



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106243513 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(21)申请号 201610382359.9

(22)申请日 2016.06.01

(30)优先权数据

62/170534 2015.06.03 US

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

申请人 罗门哈斯电子材料有限责任公司

(72)发明人 V·吉安 M·李 H·X·周

J·K·朴 P·D·赫斯泰达

J·W·成

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 胡嘉倩 陈哲锋

(51)Int. Cl.

C08L 23/14(2006.01)

C08L 23/08(2006.01)

C08L 23/16(2006.01)

C08L 53/00(2006.01)

C08F 297/08(2006.01)

G03F 1/76(2012.01)

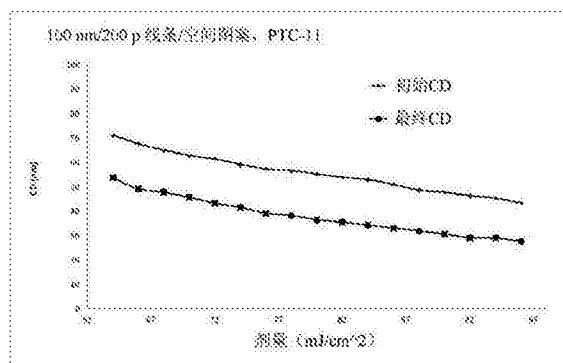
权利要求书1页 说明书23页 附图2页

(54)发明名称

用于图案处理的组合物和方法

(57)摘要

图案处理组合物包含嵌段共聚物和有机溶剂。所述嵌段共聚物包含第一嵌段和第二嵌段。所述第一嵌段包含由第一单体形成的单元，所述第一单体包含烯系不饱和可聚合基团和氢受体基团，其中所述氢受体基团是含氮基团。所述第二嵌段包含由第二单体形成的单元，所述第二单体包含烯系不饱和可聚合基团和环状脂肪族基团。其中：(i)所述第二嵌段包含由第三单体形成的单元，所述第三单体包含烯系不饱和可聚合基团，并且所述第二单体与所述第三单体不同；和/或(ii)所述嵌段共聚物包含第三嵌段，所述第三嵌段包含由第四单体形成的单元，所述第四单体包含烯系不饱和可聚合基团，其中所述第四单体与所述第一单体和所述第二单体不同。还提供使用所描述的组合物图案处理方法。所述图案处理组合物和方法在半导体装置制造中发现特定可应用性，用于提供高分辨率图案。



1. 一种图案处理组合物,其包含嵌段共聚物和有机溶剂,其中所述嵌段共聚物包含第一嵌段和第二嵌段,其中所述第一嵌段包含由第一单体形成的单元,所述第一单体包含烯系不饱和和可聚合基团和氢受体基团,其中所述氢受体基团是含氮基团,并且所述第二嵌段包含由第二单体形成的单元,所述第二单体包含烯系不饱和和可聚合基团和环状脂肪族基团,并且其中:(i)所述第二嵌段包含由第三单体形成的单元,所述第三单体包含烯系不饱和和可聚合基团,并且所述第二单体与所述第三单体不同;和/或(ii)所述嵌段共聚物包含第三嵌段,所述第三嵌段包含由第四单体形成的单元,所述第四单体包含烯系不饱和和可聚合基团,其中所述第四单体与所述第一单体和所述第二单体不同。

2. 根据权利要求1所述的图案处理组合物,其中所述含氮基团选自胺、酰胺和吡啶。

3. 根据权利要求2所述的图案处理组合物,其中所述第一单体是甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯或乙烯基吡啶。

4. 根据权利要求1到3中任一权利要求所述的图案处理组合物,其中所述环状脂肪族基团是单环的。

5. 根据权利要求1到3中任一权利要求所述的图案处理组合物,其中所述环状脂肪族基团是多环的。

6. 根据权利要求1到5中任一权利要求所述的图案处理组合物,其中所述环状脂肪族基团选自任选地经取代的环己基、任选地经取代的金刚烷基和任选地经取代的降冰片基中的一种或多种。

7. 根据权利要求1到6中任一权利要求所述的图案处理组合物,其中所述第二嵌段包含由第三单体形成的单元,其中所述第三单体包含脂肪族基团和/或芳香族基团。

8. 根据权利要求1到7中任一权利要求所述的图案处理组合物,其中所述组合物包含所述第三嵌段,所述第三嵌段包含由第四单体形成的单元,其中所述第四单体包含脂肪族基团和/或芳香族基团。

9. 根据权利要求1到8中任一权利要求所述的图案处理组合物,其中所述第一嵌段不含酸不稳定基团。

10. 根据权利要求1到9中任一权利要求所述的图案处理组合物,其中所述嵌段共聚物是自由氟烷基。

11. 一种图案处理方法,其包含:

(a)提供半导体衬底,其在其表面上包含图案化特征;

(b)向所述图案化特征施用根据权利要求1到10中任一权利要求所述的图案处理组合物;以及

(c)从所述衬底洗去残余图案处理组合物,留下结合到所述图案化特征的第一聚合物部分。

12. 根据权利要求11所述的图案处理方法,其中所述图案化特征是光致抗蚀剂图案。

用于图案处理的组合物和方法

技术领域

[0001] 本发明大体上涉及电子装置的制造。更确切地说,本发明涉及用于处理图案的组合物和使用所述组合物的图案处理方法。所述组合物和方法发现在用于形成精细图案的负型显影收缩工艺中制造半导体装置的具体用途。

背景技术

[0002] 在半导体制造业中,使用光致抗蚀剂材料将图案转移到安置在半导体衬底上的一个或多个底层,例如金属、半导体和介电层,以及所述衬底本身。为了提高半导体装置的集成密度和允许形成尺寸在纳米范围内的结构,已开发且继续开发具有高分辨率能力的光致抗蚀剂和光刻处理工具。

[0003] 正型化学放大光致抗蚀剂常规地用于使用正型显影(PTD)方法的高分辨率处理。在PTD方法中,光致抗蚀剂层的曝光区域可溶于显影剂溶液(通常水性碱性显影剂)中,且从衬底表面去除,而不溶于显影剂的未曝光区在显影之后保留以形成正像。为了改进光刻性能,已开发浸没光刻工具以有效地提高成像装置,例如具有KrF或ArF光源的扫描仪的镜头的数值孔径(NA)。这通过在成像装置的最后一个表面与半导体晶片的上表面之间使用相对高折射率流体(即浸没流体)实现。

[0004] 从材料和处理观点已作出大量努力使实际分辨率延伸超过正型显影实现的分辨率。一个这类实例为负型显影(NTD)方法。NTD方法通过利用使用亮场掩模印刷临界暗场层获得的优良成像质量而允许相比于标准正型成像改进的分辨率和工艺窗口。NTD抗蚀剂通常采用具有酸不稳定(在本文中也称为酸可裂解)基团和光酸产生剂的树脂。暴露于光化辐射使得光酸产生剂形成酸,其在曝光后烘烤期间导致酸不稳定基团裂解,在曝光区域中产生极性开关。因此,在抗蚀剂的曝光区域与未曝光区域之间产生可溶性特征的差异,使得抗蚀剂的未曝光区域可以通过有机溶剂显影剂去除,留下由不溶性曝光区域产生的图案。

[0005] 为了进一步将分辨能力延伸到通过标准抗蚀图案化技术通常获得的那些之外,已提出各种用于图案收缩的方法。这些方法涉及增加抗蚀图案侧壁的有效厚度以减小(即“收缩”)例如相邻线条之间或沟槽或穿孔图案内的间距。以这种方式,可以使得例如由图案形成的沟槽和接触孔的特征较小。已知收缩技术包括例如化学气相沉积(CVD)辅助、酸扩散抗蚀生长、热流动和聚合物掺合物自组装。

[0006] CVD辅助收缩方法(参看K.Oyama等人,“朝向22nm节点的强化光致抗蚀剂收缩方法技术(The enhanced photoresist shrink process technique toward 22nm node)”《国际光学工程学会会刊7972(Proc.SPIE 7972)》,抗蚀材料和处理技术的进步(Advances in Resist Materials and Processing Technology)XXVIII,79722Q(2011))使用在包括例如接触孔、线条/空间或沟槽图案的光致抗蚀剂图案上方形成的CVD沉积层。CVD材料经回蚀(etch back),留下抗蚀图案的侧壁上的材料。这增加抗蚀图案的有效横向尺寸,进而减少曝光待蚀刻的底层的开放区。CVD辅助收缩技术需要使用成本高的CVD和蚀刻工具,提高方法的复杂度且就方法通量来说不利。

[0007] 在酸扩散抗蚀生长方法(也称为RELACS方法)(参看L.Peters,“抗蚀剂加入次λ革命(Resists Join the Sub-λ Revolution)”,《半导体国际(Semiconductor International)》,1999.9)中,在PTD产生的抗蚀图案化表面上涂布酸催化可交联材料。材料的交联通过在烘烤步骤期间扩散到可交联材料中的存在于抗蚀图案中的酸组分催化。交联在酸扩散区中的抗蚀图案附近的材料中进行以在图案侧壁上形成涂层,进而减小图案的开放区的横向尺寸。这一方法通常遭受疏密线宽偏差(iso-dense bias;IDB),其中视邻近抗蚀图案的密度(它们之间的距离)而定,抗蚀图案上的交联层跨越模具表面不均匀地生长。因此,基于图案密度,模具上相同特征的“收缩”程度可能变化。这可能对于打算成为相同装置的装置导致跨越模具的图案化缺陷和电特征变化。

[0008] 聚合物掺合物自组装(参看Y.Namie等人,“用于定向自组装的聚合物掺合物(Polymer blends for directed self-assembly)”,《国际光学工程学会会刊8680》,替代光刻技术V(Alternative Lithographic Technologies V),86801M(2013))涉及在光致抗蚀剂图案上涂布含有亲水性和疏水性聚合物的不可混溶掺合物的组合物。组合物随后经退火,使得聚合物相分离,其中亲水性聚合物优先分离到抗蚀图案侧壁且疏水性聚合物填充抗蚀图案侧壁之间的体积的其余部分。疏水性聚合物随后通过溶剂显影去除,留下抗蚀图案侧壁上的亲水性聚合物。已发现聚合物掺合物自组装遭受邻近和尺寸效应。由于收缩比是由两种聚合物的体积比决定,因此所有特征通过相同相对百分比而不是通过相同绝对量收缩。这可能导致与关于酸扩散抗蚀生长技术描述的不同问题。

[0009] 所属领域中持续需要解决与现有技术水平有关的一个或多个问题并且允许在电子装置制造中形成精细图案的改进图案处理组合物和图案处理方法。

发明内容

[0010] 根据本发明的第一方面,提供图案处理组合物。所述组合物包含嵌段共聚物和有机溶剂。所述嵌段共聚物包含第一嵌段和第二嵌段,其中所述第一嵌段包含由第一单体形成的单元,所述第一单体包含烯系不饱和可聚合基团和氢受体基团,其中氢受体基团是含氮基团。第二嵌段包含由第二单体形成的单元,所述第二单体包含烯系不饱和可聚合基团和环状脂肪族基团,并且其中:(i)第二嵌段包含由第三单体形成的单元,所述第三单体包含烯系不饱和可聚合基团,并且所述第二单体与所述第三单体不同;和/或(ii)嵌段共聚物包含第三嵌段,所述第三嵌段包含由第四单体形成的单元,所述第四单体包含烯系不饱和可聚合基团,其中所述第四单体与所述第一单体和所述第二单体不同。

[0011] 根据本发明的另一个方面,提供图案处理方法。所述方法包含:(a)提供半导体衬底,其在表面上包含图案化特征;(b)向图案化特征施用如本文中所描述的图案处理组合物;以及(c)将残余图案处理组合物从衬底洗去,留下结合到图案化特征的第一聚合物部分。

[0012] 还提供由本文中所描述的方法形成的涂布的衬底和电子装置。本发明尤其适用于制造提供高分辨率图案的半导体装置。

[0013] 本文中所使用的术语仅出于描述特定实施例的目的,并且不打算限制本发明。除非上下文另作明确指示,否则如本文所使用,单数形式“一(a/an)”和“所述(the)”打算既包括单数形式又包括复数形式。如聚合物结构中所用的缩写“b”和“r”分别指的是嵌段聚合物

和随机聚合物。

附图说明

[0014] 将参考以下附图描述本发明,其中相同参考标号指示相同特征,并且其中:

