



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101073038 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 200580042018.7

C09D 183/04 (2006.01)

(22) 申请日 2005.09.29

G03F 7/075 (2006.01)

C09D 183/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

60/636,958 2004.12.17 US

(56) 对比文件

US 2002187422 A1, 2002.12.12, 全文.

CN 1523447 A, 2004.08.25, 全文.

US 6177143 B1, 2001.01.23, 说明书第 2 栏第 19 行至第 5 栏第 44 行, 第 11-13 栏实施例 11、13-14.

JP 特开 2001-343752 A, 2001.12.14, 全文.

WO 2004/046224 A1, 2004.06.03, 说明书第 4 页第 16-20 行, 第 8 页第 20-28 行, 第 31 页第 25-27 行, 实施例 7-8.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007.06.07

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2005/034677 2005.09.29

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/065316 EN 2006.06.22

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

审查员 戴翀

(72) 发明人 P·F·付 E·S·莫耶

C·R·耶克勒

(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 张钦

(51) Int. Cl.

G03F 7/09 (2006.01)

C08G 77/12 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

形成抗反射涂层的方法

(57) 摘要

一种在电子器件上形成抗反射涂层的方法, 该方法包括:(A) 施加 ARC 组合物到电子器件上, 所述 ARC 组合物包括:(i) 具有下述通式的倍半硅氧烷树脂: $(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_m \text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_n (\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_p$, 其中 Ph 是苯基, Me 是甲基, x 的数值为 0、1 或 2, m 的数值为 0.05-0.95, n 的数值为 0.05-0.95, p 的数值为 0.05-0.95, 和 $m+n+p \approx 1$; 和 (ii) 溶剂; 以及 (B) 除去溶剂, 并固化倍半硅氧烷树脂, 从而在电子器件上形成抗反射涂层。

1. 一种在电子器件上形成抗反射涂层的方法,该方法包括:
 - (A) 施加 ARC 组合物到电子器件上,所述 ARC 组合物包括:
 - (i) 具有下述通式的倍半硅氧烷树脂:

$$(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_m(\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_p$$
 其中 Ph 是苯基, Me 是甲基, x 的数值为 0、1 或 2, m 的数值为 0.05-0.95, n 的数值为 0.05-0.95, p 的数值为 0.05-0.95, 和 $m+n+p \approx 1$; 和
 - (ii) 溶剂; 和
 - (B) 除去溶剂, 并固化倍半硅氧烷树脂, 从而在电子器件上形成抗反射涂层。
2. 权利要求 1 的方法, 其中 m 的数值为 0.05-0.50, n 的数值为 0.10-0.70, 和 p 的数值为 0.10-0.70。
3. 权利要求 1 的方法, 其中通过在 150-275°C 范围内的温度下加热来固化倍半硅氧烷树脂。
4. 权利要求 1 的方法, 其中通过在惰性氛围下加热来固化倍半硅氧烷树脂。
5. 一种在电子器件上形成抗反射涂层的方法, 该方法包括:
 - (A) 施加 ARC 组合物到电子器件上, 所述 ARC 组合物包括:
 - (i) 具有下述通式的倍半硅氧烷树脂:

$$(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_m(\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_p$$
 其中 Ph 是苯基, Me 是甲基, x 的数值为 0、1 或 2, m 的数值为 0.05-0.95, n 的数值为 0.05-0.95, p 的数值为 0.05-0.95, 和 $m+n+p \approx 1$; 和
 - (ii) 溶剂;
 - (B) 除去溶剂, 并固化倍半硅氧烷树脂, 从而在电子器件上形成抗反射涂层; 和
 - (C) 在抗反射涂层上形成抗蚀剂图像。
6. 一种在电子器件上形成抗反射涂层的方法, 该方法包括:
 - (A) 施加 ARC 组合物到电子器件上, 所述 ARC 组合物包括:
 - (i) 具有下述通式的倍半硅氧烷树脂:

