



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103187245 B

(45) 授权公告日 2015.06.17

(21) 申请号 201110456341.6

审查员 曹丽冉

(22) 申请日 2011.12.30

(73) 专利权人 中芯国际集成电路制造(上海)有限公司

地址 201203 上海市浦东新区张江路 18 号

(72) 发明人 王冬江 周俊卿 张海洋

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 牛峥 王丽琴

(51) Int. Cl.

H01L 21/027(2006.01)

(56) 对比文件

US 2006249784 A1, 2006.11.09, 全文.

CN 101578232 A, 2009.11.11, 全文.

US 2003006410 A1, 2003.01.09, 全文.

CN 101952195 A, 2011.01.19, 全文.

US 2004256662 A1, 2004.12.23, 全文.

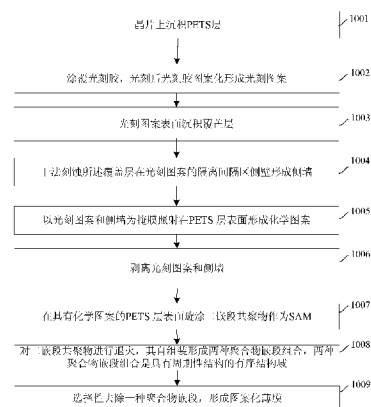
权利要求书1页 说明书8页 附图10页

(54) 发明名称

一种通过定向自组装嵌段共聚物的光刻方法

(57) 摘要

本发明提供了一种通过定向自组装嵌段共聚物的光刻方法,该方法在光刻图案的隔离间隔区的侧壁表面形成侧墙,以光刻图案和侧墙作为掩膜照射 PETS 层表面形成化学图案,从而减小所述化学图案中的化学改性区域的宽度,然后在具有化学图案的 PETS 层表面旋涂嵌段共聚物作为自组装层并退火,结合化学引导 DSA 和形貌引导 DSA 形成周期性结构域。



1. 一种通过定向自组装嵌段共聚物的光刻方法,提供一基板,所述基板上沉积苯乙基三氯硅烷 PETS 层,所述 PETS 层上涂覆光刻胶,光刻后所述光刻胶图案化形成光刻图案,所述光刻图案包括隔离间隔区和第一沟道,其特征在于,该方法还包括:

所述光刻图案表面沉积覆盖层;

干法刻蚀所述覆盖层在所述光刻图案的隔离间隔区侧壁形成侧墙;

以所述光刻图案和侧墙为掩膜照射所述 PETS 层,在所述 PETS 层表面形成化学图案,所述化学图案中化学改性区域的宽度小于所述第一沟道的宽度;

剥离所述光刻图案和侧墙;

在所述具有化学图案的 PETS 层表面旋涂嵌段共聚物作为自组装层;

所述基板退火后,嵌段共聚物自组装形成聚合物嵌段组合,所述聚合物嵌段组合是具有周期性结构的有序结构域;

去除聚合物嵌段组合中的化学改性区域上方的聚合物嵌段形成图案化薄膜。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述覆盖层是二氧化硅、氮化硅、氮掺杂金刚砂,或者无定形碳。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述剥离光刻图案和侧墙用干法刻蚀或者湿法刻蚀。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述嵌段共聚物是二嵌段共聚物、三嵌段共聚物或者多嵌段共聚物。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述二嵌段共聚物是聚(苯乙烯-嵌段-甲基丙烯酸甲酯)、聚氧化乙烯-聚异戊二烯、聚氧化乙烯-聚丁二烯、聚氧化乙烯-聚苯乙烯、聚氧化乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯-聚乙烯基吡咯啉、聚苯乙烯-聚异戊二烯、聚苯乙烯-聚丁二烯、聚丁二烯-聚乙烯基吡咯啉或者聚异戊二烯-聚甲基丙烯酸甲酯;所述三嵌段共聚物是聚(苯乙烯-嵌段甲基丙烯酸甲酯-嵌段-氧化乙烯)。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述退火在二硫化碳气氛中进行。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述退火的温度范围是 100 到 300 摄氏度,所述退火的时间范围是 8 到 12 小时。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述第一沟道底面和所述隔离间隔区的宽度之和 L_s 与所述聚合物嵌段组合的结构域周期 L_0 满足 $nL_0 = L_s$, n 为大于等于 2 小于等于 10 的整数。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述化学改性区域的宽度范围小于等于 60 纳米。

一种通过定向自组装嵌段共聚物的光刻方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种半导体制造方法,特别涉及一种通过定向自组装嵌段共聚物的光刻方法。

背景技术

[0002] 随着半导体技术的发展,现有的光刻技术已经不能够适应在纳米尺寸上的结构制造。具有自组装 (self-assembly, SA) 特性的自组装膜按其成膜机理分为自组装单层膜 (self-assembly monolayer, SAM) 和逐层自组装膜 (Layer by layer self assembled membrane), 目前对高聚物大分子自组装领域的研究主要针对液晶高分子、嵌段共聚物、能形成键或氢键的聚合物及带相反电荷体系的组合, 其中嵌段共聚物的 SAM, 因其自组装特性为纳米尺寸上的图案化提供了另一途径。以二嵌段共聚物为例, 在基板表面旋涂二嵌段共聚物后, 可通过组成二嵌段共聚物的聚合物在退火后 (例如, 通过在高于所述聚合物的玻璃态转变温度时实施热退火或通过溶剂退火) 的微相分离自发地组装成具有周期性结构的两种聚合物嵌段组合。但是, 这种聚合物嵌段组合的周期性结构并不是一种有序结构域, 如图 1 所示。因此为了在纳米级尺寸上形成有序结构域 (well-organized structures) 提出了定向自组装 (Directed self-assembly, DSA) 嵌段共聚物技术, 从而为在纳米尺寸上进行光刻的图案化提供另一途径。DSA 按照其原理可以分为形貌引导 DSA 和化学引导 DSA。其中, 化学引导 DSA 相比形貌引导 DSA 的优势在于, 能够提供更长的有序结构域, 并实现更精确的排列。

[0003] 结合图 3~9 说明如图 2 所示的现有技术中化学引导 DSA 嵌段共聚物的光刻工艺流程图, 其具体步骤如下:

[0004] 步骤 201, 图 3 为现有技术中化学引导 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 201 的剖面结构示意图, 如图 3 所示, 晶片上沉积苯乙基三氯硅烷 (phenylethyltrichlorosilane, PETS) 层 302。

[0005] 在本申请案的上下文中, 术语“半导体基板”或“半导体性基板”或“半导体性晶片片段”或“晶片片段”或“晶片”应理解为意指包含半导体材料 (包括但不限于体型半导体性材料) 的任一构造, 例如, 半导体晶片 (单独或其上包含其它材料的合件) 及半导体性材料层 (单独或包含其它材料的组合件)。术语“基板”是指任一支撑结构, 包括但不限于上述半导体性基板、晶片片段和晶片。

[0006] 本步骤中的基板以晶片为例进行说明, 所述晶片具有硅衬底 300 (substrate), 在硅衬底 300 的晶片器件面上沉积二氧化硅层 301, 在所述二氧化硅层 301 的表面沉积 PETS 层 302。沉积 PETS 层 302 的步骤为现有技术, 不再赘述。

[0007] 步骤 202, 图 4 为现有技术中化学引导 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 202 的剖面结构示意图, 如图 4 所示, PETS 层 302 上涂覆光刻胶, 光刻后所述光刻胶图案化形成光刻图案 403。

[0008] 本步骤中, 光刻是指曝光和显影形成光刻图案 403 的步骤, 该步骤为现有技术, 不

再赘述。需要注意的是,光刻图案 403 定义了平行排列沟道的阵列,每个沟道具有如下结构:侧壁和底面,其中,沟道的长度数倍于其底面的宽度,部分 PETS 层作为沟道的底面暴露,且部分光刻胶在沟道间形成隔离间隔区,可见,隔离间隔区的侧壁也就是沟道的侧壁。沟道底面的宽度和隔离间隔区的宽度之和定义了化学引导 DSA 周期 (L_s), L_s 受到光刻技术的精度限制。

[0009] 步骤 203,图 5 为现有技术中化学引导 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 203 的剖面结构示意图,如图 5 所示,以光刻图案 403 为掩膜对 PETS 层 302 进行照射,在 PETS 层 302 表面形成化学图案 (chemical pattern)。

[0010] 本步骤中,照射是在氧气氛围下用业内已知的超紫外光 (EUV)、X 射线或者电子束 (E-beam) 曝光系统对 PETS 层 302 进行照射。对于没有被光刻图案 403 遮蔽的部分 PETS 层 302,在上述光束或电子束照射下和氧气发生化学反应,使其由非极性转变为极性的化学改性 (Chemically modified) 区域 501,其宽度为 w ;而被光刻图案 403 遮蔽的另一部分 PETS 层 302 则没有和氧气发生化学反应,仍然保持非极性的状态,称为非化学改性 (Non-Chemically modified) 区域 502。