[0015] 图1A-F为用于根据本发明的图案处理方法的工艺流程;以及

[0016] 图2为用根据本发明的图案处理组合物处理之前和之后CD随光致抗蚀剂线条/空间图案的剂量变化的曲线。

具体实施方式

[0017] 图案处理组合物

[0018] 本发明的图案处理组合物包括嵌段共聚物和有机溶剂。所述嵌段共聚物包含第一嵌段和第二嵌段,其中所述第一嵌段包含由第一单体形成的单元,所述第一单体包含烯系不饱和可聚合基团和氢受体基团,所述氢受体基团是含氮基团。所述第二嵌段包含由第二单体形成的单元,所述第二单体包含烯系不饱和可聚合基团和环状脂肪族基团。第二嵌段包含由第三单体形成的单元,所述第三单体包含烯系不饱和可聚合基团,并且所述第二单体与第三单体不同;和/或嵌段共聚物包含第三嵌段,所述第三嵌段包含由第四单体形成的单元,所述第四单体包含烯系不饱和可聚合基团,其中所述第四单体与所述第一单体和所述第二单体不同。

[0019] 当涂布于图案(例如NTD形成的光致抗蚀剂图案,例如接触孔、沟槽或线条和空间图案)时,所述组合物不管特征尺寸或密度都允许一致收缩值。也就是说,组合物允许获得具有最小接近性偏差或无接近性偏差的收缩图案。另外,图案处理组合物可以使用旋涂工具涂布,进而允许在与光致抗蚀剂图案化方法的整合中的简化处理和简易性。

[0020] 嵌段共聚物通常由具有烯系不饱和可聚合基团的单体形成的单元制成。优选此类单体是具有独立地选自乙烯基的可聚合基团的那些单体,例如(C1到C3烷基或卤烷基)丙烯酸酯。适合卤基烷基丙烯酸酯包括例如氟烷基丙烯酸酯、氯烷基丙烯酸酯、溴烷基丙烯酸酯和碘烷基丙烯酸酯,优选为氟烷基丙烯酸酯。嵌段共聚物可任选地不含卤烷基,例如不含氟烷基、氯烷基、溴烷基和/或碘烷基。

[0021] 适于图案处理组合物的嵌段共聚物可包括两个或更多个嵌段,例如两个、三个、四个或更多个嵌段。构成共聚物的一个或多个嵌段可独立地选自例如直链嵌段、分支链嵌段、星形嵌段、树枝状嵌段以及其组合。通常,嵌段共聚物为直链共聚物,其中共聚物的各嵌段为直链嵌段。共聚物的嵌段可形成例如含有两个或更多个不同单元、例如两个、三个、四个或更多个不同单元的均聚物或共聚物。

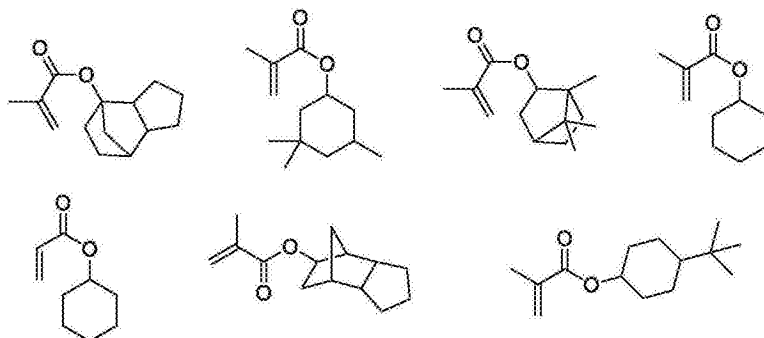
[0022] 嵌段共聚物由于抗蚀图案化处理期间的脱除保护基而能够例如通过与存在于抗蚀图案上的酸基和/或醇基键结而粘附到NTD形成的光致抗蚀剂图案。嵌段共聚物具有第一嵌段,所述第一嵌段包含用于将嵌段共聚物连接到抗蚀图案的经脱除保护基的基团的锚定基团。锚定组分包括包含含氮氢受体基团的单元。嵌段共聚物具有第二嵌段,所述第二嵌段直接或间接连接到第一嵌段以向嵌段共聚物添加额外长度,从而有效增加抗蚀图案的尺寸。第二嵌段包括包含环状脂肪族部分的单元。第二嵌段优选地有效提供具有低线宽粗糙度(LWR)的平滑表面。

[0023] 第一嵌段的锚定基团侧接到聚合物主链。第一嵌段的聚合物主链通常由具有烯系不饱和和可聚合基团(优选乙烯基)的单体(例如(C1到C3烷基或卤烷基)丙烯酸酯,例如氟烷基丙烯酸酯,以及乙烯基吡啶)形成的单元制成。含有氢受体的基团与抗蚀图案的表面处的经脱除保护基的酸基团和/或醇基团有效形成键,优选离子键或氢键。含有氢受体的基团为含氮基团。适合含氮基团可以与抗蚀图案表面处的酸基团形成离子键。适合含氮基团包括例如一个或多个选自以下的基团:胺,例如伯胺,例如N-甲基胺、N-乙基胺、1-氨基丙烷、2-氨基丙烷以及N-叔丁基胺,仲胺,例如二甲基胺、甲基乙基胺以及二乙基胺,以及叔胺,例如三甲胺;酰胺,例如烷基酰胺,例如N-甲基酰胺、N-乙基酰胺、N-苯基酰胺以及N,N-二甲基酰胺;亚胺,例如伯和仲醛亚胺和酮亚胺;二嗪,例如任选被取代的吡嗪、嘧啶、吩嗪;二唑,例如任选被取代的吡唑、噁二唑和咪唑;任选被取代的吡啶,例如吡啶、2-乙烯基吡啶和4-乙烯基吡啶;吡啶;任选被取代的吡咯烷酮,例如2-吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮和环己基吡咯烷;以及其组合。其中,优选为胺、酰胺和乙烯基吡啶。含氮基团可任选地呈侧接到聚合物主链的环形式,例如吡啶、吡咯、咪唑、三嗪、吡咯烷、氮杂环丙烷、氮杂环丁烷、哌啶、吡咯、嘌呤、二氮杂环丁烷、二噁嗪、氮杂环辛烷、氮杂环壬烷、喹啉、咪唑、吡啶、吡啶以及苯并咪唑。优选地,出于空间原因,含氮基团在关于氮原子的 α 位置处具有少于三个、少于两个或少于一个(即无)分支链碳。第一嵌段通常不含酸不稳定基团。

[0024] 适于第一嵌段的单体单元包括例如甲基丙烯酸2-(N,N-二甲氨基)乙酯、甲基丙烯酸2-(N,N-二乙氨基)乙酯、甲基丙烯酸2-(叔丁氨基)乙酯、丙烯酸2-N-吗啉基乙酯、甲基丙烯酸2-N-吗啉基乙酯、丙烯酸3-二甲氨基新戊酯、N-(t-BOC-氨基丙基)甲基丙烯酰胺、N-[2-(N,N-二甲氨基)乙基]甲基丙烯酰胺、N-[3-(N,N-二甲氨基)丙基]丙烯酰胺、N-[3-(N,N-二甲氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸2-氨基乙酯、2-(二甲氨基)苯乙烯、哌啶-1-甲基丙烯酸4-N-叔丁氧羰基酯、4-(二甲氨基)苯乙烯以及N-乙烯基吡咯烷酮。

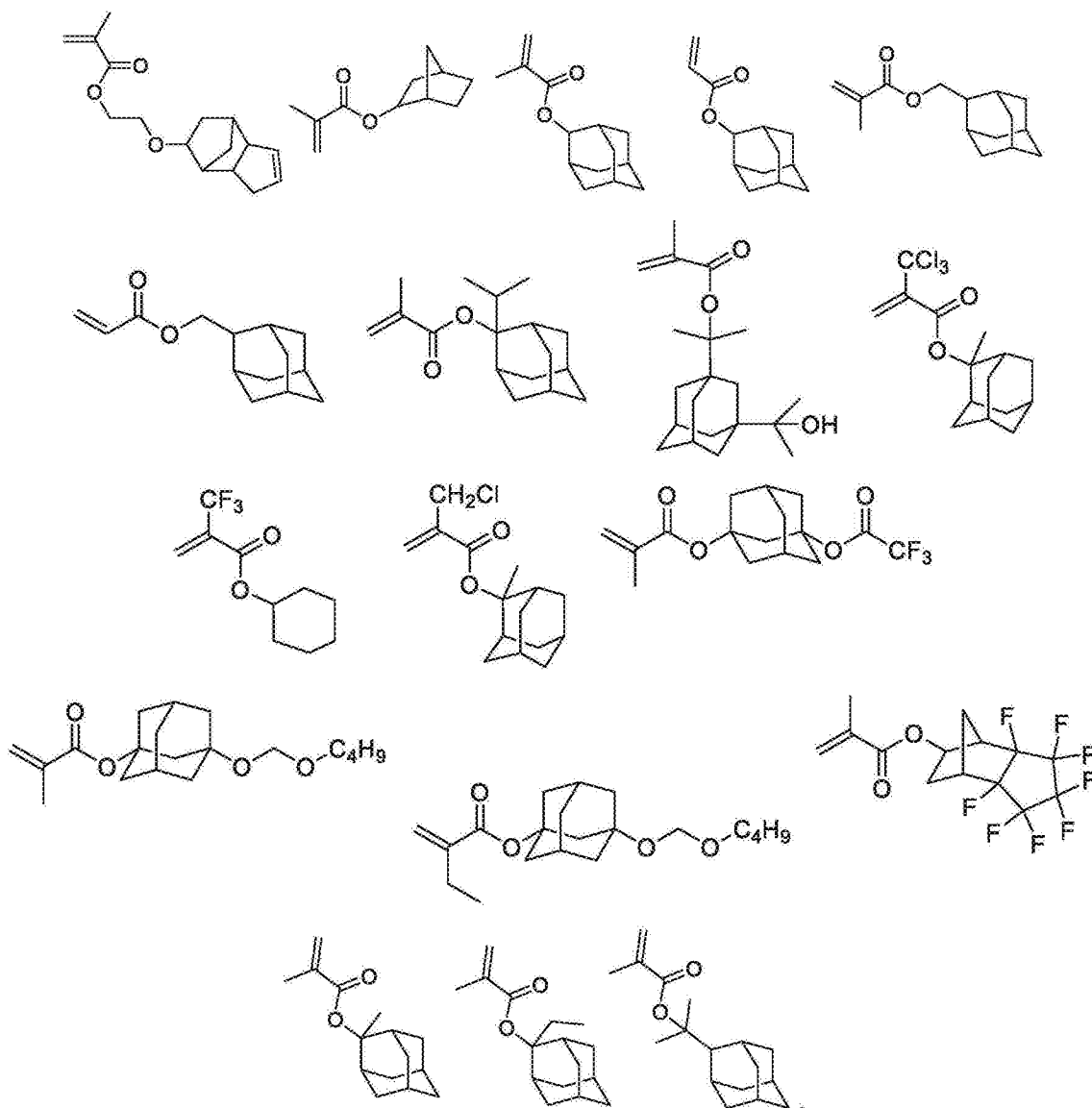
[0025] 第二嵌段包括包含环状脂肪族部分的单元。适合的环状脂肪族部分包括单环和多环结构。多环结构可以是例如稠合、桥连或系留结构,并且可以是饱和或不饱和的。适合的环状脂肪族部分包括例如任选地经取代的C3到C20环状部分,例如选自任选地经取代的环丙基、环戊基、环己基、金刚烷基、2-甲基-2-金刚烷基、降冰片基、冰片基、异冰片基、三环癸基、二环戊烯基、降冰片烷环氧基、薄荷基、异薄荷基、新薄荷基以及四环十二烷基的部分。其中,任选地经取代的环己基、金刚烷基以及降冰片基是优选的。

[0026] 适用于形成含有环状脂肪族部分的第二嵌段的适合的单体包括例如以下:

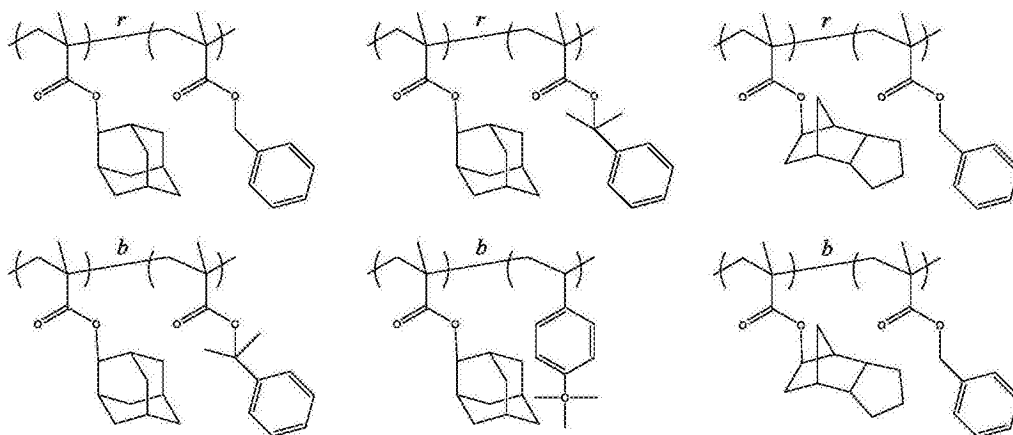


[0027]

