



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108137313 B

(45)授权公告日 2019.10.18

(21)申请号 201680058211.8

(22)申请日 2016.10.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108137313 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(30)优先权数据

14/885,328 2015.10.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.04.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/074614 2016.10.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/064199 EN 2017.04.20

(73)专利权人 AZ电子材料卢森堡有限公司

地址 卢森堡卢森堡L-1648纪尧姆二世广场
46号(72)发明人 金志勋 殷建 吴恒鹏 单槛会
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 邓毅

(51)Int.Cl.

B82Y 10/00(2006.01) (续)

(56)对比文件

CN 103797066 A, 2014.05.14, (续)

审查员 肖静婧

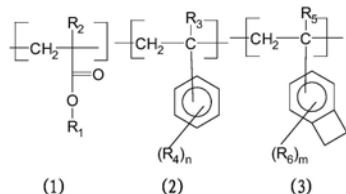
权利要求书3页 说明书22页 附图6页

(54)发明名称

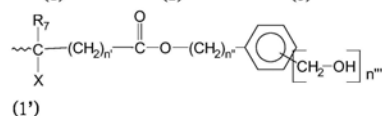
用于嵌段共聚物自组装的组合物和方法

(57)摘要

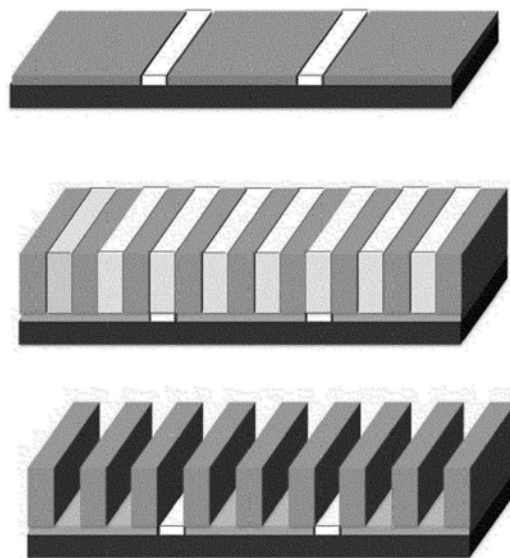
本发明涉及含有可交联和可接枝部分的新型共聚物,包含这些新型共聚物和溶剂的新型组合物,以及使用这些新型组合物在基底上形成交联和接枝的中性层膜的方法,该新型组合物用于在该中性层涂覆的基底上配向嵌段共聚物(BCP)的微结构域的方法中,例如自组装和定向自组装。该新型组合物包含至少一种含有至少一个结构(1)的单元、至少一个结构(2)的单元、至少一个结构(3)的单元,一个 $\sim\text{H}$ 端基和一个具有结构(1')的端基的新型无规共聚物;



该新型聚合物,



组合物和方法可用于制造电子器件。



[接上页]

(51) Int.Cl.

B82Y 40/00(2006.01)

G03F 7/00(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

C08F 212/32(2006.01)

C08F 4/04(2006.01)

C09D 125/14(2006.01)

C09D 125/16(2006.01)

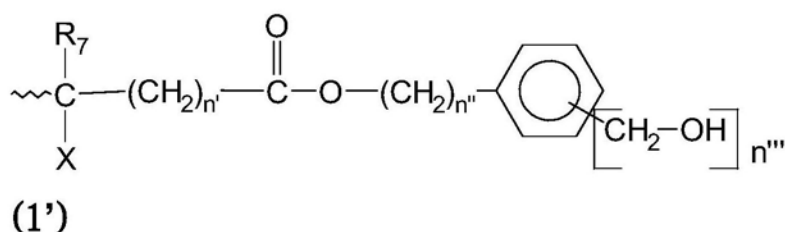
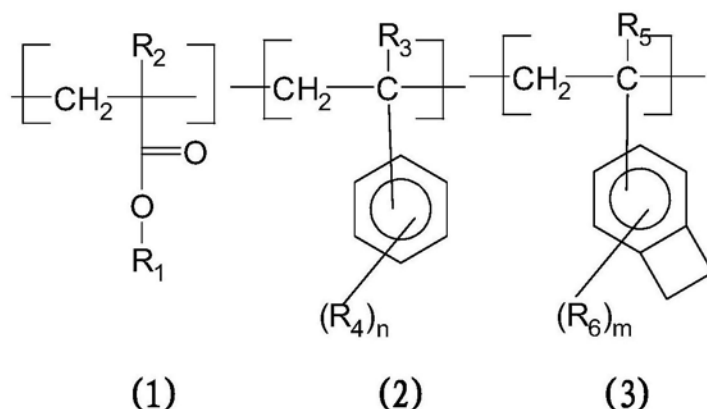
(56)对比文件

US 2014299969 A1, 2014.10.09,

US 2015197594 A1, 2015.07.16,

CN 104749905 A, 2015.07.01,

1. 组合物, 其包含至少一种具有至少一个结构 (1) 的单元、至少一个结构 (2) 的单元、至少一个结构 (3) 的单元, 一个 $\sim\sim\sim\text{H}$ 端基和一个具有结构 (1') 的端基的无规共聚物;



其中R₁选自C₁-C₈烷基、C₁-C₈氟烷基、C₁-C₈部分氟代的烷基部分、C₄-C₈环烷基、C₄-C₈环氟烷基、C₄-C₈部分氟代的环烷基和C₂-C₈羟基烷基; R₂、R₃和R₅独立地选自H、C₁-C₄烷基、CF₃和F; R₄选自H、C₁-C₈烷基、C₁-C₈部分氟代的烷基部分和C₁-C₈氟烷基; n的范围为1至5; R₆选自H、F、C₁-C₈烷基和C₁-C₈氟烷基; m的范围为1至3; n'的范围为1至5; n''的范围为1至5; n'''的范围为1至5; R₇为C₁至C₈烷基; X是-CN或烷氧基羰基部分R₈-O-(C=O)-, 其中R₈是C₁-C₈烷基; 并且 $\sim\sim\sim$ 表示端基与无规共聚物的连接点, 其中所述组合物还包含溶剂。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述共聚物能够形成这样的层, 其是接枝、交联和相对于嵌段共聚物中性的层。

3. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述共聚物能够形成这样的层, 其是不溶于用于光致抗蚀剂的有机溶剂中的接枝、交联和中性的层。

4. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述共聚物能够形成这样的层, 其是不溶于水性碱性显影剂的接枝、交联和中性的层。

5. 根据权利要求1所述的组合物, 其中R₁选自C₁-C₈烷基; R₂、R₃和R₅独立地选自H和C₁-C₄烷基; R₄选自H、C₁-C₈烷基且n=1; 且R₆选自H、C₁-C₈烷基并且m=1。

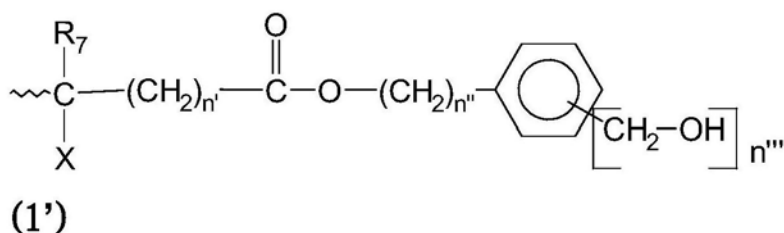
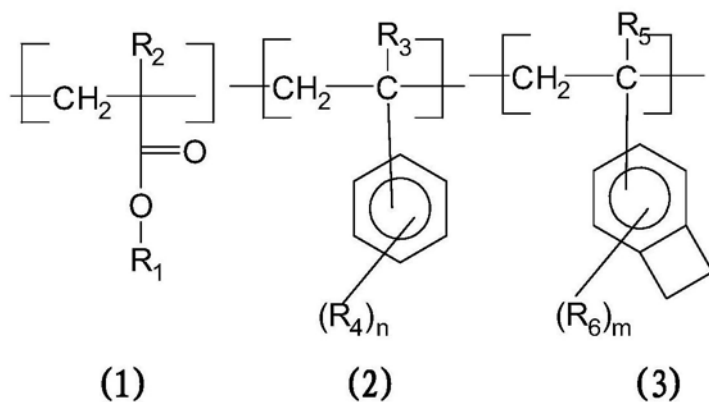
6. 根据权利要求1所述的组合物, 其中结构 (3) 的单元在10摩尔%至45摩尔%的范围内。

7. 根据权利要求2所述的组合物, 其中嵌段共聚物为聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯)。

8. 根据权利要求1所述的组合物, 其还包含生酸剂。

9. 根据权利要求1所述的组合物, 其还包含热生酸剂。

10. 无规共聚物, 其具有至少一个结构 (1) 的重复单元、至少一个结构 (2) 的重复单元、至少一个结构 (3) 的重复单元, 一个 $\sim\sim\sim\text{H}$ 端基和一个具有结构 (1') 的端基;



其中 R_1 选自 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 氟烷基、 C_1 - C_8 部分氟代的烷基部分、 C_4 - C_8 环烷基、 C_4 - C_8 环氟烷基、 C_4 - C_8 部分氟代的环烷基和 C_2 - C_8 羟基烷基； R_2 、 R_3 和 R_5 独立地选自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 部分氟代的烷基部分和 C_1 - C_8 氟烷基， n 的范围为1至5， R_6 选自H、F、 C_1 - C_8 烷基和 C_1 - C_8 氟烷基， m 的范围为1至3，并且 n' 的范围为1至5，并且 n'' 的范围为1至5， n''' 的范围为1至5， R_7 为 C_1 至 C_8 烷基和X是-CN或烷氧基羰基部分 $R_8-O-(C=O)-$ ，其中 R_8 是 C_1 - C_8 烷基并且 $\sim$ 表示端基与无规共聚物的连接点，其中组合物还包含溶剂。

11. 在基底上形成接枝和交联共聚物涂层的方法，包括以下步骤：

- a) 在基底上形成权利要求1的组合物的涂层；
- b) 在 90°C - 180°C 的温度下加热涂层以去除溶剂并形成接枝共聚物涂层；
- c) 在 200°C - 250°C 的温度下加热接枝涂层以形成交联共聚物涂层。

12. 在中性层涂层上形成自组装嵌段共聚物涂层的方法，该方法包括以下步骤：

- a) 在基底上形成权利要求1的组合物的涂层；
- b) 在 90°C - 180°C 的温度下加热涂层以去除溶剂并形成接枝共聚物涂层；
- c) 在 200°C - 250°C 的温度下加热接枝涂层以交联共聚物，从而形成中性涂层；
- d) 在中性涂层上施加嵌段共聚物并退火直至发生嵌段共聚物层的定向自组装。

13. 用于形成图像的嵌段共聚物层的图形外延法、定向自组装的方法，包括以下步骤：

- a) 在基底上形成权利要求1的组合物的涂层；
- b) 在 90°C - 180°C 的温度下加热涂层以形成接枝涂层；
- c) 在 200°C - 300°C 的温度下加热接枝涂层以形成交联的接枝中性层；
- d) 在交联的接枝中性层上提供光致抗蚀剂层的涂层；
- e) 通过曝光和显影在光致抗蚀剂层中形成图案；
- f) 在光致抗蚀剂图案上施加包含抗蚀刻嵌段和高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物并退火直至发生定向自组装；以及，
- g) 蚀刻嵌段共聚物，由此去除共聚物的高度可蚀刻嵌段并形成图案。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中通过选自电子束，宽带，193nm浸没式光刻法，

13.5nm, 193nm, 248nm, 365nm和436nm的成像光刻法在光致抗蚀剂层中形成图案。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中通过选自宽带, 193nm浸没式光刻法, 13.5nm, 193nm, 248nm, 365nm和436nm的成像光刻法在光致抗蚀剂层中形成图案。

16. 用于形成图像的嵌段共聚物层的化学外延法、定向自组装的方法, 包括以下步骤:

- a) 在基底上形成权利要求1的组合物的涂层;
- b) 在90°C-180°C的温度下加热涂层以去除溶剂并形成接枝涂层;
- c) 在200°C-300°C的温度下加热接枝涂层以形成交联的接枝中性层;
- d) 在交联的接枝中性层上提供光致抗蚀剂层的涂层;
- e) 通过曝光和显影在光致抗蚀剂层中形成图案, 由此形成其中中性层未被抗蚀剂覆盖的区域;
- f) 处理未被覆盖的中性层,
- g) 去除光致抗蚀剂,
- h) 在中性层上施加包含抗蚀刻嵌段和高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物并退火直至发生定向自组装; 以及,
- i) 蚀刻嵌段共聚物, 由此去除共聚物的高度可蚀刻的嵌段并形成图案。

用于嵌段共聚物自组装的组合物和方法

发明领域

[0001] 本发明涉及新型聚合物、新型组合物和使用该新型组合物来使定向自组装嵌段共聚物 (BCP) 的微结构域配向的新型方法。该组合物和方法可用于制造电子器件。

[0002] 发明描述

[0003] 嵌段共聚物的定向自组装是一种可用于生成用于制造微电子器件的越来越小的图案化特征的方法,其中可以达到纳米级的特征的临界尺寸 (CD)。定向自组装方法对于扩展微光刻技术的解析度能力是期望的。在常规光刻手段中,可以使用紫外 (UV) 辐射通过掩模曝光在涂覆在基底或分层基底的光致抗蚀剂层上。正性或负性光致抗蚀剂是有用的,并且这些还可以包含难熔元素例如硅,以实现使用常规集成电路 (IC) 等离子体处理进行干法显影。在正性光致抗蚀剂中,透过掩模的 UV 辐射引起光致抗蚀剂中的光化学反应,使得曝光区域用显影剂溶液或通过常规 IC 等离子体处理去除。反之,在负性光致抗蚀剂中,透过掩模的 UV 辐射使暴露于辐射的区域变得不易用显影剂溶液或通过常规的 IC 等离子体处理去除。然后将集成电路特征如门栅、通孔或互连结构蚀刻到基底或分层基底中,并且去除剩余的光致抗蚀剂。当使用常规的光刻曝光方法时,集成电路特征的特征尺寸是有限的。由于与像差、聚焦、邻近效应、最小可实现的曝光波长和最大可实现的数值孔径有关的限制,使用辐射曝光难以实现图案尺寸的进一步降低。大规模集成的需求已经导致器件中的电路尺寸和特征不断缩小。过去,特征的最终解析度已经取决于用于曝光光致抗蚀剂的光的波长,这具有其自身的限制。定向组装技术,例如使用嵌段共聚物成像的图形外延法和化学外延法,是用于在减少 CD 变化的同时提高解析度的非常理想的技术。这些技术可用于增强常规 UV 光刻技术,或者在采用 EUV, 电子束, 深 UV 或浸没式光刻法的手段中用于实现甚至更高的解析度和 CD 控制。定向自组装嵌段共聚物包含抗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、配向和蚀刻时产生非常高密度图案的区域。

