

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

G03F 7/09

H01L 31/0216

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97195252.3

[43]公开日 1999 年 6 月 30 日

[11]公开号 CN 1221497A

[22]申请日 97.6.6 [21]申请号 97195252.3

[30]优先权

[32]96.6.6 [33]US [31]08/660,030

[86]国际申请 PCT/US97/09952 97.6.6

[87]国际公布 WO97/46915 英 97.12.11

[85]进入国家阶段日期 98.12.4

[71]申请人 克拉里安特国际有限公司

地址 瑞士穆提茨

[72]发明人 M·D·拉曼 T·T·汉尼甘

T·J·里恩施

[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 陈季壮

权利要求书 6 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 氨基彩色发色团的金属离子含量的降低及其用于合成光致抗蚀剂的低金属含量抗反射底涂层

[57]摘要

本发明提供利用特别处理过的阴离子交换树脂生产具有很低金属离子含量的抗反射底涂层组合物。本发明还提供了在基体上用这些抗反射底涂层组合物生成光照相图象以生产半导体装置的方法。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 制备具有很低含量金属离子的抗反射底涂层组合物的方法, 此法包括下列步骤:

(a) 1. 制备氨基芳族发色团在电子级浇注溶剂中的溶液;

2. 加入电子级极性溶剂以制备均匀溶液, 其中的电子级浇注溶剂与电子级极性溶剂之比为约 1: 0.2 — 约 1: 3;

3. 过滤此均匀溶液;

4. 将过滤后的溶液通过经预洗过的阴离子交换树脂, 通过速度应使停留时间足以使钠和铁离子每种含量降低到低于 50ppb;

5. 将电子级极性溶剂蒸出, 得到钠和铁离子每种含量低于 100 ppb 的低金属含量的溶液;

(b) 将此低金属含量的溶液在温度约 120 °C — 160 °C 下同含酞基的聚合物反应约 6 — 8 小时, 得到重均分子量约 50,000 — 2,000,000 的反应产物; 以及

(c) 在反应产物中加入去离子水, 搅拌约 30 — 90 分钟, 将水层倾出, 蒸馏除去残留水, 从而得到钠和铁离子每种含量低于 100ppb 的抗反射底涂层组合物。

2. 制备具有低含量金属离子的抗反射底涂层组合物的方法, 此法包括下列步骤:

(a) 1. 制备氨基芳族发色团在电子级极性溶剂中的溶液;

2. 过滤此溶液;

3. 将过滤后的溶液通过经预洗过的阴离子交换树脂, 通过速度应使停留时间足以使钠和铁离子每种含量降低到低于 50ppb;

4. 加入电子级浇注溶剂, 其中电子级浇注溶剂与电子级极性溶剂之比为 1: 0.2 — 1: 3;

5. 蒸出电子级极性溶剂, 得到钠和铁离子每种含量低于 100 ppb 的低金属含量的溶液;

(b). 将此低金属含量的溶液在温度约 120 °C — 160 °C 下同含酞基的

聚合物反应约 6—8 小时, 得到重均分子量约 50,000—2,000,000 的反应产物; 以及

(c). 在反应产物中加入去离子水, 搅拌 30—90 分钟, 将水层倾出, 蒸馏除去残留水, 从而得到钠和铁离子每种含量低于 100ppb 抗反射底涂层组合物。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中在离子交换树脂中钠和铁离子每种含量降低到低于 50 ppb。

4. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中在离子交换树脂中钠和铁离子每种含量降低到低于 10 ppb。

5. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中在抗反射底涂层组合物中钠和铁离子每种含量降低到低于 100 ppb。

6. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中在抗反射底涂层组合物中钠和铁离子每种含量降低到低于 50 ppb。

7. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中在抗反射底涂层组合物中钠和铁离子每种含量降低到低于 10 ppb。

8. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中氨基芳族发色团是选自 1-氨基蒽、2-氨基蒽、1-氨基萘、2-氨基萘、N-(2,4-二硝基苯基)-1,4-苯二胺、对-(2,4-二硝基苯基偶氮)苯胺、对-(4-N,N-二甲基氨基苯基偶氮)苯胺、4-氨基-2-(9-(6-羟基-3-吡啶基)-苯甲酸、2,4-二硝基苯肼、二硝基苯胺、氨基苯并噻唑啉和氨基茆酮。

9. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中聚合物选自聚二甲基戊二酰亚胺、聚(马来酸酐-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚(马来酸酐-共-乙烯基甲基醚)、聚(苯乙烯-共-马来酸酐)和聚(丙烯酸酐)以及它们的衍生物、共聚物和混合物。

10. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中氨基芳族发色团是 2,4-二硝基苯基-1,4-苯二胺。

11. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中聚合物是甲基乙烯基醚和马来酸酐的共聚物。

12. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中电子级浇注溶剂选自环己酮、环戊

酮和丁内酯。

13. 权利要求 1 或 2 的方法，其中电子级极性溶剂选自丙酮、甲醇、乙醇和丙醇。

14. 此方法还含有将权利要求 1 或 2 的抗反射底涂层涂于基体并加热以基本上除去电子级浇注溶剂的步骤。

15. 权利要求 14 的方法还含有将所说的涂布的基体从约 80 °C 加热到 150 °C。

16. 通过在基体上产生照相图象以生产半导体装置的方法，其步骤如下：

(a). 1. 制备氨基芳族发色团在电子级浇注溶剂中的溶液；

2. 加入电子级极性溶剂以制备均匀溶液，其中的电子级浇注溶剂与电子级极性溶剂之比约为 1 : 0.2 — 1 : 3；

3. 过滤此均匀溶液；

4. 将过滤后的溶液通过经预洗过的阴离子交换树脂，通过速度应使停留时间足以使钠和铁离子每种含量降低到低于 50ppb；

5. 将电子级极性溶剂蒸出，得到钠和铁离子每种含量低于 100ppb 的低金属含量的溶液；

(b). 将此低金属含量的溶液在温度约 120 °C — 160 °C 下同含酞基的聚合物反应约 6 — 8 小时，得到重均分子量约 50,000 — 2,000,000 的反应产物；

(c). 在反应产物中加入去离子水，搅拌约 30 — 90 分钟，将水层倾出，蒸馏除去残留水，从而得到钠和铁离子每种含量低于 100ppb 的抗反射底涂层溶液；

(d). 通过提供下列的混合物配制光致抗蚀剂组合物溶液：

1. 用量足以使光致抗蚀剂组合物光敏化的光敏成分；

2. 用量足以形成基本上均匀的光致抗蚀剂组合物的成膜树脂；以及

3. 光致抗蚀剂溶剂；

(e). 首先，用(c)的抗反射底涂层组合物涂布基体；



(f) 在足以基本上除去电子级浇注溶剂的温度下加热基体;

(g) 用光致抗蚀剂组合物涂布基体;

(h) 热处理涂布过的基体直到将所有的光致抗蚀剂溶剂基本上除去, 将光致抗蚀剂组合物图象曝光, 用显影剂使光致抗蚀剂组合物显影; 以及

(i) 在显影步骤 (h) 之前或之后立即任选地加热基体。

17. 通过在基体上产生照相图象以生产半导体装置的方法, 其步骤如下:

(a) 1. 制备氨基芳族发色团在电子级极性溶剂中的溶液;

2. 过滤此溶液;

3. 将过滤后的溶液通过经预洗过的阴离子交换树脂, 通过速度应使停留时间足以使钠和铁离子每种含量降低到低于 50ppb;

4. 加入电子级浇注溶剂, 其中电子级浇注溶剂与电子级极性溶剂之比为 1: 0.2 — 1: 3;

5. 蒸出电子级极性溶剂, 得到钠和铁离子每种含量低于 100 ppb 的低金属含量的溶液;

(b) 将此低金属含量的溶液在温度约 120 °C — 160 °C 下同含酞基的聚合物反应约 6 — 8 小时, 得到重均分子量约 50,000 — 2,000,000 的反应产物;

(c). 在反应产物中加入去离子水, 搅拌约 30 — 90 分钟, 将水层倾出, 蒸馏除去残留水, 从而得到钠和铁离子每种含量低于 100ppb 的抗反射底涂层溶液;

(d). 通过提供下列的混合物配制光致抗蚀剂组合物溶液:

1. 用量足以使光致抗蚀剂组合物光敏化的光敏成分;

2. 用量足以形成基本上均匀的光致抗蚀剂组合物的成膜树脂; 以

及

3. 光致抗蚀剂溶剂;

(e) 首先, 用 (c) 的抗反射底涂层组合物涂布基体; 以及

(f) 在足以基本上除去电子级浇注溶剂的温度下加热基体;

(g) 用光致抗蚀剂组合物涂布基体;

(h) 热处理涂布过的基体直到将所有的光致抗蚀剂溶剂基本上除去，将光致抗蚀剂组合物图象曝光，用显影剂使光致抗蚀剂组合物显影；

(i) 在显影步骤 (h) 之前或之后立即任选地加热基体。

18. 权利要求 16 或 17 的方法还含有在曝光之后但显影之前在热板上由约 30 — 180 秒或在炉中由约 15 分钟到 40 分钟将所说的涂布的基体加热到约 90 °C — 150 °C。

19. 权利要求 16 或 17 的方法还含有在显影之后在热板上由约 30 — 180 秒或在炉中由约 15 分钟到 40 分钟将所说的涂布的基体加热到约 90 °C — 150 °C。

20. 权利要求 16 或 17 的方法，其中，所说的基体含有选自硅、铝、聚合物树脂、二氧化硅、掺杂的二氧化硅、氮化硅、钽、铜和聚硅氧烷中一或多种成分。

21. 权利要求 16 或 17 的方法，其中，在光致抗蚀剂组合物中成膜树脂是酚醛清漆树脂，在光致抗蚀剂组合物中的含量按固体重量计为约 70% — 90%。

22. 权利要求 16 或 17 的方法，其中光敏成分是醇或酚残基和磺酸或磺酸衍生物的酯。

23. 权利要求 16 或 17 的方法，其中光敏成分对约 200 — 450 毫微米的辐射是敏感的。

24. 权利要求 16 或 17 的方法，其中光敏成分是选自多羟基二苯酮、多羟基苯基链烷、酚低聚物和它们的混合物的二叠氮化萘醌的酯。

25. 权利要求 16 或 17 的方法，其中成膜树脂是甲醛同一或多种多取代的酚的反应产物。

26. 权利要求 16 或 17 的方法，其中在光致抗蚀剂组合物中的成膜树脂是聚羟基苯乙烯或其衍生物。

27. 权利要求 16 或 17 的方法，其中溶剂选自丙二醇单烷基醚、丙二醇甲基醚醋酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯和乳酸乙酯的混合物、3-乙氧基丙酸乙酯和乳酸乙酯、醋酸丁酯、二甲苯、二甘醇二甲醚的混合物以及乙二醇单乙醚醋酸酯。

