



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1550889 B

(45) 授权公告日 2011.08.03

(21) 申请号 200310124966.8

第 31 行 - 第 8 栏第 59 行 .

(22) 申请日 2003.11.20

JP 760266 B2, 1995.06.28, 全文 .

(30) 优先权数据

EP 1236745 A2, 2002.09.04, 全文 .

60/427,809 2002.11.20 US

US 6165682 A, 2000.12.26, 全文 .

JP 2001147538 A, 2001.05.29, 全文 .

(73) 专利权人 希普雷公司

审查员 李珍珍

地址 美国马萨诸塞

(72) 发明人 詹姆斯·F·卡梅伦

达纳·A·格隆贝克

乔治·G·巴克利

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 张宜红

(51) Int. Cl.

G03F 7/00 (2006.01)

H01L 21/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1271720 A, 2000.11.01, 说明书第 3 页第
1 行 - 第 4 页第 13 行 .

US 6323287 B1, 2001.11.27, 说明书第 6 栏

权利要求书 1 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

多层光致抗蚀剂系统

(57) 摘要

本发明提供多层光致抗蚀剂系统。在特别的方面,本发明涉及其上涂有光致抗蚀剂的底层组合物,特别是其上涂有含硅光致抗蚀剂的底层组合物。优选的底层组合物包含赋子抗蚀和抗反射性的一种或多种树脂或者其他组分,例如含有苯基或者其它抗蚀基团,和蒽基或者其他对光致抗蚀剂的曝光辐射有效抗反射的生色基团部分的一种或者多种树脂。

1. 形成光致抗蚀剂浮雕图像的方法,其包括:

(a) 将有机底层组合物涂层涂布到基底上,底层组合物包括:(i) 包含酚基团的第一树脂,和(ii) 第二丙烯酸酯树脂,该第二丙烯酸酯树脂与第一树脂不同,并包含一种或多种蒽基团;(iii) 交联剂组分,该交联剂组分与第一树脂和第二树脂不同,包含三聚氰胺或苯胍胺;和(iv) 酸或产酸剂化合物;

(b) 将正性的光致抗蚀剂组合物涂层涂布于底层组合物之上,光致抗蚀剂组合物含有光活性组分和一种或多种含 Si 基团、酚基团和光酸不稳定基团的树脂;

(c) 将所述的光致抗蚀剂层暴露于波长约 248nm 的辐射下。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述的交联剂组分包含苯胍胺。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述的交联剂组分包含三聚氰胺。

多层光致抗蚀剂系统

[0001] 背景

1. 技术领域

[0002] 本发明一般涉及多层光致抗蚀剂系统。在优选的方面,本发明涉及其上涂有光致抗蚀剂的底层组合物,特别是其上涂有含硅光致抗蚀剂的底层组合物。

2. 背景技术

[0003] 光致抗蚀剂是用于将图像转移到基底的光敏薄膜。光致抗蚀剂的涂层形成于基底上,然后光致抗蚀剂层通过光掩模在活化辐射源下曝光。光掩模具有对活化辐射来说是不透光的区域和对活化辐射来说是透明的其它区域。在活化辐射下曝光使得光致抗蚀剂涂料发生光诱导的化学转变从而将光掩模的图案转移到光致抗蚀剂涂布的基底上。曝光后,显影光致抗蚀剂以提供允许选择加工基底的浮雕图像。

[0004] 光致抗蚀剂可以是正性 (positive-acting) 的或负性的。对多数负性光致抗蚀剂来说,在活化辐射下曝光的那些涂层部分由于光致抗蚀剂组合物的光活性化合物与可聚合剂之间的反应而发生聚合或交联。结果,与未曝光的部分相比曝过光的涂层部分变得更不溶于显影剂溶液。对正性光致抗蚀剂来说,曝过光的部分变得更易溶于显影剂溶液而未曝光的部分仍是相对不溶于显影剂的。一般而言,光致抗蚀剂组合物包括至少一种树脂粘合剂组分和光活化剂。

[0005] 近来,对化学放大型光致抗蚀剂的应用日益增加,特别是用于形成亚微米的图案和其它高性能的应用。这些光致抗蚀剂可以是负性的或者正性的,就每单元的光产酸而言,这些光致抗蚀剂一般包括许多交联过程 (event) (就负性光致抗蚀剂来说) 或脱保护反应 (就正性光致抗蚀剂来说)。就正性的化学放大型光致抗蚀剂来说,使用某些阳离子光引发剂来诱导某些“保护”侧基从光致抗蚀剂粘合剂上裂开,或者光致抗蚀剂粘合剂主链含有的某些基团的断裂。例如,参见美国专利 5,075,199 ;4,968,581 ;4,810,613 ;和 4,491,628 以及加拿大专利申请 2,001,384。这种光致抗蚀剂涂层通过曝光,一旦保护基团断裂,就形成极性官能团,如羧基或酰亚胺,这些极性官能团导致光致抗蚀剂涂层的曝过光和未曝光的区域有不同的溶解特性。也可参见 R.D.Allen 等人的 Proceedings of SPIE,2724 :334-343(1996) ;和 P.Trefonas 等人的 Proceedings of the 11th International Conference on Photopolymers(Soc.of Plastics Engineers),44-58 页 (1997 年 10 月 6 日)。

[0006] 日益增加的集成电路密度产生了对更高分辨率的图案性能的需求。提高分辨率的一种方法涉及到在图案形成过程中利用更短波长的光。利用如带有适当滤光器的汞 / 氙 (“Hg/Xe”) 灯之类的深紫外 (“DUV”) 源可得到大约 200 至 280nm 的较短的波长。另外, KrF(248nm) 或者 ArF(193nm) 准分子激光器可用作曝光光源。然而在较短波长处,曝光工具的焦深会受到不利的影响,所述的曝光工具可以是准分子步进器或步进和扫描工具。焦深 (“DOF”) 是从图像焦平面起的距离范围的一种表达,由该焦平面投影图像保持主观上可接

受的聚焦。根据公式： $DOF \propto \lambda / (2(NA)^2)$ ，DOF 与波长和透镜的数值孔径相关，其中 λ 是曝光的波长，NA 是透镜的数值孔径。一般而言，为了适应光致抗蚀剂薄膜的厚度或高度的变化，适当的光刻工艺窗需要 1 至 2 微米的焦深。

[0007] 除了在曝光过程使用短波长，使用较薄的光致抗蚀剂层也是合乎需要的。然而，使用光致抗蚀剂薄层的主要缺点是，由于图案尺寸变小，扩散步骤中基底上和蚀刻图案中的光致抗蚀剂厚度变化会增加。这种变化意味着在横贯步进的几何结构 (step geometry) 时，光致抗蚀剂中成像的任何图案的尺寸会发生改变。因而，在单层的光致抗蚀剂系统中，缺乏对晶片上尺寸的控制可在整个光致抗蚀剂中产生不同的线宽，这降低了电子仪器组件的质量。

[0008] 为改善尺寸控制，通常使用双层（或者双级或多级）光致抗蚀剂系统。在典型的双级系统中，首先将底部光致抗蚀剂涂布到基底以平化 (planarize) 晶片的外形。使底部光致抗蚀剂固化，然后将第二较薄的成像顶部光致抗蚀剂涂布到底部光致抗蚀剂之上。然后软化烘烤顶部光致抗蚀剂，并使用常规的光致抗蚀剂曝光和显影来形成图案（或成像），接下来用顶部光致抗蚀剂图案作为蚀刻掩模将顶部图案蚀刻转移到底部光致抗蚀剂上。正性光致抗蚀剂通常用于双层应用中，典型地正性光致抗蚀剂是基于酚醛清漆树脂，该树脂是酚或者取代的酚与甲醛的缩合聚合物。一般参见 Sugiyama 等人的 Positive Excimer Laser Resists Prepared with Aliphatic Diazoketones, Soc. Plastics Eng., Conference Proceedings, 51-60 页 (1988 年 11 月)；和美国专利 4,745,169 及 5,338,818。

