



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679800 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 26

(21) 申请号 200880016844. 8

(22) 申请日 2008. 05. 20

(30) 优先权数据

11/752, 040 2007. 05. 22 US

11/872, 962 2007. 10. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2008/001284 2008. 05. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02008/142546 EN 2008. 11. 27

(73) 专利权人 AZ 电子材料美国公司

地址 美国新泽西

(72) 发明人 F·霍利亨 D·阿布达拉

M·D·拉曼 D·麦肯齐 张汝志

A·G·蒂姆科 金羽圭 卢炳宏

(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 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

G03F 7/09 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1646989 A, 2005. 07. 27,

EP 1088875 A2, 2001. 04. 04,

JP 11249311 A, 1999. 09. 17,

US 2005007016 A1, 2005. 01. 13,

EP 0698823 A1, 1996. 02. 28,

US 6899963 B1, 2005. 05. 31,

JP 2002014474 A, 2002. 01. 18,

审查员 王华

权利要求书2页 说明书18页 附图3页

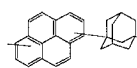
(54) 发明名称

包含稠合芳族环的抗反射涂料组合物

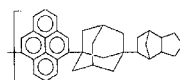
(57) 摘要

本发明涉及包含聚合物的有机可旋涂抗反射涂料组合物, 该聚合物包含至少一个在聚合物主链中的含 3 个或更多个稠合芳族环的单元和至少一个在聚合物主链中的含脂族结构部分的单元。本发明进一步涉及使本发明组合物成像的方法。

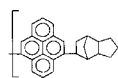
3页中的页2



聚合物1



聚合物2



聚合物3

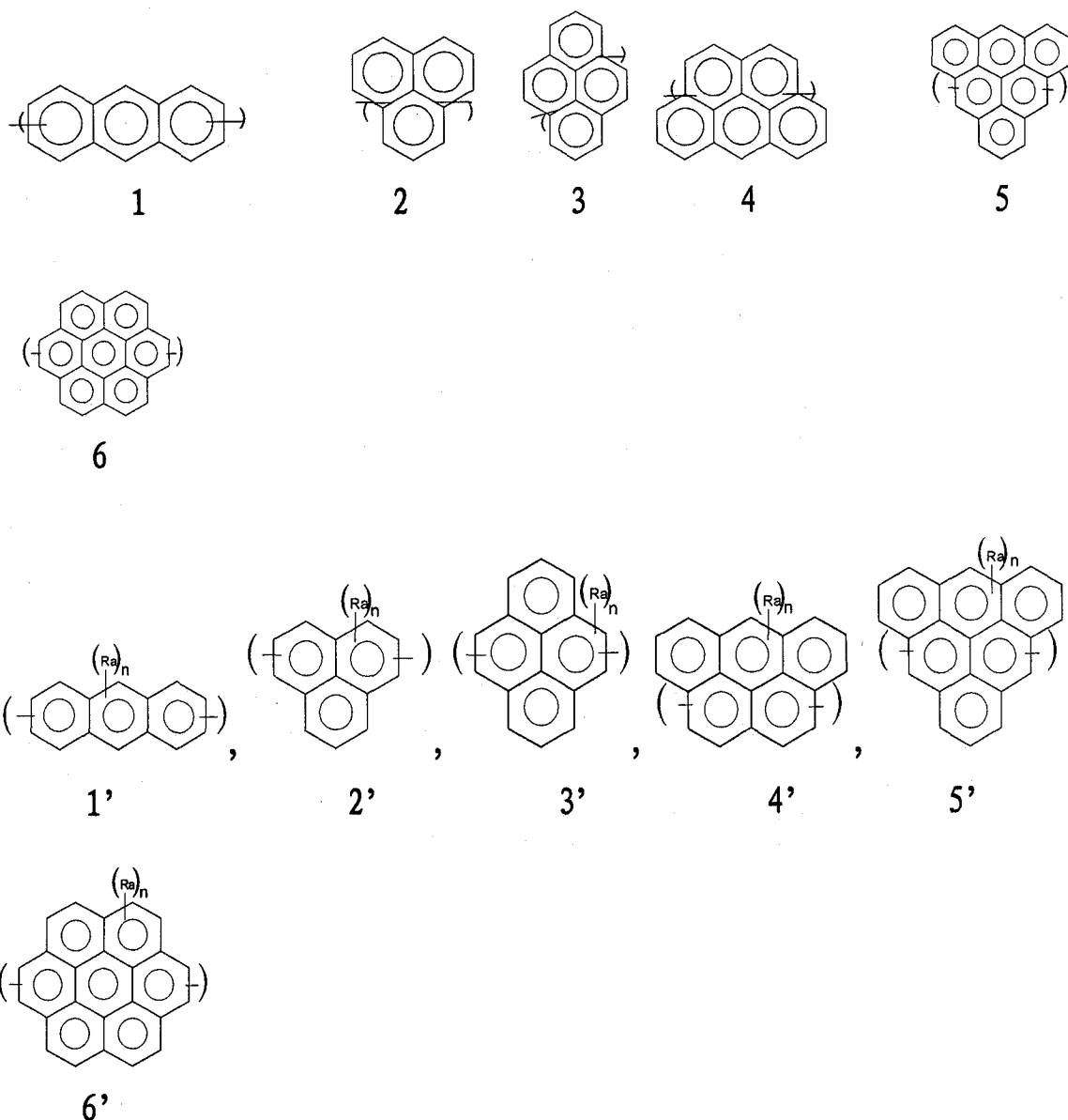
1. 包含聚合物的有机可旋涂抗反射涂料组合物, 该聚合物包含至少一个在聚合物主链中的含 3 个或更多个稠合芳族环的单元和至少一个在聚合物主链中的含环脂族结构部分的单元, 其中所述 3 个或更多个稠合芳族环直接与所述环脂族结构部分连接。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中所述含稠合芳族环的单元具有 3-8 个芳族环。

3. 权利要求 1 的组合物, 其中所述含稠合芳族环的单元具有 4 个或更多芳族环。

4. 权利要求 1 的组合物, 其中所述含稠合芳族环的单元是芘。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中所述含稠合芳族环的单元选自



其中 Ra 是有机取代基, n 是 1-12。

6. 权利要求 1 的组合物, 其中所述环脂族结构部分是取代有至少一个选自羟基、羟烷基、羟基烷芳基、羧酸、羧酸酯、烷基醚、烷氧基烷基、烷芳基、醚、卤代烷基、烷基碳酸酯、烷基醛和酮的基团的亚烷基。

7. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物包含至少一个芘基和至少一个亚金刚烷基或亚环戊基。

8. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚合物还包含含选自未取代的苯基、取代的苯基、未取代的萘基和取代的萘基中至少之一的基团的单体单元和 / 或其中所述聚合物还包含含选自未取代的苯酚、取代的苯酚、未取代的萘酚、取代的萘酚、未取代的联苯和取代的联苯中至少之一的基团的单体单元。

9. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚合物不含含氮的侧基。

10. 权利要求 1 的组合物,其中所述含环脂族结构部分的单元具有可以与交联剂反应的部位。

11. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物是不可光致成像的。

12. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物还包含交联剂和 / 或还包含酸产生剂。

13. 微电子器件的制造方法,包括:

a) 提供具有权利要求 1-12 中任一项的抗反射涂料组合物的第一层的基材;

b) 任选地,在该第一抗反射涂料组合物层上至少提供第二抗反射涂层;

c) 在该抗反射涂层上面涂覆光致抗蚀剂层;

d) 将该光致抗蚀剂层成像曝光;

e) 用含水碱性显影液将该光致抗蚀剂层显影。

14. 权利要求 13 的方法,其中所述第一抗反射涂层具有 0.05-1.0 的 k 值和 / 或所述第二抗反射涂层具有 0.05-0.5 的 k 值。

15. 权利要求 13 的方法,其中所述第二抗反射涂层含硅。

16. 权利要求 13 的方法,其中所述光致抗蚀剂是可用 240nm-12nm 的辐射或纳米压印成像的。

包含稠合芳族环的抗反射涂料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含在聚合物主链中含 3 个或更多个稠合芳族环的聚合物的吸收性抗反射涂料组合物,和使用所述抗反射涂料组合物形成图像的方法。所述方法尤其可用于使用深和超紫外线 (uv) 区域中的辐射使光致抗蚀剂成像。

背景技术

[0002] 光致抗蚀剂组合物用于缩微光刻方法,这些方法例如在计算机芯片和集成电路的制造中用于制造小型化电子元件。通常,在这些方法中,首先将光致抗蚀剂组合物的薄涂膜施涂于基材材料上,例如用于制造集成电路的硅基晶片上。然后烘烤该已涂覆的基材以使该光致抗蚀剂组合物中的任何溶剂蒸发并将涂层固定到基材上。让该基材的被烘烤的涂覆表面接下来经历暴露在辐射下的成像曝光。

[0003] 这种辐射曝光引起涂覆表面的曝光区域发生化学转变。可见光、紫外 (UV) 光、电子束和 X 射线辐射能量是目前缩微光刻方法中常用的辐射类型。在这一成像曝光之后,用显影剂溶液处理已涂覆的基材以溶解和除去光致抗蚀剂的已辐射曝光或未曝光的区域。

[0004] 半导体器件朝着小型化的趋势已经引起使用对越来越低的辐射波长敏感的新型光致抗蚀剂,又引起使用尖端多级系统来克服与此类小型化有关的困难。

[0005] 光刻法中的吸收性抗反射涂料和垫层用来削弱由光从高度反射性基材的背反射引起的问题。背反射性的两个主要缺点是薄膜干涉效应和反射性缺口。随着光致抗蚀剂厚度改变,薄膜干涉或驻波导致由光致抗蚀剂膜中的总光强度的偏差所引起的临界线宽度尺寸变化或者反射和入射曝光辐射的干涉可能引起使辐射经过厚度的均匀性扭曲的驻波效应。当在包含地形特征的反射性基材上将光致抗蚀剂构图时,反射性缺口变得严重,该地形特征经过光致抗蚀剂膜散射光,从而导致线宽度偏差,并且在极端情形下,形成具有完全光致抗蚀剂损失的区域。涂在光致抗蚀剂下方且在反射性基材上面的抗反射涂层在光致抗蚀剂的光刻性能方面提供显著的改进。通常,将底部抗反射涂层施加在基材上,然后将光致抗蚀剂的层施加在抗反射涂层的上面。使抗反射涂层固化以防止抗反射涂层和光致抗蚀剂之间的掺合。将光致抗蚀剂成像曝光和显影。然后通常使用各种蚀刻气体干蚀刻曝光区域中的抗反射涂层并如此将光致抗蚀剂图案转移至基材上。在新型光刻技术中正使用多个抗反射层和垫层。如果光致抗蚀剂不提供足够的耐干蚀刻性,则充当硬掩模并在基材蚀刻期间高度耐蚀刻的光致抗蚀剂用垫层或抗反射涂层是优选的,并一种途径曾是将硅结合到位于有机光致抗蚀剂层下方的层中。此外,将另一个高碳含量抗反射或掩模层添加在所述硅抗反射层下方,它用来改进成像工艺的光刻性能。所述硅层可以是可旋涂的或可以通过化学蒸气沉积加以沉积。硅在其中使用 O_2 蚀刻的方法中是高度耐蚀刻的,并通过在硅抗反射层下方提供高碳含量的有机掩模层,可以获得非常大的长宽比。因此,有机高碳掩模层可以比它上面的光致抗蚀剂或硅层厚得多。有机掩模层可以作为更厚的膜使用并且可以提供比初始光致抗蚀剂更好的基材蚀刻掩蔽。

