



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101201542 B

(45) 授权公告日 2011.10.12

(21) 申请号 200710170198.8

US 2006/0057491 A1, 2006.03.16, 全文.

(22) 申请日 2007.09.26

CN 1115496 A, 1996.01.24, 全文.

CN 1776465 A, 2006.05.24, 全文.

(30) 优先权数据

60/847,575 2006.09.26 US

审查员 李珍珍

(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

(72) 发明人 A·赞皮尼 M·K·噶拉格尔

V·简恩 O·昂格伊

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

C09D 201/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1226978 A, 1999.08.25, 说明书 6-7 页.

CN 1469196 A, 2004.01.21, 全文.

EP 1237042 A2, 2002.02.22, 全文.

EP 0341843 A2, 1989.11.15, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于光刻蚀法的涂料组合物

(57) 摘要

提供一种用于光刻蚀法的涂料组合物,其包括一种或多种含有一种或多种改性的二酰亚胺基团的树脂。这些涂料组合物被特别用作外涂的光致抗蚀剂层的抗反射层。优选的体系可被热处理以增加所述组合物涂料层的亲水性,从而阻止与外涂的有机组合物层的不希望的混合,而在使用碱性水溶液光致抗蚀剂显影剂时可使得组合物涂料层是可移除的。

1. 一种电子器件的制备方法,其包括:

在基底上施涂有机组合物,所述有机组合物包括一种或多种含有改性二酰亚胺基团的树脂;以及

在施涂另外的组合物之前,热处理所施涂的有机组合物层,其中所述热处理使得所述一种或多种树脂的分子量增加不会超过 50%,并导致所述改性二酰亚胺基团的解封反应,所述有机组合物不含有交联剂,

在所述有机组合物上施涂光致抗蚀剂组合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述二酰亚胺基团被酯基或缩醛基取代。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述一种或多种树脂包括戊二酰亚胺和/或马来酰亚胺基团。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述有机组合物包括含有一种或多种发色团的一种或多种树脂。

用于光刻蚀法的涂料组合物

技术领域

[0001] 本发明大体涉及电子器件制备的领域。具体地,本发明涉及含有使用新组合物和工艺的集成电路器件的制造。

背景技术

[0002] 本发明包括组合物(包括抗反射涂料组合物或“ARC”),该组合物可减小自基底背面曝光辐射到涂覆的光致抗蚀剂层和/或用作平面化或通孔填充层的反射。更具体地,本发明涉及有机涂料组合物特别是抗反射涂料组合物,其包含一种或多种包括诸如改性的戊二酰亚胺和/或马来酰亚胺基团的改性二酰亚胺基团的树脂。

[0003] 光致抗蚀剂是用于将图像转移到基底上的感光膜。在基底上形成光致抗蚀剂的涂层,然后将所述光致抗蚀剂层通过光掩膜曝光于活化辐射源。光掩膜具有对活化辐射不透明的区域和对活化辐射透明的其它区域。曝光于活化辐射可提供光致抗蚀剂涂层的光致转换或化学转换,从而将光掩膜的图案转移到光致抗蚀剂涂覆的基底上。在曝光之后,光致抗蚀剂显影从而提供浮雕像,这可允许基底选择性工艺。

[0004] 光致抗蚀剂的主要用途是在半导体制造中,其中一个目的是将高度抛光的诸如硅或砷化镓的半导体片转换成执行电路功能的、优选为微米或亚微米几何图形的电子导电路径的复矩阵。正确的光致抗蚀工艺是达到上述目的的关键。尽管在各种光致抗蚀工艺步骤中存在大的相关性时,曝光被认为是获得高分辨率光致抗蚀图像的最重要的步骤之一。

[0005] 用于曝光光致抗蚀剂的活化辐射的反射通常对光致抗蚀剂层中被图案化的图像的分辨率产生限制。来自基底/光致抗蚀剂界面的辐射的反射可在光致抗蚀剂中产生辐射强度的空间变化,导致显影时不均匀的光致抗蚀剂线宽。辐射还可从基底/光致抗蚀剂界面散射到非故意曝光的光致抗蚀剂区域,这也导致线宽变化。散射和反射的量将通常自区域到区域间变化,导致另外的线宽不均匀。基底表面状况的变化还可引发分辨率限度的问题。

[0006] 用于减小反射辐射问题的一种方法是在基底表面和光致抗蚀剂涂料层之间插入辐射吸收层。参见美国专利公开 2005/0112494。电子器件制造者不断地寻求在抗反射涂层上形成的光致抗蚀图像的提高了的分辨率,以及因此需要抗反射组合物的性能不断增加。

[0007] 因此期望有与外涂的(overcoated)光致抗蚀剂一起使用的新的抗反射组合物。

发明内容

[0008] 现在我们提供新的有机涂料组合物,其包含可被热处理以提高亲水性而没有显著的涂料组合物层组分的分子增益(举例来说为没有大范围的交联)的组分。

[0009] 因此,本发明的涂料组合物可在诸如用于配制光致抗蚀剂组合物的一种或多种有机溶剂中被配制;涂料组合物被施涂到基底上;已施涂的涂料层被热处理从而提高该层的亲水性;然后将光致抗蚀剂组合物层施涂到上述热处理的层上。底层增加的亲水性抑制了该层、外涂的抗蚀剂层的相互混合。接着光致抗蚀剂层被曝光于图案化的活化辐射,然后使

用碱性水溶液显影剂组合物进行显影。在优选的方面,碱性水溶液显影剂组合物的使用可除去位于显影的光致抗蚀剂区域之下的底层涂料组合物。

具体实施方式

[0010] 在优选的方面,所述有机涂料组合物包含包括一种或多种二酰亚胺基团的组分,例如包含含有二酰亚胺基团的重复单元的一种或多种树脂。优选的树脂包括共聚物、三元共聚物、四元共聚物或其它高阶聚合物,其中树脂包括除了二酰亚胺部分外的一种或多种其它重复单元。

[0011] 在特别优选的方面,有机涂料组合物包含包括一种或多种改性二酰亚胺基团的组分,例如包含含有改性二酰亚胺基团的重复单元的一种或多种树脂。具有用热反应性(例如可裂解的)部分的N-取代的二酰亚胺是特别优选的改性二酰亚胺基团。

[0012] 具体地,N-取代的改性二酰亚胺官能度在热处理时可提供解封(deblocked)的二酰亚胺基团,即热处理可导致N-取代部分的裂解从而提供更亲水的未取代的二酰亚胺($-N(C=O)_2H$)基团。

[0013] 或者,N-取代的二酰亚胺官能度在保留二酰亚胺基团的N-取代的同时可提供亲水基团。这样,例如通式为 $-N(C=O)_2R$ 的N-取代的二酰亚胺基团可被热处理,其中上述通式中的R基团可反应而提供通式为 $-N(C=O)_2R^1X$ 、亲水性更大的基团,其中X是诸如羧基(COOH)或磺酸部分的亲水基,R¹是诸如C₁₋₁₆亚烷基(alkylene)的连接基团,例如为 $-CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-$ 。

[0014] 二酰亚胺可用诸如为酯基(特别地为热反应性更大的三元酯基)和缩醛基的多种基团改性。

[0015] 在本发明的优选方面,底层涂料组合物的热处理不会引起组合物组分的分子量显著增加。例如,作为热处理的结果,一种或多种组合物组分分子量增加通常不会大于10、20、30、40、50或80%。因此,在上述优选的实施方案中,交联反应(或至少明显的交联)不是由热处理引起的典型反应。

[0016] 在本发明的上述方面中,并不象之前的底层抗反射涂料组合物中采用额外的交联组分那样,底层涂料组合物无需含有额外的交联组分(例如胺材料)。这样,底层涂料组合物可以是至少实质上、本质上或完全没有添加的交联剂组分,例如胺材料。如果小于5、4、3、2或1重量%固体(除溶剂载体外所有的组分)是不同于例如像胺基材料的(例如苯胍胺或蜜胺材料)的交联剂,底层涂料组合物将至少实质上不含交联剂。

[0017] 本发明的底层涂料组合物可任选地含有酸或酸生成剂(例如光酸生成剂或热酸生成剂),从而可促进热处理步骤中的反应,例如在相对更低的温度和/或更短的热循环时间下使N-取代二酰亚胺基团能解封。

[0018] 优选的底层组合物还可包含一种或多种发色团,从而可提高官能度以作为外涂的光致抗蚀剂层的抗反射层。优选的发色团是与在193nm成像的外涂的光致抗蚀剂一起使用的诸如苯基的芳基,以及与在248nm成像的外涂的光致抗蚀剂一起使用的蒽基和萘基。