[0009] 发明概述

[0010] 现在我们提供新型的多层光致抗蚀剂系统，其中一层包括含硅光致抗蚀剂组合物，它涂布到“底层”或者底部层组合物的上面。

[0011] 本发明的底层组合物优选含有会提供增强的抗蚀刻性（特别是抗等离子体蚀刻的性能）的部分，也含有能吸收外涂光致抗蚀剂的曝光辐射的生色基团部分以阻止或抑制那种辐射不理想地反射回光致抗蚀剂层。

[0012] 典型地，抗蚀刻部分和生色基团部分是不同的官能基团。抗蚀刻部分和生色基团部分可以适当地存在于单一（组成的）组分上，或者作为底层组合物的不同（不是共价连接的）组分的一部分而存在。一般而言，优选抗蚀刻部分和生色基团部分存在于不同的底层组合物组分中。

[0013] 优选的抗蚀刻部分包括芳香族和脂环族的基团，如取代或未取代的苯基（包括苯酚），取代或未取代的萘基，取代或未取代的金刚烷基，取代或未取代的降冰片基等。特别优选取代或未取代的苯酚基。

[0014] 优选的生色基团部分可随着外涂光致抗蚀剂层成像所用的曝光辐射波长来改变。对本发明优选的多层光致抗蚀剂系统而言，采用近紫外 (deep UV) 如小于 300nm 特别是大约 248nm 的辐射时，蒽是特别适合的发色团。也可将其它芳香族基团作为生色基团部分用于底层组合物中，特别是多环（稠环或分离的环）的芳香族基团，如次萘基、苯并蒽基 (phenanthracenyl)、茛基、吡啶基等。

[0015] 本发明优选的底层组合物包括一种或多种树脂。抗蚀刻的和生色的基团可以作为一种或多种此类树脂的重复单元的一部分而存在。本发明特别优选的底层组合物包括含有抗蚀刻部分的第一树脂和含有生色基团部分的第二树脂（不同的，即与第一树脂是非共价

连接的);也就是说,底层组合物包括不同树脂的混合物。

[0016] 本发明尤其优选的底层组合物包括赋予抗蚀刻性的酚醛树脂和含有如蒽或其它芳香族基团之类的生色基团部分的第二树脂。这里所指的酚醛树脂包括含有酚基作为重复单元组分的任何树脂,它包括共聚物、三元共聚物和其它更高等级的聚合物如丙烯酸酯/酚醛树脂共聚物等。用于底层组合物的典型优选的酚醛树脂包括酚醛清漆树脂和聚(乙烯基苯酚)树脂。

[0017] 含有生色基团部分的适当的树脂包括丙烯酸酯树脂,如通过甲基蒽甲基丙烯酸酯或甲基蒽丙烯酸酯与其它反应性单体聚合得到的树脂。

[0018] 适当地,可以硬化、交联或用别的方式处理底层组合物以使得底层组合物与外涂光致抗蚀剂层的混合最小化。这里所指的底层组合物的交联包括组合物组分之间形成共价键的反应,以及可以或不形成共价的组合物的硬化,但底层组合物与外涂的光致抗蚀剂组合物层的混合降低了。

[0019] 在涂布外涂的光致抗蚀剂层之前,热处理优选的交联(硬化)底层组合物。也可以用辐射(如与随后外涂光致抗蚀剂成像所用的波长相同)处理底层组合物以得到这种交联/硬化。

[0020] 为便于在相对温和的条件(如低于 180°C 下的热处理)下固化/交联/硬化,底层组合物优选含有酸或产酸剂化合物如热致产酸剂化合物,且优选含有单独的交联剂组分如胺类物质,如三聚氰胺或苯胍胺树脂。对这些交联组合物来说,在涂布外涂的光可成像组合物之前,例如通过适当的热处理如在 140°C、150°C、160°C、180°C 或 200°C 下加热足以发生交联的时间如 0.5、1 或 2 分钟,可使被涂布的底层交联。与外涂的光致抗蚀剂层不同,适当地底层聚合物组合物是光不可成像的,即图像不能在底层组合物涂层中容易地形成图案。

[0021] 适当的底层组合物也可以基本上没有单独的交联剂组分和/或酸或产酸剂组合物。这样的组合物优选在相对剧烈的条件下进行热处理以实现硬化/交联,如在至少 180°C、190°C 或 200°C 下加热足以发生硬化的时间如 0.5、1 或 2 分钟。

[0022] 涂布到本发明底层组合物上的优选光致抗蚀剂包括含有 Si 原子的聚合物。优选用于本发明的多层光刻胶系统的光致抗蚀剂包含苯基,特别是酚基。

[0023] 用于本发明多层系统的特别优选的光致抗蚀剂是化学放大型正性光致抗蚀剂,即包括含有光酸不稳定基团组分(如树脂)的光致抗蚀剂。优选的光酸不稳定基团包括光酸不稳定酯或缩醛基,如可以接枝到酚羟基上的。例如,接枝到羟基上的酯是优选的酸不稳定基团(光产生的酸存在时发生脱酯化以提供增溶于显影剂的羧基)。例如可通过卤化乙酸酯化合物(如氯代乙酸叔丁基酯)与羟基的反应来提供这些酯。缩醛基也是优选的光酸不稳定基团;例如可将乙烯基醚化合物接枝到树脂羟基部分上以提供光酸不稳定缩醛基。提供光酸不稳定缩醛基的合适的乙烯基醚试剂包括具有至少一个 $-(CH=CH)-O-$ 基团的化合物如乙基乙烯基醚等。

[0024] 一种用于本发明的光致抗蚀剂系统的特别优选的共聚物包括硅原子和重复单元,该重复单元它包含 i) 苯酚 ii) 包含光酸不稳定部分的苯基,和 iii) 被一些基团取代或未取代的苯基,这些基团是除光酸不稳定基或者碱水显影基以外的基团,如磺酸酯,卤素,烷基等等。对这种聚合物来说,具有 i), ii) 和 iii) 单元的苯基优选在侧链上且该聚合物骨架包含连接的 Si 或者 SiO 基。

[0025] 本发明也包括用这里公开的多层光致抗蚀剂系统涂布的基底。优选的基底包括,如微电子晶片基底(如硅晶片)、光电器件基底等。

[0026] 也提供了形成光致抗蚀剂浮雕图像的方法和加工过的微电子基底。这些方法可以适当地包括:将本发明底层组合物的涂料层涂布到基底上(基底上可以具有先前涂布于其上的一个或多个其它无机或有机层);任选处理涂布的底层组合物涂料以使它们交联(硬化),如通过热处理;在底层组合物上涂布 Si 光致抗蚀剂层(可以插入一个或多个无机或有机层);在图案化的活化辐射特别是在小于 300nm 的辐射如 248nm 的辐射下曝光所涂布的光致抗蚀剂涂层;显影成像式曝过光的光致抗蚀剂涂层以提供光致抗蚀剂浮雕图像。可以选择加工显影后无光致抗蚀剂的区域,如用也会穿透底层组合物涂层的等离子气体。

[0027] 下文中公开了本发明的其它方面。

[0028] 发明的详细描述

[0029] 如上所述,我们提供包括无机涂层组合物的光致抗蚀剂系统,无机涂层组合物位于含硅光致抗蚀剂层的下面。底层组合物含有抗蚀刻的、生色基团部分,在涂布外涂的光致抗蚀剂层之前,适当地通过热处理,可以使底层组合物交联。

[0030] 特别优选的底层组合物在相同或不同的树脂中包含蒽和酚部分。

[0031] 本发明底层组合物的优选树脂具有约 1,000 至约 10,000,000 道尔顿、更典型地为约 5,000 至约 1,000,000 道尔顿的重均分子量(Mw),数均分子量(Mn)为约 500 至约 1,000,000 道尔顿。通过凝胶渗透色谱法来适当地测定分子量(Mw 或 Mn)。

[0032] 底层组合物中树脂组分(可以是单一树脂或多种树脂的混合物)的浓度可以在相当宽的范围内变化,一般而言以组合物总的干组分(除了溶剂载体之外的所有组分)的约 60 至 100 重量%的浓度使用一种(或多种)树脂。