[0006] 本发明涉及新型有机可旋涂抗反射涂料组合物或有机掩模垫层,其具有高碳含

量,并且可以在光致抗蚀剂层和基材之间作为多个层之一的单层使用。通常,所述新型组合物可以用来形成在基本上耐蚀刻的抗反射涂层,例如硅抗反射涂层下方的层。所述新型抗反射涂层,亦称碳硬掩模垫层中的高碳含量允许具有高长宽比的高分辨率图像转移。所述新型组合物可用于使光致抗蚀剂成像,此外还可用于蚀刻基材。所述新型组合物能够实现从光致抗蚀剂到基材的良好图像转移,此外还减少反射和提高图案转移。此外,在抗反射涂层和涂在该涂层上的膜之间基本上不存在掺合。所述抗反射涂层还具有良好的溶液稳定性并且形成具有良好涂层质量的膜,后者尤其有利于光刻。

发明内容

[0007] 本发明涉及包含聚合物的有机可旋涂抗反射涂料组合物,该聚合物包含至少一个在聚合物主链中含 3 个或更多个稠合芳族环的单元和至少一个在聚合物主链中含脂族结构部分的单元。本发明进一步涉及使本发明组合物成像的方法。

[0008] 附图简述

[0009] 图 1 示出了亚烷基共聚单体单元的实例(脂族结构部分的实例)。

[0010] 图 2 示出了一些聚合物的实例(聚合物单元的实例)。

[0011] 图 3 示出了成像过程(三层的成像过程)。

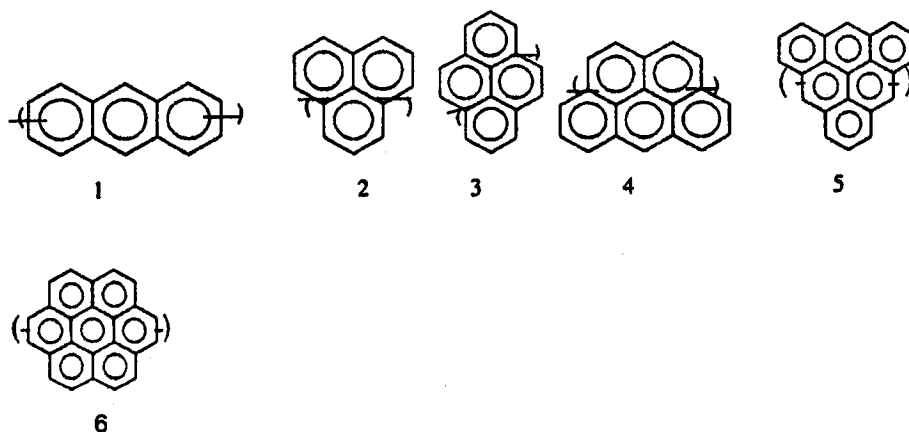
[0012] 发明描述

[0013] 本发明涉及包含聚合物的新型有机可旋涂掩模层和抗反射涂料组合物,其中所述聚合物包含至少一个在聚合物主链中的含三个或更多稠合芳族环的单元和至少一个在聚合物主链中的含脂族结构部分的单元。本发明还涉及使涂在所述新型抗反射涂层上面的光致抗蚀剂层成像的方法。

[0014] 本发明的新型抗反射涂层包含具有高碳含量的能够交联的新型聚合物,以致该涂层变得不溶于涂在它上面的材料的溶剂。所述新型涂料组合物能够自交联或还可以包含能够与所述聚合物交联的交联性化合物。所述组合物还可以包含其它添加剂,例如有机酸、热酸产生剂、光酸产生剂、表面活性剂、其它高碳含量聚合物等。将所述新型组合物的固体组分溶于包含一种或多种有机溶剂的有机涂料溶剂组合物中。

[0015] 所述新型组合物的聚合物包含至少一个在聚合物主链中的含三个或更多个稠合芳族环的单元和至少一个在聚合物主链中的含脂族结构部分的单元。还可以存在其它共聚单体单元,例如取代或未取代的苯基或取代或未取代的萘基。在一个实施方案中,聚合物可以不含任何苯基或单环芳族结构部分。所述稠合芳族环为涂层提供吸收性,并且是吸收性发色团。所述聚合物的稠合芳族环可以包含 6 元芳族环,它们具有共用键以形成稠环结构,例如结构 1-6 示例的单元和它们的异构体,

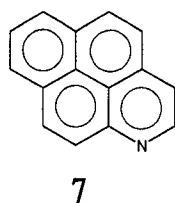
[0016]



[0017] 所述稠环的实例可以是蒽、菲、芘、荧蒽、六苯并苯和苯并菲。

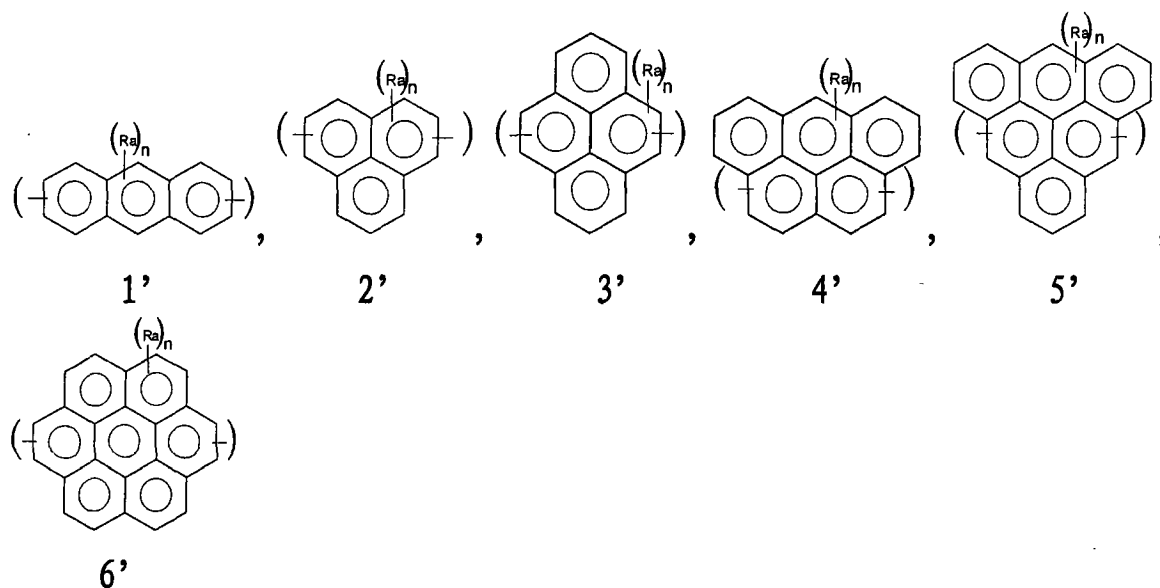
[0018] 所述稠环可以在芳族结构中的任何部位形成聚合物的主链并且连接部位可以在聚合物内改变。所述稠环结构可以具有多于 2 个连接点,从而形成支化低聚物或支化聚合物。在本发明的一个实施方案中,稠合芳族环的数目可以为 3-8,并且在聚合物的其它实施方案中,它包括 4 个或更多稠合芳族环,更具体地说,聚合物可以包含如结构 3 所示的芘。稠合芳族环可以包含一个或多个杂芳族环,其中杂原子可以是氮或硫,如结构 7 所示。

[0019]



[0020] 在聚合物的一个实施方案中,为了隔离发色团,稠合芳族单元与脂族碳结构部分连接。聚合物的稠合芳族环可以是未取代的或取代有一个或多个有机取代基,例如烷基、烷芳基、醚、卤代烷基、羧酸、羧酸的酯、烷基碳酸酯、烷基醛、酮。取代基的其它实例是 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}$ 烷基、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (烷基)、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (O-烷基)、 $-\text{CH}$ (烷基)-OH、 $-\text{CH}$ (烷基)-Cl、 $-\text{CH}$ (烷基)-Br、 $-\text{CH}$ (烷基)-O-烷基、 $-\text{CH}$ (烷基)-O-C=O-烷基、 $-\text{CH}$ (烷基)-O-C=O (O-烷基)、 $-\text{HC}=\text{O}$ 、-烷基 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、烷基 $-\text{C}=\text{O}$ (O-烷基)、-烷基 $-\text{OH}$ 、-烷基-卤、-烷基 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (烷基)、-烷基 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (O-烷基)、烷基 $-\text{HC}=\text{O}$ 。在聚合物的一个实施方案中,稠合芳族基不含任何含氮的侧结构部分。芳族环上的取代基可以帮助聚合物在涂料溶剂中的溶解性。稠合芳族结构上的一些取代基还可以在固化期间热解,以致它们可以不保留在固化涂层中并且仍可以产生在蚀刻过程期间有用的高碳含量膜。稠合芳族基更通常地以结构 1'-6' 说明,其中 Ra 是有机取代基,例如氢、羟基、羟基烷芳基、烷基、烷芳基、羧酸、羧酸酯等,n 是环上取代基的数目。取代基 n 可以为 1-12。通常, n 可以为 1-5,其中 Ra (除氢外) 是独立地选自基团例如烷基、羟基、羟烷基、羟基烷芳基、烷芳基、醚、卤代烷基、烷氧基、羧酸、羧酸酯、烷基碳酸酯、烷基醛、酮的取代基。取代基的其它实例是 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}$ 烷基、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (烷基)、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (O-烷基)、 $-\text{CH}$ (烷基)-OH、 $-\text{CH}$ (烷基)-Cl、 $-\text{CH}$ (烷基)-Br、 $-\text{CH}$ (烷基)-O-烷基、 $-\text{CH}$ (烷基)-O-C=O-烷基、 $-\text{CH}$ (烷基)-O-C=O (O-烷基)、 $-\text{HC}=\text{O}$ 、-烷基 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、烷基 $-\text{C}=\text{O}$ (O-烷基)、-烷基 $-\text{OH}$ 、-烷基-卤素、-烷基 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (烷基)、-烷基 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (O-烷基)、烷基 $-\text{HC}=\text{O}$ 。

