



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1916764 B

(45) 授权公告日 2010.08.04

(21) 申请号 200510091951.5

(22) 申请日 2005.08.15

(30) 优先权数据

100527/04 2004.12.02 KR

(73) 专利权人 海力士半导体有限公司

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 郑儼昌 卜喆圭 林昌文 文承灿

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉 贾静环

(56) 对比文件

US 5905016 A, 1999.05.18, 图 12、17, 权利要求 1.

CN 1121190 A, 1996.04.24, 说明书第 12-13 页.

审查员 韩超

(51) Int. Cl.

G03F 7/11 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

H01L 21/00 (2006.01)

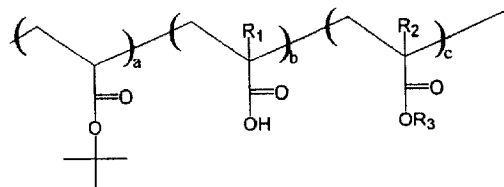
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

顶部抗反射涂料聚合物、制法及顶部抗反射涂料组合物

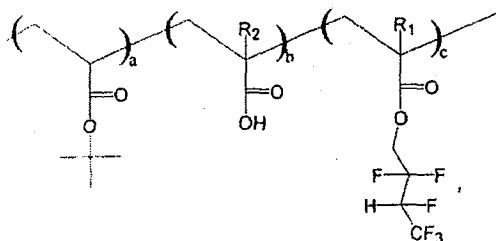
(57) 摘要

本发明公开一种由下式 1 表示的顶部抗反射涂料聚合物,其中 R_1 和 R_2 独立地为氢、氟、甲基、或氟甲基; R_3 为 C_{1-10} 烃或其中氢原子部分地由氟原子取代的 C_{1-10} 烃;及表示各单体摩尔分数的 a 、 b 和 c 为 0.05 至 0.9。因为使用式 1 的抗反射涂料聚合物形成的顶部抗反射涂层不溶于水中,其可应用于使用水作为光源介质的浸没式光刻。此外,因为该顶部抗反射涂层可减少来自下层的反射,其改良 CD 的均匀性,从而可形成超精细图案。



(1)

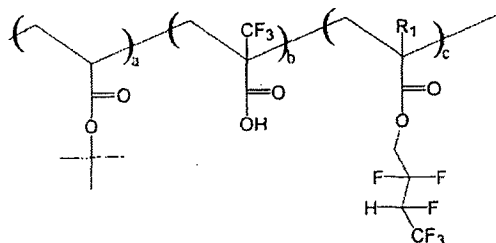
1. 由下式 2 表示的聚（丙烯酸叔丁酯 - 甲基丙烯酸 - 甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4- 六氟丁酯）：



(2)

其中 R_1 和 R_2 独立地为甲基；及表示各单体摩尔分数的 a 、 b 和 c 为 0.05 至 0.9。

2. 由下式 3 表示的聚（丙烯酸叔丁酯 - 2-（三氟甲基）丙烯酸 - 甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4- 六氟丁酯）：



(3)

其中 R_1 为甲基；及表示各单体摩尔分数的 a 、 b 和 c 为 0.05 至 0.9。

3. 一种制备权利要求 1 的顶部抗反射涂料聚合物的方法，该方法包括：

(a) 将丙烯酸叔丁酯单体、甲基丙烯酸单体和甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4- 六氟丁酯单体溶于有机溶剂中；

(b) 将聚合引发剂加入该溶液；及

(c) 在 57°C 至 77°C 下对这些单体进行 2 至 10 小时的自由基聚合。

4. 一种制备权利要求 2 的顶部抗反射涂料聚合物的方法，该方法包括：

(a) 将丙烯酸叔丁酯单体、2-（三氟甲基）丙烯酸单体和甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4- 六氟丁酯单体溶于有机溶剂中；

(b) 将聚合引发剂加入该溶液；及

(c) 在 57°C 至 77°C 下对这些单体进行 2 至 10 小时的自由基聚合。

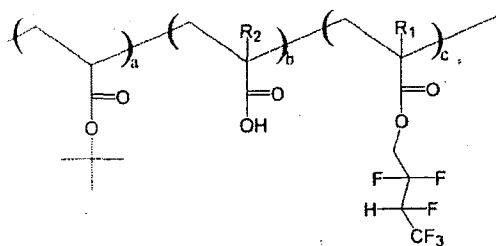
5. 权利要求 3 的方法，其中有机溶剂为选自丙酮、丙二醇单甲基醚乙酸酯、四氢呋喃、环己酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、二噁烷、甲乙酮、乙酸乙酯、苯、甲苯、及二甲苯的溶剂。

6. 权利要求 3 的方法，其中聚合引发剂选自 2,2'- 偶氮二异丁腈 (AIBN)、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、月桂基过氧化物、过乙酸叔丁酯、氢过氧化叔丁基、及二 - 叔丁基过氧化物。

