

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/09 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103776.6

[45] 授权公告日 2009年12月2日

[11] 授权公告号 CN 100565342C

[22] 申请日 2003.11.6

[21] 申请号 200380103776.6

[30] 优先权

[32] 2002.11.21 [33] US [31] 10/301,462

[86] 国际申请 PCT/EP2003/012383 2003.11.6

[87] 国际公布 WO2004/046828 英 2004.6.3

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.20

[73] 专利权人 AZ 电子材料美国公司

地址 美国新泽西

[72] 发明人 吴恒鹏 李丁术季 向中

J·E·欧比尔兰德

M·O·那斯尔 E·冈萨雷兹

单鑑会

[56] 参考文献

US5935760A 1999.8.10

US6261743B1 2001.7.17

JP59-8770A 1984.1.18

CN1330779A 2002.1.9

审查员 戴 翀

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

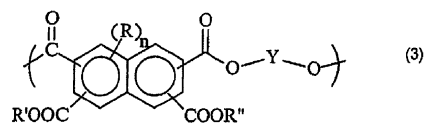
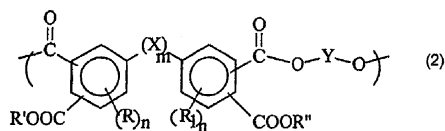
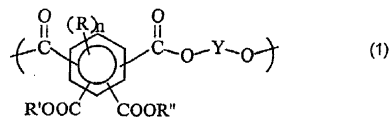
权利要求书 5 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

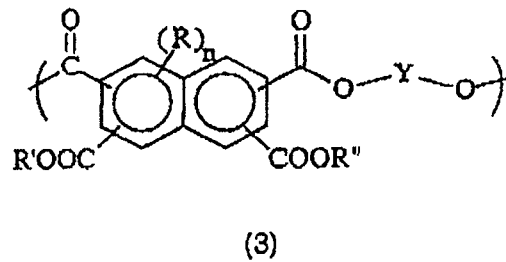
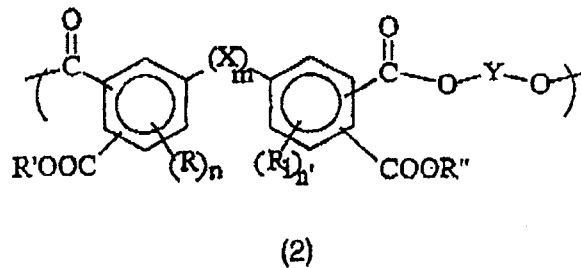
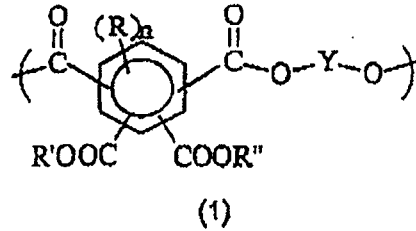
光刻胶用抗反射组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种新型的抗反射涂层组合物，其含有聚合物，交联剂和酸产生剂。本发明进一步涉及一种特别是在 193nm 下使用该新型组合物的方法。本发明聚合物含有至少一种选自结构(1)、(2)和(3)的单元。



1、一种用于光刻胶层的抗反射涂层组合物，其含有聚合物，交联剂和，酸或/和酸产生剂，其中聚合物含有至少一种选自结构 1、2 和 3 的单元，



其中，Y 为 1-10 个碳原子的烃基连接基团，R，R₁ 独立地为氢、1-10 个碳原子的烃基、卤素、-O(CO)Z、-C(CF₃)₂Z、-C(CF₃)₂(CO)OZ、-SO₂CF₃、-COZ、-SO₃Z、-COZ、-OZ、-NZ₂、-SZ、-SO₂Z、-NHCOZ、-NZCOZ 或 -SO₂NZ₂，其中 Z 为 H 或 1-10 个碳原子的烃基，R' 和 R'' 独立地为 1 至 10 个碳原子的烃基，-C(CF₃)₂Z，-C(CF₃)₂(CO)OZ，-COZ，其中 Z 为 H 或 1 至 10 个碳原子的烃基，在结构 1 中 n=1-2，在结构 2 中 n=1-3 和 n'=1-3，和在结构 3 中 n=1-4，X 为 O、CO、S、COO、CH₂O、CH₂COO、SO₂、NH、NL、OWO、OW、W，其中 L 和 W 独立地为 1-10 个碳原子的烃基，且 m=0-3，其中烃基是指具有直接连接到分子上的碳原子和主要

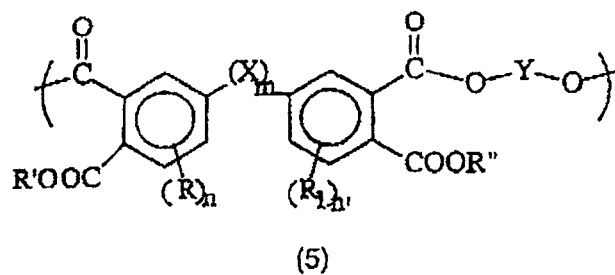
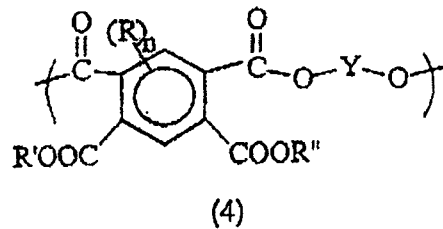
具有烃特征的基团。

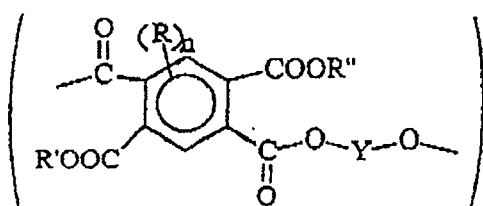
2、权利要求1的组合物，其中烃基选自未取代的脂族亚烷基，未取代的亚环烷基，未取代的苄基，烷氧基芳基，杂芳基，环状内酯，羟基烷基，羟基烷氧基，烷氧基烷基，烷基芳基，烯基，杂环烷基，硝基烷基，卤代烷基，烷基酰亚胺，烷基酰胺，和其组合。

3、权利要求1的组合物，其中Y选自亚甲基，亚乙基，亚丙基，亚丁基，苯基亚乙基，烷基硝基亚烷基，二硫杂亚辛基，溴代硝基亚烷基，苯基，萘基，苯基的衍生物和萘基的衍生物。

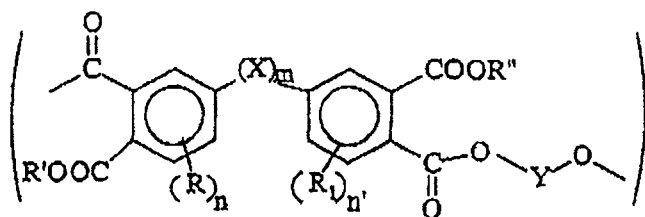
4、权利要求3的组合物，其中Y选自1-苯基-1, 2-亚乙基, 2-溴-2-硝基-1, 3-亚丙基, 2-甲基-2-硝基-1, 3-亚丙基, 3, 6-二硫杂-1, 8-亚辛基, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 。

5、权利要求1的组合物，其中聚合物含有至少一种选自结构4、5、6和7的单元，





(6)



(7)

其中，Y 为 1-10 个碳原子的烃基连接基团，R，R₁ 独立地为氢、1-10 个碳原子的烃基、卤素、-O(CO)Z、-C(CF₃)₂Z、-C(CF₃)₂(CO)OZ、-SO₂CF₃、-(CO)OZ、-SO₃Z、-COZ、-OZ、-NZ₂、-SZ、-SO₂Z、-NHCOZ、-NZCOZ 或 -SO₂NZ₂，其中 Z 为 H 或 1-10 个碳原子的烃基，R' 和 R'' 独立地为 1 至 10 个碳原子的烃基，-C(CF₃)₂Z，-C(CF₃)₂(CO)OZ，-COZ，其中 Z 为 H 或 1 至 10 个碳原子的烃基，在结构 4 中 n=1-2，在结构 5 中 n=1-3 和 n'=1-3，和在结构 6 中 n=1-2，且在结构 7 中 n=1-3 和 n'=1-3，X 为 O、CO、S、COO、CH₂O、CH₂COO、SO₂、NH、NL、OWO、OW、W，其中 L 和 W 独立地为 1-10 个碳原子的烃基，且 m=0-3。

