



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1737685 B

(45) 授权公告日 2010.08.04

(21) 申请号 200510109853.X

US 2004/0075895 A1, 2004.04.22, 全文.

(22) 申请日 2005.07.04

CN 87102964 A, 1987.12.09, 全文.

(30) 优先权数据

审查员 刘广达

60/585,119 2004.07.02 US

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 M·K·加拉赫 G·B·韦顿

G·P·普罗科波维奇

S·A·罗伯特森

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

G03F 7/16 (2006.01)

G03F 7/11 (2006.01)

G03F 7/26 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1930524 A, 2007.03.14, 说明书第7页第
8行到第9页第4行、附图1-14.

US 4617057 A, 1986.10.14, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

用于浸渍光刻技术的组合物和工艺

(57) 摘要

本发明涉及涂覆在用于浸渍光刻工艺的光刻
胶组合物上的阻挡组合物。另一方面,提供用于浸
渍光刻工艺的新方法。

1. 一种用于处理光刻胶组合物的方法,它包括:
 - (a) 将光刻胶组合物涂覆在基材上;
 - (b) 在该光刻胶组合物上涂覆阻挡组合物,该阻挡组合物包括一种或多种含硅原子的树脂;
 - (c) 将该光刻胶组合物浸渍曝光于活化该光刻胶组合物的辐射中。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述阻挡组合物包括一种或多种倍半硅氧烷或硅氧烷树脂。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述阻挡组合物包括一种或多种氟化有机树脂。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述阻挡组合物不含芳香基团。

用于浸渍光刻技术的组合物和工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及涂覆在浸渍光刻工艺 (immersion lithography processing) 用的光刻胶组合物上的阻挡层组合物 (barrier layer composition)。另一方面,提供一种用于浸渍光刻工艺的新方法。

背景技术

[0002] 光刻胶是用于将图像转移至基材 (substrate) 上的感光膜。在基材上形成光刻胶涂层,然后将该光刻胶涂层暴露 (exposure) 于穿过光掩模的活化辐射源中。该光掩模具有对于活化辐射不透明的区域和对于活化辐射透明的区域。暴露于活化辐射提供了一种光刻胶涂层的光诱导化学变化,且因此将光掩模的图案转移给覆盖着光刻胶的基材。暴露之后,显影该光刻胶以提供可以进行选择性的基材处理工艺的凹凸图像。

[0003] Moore 定律推动了半导体工艺的发展,该定律表明平均每两年 IC 器件的复杂性就会加倍。这使得用光刻技术转移具有日益减小的功能部件 (feature) 尺寸的图案和结构的需要成为必要。

[0004] 能获得更小的功能部件尺寸的一种方法是使用更短的光波长,然而,目前难于找到在 193nm 以下透明的材料,从而只能选择使用浸渍光刻技术,仅仅通过使用液体来增加透镜的数值孔径 (numerical aperture) 从而将更多的光聚集到薄膜上。浸渍光刻技术在成像器件 (例如, KrF 或 ArF 步进器) 的最终表面和晶片或其它基材上的第一表面之间采用较高折射率的液体。

[0005] 据报告,浸渍显微术是一种通过使用具有比空气的折射率大的液体来增加透镜的数值孔径的方法。这种改进能被量化,并且按下式计算最小线宽 W:

$$[0006] \quad W = k_1 \lambda / NA \quad \text{公式 1}$$

[0007] 其中 k_1 是分辨率因子, λ 是光波长且 NA 是数值孔径。

[0008] 对于折射率为 1 的空气,数值孔径的实际限度为 0.93。对于具有大于 1 的折射率的材料,按照下面的公式,大于 1 的 NA 是可达到的:

$$[0009] \quad NA = n \sin(\alpha) = d / (2f) \quad \text{公式 2}$$

[0010] 替换 NA, 能将该公式简化为如下所示:

$$[0011] \quad W = k_1 \lambda / n \sin(\alpha) \quad \text{公式 3}$$

[0012] 其中 n 是浸渍液的折射率,且 α 是透镜的入射角。因此,对于具有 1.47 的折射率的水,在 193nm 处,35nm 线宽是可能的。

[0013] 目前,大规模且已经得到验证的浸渍光刻系统仍不存在。例如参见 Chemical and Engineering News, 第 18-24 页 (2004 年 6 月 28 日)。无疑需要用于浸渍光刻技术的可靠且方便的光刻胶和成像工艺。

[0014] 这就期望用于浸渍光刻技术的新材料和工艺。

发明内容

[0015] 现在本发明提供了用于浸渍光刻技术的新组合物和工艺。

[0016] 更具体地,第一方面,本发明提供了新的外敷层(overcoat)(顶涂层或阻挡层)组合物,该组合物涂覆在光刻胶组合物层上且优选能至少抑制该光刻胶层的成分向浸渍光刻工艺中所采用的液体(例如水)中迁移。

[0017] 本发明优选地阻挡层包括那些含有一种或多种非溶剂载体材料(组分)的阻挡层,例如一种或多种至少在其树脂主链上不含有氟取代基的树脂。

[0018] 本发明的阻挡组合物可以包括各种材料,且优选的阻挡组合物组分是更高分子量的材料例如具有超过约 500,1000,1500 或 2000 道尔顿的分子量的材料。优选的阻挡组合物材料也包括那些基本上是光刻工艺中呈惰性的材料,即那些在典型光刻工艺步骤的前曝光和后曝光热处理、成像步骤期间不进行键断裂的反应,或不与浸渍液反应的材料。

[0019] 优选的阻挡组合物材料包括含有 Si 和 / 或杂原子(具体为 N,O 或 S,特别是 O 或 S)取代基的树脂。此外,优选的阻挡组合物材料还可以包括氧化锆和 / 或二氧化锆,其能用于提供折射率提高的组合物。优选的阻挡组合物材料基本上不含如苯基、萘基或蒽基这类的芳基(例如,以组合物的总含量计,芳基含量小于约 5,4,3,2,或 1 重量%),以避免对例如低于 300nm 的曝光辐射(如 248nm)或低于 200nm 的辐射(如 193nm)这类的曝光辐射过量吸收。优选用脂肪族聚合物(即,基本上或完全不含芳基成分的聚合物),包括含有碳酸酯、酯、醚、羟基或其它极性基团取代基的那些脂肪族聚合物。特别优选地用于浸渍光刻工艺的阻挡层包括含有 Si 原子的树脂,例如一种或多种有机硅材料,特别是一种或多种倍半硅氧烷(silsesquioxane)或硅氧烷树脂。

[0020] 本发明特别优选的阻挡组合物至少能抑制一种或多种组分从下面的光刻胶组合物层迁移至位于曝光工具和阻挡组合物层之间的浸渍液(例如,水或一些类型的水性组合物)中。应当了解,这里涉及的术语“浸渍液”意思是指一种插入在曝光工具和光刻胶覆盖的基材之间以实施浸渍光刻工艺的液体(例如水)。

[0021] 我们已发现酸从光刻胶层迁移至浸渍液层中尤其是有问题的。在其它物质中,迁移至浸渍液中的酸或其它光刻胶材料能破坏曝光工具,也能降低光刻胶层中形成图案的图像分辨率。

[0022] 如这里所述的,如果检测到在使用了阻挡组合物的浸渍液中酸或有机材料的含量比以相同方式处理但是缺少阻挡组合物层的同样的光刻胶体系中的含量减少了,则阻挡层将视为能抑制光刻胶材料迁移至浸渍液中。浸渍液中光刻胶材料的检测能按照接下来的实施例 8 所述来实施,该实施例包括在对光刻胶(带有或不带有覆盖的阻挡组合物)曝光之前和穿过浸渍液对光刻胶层曝光的光刻工艺之后的浸渍液的质谱分析。优选地,相对于同样的但不使用任何阻挡层的光刻胶(即,浸渍液直接接触光刻胶层)而言,该阻挡组合物至少减少了 10% 的光刻胶材料残留在浸渍液中(通过质谱法再次检测酸或有机物),更优选地,相对于同样的但不使用任何阻挡层的光刻胶而言,阻挡组合物至少减少了 20,50,或 100% 的光刻胶材料残留在浸渍液中(再次检测酸或有机物)。

[0023] 另一方面,本发明提供了一种用于浸渍曝光程序中的光刻工艺的新方法。本发明的优选方法可以包括以下步骤:

[0024] 1) 将光刻胶组合物涂覆(例如,用旋转涂覆)在基材上(例如半导体晶片)。该

光刻胶可以适当地涂覆在晶片表面上,或涂覆在之前涂在晶片上的材料如有机或无机减反射组合、或平坦化层(planarizing layer)等上面;

[0025] 2) 例如,在大约 120°C 或更低的温度以及约 30-60 秒的条件下,任选的热处理该涂覆的光刻胶组合以除去溶剂载体。然而,在本发明的优选方面中,在涂覆阻挡组合之前不用热处理除去光刻胶组合的溶剂载体;