[0004] 在图形外延法定向自组装方法中,嵌段共聚物围绕用常规光刻法 (紫外线, 深 UV, 电子束, 极 UV (EUV) 曝光源) 预先图案化的基板自组织,以形成重复的形貌特征,例如线/空间 (L/S) 或接触孔 (CH) 图案。在 L/S 定向自组装阵列的实例中,嵌段共聚物可以形成自配向的层状区域,其可以在预先图案化的线之间的沟槽中形成具有不同间距的线/空间图案,由此通过将形貌线之间的沟槽中的空间细分成更精细的图案来提高图案解析度。例如,能够微相分离且包含耐等离子体蚀刻的富含碳 (例如苯乙烯或含有一些其他元素如 Si, Ge, Ti) 的嵌段和高度可蚀刻或可去除的嵌段的二嵌段共聚物,可以提供高解析度图案限定。高度可蚀刻的嵌段的实例可以包括富含氧且不含有难熔元素并且能够形成高度可蚀刻的嵌段的单体,例如甲基丙烯酸甲酯。在限定自组装图案的蚀刻方法中使用的等离子体蚀刻气通常是用于制造集成电路 (IC) 的方法中使用的那些。以这种方式,可以在通常的 IC 基底上产生与通过常规光刻技术可限定的图案相比非常精细的图案,从而实现图案倍增。类似地,通过使用图形外延法可以使诸如接触孔之类的特征更致密,其中合适的嵌段共聚物通过定向自组装围绕由常规光刻限定的接触孔或柱使自身排列,从而形成更致密的蚀刻和抗蚀刻结构域的区域阵列,其当蚀刻时产生更致密的接触孔阵列。因此,图形外延法具

有提供图案矫正和图案倍增二者的潜能。

[0005] 在化学外延法或钉扎 (pinning) 化学外延法中, 嵌段共聚物的自组装在具有不同化学亲和性的区域但不具有或仅具有非常微小的形貌结构以引导自组装过程的表面周围进行。例如, 可以用常规光刻法 (UV, 深UV, 电子束EUV) 对基底表面进行图案化以在线和空间 (L/S) 图案中产生不同化学亲和性的表面, 其中表面化学已经通过辐照改变的曝光区域与未曝光且没有化学变化的区域交替。这些区域没有表现出形貌差异, 但确实表现出表面化学差异或钉扎以定向嵌段共聚物链段的自组装。具体而言, 嵌段链段包含抗蚀刻 (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) 的嵌段共聚物的定向自组装将允许在图案上精确布置抗蚀刻嵌段链段和高度可蚀刻嵌段链段。该技术允许这些嵌段共聚物的精确布置以及随后在等离子体或湿法蚀刻加工后图案向基底中的图案转移。化学外延法的优点是可以通过化学差异的变化对其进行微调, 以帮助改进线边缘粗糙度和CD控制, 从而允许进行图案矫正。其他类型的图案, 如重复接触孔 (CH) 阵列也可以使用化学外延法进行图案矫正。

[0006] 中性层是处理过的基底的表面或基底上的层, 其对定向自组装中使用的嵌段共聚物的嵌段链段中的任一个都没有亲和性。在嵌段共聚物的定向自组装的图形外延法中, 中性层是有用的, 因为它们允许嵌段聚合物链段的适当布置或取向以进行定向自组装, 这导致抗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适当布置。例如, 在包含已经通过常规辐射光刻法限定的线和空间特征的表面中, 中性层允许嵌段链段取向以使得嵌段链段垂直于基底的表面取向, 对于图案矫正和图案倍增二者来说都是理想的取向, 其取决于嵌段共聚物中嵌段链段的长度, 与由常规光刻法限定的线之间的长度有关。如果基底与嵌段链段之一相互作用过强, 则会使其平铺在该表面上, 以使该嵌段与基底之间的接触表面最大化; 这样的表面会干扰期望的垂直配向, 该垂直配向可以用于实现基于通过常规光刻法产生的特征的图案矫正或图案倍增。对选择的小区域的修饰或对基底的钉扎使得它们与嵌段共聚物的一个嵌段强烈相互作用, 并且留下涂覆有中性层的表面的剩余部分可用于迫使嵌段共聚物的结构域在所需方向上配向, 并且这是用于图案倍增的钉扎化学外延法或图形化学外延法的基础。

[0007] 需要新型共聚物, 其可由包含这些新型共聚物和溶剂的新型配制剂涂覆, 并且其在涂覆之后可在半导体 (例如Si、GaAs等)、金属 (Cu、W、Mo、Al、Zr、Ti、Hf、Au等) 和金属氧化物 (氧化铜、氧化铝、氧化铅、氧化锆、氧化钛等) 基底上形成交联的接枝中性聚合物层, 通过简单的旋涂, 接着进行涂覆后烘烤以通过层的接枝和交联来影响二者与基底的化学键合。还需要可用于新型组合物的新型聚合物, 其在形成层时对自组装嵌段共聚物保持中性并且还不受定向自组装技术的加工步骤的损害, 并且可进一步增强定向自组装材料和方法的光刻性能, 尤其是减少加工步骤的数量并提供更好的图案解析度和良好的光刻性能, 并且不会经历由于中性层与其施用的基底反润湿而造成的任何缺陷形成。本发明涉及形成对自组装嵌段共聚物呈中性并提供具有良好光刻性能的图案的交联和接枝层的新型方法、新型共聚物和新型组合物。此外, 中性层聚合物中的接枝和交联官能度二者的组合出乎意料地避免了中性层的反润湿问题, 这是在中性层共聚物仅引入交联官能度时出乎意料地发现的。

[0008] 附图的详细描述

[0009] 图1a至1c显示了自配向方法。

[0010] 图2a至图2i显示了用于负性色调线性倍增的方法。

[0011] 图3a至3g显示了用于正性色调倍增的方法。

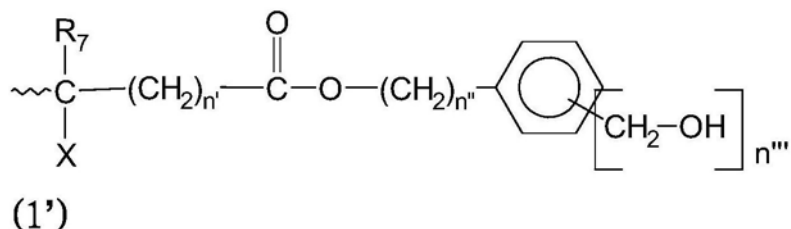
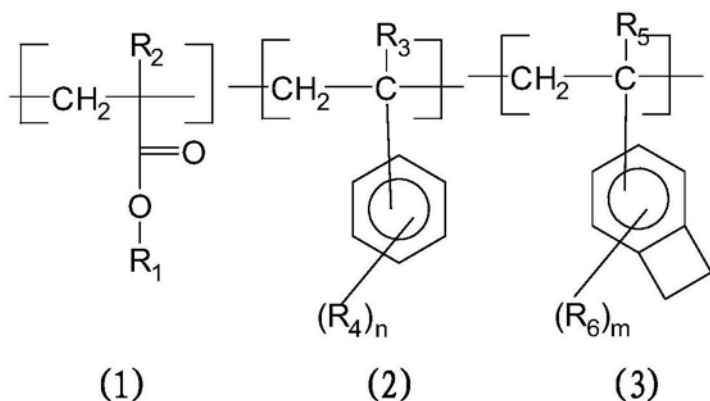
[0012] 图4a至4d显示了接触孔方法。

[0013] 图5显示了由合成实施例1的共聚物制成的配制剂纺成的膜的反润湿缺陷的SEM图像。

[0014] 图6显示了由由合成实施例2b的共聚物制成的配制剂纺成的膜上嵌段共聚物的自组装。

[0015] 发明概述

[0016] 包含至少一种具有至少一个结构(1)的单元、至少一个结构(2)的单元、至少一个结构(3)的单元,一个 $\sim\sim\sim\text{H}$ 端基和一个具有结构(1')的端基的新型无规共聚物的新型组合物;



[0018] 其中R₁选自C₁-C₈烷基、C₁-C₈氟烷基、C₁-C₈部分氟代的烷基部分、C₄-C₈环烷基、C₄-C₈环氟烷基、C₄-C₈部分氟代的环烷基和C₂-C₈羟基烷基;R₂、R₃和R₅独立地选自H、C₁-C₄烷基、CF₃和F;R₄选自H、C₁-C₈烷基、C₁-C₈部分氟代的烷基部分和C₁-C₈氟烷基,n的范围为1至5,R₆选自H、F、C₁-C₈烷基和C₁-C₈氟烷基,m的范围为1至3,并且n'的范围为1至5,并且n''的范围为1至5,n'''的范围为1至5,R₇为C₁至C₈烷基和X是-CN或烷氧基羰基部分R₈-O-(C=O)-,其中R₈是C₁-C₈烷基并且 $\sim\sim\sim$ 表示端基与共聚物的连接点。

[0019] 本发明还涉及使用这些新型组合物使用自组装或定向自配向光刻法来形成图案的新型方法。

[0020] 发明详述

[0021] 本文中,烷基是指可以是直链或支链的饱和烃基(例如甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基等),环烷基是指含有一个饱和环的烃(例如环己基、环丙基、环戊基等),氟烷基是指其中所有氢都被氟替代的直链或支链饱和烷基,环氟烷基是指其中所有氢都被氟替代的环烷基,部分氟代的烷基是指其中部分氢已经被氟替代的直链或支链饱和烷基,部

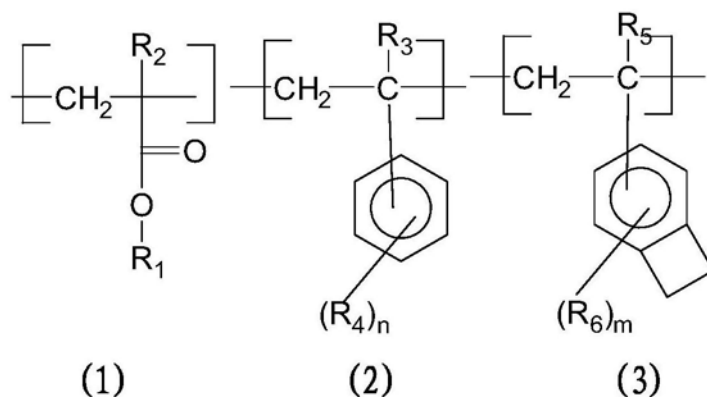
分氟代的环烷基是指其中部分氢已经被氟替代的环烷基,羟基烷基是指被至少一个羟基部分取代的烷基或环烷基(例如 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ 等)。

[0022] 本发明涉及用于形成具有高解析度和良好光刻性能的图案的新型共聚物、组合物和新型自组装和定向自组装方法。包含新型共聚物和溶剂的新型组合物能够形成用于嵌段共聚物自组装和定向自组装的中性层。中性层是取向控制层,其允许涂覆在中性层上的嵌段共聚物相对于基底在期望的方向上配向以实现高解析度光刻法。本发明还涉及用于使用中性层组合物的嵌段共聚物的定向自组装例如图形外延法和化学外延法的新型方法。本发明导致通过常规光刻技术(诸如UV光刻法(450nm至10nm)、浸没式光刻法、EUV或电子束)制造的目标特征的解析度或CD均匀性的进一步提高。本发明涉及包含至少一种可交联且可接枝的新型无规共聚物的新型组合物。在本发明新型组合物中可以使用多于一种这样的新型共聚物。该新型组合物仅包含无规共聚物(一种或多种)。当由包含新型共聚物和溶剂的新型组合物涂覆时,新型共聚物就用于自组装和定向自组装过程的嵌段共聚物的配向而言具有中性相互作用,但也作为新型共聚物能够高度交联并且还能够接枝到基底上,使得中性层保持中性并且不受在中性层上发生的过程(例如与中性层上涂覆的层的混合、显影、辐照、剥离等)的不利影响。该新型共聚物出乎意料地提供了这样的新型组合物,该组合物在涂覆在基底上时形成对嵌段共聚物具有最佳中性水平并且还交联和接枝到基底上的层,这防止由于后续处理对中性层的不希望的损害,同时防止由中性层与基底分层而引起的支化分层缺陷。

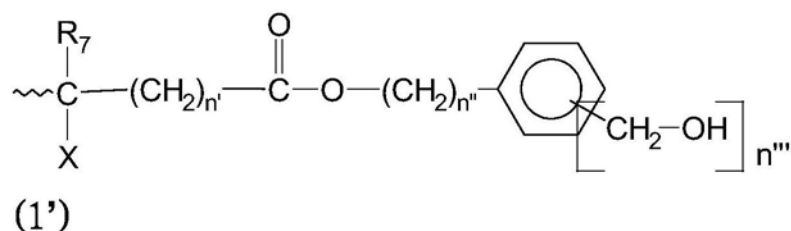
[0023] 我们之前在US8691925(其通过引用并入本文)中已经说明,在用于中性层应用的共聚物中存在大量的交联苯并环丁烯部分消除了在没有该特征的许多其他中性层材料中需要的溶剂处理步骤。即使在施加高的后烘烤温度(如200°C)后,通常也需要这种溶剂处理以去除部分交联的表面材料。这与引入高于约2摩尔%的交联单元(3)将破坏对嵌段共聚物自组装的中性的认识相反。然而,尽管含有大量交联的苯并环丁烯部分的中性层确实保持中性,但出乎意料地,由这些共聚物形成的一些膜在固化之后令人遗憾地倾向于经历导致反润湿缺陷的分层过程。

[0024] 我们已经出乎意料地发现,当配制在包含新型聚合物和溶剂的组合物中并通过新型方法涂覆在基底上时,新型共聚物可提供并保持交联层和接枝层,其在涂覆有其的基底上具有非常好的膜均匀性,没有任何反润湿缺陷并且在涉及自组装的加工过程中也作为对嵌段共聚物的中性层。

[0025] 含有交联苯并环丁烯部分的新型共聚物,该新型共聚物包含具有至少一个结构(1)的单元、至少一个结构(2)的单元、至少一个结构(3)的单元、一个 $\sim\text{H}$ 端基和一个包含具有结构(1')的苺醇部分的端基的共聚物;



[0026]



