



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102395925 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 03

(21) 申请号 201080008975. 9

(22) 申请日 2010. 02. 19

(30) 优先权数据

61/153, 909 2009. 02. 19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/024664 2010. 02. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/096615 EN 2010. 08. 26

(73) 专利权人 布鲁尔科技公司

地址 美国密苏里州

(72) 发明人 J·D·米多尔 J·A·洛斯

R·m·L·麦卡多

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 顾敏

(51) Int. Cl.

G03F 7/11(2006. 01)

H01L 21/027(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1942826 A, 2007. 04. 04, 说明书第 5 页第 6 段至第 6 页第 1 段及第 9 页第 1 段, 第 14 页第 2 段, 第 12 页第 2 段, 第 8 页.

JP 特开 2005-120214 A, 2005. 05. 12, 全文.

US 2007/0178406 A1, 2007. 08. 02, 全文.

审查员 周庆成

权利要求书3页 说明书27页 附图11页

(54) 发明名称

可溶于显影剂的酸敏性底部减反射涂料

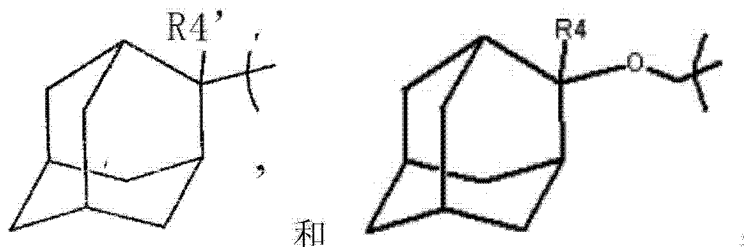
(57) 摘要

本发明提供了可溶于显影剂的酸敏性底部减反射涂料组合物, 以及使用这种组合物的方法和由其形成的微电子结构。所述组合物优选包含溶解或分散于溶剂体系的可交联聚合物。所述聚合物优选包含具有金刚烷基的重复单体单元。所述组合物还优选包含与所述聚合物一起分散或溶解于溶剂体系的交联剂, 如乙烯基醚交联剂。在一些实施方式中, 所述组合物还可包含光致酸发生剂 (PAG) 和 / 或猝灭剂。所述都不抗反射涂料组合物可热交联, 但在酸存在性可解交联, 从而变得可溶于显影剂。

1. 一种形成微电子结构的方法,所述方法包括:

(a) 提供具有表面的基片;

(b) 在所述表面上形成减反射层,所述减反射层是用减反射组合物形成的,该组合物包含溶解或分散于溶剂体系的聚合物,所述聚合物包含具有金刚烷基的重复单体单元,取组合物总重为 100 重量%,以此为基准计,所述减反射层包含少于 0.005 重量%的酸发生剂,所述金刚烷基选自以下基团:



其中每个 R4' 独立选自支化和非支化的氰基烷基, R4 独立选自支化和非支化的烷基以及氰基烷基;和

(c) 在所述减反射层上施涂光刻胶,形成成像层。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述金刚烷基对酸不稳定。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述减反射组合物还包含乙烯基醚交联剂。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括在所述形成步骤 (b) 之后使所述减反射层交联。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述交联产生基本上不溶于光刻胶溶剂的减反射层。

6. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述金刚烷基不参与所述交联。

7. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括:

(d) 使所述成像层和所述减反射层暴露于辐射,在所述成像层和所述减反射层上产生曝光部分。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括:

(e) 使所述成像层和所述减反射层接触显影剂,从而从所述基片表面除去所述曝光部分。

9. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,曝光过程使所述减反射层解交联。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在于,解交联的减反射层包含游离金刚烷基。

11. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述减反射层在碱显影剂中具有初始溶解度,其中在曝光步骤 (d) 之后,所述减反射层的所述曝光部分在碱显影剂中具有最终溶解度,所述最终溶解度大于所述初始溶解度。

12. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述成像层在曝光步骤 (d) 产生酸,所述酸使所述减反射层的所述曝光部分解交联。

13. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述聚合物通过第一化合物与第二化合物的聚合形成,所述第一化合物选自丙烯酸金刚烷基酯和甲基丙烯酸金刚烷基酯,所述第二化合物选自丙烯酸类、甲基丙烯酸类、乙烯基类、它们的衍生物和组合。

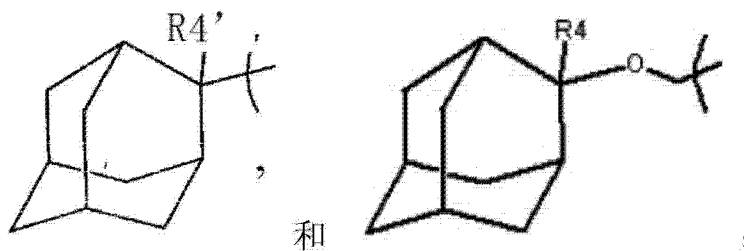
14. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,所述乙烯基类化合物选自苯乙烯类化合

物和乙烯基醚。

15. 一种微电子结构,它包含:

一种具有表面的基片;

一种邻接所述基片表面的固化的减反射层,所述减反射层是用减反射组合物形成的,该组合物包含溶解或分散于溶剂体系的聚合物,所述聚合物包含具有金刚烷基的重复单体单元,取组合物总重为 100 重量%,以此为基准计,所述减反射层包含少于 0.005 重量%的酸发生剂,所述金刚烷基选自以下基团:



其中每个 $R4'$ 独立选自支化和非支化的氰基烷基, $R4$ 独立选自支化和非支化的烷基以及氰基烷基;以及

一种邻接所述减反射层的光刻胶层。

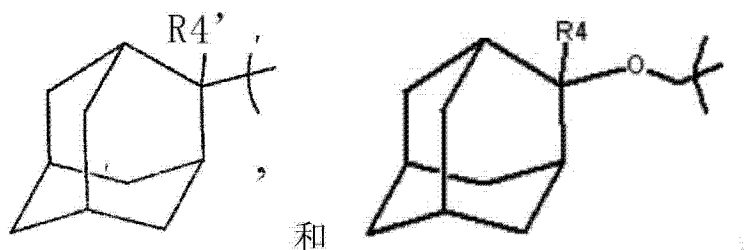
16. 如权利要求 15 所述的结构,其特征在于,所述减反射组合物还包含乙烯基醚交联剂。

17. 如权利要求 15 所述的结构,其特征在于,所述减反射层是可湿显影的。

18. 如权利要求 15 所述的结构,其特征在于,所述金刚烷基对酸不稳定。

19. 如权利要求 15 所述的结构,其特征在于,所述基片选自硅、 $SiGe$ 、 SiO_2 、 Si_3N_4 、铝、钨、硅化钨、砷化镓、锗、钽、氮化钽、珊瑚、黑金刚石、掺磷或掺硼的玻璃、离子注入层、氮化钛、氧化钪、氮氧化硅及其组合。

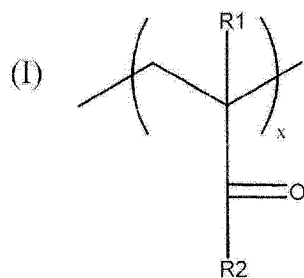
20. 一种减反射组合物,它包含溶解或分散于溶剂体系的可交联聚合物和交联剂,所述聚合物包含具有金刚烷基的重复单体单元和具有酸基团的重复单体单元,取组合物总重为 100 重量%,以此为基准计,所述减反射层包含少于 0.005 重量%的酸发生剂,所述金刚烷基选自以下基团:



其中每个 $R4'$ 独立选自支化和非支化的氰基烷基, $R4$ 独立选自支化和非支化的烷基以及氰基烷基。

21. 如权利要求 20 所述的组合物,其特征在于,所述金刚烷基对酸不稳定。

22. 如权利要求 20 所述的组合物,其特征在于,所述具有酸基团的重复单体单元选自:

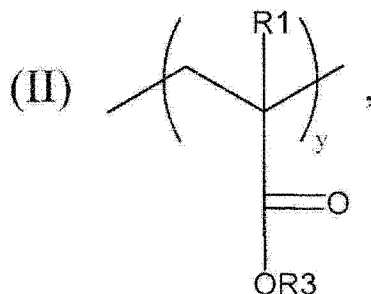


其中：

每个 R1 选自 -H、支化和非支化的烷基，以及环基；

每个 R2 独立选自 -OH、-L-OH、-COOH、-L-COOH 和 -L-C(CF₃)₂OH，其中 L 可以是任何合适的连接基团。

23. 如权利要求 20 所述的组合物，其特征在于，所述具有金刚烷基的重复单体单元选自：

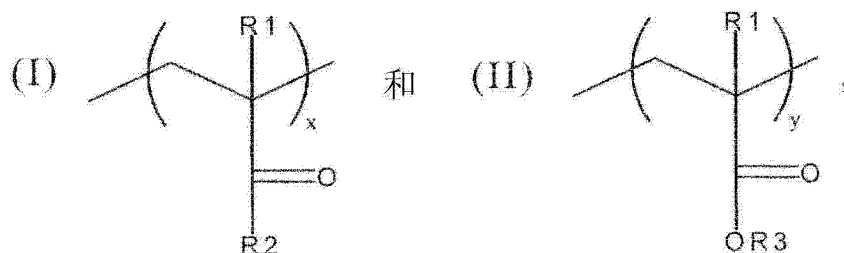


其中：

每个 R1 选自 -H、支化和非支化的烷基，和环基；

每个 R3 独立选自所述金刚烷基。

24. 如权利要求 20 所述的组合物，其特征在于，所述聚合物包含以下重复单体：



其中每个 R1 选自 -H、支化和非支化的烷基，以及环基；

每个 R2 独立选自 -OH、-L-OH、-COOH、-L-COOH 和 -L-C(CF₃)₂OH，其中 L 可以是任何合适的连接基团；

每个 R3 独立选自所述金刚烷基。

25. 如权利要求 20 所述的组合物，其特征在于，所述组合物还包含染料。

26. 如权利要求 25 所述的组合物，其特征在于，所述染料结合于所述聚合物。

27. 如权利要求 20 所述的组合物，其特征在于，所述交联剂是乙烯基醚交联剂。

28. 如权利要求 20 所述的组合物，其特征在于，所述溶剂体系选自乳酸乙酯、丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇甲醚、丙二醇正丙醚、环己酮、γ-丁内酯及其混合物。

可溶于显影剂的酸敏性底部减反射涂料

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请要求 2009 年 2 月 19 日提交的序列号为 61/153,909 的专利申请“在粘合剂聚合物中含有可酸裂解的金刚烷基单体的减反射涂料”的优先权,其完整内容通过参考结合于此。

发明领域

[0003] 本发明涉及可湿显影的新型底部减反射涂料,它用聚合物中的金刚烷基单体形成,具有优异的反射控制性和良好的光刻胶相容性。

[0004] 相关技术的描述

[0005] 随着集成电路 (IC) 工业为增加信息储存能力而不断向更小的特征尺寸发展,193 纳米光刻法需要出色的减反射技术,为所需的临界尺寸 (CD) 提供控制。对于关键性、甚至非关键性应用如注入,底部减反射涂料是特选的减反射材料。使用具有顶部减反射涂料的染色抗蚀剂对于 40 纳米、32 纳米和 22 纳米节点注入层 (node implant layer) 来说是不够的。45 纳米节点注入所需的 CD 约为 150 纳米,32 纳米和 22 纳米节点注入所需的 CD 约为 130 纳米。

[0006] 虽然目前多数应用采用的底部减反射涂料是通过等离子体显影 (干显影),用得较少的可溶于显影剂 (湿显影) 的底部减反射涂料也有一些优点,包括省去了干显影所必需的反应离子蚀刻 (RIE) 步骤,还避免了对堆叠件中等离子体敏感层的潜在危害。曝光的抗蚀剂和可溶于显影剂的底部减反射涂料用光刻胶显影剂 [例如四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液] 在同一步骤中除去。在底部减反射涂料显影步骤中,这些可溶于显影剂的减反射涂料使除去的未曝光抗蚀剂尽可能少,从而增加了蚀刻预算 (etch budget)。然而,可溶于显影剂的底部减反射涂料并不是总能提供干底部减反射涂料所能达到的分辨率,其目标通常是对分辨率的要求没那么严格的非关键应用,如注入层。

[0007] 此前已经描述了许多不同的化学平台,用来制备可溶于显影剂的光敏、正型底部减反射涂料。这些底部减反射涂料通常是热固性的,包括 a) 使用聚合物粘合剂、填注了染料的底部减反射涂料;b) 利用可酸降解、结合有发色团的超支化聚合物形成的涂料;或者 c) 利用连接有染料的线型聚合物形成的涂料。对于这三种重要方法,聚合物膜在热板烘烤步骤中变得不能溶于溶剂 (发生交联)。暴露于合适光源以及随后进行曝光后烘烤 (PEB) 时,它们降解为可溶于溶剂或水的材料。然而,人们仍然需要底部减反射涂料平台,其具有关键微光刻应用所需的改进的分辨率和加工宽容度。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明总体上涉及一种形成微电子结构的方法。所述方法包括提供具有表面的基片,在基片表面上形成减反射层,在减反射层上施涂光刻胶,形成成像层。减反射层是用减反射组合物形成的,该组合物包含溶解或分散于溶剂体系的可交联聚合物。所述聚合物包含具有金刚烷基 (adamantyl groups) 的重复单体单元。

[0010] 本发明还涉及一种微电子结构,它包含具有表面的基片、邻接所述基片表面的固

化的减反射层,以及邻接所述减反射层的光刻胶层。减反射层是用减反射涂料组合物形成的,该组合物包含溶解或分散于溶剂体系的可交联聚合物。所述聚合物包含具有金刚烷基的重复单体单元。

[0011] 本发明还提供了一种减反射涂料组合物,它包含溶解或分散于溶剂体系的可交联聚合物和交联剂。所述聚合物包含具有金刚烷基的重复单体单元和具有酸基团的重复单体单元。

附图说明

[0012] 图 1 是通过本发明的组合物和方法形成的结构的示意图(非按比例画);

[0013] 图 2(a) 呈现了为工作实施例中的实施例 2、5、8、14 和 16 制备的各种底部减反射涂料的对照曲线图,所述涂料曝光时没有光刻胶,采用 110℃ PEB;

[0014] 图 2(b) 呈现了为工作实施例中的实施例 2、5、8、14 和 16 制备的各种底部减反射涂料的对照曲线图,所述涂料曝光时没有光刻胶,采用 120℃ PEB;

[0015] 图 2(c) 呈现了为工作实施例中的实施例 2、5、8、14 和 16 制备的各种底部减反射涂料的对照曲线图,所述涂料曝光时有覆盖的光刻胶,采用 110℃ PEB;

[0016] 图 3 是在实施例 2、5、8 和 14 中,利用各种底部减反射涂料进行 193 纳米光刻时,在指定曝光时间的扫描电子显微镜(SEM)横截面照片;

[0017] 图 4 显示了在实施例 3 中进行 193 纳米光刻时,a)38 纳米的底部减反射涂料在不同曝光时间和 b)54-55 纳米的底部减反射涂料在不同曝光时间的 SEM 横截面照片;

[0018] 图 5 呈现了利用实施例 6 中制备的底部减反射涂料进行 193 纳米光刻时,不同曝光时间的 SEM 横截面照片;

[0019] 图 6 呈现了利用实施例 10 中制备的底部减反射涂料进行 193 纳米光刻时,不同曝光时间的 SEM 横截面照片;

[0020] 图 7 呈现了利用实施例 17 中制备的底部减反射涂料进行 193 纳米光刻时,不同曝光时间的 SEM 横截面照片;

[0021] 图 8(a) 显示了利用实施例 18 中制备的底部减反射涂料进行 193 纳米光刻时,密集线路(dense lines)和稀疏线路(isolated lines)在不同曝光时间的 SEM 横截面照片;

[0022] 图 8(b) 显示了图 8(a) 中密集线路和稀疏线路的最佳 SEM 横截面的放大图;

[0023] 图 9(a) 呈现了利用实施例 20 中制备的底部减反射涂料进行 193 纳米光刻时,密集线路和稀疏线路在不同曝光时间的 SEM 横截面照片;

[0024] 图 9(b) 显示了图 9(a) 中密集线路和稀疏线路的最佳 SEM 横截面的放大图;

[0025] 图 10 呈现了利用实施例 21 中制备的底部减反射涂料和两种不同的市售光刻胶:a)TarF-Pi6-001(购自 TOK)和 b)SAIL-X-181[购自信越公司(Shin-Etsu)]进行 193 纳米光刻时的 SEM 横截面照片;

[0026] 图 11 是实施例 22 中制备的底部减反射涂料与两种市售 193 纳米干底部减反射涂料随时间升华的比较图;

[0027] 图 12 是实施例 22 中收集的每种减反射涂料总升华物的柱状图;

[0028] 图 13 呈现了实施例 23 中制备的本发明底部减反射涂料在硅晶片上的显影后残留物与市售、可湿显影的减反射涂料的残留物在不同曝光剂量下的两张比较图;

[0029] 图 14 是实施例 24 中制备的本发明底部减反射涂料在氮化硅上的显影后残留物与市售、可湿显影的减反射涂料的残留物的比较图；

[0030] 图 15(a) 呈现了在 PEB 温度为 106℃ 时，实施例 25 中经 193 纳米光刻的密集线路、半密集线路和稀疏线路在 110 纳米-160 纳米分辨率下的 SEM 横截面照片；

