



(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 I658055 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：103120171

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 11 日

(51)Int. Cl. : C08F222/08 (2006.01)

H01L21/312 (2006.01)

H01L21/324 (2006.01)

(30)優先權：2013/06/19 美國

13/922,011

(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：威爾森 卡登 WILLSON, CARLTON GRANT (US)；伊利森 克里斯多福 ELLISON, CHRISTOPHER JOHN (US)；瀨下武廣 SESHIMO, TAKEHIRO (JP)；克森 茱莉亞 CUSHEN, JULIA (US)；貝茲 克里斯多福 BATES, CHRISTOPHER M. (US)；狄恩 李恩 DEAN, LEON (US)；聖多斯 羅根 SANTOS, LOGAN J. (US)；羅奇 艾瑞卡 RAUSCH, ERICA L. (US)；馬赫 麥可 MAHER, MICHAEL (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 2011/0186544A1

WO 2013/040483A1

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：45 項 圖式數：6 共 32 頁

(54)名稱

用於薄膜嵌段共聚物之定向控制之酸酐共聚物面塗層

ANHYDRIDE COPOLYMER TOP COATS FOR ORIENTATION CONTROL OF THIN FILM BLOCK COPOLYMERS

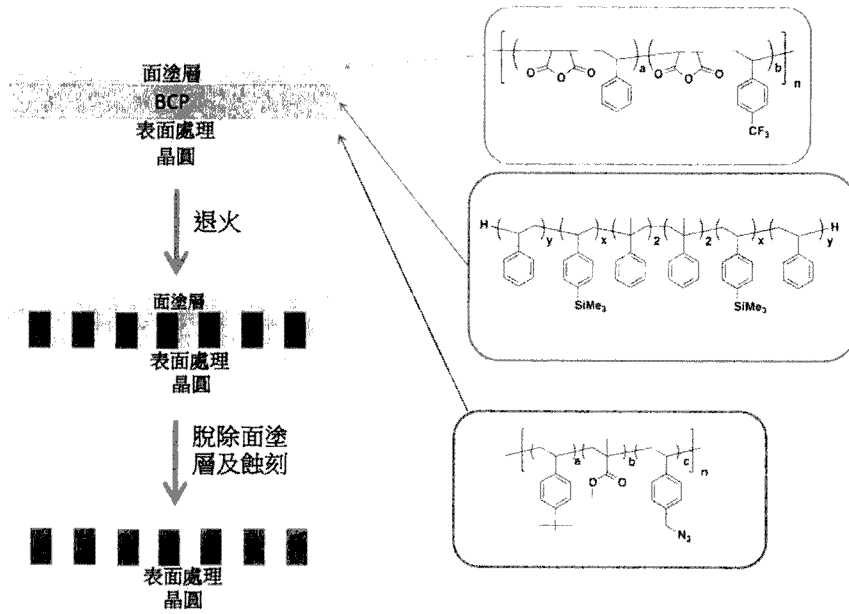
(57)摘要

使用自組裝嵌段共聚物結構製造改進的微影圖案，係依靠控制薄膜中此等結構的定向。尤其是，圓柱及層板垂直於嵌段共聚物膜之平面的定向，是大多數應用所需的。達成定向的較佳方法是藉由加熱。本發明涉及使用極性轉換面塗層以藉由加熱控制嵌段共聚物薄膜定向。可藉由極性澆鑄溶劑使面塗層旋塗於嵌段共聚物薄膜上，其於熱退火時改變組成以變成“中性”。面塗層使容易達成嵌段共聚物的定向控制(其否則無法僅藉由加熱達成)。

The use of self-assembled block copolymer structures to produce advanced lithographic patterns relies on control of the orientation of these structures in thin films. In particular, orientation of cylinders and lamellae perpendicular to the plane of the block copolymer film is required for most applications. The preferred method to achieve orientation is by heating. The present invention involves the use of polarity-switching top coats to control block copolymer thin film orientation by heating. The top coats can be spin coated onto block copolymer thin films from polar casting solvents and they change composition upon thermal annealing to become “neutral”. Top coats allow for the facile orientation control of block copolymers which would otherwise not be possible by heating alone.

