



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97196087.9

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1124519C

[22] 申请日 1997.6.30 [21] 申请号 97196087.9

[30] 优先权

[32] 1996.7.3 [33] US [31] 60/021,460

[32] 1997.2.10 [33] US [31] 08/797,444

[86] 国际申请 PCT/US97/11523 1997.6.30

[87] 国际公布 WO98/00758 英 1998.1.8

[85] 进入国家阶段日期 1998.12.31

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 R·H·弗伦奇 K·G·夏普

审查员 方慧聪

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

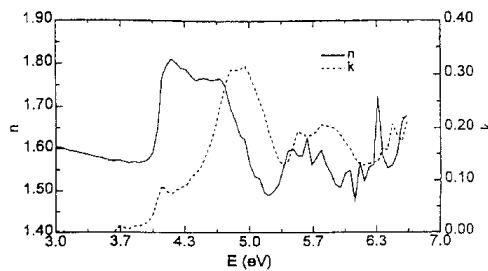
代理人 卢新华 周慧敏

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 7 页

[54] 发明名称 光掩模坯

[57] 摘要

透射衰减嵌入相移光掩模坯包括至少一种聚合物材料, 优选为一种无定形含氟聚合物, 或一种掺有氟功能化的有机硅烷的无定形含氟聚合物, 和有机硅酸酯, 或其组合, 此聚合物材料具有: a) 在所选择的平版印刷波长在 400nm 以下时的折射率(n) 范围在 1.2 ~ 2.0, 优选在 1.26 ~ 1.8 的范围; 和 (b), 在所选择的平版印刷波长在 400nm 以下时的消光系数(k) 范围在 0.04 ~ 0.8, 优选在 0.06 ~ 0.59 的范围。



1. 一种聚合物的透射衰减嵌入相移器光掩模坯，包括至少一种具有下列指数的聚合物材料：

5 (a)、在所选平版印刷波长在 400nm 以下时，折射率范围为 1.2 ~ 2.0；和

(b)、在所选平版印刷波长在 400nm 以下时，消光系数 (k) 范围为 0.04-0.8；

其中所述聚合物材料选自：

i) 一种含有一种发色团的无定形含氟聚合物；

10 ii) 含有芳基的有机硅酸酯；所述有机硅酸酯由无机硅酸酯、有机硅酸酯或其混合物所稀释；和

iii) i) 和 ii) 的混合物；

其前提条件是当有机硅酸酯中所含的芳基是苯基时，所选的波长是 193nm。

15 2、按照权利要求 1 所述光掩模坯，其中在所选平版印刷波长下折射率范围为 1.26 ~ 1.8。

3、按照权利要求 1 或 2 所述光掩模坯，其中在所选平版印刷波长下消光系数范围为 0.06 ~ 0.59。

20 4、前述任一项权利要求的光掩模坯，其中所述含氟聚合物中所含的发色团是一种氟功能化的有机硅烷。

5、前述任一项权利要求的光掩模坯，其中所述含氟聚合物是 TEFLON® AF 2130。

6、权利要求 5 的光掩模坯，其中所述氟功能化的有机硅烷是氟烷基苯基硅烷。

25 7、权利要求 5 或 6 的光掩模坯，其中所述氟功能化的有机硅烷是 4-全氟辛基苯基（三甲氧）硅烷。

8、前述任一项权利要求的光掩模坯，其中在所述有机硅酸酯中所含的芳基是选自菲基、萘基、蒽基、苯基及其混合物。

30 9、前述任一项权利要求的光掩模坯，其中在所述有机硅酸酯中所含的芳基是苯基和菲基的混合物。

10. 前述任一项权利要求的光掩模坯，其中在所述有机硅酸酯中所含的芳基是菲基。

光掩模坯

5 发明背景

本发明涉及用于以短波长(即 $<400\text{nm}$)光进行光刻印刷的相移光掩模坯。更具体地说本发明涉及相移光掩模坯,它能使透射光衰减并且相对于在空气中光传播同样路径的光线改变其相位达 $180^\circ \pm 10^\circ$ 及其奇数倍。这样的光掩模坯一般在此技术领域中都认为是在衰减(嵌入)相移或半调谐(half-tone)相移光掩模坯。

常规光掩模坯通常是由具有不透明铬薄膜的衬底如熔融二氧化硅板所组成。光掩模都是采用在该薄膜空白区上构成所需图样的方法由这些毛坯而制成的。在使用中通过光学方法使光线投射穿过光掩模的空白区达到光敏衬底表面上,如投射至涂敷光聚合物的半导体晶片上。目前,光掩模都是用可见光或紫外光加以照射的。光学成象的主要限制在于,具有照射光波长级大小的线宽度受到光衍射的限制。换句话说,具有与所需光学图象同样数量级的波长的光线都会受到衍射,而所投影的图象要比所希望的图象更宽。

电子工业正设法将光学平版印刷术扩展至生产临界尺寸 0.25 微米或更低的高密度集成电路。为此目的,平版印刷的光掩模坯需要采用更短波长即 $<400\text{nm}$ 的光线。被作为未来光学平版印刷的两种波长是 248nm (KrF 激光波长)和 193nm (ArF 激光波长)。相移光掩模由于破坏性光学干涉增强了小型电路部件的图纹对比度。

在这种试图扩展光学平版印刷术的过程中,已研制出了各种各样的用于紫外光和可见光范围的相移光掩模。见 B. J. 林(Lin)著“衰减相移光掩模”, 固态技术, 第 43 ~ 47 页, 1992 年 1 月。衰减相移(“APS”)光掩模应用了一种部分地透射、吸收性相移器替代常规图纹胶片的不透明铬质部分。为防止产生鬼线,将此吸收相移器的绝对透明性调节至约 0.2 以下。但是,并非所有的相移器都既能相移又能吸收所需的量。因此,在某些情况下,可以要求由不同吸收和相移性能的材料组成多层的结构。

例如,市场供应的 APS 光掩模,通常称之为“不密闭铬(leaky

chrome) ”型 APS, 用一种具有不同品级组成的含氧碳氮化铬的组合物薄膜, 包括在衬底-薄膜界面上的富 Cr-N 组合物和在薄膜-空气界面上的富 Cr-O 组合物。富 Cr-O 组合物也起抗反射涂层的作用。虽然这种 APS 光掩模达到了某一相移程度, 但仍然需要进一步的方法如对熔融二氧化硅衬底进行活性离子刻蚀, 或添加第二种材料如旋绕玻璃 (spin-on-glass), 因为此相移器需要在所选择的平版印刷波长上达到所需的 180° 相移或其奇整数倍。

在美国专利 USP 4, 890, 309 中, 披露了相移光掩模和光掩模坯的概念, 即在单膜材料中衰减光线和变换其相位, 以使之形成衰减嵌入相移 (“AES”) 的光掩模或光掩模坯。已知 AES 光掩模坯主要分为两类: (1)、Cr-基光掩模坯, 内含 Cr、Cr-氧化物、Cr-碳化物、Cr-氮化物、Cr-氟化物或其组合 (参阅如美国专利 USP 5, 459, 002 和 5, 415, 953); 和 (2)、SiO₂-基或 Si₃N₄-基光掩模坯, 内含 SiO₂ 或 Si₃N₄ 和主要为不透明的如 MoN 或 MoSiO₂ 的材料一起。一般这后几种材料被称之为通常的 “MoSiON”。此外, AES 光掩模坯包括氢化无定形碳层、有铬金属层的钽和其化合物, 或一层或数层由钨化合物组成的层, 在本领域也都是已知的。

聚合物材料用于 APS 光掩模中的相移材料是已知的。例如, 据悉在上述不密闭铬型 APS 光掩模中通过旋涂沉积的含有机物的聚合物起到的是相移材料作用。而并未把这些衰减相移光掩模坯 (photoblanks) 看成是衰减嵌入相移器的光掩模坯 (photomask blank), 因为此种聚合物材料, 不管它是一种以硅酸酯为基础的旋绕玻璃或一种含有机物的聚合物材料, 它提供了所需相移度的透射光, 是一种单独材料不同于主要决定光掩模坯衰减水平的材料。虽然这些包含聚合物的 APS 掩模在研究相移平版印刷中有了应用, 但是利用单独衰减器和相移器材料制备相移光掩模坯的缺点限制了它们在大规模工业生产中的应用。因此, 在商业应用中 AES 掩模的选择是基于那些以蒸气沉积的无机材料, 诸如美国专利 USP 5, 459, 002 和 5, 415, 953 中所述那些, 都已有了广泛应用。

发明综述

本发明提供一种聚合物透射衰减嵌入相移器光掩模坯, 包括至少一种聚合物材料具有:

