



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102603701 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 12

(21) 申请号 201110463333. 4

C08F 220/32 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 31

G03F 7/004 (2006. 01)

G03F 7/038 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/429, 101 2010. 12. 31 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

专利权人 陶氏环球技术有限公司

(72) 发明人 M·S·奥伯 Y·C·裴 刘沂

李承滋 朴钟根

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈哲锋

(51) Int. Cl.

C07D 317/24 (2006. 01)

C07D 317/22 (2006. 01)

C07D 317/72 (2006. 01)

G03F 7/00 (2006. 01)

C08F 222/14 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 90/11306 A1, 1990. 10. 04, 说明书第 18-19 页.

JP 昭 61-190507 A, 1986. 08. 25, 说明书第 5-6 页实施例 4-6、表 1.

GB 2097952 A, 1982. 11. 10, 说明书第 3 页第 5-10 行, 第 13 页实施例 15-17、表 4.

US 5284737 A, 1994. 02. 08, 说明书全文.

Gerhard Kobmehl, et al.. Synthesis of Polymerizable Xylitol Derivatives. 《Liebigs Ann. Chem.》. 1991, 第 1991 卷第 1079-1081 页.

审查员 楼兴隆

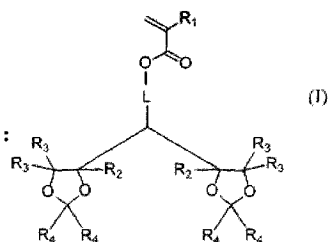
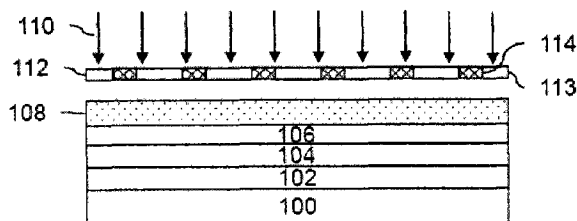
权利要求书2页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

单体, 聚合物, 光致抗蚀剂组合物和形成光刻图案的方法

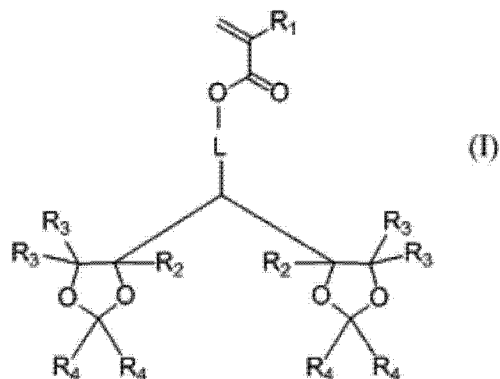
(57) 摘要

单体, 聚合物, 光致抗蚀剂组合物和形成光刻图案的方法。本发明提供了包含缩醛基团的(甲基)丙烯酸单体, 包含由这种单体形成单元的聚合物和包含这种聚合物的光致抗蚀剂组合物。所述单体, 聚合物和光致抗蚀剂组合物在形成光刻图案上是有用的。本发明还提供了涂覆有该光致抗蚀剂组合物的基板, 形成光刻图案的方法以及电子器件。所述组合物, 方法和涂覆的基板在半导体器件的制造上找到了特别的适用性。提供了以



下通式 (I) 的单体:

1. 一种聚合物,所述聚合物包括:
由如下通式(I) 单体形成的第一单元



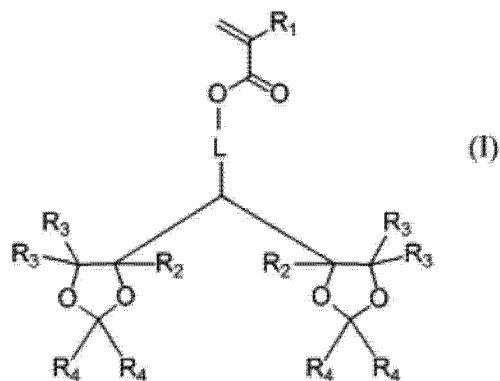
其中:L 代表单键或 C_1-C_{10} 的有机基团; R_1 代表氢或 C_1-C_3 的烷基; R_2 各自独立地代表氢原子或 C_1-C_{10} 的有机基团; R_3 各自独立地代表氢原子或 C_1-C_{10} 的有机基团,那些键接到相同碳原子的 R_3 任选一起形成环;和 R_4 各自独立地代表 C_1-C_{10} 的有机基团,那些键接到相同碳原子的 R_4 任选一起形成环;

以及包含内酯基团的第二单元。

2. 一种光致抗蚀剂组合物,所述组合物包括:

聚合物,所述聚合物包括:

由如下通式(I) 单体形成的单元:



其中:L 代表单键或 C_1-C_{10} 的有机基团; R_1 代表氢或 C_1-C_3 的烷基; R_2 各自独立地代表氢原子或 C_1-C_{10} 的有机基团; R_3 各自独立地代表氢原子或 C_1-C_{10} 的有机基团,那些键接到相同碳原子的 R_3 任选一起形成环;和 R_4 各自独立地代表 C_1-C_{10} 的有机基团,那些键接到相同碳原子的 R_4 任选一起形成环;

光致产酸剂。

3. 权利要求 2 的光致抗蚀剂组合物,其中聚合物进一步包括包含内酯基团的第二单元。

4. 权利要求 3 的光致抗蚀剂组合物,其中聚合物进一步包括包含醚,酯,极性基团或酸不稳定基团的第三单元,其中第三单元与第一单元和第二单元不同。

5. 权利要求 2 的光致抗蚀剂组合物,其中聚合物进一步包括由单体形成的第二单元,所述单体是酸不稳定烷基或烷氧基的(甲基)丙烯酸酯。

6. 涂覆的基板,所述涂覆的基板包括基板和基板表面上的权利要求 2 的光致抗蚀剂组

合物的涂层。

7. 形成光刻图案的方法,所述方法包括:

- (a) 提供一种基板,所述基板包括一层或多层要在基板表面进行图形化的涂层;
- (b) 将权利要求 2 的光致抗蚀剂的涂层施加在要被图形化的一层或多层涂层上;
- (c) 将所述光致抗蚀剂组合物于光化辐射中图案化曝光;
- (d) 在曝光后烘烤工艺中加热曝光的光致抗蚀剂组合物层;和

(e) 将显影剂施加到光致抗蚀剂组合物层以去除光致抗蚀剂组合物层的一部分,从而形成光致抗蚀剂图案。

8. 权利要求 7 的方法,其中光致抗蚀剂层的未曝光区域被显影剂移除以形成光致抗蚀剂图案。

9. 如权利要求 8 的方法,其中所述聚合物还包括包含内酯基团的第二单元。

单体, 聚合物, 光致抗蚀剂组合物和形成光刻图案的方法

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及电子装置的制造。更具体地说, 本发明涉及单体, 聚合物, 光致抗蚀剂组合物, 涂敷基底, 以及能够使用负性显影工艺形成精细图案的光刻方法。

背景技术

[0002] 在半导体装置制造业中, 光致抗蚀剂用于将图像转印到一个或多个设置在半导体基底上的底层 (例如金属、半导体和介电层), 以及转印到基底本身。为了增加半导体装置的集成密度, 以及能够形成具有纳米级尺寸的结构, 已经并将持续开发具有高分辨能力的光致抗蚀剂和光刻加工工具。

[0003] 一种在半导体装置中实现纳米级特征尺寸的方法是在化学放大的光致抗蚀剂曝光过程中使用短波长 (例如 193nm 或更小) 光。浸渍光刻法有效地增加了成像装置 (例如, 具有 KrF 或 ArF 光源的扫描仪) 的透镜的数值孔径。这通过在成像装置的下表面和半导体晶片的上表面之间使用较高折射率的流体 (即浸液) 实现。与使用空气或惰性气体介质相比, 所述浸液能将更多的光聚焦在抗蚀剂层中。

[0004] 理论分辨极限通过下式的瑞利方程定义:

$$[0005] \quad R = k_1 \frac{\lambda}{NA}$$

[0006] 其中 k_1 为过程系数, λ 为成像工具的波长, NA 为成像透镜的数值孔径。当使用水作为浸液时, 最大数值孔径会增加, 例如, 从 1.2 增加至 1.35。就印刷线和空间图形而言, k_1 为 0.25, 193nm 浸渍扫描仪可能仅仅能分辨 36nm 半-节线和空间图形。由于低空间影像对比度以及暗场屏蔽 (其中 k_1 理论极限为 0.35), 印刷接触孔或任意 2D 图形的分辨率被进一步限制。因此接触孔的最小半-节距被限制为约 50nm。标准浸渍光刻法通常不适于制造要求更高分辨率的装置。

[0007] 已经做了大量努力从材料和加工两方面出发, 增加浸渍光刻正性显影的实际分辨能力。其一个实例包括传统正性化学放大抗蚀剂的负性显影 (NTD)。NTD 是能够使用高成像质量的成像反转技术, 该高成像质量由用于印刷临界暗场层的明视场屏蔽带来。NTD 抗蚀剂典型地使用具有酸不稳定 (或酸-可断裂) 基团的树脂和光致产酸剂。光化辐射曝光使光致产酸剂形成酸, 所述酸在后曝光烘烤中使酸不稳定基团断裂, 从而在曝光区域中产生极性转换。因此, 在抗蚀剂的曝光区和未曝光区之间产生了溶解度特性的差别, 使得通过特殊的显影剂 (典型的是有机显影剂, 例如酮、酯或醚) 可除去抗蚀剂的未曝光区, 留下不溶解的曝光区产生的图案。所述方法描述于, 例如 Good 等人的 US 6, 790, 579 中。该文献公开了包含产酸引发剂和多环聚合物的光致抗蚀剂组合物, 该多环聚合物沿聚合物主链含有重复的酸不稳定侧基。曝光区域可以选择性地用碱性显影剂除去, 或者, 未曝光区域可以选择性地通过适合用于负性显影的非极性溶剂处理除去。

[0008] 当在 NTD 工艺中使用常规的 193nm 光致抗蚀剂时会产生一些问题。与预曝光抗蚀剂层相比, 显影的光致抗蚀剂图案会, 例如, 显示相当大的厚度损耗。这会在随后的蚀刻

中产生图案缺陷,这是因为抗蚀剂图案部分完全腐蚀。据信厚度损耗是由于通常使用的大体积酸不稳定基团(例如大的叔烷基酯基团)从抗蚀剂层断裂和损耗而产生的。由于该大的酸不稳定基团含量高,因此对于仅依靠该基团进行极性转换的常规 193nm 光致抗蚀剂来说,厚度损耗是特别棘手的。使用较厚的抗蚀剂层可能不是实用的解决问题的办法,因为随后会产生其它问题例如焦深降低和图案塌陷。当使用典型的 193nm 光致抗蚀剂用于 NTD 时,图案塌陷会加剧,据信这是因为某些酸不稳定基团(特别是该基团是唯一担负极性转换时)从基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物断裂之后,光致抗蚀剂的曝光区产生的较高含量的(甲基)丙烯酸单元的缘故。由于抗蚀剂图案与基底之间的极性不匹配,(甲基)丙烯酸单元在有机的和硅基无机基底上的附着力不足。在 NTD 中使用仅依靠上述大的酸不稳定基团进行极性转换的所述常规光致抗蚀剂的另一个问题是抗刻蚀性降低。