[0028]

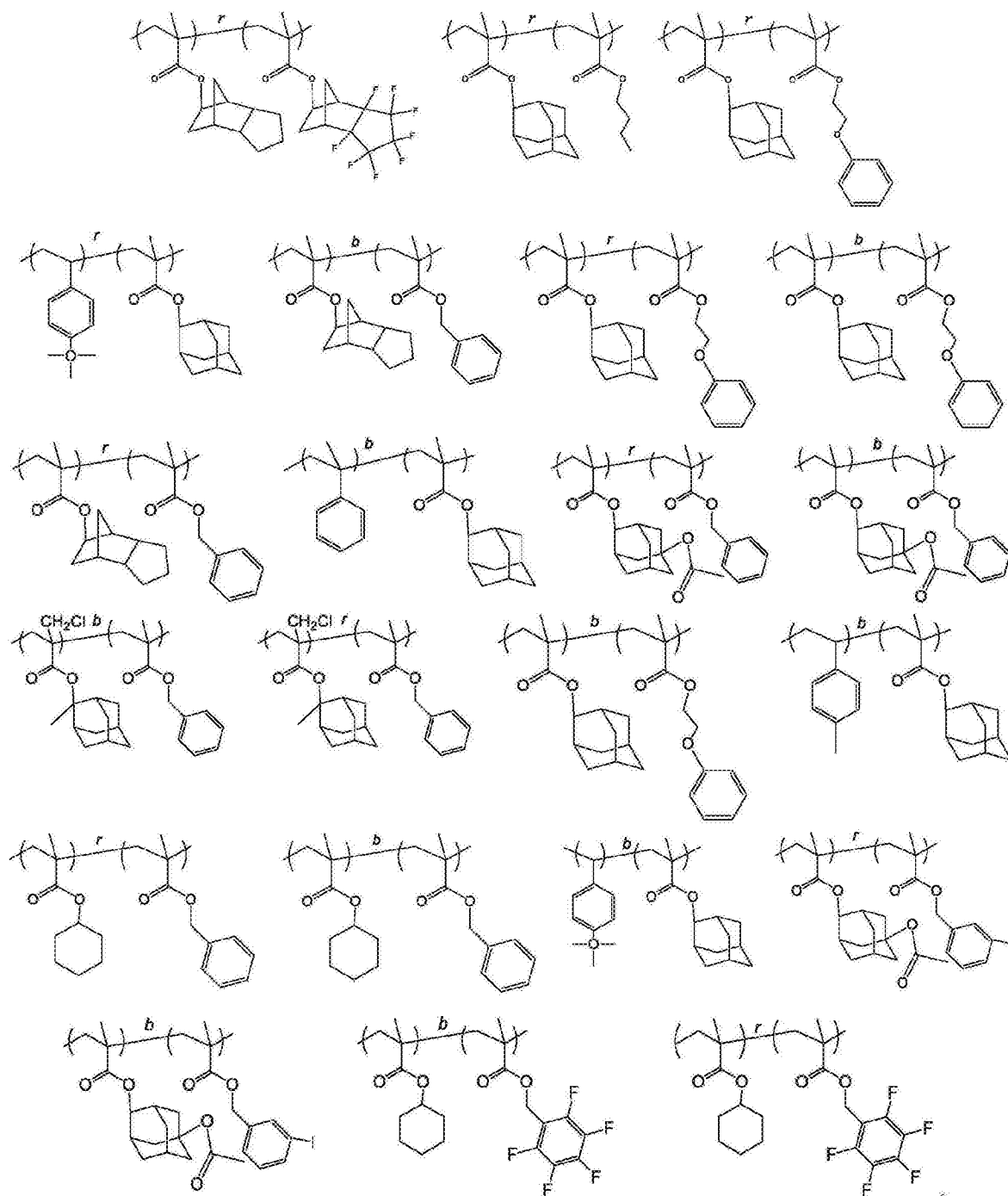


[0029] 适用于嵌段共聚物的第二嵌段包括例如上述单体的均聚物。包括一个或多个由如上文所述的单体形成的单元的随机和嵌段共聚物也适合,例如选自以下的共聚物:



[0030]

[0031]

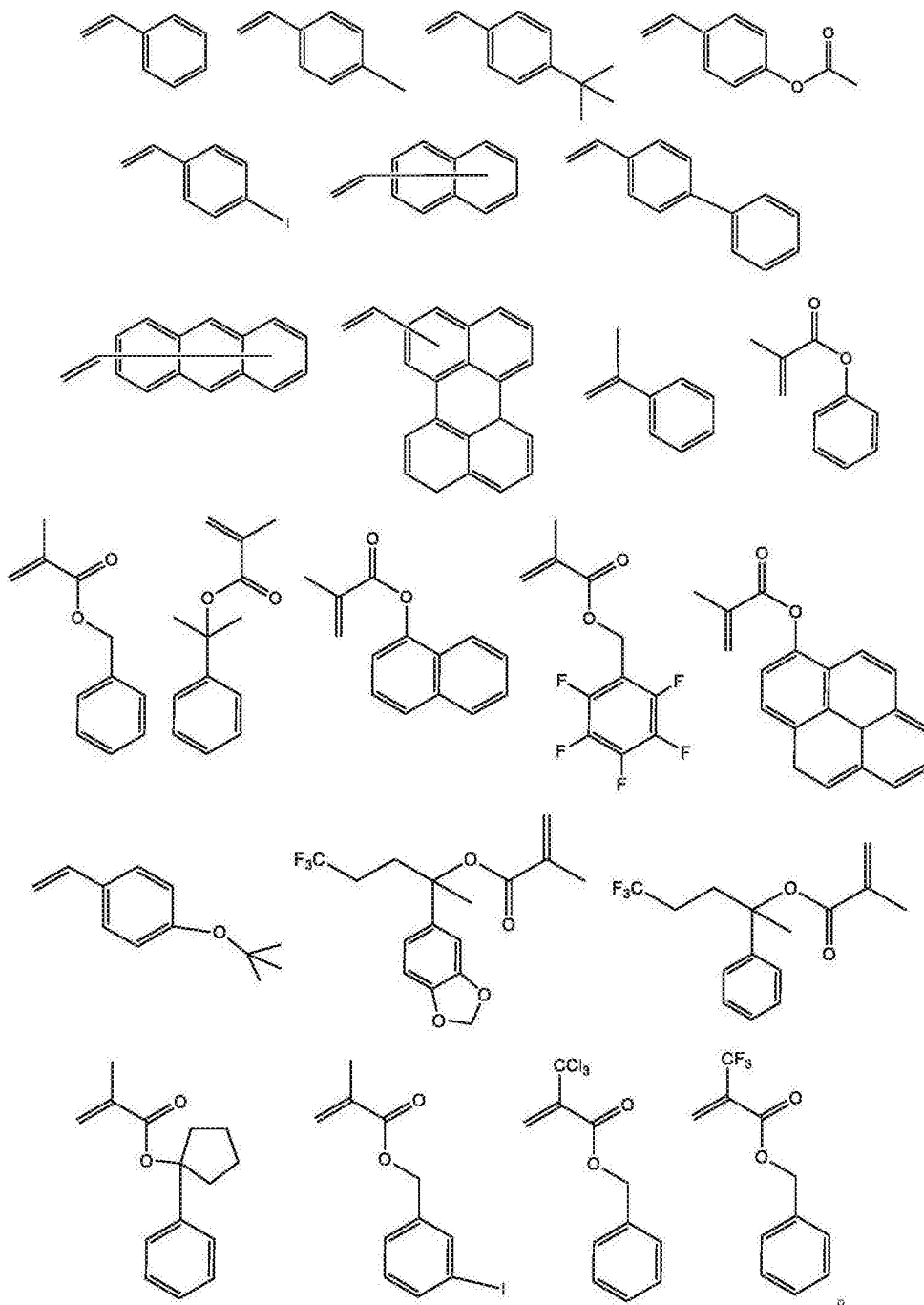


[0032] 嵌段共聚物中可任选地包括一个或多个额外嵌段。额外嵌段可包括一个或多个关于第一和第二嵌段所述类型的额外嵌段,和/或可包括其它类型的嵌段。可使用额外嵌段例如修改嵌段共聚物的特征,例如收缩(图案生长)量、抗蚀刻性、溶解度、T_g以及在显影剂中的溶解速率中的一个或多个。额外嵌段优选地由如上文关于第一和第二嵌段所述的具有烯系不饱和可聚合基团(例如乙烯基)的单体形成。如果存在,那么额外嵌段通常键结于第二嵌段。

[0033] 在一个优选方面中,含有芳香族部分的额外嵌段可以包括于嵌段共聚物中。包括芳香族部分可以有益于例如增强嵌段共聚物的耐蚀刻性和/或溶解度特性。含有适合的芳香族部分的嵌段包括例如由以下具有烯系不饱和双键的单体中的一个或多个任选地与一

种或多种额外单体形成的那些嵌段：

[0034]



[0035] 通过选择适合嵌段共聚物，可以精确控制聚合物在抗蚀图案侧壁上的生长量。这一厚度可以例如通过选择第一、第二和任选的额外嵌段的适合分子量来控制，较高分子量通常导致较大厚度并且较低分子量通常导致较小厚度。嵌段共聚物的化学组成也可以影响生长量。举例来说，具有较长无扰末端距(unperturbed end-to-end distance)或特征比的聚合物针对给定分子量提供较大收缩。

[0036] 嵌段共聚物应在用于组合物中的有机溶剂和用于从衬底冲洗和去除过量聚合物(即未附接到抗蚀图案的聚合物)的有机溶剂中具有良好溶解度。抗蚀剂处理组合物中嵌段共聚物的含量将取决于例如抗蚀剂处理组合物的所要涂布厚度。嵌段共聚物通常按组合物的总固体计以80到99重量%，更通常90到99重量%的量存在于组合物中。聚合物的重量平

均分子量通常小于400,000,优选地5000到200,000,更优选地1000到125,000g/mol。

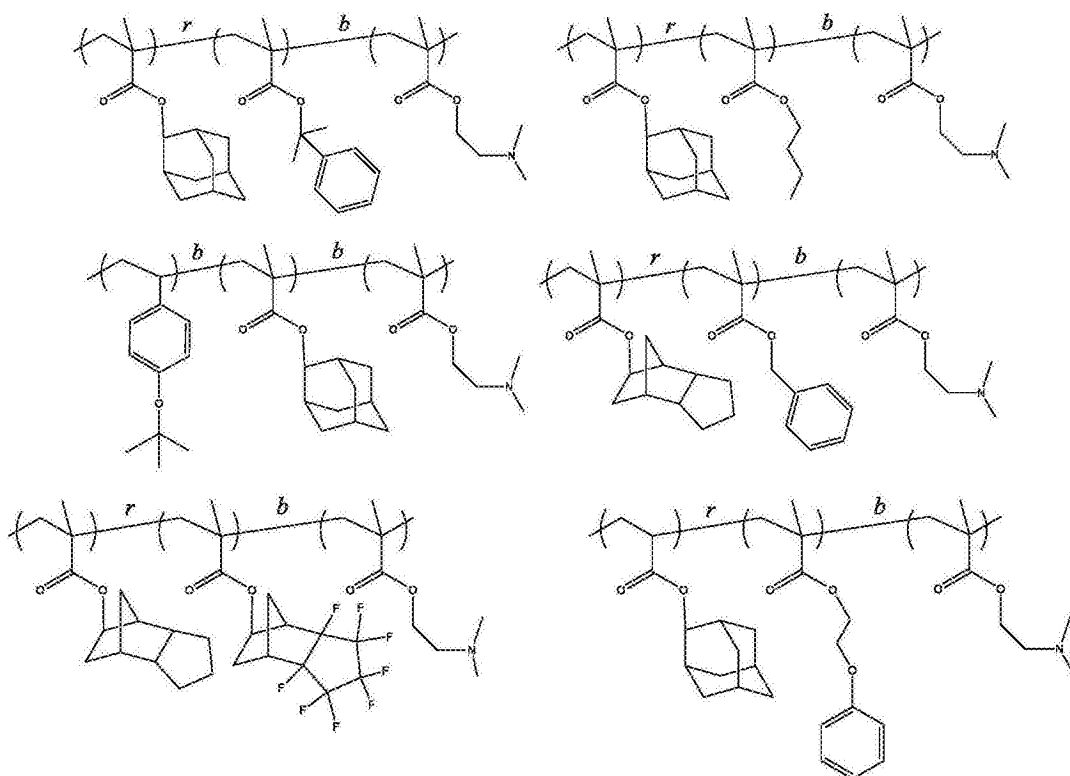
[0037] 聚合物优选地具有良好抗蚀刻性以促进图案转移。对于基于碳的聚合物,“大西参数(Ohnishi parameter)”一般可以用作聚合物的抗蚀刻性的指标(《电化学学会志(J.Electrochem Soc)》,143,130(1983),H.Gokan、S.Esho和Y.Ohnishi)。大西参数一般用于指示聚合物的碳密度并且通过以下等式专门测定:

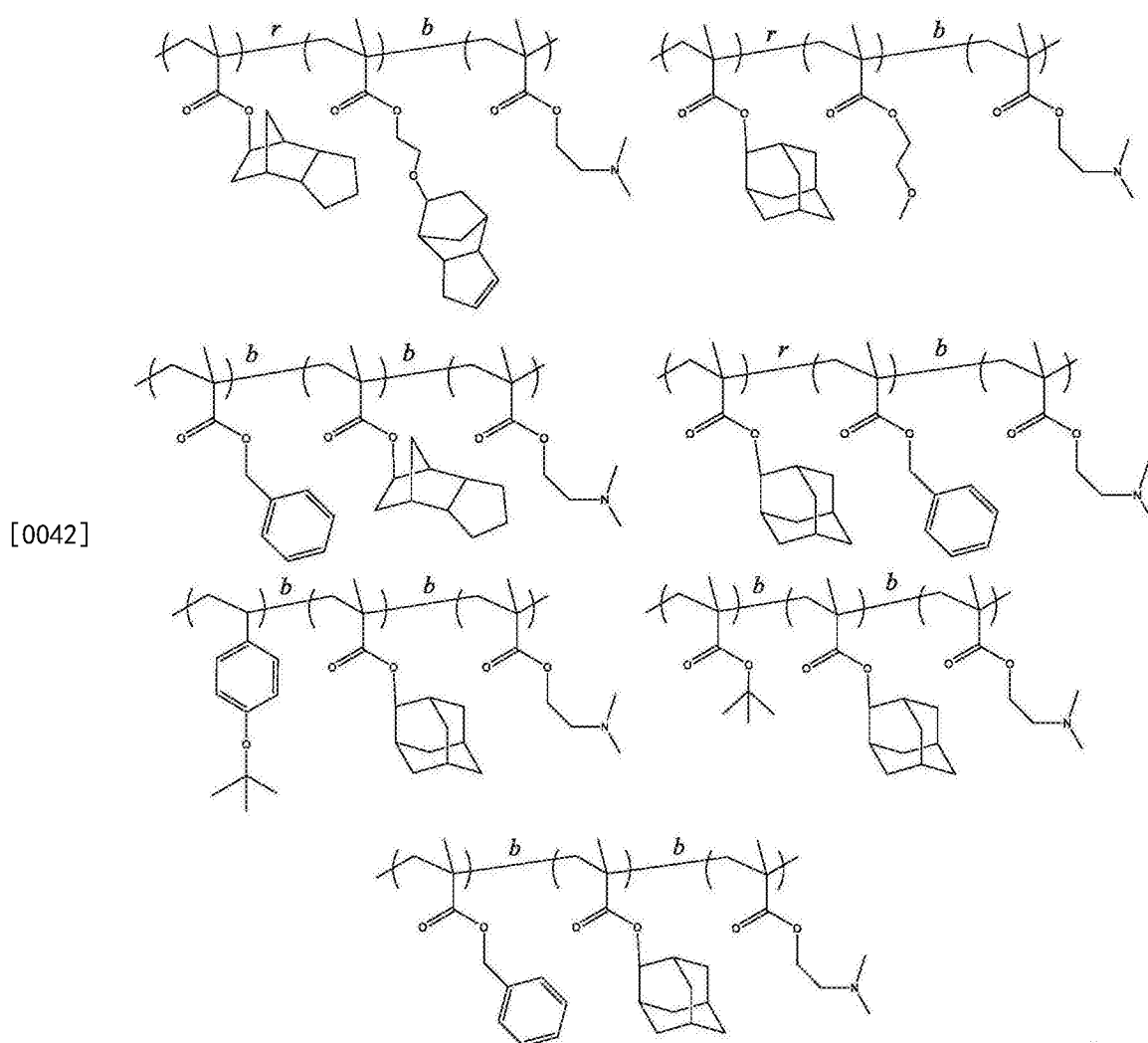
[0038] $N/(NC-NO)$ = 大西参数

[0039] 其中N为碳原子、氢原子和氧原子的合并总数,NC为碳原子数目,且NO为氧原子数目。每单位体积的聚合物的碳密度的增加(即大西参数的减小)改善其抗蚀刻性。适用于本发明的基于碳的聚合物的大西参数通常小于4.5,优选小于4并且更优选小于3.5。

[0040] 适用于本发明的组合物的适合嵌段共聚物包括例如以下:

[0041]





[0043] 图案处理组合物通常包括单个嵌段共聚物,但可任选地包括一个或多个如上文所述的额外嵌段共聚物和/或其它聚合物。用于图案处理组合物中的适合嵌段共聚物市场有售和/或所属领域的技术人员容易制得。嵌段共聚物在与图案处理组合物的其它组分组合之前可进行纯化以去除金属和/或非金属杂质。纯化可涉及例如以下中的一个或多个:洗涤、浆化、离心、过滤、蒸馏、倾析、蒸发以及用离子交换珠粒处理。

[0044] 图案处理组合物进一步包括有机溶剂,其可呈单种有机溶剂或有机溶剂混合物的形式。配制和浇铸图案处理组合物的适合溶剂材料展现相对于组合物的非溶剂组分的极好溶解度特征,但不明显地溶解底层光致抗蚀剂图案。用于图案处理组合物的适合有机溶剂包括例如:烷基酯,例如乙酸正丁酯、丙酸正丁酯、丙酸正戊酯、丙酸正己酯以及丙酸正庚酯,和丁酸烷基酯,例如丁酸正丁酯、丁酸异丁酯以及异丁酸异丁酯;酮,例如2-庚酮、2,6-二甲基-4-庚酮和2,5-二甲基-4-己酮;脂肪族烃,例如正庚烷、正壬烷、正辛烷、正癸烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、3,3-二甲基己烷以及2,3,4-三甲基戊烷,和氟化脂肪族烃,例如全氟庚烷;以及醇,例如直链、分支链或环状C₄-C₉一元醇,例如1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇以及4-辛醇;2,2,3,3,4,4-六氟-1-丁醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊醇以及2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-己醇,以及C₅-C₉氟化二醇,例如2,2,3,3,4,4-六氟-1,5-戊二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇以及2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟-

1,8-辛二醇;甲苯、苯甲醚以及含有这些溶剂中的一个或多个的混合物。在这些有机溶剂中,丙酸烷基酯、丁酸烷基酯和酮,优选地分支链酮为优选的,并且更优选地为丙酸C₈-C₉烷基酯、丙酸C₈-C₉烷基酯、C₈-C₉酮以及含有这些溶剂中的一个或多个的混合物。适合混合溶剂包括例如烷基酮和丙酸烷基酯,例如上文所述的烷基酮和丙酸烷基酯的混合物。组合物的溶剂组分通常以按总组合物计90到99重量%的量存在。

[0045] 图案处理组合物可包括一种或多种任选的添加剂,包括例如表面活性剂和抗氧化剂。此类任选添加剂如果使用,那么各自通常以例如按组合物的总固体计0.01重量%到10重量%的微量存在于组合物中。

[0046] 典型的表面活性剂包括展现出两亲性的那些表面活性剂,意味着其可以同时具有亲水性和疏水性。两亲性表面活性剂具有一个或多个对水有较强亲和力的亲水性头基,以及亲有机物质并且排斥水的长疏水性尾。适合表面活性剂可以是离子性(即阴离子性、阳离子性)或非离子性的。表面活性剂的其它实例包括硅酮表面活性剂、聚(环氧烷)表面活性剂和含氟表面活性剂。适合非离子性表面活性剂包括(但不限于)辛基苯酚和壬基苯酚乙氧基化物,例如TRITON® X-114、X-100、X-45、X-15,以及分支链仲醇乙氧基化物,例如TERGITOL™ TMN-6(美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company, Midland, Michigan USA))。其它示范性表面活性剂包括醇(伯醇和仲醇)乙氧基化物、胺乙氧基化物、葡糖苷、还原葡糖胺、聚乙二醇、聚(乙二醇-共-丙二醇),或由新泽西州格伦洛克(Glen Rock, N.J.)的制造商康费纳出版公司(Manufacturers Confectioners Publishing Co.)于2000年出版的北美版《麦卡琴乳化剂和清洁剂(McCutcheon's Emulsifiers and Detergents)》中所公开的其它表面活性剂。炔系二醇衍生物类非离子性表面活性剂也是适合的。此类表面活性剂可从宾夕法尼亚州艾伦镇(Allentown, PA)的空气产品和化学品公司(Air Products and Chemicals, Inc.)购得并且以商品名SURFYNOL和DYNOL出售。额外适合表面活性剂包括其它聚合化合物,例如三嵌段EO-PO-EO共聚物PLURONIC 25R2、L121、L123、L31、L81、L101和P123(巴斯夫公司(BASF, Inc.))。

[0047] 可以添加抗氧化剂以防止图案处理组合物中的有机材料氧化或将其氧化减到最少。适合抗氧化剂包括例如基于酚的抗氧化剂、由有机酸衍生物构成的抗氧化剂、含硫抗氧化剂、基于磷的抗氧化剂、基于胺的抗氧化剂、由胺-醛缩合物构成的抗氧化剂以及由胺-酮缩合物构成的抗氧化剂。基于酚的抗氧化剂的实例包括被取代的酚,例如1-氧基-3-甲基-4-异丙基苯、2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、4-羟甲基-2,6-二叔丁基苯酚、丁基·羟基苯甲醚、2-(1-甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2-甲基-4,6-二壬基苯酚、2,6-二叔丁基-α-二甲氨基-对甲酚、6-(4-羟基-3,5-二叔丁基·苯胺基)2,4-双·辛基-硫基-1,3,5-三嗪、正十八烷基-3-(4'-羟基-3',5'-二叔丁基·苯基)丙酸酯、辛基酚、芳烷基取代的苯酚、烷基化对甲酚和受阻酚;双酚、三酚和多酚,例如4,4'-二羟基·联苯、亚甲基·双(二甲基-4,6-苯酚)、2,2'-亚甲基·双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基·双(4-甲基-6-环己基·苯酚)、2,2'-亚甲基·双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基·双(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基·双(6-α-甲基-苯甲基-对甲酚)、亚甲基交联的多价烷基酚、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷、2,2'-二羟基-3,3'-二-(α-甲基环己基)-5,5'-二甲基·二苯基甲烷、烷基化双酚、受阻双酚、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基

苯甲基)苯、三-(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷和四-[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷。适合抗氧化剂市场有售,例如Irganox™抗氧化剂(汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.))。

[0048] 图案处理组合物优选不含例如通常用于酸扩散抗蚀剂生长工艺的交联剂。已知这些方法面临接近性和尺寸偏差,其中例如分离孔收缩大于致密孔,其由剩余光致抗蚀剂中的酸浓度所致。除不含交联剂以外,图案处理组合物优选地不含酸、酸产生剂化合物,例如热酸产生剂化合物和光酸产生剂化合物,因为此类化合物可以通过与具有组合物的锚定官能性的抗蚀剂的酸/醇竞争来限制组合物可达到的沟槽/孔收缩量。

[0049] 图案处理组合物可遵循已知程序制备。举例来说,组合物可以通过将嵌段共聚物和组合物的其它任选的固体组分溶解于溶剂组分中来制备。组合物的所需总固体含量将取决于例如组合物中的特定聚合物和所需最终层厚度的因素。优选地,图案处理组合物的固体含量按组合物的总重量计为1到10重量%,更优选1到5重量%。