7. 一种顶部抗反射涂料组合物，包括：

(a) 选自以下的顶部抗反射涂料聚合物：

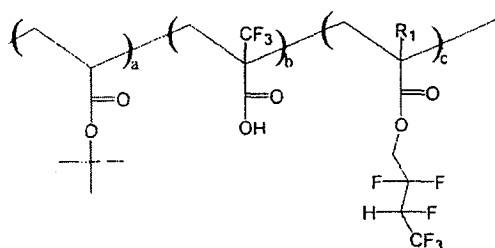
(i) 由下式 2 表示的聚（丙烯酸叔丁酯 - 甲基丙烯酸 - 甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4- 六氟丁酯）：



(2)

其中 R_1 和 R_2 独立地为甲基 ; 及表示各单体摩尔分数的 a 、 b 和 c 为 0.05 至 0.9,

(ii) 由下式 3 表示的聚(丙烯酸叔丁酯-2-(三氟甲基)丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯) :



(3)

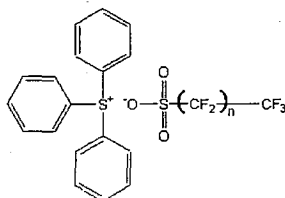
其中 R_1 为甲基 ; 及表示各单体摩尔分数的 a 、 b 和 c 为 0.05 至 0.9, 以及

(iii) 它们的混合物 ;

(b) 光酸产生剂 ; 和,

(c) 有机溶剂。

8. 权利要求 7 的组合物, 其中该光酸产生剂为由下式 4 表示的化合物 :



(4)

其中 n 为 7-25。

9. 权利要求 8 的组合物, 其中该光酸产生剂为全氟辛烷磺酸三苯硅。

10. 权利要求 7 的组合物, 其中以顶部抗反射涂料聚合物的重量计, 该组合物含有 0.05 重量% -5 重量% 光酸产生剂。

11. 权利要求 7 的组合物, 其中该有机溶剂为正丁醇。

12. 权利要求 11 的组合物, 其中该组合物通过将该顶部抗反射涂料聚合物溶解在 1,000 重量% -10,000 重量% 正丁醇中而进行制备, 以聚合物的重量计。

13. 权利要求 7 的组合物, 进一步含有酸扩散抑制剂。

14. 权利要求 13 的组合物, 其中该酸扩散抑制剂为 L-脯氨酸。

15. 权利要求 14 的组合物, 其中以顶部抗反射涂料聚合物的重量计, 该组合物含有 1 重量% -20 重量% L-脯氨酸。

16. 权利要求 7 的组合物, 其中该组合物的折射率为 1.4-2.0。

17. 一种形成半导体器件图样的方法,该方法包括:
 - (a) 在其上形成有特定下部结构的半导体基板上涂布光刻胶;
 - (b) 在该光刻胶的顶部涂布权利要求 7 的顶部抗反射涂料组合物以形成顶部抗反射涂层;和,
 - (c) 使光刻胶曝光,然后对该光刻胶进行显影以形成光刻胶图样。
18. 权利要求 17 的方法,其中在曝光之前和 / 或之后进一步进行烘烤。
19. 权利要求 18 的方法,其中该烘烤在 70℃ -200℃ 进行。
20. 权利要求 17 的方法,其中使用水作为曝光中的光源介质。
21. 权利要求 17 的方法,其中使用氢氧化四甲基铵 (TMAH) 的 0.01 ~ 5% (重量 / 重量) 水溶液进行显影。

顶部抗反射涂料聚合物、制法及顶部抗反射涂料组合物

技术领域

[0001] 本公开内容涉及一种用于光刻法（其作为一种用于制造半导体器件的方法）的抗反射涂料聚合物，一种制备该抗反射涂料聚合物的方法，及一种包括该抗反射涂料聚合物的抗反射涂料组合物。更具体地说，本公开内容涉及一种可用于浸没式光刻（其用于制造亚 50 纳米 (nm) 半导体器件）的顶部抗反射涂料聚合物，一种制备该顶部抗反射涂料聚合物的方法，及一种包括该顶部抗反射涂料聚合物的顶部抗反射涂料组合物。

背景技术

[0002] 光刻法为一种用于将形成于光掩模上的半导体电路图案转移至晶片的方法，而且是在半导体器件制造中决定电路的精细度和集成密度的最重要步骤之一。

[0003] 近年来，由于半导体器件的集成密度增加，已开发出了适用于半导体器件制造所需的精细处理的新技术。在这些情况下，越来越需要光刻法中的精细处理技术。即，随着电路线宽变得越来越细，需要使用用于照明的短波长光源，如 KrF、ArF、F₂ 和 EUV 准分子激光、及高数值孔径透镜。EUV、F₂、ArF、和 KrF 激光因其短波长而依序优选作为光源使用。

