

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02152940. X

[51] Int. Cl.

*C09D 167/00 (2006.01)*

*C09D 5/33 (2006.01)*

*G03F 7/11 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1326960C

[22] 申请日 2002.9.26 [21] 申请号 02152940. X

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 26 [33] US [31] 60/325,254

[73] 专利权人 希普雷公司

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 G·B·韦顿 P·特莱弗纳斯三世

S·克雷 栗原友木

[56] 参考文献

CN 1276883A 2000.12.13

EP 0803777A 1997.10.29

WO 99/56178A 1999.11.4

US 6117618A 2000.9.12

审查员 李 旭

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 1 页 说明书 35 页 附图 5 页

[54] 发明名称

与外涂光刻胶一起使用的涂料组合物

[57] 摘要

第一方面，提供了有机涂料组合物，尤其是旋涂型抗反射涂料组合物，该组合物含有聚酯树脂成分。另一方面，提供了含有由多羟基化合物聚合而得到的树脂成分的涂料组合物。本发明的涂料组合物特别适合于与外涂光刻胶层一起使用，以制备集成电路。

1. 一种经涂覆的底材，包括：  
一种含有聚酯树脂的抗反射组合物层，该聚酯树脂含有聚合的三羟基氰脲酸酯基；和  
一种位于抗反射组合物层上的光刻胶层。
2. 权利要求1的底材，其中聚酯树脂含有非必需地被取代的苯基。
3. 权利要求1的底材，其中抗反射组合物是交联的。
4. 一种形成光刻胶浮雕像的方法，包括：
  - a) 在底材上涂覆一抗反射组合物层，该抗反射组合物含有聚酯树脂，该聚酯树脂含有聚合的三羟基氰脲酸酯基；
  - b) 在抗反射组合物层涂覆光刻胶层，和
  - c) 对光刻胶层进行曝光和显影以产生光刻胶浮雕像。
5. 权利要求4的方法，其中聚酯树脂含有非必需地被取代的苯基。
6. 权利要求4的方法，其中抗反射组合物层在涂覆光刻胶之前通过热处理交联。
7. 权利要求4的方法，其中光刻胶层用波长低于200nm的射线曝光。
8. 一种抗反射涂料组合物，含有：
  - a) 一种聚酯树脂，它含有聚合的三羟基氰脲酸酯基；
  - b) 一种酸或产酸剂化合物；和
  - c) 一种交联剂化合物。
9. 权利要求8的抗反射涂料组合物，其中聚酯树脂含有苯基。

## 与外涂光刻胶一起使用的涂料组合物

本申请要求了于2001年9月26日提出的美国临时专利申请60/325,254的权益，本文引用该申请的全文。

### 发明背景

#### 1. 发明领域

本发明涉及组合物，尤其是抗反射涂料组合物或“ARC”，它能降低从底材返回到外涂光刻胶层中的曝光射线的反射和/或起表面流动控制层或中介填充(via-fill)层的作用。更具体地，本发明涉及有机涂料组合物，尤其是抗反射涂料组合物，它含有聚酯树脂成分。

#### 2. 背景技术

光刻胶是用来将图像转移到底材上的光敏薄膜。在底材上形成光刻胶涂层，然后经光掩模将光刻胶层在活化照射源下曝光。光掩模具有对活化照射不透明的区域以及对活化照射透明的其他区域。在活化照射下曝光使光刻胶涂层发生光致转变或化学转变，从而将光掩模的图案转移到涂有光刻胶的底材上。曝光后，将光刻胶显影以产生一种允许对底材进行选择性的浮雕像。

光刻胶可以是正性的或负性的。对于大多数负性光刻胶而言，在活化照射下曝光的那部分涂层在光刻胶组合物中的光活性化合物与可聚合试剂之间的反应中聚合或交联。因此，曝光部分的涂层在显影剂溶液中表现出比未曝光部分低的可溶性。对于正性光刻胶而言，曝光部分在显影剂溶液中表现出较高的可溶性，而未曝光部分在显影剂溶液中保持相对低的可溶性。光刻胶组合物阐述在 Deforest, *Photoresist Materials and Processes*, McGraw Hill Book Company, New York, ch. 2, 1975 和 Moreau, *Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials*, Plenum Press, New York, ch. 2 and 4 中。

光刻胶主要用于半导体制造业，目的是将一种高度抛光的半导体片（如硅或砷化镓）转化成一种电子传导线路的复矩阵，优选具有微米或亚微米级的几何尺寸，起电路的作用。合适的光刻胶处理是实现这一目的的关键。尽管各光

刻胶处理步骤之间有很强的相关性，但在获得高分辨率的光刻胶图像方面，曝光被认为是最重要的步骤之一。

光刻胶曝光用的活化射线的反射通常会使绘制在光刻胶层上的图像的分辨率受到限制。来自底材/光刻胶界面的射线反射会使光刻胶中的照射强度产生空间变化，从而在显影时产生不均匀的光刻胶线宽。射线也会从底材/光刻胶界面散射入光刻胶的不打算曝光的区域，再次导致线宽变化。散射和反射的量一般将在区与区之间变化，从而进一步导致线宽不均匀。底材外形的变化也会产生分辨率受限制的问题。

减轻射线反射问题的一种方法是采用插在底材表面与光刻胶涂层之间的射线吸收层。例如见 PCT 申请 WO 90/03598、EPO 申请 0 639 941A1 和美国专利 4,910,122、4,370,405、4,362,809 和 5,939,236。这种层也被称为抗反射层或抗反射组合物。又见美国专利 5,939,236、5,886,102、5,851,738 和 5,851,730，它们均转让给 Shipley Company，它们公开了非常有用的抗反射组合物。

#### 发明概述

目前我们发现了与外涂光刻胶层一起使用的抗反射组合物 (ACR)。

更具体地说，提供了有机涂料组合物，尤其是与外涂光刻胶一起使用的抗反射组合物，它包含一种含有酯重复单元的树脂成分 (聚酯)，例如由含羧基化合物 (如羧酸、酯、酐等) 与含羟基化合物、优选含多个羟基的化合物 (如二醇，例如乙二醇或丙二醇；或甘油；或其他二元醇、三元醇、四元醇等) 聚合而成。

优选地，酯官能团是聚合物主链的成分或存在于聚合物主链内，而不是以支链或侧链单元的形式存在。酯部分也可以以侧基的形式存在，但优选该聚合物还含有沿着聚合物主链的酯官能团。同样优选的是酯重复单元包含芳族取代基，如非必需地被取代的碳环芳基，例如非必需地被取代的苯基、萘基或蒽基取代基，可以作为侧链，或者更优选的是沿着聚合物主链。

另一方面，提供了有机涂料组合物，尤其是与外涂光刻胶一起使用的抗反射组合物，它包含一种由一或多种含羟基 (例如每单体含 2、3 或 4 个羟基) 的单体、低聚物或其他聚合的子单元或材料聚合得到的树脂成分。优选地，使这种含羟基的可聚合材料反应形成以上讨论过的聚酯树脂，尤其是通过含羟基、含羧基化合物 (例如羧酸、酯、酐等) 的反应形成。典型的含羟基可聚合材料

包括二元醇、三元醇和四元醇，如二醇，例如乙二醇或丙二醇；或甘油。

本发明的涂料组合物优选是交联组合物，并含有能在如热处理或活化照射处理时发生交联或固化的材料。典型地，该组合物含有交联剂成分，例如含胺的材料，如蜜胺或苯胍胺化合物或树脂。

优选地，本发明的交联组合物可以通过对组合物涂层进行热处理而固化。合适地，该涂料组合物还含有一种用以促进交联反应的酸，或更优选地是一种产酸化合物，尤其是一种热产酸化合物。

为了用作抗反射涂料组合物以及诸如中介填充之类的其他用途，优选在向该组合物层上涂覆光刻胶组合物层之前使该组合物交联。

本发明的抗反射涂料组合物优选还含有含发色团的成分，该发色团可以吸收那些反射回光刻胶层的用于使外涂光刻胶层曝光的不需要的射线。这种发色团可以与其他组合物成分（如聚酯树脂或产酸化合物）共存，或者组合物可以包含含有这种发色单元的其他成分，例如独立于聚酯树脂的含有发色取代基的树脂，或含有一或多个发色部分的小分子（例如  $M_w$  低于约 1000 或 500），如一或多种非必需地被取代的苯基、非必需地被取代的萘基或非必需地被取代的蒽基。

通常，包含在本发明涂料组合物中的优选的发色团具体地是用于抗反射用途的那些，包括单环和多环芳基，如非必需地被取代的苯基、非必需地被取代的萘基、非必需地被取代的蒽基、非必需地被取代的苯蒽基、非必需地被取代的喹啉基等。特别优选的发色团可以随着用来使外涂光刻胶层曝光的射线的不同而改变。更具体地，对于在 248nm 使外涂光刻胶曝光的情况而言，非必需地被取代的萘基和非必需地被取代的蒽基是抗反射组合物的优选发色团。对于在 193nm 使外涂光刻胶曝光的情况而言，非必需地被取代的苯基和非必需地被取代的萘基是抗反射组合物的优选发色团。优选地，这种发色团连接（例如侧基）在抗反射组合物的树脂成分上，如以上讨论过的聚酯树脂。特别优选的发色团是芳基二羧酸酯，特别是萘基二羧酸酯和苯基二羧酸酯基团。

本发明的涂料组合物一般以有机溶剂溶液的形式被配制并涂覆到底材上，合适地是采用旋涂法（即，旋涂型 (spin-on) 组合物）。优选地，本发明的组合物用包括一或多种氧代异丁酸酯，尤其是 2-羟基异丁酸甲酯的溶剂成分配制。特别优选的本发明涂料组合物包含聚酯树脂，尤其是酯重复单元是聚合物主链

成分的聚酯树脂，且由包括一或多种羟基异丁酸酯，如 2-羟基异丁酸甲酯的溶剂成分配制。

在本发明的另一方面，提供了与外涂光刻胶一起使用的抗反射组合物，它具有多种经选择的树脂，以使抗反射组合物在曝光波长下产生所需的实折射率值 ( $n$ ) 和虚折射率值 ( $k$ )。已知的是，在曝光波长下抗反射组合物的折射率是复数  $N=nik$ ，其中  $n$  是  $N$  的实部，相当于通常所说的“折射率”， $k$  是  $N$  的虚部，与吸收系数有关，是曝光波长的函数。

更具体地，在本发明的这一方面，本发明的抗反射组合物是由多种树脂配制而成的，这些树脂中至少有一种优选地是聚酯树脂和/或由多羟基材料形成，从而达到目标实折射率值和目标虚折射率值。优选的混合对象是丙烯酸酯树脂，如蒽基丙烯酸酯聚合物（尤其是含有甲基丙烯酸羟乙酯或丙烯酸羟乙酯以及甲基丙烯酸甲基蒽酯或其他丙烯酸蒽酯的聚合重复单元），例如转让给 Shipley Company 的美国专利 5,886,102 中公开的。

优选的方法包括：将聚酯树脂和丙烯酸酯树脂混入本发明的抗反射组合物中，从而达到所需的约 1.5（尤其是 1.50）至约 2.1（尤其是 2.10）的目标实折射率  $n$  以及约 0.2（尤其是 0.20）至约 0.7（尤其是 0.70）的目标虚折射率  $k$ 。优选地，聚酯树脂含有萘基，且聚丙烯酸酯树脂含有蒽基或其他发色部分如苯基。

