



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103797066 B

(45)授权公告日 2016.07.13

(21)申请号 201280044486.8

(22)申请日 2012.09.21

(30)优先权数据

13/243,640 2011.09.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.03.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/001905 2012.09.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/041958 EN 2013.03.28

(73)专利权人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 吴恒鹏 曹毅 洪圣恩 殷建

M·波内斯丘 M·O·尼斯尔

林观阳

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 孙悦

(51)Int.Cl.

G08L 53/00(2006.01)

审查员 苏洋

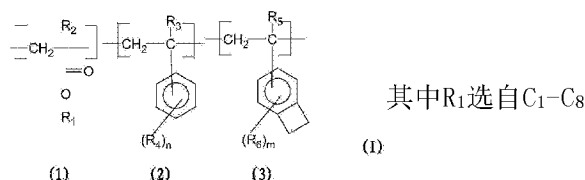
权利要求书2页 说明书19页 附图4页

(54)发明名称

用于定向自组装嵌段共聚物的中性层组合物及其方法

(57)摘要

本发明涉及新的中性层组合物和使用该中性层组合物来对定向自组装嵌段共聚物(BCP)的微畴进行对准的方法。该组合物和方法可用于制作电子装置。该中性层组合物包含至少一种无规共聚物,其具有至少一个结构单元(1)、至少一个结构单元(2)和至少一个结构单元(3)



烷基、C₁-C₈氟烷基部分、C₁-C₈部分氟化的烷基、C₄-C₈环烷基、C₄-C₈环氟烷基、C₄-C₈部分氟化的环烷基和C₂-C₈羟基烷基;R₂、R₃和R₅独立的选自H、C₁-C₄烷基、CF₃和F;R₄选自H、C₁-C₈烷基、C₁-C₈部分氟化的烷基和C₁-C₈氟烷基,n是1-5,R₆选自H、F、C₁-C₈烷基和C₁-C₈氟烷基和m是1-3。



图1a

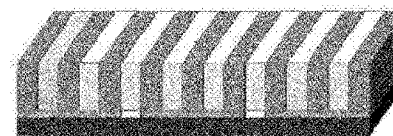


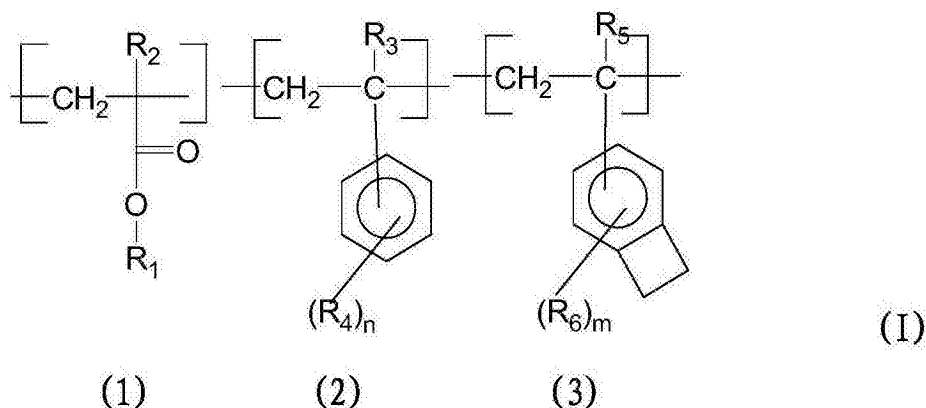
图1b



图1c

1. 一种用于嵌段共聚物的定向自组装的能够加热后形成交联的无规共聚物中性层的中性层组合物, 其中所述中性层包含

(i) 至少一种无规共聚物, 该无规共聚物具有至少一个结构单元(1)、至少一个结构单元(2)和至少一个结构单元(3)



其中R₁选自C₁-C₈烷基、C₁-C₈氟烷基、C₁-C₈部分氟化的烷基部分、C₄-C₈环烷基、C₄-C₈环氟烷基、C₄-C₈部分氟化的环烷基和C₂-C₈羟基烷基; R₂、R₃和R₅独立的选自H、C₁-C₄烷基、CF₃和F; R₄选自H、C₁-C₈烷基、C₁-C₈部分氟化的烷基部分和C₁-C₈氟烷基, n是1-5, R₆选自H、F、C₁-C₈烷基和C₁-C₈氟烷基和m是1-3, 其中在中性层中结构单元(1)的范围在5摩尔%-80摩尔%, 结构单元(2)的范围在5摩尔%-80摩尔%, 结构单元(3)的范围在15摩尔%-45摩尔%; 和

(ii) 溶剂。

2. 权利要求1的组合物, 其中该无规共聚物能够在基底上涂覆和加热时形成交联的中性层。

3. 权利要求1或2的组合物, 其中该无规共聚物能够在基底上涂覆和加热时形成不溶于用于光致抗蚀剂的有机溶剂的交联的中性层。

4. 权利要求1或2的组合物, 其中该无规共聚物能够在基底上涂覆和加热时形成不溶于含水碱性显影剂的交联的中性层。

5. 权利要求1或2的组合物, 其中将在结构(I)的中性层无规共聚物的中性层上自组装的该嵌段共聚物包含在含氧的等离子体中具有高蚀刻率的单体单元的嵌段和具有低蚀刻率的单体单元的嵌段。

6. 权利要求1或2的组合物, 其中将在结构(I)的中性层无规共聚物的中性层上自组装的该嵌段共聚物包含在溶液中具有高除去率的单体单元的嵌段和具有低除去率的单体单元的嵌段。

7. 权利要求1或2的组合物, 其中R₁选自C₁-C₈烷基; R₂、R₃和R₅独立的选自H和C₁-C₄烷基; R₄选自H、C₁-C₈烷基, 和n=1; 和R₆选自H、C₁-C₈烷基和m=1。

8. 权利要求1或2的组合物, 其中该嵌段共聚物是聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)。

9. 根据权利要求1或2的组组合物的用途, 其用于形成嵌段共聚物定向自组装所用的中性层。

10. 一种通过制图外延法形成图像的方法, 其包括:

- a) 在基底上由权利要求1-8中任一项的组合物形成中性层的涂层;
- b) 加热该中性层来形成交联的中性层;

- c)在该交联的中性层上提供光致抗蚀剂层的涂层;
 - d)在光致抗蚀剂中形成图案;
 - e)将包含耐蚀刻嵌段和高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物施涂到该光致抗蚀剂图案上,并且退火直到发生定向自组装;和,
 - f)蚀刻该嵌段共聚物,由此除去该共聚物的高度可蚀刻嵌段和形成图案。
11. 权利要求10的方法,其中该光致抗蚀剂图案是通过选自下面的成像光刻法来形成的:电子束,宽带,193nm浸入光刻法,13.5nm,193nm,248nm,365nm和436nm。
12. 权利要求10或11的方法,其中该光致抗蚀剂是正型的或负型的。
13. 一种用于通过化学外延法形成图像的方法,其包括:
- a)在基底上由权利要求1-8中任一项的组合物形成中性层的涂层;
 - b)加热该中性层来形成交联的中性层;
 - c)在该交联的中性层上提供光致抗蚀剂层的涂层;
 - d)在该光致抗蚀剂层中形成图案,除去未曝光的光致抗蚀剂,由此形成未覆盖的交联的中性层区域;
 - e)处理该未覆盖的交联的中性层区域,
 - f)除去该光致抗蚀剂,
 - g)将包含耐蚀刻嵌段和高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物施涂到该中性层上,并且退火直到发生定向自组装;和,
 - h)蚀刻该嵌段共聚物,由此除去该共聚物的高度可蚀刻嵌段和形成图案。
14. 权利要求13的方法,其中该光致抗蚀剂图案是通过选自下面的成像光刻法来形成的:电子束,193nm浸入光刻法,宽带,13.5nm,193nm,248nm,365nm和436nm。
15. 权利要求13或14的方法,其中该光致抗蚀剂是负型或正型光致抗蚀剂。
16. 一种通过化学外延法形成图像的方法,其包括:
- a)在基底上由权利要求1-8中任一项的组合物形成中性层的涂层;
 - b)加热该中性层来形成交联的中性层;
 - c)在该交联的中性层上提供光致抗蚀剂层的涂层;
 - d)在该光致抗蚀剂层中形成图案;
 - e)将包含耐蚀刻嵌段和高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物施涂到该光致抗蚀剂图案上,并且退火直到发生定向自组装;和,
 - f)用等离子体蚀刻该嵌段共聚物,由此除去该共聚物的高度可蚀刻嵌段和形成图案。
17. 权利要求16的方法,其中该光致抗蚀剂图案是通过选自下面的成像光刻法来形成的:电子束,宽带,193nm浸入光刻法,13.5nm,193nm,248nm,365nm和436nm。
18. 权利要求16或17的方法,其中该光致抗蚀剂是负型的或者正型的光致抗蚀剂。

用于定向自组装嵌段共聚物的中性层组合物及其方法

发明领域

[0001] 本发明涉及新的中性层组合物和使用该中性层组合物来对定向自组装嵌段共聚物(BCP)的微畴进行对准的新方法。该组合物和方法用于制作电子装置。

[0002] 发明说明

[0003] 嵌段共聚物的定向自组装是一种用于产生微电子装置制造中所用的愈来愈小的图案化功能部件的方法,其中能够实现纳米级的功能部件的临界尺寸(CD)。定向自组装方法令人期望的是用于扩展微光刻工艺的解析度能力。在常规的光刻法方案中,紫外(UV)辐射可以用于通过掩模曝光到涂覆于基底或层化基底上的光致抗蚀剂层上。正型或负型光致抗蚀剂是有用的,并且它们也可以包含难熔元素例如硅,来使得能够用常规的集成电路(IC)等离子体加工来干显影。在正型光致抗蚀剂中,穿过掩模传输的UV辐射引起了光致抗蚀剂中的光化学反应,以使得曝光的区域用显影剂溶液或者通过常规IC等离子体加工来除去。相反,在负型光致抗蚀剂中,穿过掩模传输的UV辐射引起了曝露于辐射的区域变得不太能够用显影剂溶液或通过常规的IC等离子体加工来除去。集成电路功能部件例如经由或互连的门栅然后蚀刻到基底或层化的基底中,并且除去其余的光致抗蚀剂。当使用常规的光刻曝光方法时,集成电路功能部件的功能部件尺寸是受限的。用辐射曝光来实现图案尺寸的进一步降低是困难的,这归因于与象差、聚焦、临近效应、最小可实现的曝光波长和最大可实现的数字光圈有关的限制。大规模集成的需要已经导致了电路尺寸和装置中的功能部件的持续收缩。过去,功能部件的最终解析度取决于用于曝光该光致抗蚀剂的光的波长,其本身具有局限。直接组装技术例如使用嵌段共聚物的成像制图外延法和化学外延法是非常令人期望的技术,其用于增强解析度,同时降低CD变化。这些技术可以用于增强常规的UV光刻技术或者在使用EUV、电子束、深度UV或者浸入光刻法的方案中能够具有甚至更高的解析度和控制CD。该定向自组装嵌段共聚物包含耐蚀刻共聚物单元嵌段和高度可蚀刻共聚物单元嵌段,其当在基底上涂覆、对准和蚀刻时,产生了非常高密度图案的区域。

