



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106977673 A

(43)申请公布日 2017. 07. 25

(21)申请号 201610831961.6

C08F 212/14(2006.01)

(22)申请日 2016.09.19

(30)优先权数据

10-2015-0145431 2015.10.19 KR

(71)申请人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

申请人 高丽大学校 产学协力团

(72)发明人 权承哲 朴贞珠 李时镛 金垠成

李京美 方峻昱 禹尚勋

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 金拟粲

(51)Int.Cl.

C08F 293/00(2006.01)

C08F 220/14(2006.01)

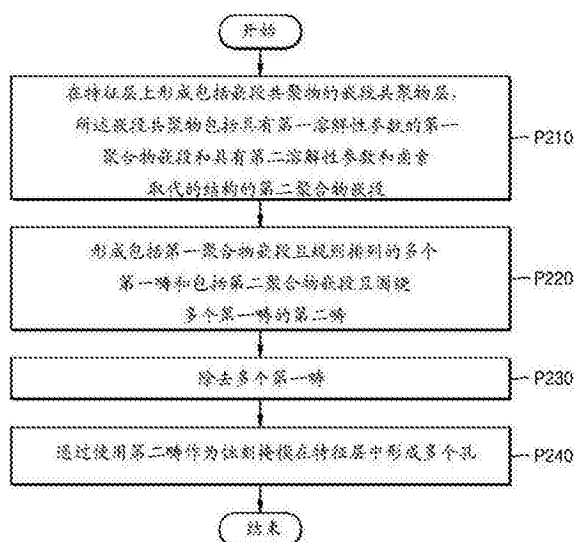
权利要求书5页 说明书16页 附图18页

(54)发明名称

嵌段共聚物以及使用其制造集成电路器件的方法

(57)摘要

本发明涉及嵌段共聚物以及使用其制造集成电路器件的方法。嵌段共聚物包括具有不同结构的第一聚合物嵌段和第二聚合物嵌段,且所述第一聚合物嵌段和所述第二聚合物嵌段之一具有卤素取代的结构。



1. 嵌段共聚物, 包括

具有不同结构的第一聚合物嵌段和第二聚合物嵌段, 所述第一聚合物嵌段和所述第二聚合物嵌段之一具有卤素取代的结构。

2. 如权利要求1所述的嵌段共聚物, 其中

所述第一聚合物嵌段和所述第二聚合物嵌段具有不同的溶解度参数; 且

所述第一聚合物嵌段和所述第二聚合物嵌段中的具有卤素取代的结构的一个具有较小的溶解度参数。

3. 如权利要求1所述的嵌段共聚物, 其中

所述第一聚合物嵌段包括得自丙烯酸酯的重复单元; 且

所述第二聚合物嵌段包括得自如下的苯乙烯或苯乙烯的衍生物的重复单元: 其具有在苯乙烯的 α 位处的氢原子的至少一个和在苯乙烯的衍生物的 α 位处的取代基中的氢原子的至少一个被卤素原子代替。

4. 嵌段共聚物, 包括:

具有第一溶解度参数的第一聚合物嵌段; 和

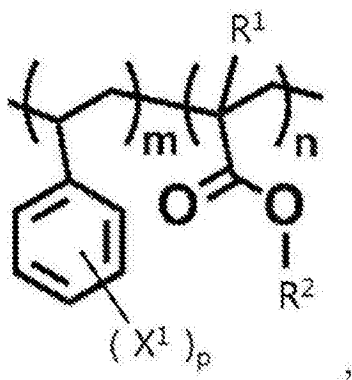
具有小于所述第一溶解度参数的第二溶解度参数的第二聚合物嵌段, 所述第二聚合物嵌段包括卤素取代的结构。

5. 如权利要求1或4所述的嵌段共聚物, 其中

所述第一聚合物嵌段包括得自丙烯酸酯的重复单元; 且

所述第二聚合物嵌段包括包含卤素取代的芳族基团的重复单元。

6. 如权利要求1或4所述的嵌段共聚物, 其中所述嵌段共聚物包括以下式(1)的结构:
式(1)



其中

X^1 为卤素原子,

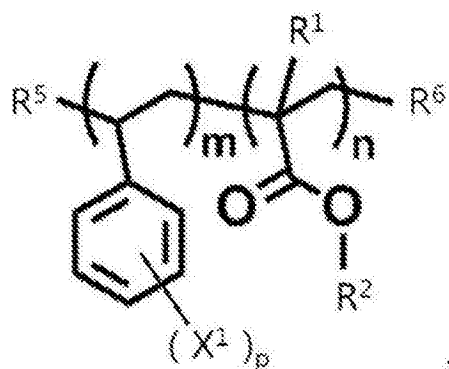
p 为1-5的整数,

R^1 和 R^2 各自为如下之一: 氢原子、 C_1 - C_5 直链或支化烷基、和 C_1 - C_5 卤代烷基, 且

$m/(m+n) = 0.6-0.8$ 。

7. 如权利要求4所述的嵌段共聚物, 其中所述嵌段共聚物包括以下式(3)的结构:

式(3)



其中

X^1 为卤素原子,

p 为1-5的整数,

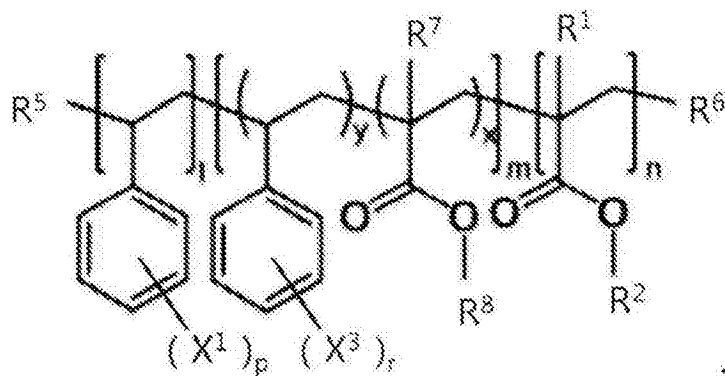
R^1 和 R^2 各自为如下之一:氢原子、 C_1 - C_5 直链或支化烷基、和 C_1 - C_5 卤代烷基,

R^5 为由 $-S-(C=S)-R'$ 表示的含硫官能团,其中 R' 为如下之一:取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{25} 烯基、取代或未取代的 C_2 - C_{25} 炔基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷硫基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基氨基、或取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基, R^6 为氢原子、卤素原子、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷硫基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基、取代或未取代的 C_6 - C_{25} 芳氧基羰基、羧基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 酰氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 氨基甲酰基、或氰基,且

$$m/(m+n) = 0.6-0.8.$$

8. 如权利要求4所述的嵌段共聚物,其中所述嵌段共聚物包括以下式(5)的结构:

式(5)



其中

X^1 和 X^3 各自为卤素原子,

p 和 r 各自为1-5的整数,

R^1 、 R^2 、 R^7 和 R^8 各自为如下之一:氢原子、 C_1 - C_5 直链或支化烷基、或 C_1 - C_5 卤代烷基,且 R^5 为由 $-S-(C=S)-R'$ 表示的含硫官能团,其中 R' 为取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{25} 烯基、取代或未取代的 C_2 - C_{25} 炔基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷硫基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基氨基、或取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基, R^6 为氢原子、卤素原子、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷硫基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基、取代或未取代的

C₆-C₂₅芳氧基羰基、羧基、取代或未取代的C₁-C₂₅酰氧基、取代或未取代的C₁-C₂₅氨基甲酰基、或氰基，

$$1/(1+m+n)=0.6-0.8,$$

$$m/(1+m+n)=0.01-0.15, \text{ 和}$$

$$x/(x+y)=0.2-0.8。$$

9. 嵌段共聚物，包括：

包括聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)、聚(环氧乙烷) (PEO)、聚(乳酸) (PLA) 和聚异戊二烯 (PI) 的至少一种的第一聚合物嵌段；和

包括卤素取代的苯乙烯的第二聚合物嵌段。

10. 如权利要求9所述的嵌段共聚物，其中

所述第一聚合物嵌段为PMMA；且

所述第二聚合物嵌段为聚(氟化苯乙烯) (PFS)。

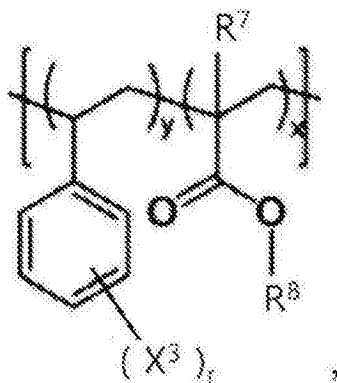
11. 如权利要求9所述的嵌段共聚物，其中所述第二聚合物嵌段具有比所述第一聚合物嵌段小的溶解度参数。

12. 如权利要求1、4或9所述的嵌段共聚物，进一步包括：

连接所述第一聚合物嵌段和所述第二聚合物嵌段的无规嵌段共聚物，所述无规嵌段共聚物具有无规共聚的至少两种重复单元。

13. 如权利要求12所述的嵌段共聚物，其中所述无规嵌段共聚物由以下式(4)表示：

式(4)



其中

X³为卤素原子，

r为1-5的整数，

R⁷和R⁸各自为如下之一：氢原子、C₁-C₅直链或支化烷基、和C₁-C₅卤代烷基，且

$$x/(x+y)=0.2-0.8。$$

14. 如权利要求1或9所述的嵌段共聚物，进一步包括：

连接至所述第一聚合物嵌段的第一端基和连接至所述第二聚合物嵌段的第二端基，

其中所述第一端基和所述第二端基之一包括二硫代酯端基和三硫代碳酸酯端基的至少一种。

15. 方法，包括：

在特征层上形成嵌段共聚物层，所述嵌段共聚物层包括嵌段共聚物，所述嵌段共聚物包括具有第一溶解度参数的第一聚合物嵌段和具有比所述第一溶解度参数小的第二溶解

度参数的第二聚合物嵌段,且所述第二聚合物嵌段具有卤素取代的结构;

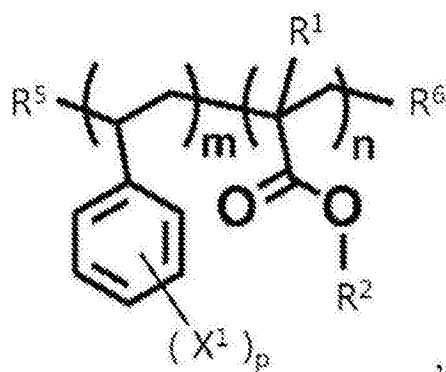
通过使所述嵌段共聚物层相分离而形成多个第一畴和第二畴,所述多个第一畴为规则排列的且包括所述第一聚合物嵌段,并且所述第二畴围绕所述多个第一畴的每一个且包括所述第二聚合物嵌段;

除去所述多个第一畴;和

通过经由使用所述第二畴作为蚀刻掩模蚀刻所述特征层而在所述特征层中形成多个孔。

16. 如权利要求15所述的方法,其中形成嵌段共聚物层形成包括以下式(3)的结构的嵌段共聚物:

式(3)



其中

X^1 为卤素原子,

p 为1-5的整数,

R^1 和 R^2 各自为如下之一:氢原子、 C_1 - C_5 直链或支化烷基、或 C_1 - C_5 卤代烷基, R^5 为由-S-(C=S)- R' 表示的含硫官能团,其中 R' 为取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{25} 烯基、取代或未取代的 C_2 - C_{25} 炔基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷硫基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基氨基、或取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基, R^6 为氢原子、卤素原子、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷硫基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基、取代或未取代的 C_6 - C_{25} 芳氧基羰基、羧基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 酰氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 氨基甲酰基、或氰基,且

$$m/(m+n)=0.6-0.8。$$

17. 如权利要求15所述的方法,其中

形成嵌段共聚物层形成包括连接至所述第一聚合物嵌段的第一端基和连接至所述第二聚合物嵌段的第二端基的嵌段共聚物;和

所述第一端基和所述第二端基各自包括由-S-(C=S)- R' 之一表示的含硫官能团(其中 R' 为如下之一:取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{25} 烯基、取代或未取代的 C_2 - C_{25} 炔基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷硫基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基氨基、和取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基)、氢原子、卤素原子、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷硫基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基、取代或未取代的 C_6 - C_{25} 芳氧基羰基、羧基、取代或

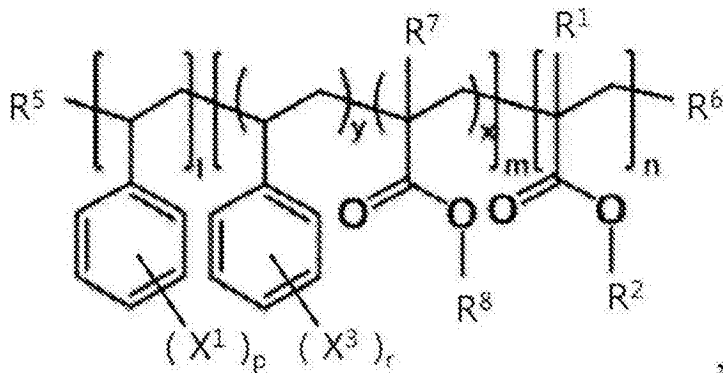
未取代的C₁-C₂₅酰氧基、取代或未取代的C₁-C₂₅氨基甲酰基、或氰基。

18. 如权利要求15所述的方法, 其中形成嵌段共聚物层形成包括连接所述第一聚合物嵌段和所述第二聚合物嵌段的无规嵌段共聚物的嵌段共聚物, 所述无规嵌段共聚物具有无规共聚的至少两种重复单元。

19. 如权利要求18所述的方法, 其中所述无规嵌段共聚物可具有1kg/mol-15kg/mol的分子量。

20. 如权利要求15所述的方法, 其中形成嵌段共聚物层形成包括以下式(5)的结构的嵌段共聚物:

式(5)



其中

X¹和X³各自为卤素原子,

p和r各自为1-5的整数,

R¹、R²、R⁷和R⁸各自为如下之一: 氢原子、C₁-C₅直链或支化烷基、或C₁-C₅卤代烷基, 且

R⁵为由-S-(C=S)-R'表示的含硫官能团, 其中R'为如下之一: 取代或未取代的C₁-C₂₅烷基、取代或未取代的C₂-C₂₅烯基、取代或未取代的C₂-C₂₅炔基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的C₁-C₂₅烷硫基、取代或未取代的C₁-C₂₅烷氧基、取代或未取代的C₁-C₂₅烷基氨基、或取代或未取代的C₆-C₁₀芳基, R⁶为氢原子、卤素原子、取代或未取代的C₁-C₂₅烷基、取代或未取代的C₁-C₂₅烷硫基、取代或未取代的C₆-C₁₀芳基、取代或未取代的C₆-C₂₅芳氧基羰基、羧基、取代或未取代的C₁-C₂₅酰氧基、取代或未取代的C₁-C₂₅氨基甲酰基、或氰基,

$$1/(1+m+n)=0.6-0.8,$$

$$m/(1+m+n)=0.01-0.15, \text{ 和}$$

$$x/(x+y)=0.2-0.8。$$

嵌段共聚物以及使用其制造集成电路器件的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2015年10月19日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2015-0145431的权益,其公开内容全部引入本文中作为参考。

