

激光与光电子学进展

亚十纳米导向自组装与深紫外混合光刻技术

李自力, 胡晓华, 熊诗圣*

复旦大学信息科学与工程学院, 上海 200438

摘要 光刻图形化工艺对芯片制造乃至现代信息技术的发展起着至关重要的作用。随着微电子器件关键尺寸的持续微缩, 芯片制造工艺日益演进, 迫切需要立足国内产业现状, 开发用于先进工艺节点的下一代光刻工艺。导向自组装(DSA)光刻技术是一种基于热力学微相分离的图形化工艺, 具有高通量、高分辨、低成本的特点。本文提出结合深紫外(DUV)光刻技术在引导图形的基础上开发应用于高端芯片制造, 与产线兼容的亚十纳米 DSA 光刻技术, 致力解决制约我国集成电路产业发展的“卡脖子”工艺难题。基于此, 从 DSA 机理、材料种类、图形设计、工艺兼容性(涂胶、退火、刻蚀)、成本、缺陷率、应用等方面系统讨论了该技术的发展潜力, 并介绍了 DSA 光刻在 300 mm 先导线上实施所取得的最新研究进展, 充分论证了 DSA 与 DUV 相结合的混合光刻技术应用于先进工艺节点的可操作性。最后, 对该技术当前存在的挑战和机遇进行了总结与展望。

关键词 光刻; 导向自组装光刻; 深紫外光刻; 亚十纳米制造; 微电子器件; 先进工艺节点

中图分类号 TN47

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.0922027

DSA in Combination with DUV Lithography for Sub-10 nm Manufacturing

Li Zili, Hu Xiaohua, Xiong Shisheng*

School of Information Science and Technology, Fudan University, Shanghai 200438, China

Abstract To date, advanced patterning techniques lay the foundation of chip manufacturing and the development of modern information technology. With the continues shrinking of dimension of semiconductor devices, it is imperative for us to develop next-generation lithography (NGL) to meet the ever-stringent requirements of advanced technology nodes. Directed self-assembly (DSA), as a novel patterning technique, possesses high throughputs, high resolution, and low processing costs, and has been listed as a promising NGL candidate in the international roadmap for devices and systems. In this paper, we propose the combination of DSA with deep ultraviolet (DUV) lithography, as a potential alternative of extreme ultraviolet (EUV) lithography, to manufacture sub-10 nm microelectronic devices. This hybrid patterning solution is expected to address the key issues related to advanced chip manufacturing in the domestic integrated circuit industry. The potentials of DSA lithography in terms of microphase separation theory of block copolymer, material availability, process flow, compatibility with conventional lithography, cost of ownership, defect density, etc. are critically examined. We also review the latest development of DSA implementation on 300 mm pivot lines. The pioneering work has fully demonstrated the viability of DSA in combination with DUV lithography for very large-scale integration manufacturing. To realize the full benefit of DSA lithography, further development of DSA-aware automatic design and the scalable synthesis of electronic grade polymer materials would be helpful for the establishment of the DSA ecosystem.

收稿日期: 2022-02-10; 修回日期: 2022-03-24; 录用日期: 2022-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(U20A20227, 61974030)、复旦大学引进人才科研启动项目(J1H1232090)

通信作者: *sxiong@fudan.edu.cn

Key words lithography; directed self-assembly lithography; deep ultraviolet lithography; sub-10 nm manufacturing; microelectronic device; advanced technology nodes

1 引言

集成电路产业是信息技术的核心支撑,是推动国民经济发展的战略性、基础性和先导性产业。随着移动电子设备的迅速普及,电子设备持续向小型化、智能化和集成化发展,集成电路制造技术也沿着“摩尔定律”不断前进。其中,以光刻为基础的图形化工艺在集成电路制造过程中起着主导作用,因其决定了芯片的制程及器件的性能^[1]。光刻技术是利用光敏性材料在光(如可见光、紫外光)或电子束等作用下,通过曝光、显影和刻蚀等工艺技术将光掩模上的图形转移至基板上实现图形化转移的一种精密的微纳加工工艺^[2-6]。根据瑞利判据,光刻机中的光源波长、工艺因子、数值孔径等直接决定了光刻工艺加工器件的特征参数,如特征尺寸(CD),周期及分辨率(半周期)^[7]。光刻机曝光光源的波长先后经历了 g 线(436 nm)、i 线(365 nm)、深紫外(DUV; KrF: 248 nm 和 ArF: 193 nm)及最先进的极紫外光(EUV; 13.5 nm)的演化^[1]。为了提高图形分辨率,集成电路光刻工艺的关键工艺步骤不断优化。如 193 nm 光刻工艺中光传播介质从空气转变到水(浸没式光刻),结合双重曝光、多重曝光、自对准双重图形化和多重图形化(SADP/SAMP),晶圆厂将 193 nm 深紫外光刻的商业周期持续延长,先后跨越多个技术节点直至 7 nm 工艺节点^[8]。然

而,193 nm 浸没式光刻经八重图形化(SAOP)工艺后所能形成的最小图案化半周期为 5.5 nm^[9-10]。此外,多重图形化技术需要繁琐的工艺步骤,显著增加了芯片生产成本,且曝光图案层间的套刻精度难以控制,这使得常规 193 nm 浸没式光刻无法满足更先进工艺节点的制造需求。

2021 年,国际器件与系统路线图(IRDS)指出未来有望应用于 3 nm 及以下工艺节点的技术包括 EUV 光刻、导向自组装(DSA)光刻和纳米压印光刻(NIL)(图 1)^[11]。目前台积电公司的 7 nm 先进制程依然采用 193 nm 深紫外光刻及多重图形化技术。其他晶圆代工厂如三星等已从 7 nm 节点开始采用 EUV 光刻技术。EUV 光刻所用光源波长为 13.5 nm,该波长单次曝光所能达到的最小图形半周期为 13 nm(0.33NA)^[12]。对于 3 nm 以下工艺节点,需要借助双重图形化或高数值孔径(0.55NA)才能进一步提升图形分辨率^[13]。此外,由于几乎所有材料对 EUV 都有吸收,所以必须在真空环境下操作,需要经过多个光反射镜才能对光刻胶曝光,进一步提高了对于光源输出功率的要求^[13]。由于众所周知的原因,国内短时间内无法采购 EUV 光刻机、光刻胶及相关配套设备与材料,自主开发也需要相当长的时间,这严重限制了国内半导体产业的发展。考虑到当前的国际形势和国内产业现状,我们需结合

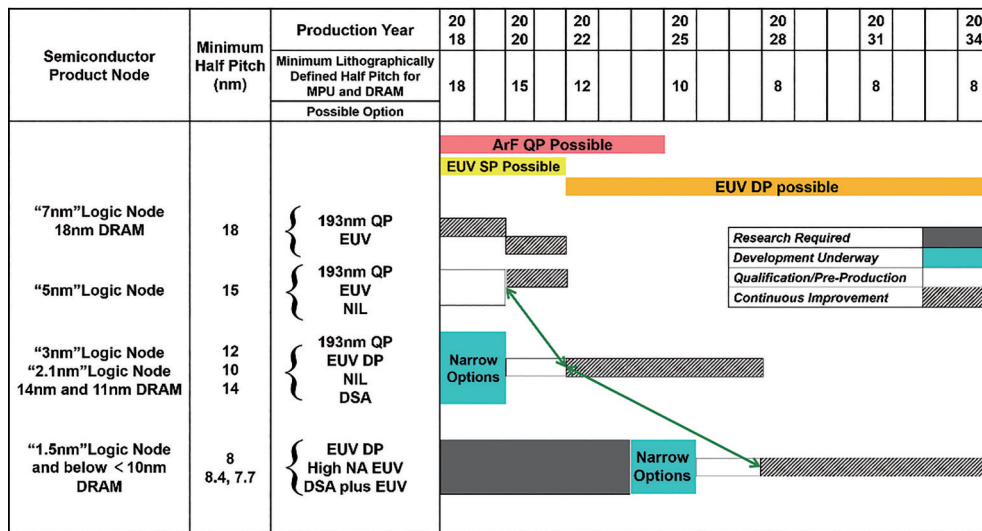


图 1 IRDS 先进工艺节点技术发展路线图^[11]

Fig. 1 IRDS advanced technology node development roadmap^[11]

当今国情积极探索独立自主可控的先进光刻技术。

集成电路制造工艺在过去几十年中快速发展,产品不断迭代,工艺节点持续缩小。“摩尔定律”完美预测了半导体行业的指数增长,即集成电路上可以容纳的晶体管数目大约每经过 18~24 个月便会增加一倍。在亚微米工艺发展的早期,光刻图形分

辨率与工艺节点的命名存在对应关系。从 60 nm 以下开始,工艺节点与晶体管栅长或光刻图形分辨率已无直接关联,更多地代表了芯片上单位面积的器件密度。如表 1 所示,晶圆代工厂所采用的关于工艺节点图形尺寸的描述与芯片上分辨率不是一一对应关系。

表 1 不同半导体制造商芯片制造工艺节点及其对应图案尺寸
Table 1 Chip manufacturing technology nodes of different semiconductor manufacturers and their corresponding pattern sizes

Node	Manufacturer					
	Intel		TSMC		Samsung	
	Interconnect pitch	Gate pitch	Interconnect pitch	Gate pitch	Interconnect pitch	Gate pitch
14	52	70	45	88	49	78
10	36	54	44	66	51	68
7	36	54	40	54	46	54
5	N/A	N/A	28	48	36	57