[0021]



[0022] 聚合物可以包含多于一种类型的本文所述的稠合芳族结构。

[0023] 除了稠合芳族单元之外,新型抗反射涂层的聚合物还包含至少一个在聚合物主链中的含基本上是脂族结构部分的单元,并且这种结构部分是具有形成聚合物主链的非芳族结构的任何结构部分,例如主要是碳/氢非芳族结构部分的亚烷基。聚合物可以包含至少一个仅形成聚合物中的脂族主链的单元,并且这种聚合物可以描述为包含单元 $-(A)-$ 和 $-(B)-$,其中 A 是此前描述的任何稠合芳族单元,它可以是直链或支化的,其中 B 仅具有脂族主链。B 可以进一步具有侧取代或未取代的芳基或芳烷基或连接而形成支化聚合物。这种聚合物中的亚烷基,脂族结构部分可以选自线性、支化、环状或它们的混合物的结构部分。多个类型的亚烷基单元可以在这种聚合物中。亚烷基主链单元可以让一些侧基存在,例如羟基、羟烷基、烷基、烯炔、烯炔烷基、烷基炔炔、炔炔、烷氧基、芳基、烷芳基、芳烷基酯、醚、碳酸酯、卤素(例如 Cl、Br)。侧基可以赋予聚合物有用的性能。一些侧基可以在固化中热消除而产生具有高碳含量的聚合物,例如经由交联或消除而形成不饱和键。亚烷基例如羟基亚金刚烷基、羟基亚环己基、烯属环脂族结构部分可以存在于聚合物的主链中。这些基团还可以提供交联部位以在固化步骤期间使聚合物交联。亚烷基结构部分上的侧基,例如此前描述的那些可以提高聚合物在有机溶剂(例如组合物的涂料溶剂或可用于边胶清除的溶剂)中的溶解性。脂族共聚单体单元的更具体的基团的实例是亚金刚烷基、二亚环戊基和羟基亚金刚烷基。一些亚烷基结构部分的结构在图 1 中给出,其中 R_0 独立地选自氢、羟基、羟烷基、烷基、烷芳基、醚、卤素、卤代烷基、羧酸、羧酸酯、烷基碳酸酯、烷基醛、酮及其它已知的取代基, m 是取代基的数目。数值 m 可以为 1-40,这取决于单元的大小。不同或相同的亚烷基可以连接在一起而形成嵌段单元并且这种嵌段单元然后可以与包含稠合芳族环的单元连接。在一些情况下,可以形成嵌段共聚物,有时可以形成无规共聚物,在其它情况下可以形成交替共聚物。共聚物可以包含至少 2 个不同的脂族共聚单体单元。共聚物可以包含至少 2 个不同的稠合芳族结构部分。在一个实施方案中,聚合物可以包含至少 2 个不同的脂族共聚单体单元和至少 2 个不同的稠合芳族结构部分。在本发明的另一个实施方案中,聚合物包含至少一个稠合芳族单元和不含芳族化合物的脂族单元。在含脂族基的单元的一个实施方案中,亚环烷基选自双亚环烷基、三亚环烷基、四亚环烷基,

其中与聚合物主链的连接经由环状结构并且这些环状结构形成单环、双环或三环结构。在聚合物的另一个实施方案中,聚合物包含在主链中包含含稠合芳族环的单元和含脂族结构部分的单元,其中所述脂族结构部分是未取代的亚烷基和取代的亚烷基的混合物,其中取代基可以是羟基、羧酸、羧酸酯、烷基醚、烷氧基烷基、烷芳基、醚、卤代烷基、烷基碳酸酯、烷基醛、酮和它们的混合物。

[0024] 如本文所描述的那样,亚烷基可以是线性亚烷基、支化亚烷基或环脂族亚烷基(亚环烷基)。亚烷基是衍生自任何已知的烷基的二价烷基并且可以含有至多大约 20-30 个碳原子。亚烷基单体单元可以包含环烯、直链和 / 或支化亚烷基单元例如 $(-\text{CH}_2-$ 环己烷基 $-\text{CH}_2-)$ 的混合物。当涉及亚烷基时,它们还可以包括在亚烷基主碳链中取代有 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ 烷基的亚烷基。亚烷基还可以在亚烷基结构部分中包括一个或多个烯烃和 / 或炔烃基,其中烯烃是指双键,炔烃是指三键。不饱和键可以存在于环脂族结构内或存在于直链或支化的结构中,但是优选不与稠合芳族单元共轭。亚烷基结构部分可以本身是含双或三键的不饱和键。亚烷基可以含有取代基例如,羟基、羟烷基、羧酸、羧酸酯、烷基醚、烷氧基烷基、烷芳基、醚、卤代烷基、烷基碳酸酯、烷基醛和酮。取代基的其它实例是 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}$ 烷基、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (烷基)、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (O-烷基)、 $-\text{CH}(\text{烷基})-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{烷基})-\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}(\text{烷基})-\text{Br}$ 、 $-\text{CH}(\text{烷基})-\text{O}$ -烷基、 $-\text{CH}(\text{烷基})-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ -烷基、 $-\text{CH}(\text{烷基})-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (O-烷基)、 $-\text{HC}=\text{O}$ 、-烷基 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、烷基 $-\text{C}=\text{O}$ (O-烷基)、-烷基 $-\text{OH}$ 、-烷基-卤素、-烷基 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (烷基)、-烷基 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (O-烷基)和烷基 $-\text{HC}=\text{O}$ 。在一个实施方案中,亚烷基主链可以具有芳基取代基。实质上,亚烷基结构部分至少是二价烃基,含可能的取代基。因此,二价无环基团可以是亚甲基、亚乙基、正或异亚丙基、正-异或叔亚丁基、直链或支化的亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚癸基、亚十二烷基、亚十四烷基和亚十六烷基。1,1-或 1,2-亚乙基,1,1-、1,2-或 1,3-亚丙基,2,5-二甲基-3-己烯,2,5-二甲基-己-3-炔等。类似地,二价环状亚烷基可以是单环或含许多环状环的多环。单环结构部分的实例可以是 1,2-或 1,3-亚环戊基,1,2-、1,3-或 1,4-亚环己基等。双环亚烷基的实例可以是双环 [2.2.1] 亚庚基、双环 [2.2.2] 亚辛基、双环 [3.2.1] 亚辛基、双环 [3.2.2] 亚壬基和双环 [3.3.2] 亚癸基等。环状亚烷基还包括螺环亚烷基,其中与聚合物主链的连接经由环状或螺烷烃结构部分,如结构 8 所示,

[0025]



8.

[0026] 二价三环亚烷基的实例可以是三环 [5.4.0.0.^{2,9}] 亚十一烷基、三环 [4.2.1.2.^{7,9}] 亚十一烷基、三环 [5.3.2.0.^{4,9}] 亚十一烷基和三环 [5.2.1.0.^{2,6}] 亚癸基。二金刚烷基是亚烷基的实例。亚烷基结构部分的其它实例给出在图 1 中,它们可以单独地或作为混合物或重复单元在聚合物中。

[0027] 烷基一般是脂族烷基并且可以是含希望数目的碳原子和价态的环状或无环(即非环状)烷基。适合的无环基团可以是甲基,乙基,正或异丙基,正、异或叔丁基,直链或支化戊基,己基,庚基,辛基,癸基,十二烷基,十四烷基和十六烷基。除非另有说明,烷基是指 1-20 个碳原子的结构部分。环状烷基可以是单环或多环的。单环烷基的适合的实例包括取

代的环戊基、环己基和环庚基。取代基可以是这里描述的任何无环烷基。适合的二环烷基包括取代二环 [2. 2. 1] 庚烷、二环 [2. 2. 2] 辛烷、二环 [3. 2. 1] 辛烷、二环 [3. 2. 2] 壬烷和二环 [3. 3. 2] 癸烷等。三环烷基的实例包括三环 [5. 4. 0. 0.^{2,9}] 十一烷、三环 [4. 2. 1. 2.^{7,9}] 十一烷、三环 [5. 3. 2. 0.^{4,9}] 十二烷和三环 [5. 2. 1. 0.^{2,6}] 癸烷。本文提及的环状烷基可以具有任何无环烷基或芳基作为取代基。

[0028] 芳基包含 6-24 个碳原子, 包括苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基、联苯基、双-苯基, 三-苯基等。这些芳基可以进一步取代有上文提及的任何合适的取代基例如烷基、烷氧基、酰基或芳基。类似地, 合适的多价芳基根据需要可以用于本发明。二价芳基的代表性实例包括亚苯基、苯二甲基、亚萘基、亚联苯基等。

[0029] 烷氧基是指含 1-20 个碳原子的直链或支化链烷氧基, 并且包括例如, 甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬烷氧基、癸烷氧基、4-甲基己氧基、2-丙基庚氧基和 2-乙基辛氧基。

[0030] 芳烷基是指具有连接的取代基的芳基。该取代基可以是任何取代基例如烷基、烷氧基、酰基等。含 7-24 个碳原子的一价芳烷基的实例包括苯基甲基, 苯乙基, 二苯甲基, 1, 1- 或 1, 2- 二苯基乙基, 1, 1-, 1, 2-, 2, 2- 或 1, 3- 二苯基丙基等。本文描述的具有合乎需要价态的取代芳烷基的合适的组合可以用作多价芳烷基。

[0031] 在本发明的聚合物实施方案中, 所述聚合物包含至少一个在聚合物主链中的含 3 个或更多个稠合芳族环的单元、至少一个在聚合物主链中的含脂族结构部分的单元和至少一个包含选自取代的苯基、未取代的苯基、未取代的联苯基、取代的联苯基、取代的萘基和未取代的萘基的基团的单元。含 3 个或更多芳族单元的稠合芳族环和脂族结构部分如本文所述。聚合物可以不含任何含氮的侧结构部分。在一个实施方案中, 聚合物可以不含任何含氮的侧结构部分。苯基、联苯基和萘基上的取代基可以是至少一个提高聚合物在极性溶剂, 例如乳酸乙酯、PGMEA 和 PGME 中的溶解性的极性基团。取代基的实例是羟基、羟烷基、卤化物等。苯基、联苯基或萘基可以形成为主链的一部分或直接地或经由连接基例如金刚烷基、亚乙基等与聚合物主链连接, 并且其中单体单元的实例可以源自于单体例如羟基苯乙烯、苯酚、萘酚和羟基萘。苯酚和 / 或萘酚结构部分在聚合物主链中的结合对具有高碳含量的膜是优选的。取代的苯基、未取代的苯基、未取代的联苯基、取代的联苯基、取代的萘基或未取代的萘基的量可以占聚合物的大约 5 摩尔% - 大约 50 摩尔%, 或占聚合物的大约 20 摩尔% - 大约 45 摩尔%。当组合物的涂料溶剂是 PGMEA 或 PGMEA 和 PGME 的混合物时, 包含本发明的进一步含酚类和 / 或萘酚基团的聚合物的组合物是有用的。当将用边胶清除剂除去过量的组合物时, 特别是当所述边胶清除剂包含 PGMEA 或 PGMEA 和 PGME 的混合物时, 包含本发明的进一步含酚类和 / 或萘酚基团的聚合物的组合物也是有用的。也可以使用含乳酸乙酯的其它边胶清除剂。在一个实施方案中, 组合物包含这样一种聚合物, 即该聚合物包含至少一个在聚合物主链中的含 3 个或更多个稠合芳族环的单元、至少一个在聚合物主链中的含脂族结构部分的单元和至少一个含选自苯酚、萘酚和它们的混合物的基团的单元。可以使用芘作为稠合芳族结构部分。组合物可以进一步含有含 PGMEA 的溶剂。如本文所描述的那样, 其它添加剂可以用于组合物。