[0019] 在特殊的方面,底层涂料组合物可包含一种或多种树脂,所述树脂包含重复单元,所述重复单元包含诸如苯基、蒽和/或萘基的发色团。在热处理时提供增加的亲水性的基团(例如N-取代的二酰亚胺基团)可以与发色团相同的组分(例如树脂)而存在,或发色

团和热反应性基团例如 N- 取代的二酰亚胺基团可以单独的组合物组分例如分离的（即非共价连接的）树脂而存在。

[0020] 存在于本发明底层涂料组合物中的一种或多种树脂可包含多种其它重复单元，例如包含一种或多种酞（例如马来酸酞或衣康酸酞）、内酯（例如丁内酯，例如 γ -丁内酯）、碳脂环（例如金刚烷基或降冰片烷基）、丙烯酸酯基、氰基和羟基之中的重复单元。

[0021] 本发明还包括涂覆的基底，其包括在其上具有以下的基底：(1) 在本文中公开的有机涂料组合物；(2) 在上述有机组合物之上的另外组合物层。上覆 (overlying) 的另外组合物可以是例如包括一种或多种有机组分例如光致抗蚀剂组合物、硬掩膜组合物、顶起层 (lift-off layer) 或其它组合物的层。该基底可以是例如微电子晶片基底。适宜地，有机或无机介电层可插入基底和有机组合物之间。

[0022] 在又一方面，如本文所公开的，本发明还包括聚合物，其包含含有诸如改性马来酰亚胺或戊二酰亚胺的改性二酰亚胺基团的重复单元。

[0023] 本发明还包括这样的包含含有改性二酰亚胺基团的重复单元的聚合物，其中聚合物在室温 (24°C) 下被溶解（至少较大量地在溶液中）在一种或多种用于配制光致抗蚀剂组合物的有机溶剂中，所述有机溶剂诸如乳酸乙酯和 / 或丙二醇甲基醚乙酸酯。

[0024] 多种光致抗蚀剂可与本发明的涂料组合物结合使用（即外涂）。与本发明的底层涂料组合物一起使用的优选的光致抗蚀剂是化学增益 (chemically-amplified) 的抗蚀剂，尤其是含有一种或多种光酸生成剂化合物和树脂组分的正作用的光致抗蚀剂，所述树脂组分含有在光生成酸的存在下经历解封或裂解反应的单元，例如光酸不稳定酯、缩醛、酮缩醇或其它单元。负作用光致抗蚀剂也可与本发明的涂料组合物一起使用，例如在曝光于活化辐射时交联（即固化或硬化）的抗蚀剂。与本发明的涂料组合物一起使用的优选光致抗蚀剂可在相对短的波长辐射下成像，例如波长小于 300nm 或小于 260nm 诸如约 248nm 的辐射，或者波长小于约 200nm 例如 193nm 的辐射。

[0025] 如上所讨论的，除了或代替光致抗蚀剂组合物之外，其它的组合物也可被采用在本发明的涂料组合物之上。例如硬掩膜组合物、顶起组合物层、钝化层或其它材料可被施涂在本发明的涂料组合物之上。上述的一个或多个外涂层 (overcoating layer) 适当地包括一种或多种有机组分（例如有机树脂），但无机层也可被施涂在本发明的涂料组合物之上。另外，上述的外涂层宜为光致成像（例如光致抗蚀剂）或非光致成像的。

[0026] 本发明的其它方面将在下文中公开。

[0027] 图 1A、1B 和 1C 示出了下面的实施例 4 的结果。

[0028] 涂料组合物

[0029] 如上所讨论的，我们现提供可有利地与外涂的光致抗蚀剂组合物层一起使用的新涂料组合物。

[0030] 本发明特别优选的组合物包括含有具有二酰亚胺部分的重复单元的一种或多种树脂。我们已发现改性二酰亚胺（举例来说 N- 取代二酰亚胺基团例如通式为 $-C(=O)NRC(=O)-$ 的基团，其中 N 是除了氢之外、具体地为具有一种或多种 (N, O 或 S) 杂原子的有机基团) 的使用可使树脂在普通光致抗蚀剂和边缘颗粒 (edgebead) 除去溶剂（举例来说乳酸乙酯、丙二醇甲基醚乙酸酯 (PGMEA)、环己酮) 中变得可溶，并且可被旋涂而赋予薄膜以良好的平面度。在短的热处理后、有或没有酸的存在下，优选的二酰亚胺改性部分可经历

解封反应,使得二酰亚胺-树脂相对于涂料组合物最初浇铸时所用的溶剂变得不可溶。本发明特别优选的热处理二酰亚胺聚合物是碱性可溶的,并用诸如 0.26N 氢氧化四甲基铵水溶液显影剂的标准碱性水溶液显影剂可容易地除去。

[0031] 因此,本发明特别优选的涂料组合物可在光致抗蚀剂溶剂中被配制(也就是说组合物组分在上述溶剂中是可溶的)。

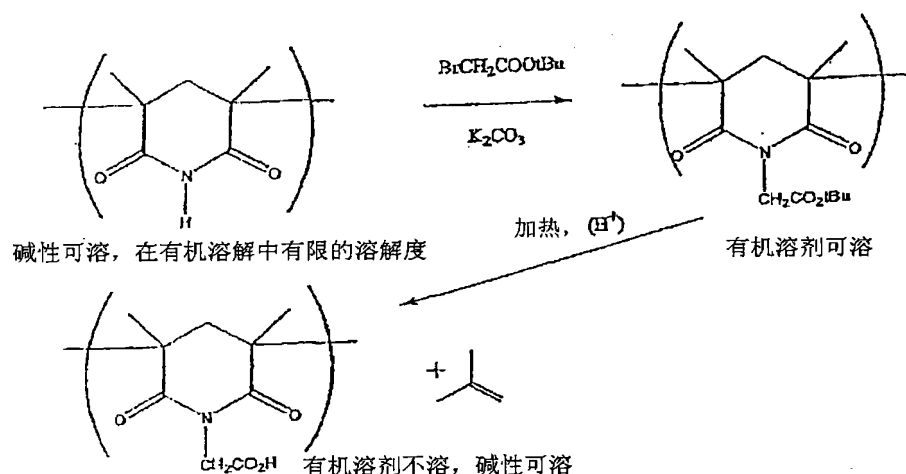
[0032] 如上所讨论的,在本发明的优选涂料组合物中,组合物涂层的热处理可使所述涂料层在光致抗蚀剂溶剂中变得相对地不溶,因此光致抗蚀剂层在所述层上以最小的相互混合被涂覆。

[0033] 同样,如上所讨论的,在优选的涂料组合物中热处理后的组合物层可用碱性水溶液显影剂组合物除去。因此,在优选的方面中,底层涂料组合物在热处理后被提供了足够的亲水性,以使得涂料层在用于显影外涂的抗蚀剂层的碱性水溶液显影剂中具有合理的溶解度,从而使得抗蚀剂和底层组合物层两者可在单独的显影步骤中显影。

[0034] 下述示例性的图解 1 描述了本发明的合适体系,其中含有已描述的二甲基戊二酰亚胺基团的树脂在 N 上被亚甲基叔丁酯基取代。可容易地得到其它的 N-取代。N-取代使树脂变得更疏水,从而可溶于一般用于光致抗蚀剂配方有机溶剂(例如乳酸乙酯和/或丙二醇甲基醚乙酸酯)中。底层涂料组合物接着可被热处理,从而产生更多的亲水基团,例如在下面图解 1 中所描述的羧基部分。增加的亲水性将抑制涂料组合物与外涂的光致抗蚀剂组合物层间的相互混合,但使所述层可溶于碱性水溶液显影剂中。

[0035] 图解 1

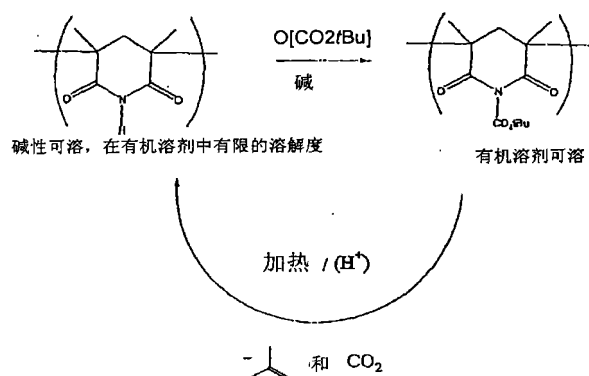
[0036]