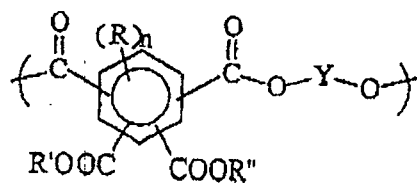
6、权利要求 1 的组合物，其中交联剂选自蜜胺，羟甲基化合物，甘脲，羟基烷基酰胺，环氧树脂，封端异氰酸酯和二乙烯基单体。

7、权利要求 1 的组合物，其中交联剂选自胺固化环氧树脂。

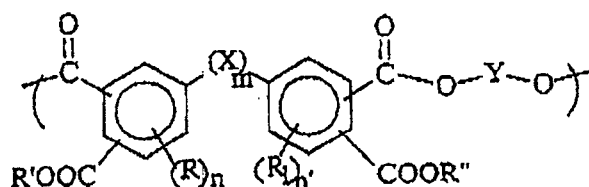
8、权利要求 1 的组合物，其中酸产生剂为热酸产生剂。

9、权利要求 6 或 7 的组合物，其中热酸产生剂选自甲苯磺酸硝基苄基酯，苯磺酸硝基苄基酯和苯酚磺酸酯。

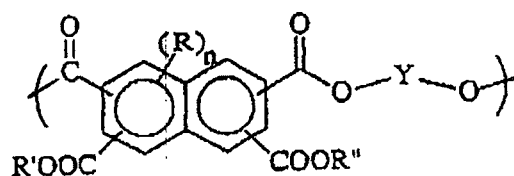
10、一种用于光刻胶层的抗反射涂层组合物，其含有经部分交联的聚合物，交联剂和，酸或/和酸产生剂，其中经部分交联的聚合物含有至少一种选自结构 1、2 和 3 的单元，



(1)



(2)



(3)

其中，Y为1-10个碳原子的烃基连接基团，R，R₁独立地为氢、1-10个碳原子的烃基、卤素、-O(CO)Z、-C(CF₃)₂Z、-C(CF₃)₂(CO)OZ、-SO₂CF₃、-(CO)OZ、-SO₃Z、-COZ、-OZ、-NZ₂、-SZ、-SO₂Z、-NHCOZ、-NZCOZ或-SO₂NZ₂，其中Z为H或1-10个碳原子的烃基，R'和R''独立地为1至10个碳原子的烃基，-C(CF₃)₂Z，-C(CF₃)₂(CO)OZ，-COZ，其中Z为H或1至10个碳原子的烃基，在结构1中n=1-2，在结构2中n=1-3和n'=1-3，和在结构3中n=1-4，X为O、CO、S、COO、CH₂O、CH₂COO、SO₂、NH、NL、OWO、OW、W，其中L和W独立地为1-10个碳原子的烃基，且m=0-3。

11、权利要求1的组合物，其中聚合物是至少一种二醇和至少一种二酐的反应产物。

12、权利要求1的组合物，其中组合物进一步含有选自聚羟基苯

乙烯，线性酚醛清漆，聚芳基化物和聚甲基丙烯酸甲酯的其它聚合物。

13、权利要求 1 的组合物，其中酸是磺酸。

14、包含带有一层权利要求 1 的抗反射涂层组合物和在其上面的包含聚合物和光活性化合物的光刻胶涂层的衬底的制品。

15、一种成像的方法，其包括：

a) 用权利要求 1 的抗反射涂层组合物涂覆衬底和烘焙衬底；

b) 在抗反射涂层上面涂覆和烘焙光刻胶薄膜；

c) 成像式曝光光刻胶；

d) 将光刻胶中的图像显影；

e) 非必要地，在曝光步骤之后烘焙衬底。

16、权利要求 15 的方法，其中将光刻胶在 130 nm 至 250 nm 的波长下成像式曝光。

17、权利要求 15 的方法，其中光刻胶含有聚合物和光活性化合物。

18、权利要求 15 的方法，其中将抗反射涂层在 90℃ 至 250℃ 的温度下进行烘焙。

光刻胶用抗反射组合物

发明领域

本发明涉及新型的抗反射涂层组合物，及其通过在反射衬底和光刻胶涂层之间形成薄层的新型抗反射涂层组合物而用于图像处理中的用途。这样的组合物特别可用于由光刻技术制造半导体器件。

背景

光刻胶组合物用于制造微型化电子元件用的微光刻工艺中，如用于制造计算机芯片和集成电路。通常，在这些工艺中，首先将光刻胶组合物的薄膜涂层涂覆到衬底材料上，如用于制造集成电路的硅晶片上。然后烘焙经涂覆的衬底，以蒸发在光刻胶组合物中的任何溶剂并将涂层固定到衬底上。而后对衬底的烘焙后的涂覆表面进行成像式辐射曝光。

这种辐射曝光导致在涂覆表面的曝光区域中的化学转化。可见光，紫外（UV）光，电子束和 X-射线辐射能是当今在微光刻工艺中普遍使用的辐射类型。在此成像式曝光之后，经涂覆的衬底用显影剂溶液处理，以溶解和除去光刻胶的辐射曝光或者未曝光区域。

半导体器件微型化的趋势导致使用对越来越低的辐射波长敏感的新型的光刻胶，并且也导致尖端多级体系的使用，以克服与这样的微型化相关的困难。

高分辨率，化学放大，深紫外线（100-300 nm）的正性和负性色调（tone）光刻胶可用于将具有小于四分之一微米几何尺寸的图像形成图案。有两种主要的深紫外线（UV）曝光技术，其在微型化方面已经提供了显著的进步，并且这些是在 248 nm 和 193 nm 下发射辐射的激光。这样的光刻胶的例子在下述专利中给出，并在此引入本文作为参考：US 4,491,628，US 5,350,660，EP 794458 和 GB 2320718。248

nm 用的光刻胶典型地基于经取代的聚羟基苯乙烯及其共聚物。另一方面，193 nm 曝光用的光刻胶需要非芳族聚合物，因为芳族化合物在此波长下是不透明的。通常，将脂环族烃引入到聚合物中以补偿由没有芳族化合物存在而引起的耐蚀刻性损失。而且，在更低的波长下，从衬底的反射变得对光刻胶的光刻性能渐增地有害。因此在这些波长下，抗反射涂层成为关键。

在光刻技术中，高吸收抗反射涂层的使用是一种减少由光从高反射衬底的背反射而产生的问题的较简单的方法。背反射性的两个主要的缺点是薄膜干涉效应和反射刻痕。薄膜干涉，或驻波，导致由在光刻胶薄膜中的总光强随光刻胶厚度改变的变化而引起的临界线宽尺寸的改变。当光刻胶在含有起伏特征的衬底上形成图案时，反射刻痕变得严重，所述的起伏特征使光经过光刻胶的薄膜而散射，导致线宽的变化，且在极端的情况下，形成光刻胶完全损失的区域。

过去，曾使用经染色的光刻胶以解决这些反射性问题。然而，公知经染色的光刻胶仅仅减小从衬底的反射率，却不基本上消除它。另外，染色的光刻胶也会引起光刻胶的光刻性能的降低，同时染料可能升华以及染料在光刻胶薄膜中不相容。

在需要进一步减小或消除线宽变化的情况下，使用底部抗反射涂层为消除反射性提供了最好的解决方案。在用光刻胶涂覆之前和在曝光之前，向衬底上涂覆底部抗反射涂层。将光刻胶成像式曝光并显影。然后将在曝光区域中的抗反射涂层通常在氧等离子体中蚀刻，这样将光刻胶图案转印到衬底上。抗反射薄膜的蚀刻速率应当相对高于光刻胶的蚀刻速率，以致在蚀刻过程中，抗反射薄膜被蚀刻而没有过多的光刻胶薄膜损失。无机类型的抗反射涂层包括如 TiN、TiON、TiW 的薄膜，和在 30nm 范围内的旋涂上的有机聚合物。无机 B. A. R. C. 需要准确控制薄膜的厚度、薄膜的均匀度、专门的沉积设备、在光刻胶涂覆前复杂的粘合促进技术、单独的干蚀刻图案转印步骤，以及除去用干蚀刻。

更优选有机 B. A. R. C.，其通过将染料加入到聚合物涂层中而配制

(Proc. SPIE, 第 1086 卷(1989), 第 106 页)。这样的掺混染料的涂层的问题包括 1) 在旋涂过程中, 聚合物和染料组分的分离, 2) 染料反萃取到光刻胶溶剂中, 和 3) 在烘焙过程中热扩散到光刻胶中。所有这些效应导致光刻胶性能的降低, 因此其不是优选的组合物。