[0033] 任选地但优选地,本发明系统的底层组合物可含有交联剂组分。交联剂可以是另一种组合物组分(如与酚醛树脂共价连接的交联剂)的组成部分,或者可以是截然不同的组合物组分。用于底层组合物的适当的交联剂包括下面讨论的用于负性光致抗蚀剂组合物中的那些交联剂。用于底层组合物中的优选交联剂是胺类物质,特别是胺类单体、低聚物或树脂如三聚氰胺树脂、苯胍胺或甘脲树脂。特别适合的是商购得到的 Cyme1 树脂(三聚氰胺树脂、苯胍胺和甘脲树脂)。除了商购得到,也可以通过例如丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺共聚物与甲醛在含乙醇溶液中的反应,或者通过 N-烷氧基甲基丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺与其它合适单体的共聚,来制备这些胺类树脂。

[0034] 一般而言,本发明底层组合物的交联剂组分适于以底层组合物总固体(除了溶剂载体之外的所有组分)的约 5 至 50 重量%的量存在、更典型地以总固体的约 7 至 25 重量%的量存在。

[0035] 任选地但优选地,本发明的底层组合物也含有一种酸或产酸剂以催化酸或产酸剂化合物从而催化或促使层组合物涂层固化。优选应用热致产酸剂化合物如 2,4,4,6-四溴环己二烯酮、苯偶姻甲苯磺酸酯、甲苯磺酸 2-硝基苄酯和其它有机磺酸的烷基酯。一般优选一旦热活化就产生磺酸的化合物。典型地,热致产酸剂以组合物总干组分约 0.1 至 5 重量%、更优选总干组分的约 2 重量%的浓度存在于底层组合物中。

[0036] 而且,如上所述,除了产酸剂化合物之外,酸也可以简单地配制入底层组合物中。合适的酸包括,例如,如磺酸的强酸,如甲苯磺酸、三氟甲磺酸和它们的混合物。

[0037] 底层组合物也可以包括其它任选的添加剂包括表面流平剂 (leveling agent), 例如, 来自 Union Carbide 的商标名为 Silwet 7604 的流平剂, 或者来自 3M 公司的表面活性剂 FC 171 或 FC 431。

[0038] 除了另一种酸源如酸或热致产酸剂化合物之外, 典型地本发明的底层组合物也可含有一种或多种光致产酸剂化合物。这样使用光致产酸剂化合物 (PAG) 时, 光致产酸剂不用作促使交联反应的酸源, 因而光致产酸剂优选在涂料组合物交联的过程中 (就交联涂料组合物来说) 基本上不活化。特别地, 就热交联的底层组合物而言, 涂料组合物的 PAG 应该在交联反应条件下是基本上稳定的使得 PAG 可以活化并在随后的外涂光致抗蚀剂层曝光过程中产生酸。特别地, 在约 140°C 或 150°C 至 190°C 的温度下曝光 5 至 30 分钟或更长时间下, 优选的 PAG 基本上不分解或其它形式的降解。

[0039] 一般而言, 这种用于底层组合物中的优选的光致产酸剂包括, 如鎗盐如全氟辛烷磺酸二 (4-叔丁基苯) 碘鎗盐, 卤化的非离子光致产酸剂如 1,1-二 [对氯苯基]-2,2,2-三氯乙烷, 和其它所公开的用于光致抗蚀剂组合物中的光致产酸剂。

[0040] 为制备液体底层涂料组合物, 将底层组合物组分溶于合适的溶剂中诸如, 例如乳酸乙酯或一种或多种乙二醇醚诸如 2-甲氧基乙基醚 (二甘醇二甲醚)、乙二醇单甲醚和丙二醇单甲醚; 具有醚和羟基部分的溶剂如甲氧基丁醇、乙氧基丁醇、甲氧基丙醇和乙氧基丙醇; 酯如甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚乙酸酯, 和其它的溶剂如二价酸酯、丙烯碳酸酯和 γ -丁内酯。溶剂中干组分的浓度会依赖于几个因素, 如涂布方法。一般而言, 底层组合物的固体含量在底层涂料组合物总重量的约 0.5 至 20 重量%之间变化, 优选固体含量在底层涂料组合物重量的约 2 至 10 重量%之间变化。

[0041] 本发明优选的光致抗蚀剂含硅树脂, 该硅树脂包含苯基且优选包括至少下列三种重复单元: 1) 包含光酸不稳定基团的单元; 2) 不含光酸不稳定和水显影性基团的单元; 3) 对包含聚合物的光致抗蚀剂的碱水显影能力作出贡献的单元。这样的聚合物在化学放大型正性光致抗蚀剂 (具有酸不稳定基团的光致抗蚀剂在平版印刷处理期间在光酸存在下产生分裂和脱保护反应) 中特别有用。Shipley Company 的共同拥有的国际申请 PCT/US02/14732 公开了这种光致抗蚀剂。

[0042] 优选能对包含聚合物的光致抗蚀剂的水显影能力作出贡献的重复单元包括羟基、羧基、和其他极性基团, 该极性基团优选是酸性基团, 如磺酸等等。例如, 这类重复单元一个优选例子是酚单元, 或者其他含羟基单元。

[0043] 在这类共聚物中, 不含光酸不稳定和碱水显影基团的单元将不含上面讨论的部分, 也即光酸不稳定酯或者缩醛部分, 或者羟基、羧基或者磺酸部分。这类重复单元优选包括苯基或烷基, 且这些基团未被上述光酸不稳定或者碱水显影部分所取代, 例如既可以被一个或多个卤素取代也可以不被其取代的烷基或苯基, 未被取代的烷基, 非光酸不稳定的烷氧基, 甲磺酰基或者其他磺酸酯, 如那些化学式为 C_{1-8} 烷基 SO_3^- 等等。

[0044] 在这类共聚物中, 不含光酸不稳定和碱水显影基团的单元将不含上面讨论的部分, 也即光酸不稳定酯或者缩醛部分, 或者羟基、羧基或者磺酸部分。这类重复单元优选包括苯基或烷基, 且这些基团不会被上述光酸不稳定或者水溶碱性显影部分所取代; 例如为既可以被一个或多个卤素取代也可以不被其取代的烷基或苯基, 未取代的烷基, 非光酸不

稳定的烷氧基,磺酸酯及其等等。这样的取代基应在典型的平版印刷条件中(例如在高达140℃下进行1-2分钟的预曝光热处理;曝光;在高达约160℃下进行1-2分钟的后曝光热处理;和/或用水溶碱性显影液显影)基本上稳定(也即不会发生脱保护反应)。Shipley Company 的 Thackeray 等人的专利号 5,736,536 和 5,541,263 的美国专利中披露了对这类重复单元有用的、非光酸不稳定且基本上不会促进水溶显影能力的优选的作为惰性封闭基团的取代基。如这些专利中所公开的,在平版印刷处理中基本上呈惰性且基本上不会增加包含聚合物的光刻胶的碱水显影能力的合适的取代基包括:烷氧基,如甲氧基,乙氧基,丙氧基,正丁氧基,仲丁氧基等等; RCOO- 表示的烷基酯,这里 R 优选是一种具有1到6个碳原子的烷基如甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,等等;磺酸酯包括烷基(例如 C_{1-6} 烷基)和碳环芳香酯如甲烷磺酰基,乙烷磺酰基,丙烷磺酰基,苯磺酰基,和甲苯磺酰酯等等。如上所述,能在羟基上接枝所有这些基团来形成磺酰酯,例如,利用卤代烷如氯化烷反应来形成烷氧基,或者卤酸如氯化酸来形成烷基酯。