[0004] 特别地，已积极地进行许多开发亚 50 纳米 (nm) 器件的研究。这些研究使得近来的焦点集中在与使用 F₂ 和 EUV 作为曝光光源有关的适当的处理设备及材料的开发上。使用 F₂ 的技术方案稍令人满意，但是仍有以下的问题：1) 在短时间内难以工业规模制造高品质 CaF₂，2) 因为软薄膜在以 157 纳米的光进行曝光时易于变形，其寿命短，及 3) 硬薄膜导致相当高的制造成本，而且由于其光折射性质而难以进行商业规模制造。

[0005] 另一方面，由于使用 EUV 激光需要适当的光源、曝光装置及掩模，其尚不适合实用。因此，使用适用于 ArF 准分子激光的光刻胶形成更精细高精度光刻胶图案现已成为关键的技术问题。在这些情况下，浸没式光刻近来引起注意。

[0006] 干式光刻为一种目前使用的光刻法，而且其作为一种以空气充填于曝光透镜与晶片间的曝光系统。与干式光刻相反，符合 NA 缩放技术的浸没式光刻为一种其中以水充填于曝光透镜与晶片间的曝光系统。由于在浸没式光刻中使用水（折射率 (n) = 1.4）作为光源介质，NA 比使用空气（折射率 (n) = 1.0）的干式光刻大 1.4 倍。因此，浸没式光刻因其高分辨率而有利。

[0007] 一个制造亚 50 纳米半导体器件所遇到的问题为在形成超精细图案的过程期间，不可避免地发生光刻胶图案的临界尺寸 (CD) 改变。由驻波、由于位于上方光刻胶上的下层的光学性质及由于光刻胶厚度变化造成的反射凹口、及来自下层的衍射和反射光而产生这些改变。为了防止来自下层的反射光，将一种在作为曝光光源的光的波长带上的被称为“抗反射涂层”的吸光材料引入下层和光刻胶之间。目前已使用插入下层和光刻胶间的底部抗反射涂层。随着近来光刻胶图案精细度增加，还引入顶部抗反射涂层 (TARC) 以防止光刻胶图案因反射和衍射光而受到破坏。特别地，由于半导体器件的缩微化使光刻胶图案变得极精细，仅使用底部抗反射涂层无法完全地防止图案因散反射而受到破坏。因此，已引入顶部抗反射涂层以防止图案的破坏。

[0008] 然而,因为用于干式光刻的常规顶部抗反射涂层为水溶性(在使用 KrF 或 ArF 激光的情况下),其不适用于浸没式光刻。换句话说,因为在浸没式光刻中使用水作为光源介质,其易于溶解常规的顶部抗反射涂层。

[0009] 因此,用于浸没式光刻的理想顶部抗反射涂层必须满足以下的要求:1) 顶部抗反射涂层必须对光源透明;2) 取决于所使用的下部感光膜(即,光刻胶)的种类,顶部抗反射涂层必须具有 1.4 至 2.0 的折射率;3) 在将顶部抗反射涂料组合物涂布于下部感光膜上时,其必须不溶解该感光膜;4) 顶部抗反射涂层必须在曝光时不溶于水中;5) 顶部抗反射涂层必须溶于显影溶液中;及 6) 顶部抗反射涂层必须能够形成垂直图案。

[0010] 上述的苛刻要求使得用于浸没式光刻的适宜的顶部抗反射涂层的开发变得困难。具体地说,需要新概念的顶部抗反射涂料组合物以满足要求 6)。

[0011] 因此,需要开发一种用于浸没式光刻的顶部抗反射涂层,其为水不溶性且在形成半导体图案时能够形成垂直图案。

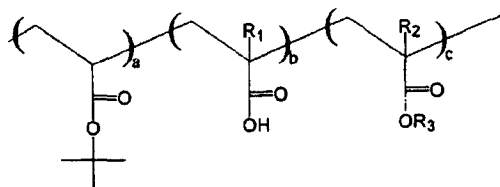
发明内容

[0012] 本发明公开一种顶部抗反射涂料聚合物,其由于水不溶性而可用于浸没式光刻,在形成光刻胶图案时可防止光刻胶内部的多重光干涉,及可抑制由于光刻胶厚度变动造成的光刻胶图案的尺寸改变。本发明还公开一种制备该顶部抗反射涂料聚合物的方法。本发明进一步公开一种包括该顶部抗反射涂料聚合物的顶部抗反射涂料组合物,及一种使用该组合物形成图案的方法。

[0013] 依照本发明的一个方面,一种顶部抗反射涂料聚合物是由下式 1 表示:

[0014] 式 1

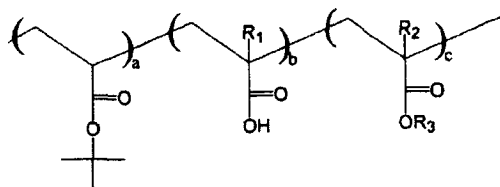
[0015]



