[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
G03F 7/09
C08F 20/36
C09B 69/10

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00811167.7

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1196030C

[22] 申请日 2000.7.27 [21] 申请号 00811167.7

[30] 优先权

[32] 1999. 8. 5 [33] US [31] 09/368,740

[86] 国际申请 PCT/EP2000/007228 2000.7.27

[87] 国际公布 WO2001/011429 英 2001.2.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.31

[71] 专利权人 科莱恩金融(BVI)有限公司

地址 英属维尔京群岛托尔托拉

[72] 发明人 S·丁 D·N·坎纳
M·A·斯帕克 D·L·杜哈姆
单镒会 E·宫扎尔兹

审查员 兰 霞

[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 王 杰

权利要求书 6 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 用于光致抗蚀剂组合物的抗反射涂料

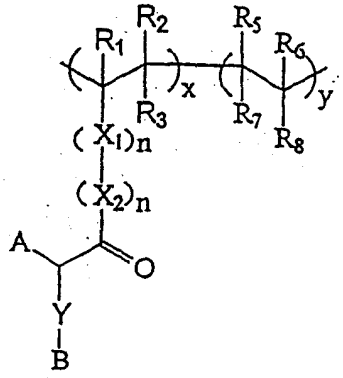
[57] 摘要

本发明涉及一种新型抗反射涂料组合物及其在光刻中应用的方法。 该抗反射涂料溶液包含一种新型聚合物和一种有机溶剂或溶剂的混合物，其中所述新型聚合物包含含有可吸收约 180nm 到约 450nm 的染料的单元且不含交联基团。

ISSN1008-4274

1. 一种用于光刻的涂料组合物，包含:

a) 具有下式结构的聚合物，



其中，

R_1-R_3 独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

R_5-R_8 不含交联基团并独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷氧基、羟烷基、硝基、卤素、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰基乙烯基、SO_2CF_3、COOZ、SO_3Z、COZ、OZ、NZ_2、SZ、SO_2Z、NHCOZ、SO_2NZ_2，其中 Z 为 H 或(C_1-C_{10})烷基、羟(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷基 $OCOCH_2COCH_3$,或 R_7 和 R_8 结合形成环状基团，

X_1 为 C=O、OCO、CONH、O、芳基、(C_1-C_{10})烷基、环己基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2 为 S、S(C_1-C_{10})烷基、O、O(C_1-C_{10})烷基、NH、N(C_1-C_{10})烷基、烷基、或羟烷基(C_1-C_{10})，

n 独立为 0－2，

A 为吸电子基团，

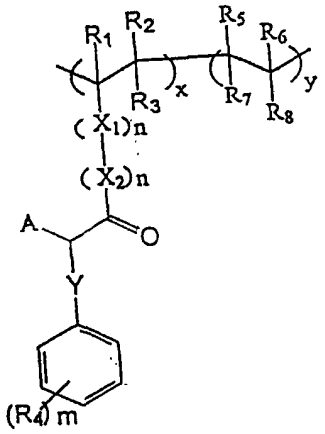
Y 为共轭部分，选自 N＝N、CW＝CW、CW＝N、或 N＝CW，其中 W 为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

x>0，且 y＞0，且

B 选自 5－10 元芳族基团、多芳族基团或杂环芳族基团；和

b) 一种溶剂。

2. 根据权利要求 1 的涂料组合物，其中聚合物具有下式结构：



其中，

R_1-R_3 独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

R_5-R_8 不含交联基团并独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷氧基、羟烷基、硝基、卤素、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰基乙烯基、SO_2CF_3、COOZ、SO_3Z、COZ、OZ、NZ_2、SZ、SO_2Z、NHCOZ、SO_2NZ_2，其中 Z 为 H 或(C_1-C_{10})烷基、羟(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷基 $OCOCH_2COCH_3$，或 R_7 和 R_8 结合形成环状基团，

X_1 为 C=O、OCO、CONH、O、芳基、(C_1-C_{10})烷基、环己基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2 为 S、S(C_1-C_{10})烷基、O、O(C_1-C_{10})烷基、NH、N(C_1-C_{10})烷基、烷基、或羟烷基(C_1-C_{10})，

n 独立为 0－2，

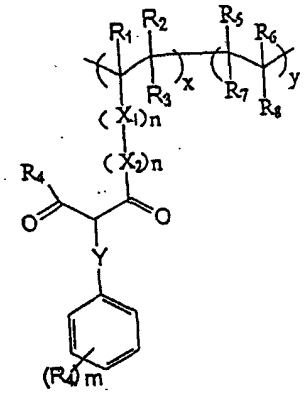
A 为吸电子基团，

R_4 为 H、(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷氧基、硝基、卤素、氰基、芳基、烷芳基、亚烷基、二氰基乙烯基或 SO_2CF_3、COOZ、SO_3Z、COZ、OZ、NZ_2、SZ、SO_2Z、NHCOZ、SO_2NZ_2，其中 Z 为 H 或(C_1-C_{10})烷基，

Y 为共轭部分，选自 N＝N、CW＝CW、CW＝N、或 N＝CW，其中 W 为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

m=1－5， x>0，且 y≥0。

3. 根据权利要求 1 的涂料组合物，其中聚合物具有下式结构：



其中，

R_1-R_3 独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

R_5-R_8 不含交联基团并独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷氧基、羟烷基、硝基、卤素、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰基乙烯基、SO_2CF_3、COOZ、SO_3Z、COZ、OZ、NZ_2、SZ、SO_2Z、NHCOZ、SO_2NZ_2，其中 Z 为 H 或(C_1-C_{10})烷基、羟(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷基$OCOCH_2COCH_3$，或 R_7 和 R_8 结合形成环状基团，

X_1 为 C=O、OCO、CONH、O、芳基、(C_1-C_{10})烷基、环己基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2 为 S、S(C_1-C_{10})烷基、O、O(C_1-C_{10})烷基、NH、N(C_1-C_{10})烷基、烷基、或羟烷基(C_1-C_{10})，

n 独立为 0－2，

R_4 为 H、(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷氧基、硝基、卤素、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰基乙烯基或 SO_2CF_3、COOZ、SO_3Z、COZ、OZ、NZ_2、SZ、SO_2Z、NHCOZ、SO_2NZ_2，其中 Z 为 H 或(C_1-C_{10})烷基，