[0027] 其中 R_1 选自 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 氟烷基、 C_1 - C_8 部分氟代的烷基部分、 C_4 - C_8 环烷基、 C_4 - C_8 环氟烷基、 C_4 - C_8 部分氟代的环烷基和 C_2 - C_8 羟基烷基； R_2 、 R_3 和 R_5 独立地选自 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 部分氟代的烷基部分和 C_1 - C_8 氟烷基， n 的范围为1至5， R_6 选自 H 、 F 、 C_1 - C_8 烷基和 C_1 - C_8 氟烷基， m 的范围为1至3，并且 n' 的范围为1至5，并且 n'' 的范围为1至5， n''' 的范围为1至5， R_7 为 C_1 至 C_8 烷基和 X 是 $-CN$ 或烷氧基羰基部分 $R_8-O-(C=O)-$ ，其中 R_8 是 C_1 - C_8 烷基并且 $\sim$ 表示端基与共聚物的连接点。在一种实施方案中， n''' 为1。包含该新型共聚物和溶剂的新型组合物可以含有一种或多种新型共聚物和溶剂。

[0028] 本发明的新型组合物包含上述新型共聚物和溶剂。

[0029] 涂覆新型组合物的新型方法包括将该新型组合物涂覆在基底上，并首先在较低温度下烘烤膜以影响溶剂的去除和共聚物在基底上通过苄基端基的接枝，接着进行较高温度烘烤以影响中性层共聚物通过苯并环丁烷侧基的交联。

[0030] 在该新型共聚物中，具有结构(3)的重复单元的苯并环丁烯部分为共聚物提供了交联位点，而含有苄醇的结构(1')的端基部分提供了反应性位点，这允许新型共聚物当配制在包含该聚合物和溶剂的本发明的新型组合物中，并将其作为膜涂覆在基底上时，接枝到该基底上以形成新型交联和接枝聚合物膜。可在其上形成该接枝和交联膜的基底的实例是半导体(例如 Si 、 $GaAs$ 等)、金属(Cu 、 W 、 Mo 、 Al 、 Zr 、 Ti 、 Hf 、 Au 等)和金属氧化物(氧化铜、氧化铝、氧化钪、氧化锆、氧化钛等)。在本发明的一种实施方案中，这样的接枝交联膜充当对在涂覆在基底上的新型交联和接枝聚合物膜之上涂覆的嵌段共聚物膜的结构域的自组装的中性层。

[0031] 在本发明的一种实施方案中，这些新型共聚物含有高水平的交联苯并环丁烷侧基，大于2摩尔%的交联单元(3)。在本发明的另一种实施方案中，重复单元(3)以大于10摩尔%存在。

[0032] 在一种实施方案中，新型共聚物可以由结构4表示，其中 X 、 Y 和 Z 是每种重复单元的摩尔%。在一种实施方案中， X 、 Y 和 Z 的总和为存在的重复单元的100%，其他变量如先前所

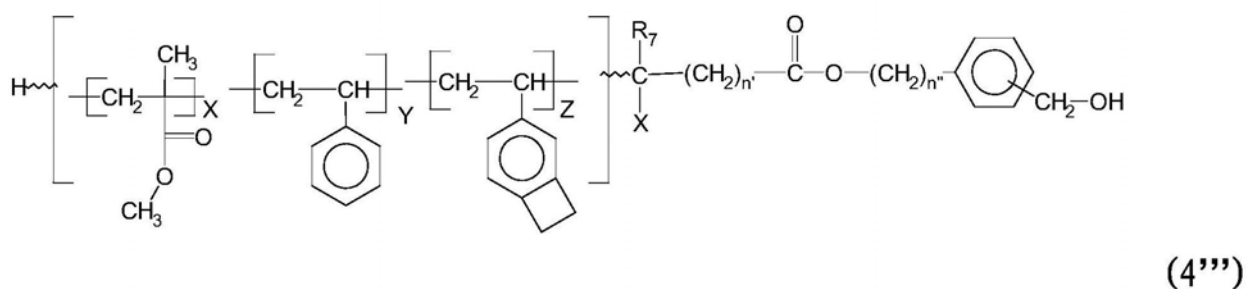
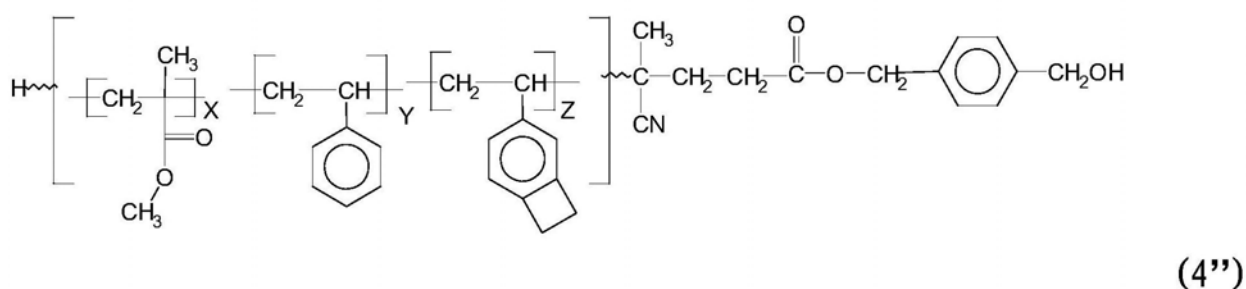
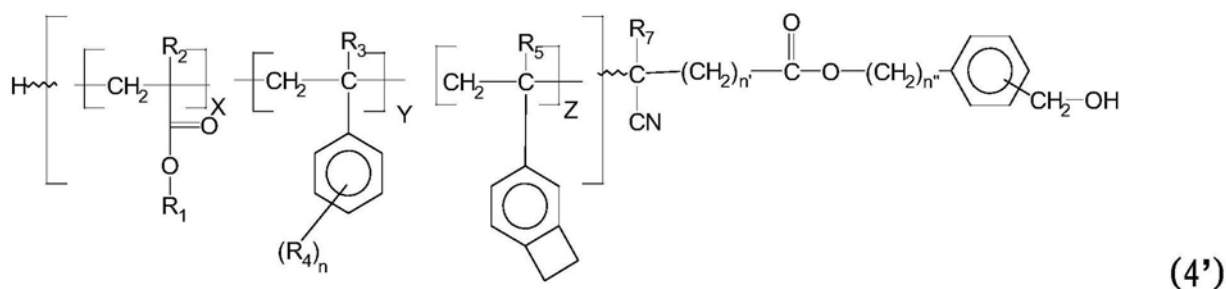
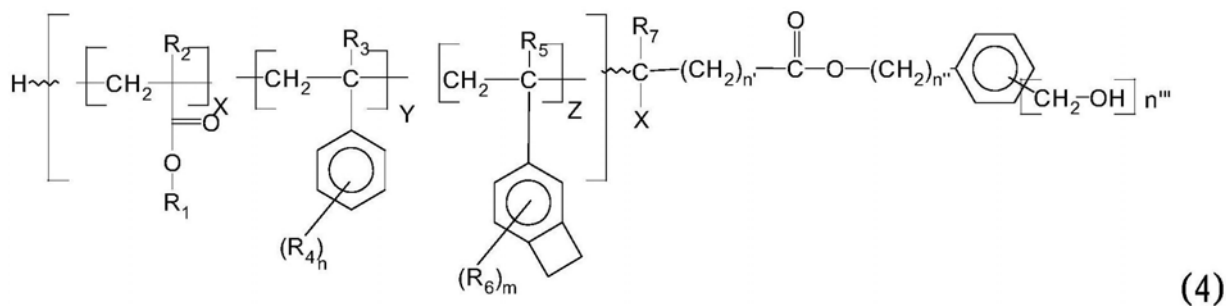
定义。在本发明的该方面的一种实施方案中， n'' 为1。

[0033] 在另一种实施方案中，新型共聚物可以由结构4'表示，其中X、Y和Z是每种重复单元的摩尔%。在一种实施方案中，X、Y和Z的总和为存在的重复单元的100%，并且其他变量如先前所定义。

[0034] 在另一种实施方案中，新型共聚物可以由结构4''表示，其中X、Y和Z是每种重复单元的摩尔%。在一种实施方案中，X、Y和Z的总和为存在的重复单元的100%，并且其他变量如先前所定义。

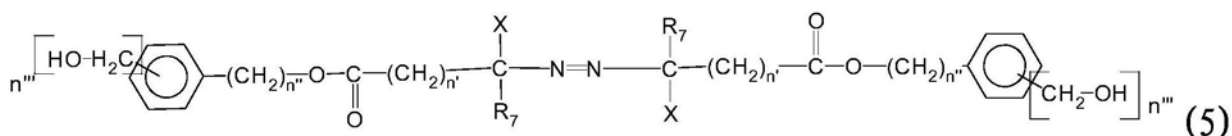
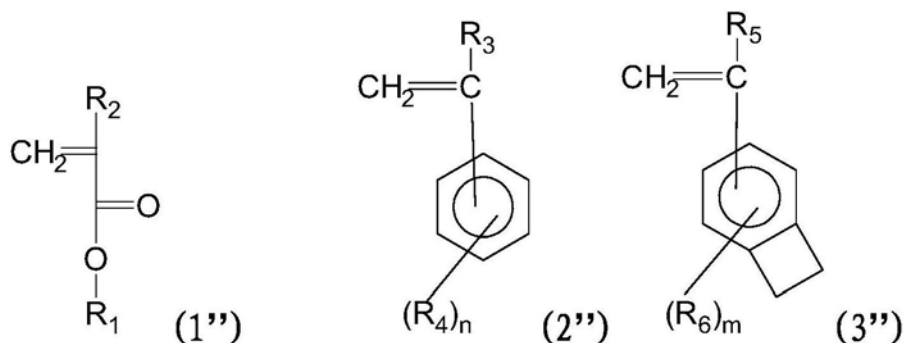
[0035] 在另一种实施方案中，新型共聚物可以由结构4'''表示，其中X、Y和Z是每种重复单元的摩尔%。在一种实施方案中，X、Y和Z的总和为存在的重复单元的100%，并且其他变量如先前所定义。

[0036]

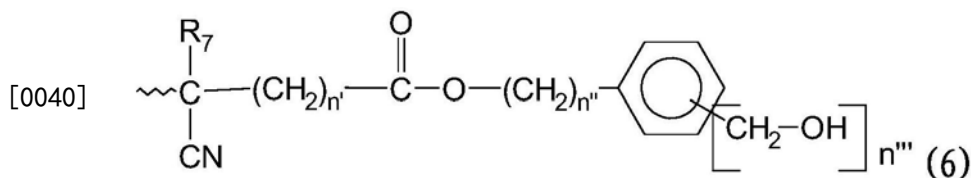


[0037] 该新型无规共聚物可以通过使用用于聚合具有结构(1'')、(2'')和(3'')的单体的混合物的具有结构(5)的重氮引发剂来制备；其中R₁选自C₁-C₈烷基、C₁-C₈氟烷基、C₁-C₈部分氟代的烷基部分、C₄-C₈环烷基、C₄-C₈环氟烷基、C₄-C₈部分氟代的环烷基和C₂-C₈羟基烷基；R₂、R₃和R₅独立地选自H、C₁-C₄烷基、CF₃和F；R₄选自H、C₁-C₈烷基、C₁-C₈部分氟代的烷基部分和C₁-C₈氟烷基，n的范围为1至5，R₆选自H、F、C₁-C₈烷基和C₁-C₈氟烷基，m的范围为1至3，并且n'的范围为1至5，并且n''的范围为1至5，n'''的范围为1至5，R₇为C₁至C₈烷基和X是-CN或烷氧基羰基部分R₈-O-(C=O)-，其中R₈是C₁-C₈烷基。在本发明该方面的一种实施方案中，n'''为1。

[0038]

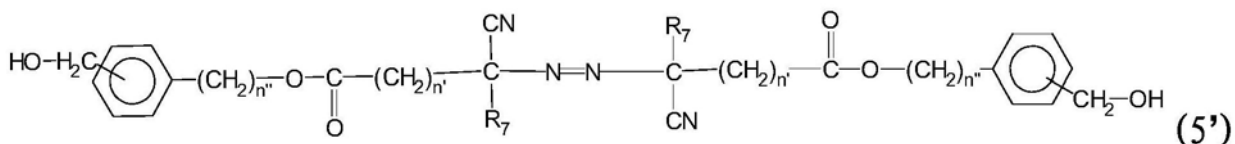


[0039] 该引发剂产生具有结构(6)的端基,其中变量如先前所定义。在本发明的一个方面中, $n''=1$ 。

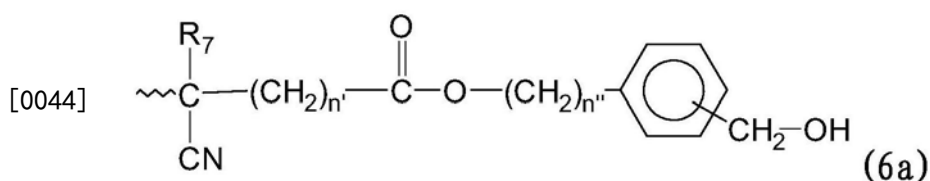


[0041] 在另一种实施方案中,重氮基引发剂具有结构(5'),

[0042]

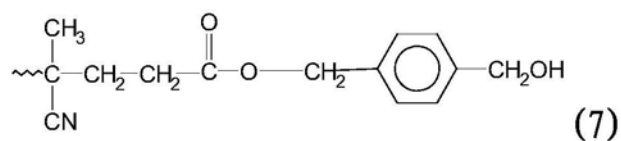
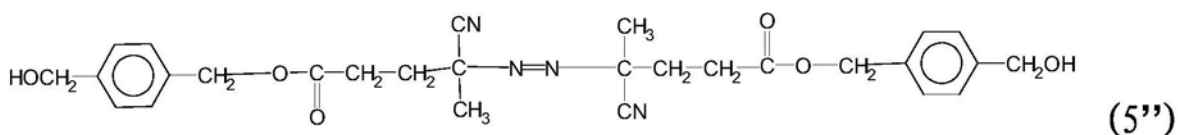


[0043] 并产生具有结构(6a)的端基



[0045] 在另一种实施方案中,重氮引发剂具有结构(5'')并且产生具有结构(7)的端基。

[0046]