28.权利要求 16 或 17 的方法,其中溶剂含有丙二醇单甲醚醋酸酯或 3-乙氧基丙酸乙酯。



说明书

氨基彩色发色团的金属离子含量的降低及 其用于合成光致抗蚀剂的低金属含量抗反射底涂层

本发明涉及生产光致抗蚀剂用的具有很低金属离子、特别是钠和铁离子含量的抗反射的底涂层溶液的方法，涉及使用具有光敏光致抗蚀剂组合物的这些抗反射的底涂层溶液制备半导体装置的方法。另外本发明还涉及用这些抗反射底涂层溶液涂布基体，然后用光致抗蚀剂涂布、成象和使这些光敏光致抗蚀剂组合物显影的方法。

在控制光学微光刻术的方法中，抗蚀剂或在其下的薄膜厚度的微小变化会引起大的曝光变化，而后者又会引起两种不希望的线宽变化：

- 1.随着薄膜厚度随操作与操作、晶片与晶片或在一晶片上的变化，线宽将随操作与操作、晶片与晶片或在一晶片上而不同。

- 2.因为图案形成发生在晶片外形上，则抗蚀剂厚度不可避免地在外形边缘改变，从而引起线宽当其跨过边缘时的变化。

先进方法如X-射线光刻术或多层抗蚀剂系统的主要优点之一是避免这些薄膜干涉效应。但是，单层抗蚀剂（SLR）法因为其简易性和成本-效益好，并且与干法相比具有湿法显影的相对干净，在半导体生产线中占主要地位。

薄膜干涉在为使正性光致抗蚀剂透明所需曝光剂量（称为透明剂量）与光致抗蚀剂厚度关系的图中会产生周期波动。在涂有抗蚀剂的基体上，由底镜反射的光（由于基体+薄膜的效应）与面镜的反射（抗蚀剂/空气界面）发生光干涉。

随着光刻术向更短波长发展，薄膜干涉效应日益重要。随着波长变短，可看到更严重的强度变动。

降低薄膜干涉的一个策略是通过应用抗反射吸收涂层降低基体的反射性。为此，一个方法是在涂以光致抗蚀剂前和在曝光前涂以抗反射底涂层。

光致抗蚀剂组合物用于微光刻术以制备微型电子元件，如制备计算机芯片和集成电路。一般地说，在这些方法中，首先是将光致抗蚀剂组合物的薄膜涂层涂于基体材料上，如用于制备集成电路的硅片上。然后将涂布过的基体经烘烤以蒸发存在于光致抗蚀剂组合物中的任何溶剂，并将涂层固定于基体。然后将基体的烘烤过的涂层表面进行辐射下图象曝光。

这种的辐射曝光使得涂布表面的曝光区域发生化学变化。可见光、紫外光、电子束和 X-射线辐射能是今天用于微光刻术的常用的辐射类型。在此图象曝光后，用显影剂溶液处理经涂布的基体以从基体表面溶解和除去光致抗蚀剂和抗反射涂层的辐射曝光区域或未曝光区域。抗反射涂层还可用等离子体蚀刻除去，这时光致抗蚀剂图象起掩膜的作用。

金属沾污是制备高密度集成电路和计算机芯片中长期存在的问题，这会导致缺陷增加、产量损失、降解和性能下降。在等离子体方法中，如果在光致抗蚀剂中或光致抗蚀剂的涂层中有金属如钠和铁存在时，特别是在等离子体剥离时，可引起沾污。但是，这些问题在制备过程，例如在高温退火过程中利用沾污物的 HCl 吸入，在很大程度上已经解决。

随着半导体装置日益精巧，这些问题变得更难解决。当硅片涂以液体正性光致抗蚀剂并随后剥离时，如用氧微波等离子体剥离，半导体装置的稳定性和性能常常下降。随着重复等离子体剥离过程，装置会出现更严重的退化。这些问题的主要原因可能是在晶片上的抗反射涂层的金属沾污，特别是钠和铁离子的沾污。含量低于 0.1 ppm 的金属对这些半导体装置的性能有不良影响。

有两种类型的光致抗蚀剂组合物，即负性光致抗蚀剂组合物和正性光致抗蚀剂组合物。当负性光致抗蚀剂组合物图象曝露于辐射时，曝露于辐射下的抗蚀剂组合物的区域就变得难溶于显影剂溶液（例如发生交联反应），而光致抗蚀剂涂层的未曝光区域仍可溶于这种溶液。这样，用显影剂处理曝光的负性的光致抗蚀剂可除去光致抗蚀剂的涂层的未曝光区域并在涂层上形成负片。这样，光致抗蚀剂组合物沉积的下面的基体表面就显露出所要求的部分。