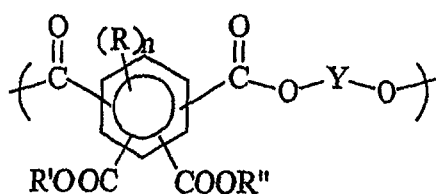
另一个选择方案是吸收光的、成膜聚合物。聚合物有机抗反射涂层是本领域公知的, 并公开在 EP 583, 205 中, 在此引入本文作为参考。然而, 当用作对 193 nm 敏感的光刻胶用的抗反射涂层时, 发现这些聚合物是无效的。据信所述的抗反射聚合物在性质上是非常芳香性的, 并因而是太反射性的, 用作为镜子而不是作为吸收体。另外, 这些高芳香性聚合物相对于新型的用于 193nm 曝光的非芳香性光刻胶, 具有太低的干蚀刻速率, 并因此对成像和蚀刻而言是无效的。假如抗反射涂层的干蚀刻速率类似于或低于涂覆在抗反射涂层上部的光刻胶的蚀刻速率, 则光刻胶图案就可能被破坏或者不能被准确地转印到衬底上。

因此, 有必要具有一种在小于 230 nm 的曝光下作用良好的底部抗反射涂层。所述的抗反射涂层需要具有高的蚀刻速率且对于用作抗反射涂层具有足够的吸收性。US 5, 935, 760 公开了一种基于非常特殊的可交联聚酯聚合物的底部抗反射涂层。

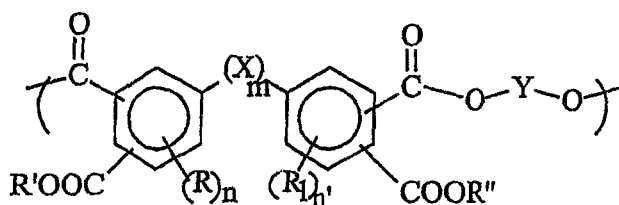
本发明新型的抗反射涂层, 其含有一种基于独特化学结构的新型聚酯聚合物, 已经发现具有良好的干蚀刻性能, 该性能可使图像很好地从光刻胶转印到衬底上, 并且, 特别是在 193nm 下, 具有良好的吸收特性以防止反射刻痕和线宽变化或驻波。本发明抗反射涂层具有相对较高的蚀刻速率, 以致抗反射涂层被除去, 而在光刻胶层的厚度方面具有最小损失。另外, 在抗反射涂层和光刻胶薄膜之间基本上没有出现混合。抗反射涂层也具有良好的溶液稳定性, 并形成具有良好涂层质量的特别薄的膜, 后者对于光刻术是特别有利的。当在成像工艺中与光刻胶一起使用该抗反射涂层时, 获得具有良好光刻性能的清晰图像。

概述

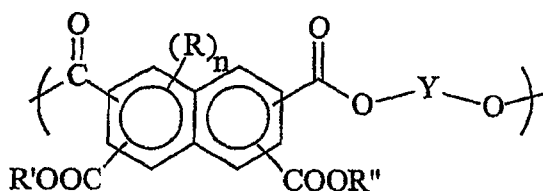
本发明的目的是提供一种具有优异光刻性能的抗反射涂层，其中这样的用于光刻胶层的抗反射涂层组合物含有聚合物，交联剂和，酸或/和酸产生剂，且其中聚合物含有至少一种选自结构 1、2 和 3 的单元，



(1)



(2)



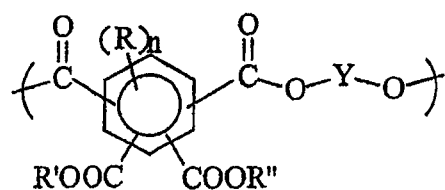
(3)

其中，Y 为 1-约 10 个碳原子的烃基连接基团，R，R₁，R'和 R''独立地为氢、1-约 10 个碳原子的烃基、卤素、-O(CO)Z、-C(CF₃)₂Z、-C(CF₃)₂(CO)OZ、-SO₂CF₃、-(CO)OZ、-SO₃Z、-COZ、-OZ、-NZ₂、-SZ、-SO₂Z、-NHCOZ、-NZCOZ 或 -SO₂NZ₂，其中 Z 为 H 或 1-约 10 个碳原子的烃基，n=1-4，n'=1-4，X 为 O、CO、S、COO、CH₂O、CH₂COO、SO₂、NH、NL、OWO、OW、W，且其中 L 和 W 独立地为 1-约 10 个碳原子的烃基，且 m=0-3。

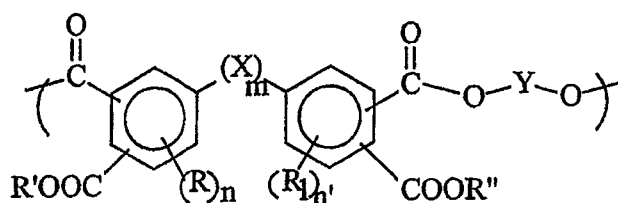
本发明进一步提供一种将本发明抗反射涂层组合物成像的方法。

发明详述

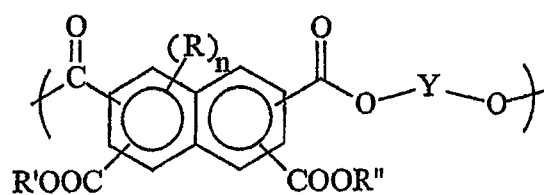
本发明涉及一种新型的抗反射涂层组合物，其含有聚合物，交联剂和酸产生剂。本发明进一步涉及一种特别是在 193 nm 下使用该新型组合物的方法。本发明聚合物含有至少一种选自结构 1、2 和 3 的单元，



(1)



(2)



(3)

其中，在整个本发明公开内容中，Y 为 1-约 10 个碳原子的烃基连接基团，R，R₁，R'和 R''独立地为氢、1-约 10 个碳原子的烃基、卤素、-O(CO)Z、-C(CF₃)₂Z、-C(CF₃)₂(CO)OZ、-SO₂CF₃、-(CO)OZ、-SO₃Z、-COZ、-OZ、-NZ₂、-SZ、-SO₂Z、-NHCOZ、-NZCOZ 或 -SO₂NZ₂，其中 Z 为 H 或

1-约 10 个碳原子的烃基, $n=1-4$, $n'=1-4$, X 为 O、CO、S、COO、CH₂O、CH₂COO、SO₂、NH、NL、OWO、OW、W, 且其中 L 和 W 独立地为 1-约 10 个碳原子的烃基, 且 $m=0-3$ 。

这里使用的术语“烃基取代基”或“烃基”以其通常意义使用, 这对本领域技术人员来说是公知的。具体地说, 它是指具有直接连接到分子上的碳原子和主要具有烃特征的基团。烃基的实例包括:

(1) 烃基, 即脂族 (如烷基、炔基 (alkylenyl) 或烯基), 脂环族 (如环烷基, 环烯基), 芳族、脂族和脂环族取代的芳族取代基, 以及其中环通过分子的另一部分完成的环状取代基 (如两个取代基一起形成一个脂环族基团);

(2) 含有除了碳和氢以外的原子, 但在性质上主要为烃的烃基, 其中其它原子的实例有硫、氧或氮, 其可以单独存在 (如硫杂或醚) 或作为官能键接如酯、羧基、羰基等存在;

(3) 取代的烃基, 即含有, 就本发明而言, 不改变主导地位的烃取代基的非烃基团 (如, 卤代 (尤其是氯代和氟代), 羟基, 烷氧基, 巯基, 烷基巯基, 硝基, 亚硝基, 和亚硫酰 (sulfoxy)) 的取代基;

(4) 杂取代基, 即, 就本发明而言, 在具有主导的烃特性的同时, 在其它情况下由碳原子组成的环或链中含有非碳原子的取代基。杂原子包括硫、氧、氮, 并且包括取代基如吡啶基, 咪唑基, 噻吩基和咪唑基。通常, 在烃基中每 10 个碳原子存在不超过两个, 优选不超过一个非烃取代基; 典型地, 在烃基中没有非烃取代基。