指定代表圖：

圖 2



交聯聚合物組成。嵌段共聚物典型地藉由旋塗而施用於不溶性中和層的表面。於一具體實施例中，面塗層聚合物係由複數個組分所組成，其中一者為酸酐。於一具體實施例中，酸酐係衍生自順丁烯二酸酐單體部分（moiety）。可改變於面塗層中之組分的比例以最適化特定嵌段共聚物的性能。於一具體實施例中，面塗層組成物係溶於不會溶解或實質上溶脹任何嵌段共聚物膜的溶劑。於一具體實施例中，溶劑可為水、醇類或水和醇類的混合物。溶劑可為鹼性。於一具體實施例中，鹼為氫氧化銨水溶液或氫氧化烷基銨水溶液或氫氧化烷基銨之類似衍生物。於一具體實施例中，酸酐共聚物係溶於鹼且所得鹽係經分離並再溶解於新的澆鑄溶劑（casting solvent）。於一具體實施例中，鹽之澆鑄溶劑為水、有機溶劑或水和有機溶劑的混合物。於另一具體實施例中，溶劑為醇類或醇類和有機溶劑的混合物。

於一具體實施例中，本發明係關於一種方法，其包括：a)提供具有表面的基板、表面中和層、嵌段共聚物及面塗層；b)於使第一層形成的條件下，以該表面中和層處理該基板表面；c)於使在該表面上形成包含嵌段共聚物膜之第二層的條件下，以嵌段共聚物塗佈該表面中和層，以及d)以面塗層塗佈該嵌段共聚物以在該表面上形成第三層，其中該第三層使得能僅藉由熱退火而使嵌段共聚物之區域（domain）定向為垂直於膜之平面。在許多應用中，需要能僅藉由加熱或所稱之熱退火而達成定向。於一具體

實施例中，缺乏面塗層時，熱退火無法製造垂直特徵。於一具體實施例中，步驟 d) 之面塗層係於不會損害、溶解或實質上溶脹嵌段共聚物的溶劑或溶劑混合物中。於一具體實施例中，步驟 d) 之面塗層係於會與面塗層反應的溶劑中。於一具體實施例中，步驟 d) 之面塗層係於溶劑混合物中，該溶劑混合物包含會與面塗層反應的組分。於一具體實施例中，面塗層係溶解於包含由水、醇類及有機溶劑（或其組合）所組成之群組中的至少一者的液體中。於一具體實施例中，面塗層係溶解於包含由水、醇類及有機溶劑所組成之群組中的任二者或更多者之混合物的液體中。於一具體實施例中，該液體進一步含有鹼。於一具體實施例中，該液體為鹼。於一具體實施例中，該鹼為胺。於一具體實施例中，該胺係選自由烷基胺、脂族胺及附於任何官能性基團之組合的胺（或其組合）所組成之群組。於一具體實施例中，該胺為鹽。於一具體實施例中，該鹽具有選自由銨陽離子、烷基銨陽離子及脂族銨陽離子（或其組合）所組成之群組的陽離子。於一具體實施例中，該鹽包括陽離子之組合。於一具體實施例中，該鹽包括陰離子。於一具體實施例中，該陰離子為氫氧化物陰離子。於一具體實施例中，該鹼包括氫氧化銨。於一具體實施例中，該鹼包括氫氧化烷基銨（alkyl ammonium hydroxide）。於一具體實施例中，該鹼包括三甲胺。於一具體實施例中，該鹼包括鹽及胺的混合物。於一具體實施例中，經反應之面塗層係經再分離（re-isolated）。於一具體實施例中，

經溶解的面塗層係經再分離。於一具體實施例中，經再分離之面塗層係再使用於上述方法中。於一具體實施例中，面塗層係藉由選自由沉澱、蒸發及蒸餾（或其組合）所組成之群組之一或多種技術而再分離。於一具體實施例中，該方法進一步包括於步驟 d)後之熱退火。於一具體實施例中，該方法進一步包括以不會損害、溶解或顯著溶脹嵌段共聚物之脫除溶劑（stripping solvent）自該嵌段共聚物移除該面塗層。於一具體實施例中，面塗層包含酸酐。於一具體實施例中，酸酐係衍生自順丁烯二酸酐。於一具體實施例中，基板係選自由矽、氧化矽、玻璃、表面經改質玻璃、塑膠、陶瓷、透明基板、可撓基板（flexible substrate）及用於捲軸式加工（roll-to-roll processing）之基板（或其組合）所組成之群組。於一具體實施例中，嵌段共聚物包含複數個不同的嵌段。於一具體實施例中，嵌段共聚物包括以不同於其他嵌段之速率蝕刻的至少一嵌段。於一具體實施例中，嵌段共聚物於至少一嵌段中包含矽。於一具體實施例中，嵌段共聚物為聚(苯乙烯-嵌段-4-三甲基矽基苯乙烯-嵌段-苯乙烯)。於一具體實施例中，嵌段共聚物為聚(4-三甲基矽基苯乙烯-嵌段-D,L-乳酸交酯)。於一具體實施例中，嵌段共聚物於至少一嵌段中包含錫。於一具體實施例中，嵌段共聚物包含無機組分。於一具體實施例中，嵌段共聚物包含有機金屬化合物組分。於一具體實施例中，熱退火使形成垂直於膜之平面的嵌段共聚物區域。於一具體實施例中，區域（domain）的形態