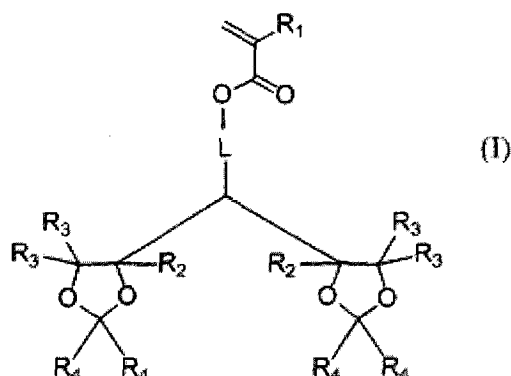
[0009] 本领域仍然需要用于负性显影的改进的单体,聚合物,光致抗蚀剂组合物和光刻方法,其能够在电子装置制造中形成精细图案,以及避免或显著改进与本领域技术水平相关的一个或更多的前述问题。

发明内容

[0010] 本发明的光致抗蚀剂组合物包括一种聚合物,该聚合物是部分由包括特殊的缩醛基团的单体形成的。本发明优选的组合物和方法降低厚度损耗,以及改善光刻加工中的图案塌陷界限,分辨率和感光度。

[0011] 根据本发明第一个方面,提供了单体。单体是如下通式 (I) :

[0012]



[0013] 其中 :L 代表单键或 C_1-C_{10} 的有机基团 ; R_1 代表氢或 C_1-C_3 的烷基 ; R_2 各自独立地代表氢原子或 C_1-C_{10} 的有机基团 ; R_3 各自独立地代表氢原子或 C_1-C_{10} 的有机基团,那些键接到共同碳原子的 R_3 任选一起形成环 ;和 R_4 各自独立地代表 C_1-C_{10} 的有机基团,那些键接到共同碳原子的 R_4 任选一起形成环。

[0014] 根据本发明进一步的方面,提供了制备如上所述通式 (I) 单体的方法。

[0015] 根据本发明进一步的方面,提供了聚合物。所述聚合物包括由如上所述通式 (I) 的单体形成的单元。所述聚合物可以采用均聚物或包含一种、两种、三种、四种或更多额外单元的共聚物的形式。例如,聚合物优选进一步包括包含内酯基团的第二单元和包含醚、酯、极性基团或酸不稳定基团的第三单元,其中第三单元与第一单元和第二单元不同。

[0016] 根据本发明进一步的方面,提供了光致抗蚀剂组合物。所述光致抗蚀剂组合物包括如这里描述的本发明的聚合物和光生酸剂。

[0017] 本发明还提供了形成光刻图案的方法。该方法包含：(a) 提供一种基底，该基底表面上包含一个或多个将形成图案的层；(b) 在所述一个或多个将形成图案的层上施加一个本文所述的本发明光致抗蚀剂组合物的层；(c) 将所述光致抗蚀剂组合物层在光化辐射下曝光；(d) 将曝光的光致抗蚀剂组合物层在后曝光烘烤工艺中加热；和 (e) 将显影剂施加于光致抗蚀剂组合物层，以除去一部分光致抗蚀剂，从而形成光致抗蚀剂图案。在负性显影方法中，通过显影剂除去光致抗蚀剂层的未曝光区，以形成光致抗蚀剂图案。在正性显影方法中，通过显影剂除去光致抗蚀剂层的曝光区，以形成光致抗蚀剂图案。

[0018] 本发明还提供了涂敷基底。该涂敷基底包含基底和在基底表面上的本文所述的本发明的光致抗蚀剂组合物的层。

[0019] 本发明还提供了用本文描述的方法形成的电子装置。

[0020] 此处使用：“g”表示克；“wt %”表示重量百分数；“L”表示升；“mL”表示毫升；“nm”表示纳米；“mm”表示毫米；“min”表示分钟；“h”表示小时；“Å”表示埃；“mol %”表示摩尔百分数；“ M_w ”表示重均分子量；以及“ M_n ”表示数均分子量；冠词“a”和“an”表示一个或更多。

附图说明

[0021] 将根据下列附图说明本发明，其中同样的参考数字指示同样的特征，附图中：

[0022] 附图 1A-E 说明了根据本发明的形成光刻图案的工艺流程；和

[0023] 附图 2-3 为实施例中描述的光致抗蚀剂组合物的对比曲线。

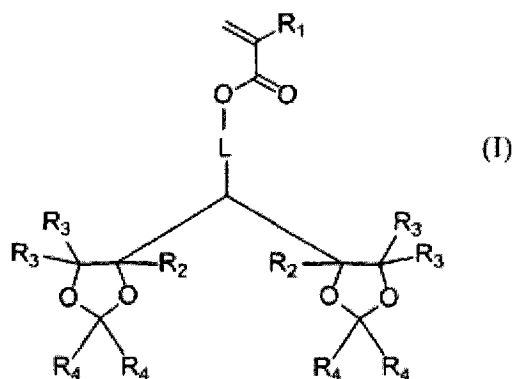
具体实施方式

[0024] 单体

[0025] 本发明的单体包括多个环结构，各自具有缩醛 (acetal) 结构。如本文使用的，术语缩醛和缩醛基团是分别包括缩酮 (ketal) 和缩酮基团。在每个环中，两个氧原子和连接两个氧原子的仲碳原子（“缩醛仲碳原子”）（缩醛基团的特点）形成环结构的一部分。连接到缩醛仲碳原子上是这样一种结构，其例如可以是侧接到环结构上的两个基团的形式，或其与缩醛仲碳原子一起采用环结构的形式。缩醛仲碳原子和侧基一起是酸不稳定的，在曝光于活化辐射和热处理时能够进行光酸促进的去保护反应。环中缩醛仲碳原子和侧基的最终裂解被认为造成带有先前缩醛氧原子的羟基基团的形成。这被认为引起单体变得不好溶或基本上不溶于有机溶剂。因此，可以制备出由所述单体形成的聚合物和包括这种聚合物的光致抗蚀剂组合物，其变得不好溶或基本不溶于有机溶剂，允许在这种光致抗蚀剂组合物层中形成负性图像。

[0026] 单体是下述通式 (I)：

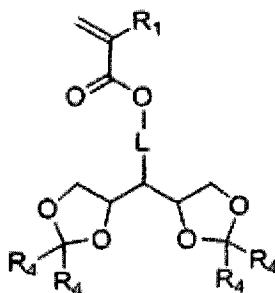
[0027]



[0028] 在式 (I) 中, L 表示单键或 C_1-C_{10} 的有机基团, 例如, C_1-C_{10} 或 C_1-C_6 的亚烷基, C_2-C_{10} 或 C_2-C_6 的亚烯基, C_3-C_8 的脂环基, C_2-C_{10} 或 C_2-C_7 烷基酯, 或 C_2-C_{10} 或 C_2-C_8 烷基醚。 R_1 代表氢或 C_1-C_3 的烷基, 通常为氢或甲基。 R_2 独立地代表氢原子或 C_1-C_{10} 的有机基团例如 C_1-C_{10} 或 C_1-C_6 的烷基, C_2-C_{10} 或 C_2-C_6 的烯基。 每一个 R_3 独立地代表氢原子或 C_1-C_{10} 有机基团, 例如 C_1-C_{10} 或 C_1-C_6 的烷基, 醛基, 烷氧羰基, 苄氧基甲基, 苯基磺酰氧甲基或对苯磺酰氧甲基。 那些连接到共同碳原子的 R_3 基团可以任选一起形成环。 每一个 R_4 独立地代表 C_1-C_{10} 的有机基团, 例如 C_1-C_{10} 或 C_1-C_6 的烷基或乙酰基团, 和任选一起形成环例如 C_3-C_6 或 C_4-C_6 环烷基环。 根据本说明书和权利要求书的目的, 应当理解, 这里定义的各种 R 基团可任选地被取代, 指的是一个或多个氢原子可以被其他原子取代, 例如卤素, 例如氟。 在聚合物中第一单元的含量, 依赖于组成该聚合物不同单元的数量和类型, 典型地是从 30-60mol%。

[0029] 通常, 单体具有以下通式结构:

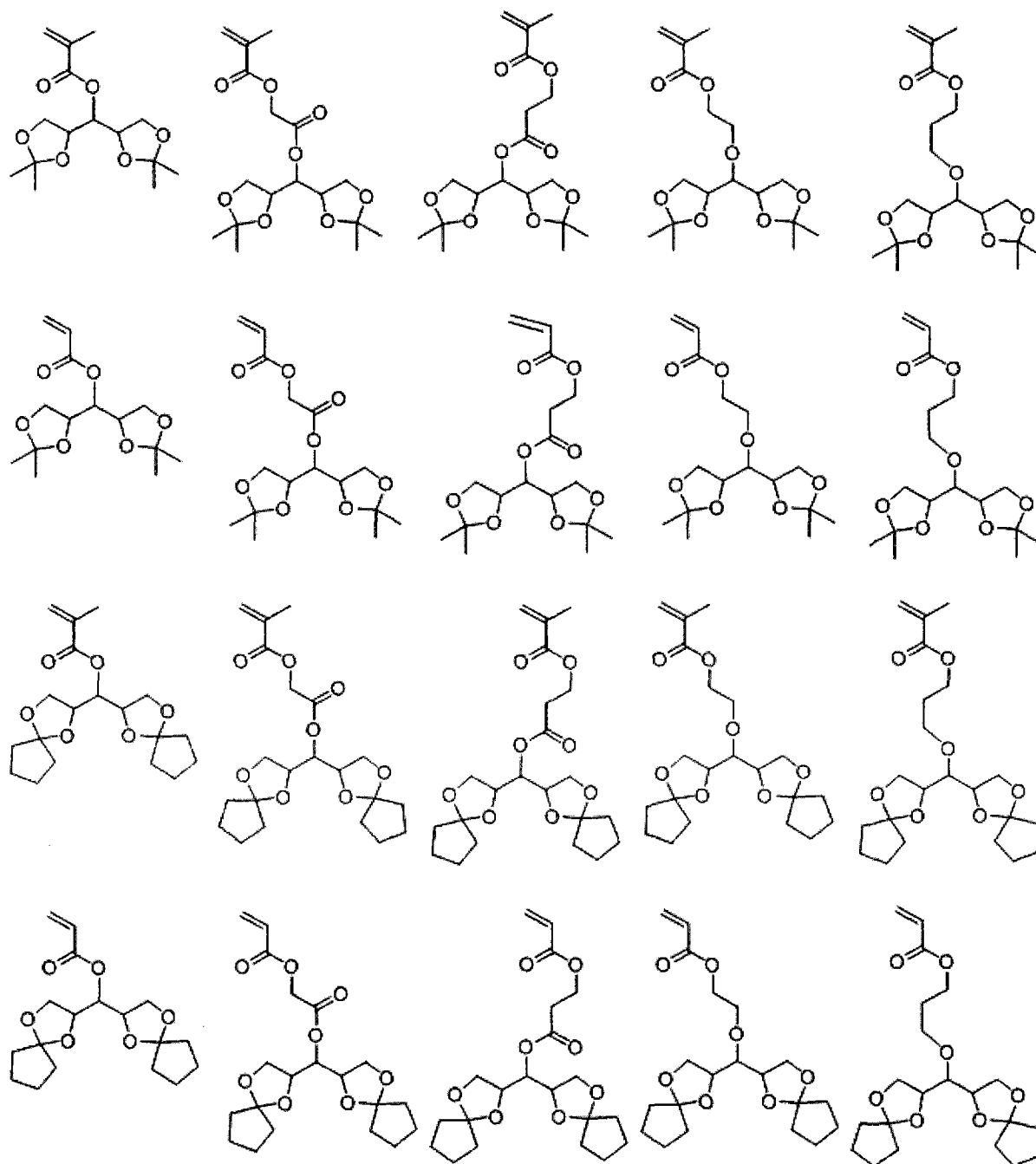
[0030]