[0047] 当与具有结构(1'')、(2'')和(3'')的单体的混合物反应时,结构(5)、(5')或(5'')的重氮引发剂提供氢端基(-H)和具有苄醇部分的端基。该聚合物结构提供了可以接枝到基底上的苄醇部分和含有可交联的苯并环丁烯侧基部分的重复单元二者。在本发明共聚物的一种实施方案中,合成聚合物使得结构3的单元的浓度大于10摩尔%;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,并且具有显著提高中性膜对不希望的工艺损害(例如后施加的烘烤之后的溶剂)的耐受性的益处,其在有机溶剂中没有显示出可检测到的膜损失,出乎意料地添加具有能够在基底上经历接枝反应的具有结构(1')的反应性苄醇端基,防止了如果这种反应性端基不存在时发生的反润湿缺陷。

[0048] 以这种方式,该新型中性层的中性和中性层的良好润湿而不会形成缺陷,对于常见的光刻加工步骤是可以保持的,例如抗蚀剂涂覆、抗蚀剂软烘烤、抗蚀剂曝光、PEB、抗蚀剂正性色调和抗蚀剂负性色调显影,以及使用有机溶剂和TMAH显影剂的抗蚀剂剥离。

[0049] 在另一种实施方案中,该新型无规共聚物包含单元1、2和3,其中单元1的范围为约5摩尔%至约90摩尔%;单元2的范围为约5摩尔%至约90摩尔%,以及单元3的范围为约10摩尔%至约60摩尔%。在另一种实施方案中,中性层包含单元1、2和3,其中单元1的范围为约20摩尔%至约80摩尔%;单元2的范围为约20摩尔%至约80摩尔%,单元3的范围为约15摩尔%至约45摩尔%。

[0050] 在一种实施方案中,本文中用作中性层的新型无规共聚物具有约3,000至约500,000g/mol的重均分子量(M_w),或在另一种实施方案中约4,000至约200,000的重均分子量(M_w),或在另一种实施方案中约5,000至约150,000的重均分子量(M_w)。在一种实施方案中,多分散性(PD) (M_w/M_n) 范围为约1.5至约8,或约2.0至约4,或约2.0至约3.0。分子量 M_w 和 M_n 二者可以通过例如使用相对于聚苯乙烯标样校正的通用校正方法的凝胶渗透色谱法来测定。

[0051] 在包含新型共聚物和溶剂的组合物的实施方案的一个实施例中,其可以包含单一新型共聚物或者作为具有不同分子量、不同浓度的包含苯并环丁烯侧基的重复单元(3)(例如4-乙烯基-苯并环丁烯衍生的重复单元)、不同共聚单体比等的新型共聚物的共混物。含苯并环丁烯的单体单元(3)也可以与不同量的单体重复单元(1)、(2)(例如苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯单元)一起使用,并且除了这些之外,聚合物还可以包含衍生自具有单一可聚合乙烯基的单体的其他重复单元。这些重复单元的组成可以相当显著地改变,同时在大的共混组成范围中保持对含有相应重复单元的嵌段共聚物的中性。这允许例如通过调整含有包含不同重复单元比的两种不同中性共聚物的二元共混物的组成来优化中性层,以便最大化特定的自定向手段(例如图形外延法或化学外延法)在赋予对于诸如L/S或CH图案的给定重复特征阵列的图案矫正和/或图案倍增中的有效性。单一共聚物也可用于新型组合物中。在本发明的一种实施方案中,中性层组合物包含两种或更多种不同组成的新型共聚物的共混物。该新型组合物可以包含2种或更多种具有不同摩尔%浓度的结构1、2和3的单元的共聚物。作为实例,组合物包含具有不同的单体单元摩尔比的第一和第二共聚物;其中结构1的单元为约5摩尔%至约90摩尔%,结构2的单元为约5摩尔%至约90摩尔%且结构3为约10摩尔%至约60摩尔%的第一共聚物;其中结构1的单元为约5摩尔%至约90摩尔%,结构2的单元为约5摩尔%至约90摩尔%且结构3为约10摩尔%至约60摩尔%的第二共聚物。

[0052] 可以用作中性层的新型组合物的固体组分与溶解该固体组分的溶剂或溶剂混合物混合。合适的溶剂可以包括例如二醇醚衍生物如乙基溶纤剂,甲基溶纤剂,丙二醇单甲醚

(PGME), 二甘醇单甲醚, 二甘醇单乙醚, 一缩二丙二醇二甲醚, 丙二醇正丙醚, 或二甘醇二甲醚; 二醇醚酯衍生物如乙基溶纤剂乙酸酯, 甲基溶纤剂乙酸酯, 丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 等; 羧酸酯如乙酸乙酯, 乙酸正丁酯和乙酸戊酯; 二元酸的羧酸酯如草酸二乙酯和丙二酸二乙酯; 二醇的二羧酸酯如乙二醇二乙酸酯和丙二醇二乙酸酯; 羟基羧酸酯如乳酸甲酯, 乳酸乙酯 (EL), 乙醇酸乙酯和乙基-3-羟基丙酸酯; 酮酯如丙酮酸甲酯或丙酮酸乙酯; 烷氧基羧酸酯如3-甲氧基丙酸甲酯, 3-乙氧基丙酸乙酯, 2-羟基-2-甲基丙酸乙酯或乙氧基丙酸甲酯; 酮衍生物如甲乙酮, 乙酰丙酮, 环戊酮, 环己酮或2-庚酮; 酮醚衍生物例如双丙酮醇甲醚; 酮醇衍生物如丙酮醇或双丙酮醇; 缩酮或缩醛如1,3-二氧戊环 (1,3-dioxalane) 和二乙氧基丙烷; 内酯如丁内酯; 酰胺衍生物如二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺, 苯甲醚及其混合物。

[0053] 除了溶剂之外, 新型组合物还可以含有表面活性剂作为添加剂以促进涂覆。

[0054] 此外, 新型组合物可以任选地包含生酸剂, 例如热生酸剂和/或光生酸剂。虽然这些添加剂不是帮助苯并环丁烷侧基 (即在重复单元3中) 交联所需要的, 但这些添加剂通过释放酸可以帮助苄醇端基部分 (即端基1') 在基底上的接枝反应。这可以有助于在基底表面处获得更高水平的接枝反应, 并且还可以允许降低涂覆后影响接枝所需的烘烤温度。

[0055] 合适的热生酸剂包括**鎓**盐, 含卤素的化合物, 全氟苯磺酸酯, 全氟烷烃磺酸酯。不受限制地, 用于上述配制剂的示例性热生酸剂包括对甲苯磺酸三-C₁-C₈-烷基铵, 十二烷基 (dedecyl) 苯磺酸C₁-C₈-烷基铵, 全氟丁烷-1-磺酸三-C₁-C₈-烷基铵, 三氟甲烷-磺酸三-C₁-C₈-烷基铵, 三氟甲烷-磺酸N-羟基邻苯二甲酰亚胺, 双 (4-叔丁基苯基) 碘**鎓**三氟甲烷磺酸盐, 双 (4-叔丁基苯基) 碘**鎓**全氟-1-丁烷磺酸盐, 双 (4-叔丁基苯基) 碘**鎓**全氟-1-辛烷磺酸盐, 双 (苯基) 碘**鎓**六氟锑酸盐, 全氟-1-丁烷磺酸N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺, 2-硝基苄基三氟甲烷磺酸酯, 4-硝基苄基三氟甲烷磺酸酯, 2-硝基苄基全氟丁烷磺酸酯, 4-硝基苄基全氟丁烷磺酸酯或包含前述中的至少一种的组合。合适的光生酸剂包括例如芳族和脂族**鎓**盐和碘**鎓**盐。

[0056] 本发明的一种实施方案是由包含该共聚物和溶剂 (在任何其不同的实施方案中) 的新型组合物在基底上形成新型共聚物的接枝和交联涂层的方法, 其中该方法包括步骤a) 到c):

[0057] a) 在基底上形成新型共聚物组合物的涂层;

[0058] b) 在90°C-180°C的温度下加热涂层以去除溶剂并形成接枝共聚物涂层;

[0059] c) 在220°C-250°C的温度下加热涂层以形成交联共聚物涂层。

[0060] 在该方法的另一种实施方案中, 在新型组合物步骤b) 中, 为了去除溶剂并将共聚物接枝在基底上, 该步骤可以在约90°C-180°C或约150°C-180°C, 或约160°C至175°C, 或约165°C至170°C的温度下进行。去除溶剂和将共聚物接枝在基底上的时间为约1-10分钟或约2-5分钟。在该实施方案的另一方面中, 交联烘烤c) 在约220°C-300°C, 或在另一种实施方案中在约220°C-250°C或在又一种实施方案中在约230°C-240°C下进行。步骤c) 中在共聚物膜中交联的加热时间为1-10分钟, 或者在另一种实施方案中为2-5分钟。

[0061] 在本发明的另一种实施方案中, 将新型组合物涂覆在基底上并加热一次以去除溶剂并将共聚物接枝在基底上并加热第二次以使膜交联。加热后通常的膜厚范围为约3nm至

约50nm,或约3nm至约30nm,或约4nm至约20nm,或约5nm至约20nm,或约10nm至约20nm。为了去除溶剂并将共聚物接枝在基底上,可以在约90℃-180℃,或约150℃-180℃,或约160℃-175℃,或约165℃-170℃的温度下加热膜。去除溶剂并将共聚物接枝在基底上的加热时间为约1-10分钟,或者在另一种实施方案中为约2-5分钟。

[0062] 如果热生酸剂作为添加剂存在,则影响溶剂去除和接枝所需的温度可以为约90℃至约170℃,或约100℃至约170℃。此处同样,去除溶剂和将共聚物接枝在基底上的时间约为1-10分钟,或者在另一种实施方案中约2-5分钟。

[0063] 如果存在光生酸剂,则在任选的毯式(blanket)辐照步骤期间,在烘烤以去除仅在约90至约150℃的范围内的溶剂之后使用UV,深UV或VUV辐射释放酸。在光生酸剂释放高酸度光酸(即 $pK_a < -2$)的辐照步骤之后,可以影响接枝而不进行随后的接枝烘烤步骤或进行约90至约150℃的适度接枝烘烤步骤。否则,对于释放较低酸度光酸(即 $pK_a \geq -2$)的光生酸剂,可采用约90至约200℃范围内的烘烤温度。

[0064] 通常,去除溶剂并将共聚物接枝到基底上的加热时间为1-10分钟,或者另一实施方案为2-5分钟。

[0065] 在溶剂/接枝烘烤完成之后,交联烘烤在约200℃至约300℃下进行,或者在另一种实施方案中在约220℃至约300℃,或者在另一种实施方案中在约220℃至约250℃或在又一种实施方案中在约230℃至约240℃下进行。交联共聚物膜的加热时间为1-10分钟,或者在另一种实施方案中为2-5分钟。一旦已经形成交联膜,涂层就可用于使用任何定向自组装技术进一步加工以最终形成图案,其中交联和接枝层在自-自组装过程中用作中性层。这种技术的实例是在用新型涂覆、接枝和交联组合物涂覆未图案化的基底上自组装;图形外延法,其中用新型涂覆、接枝和交联组合物涂覆的基底还包含上覆该层的形貌图案;和化学外延法,其中用新型涂覆、接枝和交联组合物基底涂覆的基底也使用这样的区域被图案化,在该区域中表面没有中性层并且具有不同的化学组成使得它能够用作钉扎区域。由新型共聚物组合物形成的交联和接枝中性层保持中性,尽管在使用交联中性层的光刻过程中可能发生任何损伤,例如由有机溶剂(例如用于形成中性层上方涂层的溶剂,溶剂显影剂等)溶解,在水性碱性显影剂中溶解,来自用于使涂覆在中性层上的光致抗蚀剂成像的方法(例如电子束,EUV,深UV等)的损害,或在光致抗蚀剂剥离剂中溶解。交联层不溶于这样的溶剂,例如用于涂覆光致抗蚀剂的那些溶剂,如PGMEA,PGME,EL等。

[0066] 通过本发明的新型组合物实现的嵌段共聚物在未图案化基底上的自组装方法的具体实施方案包括以下步骤,其中由新型组合物形成的交联接枝涂层作为中性层:

[0067] a) 在基底上形成本发明的新型共聚物组合物的涂层;

[0068] b) 在90℃-180℃的温度下加热涂层以去除溶剂并形成接枝共聚物涂层;

[0069] c) 在200℃-300℃的温度下加热涂层以形成交联共聚物,从而形成中性涂层;

[0070] d) 在中性涂层上施加嵌段共聚物并退火直至发生嵌段共聚物层的定向自组装。

[0071] 在该实施方案中,步骤b)和c)中的温度可以改变,如前面针对形成本发明的新型共聚物的接枝交联涂层的方法所述。此外,这些步骤中的每一个的烘烤时间可以如前所述地改变。在本发明的该方面的另一种实施方案中,通过在步骤d)之后具有步骤e)在基底中形成图像,其中使用自组装嵌段共聚物结构域来提供防止蚀刻到基底中的选择性阻隔。该选择性可以通过组装的嵌段结构域对化学蚀刻剂的不同反应性或通过对用于蚀刻基底的

等离子体蚀刻步骤的不同反应性来赋予。一个实例是当一个嵌段是抗等离子体蚀刻嵌段并且另一个嵌段是等离子体高度可蚀刻的嵌段时。这种通过自组装嵌段共聚物选择性蚀刻到基底中可用于将图像提供到基底中。

[0072] 可以与本发明的能够在图案化基底上形成涂覆接枝和交联中性层的新型共聚物组合物一起使用的定向自组装方法的具体实例是图形外延法和化学外延法。

[0073] 该方法的一种实施方案是图形外延法定向自组装方法,包括以下步骤:

[0074] a) 在基底上形成本发明的新型共聚物组合物的涂层;

[0075] b) 在90°C-180°C的温度下加热共聚物涂层以去除溶剂并形成接枝共聚物涂层;

[0076] c) 在200°C-300°C的温度下加热接枝共聚物涂层以形成交联中性层;

[0077] d) 在交联的接枝中性层上提供光致抗蚀剂层的涂层;

[0078] e) 在光致抗蚀剂中形成图案;