[0011] 步骤 204,图 6 为现有技术中化学引导 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 204 的剖面结构示意图,如图 6 所示,剥离光刻图案 403。

[0012] 本步骤中,剥离光刻图案 403 可以用干法刻蚀或者湿法刻蚀。

[0013] 步骤 205,图 7 为现有技术中化学引导 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 205 的剖面结构示意图,如图 7 所示,在具有化学图案的 PETS 层 302 表面旋涂二嵌段共聚物作为 SAM。

[0014] 本实施例以二嵌段共聚物聚(苯乙烯-嵌段-甲基丙烯酸甲酯) (PS-*b*-PMMA) 701 为例进行说明。

[0015] 现有技术中可通过调整嵌段共聚物中不同聚合物嵌段的分子量和体积分率来控制图案化薄膜的膜形态(包括微相分离结构域的大小和形状)以产生片层状、圆柱体或球形等形态。举例来说,对于二嵌段聚合物的两个嵌段(聚合物 A 和聚合物 B)的比例大于约 80:20 的体积分率来说,嵌段共聚物可微相分离并自组装成周期性球形结构域,其中聚合物 A 的基体包围聚合物 B 的基体。对于两嵌段的比例介于约 60:40 与 80:20 之间的情形来说,所述二嵌段共聚物组装成周期性六方形密堆积或蜂窝状阵列的聚合物 B 在聚合物 A 基体内的圆柱体。对于介于约 50:50 与 60:40 之间的比例来说,可形成所述嵌段的片层状结构域或交替条纹图案。

[0016] 步骤 206,图 8 为现有技术中化学引导 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 206 的剖面结构示意图,如图 8 所示,对二嵌段共聚物进行退火,其自组装形成两种聚合物嵌段组合,两种聚合物嵌段组合是具有周期性结构的有序结构域。

[0017] 本步骤中,聚合物嵌段组合的结构域周期 (L_0) 满足条件 $L_0 = L_s$ 时,由于化学引导 DSA 的极性选择,两种聚合物嵌段组合能够形成具有周期性结构的有序结构域。其中,所述极性的化学改性区域 501 将会引导 PMMA 优先润湿,在其上方形成长条形的 PMMA 嵌段 (PMMA block) 801,在呈现中性润湿状态的非极性的非化学改性区域 502,根据二嵌段共聚物的特性,PS 将会以 PMMA 基体为中心在其两侧的非化学改性区域 502 上形成长条形的 PS 嵌段 (PS block) 802。

[0018] 步骤 207,图 9 为现有技术中化学引导 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 207 的剖面结构

示意图,如图 9 所示,选择性去除一种聚合物嵌段,形成图案化薄膜 901。

[0019] 在 DSA 之后,可选择性地移除一种聚合物嵌段例如 PMMA 嵌段 801,以形成的图案化薄膜 901 作为刻蚀掩膜。由于该方法中所涉及的聚合物嵌段组合的结构域周期 (L_0) 是由嵌段共聚物的分子链长度 (MW) 决定的,因此形成的图案化薄膜 901 的清晰度优于诸如用光刻术等其它技术,同时所述 DSA 嵌段共聚物光刻技术的成本远远低于具有相当清晰度的电子束光刻技术或 EUV 光刻技术的成本。

[0020] 由上述步骤可见,现有技术的化学引导 DSA 形成具有周期性结构的有序结构域的聚合物嵌段组合,以及后续去除某种聚合物嵌段所形成的图案化薄膜受到光刻精度的限制,所以也局限了图案化薄膜的特征尺寸。

发明内容

[0021] 有鉴于此,本发明解决的技术问题是:化学引导的定向自组装嵌段共聚物的光刻方法中,聚合物嵌段形成的具有周期性结构的有序结构域以及后续去除某种聚合物嵌段后形成的图案化薄膜,受到光刻图案的光刻精度限制。

[0022] 为解决上述问题,本发明的技术方案具体是这样实现的:

[0023] 一种通过定向自组装嵌段共聚物的光刻方法,提供一基板,所述基板上沉积 PETS 层,所述 PETS 层上涂覆光刻胶,光刻后所述光刻胶图案化形成光刻图案,所述光刻图案包括隔离间隔区和第一沟道,该方法包括:

[0024] 所述光刻图案表面沉积覆盖层;

[0025] 干法刻蚀所述覆盖层在所述光刻图案的隔离间隔区侧壁形成侧墙;

[0026] 以所述光刻图案和侧墙为掩膜照射所述 PETS 层,在所述 PETS 层表面形成化学图案,所述化学图案中化学改性区域的宽度小于所述第一沟道的宽度;

[0027] 剥离所述光刻图案和侧墙;

[0028] 在所述具有化学图案的 PETS 层表面旋涂嵌段共聚物作为自组装层;

[0029] 所述基板退火后,嵌段共聚物自组装形成聚合物嵌段组合,所述聚合物嵌段组合是具有周期性结构的有序结构域;

[0030] 去除某种聚合物嵌段形成图案化薄膜。

[0031] 所述覆盖层是二氧化硅、氮化硅、氮掺杂金刚砂,或者无定形碳。

[0032] 所述剥离光刻图案和侧墙可以用干法刻蚀或者湿法刻蚀。

[0033] 所述嵌段共聚物是二嵌段共聚物、三嵌段共聚物或者多嵌段共聚物。

[0034] 所述二嵌段共聚物是聚(苯乙烯-嵌段-甲基丙烯酸甲酯)(PS-b-PMMA)、聚氧化乙烯-聚异戊二烯、聚氧化乙烯-聚丁二烯、聚氧化乙烯-聚苯乙烯、聚氧化乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯-聚乙烯基吡咯啉、聚苯乙烯-聚异戊二烯(PS-b-PI)、聚苯乙烯-聚丁二烯、聚丁二烯-聚乙烯基吡咯啉或者聚异戊二烯-聚甲基丙烯酸甲酯;所述三嵌段共聚物是聚(苯乙烯-嵌段甲基丙烯酸甲酯-嵌段-氧化乙烯)。

[0035] 所述退火在二硫化碳气氛中进行。

[0036] 所述退火的温度范围是 100 到 300 摄氏度,所述退火的时间范围是 8 到 12 小时。

[0037] 所述第一沟道的底面和所述隔离间隔区的宽度之和 L_s 与所述聚合物嵌段组合的结构域周期 L_0 的关系满足 $nL_0 = L_s$, n 为大于等于 2 小于等于 10 的整数。

[0038] 所述化学改性区域的宽度范围是小于等于 60 纳米。

[0039] 由上述的技术方案可见,本发明提供了一种通过定向自组装嵌段共聚物的光刻方法,该方法在光刻图案的侧壁表面形成侧墙,以光刻图案和侧墙作为掩膜第照射 PETS 层表面形成化学图案,从而减小所述化学图案中的化学改性区域的宽度,然后在具有化学图案的 PETS 层表面旋涂共聚物并退火;在退火过程中,首先基于化学引导 DSA 在基板表面形成特定形貌,然后基于形貌引导 DSA 在未化学改性区域中自发地组装成具有周期性结构的聚合物嵌段组合;后续由具有周期性结构的聚合物嵌段组合得到图案化薄膜,该方法克服了光刻图案的光刻精度限制,增加了通过定向自组装嵌段共聚物的光刻形成的图案化薄膜的图案密度和精度。

附图说明

[0040] 图 1 为现有技术中非有序结构域的聚合物嵌段组合的周期性结构示意图;

[0041] 图 2 为现有技术中化学引导 DSA 嵌段共聚物的光刻工艺流程图;

[0042] 图 3 ~ 9 为现有技术中化学引导 DSA 嵌段共聚物的光刻的剖面结构示意图;

[0043] 图 10 为本发明具体实施例一 DSA 嵌段共聚物的光刻工艺流程图;

[0044] 图 11 ~ 19 为本发明具体实施例一 DSA 嵌段共聚物的光刻的剖面结构示意图。

具体实施方式

[0045] 为使本发明的目的、技术方案、及优点更加清楚明白,以下参照附图并举实施例,对本发明进一步详细说明。

[0046] 本发明提出了一种通过定向自组装嵌段共聚物的光刻方法,该方法在在光刻图案的侧壁表面形成侧墙,以光刻图案和侧墙作为掩膜照射 PETS 层表面形成化学图案,从而减小所述化学图案中的化学改性区域的宽度,然后在具有化学图案的 PETS 层表面旋涂共聚物并退火,从而首先基于化学引导 DSA 在基板表面形成特定形貌后,再基于形貌引导 DSA 在未化学改性区域中自发地组装成具有周期性结构的聚合物嵌段组合,最后去除其中某种聚合物嵌段形成图案化薄膜。

