



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 100999582 B

(45) 授权公告日 2011.05.11

- (21) 申请号 200710005128.7 例 .
- (22) 申请日 2003.07.28 US 4996247 , 1991.02.26, 权利要求书、实施
例 .
- (30) 优先权数据 US 2002/0009599 A1, 2002.01.24, 权利要
求、实施例 .
60/400,461 2002.07.31 US US 4175175 , 1979.11.20, 权利要求书、实施
10/627,792 2003.07.25 US 例 .
- (62) 分案原申请数据 US 6054254 A, 2000.04.25, 权利要求、实施
03818306.4 2003.07.28 例 .
- (73) 专利权人 布鲁尔科技公司 US 2003/0122269 A1, 2003.07.03, 权利要
地址 美国密苏里州 求、实施例 .
- (72) 发明人 D·J·古尔瑞罗 US 5607824 A, 1997.03.04, 权利要求书、实
施例 .
- (74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公 US 6359028 B1, 2002.03.19, 权利要求、实施
司 31100 例 .
代理人 周承泽 US 5739254 A, 1998.04.14, 权利要求书、实
施例 .
- (51) Int. Cl. US 4920200 , 1990.04.24, 权利要求书、实施
例 .
C08G 75/24 (2006.01)
C09D 181/08 (2006.01)
G03F 7/09 (2006.01)
G03C 1/492 (2006.01)
G03C 1/76 (2006.01)
G03C 1/825 (2006.01)
- (56) 对比文件
US 4320224 , 1982.03.16, 权利要求书、实施

审查员 尹巍巍

权利要求书 7 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

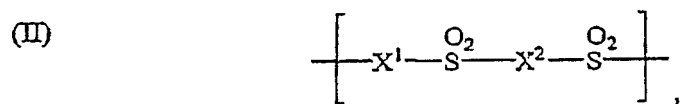
光敏的防反射底面涂层

(57) 摘要

提供防反射组合物以及使用这些组合物形成电路的方法。所述组合物包含溶于或分散于溶剂系统中的聚合物。优选的聚合物包括聚碳酸酯类、聚磺酸酯类、聚碳酸酯-砒类以及它们的混合物。所述组合物可以施涂到硅片或其它基材上,形成开始时不溶于一般光致抗蚀剂显影溶液中的固化或硬化层。当暴露到光中时,所述固化或硬化的层在光致抗蚀剂显影溶液中变得可溶,使所述层和显影的光致抗蚀剂层一起选择性除去,由此取消单独的除去步骤。

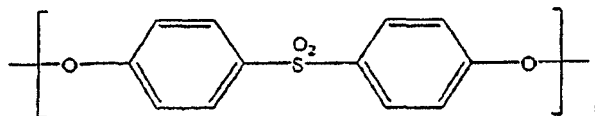
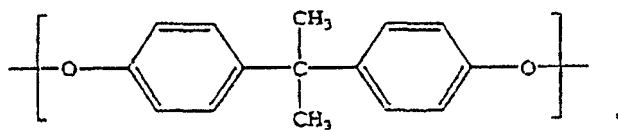
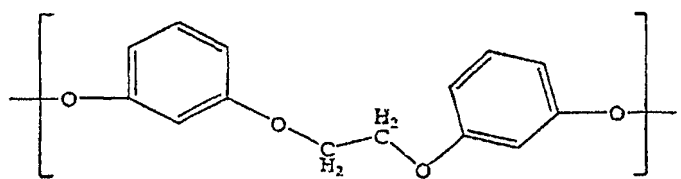
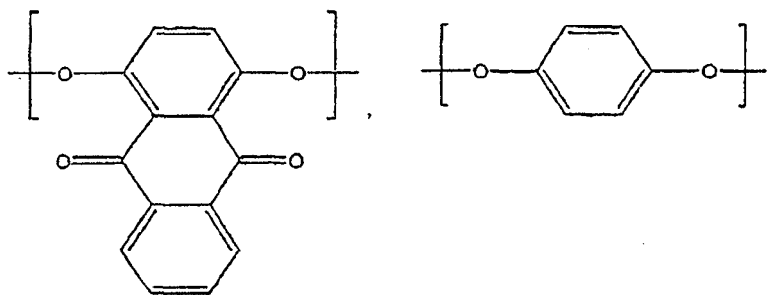
CN 100999582 B

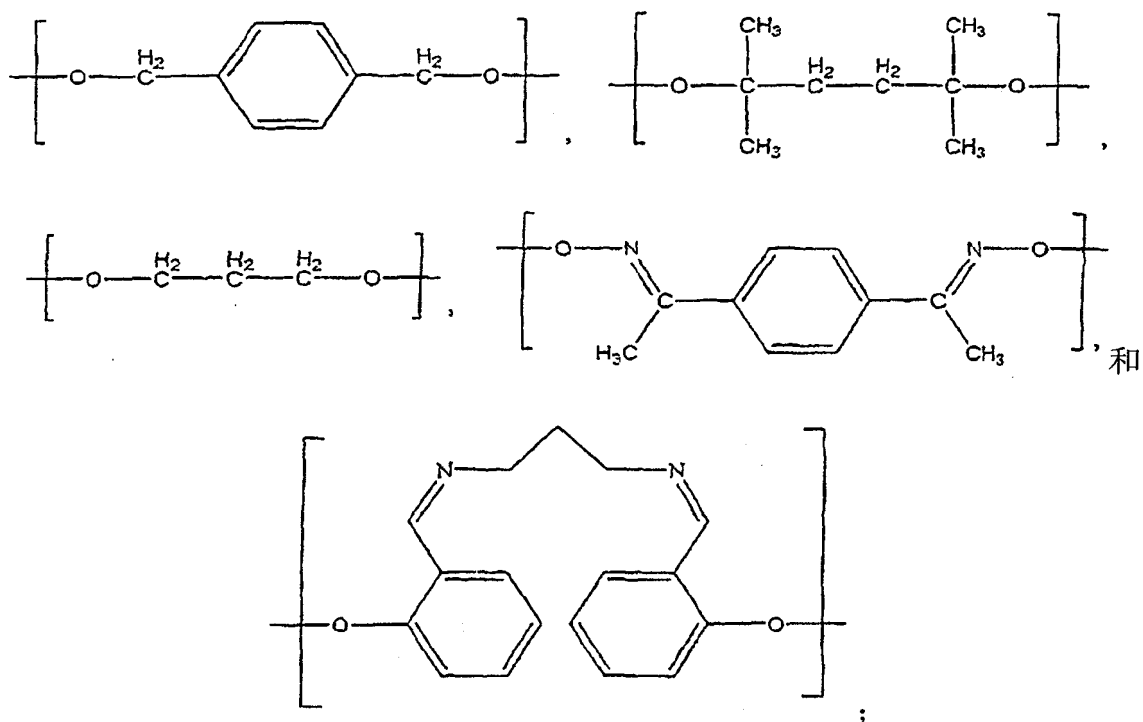
1. 一种聚合物,它包含具有选自如下通式 (II) 的重复单体:



式中,

X¹ 选自:



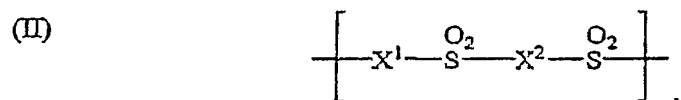


X^2 选自 C_6 - C_{10} 芳基和 C_1 - C_6 烷基；

X^1 和 X^2 中至少一个包含芳族基团。

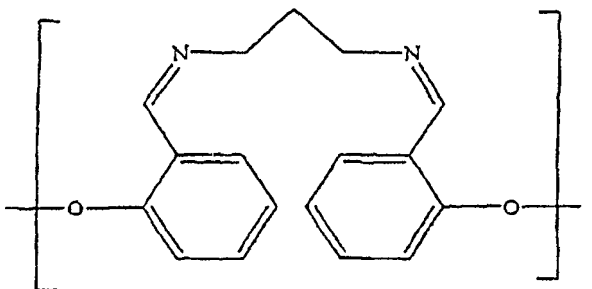
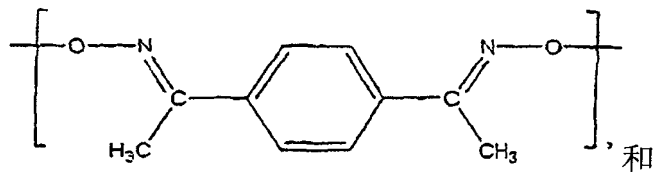
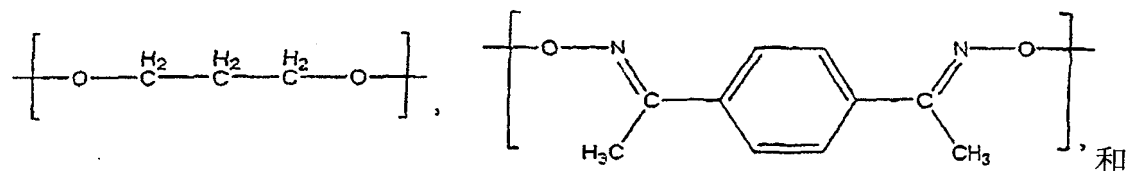
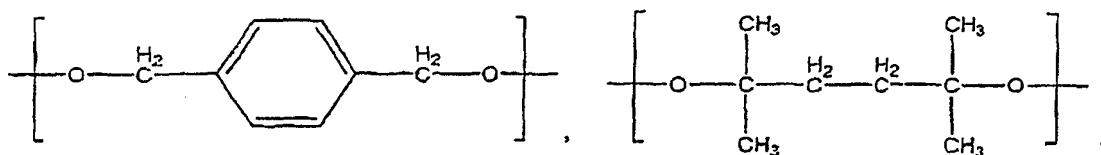
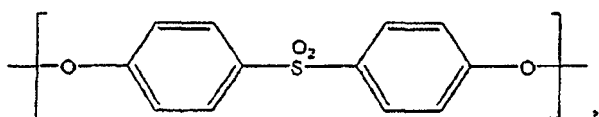
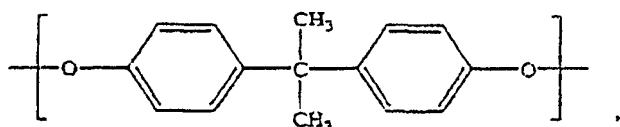
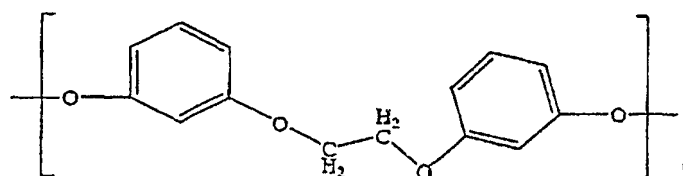
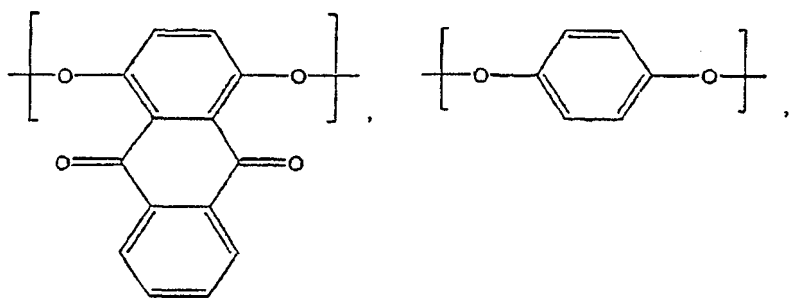
2. 权利要求 1 所述的聚合物, 其特征在于, 所述重复单体具有通式 (II), X^2 是苯基。

3. 一种防反射组合物, 所述组合物包含分散或溶解在溶剂系统中的聚合物, 其改进之处是所述聚合物包含具有选自如下通式 (II) 的重复单体:



式中,

X^1 选自:



X^2 选自 C_6-C_{10} 芳基和 C_1-C_6 烷基；

X^1 和 X^2 中至少一个包含芳族基团。

4. 权利要求 3 所述的组合物，其特征在于，所述组合物能固化或硬化形成防反射层，其厚度为 400 Å 时，吸收至少 80% 的波长为 193nm 的光。

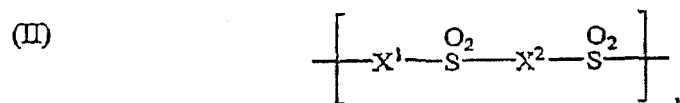
5. 权利要求 3 所述的组合物, 其特征在于, 所述聚合物的平均分子量为 1000-100000 道尔顿。

6. 权利要求 3 所述的组合物, 其特征在于, 所述重复单体具有通式 (II), X^2 是苯基。

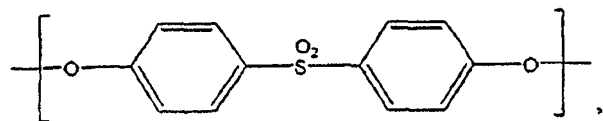
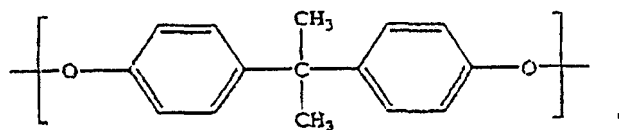
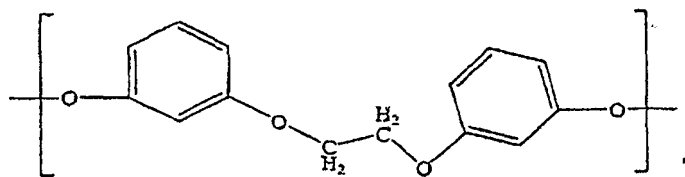
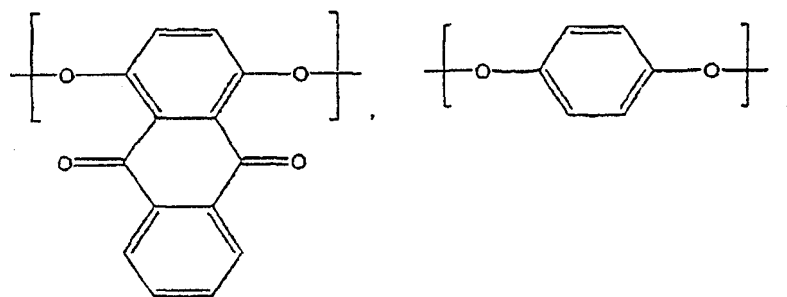
7. 在光蚀刻法中使用组合物的方法, 所述方法包括将一定量的组合物施涂到基材上, 在其上形成层的步骤, 所述组合物包含:

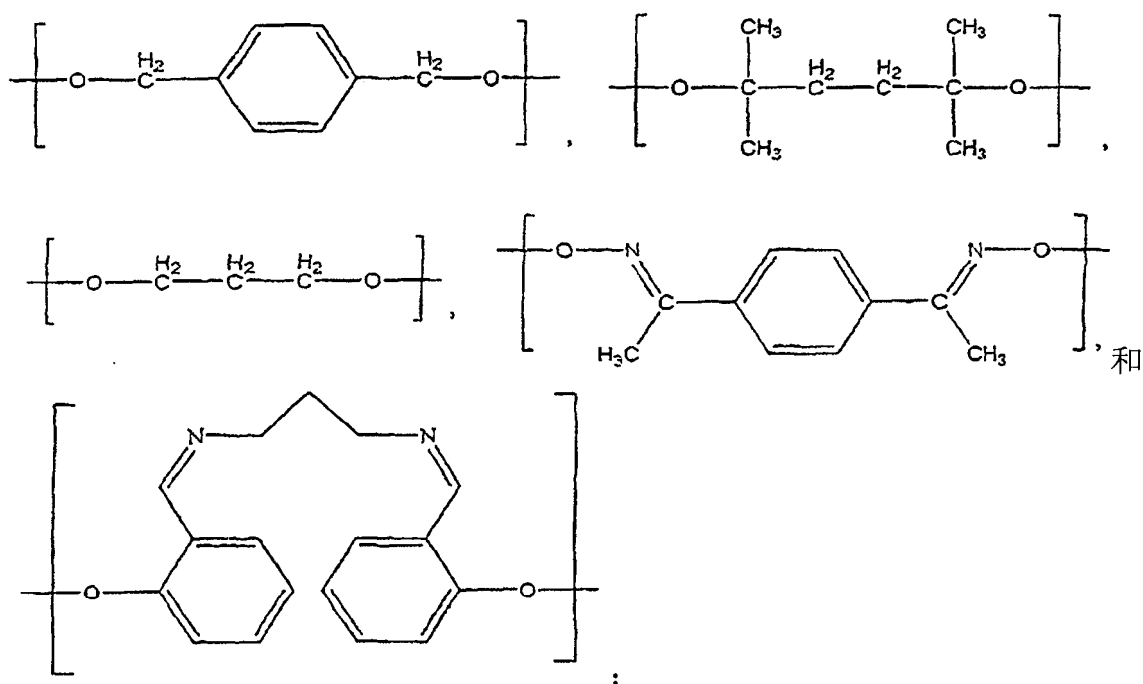
溶剂系统;

