

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97192776.6

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1091264C

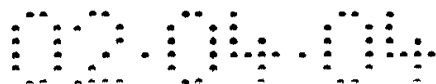
[22] 申请日 1997.3.6 [21] 申请号 97192776.6 [30] 优先权 [32] 1996.3.7 [33] US [31] 60/013,007 [86] 国际申请 PCT/US97/03754 1997.3.6 [87] 国际公布 WO97/33200 英 1997.9.12 [85] 进入国家阶段日期 1998.9.3 [73] 专利权人 克拉里安装国际有限公司 地址 瑞士穆坦茨 [72] 发明人 R·R·达姆尔 R·A·诺伍德 审查员 候海慧	[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事 务所 代理人 龙传红 权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图页数 5 页
---	--

[54] 发明名称 由于折射率最优化得到的具有改进了性能的光吸收防反射涂层

[57] 摘要

本发明包括一种光吸收顶层防反射涂层,减小了用于半导体工艺中的光刻胶材料的波动曲线振幅。所说的涂层可以是水基的,但是不一定必须如此。水基涂层的优点是容易使用,因为他可以不与轻度烘烤的光刻胶混合,并且在显影步骤中除去,所以仅仅最小地增加了工艺的复杂性。现存的非吸收性防反射涂层的问题之一是只有在非常低的折射率时才能得到最佳的波动曲线的减小。染色的涂层的优点是:a)如果慎重选择染料,利用反常色散效应可以额外地降低顶层涂层的折射率,b)在顶层涂层的折射率较高时有可能获得最佳的波动曲线的减小。通过这两种作用的结合,本发明表明波动曲线的减小接近理论的最小值,这构成了比现存的防反射顶层涂层的一个重要的改进。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1、一种用于光刻胶的顶层防反射涂层，它包括一个染色的吸光薄膜，其中，来自辐射波长的光吸收引起的反常色散使顶层防反射涂层的折射率的实部和虚部更接近薄膜组进入空气的反射率最小化的条件。

2、根据权利要求1的顶层防反射涂层，其中，选择吸收的强度和位置，以便产生所说的防反射涂层折射率的实部在所说的辐射波长处的减小。

3、根据权利要求1的顶层防反射涂层，其中，引起所说的反常色散的光吸收使所说的折射率的实部和虚部的关系为 $n_r = a - b \exp(-c k_r)$ ，这里 n_r 是所说的折射率的实部， k_r 是折射率的虚部， $a = 1.53 \pm 0.153$ ， $b = 0.21 \pm 0.021$ ， $c = 2 \pm 0.1$ 。

4、根据权利要求1的顶层防反射涂层，其中，所说的辐射波长在150nm~550nm范围内。

5、根据权利要求1的顶层防反射涂层，可以在水中制版。

6、根据权利要求1的顶层防反射涂层，是可溶于水的。

7、根据权利要求1的顶层防反射涂层，在碱的水溶液中是可溶的。

8、根据权利要求1的顶层防反射涂层，包括一种单体染料和一种聚合物或聚合物的混合物。

9、根据权利要求1的顶层防反射涂层，包括一种单体染料和一种吸光性聚合物。

10、根据权利要求1的顶层防反射涂层，包括一种吸光性的聚合物。

11、根据权利要求1的顶层防反射涂层，还包括不吸光的添加剂。

12、一种形成图象的方法，包括：

a) 在衬底上形成一个光刻胶薄膜；

b) 在所说的光刻胶薄膜的上面形成一个包括染色的吸光薄膜的防反射涂层，其中，来自辐射波长的光吸收引起的反常色散使所说的防反射涂层的折射率的实部和虚部更接近使薄膜组进入空气的反射率最小化的条件；



- c) 使带有所说的吸光薄膜的光刻胶薄膜按成象方式曝光;
- d) 显影形成图象
- e) 任选地在显影之前或之后对衬底进行烘烤。

13、根据权利要求 12 的方法, 其中, 选择吸收的强度和位置, 以便产生所说的防反射涂层的实部在所说的辐射波长处的减小。

14、根据权利要求 12 的方法, 其中, 引起所说的反常色散的防反射涂层的光吸收使所说的折射率的实部和虚部的关系为 $n_T = a - b \exp(-c k_T)$, 这里 n_T 是所说的折射率的实部, k_T 是折射率的虚部, $a = 1.53 \pm 0.153$, $b = 0.21 \pm 0.021$, $c = 2 \pm 0.1$ 。

15、根据权利要求 12 的方法, 其中, 所说的辐射波长在 150nm~550nm 范围内。

16、根据权利要求 12 的方法, 其中, 所说的防反射涂层可以从水中制版。

17、根据权利要求 12 的方法, 其中, 所说的防反射涂层是可溶于水的。

18、根据权利要求 12 的方法, 其中, 所说的防反射涂层在碱的水溶液中是可溶的。

19、根据权利要求 12 的方法, 其中, 所说的防反射涂层包括一种单体染料和一种聚合物或聚合物的混合物。

20、根据权利要求 12 的方法, 其中, 所说的防反射涂层包括一种单体染料和一种吸光性聚合物。

21、根据权利要求 12 的方法, 其中, 所说的防反射涂层包括一种吸光性的聚合物。

22、根据权利要求 12 的方法, 其中, 所说的防反射涂层还包括不吸光的添加剂。

23、根据权利要求 12 的方法, 其中, 所说的防反射涂层在显影步骤中去除。

24、根据权利要求 12 的方法, 其中, 所说的顶层防反射涂层在曝光后的烘烤处理之前通过水漂洗去除。

25、根据权利要求 12 的方法，其中，所说的顶层防反射涂层通过一个或多个隔离层与所说的光刻胶分开。

26、根据权利要求 25 的方法，其中，所说的隔离层是透明的并且折射率与所说的光刻胶相匹配。

27、根据权利要求 25 的方法，其中，所说的隔离层的厚度应该使所说的隔离层为光学中性的。

28、根据权利要求 25 的方法，其中，所说的防反射涂层通过溶剂漂洗从所说的隔离层上除去。

由于折射率最优化得到的具有改进了性能的光吸收防反射涂层

在实际的半导体元件制造中遇到的问题之一是光刻胶的成像光量对光刻胶材料厚度的依赖性。如果象在高分辨率装置中最常用的那样使用约 $4\mu\text{m}$ 厚以下的光刻胶薄膜, 薄膜的界面效应导致光刻胶敏感性的周期性行为, 即“波动曲线”(swing curve)。光刻胶敏感性可以在薄膜厚度有小的变化时剧烈变化。在衬底表面不平坦时, 这限制了可以成像的光刻胶特征的准确性, 同时减小了聚焦的表观深度。从 g 线向 i 线的移动和最后的 DUV 辐射产生了衬底反射率的大幅度增大, 导致问题的尖锐化。