[0031] 其中 R_1 和 R_4 如以上参照式 (I) 所描述。

[0032] 不带有限制性, 合适的式 (I) 的单体包括, 例如, 如下:

[0033]



[0034] 这些当中, 优选甲基丙烯酸双(2,2-二甲基-1,3-二氧戊烷(dioxolan)-4-基)甲基酯(IPRMA)。式(I)的单体可以使用已知的方法合成, 例如将相应的多元醇(其中在一对缩醛基团中两个羟基基团对单独地结合在一起)与丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯、乙基丙烯酰氯或丙基丙烯酰氯进行酯化反应。其它适合的合成技术是描述在美国专利No. 7416867B2中, 并且涉及将相应多元醇(其中在一个缩醛基团中两个羟基基团结合)在酶的存在下与(烷基)丙烯酸进行酯化反应或与(烷基)丙烯酸酯发生酯交换反应。用相应醇在保护反应中形成缩醛基团的技术可以像根据下述进行, 例如 Levene 和 Tipson, 《生物化学学报(J. Biological Chem)》, 1936 年, 第 731 页, Orgmikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 17 版, 柏林, 1988, 第 398 或《有机合成中的保护基团(Protective Groups in Organic Synthesis)》, Wuts 和 Greene, Wiley-Interscience; 第 4 版, 10 月 30 日, 2006。

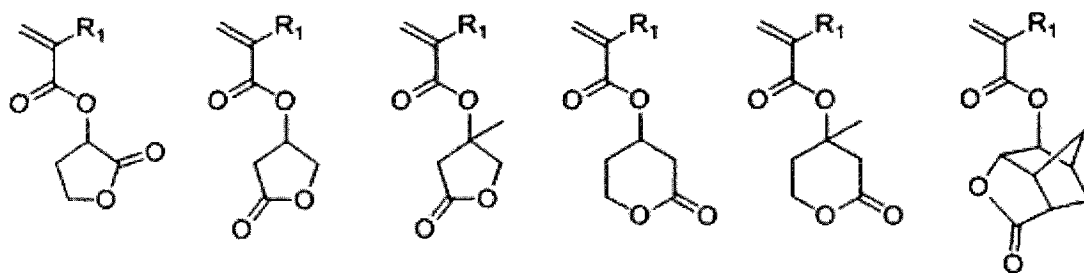
[0035] 制备通式 (I) 单体特别优选的本发明方法被描述在以下实施例中, 甲基丙烯酸双(2,2-二甲基-1,3-二氧戊烷-4-基)甲基酯被例证。这一技术涉及一个三步反应, 使用一个特殊的中间同分异构体的分离步骤。1,2:4,5-二异亚丙基核糖醇可以有效地被分离制造纯的(无同分异构体)1,2:4,5-二异亚丙基核糖醇(diisopropylideneribitol)基可聚合单体, 允许制备纯的甲基丙烯酸双(2,2-二甲基-1,3-二氧戊烷-4-基)甲基酯单体。

[0036] 聚合物

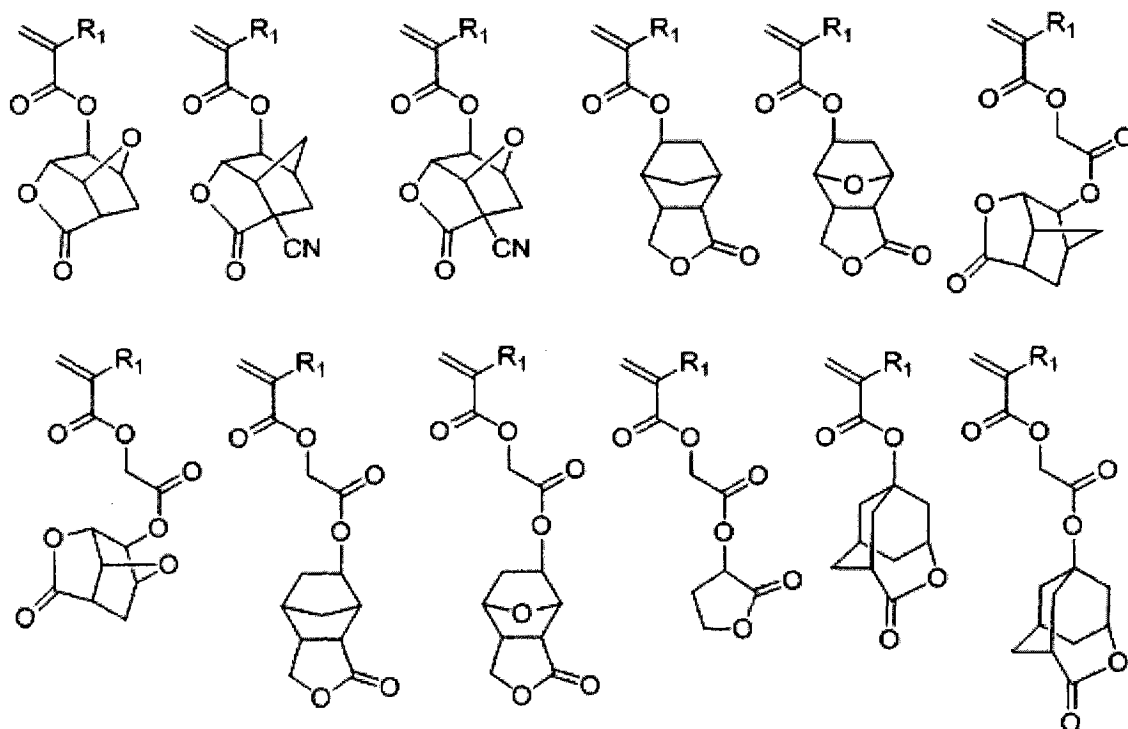
[0037] 本发明的聚合物包括由如以上描述的式 (I) 的单体形成的第一单元。聚合物可以采用均聚物的形式, 包括由式 (I) 单体形成的单元。任选地, 聚合物可以包括一种或多种另外的单元, 例如, 例如一种、两种、三种、四种或多种不同于第一单元的另外的单元。聚合物可以, 例如, 包括由不同于第一单元的式 (I) 单体形成的和/或其它单体形成的一种或多种另外的单元。典型地, 另外的单元将包括如第一单元单体使用的相同的(甲基)丙烯酸酯可聚合基团, 但可以包括不同的可聚合基团。尽管第一单元的含量将取决于组成聚合物的不同单元的数量和类型, 但是典型地在聚合物中存在的第一单元含量为 30-60mol%。

[0038] 所述聚合物优选进一步包括由包括内酯基团的单体形成的第二单元。第二单元通常在聚合物中的存在量为 20-60mol%。合适的这种内酯基团在本领域是已知的并且包括, 例如, 以下的化学式的那些:

[0039]



[0040]



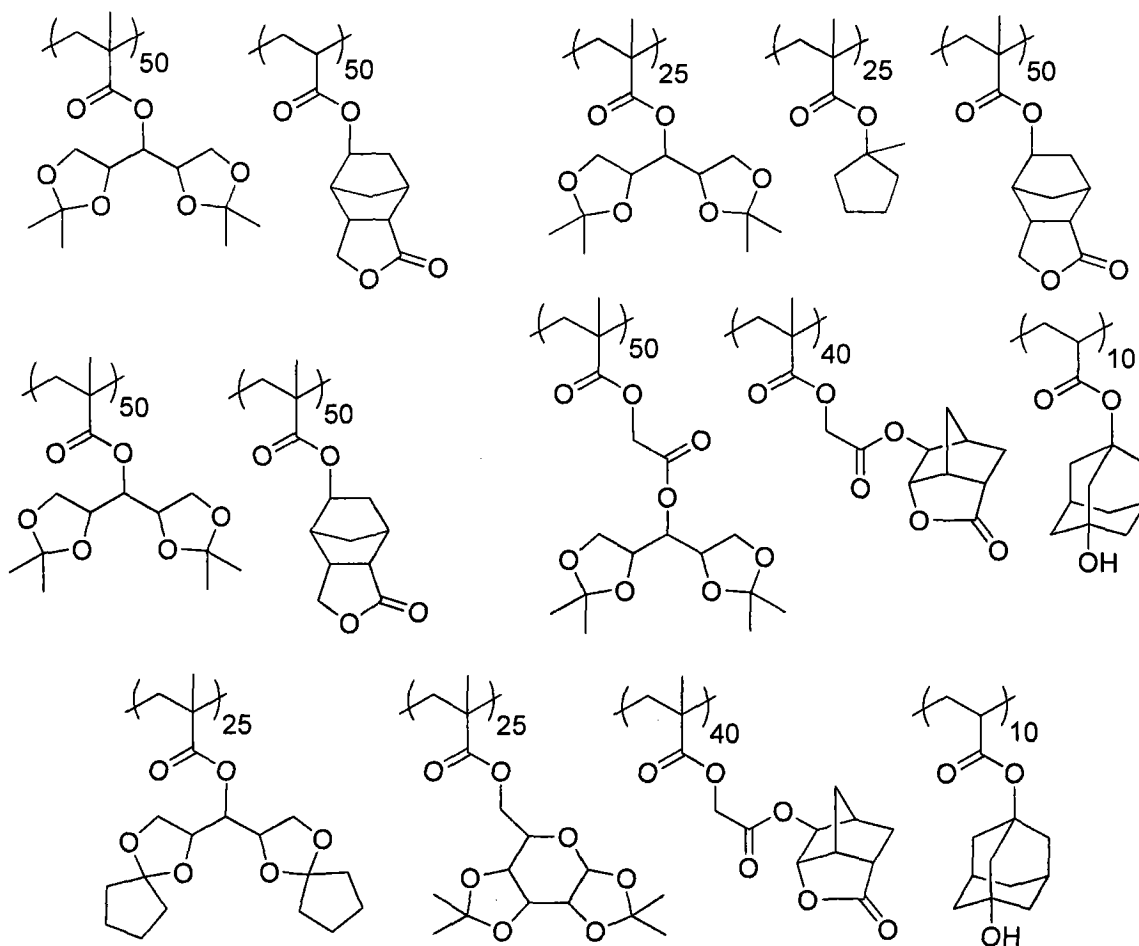
[0041] 其中 R_1 如上所定义的选自氢和 C_1-C_3 的烷基, 优选氢或甲基。第二单元合适的单体是可商购的和 / 或可以使用已知的方法合成。