[0026] 3) 在光刻胶组合上面,例如用旋转涂覆方式涂覆本发明的阻挡组合。然后所涂覆的基材可以进行热处理以除去阻挡组合的溶剂载体,且如果还未除去光刻胶组合的溶剂的话,则优选如所述除去光刻胶组合的溶剂载体。

[0027] 4) 在曝光工具和涂覆基材之间插入液体(例如含有水的液体)的条件下,将该具有外敷层的光刻胶层暴露于形成图案的活化辐射中,即,通过在曝光工具和阻挡组合层之间插入的液体层浸渍曝光该光刻胶层。该插入的液体通常与该阻挡组合接触。

[0028] 另一方面,本发明还提供了用于浸渍曝光程序中的光刻工艺的方法,其可减少不希望的光刻胶组合成分的迁移或其它转移。这些方法一般包括用溶剂组合(水性或非水性)处理或冲洗光刻胶组合层。如果希望的话,可以将阻挡组合层涂覆在已经用溶剂组合处理过的光刻胶组合层上,但是阻挡组合层的使用不是必需的。

[0029] 这种溶剂组合处理步骤能除去在后来的曝光期间迁移至浸渍液中的光刻胶组合材料。

[0030] 在这些方法中,将适合的溶剂组合用例如旋转涂覆法涂覆于光刻胶组合层上。该光刻胶组合层可选择地具有溶剂载体,所述溶剂载体在溶剂组合处理步骤之前用例如热处理除去。该溶剂处理组合可以是水性组合(例如水或水/有机物混合物)或非水性组合,且包括一种或多种有机溶剂,优选一种或多种极性溶剂,例如一种或多种醇如异丙醇等。用于该处理步骤的水/异丙醇溶剂混合物也是优选的。然后溶剂组合可以通过例如进一步旋转而充分除去,并且将阻挡组合涂覆在光刻胶组合层上。如上所述,如果希望,可以将阻挡组合用例如旋转涂覆法涂覆在溶剂组合处理过的光刻胶组合层上。

[0031] 本发明的光刻系统的优选成像波长包括低于 300nm 波长如 248nm,以及低于 200nm 波长如 193nm。特别优选的用于本发明的系统的光刻胶可以含有光活化成分(例如一种或多种光酸产生剂化合物),一种或多种如下选择的树脂:

[0032] 1) 含有酸不稳定基团的酚醛树脂,它能够提供一种尤其适合于在 248nm 成像的化学增幅型(chemically amplified)正性光刻胶。特别优选的这类树脂包括:i) 含有乙烯基苯酚和一个丙烯酸烷基酯的聚合单元的聚合物,其中该聚合的丙烯酸烷基酯单元在光酸存在下能进行解离反应(deblocking reaction)。能进行光酸诱导型解离反应的典型丙烯酸烷基酯包括如丙烯酸叔丁基酯,甲基丙烯酸叔丁基酯,丙烯酸甲基金刚烷基酯,甲基丙烯酸甲基金刚烷基酯,以及其它能进行光酸诱导反应的丙烯酸非环烷基和脂环族酯,例如美国专利 6,042,997 和 5,492,793 中的聚合物;ii) 含有乙烯基苯酚,不含有羟基或羧基环取代基的任选取代的乙烯基苯基(如苯乙烯),和丙烯酸烷基酯(例如上面的聚合物 i) 所描述的那些解离基团)的聚合单元的聚合物,例如美国专利 6,042,997 所述的聚合物;以及 iii) 含有包括与光酸反应的缩醛或缩酮部分的重复单元的聚合物,所述聚合物任选包括芳香族重复单元,如苯基或酚基;这类聚合物已经在美国专利 5,929,176 和 6,090,526 中得到描述,以及 i) 和 / 或 ii) 和 / 或 iii) 的混合物;

[0033] 2) 基本上或完全不含苯基或其它芳基的树脂,它能提供一种尤其适合于在低于 200nm 波长如 193nm 成像的化学增幅正性光刻胶。特别优选的这类树脂包括:i) 含有非芳环状烯烃(内环式双键)聚合单元(如任选取代的降冰片烯)的聚合物,如美国专利 5,843,624 和 6,048,664 中所述的聚合物;ii) 含有丙烯酸烷基酯单元(例如丙烯酸叔丁基酯,甲基丙烯酸叔丁基酯,丙烯酸甲基金刚烷基酯,甲基丙烯酸甲基金刚烷基酯和其它丙烯酸非环烷基和脂环族酯)的聚合物;例如美国专利 6,057,083;欧洲公开申请 EP01008913A1 和 EP00930542A1;和美国待审专利申请 No. 09/143,462 中所述的聚合物,和 iii) 含有聚合酸酐单元(尤其是聚合的马来酸酐和/或衣康酸酐单元)的聚合物,例如欧洲公开申请 EP01008913A1 和美国专利 6,048,662 所公开的聚合物,以及 i) 和/或 ii) 和/或 iii) 的混合物;

[0034] 3) 包括含有杂原子(尤其是氧原子和/或硫原子(但不是酸酐,即,该单元不含有酮环原子))的重复单元的树脂,且优选基本上或完全不含有任何芳基单元。优选地,该杂脂环单元稠合到该树脂的主链上,且更优选的是该树脂包括稠合的碳脂环族单元(例如由降冰片烯基团聚合而成)和/或酸酐单元(例如由马来酸酐或衣康酸酐聚合而成。这类树脂在 PCT/US01/14914 和美国申请号 09/567,634 中公开。

[0035] 4) 含有氟取代基(含氟聚合物)的树脂,例如,可以由四氟乙烯、氟化芳基(如氟-苯乙烯聚合物)、含有六氟化醇部分的化合物等等聚合得到的聚酯。这类树脂的例子在例如 PCT/US99/21912 中公开。

[0036] 本发明还提供用于形成光刻胶凹凸图像和生产电子器件的方法。本发明也提供新制品,它包括涂覆有独立的或与光刻胶组合物结合的本发明阻挡组合物的基材。

[0037] 以下公开本发明的其它方面。

[0038] 如上所述,在第一方面,提供用于处理光刻胶组合物的方法,该方法包括:

[0039] (a) 在基材上涂覆光刻胶组合物;

[0040] (b) 在该光刻胶组合物上涂覆阻挡组合物,该阻挡组合物包括除了具有氟化主链取代基的树脂之外的一种或多种组分;

[0041] (c) 该光刻胶层浸渍暴露于辐射中,以活化该光刻胶组合物。

[0042] 这类方法中,阻挡组合物优选包括一种或多种非氟化树脂。该阻挡组合物也包括一种或多种含有 Si 原子的树脂,例如一种或多种有机聚硅石(polysilica)树脂。另一方面,该阻挡组合物可以包括一种或多种含有酯、醚、砜或硫化物基团的树脂。该阻挡组合物也可以包括含有氟取代基的组分,其可以和该一种或多种树脂相同或不同。

[0043] 这类方法中,折射率在大约 1-2 之间的液体适合于在曝光期间置于曝光工具和阻挡层组合物之间。本发明的这些方法中,可以采用各种光刻胶,例如,化学增幅型正性光刻胶和负性光刻胶。

[0044] 在本发明这些方法的一些方面中,在涂覆阻挡组合物之前将不热处理该光刻胶组合物。在本发明这些方法的一些方面中,在曝光之前也可以对涂有光刻胶组合物和阻挡组合物的基材进行热处理,以从所涂覆的光刻胶组合物和阻挡组合物中除去溶剂。

[0045] 在本发明的优选方面中,该阻挡组合物抑制了光刻胶组合物的一种或多种组分迁移至插入该阻挡组合物和用于曝光的曝光工具之间的液体中。

[0046] 本发明的方法和系统能用于各种成像波长,例如波长低于 300nm(例如 248nm)或

低于 200nm(例如 193nm) 的辐射。

[0047] 在其它实例中,提供了用于处理光刻胶的方法,包括(a)将光刻胶组合物涂覆在基材上;(b)用液体组合物处理所涂覆的光刻胶组合物;以及(c)将该光刻胶层浸渍曝光于辐射中,以活化该光刻胶组合物。该光刻胶组合物可以用各种液体组合物处理,包括水性液体组合物和含有一种或多种有机溶剂的液体组合物。在某些方式中,阻挡组合物可以涂覆在处理过的光刻胶组合物层上,优选如上所述的阻挡组合物,例如含有一种或多种非氟化树脂的和/或一种或多种含有 Si 原子的树脂(例如一种或多种有机聚硅石树脂)的阻挡组合物。

[0048] 在其它实例中,提供了浸渍光刻系统,例如涂覆的基材系统,它包括:涂有以下层的基材:1)光刻胶组合物涂层;和2)在该光刻胶组合物层上面的阻挡组合物涂层,该阻挡组合物包括一种或多种非氟化组分;和3)浸渍光刻曝光工具。在处理过的光刻胶组合物层上的该阻挡组合物可以是如上所述的,例如含有一种或多种非氟化树脂的和/或一种或多种含有 Si 原子的树脂(例如一种或多种有机聚硅石树脂)的阻挡组合物。