[0045] 在这样的优选的硅聚合物中,苯基最好作为包含连接的 Si 基团、更优选连接的 SiO 的聚合物骨架的侧链。

[0046] 上面已经讨论了包含光酸不稳定基团的合适的 Si- 聚合物单元,且这种单元包括光酸不稳定酯或者接枝在酚 -OH 基上的缩醛基。例如,一种卤化醋酸酯试剂如氯代醋酸叔丁基酯 ($\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) 可和羟基部分如酚式羟基反应。一种碳酸酯试剂如可和羧基部分反应而提供侧链光酸不稳定酯,如二碳酸二叔丁基盐 ($\text{O}[\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$) 可和酚基或其他聚合物羧基反应,从而提供侧链酸不稳定酯基团。在酸性或者碱性条件可以适当地进行这些卤代酯或者二碳酸酯试剂的反应,例如在叔丁醇钾或者 N,N-二甲基氨基吡啶存在时。通常优选是碱性反应条件。

[0047] 也可以在酚式羟基部分适当地接枝乙烯醚化合物,来提供光酸不稳定缩醛基团,这种化合物如具有至少一个 $-(\text{CH}=\text{CH})-\text{O}-$ 基团的化合物如乙基乙烯基醚、叔戊基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、乙烯基异丁基乙烯基醚、乙烯基丙基醚、乙烯基-2-乙基己基醚、乙烯基十八烷基醚等,还有具有两个乙烯基的化合物,如羟基丁基乙烯基醚,丁二醇-1,4-二乙烯基醚,环己基乙烯基醚,己二醇二乙烯基醚等;还有具有三个乙烯基的化合物,如三乙二醇二乙烯基醚,二乙二醇单乙烯基醚等;还有具有4或更多乙烯基的化合物如1,4-环己醇二甲醇二乙烯基醚、丙烯碳酸酯的丙烯基醚、1,1,1-三(乙烯氧基甲基)乙烷、环己烷二甲醇单乙烯基醚等。

[0048] 适当地,为提供缩醛光酸不稳定基团,优选在适当的溶剂中溶解含羟基的化合物和乙烯基醚试剂后,在酸性条件下,可将这些乙烯基醚化合物接枝到羟基(如酚基或醇基如 C_{1-12} 羟烷基)上,所述适当的溶剂如丙酮、四氢呋喃、二甘醇二甲醚和二氧六环中的一种或多种。用于提供酸性条件的适当的酸催化剂包括盐酸、硫酸、丙二酸和/或磺酸。优选地,游离羟基与乙烯基醚化合物的摩尔比不超过1:1,更优选相对于乙烯基醚化合物羟基是摩尔过量(如2:1)的。特别地,优选的合成包括将乙烯基醚接枝到具有羟基的预先形成的 Si 聚合物上,其中只有一部分聚合物羟基用光酸不稳定基团来保护,一部分聚合物羟基作为碱水可显影的基团仍是未被保护的。

[0049] 很容易制备这种优选的含有苯基和三种不同的重复单元的硅聚合物。例如,可以聚合 Si-苯基试剂,优选羟基苄基甲硅烷基试剂。所形成的聚(羟基苄基倍半硅氧烷)官

能化后能提供三种不同的重复单元,例如侧链苯酚羟基发生反应后,形成既有光酸不稳定基团(例如如上所述由二碳酸酯或者卤代醋酸酯的反应)又有如由磺酞酸或者盐酸类的反应而得到的非光酸不稳定基团。虽然都加成到单一反应链段中的预形成聚合物上是有可能的,但优选地,这些不同的基团随后与预形成的羟基倍半硅氧烷聚合物发生反应。优选地,使一部分羟基部分不发生反应(即未取代)以提供增强碱水显影性的 OH 基。参见下面特别优选的反应方式、条件和聚合物。

[0050] 在这些优选的共聚物中,三种不同的重复单元在相对份量上可以适当地改变。例如,以总的重复单元为基准,具有光酸不稳定基团的聚合物重复单元占该聚合物的约 1、2 或 3 到约 60 或者 70 摩尔%为宜,更优选以总的聚合物为基准,占约 5、10 或者 20 到约 30、40 或 50 摩尔%更好。以该聚合物中总的重复单元为基准,不包含光酸不稳定基团且基本上不会增加碱水显影能力(例如,甲磺酞基取代的苯基)的该重复单元占聚合物约 1、2 或者 3 到约 50 或者 60 摩尔%,更优选以总的聚合物为基准,占约 5、10 或者 20 到 30 或 40 或 50 摩尔%。以该聚合物中总的重复单元为基准,增加碱水显影能力(例如,苯酚单元)的该重复单元占聚合物约 5 到约 60 或者 70 摩尔%为宜,更优选以总的聚合物为基准,占约 10、20 或 25 到 30、40 或 50 摩尔%。

[0051] 本发明中用于底层的光致抗蚀剂也可以是负性的。典型的负性成分在涂敷层被激活辐射曝光的区域会产生交联。用于本发明系统中的优选负性光刻胶包含一种或多种交联剂。

[0052] 与含硅聚合物或低聚物反应的多种芳香族或脂环族的交联剂可适当地用作负性光致抗蚀剂的独立的交联组分。交联组分也可以是光致抗蚀剂 Si-聚合物的组成(共价连接)部分。这种有机交联剂会与含硅的聚合物或低聚物固化以形成聚合的网状结构,并降低在所选择溶剂中的溶解性。这些有机的交联剂可以是单体或聚合物。

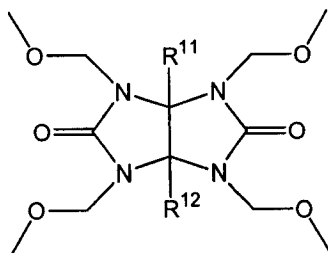
[0053] 用于本发明光致抗蚀剂系统的适合的有机交联剂包括,但不限于:含胺的化合物,含环氧的材料,含有至少两个乙烯基醚基的化合物,烯丙基取代的芳香族化合物,和它们的组合物。优选的交联剂包括含胺化合物和含环氧的物质。

[0054] 用作本发明光致抗蚀剂系统交联剂的含胺化合物包括,但不限于:三聚氰胺单体,三聚氰胺聚合物,烷醇甲基三聚氰胺,苯胍胺树脂,苯胍胺甲醛树脂,脲-甲醛树脂,甘脲-甲醛树脂以及它们的组合物。可通过丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的共聚物与甲醛在含醇溶液中的反应,或者通过 N-烷氧基甲基丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺与其它适当单体的共聚合,来制备这些树脂。特别合适的胺类交联剂包括 Cytec of West Paterson, New Jersey 制造的三聚氰胺,如 CYMEL™ 300、301、303、350、370、380、1116 和 1130;苯胍胺树脂如 CYMEL™ 1123 和 1125;甘脲树脂如 CYMEL™ 1170、1171 和 1172;脲类树脂如 BEETLE™ 60、65 和 80,也可由 Cytec, West Paterson, New Jersey 得到。可从多个供应商购得大量的类似的胺类化合物。

[0055] 三聚氰胺是优选的胺类交联剂。特别优选的是烷醇甲基三聚氰胺树脂。典型地这些树脂是醚,如三烷醇甲基三聚氰胺和六烷醇甲基三聚氰胺。烷基可以具有 1 至 8 个或更多的碳原子,但优选为甲基。依赖于反应条件和甲醛的浓度,甲基醚彼此反应以形成更多的络合物单元。

[0056] 特别适合的胺类交联剂包括下式所示的:

[0057]



[0058] 其中 R^{11} 和 R^{12} 独立地选自于 H、 (C_{1-6}) 烷基和苯基。 R^{11} 和 R^{12} 的优选烷基是甲基和丙基。

[0059] 用作本发明光致抗蚀剂系统中交联剂的含环氧的物质包括具有一个或多个环氧乙烷环的多种有机化合物,它们可通过开环聚合。这些物质,广义上称作环氧化合物,包括,但不限于:单体环氧化合物,和可为脂肪族、脂环族、芳香族或者杂环的聚合环氧化合物。一般而言,优选的环氧交联物质,平均地,每个分子中至少有 2 个可聚合的环氧基团。该聚合环氧化合物包括具有终端环氧基的线性聚合物(如聚氧亚烷基乙二醇的二环氧甘油醚),具有主链环氧乙烷单元的聚合物(如聚丁二烯聚环氧化合物),和具有侧链环氧基的聚合物(如聚缩水甘油基甲基丙烯酸酯聚合物的共聚物)。环氧化合物可以是纯化合物,但通常是每分子包含一个、两个或更多环氧基的混合物。