(a)、在所选平版印刷波长低于 400 nm 时, 折射率 (n) 范围在 1.2 ~

2.0, 优选 1.26 ~ 1.8; 以及

(b)、在所选平版印刷波长低于 400 nm 时, 消光系数(k)在范围 0.04 ~ 0.8, 优选在 0.06 ~ 0.59 范围。

5 优选聚合物材料包括无定形含氟聚合物, 特别是四氟乙烯、间二氧杂环戊烯和三氟氯乙烯的三元共聚物, 所述无定形含氟聚合物最优选为添加有发色团的, 诸如添加有氟功能化的有机硅烷, 和有机硅酸酯或其组合的。

发明附图简述

10 图 1 为说明菲基硅酸酯的折射率(n) (实线)和消光系数(k) (虚线)与能量 E 的关系曲线图。

图 2 为说明本发明一种用于平版印刷波长 193nm 时的 AES 光掩模坯的光谱透射(T)与能量(E)的关系图。

图 3 为说明本发明一种用于平版印刷波长 193nm 时的 AES 光掩模坯的光谱相移(PS)与能量(E)的关系图。

15 图 4 为说明本发明一种用于平版印刷波长 248nm 时的 AES 光掩模坯光谱透射(T)与能量(E)的关系图。

图 5 为说明一种本发明用于平版印刷波长 248 nm 时的 AES 光掩模坯光谱相移(PS)与能量(E)的关系图。

20 图 6 为说明适用于本发明一种 AES 光掩模坯的聚合物材料的折射率(n)与消光系数(k)在平版印刷波长(λ_L) < 400 nm、透射范围在 0.005 ~ 0.25(按绝对透射计)的光谱透射(T)情况下的关系图。

图 7 为说明一种用于平版印刷波长 193 nm 以达到目标透射及相移时的本发明 AES 光掩模坯的薄膜厚度(t)与折射率(n)间的关系图。

25 图 8 为说明一种用于平版印刷波长 248 nm 以达到目标透射及相移时的本发明 AES 光掩模坯的薄膜厚度(t)与折射率(n)间的关系图。

图 9 为说明 TEFLON® AF2130/4-全氟辛基苯基(三甲氧)硅烷的折射率“n”(实线)和消光系数“k”(虚线)与能量 E 的关系图。

30 图 10 为说明 TEFLON® AF2130/4-全氟辛基苯基(三甲氧)硅烷的聚硅酸酯互透聚合物的折射率“n”(实线)和消光系数“k”(虚线)与能量(E)的关系图。

图 11 为说明 5%的硅酸苯酯的折射率“n”(实线)和消光系数“k”(虚线)与能量(E)的关系图。

图 12 为在进行活性离子刻蚀前后 1000Å 的硅酸苯酯薄膜的 UV 吸收光谱图。

图 13 为在平版印刷波长 193nm 及 248nm 时包括硅酸菲酯聚合物薄膜的本发明 AES 光掩模坯中光谱透射(%T)与菲基含量%的函数图。

5 图 14 为说明硅酸菲基苯基酯的折射率“n”(实线)和消光系数“k”(虚线)与能量(E)的关系图。

优选实施方案详述

本发明的适宜 AES 光掩模坯(在所选平版印刷波长 400nm 以下时)的透射会在 0.005~0.25(以绝对透射为基础)的透射范围。优选透射范围在所选平版印刷波长 400nm 以下时为 0.02~0.14 透射。在此所用的术语“相移”指的是相移 $180^\circ \pm 10^\circ$ 或其奇数倍。

本发明的突出优点在于,它能够生产光学可调谐聚合物材料,使之具有适合光学常数,使材料的以材料消光系数表示的衰减和以其折射率表示的相移能力保持平衡。

15 聚合物材料目标光学性能

实施本发明的第一步是,证明在使用波长 400nm 以下,如 193nm (约 6.45eV)和 248nm (约 5eV)时的透射衰减嵌入相移器光掩模坯的光学性能,从而定义聚合物材料的目标光学常数。这样就得到了一系列的数字,由此得出透射衰减嵌入相移器光掩模坯材料的设计判据。对于某一给定平版印刷波长下的折射率,这些数据就可确定聚合物材料的消光系数和 AES 光掩模坯薄膜厚度必须是多少。从而得出这些 AES 光掩模坯的设计和判据。

光学性能(折射率(n)和消光系数(k))是根据可变角光谱椭圆偏光法,在相当于能量范围 1.5~6.65eV 的 186~800nm 下的三种不同投射角并结合光学反射和透射数据,加以确定的。采用适用于衬底和薄膜上表面存在低致密(50%)界面层情况的薄膜光学模型,对光学常数与这些数据同时进行拟合。根据光学性能光谱相关的知识,可以计算相当于相移 180° 的膜厚度、光学透射率和反射率。参阅 O. S. 海文斯著(Heavens)“薄固态膜的

25 光学性能”第 55~62 页,多维尔(Dover),纽约,1991;

30 在此引以参考。利用这些方法可以选择聚合物材料,使之具有本发明生产透射衰减嵌入相移器光掩模坯所必须的光学性能,达到理想的透射和相移。此后讨论的是所研制的透射衰减嵌入相移器光掩模坯的具体聚合

物材料在 248nm 和 193nm 平版印刷波长下的目标光学常数.对于其它在 400nm 以下的平版印刷波长, 这些材料具有不同的光学常数. 但是, 只要将聚合物设计使之符合本文所述光学常数的目标范围, 就能用它来生产本发明在所需平版印刷波长 400nm 以下的透射衰减嵌入相移器光掩模坯。

5 作为实施例, 考虑到某一给定聚合物材料的性能, 即(在以下实施例 4 中所详细讨论的)硅酸菲酯, 将其设计为 AES 光掩模坯, 用在一种为平版印刷波长 193nm 和另一种为平版印刷波长 248nm 的情况下. 这种材料的光谱光学常数示于图 1 中, 它在这两种设计波长中的光学性能值为 $n+ik(193nm) = 1.553+i 0.157$ 和 $n+ik(248nm) = 1.565+ i 0.302$. 在给出的这些数值的情况下, 可以设计用于在 193 nm 平版印刷波长时的 AES 光掩模坯, 其膜厚度为 174.5nm. 在 193nm 下此 AES 光掩模坯的光谱透射为 0.15, 其在 193nm 时的相移为 180° , 如图 2 和图 3 分别所示. 这种相同的聚合物材料可以用来生产适合 248nm 的 AES 光掩模坯, 方法是使用厚度为 221.5nm 的 AES 薄膜, 其透射为 0.031(示于图 4 10 15 中)和平版印刷波长 243nm 时相移 180° (示于图 5 中)。

根据这个数据, 可以确定生产透射衰减嵌入相移器光掩模坯所需的聚合物材料的光学性能, 使之在所选平版印刷波长 400nm 以下时达到绝对透射范围在 0.005 ~ 0.25 的透射, 或在优选透射范围 0.02 ~ 0.14 20 的透射. 参阅图 6, 该图表示了各种透射水平下衰减嵌入相移器光掩模坯的折射率(n)和消光系数(k)的数值, 以及在这些范围内在所选平版印刷波长下聚合物的折射率与为达到理想 AES 光掩模坯透射所必需的聚合物消光系数之间的关系. 因此, 所选生产 AES 光掩模坯的聚合物材料会在 $T(\lambda_L) = 0.005$ 至 $T(\lambda_L) = 0.25$ 之间的 $n+ik$ 范围之内, 或优选为在 $T(\lambda_L) = 0.02$ ~ 和 $T(\lambda_L) = 0.15$ 之间的 $n+ik$ 范围之内. 25

一旦选择了指定光学性能的聚合物材料, 就可根据所选平版印刷波长计算该 AES 光掩模坯薄膜的必须厚度. 一般, 该 AES 光掩模坯薄膜厚度要随所选平版印刷波长而变化, 如图 7 对所选平版印刷波长 193nm 时所示和图 8 对所选平版印刷波长 248nm 时所示。

30 优选聚合物材料

适用于本发明的聚合物材料, 在功能上不同于许多普通固态无机相移器, 如氧化铬/氮化物族. 首先, 聚合物材料的光学行为一般是由于

被分离的分子发色团而不是由于在一般无机材料中被延伸的固态带的结果。因此，聚合物材料中的吸收表现出的是窄波长相关的最大值而不是在典型无机材料中所见的广泛强烈吸收的边缘。因为这些分子的吸收狭窄，单发色团很可能在 193 和 248nm 两处使消光系数呈现非常不同的数值。

尤其有用的聚合物材料是无定形含氟聚合物和有机改性硅酸酯，也称为有机硅酸酯。特别理想的是选择那些可溶于液体和适宜于旋涂的无定形含氟聚合物及/或有机硅酸酯。采用旋涂法比采用蒸气沉积法可投资明显更少和快速地形成理想厚度约 100~400nm 范围的均匀薄膜。

