

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G03C 1/76 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480031181.9

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 100561337C

[22] 申请日 2004. 10. 22

[21] 申请号 200480031181.9

[30] 优先权

[32] 2003. 10. 24 [33] US [31] 10/693,199

[86] 国际申请 PCT/US2004/035253 2004. 10. 22

[87] 国际公布 WO2005/040918 英 2005. 5. 6

[85] 进入国家阶段日期 2006. 4. 21

[73] 专利权人 国际商业机器公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 黄武松 R·D·艾伦

M·安耶洛普洛斯 R·W·孔

R·苏里亚库马兰

[56] 参考文献

US20020090572A1 2002. 7. 11

JP11 - 302382A 1999. 11. 2

EP0745633A2 1996. 12. 4

US6309796B1 2001. 10. 30

JP10 - 324748A 1998. 12. 8

US6225403B1 2001. 5. 1

US20010038967A1 2001. 11. 8

审查员 钟 杰

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 4 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

低活化能含硅抗蚀剂体系

[57] 摘要

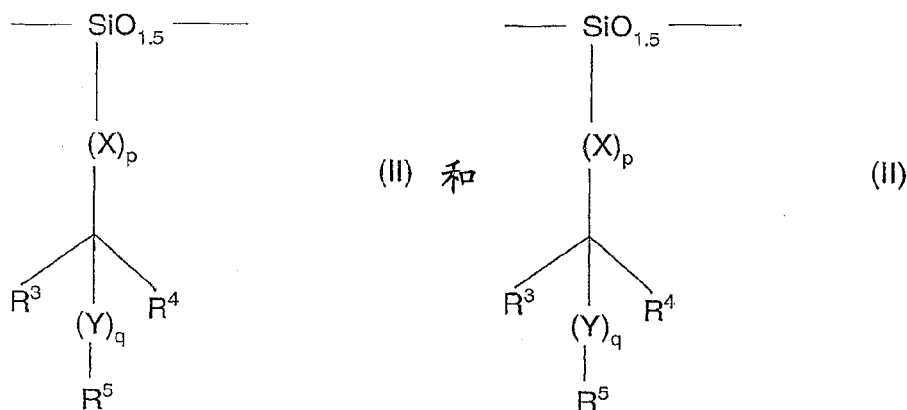
本发明提供了倍半硅氧烷聚合物、含有所述倍半硅氧烷聚合物的抗蚀剂组合物，其中至少部分倍半硅氧烷聚合物含有氟化残基并且至少部分倍半硅氧烷聚合物含有对于酸催化断裂而言具有低活化能的作为侧基的抑制溶解度的酸不稳定残基，并且使高光学密度的存在最小化或得以避免。本发明的聚合物还含有提高抗蚀剂在碱性水溶液中的碱溶解度的作为侧基的极性残基。本发明的聚合物特别可用于正性抗蚀剂组合物。本发明包括将所述抗蚀剂组合物用于在基材上形成图案结构的方法，特别是多层(例如双层)光刻法，所述光刻法能够在波长为例如 193nm 和 157nm 下生产高分辨率的图像。

1、一种抗蚀剂组合物，所述组合物包含：

酸敏成像聚合物；和

辐射敏感酸发生剂，

其中所述成像聚合物含有倍半硅氧烷骨架和对于酸催化剂断裂而言具有少于 20kcal/mol 的低活化能的作为侧基的抑制溶解度的酸不稳定残基，其中所述酸不稳定残基在室温下可断裂并且其中至少部分所述成像聚合物为氟化抗蚀剂，并且其中所述成像聚合物包含单体单元(II)和(III)的组合、单体单元(III)和(IV)的组合或者单体单元(II)和(V)的组合，其中单体单元(II)和(III)由下式描述：



其中

各个 R^3 彼此独立地选自氢原子、卤素原子、直链烷基、支化烷基、氟化直链烷基、氟化支化烷基、氟代环烷基、氟代芳基或其任何组合，

各个 X 彼此独立地选自氧原子、硫原子、 NR^3 、直链烷基、支化烷基、氟化直链烷基、氟化支化烷基、氟代环烷基或氟代芳基，其中 p 为 1 或 0 的整数，

各个 Y 彼此独立地选自直链烷基、支化烷基、氟化直链烷基、氟化支化烷基、氟代环烷基或氟代芳基，其中 q 为 1 或 0 的整数，

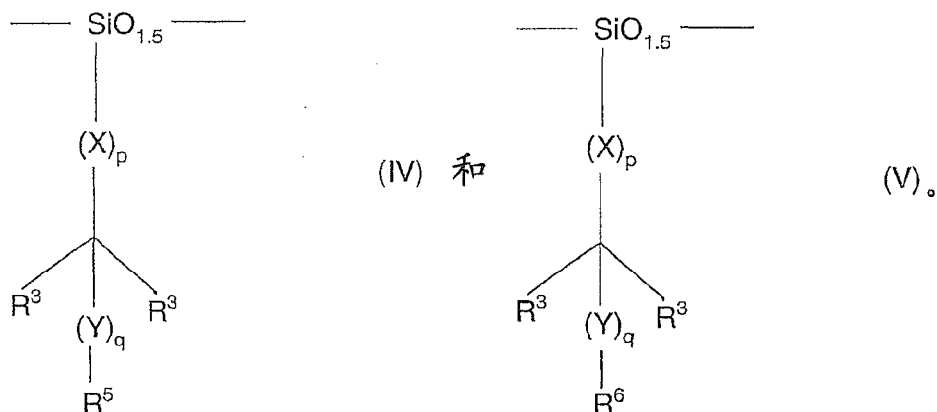
各个 R^4 彼此独立地选自氟原子、氟化直链烷基、氟化支化烷基、氟代环烷

基、氟代芳基或其任何组合,

各个 R^5 彼此独立地是抑制溶解度的基团, 和

各个 R^6 彼此独立地是提高溶解度的基团; 且

单体单元(IV)和(V)由下式描述:



2、如权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其中所述成像聚合物还包含作为侧基的提高溶解度的残基。

3、如权利要求 2 所述的抗蚀剂组合物, 其中所述作为侧基的提高溶解度的残基选自羟基、氟代醇、羧酸、氨基、亚氨基、氟化亚氨基和氟化氨基。

4、如权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其中所述作为侧基的抑制溶解度的酸不稳定残基选自缩醛、缩酮、原酸酯及其氟化类型。

5、如权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其中使至少部分所述作为侧基的抑制溶解度的酸不稳定残基氟化。

6、如权利要求 2 所述的抗蚀剂组合物, 其中使至少部分所述提高溶解度的残基氟化。

7、如权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其中所述倍半硅氧烷聚合物的重均分子量为 800-500,000。

8、一种在基材上形成结构的方法, 所述方法包括:

(a) 提供基材;

(b) 将权利要求 1 的抗蚀剂组合物施涂到所述基材上以在所述基材抗蚀剂

上形成抗蚀剂层;