另一方面，当正性光致抗蚀剂组合物图象曝露于辐射下时，曝露于辐

射下的光致抗蚀剂组合物的那些区域变得易溶于显影液(例如发生重排反应)中,而未曝光区域仍不溶于显影剂溶液中。这样,用显影剂处理曝光的正性光致抗蚀剂可除去涂层的曝光区域并在光致抗蚀剂涂层形成正片。从而,露出下面基体表面的所需要的部分。

经此显影操作后,现在可用蚀刻剂溶液或等离子气体等处理部分未保护的抗反射涂层。蚀刻剂溶液或等离子体气体从在显影时除去光致抗蚀剂涂层处刻蚀抗反射涂层的这一部分。而仍有光致抗蚀剂涂层的基体区域受到保护,从而,在基体材料上形成蚀刻图案,基体材料相当于用于图象的辐射曝光的光掩膜。进一步可以进行其它过程,如蚀刻和掺杂。稍后,在剥离操作中可除去光致抗蚀剂涂层的其余区域,留下干净的经蚀刻过的基体表面。在某些情况下,在显影后和蚀刻前,希望热处理剩余的光致抗蚀剂层,以增加其与下面的基体的粘合和其对蚀刻溶液的耐性。

由于正性的光致抗蚀剂组合物一般具有更好的分辨能力和图案转移性能,一般地说比负性光致抗蚀剂组合物受到偏爱使用。光致抗蚀剂的分辨率的定义是在曝光和显影后光致抗蚀剂组合物从光掩膜向基体转移具有高度图象边缘分辨能力的最小细节。在今天许多生产利用中,光致抗蚀剂的分辨率必须为低于一微米。此外,几乎总是希望显影后的光致抗蚀剂壁轮廓几乎与基体垂直。在光致抗蚀剂涂层的显影和未显影区域之间的锐度转译成基体上的掩膜图象的精确的图案。

本发明涉及生产含很低金属离子含量、特别是钠和铁含量的抗反射的底涂层溶液的方法,涉及使用这种涂层制备照相图象的方法,其中,抗反射涂层溶液是具有低金属含量的氨基芳族发色团同含酞聚合物的反应产物。本发明方法包括将氨基芳族发色团的过滤液通过预净化的阴离子交换树脂并蒸出极性溶剂,得到金属含量低于 100 ppb,优选低于 50 ppb,更优选低于 10 ppb 的材料,然后使氨基芳族发色团同含酞基的聚合物反应,并用去离子水洗反应产物,除去残余的水并用浇注溶剂调节固体含量,得到钠和铁每种金属含量低于 100ppb,更优选低于 50ppb,最优选低于 10ppb,固体含量约为 2%—15%重量的抗反射涂层溶液。本发明还涉及用于光致抗蚀剂的这种抗反射涂层制备半导体装置的方法,以及涉



及用这种方法生产的半导体装置。

本发明的方法提供了具有很低含量金属离子的抗反射底涂层溶液。将此抗反射涂层在光致抗蚀剂之前涂施，光致抗蚀剂可以是正性的也可以是负性的，尽管正性光致抗蚀剂是优选的。

本发明提供用于生产具有低金属离子、特别是钠和铁含量的抗反射的底涂层溶液的方法，提供使用这种抗反射的底涂层溶液制备半导体装置的方法。本发明介绍了一种新方法，此新方法使用阴离子交换树脂以纯化氨基芳族发色团，以及此发色团同聚合物反应得到具有很低金属离子含量的抗反射涂层。

用于本发明的抗反射涂层包含一种成膜组合物，此组合物含至少一种氨基芳族发色团同含酐的聚合物的酰亚胺反应产物。氨基芳族发色团可以是具有伯或仲氨基部分联于其上的任何芳族化合物，可以是 N-芳基氨基化合物，苄基胺或氨基通过中间基团连于芳族化合物的另外的氨基芳族化合物。优选的氨基芳族发色团具有伯氨基。更优选的氨基芳族发色团具有通过 N-芳基键连于芳族化合物的伯氨基。最优选的氨基芳族发色团是选自 1-氨基蒽、2-氨基蒽、1-氨基萘、2-氨基萘、N-(2,4-二硝基苯基)-1,4-苯二胺、对-(2,4-二硝基苯基偶氮)苯胺、对-(4-N,N-二甲基氨基苯基偶氮)苯胺、4-氨基-2-(9-(6-羟基-3-咕吨基)-苯甲酸、2,4-二硝基苯肼、二硝基苯胺、氨基苯并噻唑啉和氨基苄酮。用于同氨基芳族发色团反应的聚合物是含具有酐基的任何聚合物。具体的实例包括但不限于聚二甲基戊二酰亚胺、聚(马来酸酐-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚(马来酸酐-共-乙烯基甲基醚)、聚(苯乙烯-共-马来酸酐)和(丙烯酸酐)以及它们的衍生物、共聚物和混合物。

用于本发明的抗反射涂层可溶于各种溶剂(以后称为浇注溶剂)，以得到组合物，此组合物用于形成薄膜。具体溶剂的实例包括但不限于丁内酯、环戊酮、环己酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮、四氢糠醇或它们的混合物。优选的溶剂是丁内酯、环戊酮和环己酮。也可加入少量的添加剂如表面活性剂，如 3M Fluorad® FC-430，以改进涂层性能。