10 无定形含氟聚合物

有用于实施本发明的一种聚合物材料类型是无定形含氟聚合物，其折射率(n)(在所选平版印刷波长范围内)为 1.2~2.0，优选为 1.26~1.8 范围的和消光系数(在所选平版印刷波长范围内)在 0.04~0.8 范围，和优选在 0.06~0.59 范围的。一般，对于呈现光学性能在上述范围

15 围的某一给定含氟聚合物，其无定形含氟聚合物应当优选地含有一种发色团，如氟功能化的有机硅烷。能够满足这些判据的具体无定形含氟聚合物包括四氟乙烯、间二氧杂环戊烯和三氟氯乙烯的三元共聚物。这些聚合物材料商业上是有供应的，而且一般都以对许多化学试剂具有低介电常数和 high 阻值为特征。

20 原型含氟聚合物是聚四氟乙烯，杜邦公司出售商标为 TEFLON®。它属于不含已知溶剂的高度结晶材料。在 80 年代后期，又发展了一种新型的可溶含氟聚合物。如 TEFLON® AF2130，是一种四氟乙烯与全氟(2,3-二甲基-1,3-间二氧杂戊烯)的共聚物，属于无定形，可溶于许多完全氟化的溶剂。参阅 P.R. 瑞申尼克(Resnick)“新无定形含氟聚合物族的制备和性质：TEFLON® AF”，参考：“材料研究协会学术会议论文集，第 167 卷，第 105 至 110 页(1990)”。

TEFLON® AF 的一个最显著的特征是它对可见光和 UV 光的透明性。尽管 AES 作为纯材料(因子 500)极其透明，但 TEFLON® AF 能用作其中加有适宜发色团的透明基质。这样一种材料的组合可以作为处在连续含氟聚合物相中的孤立分子存在，或优选作为一种其中发色团本身就是一种也构成连续相聚合物材料的互透系统。互透的聚合物(IPNs)，其中各相彼此穿透，是在聚合物科学中众所周知的。参阅“相互穿透聚合

30

物网络”，美国化学协会，化学进展丛书，第 239 卷，D. 克勒姆普讷 (Klempner)、L. 斯培尔林 (Sperlin) 和 L. 乌特拉基 (Utracki)，美国化学协会，华盛顿(市)，(1994)。IPN 的潜在优点在于，它能使含氟聚合物对二氧化硅一般非常差的粘结性得以改善，和使发色团从含氟聚合物上整相分离的趋势减弱。在 AES 中的相分离可能会导致光的散射达到不可接受的程度。

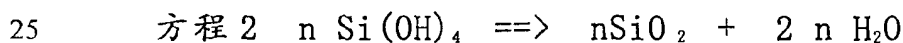
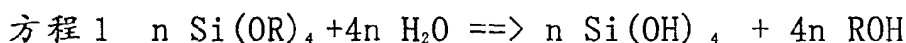
化学上还有许多与生产含氟聚合物基的 AES 相关的困难。全氟液体对于不含大量氟的分子或聚合物是非常差的溶剂。甚至完全或基本氟化的材料通常对紫外光的吸收都非常弱，并因此不适于用作 AES 的光掩模坯。按照本发明，这个问题通过将氟烷基苯基硅烷按分子和聚合物掺入至 TEFLON® AF 之中可得以解决。

有机硅酸酯

另一种有用类型的聚合物材料是有机硅酸酯，其折射率(在所选平版印刷波长下)范围在 1.2 ~ 2.0，优选范围在 1.26 ~ 1.8 范围和消光系数(在所选平版印刷波长下)范围在 0.04 ~ 0.8，优选范围在 0.06 ~ 0.59 的范围。这些有机硅酸酯可以单独使用，也可与前述无定形含氟聚合物结合使用。

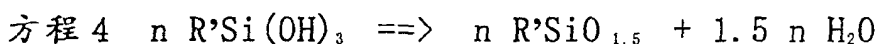
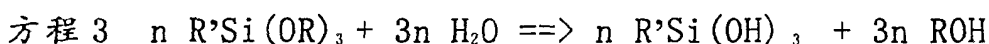
众所周知，对于玻璃状涂料的溶液基硅烷前体是来自旋绕玻璃和溶胶-凝胶型材料。硅烷可以含有四种可水解脱出的烷氧基团，留下 Si-OH 基团供形成网络。另一方面，它们可含有三种这样的烷氧基团和一种恒定的(直接搭接的)有机基团。此两实例理想的化学反应如下所示：

无机硅酸酯



式中 R 为 CH₃、C₂H₅ 等；

有机硅酸酯



式中 R' 为 CH₃、C₂H₅、苯基、菲基等。

有机硅酸酯路径的缩合网络产物根据经验化学式 R'SiO_{1.5} 也被认为是含硅倍半氧丙环(silsesquioxane)。这些通常都是可溶性的材料和

可加以旋涂得到透明薄膜。它们具有极佳的热稳定性和对二氧化硅的粘结性。有机硅酸酯材料和其制备过程近来已由 R. 阪尼(Baney)、M. 依托(Itoh)、A. 萨卡基巴拉(Sakakibara)和 T. 苏珠基(Suzuki)等人加以综述(见“化学评论”, 95, 1409, (1995))。

- 5 含芳烃基团(即衍生于苯和菲的基团)的有机硅酸酯是优选的, 它对 UV 吸收非常强烈。因为这些发色团具有高于所需的消光系数, 它们必须通过使用纯无机硅酸酯(如来自 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$)或用其它其中 R' 基团在所
- 10 选平版印刷波长下为不吸收或弱吸收的有机硅酸酯加以稀释。甲基或其它简单饱和烷基基团是适宜不吸收性的。光学上适宜的有机硅酸酯稀释剂分子是(如 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)。无论苯基(C_6H_5)基团在 193nm 下吸收如何强烈, 它在 248nm 下的吸收就太弱而不能用于 AES 光掩模坯中。但是, 基于芳烃系统菲的有机硅酸酯在 193nm 和 248nm 下都吸收强烈。

- 至于发色团, 如众所周知, 简单芳烃分子如苯、或含有几个芳环连接或融合一起的更为复杂的芳烃分子, 如萘、蒽或菲, 都是紫外辐射的
- 15 强吸收剂。这些类型的结构一般在掺入其它分子系统如芳烃硅酸酯中时仍能保持其光学性能。这对于本发明实施是有用的。采用某些如亚硝基的官能团可能会在某种程度上改变其光学性能, 尤其是当这些基团为强电子给予或摄取时, 或为与芳烃环共轭时。这种几个环连接一起的效应, 如对于菲, 会使对紫外光的吸收延伸至较长波长段。采用 AES 材料,
- 20 可将苯(即苯基团)这种在 193nm 下非常强的吸收延伸至在 248nm 下菲的吸收中。

实施例

下述实施例所用物质符号命名汇总于表 1 中

FAPS	4-全氟辛基苯基(三甲氧)硅烷
TEFLON® AF2310	三氟氯乙烯-全氟(2,3-二甲基)1,3-间二氧杂环戊烯共聚物
FEH	三氟乙醇
PhenanSi	9-菲基(三甲氧)硅烷
TEOS	四乙氧硅烷
Diglyme	2-甲氧基乙基醚
THF	四氢呋喃

实施例 1

采用重量比约 85/15 的三氟氯乙烯与全氟(2,3-二甲基)1,3-间二氧杂环戊烯的自由基共聚方法,合成一种无定形的全氟聚合物,TEFLON® AF2310. 将此 TEFLON® AF2310 聚合物溶解于碳氟化合物液体溶剂中,制得一种浓度 6.1%的溶液。再于搅拌下在此含氟聚合物的溶液中加入 100 mg 纯 FAPS(按美国专利 USP 5,180,845 所述方法合成)。然后将由此组合的溶液于每分 2000 转速度下旋涂持续 2 分钟,使之于熔融二氧化硅衬底上形成一层薄膜。再于 100℃的空气中干燥此薄膜 10 分钟,蒸发残余溶剂。经椭圆偏光法测定,此薄膜的厚度为 986nm。

对所得薄膜光学性能进行测定。如图 9 所示的光谱光学常数,此 FAPS/TEFLON® AF2130 聚合物光学常数是处在生产于 193nm 下使用 AES 光掩模坯的优选范围。在表 2 中,与 TEFLON® AF2130 的光学常数相比,从 FAPS/TEFLON® AF2130 聚合物的光学常数可以看出,TEFLON® AF2130 并未进入生产用于 248nm 或 193nm 的 AES 光掩模坯的光学常数优选范围。这种 FAPS/TEFLON® AF2130 聚合物,可形成一种用于所选平版印刷波长 193nm 的 AES 光掩模坯,此 AES 光掩模坯在其厚度选择为 327nm 时具有透射率 $T(193\text{nm})=1.3\%$ 和相移 180° 。FAPS 对 TEFLON® AF 2130 的相对比例可以改变,以调谐在 AES 光掩模坯的光学常数范围,使之能够生产可变透射率和 180° 相移的 AES 光掩模坯。