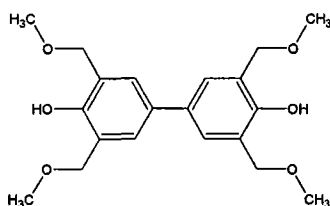
[0032] 本发明新型组合物的聚合物可以如下合成: 使 a) 至少一种含 3 个或更多个稠合芳族环的芳族化合物与 b) 至少一种基本上脂族的化合物反应, 所述稠合芳族环能够亲电取

代以致所述稠环形成聚合物的主链。所述芳族化合物可以选自提供所需芳族单元（更具体地说，结构 1-6 或 1'-6' 或等效物）的单体，并可以进一步选自化合物例如蒽、菲、芘、荧蒽、六苯并苯和苯并菲。所述稠合芳族环提供至少 2 个反应性氢，它们是亲电取代的部位。所述脂肪族化合物是基本上线性、支化或环状的能够在聚合物中形成脂族单元，此外还能够在酸存在下形成碳阳离子的取代或未取代的烷基化合物，并且可以选自化合物例如脂族二醇、脂族三醇、脂族四醇、脂族烯烃、脂族二烯等。可以使用能够在此前所述的新型组合物的聚合物中形成亚烷基单元的任何化合物。所述脂族单体的实例可以是 1,3- 金刚烷二醇、1,5- 金刚烷二醇、1,3,5- 金刚烷三醇、1,3,5- 环己烷三醇和双环戊二烯。还可以将其它单体添加到反应混合物中，例如苯酚和 / 或萘酚。在强酸，例如磺酸存在下催化反应。可以使用任何磺酸，它们的实例是三氟甲磺酸、九氟 丁烷磺酸、双全氟烷基酰亚胺、三全氟烷基碳化物或其它强的非亲核酸。反应可以在有或者没有溶剂的情况下进行。如果使用溶剂，则可以使用能够溶解固体组分的任何溶剂，特别是不与强酸反应的溶剂；可以使用溶剂例如氯仿、双 (2- 甲氧基乙基醚)、硝基苯、二氯甲烷和二甘醇二甲醚。可以在适合的温度下混合反应物适合的持续时间，直到形成聚合物。反应时间可以为大约 3 小时至大约 24 小时，反应温度可以为大约 80℃ 至大约 180℃。在合适的溶剂，例如甲醇、环己酮等中经由沉淀和洗涤离析和纯化聚合物。可以使用使聚合物反应、离析和纯化的已知技术。聚合物的重均分子量可以为大约 1000 至大约 50,000，或大约 1300 至大约 20,000。聚合物的折射指数 n （折射指数）和 k （吸收率）在所使用的曝光波长例如 193nm 下可以是折射指数为大约 1.3 至大约 2.0 和吸收率为大约 0.05 至大约 1.0。聚合物的通过元素分析测量的碳含量大于 80%，优选大于 85%。

[0033] 本发明新型组合物的聚合物可以具有图 2 所示的结构单元。

[0034] 本发明的新型组合物包含所述聚合物并且可以进一步包含交联剂。通常，交联剂是可以充当亲电试剂并且可以单独地或在酸存在下形成碳阳离子的化合物。因此，含基团例如醇、醚、酯、烯烃、甲氧基甲基氨基、甲氧基甲基苯基的化合物及其它含多个亲电部位的分子能够与所述聚合物交联。可以是交联剂的化合物的实例是 1,3- 金刚烷二醇、1,3,5- 金刚烷三醇、多官能化反应性苄基化合物、结构 (9) 的四甲氧基甲基 - 双酚 (TMOM-BP)、氨基塑料交联剂、甘脲、Cymels、Powderlinks 等。

[0035]



9

[0036] 包含所述聚合物的新型组合物还可以包含酸产生剂，和非必要的 所述交联剂。酸产生剂可以是能够在加热时产生强酸的热酸产生剂。用于本发明的热酸产生剂 (TAG) 可以是在加热时产生酸的任一种或多种热酸产生剂，该酸可以与所述聚合物反应并传播本发明中存在的聚合物的交联，尤其优选是强酸例如磺酸。优选地，热酸产生剂在大于 90℃ 下，更优选在大于 120℃ 下，甚至更优选在大于 150℃ 下被激活。热酸产生剂的实例是不含金属的铈盐和碘鎓盐，例如强非亲核酸的三芳基铈、二烷基芳基铈和二芳基烷基铈盐，强非亲核

酸的烷芳基碘鎓、二芳基碘鎓盐；和强非亲核酸的铵、烷基铵、二烷基铵、三烷基铵、四烷基铵盐。此外，共价热酸产生剂也认为是有用的添加剂例如烷基或芳基磺酸的 2- 硝基苄基酯及热分解产生游离磺酸的其它磺酸酯。实例是全氟烷基磺酸二芳基碘鎓、三（氟代烷基磺酰基）甲基化二芳基碘鎓、双（氟代烷基磺酰基）甲基化二芳基碘鎓、双（氟代烷基磺酰基）酰亚胺二芳基碘鎓、全氟烷基磺酸二芳基碘鎓季铵。不稳定酯的实例：2- 硝基苄基甲苯磺酸酯、2,4- 二硝基苄基甲苯磺酸酯、2,6- 二硝基苄基甲苯磺酸酯、4- 硝基苄基甲苯磺酸酯；苯磺酸酯如 2- 三氟甲基 -6- 硝基苄基 4- 氯苯磺酸酯、2- 三氟甲基 -6- 硝基苄基 4- 硝基苯磺酸酯；酚类磺酸酯如苯基 4- 甲氧基苯磺酸酯；三（氟代烷基磺酰基）甲基化季铵和双（氟代烷基磺酰基）酰亚胺季烷基铵；有机酸的烷基铵盐，如 10- 樟脑磺酸的三乙基铵盐。各种芳族（蒽、萘或苯衍生物）磺酸胺盐可以用作 TAG，包括美国专利号 3,474,054、4,200,729、4,251,665 和 5,187,019 中公开的那些。优选地，TAG 将在 170-220℃ 之间的温度下具有非常低的挥发性。TAG 的实例是 King Industries 以 Nacure 和 CDX 品名销售的那些。此类 TAG 是 Nacure 5225 和 CDX-2168E，该 CDX-2168E 是由 King Industries, Norwalk, Conn. 06852, USA 以在丙二醇甲基醚中的 25-30% 活度供应的十二烷基苯磺酸胺盐。

[0037] 新型组合物可以进一步含有已知的光酸产生剂中的至少一种，它们的实例是但不限于鎓盐、磺酸酯化合物、硝基苄基酯、三嗪等。优选的光酸产生剂是鎓盐和羟基酰亚胺的磺酸酯，具体来说，二苯基碘鎓盐，三苯基铊盐，二烷基碘鎓盐，三烷基铊盐和它们的混合物。这些光酸产生剂不一定光解，而是热分解而形成酸。

[0038] 本发明的抗反射涂料组合物可以含有占总固体的 1wt% - 大约 15wt% 所述稠合芳族聚合物，优选 4wt% - 大约 10wt%。当用于组合物时，交联剂可以按占总固体的大约 1wt% - 大约 30wt% 存在。所述热酸产生剂可以按抗反射涂料组合物的总固体计以大约 0.1- 大约 10wt%，优选 0.3-5wt%（按固体计），更优选 0.5-2.5wt%（按固体计）引入。

[0039] 将抗反射涂料组合物的固体组分与溶解该抗反射涂料的固体组分的溶剂或溶剂混合物混合。对抗反射涂料组合物适合的溶剂可以包括，例如，二醇醚衍生物例如乙基溶纤剂、甲基溶纤剂、丙二醇一甲醚、二乙二醇一甲醚、二乙二醇一乙醚、二丙二醇二甲基醚、丙二醇正丙基醚或二乙二醇二甲醚；二醇醚酯衍生物例如乙基溶纤剂乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯或丙二醇一甲醚乙酸酯；羧酸酯例如乙酸乙酯、乙酸正丁酯和乙酸戊酯；二元酸的羧酸酯例如二乙氧基化物和丙二酸二乙酯；二醇的二羧酸酯例如乙二醇二乙酸酯和丙二醇二乙酸酯；和羟基羧酸酯例如乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙醇酸乙酯和乙基 -3- 羟基丙酸酯；酮酯例如丙酮酸甲酯或丙酮酸乙酯；烷氧基羧酸酯例如 3- 甲氧基丙酸甲酯、3- 乙氧基丙酸乙酯、2- 羟基 -2- 甲基丙酸乙酯或甲基乙氧基丙酸酯；酮衍生物例如甲基乙基酮、乙酰基丙酮、环戊酮、环己酮或 2- 庚酮；酮醚衍生物例如二丙酮醇甲基醚；酮醇衍生物例如丙酮醇或二丙酮醇；内酯例如丁内酯；酰胺衍生物例如二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺，茴香醚和它们的混合物。

[0040] 所述抗反射涂料组合物包含所述聚合物，并且可以添加其它组分以提高涂层的性能，例如单体染料、低级醇（C₁-C₆ 醇）、表面流平剂、粘合促进剂、消泡剂等。

[0041] 因为将抗反射膜涂覆在基材上面并还进行干蚀刻处理，所以希望薄膜具有足够低的金属离子含量和足够的纯度以致半导体器件的性能不会受到不利影响。可以使用处理如让聚合物溶液经过离子交换柱，过滤和萃取过程来降低金属离子的浓度和减少颗粒。