本发明的涂料组合物可以与多种光刻胶一起使用（即外涂在本发明涂料组合物上）。与本发明的抗反射组合物一起使用的优选光刻胶是化学增强型光刻胶，尤其是含有一或多种光产酸化合物和一种树脂成分的正性光刻胶，所述的树脂成分含有能在光产酸的存在下进行解封反应或断裂反应的单元，如光酸不稳定的酯、缩醛、缩酮或醚单元。负性光刻胶也可以与本发明的涂料组合物一起使用，例如在活化照射曝光时发生交联（即固化或硬化）的光刻胶。与本发明的涂料组合物一起使用的优选光刻胶可以用较短波长的射线来成像，例如波长低于 300nm 或低于 260nm（如 248nm）的射线，或是波长低于约 200nm 或低于约 170nm（如约 193nm 或 157nm）的射线。

本发明还提供了形成光刻胶浮雕像以及下述新制品的方法，所述新制品包含仅涂有本发明的抗反射组合物、或涂有本发明的抗反射组合物和光刻胶组合物的底材（如微电子薄片底材）。

本发明的其他方面将在以下公开。

#### 附图简述

图1展示了以下实施例34的、在含有聚酯树脂的抗反射组合物上的、经显影的光刻胶浮雕像的SEM。

图2展示了以下实施例35的、在含有聚酯树脂的抗反射组合物上的、经显影的光刻胶浮雕像的SEM。

图3展示了以下实施例36的、在含有聚酯树脂的抗反射组合物上的、经显影的光刻胶浮雕像的SEM。

图4展示了以下实施例45（实施例45a、45b和45c的三种不同的光刻胶）的、在含有聚酯树脂的抗反射组合物上的、经显影的光刻胶浮雕像的SEM。

图5展示了以下实施例50-54产生的1:1的线与空间（140nm的遮蔽线性度）。

#### 发明详述

目前我们提供了特别适合于与外涂光刻胶层一起使用的新的有机涂料组合物。优选的本发明组合物可以用旋涂法涂覆（旋涂型组合物），并配制成溶剂型组合物。本发明的涂料组合物特别适合作为外涂光刻胶的抗反射组合物和/或作为外涂光刻胶组合物涂层的表面流动控制组合物或中介填充组合物。

正如以上讨论过的，提供的有机涂料组合物含有酯重复单元。酯基不是光酸不稳定的，即，在由预曝光烘烤、活化照射曝光、后曝光加热、和/或显影组成的典型石印处理期间，酯重复单元不进行解封或其他断裂反应。优选地，酯重复单元存在聚合物主链中，即，酯基（ $-(C=O)O-$ ）存在构成聚合物长度的支化的或基本为直链的链上。同样优选的是这种酯基含有芳族取代基，如苯基、萘基或蒽基，例如可由邻苯二甲酸烷基酯与多元醇的反应来提供。

这种聚酯树脂可以含有其他重复单元，或是作为支链的或侧链单元，或是作为沿着聚合物主链的其他重复单元。例如，树脂可以是共聚物（例如沿着树脂主链有两种不同的重复单元）、三元共聚物（例如沿着树脂主链有三种不同的重复单元）、四元共聚物（例如沿着聚合物主链有四种不同的重复单元）或五元共聚物（例如沿着聚合物主链有五种不同的重复单元）。例如，合适的是含有醚和酯重复单元的聚合物，或是含有亚烷基重复单元以及酯和醚单元的聚合物。含有一或多个氧原子的其他重复单元对于许多应用而言是优选的。

可以用在本发明涂料组合物中的典型的优选树脂包括：由含有一或多个羧

基（例如酯、酐、羧酸）的化合物与含有一或多个羟基（优选至少两个羟基）的化合物反应形成的那些。含羧基化合物优选可含有二或多个羧基（ $-\text{C}=\text{O}-$ ）。在酸的存在下，使羧基化合物和羟基化合物以及非必需的其他化合物（如果需要共聚物或其他高级聚合物）适当地反应，从而产生聚酯树脂。

这种聚酯树脂适合这样制备：向一个装有多元醇、羧酸酯化合物和要掺入到所形成的树脂中的其他化合物的反应器中加入酸，如磺酸，例如甲磺酸或对甲苯磺酸等。在升高的温度下，例如至少为约  $80^{\circ}\text{C}$ ，更典型地为至少约  $100^{\circ}\text{C}$ 、 $110^{\circ}\text{C}$ 、 $120^{\circ}\text{C}$ 、 $130^{\circ}\text{C}$ 、 $140^{\circ}\text{C}$  或  $150^{\circ}\text{C}$ ，将反应混合物适当地搅拌达一足以形成聚合物的时间，例如至少约 2、3、4、5、6、8、12、16、20、24 小时。用于合成可用树脂的典型的优选条件详细阐述在以下的实施例中。

正如以上讨论过的，另一方面，本发明提供了有机涂料组合物，尤其是与外涂光刻胶一起使用的抗反射组合物，它包含一种由一或多种含羟基的（例如每单体含 2、3 或 4 个羟基）单体、低聚物或其他聚合的子单元或材料聚合得到的树脂成分。

优选地，在用来形成组合物的多羟基化合物反应完后，掺入的单元至少有一个、合适地有二或三个或多个未反应的羟基。其中，组合物树脂的这种羟基可以作为含有该树脂的抗反射组合物的交联部位。

正如以上讨论过的，多羟基化合物被适当地反应形成聚酯树脂。但是，多羟基化合物可以被掺入到其他树脂中并被用在本发明的抗反射组合物中，所述的其他树脂如聚醚、聚氨酯或其他树脂。

典型的含羟基可聚合材料包括二元醇、三元醇和四元醇。合适的含羟基可聚合材料可以包含其他杂原子取代基，尤其是氮和硫，硫尤其可以以烷基硫代基（硫化物）、烷基亚硫酸基或烷基磺酰基部分的形式存在。能够反应形成本发明组合物树脂的典型的含多个羟基的材料至少有两个碳原子，更典型地有 3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子。可聚合的含多个羟基的材料可以是适当支化或直链的化合物。

用在形成本发明抗反射组合物树脂的反应中的特别合适的二元醇包括如：1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-3-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、1,3-

丁二醇、2,3-丁二醇、2,3-二甲基-2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,2-戊二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,2-己二醇、1,5-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,2-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,2-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,2-十二烷二醇、1,2-十四烷二醇、1,2-十六烷二醇、1,16-十六烷二醇、1,2-环丁烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,2-环己烷二甲醇、5-降冰片烯-2,2-二甲醇、3-环己烯-1,1-二甲醇、二环己基-4,4'-二醇、1,2-环戊二醇、1,3-环戊二醇、1,2-环辛二醇、1,4-环辛二醇、1,5-环辛二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-环庚二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、1,2-环十二烷二醇、十氢化萘-1,4-二醇、十氢化萘-1,5-二醇、3-氯-1,2-丙二醇、1,4-二溴丁-2,3-二醇、2,2,3,3-四氯-1,4-丁二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、五甘醇、二丙二醇、异山梨醇、异二缩甘露醇、1,3-二噁烷-5,5-二甲醇、1,4-二噁烷-2,3-二醇、1,4-二噻烷-2,5-二醇、1,2-二噻烷-4,5-二醇、2-羟乙基二硫化物、3,6-二噻-1,8-辛二醇、3,3'-硫代二丙醇、2,2'-硫代二乙醇、1,3-羟基丙酮、1,5-二羟基-2,2,4,4-四氯-3-戊酮、甘油醛、苯频哪醇、1,1,4,4-四苯基-1,4-丁二醇、3,4-双(对羟基苯酚)-3,4-己二醇、1,2-苯二甲醇、1,4-苯二甲醇、2,3,5,6-四甲基-对二甲苯- $\alpha, \alpha'$ -二醇、2,4,5,6-四氯苯-1,3-二甲醇、2,3,5,6-四氯苯-1,4-二甲醇、2,2-二苯基-1,3-丙二醇、3-(4-氯苯氧基)-1,2-丙二醇、2,2'-(对亚苯基二氧)-二乙醇、5-硝基-间二甲苯- $\alpha, \alpha'$ -二醇、1,8-双(羟甲基)萘、2,6-双(羟甲基)对甲酚、0,0'-双(2-羟乙基)苯、1,2-O-异亚丙基呋喃木糖、5,6-异亚丙基抗坏血酸、2,3-O-异亚丙基蔗糖醇等。

用在形成本发明抗反射组合物树脂的反应中的特别合适的三元醇包括如：  
甘油、1,1,1-三(羟甲基)乙烷、2-羟甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、2-羟甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-羟甲基-1,4-丁二醇、2-羟乙基-2-甲基-1,4-丁二醇、2-羟甲基-2-丙基-1,4-丁二醇、2-乙基-2-羟乙基-1,4-丁二醇、1,2,3-丁三醇、1,2,4-丁三醇、3-(羟甲基)-3-甲基-1,4-戊二醇、1,2,5-戊三醇、1,3,5-戊三醇、1,2,3-三羟基己烷、1,2,6-三羟基己烷、2,5-二甲基-1,2,6-己三醇、三(羟甲基)硝基甲烷、2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、1,2,4-环戊三醇、1,2,3-环戊三醇、1,3,5-环己三醇、1,3,5-环己烷三甲醇、1,3,5-三(2-羟乙基)氰尿酸、1,2-O-异亚丙基呋喃艾杜糖、

1, 2-O-异亚丙基呋喃葡萄糖、甲基吡喃木糖苷、克酮酸等。

用在形成本发明抗反射组合物树脂的反应中的特别合适的四元醇包括如：1, 2, 3, 4-丁四醇、2, 2-双(羟甲基)-1, 3-丙二醇、1, 2, 4, 5-戊四醇、四羟基-1, 4-苯醌、 $\alpha$ -甲基吡喃甘露糖苷、2-脱氧半乳糖、3-O-甲基葡萄糖、核糖、木糖等。

对于抗反射用途而言，合适的是，能通过反应形成树脂的一或多种化合物包含能够起发色团作用的部分，用以吸收使外涂光刻胶涂层曝光的射线。例如，可以使邻苯二甲酸酯化合物，例如邻苯二甲酸或邻苯二甲酸二烷基酯（即，二酯，例如每个酯有 1-6 个碳原子，优选是邻苯二甲酸二甲酯或二乙酯）与芳族或非芳族多元醇和非必需的其他反应性化合物聚合，从而产生特别适于用在与在 200nm 以下波长（如 193nm）成像的光刻胶一起使用的抗反射组合物中的聚酯。同样，对于与在 300nm 以下波长或 200nm 以下波长（如 248nm 或 193nm）成像的外涂光刻胶一起使用的组合物中采用的树脂而言，可以由萘基化合物聚合得到，例如含有一或二或多个羧基取代基的萘基化合物，如二烷基（尤其是二-C<sub>1-6</sub>烷基）萘二羧酸酯。反应性蒽化合物也是优选的，例如带有一或多个羧基或酯基（如一或多个甲酯或乙酯基）的蒽化合物。

含有发色单元的化合物也可以含有一个或优选二或多个羟基，并与含羧基化合物反应。例如，含有一、二或多个羟基的苯基化合物或蒽化合物可以与含羧基化合物反应。

另外，抗反射组合物可以包含独立于聚酯树脂成分的含发色单元的材料。例如，涂料组合物可以包含一种聚合或非聚合的、含有苯基、蒽基、萘基等单元的化合物。但通常优选的是，酯树脂含有发色部分。