分散或溶解在所述溶剂系统中的聚合物, 其中, 所述聚合物包含具有选自如下通式 (II) 的重复单体:



式中, X^1 选自:





X^2 选自 C_5 - C_{10} 芳基和 C_1 - C_6 烷基；

X^1 和 X^2 中至少一个包含芳族基团。

8. 权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述施涂步骤包括将所述组合物旋涂到所述基材表面上。

9. 权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述基材中形成了孔，所述孔由底壁和侧壁所限定，所述施涂步骤包括将所述组合物施涂到所述底壁和侧壁的至少一部分上。

10. 权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括在 80 - 180°C 的温度下烘干所述层，形成固化或硬化的层的步骤。

11. 权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述烘干步骤之后，所述固化或硬化的层不溶于光致抗蚀显影剂中。

12. 权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括将光致抗蚀剂施涂到所述固化或硬化的层上的步骤。

13. 权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括如下步骤：

将所述至少一部分光致抗蚀剂暴露在光照下；

使所述暴露的光致抗蚀剂显影。

14. 权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述显影步骤使所述固化或硬化的层从所述暴露的光致抗蚀剂相邻的区域脱落。

15. 权利要求 14 所述的方法，其特征在于，所述显影步骤包括使所述光致抗蚀剂和所述固化或硬化的层与碱性显影剂接触。

16. 权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括将所述固化或硬化的层的至少一部分暴露在光中的步骤，所述暴露步骤之后，所述固化或硬化的层可溶于光致抗蚀显影剂中。

17. 权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述组合物形成防反射层，其厚度为 400\AA

时,吸收至少 80%的波长为 193nm 的光。

18. 权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述重复单元具有通式 (II), X^2 是苯基。

19. 权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述基材选自硅、铝、钨、硅化钨、砷化镓、锗、钽、SiGe 和氮化钽晶片。

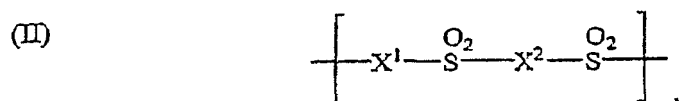
20. 在光蚀刻法中形成的前体结构,所述结构包括:

具有表面的基材;

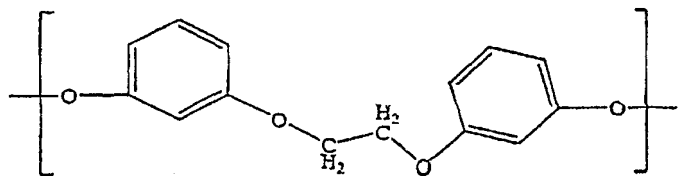
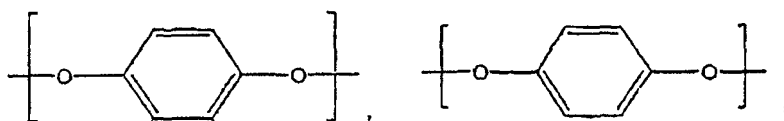
在所述基材表面上的防反射层,所述层由如下组合物形成,所述组合物包含:

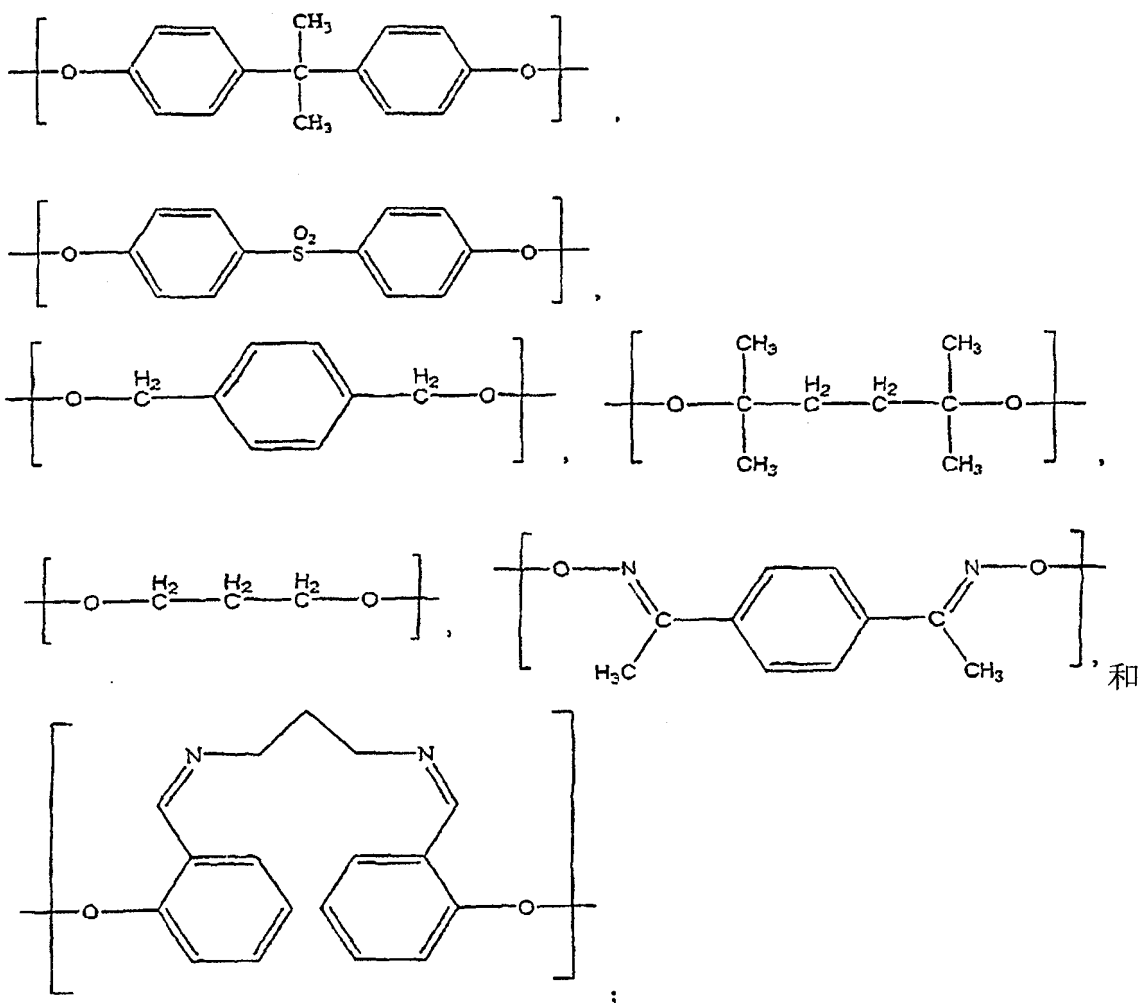
溶剂系统;

分散或溶解在所述溶剂系统中的聚合物,其中,所述聚合物包含具有选自如下通式 (II) 的重复单体:



式中, X^1 选自:





X^2 选自 C_6-C_{10} 芳基和 C_1-C_6 烷基；

X^1 和 X^2 中至少一个包含芳族基团。

21. 权利要求 20 所述的结构,其特征在于,所述防反射层可以固化或硬化形成不溶于光致抗蚀显影剂的层。

22. 权利要求 20 所述的结构,所述结构还包含和所述防反射层相邻的光致抗蚀剂。

23. 权利要求 20 所述的结构,其特征在于,所述组合物可以固化或硬化形成防反射层,其厚度为 400\AA 时,吸收至少 80% 的波长为 193nm 的光。

24. 权利要求 20 所述的结构,其特征在于,所述重复单元具有通式 (II), X^2 是苯基。

25. 权利要求 20 所述的结构,其特征在于,所述基材选自硅、铝、钨、硅化钨、砷化镓、锗、钽、SiGe 和氮化钽晶片。

光敏的防反射底面涂层

[0001] 本发明专利申请是国际申请号为 PCT/US2003/024100、国际申请日为 2003 年 7 月 28 日、进入中国国家阶段的申请号为 03818306.4、名称为“光敏的防反射底面涂层”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关的申请