烃基的实例是取代或未取代的脂族 (C1-C10) 亚烷基, 取代或未取代的硫杂脂族 (C1-C10) 亚烷基, 取代或未取代的亚环烷基, 取代或未取代的苄基, 烷氧基亚烷基, 烷氧基芳基, 取代的芳基, 杂亚环烷基, 杂芳基, 氧代环己基, 环状内酯, 苄基, 取代的苄基, 羟基烷基, 羟基烷氧基, 烷氧基烷基, 烷氧基芳基, 烷基芳基, 烯基, 取代的芳基, 杂环烷基, 杂芳基, 硝基烷基, 卤代烷基, 烷基酰亚胺, 烷基酰胺, 或其混合物;

更具体地, R, R₁, R' 和 R'' 独立地为 Z、-O(CO)OZ、-C(CF₃)₂Z、

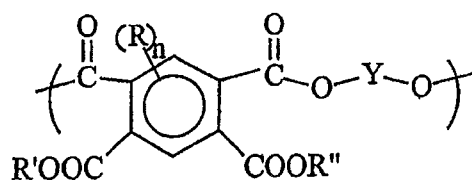
$-\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{CO})\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CO})\text{OZ}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 、 $-\text{COZ}$ 、 $-\text{OZ}$ 、 $-\text{NZ}_2$ 、 $-\text{SZ}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 、 CN 、 NO_2 、 $-\text{NHCOZ}$ 、 $-\text{NZCOZ}$ 或 $-\text{SO}_2\text{NZ}_2$ ，或其混合物，其中 Z 独立地为 H 或烃基。更具体地，Z 为 H，卤素或烷基，环烷基，取代的环烷基，氧代环己基，环状内酯，苄基，取代的苄基，羟基烷基，羟基烷氧基，烷氧基烷基，烷氧基芳基，烷基芳基，烯基，取代的芳基，杂环烷基，杂芳基，硝基，卤代，卤代烷基，铵，烷基铵，或其混合物。这里给出 Z 的实例但不限于这些： $-(\text{CH}_2)_k\text{OH}$ ， $-\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{OH}$ ， $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_k\text{OH}$ （其中 $k=0-10$ ）。

W 的实例包括但不限于：取代或未取代的脂族（C1-C10）亚烷基，取代或未取代的脂族（C1-C10）硫杂亚烷基，亚环烷基，取代的亚环烷基，苄基，取代的苄基，羟基亚烷基，烷氧基亚烷基，烷氧基芳基，烷基芳基，烯基，取代的芳基，杂亚环烷基，杂芳基，卤代亚烷基，或其混合物，且 L 为烷基，环烷基，取代的环烷基，氧代环己基，环状内酯，苄基，取代的苄基，羟基烷基，羟基烷氧基，烷氧基烷基，烷氧基芳基，烷基芳基，烯基，取代的芳基，杂环烷基，杂芳基，或其混合物。

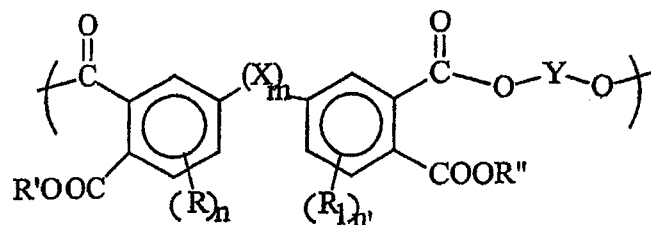
在上述定义和整个本申请中，脂族是指非芳族的占主导地位的烃链。取代或未取代的亚烷基或硫杂亚烷基（C1-C10）是指亚烷基或硫杂亚烷基，其是占主导地位的可以是含有最多至 10 个碳原子的直链或支链的烃链，且其中取代基是那些不典型地改变链的烃性质，且可以是本领域技术人员公知的所有有机化合物，如醚，酯，羟基，炔醇，氰基，硝基，酰基，卤素（氯代或溴代），苯基和取代的苯基。烷基是指含有最多至 10 个碳原子的烃链，并可以为甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基等。硫杂亚烷基在链中含有一个或多个硫基团。可以是直链或支链的取代或未取代的脂族（C1-C10）亚烷基的实例包括但不限于：亚甲基，亚乙基，亚丙基，亚异丙基，亚丁基，亚异丁基，亚戊基，亚己基，亚庚基，亚辛基，甲基亚己基，乙基亚辛基，苯基亚烷基，硝基亚烷基，溴代硝基亚烷基和取代的苯基亚烷基。取代或未取代的脂族硫杂亚烷基（C1-C10）的实例包括但不限于：3,6-二硫杂-1,

8-亚辛基。环烷基可以为单环或多环，其实例为环戊基，环己基，环庚基，且可以进一步被上述记载的有机基团取代。芳基是指取代或未取代的芳族基团如苯基或萘基。芳基可以是聚合物骨架的一部分或连接到骨架上。卤素是指氟，氯和溴，尽管优选氟和氯。

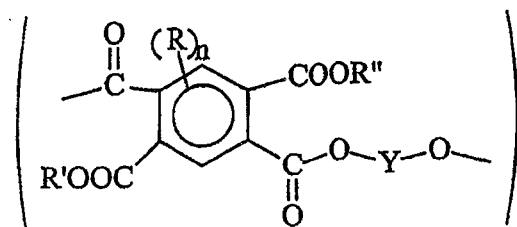
聚合物结构的几种实施方案可以更具体地如 4, 5, 6 和 7 所示：



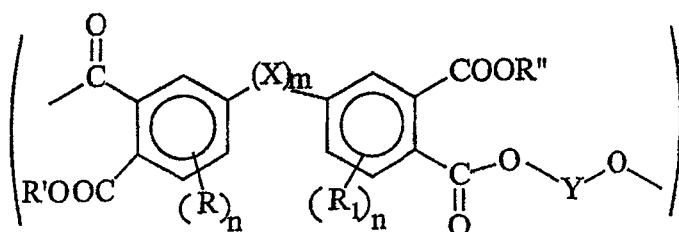
(4)



(5)



(6)



(7)

在聚合物的一种优选实施方案中，Y为亚烷基，硫杂亚烷基，芳基或其混合物；更优选Y为亚甲基，亚乙基，亚丙基， $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ ，苯基亚乙基，烷基硝基亚烷基，溴代硝基亚烷基，苯基和萘基。

在另一种优选实施方案中，X为CO或SO₂，Y为亚烷基，更优选Y为亚甲基，亚乙基，亚丙基， $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ ，苯基亚乙基，烷基硝基亚烷基，溴代硝基亚烷基，苯基或萘基。

本发明聚合物可以用本领域公知的任何标准的聚合方法制备，所述方法的实例有缩合，阴离子或阳离子共聚技术。聚合物可以使用溶液聚合、乳液聚合、本体聚合、悬浮聚合等合成。典型地，二酐与二醇，大多数为非芳族的二醇，在高温下，任选在酸存在下进行缩合得到具有酯键接的聚合物。可以获得聚合物的各种异构体，其中聚合物键接是在间位或对位。聚合物可以进一步反应以修饰聚合物中的取代基。在苯环上所得的羧酸取代基可以是游离酸的形式，可以反应成酯，或者与另一个聚合物链连接，或者是这些或其它取代基的混合物。

一些可用于合成本发明聚合物并可表示Y组分的单体是，优选二醇，正二醇和氧化物，其实例为乙二醇，二甘醇，丙二醇，环氧丙烷，环氧乙烷，环氧丁烷，1-苯基-1,2-乙二醇，2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇，2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇，二乙基双(羟甲基)丙二酸酯，和3,6-二硫杂-1,8-辛二醇。芳族二醇的实例为2,6-双(羟甲基)-对甲酚和2,2'-(1,2-苯撑二氧基)-二乙醇，1,4-苯二甲醇。

典型地，二醇和本发明聚合物的酚组分进行缩合，该酚组分典型地衍生自例如芳族二酐的单体，其实例有苯均四酸二酐，3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐和萘二酐。用于合成结构3聚合物的优选二酐包括2,3,6,7-萘四羧酸二酐和1,4,5,8-萘四羧酸二酐。典型地，线性聚酯首先通过二酐和二醇在合适的溶剂中反应而制备。聚酯通过沉淀入非溶剂中而分离。聚酯可以进一步通过羧酸基和醇，或环氧烷烃反应而改性。

在某些情况下，控制抗反射涂层的耐蚀刻性和吸收率是非常重要的。为了提供所需抗反射涂层的蚀刻速率，特别是对于在低于 200 nm 下成像，可以改变聚合物中的芳香性的程度。对于高蚀刻速率，聚合物骨架中 Y 组分优选是非芳香性的。本领域技术人员公知芳族化合物降低蚀刻速率。对于低蚀刻速率和/或高吸收率，期望高芳香性聚合物，其中 Y 组分可以为高芳香性的。然而，在一些实施方案中，特别是对在低于 200 nm 的波长下成像，通过使用脂族单体用于 Y 或者合适的脂族单体和芳族单体的混合物控制蚀刻速率和吸收率可以获得最佳的性能。在聚合物中的其它官能点也可以引入芳香性的官能团。