如上所述，优选的本发明抗反射涂料组合物可以是交联的，例如通过热处理和/或照射处理而交联。例如，优选的本发明抗反射涂料组合物可以含有独立的交联剂成分，它能与抗反射组合物中的一或多种其他成分发生交联。一般，优选的交联型抗反射组合物包含独立的交联剂成分。特别优选的本发明抗反射组合物包含以下独立成分：树脂、交联剂、以及热产酸化合物。另外，本发明的交联型抗反射组合物优选还可以含有胺类碱性添加剂以促进外涂光刻胶层的沉淀(footing)或咬边的消除。交联型抗反射组合物优选在向抗反射涂层上涂覆光刻胶层之前交联。通过使热产酸剂活化而进行的抗反射组合物的热致交联通常是优选的。

本发明的交联型抗反射组合物优选含有一种离子型或基本中性的热产酸剂，例如芳烃磺酸酯的铵盐，用以在抗反射组合物涂层固化期间催化或促进交联。典型地，一或多种热产酸剂在抗反射组合物中的存在浓度是组合物的全部干成分（除溶剂载体外的所有成分）的约 0.1-10wt%，更优选是全部干成分的约 2wt%。

正如以上讨论过的，抗反射组合物可以适当地含有另外的树脂成分。合适的树脂成分可以含有发色单元，用以在发生不希望的反射之前吸收用于使外涂光刻胶层成像的射线。

对于深紫外线用途（即，外涂光刻胶用深紫外线照射来成像）而言，抗反射组合物中的聚合物优选能吸收深紫外线区（一般约为 100-300nm）的反射。这样，该聚合物优选含有深紫外线发色单元，即，吸收深紫外线照射的单元。高度共轭的部分通常是合适的发色团。芳基、特别是多环烃或杂环单元是优选的深紫外线发色团，例如具有二到三到四个稠合的或独立的 3-8 节环、且每个环有 0-3 个 N、O 或 S 原子的基团。这种发色团包括非必需地被取代的菲基、非必需地被取代的蒽基、非必需地被取代的吡啶、非必需地被取代的萘基、非必需地被取代的喹啉基和环上取代的喹啉基如羟基喹啉基。对于在 248nm 成像的外涂光刻胶而言，非必需地被取代的蒽基是特别优选的。优选的抗反射组合物树脂带有侧蒽基。优选的树脂包括 Shipley Company 的公开 EP 813114A2 第 4 页公开的具有化学式 I 的那些。

其他优选的树脂粘合剂包含非必需地被取代的喹啉基或带有一或多个 N、O 或 S 环上原子的喹啉基衍生物如羟基喹啉基。该聚合物可以含有其他单元，如悬挂在聚合物主链上的羧基和/或烷基酯单元。特别优选的抗反射组合物树脂是含有这些单元的丙烯酸树脂，例如 Shipley Company 的公开 EP 813114A2 第 4-5 页公开的具有化学式 II 的树脂。

对于在 193nm 成像的情况，抗反射组合物优选可以含有一种带有苯基发色单元的树脂。例如，与在 193nm 成像的光刻胶一起使用的合适的抗反射树脂是一种由苯乙烯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯和甲基丙烯酸甲酯聚合单元（摩尔比为 30:38:32）构成的三聚物。这种含苯基的树脂和它在抗反射组合物中的应用已公开在转让给 Shipley Company 的 1998 年提出的美国申请 09/153,575 和相应的欧洲公开申请 EP 87600A1 中。

如上所述，特别优选的发色团包括非必需地被取代的芳基二羧酸酯部分，尤其是非必需地被取代的碳环芳基部分，如苯基二羧酸酯或萘基二羧酸酯基团，例如可以以树脂上的基团（可以是主链单元或侧链）的形式或小分子（ $M_w$  低于约 1000 或 500）成分的形式存在。已发现萘二羧酸酯对于吸收用于使外涂光刻胶曝光的射线的不希望的反射高度有效。可以通过多种手段使这种芳基二羧酸酯基包含在本发明的涂料组合物中。例如，可以使用包含萘二羧酸酯单元的树脂（可以带或不带酯重复单元）。例如，可以使带有萘二羧酸酯基的丙烯酸酯（例如，其中一个羧酸酯基构成丙烯酸酯的酯部分）与其他单体聚合，从而产生带有萘二羧酸酯部分的树脂。在 2-和 6-位上被羧酸酯基取代的萘是特别合适的，不过羧酸酯取代基处在萘环的其他位上也是合适的。

如上所述，采用的是这种包含树脂或其他成分的涂料组合物。因此，例如，该组合物可以适当地含有一种交联剂和一种酸源，如酸或产酸化合物，尤其是热产酸化合物，从而使涂覆的涂料组合物能在涂覆外涂光刻胶层之前交联，如通过热处理进行交联。

本发明抗反射组合物的优选树脂的重均分子量（ $M_w$ ）为约 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，而数均分子量（ $M_n$ ）为约 500 至约 1,000,000 道尔顿。本发明聚合物的分子量（ $M_w$  或  $M_n$ ）适于用凝胶渗透色谱法测量。

尽管带有吸收性发色团的涂料组合物树脂通常是优选的，但本发明的抗反射组合物可以包含其他树脂，既可以作为共树脂，也可以作为唯一的树脂粘合剂成分。例如，可以使用酚醛塑料，例如聚(乙烯基苯酚)和线型酚醛清漆。这种树脂公开在引用的 Shipley Company 的欧洲申请 EP 542008 中。以下阐述的作为光刻胶树脂粘合剂的其他树脂也可以用在本发明抗反射组合物的树脂粘合剂成分中。

本发明涂料组合物中树脂成分的浓度可以在较宽的范围内变化，通常，树脂粘合剂的使用浓度为涂料组合物中全部干成分的约 50-95wt%，更典型地为全部干成分（除溶剂载体外的所有成分）的约 60-90wt%。

如上所述，本发明的交联型涂料组合物还含有交联剂成分。可以使用多种交联剂，包括本文引用的 Shipley 的欧洲申请 542008 中公开的那些抗反射组合物交联剂。如，合适的抗反射组合物交联剂包括胺基交联剂，如蜜胺材料，包

括蜜胺树脂, 如由 American Cyanamid 生产并以商品名称 Cymel 300、301、303、350、370、380、1116 和 1130 销售的那些。甘脲是特别优选的, 包括购自 American Cyanamid 的甘脲。苯胍胺和脲基材料也是合适的, 包括诸如购自 American Cyanamid 的名称为 Cymel 1123 和 1125 的苯胍胺树脂以及购自 American Cyanamid 的名称为 Beetle 60、65 和 80 的脲树脂之类的树脂。除了市售的以外, 这种胺基树脂例如可以由丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺共聚物与甲醛在含醇的溶液中反应制成, 或由 N-烷氧甲基丙烯酰胺或 N-烷氧甲基甲基丙烯酰胺与其他合适的单体共聚而成。

合适的基本中性的交联剂包括羟基化合物, 尤其是多官能化合物, 如带有一或多个羟基取代基或羟烷基取代基(如  $C_{1-8}$  羟烷基取代基)的苯基化合物或其他芳族化合物。酚类化合物一般是优选的, 如二甲醇酚( $C_6H_3(CH_2OH)_2H$ ), 以及带有相邻(在 1-2 环原子之内)的羟基取代基和羟烷基取代基的其他化合物, 尤其是带有一或多个甲醇或其他羟烷基环上取代基以及至少一个与该羟烷基取代基相邻的羟基的苯基化合物或其他芳族化合物。

已发现, 在本发明的抗反射组合物中使用基本中性的交联剂(如甲氧甲基化甘脲)可以产生优异的石印性。

本发明抗反射组合物中的交联剂成分的存在量一般为抗反射组合物全部固体(除溶剂载体外的所有成分)的约 5-50wt%, 更典型地为全部固体的约 7-25wt%。

本发明的涂料组合物, 尤其是用在反射控制应用中的涂料组合物还可以含有能吸收外涂光刻胶层曝光用射线的另外的染料化合物。其他非必需的添加剂包括表面流平剂, 例如, 从 Union Carbide 购买的商品名称为 Silwet 7604 的流平剂, 或从 3M Company 购买的表面活性剂 FC 171 或 FC 431。

本发明的涂料组合物除了含有诸如酸或热产酸化合物之类的酸源外, 一般还可以含有一或多种光产酸化合物。在使用光产酸化合物(PAG)的情况下, 光产酸剂不是用作一种促进交联反应的酸源, 因此优选的是, 光产酸剂在涂料组合物交联(对于交联型涂料组合物而言)期间基本上没有被活化。这种光产酸剂的使用公开在转让给 Shipley Company 的美国专利 6,261,743 中。具体地, 对于热交联的涂料组合物而言, 涂料组合物中的 PAG 对交联反应条件应当基本上是稳定的, 因而 PAG 可以在随后的外涂光刻胶层曝光期间被活化并产生酸。特别优选的是, 在约 140 或 150 至 190°C 的温度下曝光 5 至 30 分钟或更长时间

时, PAG基本上不发生分解或降解。

通常, 用在本发明的抗反射组合物或其他涂料中的优选的光产酸剂包括如: 鎔盐, 如二(4-叔丁基苯基)碘鎔全氟辛烷磺酸酯; 卤化的非离子型光产酸剂, 如1, 1-双[对氯苯基]-2, 2, 2-三氯乙烷; 以及公开过的用于光刻胶组合物的其他光产酸剂。对于至少某些本发明的抗反射组合物而言, 抗反射组合物中的光产酸剂优选能够起表面活性剂的作用, 并且聚集在抗反射组合物层的上部附近、贴近抗反射组合物层/光刻胶涂层界面的部位。因此, 这种优选的PAG例如可以包括伸长的脂族基, 例如具有4个或更多个碳原子、优选6-15个或更多个碳原子的、被取代或未被取代的烷基或脂环基; 或氟化基团, 如带有一个或优选二或多个氟取代基的 $C_{1-15}$ 烷基或 $C_{2-15}$ 链烯基。

为了制备本发明的液体涂料组合物, 可以将涂料组合物的成分溶解在合适的溶剂中, 所述的溶剂如一或多种以上讨论过的氧代异丁酸酯, 尤其是2-羟基异丁酸甲酯; 乳酸乙酯; 或一或多种二醇醚, 如2-甲氧基乙醚(二甘醇二甲醚)、乙二醇一甲醚和丙二醇一甲醚; 带有醚部分和羟基部分两者的溶剂, 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、丙二醇一甲醚乙酸酯、二丙二醇一甲醚乙酸酯; 以及其他溶剂, 如二价酸酯、碳酸异丙烯酯和 $\gamma$ -丁内酯。用于本发明抗反射涂料组合物的优选溶剂是2-羟基异丁酸甲酯, 非必需地与茴香醚混合。溶剂中干成分的浓度取决于诸如涂覆方法之类的几个因素。通常, 抗反射组合物的固含量为涂料组合物总重量的约0.5-20wt%, 该固含量优选为涂料组合物重量的约2-10wt%。

多种光刻胶组合物均可与本发明的涂料组合物一起使用, 包括正性和负性光产酸组合物。与本发明的抗反射组合物一起使用的光刻胶一般包含一种树脂粘合剂和一种光活性成分, 该光活性成分典型地是一种光产酸化合物。优选地, 光刻胶树脂粘合剂带有能赋予成像的光刻胶组合物碱性水溶液显影性的官能团。