技术领域

[0003] 本发明构思的示例实施方式涉及嵌段共聚物以及使用其制造集成电路器件的方法,更特别地涉及具有提高的聚合物材料的有效分散性(Defect)的嵌段共聚物以及能够通过使用所述嵌段共聚物形成精细图案的制造集成电路器件的方法。

背景技术

[0004] 随着半导体器件已经高度集成化,由各单位单元(元件)占据的面积当在平面图中观看时已变得更小。响应于单位单元的面积的减小,具有数纳米至数十纳米的纳米级的关键尺寸(特征尺寸,CD)的设计规则被应用。

发明内容

[0005] 本发明构思的示例实施方式提供具有能够通过如下改善相分离特性的结构的嵌段共聚物:当通过使用定向自组装(DSA)技术以约50nm或更多的相对大的间距重复地形成多个精细孔图案时提高有效分散性。

[0006] 本发明构思的示例实施方式提供能够形成待用于集成电路器件中的精细图案的方法,所述精细图案通过如下而具有改善的CD均匀性:当通过使用DSA技术以约50nm或更多的相对大的间距重复地形成多个精细孔图案时提供改善的相分离特性和改善的垂直定向(排列)特性。

[0007] 根据本发明构思的示例实施方式,嵌段共聚物包括具有不同结构的第一聚合物嵌段和第二聚合物嵌段,和所述第一聚合物嵌段和所述第二聚合物嵌段之一具有卤素取代的结构。

[0008] 根据本发明构思的示例实施方式,嵌段共聚物包括具有第一溶解度参数的第一聚合物嵌段和具有比所述第一溶解度参数小的第二溶解度参数且包括卤素取代的结构的第二聚合物嵌段。

[0009] 根据本发明构思的示例实施方式,方法包括:在特征层上形成嵌段共聚物层,所述嵌段共聚物层包括嵌段共聚物,所述嵌段共聚物包括具有第一溶解度参数的第一聚合物嵌段和具有比所述第一溶解度参数小的第二溶解度参数的第二聚合物嵌段,且所述第二聚合物嵌段具有卤素取代的结构;通过使所述嵌段共聚物层相分离而形成多个第一畴和第二畴,所述多个第一畴包括所述第一聚合物嵌段且为规则排列的,并且所述第二畴包括所述第二聚合物嵌段且围绕所述多个第一畴的每一个;除去所述多个第一畴;和通过经由使用所述第二畴作为蚀刻掩模蚀刻所述特征层而在所述特征层中形成多个孔。

[0010] 根据本发明构思的示例实施方式,嵌段共聚物包括包含聚(甲基丙烯酸甲酯)

(PMMA)、聚(环氧乙烷)(PEO)、聚(乳酸)(PLA)和聚异戊二烯(PI)的至少一种的第一聚合物嵌段和包括卤素取代的苯乙烯的第二聚合物嵌段。

附图说明

[0011] 如在附图中所示的,从本发明构思的非限制性实施方式的更具体描述,本发明构思的前述和其它特征将明晰,其中在不同的图中相同的参考标记始终指代相同的部件。附图不一定按比例,而是将重点放在说明本发明构思的原理上。在图中:

[0012] 图1是根据示例实施方式的嵌段共聚物的示意性方框图;

[0013] 图2是根据示例实施方式的在嵌段共聚物的相分离之后获得的自组装层的示意图;

[0014] 图3是根据示例实施方式的嵌段共聚物的示意性方框图;

[0015] 图4是根据示例实施方式的在嵌段共聚物的相分离之后获得的自组装层的示意图;

[0016] 图5是根据示例实施方式的嵌段共聚物的示意性方框图;

[0017] 图6是用于描述合成PFS-b-PMMA嵌段共聚物的过程的示意图;

[0018] 图7是用于描述合成PFS-b-P(FS-r-MMA)-b-PMMA嵌段共聚物的过程的示意图;

[0019] 图8A是显示在合成实施例1中获得的根据合成PFS-b-PMMA嵌段共聚物的过程的聚合物嵌段的凝胶渗透色谱法(GPC)迹线(trace)的图;

[0020] 图8B是显示在合成实施例2中获得的根据合成PFS-b-P(FS-r-MMA)-b-PMMA嵌段共聚物的过程的聚合物嵌段的GPC迹线的图;

[0021] 图8C是显示在合成实施例3中获得的根据合成PFS-b-P(FS-r-MMA)-b-PMMA嵌段共聚物的过程的聚合物嵌段的GPC迹线的图;

[0022] 图9A是显示根据示例实施方式的包括基于二硫代苯甲酸酯的化合物的可逆加成-断裂链转移(RAFT)试剂和能由所述RAFT试剂获得的嵌段共聚物的表;

[0023] 图9B是显示根据示例实施方式的包括基于三硫代碳酸酯的化合物的RAFT试剂和能由所述RAFT试剂获得的嵌段共聚物的表;

[0024] 图10A、11A、12A、13A和14A是用于描述形成精细图案的方法的平面图,且图10B、11B、12B、13B和14B分别为沿着图10A、11A、12A、13A和14A的线B-B'所取的横截面图;

[0025] 图15A-15C是分别显示根据示例实施方式的嵌段共聚物的相分离特性的评价结果的扫描电子显微镜(SEM)图像;

[0026] 图15D是显示根据对比例的PS-b-PMMA嵌段共聚物的相分离特性的评价结果的SEM图像;

[0027] 图16A是显示分别在由根据实施例1-3的嵌段共聚物和根据对比例的嵌段共聚物获得的自组装层中形成的多个孔的图案形状的分析结果的图;

[0028] 图16B是用于描述计算在由根据实施例1-3的嵌段共聚物和根据对比例的嵌段共聚物获得的自组装层中形成的多个孔的间距的方法的图;

[0029] 图17是显示根据在根据示例实施方式的嵌段共聚物各自中的P(FS-r-MMA)嵌段的体积分数的间距增加率的图;

[0030] 图18是根据示例实施方式的制造集成电路器件的方法的流程图;

[0031] 图19是根据示例实施方式的包括集成电路器件的系统的方框图；和

[0032] 图20是根据示例实施方式的包括集成电路器件的存储卡的方框图；

[0033] 应注意,这些图意图说明在一些示例实施方式中使用的方法和/或结构的一般特性并且对下面提供的书面描述进行补充。然而,这些图不是按比例的和可未精确地反映任何给出的实施方式的精确结构或性能特性,且不应解释为限定或限制由示例实施方式涵盖的值或性质的范围。

具体实施方式

[0034] 在下文中,将参照附图详细地描述示例实施方式。在图中,相同的附图标记用于指代相同的要素并且将省略其多余的描述。

[0035] 在本说明书中,术语“取代(的)”可意为在化合物或基团中的氢原子被选自如下的取代基代替:卤素原子、羟基、烷氧基、硝基、氰基、氨基、叠氮基、脒基、胼基、胍基、羰基、氨基甲酰基、硫醇基、酯基、羧基或其盐、磺酸基团或其盐、磷酸基团、磷酸盐基团、C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔基、C₆-C₃₀芳基、C₇-C₃₀芳烷基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₂₀杂烷基、C₃-C₂₀杂芳基-烷基、C₃-C₃₀环烷基、C₃-C₁₅环烯基、C₃-C₁₅环炔基、C₂-C₂₀杂环烷基、及其组合。

[0036] 术语“C₁-C₂₀烷基”可意为直链或支化的烷基,其具有约1-约20个碳原子。烷基的实例可包括选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、和正辛基的至少一种,但不限于此。

[0037] 术语“C₃-C₃₀环烷基”可意为包括选自如下的至少一种的环烷基:环己基、环戊基、和环丙基。所述烷基可为具有约1-约6个碳原子的直链或支化烷基。

[0038] 术语“C₆-C₃₀芳基”可意为C₆-C₃₀芳族烃基。所述C₇-C₃₀芳烷基的实例可包括选自苯基、萘基、蒽基、菲基、和芴基的至少一种,但不限于此。

[0039] 术语“卤素取代的苯乙烯”可意为在苯乙烯的 α 位处的氢原子的至少一个或者在苯乙烯的衍生物的 α 位处的取代基中的氢原子的至少一个被卤素原子代替。所述卤素原子的实例可包括选自氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)和碘(I)的至少一种。

[0040] 术语“PDI”或“ $\overline{D}$ ”可为嵌段共聚物的多分散性,其根据方程 $PDI = MW/MN$ 确定(其中MW为嵌段共聚物的重均分子量,且MN为嵌段共聚物的数均分子量)。

[0041] 图1为根据示例实施方式的嵌段共聚物10的示意图。

[0042] 参照图1,根据示例实施方式的嵌段共聚物10可包括具有不同的结构的第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14。

[0043] 选自第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14的一个可具有卤素取代的结构。在示例实施方式中,第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14可具有不同的溶解度参数。第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14中的具有较小的溶解度参数的一个可具有卤素取代的结构。

[0044] 第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14之间的溶解度参数的差异可影响嵌段共聚物10的弗洛里-哈金斯(Flory-Huggins)相互作用参数 χ 。例如,随着第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14之间的溶解度参数的差异变得更大,嵌段共聚物10的弗洛里-哈金斯相互作用参数 χ 可进一步增加。

[0045] 更具体地,在其中使用嵌段共聚物10通过定向自组装技术(DSA)形成精细图案的

情况下,影响将形成的精细图案的关键尺寸(CD)均匀性的所述精细图案的线边缘粗糙度(LER)可通过如下确定:在嵌段共聚物10的相分离之后获得的产物的包括第一聚合物嵌段12的第一畴和包括第二聚合物嵌段14的第二畴之间的边界上的聚合物嵌段之间的界面宽度。所述界面宽度可根据以下方程1通过第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14之间的弗洛里-哈金斯相互作用参数 x 确定:

[0046] [方程1]

[0047] 界面宽度 = $2a(6x)^{-1/2}$,

[0048] 其中“ a ”为包括第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14的聚合物链的统计链段长度且为比例常数。

[0049] 在嵌段共聚物10中,如下可为合乎需要的:增加弗洛里-哈金斯相互作用参数 x 以进一步降低界面宽度。根据以下方程2,两个聚合物嵌段A和B之间的弗洛里-哈金斯相互作用参数 x_{AB} 可被所述两个聚合物嵌段A和B之间的溶解度参数的差异 $\delta_A - \delta_B$ 影响:

[0050] [方程2]

[0051] $x_{AB} = (V/RT) / (\delta_A - \delta_B)$,

[0052] 其中 V 为参考单位的摩尔体积, R 为气体常数,且 T 为绝对温度。

[0053] 即,随着第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14之间的溶解度参数的差异增加,第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14之间的弗洛里-哈金斯相互作用参数 x 可增加。因此,通过增加第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14之间的溶解度参数的差异,第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14之间的弗洛里-哈金斯相互作用参数 x 可进一步增加,使得嵌段共聚物10的界面宽度可进一步降低。因此,改善使用嵌段共聚物10通过DSA技术形成的精细图案的LER和CD均匀性可为可能的。

[0054] 依照根据示例实施方式的嵌段共聚物10,为了进一步增加第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14之间的溶解度参数的差异,第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14中的具有较小的溶解度参数的一个可具有卤素取代的结构。

[0055] 在示例实施方式中,第一聚合物嵌段12可包括得自丙烯酸酯的重复单元。第二聚合物嵌段14可包括包含卤素取代的芳族基团的重复单元。例如,第一聚合物嵌段12可包括聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA),且第二聚合物嵌段14可包括卤素取代的聚苯乙烯(PS)。PMMA的溶解度参数可为约 $19.0\text{MPa}^{1/2}$,且PS的溶解度参数可为约 $18.5\text{MPa}^{1/2}$ 。在根据示例实施方式的嵌段共聚物10中,第二聚合物嵌段14可包括卤素取代的PS而非PS,其溶解度参数小于包括在第一聚合物嵌段12中的PMMA的溶解度参数。因为卤素原子被引入至PS,因此进一步降低包括卤素取代的PS的第二聚合物嵌段14的溶解度参数可为可能的。因此,在包括PMMA-*b*-PS的嵌段共聚物中,第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14之间的溶解度参数的差异可变得比PMMA和PS之间的溶解度参数的差异大。结果,获得具有比PMMA-*b*-PS的弗洛里-哈金斯相互作用参数 x 大的弗洛里-哈金斯相互作用参数 x 的嵌段共聚物10可为可能的。

[0056] 另外,对于预定的分子量,根据示例实施方式的嵌段共聚物10可具有比具有普通(common)结构的嵌段共聚物的多分散性(PDI)大的多分散性(PDI)。在示例实施方式中,嵌段共聚物10的分子量可在约 80kg/mol -约 100kg/mol 的范围内。具有在所述范围内的分子量的嵌段共聚物10可具有至少1.2的多分散性。

[0057] 图2是在图1中所示的嵌段共聚物10的相分离之后获得的自组装层的示意图。图2

是包括包含第一聚合物嵌段12的第一畴D1和包含第二聚合物嵌段14的第二畴D2的聚合物链的图。

[0058] 在图2中,虚线可表示在第一畴D1和第二畴D2之间的接合点JP1。

[0059] 如图2中所示,因为根据示例实施方式的嵌段共聚物10具有相对大的多分散性,故在嵌段共聚物10的相分离之后获得的自组装层中聚合物链各自的长度可为不同的(多样的),所述聚合物链包括包含第一聚合物嵌段12的第一畴D1和包含第二聚合物嵌段14的第二畴D2。所述聚合物链的末端部分可不位于恒定的位置处,而是可在第一畴D1和第二畴D2各自中在宽范围E1和E2中到处分布。因此,为了恒定地保持相分离的嵌段共聚物10的整体密度,由所述聚合物链的二维形变产生的拉伸能在第一畴D1和第二畴D2中可降低。结果,在第一畴D1和第二畴D2之间的界面上界面能可降低。另外,当包括多个接触孔的精细图案通过使用包括第一畴D1和第二畴D2的自组装层形成时,所述多个接触孔的间距可增加。

[0060] 图1中所示的第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14各自可包括选自如下的至少一种:得自取代或未取代的丙烯酸酯、取代或未取代的苯乙烯或其衍生物、取代或未取代的环氧烷、和取代或未取代的异戊二烯的重复单元,但是包括在第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14各自中的重复单元不限于此。

[0061] 在示例实施方式中,图1中所示的嵌段共聚物10的第一聚合物嵌段12可包括得自丙烯酸酯的重复单元。第二聚合物嵌段14可包括包含卤素取代的芳族基团的重复单元。所述卤素原子的实例可包括选自F、Cl、Br和I的至少一种。