表 2 光学常数

材料	$n+ik(193\text{nm})$	$n+ik(248\text{nm})$
TEFLON® AF2130	1.37+i0.004	1.35+i0.0006
TEFLON® AF2130 / FAPS	1.294+ i0.20	1.335+ i0.006

实施例 2

在熔融二氧化硅载物玻璃片上以每分钟 1000 转速度旋涂一层含有 1.7% FAPS 聚硅酸酯和 2.9% TEFLON® AF2130 在 FC-40(一种由 3M 公司销售的氟碳溶剂)中的溶液约 2 分钟。在 280℃空气中加热此薄膜 30 分钟,脱出溶剂和使此聚硅酸酯网络增稠。涂层厚度用表面光度法测定为 102nm。将 109mg 的 FAPS 溶解于 650 g 的三氟乙醇中(FEH)即制

得此 FAPS 聚硅酸酯。然后加入 100mg 有 10%重去离子水的 FEH 溶液，形成一种不透明的悬浮液，接着再加入 695mg 的 FC-40，并剧烈振荡此悬浮液，此悬浮液即变成半透明的。再另外加入 153mg 有 10%水的 FEH 溶液，于真空炉内 100℃下脱除所有挥发性物质。保留于该容器底部的为清洁透明玻璃状物。在 75℃下此聚硅酸酯玻璃状物很快溶于 3g 的 FC-40 中。

测定所得薄膜光学性能。光谱光学常数如图 10 所示，此 FAPS 聚硅酸酯/TEFLON® AF2130 聚合物光学常数处于生产用于 193nm 的 AES 光掩模坯的优选范围。在表 3 中，比较了 TEFLON® AF2130 聚合物和 FAPS 聚硅酸酯/TEFLON® AF 2130 组合的光学常数值。此种 FAPS 聚硅酸酯/TEFLON® AF2130 聚合物可形成一种用于所选平版印刷波长 193nm 的 AES 光掩模坯，当此 AES 光掩模坯薄膜厚度选择为 132nm 时其具有透射率 $T(193\text{nm}) = 3.3\%$ 和相移 180° 。FAPS 聚硅酸酯对 TEFLON® AF 2130 的相对比例可加以变化，以调谐在 AES 光掩模坯的光学常数范围，使之能够生产随具有可变透射率和 180° 相移的 AES 光掩模坯。

表 3 光学常数

材料	n+ik(193nm)	n+ik(248nm)
TEFLON® AF2130	1.37+i0.004	1.35+i0.0006
TEFLON® AF2130 / FAPS 聚硅酸酯 IPN	1.73+ i0.38	1.49+i0.007

实施例 3

将在 2.054g 异丙醇中的 1.738g 0.1N HCl 加至在 2.051g 异丙醇中有 4.821g 的 TEOS 和 0.254g 的苯基三甲氧硅烷 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OMe})_3$] 的溶液中。固体物重量为 14.25%。水对结合硅烷的摩尔比为 3.95。将所组合的溶液在室温下搅拌过夜。再加入 3.978g 的 2-甲氧基乙基醚，用真空管道脱出易挥发组分。此浓缩后的溶液为粘稠透明油状物。配制 29.4% 的在 2-甲氧基乙基醚中的这种浓缩液，用于旋涂。在每分钟 1000 转的速度下旋涂 2 分钟，并于 100℃下加热 10 分钟。用表面光度法测定薄膜厚度为 298nm。

除含氟聚合物外，还可采用有机硅酸酯生产 AES 光掩模坯。如图 5

所示的光学常数, 此种 5%的苯基硅酸酯聚合物的光学常数处于生产用于 193nm 下的 AES 光掩模坯的优选范围。在表 4 中, 对 100%苯基硅酸酯聚合物和 5%苯基硅酸酯聚合物的光学常数值与纯二氧化硅的光学常数值进行了比较。由这些数据可以看出, 纯二氧化硅的光学常数不处于生产用于 248nm 或 193nm 的 AES 光掩模坯的优选范围。此外, 还可看出, 纯苯基硅酸酯吸收太强, 也未进入可接受范围。5%的苯基硅酸酯聚合物可生产用于所选平版印刷波长 193nm 的 AES 光掩模坯, 当此 AES 光掩模坯薄膜厚度选择为 123nm 时具有透射率 23.9% 和相移 180°。在有机硅酸酯中苯基的含量可加以变化, 以调谐 AES 光掩模坯的光学常数, 使之生产具有可变透射率和 180°相移的 AES 光掩模坯。

表 4 光学常数

材料	n+ik(193nm)	n+ik(248nm)
100%硅酸苯酯	1.940+i1.34	1.700+i0.008
5%硅酸苯酯	1.78+ i0.16	1.78+i0.002
纯二氧化硅	1.5395 + i0.0000	1.5395+0.0000

这些有机硅酸酯与其它硅酸酯相比较, 还有另一个理想的性能, 即能进行活性离子刻蚀 (RIE), 具有比熔融石英衬底更好的选择性, 或具有微分刻蚀能力。这可从在熔融石英衬底上硅酸苯酯薄膜受到 13.56 MHz 下 CF_4/O_2 产生的氧/氟等离子处理的结果看出。从未刻蚀熔融石英衬底上经 RIE 照射前后的样品的 UV 吸收光谱结果可以看出, 这种薄膜在部分遮掩熔融石英衬底上暴露 5 分钟, 可完全脱除有机硅酸酯, 如图 12 所示。用表面光度法评价此衬底的表面粗糙度。在 RIE 处理前和后无明显差别是很明显的。

20 实施例 4

化合物 PhenanSi 是通过镁与 9-溴菲的反应, 接着再将所得的溴化菲镁与四甲氧硅烷反应而合成的, 方法如下。

将溶解于 40 毫升 THF 中 10.27g 的 9-溴菲 (0.040 mol) 在约 1 小时时间内添加至内有 1.088g (0.045 mol) 干燥 Mg 切屑的 40ml THF 中, 再加 3 滴溴乙烷, 于室温氮气保护下进行搅拌。回流所得褐色菲基溴化镁溶液 3.5 小时, 并在室温下搅拌过夜。再于室温下在约 45 分钟时间内将此溶液加至 18.6 ml (0.126 mol) 的四甲氧硅烷中。回流反应 5 小

时，并于室温下搅拌约 70 小时。再于真空下脱除挥发性物质，并用己烷萃取固体残余物，再加以过滤，分离己烷可溶馏份。接着真空脱除己烷，分离褐色固体残余物 10.35g (收率 86.7%)。质子和碳核磁共振光谱仪确认了此产物的特性。

- 5 将 1.038g 的 PhenanSI 和 3.34g 的 TEOS 溶解于 9.07g 异丙醇中。再加入 1.108g 的 0.1N HCl，搅拌此溶液过夜。将 3.47g 此溶液与 2.85g 的 2-甲氧基乙基醚合并，并通过真空管道脱除较易挥发的组分。再加入另外 61.1g 的 2-甲氧基乙基醚，达到适用于所需薄膜厚度的浓度。过滤此溶液，按实施例 2 方法用于对熔融二氧化硅进行旋涂。用表面光度法测定此薄膜干厚度为 185 nm。

- 15 测定所得薄膜的光学性能。含苯基的聚合物在 193nm 下的吸收比在 248nm 下强很多。结果示于图 1 和表 5 所列数据中。纯二氧化硅和纯硅酸菲酯的光学常数，与此实施例的 18% 的硅酸菲酯聚合物的比较，也都列于表 5 中。此种 18% 的硅酸菲酯聚合物形成一种用作为当 AES 光掩模坯薄膜厚度选择为 174nm 时在所需平版印刷波长 193nm 下透射 $T(193\text{nm})=15.1\%$ 和相移 180° 的一种 AES 光掩模坯，而且这种聚合物也可形成一种用作为当 AES 光掩模坯薄膜厚度选择为 221nm 时，在所选平版印刷波长 248nm 下，透射 $T(248\text{nm})=3.1\%$ 和相移 180° 的一种 AES 光掩模坯。硅酸菲酯的相对浓度可以改变，以调谐 AES 光掩模坯光学常数范围，使之产生具有可变透射率和 180° 相移的 AES 光掩模坯。对于一系列随菲基浓度改变的聚合物，其 AES 光掩模坯的透射示于图 13 中。

表 5 光学常数

材料	$n+ik(193\text{nm})$	$n+ik(248\text{nm})$
100%硅酸菲酯	1.382+i0.692	1.364+i0.665
18%硅酸菲酯	1.553+ i0.157	1.565+i0.302
8%硅酸菲酯	1.611+ i0.124	1.604+i0.229
2.3%硅酸菲酯	1.625+ i0.039	1.622+i0.076
纯二氧化硅	1.5395 + i0.0000	1.5395+0.0000