[0031] 图 15(b) 呈现了在不同 PEB 温度下，在实施例 25 中进行 193 纳米光刻得到的 SEM 横截面照片；

[0032] 图 16 呈现了在不同 PEB 温度下，在实施例 26 中利用本发明减反射涂料组合物进行 193 纳米光刻得到的 SEM 横截面照片。

[0033] 发明的详细描述

[0034] 本发明涉及新型的底部减反射涂料组合物、这些组合物的使用方法及由其形成的结构。所述组合物优选在固化时既不溶于有机溶剂，也不溶于光刻胶显影剂，但在酸存在下可被解交联 (decrosslinked)，并可用显影剂除去。在一些方面，固化（即交联）的减反射涂料组合物在先暴露于辐射，再经 PEB 处理之后被解交联。即，该组合物是光敏性的。在其他方面，所述组合物并非天然具有光敏性，而是有赖于在曝光过程中从另一层（如光刻胶）扩散过来的酸，以使固化组合物解交联。无论在哪种情况下，这都会使减反射涂料形成曝光部分和非曝光部分，它们具有不同的溶解速率，使得曝光部分可被除去，而非曝光部分不除去。因此，就这两个方面而言，本发明的底部减反射涂料组合物可湿显影。本文所用术语“可溶于显影剂”或“可湿显影”是指组合物在被解交联后能够溶于碱显影剂或水，使得它基本上能够用本文所述常规的水性显影剂或水除去。

[0035] 所述组合物优选包含可交联聚合物（聚合物粘合剂），更优选包含可热交联聚合物，它们溶解或分散在溶剂体系中。所述组合物还优选包含与聚合物一起分散或溶解在溶剂体系中的交联剂（可互换地称作交联试剂）。在一些实施方式中，所述组合物还可包含光致酸发生剂 (photoacid generator) (PAG) 和 / 或猝灭剂。

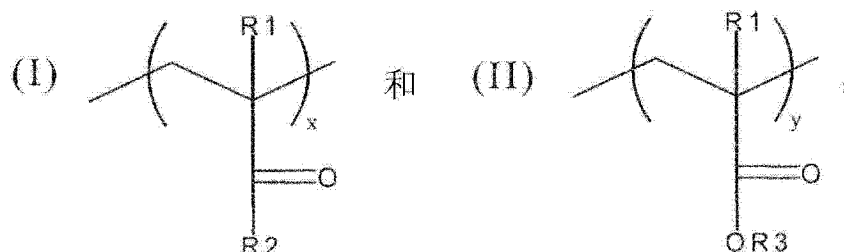
[0036] 聚合物优选包含具有金刚烷基团的重复单体单元。金刚烷基团可以是聚合物主链的一部分，也可以是金刚烷侧基。在一个实施方式中，金刚烷基团优选通过连接基团（如酯或醚等）结合到聚合物主链上。金刚烷基团优选对酸不稳定（可裂解）。本文所用术语“对酸不稳定”或“可酸裂解”的金刚烷基是指具有取代基（例如甲基、乙基、异丙基或氰基甲基）的金刚烷基，取代位置在与聚合物连接基团的氧原子相连的碳原子（ α 碳）上。具有金刚烷基的重复单体单元在热交联过程中优选不参与聚合物的交联。金刚烷基本身也优选不含任何酸基团（例如无 -OH 基团）。特别优选用于形成聚合物的金刚烷基单体包括丙烯酸金刚烷基酯和甲基丙烯酸金刚烷基酯，特别优选甲基丙烯酸金刚烷基酯，其选自甲基丙烯酸 2- 异丙基 -2- 金刚烷酯 (IPM)、甲基丙烯酸 2- 乙基 -2- 金刚烷酯 (EM)、甲基丙烯酸 (2- 金刚烷氧基) 甲酯 (AM)、甲基丙烯酸 2- (氰基甲基) -2- 金刚烷酯 (CAM) 和甲基丙烯酸 2- [(2- 甲基金刚烷基) 氧基] 羧基甲酯 (MACM)。取聚合物总重为 100 重量%，以此为基准计，金刚烷基单体在聚合物中的含量优选至少约为 10 重量%，更优选约为 10 重量% -60 重量%，甚至更优选约为 15 重量% -55 重量%。

[0037] 优选的聚合物还包含具有酸官能团（即具有酸官能侧基）的重复单体单元。优选的酸基团选自羟基 (-OH)、羧基 (-COOH)、酚基 (-Ar-OH)、氟代醇 (-C(CF₃)₂OH) 及其混合物。如上所述，金刚烷侧基优选不含酸。类似地，在本发明中，具有酸官能团的重复单体单元优

选为非基于金刚烷基的单体（即不含金刚烷基）。取聚合物总重为 100 重量%，以此为基准计，酸基团在聚合物中的含量优选至少约为 3 重量%，优选约为 4 重量% -30 重量%，甚至更优选约为 5 重量% -25 重量%。与现有技术中的组合物不同，作为交联位点（或可交联部分）的酸基团优选不受保护基保护。也就是说，至少约 95%，优选至少约 98%，优选约 100% 的酸基团没有保护基。保护基是防止酸基团具有反应活性的基团。

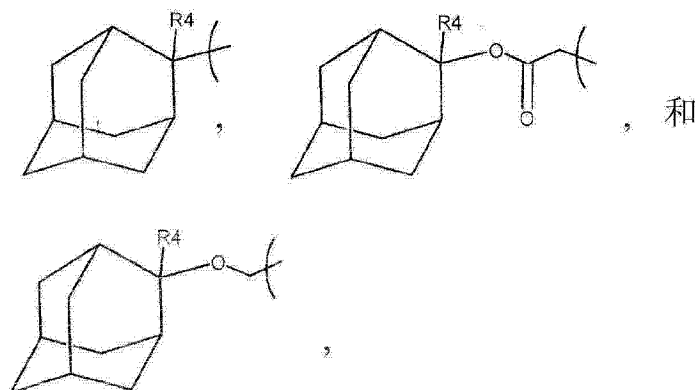
[0038] 因此，特别优选的聚合物包含以下重复单体单元：

[0039]



[0040] 其中每个 R1 选自 -H、支化和非支化的烷基（优选 C_1 - C_6 烷基，更优选 C_1 - C_4 烷基）和环基（包括杂环，优选 3-12 员环，更优选 4-8 员环）；每个 R2 独立选自 -OH、-L-OH、-COOH、-L-COOH 和 -L-C(CF_3)₂OH，其中 L 可以是任何合适的连接基团 [如支化和非支化的烷基 (C_1 - C_{100} ，优选 C_1 - C_{20} ，更优选 C_1 - C_6)、芳基 (-Ar) 或酰胺]；每个 R3 独立选自以下基团：

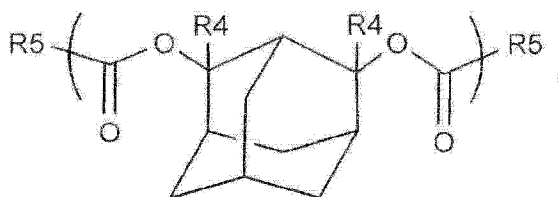
[0041]



[0042] 其中每个 R4 独立选自支化和非支化的烷基 (C_1 - C_4 烷基，优选 C_1 - C_3 烷基) 和氰基烷基。聚合物中 x:y 的摩尔百分比优选约为 90:10 至 30:70，更优选约为 85:15 至 60:40。

[0043] 或者，代替具有金刚烷侧基的重复单体单元，或者除具有金刚烷侧基的重复单体单元之外，可在聚合物主链中引入前述对酸不稳定的金刚烷基。通过可选的聚合技术，本领域技术人员可在聚合物中引入基团，如：

[0044]



[0045] 其中每个 R4 的定义同上，不同的是所述 R4 基团之一可以是 -H，每个 R5 基团包含

可聚合官能团。此外,可选择具有不同酸不稳定敏感度的不同单体。

[0046] 组合物中还可包含染料(例如减光的部分或化合物或发色团)。染料可通过物理方式简单地混合到减反射组合物中,如将染料连同聚合物一起溶解或分散到溶剂体系中。当将染料物理混合到组合物中时,合适的染料包括小分子、低聚或聚合的发色团[例如聚(羟基苯乙烯),如支化的聚(4-羟基苯乙烯)、聚(乙烯基苯甲酸);3,7-二羟基-2-萘甲酸;连接3,7-二羟基-2-萘甲酸的三(2,3-环氧丙基)异氰酸酯(TEPIC);苯乙烯-马来酐共聚物,9-蒽羧酸;连接羟基苯甲酸的TEPIC;连接氰基苯甲酸的TEPIC;以及它们的混合物]。

[0047] 更佳的是,染料或者结合到聚合物的官能团上,或者更佳的是,直接连接到聚合物主链上(即源自其自身的单体重复单元)。染料也可进入聚合物主链(即作为上述单体单元的一部分,或者本身作为额外的单体单元)。适用于减反射涂料组合物的染料优选苯乙烯、苯基、萘、蒽及其衍生物和组合。对于连接染料的实施方式,取聚合物总重为100重量%,以此为基准计,染料在聚合物中的含量优选至少约为15重量%,优选约为18重量%-65重量%,甚至更优选约为20重量%-55重量%。

[0048] 更详细地说,聚合物优选通过第一化合物与至少第二化合物经聚合形成,所述第一化合物选自丙烯酸金刚烷基酯和甲基丙烯酸金刚烷基酯,所述第二化合物例如选自苯乙烯类、丙烯酸类、甲基丙烯酸类、乙烯基类、乙烯基醚、它们的衍生物和组合。

[0049] 可引入聚合物的其他单体可包括交联位点之外的多环芳族侧基官能团,或者任何潜在的酸交联基,或者其他能改变聚合物极性或疏水性的基团,它们可用于改善减反射膜的交联密度、疏水性或极性,从而使膜更难被解交联且/或使其疏水性更强以及使非曝光区更不容易受显影剂影响。合适的单体选自2-萘甲酸-3-甲基丙烯酸酯(NAMA)、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯、氟化醇甲基丙烯酸酯和叔丁氧基羰基氧基苯乙烯(t-Boc-oxystyrene)(tBSM)。若聚合物中存在这样的单体,取聚合物总重为100重量%,以此为基准计,所述单体的含量优选约为0.5重量%-50重量%,更优选约2重量%-22重量%,甚至更优选约3重量%-20重量%,最优选约4重量%-15重量%。

[0050] 在又一实施方式中,特别优选用于本发明的聚合物基本上由具有金刚烷基的第一重复单体单元、具有酸基团的第二重复单体单元和具有染料的第三重复单体单元组成。

[0051] 不管在哪个实施方式中,取减反射组合物的总重为100重量%,以此为基准计,减反射组合物中聚合物的含量高达约10重量%,优选约0.6重量%-3.6重量%,更优选约0.7重量%-3.2重量%,甚至更优选约0.8重量%-3重量%。聚合物还优选具有最高约100,000克/摩尔,优选约2,500-70,000克/摩尔,甚至更优选约4,000-60,000克/摩尔的重均分子量(M_w)。

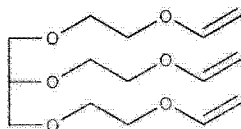
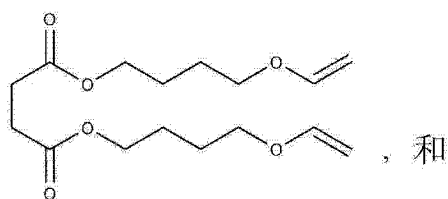
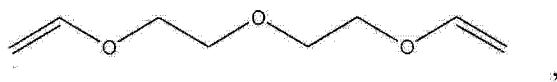
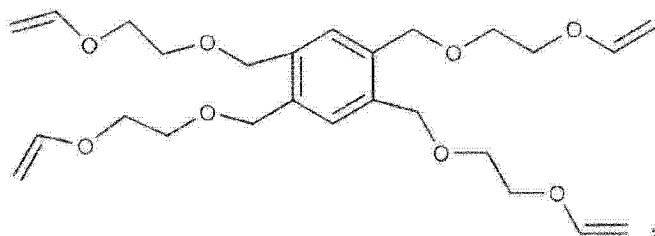
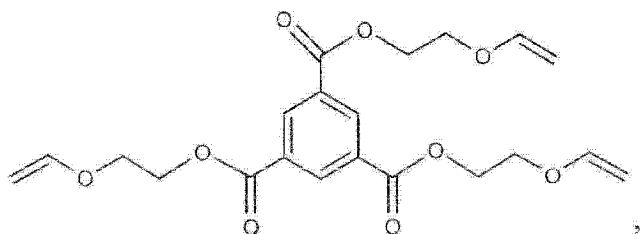
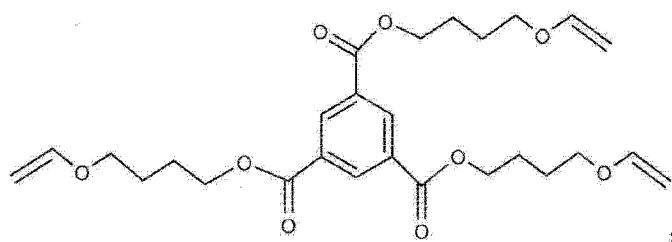
[0052] 如上所述,所述组合物还优选包含交联剂。优选的交联剂有乙烯基醚交联剂。特别优选的是交联剂具有多个官能团(双官能团、三官能团和四官能团)。市售乙烯基醚的例子包括以商品名 VECTomer™ 销售的乙烯基醚[阿尔德里奇;美国密苏里州圣路易斯市(Aldrich;St.Louis,MO)]。合适的乙烯基醚交联剂也可如本文所述制备。取组合物总重为100重量%,以此为基准计,组合物中交联剂的含量优选约为0.15重量%-1.08重量%,优选约0.2重量%-0.9重量%,甚至更优选约0.22重量%-0.8重量%。

[0053] 更佳的是,若含有乙烯基醚交联剂,其化学式为:

[0054] $R'-(X-O-CH=CH_2)_n$,

[0055] 其中 R' 选自芳基 (优选 C_6-C_{14}) 和烷基 (优选 C_1-C_{18} , 更优选 C_1-C_{10}), 每个 X 独立选自烷基 (优选 C_1-C_{18} , 更优选 C_1-C_{10})、烷氧基 (优选 C_1-C_{18} , 更优选 C_1-C_{10})、羰基以及前述两种或更多种基团的组合, n 至少为 2, 优选 2-6。最优选的乙烯基醚包括乙二醇乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚及其混合物。另一种优选的乙烯基醚具有选自下面的化学式:

[0056]



[0057] 用于减反射组合物的优选 PAG 选自：鎔盐 [例如全氟磺酸三苯基鎔，如九氟丁磺酸 TPS、三氟甲磺酸 TPS、甲苯磺酸 TPS 及其取代形式，如全氟-1-丁磺酸三(4-叔丁基苯基)鎔 (一种烷基取代的九氟磺酸 TPS)，均可购自西格玛-阿尔德里奇公司 (Sigma-Aldrich)]；脲-磺酸盐 (例如 CIBA 以商品名 CGI[®] 销售的脲-磺酸盐)；三嗪 [例如可购自日本绿化学公司 (Midori Kagaku Company) 的 TAZ108[®]]；基于琥珀酰亚胺基的磺酸盐 (绿化学公

司);基于萘酰亚胺基的磺酸盐(绿化学公司);碘鎓盐;以及它们的组合。当组合物中存在 PAG 时,取组合物总重为 100 重量%,以此为基准计,其含量约为 0.005 重量% -0.08 重量%,优选约 0.008 重量% -0.07 重量%,优选约 0.01 重量% -0.06 重量%。

[0058] 在一些实施方式中,减反射组合物优选基本上不含酸发生剂 [PAG 或热酸发生剂 (TAG)],因此其不具有光敏性。也就是说,减反射涂料组合物优选包含少于约 0.01 重量% 的酸发生剂,更优选包含少于约 0.005 重量% 的酸发生剂,更优选包含约 0 重量% 的酸发生剂。在这样的实施方式中,如前文所述,减反射涂料有赖于堆叠件中其他层的酸扩散引发解交联反应,使组合物可溶于显影剂。

[0059] 用于组合物的优选猝灭剂优选为小分子,如胺或者具有碱官能团作为主链的一部分或侧基部分的聚合物。合适的猝灭剂选自 1-丁氧基羰基-4-羟基哌啶、三乙醇胺、三乙胺、三甲醇胺、三甲胺、三异丙醇胺、三异丙胺、三叔丁醇胺、三叔丁胺、三正丁醇胺、三正丁胺、二乙醇胺、二乙胺、二甲醇胺、二甲胺、二异丙醇胺、二异丙胺、二叔丁醇胺、二叔丁胺、二正丁醇胺、二正丁胺、乙醇胺、乙胺、甲醇胺、甲胺、异丙醇胺、异丙胺、叔丁醇胺、叔丁胺、正丁醇胺、正丁胺、叔丁氧基羰基氧基苯乙烯/4-乙烯基吡啶共聚物、以 4-乙烯基吡啶为单体的任何聚合物以及它们的组合。

[0060] 当减反射涂料组合物中存在猝灭剂时,取组合物总重为 100 重量%,以此为基准计,其含量优选少于约 0.05 重量%,更优选约 0.0002 重量% -0.02 重量%,更优选约 0.00025 重量% -0.018 重量%,甚至更优选约 0.0003 重量% -0.017 重量%。减反射涂料组合物也可基本上不含猝灭剂。在这样的实施方式中,组合物所含猝灭剂优选少于约 0.0001 重量%,更优选少于约 0.00005 重量%,甚至更优选约 0 重量%。

[0061] 可任选加入组合物的其他成分包括表面活性剂、增粘剂、抗氧化剂、光引发剂、扩散促进剂、溶解抑制剂及其组合。

[0062] 不管在哪个实施方式中,减反射涂料组合物都是通过简单地将聚合物分散或溶解在合适的溶剂体系中形成,优选在环境条件下进行,并进行足够长的时间,形成基本均匀的溶液。任何其他成分也优选与聚合物一起分散在溶剂体系中。

[0063] 优选的溶剂体系包括选自下面的溶剂:乳酸乙酯 (EL)、丙二醇甲基醚醋酸酯 (PGMEA)、丙二醇甲基醚 (PGME)、丙二醇正丙基醚 (PnP)、环己酮、 γ -丁内酯 (gamma-butyrolactone) 及其混合物。溶剂体系的沸点优选约为 118-160°C,更优选约 118-146°C。取组合物总重为 100 重量%,以此为基准计,溶剂体系的用量至少约为 90 重量%,优选约 96.5 重量% -99.4 重量%,更优选约 96.9 重量% -99.2 重量%,甚至更优选约 97.5 重量% -99 重量%。取组合物总重为 100 重量%,以此为基准计,组合物的固体含量优选约为 0.6 重量% -3.5 重量%,优选约 0.8 重量% -3.1 重量%,甚至更优选约 1 重量% -2.5 重量%。