如上所述, 与本发明的抗反射组合物一起使用的特别优选的光刻胶是化学增强型光刻胶, 尤其是正性化学增强型光刻胶组合物, 其中, 光刻胶层中经光活化的酸诱发了一或多种组合物成分的去保护(deprotection)型反应, 由此在光刻胶涂层的曝光区和未曝光区之间产生了溶解度差异。一些化学增强型光刻胶组合物阐述在例如美国专利4, 968, 581、4, 883, 740、4, 810, 613、4, 491, 628

和 5,492,793 中, 本文引用这些专利中关于制备和使用化学增强型正性光刻胶的教导。本发明的涂料组合物特别适合于与下述的正性化学增强型光刻胶一起使用, 所述的光刻胶带有能在光酸的存在下进行解封反应的缩醛基团。这种缩醛基光刻胶阐述在如美国专利 5,929,176 和 6,090,526 中。

本发明的抗反射组合物也可以与其他正性光刻胶一起使用, 包括以下这些: 它们含有带极性官能团(如羟基或羧酸酯基)的树脂粘合剂, 而且该树脂粘合剂在光刻胶组合物中的用量足以使该光刻胶能用碱性水溶液来显影。一般, 优选的光刻胶树脂粘合剂是酚醛树脂, 包括本领域公知的被称为线型酚醛清漆树脂的酚醛缩合物, 链烯基酚的均聚物和共聚物, 以及 N-羟苯基-马来酰亚胺的均聚物和共聚物。

与本发明的底涂料组合物一起使用的优选的正性光刻胶含有成像有效量的光产酸化合物以及一或多种选自以下树脂的树脂:

1) 含有酸不稳定基团的酚醛树脂, 能够产生一种特别适于在 248nm 成像的化学增强型正性光刻胶。特别优选的这类树脂包括: i) 含有乙烯基苯酚和丙烯酸烷基酯聚合单元的聚合物, 其中丙烯酸烷基酯聚合单元可以在光酸的存在下进行解封反应。可以进行光酸诱发型解封反应的典型的丙烯酸烷基酯包括如丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸甲基金刚酯、甲基丙烯酸甲基金刚酯, 以及可以进行光酸诱发反应的其他丙烯酸非环烷基酯和丙烯酸脂环基酯, 例如美国专利 6,042,997 和 5,492,793 中的聚合物, 本文引用这些专利; ii) 含有乙烯基苯酚、不含羟基和羧基环上取代基的非必需地被取代的乙烯基苯基(例如苯乙烯)、和丙烯酸烷基酯(例如在以上聚合物 i) 中阐述的那些解封基团) 聚合单元的聚合物, 如美国专利 6,042,997 中阐述的聚合物, 本文引用该专利; 和 iii) 含有带有能与光酸反应的缩醛或缩酮部分的重复单元和非必需地含有芳族重复单元(如苯基或酚基)的聚合物, 例如美国专利 5,929,176 和 6,090,526 中阐述的聚合物, 本文引用这些专利。

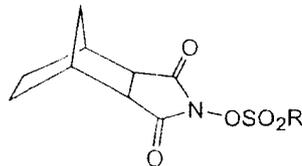
2) 基本上没有或完全没有苯基或其他芳基的树脂, 能够产生一种特别适于在 200nm 以下波长(如 193nm) 成像的化学增强型正性光刻胶。特别优选的这类树脂包括: i) 含有诸如非必需地被取代的降冰片烯之类的非芳族环烯烃(桥环双键)的聚合单元的聚合物, 如美国专利 5,843,624 和 6,048,664 中阐述的聚合物, 本文引用这些专利; ii) 含有丙烯酸烷基酯单元(如丙烯酸叔丁酯、甲

基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸甲基金刚酯、甲基丙烯酸甲基金刚酯以及其他丙烯酸非环烷基酯和丙烯酸脂环基酯)的聚合物,这种聚合物阐述在美国专利6,057,083、欧洲已公开申请EP 01008913A1和EP 00930542A1、以及美国在审专利申请09/143,462中,本文引用所有这些文献;和iii)含有酞聚合单元,尤其是马来酸酞和/或衣康酸酞聚合单元的聚合物,例如欧洲已公开申请EP 01008913A1和美国专利6,048,662中公开的那些,本文引用这些文献。

3) 含有带有杂原子,尤其是带有氧和/或硫的重复单元(但酞除外,即,该单元不含酞环上原子)的树脂,且该树脂优选基本上没有或完全没有任何芳族单元。优选地,该杂脂环单元与树脂主链稠合,更优选的是,该树脂含有稠合的碳脂环单元,例如由降冰片烯基和/或酞单元(例如由马来酸酞或衣康酸酞聚合形成)聚合形成。这种树脂公开在PCT/US 01/14914和美国申请09/567,634中。

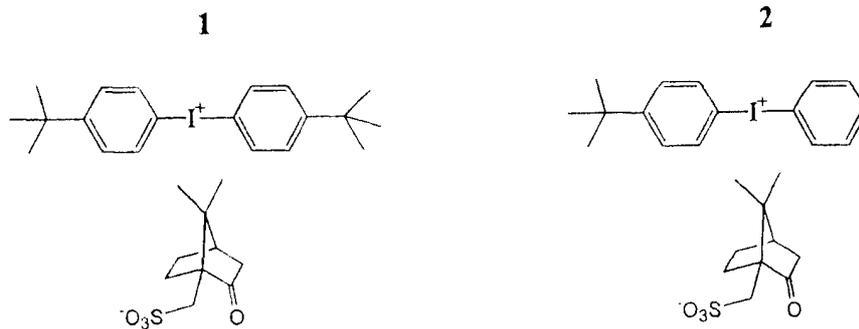
4) 含有氟取代基的树脂(含氟聚合物),例如可由四氟乙烯、氟化的芳基化合物(如氟苯乙烯)等聚合形成。这种树脂的实例例如公开在PCT/US 99/21912中。

用在外涂在本发明涂料组合物上的正性或负性光刻胶中的合适的光产酸剂包括酰亚氨基磺酸酯,如下式的化合物:



其中R是樟脑、金刚烷、烷基(例如C<sub>1-12</sub>烷基)和全氟烷基,如全氟(C<sub>1-12</sub>烷基),尤其是全氟辛烷磺酸酯、全氟壬烷磺酸酯等。特别优选的PAG是N-[(全氟辛烷磺酰基)氧]-5-降冰片烯-2,3-二羧酰亚胺。

磺酸酯化合物也是合适的用在外涂在本发明涂料组合物上的光刻胶中的PAG,尤其是磺酸盐。两种适合于在193nm和248nm成像的试剂是以下的PAG1和2:



这种磺酸酯化合物可以按照欧洲专利申请 96118111.2 (公开号为 0783136) 中公开的方法制备, 其中详细阐述了以上 PAG1 的合成。

同样合适的是与除上述樟脑磺酸酯基外的阴离子配合的以上两种碘鎓化合物。具体地说, 优选的阴离子包括式  $\text{RSO}_3^-$  代表的那些, 其中 R 是金刚烷、烷基 (例如  $\text{C}_{1-12}$  烷基) 和全氟烷基, 如全氟  $\text{C}_{1-12}$  烷基, 尤其是全氟辛烷磺酸酯、全氟丁烷磺酸酯等。

其它已知的 PAG 也可用在本发明的光刻胶中。

用在外涂在本发明涂料组合物上的光刻胶中的优选的非必需添加剂是一种附加的碱, 尤其是四丁基氢氧化铵 (TBAH) 或四丁基乳酸铵, 它们可以增强显影后光刻胶浮雕像的分辨率。对于在 193nm 成像的光刻胶而言, 优选的附加碱是受阻胺, 例如二氮杂双环十一碳烯或二氮杂双环壬烯。附加的碱适于以较少的量使用, 例如占总固体量的约 0.03-5wt%。

与外涂的本发明涂料组合物一起使用的优选的负性光刻胶组合物包含一种原料混合物, 该原料混合物在暴露于酸和光产酸剂时将发生固化、交联或硬化。

特别优选的负性光刻胶组合物包含一种树脂粘合剂 (如酚醛树脂)、一种交联剂成分、和一种本发明的光活性成分。这种组合物及其应用已公开在欧洲专利申请 0164248 和 0232972 以及 Thackeray 等人的美国专利 5, 128, 232 中。用作树脂粘合剂成分的优选酚醛树脂包括线型酚醛清漆和聚(乙烯基苯酚), 如以上所述的那些。优选的交联剂包括: 胺基材料, 包括蜜胺、甘脲, 苯胍胺基材料和脲基材料。蜜胺-甲醛树脂一般是最优选的。这种交联剂可以买到, 例如, 蜜胺树脂由 American Cyanamid 以商品名称 Cymel 300、301 和 303 出售。甘脲树脂由 American Cyanamid 以商品名称 Cymel 1170、1171、1172、Powderlink

1174 出售，脲基树脂以商品名称 Beetle 60、65 和 80 出售，苯胍胺树脂以商品名称 Cymel 1123 和 1125 出售。

用在与本发明抗反射组合物一起使用的光刻胶中的合适的光产酸剂包括镆盐，例如公开在美国专利 4,442,197、4,603,10 和 4,624,912 中的那些，本文引用这些专利；以及非离子型有机光活性化合物，例如卤化的光活性化合物，如 Thackeray 等人的美国专利 5,128,232 中的那些，以及包括磺化酯和磺酰氧基酮在内的磺酸酯型光产酸剂。见 J. of Photopolymer Science and Technology, 4(3):337-340(1991)，它公开了合适的磺酸酯型 PAG，包括苯偶姻甲苯磺酸酯、叔丁基苯基 $\alpha$ -(对甲苯磺酰氧基)-乙酸酯和叔丁基 $\alpha$ -(对甲苯磺酰氧基)-乙酸酯。优选的磺酸酯型 PAG 还公开在 Sinta 等人的美国专利 5,344,742 中。对于与本发明抗反射组合物一起使用的光刻胶组合物而言，尤其是对于本发明的化学增强型光刻胶而言，以上的樟脑磺酸酯 PAG1 和 2 也是优选的光产酸剂。

与本发明的抗反射组合物一起使用的光刻胶还可以含有其他材料。例如，其他非必需的添加剂包括光化染料和对比染料、抗条纹剂、增塑剂、加速剂等。这种非必需的添加剂一般以低浓度存在于光刻胶组合物中，但填料和染料除外，它们可以以较高的浓度存在，例如占光刻胶干成分总重量的约 5-50%。

作为“非必需地被取代”的各种取代基和材料（包括树脂、小分子化合物、产酸剂等）可以在一或多个可能的位置上适当地被例如卤素（F、Cl、Br、I）、硝基、羟基、氨基、烷基（如  $C_{1-8}$  烷基）、链烯基（如  $C_{2-8}$  链烯基）、烷氨基（如  $C_{1-8}$  烷氨基）、碳环芳基（如苯基、萘基、蒽基等）等取代。

使用时，用诸如旋涂法的多种方法将本发明的涂料组合物以涂层的形式涂覆到底材上。通常，涂覆到底材上的涂料组合物具有约 0.02-0.5 $\mu$ m 的干涂层厚度，优选具有约 0.04-0.20 $\mu$ m 的干涂层厚度。底材合适地是用于与光刻胶有关的方法中的任何底材。例如，底材可以是硅、二氧化硅或铝-氧化铝微电子片。也可以使用砷化镓、碳化硅、陶瓷、石英或铜底材。还适于使用那些用在液晶显示或其他平板显示应用中的底材，例如玻璃底材、用氧化铟锡涂覆的底材等。也可以使用光学元件或光电元件（例如波导）用的底材。