如前所述,193 nm 浸没式光刻从 45 nm 一直持续到 7 nm 工艺节点。国际晶圆厂从 5 nm 开始采用低数值孔径 EUV 光刻技术,而 3 nm 及以下工艺节点需要采用 EUV 加 SADP 的组合,高数值孔径 EUV,或者 EUV 加 DSA 的组合来实现(图 1)^[11]。DSA 光刻技术是基于嵌段共聚物微相分离的自组装工艺,其分辨率与热力学相关,不受光学衍射极限的限制。文献中已报道的合成嵌段共聚物最小半周期可以达到 3 nm^[14]。DSA 光刻技术所用的嵌段共聚物材料(单一组分)与前述光刻工艺中所用的光刻胶(多组分混合物)相比,开发周期可显著缩短。相较于 EUV 光刻技术和多重图形化工艺,DSA 图形化光刻工艺具有明显的成本优势^[1, 15-17]。在国内尚无 EUV 光刻设备的前提下,我们可以选择采用 DSA 与 DUV 光刻相结合的混合光刻技术来开发先进工艺节点,用于高端芯片制造。

2 DSA 光刻技术

DSA 光刻技术是基于嵌段聚合物在受限区域

内的微相分离现象形成有序图案的一种先进图形化工艺^[15]。通过 DSA 技术可以相对容易地实现高密度、高分辨、周期性纳米图案的制备。从 21 世纪初 DSA 技术就得到了半导体制造商的广泛关注,在 2021 版 IRDS 中仍把 DSA 列为 3 nm 以下先进逻辑工艺节点的备选图形化解决方案^[11]。近期,由于 EUV 光刻机的量产使得国际上对 DSA 光刻技术的关注度有所降低,更多地将 DSA 作为低数值孔径 EUV 光刻技术的补充。国外知名先进半导体研究机构,如 IMEC^[18-19]、IBM^[20-21]、CEA-Leti^[22] 都在积极开展 DSA 光刻技术在 300 mm 晶圆先导线上的相关工艺研发及器件制造。与其他光刻技术相比,DSA 光刻技术在分辨率、套刻精度、产能、缺陷密度、生产成本等方面已经接近于产量需求(表 2),为未来 DSA 光刻技术在微电子器件的应用奠定坚实基础。DSA 光刻技术在产业化道路上同样需要满足光学光刻工艺在产线上的生产要求。基于此,我们从 DSA 原理、材料种类、图形化类型和尺寸、工艺兼容性(涂胶、退火、刻蚀)、成本、缺陷率、应用等方

表 2 不同光刻技术的各项性能与参数^[16]
Table 2 Performances and parameters of various lithography techniques^[16]

Parameter	DSA	EUV	193i	NIL
Resolution /nm	< 10	< 10	10 (SAQP)	< 10
Overlay /nm	< 2	< 2	< 2.3	4.5
Throughput / (wafer·h ⁻¹)	150*	>150	>150	15
Defect density / cm ⁻²	~ 0	< 1	< 1	< 1
Cost	Low	Very high	High	Low

(Note: *data is acquired from the thermal annealing time of block copolymer for 5 min)

面分析 DSA 与 DUV 混合光刻技术应用于先进工艺节点的优势及其与现有半导体产线的完美兼容性。

2.1 DSA 光刻基本原理

DSA 是一种自发的分子自组装过程,即嵌段共聚物由于热力学不相容而发生微相分离现象^[15]。一般而言,两亲性嵌段共聚物(A-*b*-B)薄膜在基底上由于微相分离会形成各种相结构,如球状、柱状、层状相等,这些形貌取决于嵌段共聚物中均聚物(A 或 B)在共聚物中所占的体积分数^[23]。嵌段共聚物中两个均聚物嵌段的热力学不相容导致微相分离,其相分离尺寸(分辨率 D)与所用嵌段共聚物的聚合度(N)和 Flory-Huggins 相互作用参数(χ)相关,即 $D \propto N^{2/3} \cdot \lambda^{1/6}$ ^[24]。借助先进的聚合方法可实现共聚物聚合度的可控调节^[25],进而提高图案分辨率。但是在聚合物 χ 值一定的条件下,聚合物的聚合度也需要满足一定的阈值,即 $N \cdot \chi > 10.5$,嵌段共聚物才能发生微相分离^[24],用于 DSA 光刻技术。层状嵌段共聚物在无引导图形的基底上只能组装形成短程指纹状图形结构,无法满足半导体产业对周期性图形结构的应用需求。虽然嵌段共聚物分子链的自组装是一种自发过程,但是室温(25 °C)条件下大多数聚合物呈玻璃态,分子链无法运动。当温度超

过聚合物的玻璃化转变温度(T_g)时,聚合物呈熔融态,分子链可以无规运动^[26]。热退火工艺就是在退火温度高于 T_g 时,嵌段共聚物分子链由于极性不同会发生重排,相同极性的嵌段自发组装形成规整结构,降低体系的表面能,达到热力学稳定状态。

嵌段共聚物高分子链通过物理外延法^[27]或化学外延法^[28]经退火工艺在受限空间内发生运动,由边缘开始引导嵌段共聚物自组装,微畴进一步组装至整个受限空间,形成连续、周期性结构^[17]。图 2 为扫描电子显微镜(SEM)图,上一行是利用几何化图形(空间受限)为模板,下一行是通过对基底进行选择性的周期化修饰(基体界面化学性质不同)来引导聚合物自组装,制备高密度的图案。同时,这些自组装结构的形貌具有纳米级、规则性、周期性等特点,非常适用于密集排布的图形化工艺。DSA 光刻中通常利用嵌段共聚物微相分离形成的垂直柱状相和层状相,通过选择性刻蚀可以得到上下贯通的结构,用于制备高分辨孔/点阵与线条图案。最后,利用这些 DSA 图案作为掩模版,经刻蚀工艺实现在基底的图形转移。DSA 光刻技术的所有工艺流程(如引导图形的制备,嵌段共聚物涂胶、退火、刻蚀工艺以及图形转移工艺等)与半导体产线可以很好地兼容。

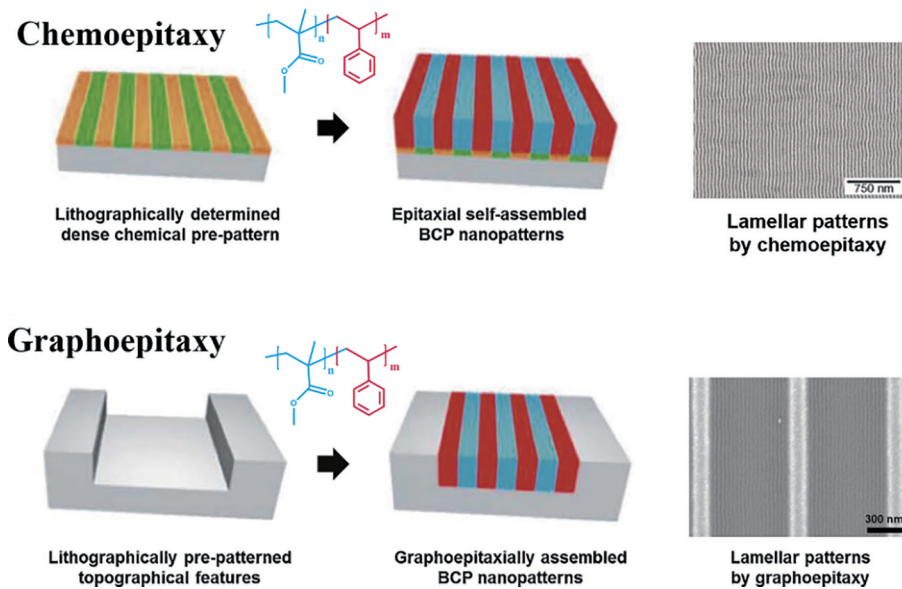


图 2 基于化学外延法和物理外延法的嵌段共聚物导向自组装的示意图和相应的 SEM 图^[17]

Fig. 2 Schematic and corresponding SEM images of block copolymer-directed self-assembly based on chemical epitaxy and physical epitaxy^[17]

2.2 DSA 光刻基础材料

最常用于 DSA 光刻技术的嵌段共聚物为聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯(PS-*b*-PMMA),被列为 DSA 光刻工艺验证的标准材料^[15]。嵌段共聚物

PS-*b*-PMMA 具有三方面优势:可以工业化批量生产;在较宽的温度变化范围内具有较低的表面能易于组装;PS 和 PMMA 嵌段具有较高的刻蚀选择性(特殊刻蚀气体)^[29]。在室温条件下 PS-*b*-PMMA 的

$\chi = 0.04$ ^[30], 用于 DSA 光刻工艺所能达到的最小分辨率为 11 nm (半周期), 并且已经被广泛应用于制造各种微纳结构。但嵌段共聚物微相分离发生与相分离尺寸大小是相互制约的, 很难通过降低共聚物聚合度来继续缩小 PS-*b*-PMMA 微相分离尺寸。因此, 需要合成高 χ 值嵌段共聚物来进一步缩小微相分离尺寸, 提高 DSA 图形分辨率。目前, 用于 DSA 的高 χ 值嵌段共聚物主要含硅、氟、寡糖、金属等基元, 能诱导聚合物形成更小的相分离尺寸^[7]。在嵌段共聚物中引入低界面能的氟和硅元素能增加两嵌段的不相容性, 更易诱导嵌段共聚物自组装。利用各种先进的聚合物合成方法, 如阴离子聚合、原子转移自由基聚合 (ATRP)、可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合、氮氧自由基聚合 (NMP), 不同化学组成、结构及组装形貌的嵌段共聚物已经被合成出来, 并应于工业化生产^[25]。而 EUV 光刻技术所采用的波长其能量能达到 92.3 eV, 远高于有机光刻胶中原子的电离势能, 很容易产生电离辐射现象, 使得 EUV 光刻胶的作用机制与常规光刻胶明显不同^[31-32], 这增加了光刻胶的研发难度。对于 DSA 光刻技术而言, 用于控制图形结构的 DSA 材料 (即嵌段共聚物和无规共聚物) 易于合成, 涂胶溶液组分相对单一, 易于调配, 而且 DSA 材料的图形化效果很容易在先导线上得到验证。随着各种高 χ 值嵌段共聚物的合成, 其导向自组装能形成的最小图形半周期可以达 3 nm^[14], 完全满足 7 nm 及以下工艺节点的生产需求。

