

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480025876.6

[43] 公开日 2006年10月18日

[11] 公开号 CN 1849557A

[22] 申请日 2004.7.21

[21] 申请号 200480025876.6

[30] 优先权

[32] 2003.7.23 [33] EP [31] 03102269.2

[86] 国际申请 PCT/NL2004/000522 2004.7.21

[87] 国际公布 WO2005/008336 英 2005.1.27

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.9

[71] 申请人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72] 发明人 亚罗弥·沙哈布

弗拉其苏斯·约翰内斯·马里·戴尔克斯

安德烈·雅罗斯拉沃维奇·莱朴诺弗

[74] 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限  
责任公司

代理人 肖善强

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

微光刻技术用光刻胶组合物中的溶解抑制剂

[57] 摘要

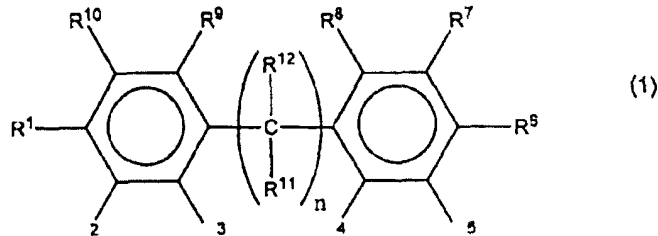
本发明涉及一种适于在 10 - 165nm 使用的光刻胶组合物，所述光刻胶组合物包括：(a) 高分子粘合剂 (b) 光活性化合物 (c) 溶解抑制剂，所述溶解抑制剂包括至少 (i) 两个芳基、(ii) 氟和 (iii) 经保护的酸基，当未经保护时，所述酸基的  $pK_a < 12$ 。优选的溶解抑制剂是任选经保护的双苯酚衍生物，其中所述桥碳原子用氟化脂族基取代。

1. 适于在 10-165nm 使用的光刻胶组合物，所述组合物包括：
  - (a) 高分子粘合剂
  - 5 (b) 光活性化合物
  - (c) 溶解抑制剂，所述溶解抑制剂包括至少
    - (i) 两个芳基，
    - (ii) 氟
    - (iii) 经保护的酸基，当未经保护时，所述酸基的  $pK_a < 12$ 。
- 10 2. 如权利要求 1 所述的光刻胶组合物，其中，所述光刻胶组合物通常包含：
  - (a) 相对于 (a) + (b) + (c) 总量约 50 到约 99.5 wt% 的高分子粘
  - 15 合剂
  - (b) 相对于 (a) + (b) + (c) 总量约 0 到约 10 wt% 的光活性化合
  - 物
  - (c) 相对于 (a) + (b) + (c) 总量约 0.5 到约 50 wt% 的溶解抑制
  - 剂。
3. 如权利要求 1-2 中任意一项所述的光刻胶组合物，其中，所述组合物的吸光系数小于约  $3 \mu\text{m}^{-1}$ 。
- 20 4. 如权利要求 1-3 中任意一项所述的光刻胶组合物，其中，当高分子粘合剂中使用 10 wt% 所述溶解抑制剂时，所述溶解抑制剂使所述组合物的吸光系数增加  $0.8 \mu\text{m}^{-1}$  或更小。
5. 如权利要求 1-4 中任意一项所述的光刻胶组合物，其中，所述溶解抑制剂具有 2-5 个芳族原子。
- 25 6. 如权利要求 1-5 中任意一项所述的光刻胶，其中，所述溶解抑制剂具有 2 个或多个氟原子。
7. 如权利要求 1-6 中任意一项所述的光刻胶，其中，所述酸基是键合到芳基上的羟基，或键合到芳环上的  $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 。
8. 如权利要求 1-7 中任意一项所述的光刻胶，其中，所述酸基至少部

分用碳酸酯、缩醛基团、原酸酯或叔烷基保护。

9. 如权利要求 1-8 中任意一项所述的光刻胶，其中，所述溶解抑制剂包括双苯酚结构。

10. 式 1 所表示的化合物



5

其中， $n=1-4$ ，

$R^1-R^{10}$  中至少一个独立地包括（经保护的）酸基，当未经保护时，所述基团的  $pK_a < 12$ ，

其它  $R^1-R^{10}$  独立地表示氢、氟或含烃取代基。

10  $R^{11}$  是氟化脂族基，

$R^{12}$  表示氢或具有 1-10 个碳原子和 0-13 个氟原子的脂族基，

且  $R^{11}$  和  $R^{12}$  不都是  $CF_3$ 。

11. 如权利要求 10 所述的化合物，其中， $R^{11}$  优选的是具有 2-20 个氟原子的  $C_2-C_{20}$  基。

15 12. 如权利要求 10-11 中任意一项所述的化合物，其中， $\{R^1-R^3, R^9, R^{10}\}$  其中之一和  $R^4-R^8$  其中之一独立地优选为羟基或  $C(CF_3)_2OH$ ，这些中的任意一个任选用酸不稳定保护基团保护。