Y 为共轭部分，选自 N＝N、CW＝CW、CW＝N、或 N＝CW，其中 W 为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

m=1－5， x>0，且 y＞0。

4. 根据权利要求 1 的涂料组合物，其中所述溶剂包括有机溶剂的

混合物。

5. 根据权利要求 1 的涂料组合物，其中所述溶剂选自丙二醇一甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、辛酮、环戊酮、环己酮、γ-丁内酯，和水。

6. 权利要求 1 的涂料组合物，其中 Y 为 N=N。

7. 权利要求 1 的涂料组合物，其中 y=0。

8. 根据权利要求 1 的涂料组合物，其中聚合物进一步包含一种或多种不吸收且不交联的乙烯基单体。

9. 根据权利要求 1 的涂料组合物，其中 R_8 选自羟基、烷羟基、羧酸及其酯、磺酸及其酯、酚类、醚类、丙烯酰胺和 N-3-羟苯基甲基丙烯酰胺。

10. 根据权利要求 1 的涂料组合物，其中 R_8 和 R_7 结合起来形成酸酐、吡啶、马来酰亚胺，或吡咯烷酮。

11. 根据权利要求 1 的涂料组合物，其中聚合物进一步包含至少一种衍生自亲水乙烯基单体或可变得亲水的乙烯基单体的单元。

12.根据权利要求 11 的水性抗反射组合物，其中亲水基团选自 $O(CH_2)_2$-O-(CH_2)-OH、$O(CH_2)_2$-OH、$(CH_2)_n$-OH，其中 n=0-4，$COO(C_1$-$C_4)$烷基、COOX 和 SO_3X，其中 X 为 H、碱金属、铵、烷基铵。

13. 根据权利要求 1 的涂料组合物，进一步包含染料。

14. 根据权利要求 1 的涂料组合物，进一步包含交联剂。

15. 根据权利要求 14 的涂料组合物，进一步包含一种酸。

16. 根据权利要求 14 的涂料组合物，进一步包含一种生酸剂。

17. 根据权利要求 16 的涂料组合物，其中所述生酸剂为热活化生酸剂。

18. 根据权利要求 1 的涂料组合物，其中所述聚合物具有范围为 500 到 1000000 的重均分子量。

19. 根据权利要求 1 的涂料组合物，其中每种金属离子的金属离子水平低于 50ppb。

20. 一种在基材上形成图像的方法，包括:

a)在基材上提供权利要求 1 的涂料组合物的涂层;

b)提供光敏材料的涂层;

c)对光敏材料进行图样曝光;

d)对图样曝光的光敏材料进行显影; 和

e)对涂料组合物进行干蚀刻。

21. 权利要求 20 的方法，其中光致抗蚀剂溶液包含酚醛清漆树脂、光敏化合物和溶剂。

22. 权利要求 20 的方法，其中光致抗蚀剂溶液包含取代的聚羟基苯乙烯、光活性化合物和溶剂。

23. 权利要求 20 的方法，其中光致抗蚀剂溶液包含聚羟基苯乙烯、光活性化合物、溶解抑制剂和溶剂。

24. 权利要求 20 的方法，其中加热抗反射涂层的温度范围为 70℃到 250℃。

25. 权利要求 20 的方法，其中抗反射膜涂层的厚度范围为 0.1 微米到 10 微米。

26. 权利要求 20 的方法，其中显影剂是无金属离子的碱性氢氧化物的水溶液。

27. 权利要求 20 的方法，其中光敏材料具有被甲硅烷基化的能力。

28. 权利要求 28 的方法，其中在显影之后、干刻蚀之前，将光敏材料与甲硅烷基化材料反应。

用于光致抗蚀剂组合物的抗反射涂料

发明背景

本发明涉及新型抗反射涂料组合物及其在反射基材和光敏涂层间形成薄层的用途。这些组合物在用光刻技术制造半导体设备中尤为有用。而且，该新型聚合物可用作光致抗蚀剂组成中的吸收聚合物。

光致抗蚀剂组合物被用于制造微型化电气组件的微刻工艺中，例如计算机芯片和集成电路的制造中。通常，在这些工艺中，首先将光致抗蚀剂组合物的薄膜涂层涂覆在基材上，例如用于制造集成电路的硅晶片上。而后烘焙涂覆的基材蒸发光致抗蚀剂组合物中的所有溶剂并将涂层固定在基材上。而后对基材的烘焙的涂覆表面进行图样（image-wise）的辐射曝光。

这种辐射曝光导致涂覆表面的曝光区域的化学变化。可见光、紫外(UV)光、电子束和 X-射线辐射能是当今在微刻工艺中普遍使用的辐射种类。在图样曝光之后，涂覆的基材用显影剂溶液进行处理，溶解和去除辐射曝光或未曝光区域的光致抗蚀剂。

半导体设备的微型化的趋势导致多级尖端体系的使用，以克服与微型化相关的困难。在光刻中，高吸收抗反射涂层的使用是一种减小由高反射基材背反射造成的问题的较为简单的方法。背反射的两个有害作用是薄膜干涉和反射刻痕(reflective notching)。薄膜干涉由于抗蚀膜中总光强的变化使抗蚀剂的厚度改变从而导致临界线宽尺寸的改变。线宽的变化与摆动比(swing ratio)(S)成比例，因此为更好控制线宽必须最小化 S。摆动比定义为:

$$S=4(R_1R_2)^{1/2}e^{-\alpha D}$$

其中，

R_1 为在抗蚀剂/空气或抗蚀剂/顶涂层界面的反射率，

R_2 为在抗蚀剂/基材界面的反射率，

α为抗蚀剂的光学吸收系数，和D为膜厚。

抗反射涂层的功能为对用于对光致抗蚀剂进行曝光的辐射的吸收，即，减小 R_2，从而减小摆动比。当光致抗蚀剂涂覆于含有起伏特征的基材时反射刻痕变得严重，该起伏特征使光在光致抗蚀剂膜中散射，导致线宽的变化，在极端情况下形成抗蚀剂全部损失的区域。