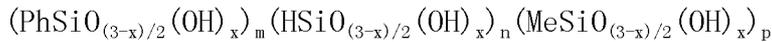
$$(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_m(\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_p$$
 其中 Ph 是苯基, Me 是甲基, x 的数值为 0、1 或 2, m 的数值为 0.05-0.95, n 的数值为 0.05-0.95, p 的数值为 0.05-0.95, 和 $m+n+p \approx 1$; 和
 - (ii) 溶剂;
 - (B) 除去溶剂, 并固化倍半硅氧烷树脂, 从而在电子器件上形成抗反射涂层;
 - (C) 在抗反射涂层上形成抗蚀剂图像; 和
 - (D) 在抗反射涂层内蚀刻图案。
7. 一种在电子器件上形成抗反射涂层的方法, 该方法包括:
 - (A) 施加 ARC 组合物到电子器件上, 所述 ARC 组合物包括:
 - (i) 具有下述通式的倍半硅氧烷树脂:

$$(\text{PhSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_m(\text{HSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_n(\text{MeSiO}_{(3-x)/2}(\text{OH})_x)_p$$
 其中 Ph 是苯基, Me 是甲基, x 的数值为 0、1 或 2, m 的数值为 0.05-0.95, n 的数值为 0.05-0.95, p 的数值为 0.05-0.95, 和 $m+n+p \approx 1$; 和
 - (ii) 溶剂;

- (B) 除去溶剂,并固化倍半硅氧烷树脂,从而在电子器件上形成抗反射涂层;
- (C) 在抗反射涂层上形成抗蚀剂图像;
- (D) 在抗反射涂层内蚀刻图案;和
- (E) 除去抗蚀剂图像和抗反射涂层。

8. 一种 ARC 组合物,它包括:

(i) 具有下述通式的倍半硅氧烷树脂:



其中 Ph 是苯基, Me 是甲基, x 的数值为 0、1 或 2, m 的数值为 0.05-0.95, n 的数值为 0.05-0.95, p 的数值为 0.05-0.95, 和 $m+n+p \approx 1$;和

(ii) 溶剂,且其选自 1-甲氧基-2-丙醇、丙二醇单甲基乙基乙酸酯和环己酮。

9. 权利要求 8 的组合物,其中 m 的数值为 0.05-0.50, n 的数值为 0.10-0.70, 和 p 的数值为 0.10-0.70。

10. 权利要求 8 的组合物,其中基于 ARC 组合物的重量, ARC 组合物含有 80-95wt% 的溶剂。

11. 权利要求 8 的组合物,其中 ARC 组合物另外含有固化催化剂。

形成抗反射涂层的方法

[0001] 随着半导体工业中对更小特征尺寸的持续需求,最近出现了 193nm 光学平版印刷术作为生产具有低于 100nm 器件的技术。使用这种较短波长的光要求底部抗反射涂层 (BARC) 降低在基底上的反射,并通过吸收穿过光致抗蚀剂的光,减弱光致抗蚀剂的摆动曲线。可商购的抗反射涂料 (ARC) 由有机和无机这两种材料组成。典型地,无机 ARC (它显示出良好的抗蚀刻性) 是 CVD 基材料,和具有极端形貌的所有综合的缺点。通过旋涂工艺施加有机 ARC 材料,且该材料具有优良的填充和平面化性能,但缺点是对有机光致抗蚀剂的蚀刻选择性差。因此,高度需求提供兼有无机和有机 ARC 材料的优点的材料。

[0002] 本发明涉及对于 193nm 的光来说显示出抗反射的涂层性能的倍半硅氧烷树脂。可在除去阶段汽提这些抗反射涂层,且当储存时倍半硅氧烷树脂是稳定的。另外,作为 193nm 的 ARC 材料,在倍半硅氧烷树脂内存在氢化物基团对于所需的固化性能和汽提能力来说是必要的。

[0003] 特别地,本发明涉及一种在电子器件上形成抗反射涂层的方法,该方法包括:

[0004] (A) 施加 ARC 组合物到电子器件上,所述 ARC 组合物包括:

[0005] (i) 具有下述通式的倍半硅氧烷树脂:



[0007] 其中 Ph 是苯基,Me 是甲基,x 的数值为 0、1 或 2,m 的数值为 0.05-0.95,n 的数值为 0.05-0.95,p 的数值为 0.05-0.95,和 $m+n+p \approx 1$;和

[0008] (ii) 溶剂;和

[0009] (B) 除去溶剂,并固化倍半硅氧烷树脂,从而在电子器件上形成抗反射涂层。

[0010] 形成抗反射涂层可用的倍半硅氧烷树脂 (i) 的通式为:



[0012] 其中 Ph 是苯基,Me 是甲基,x 的数值为 0、1 或 2,m 的数值为 0.05-0.95,n 的数值为 0.05-0.95,p 的数值为 0.05-0.95,和 $m+n+p \approx 1$ 。或者,m 的数值为 0.05-0.50,n 的数值为 0.10-0.70,和 p 的数值为 0.10-0.70。

[0013] 倍半硅氧烷树脂可以是基本上充分地缩合或者可以是仅仅部分缩合。当倍半硅氧烷树脂是部分缩合时,在倍半硅氧烷树脂内小于 40mol% 的单元应当含有 Si-OH 基团。较高含量的这些单元可导致树脂不稳定并形成凝胶。典型地,在倍半硅氧烷树脂内 6-38mol% 的单元含有 Si-OH 基团。

[0014] 倍半硅氧烷树脂的重均分子量 (M_w) 范围为 500-400,000,和优选范围为 500-100,000,或者 700-10,000。

[0015] 此处可用的倍半硅氧烷树脂可例举但不限于:



[0017] $(\text{PhSiO}_{3/2})_a (\text{HSiO}_{3/2})_b (\text{MeSiO}_{3/2})_c (\text{RSiO}_{2/2}(\text{OH}))_d (\text{RSiO}(\text{OH})_2)_e$, 其中 R 选自 Ph、H 和 Me,以及 $0.05 \leq a+d+e \leq 0.50$, $0.10 \leq b+d+e \leq 0.70$, $0.10 \leq c+d+e \leq 0.70$, $0.06 \leq d+e \leq 0.4$ 和 $a+b+c+d+e \approx 1$ 。

[0018] 可通过本领域已知的方法生产倍半硅氧烷树脂。例如,可通过水解和缩合苯基三

烷氧基硅烷、氢三烷氧基硅烷和甲基三烷氧基硅烷的混合物，生产倍半硅氧烷树脂。或者，可通过水解和缩合苯基三氯硅烷、氢三氯硅烷和甲基三氯硅烷来生产它们。

[0019] 典型地在溶剂存在下生产倍半硅氧烷树脂。可在生产倍半硅氧烷树脂中使用不含有可参与该反应的官能团的任何合适的有机或者有机硅溶剂。通常基于溶剂和硅烷反应物的总重量，以 40-98wt%，或者 70-90wt% 的用量使用溶剂。可以两相或者单相体系形式进行反应。

[0020] 有用的有机溶剂可例举但不限于：饱和脂族烃，例如正戊烷、己烷、正庚烷和异辛烷；脂环族烃，例如环戊烷和环己烷；芳烃，例如苯、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲基苯；醚类，例如四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二乙醚、乙二醇二甲醚；酮类，例如甲基异丁基酮（MIBK）和环己酮；卤素取代的烷烃，例如三氯乙烷；卤代芳烃，例如溴苯和氯苯；酯类，例如异丁酸异丁酯和丙酸丙酯。有用的有机硅溶剂可例举但不限于环状硅氧烷，例如八甲基环四硅氧烷和十甲基环五硅氧烷。可使用单一的溶剂或者可使用溶剂的混合物。

[0021] 可在任何温度下进行生产倍半硅氧烷树脂的反应，只要它不引起显著胶凝或者引起倍半硅氧烷树脂固化即可。典型地，在范围为 5-150℃ 的温度下进行反应，其中建议采用环境温度。

[0022] 形成倍半硅氧烷树脂的时间取决于许多因素，例如温度，硅烷反应物的类型和用量，以及催化剂（若存在的话）的用量。典型地，反应时间为几分钟到几小时。本领域的技术人员能容易地确定完成反应所需的时间。

[0023] 在完成反应之后，可任选地除去催化剂。除去催化剂的方法是本领域已知的，和包括中和、汽提或者水洗或其结合。催化剂尤其当在溶液内时可能负面影响有机硅树脂的寿命，因此建议除去它。

[0024] 在制备倍半硅氧烷树脂的方法中，在反应完成之后，可在减压下从倍半硅氧烷树脂溶液中除去挥发物。这种挥发物包括醇副产物、过量的水、催化剂、盐酸（氯代硅烷路线）和溶剂。除去挥发物的方法是本领域已知的和包括例如蒸馏。