(c) 使所述基材辐射图案曝光, 从而通过所述辐射敏感酸发生剂在所述抗蚀剂层的曝光区域中产生酸;

(d) 除去所述抗蚀剂层的图案可溶部分以在所述抗蚀剂层中形成具有空白的图案; 和

(e) 将所述具有空白的图案转移到所述基材上。

9、如权利要求 8 所述的方法, 该方法还包括如下步骤: 在图案曝光的所述步骤(c)之后将曝光的抗蚀剂层烘焙以促进所述抗蚀剂层的曝光部分中的酸催化反应。

10、如权利要求 8 所述的方法, 其中所述聚合物还包含作为侧基的提高溶解度的残基。

11、如权利要求 10 所述的方法, 其中所述作为侧基的提高溶解度的残基选自羟基、氟代醇、羧酸、氨基、亚氨基、氟化亚氨基和氟化氨基。

12、如权利要求 8 所述的方法, 其中所述作为侧基的抑制溶解度的酸不稳定残基选自缩醛、缩酮、原酸酯及其氟化类型。

13、如权利要求 8 所述的方法, 其中所述作为侧基的抑制溶解度的酸不稳定残基选自缩醛、缩酮、原酸酯及其各种氟化类型。

14、如权利要求 8 所述的方法, 其中使至少部分所述作为侧基的抑制溶解度的酸不稳定残基氟化。

15、如权利要求 10 所述的方法, 其中使至少部分所述提高溶解度的残基氟化。

16、如权利要求 8 所述的方法, 其中所述倍半硅氧烷聚合物的重均分子量为 800-500,000。

17、如权利要求 8 所述的方法, 该方法还包括在所述基材上形成平面化层, 并且其中将所述抗蚀剂层直接施涂到所述平面化层上。

18、如权利要求 17 所述的方法, 其中所述平面化层含有底层组合物, 如果所述底层组合物不需要单独的交联剂, 所述底层组合物包含(A)聚合

物，其含有：(i)环状醚残基，(ii)饱和多环残基，和(iii)芳族残基；或如果所述底层组合物需要单独的交联剂，所述底层组合物包含(B)聚合物，其含有：(i)饱和多环残基，和(ii)芳族残基。

19、如权利要求 18 所述的方法，其中所述底层组合物还包含氟化多环残基、氟化芳族残基或其组合。

20、如权利要求 8 所述的方法，其中所述转移步骤还包括选自沉积、植入和蚀刻的方法。

低活化能含硅抗蚀剂体系

技术领域

本发明涉及光刻工艺，且更特别地是涉及用于抗蚀剂组合物的聚合物组合物和在光刻工艺中使用所述抗蚀剂组合物制备半导体集成电路的方法。

背景技术

在微电子工业中保持价格和性能具有竞争力的需要已导致集成电路中半导体器件的密度持续增加。为了促进器件密度的增加，经常需要新的技术使所述半导体器件的最小构件尺寸降低。这需要高分辨率的光刻术——在制作布线图案的微电子电路中使用的主要技术。在大约最近 20 年中，工业界已转移到以较短波长光刻法作为调节分辨率以维持对于较小构件的递增需要的主要手段。光刻法的波长已从中紫外(MUV)波长(350-450nm)转移到深 UV(DUV)辐射(190-300nm)和真空 UV(VUV, 125-160nm)。同样已研发了用于光刻法的光敏材料，抗蚀剂。MUV 光刻使用重氮萘醌(DNQ)和酚醛清漆基抗蚀剂。这些材料提供了高性能，但由于其在较短波长下的不透明性而不可扩展至 DUV 和 VUV 波长。另外，这些抗蚀剂不具有提供高生产量制备的足够敏感性。

应对于 DUV 成像用新的、较低不透明性、较高敏感度材料的需要，Ito 等人公开了(US 专利 4,491,628)基于酸不稳定聚合物的光化学产生的酸(来自光敏酸发生剂)催化去保护的化学增强抗蚀剂(CAR)的显影。即，对于正性色调 CAR 而言，聚合物的酸不稳定残基通过酸催化热解反应而断裂，所述反应使得聚合物的去保护形式溶于随后施涂的显影剂，例如含水碱中。因此，投影图案辐射的图像在显影之后在抗蚀剂膜中形成，

然后可作为用于随后图案转移步骤的抗蚀掩模。获得的分辨率取决于空间图像（aerial image）的品质和抗蚀剂保持所述图像的能力。

已针对 248、193 和 157nm 光刻术研发了 CAR。光学投影系统，例如光刻步进机（stepper）的分辨率 R 受到 Relaiigh 公式中所述参数的限制：

$$R = k\lambda/NA$$

其中 λ 表示用于投影系统的光源的波长且 NA 表示所使用的投影光学装置的数值口径。“k”表示描述组合光刻系统实际上可以多好地利用理论分辨率极限的因子并且对于标准曝光系统而言可以从约 0.8 至约 0.5。当 $NA = 1$ 时，等尺寸半节距构件的理论尺寸极限是波长 λ 的四分之一（ $k = 0.25$ ），如同施涂到抗蚀剂上的剂量等于强度的平方，因此分辨率不可能被调节多于 $\lambda/4$ ，或 $\lambda/2$ 的节距。采用各个材料的新一代获得的分辨率已通过使用低 k 技术和高数值口径工具延伸向上述极限。对于 157nm 光刻而言，为了制造而使最近的 VUV 波长显影，并且使用很高但可能可制造的 0.95 的 NA，最小 k 因素（即 $\lambda/4$ ）等于~40nm。为了获得低于这种构件尺寸的图像，可选择 NA 延伸至 >1（例如采用浸渍光刻提供）或非衍射限制的非光学光刻系统，例如所谓的下一代光刻（NGL）。这些 NGL 最有前景的是超紫外（EUV，有时称作软 x-射线）或电子束光刻术（EBL）。

随着所需构件尺寸减小，许多目前的抗蚀剂的分辨能力不足以产生较小的构件。获得少于 100nm 分辨率的需要已促使增加数值口径（NA）曝光工具。较高的 NA 改善了较小构件尺寸的分辨率，但是，较高的 NA 还降低了投影到抗蚀剂膜上的空间图像的聚焦深度。由于聚焦深度较浅，抗蚀剂膜的厚度变为使抗蚀剂适当曝光中的一个因子。因此，在高分辨率下为了适当曝光可能需要较薄的抗蚀剂膜，但这种膜通常不产生可接受的整体性能，特别是在考虑到底部基材的蚀刻要求时。

当因为较高 NA 的原因使抗蚀剂膜变薄时，抗蚀剂变得较不适于作为底部半导体基材的后续处理的蚀刻掩模。例如，由于抗蚀剂膜薄，厚度变化变得更为显著并且可能在随后形成于基材上的器件中引入缺陷。而且，