实施例 5

- 25 将 623mg 的硅酸菲酯和 163mg 的苯基三甲氧硅烷溶解于 4.79g 的 TEOS 中。再加入 4.11g 的 2-丙醇，接着再加 1.73g 的 0.1N HCl。将样

品置于室温下 16 小时后，加入 3.98g 的 2-甲氧基乙基醚。在约 1 托 (1.33x10² 帕) 真空下从系统中脱除最易挥发的成分(醇、水和 HCl)，留下的大部分溶剂为 2-甲氧基乙基醚。将这种溶液加入至 2.3 倍过量的纯 2-甲氧基乙基醚中，使之浓度适宜于所需薄膜厚度。然后用此溶液以每分钟 1000 转的速度旋涂，达到(在干燥后)薄膜厚度 190 nm。

再测定所得薄膜的光学性能。含苯基的聚合物的吸收在 193nm 时比在 248nm 时强许多，尽管菲基对于 248nm 和 193nm 二者都是良好的吸收剂。因此，有可能利用这些聚合物本身化学上的适应性生产一种菲基苯基硅酸酯，将其用于生产平版印刷波长不同、透射相同的 AES 光掩模坯。这种聚合物的优点在于可用一种组合物生产一族具有多种不同平版印刷波长的嵌入相移器，其中仅需改变 AES 光掩模坯的厚度就可以适应每一平版印刷波长。这种菲基苯基硅酸酯组合物的调谐，使得 AES 光掩模坯设计人员可以单独调整例如在 248nm 和 193 nm 下的光学常数，达到在各波长下有相同 $n+ik$ 的数值。这样确定所选平版印刷波长只要求 AES 光掩模坯的薄膜厚度。这一点从图 14 中 8%菲基 3%苯基硅酸酯聚合物的光谱光学常数可以看出。表 6 报告了这种 8%菲基 3%苯基硅酸酯聚合物的光学常数，并为比较还列出了 8%硅酸菲基酯的光学常数，二者在 193nm 和 248nm 下光学常数都不相同。8%菲基 3%苯基硅酸酯聚合物形成一种用于当 AES 光掩模坯选择厚度为 181nm 时在所选平版印刷波长 193nm 下，透射 $T(193)=17.8\%$ 和相移 180° 的 AES 光掩模坯，而且这种聚合物也可以生产 AES 光掩模坯，当 AES 光掩模坯薄膜厚度为 137nm 时，在平版印刷波长 248nm 下，它具有透射 $T(248nm)=18.9\%$ 和相移 180°。在此硅酸酯中菲基与苯基的相对浓度可以变化，以调谐 AES 光掩模坯的光学常数范围，使之生产的 AES 光掩模坯具有变化的透射率和 180 相移，同时仍然可以生产在平版印刷波长 193nm 和 248 nm 下，可比的光学性能和 AES 光掩模坯的透射。

表 6 光学常数

材料	$n+ik(193nm)$	$n+ik(248nm)$
8%菲基 3%苯基硅酸酯	1.705+i0.171	1.687+i0.175
8%硅酸菲酯	1.611+ i0.124	1.604+i0.229