13. 如权利要求 10-12 中任意一项所述的化合物，其中，其它  $R^1-R^{10}$  独立地为氢。

20 14. 如权利要求 10-13 中任意一项所述地化合物，其中  $R^{12}$  优选的是氢。

15. 在芯片中形成刻蚀层的方法，所述方法顺序包括：

(A) 在衬底上形成光刻胶层，

其中，所述光刻胶层由光刻胶组合物制备，所述光刻胶组合物包括：

25

(a) 粘合剂；

(b) 光活性组分；

(c) 至少一种溶解抑制剂，所述溶解抑制剂包括至少：(i) 两个芳基、(ii) 氟和(iii) (经保护的) 酸基，当未经保护时，所述酸基的  $pK_a < 12$ ，

(B) 将光刻胶层成像曝光以形成成像和未成像区域，

5 (C) 将所述经曝光的具有成像和未成像区域的光刻胶层显影以在所述衬底上形成所述浮雕图像，

(D) 蚀刻所述衬底到预定深度，

(E) 从所述衬底上去除所述浮雕图像。

16. 采用浸润式光刻技术生产芯片的方法，所述方法包括在衬底上形成光刻胶层的步骤，其中所述光刻胶层由光刻胶组合物制备，所述组合物  
10 包括：

(a) 粘合剂，

(b) 光活性组分，

(c) 含氟化合物。

15

## 微光刻技术用光刻胶组合物中的溶解抑制剂

5 本发明涉及一种光刻胶组合物中的溶解抑制剂，该组合物包括高分子粘合剂、溶解抑制剂和光活性化合物，适用于主要产生辐射波长为 10-165 nm，具体的为 157 nm 的激光。

J. Photopol. Sci. & Techn. 15 (2002)，613-618 页中描述了这种光刻胶组合物。更具体的是，所述期刊论文中描述了氟化降冰片烯型聚合物的用途和大量具有脂族或芳环结构的溶解抑制剂。所述论文描述了用在光刻胶技术中工作波长为 157nm（目前采用氟受激准分子激光器得到）的组合物。在此波长的光刻胶技术需要新材料和新组合物，该新材料和新组合物在此波长是透光的，对辐射非常敏感，且在进一步显影步骤中，对显影液敏感，然而在未显影区域，耐蚀刻性优良。对更短的波长的进一步发展是极短 UV（13 nm）。

目前已知的材料不满足所有要求，正在继续研究以找到更好的高分子粘合剂、溶解抑制剂或其它添加剂以得到改进的结果和适于在波长低于 165 nm 使用的改进的光活性化合物。

本发明的目的在于提供一种改进的溶解抑制剂。

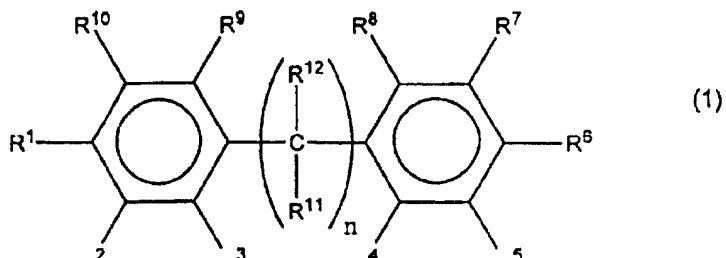
20 本发明的另一目的在于提供一种适于在 157nm 使用的光刻胶组合物，该组合物具有改进的性能。

以上一个或多个目的由如下适于在 10-165 nm 使用的光刻胶组合物达到，该组合物包括：

- (a) 高分子粘合剂
- 25 (b) 光活性化合物
- (c) 溶解抑制剂，该溶解抑制剂包括至少：
  - (i) 两个芳基，
  - (ii) 氟和
  - (iii) (经保护的) 酸基，当未经保护时，该酸基的  $pK_a < 12$ 。

出乎意料的是，与现有技术中所描述的溶解抑制剂相比，由(c)项所定义的溶解抑制剂的耐蚀性更好和/或在显影液中的耐溶胀性更好。

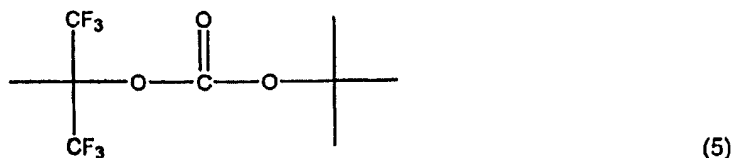
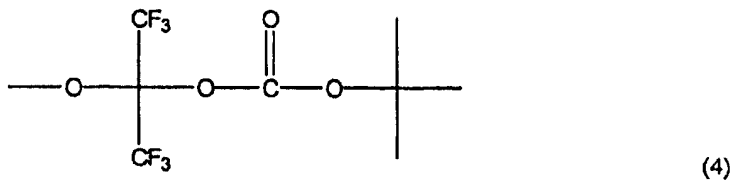
发现部分溶解抑制剂是新颖的化合物，且由式1表示。