[0025] 在生产倍半硅氧烷树脂的反应之后，可进行许多任选的步骤，以获得所需形式的倍半硅氧烷树脂。例如，可通过除去溶剂，以固体形式回收倍半硅氧烷树脂。除去溶剂的方法不是关键的，和许多方法是本领域已知的（例如，在加热和 / 或真空下蒸馏）。一旦以固体形式回收倍半硅氧烷树脂，则可任选地将树脂再溶解在相同或者另一溶剂中以供特定的应用。或者，对于最终产物来说，若想要除了反应所使用的溶剂以外的不同溶剂，则可通过添加第二种溶剂并且例如借助蒸馏除去第一种溶剂，来进行溶剂交换。另外，可通过除去一些溶剂或者添加额外用量的溶剂，来调节在溶剂内的树脂浓度。

[0026] 通过结合倍半硅氧烷树脂 (i) 与溶剂 (ii)，来生产 ARC 组合物。然后将 ARC 组合物施加到电子器件上，除去溶剂，并固化倍半硅氧烷树脂，从而产生抗反射涂层。

[0027] 典型地，电子器件是半导体器件，例如拟用于制备半导体组件的硅基器件和砷化镓基器件。典型地，该器件包括至少一层半导体层和包括各种传导、半导或者绝缘材料的多层其它层。

[0028] 此处可用的溶剂可以与生产倍半硅氧烷树脂所使用的溶剂相同或者不同。有用的溶剂 (ii) 尤其包括但不限于 1-甲氧基-2-丙醇、丙二醇单甲基乙基乙酸酯 (PGMEA) 和环己酮。基于 ARC 组合物的总重量，ARC 组合物典型地包括约 10-99.9wt% 的溶剂，或者

80-95wt%。

[0029] ARC组合物可进一步包括固化催化剂。合适的固化催化剂包括无机酸、光致产酸剂和热致产酸剂。固化催化剂可例举但不限于硫酸(H_2SO_4)、(4-乙基硫苯基)甲基苯基三氟甲磺酸磺和 2-萘基二苯基三氟甲磺酸磺。典型地,基于 ARC 组合物的总重量,固化催化剂以最多 1000ppm,或者 500ppm 的用量存在。

[0030] 施加 ARC 组合物到电子器件上的具体方法包括但不限于旋涂、浸涂、喷涂、流涂、筛网印刷和其它。优选的施加方法是旋涂。典型地,涂布牵涉在约 2000RPM 下旋转电子器件,并添加 ARC 组合物到旋转的电子器件的表面上。

[0031] 除去溶剂,并固化倍半硅氧烷树脂,从而在电子器件上形成抗反射涂层。通过已知的方法,例如加热,或者在施加过程中通过旋转,除去溶剂。

[0032] 固化通常包括加热涂布的电子器件到充足的温度下充足的持续时间,以导致固化。例如,可在 80-450℃ 的温度下加热涂布的电子器件 0.1-60 分钟,或者 150-275℃ 下 0.5-5 分钟,或者 200-250℃ 下 0.5-2 分钟。可在固化步骤过程中使用任何加热方法。例如,可将涂布的电子器件置于石英管炉、对流烘箱内,或者使之静置在热板上。

[0033] 为了保护在固化过程中倍半硅氧烷树脂避免与氧或者碳反应,可在惰性氛围下进行固化步骤。此处可用的惰性氛围包括但不限于氮气和氩气。“惰性”是指该环境含有小于 50ppm 和优选小于 10ppm 的氧气。进行固化和除去步骤时的压力不是关键的。典型地在大气压下进行固化步骤,但低于或者超大气压也可行。