[0079] f) 在所述图案上施加嵌段共聚物溶液的涂层,其中所述嵌段共聚物包含抗蚀刻和可蚀刻的嵌段,以及退火直至发生所述嵌段共聚物的定向自组装。

[0080] 在图形外延法的该实施方案中,步骤b)和c)中的温度可以改变,如前面针对形成本发明的新型共聚物的接枝交联涂层的方法所述。此外,这些步骤中的每一个的烘烤时间可以如前所述规定。在本发明的该方面的另一种实施方案中,通过在步骤f)之后具有步骤g)将图像形成到基底中,其中使用自组装嵌段共聚物结构域来提供防止蚀刻到基底中的选择性阻隔。该选择性蚀刻可以通过组装的嵌段结构域对化学蚀刻剂的不同反应性或者通过对用于蚀刻基底的等离子体蚀刻步骤的不同反应性来赋予。一个实例是当一个嵌段是抗等离子体蚀刻嵌段并且另一个嵌段是等离子体高度可蚀刻的嵌段时。通过自组装嵌段共聚物选择性蚀刻到基底中可用于将图像提供到基底中。转而,该图像可用于制造微电子器件,通过限定方法中采用的特定层中的结构来制造存储或逻辑器件。可以在步骤e)中采用负性或正性抗蚀剂。此外,用于形成步骤e)中形成的光致抗蚀剂图案的辐射可以选自电子束,宽带,193nm浸入式光刻法,13.5nm,193nm,248nm,365nm和436nm辐射。

[0081] 定向自组装的另一种实施方案是化学外延法、定向自组装嵌段共聚物层的方法,其包括以下步骤:

[0082] a) 在基底上形成权利要求1的共聚物组合物的涂层;

[0083] b) 在90°C-180°C的温度下加热共聚物涂层以去除溶剂并形成接枝共聚物涂层;

[0084] c) 在200°C-300°C的温度下加热接枝共聚物涂层以形成交联涂层,从而形成中性层;

[0085] d) 在交联和接枝中性层上提供光致抗蚀剂层的涂层;

[0086] e) 在光致抗蚀剂层中形成图案,从而形成其中交联和接枝的中性层区域未被光致抗蚀剂覆盖的区域;

[0087] f) 处理未被覆盖的中性层,

[0088] g) 去除光致抗蚀剂,

[0089] h) 在中性层上施加包含抗蚀刻嵌段和高度可蚀刻嵌段的嵌段共聚物并退火直至发生定向自组装;以及,

[0090] 在该化学外延法的实施方案中,步骤b)和c)中的温度可以改变,如前面针对形成本发明的新型共聚物的接枝交联涂层的方法所述。此外,这些步骤中的每一个的烘烤时间

可以如前所述规定。在步骤f)中,处理可以是这样一种,其中未被覆盖的部分与液体蚀刻剂或等离子体蚀刻剂反应以将其转变为钉扎区域,该钉扎区域在定向自组装过程中对步骤h)中涂覆的嵌段共聚物的嵌段之一表现出高度的选择性。本发明该方面的另一种实施方案是通过在步骤h)之后具有步骤i)将图像形成到基底中,其中使用自组装嵌段共聚物结构域来提供防止蚀刻到基底中的选择性阻隔。该选择性蚀刻可以通过组装的嵌段结构域对化学蚀刻剂的不同反应性或者通过对用于蚀刻基底的等离子体蚀刻步骤的不同反应性来赋予。一个实例是当一个嵌段是抗等离子体蚀刻嵌段并且另一个嵌段是等离子体高度可蚀刻的嵌段时。通过自组装嵌段共聚物选择性蚀刻到基底中可用于将图像提供到基底中。转而,该图像可用于制造微电子器件,通过限定方法中采用的特定层中的结构来制造存储或逻辑器件。在步骤e)中可以采用负性或正性抗蚀剂。此外,用于形成步骤e)中形成的光致抗蚀剂图案的辐射可以选自电子束,宽带,193nm浸入式光刻法,13.5nm,193nm,248nm,365nm和436nm辐射。

[0091] 在自组装方法和定向自组装方法例如图形外延法或化学外延法中,与能够形成中性层的新型共聚物组合物结合使用的嵌段共聚物可以是能够通过自组装形成结构域的任何嵌段共聚物。微结构域由相同类型的倾向于自结合的嵌段形成。通常,用于该目的嵌段共聚物是这样的聚合物,其中衍生自单体的重复单元排列在嵌段中,所述嵌段组成不同,结构不同或二者均不同并且能够相分离和形成结构域。所述嵌段具有不同的性质,这些性质可以用于去除一个嵌段,同时保持另一个嵌段在表面上完好无损,从而在表面上提供图案。因此,可以通过等离子体蚀刻,溶剂蚀刻,使用水性碱性溶液的显影剂蚀刻等选择性去除嵌段。在基于有机单体的嵌段共聚物中,一个嵌段可以由聚烯烃单体制备,包括聚二烯,聚醚包括聚(环氧烷)例如聚(环氧乙烷),聚(环氧丙烷),聚(环氧丁烷)或其混合物;并且另一嵌段可由不同单体制成,包括聚((甲基)丙烯酸酯),聚苯乙烯,聚酯,聚有机硅氧烷,聚有机锆烷和/或其混合物。聚合物链中的这些嵌段各自可以包含一个或多个衍生自单体的重复单元。取决于所需的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,这些可以由二嵌段共聚物,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,线性嵌段共聚物,星型嵌段共聚物两亲性无机嵌段共聚物,两亲性有机嵌段共聚物或由至少不同类型的嵌段共聚物组成的混合物。

[0092] 有机嵌段共聚物的嵌段可以包含衍生自单体例如 C_{2-30} 烯烃,衍生自 C_{1-30} 醇的(甲基)丙烯酸酯单体,含无机质的单体包括基于Si,Ge,Ti,Fe,Al的那些的重复单元。基于 C_{2-30} 烯烃的单体可以单独构成高抗蚀刻嵌段或与一种其他烯属单体组合构成高抗蚀刻嵌段。这类烯属单体的具体实例是乙烯,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 -甲基苯乙烯或其混合物。高度可蚀刻单元的实例可衍生自(甲基)丙烯酸酯类单体,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)丙烯酸异丙酯,(甲基)丙烯酸正丁酯,(甲基)丙烯酸异丁酯,(甲基)丙烯酸正戊酯,(甲基)丙烯酸异戊酯,(甲基)丙烯酸新戊酯,(甲基)丙烯酸正己酯,(甲基)丙烯酸环己酯,(甲基)丙烯酸异冰片酯,(甲基)丙烯酸羟乙酯或其混合物。

[0093] 含有一种类型的高抗蚀刻重复单元的嵌段共聚物的说明性实例将是仅包含衍生自苯乙烯的重复单元的聚苯乙烯嵌段和另一类型的仅包含衍生自甲基丙烯酸甲酯的重复单元的高度可蚀刻的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段。这些将共同形成嵌段共聚物聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸甲酯),其中b是指嵌段。

[0094] 可用于图形外延法、化学外延法或钉扎化学外延法如用于在图案化中性层上定向自组装的嵌段共聚物的具体但非限制性的实例是聚(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-甲基丙烯酸甲酯),聚(苯乙烯-b-烯基芳族化合物),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)丙烯酸叔丁酯),聚(甲基丙烯酸甲酯-b-甲基丙烯酸叔丁酯),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)或包含上述嵌段共聚物中的至少一种的组合。所有这些聚合物材料共同特征是存在至少一个富含对通常的用于制造IC器件的蚀刻技术具有耐受性的重复单元的嵌段,和至少一个在这些相同条件下快速蚀刻的嵌段。这允许定向自组装聚合物图案转移到基底上以影响图案矫正或图案倍增。

[0095] 通常,用于例如图形外延法,化学外延法或钉扎化学外延法中的定向自组装的嵌段共聚物具有的重均分子量(M_w)范围为约3,000至约500,000克/摩尔,数均分子量(M_n)为约1,000至约60,000,多分散性(M_w/M_n)为约1.01至约6,或1.01至约2或1.01至约1.5。分子量 M_w 和 M_n 二者可以通过例如使用相对于聚苯乙烯标样校正的通用校正方法的凝胶渗透色谱法来测定。这确保了当自发地或通过使用纯热处理或通过热过程施加到给定表面时,聚合物嵌段具有足够的运动能力来经历自组装,通过将溶剂蒸气吸收到聚合物骨架中辅助该热过程以增加链段的流动使自组装能够发生。

[0096] 适用于溶解嵌段共聚物以形成膜的溶剂可以随嵌段共聚物的溶解性要求而改变。用于嵌段共聚物组装的溶剂的实例包括丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA),丙酸乙氧基乙酯,苯甲醚,乳酸乙酯,2-庚酮,环己酮,乙酸戊酯,乙酸正丁酯,正戊基酮(MAK), γ -丁内酯(GBL),甲苯等。在一种实施方案中,特别有用的浇铸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。

[0097] 嵌段共聚物组合物可以包含选自以下的额外的组分和/或添加剂:含无机质的聚合物;添加剂,包括小分子,含无机质的分子,表面活性剂,光生酸剂,热生酸剂,淬灭剂,硬化剂,交联剂,扩链剂等;以及包含前述物质中的至少一种的组合,其中一种或多种的额外的组分和/或添加剂与嵌段共聚物共同组装以形成嵌段共聚物组装体。

[0098] 将该嵌段共聚物组合物施加到已通过常规光刻法在表面上限定的新型中性层的图案中,其中中性表面是由新型组合物形成的交联涂层。在施加和去除溶剂后,嵌段共聚物然后经历在中性层上通过常规光刻加工形成的特定图案定向的自组装,这通过常规光刻加工产生的基底表面的图案化化学差异或实际形貌特征进行。如果在用常规光刻法限定的特征之间形成多个相边界,则可以实现保持相同解析度的图案矫正和/或还可以实现图案倍增,这取决于在标准IC加工到图案转移之后相比于微相分离距离的图案的相对间距。

[0099] 通过纺丝技术(包括旋转干燥)施加嵌段共聚物可以足以形成自定向嵌段共聚物组装体。在施加、烘烤、退火期间或在这些操作中的一个或多个的组合期间,可以发生其他

自定向结构域形成的方法。以这种方式,通过上述方法制备了取向嵌段共聚物组装体,其具有包含垂直于中性表面取向的圆柱形微结构域或包含垂直于中性表面取向的层状结构域的微相分离结构域。通常,微相分离结构域是垂直于中性表面取向的层状结构域,其在嵌段共聚物组装体中提供平行的线/空间图案。如此取向的结构域在进一步的加工条件下理想地是热稳定的。因此,在涂覆包含有用的二嵌段共聚物例如聚(苯乙烯-*b*-甲基丙烯酸甲酯)的嵌段共聚物组装体层并且任选地烘烤和/或退火之后,嵌段共聚物的结构域将在中性表面上形成并且保持垂直于中性表面,从而在基底表面上产生高度耐受和可高度可蚀刻的区域,其可以进一步图案转移到基底层中。使用已知技术将定向自组装嵌段共聚物图案转移到下面的基底中。在一个实例中,湿法或等离子体蚀刻可以与任选的UV曝光一起使用。湿法蚀刻可以使用乙酸。可以使用标准等离子体蚀刻方法例如包含氧的等离子体;此外,氩气,一氧化碳,二氧化碳,CF₄,CHF₃可存在于等离子体中。图1a-1c说明了改性中性层以限定图案化化学亲和性的方法,图1a。然后将嵌段共聚物涂覆在化学改性的中性层上并退火以形成垂直于基底表面的结构域,图1b。然后去除结构域之一以在基底的表面上形成图案,图1c。

[0100] 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使用负性或正性光致抗蚀剂或者正性色调或负性色调显影方法来限定,并且可使用任何常规光刻技术如电子束,离子束,X射线,EUV (13.5nm),宽带或UV (450nm-10nm) 曝光,浸没式光刻法等成像。在一种实施方案中,本发明对于使用干式光刻法或浸没式光刻法的193nm以图像方式曝光特别有用。对于193nm光刻法,可以使用可商购获得的正性193nm光致抗蚀剂,例如非限制性的实例AZ AX2110P(可从EMD Performance Materials Corp,Somerville,NJ获得),来自Shin-Etsu Chemical Corp.的光致抗蚀剂,来自Japan Synthetic Rubber的JSR Micro以及可从Fujifilm,TOK等获得的其他光致抗蚀剂。这些光致抗蚀剂可以在曝光后显影,并且使用包含氢氧化四甲铵的水性碱性显影剂进行曝光后烘烤以产生正性色调图案或使用有机溶剂如正戊基酮(MAK),乙酸正丁酯,苯甲醚等显影以产生负性色调图案。供选择地,对于193nm曝光,也可以使用可商购获得的负性色调光致抗蚀剂。本发明的一个特别的特征是尽管中性层的交联水平高,但中性层对嵌段共聚物的中性出乎意料地得以保持。当以下处理步骤发生时需要高水平的交联,例如用光致抗蚀剂上涂覆,烘烤光致抗蚀剂,曝光光致抗蚀剂,用如上针对每种类型的光致抗蚀剂所述所采用的显影剂显影光致抗蚀剂图案,剥离条件等;但是新型的中性膜仍然保持中性,从而允许在形貌光刻特征之间的嵌段共聚物结构域的适当取向。如图1a-1c所示,需要中性来控制嵌段共聚物在配向过程中的取向,使得嵌段共聚物的结构域将在中性表面上形成并保持与中性表面垂直。图1a-1c显示了嵌段共聚物如何使自身取向成垂直于基底的结构域,并且将结构域之一去除以在基底上形成图案。

[0101] 其上涂覆中性层的基底是器件所需的任何基底。在一个实例中,基底是这样的晶片,其涂覆有一层高碳含量有机层,其上涂覆有含硅或钛的ARC(对氧等离子体有高抗蚀刻性),这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,掺杂二氧化硅,氮化硅,碳化硅,钽,多晶硅,陶瓷,铝/铜混合物,玻璃,涂覆玻璃;砷化镓和其他这样的第III/V族化合物。这些基底可以涂覆有抗反射涂层(一个或多个)。基底可以包含任何数量的由上述材料制成的层。

[0102] 对于本发明,可以使用涉及图形外延法或(钉扎)化学外延法的各种方法来实现上

述嵌段共聚物的定向自组装,使用如上所述的耐受光刻方法的中性层,特别是在交联后保持中性的中性层,以控制嵌段共聚物相对于基底的取向;然后使用该定向自组装嵌段共聚物涂层,使用等离子体或湿法蚀刻来去除嵌段共聚物的高度可蚀刻的结构域,以形成高解析度图案。然后可以将该图案进一步转移到基底中。以这种方式,各种高解析度特征可以被图案转移到基底中,从而实现图案矫正,图案倍增或二者。

