



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106905511 A

(43)申请公布日 2017. 06. 30

(21)申请号 201610899613.2

C08G 2/18(2006.01)

(22)申请日 2016.10.14

C08G 12/26(2006.01)

(30)优先权数据

G03F 7/00(2006.01)

10-2015-0148199 2015.10.23 KR

(71)申请人 三星SDI株式会社

地址 韩国京畿道龙仁市器兴区贡税路150-20号

(72)发明人 朴惟廷 梁善暎 权孝英

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 李艳 臧建明

(51)Int.Cl.

C08G 61/12(2006.01)

C08G 8/24(2006.01)

C08G 8/20(2006.01)

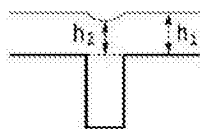
权利要求书6页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

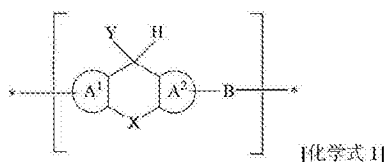
聚合物、有机层组成物以及形成图案的方法

(57)摘要

本发明提供一种聚合物、有机层组成物以及形成图案的方法,其包含由化学式1表示的结构单元的聚合物,和包含所述聚合物的有机层组成物,以及形成图案的方法。化学式1与具体实施方式中所定义的相同。本发明提供的聚合物具有改进的溶解度,同时确保抗蚀刻性;有机层组成物具有机械特征和涂膜特性。

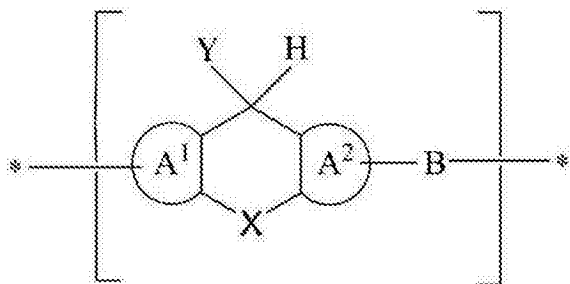


$$\text{平坦化} = \left(1 - \frac{h_2}{h_1} \right) \times 100$$



1. 一种聚合物,其特征在于,包括由化学式1表示的结构单元:

[化学式1]



其中,在化学式1中,

A¹和A²独立地为经取代或未经取代的芳环基,或经取代或未经取代的杂芳环基,

B为二价有机基团,

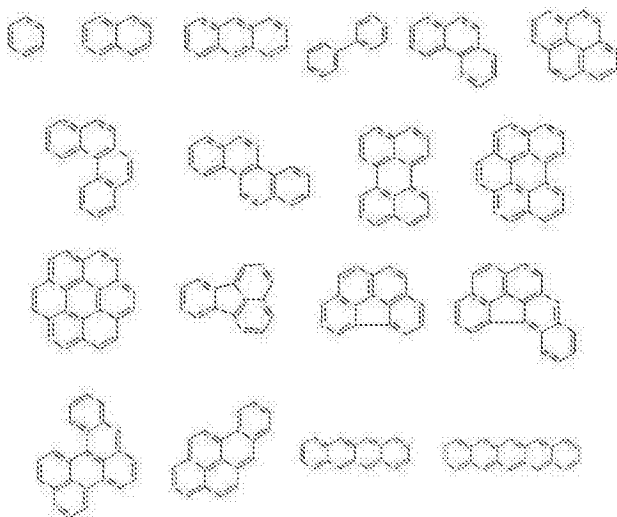
X为O、S、Te、Se或NR^a,其中R^a为氢、经取代或未经取代的C1到C30烷基、经取代或未经取代的C3到C30环烷基、经取代或未经取代的C6到C30芳基、经取代或未经取代的C7到C30芳烷基、经取代或未经取代的C1到C30杂烷基、经取代或未经取代的C2到C30杂环烷基、经取代或未经取代的C2到C30杂环基、经取代或未经取代的C2到C30烯基、经取代或未经取代的C2到C30炔基、羟基、卤素原子、含卤素的基团或其组合,

Y为经取代或未经取代的C6到C30芳基,或经取代或未经取代的C3到C30杂芳基,以及

*为连接点。

2. 根据权利要求1所述的聚合物,其特征在于,Y为衍生自族群1的化合物的单价基团,且所述单价基团的至少一个氢经置换或未经置换:

[族群1]



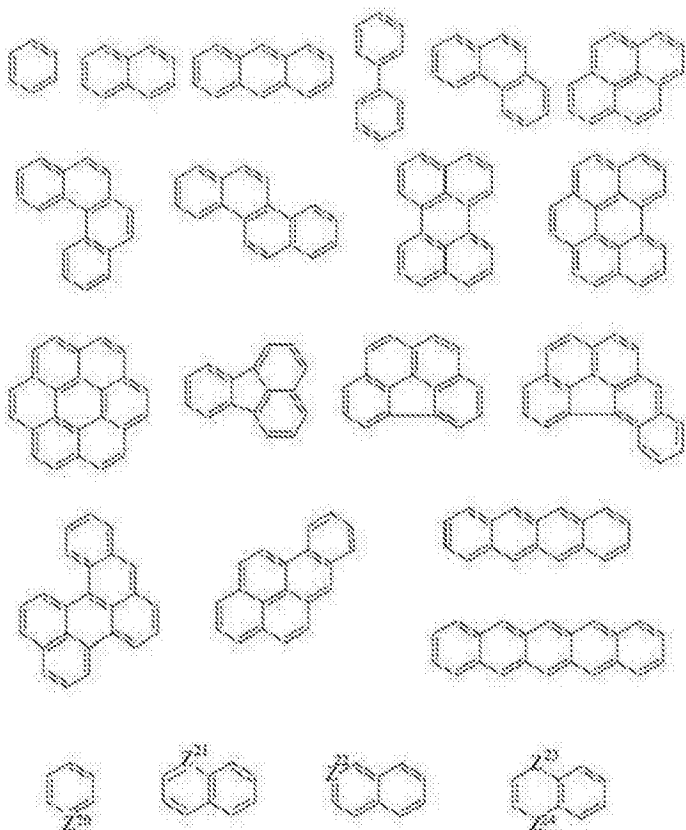
其中,在族群1中,

每一化合物与化学式1的连接点不受限制。

3. 根据权利要求1所述的聚合物,其特征在于,A¹和A²为具有A¹和A²独立地为单环或2到4个稠合环的结构基团。

4. 根据权利要求1所述的聚合物,其特征在于,A¹和A²独立地为衍生自族群2的化合物中的一者的三价基团,且所述三价基团的至少一个氢经置换或未经置换:

[族群2]



其中,在族群2中,

Z²⁰到Z²²独立地为氮、CR^b或其组合,其中R^b为氢、经取代或未经取代的C1到C10烷基、卤素原子、含卤素的基团或其组合,

Z²³和Z²⁴独立地为C=O、O、S、CR^cR^d、NR^e或其组合,其中R^c到R^e独立地为氢、经取代或未经取代的C1到C10烷基、卤素原子、含卤素的基团或其组合,以及

每一化合物与化学式1的连接点不受限制。

5. 根据权利要求1所述的聚合物, 其特征在于, B由化学式2表示:

[化学式2]