过去，曾使用染料光致抗蚀剂解决反射问题。然而，公知染料抗蚀剂仅减小反射而不能完全消除它。此外，染料抗蚀剂可能导致光致抗蚀剂的刻蚀性能的降低，还有染料可能升华以及染料与抗蚀膜不相容的问题。当需要进一步减小或消除摆动比时，应在涂覆光致抗蚀剂和曝光前在基材上涂覆抗反射涂层。该抗蚀剂进行图样曝光并显影。曝光区域的抗反射涂层随后通常在氧基等离子体中被蚀刻，这样便将刻蚀图案转印到基材上。对抗反射膜的蚀刻速率应相对较高，使得在蚀刻过程中抗反射膜被蚀刻而没有过多的抗蚀膜的损失。

含有吸收光的染料和提供涂层性质的聚合物的抗反射涂层是公知的。然而，在加热过程中可能的升华和染料扩散至光致抗蚀剂层中使得此种类型的抗反射组合物不令人满意。

聚合物有机抗反射涂料是公知的，并被记载在 EP 583,205 和 US 5,525,457 中，在此将其引入本文作为参考。然而，这些抗反射膜用有机溶剂流延（cast from），例如环己酮和环戊酮。使用有机溶剂的潜在危险导致本发明的抗反射涂层组合物的开发，其中抗反射涂层的固体组成溶解并流延于较低毒性的溶剂中。与其它溶剂相比具有低毒性的半导体工业公知的优选的溶剂是丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)，丙二醇一甲醚(PGME)，和乳酸乙酯。

在另一实施方案中，通过选择亲电取代基和共聚单体，本发明的聚合物可由水流延。水基涂料不仅优选而且由于其易于处理提供在半导体工业中的显著优点。

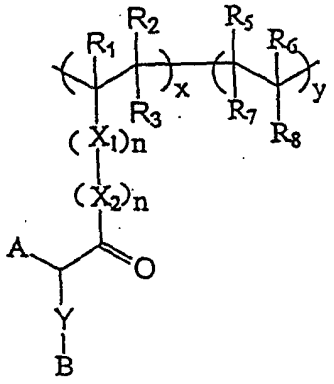
公开于 US5,652,297 和 US5,652,317 的聚合物涂料可溶于优选的溶剂，但与本发明相比包含不同的发色侧基。公开于 US5,733,714 的发色基团与本发明相似，但 US5,733,714 中含有交联基团。现在出乎

意料地发现，含有与 US714 中公开的发色侧基相似的基团的均聚物，和由含有相同发色侧基的单体与不含交联基团的共聚单体合成的共聚物，均可有效地用于光致抗蚀剂的底涂层或用作光致抗蚀剂的添加剂。在一些例子中已经发现，优选含有一种不含具有交联基团的共聚单体的聚合物，因为交联基团可能导致溶液或涂层的不稳定或不溶。

本发明的聚合物含有特定的染料官能团，而且，该聚合物可以是不含交联基团的特定种类的单体的均聚物或共聚物。由本发明的抗反射涂料形成良好的涂层，并且在抗反射涂层和光致抗蚀膜之间没有出现混合。由该聚合物形成的涂层当用作光致抗蚀剂的底涂层时还具有优异的干蚀刻性能，可使图像很好地从抗蚀膜转印到基材上，并具有优异的吸收性能防止反射刻痕和线宽变化。

本发明简述

本发明涉及一种新型抗反射涂料组合物及其在光刻中应用的方法。该抗反射涂料组合物的聚合物含有至少一个含染料而不含交联基团的单元。该染料官能团是一种能强烈吸收从约 180nm（纳米）到约 450nm 辐射的官能团。该抗反射涂料组合物含有一种溶剂和一种如下结构的聚合物：



其中，

R_1-R_3 独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

R_5-R_8 不含交联基团并独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷氧基、羟烷基、硝基、卤素、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰基乙烯基、SO_2CF_3、COOZ、SO_3Z、COZ、OZ、NZ_2、SO_2Z、NHCOZ、SO_2NZ_2，其中 Z 为 H 或(C_1-C_{10})烷基、羟(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷基

$OCOCH_2COCH_3$，或 R_7 和 R_8 结合形成环状基团，

X_1 为 C=O、OCO、CONH、O、芳基、(C_1-C_{10})烷基、环己基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2 为 S、$S(C_1-C_{10})$烷基、O、$O(C_1-C_{10})$烷基、NH、$N(C_1-C_{10})$烷基、烷基、或羟烷基(C_1-C_{10})，

n 独立为 0－2，

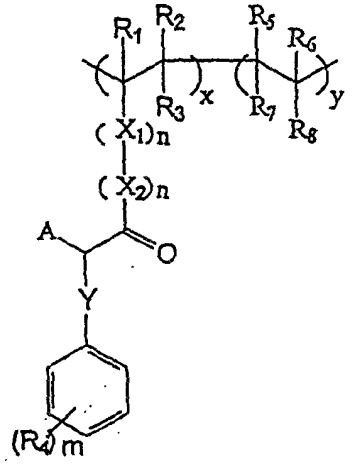
A 为吸电子基团，

Y 为共轭部分，例如 N＝N、CW＝CW、CW＝N、或 N＝CW，其中 W 为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

x>0，且 y＞0，且

B 选自 5－10 元芳族基团、多芳族基团或杂环芳族基团。

优选该聚合物具有如下结构：



其中，

R_1-R_3 独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

R_5-R_8 不含交联基团并独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷氧基、羟烷基、硝基、卤素、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰基乙烯基、SO_2CF_3、COOZ、SO_3Z、COZ、OZ、NZ_2、SZ、SO_2Z、NHCOZ、SO_2NZ_2，其中 Z 为 H 或(C_1-C_{10})烷基、羟(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷基 $OCOCH_2COCH_3$，或 R_7 和 R_8 结合形成环状基团，