[0016] 其中 R_1 和 R_2 独立地为氢、氟、甲基、或氟甲基; R_3 为 C_{1-10} 烃或其中氢原子部分地由氟原子取代的 C_{1-10} 烃;及表示各单体摩尔分数的 a 、 b 和 c 为 0.05 至 0.9。依照本发明的另一个方面,一种顶部抗反射涂料组合物包括上式 1 表示的聚合物。

[0017] 依照本发明的另一个方面,提供一种制备该顶部抗反射涂料聚合物,特别是聚(丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯)或聚(丙烯酸叔丁酯-2-(三氟甲基)丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯)的方法。

[0018]



[0019] 依照本发明的又一个方面,一种形成半导体器件的图案的方法包括将光刻胶涂布到其上形成有特定下部结构的半导体基板上;将该顶部抗反射涂料组合物涂布到光刻胶顶

部上以形成顶部抗反射涂层；及使光刻胶曝光，然后进行显影以形成光刻胶图案。

附图说明

[0020] 结合附图对本发明进行详细描述，将更清楚地了解本发明的以上特点及其他优点，其中：

[0021] 图 1 为在本发明实施例 1 中制备的顶部抗反射涂料聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱；

[0022] 图 2 为在本发明实施例 2 中制备的顶部抗反射涂料聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱；

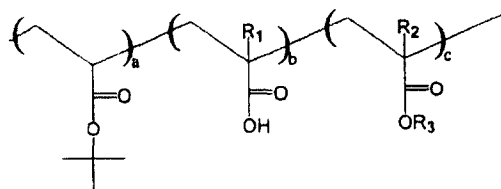
[0023] 图 3 为使用在本发明实施例 3 中制备的顶部抗反射涂料组合物形成的半导体图案的 80 纳米 -L/S 图像；

[0024] 图 4 为使用在本发明实施例 4 中制备的顶部抗反射涂料组合物形成的半导体图案的 80 纳米 -L/S 图像。

具体实施方式

[0025] 一种顶部抗反射涂料聚合物是由下式 1 表示：

[0026]



(1)

[0027] 其中 R_1 和 R_2 独立地为氢、氟、甲基、或氟甲基； R_3 为 C_{1-10} 烃或其中氢原子部分地由氟原子取代的 C_{1-10} 烃；及表示各单体摩尔分数的 a 、 b 和 c 为 0.05 至 0.9。

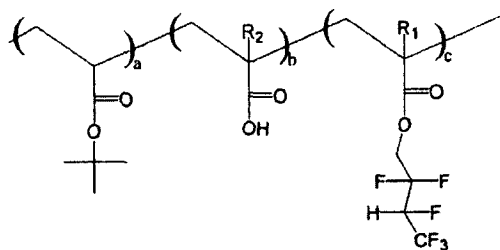
[0028] 式 1 的顶部抗反射涂料聚合物呈现高透光性，因此适用于形成顶部抗反射涂层。此外，因为该顶部抗反射涂料聚合物在曝光后高度可溶于显影溶液中，其对图案形成没有影响。此外，因为该顶部抗反射涂料聚合物不溶于水，其可应用于浸没式光刻。此外，因为该顶部抗反射涂料聚合物可防止来自光刻胶顶部的散反射，其可有效地防止光刻胶图案因散反射而受到破坏。

[0029] 考虑到涂布于光刻胶顶部的抗反射涂层的物理性质（包括溶解度及反射率），本发明的顶部抗反射涂料聚合物具有 1,000 至 1,000,000，而且优选 1,000 至 100,000 的重均分子量。分子量太高造成显影溶液溶解度降低。结果，即使是在显影后，一部分顶部抗反射涂层仍残留在光刻胶图案上，造成图案污染。另一方面，分子量太低无法确保抗反射涂层的最佳反射率及在光刻胶上良好外涂布。

[0030] 用于本发明的顶部抗反射涂料聚合物的实例包括，但不限于，具有由式 1 表示的结构的聚合物。这些聚合物中，优选由下式 2 表示的聚（丙烯酸叔丁酯 - 甲基丙烯酸 - 甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）：

[0031] 式 2

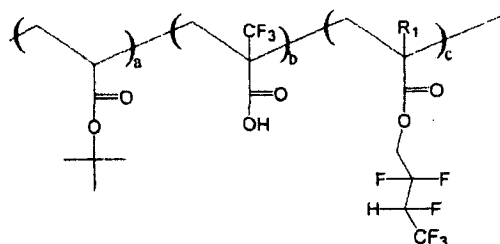
[0032]



[0033] 其中 R_1 和 R_2 独立地为甲基；及表示各单体摩尔分数的 a 、 b 和 c 为 0.05 至 0.9；及由下式 3 表示的聚（丙烯酸叔丁酯-2-（三氟甲基）丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）：

[0034] 式 3

[0035]