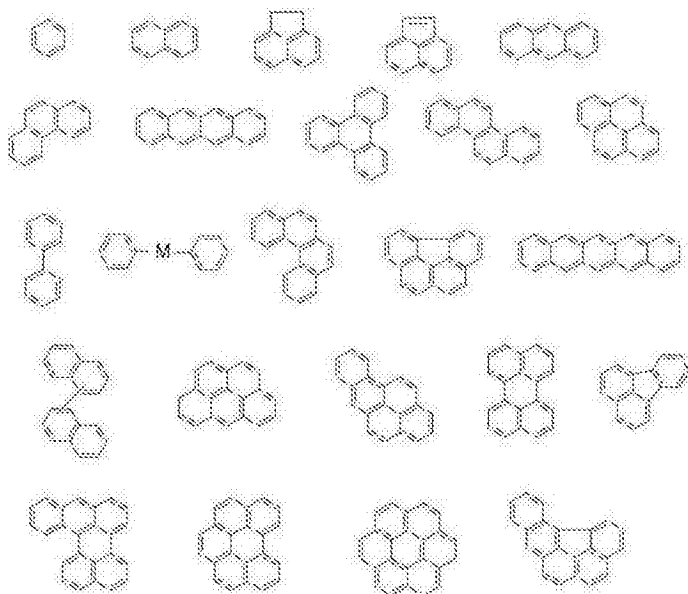


其中,在化学式2中,

a和b独立地为0到2的整数,以及

L为衍生自族群3中的一者的经取代或未经取代的二价基团且所述二价基团的至少一个氢经置换或未经置换：

[族群3]



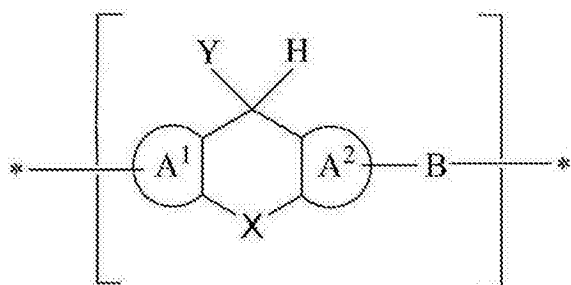
其中,在族群3中,

M为经取代或未经取代的C1到C5亚烷基、O、S、SO₂或C=O。

6. 根据权利要求1所述的聚合物,其特征在于,所述聚合物的重量平均分子量为1,000到20,000。

7. 一种有机层组成物,其特征在于,包括包含由化学式1表示的结构单元的聚合物以及溶剂:

[化学式1]



其中,在化学式1中,

A¹和A²独立地为经取代或未经取代的芳环基,或经取代或未经取代的杂芳环基,

B为二价有机基团,

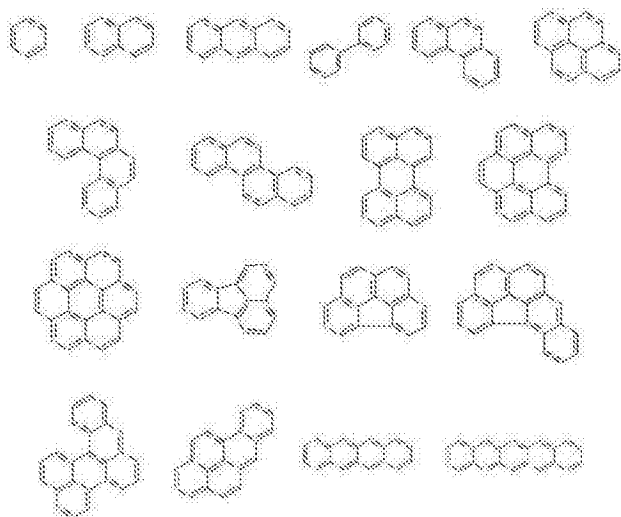
X为O、S、Te、Se或NR^a,其中R^a为氢、经取代或未经取代的C1到C30烷基、经取代或未经取代的C3到C30环烷基、经取代或未经取代的C6到C30芳基、经取代或未经取代的C7到C30芳烷基、经取代或未经取代的C1到C30杂烷基、经取代或未经取代的C2到C30杂环烷基、经取代或未经取代的C2到C30杂环基、经取代或未经取代的C2到C30烯基、经取代或未经取代的C2到C30炔基、羟基、卤素原子、含卤素的基团或其组合,

Y为经取代或未经取代的C6到C30芳基,或经取代或未经取代的C3到C30杂芳基,以及

*为连接点。

8. 根据权利要求7所述的有机层组成物,其特征在于,Y为衍生自族群1的化合物的单价基团,且所述单价基团的至少一个氢经置换或未经置换:

[族群1]



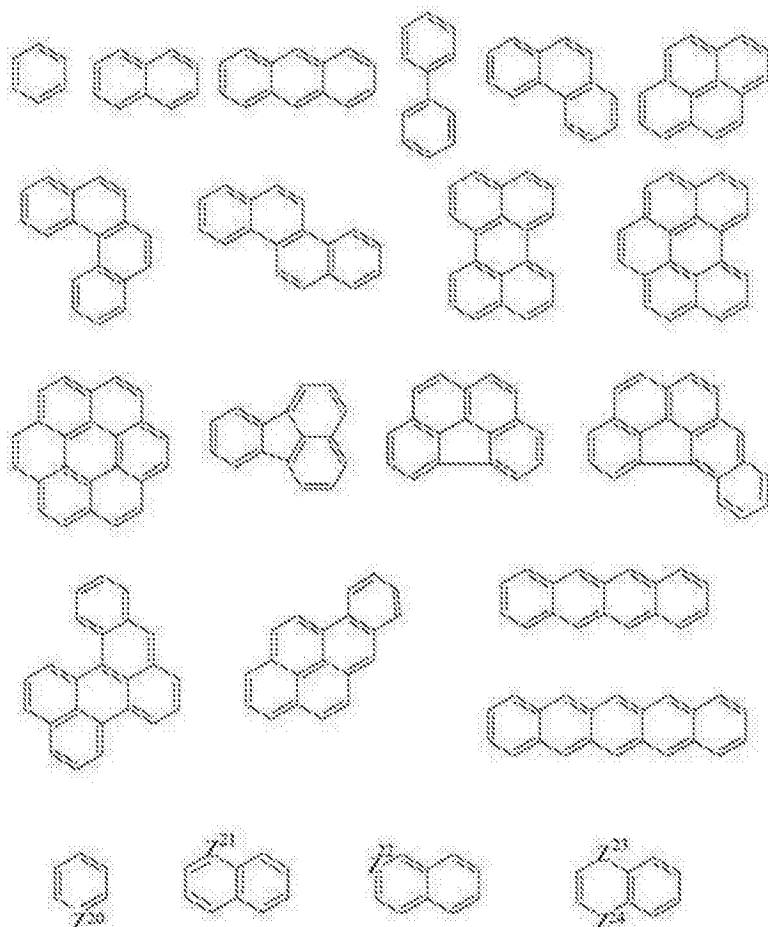
其中,在族群1中,

每一化合物与化学式1的连接点不受限制。

9. 根据权利要求7所述的有机层组成物,其特征在于, A^1 和 A^2 为具有 A^1 和 A^2 独立地为单环或2到4个稠合环的结构基团。

10. 根据权利要求7所述的有机层组成物,其特征在于, A^1 和 A^2 独立地为衍生自族群2的化合物中的一者的三价基团,且所述三价基团的至少一个氢经置换或未经置换:

[族群2]



其中,在族群2中,

Z^{20} 到 Z^{22} 独立地为氮、 CR^b 或其组合,其中 R^b 为氢、经取代或未经取代的C1到C10烷基、卤素原子、含卤素的基团或其组合,

Z^{23} 和 Z^{24} 独立地为 $C=O$ 、 O 、 S 、 CR^cR^d 、 NR^e 或其组合,其中 R^c 到 R^e 独立地为氢、经取代或未经取代的C1到C10烷基、卤素原子、含卤素的基团或其组合,以及

每一化合物与化学式1的连接点不受限制。

11. 根据权利要求7所述的有机层组成物,其特征在于,B由化学式2表示:

[化学式2]