对上述问题的传统解决方法是使用染色的光刻胶材料。染色的光刻胶向光刻胶增加了不可变色的吸收(即, 它们增大了 Dill B 参数)。这通过使光在光刻胶中的衰减增大而减小了波动曲线, 即使在光刻胶接近完全曝光的地方, 即没有染料它也会非常透明的位置。通过染料的加入减小了波动曲线和驻波。

但是染色的光刻胶的使用带来了可观的价格: 只具有非常少量染料的光刻胶表现出曝光量的大幅度增加, 并减小了壁角和最后的分辨率。光学和化学两方面的原因导致这种恶化; 而化学作用(由于染料添加引起的光刻胶显影参数变化产生的)可以通过染料化学结构的审慎选择最小化, 光学作用(较大的 Dill B 参数, 即增大了不可变色的吸收)是在染料添加的概念中固有的, 并且是不可避免的。过去, 染色的光刻胶使用上容易使其成为反射率和波动曲线的最常见的解决方法。

在最近几年, 有机反射涂层已经进入了市场, 并且在许多场合下已经证明是能使使用者安全运行以前具有很小或没有曝光范围的方法的重要技术。仅使工艺复杂性增加最小的水溶性防反射涂层的容易使用的特性使其为用户试图扩大其显影制版窗提供了逻辑性的选择。

照射在衬底上的光通过薄膜经过在薄膜和空气之间的界面以及薄膜/衬底界面上的无数次反射, 如图 1 所示。在薄膜中入射光波和出射光波发

生干涉, 如果其相位差是 π 的偶数倍, 结合产生相长干涉, 如果其相位差是 π 的奇数倍, 结合产生相消干涉. 物理学家称这种薄膜组为 Fabry-Perot 基准, 其理论已经很好地建立了. 出于这些理由, 可以推导出一个联系光刻胶的波动曲线比值与光刻胶 - 空气界面处的反射率 R_t 和在光刻胶/衬底界面处的反射率 R_b 的近似公式(参考, 例如 T. Brunner, Proc. SPIE 1466, 297(1991)):

$$S = 4\sqrt{R_t R_b} \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (1)$$

这里 d 是光刻胶厚度.

实质上, 在顶层防反射涂层背后的想法是改变通过所说的涂层的相位, 使得图 1 中的第一次反射振幅和所有后面的反射振幅的总和的相位差为 180° . 入射光波和出射光波的振幅发生相消干涉, 波动曲线消失. 合适的方程变换为这个相变化给出了两个必要条件:

1、当防反射涂层的薄膜厚度为 $t=\lambda/(4n_t)$ 的奇数倍时, 第一个反射光波的振幅和随后的所有反射光波振幅的总和在相位上是相反的, 这里, n_t 是上层涂层的折射率的实部;

2、如果 $n_t = \sqrt{n_r}$, 则第一个和反射光波的振幅和随后的所有反射光波的振幅的总和的强度是相等的, 这里 n_r 是所说的光刻胶的折射率.

应该认识到, 上面的方程(1)提供了对波动曲线比值的简单的一级近似. 使用更精确的处理, 人们可以发现即使准确地满足了上面的条件, 暴露在 DNQ 光刻胶上的波动曲线比值也不会是零. 使用由 Finle Technology of Austin, Texas 销售的 Prolith/2 光刻法模拟器, 人们发现对于完全的匹配, 有可能把波动曲线减小到约为原来数值的 5 % (实施例 3). 如果对模拟的数据进行线性内插处理, 人们可以发现预计的残余波动比值小于 1 %. 在实践中, 由于光刻胶在辐射过程中改变其吸收和其折射率, 使得折射率不变的顶层涂层不可能同时与起始和结束的条件相匹配, 所以最优的情况可能略差. ProlithTM 模拟器没有考虑这个作用.

如果人们寻找制造顶层防反射涂层的化学材料, 结果是第一个条件 $t=\lambda/(4n_t)$ 很容易满足, 而满足第二个条件 $n_t = \sqrt{n_r}$ 遇到了难以克服的障碍. 光刻胶在 i 线处的折射率一般约为 1.72-1.75, 它要求防反射涂层具有 n_t

= 1.31-1.32 的折射率。为了更容易测量，文献大多数参考了在典型计量波长为 633nm（纳米）处的折射率，并做了有点不正确的假设，即假定这两种材料的散射性能是相同的。在这种情况下，所说的折射率变成 $n_r = 1.64$ ， $n_t = 1.28$ 。遗憾的是，难以找到折射率在 1.28-1.31 范围内的有机材料。已知的实例包括重氟化的、类似于聚四氟乙烯的聚合物，它需要外国制造的或环境上不能接受的溶剂，如用作离心制版溶剂的氯代碳氟化合物。此外，在早期实例中，必须在显影之前的第二个溶剂处理步骤中除去这些涂层。

只有随着水基的、可溶于显影液中的防反射涂层的出现，TAR 概念才具有了实际的重要性。这些涂层原来是由 IBM 公司的研究人员开发的并且已经在 EP 522990 中描述过了，具有明显简化的应用模式。它们可以以两种不同的方法直接从水中离心到光刻胶上：

- 1、用“涂敷-烘干-涂敷”法，其中，先把光刻胶涂敷并进行预烘干，然后在干燥的光刻胶上部离心顶层涂层；这个涂层变成非粘性的，不需要第二个烘干步骤；

- 2、用“涂敷-涂敷-烘干”法，其中，把顶层涂层离心在湿的光刻胶膜上，两者一起进行烘干。

对于大多数光刻胶材料，甚至有可能使用单一的离心涂敷机，因为一般可以移去边缘而清洗含有所有顶层涂层残留物的涂敷机转鼓。对于搅拌式的或喷涂式的显影，在辐射后不需要除去顶层涂层的单独步骤；它完全是可溶于显影液的，在显影过程的最初几秒就会完全洗掉。对于非常敏感的过程或浸渍式显影，有可能通过短时间的水漂洗除去顶层涂层。

为了保证顶层涂层的水溶性，对其折射率方面必须做某些妥协。因此，水基顶层涂层不能得到 1.28 的最佳折射率；AZ Photoresist Products, Somerville, New Jersey 出售的一种化学物质，AZ[®]Aquatar 涂层的折射率为 1.41。由于在较大范围的折射率内，波动曲线比值大致是折射率之间的差值的绝对值的线性函数，这种材料在波动曲线上只有 66 % 的减少而不是 100 %。但是，对于非常细小的特征尺寸和其它要求的应用，希望的是进一步减小波动曲线在实际取得的 66 % 的减小值之下。本发明说明