为了从抗反射涂层组合物形成良好的抗反射涂层，聚合物应当可溶于组合物的溶剂中。另外，涂层应当不可溶于要涂覆在抗反射涂层上部的光刻胶的溶剂中，而且进一步地，抗反射涂层也应不可溶于用于将光刻胶显影的显影剂水溶液中。具有所有必要的性能的聚合物的最佳结构，可以使用各种策略开发。一种策略是其中聚合物可含有衍生自将单体混合物聚合的取代基混合物，特别是 Y、R、R₁、R' 和 R''，其中取代基可在相同的聚合物中从氢，亚乙基醇(ethylene alcohol)，甲基，与聚合物链的交键等变化。这样，聚合物从各种含有不同取代基的单体，如二醇和二酐的混合物合成。聚合物，一旦合成，可以进一步与其它化合物反应生成合适的官能团。另一个策略是部分交联聚合物以增加分子量。一旦聚合物合成，聚合物可以进一步与含有能够交联聚合物的基团的化合物反应，或者使用交联剂交联。聚合物的交联可以利用本领域技术人员公知的技术，例如加热和/或催化而促进。交联度由所需聚合物的物理和化学性能决定。经交联的聚合物接着配制入本发明抗反射涂层组合物中。

聚合物的重均分子量范围可从约 1500 到约 180,000，优选从约 4000 到约 60,000，更优选从约 10,000 到约 30,000。如果重均分子量低于 1,500，则不能获得对于抗反射涂层的良好的成膜性能，且如果重均分子量太高，则如溶解性、储存稳定性等的性能可能会受到损害。

抗反射涂层组合物包括聚合物，交联剂，酸或/和酸产生剂，和溶

剂。

各种交联剂都可用于本发明的组合物中。可以使用在酸存在下能够交联聚合物的任何适宜的交联剂。所述交联剂的实例包括但不限于含有蜜胺的树脂，羟甲基化合物 (methylols)，甘脲，苯脲胺，脲，羟基烷基酰胺，环氧树脂和胺固化环氧树脂，封端异氰酸酯和二乙烯基单体。优选单体蜜胺如六甲氧基甲基蜜胺；甘脲如四(甲氧基甲基)甘脲；和芳族羟甲基化合物如 2,6-双羟甲基对甲酚。

本发明的酸产生剂，优选热酸产生剂是一种当加热到高于 90℃ 且低于 250℃ 的温度时产生酸的化合物。酸与交联剂结合交联聚合物。热处理后的抗反射薄膜变得不溶于用于涂覆光刻胶的溶剂，而且，也不溶于用于将光刻胶成像的碱性显影剂中。优选热酸产生剂在 90℃ 下，更优选在高于 120℃ 下，甚至更优选在高于 150℃ 下活化。将抗反射薄膜加热足够长的时间以交联涂层。热酸产生剂的实例是甲苯磺酸硝基苄基酯，如甲苯磺酸-2-硝基苄基酯，甲苯磺酸-2,4-二硝基苄基酯，甲苯磺酸-2,6-二硝基苄基酯，甲苯磺酸-4-硝基苄基酯；苯磺酸酯如 4-氯苯磺酸-2-三氟甲基-6-硝基苄基酯，4-硝基苯磺酸-2-三氟甲基-6-硝基苄基酯；苯酚磺酸酯如 4-甲氧基苯磺酸苄基酯；有机酸的烷基铵盐如 10-樟脑磺酸三乙基铵盐。

尽管在新型的抗反射组合物中也可以使用游离酸，但热酸产生剂优选于游离酸，因为假如聚合物要在溶液中交联，则随着时间的延长，抗反射溶液的存放稳定性可能会受到酸存在的影响。热酸产生剂仅当抗反射薄膜在衬底上加热时才活化。另外，可以使用热酸产生剂和游离酸的混合物。尽管对于有效地交联聚合物优选热酸产生剂，但是也可以使用含有聚合物和交联剂的抗反射涂层组合物，其中加热交联聚合物。游离酸的实例包括但不限于：强酸，如磺酸。优选磺酸，如甲苯磺酸，三氟甲磺酸 (triflic acid) 或其混合物。

新型的组合物可以进一步含有光酸产生剂，其实例包括但不限于：镱盐，磺酸酯化合物，硝基苄基酯，三嗪等。优选的光酸产生剂是镱盐和羟基酰亚胺的磺酸酯，特别是二苯基碘镱盐，三苯基镱盐，二烷

基碘镱盐，三烷基铊盐和其混合物。

本发明组合物中聚合物的量可从约 95 重量%到约 50 重量%变化，优选从约 85 重量%到约 70 重量%，更优选从约 80 重量%到约 70 重量%，相对于组合物的固体部分计。本发明组合物中交联剂的量可从 5 重量%到约 50 重量%变化，优选从 15 重量%到约 30 重量%，相对于组合物的固体部分计。本发明组合物中酸或酸产生剂的量可从 0.1 重量%到约 5 重量%变化，优选从 0.5 重量%到约 3 重量%，更优选从 1 重量%到约 2 重量%，相对于组合物的固体部分计。

典型的作为混合物形式或单独使用的可以用于本发明组合物的溶剂包括但不限于：丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)，丙二醇单甲醚(PGME)，和乳酸乙酯(EL)，2-庚酮，环戊酮，环己酮，和 γ -丁内酯，但优选 PGME、PGMEA 和 EL 或其混合物。具有较低度毒性、良好涂覆和溶解性能的溶剂通常是优选的。

抗反射涂层组合物含有共聚物、交联剂和本发明的酸产生剂及合适的溶剂或溶剂混合物。可以加入其它组分以增强涂层的性能，如单体染料，低级醇，表面流平剂，粘合促进剂，消泡剂等。其它聚合物，如线性酚醛清漆，聚羟基苯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯和聚芳基化物，假如对性能没有负面影响，则可以加入到组合物中。优选上述聚合物的量保持在低于组合物总固体组分的 50 重量%，更优选 20 重量%，甚至更优选低于 10 重量%。

将抗反射涂层的光学特性对于曝光波长和其它需要的光刻特性而最优化。例如对于 193 nm 曝光的新型组合物的吸收参数(k)的范围，当用椭圆偏光法测量时，为约 0.1 至约 1.0，优选约 0.2 至约 0.75，更优选约 0.25 至约 0.65。折射率(n)的数值范围为约 1.25 至约 2.0，优选约 1.3 至约 1.9，且更优选约 1.55 至约 1.85。由于此组合物在 193 nm 下良好的吸收特性，因此可以使用约 40 nm 数量级的非常薄的抗反射薄膜。当使用非芳香性的光刻胶如在 193 nm 下敏感的那些时这是特别有利的，其中光刻胶薄膜很薄且必须用作抗反射薄膜的蚀刻掩模。

由于抗反射薄膜涂覆在衬底的上部并进一步进行干蚀刻，因此可以想见该薄膜具有足够低的金属离子水平和足够的纯度以致半导体器件的性能不受不良影响。可以使用如将聚合物溶液通过离子交换柱、过滤和萃取工艺的处理以降低金属离子的浓度和减小颗粒。

抗反射涂层组合物使用本领域公知的技术，如浸涂、旋涂或喷涂，涂覆在衬底上。抗反射涂层的膜厚度范围为约 20 nm 至约 200 nm。如本领域公知的那样，最佳的膜厚度确定为在光刻胶中没有观察到驻波的情况。意想不到地发现，对于此新型组合物而言，由于膜的优异的吸收和折射率性能，因此可以使用非常薄的涂层。涂层进一步在热板或对流炉上加热足够长的时间以除去任何残余的溶剂和诱导交联，并使抗反射涂层不溶以防止抗反射涂层和光刻胶层之间的混合。

光刻胶可以是半导体工业中使用的任何类型，前提是光刻胶和抗反射涂层中的光活性化合物在用于成像工艺的曝光波长下吸收。

有两种类型的光刻胶组合物，即负性作用和正性作用。当负性作用光刻胶组合物进行成像式辐射曝光时，暴露于辐射下的光刻胶组合物的区域变得较不溶于显影剂溶液中（如发生交联反应），而未曝光的光刻胶涂层的区域对这样的溶液保持相对可溶。因此，用显影剂处理曝光的负性作用光刻胶导致光刻胶涂层的未曝光区域的去除，并在涂层中形成负像，由此露出位于下面的沉积有光刻胶组合物的衬底表面的所需部分。