(morphology) 係選自由層狀 (lamellar)、球狀 (spherical) 及圓柱狀 (cylindrical) 所組成之群組。於一具體實施例中，奈米結構係選自由下列所組成之群組：層板、圓柱、垂直對準圓柱 (vertically aligned cylinder)、水平對準圓柱 (horizontally aligned cylinder)、球體、螺旋體 (gyroid)、網狀 (network) 結構及階層式奈米結構 (hierarchical nanostructure)。於一具體實施例中，熱退火係於選自由下列所組成之群組的條件下實施：大氣環境、惰性氣體環境、減壓及增壓。於一具體實施例中，表面中和層包含選自由下列所組成之群組的組分：交聯聚合物、刷 (brush)、自組裝單層、化學改質表面、物理改質表面及熱固化表面 (或其組合)。

於一具體實施例中，本發明涵蓋一種方法，其包括：
a) 提供具有表面的基板、表面中和層、嵌段共聚物及面塗層；
b) 於使第一層形成的條件下，以該表面中和層處理該基板表面；
c) 於使在該表面上形成包含嵌段共聚物膜之第二層的條件下，以嵌段共聚物塗佈該表面中和層；以及
d) 以面塗層塗佈該嵌段共聚物以在該表面上形成第三層；
e) 於使得嵌段共聚物特徵定向為垂直於膜之平面的條件下，處理該第三層。在許多應用中，需要能僅藉由加熱或所稱之熱退火而達成定向。於一具體實施例中，步驟 e) 之該處理包括熱退火。於一具體實施例中，缺乏面塗層時，熱退火無法製造垂直特徵。於一具體實施例中，面塗層係溶解於三甲胺。於一具體實施例中，塗佈係包括旋塗。

於一具體實施例中，聚合物鹽係藉由溶解酸酐聚合物於液態胺然後蒸發溶劑而製備。於另一具體實施例中，鹽係溶於胺溶液或烷基胺溶液中，且鹽係藉由沉澱或藉由蒸發溶劑而分離（isolate）。於一具體實施例中，該鹼為三甲胺。在許多應用中，需要能僅藉由加熱或所稱之熱退火而達成定向。於一具體實施例中，本發明進一步包括：於使奈米結構形成的條件下，加熱（熱退火）層化結構。於一具體實施例中，移除面塗層的方法包括：溶於不會溶解或實質上溶脹嵌段共聚物薄膜層的溶劑或溶劑混合物。於一具體實施例中，奈米結構包括圓柱狀結構，該圓柱狀結構為實質上垂直定向於膜之平面。於一具體實施例中，奈米結構包括層狀（線空間（line-space））結構，該線結構為實質上垂直定向於膜之平面。並非意欲基於嵌段共聚物之形態限制本發明。

於一具體實施例中，本發明係關於層化結構（layered structure）其包括於表面之第一層、第二層及第三層，其中該第一層包含交聯聚合物，其中該第二層包含嵌段共聚物膜，以及其中該第三層包含酸酐。於一具體實施例中，該表面包含矽。

於一具體實施例中，該基板為矽晶圓（silicon wafer）。於一具體實施例中，該基板為石英。於一具體實施例中，該基板為玻璃。於一具體實施例中，該基板為塑膠。於一具體實施例中，該基板為透明基板。於一具體實施例中，該基板為捲軸式基板（roll-to-roll substrate）。

於一具體實施例中，該基板係塗有基板表面能中和層（具有介於兩個嵌段之界面能之間的界面能（interfacial energy））。並非意欲基於基板或所使用之中和層限制本發明。於一具體實施例中，嵌段共聚物為二嵌段共聚物。於一具體實施例中，嵌段共聚物為三嵌段共聚物。並非意欲限制本發明之範疇關於嵌段共聚物中之嵌段數、嵌段之架構/連結，或定向之結構（由退火造成）的形態，也非意欲限制本發明關於嵌段共聚物之化學組成。