了吸光的顶层防反射涂层的使用是使它有可能用水基防反射涂层达到这个目的，它说明了一种取得和设计这样的系统的方法。

下面，我们将把折射率写成复数 $N=n-ik$ ，这里 n 是 N 的实部，相当于常说的“折射率”， N 的虚部 k 与波长的函数的吸收系数 $a(\lambda)$ 有关， $k=\alpha\lambda/(4\pi)$ 。上面，我们已经遵循了关于 k 的符号的“光学的”（通过“物理的”）常规意义。

两种作用结合使得吸光的顶层防反射涂层的使用特别实用并具有一些优点：反常色散(anomalous dispersion)和非反射指数的强度匹配。

1、在高吸光率的区域，折射率的实部表明了通常所指的反常色散。图 2 中表示了反常色散的示意图。可以看出，在低于吸收最大值以下的波长区域内，折射率表现出一种降低，其大小与吸收强度相关。

通过利用 Hilbert 变换得到的介电常数 $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \tilde{n}^2 = n^2 - k^2 - 2ink$ 给出了折射率 $k_b=\alpha\lambda/(4\pi)$ 的实部和虚部之间的关系，称为 Kramers-Kronig 方程：

$$\begin{aligned}\varepsilon'(\omega) - 1 &= \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\varepsilon''(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\varepsilon'(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2}\end{aligned}\quad (2)$$

这里 $\omega = c/(2\pi\lambda)$ ， P 是指取该积分的主要部分。

但是，方程(2)的实际应用可能是非常复杂的，因为在原理上来说，人们必须知道在整个电磁光谱范围内的吸收光谱。实际上，对于确实对称的吸收带，通常可以发现，在吸收最大值处，反常色散的贡献近似为零，恰好在吸收带的长波侧的半高之前产生局部的最大值，恰好在吸收带的短波侧的半高之后产生局部的最小值。这些位置在图 2 中表示为 $\lambda_{\max}$ 、 λ_+ 和 λ_- 。

通过正确的染料的审慎的选择，有可能选择吸光率的最大值和吸收带的半宽，使得折射率的实部强烈压低在目标波长，例如，光刻法中重要的水银 i-和 g-线带为 365 和 435nm（纳米），或 KrF 和 ArF 激发的激光波长为 248 和 193nm（纳米）。在原理上，几乎折射率的实部的任何值都可以通过实用反常色散来取得：它可以提供到 40 以上，或对于吸光极强



的物质甚至低于 1 以下（例如，对于硫化镉在 250cm^{-1} 左右）。

实际上，对于感兴趣的区域（150–550nm，优选 180–450nm）范围内的有机染料，难以达到吸收值在 $\alpha = 20\mu\text{m}^{-1}$ ， k 值在 0.6–0.7 之上。如果加上所说的材料必须能形成薄膜的额外的限制条件，典型的是仅仅约最大值为所说的材料质量的 60–70% 由活性的染料组成，无论是聚合结合的还是染料与薄膜形成材料的混合物形式的。这意味着对于实际的目的，典型的 α 值将限制在 $12\sim 14\mu\text{m}^{-1}$ 的最大值。

例如，可以从 AZ Photoresist Products, Somerville, New Jersey 得到的商业防反射底层，AZ®BARLi™ 涂层是一种形成薄膜的有机材料，发明者已知其最强的吸收在靠近紫外区域，在 365nm 处的吸光率为 $\alpha = 11.5\mu\text{m}^{-1}$ ，相当于 k 值为 0.334。通过光谱椭圆测量法进行的这种材料的色散曲线的测量表明折射率 $n(\lambda_+) - n(\lambda_-)$ 的实部的总变化约为 0.32。虽然 AZ®BARLi™ 涂层是溶剂基的而不是水溶性的，这表明用有机薄膜形成材料可以得到 $\Delta n = 0.16$ 的折射率降低。用折射率为 1.45 或 1.45 以下的可以得到的许多有机材料，通过向所说的薄膜增加吸光和利用反常色散，可以把折射率的实部减小到得到最大的波动曲线的减小值的最佳范围内。下列事实有助于这种方法，如下所表明的，吸光材料的吸光顶层涂层的最佳折射率范围比不吸光材料的折射率范围更高。

3、在吸光的顶层防反射涂层中，吸光介质中的射线衰减部分提供了在第一次反射的振幅的绝对值和顶层涂层（参考图 1）折射出的所有射线的总和的振幅绝对值的匹配。某些光由于吸收消失了，为了仍然满足强度匹配判据，上述的总和必须比以前更小。它遵循吸光的顶层涂层的最佳折射率必须高于非吸光的顶层涂层的最佳折射率，并且顶层涂层的吸光率越高，为了补偿，顶层涂层的折射率必须越高。这种现象在上面称为“非反射性强度匹配”。

一个日本专利申请 No. 7-153682，1995 年 6 月 16 日由 Sony Co. 提出的；下文称为“Sony 的申请”）提出了利用用于 DUV 光刻法的染色的防反射涂层的光刻法（180~300nm（纳米））。Sony 的申请描述了在基于防反射/光刻胶薄膜组合的反射性模型的染色涂层中光束的衰减的影

响。它没有说明使用反常色散达到顶层防反射涂层的最佳的或接近最佳的折射率。

它还表明了对于这样的光吸收顶层防反射涂层的最佳条件。对于吸光介质,可以用来推导出 1.2 节中给出的不吸光的顶层涂层的最佳条件等的公式可能变得相当复杂。因此,对于最大的波动曲线的减小,可以容易地使用 Prolith/2 等数字模拟器计算最佳薄膜性质(厚度、吸收率、折射率)。实施例 4 提供了这样的分析。

从实施例 4 可以看出,象上面在定量分析的基础上预测的那样,最佳的折射率实际上随着顶层防反射涂层的吸收率增大。表 3 和图 8 提供了在折射率的实部和虚部与顶层涂层厚度之间的关系的定量分析。本发明的一种优选方案的顶层防反射涂层,引起所说的反常色散的光吸收使所说的折射率的实部和虚部的关系为 $n_r = a - b \exp(-c k_r)$, 这里 n_r 是所说的折射率的实部, k_r 是折射率的虚部, $a = 1.53 \pm 0.153$, $b = 0.21 \pm 0.021$, $c = 2 \pm 0.1$ 。