[0049] 本发明特别优选的适合于在浸渍光刻工艺中与下面的光刻胶组合物一起使用的有机阻挡涂覆组合物可以包括一种或多种倍半硅氧烷(silsesquioxane)树脂和一种或多种氟化有机树脂。

[0050] 阻挡组合物

[0051] 如上所述,本发明的优选的阻挡层包括那些含有一种或多种非溶剂载体材料(组分)的物质,例如一种或多种至少在该树脂的主链上不含有氟取代基的树脂。这种主链-氟化的树脂典型地通过氟化烯烃例如四氟乙烯等的聚合来提供。至少在某些方面,本发明的阻挡组合物可以包括氟化树脂,其中该氟取代基是含有一个或多个氟原子的侧基如 $-C(OH)(CF_3)_2$ 或侧链烷基或侧链脂环族基团(例如,稠合或非稠合的降冰片基(norbonyl),侧链金刚烷基,等等)。

[0052] 本发明的阻挡组合物可以包括各种材料,且优选的阻挡组合物组分是较高分子量的材料,例如具有大于约 500,1000,1500 或 2000 道尔顿的分子量的材料。优选地,阻挡组合物仅含有基本上是光刻工艺中呈惰性的材料,即在典型地光刻工艺的前曝光和后曝光热处理、成像步骤期间不进行解离反应,或不与浸渍液反应的材料。

[0053] 优选的阻挡组合物材料包括含有 Si 和/或杂原子(具体为 N,O 或 S,特别是 O 或 S)取代基,或其它如上所述的取代基(substitution)例如氧化锆和/或二氧化铪的树脂。优选的阻挡组合物材料还基本上不含有如苯基、萘基或蒽基这类的芳基,以避免过量吸收曝光辐射(例如低于 300nm(如 248nm)的曝光辐射或低于 200nm(如 193nm)的曝光辐射)。还优选是适当含有碳酸酯、酯、醚、羟基或其它极性基团取代基的脂肪族聚合物。特别优选用于浸渍光刻工艺的阻挡层包括含有 Si 原子的树脂。

[0054] 优选的阻挡组合物层在 193nm 具有约 1.4 或更高的折射率,包括在 193nm 具有约 1.47 或更高的折射率。此外,对于任何具体的系统,该折射率能通过改变阻挡组合物的树脂的组成来调节,包括通过改变树脂混合物的组成比例,或阻挡组合物的任意树脂的组成。例如增加阻挡组合物中有机成分的含量能提高该层的折射率。

[0055] 优选的阻挡组合物在目标曝光波长(例如 193nm 或 248nm)的折射率介于浸渍液和光刻胶之间。

[0056] 尤其优选的阻挡组合物包括在极性溶剂如异丙醇和乙醇中具有适当的溶解性的有机聚硅石膜组合物。这种有机聚硅石膜可以用一种或多种有机硅烷和一种或多种含硅交联剂的部分缩合来制备,其中该交联剂包括超过 4 个可水解基团。尤其合适的含硅交联剂具有 5 或 6 个可水解基团。如这里所使用的,术语“部分缩合”涉及硅烷低聚物或预聚物或水解产物,其能进行进一步的缩聚反应,从而增加其分子量。

[0057] 这类有机聚硅石部分缩合物可由包含以下步骤的方法制备:a) 将包括一种或多种通式 (I) R_aSiY_{4-a} 的硅烷和一种或多种通式 (II) $R^1_b(R^2O)_{3-b}Si(R^3)_cSi(OR^4)_{3-d}R^5_d$ 的硅烷的混合物在碱性催化剂的存在下反应;和 b) 在酸性催化剂存在下使该混合物反应;其中 R 是氢原子, (C_1-C_6) 的烷基, (C_7-C_{12}) 的芳烷基,取代的 (C_7-C_{12}) 的芳烷基,芳基,和取代的芳基;Y 是任意可水解基团;a 是 1-2 的整数; R^1, R^2, R^4 和 R^5 独立地选自氢原子, (C_1-C_6) 的烷基, (C_7-C_{12}) 的芳烷基,取代的 (C_7-C_{12}) 的芳烷基,芳基,和取代的芳基; R^3 是 (C_1-C_{10}) 的烷基, $-(CH_2)_h-$, $-(CH_2)_{h1}-E_k-(CH_2)_{h2}-$, $-(CH_2)_h-Z$, 亚芳基,取代的亚芳基,或亚芳基醚;E 是氧, NR^6 或 Z;Z 是芳基或取代的芳基; R^6 是氢原子, (C_1-C_6) 的烷基,芳基,或取代的芳基;b 和 d 每个都是 0-2 的整数;c 是 0-6 的整数;且 h, h1, h2 和 k 独立地是 1-6 的整数;前提条件是 R, R^1, R^3 和 R^5 中的至少一个不是氢。

[0058] 在一个实例中,R 是 (C_1-C_4) 的烷基,苯甲基,羟基苯甲基,苯乙基或苯基,且更优选地是甲基,乙基,异丁基,叔丁基或苯基。对于 Y 适合的可水解基团包括,但不限于,卤原子, (C_1-C_6) 的烷氧基,酰氧基等等,且优选是氯和 (C_1-C_2) 的烷氧基。适合通式 (I) 的有机硅烷包括,但不限于,甲基三甲氧基硅烷,甲基三乙氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,苯基三乙氧基硅烷,甲苯基三甲氧基硅烷,甲苯基三乙氧基硅烷,丙基三丙氧基硅烷,异丙基三乙氧基硅烷,异丙基三丙氧基硅烷,乙基三甲氧基硅烷,乙基三乙氧基硅烷,异丁基三乙氧基硅烷,异丁基三甲氧基硅烷,叔丁基三乙氧基硅烷,叔丁基甲氧基硅烷,环己基三甲氧基硅烷,环己基三乙氧基硅烷,苯甲基三甲氧基硅烷,苯甲基三乙氧基硅烷,苯乙基三甲氧基硅烷,羟基苯甲基三甲氧基硅烷,羟基苯乙基三甲氧基硅烷和羟基苯乙基三乙氧基硅烷。

[0059] 通式 (II) 的有机硅烷优选包括那些其中 R^1 和 R^5 独立的是 (C_1-C_4) 的烷基,苯甲基,羟基苯甲基,苯乙基或苯基的化合物。优选地, R^1 和 R^5 是甲基,乙基,叔丁基,异丁基和苯基。在一个实例中, R^3 是 (C_1-C_{10}) 的烷基, $-(CH_2)_h-$, 亚芳基,亚芳基醚和 $-(CH_2)_{h1}-R-(CH_2)_{h2}$ 。适合的通式 (II) 的化合物包括,但不限于,那些其中 R^3 是亚甲基,亚乙基,亚丙基,亚丁基,亚己基,亚降冰片基,亚环己基 (cyclohexylene), 亚苯基,亚苯基醚,亚萘基和 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ 的化合物。在进一步的实例中,c 是 1-4。

[0060] 适合的通式 (II) 的有机硅烷包括,但不限于,双(三甲氧基甲硅烷基)甲烷,双(三乙氧基甲硅烷基)甲烷,双(三苯氧基甲硅烷基)甲烷,双(二甲氧基甲基甲硅烷基)甲烷,双(二乙氧基甲基甲硅烷基)甲烷,双(二甲氧基苯基甲硅烷基)甲烷,双(二乙氧基苯基甲硅烷基)甲烷,双(甲氧基二甲基甲硅烷基)甲烷,双(乙氧基二甲基甲硅烷基)甲烷,双(甲氧基二苯基甲硅烷基)甲烷,双(乙氧基二苯基甲硅烷基)甲烷,双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷,双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷,双(三苯氧基甲硅烷基)乙烷,双(二甲氧基甲基甲硅烷基)乙烷,双(二乙氧基甲基甲硅烷基)乙烷,双(二甲氧基苯基甲硅烷基)乙烷,双(二乙氧基苯基甲硅烷基)乙烷,双(甲氧基二甲基甲硅烷基)乙烷,双(乙氧基二甲基甲硅烷基)乙烷,双(甲氧基二苯基甲硅烷基)乙烷,双(乙氧基二苯基甲硅烷基)乙烷。

基)乙烷,1,3-双(三甲氧基甲硅烷基)丙烷,1,3-双(三乙氧基甲硅烷基)丙烷,1,3-双(三苯氧基甲硅烷基)丙烷,1,3-双(二甲氧基甲基甲硅烷基)丙烷,1,3-双(二乙氧基甲基甲硅烷基)丙烷,1,3-双(二甲氧基苯基甲硅烷基)丙烷,1,3-双(二乙氧基苯基甲硅烷基)丙烷,1,3-双(甲氧基二甲基甲硅烷基)丙烷,1,3-双(乙氧基二甲基甲硅烷基)丙烷,1,3-双(甲氧基二苯基甲硅烷基)丙烷,和1,3-双(乙氧基二苯基甲硅烷基)丙烷。