[0042] 所述聚合物的合适的其它另外的单体单元包括, 例如以下的一种或多种: 由包含式 (I) 片段的单体形成的不同于所述第一单元的单体单元; 含有醚、内酯或酯的单体单元, 例如 2-甲基丙烯酸四氢呋喃-3-基酯、2-甲基-丙烯酸 2-氧代-四氢呋喃-3-基酯、2-甲基-丙烯酸 5-氧代-四氢呋喃-3-基酯、2-甲基-丙烯酸-3-氧代-4,10-二噁-三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-8-基酯、2-甲基-丙烯酸-3-氧代-4-噁-三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-8-基酯、2-甲基-丙烯酸-5-氧代-4-噁-三环 [4.2.1.0^{3,7}] 壬-2-基氧羰基甲基酯、丙烯酸-3-氧代-4-噁-三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-8-基酯、2-甲基-丙烯酸-5-氧代-4-噁-三环 [4.2.1.0^{3,7}] 壬-2-基酯和 2-甲基-丙烯酸四氢呋喃-3-基酯; 具有例如醇和氟化醇的极性基团的单体单元, 例如 2-甲基-丙烯酸 3-羟基-金刚烷-1-基酯、2-甲基-丙烯酸 2-羟基-乙基酯、6-乙烯基-萘-2-醇、2-甲基-丙烯酸 3,5-二羟基-金刚烷-1-基酯、2-甲基-丙烯酸 6-(3,3,3-三氟-2-羟基-2-三氟甲基-丙基)-二环 [2.2.1] 庚-2-基和 2-二环 [2.2.1] 庚-5-烯-2-基甲基-1,1,1,3,3,3-六氟-丙-2-醇; 具有酸不稳定片段的单体单元, 该片段例如是含有共价连接至聚合物酯的羧基氧上的非环叔烷基碳 (如叔丁基), 或者脂环族叔碳 (如甲基金刚烷基或乙基苄基) 的酯基团、2-甲基-丙烯酸 2-(1-乙氧基-乙氧基)-乙酯、2-甲基-丙烯酸 2-乙氧基甲氧基-乙酯、2-甲基-丙烯酸 2-甲氧基甲氧基-乙酯、2-(1-乙氧基-乙氧基)-6-乙烯基萘、2-乙氧基甲氧基-6-乙烯基萘和 2-甲氧基甲氧基-6-乙烯基萘的单体单元。用于所述其它单元的合适的单体可以是商购的和 / 或可以使用已知方法制备。典型地, 存在于聚合物中的所述其它单元的量 40 至 70mol%。

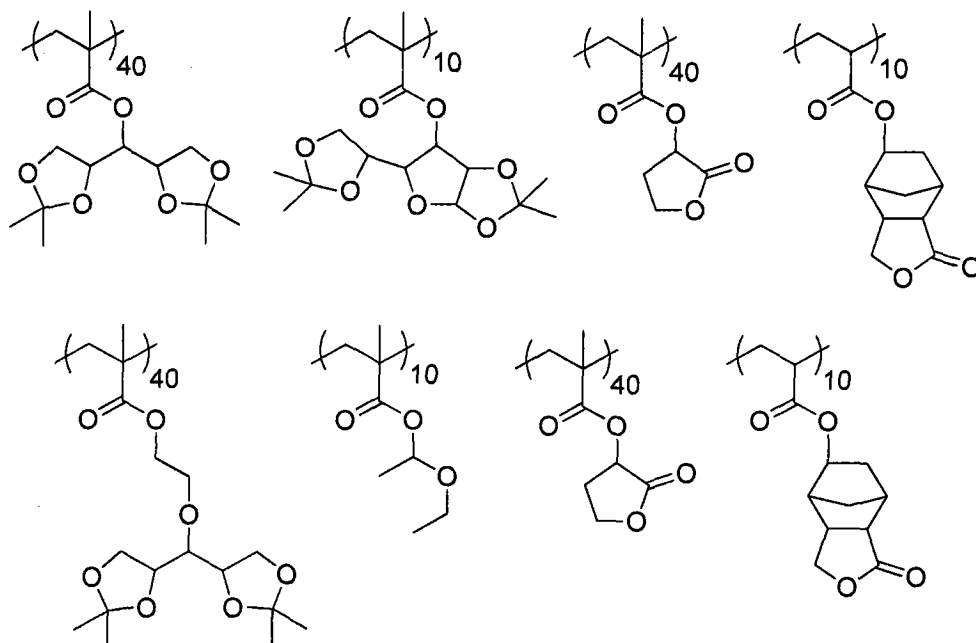
[0043] 为了采用亚-200nm 波长 (例如 193nm 波长) 成像, 典型地, 聚合物实质上不含 (例如小于 15mol%) 苯基、苄基或其他高度地吸收辐射的芳香族基团。聚合物可以含有重复单元, 该重复单元含有杂原子, 特别地为氧和 / 或硫, 例如一种或多种选自: 与聚合物主链耦合的杂脂环族单元; 耦合的碳脂环族单元 (例如通过降冰片烯基团的聚合形成); 和以一种或多种含有杂原子 (例如氧或硫) 的基团取代的碳环芳香族单元, 例如羟基萘基。

[0044] 根据本发明的优选的聚合物包括, 例如下列各项:

[0045]



[0046]



[0047] 本发明的聚合物的重均分子量 M_w 典型地小于 100,000, 例如为 5000 至 50,000, 更典型地为 7000 至 30,000 或 10,000 至 25,000。

[0048] 本发明合适的聚合物可以由本领域技术人员使用已知的方法和商购的原材料容易地合成。聚合物可以例如通过首先将含有可聚合基团的单体溶解在合适的有机溶剂, 例

如四氢呋喃、二噁烷、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺、丙二醇甲基醚乙酸酯 (PGMEA)、二氯甲烷、氯仿、丙酮、甲基乙基酮等等中,并脱气来合成。自由基引发剂可以溶解在与用于单体溶解的相同或不同的合适的溶剂中,并随后加入到单体溶液中。合适的自由基引发剂包括,例如 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN)、二甲基 2,2'-偶氮 (2-甲基丙酸酯) (Vazo™601, DuPont)、2,2'-偶氮二 (2,4-二甲基) 戊腈 (Vazo™52, DuPont) 和 2,2'-偶氮二 (2-甲基丁烷-腈) 戊腈 (Vazo™67, DuPont)。在反应容器中加入与用于单体溶解的相同或不同的合适的溶剂,并加热至 40 至 140°C,典型地 70 至 80°C 的温度。随后可以将引发剂溶液加入到反应容器中,并将单体溶液以滴加的方式加入到容器中。可以将反应溶液冷却并缓慢加入到快速搅拌的非溶剂中进行沉淀。合适的非溶剂包括,例如水、醇、烷烃、醚和其结合。收集聚合物,任选以少量的非溶剂洗涤并干燥。为了进一步提纯,可以将聚合物在合适的溶剂中再溶解,沉淀和干燥。

[0049] 光致抗蚀剂组合物

[0050] 与常规正性光刻技术相比,当本发明优选的光致抗蚀剂组合物用于负性显影工艺中形成非常精细的图案时,可以在一个或多个分辨率、顶部损耗、图案塌陷、焦点范围、曝光范围、感光度和缺陷得到改善。优选的光致抗蚀剂可以进一步为线路和接触孔提供几何学均匀的抗蚀剂图案。本发明组合物可用于干法光刻或浸渍光刻工艺中。光致抗蚀剂组合物也可以应用于正型显影工艺中。

[0051] A. 基体聚合物

[0052] 光致抗蚀剂组合物包括基体聚合物例如上述的聚合物。作为光致抗蚀剂组合物层的一部分,在经软烘烤、暴露于光化辐射和后曝光烘烤后,基体聚合物与光致产酸剂产生的酸反应,在有机显影剂中的溶解度发生了改变。

[0053] 抗蚀剂组合物中基体聚合物的量足够获得期望厚度的均匀涂层。典型地,基于抗蚀剂组合物的总固体量,存在于所述抗蚀剂组合物中的基体聚合物的量为 70 至 95 重量%。

[0054] B. 光致产酸剂

[0055] 所述光敏组合物进一步包含光致产酸剂 (PAG),在光化辐射曝光后,在所述组合物中所述光致产酸剂的量足够在组合物涂层中产生潜像。例如,基于光致抗蚀剂组合物中的总固体量,光致产酸剂将适当地以约 1 至 20 重量%的量存在。典型地,与非化学放大材料相比,更少量的 PAG 将会适合于化学放大的抗蚀剂。

[0056] 化学放大光致抗蚀剂领域中合适的 PAGs 是已知的,包括,例如:鎓盐,例如三氟甲烷磺酸三苯基鎓盐、三氟甲烷磺酸 (对叔丁氧基苯基) 二苯基鎓盐、三氟甲烷磺酸三 (对叔丁氧基苯基) 鎓盐、对甲苯磺酸三苯基鎓盐;硝基苄基衍生物,例如对甲苯磺酸 2-硝基苄基酯、对甲苯磺酸 2,6-二硝基苄基酯和对甲苯磺酸 2,4-二硝基苄基酯;磺酸酯,例如 1,2,3-三 (甲烷磺酰氧) 苯、1,2,3-三 (三氟甲烷磺酰氧) 苯和 1,2,3-三 (对甲苯磺酰氧) 苯;重氮甲烷衍生物,例如,双 (苯磺酰) 重氮甲烷、双 (对甲苯磺酰) 重氮甲烷;乙二肼衍生物,例如双 -O-(对甲苯磺酰)- α -二甲基乙二肼和双 -O-(正丁烷磺酰)- α -二甲基乙二肼;N-羟基酰亚胺化合物的磺酸酯衍生物,例如 N-羟基琥珀酰亚胺甲烷磺酸酯、N-羟基琥珀酰亚胺三氟甲烷磺酸酯;和含卤三嗪化合物,例如 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双 (三氯甲基) 1,3,5-三嗪和 2-(4-甲氧基萘基)-4,6-双 (三氯甲基) 1,3,5-三嗪。可以使用一种或多种该 PAGs。

[0057] C. 溶剂

[0058] 用于本发明的光致抗蚀剂组合物的合适的溶剂包括,例如:乙二醇醚,例如 2-甲氧基乙基醚(二甘醇二甲醚)、乙二醇单甲醚和丙二醇单甲醚;丙二醇单甲醚乙酸酯;乳酸酯例如乳酸甲酯和乳酸乙酯;丙酸酯例如丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙氧基丙酸乙酯和 2-羟基异丁酸甲酯;溶纤剂酯例如甲基溶纤剂乙酸酯;芳香族烃例如甲苯和二甲苯;以及酮例如丙酮、甲基乙基酮、环己酮和 2-庚酮。溶剂的混合物(例如两种,三种或更多种上述溶剂的混合物)也是合适的。基于光致抗蚀剂组合物的总重量,存在于组合物中的溶剂的量典型地为 90 至 99 重量%,更典型地为 95 至 98 重量%。