[0060] 有用的含环氧物质可以从低分子量的单体物质和低聚物到相对较高分子量的聚合物而改变,且它们的主链和取代基性质可以变化很大。例如,其主链可以是任何类型的,取代基可以是不含有在室温与环氧乙烷环反应的取代基的任何基团。合适的取代基包括但不限于:卤素、酯基、醚、磺酸酯基、硅氧烷基、硝基、磷酸基等等。

[0061] 本发明光致抗蚀剂系统中的特别有用的含环氧的物质包括缩水甘油醚。例子如:通过使多羟基酚与过量氯代醇如表氯醇(如 2,2'-双-(2,3-环氧丙氧酚)丙烷的二环氧甘油醚)反应得到的多羟基酚的缩水甘油醚。这样的缩水甘油醚包括双酚 A 环氧化合物,例如双酚 A 乙氧基化双环氧化合物。美国专利 3,018,262 中描述了这类环氧化合物的进一步的例子,在此引入该专利作为参考,一定程度上该专利教导了这种环氧化合物的制备。

[0062] 用于本发明光致抗蚀剂系统中合适的环氧化合物包括,但不限于:表氯醇、缩水甘油、缩水甘油基甲基丙烯酸酯、对叔丁基苯酚的缩水甘油醚(如从 Celanese 购得的、商品名为 EPI-REZ 5014 的)、双酚 A 的缩水甘油基醚(如从 Shell Chemical Co. 购得的、商品标号为 EPON 828, EPON 1004 和 EPON 1010 的;从 Dow Chemical Co. 购得的 DER-331, DER-332 和 DER-334 的)、乙烯基环己烯二氧化物(如 Union Carbide Corp. 的 ERL-4206)、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基环己烯羧酸酯(如 Union Carbide Corp. 的 ERL-4201)、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯(如 Union Carbide Corp. 的 ERL-4289)、双(2,3-环氧环戊基)醚(如 Union Carbide Corp. 的 ERL-0400)、聚丙二醇改性的脂肪族环氧化合物(如 Union Carbide Corp. 的 ERL-4050 和 ERL-4269)、二戊烯二氧化物(如 Union Carbide Corp. 的 ERL-4269)、阻燃环氧树脂(如购自 Dow Chemical Co. 的溴化的双酚类型环氧树脂 DER-580)、苯酚甲醛酚醛清漆的 1,4-丁二醇二环氧甘油醚(如 Dow Chemical Co. 的 DEN-431 和 DEN-438)、和间苯二酚二环氧甘油醚(如 Koppers Company, Inc. 的 KOPOXITE)。

[0063] 包含至少两种乙烯醚基团的化合物包括,但不限于脂肪族、脂环族、芳香族或者芳

基脂肪族二醇的二乙烯基醚。这些物质的例子包括具有 1 至 12 个碳原子的脂肪族二醇的二乙烯基醚,聚乙二醇,丙二醇,聚丁二醇,二甲基环己烷等。特别有用的具有至少两个乙烯醚基的化合物包括乙二醇,三亚甲基-1,3-二醇,二乙二醇,三乙二醇,二丙二醇,三丙二醇,间苯二酚,双酚 A 等的二乙烯基醚。

[0064] 用作本发明中交联剂的、合适的烯丙基取代的芳香族化合物是包含一个或多个烯丙基取代基的芳香族化合物,也就是说,亚烷基的烯丙基碳原子在一个或多个环位置处取代了芳香族化合物。合适的烯丙基芳香族化合物包括如烯丙基苯酚之类的烯丙基苯基化合物。烯丙基苯酚交联剂可以是包含一个或多个苯酚单元的单体或者聚合物,该苯酚单元在一个或多个环位置处被亚烷基的烯丙基碳原子所取代。典型的一个(或多个)亚烷基取代基是丙烯基,也即苯酚有一个或多个丙烯基取代基。优选的烯丙基苯酚包括苯酚与羟基苯甲醛的缩聚物和如烯丙基氯化物之类的烯丙基卤化物。可购得许多合适的烯丙基苯酚,例如 Kennedy and Klim, Inc. (Little Silver, N. J.) 出售的商品名为 THERMAX

[0065] SH-150AR 的烯丙基苯酚。美国专利 4,987,264 也描述了包括烯丙基苯酚的烯丙基苯基化合物,在此引入该专利作为参考,在一定程度上该专利教导了这些化合物的制备。

[0066] 特别合适的有机交联剂包括那些含有一个或多个甲氧基甲基的交联剂,如甲氧基甲基取代的三聚氰胺和如上面式 IV 所示的甲氧基甲基取代的甘脲(glycouril)。六甲氧基甲基三聚氰胺是一种优选的甲氧基甲基取代的三聚氰胺。进一步优选的是,有机交联剂的一个或多个氢,更优选甲氧基甲基取代基中的一个或多个甲基氢由卤素,优选氟所取代。因而,优选的交联剂包括那些含有一个或多个甲氧基氟甲基和/或甲氧基二氟甲基取代基的交联剂。代表性的优选氟化交联剂包括甲氧基氟甲基和甲氧基二氟甲基取代的三聚氰胺和甘脲,如六甲氧基氟甲基三聚氰胺和六甲氧基二氟甲基三聚氰胺。氟化环氧交联剂也是合适的。对某些应用来说,优选将交联剂氟化。

[0067] 本发明的组合物可适当地包括仅单一类型的有机交联剂,例如,仅一种含有胺的交联剂,或者可包含两种或多种不同的交联剂。当有机交联剂的组合物用于光致抗蚀剂中时,优选组合物包括含胺的化合物和含环氧的化合物。本发明组合物中有机交联剂的浓度可在一个相当宽的范围内变化。本领域技术人员会理解,合适的有机交联剂浓度会随如交联剂反应活性和组合物的特定应用等因素的变化而变化。典型地,基于组合物的总重量,交联剂的量可在 0.1 至 80 重量%的范围内,优选 0.5 至 50 重量%,更优选 1 至 25 重量%。

[0068] 大量的光活性组分可用于本发明的光致抗蚀剂系统中,这些光活性组分包括,但不限于光致产酸剂和光碱产生剂。优选光致产酸剂。本领域技术人员会理解:在本发明的光成像组合物中可有利地使用多于一种的光活性组分。

[0069] 用于本发明的光碱产生剂是一受辐射曝光就释放出碱的任何化合物,例如为低于 300nm 的辐射,特别是 248nm 的辐射。合适的光碱产生剂包括但不限于:氨基甲酸苄酯,苯偶姻氨基甲酸酯,0-氨基甲酰基羟基胺,0-氨基甲酰基肟,芳香磺酰胺, α -内酰胺,N-(2-烯丙基乙基)酰胺化合物,芳基叠氮化合物,N-芳基甲酰胺,和 4-(邻硝基苯基)二氢吡啶。

[0070] 用于本发明的光致产酸剂可以是一受辐射曝光就释放出酸的任何化合物,例如为低于 300nm 的辐射,特别是 248nm 的辐射。合适的光致产酸剂包括,如卤化三嗪,鎗盐,磺化酯和卤化磺酰氧基二甲酰亚胺。