[0036] 其中 R_1 为甲基；及表示各单体摩尔分数的 a 、 b 和 c 为 0.05 至 0.9。

[0037] 一种制备式 2 的聚（丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）的方法包括将丙烯酸叔丁酯单体、甲基丙烯酸单体和甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯单体溶于有机溶剂中，将聚合引发剂加入该溶液，及使这些单体在 $57^{\circ}\text{C} \sim 77^{\circ}\text{C}$ 下进行 2 ~ 10 小时的自由基聚合。

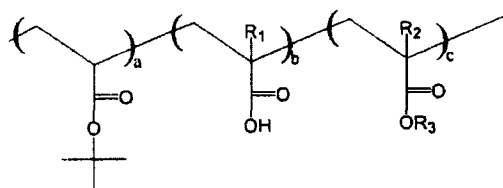
[0038] 本发明进一步提供一种制备式 3 的聚（丙烯酸叔丁酯-2-（三氟甲基）丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）的方法，该方法通过将丙烯酸叔丁酯单体、2-（三氟甲基）丙烯酸单体和甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯单体溶于有机溶剂中，将聚合引发剂加入该溶液，及在 57°C 至 77°C 下对这些单体进行 2 至 10 小时的自由基聚合。

[0039] 可用于本发明制备方法的有机溶剂的实例包括自由基聚合的常用有机溶剂。优选，该有机溶剂选自丙酮、PGMEA、四氢呋喃、环己酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、二噁烷、甲乙酮、乙酸乙酯、苯、甲苯、及二甲苯。最优选丙酮。

[0040] 此外，该聚合引发剂优选选自 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN)、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、月桂基过氧化物、过乙酸叔丁酯、氢过氧化叔丁基、和二-叔丁基过氧化物。最优选使用 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN)。

[0041] 本发明还提供一种顶部抗反射涂料组合物，其包括一种由下式 1 表示的顶部抗反射涂料聚合物：

[0042]



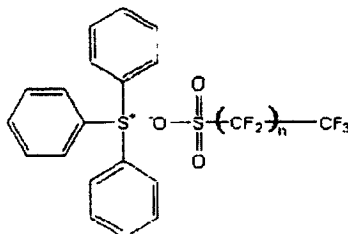
(1)

[0043] 其中 R_1 和 R_2 独立地为氢、氟、甲基、或氟甲基； R_3 为 C_{1-10} 烃或其中氢原子部分地被氟原子取代的 C_{1-10} 烃；及表示各单体摩尔分数的 a 、 b 和 c 为 0.05 至 0.9；光酸产生剂 (photoacid generator)；及有机溶剂。

[0044] 不具体限定用于本发明顶部抗反射涂料组合物的光酸产生剂的种类。优选，该光酸产生剂为一种由下式 4 表示的化合物：

[0045] 式 4

[0046]



[0047] 其中 n 为 7 至 25。

[0048] 在式 4 中，在 n 小于 7 时，顶部抗反射涂层溶于浸没溶液（水）中，因此包含在该涂层中的光酸产生剂发生沉淀，造成曝光透镜的污染。而在 n 大于 26 时，式 4 化合物的分子量太高，因此酸难以扩散，在后续显影步骤中造成问题。因此，优选将 n 的范围限于 7 至 25。

[0049] 因为式 4 化合物几乎不溶于水且可作为光酸产生剂，其可用以制备用于浸没式光刻的顶部抗反射涂料组合物。此外，该顶部抗反射涂料组合物在图案形成时不溶解一部分存在于下部感光剂顶部处的光酸产生剂，从而防止顶部形成为厚部分。可用于本发明组合物的优选光酸产生剂为全氟辛烷磺酸三苯铵 (triphenylsulfonium perfluorooctanesulfonate) (式 4 中 $n = 7$)。

[0050] 以顶部抗反射涂料聚合物的重量计，本发明的顶部抗反射涂料组合物包括 0.05 重量百分比（重量%）至 5 重量%的光酸产生剂。在该顶部抗反射涂料组合物中的光酸产生剂含量小于 0.05 重量%时，无法达到光酸产生剂的上述效果。而在光酸产生剂含量超过 5 重量%时，形成的顶部抗反射涂层吸收 193 纳米的光，显著地削弱抗反射涂层的功能，因此进入下部感光剂的光量减少，而且因此需要较高的曝光能量，造成较低的生产率。因此，以顶部抗反射涂料聚合物的重量计，顶部抗反射涂料组合物中的光酸产生剂含量优选 0.05 重量%至 5 重量%。

[0051] 不具体限定可用于本发明顶部抗反射涂料组合物的有机溶剂，只要其可溶解顶部抗反射涂料聚合物及光酸产生剂（例如，全氟辛烷磺酸三苯铵）。特别优选正丁醇，因为其不溶解大部分的下部感光剂，在将组合物涂覆于感光剂上时可防止顶部抗反射涂料组合物与下部感光剂间发生混合。考虑到抗反射涂层的厚度，以顶部抗反射涂料聚合物的重量计，正丁醇优选以 1,000 重量%至 10,000 重量%的量使用。如果正丁醇的量在该范围之外，则抗反射涂层的厚度无法最佳化。