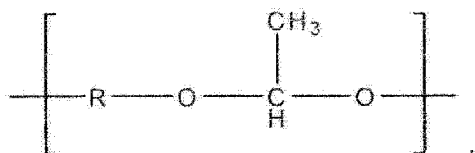
[0064] 图 1(A)-1(D) 说明了利用本发明的减反射涂料形成一种结构的方法。在该方法中,提供具有表面 10a 的基片 10。任何微电子基片均可用于本发明。优选的基片选自硅、SiGe、SiO₂、Si₃N₄、铝、钨、硅化钨、砷化镓、锗、钽、氮化钽、珊瑚、黑金刚石、掺磷或掺硼玻璃、离子注入层、氮化钛、氧化钪、氮氧化硅及其组合。所述方法包括在基片 10 上施涂一定量的本发明减反射组合物,在基片 10 的表面 10a 上形成组合物层 12。所述组合物可通过任何已知的施涂方法施涂,一种优选的方法是旋涂所述组合物,速度约为 750-5000 转/分钟

(优选约 750-4000 转 / 分钟, 更优选约 1000-3500 转 / 分钟), 时间约为 20-90 秒 (优选约 30-60 秒)。基片 10 可具有平坦表面, 或者可包含形貌特种 (通孔、沟槽、接触孔、凸起特种、线等)。本文所用“形貌”是指在基片表面当中或之上的结构的高度或深度。例如, 基片 10 可包含限定孔的结构, 其包括侧壁和底面。因此, 将减反射组合物施涂到基片上的方法优选包括将该组合物施涂到那些孔侧壁和底面的至少一部分上。

[0065] 达到所需覆盖率后, 烘烤组合物层 12, 使组合物发生热交联, 形成固化层 12。优选的烘烤条件包括温度至少约为 125°C, 优选约 150-230°C, 更优选约 150-205°C, 甚至更优选约 155-180°C, 时间约为 30-90 秒 (优选约 45-75 秒)。烘烤之后, 减反射涂层 12 的厚度优选约为 20-85 纳米, 更优选约 30-75 纳米, 甚至更优选约 32-70 纳米, 最优选约 33-65 纳米。若基片表面 10a 包含形貌特征, 则优选施涂足够厚度的减反射层 12, 使其在这些厚度下基本上覆盖基片的形貌特征。

[0066] 在聚合物酸基团为羧酸基团而交联剂为乙烯基醚交联剂的实施方式中, 交联聚合物包含以下化学式所示的乙缩醛连接部分:

[0067]



[0068] 其中 R 选自芳基 (优选约 C₆-C₁₂)、-CO- 以及支化和非支化的烷基。如上所述, 具有金刚烷基的重复单体单元优选不参与交联。

[0069] 交联层 12 充分交联, 使其基本上不溶于常见光刻胶溶剂。因此, 当进行剥离 (stripping) 测试时, 本发明涂层的剥离百分率小于约 5%, 优选小于约 1%, 甚至更优选小于约 0%。剥离测试包括先测定固化层的厚度 (取五个不同位置的测量值的平均值)。这是平均初始膜厚。接下来, 将乳酸乙酯 (EL) 旋覆 (puddle) 至固化膜上, 时间约为 20 秒, 然后以约 3000 转 / 分钟的速度旋转干燥约 30 秒, 除去溶剂。再次用椭圆计测量晶片上五个不同位置的厚度, 计算这些测量值的平均值。这是平均最终膜厚。剥离量是初始平均膜厚与最终平均膜厚之差。剥离百分率是:

[0070]

$$\% \text{剥离} = \left[\frac{\text{剥离量}}{\text{初始平均膜厚}} \right] \times 100$$

[0071] 交联层 12 也优选基本上不溶于本文所述的常见光刻胶显影剂。交联的减反射膜在显影剂中的溶解度利用与上述剥离测试相同的程序和计算方法评价, 不同的是用显影剂代替光刻胶溶剂 (EL)。同样在 110°C 对交联层进行 60 秒的 PEB 处理。接着, 将 0.26 当量 TMAH 显影剂旋覆至该层上, 时间为 45 秒, 然后用去离子水洗涤 5 秒, 再旋转干燥。固化层的任何厚度损失均定义为“暗损失 (dark loss)”。固化层的暗损失小于约 5%, 优选小于约 1.5%, 更优选小于约 1%, 甚至更优选小于约 0.8%, 最优选约为 0%。

[0072] 膜的湿显影也可利用与剥离测试类似的程序和计算方法评价。首选在 Oriel™ DUV 宽带曝光装置上, 用宽带光将固化层曝光, 曝光剂量为 20 毫焦 / 厘米²。然后, 在 130°C 对曝

光层进行 90 秒的 PEB 处理。然后,将光刻胶显影剂 (0.26 当量 TMAH) 旋覆至膜上,时间为 60 秒,再用去离子水洗涤 5 秒,同时以 300 转 / 分钟的速度旋转,然后以约 3000 转 / 分钟的速度旋转干燥约 30 秒,除去显影剂。再次测量层厚,计算显影百分率。减反射光敏涂层的显影百分率优选约为 95% -100%,更优选约 99% -100%。在减反射涂料组合物不具光敏性的实施方式中,湿显影百分率优选小于约 1.5%,优选小于约 0.8%,甚至更优选约为 0%。

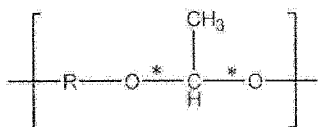
[0073] 固化后的减反射层或涂层 12 的折射率 (n 值) 至少约为 1.3,优选约 1.4-2,更优选约 1.45-1.8,甚至更优选约 1.5-1.75。减反射涂层 12 还优选在使用波长 (例如 193 纳米、248 纳米或 365 纳米) 处具有至少约 0.2,优选约 0.25-0.65,更优选约 0.3-0.6 的消光系数 (k 值)。

[0074] 参见图 1(B),然后可在固化层 12 上施涂光刻胶组合物,形成成像层 14,这样就得到堆叠件 16。然后,成像层 14 优选进行施涂后烘烤 (PAB),温度至少约为 95℃,优选约 100-135℃,更优选约 100-130℃,时间约为 45-75 秒。应当理解,成像层 14 的厚度可在约 50-2000 纳米范围内。成像层 14 的厚度优选约为 100-250 纳米,更优选约 120-240 纳米,甚至更优选约 130-230 纳米,最优选约 170-225 纳米。合适的成像组合物包括市售光刻胶 [例如购自日本神奈川县川崎市 TOK 公司 (TOK, Kawasaki shi, Kanagawa) 的 TarF-Pi6-001;购自美国加利福尼亚州森尼维尔市 JSR 微电子有限公司 (JSR Micro, Sunnyvale, CA) 的 AM2073J;购自日本东京信越公司的 SAIL-X-181] 或其它任何光刻胶组合物。当减反射涂料组合物本身不具有光敏性时 (即 PAG 含量较少的减反射涂料),合适的光刻胶组合物优选包含酸发生剂 (优选 PAG),能够产生足够的酸,使邻近的减反射涂层解交联和脱保护,使其能够溶于显影剂,这将在下文更详细解释。

[0075] 成像层 14 可先曝光于合适波长的光,然后对经曝光的光刻胶进行显影,从而产生图案。更具体地,参见图 1(C),利用位于成像层 14 表面上方的掩模 18,使成像层 14 曝光。掩模 18 具有开口区 18a,使辐射 (h v) 能够穿过掩模 18,接触成像层 14。掩模 18 上余下的实心部分 18b 用于防止辐射接触成像层 14 某些区域的表面。本领域的技术人员容易理解,开口区 10a 和实心部分 10b 的排布根据要在成像层 14 和最终要在基片 10 中形成的所需图案设计。

[0076] 较有利的是,随着成像层 14 暴露于辐射 (即光),本发明的减反射涂层 12 也暴露于辐射。暴露于光时,PAG 产生酸 (或者在减反射涂层自身当中产生,或者产生于光刻胶组合物),此酸使减反射涂层 12 中的聚合物“解交联”。也就是说,即便减反射涂层本身不具有光敏性,借助于从成像层 14 的曝光部分扩散到邻近成像层 14 的减反射层 12 的相应部分的酸,减反射涂层 12 的曝光部分在曝光时也能变得可溶于显影剂。酸 (无论来自光刻胶还是减反射涂层) 使聚合物与减反射涂层中的交联剂之间通过热交联形成的键断裂。例如,当聚合物上的酸基团是羧酸时,解交联的结果是以下化学式所示连接部分中的键 (*) 断裂:

[0077]



[0078] 酸还优选使对酸不稳定的金刚烷基裂开,进一步提高聚合物的溶解度。因此,减反射层 12 的曝光部分包含游离金刚烷基,它在显影过程中被清除。曝光之后,优选对成像

层 14 和减反射涂层 12 进行 PEB 处理,温度约为 85–140℃,更优选约 95–135℃,更优选约 105–130℃,时间约为 45–75 秒。

[0079] 成像层 14 和减反射涂层 12 的曝光部分经上述过程后变得可溶,然后使其接触光刻胶显影剂,从而除去曝光部分。在除去成像层 14 的同时,位于成像层 14 的曝光部分下方的减反射涂层 12 的曝光部分也被显影剂除去,因而在成像层 14 和减反射涂层 12 中同时形成所需的图案 20。图案 20 可以是通孔、沟槽、线、空间等,最终利用蚀刻法或离子注入法将它们转移到基片 10 上。成像层 14 和减反射涂层 12 的曝光部分优选有至少约 95% 被显影剂除去,更优选有至少约 99%,甚至更优选约 100% 被除去。

[0080] 合适的显影剂是有机或无机碱溶液,如氢氧化钾 (KOH)、TMAH,优选包含浓度为 0.26 当量或更低的 TMAH 水溶液。这些显影剂中,有一些可以商品名 PD523AD[购自美国华盛顿州摩斯湖市摩斯湖实业公司 (Moses Lake Industries, Inc., Moses Lake, WA)]、MF-319[购自马萨诸塞州希普利公司 (Shipley, Massachusetts)]、MF-320(购自希普利公司) 和 NMD3(购自日本 TOK 公司)。

[0081] 在另一个实施方式中,可利用 ArF 浸没式光刻技术(未示出)使光刻胶形成图案。在曝光过程中辐射所通过的介质不是空气(如常规光刻技术中那样),而是液体。成像层通过光刻系统的光学投影元件(即透镜)暴露于辐射,浸没液至少接触一部分光刻系统的光学元件和一部分结构(即堆叠件)。甚至更佳的是,液体填充系统中最后一个光学元件与成像层之间的空隙,使光学元件浸没在液体中。合适的浸没液优选具有大于 1(优选约为 1–2,更优选约为 1.3–1.4) 的折射率,选自水(优选净化水)或有机溶剂。浸没式光刻系统在本领域是公知的,包括 Amphibian™ 系统公司[美国纽约州罗切斯特市 (Rochester, NY)] 的 Amphibian 干涉仪和 ASML 公司的 190i[荷兰维尔德霍芬市 (Veldhoven, Netherlands)]。

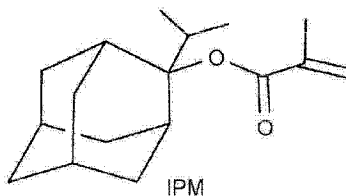
[0082] 不管在哪个实施方式中,接下来可在成图堆叠件 22 上进行常规蚀刻、金属化等,完成器件的制造。若需要多次曝光过程,也可利用邻近成图减反射涂层的第二成像层重复曝光–显影过程。

实施例

[0083] 以下实施例说明了本发明的方法。不过应理解,这些实施例是用于说明的目的,不应将其中的任何内容视作对本发明总范围的限制。

[0084] 实施例 1 :三元共聚物 I 的合成及其沉淀

[0085]



[0086] 在此程序中,三元共聚物用 12.9 摩尔% IPM、甲基丙烯酸和苯乙烯合成,然后沉淀。在配有磁力搅拌子和温度计的 500 毫升三颈烧瓶中加入 9.08 克 (105.5 毫摩尔) 甲基丙烯酸(西格玛–阿尔德里奇,美国密苏里州圣路易斯市)、12.38 克 (118.9 毫摩尔) 苯乙烯(西格玛–阿尔德里奇,美国密苏里州圣路易斯市)、8.71 克 (33.2 毫摩尔) Adamantate®

X-M-105[IPM;日本东京出光兴产有限公司 (Idemitsu Kosan Co., Ltd., Tokyo, Japan)] 和 203.72 克 PGME。室温下搅拌混合物 5 分钟,得到溶液。然后在烧瓶上连接带氮气进气接头的滴液漏斗和带氮气出气接头的冷凝器。

[0087] 在 125 毫升透明纳津 (Nalgene) 瓶里装入 0.68 克 (4.14 毫摩尔) 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN;美国密苏里州圣路易斯市西格玛-阿尔德里奇公司) 和 67.63 克 PGME。混合物在室温下滚转 0.64 小时,得到溶液。在附连到烧瓶上的滴液漏斗中装入 AIBN 溶液,然后在室温下用氮气吹扫反应系统 2.0 小时。接着,将烧瓶浸没在 102.5-103°C 的油浴中。在氮气保护下搅拌反应混合物。反应溶液温度保持在 103°C,在 3 分钟的时间里将 AIBN 溶液逐渐加入反应烧瓶。然后在 98-105°C 和氮气保护下,搅拌所得反应混合物 24 小时。产物: 299.5 克溶液 (收率 99%); 10.18 重量% 聚合物固体。用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测得溶液中三元共聚物 I 的 M_w 为 15150 克 / 摩尔,分散度 (D) 为 2.8。

[0088] 为从溶液中沉淀出三元共聚物 I,在配有顶置式搅拌器和搅棒的 4 升烧杯中装入 2 升己烷。在滴液漏斗中装入 200.7 克 IPM 三元共聚物溶液,然后在 0.5 小时内将其从漏斗滴加至搅拌中的己烷里。混合物在室温下再搅拌 5 分钟,然后让其沉降。通过真空过滤除去溶剂。然后加 200 毫升新鲜己烷,搅拌三元共聚物固体 2 分钟,接着通过真空过滤除去溶剂。再加 202 毫升新鲜己烷,搅拌三元共聚物固体 5 分钟,接着通过真空过滤除去溶剂。在 40°C 真空烘箱中干燥三元共聚物固体,用杵臼研磨成粉末,在 40°C 真空烘箱中干燥至恒重。产物: 12.6 克粉末 (收率 62%)。通过 GPC 测得三元共聚物的 M_w 为 16050 克 / 摩尔, D 为 2.1。

[0089] 实施例 2: 利用三元共聚物 I 制备底部减反射涂料

[0090] 在此程序中,利用上面实施例 1 得到的三元共聚物 (IPM) 和 PAG、猝灭剂制备底部减反射涂料。在 250 毫升琥珀色纳津瓶中装入 0.718 克内部乙烯基醚交联剂 (见实施例 27)、2.423 克三元共聚物 I、156.1861 克 PGME 和 39.36 克 PGMEA。混合物在室温下滚转 15.2 小时。接着加入 1.2596 克猝灭剂 (1-叔丁氧基羰基-4-羟基吡啶;美国密苏里州圣路易斯市西格玛-阿尔德里奇公司) 在 PGME 中的 1% 溶液,再加入 0.0423 克 CGI TPS-C1 [美国纽约州塔里唐市汽巴公司 (Ciba, Tarrytown, NY)]。然后,瓶子在室温下滚转过夜,其内容物通过 0.1 微米终点过滤器 (end-point filter) 过滤两次,过滤到 60 毫升琥珀色纳津瓶中。

[0091] 然后测试所得底部减反射涂料的各种性质。为测试光学性质和膜性质时,首先以 1500 转 / 分钟的速度将底部减反射涂料旋涂到硅晶片上,时间为 30 或 60 秒,然后热固化 (即在 160°C 烘烤 60 秒)。用 Gaertner 椭圆计测量和记录所得膜的初始厚度。

[0092] 为测试涂层的耐溶剂性,将光刻胶溶剂 (乳酸乙酯) 旋覆到膜上,时间为 20 秒,然后以 3000 转 / 分钟的速度旋转干燥约 30 秒,除去溶剂。用椭圆计再次测量厚度,如前文所述计算剥离百分率或溶胀率。

[0093] 同样测定了光刻胶显影剂 (0.26 当量 TMAH 水溶液) 对未曝光 (暗损失) 涂层的影响。为评价暗损失,如上所述用减反射涂料涂布另一晶片并烘烤,测量并记录膜的初始厚度。在 110°C 对未曝光层进行 60 秒的 PEB 处理。然后,将光刻胶显影剂 (0.26 当量 TMAH 水溶液) 旋覆到膜上,时间为 45 秒,接着用去离子水洗涤 5 秒,再旋转干燥。用椭圆计测量层厚,并计算暗损失。EL 剥离测试结果或暗损失为正值表明膜溶胀。

[0094] 然后,用 J. A. 乌拉姆公司 (J. A. Woollam Co., Inc.) 的 VASE[®] 椭圆计测量膜在

193 纳米处的 n 值和 k 值。这种底部减反射涂层的膜性质和光学性质测量结果列于实施例 1-17 结果部分的表 2 中。

[0095] 利用 Oriel™ DUV 曝光装置测定这种底部减反射涂层的对比曲线, 光在曝光前通过 248 纳米带通滤光器。以 1500 转 / 分钟的速度将底部减反射涂层旋涂到硅晶片上, 时间为 30 或 60 秒, 在 160℃ 烘烤 60 秒。曝光两块晶片, 然后在 100℃ 进行 60 秒的 PEB 处理, 或者在 120℃ 进行 60 秒的 PEB 处理。其次, 施涂 195 纳米厚的覆盖抗蚀剂 (ARX3001JN, JSR 微电子公司), 然后在 110℃ 进行 60 秒的 PAB 处理, 曝光, 再在 110℃ 进行 60 秒的 PEB 处理。图 2(a)-(c) 显示了在有抗蚀剂和没有抗蚀剂的情况下进行 PEB 处理的对比曲线结果。此底部减反射涂层给出了图 2(a)-(c) 所示底部减反射涂层中最低的 E_0 值。