5 其中， $n=1-4$ ，

$R^1$  到  $R^{10}$  中至少一个独立地包括（经保护的）酸基，当未经保护时，该酸基的  $pK_a < 12$ 。优选的是， $R^1-R^{10}$  中至少一个独立地包括羟基、 $C(CF_3)_2OH$  或酸不稳定基团，更优选的是，该酸不稳定基团由式(2) - (5)中的任意一个表示；

10



15

其它  $R^1-R^{10}$  独立地表示氢、氟或含烃取代基；

$R^{11}$  是优选具有 2-10 个碳原子和 2-20 个氟原子的氟化脂族基；

$R^{12}$  表示氢或具有 1-10 个碳原子和 0-13 个氟原子的脂族基，且  $R^{11}$  和  $R^{12}$  不

都是  $\text{CF}_3$ 。

在式 1 中：

$\text{R}^1\text{-R}^3$  和  $\text{R}^9\text{-R}^{10}$  其中之一和  $\text{R}^4\text{-R}^8$  其中之一独立地优选为羟基、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$  或酸不稳定基团；

5 其它  $\text{R}^1$  到  $\text{R}^{10}$  独立地优选为氢；

$\text{R}^{11}$  优选的是具有 2-20 个氟原子的氟化  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  基，更优选的是线性基团。

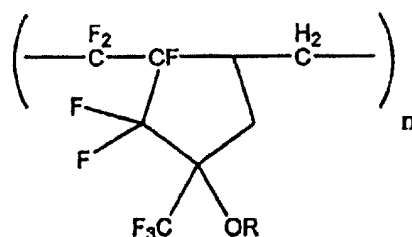
$\text{R}^{12}$  优选的是氢。

在本发明的光刻胶组合物中，高分子粘合剂 (a) 通常是低分子量聚合物。因此，有时也被称为低聚物。该高分子粘合剂可以是任何合适的粘  
10 合剂，其在 10-165 nm，特别是在 13 或 157 nm 是透光的。粘合剂在所用波长处的吸光系数优选的是小于  $5 \mu\text{m}^{-1}$ ，更优选的是小于  $4 \mu\text{m}^{-1}$ ，更优选的是  $3 \mu\text{m}^{-1}$ ，甚至更优选的是  $2 \mu\text{m}^{-1}$ ，还要更优选的是小于  $1 \mu\text{m}^{-1}$ 。目前，通常研究用于 157 nm 的氟化降冰片烯型聚合物和硅氧烷基聚合物。

这种低聚物优选具有约 5000 或更低的数均分子量。正如本领域技术人员  
15 人员所已知的，某些乙烯式不饱和化合物（单体）进行自由基聚合或金属催化加成聚合以形成具有源于乙烯式不饱和化合物的重复单元的聚合物。通过适当地调整聚合条件，特别是在合成中采用链转移剂或链终止剂，产物的分子量可以控制在希望的范围内。

聚合物包括酸基（具有  $\text{pKa} < 12$ ）；该酸基优选的是部分用酸不稳定  
20 基团保护。通常，保护 5-90% 酸基，优选的是保护 6-50%，最优选的是保护 6-30%，在具有该保护百分率的情况下，可能使聚合物对 UV 光的感光性最优。

合适的聚合物是氟化烃聚合物。优选的是，烃聚合物包括降冰片烯的  
25 例如四氢呋喃的环状结构。合适聚合物的实例包括聚降冰片烯六氟醇或由具有以下结构的由 Asahi 开发的聚合物



其中，R 是 H 或 t-boc（该聚合物包含羟基和经保护的羟基两者）。

### 光活性化合物（PAC）

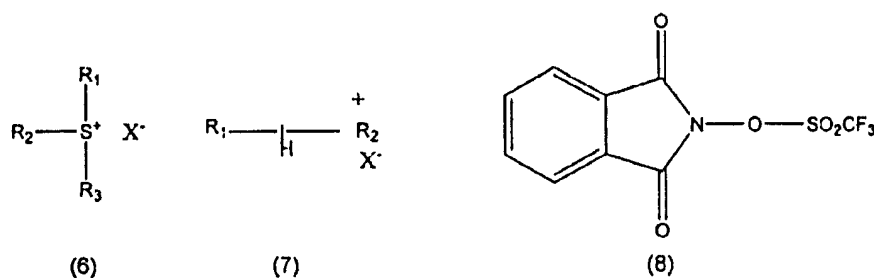
光刻胶组合物包含粘合剂（a）和光活性化合物（b）的组合。

- 5 如果粘合剂聚合物本身是光活性的，那么不需要单独的光活性组分。可以想到的是光活性组分可以化学键合到粘合剂聚合物上。EP-A-473547 中描述了一个体系，其中高分子粘合剂本身是光化学活性的。此处，光刻胶包括烯炔式不饱和铊盐或碘盐（光化学活化组分），其与含有酸敏感基团的烯炔式不饱和共聚单体共聚生成辐射感光共聚物，该辐射感光共聚物是有效的光活性高分子粘合剂。
- 10