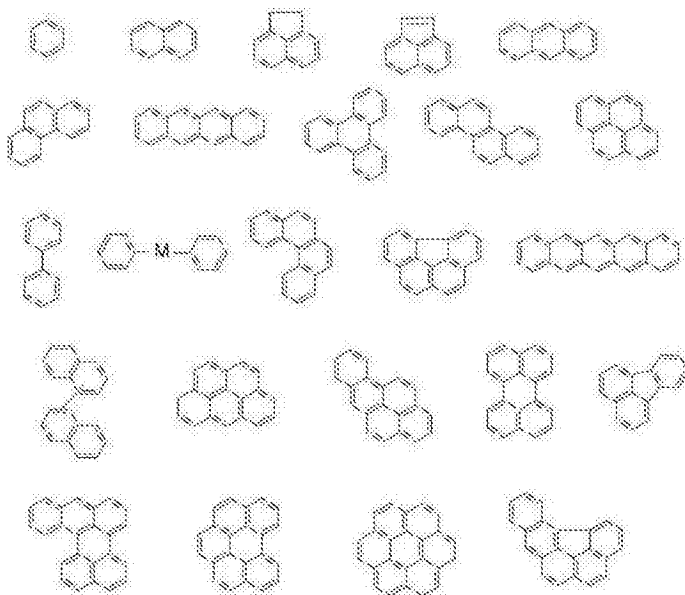


其中,在化学式2中,

a和b独立地为0到2的整数,以及

L为衍生自族群3中的一者的经取代或未经取代的二价基团且所述二价基团的至少一个氢经置换或未经置换:

[族群3]



其中,在族群3中,

M为经取代或未经取代的C1到C5亚烷基、 O 、 S 、 SO_2 或 $C=O$ 。

12. 根据权利要求7所述的有机层组成物,其特征在于,所述聚合物的重量平均分子量为1,000到20,000。

13. 根据权利要求7所述的有机层组成物,其特征在于,所述聚合物以按所述有机层组成物的总量计0.1重量%到50重量%的量存在。

14. 一种形成图案的方法,其特征在于,包括:

在衬底上提供材料层,

在所述材料层上涂覆根据权利要求7到13中任一项所述的有机层组成物,

热处理所述有机层组成物以提供硬掩模层,

在所述硬掩模层上提供含硅薄层,

在所述含硅薄层上提供光刻胶层,

使所述光刻胶层曝光并且显影以形成光刻胶图案，
使用所述光刻胶图案选择性地去除所述含硅薄层和所述硬掩模层以使所述材料层的一部分暴露，以及
蚀刻所述材料层的暴露部分。

15. 根据权利要求14所述的形成图案的方法，其特征在于，所述有机层组成物使用旋涂法涂覆。

16. 根据权利要求14所述的形成图案的方法，其特征在于，还包括在提供所述光刻胶层之前提供底部抗反射涂层。

聚合物、有机层组成物以及形成图案的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请主张2015年10月23日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2015-0148199号的优先权和权益,其全部内容以引用的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明公开一种聚合物、包含所述聚合物的有机层组成物以及使用所述有机层组成物形成图案的方法。

背景技术

[0004] 最近,半导体行业已发展到具有几纳米到几十纳米尺寸的图案的超精细技术。所述超精细技术主要需要有效的光刻技术。典型的光刻技术包含:在半导体衬底上提供材料层;在材料层上涂布光刻胶层;将光刻胶层曝光且显影以提供光刻胶图案;以及使用光刻胶图案作为掩模来蚀刻材料层。当今,根据未来形成的图案的较小尺寸,仅仅通过上述典型的光刻技术难以提供轮廓清晰的精细图案。因此,可在材料层与光刻胶层之间形成被称作硬掩模层的层来提供精细图案。硬掩模层起到中间层的作用,所述中间层用于经由选择性蚀刻工艺来将光刻胶的精细图案转移到材料层上。因此,硬掩模层需要具有如耐热性和抗蚀刻性等特征以在多个蚀刻工艺期间为耐受的。另一方面,最近已经提出了通过旋涂法取代化学气相沉积来形成硬掩模层。旋涂法易于进行并且还可以改进间隙填充特征和平坦化特征。在本文中,需要在无空隙的情况下填充图案的间隙填充特征,因为可必要地形成多图案来实现精细图案。另外,当衬底具有梯级时或当图案闭合区域和无图案区域一起存在于芯片上时,硬掩模层的表面需要通过底层平面化。需要研发满足硬掩模层特征的有机层材料。

发明内容

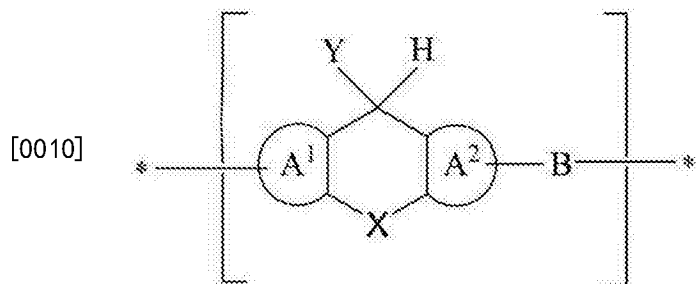
[0005] 一个实施例提供一种具有改进的溶解度,同时确保抗蚀刻性的聚合物。

[0006] 另一实施例提供一种具有机械特征和涂膜特性的有机层组成物。

[0007] 又一实施例提供一种使用有机层组成物形成图案的方法。

[0008] 根据一个实施例,提供一种包含由化学式1表示的结构单元的聚合物。

[0009] [化学式1]



[0011] 在化学式1中,

[0012] A¹和A²独立地为经取代或未经取代的芳环基,或经取代或未经取代的杂芳环基,

[0013] B为二价有机基团，

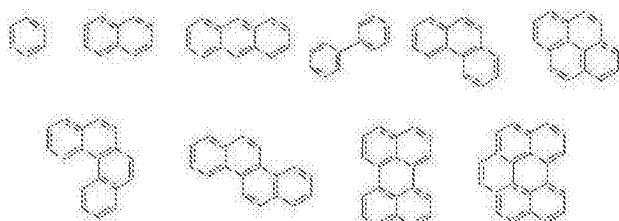
[0014] X为O、S、Te、Se或NR^a，其中R^a为氢、经取代或未经取代的C1到C30烷基、经取代或未经取代的C3到C30环烷基、经取代或未经取代的C6到C30芳基、经取代或未经取代的C7到C30芳烷基、经取代或未经取代的C1到C30杂烷基、经取代或未经取代的C2到C30杂环烷基、经取代或未经取代的C2到C30杂环基、经取代或未经取代的C2到C30烯基、经取代或未经取代的C2到C30炔基、羟基、卤素原子、含卤素的基团或其组合，

[0015] Y为经取代或未经取代的C6到C30芳基，或经取代或未经取代的C3到C30杂芳基，且

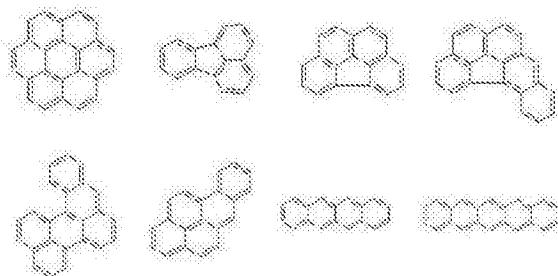
[0016] *为连接点。

[0017] Y可为衍生自族群1的化合物的单价基团，且所述单价基团的至少一个氢可经置换或未经置换。

[0018] [族群1]



[0019]