X_1 为 C=O、OCO、CONH、O、芳基、(C_1-C_{10})烷基、环己基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2 为 S、$S(C_1-C_{10})$烷基、O、$O(C_1-C_{10})$烷基、NH、$N(C_1-C_{10})$烷基、

烷基、或羟烷基(C_1-C_{10})，

n 独立为 0－2，

A 为吸电子基团，

R_4 为 H、(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷氧基、硝基、卤素、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰基乙烯基或 SO_2CF_3、COOZ、SO_3Z、COZ、OZ、NZ_2、SZ、SO_2Z、NHCOZ、SO_2NZ_2，其中 Z 为 H 或(C_1-C_{10})烷基，

Y 为共轭部分，例如 N＝N、CW＝CW、CW＝N、或 N＝CW，其中 W 为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

m=1－5， x>0，且 y＞0。

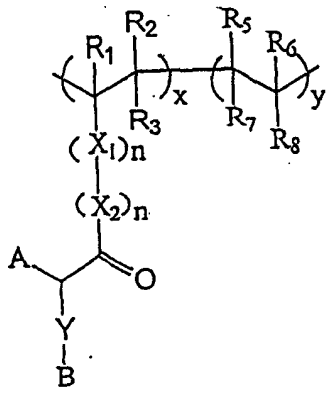
本发明还包含一种在基材上形成图像的方法。所述基材上涂布有本发明的抗反射涂料，并加热除去所有残余溶剂并使涂层不溶解。而后在抗反射涂层的上面形成光致抗蚀剂溶液的薄膜，进一步加热基本上除去光致抗蚀剂溶剂。该光致抗蚀膜通过掩膜用约 180nm 到约 450nm 的紫外光辐射进行图样曝光，并在碱性显影剂的水溶液中加工得到光刻蚀图像。该基材可在显影步骤之前或之后加热从而得到更高质量的图像。曝光的抗反射膜可随后被干蚀刻，通常在氧基等离子体中，用光刻蚀图像作为蚀刻掩膜。在本发明的另一实施方案中，在显影步骤之后、蚀刻步骤之前引入甲硅烷化步骤。

发明详述

本发明的涂料组合物包含一种聚合物，该聚合物可以是由一种含特殊结构的染料单体得到的均聚物，或由该染料单体与一种不含交联基团的单体反应得到的共聚物，并且，由此得到的聚合物对波长范围 180nm 到约 450nm 的紫外光有强烈吸收。本发明进一步提供一种在基材上涂布和烘焙抗反射涂层、以及在该抗反射涂层上涂覆和影印光致抗蚀膜、和随后对抗反射涂层进行蚀刻的方法。

本发明的聚合物通过由至少一种含染料官能团的乙烯基单体反应得到均聚物或其与至少另一种不含交联基团的乙烯基单体反应形成共聚物而得到。该染料官能团是一种对约 180nm 到约 450nm 的辐射有强烈吸收的官能团。可以使用的优选的染料单体单元的类型用下面的

结构定义：



结构1

其中，

R_1-R_3独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

R_5-R_8不含交联基团并独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷氧基、羟烷基、硝基、卤素、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰基乙烯基、SO_2CF_3、COOZ、SO_3Z、COZ、OZ、NZ_2、SZ、SO_2Z、NHCOZ、SO_2NZ_2，其中 Z 为 H 或(C_1-C_{10})烷基、羟(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷基$OCOCH_2COCH_3$，或 R_7和 R_8结合形成环状基团，

X_1为 C=O、OCO、CONH、O、芳基、(C_1-C_{10})烷基、环己基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2为 S、S(C_1-C_{10})烷基、O、O(C_1-C_{10})烷基、NH、N(C_1-C_{10})烷基、烷基、或羟烷基(C_1-C_{10})，

n 独立为 0－2，

A 为吸电子基团，

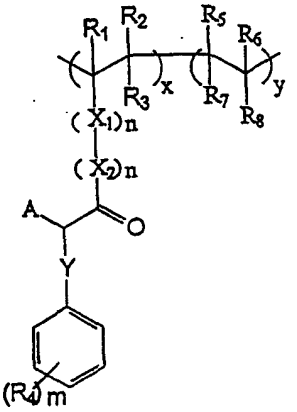
Y 为共轭部分，例如 N＝N、CW＝CW、CW＝N、或 N＝CW，其中 W 为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

x>0，且 y＞0，且

B 选自 5－10 元芳族基团、多芳族基团或杂环芳族基团。

所述发色侧基 B 为芳族部分，例如取代或未取代的 5－10 芳族烃环、取代或未取代的多核芳族烃环，例如苯基、萘基或蒽基、或取代或未取代的杂环芳族基团，例如吡啶、吲哚、pyrazore、噻吩等。

优选该聚合物具有如下结构：



其中，

R_1-R_3 独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

R_5-R_8 不含交联基团并独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷氧基、羟烷基、硝基、卤素、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰基乙烯基、SO_2CF_3、COOZ、SO_3Z、COZ、OZ、NZ_2、SZ、SO_2Z、NHCOZ、SO_2NZ_2，其中 Z 为 H 或(C_1-C_{10})烷基、羟(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷基$OCOCH_2COCH_3$，或 R_7 和 R_8 结合形成环状基团，

X_1 为 C=O、OCO、CONH、O、芳基、(C_1-C_{10})烷基、环己基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2 为 S、S(C_1-C_{10})烷基、O、O(C_1-C_{10})烷基、NH、N(C_1-C_{10})烷基、烷基、或羟烷基(C_1-C_{10})，

n 独立为 0－2，

A 为吸电子基团，

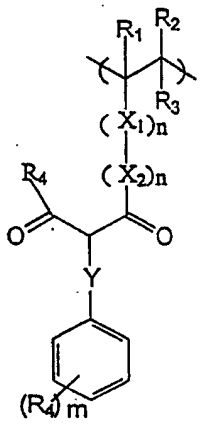
R_4 为 H、(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷氧基、硝基、卤素、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰基乙烯基或 SO_2CF_3、COOZ、SO_3Z、COZ、OZ、NZ_2、SZ、SO_2Z、NHCOZ、SO_2NZ_2，其中 Z 为 H 或(C_1-C_{10})烷基，