[0047] 具体实施例一

[0048] 结合图 11 ~ 19 说明如图 10 所示的本发明 DSA 嵌段共聚物的光刻工艺流程图,其具体步骤如下:

[0049] 步骤 1001,图 11 为本发明 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 1001 的剖面结构示意图,如图 11 所示,晶片上沉积苯乙基三氯硅烷层 (PETS) 302。

[0050] 在本申请案的上下文中,术语“半导体基板”或“半导体性基板”或“半导体性晶片片段”或“晶片片段”或“晶片”应理解为意指包含半导体材料(包括但不限于体型半导体性材料)的任一构造,例如,半导体晶片(单独或其上包含其它材料的合件)及半导体性材料层(单独或包含其它材料的组合件)。术语“基板”是指任一支承结构,包括但不限于上述半导体性基板、晶片片段和晶片。本实施例中,提供一晶片(wafer)作为基板,所述晶片具有硅衬底(substrate) 300,在硅衬底 300 的晶片器件面上具有二氧化硅层 301,在所述二氧化硅层 301 的表面沉积 PETS 层 302。沉积 PETS 层 302 的步骤为现有技术,不再赘述。需要注意的是,在硅衬底 300 上还可以沉积其他半导体材料代替二氧化硅层 301,也就

是说本发明是在包括但不限于二氧化硅层 301 的材料表面沉积 PETS 层 302。

[0051] 步骤 1002, 图 12 为本发明 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 1002 的剖面结构示意图, 如图 12 所示, 在 PETS 层 302 上涂覆光刻胶, 光刻后光刻胶图案化形成光刻图案 403。

[0052] 本步骤中, 光刻是指曝光和显影形成光刻图案 403 的步骤, 该步骤为现有技术, 不再赘述。需要注意的是, 光刻图案 403 定义了平行排列第一沟道的阵列, 每个第一沟道具有如下结构: 侧壁和底面, 部分 PETS 层作为第一沟道的底面暴露, 且部分光刻胶在第一沟道间形成隔离间隔区, 可见, 隔离间隔区的侧壁也就是沟道的侧壁。第一沟道底面的宽度和隔离间隔区的宽度之和定义了化学引导 DSA 的周期 (L_s), L_s 由光刻精度决定, 所以在不改变现有的光刻技术的前提下, L_s 的极限值是无法改变的, 具体的光刻图案 403 形成方法和步骤以及 L_s 的长度和现有技术相同, 不再赘述。

[0053] 步骤 1003, 图 13 为本发明 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 1003 的剖面结构示意图, 如图 13 所示, 光刻图案 403 表面沉积覆盖层 1301;

[0054] 本步骤中, 所述覆盖层 1301 可以是二氧化硅、氮化硅、氮掺杂金刚砂 (NDC, Nitrogen Doped silicon Carbide) 诸如氮化硼 (BN) 和碳氮化硅 (SiCN), 或者无定形碳, 根据覆盖层 1301 的材料不同, 其对应的沉积方法为现有技术, 不再赘述

[0055] 步骤 1004, 图 14 为本发明 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 1004 的剖面结构示意图, 如图 14 所示, 干法刻蚀所述覆盖层 1301 在光刻图案 403 的隔离间隔区侧壁形成侧墙 1401。

[0056] 本步骤中, 因为干法刻蚀为各向异性, 所以在去除沉积在光刻图案 403 的隔离间隔区顶部和沟道底部的部分覆盖层 1301 的同时会保留附着在隔离间隔区侧壁上的部分覆盖层从而形成侧墙 1401。因为侧墙 1401 的存在增加了隔离间隔区的宽度 (原本光刻图案 403 形成的隔离区域和侧墙 1401 同时作为隔离区域), 也就相应地减小第一沟道宽度, 例如通过调节沉积覆盖层 1301 的厚度, 将缩小后的第一沟道的宽度控制在 60 纳米 (nm) 以下。众所周知, 现有光刻技术的限制已经达到了第一沟道宽度的极限, 本发明提出的方法利用形成的侧墙 1401 进一步减小第一沟道宽度, 能够克服了光刻图案 403 的光刻精度的限制对后续嵌段共聚物的 L_0 限制。本步骤中的干法刻蚀可以是等离子刻蚀, 干法刻蚀的相关参数和干法刻蚀的停止控制方法均为现有技术, 例如, 根据覆盖层 1301 的厚度和干法刻蚀速率, 控制干法刻蚀时间; 或者采用终点检测法控制干法刻蚀的停止。

[0057] 步骤 1005, 图 15 为本发明 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 1005 的剖面结构示意图, 如图 15 所示, 以光刻图案 403 和侧墙 1401 为掩膜照射 PETS 层, 在 PETS 层表面形成化学图案。

[0058] 本步骤中, 照射是在氧气氛围下用业内已知的超紫外光 (EUV)、X 射线或者电子束 (E-beam) 曝光系统对 PETS 层进行照射。对于没有被光刻图案 403 和侧墙 1401 遮蔽的部分 PETS 层, 在上述光束或电子束照射下和氧气发生化学反应, 使其由非极性转变为极性的化学改性区域 1501; 而被光刻图案 403 和侧墙 1401 遮蔽的另一部分 PETS 层则没有和氧气发生化学反应, 仍然保持非极性的状态, 称为非极性的未化学改性区域 1502。

[0059] 由于步骤 1103 和步骤 1104 中形成的第一沟道宽度减小, 相应地本步骤照射形成化学改性区域 1501 的宽度 w 相比现有技术中的化学改性区域的宽度也会减小。具体地, 本发明的化学改性区域 1501 的宽度 w 小于光刻后形成的第一沟道的宽度, 本发明的化学改性区域的宽度 w 范围小于等于 60 纳米 (nm)。

[0060] 步骤 1006, 图 16 为本发明 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 1006 的剖面结构示意图, 如图 16 所示, 剥离光刻图案 403 和侧墙 1401。

[0061] 本步骤中, 剥离光刻图案 403 和侧墙 1401 可以用干法刻蚀或者湿法刻蚀, 具体的, 可以用干法刻蚀或湿法刻蚀同时剥离光刻图案 403 和侧墙 1401, 还可以采用先干法或湿法刻蚀剥离侧墙 1401, 再干法或湿法刻蚀剥离光刻图案 403 的方法。

[0062] 步骤 1007, 图 17 为本发明 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 1007 的剖面结构示意图, 如图 17 所示, 在具有化学图案的 PETS 层表面旋涂二嵌段共聚物

[0063] 本实施例以二嵌段共聚物聚(苯乙烯-嵌段-甲基丙烯酸甲酯)(PS-b-PMMA) 1701 为例进行说明, 但在 PETS 层表面也可以旋涂其他类型的嵌段共聚物(即三嵌段共聚物或多嵌段共聚物)。二嵌段共聚物的实例主要包括聚(苯乙烯-嵌段-甲基丙烯酸甲酯)(PS-b-PMMA)、聚氧化乙烯-聚异戊二烯、聚氧化乙烯-聚丁二烯、聚氧化乙烯-聚苯乙烯、聚氧化乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯-聚乙烯基吡咯啉、聚苯乙烯-聚异戊二烯(PS-b-PI)、聚苯乙烯-聚丁二烯、聚丁二烯-聚乙烯基吡咯啉或者聚异戊二烯-聚甲基丙烯酸甲酯。三嵌段共聚物的实例包括聚(苯乙烯-嵌段-甲基丙烯酸甲酯-嵌段-氧化乙烯)。

[0064] 本步骤中, 根据化学改性区域的宽度选择对应的嵌段聚合物的化学官能团(例如 PMMA 的化学官能团), 也就要求该化学官能团的长度与化学改性区域的宽度一致或相符, 具体的选择方法为现有技术, 不再赘述。可见, 因为本发明化学改性区域的宽度变小, 导致了选择的嵌段聚合物的化学官能团长度的减小, 对具有该嵌段共聚物的嵌段共聚物来说, 聚合物嵌段组合的结构域周期 L_0 也会相应减小。对本实施选择的 PS-b-PMMA 1701 的聚合物嵌段组合的结构域周期 L_0 必然小于现有技术中 PS-b-PMMA 的聚合物嵌段组合的结构域周期。当 PS-b-PMMA 中两个嵌段聚合物(聚合物 A:PS 和聚合物 B:PMMA) 的比例介于约 50:50 与 60:40 之间体积分数时, PS-b-PMMA 1701 在后续退火步骤中可形成的嵌段共聚物组合为片层状结构域或交替条纹图案。

[0065] 步骤 1008, 图 18 ~ 19 为本发明 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 1008 的剖面结构示意图, 如图 18 ~ 19 所示, 晶片退火, 二嵌段共聚物自组装形成两种聚合物嵌段组合, 两种聚合物嵌段组合是具有周期性结构的有序结构域。