[0042] 在曝光波长下新型组合物的吸收参数 (k) 当使用椭率测量术测量时为大约 0.05- 大约 1.0, 优选大约 0.1- 大约 0.8。在一个实施方案中, 所述组合物在曝光波长下具有大约 0.2- 大约 0.5 的 k 值。抗反射涂层的折射指数 (n) 也被优化并且可以为 1.3- 大约 2.0, 优选 1.5- 大约 1.8。可以使用椭率计, 例如 J. A. Woollam WVASE VU-302™ 椭率计计算 n 和 k 值。k 和 n 的最佳范围的精确值取决于所使用的曝光波长和应用类型。通常, 对于 193nm, k 的优选范围为大约 0.05- 大约 0.75, 对于 248nm, k 的优选范围为大约 0.15- 大约 0.8。

[0043] 新型抗反射涂料组合物的通过元素分析测量的碳含量大于 80wt % 或大于 85wt %。

[0044] 使用为本领域技术人员熟知的技术将抗反射涂料组合物涂覆在基材上, 如浸涂、旋涂或喷涂。抗反射涂层的膜厚度为大约 15nm- 大约 400nm。在热板或对流烘箱上将涂层进一步加热足够长的时间以除去任何残留溶剂和引起交联, 并因此使抗反射涂层不溶解以防止该抗反射涂层和待涂在它上面的层之间的掺合。优选的温度范围为大约 90℃ - 大约 280℃。

[0045] 可以将其它类型的抗反射涂料涂在本发明涂层的上面。通常, 使用具有高耐氧蚀刻性的抗反射涂层, 例如含硅基团, 例如硅氧烷、官能化硅氧烷、倍半硅氧烷或降低蚀刻速率的其它结构部分等的抗反射涂层以致该涂层可以充当图案转移的硬掩模。硅涂层可以是可旋涂的或化学蒸气沉积的。在一个实施方案中, 用本发明新型组合物的第一膜涂覆基材并将含硅的另一种抗反射涂料的第二涂层涂在该第一膜上面。第二涂层可以具有大约 0.05-0.5 的吸收率 (k) 值。然后将光致抗蚀剂的膜涂在该第二涂层上。成像过程在图 3 进行了举例说明。

[0046] 然后在最上面的抗反射涂层之上涂覆光致抗蚀剂的膜并加以烘烤以基本上除去光致抗蚀剂溶剂。在涂覆步骤之后可以使用本领域中熟知的方法施涂边胶清除剂以清洁基材的边缘。

[0047] 其上形成有抗反射涂层的基材可以是通常用于半导体工业的任何基材。适合的基材包括, 但不限于, 低介电常数材料、硅、涂有金属 表面的硅基材、镀铜的硅晶片、铜、铝、聚合物树脂、二氧化硅、金属、掺杂的二氧化硅、氮化硅、钽、多晶硅、陶瓷、铝 / 铜混合物; 砷化镓和其它的那些 III/V 族化合物。基材可以包括许多由上述材料制成的层。

[0048] 光致抗蚀剂可以是用于半导体工业的任何类型的光致抗蚀剂, 只要在该光致抗蚀剂和抗反射涂层中的光活性化合物在用于成像方法的曝光波长下显著地吸收。

[0049] 迄今为止, 存在数种主要的在小型化和 248nm、193nm、157nm 和 13.5nm 的这些辐射中提供显著进步的深紫外线 (uv) 曝光技术。用于 248nm 的光致抗蚀剂通常基于取代的聚羟基苯乙烯和它的共聚物 / 鎓盐, 例如在 US 4, 491, 628 和 US 5, 350, 660 中描述的那些。另一方面, 用于在 193nm 和 157nm 下曝光的光致抗蚀剂要求非芳族聚合物, 因为芳族化合物在这种波长下是不透明的。US 5, 843, 624 和 US 6, 866, 984 公开了可用于 193nm 曝光的光致抗蚀剂。通常, 含有脂环烃的聚合物用于在小于 200nm 曝光的光致抗蚀剂。出于许多原因将脂环烃引入该聚合物中, 主要因为它们具有相对较高的改进耐蚀刻性的碳: 氢比, 它们还提供在低波长下的透明性且它们具有相对较高的玻璃化转变温度。US 5, 843, 624 公开了通过将马来酸酐和不饱和环状单体自由基聚合获得的用于光致抗蚀剂的聚合物。可以

使用任何已知的类型的 193nm 光致抗蚀剂,如 US 6,447,980 和 US 6,723,488 中描述的那些,和在此引入作为参考。在 157nm 下敏感的并且基于具有侧挂氟醇基团的氟化聚合物的两类基本光致抗蚀剂已知在该波长下是基本透明的。一类 157nm 氟醇光致抗蚀剂衍生自含有诸如氟化降冰片烯之类的基团的聚合物,并且使用金属催化聚合或自由基聚合与其它诸如四氟乙烯之类的透明单体均聚合或共聚合 (US 6,790,587 和 US6,849,377)。通常,这些材料产生更高的吸光度但是由于它们较高的脂环含量因此具有良好的耐等离子蚀刻性。最近,描述了一类 157nm 氟醇聚合物,其中聚合物主链衍生自诸如 1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯的不对称二烯的环聚 (US 6,818,258) 或氟二烯与烯烃的共聚 (US 6,916,590)。这些材料在 157nm 产生可接受的吸光率,由于它们与该氟代降冰片烯聚合物相比具有更低的脂环含量,因此具有更低的耐等离子蚀刻性。通常可以将这两类聚合物共混以提供第一种聚合物类型较高的耐蚀刻性和第二种聚合物类型在 157nm 下较高的透明性之间的平衡。吸收 13.5nm 的超紫外辐射 (EUV) 的光致抗蚀剂也是有用的并且是在本领域中已知的。所述新型涂料也可以用于纳米压印和电子束平版印刷。

[0050] 在涂覆过程之后,将光致抗蚀剂成像曝光。可以使用典型的曝光设备进行曝光。然后在显影剂水溶液中将经曝光的光致抗蚀剂显影以除去经处理的光致抗蚀剂。显影剂优选是含例如,氢氧化四甲基铵 (TMAH) 的碱性水溶液。显影剂可以进一步包含表面活性剂。在显影之前和曝光之后,可以将任选的加热步骤引入该过程。

[0051] 光致抗蚀剂的涂覆和成像方法是为本领域技术人员所熟知的并且为所使用的特定类型的光致抗蚀剂而进行优化。然后在适合蚀刻室中,采用蚀刻气体或气体的混合物将图案化基材干蚀刻以除去抗反射膜或抗反射涂料的多个层的曝光部分,剩余的光致抗蚀剂充当蚀刻掩模。各种蚀刻性气体在本领域中已知用于蚀刻有机抗反射涂层,例如含 O_2 、 CF_4 、 CHF_3 、 Cl_2 、 HBr 、 SO_2 、 CO 等的那些。

[0052] 为了所有目的,上面涉及的每篇文献在此以其全文引入作为参考。以下特定实施例将详细说明本发明组合物的制备和使用方法。然而,这些实施例不意于以任何方式限制或约束本发明的范围并且不应该看作是在提供为了实践本发明所必须唯一使用的条件、参量或数值。

实施例

[0053] 基于 J. A. Woollam VASE32 椭率计测量下面实施例中的抗反射涂层的折射指数 (n) 和吸收率 (k) 值。

[0054] 在凝胶渗透色谱上测量聚合物的分子量。

[0055] 实施例 1:聚合物的合成

[0056] 制备由溶于 10ml 硝基苯的 1.8157 克 (8.977×10^{-3} 摩尔) 茈、1.51 克 (8.977×10^{-3} 摩尔) 1,3-金刚烷二醇和 0.15 克三氟甲磺酸构成的溶液,将它加入用氮气缓慢吹扫的圆底烧瓶。在油浴中将反应物加热到 100°C 并在该温度下保持搅拌一整夜。此后,将反应混合物沉淀到 500ml 甲醇中。风干回收的固体,然后溶解到 10ml 环己酮中并再一次沉淀到甲醇中。将从这种沉淀离析的材料溶解到 10ml 环己酮中并沉淀到 500ml 己烷中。在干燥之后,回收到 1.94 克聚合物 (58% 产率)。聚合物具有 2,200 的重均分子量 M_w 和 2 的多分散度。质子 NMR 是:1-3.2ppm (金刚烷单元)、7.3-9.2ppm (茈单元),在积分中具有 3.75 : 5

的比例,说明存在过量的金刚烷基衍生的单元。

[0057] 从所述聚合物和环己酮按 5wt% 的混合物旋涂膜,并在 110℃ 下烘烤。该膜在 193nm 下具有下列光学性能: $n = 1.68$ 且 $k = 0.39$ 。

[0058] 实施例 2

[0059] 通过使用实施例 1 的聚合物制备溶液并配制为在环己酮中的 2.5wt% 固体溶液,该固体溶液还由 3wt% 九氟丁磺酸二苯基碘鎓(热酸产生剂, TAG) 和 10% TMOM-BP(交联剂) 构成。在 1,500rpm 下旋涂这一溶液 3 分钟并在 250℃ 下烘烤 1min。在 250℃ 下固化 1min 后,该膜在 1 分钟浸泡试验中不受环己酮、PGMEA、PGME 或 70/30PGMEA 和 PGME 的混合物影响。然而,在这种固化之前,可以用环己酮进行边胶清除。

[0060] 实施例 3:聚合物的合成

[0061] 将芘(20.2g, 0.1 摩尔)、1,3-金刚烷二醇(8.41g, 0.05 摩尔)和氯仿(100g)投入配备有搅拌器、冷凝器和热表的 500ml 烧瓶,并在氮气下在室温下混合 10 分钟。添加全氟丁烷磺酸(3.0g)并加热到回流保持 10 小时。在冷却到室温后添加氯仿(100g)和水(100g),并还添加 3.65g 氢氧化四甲基铵(TMAH) 25% 水溶液并搅拌 30 分钟。将反应混合物转移至分液漏斗中并用去离子(DI) 水萃取三次。使用旋转蒸发器蒸发溶剂至非常浓缩的浆料并投入 1.5 升甲醇。形成沉淀物,并过滤和干燥固体。将聚合物再溶解在 74g 氯仿中并从 1.5 升己烷再沉淀,滤过 Buckner 漏斗并在真空烘箱中干燥。产率是 65%,重均分子量是 M_w 1890,多分散度是 1.85。

[0062] 实施例 4

[0063] 制备为在环己酮中的 5wt% 固体溶液的配方,该固体溶液含有实施例 3 的聚合物(2.5g)、1.0g 为在 70 : 30PGMEA : PGME 溶液中的 10% 溶液的十二烷基苯磺酸(DBSA) 和 0.25g TMOM-BP(交联剂)。在 1,500rpm 下旋涂这一溶液 3 分钟并在 250℃ 下烘烤 1 分钟。在 250℃ 下固化 1 分钟后,该膜在 1min 浸泡试验中不受环己酮、PGMEA、PGME 或 70/30PGMEA 和 PGME 的混合物影响。然而,在这种固化之前,可以用 70/30PGMEA 和 PGME 的混合物进行边胶清除。测量光学性能并发现在 193nm 下 $n = 1.64$, $k = 0.55$ 。

