特徵之特徵尺寸。由於與畸變、聚焦、鄰近效應、最小可達成曝光波長及最大可達成數值孔徑有關之限制，利用輻射曝光難以達成圖案尺寸之進一步減少。大規模積體之需要已導致裝置中之電

路尺寸及特徵不斷縮小。過去，特徵之最終解析度取決於用於曝光光阻劑之光波長，該光阻劑具有其自身限制。直接組裝技術(例如使用嵌段共聚物成像之製圖磊晶法及化學磊晶法)係用於增強解析度同時減小CD變化之高度合意的技術。該等技術可用於增強習用UV微影技術或使得在採用EUV、電子束、深UV或浸漬微影術之方法中能夠具有甚至更高解析度及CD控制。導向自組裝嵌段共聚物包含抗蝕刻共聚單元之嵌段及高度可蝕刻共聚單元之嵌段，其在塗佈、對準及蝕刻於基板上時產生極高密度圖案之區域。

在製圖磊晶法導向自組裝方法中，嵌段共聚物在基板周圍自身組織，該基板利用習用微影術(紫外、深UV、電子束、極UV (EUV)曝光源)預圖案化以形成重複表面形貌特徵，例如線/空間(L/S)或接觸孔(CH)圖案。在L/S導向自組裝陣列之實例中，嵌段共聚物可形成自對準片層狀區域，其可在預圖案化線之間之溝槽中形成不同間距之平行線-空間圖案，由此藉由將表面形貌線之間之溝槽中的空間細分成更精細圖案而增強圖案解析度。舉例而言，能夠微相分離並包含抗電漿蝕刻且富含碳之嵌段(例如苯乙烯或含有一些其他元素，如Si、Ge、Ti)及高度電漿可蝕刻或可移除之嵌段的二嵌段共聚物可提供高解析度圖案界定。高度可蝕刻嵌段之實例可包含富含氧且不含耐火元素之單體，且能夠形成高度可蝕刻之嵌段，例如甲基丙烯酸甲酯。界定自組裝圖案之蝕刻製程中所用之電漿蝕刻氣體通

常係彼等用於製造積體電路(IC)之製程中所用者。以此方式，可在可藉由習用微影技術界定之典型IC基板上產生極精細圖案，由此達成圖案放大。類似地，可藉由使用製圖磊晶法使諸如接觸孔等特徵更緻密，其中適宜嵌段共聚物藉由習用微影術界定之接觸孔或柱陣列周圍之導向自組裝自身佈置，由此形成可蝕刻區域及抗蝕刻結構域之更緻密陣列，其在蝕刻時產生接觸孔之更緻密陣列。因此，製圖磊晶法具有提供圖案校正及圖案放大之潛能。

在化學磊晶或釘紮(pinning)化學磊晶中，在具有不同化學親和力但無或具有極輕微表面形貌以引導自組裝製程之區域之表面周圍形成嵌段共聚物之自組裝。舉例而言，可利用習用微影術(UV、深UV、電子束EUV)圖案化基板表面以在線及空間(L/S)圖案中產生不同化學親和力表面，其中表面化學藉由輻照改質之經曝光區域與未曝光且未顯示化學變化之區域交錯。該等區域未呈現表面形貌差異，但呈現表面化學差異或釘紮以導向嵌段共聚物區段之自組裝。具體而言，嵌段區段含有抗蝕刻重複單元(例如苯乙烯重複單元)及快速蝕刻重複單元(例如甲基丙烯酸甲酯重複單元)之嵌段共聚物的導向自組裝可將抗蝕刻嵌段區段及高度可蝕刻嵌段區段精確地放置於圖案上。此技術可精確放置該等嵌段共聚物且隨後在電漿或濕式蝕刻處理後將圖案圖案轉移至基板中。化學磊晶之優點在於其可藉由化學差異之變化來微調以有助於改良線-邊緣粗糙度及CD控制，由此允許圖案校正。其他類型之圖案(例如重複接觸

孔(CH)陣列)亦可使用化學磊晶法進行圖案校正。

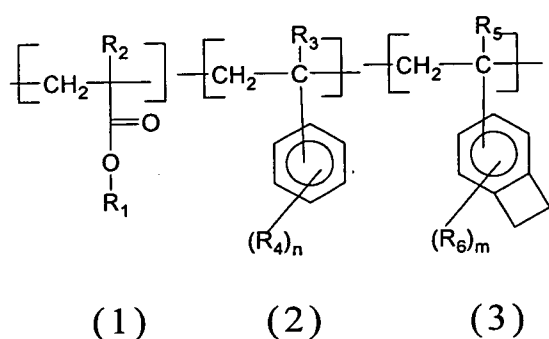
中性層係基板或經處理基板表面上之層，其對用於導向自組裝中之嵌段共聚物之嵌段區段中的任一者無親和力。在嵌段共聚物之導向自組裝的製圖磊晶方法中，中性層係有用的，此乃因其可使導向自組裝之嵌段聚合物區段適當放置或定向，其導致抗蝕刻嵌段聚合物區段及高度可蝕刻嵌段聚合物區段相對於基板適當放置。舉例而言，在含有已藉由習用輻射微影術界定之線及空間特徵之表面中，中性層可定向嵌段區段以便嵌段區段垂直於基板表面定向，如與藉由習用微影術界定之線之間之長度有關，端視嵌段共聚物中之嵌段區段之長度，該定向對於圖案校正及圖案放大係理想的。若基板與一個嵌段區段之相互作用過強，則可引起該嵌段區段平躺在該表面上以使區段與基板間之接觸表面最大化；該表面可干擾合意之垂直對準，基於經由習用微影術產生之特徵，該垂直對準可用於達成圖案校正或圖案放大。對基板之選擇小區域或釘紮進行改良以使其與嵌段共聚物之一個嵌段強烈相互作用及留下經中性層塗佈之表面之剩餘部分可用於迫使嵌段共聚物之結構域在期望方向上對準，且此係用於圖案放大之釘紮化學磊晶法或製圖磊晶法的基礎。

因此，需要如下中性層組合物：在形成層時對自組裝嵌段共聚物保持中性且尚未被導向自組裝技術之處理步驟損害，且可另外增強導向自組裝材料之方法之微影性能，尤其減少處理步驟數並提供具有良好微影性能之更好圖案解

析度。本發明係關於新穎方法及新穎中性層組合物，其形成對自組裝嵌段共聚物呈中性且提供具有良好微影性能之圖案的層。

【發明內容】

本發明係關於新穎中性層組合物及使用該等中性層組合物以對準導向自組裝嵌段共聚物(BCP)之微結構域的新穎方法。該中性層組合物包含至少一種無規共聚物，其具有至少一個結構(1)之單元、至少一個結構(2)之單元及至少一個結構(3)之單元



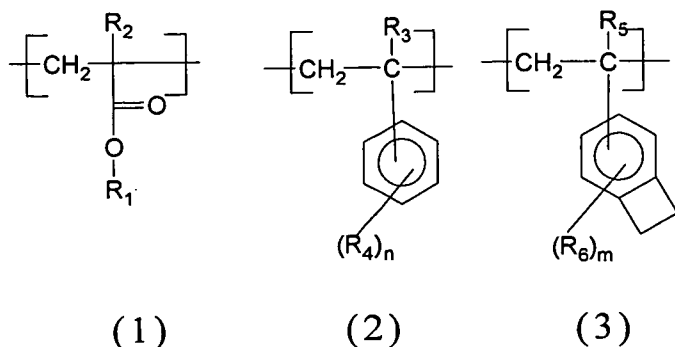
其中R₁係選自由C₁-C₈烷基、C₁-C₈氟烷基、C₁-C₈部分氟化烷基、C₄-C₈環烷基部分、C₄-C₈環氟烷基部分、C₄-C₈部分氟化環烷基部分及C₂-C₈羥烷基組成之群；R₂、R₃及R₅獨立地選自由H、C₁-C₄烷基、CF₃及F組成之群；R₄係選自由H、C₁-C₈烷基、C₁-C₈部分氟化烷基及C₁-C₈氟烷基組成之群，n在1至5範圍內，R₆係選自由H、F、C₁-C₈烷基及C₁-C₈氟烷基組成之群且m在1至3範圍內。

本發明亦係關於使用導向自對準微影術形成圖案之新穎方法。

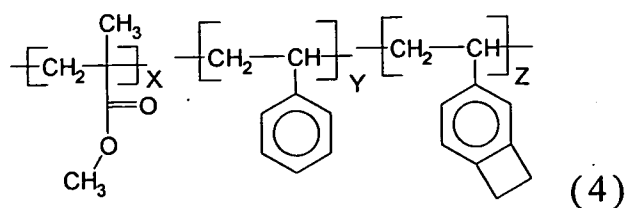
【實施方式】

本發明係關於新穎中性層組合物及新穎自導向組裝方法，其用於形成具有高解析度及良好微影性質之圖案。新穎組合物能夠形成與嵌段共聚物之自組裝一起使用的中性層。中性層係使塗佈於中性層上之嵌段共聚物相對於基板在合意方向上對準以獲得高解析度微影的定向控制層。本發明亦係關於用於嵌段共聚物之導向自組裝中的新穎方法，例如製圖磊晶法及化學磊晶法，其使用中性層組合物。本發明可進一步改良藉由習用微影技術(例如UV微影技術(450 nm至10 nm)、浸漬微影術、EUV或電子束)製得之靶向特徵的解析度或CD均勻度。本發明係關於包含至少一種無規可交聯聚合物之中性層組合物。本發明新穎組合物中可使用一種以上聚合物。新穎組合物僅包含無規共聚物。該聚合物關於用於導向自組裝之嵌段共聚物的對準具有中性相互作用，但能夠高程度交聯以使中性層保持中性且不會受發生於中性層上之過程(例如與塗佈於中性層上之層混合、顯影、輻照、汽提等)有害影響。新穎聚合物出人意料地提供具有最佳程度之對嵌段共聚物之中性且亦交聯以防止因隨後處理對中性層之不期望損害的中性層。