[0050] 光致抗蚀剂组合物

[0051] 适用于本发明的光致抗蚀剂组合物包括包含酸敏感的基质树脂的化学放大光致抗蚀剂组合物,意味着作为光致抗蚀剂组合物的层的一部分,树脂和组合物层经历有机显影剂的溶解度变化,这是由与由光酸产生剂在软烘烤、暴露于活化辐射和曝光后烘烤之后产生的酸的反应所致。可溶性的变化是在基质聚合物中的酸可裂解离去基(如光酸不稳定酯或缩醛基)在曝光于活化辐射和热处理时经历光酸促进去保护反应以产生酸或醇基时引起。适用于本发明的适合的光致抗蚀剂组合物是可商购的。

[0052] 对于在某些次200nm波长(诸如193nm)下成像,基质聚合物典型地实质上不含(例如小于15摩尔%)或完全不含苯基、苯甲基或其他芳香族基,其中这类基团可高度吸收辐射。优选的酸不稳定基团包括例如含有共价连接至基质聚合物的酯的羧基氧的叔非环烷基碳(例如叔丁基)或叔脂环族碳(例如甲基金刚烷基)的缩醛基或酯基。适合的基质聚合物进一步包括聚合物,其含有(烷基)丙烯酸酯单元,较佳包括酸不稳定(烷基)丙烯酸酯单元,诸如丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸甲基金刚烷基酯、甲基丙烯酸甲基金刚烷基酯、丙烯酸乙基苄酯、甲基丙烯酸乙基苄酯等,及其他非环状烷基及脂环族(烷基)丙烯酸酯。其它合适的基质聚合物包括例如含有非芳香族环烯烃(内环双键),如任选地被取代的降冰片烯的聚合单元的基质聚合物。上述基质聚合物中的两种或更多种的掺合物可以适当地用于光致抗蚀剂组合物中。

[0053] 用于光致抗蚀剂组合物中的适合的基质聚合物是可商购的并且可以由所属领域的技术人员容易地制得。基质聚合物以足以使得抗蚀剂的曝光涂层在适合的显影剂溶液中可显影的量存在于抗蚀剂组合物中。通常,基质聚合物以按抗蚀剂组合物的总固体计50到95重量%的量存在于组合物中。基质聚合物的重均分子量 M_w 典型地小于100,000,例如是5000到100,000,更典型地是5000到15,000。

[0054] 光致抗蚀剂组合物进一步包含以足以在暴露于活化辐射时产生组合物的涂层中的潜像的量使用的光酸产生剂(PAG)。举例来说,光酸产生剂将适当地以按光致抗蚀剂组合物的总固体计约1到20重量%的量存在。典型地,相比于非化学放大材料,较少量的PAG将适合于化学放大抗蚀剂。

[0055] 适合的PAG是化学放大光致抗蚀剂领域中已知的并且包括例如:鎔盐,例如三氟甲

烷磺酸三苯基硫、三氟甲烷磺酸(对叔丁氧基苯基)二苯基硫、三氟甲烷磺酸三(对叔丁氧基苯基)硫、对甲苯磺酸三苯基硫;硝基苯甲基衍生物,例如2-硝基苯甲基-对甲苯磺酸盐、2,6-二硝基苯甲基-对甲苯磺酸盐和2,4-二硝基苯甲基-对甲苯磺酸盐;磺酸酯,例如1,2,3-三(甲烷磺酰基氧基)苯、1,2,3-三(三氟甲烷磺酰基氧基)苯和1,2,3-三(对甲苯磺酰基氧基)苯;重氮甲烷衍生物,例如双(苯磺酰基)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷;乙二肼衍生物,例如双-O-(对甲苯磺酰基)- α -二甲基乙二肼和双-O-(正丁烷磺酰基)- α -二甲基乙二肼;N-羟基酰亚胺化合物的磺酸酯衍生物,例如N-羟基丁二酰亚胺甲磺酸酯、N-羟基丁二酰亚胺三氟甲磺酸酯;以及含卤素的三嗪化合物,例如2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪以及2-(4-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪。可以使用这类PAG中的一种或多种。

[0056] 用于光致抗蚀剂组合物的适合溶剂包括例如:二醇醚,例如2-甲氧基乙基醚(二乙二醇二甲醚)、乙二醇单甲醚和丙二醇单甲醚;丙二醇单甲基醚乙酸酯;乳酸酯,例如乳酸甲酯和乳酸乙酯;丙酸酯,例如丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙氧基丙酸乙酯以及甲基-2-羟基异丁酸酯;溶纤剂酯,例如溶纤剂乙酸甲酯;芳香族烃,例如甲苯和二甲苯;以及酮,例如丙酮、甲基乙基酮、环己酮以及2-庚酮。溶剂的掺合物,如上文所述的溶剂中的两种、三种或更多种的掺合物也是合适的。溶剂典型地以按光致抗蚀剂组合物的总重量计90到99重量%,更典型地95到98重量%的量存在于组合物中。

[0057] 光致抗蚀剂组合物可以进一步包括其它任选的材料。举例来说,组合物可以包括光化染料和对比染料、抗条纹剂、塑化剂、增速剂、敏化剂等中的一种或多种。这类任选的添加剂如果使用,那么通常以微量,如以按光致抗蚀剂组合物的总固体计0.1到10重量%的量存在于组合物中。

[0058] 抗蚀剂组合物的优选的任选添加剂是添加的碱。适合的碱包括例如:直链和环状酰胺和其衍生物,例如N,N-双(2-羟乙基)棕榈酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N1,N1,N3,N3-四丁基丙二酰胺、1-甲基氮杂环庚烷-2-酮、1-烯丙基氮杂环庚烷-2-酮以及1,3-二羟基-2-(羟甲基)丙-2-基氨基甲酸叔丁酯;芳香族胺,例如吡啶和二叔丁基吡啶;脂肪族胺,例如三异丙醇胺、正叔丁基二乙醇胺、三(2-乙酰氧基-乙基)胺、2,2',2'',2'''-(乙烷-1,2-二基双(氮烷三基))四乙醇和2-(二丁基氨基)乙醇、2,2',2''-氨基三乙醇;环状脂肪族胺,例如1-(叔丁氧基羰基)-4-羟基哌啶、1-吡咯烷甲酸叔丁酯、2-乙基-1H-咪唑-1-甲酸叔丁酯、哌嗪-1,4-二甲酸二叔丁酯以及N(2-乙酰氧基-乙基)吗啉。添加的碱典型地以相对较小量,例如按光致抗蚀剂组合物的总固体计0.01到5重量%,优选地0.1到2重量%使用。

[0059] 光致抗蚀剂可以遵照已知程序制备。举例来说,抗蚀剂可以通过将光致抗蚀剂的组分溶解于合适的溶剂,例如以下各者中的一种或多种中而以涂层组合物形式制备:二醇醚,如2-甲氧基乙基醚(二乙二醇二甲醚)、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚;丙二醇单甲基醚乙酸酯;乳酸酯,如乳酸乙酯或乳酸甲酯,其中乳酸乙酯为优选的;丙酸酯,确切地说丙酸甲酯、丙酸乙酯和乙氧基丙酸乙酯;溶纤剂酯,如溶纤剂乙酸甲酯;芳香族烃,如甲苯或二甲苯;或酮,如甲基乙基酮、环己酮和2-庚酮。光致抗蚀剂的所需总固体含量将取决于如组合物中的特定聚合物、最终层厚度和曝光波长等因素。通常,光致抗蚀剂的固体含量在按光致抗蚀剂组合物的总重量计的1到10重量%,更通常2到5重量%的范围内变化。

[0060] 适合的NTD光致抗蚀剂是所属领域中已知的并且包括例如美国专利公开案

US20130115559A1、US20110294069A1、US20120064456A1、US20120288794A1、US20120171617A1、US20120219902A1以及US7998655B2中描述的光致抗蚀剂。

[0061] 图案处理方法

[0062] 现在将参考图1A-F描述根据本发明的方法,所述图说明通过负型显影形成光刻图案的示例性方法流程。

[0063] 图1A以横截面描绘可以包括各种层和特征的衬底100。所述衬底可以由如半导体(如硅或化合物半导体(例如III-V或II-VI))、玻璃、石英、陶瓷、铜等材料制成。通常,衬底是半导体晶片,如单晶硅或化合物半导体晶片,且可以具有形成于其表面上的一个或多个层和图案化特征。一个或多个待图案化的层102可以提供于衬底100上。任选的是,下伏基底衬底材料本身可以经图案化,例如,当需要在衬底材料中形成槽时。在对基底衬底材料本身进行图案化的情况下,图案应被认为形成于衬底的层中。

[0064] 层可以包括例如一个或多个导电层,例如铝、铜、钼、钽、钛、钨、合金、这类金属的氮化物或硅化物、掺杂非晶硅或掺杂多晶硅的层,一个或多个介电层,例如氧化硅、氮化硅、氮氧化硅或金属氧化物的层,半导体层,例如单晶硅,以及其组合。待蚀刻的层可以通过各种技术形成,例如化学气相沉积(CVD),如等离子体增强CVD、低压CVD或外延生长,物理气相沉积(PVD),如溅镀或蒸发,或电镀。待蚀刻的一个或多个层102的特定厚度将视材料和形成的特定装置而变化。

[0065] 取决于待蚀刻的具体层、膜厚度和待使用的光刻材料和方法,可能需要在层102上安置硬掩模层和/或底部抗反射涂层(BARC),在其上涂布光致抗蚀剂层104。例如在极薄抗蚀剂层的情况下可能需要使用硬掩模层,其中待蚀刻的层需要显著蚀刻深度,和/或其中具体蚀刻剂的抗蚀剂选择性差。当使用硬掩模层时,待形成的抗蚀图案可以转移到硬掩模层,其转而可以用作蚀刻下伏层102的掩模。适合的硬掩模材料和形成方法在所属领域中已知。典型的材料包括例如钨、钛、氮化钛、氧化钛、氧化锆、氧化铝、氮氧化铝、氧化钨、非晶碳、氮氧化硅和氮化硅。硬掩模层可以包括单个层或不同材料的多个层。硬掩模层可以例如通过化学或物理气相沉积技术形成。

[0066] 当衬底和/或下伏层将在光致抗蚀剂曝光期间另外反射大量入射辐射,使得形成的图案的质量将受不利影响时,底部抗反射涂层可以是合意的。这类涂层可以改进聚焦深度、曝光宽容度、线宽均匀性和CD控制。当抗蚀剂曝露于深紫外光(300nm或更小),例如KrF准分子激光(248nm)或ArF准分子激光(193nm)时,通常使用抗反射涂层。抗反射涂层可以包含单个层或多个不同层。适合的抗反射材料和形成方法是所属领域中已知的。抗反射材料是可商购的,例如由Dow Electronic Materials(Marlborough,MA USA)以ARTM商标出售的材料,如ARTM40A和ARTM124抗反射剂材料。

[0067] 由如本文所述的组合物形成的光致抗蚀剂层104在抗反射层(如果存在)上方安置于衬底上。光致抗蚀剂组合物可以通过旋涂、浸渍、辊涂或其它常规涂布技术涂覆到衬底。在这些技术中,旋涂是典型的。对于旋涂,涂料溶液的固体含量可以基于所采用的具体涂布设备、溶液的粘度、涂布工具的速度以及允许旋转的时间量进行调节来提供所需的膜厚度。光致抗蚀剂层104的典型厚度是约500到3000 Å。

[0068] 光致抗蚀剂层可以随后经软烘烤以使层中的溶剂含量降到最低,由此形成无粘性涂层并且改良层与衬底的粘着。软烘烤可以在加热板上或烘箱中进行,其中加热板是典型

的。软烘烤温度和时间将取决于例如光致抗蚀剂的具体材料和厚度。典型软烘烤在约90到150℃的温度下进行,并且时间是约30到90秒。

[0069] 光致抗蚀剂层104随后通过图案化光掩模106暴露于活化辐射,以便在曝光区域与未曝光区域之间产生可溶性差异。本文中提及将光致抗蚀剂组合物暴露于使组合物活化的辐射表明辐射能够在光致抗蚀剂组合物中形成潜像。光掩模具有对应于抗蚀剂层中在后续显影步骤中分别保留和去除的区域的光学透明区和光学不透明区。曝光波长通常低于400nm、低于300nm或低于200nm,其中248nm、193nm和EUV波长(例如13.5nm)是典型的。所述方法应用于浸没或干式(非浸没)光刻技术。曝光能量通常是约10到80mJ/cm²,其取决于曝光工具和光致抗蚀剂组合物的组分。