使用染色的顶层利用了反常色散得到在光刻胶和顶层防反射涂层的光学性质之间的改进的匹配,染色顶层的使用并不局限于任何特定的制版溶剂。在由于使用容易和环境方面的需要而用水作为制版溶剂是优选的时,也有可能利用溶剂基防反射顶层涂层。然后可以选择这些材料的溶剂使其与光刻胶不发生相互混合,或者可以通过透明的隔层消除相互混合的问题,其中的透明隔层的厚度优选的是 $(\lambda/(2n))$, 使其成为光学中性的涂层。一般来说,这样的溶剂制版的防反射顶层涂层将在显影之前的溶剂漂洗步骤中除去。为了减小这里涉及的工艺复杂性,人们可以考虑设计所说的顶层涂层使其从溶剂中离心制版,但是可溶于显影剂中。

为了光学的目的,顶层防反射薄膜完全由其复数折射率和厚度表征(假定所说的薄膜是均匀的)。它遵循通过化学载色剂向所说的防反射涂层引入吸收是没有意义的:无论以其本身为形成薄膜的聚合材料的形式引入染料,还是所说的吸光是由加入到聚合物薄膜形成剂中的单体染料引起的,如果光学常数相同,则波动曲线的减小作用是相同的。实施例 1 描述了由聚丙烯酸薄膜形成剂、低折射率的全氟化表面活性剂和水溶性染料(FD&C Yellow #5)的水溶液组成。选择所说的组分的相对比例以便形成 $\alpha = 4 \mu\text{m}^{-1}$ 的薄膜。通过光谱椭圆法(图 3)测得的这样获得薄膜的色散曲线表面对于 i 线辐射,所说的薄膜的折射率已经接近与通过使用反常色散作用得到的最佳值相匹配。在 366nm (纳米)处 $n = 1.339$ 的数值

实际上低于实施例 3 中作为那种吸光物质的顶层涂层的最佳折射率所发现的最佳值。通过降低加入溶液中的染料量可以得到最佳匹配。

当实施例 1 表示了可以利用反常色散作用得到最佳的光学常数时，实施例 3 表面了染色的顶层防反射涂层的有益作用。在实施例 2 中针对众所周知的透明顶层防反射涂层的情况试验并确认了所用的方法。最后，实施例 4 确定了染色的顶层防反射涂层对于整套的 $\{n, k, t\}$ 值的最佳条件。

本发明说明了减小用于半导体工业中的光刻胶材料的波动曲线的光吸收顶层防反射涂层及其使用方法。所说的光吸收顶层防反射涂层特点在于其色散曲线的形状如图 2 所示，这相当于说，在光刻法中使用的波长范围内的某些点它具有负的斜率。所说的涂层可以是水基的但不一定必须是水基的。水基涂层的优点是它容易使用，因为它可以使用而不会与轻微烘烤的光刻胶混合，并且在显影阶段除去，从而仅仅最小量地增大了工艺复杂性。

伴随现存的非吸光性防反射涂层的一个问题是最佳的波动曲线的减小仅在非常低折射率的顶层涂层处得到。本发明说明了作为通过反常色散把防反射涂层的折射率改进到一定范围内的一种方法的染料涂层，在所說的范围内，它表现出作为顶层防反射涂层具有改进的性能。染料涂层的优点是 a) 如果慎重地选择所说的染料，顶层涂层的折射率可以利用反常色散作用降低。b) 有可能在较高的顶层涂层的折射率下得到最佳的折射率波动曲线的减小。通过这两种作用的组合，本发明表明了波动曲线的减小接近了理论的最小值，这构成了在现存的防反射顶层涂层上的重要改进。

下面的特定实施例将提供使用本发明的详细说明。但是，这些实施例不意味着以任何方式限制本发明，而且也不应该限制为仅仅为了实施本发明必须利用的假定的条件，参数或数值。

实施例 1：用反常色散降低顶层防反射涂层的折射率

把商品防反射 AZ[®]Aquatar 涂层与黄色染料的商品溶液以 2.5:1.5 的重量比进行混合。所用的染料是 McCormick Food Yellow，其主要的活性组分是 FD&C Yellow No. 5，也叫做酒石黄。McCormick Food Yellow 含有小部分的 Allura Red 食物染料以及不染色的成分，如乙二醇。把所

得的混合物离心在一个硅晶片上得到一个约 300nm(纳米)的涂层。在贮存一昼夜后，在 SOPRAES4G 光谱椭圆测量仪通过光谱椭圆测量法测定折射率的实部和虚部以及厚度。先对色散曲线的长波部分通过装备 Cauchy 模型测定所说的厚度，这里，从 UV 光谱测量已知 k 为 0。然后，用所说的已知厚度，对整个从 700 到 220nm(纳米)的光谱范围内测量关于 n 和 k 的色散曲线(图 3)。发现关于 n 的色散曲线表明图 2 中表示的倾角的类型，并且最小值在波长为 366nm(纳米)处，数值为 $n=1.339$ 。在 k 色散曲线上的最大值在波长为 412nm(纳米)处，数值为 $k=0.136$ 。在该波长处所说的 AZ®Aquatqr 涂层的折射率用波形耦合实验测得约为 1.42。因此，通过染料的加入使折射率降低了 0.08。

实施例 2：非吸光性顶层防反射涂层 ($\alpha = 0\mu\text{m}^{-1}$) 的波动曲线比的 Prolith/2 计算 (对比实施例)

通过 PROLITH/2 光刻模拟程序计算了不染色的防反射涂层的波动曲线的减小。来自 AZ Phototesist Products, Somerville, New Jersey 的 AZ7500，随着保护层的折射率的变化使用程序中所含的参数，所说的保护层的折射率确定为对于 365nm (纳米) 为 1.7161。通过确定 A 和 B 参数为零使所说的防反射涂层为不吸光的。用所说的程序的嵌套的多次运行特征对防反射涂层厚度在 0.040 和 0.080 μm 之间计算了这段曲线(暴露点的辐射剂量与光刻胶厚度的关系)。数据以 ASCII 文件保存并传送到 Microsoft Excel 电子数据程序中。用最小二乘法通过该程序的 SOLVER 方程拟合，波动曲线拟合为方程

$$E = a \cdot \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n t + c\right) + d \cdot t + e$$

这里， a 、 c 、 d 和 e 是拟合参数， t 是光刻胶厚度。所说的拟合在没有限制的条件下进行，但是通过选择合适的相参数 c 作为起始条件，总是保证波动曲线的振幅为正值。然后使所得的“ a ”参数除以没有顶层涂层的光刻胶的波动曲线的“ a ”参数。这种分析的结构列于表 I。