DSA 光刻技术所用的另一种基础材料是羟基封端的无规共聚物 (即分子刷), 如聚苯乙烯-*r*-聚甲基丙烯酸甲酯 (PS-*r*-PMMA)。该无规共聚物分子链末端的羟基与基体表面的羟基可以在高温条件下 (如退火温度), 通过缩合反应形成共价键来确保分子刷接枝的稳定性。羟基封端的无规共聚物可以通过 NMP 方法合成得到, 并且可以通过调节添加单体的比例来调控无规共聚物对嵌段共聚物的亲附性, 进而调控嵌段共聚物的排列方式 (图 3)^[33]。利用不同 PS 含量的 PS-*r*-PMMA 接枝修饰凹槽, 由于 PS 含量的不同使得基底和侧壁对 PS-*b*-PMMA 中 PS 嵌段的亲附性不同。高 PS (如 $F_{St} = 78\%$) 或 PMMA ($F_{St} = 47\%$) 含量的 PS-*r*-PMMA 对 PS 或 PMMA 有较强的亲附性, PS-*b*-PMMA 中 PS 或 PMMA 嵌段优先沿侧壁排列形成垂直于基底的层状相。当分子刷呈中性状态时 (如 $F_{St} = 60\%$), 基底

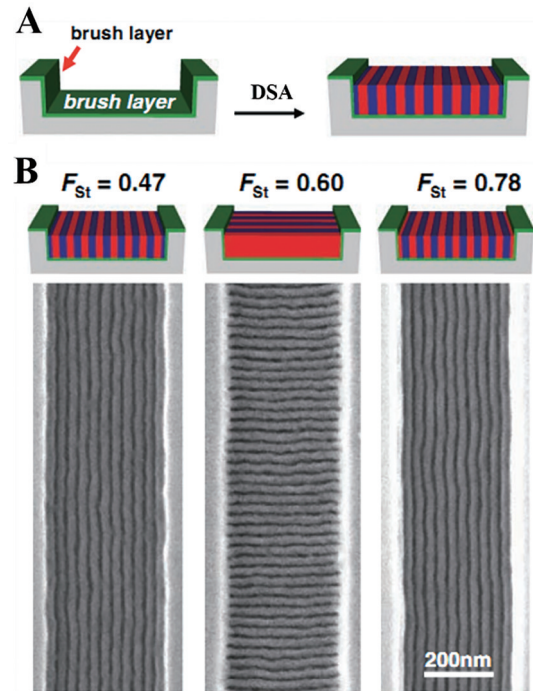


图 3 层状相 PS-*b*-PMMA 在不同无规共聚物修饰的引导模板内的 DSA。(a) 示意图; (b) 对应的 SEM 图^[33]

Fig. 3 DSA of layered phase PS-*b*-PMMA in guiding templates modified by different random copolymers. (a) Schematic diagram; (b) corresponding SEM images^[33]

对 PS-*r*-PMMA 中两嵌段 (PS 或 PMMA) 吸附性相近, 形成垂直于侧壁的层状相结构, 但此状态下的线条长度是纳米尺度, 很难应用于微电子器件。嵌段共聚物只有在分子刷诱导作用下形成沿侧壁平行排列, 垂直于基底的层状结构才能形成连接基底的沟道, 用于微电子器件制备^[17]。

2.3 DSA 光刻引导图形

DSA 的引导图形主要包括用于物理外延法的凹槽和孔洞以及化学外延法的周期性图案修饰的基底。DSA 模板的凹槽宽度或孔洞直径尺寸 (L_s) 通常为嵌段共聚物相分离周期尺寸 (L_p) 的整数倍。研究最广泛的体系是利用软或硬模板凹槽来制备线条结构。在引导模板制备过程中, 引导模板图形尺寸的大小可以通过紫外光刻或电子束光刻技术来调控, 可以实现不同尺寸的沟道或接触孔的制备, 选用合适聚合度大小的嵌段共聚物即可实现 DSA 图形化。DSA 光刻工艺流程首先采用 DUV 光刻技术制备一定宽度的凹槽, 然后接枝含有与嵌段共聚相同组成的无规共聚物。随后涂覆嵌段共聚物, 在受限区域内自组装来实现周期性、高密度纳米图案的制备。利用 DUV 曝光在硅基上制备宽

度 $L_s = 330 \text{ nm}$ 凹槽结构, 以此图案为引导模板, 在表面共价接枝 PS-*r*-PMMA, 经过热退火工艺后可以形成 10 倍密度倍增的高分辨线条图案, 线条周期为 33 nm ^[33]。

为了适应产业化应用需求, 利用 193 nm DUV 曝光负性光刻胶, 在硅基底上形成以有机光刻胶作为侧壁的凹槽, 由于基底上接枝 PS-*r*-PMMA, 凹槽侧壁与基底具有不同亲疏水性, 有利于形成垂直层状或柱状相结构, 经选择性刻蚀得到周期性线条阵列或接触孔^[34]。如利用层状相 PS-*b*-PMMA 在宽度为 370 nm 的凹槽内经退火、刻蚀工艺可以得到周期

为 24.8 nm 的线条[图 4(a)和(b)]。在 193 nm DUV 曝光产生直径为 100 nm 的孔洞内, 利用柱状相 PS-*b*-PMMA, 经 DSA 工艺和选择性刻蚀可以得到直径为 45 nm 的接触孔[图 4(c)和(d)]^[34]。通过干法刻蚀移除 PMMA 后, 在凹槽内沉积铝, 再选择性热解 PS 后可以得到铝纳米线。若利用经过 CF_4 和 Br 混合气体刻蚀后的 DSA 图案作为掩模版, 线条图案可以转移至硅基底上, 线条的垂直深度达到 50 nm ^[35]。虽然通过物理外延法能得到高分辨的纳米图案, 但是这些图案很难在大尺寸硅片上进行加工并且几何图形引导模板对后续的加工会造成不利影响。

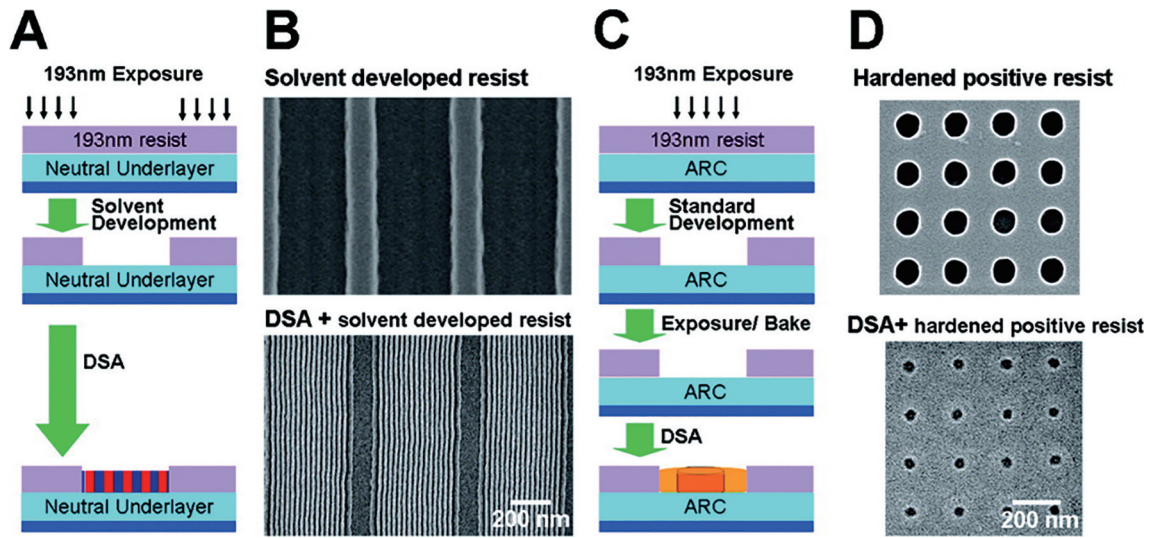


图 4 基于 193 nm 曝光制备物理外延法的嵌段共聚物导向自组装示意图及相应的 SEM 图^[34]

Fig. 4 Schematic diagram and corresponding SEM images of block copolymer-directed self-assembly prepared by physical epitaxy based on 193 nm exposure^[34]

为了应用于微电子器件, 目前在半导体产线上大多采用化学外延法进行研究。Nealey 团队改进传统的化学外延法, 开发出“LiNe Flow”方法用于制备大面积有序图案(图 5)^[36-37]。利用含有聚甲基

丙烯酸缩水甘油酯、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物聚合物(xPS)作为衬垫材料, 该聚合物通过自由基聚合可以很容易合成。聚合物上的环氧基团能与硅基底上的羟基反应, 形成高度交联的聚合物衬垫层。经电子束光刻或紫外光刻、显影、接枝等步骤可以得到交联 PS 和中性无规共聚物交替排列的化学图案, 旋涂嵌段共聚物后能诱导形成密度倍增的线条图案, 再以该图案为掩模版使用产线上的刻蚀工艺可以将图形转移至硅基底。IBM 公司联合 GlobalFoundries 已经利用该技术在 300 mm 晶圆上成功制备出基于 7 nm 工艺节点的鳍式场效应晶体管(FinFET)^[20]。2021 年 IMEC 在 300 mm 晶圆先导线上利用 LiNe Flow 方法使用高 χ 嵌段共聚物制备出周期 $L_s = 18 \text{ nm}$ 的高分辨线条阵列^[38]。