[0037] 下面的图解 2 显示了根据本发明的另外的二酰亚胺的改性,其中二酰亚胺(示出的聚戊二酰亚胺)与二碳酸二叔丁酯在碱性条件下反应,从而提供了上述的氨基甲酸酯。氨基甲酸酯聚合物可溶于诸如乳酸乙酯和/或丙二醇甲基醚乙酸酯的典型光致抗蚀剂溶剂中。含有所述聚合物的底层涂料组合物接着可被热处理,从而产生更亲水性的基团,例如在下面图解 2 中所描述的二酰亚胺部分。增加的亲水性将抑制涂料组合物与外涂的光致抗蚀剂组合物层间的相互混合,但使所述层可溶于碱性水溶液显影剂中。

[0038] 图解 2

[0039]



[0040] 本发明优选的底层组合物层可表现出包括显著的平面化性质, 包括没有空隙的通道和间隙填充。

[0041] 本发明优选的底层涂料组合物层还表现出高模量、高玻璃转变温度 (例如 > 150°C)、高热稳定性 (例如 > 300°C) 和 / 或组合物组分的低除气性。

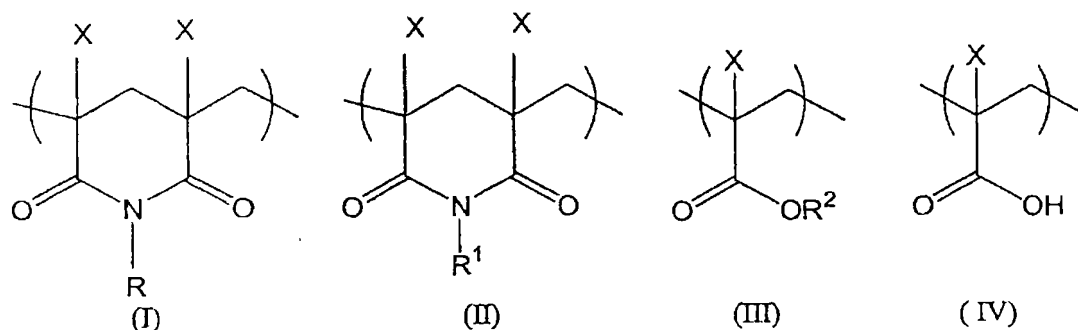
[0042] 本发明优选的底层涂料组合物还表现出用所述涂料组合物处理的基底 (例如微电子晶片) 的低缺陷数目。

[0043] 本发明优选的底层涂料组合物还表现出氧化和还原蚀刻之间大的选择性差异。

[0044] 本发明尤其优选的底层涂料组合物包括含有戊二酰亚胺, 特别是二甲基戊二酰亚胺基团和 / 或聚合的马来酰亚胺基团的树脂。优选的树脂包括共聚物、三元共聚物、四元共聚物或其它高阶聚合物, 其中树脂包括除了二酰亚胺部分之外的一种或多种其它的重复单元。因此, 例如在一个优选体系中, 涂料组合物包括含有除了诸如甲基丙烯酸甲酯和 / 或甲基丙烯酸单元的丙烯酸酯基团之外的二甲基戊二酰亚胺和 / 或聚合的马来酰亚胺重复单元的聚合物。

[0045] 例如, 在某些方面, 合适的树脂包括下面的式 (I)、(II)、(III) 和 (IV) 的单元:

[0046]



[0047] 其中在式 (I)、(II)、(III)、和 (IV) 中:

[0048] 每一个 X 独立地为氢或诸如甲基的 C₁₋₆ 烷基, 戊二酰亚胺部分的 X 部分优选为甲基;

[0049] R 和 R¹ 每一个独立地为氢或非氢取代基, 例如发色团 (例如, 诸如苯基、萘基或蒽的芳基)、C₁₋₂₀ 烷基、诸如式 - (CH₂)_nC(=O)OY 的酯, 其中 n 是 0 至 15 的整数, Y 是 C₁₋₂₀ 烷基, 以及优选地 Y 是诸如叔丁基的基团从而提供叔酯 (tertiary ester), 或者其它基团例如发色团 (例如, 诸如苯基、萘基或蒽的芳基), 且 R 和 R¹ 的至少一个不是氢以及优选地 R 和 R¹ 的至少一个是热反应性基团, 例如在含有树脂的涂料层的热处理期间可经过反应从而

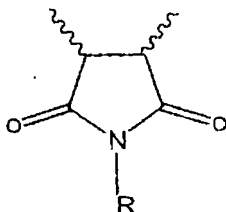
提供更亲水性基团的酯或缩醛；以及

[0050] R^2 是氢或诸如 C_{1-20} 烷基的非氢取代基。

[0051] 在一些优选的树脂中，树脂将具有至少一个上述式 (I) 或 (II) 的基团，其中 R 和 R^1 的至少一个不是氢，优选地是诸如酯或缩醛的热反应性基团。适宜地，以聚合物的所有单元的总量计，树脂将具有约 4 至约 80 或 90 或更多重量%的式 (I) 和 (II) 的单元。树脂适宜地可不含式 (III) 和 / 或 (IV) 的基团，尽管使用含有上述基团的树脂已经得到好结果。

[0052] 如上所述，优选的底层涂料组合物还含有一种或多种树脂，所述树脂含有聚合的马来二酰亚胺，例如包含下列式 (V) 的结构的重单元：

[0053]



(V)

[0054] 其中在上面式 (V) 中，R 是氢或非氢取代基，例如 C_{1-20} 烷基、诸如式 $-(CH_2)_nC(=O)OY$ 的酯，其中 n 是 0 至 15 的整数，Y 是 C_{1-20} 烷基以及优选地 Y 是诸如叔丁基的基团从而提供叔酯，且 R 和 R^1 的至少一个不是氢，以及树脂优选地含有上式所示的马来二酰亚胺基团，其中 R 是非氢取代基、特别地为热反应性基团，例如在含有树脂的涂料层的热处理期间可经过反应从而提供更亲水性基团的酯或缩醛。在式 (V) 中，波浪线表示树脂的主链键合。

[0055] 如上所讨论的，通常优选的是含有其它重复单元的树脂，其它重复单元不同于含有马来二酰亚胺基团的重单元。

[0056] 本发明的特别用于反射控制应用的涂料组合物还可含有其它的染料化合物，染料化合物吸收用于曝光外涂的光致抗蚀剂层的辐射。其它任选的添加剂包括表面流平剂 (surface leveling agent)，例如购自 General Electric、商品名为 Silwet 7604 的流平剂或者购自 3M Company、商品名为 FC 171 或 FC 431 的表面活性剂。

[0057] 在本发明底层涂料组合物中有用的树脂可以通过已知方法容易地合成，已知的方法例如为诸如像马来二酰亚胺、戊二酰亚胺、苯乙烯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲基苄酯或其它丙烯酸苄酯等的一种或多种丙烯酸酯单体的聚合（举例来说在自由基引发剂的存在下）。包括诸如像马来酸酐的酸酐的其它单体可与丙烯酸单体共聚。为了在抗发射组合物中使用，一种或多种共聚单体可含有合适的发色团，例如用于与在 248nm 辐射下成像的外涂的光致抗蚀剂一起使用的抗反射涂料组合物中的苄、或用于在 193nm 辐射下成像的抗反射涂料组合物中苯基。也可参见下面的用于本发明涂料组合物中的树脂的适宜合成的例子。在美国专利 4246374 和 5004777 中也公开了合适的聚戊二酰亚胺合成。

[0058] 热反应性基团可通过多种方法被结合到树脂中，所述方法包括将所述基团接枝到上述图解中讨论过的已形成的树脂上，或者将这些基团包括在与其它材料聚合形成树脂的单体或低聚物中。例如热反应性酯和缩醛部分可适宜地接枝到已形成树脂的二酰亚胺基团的氮上。例如，接枝到二酰亚胺氨基上的酯是优选的热反应性基团（在热处理时，脱脂从而

提供可溶于碱性水溶液显影剂 - 的羧基, 或者酯基裂解而提供可溶于碱性水溶液显影剂的未取代的二酰亚胺基团)。上述酯可通过例如卤代乙酸酯化合物 (例如氯乙酸叔丁酯或溴乙酸叔丁酯) 与二酰亚胺氮基的反应而提供。

[0059] 缩醛基团也是优选的热反应性基团; 例如乙烯醚化合物可被接枝到二酰亚胺的氮上从而提供热反应性缩醛基团。可提供热反应性缩醛基团的合适的乙烯醚试剂包括具有至少一个 $-(CH=CH)-O-$ 基团的化合物, 例如乙基乙烯基醚等。

[0060] 优选的热反应性酯包括上面讨论的叔丁基酯以及例如二甲基苄基即 $-C(CH_3)_2C_6H_5$ 的其它叔酯。叔酯 (即式 $-C(=O)OCRR^1R^2$, 其中 R^1 和 R^2 各自是非氢取代基) 是更热反应性的, 因此在更低的温度和 / 或更短的热处理时间下发生反应。无论如何, 还可采用其它酯, 例如苄基酯和诸如仲丁酯或异丙酯的仲酯。