表 I：不吸光顶层涂层的相对波动曲线比值 (与没有顶层防反射涂层的光刻胶) 与顶层反射膜厚度和折射率之间的函数关系，所有的数据用 % 表示，计算的细节见正文。

	折 射 率										
t[μm]	1.26	1.28	1.3	1.31	1.32	1.34	1.36	1.38	1.4	1.41	1.42
0.04	61.65	59.78	57.95	57.79	56.83	55.99	55.15	55.63	55	55.2	55.48
0.045	53.16	50.6	49.17	48.16	47.39	46.61	46	45.87	46.49	46.91	47.66
0.05	43.99	41.69	39.24	38.32	37.71	36.41	36.61	36.76	38.09	38.25	39.57
0.055	34.73	32.02	29.01	28.08	27.31	26.87	27.01	28.21	30.14	31.49	33.46
0.06	26.06	22.27	18.63	18.11	16.88	16.88	18.59	21.26	24.54	26.4	29.08
0.065	17.99	13.23	8.6	7.65	7.04	9.08	13.32	18.81	23.9	26.65	29.13
0.07	13.51	7.86	2.73	3.52	5.66	10.99	16.61	21.99	28.05	30.29	32.96
0.075	15.68	12.89	13.45	14.46	16.16	20.34	25.18	29.85	35.19	38.01	40.6
0.08	22.73	22.22	23.95	25.41	26.84	30.35	34.93	39.3	43.97	46.26	48.84

可以看出，波动曲线的最小值在膜厚度为 $0.07\mu\text{m}$ （微米）时，折射率在 1.30 和 1.31 之间获得，与背景一节中所述的防反射模型的预测符合得很好。波动曲线对于防反射涂层厚度作图（参考图 4）的两个分支的线性外延在膜厚度为 $0.0687\mu\text{m}$ （微米）处产生了 0.6 % 的截距点。图 5 提供了 $\alpha = 0$ 时波动比值与 TAR 厚度和折射率的函数关系的等高线。

通过比较，在 AZ®Aquatar 涂层（在 365nm 处 $n=1.42$ ）处，人们可以观察到对于约 $0.063\mu\text{m}$ （微米）的最佳最佳薄膜厚度，波动曲线比值为 29 %。

实施例 3：对于吸光率 $\alpha = 4\mu\text{m}^{-1}$ 的染色顶层涂层的波动曲线比值的 Prolith/2 计算

重复实施例 2 的计算，不同点在于为了使所说的顶层涂层吸光，确定顶层防反射涂层的 B 参数为 $4.0\mu\text{m}^{-1}$ 。这个 B 参数相当于 0.116 的 k 值。结果列于下面的表 2。

考察表 2 可以看出，最小值已经移动到较高的折射率处，并且发现在

$n=1.36$ 之间。同时，最佳的顶层涂层厚度减小到 $0.050\sim 0.055\mu\text{m}$ （微米）之间。波动曲线对防反射薄膜厚度作图（参考图 6）的两个分支的线性外延在薄膜厚度为 $0.0520\mu\text{m}$ （微米）得到了 0.7% 的截距点。图 7 提供了在 $\alpha = 4$ 的情况下的波动比值与 TAR 厚度和折射率的函数关系的等高线。

表 2：相对波动曲线比值（对没有顶层防反射涂层）与 $k=0.116$ 的顶层涂层的顶层防反射薄膜厚度和折射率的函数关系。所有的数据用 % 表示，详细的计算见正文。

	折射率								
d[μm]	1.26	1.28	1.3	1.32	1.34	1.36	1.38	1.4	1.42
0.04	43.89	40.90	37.92	35.26	33.14	31.51	30.71	30.73	31.82
0.045	34.31	30.31	26.31	22.74	20.29	19.00	18.91	20.21	22.73
0.05	29.67	24.26	18.84	13.10	8.25	5.87	8.23	12.58	17.91
0.055	25.78	20.28	14.77	9.82	6.85	8.31	12.42	18.03	23.65
0.06	30.66	26.72	22.78	20.20	19.44	21.09	24.27	28.19	32.99
0.065	36.86	34.48	32.11	31.41	32.47	34.36	37.04	40.67	45.23
0.07	47.92	46.33	44.73	44.69	45.53	47.41	50.08	53.15	56.98
0.075	57.73	56.98	56.22	56.39	58.00	59.73	61.26	65.50	68.99
0.08	69.62	69.34	69.06	69.74	71.10	73.04	75.50	77.76	80.99

这些结果表明通过最佳的染色顶层防反射涂层产生的波动曲线减小可以与最佳的未染色的顶层防反射涂层相比。最佳的染色防反射涂层提供了额外的优点，即最佳的操作点位于较高的折射率。由于在所说的顶层防反射涂层中的吸收产生的光损失，相对于未染色的顶层防反射涂层来说，它带来了增加了所需的辐射剂量的缺点。如果对没有顶层涂层的 AZ[®]7500 光刻胶在 $0.8\mu\text{m}$ 之后的第一个波动曲线最大值所需的透明辐射剂量为 100 %，那么计算出有顶层防反射涂层时所需的透明辐射剂量约为 70 %， $a=4\mu\text{m}^{-1}$ 的染色的防反射涂层的透明辐射剂量为 97 %，这里后两者都是对于实施例 2 和 3 中确定的最佳光学性能的顶层防反射涂层的。

实施例 4：对于最佳的波动曲线的减小在 n 、 k 和 t 之间的关系

用实施例 2 和 3 中描述的技术，为了确定其相互之间的关系，对顶层折射率分量 n_T 和 k_T 以及顶层防反射薄膜厚度的各种数值进行了一系列计算。使用 7 点的试样，发现如果 n_T 和 t 以及 k_T 和 t 通过回归得到下列关系，则可以获得接近 0 的波动曲线比值：

$$t = -0.3034n_T + 0.4647, \quad r^2 = 0.9993$$

$$t = 0.0666 \exp(-1.973k_T), \quad r^2 = 0.9984$$

结合起来得到关系式：

$$n_T = 1.5316 - 0.2195 \exp(-2k_T)$$

这里，指数 1.973 用 2 代替。图 8 图解表示了 n_T 与 k_T 的这种拟合的优异质量（数据见表 3）。

表 3：对于各种顶层吸收率的最佳折射率、薄膜厚度
在 365nm 的辐射波长处的 Prolith/2 计算结果¹

$\alpha[\mu\text{m}^{-1}]$	k	n	$t[\mu\text{m}]$ (来自 k)	$t[\mu\text{m}]$ (来自 n)	t 平均 ² [μm]
0	0.000	1.320	0.067	0.064	0.065
2	0.058	1.352	0.059	0.054	0.057
4	0.116	1.372	0.053	0.048	0.051
6	0.174	1.389	0.047	0.043	0.045
8	0.232	1.405	0.042	0.038	0.040
10	0.290	1.419	0.037	0.034	0.036
12	0.349	1.431	0.033	0.030	0.032