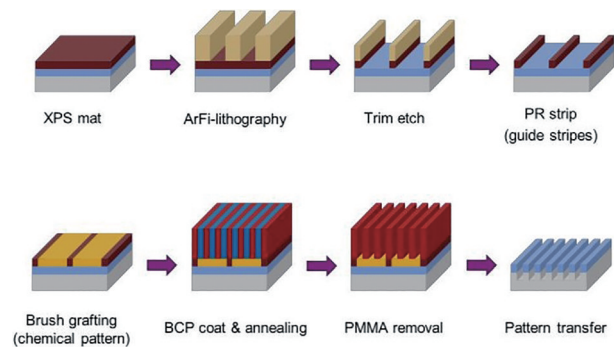


图 5 基于“LiNe flow”法的 DSA 光刻技术工艺路线图^[37]

Fig. 5 Schematic of DSA lithography technology based on “LiNe flow” method^[37]

2.4 DSA 光刻工艺流程

DSA 图案化工艺主要包括涂胶、退火与刻蚀等步骤,这些工艺过程所用的技术与常规半导体产线可以很好的兼容。嵌段共聚物,如 PS-*b*-PMMA,溶解所用的溶剂丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA)是一种半导体行业常用的有机溶剂。调节嵌段共聚物的浓度与涂胶机的转速可以调节嵌段共聚物薄膜厚度。用于 DSA 涂胶的溶液中只有嵌段共聚物,相对于光刻胶溶液而言,成分单一,易于调节聚合物溶液浓度。DSA 退火工艺中所用的退火温度需高于嵌段共聚物的玻璃化转变温度(T_g)。PS-*b*-PMMA 的玻璃化转变温度为 105~128 °C(依赖于两嵌段的组成比例)。为了降低退火时间和缺陷率,PS-*b*-PMMA 用于 DSA 的退火温度大多为 200~250 °C,这与标准半导体加工工艺兼容。含氟高 χ 嵌段共聚物在 80 °C 的退火温度下 1 min 即可实现自组装过程,最小图形周期为 8.7 nm^[39]。IBM 已经在 300 mm 先导线上验证,仅通过缩短嵌段共聚物退火时间就可以使生产成本降低 17%^[20]。当先导线上用于 DSA 光刻技术的退火时间为 5 min 时,先导线的产能可达到每小时 150 片^[16],与 EUV 光刻技术的产能相当。

DSA 光刻技术中刻蚀工艺分两个阶段。第一阶段是嵌段共聚物如 PS-*b*-PMMA 的选择性刻蚀。这一阶段主要采用干法刻蚀工艺,即利用产线所用气体如氧气、氟气、一氧化碳等气体对 PMMA 和 PS 选择性移除,形成纳米图案。由于 PMMA 均聚物含有酯基结构对等离子体比较敏感,而 PS 含有共轭苯环结构对等离子体相对比较稳定^[40]。同时,PS 相对于 PMMA 呈现出更好的热稳定性。这些特点使得 PS 和 PMMA 对等离子体呈现出不同的刻蚀速率^[41]。在这一阶段的干法刻蚀主要采用的等离子体包括 O₂、O₂/Ar、O₂/CH₄、CO、CO/H₂、CH₄/N₂ 等^[40, 42]。O₂ 的引入能使其他等离子体刻蚀过程中产生的碳转化为可挥发性气体,易于排出,加快刻蚀速率。一般而言,O₂ 对 PMMA 和 PS 的刻蚀选择比约为 2:1。为了进一步提高刻蚀选择比,CEA-Leti 研究团队使用 CH₄/N₂ 刻蚀 PS-*b*-PMMA,刻蚀选择比可以达到 10 以上,并且图形的表面比较光滑^[43]。最近 CEA-Leti 研究团队在 300 mm 晶圆上研究发现 CO/H₂ 等离子体对 PMMA 呈现非常高的刻蚀速率,对 PS 无刻蚀影响^[40, 44],使用脉冲、循环方式施加等离子体可以提高图形表面的光滑度^[45]。

DSA 光刻技术中第一阶段嵌段共聚物选择性

刻蚀的另一种方式是湿法刻蚀。由于醋酸能溶解 PMMA,而 PS 不能溶于醋酸,目前主要使用醋酸和 PGMEA 的混合溶液来选择性刻蚀 PMMA,得到纳米图案结构。对于 PS-*b*-PMMA,PS 和 PMMA 均聚物是通过共价键连接,相对比较稳定,很难通过溶解的方式分离 PS 和 PMMA^[46-47]。因此,在进行湿法刻蚀前需要进行紫外光曝光或电子束曝光,使 PMMA 主链和侧链酯基发生断裂和降解,分离 PS 和 PMMA 嵌段,同时 PS 会发生交联增加抗刻蚀性^[48]。经曝光后的自组装共聚物浸没在醋酸和 PGMEA 的混合溶液中,PMMA 嵌段会溶于溶剂而 PS 嵌段不会发生溶解,再利用异丙醇或甲醇洗涤即可得到高分辨图案。CEA-Leti 研究团队在 300 mm 晶圆上进行 PS-*b*-PMMA 的自组装过程,经紫外曝光、醋酸和 PGMEA 混合溶液刻蚀后可以完全移除 PMMA 相得到尺寸均一的接触孔,直径为 20 nm,而未进行紫外光曝光处理的样品,由于 PMMA 与 PS 的共价键未断裂,导致出现一些盲孔^[47]。同时,研究还发现紫外光曝光剂量对图案有较大影响。没有经过紫外光曝光很容易产生盲孔,随着曝光剂量增加,接触孔直径增大,同时图形转移前后接触孔均展现出更好的局部临界尺寸均匀性(LCDU),但是当曝光剂量继续增加时,PMMA 会发生交联,导致接触孔塌缩消失(图 6)^[48]。理论上利用湿法刻蚀工艺,PS 与 PMMA 嵌段的刻蚀选择比可以达到无穷大,非常有利于保留足够高的 PS 作为下一步向基底图形转移的掩模版^[49]。

DSA 光刻技术中刻蚀工艺第二阶段是图形转移过程,主要采用氟基气体来实现图形从掩模版到基底的图形转移,与产线图形转移过程完成相同。为了增加嵌段共聚物在刻蚀过程中的抗刻蚀能力,改善图形的线边缘粗糙度和线宽粗糙度,研究人员开发了连续渗透沉积技术(SIS)^[50-52]。嵌段共聚物中两均聚物极性不同,极性大的嵌段很容易与金属氧化物结合,而非极性嵌段不会与金属原子络合,金属前驱体在外界条件作用下能形成金属氧化物,增强抗刻蚀能力,经选择性刻蚀移除有机相即可形成金属氧化物纳米图案。IMEC 在 300 mm 晶圆上利用 PS-*b*-PMMA 的 DSA 技术形成规整纳米图案,然后以三甲基铝(TMA)为前驱体通过 SIS 技术,在极性 PMMA 区域沉积金属前驱体,经水解后形成 AlO_x 结构,再利用 O₂ 刻蚀移除 PS 和 PMMA,形成 AlO_x 纳米线阵列,最后以该图案作为硬掩模版可以

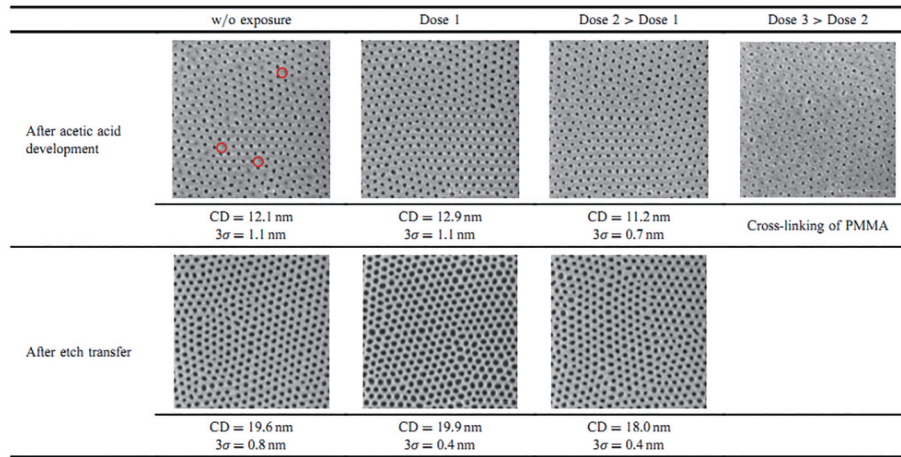


图 6 以醋酸作为显影剂的湿法刻蚀工艺中曝光剂量对转移前后图形质量的影响及不同曝光剂量对应的 SEM 图^[48]

Fig. 6 Influence of exposure dose on pattern quality before and after transfer in wet etching process with acetic acid as developer and SEM images corresponding to different exposure doses^[48]

在硅基底上实现图案转移^[50]。利用 SIS 技术的 EUV 光刻工艺与标准 EUV 工艺相比,新工艺在区域内的 LCDU 提高 60%,线边缘粗糙度减小 10%,纳米缺陷的数量也减少了至少一个数量级^[52]。此外,利用三嵌段共聚物的 DSA 与 SIS 技术相结合,成功将线宽为 8 nm 的线条阵列转移至硅基底^[53]。

2.5 DSA 光刻图形设计

常规的 DSA 光刻技术研究基本都是基于连续线条结构,为了制备非规则图形,IBM 研究团队进一步改进 LiNe Flow,开发出自对准预定制图案法^[54-56]。利用中性交联分子刷作为衬垫材料,然后制备基于氢倍半硅氧烷(HSQ)的预埋藏图案(作为引导模板和刻蚀阻挡层),进行 PS-*b*-PMMA 的