当本发明的组合物包含单独的光活性组分（PAC）时，粘合剂本身通常不是光活性的。

- 光活性组分（PAC）通常是一种化合物，该化合物在暴露于光化学辐射时生成酸或碱。如果暴露于光化学辐射时生成酸，那么该 PAC 被称为光致产酸剂（PAG）。如果暴露于光化学辐射时生成碱，那么该 PAC 被称为光致产碱剂（PBG）。
- 15

适合本发明的光致产酸剂包括，但不限于，1）铊盐（式 6），2）碘盐（式 7）和 3）异羟肟酸酯（式 8）。



- 20 式 6 和式 7 中， $R_1$ - $R_3$  独立地为取代或未取代的芳基，或取代或未取代的  $C_1$ - $C_{20}$  烷芳基（芳烷基）。典型的芳基包括，但不限于，苯基和萘基。合适的取代基包括，但不限于，羟基（OH）和  $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基（例如， $C_{10}H_{21}O$ ）。式 6 和式 7 中的阴离子  $X^-$  可以是，但不限于， $SbF_6^-$ （六氟合锑酸根）、 $CF_3SO_3^-$ （三氟甲基磺酸根）和  $C_4F_9SO_3^-$ （全氟丁基磺酸根）。
- 25

## 溶解抑制剂

本发明的溶解抑制剂可以满足光刻胶组合物的多功能的需要，包括抑制溶解、耐等离子刻蚀、增塑和粘合性。

本发明的溶解抑制剂 (c) 包括至少

- 5 (i) 两个芳基，
- (ii) 至少一个氟原子和
- (iii) (经保护的) 酸基，当未经保护时，该酸基的  $pK_a < 12$ 。

优选的是，本发明的溶解抑制剂包括 2 到 5 个芳基，更优选的是包括 2 个或 4 个芳基，因为这容易得到。

- 10 芳基可以是 5 元或 6 元环，优选的是 6 元环。通常，这些环是全烃环，但它们可以包含氧或氮，具体的是氧作为醚基。

溶解抑制剂包含至少一个氟原子，优选的是 2 个或多个。溶解抑制剂优选包含一个在芳环结构上或附近的氟。

- 15 优选的是，酸基是连接到芳基上的羟基或如  $C[CF_3CF_3]OH$  中的叔 OH 基。优选的是，溶解抑制剂包括两个或多个酸基。通常，溶解抑制剂具有 5 个酸基或更少。

酸基的  $pK_a$  约为 12 或更小，优选的是约为 10 或更小，最优选的是 9.6 或更小。通常， $pK_a$  约为 2 或更大。

- 20 酸基优选的是部分或完全用酸不稳定基团保护。优选的是，至少保护 2 个酸基达到 90% 或以上。

- 25 可以选择酸不稳定保护基团，使得当成像曝光生成光致酸时，该酸将催化亲水酸基的脱保护和其生成，这对水性条件下的显影是必要的。酸不稳定 R 基包括，但不局限于，A) 由叔脂族醇形成的碳酸酯，B) 形成稳定碳正离子的叔脂族基或其它基团，C) 缩醛基和 D) 原酸酯基。通常，基团 A, B, C 或 D 包含 3 到约 25 个碳原子。

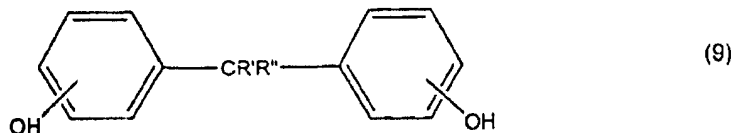
分类 A 中的一些具体实例是碳酸叔丁酯、碳酸 2-甲基-2-金刚烷基酯和碳酸异冰片基酯。

分类 B 中的一些具体实例是叔丁基、2-甲基-2-金刚烷基、环丙基甲基、2-丙烯基和 2-三甲基甲硅烷基乙基。

分类 C 中的一些具体实例是 2-四氢吡喃基、2-四氢呋喃基和  $\alpha$ -烷氧烷基，比如甲氧基甲基和乙氧基甲基。

分类 D 中的一些具体实例是原甲酸三甲基酯、原甲酸三乙基酯、原甲酸三丙基酯、原乙酸三甲基酯、原乙酸三乙基酯、原乙酸三丙基酯。

- 5 特别优选的溶解抑制剂是双苯酚的衍生物。双苯酚具有通式 9 的结构



其中，R'和 R''独立地为 H 或烷基。通常，相对于桥碳原子，醇基在对位上。在本发明中，亚砷类似物也合适。

优选的是，除了羟基和桥基以外，芳基具有氢原子或氟原子。

- 10 桥基优选的是氟取代亚烃基，例如其中 R'或 R''或二者可以由 $(CX_2)_n$ -Y 基团表示的桥基，其中 Y=H 或 F，n=0-20，或者其中 R'或 R''或二者可以由 $(CX_2)_n$ -(O- $(CX_2)_n$ )- $m$ Y 基团表示的桥基，其中 Y=H 或 F，n=0-20，m=0-10。