[0066] 本步骤中, 将晶片放入二硫化碳气氛中(CS_2) 进行退火, 退火的温度范围是 100 到 300 摄氏度($^{\circ}C$), 例如 100 $^{\circ}C$ 、200 $^{\circ}C$ 或 300 $^{\circ}C$, 退火的时间范围是 8 到 12 小时, 例如 8 小时、10 小时或者 12 小时。具体的退火温度和时间可以有多种组合, 例如: 在 180 $^{\circ}C$ 下进行 10 小时退火, 或者先在 150 $^{\circ}C$ 下进行 5 小时的第一次退火, 然后在 200 $^{\circ}C$ 下进行 5 小时第二次退火。

[0067] 在退火过程中, 以 PS-b-PMMA 1701 为例的二嵌段共聚物的自组装分为如下两个阶段:

[0068] 第一阶段的剖面示意图如图 18 所示, 首先 PETS 层表面的化学改性区域所呈现的极性状态对 PMMA 的亲水性更大, 所以化学改性区域将优先被 PMMA 润湿, 形成长条形的 PMMA 嵌段(PMMA block) 1801, 同时非极性的未化学改性区域 1502 呈现中性润湿状态, 由于该中性润湿状态对二嵌段共聚物的两种聚合物(PS/PMMA) 具有等同亲水性, 且根据二嵌段共聚物的特性聚合物 PS 将会以 PMMA 基体(PMMA block) 为中心在其两侧形成长条形的 PS 嵌段

(PS block) 1802。

[0069] 第二阶段的剖面示意图如图 19 所示,在呈现中性润湿状态的未化学改性区域 1502 内,第一阶段形成的 PMMA block 1801 和 PS block 1802 作为间隔区在未化学改性区域 1502 的表面形成第二沟道。该第二沟道具有如下结构:侧壁和底面。第二沟道相当于形成基板表面形貌,根据形貌引导 DSA 的原理,第二沟道能够影响共聚物的微相分离结构域的取向、排序和对齐。本实施例中,第二沟道的底面是未化学改性区域 1502 的部分,嫡力促使未化学改性区域 1502 的中性润湿表面受到二嵌段共聚物的两种聚合物嵌段的润湿,产生垂直取向的自组装形态;而第二沟道的侧壁表面会受到嵌段共聚物中的某一种成份的聚合物(PS 或者 PMMA)的优先润湿,从而该成份聚合物自组装时会沿第二沟道的侧壁形成长条状的聚合物嵌段。当 $nL_0 = L_s$ 时,在化学引导 DSA 极性选择和形貌引导 DSA 下,最终由 PS 和 PMMA 两种聚合物嵌段组合形成具有周期性结构的有序结构域。其中, L_s 为沟道底面和隔离间隔区的宽度之和, L_0 为聚合物嵌段组合的结构域周期, n 为大于等于 2 小于等于 10 的整数。如图 18 所示,本实施例中二嵌段共聚物自组装形成两种聚合物嵌段组合是交替条纹图案的周期性结构域。

[0070] 步骤 1009,图 19 为本发明 DSA 嵌段共聚物的光刻步骤 1009 的剖面结构示意图,如图 19 所示,选择性去除一种聚合物嵌段,形成图案化薄膜 1901。

[0071] 本步骤中,去除特定的一种聚合物嵌段具体方法为现有技术,不再赘述,本实施例中选择性地移除 PMMA 嵌段 1801 形成的图案化薄膜 1901 可用作刻蚀掩膜,以该刻蚀掩膜为遮蔽在下方的基板中制造结构,应用于诸如栅极和金属层的金属线等制作。

[0072] 具体实施例二

[0073] 具体实施例二和具体实施例一的步骤相同,但是在具有化学图案的 PETS 层表面旋涂二嵌段共聚物的步骤中,通过调整组成嵌段共聚物的嵌段聚合物之间的体积分率比例控制晶片退火过程中嵌段共聚物自组装形成的具有周期性结构的有序结构域以及后续图案化薄膜的膜形态。例如当 PS-b-PMMA 中两个嵌段聚合物(聚合物 A:PS 和聚合物 B:PMMA)的比例介于约 60:40 与 80:20 之间的情形来说,PS-b-PMMA 将 DSA 成周期性六方形密堆积或蜂窝状阵列的嵌段共聚物组合,其中聚合物 B 为在聚合物 A 基体内的圆柱体。周期性圆柱体结构在平行及垂直于基板的方向上生长。通过热退火产生垂直圆柱体要求基板底部一般对嵌段共聚物呈中性润湿状态。但是通过基板表面化学改性并将化学改性区域的尺寸缩小后,在其表面形成稀疏的化学改性区域的图案。后续地,对嵌段共聚物加热退火后,在基板表面的特定位置,包括化学改性区域和未化学改性的区域,形成具有周期性的圆柱体的图案化薄膜。这种图案化的薄膜可用作刻蚀掩膜,以该刻蚀掩膜为遮蔽在下方的基板中制造结构,应用于诸如磁储存装置、金属层的通孔等制作。

[0074] 上述具体实施例一和具体实施例二可见,本发明提出一种通过定向自组装嵌段共聚物的光刻方法,该方法在光刻图案的隔离间隔区的侧壁表面形成侧墙来缩小沟道尺寸,以光刻图案和侧墙作为掩膜照射 PETS 层表面形成化学图案,从而减小所述化学图案中的化学改性区域的宽度,然后在具有化学图案的 PETS 层表面旋涂嵌段共聚物作为自组装层并退火,基于化学引导 DSA 在基板表面形成聚合物嵌段组合的特定形貌后,未化学改性区域中的嵌段共聚物基于形貌引导 DSA 自发地组装成周期性结构域,最后去除其中某种聚合物嵌段形成图案化薄膜。该方法克服了光刻图案的光刻精度限制,增加了通过定向自组装