[0061] 适合的有机聚硅石材料包括但不限于,倍半硅氧烷(silsesquioxanes),部分缩聚的卤代硅烷或烷氧硅烷(例如通过控制具有500-20,000的数均分子量的四乙氧基硅烷水解来部分缩聚),具有 RSiO_3 , $\text{O}_3\text{SiRSiO}_3$, R_2SiO_2 和 $\text{O}_2\text{SiR}_3\text{SiO}_2$ 组分的有机改性的硅酸酯(其中R是有机取代基),和具有 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 作为单体单元的部分缩聚的原硅酸酯。倍半硅氧烷是 $\text{RSiO}_{1.5}$ 类型的聚合硅酸酯材料,其中R是有机取代基。合适的倍半硅氧烷是烷基倍半硅氧烷;芳基倍半硅氧烷;烷基/芳基倍半硅氧烷混合物;和烷基倍半硅氧烷的混合物。倍半硅氧烷(silsesquioxane)材料包括倍半硅氧烷(silsesquioxane)均聚物,倍半硅氧烷(silsesquioxane)共聚物或其混合物。这种材料一般可以通过商业购得或通过公知的方法制备。

[0062] 在可选择的实例中,有机聚硅石材料可以包括除了上述含硅单体之外的各种其它单体。例如,有机聚硅石材料可以进一步包括第二交联剂,和碳硅烷(carbosilane)部分。

[0063] 适合的第二交联剂可以是任何公知的用于含硅材料的交联剂。典型的第二交联剂包括通式 $(\text{III})\text{M}^n(\text{OR}^{11})_n$ 的硅烷,其中M是铝,钛,锆,钪,硅,镁,或硼; R^{11} 是 (C_1-C_6) 的烷基,酰基,或 $\text{Si}(\text{OR}^{12})_3$; R^{12} 是 (C_1-C_6) 的烷基或酰基;且n是M的化合价。在一个实例中, R^{11} 是甲基,乙基,丙基或丁基。在另一个实例中,M是铝,钛,锆,钪或硅。本领域技术人员可知这类第二交联剂的组合物也是可以使用的。通式(I)和(II)的硅烷混合物与这类第二交联剂有机硅烷的比例通常为99:1-1:99,优选为95:5-5:95,更优选为90:10-10:90。

[0064] 碳硅烷部分涉及具有一个 $(\text{Si}-\text{C})_x$ 结构的部分,例如 $(\text{Si}-\text{A})_x$ 结构,其中A是取代或未取代的亚烷基或亚芳基,例如 SiR_3CH_2- , SiR_2CH_2- , $=\text{SiRCH}_2-$ 和 $\equiv\text{SiCH}_2-$,其中R一般是氢原子,但也可以是任何有机或无机基团。适合的无机基团包括有机硅,甲硅烷氧基,硅烷基部分。这些碳硅烷部分通常“头尾”连接,即,具有 $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ 键,于是产生复杂的支链结构。特别有用的碳硅烷部分是那些具有重复单元 $(\text{SiH}_x\text{CH}_2)$ 和 $(\text{SiH}_{y-1}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2)$ 的部分,其中 $x=0-3$,且 $y=1-3$ 。这些重复单元可以以1-100,000的任意数量存在于有机聚硅石树脂中,且优选为1-10,000。适合的碳硅烷前体是那些在美国专利Nos. 5,153,295(Whitmarsh等)和6,395,649(Wu)中所公开的。

[0065] 有机聚硅石部分缩合物可以通过将一种或多种三或两官能度有机硅烷(例如通式I的那些),一种或多种含硅交联剂(例如通式II的那些),和通常为水反应,反应时间足以水解(或部分缩聚)这些硅烷,从而形成具有所期望的重均分子量的部分缩聚物。典型地,由于乙醇的沸点原因,反应温度为78-80°C。典型的水含量为0.1-2.0摩尔当量,更典型的为0.25-1.75摩尔当量,且更加典型的为0.75-1.5摩尔当量。典型地使用酸性或碱性催化剂。适合的酸和碱分别包括强酸或强碱(例如分别为盐酸和氢氧化四甲基铵),以及弱酸和弱碱(例如分别为醋酸和三乙胺)。典型的象盐酸这类强酸催化剂用于催化硅烷的水解和缩聚反应。尽管可以用更长或更短的时间,然而硅烷和水通常反应0.5-48个小时,特别合适的反应时间为1到24小时。这些硅烷的摩尔比例可以在宽的范围改变。一种或

多种通式 (I) 的硅烷与一种或多种通式 (II) 的硅烷的摩尔比例为 99 : 1-1 : 99, 优选为 95 : 5-5 : 95, 更优选为 90 : 10-10 : 90, 且更加优选为 80 : 20-20 : 80。

[0066] 适合用于阻挡组合物的有机聚硅石部分缩聚物可以具有宽范围的分子量。尽管可以使用更高的分子量, 然而部分缩聚物典型地具有 $\leq 20,000$ 的重均分子量。更典型地, 具有 $\leq 15,000$ 的重均分子量, 更加典型地具有 $\leq 10,000$ 的重均分子量, 最典型地具有 $\leq 5,000$ 的重均分子量。

[0067] 在有机聚硅石部分缩聚物形成之后, 以及任选地除去酸性催化剂之后, 可以任选地将稳定剂加入到该部分缩聚物中。这类稳定剂优选为有机酸。任何具有至少 2 个碳原子和在 25°C 具有约 1-4 的酸解离常数 (“pKa”) 的有机酸都是适合的。优选具有约 1.1-3.9pKa 的有机酸, 且更优选为约 1.2-3.5。能起螯合剂作用的有机酸是优选的。这类螯合剂有机酸包括多元羧酸 (如二元、三元、四元和更高的羧酸), 以及具有一个或多个羟基、醚、酮、醛、胺、酰胺、亚胺、硫醇等取代基的羧酸。优选的螯合剂有机酸为多元羧酸和羟基取代的羧酸。术语“羟基取代的羧酸”包括羟基取代的多元羧酸。适合的有机酸包括, 但不限于: 草酸, 丙二酸, 甲基丙二酸, 二甲基丙二酸, 马来酸, 苹果酸, 柠苹果酸, 酒石酸, 邻苯二甲酸, 柠檬酸, 戊二酸, 羟基乙酸, 乳酸, 丙酮酸, 草乙酸, 酮戊二酸, 水杨酸和乙酰醋酸。优选的有机酸为草酸, 丙二酸, 二甲基丙二酸, 柠檬酸, 乳酸, 且更优选为丙二酸。有机酸的混合物可以有利地用于本发明中。本领域技术人员应当了解多元羧酸对于化合物中的每个羧酸部分的都具有一个 pKa 值。在这类多元羧酸中, 仅需要 pKa 值中的一个在 25°C 时处于 1-4 范围, 以适用于本发明。这类稳定剂的典型用量为 1-10,000ppm, 且优选 10-1000ppm。这类稳定剂起进一步推迟材料缩聚并延长部分缩聚物的储存寿命的作用。

[0068] 如上所述, 各种其它材料也将用作本发明的阻挡层组合物的组分。更具体地, 适合的不含有全氟化主链的取代基的有机聚合物可以选自任何非深 UV 光吸收聚合物, 例如, 但不限于, 聚(烯基氧化物) (poly(alkylene oxide)) 单体, 聚(甲基)丙烯酸, 聚(甲基)丙烯酰胺, polyh, (甲基)丙烯酸芳基酯, 乙烯基芳族单体, 含氮化合物以及它们的含硫的类似物, 取代的乙烯单体, 及其混合物的聚合物。

[0069] 特别有用的非氟化有机聚合物是那些含至少一种选自含甲硅烷基单体或聚(烯基氧化物)单体的化合物作为聚合物单元和一种或多种交联剂的聚合物。这类成孔剂 (porogens) 在美国专利 6,271,273 中有描述。适合的含甲硅烷基的单体包括, 但不限于, 乙烯基三甲基硅烷, 乙烯基三乙基硅烷, 乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 三甲氧基甲硅烷丙基(甲基)丙烯酸酯, 二乙烯基硅烷, 三乙烯基硅烷, 二甲基二乙烯基硅烷, 二乙烯基甲基硅烷, 甲基三乙烯基硅烷, 二苯基二乙烯基硅烷, 二乙烯基苯基硅烷, 三乙烯基苯基硅烷, 二乙烯基甲基苯基硅烷, 四乙烯基硅烷, 二甲基乙烯基二硅氧烷, 聚(甲基乙烯基硅氧烷), 聚(乙烯基氢化硅氧烷), 聚(苯基乙烯基硅氧烷), 烯丙氧基-叔丁基二甲基硅烷, 烯丙氧基三甲基硅烷, 烯丙基三乙氧基硅烷, 烯丙基三-异丙基硅烷, 烯丙基三甲氧基硅烷, 烯丙基三甲基硅烷, 烯丙基三苯基硅烷, 二乙氧基甲基乙烯基硅烷, 二乙基甲基乙烯基硅烷, 二甲基乙氧基乙烯基硅烷, 二甲基苯基乙烯基硅烷, 乙氧基二苯基乙烯基硅烷, 甲基双(三甲基甲硅烷氧基)乙烯基硅烷, 三乙酰氧基乙烯基硅烷, 三乙氧基乙烯基硅烷, 三乙基乙烯基硅烷, 三苯基乙烯基硅烷, 三(三甲基甲硅烷氧基)乙烯基硅烷, 乙烯氧基三甲基硅烷及其混合物。用于形成本发明的成孔剂 (porogens) 的含甲硅烷的单体的含量典型