DSA 工艺,选择性刻蚀 PMMA,得到分割的、密度倍增的线条图案,再经过旋涂、烘焙、返刻、旋涂玻璃,最后在硅基底上得到线条头-头分割间距为 30 nm,周期为 35 nm 的线条阵列(图 7)^[56]。当设计合适的图案利用 DSA 光刻技术可以得到由独立线条阵列组成的“IBM”字母图案^[55]。

DSA 光刻技术不仅能实现线条阵列的密度倍增及接触孔尺寸微缩,还能利用椭圆模板实现接触孔密度倍增与尺寸微缩^[57-58]。IMEC 研究团队利用 193 nm 浸没式光刻技术在 300 mm 硅或氮化硅上制备出椭圆形与圆形引导模板,利用 PS-*b*-PMMA 的 DSA 光刻工艺,同时实现接触孔密度倍增和尺寸微缩,经干法刻蚀后可将图案转移至硬掩模版^[57]。除

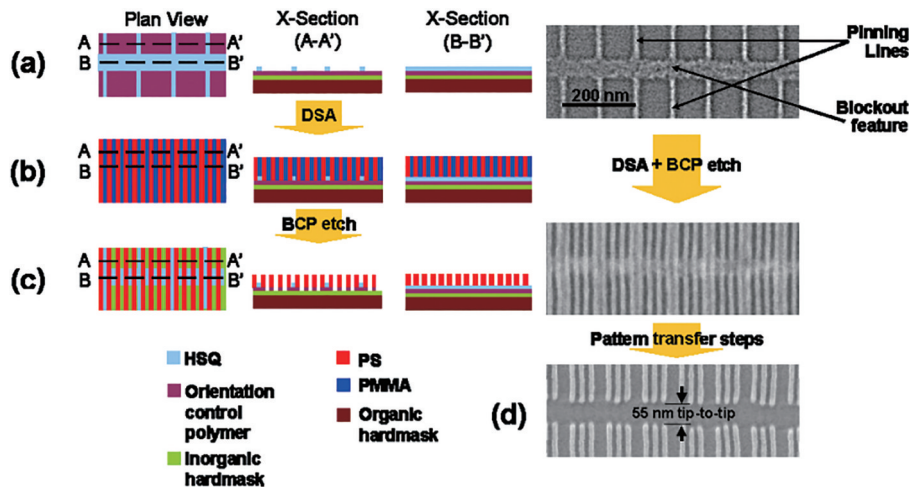


图 7 自对准预定制图案工艺路线示意图。(a)化学引导图案;(b) DSA 过程;(c) O₂刻蚀过程;(d)图案转移过程及对应过程的 SEM 图^[56]

Fig. 7 Schematic of the self-aligned pre-patterning process route. (a) Chemical guiding pattern; (b) DSA process; (c) O₂ etching process; (d) SEM image of pattern transfer process and corresponding process^[56]

了这些周期性图案,集成电路上还存在一些特殊的几何图形。利用嵌段共聚物 PS-*b*-PMMA 与均聚物 PS 和 PMMA 三元共混物在预制的特殊引导模板上,可以实现不同类型的图案结构(图 8)^[59],如不同

弯折角度的最小周期为 65 nm 的弯折线条图案^[60],以及 Jog 型和 T 型图案结构^[61]。因此,利用 DSA 光刻技术可以实现不同几何图案的制备,能够满足集成电路对复杂图案的需求。

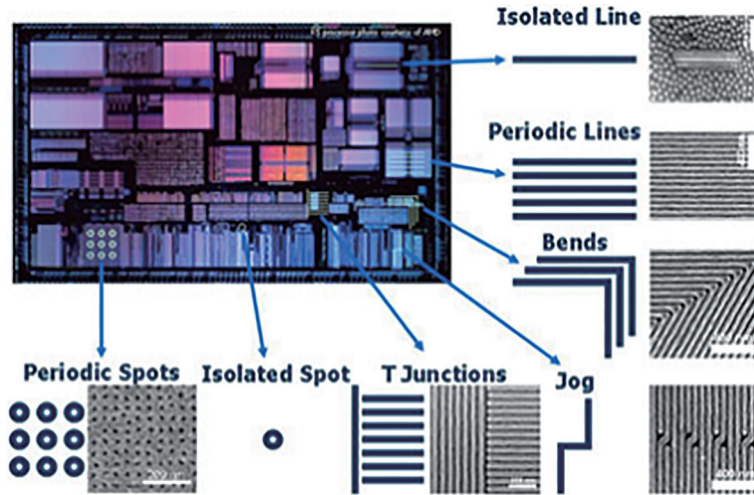


图 8 芯片设计所需图形类型及利用 DSA 光刻技术所形成的图案类型^[59]

Fig. 8 Types of patterns required for chip design and patterns demonstrated by DSA lithography^[59]

2.6 DSA 图形缺陷密度

对于芯片制造而言,缺陷是影响芯片性能的一个重要因素。因此,缺陷密度也是评价 DSA 光刻技术产业化应用的一个重要指标。IMEC 已经在 300 mm 晶圆先导线上,利用基于 LiNe Flow 法的 PS-*b*-PMMA 的 DSA 光刻技术来研究缺陷的类型、产生机制及解决方式^[62-63]。在起始阶段 DSA 光刻技术的缺陷密度达到每平方米 560 个,远高于工业应用标准。经系统研究发现 DSA 光刻工艺过程中产生的很多缺陷如颗粒、位错、桥链、边缘粗糙度等都可以通过 DSA 加工过程中提高材料纯度,改进退火工艺、刻蚀气体和刻蚀时间、曝光剂量以及图案转移过程中刻蚀工艺等方式来降低缺陷密度^[62, 64]。例如,使用纯化后的电子级嵌段共聚物可以完全消除颗粒缺陷影响^[62]。利用不同类型的等离子体处理基体表面,改善基体表面接枝的衬垫或分子刷的相容性,能有效解决因表面性能不均一导致的位错问题^[22]。因此,这两类缺陷是由材料纯度和基底性能引起的,借助常规半导体工艺标准即可解决此类问题,与嵌段共聚物的自组装过程无关。而对于桥链、边缘粗糙度等缺陷大多是由嵌段共聚物中 PMMA 刻蚀过程或者图案转移过程中气体刻蚀共聚物或硅基底所引起,通过优化退火工艺和刻蚀工艺能大幅度降低缺陷密度^[22, 62, 65-67]。对于 DSA 光刻技术而言,图案边缘粗糙度与嵌段共聚物的中单体

单元尺寸大小成正比,与两嵌段之间的相互作用成反比,使用高 χ 值嵌段共聚物也能降低边缘粗糙度^[49]。利用活性可控聚合方法能控制嵌段共聚物的分子量分布。降低聚合物的分子量分布能显著提高图形的质量(降低线边缘和线宽粗糙度)^[68]。此外,在 300 mm 晶圆上利用引导模板诱导嵌段共聚物自组装的过程中降低图形片上含硅抗刻蚀反射层(SiARC)厚度也能有效降低缺陷密度^[69]。目前,基于 PS-*b*-PMMA 的 DSA 光刻技术在利用干法刻蚀移除 PMMA 过程中缺陷密度可以降低到每平方米 0.18 个,而经过图案转移至基底后整体缺陷密度为每平方米 1.2 个(图 9)^[69],接近于产业化应用需求(每平方米 ≤ 1 个)^[70]。总之,经过引导模

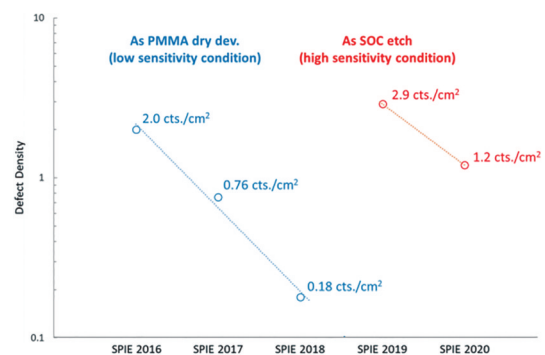


图 9 DSA 光刻技术工艺中缺陷密度的演变史^[69]

Fig. 9 Evolution of defect density in DSA lithography process^[69]

板制备工艺、退火工艺、刻蚀工艺等各步优化可以进一步降低缺陷密度,而缺陷密度也不是影响 DSA 光刻技术在超大规模集成电路应用的最大障碍。

DSA 光刻技术相对于其他技术具有良好的兼容性,可在一定尺寸范围内修复引导模板上的缺陷,提高图形质量^[71-72]。例如,在掩模版上人为引入缺陷,利用 193 nm 曝光制备引导图形时就会在几何图形的边缘处引入缺陷(线条不连续)。利用 PS-*b*-PMMA 在周期为 90 nm 的有缺陷的凹槽引导模板

(凹槽宽度为 45 nm)内进行 DSA 图形化。如图 10 所示,当引导模板边缘断裂间隔尺寸小于 140 nm 时,嵌段共聚物仍然能形成密度倍增的高质量、高分辨线条图案。当边缘断裂间隔尺寸超过该阈值时,无法很好地修复由引导模板质量引入的缺陷问题^[71]。对于集成电路而言,利用常规的光刻技术很难产生如此明显的缺陷。因此,DSA 光刻技术能显著改善由常规光刻技术加工过程中产生的缺陷问题(如边缘不连续和高边缘粗糙度),提高图形化质量。

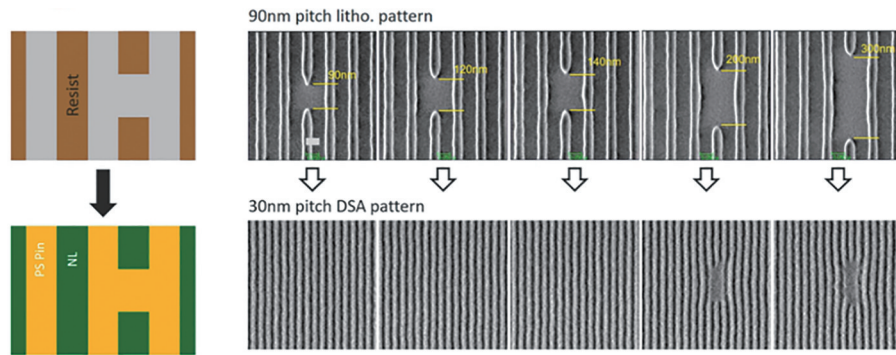


图 10 DSA 光刻技术对引导模板缺陷的自修复能力^[71]