於一具體實施例中，本發明係關於施用面塗層至嵌段共聚物膜以形成層化結構的方法，其包括復數個步驟。例如，於一具體實施例中，（圖 3 所示）1)表面處理（surface treatment）係溶於甲苯且旋塗於基板（例如矽晶圓）表面上，2)表面處理係於 250°C 交聯 5 分鐘（min），3)以及以甲苯清洗 2 次。對於下一層，則有步驟 4)嵌段共聚物溶於甲苯且旋塗。對於下一層，則有步驟 5)面塗層係溶於三甲胺水溶液且旋塗；之後者可為 6)於 190°C 退火該薄膜 1 分鐘。退火可為熱退火其定向奈米特徵；此等奈米特徵之露出可藉由：7)脫除面塗層，係藉由以 3000 rpm 旋轉晶圓並施加 40 滴三甲胺水溶液及接著 10 滴甲醇。之後可為蝕刻，例如，於一具體實施例中，8)氧電漿蝕刻（Oxygen plasma etch），其係以如下條件施用於嵌段共聚物：壓力=20 mTorr，RF 功率=10W，ICP 功率=50W，O₂ 流速=75 sccm，氬流速=75 sccm，溫度=15°C，時間=30 秒，如圖 3 所示。

【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

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於薄膜嵌段共聚物之定向控制之酸酐共聚物面塗層

ANHYDRIDE COPOLYMER TOP COATS FOR ORIENTATION

CONTROL OF THIN FILM BLOCK COPOLYMERS

相關申請案的交互參照

部分延續申請案主張申請案案號 U.S. 13/761,918 之優先權，其係於 02/07/2013 申請，其係主張臨時申請案案號 U.S. 61/597,327 之優先權，其係於 02/10/2012 申請，其揭示內容已以引用方式併入本文。

【技術領域】

使用自組裝嵌段共聚物 (self-assembled block copolymer) 結構製造改進的微影圖案 (lithographic pattern)，係依靠其於薄膜中之定向控制 (orientation control)。面塗層 (top coat) 使得能藉由熱退火 (thermal annealing) 而達到嵌段共聚物之定向 (其否則會相當困難)。本發明涉及使用共聚物面塗層其可旋塗於嵌段共聚物薄膜上，用於藉由加熱而控制嵌段共聚物之區域 (domain) 的定向，且隨後移除。面塗層使得在無面塗層時無法僅藉由加熱而定向 (orient) 的嵌段共聚物薄膜中之區域能定向。

【先前技術】

二嵌段共聚物自組裝成尺寸為 5-100 nm 之等級的界限分明 (well-defined) 結構係已知的 [1]。為了使此等結構適用於多種應用，必須將其使用為薄膜且定向嵌段共聚物結構 (如層板 (lamellae) 及圓柱 (cylinder)) 以使其垂直於其所塗佈的基板。需要的是能形成可蝕刻之具有所欲結構對準 (structural alignment) 的特徵的方法。

【發明內容】

本發明包括聚合物面塗層，其使得能藉由加熱而定向薄膜中之嵌段共聚物，以使相分離結構定向為垂直於膜的平面 (其否則無法僅藉由加熱而定向)。此外，面塗層可藉不會溶解或實質上溶脹 (swell) 任何嵌段共聚物組分的溶劑而塗佈。本發明中所述之面塗層聚合物於加熱時會歷經性質的改變，此使得其於定向方法中起作用。此外，本發明之面塗層聚合物可藉由使用不會溶解或實質上溶脹任何嵌段共聚物組分的溶劑而自嵌段共聚物表面移除。

於一具體實施例中，本發明係關於將面塗層施用於嵌段共聚物膜以形成層化結構 (layered structure) 的方法，該結構包含基板、表面中和層、嵌段共聚物及面塗層組成物其可被塗佈而不會損害或改變 (modifying) 嵌段共聚物。不溶性表面中和層係藉由本領域已知的方法形成且可由自組裝單層 (Self Assembled Monolayer)，「刷 (brush)」，或

【圖式簡單說明】

為了更徹底了解本發明之特徵及優點，本發明之詳述係參照所附圖式。

圖 1 係說明面塗層製程之代表性實施例，顯示一面塗層聚合物（其包含衍生自順丁烯二酸酐之酸酐部分其係與三甲胺反應）之開環及閉環反應；順丁烯二酸酐聚合物不溶於極性澆鑄溶劑且無法旋塗至嵌段共聚物；與鹼（諸如三甲胺）反應，則開環聚合物成為可旋塗的，但其現具有高表面能（因為該開環聚合物極性很大）；在旋塗之聚合物經加熱後則環閉合且具有較低表面能，使下方的嵌段共聚物能垂直定向；

