



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101910946 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 08

(21) 申请号 200880122511. 3

(22) 申请日 2008. 12. 12

(30) 优先权数据

2007-334891 2007. 12. 26 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/072681 2008. 12. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02009/081773 JA 2009. 07. 02

(73) 专利权人 AZ 电子材料 IP(日本) 株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 能谷刚 秋山靖 高野祐辅

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

11216

代理人 刘激扬

(51) Int. Cl.

G03F 7/11(2006. 01)

C08F 216/06(2006. 01)

C08F 220/10(2006. 01)

C08F 226/10(2006. 01)

H01L 21/027(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1331256 A, 2002. 01. 16, 权利要求 1 — 23, 说明书 5 — 15 页, 具有聚合物 1 — 11 的任一实施例的实施例 12.

CN 101063819 A, 2007. 10. 31, 权利要求 1 — 10, 说明书 8 — 21 页, 尤其参见 21 页实施例 8.

CN 101063819 A, 2007. 10. 31, 权利要求 1 — 10, 说明书 8 — 21 页, 尤其参见 21 页实施例 8.

CN 1331256 A, 2002. 01. 16, 权利要求 1 — 23, 说明书 5 — 15 页, 具有聚合物 1 — 11 的任一实施例的实施例 12.

CN 1991581 A, 2007. 07. 04, 权利要求 1 — 49, 实施例 11, 13.

CN 1991581 A, 2007. 07. 04, 权利要求 1 — 49, 实施例 11, 13.

CN 1628269 A, 2005. 06. 15, 权利要求 1 — 28, 说明书 3 页 — 20 页.

US 5830623 A, 1998. 11. 03, 12 栏 34 行, 12 栏 5 — 35 行.

审查员 李彬

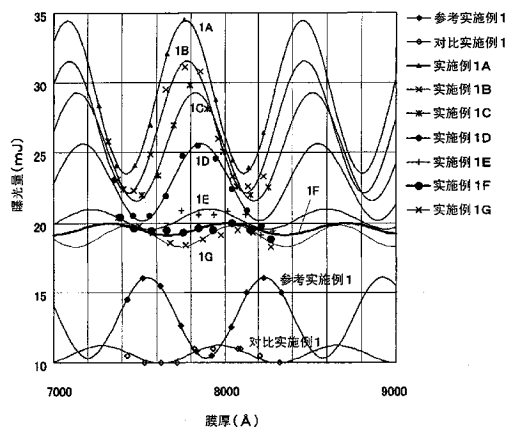
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

用于形成抗反射膜的组合物以及使用该组合物的图案形成方法

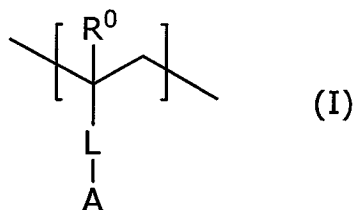
(57) 摘要

本发明提供了一种用于形成具有低折射率, 平缓的摆动曲线, 小摆动比率的顶部抗反射涂层组合物。该组合物包含溶剂和具有亲水基的含蒽骨架聚合物。该组合物涂覆在光致抗蚀膜上形成抗反射涂层, 并能用在通过使用波长为 160 ~ 260nm 的光形成图案的光刻法中。

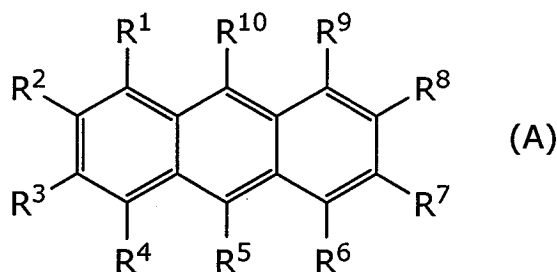


1. 一种顶部抗反射涂层组合物,其用在通过使用波长为 160 ~ 260nm 的光形成图案的光刻法中;该组合物包含溶剂、碱性化合物和具有亲水基的含蒽骨架聚合物,其中所述溶剂是水或水和有机溶剂的混合物,其中所述含蒽骨架聚合物是衍生自含蒽骨架单体和从丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯醇和乙烯基吡咯烷酮中选出的至少一种单体的共聚物。

2. 根据权利要求 1 的顶部抗反射涂层组合物,其中所述含蒽骨架聚合物包含由通式 (I) 表示的重复单元:



其中 R^0 是氢或甲基;L 是具有 1 ~ 8 个碳原子的二价连接基团;A 是由以下通式 (A) 表示的含蒽基团:



其中 $R^1 \sim R^{10}$ 之一连接到 L,其余的各自独立地选自以下基团:

-H,

$-(CH_2)_n OR'$,

$-(CH_2)_n NHR'$,

$-(OCH_2CH_2)_n OR'$,

$-(CH_2)_n SO_3R''$,

$-(CH_2)_n COOR''$,

$-(CH_2)_n CONH_2$, 以及

$-(CH_2)_n SO_2NH_2$

其中 n_1 是 0 ~ 4 的整数; n_2 是 1 ~ 40 的整数; R' 是 H、具有 1 ~ 8 个碳原子的烷基或具有 1 ~ 8 个碳原子的酰基; R'' 是 H 或具有 1 ~ 8 个碳原子的烷基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的顶部抗反射涂层组合物,还包含除所述含蒽骨架聚合物以外的聚合物。