[0020] 在族群1中，

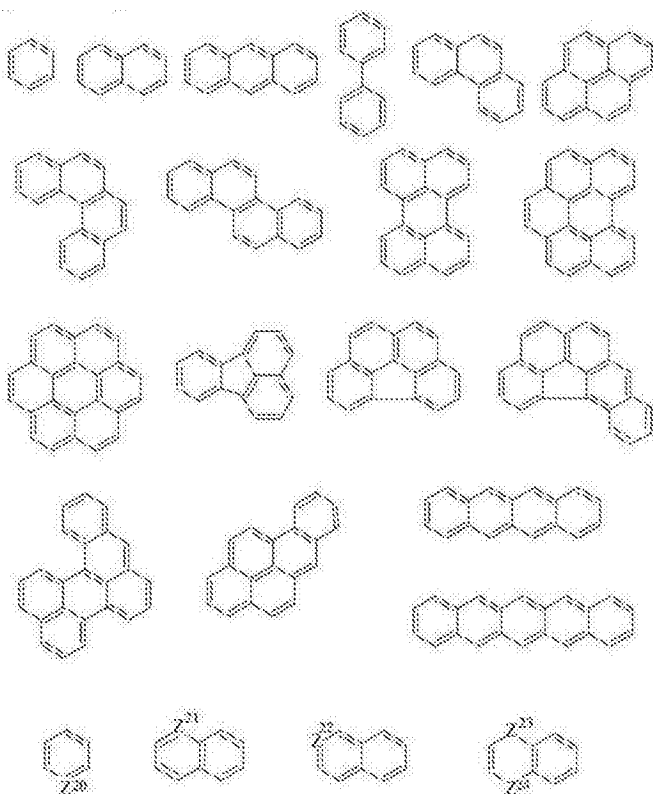
[0021] 每一化合物与化学式1的连接点不受特定限制。

[0022] 在化学式1中，A¹和A²可为具有A¹和A²独立地为单环或约2到4个稠合环的结构基团。

[0023] 在化学式1中，A¹和A²可独立地为衍生自族群2的化合物中的一者的三价基团，且三价基团的至少一个氢可经置换或未经置换。

[0024] [族群2]

[0025]



[0026] 在族群2中,

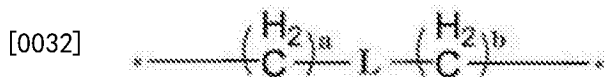
[0027] Z^{20} 到 Z^{22} 独立地为氮(N)、 CR^b 或其组合,其中 R^b 为氢、经取代或未经取代的C1到C10烷基、卤素原子、含卤素的基团或其组合,

[0028] Z^{23} 和 Z^{24} 独立地为 $C=O$ 、 O 、 S 、 CR^cR^d 、 NR^e 或其组合,其中 R^c 到 R^e 独立地为氢、经取代或未经取代的C1到C10烷基、卤素原子、含卤素的基团或其组合,且

[0029] 每一化合物与化学式1的连接点不受特定限制。

[0030] 在化学式1中,B可由化学式2表示。

[0031] [化学式2]

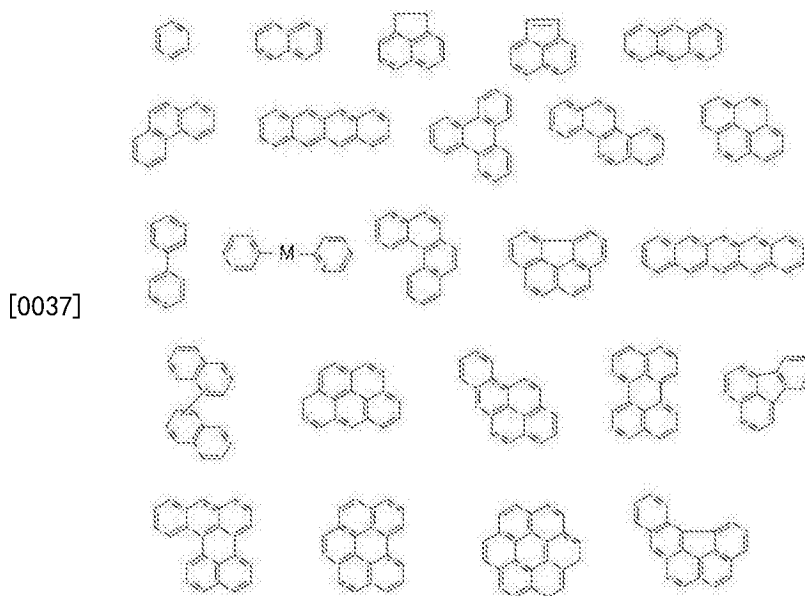


[0033] 在化学式2中,

[0034] a和b独立地为0到2的整数,且

[0035] L为衍生自族群3中的一者的经取代或未经取代的二价基团且所述二价基团的至少一个氢经置换或未经置换:

[0036] [族群3]



[0038] 在族群3中，

[0039] M为经取代或未经取代的C1到C5亚烷基、-O-、-S-、-SO₂-或C=O。

[0040] 聚合物的重量平均分子量可为约1,000到约20,000。

[0041] 根据另一实施例，有机层组成物包含含由化学式1表示的结构单元和由化学式2表示的结构单元的聚合物和溶剂。

[0042] 聚合物可以按有机层组成物的总量计约0.1重量%到约50重量%的量存在。

[0043] 根据又一实施例，一种形成图案的方法包含：在衬底上提供材料层，在材料层上涂覆有机层组成物，热处理有机层组成物以形成硬掩模层，在硬掩模层上形成含硅薄层，在含硅薄层上形成光刻胶层，使光刻胶层曝光并且显影以形成光刻胶图案，使用光刻胶图案选择性地去除含硅薄层和硬掩模层以使材料层的一部分暴露，以及蚀刻材料层的暴露部分。

[0044] 有机层组成物可使用旋涂法涂覆。

[0045] 所述方法可还包含在形成光刻胶层之前形成底部抗反射涂层 (BARC)。

[0046] 根据一个实施例的聚合物具有改进的溶解度以及确保抗蚀刻性，因此可在溶液法期间具有极好的涂布以及增加亲水性和改善与下层的亲和力。当聚合物用于形成有机层时，所述层可同时具有令人满意的机械特征和平坦化特征。

附图说明

[0047] 图1为解释评估平坦化特征的计算方程式2的参考附图。

具体实施方式

[0048] 本发明的示例性实施例将在下文中进行详细描述，并且可容易地由具有相关领域通常常识的人员执行。然而，本发明可按多种不同形式实施，并且不限于本文中所阐述的示例性实施例。

[0049] 如本文所使用，当未另外提供定义时，术语‘取代’可指由选自以下的取代基代替化合物的氢而经取代者：卤素原子、羟基、烷氧基、硝基、氰基、氨基、叠氮基、甲脒基、胍基、亚胍基、羰基、氨甲酰基、硫醇基、酯基、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、C1到C20

烷基、C2到C20烯基、C2到C20炔基、C6到C30芳基、C7到C30芳烷基、C1到C30烷氧基、C1到C20杂烷基、C2到C20杂芳基、C3到C20杂芳烷基、C3到C30环烷基、C3到C15环烯基、C6到C15环炔基、C2到C30杂环烷基以及其组合。

[0050] 如本文所用,当未另外提供定义时,术语‘杂’是指包含1到3个由以下各者中选出的杂原子:N、O、S以及P。

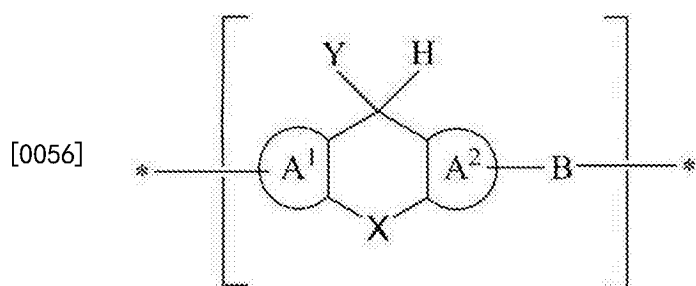
[0051] 如本文所用,当未另外提供定义时,‘*’表示化合物或化合物的部分的连接点。

[0052] 另外,衍生自化合物A的‘单价基团’由置换化合物A中的一个氢形成。举例来说,衍生自苯基(benzene group)的单价基团变为苯基(phenyl group)。另外,衍生自化合物A的‘二价基团’为通过置换化合物A中的两个氢且形成两个连接点的二价基团。举例来说,衍生自苯基的二价基团变为亚苯基。同样,衍生自化合物A的‘三价基团’为通过置换化合物A中的三个氢且形成三个连接点的三价基团。

[0053] 下文中,描述根据一个实施例的聚合物。

[0054] 根据一个实施例的聚合物包含由化学式1表示的结构单元。

[0055] [化学式1]