Y 为共轭部分，例如 N＝N、CW＝CW、CW＝N、或 N＝CW，其中 W 为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

m=1－5， x>0，且 y≥0。

所述基团 A 为吸电子基团，并优选为 COR_4、CN 或 CZ。

该染料单元更优选的结构为：



其中，

R_1-R_3 独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，

X_1 为 C=O、OCO、CONH、O、芳基、(C_1-C_{10})烷基、环己基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2 为 S、S(C_1-C_{10})烷基、O、O(C_1-C_{10})烷基、NH、N(C_1-C_{10})烷基、烷基、或羟烷基(C_1-C_{10})，

n = 0 - 2，

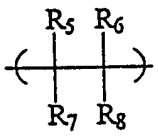
A 为吸电子基团，

R_4 为 H、(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷氧基、硝基、卤素、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰基乙烯基或 SO_2CF_3、COOZ、SO_3Z、COZ、OZ、NZ_2、SZ、SO_2Z、NHCOZ、SO_2NZ_2，其中 Z 为 H 或(C_1-C_{10})烷基，

Y 为共轭部分，例如 N = N、CW = CW、CW = N、或 N = CW，其中 W 为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，和

m=1 - 5。

在本发明的一个优选的实施方案中聚合物用作被等离子体蚀刻的底涂层，共聚物是优选的，其中该共聚物具有至少一个如结构 1 的染料单元和一个下面结构 2 的单元：

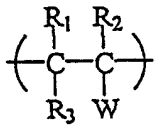


结构2

其中，

R_5-R_8不含交联基团并独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷氧基、羟烷基、硝基、卤素、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰基乙烯基、SO_2CF_3、COOZ、SO_3Z、COZ、OZ、NZ_2、SZ、SO_2Z、NHCOZ、SO_2NZ_2，其中 Z 为 H 或(C_1-C_{10})烷基、羟(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})烷基$OCOCH_2COCH_3$，或 R_7和 R_8结合形成环状基团，例如酸酐、吡啶或吡咯烷酮。

在另一实施方案中，在聚合物中与含染料官能团的单元一起，存在一种促进共聚物水溶性的亲水单体单元，并且该亲水单体可由下面结构表示：



R_1-R_3独立地为 H、(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})烷氧基，且 W 为亲水基团。

亲水基团 W 的例子为，但不限于：$O(CH_2)_2$-O-(CH_2)-OH、$O(CH_2)_2$-OH、$(CH_2)_n$-OH(其中 n=0-4)、COO(C_1-C_4)烷基、COOX 和 SO_3X（其中 X 为 H、碱金属、铵、烷基铵）。其它也可用于形成该聚合物的亲水乙烯基单体有马来酸酐、马来酰亚胺、乙烯基吡啶和吡咯烷酮。

水溶性抗反射聚合物可通过任何数量的结构 1 所描述的含有至少一个染料官能团的乙烯基单体，任何数量的不含交联官能团的乙烯基单体（结构 2）和/或任何数量的亲水乙烯基单体反应而合成。可以聚合不同的染料单体、不同的不含交联基团的单体和不同的亲水单体的混合物而赋予抗反射涂层最佳的所需刻蚀性能和物理性能。其它不破坏该聚合物功能的不饱和单体也可加入到聚合混合物中。这些不饱和单体的例子有马来酸酐、乙酸乙烯酯、乙烯基醚、乙烯基丙烯酰胺、乙烯羧酸、乙烯磺酸和 N-(3-羟苯基)甲基丙烯酰胺。另外，可用染料对共聚物官能化得到本发明的聚合物。

可溶于有机溶剂的抗反射聚合物可通过任何数量的结构 1 所描述的含有至少一个染料官能团的乙烯基单体，任何数量的不含交联官能团的如结构 2 描述的乙烯基单体反应而合成。可以聚合不同的带有不同取代基的结构 1 的染料单元和不同的结构 2 的单元形成一种具有所需刻蚀性能和和物理性能的聚合物。可以选择各单体上的取代基使由此形成的聚合物可溶于有机溶剂。其它不显著影响抗反射涂层的功能的不饱和单体也可加入到聚合混合物中。另外，可用染料对共聚物官能化得到本发明的聚合物。

用于聚合的方法可以是任何本领域公知的聚合乙烯基聚合物的方法，例如离子聚合或自由基聚合。形成的聚合物结构可以由交替、嵌段或无规聚合物组成。该聚合物的重均分子量范围为约 500 到约 1000000，优选约 1000 到约 100000，更优选约 3000 到约 40000。

单体可在有机溶剂中聚合，其中溶剂与抗反射涂料的流延溶剂相同，优选 PGMEA、PGME 或乳酸乙酯。

在最终聚合物中，含染料单体的摩尔％的范围为约 5％到 100％，且不含交联基团的一种或多种单体的摩尔％的范围为 0％到约 90％。此外，聚合物可能含有在聚合物制备的合成步骤中的未反应前体和/或单体。

涂料组合物包含本发明的聚合物和一种适用的溶剂或溶剂混合物。可加入其它组分增强涂层的性能，例如单体交联剂、单体染料、低级醇、交联促进添加剂、生酸剂(acid generator)、热活化生酸剂、酸、表面剂(surface leveling agent)、粘合促进剂、消泡剂等。交联剂的例子包括，但不限于，三聚氰胺、羟烷基酰胺、环氧树脂或胺固化环氧树脂、苯胍胺树脂、嵌段异氰酸酯、甘脲、二羟甲基苯、脲醛树脂和二乙烯基单体。在优选的实施方案中，涂料组合物包含本发明的聚合物、一种交联剂和溶剂。可使用的热活化生酸剂和酸是，但不限于，多羟基酚化合物的 2,1,4 重氮萘醌酯、烷基和芳基磺酸和酯、芳族磺酰胺、烷基和芳基磷酸和酯、或优选在高于 100℃的温度下热活化的热生酸剂。在抗反射涂料中也可加入单体染料，例如 Sudan 橙、