[0071] 特别有用的卤化三嗪包括卤甲基-s-三嗪。合适的卤化三嗪包括,例如,2-(1-(3,

4- 苯并二氧杂环戊烯基 (benzodioxolyl))) -4,6- 二 (三氯甲基) -1,2,5- 三嗪, 2-(1-(2, 3- 苯并二氧杂环戊烯基)) -4,6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(1-(3,4- 苯并二氧杂环戊烯基)) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(1-(2,3- 苯并二氧杂环戊烯基)) -4, 6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2- 呋喃基亚乙基) -4,6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(5- 甲基呋喃基) 亚乙基) -4,6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(4- 甲基呋喃基) 亚乙基) -4,6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(3- 甲基呋喃基) 亚乙基) -4, 6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(4,5- 二甲基呋喃基) 亚乙基) -4,6- 二 (三氯甲 基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(5- 甲氧基呋喃基) 亚乙基) -4,6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(4- 甲氧基呋喃基) 亚乙基) -4,6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(3- 甲氧基 呋喃基) 亚乙基) -4,6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(4,5- 二甲氧基呋喃基) 亚乙 基) -4,6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2- 呋喃基亚乙基) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3, 5- 三嗪, 2-(2-(5- 甲基呋喃基) 亚乙基) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(4- 甲基 呋喃基) 亚乙基) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(3- 甲基呋喃基) 亚乙基) -4, 6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(4,5- 二甲氧基呋喃基) 亚乙基) -4,6- 二 (三溴甲 基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(5- 甲氧基呋喃基) 亚乙基) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(4- 甲氧基呋喃基) 亚乙基) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(3- 甲氧基 呋喃基) 亚乙基) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(2-(4,5- 二甲氧基呋喃基) 亚乙 基) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2,4,6- 三 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2,4,6- 三 (三 溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2- 苯基 -4,6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2- 苯基 -4,6- 二 (三溴 甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(4- 甲氧基苯基) -4,6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(4- 甲氧基 苯基) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(1- 萘基) -4,6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(1- 萘基) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(4- 甲氧基 -1- 萘基) -4,6- 二 (三氯 甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(4- 甲氧基 -1- 萘基) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(4- 氯 苯基) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2- 苯乙烯基 -4,6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三 嗪, 2- 苯乙烯基 -4,6- 二 (三溴甲基) 1,3,5- 三嗪, 2-(4- 甲氧基苯乙烯基) -4,6- 二 (三 氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(4- 甲氧基苯乙烯基) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(3, 4,5- 三甲氧基苯乙烯基) -4,6- 二 (三氯甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(3,4,5- 三甲氧基苯乙 烯基) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪, 2-(3- 氯 -1- 苯基) -4,6- 二 (三氯甲基) -1,3, 5- 三嗪, 2-(3- 氯苯基) -4,6- 二 (三溴甲基) -1,3,5- 三嗪等。美国专利 5,366,846 中公 开了其它在本发明中有用的三嗪型光产酸剂, 在此引入该专利作为参考。

[0072] s- 三嗪化合物是某些甲基 - 卤代甲基 -s- 三嗪与某些醛或醛衍生物的缩合反应产 物。可根据美国专利 3,954,475 和 Wakabayashi 等人, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 42,2924-30(1969) 中公开的步骤来制备这些 s- 三嗪化合物。

[0073] 具有弱亲核性阴离子的铯盐特别适合作为本发明的光产酸剂。这些阴离子的实 例是二价至七价金属或非金属的卤代络合物阴离子, 如铈、锡、铁、铋、铝、镓、铟、钛、锆、铪、 铬、钨、铜、硼、磷和砷。合适的铯盐的实例包括, 但不限于: 元素周期表中 VA 和 B 族、IIA 和 B 和 I 族的二芳基重氮盐和铯盐, 例如, 卤铯盐、季铵盐、磷和砷盐, 芳香铯盐和氧化铯盐或 硒盐。美国专利 4,442,197 ;4,603,101 和 4,624,912 中公开了适当的铯盐的实例, 在此引

入这些专利作为参考。优选铈盐如六氟磷酸三苯基铈盐。

[0074] 本发明中用作光产酸剂的磺化酯包括磺酰氧酯。适当的磺化酯包括,但不限于:苯偶姻甲苯磺酸酯、 α -(对甲苯磺酰氧)乙酸叔丁基苯基酯和 α -(对甲苯磺酰氧)乙酸叔丁基酯。Journal of Photopolymer Science and Technology, vol. 4, No. 3, 337-340 (1991) 中公开了这些磺化酯,在这里引入该文献作为参考。

[0075] 用作本发明光致产酸剂的合适的卤化磺酰氧二甲酰亚胺包括,但不限于:1-(((三氟甲基)磺酰)氧)-1H-吡咯-2,5-二酮;N-((全氟辛烷磺酰)氧)-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺;N-((三氟甲基磺酰)氧)-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺;1-(((三氟甲基)磺酰)氧)-2,5-吡咯烷二酮;3,4,7,7a-四氢-2-(((三氟甲基)磺酰)氧)-4,7-亚甲基-1H-异吲哚-1,3(2H)-二酮;2-(((三氟甲基)磺酰)氧)-1H-苯并异吲哚-1,3(2H)-二酮;3,4-二甲基-1-(((三氟甲基)磺酰)氧)-1H-吡咯-2,5-二酮;2-(((三氟甲基)磺酰)氧)-1H-异吲哚-1,3(2H)-二酮;2-(((三氟甲基)磺酰)氧)-1H-苯并异噻啉-1,3(2H)-二酮;4,5,6,7-四氢-2-(((三氟甲基)磺酰)氧)-1H-异吲哚-1,3(2H)-二酮;3a,4,7,7a-四氢-2-(((三氟甲基)磺酰)氧)-4,7-环氧-1H-异吲哚-1,3(2H)-二酮;2,6-二-(((三氟甲基)磺酰)氧)-苯并(1,2-c:4,5-c')二吡咯-1,3,5,7(2H,6H)-四酮;六氢-2,6-二-(((三氟甲基)磺酰)氧)-4,9-亚甲基-1H-吡咯(4,4-g)异噻啉-1,3,5,7(2H,3aH,6H)-四酮;1,8,8-三甲基-3-(((三氟甲基)磺酰)氧)-3-氮杂(3.2.1)二环辛烷-2,4-二酮;4,7-二氢-2-(((三氟甲基)磺酰)氧)-4,7-环氧-1H-异吲哚-1,3(2H)-二酮;3-(1-萘基)-4-苯基-1-(((三氟甲基)磺酰)氧)-1H-吡咯-2,5-二酮;3,4-二苯基-1-(((三氟甲基)磺酰)氧)-1H-吡咯-2,5-二酮;5,5'-(2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亚乙基)二(2-(((三氟甲基)磺酰)氧)-1H-异吲哚-1,3(2H)-二酮);四氢-4-(((三氟甲基)磺酰)氧)-2,6-亚甲基-2H-环氧乙烯基异吲哚-3,5(1aH,4H)-二酮;5,5'-二氧(oxybis)-2-(((三氟甲基)磺酰)氧)-1H-异吲哚-1,3(2H)-二酮;4-甲基-2-(((三氟甲基)磺酰)氧)-1H-异吲哚-1,3(2H)-二酮;3,3,4,4-四甲基-1-(((三氟甲基)磺酰)氧)-2,5-吡咯烷二酮和它们的混合物。优选地卤化磺酰氧二甲酰亚胺包括一种或者多种1-(((三氟甲基)磺酰)氧)-1H-吡咯-2,5-二酮;N-((全氟辛烷磺酰)氧)-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺;N-((三氟甲基磺酰)氧)-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺和1-(((三氟甲基)磺酰)氧)-2,5-吡咯烷二酮,更优选N-((全氟辛烷磺酰)氧)-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺或者N-((三氟甲基磺酰)氧)-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺。

[0076] 在本发明的正性系统中,典型地将光活性组分加入到光可成像的组合物中,其用量是足够使得一旦暴露于活化辐射下光致抗蚀剂物质涂层中就产生潜像。当光活性组分是光产酸剂时,其用量典型地基于树脂的重量在0.1至10重量%的范围内,且优选1至8重量%。

[0077] 在本发明的负性系统中,有用的光活性组分的用量是足以催化含硅聚合物或低聚物交联的任意量。典型地基于组合物的重量,在0.1至25重量%范围内使用光活性组分。优选地光活性组分的用量在0.1至15重量%的范围内,更优选在0.1至12重量%的范围内,仍然更优选小于或等于5重量%。特别合适的范围是0.1至5重量%。

[0078] 用于本发明光致抗蚀剂系统的光致抗蚀剂可任选进一步包括一种或多种添加的组分,包括,但不限于,溶剂、防条纹剂、增塑剂、表面活性剂、碱性添加剂、速度增强剂、填