新穎中性層組合物包含至少一種無規聚合物，其具有至少一個結構(1)之單元、至少一個結構(2)之單元及至少一個結構(3)之單元



其中 R_1 係選自由 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 氟烷基、 C_1 - C_8 部分氟化烷基、 C_4 - C_8 環烷基、 C_4 - C_8 環氟烷基、 C_4 - C_8 部分氟化環烷基及 C_2 - C_8 羥烷基組成之群； R_2 、 R_3 及 R_5 獨立地選自由H、 C_1 - C_4 烷基、 CF_3 及F組成之群； R_4 係選自由H、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 部分氟化烷基及 C_1 - C_8 氟烷基組成之群， n 在1至5範圍內， R_6 係選自由H、F、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 氟烷基及 C_1 - C_8 部分氟化烷基組成之群，且 m 在1至3範圍內。在一個實施例中， R_1 係 C_1 - C_8 烷基； R_2 、 R_3 及 R_5 獨立地選自由H及 C_1 - C_4 烷基組成之群； R_4 係選自由H及 C_1 - C_8 烷基組成之群且 $n=1$ ；且 R_6 係選自由H及 C_1 - C_8 烷基組成之群且 $m=1$ 。在另一實施例中， R_2 、 R_3 及 R_5 係氫， R_1 係 C_1 - C_8 烷基，且 R_4 及 R_6 係氫。中性聚合物可由結構4代表，其中X、Y及Z係重複單元之莫耳%。在一個實施例中，X、Y及Z之和係100%。



新穎無規聚合物可藉由各種方式製得，藉由該等方式可無

規聚合含有烯烴之單體(例如氮氧化物調節之聚合、陽離子、陰離子縮合鏈聚合及諸如此類),但其通常係藉由基團聚合(例如由諸如AIBN(偶氮雙異丁腈)、過氧化苯甲醯或其他標準熱基團起始劑等自由基起始劑引發者)製得。該等材料亦無需藉由在基板上經由一個末端基團接枝而形成梳狀架構,但可簡單地作為習用聚合物旋塗而未共價附接至基板表面。合成本發明聚合物以使結構3之單元之濃度大於10莫耳%;出人意料地,已發現具有大於10莫耳%之單元(3)不會破壞對於嵌段共聚物之中性且具有顯著增加中性膜對不期望過程損害(例如對於施加後烘烤之後的溶劑)之抗性的益處,其未顯示有機溶劑之可檢測膜損失。先前通常認為形成嵌段共聚物之無規共單體可產生可接受之中性層聚合物;因此,可將任何其他共單體單元保持至最小濃度且通常約為2莫耳%。新穎中性層可高度交聯以使塗佈於其上之嵌段共聚物之溶液不引起混合且仍出人意料地對嵌段共聚物保持中性。出人意料地,新穎中性層之中性可耐受常見微影處理步驟,例如使用有機溶劑及TMAH顯影劑之蝕刻劑塗佈、蝕刻劑軟烘烤、蝕刻劑曝光、PEB、蝕刻劑正型及蝕刻劑負型顯影及蝕刻劑汽提。此又具有消除許多當前中性層中所需之任何溶劑處理步驟的益處,即使在高施加後烘烤溫度(例如200°C)後,通常亦需要該等溶劑處理步驟以移除部分交聯之表面材料。通常,相信引入高於約2莫耳%之交聯單元(3)可破壞對於自組裝嵌段共聚物之中性。出人意料地,本發明新穎聚合物

能夠形成高度過程抗性膜，儘管具有大於10莫耳%之結構(3)之單元，其可仍對自組裝嵌段共聚物維持中性。另外，出人意料地，新穎組合物提供並維持在基板上具有極好膜均勻度之交聯中性層。

中性層包含單元1、2及3，其中單元1在約5莫耳%至約90莫耳%範圍內；單元2在約5莫耳%至約90莫耳%範圍內且單元3在約10莫耳%至約60莫耳%範圍內。在另一實施例中，中性層包含單元1、2及3，其中單元1在約20莫耳%至約80莫耳%範圍內；單元2在約20莫耳%至約80莫耳%範圍內且單元3在約15莫耳%至約45莫耳%範圍內。

此處，烷基係指可為直鏈或具支鏈之飽和烴基團(例如甲基、乙基、丙基、異丙基、第三丁基及諸如此類)，環烷基係指含有一個飽和環之烴(例如環己基、環丙基、環戊基及諸如此類)，氟烷基係指所有氫均由氟替代之直鏈或具支鏈飽和烷基，環氟烷基係指所有氫均由氟替代之環烷基，部分氟化烷基係指部分氫均氟替代之直鏈或具支鏈飽和烷基，部分氟化環烷基係指部分氫均氟替代之環烷基，羥烷基係指經至少一個羥基部分(例如 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ 及諸如此類)取代之烷基或環烷基。

新穎聚合物可用作單一聚合物或具有不同分子量、不同濃度之含有苯并環丁烯側基之重複單元(例如4-乙烯基-苯并環丁烯衍生之重複單元)、不同共單體比率等的聚合物之摻合物。含有苯并環丁烯之單體單元亦可與不同量之其他單體單元一起使用(例如苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯單元

可十分顯著變化)，同時維持對於大範圍摻合組合物中之含有相應重複單元之嵌段共聚物的中性。此允許藉由(例如)調節含有兩種不同中性聚合物(其含有不同比率之重複單元)之二元摻合物的組成來最佳化中性層，以便使特定自導向方法(例如製圖磊晶法或化學磊晶法)為重複特徵(例如L/S或CH圖案)之給定陣列賦予圖案校正及/或圖案放大的效率最大化。新穎組合物中亦可使用單一聚合物。在本發明之一個實施例中，中性層組合物包含新穎聚合物之兩種或更多種不同組成之摻合物。該組合物可包含結構1、2及3之單元之不同莫耳%濃度之2種或更多種聚合物的摻合物。作為實例，組合物包含單體單元之不同莫耳比之第一及第二聚合物，在第一聚合物中，結構1之單元係約5莫耳%至約90莫耳%，結構2之單元係約5莫耳%至約90莫耳%且結構3係約10莫耳%至約60莫耳%；在第二聚合物中，結構1之單元係約5莫耳%至約90莫耳%，結構2之單元係約5莫耳%至約90莫耳%且結構3係約10莫耳%至約60莫耳%。

將中性層組合物之固體組份與溶解該等固體組份之溶劑或溶劑混合物混合。適宜溶劑可包括(例如)二醇醚衍生物，例如，乙二醇單乙醚、乙二醇單甲醚、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、丙二醇正丙醚或二乙二醇二甲醚；二醇醚酯衍生物，例如，乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單甲醚乙酸酯或丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)；羧酸酯，例如，乙酸乙酯、乙酸正丁酯及乙酸戊酯；二鹼價酸之羧酸酯，例如，

草酸二乙酯及丙二酸二乙酯；二醇之二羧酸酯，例如，乙二醇二乙酸酯及丙二醇二乙酸酯；及羧基羧酸酯，例如，乳酸甲酯、乳酸乙酯(EL)、乙醇酸乙酯及3-羧基丙酸乙酯；酮酯，例如，丙酮酸甲酯或丙酮酸乙酯；烷氧基羧酸酯，例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、2-羧基-2-甲基丙酸乙酯或乙氧基丙酸甲酯；酮衍生物，例如，甲基乙基酮、乙醯丙酮、環戊酮、環己酮或2-庚酮；酮醚衍生物，例如，二丙酮醇甲醚；酮醇衍生物，例如，丙酮醇或二丙酮醇；縮酮或縮醛，如1,3二氧戊環及二乙氧基丙烷；內酯，例如，丁內酯；醯胺衍生物，例如，二甲基乙醯胺或二甲基甲醯胺；苯甲醚及其混合物。組合物可另外包含諸如表面活性劑等添加劑。

將新穎中性層組合物塗佈於基板上並加熱以移除溶劑並使膜交聯。加熱後典型膜厚度在約3 nm至約50 nm、或約3 nm至約30 nm、或約4 nm至約20 nm、或約5 nm至約20 nm或約10 nm至約20 nm範圍內。可在約180°C至約350°C或約200°C至約300°C範圍內之溫度下加熱膜。在形成交聯膜後，塗層可用於進一步處理以使用任何自導向組裝技術最終形成圖案。該等技術之實例係製圖磊晶法、標準化學磊晶法、利用釘紮之化學磊晶法等。儘管在使用交聯中性層之微影製程中可能發生任何損害(例如自有機溶劑(例如用於在中性層上形成塗層之溶劑、溶劑顯影劑等)溶解、在水性鹼性顯影劑中溶解、受用於使塗佈於中性層上之光阻劑成像的過程(例如電子束、euv、深uv等)損害或在光阻劑

汽提劑中溶解)，但藉由新穎中性層組合物形成之交聯中性層保持中性。交聯層不溶於諸如彼等用於塗佈光阻劑之溶劑等溶劑(例如 PGMEA、PGME、EL 等)中。

與新穎中性層組合物結合用於導向自組裝之嵌段共聚物可為可經由自組裝形成結構域之任何嵌段共聚物。微結構域係藉由往往自身結合之相同類型嵌段形成。通常，用於此目的之嵌段共聚物係其中衍生自單體之重複單元佈置成嵌段之聚合物，該等嵌段在組成、結構或二者上不同且能夠相分離並形成結構域。嵌段具有不同性質，該等性質可用於移除一個嵌段，同時保持另一嵌段在表面上完整，由此在表面上提供圖案。因此，嵌段可藉由電漿蝕刻、溶劑蝕刻、使用水性鹼性溶液之顯影劑蝕刻等選擇性移除。在基於有機單體之嵌段共聚物中，一個嵌段可自聚烯單體(包括聚二烯、聚醚，該等聚醚包括聚(環氧烷)，例如聚(環氧乙烷)、聚(環氧丙烷)、聚(環氧丁烷)或其混合物)製得；且另一嵌段可自不同單體(包括聚((甲基)丙烯酸酯)、聚苯乙烯、聚酯、聚有機矽氧烷、聚有機鍍烷及或其混合物)製得。聚合物鏈中之該等嵌段可各自包含一或多個衍生自單體之重複單元。端視所需圖案及所用方法之類型，可使用不同類型之嵌段共聚物。舉例而言，該等共聚物可由二嵌段共聚物、三嵌段共聚物、四聚合物或多嵌段共聚物組成。該等嵌段共聚物之嵌段自身可由均聚物或共聚物組成。不同類型之嵌段共聚物亦可用於自組裝，例如樹枝狀嵌段共聚物、多支鏈嵌段共聚物、接枝嵌段共聚物、有