优选地，在向该抗反射组合物上涂覆光刻胶组合物之前将已涂覆的涂层固化。固化条件随着抗反射组合物成分的不同而变化。优选地，固化温度取决于涂料组合物中使用的具体的酸或（热）产酸剂。典型的固化条件为，在约 80-225

℃下固化约 0.5-40 分钟。固化条件优选地应当使涂料组合物的涂层基本上不溶于光刻胶的溶剂以及碱性显影剂水溶液。

经过这种固化后，将光刻胶涂覆在该涂料组合物的表面上。就象涂覆底涂料组合物一样，外涂的光刻胶可以用任何标准方法涂覆，如旋涂、浸涂、半月板涂覆或辊涂。涂覆后，一般要通过加热干燥光刻胶涂层以除去溶剂，优选直至光刻胶层达到指压干。最佳地，底组合物层与外涂的光刻胶层之间基本上没有发生混合。

然后按照常规方法经光掩模用活化照射使光刻胶层成像。曝光能量应足以有效地活化光刻胶体系中的光活性成分，从而在光刻胶涂层中产生绘制好的图像。典型地，曝光能量约为  $3-300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，且部分地取决于曝光工具以及具体光刻胶和使用的显影剂的处理。如果需要产生或加强涂层的已曝光区与未曝光区域之间的溶解度差异，则可以对曝光后的光刻胶层进行后曝光烘烤。例如，负性的酸硬化型光刻胶一般需要进行后曝光加热来诱发光促进的交联反应，而且许多化学增强型正性光刻胶需要进行后曝光加热来诱发光促进的去保护反应。典型的后曝光烘烤条件包括温度为约  $50^\circ\text{C}$  或更高，尤其是温度为约  $50^\circ\text{C}$  至约  $160^\circ\text{C}$ 。

然后将曝光后的光刻胶涂层显影，优选用碱性显影剂水溶液显影，例如以四丁基氢氧化铵、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等为代表的碱。或者，可以使用有机显影剂。通常，显影按照该技术领域中认可的方法进行。显影后，通常在约  $100^\circ\text{C}$  至约  $150^\circ\text{C}$  的温度下对酸硬化型光刻胶进行几分钟的最终烘烤，从而进一步固化经显影的曝光涂层区。

然后，可以对显影后底材的那些无光刻胶区进行选择性地处理，例如按照该技术领域中公知的方法对底材的无光刻胶区进行化学蚀刻或电镀。合适的蚀刻剂包括氢氟酸蚀刻液，诸如氧等离子体蚀刻的等离子体气体蚀刻也是合适的。等离子体气体蚀刻除去了抗反射涂层。

以下的非限定性实施例解释了本发明。本文引用所有在此提到的文献。

#### 实施例 1-24: 树脂的合成

在以下实施例 1-16 的每一个中，最初加入所有试剂到反应器中，与加入顺序关系不大。反应装置由装有机械搅拌器、温控箱、测温探头、加热套、冷凝器、Dean-Stark 分水器和氮气净化入口（吹扫）的 100ml（实施例 1-3、7、8、

10、12-16 和 20-24) 或 250ml ( 实施例 4-6、9、11、17-19) 的三颈圆底烧瓶构成。各反应的加热时间和温度列在下表 1 中。对列在下表 1 中的所有聚合物样品和溶液进行 GPC 分析。所有固体聚合物通过在布氏漏斗中过滤、风干、然后在 40-70℃ 真空干燥来收集。对于一罐制备法而言, 可将熔融的聚合物溶解在有利于配制的溶剂中。溶液的百分浓度基于理论产量。

#### 实施例 1: 特别适用于 193nm ARC 的聚合物

原料: 硝基对苯二甲酸二甲酯 (12.48g, 52.17mmol), 1,4-环己烷二羧酸二甲酯 (4.91g, 24.5mmol), 邻苯二甲酸二甲酯 (2.34g, 12.0mmol), 间苯二甲酸二甲酯 (2.34g, 12.0mmol), 异山梨醇 (5.86g, 40.1mmol), 甘油 (2.81g, 30.5mmol), 对甲苯磺酸一水合物 (PTSA) (0.26g, 1.4mmol) 和甲苯 (20ml)。将所得聚合物溶解在四氢呋喃 (THF) 中, 并在叔丁基甲醚 (MTBE) 与己烷的混合物中沉淀, 从而获得 11.6g (42%) 聚合物。

#### 实施例 2: 特别适用于 193nm ARC 的聚合物

原料: 间苯二甲酸二甲酯 (18.52g, 95.37mmol), 邻苯二甲酸二甲酯 (2.33g, 12.0mmol), 1,3,5-三(2-羟乙基) 氰尿酸 (15.63g, 59.39mmol), 甘油 (4.80g, 52.1mmol) 和 PTSA (0.54g, 2.8mmol)。将所得聚合物溶解在 THF 中。聚合物可以从水、异丙醇 (IPA) 或 MTBE 中沉淀出来。共收集到 26g (70%) 聚合物。

#### 实施例 3: 特别适用于 193nm ARC 的聚合物

原料: 硝基对苯二甲酸二甲酯 (18.26g, 76.34mmol), 间苯二甲酸二甲酯 (2.33g, 12.0mmol), 邻苯二甲酸二甲酯 (2.33g, 12.0mmol), 1,3,5-三(2-羟乙基) 氰尿酸 (15.91g, 60.91mmol), 甘油 (5.58g, 60.6mmol) 和 PTSA (0.55g, 2.9mmol)。将所得聚合物溶解在 THF 中, 并在 MTBE 中沉淀, 从而获得 26g (69%) 聚合物。

#### 实施例 4: 特别适用于 193nm ARC 的聚合物

原料: 硝基对苯二甲酸二甲酯 (45.5g, 190mmol), 间苯二甲酸二甲酯 (5.8g, 30mmol), 邻苯二甲酸二甲酯 (5.8g, 30mmol), 1,3,5-三(2-羟乙基) 氰尿酸 (39.2g, 150mmol), 甘油 (14.3g, 155mmol) 和 PTSA (1.1g, 5.8mmol)。将所得聚合物溶解在足量的 2-羟基异丁酸甲酯 (HBM) 中, 从而制成 9.5% 的溶液。

#### 实施例 5: 特别适用于 193nm ARC 的聚合物

原料: 硝基对苯二甲酸二甲酯 (58.7g, 245mmol), 甘油 (27.1g, 294mmol)

和对甲苯磺酸一水合物 (PTSA) (0.57g, 3.0mmol)。加入足量的 2-羟基异丁酸甲酯 (HBM), 从而制成 11% 的溶液。

实施例 6: 特别适用于 193nm ARC 和 248nm ARC 的聚合物

原料: 对苯二甲酸二甲酯 (48.5g, 250mmol), 1,2-乙二醇 (12.4g, 200mmol), 甘油 (9.0g, 100mmol) 和 PTSA (0.54g, 2.8mmol)。加入足量的丙二醇甲醚乙酸酯 (PMA), 从而制成 8% 的溶液。

实施例 7: 特别适用于 248nm ARC 的聚合物

原料: 2,6-萘二羧酸二甲酯 (24.33g, 99.63mmol), 对苯二甲酸二甲酯 (19.44g, 100.1mmol), 1,2-乙二醇 (7.63g, 123mmol), 甘油 (7.29g, 79.2mmol) 和 PTSA (0.46g, 2.4mmol)。将所得聚合物溶解在由 HBM、茴香醚和 2-甲氧基异丁酸甲酯 (MBM) 组成的溶剂混合物中, 从而制成 10% 的溶液。

实施例 8: 特别适用于 248nm ARC 的聚合物

原料: 2,6-萘二羧酸二甲酯 (30.5g, 125mmol), 对苯二甲酸二甲酯 (14.5g, 74.7mmol), 1,2-乙二醇 (7.20g, 116mmol), 甘油 (7.30g, 79.3mmol) 和 PTSA (0.47g, 2.5mmol)。将所得聚合物溶解在茴香醚与四氢糠醇的混合物中, 从而制成 10% 的溶液。

实施例 9: 特别适用于 248nm ARC 的聚合物

原料: 2,6-萘二羧酸二甲酯 (47.70g, 195.3mmol), 对苯二甲酸二甲酯 (25.90g, 133.4mmol), 甘油 (32.90g, 357.2mmol), PTSA (0.84g, 4.4mmol) 和茴香醚 (36g)。将所得聚合物溶解在 2-羟基异丁酸甲酯 (HBM) 与茴香醚的混合物中, 从而制成 10% 的溶液。

实施例 10: 特别适用于 248nm ARC 的聚合物

原料: 2,6-萘二羧酸二甲酯 (25.61g, 104.8mmol), 对苯二甲酸二甲酯 (13.58g, 69.93mmol), 甘油 (16.72g, 181.5mmol), PTSA (0.45g, 2.4mmol) 和茴香醚 (18.8g)。将所得聚合物溶解在 THF 中, 并在 IPA 中沉淀, 从而获得 36.9g (83%) 聚合物。

实施例 11: 特别适用于 193nm ARC 的聚合物

原料: 硝基对苯二甲酸二甲酯 (31.78g, 132.9mmol), 间苯二甲酸二甲酯 (4.09g, 21.1mmol), 邻苯二甲酸二甲酯 (4.10g, 21.1mmol), 1,3,5-三(2-羟乙基)氰尿酸 (27.42g, 105.0mmol), 甘油 (9.65g, 105mmol), PTSA (0.65g,

3.4mmol) 和茴香醚 (25g)。将所得聚合物溶解在 THF 中, 并在 MTBE 中沉淀, 从而获得 47.2g (72%) 聚合物。

**实施例 12: 特别适用于 193nm ARC 的聚合物**

原料: 硝基对苯二甲酸二甲酯 (16.7g, 70.0mmol), 对苯二甲酸二甲酯 (34.9g, 180mmol), 1,2-乙二醇 (7.80g, 126mmol), 甘油 (13.8g, 150mmol), PTSA (0.28g, 1.5mmol) 和茴香醚 (8g)。将所得聚合物溶解在足量的 HBM 中, 从而制成 10% 的溶液。

**实施例 13: 特别适用于 248nm ARC 的聚合物**

原料: 萘二羧酸二甲酯 (16.82g, 68.88mmol), 对苯二甲酸二甲酯 (8.91g, 45.9mmol), 甘油 (10.99g, 119mmol), PTSA (0.44g, 2.3mmol) 和茴香醚 (37g)。将所得聚合物溶解在 HBM 与茴香醚的溶剂混合物中, 从而制成 6.5% 的溶液。经布氏漏斗将所含的残余单体从溶液中过滤掉。

**实施例 14: 特别适用于 248nm ARC 的聚合物**

原料: 萘二羧酸二甲酯 (30.48g, 124.88mmol), 甘油 (11.96g, 129.9mmol), PTSA (0.69g, 3.6mmol) 和茴香醚 (43g)。将所得聚合物溶解在丙二醇甲醚醇 (PM) 与茴香醚的溶剂混合物中, 从而制成 18.4% 的溶液。

**实施例 15: 特别适用于 248nm ARC 的聚合物**

原料: 萘二羧酸二甲酯 (32.46g, 132.9mmol), 间苯二甲酸二甲酯 (3.20g, 16.5mmol), 邻苯二甲酸二甲酯 (3.25g, 16.7mmol), 甘油 (15.96g, 173.3mmol), PTSA (0.44g, 2.3mmol) 和茴香醚 (38g)。将所得聚合物溶解在 PM 与茴香醚的溶剂混合物中, 从而制成 21.1% 的溶液。