[0004] 在制图外延法定向自组装方法中,该嵌段共聚物自己组织在基底周围,该基底是用常规光刻法(紫外线、深度UV、电子束、极度UV(EUV)曝光源)预先形成图案的,来形成重复的构形特征例如线/间隙(L/S)或者接触孔(CH)图案。在L/S定向自组装阵列的一个例子中,该嵌段共聚物可以形成自对准薄层区域,其可以在预图案化线之间的沟槽中形成不同间距的平行线-间隙图案,因此通过将构形线之间的沟槽中的间隙再分成更精细的图案而增强了图案解析度。例如二嵌段共聚物(其是能够微相分离的,并且包含富含碳的嵌段(例如苯乙烯或者包含一些其他元素如Si、Ge、Ti,其是耐等离子体蚀刻的)和高度等离子体可蚀刻或者可除去的嵌段)可以提供高解析度图案清晰度。高度可蚀刻嵌段的例子可以包含这样的单体,其富含氧,并且其不包含难熔元素,并且能够形成高度可蚀刻的嵌段,例如甲基丙烯酸甲酯。用于定义自组装图案的蚀刻方法中的等离子体蚀刻气体典型的是用于这样的方法中的那些,该方法被用于制造集成电路(IC)。以此方式,能够在典型的IC基底中产生非常精细的图案,其不是常规的光刻技术能够定义的,因此实现了图案的增加。类似的,特征例如接触孔可以通过使用制图外延法来更致密的制造,在其中合适的嵌段共聚物它本身通过

在通过常规的光刻法定义的接触孔或柱的阵列周围定向自组装来排列,因此形成了可蚀刻和耐蚀刻的区域更致密的阵列,其当蚀刻时产生了接触孔更致密的阵列。因此,制图外延法具有提供图案校正和图案增加二者的潜力。

[0005] 在化学外延法或者销连接化学外延法中,嵌段共聚物的自组装是在表面周围形成的,其具有不同化学亲合性的区域,但是不具有或者具有非常微小的构形来引导该自组装方法。例如基底表面可以用常规的光刻法(UV、深度UV、电子束EUV)图案化来产生在线和间隙(L/S)图案中不同化学亲合性的表面,其中将曝露的区域(它的表面化学已经通过辐射而改变)用没有曝露,并且没有表现出化学变化的区域替代。这些区域不具有构形差异,但是具有表面化学差异或者销连接来引导嵌段共聚物链段的自组装。具体的,嵌段共聚物(它的嵌段链段包含耐蚀刻(例如苯乙烯重复单元)和快速蚀刻重复单元(例如甲基丙烯酸甲酯重复单元))的定向自组装将允许在图案上精确的布置耐蚀刻嵌段链段和高度可蚀刻嵌段链段。这种技术允许精确的布置这些嵌段共聚物和随后在等离子体或湿蚀刻加工之后将该图案向基底上图案转移。化学外延法具有优点,即,它可以通过化学差异的变化来精细调节,来帮助改进线边缘粗糙度和CD控制,因此允许图案校正。其他类型的图案例如重复的接触孔(CH)阵列也可以使用化学外延法来校正图案。

[0006] 中性层是处于基底或者处理的基底表面上的层,其不具有与定向自组装中所用的嵌段共聚物的任一嵌段链段的亲合性。在定向自组装嵌段共聚物的制图外延法方法中,中性层是有用的,因为它们允许正确的布置或定向用于定向自组装的嵌段聚合物链段,其导致了耐蚀刻嵌段聚合物链段和高度可蚀刻嵌段聚合物链段相对于基底的正确布置。例如在含有线和间隙特征的表面中(其已经通过常规的光刻法来定义),中性层允许嵌段链段定向,以使得该嵌段链段垂直于基底表面定向,一种这样的定向,其对于图案校正和图案增殖二者是理想的,并且取决于嵌段共聚物中的嵌段链段的长度,以及涉及由常规的光刻法所定义的线之间的长度。如果基底与所述嵌段链段之一的相互作用过强,则它将引起它平坦的处于所述表面上,来使得链段和基底之间的接触表面最大化;这样的表面将干扰所期望的垂直对准(其可以用于基于常规光刻法所产生的特征来实现图案校正或者图案增殖)。所选择的基底的小区域或者销连接的改变使得它们与嵌段共聚物的一个嵌段发生强的相互作用,并且留下涂覆有中性层的表面的其余部分可以用于驱使嵌段共聚物的链段在期望的方向上对准,并且这是用于图案增殖的销连接的化学外延法或者制图外延法的基础。

[0007] 因此,需要这样的中性层组合物,其当形成层时保持了对自组装嵌段共聚物的中性,并且不会被定向自组装技术的加工步骤破坏,并且可以进一步改进定向自组装材料和方法的光刻性能,特别是减少加工步骤的数目和提供更好的图案解析度,并具有良好的光刻性能。本发明涉及新的方法和新的中性层组合物,其形成了对自组装嵌段共聚物中性的层和提供了具有良好光刻性能的图案。

附图说明

[0008] 图1a-1c显示了自对准方法。

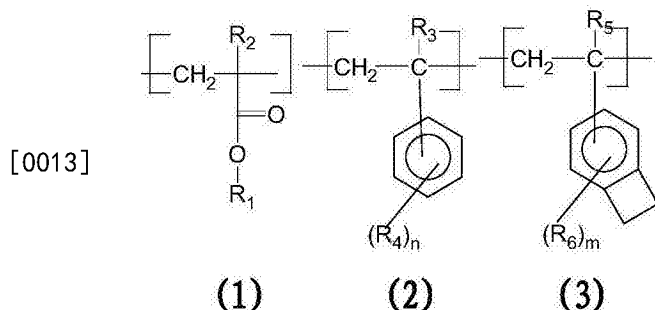
[0009] 图2a-2i显示了用于负型色调线增殖的方法。

[0010] 图3a-3g显示了用于正型色调增殖的方法。

[0011] 图4a-4d显示了一种接触孔方法。

发明内容

[0012] 本发明涉及新的中性层组合物和使用该中性层组合物来对定向自组装嵌段共聚物(BCP)的微畴进行对准的方法。该中性层组合物包含至少一种无规共聚物,其具有至少一个结构单元(1)、至少一个结构单元(2)和至少一个结构单元(3)



[0014] 其中 R_1 选自 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 氟烷基、 C_1 - C_8 部分氟化的烷基、 C_4 - C_8 环烷基部分、 C_4 - C_8 环氟烷基部分、 C_4 - C_8 部分氟化的环烷基部分和 C_2 - C_8 羟基烷基; R_2 、 R_3 和 R_5 独立的选自H、 C_1 - C_4 烷基、 CF_3 和F; R_4 选自H、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 部分氟化的烷基和 C_1 - C_8 氟烷基, n 是1-5, R_6 选自H、F、 C_1 - C_8 烷基和 C_1 - C_8 氟烷基和 m 是1-3。

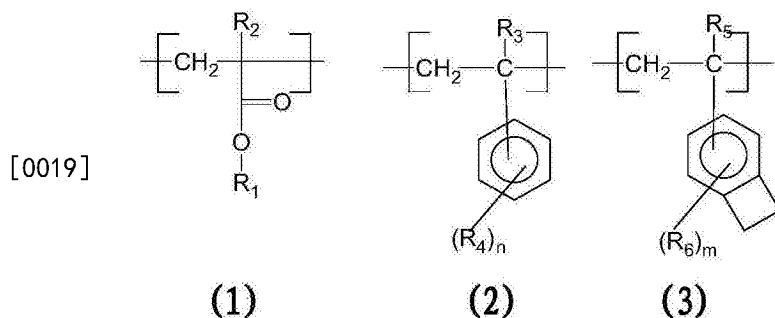
[0015] 本发明还涉及使用定向自对准光刻法来形成图案的新方法。

[0016] 本发明还涉及本发明组合物的用途,其用于形成嵌段共聚物定向自组装所用的中性层。

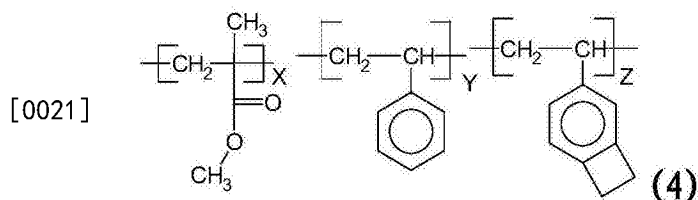
具体实施方式

[0017] 本发明涉及新的中性层组合物,它们用于形成嵌段共聚物定向自组装所用的中性层的用途,和用于形成具有高解析度和良好的光刻性能的图案的新的自定向组装方法。该新的组合物能够形成中性层,用于与嵌段共聚物的自组装一起使用。该中性层是定向控制层,其允许嵌段共聚物上涂覆该中性层,来在相对于基底令人期望的方向上对准,用于获得高解析度光刻法。本发明还涉及用于定向自组装嵌段共聚物中的新方法,例如制图外延法和化学外延法,其使用该中性层组合物。本发明导致了通过常规的光刻技术,例如UV光刻法(450nm-10nm)、浸入光刻法、EUV或电子束所制造的目标特征的解析度或者CD均匀性的进一步改进。本发明涉及中性层组合物,其包含至少一种无规可交联的聚合物。多于一种的聚合物可以用于本发明的新组合物中。该新的组合物仅包含无规共聚物。该聚合物与用于定向自组装的嵌段共聚物的对准具有中性相互作用,但是能够高度交联,以使得该中性层保持中性,并且不受该中性层上发生的方法的有害的影响,例如与该中性层上涂覆的层的互混、显影、辐射、剥离等。该新的聚合物出乎意料的提供了这样的中性层,其具有对嵌段共聚物中性以及交联二者的最佳水平,从而防止由于随后加工导致的该中性层不期望的损害。

[0018] 该新的中性层组合物包含至少一种无规聚合物,其具有至少一个结构单元(1)、至少一个结构单元(2)和至少一个结构单元(3)



[0020] 其中R₁选自C₁-C₈烷基、C₁-C₈氟烷基、C₁-C₈部分氟化的烷基、C₄-C₈环烷基、C₄-C₈环氟烷基、C₄-C₈部分氟化的环烷基和C₂-C₈羟烷基；R₂、R₃和R₅独立的选自H、C₁-C₄烷基、CF₃和F；R₄选自H、C₁-C₈烷基、C₁-C₈部分氟化的烷基和C₁-C₈氟烷基，n是1-5，R₆选自H、F、C₁-C₈烷基、C₁-C₈氟烷基和C₁-C₈部分氟化的烷基，和m是1-3。在一种实施方案中，R₁是C₁-C₈烷基；R₂、R₃和R₅独立的选自H和C₁-C₄烷基；R₄选自H和C₁-C₈烷基和n=1；和R₆选自H和C₁-C₈烷基和m=1。在另外一种实施方案中R₂、R₃和R₅是氢，R₁是C₁-C₈烷基，和R₄和R₆是氢。该中性聚合物可以用结构(4)来表示，其中x、y和z是重复单元的摩尔%。在一种实施方案中，x、y和z的总和是100%。