本发明的方法的步骤如下：

(a) 1. 制备氨基芳族发色团在电子级浇注溶剂如环己酮或环戊酮中的溶液；

2. 加入电子级极性溶剂，如低沸点极性有机溶剂如丙酮、甲醇、乙醇或丙醇，以制备均匀溶液，其中的电子级浇注溶剂与电子级极性溶剂之比约为 1： 0.2 — 1： 3；

3. 过滤该溶液，如通过 Teflon® 滤器（聚四氟乙烯）；

4. 将过滤后的溶液通过经预洗过的阴离子交换树脂，如 Amberlyst®A21 或 BioRad® 柱，通过速度应使停留时间足以使钠和铁离子每种含量降低到低于 50ppb，优选为低于 20ppb，最优选为低于 5ppb；

5. 将电子级极性溶剂蒸出，得到钠和铁离子每种含量低于 100 ppb，优选为低于 50 ppb，最优选为低于 10 ppb 的低金属含量的溶液；或改用，

1. 制备氨基芳族发色团在电子级极性溶剂如低沸点极性有机溶剂如丙酮、甲醇、乙醇或丙醇中的溶液；

2. 过滤此溶液，如通过 Teflon® 滤器（聚四氟乙烯）；

3. 将过滤后的溶液通过经预洗过的阴离子交换树脂，如 Amberlyst®A21 或 BioRad® 柱，通过速度应使停留时间足以使钠和铁离子每种含量降低到低于 50 ppb，优选为低于 20 ppb，最优选为低于 5ppb；

4. 加入电子级浇注溶剂，如环己酮或环戊酮，其中电子级浇注溶剂与电子级极性溶剂之比为 1： 0.2 — 1： 3；

5. 蒸出电子级极性溶剂，得到钠和铁离子每种含量低于 100 ppb，优选为低于 50 ppb，最优选为低于 10 ppb 的低金属含量的溶液；

(b). 将此低金属含量的溶液在温度约 120 °C — 160 °C 下同含酞基的聚合物反应约 6 — 8 小时，得到 gpc（凝胶渗透色谱）重均分子量约 50,000 — 2,000,000 的反应产物；

(c). 在反应产物中加入去离子水，搅拌约 30 — 90 分钟，将水层倾出，蒸馏除去残留水，如果需要，用电子级浇注溶剂调节反应产物的固



体含量，以得到钠和铁离子每种含量低于 100ppb,优选为低于 50ppb，最优选为低于 10ppb，固体含量约为 2%—15%重量，优选为 3%—10%重量，最优选为 4%—8%重量的抗反射底涂层溶液。

在阴离子交换树脂处理氨基彩色发色团（染料）或共聚物成分之前，用一溶剂处理阴离子交换树脂，此溶剂与要用阴离子交换树脂处理的成分或成分混合物所用溶剂是相同的或至少是可混溶的。最优选的是，用足量的新溶剂处理阴离子交换树脂以将其它溶剂基本上除去，并用新溶剂饱和离子交换树脂。

阴离子交换树脂，如苯乙烯/二乙烯基苯阴离子交换树脂，优选用于本发明的方法。这些阴离子交换树脂是由 Rohm and Haas 公司制得，例如 Amberlyst®A-21，A-26 或 A-27 树脂，或由 BioRad Corporation 制得。这些树脂一般含多达 80，000—200，000ppb 或更多的钠和铁。在用于本发明方法之前，此离子交换树脂必须用去离子水预洗，然后用氢氧化铵溶液洗。优选的是，先用去离子水漂洗，然后用氢氧化铵溶液洗，再次用去离子水漂洗直到漂洗水的导电率为 18 兆欧姆。

本发明还提供了用这些抗反射涂层生产半导体装置的方法，以及用此方法生产的半导体装置，此方法包括：

(a). 1. 制备氨基芳族发色团在电子级浇注溶剂如环己酮或环戊酮中的溶液；

2. 加入电子级极性溶剂，如低沸点极性有机溶剂如丙酮、甲醇、乙醇或丙醇，以制备均匀溶液。，其中的电子级浇注溶剂与电子级极性溶剂之比为约 1：0.2—约 1：3；

3. 过滤此溶液，如通过 Teflon®滤器（聚四氟乙烯）；

4. 将过滤后的溶液通过经预洗过的阴离子交换树脂，如 Amberlyst®A21 或 BioRad®柱，通过速度应使停留时间足以使钠和铁离子每种含量降低到低于 50ppb，优选为低于 20ppb，最优选为低于 5ppb；

5. 将电子级极性溶剂蒸出，得到钠和铁离子每种含量低于 100 ppb，优选为低于 50 ppb，最优选为低于 10 ppb 的低金属含量的溶液；或改用



1. 制备氨基芳族发色团在电子级浇注溶剂如低沸点极性有机溶剂如丙酮、甲醇、乙醇或丙醇中的溶液;

2. 过滤此溶液, 如通过 Teflon® 滤器 (聚四氟乙烯);

3. 将过滤后的溶液通过经预洗过的阴离子交换树脂, 如 Amberlyst® A21 或 BioRad® 柱, 通过速度应使停留时间足以使钠和铁离子每种含量降低到低于 50ppb, 优选为低于 20ppb, 最优选为低于 5ppb;