**实施例 16: 特别适用于 248nm ARC 的聚合物**

原料: 萘二羧酸二甲酯 (25.59g, 104.7mmol), 对苯二甲酸二甲酯 (13.57g, 69.88mmol), 甘油 (15.32g, 166.3mmol), 十二烷基苯磺酸 (DDBSA) (0.91g, 2.8mmol) 和茴香醚 (19g)。将所得聚合物溶解在 PM 与茴香醚的混合物中, 从而制成 22.3% 的溶液。

**实施例 17: 特别适用于 248nm ARC 的聚合物**

原料: 2,6-萘二羧酸酯 (61.1g, 250mmol), 三(羟甲基)乙烷 (30.0g, 250mmol), PTSA (10.2g, 53.6mmol) 和茴香醚 (68g)。用 HBM 将所得聚合物稀释成 25% 的溶液, 并在 IPA 中沉淀, 从而获得 64.1g (85%) 聚合物。

**实施例 18: 特别适用于 193nm ARC 的聚合物**

原料: 邻苯二甲酸二甲酯 (31.15g, 16.04mmol), 1,3,5-三(2-羟乙基)氰尿酸 (46.09g, 17.64mmol), PTSA (1.35g, 0.710mmol) 和茴香醚 (52g)。用 HBM 将所得聚合物稀释成 25% 的溶液, 并在 IPA 中沉淀, 从而获得 45.3g (67%) 聚合物。

**实施例 19: 特别适用于 193nm ARC 的聚合物**

原料: 硝基对苯二甲酸二甲酯 (63.53g, 265.6mmol), 间苯二甲酸二甲酯 (8.15g, 42.0mmol), 邻苯二甲酸二甲酯 (8.27g, 42.6mmol), 1,3,5-三(2-羟乙基)氰尿酸 (54.90g, 210.2mmol), 甘油 (19.32g, 209.8mmol) 和 PTSA (1.31g, 6.89mmol)。将所得聚合物溶解在 THF 中, 并在 MTBE 中沉淀, 从而获得 97.5g (74%) 聚合物。

**实施例 20: 特别适用于 193nm ARC 的聚合物**

原料: 硝基对苯二甲酸二甲酯 (27.23g, 113.8mmol), 间苯二甲酸二甲酯 (3.65g, 18.8mmol), 邻苯二甲酸二甲酯 (3.37g, 17.4mmol), 1,3,5-三(2-羟乙基)氰尿酸 (43.12g, 165.1mmol) 和 PTSA (0.68g, 3.6mmol)。将所得聚合物溶解在 THF 中, 并在 MTBE 中沉淀, 从而获得 62.6g (92%) 聚合物。

**实施例 21: 特别适用于 193nm ARC 的聚合物**

原料: 硝基对苯二甲酸二甲酯 (35.80g, 149.7mmol), 1,3,5-三(2-羟乙基)氰尿酸 (43.07g, 164.9mmol) 和 PTSA (0.69g, 3.6mmol)。将所得聚合物溶解在 THF 中, 并在 IPA 中沉淀, 从而获得 53.2g (77%) 聚合物。

**实施例 22: 特别适用于 193nm ARC 的聚合物**

原料: 硝基对苯二甲酸二甲酯 (11.08g, 46.32mmol), 5-硝基间苯二甲酸二甲酯 (24.73g, 103.4mmol), 1,3,5-三(2-羟乙基)氰尿酸 (43.06g, 164.9mmol) 和 PTSA (0.69g, 3.6mmol)。将所得聚合物溶解在 THF 中, 并在 IPA 中沉淀, 从而获得 53.4g (77%) 聚合物。

**实施例 23: 特别适用于 193nm ARC 的聚合物**

原料: 对苯二甲酸二甲酯 (31.11g, 160.2mmol), 1,3,5-三(2-羟乙基)氰尿酸 (45.80g, 175.3mmol) 和 PTSA (0.67g, 3.5mmol)。将所得聚合物溶解在 THF 中, 并在 MTBE 中沉淀, 从而获得 50.0g (75%) 聚合物。

**实施例 24: 特别适用于 193nm ARC 的聚合物**

原料: 邻苯二甲酸二甲酯 (30.91g, 159.2mmol), 1,3,5-三(2-羟乙基)氟尿酸 (46.06g, 176.3mmol) 和 PTSA (0.67g, 3.5mmol). 将所得聚合物溶解在 THF 中, 并在 MTBE 中沉淀, 从而获得 51.1g (76%) 聚合物.

表1 合成实施例的反应条件和结果

实施例	反应温度 (℃)	反应时间 (小时)	Mw (RI)	Mn (RI)	PDI
1	170-200	14	2475	1517	1.63
2	160	12	7921	2709	2.92
3	150	12	4552	2066	2.20
4	140-145	20	1715	1021	1.68
5	134-142	48	1475	1079	1.37
6	145-150	15	5205	1909	2.73
7	150-200	4	4065	1782	2.28
8	160	15	8638	2318	3.72
9	150-160	5.5	1225 (UV)	425 (UV)	2.88
10	150-160	13	16,459	3902	4.22
11	145-155	14	29,067	3785	7.68
12	140-150	23	2066	1137	1.82
13	150	18	2321	1298	1.78
14	150	24	11,025	2243	4.91
15	150	12	5424	1913	2.83
16	150	15.5	5464	2010	2.71
17	150	3.3	5958	2703	2.20
18	150	7	4355	2201	1.97
19	150	12	2772	1656	1.67
20	150	7.25	4118	2033	2.03
21	150	7.25	2745	1633	1.68
22	150	3	2472	1561	1.58
23	150	2	3562	2056	1.73
24	150	8	2849	1772	1.61

## 实施例 25-41: 聚合物的评价

以上实施例的聚合物将进一步用光密度(OD)(下表2)、耐溶剂性(下表3)、

氧化物蚀刻速度（下表 4）或光学参数（下表 5）来表征。实施例 25-41 阐明了与所进行的试验有关的专门配方。

每种配制的样品均是通过将列出的成分装入一个干净的瓶中（与装入顺序无关）来制备的。摇动样品或将样品放在转动辊上直至完全溶解。然后使每种样品经过一  $0.2\mu\text{m}$  的 PTFE 膜过滤器进入一个干净的瓶中。

对于所有用配制成的样品旋涂的片（硅片或石英片）而言，旋涂时间为 30 秒，旋涂速度分别列在相应的表中。然后在表中所列的温度下，将这些片在加热板上烘烤 60 秒。用椭圆对称法测量硅片上涂膜的厚度。

#### 用于 OD 测量的常用方法

为了进行 OD 测量，可将配制成的样品涂覆在硅片和石英片上。测量硅片上涂膜的厚度。用 UV 分光光度法测量石英片上涂膜的吸光系数。再测量一块空白石英片的吸光系数。由测得的厚度和吸光系数可以计算出在表 2 所列相应波长的 OD。

#### 测量耐溶剂性的常用方法

将每种用于测试耐溶剂性的样品溶液旋涂到硅片上。用椭圆对称法测量该片的厚度。然后，将一种常用于光刻胶领域的溶剂—乳酸乙酯（EL）倒在该片表面上，并使其停留 60 秒。然后以 4000 转/分的速度将该片甩干 60 秒。再次测量厚度，并将差值记录于下表 3 中。

#### 测量蚀刻速度的常用方法

将每种用于测试蚀刻的样品溶液旋涂到两个硅片上，并测量涂膜的厚度。然后使涂膜经受 30 秒的氧化物蚀刻（Honeywell）。然后测量蚀刻后涂膜的厚度，将差值平均以计算出记录在表 4 中的蚀刻速度。

#### 测量光学参数的常用方法

将每种用于测试光学参数的样品溶液旋涂到硅片上。用椭圆对称法测量实折射率（ $n$ ）和虚折射率（ $k$ ）。结果记录在表 5 中。

#### 实施例 25

配方：来自实施例 1 的聚合物（1g）和 PM（19g）。该样品用于测量 OD。

#### 实施例 26

配方：实施例 2 中制备的聚合物（1.237g），四甲氧基甘脲交联剂（TMG）（0.234g），增塑剂（0.301g），PTSA（0.0054g），光产酸剂（0.0090g），表面

活性剂 (0.0126g) 和 HBM (28.2g)。该样品用于测量蚀刻。

#### 实施例 27

配方: 来自实施例 2 的聚合物 (0.466g), HBM (9.57g), TMG (0.121g) 和 PTSA (0.0075g)。该样品用于测量耐溶剂性、蚀刻和光学参数。

#### 实施例 28

配方: 实施例 3 中制备的聚合物 (0.474g), HBM (9.67g), TMG (0.137g) 和 PTSA (0.0070g)。该样品用于测量耐溶剂性、蚀刻和光学参数。

#### 实施例 29

配方: 实施例 4 中制备的聚合物溶液 (4.28g), HBM (5.62g) 和 TMG (0.10g)。该样品用于测量 OD 和耐溶剂性。

#### 实施例 30

配方: 实施例 5 中制备的聚合物溶液 (3.66g), HBM (6.25g), TMG (0.10g)。该样品用于测量 OD、耐溶剂性和光学参数。

#### 实施例 31

配方: 实施例 6 中制备的聚合物溶液 (4.62g), PMA (5.26g) 和 TMG (0.12g)。该样品用于测量 OD、耐溶剂性、蚀刻和光学参数。

#### 实施例 32

配方: 实施例 5 中制备的聚合物溶液 (4.00g), 实施例 6 中制备的聚合物溶液 (4.50g), HBM (11.32g) 和 TMG (0.20g)。该样品用于测量 OD、耐溶剂性、蚀刻和光学参数。

#### 实施例 33

配方: 实施例 7 中制备的聚合物溶液 (7.99g), TMG (0.20g), HBM (1.8g) PMA (5.0g) 和茴香醚 (5.0g)。该样品用于测量 OD 和耐溶剂性。

#### 实施例 34

配方: 实施例 8 中制备的聚合物溶液 (8.02g), TMG (0.20g), 茴香醚 (8.19g) 和四氢糠醇 (3.60g)。该样品用于测量 OD 和耐溶剂性。

#### 实施例 35

配方: 实施例 9 中制备的聚合物溶液 (4.00g), HBM (20.90g) 和 TMG (0.10g)。该样品用于测量 OD 和耐溶剂性。

#### 实施例 36

将 Amberlite IRN-150 (5g) 加入到实施例 9 中制备的聚合物溶液 (200g) 中。将该样品在转动辊上放置 24 小时, 并通过过滤从溶液中除去该离子交换树脂。将该样品 (4.0g) 与 HBM (20g) 和 TMG (0.10g) 一起用在配方中。该样品用于测量耐溶剂性。

#### 实施例 37

配方: 实施例 9 中制备的聚合物溶液 (12.00g), HBM (17.71g) 和 TMG (0.30g)。该样品用于测量蚀刻。

#### 实施例 38

配方: 实施例 10 中制备的聚合物样品 (0.400g), 茴香醚 (6.13g), 四氢糠醇 (8.09g), HBM (10.29g), PTSA (2.5mg) 和 TMG (0.100g)。该样品用于测量耐溶剂性。