[0061] 在一些方面, 本发明优选的底层涂料组合物可包括含有酸酐和羟基部分的一种或多种组分。在这样的优选组合物中, 酸酐和羟基部分可一起存在于一种组合物组分 (例如树脂) 中, 举例来说通过将含有羟基的单体与酸酐单体共聚合可实现上述存在。二者择一地, 酸酐和羟基部分可一起存在于不同的组合物组分 (例如不同的树脂) 中, 举例来说为一种树脂包含酸酐基团和一种不同类的树脂包含羟基。

[0062] 如上述所讨论的, 为了抗反射应用, 反应形成树脂的一种或多种化合物宜包括这样的部分, 其可用作发色团从而吸收被用来曝光外涂的光致抗蚀剂涂料层的辐射。另外, 发色团 (例如芳基如苯基、萘基或蒽) 可被接枝到二酰亚胺的氮上。

[0063] 例如, 诸如苯乙烯或丙烯酸苄酯 (丙烯酸苄酯或甲基丙烯酸苄酯) 的苯基化合物可与其它单体聚合从而提供树脂, 该树脂具体用于与在低于 200nm 波长例如 193nm 下成像的光致抗蚀剂一起使用的抗反射组合物中。类似地, 用于与在低于 300nm 波长或低于 200nm 波长例如 248nm 或 193nm 下成像的外涂的光致抗蚀剂一起使用的组合物中树脂, 萘基化合物可被聚合, 例如含有一个或两个或多个羧基取代基的萘基化合物, 例如萘二羧酸二烷基酯特别是萘二羧酸二 $-C_{1-6}$ 烷基酯。反应性蒽化合物也是优选的, 例如具有一个或多个羧基或酯基 (例如一个或多个甲酯或乙酯基团) 的蒽化合物。

[0064] 为了深紫外应用 (即外涂的抗蚀剂在深紫外辐射下成像), 抗反射组合物的聚合物优选地将吸收在深紫外线范围 (通常为约 100 至 300nm) 中的反射。这样, 聚合物优选地含有深紫外发色团的单元, 即吸收深紫外辐射的单元。高度共扼的部分通常是合适的发色团。芳基尤其是多环烃或杂环单元是典型优选的深紫外发色团, 举例来说是具有两到三到四个稠合或独立的 3-8 元环, 每个环有零至三个 N、O 或 S 原子的基团。上述发色团包括任选取代的菲基、任选取代的蒽基、任选取代的吡啶基、任选取代的萘基、任选取代的喹啉基和诸如羟基喹啉基的环取代的喹啉基。任选取代的蒽基特别优选的用于在 248nm 成像的外涂的抗蚀剂。优选的抗反射组合物树脂具有侧挂的蒽基。优选的树脂包括 Shipley Company 的欧洲公开申请 813114A2 第 4 页中公开的式 I 表示的那些。

[0065] 其它优选的树脂粘合剂包括任选取代的喹啉基或含有一或多个 N、O 或 S 环原子的喹啉基衍生物例如羟基喹啉。聚合物可含有其它单元例如在聚合物主链侧边的羧基和 / 或烷基酯。特别优选的抗反射组合物树脂是含有丙烯酸的上述单元, 例如在 Shipley Company 的欧洲公开申请 813114A2 中第 4-5 页公开的式 II 的树脂。

[0066] 如上所讨论的, 为了在 193nm 成像, 抗反射组合物优选地可含有具有苯基发色团

单元的树脂。例如,与在 193nm 成像的光致抗蚀剂一起使用的合适抗反射树脂是由苯乙烯、马来酸酐和甲基丙烯酸 2-羟乙基酯的聚合单元组成的三元聚合物。

[0067] 本发明的底层涂料组合物优选的树脂将具有重均分子量 (Mw) 为约 1,000 至约 10,000,000 道尔顿,更典型地为约 5,000 至约 1,000,000 道尔顿,数均分子量 (Mn) 为约 500 至约 1,000,000 道尔顿。在一些方面,底层涂料组合物的优选的树脂可具有约 2,000 至 100,000、更典型地为约 5,000 或 10,000 至 50,0000 的重均分子量。本发明聚合物的分子量 (无论 Mw 或 Mn) 适宜地可通过凝胶渗透色谱法测定。

[0068] 虽然具有吸收发色团的涂料组合物树脂是通常优选的,本发明的抗反射组合物可以包括其它树脂作为共树脂或唯一的树脂粘合剂组分。例如可采用酚醛树脂举例来说聚(乙烯基苯酚)和线型酚醛清漆。在引用的 Shipley Company 的欧洲申请 EP542008 中公开了这样的树脂。下面描述的作为光致抗蚀剂树脂粘合剂的其它树脂也可被用于本发明的抗反射组合物的树脂粘合剂组分中。

[0069] 本发明涂料组合物的上述树脂组分的浓度可在相对宽的范围内变化,一般树脂粘合剂采用浓度为涂料组合物总干组分的约 50 至 95 重量%,更典型地为总干组分(除了溶剂载体之外所有组分)的约 60 至 90 重量%。

[0070] 酸或酸生成剂化合物(任选组分)

[0071] 本发明的涂料组合物可包括另外的任选组分。因此,例如涂料组合物可适宜地包括添加的酸源,例如酸或酸生成剂化合物,特别是热酸生成化合物。添加的酸在热处理步骤期间可利于热促进的反应,从而使提高底层组合物层的亲水性的反应在更低的温度和更短的时间进行。

[0072] 然而,如上所讨论的,在优选的方面,不用上述的添加的酸或酸生成剂化合物也可配制本发明的底层涂料组合物。没有或基本上没有任何添加的酸或酸生成剂化合物的上述组合物可提供性能优势,包括增加的保持期和减少的缺陷。在本文中所指的没有或基本上没有任何添加的酸或酸生成剂化合物的组合物具有小于 3、2 或 1 重量%的添加的酸或酸生成剂化合物,以配制的溶剂基的涂料组合物的总重量计。如本文中所指的,添加的酸不同于已存在于组合物中的残留酸,例如被捕获在树脂中、由树脂合成中保留下来的残留酸。

[0073] 如果使用了添加酸或酸生成剂化合物,涂料组合物宜含有热酸生成剂化合物(即在热处理时产生酸的化合物),例如用于在抗反射组合物涂料层的固化期间催化或促进交联的离子的或实质上中性的热酸生成剂,举例来说芳烃磺酸铵盐。通常一种或多种热酸生成剂以组合物干组分的总量(除溶剂载体外的所有组分)的约 0.1 至 10 重量%、优选为总干组分的约 2 重量%的浓度存在于抗反射组合物中。

[0074] 通常除了另一种酸源例如酸或热酸生成剂之外,本发明的涂料组合物还可含有一种或多种光酸生成剂化合物。上述光酸生成剂组分的使用不是为了赋予组合物光成像性,而是为了增强了在外涂的光致抗蚀剂层中形成的图像的分辨率。因此,在底层涂料组合物中的光酸生产剂直到外涂的光致抗蚀剂层的曝光后才是活性的(即光酸生成的)。

[0075] 为了上述用途,在本发明底层组合物中通常优选的光酸生成剂包括例如:诸如二(4-叔丁苯基)碘鎓全氟辛烷磺酸盐的鎓盐、诸如 1,1-双[对氯苯基]-2,2,2-三氯乙烷的卤化非离子光酸生成剂、以及在光致抗蚀剂组合物中使用的已公开的其它光酸生成剂。

[0076] 底层涂料组合物的配制

[0077] 为了制备本发明的液态涂料组合物,底层涂料组合物的组分被溶解在一种或多种合适的溶剂中;例如一种或多种氧异丁酸酯,特别是如上讨论的 2-羟基异丁酸甲酯、乳酸乙酯或诸如 2-甲氧基乙基醚(二甘醇二甲醚)、乙二醇单甲基醚和丙二醇单甲基醚的一种或多种二醇醚;具有醚和羟基两部分的溶剂,例如甲氧基丁醇、乙氧基丁醇、甲氧基丙醇和乙氧基丙醇;酯,例如甲基乙酸溶纤剂、乙基乙酸溶纤剂、丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚乙酸酯和其它诸如二价酸酯、碳酸异丙烯酯和 γ -丁酸内酯的溶剂。用于本发明抗反射涂料组合物的优选溶剂是任选地与茴香醚共混的 2-羟基异丁酸甲酯。在溶剂中干组分的浓度将取决于诸如施涂方法的数个因素。一般而言,抗反射组合物的固体浓度变化为涂料组合物总重量的约 0.5 至 20 重量%,优选地所述固体浓度为涂料组合物总重量的约 2 至 10 重量%。