料、染料等。在正性系统中,典型地使用碱性添加剂以调节组合物的感光速度。除了填料和染料之外,这些任选的添加剂可以相对小的浓度存在于光致抗蚀剂组合物中,而填料和染料可以相对大的浓度使用,如基于组合物的干组分的总重量的约 5 至 30 重量%的用量。

[0079] 本领域技术人员可以容易地制备用于本发明光致抗蚀剂系统的光致抗蚀剂。例如,通过将光致抗蚀剂的组分,即聚合物粘合剂和光活性组分,溶于适当的溶剂中,可以制备光致抗蚀剂组合物。这些适当的溶剂包括,但不限于:乳酸乙酯、乙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙酸 3-乙氧基乙酯、2-庚酮、 γ -丁内酯和它们的混合物。

[0080] 典型地,基于组合物的总重量,光致抗蚀剂组合物的固体含量在约 5 至约 35 重量%内变化。树脂粘合剂和光活性组分应该以足够的量存在以提供薄膜涂层并形成质量好的潜像和浮雕图像。

[0081] 可以任何已知的方式,如旋涂、浸涂、辊涂等,将这些光致抗蚀剂组合物涂布到基底上。当由旋涂涂布组合物时,基于所使用的特定旋涂设备、溶液的粘度、旋涂器的速度和旋涂的时间量,可调整涂布溶液的固体含量以提供所需的薄膜厚度。

[0082] 如讨论的,含硅的光致抗蚀剂可用作多层(双层)光致抗蚀剂系统的顶层。典型地,使用任意上述的工序,特别是通过旋涂,将底层组合物涂布或涂覆到基底上。然后在根据组合物组分的变化的条件下适当地热处理底部层。更特别地,如果底层组合物不含有酸或产酸剂化合物和/或交联剂组分,那么在相对剧烈的条件下、如在 180°C 或更高温度下加热 0.5、1 或 2 分钟,适当地热处理底层组合物涂层。如果底层不含有这些固化剂,那么可适当应用更温和的条件,如在低于 180°C 如在约 170°C、160°C、150°C 或 140°C 或更低的温度下热处理 0.5、1 或 2 分钟。

[0083] 优选的底层组合物涂层硬化后具有 0.4 至 1 微米的厚度。本发明系统的顶部光致抗蚀剂层适当地具有 0.05 至 1 微米厚,优选 0.1 至 0.5 微米,更优选 0.1 至 0.3 微米。

[0084] 将光致抗蚀剂组合物涂布到底部层上之后,适当地通过干燥(烘烤)光致抗蚀剂组合物来除去任何溶剂。优选地干燥至涂层不发粘。其后,以常规的方式通过掩模来成像。曝光足以有效活化光致抗蚀剂的光活性组分从而在光致抗蚀剂涂层中产生图案化的图像,更特别地,根据曝光工具和光致抗蚀剂组合物的组分,曝光能量典型地在约 1 至 100mJ/cm² 的范围内。

[0085] 可以由许多曝光波长来激活本发明的光成像组合物,如 248nm,193nm,157nm 和 11-15nm。然而,本发明的光成像组合物可以使用其他辐射源,如可见光,e⁻ 电子束,离子束和 x-射线,但不限于此。

[0086] 曝光后,优选在约 70°C 至 160°C 烘烤组合物的薄膜顶层。然后,显影顶层薄膜以形成蚀刻图案,如用碱水类显影剂处理,显影剂如季铵盐氢氧化物溶液,如四烷基氢氧化铵,优选 0.15 至 0.26N 的四甲基氢氧化铵;各种胺溶液,如乙胺、正丙胺、二乙胺、三乙胺或甲基二乙胺;醇胺,如二乙醇胺、三乙醇胺;环胺,如吡咯、吡啶等。

[0087] 接下来,通过蚀刻,如用氧反应离子蚀刻工艺将图案转移到底层或底部层。这种工艺后,可使用本领域已知的任何剥离工序来除去光致抗蚀剂的顶层和底层。

[0088] 本发明的光致抗蚀剂系统在典型地使用光致抗蚀剂的所有应用中都是有用的。例如,可将组合物涂布到硅晶片或涂覆有二氧化硅的硅晶片上以制造微处理器和其它的集成

电路组件。铝-铝氧化物,砷化镓,陶瓷,石英,铜,玻璃,旋涂有机电介质,旋涂或化学气相沉积的无机电介质等都适用作本发明光致抗蚀剂组合物的基底。其它的化学气相沉积层,如盖层(cap layer)、蚀刻阻挡物(stop)等,也可用作基底。

[0089] 或者,此成分也可以用于光电子学应用,例如光波导的制造。“光波导”指的是任何穿过二维基板表面传输光辐射的设备。合适的光波导包括,但不限于:分束器,耦合器,滤谱器,偏振器,隔离器,波分复用结构等。这样的波导也可以包含有活性功能性的设备,例如电光、热光或者声光之类的放大和转换设备。为用作放大器,此波导典型地包含一种或者多种掺杂剂。铟是一种代表性的掺杂剂。这些掺杂剂在本领域中是公知的。因而适于用作放大器的该光波导含有一种或多种掺杂剂。

[0090] 本发明的波导可以制造成单个波导或者波导阵列。是否将这些光波导制成阵列依赖于特定的应用,这些都在本领域技术人员的能力之内。

[0091] 在一个实施方案中,首先以任何方式将本发明的层置于基底上来制造光波导,所述方式包括,但不限于,网涂(或网印)、帘涂、辊涂、槽涂、旋涂、流涂、静电喷射、喷涂、浸涂或作为干膜。当喷涂本发明的组合物时,可任选使用加热的喷枪。可由粘度调节剂、触变剂、填料等来调整组合物的粘度以满足各种涂布方法的需要。可以在适于支持光波导的任何基底上使用本发明的组合物。适当的基底包括,但不限于,用于制造电子装置如印刷线路板和集成电路的基底。特别合适的基底包括铜包层板的层压表面和铜表面、印刷线路板内层和外层,用于制造集成电路的晶片,液晶显示器(“LCD”)玻璃基底等。

[0092] 然后,典型地如通过烘烤来固化涂布的基底以除去任何溶剂。根据选择的特定溶剂,这种固化可以是多种温度。适当的温度是任何足以基本除去任何存在溶剂的温度。典型地,可以在从室温(即 25°C)至 170°C 的任意温度固化。典型地在 5 秒至 30 分钟的期限内发生这种固化。通过在烤箱中或热板上加热基底可影响这种固化。

[0093] 固化后,置于基底上的本发明系统的光致抗蚀剂层然后在通过适当艺术品或掩模的光化辐射下曝光而成像。曝光后,然后在 40°C 至 170°C 的温度下固化光致抗蚀剂组合物,随后显影。

[0094] 显影后,该光波导可经受最终的固化步骤,或回流(re-flow)步骤。在这种最终的固化步骤中,可于约 130°C 至 225°C 的温度下在空气或惰性气体如氮气或氩气中加热波导。这种最终的固化步骤如通过增加交联程度来帮助除去残留溶剂、从倍半硅氧烷聚合物中除去羟基,改变波导的外形以降低表面粗糙度,且改善材料的光传输性能。

[0095] 光波导典型地具有芯和包层,其中与芯相比包层具有更低的折射系数。特别有用的波导具有折射系数为 1.4 至 1.55 的芯。典型地,适当的包层具有 1.3 至 1.54 的折射系数。

[0096] 优选地包层首先沉积在基底上。如果包层是光可固化或热可固化的,可以将全部固化作为第一步。然后将可限定光的芯材料沉积在包层上,成像并优选除去未曝光的区域。然后将第二个包层沉积在成像的波导上。第二包层可以与第一包层相同或不同。然而,第一和第二包层的折射系数应该是相同的。然后固化第二包层,或者在光可固化的包层组合物中成像,以提供波导结构。