[0003] 本申请要求于 2002 年 7 月 31 日提交的名称为“Photosensitive BottomAntireflective Coatings”，申请号 No. 60/400461 的临时专利申请的优先权，其内容参考引用于此。

[0004] 发明领域

[0005] 本发明涉及光刻和半导体集成电路制造中所用的新型防反射组合物。具体地是，所述组合物用作防反射底面涂层，当暴露在光中时可以溶解在一般的光致抗蚀剂显影溶液中。

[0006] 已有技术的背景

[0007] 从基材上除去防反射底面涂层的常用步骤是湿法和干法显影工艺。在湿法工艺中，所述防反射底面涂层暴露在会使聚合物溶解的碱性介质中。大多数可湿法显影的防反射底面涂层是以聚酰胺酸-酰亚胺化学为基础的。即，酸（可溶于碱性物质中）向酰亚胺（不溶于碱性物质中）的转化是控制除去所述薄膜的能力的基础。这种化学变化是通过热引发的，并且存在一烘烤窗（bake window），在其中，防反射底面涂层在抗蚀溶剂中不溶，但在碱性介质中可溶。这种工艺的主要困难是保持并控制所述烘烤窗，避免出现浮渣（聚合物残留物），以及避免防反射底面涂层被抗蚀剂除去。

[0008] 在干法显影工艺中，高能等离子体（通常是氧）可以除去防反射底面涂层。这种工艺很好，但是要求额外的加工步骤，这增加了制造和产量的成本。

[0009] 需要一种改进的防反射底面涂层，它解决了不得不控制烘烤窗的问题，并取消了干法显影工艺所需的额外步骤。

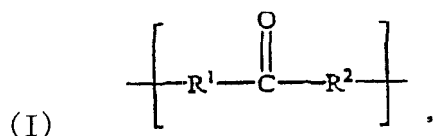
[0010] 发明概述

[0011] 本发明通过提供新型的聚合物以及包含所述聚合物的防反射底面涂层，克服了这些问题。

[0012] 更详细地说，本发明聚合物选自聚碳酸酯类、聚磺酸酯类、聚碳酸酯-砒类（即包括具有 $-\text{SO}_2$ 和 $-\text{CO}_3$ 的重复单体的聚合物）。

[0013] 在所述聚合物是聚碳酸酯的实施方式中，优选的聚碳酸酯类包括具有如下通式的重复单体：

[0014]

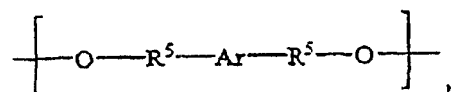


[0015] 式中， R^1 和 R^2 各自单独选自二醇的官能团部分，包括脂族（较好是 C_1 - C_{12} ）二醇、

芳族（较好是 C₄-C₁₂ 二醇和杂环二醇）。优选的二醇包括选自双酚类的那些。

[0016] 在优选实施方式中，R¹ 和 R² 中至少有一个选自双酚类的官能团部分（较好是双酚 P 和 / 或双酚 Z）。在这一实施方式中，优选其它的 R¹ 和 R² 具有如下通式：

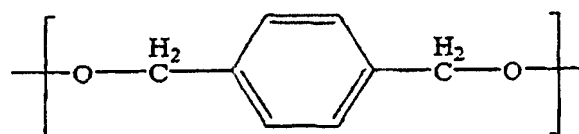
[0017]



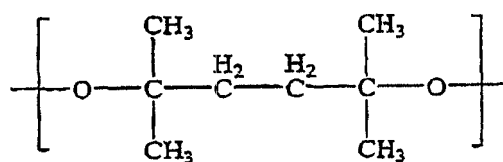
[0018] 式中，R⁵ 是烷基（取代或未取代的，较好是 C₁-C₁₂，更好是 C₁-C₆），Ar 是芳基（取代或未取代的，较好至少是 C₄，更好是 C₄-C₁₂，更好是 C₆-C₁₀）。

[0019] 在另一实施方式中，当 R¹ 或 R² 中之一是双酚 A 的部分时，其它 R¹ 和 R² 是如下所示的基团以外的基团：

[0020]

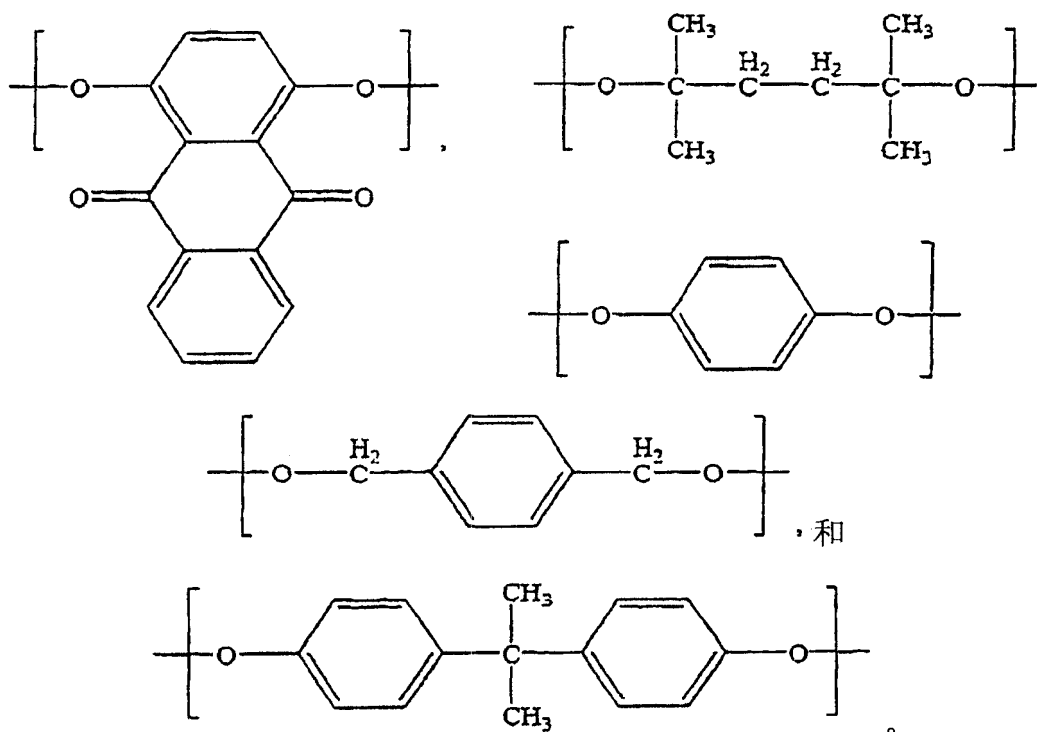


或



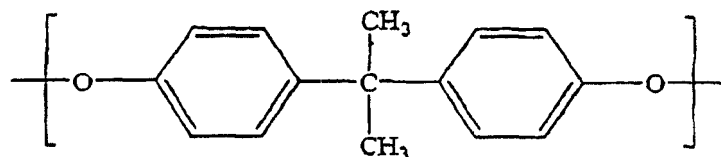
[0021] 尤其优选的 R¹ 和 R² 包括具有选自如下结构的那些：

[0022]



[0023] 在本文中,术语“官能团部分”是指其各自结构已经改变,使得它们可以和其它化合物连结的化合物部分。例如,如下结构可以认为是双酚 A 的官能团部分:

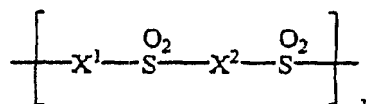
[0024]



[0025] 所述化合物中原有的各 -OH 基团的氢原子已经被除去,使得所述氧原子能和另一化合物或部分连结。

[0026] 在所述聚合物是聚磺酸酯的实施方式中,所述聚合物较好具有如下通式:

[0027]