[0096] 接下来, 在 Amphibian XIS 干涉仪 [阿姆菲比安系统公司 (Amphibian Systems)] 上用覆盖抗蚀剂 (ARX3001JN) 进行光刻所需的 193 纳米曝光, 如图 3 所示, 采用不同曝光时间, 并在 110℃ 进行 60 秒的 PAB 和 PEB 处理。150 纳米 L/S(1:1) 下降。

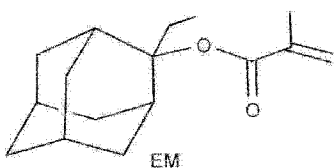
[0097] 实施例 3 : 利用三元共聚物 I 制备 PAG 含量低的底部减反射涂层

[0098] 在此程序中, 利用三元共聚物 I (IPM) 制备底部减反射涂层, 不用 PAG 或猝灭剂。在 125 毫升琥珀色纳津瓶中装入 1.2156 克三元共聚物 I、0.359 克来自实施例 27 的交联剂、74.309 克 PGME 和 19.679 克 PGMEA。混合物在室温下滚转过夜, 然后用 0.1 微升过滤器进行终点过滤。将所得底部减反射涂层旋涂到硅晶片上, 具体是 : a) 以 1500 转 / 分钟的速度旋涂 30 或 60 秒 ; 或者 b) 以 2738 转 / 分钟的速度旋涂 30 或 60 秒, 随后均在 160℃ 烘烤 60 秒。旋涂参数 a) 得到 54-55 纳米热固性底部减反射涂层, 而旋涂参数 b) 得到 38 纳米热固性底部减反射涂层。接下来, 如上面实施例 2 所述, 利用覆盖抗蚀剂 ARX3001JN 在厚度为 195 纳米的情况下进行 193 纳米光刻。图 4 给出了 SEM 照片 [利用购自卡尔蔡司 SMT 公司 (Carl Zeiss SMT Inc.) 的 LE01560 获得]。在这两种厚度下, 均得到非常好的 150 纳米 L/S(1:1)。

[0099] 然后, 如上面实施例 2 所述, 测定此底部减反射涂层的膜性质和光学性质。结果列于表 2。

[0100] 实施例 4 : 三元共聚物 II 的合成及其沉淀

[0101]



[0102] 在此程序中, 三元共聚物用 12.9 摩尔 % EM、甲基丙烯酸和苯乙烯合成。在配有磁力搅拌子和温度计的 500 毫升三颈烧瓶中加入 9.1 克 (106 毫摩尔) 甲基丙烯酸、12.40 克 (119.15 毫摩尔) 苯乙烯、8.26 克 (33.3 毫摩尔) Adamantate® EM (日本东京出光兴产有限公司) 和 200.78 克 PGME。室温下搅拌混合物 6 分钟, 得到溶液。然后在烧瓶上连接带氮气出气接头的冷凝器和带氮气进气接头的滴液漏斗。

[0103] 在 125 毫升纳津瓶里装入 0.654 克 (3.98 毫摩尔) AIBN 和 66.88 克 PGME。混合物在室温下滚转 0.6 小时, 得到溶液。然后, 将 AIBN 溶液转移到滴液漏斗中。用氮气冲洗反应系统 15 分钟, 然后将烧瓶浸没在 100℃ 的油浴中。在 98-104℃ 和氮气保护下搅拌反应混

合物 24 小时。产物：294.4 克溶液（收率 99%）；10.18 重量%聚合物固体。用 GPC 测得溶液中三元共聚物的 M_w 为 15250 克/摩尔，D 为 2.5。

[0104] 为从溶液中沉淀出三元共聚物 II，在 4 升烧杯中装入 2.00 升己烷。在滴液漏斗中装入 199.8 克三元共聚物 II 溶液，然后在室温下，在 13.2 分钟内将其滴加至搅拌中的己烷里。然后，混合物在室温下再搅拌 6 分钟。通过真空过滤除去溶剂。然后在三元共聚物中加 200 毫升新鲜己烷作为洗涤剂，同时再搅拌混合物 6 分钟，接着再次通过真空过滤除去溶剂。再加 200 毫升新鲜己烷，搅拌混合物 5 分钟。再次通过真空过滤除去溶剂。在 40℃ 真空烘箱中干燥三元共聚物至恒重。产物：14.0 克（收率 69%）。通过 GPC 测得三元共聚物的 M_w 为 16850 克/摩尔，D 为 2.1。

[0105] 实施例 5：利用三元共聚物 II 制备底部减反射涂料

[0106] 在此程序中，利用上面实施例 4 得到的三元共聚物 II (EM)、PAG 和猝灭剂制备底部减反射涂料。在 250 毫升纳津瓶中装入 0.5333 克来自实施例 27 的乙烯基醚交联剂、1.8215 克三元共聚物 II、117.1579 克 PGME 和 29.5210 克 PGMEA、0.9456 克猝灭剂（1-叔丁氧基羰基-4-羟基哌啶）在 PGME 中的 1% 溶液和 0.0316 克 TPS-C1。混合物滚转过夜，然后通过 0.1 微米终点过滤器过滤。

[0107] 然后如上面实施例 2 中所述测定三元共聚物 II 底部减反射涂料的膜性质和光学性质。结果列于表 2。

[0108] 同样如上面实施例 2 中所述测定了三元共聚物 II 底部减反射涂料的对比曲线，示于图 2。接下来，如上面实施例 2 中所述进行 193 纳米光刻。图 3 显示了每种曝光时间的 SEM 照片（利用购自卡尔蔡司 SMT 公司的 LE01560 获得）。如图 3 所示，膜厚为 52-56 纳米时，曝光 1.2 秒得到 150 纳米 L/S(1:1)。

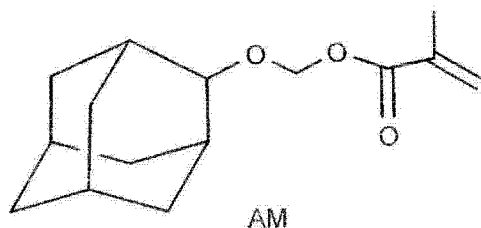
[0109] 实施例 6：利用三元共聚物 II 制备 PAG 含量低的底部减反射涂料

[0110] 在此程序中，利用实施例 4 中制备的三元共聚物 II (EM) 制备底部减反射涂料，不用 PAG 或猝灭剂。在 250 毫升琥珀色纳津瓶中装入 0.359 克来自实施例 27 的交联剂、78.715 克 PGME、19.676 克 PGMEA 和 1.214 克三元共聚物 II。混合物在室温下滚转 3.5 小时以上。然后，涂料用 0.1 微米终点过滤器进行过滤。

[0111] 193 纳米光刻之后，如上所述测定此底部减反射涂料的膜性质和光学性质。此底部减反射涂料的膜性质和光学性质列于表 2。图 5 显示了 SEM 照片。

[0112] 实施例 7：三元共聚物 III 的合成及其沉淀

[0113]



[0114] 在此程序中，三元共聚物用 12.9 摩尔% AM、甲基丙烯酸和苯乙烯合成。在配有磁力搅拌子和温度计的 500 毫升三颈烧瓶中加入 9.07 克（105.4 毫摩尔）甲基丙烯酸、12.37 克（118.8 毫摩尔）苯乙烯、8.32 克（33.2 毫摩尔）Adamantate[®] M-101 (AM；日本东京出光兴产有限公司) 和 200.94 克 PGME。室温下搅拌混合物约 3 分钟。在三颈烧瓶上连接带氮

气出气接头的冷凝器和带氮气进气接头的滴液漏斗。

[0115] 接下来,在 60 毫升纳津瓶里装入 0.68 克 (4.14 毫摩尔) AIBN 和 54.595 克 PGME。混合物在室温下滚转 2 小时,得到溶液,然后将溶液加入滴液漏斗中。在 60 毫升纳津瓶中加入约 12.11 克 PGME,对瓶内部进行彻底清洗,此清洗液也加入滴液漏斗。在室温下用氮气冲洗反应系统 15 分钟,然后将烧瓶浸没在 99.5°C 的油浴中。在氮气气氛中搅拌反应混合物。反应溶液温度保持在 102.5°C,在约 3 分钟内将 AIBN 溶液滴加到烧瓶中。在约 97-105°C 和氮气保护下,搅拌反应混合物 24 小时。产物:295.4 克溶液 (收率 99%);10.17 重量% 固体。用 GPC 测得溶液中三元共聚物 III 的 M_w 为 18650 克/摩尔, D 为 2.6。

[0116] 为从溶液中沉淀出三元共聚物,在 4 升烧杯中装入 2.0 升己烷。在 0.5 小时内将约 199.9 克三元共聚物 III 溶液滴加至搅拌中的己烷里。然后,混合物在室温下搅拌 5 分钟。利用真空过滤从聚合物固体中除去溶剂。加 200 毫升新鲜己烷,室温下搅拌三元共聚物固体 5 分钟,再次通过真空过滤除去溶剂。再加 200 毫升新鲜己烷,接着搅拌 5 分钟。通过真空过滤除去溶剂清洗液。在 40°C 真空烘箱中干燥三元共聚物,用杵臼将其研磨成粉末,然后在 40°C 真空烘箱中干燥至恒重。产物:15.4 克 (收率 76%)。通过 GPC 测得三元共聚物 III 的 M_w 为 19150 克/摩尔, D 为 2.3。

[0117] 实施例 8:利用三元共聚物 III 制备底部减反射涂料

[0118] 在此程序中,利用上面实施例 7 得到的三元共聚物 III (AM)、PAG 和猝灭剂制备底部减反射涂料。在 250 毫升琥珀色纳津瓶中装入 0.715 克来自实施例 27 的交联剂、2.421 克三元共聚物 III、157.060 克 PGME 和 39.54 克 PGMEA。

[0119] 接下来,加入约 1.256 克猝灭剂 (1-叔丁氧基羰基-4-羟基吡啶) 在 PGME 中的 1% 溶液,再加入 0.0427 克 TPS-C1。混合物在室温下滚转过夜,然后通过 0.1 微米终点过滤器过滤。

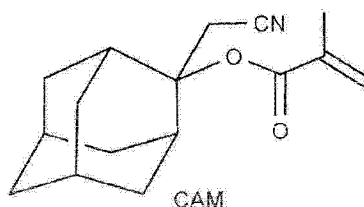
[0120] 然后如上面实施例 2 中所述测定三元共聚物 III 底部减反射涂料的膜性质和光学性质。结果列于表 2。

[0121] 如前文所述测定三元共聚物 III 底部减反射涂料的对比曲线,示于图 2。

[0122] 接下来,如上面实施例 2 中所述进行 193 纳米光刻。从图 3 中 SEM 照片可以看出,曝光 1.2 秒和 1.4 秒后出现 150 纳米 L/S(1:1)。

[0123] 实施例 9:三元共聚物 IV 的合成及其沉淀

[0124]



[0125] 在此程序中,三元共聚物用 12.9 摩尔% CAM、甲基丙烯酸和苯乙烯合成。在配有磁力搅拌子和温度计的 500 毫升三颈烧瓶中加入 8.59 克 (33.1 毫摩尔) Adamantate[®] M-102 (CAM; 日本东京出光兴产有限公司)、9.10 克 (105.7 毫摩尔) 甲基丙烯酸、12.38 克 (118.9 毫摩尔) 苯乙烯和 202.70 克 PGME。搅拌混合物 2 分钟,得到溶液。在三颈烧瓶上连接带氮气出气接头的冷凝器和带氮气进气接头的滴液漏斗。

[0126] 接下来,在 60 毫升纳津瓶里装入 0.65 克 (3.96 毫摩尔) AIBN 和 54.91 克 PGME。混合物在室温下滚转 0.5 小时,得到溶液。将溶液加入滴液漏斗中。用约 12.19 克 PGME 清洗纳津瓶,将 PGME 清洗液加入滴液漏斗。用氮气冲洗反应系统 15 分钟,然后将烧瓶浸没在 103.5℃ 的油浴中。在氮气气氛中搅拌反应混合物。反应溶液温度保持在 101.5℃,在约 3 分钟内将 AIBN 溶液滴加到烧瓶中。在约 97-106℃ 和氮气保护下,搅拌反应混合物 24 小时。产物:295.9 克溶液 (收率 98.5%) ;10.19 重量% 聚合物固体。用 GPC 测得溶液中三元共聚物 IV 的 M_w 为 14850 克 / 摩尔, D 为 2.6。

[0127] 为从溶液中沉淀出三元共聚物,在配有顶置式搅拌器的 4 升烧杯中装入 2 升己烷。在滴液漏斗中装入 200.0 克三元共聚物 IV 溶液。在 17 分钟内将三元共聚物溶液滴加至搅拌中的己烷里。然后,混合物在室温下再搅拌 7 分钟,接着通过真空过滤除去溶剂。在烧瓶中加入 200 毫升新鲜己烷,重复此过程,然后搅拌 7.5 分钟,通过真空过滤除去溶剂。最后一次清洗时,在三元共聚物固体中加入 200 毫升己烷,搅拌混合物 8 分钟,然后通过真空过滤除去溶剂。在 40℃ 真空烘箱中干燥三元共聚物,用杵臼将其研磨成粉末,然后在 40℃ 真空中干燥至恒重。产物:14.0 克 (收率 69%)。通过 GPC 测得三元共聚物 IV 的 M_w 为 14950 克 / 摩尔, D 为 2.2。

[0128] 实施例 10:利用三元共聚物 IV 制备底部减反射涂料

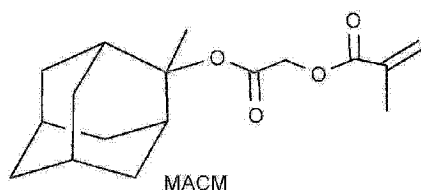
[0129] 在此程序中,利用上面实施例 9 得到的三元共聚物 IV (CAM)、PAG 和猝灭剂制备底部减反射涂料。在 125 毫升琥珀色纳津瓶中装入 0.3585 克来自实施例 27 的交联剂、0.6335 克猝灭剂 (1-叔丁氧基羰基-4-羟基吡啶) 在 PGME 中的 1.001% 溶液、1.213 克三元共聚物 IV、78.0985 克 PGME 和 9.687 克 PGMEA。混合物在室温下滚转 33 分钟,接着加入 20.9 毫克 TPS-C1。混合物在室温下滚转约 72 小时,然后通过 0.1 微米终点过滤器过滤。

[0130] 然后如上面实施例 2 中所解释的,测定所得底部减反射涂料的膜性质和光学性质,结果列于下面表 2。

[0131] 接下来,如上面实施例 2 中所述,利用抗蚀剂 ARX3001JN 在厚度为 195 纳米的条件下进行 193 纳米光刻。SEM 照片示于图 6。

[0132] 实施例 11:三元共聚物 V 的合成及其沉淀

[0133]



[0134] 在此程序中,三元共聚物用 12.9 摩尔% MACM、甲基丙烯酸和苯乙烯合成。在配有温度计和磁力搅拌子的 500 毫升三颈烧瓶中加入 9.09 克 (105.6 毫摩尔) 甲基丙烯酸、9.70 克 (33.2 毫摩尔) Adamantate[®] M-103 (MACM; 日本东京出光兴产有限公司)、12.365 克 (118.7 毫摩尔) 苯乙烯和 209.93 克 PGME。室温下搅拌混合物 3 分钟。在烧瓶上连接带氮气进气接头的滴液漏斗和带氮气出气接头的冷凝器。

[0135] 接下来,在 125 毫升纳津瓶里装入 0.650 克 (3.96 毫摩尔) AIBN 和 69.65 克 PGME。混合物滚转 0.65 小时,得到溶液,然后加入滴液漏斗中。在接近室温下用氮气吹扫反应系统 0.4 小时,然后将烧瓶浸没在 99.5℃ 的油浴中。在氮气气氛中搅拌反应混合物。搅拌下的

溶液的温度保持在 102℃, 氮气保持流动, 在 2.75 分钟内将 AIBN 溶液逐渐加入反应溶液中。在约 95–106℃ 和氮气保护下, 搅拌反应溶液 24 小时。产物: 308.5 克溶液 (收率 99%); 10.18 重量% 聚合物固体。用 GPC 测得溶液中三元共聚物 V 的 M_w 为 17900 克 / 摩尔, D 为 2.6。

[0136] 为从溶液中沉淀出三元共聚物, 在滴液漏斗中装入 92.0 克三元共聚物 V 溶液, 在配有顶置式搅拌器的 1 升烧杯中装入 875 毫升己烷。在 8.5 分钟内将三元共聚物溶液滴加至搅拌中的己烷里。然后, 混合物再搅拌 0.2 小时, 接着通过真空过滤除去溶剂。在烧瓶中加入约 85 毫升己烷, 并在室温下搅拌 5 分钟, 由此清洗三元共聚物。通过真空过滤除去溶剂。利用 87 毫升新鲜环己烷重复此过程, 在室温下搅拌 0.12 小时。通过真空过滤除去溶剂。在 40℃ 真空烘箱中干燥三元共聚物, 用杵臼将其研磨成粉末, 然后在 40℃ 真空中干燥至恒重。产物: 7.28 克 (收率 78%)。通过 GPC 测得三元共聚物 V 的 M_w 为 17900 克 / 摩尔, D 为 2.2。

[0137] 实施例 12: 利用三元共聚物 V 制备底部减反射涂料

[0138] 在此程序中, 利用上面实施例 11 得到的三元共聚物 V (MACM)、PAG 和猝灭剂制备底部减反射涂料。在 250 毫升琥珀色纳津瓶中装入 0.535 克来自实施例 27 的交联剂、1.812 克三元共聚物 V、117.131 克 PGME 和 29.517 克 PGMEA。混合物在室温下滚转 2.1 小时, 接着加入 0.943 克猝灭剂 (1-叔丁氧基羰基-4-羟基哌啶) 在 PGME 中的 1.001% 溶液。混合物在室温下滚转 0.5 小时, 然后加入 32.0 毫克 TPS-C1。产物在室温下滚转约 72 小时, 然后通过 0.1 微米终点过滤器过滤。