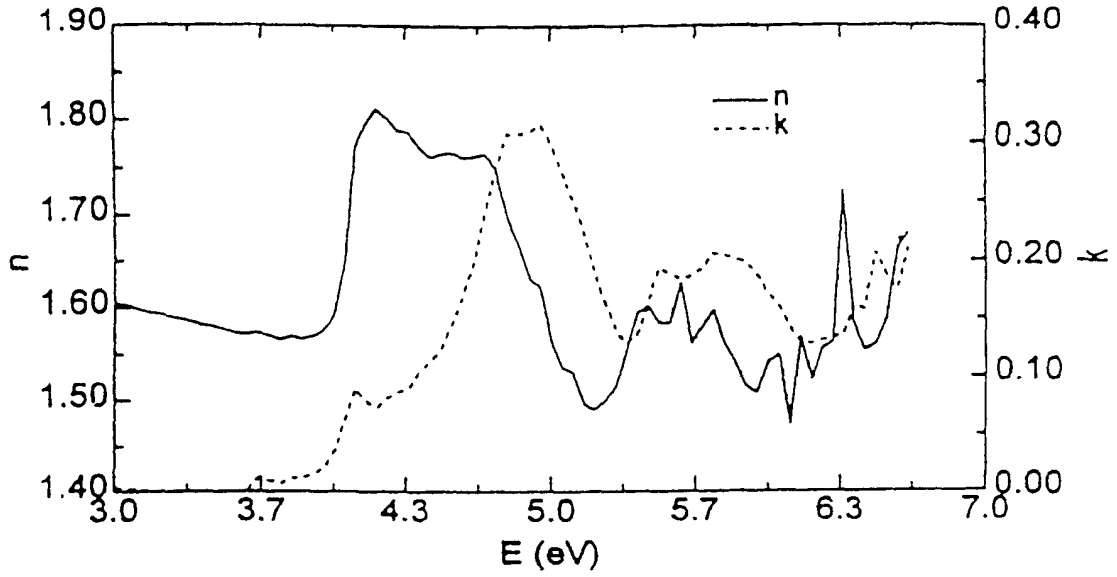


图 1

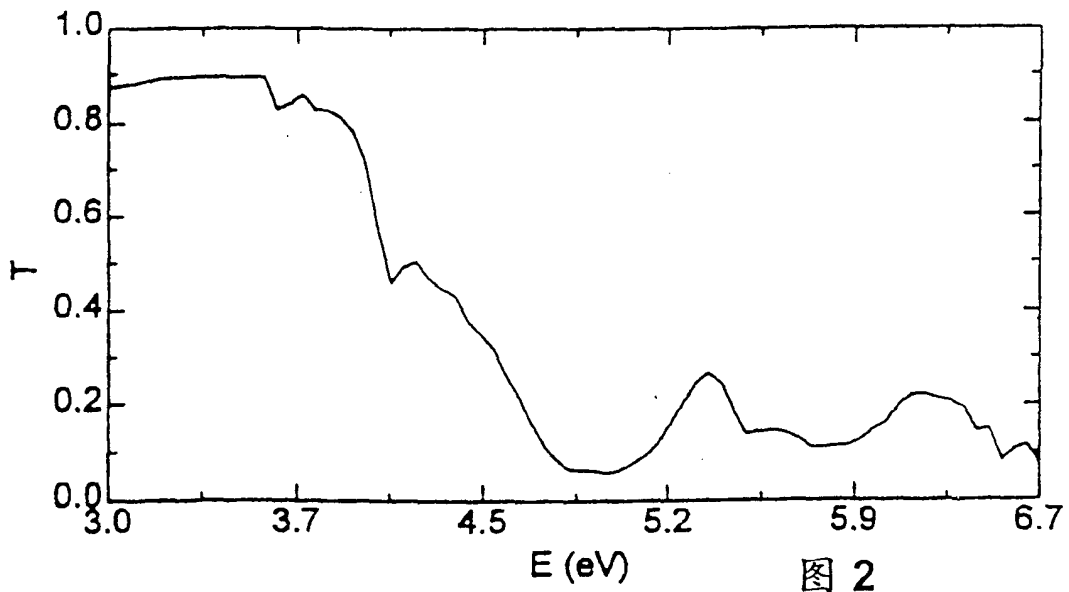


图 2

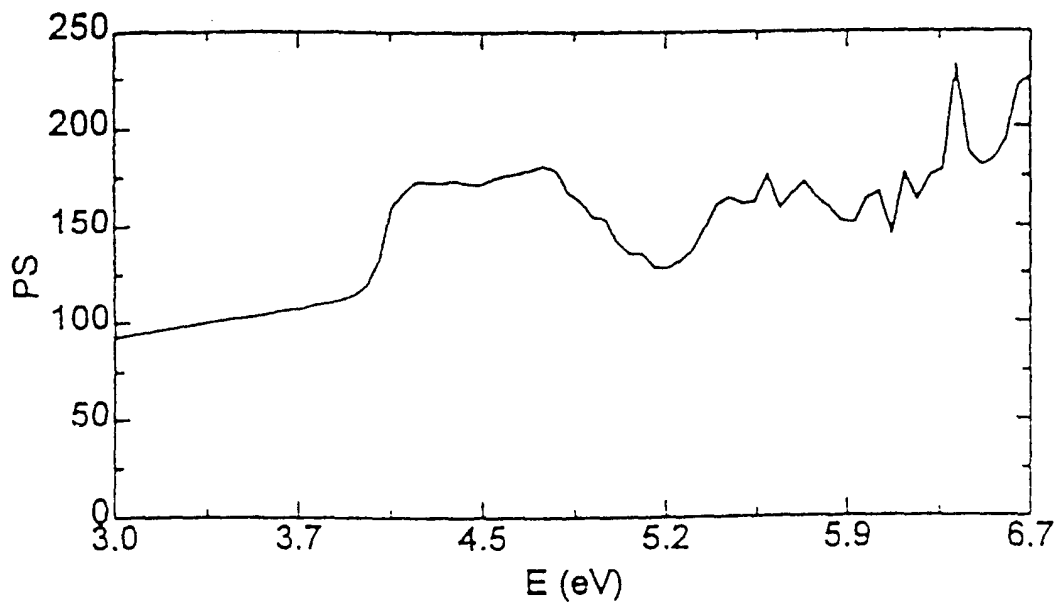


图 3

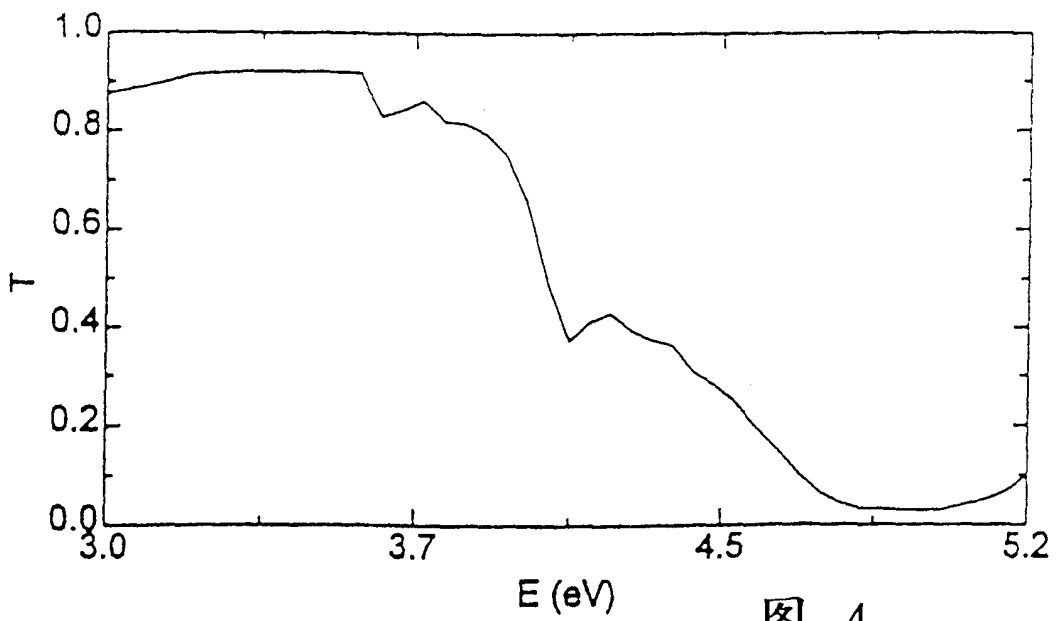


图 4

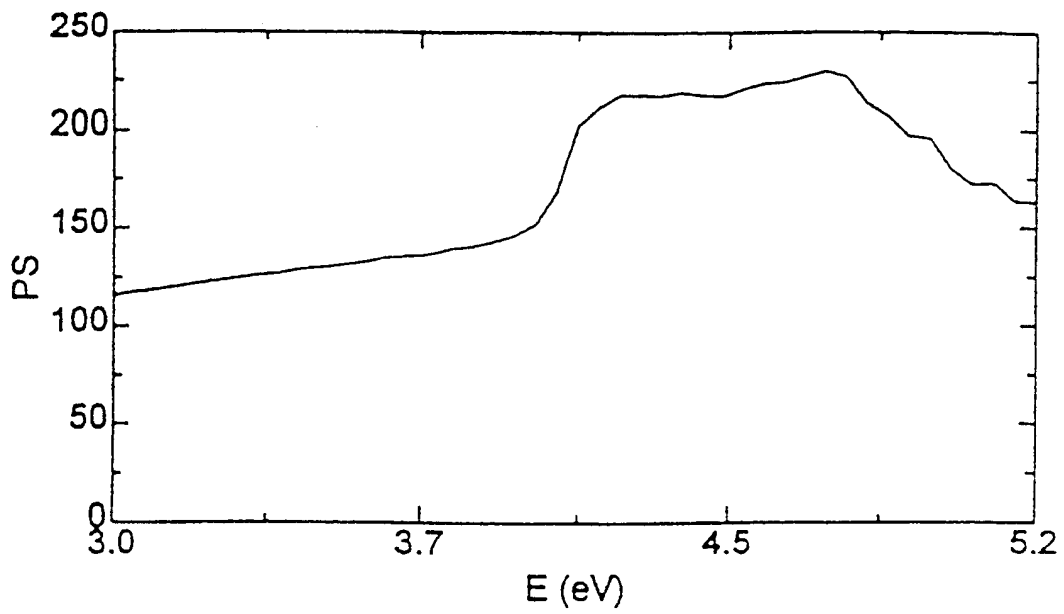