2,4-二硝基萘酚、姜黄素、香豆素等。

抗反射涂层对特定波长或波长范围的吸收可通过适当选择在染料官能团上的取代基而最优化。吸电子或供电子基团的使用通常分别使吸收波长移向长波或短波方向。此外，抗反射聚合物在特别优选的溶剂中的溶解度可通过适当选择在单体上的取代基进行调节。

抗反射涂料组合物中聚合物的范围为溶液总重的约 1％到约 40％。精确的重量依聚合物的分子量和所需涂层的厚度而定。典型的以混合物或单独形式使用的溶剂有丙二醇一甲醚(PGME)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯、水、环戊酮、环己酮、和 γ-丁内酯，但 PGME、PGMEA 和乳酸乙酯或其混合物是优选的。具有低毒性、优异涂布和溶解性能的溶解通常是优选的。

由于抗反射膜涂布于基材的上面并进一步进行干蚀刻，因此可以想见该膜应具有足够低的金属离子含量并具有一定纯度而对半导体设备的特性没有不良影响。可以使用例如将聚合物溶液通过离子交换柱或阴离子或阳离子交换柱的组合、过滤、和萃取降低金属离子浓度并减小颗粒。优选聚合物中每种金属离子的金属离子水平低于 50ppb，更优选低于 10ppb 且再优选低于 1ppb。

抗反射涂料组合物通过本领域公知的技术涂布于基材上，例如浸涂、旋涂或喷涂。抗反射涂层的膜厚范围通常为约 0.1 微米到约 1 微米。如果需要，特别是对有起伏的基材进行平整，也可以使用更厚的涂层，特别是厚达 10 微米的涂层。该涂层而后在电热板或对流传热炉中加热除去任何残余溶剂并使膜不溶解。

涂覆于抗反射膜上的光致抗蚀剂可以是任何半导体工业中使用的类型。

有两种类型的光致抗蚀剂组合物，即负性(negative-work)和正性(positive-work)。当对负性光致抗蚀剂组合物进行图样的辐射曝光时，暴露于辐射的抗蚀剂组合物的区域变得在显影剂溶液中较少地溶解（例如发生交联反应），而未曝光的光致抗蚀剂组合物保持在该溶液中相对可溶。因此，用显影剂处理曝光后的负性抗蚀剂导致未曝光

区域的光致抗蚀剂涂层的去除，并在涂层上形成负相。如此剥离出下面的沉积有光致抗蚀剂组合物的基材的所需部分。

另一方面，当对正性光致抗蚀剂组合物进行图样的辐射曝光时，暴露于辐射的抗蚀剂组合物的区域变得在显影剂溶液较多地溶解（例如发生重排反应），而未曝光的光致抗蚀剂组合物保持在该溶液中相对不可溶。因此，用显影剂处理曝光后的正性抗蚀剂导致曝光区域的光致抗蚀剂涂层的去除，并在涂层上形成正相。同样，剥离出下面的基材所需部分。

目前正性光致抗蚀剂组合物相对负性抗蚀剂更为有利，因为前者通常具有更好的分辨力和图案转印性能。光致抗蚀剂的分辨率被定义为在曝光和显影之后，能够被抗蚀剂组合物从光掩膜转印到基材上的具有高度图像边缘锐度的最小特征。在许多现在的制造应用中，需要小于 1 微米的抗蚀剂分辨率。此外，几乎总是需要显影后的光致抗蚀剂的壁面轮廓相对基材接近垂直。抗蚀剂显影与未显影区域的这种划分表现为将掩膜图案精确地转印到基材上。这点在减小设备尺寸的微型化的驱使下变得更为关键。

正性光致抗蚀剂包含酚醛清漆树脂和用作光活性化合物的醌-二叠氮(quinone-diazide)化合物是本领域公知的。酚醛清漆树脂通常由甲醛与一种或多种多取代的酚在酸性催化剂，例如草酸的存在下缩合而制备。光活性化合物通常由多羟基酚化合物与萘醌二叠氮酸(naphthoquinone diazide acid)或其衍生物反应制备。这些种类的抗蚀剂的敏感范围通常为约 300nm 到 440nm。

可使用对约 180nm 到约 300nm 的短波长敏感的光致抗蚀剂。这些抗蚀剂通常包含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、和任选的溶解抑制剂。下面的参考中例举了所用的光致抗蚀剂的种类，在此将其引入本文作为参考：US4,491,628，US5,069,997 和 US5,350,660。

本发明的方法进一步包括用酚醛清漆树脂涂布基材，并在电热板或对流传热炉中在足够的温度下加热足够长时间去除涂层中的溶剂，

以使聚合物不溶解化到使其不溶于光致抗蚀剂的涂料溶剂或碱性显影剂水溶液中的程度。可使用多种本领域公知的基材，例如平坦的、有起伏的或有孔的基材。优选的温度范围为约 70℃到约 250℃，优选为约 100℃到约 200℃。如果温度低于 70℃时将出现不足的溶剂去除或不足的不溶解化作用；当温度温度高于约 250℃时聚合物变得化学不稳定。精确的温度应根据特定的应用而定。而后将光敏材料的膜涂覆于抗反射涂层之上，而后烘焙以基本除去光致抗蚀剂溶剂。光致抗蚀剂图样曝光并在显影剂水溶液中显影去除处理后的抗蚀剂。光致抗蚀剂的涂布和成像对本领域熟练技术人员是公知的，并根据所使用的抗蚀剂的具体种类进行优化。形成图案的基材而后进行干蚀刻。蚀刻可以在合适的蚀刻室中进行，除去抗反射膜的曝光部分，其中保留的光致抗蚀剂用作蚀刻掩膜。可包括任选的加热步骤优化蚀刻方法。可使用本领域公知的多种蚀刻技术。