[0057] 在化学式1中,

[0058] A¹和A²独立地为经取代或未经取代的芳环基,或经取代或未经取代的杂芳环基,

[0059] B为二价有机基团,

[0060] X为O、S、Te、Se或NR^a,其中R^a为氢、经取代或未经取代的C1到C30烷基、经取代或未经取代的C3到C30环烷基、经取代或未经取代的C6到C30芳基、经取代或未经取代的C7到C30芳烷基、经取代或未经取代的C1到C30杂烷基、经取代或未经取代的C2到C30杂环烷基、经取代或未经取代的C2到C30杂环基、经取代或未经取代的C2到C30烯基、经取代或未经取代的C2到C30炔基、羟基、卤素原子或其组合,

[0061] Y为经取代或未经取代的C6到C30芳基,或经取代或未经取代的C3到C30杂芳基,且

[0062] *为连接点。

[0063] 由化学式1表示的结构单元包含叔碳(tertiary carbon)。本文中,‘叔碳’是指连接到碳的四个氢中的三个氢经其它基团置换的碳。根据一个实施例的聚合物包含由化学式1表示的叔碳的结构单元,故可防止芳环重叠和堆积。因此,聚合物可减少分子相互作用,例如 π - π 堆叠,且满足极好的溶解度以及确保抗蚀刻性。

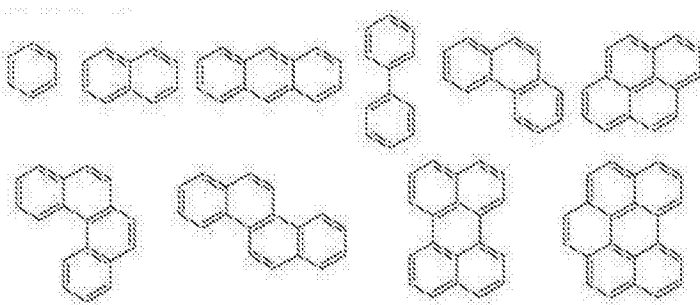
[0064] 另外,聚合物在结构单元中包含杂原子,如氮、氧或硫,因此增加极性且因而可变得更亲水性,进而聚合物可具有改进的与下层(例如硅芯片)的亲合力并且另外改进有机层的性能。

[0065] 在化学式1中,指示芳环基的A¹和A²可相同或不同且经例如羟基的官能团取代。

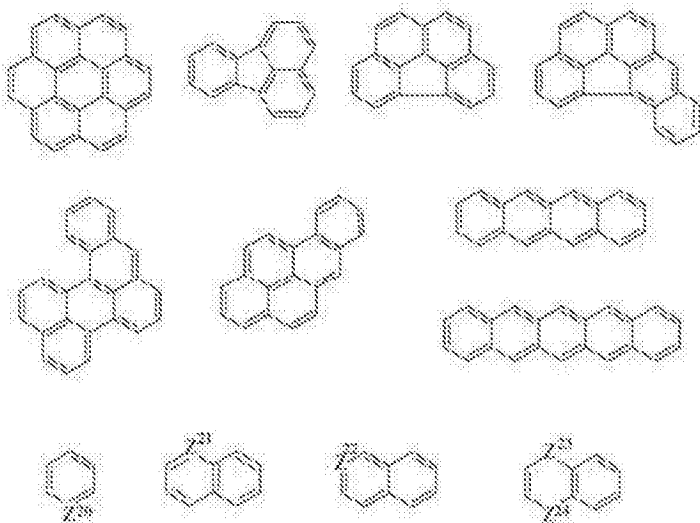
[0066] 举例来说,A¹和A²可为具有A¹和A²独立地为单环或约2到4个稠合环的结构的基团。

确切地说, A¹和A²为衍生自族群2的化合物中的一者的三价基团, 且三价基团的至少一个氢可经置换或未经置换, 但不限于此。

[0067] [族群2]



[0068]



[0069] 在族群2中,

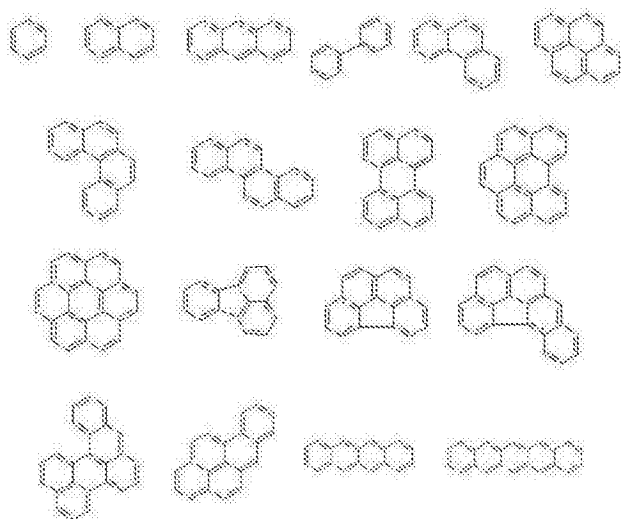
[0070] Z^{20} 到 Z^{22} 独立地为氮(N)、 CR^b 或其组合,其中 R^b 为氢、经取代或未经取代的C1到C10烷基、卤素原子、含卤素的基团或其组合,

[0071] Z^{23} 和 Z^{24} 独立地为C=O、O、S、CR^cR^d、NR^e或其组合,其中R^c到R^e独立地为氢、经取代或未经取代的C1到C10烷基、卤素原子、含卤素的基团或其组合,

[0072] 族群2的化合物连接到化学式1的三个点不受特定限制。

[0073] 举例来说,在化学式1中,Y为衍生自族群1的化合物中的一者的单价基团,且单价基团的至少一个氢可经置换或未经置换,但不限于此。

[0074] [族群1]



[0075]

[0076] 在族群1中,每一化合物与化学式1的连接点不受特定限制。在族群1中,每一化合物可例如经至少一个羟基取代,但不限于此。

[0077] 另一方面,指示聚合物的结构单元中的键联基团的B可例如由化学式2表示。

[0078] [化学式2]

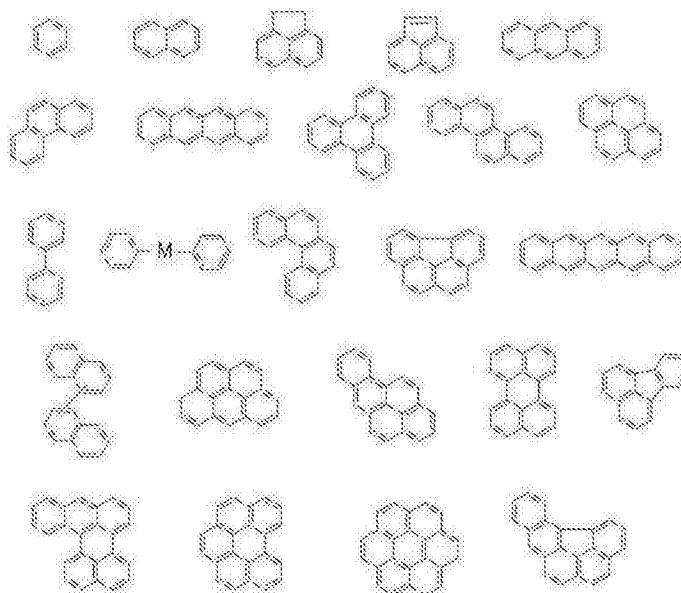


[0080] 在化学式2中,

[0081] a和b独立地为0到2的整数,且

[0082] L为衍生自族群3中的一者的经取代或未经取代的二价基团且所述二价基团的至少一个氢经置换或未经置换:

[0083] [族群3]



[0084]