[0078] 树脂和树脂的有机溶液 / 溶剂化物

[0079] 如上所讨论的,在另一方面,本发明还包括含有重复单元的聚合物,所述重复单元含有在本文中已公开的诸如改性的马来酰亚胺或戊二酰亚胺基团的改性二酰亚胺基团。

[0080] 本发明含有二酰亚胺官能团的合适的树脂将在下文中描述。

[0081] 在一些优选的方面,聚戊二酰亚胺在树脂为实质上的均聚物(举例来说其中总重复单元中的至少 85、90、95、98 或 99% 是戊二酰亚胺单元或改性的戊二酰亚胺单元)时得以提供,其中一部分(举例来说总重复单元中的至少 0.5、1、5、10、20、30、40、50、60、70、80 或 90%)具有 N-取代改性,举例来说戊二酰亚胺的氮被酯或缩醛基团所取代。

[0082] 在其它优选方面,聚马来酰亚胺宜为共聚物或其它高阶聚合物(即聚合物宜包括非马来酰亚胺的其它重复单元),其中一部分(举例来说总重复单元中的至少 0.5、1、5、10、20、30、40、50、60、70、80 或 90%)具有 N-取代改性,举例来说马来酰亚胺的氮被酯或缩醛基团所取代。

[0083] 本发明还包括含有重复单元的聚合物,所述重复单元含有改性的二酰亚胺基团,其中聚合物在室温下(24°C)被溶解于用于配制光致抗蚀剂组合物的诸如乳酸乙酯和 / 或丙二醇甲醚乙酸酯的一种或多种有机溶剂中(至少明显地 10% 的总固体组成在溶液中)。溶解通过肉眼观察即可评估,即在 10% 固体溶液中没有可见的聚合物颗粒物质。

[0084] 示例性的外涂的组合物层

[0085] 如上所讨论的,另外的上层组合物可与本发明的涂料组合物在半导体或其它微电子器件的制造中一起使用。可被涂覆的、宽泛种类的组合物包括例如光致抗蚀剂组合物、硬掩模组合物、顶起组合物层、钝化层或其它材料层。

[0086] 许多光致抗蚀剂组合物可与本发明的涂料组合物一起应用,抗蚀剂组合物包括正作用和负作用的光酸生成剂组合物。与本发明的底层组合物一起使用的光致抗蚀剂典型地包括树脂粘合剂和光活性组分(典型地为光酸生成剂化合物)。优选地,光致抗蚀剂树脂粘合剂具有可赋予成像的抗蚀剂组合物以碱性水溶液显影性能的官能团。

[0087] 与本发明的底层组合物一起使用的尤其优选的光致抗蚀剂是化学增益抗蚀剂,尤其是正作用的化学增益抗蚀剂组合物,其中在抗蚀剂层中的光活性酸引发了一种或多种组合物组分的脱保护型反应,从而提供了在抗蚀剂涂料层的曝光和未曝光区域之间的溶解度差异。许多化学增益的抗蚀剂组合物已经在例如美国专利 Nos. 4968581、4883740、4810613、4491628 和 5492793 中被描述,由于它们的制造和使用化学增益的正作用抗蚀剂的教导而

全部引作参考。本发明的涂料组合物尤其适宜与具有在光酸存在下发生解封的缩醛基团的正化学增益光致抗蚀剂一起使用。上述的缩醛基抗蚀剂已在例如美国专利 5929176 和 6090526 中被描述。

[0088] 本发明的底层组合物还可与其它正抗蚀剂一起使用,其它抗蚀剂包括含有树脂粘合剂的那些,所述树脂粘合剂含有诸如羟基或羧酸酯的极性官能团,树脂粘合剂以足以赋予抗蚀剂在碱性水溶液显影剂下显影的量而被用于抗蚀剂组合物中。通常优选的抗蚀剂树脂粘合剂是酚醛树脂,其包括本领域中公知的如线型酚醛清漆树脂的酚醛缩合物、链烯基酚的均聚和共聚物、以及 N-羟苯基-马来酰亚胺的均聚和共聚物。

[0089] 与本发明底层涂料组合物一起使用的优选的正作用光致抗蚀剂含有有效成像量的光酸生成剂化合物以及一种或多种选自以下的树脂:

[0090] 1) 含有酸不稳定基团的酚醛树脂,它提供特别适合于在 248nm 成像的化学增益的正抗蚀剂的。这类特别优选的树脂包括:i) 含有乙烯酚和丙烯酸烷基酯的聚合单元的聚合物,其中聚合的丙烯酸烷基酯单元在光酸的存在下可发生解封反应。可发生光酸引发的解封反应的示例性的丙烯酸烷基酯包括:例如丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸甲基金刚烷酯、甲基丙烯酸甲基金刚烷酯、以及可发生光酸引发的反应的其它非环烷基和脂环的丙烯酸酯,例如在美国专利 6042997 和 5492793 中的聚合物;ii) 含有以下聚合单元的聚合物:乙烯酚、不含羟基或羧基环取代基的任选取代的乙烯苯基(如苯乙烯)、以及丙烯酸烷基酯例如上面聚合物 i) 所描述的那些解封基团,诸如像在美国专利 6042997(引入本文参考)中描述的聚合物;iii) 含有重复单元的聚合物,所述重复单元包括:将与光酸反应的缩醛和酮缩醇部分、任选地诸如苯基或苯酚基的芳族重复单元;上述聚合物已在美国专利 5929176 和 6090526 中被描述。

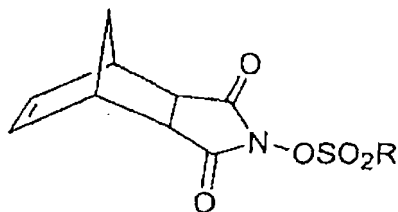
[0091] 2) 实质上或完全没有苯基或其它芳基的树脂,所述基团能提供特别适合于在小于 200nm 波长例如 193nm 下成像的化学增益正抗蚀剂。特别优选的这类树脂包括:i) 含有诸如任选取代的降冰片烯的非芳族环烯烃(环内双键)聚合单元的聚合物,例如在美国专利 5843624 和 6048664 中公开的聚合物;ii) 含有丙烯酸烷基酯单元的聚合物,所述丙烯酸烷基酯单元例如为丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸甲基金刚烷酯、甲基丙烯酸甲基金刚烷酯、以及其它非环烷基和脂环族丙烯酸酯;象这样的聚合物在美国专利 6057083、欧洲公开申请 EP01008913A1 和 EP00930542A1、以及美国封比专利申请 No. 09/143462 中已被描述;iii) 含有酸酐聚合单元的聚合物,酸酐单元尤其为诸如在欧洲公开申请 EP01008913A1 和美国专利 6048662 中公开的马来酸酐和/或衣康酸酐聚合单元。

[0092] 3) 含有重复单元的树脂,重复单元含有杂原子尤其是氧和/或硫(但不是酸酐,即所述单元不含有酮环原子),且优选的是该单元基本不含或完全不含芳族单元。优选地杂脂环族单元被稠合到树脂的主链上,更优选的是树脂包括由降冰片烯基团的聚合提供的稠合碳脂环族单元、和/或由马来酸酐和/或衣康酸酐的聚合提供的酸酐单元。上述树脂在 PCT/US01/14914 中公开了。

[0093] 4) 含有氟取代基(氟聚合物)的树脂,例如可通过四氟乙烯、诸如氟代苯乙烯化合物的氟代芳基等的聚合而提供。这些树脂的例子在例如 PCT/US99/21912 中公开了。

[0094] 在本发明的涂料组合物上外涂的正或负作用光致抗蚀剂中采用的合适的光酸生成剂(PAG)包括具有下式的亚氨磺酸酯这类化合物:

[0095]



[0096] 其中 R 是樟脑、金刚烷、烷基（例如 C_{1-12} 烷基）和全氟代烷基例如全氟代（ C_{1-12} 烷基）、尤其为全氟代辛磺酸酯、全氟代壬磺酸酯等。特别优选的 PAG 是 N-[(全氟代辛磺酰基)氧]-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺。

[0097] 磺酸酯（盐）化合物也是合适的用于涂覆本发明涂料组合物的抗蚀剂的 PAG，特别地为磺酸盐。在 193nm 和 248nm 成像的两种合适试剂是下列 PAG1 和 2：

[0098]



[0099] 上述的磺酸盐化合物可按照其中详述了上述 PAG1 合成的欧洲专利申请 96118111.2（公开号 0783136）中公开的那样而制备。

[0100] 同样合适的是与除了上述樟脑磺酸根之外的阴离子相配合的上述两种碘鎊化合物。具体地，优选的阴离子包括具有式 RSO_3^- 的那些，其中 R 是金刚烷、烷基（例如 C_{1-12} 烷基）和全氟代烷基例如全氟代（ C_{1-12} 烷基）、尤其为全氟代辛磺酸根、全氟代丁磺酸根等。