地为 1-99 重量%，以所使用的单体总重量计。含甲硅烷单体的含量优选为 1-80 重量%，且更优选地为 5-75 重量%。

[0070] 适合的聚(烯基氧化物)单体包括,但不限于,聚(环氧丙烷)单体,聚(环氧乙烷)单体,聚(环氧乙烷/环氧丙烷)单体,聚(丙二醇)(甲基)丙烯酸酯,聚(丙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯,聚(丙二醇)苯基醚(甲基)丙烯酸酯,聚(丙二醇)4-壬基苯酚醚(甲基)丙烯酸酯,聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯,聚(乙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯,聚(乙二醇)苯基醚(甲基)丙烯酸酯,聚(丙二醇/乙二醇)烷基醚(甲基)丙烯酸酯及其混合物。优选的聚(烯基氧化物)单体包括三羟甲氧基丙烷(trimethyloolpropane)乙氧基化三(甲基)丙烯酸酯,三羟甲氧基丙烷丙氧基化三(甲基)丙烯酸酯,聚(丙二醇)甲基醚丙烯酸酯等等。特别优选适合的聚(丙二醇)甲基醚丙烯酸酯单体是那些具有 200-2000 分子量的单体。用于本发明的聚(环氧乙烷/环氧丙烷)单体可以是线性的、嵌段的或接枝共聚物。这类单体典型地具有 1-50 且优选 2-50 的聚合度。典型地,用于本发明成孔剂(porogens)的聚(烯基氧化物)单体为 1-99wt%,以所使用的单体总重量计。聚(烯基氧化物)单体的含量优选为 2-90wt%,且更优选为 5-80wt%。

[0071] 含甲硅烷基的单体和聚(烯基氧化物)单体可以单独使用或组合使用,以形成本发明的成孔剂(porogens)。一般,需要使得成孔剂(porogen)能与介电基体相容的含甲硅烷基的单体或聚(烯基氧化物)单体的含量取决于该基体中所期望的成孔剂(porogen)加载程度,该有机聚硅石介电基体的具体组成,和该成孔剂(porogen)聚合物的组成。当使用含甲硅烷基单体和聚(烯基氧化物)单体的组合时,一种单体的含量会随着另一种单体的含量增加而减少。因此,当含甲硅烷基单体在该组合中的含量增加时,聚(烯基氧化物)单体在该组合中的含量就会减少。

[0072] 典型的交联剂包括,但不限于:三乙烯基苯,二乙烯基甲苯,三乙烯基吡啶,二乙烯基萘,二乙烯基二甲苯;和例如二丙烯酸乙二醇酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,二乙二醇二乙烯基醚,三乙烯基环己烷,烯丙基甲基丙烯酸酯,二甲基丙烯酸乙二醇酯,二乙二醇二甲基丙烯酸酯,二甲基丙烯酸丙二醇酯,二丙烯酸丙二醇酯,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,二乙烯基苯,甲基丙烯酸缩水甘油酯,2,2-二甲基丙烷 1,3 二丙烯酸酯,1,3-丁二醇二丙烯酸酯,1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯,1,4-丁二醇二丙烯酸酯,二乙二醇二丙烯酸酯,二乙二醇二甲基丙烯酸酯,1,6-己二醇二丙烯酸酯,1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯,三丙二醇二丙烯酸酯,三乙二醇二甲基丙烯酸酯,四乙二醇二丙烯酸酯,聚乙二醇 200 二丙烯酸酯,四乙二醇二甲基丙烯酸酯,聚乙二醇二甲基丙烯酸酯;乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯,乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯,聚乙二醇 600 二甲基丙烯酸酯,聚(丁二醇)二丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三乙氧基三丙烯酸酯,甘油基丙氧基三丙烯酸酯,季戊四醇四丙烯酸酯,季戊四醇四甲基丙烯酸酯,二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯,及其混合物。能进行交联的含有甲硅烷基的单体也可以作为交联剂使用,例如,但不限于,二乙烯基硅烷,三乙烯基硅烷,二甲基二乙烯基硅烷,二乙烯基甲基硅烷,甲基三乙烯基硅烷,二苯基二乙烯基硅烷,二乙烯基苯基硅烷,三乙烯基苯基硅烷,二乙烯基甲基苯基硅烷,四乙烯基硅烷,二甲基乙氧基二硅氧烷,聚(甲基乙氧基硅氧烷),聚(乙氧基氢化硅氧烷),聚(苯基乙氧基硅氧烷),四烯丙基硅烷,1,3-二甲基四乙氧基二硅氧烷,1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷及其混合物。

[0073] 优选的用于配制和浇注阻挡组合物的溶剂材料为任何溶解或分散该阻挡组合物的组分（例如一种或多种树脂）但不明显溶解下面的光刻胶层的溶剂。更具体地，适合配制阻挡组合物的溶剂包括一种或多种，但不限于，醇类例如异丙醇，正丁醇，亚烷基二醇（例如丙二醇）。可选择地非极性溶剂例如脂肪族或芳族烃（例如十二烷，异辛烷，均三甲苯和二甲苯）也可以使用。

[0074] 阻挡组合物适合地可以优选通过将一种或多种固体组分（例如一种或多种树脂）混入一种或多种极性溶剂（例如上面所确定的那些）中，或者可混入一种或多种非极性溶剂（例如上面所确定的脂肪族或芳族烃类）中。这些例子会在接下来的本发明阻挡组合物的制备的示范过程中看到。

[0075] 如这里所用的，除非该内容明确地表示为其它含义，否则下面的简称将具有以下含义：°C = 摄氏度； μm = 微米 = 百万分之一米；UV = 紫外线；rpm = 每分钟的转速；min. = 分钟；hr. = 小时；nm = 纳米；g = 克；% wt = 重量%；L = 升；mL = 毫升；ppm = 每一百万中的份数；GPa = 千兆帕斯卡； M_w = 重均分子量； M_n = 数均分子量。

[0076] 术语“（甲基）丙烯酸”包括丙烯酸和甲基丙烯酸，且术语“（甲基）丙烯酸酯”包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。同样地，术语“（甲基）丙烯酰胺”涉及丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。“烷基”包括直链、支链和环状烷基基团。术语“聚合物”包括均聚物和共聚物。术语“低聚物”和“低聚物的”指的是二聚体，三聚体，四聚体等等。“单体”指的是任何可聚合的烯键式或炔键式不饱和化合物。这种单体可以包括一个或多个双键或三键。贯穿本说明书的“交联剂”和“交联试剂”是可替换使用的，且指的是具有两个或多个可聚合基团的化合物。如这里所用的，术语“硬化”和“熟化”指的是聚合、缩合或任何其它的使得化合物的分子量增加的反应。单独地溶剂去除步骤不视为是本说明中所使用的“熟化”。然而，包括溶剂去除和例如聚合的步骤属于这里所用的术语“熟化”的范围内。术语“有机聚硅石”材料（或有机硅氧烷）涉及一种含有硅，碳、氧和氢原子的材料。这里所用的“硅烷”指的是一种能进行水解和 / 或缩合的含硅材料。文中的“一个（a 或 an）”涉及单数和复数。

[0077] 光刻胶

[0078] 较宽种类的光刻胶组合物可用于与本发明阻挡组合物组合且用于本发明的工艺中。

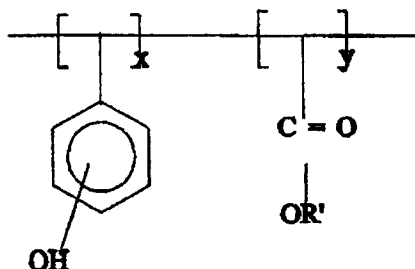
[0079] 如上所述，根据本发明而优选使用的光刻胶包括正性或负性化学增幅型光刻胶，即经过由光酸引发的交联反应后，使得所提供的光刻胶（resist）涂层的已曝光区域相较于未曝光区域不易被显影液溶解的负性光刻胶组合物，和经过由光酸引发的一种或多种组合物组分的酸分解基团的去保护反应后，使得所提供的光刻胶涂层的已曝光区域相较于未曝光区域更易溶解在水性显影液中的正性光刻胶组合物。含有共价连接至该酯的羧基氧原子的叔非环状烷基碳原子（例如，叔丁基）或叔脂环族碳原子（例如，甲基金刚烷基）的酯基团常优选作为本发明光刻胶所采用树脂的光酸分解基团。缩醛光酸可分解基团也是优选的。