圖 2 係顯示依據本文揭露之面塗層發明的材料的膜堆疊之特定實施例，所製備之層化膜堆疊組成物具有面塗層，於此例中，具有包含聚(順丁烯二酸酐--苯乙烯-嵌段-順丁烯二酸酐--4-(三氟甲基)苯乙烯-嵌段)之聚合物嵌段的面塗層、包含聚(苯乙烯-嵌段-4-三甲基矽基苯乙烯-嵌段-苯乙烯)之嵌段共聚物層、及包含聚(4-三級丁基苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯-共-4-乙炔基-疊氮苄)之表面處理層於晶圓上；退火之後，於組成物中形成層板(lamellae)；在脫除面塗層及蝕刻之後，暴露該層板；

圖 3 係說明用於一組特定材料之塗佈、退火及脫除製程的一具體實施例，該圖說明關於本文揭露之面塗層發明的處理步驟之代表性實驗程序；

圖 4 係提供面塗層設計之非限制實施例以顯示控制面塗層共聚物之各組分的相關組成；

圖 5 係提供一具體實施例的結果包括以面塗層製程定向之聚(苯乙烯-嵌段-4-三甲基矽基苯乙烯-嵌段-苯乙烯)嵌段共聚物膜的掃描電子顯微照片，此嵌段共聚物於缺乏面塗層時無法僅藉由加熱而定向；

圖 6 係提供代表性結果包括以面塗層製程定向之聚(4-三甲基矽基苯乙烯-嵌段-D,L-乳酸交酯)嵌段共聚物膜的掃描電子顯微照片。

【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如本發明相關技術領域中具有通常知識者所通常所瞭解之含義。諸如術語「一 (a/an) 」及「該 (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。本文術語係用於描述本發明之特定具體實施例，但其使用並非限定本發明，除了在申請專利範圍中所描述的。

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係包括具有相同原子序、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，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。

如本文所用，「鹼 (base)」係包含可與酸酐部分 (anhydride moiety) 反應者。

如本文所用，「表面能中和層 (surface energy neutralization layer)」係與「基板表面中和層 (substrate surface neutralization layer)」相同。

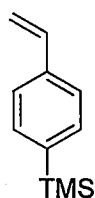
如本文所用，「刷聚合物 (brush polymer)」係附著於固體表面的一類聚合物 [2]。附著於固體表面的聚合物必須夠密以使得聚合物聚集，接著迫使聚合物自表面伸展以避免重疊。 [3]

在電子器件領域中，捲軸式加工 (roll-to-roll processing)，亦稱為捲材加工 (web processing)、捲盤式加工 (reel-to-reel processing) 或 R2R 為在可撓性塑膠或金屬箔之捲軸 (roll) 上形成電子器件的方法。在此用途之前的其他領域中，可提及施用塗層、印刷或執行其他製程的任何方法其以可撓性材料之捲軸開始且在加工之後再捲繞以形成輸出捲。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 (metalized polyethylene terephthalate)、金屬膜 (鋼)、玻璃膜 (例如 Corning Gorilla Glass)、石墨烯塗佈膜、聚萘二甲酸乙二酯 (polyethylene naphthalate)

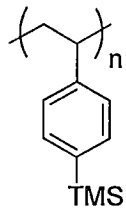
(Dupont Teonex) 及 凱通膜 (Kapton film.) 、 聚合物膜、金屬化聚合物膜、玻璃或矽、碳化聚合物膜、玻璃或矽。可能的聚合物膜包括聚對苯二甲酸乙二酯、凱通 (kapton) 、 麥拉 (mylar) 等。

如本文所用，嵌段共聚物由兩個或更多個聚合物鏈 (嵌段) 組成，其在化學上不同且彼此間共價連接。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。藉由利用化學或物理性質之對比導致各嵌段間之蝕刻速率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性質。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及定向。

4-三甲基矽基苯乙烯為苯乙烯衍生物的一個例子。單體係由如下結構所示：



且縮寫為 TMSS TMS-St。相應的聚合物結構為：



且縮寫為 PTMSS P(TMS-St)。

本發明亦涵蓋苯乙烯「衍生物」，其中苯乙烯基本結構係經修飾，例如，藉由添加取代基至環中。亦可使用圖 4 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 (oxo)」意謂 =O；「鹵基 (halo)」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」，或定向受控制之「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，諸如垂直層板、共平面圓柱及垂直圓柱，且此等可取決於膜厚度、表面能中和層及嵌段之化學性質。在一較佳具體實施例中，嵌段共聚物之區域 (domain) 係實質上垂直對準於第一膜之平面。奈米級之區 (region) 或區域 (domain) (亦即「微區域 (microdomain)」或「奈米區域 (nanodomain)」) 內之結構的定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，在一個具體實施例中，奈米結構之區域間距為約 50 nm 或更小。本文所述之方法可產生具有所要尺寸、形狀、定向及週期性的結構。隨後，在一個具體實施例中，此等結構可被蝕刻或另外進一步處理。