[0022] 该新的无规聚合物可以通过多种方式来制备，通过其含有烯烃的单体可以无规聚合(例如氮氧调控的聚合，阳离子，阴离子缩合链聚合等)，但是通常它们是通过自由基聚合来制备的，例如通过自由基引发剂如AIBN(偶氮二异丁腈)，过氧化苯甲酰或者其他常规的热自由基引发剂所引发的聚合。这些材料也不需要端基接枝到基底上来形成梳状结构，而是可以简单地如常规的聚合物那样旋涂，不用共价连接到基底表面上。本发明的聚合物优选进行合成，以使得结构单元3的浓度大于10摩尔%；出乎意料的，已经发现具有大于10摩尔%的单元(3)不会破坏对嵌段共聚物的中性，并且具有这样的益处，即，显著提高该中性膜耐不期望的加工损害，例如在后施加的烘烤之后耐溶剂性，这表现为没有能检测出的膜在有机溶剂中的损失。以前通常认为形成该嵌段共聚物的无规化共聚单体将产生可接受的中性层聚合物；所以任何其他共聚单体单元保持到最小浓度和典型的大约2摩尔%。该新的中性层可以是高度交联的，以使得在它上涂覆的嵌段共聚物溶液不会引起互混，并且仍然出乎意料的保持了对嵌段共聚物的中性。出乎意料的，新的中性层的中性可以承受通常的光刻加工步骤，例如抗蚀剂涂覆、抗蚀剂软烘烤、抗蚀剂曝光、PEB、抗蚀剂正型调节和抗蚀剂负型调节显影和使用有机溶剂和TMAH显影剂的抗蚀剂剥离。这既而具有在许多目前的中性层(其通常需要除去部分交联的表面材料，甚至在高的后施加的烘烤温度(例如200℃)之后也是如此)中消除了任何的溶剂处理步骤的需要的益处。通常认为，引入大于大约2摩尔%的交联单元(3)将破坏对自组装嵌段共聚物的中性。出乎意料的，本发明的新的聚合物能够形成高度耐加工膜，虽然具有大于10摩尔%的结构单元(3)，但是其仍然可以保持对自组装嵌段共聚物的中性。此外，出乎意料的，该新的组合物提供和保持了沿着基底具有非常良好的膜均匀性的交联的中性层。

[0023] 在本发明组合物的一种实施方案中,该聚合物能够形成相对于嵌段共聚物的交联的中性层。

[0024] 在一种优选的实施方案,该聚合物能够形成不溶于用于光致抗蚀剂的有机溶剂的交联的中性层。

[0025] 在另一优选的实施方案中,该聚合物能够形成不溶于含水碱性显影剂的交联的中性层。

[0026] 在本发明组合物的另一实施方案中,该嵌段共聚物包含在含氧等离子体中具有高蚀刻率的单体单元的嵌段和具有低蚀刻率的单体单元的嵌段。

[0027] 在本发明组合物的另一实施方案中,该嵌段共聚物包含在溶液中具有高除去率的单体单元的嵌段和具有低除去率的单体单元的嵌段。

[0028] 在一种实施方案中,该中性层包含单元1、2和3,这里单元1是大约5摩尔%-大约90摩尔%;单元2是大约5摩尔%-大约90摩尔%和单元3是大约10摩尔%-大约60摩尔%。在另外一种实施方案中,该中性层包含单元1、2和3,这里单元1是大约20摩尔%-大约80摩尔%;单元2是大约20摩尔%-大约80摩尔%和单元3是大约15摩尔%-大约45摩尔%。在另外一种实施方案中,结构单元(3)是10摩尔%-45摩尔%。

[0029] 这里,烷基指的是饱和烃基团,其可以是直链的或支化的(例如甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基等),环烷基指的是含有一个饱和环的烃(例如环己基、环丙基、环戊基等),氟烷基指的是直链或支化的饱和烷基,在其中全部的氢被氟取代,环氟烷基指的是环烷基,在其中全部的氢被氟取代,部分氟化的烷基指的是直链或支化的饱和烷基,在其中部分的氢被氟取代,部分氟化的环烷基指的是环烷基,在其中部分的氢被氟取代,氢烷基指的是烷基或环烷基,其是用至少一个羟基部分取代的(例如-CH₂-CH₂-OH、CH-CH(OH)-CH₃等)。

[0030] 该新的聚合物可以作为单个聚合物或作为聚合物的混合物来使用,其具有不同的分子量、不同浓度的含有苯并环丁烯侧基的重复单元(例如得自4-乙烯基-苯并环丁烯的重复单元)、不同的共聚单体比等。含有苯并环丁烯的单体单元也可以与不同量的其他单体单元一起使用,例如苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯单元可以相当大的变化,同时保持在大范围的共混组合物中,对含有相应的重复单元的嵌段共聚物的中性。这允许如下来优化中性层:例如通过调整含有两种不同的中性聚合物(其含有不同的重复单元比率)的二元共混物的组成,来使得对于给定阵列的重复特征例如L/S或CH图案,这样的制图外延法或者化学外延法在赋予图案校正和/或图案增殖中具体的自定向方案的效力最大。单个聚合物也可以用于该新的组合物中。在本发明的一种实施方案中,该中性层组合物包含新的聚合物的两种或更多种不同组合物的混合物。该组合物可以包含两种或更多种的结构1、2和3单元的摩尔%浓度不同的聚合物的混合物。作为一个例子,该组合物包含不同摩尔比的单体单元的第一和第二聚合物;第一聚合物,其中结构单元1是大约5摩尔%-大约90摩尔%,结构单元2是大约5摩尔%-大约90摩尔%和结构3是大约10摩尔%-大约60摩尔%;第二聚合物,其中结构单元1是大约5摩尔%-大约90摩尔%,结构单元2是大约5摩尔%-大约90摩尔%和结构3是大约10摩尔%-大约60摩尔%。

[0031] 该中性层组合物的固体组分与溶剂或者溶剂的混合物(其溶解了该固体组分)进行混合。合适的溶剂可以包括例如二醇醚衍生物例如乙基溶纤剂,甲基溶纤剂,丙二醇单甲醚(PGME),二甘醇单甲醚,二甘醇单乙醚,二丙二醇二甲基醚,丙二醇正丙基醚或者二甘醇

二甲基醚；二醇醚酯衍生物例如乙基溶纤剂乙酸酯，甲基溶纤剂乙酸酯，或者丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)；羧酸酯例如乙酸乙酯，乙酸正丁酯和乙酸戊酯；二元酸的羧酸酯例如二乙氧化物和二乙基丙二酸酯；二醇的二羧酸酯例如乙二醇二乙酸酯和丙二醇二乙酸酯；和羟基羧酸酯例如乳酸甲酯，乳酸乙酯(EL)，羟乙酸乙酯，和乙基-3-羟丙酸酯；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-羟基-2-甲基丙酸乙酯，或者甲基乙氧基丙酸酯；酮衍生物例如甲乙酮，乙酰基丙酮，环戊酮，环己酮或者2-庚酮；酮醚衍生物例如双丙酮醇甲基醚；酮醇衍生物例如丙酮醇或者二丙酮醇；缩酮或缩醛如1,3-二氧杂环戊烷和二乙氧基丙烷；内酯例如丁内酯；酰胺衍生物例如二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺，苯甲醚及其混合物。该组合物可以进一步包含添加剂例如表面活性剂。

[0032] 将该新的中性层组合物涂覆到基底上和加热来除去溶剂和交联该膜。加热后典型的膜厚是大约3nm-大约50nm，或者大约3nm-大约30nm，或者大约4nm-大约20nm，或者大约5nm-大约20nm，或者大约10nm-大约20nm。该膜可以在大约180℃-大约350℃，或者大约200℃-大约300℃的温度加热。一旦该交联的膜已经形成，则该涂层可以用于使用任何自定向组装技术进一步加工来最终形成图案。这样的技术的例子是制图外延法，常规化学外延法，具有销连接的化学外延法等。虽然在其中使用该交联的中性层的光刻方法过程中可能发生的任何损害，例如从有机溶剂(例如用于在该中性层上形成涂层的溶剂，溶剂显影剂等)中溶解，在含水碱性显影剂中溶解，来自用于对在该中性层上涂覆的光致抗蚀剂进行成像的方法的损害(例如电子束、euv、深度uv等)，或者在光致抗蚀剂剥离剂中溶解，但通过该新的中性层组合物所形成的交联的中性层保持了中性。该交联的层不溶于溶剂中，例如用于涂覆光致抗蚀剂的那些，例如PGMEA、PGME、EL等。

[0033] 用于与该新的中性层组合物协同来定向自组装中的嵌段共聚物可以是任何嵌段共聚物，其可以通过自组装由畴形成。微畴是通过相同类型的嵌段形成的，其倾向于自结合。典型的，用于这个目的嵌段共聚物是这样的聚合物，在其中衍生自单体的重复单元以嵌段排列，其是不同的组成、结构或者二者的，并且能够相分离和形成畴。该嵌段具有不同的性能，其可以用于除去一个嵌段，同时保持表面上的其他嵌段完好，因此在表面上提供了图案。因此，该嵌段可以通过等离子体蚀刻、溶剂蚀刻、显影剂蚀刻(其使用含水碱性溶液)等来选择性除去。在基于有机单体的嵌段共聚物中，一种嵌段可以由聚烯烃单体(包括聚二烯)、聚酯(包括聚(环氧烷)例如聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)、聚(环氧丁烷))或者其混合物制成；和其他嵌段可以由不同的单体制成，包括聚((甲基)丙烯酸酯)，聚苯乙烯，聚酯，聚有机硅氧烷，聚有机锍烷和或其混合物。聚合物链中的这些嵌段可以每个包含一种或多种衍生自单体的重复单元。取决于所需图案的类型和所用的方法，可以使用不同类型的嵌段共聚物。例如它们可以由双嵌段共聚物、三嵌段共聚物、三元共聚物或多嵌段共聚物组成。这些嵌段共聚物的嵌段它们本身可以由均聚物或共聚物组成。不同类型的嵌段共聚物也可以用于自组装，例如树枝状嵌段共聚物，超支化嵌段共聚物，接枝嵌段共聚物，有机二嵌段共聚物，有机多嵌段共聚物，直链嵌段共聚物，星型嵌段共聚物两性无机嵌段共聚物，两性有机嵌段共聚物或者由至少不同类型的嵌段共聚物组成的混合物。

[0034] 有机嵌段共聚物的嵌段可以包含衍生自单体例如C₂₋₃₀烯烃的重复单元，衍生自C₁₋₃₀醇的(甲基)丙烯酸酯单体，含无机的单体，包括基于Si、Ge、Ti、Fe、Al的那些。基于C₂₋₃₀