[0052] 该顶部抗反射涂料组合物可进一步包括一种酸扩散抑制剂。不具体限定该酸扩散抑制剂，只要其可抑制酸的扩散。特别优选 L-脯氨酸。以顶部抗反射涂料聚合物的重量计，本发明的顶部抗反射涂料组合物可包括 1 重量%至 20 重量%的 L-脯氨酸作为酸扩散抑制剂。包含在该顶部抗反射涂料组合物中的酸扩散抑制剂用以进一步抑制酸向未曝光区域扩

散。

[0053] 该顶部抗反射涂料组合物具有 1.4 至 2.0 的最佳反射率。因此,在将该顶部抗反射涂料组合物涂于光刻胶的顶部上时,可使反射最小,因此可保护光刻胶图案不因反射光而受到破坏。

[0054] 一种形成半导体器件图案的方法包括:(a) 将光刻胶涂布到其上形成有特定下部结构的半导体基板上;(b) 将该顶部抗反射涂料组合物涂布到光刻胶顶部上以形成顶部抗反射涂层;及(c) 使光刻胶曝光,然后进行显影以形成光刻胶图案。依照该图案形成方法,光刻胶顶部上的抗反射涂层是使用该顶部抗反射涂料组合物形成的。因为如此形成的顶部抗反射涂层具有 1.4 至 2.0 的反射率,可使光刻胶顶部处的反射比最小。因此,通过该方法形成的光刻胶图案极大地改善了图案均匀性。在该图案形成方法的一个优选实施方式中,烘烤可在曝光之前及/或之后进行。烘烤优选在 70℃ 至 200℃ 进行。

[0055] 该抗反射涂料组合物及图案形成方法主要应用于一种使用 ArF 光源(193 纳米)形成超精细图案的方法。同样地,其可应用于一种使用具有较短波长的光源(例如, F₂ 或 EUV)形成超精细图案的方法,只要可使用水作为光源介质。优选以 0.1 毫焦耳/平方厘米(mJ/cm²)至 50mJ/cm² 的曝光能量进行使用该光源的曝光。

[0056] 在该图案形成方法的一个优选实施方式中,显影可使用碱性显影溶液进行。优选,碱性显影溶液为氢氧化四甲基铵(TMAH)的 0.01 ~ 5% (重量/重量)水溶液。

[0057] 上述顶部抗反射涂料组合物可用于半导体器件制造。因为本发明的顶部抗反射涂料组合物可使散反射最小,除了超精细图案形成方法外,其可应用于各种制造半导体器件的方法。应当理解,取决于方法的类型,本发明的顶部抗反射涂料组合物可以本领域技术人员显而易见的方式应用于各种方法。因此省略关于该抗反射涂料组合物在半导体器件制造中的应用的详细解释。

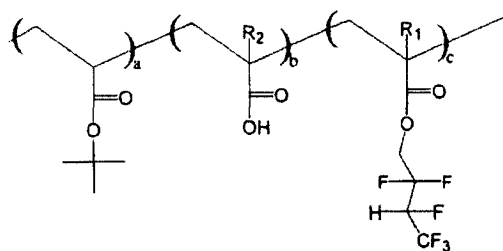
[0058] 本发明现在参考以下实施例进行详述。然而,这些实施例仅用以进行描述,并非限定本发明的范围。

[0059] 实施例 1.

[0060] 抗反射涂料聚合物的制备:聚(丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯)

[0061] 将 3 克(g)的丙烯酸叔丁酯、2.5g 的甲基丙烯酸、4.5g 的甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、和 0.2g 的 AIBN 溶于 50 克的丙酮中。这些单体在 67℃ 聚合 6 小时。在聚合完成后,将聚合产物沉淀于水中,过滤,及真空干燥以获得下式 2 的聚(丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯)(产率:72%):

[0062]



(2)

[0063] 其中 R₁ 和 R₂ 独立地为甲基;及表示各单体摩尔分数的 a、b 和 c 为 0.05 至 0.9。

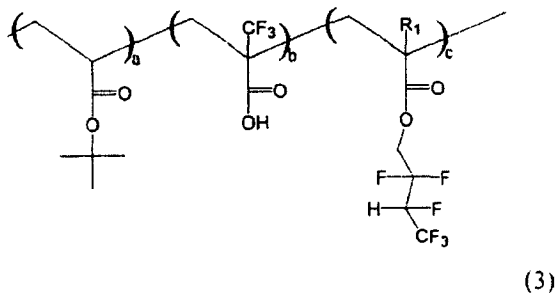
[0064] 将该聚合物的结构以 $^1\text{H-NMR}$ 光谱进行确定 (图 1)。

[0065] 实施例 2.