[0064] 实施例 5:聚合物的合成

[0065] 使用芘(20.2g, 0.1 摩尔)和 1,3-金刚烷二醇(16.8g, 0.1 摩尔)作为单体重复实施例 3。以 60% 的产率,1857 的重均分子量 M_w 和 1.9 的多分散度获得聚合物。

[0066] 实施例 6

[0067] 制备为在环己酮中的 5wt% 固体溶液的配方,该固体溶液含有实施例 5 的聚合物(2.5g)、1.0g 为在 70 : 30PGMEA : PGME 溶液中的 10% 溶液的 DBSA 和 0.25g TMOM-BP(交联剂)。在 1,500rpm 下旋涂这一溶液 3 分钟并在 250℃ 下烘烤 1 分钟。在 250℃ 下固化该膜 1min 后,该膜在 1min 浸泡试验中不受环己酮、PGMEA、PGME 或 70/30PGMEA 和 PGME 的混合物影响。然而,在这种固化之前,可以用 70/30PGMEA 和 PGME 的混合物进行边胶清除。膜的光学性能测得为在 193nm 下 $n = 1.64$, $k = 0.50$ 。

[0068] 实施例 7:聚合物的合成

[0069] 将芘(20.2g, 0.1 摩尔)、1,3-金刚烷二醇(8.41g, 0.05 摩尔)和 2-甲氧基乙基醚(150g)投入配备有搅拌器、冷凝器和热表的 500ml 烧瓶,并在氮气下在室温下混合 10 分钟。添加全氟丁烷磺酸(3.0g)并加热到回流保持 10 小时。允许该反应混合物冷却至室温

并没入 2 升甲醇。过滤沉淀物。在己烷中将该聚合物制浆,过滤并用己烷洗涤,并在真空下干燥。将干聚合物溶于氯仿并转移至分液漏斗,然后添加 水 (500g) 和 3.6g TMAH(25%水溶液)。用 DI 水洗涤有机层三次。通过在旋转蒸发器中蒸发氯仿浓缩该溶液并从 2.0 升己烷沉淀,滤过 Buckner 漏斗并在真空烘箱中干燥。聚合物的产率是 55%,重均分子量 M_w 是 1312,多分散度是 1.72。

[0070] 实施例 8

[0071] 制备为在环己酮中的 5wt% 固体溶液的配方,该固体溶液含有实施例 7 的聚合物 (2.5g)、1.0g 为在 70 : 30PGMEA : PGME 溶液中的 10% 溶液的 DBSA 和 0.25g TMOM-BP (交联剂)。在 1,500rpm 下旋涂这一溶液 3 分钟并在 250°C 下烘烤 1min。在 250°C 下固化该膜 1min 后,该膜在 1min 浸泡试验中不受环己酮、PGMEA、PGME 或 70/30PGMEA 和 PGME 的混合物影响。然而,在这种固化之前,可以用 70/30PGMEA 和 PGME 的混合物进行边胶清除。膜的光学性能测得为在 193nm 下 $n = 1.64$, $k = 0.59$ 。

[0072] 实施例 9 :聚合物的合成

[0073] 用 芘 (20.2g, 0.1 摩尔)、1,3- 金刚烷二醇 (16.8g, 0.1 摩尔) 重复实施例 7 并获得产率为 50%,分子量 M_w 1312 和多分散度 1.61 的聚合物。

[0074] 实施例 10

[0075] 制备为在 46.25g 环己酮中的 5wt% 固体溶液的配方,该固体溶液含有实施例 9 的聚合物 (2.5g)、1.0g 为在 70 : 30PGMEA : PGME 溶液中的 10% 溶液的 DBSA 和 0.25g TMOM-BP (交联剂)。在 1,500rpm 下旋涂这一溶液 3 分钟并在 250°C 下烘烤 1min。在 250°C 下固化该膜 1min 后,该膜在 1min 浸泡试验中不受环己酮、PGMEA、PGME 或 70/30PGMEA 和 PGME 的混合物影响。然而,在这种固化之前,可以用 70/30PGMEA 和 PGME 的混合物进行边胶清除。膜的光学性能测得为在 193nm 下 $n = 1.64$, $k = 0.51$ 。

[0076] 实施例 11 :聚合物的合成

[0077] 将 芘 (10.2g, ~ 0.05 摩尔) 和 1,3- 金刚烷二醇 (AD- 二醇, 3.0g, ~ 0.017 摩尔)、双环戊二烯 (DCPD, 6.5g, 0.05 摩尔) 加入配备有搅拌器、冷凝器、热表和 N_2 扫描的 500ml、4 颈圆底烧瓶中。添加 150g 二甘醇二甲醚,在氮气下混合 10 分钟并添加 3.0g 九氟丁烷磺酸 (PFBS)。在 150°C 下将烧瓶加热到回流,保持 6 小时。在反应之后,将烧瓶冷却至室温并添加 4g TMAH(25%水溶液)。搅拌混合物一小时并没入 3 升甲醇;形成沉淀物,让该沉淀物滤过 Buckner 漏斗,用己烷洗涤并在真空下干燥而获得 9.8g 聚合物 (50%产率)。结果示于表 1 中。

[0078] 光学测量:称重 0.125g 聚合物 (得自实施例 11) 和 9.875g 环己酮加入 20ml 指管。允许该混合物混合直到所有材料变得可溶。用 0.2 μm 膜滤器过滤该均匀溶液。在 4"硅晶片上在 2000rpm 下旋涂这一滤液。在热板上在 250°C 下烘烤该涂覆的晶片 60 秒。然后,用 J. A. Woollam Co. Inc. 制造的 VASE 椭率计测量 n 和 k 值。对于 193nm 辐射,该膜的光学常数 n 和 k 分别是 1.63 和 0.37。

[0079] 实施例 12 :聚合物的合成

[0080] 将 芘 (20.2g, ~ 0.1 摩尔) 和 1,3- 金刚烷二醇 (AD- 二醇, 3.30g, ~ 0.02 摩尔)、双环戊二烯 (DCPD, 13.2g, 0.05 摩尔) 输入配备有搅拌器、冷凝器、热表和 N_2 扫描的 500ml、4 颈圆底烧瓶。添加 150g 二甘醇二甲醚,在氮气下混合 10 分钟并添加 3.0g 九氟丁烷磺酸。

在 150℃下将烧瓶加热到回流,保持 6 小时。将反应混合物添加到 3 升甲醇中,同时搅拌并允许混合一小时。形成沉淀物,让它滤过 Buckner 漏斗,并在真空下干燥。离析粗聚合物。将粗聚合物溶解在 100ml 氯仿中并添加 4g TMAH(25%溶液)并用水洗涤三次。收集有机层并在真空下蒸发氯仿并将聚合物再溶解在最低量的氯仿中并没入 4 升己烷。形成沉淀物并通过 Buckner 漏斗分离,用己烷洗涤并在真空下干燥,而获得 33%产率。结果示于表 1 中。

[0081] 光学测量:称重 0.125g 聚合物和 9.875g 环己酮加入 20ml 指管。允许该混合物混合直到所有材料变得可溶。用 0.2 μm 膜滤器过滤该均匀溶液。在 4"硅晶片上在 2000rpm 下旋涂这一滤液。

[0082] 在热板上在 250℃下烘烤该涂覆的晶片 60 秒。然后,用 J. A. Woollam Co. Inc. 制造的 VASE 椭率计测量 n 和 k 值。对于 193nm 辐射,该膜的光学常数 n 和 k 分别是 1.62 和 0.34。

[0083] 表 1 提供了实施例 11 和 12 的合成和结果的综述。

[0084] 表 1:实施例 11 和 12 的合成、制备和结果

[0085]

实施例	芘	AD- 二醇	DCPD	酸	Mw/pd	产率	n/k
11	0.05 摩尔	0.017 摩尔	0.05 摩尔	PFBS	3358/3.31	50%	1.63/0.37
12	0.1 摩尔	0.02 摩尔	0.1 摩尔	PFBS	5240/4.54	33%	1.62/0.34

[0086] Mw/pd:重均分子量 / 多分散度

[0087] 实施例 13

[0088] 浸泡试验:称重 1.00g 聚合物(得自实施例 11)、0.1g TMOM-BP、0.4g 为在 70 : 30PGMEA : PGME 中的 10%溶液的十二烷基苯磺酸:三乙胺盐(DBSA : E,TAG)、18.5g 环己酮加入 30ml 指管。允许该混合物混合直到所有材料变得可溶。用 0.2 μm 膜滤器过滤该均匀溶液。在 4"硅晶片上在 2000rpm 下旋涂这一滤液。在热板上在 250℃下烘烤该涂覆的晶片 60 秒。在烘烤之后,将该晶片冷却至室温并部分地浸没在 PGME 中 30 秒。检查晶片的两半的膜厚度改变。由于有效的交联,没有观察到膜损失。

[0089] 实施例 14

[0090] 浸泡试验:称重 1.00g 聚合物(得自实施例 12)、0.1g TMOM-BP、0.4g 为在 70 : 30PGMEA : PGME 中的 10%溶液的 DBSA : E TAG 和 18.5g 环己酮加入 30ml 指管。允许该混合物混合直到所有材料变得可溶。用 0.2 μm 膜滤器过滤该均匀溶液。在 4"硅晶片上在 2000rpm 下旋涂这一滤液。在热板上在 250℃下烘烤该涂覆的晶片 60 秒。在烘烤之后,将该晶片冷却至室温并部分地浸没在 PGME 中 30 秒。检查晶片的两半的膜厚度改变。由于有效的交联,没有观察到膜损失。

[0091] 实施例 15:聚合物的合成

[0092] 将芘(20.2g, ~ 0.1 摩尔)和双环戊二烯(DCPD 6.61g, 0.05 摩尔)输入配备有搅拌器、冷凝器、热表和 N₂ 扫描的 500ml 4 颈圆底烧瓶。添加 150g 二甘醇二甲醚,在氮气下混合 10 分钟并添加 3.0g 九氟丁烷磺酸。在 150℃下将烧瓶加热到回流,保持 6 小时。将反应混合物添加到 3 升甲醇中,同时搅拌并允许混合一小时。形成沉淀物,让它滤过 Buckner 漏斗,在真空下干燥。离析粗聚合物。将粗聚合物溶解在 100ml 氯仿中并添加 2g TMAH(25%水溶液)并用水洗涤三次。收集有机层并在真空下蒸发氯仿并再溶解在最低量的氯仿中并