[0080] 本发明的光刻胶典型地包括树脂成分和如上所述的本发明的光敏成分。优选地，该树脂具有能赋予光刻胶组合物碱水性显影能力的官能团。例如，优选的是含有极性官能团（如羟基或羧酸酯）的树脂粘合剂。优选地，树脂成分在光刻胶组合物中的用量足以使得该光刻胶可用水性碱性溶液显影。

[0081] 对于在波长超过 200nm(例如 248nm) 处的成像, 酚醛树脂通常是优选的。优选的酚醛树脂 (phenolic resin) 为聚(乙烯基苯酚), 其可以通过在催化剂存在下相应单体的嵌段共聚, 乳液聚合或溶液聚合来形成。用于制备聚乙烯基苯酚树脂的乙烯基苯酚是可制备的, 例如, 通过水解商业购得的香豆素或取代的香豆素, 然后对所得到的羟基肉桂酸进行脱羧反应。有用的乙烯基苯酚也可以通过相应的羟基烷基苯酚的脱水反应, 或由取代或非取代的羟基苯甲醛与丙二酸反应所得到的羟基肉桂酸的脱羧反应来制备。优选的聚乙烯基苯酚树脂由具有约 2,000- 约 60,000 道尔顿分子量范围的这类乙烯基苯酚制备。

[0082] 对于在波长超过 200nm(例如 248nm) 处的成像, 也优选是以下化学增幅型光刻胶, 它包括光敏组分和由酚基单元和非酚基单元的共聚物构成的树脂组分的混合物。例如, 这类共聚物的一种优选基团为实际上、基本上或完全仅仅在该共聚物的非酚基单元上所具有的酸分解基团, 尤其是丙烯酸烷基酯酸分解基团, 即苯酚-丙烯酸烷基酯共聚物。一种特别优选的共聚物粘合剂具有以下通式中的 x 和 y 重复单元:

[0083]



[0084] 其中羟基存在于该共聚物的任何邻、间、对位上, 且 R' 是取代或非取代的具有 1- 约 18 个碳原子的烷基, 更典型地为 1- 约 6 至 8 个碳原子。叔丁基是通常所优选的 R' 基团。R' 基团可任选由例如一个或多个卤原子 (尤其是 F, Cl 或 Br), C₁₋₈ 的烷氧基, C₂₋₈ 烯基等取代。x 和 y 单元在共聚物中可以是规则地交替的, 或者可以随意分布于聚合物中。这类共聚物可以容易地形成。例如, 对于上述通式的树脂, 乙烯基苯酚和取代或非取代的丙烯酸烷基酯 (例如丙烯酸叔丁基酯) 等等可以用公知的技术在自由基条件下缩聚。取代的酯基部分, 即 R' -O-C(=O)-, 丙烯酸酯单元的部分起该树脂的酸分解基团的作用, 且在含有该树脂的光刻胶涂层的曝光中进行光酸诱导分裂。优选地, 该共聚物具有约 8,000- 约 50,000, 更优选为约 15,000- 约 30,000 的 M_w, 以及具有约 3 或更小, 更优选约 2 或更小的分子量分布。非酚醛树脂 (non-phenolic resin), 例如丙烯酸烷基酯 (如丙烯酸叔丁基酯或甲基丙烯酸叔丁基酯) 和乙烯基脂环族 (例如乙烯基降冰片基或乙烯基环己醇化合物) 的共聚物也可以用作本发明组合物中的树脂粘合剂。这类共聚物也可以由自由基聚合或其它公知的工艺来制备, 且适当地具有约 8,000- 约 50,000 的 M_w, 和约 3 或更小的分子量分布。

[0085] 其它用于本发明的正性化学增幅型光刻胶中的具有酸分解型解离基团的优选树脂公开在 Shipley 公司的欧洲专利申请 0829766A2 (带缩醛基的树脂和缩酮基的树脂) 和 Shipley 公司的欧洲专利申请 EP0783136A2 (含有 1) 苯乙烯; 2) 羟基苯乙烯; 和 3) 酸分解基团, 尤其是丙烯酸烷基酯酸分解基团例如丙烯酸叔丁基酯或甲基丙烯酸叔丁基酯基团的三元共聚物和其它共聚物)。一般, 具有各种酸分解基团的树脂都是适合的, 例如酸敏酯, 碳酸酯, 醚, 酰亚胺等等。光酸分解基团更典型地为聚合物主链上的侧基, 然而也可以采用具有与聚合物主链形成整体的酸分解基团的树脂。

[0086] 如上所述,对于在低于 200nm(例如 193nm) 波长处成像而言,优选采用含有一种或多种实际上、基本上或完全不含有苯基或其他芳族基团的聚合物的光刻胶。例如,对于低于 200nm 的成像,优选的光刻胶组合物包括小于约 5 摩尔%的芳族基团,更优选小于约 1 或 2 摩尔%的芳族基团,更加优选小于约 0.1, 0.02, 0.04 和 0.08 摩尔%的芳族基团,且再更加优选小于约 0.01 摩尔%的芳族基团。特别优选的聚合物是完全不含芳族基团的。芳族基团能高度地吸收低于 200nm 的辐射,且因此不希望用在这类短波长辐射成像的光刻胶的聚合物中。

[0087] 适合的聚合物是基本上或完全不含芳族基团的,且可以用本发明的 PAG 制备,以提供用于低于 200nm 成像的光刻胶,其在 Shipley 公司的欧洲申请 EP930542A1 以及美国专利 6,692,888 和 6,680,159 中公开。

[0088] 适合的基本上或完全不含芳族基团的聚合物适当地含有丙烯酸酯单元例如光酸分解性丙烯酸酯单元(这种聚合物可以通过丙烯酸甲基金刚烷基酯,甲基丙烯酸甲基金刚烷基酯,丙烯酸乙基苄基酯,甲基丙烯酸乙基苄基酯等的聚合反应来提供);稠合的非芳族脂环基团(这种聚合物可以通过降冰片烯化合物或其它含有内环碳碳双键的脂环族化合物的聚合反应来提供);酸酐(这种聚合物可以通过例如马来酸酐和/或衣康酸酐的聚合反应来提供);等等。

[0089] 本发明优选的负性组合物包括暴露在酸中会固化,交联或硬化的材料和本发明的光敏组分的混合物。本发明特别优选的负性组合物包括本发明的树脂粘合剂(例如酚醛树脂),交联剂组分和光敏组分。这类组合物及其使用已经公开在 Thackeray 等人的欧洲专利申请 0164248 和 0232972 以及美国专利 No. 5,128,232 中。优选用作树脂粘合剂组分的酚醛树脂包括酚醛清漆树脂和聚(乙烯基苯酚)(例如上述提到的那些)。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。这类交联剂可以商业购得,例如可以购买 American Cyanamid 的商品名为 300,301 和 303 的三聚氰氨树脂和 American Cyanamid 的商品名为 Cymel1170,1171,1172 的蜜胺树脂,购买商品名为 Beetle60,65 和 80 的脲基树脂,以及购买商品名为 Cymel1123 和 1125 的苯胍胺树脂。

[0090] 对于在低于 200nm(例如 193nm) 处的成像,优选的负性光刻胶公开在 Shipley 公司的 W003077029 中。

[0091] 本发明的光刻胶也可以包含其它材料。例如,其它任选的添加剂包括光化性的和对比染料(actinic and contrast dye),抗辉纹剂(anti-striation agent),增塑剂,加速剂,感光剂(例如,为了本发明的 PAG 在更长的波长例如 I-线(即 365nm)或 G-线波长处使用)等等。除了填充剂和染料可以占相对较大的浓度,例如占光刻胶干组分总重量的约 5-30%之外,这类任选的添加剂典型地在光刻胶组合物中占较小的浓度。

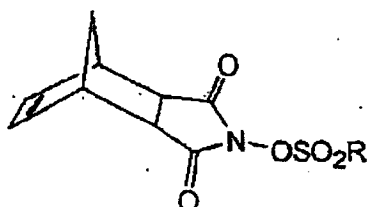
[0092] 本发明光刻胶的优选任选添加剂为附加的碱,例如己内酰胺,其能增加显影后的光刻胶凹凸图像的分辨率。该附加的碱以相对小的量使用,例如,相对于 PAG 为约 1-10 重量%,更典型地为 1-约 5 重量%。其它合适的碱性添加剂包括磺酸铵盐(例如哌啶基铵对-甲苯磺酸盐和二环己基铵对甲苯磺酸盐);烷基胺(例如三丙基胺和十二烷基胺);芳基胺(例如二苯基胺,三苯基胺,氨基苯酚,2-(4-氨基苯基)-2-(4-羟苯基)丙烷)等。

[0093] 用于本发明光刻胶的树脂组分的用量足以使得该光刻胶的已曝光涂层可用例如

水性碱性溶剂显影。更具体地,树脂粘合剂将适当的占该光刻胶总固体含量的 50- 约 90 重量%。光敏组分的含量应足以能在该光刻胶涂层中产生潜影。更具体地,该光敏组分适当地应占该光刻胶总固体含量的约 1-40 重量%。典型地,更少的光敏组分的含量将适合于用在化学增幅型光刻胶中。