[0066] 抗反射涂料聚合物的制备:聚(丙烯酸叔丁酯-2-(三氟甲基)丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯)

[0067] 将 5g 的丙烯酸叔丁酯、2.5g 的 2-(三氟甲基)丙烯酸、2.5g 的甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、和 0.2g 的 AIBN 溶于 50 克的丙酮中。这些单体在 67°C 聚合 6 小时。在聚合完成后,将聚合产物沉淀于水中,过滤,及真空干燥以获得下式 3 的聚(丙烯酸叔丁酯-2-(三氟甲基)丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯)(产率:75%):

[0068]



[0069] 其中 R_1 为甲基;及表示各单体摩尔分数的 a 、 b 和 c 为 0.05 至 0.9。

[0070] 将该聚合物的结构以 $^1\text{H-NMR}$ 光谱进行确定 (图 2)。

[0071] 实施例 3.

[0072] 抗反射涂料组合物的制备及图案形成

[0073] 将 1.0g 的在实施例 1 中制备的聚(丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯)和 0.08g 的全氟辛烷磺酸三苯铈溶于 60g 的正丁醇中,以提供一种用于浸没式光刻的顶部抗反射涂料组合物。

[0074] 将感光剂 (AR1221J, JSR) 在晶片上涂布成 200 纳米的厚度,及在 130°C 烘烤 90 秒。将该顶部抗反射涂料组合物以 3,000rpm 涂布于该涂布的感光剂上。为了证实本发明的顶部抗反射涂料组合物是否在涂布后可作为使感光剂防水的保护膜,将该晶片浸于水中 3 分钟。在使用 ArF 曝光装置将该晶片曝光后,将该经曝光的晶片在 130°C 烘烤 90 秒并进行显影以形成图案。该图案的图像示于图 3。该图像显示使用该顶部抗反射涂层形成的图案是垂直形成的。

[0075] 实施例 4.

[0076] 抗反射涂料组合物的制备及图案形成

[0077] 以如实施例 3 的相同方式制备顶部抗反射涂料组合物,只是使用在实施例 2 中制备的聚(丙烯酸叔丁酯-2-(三氟甲基)丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯)作为顶部抗反射涂料聚合物。此外,使用该顶部抗反射涂料组合物以与实施例 3 相同的方式形成图案。

[0078] 如此形成的图案的图像示于图 4。该图像显示使用该顶部抗反射涂层形成的图案是垂直形成的。

[0079] 由以上的说明明显可知,使用本发明的抗反射涂料组合物形成的顶部抗反射涂层满足以下用于浸没式光刻的需求:1) 由于该顶部抗反射涂层具有 96% 或更高的透光度,其对光源透明;2) 该顶部抗反射涂层具有 1.4 至 2.0 间的折射率;3) 该顶部抗反射涂料组合

物不溶解下部感光剂 ;4) 该顶部抗反射涂层在曝光时不溶于水中 ;5) 该顶部抗反射涂层高度可溶于显影溶液中 ;及 6) 该顶部抗反射涂层能够形成垂直图案。特别地,因为本发明的顶部抗反射涂料组合物在形成顶部抗反射涂层时不溶解一部分存在于下部感光剂顶部处的光酸产生剂,其可防止顶部形成为厚部分。因此,使用本发明的抗反射涂料组合物形成的顶部抗反射涂层可应用于浸没式光刻,而且可降低在光刻胶顶部处的反射比,从而使 CD 的改变最小。

[0080] 总之,因为本发明的顶部抗反射涂料组合物能够形成精细光刻胶图案,其有助于以有效的方式制造亚 50 纳米半导体器件。

[0081] 虽然公开了本发明的优选实施方案以对本发明进行说明,但本领域的技术人员应当理解,在不脱离本发明权利要求所公开的范围及精神的条件下,可对其进行各种改进、附加及取代。