嵌段共聚物的光刻形成的图案化薄膜的图案密度和精度。

[0075] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明保护的范围之内。

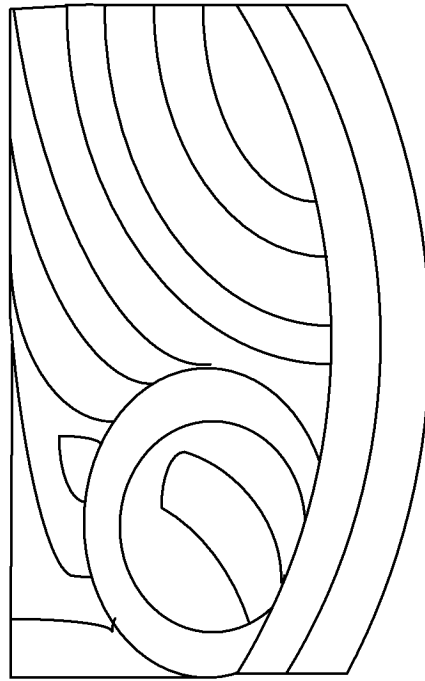


图 1



图 2

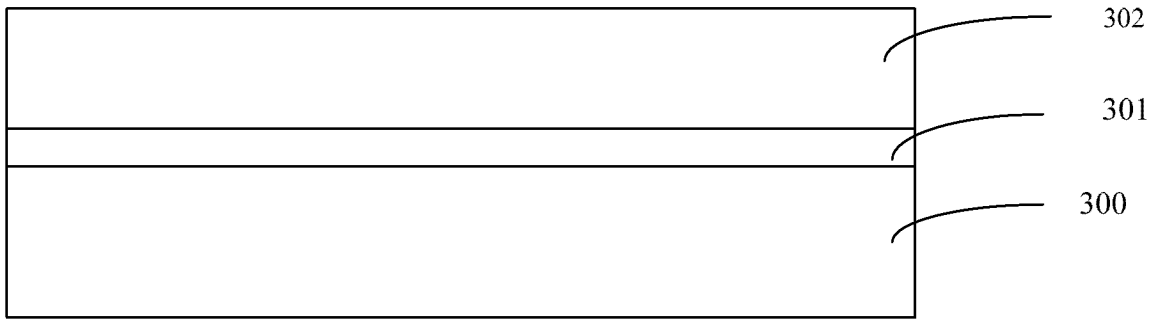


图 3

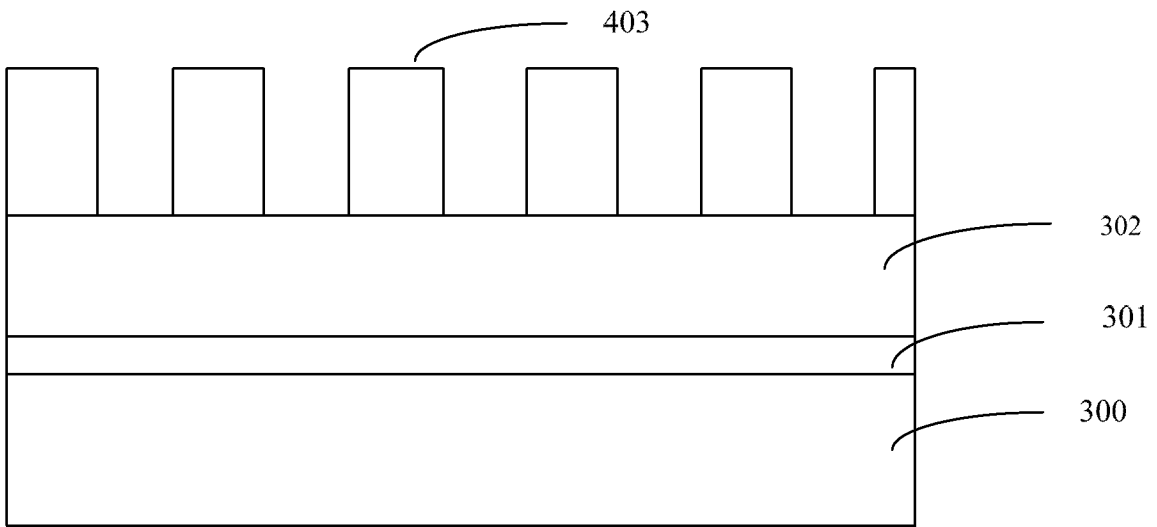