另一方面，当正性作用光刻胶组合物进行成像式辐射曝光时，暴露于辐射的光刻胶组合物的区域变得更可溶于显影剂溶液中（如发生重排反应），而那些未曝光的区域对显影剂溶液保持相对不可溶。因此，用显影剂处理曝光的正性作用光刻胶导致涂层的曝光区域的去除，并在光刻胶涂层中形成正像。再次，露出位于下面的表面的所需部分。

目前正性作用光刻胶组合物相对负性作用光刻胶更为有利，因为前者一般具有更好的分辨率和图案转印特性。光刻胶的分辨率被定义为在曝光和显影之后，光刻胶组合物能够以高度图像边缘锐度从光掩模转印到衬底上的最小特征。在现在许多的制造应用中，需要小于

1 微米数量级的光刻胶分辨率。此外，几乎总是期望显影后的光刻胶的壁面轮廓相对于衬底接近垂直。光刻胶涂层的显影与未显影区域之间的这样的分界表现为将掩模图像精确地图案转印到衬底上。这一点在微型化趋势减小器件的临界尺寸时变得更为关键。

本发明中可使用对约 180 nm 至 300 nm 的短波长敏感的任何光刻胶。这些光刻胶通常含有聚羟基苯乙烯或取代的聚羟基苯乙烯衍生物、光活性化合物，和任选的溶解性抑制剂。下面的参考文献例举了所用的光刻胶的类型，在此将其引入本文作为参考，US 4, 491, 628、US 5, 069, 997 和 US 5, 350, 660。特别对于 193 nm 和 157 nm 曝光优选的光刻胶含有非芳族聚合物，光酸产生剂，任选的溶解性抑制剂，和溶剂。尽管任何在 193 nm 下敏感的光刻胶都可以在本发明抗反射组合物的上面使用，现有技术中已知的在 193 nm 下敏感的光刻胶记载在下述的参考文献中并在此引入本文，EP 794458，WO 97/33198 和 US 5, 585, 219。已知氟化聚合物在 193 nm 和 157 nm 下是透明的。用于光刻胶中时的这样的聚合物公开在 EP 789, 278，WO 00/67072 和 WO 00/17712。WO 00/67072 特别公开了具有侧链氟代基团的非芳族的脂环族聚合物。

本发明的方法进一步包括用新型的抗反射涂料涂覆衬底，并在热板或对流炉中在足够高的温度下加热足够长的时间以除去涂层中的溶剂，并使聚合物交联到使得涂层不可溶于光刻胶的涂覆溶液或者碱性显影剂的水溶液中的足够程度。利用本领域公知的方法采用边缘光阻去除剂 (edge bead remover) 清洁衬底的边缘。优选的温度范围为约 90°C 至约 250°C。假如温度低于 90°C 时，则会发生溶剂损失不足或者交联量不足，而当温度高于 250°C 时，组合物可能变得化学不稳定。而后将光刻胶薄膜涂覆在抗反射涂层的上面，并烘焙以基本上除去光刻胶溶剂。将光刻胶成像式曝光，并在显影剂的水溶液中显影以除去经处理的光刻胶。显影剂优选为碱性水溶液，其包含，如氢氧化四甲铵。在显影之前和曝光之后可将任选的加热步骤引入本发明的方法中。

将光刻胶涂覆和成像的方法是本领域技术人员公知的，并对于所

使用的光刻胶的具体类型而优化。形成图案的衬底而后可以使用蚀刻气体或气体混合物进行干蚀刻，所述蚀刻在合适的蚀刻室中进行，以除去抗反射薄膜的曝光部分，其中保留的光刻胶用作蚀刻掩模。本领域已知对于蚀刻有机抗反射涂层有多种气体，如 O₂、Cl₂、F₂ 和 CF₄。

在抗反射涂层和光刻胶之间可以设置中间层以防止层间混合，并显而易见其在本发明的范围之内。中间层为从溶剂中流延的惰性聚合物，其中聚合物的实例为聚砜和聚酰亚胺。

下述具体实施例将对制备和利用本发明组合物的方法进行详细说明。然而这些实施例并不意于以任何方式来对本发明的范围进行限定或限制，且不应认为是在提供为实施本发明所唯一必须使用的条件、参数或数值。

实施例

下述实施例中抗反射涂层的折射率 (n) 和吸收 (k) 的值在 J. A. Woollam VASE32 椭圆偏光仪上测量。

聚合物的分子量在凝胶渗透色谱仪上测量。

实施例 1

在 1 L 带有冷凝器和机械搅拌器的烧瓶中将 1.0 摩尔苯均四酸二酐悬浮在 300 g 乙腈中。然后加入等摩尔的乙二醇。在氮气下，加热混合物至缓慢回流。大约 30 分钟后，获得淡黄色但澄清的溶液。在此温度下保持反应 6 小时并冷却到室温。将反应过程中形成的白色固体过滤出并除去。将澄清滤液转移到 2 L 烧瓶中。向其中加入 300 g 碳酸乙烯酯和 5 g 氯化苄基三乙基铵。将混合物加热到 120℃ 并持续 16 小时。当反应完成时，将反应溶液冷却到室温，并缓慢倒入在高速掺混机中的大量水中。收集聚合物并充分水洗。最后聚合物在真空烘箱中干燥。

在 1 L 的烧瓶中，将使用上面记载的方法制备的 50 g 聚酯溶解在 150 g 甲醇和 150 g 乳酸乙酯的混合物中。加入 5 g 浓硫酸作为催化

剂。将溶液加热至缓慢回流。保持反应 22 小时。冷却到室温后，缓慢地将溶液倒入在高速掺混机中的大量的水中。过滤收集所得的白色聚合物并充分水洗。最后，将聚合物在真空烘箱中干燥 1 天并获得约 50% 的总产率。所得的聚合物的重均分子量约为 8200 且多分散性为 2.8。

通过将 2.4 g 上述聚合物、0.72 g 四(甲氧基甲基)甘脲、0.048 g 10-樟脑磺酸三乙基铵盐溶解在 47.6 g 乳酸乙酯中而制备抗反射涂层组合物。将该溶液通过 0.2 μm 的过滤器过滤。

使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶(购自 AZ Electronic Materials, Clariant Corporation, Branchburg, NJ)评价抗反射涂层配制剂的性能。将从上述溶液获得的 106 nm 的抗反射薄膜涂覆在硅晶片上，并在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙 60 秒。发现抗反射薄膜的 (n) 值为 1.51, (k) 值为 0.32。使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶涂覆 330 nm 的薄膜并在 115 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙 60 秒。然后将晶片用具有 0.6NA、0.7sigma 的 ISI 193 nm 的微型步进曝光机 (ministepper)，在传统的用二元掩模的照明下进行成像式曝光。曝光后的晶片在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙 60 秒，并用 2.38 重量%的氢氧化四甲基铵的水溶液显影 60 秒。在曝光剂量为 16mJ/cm² 下，扫描电子显微镜下观察到 0.13 微米的线和空白 (line and space) 图案，且没有显示驻波，表明底部抗反射涂层有效。

实施例 2

在 1 L 带有冷凝器和机械搅拌器的烧瓶中将 1.0 摩尔苯均四酸二酐悬浮在 300g 乙腈中。然后加入等摩尔的乙二醇。在氮气下，加热混合物至缓慢回流。继续反应 24 小时。将反应混合物冷却到室温后，继续搅拌另外的几小时。将反应过程中形成的白色沉淀由抽滤收集，并用乙腈充分洗涤。将固体在真空烘箱中干燥 1 天。

在 2 L 烧瓶中将 150 g 上述获得的聚合物和催化量的氯化苄基三乙基铵分散在 600 g 碳酸乙烯酯中。在氮气和机械搅拌下，将混合物加热到 120 $^{\circ}\text{C}$ 。将反应持续约 16 小时。然后升温至 140 $^{\circ}\text{C}$ ，并当获得澄清溶液时终止反应。冷却和过滤反应溶液。搅拌下缓慢地将滤液倒