機二嵌段共聚物、有機多嵌段共聚物、線性嵌段共聚物、星形嵌段共聚物、兩性無機嵌段共聚物、兩性有機嵌段共聚物或由不同類型之至少二種嵌段共聚物組成的混合物。

有機嵌段共聚物之嵌段可包含衍生自單體之重複單元，該等單體係例如 C_{2-30} 烯烴、衍生自 C_{1-30} 醇之(甲基)丙烯酸酯單體、含有無機物之單體(包括彼等基於 Si、Ge、Ti、Fe、Al 者)。基於 C_{2-30} 烯烴之單體可單獨構成高抗蝕刻嵌段或與一個另一烯烴單體組合構成高抗蝕刻嵌段。此類型之烯烴單體之具體實例係乙烯、丙烯、1-丁烯、1,3-丁二烯、異戊二烯、二氫吡喃、降冰片烯、馬來酸酐、苯乙烯、4-羥基苯乙烯、4-乙醯氧基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或其混合物。高度可蝕刻單元之實例可衍生自(甲基)丙烯酸酯單體，例如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異莖酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯或其混合物。

含有一種類型之高抗蝕刻重複單元之嵌段共聚物的闡釋性實例可為僅含有衍生自苯乙烯之重複單元的聚苯乙烯嵌段且另一類型之高度可蝕刻聚甲基丙烯酸甲酯嵌段僅含有衍生自甲基丙烯酸甲酯之重複單元。該等嵌段可一起形成嵌段共聚物聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)，其中 b 係指嵌

段。

如用於在圖案化中性層上導向自組裝可用於製圖磊晶法、化學磊晶法或釘紮化學磊晶法之嵌段共聚物的具體非限制性實例係聚(苯乙烯-b-乙烯基吡啶)、聚(苯乙烯-b-丁二烯)、聚(苯乙烯-b-異戊二烯)、聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-b-烯基芳香族化合物)、聚(異戊二烯-b-環氧乙烷)、聚(苯乙烯-b-(乙烯-丙烯))、聚(環氧乙烷-b-己內酯)、聚(丁二烯-b-環氧乙烷)、聚(苯乙烯-b-(甲基)丙烯酸第三丁酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-b-甲基丙烯酸第三丁酯)、聚(環氧乙烷-b-環氧丙烷)、聚(苯乙烯-b-四氫呋喃)、聚(苯乙烯-b-異戊二烯-b-環氧乙烷)、聚(苯乙烯-b-二甲基矽氧烷)、聚(甲基丙烯酸甲酯-b-二甲基矽氧烷)或包含上述嵌段共聚物中之至少一者之組合。所有該等聚合材料之共同之處在於存在至少一個富含抗通常用於製造IC裝置之蝕刻技術的重複單元之嵌段及至少一個在該等相同條件快速蝕刻之嵌段。此允許導向自組裝聚合物圖案轉移至基板上以影響圖案校正或圖案放大。

通常，用於導向自組裝(例如於製圖磊晶法，化學磊晶法或釘紮化學磊晶法中)之嵌段共聚物的重量平均分子量(M_w)在約3,000 g/mol至約500,000 g/mol範圍內且數量平均分子量(M_n)為約1,000至約60,000且多分散性(M_w/M_n)為約1.01至約6、或1.01至約2或1.01至約1.5。分子量 M_w 及 M_n 二者均可藉由(例如)凝膠滲透層析使用通用校準方法(根據聚苯乙烯標樣校準)測定。此確保聚合物嵌段具有足夠移動

性以在施加至給定表面時經歷自組裝，該施加係自發地或藉由使用純熱處理或經由由溶劑蒸氣至聚合物框架中之吸收輔助以增加區段流動從而使得能夠發生自組裝的熱過程來完成。

適於溶解嵌段共聚物以形成膜之溶劑可隨嵌段共聚物之溶解度要求而變化。嵌段共聚物組裝之溶劑之實例包括丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙酸乙氧基乙酯、苯甲醚、乳酸乙酯、2-庚酮、環己酮、乙酸戊酯、乙酸正丁酯、正戊基酮(MAK)、 γ -丁內酯(GBL)、甲苯及諸如此類。在一實施例中，特別有用之澆注溶劑包括丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、 γ -丁內酯(GBL)或該等溶劑之組合。

嵌段共聚物組合物可包含選自由以下組成之群之其他組份及/或添加劑：含無機物之聚合物；添加劑，包括小分子、含有無機物之分子、表面活性劑、光酸生成劑、熱酸生成劑、驟冷劑、硬化劑、交聯劑、鏈延長劑及諸如此類；及包含上述中之至少一者之組合，其中其他組份及/或添加劑中之一或多者與嵌段共聚物共組裝以形成嵌段共聚物組裝。

將嵌段共聚物組合物施加至藉由習用微影術界定於表面上之新穎中性層之圖案，其中中性表面係自新穎組合物形成之交聯塗層。在施加及溶劑移除後，嵌段共聚物隨後經歷由特定圖案導向之自組裝，該特定圖案係藉由習用微影處理在中性層上經由實際表面形貌特徵或藉由習用微影製

程產生之基板表面之圖案化化學差異而形成。若在經習用微影術界定之特徵之間形成多相邊界，則端視標準IC處理至圖案轉移後圖案之相對間距對微相分離距離，達成維持相同解析度之圖案校正及/或亦可達成圖案放大。

藉由旋轉技術(包括旋轉乾燥)之嵌段共聚物之施加可足以形成自導向嵌段共聚物組裝。可在施加、烘烤、退火期間或在該等操作中之一或多者之組合期間進行自導向結構域形成之其他方法。以此方式，藉由上述方法製備定向嵌段共聚物組裝，其具有包含垂直於中性表面定向之圓柱形微結構域或包含垂直於中性表面定向之片層狀結構域的微相分離結構域。通常，微相分離結構域係垂直於中性表面定向之片層狀結構域，其在嵌段共聚物組裝中提供平行線/空間圖案。如此定向之結構域在其他處理條件下合意地熱穩定。因此，在塗佈嵌段共聚物組裝(包括有用之二嵌段共聚物，例如聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯))之層及視情況烘烤及/或退火後，嵌段共聚物之結構域可在中性表面上形成並保持垂直於中性表面，從而在基板表面上產生高度抗性及高度可蝕刻區域，其可在基板層中進一步圖案轉移。使用已知技術將導向自組裝嵌段共聚物圖案轉移至下伏基板中。在一個實例中，濕式或電漿蝕刻可與可選UV曝光一起使用。濕式蝕刻可利用乙酸。可使用標準電漿蝕刻方法(例如包含氧之電漿)；另外，電漿中可存在氫、一氧化碳、二氧化碳、 CF_4 、 CHF_3 。圖1a-1c圖解說明中性層經改質以界定圖案化化學親和力之方法，圖1a。隨後將嵌

段共聚物塗佈於化學改質中性層上並退火以形成垂直於基板表面之結構域，圖1b。隨後移除結構域中之一者以在基板表面上形成圖案，圖1c。

在本發明中，用於形成導向自組裝圖案之初始光阻劑圖案可使用負或正型光阻劑、或正型或負型顯影過程界定，且可使用任何習用微影技術(例如電子束、離子束、x射線、EUV (13.5 nm)、寬頻帶、或UV (450 nm-10 nm)曝光、浸漬微影術等)成像。在一個實施例中，本發明尤其可用於使用乾式微影術或浸漬微影術之193 nm逐步成像曝光。對於193 nm微影術而言，可採用市售193 nm正型光阻劑，例如以下非限制性實例：AZ AX2110P (購自AZ Electronic Materials USA公司，Somerville, NJ)、來自Shin-Etsu Chemical公司之光阻劑、來自Japan Synthetic Rubber之JSR Micro及購自FujiFilm, TOK之其他光阻劑等。可將該等光阻劑在曝光及曝光後烘烤後使用包含四甲基氫氧化銨之水性鹼性顯影劑顯影以產生正型圖案，或使用有機溶劑(例如正戊基酮(MAK)、乙酸正丁酯、苯甲醚等)顯影以產生負型圖案。或者，亦對於193 nm曝光而言，可採用市售負型光阻劑。本發明之一個特定特徵係儘管中性層高程度交聯，但出人意料地，仍維持中性層對於嵌段共聚物之中性。在發生處理步驟(例如如上文針對每一類型之光阻劑、汽提條件所述用光阻劑外塗佈、烘烤光阻劑、使光阻劑曝光、利用所用之顯影劑使光阻劑圖案顯影等)時，需要高程度交聯；但新穎中性膜仍保持中性，

由此使得嵌段共聚物結構域在表面形貌微影特徵之間適當定向。需要中性以控制在對準過程期間嵌段共聚物之定向，以使嵌段共聚物之結構域將在中性表面上形成並保持垂直於中性表面，如圖 1a-1c 中所示。圖 1a-1c 顯示嵌段共聚物如何垂直於基板自身定向至結構域中且結構域中之一者如何移除以在基板上產生圖案。