在抗反射涂层和光致抗蚀剂之间可放置中间层防止层间混合，并显而易见属于本发明的范围之内。中间层是溶剂流延的惰性聚合物，其中聚合物的例子是聚砜和聚酰亚胺。

另一种需要底涂层（例如本发明的底涂层）的方法是对光致抗蚀剂层甲硅烷基化制备一种用于蚀刻底涂层的蚀刻抗蚀剂掩膜的方法。该方法包括在基材上形成带有使用本发明的组合物的底涂层的涂层、形成光敏层、使该光敏层成像和显影、用合适的甲硅烷基化试剂对光敏层甲硅烷基化、及用甲硅烷基化的光敏层图像作为掩膜蚀刻底涂层。甲硅烷基化的概念对本领域的熟练技术人员是公知的，并描述于参考文献 Sebald 等人 SPIE，Vol. 1262，第 528-537 页，1990 中。如本领域所公知的，将要进行甲硅烷基化的光致抗蚀剂应设计为有甲硅烷基化能力的那些。由于其优异的蚀刻性能，已经发现本发明的底涂层特别适用于此方法。

随后的具体实施例将对本发明的组合物制备和应用的方法作出详细的说明。然而，这些实施例并不是用来对本发明的保护范围作任何的限定或限制，并不能认为是为实施本发明所必须使用的条件、参数

或变量。

实施例

实施例 1. 聚合物 1 的制备

向 1 升的圆底烧瓶中顺序加入 360ml 甲醇、60ml 浓盐酸、和 50g 氨基苯甲酸乙酯。将该溶液冷却至 10℃并在搅拌下向烧瓶中加入 35g 亚硝酸异丁酯。立即发生重氮化反应。亚硝酸异丁酯加入完毕后，溶液在 10℃中储存并准备进行偶联反应。

向 2 升烧瓶中加入 65.5g 乙酰乙酸 2-(甲基丙烯酰氧)乙基酯(MEAA)、65g 吡啶、和 1.2 升甲醇。将该溶液冷却至 10℃并将上述重氮盐加入反应器中。立即生成偶联产物并沉淀形成悬浮液。重氮盐加入完毕后，将反应器升温至室温。过滤得到黄色固体 4-乙氧基羰基苯基偶氮偶联产物(ECP)，产率 90%。

在 1 升烧瓶中，将 100gECP 溶解在四氢呋喃(THF)中。该溶液通过向其中通入氮气鼓泡约 1 小时进行脱气。向该溶液中注入 17g 甲基丙烯酸甲酯（MMA）和 2,2'-偶氮二异丁腈（AIBN）（1.4g）的 THF 溶液，该聚合化合物进一步脱气 30 分钟。移去排气针(outlet needle)，密封容器在 65℃下搅拌 20 小时。而后溶液在 5 升 2-丙醇中沉降。得到黄色固体的聚合物，产率 95%。聚合物在乳酸乙酯中的 UV-可见光光谱表明在 356nm 处有最大吸收（λ_{max}）。凝胶渗透色谱表明聚合物具有 32769 的重均分子量（Mw）。

实施例 2. 聚合物 2 的制备

向 1 升的圆底烧瓶中顺序加入 360ml 甲醇、60ml 浓盐酸、和 45.5g 4-氨基乙酰苯胺。将该溶液冷却至 10℃并在搅拌下向烧瓶中加入 35g 亚硝酸异丁酯。立即发生重氮化反应。亚硝酸异丁酯加入完毕后，溶液在 10℃中储存并准备进行偶联反应。

向 2 升烧瓶中加入 65.5g 乙酰乙酸 2-(甲基丙烯酰氧)乙基酯、65g 吡啶、和 1.2 升甲醇。将该溶液冷却至 10℃并将上述重氮盐加入反应器中。立即生成偶联产物并沉淀形成悬浮液。重氮盐加入完毕后，将反应器升温至室温。过滤得到黄色固体 4-乙酰基氨基苯基偶氮偶联产

物(AAP)，产率 90％。

在 1 升烧瓶中，将 100gAAP 溶解在四氢呋喃(THF)中。该溶液通过向其中通入氮气鼓泡约 1 小时进行脱气。而后向该溶液中注入 AIBN（1.4g)的 THF 溶液，该聚合化合物进一步脱气 30 分钟。移去排气针，密封容器在 65℃下搅拌 20 小时。而后溶液在 5 升 2-丙醇中沉降。得到黄色固体的聚合物，产率 94％。聚合物在乳酸乙酯中的 UV-可见光光谱表明 λ_{max} 位于 389nm 处。凝胶渗透色谱表明聚合物具有 13100 的重均分子量（Mw）。

实施例 3-8. 聚合物 3-8 的制备

表 1 中表明根据实施例 1 描述的步骤制备聚合物，以及这些聚合物在乳酸乙酯（EL）中的吸收峰（λ_{max}）和消光系数（ε）。

表 1

聚合物#	AAP 摩尔%	ECP 摩尔%	MEAA 摩尔%	MMA (摩尔%)	GPC (Mw)	λmax (nm)	ε (L/g.cm)
2	100				13,100	389	59
3		100			40,357	356	60
4	70			30	6,479	389	49
5		75	25		44,196	356	52
6		60		40	32,000	356	53
7		34	66		19,024	356	28
8		30	40	30	42,092	356	31

实施例 9. 聚合物 9 的制备

向 1 升的圆底烧瓶中顺序加入 200ml 甲醇、40ml 浓盐酸、和 25g 氨基苯甲酸乙酯。将该溶液冷却至 10℃并在搅拌下向烧瓶中加入 18g 亚硝酸异丁酯。立即发生重氮化反应。亚硝酸异丁酯加入完毕后，溶液在 10℃中储存并准备进行偶联反应。

向 1 升烧瓶中加入 32.0g 乙酰乙酸 2-(甲基丙烯酰氧)乙基酯、35g 吡啶、和 700 毫升甲醇。将该溶液冷却至 10℃并将上述重氮盐加入反应器中。立即生成偶联产物并沉淀形成悬浮液。重氮盐加入完毕后，将反应器升温至室温。过滤得到 ECP 固体，产率 92％。

在 1 升烧瓶中，将 50g 上述黄色固体溶解在 THF 中。该溶液通过向其中通入氮气鼓泡约 1 小时进行脱气。然后向该溶液中注入 27g 甲基丙烯酸甲酯、29.6g 马来酸酐和 AIBN（2.35g）的 THF 溶液，该聚合化合物进一步脱气 30 分钟。移去排气针，密封容器在 65℃下搅拌 20 小时。而后溶液在 5 升 2-丙醇中沉降。得到黄色固体的聚合物，产率 96％。聚合物在乳酸乙酯中的 UV-可见光光谱表明 λ_{max} 位于 356nm。GPC 表明聚合物具有 8044 的 Mw。