如所見，於一具體實施例中，本方法包含退火及較佳熱退火。非意欲限制本發明為僅有一種類型的退火或僅有一種退火方法。於一具體實施例中，退火包括音振處理（sonication）。於一具體實施例中，退火利用溶劑。重要地，所欲者為退火造成如下嵌段共聚物材料之重排。

本發明涉及使用共聚物面塗層其可旋塗於嵌段共聚物薄膜上，且用於藉加熱而控制嵌段共聚物之區域（domain）（或特徵）的定向，並於之後移除。面塗層使得在缺乏面塗層時無法僅藉加熱而定向之嵌段共聚物薄膜中的區域（domain）能定向。

於一具體實施例中，面塗層係由各種聚合物組分所組成。於一具體實施例中，酸酐為固定組分。於一具體實施例中，面塗層組分係可溶於鹼。於一具體實施例中，面塗層係溶於三甲胺。使用三甲胺係具有優點，包括能用於廣泛類型之化合物的優點。

於一具體實施例中，本發明涵蓋脫除面塗層。於部分具體實施例中，面塗層可被再分離（re-isolated）及再使用（reused）。

因此，已揭露用於薄膜嵌段共聚物之定向控制的酸酐共聚物面塗層之特定組成物及方法。然而，對本領域具有通常知識者而言顯然地，除所揭露者外還有更多可能的修飾，只要不悖離本文中之發明概念。因此，除受本揭露之精神限制外，本發明之標的不受限制。此外，在解釋本揭

露時，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」及「包括」應解釋為以非排他方式提及元件、組分或步驟，此表示可存在或使用所提及之元件、組分或步驟，或與未明確提及之其他元件、組分或步驟組合。

本文提及之所有公開案係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。本文論及之公開案僅係用於提供其在本申請案之申請日之前之揭露內容。不應理解為本文中認可本發明因先前發明而不具先於此等公開案的資格。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。

實施例 1

用於薄膜嵌段共聚物之定向控制的酸酐共聚物面塗層

0.5 重量%之聚(4-三級丁基苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯-共-4-乙烯基-疊氮苄)於甲苯中之溶液係以 0.2 微米 Chromafil® 過濾器過濾並以 3000 rpm 旋塗 30 秒 (sec) 以產生約 15 奈米 (nm) 之平滑膜。膜係於 250°C 在熱板 (hotplate) 加熱 5 分鐘以交聯且接著以甲苯於 3000 rpm 清洗 3 次以移除未交聯鏈。清洗後之最後的膜厚度為約 14 nm (以橢偏儀 (ellipsometry) 測量)。聚(苯乙烯-嵌段-4-三甲基矽基苯乙烯-嵌段-苯乙烯)於甲苯中之各種濃度溶液(1-2.5 重量%)係以 0.2 微米 Chromafil® 過濾器過濾並以各種轉速澆鑄 (cast) 至經交聯的基板表面上以製造

相對平滑膜具有厚度為 $\sim 30-60$ nm ($1-2 \cdot L_0$)。1 重量%之面塗層 (參見圖 5) 於 3 : 1 (質量) MeOH : aq. 30 重量% NH₄OH 溶液中之溶液, 係隨後以 3000 rpm 旋塗於 BCP 膜上。發現 MeOH : aq. 30 重量% NH₄OH 之質量比 3 : 1 的溶液不會造成嵌段共聚物膜厚度改變 (以橢偏儀測量)。樣品係於 Thermolyne HP-11515B 熱板上以 190°C 退火一分鐘。將其快速移走並於固體金屬塊上冷卻至室溫。面塗層係以 3 : 1 之 MeOH : aq. 30 重量% NH₄OH 溶液脫除。經脫除之樣品含有少量 (≤ 5 nm) 殘留面塗層。嵌段共聚物膜係以氧電漿蝕刻而蝕刻嵌段共聚物, 使用下列條件: 壓力 = 20 mTorr, RF 功率 = 10 W, ICP 功率 = 50 W, O₂ 流速 = 75 sccm, 氬流速 = 75 sccm, 溫度 = 15°C, 時間 = 30 秒。參見圖 5。