合适的桥基是例如

- 15 (a)  $CH(CF_2)_nCF_3$ ，其中 n=0-10  
 (b)  $CH(CF_2)_nCF_2H$ ，其中 n=0-10  
 (c)  $C\{(CF_2)_nCF_3\}\{(CF_2)_mCF_3\}$ ，其中 n 和 m 独立地为 0-6  
 (d)  $CH-CF_2-(OCF-CF_2)-F$ ，其中 n=0-4

最优选的是具有 4-16 个氟原子的桥基。

- 20 光刻胶组合物通常包含：

- (a) 相对于 (a) + (b) + (c) 总量约 50 到约 99.5 wt% 的高分子粘合剂  
 (b) 相对于 (a) + (b) + (c) 总量约 0 到约 10 wt% 的光活性化合物  
 (c) 相对于 (a) + (b) + (c) 总量约 0.5 到约 50 wt% 的溶解抑制剂。

- 光刻胶组合物优选包含少于约 99 wt% 的高分子粘合剂，更优选的是少于约 95 wt%。
- 25

光刻胶组合物优选包含约 1-5 wt% 的光活性化合物。

光刻胶组合物优选包含约 1 wt% 或更多的溶解抑制剂，更优选的是约 5 wt% 或更多。通常溶解抑制剂的用量约为 50 wt% 或更少，更优选的是约

20 wt%或更少。

本发明的光刻胶组合物优选在 157 nm 处的吸光系数小于约  $3 \mu\text{m}^{-1}$ 。更优选的是小于  $2 \mu\text{m}^{-1}$ ，甚至更优选的是小于  $1 \mu\text{m}^{-1}$ 。

当高分子粘合剂中使用 10 wt% 本发明的溶解抑制剂时，该溶解抑制剂优选的是使光刻组合物的吸光系数增加约  $0.8 \mu\text{m}^{-1}$  或更少，更优选的是增加小于约  $0.6 \mu\text{m}^{-1}$ 。

溶解抑制剂的溶解抑制量是与粘合剂、溶剂和任意光刻胶添加剂结合的。合适的溶剂实例是 2-庚酮或 PGMEA（丙二醇甲基醚乙酸酯）。

## 10 其它组分

本发明的组合物可以包含任选其它组分。可以添加的其它组分的实例包括，但不局限于，分辨率提高剂、粘合促进剂、残余物退粘剂、涂层助剂、增塑剂和 Tg（玻璃转化温度）改性剂。交联剂也可以存在于负型光刻胶组合物中。一些典型的交联剂包括二叠氮化合物，例如 4,4'-二叠氮基二苯基硫和 3,3'-二叠氮基二苯基砒。通常，包含至少一种交联剂的负型组合物也包含适当的可以与暴露于 UV 下生成的活性物质（例如氮烯）反应的官能团（例如不饱和 C=C 键），以制备在显影液中不溶解、不分散或基本上不容胀的交联聚合物。

## 20 在芯片上形成刻蚀层的方法

在芯片上形成刻蚀层的方法顺序包括：

(A) 在衬底上形成光刻胶层

其中，该光刻胶层由光刻胶组合物制备，该光刻胶组合物包括：

(a) 粘合剂；

25 (b) 光活性组分；和

(c) 至少一种溶解抑制剂，该溶解抑制剂包括至少：(i) 两个芳基，(ii) 氟和 (iii)（经保护的）酸基，当未经保护时，该酸基的  $\text{pKa} < 12$ ，

(B) 将光刻胶层成像曝光以形成成像和未成像区域，

(C) 将该经曝光的具有成像和未成像区域的光刻胶层显影以在衬底上形

成浮雕图像，

(D) 蚀刻衬底到预定深度，

(E) 去除所述衬底上的浮雕图像。

通过将光刻胶组合物涂覆到衬底上并干燥以除去溶剂，来制备光刻胶层。所形成的光刻胶层在电磁光谱的紫外区敏感，尤其是对不同的 UV 波长敏感，该波长包括 10-165 nm，具体的是 13 或 157 nm。例如采用 157 nm 的紫外光进行成像曝光。可以采用数字激光器或等同的设备或者采用非数字的光掩膜进行成像曝光。优选的是采用激光器的数字成像。用于本发明的组合物的数字成像的合适激光设备包括，但不局限于，具有 157 nm 10 的输出的氟 (F2) 激光器。正如先前所讨论的，因为使用较低波长的 UV 光用于成像曝光相对应更高的分辨率（更低的分辨率极限），所以通常更优选使用较短波长 157 nm，而不是较长波长（例如 248 nm 或更长）。

本发明的光刻胶组合物必须包含足够的官能团用于在 UV 光下成像曝光以后的显影。优选的是，该官能团是酸或经保护的酸，这样可以使用例如氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或氢氧化铵溶液的碱性显影剂进行水性显影。 15