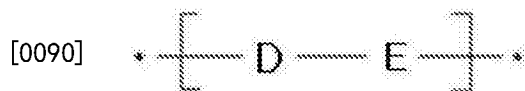
[0085] 在族群3中,

[0086] M为经取代或未经取代的C1到C5亚烷基、-O-、-S-、-SO₂-或C=O。

[0087] 聚合物可包括多个由化学式1表示的结构单元,且多个结构单元可具有相同或不同结构。

[0088] 聚合物可还包含由化学式3表示的结构单元。

[0089] [化学式3]



[0091] 在化学式3中，

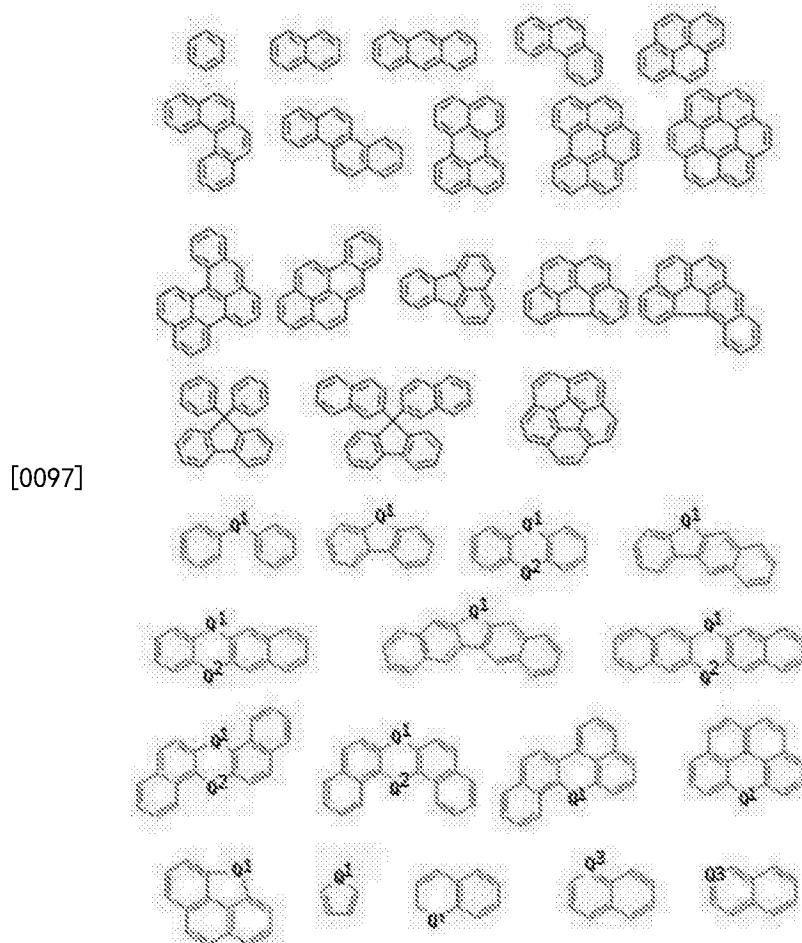
[0092] D为包含经取代或未经取代的芳环的基团，

[0093] E为二价有机基团，且

[0094] *为连接点。

[0095] 举例来说，在化学式3中，D为衍生自族群4的化合物的二价基团，且二价基团的至少一个氢可经置换或未经置换，但不限于此。

[0096] [族群4]



[0098] 在族群4中，

[0099] Q^1 和 Q^2 独立地为单键、经取代或未经取代的C1到C20亚烷基、经取代或未经取代的C3到C20亚环烷基、经取代或未经取代的C6到C20亚芳基、经取代或未经取代的C2到C20亚杂芳基、经取代或未经取代的C2到C20亚烯基、经取代或未经取代的C2到C20亚炔基、C=O、 NR^f 、氧(O)、硫(S)或其组合，

[0100] Q^3 为氮(N)、 CR^g 或其组合，

[0101] R^f 和 R^g 独立地为氢、经取代或未经取代的C1到C10烷基、卤素原子、含卤素的基团或其组合，且

[0102] 族群4的连接点不受特定限制。

[0103] 举例来说,聚合物的重量平均分子量可为约1,000到约20,000。当聚合物的重量平均分子量在所述范围内时,包含所述聚合物的有机层组成物(例如硬掩模组成物)可通过调节碳的量和溶剂中的溶解度而最优化。

[0104] 根据另一实施例,提供一种包含所述聚合物和溶剂的有机层组成物。

[0105] 溶剂可为足以溶解或分散聚合物的任何溶剂,并且可为例如由以下各者中选出的至少一者:丙二醇、二乙酸丙二醇酯、甲氧基丙二醇、二甘醇、二甘醇丁基醚、三(乙二醇)单甲基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、环己酮、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、甲基吡咯烷酮(methylpyrrolidone)、甲基吡咯烷酮(methylpyrrolidinone)、乙酰丙酮以及3-乙氧基丙酸乙酯。

[0106] 聚合物可按有机层组成物的总量计约0.1重量%到50重量%的量包含在内。当聚合物以所述范围被包含时,可控制有机层的厚度、表面粗糙度以及平坦化。

[0107] 有机层组成物可还包含表面活性剂、交联剂、热酸产生剂、塑化剂等添加剂。

[0108] 表面活性剂可包含例如烷基苯磺酸盐、烷基吡啶鎓盐、聚乙二醇或季铵盐,但不限于此。

[0109] 交联剂可例如为三聚氰胺类试剂、经取代的脒类试剂或聚合物类试剂。在一个实施例中,具有至少两个交联形成取代基的交联剂可例如为诸如甲氧基甲基化甘脒、丁氧基甲基化甘脒、甲氧基甲基化三聚氰胺、丁氧基甲基化三聚氰胺、甲氧基甲基化苯并胍胺、丁氧基甲基化苯并胍胺、甲氧基甲基化脒、丁氧基甲基化脒、甲氧基甲基化硫脒或丁氧基甲基化硫脒等化合物。

[0110] 交联剂可以是具有较高耐热性的交联剂。具有较高耐热性的交联剂可以是在分子中包括含芳族环(例如苯环或萘环)的交联取代基的化合物。

[0111] 热生酸剂可以是例如酸性化合物,如对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸吡啶鎓、水杨酸、磺基水杨酸、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸、萘碳酸等或/和2,4,4,6-四溴环己二烯酮、安息香甲苯磺酸酯、2-硝基苯甲基甲苯磺酸酯、其它有机磺酸烷基酯等,但不限于此。

[0112] 以100重量份的有机层组成物计,添加剂可以约0.001重量份到40重量份的量存在。当添加剂以所述范围被包含时,可在不改变有机层组成物的光学特性的情况下改进溶解度。

[0113] 根据另一个实施例,提供使用有机层组成物制造的有机层。有机层可例如由在衬底上涂布有机层组成物并且对其进行热处理以固化来形成,并且可包含例如硬掩模层、平坦化层、牺牲层、填充物等以用于电子装置。

[0114] 下文描述一种通过使用有机层组成物形成图案的方法。

[0115] 根据一个实施例,形成图案的方法包含:在衬底上提供材料层,涂覆包含聚合物和溶剂的有机层组成物,热处理包含单体和溶剂的有机层组成物以形成硬掩模层,在硬掩模层上形成含硅薄层,在含硅薄层上形成光刻胶层,使光刻胶层曝光并且显影以形成光刻胶图案,使用光刻胶图案选择性地去除含硅薄层和硬掩模层以使一部分材料层暴露,以及蚀刻材料层的暴露部分。

[0116] 衬底可以是例如硅芯片、玻璃衬底或聚合物衬底。

[0117] 材料层为最终将图案化的材料,例如,金属层,如铝层和铜层;半导体层,如硅层;