在通过蚀刻将抗蚀剂图像转移到基材上的过程中经常在抗蚀剂层的上部形成微通道。当抗蚀剂层薄时，微通道可能延伸至底部基材，这使得抗蚀剂较不能有效地作为掩模。

另外，许多目前的抗蚀剂的工艺宽度（process latitude）不足以始终如一地生产在规定可允许误差内的较小所需构件。一些可能难以避免变化的工艺参数包括烘焙时间和温度、曝光时间和源输出、空间图像聚焦和显影时间和温度。抗蚀剂的工艺宽度是在不产生分辨率和/或图像状况改变的情况下上述变化多大的指标。即，如果工艺宽度足够宽，则工艺参数可以变化，但该变化不能导致与规定误差不相符的抗蚀剂图像的改变。

使得能够使用较高 NA 曝光工具以及较薄抗蚀剂膜的一个方法是多层抗蚀剂处理。多层抗蚀剂处理的一个类型通过首先将高能吸收底层浇铸到半导体基材上，然后将薄的含硅成像层（抗蚀剂膜）浇铸到底层的顶部来使用双层（两个层）成像方案。含硅抗蚀剂为各向异性的干蚀刻处理，例如使用含氧等离子体的反应性离子蚀刻（RIE）提供了良好的蚀刻选择性。接着，使含硅层的选定部分曝光并显影以除去负性抗蚀剂膜的未曝光部分或正性抗蚀剂膜的曝光部分。通常，底层在成像波长下是高度吸收的并且与成像层相容。需考虑的相互作用包括两层之间的粘着性、混合和成像层受到底层组份的污染。而且，底层的折射率与含硅抗蚀剂层的折射率相匹配以避免降低含硅抗蚀剂的分辨率容量。

常规底层包括浇铸在半导体基材上的重氮萘醌（DNQ）/酚醛清漆抗蚀剂材料或酚醛清漆树脂。通常选择底层以具有对各向异性蚀刻良好的选择性并且足够硬以使构件塌陷最小化。

对于成像层而言，已使用含有各种含硅聚合物的抗蚀剂，包括倍半硅氧烷、含硅丙烯酸类、硅烷等等。在多种可能的含硅聚合物中，作为双层抗蚀剂体系中含硅聚合物的最有前景的候选物，已出现水基可溶倍半硅氧烷聚合物，例如聚（对羟基苄基倍半硅氧烷）（PHBS）。遗憾地是，尽管它最有前景，PHBS 也有许多缺点。

通称为图像模糊的现象减少图案的完整性(Hinsberg 等人, *Proc. SPIE*, 2000, 3999, 148 和 Houle 等人, *J. Vac. Sci. Technol B*, 2000, 18, 1874)。图像模糊可定义为可显影图像与随光化学产生的酸的浓缩而转移到膜上的投影空间图像的偏差。当加快去保护反应的速率时, 施加热能减小图案曝光过程中形成的酸的空间图像的保真性。图像模糊可分成两个影响因素: 梯度驱动的酸扩散和反应增长。两个因素均促进模糊, 但程度不同并且温度依赖不同。

影响图像模糊的第一个因素通常被称作酸扩散并且可以通过固体的 Fickian 扩散模型进行描述(Hinsberg, 2000)。选择由光敏酸发生剂(PAG)产生的光敏酸和所选择的聚合基体中迁移性可控制所述因素。聚合物基体中的迁移性取决于聚合物所包含的化学官能度、基体的自由体积、聚合物的玻璃化转变温度(T_g)和抗蚀剂处理过程中烘焙步骤的温度和时间。在温度高于 T_g 下处理将易于增加图像模糊。

图像模糊的第二个影响因素有时描述为反应增长(Hinsberg, 2000; Houle, 2000)并且最好通过 Arrhenius 行为进行描述。活化能(焓, 此后称作 E_a)、产物的挥发性(熵)和由去保护反应决定的共反应物(例如水分)的可获得性和浓度控制了反应增长远离初始酸分布的程度。对于去保护反应而言, 较高的 E_a 需要较高的烘焙温度, 这易于增加图像模糊。目前用于 193nm 光刻术的抗蚀剂具有较高的 E_a (即, 高于约 20kcal/mol)。

为了获得高分辨率、高敏感性和高工艺宽度, 必须将两种图像模糊因素都除去或最小化。上述两种影响因素均可通过添加酸-淬灭剂或碱来调节, 其已显示减少了图像模糊。另外, 已认识到, 图像模糊受温度影响并且易于随处理温度的增加而增加。Breyta 等人在 US 专利 6,227,546 中公开了适当的烘焙条件可优化以 CAR 获得的分辨率。但是, 由于许多研究人员(Hinsberg, 2000; Houle, 2000; Krasnaperova 等人, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1994, 12, 3900; Lin 等人, *Science* 2002, 297, 372)在常规抗蚀剂处理方案的情况下已估计热引发的图像模糊的程度大约为 10-50nm, 因而需要进

一步减少上述现象的处理。

通常需要较高的 T_g 避免引起模糊的膜不稳定性。较高的 T_g 通常通过在侧基中提供较长的环状链获得。例如，为了提高 T_g ，在侧链中使用大体积基团，例如脂环族结构。遗憾地是，这些大体积基团易于降低在令人感兴趣的波长下抗蚀剂配制剂的透明度。在聚合物结构中添加氟可提高透明度，但在一些情况下添加氟可能不足以获得足够的透明度和其它所需要的抗蚀剂特性和性能。

因此，存在对于抗蚀剂组合物和光刻法工艺的改进的倍半硅氧烷聚合物结构的需要，其在最小化图像模糊的情况下在波长为 193nm 或低于 193nm 下具有改进的透明度。

发明内容

本发明提供了用于抗蚀剂组合物的改进的倍半硅氧烷聚合物结构、在最小化图像模糊的情况下在波长为 193nm 或低于 193nm 下具有改进的透明度的抗蚀剂组合物和使用所述抗蚀剂组合物的光刻法。

本发明的倍半硅氧烷聚合物优选特征在于(a)存在对于酸催化断裂或去保护反应而言具有低活化能的作为侧基的抑制溶解度的酸不稳定残基和(b)使高光学密度残基最小化或得以避免。

本发明的又一个目的是提供一种在波长为 193nm 或低于 193nm 下在基材上形成有效提供形成图案的图像的高分辨率转移的光刻法。

本发明提供了用于抗蚀剂组合物，更特别是用于正性抗蚀剂组合物的倍半硅氧烷聚合物和使用所述抗蚀剂组合物的光刻成像法。本发明的光刻成像法特别可用于制备集成电路或非常高分辨率图案结构的其它类似图案结构。

因此，本发明提供了一种抗蚀剂组合物，所述组合物包含酸敏成像聚合物和辐射敏感的酸发生剂，其中成像聚合物含有倍半硅氧烷骨架和对于酸催化剂断裂而言具有低活化能的作为侧基的抑制溶解度的酸不稳定残