[0097] 下面的实施例用来进一步说明本发明的各个方面,但无意于限定本发明在任意方面的范围。这里引入这里提到的全部文件作为参考。

[0098] 实施例 1 :本发明的底层组合物

[0099] 通过以特定的量混合下面的材料来制备本发明的底层（底部层）组合物。

[0100] 组分

[0101] 树脂

[0102] 甲磺酰基取代的聚（乙烯基苯酚）

[0103] 含有甲基甲基丙烯酸酯 / 苄丙烯酸酯 / 乙基羟基丙烯酸酯的聚合单元的三元共聚物

[0104] 交联剂

[0105] 3- 甲基 -6- 丙基 - 四甲氧基甘脲（用量为树脂组分的 4.5 重量%）

[0106] 六甲氧基甲基三聚氰胺（商标名为 Cymel）（用量为树脂组分的 5 重量%）产酸剂

[0107] 十二烷基苯磺酸（商标名为 Nacure 5225）（用量为树脂组分的 0.5 重量%）表面活性剂

[0108] 硅氧烷表面活性剂（用量为树脂组分的 0.3 重量%）

[0109] 溶剂

[0110] 丙二醇单甲醚：乳酸乙酯的 90 : 10 v : v 混合物以提供 90 重量%的流体配方）

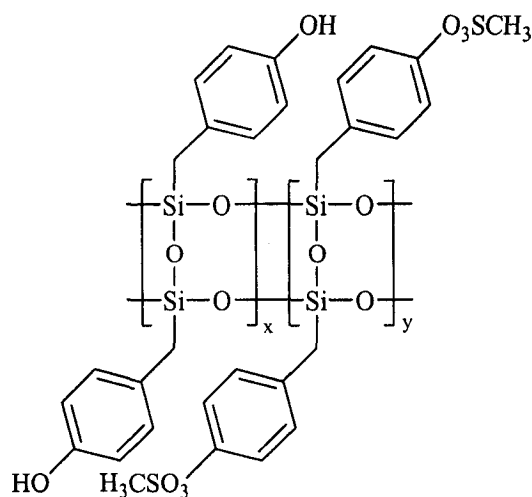
[0111] 实施例 2 :光致抗蚀剂制备

[0112] 部分 A. 含硅聚合物的制备

[0113] 部分 1.

[0114] 在氮气气氛中在 3 升干燥烧瓶（反应器）里将聚（4-羟基苄基倍半硅氧烷）（254.7 克）溶解在 1000mL 无水丙酮中。加入甲烷磺酰氯（23.8 克），将反应器冷却到 15℃。将蒸馏过的三乙胺（1.9 克）和丙酮（22 克）的溶液在 20-30 分钟内逐滴地慢慢加入，保持低于 30℃ 的反应温度。搅拌 3 小时，此时将该溶液在 2 小时内逐滴加到 32 升水中，使该聚合物沉淀。然后，用吸滤的方法收集该聚合物，且在室温下在 8 升水中随着搅拌使之悬浮 18 小时。然后由吸滤法收集该固体，用水洗涤直到流出物呈中性，在空气中干燥 48 小时，然后在真空中在 70℃ 下干燥 24 小时，得到白色的聚合物，它有 95mol% 羟基苄基倍半硅氧烷和 5mol% 甲磺酰化苄基倍半硅氧烷。收率：246 克（理论值的 85%）。GPC 数据（RI 检测）：Mw = 6,362 ; Mn = 3,448 ; 分子量多分散性 = 1.84。T_g = 90℃。分解率（0.26NTMAH）= 5,591 Å /sec。所得的该单独聚合物包含 5-7% 甲磺酰化产物，同 ¹HNMR 所确定的一样。

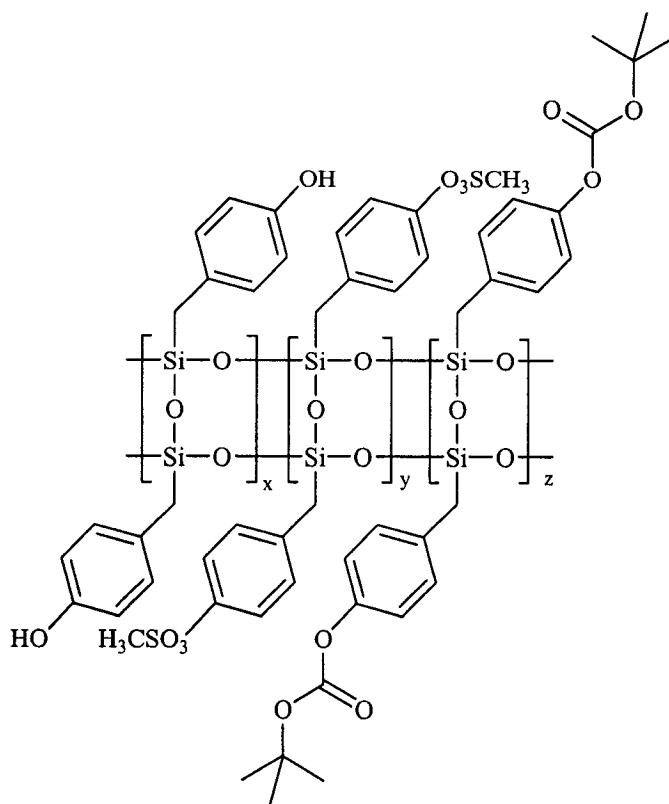
[0115]



[0116] 部分 2.

[0117] 在一个干燥的 2 升烧瓶（反应器）并在氮气气氛中将从部分 1 制得的 5% 甲磺酰化的聚（4-羟基苄基倍半硅氧烷）（163.1 克）溶解在 750ml 无水丙酮中。二-叔丁基二碳酸酯（65.5 克）溶解于 300 毫升丙酮中并加到反应器中，接着在 2 毫升丙酮中溶解 N,N-二甲基氨基吡啶（“DMAP”，0.25 克），在 25℃ 下搅拌所得的浅橙色溶液 25 小时。该聚合物丙酮溶液在 2 小时内逐滴加到 24 升水中，使该聚合物沉淀。然后，由吸滤法收集该聚合物，用水洗涤，并在 20℃ 下在真空中干燥到重量恒定（约 72 小时），得到灰白色的聚合物，它有 65mol% 羟基苄基倍半硅氧烷和 5mol% 甲磺酰化苄基倍半硅氧烷和 30mol% 叔丁氧基碳酸酯的苄基倍半硅氧烷，如下列通式所示，其中 $x = 0.65$, $y = 0.05$, $z = 0.3$ 。产率：174 克（理论值的 90%）。GPC 数据（RI 检测）： $M_w = 6,216$ ； $M_n = 3,636$ ；分子量多分散性 = 1.70。分解率（0.26N TMAH）= $0.95 \text{ \AA} / \text{sec}$ 。

[0118]



[0119] 部分 B. 光致抗蚀剂的制备

[0120] 成像层采用实施例 2 的部分 A 的聚合物配制。一个样品由以下组合而制得：9.09% w/w 的实施例 2 的部分 A 的聚合物，0.85% w/w 的亚甲基茛二酰亚胺三氟甲磺酸酯作为光酸发生剂，0.051% w/w 的四丁基铵氢氧化物，0.02% w/w 的表面活性剂，和 89.983% w/w 的两种酯 w : w 为 9 : 1 的混合物溶剂。

[0121] 实施例 3：多层光致抗蚀剂系统

[0122] 在 8 英寸硅晶片上旋涂由上面实施例 1 所制备的底层成分，并在 175℃ 下烘焙 60 秒钟，从而除去溶剂，提供一个交联涂层。

[0123] 在经过热处理的底层上用旋涂法涂布如上面实施例 2 所述的含硅光致抗蚀剂。该样品旋涂在一个晶片上，在 90℃ 下烘焙 90 秒钟，然后在一个 ASML 0.63NA DUV 步进器中使

用一个 Globe-5 线刻度片和环形照明灯（外面 0.85，里面 0.55）对其成像。

[0124] 本发明的在前描述仅是说明性的，可以理解，如下面的权利要求书中所阐明的可以作出修改和改变。