[0101] 其它已知的 PAGS 也可被应用于与底层涂料组合物一起使用的光致抗蚀剂中。

[0102] 涂覆本发明涂料组合物的光致抗蚀剂的优选的任选添加剂是添加的碱，具体地为氢氧化四丁铵（TBAH）或乳酸四丁铵，它们可增加显影的抗蚀剂浮雕像的分辨率。对于在 193nm 下成像的抗蚀剂，优选的添加的碱是诸如二氮杂双环十一烯或二氮杂双环壬烯的位阻胺。添加的碱适宜地以相对小的量被使用，例如相对于总固体的约 0.03 至 5 重量%。

[0103] 与本发明涂料组合物一起使用的优选的负作用抗蚀剂组合物包括曝光于酸和光酸生成剂下将会固化、交联或变硬的材料混合物。

[0104] 特别优选的负作用抗蚀剂组合物包括诸如酚醛树脂的树脂、交联剂组分和本发明的光活性组分。上述组合物及其用途已在欧洲专利申请 0164248 和 0232972 以及 Thackeray 等的美国专利 No. 5128232 中被公开。用作树脂粘合剂组分的优选的酚醛树脂包括上面所讨论的线型酚醛清漆和聚（乙烯酚）。优选的交联剂包括胺基材料，所述材料包括蜜胺、甘脲、苯胍胺基材料和尿素基材料。蜜胺-甲醛树脂通常是最优选的。上述的交联剂是可商业购买的，例如蜜胺树脂由 Cytec Industries 销售、商品名为 Cymel 300, 301 和 303。甘脲树脂由 Cytec Industries 销售、商品名为 Cymel 1170, 1171 和 1172、Powderlink 1174，苯胍胺树脂以 Cymel 1123 和 1125 的商品名销售。

[0105] 与本发明底层组合物使用的抗蚀剂的合适的光酸生成剂化合物包括：鎊盐，例如

在美国专利 Nos. 4442197、460310 和 4624912 中公开的那些, 每一个都引如本文作为参考; 非离子有机光活性化合物, 例如在 Thackeray 等的美国专利 No. 5128232 中公开的卤代光活性化合物, 以及包括磺酸酯和磺酰氧基酮的磺酸酯光酸生成剂。参见 J. of Photopolymer Science and Technology, 4(3):337-340 (1991), 公开了合适的磺酸酯 PAGs, 包括苯偶姻甲苯磺酸酯、叔丁苯基 α -(对甲苯磺酰氧基)-乙酸乙酯和叔丁基 α -(对甲苯磺酰氧基)-乙酸乙酯。优选的磺酸酯 PAGs 也在 Sinta 等的美国专利 No. 5344742 中公开了。上述的樟脑磺酸酯 PAGs 1 和 2 也是与本发明底层组合物一起使用的抗蚀剂 (尤其是本发明化学增益的抗蚀剂) 中优选的光酸生成剂。

[0106] 与本发明底层组合物一起使用的光致抗蚀剂还可含有其它材料。例如, 其它任选的添加剂包括光化和造影染料、抗纹剂、增塑剂、提速剂等。除了填料和染料可以较大浓度 (诸如以抗蚀剂干组分的约 5 至 50 重量%的量) 存在之外, 上述任选的添加剂通常以较小浓度存在于光致抗蚀剂组合物中。

[0107] 如已讨论的, 其它组合物可被施涂造本发明的涂料组合物之上。例如硬掩模组合物可被施涂在涂料组合物之上。合适的硬掩模组合物可包括具有硅成分的有机树脂。在 Pavelchek 等的美国专利 7017817 中描述了示例性的硬掩模组合物。优选的硬掩模组合物可包括不同类树脂的混合物, 其中所述混合物包括至少一种含有硅成分的树脂以及至少一种不同于 Si- 树脂并具有可有效吸收用于曝光外涂的光致抗蚀剂层的辐射的发色团的树脂。通过阐述树脂不同于 Si- 树脂, 不同之处将包括树脂相对于 Si- 树脂的化学组成, 并且不同之处将不仅限于分子量。例如不同的树脂可不含有任何 Si 成分。在特别优选的方面, 硬掩模组合物可包括含有高 Si 含量的树脂, 该树脂与含有吸收曝光辐射的发色团的有机树脂相混合。发色团通常为芳基, 例如任选取代的苯基、任选取代的萘基或任选取代的蒽基。

[0108] 合适的硬掩模组合物诸如氧化硅也可被化学气相淀积 (CVD) 到本发明的底层涂料组合物上。

[0109] 在 Mirth 的美国专利 7056824 中公开了合适的顶起层。本发明的底层涂料组合物也可被用作顶起层。在被设置到基底上之后, 加热顶起层涂料组合物从而除去任何溶剂 (即温和的烘干) 并在基底上提供顶起层。接着一种或多种聚合的涂料诸如光致抗蚀剂或抗反射涂料组合物通过任何传统的方法被设置在顶起层上。典型地, 上述聚合的涂料通过旋涂被设置在顶起层上。接着加热聚合的涂料组合物从而除去溶剂。当聚合组合物是抗反射涂料组合物时, 在设置任一光致抗蚀剂到抗反射涂料上之前, 将聚合组合物固化 (交联)。上述固化步骤可通过任一合适的方法来进行, 所述方法例如为加热、辐射或加热和辐射相结合。在一个实施方案中, 一层或多层光致抗蚀剂被设置在顶起层上。在另一个实施方案中, 一层或多层抗反射涂料被设置在顶起层上, 接着一层或多层光致抗蚀剂被设置在抗反射涂料层上。

[0110] 热脱保护的底层涂料组合物的刻蚀方法

[0111] 在使用中, 本发明的涂料组合物作为涂料层通过多种方法的任一个 (诸如旋涂) 被施涂到基底上。涂料组合物一般被施涂到基底上, 具有干层厚度为约 0.02 至 0.5 μm , 优选地干层厚度为约 0.04 至 0.20 μm 。所述基底适宜地是用于包括光致抗蚀剂工艺中的任一基底。例如, 所述基底可以是硅、二氧化硅或铝-氧化铝微电子晶片。也可使用砷化镓、

碳化硅、陶瓷、石英或铜基底。适宜地也可采用用于液晶显示器或其它平板显示器应用的基底,例如玻璃基底、氧化铟锡涂覆的基底等。还可采用用于光或光电子器件(例如波导)的基底。

[0112] 如上所讨论的,在将光致抗蚀剂组合物施涂到抗反射组合物上之前,优选地热处理所施涂的层。固化条件随着涂料组合物的组分而变化。典型的热处理条件适宜地为约 150°C 至 250°C 下约 0.5 至 5 分钟。热处理条件优选地使涂料组合物涂料层基本上不溶解于或不相混于光致抗蚀剂溶剂,但可溶于碱性显影剂水溶液中。

[0113] 在上述热处理步骤之后,其它涂料组合物可被施涂到上述涂料组合物之上。

[0114] 例如光致抗蚀剂组合物可被施涂到顶层涂料组合物之上。关于底层涂料组合物层的施涂时,可通过任一标准方法例如旋涂、浸渍涂布、弯液面涂布或辊涂来施涂外涂的光致抗蚀剂。在施涂之后,通常通过加热干燥光致抗蚀剂涂料层来除去溶剂,优选地直到抗蚀剂层无粘性。最理想的,底层组合物层和已涂覆的光致抗蚀剂层基本上不会发生相互混合。

[0115] 然后抗蚀剂层在以传统方式穿过掩模在活化辐射下成像。曝光能量足以有效地活化抗蚀剂体系的光活性组分,从而在抗蚀剂涂料层中产生图案化的图像。典型地,曝光能量为约 3 至 300mJ/cm²,且部分地取决于曝光工具、具体抗蚀剂和采用的抗蚀剂工艺。如果期望产生或提高涂料层的曝光和未曝光区域的溶解度差异,曝光的抗蚀剂层可经历曝光后(post-exposure)烘焙。例如,负的酸-硬化的光致抗蚀剂典型地需要曝光后加热从而引发酸-促进交联反应,许多化学增益正作用抗蚀剂需要曝光后加热从而引发酸促进的脱保护反应。典型地曝光后烘焙条件包括约 50°C 或更高的温度,更特别地为约 50°C 至约 160°C 的温度。