[0062] 在示例实施方式中,第一聚合物嵌段12与第二聚合物嵌段14的比率可在约6:4-约8:2的范围内。

[0063] 例如,第一聚合物嵌段12可包括选自如下的至少一种:得自丙烯酸酯(例如,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苣酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸3,4-环氧基环己基甲酯、和丙烯酸(3-三甲氧基甲硅烷基)丙酯)的重复单元。替代地,第一聚合物嵌段12可包括选自如下的至少一种:得自甲基丙烯酸酯(例如,甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟苄酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苣酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸3,4-环氧基环己基甲酯、和丙烯酸(3-三甲氧基甲硅烷基)丙酯)的重复单元。

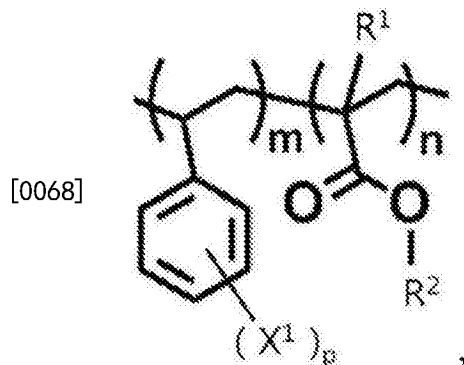
[0064] 在示例实施方式中,第二聚合物嵌段14可包括得自苯乙烯或苯乙烯的衍生物的重复单元,其中在苯乙烯的 α 位处的氢原子的至少一个或在苯乙烯的衍生物的 α 位处的取代基中的氢原子的至少一个被卤素原子代替。

[0065] 例如,第二聚合物嵌段14可包括选自如下的至少一种重复单元:卤素取代的苯乙烯、卤素取代的 α -甲基苯乙烯、卤素取代的2-甲基苯乙烯、卤素取代的3-甲基苯乙烯、卤素取代的4-甲基苯乙烯、卤素取代的4-叔丁基苯乙烯、卤素取代的4-正辛基苯乙烯、卤素取代的2,4,6-三甲基苯乙烯、卤素取代的4-甲氧基苯乙烯、卤素取代的4-叔丁氧基苯乙烯、卤素取代的4-羟基苯乙烯、卤素取代的4-硝基苯乙烯、卤素取代的3-硝基苯乙烯、卤素取代的4-氯苯乙烯、卤素取代的4-氟苯乙烯、卤素取代的4-乙酰氧基乙烯基苯乙烯、卤素取代的4-乙烯基苄基氯、卤素取代的1-乙烯基萘、卤素取代的4-乙烯基联苯、和卤素取代的9-乙烯基

蒽。

[0066] 在示例实施方式中,嵌段共聚物10可为包括如下的PFS-b-PMMA嵌段共聚物:聚(氟化苯乙烯)(PFS)和聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)。在该情况下,嵌段共聚物10可包括以下式(1)的结构:

[0067] 式(1)



[0069] 其中 X^1 为卤素原子, p 为1-5的整数, R^1 和 R^2 各自为如下之一:氢原子、 C_1 - C_5 直链或支化烷基、和 C_1 - C_5 卤代烷基,且 $m/(m+n)=0.6-0.8$ 。

[0070] 所述 C_1 - C_5 卤代烷基可为其中在 C_1 - C_5 烷基中的氢原子的部分或全部被卤素原子代替的基团。所述卤素原子的实例可包括选自F、Cl、Br和I的至少一种。例如,式(1)的 R^1 和 R^2 各自可包括选自如下的至少一种:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、和新戊基。

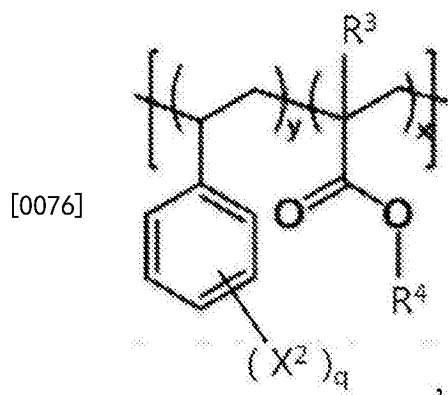
[0071] 图3是根据实施方式的嵌段共聚物20的示意性方框图。在图3中,如图1中所示的相同的附图标记用于指代相同的要素,并且将省略其多余的描述。

[0072] 参照图3,嵌段共聚物20可包括第一聚合物嵌段12、第二聚合物嵌段14、以及连接在第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14之间并且其中至少两种重复单元无规共聚的无规嵌段共聚物26。

[0073] 无规嵌段共聚物26可包括具有不同溶解度参数的两种聚合物嵌段。所述两种聚合物嵌段中的具有较小的溶解度参数的一个具有卤素取代的结构。

[0074] 在示例实施方式中,无规嵌段共聚物26可由以下式(2)表示:

[0075] 式(2)



[0077] 其中 X^2 为卤素原子, q 为1-5的整数, R^3 和 R^4 各自为如下之一:氢原子、 C_1 - C_5 直链或支化烷基、和 C_1 - C_5 卤代烷基,且 $x/(x+y)=0.2-0.8$ 。

[0078] 例如,式(2)的 R^3 和 R^4 各自可包括选自如下的至少一种:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、和新戊基。

[0079] 图4是在图3中所示的嵌段共聚物20的相分离之后获得的自组装层的示意图。图4是包括如下的聚合物链的图:包含第一聚合物嵌段12的第一畴D1、包含第二聚合物嵌段14的第二畴D2、以及包含无规嵌段共聚物26的无规嵌段DR。

[0080] 因为在图3中所示的嵌段共聚物20包括在第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14之间的无规嵌段共聚物26,故嵌段共聚物20的有效分散性(Def)可进一步提高。在嵌段共聚物20的相分离之后获得的自组装层中,聚合物链各自的长度可为不同的(多样的),所述聚合物链包括包含第一聚合物嵌段12的第一畴D1和包含第二聚合物嵌段14的第二畴D2。因此,所述聚合物链的末端部分可不位于恒定的位置处,而是可在第一畴D1和第二畴D2各自中在宽范围E3和E4中到处分布。另外,如图4中所示,因为无规嵌段共聚物26连接在第一畴D1和第二畴D2之间,故可加宽第一畴D1和第二畴D2之间的接合区域JP2。因此,以与参照图2描述的类似的方式,为了恒定地保持相分离的嵌段共聚物20的整体密度,由所述聚合物链的二维形变产生的拉伸能在第一畴D1和第二畴D2中可降低。结果,在第一畴D1和第二畴D2之间界面能可降低。因此,当包括多个接触孔的精细图案通过使用包括第一畴D1、第二畴D2以及在第一畴D1和第二畴D2之间的无规嵌段DR的自组装层形成时,所述多个接触孔的间距可增加。

[0081] 图5是根据实施方式的嵌段共聚物30的示意性方框图。在图5中,如图1-4中所示的相同的附图标记用于指代相同的要素,并且将省略其多余的描述。

[0082] 参照图5,嵌段共聚物30可包括第一聚合物嵌段12、第二聚合物嵌段14、连接至第一聚合物嵌段12的第一端基32、连接至第二聚合物嵌段14的第二端基34、以及连接在第一聚合物嵌段12和第二聚合物嵌段14之间并且其中至少两种重复单元无规共聚的无规嵌段共聚物26。

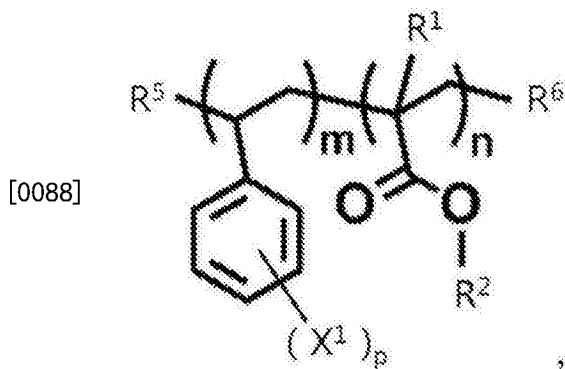
[0083] 第一端基32可包括选自二硫代酯端基和三硫代碳酸酯端基的至少一种。

[0084] 第二端基34可包括选自如下的至少一种:氢原子、卤素原子、羟基、烷氧基、硝基、氰基、氨基、叠氮基、脒基、胍基、脞基、羰基、氨基甲酰基、硫醇基、酯基、羧基或其盐、磺酸基团或其盐、磷酸基团、磷酸盐(酯)基团、取代或未取代的 C_1 - C_{40} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{40} 烷氧基、取代或未取代的 C_6 - C_{40} 芳基、取代或未取代的 C_6 - C_{40} 芳氧基、取代或未取代的 C_2 - C_{40} 烯基、取代或未取代的 C_1 - C_{40} 烷基氨基、取代或未取代的 C_6 - C_{40} 芳基氨基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 烷基甲硅烷基、取代或未取代的 C_8 - C_{40} 芳基甲硅烷基、取代或未取代的 C_7 - C_{40} 酮芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{40} 酮杂芳基、取代或未取代的 C_1 - C_{40} 卤代烷基、 C_1 - C_{40} 稠合的脂族环、稠合的芳族环、稠合的杂脂族环、和稠合的杂芳族环。

[0085] 第一端基32和第二端基34可包括选自氮(N)、氧(O)、磷(P)、硫(S)、硼(B)、硅(Si)、卤素原子和金属原子的至少一种杂原子。能够包括在第一端基32和第二端基34中的金属原子的实例可包括选自钛(Ti)、锆(Zr)、钌(Ru)、钨(W)和钼(Mo)的至少一种,但不限于此。可在约0重量%-约5重量%的范围内包括所述杂原子,相对于嵌段共聚物30的总重量。

[0086] 在示例实施方式中,嵌段共聚物30的无规嵌段共聚物26可省略。在这种情况下,在图5中所示的嵌段共聚物30可包括以下式(3)的结构:

[0087] 式(3)



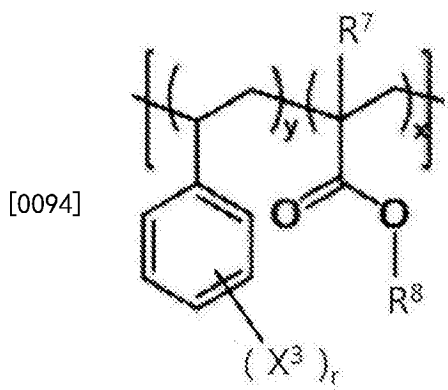
[0089] 其中 X^1 、 p 、 R^1 和 R^2 基本上与以上定义的相同。

[0090] R^5 可为由 $-S-(C=S)-R'$ 表示的含硫官能团。 R' 可包括选自如下的至少一种：取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{25} 烯基、取代或未取代的 C_2 - C_{25} 炔基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷硫基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基氨基、和取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基。

[0091] R^6 可包括选自如下的至少一种：氢原子、卤素原子、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 烷硫基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基、取代或未取代的 C_6 - C_{25} 芳氧基羰基、羧基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 酰氧基、取代或未取代的 C_1 - C_{25} 氨基甲酰基、和氰基。在式(3)中, $m/(m+n)$ 可为0.6-0.8。

[0092] 在图5中所示的嵌段共聚物30的无规嵌段共聚物26可由以下式(4)表示：

[0093] 式(4)



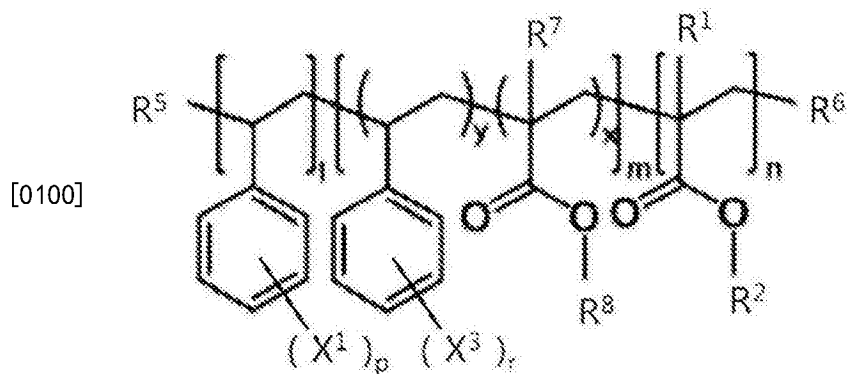
[0095] 其中 X^3 为卤素原子, r 为1-5的整数, R^7 和 R^8 各自为如下之一：氢原子、 C_1 - C_5 直链或支化烷基、和 C_1 - C_5 卤代烷基,且 $x/(x+y)=0.2-0.8$ 。

[0096] 例如,式(4)的 R^7 和 R^8 各自可包括选自如下的至少一种：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、和新戊基。

[0097] 在示例实施方式中,在图5中所示的嵌段共聚物30内无规嵌段共聚物26可具有约1kg/mol-约15kg/mol的分子量。

[0098] 在示例实施方式中,在图5中所示的嵌段共聚物30可包括以下式(5)的结构：

[0099] 式(5)



[0101] 其中 X^1 、 X^3 、 p 、 r 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 基本上与以上定义的相同。在式(5)中, $1/(1+m+n)$ 可为0.6-0.8, $m/(1+m+n)$ 可为0.01-0.15,且 $x/(x+y)$ 可为0.2-0.8。

[0102] 由式(5)表示的嵌段共聚物可具有约80kg/mol-约100kg/mol的分子量和至少1.2的多分散性。

[0103] 在下文中,将描述根据实施方式的嵌段共聚物的具体合成实施例。

[0104] 合成实施例1

[0105] PFS-b-PMMA嵌段共聚物的合成

[0106] 合成PFS-b-PMMA嵌段共聚物的过程示于图6中。

[0107] 如图6中所示,可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合用于合成PFS-b-PMMA嵌段共聚物。

[0108] 在合成实施例1中,PFS-b-PMMA嵌段共聚物的目标分子量设定为约80,000g/mol,且PMMA嵌段与PFS嵌段的目标分子量比率设定为约3:7。

[0109] 将包括2-苯基-2-[(硫代苯甲酰基)硫]乙酸甲酯的RAFT试剂、MMA单体和引发剂即2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)混合至二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,并且RAFT试剂、MMA单体、和AIBN在DMF溶剂中在约70℃的温度下彼此反应约48小时。PMMA嵌段的目标分子量为约23,000g/mol,且MMA和RAFT试剂以基于如下的情况计算的量使用:其中使用的原料单体向嵌段共聚物的转化率为约85%。引发剂以约5摩尔%的量使用,相对于RAFT试剂的量。作为在约70℃的温度下反应约48小时的结果,获得中间产物,即包括具有约23,000g/摩尔的重均分子量和约1.21的多分散性(D)的PMMA的大分子引发剂。

[0110] 为了合成PFS嵌段,将氟化苯乙烯(FS)和引发剂即AIBN混合至DMF溶剂中,并且通过使用中间产物即PMMA-大分子引发剂作为RAFT试剂,FS和AIBN在DMF溶剂中在约70℃的温度下彼此反应约48小时。基于PMMA嵌段的目标分子量确定PFS的目标分子量。即,为了使PMMA嵌段与PFS嵌段的目标分子量比率设定为约3:7,PFS的目标分子量设定为约55,000g/mol,且使用的原料单体向嵌段共聚物的转化率设定为约30%。作为在约70℃的温度下反应约48小时的结果,合成约58,400g/mol的PFS嵌段。因此,最终制备的PMMA-b-PFS具有约82,100g/mol的总分子量和约1.20的多分散性(D)。