烯烃的单体可以单独构成高耐蚀刻的嵌段或者与一种其他的烯烃单体相组合来构成。这种类型的烯烃单体具体的例子是乙烯、丙烯、1-丁烯、1,3-丁二烯、异戊二烯、二氢吡喃、降冰片烯、马来酸酐、苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-乙酰氧基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或者其混合物。高度可蚀刻单元的例子可以衍生自(甲基)丙烯酸酯单体例如(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸甲基酯,(甲基)丙烯酸乙基酯,(甲基)丙烯酸正丙基酯,(甲基)丙烯酸异丙基酯,(甲基)丙烯酸正丁基酯,(甲基)丙烯酸异丁基酯,(甲基)丙烯酸正戊基酯,(甲基)丙烯酸异戊基酯,(甲基)丙烯酸新戊基酯,(甲基)丙烯酸正己基酯,(甲基)丙烯酸环己基酯,(甲基)丙烯酸异冰片基酯,(甲基)丙烯酸羟乙基酯或者其混合物。

[0035] 含有一种类型的高耐蚀刻重复单元的嵌段共聚物的一个示例性例子将是聚苯乙烯嵌段(含有仅仅衍生自苯乙烯的重复单元)和另一类型的高度可蚀刻聚甲基丙烯酸甲酯嵌段(其含有仅仅衍生自甲基丙烯酸甲酯的重复单元)。它们将一起形成嵌段共聚物聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯),其中b指的是嵌段。

[0036] 当用于在图案化中性层上定向自组装时,可用于制图外延法,化学外延法或者销连接的化学外延法中的嵌段共聚物具体的非限定性例子是聚(苯乙烯-b-乙烯基吡啶),聚(苯乙烯-b-丁二烯),聚(苯乙烯-b-异戊二烯),聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲基酯),聚(苯乙烯-b-链烯基芳烃),聚(异戊二烯-b-环氧乙烷),聚(苯乙烯-b-(乙烯-丙烯)),聚(环氧乙烷-b-己内酯),聚(丁二烯-b-环氧乙烷),聚(苯乙烯-b-(甲基)丙烯酸叔丁基酯),聚(甲基丙烯酸甲基酯-b-甲基丙烯酸叔丁基酯),聚(环氧乙烷-b-环氧丙烷),聚(苯乙烯-b-四氢呋喃),聚(苯乙烯-b-异戊二烯-b-环氧乙烷),聚(苯乙烯-b-二甲基硅氧烷),聚(甲基丙烯酸甲酯-b-二甲基硅氧烷),或者包含至少一种上述嵌段共聚物的组合。全部这些聚合物材料共享了至少一种嵌段(其富含耐制造IC装置中典型使用的蚀刻技术的重复单元)和至少一种嵌段(其在这些相同的条件下快速蚀刻)的存在。这允许定向自组装的聚合物来图案转移到基底上,来影响图案校正或者图案增殖。

[0037] 典型的,用于定向自组装例如制图外延法,化学外延法或销连接的化学外延法的嵌段共聚物的重均分子量(M_w)是大约3000-大约500000g/mol和数均分子量(M_n)是大约1000-大约60000和分散度(M_w/M_n)是大约1.01-大约6,或者1.01-大约2或者1.01-大约1.5。分子量, M_w 和 M_n 二者可以通过例如凝胶渗透色谱法,使用通用校正方法,校正到聚苯乙烯标准物来测定。这确保了该聚合物嵌段具有足够的迁移性,来在自发的施用到给定表面时,或者通过使用纯粹热处理,或者通过热方法(其辅助有将溶剂蒸气吸收到聚合物框架中,来提高链段的流动性,使得自组装能够发生),来经历自组装。

[0038] 适于溶解嵌段共聚物来形成膜的溶剂可以根据嵌段共聚物的溶解性需要而变化。用于嵌段共聚物组装的溶剂的例子包括丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA),乙氧基乙基丙酸酯,苯甲醚,乳酸乙酯,2-庚酮,环己酮,乙酸戊基酯,乙酸正丁酯,正戊酮(MAK), γ -丁内酯(GBL),甲苯等。在一种实施方案中,特别有用的流延溶剂包括丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA), γ -丁内酯(GBL)或这些溶剂的组合。

[0039] 嵌段共聚物组合可以包含另外的组分和/或添加剂,其选自:含无机元素的聚合物;添加剂,其包括小分子,含无机元素的分子,表面活性剂,光酸产生剂,热酸产生剂,猝灭剂,硬化剂,交联剂,扩链剂等;和包含前述至少一种的组合,其中一种或多种该另外的组分和/或添加剂与嵌段共聚物可共组装来形成嵌段共聚物组分。

[0040] 将该嵌段共聚物组合物施用到新的中性层的图案上(其已经通过常规的光刻法定义到表面上),其中该中性表面是由该新的组合物形成的交联的涂层。通过施涂和除去溶剂,该嵌段共聚物然后通过常规的光刻加工在中性层上形成的具体图案而经历了自组装定向,其是通过实际的构形特征或者由常规的光刻方法产生的基底表面的图案化化学差异来进行的。如果在用常规的光刻法所定义的特征之间形成了多相边界,则实现了保持相同解析度的图案校正和/或也可以实现图案增殖,这取决于所述图案与常规的IC加工来图案转移之后微相分离距离相比的相对间距。

[0041] 通过旋涂技术(包括旋转干燥)来施涂嵌段共聚物会足以形成自定向嵌段共聚物组分。其他的自定向畴形成方法可以在施涂、烘烤、退火过程中或者在一种或多种的这些操作的组合的过程中发生。以此方式,定向的嵌段共聚物组分是通过上述方法来制备的,其具有微相分离的畴,其包含垂直于中性表面定向的圆柱形微畴,或者其包含垂直于中性表面定向的薄层状畴。通常,该微相分离的畴是垂直于中性表面定向的薄层状畴,其在该嵌段共聚物组分中提供了平行的线/间隙图案。这样定向的畴在另外的加工条件下理想的是热稳定的。因此,在涂覆了嵌段共聚物组分的层(其包括有用的二嵌段共聚物例如诸如聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)),和任选的烘烤和/或退火后,该嵌段共聚物的畴将形成于和保持垂直于该中性表面,这在基底表面上产生了高度耐蚀刻和高度可蚀刻区域,其可以进一步图案转移到基底层中。该定向自组装的嵌段共聚物图案是使用已知的技术转移到下面的基底中的。在一个例子中,湿或者等离子体蚀刻可以与任选的UV曝光一起使用。湿蚀刻可以用乙酸来进行。可以使用常规等离子体蚀刻方法例如含氧等离子体;此外氩气、一氧化碳、二氧化碳、CF₄、CHF₃可以存在于等离子体中。图1a-1c表示了一种方法,这里改性该中性层来定义图案化的化学亲合性,图1a。该嵌段共聚物然后在化学改性的中性层上涂覆和退火来形成垂直于基底表面的畴,图1b。然后除去所述畴之一来在基底表面上形成图案,图1c。

[0042] 在本发明中,用于形成定向自组装图案的初始光致抗蚀剂图案可以使用负型或正型光致抗蚀剂,或者正型色调或者负型色调显影方法来定义,和使用任何常规的光刻技术例如电子束、离子束、x射线、EUV(13.5nm)、宽带或者UV(450nm-10nm)曝光、浸入光刻法等是可图像化的。在一种实施方案中,本发明特别可用于使用干燥光刻法或者浸入光刻法的193nm成像曝光。对于193nm光刻法来说,可以使用市售的正型193nm光致抗蚀剂例如非限定性的例子是AZ AX2110P(获自AZ Electronic Materials USA Corp,somerville,NJ),来自Shin-Etsu Chemical Corp.的光致抗蚀剂,来自Japan Synthetic Rubber的JSR Micro和获自Fujifilm,TOK的其他光致抗蚀剂等。这些光致抗蚀剂可以在曝光后显影,和使用含水碱性显影剂(包含四甲基氢氧化铵)烘烤的后曝光,来产生正型色调图案或者使用有机溶剂例如正戊酮(MAK)、乙酸正丁酯、苯甲醚等显影,来产生负型色调图案。可选择的,同样对于193nm曝光,可以使用市售的负型色调光致抗蚀剂。本发明的一个特别的特征是虽然中性层中高度的交联,但是出乎意料的仍然保持了该中性层对嵌段共聚物的中性。高度交联是进行加工步骤所需的,例如用光致抗蚀剂上涂覆,烘烤该光致抗蚀剂,曝光该光致抗蚀剂,用上述用于每个类型的光致抗蚀剂的显影剂来显影该光致抗蚀剂图案,剥离条件等;但是新的中性膜仍然保持了中性,因此允许在构形光刻特征之间正确的定向嵌段共聚物畴。需要所述中性来控制嵌段共聚物在对准方法过程中的定向,以使得嵌段共聚物的畴将形成于和保持垂直于该中性表面,如图1a-1c所示。图1a-1c显示了嵌段共聚物它本身如何定向到垂

直于基底的畴中,并且除去该畴之一来在基底上产生图案。

[0043] 该中性层涂覆于其上的基底是装置所需的任何基底。在一个例子中,基底是晶片,其涂覆有一层高碳含量有机层,在其上具有含硅或钛的ARC(高耐氧等离子体蚀刻)涂层,其允许图案化的嵌段共聚物图案转移到这些涂层中。合适的基底包括但不限于硅,涂覆有金属表面的硅基底,铜涂覆的硅晶片,铜,铝,聚合物树脂,二氧化硅,金属,掺杂的二氧化硅,氮化硅,碳化硅,钽,多硅,陶瓷,铝/铜混合物,玻璃,涂覆的玻璃;砷化镓和其他这样的III/V族化合物。这些基底可以涂覆有抗反射性涂层。该基底可以包含由上述材料制成的任何数目的层。

[0044] 对于本发明,多种包括制图外延法或者(销连接的)化学外延法的方法可以用于使用中性层来实现前述嵌段共聚物的定向自组装,所述中性层是耐上述光刻方法的,特别是在交联后保持中性,来控制嵌段共聚物相对于基底的定向;这种定向自组装嵌段共聚物涂层然后使用等离子体或湿蚀刻来除去嵌段共聚物的高度可蚀刻畴,来用于形成高解析度图案。这个图案然后可以进一步转移到基底中。以此方式,多种高解析度特征可以图案转移到基底中,实现图案校正、图案增殖或二者。