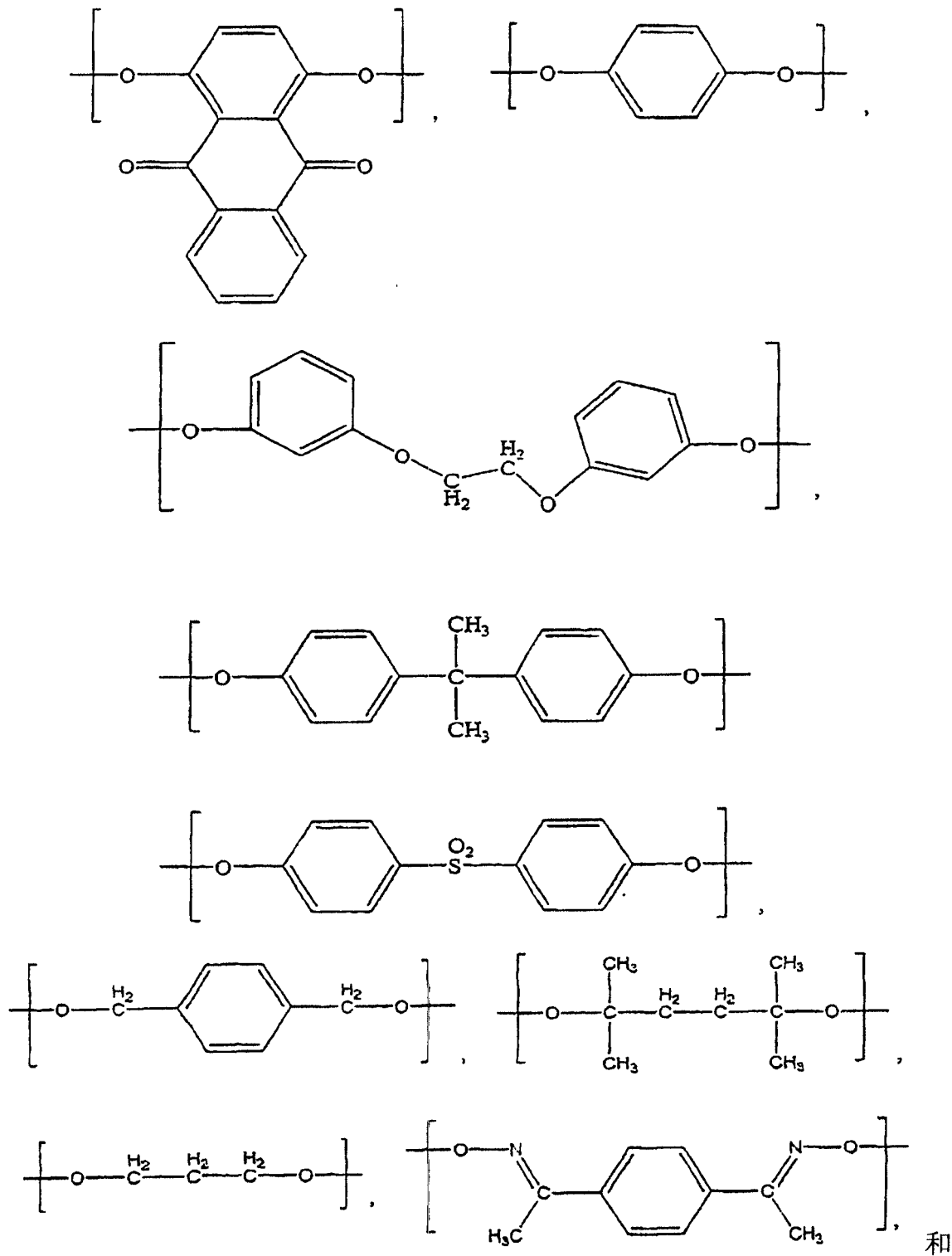


[0028] 式中, X^1 选自二醇和二酚的官能团部分。优选的二醇包括脂族(较好是 C_1-C_{12}) 二醇、芳族(较好是 C_4-C_{12}) 二醇以及杂环二醇。尤其优选的二醇包括选自双酚的那些。优选的二酚包括脂族(较好是 C_1-C_{12}) 二酚、芳族(较好是 C_4-C_{12}) 二酚以及杂环二酚。尤其优选的二酚包括通过缩合脂族二胺(NH_2 -碳链- NH_2)和取代或未取代的羟基苯甲醛和羟基乙酰苯而得的那些。一个尤其优选的例子是 1,4-二乙酰基苯二酚。

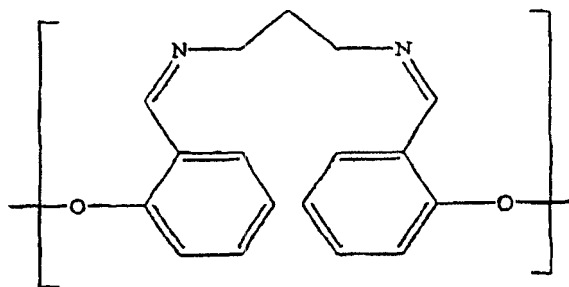
[0029] 在优选实施方式中, X^1 具有通式 $-\text{O}-Z-\text{O}-$, 式中, Z 选自取代和未取代的芳基(较好至少为 C_4 , 更好是较好为 C_4-C_{12} , 还要较好是 C_6-C_{10}), 取代和未取代的烷基(较好为 C_1-C_{12} ,

更好是 C₁-C₆) 以及它们的组合。尤其优选的 X¹ 具有选自如下的结构：

[0030]



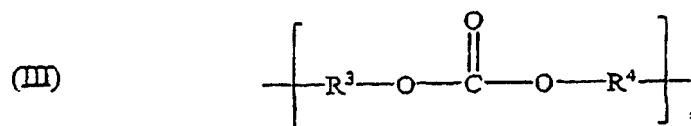
[0031]



[0032] 在通式 (II) 中, X^2 选自取代和未取代的芳基 (较好至少为 C_4 , 更好是 C_4-C_{12} , 甚至较好是 C_6-C_{10}) 以及取代和未取代的烷基 (较好为 C_1-C_{12} , 更好是 C_1-C_6)。尤其优选的 X^2 包括选自苯基、萘基、呋喃基、亚硫酰基和蒽基。优选 X^1 和 X^2 中至少一个包含芳族部分或者其它吸光基团。

[0033] 在所述聚合物是聚碳酸酯-砜的实施方式中, 这种聚合物的优选结构为:

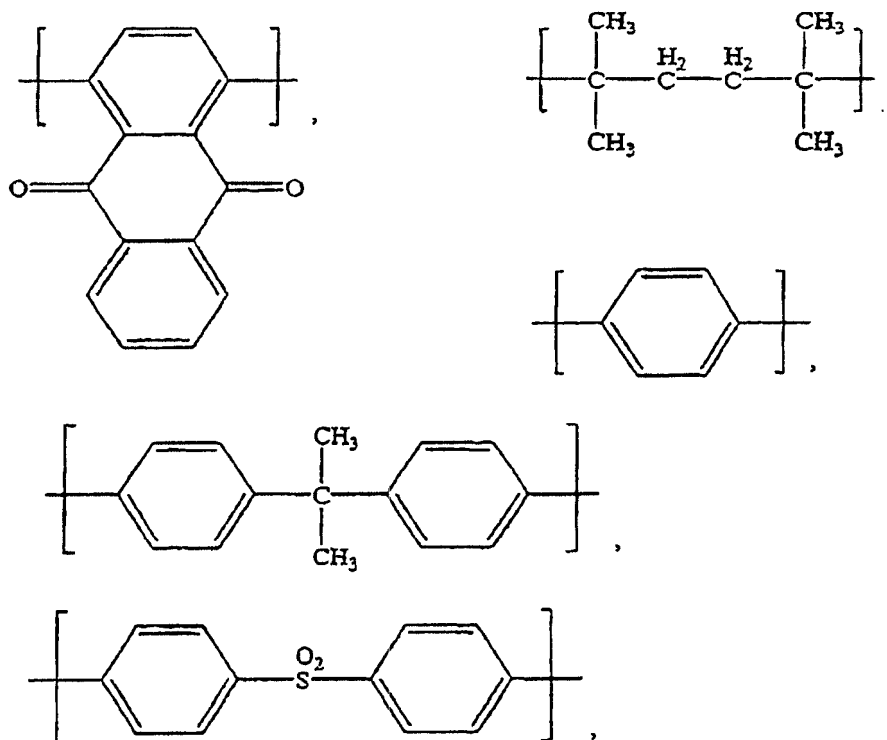
[0034]