[0111] 合成实施例2

[0112] PFS-b-P(FS-r-MMA)-b-PMMA嵌段共聚物(I)的合成

[0113] 合成PFS-b-P(FS-r-MMA)-b-PMMA嵌段共聚物的过程示于图7中。

[0114] 如图7中所示,RAFT聚合用于合成PFS-b-P(FS-r-MMA)-b-PMMA嵌段共聚物。

[0115] 在合成实施例2中,PFS-b-P (FS-r-MMA) -b-PMMA嵌段共聚物的目标分子量设定为约80,000g/mol,且PMMA嵌段与PFS嵌段的目标分子量比率设定为约3:7。

[0116] 将包括2-苯基-2-[(硫代苯甲酰基)硫]乙酸甲酯的RAFT试剂、MMA单体和引发剂即AIBN混合至DMF溶剂中,并且RAFT试剂、MMA单体、和AIBN在DMF溶剂中在约70℃的温度下彼此反应约48小时。PMMA嵌段的目标分子量为约23,000g/mol,且MMA和RAFT试剂以基于如下的情况计算的量使用:其中使用的原料单体向嵌段共聚物的转化率为约85%。引发剂以约5摩尔%的量使用,相对于RAFT试剂的量。作为在约70℃的温度下反应约48小时的结果,获得中间产物,即包括具有约23,000g/摩尔的重均分子量和约1.21的多分散性(D)的PMMA的PMMA-大分子引发剂。

[0117] 为了合成P (FS-r-MMA) 嵌段,将FS、MMA和引发剂即AIBN混合至DMF溶剂中,并且通过使用中间产物即PMMA大分子引发剂作为RAFT试剂,FS、MMA、和AIBN在DMF溶剂中在约70℃的温度下彼此反应约48小时。P (FS-r-MMA) 嵌段的目标分子量设定为约4,000g/mol,且使用的原料单体向嵌段共聚物的转化率设定为约30%。FS与MMA的摩尔比率设定为约5:5。作为在约70℃的温度下反应约48小时的结果,合成约3,400g/mol的P (FS-r-MMA) 嵌段。因此,制备的中间产物即P (FS-r-MMA) -b-PMMA具有约27,000g/mol的总分子量和约1.22的多分散性(D)。

[0118] 为了合成PFS嵌段,将FS和引发剂即AIBN混合至DMF溶剂中,并且通过使用中间产物即P (FS-r-MMA) -b-PMMA作为RAFT试剂,FS和AIBN在DMF溶剂中在约70℃的温度下彼此反应约48小时。基于PMMA嵌段的目标分子量确定PFS的目标分子量。即,为了使PMMA嵌段与PFS嵌段的目标分子量比率设定为约3:7,PFS的目标分子量设定为约55,000g/mol,且使用的原料单体向嵌段共聚物的转化率设定为约30%。作为在约70℃的温度下反应约48小时的结果,合成约55,100g/mol的PFS嵌段。因此,最终制备的PMMA-b-P (FS-r-MMA) -b-PFS具有约82,100g/mol的总分子量和约1.23的多分散性(D)。

[0119] 合成实施例3

[0120] PFS-b-P (FS-r-MMA) -b-PMMA嵌段共聚物(II)的合成

[0121] 以与合成实施例2相同的方式合成约8,400g/mol的P (FS-r-MMA) 嵌段,除了P (FS-r-MMA) 嵌段的目标分子量设定为约8,000g/mol以外。因此,制备的中间产物即P (FS-r-MMA) -b-PMMA具有约32,000g/mol的总分子量和约1.24的多分散性(D)。

[0122] 使用制备的中间产物即P (FS-r-MMA) -b-PMMA作为RAFT试剂,以与合成实施例2相同的方式合成约55,300g/摩尔的PFS嵌段。因此,最终制备的PMMA-b-P (FS-r-MMA) -b-PFS具有约87,300g/mol的总分子量和约1.23的多分散性(D)。

[0123] 图8A是显示在合成实施例1中获得的根据合成PFS-b-PMMA嵌段共聚物(实施例1)的过程的聚合物嵌段的凝胶渗透色谱法(GPC)迹线的图。

[0124] 图8B是显示在合成实施例2中获得的根据合成PFS-b-P (FS-r-MMA) -b-PMMA嵌段共聚物(实施例2)的过程的聚合物嵌段的GPC迹线的图。

[0125] 图8C是显示在合成实施例3中获得的根据合成PFS-b-P (FS-r-MMA) -b-PMMA嵌段共聚物(实施例3)的过程的聚合物嵌段的GPC迹线的图。

[0126] 在图8A-8C中,随着合成嵌段共聚物的过程进行,保留时间可减少,并且峰可为恒

定的。由所述结果,以恒定的分散性进行嵌段共聚物的合成。

[0127] 在合成实施例1-3中使用2-苯基-2-[(硫代苯甲酰基)硫]乙酸甲酯作为RAFT试剂,但示例实施方式不限于此。

[0128] 各种RAFT试剂可用于使用RAFT聚合合成根据示例实施方式的嵌段共聚物。RAFT试剂的实例可包括选自基于二硫代苯甲酸酯的化合物和基于三硫代碳酸酯的化合物的至少一种。为了合成根据示例实施方式的嵌段共聚物,除了在合成实施例1-3中使用的2-苯基-2-[(硫代苯甲酰基)硫]乙酸甲酯之外,适合用作RAFT试剂的基于二硫代苯甲酸酯的化合物的实例可包括2-氰基-2-丙基苯并二硫(二硫代苯甲酸2-氰基-2-丙基酯)等。

[0129] 图9A是显示根据实施方式的包括基于二硫代苯甲酸酯的化合物的RAFT试剂和能由所述RAFT试剂获得的嵌段共聚物的表。

[0130] 图9B是显示在合成根据实施方式的嵌段共聚物中适合用作RAFT试剂的基于三硫代碳酸酯的化合物和根据实施方式能由所述基于三硫代碳酸酯的化合物获得的嵌段共聚物的表。

[0131] 然而,在合成根据示例实施方式的嵌段共聚物中使用的RAFT试剂不限于图9A和9B中所示的化合物。可根据需要使用各种RAFT试剂。另外,在不背离本发明构思的范围的情况下可通过使用不同的RAFT试剂获得具有不同结构的嵌段共聚物。

[0132] 图10A、11A、12A、13A和14A是形成精细图案的方法的平面图,且图10B、11B、12B、13B和14B分别为沿着图10A、11A、12A、13A和14A的线B-B'所取的横截面图。

[0133] 参照图10A和10B,特征层104可形成于基底102上,并且刷衬垫 (brush liner) 106可形成于特征层104上。

[0134] 基底102可包括半导体基底。在示例实施方式中,基底102可包括半导体单质(例如,Si或Ge)。在示例实施方式中,基底102可包括化合物半导体材料(例如,SiGe、SiC、GaAs、InAs或InP)。在示例实施方式中,基底102可具有绝缘体上硅(SOI)的结构。基底102可包括导电区域,例如,杂质掺杂的阱或杂质掺杂的结构体。另外,基底102可具有各种器件隔离结构(例如,浅沟槽隔离(STI)结构)。

[0135] 特征层104可为绝缘膜或导电膜。例如,特征层104可包括选自如下的一种:金属、合金、金属碳化物、金属氮化物、金属氧氮化物、金属碳氧化物、半导体、多晶硅、氧化物、氮化物、氧氮化物、烃化合物、及其组合,但不限于此。当在基底102上实现将最终形成的精细图案时,可省略特征层104。

[0136] 在示例实施方式中,刷衬垫106可包括如下的中性有机材料:其相对于构成将参照图11A和11B描述的嵌段共聚物层130的多个聚合物嵌段的每一个具有大致类似的亲合性。例如,刷衬垫106可包括包含多种聚合物和锚定聚合物的无规嵌段共聚物,所述多种聚合物具有构成嵌段共聚物层130的多个聚合物嵌段的每一个的重复单元,并且所述锚定聚合物具有包括伯羟基的重复单元。所述锚定聚合物可由单体单元(例如,甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸3-羟基丙酯、或甲基丙烯酸4-羟基丁酯)获得。在无规嵌段共聚物中,可在约0.01重量%-约10重量%的范围内包括所述锚定聚合物,相对于所述无规嵌段共聚物的总重量。

[0137] 在示例实施方式中,为了形成刷衬垫106,可通过使用所述锚定聚合物的伯羟基作为锚定基团,进行将无规嵌段共聚物附着在特征层104的暴露表面上的过程。

[0138] 在示例实施方式中,为了形成刷衬垫106,在将特征层104用包括无规嵌段共聚物的聚合物复合物涂覆之后,可对所述聚合物复合物进行热处理。可在约150℃-约300℃的温度下进行热处理约60秒-约300秒,但不限于此。可通过使用有机溶剂除去包括无规嵌段共聚物的聚合物复合物的未反应部分。所述有机溶剂的实例可包括选自如下的至少一种:丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲基醚(PGME)、3-乙氧基丙酸乙酯(EEP)、乳酸乙酯(EL)、2-羟基丁酸甲酯(HBM)、和 γ -丁内酯(GBL),但不限于此。

[0139] 在示例实施方式中,刷衬垫106可形成为具有约2nm-约15nm的厚度。

[0140] 参照图11A和11B,嵌段共聚物层130可形成于刷衬垫106上。

[0141] 嵌段共聚物层130可包括嵌段共聚物,所述嵌段共聚物包括具有第一溶解度参数的第一聚合物嵌段和具有小于所述第一溶解度参数的第二溶解度参数且具有卤素取代的结构第二聚合物嵌段。

[0142] 在示例实施方式中,嵌段共聚物层130可包括参照图1、3和5描述的嵌段共聚物10、20和30之一的嵌段共聚物结构。

[0143] 在示例实施方式中,嵌段共聚物层130可包括选自如下的一种:具有式(1)、(3)和(5)的结构的嵌段共聚物;以及在不背离本发明构思的范围的情况下具有来自所述结构的各种变型的嵌段共聚物。

[0144] 在示例实施方式中,构成嵌段共聚物层130的嵌段共聚物可包括具有不同的溶解度参数的第一聚合物嵌段和第二聚合物嵌段。所述第一聚合物嵌段和第二聚合物嵌段可分别包括选自如下的不同的聚合物嵌段:聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚(环氧乙烷)(PEO)、聚(乳酸)(PLA)、聚异戊二烯(PI)、和聚(氟化苯乙烯)(PFS)。例如,所述第一聚合物嵌段可包括选自PMMA、PEO、PLA、和PI的一种,且所述第二聚合物嵌段可包括PFS。

[0145] 构成嵌段共聚物层130的嵌段共聚物可包括由式(2)或(4)表示的无规嵌段共聚物。所述无规嵌段共聚物可具有约1kg/mol-约15kg/mol的分子量。构成嵌段共聚物层130的嵌段共聚物可具有约80kg/mol-约100kg/mol的分子量和至少1.2的多分散性。

[0146] 为了形成嵌段共聚物层130,在将根据示例实施方式的嵌段共聚物之一溶解在有机溶剂中之后,可通过浸涂方法、溶液流延方法或旋涂方法使用获得的溶液涂覆刷衬垫106。所述有机溶剂的实例可包括选自如下的至少一种:丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲基醚(PGME)、3-乙氧基丙酸乙酯(EEP)、乳酸乙酯(EL)、2-羟基丁酸甲酯(HBM)、和 γ -丁内酯(GBL)、甲苯、和四氢呋喃(THF),但不限于此。

[0147] 参照图12A和12B,包括多个第一畴132A和第二畴132B的自组装层132可通过使嵌段共聚物层130(参见图11A和11B)相分离而形成,多个第一畴132A包括第一聚合物嵌段,且第二畴132B包括第二聚合物嵌段。可形成第二畴132B以围绕多个第一畴132A。

[0148] 为了使嵌段共聚物层130相分离,可在大于嵌段共聚物层130中的嵌段共聚物的玻璃化转变温度 T_g 的温度下将嵌段共聚物层130退火。例如,为了使嵌段共聚物层130相分离,可在约130℃-约190℃的温度下将嵌段共聚物层130退火约1小时至约24小时。

[0149] 多个第一畴132A可为规则排列的。例如,多个第一畴132A可排列以形成具有间距P1的六边形阵列。

[0150] 在包括相对于包括在第一畴132A中的第一聚合物嵌段和包括在第二畴132B中的第二聚合物嵌段的每一个具有大致相同的亲合性的中性衬垫的刷衬垫106上,嵌段共聚物

层130(参见图11A和11B)可相分离,使得改善第一畴132A在刷衬垫106上的垂直定向特性可为可能的。

[0151] 在示例实施方式中,包括在多个第一畴132A中的第一聚合物嵌段可包括选自PMMA、PEO、PLA、和PI的一种,且包括在第二畴132B中的第二聚合物嵌段可包括PFS。

[0152] 参照图13A和13B,可从自组装层132(参见图12A和12B)除去多个第一畴132A。

[0153] 在示例实施方式中,为了从自组装层132选择性地仅除去多个第一畴132A,在通过将聚合物分解者(分解剂)施用至自组装层132而选择性地分解多个第一畴132A之后,可通过使用清洗流体例如异丙醇(IPA)进行脱除多个经分解的第一畴132A的过程。在示例实施方式中,所述聚合物分解者可为辐射线或等离子体。所述辐射线可在氧气气氛中施用并且可为深紫外线(DUV)、软X射线、或电子束。所述等离子体可为氧等离子体。为了选择性地分解多个第一畴132A,可选择所述聚合物分解者的种类或能量。例如,能够开始分解多个第一畴132A的阈值能量可不同于能够开始分解第二畴132B的阈值能量。因此,具有能够选择性地仅分解多个第一畴132A和第二畴132B中的多个第一畴132A的能量的辐射线或等离子体可施用至自组装层132。可通过辐射线的辐照时间或等离子体的暴露时间而调节辐射线的能量或等离子体的能量。

[0154] 在示例实施方式中,当除去多个第一畴132A时,可除去在除去多个第一畴132A之后将暴露的刷衬垫106的部分。

[0155] 参照图14A和14B,可通过经由使用第二畴132B(参见图13A和13B)作为蚀刻掩模蚀刻刷衬垫106和特征层104而形成其中形成多个孔104H的精细图案104P。