图 4

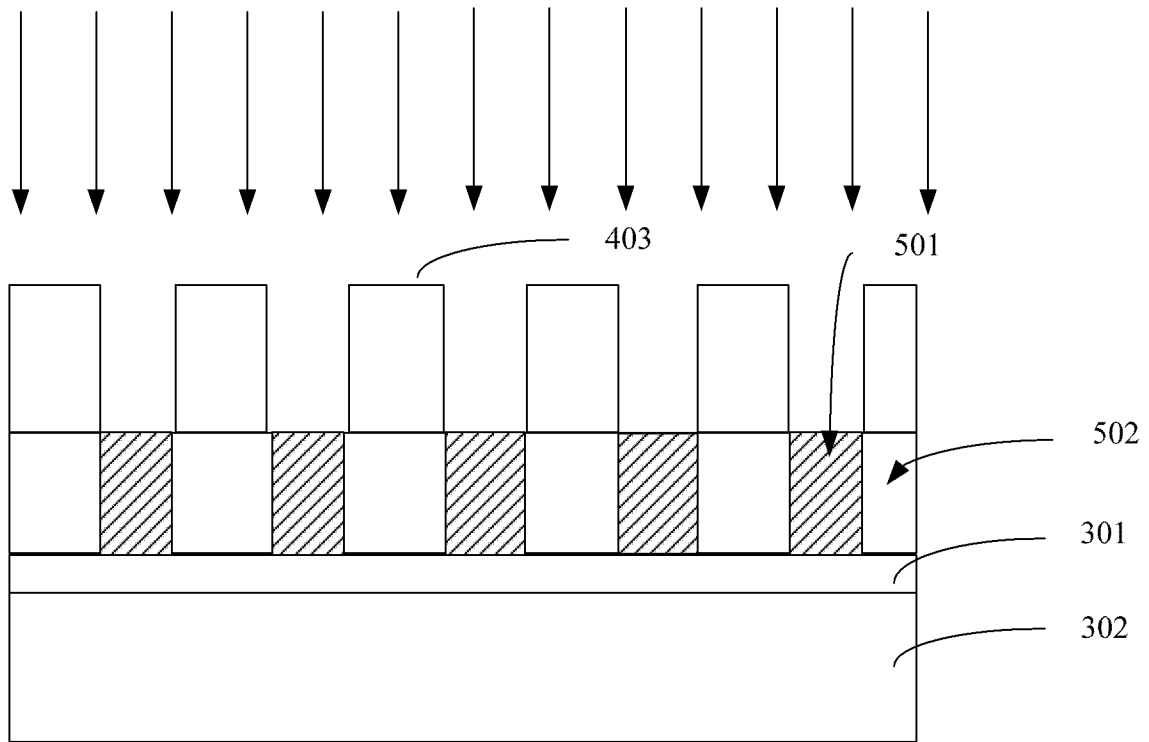


图 5

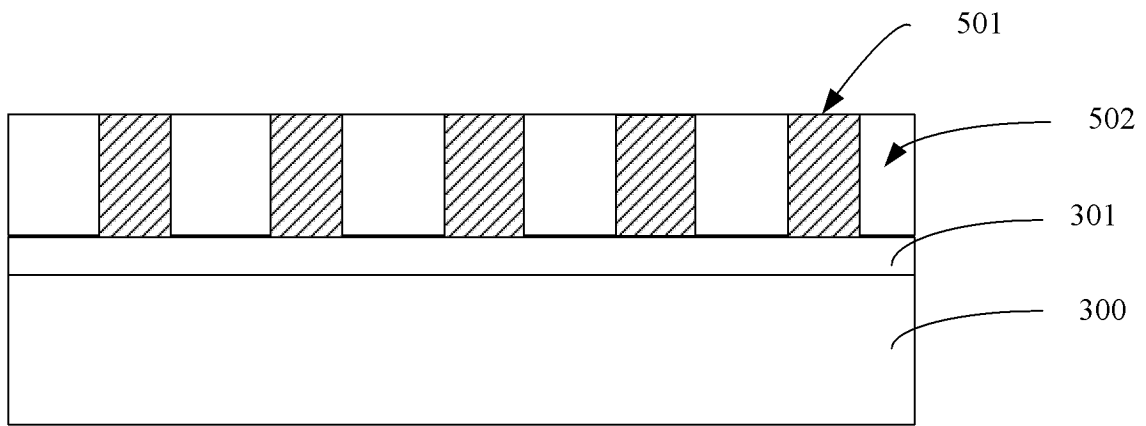


图 6

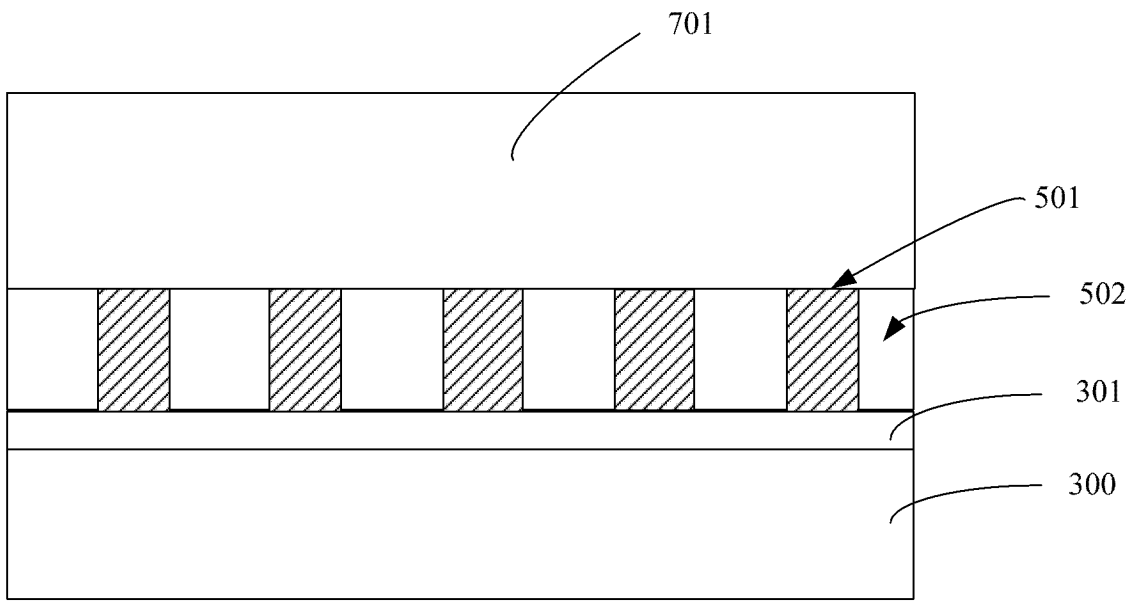


图 7

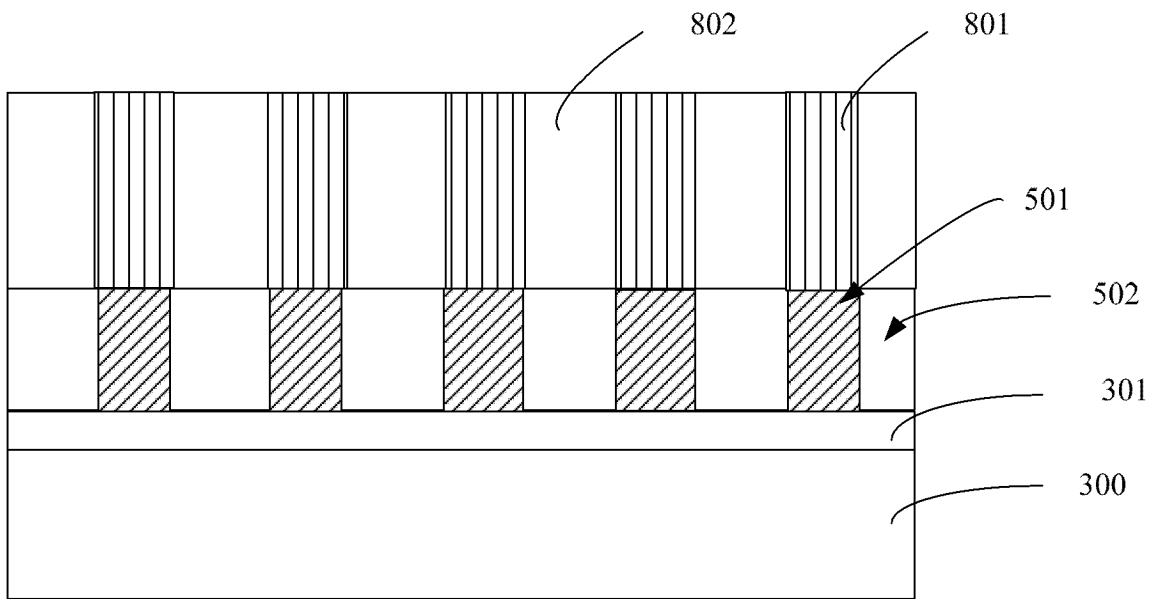


图 8

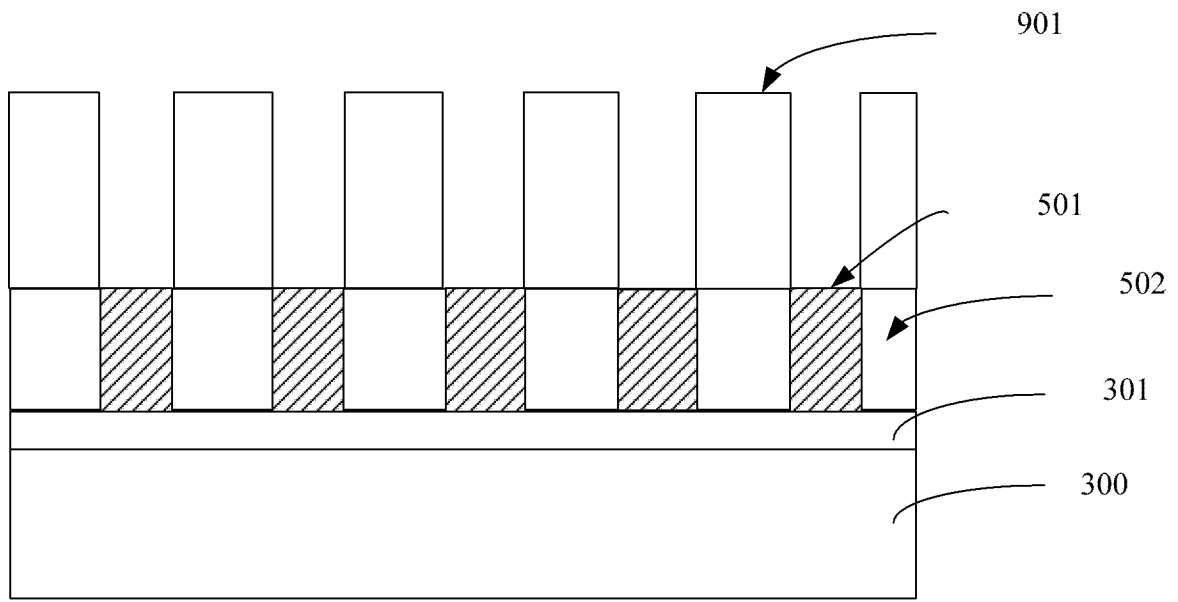


图 9