[0139] 然后如上面实施例 2 中所解释的, 测定所得底部减反射涂料的膜性质和光学性质, 结果列于下面表 2。

[0140] 实施例 13: 三元共聚物 VI 的合成及其沉淀

[0141] 在此程序中, 为作比较, 用 12.9 摩尔% 甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸和苯乙烯合成了对酸不稳定的常规三元共聚物。在配有磁力搅拌子、温度计、带氮气入口的加料漏斗和带氮气出口的冷凝器的三颈烧瓶中加入 25.98 克 (301.8 毫摩尔) 甲基丙烯酸、13.5 克 (94.9 毫摩尔) 甲基丙烯酸叔丁酯、35.37 克 (339.6 毫摩尔) 苯乙烯和 505.11 克 PGME。

[0142] 在另一个容器中, 在室温下配制约 1.864 克 (11.35 毫摩尔) AIBN 在 168.3 克 PGME 中的混合物, 形成溶液。将 AIBN 溶液加入滴液漏斗。在环境条件下, 用氮气吹扫反应系统 15 分钟, 然后将烧瓶浸没在约 103℃ 的油浴中, 同时在氮气保护下搅拌。当反应溶液的温度达到 100℃ 时, 以快滴形式将 AIBN 溶液从滴液漏斗中加入。在氮气保护下, 搅拌下的混合物在约 100℃ 保持 24 小时。用 GPC 测得溶液中三元共聚物 VI 的 M_w 为 17900 克 / 摩尔, D 为 2.5。

[0143] 为从溶液中沉淀出三元共聚物, 将一部分 (约 300 毫升) 三元共聚物 VI 溶液加入配有搅拌子并装有约 1200 毫升己烷的 4 升烧瓶中。三元共聚物在烧瓶底部胶合, 因此将己烷倒出, 将三元共聚物收集在另一个烧瓶里。利用余下的聚合反应液重复沉淀。将余下的三元共聚物从溶液中沉淀出来后, 用己烷将所得材料清洗两次。三元共聚物在 1 升烧杯中于室温下干燥 1 小时, 然后置于 50℃ 真空烘箱里干燥。通过 GPC 测得三元共聚物 VI 的 M_w 为 19600 克 / 摩尔, D 为 2.1。

[0144] 实施例 14: 利用三元共聚物 VI 制备底部减反射涂料

[0145] 在此程序中,利用上面实施例 13 得到的三元共聚物 VI、PAG 和猝灭剂制备底部减反射涂料。在一容器中装入 1.2136 克三元共聚物 VI、0.3588 克来自实施例 27 的交联剂、78.720 克 PGME、19.680 克 PGMEA、0.0063 克猝灭剂(1-叔丁氧基羰基-4-羟基哌啶)和 0.0213 克 TPS-C1。混合物在室温下搅拌,得到溶液,然后通过 0.1 微米终点过滤器过滤。

[0146] 然后如上面实施例 2 中所解释的,测定所得底部减反射涂料的膜性质和光学性质,结果列于下面表 2。

[0147] 如前文所述测定三元共聚物 III 底部减反射涂料的对比曲线,如图 2 所示。

[0148] 接下来,如上面实施例 2 中所述进行 193 纳米光刻,结果示于图 3。

[0149] 实施例 15:三元共聚物 VII 的合成及其沉淀

[0150] 在此程序中,三元共聚物用 12.9 摩尔% EM、甲基丙烯酸和苯乙烯合成。在配有磁力搅拌子和温度计的 500 毫升三颈烧瓶中加入 17.72 克(71.3 毫摩尔) Adamantate[®] EM、15.84 克(152.1 毫摩尔) 苯乙烯、8.80 克(102.2 毫摩尔) 甲基丙烯酸和 267.66 克 PGME。在烧瓶上连接带氮气出气接头的冷凝器和带氮气进气接头的滴液漏斗。

[0151] 接下来,在 125 毫升纳津瓶里装入 0.837 克(5.10 毫摩尔) AIBN 和 89.196 克 PGME。所得材料在室温下混合至溶解,然后加入滴液漏斗中。将反应烧瓶浸没在 105℃的油浴中。当反应溶液的温度达到约 100℃时,以快滴方式加入 AIBN 溶液。反应混合物保温 24 小时,然后冷却。用 GPC 测得溶液中三元共聚物 VII 的 M_w 为 13300 克/摩尔, D 为 2.3。

[0152] 一部分(约 380 克)三元共聚物 VII 溶液在 1900 毫升己烷中沉淀。用约 50 毫升等份己烷清洗三元共聚物三次,然后在 40℃真空烘箱中干燥。产物:16.65 克(收率约 44%)。通过 GPC 测得三元共聚物 VII 的 M_w 为 15700 克/摩尔, D 为 1.7。

[0153] 实施例 16:利用三元共聚物 VII 制备底部减反射涂料

[0154] 在此程序中,利用上面实施例 15 得到的三元共聚物 VII(21.9 摩尔% EM)、PAG 和猝灭剂制备底部减反射涂料。在一容器中装入 1.2129 克三元共聚物 VII、0.360 克来自实施例 27 的交联剂、78.08 克 PGME、19.67 克 PGMEA、0.639 克猝灭剂(1-叔丁氧基羰基-4-羟基哌啶)在 PGME 中的 1%溶液和 0.0220 克 TPS-C1。混合物在室温下搅拌,产生溶液,然后通过 0.1 微米终点过滤器过滤。

[0155] 然后如上面实施例 2 中所解释的,测定三元共聚物 VII 底部减反射涂料的膜性质和光学性质,结果列于下面表 2。

[0156] 如上面实施例 2 所述测定三元共聚物 VII 底部减反射涂料的对比曲线,如图 2 所示。

[0157] 实施例 17:利用三元共聚物 VII 制备 PAG 含量低的底部减反射涂料

[0158] 在此程序中,利用实施例 15 中制备的三元共聚物 VII 制备底部减反射涂料,不用 PAG 或猝灭剂。在 125 毫升琥珀色纳津瓶中装入 1.2133 克三元共聚物 VII、0.183 克来自实施例 27 的交联剂、68.679 克 PGME 和 17.169 克 PGMEA。混合物在室温下滚转 4.1 小时,然后用 0.1 微升过滤器进行终点过滤。

[0159] 以 1500 转/分钟的速度在硅晶片上旋涂所得底部减反射涂料 30 或 60 秒,然后在 160℃烘烤 60 秒,得到 53.3 纳米的膜厚度。对此底部减反射涂料进行的 193 纳米光刻如图 7 所示,采用的抗蚀剂是 ARX3001JN,并在 110℃进行 60 秒的 PAB/PEB 处理。

[0160] 实施例 1-17 的结果

[0161] 在实施例 1-12 和 15-17 中,用所需活化能较低的金刚烷基甲基丙烯酸酯单体代替了属于高活化能组的对酸不稳定的常规单体,如叔丁基酯(见实施例 13 和 14)。由于对酸不稳定的单体仅占整个聚合物的一小部分,此微小改进在以下方面产生了出乎意料的较大改变:1) 所得底部减反射涂料的对比曲线和彻底剂量(dose-to-clear)(E_0);2) 底部减反射涂料在 193 纳米光刻中的性能。

[0162] 表 1. 三元共聚物说明

[0163]

三元共聚物编号	对酸不稳定的单体	对酸不稳定的单体的摩尔百分数(实装)	AIBN 的摩尔百分数(实装)	所加聚合反应溶液的回收百分率	从己烷沉淀的百分产率	三元共聚物的分子量(M_w/D)
---------	----------	--------------------	-----------------	----------------	------------	----------------------

[0164]

I	IPM	12.9	1.6	99	62	15150/2.8(溶液) 16050/2.1(沉淀)
II	EM	12.9	1.5	99	69	15250/2.5(溶液) 16850/2.1(沉淀)
III	AM	12.9	1.6	99	75	18650/2.6(溶液) 19150/2.3(沉淀)
IV	CAM	12.8	1.5	98	69	14850/2.6(溶液) 14950/2.2(沉淀)
V	MACM	12.9	1.5	99	78	17900/2.6(溶液) 17900/2.2(沉淀)
VI	烷基酯	12.9	1.5	-	约 68	17900/2.5(溶液) 19600/2.1(沉淀)
VII	EM	21.9	1.5	-	约 44	13300/2.3(溶液) 15700/1.7(沉淀)

[0165] 表 2. 底部减反射涂料的膜性质和光学性质

[0166]

底部减反射涂料	三元共聚物	膜厚, 纳米	EL 剥离率	显影, 非曝光区 (暗损失)	193 纳米 n/k
实施例 2	I	53.0	+0.5%	+0.0%	1.69/0.54
实施例 3	I	54.0	+0.47%	+0.21%	1.69/0.54
实施例 5	II	53.9	+1.3%	+0.2%	1.70/0.54
实施例 6	II	47.8	+0.96%	+0.58%	1.68/0.54
实施例 8	III	52.8	+0.4%	-0.0%	1.68/0.51
实施例 10	IV	54.4	-0.4%	+0.3%	1.67/0.51
实施例 12	V	52.6	+0.8%	+1.8%	1.72/0.48
实施例 14	VI	56.4	+0.9%	-0.8%	1.68/0.56
实施例 16	VII	53.5	+0.4%	-1.5%	1.69/0.49

[0167] 实施例 18 :用三元共聚物 I 和聚合胺添加剂制备 PAG 含量少的底部减反射涂料

[0168] 在此程序中, PAG 含量少的底部减反射涂料用上面实施例 I 制备的三元共聚物 (IPM) 和聚合胺添加剂 (猝灭剂) 制备。在 250 毫升琥珀色纳津瓶中装入 0.536 克来自实施例 27 的交联剂、0.52 毫克 4- 乙烯基吡啶和叔丁氧基羰基氧基苯乙烯按 1:1 摩尔比得到的共聚物 (内部合成)、116.710 克 PGME、29.186 克 PGMEA 和 1.817 克三元共聚物 I。混合物在室温下滚转 17 小时,得到溶液,然后用 0.1 微米终点过滤器过滤两次。

[0169] 以 1500 转 / 分钟的速度在硅晶片上旋涂所得底部减反射涂料 60 秒,然后在 160℃ 烘烤 60 秒。所得底部减反射涂料的光学性质和膜性质列于下表 3 中,同时列出了根据上面实施例 3 的程序制备的 PAG 含量少的三元共聚物 I 底部减反射涂料 (无胺添加剂) 的性质。

[0170] 为进行 193 纳米光刻,以 1500 转 / 分钟的速度在硅晶片上旋涂减反射涂料 30 秒,然后在 160℃ 烘烤 60 秒。所得膜的厚度约为 52 纳米。施涂光刻胶 (190 纳米 ARX3001JN),然后在 110℃ 进行 60 秒的 PAB 处理。曝光中使用 ASML1100-ArF 扫描仪,然后在 106℃ 进行 60 秒的 PEB 处理。曝光条件如下所示。

[0171]

照明模式- 环形
NA- 0.75
 σ - 0.85/0.57
目标 CD- 130 纳米 L/260 纳米 P (亮场)
显影- OPD 262^A, 45 秒

[0172] ^ATMAH, ARCH 半导体化学公司 (ARCH Semiconductor Chemicals)

[0173] 如图 8(a) 和 8(b) 所示,130 纳米密集线路 (1:1) 和稀疏线路很少发生钻蚀 (undercutting)。辐射剂量为 27 毫焦 / 厘米²时,密集线路和稀疏线路的焦深 (DOF) 均约为 0.3 微米。空隙干净,没有在密集图案中观察到的一些抗蚀剂微桥连现象 (resist

microbridging)。此底部减反射涂料显示出用于更小的 CD 的潜力。

[0174] 实施例 19 :含 NAMA 的金刚烷基聚合物的合成

[0175] 在此程序中,通过在三元共聚物 I 粘合剂中引入第四种单体 2- 萘甲酸-3- 甲基丙烯酸酯 (NAMA) 制备一种新聚合物溶液,该单体用量为单体混合物的 14 重量%。在配有磁力搅拌子和温度计的 500 毫升三颈烧瓶中加入 9.09 克 (105.6 毫摩尔) 甲基丙烯酸、10.56 克 (101.4 毫摩尔) 苯乙烯、8.72 克 (33.2 毫摩尔) Adamantate[®] M-105 (IPM; 日本东京出光兴产有限公司)、4.56 克 (17.8 毫摩尔) NAMA 和 221.55 克 PGME。在烧瓶上连接带氮气出气接头的冷凝器和带氮气进气接头的滴液漏斗。室温下搅拌混合物约 4.5 分钟,得到尘状悬浮液 / 溶液。

[0176] 然后制备 0.680 克 (4.14 毫摩尔) AIBN 在 73.60 克 PGME 中的溶液,并装入滴液漏斗。在室温下用氮气吹扫反应混合物约 15 分钟,然后将烧瓶浸没在 106°C 的油浴中。搅拌下的反应溶液达到 104°C 时,在 2 分钟内滴加该 AIBN 溶液。在约 96-104°C,搅拌反应混合物 24 小时,然后让其冷却。产物 :321.1 克溶液 (收率 98%) ;10.19 重量% 聚合物固体。用 GPC 测得溶液中 NAMA- 金刚烷基聚合物的 M_w 为 13200 克 / 摩尔, D 为 2.34。

[0177] 为从溶液中沉淀出聚合物,在配有顶置式搅拌器和搅棒的 4 升烧杯中装入 1 升己烷。在滴液漏斗中装入 100.5 克聚合物溶液,然后在 9 分钟内滴加至搅拌中的己烷里,然后在室温下再搅拌 10 分钟。通过真空过滤除去溶剂。将内装聚合物的烧杯置于 50°C 真空烘箱中 0.5 小时,然后室温干燥 3 天。接着将烧杯放回 50°C 真空烘箱中,放置 21.5 小时。然后,用杵臼将聚合物研磨成粉末,接着在 50°C 真空中干燥至恒重。产物 :6.36 克 (收率 62%)。通过 GPC 测得沉淀聚合物的 M_w 为 13450 克 / 摩尔, D 为 2.16。

[0178] 实施例 20 :用 NAMA- 金刚烷基聚合物制备底部减反射涂料

[0179] 在此程序中,利用上面实施例 20 制备的含 NAMA 的金刚烷基聚合物制备底部减反射涂料。在 250 毫升琥珀色纳津瓶中装入 0.542 克来自实施例 27 的交联剂、1.826 克 NAMA 聚合物、118.011 克 PGME 和 29.169 克 PGMEA。混合物在室温下滚转过夜,然后通过 0.1 微米终点过滤器过滤。

[0180] 以 1500 转 / 分钟的速度在硅晶片上旋涂所得底部减反射涂料 30 秒,然后在 160°C 烘烤 60 秒。下面表 3 列出了所得含 NAMA 的金刚烷基底部减反射涂料的膜性质和光学性质,同时列出了按照上面实施例 3 的程序制备的 PAG 含量少的三元共聚物 I 底部减反射涂料的性质。

[0181] 接下来,利用 ASML1100-ArF 扫描仪进行 193 纳米光刻。以 1500 转 / 分钟的速度在硅晶片上旋涂减反射涂料 30 秒,然后在 160°C 烘烤 60 秒。所得膜的厚度约为 49 纳米。施涂光刻胶 (190 纳米 ARX3001JN), 然后进行 PAB 和 PEB 处理,它们均在 110°C 进行 60 秒。结果发现,无论是密集线路 L/S 还是稀疏线路,在 106°C 进行的 60 秒 PEB 处理均产生更脏的空隙。曝光条件如下所示。

[0182]

照明模式- 环形
 NA- 0.75
 σ - 0.85/0.567
 目标 CD- 130 纳米 L/260 纳米 P (亮场)
 显影- OPD 262, 45 秒

[0183] 从图 9(a) 和 9(b) 中的 SEM 横截面照片可看出,无论是密集线路还是稀疏线路,辐射剂量为 25 毫焦 / 厘米²时,约 0.2 微米 DOF 可得到良好的 130 纳米 L/S(1:1 和稀疏线路)。

[0184] 实施例 18-20 的膜和光学结果

[0185] 表中所示膜厚仅来自用于 EL 剥离的晶片。为评价暗损失,在旋覆溶剂之前,在 110℃对涂层进行 60 秒的 PEB 处理。

[0186] 表 3. 底部减反射涂料的膜性质和光学性质

[0187]

底部减反射涂料	聚合物粘合剂	膜厚	EL 剥离率, %	暗损失, %	193 纳米 n/k
实施例 3	三元共聚物 I	52 纳米	+0.8	+0.6	1.66/0.54
实施例 18	三元共聚物 I	52.5 纳米	+0.8	+0.6	1.66/0.54
实施例 20	三元共聚物 I+NAMA	49 纳米	-0.4	+0.8	1.67/0.50

[0188] 实施例 21 :用 PAG 含量少的三元共聚物 I 减反射涂料和其他 193 纳米光刻胶进行光刻的比较

[0189] 在此程序中,用两种市售光刻胶和根据上面实施例 3 所述程序制备的 PAG 含量少的底部减反射涂料 (IMP 三元共聚物 I) 进行选定的光刻。每次测试时,以 1500 转 / 分钟的速度在硅晶片上旋涂底部减反射涂料 30 秒,然后在 160℃烘烤 60 秒。膜厚为 55 纳米。然后在膜上施涂市售光刻胶 (购自 TOK 的 TArF-Pi6-001 ;或者购自信越的 SAIL-X-181)。下面给出了每种光刻胶所用的条件和曝光时间。

[0190]

	TArF-Pi6-001	SAIL-X-181
PAB	110℃, 60 秒	105℃, 60 秒
抗蚀剂厚度	130 纳米	155 纳米
照明模式	常规	偶极 35Y
NA	0.75	0.75
Σ	0.89	0.89:0.65
目标 CD	130 纳米 L/260 纳米	80 纳米 L/160 纳米
	P (亮场)	P (亮场)
PEB	114℃, 60 秒	110℃, 60 秒
显影	OPD262, 45 秒	OPD262, 45 秒