[0034] 一旦固化,则含有抗反射涂层的电子器件可在进一步的基底加工步骤例如光刻法中使用。当在光刻法中使用时,在抗反射涂层上形成抗蚀剂图像。形成抗蚀剂图像的方法包括 (a) 在抗反射涂层之上形成抗蚀剂组合物的膜;(b) 成影像地曝光抗蚀剂膜于辐射线下,产生曝光膜;和 (c) 使曝光膜显影,产生图像。在采用波长为 157nm-365nm 的紫外辐射线或者波长为 157nm 或 193nm 的紫外辐射线成影像地曝光的抗蚀剂组合物的情况下,在电子器件上的抗反射涂层尤其有用。一旦在抗蚀剂膜内产生图像,则在抗反射涂层内蚀刻图案。可使用已知的蚀刻材料来除去抗反射涂层。可利用额外的步骤或者除去抗蚀剂膜和其余抗反射涂层,以产生具有所需结构的器件。

[0035] 包括下述实施例,以说明本发明的优选实施方案。本领域的技术人员应当理解,在以下实施例中公开的技术代表本发明人发现在本发明的实践中作用良好的技术,因此可视为构成本发明实践的优选模式。然而,本领域的技术人员应当理解,鉴于本发明的公开内容,可在所公开的具体实施方案中作出许多变化,且在没有脱离本发明的精神和范围的情况下,仍然获得相同或者类似的结果。

实施例

[0036] 树脂合成

[0037] 实施例 1 : $T^{Ph}_{0.25}T^{H}_{0.30}T^{Me}_{0.45}$

[0038] 在氮气下,将 120g PGMEA、13.2g (0.0625mol) 苯基三氯硅烷、10.16g (0.075mol) 三氯硅烷、16.82g (0.1125mol) 甲基三氯硅烷的溶液转移到反应器中。在 1 小时的时间段内,将 200g PGMEA 和 10g (0.555mol) 水的溶液加入到三氯硅烷的溶液中。在 20℃ 下搅拌 1 小时,使反应稠化。然后,用 100ml DI 水洗涤树脂溶液,并弃掉水。将约 40g 乙醇加入到

树脂溶液中。汽提该溶液到约 20wt% 的固体,然后用 PGMEA 稀释到 10wt%。过滤溶液通过 0.20 微米的 PTFE 过滤器,并储存在 250ml HDPE 瓶子内。厚度 = 1876 埃, $n = 1.797$, $k = 0.5625$ 。

[0039] 实施例 2 : $T_{0.55}^{Ph} T_{0.35}^{H} T_{0.10}^{Me}$

[0040] 在氮气下,将 120g PGMEA、29.09g (0.1375mol) 苯基三氯硅烷、11.85g (0.0875mol) 三氯硅烷、3.74g (0.025mol) 甲基三氯硅烷的溶液加入到反应器中。在 1 小时的时间段内,将 200g PGMEA 和 10g (0.555mol) 水的溶液加入到三氯硅烷的溶液中。在 20°C 下搅拌 1 小时,使反应稠化。然后,用 100ml DI 水洗涤树脂溶液,并弃掉水。将约 40g 乙醇加入到树脂溶液中。汽提该溶液到约 20wt% 的固体,然后用 PGMEA 稀释到 10wt%。过滤溶液通过 0.20 微米的 PTFE 过滤器,并储存在 250ml HDPE 瓶子内。厚度 = 2147 埃, $n = 1.887$, $k = 0.769$ 。

[0041] 实施例 3 : $T_{0.05}^{Ph} T_{0.35}^{H} T_{0.60}^{Me}$

[0042] 在氮气下,将 120g PGMEA、2.64g (0.0125mol) 苯基三氯硅烷、11.85g (0.0875mol) 三氯硅烷、22.42g (0.15mol) 甲基三氯硅烷的溶液加入到反应器中。在 1 小时的时间段内,将 200g PGMEA 和 10g (0.555mol) 水的溶液加入到三氯硅烷的溶液中。在 20°C 下搅拌 1 小时,使反应稠化。然后,用 100ml DI 水洗涤树脂溶液,并弃掉水。将约 40g 乙醇加入到树脂溶液中。汽提该溶液到约 20wt% 的固体,然后用 PGMEA 稀释到 10wt%。过滤溶液通过 0.20 微米的 PTFE 过滤器,并储存在 250ml HDPE 瓶子内。厚度 = 2318 埃, $n = 1.612$, $k = 0.093$ 。