[0045] 作为一个例子,在制图外延法应用中,使用任何光致抗蚀剂形成了任何结构例如光致抗蚀剂图案,并且使用常规的光刻技术在涂覆于基底上的新的中性层上图像化。可以使用其他中性层,其是耐光刻方法的,并且在交联后保持中性。通过常规光刻法使用光致抗蚀剂在中性层顶上图像化的构形特征的间距大于嵌段共聚物组分的间距。这些构形光致抗蚀剂特征典型的通过紫外曝光、烘烤或者这二者的组合来硬化,来避免嵌段共聚物与光致抗蚀剂的互混。硬化条件是通过所用的光致抗蚀剂的类型来确定。作为一个例子,硬化可以在200℃烘烤2分钟,具有或不具有UV曝光。该嵌段共聚物组合物用于形成涂层,然后处理来形成自定向畴,如前所述。因此,嵌段共聚物组分的畴(自发的、通过溶剂处理或者通过退火热处理)是通过临界中性层上的构形图案的限制来驱使以一定方式对准,来增加精细构形光致抗蚀剂图案的间隙频率,其是高蚀刻率畴,并且耐蚀刻区域是垂直于基底表面形成的。这种特定频率的增多是沿着给定构形图案的方向重复特征组的数目。因此,在嵌段共聚物组分中所形成的图案(图案化的嵌段共聚物组分的间隙频率)可以是初始精细构形图案的间隙频率的两倍、三倍甚至四倍。出现了畴的隔离,以使得包含重复组的畴的结构在图案化光致抗蚀剂构形之间形成,并且该畴的间隙频率(通过在给定方向上重复的组的畴的数目来给出)是构形图案的间隙频率的至少两倍。

[0046] 在一种实施方案中,本发明提供一种通过制图外延法形成图像的方法,其包含:

[0047] a)在基底上形成中性层的涂层,优选由本发明的中性层组合物或者它的具体实施方案之一形成;

[0048] b)加热该中性层来形成交联的中性层;

[0049] c)在该交联的中性层上提供光致抗蚀剂层的涂层;

[0050] d)形成光致抗蚀剂中的图案;

[0051] e)将包含耐蚀刻嵌段和高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物施涂到该光致抗蚀剂图案上,并且退火直到发生定向自组装;和,

[0052] f)蚀刻该嵌段共聚物,由此除去该共聚物的高度可蚀刻嵌段和形成图案。

[0053] 在一种优选的实施方案中,该光致抗蚀剂图案是通过选自下面的成像光刻法来形

成的:电子束,宽带,193nm浸入光刻法,13.5nm,193nm,248nm,365nm和436nm。在另一优选的实施方案中,该光致抗蚀剂是正型或负型的。

[0054] 在一种实施方案中,本发明涉及一种使用正型色调光致抗蚀剂图案用于制图外延法的方法。可以使用中性层,其是耐光刻方法的,并且在交联后保持中性。该方法包含在基底表面上形成新的中性层组合物的涂层;烘烤该中性层来形成交联的和中性层;在该中性层上提供正型作用的光致抗蚀剂层的涂层;在该光致抗蚀剂中形成正型图案;任选的,通过硬烘烤、UV曝光或者二者的组合来硬化该正型光致抗蚀剂图案;将包含耐蚀刻嵌段和易于蚀刻的嵌段的嵌段共聚物施涂到残留的正型光致抗蚀剂图案上和退火该膜堆叠体,直到发生由残留的光致抗蚀剂特征和中性层控制的定向自组装,以使得畴垂直于基底表面形成;并且蚀刻该嵌段共聚物,来除去易于蚀刻的嵌段,产生初始残留图案的线增殖。该中性层是这样,即,在光刻加工过程中没有发生该中性层的损坏,如前所述。

[0055] 在另外一种实施方案中,本发明涉及一种使用负型色调光致抗蚀剂图案用于制图外延法的方法。可以使用中性层,其是耐光刻方法的,并且在交联后保持中性。该方法包含在基底上形成新的中性层的涂层;烘烤该中性层来形成交联的和中性层;在该中性层上提供负型作用的光致抗蚀剂层的涂层;在该光致抗蚀剂中形成负型色调图案;任选的,通过硬烘烤、UV曝光或者二者的组合来硬化该光致抗蚀剂图案;将包含耐蚀刻嵌段和易于蚀刻的嵌段的嵌段共聚物施涂到含有图案的基底上和退火该膜堆叠体,直到发生由残留的光致抗蚀剂特征和中性层控制的定向自组装,以使得畴垂直于基底表面形成;并且蚀刻该嵌段共聚物,来除去易于蚀刻的嵌段,产生初始残留图案的线增殖。该中性层是这样,即,在光刻加工过程中没有发生该中性层的损坏,如前所述。

[0056] 在另一实施方案中,本发明提供一种用于通过化学外延法来形成图像的方法,其包含:

[0057] a)在基底上形成中性层的涂层,优选由本发明的中性层组合物或者它的具体实施方案之一形成;

[0058] b)加热该中性层来形成交联的中性层;

[0059] c)在该交联的中性层上提供光致抗蚀剂层的涂层;

[0060] d)在该光致抗蚀剂层中形成图案,来除去未曝光的光致抗蚀剂,由此形成未覆盖的交联的中性层区域;

[0061] e)处理该未覆盖的交联的中性层区域,

[0062] f)除去该光致抗蚀剂,

[0063] g)将包含耐蚀刻嵌段和高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物施涂到该中性层上,并且退火直到发生定向自组装;和,

[0064] h)蚀刻该嵌段共聚物,由此除去该共聚物的高度可蚀刻嵌段和形成图案。

[0065] 在一种优选的实施方案中,该光致抗蚀剂图案是通过选自下面的成像光刻法来形成的:电子束,193nm浸入光刻法,宽带,13.5nm,193nm,248nm,365nm和436nm。此外,该光致抗蚀剂是负型或正型光致抗蚀剂。

[0066] 在另一实施方案中,本发明提供一种通过化学外延法形成图像的方法,其包含:

[0067] a)在基底上形成中性层的涂层,优选由本发明的中性层组合物或者它的具体实施方案之一形成;

- [0068] b)加热该中性层来形成交联的中性层;
- [0069] c)在该交联的中性层上提供光致抗蚀剂层的涂层;
- [0070] d)在该光致抗蚀剂层中形成图案;
- [0071] e)将包含耐蚀刻嵌段和高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物施涂到该光致抗蚀剂图案上,并且退火直到发生定向自组装;和,
- [0072] f)用等离子体蚀刻该嵌段共聚物,由此除去该共聚物的高度可蚀刻嵌段和形成图案。
- [0073] 在一种优选的实施方案中,该光致抗蚀剂图案是通过选自下面的成像光刻法来形成的:电子束,宽带,193nm浸入光刻法,13.5nm,193nm,248nm,365nm和436nm。此外,该光致抗蚀剂是负型或正型光致抗蚀剂。
- [0074] 在化学外延法中,基底表面在该新的中性层中提供了销连接表面特征,其具有对嵌段共聚物的嵌段的特别化学亲合性,并且它是这种亲合性和存在着该中性层,其定向了该嵌段共聚物的对准。可以使用这样的中性层,其是耐光刻方法和在交联后保持了中性。该销连接特征可以是新的中性层表面上的图案化光致抗蚀剂特征或者新的中性层中的图案化开口或者图案化中性层,它的表面已经合适的处理来提供图案化销连接表面。该具有化学差异的销连接特征可以通过任何方法来产生,例如光致抗蚀剂的光刻成像和/或该中性层暴露于具有化学差异的图案化表面的蚀刻,或者光刻技术的任何其他组合。该销连接特征也可以通过该中性层的图案化表面的化学处理来产生,而不除去该中性层。典型的,在基底上形成堆叠体,包含涂覆于基底上的中性层,在其上涂覆光致抗蚀剂层。
- [0075] 在负型色调(这里除去未曝光的区域来形成图案)线增殖化学外延法的一种实施方案中,新的中性层的涂层在基底上形成,例如在抗反射基底或者任何其他类型的基底上形成;加热该中性层来形成交联的中性层;光致抗蚀剂层的涂层在该交联的中性层上形成;并且该光致抗蚀剂成像来在该中性层和基底堆叠体上形成图案,具有在未曝光区域中具有开口或者显影的沟槽。典型的负型色调是使用负型光致抗蚀剂(其打开了未曝光的区域)或者正型光致抗蚀剂(其在光致抗蚀剂中形成潜在图像后,使用有机溶剂来除去未曝光的区域,因此形成具有窄开口的沟槽)来获得的。可以使用这样的中性层,其耐光刻方法和在交联后保持中性。一旦在该中性层上形成图案,则处理该沟槽来具有化学亲合性。该化学亲合性可以通过任何技术来实现,例如通过除去该中性层,通过湿蚀刻或等离子体蚀刻,或者可以处理来形成对于嵌段共聚物的嵌段之一具有特别化学亲合性的表面。典型的使用含氧的等离子体来蚀刻该中性层,因此在该基底上形成图案化中性层。然后除去该光致抗蚀剂。该光致抗蚀剂可以用湿剥离剂除去,例如用于具体的光致抗蚀剂的有机溶剂剥离剂,或者通过含水碱性显影剂除去。该中性层中的开口具有对于嵌段共聚物的仅仅一种嵌段的化学亲合性。作为一个例子,如果该基底表面是硅抗反射涂层或氧化物,它将具有对丙烯酸酯嵌段的亲合性,并且对于该嵌段共聚物的苯乙烯嵌段无亲合性,因此形成图案化销连接表面。本发明的一个具体特征是虽然中性层中高度的交联,但是出乎意料的保持了该中性层的中性。高度交联当用光致抗蚀剂上涂覆或者用所用的显影剂来显影该光致抗蚀剂图案,或者剥离该光致抗蚀剂所需的,如上面用于每个类型的光致抗蚀剂所述;因此允许在通过上述方法所产生的销连接区域之间正确的定向该嵌段共聚物。该嵌段共聚物组合物然后施涂到图案化中性层上,来形成层和处理(例如加热到退火)来形成自对准的嵌段共聚物,其具

有耐蚀刻嵌段和垂直于含有中性层图案的基底的易于蚀刻嵌段的畴,并且除去或处理中性层;和进一步蚀刻该嵌段共聚物来除去易于蚀刻的嵌段,产生初始光刻图案的线增殖。除去所述嵌段之一可以通过等离子体或者湿蚀刻来进行。因此,在嵌段共聚物组分中所形成的图案(图案化的嵌段共聚物组分的间隙频率)可以是初始精细化学图案的间隙频率的两倍、三倍甚至四倍。以此方式这样定向的畴在加工条件下应当是热稳定的。例如当将包括有用的二嵌段共聚物例如诸如聚(苯乙烯-*b*-甲基丙烯酸甲酯)的嵌段共聚物组分涂覆到化学图案化中性层上时,该甲基丙烯酸甲酯嵌段链段将优先与已经蚀刻或处理过的中性层区域相互作用;这产生了销连接位置,其限制了销连接位置之间的嵌段共聚物的畴,并且该新的中性层驱使嵌段共聚物的嵌段链段保持垂直于中性表面和是通过中性层中的化学图案来限制。所述畴通过嵌段在该中性层上的侧部隔离来在中性层中的受限性化学图案之间形成。出现了所述的畴,以使得包含重复的组的畴的结构是在化学图案化中性层上形成的,并且用于所述畴的间隙频率(通过在给定方向上重复组的畴的数目来给出)是中性层的初始化学图案的间隙频率的至少两倍。最终,如前面那样,使用常规的等离子体或者湿蚀刻方法将定向自组装的嵌段共聚物图案转移到下面的基底中。