[0156] 可通过除去保留在精细图案104P上的第二畴132B和刷衬垫106而暴露精细图案104P的上表面。

[0157] 形成于精细图案104P中的多个孔104H可排列以形成具有间距P1的六边形阵列。

[0158] 根据参照图10A-14B描述的形成精细图案的方法,即使当构成嵌段共聚物层130的根据示例实施方式的嵌段共聚物具有相对小的分子量时,相较于具有与根据示例实施方式的嵌段共聚物相同的分子量的普通嵌段共聚物,所述嵌段共聚物可具有大的多分散性(DPI)。因此,相较于其中使用所述普通嵌段共聚物的情况,通过使嵌段共聚物层130相分离获得的多个第一畴132A或者精细图案104P的间距P1可增加。另外,因为构成嵌段共聚物层130的第一聚合物嵌段和第二聚合物嵌段之间溶解度参数的差异相对大,故嵌段共聚物层130可具有相对大的弗洛里-哈金斯相互作用参数 χ 。当形成包括多个孔104H的精细图案104P时,由于相对大的弗洛里-哈金斯相互作用参数 χ ,多个孔104H的间距可增加。因此,改善精细图案104P的LER和CD均匀性可为可能的。

[0159] 图15A-15C是分别显示根据实施方式的嵌段共聚物的相分离特性的评价结果的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0160] 为了获得图15A-15C的评价结果,在Si晶片上形成中性刷衬垫之后,在所述中性刷衬垫上制备形成嵌段共聚物层的样品,所述嵌段共聚物层分别包括在合成实施例1中获得的PFS-b-PMMA嵌段共聚物(实施例1)、在合成实施例2中获得的PFS-b-P(FS-r-MMA)-b-PMMA嵌段共聚物(实施例2)、和在合成实施例3中获得的PFS-b-P(FS-r-MMA)-b-PMMA嵌段共聚物(实施例3)。在通过将各制备的样品退火而使各嵌段共聚物层相分离以由此形成包括多个PMMA畴和围绕多个PMMA畴的PFS畴的自组装层之后,通过使用DUV从自组装层分解多个PMMA

畴并且通过使用IPA脱除。之后,分析各SEM图像。

[0161] 图15D是以与实施例1-3相同的方式显示具有约80kg/mol的分子量和约1.07的多分散性(PDI)的PS-b-PMMA嵌段共聚物(对比例)的相分离特性的评价结果的SEM图像。

[0162] 如从图15A-15D的评价结果可见的,尽管是在分子量范围方面彼此类似的嵌段共聚物,但是相较于对比例,在通过使根据实施例1-3的具有增加的有效分散性(Deff)的嵌段共聚物相分离而获得的自组装层中,通过除去多个PMMA畴形成的多个孔的间距增加。

[0163] 从图15A-15D的评价结果,当嵌段共聚物的有效分散性(Deff)增加时,嵌段共聚物的弹性能量可降低,使得畴的尺寸可增加。因此,形成于自组装层中的多个孔的间距可增加。

[0164] 图16A是显示通过使用用于图15A-15D的分析的实施例1-3的样品和对比例的样品分别在自组装层中形成的多个孔中的图案形状的分析结果的图。

[0165] 图16B是用于描述计算分别在实施例1-3的样品和对比例的样品中形成的多个孔H的间距的方法的图。

[0166] 为了图16A的分析,使用掠入射小角X射线散射(GI-SAXS)来比较根据实施例1-3的孔图案排列与对比例的孔图案排列。

[0167] 在图16A中,在实施例1的情况下,当 $q_y = 0.1407 \text{ nm}^{-1}$ 时确认第一峰。 q_y 为散射波矢量。

[0168] 在图16B中所示的多个孔H的排列中,因为在第一线L1和与第一线L1邻近且平行的第二线L2之间垂直距离为约 $2\pi/q_y$,故间距P可由 $2\pi/(q_y \times \sin 60^\circ)$ 表示,第一线L1通过成行排列的多个孔H,且第二线L2通过成行排列的多个其它孔H。因此,在实施例1中多个孔的间距P为约51.5nm。

[0169] 当 $q_y = 0.1290 \text{ nm}^{-1}$ 和 0.1091 nm^{-1} 时分别确认实施例2和3的第一峰。在实施例2和3中的多个孔H的间距P分别为约56.1nm和约66.5nm。

[0170] 相反,在对比例的情况下,当 $q_y = 0.1584 \text{ nm}^{-1}$ 时确认第一峰,多个孔的间距为约45.7nm。

[0171] 从图16A的分析结果,通过分别将约3,400kg/mol和约8,400kg/摩尔的P(FS-r-MMA)嵌段共聚物引入至实施例2和3的嵌段共聚物,多个孔H的间距P分别增加至约56.1nm和约66.5nm。从分析结果,相较于对比例,在实施例2和3中的多个孔的间距分别增加约22.7%和约45.4%。

[0172] 特别地,在实施例2的情况下,由具有约82.1kg/mol的分子量的嵌段共聚物实现包括多个孔的精细图案,所述多个孔以约56.1nm的间距排列。为了形成包括约56nm的类似间距的多个孔图案,在普通的PS-b-PMMA嵌段共聚物的情况下,使用具有为实施例2的分子量约2倍的分子量的嵌段共聚物可为合乎需要的。然而,当通过使用根据示例实施方式的嵌段共聚物形成精细图案时,以相对大的间距排列的多个孔图案可通过使用具有相对小的分子量的嵌段共聚物形成。

[0173] 随着半导体器件高度集成化,例如,在其中应用DSA工艺以在形成半导体存储器件的电容器过程中形成多个存储节点孔的情况下,可存在对于具有约50nm或更多的间距的嵌段共聚物的需要。然而,在其中使用迄今已知的现有嵌段共聚物的情况下,因为具有约50nm或更多的间距的现有嵌段共聚物的分子量过大,故垂直定向的缺陷在相分离时出现,

且不形成在相分离后得自PMMA畴的孔。这是因为当分子量变得过大时,由于过大的分子量,在相分离条件(例如,在约250℃的温度下进行约300秒的用于相分离的热处理条件)下相分离未有效地进行。

[0174] 即,当使用具有约50nm或更多的间距的现有嵌段共聚物时,由于具有约50nm或更多的间距的现有嵌段共聚物的过大的分子量和根据过大的分子量的嵌段共聚物链的低移动性,可造成在相分离时的垂直定向的缺陷。这些原因可对多个精细孔的形成不利。为了克服所述限制,当相分离温度提高时,嵌段共聚物链的移动性可改善,但是嵌段共聚物的劣化可在约250℃或更多的高温条件下发生。

[0175] 即使当根据示例实施方式的嵌段共聚物具有相对小的分子量时,实现具有约50nm或更多的相对大的间距的多个孔可为可能的。随着嵌段共聚物的分子量变小,嵌段共聚物链的移动性可改善。因此,嵌段共聚物的相分离可为有效的。

[0176] 另外,迄今,随着嵌段共聚物的分子量变小,将实现的多个孔的间距减小。然而,在根据示例实施方式的嵌段共聚物中,因为构成嵌段共聚物的聚合物嵌段之间溶解度参数的差异大,且嵌段共聚物由于大的溶解度参数的差异而具有较大的弗洛里-哈金斯相互作用参数 χ ,故由具有相对小的分子量的嵌段共聚物实现具有约50nm或更多的相对大的间距的多个孔图案并且改善多个孔的CD均匀性可为可能的。

[0177] 另外,在图16A的分析结果中,在实施例1-3各自的情况下,第一峰与第二峰与第三峰的比率为约 $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}$ 。从分析结果,由实施例1-3的嵌段共聚物各自获得的多个孔排列以形成六边形阵列。

[0178] 图17是显示由图16A获得的实施例2和3的分析结果的根据在根据实施例2和3的嵌段共聚物各自中的P(FS-r-MMA)嵌段的体积分数的间距增加率的图。

[0179] 从图17,随着在根据实施例2和3的嵌段共聚物各自中P(FS-r-MMA)嵌段的体积分数增加,间距增加率提高。

[0180] 图18是根据实施方式的制造集成电路器件的方法的流程图。

[0181] 参照图18,在工艺P210中,以与参照图10A-11B描述的相同的方式,可在基底102上形成的特征层104上形成嵌段共聚物层130。

[0182] 在图18的工艺P220中,以与参照图12A和12B描述的相同的方式,可通过使嵌段共聚物层130相分离而形成包括多个第一畴132A和第二畴132B的自组装层132,多个第一畴132A包括第一聚合物嵌段且为规则排列的,且第二畴132B包括第二聚合物嵌段且围绕多个第一畴132A的每一个。

[0183] 多个第一畴132A可形成为以六边形阵列排列。多个第一畴132A可形成为以至少50nm的间距规则地排列。

[0184] 在图18的工艺P230中,可以与参照图13A和13B描述的相同的方式除去多个第一畴132A。

[0185] 在图18的工艺P240中,其中形成多个孔104H的精细图案104P可通过如下形成:以与参照图14A和14B描述的相同的方式,通过使用第二畴132B作为蚀刻掩模蚀刻特征层104。

[0186] 按照根据示例实施方式的制造集成电路器件的方法,以相对大的间距排列的多个孔图案可通过使用具有相对小的分子量的嵌段共聚物获得。

[0187] 精细图案104P可用于形成对于集成电路器件所必需的多种元件。在示例实施方式

中,精细图案104P可用于形成多个电容器的下部电极,其形成于集成电路器件的单元阵列区域中。在示例实施方式中,通过根据示例实施方式的制造集成电路器件的方法形成的精细图案104P可用于在集成电路器件的单元阵列区域中限定多个活性区域的修整(trimming)工艺、形成多个直接接触的工艺、和形成多个埋置接触的工艺。

[0188] 图19是根据示例实施方式的包括集成电路器件的系统1000的方框图。

[0189] 系统1000可包括控制器1010、输入/输出器件1020、存储器件1030、和界面(接口)1040。系统1000可为可移动系统或者传输或接收信息的系统。在示例实施方式中,所述可移动系统可为PDA、便携式计算机、网络平板电脑、无线电话、移动电话、数字音乐播放器、或存储卡。控制器1010可为用于控制系统1000中的执行程序的器件且可包括微处理器、数字信号处理器、微控制器或者类似于微控制器的其它器件。输入/输出器件1020可用于输入或输出系统1000的数据。系统1000可连接至外部设备例如个人计算机或者网络以通过使用输入/输出器件1020与外部设备交换数据。输入/输出器件1020可为例如袖珍键盘、键盘或显示器。

[0190] 存储器件1030可存储用于运行控制器1010的编码或数据,或者可存储在控制器1010中处理的数据。存储器件1030可包括至少一个通过根据示例实施方式的制造集成电路器件的方法制造的集成电路器件。例如,存储器件1030可包括至少一个通过参照图18描述的制造集成电路器件的方法制造的集成电路器件。

[0191] 界面1040可为在系统1000和外部其它设备之间的数据传输路径。控制器1010、输入/输出器件1020、存储器件1030、和界面1040可通过总线1050彼此通信。系统1000可用于移动电话、MP3播放器、导航设备、便携式多媒体播放器(PMP)、固态盘(SSD)或家用电器。

[0192] 图20是根据示例实施方式的包括集成电路器件的存储卡1100的方框图。

[0193] 存储卡1100可包括存储器件1110和存储控制器1120。存储器件1110可存储数据。在示例实施方式中,存储器件1110可具有即使当电源被切断时也能够保留存储的数据的非易失性特性。存储器件1110可包括至少一个通过根据示例实施方式的制造集成电路器件的方法制造的集成电路器件。例如,存储器件1110可包括至少一个通过参照图18描述的制造集成电路器件的方法制造的集成电路器件。

[0194] 存储控制器1120响应于来自主机1130的读/写请求可读取存储在存储器件1110中的数据,或者可由存储器件1110存储数据。存储控制器1120可包括至少一个通过根据示例实施方式的制造集成电路器件的方法制造的集成电路器件。例如,存储控制器1120可包括至少一个通过参照图18描述的制造集成电路器件的方法制造的集成电路器件。

[0195] 尽管已参照本发明构思的示例实施方式具体地显示和描述了本发明构思,但是将理解,在不背离所附权利要求的精神和范围的情况可在其中进行形式和细节上的多种变化。