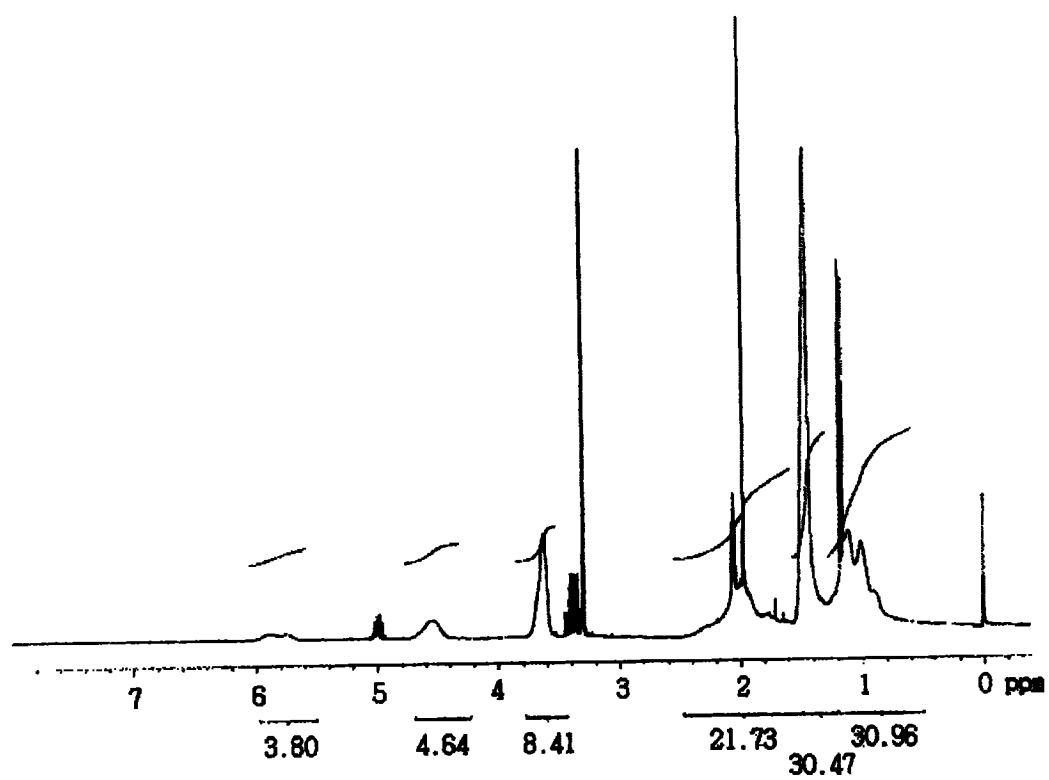


图 1

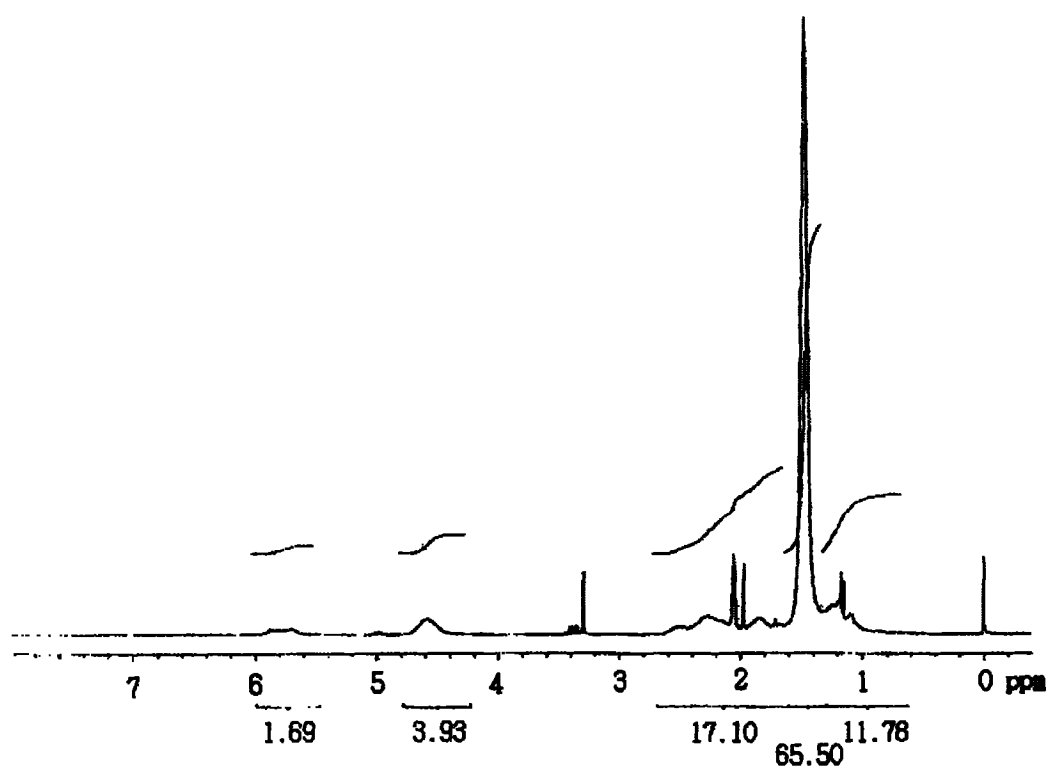


图 2

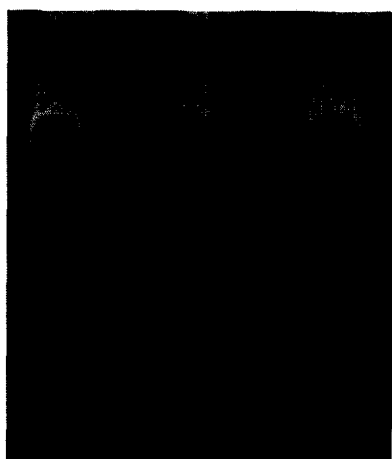


图 3



图 4