图 5

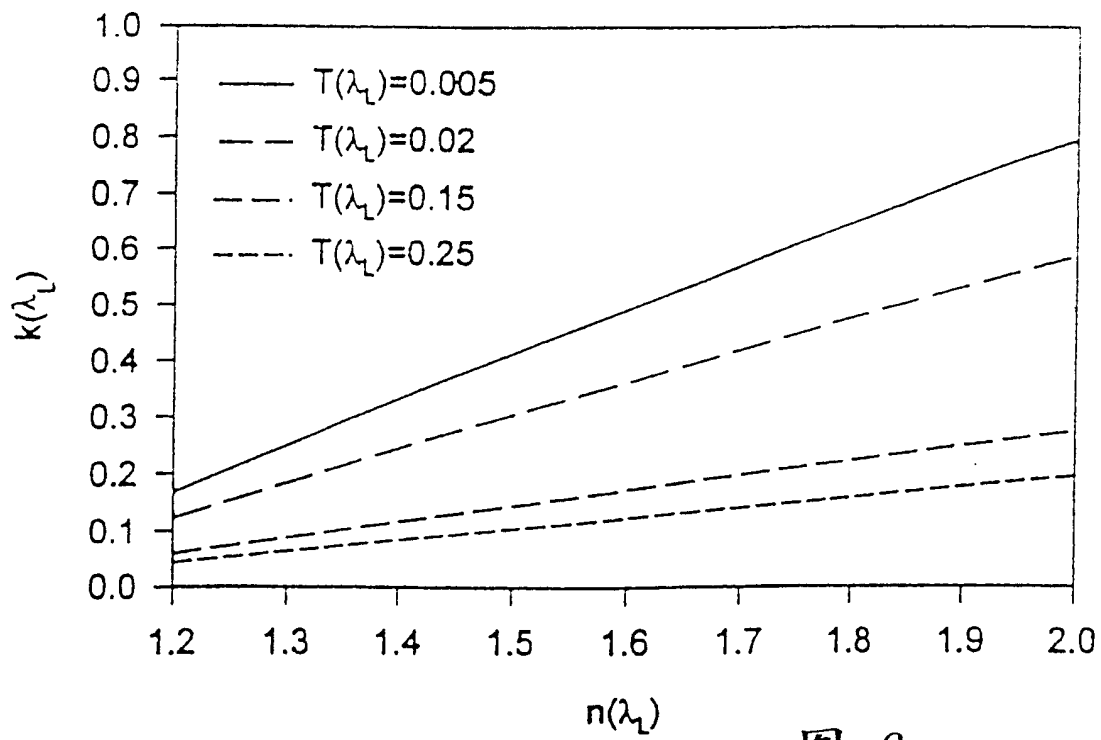


图 6

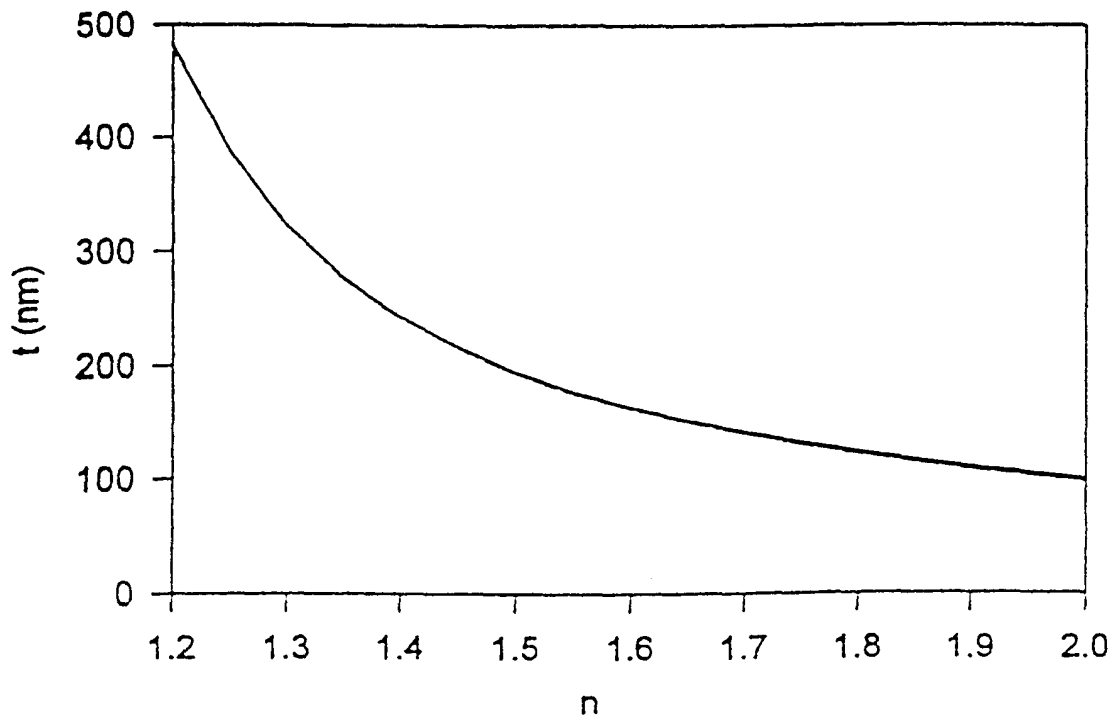


图 7

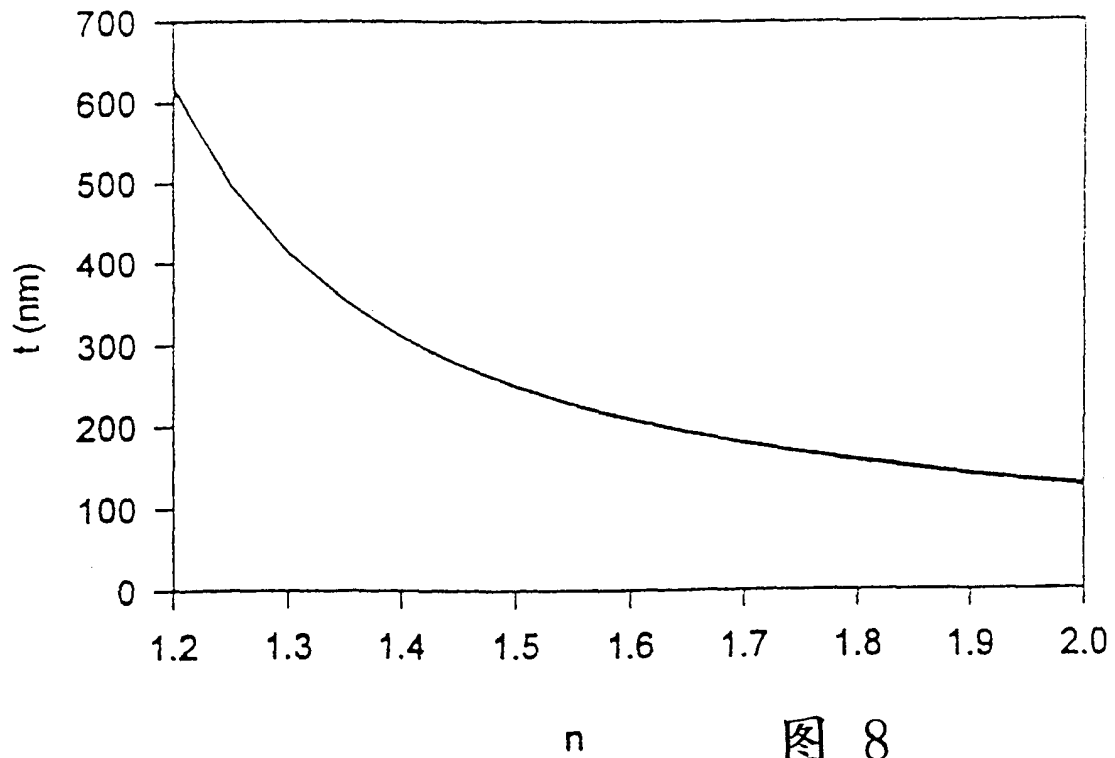


图 8

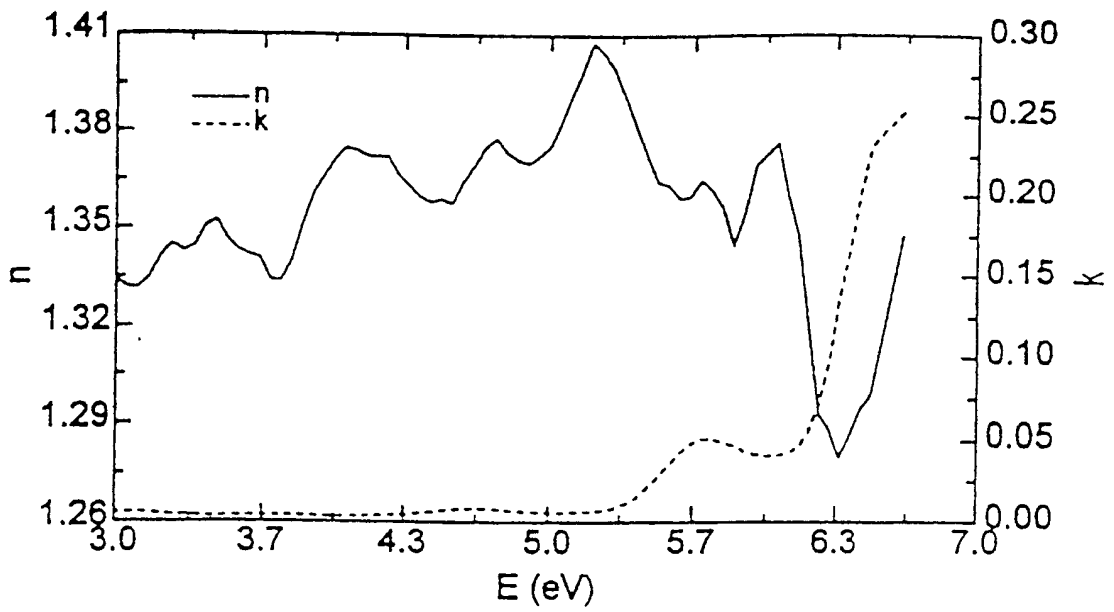


图 9