1. 见实施例 3 的模拟参数

2. 由于计算使用更多的位数，平均值可以从表中所列的数值的平均值推算得到。

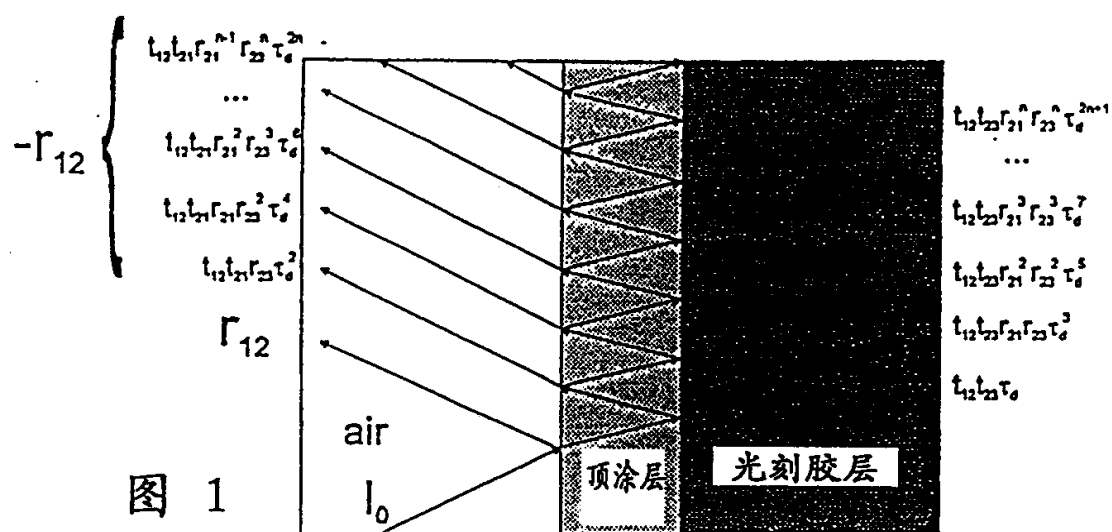
实施例 5：理论预测的实践证明

用 10 份 w/w 的聚乙烯醇粘合剂 MW ca. 8-9,000 制备从 Milliken Chemical, Spartanburg, South Carolina (DYE A, 90 份 w/w) 得到的产品的溶液，作为产生光学常数在 365nm 时为 $n=1.4905$ ， $k=0.05595$ 的

520mÅ厚的薄膜的水溶液，对应于用 J.A. Woolam, Inc. 变角度光谱椭圆测量仪的光谱椭圆测量法测得的吸光率为 $\alpha = 1.926\mu\text{m}^{-1}$ 。最佳值的位置接近完全与 365nm（纳米）辐照波长相匹配（参考图 9），但是所说的染料的吸光率不足以真正满足实施例 4 确定的最佳范围。因此，不能期望这种配料完全消除所说的波动曲线。

对于上面给出的厚度和光学常数的薄膜，ProlithTM 光刻法模拟器预测了 AZ Photoresist Products, Somerville, NJ 的商品 AZ®7800 光刻胶的透明辐射剂量波动比值减小到没有所说的防反射薄膜时的约 46 %。在 Nikon i 线步进器（在 2.38%d TMAH 溶液中显影）上获得的实验透明辐射剂量的波动取材表明了波动振幅减小到 55 %（从 $\pm 18\text{mJ}/\text{cm}^2$ 到 $\pm 10\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）。这个差值可能是由于非常高的染料浓度导致的防反射涂层的均匀性低。

说明书附图



顶层防反射涂层的工作原理示意图，
 为了清楚起见，入射光经一定角度画出。

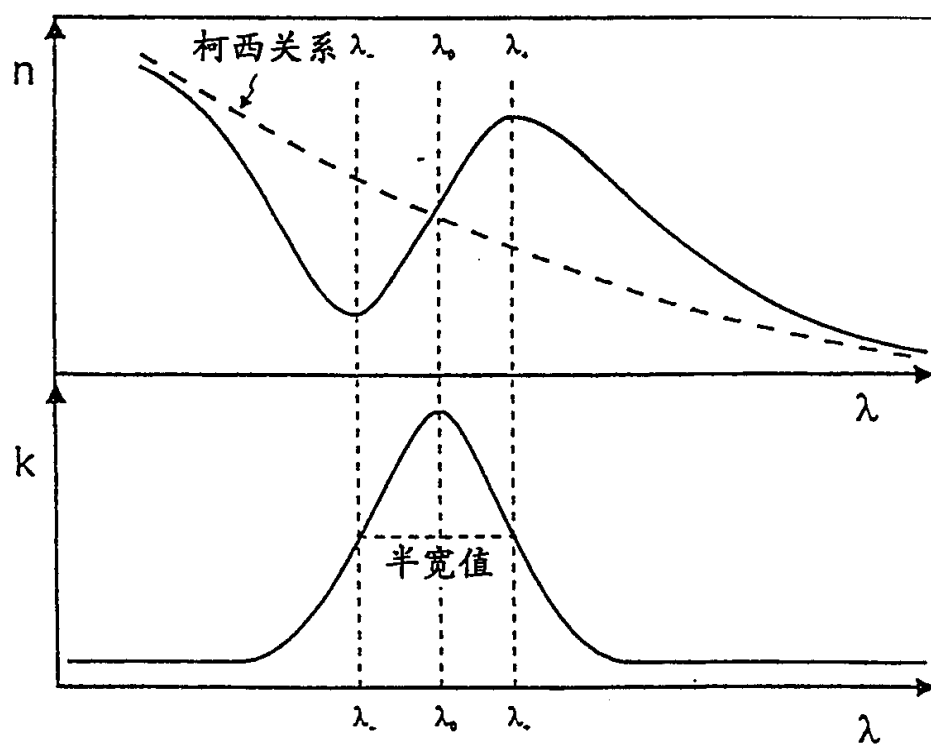
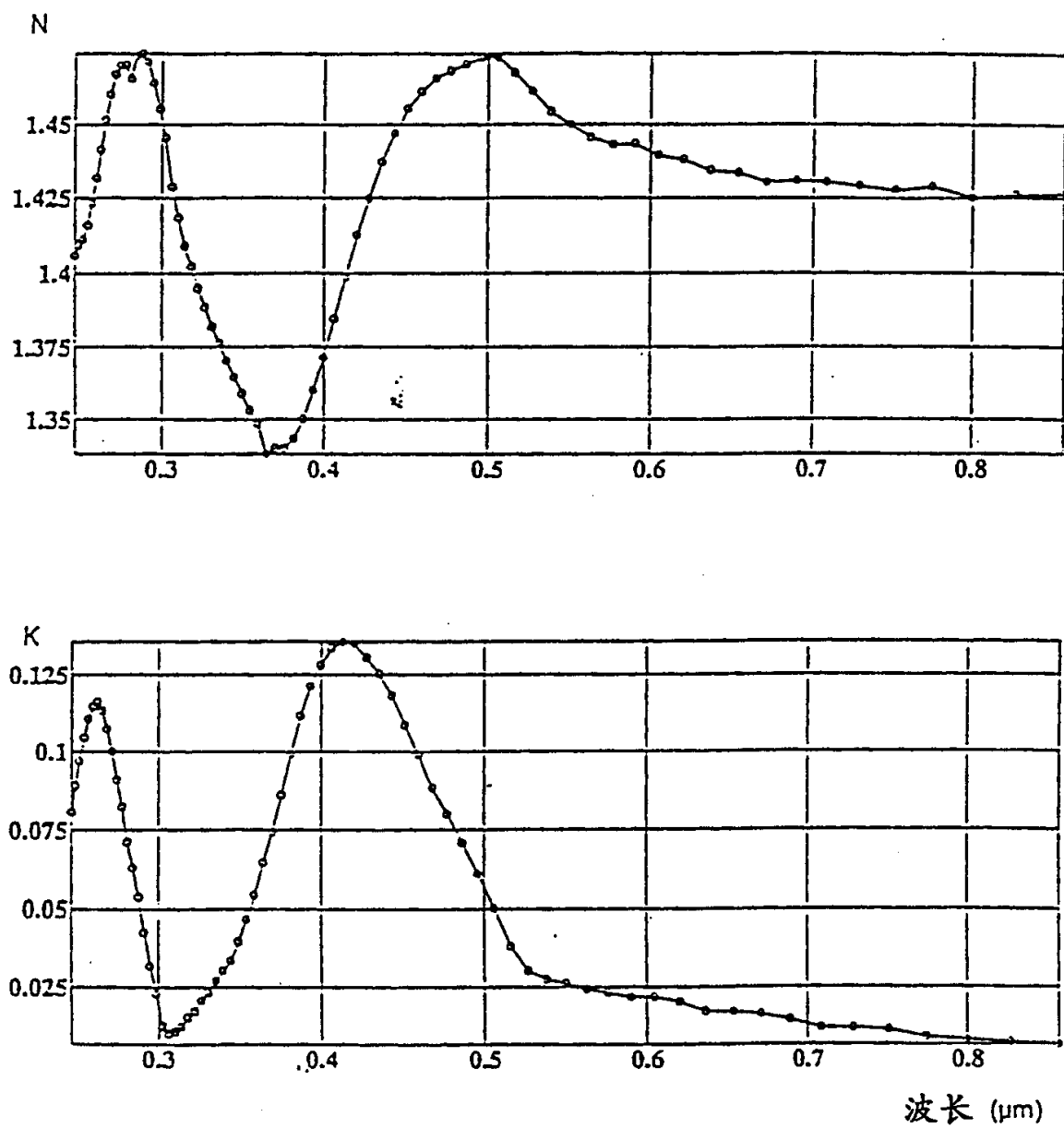