4. 加入电子级浇注溶剂, 如环己酮或环戊酮, 其中电子级浇注溶剂与电子级极性溶剂之比为 1: 0.2 — 1: 3;

5. 蒸出电子级极性溶剂, 得到钠和铁离子每种含量低于 100 ppb, 优选为低于 50 ppb, 最优选为低于 10 ppb 的低金属含量的溶液;

(b). 将此低金属含量的溶液在温度约 120 °C — 160 °C 下同含酞基的聚合物反应约 6 — 8 小时, 得到 gpc (凝胶渗透色谱) 重均分子量约 50,000 — 2,000,000 的反应产物;

(c). 在反应产物中加入去离子水, 搅拌约 30 — 90 分钟, 将水层倾出, 蒸馏除去残留水, 如果需要, 用电子级浇注溶剂调节反应产物的固体含量以得到钠和铁离子每种含量低于 100ppb, 优选为低于 50ppb, 最优选为低于 10ppb, 固体含量约为 2% — 15% 重量, 优选为 3% — 10% 重量, 最优选为 4% — 8% 重量的抗反射底涂层溶液;

(d). 通过提供下列的混合物配制光致抗蚀剂组合物溶液:

1. 用量足以使光致抗蚀剂组合物光敏化的光敏成分;

2. 用量足以形成基本上均匀的光致抗蚀剂组合物的不溶于水而可溶于碱水中的成膜酚醛清漆树脂; 以及

3. 适宜的光致抗蚀剂溶剂;

(e). 首先, 用 (c) 的抗反射底涂层组合物涂布适宜的基体;

(f). 在足以基本上除去电子级浇注溶剂的温度下加热基体;

(g). 用光致抗蚀剂组合物涂布基体;

(h). 热处理涂布的基体直到将所有的光致抗蚀剂溶剂基本上除去, 将光致抗蚀剂组合物图象曝光, 用适宜的显影剂, 如含水的碱性显影剂, 使光致抗蚀剂组合物显影;



(i). 在显影步骤 (h) 之前或之后立即任选地加热基体。

本发明的经处理过的抗反射底涂层溶液可用任何用于光致抗蚀剂技术的传统方法涂布于基体, 包括浸渍、喷涂、涡旋和旋涂。例如, 当旋涂时可以在给定的旋涂设备和可用于旋涂的时间下调节涂布溶液的固体含量百分比以得到所希望厚度的涂层。适宜的基体包括硅、铝、聚合物树脂、二氧化硅、掺杂的二氧化硅、氮化硅、钽、铜、聚硅氧烷、陶瓷、铝/铜混合物、砷化镓和其它的 III/V 族化合物。

由本发明生产的抗反射底涂层特别适用于涂布于热生长的涂以硅/二氧化硅的晶片, 如用于生产微处理器和其它的微型化的集成电路元件。也可以使用铝/氧化铝晶片。基体还包含各种聚合物树脂, 特别是透明的聚合物, 如聚酯。基体可以有适宜组合物的促粘层, 如含六烷基二硅氮烷促粘层。

本发明的抗反射底涂层涂于适宜的基体上并在约 80°C — 240°C 的温度下加热以基本上除去浇注溶剂, 然后将基体涂以光致抗蚀剂组合物, 然后在温度约 70°C — 120°C 下在热板上处理基体约 30 秒—180 秒或用对流炉处理约 15 分钟—90 分钟。选择此项温度处理是为了降低在光致抗蚀剂和抗反射涂层中的残余溶剂的浓度, 而不引起光敏剂显著的热降解。

一般地说, 希望将抗反射涂层和光致抗蚀剂中的溶剂浓度都降至最小, 将热处理进行到所有溶剂基本上已经蒸发, 在基体上保持厚度约 1 微米的光致抗蚀剂组合物薄涂层。在一优选的具体实施方案中, 温度是约 80°C — 120°C 。处理进行到除去溶剂的变化率变得相当微小。温度和时间选择取决于用户所要求的光致抗蚀剂性质, 以及所用的设备和商业上所要求的涂布时间。然后涂布基体在使用适宜的掩膜、负片、镂花板、模板等产生的任何所希望的图案下曝光于光化射线, 例如波长约 300 毫微米—450 毫微米的紫外线、电子束、离子束或激光辐照。

用于在抗反射涂层的上面旋涂可照相图象层的光致抗蚀剂溶液含可溶于碱而不溶于水的成膜树脂、光敏化合物和溶剂。典型的可溶于碱的树脂是酚醛清漆和聚羟基苯乙烯。典型的光敏化合物是重氮基萘醌, 它是由二叠氮化 2,1,5-和/或 2,1,4 萘醌同多羟基酚化合物反应制得的。多羟基二苯

酮、多羟基苯基链烷和酚低聚物是许多类型所用的稳定基团的实例。此外，重氮化合物可以同可溶于碱的树脂反应。溶剂，如丙二醇单甲醚醋酸酯、丙二醇单烷基醚、乙二醇单乙醚醋酸酯、乳酸乙酯、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、醋酸丁酯、二甲苯、二甘醇二甲醚或溶剂的混合物可以使用。还可以在光致抗蚀剂组合物中加入添加剂，如染料、溶解抑制剂、抗辉纹添加剂、感光增速剂、光致抗蚀剂稳定剂等。抗反射涂层也可涂以深紫外线光致抗蚀剂。这些光致抗蚀剂一般含光酸发生剂、树脂、溶解抑制剂和溶剂。树脂可以是不溶于水而溶于碱的聚合物如聚乙烯基苯酚、酚醛清漆或它们的共聚物。另外一种熟知的深紫外线光致抗蚀剂系统含光酸发生剂、树脂和溶剂。在此情况下树脂是聚合物，如聚乙烯基苯酚或其共聚物，此聚合物为一在酸存在下可断裂的基团所包封。