[0076] 在正型色调线增殖化学外延法的一种实施方案中,一种常规的正型光致抗蚀剂可以用于产生化学销连接。这是如下来完成的:将前述的正型光致抗蚀剂涂覆到在基底上涂覆的本发明的中性层上,并且成像该光致抗蚀剂,以使得该图像过曝光,因此降低了光致抗蚀剂图案的尺寸来产生非常浅的残留的光致抗蚀剂特征,例如残留的线,嵌段聚合物可以施涂到其上。这种非常浅的特征具有非常小的构形,大约10nm-100nm量级的宽度和5nm-30nm高度。该中性层当嵌段共聚物施涂到具有保留这些残留特征的中性层表面上时,这些残留特征充当了销连接区域。如上所述,该嵌段共聚物使用残留特征作为销连接区域来形成了定向自对准畴,并且中性层驱使对准来产生垂直于基底的畴。最后,如前面的,该定向自组装的嵌段共聚物图案使用常规的等离子体或湿蚀刻方法转移到下面的基底中。

[0077] 详细的,图2-4描述新的方法,其使用新的中性下层,使用嵌段共聚物的定向自组装来获得纳米量级的高解析度特征。

[0078] 在本发明的方法中,可以使用任何类型的基底。作为一个例子,这样的基底可以用作基底,其具有高碳下层的涂层和硅抗反射涂层。高碳下层的涂层厚度可以是大约20nm-大约2微米。在此上涂覆大约10nm-大约100nm的硅抗反射涂层。将该新的中性层组合物用于在该硅抗反射涂层上形成涂层。该中性层涂覆和烘烤来形成厚度为大约3nm-大约30nm,或者大约4nm-大约20nm,或者大约5nm-大约20nm,或者大约10nm-大约20nm的交联层。在该交联的中性层上涂覆光致抗蚀剂,其是使用常规的技术来形成和成像的,例如旋涂、烘烤,并且形成图像。图2a-2i显示了一种负型色调线增殖方法。图3a-3g显示了一种正型色调线增殖方法。图4a-4d显示了用于接触孔增殖的方法。

[0079] 图2a-图2i显示了一种用于形成线增殖的新的方法,其使用了负型色调方法。在图2a中的基底上形成多层堆叠体,其中该堆叠体包含基底,其包含高碳下层和硅抗反射涂层,新的交联的中性层和光致抗蚀剂层。可以使用任何基底。可以使用任何中性层,其是耐光刻方法的,并且在交联后保持了中性。该光致抗蚀剂可以是任何可利用的,例如193nm光致抗蚀剂,浸入193nm光致抗蚀剂,电子束光致抗蚀剂,EUV光致抗蚀剂,248nm光致抗蚀剂,宽带,365nm,436nm等。该光致抗蚀剂层使用常规技术成像来形成图案。可以使用负型色调光致抗

蚀剂,或者可以使用正型色调光致抗蚀剂,其使用有机溶剂来显影掉未曝光的区域,来形成非常窄的沟槽,如图2b所示。将该新的下层如下处理来形成销连接表面,其具有对于嵌段共聚物的嵌段之一的特异性化学亲合性:使用技术例如等离子体蚀刻来除去所述层,等离子体蚀刻来改性所述层的表面,或者通过进一步沉积材料来化学处理所述层或者任何其他销连接方法。含氧等离子体可以用于除去该中性层,如图2c所示。该光致抗蚀剂然后使用溶剂剥离剂或者等离子体蚀刻来剥离,如图2d所示。可以使用溶剂例如已知的用于除去光致抗蚀剂的任何有机溶剂,例如PGMEA、PGME、乳酸乙酯等。该光致抗蚀剂还可以如下来除去:在含水碱性显影剂中显影该光致抗蚀剂图案,如通常在除去曝光的光致抗蚀剂中所用的那样。基底上的中性层在该光致抗蚀剂方法步骤之后仍然保持了它的中性。在图案化中性层上,图2e,将包含嵌段共聚物的组合物涂覆和处理(例如退火)来形成嵌段共聚物交替的链段的自定向对准图案。需要中性层来引起嵌段共聚物对准,来产生高耐蚀刻区域和低耐蚀刻区域,以便能够实现图案增殖,如图1e所示;如果该中性层不是足够中性的,则将实现平行于表面的不期望的定向。随后的蚀刻然后除去了该嵌段共聚物的高度可蚀刻嵌段,留下了具有非常高的解析度的图案化表面,如图2f所示。典型的除去嵌段之一的蚀刻将是如前所述的湿或者等离子体蚀刻。所述图案然后可以使用用于抗反射涂层堆叠体的蚀刻剂,通过等离子体蚀刻转移到较低的堆叠层,如图2g-2i所示。典型的蚀刻将是等离子体蚀刻,其取决于基底。

[0080] 图3a-3g显示了一种用于形成线增殖的新的方法,其使用了正型色调方法。在图3a中的基底上形成多层堆叠体,新的中性层和光致抗蚀剂层,其中该基底包含高碳下层和硅抗反射涂层。可以使用任何中性层,其是耐光刻方法的,并且在交联后保持了中性。该光致抗蚀剂可以是任何可利用的,例如193nm光致抗蚀剂,浸入193nm光致抗蚀剂,电子束光致抗蚀剂,EUV光致抗蚀剂,248nm光致抗蚀剂等。该光致抗蚀剂层使用常规技术成像来形成图案。使用正型色调光致抗蚀剂来形成精细的光致抗蚀剂线,如图3b所示。在一些情况中,光致抗蚀剂是过曝光的,其被给予高能量剂量,来形成非常精细的图案。使用该在新的中性下层上的非常精细的光致抗蚀剂图案来形成自对准图案,其使用了嵌段共聚物。将包含嵌段共聚物的组合物涂覆和处理(例如退火)来形成嵌段共聚物交替的链段的自定向对准图案。需要中性层来引起嵌段共聚物对准,来产生高耐蚀刻区域和低耐蚀刻区域,以便能够实现图案增殖,如图3c所示;如果该中性层不是足够中性的,则将实现垂直于所示的一个的不期望的定向。随后的蚀刻然后除去了该嵌段共聚物的高度可蚀刻嵌段,留下了具有非常高的解析度的图案化表面,如图3d所示。典型的蚀刻将是如前所述的湿或者等离子体蚀刻。所述图案然后可以通过等离子体蚀刻转移到较低的堆叠层,如图3e-g所示。典型的蚀刻将是等离子体蚀刻,其取决于基底。

[0081] 图4a-4d显示了一种新的方法,用于使用化学外延法方法来形成接触孔增殖。在基底上形成多层堆叠体,其中该堆叠体包含基底(例如硅抗反射涂层,钛抗反射涂层,氧化硅等)、新的中性层和光致抗蚀剂层。可以使用中性层,其是耐光刻方法的,并且在交联后保持了中性。该光致抗蚀剂可以是任何可利用的,例如193nm光致抗蚀剂,浸入193nm光致抗蚀剂,电子束光致抗蚀剂,EUV光致抗蚀剂,248nm光致抗蚀剂等。该光致抗蚀剂层使用常规的技术成像来形成图案,图4a。将该新的下层如下处理来形成销连接表面:使用技术例如等离子体蚀刻来除去所述层,等离子体蚀刻来改性所述层的表面,或者通过进一步沉积材料来

化学处理所述层或者任何其他连接方法。含氧等离子体可以用于除去该中性层,如图4b所示。该光致抗蚀剂然后使用溶剂剥离剂或者等离子体蚀刻来剥离掉。可以使用溶剂例如已知的用于除去光致抗蚀剂的任何有机溶剂,例如PGMEA、PGME、乳酸乙酯等。该光致抗蚀剂还可以如下来使用:在用于除去曝光的光致抗蚀剂的含水碱性显影剂中显影该图案。基底上的中性层在该光致抗蚀剂方法步骤之后仍然保持了它的中性。在图案化中性层上,图4c,将包含嵌段共聚物的组合物涂覆和处理(例如退火)来形成嵌段共聚物交替的链段的自定向对准接触孔图案。需要保持中性的层来引起嵌段共聚物期望的对准,来产生高耐蚀刻区域和低耐蚀刻区域,以便能够实现图案增殖;如果该中性层不是足够中性的,则将实现垂直于所示的一个的不期望的定向。随后的蚀刻然后除去了该嵌段共聚物的高度可蚀刻嵌段,留下了具有非常高的解析度的图案化表面,如图4d所示。典型的蚀刻将是如前所述的湿或者等离子体蚀刻。所述图案然后可以通过等离子体蚀刻转移到较低的堆叠层。典型的蚀刻将是等离子体蚀刻,其取决于基底。这种方法可以用于图案校正和图案间距频率增殖二者。

[0082] 上面的方法描述了能够实践的新的方法。该方法可以使用本发明的新的中性层组合物。

[0083] 每个上面提及的文献在此以它全部引入作为用于全部目的之参考。下面的具体例子将提供产生和利用本发明的组合物的方法的详细说明。但是,这些实施例目的并非打算以任何方式限制或者限定本发明的范围,并且不应当解释为提供了这样的条件、参数或者值,其必须专门使用来实践本发明。

[0084] 实施例

[0085] 聚合物的分子量是用凝胶渗透色谱法来测量的。

[0086] 实施例1:中性聚合物1的合成

[0087] 在具有磁搅拌棒和冷水冷凝器的250ml烧瓶中制备溶液,其含有0.1642g的AIBN(偶氮二异丁腈)、2.6129g的4-乙烯基苯并环丁烯(0.0200mol)、2.0944g的苯乙烯(0.0201mol)和6.001g的甲基丙烯酸甲酯(MMA)(0.0599mol)。然后向该溶液中加入25.44g的2-丁酮,搅拌后得到透明溶液。通入氮气吹扫30分钟后,将该烧瓶浸入80℃油浴中。在该温度进行聚合19小时。然后使得该反应溶液冷却到室温和在搅拌下缓慢倾倒入甲醇中,来沉淀粗聚合物。将所获得的粗聚合物过滤分离。将该聚合物通过将它溶解到2-丁酮中和在甲醇中再次沉淀来净化。将该净化的聚合物在50℃真空炉中干燥直到恒重(6.8g)。该聚合物的 M_w 是18515g/mol和 M_n 是11002g/mol。该聚合物在表1中称作20摩尔%的4-乙烯基苯并环丁烯和60%的MMA,用于自组装混合实验。