[0116] 光致抗蚀剂层也可在浸渍刻蚀体系中被曝光,即在所述体系中曝光工具(尤其为投影透镜)与光致抗蚀剂涂覆的基底之间的空间被浸渍流体所占据,所述流体例如是水或与一种或多种可提供折射率增加的流体的添加剂诸如硫酸铯相混合的水。优选地浸渍流体(例如水)已经被处理从而避免气泡,例如水可被除去气体从而避免纳米气泡。

[0117] 在本文中提及的“浸渍曝光”或其它类似术语是指通过介于曝光工具和外涂的光致抗蚀剂层之间的上述流体层(例如水或含有添加剂的水)而进行曝光。

[0118] 然后优选用水基显影剂对曝光的抗蚀剂涂层进行显影,所述显影剂例如为:氢氧化四甲基铵、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等之类的碱。或者,可使用有机显影剂。一般地,依照本领域熟知的步骤进行显影。在显影之后,采用约 100°C 至约 150°C 的温度对酸硬化的光致抗蚀剂最后烘焙数分钟,从而进一步固化显影曝光的涂料层区域。

[0119] 如上所讨论的,在优选的体系中,用碱性水溶液显影剂显影光致抗蚀剂还可除去在除去显影剂的光致抗蚀剂区域下的底层涂料组合物区域。

[0120] 接着依照本领域所公知的步骤,在裸露光致抗蚀剂的那些基底区域上对显影的基底进行选择性的处理,例如化学蚀刻或平面化裸露光致抗蚀剂的基底区域。合适的蚀刻剂包括氢氟酸蚀刻溶液和诸如氧等离子体蚀刻剂的等离子体气体蚀刻剂。

[0121] 下面非限制性的实施例对本发明举例说明。

[0122] 实施例 1 改性聚戊二酰亚胺的合成

[0123] 在搅拌下将无水碳酸钾(9.0g)添加到溶解于 155gN,N-二甲基甲酰胺中的 15.3g

聚戊二酰亚胺 (Mw 为 19096, 多分散系数为 1.7 以及氮含量约为 9%) 中。混合物在 21°C 下搅拌 30 分钟。将溴乙酸叔丁酯 (20.0g) 缓慢加入混合物中, 接着在 75°C 下加热 18 小时。在冷却后, 所得盐通过过滤除去并使用少量 N,N-二甲基甲酰胺清洗所述盐。所合并的滤液被缓慢地沉淀到用 50mL 0.1N 盐酸酸化的 1.0L 脱矿质水中。沉淀产物被收集在过滤器上并用约 200mL 脱矿质水洗涤。在过滤器上被部分干燥后, 聚合物在两份 200mL 甲醇中成浆。产物在过滤器上部分地干燥, 并在真空下于 50°C 进一步干燥, 从而得到约 19.8g 改性聚合物。GPC 分析显示所得的聚合物具有约 26k 的重均分子量和 1.61 (Mw/Mn) 的多分散系数。

[0124] 实施例 2

[0125] 在搅拌下将三乙胺 (0.05g) 添加到溶解于 155g N,N-二甲基甲酰胺中的 15.3g 聚戊二酰亚胺 (Mw 为 19096, 多分散系数为 1.7 以及氮含量约为 9%) 中。混合物在 21°C 下搅拌 30 分钟。将二碳酸二叔丁酯 (22.0g) 在 25°C 下缓慢加入混合物中, 接着搅拌 18 小时。所述溶液被缓慢地沉淀到 1.0L 脱矿质水中。沉淀产物被收集在过滤器上并用约 200mL 脱矿质水洗涤。在过滤器上被部分干燥后, 聚合物在两份 200mL 甲醇中成浆。产物在过滤器上部分地干燥, 并在真空下于 50°C 进一步干燥, 从而得到约 18.4g 改性聚合物。

[0126] 实施例 3

[0127] 在搅拌下将无水碳酸钾 (9.0g) 添加到溶解于 155g N,N-二甲基甲酰胺中的 15.3g 聚戊二酰亚胺 (Mw 为 19096, 多分散系数为 1.7 以及氮含量约为 9%) 中。混合物在 21°C 下搅拌 30 分钟。将苄基溴 (3.4g) 缓慢加入混合物中, 接着在 21°C 下搅拌 4 小时。将溴乙酸叔丁酯 (20.0g) 缓慢加入混合物中, 接着在 75°C 下加热 18 小时。在冷却后, 所得盐通过过滤除去并使用少量 N,N-二甲基甲酰胺洗涤所述盐。合并的滤液被缓慢地沉淀到用 50mL 0.1N 盐酸酸化的 1.0L 脱矿质水中。沉淀产物被收集在过滤器上并用约 200mL 脱矿质水洗涤。在过滤器上被部分干燥后, 聚合物在两份 200mL 甲醇中成浆。产物在过滤器上部分地干燥, 并在真空下于 50°C 进一步干燥, 从而得到约 20.0g 改性聚合物。

[0128] 实施例 4

[0129] 溶解于 N,N-二甲基甲酰胺中的聚戊二酰亚胺 (Mw 为 19096, 多分散系数为 1.7 以及氮含量约为 9%) 溶液, 在三乙胺和二甲基氨基吡啶的存在下与二碳酸二叔丁酯相反应, 从而给出上述图解 2 所示的氨基甲酸叔丁酯衍生物。

[0130] 实施例 5 至 24

[0131] 使用等同于实施 1 的方法制备了具有下列表 1 中所示的取代基的其它样品。在下列表 1 中, “R” 取代基取代上面实施例 1 的改性聚合物的合适烷基 (叔丁基) 取代基。可通过使用相当于上面实施例 1 所提出的溴乙酸酯而提供那些不同的 R 取代基。

[0132] 表 1 取代基

[0133]

实施例	R
5	异丁基
6	异丙基

7	乙基
8	甲基
9	叔戊基
10	1- 乙基环戊基
11	异冰片基
12	苯基
13	苄基
14	1- 甲基苄基
15	1,1- 二甲基苄基
16	2- 苯乙基
17	1- 金刚烷基
18	2- 亚甲基呋喃基
19	9- 亚甲基芴基
20	2- 亚萘基
21	9- 亚甲基蒽基
22	1- 金刚烷基
23	1- 环己基
24	1- 环戊基

[0134]

[0135] 实施例 25 至 45

[0136] 还可以制备在相同的聚合物主链上含有烷基、烷基酯和氨基甲酸酯衍生物的聚合物衍生物。表 2 提供了一些所制备的衍生物例子。在表 2 中,列出了 (1) 烷基酯单元在列举的实施例聚合物中所占的百分量 (以总聚合物单元计), (2) 在前面的柱状条目中列举的所述百分量中的以改性二酰亚胺基团存在的烷基酯类型, (3) 氨基甲酸酯单元在列举的实施例聚合物中所占的百分量 (以总聚合物单元计), (4) 在前面的柱状条目中列举的所述百分量中的以改性二酰亚胺基团存在的氨基甲酸酯类型,

[0137] 表 2

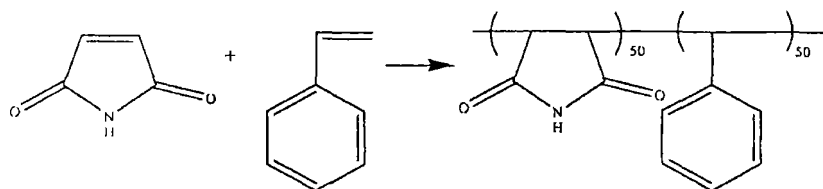
[0138]

实施例	烷基酯百分量	烷基酯类型	氨基甲酸酯百分量	氨基甲酸酯类型
25	50	叔丁基	50	苯基
26	50	叔丁基	50	苄基
27	50	叔丁基	50	1- 甲基苯基
28	50	叔丁基	50	1,1- 二甲基苄基
29	50	叔丁基	50	2- 苯乙基
30	75	叔丁基	25	2- 亚萘基 (naphthylene)
31	75	叔丁基	25	9- 亚甲基蒽
32	75	叔丁基	25	苯基
33	75	叔丁基	25	苄基
34	75	叔丁基	25	1- 甲基苯基
35	75	叔丁基	25	1,1- 二甲基苄基
36	75	叔丁基	25	2- 苯乙基
37	75	叔丁基	25	2- 亚萘基
38	75	叔丁基	25	9- 亚甲基蒽
39	25	叔丁基	75	苯基
40	25	叔丁基	75	苄基
41	25	叔丁基	75	1- 甲基苯基
42	25	叔丁基	75	1,1- 二甲基苄基
43	25	叔丁基	75	2- 苯乙基
44	25	叔丁基	75	2- 亚萘基
45	25	叔丁基	75	9- 亚甲基蒽

[0139]