当将水性可加工光刻胶涂布到衬底上或以其他方式涂覆到衬底上且在 UV 光下成像曝光时，光刻胶组合物的显影可能要求粘合剂材料或溶解抑制剂应该包含足够的酸基和/或经保护的酸基，曝光时这些经保护的酸基至少部分脱保护，以使光刻胶（或其它可光成像涂层组合物）在水性碱性显影剂中是可加工的。在正型光刻胶层的情况下，在显影期间，将除去光刻胶层中暴露于 UV 辐射的部分，而用水性碱液显影期间，光刻层的未曝光部分基本上不受影响，该种水性碱液是例如含有 0.262 N 氢氧化四甲基铵的水溶液（通常在 25°C 下显影小于或等于 120 秒）。在负型光刻胶层的情况下，在显影期间，将除去光刻胶层中未暴露于 UV 辐射的部分，而在用 25 临界流体或有机溶剂显影期间，光刻层的经曝光部分基本上不受影响。

此处使用的临界流体是一种或多种被加热到邻近或高于其临界温度的温度且被压缩到邻近或高于其临界压强的压强的物质。本发明中的临界流体的温度至少高于该流体临界温度以下 15°C 的温度，其压力至少高于该流

体的临界压强以下 5 个大气压的压强。本发明中二氧化碳可以用于临界流体。本发明中各种有机溶剂也可用作显影剂。这些包括，但不局限于，卤化溶剂和非卤化溶剂。典型的是卤化溶剂，更典型的是氟化溶剂。

通过通常已知的方式对衬底进行刻蚀。如 Soane, D.S., Martynenko, Z.  
5 “Polymers in Microelectronics: Fundamentals and Applications” Elsevier, Amsterdam 1989 中所描述，根据衬底可以使用不同的刻蚀物质。

通常，使用以上提及的 Soane 的参考文献中所描述的方法剥离残留的浮雕图像。

在通过光刻技术形成图案化微电子结构的工艺中，本领域通常使用至少一个在光刻胶层的下层的抗反射层，BARC，或光刻胶层的上层的抗反射层（TARC）（或者有时简称为 ACR），或者使用两者。已经表明抗反射涂层减少了膜厚变化和驻波的危害影响，该驻波由光刻胶结构中的不同界面形成的反射光的干涉而形成，且减少了由于反射光的损失导致的光刻层中曝光剂量的变化。因为抗反射层抑制与反射相关的效应，所以使用它  
10 使光刻胶材料的图案化和分辨率特性改善。

采用本发明的光刻胶，采用 157 nm 激光，在 140 nm 的厚度下，可以达到 60 nm 的最小特征尺寸（1:1）。在 200 nm 的厚度下，达到 80 nm 的最小特征尺寸（1:1）。没有溶解抑制剂，采用同种粘合剂不可能达到任何适当的结果。根据使用的光学器件；该特征尺寸可以最优化。

20 光刻胶优选具有小于  $10 \text{ mJ/cm}^2$  的临界能量（经曝光的区域达到可溶的点），优选的是小于  $8 \text{ mJ/cm}^2$ 。

光刻胶层的厚度优选的是 100-400 nm，更优选的是 150-300 nm，甚至更优选的是 160-250 nm。

## 25 衬底

本发明中使用的衬底可以是任何用在半导体产品中的材料，例如硅、氧化硅、氮化硅等。

## 其它应用

本发明的组合物也可以用作抗反射涂层。

可以采用许多不同技术涂覆这种反射层，例如旋转涂布、化学气相沉积和气溶胶沉积。本领域技术人员已知抗反射组合物的配方。用于抗反射层的组合物的要考虑的主要光学性质是光学吸光系数和折射率。