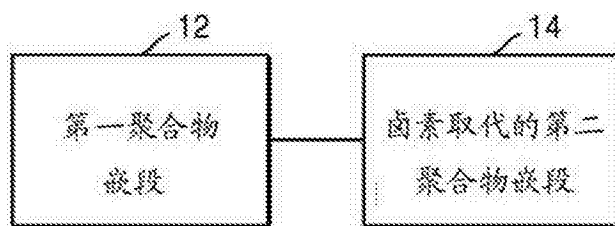
10

图1

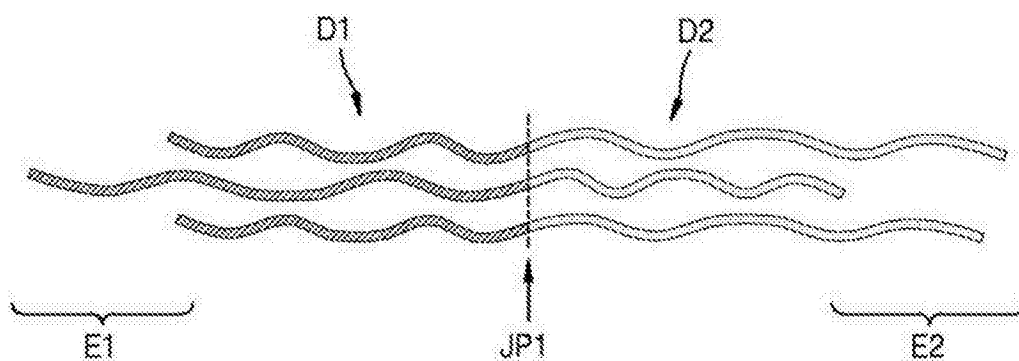


图2

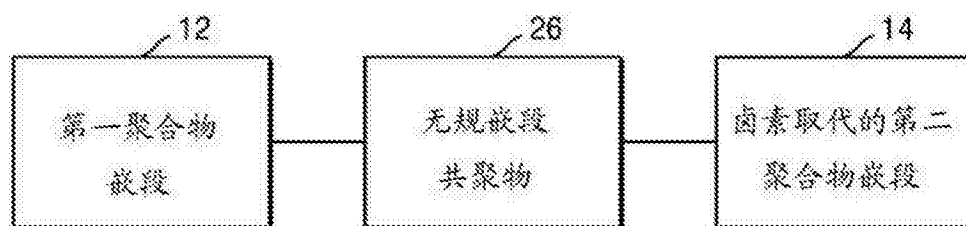
20

图3

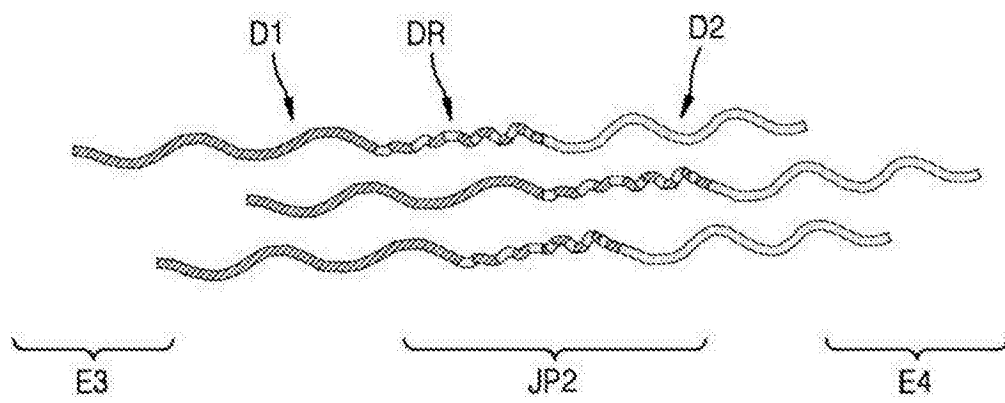


图4

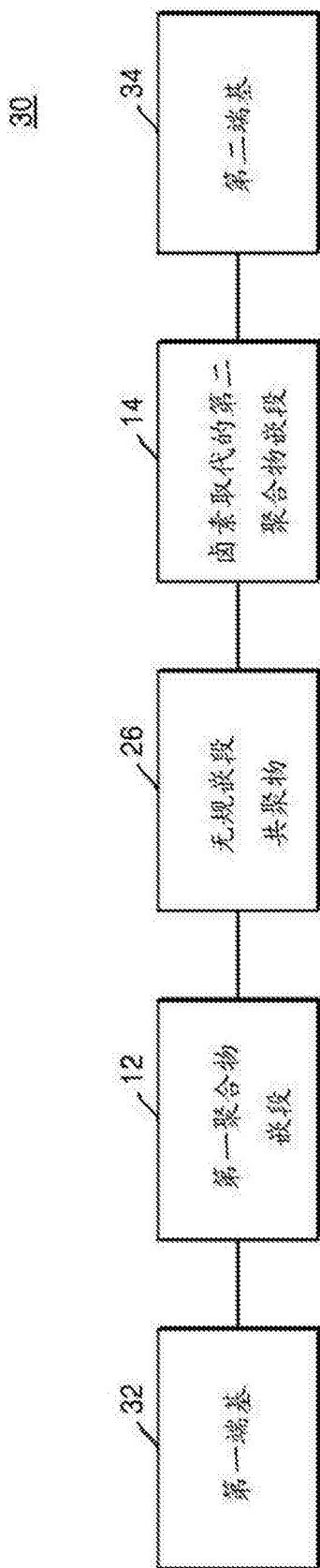


图5

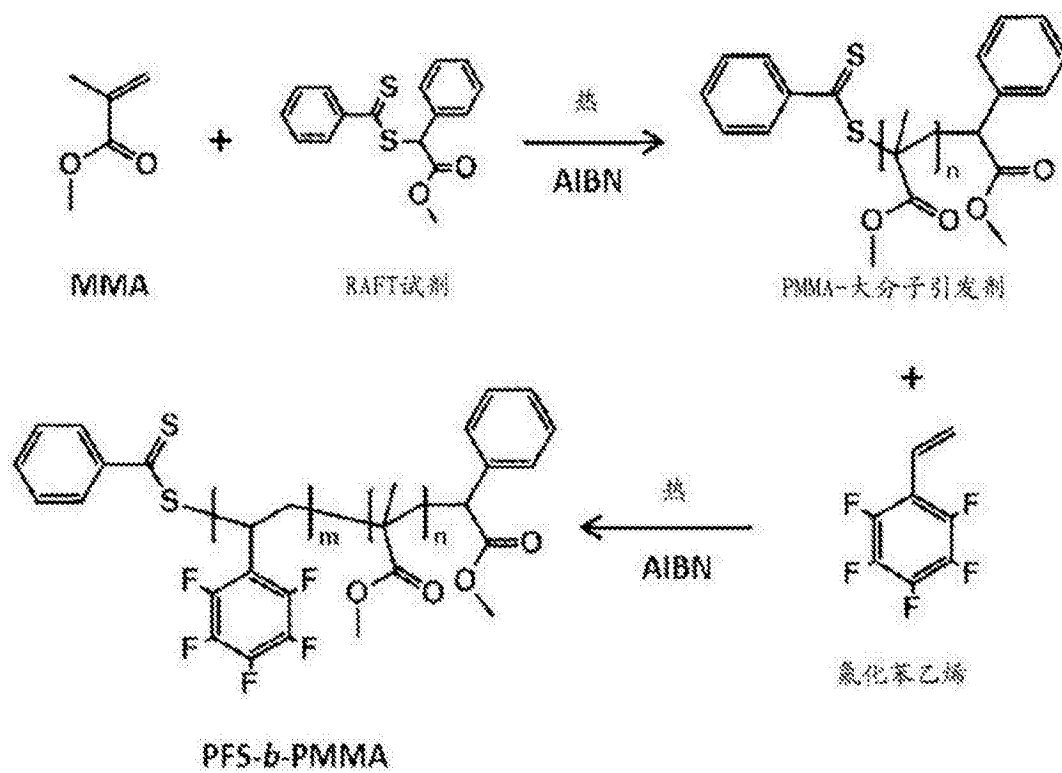


图6

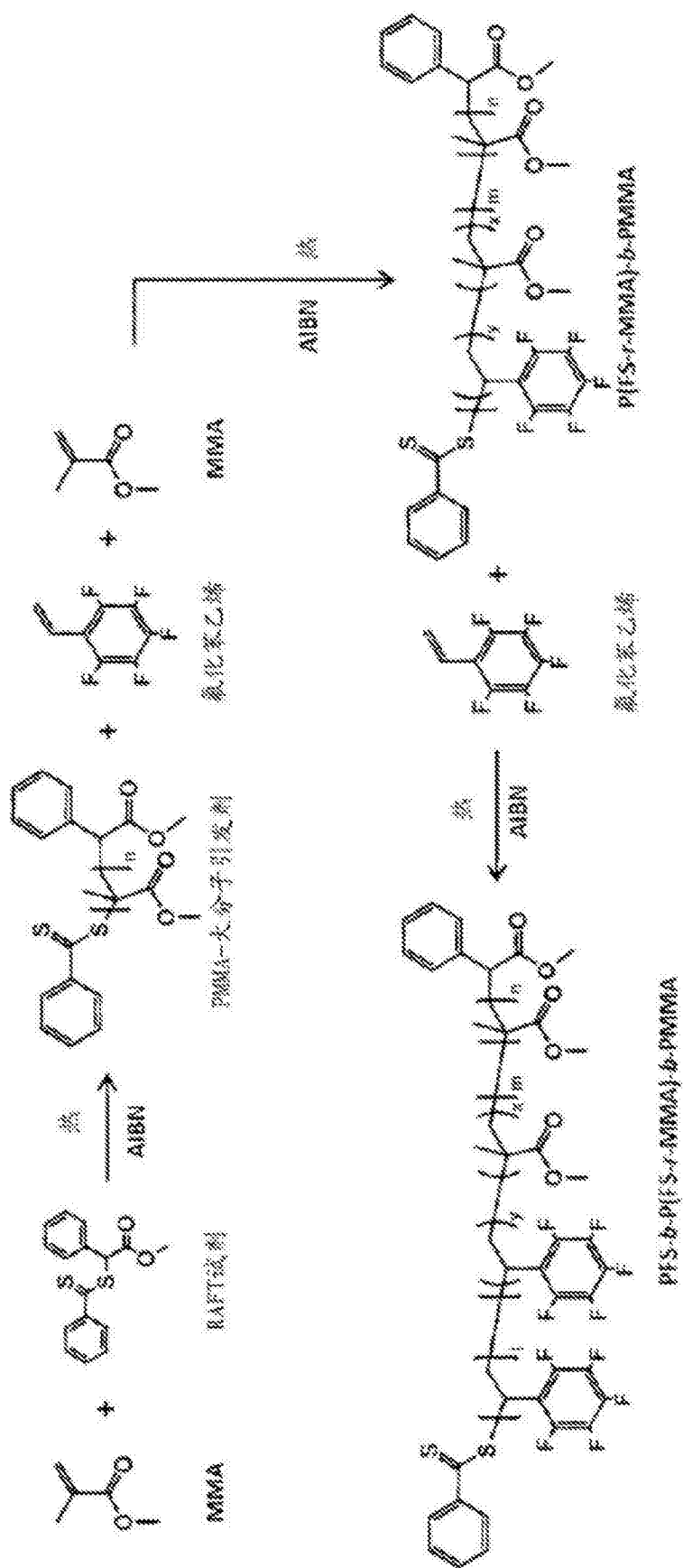


图7

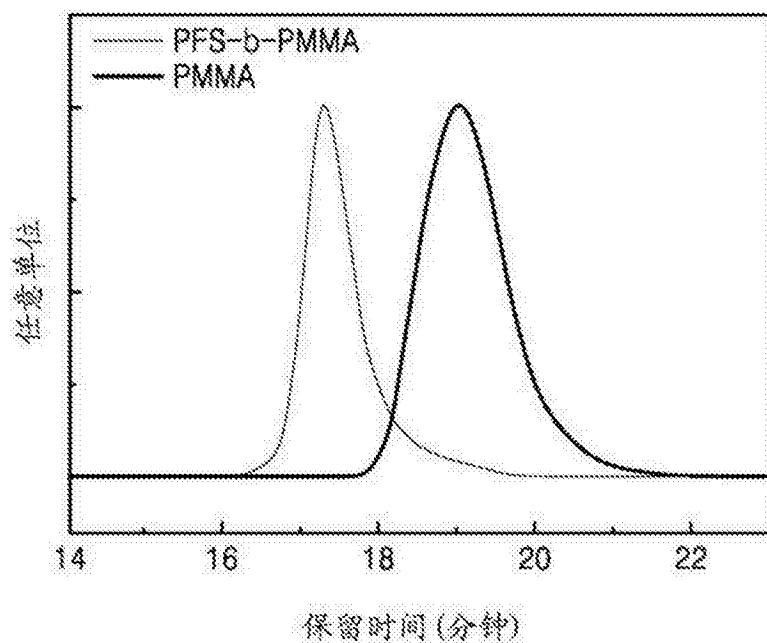


图8A

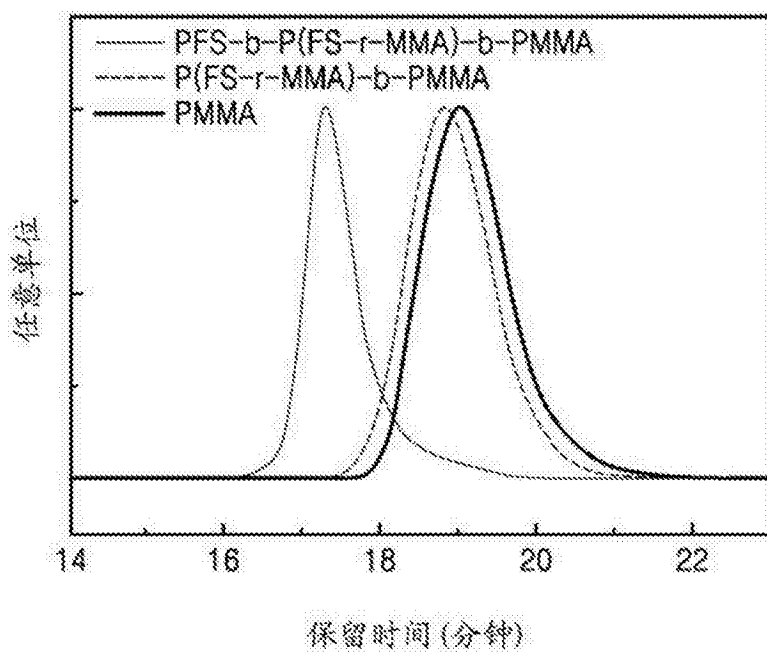


图8B

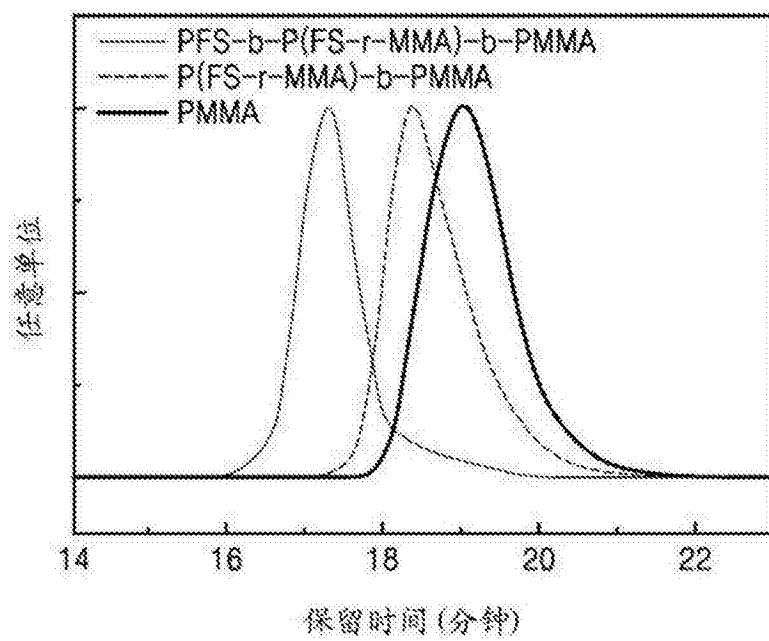


图8C

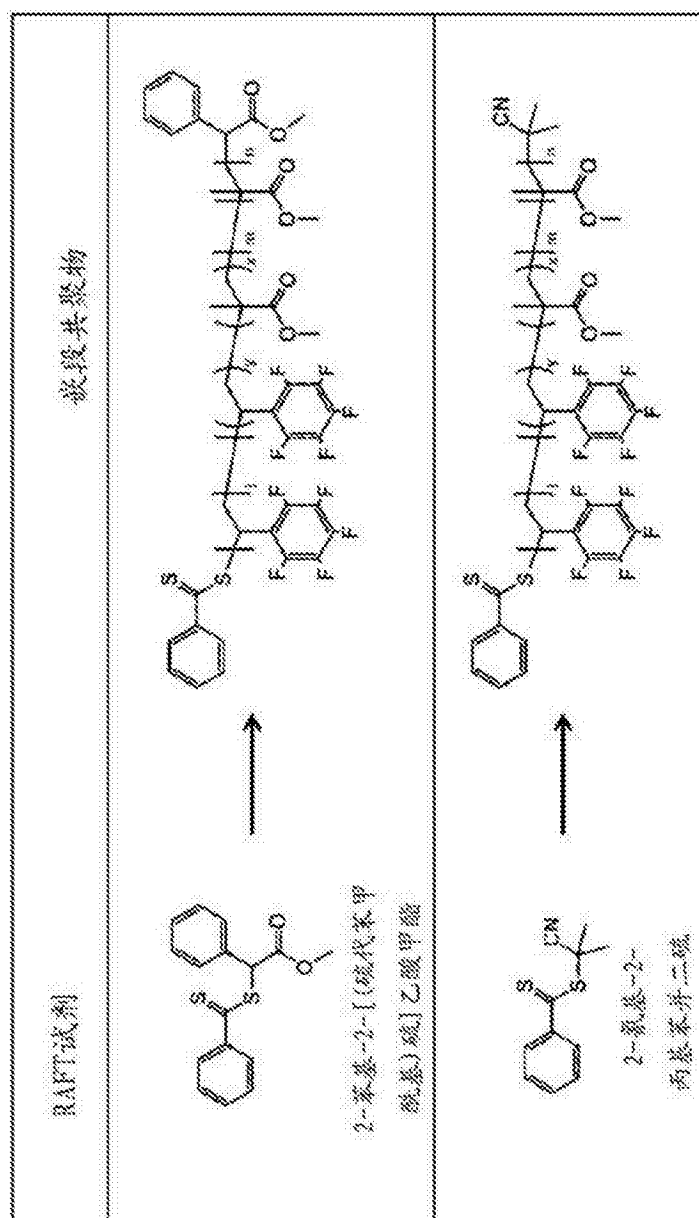


图9A

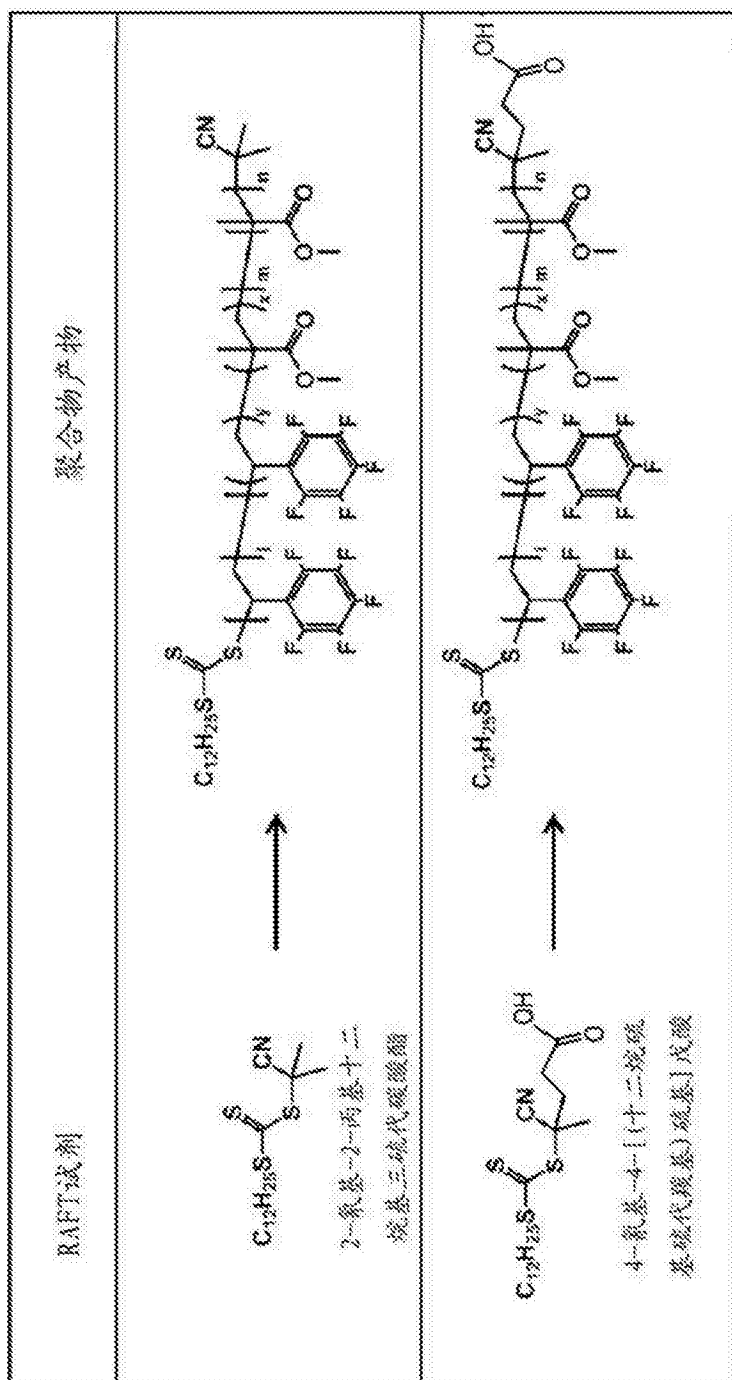


图9B

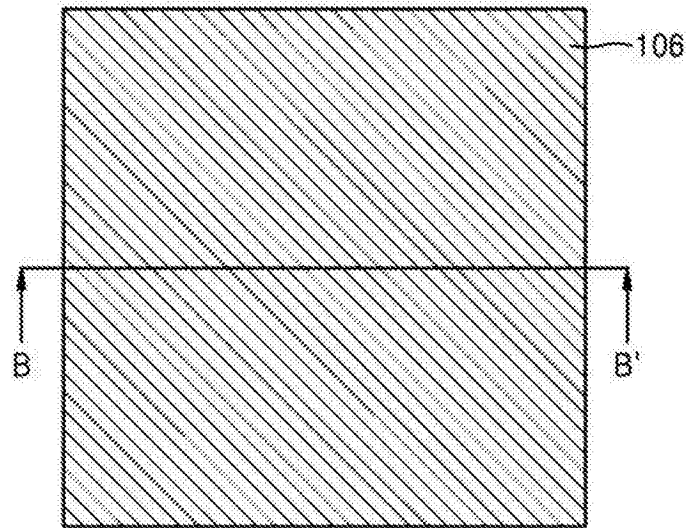
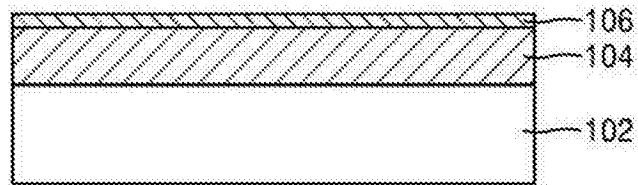


图10A



B - B'