或绝缘层,如氧化硅层和氮化硅层。材料层可通过如化学气相沉积(chemical vapor deposition;CVD)工艺的方法来形成。

[0118] 有机层组成物与上文所述的相同,并且可按溶液形式通过旋涂法来涂覆。本文中,有机层组成物的厚度不特别受限制,但可为例如约50埃到约10,000埃。

[0119] 可在例如约100℃到约500℃下进行有机层组成物的热处理约10秒到1小时。

[0120] 含硅薄层可由例如SiCN、SiOC、SiON、SiOCN、SiC和/或SiN形成。

[0121] 所述方法可还包含在于含硅薄层上形成光刻胶层之前形成底部抗反射涂层(BARC)。

[0122] 光刻胶层的曝光可使用例如ArF、KrF或EUV进行。在曝光之后,热处理可在约100℃到约500℃下进行。

[0123] 可经由使用蚀刻气体的干式蚀刻工艺对材料层的暴露部分实施蚀刻工艺,且蚀刻气体可为例如(但不限于)CH₃F₃、CF₄、Cl₂、BCl₃以及其混合气体。

[0124] 经蚀刻的材料层可以多个图案形成,并且多个图案可以是金属图案、半导体图案、绝缘图案以及其类似图案,例如半导体集成电路装置的不同图案。

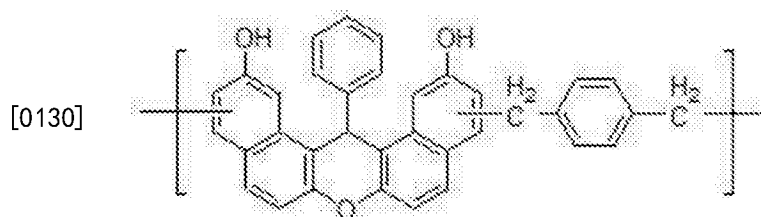
[0125] 在下文中,参考实例对本发明进行更详细的说明。然而,这些实例是示例性的,并且本发明并不限于此。

[0126] 合成实例

[0127] 合成实例1

[0128] 将5.0克(0.013摩尔)14-苯基-14H-二苯并[a,j]咕吨-2,12-二醇、2.13克(0.013摩尔)1,4-双(甲氧基甲基)苯以及15克丙二醇单甲基醚乙酸酯放入烧瓶中,制备溶液。接着,将0.1克硫酸二乙酯添加到溶液中,且在100℃下搅拌混合物24小时。当聚合完成时,由其得到的所得物沉淀于甲醇中以去除单体和低分子量,获得包含由化学式1a表示的结构单元的聚合物(M_w:2500, PDI:2.1)。

[0129] [化学式1a]

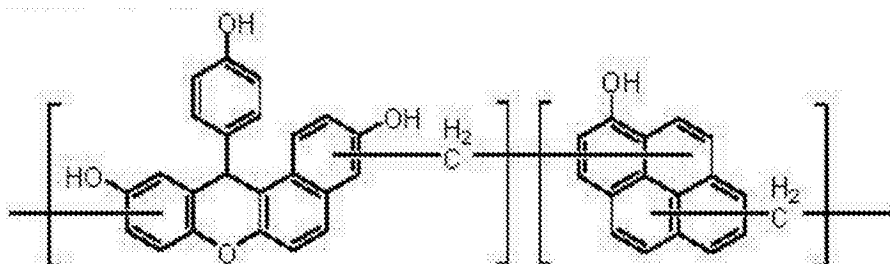


[0131] 合成实例2

[0132] 将10.0克(0.026摩尔)12-(4-羟基苯基)-12H-苯并[a]咕吨-3,10-二醇、1.56克(0.052摩尔)三聚甲醛、5.67克(0.026摩尔)1-羟基萘以及35克丙二醇单甲基醚乙酸酯放入烧瓶中,制备溶液。随后,向其中添加0.22克(1.3毫摩尔)对甲苯磺酸,且在120℃下搅拌混合物12小时。当聚合完成时,由其得到的所得物沉淀于甲醇中以去除单体和低分子量,获得包含由化学式1b表示的结构单元的聚合物(M_w:3800,PDI:2.4)。

[0133] [化学式1b]

[0134]

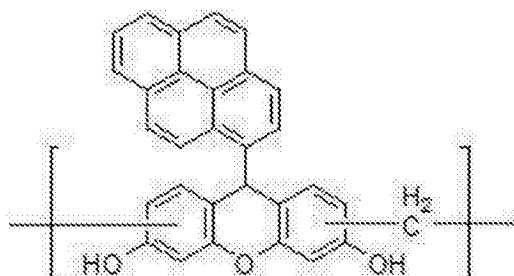


[0135] 合成实例3

[0136] 将12.4克(0.03摩尔)9-(萘-1-基)-9H-咕吨-3,6-二醇、0.9克(0.03摩尔)三聚甲醛以及25克丙二醇单甲基醚乙酸酯放入烧瓶中,制备溶液。随后,将0.2克硫酸二乙酯添加到溶液中,且在120℃下搅拌混合物20小时。当聚合完成时,由其得到的所得物沉淀于甲醇中以去除单体和低分子量,获得包含由化学式1c表示的结构单元的聚合物(Mw:4500,PDI:2.9)。

[0137] [化学式1c]

[0138]

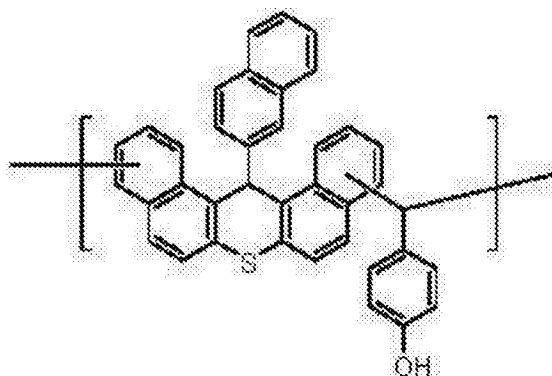


[0139] 合成实例4

[0140] 将10.0克(0.024摩尔)14-(萘-2-基)-14H-二苯并[a,j]噻吨、2.93克(0.024摩尔)4-羟基苯甲醛以及25克丙二醇单甲基醚乙酸酯放入烧瓶中,制备溶液。随后,将0.2克(1.2毫摩尔)对甲苯磺酸添加到溶液中,且在100℃下搅拌混合物24小时。当聚合完成时,由其得到的所得物沉淀于甲醇中以去除单体和低分子量,获得包含由化学式1d表示的结构单元的聚合物(Mw:2750,PDI:1.9)。

[0141] [化学式1d]

[0142]

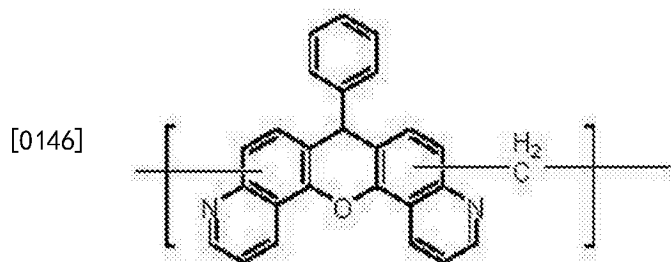


[0143] 合成实例5

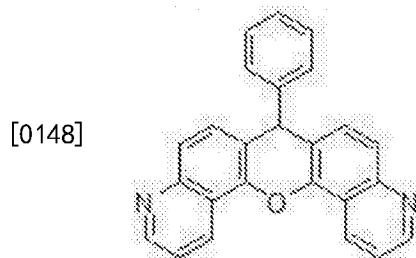
[0144] 将5.0克(0.014摩尔)由化学式1e-1表示的单体、0.42克(0.013摩尔)三聚甲醛以及10克丙二醇单甲基醚乙酸酯放入烧瓶中,制备溶液。随后,将0.12克(0.7毫摩尔)对甲苯磺酸添加到溶液中,且在120℃下搅拌混合物50小时。当聚合完成时,由其得到的所得物沉淀于甲醇中以去除单体和低分子量,获得包含由化学式1e表示的结构单元的聚合物(Mw:

3000, PDI: 2.4)。

[0145] [化学式1e]



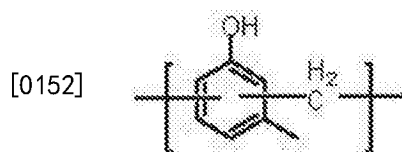
[0147] [化学式1e-1]