上面塗佈有中性層之基板係任何由裝置所需者。在一個實例中，基板係經高碳含量有機層之層塗佈的晶圓，該層上具有含矽或鈦之 ARC 之塗層（對氧電漿具有高蝕刻抗性），此使圖案化嵌段共聚物圖案轉移至該等塗層中。適宜基板包括（但不限於）矽、塗佈有金屬表面之矽基板、經銅塗佈之矽晶圓、銅、鋁、聚合物樹脂、二氧化矽、金屬、經摻雜之二氧化矽、氮化矽、碳化矽、鈹、多晶矽、陶瓷、鋁/銅混合物、玻璃、經塗佈玻璃、砷化鎵及其他此等 III/V 族化合物。該等基板可塗佈有抗反射塗層。該基板可包含任一數量之自上述材料製備的層。

對於本發明而言，可採用多種方法（包括製圖磊晶法或（釘紮）化學磊晶法）以使用對上述微影製程具有抗性、尤其在交聯後維持中性之中性層達成上述嵌段共聚物之導向自組裝、控制嵌段共聚物相對於基板之定向；隨後使用此導向自組裝嵌段共聚物塗層以使用電漿或濕式蝕刻以移除嵌段共聚物之高度可蝕刻結構域，從而形成高解析度圖案。隨後可將此圖案進一步轉移至基板中。以此方式，可將多種高解析度特徵圖案轉移至基板中，從而達成圖案校正、

圖案放大或二者。

作為實例，在製圖磊晶法施加中，使用任何光阻劑形成任何結構(例如光阻劑圖案)且使用標準微影技術在塗佈於基板上之新穎中性層上成像。可使用對微影製程具有抗性且在交聯後維持中性之其他中性層。經由標準微影術使用光阻劑在中性層頂部上成像之表面形貌特徵的間距大於嵌段共聚物組裝之間距。通常藉由紫外曝光、烘烤或該二者之組合硬化該等表面形貌光阻特徵以避免嵌段共聚物與光阻劑混合。由所用光阻劑之類型確定硬化條件。作為實例，硬化可為在具有或無UV曝光下在200°C下烘烤2分鐘。使用嵌段共聚物組合物形成塗層且隨後對其進行處理以形成如前文所述自導向結構域。因此，嵌段共聚物組裝(自發、經由溶劑處理或藉由退火熱處理)之結構域受覆蓋關鍵中性層之表面形貌圖案的約束強迫而對準，以放大精細表面形貌光阻劑圖案之空間頻率，亦即垂直於基板表面形成高蝕刻速率之結構域及抗蝕刻區域。空間頻率之此放大係沿表面形貌圖案之給定方向之特徵的重複組的數量。因此，相對於初始精細表面形貌圖案之空間頻率，嵌段共聚物組裝中之所得圖案(圖案化嵌段共聚物組裝之空間頻率)可為雙倍、三倍、甚至四倍。結構域發生分離，以使在圖案化光阻劑表面形貌之間形成包含結構域之重複組的結構，該圖案化光阻劑表面形貌之結構域之空間頻率(在給定方向上由結構域之重複組之數量給出)為表面形貌圖案之空間頻率的至少兩倍。

在一個實施例中，本發明係關於使用正型光阻劑圖案之方法，其用於製圖磊晶法。可使用對微影製程具有抗性且在交聯後維持中性之中性層。該方法包含在基板表面上形成新穎中性層組合物之塗層；烘烤中性層以形成交聯中性層；在中性層上提供正作用光阻劑層之塗層；在光阻劑中形成正圖案；視情況藉由硬烘烤、UV曝光或兩者之組合硬化正型光阻劑圖案；在殘餘正型光阻劑圖案上施加包含抗蝕刻嵌段及蝕刻不穩定嵌段之嵌段共聚物及使膜堆疊退火直至發生由殘餘光阻特徵及中性層管控之導向自組裝為止，以使垂直於基板表面形成結構域；及蝕刻嵌段共聚物以使移除蝕刻不穩定嵌段，從而產生初始殘餘圖案之線放大。中性層應使得在微影處理期間對中性層不發生損害，如前文所述。

在另一實施例中，本發明係關於使用負型光阻劑圖案之方法，其用於製圖磊晶法中。可使用對微影製程具有抗性且在交聯後維持中性之中性層。該方法包含在基板上形成新穎中性層之塗層；烘烤中性層以形成交聯中性層；在中性層上提供負作用光阻劑層之塗層；在光阻劑中形成負型圖案；視情況藉由硬烘烤、UV曝光或兩者之組合硬化光阻劑圖案；對含有圖案之基板施加包含抗蝕刻嵌段及蝕刻不穩定嵌段之嵌段共聚物及使膜堆疊退火直至發生由殘餘光阻特徵及中性層管控之導向自組裝為止，以使垂直於基板表面形成結構域；及蝕刻嵌段共聚物以使移除蝕刻不穩定嵌段，從而產生初始殘餘圖案之線放大。中性層應使得

在微影處理期間對中性層不發生損害，如前文所述。

在化學磊晶法中，基板表面在新穎中性層中提供對於嵌段共聚物之嵌段具有特定化學親和力的釘紮表面特徵，且正是此親和力及中性層之存在使嵌段共聚物之對準定向。可使用對微影製程具有抗性且在交聯後維持中性之中性層。釘紮特徵可為新穎中性層表面上之圖案化光阻特徵或新穎中性層或表面經適宜處理以提供圖案化釘紮表面之圖案化中性層中的圖案化開口。可藉由任何方法產生具有化學差異之釘紮特徵，例如光阻劑之微影成像及/或中性層之蝕刻以曝光具有化學差異之圖案化表面，或微影技術之任一其他組合。亦可藉由中性層之圖案化表面之化學處理而不移除中性層來產生釘紮特徵。通常，在包含塗佈於基板上之中性層之基板上形成堆疊，該基板上塗佈有光阻劑層。

在負型(其中自圖案移除未經曝光區域)線放大化學磊晶法之一個實施例中，在基板上、例如在抗反射基板或任一其他類型之基板上形成新穎中性層；加熱中性層以形成交聯中性層；在交聯中性層上形成光阻劑層之塗層；且使光阻劑成像以在中性層及基板堆疊上之未經曝光區域中形成具有開口或顯影溝槽之圖案。通常，藉由使用打開未經曝光區域之負型光阻劑或在光阻劑中形成潛在影像後使用有機溶劑以移除未經曝光區域的正型光阻劑獲得負型，由此形成具有窄開口之溝槽。可使用對微影製程具有抗性且在交聯後維持中性之中性層。在中性層上形成圖案後，對溝

槽進行處理以具有化學親和力。化學親和力可藉由任何技術(例如藉由移除中性層、藉由濕式蝕刻或電漿蝕刻)達成，或可經處理以形成對嵌段共聚物之嵌段具有特定化學親和力的表面。通常，可使用含氧電漿以蝕刻中性層，由此在基板上形成圖案化中性層。隨後移除光阻劑。可利用濕汽提劑(例如用於該特定光阻劑之有機溶劑汽提劑)或藉由水性鹼性顯影劑移除光阻劑。中性層中之開口僅對嵌段共聚物中之嵌段中之一者具有化學親和力。作為實例，若基板表面係矽抗反射塗層或氧化物，則其可對丙烯酸酯嵌段具有親和力而對嵌段共聚物之苯乙烯嵌段無親和力，由此形成圖案化釘紮表面。本發明之一個特定特徵在於儘管中性層高程度交聯，但出人意料地，仍維持中性層之中性。在如上文針對每一類型之光阻劑所述用光阻劑外塗佈或用所用顯影劑使光阻劑圖案顯影或汽提光阻劑時需要高程度交聯；由此使得嵌段共聚物結構域在藉由上述方法產生之釘紮區域之間適當定向。隨後將嵌段共聚物組合物施加於圖案化中性層上以形成層並經處理(例如加熱至退火)以形成抗蝕刻嵌段及蝕刻不穩定嵌段之結構域垂直於含有中性層圖案之基板的自對準嵌段共聚物並移除或處理中性層；且進一步蝕刻嵌段共聚物，以使移除蝕刻不穩定嵌段，從而產生初始微影圖案之線放大。可藉由電漿或濕式蝕刻移除嵌段中之一者。因此，相對於初始精細圖案之空間頻率，嵌段共聚物組裝中之所得圖案(即圖案化嵌段共聚物組裝之空間頻率)可為雙倍、三倍、甚至四倍。以此

方式定向之結構域應在處理條件下熱穩定。舉例而言，在包括有用二嵌段共聚物(例如聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯))之嵌段共聚物組裝之層塗佈於化學圖案化中性層上時，甲基丙烯酸甲酯嵌段區段將優先與經蝕刻或處理之中性層之區域相互作用；此產生釘紮位點，其限制釘紮位點間之嵌段共聚物之結構域，且新穎中性層迫使嵌段共聚物之嵌段區段保持垂直於中性表面且受中性層中之化學圖案之限制。藉由嵌段之橫向分離在中性層中之限制化學圖案之間的中性層上形成結構域。結構域發生分離，以使在化學圖案化中性層上形成包含結構域之重複組的結構，該化學圖案化中性層之結構域之空間頻率(在給定方向上由結構域之重複組之數量給出)為中性層中之初始化學圖案之空間頻率的至少兩倍。最終，按前文使用標準電漿或濕式蝕刻方法將導向自組裝嵌段共聚物圖案轉移至下伏基板中。

在正型線放大化學磊晶法之一個實施例中，可使用習用正型光阻劑以產生化學釘紮。此係藉由以下方式完成：將如前文所述正型光阻劑塗佈於塗佈於基板上之本發明中性層上及使光阻劑成像以便使影像過度曝光，由此減小光阻劑圖案之尺寸以產生極淺之殘餘光阻特徵，例如上面可施加有嵌段聚合物之殘餘線。此極淺特徵具有極少表面形貌，約10 nm至100 nm寬及5 nm至30 nm高。在將嵌段共聚物施加至中性層表面且剩餘該等殘餘特徵時，該等殘餘特徵起中性層上之釘紮區域之作用。如上文所述，嵌段共聚