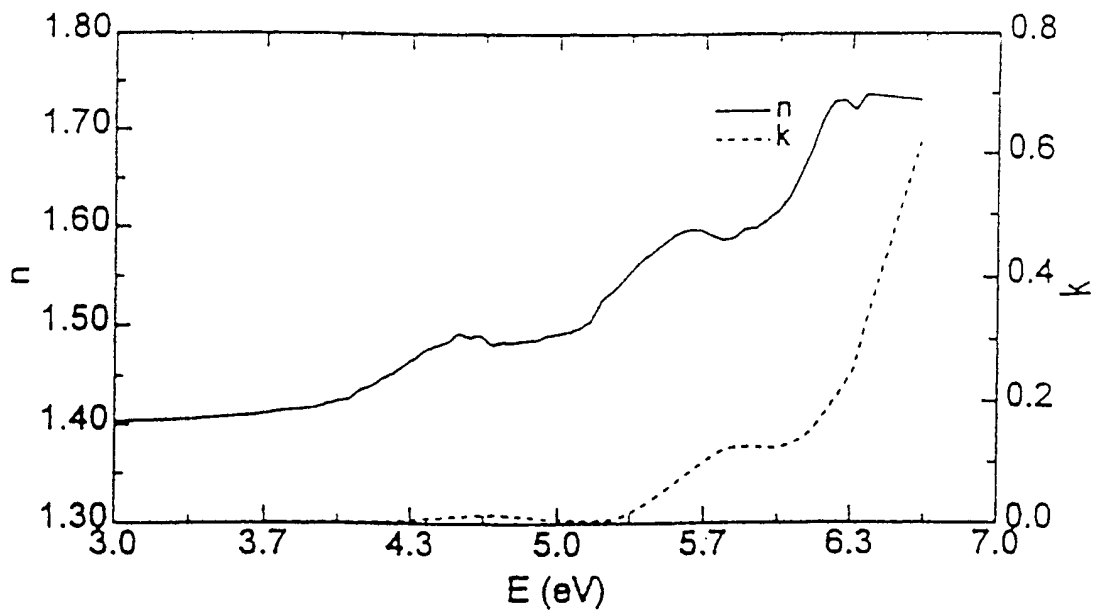


图 10

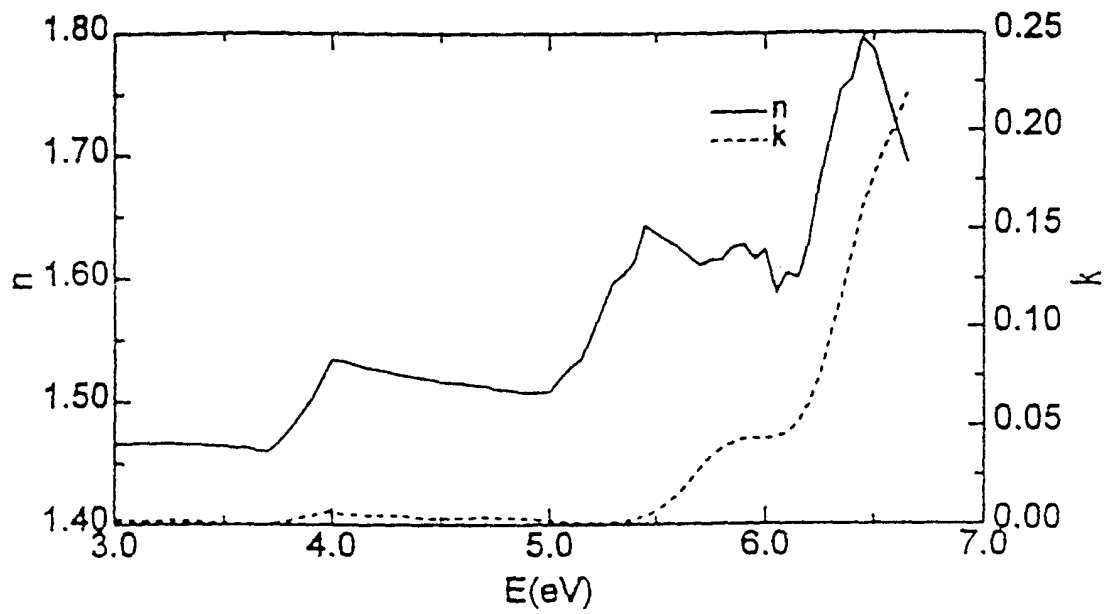


图 11

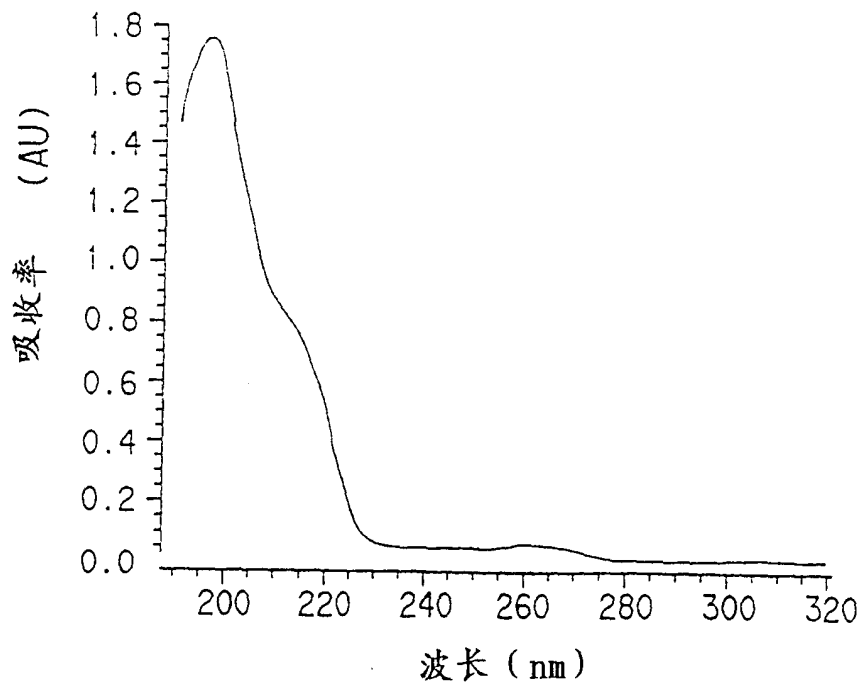


图 12

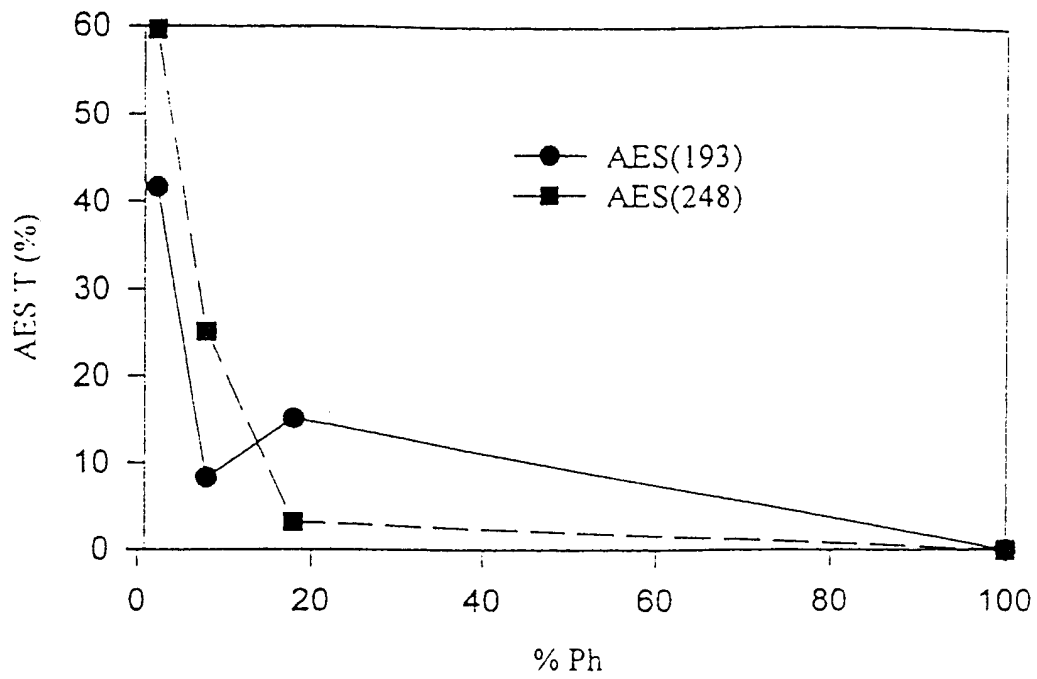


图 13

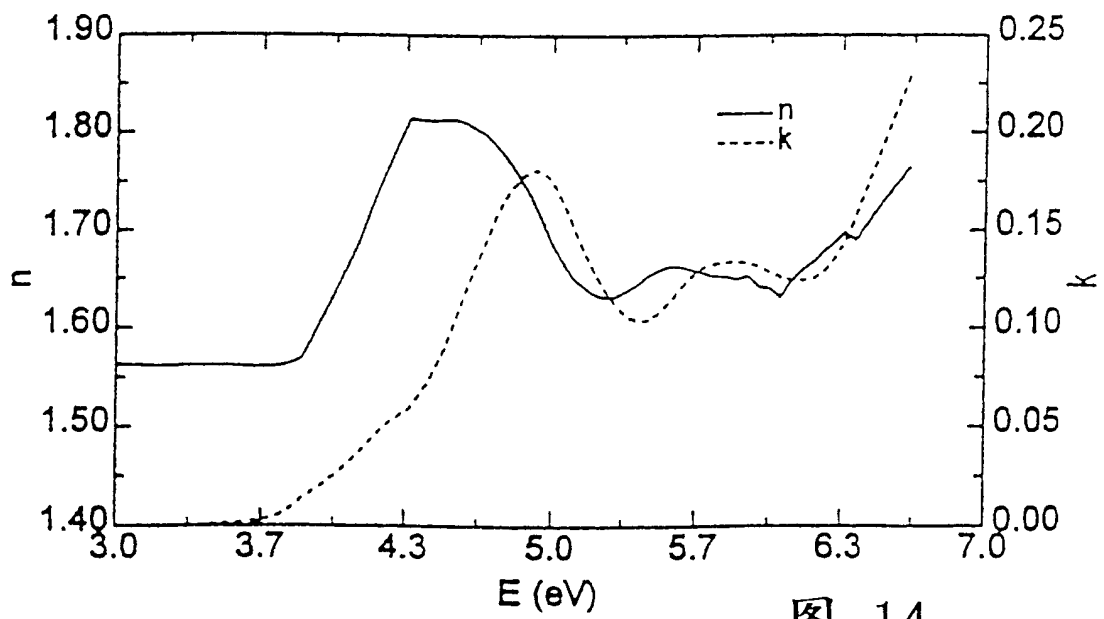


图 14