图 2

异常色散对折射率实部的影响示意图



实施例 5 的顶层防反射涂层的色散曲线

图 3

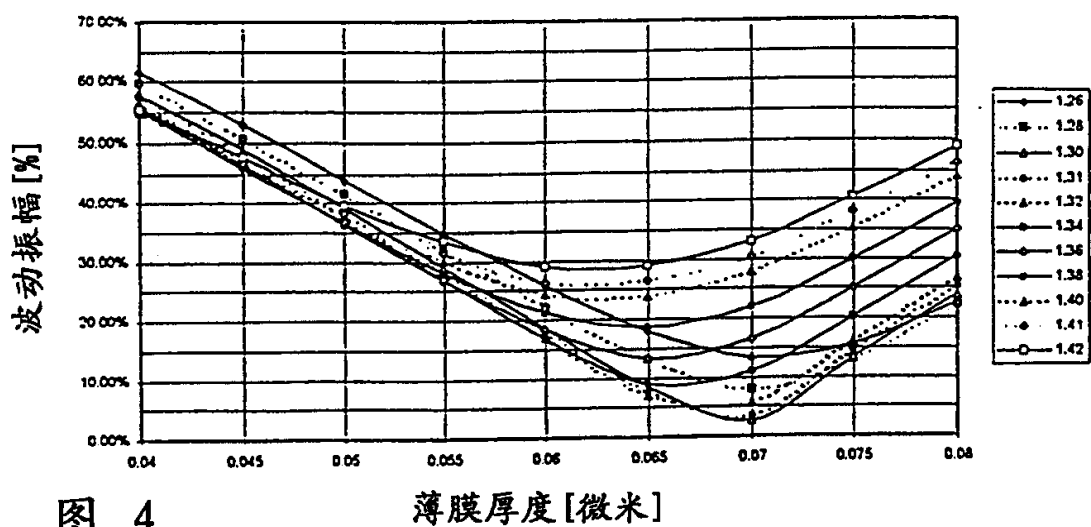


图 4

波动曲线比值图

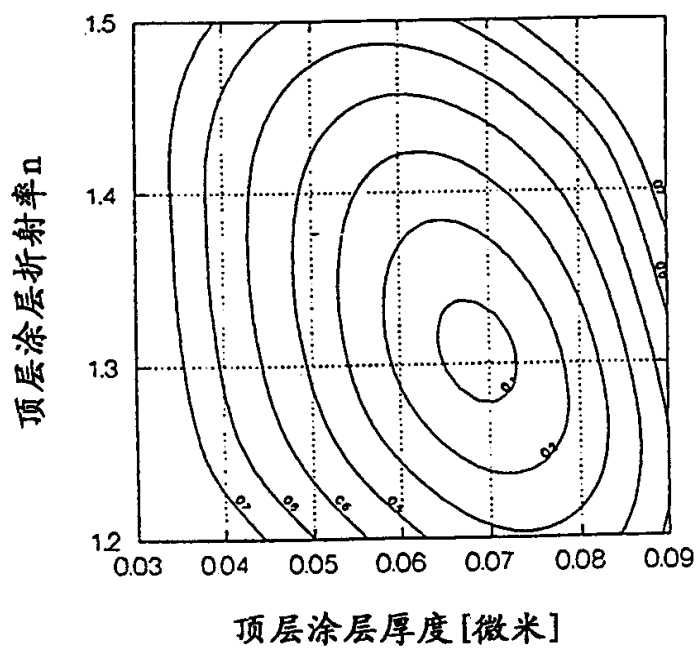


图 5 波动比值等高线

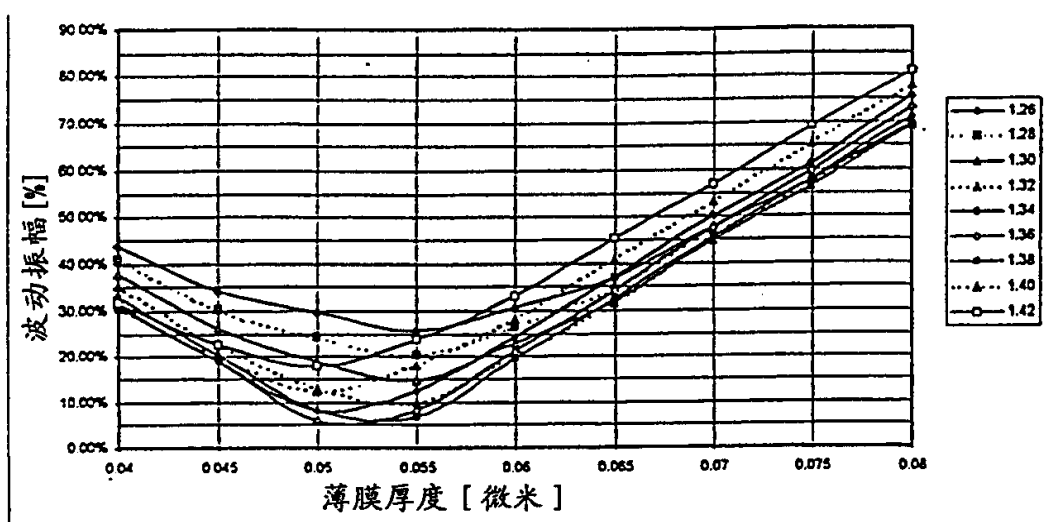


图 6

非吸光性顶层防反射涂层的波动曲线比值图 ($\alpha = 4 \mu\text{m}^{-1}$).