实施例 10-14

向 4.0g 表 2 中所示的每种聚合物和 96.0g 丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)的溶液中加入 0.48gCYMEL®303 和 0.04gCYCAT®600（两种均购自 CYTEC Industries, Inc.）。该溶液以 3000rpm 旋涂于 4 英寸的硅晶片上，并在 180℃的电热板上烘焙 60 秒。涂覆的晶片随后浸渍于多种抗蚀剂流延溶剂中，例如 PGMEA 和 EL 中 60 秒，而后旋转干燥。浸渍前后的膜厚用 NANOSPECAFT 测量。聚合物和溶剂之间的层间混合的程度用聚合物膜厚的变化测量，列于表 2。显然本发明的聚合物在典型光致抗蚀剂流延溶剂中的溶解度是可以忽略的。

表 2

实施例	聚合物	溶剂	T_1(A)	T_2(A)
10	1	PGMEA	748	747
11	1	EL	740	743
12	3	PGMEA	801	798
13	4	PGMEA	723	723
14	5	PGMEA	776	769

其中，

T1: 溶剂浸渍之前的聚合物膜厚

T2: 溶剂浸渍之后的聚合物膜厚

实施例 15

将实施例 10 和 12-14 中形成的聚合物溶液旋涂于 4 英寸的硅晶片上，并在 180℃的电热板上烘焙 60 秒，得到约 850Å 的厚度。而后用

AZ®7908 光致抗蚀剂(购自 Clariant Corporation, 70 Meister Ave., Somerville, NJ08876)涂覆，并在 90℃下烘焙 90 秒得到 0.974μm 的厚度。一个涂覆有 0.974μm 厚 AZ®7908 光致抗蚀剂并在 90℃下烘焙 90 秒的 4 英寸晶片用作参比。

这些晶片用 NIKON® 0.54NA i-line stepper 在一定辐射范围内图样曝光。曝光后的晶片在 110℃烘焙 60 秒，并用 AZ®300MIF Developer (购自 Clariant Corporation, 70 Meister Ave., Somerville, NJ 08876)搅炼(puddle)显影 35 秒。在这些晶片上形成的抗蚀图像用 Hitachi S-4000 场致发射扫描电子显微镜评测。表 3 说明使用或不使用本发明的抗反射底涂层的 AZ®7908 光致抗蚀剂的刻蚀性能的比较。本发明的聚合物底涂层在不牺牲光敏性能下，显著地提高了分辨率并有效的消除了由于晶片基材的反射造成的驻波(standing wave)。

表 3

底涂层	DTP(mj/cm2)	分辨率(μm)	驻波
实施例 10	175	0. 28	消除
实施例 12	180	1. 0.28	消除
实施例 13	175	2. 0.30	消除
实施例 14	175	3. 0.30	消除
无	170	4. 0.38	严重

其中 DTP 为影印剂量。

实施例 16

将实施例 10, 13 和 14 中形成的聚合物溶液旋涂于 4 英寸的硅晶片上，并在 180℃的电热板上烘焙 60 秒，得到约 850Å 的厚度。而后用 AZ®7908 光致抗蚀剂(购自 Clariant Corporation, 70 Meister Ave., Somerville, NJ08876)涂覆，并在 90℃下烘焙 90 秒得到 0.75μm 到 1.10μm 的抗蚀剂厚度。这些晶片用 NIKON® 0.54NA i-line stepper 图样曝光。曝光后的晶片在 110℃烘焙 60 秒，并用 AZ®300MIF Developer 搅炼显影 35 秒。清除膜所需的最小剂量作为抗蚀剂厚度的函数作图，由此得到的正弦曲线称为摆动曲线(swing curve)。光致抗

蚀剂的摆动比与在半导体工业中经常遇到的高反射基材或有起伏的基材上的光致抗蚀图像的线宽变化密切相关。摆动比越小，对反射基材或起伏基材的线宽控制越好。摆动比例用下式计算:

$$\text{摆动比} = (E_{max} - E_{min}) / (E_{max} + E_{min})$$

其中，

Emax 和 Emin 对映于摆动曲线中最大值和最小值处的抗蚀剂厚度的清除剂量。摆动曲线通过清除显影后的抗蚀剂膜所需的剂量作为抗蚀剂厚度的函数作图得到。

$$\%\text{摆动减小} = \frac{(\text{硅上的摆动比} - \text{聚合物上的摆动比})}{\text{硅上的摆动比}}$$

其中，硅上的摆动比与聚合物上的摆动比分别对映于涂覆于硅晶片和聚合物底涂层上的光致抗蚀剂的摆动比。

涂覆于本发明聚合物涂层上的 AZ®7908 光致抗蚀剂的%摆动减小列于表 4 中。

表 4

底涂层	%摆动减小
无	0
实施例 10	88
实施例 13	75
实施例 14	85

显然，本发明的聚合物涂层可以有效地降低光致抗蚀剂的摆动比。

实施例 17

用 30 重量% 的 Mw 为约 17000 的聚合物 8 的乳酸乙酯溶液涂布硅晶片。该硅晶片在 170℃下加热 60 秒得到 4 微米的涂层。而后该晶片用 AZ®CP365 光致抗蚀剂（购自 Clariant Corporation）涂布，并在 110℃下烘焙 60 秒。该基材用 I-line stepper 在 80mJcm^{-2} 到 150mJcm^{-2} 的不同曝光能量下成像。潜影用 AZ®300 MIF 显影剂以流动/搅炼模式(stream/puddle)显影 60 秒。用 2 重量% 的 Tegomer 溶液硅氧烷聚合物（购自 Shin-Etsu Coropration）已醇处理 2 分钟完成甲烷基化作

用。用带有氧气和氩气的反应性离子蚀刻将图案转印到基材上。二次(secondary)电子显微图像表明完全的图像转印。