基，并且其中使至少部分成像聚合物氟化和使高光学密度残基的存在最小化或得以避免。

在本发明的另一个方面中，本发明的抗蚀剂组合物中的成像聚合物还包含作为侧基的提高溶解度的残基。

本发明涉及一种在基材上形成结构的方法，该方法包括如下步骤：

- (a) 提供基材；
- (b) 将抗蚀剂组合物施涂到基材上以在基材上形成抗蚀剂层，其中抗蚀剂组合物包含(i)酸敏成像聚合物和(ii)辐射敏感酸发生剂，其中成像聚合物含有倍半硅氧烷骨架和对于酸催化剂断裂而言具有低活化能的作为侧基的抑制溶解度的酸不稳定残基，并且其中使至少部分成像聚合物氟化和使高光学密度残基的存在最小化或得以避免；
- (c) 使基材辐射图案曝光，从而通过辐射敏感酸发生剂在抗蚀剂层的曝光区域中产生酸；
- (d) 除去抗蚀剂层的图案可溶部分以在抗蚀剂层中形成具有空白的图案；和
- (e) 将具有空白的图案转移到基材上。

任选地，该方法还可包括将曝光抗蚀剂层烘焙以促进曝光之后抗蚀剂层的曝光部分中的酸催化反应（曝光后烘焙或 PEB）。

在本发明的又一个方面中，光刻法是多层法，其中在材料层上形成平面化层（planarizing layer）并且直接将抗蚀剂层施涂到平面化层上。

根据本发明的另一个方面，将图案转移到材料层上的步骤可包括通过具有空白的图案沉积、植入或蚀刻基材的任一步。

根据以下本发明的详细说明，本发明的前述和其它特征和优点将显而易见。

实施本发明的最佳实施方案

本发明提供用于抗蚀剂或抗蚀剂组合物，并且特别是用于正性抗蚀剂

组合物的新的倍半硅氧烷聚合物。本发明还包括含有上述倍半硅氧烷聚合物的抗蚀剂组合物以及在于基材上形成图案材料结构中使用所述抗蚀剂组合物的方法。

本发明的抗蚀剂组合物的特征部分在于存在倍半硅氧烷聚合物组份，其中：

- (i) 至少部分聚合物组份含有氟化残基；
- (ii) 至少部分聚合物组份含有抑制抗蚀剂在碱性水溶液中的溶解度的侧基酸不稳定残基，其中酸不稳定残基对于酸催化的断裂反应而言具有低的活化能并且使高光学密度残基的存在最小化或得以避免，和
- (iii) 至少部分聚合物组份含有提高抗蚀剂在碱性水溶液中的碱溶解度的作为侧基的极性残基。

倍半硅氧烷聚合物可具有 SiO 残基，所述 SiO 残基作为部分聚合物骨架存在或者在为聚合物骨架的侧基的基团中。优选 SiO 残基形成部分倍半硅氧烷聚合物骨架或基体结构。倍半硅氧烷聚合物组份优选含有如下结构的单体：



其中 x 为约 1.5，且 R 为如下基团：(i)所述基团至少部分氟化以提高透明度，并且含有(ii)提高抗蚀剂在碱性水溶液中的碱溶解度的极性残基，和(iii)抑制抗蚀剂在碱性水溶液中的溶解度的酸不稳定残基。优选地，使高光学密度残基的存在最小化或得以避免。

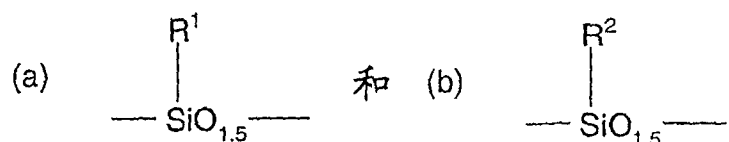
优选的提高溶解度的极性残基优选包括羟基或羧酸残基，更优选羟基残基。R 中提高溶解度的残基可包括磺酰胺、二羧酰亚胺、N-羟基二羧酰亚胺、任何其它的氨基或任何亚氨基。R 还可包括上述提高溶解度的残基的氟化类型。

抑制溶解的酸不稳定残基优选是来自骨架或基体聚合物的侧基和/或在聚合物基体中作为含有酸不稳定残基的单独的溶解抑制剂分子来提供。

酸不稳定残基优选在使图像模糊最小化或得以避免的温度下在酸的存在下可断裂。在优选的实施方案中，酸不稳定残基在室温下在酸的存在下可断裂。优选的酸不稳定残基是归类为低活化能 (E_a) 保护基团的那些 (即其中 E_a 少于约 20kcal/mol)。

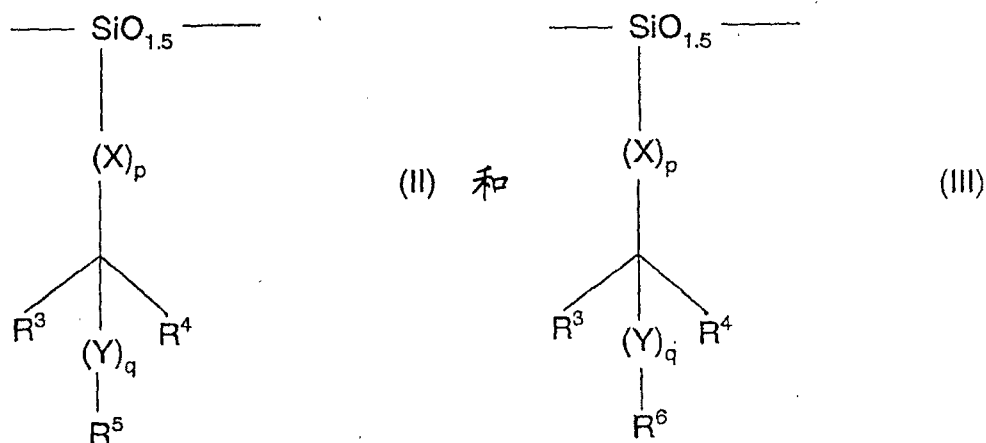
酸不稳定残基优选为低活化能基团，优选缩醛、缩酮或原酸酯。优选的缩酮保护基团的实例包括但不限于甲氧基丙基、甲氧基环己基和苄氧基丙基及其衍生物和类似物。其它优选的缩酮残基描述于 US 专利 5,712,028 和 EP 公开申请 EP0628876A1 中，在此将其内容引入以作参考。

倍半硅氧烷聚合物优选含有具有不同 R 基团的上述单体(I)的组合，所述单体选自(a)-(b)。因此，本发明的倍半硅氧烷聚合物含有一种或多种单体，所述单体选自：



其中 R^1 含有提高抗蚀剂在碱性水溶液中的碱溶解度的极性残基，且 R^2 含有抑制抗蚀剂在碱性水溶液中的溶解度的酸不稳定残基。倍半硅氧烷聚合物优选含有单体(a)和(b)的组合物。优选使至少部分倍半硅氧烷聚合物氟化，所述聚合物可包含至少单体(a)和/或(b)的氟化残基。

本发明的新的倍半硅氧烷聚合物优选包含由下式所描述的单体单元(II)和(III)的组合：



其中:

各个 R^3 独立地选自氢原子、氟原子、直链或支化的烷基、氟化的直链或支化的烷基、氟代环烷基、氟代芳基或其组合的任何基团, 且 R^3 可任选进一步包含任何氧、硫或氮;

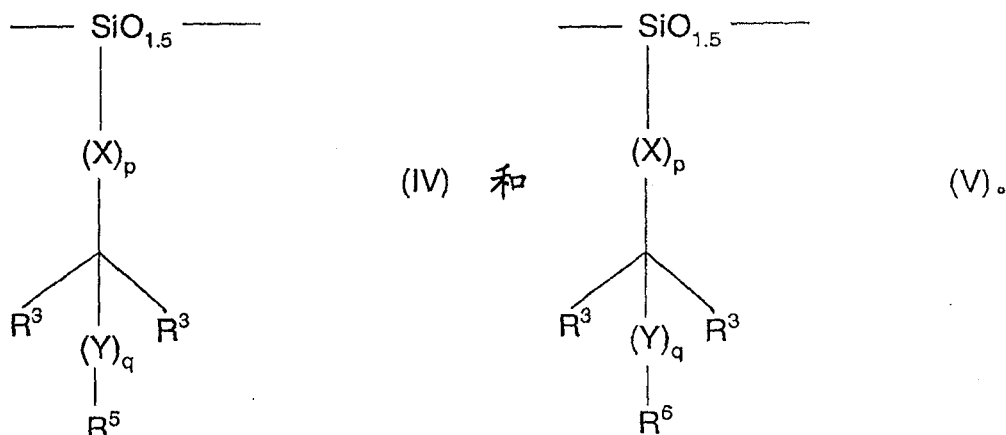
各个 X 独立地选自氧原子、硫原子、 NR^3 、直链或支化的烷基、直链或支化的氟代烷基、氟代环烷基、氟代芳基的任一种, 其中 p 为 1 或 0 的整数 (即在倍半硅氧烷基团的硅原子与侧基的碳原子之间包含单键);

各个 Y 彼此独立地选自直链或支化的烷基、直链或支化的氟代烷基、氟代环烷基、氟代芳基的任一种, 其中 q 为 1 或 0 的整数 (即 R^3 、 R^4 、 R^5 键接到相同的碳原子上);

各个 R^4 独立地选自任何氟、直链或支化的氟代烷基、氟代环烷基、氟代芳基或其组合, 且 R^4 可任选进一步包含氧、硫或氮或其组合的任何基团; 和 R^5 表示独立选择的抑制溶解度的基团, 且 R^6 表示独立选择的提高溶解度的基团。提高溶解度的基团优选为羟基或羧酸残基, 更优选羟基残基, 例如氟代醇。提高溶解度的基团还可以是亚氨基或氨基, 包括但不限于磺酰胺、二羧酰亚胺、 N -羟基二羧酰亚胺或其氟化物。抑制溶解度的基团可含有任何适合的酸不稳定残基, 所述酸不稳定残基可作为来自倍半硅氧烷结构的部分侧基形成。优选地, 酸不稳定残基是缩醛、缩酮或原酸酯或其氟化类型。

本发明的新的倍半硅氧烷聚合物还可优选含有单体单元(III)和(IV)或

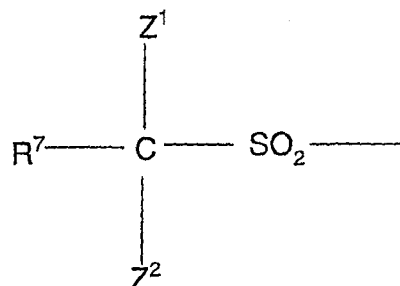
单元(II)和(V)的组合, 其中单元(IV)和(V)由下式描述:



本发明的新的 FSQ 聚合物优选具有的重均分子量为约 800-500,000, 更优选约 1,500-100,000, 且最优选约 1,500-10,000。

在这点上令人感兴趣的特征包括在含水碱性显影剂中的溶解度和玻璃化转变温度 (T_g), 所述玻璃化转变温度与常规热处理, 例如施涂后烘焙 (PAB) 和曝光后烘焙 (PEB) 相适应。 T_g 优选为 30-400°C, 更优选 30-250°C, 且最优选 30-150°C。以下在论述抗蚀剂组合物中进一步论述这些性能。

用于本发明的抗蚀剂组合物的光敏酸发生剂 (PAG) 可以是任何本领域已知的适合的光敏酸发生剂, 所述光敏酸发生剂若非如此与抗蚀剂组合物的其它选择组份相容, 且特别是对于正性抗蚀剂组合物而言。优选的光敏酸发生剂 (PAG) 的实例包括: (三氟甲基磺酰氧基)-双环[2,2,1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺 (“MDT”)、N-羟基酰胺或酰亚胺的磺酸盐、铀盐、芳族重氮盐、铈盐和二芳基碘铀盐, 如 U.S.专利 4,731,605 中所公开。而且, 可以使用产生较弱酸的 PAG 例如 N-羟基萘酰亚胺的十二烷基磺酸酯 (“DDSN”)。还优选氟化 PAG 以在 157nm 下得到较好的透明度。优选的 PAG 的另一个实例包括含有具有如下结构式的 PAG



其中 R^7 是具有氟含量为 50 重量%或更少的单价有机基团、硝基、氰基或氢原子，且 Z^1 和 Z^2 独立地为氟原子或具有 1-10 个碳原子直链或支化的全氟代烷基，如 2003 年 6 月公开的 US 公开专利申请 US2003/113658A1 中所述，在此将其内容引入以作参考。可以使用 PAG 的组合。

除了上述组份以外，本发明的抗蚀剂组合物通常还包含浇铸溶剂以将其它组份溶解以便可将整个组合物均匀地施涂到基材表面上以提供无缺陷的涂层。在多层成像方法中使用抗蚀剂组合物的情况下，用于成像层抗蚀剂的溶剂优选不是底层材料的溶剂，否则可能发生不希望的混合。当底层组合物使用交联剂手段时，交联的底层将抑制混合。在这种情况下，可将相同或不同的溶剂用于成像层和底层。适合的浇铸溶剂的实例包括：丙酸乙氧基乙基酯（“EEP”）、EEP 和 γ -丁酰丙酮（“GBL”）的组合、丙二醇单乙醚乙酸酯（propylene-glycol monoethyl ether acetate, PGMEA）和乳酸乙酯。本发明并不限于选择任何特定的溶剂。

抗蚀剂组合物可另外包含有机碱添加剂、表面活性剂、敏化剂或本领域已知的其它试剂。本发明的组合物并不限于上述试剂的任何特定选择。

碱添加剂的实例包括：二甲基氨基吡啶、7-二乙基氨基-4-甲基香豆素（“Coumarin 1”）、叔胺、咪唑、酰亚胺、酰胺、质子海绵（proton sponge）、小碱和如 PLURONIC® 或 TETRONIC® 系列（购自 BASF）中的聚合物胺。当 PAG 是鎓盐时可使用四烷基氢氧化铵或鲸蜡基三甲基氢氧化铵作为碱添加剂。