Fig. 10 Self-healing capability of DSA lithography for defects of templates^[71]

2.7 DSA 光刻技术生产成本

光刻技术的成本是通过生产成本(COO)来表示。DSA 光刻工艺相比于其他光刻技术除了能实现更高分辨率图案的制备,另一个优势是成本能显著降低。DSA 光刻技术相对于其他光刻技术能大大减少加工工艺步骤,降低生产成本^[16, 20, 37, 73]。DSA 光刻技术的生产成本大部分消耗于 DSA 图案化,相对于自对准四重图形化(SAQP)技术,仅优化嵌段共聚物的退火工艺就可使生产成本降低 17%^[37]。DSA 光刻技术减少的步骤主要集中在沉积与刻蚀工艺。利用 193 nm 浸没式光刻技术制备

FinFET 器件上周期为 20 nm 的鳍式结构需要使用 SAOP 技术,其中三次使用 SADP 技术,这些繁琐工艺步骤大幅增加了图案的加工难度、精度以及生产成本。利用 DSA 光刻技术只需利用 193 nm 光刻加工出合适尺寸的引导模板,选择与之匹配的嵌段共聚物,通过热退火和刻蚀工艺(包含图案转移)即可实现该尺寸鳍式结构的制备。IBM 利用 DSA 光刻技术实现基于 7 nm 工艺节点的 FinFET 器件制造,与 Baseline 相比工艺步骤数减少了 30%~40%,加工成本降低了 9.5%,而且展现出更高的线宽精度(图 11)^[20]。

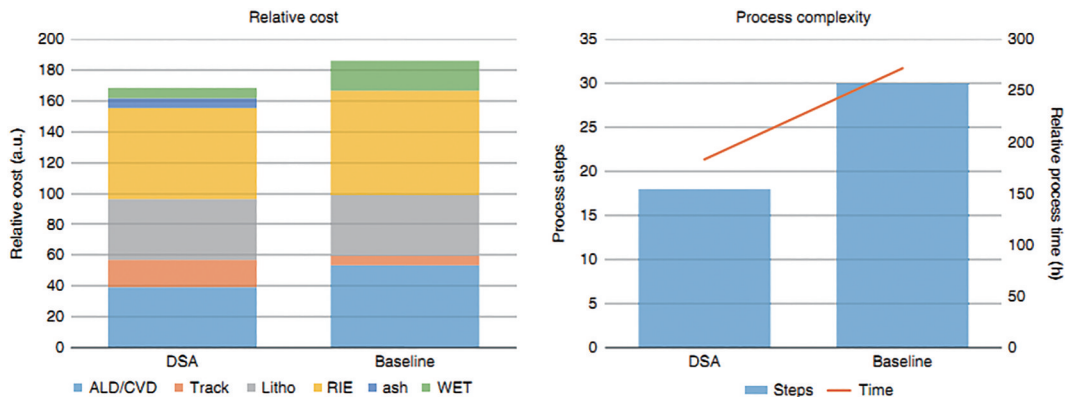


图 11 DSA 与 SAQP Baseline 生产成本与加工步骤的对比图^[20]

Fig. 11 Comparison of production costs and processing steps of DSA and SAQP Baseline^[20]

此外,目前用于先进工艺节点的微纳加工技术,如 193 nm 浸没式光刻、EUV 光刻、NIL 和 DSA 光刻,具有各自的优势和缺点。从分辨率、套刻精

度、产能、缺陷密度和生产成本综合考虑(图 12)^[16], DSA 光刻技术成本也是最低的,各项指标均显示出较高的竞争优势。

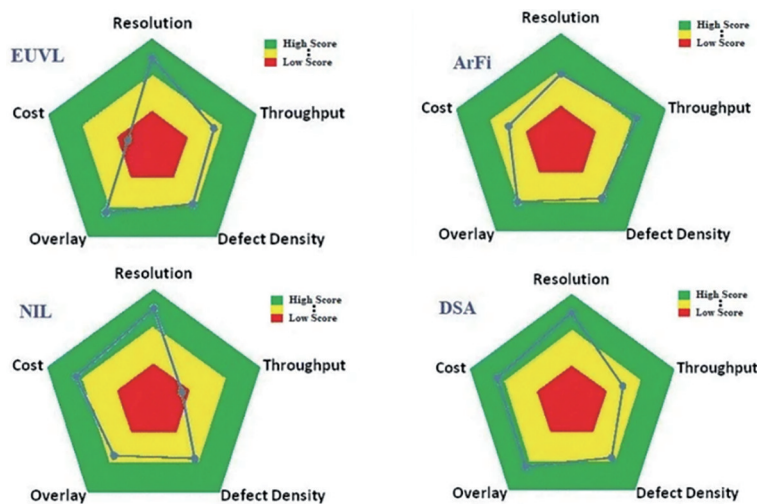


图 12 不同光刻技术的参数指标蜘蛛网状图^[16]

Fig. 12 Parameter index spider charts for different lithography techniques^[16]

2.8 DSA 光刻应用范例

DSA 光刻技术展现出高分辨、高通量、低成本的优势,半导体研究机构已经利用 DSA 光刻技术在 300 mm 晶圆先导线上制备出各种微纳结构应用于

微电子器件制造^[3, 74]。IBM 利用 DSA 光刻技术在 300 mm 晶圆上制备出基于 7 nm 工艺节点的 FinFET 器件(图 13)^[20, 75]。该器件上鳍式结构的特征尺寸为 11.2 nm,与 Baseline 相比具有更低的沟槽

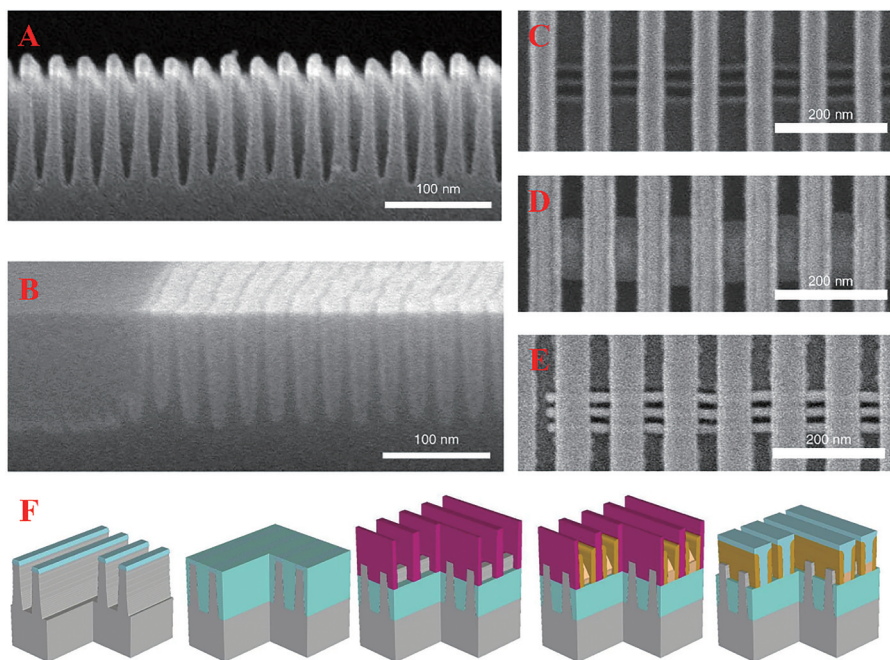


图 13 基于 DSA 光刻技术的 FinFET 器件在不同制备阶段的示意图^[20]。(a) 蚀刻硅栅的横断面图;(b) 填充绝缘氧化物的栅;(c) 形成伪栅;(d) 合并源极与漏极的 SEM 图;(e) 去除伪栅和曝光沟道;(f) 对应的三维结构示意图

Fig. 13 Schematic diagram of different fabrication stages of FinFET devices based on DSA lithography^[20]. (a) Cross-sectional image of etched Si fins; (b) customized fins filled with isolation oxide; (c) dummy gate formation; (d) SEM image of merged source and drain; (e) dummy gate removal and channel exposure; (f) schematic of corresponding three-dimensional structures

误差以及相近的线边缘和线宽粗糙度。同时,与利用 Baseline 制备的 FinFET 器件相比,DSA 技术制备的 FinFET 器件具有相近的沟道电阻和亚阈值摆幅,其值达到 60 mV/decade,接近于理论极限值^[20]。利用高 χ 值嵌段共聚物可以制造 CD 为 8 nm 的 FinFET 器件,电流开关比可以达 $3 \times 10^{6[76-77]}$ 。由于 DSA 易于制备出规整结构的周期性图案,非常适用于制备高密度数据存储设备(BPM)^[76]。PS-*b*-PMMA 在中性分子刷上自组装形成垂直柱状相结构,利用醋酸选择性移除 PMMA 相后得到直径为 20 nm,周期为 40 nm 的接触孔阵列,沉积金属铬后通过热解移除聚合物相形成纳米点(柱)阵列,最后再沉积一层 30 nm 厚的 Al_2O_3 ,可以得到基于金属纳米柱阵列的忆阻器,其阈值电压漂移可以达到 15 V,扫描电压范围达到 $\pm 18 \text{ V}^{[78]}$ 。利用嵌段共聚物 DSA 技术与 NIL 技术相结合制备出柱状结构的磁存储设备,数据存储密度可以达到 2.5 Tb/in^{2[76]}。随后利用层状相嵌段共聚物的 DSA 与 SADP 光刻技术相结合制备出线宽为 10 nm 的 AlO_x 线条阵列来增强抗刻蚀性,用于纳米线阵列图案转移,最终用于制备 BPM,存储密度超过 1.5 Td/in^{2[77]}。同时,也可以利用化学图案诱导高 χ 值嵌段共聚物自组装形成同心圆型 DSA 纳米图案,然后利用再利用第二种嵌段共聚物自组装形成辐射状线条 DSA 图案,两种图案通过纳米压印转移形成周期性方形图案,得到 BPM 的存储密度为 1.5 Td/in^{2[79]}。