[0059] D. 其他组分

[0060] 光致抗蚀剂组合物也可以包括其他任选材料。例如,该组合物可以包括一种或多种光化染料和造影剂、抗擦痕剂、增塑剂、增速剂、敏化剂等等。如果使用该任选的添加剂,典型地,组合物中所述添加剂以较少的量存在,例如基于光致抗蚀剂组合物的总固体量为 0.1 至 10 重量%。

[0061] 本发明的抗蚀剂组合物的优选的任选添加剂为附加碱,例如己内酰胺,该附加碱可以提高显影抗蚀剂浮雕图像的分辨率。其他合适的碱性添加剂包括: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、氨基酚、2-(4-氨基苯基)-2-(4-羟基苯基)丙烷等等。适当地,附加碱以较小的量使用,例如,基于光致抗蚀剂组合物的总固体量为 0.01 至 5 重量%,优选地为 0.1 至 2 重量%。

[0062] 可以在光致抗蚀剂配方中任选使用表面活性聚合物作为添加剂,以避免使用抗蚀剂层上的外涂层,从而简化浸渍光刻工艺。典型地,使用外涂层来防止抗蚀剂组分(例如光致产酸剂)污染成像透镜表面。由于具有较低的表面自由能,添加到光致抗蚀剂配方中的表面活性聚合物添加剂在涂敷过程中会迁移到表面。表面活性聚合物添加剂应当具有比基体聚合物低的表面自由能,从而使得表面活性聚合物迁移至表面。表面活性聚合物添加剂的典型的表面自由能为 10 至 40mJ/m²。合适的表面活性聚合物为本领域所已知并包括,例如由 Tsibouklis 和 Nevell (Advanced Materials, 2003, 15, 第 647-650 页)公开的聚合物。示例性的合适的聚合物添加剂包括,例如聚(丙烯酸正丁酯)、聚(甲基丙烯酸正丁酯)、聚(丙烯酸异丁酯)、聚(甲基丙烯酸异丁酯)、聚(二乙基硅氧烷)、聚(丁酸乙烯酯)、聚四氢呋喃、聚(丙二醇)、聚(四甲撑氧)(poly(tetramethylene oxide) 和氟化聚合物。典型地,一种或多种添加剂聚合物可以较少的量存在于光致抗蚀剂中,并且仍能提供有效的结果。添加剂聚合物的含量可以取决于,例如光刻是干型或浸渍型工艺。例如,通常由防止抗蚀剂组分浸出的要求来规定用于浸渍光刻的添加剂聚合物的下限。典型地,较高的添加剂聚合物含量将导致图案破裂。基于光致抗蚀剂组合物的总固体量,存在于本发明的组合物中的一种或多种聚合物添加剂的量典型地为 0.1 至 10 重量%,更典型地为 1 至 5 重量%。典型地,添加剂聚合物的重均分子量小于 400,000,例如为 5000 至 50,000。

[0063] 光致抗蚀剂组合物的制备

[0064] 本发明光致抗蚀剂通常通过下列已知方法制备。例如,本发明的光致抗蚀剂组合物可以通过将光致抗蚀剂组分溶解在溶剂组分中制备。光致抗蚀剂的期望总固体量将取决于下列因子,例如组合物中的具体的聚合物、最终层厚和曝光波长。基于光致抗蚀剂组合物的总重量,光致抗蚀剂的固体含量典型地为 1 至 10 重量%,更典型地为 2 至 5 重量%。

[0065] 本发明的光致抗蚀剂组合物特别适合于负性显影方法,例如下面所述的负性显影方法,但是也可以用于其中在显影剂溶液中除去光致抗蚀剂层的曝光部分的正性显影。

[0066] 负性显影方法

[0067] 本发明进一步提供了形成光致抗蚀剂浮雕图像的方法和使用本发明的光致抗蚀剂制备电子装置的方法。本发明还提供新型制品,它包含以本发明的光致抗蚀剂涂敷的基底。现在将根据图 1A-G 描述本发明方法,所述附图图解说明了通过负性显影形成光刻图案的示例性工艺流程。

[0068] 图 1A 是基底 100 的剖面图,该基底 100 可以包括各种层和特征。该基底可以是下列材料,例如半导体(如硅)或复合半导体(例如 III-V 或 II-VI)、玻璃、石英、陶瓷、铜等等。典型地,基底是半导体晶片,例如单晶硅或复合半导体晶片,并且该基底可以具有一个或多个层以及在其表面上形成的图案特征。可以在基底 100 上提供一个或多个将要形成图案的层 102。任选地,底层基础基底材料本身可以是形成图案的,例如,当期望在基底材料上形成槽时。在所述基础基底材料本身形成图案的情况下,应视为在基底的一层上形成了图案。

[0069] 所述各种层可以包括,例如一个或多个导电层,如铝、铜、钼、钽、钛、钨、它们的合金、它们的氮化物或硅化物,掺杂的无定形硅或掺杂的多晶硅的层,一个或多个介电层,如二氧化硅、氮化硅、硅氮氧化物或金属氧化物的层,半导体层如单晶硅的层,和其组合。可以通过各种技术形成所述要图案化的层,例如化学气相沉积(CVD),如等离子增强 CVD、低压 CVD 或外延生长,物理气相沉积(PVD)如溅镀、蒸发或电镀。一个或多个将要形成图案的层 102 的具体层厚取决于材料和要形成的具体装置。

[0070] 取决于将要形成图案的具体的层,膜厚以及将要使用的光刻材料和工艺,需要在层 102 上形成硬掩模层 104 和 / 或底部抗反射涂层(BARC) 106,并在该层上涂覆光致抗蚀剂层 108。当形成图案的层需要大的蚀刻深度和 / 或具体的蚀刻剂具有差的抗蚀选择性时,对于例如非常薄的抗蚀剂层,需要使用硬掩模层 104。在使用硬掩模层时,可将要形成的抗蚀剂图案转印至硬掩模层,所述硬掩模再用作蚀刻底层 102 的掩模。合适的硬掩模材料和形成方法为本领域所已知。典型的材料包括,例如钨、钛、氮化钛、二氧化钛、氧化锆、氧化铝、铝氮氧化物、二氧化钨、无定形碳、硅氮氧化物和氮化硅。硬掩模层 104 可以包括单层或不同材料的多层。硬掩模层可以例如通过化学或物理气相沉积技术形成。

[0071] 在光致抗蚀剂曝光过程中,如果基底和 / 或底层会反射大量的入射辐射,从而可能不利地影响形成图案的质量,则需要底部抗反射涂层 106。该涂层可以改善焦深(depth-of-focus)、曝光范围、线宽均匀性和 CD 控制。当使用远紫外光(300nm 或更小),例如 KrF 准分子激光(248nm)或 ArF 准分子激光(193nm)曝光抗蚀剂时,通常使用抗反射涂层。抗反射涂层 106 可以包含单层或多个不同的层。合适的抗反射材料和形成方法为本领域所已知。抗反射材料是商购的,例如罗门哈斯电子材料公司(Marlborough, MA USA)出售的商标为 AR™ 的材料,如 AR™40A 和 AR™124 抗反射材料。

[0072] 将本发明光致抗蚀剂组合物施加在基底的抗反射层 106(如果存在)上以形成光致抗蚀剂层 108。可以通过旋涂、浸涂、辊涂或其它常规涂覆技术将光致抗蚀剂组合物涂施至基底。其中,典型的涂覆技术是旋涂。对于旋涂,根据所使用的具体涂覆装置、涂料液粘度、涂覆工具的速度和旋转所需的时间,可以调节涂料液的固含量以提供期望的膜厚。抗蚀

剂层 108 的典型厚度为 500 至 3000 Å。

[0073] 紧接着可以将光致抗蚀剂层软烘烤以使层中的溶剂减到最少,由此形成不发粘的涂层并改善层与基底之间的粘合。软烘烤可以在电炉上或烘箱中实施,典型的是电炉。软烘烤温度和时间将取决于,例如光致抗蚀剂的具体材料和层的厚度。典型地,实施软烘烤的温度为约 90 至 150°C,并且时间为约 30 至 90 秒。

[0074] 紧接着通过第一光掩膜 112 将光致抗蚀剂层 108 在光化辐射 110 下曝光,以在曝光区和未曝光区间产生溶解度的差异。本文中术语“将光致抗蚀剂组合物在活化组合物的辐射下曝光”是指所述辐射能在光致抗蚀剂组合物中形成潜在图像。对举例说明的正性材料来说,光掩膜具有光学透明和光学不透明区域 113,114,该透明区域和不透明区域分别相当于在随后显影步骤中保留和除去的抗蚀剂层区域。曝光波长典型地为亚 400nm,亚 300nm 或亚 200nm,其中典型的是 248nm 和 193nm。该方法可用于浸渍或干(非浸渍)光刻技术。取决于曝光工具和光敏组合物的组分,曝光能量典型地为约 10 至 80mJ/cm²。

[0075] 如图 1B 显示,曝光抗蚀剂层由未曝光区 108a 和曝光区 108b 组成。曝光光致抗蚀剂层 108 后,进行后曝光烘烤(PEB)。PEB 可以例如在电炉上或烘箱中实施。PEB 的条件将取决于,例如具体的光致抗蚀剂组合物和层的厚度。典型地,实施 PEB 的温度为约 80 至 150°C,并且时间为约 30 至 90 秒。

[0076] 紧接着将曝光光致抗蚀剂层显影以除去未曝光区 108a,留下曝光区 108b 形成如图 1C 所示的抗蚀剂图案。典型地,显影剂为有机显影剂,例如选自酮、酯、醚、烃和其混合物的溶剂。合适的酮溶剂包括,例如丙酮、2-己酮、5-甲基-2-己酮、2-庚酮、4-庚酮、1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、二异丁酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮。合适的酯溶剂包括,例如乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯和乳酸丙酯。合适的醚溶剂包括,例如二噁烷、四氢呋喃和乙二醇醚溶剂,如乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚和甲氧基甲基丁醇。合适的酰胺溶剂包括,例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺和 N,N-二甲基甲酰胺。合适的烃溶剂包括,例如芳香烃溶剂,如甲苯和二甲苯。另外,可以使用所述溶剂的混合物,或者使用一种或多种所列溶剂与除上述溶剂以外的溶剂或水混合。当然,特别优选 2-庚酮和 5-甲基-2-己酮。其他合适的溶剂包括用于光致抗蚀剂组合物的那些。

[0077] 所述溶剂可以作为基本纯材料的形式存在于显影剂中,例如,基于显影剂的总重量,所述溶剂的量为大于 95 重量%,大于 98 重量%或大于 99 重量%。在显影剂中使用溶剂混合物时,各溶剂的沸点优选是接近的。基于显影剂的总重量,显影剂的溶剂的量典型地为 50 重量%至 100 重量%,更典型地为 80 重量%至 100 重量%。

[0078] 显影剂材料可以包括任选的添加剂,例如,上面描述光致抗蚀剂时所述的表面活性剂。该任选的添加剂典型地将以较小的量存在,例如,基于显影剂的总重量为约 0.01 至 5 重量%。