图10B

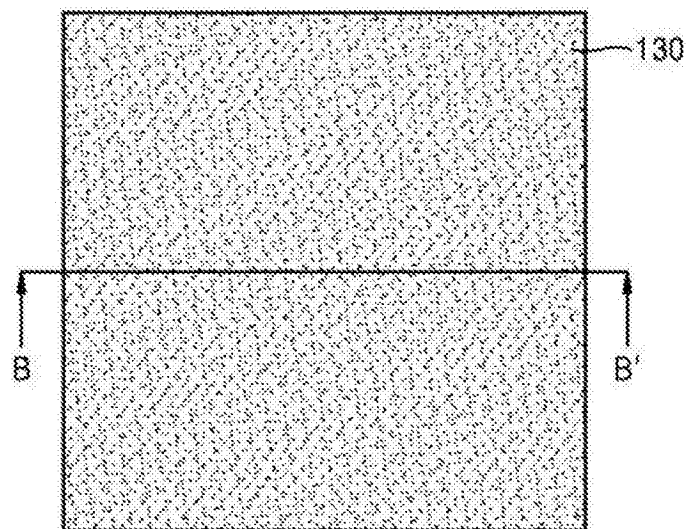


图11A

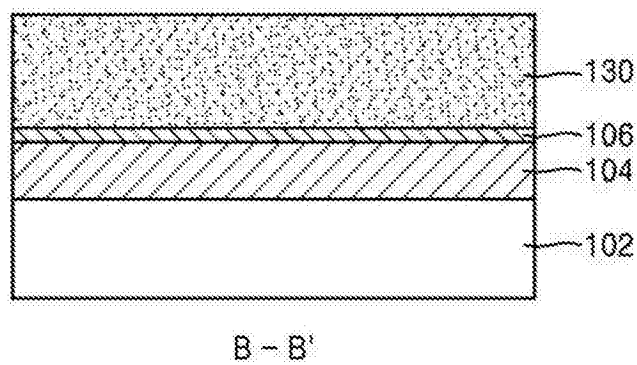


图11B

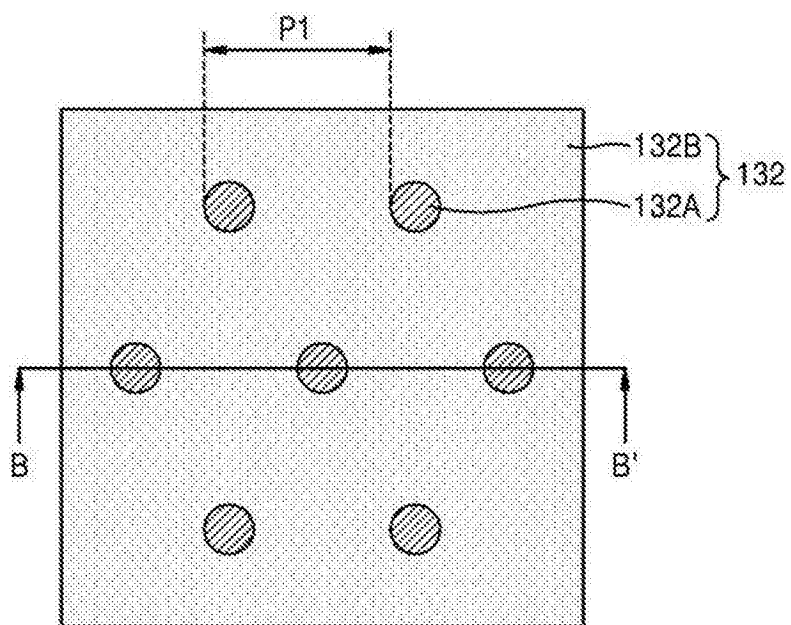


图12A

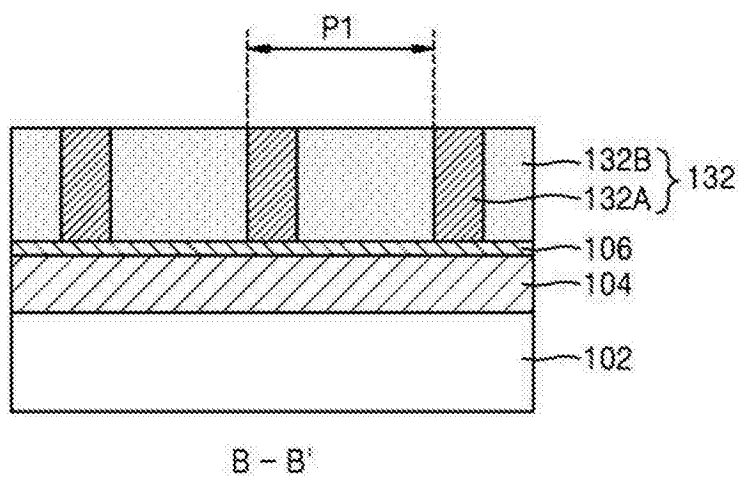


图12B

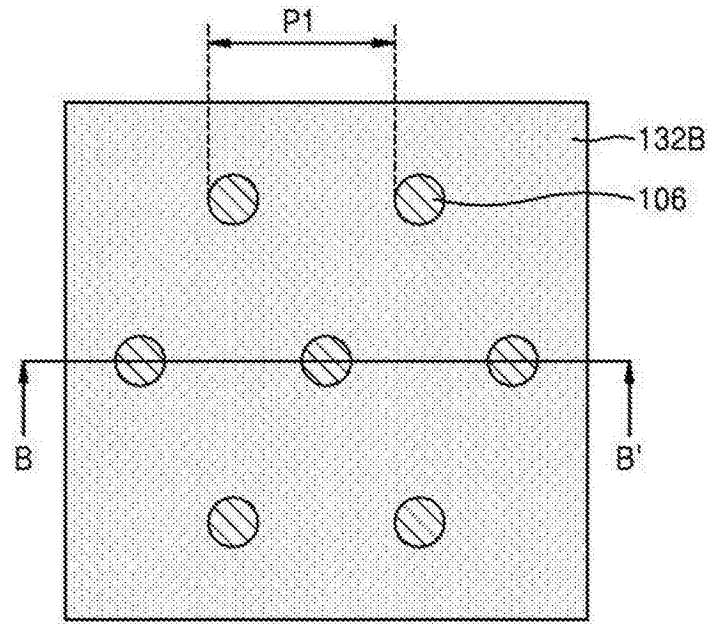


图13A

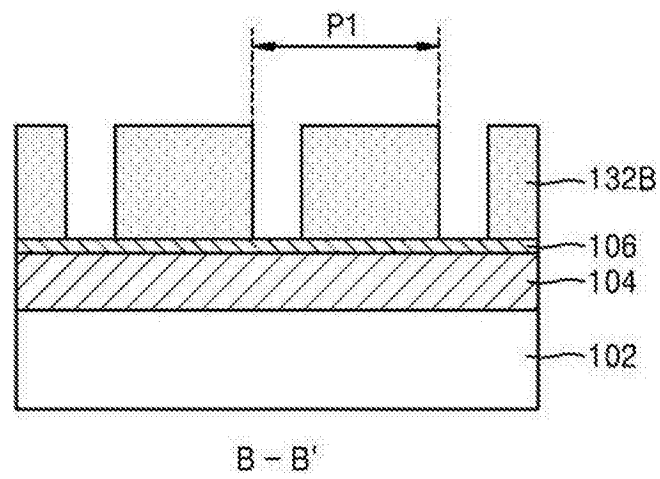


图13B

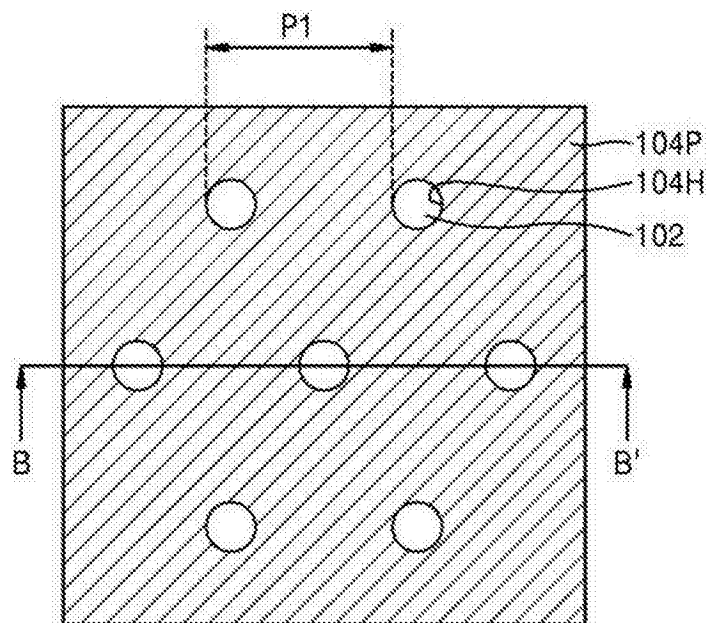


图14A

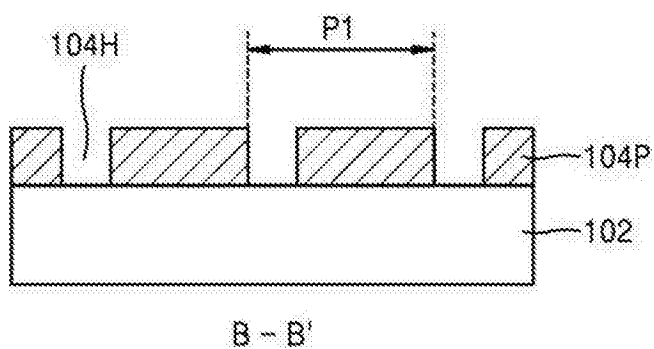


图14B

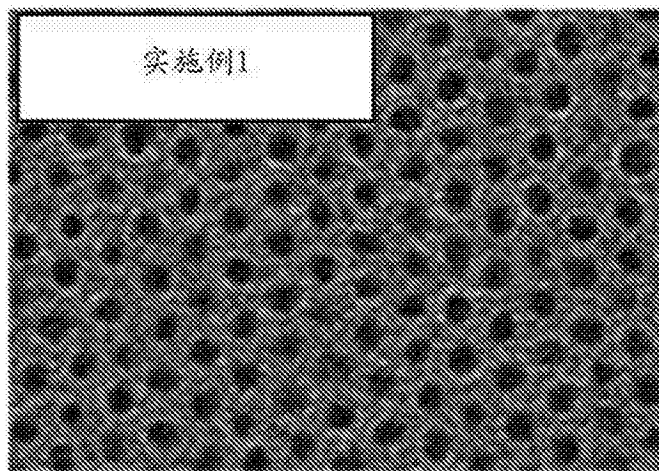