[0103] 作为实例,在图形外延法应用中,结构如光致抗蚀剂图案使用任何光致抗蚀剂成像,并使用标准光刻技术形成在涂覆在基底上的新型中性层上。可以使用耐受光刻方法并且在交联之后保持中性的其他中性层。在中性层之上使用光致抗蚀剂通过标准光刻法成像的形貌特征的间距大于嵌段共聚物组装体的间距。这些形貌光致抗蚀剂特征通常通过紫外线曝光、烘烤或这二者的组合来硬化以避免嵌段共聚物与光致抗蚀剂的混合。硬化条件由所使用的光致抗蚀剂类型确定。作为实例,硬化可以是在有或没有UV曝光的情况下在200℃下烘烤2分钟。使用嵌段共聚物组合物形成涂层,然后如前所述处理以形成自定向结构域。因此,嵌段共聚物组装体(自发地,通过溶剂处理或通过热退火)的结构域受到上覆临界中性层的形貌图案的约束而强制配向,使得精细形貌光致抗蚀剂图案的空间频率倍增,即垂直于基底表面形成高蚀刻速率的结构域和抗蚀刻区域。特定频率的倍增是沿形貌图案的给定方向重复特征组的数量。因此,相对于原始精细形貌图案的空间频率,嵌段共聚物组装体中的所得图案(图案化嵌段共聚物组装体的空间频率)可以增加至两倍,三倍,甚至四倍。结构域分离发生,使得在图案化的光致抗蚀剂形貌之间形成包含重复结构域组的结构,其结构域的空间频率(由给定方向上重复结构域组的数量给出)至少两倍于形貌特征的空间频率。

[0104] 在一种实施方案中,本发明涉及使用用于图形外延法的正性色调光致抗蚀剂图案的方法。可以使用耐受光刻方法并在交联后保持中性的中性层。该方法包括在基底表面上形成新型中性层组合物的涂层;烘烤中性层以形成交联中性层;在中性层上提供正性作用光致抗蚀剂的涂层;在光致抗蚀剂中形成正性图案;任选地,通过硬烘烤,UV曝光或二者的组合来硬化正性光致抗蚀剂图案;将包含抗蚀刻嵌段和蚀刻不稳定嵌段的嵌段共聚物施加在剩余的正性光致抗蚀剂图案上并退火该膜叠层,直到通过剩余的光致抗蚀剂特征和中性层控制的定向自组装发生,使得结构域垂直于基底表面形成;以及蚀刻嵌段共聚物,使得去除蚀刻不稳定嵌段,从而产生原始残留图案的线倍增。如前所述,中性层是这样的层,其使得在光刻加工期间中性层不会发生损伤。

[0105] 在另一种实施方案中,本发明涉及使用用于图形外延法的负性色调光致抗蚀剂图案的方法。可以使用耐受光刻方法并在交联后保持中性的中性层。该方法包括在基底上形成新型中性层的涂层;烘烤中性层以形成交联中性层;在中性层上提供负性作用光致抗蚀剂层的涂层;在光致抗蚀剂中形成负性色调图案;任选地,通过硬烘烤、UV曝光或这二者的组合来硬化光致抗蚀剂图案;将包含抗蚀刻嵌段和蚀刻不稳定嵌段的嵌段共聚物施加到含有图案的基底上,并退火该膜叠层直到通过剩余的光致抗蚀剂特征和中性层控制的定向自组装发生,使得结构域垂直于基底表面形成;以及蚀刻嵌段共聚物,使得去除蚀刻不稳定嵌段,从而产生原始残留图案的线倍增。如前所述,中性层是这样的层,其使得在光刻加工期间中性层不会发生损伤。

[0106] 在化学外延法中,基底表面在新型中性层中提供钉扎表面特征,其对嵌段共聚物

的嵌段具有特定的化学亲和性,正是这种亲和性和中性层的存在使得嵌段共聚物的配向取向。可以使用耐受光刻方法并在交联后保持中性的中性层。钉扎特征可以是新型中性层表面上的图案化光致抗蚀剂特征或新型中性层中的图案化开口或这样的图案化中性层,其表面已经被适当处理以提供图案化钉扎表面。可通过任何方法产生具有化学差异的钉扎特征,例如光致抗蚀剂的光刻成像和/或中性层的蚀刻以暴露具有化学差异的图案化表面,或光刻技术的任何其他组合。钉扎特征还可以在不去除中性层的情况下通过对中性层的图案化表面进行化学处理而产生。通常,在基底上形成叠层,该叠层包括涂覆在基底上的中性层,其上涂覆光致抗蚀剂层。

[0107] 在负性色调(其中未曝光区域被去除以形成图案)线倍增化学外延法的一种实施方案中,在基底上形成新型中性层的涂层,例如在抗反射基底或任何其他类型的基底上形成;加热中性层以形成交联中性层;在交联中性层上形成光致抗蚀剂层的涂层;以及,使光致抗蚀剂成像以在中性层和基底叠层上的未曝光区域中形成具有开放或显影的沟槽的图案。通常,通过使用负性光致抗蚀剂(其使未曝光区域开放)或者正性光致抗蚀剂(其在光致抗蚀剂中形成潜像之后,使用有机溶剂去除未曝光区域,从而形成具有窄开口的沟槽)获得负性色调。可以使用耐受光刻方法并在交联后保持中性的中性层。一旦在中性层上形成图案,就将沟槽处理成具有化学亲和性。化学亲和性可以通过任何技术来实现,例如通过去除中性层,通过湿法蚀刻或等离子体蚀刻,或者可以被处理以形成对嵌段共聚物的嵌段之一具有特定化学亲和性的表面。通常使用含氧等离子体来蚀刻中性层,从而在基底上形成图案化的中性层。然后去除光致抗蚀剂。光致抗蚀剂可以用湿剥离剂,例如用于该特定光致抗蚀剂的有机溶剂剥离剂或通过水性碱性显影剂去除。中性层中的开口仅对嵌段共聚物中的嵌段之一具有化学亲和性。作为实例,如果基底表面是硅抗反射涂层或氧化物,则它将对嵌段共聚物的丙烯酸酯嵌段而不是苯乙烯嵌段具有亲和性,从而形成图案化的钉扎表面。本发明的一个特别的特征是尽管中性层的交联水平高,但出乎意料地;中性层的中性得以保持。如上面针对每种类型的光致抗蚀剂所述,当用光致抗蚀剂上涂覆或用所用的显影剂使光致抗蚀剂图案显影或剥离光致抗蚀剂时,需要高水平的交联;从而允许由上述方法产生的钉扎区域之间的嵌段共聚物结构域的适当取向。然后将该嵌段共聚物组合物施加在图案化的中性层上以形成层并且处理(例如加热至退火)以形成具有垂直于基底的抗蚀刻嵌段和蚀刻不稳定嵌段的结构域的自配向嵌段共聚物,该基底含有中性层的图案和被去除或处理的中性层;进一步蚀刻嵌段共聚物,使得去除蚀刻不稳定嵌段,从而产生原始光刻图案的线倍增。可以通过等离子体蚀刻或湿法蚀刻来去除嵌段之一。因此,嵌段共聚物组装体中的所得图案(即图案化嵌段共聚物组装体的空间频率)可以相对于原始精细化学图案的空间频率增加到两倍,三倍,甚至四倍。以这种方式如此取向的结构域在加工条件下应该是热稳定的。例如,当将包含有用的二嵌段共聚物例如聚(苯乙烯-*b*-甲基丙烯酸甲酯)的嵌段共聚物组装体层涂覆在化学图案化的中性层上时,甲基丙烯酸甲酯嵌段链段将优先与已被蚀刻或处理过的中性层相互作用;这产生了限制钉扎位点之间的嵌段共聚物结构域的钉扎位点,并且新型的中性层迫使嵌段共聚物的嵌段链段保持垂直于中性表面并且受到中性层中的化学图案的约束。通过嵌段的横向分离在中性层中约束化学图案之间的中性层上形成结构域。发生结构域的分离,使得包含重复结构域组的结构在化学图案化中性层上形成,并且结构域的空间频率(由给定方向上的重复结构域组的数量给出)至少是在中性层中原始化

学图案的空间频率的两倍。最后,与之前一样,使用标准等离子体或湿法蚀刻方法将定向自组装嵌段共聚物图案转移到下面的基底中。

[0108] 在正性色调线倍增化学外延法的一种实施方案中,可以使用常规正性光致抗蚀剂来产生化学钉扎。这是如下来实现的,在涂覆在基底上的本发明的中性层上涂覆如前所述的正性光致抗蚀剂并使光致抗蚀剂成像以使图像过度曝光,从而减小了光致抗蚀剂图案的尺寸以产生非常浅的残留光致抗蚀剂特征,例如残留线,在其上可以施加嵌段共聚物。这种非常浅的特征具有非常小的形貌,大约10nm至100nm的宽度和5nm至30nm高度的量级。当嵌段共聚物施加到中性层表面并且这些残留特征得以保留时,这些残留特征充当中性层上的钉扎区域。如上所述,使用残留特征作为钉扎区域,嵌段共聚物形成自配向的结构域,并且中性层迫使配向以产生垂直于基底的结构域。最后,如之前所述使用标准等离子体或湿法蚀刻方法将定向自组装嵌段共聚物图案转移到下面的基底中。

[0109] 具体而言,图2至4描述了使用新型中性底层以使用嵌段共聚物的定向自组装获得纳米量级的高解析度特征的新型方法。

[0110] 在本发明方法中,可以使用任何类型的基底。作为实例,可以使用具有高碳底层的涂层和硅抗反射涂层的基底作为基底。高碳底层可具有约20nm至约2微米的涂层厚度。在此之上涂覆约10nm至约100nm的硅抗反射涂层。新型中性层组合物用于在硅抗反射涂层上形成涂层。中性层被涂覆并烘烤以形成厚度为约3nm至约30nm,或约4nm至约20nm,或约5nm至约20nm,或约10nm至约20nm的交联层。在交联的中性层上涂覆光致抗蚀剂,该光致抗蚀剂使用常规技术(例如旋涂、烘烤)形成和成像,从而形成图像。图2a至图2i说明了负性色调线倍增方法。图3a至3g说明了正性色调线倍增方法。图4a至4d说明了接触孔倍增方法。

[0111] 图2a至图2i说明了使用负性色调方法形成线倍增的新型方法。在图2a中的基底上形成多层叠层,其中叠层包括含有高碳底层和硅抗反射涂层的基底,新型交联中性层和光致抗蚀剂层。可以使用任何基底。可以使用任何耐受光刻方法且在交联后保持中性的中性层。光致抗蚀剂可以是任何可用的光致抗蚀剂,例如193nm光致抗蚀剂,浸入式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。使用常规技术使光致抗蚀剂层成像以形成图案。如图2b所示,可以使用负性色调光致抗蚀剂,或者可以使用采用有机溶剂来显影掉未曝光区域以形成非常窄的沟槽的正性色调光致抗蚀剂。使用诸如等离子体蚀刻去除层,等离子体蚀刻以修饰层的表面,或通过进一步沉积材料化学处理该层的表面,或任何其他钉扎方法之类的技术,处理新型底层以形成对嵌段共聚物的嵌段之一具有特定化学亲和性的钉扎表面。可以使用包含氧的等离子体去除中性层,如图2c所示。然后使用溶剂剥离剂或等离子体蚀刻剥离掉光致抗蚀剂,如图2d所示。可以使用溶剂如已知用于去除光致抗蚀剂的任何有机溶剂,例如PGMEA,PGME,乳酸乙酯等。还可以通过在通常用于去除曝光的光致抗蚀剂的水性碱性显影剂中显影光致抗蚀剂图案来去除光致抗蚀剂。在光致抗蚀剂方法步骤之后,基底上的中性层仍然保持其中性。在图案化中性层上(图2e),包含嵌段共聚物的组合物被涂覆并处理(例如退火)以形成嵌段共聚物的交替链段的自定向配向图案。如图2e所示,需要中性的层以使嵌段共聚物的配向产生高抗蚀刻性的区域和低抗蚀刻性的区域,使得可以实现图案倍增;如果中性层不够中性,则会实现不希望地平行于表面的取向。然后,随后蚀刻去除嵌段共聚物的高度可蚀刻的嵌段,留下具有非常高解析度的图案化表面,如图2f所示。如前所述,通常的用于去除嵌段之一的蚀刻将是湿

法或等离子体蚀刻。然后可以使用用于抗反射涂层叠层的蚀刻剂,通过等离子体蚀刻将图案转移到叠层更低的层中,如图2g至2i所示。通常的蚀刻将是取决于基底的等离子体蚀刻。

[0112] 图3a至3g说明了使用正性色调方法形成线倍增的新型方法。图3a中的新型中性层和光致抗蚀剂层在基底上形成多层叠层,其中基底包括高碳底层和硅抗反射涂层。可以使用耐受光刻方法并在交联后保持中性的任何中性层。光致抗蚀剂可以是任何可用的光致抗蚀剂,例如193nm光致抗蚀剂,浸没式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。使用常规技术使光致抗蚀剂层成像以形成图案。如图3b所示,使用正性色调光致抗蚀剂来形成精细的光致抗蚀剂线。在某些情况下,光致抗蚀剂被过度曝光,即被赋予高能量剂量,以形成非常精细的图案。新型中性底层上的非常精细的光致抗蚀剂图案用于使用嵌段共聚物形成自配向图案。包含嵌段共聚物的组合物被涂覆并处理(例如退火)以形成嵌段共聚物的交替链段的自定向配向图案。如图3c所示,需要中性的层以使嵌段共聚物的配向产生高抗蚀刻区域和低抗蚀刻区域,使得可以实现图案倍增;如果中性层不足够中性,则将实现垂直于所示的一个的不希望的取向。然后,随后蚀刻去除嵌段共聚物的高度可蚀刻的嵌段,留下具有非常高解析度的图案化表面,如图3d所示。如前所述,通常的蚀刻将是湿法或等离子体蚀刻。然后可以通过等离子体蚀刻将图案转移到叠层更低的层中,如图3e-g所示。通常的蚀刻将是取决于基底的等离子体蚀刻。