[0079] 可以通过已知技术将显影剂施加到基底上,例如通过旋涂或搅拌涂布(puddle-coating)。显影时间为足以有效除去光致抗蚀剂未曝光区的时间,典型的时间为

5 至 30 秒。典型地,在室温下实施显影。可以在显影后不用清洗而实施显影方法。关于这一点,已经发现该显影方法可以使晶片表面无残留,从而不需要额外的清洗步骤。

[0080] 使用抗蚀剂图案 108b 作为蚀刻掩模,选择性地蚀刻 BARC 层 106 (如果存在),露出底部硬掩模层 104。接下来再次使用抗蚀剂图案 108b 作为蚀刻掩模,选择性蚀刻该硬掩模层,产生如图 1D 所示的图案的 BARC 和硬掩模层 106',104'。合适的用于蚀刻 BARC 层以及硬掩模层的蚀刻技术和化学物质为本领域所已知,并且将取决于,例如所述层的具体材料。典型的是干蚀刻工艺例如反应离子蚀刻。紧接着使用已知技术例如氧等离子体灰化将抗蚀剂图案 108b 和形成图案的 BARC 层 106' 从基底上除去。

[0081] 使用硬掩模图案 104' 作为蚀刻掩模选择性地蚀刻一个或多个层 102。合适的用于蚀刻底层 102 的蚀刻技术和化学物质为本领域所已知,其中典型的是干蚀刻方法例如反应离子蚀刻。紧接着可以使用已知技术例如干蚀刻工艺如反应离子蚀刻将形成图案的硬掩模层 104' 从基底表面上除去。所得结构为图 1E 所示的蚀刻特征 102' 的图案。在另一个示例性方法中,可不使用硬掩模层 104 而直接使用抗蚀剂图案 108b 对层 102 图案化。是否采取直接图案化将取决于如下因素,例如包括的材料,抗蚀剂选择性,抗蚀剂图案厚度和图案尺寸。

[0082] 本发明的负性显影方法不限于上述的示例性方法。例如,可将本发明的光致抗蚀剂组合物用于负性显影二次曝光方法制造接触孔。示例性的方法是图 1 所述技术的变型,但是使用不同于第一次曝光的图案进行光致抗蚀剂层的附加曝光。该方法中,在第一次曝光步骤中通过光掩膜使光致抗蚀剂层在光化辐射中曝光。所述光掩膜包括一系列平行线,该平行线形成掩模的不透明区。第一次曝光后,通过第二光掩膜实施光致抗蚀剂层的第二次曝光,该第二光掩膜包括一系列线,该线与第一掩模的线垂直。所得光致抗蚀剂层包括未曝光区,一次曝光区和二次曝光区。

[0083] 第二曝光后,使用上述的显影剂进行光致抗蚀剂层烘烤和显影。除去对应于两个掩模的线交点的未曝光区,留下抗蚀剂的一次和二次曝光区。紧接着可以如上参考图 1 时所述对所得结构进行图形化。该方法特别适合在形成电子装置时制造接触孔。

[0084] 实施例

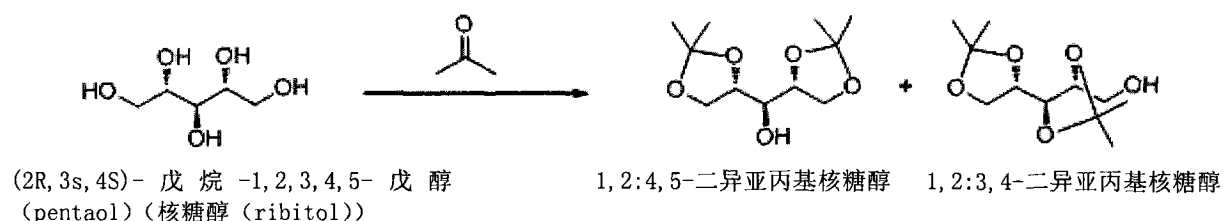
[0085] 单体合成

[0086] 通过以下合成方法,1,2:4,5-二异亚丙基核糖醇可以有效地被分离以制备纯的(没有同分异构体)1,2:4,5-二异亚丙基核糖醇基可聚合的单体,从而制备纯的甲基丙烯酸双(2,2-二甲基-1,3-二氧戊烷-4-基)甲基酯。

[0087] 双(2,2-二甲基-1,3-二氧戊烷-4-基)甲基的甲基丙烯酸酯(IPRMA)的合成

[0088] 步骤 1. 二异亚丙基核糖醇同分异构体的合成

[0089]

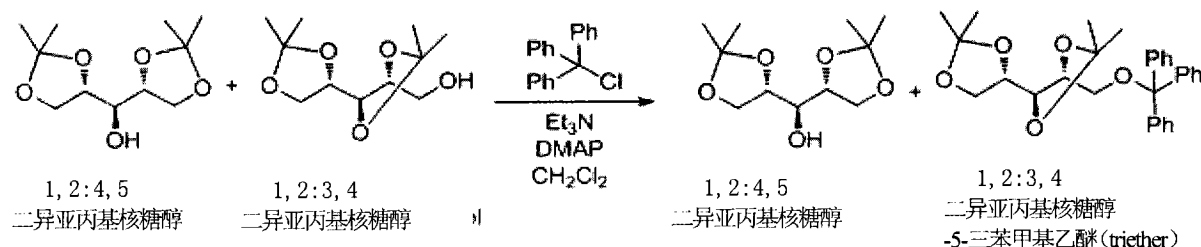


[0090] 在氮气气氛下,将氯化锌(100g)溶解在丙酮(900ml)中并且将混合物在氮气下留

下过夜。搅拌下加入核糖醇 (40.00g, 263mmol)。反应在室温下搅拌 17h。加入大约 50g 新鲜干燥的分子筛(3Å)并且搅拌混合物另外 5h。将反应倒入 140g 碳酸钾溶于 140mL 水的溶液中, 用 1L 的二乙基醚覆盖。将混合物使用顶置式搅拌机强力搅拌 45 分钟。将丙酮/乙醚溶液通过布氏漏斗过滤, 并且将剩余的不溶性碳酸钾残渣用 100ml 1:1 的二乙基醚/丙酮混合物洗三次。收集滤液并且浓缩。将浓缩液用二乙基醚稀释并且用盐水萃取。将盐水溶液用二乙基醚萃取一次。形成的有机相通过无水碳酸钾干燥。将盐过滤掉并且将溶剂在旋转蒸发仪上去除。液体通过二氧化硅柱 (约 300cm³) 过滤, 使用多等份的二乙基醚。形成的过滤物在旋转蒸发仪上浓缩并且在高真空下干燥过夜得到 49.7g 无色油, 为 65% (139mmol) 的 1,2:4,5-二异亚丙基核糖醇 (或双 (2,2-二甲基-1,3-二氧戊烷-4-基) 甲醇) 和 29% (62.1mmol) 的 1,2:3,4-二异亚丙基核糖醇和 6% (12.8mmol) 的第三同分异构体的共混合物。

[0091] 步骤 2. 二亚异丙基核糖醇同分异构体的分离

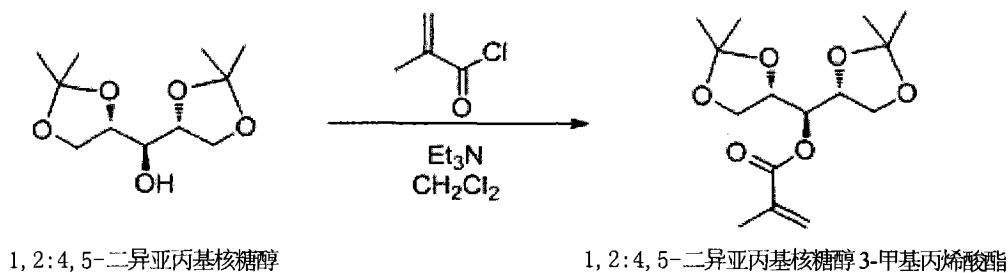
[0092]



[0093] 在氮气气氛下, 将 47.0g 二异丙基核糖醇同分异构体 (202mmol, 包含约 59.5mmol 的伯醇) 与三乙基胺 (16.9mL, 121mmol, 0.6 当量) 和 DMAP (396mg, 3.238mmol, 0.016 当量) 一起溶解在 225mL 的干燥二氯甲烷中。将三苯甲基 (trityl) 氯化物 (22.6g, 80.9mmol, 0.4 当量) 混在最小量的干燥二氯甲烷中, 并且滴加到搅拌的反应溶液中。将混合物在室温下搅拌过夜。将反应混合物倒入碳酸氢钠的饱和溶液中并且搅拌 30 分钟。混合物用二乙基醚萃取三次。形成的有机相用盐水洗一次, 通过硫酸镁干燥, 在旋转蒸发仪上浓缩, 并且在高真空下移除残留挥发性物质。残留物使用 Kugelrohr 蒸馏器在 135-140°C、1.2-1.6 托下蒸馏, 得到 29.3g 双 (2,2-二甲基-1,3-二氧戊烷-4-基) 甲醇的无色油。

[0094] 步骤 3. 双 (2,2-二甲基-1,3-二氧戊烷-4-基) 甲醇的酯化

[0095]



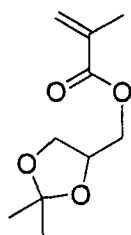
[0096] 在氮气气氛下, 将双 (2,2-二甲基-1,3-二氧戊烷-4-基) 甲醇 (29.3g, 126mmol, 1.00 当量) 与三乙基胺 (35.2mL, 252mmol, 2.0 当量) 溶解在二氯甲烷中 (135mL)。滴加二氯甲烷 (30mL) 中的甲基丙烯酰氯 (14.8mL, 15.8g, 151mmol, 1.20 当量) 并且将混合物搅拌过夜。加入甲醇 (5mL), 搅拌反应 30 分钟, 并将反应溶液用稀释的盐水 (1/3 饱和) 洗几次。将水相用二乙基醚再萃取一次并且萃取液与二氯甲烷相合并。有机相通过硫酸镁干燥, 过

滤并且在旋转蒸发器上浓缩。将浓缩液溶解在少量二乙基醚中,并且沉淀出白色杂质,不再对其表征。加入一刮铲硫酸镁并且将溶液通过硅藻土短柱。产物使用几等份的二乙基醚完全洗提,在旋转蒸发器上浓缩并且在高真空下干燥得到 36.0g 甲基丙烯酸双(2,2-二甲基-1,3-二草脲胺-4-基)甲基酯(IPRMA),作为无色的油,其在冰箱中缓慢地结晶成白色粉末。

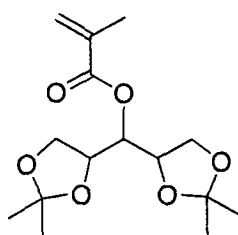
[0097] 基体聚合物合成

[0098] 在以下的实施例中采用以下单体合成共聚物:

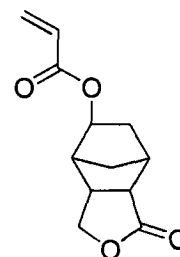
[0099]