入大量的水中。过滤收集白色聚合物并用水充分洗涤，接着在真空烘箱中干燥。

在 2 L 的烧瓶中，将使用上面记载的方法制备的 150 g 聚酯聚合物溶解在 450 g 甲醇和 450 g 乳酸乙酯的混合物中。加入催化量的浓硫酸。将溶液加热至缓慢回流。将反应持续 22-24 小时。冷却到室温后，缓慢地将溶液倒入在高速掺混机中的大量的水中。过滤收集所得的白色聚合物并充分水洗。最后，将聚合物在真空烘箱中干燥 1 天。总产率约为 50%。所得的聚合物的重均分子量约为 7300 且多分散性为 2.7。

通过将 2.4 g 上述聚合物、0.72 g 四(甲氧基甲基)甘脲、0.048g 10-樟脑磺酸三乙基铵盐溶解在 47.6 g 乳酸乙酯中而制备抗反射涂层组合物。将该溶液通过 0.2 μ m 的过滤器过滤。

使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶(购自 AZ Electronic Materials, Clariant Corporation, Somerville, NJ)评价抗反射涂层配制剂的性能。将从上述溶液获得的 106 nm 的抗反射薄膜涂覆在硅晶片上，并在 200 $^{\circ}$ C 下烘焙 60 秒。发现抗反射薄膜的 (n) 值为 1.51, (k) 值为 0.32。使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶涂覆 330 nm 的薄膜并在 115 $^{\circ}$ C 下烘焙 60 秒。然后将晶片用具有 0.6NA、0.7sigma 的 ISI 193 nm 的微型步进曝光机，在传统的用二元掩模的照明下进行成像式曝光。曝光后的晶片在 110 $^{\circ}$ C 下烘焙 60 秒，并用 2.38 重量%的氢氧化四甲基铵的水溶液显影 60 秒。在曝光剂量为 16mJ/cm² 下，扫描电子显微镜下观察到 0.13 微米的线和空白图案，且没有显示驻波，表明底部抗反射涂层有效。

实施例 3

在 1L 带有冷凝器和机械搅拌器的烧瓶中将 1.0 摩尔苯均四酸二酐悬浮在 300g 乙腈中。然后加入等摩尔的乙二醇。在氮气下，加热混合物至缓慢回流。继续反应 24 小时。将反应混合物冷却到室温后，继续搅拌另外的几小时。将反应过程中形成的白色沉淀由抽滤收集，并用

乙腈充分洗涤。将固体在真空烘箱中干燥1天。

向带有磁棒和冷凝器的2 L烧瓶中加入300 g环氧丙烷和300 g乙腈。向其中加入52 g上述制备的固体和2.5 g氯化苄基三乙基铵。在氮气下，将反应混合物加热至缓慢回流。将反应持续20小时。将反应冷却到室温后，搅拌的同时缓慢地将反应溶液倒入大量的水中。抽滤收集聚合物并用水充分洗涤，最后在真空烘箱中干燥1天。总产率约为70%。所得的聚合物的重均分子量约为7000且多分散性为2.1。

通过将2.4 g上述聚合物、0.72 g四(甲氧基甲基)甘脲、0.048 g 10-樟脑磺酸三乙基铵盐溶解在47.6 g乳酸乙酯中而制备抗反射涂层组合物。将此溶液通过0.2 μm 的过滤器过滤。

使用AZ[®]EXP AX1020P光刻胶(购自AZ Electronic Materials, Clariant Corporation, Branchburg, NJ)评价抗反射涂层配制剂的性能。将从上述溶液获得的106 nm的抗反射薄膜涂覆在硅晶片上，并在200 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙60秒。发现抗反射薄膜的(n)值为1.50，(k)值为0.28。使用AZ[®]EXP AX1020P光刻胶涂覆330 nm的薄膜并在115 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙60秒。然后将晶片用具有0.6NA、0.7sigma的ISI 193 nm的微型步进曝光机，在传统的用二元掩模的照明下进行成像式曝光。曝光后的晶片在110 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙60秒，并用2.38重量%的氢氧化四甲基铵的水溶液显影60秒。在曝光剂量为16 mJ/cm²下，扫描电子显微镜下观察到0.13微米的线和空白图案，且没有显示驻波，表明底部抗反射涂层有效。

实施例4

在1L带有机械搅拌器的烧瓶中将1.0摩尔苯均四酸二酐溶解在600 g碳酸乙烯酯中。然后加入等摩尔的乙二醇。在氮气下，将反应混合物加热到120 $^{\circ}\text{C}$ 。继续反应7小时。然后加入10 g氯化苄基三乙基铵，且在同样的温度下继续反应另外的16小时。将反应溶液冷却并过滤。搅拌下缓慢地将滤液倒入大量的水中。过滤收集白色聚合物并用水充分洗涤，接着在真空烘箱中干燥。

在烧瓶中，将使用上面记载的方法制备的 250 g 聚酯聚合物溶解在 750 g 甲醇和 750 g 乳酸乙酯的混合物中。加入 20 g 浓硫酸作为催化剂。将溶液加热至缓慢回流。将反应持续 22-24 小时。在冷却到室温后，缓慢地将溶液倒入在高速掺混机中的大量的水中。过滤收集所得的白色聚合物并充分水洗。最后，将聚合物在真空烘箱中干燥 1 天。总产率约为 50%。所得的聚合物的重均分子量为 6700 且多分散性为 3.0。

通过将 2.4 g 上述聚合物、0.72 g 四(甲氧基甲基)甘脲、0.048 g 10-樟脑磺酸三乙基铵盐溶解在 47.6g 乳酸乙酯中而制备抗反射涂层组合物。将此溶液通过 0.2 μm 的过滤器过滤。

使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶(购自 AZ Electronic Materials, Clariant Corporation, Somerville, NJ)评价抗反射涂层组合物的性能。将从上述溶液获得的 106 nm 的抗反射薄膜涂覆在硅晶片上，并在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙 60 秒。发现抗反射薄膜的 (n) 值为 1.51, (k) 值为 0.32。使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶涂覆 330 nm 的薄膜并在 115 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙 60 秒。然后将晶片用具有 0.6NA、0.7sigma 的 ISI 193 nm 的微型步进曝光机，在传统的用二元掩模的照明下进行成像式曝光。曝光后的晶片在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙 60 秒，并用 2.38 重量%的氢氧化四甲基铵的水溶液显影 60 秒。在曝光剂量为 16 mJ/cm² 下，扫描电子显微镜下观察到 0.13 微米的线和空白图案，且没有显示驻波，表明底部抗反射涂层有效。

实施例 5

在 1L 带有机械搅拌器的烧瓶中将 300 g 碳酸乙烯酯加热成液体。向其中加入 0.31 摩尔的苯均四酸二酐，0.031 摩尔的 1-苯基-1, 2-乙二醇和 0.086 摩尔的 2-溴-2-硝基-1, 3-丙二醇。在氮气下将混合物加热到 80 $^{\circ}\text{C}$ 。将反应在此温度下持续 23 小时。然后加入 4.0 g 氯化苄基三乙基铵且升温至 110 $^{\circ}\text{C}$ 。将反应在此温度下持续 7 小时。冷却到室温后，搅拌下缓慢地将反应溶液倒入大量的水中。收集沉淀的

聚合物，充分水洗，最后在真空烘箱中干燥。

在 1 L 烧瓶中，将使用上面记载的方法制备的 50 g 聚酯聚合物溶解在 150 g 甲醇和 150 g 乳酸乙酯的混合物中。加入 5 g 浓硫酸作为催化剂。将溶液加热至缓慢回流。将反应持续 22-24 小时。冷却到室温后，缓慢地将溶液倒入在高速掺混机中的大量的水中。过滤收集所得的白色聚合物并充分水洗。最后，将聚合物在真空烘箱中干燥 1 天。总产率约为 50%。所得的聚合物的重均分子量为 6500 且多分散性为 2.7。

通过将 2.4 g 上述聚合物、0.72 g 四(甲氧基甲基)甘脲、0.048g 10-樟脑磺酸三乙基铵盐溶解在 47.6 g 乳酸乙酯中而制备抗反射涂层组合物。将溶液通过 0.2 μ m 的过滤器过滤。

使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶(购自 AZ Electronic Materials, Clariant Corporation, Branchburg, NJ)评价抗反射涂层配制剂的性能。将从上述溶液获得的抗反射涂层膜涂覆在硅晶片上，并在 200 $^{\circ}$ C 下烘焙 60 秒。发现抗反射薄膜的 (n) 值为 1.74, (k) 值为 0.33。涂覆 330 nm 厚的 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶并在 115 $^{\circ}$ C 下烘焙 60 秒。然后将晶片用 193 nm 的曝光工具进行成像式曝光。将曝光后的晶片在 110 $^{\circ}$ C 下烘焙 60 秒，并用 2.38 重量%的氢氧化四甲基铵的水溶液显影 60 秒。当在扫描电子显微镜下观察时，线和空白图案没有显示驻波，表明底部抗反射涂层有效。