3 结束语

在特殊的时代背景下,集成电路芯片制造的“卡脖子”问题引起了学术界、产业界以及大众的密切关注。用于芯片制造的核心光刻技术的重要性不言而喻。鉴于光刻设备与光刻材料开发的难度、成本与时效性,我们亟须提出、评估与发展 EUV 光刻技术之外的替代性工艺路线。本文详细介绍了 DSA 光刻技术的原理及特点。从 DSA 基本原理、材料种类和尺寸、引导图形设计、工艺流程及产线兼容性(包括涂胶、退火、刻蚀等工艺步骤)、成本、缺陷率等方面分析 DSA 与 DUV 混合光刻技术在亚十纳米制造方面所展现出的优势,并重点介绍国外半导体头部企业在 300 mm 晶圆先导线上的 DSA 研究进展,其生产通量与缺陷率水平已经接近量产要求。最后,简要介绍了 DSA 光刻技术在微电子器件制备方面的示范性应用。

DSA 光刻技术是未来有望用于 3 nm 以下逻辑工艺节点,或 10 nm 以下存储工艺节点,制备高性能芯片的辅助性技术。在国际半导体工艺与器件发展路线中,DSA 仍然被列为下一代光刻技术,以后可与低数值孔径 EUV 光刻机结合使用。在 EUV 进入量产之前,DSA 最先在 193 nm 浸没式光刻制备的引导图形上进行验证,并充分展示了与产线的兼容性。基于我国的实际产业现状,我们团队提出利用 DSA 与 DUV 相结合的混合光刻技术来开发亚十纳米分辨率图形化工艺,应用于先进工艺节点芯片制造,实现光刻技术路线自主可控的目标。

嵌段共聚物 DSA 光刻依赖分子水平的自组装机制,彻底颠覆了传统“光学 + 掩模”光刻技术的工作原理,是一种具有竞争力的高分辨图形化解决方案。在相同的引导图形基础上,DSA 光刻能够实现不同类型和尺寸大小的图案的灵活调控,而且光刻工艺使用单一组分的嵌段共聚物作为光刻材料,能简化光刻材料生产工艺,缩短研发周期,并避免光刻胶存储过程中存在的不稳定性问题。DSA 光刻工艺自 2007 年被列入国际半导体光刻工艺发展路线图以来,已在工艺流程开发和图形质量方面取得长足的进步,先后在 IMEC 和 IBM 等研究机构的 300 mm 先导线上试运行。通过对引导图形和光刻材料的持续优化,产业界所关注的 DSA 图形缺陷密度问题已经得到有效解决,接近量产应用要求。DSA 与 DUV 相结合的混合光刻技术在 FinFET 前道工艺、接触孔微缩后道工艺和高密度存储等方面具有实际的应用潜力。此外,高 χ 值、低分子量的新一代嵌段共聚物的退火时间可降低至一分钟以内,等效产能可以达到每小时 150 片的量产水平。虽然 DSA 光刻技术已经经历了从实验室到工业界的关键技术转移阶段,但是 DSA 光刻技术的产业生态尚未完全形成,需要融合 DSA 工艺参数的电子设计自动化(EDA)设计的积极参与,才能将这种变革性技术真正应用于生产实践。

参 考 文 献

- [1] 胡晓华,熊诗圣. 先进光刻技术:导向自组装[J]. 应用化学, 2021, 38(9): 1029-1078.
Hu X H, Xiong S S. Advanced lithography: directed self-assembly[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2021, 38(9): 1029-1078.
- [2] 韦亚一. 超大规模集成电路先进光刻理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2016.

- Wei Y Y. Advanced lithography theory and application of VLSI[M]. Beijing: Science Press, 2016.
- [3] Hu X H, Xiong S S. Fabrication of nanodevices through block copolymer self-assembly[J]. *Frontiers in Nanotechnology*, 2022, 4: 762996.
- [4] 茅言杰, 李思坤, 王向朝, 等. 基于光刻胶三维形貌的光刻多参数联合优化方法[J]. *光学学报*, 2020, 40(4): 0422002.
Mao Y J, Li S K, Wang X Z, et al. Multi-parameter joint optimization for lithography based on photoresist topography model[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(4): 0422002.
- [5] 朱思羽, 杨宝喜, 马晓喆, 等. 光刻机环状多分区高能量利用率光瞳校正研究[J]. *中国激光*, 2021, 48(17): 1704001.
Zhu S Y, Yang B X, Ma X Z, et al. Research on high energy efficiency pupil correction based on multi-ring partition in photolithography machine[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(17): 1704001.
- [6] 杨晶晶, 范杰, 马晓辉, 等. 基于多层抗蚀剂的 GaAs 基微纳光栅深刻蚀工艺[J]. *中国激光*, 2022, 49(3): 0313002.
Yang J J, Fan J, Ma X H, et al. Deep etching process of GaAs-based micro-nano grating based on multilayer resist[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(3): 0313002.
- [7] Minegishi S, Naruoka T, Nagai T. Directed self assembly materials for semiconductor lithography[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2013, 26(6): 793-800.
- [8] Pan D Z. Directed self-assembly for advanced chips [J]. *Nature Electronics*, 2018, 1(10): 530-531.
- [9] Yaegashi H, Oyama K, Yamauchi S, et al. Opportunities and challenges in scaling[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2014, 27(6): 731-738.
- [10] Yaegashi H, Oyama K, Yamauchi S, et al. Enabled scaling capability with self-aligned multiple patterning process[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2014, 27(4): 491-496.
- [11] Neisser M. International roadmap for devices and systems lithography roadmap[J]. *Journal of Micro/Nanopatterning, Materials, and Metrology*, 2021, 20(4): 044601.
- [12] van Schoot J, Lok S, van Setten E, et al. High-NA EUV lithography exposure tool: advantages and program progress[J]. *Proceedings of SPIE*, 2021, 11517: 1151712.
- [13] Li L, Liu X, Pal S, et al. Extreme ultraviolet resist materials for sub-7 nm patterning[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(16): 4855-4866.
- [14] Kwak J, Mishra A K, Lee J, et al. Fabrication of sub-3 nm feature size based on block copolymer self-assembly for next-generation nanolithography[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(17): 6813-6818.
- [15] Chen Y, Xiong S S. Directed self-assembly of block copolymers for sub-10 nm fabrication[J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2020, 2(3): 032006.
- [16] Hasan R M M, Luo X C. Promising lithography techniques for next-generation logic devices[J]. *Nanomanufacturing and Metrology*, 2018, 1(2): 67-81.
- [17] Jeong S J, Kim J Y, Kim B H, et al. Directed self-assembly of block copolymers for next generation nanolithography[J]. *Materials Today*, 2013, 16(12): 468-476.
- [18] Singh A, Chan B T, Parnell D, et al. Patterning sub-25 nm half-pitch hexagonal arrays of contact holes with chemo-epitaxial DSA guided by ArFi pre-patterns[J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9425: 94250X.
- [19] Liu C C, Thode C J, Rincon Delgadillo P A, et al. Towards an all-track 300 mm process for directed self-assembly[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 2011, 29(6): 06F203.
- [20] Liu C C, Franke E, Mignot Y, et al. Directed self-assembly of block copolymers for 7 nanometre FinFET technology and beyond[J]. *Nature Electronics*, 2018, 1(10): 562-569.
- [21] Liu C C, Yoshimoto K, de Pablo J D, et al. Directed self-assembly of block copolymers[M]. Boston: CRC Press: 2020: 767-824.
- [22] Cacho M G G, Pimenta-Barros P, Argoud M, et al. Etching of sub-10 nm half-pitch high Chi block copolymers for directed self-assembly (DSA) application [J]. *Microelectronic Engineering*, 2020, 230: 111369.
- [23] Mai Y Y, Eisenberg A. Self-assembly of block copolymers[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(18): 5969-5985.
- [24] Sinturel C, Bates F S, Hillmyer M A. High χ -low N block polymers: how far can we go? [J]. *ACS Macro Letters*, 2015, 4(9): 1044-1050.
- [25] Li Z L, Tang M, Liang S, et al. Bottlebrush polymers: from controlled synthesis, self-assembly, properties to applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 116: 101387.