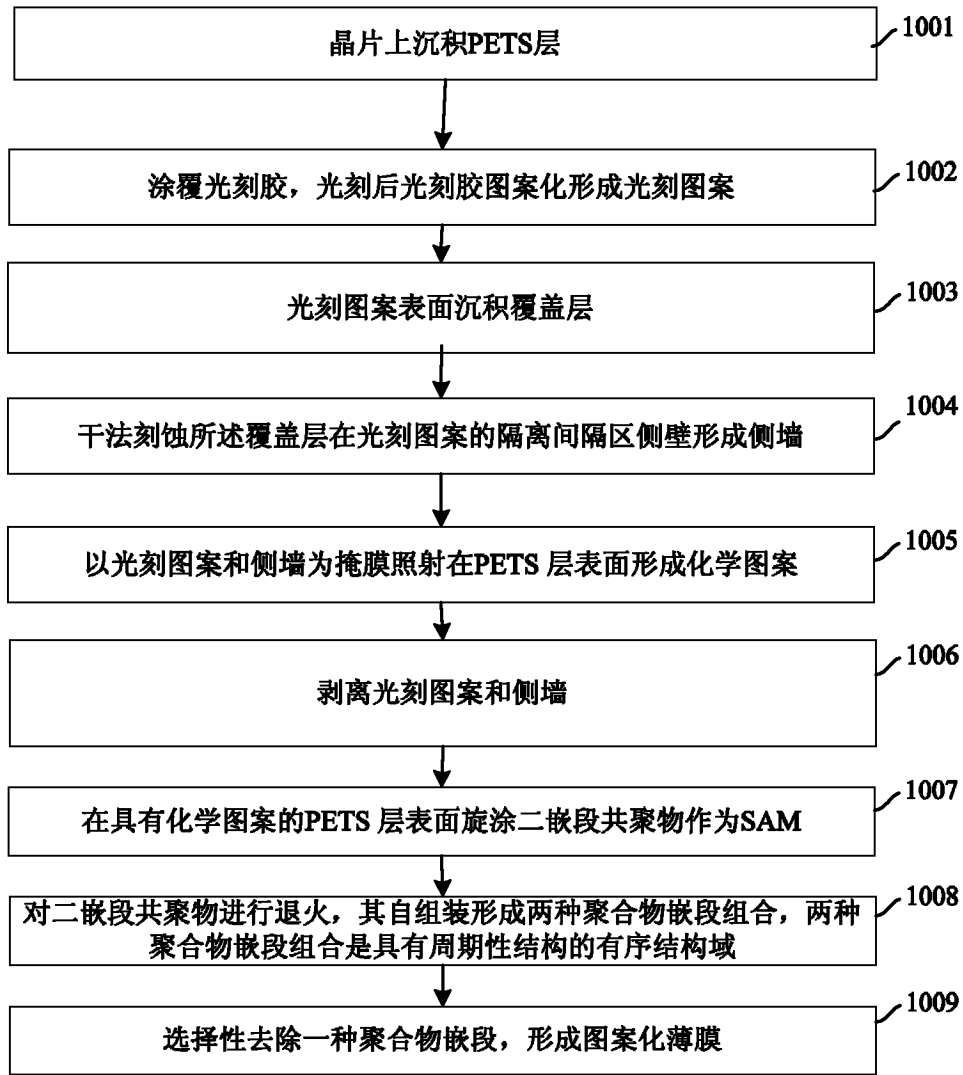


图 10

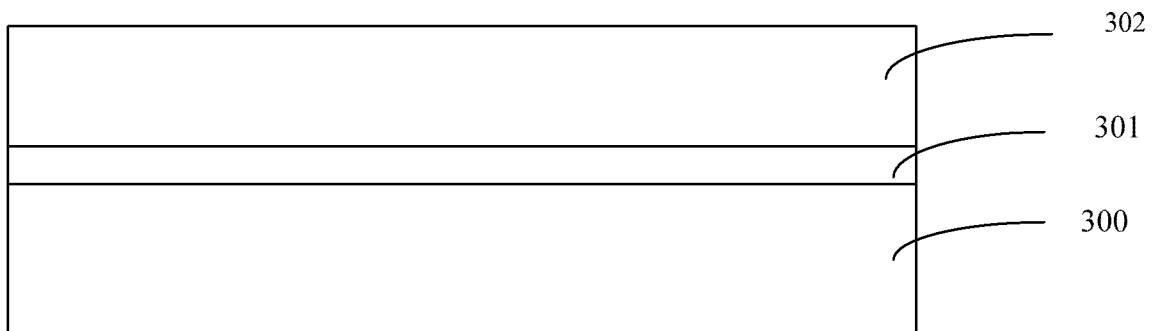


图 11

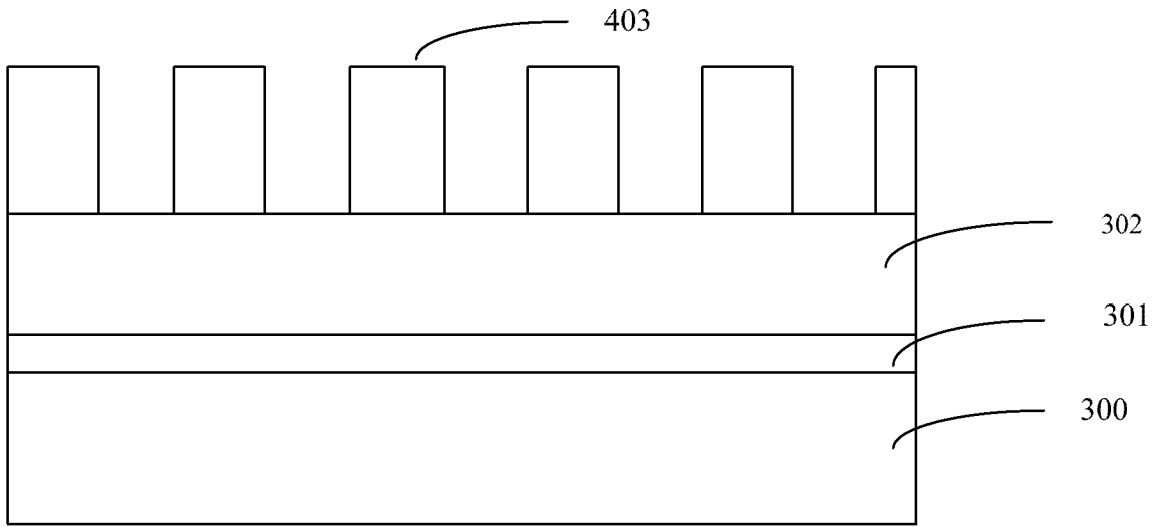


图 12

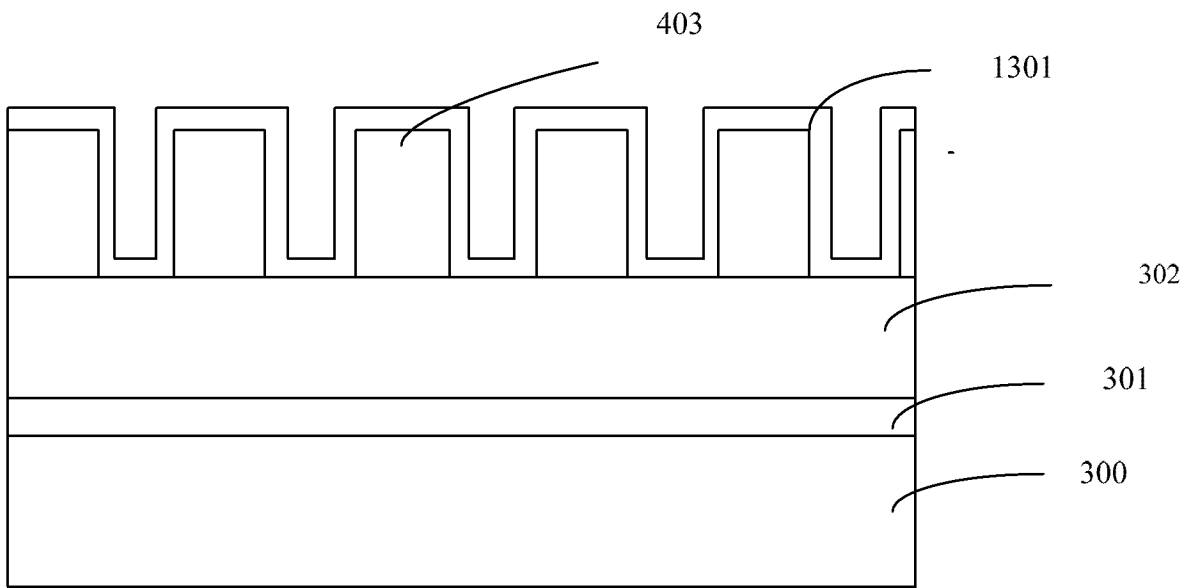


图 13

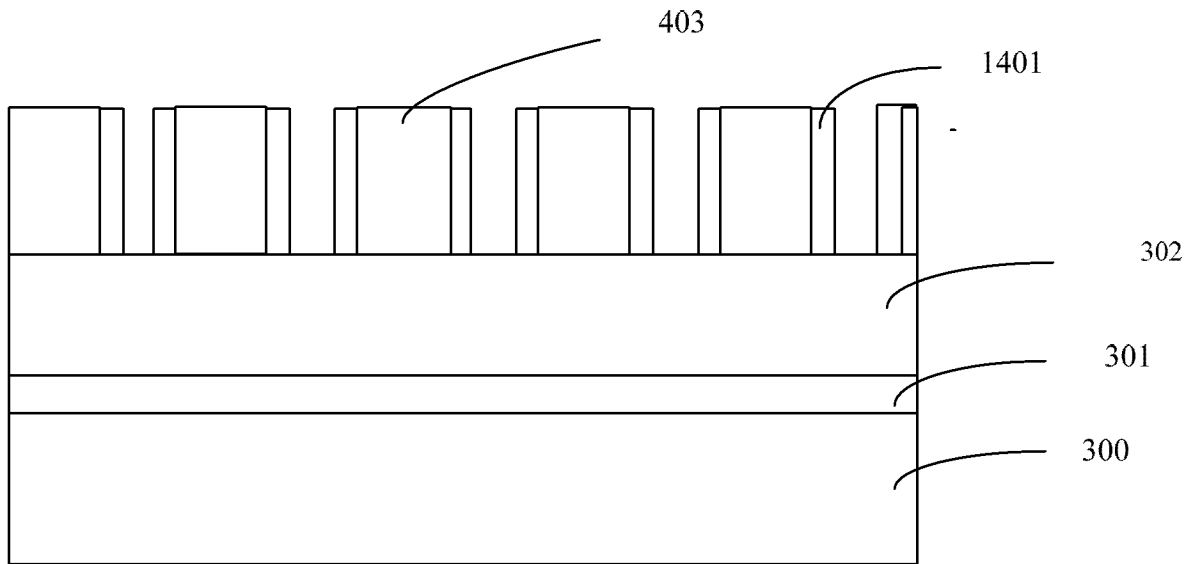


图 14