[0149] 合成比较例1

[0150] 将10.0克(0.092摩尔)间甲酚(meta cresol/m-cresol)、2.76克(0.092摩尔)三聚甲醛以及25克丙二醇单甲基醚乙酸酯放入烧瓶中,制备溶液。随后,将0.12克(0.7毫摩尔)对甲苯磺酸添加到溶液中,且在100℃下搅拌混合物12小时。当聚合完成时,由其得到的所得物沉淀于甲醇中以去除单体和低分子量,获得包含由化学式A表示的结构单元的聚合物(Mw:15,000, PDI:3.8)。

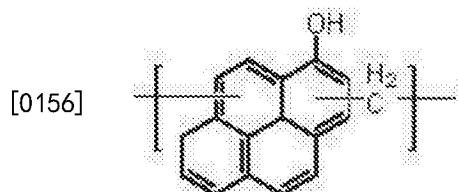
[0151] [化学式A]



[0153] 合成比较例2

[0154] 将10.0克(0.046摩尔)1-羟基茚、1.38克(0.046摩尔)三聚甲醛以及20克丙二醇单甲基醚乙酸酯放入烧瓶中,制备溶液。随后,将0.17克(1.0毫摩尔)对甲苯磺酸添加到溶液中,且在100℃下搅拌混合物24小时。当聚合完成时,由其得到的所得物沉淀于甲醇中以去除单体和低分子量产物,获得包含由化学式B表示的结构单元的聚合物(Mw:3,000, PDI:2.1)。

[0155] [化学式B]



[0157] 制备硬掩模组成物

[0158] 实例1

[0159] 将根据合成实例1的聚合物溶解于丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)与环己酮(7:3

(v/v)) 的混合溶剂中, 并且过滤溶液, 制备硬掩模组成物。取决于所要厚度, 在按硬掩模组成物的总重量计3重量%到15重量%范围内调节聚合物的量。

[0160] 实例2

[0161] 根据与实例1相同的方法制备硬掩模组成物, 不同之处在于使用根据合成实例2的聚合物代替根据合成实例1的聚合物。

[0162] 实例3

[0163] 根据与实例1相同的方法制备硬掩模组成物, 不同之处在于使用根据合成实例3的聚合物代替根据合成实例1的聚合物。

[0164] 实例4

[0165] 根据与实例1相同的方法制备硬掩模组成物, 不同之处在于使用根据合成实例4的聚合物代替根据合成实例1的聚合物。

[0166] 实例5

[0167] 根据与实例1相同的方法制备硬掩模组成物, 不同之处在于使用根据合成实例5的聚合物代替根据合成实例1的聚合物。

[0168] 比较例1

[0169] 根据与实例1相同的方法制备硬掩模组成物, 不同之处在于使用根据合成比较例1的聚合物代替根据合成实例1的聚合物。

[0170] 比较例2

[0171] 根据与实例1相同的方法制备硬掩模组成物, 不同之处在于使用根据合成比较例2的聚合物代替根据合成实例1的聚合物。

[0172] 评估

[0173] 评估1: 溶解度实验

[0174] 浓度为10重量%的根据合成实例1到合成实例5和合成比较例1和合成比较例2的每一聚合物溶解于丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 中且用肉眼检查以查看其是否完全溶解。

[0175] 结果在表1中示出。

[0176] [表1]

[0177]

	溶解度检查结果
合成实例 1	○
合成实例 2	○
合成实例 3	○

[0178]

合成实例 4	○
合成实例 5	○
合成比较例 1	X
合成比较例 2	X

[0179] 在表1中, “○” 指示固体不溶解但未通过肉眼观测到剩余物时的令人满意的溶解

度,且“X”指示固体不溶解但通过肉眼观测到剩余物时的不充分溶解度。

[0180] 参看表1,相比于根据合成比较例1到合成比较例2的聚合物,根据合成实例1到合成实例5的聚合物展现改进的溶解度。

[0181] 评估2:抗蚀刻性

[0182] 根据实例1到实例5和比较例1和比较例2的硬掩模组成物(聚合物含量:10重量%)分别涂布于硅芯片上且随后在200℃下烘烤2分钟,形成每一薄膜。通过使用K-MAC制造的薄膜厚度测量设备来测量薄膜的厚度。

[0183] 随后,通过使用CF_x混合气体(CHF₃/CF₄的混合气体)对薄膜干式蚀刻100秒,测量薄膜的厚度,且根据计算方程式1计算其整体蚀刻速率(bulk etch rate, BER)。

[0184] [计算方程式1]

[0185] 整体蚀刻速率(BER) = (薄膜初始厚度-蚀刻后薄膜厚度)/蚀刻时间(埃/秒)

[0186] 结果示出在表2中。

[0187] [表2]

[0188]

	整体蚀刻速率(埃/秒)
	CHF ₃ /CF ₄ 混合气体
实例1	31
实例2	29
实例3	28
实例4	29
实例5	30
比较例1	34

[0189] 参看表2,分别由根据实例1到实例5的硬掩模组成物形成的每一薄膜展现关于蚀刻气体的足够抗蚀刻性,因此,相比于分别由根据比较例1和比较例2的硬掩模组成物形成的每一薄膜,展现改进的整体蚀刻特征。

[0190] 评估3:接触角实验

[0191] 根据实例1到实例5和比较例1和比较例2的硬掩模组成物(聚合物含量:10重量%)分别涂布于硅芯片上且随后在200℃下烘烤2分钟,形成每一薄膜。随后,通过使用接触角测量装置DSA 100(克鲁斯有限公司(KRUSS GmbH))测量硬掩模薄膜的接触角。

[0192] 结果示于表3中。

[0193] [表3]

[0194]

	接触角(°)
实例1	39
实例2	40
实例3	39
实例4	37
实例5	38

比较例2

42

[0195] 参看表3,相比于分别由根据比较例1和比较例2的硬掩模组成物形成的每一薄膜,分别由根据实例1到实例5的硬掩模组成物形成的每一薄膜具有较小接触角且因此具有极好的与硅芯片的亲合力。

[0196] 评估4:平面化特征和间隙填充特征

[0197] 根据实例1到实例5和比较例1和比较例2的硬掩模组成物(固体含量:5重量%)分别旋涂于图案化硅芯片上且在400℃下热处理2分钟,形成每一薄膜。

[0198] 首先,通过SEM观测的图案的横截面的图像测量且根据提供于图1中的计算方程式2计算硬掩模层的厚度。一般来说,当厚度h1与厚度h2之间的差异较小时,平坦化特征更好。

[0199] 另一方面,通过用电子扫描显微镜(SEM)检查图案的横截面以便检查是否产生空隙来评估间隙填充特征。当不存在空隙时,间隙填充特征相对优秀,而当存在空隙时,间隙填充特征相对不令人满意。

[0200] 结果示于表4中。

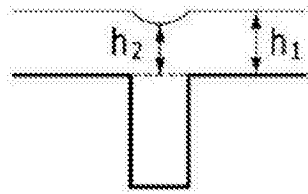
[0201] [表4]

[0202]

	梯级(纳米)	间隙填充特征
实例1	29.7	良好
实例2	30.1	良好
实例3	42.5	良好
实例4	38.7	良好
实例5	25.6	良好
比较例1	56.9	空隙
比较例2	72.8	空隙

[0203] 参看表4,相比于分别由根据比较例1和比较例2的硬掩模组成物形成的每一薄膜,分别由根据实例1到实例5的硬掩模组成物形成的每一薄膜展现极好的平坦化特征和间隙填充性能。

[0204] 虽然已经结合目前视为实用例示性实施例的内容来描述本发明,但应理解本发明不限于所公开的实施例,而是相反,本发明旨在涵盖包含在所附申请文件的精神和范围内的各种修改和等效布置。



$$\text{平坦化} = \left(1 - \frac{h_2}{h_1}\right) \times 100$$

图1