实施例 6

在 1L 带有机械搅拌器的烧瓶中将 500 g 碳酸乙烯酯加热成液体。向其中加入 0.44 摩尔的苯均四酸二酐和 0.44 摩尔的 2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇。在氮气下将混合物加热到 80 $^{\circ}$ C。将反应在此温度下持续 7 小时。然后加入 5 g 氯化苄基三乙基铵且升温至 110 $^{\circ}$ C。将反应在此温度下持续 16 小时并在 120 $^{\circ}$ C 下持续另外的 5 小时。冷却到室温后，搅拌下缓慢地将反应溶液倒入大量的水中。收集沉淀的聚合物，充分水洗，最后在真空烘箱中干燥。总产率约为 50%。所得的聚合物的重

均分子量约为 6500 且多分散性为 3.1。

通过将 2.4 g 上述聚合物、0.72 g 四(甲氧基甲基)甘脲、0.048 g 10-樟脑磺酸三乙基铵盐溶解在 47.6 g 乳酸乙酯中而制备抗反射涂层组合物。将此溶液通过 0.2 μm 的过滤器过滤。

使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶(购自 AZ Electronic Materials, Clariant Corporation, Somerville, NJ)评价抗反射涂层配制剂的性能。将从上述溶液获得的 90 nm 的抗反射涂层膜涂覆在硅晶片上,并在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙 60 秒。发现抗反射薄膜的 (n) 值为 1.69, (k) 值为 0.29。使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶涂覆 330 nm 的薄膜并在 115 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙 60 秒。然后将晶片用具有 0.6NA、0.7sigma 的 ISI 193 nm 的微型步进曝光机,在传统的用二元掩模的照明下进行成像式曝光。将曝光后的晶片在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙 60 秒,并用 2.38 重量%的氢氧化四甲基铵的水溶液显影 60 秒。在曝光剂量为 16mJ/cm² 下,扫描电子显微镜下观察到 0.13 微米的线和空白图案,且没有显示驻波,表明底部抗反射涂层有效。

实施例 7

在 1 L 带有机械搅拌器的烧瓶中将 400 g 碳酸乙烯酯加热成液体。向其中加入 0.50 摩尔的苯均四酸二酐,0.50 摩尔的 2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇。在氮气下将混合物加热到 80 $^{\circ}\text{C}$ 。将反应在此温度下持续 23 小时。加入 5.0 g 氯化苄基三乙基铵后,升温至 130 $^{\circ}\text{C}$ 并持续 4 小时。冷却到室温后,搅拌下缓慢地将反应溶液倒入大量的水中。收集沉淀的聚合物,充分水洗,最后在真空烘箱中干燥。

在 1 L 烧瓶中,将 40.5 g 从上文获得的聚合物溶解在 122 g 甲醇和 20 g 苄基醇的混合物中。加入 5 g 浓硫酸作为催化剂。将溶液加热至缓慢回流。将反应持续 22 小时。冷却到室温后,缓慢地将溶液倒入在高速掺混机中的大量的水中。过滤收集所得的白色聚合物并充分水洗。最后,将聚合物在真空烘箱中干燥 1 天。总产率约为 50%。所得的聚合物的重均分子量约为 6300 且多分散性为 3.4。

通过将 2.4 g 上述聚合物、0.72 g 四(甲氧基甲基)甘脲、0.048g 10-樟脑磺酸三乙基铵盐溶解在 47.6 g 乳酸乙酯中而制备抗反射涂层组合物。将此溶液通过 0.2 μ m 的过滤器过滤。

使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶(购自 AZ Electronic Materials, Clariant Corporation, Somerville, NJ)评价抗反射涂层配制剂的性能。将从上述溶液获得的 106 nm 的抗反射薄膜涂覆在硅晶片上,并在 200 $^{\circ}$ C 下烘焙 60 秒。发现抗反射薄膜的 (n) 值为 1.52, (k) 值为 0.33。使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶涂覆 330 nm 的薄膜并在 115 $^{\circ}$ C 下烘焙 60 秒。然后将晶片使用 193nm 曝光工具进行成像式曝光。然后将晶片用具有 0.6NA、0.7sigma 的 ISI 193 nm 的微型步进曝光机,在传统的用二元掩模的照明下进行成像式曝光。曝光后的晶片在 110 $^{\circ}$ C 下烘焙 60 秒,并用 2.38 重量%的氢氧化四甲基铵的水溶液显影 60 秒。在曝光剂量为 16 mJ/cm² 下,扫描电子显微镜下观察到 0.13 微米的线和空白图案,且没有显示驻波,表明底部抗反射涂层有效。

实施例 8

在 1L 带有机械搅拌器的烧瓶中将 450 g 碳酸乙烯酯加热成液体。向其中加入 0.72 摩尔的苯均四酸二酐,0.61 摩尔的 2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇,0.11 摩尔的 1-苯基-1,2-乙二醇和 8 g 氯化苄基三乙基铵。在氮气下将混合物加热到 80 $^{\circ}$ C。将反应在此温度持续 8 小时。冷却到室温后,搅拌下缓慢地将反应溶液倒入大量的水中。收集沉淀的聚合物,充分水洗,最后在真空烘箱中干燥。将聚合物从丙酮/水中再一次沉淀。总产率约为 50%。所得的聚合物的重均分子量为 7000 且多分散性为 2.7。

通过将 2.4 g 上述聚合物、0.72 g 四(甲氧基甲基)甘脲、0.048g 10-樟脑磺酸三乙基铵盐溶解在 47.6 g 乳酸乙酯中而制备抗反射涂层组合物。将此溶液通过 0.2 μ m 的过滤器过滤。

使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶(购自 AZ Electronic Materials, Clariant Corporation, Somerville, NJ)评价抗反射涂层配制剂的

性能。将从上述溶液获得的抗反射薄膜涂覆在硅晶片上，并在 200℃ 下烘焙 60 秒。发现抗反射薄膜的 (n) 值为 1.66，(k) 值为 0.36。使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶涂覆 330 nm 的薄膜并在 115℃ 下烘焙 60 秒。然后将晶片用 193 nm 的曝光工具进行成像式曝光。曝光后的晶片在 110℃ 下烘焙 60 秒，并用 2.38 重量%的氢氧化四甲基铵的水溶液显影 60 秒。当在扫描电子显微镜下观察时，线和空白图案没有显示驻波，表明底部抗反射涂层有效。

实施例 9

在 1L 带有冷凝器和机械搅拌器的烧瓶中，将 0.2 摩尔的 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮-四羧酸二酐和 0.2 摩尔的 3, 6-二硫杂-1, 8-辛二醇悬浮在 250 g 乙腈中。在氮气下将混合物加热到缓慢回流。将反应持续 24 小时。反应过程中聚合物沉淀出来。反应混合物冷却到室温后，抽滤收集聚合物。将聚合物再溶解于 300 ml 丙酮中并从水中再沉淀。收集聚合物并充分水洗。最后在真空烘箱中干燥聚合物。聚合物的总产率约为 65%。所得的聚合物的重均分子量约为 5830 且多分散性为 2.2。

通过将 2.4 g 上述聚合物、0.72 g 四(甲氧基甲基)甘脲、0.048g 10-樟脑磺酸三乙基铵盐溶解在 47.6 g 乳酸乙酯中而制备抗反射涂层组合物。将此溶液通过 0.2 μm 的过滤器过滤。

使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶(购自 AZ Electronic Materials, Clariant Corporation, Somerville, NJ)评价抗反射涂层组合物的性能。将从上述溶液中获得的抗反射薄膜涂覆在硅晶片上，并在 200℃ 下烘焙 60 秒。抗反射薄膜的 (n) 值为 1.65，(k) 值为 0.38。使用 AZ[®]EXP AX1020P 光刻胶涂覆 330 nm 的薄膜并在 115℃ 下烘焙 60 秒。然后将晶片用 193 nm 的曝光工具进行成像式曝光。曝光后的晶片在 110℃ 下烘焙 60 秒，并用 2.38 重量%的氢氧化四甲基铵的水溶液显影 60 秒。当在扫描电子显微镜下观察时，线和空白图案没有显示驻波，表明底部抗反射涂层有效。