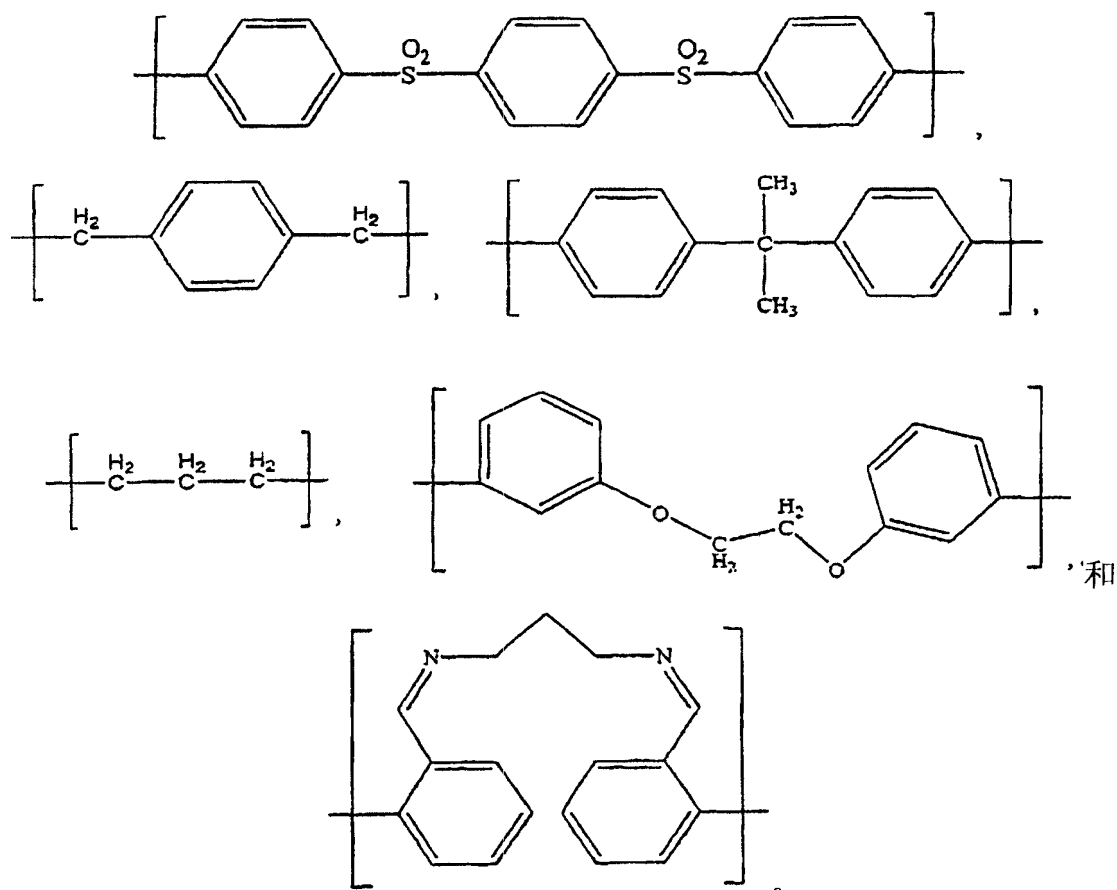
[0035] 式中, R^3 和 R^4 单独选自取代和未取代的芳基 (较好至少为 C_4 , 更好是 C_4-C_{12} , 甚至较好是 C_6-C_{10}) 以及取代和未取代的烷基 (较好为 C_1-C_{12} , 更好是 C_1-C_6)。

[0036] R^3 和 R^4 中至少一个包含 $-SO_2$ 基团, 优选 R^3 和 R^4 中至少一个包含芳族部分或者其它吸光基团。尤其优选的 R^3 和 R^4 包括选自如下的那些:

[0037]



[0038]



[0039] 较好的是,所述聚合物的平均分子量约为 1000-100000 道尔顿,更好是约 2000-50000 道尔顿,甚至更好是约为 2000-20000 道尔顿。

[0040] 这些聚合物可以用于制备微刻蚀法所用的组合物(例如,防反射涂料)。所述组合物通过将所述聚合物简单分散或溶解在合适的溶剂系统中,较好是室温条件下,经过一段时间之后形成基本上均匀的分散液。以作为 100 重量%的组合物总重量计,优选的组合物包含约 1-20 重量%的聚合物,较好是约 2-10 重量%的聚合物。

[0041] 所述溶剂系统包含任何适用于微电子制造环境的溶剂。优选的溶剂系统包括选自丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯、丙二醇、正丙基醚(PnP)、环己酮、 γ -丁内酯以及它们的混合物。以作为 100 重量%的组合物总重量计,所述溶剂在组合物中的含量约为 80-98 重量%。较好的是,所述溶剂系统的沸点约为 100-160°C。

[0042] 也可以将任意其它成分和所述聚合物一起分散到溶剂系统中。合适的其它成分的例子包括交联剂、催化剂(例如,光致酸形成剂或 PAG)以及表面活性剂。优选的交联剂包括氨基塑料(例如,POWDERLINK® 1174, Cymel®的产品)、多官能团环氧树脂(例如,MY720、CY179MA、DENACOL)、酸酐以及它们的混合物。以组合物中作为 100 重量%的固体总重量计,当使用时,交联剂在组合物中的含量约为 10-50 重量%,较好是 15-30 重量%。

[0043] 合适的 PAG 包括离子和非离子 PAG。尤其优选的 PAG 例子包括磺酸类 PAG,如以 CGI261、CGI1397 和 CGI1311(CIBA Specialty Chemicals)销售的那些。以组合物中作为

100 重量%的固体总重量计,当使用时,所述 PAG 在组合物中的含量约为 0.05-10 重量%,较好是约为 2-8 重量%。

[0044] 将本发明防反射组合物施涂到基材(例如,硅、铝、钨、硅化钨、砷化镓、锗、钼、SiGe 和氮化钽晶片)的方法包括通过任意常规施涂方法(包括旋涂)将一定量的组合物施涂到基材表面上(不论是平坦表面或者是其中形成通孔或孔的表面)。然后,所述层应至少加热至所述组合物的交联或固化温度(约 80-180°C),将所述层固化或硬化,形成厚度约为 300-2000Å(小于光致抗蚀层的厚度),所述厚度定义为椭率计 5 次测量值的平均值。

[0045] 当波长约为 193nm 时,所述固化的防反射层或涂层的折射率(n 值)至少约为 1.4,较好约为 1.4-1.7。而且当波长约为 193nm 时,固化层的 OD 至少约为 2/微米,较好是至少约为 5/微米。换句话说,当所述层约为 400 Å 时,所述固化的防反射层吸收至少约为 80%,较好是至少约为 90%,更好是至少约为 95%的波长约为 193nm 的光。

[0046] 应理解,在所述方法的这一阶段中,所述固化的层基本上不溶于通常和光致抗蚀剂一起使用的溶剂(例如,乳酸乙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯)。而且,所述固化的层基本上不溶于一般的光致抗蚀显影剂(例如,碱性显影剂,如氢氧化四甲基铵(TMAH))。在任一情况下,当所述层和光致抗蚀剂溶剂或显影剂接触之后,所述层的厚度变化小于约 10%,较好小于约 5%,更好约为 0%。在本文中,变化百分数定义为:

[0047]

$$100 \times \frac{(\text{接触溶剂前的厚度}) - (\text{接触溶剂之后的厚度})}{(\text{接触溶剂前的厚度})}$$

[0048] 光致抗蚀剂可以施涂到固化后的材料上,之后暴露在所需波长(例如,150-500nm)的光或活化辐射下。暴露在光中时,所述固化的防反射层会发生化学变化,由此导致所述层可溶解在典型的光致抗蚀显影剂中。即,在这一阶段中,所述固化的组合物可以用常规水性显影剂如 TMAH 和碱性金属显影剂基本上(较好是完全)除去。这些显影剂中的一些以商品名 MF-319(从 Shipley, Massachusetts 购得)、MF-320(从 Shipley 购得)以及 NMD 3(从 TOK, Japan 购得)购得。通过碱性显影剂如氢氧化四甲基铵和 KOH 显影剂将除去至少约 90%,较好至少约 99%本发明的涂料。由于缩短了制造工艺并降低其成本,在市售显影剂中的这一溶解度百分数比已有技术明显有优势。

[0049] 优选实施方式的详细说明

[0050] 实施例

[0051] 以下实施例说明了本发明的优选方法。但是应理解,这些实施例仅用于说明,决不是用于限制本发明的整个范围。除非另有说明,这些实施例中的所有材料均从 Aldrich Chemical Company 购得,并以原样使用。