物使用殘餘特徵作為釘紮區域形成導向自對準結構域且中性層迫使對準以產生垂直於基板之結構域。最終，按前文使用標準電漿或濕式蝕刻方法將導向自組裝嵌段共聚物圖案轉移至下伏基板中。

圖 2-4 詳細闡述使用新穎中性底層使用嵌段共聚物之導向自組裝以獲得奈米級高解析度特徵的新穎方法。

在本發明方法中，可使用任何類型之基板。作為實例，可使用具有高碳底層之塗層及矽抗反射塗層的基板作為基板。高碳底層之塗層厚度可為約 20 nm 至約 2 微米。在此塗層上塗佈約 10 nm 至約 100 nm 之矽抗反射塗層。使用新穎中性層組合物在矽抗反射塗層上形成塗層。塗佈並烘烤中性層以形成厚度為約 3 nm 至約 30 nm、或約 4 nm 至約 20 nm、或約 5 nm 至約 20 nm、或約 10 nm 至約 20 nm 之交聯層。在交聯中性層上塗佈光阻劑，其係使用習用技術(例如旋塗、烘烤及形成影像)形成及成像。圖 2a-2i 圖解說明負型線放大方法。圖 3a-3g 圖解說明正型線放大方法。圖 4a-4d 圖解說明接觸孔放大之方法。

圖 2a 至圖 2i 圖解說明使用負型過程形成線放大之新穎方法。在圖 2a 中在基板上形成多層堆疊，其中堆疊包含含有高碳底層及矽抗反射塗層之基板、新穎交聯中性層及光阻劑層。可使用任何基板。可使用對微影製程具有抗性且在交聯後維持中性之任何中性層。光阻劑可為可獲得之任何光阻劑，例如 193 nm 光阻劑、浸漬 193 nm 光阻劑、電子束光阻劑、EUV 光阻劑、248 nm 光阻劑、寬頻帶、365 nm、

436 nm等。使用習用技術使光阻劑層成像以形成圖案。可使用負型光阻劑或可使用正型光阻劑，其使用有機溶劑顯影遠離未經曝光區域以形成極窄溝槽，如圖2b中所示。使用以下技術處理新穎底層以形成對嵌段共聚物之嵌段中之一者具有特定化學親和力的釘紮表面：例如電漿蝕刻以移除層，電漿蝕刻以改質層之表面，或藉由材料之進一步沈積或任何其他釘紮方法化學處理該層。可使用包含氧之電漿以移除中性層，如圖2c中所示。隨後使用溶劑汽提劑或電漿蝕刻汽提掉光阻劑，如圖2d中所示。可使用溶劑，例如已知用於移除光阻劑之任何有機溶劑，例如PGMEA、PGME、乳酸乙酯等。亦可藉由使光阻劑圖案在如移除經曝光光阻劑中常用之水性鹼性顯影劑中顯影來移除光阻劑。在光阻劑過程步驟後，基板上之中性層仍維持其中性。在圖2e中，將包含嵌段共聚物之組合物塗佈於圖案化中性層上並進行處理(例如退火)以形成嵌段共聚物之交替區段之自導向對準圖案。需要中性層以引起嵌段共聚物對準以產生高蝕刻抗性之區域及低蝕刻抗性之區域，以便可達成圖案放大，如圖1e中所示；若中性層之中性不足，則可達成平行於表面之不期望定向。後續蝕刻隨後移除嵌段共聚物之高度可蝕刻嵌段，留下具有極高解析度之圖案化表面，如圖2f中所示。用以移除一個嵌段之典型蝕刻可為如前文所述之濕式或電漿蝕刻。隨後可藉由電漿蝕刻使用抗反射塗層堆疊之蝕刻劑將圖案轉移至底部堆疊層中，如圖2g-2i中所示。典型蝕刻可為取決於基板之電漿蝕刻。

圖 3a 至 3g 圖解說明使用正型方法形成線放大之新穎方法。在圖 3a 中，在基板上形成多層堆疊，即新穎中性層及光阻劑層，其中基板包含高碳底層及矽抗反射塗層。可使用對微影製程具有抗性且在交聯後維持中性之任何中性層。光阻劑可為可獲得之任何光阻劑，例如 193 nm 光阻劑、浸漬 193 nm 光阻劑、電子束光阻劑、EUV 光阻劑、248 nm 光阻劑等。使用習用技術使光阻劑層成像以形成圖案。使用正型光阻劑形成精細光阻劑線，如圖 3b 中所示。在一些情形下，光阻劑過度曝光而形成極精細圖案，此係由於高能量量。使用新穎中性底層上之極精光阻劑圖案使用嵌段共聚物形成自對準圖案。對包含嵌段共聚物之組合物進行塗佈並處理(例如退火)以形成嵌段共聚物之交替區段之自導向對準圖案。需要中性層以引起嵌段共聚物對準以產生高蝕刻抗性之區域及低蝕刻抗性之區域，以便可達成圖案放大，如圖 3c 中所示；若中性層之中性不足，則可達成垂直於所示者之不期望定向。後續蝕刻隨後移除嵌段共聚物之高度可蝕刻嵌段，留下具有極高解析度之圖案化表面，如圖 3d 中所示。典型蝕刻可為如前文所述之濕式或電漿蝕刻。隨後可藉由電漿蝕刻將圖案轉移至底部堆疊層中，如圖 3e-g 中所示。典型蝕刻可為取決於基板之電漿蝕刻。

圖 4a-4d 圖解說明使用化學磊晶方法形成接觸孔放大之新穎方法。在基板上形成多層堆疊，其中堆疊包含基板(例如矽抗反射塗層、鈦抗反射塗層、氧化矽等)、新穎中

性層及光阻劑層。可使用對微影製程具有抗性且在交聯後維持中性之中性層。光阻劑可為可獲得之任何光阻劑，例如193 nm光阻劑、浸漬193 nm光阻劑、電子束光阻劑、EUV光阻劑、248 nm光阻劑等。使用習用技術使光阻劑層成像以形成圖案，圖4a。使用以下技術處理新穎底層以形成釘紮表面：例如電漿蝕刻以移除層，電漿蝕刻以改質層之表面，或藉由材料之進一步沈積或任何其他釘紮方法化學處理該層。可使用包含氧之電漿以移除中性層，如圖4b中所示。隨後使用溶劑汽提劑或電漿蝕刻汽提掉光阻劑。可使用溶劑，例如已知用於移除光阻劑之任何有機溶劑，例如PGMEA、PGME、乳酸乙酯等。亦可藉由使圖案在用於移除經曝光光阻劑中之水性鹼性顯影劑中顯影使用光阻劑。在光阻劑處理步驟後，基板上之中性層仍維持其中性。在圖4c中，將包含嵌段共聚物之組合物塗佈於圖案化中性層上並進行處理(例如退火)以形成嵌段共聚物之交替區段之自導向對準圖案。需要保持中性之層以引起嵌段共聚物期望定向以產生高蝕刻抗性之區域及低蝕刻抗性之區域，以便可達成圖案放大；若中性層之中性不足，則可達成垂直於所示者之不期望定向。後續蝕刻隨後移除嵌段共聚物之高度可蝕刻嵌段，留下具有極高解析度之圖案化表面，如圖4d中所示。典型蝕刻可為如前文所述之濕式或電漿蝕刻。隨後可藉由電漿蝕刻將圖案轉移至底部堆疊層中。典型蝕刻可為取決於基板之電漿蝕刻。此方法可用於圖案校正及圖案間距頻率放大二者。

上述方法闡述可實踐之新穎方法。該方法可使用本發明新穎中性層組合物。

出於所有目的，上文提及之各文獻其全文皆以引用方式併入本文中。以下具體實例將詳細闡述產生及利用本發明組合物之方法。然而，該等實例並非意欲以任何方式限制或約束本發明之範疇，且不應將其理解為其係用於提供實踐本發明必須且僅能使用之條件、參數或數值。

實例

利用凝膠滲透層析量測聚合物之分子量。

實例1：中性聚合物1之合成

在具有磁力棒及冷水冷凝器之250 ml燒瓶中製備含有0.1642 g AIBN、2.6129 g 4-乙烯基苯并環丁烯(0.0200莫耳)、2.0944 g 苯乙烯(0.0201莫耳)及6.001 g 甲基丙烯酸甲酯(0.0599莫耳)之溶液。隨後向此溶液中添加25.44 g 2-丁酮，在攪拌後產生澄清溶液。在使氮氣體通過以吹掃30分鐘後，將燒瓶浸漬於80°C油浴中。於此溫度下實施聚合19小時。隨後使反應溶液冷卻至室溫並在攪拌下緩慢傾倒至甲醇中，以使粗聚合物沈澱。藉由過濾分離獲得之粗聚合物。藉由將聚合物溶解於2-丁酮中對其進行純化並在甲醇中再次沈澱。將純化聚合物在50°C真空爐中乾燥直至重量恆定為止(6.8 g)。聚合物之 M_w 為18515 g/mol且 M_n 為11002 g/mol。對於自組裝摻和實驗而言，此聚合物在表1中指定為20莫耳% 4-乙烯基苯并環丁烯及60% MMA。

實例2：中性聚合物2之合成

在具有磁力棒及冷水冷凝器之250 ml燒瓶中製備含有0.165 g AIBN、2.6188 g 4-乙烯基苯并環丁烯(0.0201莫耳)、6.2705 g 苯乙烯(0.0602莫耳)及2.0022 g 甲基丙烯酸甲酯(0.0200莫耳)之溶液。隨後向此溶液中添加25 g 2-丁酮，在攪拌後產生澄清溶液。在使氮氣體通過以吹掃30分鐘後，將燒瓶浸漬於80°C油浴中。於此溫度下實施聚合22小時。隨後使反應溶液冷卻至室溫並在攪拌下緩慢傾倒至甲醇中，以使粗聚合物沈澱。藉由過濾分離獲得之粗聚合物。藉由將聚合物溶解於2-丁酮中對其進行純化並在甲醇中使其再次沈澱。將純化聚合物在50°C真空爐中乾燥直至重量恆定為止(5.8 g)。聚合物之 M_w 為16,180 g/mol且 M_n 為9,342 g/mol。對於自組裝摻和實驗而言，此聚合物在表1中指定為20莫耳% 4-乙烯基苯并環丁烯及20% MMA。