[0094] 本发明的光刻胶组合物也包括光酸产生剂(即,“PAG”),其用量足以在活化辐射的曝光中使得光刻胶涂层产生潜像。优选的用于在 193nm 和 248nm 成像的 PAG 包括亚胺基磺酸盐(imidosulfonate),例如下述通式的化合物:

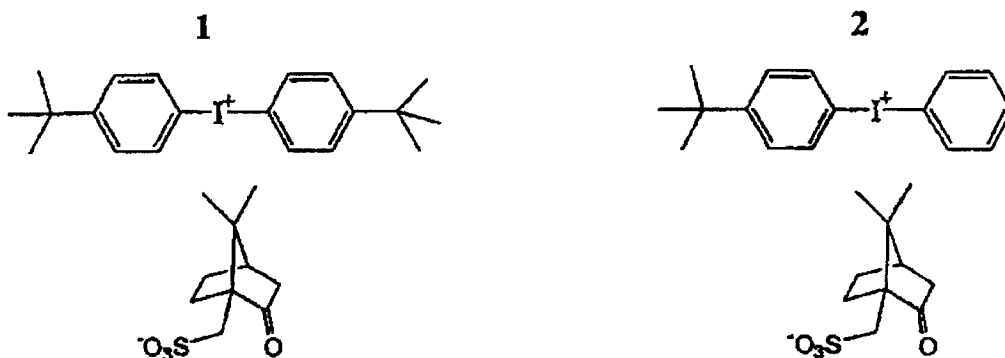
[0095]



[0096] 其中 R 是樟脑,金刚烷,烷基(例如 C₁₋₁₂ 的烷基)和全氟烷基(例如全氟(C₁₋₁₂ 烷基)),特别是全氟辛烷磺酸酯(盐),全氟壬烷磺酸酯(盐)等等)。特别优选的 PAG 是 N-[(全氟辛烷磺酰基)氧代]-5-降冰片烯-2,3-二酰二胺(dicarboximide)。

[0097] 磺酸酯(盐)类化合物也是适合的 PAG,尤其是磺酸盐。对于 193nm 和 248nm 的成像,两种适合的试剂为以下的 PAGES1 和 2:

[0098]



[0099] 这类磺酸盐化合物能如欧洲专利申请 96118111.2(公开号 0783136)中所公开的内容来制备,其详细描述了上述 PAG1 的合成。

[0100] 除了上述樟脑磺酸盐(sulfonate)基团外,以上两种碘鎓化合物与阴离子的配合物也是适合的。特别地,优选的阴离子包括通式 RSO₃⁻的那些,其中 R 是金刚烷,烷基(例如 C₁₋₁₂ 的烷基)和全氟烷基例如全氟(C₁₋₁₂ 烷基),特别是全氟辛烷磺酸盐,全氟丁烷磺酸盐等等。

[0101] 其它公知的 PAGES 也可以用于本发明的光刻胶中。尤其对于 193nm 成像,一般优选为不含有芳族基团的 PAGES,例如上述的亚氨基磺酸盐,以提供增强的透明度。

[0102] 本发明光刻胶的任选添加剂优选为附加的碱,尤其是氢氧化四丁基铵(TBAH),或乳酸四丁基铵,其能增加显影后的光刻胶凹凸图像的分辨率。对于在 193nm 成像的光刻胶而言,优选的附加碱为位阻胺,例如二氮杂双环十一碳烯或二氮杂双环壬烯。该附加的碱以相对小的含量适当的使用,如约 0.03-5 重量%,以固体总含量的计。

[0103] 用于本发明的光刻胶也可以包括其它任选的材料。例如,其它任选的材料包括抗

辉纹剂,增塑剂,加速剂等。除了填充剂和染料可以占相对较大的浓度,例如占光刻胶干组分总重量的约 5-30%之外,这类任选的添加剂典型的在光刻胶组合物中占较小的浓度。

[0104] 本发明的负性光刻胶典型的包括交联剂组分,优选作为独立的光刻胶组分。通常优选例如蜜胺这类胺基交联剂,例如 Cymel 蜜胺树脂。

[0105] 用于本发明的光刻胶通常以下述公知的工艺制备。例如,本发明的光刻胶可通过将光刻胶的组分溶解在适合的溶剂中来制备为涂层组合物,所述溶剂为例如二醇醚(例如 2-甲氧基乙基醚(二甘醇二甲醚),乙二醇单甲基醚,丙二醇单甲基醚);丙二醇单甲基醚乙酸酯;乳酸酯(例如乳酸乙酯或乳酸甲酯,且优选乳酸乙酯);丙酸酯,尤其是丙酸甲酯,丙酸乙酯和乙基乙氧基丙酸酯;溶纤剂酯(例如甲基溶纤剂乙酸酯);芳族烃(例如甲苯或二甲苯);或酮(例如甲基乙基酮,环己酮和庚酮)。典型地,该光刻胶的固含量在 5-35 重量%之间改变,以该光刻胶组合物的总重量计。这类溶剂的混合物也是适合的。

[0106] 光刻工艺

[0107] 液体光刻胶组合物可以通过旋转涂覆、浸渍涂覆、辊涂覆或其它常规涂覆技术涂覆在基材上。当使用旋转涂覆时,根据所采用的具体旋转涂覆装置、溶剂的粘度、转子的速度以及允许旋转涂覆的时间量,能调节所涂覆溶剂的固含量,以提供所期望的薄膜厚度。

[0108] 用于本发明的光刻胶适当地涂覆在基材上,基材常用于涉及光刻胶涂覆的工艺中。例如,该组合物可以涂覆在硅晶片或涂有二氧化硅的硅晶片上,以生产微处理器和其它集成电路元件。也能适当地采用铝-氧化铝,砷化镓,陶瓷,石英,铜,玻璃基板等。光刻胶也可以适当的涂覆在减反射涂层上,尤其是有机减反射涂层。

[0109] 如上所述,已经涂覆的光刻胶组合物层可以优选溶剂组合物处理,例如包括一种或多种水性和/或有机溶剂例如醇的溶剂组合物。这类溶剂组合物的处理能减少在浸渍曝光期间不希望的光刻胶材料向浸渍液的迁移。

[0110] 如果采用阻挡组合物层,该阻挡组合物能通过任何适当的方法涂覆在该光刻胶组合物上,优选使用旋转涂覆。

[0111] 在表面上涂覆光刻胶之后,可以通过加热干燥来除去溶剂直到光刻胶涂层优选不发粘(tack free),或如上所述的,该光刻胶层可以在涂覆阻挡组合物之后干燥,且在同一热处理步骤中基本上除去该光刻胶组合物和阻挡组合物层中的溶剂。

[0112] 光刻胶层(具有涂覆在其上的阻挡组合物层,如果存在的话)然后在浸渍光刻系统中曝光,即曝光工具(尤其是投影透镜)和光刻胶涂覆的基材之间的空间被浸渍液(例如水或混有一种或多种能提高液体折射率的添加剂(例如硫酸铯)的水)所占据的地方。优选处理该浸渍液(例如水)以防止气泡,例如对水脱气以避免微气泡。

[0113] 这里涉及的“浸渍曝光”或其它类似的术语表明,是在在曝光工具和已涂覆的光刻胶组合物层之间插入液体层(例如,水或带有添加剂的水)的条件下进行曝光的。

[0114] 然后,该光刻胶组合物层在通常约 1-100mJ/cm² 曝光能量的活化辐射中曝光,从而适当地图案化,这取决于曝光工具和该光刻胶组合物的组分。这里涉及的将光刻胶组合物曝光于活化该光刻胶的辐射中表明,该辐射能在光刻胶中形成潜像,例如通过促使光敏组分反应(例如从光酸产生剂化合物中产生光酸)。

[0115] 如上所述,光刻胶组合物优选由短曝光波长光活化,尤其是低于 300nm 和低于 200nm 的曝光波长,尤其优选的曝光波长为 248nm 和 193nm,以及 EUV 和 157nm。

[0116] 曝光之后,组合物的薄膜层优选在约 70°C - 约 160°C 的温度范围内烘烤。然后,显影该薄膜,优选用水性碱性显影液处理,例如氢氧化季铵溶液,如氢氧化四烷基铵溶液;各种胺溶液优选为 0.26N 氢氧化四甲铵,例如乙基胺,正丙基胺,二乙基胺,二正丙基胺,三乙基胺,或甲基二乙基胺;醇胺例如二乙醇胺或三乙醇胺;环胺例如吡咯,吡啶等。一般,显影是根据现有技术中已知工艺进行的。