然后，在显影之前或之后将基体进行后曝光第二次烘烤或热处理。加热温度可为约 90 °C—120 °C，更优选为约 95 °C—120 °C。在热板上加热可进行约 30 秒—2 分钟，更优选约为 60—90 秒，或在对流炉中进行约 30 分钟—45 分钟。

然后，将曝光的涂有抗反射涂层/光致抗蚀剂的基体浸在显影溶液，如碱水溶液中或由喷涂显影法显影以除去光致抗蚀剂的图象曝光的区域。优选将此溶液加以搅拌，例如通过氮气泡搅拌。将基体保持在显影液中直到所有的或基本上所有的光致抗蚀剂涂层从曝光区溶解。显影剂可以包括氢氧化铵水溶液。一种优选的氢氧化物是四甲基氢氧化铵。由显影溶液中取出涂布的晶片后，可以进行任意的后显影热处理或烘烤以增加涂层的粘合力和对蚀刻溶液和其它物质的化学惰性。后显影热处理可含在低于涂层的软化点下将涂层和基体在炉中进行烘烤。在工业应用中，特别是在生产硅/二氧化硅型基体上的微型电路时，显影后的基体可用缓冲的以氢氟酸为主的蚀刻溶液处理。

下列的具体实施例将提供对生产和利用本发明组合物的详细说明。但是这些实施例不打算限制本发明的范围和不应看作为实现本发明提供的所必须利用的条件、参数或数值。

实施例 1



将 Amberlyst®21 阴离子树脂珠放在锥形烧瓶中并加入去离子水使所有的树脂珠没于水面之下。将烧瓶密封并静置过夜使树脂珠溶胀。次日早晨将水倾出，加入去离子水覆盖树脂珠并缓慢摇动烧瓶。再次将水倾出。再重复三次用去离子水漂洗然后将水倾出。将得到的离子交换树脂淤浆倾入装有多孔圆盘和活塞的玻璃柱中。使树脂沉入柱底，并用去离子水将柱反冲 25 分钟。然后使树脂再次沉入柱底。

测定床长并将床体积算为 98 毫升。以约 10 毫升/分钟的速率将 10% 重量的硫酸溶液向下流经树脂柱，使停留时间为 12 分钟。用 6 床体积的酸溶液流经树脂床。然后用 6 床体积的去离子水以相同的速率向下流经树脂床。以上述相同的速率将 6 床体积的电子级氢氧化铵溶液（6% 重量）向下流经柱，接着用足量的去离子水（DI）除去过量的氢氧化铵。测定流出水的 pH 以确保和新的去离子水的 pH 6 相匹配，流出水的导电率为 18 兆欧姆。用两床体积的电子级甲醇以和上述相同的速率流经柱以除去水。

在烧杯中配制分散黄-9（Disperse Yellow-9）（2,4-二硝基苯基 1,4-苯二胺）的丙酮溶液（60.0 克分散黄-9 溶于 400 克丙酮中，6-8% 重量）。取出试样以进行金属离子试验（对比）。将溶液经 0.1 微米的 Teflon® 滤器（聚四氟乙烯）过滤，取样进行金属离子试验。将过滤的溶液通过经预净化的 Amberlyst®21 阴离子交换柱，通过速率应使得停留时间为 12 分钟（停留时间=床体积/流速，柱介质是丙酮，应确保无气孔）。取样进行离子试验。将去离子的材料转移到装有真空蒸馏装置的烧瓶（干净和无金属离子）中，加入等量的环己酮并在真空下蒸出丙酮。所有的试样进行金属离子试验，结果示于表 1 中。

表 1

金属	DY-9 的丙酮溶液中 (ppb)	经 0.1 微米滤器过滤后 (ppb)	经通过 A-21 柱后 (ppb)	经蒸馏后在环己酮中 (ppb)
Na	437	92	7	12
Fe	178	150	< 5	15

实施例 2

将 Amberlyst®21 阴离子树脂珠放在锥形烧瓶中并加入去离子水使所有的树脂珠没于水面之下。将烧瓶密封并静置过夜使树脂珠溶胀。次日早晨将水倾出，加入去离子水覆盖树脂珠并缓慢摇动烧瓶。再次将水倾出。再重复三次用去离子水漂洗然后将水倾出。将得到的阴离子交换树脂淤浆倾入装有多孔圆盘和活塞的玻璃柱中。使树脂沉入柱底，并用去离子水将柱反冲 25 分钟。然后使树脂再次沉入柱底。