可能的表面活性剂的实例包括含氟表面活性剂例如均购自明尼苏达州 St. Paul 的 3M Company 的 FLUORAD™ 系列，优选 FC-430，且更优选

FC-4430, 和含硅的表面活性剂如购自康涅狄格州 Danbury 的 Union Carbide Corporation 的 SILWET®系列。

本发明的抗蚀剂组合物并不限于各种组份的任何特定比例。本发明的抗蚀剂组合物优选包含约 0.1-25 重量%PAG, 更优选约 0.5-15 重量%, 基于组合物中成像聚合物的总重。本发明的抗蚀剂组合物优选含有约 0.02-8 重量%的碱添加剂, 更优选约 0.1-2 重量%, 基于酸敏聚合物的总重。在本发明的抗蚀剂组合物含有溶剂的情况下, 整个组合物优选含有约 50-98 重量%的溶剂。

本发明的抗蚀剂组合物可用于单层光刻法, 并且特别是可用作多层光刻法(例如双层或三层法)中的成像层。优选地, 本发明的抗蚀剂组合物可使用各种辐射类型例如 365nm 波长、深 UV(特别是 248nm、193nm 和 157nm 波长)、超 UV(约 13nm 波长)、X-射线、电子束和离子束形成图案。适当的辐射类型可取决于整个抗蚀剂组合物的各组份(例如, 聚合物组份、光敏酸发生剂(PAG)、碱(或淬灭剂)、表面活性剂、溶解等等的选择)。本发明的抗蚀剂组合物通常提供了高分辨率(约 100nm 或更低, 更特别是低于 70nm 的分辨率)与所需要的溶解性能的组合。

本发明包括在基材上形成结构的单层法, 该方法包括如下步骤:

- (a) 提供基材;
- (b) 将抗蚀剂组合物施涂到基材上以在基材上形成抗蚀剂层, 其中抗蚀剂组合物包含(i)酸敏成像聚合物和(ii)辐射敏感酸发生剂, 其中成像聚合物含有倍半硅氧烷骨架和对于酸催化剂断裂而言具有低活化能的作为侧基的抑制溶解度的酸不稳定残基, 并且其中使至少部分成像聚合物氟化;
- (c) 使基材辐射图案曝光, 从而通过辐射敏感酸发生剂在抗蚀剂层的曝光区域中产生酸;
- (d) 除去抗蚀剂层的图案可溶部分以在抗蚀剂层中形成具有空白的图案;
和
- (e) 将具有空白的图案转移到基材上。

可将曝光的抗蚀剂层烘焙以促进抗蚀剂层的曝光部分中的酸催化反应。

基材可包含待形成图案的材料层，并且该方法可另外包括通过将部分材料层经抗蚀剂层中的具有空白的图案除去而将抗蚀剂层中的具有空白的图案转移到底层基材上的步骤。此外，该方法可包括通过将材料（例如有机介电物质、金属、陶瓷或半导体）沉积到位于抗蚀剂层中的空间处的基材上，或通过将掺杂剂插入基材材料中而将抗蚀剂层中的具有空白的图案转移到底层基材材料（其可包含一层或多层材料层）上的步骤。基材可包含用于形成微电子结构的任何适合的材料，并且优选任何选自有机介电物质、金属、陶瓷或半导体。

本发明还包括多层（例如双层或三层）光刻法，该方法包括如下步骤：a)在基材上形成平面材料的第一层；b)在第一层上形成抗蚀剂材料的第二（成像）层，其中第二层包含本发明的抗蚀剂组合物；c)使用形成图案工具使第二层辐射图案曝光，任选随后在曝光之后烘焙（PEB）；和 d)在第二层中使图案显影以除去第二层的未曝光部分并形成显示部分第一层的图案抗蚀剂。如单层方法中一样，多层法可另外包括通过任何常规方法例如沉积、植入或蚀刻将抗蚀剂中的具有空白的图案转移。

优选地，第一层是高度能吸收和/或减少对成像抗蚀剂层的反射的平面底层。平面底层优选直接施涂到待形成图案的材料层上。随后，将本发明的抗蚀剂组合物层使用旋涂或其它技术施涂到第一平面底层上。抗蚀剂涂层优选尽可能薄，条件是优选厚度基本上是均匀的并且抗蚀剂层足以经得起随后的处理（通常是反应性离子蚀刻（RIE））以将光刻图案转移到平面底层上。任选地，可将具有抗蚀剂涂层的基材加热（预曝光烘焙或施涂后烘焙（PAB））以除去溶剂和改进抗蚀剂层的粘合性。PAB 步骤优选进行约 10 秒-约 15 秒，更优选约 15 秒-约 2 分钟。PAB 温度可根据抗蚀剂的 T_g 的变化而变化。

然后将抗蚀剂图案在所需辐射（例如 157nm 辐射）下图案曝光。在使

用扫描粒子束例如电子束时,图案曝光可通过在整个基材上扫描的束并将束施加到所需图案上获得。更通常地,波状辐射例如 193nm 或 157nmUV 辐射通过掩模投影以提供对抗蚀剂的图案辐射曝光。优选地,第二层中形成的抗蚀剂图像是高分辨率抗蚀剂图像。随着辐射波长的降低,可使用分辨率增强技术(RET),例如衰减相转移(attPSM)或交替相转移(altPSM)掩模或其它 RET 方法。

任选地,可在曝光与显影步骤之间将图案曝光的抗蚀剂层烘焙(曝光后烘焙或 PEB)以进一步完成酸催化反应,以促进抗蚀剂层的辐射曝光部分中酸不稳定基团的去保护和提高曝光图案的对比度。PEB 优选在约 10-175°C,更优选约 20-120°C 下进行。PEB 优选进行约 30 秒-5 分钟。

具有所需图案的抗蚀剂结构通过使抗蚀剂层与碱性溶液接触获得(如步骤(d)中一样显影),所述碱性溶液选择性溶解辐射曝光的抗蚀剂区域。优选的碱性溶液(显影剂)是四甲基氢氧化铵(TMAH)的水溶液。优选地,使第二层显影的步骤使用约 0.14N 或更高,更优选约 0.20N 或更高,最优选约 0.26N 或更高的 TMAH 的水溶液。然后通常将在基材上所得到的光刻结构干燥以除去任何残余的显影剂溶剂。

优选通过蚀刻将部分第一平面化层除去(即在步骤(e)中使用第二层的残余部分作为掩模以除去第一层的暴露部分)。优选地,蚀刻通过 O₂ 等离子体反应性离子蚀刻(RIE)或其它各向异性蚀刻技术进行。一旦将底层的所需部分除去,则可在相应于底层除去部分的位置处通过蚀刻(例如通过反应性离子蚀刻)将图案转移到部分基材上。一旦已发生所需图案转移,任何残余的底层和抗蚀剂可通过使用常规剥离技术除去。