IPGMA



IPRMA

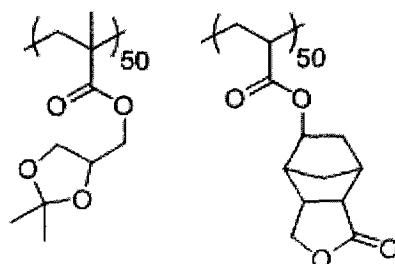


OTDA

[0100] 聚(IPGMA/OTDA)的合成

[0101] 将 IPGMA (18.96g) 和 OTDA (21.04g) 单体溶解于 60g 丙二醇甲基醚醋酸酯 (PGMEA) 中。而后将单体溶液通过氮气鼓泡 20 分钟除气。将 PGMEA (34.455g) 加入 500mL 带有冷凝器和机械搅拌的三口烧瓶并且将溶剂通过氮气鼓泡 20 分钟除气,和而后升温到 80℃ 的温度。将 V601 (二甲基-2,2-偶氮二异丁酸) (3.052g) 溶解在 8g PGMEA 中,并且引发剂溶液通过氮气鼓泡 20 分钟除气。将引发剂溶液加入反应烧瓶,并且而后将单体溶液在严格的搅拌和氮气环境下在 3h 的时间滴加到反应器中。单体进料完全之后,将聚合物混合物留在 80℃ 另外一小时。全部 4h 聚合时间后 (3h 加料和 1h 加料后搅拌),聚合混合物冷却至室温。沉淀在甲基叔-丁基酯 (MTBE) (1671g) 中进行。将沉淀的粉末过滤,空气过夜干燥,再次溶解在 120g THF 中,并且在 MTBE 中 (1671g) 再沉淀。最终聚合物通过过滤收集,空气冷却过夜并且进一步在真空 60℃ 下干燥 48h 得到 33.5g (84% 产率, $M_w = 11117$ 和 $M_w/M_n = 1.91$) 的以下“聚合物 A”:

[0102]

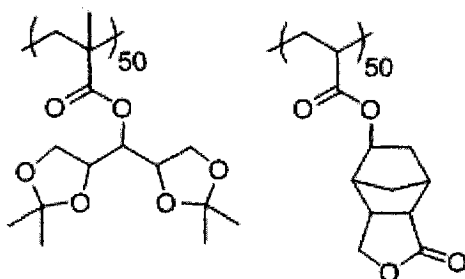


[0103] 聚(IPRMA/OTDA)的合成:

[0104] 将 IPRMA (14.37g) 和 OTDA (10.63g) 单体溶解于 37.5g PGMEA 中。而后将单体溶液通过氮气鼓泡 20 分钟除气。将 PGMEA (18.404g) 加入 500mL 带有冷凝器和机械搅拌的三口烧瓶并且将溶剂通过氮气鼓泡 20 分钟除气,和而后升温到 80℃ 的温度。将 V601 (1.102g) 溶解在 8g PGMEA 中,并且引发剂溶液通过氮气鼓泡 20 分钟除气。将引发剂溶液加入反应烧瓶,并且而后将单体溶液在严格的搅拌和氮气环境下在 3h 的时间滴加到反应器中。单体进

料完全之后,将聚合物混合物留在 80℃ 另外一小时。全部 4h 聚合时间后 (3h 加料和 1h 加料后搅拌),聚合混合物冷却至室温。沉淀在 MTBE(1044g) 中进行。将沉淀的粉末过滤,空气过夜干燥,再次溶解在 75gTHF 中,并且在 MTBE(1044g) 中再沉淀。最终聚合物通过过滤收集,空气冷却过夜并且进一步在真空 60℃ 下干燥 48h 得到 17.64g (70% 产率, $M_w = 10525$ 和 $M_w/M_n = 1.63$) 的以下“聚合物 B”:

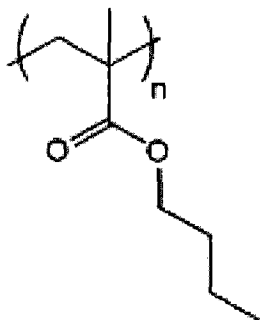
[0105]



[0106] 添加剂聚合物合成:聚 (n-BMA)

[0107] 将 13.01g 甲基丙烯酸正丁酯 (nBMA) 溶解在 7g THF 中。混合物通过氮气鼓泡脱气 20 分钟。在装配有冷凝器,氮气进口和机械搅拌器的 500mL 烧瓶中加入 8g THF,并使溶液温度为 67℃。将溶解在 2g THF 中的 2.11g V601 (基于单体 10.0mol%) 加入到烧瓶中。将单体溶液以 6.29mL/h 的速度注入反应器中。在 3 小时 30 分钟内完成单体进料。单体进料结束后,将聚合混合物在 67℃ 额外搅拌 30 分钟。在总的反应时间 4 小时后 (3 小时 30 分钟进料,30 分钟搅拌),在反应器中加入 7g THF,并冷却聚合混合物至室温。在 0.4L 冷甲醇中进行沉淀。过滤后,将聚合物在真空烘箱中 60℃ 下干燥 48 小时,以产生 8.4g ($M_w = 12,284$ 并且 $M_w/M_n = 1.79$) 下列“添加剂 A”:

[0108]

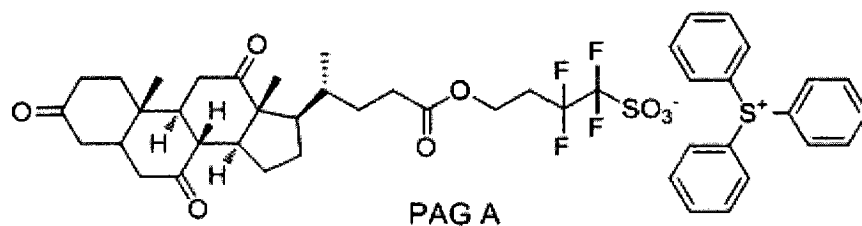


[0109] 光致抗蚀剂组合物配方:

[0110] 实施例 1 (对比)

[0111] 2.624g 的聚合物 A 和 0.064g 的添加剂 A 溶解在 29.040g 的 PGMEA, 19.360g 的环己酮,和 48.400g 的甲基-2-羟基异丁酸酯中。向该混合物中加入 0.480g 下面描述的“PAG A”和 0.032g 的 1-(叔-丁氧羰基)-4-羟基哌啶。得到的混合物在辊上压辊六个小时和然后通过具有 0.2 微米孔径的特氟龙过滤器过滤。

[0112]



[0113] 实施例 2

[0114] 2.624g 的聚合物 B 和 0.064g 的添加剂 A 溶解在 29.040g 的 PGMEA, 19.360g 的环己酮, 和 48.400g 的甲基-2-羟基异丁酸酯中。向该混合物中加入 0.480g 的 PAG A 和 0.032g 的 1-(叔-丁氧羰基)-4-羟基哌啶。得到的混合物在辊上压辊六个小时和然后通过具有 0.2 微米孔径的特氟龙过滤器过滤。

[0115] 实施例 3 (对比)

[0116] 2.784g 的聚合物 A 和 0.064g 的添加剂 A 溶解在 29.040g 的 PGMEA, 19.360g 的环己酮, 和 48.400g 的甲基-2-羟基异丁酸酯中。向该混合物中加入 0.320g 的 PAG A 和 0.032g 的 1-(叔-丁氧羰基)-4-羟基哌啶。得到的混合物在辊上压辊六个小时和然后通过具有 0.2 微米孔径的特氟龙过滤器过滤。

[0117] 实施例 4

[0118] 2.784g 的聚合物 B 和 0.064g 的添加剂 A 溶解在 29.040g 的 PGMEA, 19.360g 的环己酮, 和 48.400g 的甲基-2-羟基异丁酸酯中。向该混合物中加入 0.320g 的 PAG A 和 0.032g 的 1-(叔-丁氧羰基)-4-羟基哌啶。得到的混合物在辊上压辊六个小时和然后通过具有 0.2 微米孔径的特氟龙过滤器过滤。

[0119] 干式光刻工艺和对比评价

[0120] 实施例 5-8

[0121] 在 200mm 硅晶片上, 使用连接至 ASML/1100 扫描仪的最大数值孔径为 0.75 的 TEL CleanTrack ACT 8 实施干法光刻工艺以获得实施例 1-4 中每一个光致抗蚀剂组合物的 NTD 对比曲线。在硅晶片上旋涂 AR™77 底层抗反射涂料 (BARC, Rohm and Haas Electronic Materials) 并在 205℃ 烘烤 60 秒以产生厚度为 840Å 的膜。在 TEL CleanTrack ACT 8 涂布机 / 显影机上, 将实施例 1-9 的光致抗蚀剂组合物涂敷在涂敷有 BARC 的晶片上并 100℃ 软烘烤 60 秒以提供厚度为 1000 Å 抗蚀剂层。

[0122] 然后使用 0.75NA 和具有 0.89 外部 sigma 西格玛和 0.64 内部西格玛 sigma 的四重 30 光照条件通过盲暗掩模对所述光致刻蚀剂光致抗蚀剂涂覆晶片进行曝光。在晶片上的 10×10 阵列中在起始剂量为 1.0mJ/cm² 和增量为 0.4mJ/cm² 下曝光 100 个模进行曝光以覆盖从 1.0 到 40.6mJ/cm² 的剂量。所述曝光晶片在 90 和 85℃ 下曝光后烘烤 60 秒和在 TEL Clean Track ACT 8 涂布显影器上用 2-庚酮显影 25 秒。Therma Wave Optiprobe (KLA-Tencor) 上测定不同曝光剂量的残留薄膜厚度和通过绘制残留薄膜厚度作为曝光能量的函数获得 NTD 对比曲线。从对比度曲线中, 所述阈值能量 (E_{th}) 被定义为达到恒定薄膜厚度的最小能量和用作 NTD 方法中每个光致刻蚀剂光致抗蚀剂组合物的光敏性的测定。光刻实施例 5-8 的总结列于表 1。

[0123] 图 2 比较了从光刻实施例 5 和 6 中获得的对比度曲线, 其中对比抗蚀剂配方实施例 1 和 2 以观察两个残留基团单体例如 IPGMA 和 IPXMA 之间的差异。即使目前共聚物 A 的

一个共聚物组合物起始曝光能量为 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$, 所述包含 IPGMA 的配方 (实施例 1) 变得部分不可溶, 其限制了它的制造工艺范围, 和它的 E_{th} 值达到了 $3.8\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。相反, 包含 IPXMA 的配方 (实施例 2) 完全溶解直到曝光能量达到 $\sim 5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 和显示其 E_{th} 值为 $6.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。为了减缓聚合物 A 和 B 的感光速度, 在配方实施例 3 和 4 中使用较低的 PAG 负载量和在光刻实施例 7 和 8 中使用较低的 PEB 温度。

[0124] 图 3 比较了从光刻实施例 7 和 8 中获得的对比度曲线。再一次, 即使起始曝光能量为 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$, 包含 IPGMA 的配方 (实施例 3) 变得部分不可溶, 其限制了它的制造工艺范围, 和它的 E_{th} 值达到了 $6.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。IPXMA 配方 (实施例 4) 在 $8.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 下显示无光刻响应和然后显示其 E_{th} 值为 $16.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。在一个给定的共聚物组合物 (50/50 具有 OTDA 单体的共聚物组合物), 在两个不同的配方 (实施例 1-4) 和在两个不同的工艺条件下 (实施例 5-8) IPXMA 看来能显示更好的制造工艺范围。