實例3：中性聚合物3之合成

在具有磁力棒及冷水冷凝器之300 ml燒瓶中製備含有0.33 g AIBN、7.81 g 4-乙烯基苯并環丁烯(0.0600莫耳)、10.45 g 苯乙烯(0.100莫耳)及4.0 g 甲基丙烯酸甲酯(0.0399莫耳)之溶液。向此溶液中添加52.6 g 2-丁酮，在攪拌後產生澄清溶液。在使氮氣體通過以吹掃30分鐘後，將燒瓶浸漬於80°C油浴中。於此溫度下實施聚合20小時。使反應溶液冷卻至室溫並在攪拌下緩慢傾倒至甲醇中，以使粗聚合物沈澱。藉由過濾分離獲得之粗聚合物。隨後藉由將聚合物溶解於2-丁酮中對其進行純化並在甲醇中再次沈澱。將純化聚合物在50°C真空爐中乾燥直至重量恆定為止(11.6

g)。聚合物之 M_w 為17,086 g/mol且 M_n 為10,005 g/mol。對於自組裝摻和實驗而言，此聚合物在表2中指定為30莫耳% 4-乙烯基苯并環丁烯及20% MMA。

實例4：中性聚合物4之合成

在具有磁力棒及冷水冷凝器之300 ml燒瓶中製備含有0.323 g AIBN、7.81 g 4-乙烯基苯并環丁烯(0.0600莫耳)、2.09 g 苯乙烯(0.0200莫耳)及12.03 g 甲基丙烯酸甲酯(0.1201莫耳)之溶液。向此溶液中添加51.8 g 2-丁酮，在攪拌後產生澄清溶液。在使氮氣體通過以吹掃30分鐘後，將燒瓶浸漬於80°C油浴中。於此溫度下實施聚合21小時。使反應溶液冷卻至室溫並在攪拌下緩慢傾倒至甲醇中。藉由過濾分離獲得之聚合物。藉由將聚合物溶解於2-丁酮中對其進行純化並在甲醇中再次沈澱。將純化聚合物在50°C真空爐中乾燥直至重量恆定為止(14.5 g)。聚合物之 M_w 為22,469 g/mol且 M_n 為12,370 g/mol。對於自組裝摻和實驗而言，此聚合物在表2中指定為30莫耳% 4-乙烯基苯并環丁烯及60% MMA。

實例5：嵌段共聚物調配物1

將來自 Polymer Source 公司(124 Avro Street, Dorval (Montreal), Quebec, Canada) (P8966-SMMA)之嵌段共聚物 22K-b-22K MMA-苯乙烯(M_w 為44K，多分散性(PD)為1.09)溶解於PGMEA中以形成1.5重量%溶液並經由0.2微米PTFE濾膜過濾。

實例6：嵌段共聚物調配物2

將來自 Polymer Source 公司 (P2449-SMMA) 之嵌段共聚物 18K-b-18K MMA-苯乙烯 (Mw 為 36K，多分散性為 1.07) 溶解於 PGMEA 中以形成 1.5 重量 % 溶液並經由 0.2 微米 PTFE 濾膜過濾。

實例7：篩選實驗1

指紋 (Finger Print) 測試方法

使用如表 1 中所指示個別聚合物或聚合物摻合物製備呈存於 PGMEA 溶劑中之 0.7 wt% 溶液形式的用於測試之中性層組合物。摻和聚合物層自其旋轉之溶液由 60% MMA 中性聚合物 (合成實例 1) 與 20% MMA 中性聚合物 (合成實例 2) 之 wt% 摻合物組成。

在矽晶圓上形成 AZ ArF 1C5D (購自 AZ Electronic Materials, Somerville, USA 之抗反射塗層組合物) 之膜，255°C 烘烤 1 分鐘後膜厚度為 26.6 nm。隨後形成中性聚合物或聚合物摻合物之層，255°C 中和烘烤 2 分鐘後膜厚度為 19 nm。自實例 5 之嵌段共聚物溶液 1 (22k-b-22k MMA/STY) 或實例 6 之嵌段共聚物溶液 2 (18k-b-18k) 在中性層上塗佈嵌段共聚物之層，225°C 退火烘烤 2 分鐘後膜厚度為 40 nm。表 1 中給出調配物及結果。表 1 中線/空間圖案之中性結果顯示嵌段聚合物能夠成功地在中性層上形成聚合物之自導向組裝，如藉由掃描電子顯微鏡中可見之指紋影像所見。

表 1 概述摻和合成實例 1 及 2 之中性聚合物以經由指紋測

試確定是否出現具有嵌段共聚物調配物1之自組裝的實驗。對於線/空間(L/S)施加而言，嵌段共聚物之嵌段相彼此分離並且由於基板對任一嵌段區段之中性而與基板垂直對準，從而形成類似於指紋但在漩渦之間具有規則間隔之漩渦狀圖案，此指示嵌段共聚物之相分離區域垂直於中性表面之表面定向。表1中之數據指示可製備在20莫耳% MMA至60莫耳% MMA範圍內之寬範圍之摻合物，同時保留中性層組合物之中性。

表1：由含有20% 4-乙烯基苯并環丁烯之聚合物之摻合物組成的中性層上之自組裝

中性層調配物實例編號	摻和聚合物混合物中之MMA莫耳%	中性層聚合物1重量%	中性層聚合物2重量%	指紋中性結果L/S圖案 22k-b-22k bcp	指紋中性結果L/S圖案 18k-b-18k bcp
1	20	0	100	中性	中性
2	25	13	87	中性	中性
3	30	25	75	中性	中性
4	35	38	62	中性	中性
5	40	50	50	中性	中性
6	45	63	37	中性	中性
7	50	75	25	中性	中性
8	55	88	12	中性	中性，具有許多缺陷
9	60	100	0	中性，具有許多缺陷	中性，具有許多缺陷

實例 8：篩選實驗 2

指紋測試方法

使用如表 2 中所指示個別聚合物或聚合物摻合物製備呈存於 PGMEA 溶劑中之 0.7 wt% 溶液形式的用於測試之中性層組合物。摻和聚合物層自其旋轉之溶液由 20% MMA 中性聚合物(合成實例 3)與 60% MMA 中性聚合物(合成實例 4)之 wt% 摻合物組成。

在矽晶圓上形成 AZ ArF 1C5D (購自 AZ Electronic Materials, Somerville, USA 之抗反射塗層組合物)之膜，255°C 烘烤 1 分鐘後膜厚度為 26.6 nm。隨後形成中性聚合物或聚合物摻合物之層，255°C 中和烘烤 2 分鐘後膜厚度為 19 nm。自嵌段共聚物溶液 1 (22k-b-22k MMA/STY) 在中性層上塗佈嵌段共聚物之層，225°C 退火烘烤 2 分鐘後膜厚度為 40 nm。表 2 中給出調配物及結果。表 2 中之中性結果顯示嵌段聚合物能夠成功地在中性層上形成聚合物之自導向組裝。

表 2 概述摻和合成實例 3 之聚合物與合成實例 4 之聚合物且經由「指紋測試」測試中性的結果。對於測試結果，L/S 施加中之「中性」代表由於膜之中性，嵌段共聚物之結構域與基板垂直對準以形成類似於指紋但在漩渦之間具有規則間隔之漩渦狀圖案，此指示嵌段共聚物之相分離區域垂直於中性之表面定向。因此，中性結果顯示中性層成功地起作用以迫使嵌段共聚物正確定向。

表 2：由含有 30% 4-乙烯基苯并環丁烯之聚合物之摻合物組成的中性層上之自組裝

中性層調配物實 例編號	摻和聚合物混合物 中之MMA莫耳%	中性層聚合物 3重量%	中性層聚合物 4重量%	中性圖案
10	20	100	0	中性
11	25	87	13	中性
12	30	75	25	中性
13	35	62	38	中性
14	40	50	50	中性
15	45	37	63	中性
16	50	25	75	中性
17	55	13	87	中性
18	60	0	100	中性，具有 許多缺陷

實例 9

使用自 40% MMA、30% 苯乙烯及 30% 4-乙烯基苯并環丁烷之進料比製得之單一中性聚合物製備呈存於 PGMEA 溶劑中之 0.7 wt% 溶液形式的用於測試之中性層組合物。形成中性聚合物之層，255°C 中和烘烤 2 分鐘後膜厚度為 19 nm。自嵌段共聚物溶液 1 (22k-b-22k MMA/STY) 在中性層上塗佈嵌段共聚物之層，225°C 退火烘烤 2 分鐘後膜厚度為 40 nm。SEM 檢驗顯示嵌段聚合物能夠成功地在中性層上形成聚合物之自導向組裝。

實例 10

浸泡測試：塗佈中性聚合物摻合物(表 2 中闡述之第 18 號

調配物)並於240°C下烘烤2 min以形成17.6 nm之膜。將膜用邊緣珠粒移除劑溶液(PGME/PGMEA:70/30)浸泡30秒。在浸泡過程後，膜厚度經量測為17.8 nm，此指示無可檢測之膜損失。