[0117] 在显影涂覆在基材上的光刻胶之后,可以选择性地对已显影的基材上那些无光刻胶的区域进行处理,例如根据已知的现有技术中的工艺化学蚀刻或电镀基材的无光刻胶区域。对于微电子基板的制造,例如二氧化硅晶片的制造,适合的蚀刻剂包括气体蚀刻剂,如卤素等离子蚀刻剂,例如以 Cl₂ 或 CF₄/CHF₃ 蚀刻剂用作等离子流的这类氯或氟类蚀刻剂。这些工艺之后,可以使用公知的剥离工艺将光刻胶从处理过的基材剥离。

[0118] 接下来的非限制性的实施例将说明本发明。

[0119] 实施例 1:阻挡组合物的制备。

[0120] 如下制备顶层(阻挡)涂料组合物:在聚乙烯容器中装入 10.62g55wt% 甲基三乙氧基硅烷和 45wt% 四乙基正硅酸盐的羟基化物(溶于丙二醇单甲基醚乙酸酯中,固含量为 27%),和 1.99g 由 90wt% CognisPhotomer8061 和 10wt% UCBTMPTA-N 构成的丙烯酸酯共聚物(溶于丙二醇单甲基醚乙酸酯溶剂,固含量为 93%)。用如上所述且在 Shipley 公司的专利文献中公开的方法制备有机聚硅石,同时限据美国专利 Nos. 6,271,273(You 等人)和 6,420,441 中所公开的方法制备有机聚合物。

[0121] 将 215g 异丙醇加入该聚合物,并摇动该溶液以形成均匀的溶液。该样品通过一层(a bed of)Amberlite IRN 150 进行离子交换,该 Amberlite IRN 150 是 Philadelphia PA 的 Rohm 和 Haas 公司的产品,然后,通过 0.2 微米聚四氟乙烯滤盘过滤。

[0122] 实施例 2-6:阻挡组合物的制备

[0123] 依据实施例 1 中概述的工艺,由实施例 1 所描述的相同有机聚硅石制备附加的顶层涂料样品。该有机聚合物的组成列在表 1 中,且每种样品的固含量为 15 重量%(用异丙醇(IPA)载体溶剂平衡组合物)。

[0124] 表 1. 实施例 2-6 中顶层涂料组合物的组成

[0125]

| 实施例 | 有机聚硅石的克数 | 有机聚合物的克数 | 有机聚合物组分 | Wt% 比例 | 异丙醇克数 |
|-----|----------|----------|-----------------------------|----------|--------|
| 2 | 1.848 | 2.136 | HOPPOMA/EDMA/DMAEMA | 85/10/5 | 25.006 |
| 3 | 1.848 | 2.136 | PPG260A/AA/TMPTMA | 87/3/10 | 25.006 |
| 4 | 1.848 | 2.136 | HOPPOMA/EDMA/MAA | 85/10/5 | 25.006 |
| 5 | 1.848 | 2.136 | 2-EHA/ α -甲基苯乙烯/MPTA | 60/30/10 | 25.006 |
| 6 | 3.911 | 0.00 | 无 | — | 25.089 |

[0126] 实施例 7:阻挡组合物的处理

[0127] 将实施例 1-6 的涂料样品旋转涂覆于 Site Services Tractrix 200mm 轨道 (track) 上。用吸液管将该溶液移至晶片上,同时保持晶片固定。该 200mm 晶片以 1500-2500rpm 的速度旋转,以得到期望的薄膜厚度。在旋转涂覆该薄膜的过程中,也将过量的溶剂从该薄膜中除去。为了从薄膜中除去残余的溶液,于 90°C 在加热板上加热该晶片以干燥该薄膜。

[0128] 涂覆工艺

[0129] 将该顶层涂料组合物旋转涂覆在未涂覆的硅晶片上,以确定该涂层的厚度和光学特性。然后将该样品旋转涂覆至已沉积有 193nm 的基于甲基丙烯酸酯的光刻胶的硅晶片上。该光刻胶由丙二醇单甲基醚乙酸酯所沉积,并任选地在 120°C 固化 1 分钟。异丙醇 (IPA) 冲洗步骤的结果或在光刻胶顶部的顶层涂料的沉积结果如表 2 和 3 中所示。对于软烘烤光刻胶样品,该涂层不受 IPA 冲洗步骤的影响而具有最小膜损失。对于非软烘烤样品,薄膜的厚度损失大约为 25nm。这两种情况下,由实施例 1 的沉积都能制备质量良好的顶层薄膜。

[0130] 表 2. 异丙醇的冲洗效果和沉积在光刻胶层上的顶涂层厚度

[0131] (在光刻胶层的中间软烘烤之后)

[0132]

| 涂层 | 涂层 | 初始厚度 | IPA 溶液的组成 | 加入 IPA 溶液后的厚度 | 由于 IPA 溶液所产生的膜厚 |
|----|----------|--------|-----------|---------------|-----------------|
| 1 | XP-1020A | 2430 Å | 仅有 IPA | 2428 Å | -2 Å |
| 2 | XP-1020A | 2775 Å | 实施例 1/IPA | 3550 Å | 774 Å |

[0133] 表 3. 异丙醇的冲洗效果和沉积在光刻胶层上的顶涂层厚度

[0134] (没有光刻胶层的中间软烘烤)

[0135]

| 涂层 | 涂层 | 初始厚度 | IPA 溶液的组分 | 涂覆后的最终厚度 | 由于 IPA 溶液产生的膜厚 |
|----|----------|--------|-----------|----------|----------------|
| 1 | XP-1020A | 2963 Å | 仅有 IPA | 2938 Å | -25 Å |
| 2 | XP-1020A | 2967 Å | 实施例 1/IPA | 3609 Å | 635 Å |

[0136] 形成堆叠

[0137] 为了测量阻挡特性,用 60nm 厚的商业购得的有机减反射层涂覆在晶片上并在 215°C 固化,然后涂覆 193nm 基于甲基丙烯酸酯的光刻胶。然后在沉积顶涂层之前,任选地软烘烤该光刻胶。任选地将异丙醇涂覆于晶片上,从而在沉积该顶涂层之前预润湿并冲洗该光刻胶的表面。沉积顶涂层之后,在 90 或 120°C 软烘烤该薄膜 1 分钟。

[0138] 实施例 8:阻挡组合物的特性

[0139] 该堆叠的晶片未曝光或在 193nm 辐射下曝光。接着,该晶片全部在 120°C 软烘烤 1 分钟,该温度对于甲基丙烯酸酯基光刻胶为标准的后曝光烘烤温度。然后在 PTFE-0 环限定

的区域内将 1mL 去离子水滴与晶片接触 60 秒。然后除去该水滴,并用 LC/ 质谱分析该光刻胶中的光酸及其光分解副产物,从而确定该预润湿预冲洗和该顶涂层材料减少水相(浸渍液)中污染的效果。

[0140] 表 4. 顶层组合物和预润湿 / 冲洗步骤的阻挡特性功能

[0141]

| 顶层 | IPA 预润湿 | 水预冲洗 | 前曝光 | 后曝光 |
|-------|---------|------|------|------|
| 无 | 无 | 无 | 17.9 | 31.4 |
| 无 | 有 | 无 | 5.9 | 13.2 |
| 无 | 无 | 有 | 1.4 | 11.5 |
| 实施例 1 | 无 | 无 | 2.2 | 10.0 |
| 实施例 1 | 无 | 有 | 1.0 | 4.0 |
| 无 | 无 | 无 | 17.1 | 35.6 |
| 实施例 2 | 无 | 无 | 2.7 | 4.3 |
| 实施例 3 | 无 | 无 | 29.7 | 53.9 |
| 实施例 4 | 无 | 无 | 13.8 | 40.7 |
| 实施例 5 | 无 | 无 | 2.4 | 9.2 |
| 实施例 6 | 无 | 无 | 0.9 | 2.2 |

[0142] 实施例 9 :光刻工艺

[0143] 接下来的光刻结果(下表 5 中所示)是由具有特定阻挡组合物层(即实施例 1-6 的阻挡组合物层)的光刻胶的图案化曝光(193nm)获得的。

[0144] 表 5. 使用 ArF 高 NA 步骤和扫描工具的曝光结果

[0145]

| 特性 | 光刻胶 | 光刻胶 + 阻挡层 (实施例 1) | 光刻胶 + 阻挡层 (实施例 6) | 单位 |
|--------------------|------|----------------------|----------------------|----|
| 在 10% 曝光下的 聚焦深度 | 0.45 | 0.42 | - | 微米 |
| 在额定聚焦和 曝光下的 LER | 7.0 | 7.2 | 7.3 | 纳米 |

[0146] 实施例 10 :阻挡组合物层的光学特性

[0147] 在 193nm 和 248nm 下评测阻挡组合物的光学特性。结果如下表 6 所示。

[0148] 表 6. 阻挡组合物层的光学特性

[0149]

| 光学特性 波长 | n 193nm | k 193nm | n 248nm | k 248nm |
|------------|------------|------------|------------|------------|
| 实施例 1 | 1.592 | 0.0022 | 1.511 | 0.0000 |
| 实施例 6 | 1.543 | 0.0005 | 1.479 | 0.0000 |