[0140] 实施例 46 苯乙烯 / 马来酰亚胺共聚物的合成

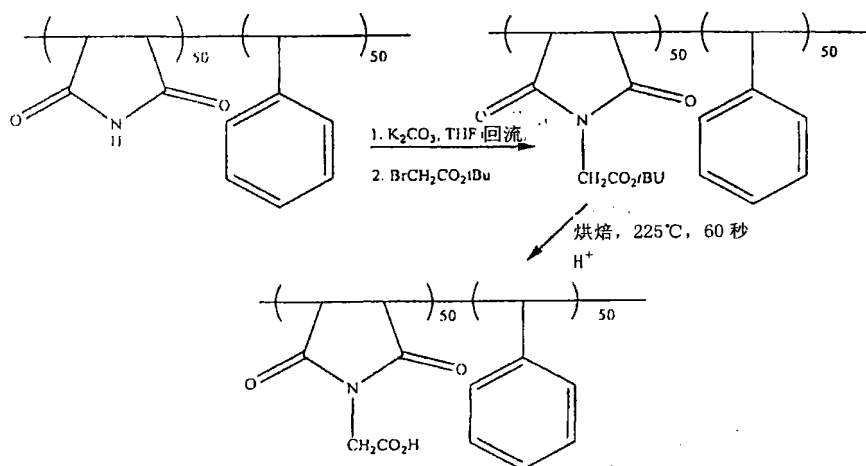
[0141]



[0142] 在装配有硅油温控浴、冷凝器、磁力搅拌器、温度计和氮气层 (nitrogenblanket) 的 250mL 三颈圆底烧瓶中加入苯乙烯 (4.85g)、马来酰亚胺 (5.15g) 以及四氢呋喃 (22.4g)。油浴温度被设定在 65°C 从而使烧瓶回流。当加热时,在四氢呋喃中制备 10% Vazo67 (0.95g) 溶液。当单体溶液回流时,80% 引发剂溶液被加入烧瓶中。聚合物溶液回流 1 小时 30 分钟,接着再加入引发剂 (20%) 溶液,然后在此温度下保持反应 18 小时。冷却反应液,将所得产物沉淀到己烷中。在干燥后回收得到 10g 产物。GPC 分析显示所得聚合物具有约 70000 的重均分子量 (M_w) 且多分散系数 (M_w/M_n) 为 3.3。

[0143] 实施例 47: 苯乙烯 / 马来酰亚胺共聚物的烷基化反应及其热分解

[0144]



[0145] 在装配有磁力搅拌器和顶部 (over head) 冷凝器的 250mL 三颈圆底烧瓶中,将 2.5g 苯乙烯 / 马来酰亚胺共聚物 (0.025 摩尔) 溶解于四氢呋喃中,并在室温下搅拌十分钟。2.65g (0.019 摩尔) K_2CO_3 被加入上述反应混合物中,并再搅拌 10 分钟。接着在搅拌下用 15 分钟时间将 3.7g (0.019 摩尔) 溴乙酸叔丁酯缓慢加入上述反应混合物中。然后所得混合物被放置在设定为 75°C 的油浴中,在此温度下搅拌 23 小时。通过将混合物缓慢地倒入 500mL 0.1% HCl 溶液中并搅拌 10 小时而结束反应。沉淀物被过滤并被放置在烧瓶中,然后覆盖上掺有 5% 甲醇的 500mL 0.1% HCl 溶液,以溶解未反应的溴乙酸叔丁酯。溶液被搅拌超过 12 小时,在 Buchner 中过滤沉淀物,然后用大量水洗涤。接着在 50°C、真空下干燥所得沉淀物一整夜。

[0146] 实施例 48 至 57: 底层组合物

[0147] 在实施例 48 至 57 中,通过将指定的组分加入干净的瓶中而不考虑加入的顺序来制备每一组合物。样品被摇动或放置在辊上直到完全溶解。接着样品通过 0.2 μ m PTFE 滤膜进入干净的瓶中。

[0148] 示于下面表 1 的结果说明了聚合物对于典型的抗蚀剂溶剂和在热处理后对显影

剂的不溶性

[0149] 实施例 1 和 3 的聚合物被溶解在乳酸乙酯中。将约 1 重量%的含有胺的十二烷基磺酸加入到实施例 48 至 52 的溶液中,从而形成 10 重量%的溶液。将约 3 重量%的含有胺的十二烷基磺酸加入到实施例 53 至 57 的溶液中。将这些溶液旋涂在 4 英寸的硅片上然后在指定的温度下烘焙 1 分钟。每一组的一个晶片用一小池指定的溶剂覆盖 (cover) 60 秒,然后旋转干燥。显影剂是 0.26N 氢氧化四甲基铵 (TMAH) 溶液。在烘焙后以及使用 NANOSPEC300 仪器曝光溶剂或显影剂后,测量膜厚度 (FT)。在下面表 3 中,溶剂是简称为 PGMEA 的丙二醇单甲醚乙酸酯和简称为 HBM 的羟基异丁酸甲酯。

[0150] 表 3

[0151]

实施例号	在 225°C /60 秒后的 FT \AA	溶剂	在 60 秒浸渍 (Soak) 后的 FT \AA	FT 损耗 \AA
48	2931	乳酸乙酯	2701	230
49	2870	PGMEA	2849	21
50	2855	环己酮	2850	5
51	2872	HBM	2865	7
52	2880	CD26	0.0	2880
53	3151	乳酸乙酯	2652	499
54	3247	PGMEA	3196	51
55	3132	HBM	3137	+5
56	3134	2-庚酮	3137	+3
57	3100	CD26	0	3100

[0152] 实施例 58 :平面化

[0153] 在基底上旋涂实施例 4 的涂料组合物,在 225°C /60 秒下烘焙。膜厚度为 300nm。基底表面状况为 150nm 通道 (via)、150nm 齿距 (pitch)、400nm 深。隔离的沟道是 5000nm。涂覆有所述涂料组合物的基底的扫描电子显微照相图示于图 1A、1B 和 1C 中。

[0154] 实施例 59 至 61 :反应性刻蚀

[0155] 实施例 1 的聚合物溶液被旋涂到 8 英寸硅片上,从而得到约 3000 \AA 厚度的膜。接着晶片经受几次不同的刻蚀条件,测量刻蚀速率。结果列于下列表 4 中。

[0156] 表 4

[0157]

实施例号	等离子体组合物	刻蚀速率 (纳米 / 分钟)
实施例 59	O ₂ /CO	1229
实施例 60	CF ₄ /O ₂ /Ar	175
实施例 61	H ₂ /N ₂	> 1600

[0158] 实施例 62 :刻蚀工艺

[0159] 本实施例示出了本发明底层涂料组合物用作 193nm 抗蚀剂的底层 / 抗反射层。

[0160] 工艺条件

[0161] 1) 底层 :在真空热盘上、200℃ /60 秒热处理实施例 5 的 215nm 涂料层 ;

[0162] 2) 光致抗蚀剂 :在真空热盘上、120℃ /60 秒温和地烘焙基于丙烯酸的 193nm 光致抗蚀剂的 260nm 涂料层 ;

[0163] 3) 曝光 :施涂的光致抗蚀剂层被曝光于图案化的 193nm 辐射 ;

[0164] 4) 曝光后烘焙 :120℃ /60 秒 ;

[0165] 5) 显影 :用 0. 26N 碱性水溶液显影剂使潜像显影,从而提供光致抗蚀剂的浮雕像。

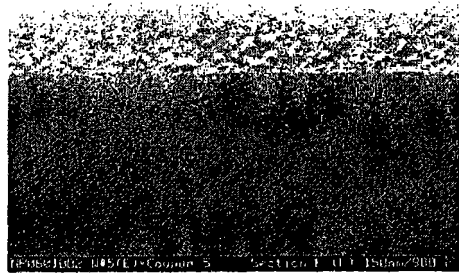


图 1A

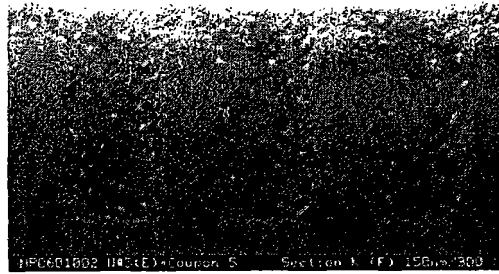


图 1B

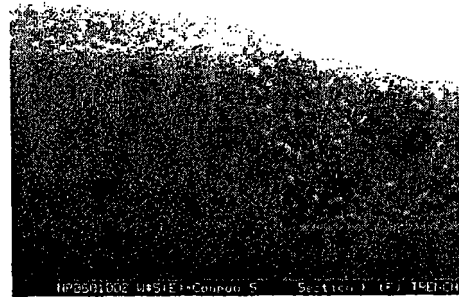


图 1C