[0113] 图4a至4d说明了使用化学外延方法形成接触孔倍增的新型方法。在基底上形成多层叠层,其中叠层包括基底(诸如硅抗反射涂层,钛抗反射涂层,氧化硅等),新型中性层和光致抗蚀剂层。可以使用耐受光刻方法并在交联后保持中性的中性层。光致抗蚀剂可以是任何可用的光致抗蚀剂,例如193nm光致抗蚀剂,浸入式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。使用常规技术使光致抗蚀剂层成像以形成图案(图4a)。处理新型底层以形成钉扎表面,采用以下技术处理,例如等离子体蚀刻以去除该层,等离子体蚀刻以修饰该层的表面,或通过进一步沉积材料来化学处理该层,或任何其他钉扎方法。如图4b所示,可以使用含氧等离子体去除中性层。然后使用溶剂剥离剂或等离子体蚀刻将光致抗蚀剂剥离。可以使用溶剂如已知用于去除光致抗蚀剂的任何有机溶剂,例如可以使用PGMEA,PGME,乳酸乙酯等。也可以通过在用于去除曝光的光致抗蚀剂的水性碱性显影剂中显影图案使用光致抗蚀剂。在光致抗蚀剂加工步骤之后,基底上的中性层仍然保持其中性。在图案化的中性层上(图4c),包含嵌段共聚物的组合物被涂覆并处理(例如退火)以形成嵌段共聚物的交替链段的自定向配向接触孔图案。需要保持中性的层以引起嵌段共聚物的所需取向,以产生高抗蚀刻区域和低抗蚀刻区域,使得可以实现图案倍增;如果中性层不足够中性,则将实现垂直于所示的一个的不希望的取向。然后,随后蚀刻去除嵌段共聚物的高度可蚀刻的嵌段,留下具有非常高解析度的图案化表面,如图4d所示。如前所述,通常的蚀刻将是湿法或等离子体蚀刻。然后可以通过等离子体蚀刻将图案转移到叠层更低的层中。通常的蚀刻将是取决于基底的等离子体蚀刻。该方法可以用于图案矫正和图案间距频率倍增二者。

[0114] 上述方法描述了可以实施的新型方法。该方法可以使用本发明的新型中性层组合物。

[0115] 对于所有目的而言,上面提到的每个文件都通过引用整体并入本文。以下具体实施例将提供生产和使用本发明组合物的方法的详细说明。然而,这些实施例并不意在以任

何方式限制或约束本发明的范围,并且不应将其解释为提供必须专门用于实施本发明的条件、参数或值。

实施例

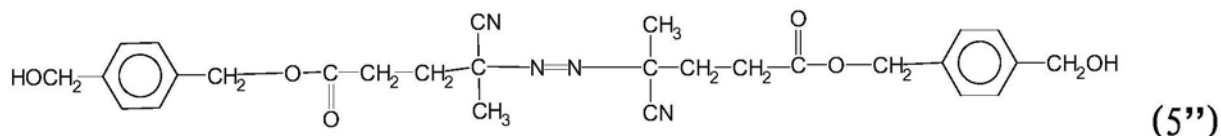
[0116] 用凝胶渗透色谱仪测量共聚物的分子量。除非另有说明,化学品从Sigma-Aldrich Corporation(密苏里州圣路易斯)获得。

[0117] 合成实施例1:使用AIBN合成不含可接枝的苄醇端基的甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和4-乙烯基苄并环丁烯(4-vinylbenzocyclobutene)的共聚物

[0118] 安装装有冷凝器、温度控制器、电热套和机械搅拌器的1000毫升烧瓶。向烧瓶中加入80.0克(0.46摩尔)苯乙烯,30.8克(0.31摩尔)甲基丙烯酸甲酯,60克(0.46摩尔)4-乙烯基苄并环丁烯,2.56克偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂和400克2-丁酮。打开机械搅拌器并设置在大约120rpm。然后在室温下通过剧烈鼓泡氮气通过溶液约30分钟使反应溶液脱气。脱气30分钟后,打开电热套并将温度控制器设定在80℃,并将搅拌的反应混合物保持在该温度下20小时。该时间后关闭电热套,并使反应溶液冷却至约40℃。然后将反应混合物倒入12L甲醇中,在加入过程中用机械搅拌器进行搅拌。在该添加期间,聚合物沉淀出来。过滤收集沉淀的聚合物。将收集的聚合物在40℃的真空烘箱中干燥。获得约100克聚合物。将该干燥的聚合物溶于400克THF中,然后通过0.2μm尼龙过滤器过滤。然后将过滤后的溶液再次沉淀到搅拌的12L甲醇溶液中,收集沉淀的聚合物并如前所述在40℃下真空干燥。以这种方式,干燥后获得89克(52%收率)的聚合物。该聚合物具有约28k的 M_w 和1.8的多分散性(PD)。

[0119] 合成实施例2a:结构(5'')的引发剂的合成

[0120]



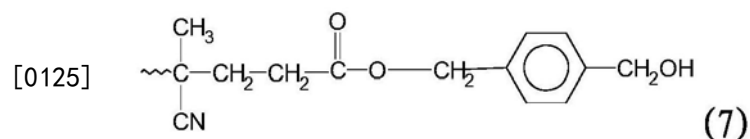
[0121] (1) 通过在搅拌下将5.0g的4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)溶解在约100mL的甲醇中来制备溶液。在搅拌下向其中缓慢加入由等摩尔量的氢氧化四甲铵五水合物和甲醇组成的溶液;加完后继续搅拌30分钟。然后将溶液用旋转蒸发器在室温下浓缩,并将残余物倒入乙醚中,搅拌后得到粘稠的油。通过在乙醚和丙酮的混合物中搅拌油使油变成白色固体。在室温下干燥,得到5.5g 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)的铵盐。

[0122] (2) 通过将4克4-(氯甲基)苄醇溶解在30毫升丙酮中制备溶液。向该溶液中加入溶于25g丙酮中的5.7g碘化钠。将该混合物在室温下搅拌17小时。过滤出形成的氯化钠。然后使用旋转蒸发器将滤液浓缩至小体积并倒入搅拌的DI水中。分离得到的白色固体,用去离子(DI)水充分洗涤并在真空烘箱中干燥。收率:5克4-(碘甲基)苄醇。

[0123] (3) 通过将4.9g步骤(2)中获得的4-(碘甲基)苄醇溶解在11g二甲基亚砜(DMSO)中来制备溶液。向该溶液中加入溶于100g DMSO中的4.3g步骤(1)中制备的铵盐。将反应混合物在室温下搅拌18小时。过滤出碘化四甲铵,得到滤液。在搅拌下将滤液倒入DI水中。过滤形成的固体,用水充分洗涤,并在室温下干燥,得到4g具有2个苄醇基团的偶氮引发剂,(E)-双(4-羟基苯基)4,4'-(二氮烯-1,2-二基)双(4-氰基戊酸酯)。H-1NMR(CDCl₃):7.32ppm(双重峰,8H,芳族CH);5.09ppm(单峰,4H,苄基酯CH₂-O-);4.65ppm(双重峰,4H,苄醇CH₂-OH);

2.38ppm (多重峰, 8H, CH₂), 2.1 (宽, 2H, OH), 1.65 (双重峰, 6H, CH₃)。

[0124] 合成实施例2b: 使用具有结构(7)的可接枝苄醇端基的结构(5'')的引发剂合成甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和4-乙烯基苄基环丁烯(4-vinylbenzycyclobutene)的共聚物。



[0126] 安装装有冷凝管、温度控制器、电热套和机械搅拌器的500毫升烧瓶。向该烧瓶中加入46.8克(0.45摩尔)苯乙烯, 60.2克(0.60摩尔)甲基丙烯酸甲酯, 58.6克(0.45摩尔)4-乙烯基苄基环丁烯, 1.32克合成实施例2a中制得的结构式(5'')的重氮引发剂和200克2-丁酮。然后打开机械搅拌器并设置在大约120rpm。然后在室温下通过剧烈鼓泡氮气通过溶液约30分钟使反应溶液脱气。该时间后, 打开电热套并将温度控制器设定在80℃, 并将搅拌的反应混合物保持在该温度下20小时。在该时间之后, 关闭电热套并使反应溶液温度冷却至约40℃。然后将冷却的反应混合物倒入5升甲醇中, 在加入过程中用机械搅拌器搅拌。在该添加过程中, 聚合物沉淀出来。过滤收集沉淀的固体聚合物。然后将聚合物在40℃的真空烘箱中干燥。以这种方式获得约80克聚合物。将干燥的聚合物溶于300克THF中, 然后通过0.2μm尼龙过滤器过滤。然后如前所述将过滤的聚合物沉淀到搅拌的甲醇溶液中, 过滤收集并在40℃下真空干燥。以这种方式, 获得约76克(45%收率)的聚合物。该聚合物具有约100k的M_w和PD=2.5。

[0127] 配制剂实施例1: 在包含实施例1(0.3wt%在PGMEA中)的PGME中制备溶液, 通过尼龙0.01μm过滤器过滤。

[0128] 配制剂实施例2: 在包含实施例2b(0.3wt%在PGMEA中)的PGME中制备溶液, 通过尼龙0.01μm过滤器过滤。

[0129] 测试实施例1: 检查合成实施例1纺丝膜上的涂层缺陷

[0130] 将Si-Arc(SHB-9480, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)以1500rpm旋涂在12英寸的硅晶片上, 并在220℃下烘烤2分钟。将配制剂实施例1涂覆在Si-ARC膜之上并在250℃下烘烤2分钟以进行膜x-连接。然后用缺陷工具(KLA-2360)检查涂层。如图5所示, 在SEM(SEMvision cX)上拍摄缺陷图像, 其中观察到基底上的材料反润湿涂层缺陷的大树形区域。

[0131] 测试实施例2: 检查合成实施例2b纺丝膜上的涂层缺陷

[0132] 将Si-Arc(SHB-9480, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)以1500rpm旋涂在12英寸的硅晶片上, 并在220℃下烘烤2分钟。将配制剂实施例2涂覆在基底上并在170℃下烘烤2分钟以首先在基底上接枝末端官能团, 然后在240℃下再次烘烤2分钟以进行膜x-连接。然后用缺陷检测工具(KLA-2360)对膜进行检查。没有观察到反润湿缺陷。

[0133] 测试实施例3: 在合成实施例2b的膜的膜上嵌段共聚物的自组装。

[0134] 将Si-Arc(SHB-9480, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)以1500rpm旋涂在12英寸的硅晶片上, 并在220℃下烘烤2分钟。将配制剂实施例2涂覆在基底上并在170℃下烘烤2分钟以首先在基底上接枝末端官能团, 然后在240℃下再次烘烤2分钟以进行膜x-连接。在该涂层之上, 将嵌段共聚物溶液AZEMBLTM EXP PME-120以1500rpm涂覆并在250℃下烘烤2分钟。在NanoSEM(NanoSEM 3D, Applied Materials, Inc.)上拍摄显示嵌段共聚物自组装的图像,