#### 实施例 39

配方: 实施例 12 中制备的聚合物溶液 (12.0g), HBM (7.4g), TMG (0.6g) 和 PTSA (60mg)。该样品用于测量蚀刻。

#### 实施例 40

配方: 实施例 14 中制备的聚合物溶液 (4.8g), PM (7.0g), 茴香醚 (8.0g) 和 TMG (0.24g)。该样品用于测量蚀刻。

#### 实施例 41

配方: 实施例 16 中制备的聚合物溶液 (4.8g), PM (12.4g), 茴香醚 (2.6g) 和 TMG (0.24g)。该样品用于测量耐溶剂性。

表 2 光密度

实施例	聚合物	旋涂速度 (转/分)	烘烤温度 (°C)	波长 (nm)	OD (1/μm)
25	1	2400	105	193	9.1
29	4	2400	180	193	10.5
30	5	2400	180	193	9.0
31	6	2400	180	193	14.2
31	6	2400	180	248	6.8
32	5,6	3600	180	193	12.5
33	7	3600	180	248	11.1
34	8	3600	180	248	12.5
35	9	2400	205	248	10.6

表3 耐溶剂性

实施例	聚合物	旋涂速度 (转/分)	烘烤温度 (℃)	厚度变化 (埃)
27	2	2400	150	-2
28	3	2400	150	-2
29	4	2400	180	-2
30	5	2400	180	-9
31	6	2400	180	-4
32	5, 6	2400	180	-2
33	7	2400	180	-130
34	8	3600	180	无变化
35	9	2400	155	-6
36	9	2400	155	完全剥离
38	10	2400	180	+1
41	16	2400	150	无变化

表4 蚀刻速度

实施例	聚合物	旋涂速度 (转/分)	烘烤温度 (℃)	蚀刻速度 (埃/分钟)
26	2	2000	150	970
28	3	2400	150	1172
31	6	2400	180	994
32	5, 6	2400	180	1099
37	9	2400	180	888
39	12	2400	185	——
41	14	2000	185	——

表5 光学参数

实施例	聚合物	旋涂速度 (转/分)	烘烤温度 (℃)	波长 (nm)	n	k
27	2	2400	150	193	1.60	0.400
28	3	2400	150	193	1.74	0.405
30	5	2400	180	193	1.66	0.321
31	6	2400	180	193	1.64	0.520
31	6	2400	180	248	1.79	0.287
32	5, 6	2400	180	193	1.63	0.440

#### 实施例 42: ARC 的制备和石印处理

本发明的 ARC 组合物是由一种含有萘基和对苯二酰基的低分子量聚酯经 1-罐反应制成的。该 ARC 还含有交联剂成分(蜜胺/苯胍胺交联剂)。

制备一种低 Mw 聚酯 (Mw 为 800) 在溶剂混合物中的 10wt% 溶液, 所述聚酯由约 25mol% 的 2,6-萘二羧酸酯基、25mol% 的对苯二甲酸酯基、50% 的甘油和 0.070% 的对甲苯磺酸组成, 所述溶剂混合物由 70wt% 的 2-羟基异丁酸甲酯和 30wt% 的茴香醚组成, 方法是将这些溶剂加入到由 70wt% 的聚合物、29.3wt% 的茴香醚和 0.7% 的对甲苯磺酸组成的热聚合物熔化物中。然后将这种 10% 的聚合物溶液用于制备抗反射组合物。

抗反射组合物是这样制备的: 将 6.986g 以上的 10% 聚合物溶液、0.2g Cymel 1123、0.1g 六甲氧基三聚氰胺、0.0014g R-08 表面活性剂 (DaiNippon Ink Co.) 加入到 13.654g 1-甲氧基-2-丙醇和 29.059g 2-羟基异丁酸甲酯中。然后经一 0.1 微米孔径的聚四氟乙烯膜将溶液过滤入一个干净的瓶中。

以约 2000 转/分的速度将该抗反射涂料旋涂在一片 150mm 的硅片上, 然后用 Tel Mark 8 涂片轨道机在 200℃ 的邻近加热板上烘烤。烘烤后, 抗反射膜的厚度为 34nm。

接着, 将 ShinEtsu-551 深紫外线光刻胶旋涂在抗反射膜之上, 并在 110℃ 烘烤 60 秒, 从而形成 410nm 厚的光刻胶膜。然后经一目标光掩模用 0.60NA (2/3 环定位) 的 248nm KrF 片分档器对光刻胶进行曝光。然后在 115℃ 对光刻胶膜进行 60 秒的曝光后烘烤, 然后按照标准的 60 秒单搅炼法用 Shipley MF CD-26 显

影剂 (2.38%的四甲基氢氧化铵水溶液) 显影。

在放大 60,000 倍的扫描电子显微镜下检查光刻胶图案的质量。结果显示优异的图案保真度, 光刻胶与抗反射层之间具有清晰而整齐的界面。光刻胶图案没有出现由反射干扰现象引起的“驻波”后生现象。抗反射涂层上的光刻胶图案的扫描电子显微镜图像 (SEM) 呈现在附图的图 1 中。采用以上实施例 34 制备的抗反射组合物, SEM 显示出 0.18 微米的 1:1 线:空间图案。

用椭圆对称法测量涂覆在硅片上的以上实施例 42 制备的抗反射层的实折射率和虚折射率。实折射率  $n=1.986$ , 虚折射率  $k=0.536$ 。

以上实施例 42 制备的抗反射组合物的实折射率和虚折射率被作为输入参数, 以计算出堆叠了光刻胶的抗反射层在 248nm 时的反射系数, 采用的是 PROLITH 2 模拟程序包 (Finle Technology, division of ASML, The Netherlands)。结果是, 当抗反射膜的厚度为 34nm 时, 反射系数为 0.5%。

实施例 43: ARC 的制备和石印处理

本发明的 ARC 是用 1-罐制法制成的。该 ARC 包含一种含萘基和对苯二酰基的中分子量聚酯和一种交联剂 (蜜胺/甘脲交联剂)。

制备一种抗反射组合物, 方法是将 6.986g 以上实施例 34 的 10% 聚合物溶液、0.2g 四甲氧基甘脲、0.1g 六甲氧基三聚氰胺、0.0014g R-08 表面活性剂 (DaiNippon Ink Co.) 加入到 13.654g 1-甲氧基-2-丙醇和 29.059g 2-羟基异丁酸甲酯中。

按照以上实施例 42 中的方法对抗反射组合物进行过滤和石印试验。在放大 60,000 倍的扫描电子显微镜下检查光刻胶图案的质量。结果显示优异的图案保真度, 光刻胶与抗反射层之间具有清晰而整齐的界面。光刻胶图案没有出现由反射干扰现象引起的“驻波”后生现象。抗反射涂层上的光刻胶图案的扫描电子显微镜图像 (SEM) 呈现在附图中的图 2 中。采用以上实施例 43 制备的抗反射组合物, SEM 显示出 0.18 微米的 1:1 线:空间图案。

用椭圆对称法测量涂覆在硅片上的以上实施例 43 制备的抗反射层的实折射率和虚折射率。实折射率  $n=1.984$ , 虚折射率  $k=0.502$ 。

实施例 43 的抗反射层的实折射率和虚折射率被作为输入参数, 以计算出堆叠了光刻胶的抗反射层在 248nm 时的反射系数, 采用的是 PROLITH 2 模拟程序包 (Finle Technology, division of ASML, The Netherlands)。结果是, 当

抗反射膜的厚度为 33nm 时, 反射系数为 1.0%.

#### 实施例 44: ARC 的制备和石印处理

本发明的 ARC 是通过将一种含有萘基和对苯二酰基的聚酯与交联剂(蜜胺/苯胍胺交联剂)混合后用 1-罐法制备的。

合成一种与以上实施例 1 有关的聚合物, 不同的是通过延长反应时间而将 Mw 增加到 3000. 按照与以上实施例 42 中相同的方法制备 Mw 为 3000 的聚酯与 0.070wt% 对甲苯磺酸在溶剂混合物中的 10wt% 溶液, 所述溶剂混合物由 70wt% 的 2-羟基异丁酸甲酯和 30wt% 的茴香醚组成。

当配制成抗反射组合物时, 发现该聚合物的溶解性与实施例 42 的聚合物稍有不同. 因此我们发现, 通过调节溶剂的组成, 就能产生一种在旋涂后能形成基本上无缺陷的抗反射膜的均匀溶液. 因此, 抗反射组合物是通过将 6.986g 实施例 3 的 10% 聚合物溶液、0.2g 四甲氧基甘脲、0.1g 六甲氧基三聚氰胺、0.0014g R-08 表面活性剂(DaiNippon Ink Co.)混入到 22.05g 1-甲氧基-2-丙醇、4.90g 茴香醚和 17.65g 2-羟基异丁酸甲酯中而制成的。

按照与实施例 42 中相同的方法过滤该抗反射组合物. 用 KLA8100 “上-下”型低压扫描电子显微检查工具检查抗反射膜的质量. 发现该膜没有光学缺陷, 也没有能用检查工具观察到的缺陷。

按照与实施例 42 中相同的方法对该抗反射组合物进行石印试验. 在放大 60,000 倍的扫描电子显微镜下检查光刻胶图案的质量. 结果显示出优异的图案保真度, 光刻胶与抗反射层之间具有清晰而整齐的界面. 光刻胶图案没有出现由反射干扰现象引起的“驻波”后生现象. 抗反射涂层上的光刻胶图案的扫描电子显微镜图像(SEM)呈现在附图中的图 3 中. 采用该实施例 44 的抗反射组合物, SEM 显示出 0.18 微米的 1:1 线:空间图案。

用椭圆对称法测量涂覆在硅片上的以上实施例 44 的抗反射层的实折射率和虚折射率. 实折射率  $n=1.985$ , 虚折射率  $k=0.598$ .

#### 实施例 45: ARC 的制备和石印处理

由含有萘基和对苯二酰基的 1-罐法聚酯、蜜胺/苯胍胺交联剂和丙烯酸酯聚合物混合而成的混合物制备 ARC, 并对其评价. 在实施例 45d 中, ARC 是由实施例 17 的含有萘基和三(羟甲基)乙烷的聚酯、苯胍胺交联剂和丙烯酸酯聚合物制备的。

在该实施例中，聚酯和含有蒎基的丙烯酸酯聚合物被混入抗反射组合物中。因此，抗反射组合物由实施例 3 的 10wt% 聚合物溶液与 Mw 为 160,000 的支化丙烯酸酯聚合物混合而成，所述的支化丙烯酸酯聚合物由 23mol% 的 9-蒎基亚甲基甲基丙烯酸酯、29mol% 的甲基丙烯酸-2-羟乙酯、45.6mol% 的甲基丙烯酸甲酯和 2.4mol% 的二甲基丙烯酸二乙二醇酯组成。因此，按照下表由以上所述的聚合物制备抗反射组合物（重量用 g 表示，以干聚合物计）：

组合物	丙烯酸酯聚合物	聚酯	Cymel 1123	六甲氧基三聚氰胺	对甲苯磺酸	茴香醚	1-甲氧基-2-丙醇	R-08	2-羟基异丁酸甲酯
45a	0	0.699	0.200	0.100	0.007	4.90	22.05	0.0014	22.05
45b	0.489	0.210	0.200	0.100	0.007	4.90	22.05	0.0014	22.05
45c	0.349	0.349	0.200	0.100	0.007	4.90	22.05	0.0014	22.05