[0191] 曝光使用 ASML1100-ArF 扫描仪。图 10 呈现了 SEM 横截面。对于抗蚀剂 TArF-Pi6-001(a),选定的全分辨率 (through-resolution) 光刻结果显示在 0.0 微米焦距上。对于 SAIL-X-181(b),在 0.0 微米、0.1 微米焦距和 1:1、1:1.5L/S 下的分辨率为 130 纳米。此抗蚀剂具有较小的光致酸扩散 / 活性。

[0192] 总而言之,此实施例表明,本发明的 PAG 含量少的三元共聚物 I 底部减反射涂料与各种抗蚀剂具有令人吃惊的相容性。

[0193] 实施例 22 :PAG 含量少的三元共聚物 I 减反射涂料的升华

[0194] 在此程序中,比较了根据实施例 3 的程序制备的 PAG 含量少的减反射涂料在烘烤步骤的升华与两种市售 193 纳米干底部减反射涂料的升华物。在钟形玻璃容器所连管口上方安装石英晶体微天平 (QCM)。通过抽真空使升华物上升至晶体并收集,其中冷凝的升华物根据晶体频率的变化进行记录。不冷凝的溶剂不测量。然后,与晶体相连的电极将数据传输给计算机,计算机绘制频率的实时变化图。通过计算,将此图转换为升华物的纳克数与加热时间 (单位为秒) 的关系图。193 纳米干显影底部减反射涂料标准参比物是 ARC[®] 29A-8 和 ARC[®] 162-304-2[均购自美国密苏里州罗拉市布鲁尔科学公司 (Brewer Science Inc., Rolla, MO)]。PAG 含量少的三元共聚物 I 底部减反射涂料 (厚 49.5 纳米) 的烘烤参数是 160℃和 120 秒,干底部减反射涂料 (厚度分别为 75.3 纳米和 39.1 纳米) 的烘烤参数是 205℃和 120 秒。在指定温度下将热板放置约 1 分钟,然后将刚涂布的晶片放在钟形玻璃容器里收集升华物。图 11-12 呈现了测量结果和比较结果。PAG 含量少的三元共聚物 I 底部减反射涂料的升华比干底部减反射涂料 ARC[®] 29A-8 少很多,与干底部减反射涂料 ARC[®] 162-304-2 的升华水平大致相同。

[0195] 实施例 23 :硅晶片上显影后残余物的比较

[0196] 在此程序中,比较了根据实施例 3 制备的 PAG 含量少的三元共聚物 I 底部减反射涂料显影后在硅基片上的残留量和市售可湿显影减反射涂料的残留量。利用光刻胶 (ARX3001JN) 与 PAG 含量少的三元共聚物 I 底部减反射涂料和 ARC[®] DS-A520 (购自布鲁尔科学公司) 制备涂布晶片,然后用东京电子公司 (Te1) 的 ACT8Track 显影机处理,用 ASML

PAS500™/1100 扫描仪曝光。这两种减反射涂料的膜厚相同 (55 纳米)。PAG 含量少的底部减反射涂料的 PEB 处理在 106℃ 进行 60 秒,而 ARC® DS-A520 采用的 PEB 处理在 110℃ 进行 60 秒。光刻胶膜厚在 190-200 纳米范围内,在 110℃ 进行 60 秒的 PAB 处理。利用开放框架辐射,通过常规照明产生曲折剂量矩阵。用 OPD262 显影 45 秒后,利用 Woollam M2000 椭圆计测量有机物残留量。

[0197] 结果示于图 13,表明同前代 ARC® DS-A520 相比, PAG 含量少的底部减反射涂料显影后在硅基片上的残留量与初始膜厚的关系小得多。对 PAG 含量少的三元共聚物 I 减反射涂料来说可以看出一个小趋势,那就是残留量随膜厚增加而减少。从全曝光剂量 (through-exposure dose) 测量结果可观察到类似趋势。若考虑到基片形貌,则厚度会发生变化,这意味着同常规可湿显影涂料相比,本发明 PAG 含量少的底部减反射涂料的残留问题要轻一些。辐射能量在 15-61 毫焦 / 厘米²范围内的变化导致 ARC® DS-A520 显影后的残留量差异。然而,使用抗蚀剂 ARX3001JN 和 PAG 含量少的底部减反射涂料时,在 15-61 毫焦 / 厘米²范围内,显影后残留物最少。

[0198] 实施例 24 :氮化硅基片上显影后残余物的比较

[0199] 在此程序中,利用两种可湿显影减反射涂料比较了氮化硅沉积基片上残留物的量。将根据实施例 3 制备的 PAG 含量少的三元共聚物 I 底部减反射涂料和 ARC® DS-A520 (购自布鲁尔科学公司) 旋涂在相同的氮化硅基片上,然后在 160℃ 烘烤 60 秒,每种组合物得到的膜厚均为 55 纳米。然后,在这两块经涂布的晶片上旋涂光刻胶 (ARX3001JN),在 110℃ 进行 60 秒的 PAB 处理后,得到 190 纳米抗蚀膜。用尼康 NSR-S307E 工具进行开放框架 ArF 辐射,然后在 106℃ 对本发明 PAG 含量少的底部减反射涂料进行 60 秒的 PEB 处理,在 114℃ 对 ARC® DS-A520 进行 60 秒的 PEB 处理。然后,用 NMD-32.38% [TMAH; 美国加利福尼亚州密尔皮塔斯市奥卡美国有限公司 (Ohka America, Inc., Milpitas, CA)] 对曝过光的堆叠件进行 60 秒的显影。利用这两种底部减反射涂料的残留物数据绘制残留厚度与曝光剂量的关系曲线,如图 14 所示。在每个数据测量点所在位置或附近测量氮化物厚度。来自 PAG 含量少的三元共聚物 I 底部减反射涂料的残留量随剂量增大而急剧减小,直至在接近 18 毫焦 / 厘米²时达到渐近线,然后残留量随剂量增大保持稳定。因此,对于 14-25 毫焦 / 厘米²范围内的 ArF 曝光,可预期 PAG 含量少的三元共聚物 I 底部减反射涂料产生的残留物少于常规可湿显影减反射涂料在氮化硅基片上产生的残留物。还观察到,本发明 PAG 含量少的底部减反射涂料产生最少的残留物,特别是在彻底剂量下 (E_0)。

[0200] 实施例 25 :用 PAG 含量少的三元共聚物 I 底部减反射涂料再次进行光刻

[0201] 在此程序中,用光刻胶 ARX3001JN (190 纳米厚) 研究了根据实施例 3 制备的 PAG 含量少的金刚烷基底部减反射涂料分辨率性质。用 ASML1100-ArF 扫描仪进行曝光,PAB 在 110℃ 进行 60 秒,PEB 在多种温度 (102℃、106℃、110℃、114℃) 下各进行 60 秒。曝光条件如下所示。

[0202]

照明模式-	常规
NA-	0.75
[0203]	
σ -	0.89
目标 CD-	130 纳米 L/260 纳米 P (亮场)
显影-	OPD 262, 45 秒

[0204] 在 SEM 横截面被确认为最佳的曝光剂量 25 毫焦 / 厘米²和 0.0 微米焦距的条件下,拍摄横截面的 SEM 照片。在 106℃进行 PEB 处理的情况下,分辨率为 110-160 纳米的照片示于图 15(a)。可接受的 L/S(1:1、1:3 和稀疏线路)在 130、140、150 和 160 纳米分辨率下得到。密集 (1:1)L/S 在 120 纳米分辨率下可接受,但稀疏线路消失。在开放区域观察到最少的残留物。

[0205] 在 130 纳米分辨率下,用 KLA8100XP 进行的 CD-SEM 得到的稀疏 / 密集偏差约为 10 纳米,在 1:3L/S 和稀疏线路的目标 CD 的 10% 以内。在已呈现的所有 SEM 照片中,在 120-160 纳米分辨率下,线路在其基部上出现钻蚀或收缩 (pinch)。102℃和 106℃PEB 的 DOF 为 0.30 微米,而 110℃PEB 给出的 DOF 稍高,为 0.40 微米。由于钻蚀随 PEB 增强而增加,114℃PEB 产生 0.10 微米 DOF。图 15(b) 包含全 PEB 测试的光刻结果。这些数据表明,随着 PEB 增强,底部减反射涂料钻蚀得越厉害,说明酸严重扩散到非曝光区。可以认为,减反射涂料和光刻胶的这种组合具有约 8℃PEB 窗口。如图 15(a)-(b) 中的轮廓图所示,此光刻胶导致酸持续扩散到底部减反射涂料中。

[0206] 实施例 26 :用 PAG 含量少的三元共聚物 I 底部减反射涂料再次进行光刻

[0207] 在此程序中,用光刻胶 ARX3340J(JSR 微电子公司)在 230 纳米厚度下研究了根据实施例 3 制备的 PAG 含量少的三元共聚物 I 底部减反射涂料的分辨率性质。用 ASML1250-ArF 扫描仪进行曝光,PAB 在 110℃进行 60 秒,PEB 在多种温度 (106℃、110℃、114℃和 118℃) 下各进行 60 秒。曝光条件如下所示。

[0208]

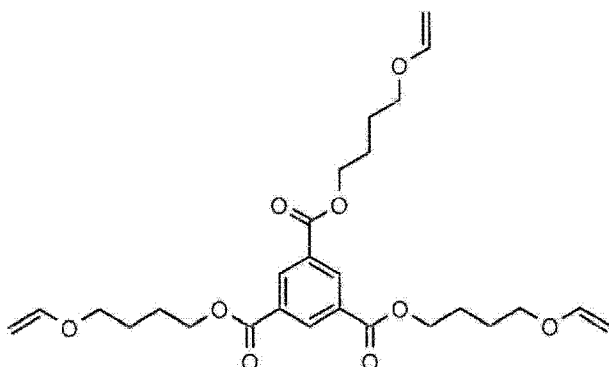
照明模式-	常规
NA-	0.85
σ -	0.5
目标 CD-	150 纳米 S/375 纳米 P (暗场)
显影-	OPD 262, 45 秒

[0209] 所得横截面的 SEM 照片呈现在图 16 中。对于辐射剂量 (分别) 为 21、20 和 20 毫焦 / 厘米²的三个较低 PEB 温度,这些图案的 DOF 均约为 0.25 微米,但对辐射剂量为 20 毫焦 / 厘米²的最高 PEB 温度,DOF 仅约为 0.10 微米。这些结果代表着 8℃PEB 窗口。抗蚀线路顶部趋于凹陷,而在线路基部稍微出现一些钻蚀。然而,钻蚀现象似乎比用光刻胶 ARX3001JN 时少得多。即使 PEB 温度升高,减反射涂料的钻蚀性质也比用光刻胶 ARX3001JN 时更稳定,如图 15(b) 所示。总而言之,光刻胶 ARX3340J 与这种底部减反射涂料具有良好的相容性,

为解交联和去保护贡献了足够的酸,同时保持了对非曝光区的钻蚀的限制。因此,虽然 PEB 窗口与光刻胶 ARX3001JN 的近似,但底部减反射涂料的轮廓性质得到改善。

[0210] 实施例 27 :乙烯基醚交联剂的配制

[0211]



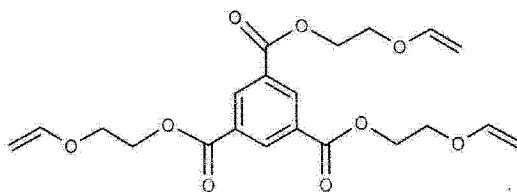
[0212] 在此程序中,实施例 2、3、5、6、8、10、12、14、16-18 和 20 中所用的内部乙烯基醚交联剂 {三 [4-(乙烯基氧基)丁基]苯三甲酸酯} 的制备方法如下:在 500 毫升两颈烧瓶中加入 25.15 克 1,4-丁二醇单乙烯基醚(美国密苏里州圣路易斯市阿尔德里奇公司)、22.91 克三乙胺(美国密苏里州圣路易斯市阿尔德里奇公司)和 250 毫升四氢呋喃(THF;美国密苏里州圣路易斯市阿尔德里奇公司)。给烧瓶装配搅拌子、加料漏斗、冷凝器以及氮气进口和出口。将烧瓶浸没在冰水浴中,在氮气流动下搅拌溶液。

[0213] 接下来,将 20.00 克 1,3,5-苯三甲酰三氯(美国密苏里州圣路易斯市阿尔德里奇公司)溶于 250 毫升艾伦美式瓶里的 50 毫升 THF 中。将此溶液转移到 500 毫升两颈烧瓶上的加料漏斗中,在约 15 分钟内滴加到搅拌中的 1,4-丁二醇单乙烯基醚/三乙胺/THF 溶液里,直至滴完。上述溶液接触后形成白色沉淀。然后从冰浴中取出烧瓶,让烧瓶里的浆料冷却到室温,这大约需要 16 小时。然后将浆料加热回流 4 小时。将烧瓶从热源撤离,让其冷却到室温。然后用抽滤装置过滤浆料,用旋转蒸发仪浓缩,得到黄色粘液。

[0214] 将此液体溶解在 100 毫升乙醚(美国密苏里州圣路易斯市阿尔德里奇公司)中,用 12.5% TMAH 水溶液(美国密苏里州圣路易斯市阿尔德里奇公司)洗涤两次,每次用 25 毫升。用分液漏斗提取醚层,然后用去离子水洗涤两次,每次用 50 毫升。让醚层沉降,然后收集醚层。醚层通过与 5.0 克活化碱性氧化铝混合来干燥。将混合物搅拌 1 小时,对其进行重力过滤。在旋转蒸发仪(rotavap)中浓缩所得黄色澄清液体,得到黄色粘性油。总产量约为 29.28 克(产率 77%)。

[0215] 实施例 28 :另一种乙烯基醚交联剂的配制

[0216]



[0217] 此实施例描述了另一种交联剂的制备。该交联剂的制备方法如下:在 500 毫升两颈烧瓶中加入 24.70 克 2-(乙烯基氧基)乙醇、27.44 克三乙胺和 300 毫升 THF。将溶液浸没在冰水浴中,在氮气流动下搅拌溶液。

[0218] 接下来,将 24.01 克 1,3,5- 苯三甲酰三氯溶于 250 毫升艾伦美式瓶里的 100 毫升 THF 中。然后将此溶液滴加到 2-(乙烯基氧基) 乙醇 / 三乙胺 /THF 溶液里,直至滴完。然后,让浆料冷却到室温,再加热回流 4 小时。可让浆料冷却到室温,然后用抽滤装置过滤。然后用旋转蒸发仪浓缩所得溶液,得到黄色粘液。

[0219] 接下来,将此液体溶解在 100 毫升乙醚中,用 TMAH 水溶液洗涤两次,每次用 50 毫升。然后提取醚层,用去离子水洗涤两次,每次用 50 毫升。让醚层沉降,然后收集醚层。醚层通过与 5.0 克活化碱性氧化铝混合来干燥。然后用无水硫酸镁干燥醚层。最后,加压除去溶剂。