测定柱长并将床体积算为 162 毫升。以约 10 毫升/分钟的速率将 10% 重量的硫酸溶液向下流经树脂柱，使停留时间为 12 分钟。用 6 床体积的酸溶液流经树脂床。然后用 6 床体积的去离子水以相同的速率流经树脂床。以上述相同的速率将 6 床体积的电子级氢氧化铵溶液（6% 重量）流经柱，接着用足量的去离子水除去过量的氢氧化铵。测定流出水的 pH 以确保和新的去离子水的 pH 6 相匹配。用两床体积的电子级甲醇以和上述相同的速率流经柱以除去水。

在烧杯中配制分散黄-9 的环己酮溶液（24.15 克分散黄-9 溶于 376.5 克环己酮中）并将等量的丙酮加入烧杯中。取出试样以进行金属离子试验（对比）。将溶液经 0.1 微米的 Teflon® 滤器过滤，取样进行金属离子试验。将过滤后的溶液通过经预净化的 Amberlyst®21 柱，通过速率应使得停留时间为 12 分钟（停留时间=床体积/流速，柱介质是丙酮，应确保无气孔）。取出试样进行金属离子试验。将去离子的材料转移到装有真空蒸馏装置的烧瓶（干净和无金属离子）中。在真空下蒸去丙酮。所有的试样进行金属离子试验，结果示于表 2 中。

表 2

金属	DY-9 的环己烷/丙酮溶液 (ppb)	经 0.1 微米滤器过滤后 (ppb)	经通过 A-21 柱后 (ppb)	经蒸馏后在环己酮中 (ppb)
Na	437	158	11	11
Fe	178	92	7	11

实施例 3

将 Amberlyst®21 阴离子树脂珠放在锥形烧瓶中并加入去离子水使所有的树脂珠没于水面之下。将烧瓶密封并静置过夜使树脂珠溶胀。次日早晨将水倾出，加入去离子水覆盖树脂珠并缓慢摇动烧瓶。再次将水倾出。再重复三次用去离子水漂洗然后将水倾出。将得到的阴离子交换树脂淤浆倾入装有多孔圆盘和活塞的玻璃柱中。使树脂沉入柱底，并用去离子水将柱反冲 25 分钟。然后使树脂再次沉入柱底。

测定床长并将床体积算为 98 毫升。以约 10 毫升/分钟的速率将 10% 重量的硫酸溶液向下流经树脂柱，使停留时间为 12 分钟。用 6 床体积的酸溶液流经树脂床。然后用 6 床体积的去离子水以相同的速率向下流经树脂床。以上述相同的速率将 6 床体积的电子级氢氧化铵溶液（6% 重量）流经柱，接着用足量的去离子水除去过量的氢氧化铵。测定流出水的 pH 以确保和新的去离子水的 pH 6 相匹配，流出水的导电率为 18 兆欧姆。用两床体积的电子级甲醇以和上述相同的速率流经柱以除去水。

在烧杯中配制分散黄-9 的丙酮溶液（60.0 克分散黄-9 溶于 400 克丙酮中，6-8% 重量）。取出试样以进行金属离子试验（对比）。将溶液经 0.1 微米的 Teflon® 滤器（聚四氟乙烯）过滤，取样进行金属离子试验。将过滤后的溶液通过经预净化的 Amberlyst®21 柱，通过速率应使得停留时间为 12 分钟（停留时间=床体积/流速，柱介质是丙酮，应确保无气孔）。取样用于进行金属离子试验。

将去离子的材料转移到装有真空蒸馏装置的烧瓶（干净和无金属离子）中，加入等量的环己酮并在真空下蒸出丙酮得到钠和铁离子都低于 5ppb 的分散黄-9(6% 固体)。将 170 克分散黄-9(6% 固体)和 5.5 克 Gantrez(固体，甲基乙烯基醚和马来酸酐的共聚物)在 20-25 °C 混合 12 小时，然后在 140 °C 加热 8 小时。反应混合物用去离子水提取 3 次，在真空下蒸出残余水，得到钠和铁离子低于 20ppb 的抗反射的底涂层溶液。

实施例 4

用在实施例 3 得到的抗反射底涂层溶液涂布晶片并加热，得到厚度 0.25 微米的膜。将晶片涂以 1.08 微米的 AZ® 7700 光致抗蚀剂（AZ

Photoresist Products,Hoechst Celanese Corp.的产品)的膜。将其在 90℃柔和地烘烤 90 秒。然后晶片通过具有 Nikon®0.54NA i-line 分档器的掩膜曝光并通过具有 AZ® 300MIF 显影剂 (AZ Photoresist Products,Hoechst Celanese Corp.的产品)的喷浆显影 70 秒。另一晶片涂以 1.08 微米的 AZ® 7700 (AZ Photoresist Products,Hoechst Celanese Corp 的产品),但不涂抗反射涂层以用于对比。光刻数据列于下面的表 3。用本发明的金属降低方法保持了所要求的抗反射涂层的光刻功能特性。

表 3

晶 片	AZ®7700 (对比)	具有抗反射底涂 层的 AZ®7700
摆幅(毫焦/厘米 ²)	30.31	1.01
最低 F.T (微米)	1.125	1.119
能量(毫焦/厘米 ²)	171.84	121.40
最大 F.T (微米)	1.181	1.176
能量(毫焦/厘米 ²)	235.28	126.08
摆幅比(%)	27.01	3.70

摆幅和摆幅比都是测定随光致抗蚀剂膜厚度变化的曝光能的变化,希望变化最小。