没入 4 升己烷。通过 Buckner 漏斗分离沉淀物,用己烷洗涤并在真空下干燥,而获得 33% 产率。结果示于表 2 中。

[0093] 光学测量:称重 0.125g 上述聚合物和 9.875g 环己酮加入 20ml 指管。允许该混合物混合直到所有材料变得可溶。用 0.2 μ m 膜滤器过滤该均匀溶液。在 4" 硅晶片上在 2000rpm 下旋涂这一滤液。在热板上在 250℃ 下烘烤该涂覆的晶片 60 秒。然后,用 J. A. Woollam Co. Inc. 制造的 VASE 椭率计测量 n 和 k 值。对于 193nm 辐射,该膜的光学常数 n 和 k 分别是 1.58 和 0.29。

[0094] 实施例 16:聚合物的合成

[0095] 对于实施例 15 和 16,用 0.1 摩尔茈重复实施例 15,并将结果给出在表 2 中。

[0096] 表 2:实施例 15 和 16 的合成、制备和结果

[0097]

实施例	茈	DCPD	酸	Mw/pd	产率	n & k
15	0.05 摩尔	0.05 摩尔	PFBS	5824/2.03	15%	1.58/0.29
16	0.1 摩尔	0.05 摩尔	PFBS	5244/1.85	15%	1.58/0.29

[0098] 实施例 17

[0099] 浸泡试验:称重 1.00g 聚合物(得自实施例 15)、0.1g TMOM-BP、0.4g 为在 70 : 30PGMEA : PGME 中的 10% 溶液的 DBSA : E TAG 和 18.5g 环己酮加 30ml 指管。允许该混合物混合直到所有材料变得可溶。用 0.2 μ m 膜滤器过滤该均匀溶液。在 4" 硅晶片上在 2000rpm 下旋涂这一滤液。在热板上在 250℃ 下烘烤该涂覆的晶片 60 秒。在烘烤之后,将该晶片冷却至室温并部分地浸没在 PGME 中 30 秒。检查晶片的两半 的膜厚度改变。由于有效的交联,没有观察到膜损失。

[0100] 实施例 18

[0101] 浸泡试验:称重 1.00g 聚合物(得自实施例 16)、0.1g TMOM-BP、0.4g 为 10% 溶液的 DBSA : E TAG 和 18.5g 环己酮加入 30ml 指管。允许该混合物混合直到所有材料变得可溶。用 0.2 μ m 膜滤器过滤该均匀溶液。在 4" 硅晶片上在 2000rpm 下旋涂这一滤液。在热板上在 250℃ 下烘烤该涂覆的晶片 60 秒。在烘烤之后,将该晶片冷却至室温并部分地浸没在 PGME 中 30 秒。检查晶片的两半的膜厚度改变。由于有效的交联,没有观察到膜损失。

[0102] 溶剂中的浸泡试验(如上面实施例中那样进行)表明新型涂膜是交联的并且不溶于用来在该新型层上面涂覆的层的涂层的典型溶剂。可以在该抗反射涂层上面涂覆光致抗蚀剂并成像。然后可以干蚀刻该抗反射涂层。

[0103] 实施例 19

[0104] 同时使用表 3 中示出的氧化和富氟烃蚀刻条件在 NE-5000N(ULVAC) 上测量抗反射涂层的涂层的总共蚀刻速率。将抗反射涂膜(实施例 10 和 13)和大约 250nm 厚度的 193nm 光致抗蚀剂 **AZ®** AX1120P(可以从 **AZ®** Electronic Materials, Somerville, New Jersey, USA 获得)涂覆在 8in 硅晶片上,在 240℃ 下烘烤 1 分钟。在 20 秒蚀刻前后进行在 Nanospec 8000 上的各个膜厚测量程序,该程序使用通过膜的 VASE 分析和 5 点检查获得的 Cauchy' s 材料依赖性常数。然后通过用膜厚度差值除以蚀刻次数计算蚀刻速率。

[0105] 下表 4 和 5 中的蚀刻速率数据揭示蚀刻速率屏蔽能力。两种茈树脂揭示它们与 193nm 光致抗蚀剂相比耐蚀刻得多。

[0106] 表 3:总共蚀刻速率研究中使用的蚀刻条件

[0107]

蚀刻条件	氧化条件	氟烃条件
气体	Cl ₂ /O ₂ /Ar, 24/6/25SCCM	CF ₄ /O ₂ /Ar, 50/20/150SCCM
工艺压力	1.6Pa	5Pa

[0108] 板温度 :20℃ ;RF 功率 :500W,具有 50W 偏差。

[0109] 表 4 :使用氧化条件的蚀刻速率

[0110]

配方	蚀刻速率 (Å/min)	相对蚀刻速率
实施例 10	1127.167	0.57
实施例 13	1159.233	0.58
AX1120P	1986.367	1.00

[0111] 表 5 :使用氟烃条件的蚀刻速率

[0112]

配方	蚀刻速率 (Å/min)	相对蚀刻速率
实施例 10	1998.844	0.76
实施例 13	2099.333	0.80
AX1120P	2625.2	1.00

[0113] 实施例 20

[0114] 光刻

[0115] 使用实施例中对膜制备概括的相同工艺条件用 300nm 实施例 10 的涂层涂覆涂有 500nm 化学蒸气沉积的 SiO₂ 的 8in 晶片。在实施例 10 的涂层上涂覆 S14(含硅底部抗反射涂层),并在 240℃下烘烤 60 秒以固化。然后在上面涂覆 AZ ArF1120P 光致抗蚀剂并在 100℃下软烘烤 30 秒。使用 193nm 曝光工具将该光致抗蚀剂成像曝光,在 120℃下烘烤以放大潜像,然后在 0.26N TMAH 水溶液中显影。

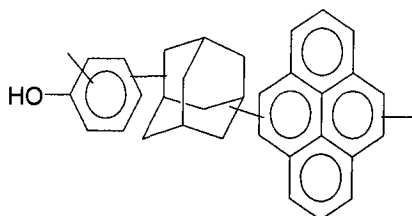
[0116] 蚀刻

[0117] 通过进行三个图像转移蚀刻步骤将图像转移到 SiO₂ 中。首先是图像从光致抗蚀剂到 Si 底部抗反射涂层中的转移,这使用可以与表 3 中的氟烃条件相似的氟烃型蚀刻化学作用。其次是 Si-底部抗反射涂层图像到实施例 10 的芘涂层中的转移,这使用可以与表 3 中的氟烃条件相似的氧蚀刻化学作用。最后的转移是从芘涂层到 SiO₂ 基材中并使用与表 3 中的氟烃条件类似的氟烃型蚀刻化学作用。在转移步骤中间,可以进行前一个掩模的温和和各向同性剥离。

[0118] 实施例 21

[0119] 聚(芘-共聚-苯酚-共聚-金刚烷二醇)的合成

[0120]



[0121] 将芘 (20.25g, ~ 0.1 摩尔)、1,3-金刚烷二醇 (16.8g, ~ 0.1 摩尔) 和苯酚 (9.41g, ~ 0.1 摩尔) 输入配备有搅拌器、冷凝器、DeanStark 分水器、热表和 N₂ 扫描的 500mL 4 颈圆底烧瓶。添加 140g 二甘醇二甲醚和 40g 环戊基甲基醚,在氮气下混合 10 分钟

并添加 1.50g 三氟甲磺酸。在 140℃ 下将烧瓶加热到回流,保持 3 小时。在反应之后,将烧瓶冷却至室温。将反应混合物没入 1.4 升甲醇,让形成的沉淀物滤过 Buckner 漏斗并在真空下干燥。将粗聚合物再溶解在环戊基甲基醚中并用水洗涤 3 次,然后与 1.5 升己烷混合并形成沉淀物。过滤该混合物,用己烷洗涤并在真空下干燥,形成 9.8g 聚合物,产率 45%。

[0122] 实施例 22 和 23

[0123] 用如表 6 所示的不同浓度的单体如实施例 21 中那样重复反应。

[0124] 表 6 : (芘 / 金刚烷二醇 / 苯酚) 聚合物

[0125]

实施例 / 聚合物实施例	芘	苯酚	AD- 二醇	Mw/Pd	产率 (%)	n/k	ArF 稀释剂 中的聚合 物溶解性
24/21	0.1 摩尔	0.1 摩尔	0.1 摩尔	2521/1.6	45	1.50/0.55	良好
25/22	0.1 摩尔	0.1 摩尔	0.1 摩尔	5085/2.5	59	1.52/0.57	良好
26/23	0.25 摩尔	0.25 摩尔	0.25 摩尔	3660/1.81	54	1.52/0.58	良好

[0126] ArF 稀释剂是 70 : 30PGMEA : PGME

[0127] 实施例 24-26

[0128] 聚合物实施例 21-23 的 N & K 测量 : 称重 0.125g 聚合物 (实施例 21-23) 和 9.875g ArF 稀释剂 (70 : 30PGMEA : PGME) 加入 20mL 指管。允许该混合物混合直到所有材料变得可溶。用 0.2 μ m 膜滤器过滤该均匀溶液。在 4" 硅晶片上在 2000rpm 下旋涂这一滤液。在热板上在 250℃ 下烘烤该涂覆的晶片 60 秒。然后,用 J. A. Woollam Co. Inc. 制造的 VASE 椭率计测量 n 和 k 值。膜在 193nm 辐射下的光学常数 n 和 k 示于表 6n/k 栏中。

[0129] 对组合物交联检测的浸泡试验 : 称重 1.00g 聚合物 (分别由实施例 21-23 制备)、0.1g TMOM、0.4g 为 10% 溶液的 DBSA : E TAG 和 18.5g ArF 稀释剂加入 30mL 指管。允许该混合物混合直到所有材料变得可溶。用 0.2 μ m 膜滤器过滤该均匀溶液。在 4" 硅晶片上在 2000rpm 下旋涂这一滤液。在热板上在 250℃ 下烘烤该涂覆的晶片 60 秒。在烘烤之后,将该晶片冷却至室温并部分地浸没在 PGME 中 30 秒。检查晶片的两半的膜厚度改变,在实施例 21-23 的暴露于 PGMEA 中的膜中没有观察到膜损失,因此膜存在有效的交联。