[0052] 实施例 1

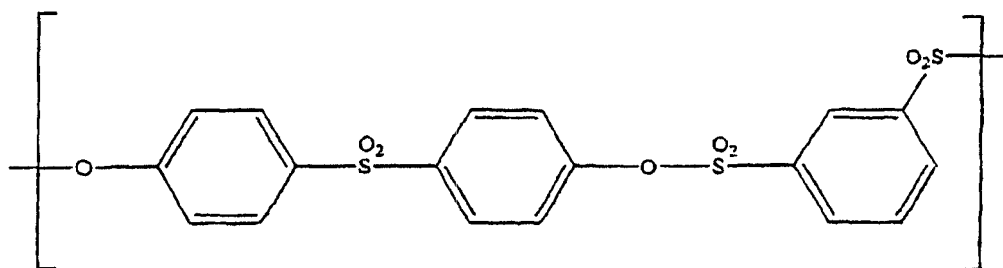
[0053] 合成聚磺酸酯

[0054] 本实施例中,通过缩合芳族二醇和苯二磺酰氯来制备本发明的聚磺酸酯。在这一步骤中,在 100ml 的圆底烧瓶中将磺酰基联苯酚(双酚 S, 1.82g)、1,3-苯二磺酰氯(2.0g)和二氯甲烷(40ml)混合,并在室温下搅拌。一次性加入吡啶(1.2ml),将所述混合物加热至回流,保持 24 小时。将所述反应冷却至室温,将所述溶剂浓缩至约 10ml,并将聚合物沉积到甲醇(200ml)中。收集 2.73g(83%)的白色聚合物。FT-IR 和元素分析证实了所述结构。

所得分子量为 2747。所得聚合物的结构如结构 A 所示。

[0055] 结构 A

[0056]



[0057] 实施例 2

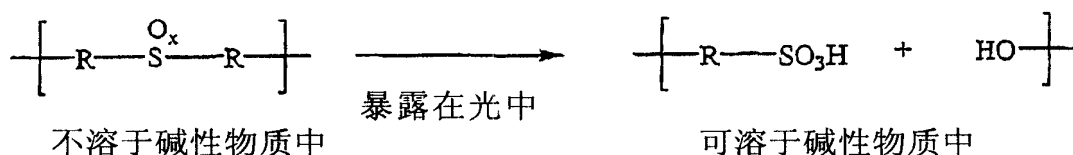
[0058] 配制涂料

[0059] 将实施例 1 制备的聚合物溶解在 10ml 环己酮 (4%) 溶液中。所得溶液旋涂 (1500rpm) 到硅片上,并在 175°C 下干燥 60 秒。所述烘干的薄膜浸没在 0.25N 的 TMAH 溶液中,但是它不会因 TMAH 而从晶片上脱落。之后,所述薄膜暴露在 DUV 源中,然后溶解在 0.25N 的 TMAH 溶液中。这表明所述薄膜在暴露到 DUV 光时发生了化学变化。即,当暴露到光中时,所述光活性键断裂,并形成磺酸 (-SO₃H-),导致所述聚合物可溶于碱性物质中。显示所述化学变化的一般反应流程如流程 1 所示。

[0060] 确定所述薄膜的光学性质,所述薄膜显示在 193nm 下的高吸光度 (OD 21.4/微米),在 248nm 下的中等吸光度 (OD 5.6/微米)。这种制剂也可以通过加入三聚氰胺或甘脲交联剂 (约 25-50 重量%) 来进行改性。

[0061] 流程 1

[0062]



[0063] 式中 :R = 吸光发色团 ;X = 2 或 3。

[0064] 实施例 3

[0065] 合成聚碳酸酯

[0066] 例如,通过使双酚单体和含有硝基苯酚离去基的二醇反应,同时在回流氯仿中进行缩合反应来制备本发明的聚合物。White 等人, Synthesis and Characterization of Photodefinable Polycarbonates for Use as Sacrificial Materials in the Fabrication of Microfluidic Devices, Proc. SPIE, 4690, 第 242-253 页 (2002); Martin 等人, A Convenient Laboratory Preparation of Aromatic Polycarbonates, Polymer Bulletin, 47, 第 517-520 页 (2002), 其内容参考引用于此。

[0067] 在这一步骤中,分两步进行聚碳酸酯的合成。首先,在 1 小时内将 2.0g 4-硝基苯基氯甲酸酯的 10ml 无水二氯甲烷溶液加入 0.68g 1,4-苯二甲醇的 0.8ml 无水吡啶和 30ml

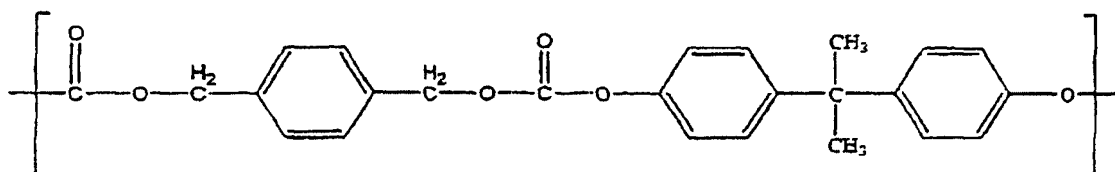
无水二氯甲烷的溶液中,由此制备所述单体。所述反应混合物回流过夜,之后冷却至室温。加入足量的 CH_2Cl_2 ,将形成的悬浮液溶解,用 100ml 蒸馏水洗涤所述溶液一次,用 5% HCl 溶液洗涤一次,并再用蒸馏水洗涤一次。将所述有机层在硫酸镁中干燥,之后进行过滤,并通过旋转蒸发器除去所述溶剂。使用二氯甲烷和石油醚 (10 : 1) 将所述白色固体产物重结晶,由此制得所需单体。

[0068] 将这种单体 (2.0g) 和双酚 A (0.97g)、碳酸钾 (2.72g)、催化剂 (18-冠醚 -6, 0.13g) 和氯仿 (75ml) 混合在 250ml 的圆底烧瓶中。将所述混合物加热回流 50 小时。所述反应混合物冷却至室温,过滤除去无机盐,将滤出液浓缩至约 20ml,所述聚合物在甲醇 (200ml) 中沉淀。收集所述白色聚合物 (1.58g, 89%)。FT-IR 和元素分析证实了所述的结构。所述分子量为 5641。所得聚合物的结构如结构 B 所示。

[0069] 在另一步骤中,使用其它双酚,并获得更高的分子量。

[0070] 结构 B

[0071]



[0072] 实施例 4

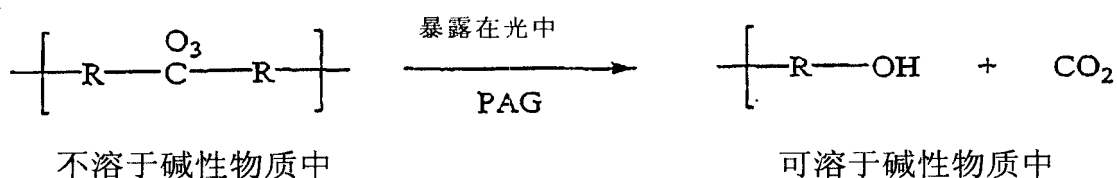
[0073] 配制涂料

[0074] 将实施例 3 的聚合物 (0.2g) 和 0.04g 在 14ml PGMEA 中的 CGI 1311 (PAG, 从 CIBASpecialty Chemicals 购得) 混合。所得溶液旋涂 (1500rpm) 到硅片中,并在 100°C 下烘干 60 秒。所述烘干的薄膜浸没在 0.25N 的 TMAH 溶液中,但是它不会因 TMAH 而从晶片上脱落。之后,所述薄膜暴露在 DUV 源中,然后溶解在 0.25N 的 TMAH 溶液中。这表明所述薄膜在暴露到 DUV 光时发生了化学变化。即,所述碳酸酯键和酸 (在这种情况下是当暴露在光中时由 PAG 产生) 反应,由此分解并形成 CO_2 和醇。所述组合物变得可溶于碱性物质中。显示所述化学变化的一般反应流程如流程 2 所示。

[0075] 确定所述薄膜的光学性质,所述薄膜显示在 193nm 下的吸光度高 (OD 21.4/微米)。

[0076] 流程 2

[0077]