實例 11

沈積中性聚合物摻合物(表2中闡述之第18號調配物)並於255°C下烘烤2 min以形成16 nm之膜。在中性層上塗佈光阻劑AZ AX2110P (購自AZ Electronic Materials USA公司，Somerville, NJ)之層並於110°C下烘烤60秒以便獲得120 nm膜。將此膜堆疊用193 nm Nikon 306 D掃描儀以20 mJ/cm²之劑量以開放框模式整片曝光。施加110°C下之曝光後烘烤達60秒。將晶圓用AZ MIF300 (購自AZ Electronic Materials USA公司Somerville, NJ)顯影30秒。將嵌段共聚物調配物1之嵌段共聚物溶液塗佈於基板上並於255°C下退火2分鐘(FT 29 nm)。在CD SEM (Applied Materials Nano 3D)中分析晶圓，其中可看到嵌段聚合物能夠成功地在中性層上形成自導向組裝，此指示在完全光阻劑曝光製程後維持完美中性。因此，未觀察到曝光製程對中性層之損害。

實例 12：比較結果

將AIBN (0.4944 g, 0.003 mol)、4-乙烯基苯并環丁烯(0.6543 g, 0.005 mol)、苯乙烯(16.54 g 0.14 mol)、甲基丙烯酸甲酯(10.52 g, 0.105 mol)及90 ml 2-丁酮裝入配備有磁力攪拌器、水冷凝器及氣體鼓泡器之250 ml燒瓶中。在使

氮氣體通過以吹掃30分鐘後，將燒瓶浸漬於80℃油浴中並攪拌19 hr。將反應混合物冷卻至室溫並在攪拌下將溶液緩慢傾倒至甲醇(2.5 L)中。藉由過濾分離獲得之聚合物，之後自2-丁酮溶液在甲醇中重新沈澱，隨後在50℃真空爐中乾燥直至獲得16.37 g之恆定重量為止。聚合物產率係59%。聚合物之Mn為10218 g/mol且Mw為15854 g/mol，PD為1.55。將聚合物存於PGMEA中之0.7 wt%溶液調配為比較調配物。

利用上述比較聚合物之調配物及表2之新穎調配物實例14實施比較測試。

將兩種溶液(二者均為聚合物存於PGMEA中之0.7 wt%溶液)單獨塗佈於矽晶圓上，之後於255℃下烘烤2分鐘。隨後使膜經受用AZ EBR7030 (有機溶劑混合物)沖洗30秒。其後量測膜厚度。結果示於表3中。

表3：溶劑沖洗之影響

	比較調配物		調配物14	
	膜厚度 nm	標準偏差*	膜厚度 nm	標準偏差*
溶劑沖洗之前	18.3	0.3	18.5	0.3
溶劑沖洗之後	3.7	2.1	18.1	0.4
膜損失	14.6	-	0.4	-

*25次量測

對調配物14而言，溶劑沖洗後膜厚度未改變。然而，在比較聚合物(2莫耳% 4-乙烯基苯并環丁烯)下觀察到顯著膜損失(14.6 nm)。

將比較調配物及調配物14之兩種溶液(二者均為聚合物存於PGMEA中之0.7 wt%溶液)單獨塗佈於矽晶圓上，之後於255°C下烘烤2分鐘。將兩個塗層用AZ EBR7030沖洗30秒並旋轉乾燥；且隨後用聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物溶液(1.5 wt%，存於PGMEA中)旋轉塗佈以形成40 nm之層。將膜於255°C下退火2分鐘以促進嵌段共聚物之對準。隨後在CD SEM (NanoSEM 3D)中檢驗晶圓。比較調配物產生具有許多缺陷之膜。調配物14產生具有良好圖案均勻度而無缺陷之結構域之良好對準及分離。

將比較調配物及調配物14之兩種溶液(二者均為聚合物存於PGMEA中之0.7 wt%溶液)單獨塗佈於矽晶圓上，之後於255°C下烘烤2分鐘。並非兩個塗層均經溶劑沖洗且隨後用聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物溶液(1.5 wt%，存於PGMEA中)旋轉塗佈以形成40 nm之層。將膜於255°C下退火2分鐘以促進嵌段共聚物之對準。隨後在CD SEM (NanoSEM 3D)中檢驗晶圓。比較調配物產生具有許多缺陷且嵌段共聚物未自對準之膜。調配物14產生具有良好圖案均勻度而無缺陷之結構域之良好對準及分離。

實例13 (製圖磊晶法)

將抗反射塗層材料AZ ArF-1C5D塗佈於200 mm裸矽晶圓上。使經塗佈膜經受255°C下烘烤達1分鐘，以獲得26.5 nm之膜厚度。將表2中闡述之第14號中性層調配物之層(16 nm)塗佈於ArF-1C5D膜之頂部上，之後於255°C下烘烤2分鐘。在上述堆疊上實施光阻劑製程，其由用阻抗劑

ARX3520 (JSR Micro)塗佈及於130℃下烘烤60秒以便獲得70 nm膜組成。用Nikon 306 D掃描儀曝光此膜堆疊。施加115℃下PEB達1分鐘。將晶圓用甲基正戊基酮(MAK)顯影30秒。施加200℃烘烤2分鐘以硬化光阻劑圖案。將嵌段共聚物調配物1之嵌段共聚物溶液塗佈於光阻劑圖案上並於225℃下退火2分鐘(FT 40 nm)。在CD SEM (Applied Materials Nano 3D)中分析晶圓，其中可看到圖案係由光阻劑圖案內之嵌段共聚物形成。因此，中性層成功地用於界定初始光阻劑圖案內之窄線及空間。

實例14 (化學磊晶法)

將抗反射塗層材料AZ ArF-1C5D塗佈於200 mm裸矽晶圓上。使經塗佈膜經受255℃下烘烤達1分鐘，以獲得26.5 nm之膜厚度。將表2中闡述之第14號中性層調配物之層(16 nm)塗佈於ArF-1C5D膜之頂部上，之後於255℃下烘烤2分鐘。在上述堆疊上實施光阻劑製程，其由用來自Shin-Etsu Chemical之正型光阻劑塗佈及於100℃下烘烤60秒以便獲得90 nm厚膜組成。用193 nm Nikon 306 D掃描儀曝光此膜堆疊。施加90℃曝光後烘烤。隨後將晶圓用乙酸正丁酯顯影30秒。隨後將圖案化晶圓用氧電漿在ULVAC NE-5000N Etcher中蝕刻2秒以轉移窄溝槽(30-45 nm)，從而移除中性層。隨後使用AZ EBR7030 (PGMEA(30)/PGME(70))汽提光阻劑圖案。將嵌段共聚物調配物1之嵌段共聚物溶液塗佈於基板上並於225℃下退火2分鐘(FT 40 nm)。在CD SEM (Applied Materials Nano 3D)中分析晶圓，其中可看到由嵌

段共聚物形成相對於初始光阻劑圖案6倍放大之導向自對準圖案。因此，中性層成功地用於界定初始光阻劑圖案之窄線及空間。

【圖式簡單說明】

圖1a-1c顯示自對準方法。

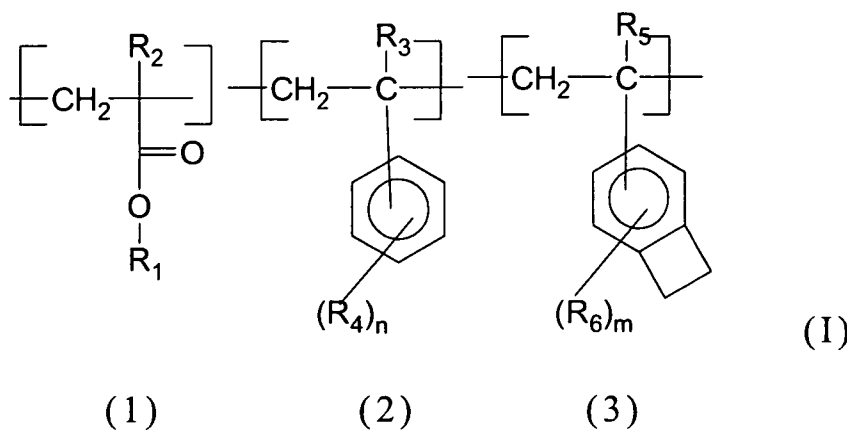
圖2a-2i顯示負型線放大方法。

圖3a-3g顯示正型放大方法。

圖4a-4d顯示接觸孔方法。

七、申請專利範圍：

1. 一種中性層組合物，其能藉由加熱形成交聯無規共聚物
 中性層以導向塗佈於該交聯中性層之上之自組裝嵌段共
 聚物，其中該中性層組合物包含
- (i) 至少一種如結構(I)之無規共聚物，該無規共聚物
 具有至少一個結構(1)之單元、至少一個結構(2)之單元
 及至少一個結構(3)之單元



其中 R_1 係選自由 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 氟烷基、 C_1 - C_8 部分氟化烷基部分、 C_4 - C_8 環烷基、 C_4 - C_8 環氟烷基、 C_4 - C_8 部分氟化環烷基及 C_2 - C_8 羥烷基組成之群； R_2 、 R_3 及 R_5 獨立地選自由 H、 C_1 - C_4 烷基、 CF_3 及 F 組成之群； R_4 係選自由 H、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 部分氟化烷基部分及 C_1 - C_8 氟烷基組成之群， n 在 1 至 5 範圍內， R_6 係選自由 H、F、 C_1 - C_8 烷基及 C_1 - C_8 氟烷基組成之群且 m 在 1 至 3 範圍內，且其中該中性層具有在約 20 莫耳%至約 80 莫耳%範圍之單元 1；在約 20 莫耳%至約 80 莫耳%範圍之單元 2 及在約 15 莫耳%至約 45 莫耳%範圍之單元 3，及