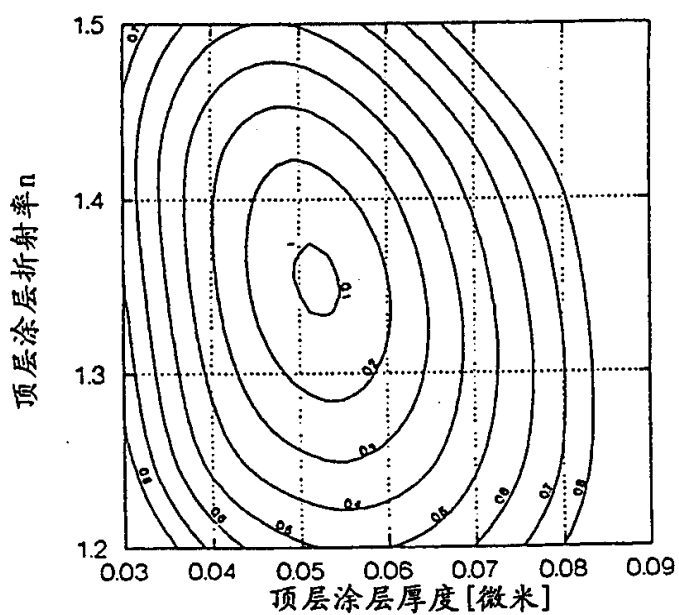
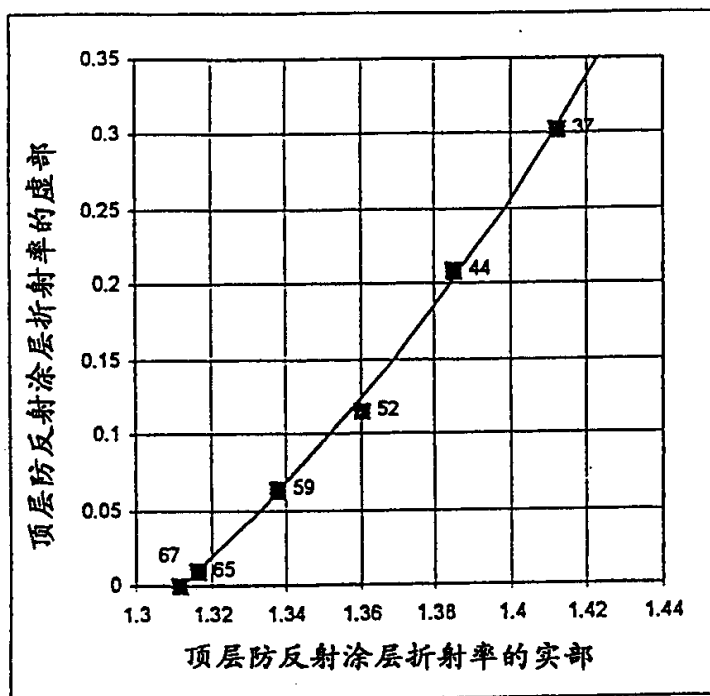


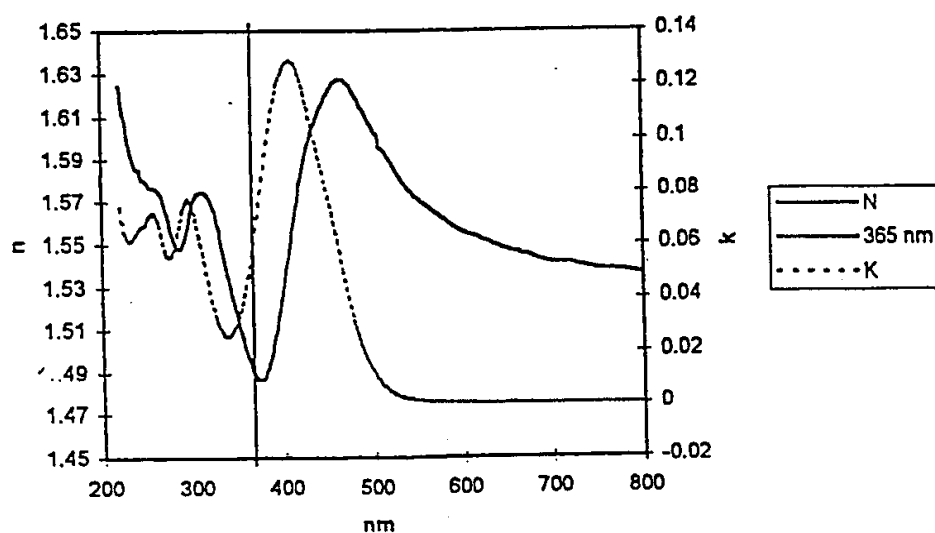
图 7

$\alpha = 4 \mu\text{m}^{-1}$ 的波动比值与顶层防反射涂层厚度和折射率的关系的等高线



n和k之间关系的列线图

图 8



实施例5的PVA/染料A固体膜的色散曲线

图 9