- [26] Bates F S, Fredrickson G H. Block copolymer thermodynamics: theory and experiment[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1990, 41: 525-557.
- [27] Park S M, Stoykovich M, Ruiz R, et al. Directed assembly of lamellae-forming block copolymers by using chemically and topographically patterned substrates[J]. Advanced Materials, 2007, 19(4): 607-611.
- [28] Kim S O, Solak H H, Stoykovich M P, et al. Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates[J]. Nature, 2003, 424(6947): 411-414.
- [29] 李自力, 徐兴冉, 湛江浩, 等. 先进光刻材料[J]. 应用化学, 2022, 10.19894/j.issn.1000-0518.220031.
Li Z L, Xu X R, Zhan J H, et al. Advanced materials for lithography[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2022, 10.19894/j.issn.1000-0518.220031.
- [30] Russell T P, Hjelm R P, Seeger P A. Temperature dependence of the interaction parameter of polystyrene and poly(methyl methacrylate) [J]. Macromolecules, 1990, 23(3): 890-893.
- [31] Manouras T, Argitis P. High sensitivity resists for EUV lithography: a review of material design strategies and performance results[J]. Nanomaterials, 2020, 10(8): 1593.
- [32] Luo C Y, Xu C C, Lv L, et al. Review of recent advances in inorganic photoresists[J]. RSC Advances, 2020, 10(14): 8385-8395.
- [33] Han E, Kang H M, Liu C C, et al. Graphoepitaxial assembly of symmetric block copolymers on weakly preferential substrates[J]. Advanced Materials, 2010, 22(38): 4325-4329.
- [34] Cheng J Y, Sanders D P, Truong H D, et al. Simple and versatile methods to integrate directed self-assembly with optical lithography using a polarity-switched photoresist[J]. ACS Nano, 2010, 4(8): 4815-4823.
- [35] Jeong S J, Kim J E, Moon H S, et al. Soft graphoepitaxy of block copolymer assembly with disposable photoresist confinement[J]. Nano Letters, 2009, 9(6): 2300-2305.
- [36] Liu C C, Han E, Onses M S, et al. Fabrication of lithographically defined chemically patterned polymer brushes and mats[J]. Macromolecules, 2011, 44(7): 1876-1885.
- [37] Pathangi H, Stokhof M, Knaepen W, et al. Improved cost-effectiveness of the block co-polymer anneal process for DSA[J]. Proceedings of SPIE, 2016, 9777: 97771Z.
- [38] Suh H S, Mannaert G, Vandebroek N, et al. Development of high-Chi directed self-assembly process based on key learning from PS-b-PMMA system[J]. Proceedings of SPIE, 2021, 11612: 116120P.
- [39] Li X M, Li J, Wang C X, et al. Fast self-assembly of polystyrene-b-poly(fluoro methacrylate) into sub-5 nm microdomains for nanopatterning applications [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(9): 2535-2540.
- [40] Sarrazin A, Posseme N, Pimenta-Barros P, et al. PMMA removal selectivity to polystyrene using dry etch approach[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2016, 34(6): 061802.
- [41] Oehrlein G S, Phaneuf R J, Graves D B. Plasma-polymer interactions: a review of progress in understanding polymer resist mask durability during plasma etching for nanoscale fabrication[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2011, 29(1): 010801.
- [42] Farrell R A, Petkov N, Shaw M T, et al. Monitoring PMMA elimination by reactive ion etching from a lamellar PS-*b*-PMMA thin film by *ex situ* TEM methods[J]. Macromolecules, 2010, 43(20): 8651-8655.
- [43] Sarrazin A, Posseme N, Pimenta-Barros P, et al. New CH₄-N₂ dry etch chemistry for poly(methyl methacrylate) removal without consuming polystyrene for lamellar copolymers application[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2019, 37(3): 030601.
- [44] Barros P P, Barnola S, Gharbi A, et al. Etch challenges for DSA implementation in CMOS via patterning[J]. Proceedings of SPIE, 2014, 9054: 90540G.
- [45] Miyazoe H, Jagtiani A V, Tsai H Y, et al. Highly selective dry etching of polystyrene-poly(methyl methacrylate) block copolymer by gas pulsing carbon monoxide-based plasmas[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(20): 204001.
- [46] Servin I, Tiron R, Gharbi A, et al. Contact hole shrink by directed self-assembly: process integration and stability monitored on 300 mm pilot line[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2014, 53(6S): 06JC05.
- [47] Gharbi A, Tiron R, Pimenta Barros P, et al.

- PMMA removal options by wet development in PS-*b*-PMMA block copolymer for nanolithographic mask fabrication[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2015, 33(5): 051602.
- [48] Seino Y, Yonemitsu H, Sato H, et al. Contact hole shrink process using directed self-assembly[J]. *Proceedings of SPIE*, 2012, 8323: 83230Y.
- [49] Rathsack B, Somervell M, Hooge J, et al. Pattern scaling with directed self assembly through lithography and etch process integration[J]. *Proceedings of SPIE*, 2012, 8323: 83230B.
- [50] Singh A, Knaepen W, Sayan S, et al. Impact of sequential infiltration synthesis on pattern fidelity of DSA lines[J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9425: 94250N.
- [51] Baryshnikova M, de Simone D, Knaepen W, et al. Sequential infiltration synthesis for line edge roughness mitigation of EUV resist[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2017, 30(6): 667-670.
- [52] Vanelderen P, Blanco V, Mao M, et al. Impact of sequential infiltration synthesis (SIS) on roughness and stochastic nano-failures for EUVL patterning[J]. *Proceedings of SPIE*, 2019, 10957: 109570S.
- [53] Xiong S S, Wan L, Ishida Y, et al. Directed self-assembly of triblock copolymer on chemical patterns for sub-10-nm nanofabrication via solvent annealing [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7855-7865.
- [54] Doerk G S, Cheng J Y, Singh G, et al. Enabling complex nanoscale pattern customization using directed self-assembly[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5805.
- [55] Cheng J, Doerk G S, Rettner C T, et al. Customization and design of directed self-assembly using hybrid prepatterns[J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9423: 942307.
- [56] Doerk G S, Cheng J Y, Rettner C T, et al. Deterministically isolated gratings through the directed self-assembly of block copolymers[J]. *Proceedings of SPIE*, 2013, 8680: 86800Y.
- [57] Doise J, Bekaert J, Chan B T, et al. Implementation of surface energy modification in graphoepitaxy directed self-assembly for hole multiplication[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2015, 33(6): 06F301.
- [58] Bekaert J, Doise J, Kuppusswamy V K M, et al. Contact hole multiplication using grapho-epitaxy directed self-assembly: process choices, template optimization, and placement accuracy[J]. *Proceedings of SPIE*, 2014, 9231: 92310R.
- [59] Herr D J C. Directed block copolymer self-assembly for nanoelectronics fabrication[J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 26(2): 122-139.
- [60] Stoykovich M P, Müller M, Kim S O, et al. Directed assembly of block copolymer blends into nonregular device-oriented structures[J]. *Science*, 2005, 308(5727): 1442-1446.
- [61] Stoykovich M P, Kang H M, Daoulas K C, et al. Directed self-assembly of block copolymers for nanolithography: fabrication of isolated features and essential integrated circuit geometries[J]. *ACS Nano*, 2007, 1(3): 168-175.
- [62] Gronheid R, Delgadillo P R, Pathangi H, et al. Defect reduction and defect stability in IMEC's 14 nm half-pitch chemo-epitaxy DSA flow[J]. *Proceedings of SPIE*, 2014, 9049: 904905.
- [63] Delgadillo P R, Suri M, Durant S, et al. Defect source analysis of directed self-assembly process[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2013, 12(3): 031112.
- [64] Li J J, Rincon-Delgadillo P, Suh H S, et al. Kinetics of defect annihilation in chemo-epitaxy directed self-assembly[J]. *Proceedings of SPIE*, 2019, 10960: 109600V.
- [65] Gusmão Cacho M G, Benotmane K, Le Penne A, et al. Study of plasma etching impact on chemoepitaxy directed self-assembly[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2021, 39(3): 033004.
- [66] Pound-Lana G, Bézard P, Petit-Etienne C, et al. Dry-etching processes for high-aspect-ratio features with sub-10 nm resolution high- χ block copolymers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(41): 49184-49193.
- [67] Suh H S, Dudash V, Lorusso G, et al. Roughness study on line and space patterning with chemo-epitaxy directed self-assembly[J]. *Proceedings of SPIE*, 2020, 11326: 113260X.
- [68] Wang Z J, Wylie K, Marić M L. Synthesis of narrow molecular weight distribution copolymers for ArF photoresist materials by nitroxide mediated polymerization[J]. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2017, 11(3): 1600029.
- [69] Muramatsu M, Nishi T, Ido Y, et al. Defect mitigation of chemo-epitaxy DSA patterns[J]. *Proceedings of SPIE*, 2020, 11326: 113260Y.
- [70] Suh H, Delabie A, Armini S. Building patterns from

- the bottom: a complementary approach to lithography [J]. *Semiconductor Digest*, 2020, 2: 14-19.
- [71] Muramatsu M, Nishi T, Ido Y, et al. DSA process optimization for high volume manufacturing[J]. *Proceedings of SPIE*, 2021, 11610: 116100N.
- [72] Rincon Delgadillo P A, Gronheid R, Thode C J, et al. All track directed self-assembly of block copolymers: process flow and origin of defects[J]. *Proceedings of SPIE*, 2012, 8323: 83230D.
- [73] Landis S, Teyssedre H, Claveau G, et al. Nanoimprint, DSA, and multi-beam lithography: patterning technologies with new integration challenges [J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10149: 101490K.
- [74] Kagan C R, Hyeon T, Kim D H, et al. Self-assembly for electronics[J]. *MRS Bulletin*, 2020, 45 (10): 807-814.
- [75] Tsai H, Miyazoe H, Vora A, et al. High Chi block copolymer DSA to improve pattern quality for FinFET device fabrication[J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 9779: 977910.
- [76] Li D X, Chien C L, Wei X N, et al. Sub-10 nm silicon FinFET devices on SOI substrate made by block copolymer lithography[C]//2018 14th IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology, October 31-November 3, 2018, Qingdao, China. New York: IEEE Press, 2018.
- [77] Doerk G S, Gao H, Wan L, et al. Transfer of self-aligned spacer patterns for single-digit nanofabrication [J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(8): 085304.
- [78] Hong A J, Liu C C, Wang Y, et al. Metal nanodot memory by self-assembled block copolymer lift-off [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(1): 224-229.
- [79] Xiong S S, Chapuis Y A, Wan L, et al. Directed self-assembly of high-Chi block copolymer for nano fabrication of bit patterned media via solvent annealing [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(41): 415601.