[0088] 实施例2:中性聚合物2的合成

[0089] 在具有磁搅拌棒和冷水冷凝器的250ml烧瓶中制备溶液,其含有0.165g的AIBN、2.6188g的4-乙烯基苯并环丁烯(0.0201mol)、6.2705g的苯乙烯(0.0602mol)和2.0022g的甲基丙烯酸甲酯(0.0200mol)。然后向该溶液中加入25g的2-丁酮,搅拌后得到透明溶液。通入氮气吹扫30分钟后,将该烧瓶浸入80℃油浴中。在该温度进行聚合22小时。然后使得该反应溶液冷却到室温和在搅拌下缓慢倾倒入甲醇中,来沉淀粗聚合物。将所获得的粗聚合物过滤分离。将该聚合物通过将它溶解到2-丁酮中和在甲醇中再次沉淀来净化。将该净化的聚合物在50℃真空炉中干燥直到恒重(5.8g)。该聚合物的 M_w 是16180g/mol和 M_n 是9342g/mol。该聚合物在表1中称作20摩尔%的4-乙烯基苯并环丁烯和20%的MMA,用于自组装混合实

验。

[0090] 实施例3:中性聚合物3的合成

[0091] 在具有磁搅拌棒和冷水冷凝器的300ml烧瓶中制备溶液,其含有0.33g的AIBN、7.81g的4-乙基苯并环丁烯(0.0600mol)、10.45g的苯乙烯(0.100mol)和4.0g的甲基丙烯酸甲酯(0.0399mol)。向该溶液加入52.6g的2-丁酮,搅拌后得到透明溶液。通入氮气吹扫30分钟后,将该烧瓶浸入80℃油浴中。在该温度进行聚合20小时。使得该反应溶液冷却到室温和在搅拌下缓慢倾倒入甲醇中,来沉淀粗聚合物。将所获得的粗聚合物过滤分离。将该聚合物通过将它溶解到2-丁酮中和在甲醇中再次沉淀来净化。将该净化的聚合物在50℃真空炉中干燥直到恒重(11.6g)。该聚合物的 M_w 是17086g/mol和 M_n 是10005g/mol。该聚合物在表2中称作30摩尔%的4-乙基苯并环丁烯和20%的MMA,用于自组装混合实验。

[0092] 实施例4:中性聚合物4的合成

[0093] 在具有磁搅拌棒和冷水冷凝器的300ml烧瓶中制备溶液,其含有0.323g的AIBN、7.81g的4-乙基苯并环丁烯(0.0600mol)、2.09g的苯乙烯(0.0200mol)和12.03g的甲基丙烯酸甲酯(0.1201mol)。向该溶液中加入51.8g的2-丁酮,搅拌后得到透明溶液。通入氮气吹扫30分钟后,将该烧瓶浸入80℃油浴中。在该温度进行聚合21小时。使得该反应溶液冷却到室温和在搅拌下缓慢倾倒入甲醇中。将所获得的聚合物过滤分离。将该聚合物通过溶解到2-丁酮中和在甲醇中再次沉淀来净化。将该净化的聚合物在50℃真空炉中干燥直到恒重(14.5g)。该聚合物的 M_w 是22469g/mol和 M_n 是12370g/mol。该聚合物在表2中称作30摩尔%的4-乙基苯并环丁烯和60%的MMA,用于自组装混合实验。

[0094] 实施例5:嵌段共聚物配方1

[0095] 将来自Polymer Source Inc.(124Avro Street,Dorval(蒙特利尔),加拿大魁北克)的嵌段共聚物(P8966-SMMA)22K-b-22K MMA-苯乙烯(M_w 是44K,多分散度(PD)1.09)溶解在PGMEA(丙二醇单甲醚乙酸酯)中,来形成1.5重量%的溶液,并且通过0.2微米PTFE过滤器过滤。

[0096] 实施例6:嵌段共聚物配方2

[0097] 将来自Polymer Source Inc.的嵌段共聚物(P2449-SMMA)18K-b-18K MMA-苯乙烯(M_w 是36K,多分散度1.07)溶解在PGMEA中来形成1.5重量%溶液,并且通过0.2微米PTFE(聚四氟乙烯)过滤器过滤。

[0098] 实施例7:筛选实验1

[0099] 指纹测试方法

[0100] 用于测试的中性层组合物作为在PGMEA溶剂中0.7wt%的溶液,使用如表1所示的单个聚合物或者聚合物混合物来制备。该溶液(由其来旋涂混合的聚合物层)的组成为60%的MMA中性聚合物(合成实施例1)与20%的MMA中性聚合物(合成实施例2)的wt%的混合物。

[0101] AZ ArF1C5D(一种抗反射涂料组合物,获自AZ Electronic Materials, Somerville,美国)的膜是在硅晶片上形成的,在255℃烘烤1分钟后膜厚是26.6nm。然后形成中性聚合物或者聚合物混合物的层,其在255℃中性烘烤2分钟后膜厚是19nm。在该中性层上由实施例5的嵌段共聚物溶液1(22k-b-22k MMA/STY)或者实施例6的嵌段共聚物溶液2(18k-b-18k)来涂覆嵌段共聚物层,其在225℃退火烘烤2分钟后膜厚是40nm。配方和结果在表1中给出。表1中用于线/间隙图案的中性结果表明该嵌段聚合物能够成功形成该聚合物

在中性层上的定向自组装组件,如通过扫描电镜中所见的指纹图像所见的那样。

[0102] 表1汇总了这样的实验,其中将合成实施例1和2的中性聚合物共混来确定是否具有嵌段共聚物配方1的自组装件发生了通过指纹测试。对于线/间隙(L/S)应用,该嵌段共聚物嵌段彼此相分离,并且垂直于基底对准,这是因为它对于形成漩涡图案的嵌段链段的中性将形成类似指纹,但是在漩涡之间具有规则的间隔,这显示了垂直于该中性表面的表面定向的嵌段共聚物的相分离区域。表1中的数据表明可以产生从20摩尔%的MMA到60摩尔%的MMA的宽范围的共混,同时保持该中性层组合物的中性。

[0103] 表1:在由含有20%的4-乙烯基苯并环丁烯的聚合物混合物组成的中性层上的自组装

[0104]

中性层 配方实 施例 #	共混的聚合物 混合物中的 MMA, 摩尔%	中性层聚 合物 1 重量%	中性层聚 合物 2 重量%	指纹中性结果 L/S 图案 22k-b-22k bcp	指纹中性结果 L/S 图案 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, 具有许多缺陷
9	60	100	0	中性, 具有许多缺陷	中性, 具有许多缺陷

[0105] 实施例8:筛选实验2

[0106] 指纹测试方法

[0107] 用于测试的中性层组合物作为在PGMEA溶剂中0.7wt%的溶液,使用如表2所示的单个聚合物或者聚合物混合物来制备。该溶液(由其来旋涂混合的聚合物层)的组成为20%的MMA中性聚合物(合成实施例3)与60%的MMA中性聚合物(合成实施例4)的wt%的混合物。

[0108] AZ ArF1C5D(一种抗反射涂料组合物,获自AZ Electronic Materials, Somerville,美国)的膜是在硅晶片上形成的,在255℃烘烤1分钟后膜厚是26.6nm。然后形成中性聚合物或者聚合物混合物的层,其在255℃中性烘烤2分钟后膜厚是19nm。在该中性层上由实施例5的嵌段共聚物溶液1(22k-b-22k MMA/STY)来涂覆嵌段共聚物层,其在225℃退火烘烤2分钟后膜厚是40nm。配方和结果在表2中给出。表2中的中性结果表明该嵌段聚合物能够成功的形成该聚合物在中性层上的定向自组装组件。

[0109] 表2汇总了结果,其中将合成实施例3的聚合物与合成实施例4的聚合物共混,并且通过“指纹测试”来测试中性。对于测试结果,L/S应用中的“中性”表示嵌段共聚物的畴垂直于基底对准,这归因于膜的中性,来形成类似指纹的漩涡图案,但是在漩涡之间具有规则的间隔,这显示了垂直于该中性表面定向的嵌段共聚物的相分离区域。因此,中性结果表明该中性层成功的用于驱使嵌段共聚物的正确定向。

[0110] 表2:在由含有30%的4-乙烯基苯并环丁烯的聚合物混合物组成的中性层上的自组装

[0111]

中性层配方 实施例 #	在共混的聚合物 混合物中的 MMA, 摩尔%	中性层聚合 物 3 重量%	中性层聚合物 4 重量%	中性图案
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, 具有许多缺陷

[0112] 实施例9

[0113] 用于测试的中性层组合物作为在PGMEA溶剂中0.7wt%的溶液,使用单个中性聚合物来制备的,该聚合物由供料比40%的MMA、30%的苯乙烯和30%的4-乙烯基苯并环丁烷来制造。形成该中性聚合物的层,其在255℃中性烘烤2分钟后膜厚是19nm。在该中性层上由嵌段共聚物溶液1(22k-b-22k MMA/STY)涂覆嵌段共聚物层,其在225℃退火烘烤2分钟后膜厚是40nm。SEM检测表明该嵌段聚合物能够成功的在该中性层上形成该聚合物的定向自组装组件。

[0114] 实施例10

[0115] 浸泡测试:将中性聚合物混合物(表2所述的配方#18)涂覆和在240℃烘烤2min,来形成17.6nm的膜。将该膜用边缘珠除去剂溶液(PGME/PGMEA:70/30)浸泡30秒。在浸泡方法之后测量膜厚是17.8nm,其表明没有可测出的膜损失。

[0116] 实施例11

[0117] 将中性聚合物混合物(表2所述的配方#18)沉积和在255℃烘烤2min来形成16nm的膜。在该中性层上涂覆光致抗蚀剂AZ AX2110P(获自AZ Electronic Materials USA Corp.,Somerville,NJ)层和在110℃烘烤60秒,来获得120nm膜。将这个膜堆叠体用193nm Nikon306D扫描仪充分曝光,剂量是20mJ/cm²,开放框架模式。施加了在110C的60秒的后曝光烘烤。将该晶片用AZ MIF300(获自AZ ElectronicMaterials USA Corp.,Somerville,NJ)显影30秒。将嵌段共聚物配方1的嵌段共聚物溶液涂覆到基底上,并且在255℃退火2分钟(FT29nm)。将该晶片在CD SEM(临界尺寸扫描电子显微镜法,AppliedMaterials Nano3D)中分析,这里可以看到该嵌段聚合物能够在中性层上成功的形成定向自组装组件,其表明在完成光致抗蚀剂曝光方法之后保持了完美的中性。因此,没有观察到来自曝光步骤的中性层的损坏。

[0118] 实施例12:对比结果

[0119] 将AIBN(0.4944g,0.003mol)、4-乙烯基苯并环丁烯(0.6543g,0.005mol)、苯乙烯(16.54g0.14mol)、甲基丙烯酸甲酯(10.52g,0.105mol)和90ml的2-丁酮装入装备有磁搅拌器、水冷凝器和气体鼓泡器的250ml烧瓶中。在氮气送过来净化30分钟后,将该烧瓶浸入80℃油浴中和搅拌19h。将该反应混合物冷却到室温,并且将该溶液在搅拌下缓慢倾倒入甲醇