[0130] 实施例 27 : 聚 (芘 - 共聚 -1- 萘酚 - 共聚 - 金刚烷二醇) 的合成

[0131] 将芘 (20.25g, $\sim$ 0.1 摩尔) 和 1,3- 金刚烷二醇 (16.8g, $\sim$ 0.1 摩尔)、1- 萘酚 (14.4g, $\sim$ 0.1 摩尔) 输入配备有搅拌器、冷凝器、Dean Stark 分水器、热表和 N₂ 扫描的 500mL 4 颈圆底烧瓶。添加 140g 二甘醇二甲醚和 40g 环戊基甲基醚,在氮气下混合 10 分钟并添加 1.50g 三氟甲磺酸。在 140℃ 下将烧瓶加热到回流,保持 3 小时。在反应之后,将烧瓶冷却至室温。将反应混合物与 1.4 升甲醇混合并形成沉淀物。让沉淀物滤过 Buckner 漏斗并在真空下干燥。将粗聚合物再溶解在环戊基甲基醚中,用水洗涤 3 次,然后在 1.5 升己烷中混合。形成沉淀物,过滤,用己烷洗涤并在真空下干燥。获得 24.3g 聚合物,产率为 47%。聚合物具有 2204 的重均分子量 Mw 和 2.02 的多分散度。

[0132] 实施例 28 : 聚 (芘 - 共聚 -1- 萘酚 - 共聚 - 苯酚 - 共聚 - 金刚烷二醇) 的合成

[0133] 将芘 (10.1g, $\sim$ 0.05 摩尔) 和 1,3- 金刚烷二醇 (16.8g, $\sim$ 0.1 摩尔)、1- 萘酚 (7.2g, $\sim$ 0.05 摩尔) 和苯酚 9.4g (0.1 摩尔) 输入配备有搅拌器、冷凝器、Dean Stark 分水器、热表和 N₂ 扫描的 500mL 4 颈圆底烧瓶。添加 140g 二甘醇二甲醚和 40g 环戊基甲基醚,在氮气下混合 10 分钟并添加 1.50g 三氟甲磺酸。在 140℃ 下将烧瓶加热到回流,保持 3 小时。在反应之后,将烧瓶冷却至室温。将反应混合物与 1.4 升甲醇混合并形成沉淀物。让沉淀物滤过 Buckner 漏斗并在真空下干燥。将粗聚合物再溶解在环戊基甲基醚中,用水洗涤

3 次,然后没入 1.5 升己烷中。形成沉淀物,过滤,用己烷洗涤并在真空下干燥。获得 16.0g 聚合物,产率为 37%,重均分子量 M_w 是 3509,多分散度为 1.49。

[0134] 实施例 29:聚(蒽-共聚-1-萘酚-共聚-苯酚-共聚-金刚烷二醇)的合成

[0135] 将蒽(8.9g, ~ 0.05 摩尔)和 1,3-金刚烷二醇(16.8g, ~ 0.1 摩尔)、1-萘酚(7.2g, ~ 0.1 摩尔)和苯酚(9.4g, 0.1 摩尔)输入配备有搅拌器、冷凝器、Dean Stark 分水器和热表和 N_2 扫描的 500mL 4 颈圆底烧瓶。添加 140g 二甘醇二甲醚和 40g 环戊基甲基醚,在氮气下混合 10 分钟并添加 1.50g 三氟甲磺酸。在 140℃ 下将烧瓶加热到回流,保持 3 小时。在反应之后,将烧瓶冷却至室温。将反应混合物与 1.4 升甲醇混合并形成沉淀物。让沉淀物滤过 Buckner 漏斗并在真空下干燥。将粗聚合物再溶解在环戊基甲基醚中,用水洗涤 3 次,然后没入 1.5 升己烷中。形成沉淀物,过滤,用己烷洗涤并在真空下干燥。获得 20.0g 聚合物,产率为 50%,重均分子量 M_w 是 2946,多分散度为 1.57。

[0136] 实施例 30-32

[0137] 使用实施例 27、28 和 29 的聚合物重复实施例 24-26 的组合物和过程。进行 N & k 测量和浸泡试验。结果示于表 7 中。

[0138] 表 7:实施例 27-29 的聚合物

[0139]

实施例 / 聚合物实 施例	Mw/Pd	产率 (%)	n/k	浸泡试 验	ArF 稀释剂中的聚 合物溶解性
30/27	2204/2.02	47	1.52/0.37	良好	良好
31/28	3509/1.49	37	1.47/0.50	良好	良好
32/29	2946/1.57	50	1.47/0.47	良好	良好

[0140] 浸泡试验中的良好意味着膜的有效交联

3页中的页1

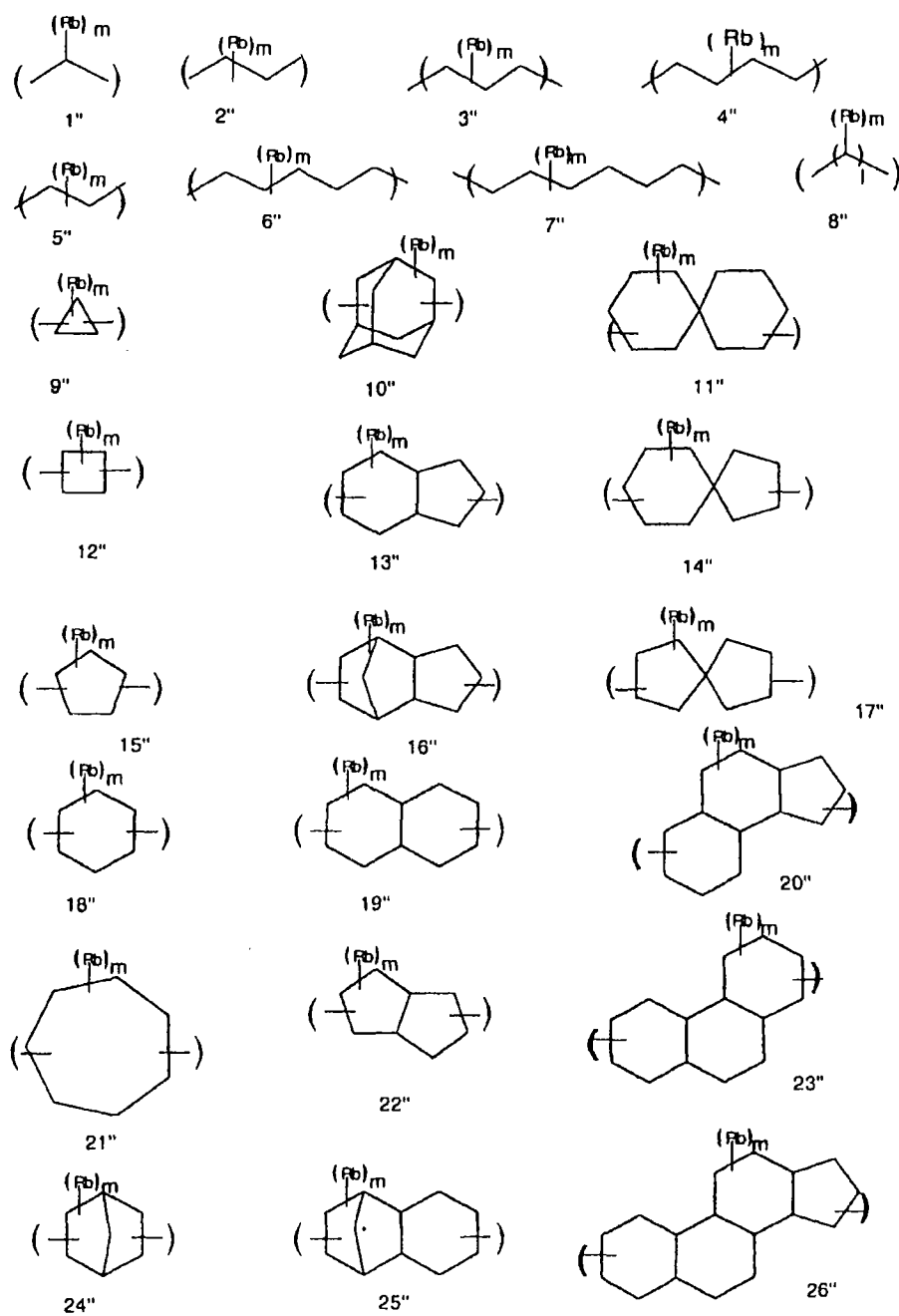
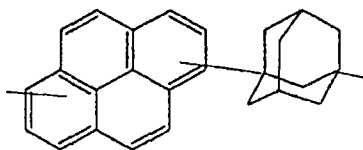
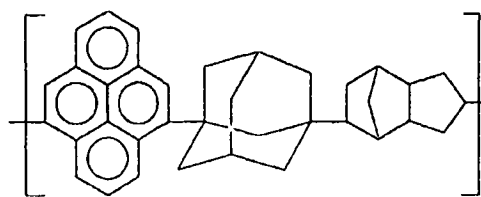


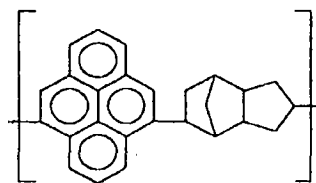
图 1

3页中的页2

聚合物1



聚合物2



聚合物3

图 2

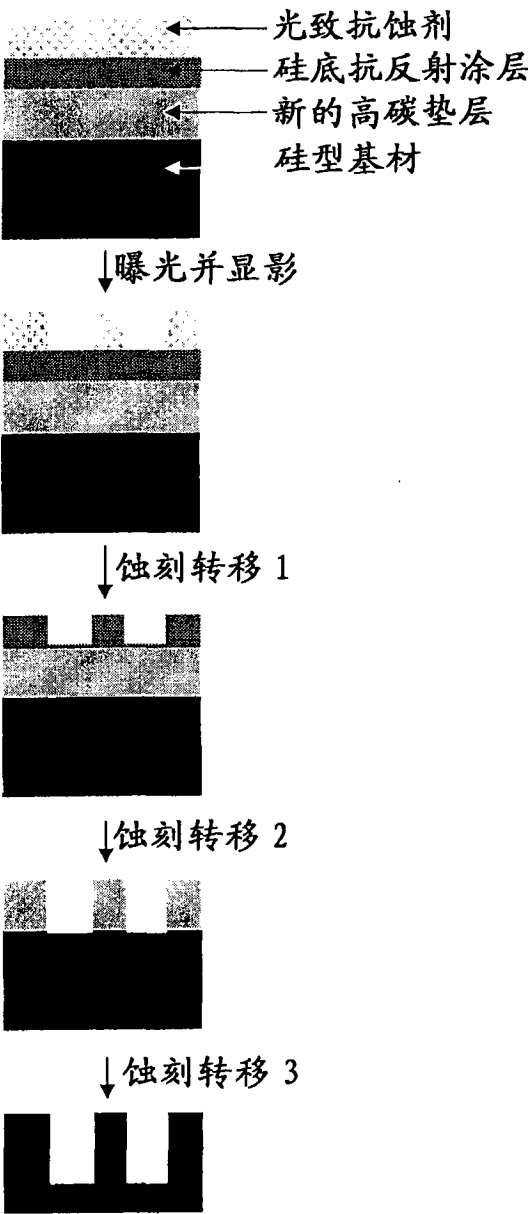


图 3