图15A

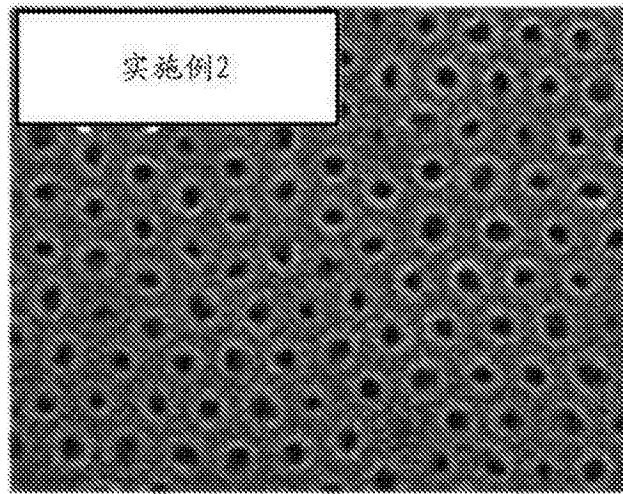


图15B

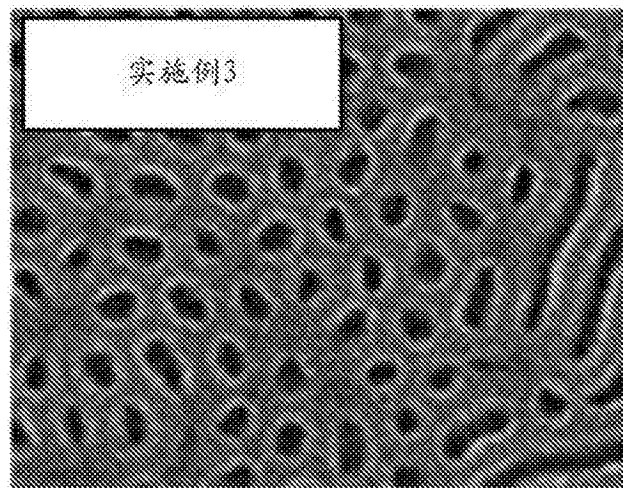


图15C

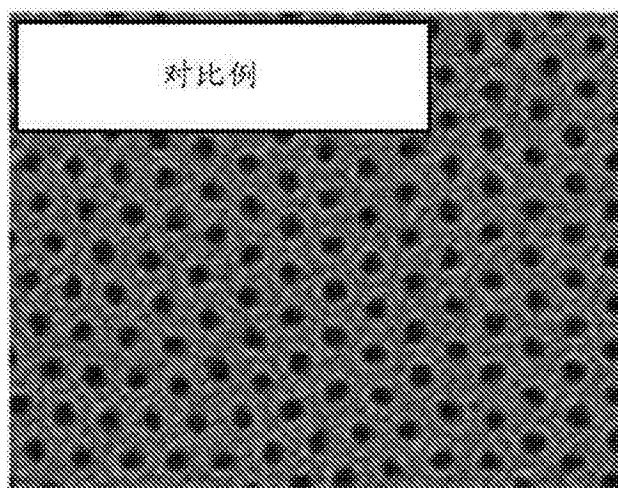


图15D

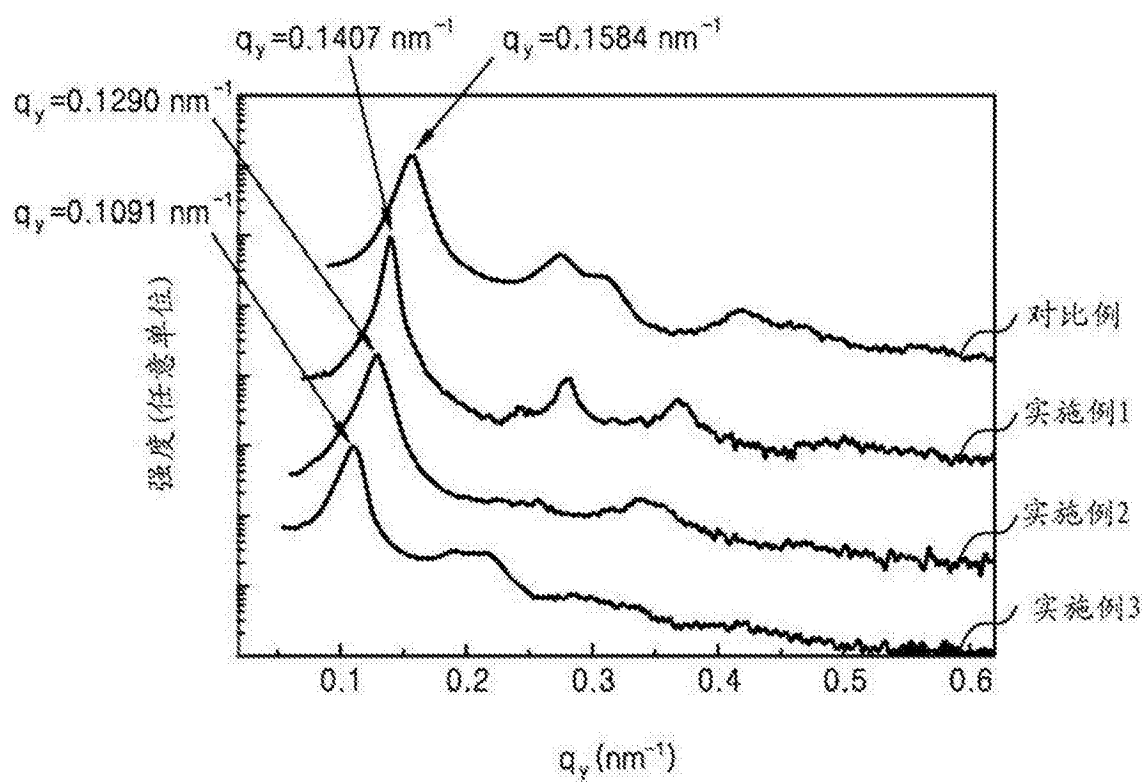


图16A

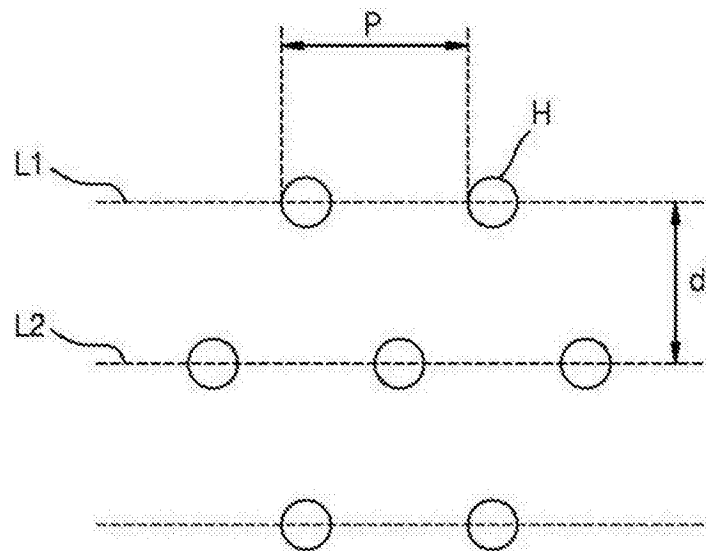


图16B

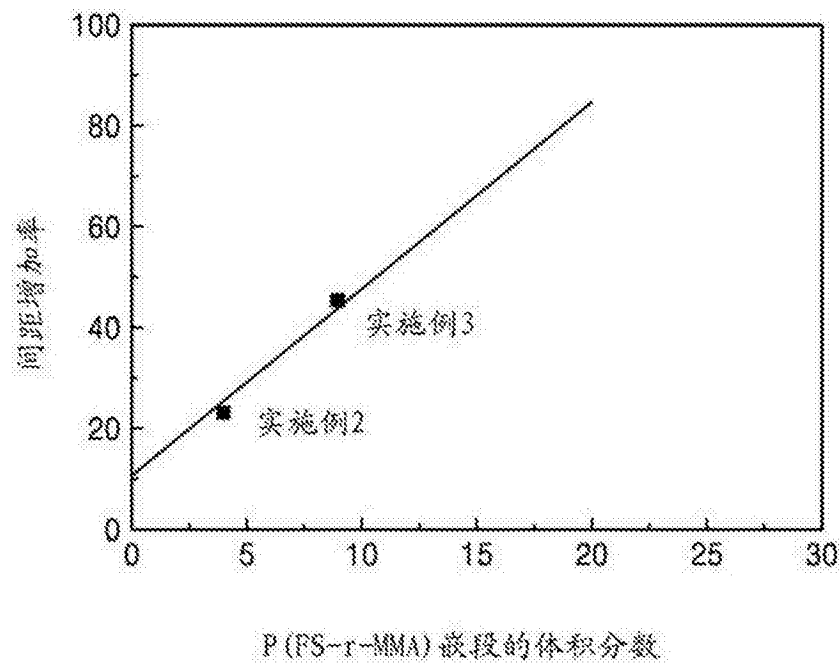


图17

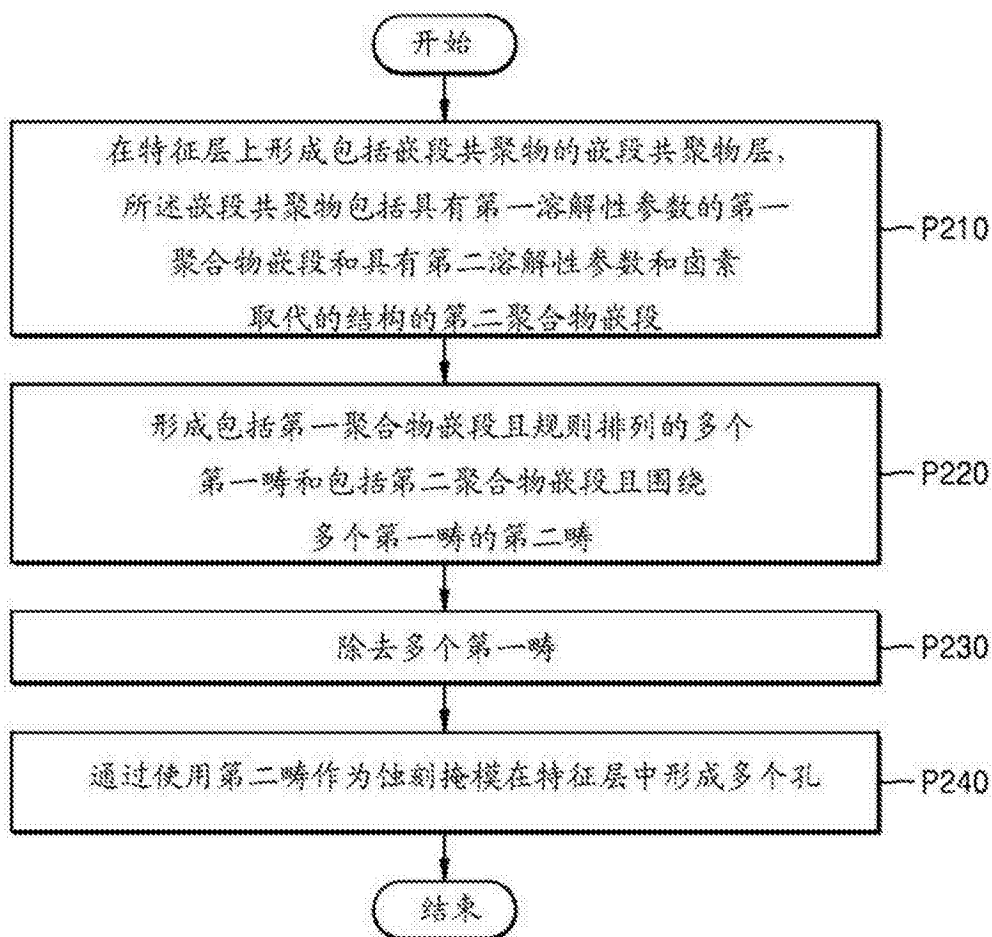


图18

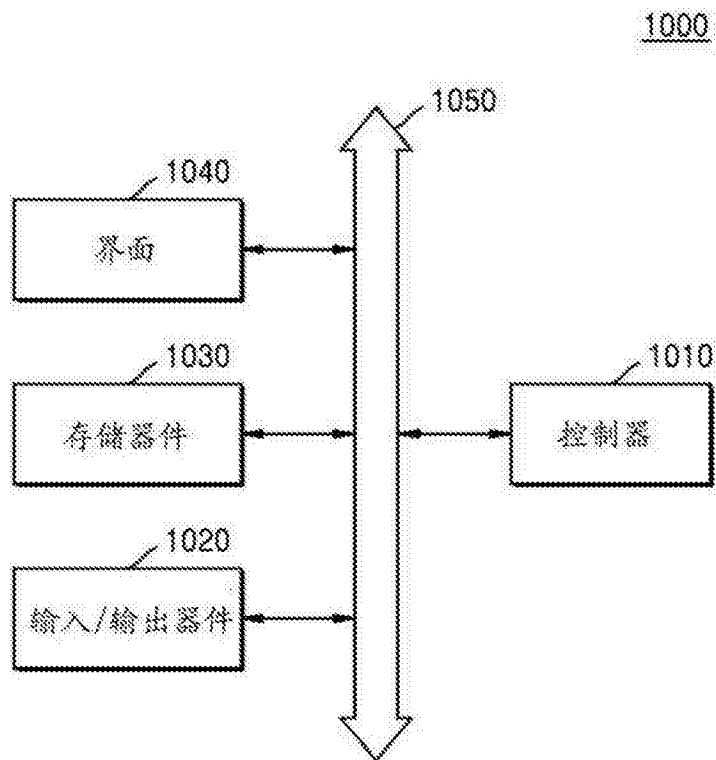


图19



图20