代表性的图像示于图6中。

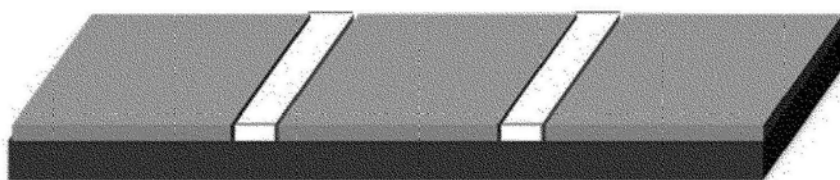


图1a

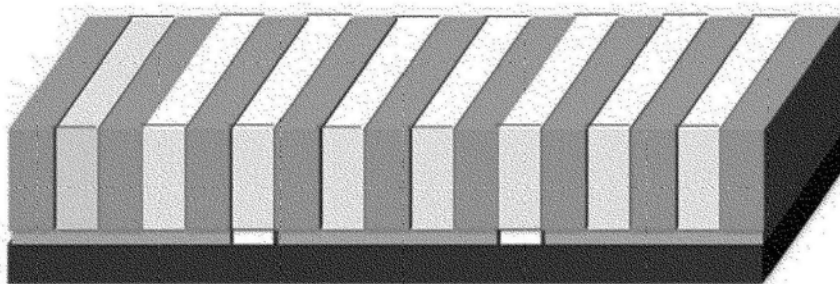


图1b

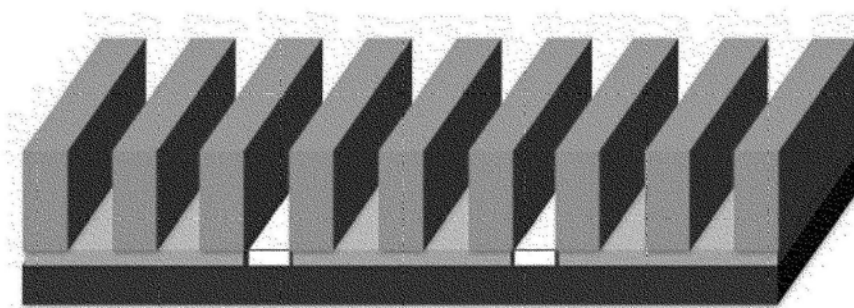


图1c

图1

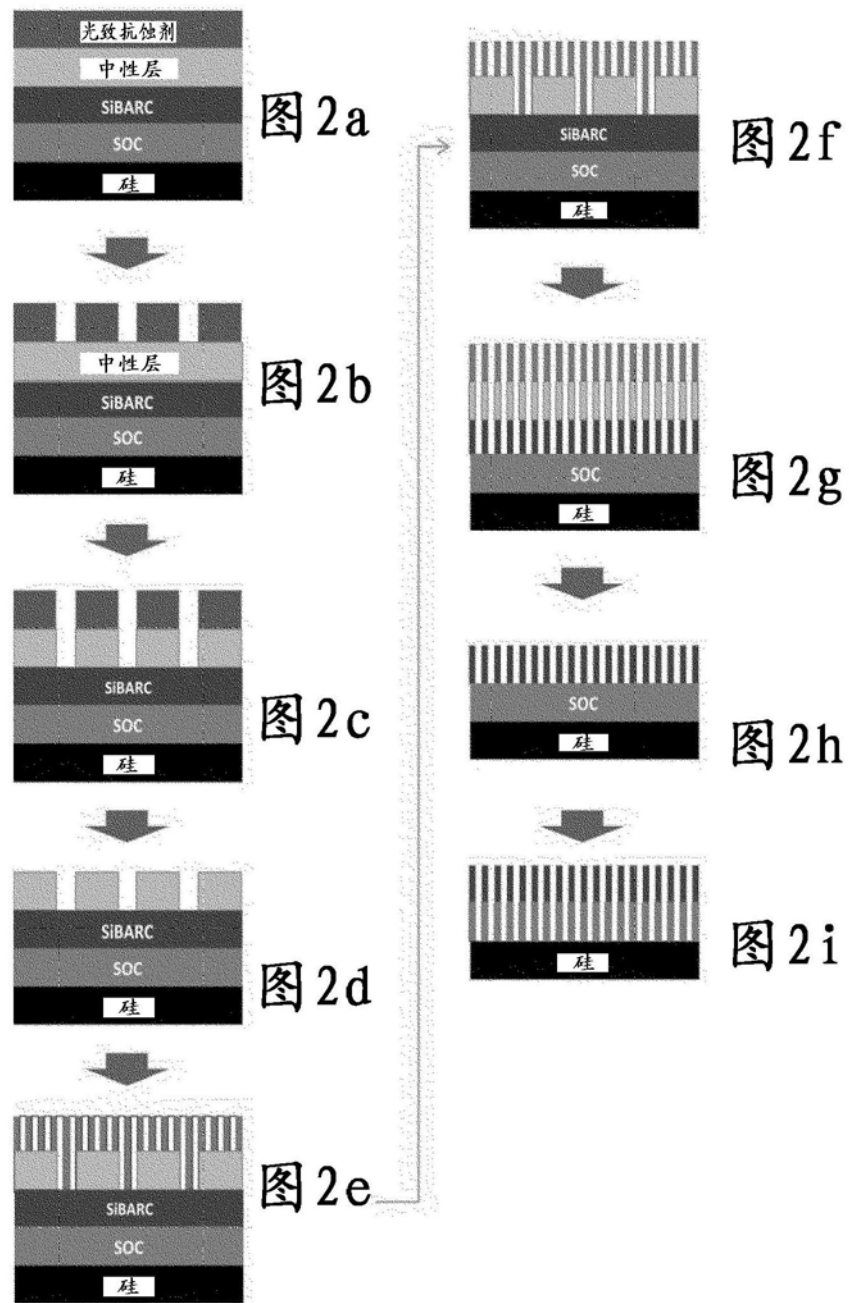


图2

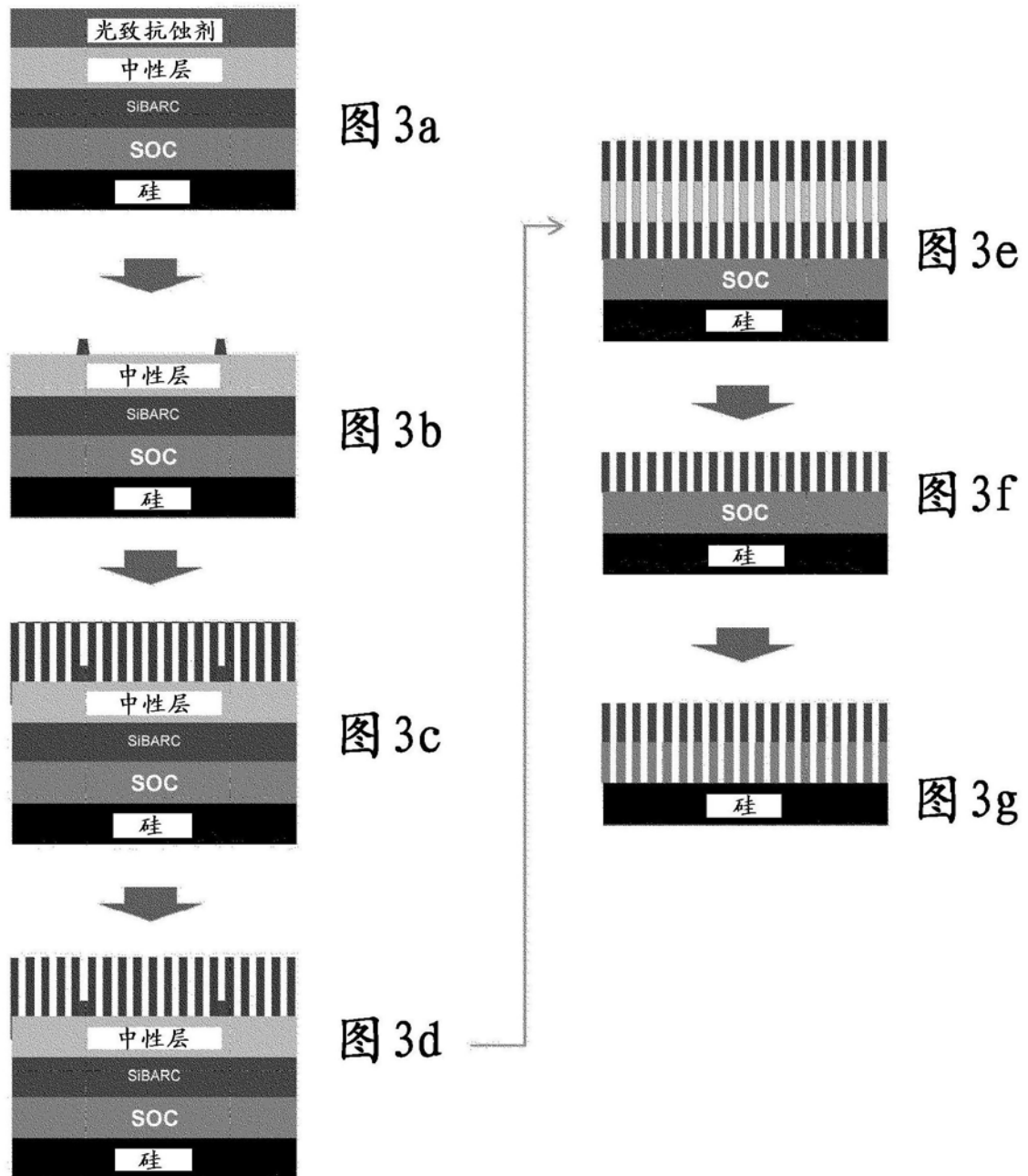


图3

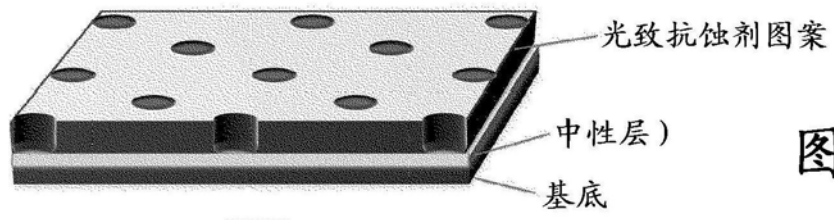


图 4a

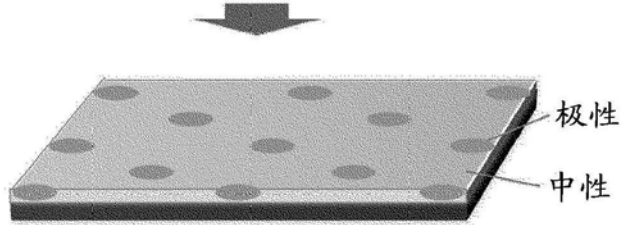


图 4b

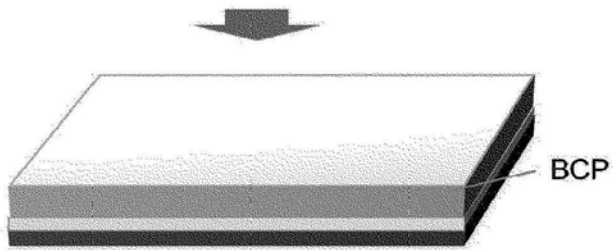


图 4c

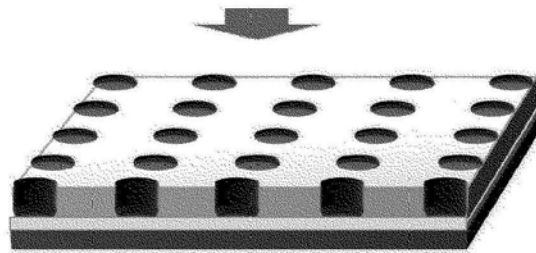


图 4d

图4

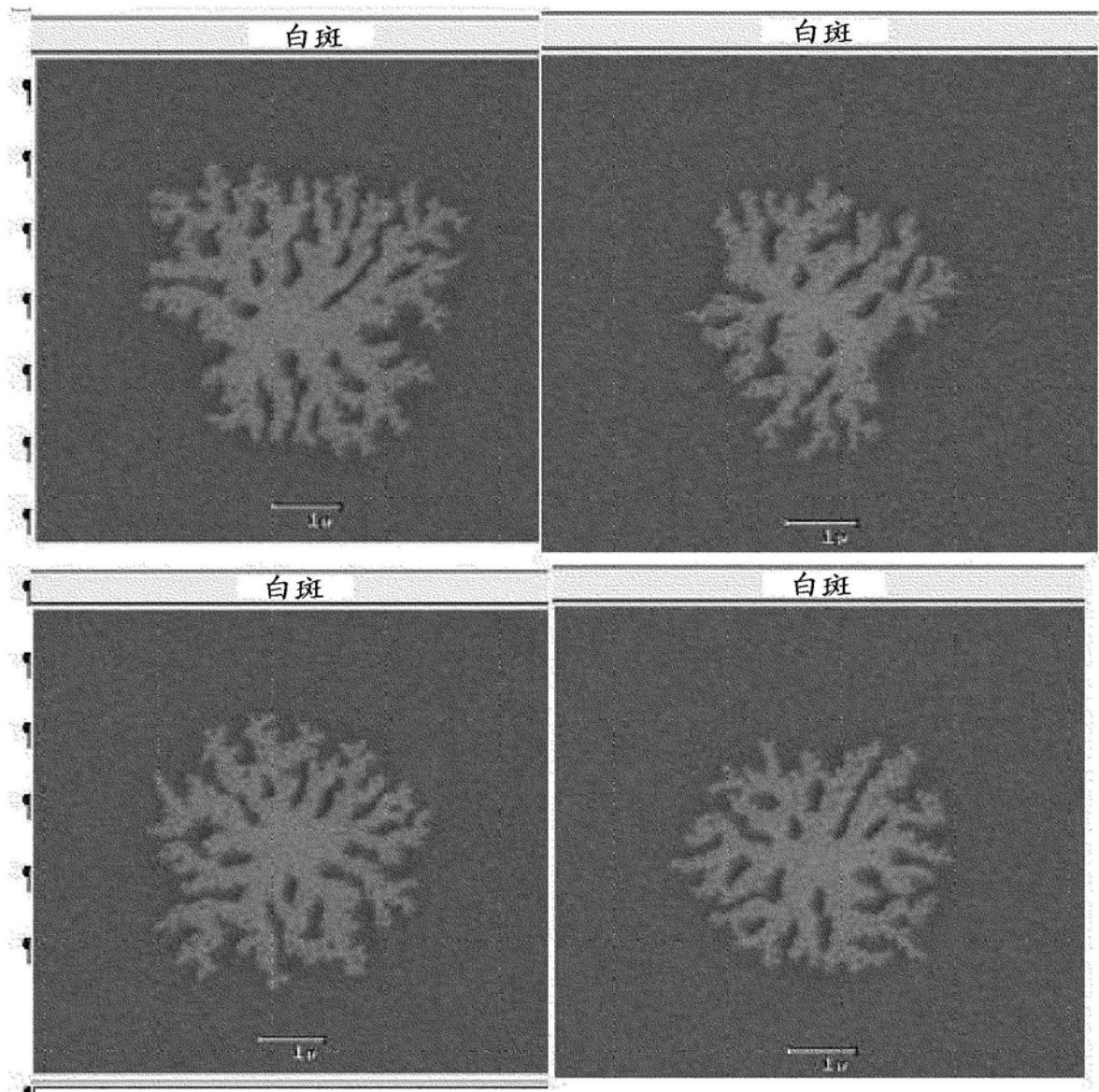


图5

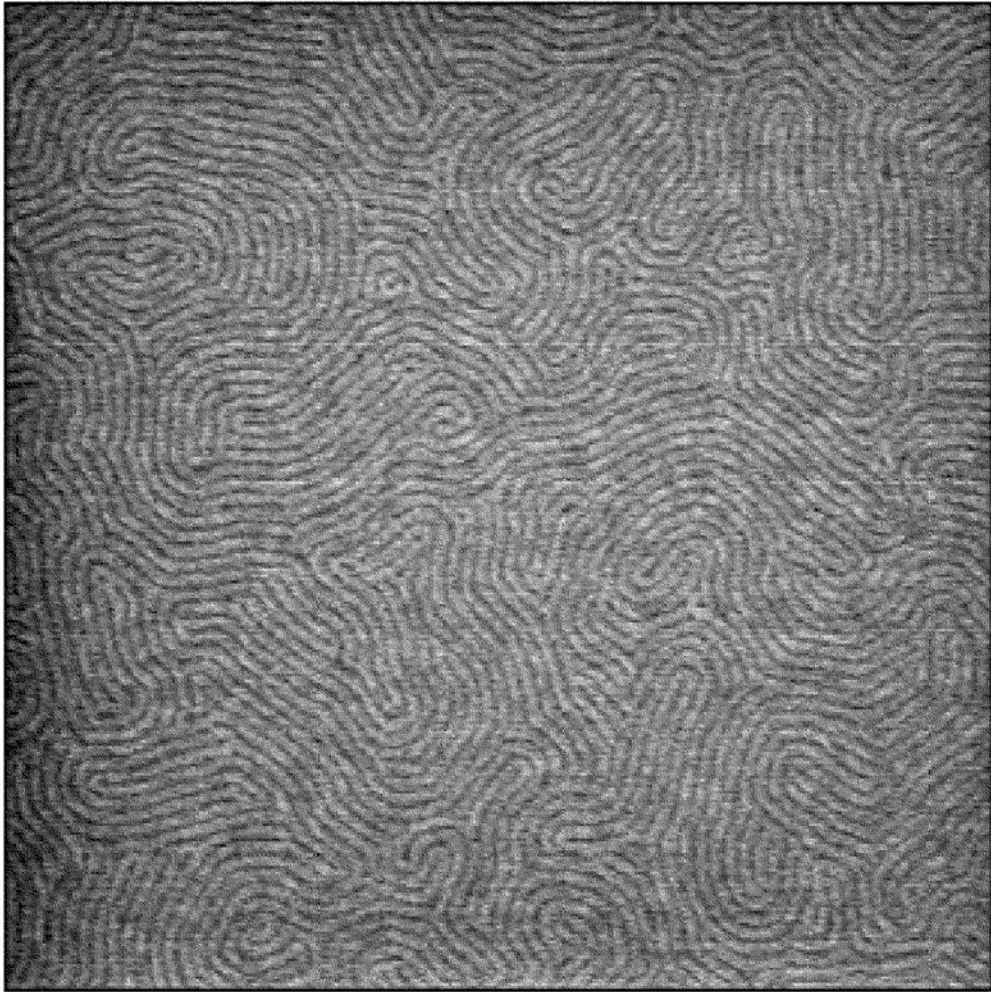


图6