5 以下通过非限制性实例说明本发明。

### 浸润式光刻技术

10 如果根据本发明的组合物和用于制备光刻胶的其它组合物包括氟化合物，那么该组合物也适于用在所有波长都低于 250 nm 的浸润式光刻技术中。

在浸润式光刻技术中，在最终的透镜元件和光刻胶之间插入液体。以这种方式，可以用更高的集成水平生产芯片。

15 已知方法的缺点在于，液体对光刻胶的性质有不利影响。例如液体可能将组分从光刻胶中萃取。而以这种方式，光刻胶的性质和液体的性质都会受到不良影响。

寻找这个问题的解决方案的一种方法是在光刻胶层上涂覆一层保护顶部的涂层。

然而，这是一种复杂的方式，因为在芯片的制造中需要额外的加工步骤。

20 提供一种简单的解决浸润液体对光刻胶不利影响的方案。

该解决方案提供了一种采用浸润式光刻技术生产芯片的方法，该方法包括在衬底上形成光刻胶层的步骤，其中所述光刻胶层由光刻胶组合物制备，所述组合物包括：

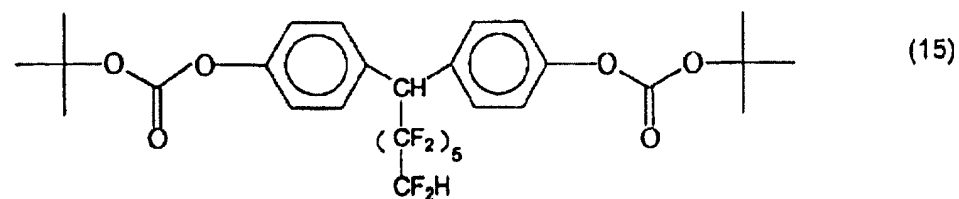
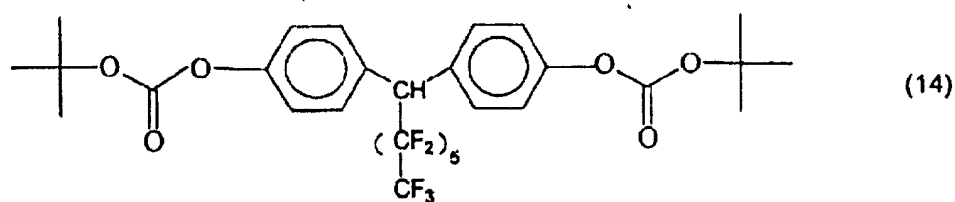
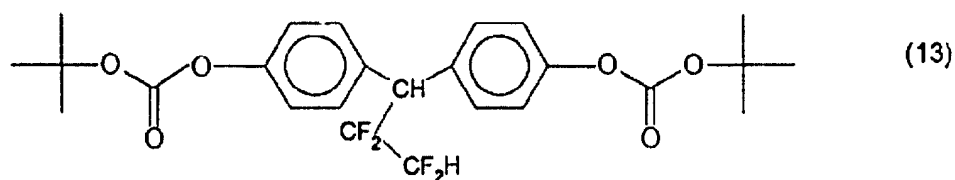
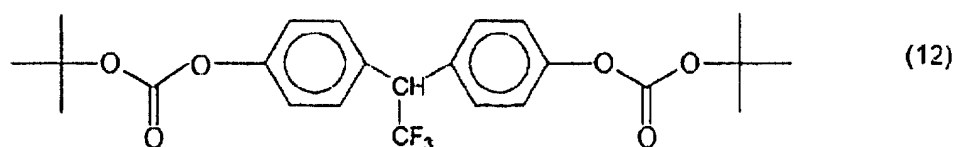
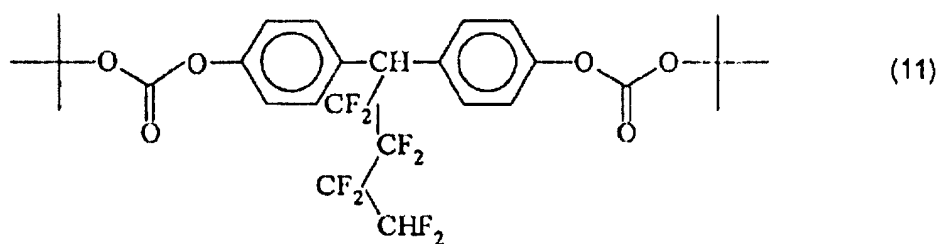
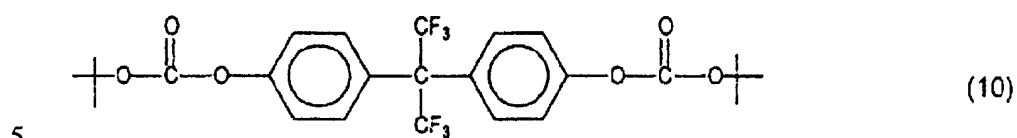
- (a) 粘合剂，
- 25 (b) 光活性组分，
- (c) 含氟化合物。

令人惊奇的是，在根据本发明的方法中，光刻胶较少或甚至根本没有受到液体的影响。这对于采用水作为浸润液体，在 193 nm 的浸润式光刻尤其适用。通常用于 193 nm 的光刻胶组合物包括丙烯酸和甲基丙烯酸粘

合剂。

### 实施例

合成各种溶解抑制剂。化学结构 10-15 表示本研究中制备的各种 DI。



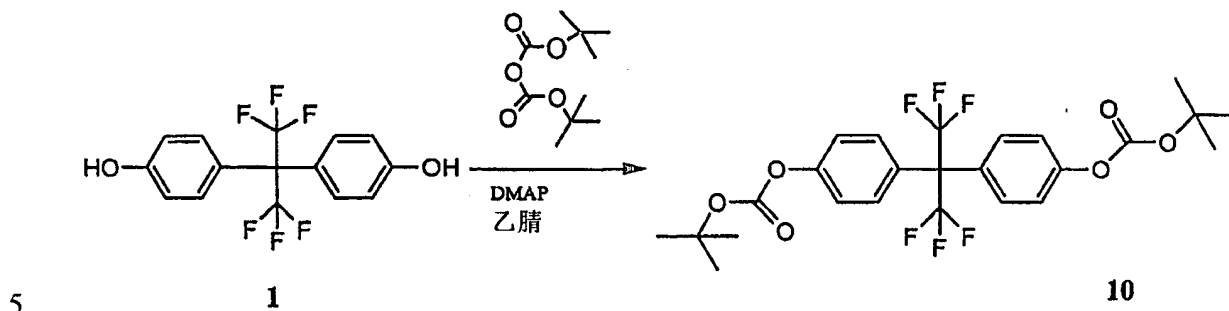
10

用于制备式 (10) 的 DI 的合成过程如下:

#### 4,4'- (六氟亚异丙基) 二苯酚的二 (叔丁基) 碳酸酯 (10)

在乙腈 (1.2 L) 中溶解 4,4'- (六氟亚异丙基) 二苯酚 (1) (24 g, 71.4 mmol) 和二碳酸二叔丁基酯 (37 g, 171.4 mmol)。将 DMAP (1.7

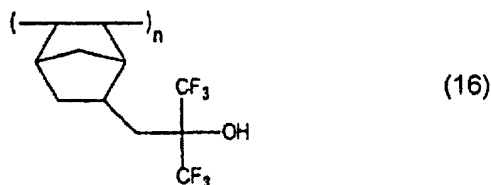
g, 14.3 mmol) 加到清液中。在 RT 下搅拌 3 小时后, 用 EtOAc 稀释该反应混合物, 且用 5% HCl (水溶液) (300 mL) 洗涤。分离有机层, 用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥并浓缩至白色/黄色固体, 该固体用 MeOH 重结晶。得到化合物 (10) (31.3 g, 82%) 白色固体。



以类似的方法, 得到其它溶解抑制剂 (11) - (15)。

### 制备各种组合物

10 采用聚降冰片烯六氟醇作为基础聚合物 (见式 16) 配制不同配方。根据 Tran 等 *Macromolecules* 2002, 35, 6539-6549 页给出的工艺制备该聚合物。



15 采用丙二醇甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 作为溶剂配制所有配方。典型的配方由具有 5 wt% (相对于聚合物) 的光致产酸剂 (PAG), 即全氟丁磺酸三苯基铈 (triphenylsulfonium nonaflate) 和 0.3 wt% 的碱, 即氢氧化四丁基铵 (TBAH) 的聚合物, 和适量的 DI 组成。表 1 和表 2 表示所有组合物配方。

表 1 组合物配方

配方 <sup>a</sup>	DI (wt%)	PAG <sup>b</sup>	碱 <sup>c</sup>	A <sub>157nm</sub> (μm <sup>-1</sup> )	E0 (mJ/cm <sup>2</sup> )
1 <sup>f</sup>	—	—	—	1.7	—
2	10%DI (10)	5	0.3	2.3	5.9
3	15%DI (10)	5	0.3	2.5	5.3
4	10%DI (11)	—	—	2.0	—

5	10%DI (11)	5	0.3	2.4	5.6
6	15%DI (10)	5	0.3	2.4	6.8

a) 所有配方基于 PNBHFA 作为基础聚合物。

b) 相对于聚合物+DI, PAG 即全氟丁磺酸三苯基铈的重量百分率,

c) 相对于聚合物+DI, 碱即氢氧化四丁基铵 (TBAH) 的重量百分率

表 2

配方 <sup>a</sup>	DI (wt%%)	PAG <sup>b</sup>	$A_{157nm}(\mu m^{-1})$	E0 (mJ/cm <sup>2</sup> )	Dark loss(Å)
7	10% (10)	5	1.97	2.1	186
8	10% (11)	5	1.95/7	5.0/3.9	115/108
9	10% (12)	5	2.08	2.9	193
10	10% (13)	5	2.02	2.9	176
11	10% (14)	5	1.90	7.8	96
12	10% (15)	5	1.92	6.7	92

5 a) 所有配方基于 PNBHFA 作为基础聚合物, 相对于聚合物+DI 碱为 0.3 wt%

b) 相对于聚合物+DI, PAG 即全氟丁磺酸三苯基铈的重量百分率

结果表明在 157 nm 吸光系数低, 溶解抑制剂使吸光系数增加了 0.2-0.8  $\mu m^{-1}$ , 增幅为 10%-15%。临界能量 (E0) 是使组合物可溶解在显影液中所需的能量量度。黑色损耗 (dark loss) 是以 Å 计显影液对组合物造成的损耗。图表明配方 3、5 和 6 的成像结果。

而且, 与参考的对羟基苯乙烯商业化体系相比, 和与引言中所提及参考的 Conley 等的 15%化合物 6 (这是一种脂族溶解抑制剂) 相比, 用 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 配方测试配方 7 和配方 8 的抗氧化物刻蚀性。当用仅 10%的芳族溶解抑制剂替代 15%脂族溶解抑制剂时, 本发明的化合物的相对刻蚀结果表明较商业标准改进了 6-7%, 较脂族溶解抑制剂改进了 3%。