[0070] 在光致抗蚀剂层104曝光后,进行曝光后烘烤(PEB)。由酸产生剂产生的酸引起酸可裂解离去基的裂解以形成酸基,通常是羧酸基团和/或醇基团。PEB可以例如在加热板上或烘箱中进行。PEB的条件将取决于例如具体光致抗蚀剂组合物和层厚度。PEB通常在约80到150℃的温度下进行,并且时间是约30到90秒。

[0071] 经曝光的光致抗蚀剂层随后经显影以移除未曝光的区域,使曝光区域形成如图1B中所示的负型抗蚀剂图案104'。抗蚀剂图案104'包含羧酸基和/或醇基团。负型显影剂是有机溶剂显影剂,例如选自酮、酯、醚、烃和其混合物的溶剂。适合的酮溶剂包括例如丙酮、2-己酮、5-甲基-2-己酮、2-庚酮、4-庚酮、1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、二异丁基酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮。适合的酯溶剂包括例如乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯以及乳酸丙酯。适合的醚溶剂包括例如二噁烷、四氢呋喃和二醇醚溶剂,例如乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚和甲氧基甲基丁醇。适合的酰胺溶剂包括例如N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺和N,N-二甲基甲酰胺。适合的烃溶剂包括例如芳香族烃溶剂,如甲苯、苯甲醚和二甲苯。另外,可以使用这些溶剂的混合物,或与除上文所述的那些以外的溶剂混合或与水混合的所列溶剂中的一种或多种。其它适合的溶剂包括用于光致抗蚀剂组合物中的溶剂。显影剂优选是2-庚酮或乙酸丁酯,如乙酸正丁酯。

[0072] 有机溶剂通常以按显影剂的总重量计90重量%到100重量%,更通常大于95重量%、大于98重量%、大于99重量%或100重量%的组合量存在于显影剂中。

[0073] 显影剂材料可包括任选的添加剂,例如表面活性剂,如上文关于光致抗蚀剂所述。这类任选的添加剂典型地将以较小浓度,例如以按显影剂的总重量计约0.01到5重量%的量存在。

[0074] 显影剂可以通过已知技术,例如通过旋涂或覆液涂覆(puddle-coating)而涂覆于衬底。显影时间是可有效移除光致抗蚀剂的未曝光区域的时段,其中5到30秒的时间是典型的。显影典型地在室温下进行。

[0075] 在显影后,抗蚀剂图案104'可以任选地在硬烘烤方法中经热处理,以便从抗蚀剂图案进一步移除溶剂。任选的硬烘烤通常用加热板或烘箱进行,并且通常在约90℃或更高,例如约100到150℃的温度下进行,并且时间是约30到120秒。

[0076] 参考图1C,在抗蚀剂图案104'上涂布如本文所描述的图案处理组合物,以便形成图案处理组合物层112。视具体过程而定,取决于具体应用,可施用图案处理组合物以便完全覆盖抗蚀剂图案,或达到小于或等于抗蚀剂图案的厚度的高度,以便覆盖抗蚀剂图案顶部表面。

[0077] 随后,图案处理组合物层112通常经软烘烤以便从组合物移除溶剂并且引起聚合物扩散和诱导聚合物的锚定部分与光致抗蚀剂图案的去保护酸和/或醇基团之间的结合。图案处理组合物的典型软烘烤在约90到150℃的温度下进行,并且时间是约30到120秒。

[0078] 包括未结合于抗蚀剂图案的聚合物的残余处理组合物随后通过冲洗从衬底移除,留下结合于抗蚀剂图案的聚合物层112',如图1D中所示。通过移除残余图案处理组合物,抗蚀剂图案侧壁的有效厚度增加,从而减小相邻线条之间或沟槽或穿孔图案内的间距。适合的冲洗溶液包括有机溶剂显影剂,其中聚合物是可溶的。适合的材料包括例如本文中关于NTD显影剂所描述的显影剂。在这些显影剂中,乙酸正丁酯和2-庚酮是典型的。与在光致抗蚀剂层的显影之后的抗蚀剂图案相比,所得图像通常具有改良的(即降低的)表面粗糙度。

[0079] 任选地,可在高于嵌段共聚物的 T_g 的温度下进行冲洗后烘烤。这一烘烤可以提供有益结果,例如呈由聚合物的热力学驱动所引起的改善的图案粗糙度或圆度以使其与空气的界面面积最小化的形式。

[0080] 可随后使用抗蚀剂图案104'选择性地蚀刻一个或多个下伏层102,其中经结合的嵌段共聚物112作为蚀刻遮罩以使下伏衬底100曝光,如图1E中所示。用于蚀刻层102的适合的蚀刻技术和化学反应是所属领域中已知的,其中干式蚀刻方法,如反应性离子蚀刻是典型的。随后使用已知技术,例如氧等离子灰化,从衬底移除抗蚀剂图案104'和所结合的嵌段共聚物112'。

[0081] 以下非限制性实例说明本发明。

[0082] 实例

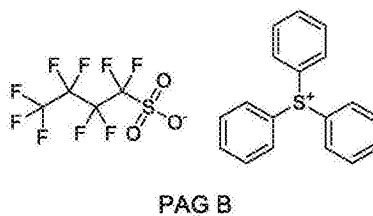
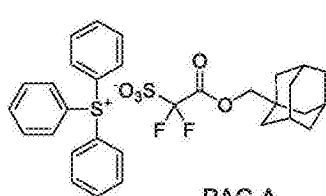
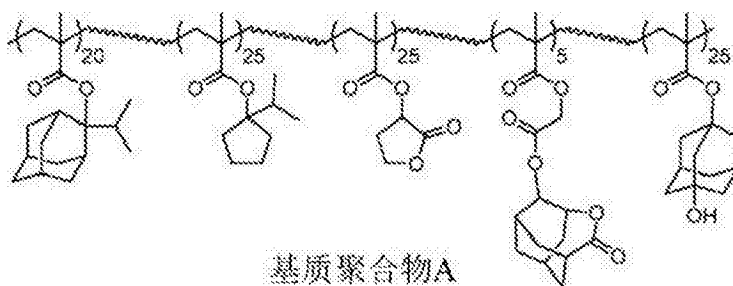
[0083] 在配备有折射率检测器的沃特斯联盟系统(Waters alliance system)上,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量不含氮嵌段聚合物的数目和重量平均分子量 M_n 和 M_w 以及多分散性(PDI)值(M_w/M_n)。样品以约1mg/mL的浓度溶解于HPLC级THF中,并且通过四个昭和(Shodex)管柱(KF805、KF804、KF803和KF802)注射。保持1mL/min的流动速率和35℃的温度。管柱用窄分子量PS标准(EasiCal PS-2, Polymer Laboratories, Inc.)进行校准。对于最终嵌段共聚物上的含氮嵌段,基于反应物馈料电荷计算数目平均分子量 M_n 并且报导为“ M_n Target”。

[0084] 使用Hitachi S9380SEM在250K放大率下获得自上向下的扫描电子显微照片。在对晶片切片之后使用Amray 1910扫描电子显微镜获得横截面SEM图像。基于SEM图像测定临界尺寸(CD)和间距。

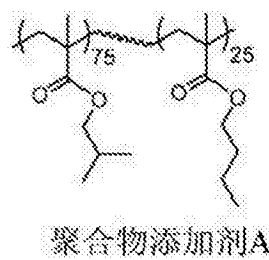
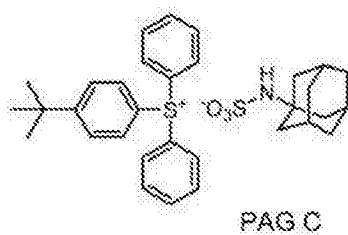
[0085] 光致抗蚀剂组合物B制备方法

[0086] 混合17.73g基质聚合物A(15重量%于PGMEA中)、16.312g PAG A溶液(1重量%于甲基-2-羟基异丁酸酯中)、3.463g PAG B溶液(1重量%于PGMEA中)、6.986g PAG C溶液(2重量%于甲基-2-羟基异丁酸酯中)、4.185g三辛胺(于PGMEA中的1重量%溶液)、0.248g聚合物添加剂A(于PGMEA中的25重量%溶液)、25.63g PGMEA、9.69g γ -丁内酯和22.61g甲基-2-羟基异丁酸盐并且通过0.2 μ m Nylon过滤器过滤。

[0087]



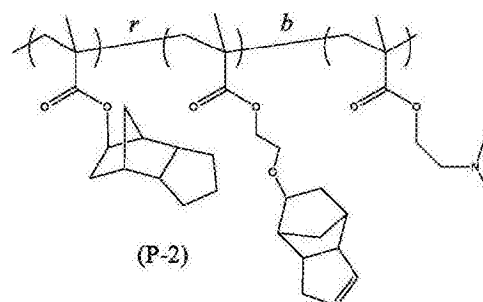
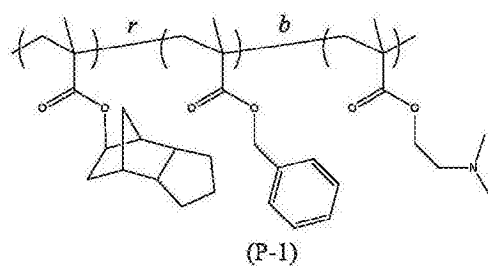
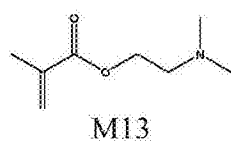
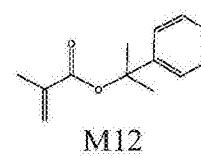
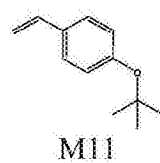
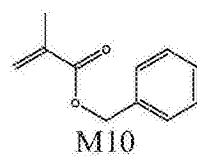
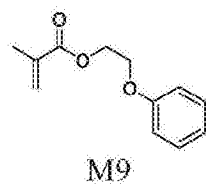
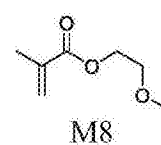
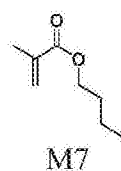
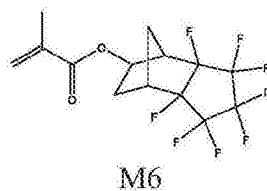
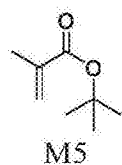
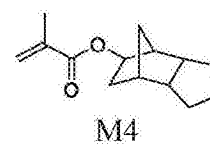
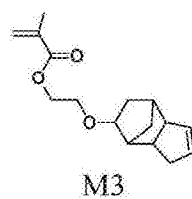
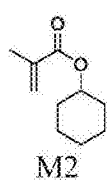
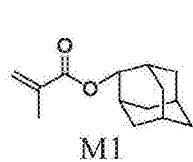
[0088]