(ii) 溶劑。

2. 如請求項1之組合物，其中該無規共聚物能夠在經塗佈及於基板上加熱時形成交聯中性層。
3. 如請求項1之組合物，其中該無規共聚物能夠在經塗佈及於基板上加熱時形成不溶於光阻劑之有機溶劑中之交聯中性層。
4. 如請求項1之組合物，其中該無規共聚物能夠在經塗佈及於基板上加熱時形成不溶於水性鹼性顯影劑中之交聯中性層。
5. 如請求項1之組合物，其中該自組裝於中性層之結構(I)之無規共聚物上之嵌段共聚物包含至少兩種具有不同蝕刻速率之單體單元之嵌段。
6. 如請求項1之組合物，其中 R_1 係選自由 C_1 - C_8 烷基組成之群； R_2 、 R_3 及 R_5 獨立地選自由H及 C_1 - C_4 烷基組成之群； R_4 係選自由H、 C_1 - C_8 烷基組成之群，且 $n=1$ ；且 R_6 係選自由H、 C_1 - C_8 烷基組成之群且 $m=1$ 。
7. 如請求項1之組合物，其中該組合物包含結構(I)之無規共聚物之摻合物。
8. 如請求項1之組合物，其中該自組裝於該中性層之結構(I)之無規共聚物上之嵌段共聚物係聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)。
9. 一種藉由製圖磊晶法形成影像之方法，其包含：
 - a) 在基板上形成得自請求項1之中性層之塗層；
 - b) 加熱該中性層以形成交聯中性層；
 - c) 在該交聯中性層上提供光阻劑層之塗層；

- d) 在該光阻劑中形成圖案；
 - e) 在該光阻劑圖案上施加包含抗蝕刻嵌段及高度可蝕刻嵌段之嵌段共聚物並退火直至發生導向自組裝；及
 - f) 蝕刻該嵌段共聚物，藉此移除該共聚物之該高度可蝕刻嵌段並形成圖案。
10. 如請求項9之方法，其中該光阻劑圖案係藉由選自由以下組成之群之成像微影術形成：電子束、寬頻帶、193 nm浸漬微影術、13.5 nm、193 nm、248 nm、365 nm及436 nm。
11. 如請求項9之方法，其中該光阻劑係正型或負型光阻劑。
12. 一種藉由化學磊晶法形成影像之方法，其包含：
- a) 在基板上形成得自請求項1之中性層之塗層；
 - b) 加熱該中性層以形成交聯中性層；
 - c) 在該交聯中性層上提供光阻劑層之塗層；
 - d) 在該光阻劑層中形成圖案以移除未曝光光阻劑，藉此形成未經覆蓋之交聯中性層區域；
 - e) 處理該未經覆蓋之交聯中性層區域，
 - f) 移除該光阻劑，
 - g) 在該中性層上施加包含抗蝕刻嵌段及高度可蝕刻嵌段之嵌段共聚物並退火直至發生導向自組裝；及
 - h) 蝕刻該嵌段共聚物，藉此移除該共聚物之該高度可蝕刻嵌段並形成圖案。
13. 如請求項12之方法，其中該光阻劑圖案係藉由選自由以

下組成之群之成像微影術形成：電子束、193 nm浸漬微影術、寬頻帶、13.5 nm、193 nm、248 nm、365 nm及436 nm。

14. 如請求項12之方法，其中該光阻劑係正型或負型光阻劑。

15. 一種藉由化學磊晶法形成影像之方法，其包含：

- a) 在基板上形成得自請求項1之中性層之塗層；
- b) 加熱該中性層以形成交聯中性層；
- c) 在該交聯中性層上提供光阻劑層之塗層；
- d) 在該光阻劑層中形成圖案；
- e) 在該光阻劑圖案上施加包含抗蝕刻嵌段及高度可蝕刻嵌段之嵌段共聚物並退火直至發生導向自組裝；及
- f) 用電漿蝕刻該嵌段共聚物，藉此移除該共聚物之該高度可蝕刻嵌段並形成圖案。

16. 如請求項15之方法，其中該光阻劑圖案係藉由選自由以下組成之群之成像微影術形成：電子束、寬頻帶、193 nm浸漬微影術、13.5 nm、193 nm、248 nm、365 nm及436 nm。

17. 如請求項15之方法，其中該光阻劑係正型或負型光阻劑。

18. 如請求項1之組合物，其中該溶劑係選自由乙二醇單乙醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇正丙醚、二乙二醇二甲醚；乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單甲醚乙

酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯；乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸戊酯；乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙醇酸乙酯、3-羥基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯、甲基乙基酮、乙醯丙酮、環戊酮、環己酮、2-庚酮、二丙酮醇甲醚、丙酮醇、二丙酮醇；1,3二氧雜環戊烷、二乙氧基丙烷、丁內酯、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、苯甲醚及其混合物所組成之群。

19. 如請求項5之組合物，其中該具有不同蝕刻速率之單體單元之嵌段係衍生自包含氧且不含耐火元素之單體，且其中另一嵌段係衍生自富含碳或包含Si、Ge或Ti耐火元素之單體。
20. 如請求項5之組合物，其中該單體單元之嵌段之一者係選自由(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異苄酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯或其混合物所組成之群，且另一嵌段係選自由乙烯、丙烯、1-丁烯、1,3-丁二烯、異戊二烯、二氫吡喃、降冰片烯、馬來酸酐、苯乙烯、4-羥基苯乙烯、4-乙醯氧基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或其混合物所組成之群。

八、圖式：



圖 1a



圖 1b

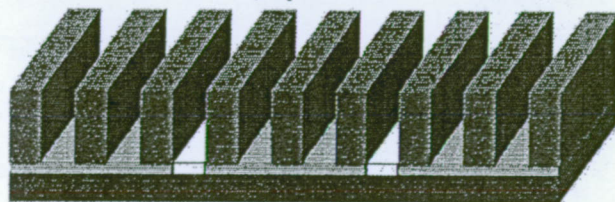


圖 1c

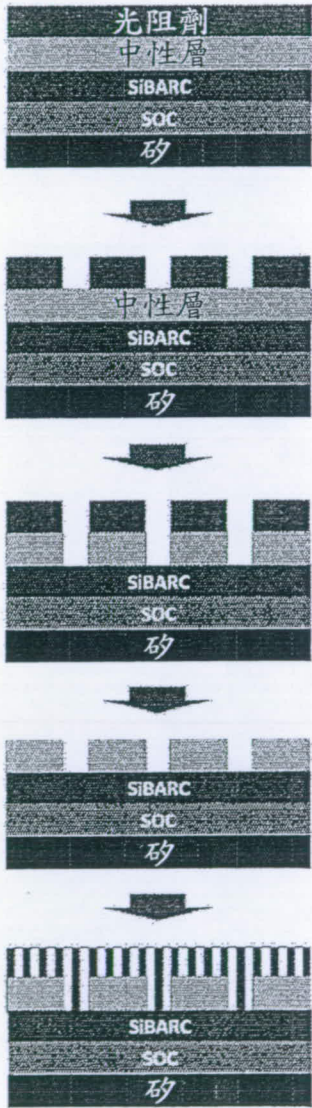


圖 2a

圖 2b

圖 2c

圖 2d

圖 2e



圖 2f

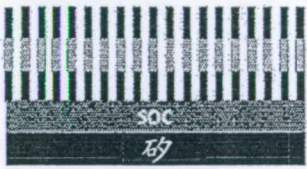


圖 2g



圖 2h



圖 2i





圖 3a

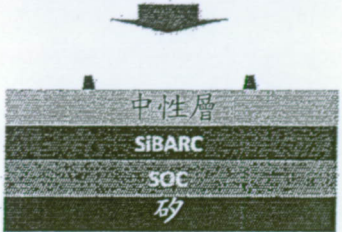


圖 3b



圖 3c

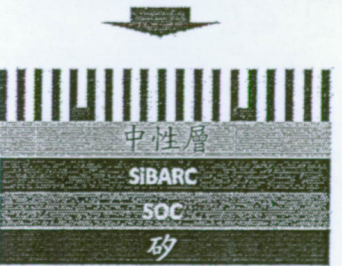


圖 3d

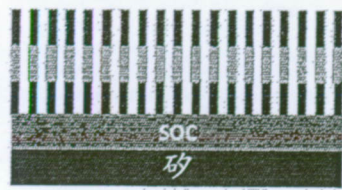


圖 3e

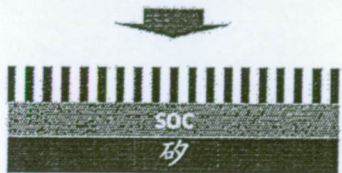


圖 3f

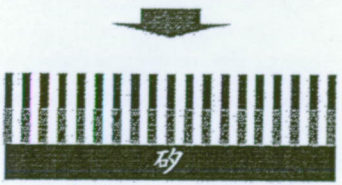


圖 3g

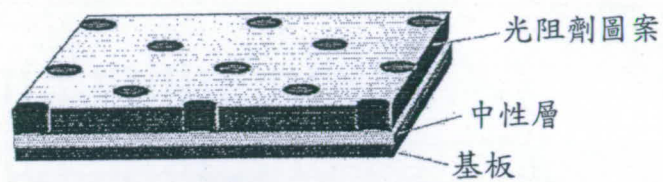


圖 4a

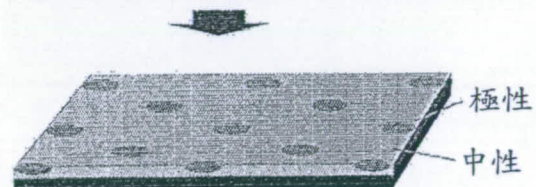


圖 4b

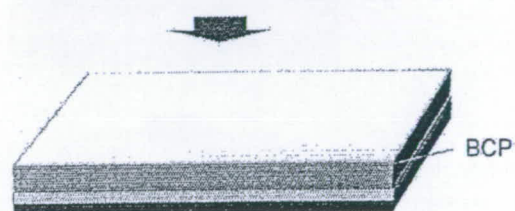


圖 4c

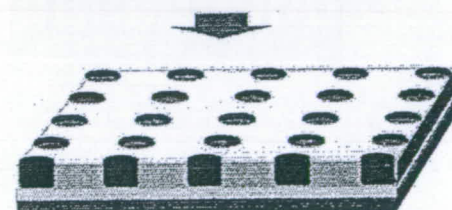


圖 4d