平面底层应该足以可蚀刻,对上层抗蚀剂具有选择性(以在蚀刻底层中产生良好的状态),同时可耐受形成底层材料层所必须的蚀刻工艺。另外,平面底层组合物应该具有所需要的光学性能(例如折射率、光学密度等等)以免需要任何外加的抗反射涂层(ARC)。平面底层组合物还应该具有与成像抗蚀剂层的物理/化学相容性以避免可能导致钻蚀(footing)和

/或未显影光刻胶形成 (scumming) 的有害相互作用。优选地, 平面底层组合物的特征在于对于不需要单独的交联剂的组合物而言存在(A)聚合物, 所述(A)聚合物含有: (i)环状醚残基, (ii)饱和多环残基和(iii)芳族残基; 或者对于需要单独的交联剂的组合物而言存在(B)聚合物, 所述(B)聚合物含有: (i)饱和多环残基和(ii)芳族残基, 如 2002 年 5 月 16 日公开的 US 公开专利申请 US 2002/0058204A1 中所述, 在此将其内容引入以作参考。最优选地, 部分上述平面底层组合物另外包含氟化多环残基和/或氟化芳族残基。

提供以下实施例进一步描述本发明。本发明并不限于这些实施例的详细情况。

实施例 1: 合成 25% 的甲氧基环己烯 (MOCH) 保护的聚(2-羟基-3,3,3-三氟丙基倍半硅氧烷) (FSQ-25%MOCH)

将 25g 20 重量%聚(2-羟基-3,3,3-三氟丙基倍半硅氧烷)在 PGMEA 中的溶液与约 35mg 草酸一起加入。在酸溶解之后, 将 1.54g 1-甲氧基环己烯加入到溶液中, 且使反应在室温下在搅拌下进行过夜。然后用 5g 碱性活性氧化铝淬灭反应。通过 $C_{13}NMR$ 测定氟代甲醇基团上的保护水平为 25%。

实施例 2: 合成 40% 的甲氧基环己烯 (MOCH) 保护的聚(2-羟基-3,3,3-三氟丙基倍半硅氧烷) (FSQ-40%MOCH)

将 100g 20 重量%聚(2-羟基-3,3,3-三氟丙基倍半硅氧烷)在 PGMEA 中的溶液与约 60mg 草酸一起加入。在酸溶解之后, 将 12.56g 1-甲氧基环己烯加入到溶液中, 且使反应在室温下在搅拌下进行过夜。然后用 7.2g 碱性活性氧化铝淬灭反应。使氮气吹过烧瓶以基本上除去 MOCH。通过 $C_{13}NMR$ 测定氟代甲醇基团上的保护水平为 40%。

实施例 3: 合成具有保护基团乙基乙烯基醚 (EVE)、乙氧基环己烯 (EOCH)、甲氧基丙烯 (MOP) 和二氢吡喃 (DHP) 的 FSQ, 保护的聚 (2-羟基-3,3,3-三氟丙基倍半硅氧烷), 分别得到 FSQ 保护的聚合物 FSQ-EVE、FSQ-EOCH、FSQ-MOP 和 FSQ-THP。

用于不同缩醛和缩酮保护的 FSQ 的合成方法采用与实施例 1 相同的方式进行, 采用下面表 1 中所列数量的材料。所有的反应均采用 1.5g Al_2O_3 淬灭。

表 1

聚合物	FSQ (20%固形物)	保护基团	催化剂	NMR
FSQ-EVE	10g	0.58g 乙基乙烯基醚	~4.5mg 三氟乙酸	44% 保护
FSQ-EOCH	10g	0.85g 乙氧基环己烯	~10mg 草酸	8% 保护
FSQ-MOP	12g	0.56g 甲氧基丙烯	~5mg 草酸	15% 保护
FSQ-THP	12g	0.70g 二氢吡喃	~5mg 三氟乙酸	-

实施例 4: 采用具有不同保护基团保护的 FSQ 聚合物配制的抗蚀剂的电子束敏感度评价

抗蚀剂配制剂通过将部分保护的聚合物 (得自实施例 3) 与 0.4 重量% (相对于聚合物) 四丁基氢氧化铵 (TBAH) 和 3 重量% 三氟甲磺酸三苯基铈 (TPS TRF) 和在 PGMEA 溶剂中的 200-1000ppm FLUORAD™ FC-430 表面活性剂 (购自 3M Compony) 混合获得。溶液中总的固形物重量含量为约 14%。将抗蚀剂旋涂到以六甲基二硅氮烷 (HMDS) 涂底漆的晶片上。将膜在加热板上于 90-110°C 下烘焙 (施涂后烘焙或 PAB) 1 分钟。曝光在 25kV 下在由 Electron Vision Group 制造的 ElectronCure™-200M 上进行。曝光之后, 抗蚀剂或在 90-110°C 下烘焙 1 分钟或者在采用 0.26N

的 TMAH 显影 60-75s 之前在不进行曝光后烘焙 (PEB) 的情况下静置 30 分钟。下表 2 列出了清除采用具有不同缩醛和缩酮保护的聚合物的抗蚀剂曝光的大区域 (large square) 的剂量。

表 2

抗蚀剂配制剂中的聚合物	处理条件	清除用剂量
FSQ-25%MOCH	1500rpm, 110°C/60s PAB 和 90°C/60s PEB, 0.26N TMAH 60s	5.5 μ C/cm ²
FSQ-40%MOCH	2000rpm, 110°C/60s PAB 和无 PEB, 0.26N TMAH 60s	6 μ C/cm ²
FSQ-EVE	1500rpm, 110°C/60s PAB 和 90°C/60s PEB, 0.26N TMAH 60s	6 μ C/cm ²
FSQ-EOCH	1500rpm, 110°C/60s PAB 和无 PEB, 0.26N TMAH 60s	6 μ C/cm ²
FSQ-MOP	1500rpm, 90°C/60s PAB 和无 PEB, 0.26N TMAH 75s	8 μ C/cm ²
FSQ-THP	1500rpm, 110°C/60s PAB 和 100°C/60s PEB, 0.26N TMAH 60s	5.5 μ C/cm ²

实施例 5: 采用 FSQ-MOCH 配制的抗蚀剂的 193nm 光刻评价

将实施例 4 中的具有 FSQ-25%MOCH 的抗蚀剂配制剂在 3300rpm 下旋涂到 AR40 (ARC 购自 Shipley Company) 涂布的晶片上。将膜在加热板上于 110°C 下烘焙 1 分钟。曝光在 NA 为 0.75 的 ASML PAS 5500/1100 工具上使用衰减相转移掩模 (attPSM) 进行。曝光之后, 在采用 0.263N 的 TMAH 显影 60s 之前将抗蚀剂在 90°C 下烘焙 1 分钟。在 8.5mJ/cm² 下可分辨 105nm 线/间隔 (1/s) 的图像。与一种常规聚丙烯酸酯商业 193nm 单层抗蚀剂 (采用 VASE® Ellipsometer (购自 J. A. Woollam Co. Inc.) 测定的折射率为 1.70 且消光系数为 0.034) 相比, 所述抗蚀剂配制剂具有的折射率 (n) 值为 1.52 且消光系数 (k) 值为 0.030。另一种配制剂通过将 FSQ-25%MOCH 与 0.56 重量% (相对于聚合物) 四丁基氢氧化铵 (TBAH)