[0043] 实施例 4 : $T_{0.10}^{Ph} T_{0.30}^{H} T_{0.60}^{Me}$

[0044] 在氮气下,将 120g PGMEA、5.29g (0.025mol) 苯基三氯硅烷、10.16g (0.075mol) 三氯硅烷、22.42g (0.15mol) 甲基三氯硅烷的溶液转移到反应器中。在 1 小时的时间段内,将 200g PGMEA 和 10g (0.555mol) 水的溶液加入到三氯硅烷的溶液中。在 20°C 下搅拌 1 小时,使反应稠化。然后,用 100ml DI 水洗涤树脂溶液,并弃掉水。将约 40g 乙醇加入到树脂溶液中。汽提该溶液到约 20wt% 的固体,然后用 PGMEA 稀释到 10wt%。过滤溶液通过 0.20 微米的 PTFE 过滤器,并储存在 250ml HDPE 瓶子内。厚度 = 1992 埃, $n = 1.680$, $k = 0.208$ 。

[0045] 实施例 5 : $T_{0.10}^{Ph} T_{0.60}^{H} T_{0.30}^{Me}$

[0046] 在氮气下,将 120g PGMEA、5.29g (0.025mol) 苯基三氯硅烷、20.32g (0.15mol) 三氯硅烷、11.21g (0.075mol) 甲基三氯硅烷的溶液转移到反应器中。在 1 小时的时间段内,将 200g PGMEA 和 10g (0.555mol) 水的溶液加入到三氯硅烷的溶液中。在 20°C 下搅拌 1 小时,使反应稠化。然后,用 100ml DI 水洗涤树脂溶液,并弃掉水。将约 40g 乙醇加入到树脂溶液中。汽提该溶液到约 20wt% 的固体,然后用 PGMEA 稀释到 10wt%。过滤溶液通过 0.20 微米的 PTFE 过滤器,并储存在 250ml HDPE 瓶子内。厚度 = 1322 埃, $n = 1.630$, $k = 0.198$ 。

[0047] 实施例 6 : $T_{0.10}^{Ph} T_{0.70}^{H} T_{0.20}^{Me}$

[0048] 在氮气下,将 120g PGMEA、5.29g (0.025mol) 苯基三氯硅烷、23.70g (0.175mol) 三氯硅烷、7.47g (0.05mol) 甲基三氯硅烷的溶液转移到反应器中。在 1 小时的时间段内,将 200g PGMEA 和 10g (0.555mol) 水的溶液加入到三氯硅烷的溶液中。在 20°C 下搅拌 1 小时,使反应稠化。然后,用 100ml DI 水洗涤树脂溶液,并弃掉水。将约 40g 乙醇加入到树脂溶液中。汽提该溶液到约 20wt% 的固体,然后用 PGMEA 稀释到 10wt%。过滤溶液通过 0.20 微米的 PTFE 过滤器,并储存在 250ml HDPE 瓶子内。厚度 = 2938 埃, $n = 1.610$, $k = 0.202$ 。

[0049] 实施例 7 : $T_{0.10}^{Ph} T_{0.35}^{H} T_{0.55}^{Me}$

[0050] 在氮气下,将 120g PGMEA、5.29g(0.025mol) 苯基三氯硅烷、11.85g(0.088mol) 三氯硅烷、20.55g(0.138mol) 甲基三氯硅烷的溶液转移到反应器中。在 1 小时的时间段内,将 200g PGMEA 和 10g(0.555mol) 水的溶液加入到三氯硅烷的溶液中。在 20℃下搅拌 1 小时,使反应稠化。然后,用 100ml DI 水洗涤树脂溶液,并弃掉水。将约 40g 乙醇加入到树脂溶液中。汽提该溶液到约 20wt% 的固体,然后用 PGMEA 稀释到 10wt%。过滤溶液通过 0.20 微米的 PTFE 过滤器,并储存在 250ml HDPE 瓶子内。厚度 = 2008 埃, $n = 1.610$, $k = 0.202$ 。