用椭圆对称法测量涂覆在硅片上的实施例 45 的抗反射层的实折射率和虚折射率 (n & k)。然后将实折射率和虚折射率作为输入参数，以计算出堆叠了光刻胶的抗反射层在 248nm 时的反射系数，采用的是 PROLITH 2 模拟程序包 (Finle Technology, division of ASML, The Netherlands)，以便确定能使反射率最小化的最佳抗反射层厚度。这些结果列在下表中：

组合物	实折射率 n	虚折射率 k	使反射率最小化的厚度
45a	1.9489	0.5885	33nm
45b	1.8042	0.5496	39nm
45c	1.7359	0.5092	43nm
45d	1.82	0.59	40nm

以约 2000 转/分的速度将抗反射涂料 45a 至 45c 旋涂在 200mm 的硅片上，然后用 Tel Mark 8 涂片轨道机在 200℃ 的邻近加热板上烘烤。烘烤后，抗反射膜的厚度为 34nm。接着，将 ShinEtsu-402 深紫外线光刻胶旋涂在抗反射膜之上，并在 90℃ 烘烤 60 秒，从而形成 600nm 厚的光刻胶膜。然后经一目标光掩模用 0.60NA 的 248nm KrF 片分档器对光刻胶进行曝光。然后在 110℃ 对光刻胶膜进行 60 秒的曝光后烘烤，然后按照标准的 60 秒单搅炼法用 Shipley MF CD-26 显

影剂 (2.38%的四甲基氢氧化铵水溶液) 显影。

抗反射层上的 1:1 180nm L:S 图案的扫描电子显微镜结果呈现在图 4 中。实施例 45a 至 45c 的这些浮雕像显示出优异的图案保真度, 光刻胶与抗反射层的界面处没有“沉淀”或咬边迹象。

实施例 46: ARC 的制备和石印处理

制备和评价由含有大量萘甲酸酯基的聚酯制成的 ARC。

合成与以上实施例 45 中相似的聚合物, 不同的是聚酯聚合物中 2,6-萘二羧酸酯基的浓度增加。由这些聚合物制备抗反射组合物, 并按照与以上实施例 45 中相同的方法进行试验。结果列在下表中:

实施例	Mw	实折射率 n	虚折射率 k	光刻胶/抗反射层界面处的石印结果
45a	3000	2.012	0.5946	界面干净, 无沉淀(footing)
45b	3000	2.059	0.5749	界面干净, 无沉淀

该结果表明, 含有高浓度 2,6-萘二羧酸酯的聚合物也产生了高性能的抗反射涂层。

实施例 47: 特别适用于 193nm 的 ARC

用聚酯聚合物制备用于 193nm 反射控制的组合物。该聚酯由硝基对苯二甲酸二甲酯、1,3,5-三羟乙基氰尿酸、间苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯和甘油的热缩合反应制成。该抗反射组合物含有 2.6%的聚酯聚合物 GW3488-13、0.75%的四甲氧基甘脲 (Cytec)、0.041%的 Nacure 5225 (King Ind.) 和 96.6%的 2-羟基异丁酸甲酯 (Aldrich)。经 0.2 $\mu$ m 的过滤器对组合物过滤。

用旋涂机将制成的抗反射组合物涂覆在硅片上, 然后在 215 $^{\circ}$ C 的加热板上加热 60 秒。获得了具有 81nm 均匀厚度的交联有机膜。将正性 193nm 光刻胶 (Shipley Company TS10) 旋涂在已交联的有机抗反射膜上, 然后将该光刻胶膜在 120 $^{\circ}$ C 的加热板上加热 60 秒。在一个 NA=0.60、部分相干性=0.70 的 GCA 193nm 分档器中, 将光刻胶在 193nm 照射下进行制图曝光。曝光后, 将光刻胶在 120 $^{\circ}$ C 的加热板上加热 60 秒。然后使光刻胶与 0.26N 的四甲基氢氧化铵水溶液接触。60 秒后, 用蒸馏水、去离子水洗去硅片上的四甲基氢氧化铵溶液, 并将硅片甩干。获得了线与空间图案。

实施例 48: 特别适合于 193nm 的 ARC

用聚酯聚合物制备用于 193nm 反射控制的组合物, 该聚酯聚合物由硝基对

苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、1,2-乙二醇和甘油的热缩合反应制成。该抗反射组合物是通过将 3.06wt%的聚酯聚合物、0.80wt%的四甲氧基甘脲 (Cytec)、0.14wt%的对甲苯磺酸 (Aldrich) 和 96.0wt%的 2-羟基异丁酸甲酯混合制成的，这些重量百分比基于组合物的总重量。经 0.2 $\mu$ m 的过滤器对组合物进行过滤。

用旋涂机将抗反射组合物涂覆在硅片上，然后在 215 $^{\circ}$ C 的加热板上加热 60 秒。获得了具有 82nm 均匀厚度的交联有机膜。将正性 193nm 光刻胶 (Shipley Company TS10) 旋涂在已交联的有机抗反射膜上，然后将该光刻胶膜在 120 $^{\circ}$ C 的加热板上加热 60 秒。在一个 NA=0.60、部分相干性=0.70 的 GCA 193nm 分档器中，将光刻胶在 193nm 照射下进行制图曝光。曝光后，将光刻胶在 120 $^{\circ}$ C 的加热板上加热 60 秒。然后使光刻胶与 0.26N 的四甲基氢氧化铵水溶液接触。60 秒后，用蒸馏水、去离子水洗去硅片上的四甲基氢氧化铵溶液，并将硅片甩干。获得了线与空间图案。

石印结果：

将用 193nm 射线制图的硅片横切，并用扫描电子显微镜 (SEM) 检查。在特征尺寸为 150nm 时评价密集的线与空间图案和分离的线图案的轮廓缺陷，包括“驻波”（一种光刻胶侧壁的不平整现象，是由于曝光后反射光的干涉作用改变了光酸浓度而引起的）。在实施例 45 或 46 的抗反射组合物上绘制的光刻胶上没有发现驻波。

AR 涂层	光刻胶	E 尺寸 (150nm 1:1)	结果
实施例 45	TS10	24 mJ/cm <sup>2</sup>	无驻波
实施例 46	TS10	24 mJ/cm <sup>2</sup>	无驻波

实施例 49-54: 抗反射涂层的配方及表征

用光密度 (OD)、193nm 时的光学性能、氧化物蚀刻速度和石印性表征以上实施例的抗反射涂料组合物 (表 6, 图 5)。

将列出的成分装入一个干净的瓶中来配制试验用样品。摇动样品或将其放在转动辊上直至完全溶解。然后使每种样品经 0.2 $\mu$ m 的 PTFE 膜过滤器而进入一个干净的瓶中。用配制成的样品对片 (硅片或石英片) 旋涂 30-60 秒，旋涂速度根据需要而变化，以获得 40-120nm 的膜厚。将旋涂过的片在 215 $^{\circ}$ C 的加热板上烘烤 60 秒。用椭圆对称法测量膜厚 (在硅片上)。

### 用于 OD 测量的常用方法

将样品旋涂在硅片和石英片上。测量硅片上的膜厚，用其代表石英片上的膜厚。用 UV 分光光度法在 193nm 测量石英片上涂膜的吸光率，与未经涂覆的石英片比较。由厚度和吸光率测量值计算出该配方的 OD (表 6)。

### 测量光学参数的常用方法

将配制的样品旋涂到硅片上。用椭圆对称法测量 193nm 时的实折射率 (n) 和虚折射率 (k) (表 6)。

### 测量蚀刻速度的常用方法

将配制的样品旋涂到硅片上，用椭圆对称法测量膜厚。然后使涂膜经受 30-60 秒的氧化物蚀刻 ( $C_4F_8/O_2/CO/Ar$ )。重新测量蚀刻后涂膜的厚度，计算出体积蚀刻速度 (表 6)。

### 评价石印性的常用方法

将实施例 50-54 的抗反射涂料以 2000-3000 转/分的速度旋涂在 150mm 的硅片上，然后用 FSI Polaris 2200 涂片轨道机在 215℃ 的邻近加热板上烘烤。烘烤后，抗反射膜的厚度为 80-82nm。接着，将 193nm 的光刻胶旋涂在该抗反射膜上，并在 120℃ 烘烤 90 秒，从而产生 330nm 厚的光刻胶膜。然后用一个数值口径为 0.60、部分相干性=0.70 的 193nm ArF 片分档器将光刻胶经一目标光掩模曝光。在 120℃ 对曝光后的光刻胶膜进行 60 秒的后曝光烘烤，然后按照标准的 60 秒单搅炼法用一种市售显影剂 (2.38% 的四甲基氢氧化铵水溶液) 显影。

在放大 75,000 倍的扫描电子显微镜 (SEM) 下检查光刻胶图案的质量。SEM 图像显示出良好的图案保真度，光刻胶与抗反射层之间具有洁净的界面。光刻胶图案没有出现由反射干扰现象引起的“驻波”后生现象。实施例 45-53 的抗反射涂层上的 140nm 1:1 线:空间光刻胶图案的 SEM 像呈现在图 5 中。

将实施例 46 的抗反射涂料组合物的实折射率和虚折射率作为输入参数，以计算出堆叠了光刻胶的抗反射层在 193nm 时的反射系数，采用的是 PROLITH 2 模拟程序包 (Finle Technology, division of ASML, The Netherlands)。模拟结果表明，当实施例 49 的抗反射膜的厚度为 80nm 时，反射系数为 0.9%。

表6 实施例 49-54 的 OD、光学参数和氧化物蚀刻速度

实施例	聚合物	OD/ $\mu\text{m}$ (193nm)	n/k(193nm)	氧化物蚀刻速度 (埃/分钟)
49	19	9.3	1.60/0.40	1172
50	20	10.6	1.82/0.39	1352
51	21	11.4	1.84/0.38	1425
52	22	11.7		1395
53	23	13.8	1.81/0.48	1167
54	24	13.0	1.79/0.45	1185

前面对本发明的描述仅仅是对它的说明,应当认识到,可以进行一些不背离以下权利要求所限定的本发明的精神和范围的变化和改进。



图1



图2



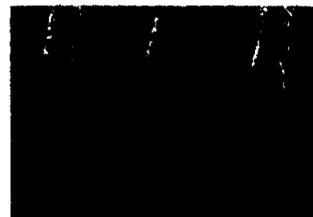
图3



实施例37a



实施例37b



实施例37c

图4

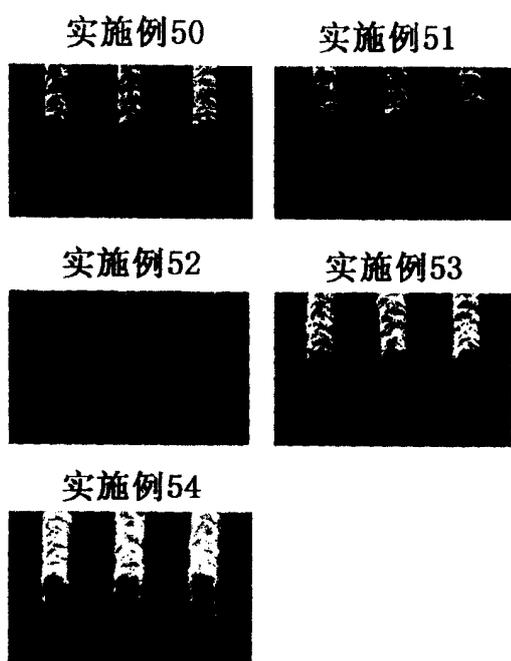


图5