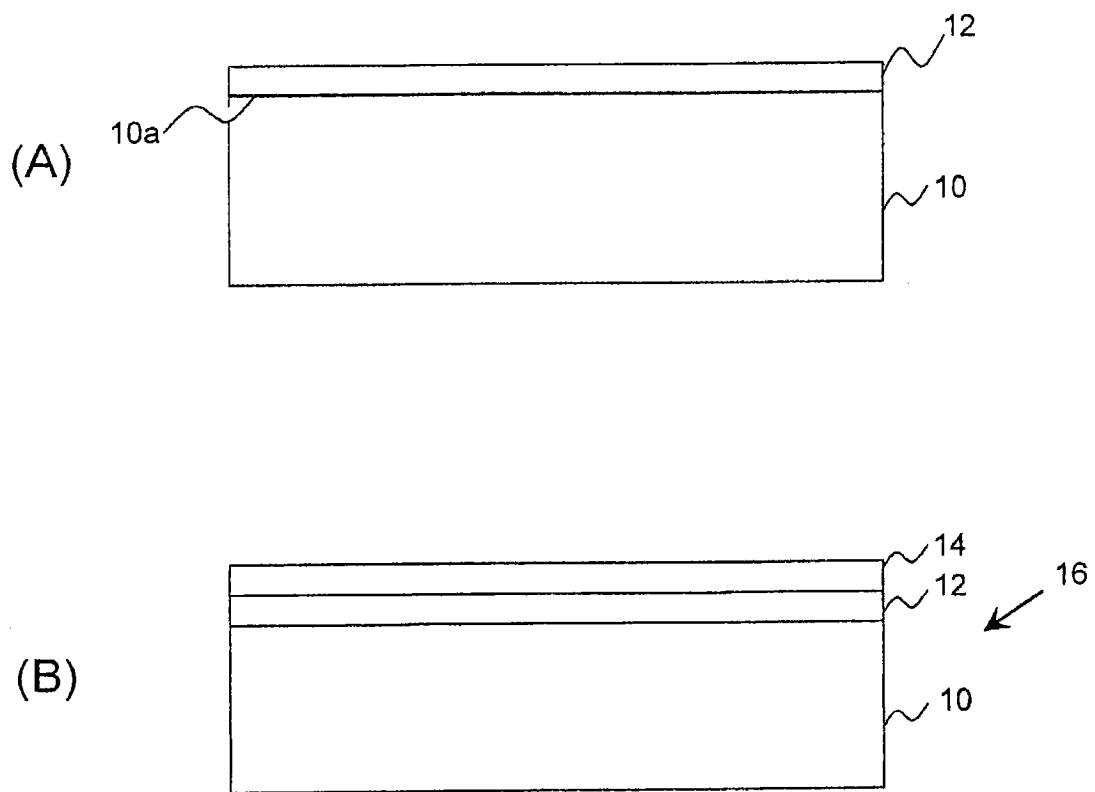


图 1

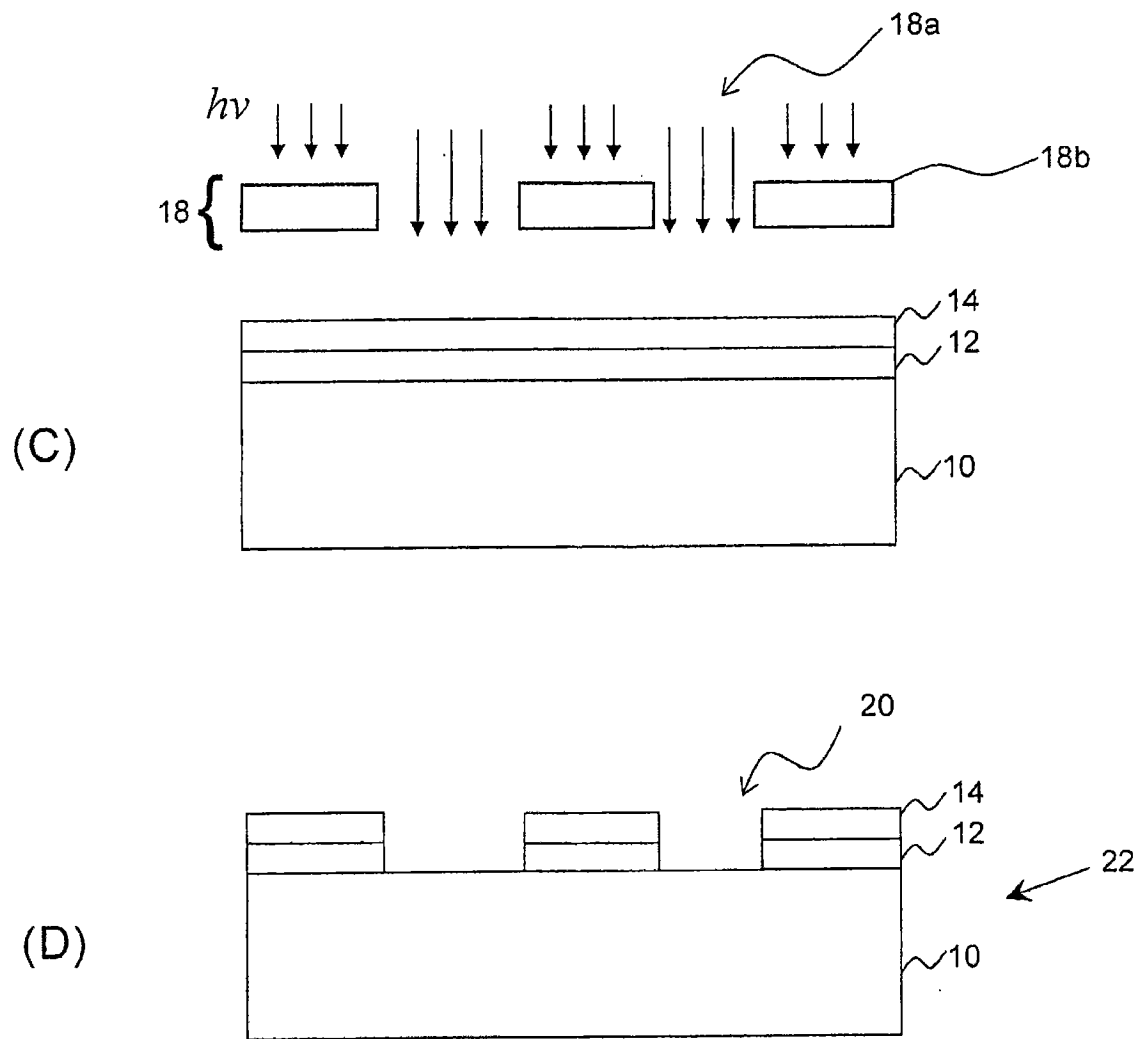


图 1(续)

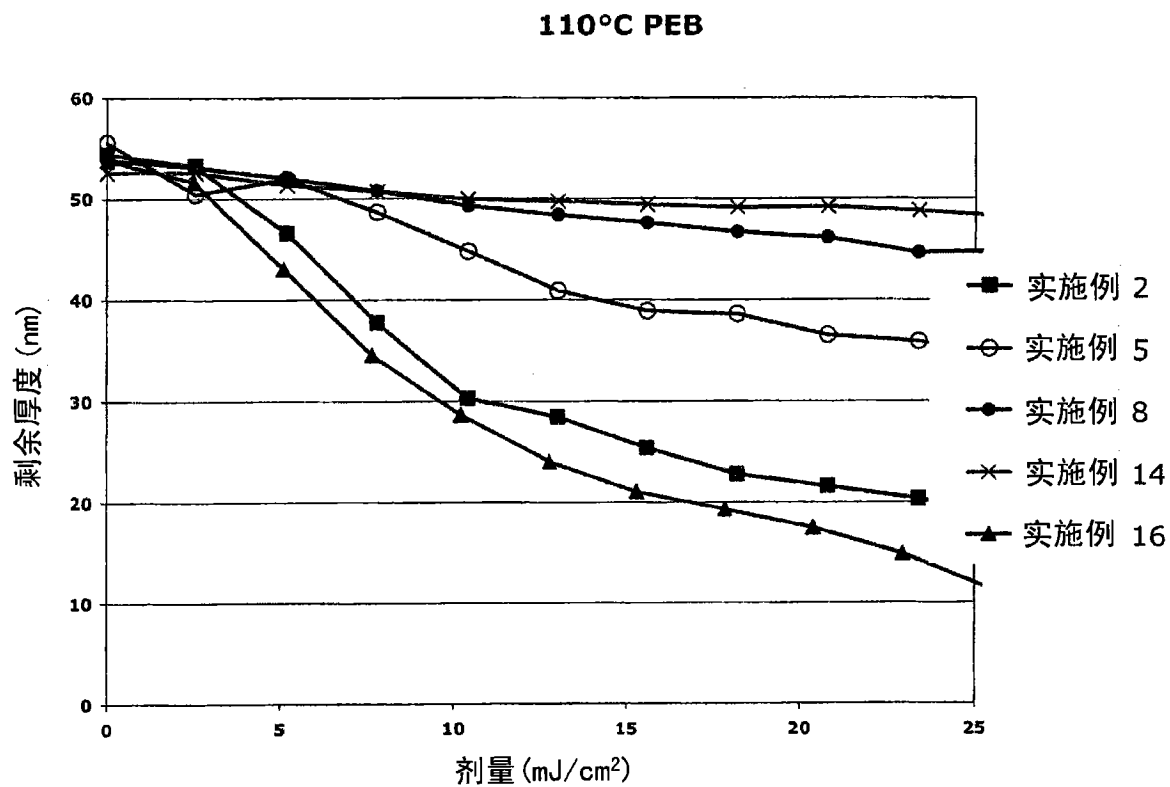


图 2(a)

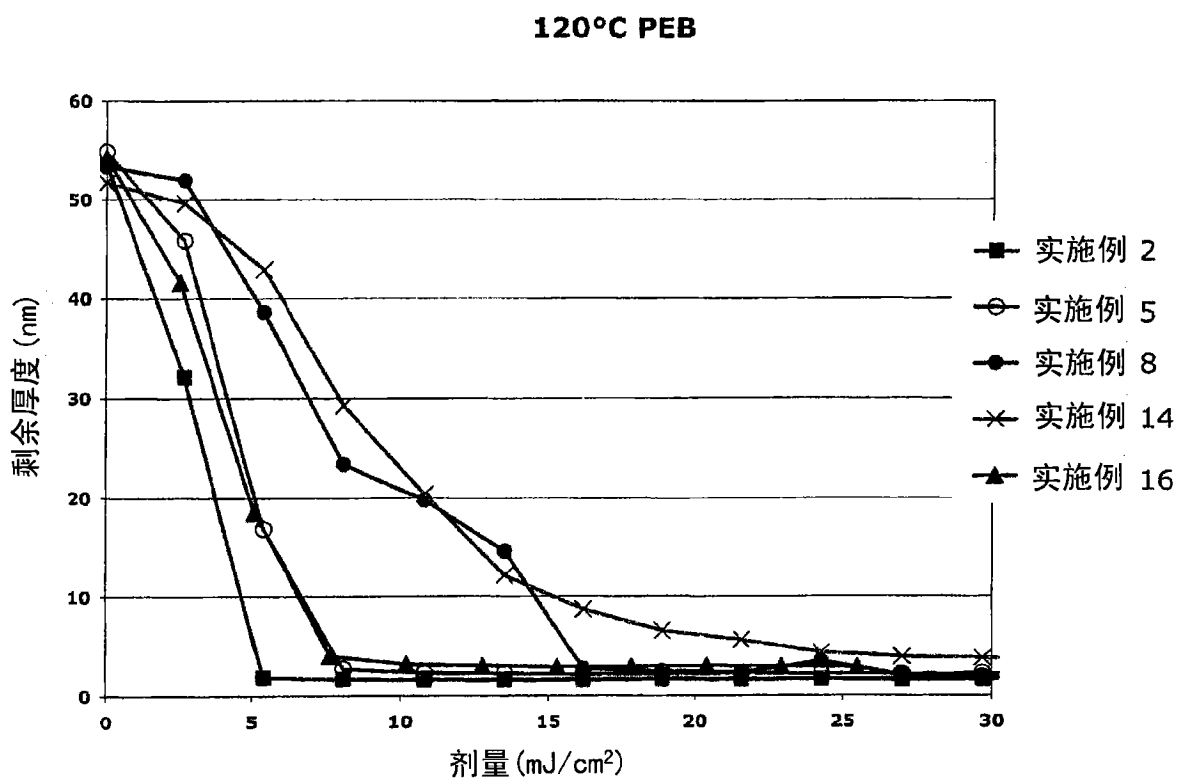


图 2(b)

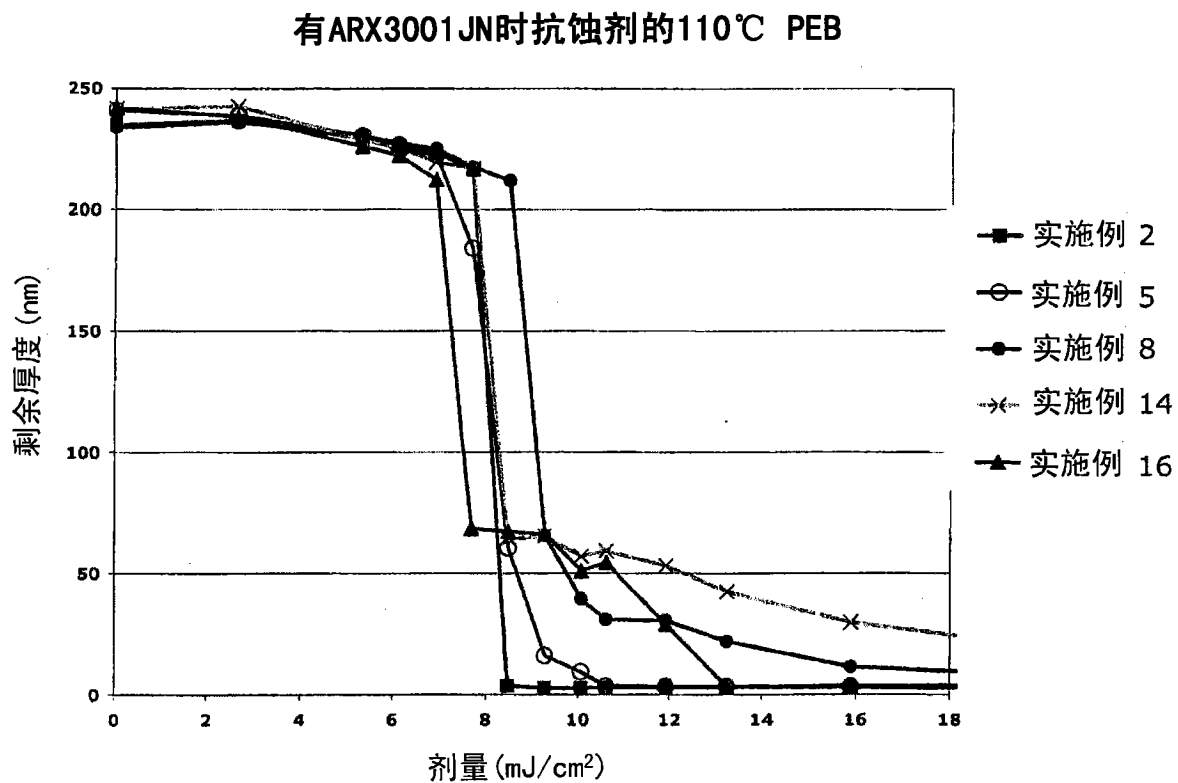


图 2(c)