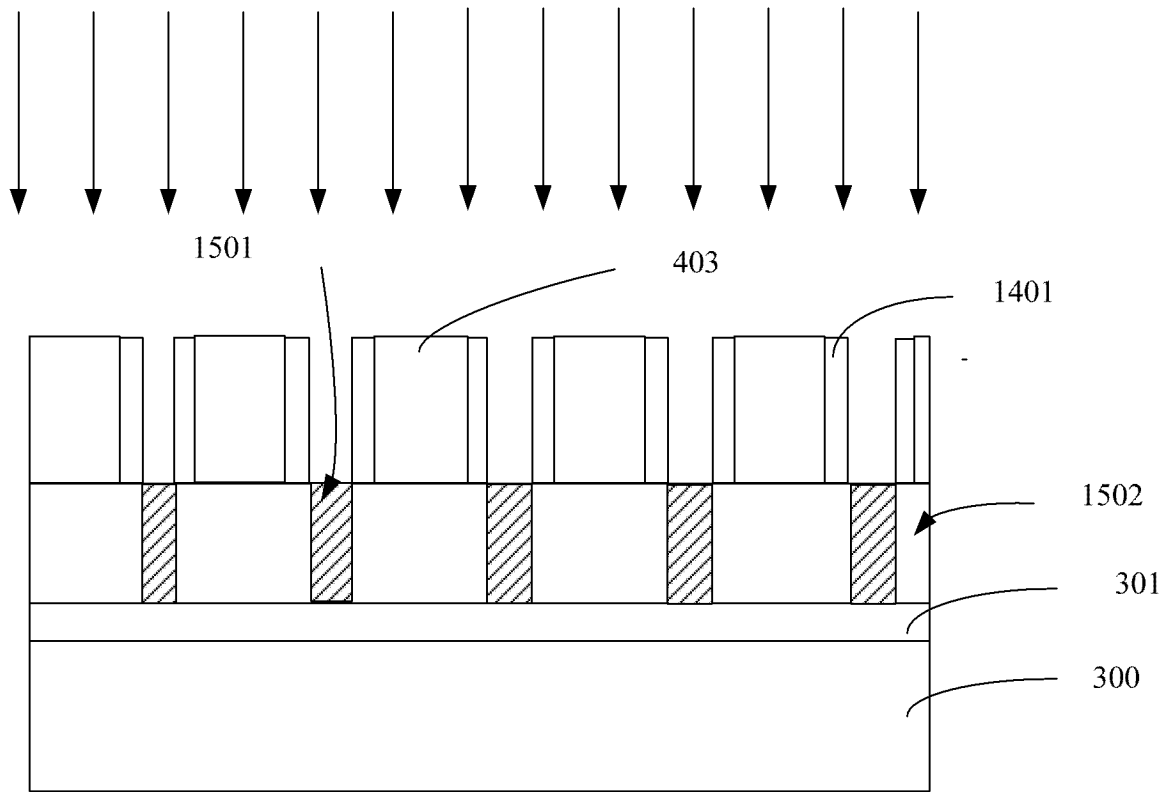


图 15

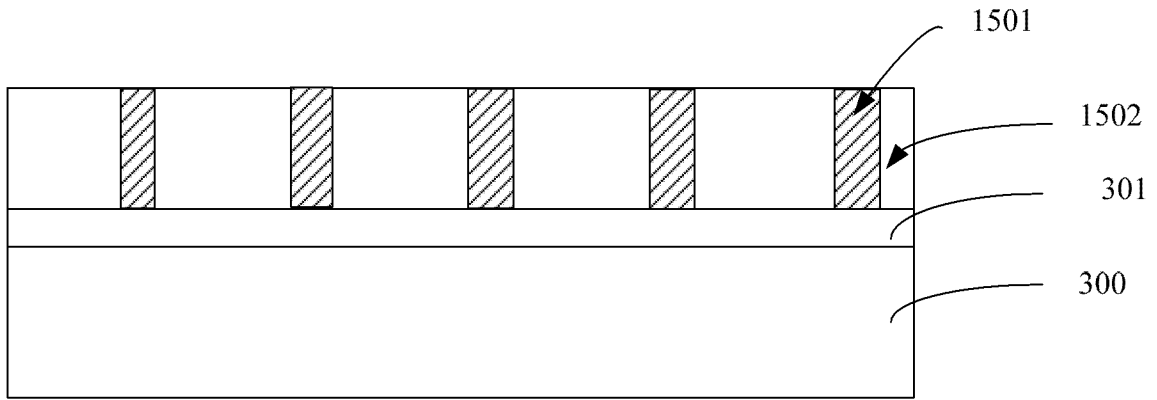


图 16

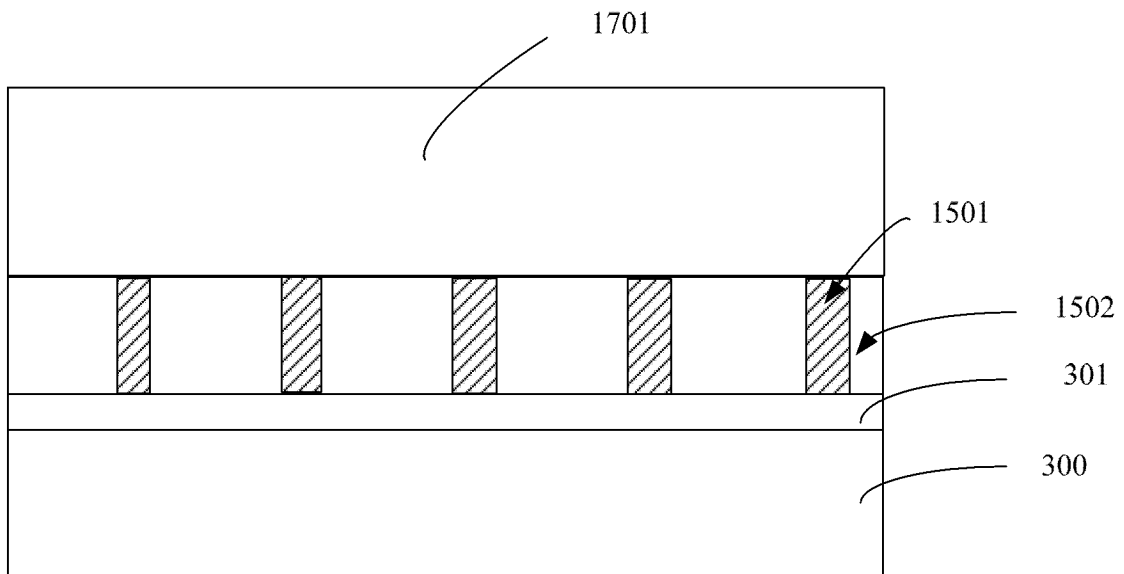


图 17

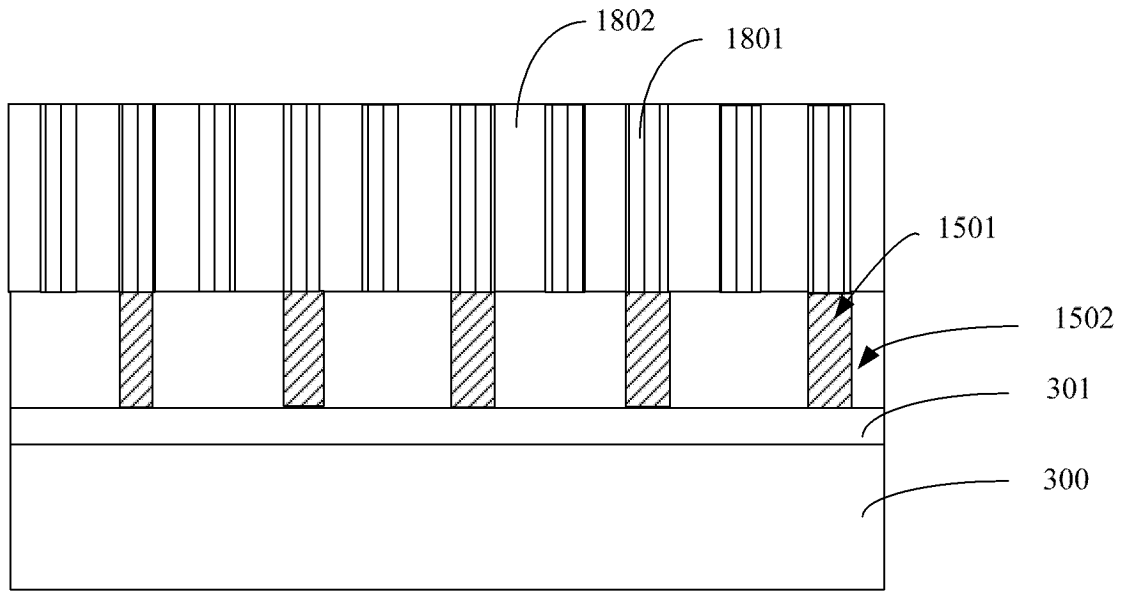


图 18

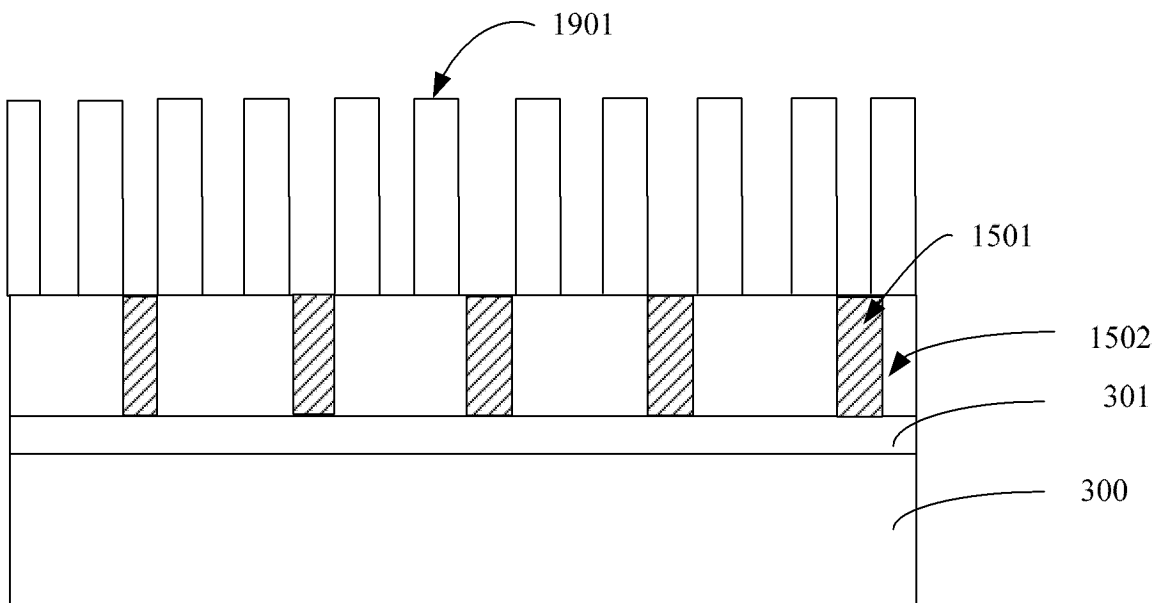


图 19