實施例 2

0.5 重量%之聚(4-甲氧基苯乙烯-共-4-乙烯基-疊氮苄)(XST-OMe)的甲苯溶液係以 3000 rpm、30 秒旋塗至晶圓上 (其已分別使用丙酮及異丙醇清洗三次)。晶圓在熱板上於 250°C 退火 5 分鐘 (開放於大氣) 以交聯該膜。當從熱板移走並冷卻至室溫, 之後便令晶圓浸在甲苯中 2 分鐘並吹乾兩次以移除未交聯聚合物。典型的膜厚度為於 13-15 nm 之等級 (以橢偏儀測量)。將 1 重量%之形成層狀的聚(4-三甲基矽基苯乙烯-嵌段-D,L-乳酸交酯)之甲苯溶液施用於經交聯的 XST-OMe 膜上。圖 6 所示之面塗層係

隨後以 30 重量% aq. NH_4OH 旋塗 60 nm(TC-PS)。使用甲醇伴隨 TC-PS 的施用以製造更均勻的面塗層薄膜。發現 30 重量% aq. NH_4OH 之溶液不會影響嵌段共聚物膜厚度（以橢偏儀測量）。三層膜堆疊係接著於 170°C 退火（為了 PTMSS-PLA，在真空烘箱中）20 小時（h）。當退火完成，令在真空烘箱中退火之 PTMSS-PLA 樣品在烘箱下冷卻下來至室溫，經約 5 h 之歷程。面塗層係以 30 重量% aq. NH_4OH 藉由以 3000 rpm 旋轉晶圓並以吸量管（pipette）施加 20 滴脫除溶液（stripping solution）而脫除。一般而言，經脫除之膜含有，如果有的話，非常少的可察覺之殘留面塗層（<4 nm）（以橢偏儀測量）。經脫除之樣品係直接成像而不蝕刻。參見圖 6。

參考文獻：

1. BATES, F. S. AND FREDRICKSON, G. H. (1990) "嵌段共聚物熱力學：理論與實驗"，*ANNU. REV. PHYS. CHEM.* 41, 525-557。

2. MILNER, S. T. (1991) "聚合物刷"，*SCIENCE* 251(4996), 905-914。

3. ZHAO, B. AND BRITTAIN, W. J. (2000) "聚合物刷：表面-固定巨分子"，*PROG. POLYM. SCI.* 25(5), 677-710。

I658055

發明摘要

※申請案號：103120171

※申請日：103 年 06 月 11 日 ※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

用於薄膜嵌段共聚物之定向控制之酸酐共聚物面塗層

ANHYDRIDE COPOLYMER TOP COATS FOR ORIENTATION

CONTROL OF THIN FILM BLOCK COPOLYMERS

【中文】

使用自組裝嵌段共聚物結構製造改進的微影圖案，係依靠控制薄膜中此等結構的定向。尤其是，圓柱及層板垂直於嵌段共聚物膜之平面的定向，是大多數應用所需的。達成定向的較佳方法是藉由加熱。本發明涉及使用極性轉換面塗層以藉由加熱控制嵌段共聚物薄膜定向。可藉由極性澆鑄溶劑使面塗層旋塗於嵌段共聚物薄膜上，其於熱退火時改變組成以變成“中性”。面塗層使容易達成嵌段共聚物的定向控制（其否則無法僅藉由加熱達成）。

【 英文 】

The use of self-assembled block copolymer structures to produce advanced lithographic patterns relies on control of the orientation of these structures in thin films. In particular, orientation of cylinders and lamellae perpendicular to the plane of the block copolymer film is required for most applications. The preferred method to achieve orientation is by heating. The present invention involves the use of polarity-switching top coats to control block copolymer thin film orientation by heating. The top coats can be spin coated onto block copolymer thin films from polar casting solvents and they change composition upon thermal annealing to become "neutral". Top coats allow for the facile orientation control of block copolymers which would otherwise not be possible by heating alone.

申請專利範圍

1. 一種形成層化結構的方法，其包括：
 - a. 提供具有表面的基板、表面中和層、嵌段共聚物及面塗層；
 - b. 以該表面中和層處理該基板表面以形成第一層；
 - c. 於使在該表面上形成包含嵌段共聚物膜之第二層的條件下，以嵌段共聚物塗佈該表面中和層；以及
 - d. 以於溶劑或溶劑混合物中之面塗層塗佈該嵌段共聚物以在該表面上形成第三層，其中該面塗層係於不會損害、溶解或溶脹該嵌段共聚物的溶劑或溶劑混合物中，其中該第三層使得能僅藉由熱退火而使嵌段共聚物之區域（domain）定向為垂直於膜之平面。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，缺乏該面塗層時，熱退火無法製造垂直特徵。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，步驟 d) 之該面塗層係於會與該面塗層反應的溶劑中。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，步驟 d) 之該面塗層係於溶劑混合物中，該溶劑混合物包含會與該面塗層反應的組分。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該面塗層係溶解於包含由水及有機溶劑所組成之群組中的至少一者的液體。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該面塗層係