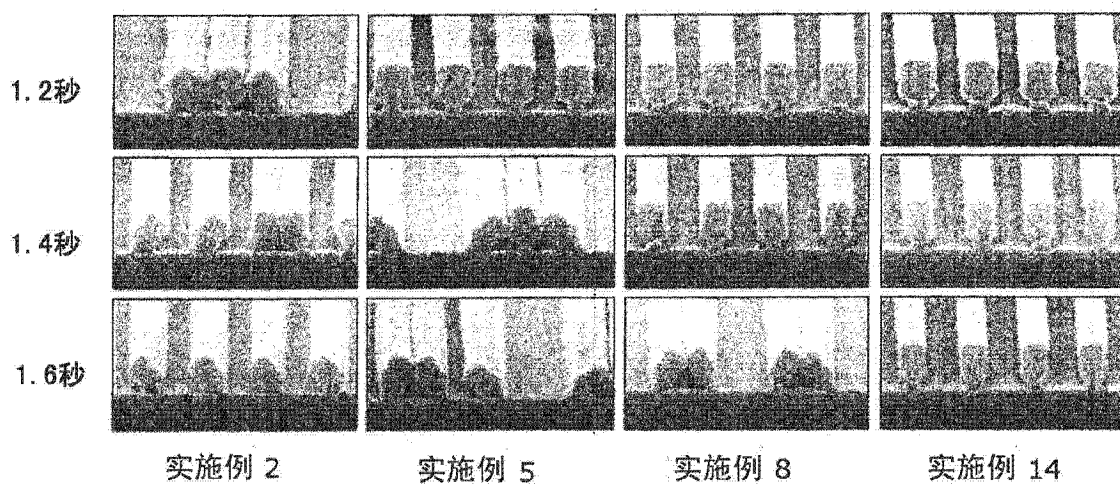


图 3

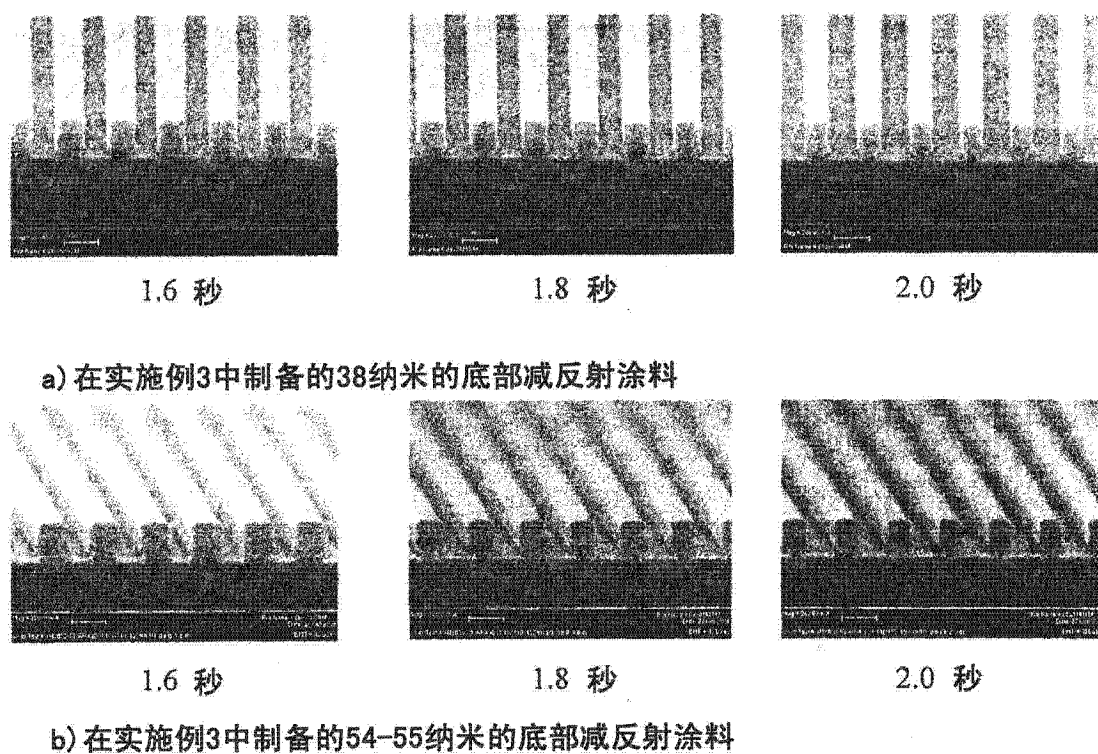


图 4

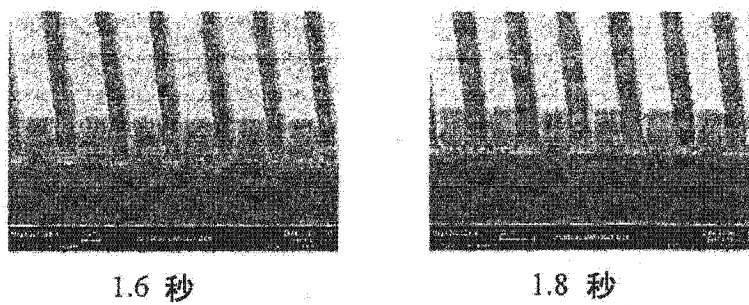


图 5

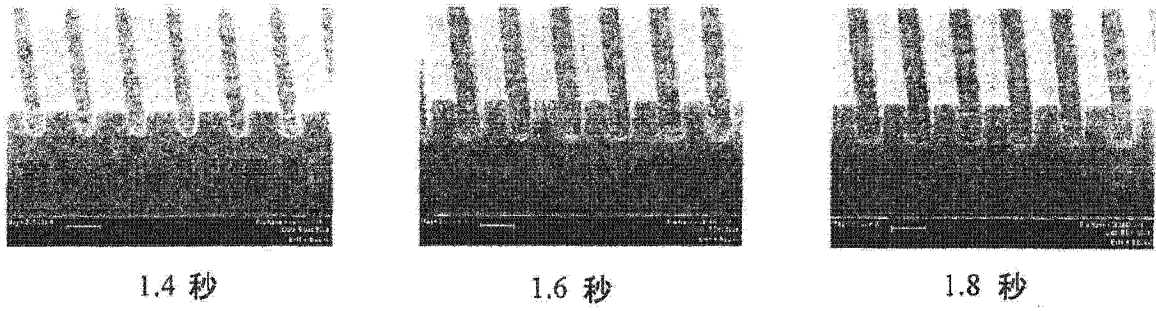


图 6

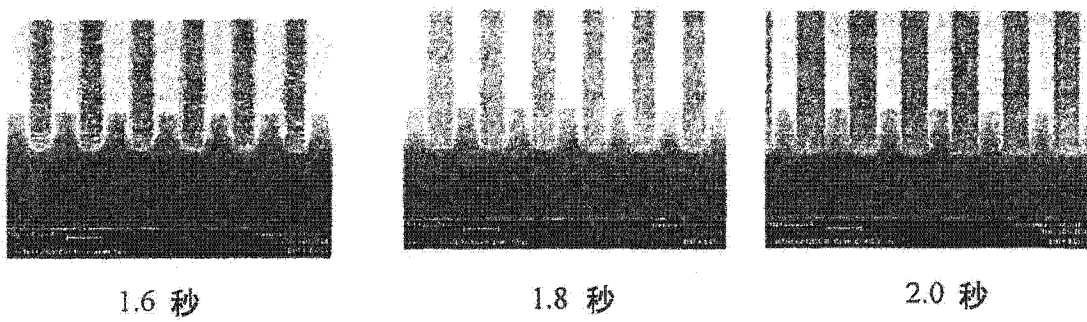


图 7

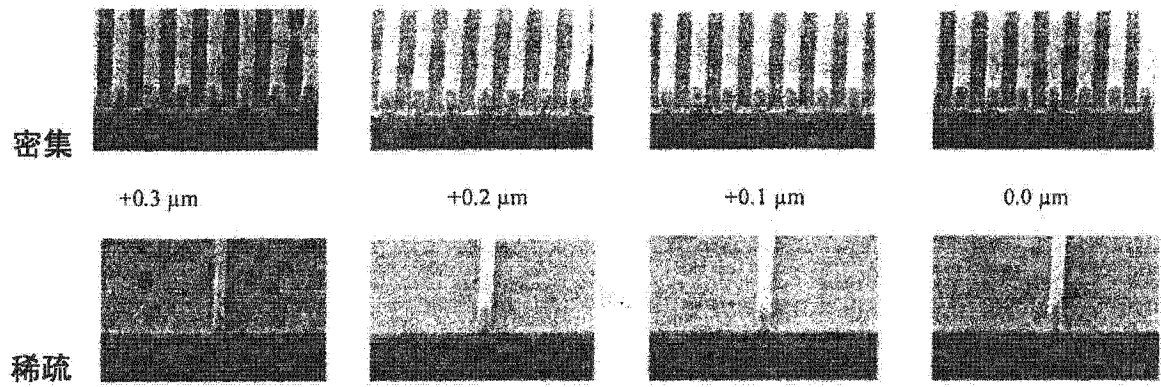


图 8(a)

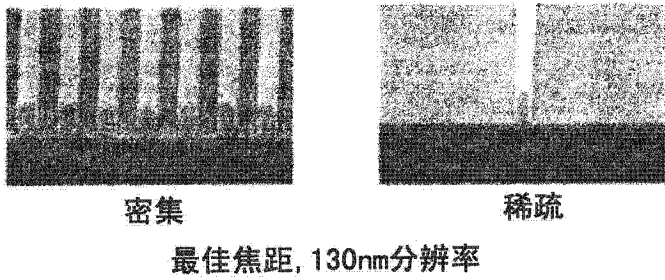


图 8(b)

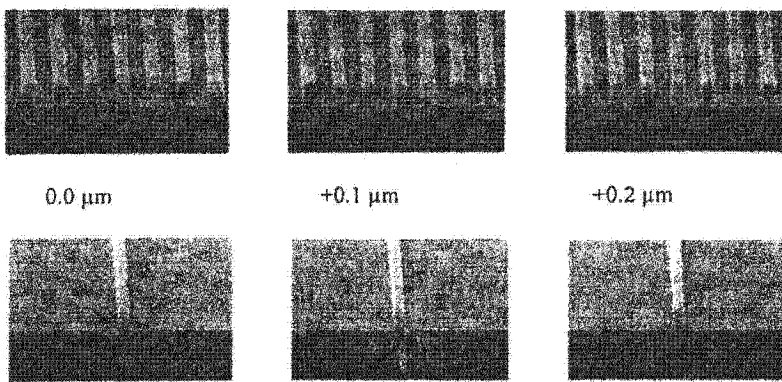


图 9(a)

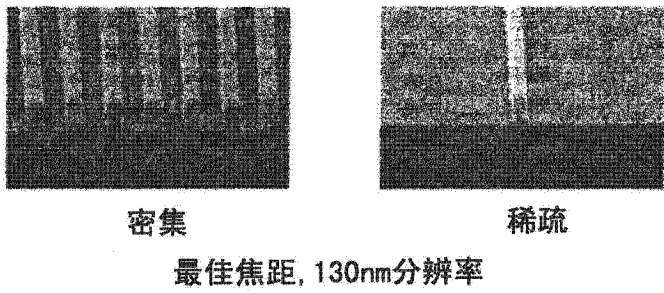
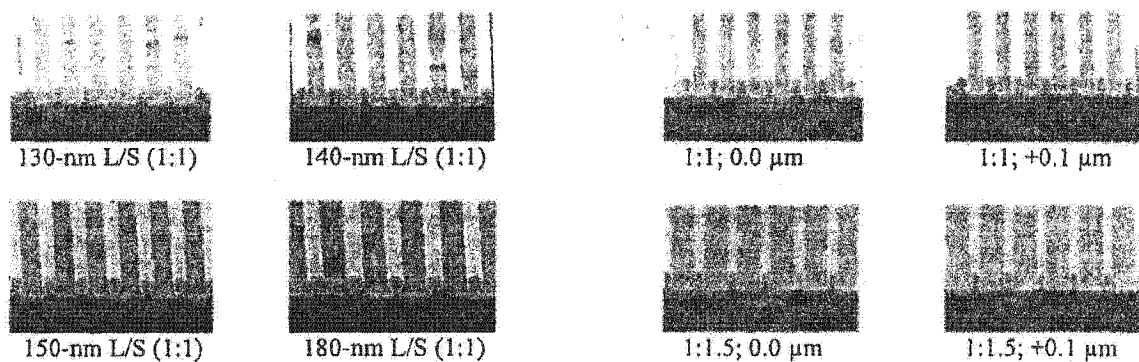


图 9(b)



a) 焦距为0.0微米时的分辨率(纳米)

b) 焦距为0.0微米和+0.1微米时的
130纳米L/S (1:1和1:5)

图 10

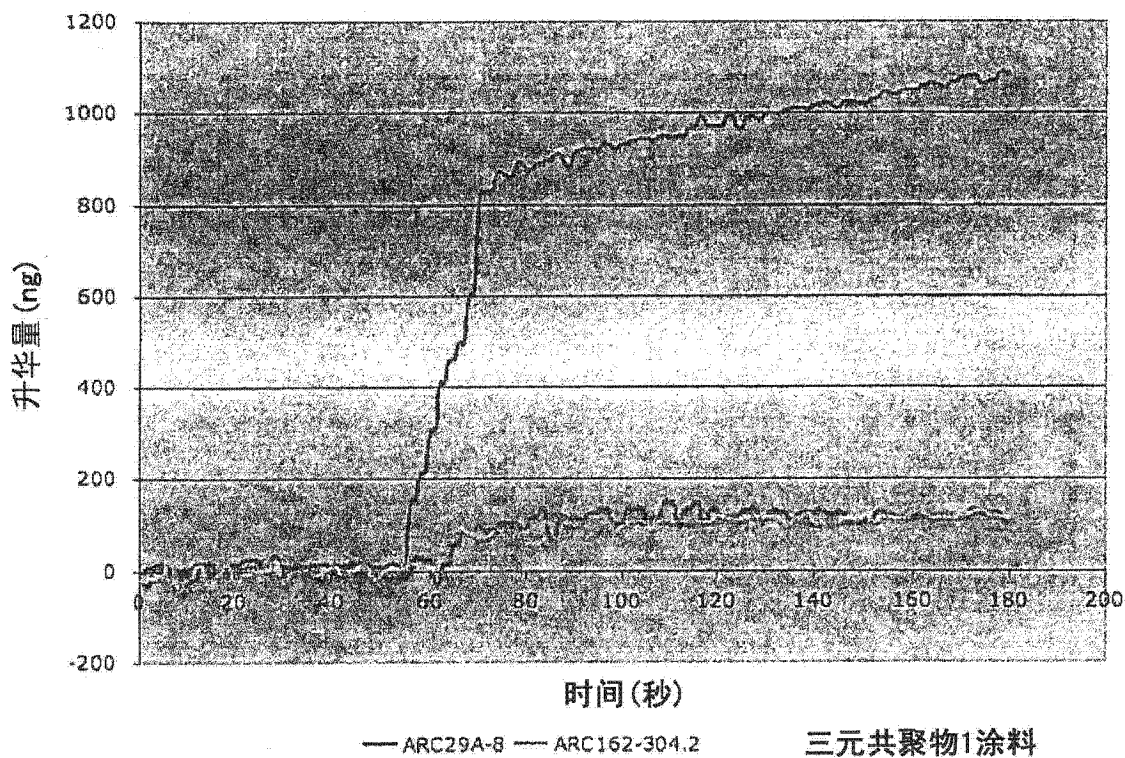


图 11

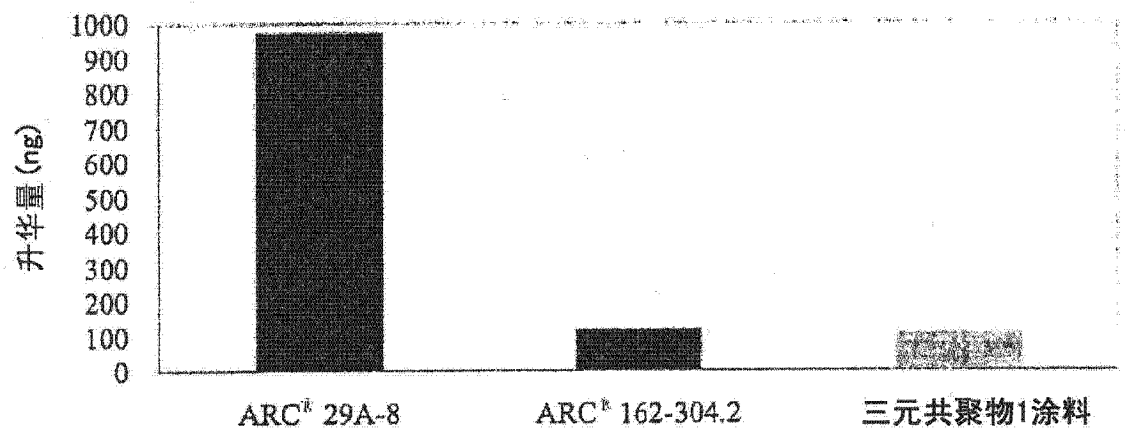


图 12

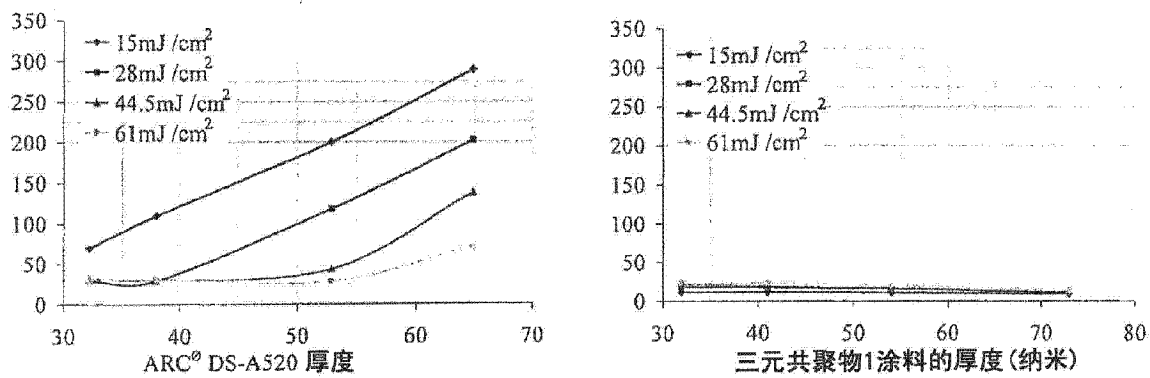


图 13

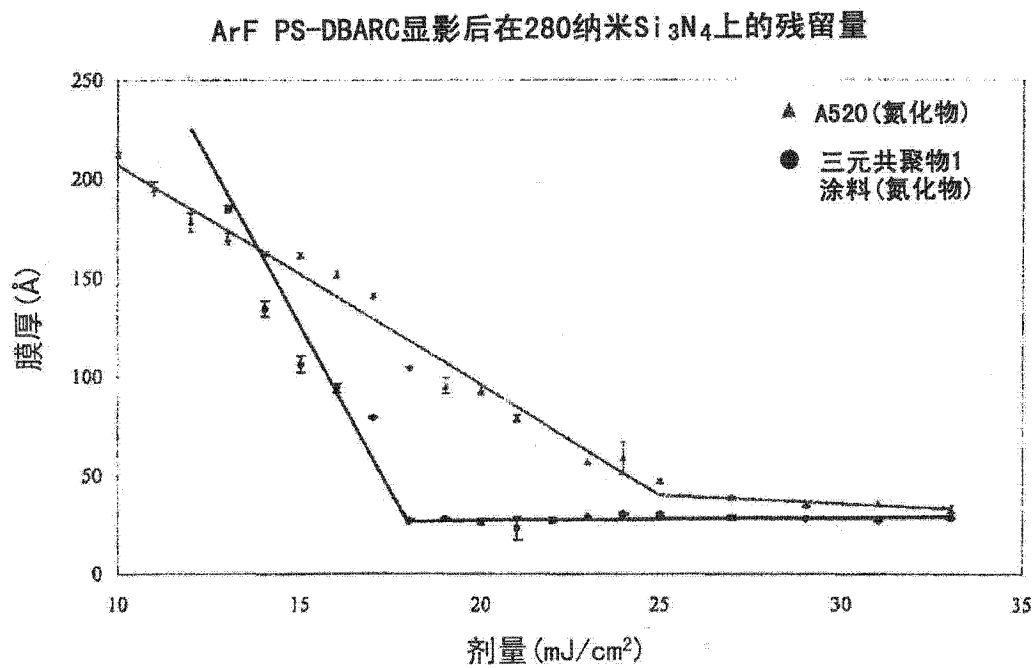


图 14

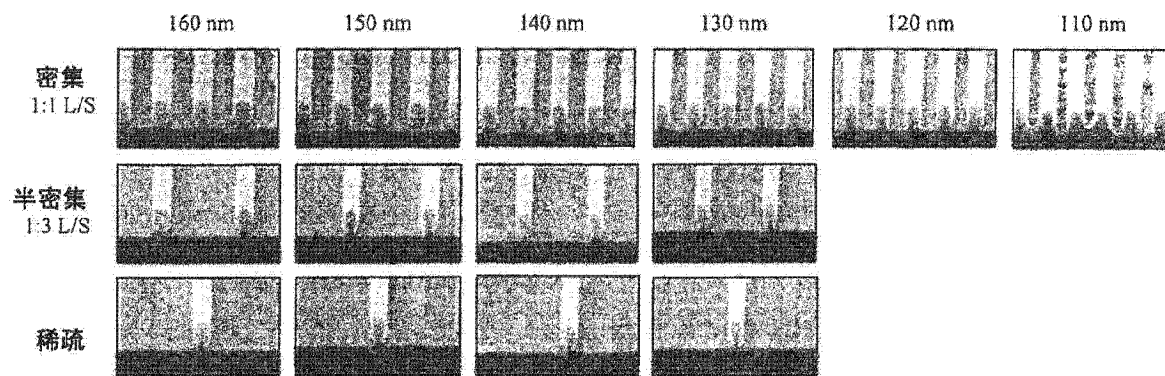


图 15(a)

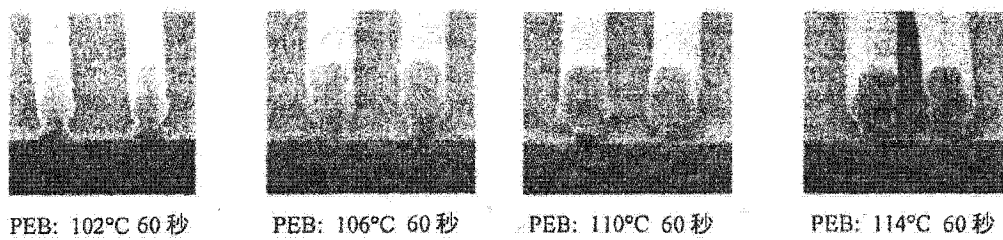


图 15(b)

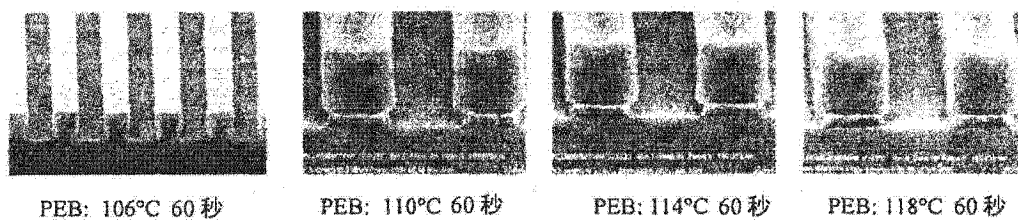


图 16