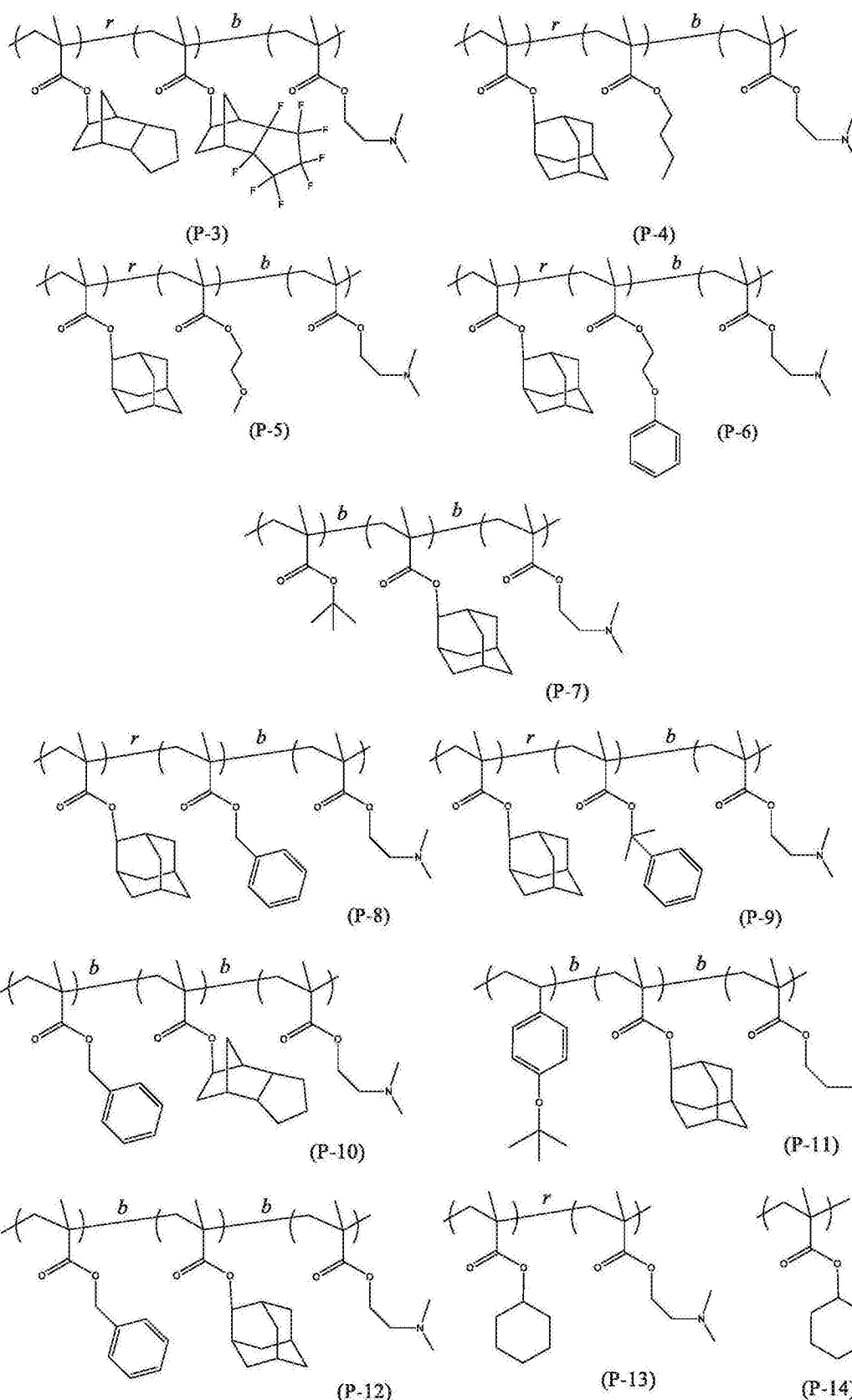


[0089] 图案处理组合物制备方法

[0090] 如下文所述,使用以下单体制备图案处理组合物聚合物P-1到P-27。

[0091]





[0093] 反应物聚合物合成

[0094] 实例1:

[0095] 将0.019g二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)(DMAMP)、10g单体M4、15g单体M10、0.114g苯并二硫2-氰基丙-2-酯(CPBD)、32mL PGMEA以及磁性搅拌棒装载到200mL无空气烧

瓶中。用液氮将混合物冷冻-泵送-解冻三次并且接着将烧瓶放置于70℃下的加热块中16小时。反应后,冷却烧瓶。接着使反应混合物沉淀到500mL甲醇中。收集沉淀物并且再沉淀。收集聚合物并且在真空烘箱中在50℃下干燥过夜。所得聚合物PP-1具有36k(kg/mol)的Mn和1.15的PDI。

[0096] 实例2-6:

[0097] 聚合物PP-2到PP-6使用如上文针对聚合物PP-1所描述类似的程序合成,其中材料和量显示于表1中。将“单体A”和“单体B”同时馈入到反应器中。

[0098] 表1

[0099]

实例	聚合物	Mn	PDI	CPBD	DMAMP	溶剂	单体 A	单体 B
1	PP-1	36k	1.15	0.114 g	0.019 g	PGMEA (32 mL)	M4 (10g)	M10 (15g)
2	PP-2	67k	1.33	0.097 g	0.016 g	PGMEA (23 mL)	M3 (6.4g)	M4 (15g)
3	PP-3	35k	1.24	0.068 g	0.012 g	PGMEA (13 mL)	M4 (10g)	M6 (2.5g)
4	PP-4	15.6k	1.23	0.74	0.023	PGMEA (17.4 mL)	M1 (5g)	M7 (9.7g)
5	PP-5	15.6k	1.22	0.067	0.019	PGMEA (22.7 mL)	M1 (10g)	M8 (3.5g)
6	PP-6	18k	1.23	0.81 g	0.023 g	PGMEA (18.5 mL)	M1 (10g)	M9 (6.25g)

[0100] CPBD=苯并二硫2-氰基丙-2-酯;DMAMP=二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)。

[0101] 嵌段共聚物合成

[0102] 实例7:

[0103] 将10g聚合物PP-1、2g单体M13、0.007g二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)(DMAMP)、25.44mL二噁烷以及磁性搅拌棒装载到200mL无空气反应器中。用液氮将混合物冷冻-泵送-解冻三次。反应器接着用隔片密封且在70℃下放置于加热块中16小时。反应后,冷却烧瓶。接着使反应混合物沉淀到500mL甲醇中。收集沉淀物并且再沉淀。收集所得聚合物P-1并且在真空烘箱中在室温下干燥过夜。

[0104] 实例8-13:

[0105] 聚合物P-2到P-6使用如上文针对聚合物P-1所描述类似的程序合成,其中材料和量显示于表2中。

[0106] 表2

[0107]

实例	嵌段共聚物	Mn Target	聚合物	单体	DMAMP	二噁烷
8	P-1	5k	PP-1 (10 g)	M13 (2g)	0.007 g	25.44 mL
9	P-2	6k	PP-2 (10 g)	M13 (1.5 g)	0.007 g	19.08 mL
10	P-3	2.8k	PP-3 (1.5 g)	M13 (0.37 g)	0.002 g	4.77 mL
11	P-4	3k	PP-4 (8 g)	M13 (4 g)	0.017 g	50.0 mL
12	P-5	3.5k	PP-5 (7 g)	M13 (2.6 g)	0.017 g	33.0 mL
13	P-6	3.5k	PP-6 (7 g)	M13 (2.8 g)	0.018 g	35.21 mL

[0108] DMAMP=二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯);Mn Target=基于反应物馈料电荷

计算的含氮嵌段的Mn。

[0109] 实例14:

[0110] 将0.043g二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、10.0g单体M5(甲基丙烯酸叔丁酯)、0.341g苯并二硫2-氰基丙-2-酯(CPBD)、17.5g PGMEA以及磁性搅拌棒装载到200mL无空气烧瓶中。用液氮将混合物冷冻-泵送-解冻三次并且接着将烧瓶放置于70℃下的加热块中16小时。反应后,冷却烧瓶并且接着使反应混合物沉淀到500mL甲醇中。收集沉淀物并且再沉淀。收集聚合物并且在真空烘箱中在50℃下干燥过夜。所得聚合物[聚(叔甲基丙烯酸丁酯)]具有5.0k的Mn和1.17的PDI。

[0111] 将2.0g所得聚合物、13.3g单体M1(甲基丙烯酸金刚烷酯)、0.014g二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、15.5g PGMEA以及磁性搅拌棒装载到200mL无空气反应器中。用液氮将混合物冷冻-泵送-解冻三次并且接着将烧瓶放置于70℃下的加热块中16小时。反应后,冷却烧瓶。接着将反应混合物沉淀到500mL甲醇中,并且收集沉淀物并且再沉淀。收集聚合物并且在真空烘箱中在50℃下干燥过夜。所得聚合物[聚(叔甲基丙烯酸丁酯)-b-聚(甲基丙烯酸金刚烷酯)]具有18k的Mn和1.22的PDI。

[0112] 将7.0g所得聚合物、2.1g单体M13(甲基丙烯酸二甲基氨基甲酯)、0.008g二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、26.72g PGMEA以及磁性搅拌棒装载到200mL无空气反应器中。用液氮将混合物冷冻-泵送-解冻三次并且接着将烧瓶放置于70℃下的加热块中16小时。反应后,冷却烧瓶并且使反应混合物沉淀到500mL甲醇中。收集沉淀物并且再沉淀。收集聚合物并且在真空烘箱中在50℃下干燥过夜。对于含氮嵌段,所得聚合物P-7具有5k的目标Mn。

[0113] 实例15和16:

[0114] 使用表3中阐述的材料和量合成聚合物P-8和P-9。将单体和溶剂冷冻-泵送-解冻三次以便移除氧。单体在与经活化的Al₂O₃一起使用之前经进一步纯化,并且用环己烷稀释到约50体积%浓度。将约7-10重量%固体的反应浓度所需的量的THF转移到含有预先干燥的LiCl的反应器中。内含物在干冰/异丙醇浴中冷却到-78℃。THF用含仲丁基锂(SBL)引发剂的0.7M环己烷滴定直到观察到绿色。使反应浴升温到室温直到绿色完全消失。反应浴再冷却到-78℃,接着添加二苯基乙烯(DPE)和SBL引发剂以便产生亮红色。将第一和第二单体(“单体A”和“单体B”)供应到反应器中并且搅拌内含物六小时。通过在含聚合物混合物的无氧甲醇中插入导管来收集反应物等分试样。针对Mn,通过GPC分析沉淀的聚合物。向反应器中添加第三单体(“单体C”)并且在-78℃下搅拌混合物四小时。接着在无氧甲醇中淬灭反应物等分试样。反应产物在甲醇中沉淀出来,以便产生粉末状白色沉淀物,其在烘箱中在50℃下真空干燥八小时以便产生干燥聚合物作为聚合物P-8和P-9。

[0115] 实例17-19:

[0116] 使用表3中阐述的材料和量合成聚合物P-10到P-12。将单体和溶剂冷冻-泵送-解冻三次以便移除氧。单体在与经活化的Al₂O₃一起使用之前经进一步纯化,并且用环己烷稀释到约50体积%浓度。将约7-10重量%固体的反应浓度所需的量的THF转移到含有预先干燥的LiCl的反应器中。内含物在干冰/异丙醇浴中冷却到-78℃。THF用含仲丁基锂(SBL)引发剂的0.7M环己烷滴定直到观察到绿色。使反应浴升温到室温直到绿色完全消失。反应浴再冷却到-78℃,接着添加二苯基乙烯(DPE)和SBL引发剂以便产生亮红色。将第一单体(“单体A”)供应到反应器中并且搅拌内含物四小时。通过在含聚合物混合物的无氧甲醇中插入

导管来收集反应物等分试样。针对Mn,通过GPC分析沉淀的聚合物。向反应器中添加第二单体(“单体B”)并且在-78℃下搅拌混合物四小时。在无氧甲醇中收集反应物等分试样。针对Mn,通过GPC分析聚合物。向反应器中添加第三单体(“单体C”)并且在-78℃下搅拌混合物四小时。接着在无氧甲醇中淬灭反应物等分试样。反应产物在甲醇中沉淀出来,以便产生粉末状白色沉淀物,其在烘箱中在50℃下真空干燥八小时以便产生干燥聚合物作为聚合物P-10到P-12。

[0117] 表3

[0118]

实例	嵌段共聚物	Mn	PDI	Mn Target	SBL	DPE	单体 A	单体 B	单体 C
15	P-8	30k	1.04	3.5k	2.42 mL (0.37 M)	0.33 g (73%)	M1 (13.43 g)	M10 (13.43 g)	M13 (2.42 g)
16	P-9	50k	1.05	3.5k	1.01ml (0.37 M)	0.14 g (73%)	M1 (4.67 g)	M12 (14.02 g)	M13 (1.32)
17	P-10	60k*	1.2	3.5k	0.85ml (0.37 M)	0.12 g (73%)	M4 (15.75 g)	M10 (3.15 g)	M13 (1.1 g)

[0119]

实例	嵌段共聚物	Mn	PDI	Mn Target	SBL	DPE	单体 A	单体 B	单体 C
18	P-11	67k*	1.03	3.5k	0.95 ml (0.45 M)	0.12 g (100%)	M1 (17.87 g)	M11 (10.64 g)	M13 (1.49 g)
19	P-12	95k*	1.09	3.5k	0.68 ml (0.45 M)	0.08 g (100%)	M1 (18.27 g)	M10 (10.66 g)	M13 (1.07 g)

[0120] Mn=不含氮嵌段的Mn;PDI=不含氮嵌段的PDI;Mn Target=基于反应物馈料电荷计算的含氮嵌段的Mn;SBL=仲丁基锂;DPE=二苯基乙烯;*由非含氮嵌段形成的嵌段的Mn。

[0121] 实例20(比较性):