[0078] 式中 :R = 吸光发色团。

[0079] 实施例 5

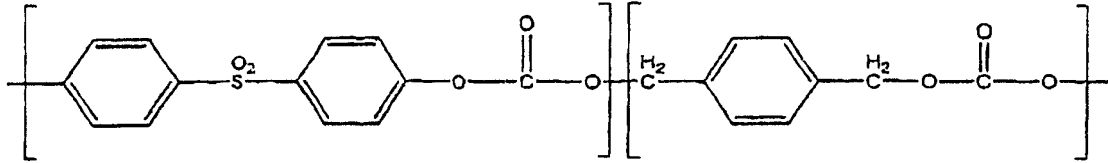
[0080] 合成聚碳酸酯 - 砒

[0081] 制备这些聚合物的一种方法和实施例 3 中所述的类似。

[0082] 在这一步骤中, 实施例 3 制备的相同单体 (4.68g) 和双酚 S (2.51g)、三乙胺 (2.79g) 和二甲基氨基吡啶 (DMAP, 0.14g) 在乙腈 (50ml) 中反应。所述混合物加热回流 18 小时, 然后冷却至室温。将所述溶液浓缩至约 15ml, 并在甲醇 (125ml) 中沉淀。在真空炉中干燥过夜之后, 收集 2.67g (61%) 黄色固体。FT-IR 和元素分析证实了所述的结构。所得聚合物的结构如结构 C 所示。

[0083] 结构 C

[0084]



[0085] 实施例 6

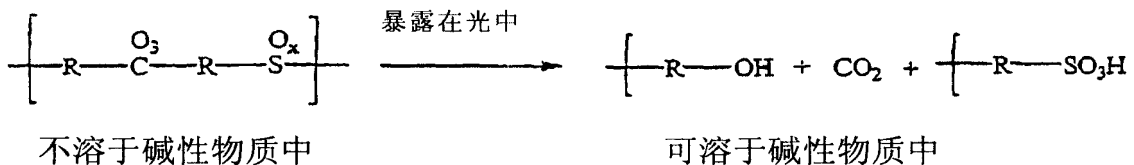
[0086] 配制涂料

[0087] 将实施例 5 制备的聚合物 (0.4g) 溶解在 10ml 环己酮溶液 (4%) 中。所得溶液旋涂 (1500rpm) 到硅片中, 并在 175°C 下烘干 60 秒。所述烘干的薄膜浸没在 0.25N 的 TMAH 溶液中, 但是它不会因 TMAH 而从晶片上脱落。之后, 所述薄膜暴露在 DUV 源中, 然后溶解在 0.25N 的 TMAH 溶液中。这表明所述薄膜在暴露到 DUV 光时发生了化学变化。即, 当暴露到光中时, 所述光活性键断裂, 并形成磺酸 ($-SO_3H$), 导致所述碳酸酯键分解, 并变得可溶于碱性物质中。显示所述化学变化的一般反应流程如流程 3 所示。

[0088] 确定所述薄膜的光学性质, 所述薄膜显示在 193nm 下的吸光度高 ($OD = 20.6/\mu m$)。

[0089] 流程 3

[0090]



[0091] 式中: $R =$ 吸光发色团; $X = 2$ 或 3 。

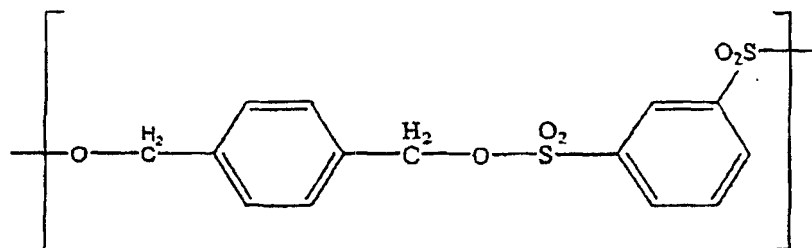
[0092] 实施例 7

[0093] 合成聚磺酸酯

[0094] 在 250ml 圆底烧瓶中, 用 1M 叔丁醇钾溶液 (41ml) 处理苯二甲醇 (2.82g) 的 25ml 四氢呋喃 (THF) 溶液, 并在室温下搅拌 10 分钟。然后, 将 1,3- 苯二磺酰氯的 THF 溶液 (5.62g, 25ml THF) 分批加入反应烧瓶中。将所述混合物加热回流 24 小时。然后, 过滤除去无机盐, 并在真空中除去 THF。将所得残留部分再次溶解在氯仿 (12ml) 中, 并在甲醇中 (150ml) 沉淀。过滤所述沉积物, 并在真空中干燥过夜。收集所述白色固体 (0.90g)。所得聚合物的结构如结构 D 所示。

[0095] 结构 D

[0096]



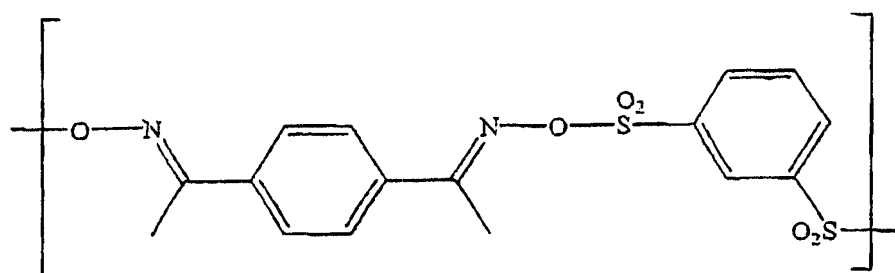
[0097] 实施例 8

[0098] 合成聚磺酸酯-肟

[0099] 在 200ml 圆底烧瓶中,在室温下,在氯仿 (50ml) 中搅拌二乙酰基苯肟 (5.66g) 和三乙胺 (6.00g)。接着,将 1,3- 苯二磺酰氯 (8.08g) 分批加入反应烧瓶中。在室温下搅拌 30 分钟之后,将所述混合物加热回流 24 小时。所述聚合物从反应混合物中析出,并通过过滤收集。在真空炉中干燥之后,收集 6.0g 棕色聚合物。所得聚合物的结构如结构 E 所示。

[0100] 结构 E

[0101]



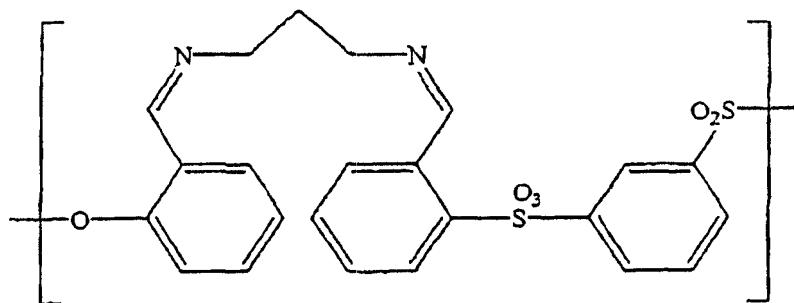
[0102] 实施例 9

[0103] 合成聚磺酸酯-亚胺

[0104] 在本实施例中,所有原料均从 TCI 购得,并以原样使用。在 250ml 2 颈圆底烧瓶中,混合 N,N- 双水杨酸醛-1,2- 丙二胺 (3.00g)、1,3- 苯二磺酰氯 (2.92g) 和氯仿 (40ml),并在室温下搅拌。分批加入三乙胺 (2.95ml),并将所述混合物加热回流 23 小时。所述反应混合物冷却至室温,所述溶剂浓缩至约 15ml,所述聚合物在甲醇 (250ml) 中沉积。收集所述聚合物,再次溶解在氯仿 (15ml) 中,并在甲醇 (200ml) 中沉积一次以上,在真空炉中干燥之后,收集 3.71g 黄色聚合物。所得聚合物的结构如结构 F 中所示。

[0105] 结构 F

[0106]



[0107] 实施例 10

[0108] 配制涂料

[0109] 将实施例 9 制得的聚合物溶解在 10ml 4% 的乳酸乙酯溶液中。所得溶液旋涂 (1500rpm) 到硅片上,并在 150°C 下干燥。所述烘干的薄膜浸没在 0.25N 的 TMAH 溶液中,但是它不会因 TMAH 而从晶片上脱落。之后,所述薄膜暴露在 DUV 源中,然后溶解在 0.25N 的 TMAH 溶液中。这表明所述薄膜在暴露到 DUV 光时发生了化学变化,因此是光敏的。

[0110] 确定所述薄膜的光学性质,所述薄膜显示在 193nm 下的吸光度高 (OD 14.4/微米),在 248nm 下的吸光度中等 (OD 5.53/微米),因此,它适于防反射应用。

[0111] 以上制剂也可以通过加入三聚氰胺或甘脲交联剂 (约 5-50 重量%) 和光致酸形成剂 (约 1-10 重量%) 来进行改性。