和 6.5 重量%全氟丁烷磺酸二叔丁基苯基碘鎓盐和在 PGMEA 溶剂中的 200-1000ppm 的 FC-430 表面活性剂（购自 3M Compony）混合获得。溶液中总的固形物重量含量为约 14%。曝光在 NA 为 0.75 的 ASML PAS 5500/1100 工具上使用 attPSM 掩模进行。曝光之后，在采用 0.263N 的 TMAH 显影 60s 之前将抗蚀剂在 90°C 下烘焙 1 分钟。在 29mJ/cm² 下可分辨 105nm l/s 的图像。将实施例 4 中的具有 FSQ-40%MOCH 的抗蚀剂配制剂在 3000rpm 下旋涂到 AR40（购自 Shipley Company）ARC 涂布的晶片上。将膜在加热板上于 100°C 下烘焙 1 分钟。曝光在 NA 为 0.75 的 ASML PAS 5500/1100 工具上使用 attPSM 掩模进行。曝光之后，在采用 0.263N 的 TMAH 显影 60s 之前将抗蚀剂在 90°C 下烘焙 1 分钟。在 11mJ/cm² 下可分辨具有 180nm 节距的 80nm 线的图像。

实施例 6: 采用 FSQ-MOCH 配制的抗蚀剂的 E-束光刻评价

将实施例 4 中的具有 FSQ-25%MOCH 的抗蚀剂配制剂在 4500rpm 下旋涂到 HMDS 涂底漆的晶片上。将膜在加热板上于 100°C 下烘焙 1 分钟。曝光在 100kV Leica 曝光系统上进行。曝光之后，在采用 0.263N 的 TMAH 显影 60s 之前使抗蚀剂在无 PEB 的情况下在常规实验室环境下静置 30 分钟。在抗蚀剂线完好的情况下在 20 μ C/cm² 下获得 50nm l/s 的图像的高分辨率，并且在线破坏的情况下分辨 40nm l/s 的图像。将实施例 3 中的具有 FSQ-40%MOCH 的抗蚀剂配制剂采用 PGMEA 稀释至形成 9%固形物抗蚀剂，然后将其在 3000rpm 下旋涂到 HMDS 涂底漆的晶片上。将膜在加热板上于 100°C 下烘焙 1 分钟。曝光在 100kV Leica 曝光系统上进行。曝光之后，在采用 0.263N 的 TMAH 显影 60s 之前使抗蚀剂在无 PEB 的情况下在常规实验室环境下静置 30 分钟。在线之间存在一些微量残留物的情况下在 32 μ C/cm² 下获得 30nm l/s 的图像的高分辨率。

实施例 7: 采用 FSQ-EVE 配制的抗蚀剂的 193nm 光刻评价

将实施例 4 中的具有 FSQ-EVE 的抗蚀剂配制剂在 3800rpm 下旋涂到 AR40 ARC 涂布的晶片上。将膜在加热板上于 110°C 下烘焙 1 分钟。曝光在 NA 为 0.75 的 ASML PAS 5500/1100 工具上使用 attPSM 掩模进行。曝光之后,在采用 0.263N 的 TMAH 显影 60s 之前将抗蚀剂在 90°C 下烘焙 1 分钟。在 11mJ/cm² 下可分辨 105nm l/s 的图像。

实施例 8: 采用 FSQ-25%MOCH 配制的抗蚀剂的 157nm 光刻评价

将实施例 4 中的具有 FSQ-25%MOCH 的抗蚀剂配制剂旋涂到 DUV30J (购自 Brewer Science, Inc.) ARC 涂布的晶片上以提供抗蚀剂厚度约 150nm。将膜在加热板上于 100°C 下烘焙 1 分钟。曝光在具有 0.85NA 和 0.3 σ 的购自 Exitech, Inc.的 153nm 步进机上使用交替相转移掩模 (altPSM) 进行。曝光之后,在采用 0.263N 的 TMAH 显影 60s 之前将抗蚀剂在 50°C 下烘焙 1 分钟。在 86mJ/cm² 下可分辨 60nm l/s 的图像。将实施例 3 中的具有 FSQ-25%MOCH 的抗蚀剂配制剂旋涂到 DUV30J ARC 涂布的晶片上以提供抗蚀剂厚度约 150nm。将膜在加热板上于 100°C 下烘焙 1 分钟。曝光在具有 0.85NA 和 0.3 σ 的购自 Exitech, Inc.的 153nm 步进机上使用交替相转移掩模(altPSM)进行。曝光之后,在采用 0.263N 的 TMAH 显影 60s 之前将抗蚀剂在 50°C 下烘焙 1 分钟。在 106mJ/cm² 下可分辨 55nm l/s 的图像。

实施例 9: 低活化能与高活化能配制剂的比较

低活化能配制剂(低 E_a 抗蚀剂): 如同实施例 4 中的 FSQ-40%MOCH 的抗蚀剂配制剂。

高活化能配制剂(高 E_a 抗蚀剂): 抗蚀剂配制剂通过将聚[2-羟基-3,3,3-三氟丙基倍半硅氧烷-共聚-5-(2-叔丁基羰基)降冰片基倍半硅氧烷]与 0.5 重量%(相对于聚合物)的三苯基咪唑和 5 重量%全氟丁烷磺酸二叔丁基碘鎓

盐和 3.9% (全氟丁烷磺酰氧基)-双环[2,2,1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺和在 PGMEA 溶剂中的 200-1000ppm 的 FC-430 表面活性剂混合获得。溶液中总的固形物重量含量为约 11%。

将低活化抗蚀剂如实施例 5 和 8 中一样进行加工, 同时将高活化抗蚀剂在 130°C/60s PAB 和 110°C/60s PEB 下烘焙。对于 193nm 使用相转移掩模 (PSM) 和对于 157nm 使用“铬在玻璃上”(COG) 的掩模采用相同的曝光工具进行比较, 并且结果列于表 3。

表 3

抗蚀剂	193nm 剂量宽容度 (105nm l/s)	157nm 分辨率 (使用 COG 掩模)	157nm 下的吸收
低 E _a 抗蚀剂	11%	80nm	1.27/ μ m
高 E _a 抗蚀剂	5-8%	90nm	2.1/ μ m

尽管本发明已参考其优选实施方案特别说明和描述, 应理解本领域技术人员在不背离本发明的精神和范围下可在形式和细节上进行各种改进。

工业适用性

本发明的聚合物、抗蚀剂组合物和光刻方法可用于制备半导体集成电路, 并且特别是可用于在波长为 193nm 或更少下的正性抗蚀剂光刻工艺。