[0051] 实施例 8 : $T_{0.10}^{Ph} T_{0.45}^{H} T_{0.45}^{Me}$

[0052] 在氮气下,将 120g PGMEA、5.29g(0.025mol) 苯基三氯硅烷、15.24g(0.1125mol) 三氯硅烷、16.82g(0.1125mol) 甲基三氯硅烷的溶液转移到反应器中。在 1 小时的时间段内,将 200g PGMEA 和 10g(0.555mol) 水的溶液加入到三氯硅烷的溶液中。在 20℃下搅拌 1 小时,使反应稠化。然后,用 100ml DI 水洗涤树脂溶液,并弃掉水。将约 40g 乙醇加入到树脂溶液中。汽提该溶液到约 20wt% 的固体,然后用 PGMEA 稀释到 10wt%。过滤溶液通过 0.20 微米的 PTFE 过滤器,并储存在 250ml HDPE 瓶子内。厚度 = 1430 埃, $n = 1.630$, $k = 0.198$ 。

[0053] 应用实施例

[0054] 膜涂层和表征

[0055] 在 Karl Suss CT62 旋涂器上加工在晶片上的膜涂层。使树脂在 PGMEA 内的溶液首先过滤通过 0.2 微米的 PTFE 过滤器,然后旋涂在标准单面四英寸抛光的低电阻率晶片或者双面抛光的 FTIR 晶片上(旋转速度 = 2000rpm;加速度 = 5000,时间 = 20 秒)。如表中所示,使用具有氮气吹扫的快速热加工(RTP)烘箱,在(200-250℃)的温度下固化膜 90 秒。使用 J. A. Woollam 椭圆计,测定膜厚、折射指数和 k 值。所记录的厚度值是 9 次测量的平均值。通过测量 PGMEA 保持(1 分钟)以及漂洗之前和之后的膜厚变化(ΔTh^1 ,单位:埃),测定固化之后膜的抗 PGMEA 性;通过测量四甲基氢氧化铵(TMAH)保持(1 分钟)以及漂洗之前和之后的膜厚变化(ΔTh^2 ,单位:埃),测定固化之后的抗 TMAH 性。使用水和二碘甲烷作为液体,测量接触角,以便利用 Zisman 方法,计算润湿的临界表面张力。用两种商业蒸汽提溶液 NE89 和 CC1 完全汽提由上述树脂制备的所有固化膜。

[0056] 表 1 示出了对于 4 种不同的树脂(App1-4)来说的抗 PGMEA 性和抗 TMAH 性的结果。实施例 App4 对应于实施例 1 的树脂。

[0057] 表 2 示出了制备树脂的方法是可再现的。实施例 App5 是实施例 App4 中制备的树脂的按比例放大。可看出, MW 和性能非常接近。实施例 App5 在 225℃下烘烤 60 秒之后的水接触角为 84.3,和表面能为 32.6。实施例 App5 在 250℃下烘烤 60 秒之后的水接触角为 86,和表面能为 32.6。

[0058] 表 3 示出了用作硬质掩膜的实施例 4 的树脂。

[0059] 表 1 :应用实施例 1-4 :

[0060]

实施例	树脂	烘烤温度 °C	Th (埃)	ΔTh^1 (埃)	ΔTh^2 (埃)
App1	$T^{Ph}_{0.10} T^H_{0.25} T^{Me}_{0.65}$	250	1916 1916	0	10
App2	$T^{Ph}_{0.10} T^H_{0.30} T^{Me}_{0.60}$	250	1992 2017	1	25
App3	$T^{Ph}_{0.25} T^H_{0.20} T^{Me}_{0.55}$	225 250	1037 1038 1012 1023	239 77	13 5
App4	$T^{Ph}_{0.25} T^H_{0.30} T^{Me}_{0.45}$	225 250	1876 1851 1861 1860	27 4	29 5

[0061] 表 2 :应用实施例 4 和 5

[0062]

实施例	相对于 PS 的 M_w	相对于 PS 的 M_w/M_n	烘烤温度 °C	Th (埃)	ΔTh^1 (埃)	ΔTh^2 (埃)
App4-1	5560	3.3	225	1876	27	
App4-2			225	1851		29
App4-3			250	1861	4	
App4-4			250	1860		5
App5-1	5710	3.2	225	2003	240	
App5-2			225	2000		21
App5-3			250	1961	18	
App5-4			250	1974		25

[0063] 表 3 :应用树脂实施例 6

[0064]

实施例	烘烤温度 $^{\circ}\text{C}$	Th(埃)	ΔTh^1 (埃)	ΔTh^2 (埃)	水接触角($^{\circ}$)	表面能
App6-1	250	1992	1		93	29.9
App6-1	250	2017		25		