[0122] 将21g PGMEA装入3颈部100ml圆底烧瓶中并且在氮气吹扫下加热到90℃。17.1g单体M2和0.9g单体M13预先溶解于12.0g PGMEA中。0.9g V601引发剂(Wako Specialty Chemicals)溶解于8.0g PGMEA中。将单体和引发剂在两小时时段内都供应到反应器中。接着再维持内含物两小时,接着使反应混合物冷却到环境温度。聚合物在甲醇中沉淀出来并且在真空烘箱中在50℃下干燥8小时,以便提供聚合物P-13,其目标Mw是10k。

[0123] 实例21(比较性):

[0124] 500g THF在干冰/异丙醇浴中冷却到-78℃。THF用含仲丁基锂(SBL)的0.7M环己烷滴定。使反应物批料升温到室温直到其绿色完全消失。反应浴再次冷却到-78℃,接着添加0.17g二苯基乙烯(100%)和1.39g SBL(0.45M于环己烷中)引发剂,从而产生亮红色。将50.0g单体M2供应到反应器中并且再搅拌内含物四小时。接着用无氧甲醇淬灭反应物。内含物在甲醇中沉淀出来,以便产生粉末状白色沉淀物。沉淀物在烘箱中在50℃下真空干燥8小时,以便提供聚合物P-14,其Mn是60k。

[0125] 图案处理组合物制备方法:

[0126] 通过在2-庚酮中按可形成3重量%溶液的量溶解表4中阐述的聚合物来制备图案处理组合物。组合物用0.2微米超高分子量聚乙烯(UPE)过滤器过滤。

[0127] 表4

[0128]

实例	图案处理组合物	聚合物编号	聚合物
22	PTC-1	P-1	P(M5- <i>r</i> -M13)- <i>b</i> -P(M17)
23	PTC-2	P-2	P(M5- <i>r</i> -M4)- <i>b</i> -P(M17)
24	PTC-3	P-3	P(M5- <i>r</i> -M8)- <i>b</i> -P(M17)
25	PTC-4	P-4	P(M1- <i>r</i> -M10)- <i>b</i> -P(M17)
26	PTC-5	P-5	P(M1- <i>r</i> -M11)- <i>b</i> -P(M17)
27	PTC-6	P-6	P(M1- <i>r</i> -M12)- <i>b</i> -P(M17)
28	PTC-7	P-7	P(M6)- <i>b</i> -P(M1)- <i>b</i> -P(M17)
29	PTC-8	P-8	P(M1- <i>r</i> -M13)- <i>b</i> -P(M17)

[0129]

实例	图案处理组合物	聚合物编号	聚合物
30	PTC-9	P-9	P(M1- <i>r</i> -M16)- <i>b</i> -P(M17)
31	PTC-10	P-10	P(M5)- <i>b</i> -P(M13)- <i>b</i> -P(M17)
32	PTC-11	P-11	P(M14)- <i>b</i> -P(M1)- <i>b</i> -P(M17)
33	PTC-12	P-12	P(M13)- <i>b</i> -P(M1)-P(M17)
34 (比较性)	PTC-13	P-13	P[(M2)- <i>r</i> -(M17)]
35 (比较性)	PTC-14	P-14	P(M2)

[0130] 光刻加工:

[0131] 实例36-41:沟槽图案的收缩

[0132] 按如下方式制备和加工具有线条/空间图案的硅晶片。提供在1350 Å有机底层上具有220 Å含硅抗反射涂料(SiARC)层的双层堆叠的八英寸硅晶片。在双层堆叠上涂布表5中指定的光致抗蚀剂组合物并且在TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+涂布器/显影器上在90℃下软烘烤60秒,达到1000 Å的目标抗蚀剂厚度。对每个晶片在多种剂量下使用ASML 1100扫描仪使光致抗蚀剂层曝光,所述扫描仪的数值孔径(NA)是0.75并且通过包括线条/空间图案的光罩进行Dipole-35Y发光,所述线条/空间图案的间距是150nm。在90℃下进行曝光后烘烤60秒,并且使用乙酸正丁酯(nBA)显影剂使光致抗蚀剂层显影,以便跨越晶片形成具有150nm间距和各种关键尺寸(CD)的线条/空间图案。通过SEM观察一个抗蚀剂图案化晶片作为未经进一步加工的对照物,并且测量各线条之间的平均间隔(CD_i)。通过在TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+涂布器/显影器上,在1500rpm下旋涂来用表5中指定的各别图案处理组合物外涂布其他晶片。图案化晶片在100℃下软烘烤60秒,并且在旋涂器上用乙酸正丁酯冲洗。通过SEM观察所得图案并且在图案的中间高度处测量各线条之间的平均间隔(CD_f)。计算图案处理组合物的平均收缩量 Δ CD (=CD_i-CD_f)。结果显示于表5中。图2提供图案处理组合物PTC-11在图案处理之前和之后的CD与曝光量之间的关系的代表曲线。所测量的范围内各剂量下的收缩量(Δ CD)实质上恒定,表明本发明的图案处理组合物的低邻近偏差。

[0133] 表5

[0134]

实例	光致抗蚀剂组合物	图案处理组合物	聚合物	收缩量 (nm)
36	B	PTC-4	P-4	8.2
37	B	PTC-5	P-5	11.9
38	B	PTC-6	P-6	12.6
39	B	PTC-7	P-7	15.5
40	B	PTC-11	P-11	18
41	B	PTC-12	P-12	22

[0135] 实例42-49:接触孔洞图案的收缩

[0136] 按如下方式制备和加工具有接触孔图案的硅晶片。提供在1350 Å有机底层上具有220 Å含硅抗反射涂料(SiARC)层的双层堆叠的八英寸硅晶片。在双层堆叠上涂布表6中指定的光致抗蚀剂组合物并且在TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+涂布器/显影器上在90℃下软烘烤60秒,达到1000 Å的目标抗蚀剂厚度。对每个晶片在多种剂量下使用ASML 1100扫描仪使光致抗蚀剂层曝光,所述扫描仪的数值孔径(NA)是0.75并且通过包括接触孔图案的光罩进行Quadrupole 30发光,所述接触孔图案的间距是300nm。在90℃下进行曝光后烘烤60秒,并且使用乙酸正丁酯(nBA)显影剂使光致抗蚀剂层显影,以便跨越晶片形成具有300nm间距和各种关键尺寸(CD)的接触孔图案。通过SEM观察一个抗蚀剂图案化晶片作为未经进一步加工的对照物,并且在图案的中间高度处测量平均接触孔直径(CD_i)。通过在TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+涂布器/显影器上,在1500rpm下旋涂来用表6中指定的各别图案处理组合物外涂布其他晶片。图案化晶片在100℃下软烘烤60秒,并且在旋涂器上用乙酸正丁酯冲洗。通过SEM观察所得图案并且在图案的中间高度处测量平均接触孔直径(CD_f)。计算图案处理组合物的平均收缩量 $\Delta CD (=CD_i - CD_f)$ 。结果展示于表6中。所测量的范围内各剂量下的收缩量(ΔCD)实质上恒定,表明本发明的图案处理组合物的低邻近偏差。

[0137] 表6

[0138]

实例	光致抗蚀剂组合物	图案处理组合物	聚合物	收缩量 (nm)
42	C	PTC-1	P-1	14.9
43	C	PTC-2	P-2	21.1
44	C	PTC-3	P-3	15.5
45	C	PTC-8	P-8	14.6
46	B	PTC-9	P-9	15.4
47	B	PTC-10	P-10	20.0
48 (比较性)	B	PTC-13	P-13	3.7
49 (比较性)	B	PTC-14	P-14	0

[0139] 光致抗蚀剂组合物C=Epic™ 2385(Dow Electronic Materials)。

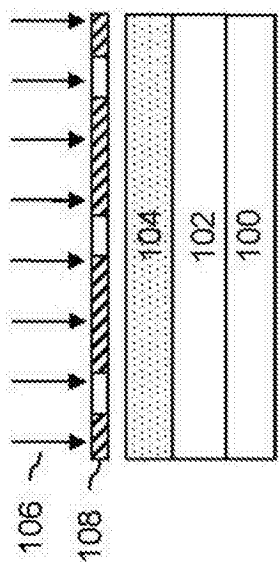


图1A

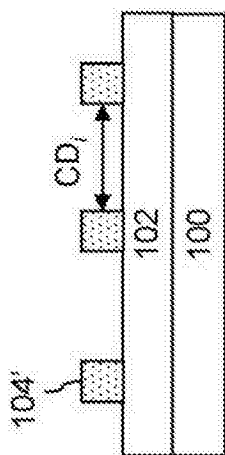


图1B

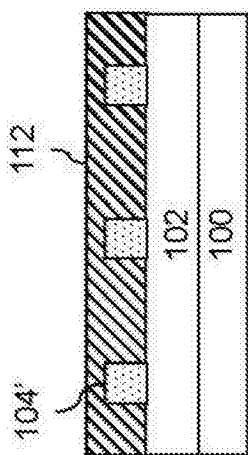


图1C

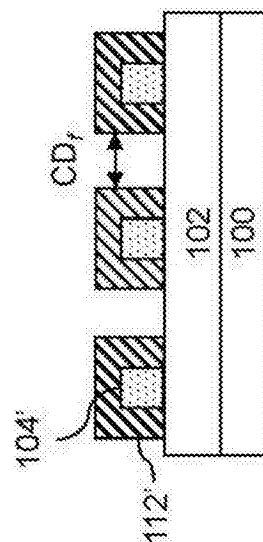


图1D

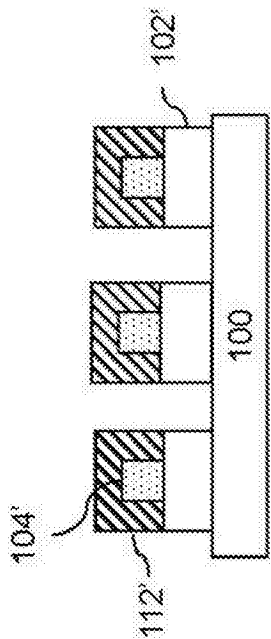


图1E

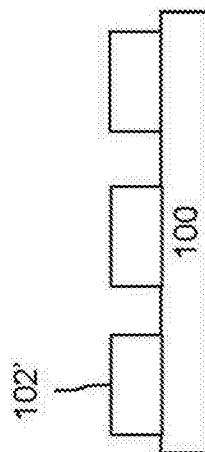


图1F

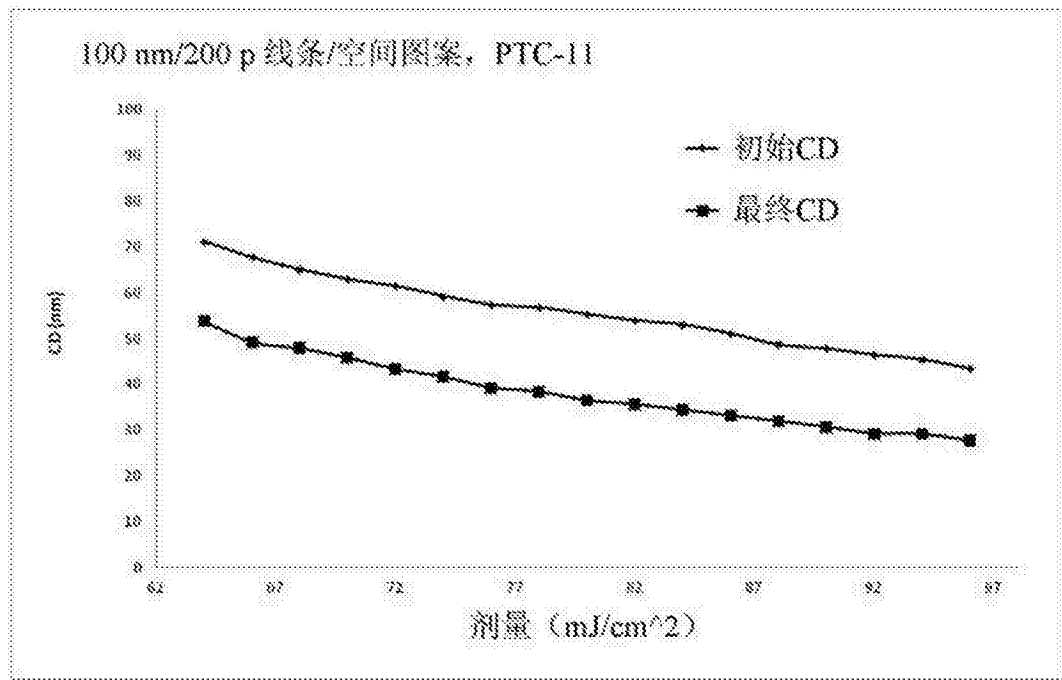


图2