[0125] 表 1

[0126]

实施例	抗蚀剂组合物	基体聚合物	PAG 加入量 *	PEB 温度	E_{th}
5 (对比)	实施例 1 (对比)	A	15wt%	90°C	$3.8\text{J}/\text{cm}^2$
6	实施例 2	B	15wt%	90°C	$7.4\text{J}/\text{cm}^2$
7 (对比)	实施例 3 (对比)	A	10wt%	85°C	$6.2\text{J}/\text{cm}^2$
8	实施例 4	B	10wt%	85°C	$16.2\text{J}/\text{cm}^2$

[0127] * 基于除去溶剂外固体的重量%

[0128] 浸没式光刻工艺

[0129] 实施例 9-10

[0130] 在 300mm 硅晶片上旋涂 ARTM40A 抗反射剂 (Rohm and Haas Electronic Materials) 以在 TEL CLEAN TRAC LITHIUS i+ 涂布机 / 显影机上形成第一底部抗反射涂层 (BARC)。将晶片在 215°C 烘烤 60 秒, 产生厚度为 840Å 的第一 BARC 膜。紧接着使用 ARTM124 抗反射剂 (Rohm and Haas Electronic Materials) 在第一 BARC 上涂敷第二 BARC, 并在 205°C 烘烤 60 秒, 以产生 200Å 的顶部 BARC 膜。然后在 TEL CLEAN TRACK LITHIUS i+ 涂布机 / 显影机上将实施例 4-7 的光致抗蚀剂配方涂敷在涂敷有双 BARC 的晶片上并 90°C 软烘烤 60 秒以提供厚度为 900Å 抗蚀剂层。

[0131] 光致抗蚀剂涂覆的晶片通过在 ASML TWINSCANXT:1900i 浸没式扫描仪上的遮掩板, 使用带有 1.35NA, 0.9 外西格玛, 0.7 内西格玛和 XY 极化的交叉区域四极 (C-Quad) 照明曝光。将曝光的晶片在 TEL CLEAN TRACK LITHIUSi+coater/developer 上在 85°C 曝光后烘烤 60 秒并且而后使用 2-庚酮显影 20 秒来产生负型图案。在 Hitachi CG4000CD SEM 上使用在 60nm 的掩模 CD (掩模上不透明圆的直径) 和在 90nm 的节距 CD (掩模 CD 加不透明圆之间的距离) 测量临界尺寸 (CD), 以比较对于 $\sim 45\text{nm}$ 接触孔每一配方的分辨能力。

[0132] 浸没式光刻的结果总结在表 2。如期待的, 在干式光刻条件下从 NTD 对比曲线数

据,含 IPGMA 的配方(实施例 3)显示出比含 IPRMA 配方(实施例 4)更快的光化速度。在相同的加工条件下,含 IPRMA 的配方(实施例 4)显示出比对比的含 IPGMA 配方(实施例 3)更好的曝光宽容度。

[0133] 表 2

[0134]

实施例	抗蚀剂组合物	PEB 温度	Es*	曝光宽容度
9 (对比)	实施例 3 (对比)	85℃	26.7mJ/cm ²	1.5nm/ (mJ/cm ²)
10	实施例 4	85℃	82.1mJ/cm ²	0.6nm/ (mJ/cm ²)

[0135] * 曝光能量以在 90nm 节距印刷 45nm 的孔。

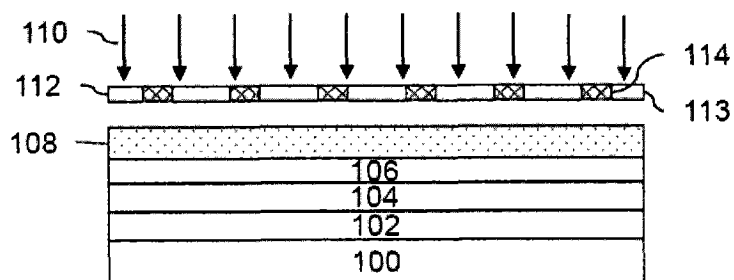


图 1A

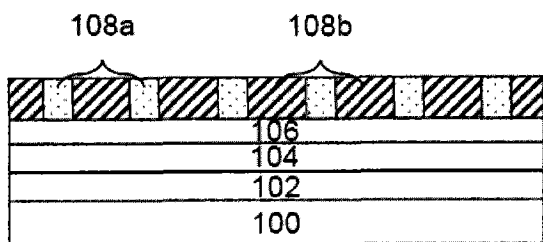


图 1B

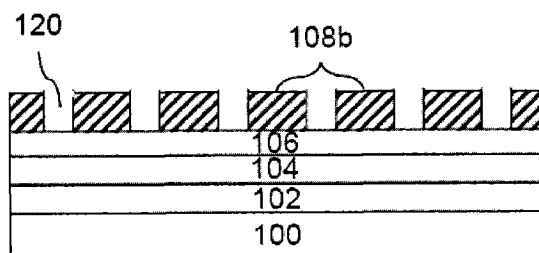


图 1C

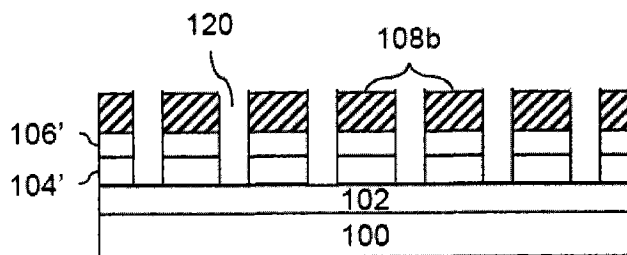


图 1D

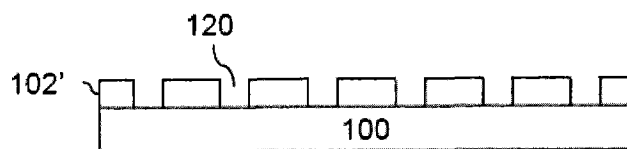


图 1E

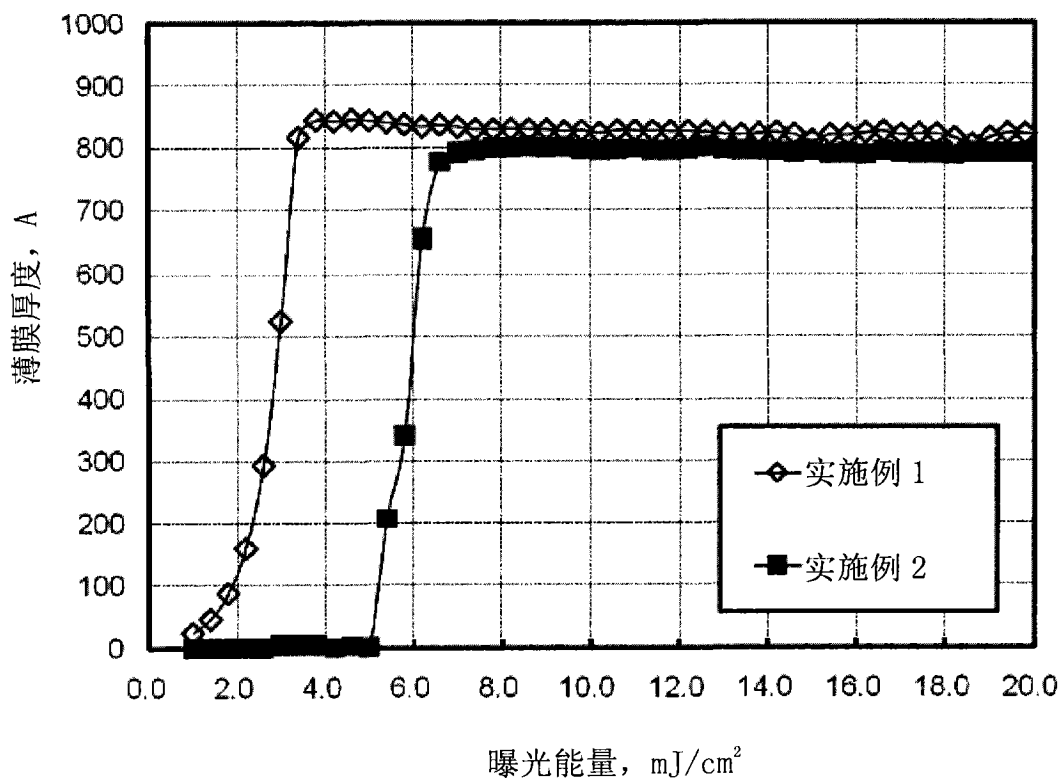


图 2

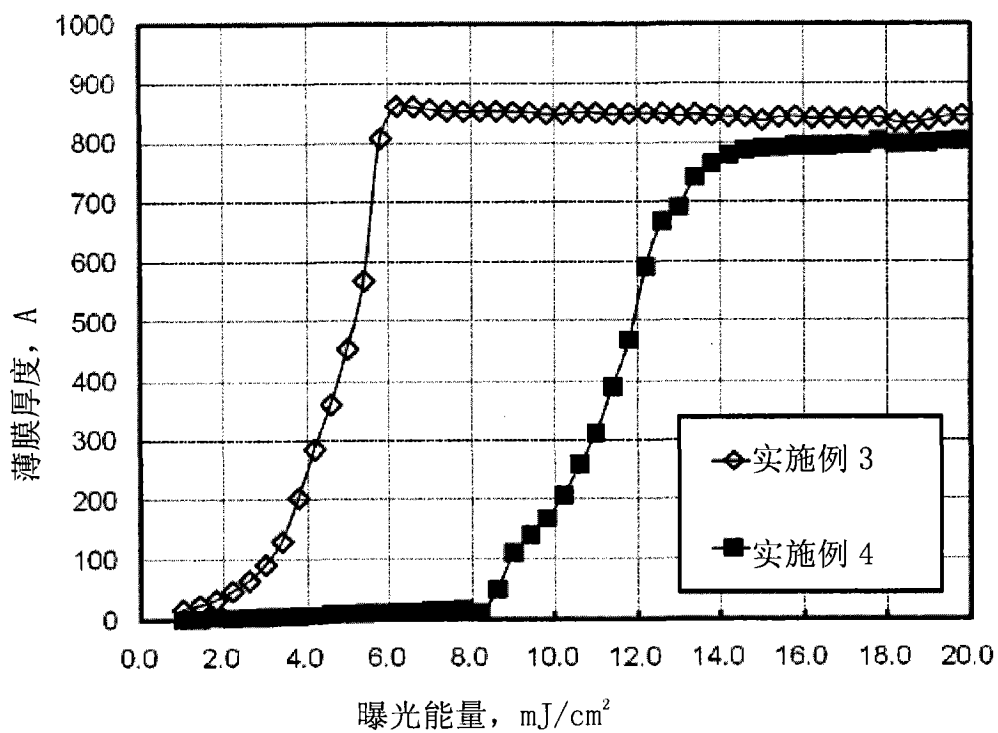


图 3