溶解於包含由水及有機溶劑所組成之群組中的任二者或更多者之混合物的液體。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該液體進一步含有鹼。

8.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該液體為鹼。

9.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，該鹼為胺。

10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中，該胺係選自附於任何官能性基團之組合的胺。

11.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中，該胺為鹽。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中，該鹽具有選自由銨陽離子及脂族銨陽離子所組成之群組的陽離子。

13.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中，該鹽包括陽離子之組合。

14.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中，該鹽包括陰離子。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中，該陰離子為氫氧化物陰離子。

16.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，該鹼包括氫氧化銨。

17.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，該鹼包括氫氧化烷基銨 (alkyl ammonium hydroxide)。

18.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，該鹼包括

三甲胺。

19.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，該鹼包括鹽及胺的混合物。

20.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中，經反應之面塗層係經再分離 (re-isolated)。

21.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中，經溶解的面塗層係經再分離。

22.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，經再分離之面塗層係再使用於如申請專利範圍第 1 項之方法中的步驟 d。

23.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該面塗層係藉由選自由沉澱、蒸發及蒸餾所組成之群組的一或多種技術而再分離。

24.如申請專利範圍第 1 項之方法，進一步包括於步驟 d)後之熱退火。

25.如申請專利範圍第 24 項之方法，進一步包括以不會損害、溶解或顯著溶脹該嵌段共聚物之脫除溶劑 (stripping solvent) 自該嵌段共聚物移除該面塗層。

26.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該面塗層包含酸酐。

27.如申請專利範圍第 26 項之方法，其中，該酸酐係衍生自順丁烯二酸酐。

28.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該基板係選自由矽、氧化矽、玻璃、表面經改質玻璃、塑膠、陶

瓷、透明基板、可撓基板 (flexible substrate) 及用於捲軸式加工 (roll-to-roll processing) 之基板所組成之群組。

29.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該嵌段共聚物包含複數個不同的嵌段。

30.如申請專利範圍第 29 項之方法，其中，該嵌段共聚物包含以不同於其他嵌段之速率蝕刻的至少一嵌段。

31.如申請專利範圍第 29 項之方法，其中，該嵌段共聚物於至少一嵌段中包含矽。

32.如申請專利範圍第 29 項之方法，其中，該嵌段共聚物為聚(苯乙烯-嵌段-4-三甲基矽基苯乙烯-嵌段-苯乙烯)。

33.如申請專利範圍第 29 項之方法，其中，該嵌段共聚物為聚(4-三甲基矽基苯乙烯-嵌段-D,L-乳酸交酯)。

34.如申請專利範圍第 29 項之方法，其中，該嵌段共聚物於至少一嵌段中包含錫。

35.如申請專利範圍第 29 項之方法，其中，該嵌段共聚物包含無機組分。

36.如申請專利範圍第 29 項之方法，其中，該嵌段共聚物包含有機金屬化合物組分。

37.如申請專利範圍第 24 項之方法，其中，該熱退火使形成垂直於膜之平面的嵌段共聚物區域。

38.如申請專利範圍第 37 項之方法，其中，區域的形態係選自由層狀、球狀及圓柱狀所組成之群組。

39.如申請專利範圍第 24 項之方法，其中，該熱退火係於選自由下列所組成之群組的條件下實施：大氣環境、惰性氣體環境、減壓及增壓。

40.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該表面中和層包含選自由下列所組成之群組的組分：交聯聚合物、刷（brush）、自組裝單層、化學改質表面、物理改質表面及熱固化表面。

41.一種形成層化結構的方法，其包括

a)提供具有表面的基板、表面中和層、嵌段共聚物及面塗層；

b)以該表面中和層處理該基板表面以形成第一層；

c)於使在該表面上形成包含嵌段共聚物膜之第二層的條件下，以嵌段共聚物塗佈該表面中和層；以及

d)以於溶劑或溶劑混合物中之面塗層塗佈該嵌段共聚物以在該表面上形成第三層，該第三層具有第一表面能；

e)於 i)由該第一表面能轉為第二表面能且該第二表面能係低於該第一表面能、以及 ii)使得嵌段共聚物特徵定向為垂直於膜之平面的條件下，處理該第三層。

42.如申請專利範圍第 41 項之方法，其中，步驟 e)之該處理包括熱退火。

43.如申請專利範圍第 42 項之方法，其中，缺乏面塗層時，熱退火無法製造垂直特徵。

44.如申請專利範圍第 41 項之方法，其中，該面塗層係溶於三甲胺。

45.如申請專利範圍第 41 項之方法，其中，該塗佈係包括旋塗。