(2.5L)中。将所获得的聚合物通过过滤,随后从2-丁酮溶液在甲醇中的重新沉淀来分离,然后在50℃真空炉中干燥,直到获得16.37g的恒重。该聚合物产率是59%。该聚合物的Mn是10218g/mol和Mw是15854g/mol,并且PD(多分散度)是1.55。作为对比配方,配制了该聚合物在PGMEA中的0.7wt%溶液。

[0120] 用上面的对比聚合物的配方和表2的新的配方实施例14进行了对比测试。

[0121] 将两种溶液(聚合物在PGMEA中的两种0.7wt%溶液)分别涂覆到硅晶片上,随后在255℃烘烤2分钟。然后将该膜用AZ EBR7030(一种有机溶剂混合物)进行冲洗30秒。其后测量膜厚。结果显示在表3中。

[0122] 表3:溶剂冲洗的影响

	对比配方		配方 14	
	膜厚 nm	标准偏差*	膜厚 nm	标准偏差*
[0123] 溶剂冲洗前	18.3	0.3	18.5	0.3
溶剂冲洗后	3.7	2.1	18.1	0.4
膜损失	14.6	—	0.4	—

[0124] *25次测量

[0125] 对于配方14,膜厚在溶剂冲洗后没有变化。但是,使用对比聚合物(2摩尔%的4-乙烯基苯并环丁烯)时观察到明显的膜损失(14.6nm)。

[0126] 将对比较配方和配方14的两种溶液(聚合物在PGMEA中的两种0.7wt%溶液)分别涂覆在硅晶片上,随后在255℃烘烤2分钟。将两种涂层用AZ EBR7030冲洗30秒,并且旋转干燥;然后用聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物溶液(1.5wt%的PGMEA溶液)旋涂来形成40nm的层。将该膜在255℃退火2分钟来促进嵌段共聚物的对准。该晶片然后在CD SEM(NanoSEM3D)中检查。对比配方产生了具有许多缺陷的膜。配方14产生了畴良好的对准和分离,具有良好的图案均匀性,不具有缺陷。

[0127] 将对比较配方和配方14的两种溶液(聚合物在PGMEA中的两种0.7wt%溶液)分别涂覆到硅晶片上,随后在255℃烘烤2分钟。两种涂层都不用溶剂冲洗,然后用聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物溶液(1.5wt%的PGMEA溶液)旋涂来形成40nm的层。将该膜在255℃退火2分钟,来促进嵌段共聚物的对准。该晶片然后在CD SEM(NanoSEM3D)中检查。对比配方产生了具有许多缺陷的膜,并且没有嵌段共聚物的自对准。配方14产生了畴良好的对准和分离,具有良好的图案均匀性,不具有缺陷。

[0128] 实施例13(制图外延法)

[0129] 将抗反射涂覆材料AZ ArF-1C5D涂覆到200mm裸硅晶片上。将该涂覆的膜在255℃进行1分钟的烘烤,来获得26.5nm的膜厚。将表2所述的中性层配方#14的层(16nm)涂覆到ArF-1C5D膜的顶上,随后在255℃烘烤2分钟。在上述堆叠体上,进行光致抗蚀剂方法,其的组成为用抗蚀剂ARX3520(JSR Micro)涂覆,并且在130℃/60s烘烤,来获得70nm的膜。将这个膜堆叠体用Nikon306D扫描仪曝光。在115℃施加PEB进行1分钟。将该晶片用甲基正戊基酮(MAK)显影30秒。施加在200℃的烘烤2分钟来硬化该光致抗蚀剂图案。将嵌段共聚物配方

1的嵌段共聚物溶液涂覆到光致抗蚀剂图案上,并且在225℃退火2分钟(FT40nm)。将该晶片在CD SEM(Applied Materials Nano3D)中分析,这里可以看到图案是通过嵌段共聚物在光致抗蚀剂图案内形成的。因此该中性层成功的用于在初始光致抗蚀剂图案中定义窄的线和间隙。

[0130] 实施例14(化学外延法)

[0131] 将抗反射涂覆材料AZ ArF-1C5D涂覆到200mm裸硅晶片上。将该涂覆的膜在255℃进行1分钟的烘烤,来获得26.5nm的膜厚。将表2所述的中性层配方#14的层(16nm)涂覆到ArF-1C5D膜的顶上,随后在255℃烘烤2分钟。在上述堆叠体上,进行光致抗蚀剂方法,其的组成为用来自Shin-Etsu Chemical的正型光致抗蚀剂涂覆,并且在100℃/60s烘烤,来获得90nm厚的膜。将这个膜堆叠体用193nm Nikon306D扫描仪曝光。施加90℃的后曝光烘烤。将该晶片然后用乙酸正丁酯显影30秒。该图案化晶片然后用氧等离子体在ULVAC NE-5000N蚀刻机中蚀刻2秒,来转移窄的沟槽(30-45nm),除去该中性层。该光致抗蚀剂图案然后使用AZ EBR7030(PGMEA(30)/PGME(70))剥离。将嵌段共聚物配方1的嵌段共聚物溶液涂覆到基底上,并且在225℃退火2分钟(FT40nm)。将该晶片在CD SEM(Applied Materials Nano3D)中分析,这里可以看到通过嵌段共聚物形成了相对于初始光致抗蚀剂图案的6倍的多定向自对准图案。因此该中性层成功的用于由初始光致抗蚀剂图案来定义窄线和间隙。

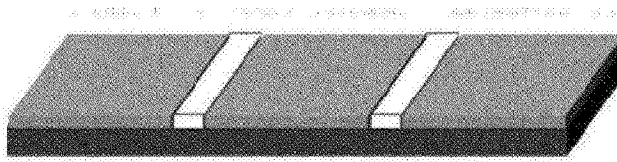


图1a

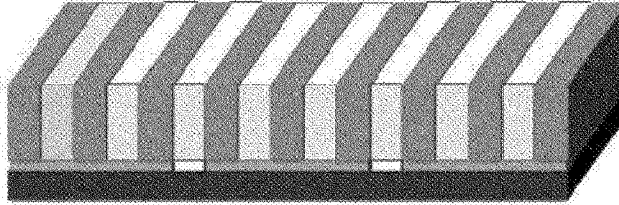


图1b

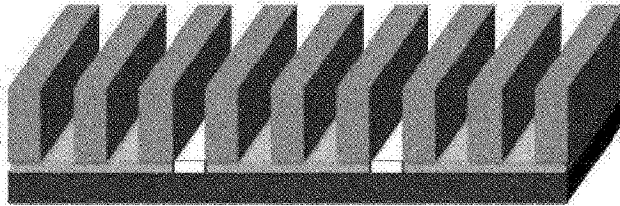


图1c



图 2a



图 2b

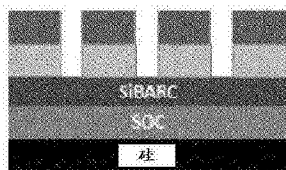


图 2c



图 2d

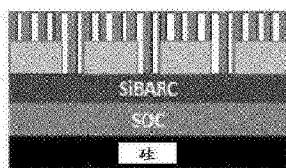


图 2e

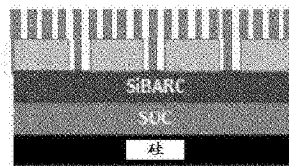


图 2f

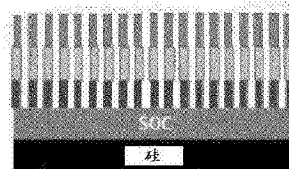


图 2g

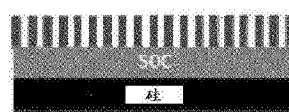


图 2h

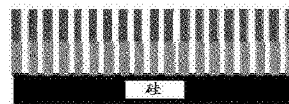


图 2i

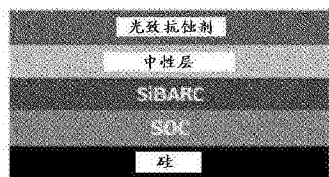


图 3a

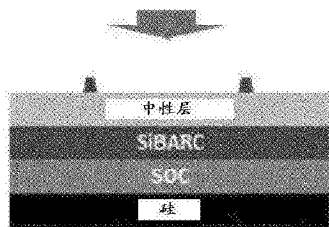


图 3b

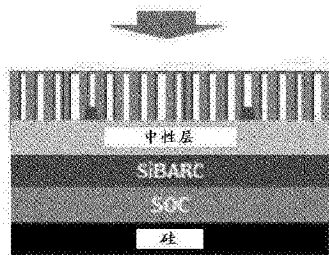


图 3c

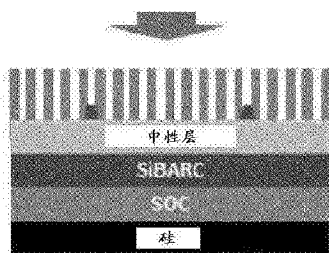


图 3d

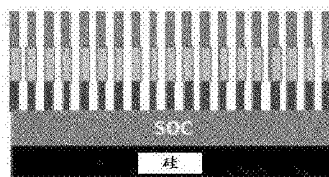


图 3e

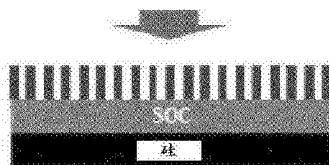


图 3f

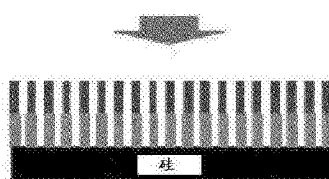


图 3g

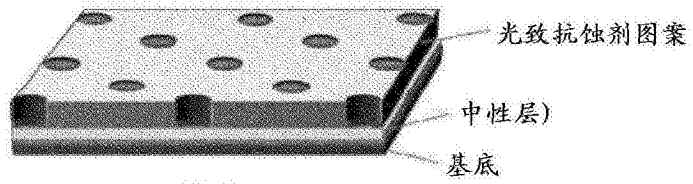


图 4a

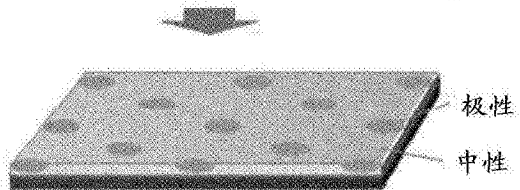


图 4b

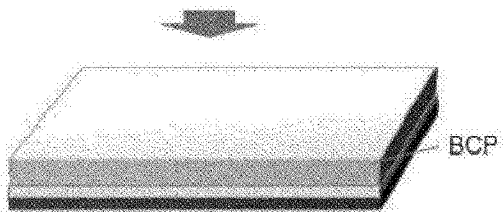


图 4c

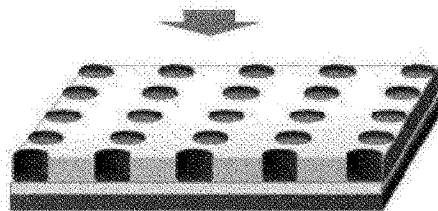


图 4d