4. 一种图案形成方法,包含以下步骤:用光致抗蚀剂组合物涂覆衬底形成光致抗蚀膜;用权利要求 1 ~ 3 任一项的顶部抗反射涂层组合物涂覆所述光致抗蚀膜;将所述组合物干燥;使用波长为 160 ~ 260nm 的光进行曝光;接着进行显影。

5. 根据权利要求 4 的图案形成方法,其中所形成的顶部抗反射涂层的厚度为 3nm ~ 50nm,在 248nm 处的消光系数为 0.1 ~ 0.5。

用于形成抗反射膜的组合物以及使用该组合物的图案形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于形成顶部抗反射涂层的组合物。具体地,本发明涉及一种用于形成抗反射涂层的组合物,当在光刻法中将光致抗蚀膜曝光时,在光致抗蚀膜的上表面上形成该涂层,该光刻法用于生产平板显示器(FPD)如液晶显示器、半导体器件、电荷耦合器件(CCD)、滤光片等。本发明还涉及一种使用以上顶部抗反射涂层组合物的图案形成方法,还涉及由此形成的顶部抗反射涂层。

背景技术

[0002] 在制造平板显示器(FPD)如液晶显示器、半导体器件、电荷耦合器件(CCD)、滤光片等时,已经使用了光刻技术。例如,在用于生产集成电路的光刻法中,将正型光致抗蚀剂或负型光致抗蚀剂涂覆在衬底上,接着烘焙除去溶剂,随后在放射线如紫外线、远紫外线、电子束或X射线下曝光,最后显影形成光致抗蚀图。

[0003] 但是,很多情况下,用于该方法的衬底有高反射率。因此,在曝光步骤中,穿过光致抗蚀剂层的光线常常被衬底反射,然后又重新进入光致抗蚀剂层,从而该光线甚至施加到了光致抗蚀剂层中不希望被曝光的区域。结果是,常常不能获得期望的图案或者所得图案可能有瑕疵。此外,光线在衬底和光致抗蚀剂层之间界面上的背反射常常引起使光致抗蚀剂层起皱的驻波效应,因此在控制光致抗蚀图的线宽上可能发生重大麻烦。当在用于形成更精细图案的曝光步骤中使用具有更短波长的光线时,这些现象是非常明显的。

[0004] 为了应付这些问题,已经研发了各种方法。它们的实例包括在光致抗蚀剂中分散在曝光的光线波长范围内具有吸收谱带的染料的方法,形成底部抗反射涂层(BARC)或顶部抗反射涂层(TARC)的方法,表层成像(TSI)方法,以及多层抗蚀剂(MLR)方法。其中,现在最广泛采用的是使用底部抗反射涂层的方法。作为底部抗反射涂层,已知分为无机抗反射涂层和有机抗反射涂层。无机涂层可以通过已知方法形成,其中根据例如CVD(化学气相沉积)法、气相沉积法或溅射法来沉积无机或金属原料。有机涂层可以通过已知方法形成,其中例如用溶解或分散了染料的有机聚合物溶液或用包含了与其聚合物骨架化学结合的发色团的聚合物染料的溶液或分散液来涂覆衬底。

[0005] 至于顶部抗反射涂层,还有重要作用。当用光致抗蚀剂涂覆的衬底经过曝光时,光致抗蚀膜被(1)入射光、(2)被衬底反射的光以及(3)被衬底反射后从光致抗蚀剂的界面向衬底背反射的光辐射,因此,其光程长度决定了用于形成光致抗蚀图的曝光量。另一方面,(1)~(3)的光波引起光致抗蚀膜中的干涉。鉴于此,如果用顶部抗反射涂层提供光致抗蚀膜,改变了合适的曝光量。

[0006] 其间,术语“摆动曲线”意思是形成预期图案需要的曝光量(即,能量阈值,此后常称作“Eth”)与光致抗蚀剂厚度在垂直和水平坐标轴上依次绘制的曲线图,术语“摆动比率”意思是由摆动曲线的振幅(即,曲线最大值和最小值之间的差值)除以曝光量平均值得到的商。摆动曲线斜率越平缓,摆动比率越小,则形成的光致抗蚀膜越好。

[0007] 为了改善摆动曲线或摆动比率,已知提供了顶部抗反射涂层。例如,已知通过用包含氟化合物如全氟辛酸或全氟辛基磺酸的组合物涂覆光致抗蚀膜的上表面形成顶部抗反射涂层。顶部抗反射涂层能够减小由光致抗蚀剂厚度变化引起的光线干涉,并改善摆动曲线或摆动比率。为了通过在光致抗蚀剂的上表面形成抗反射涂层来降低摆动曲线的振幅,有效的是使顶部抗反射涂层应具有低折射率或适当地吸收光。

[0008] 为了得到具有低折射率的抗反射涂层,通常用含氟物质作为其原料。但是,存在这类物质的化合物非常昂贵的问题。

[0009] 同时,提出了将染料加入顶部抗反射涂层防止多重反射的方法(参见专利文献1)。尽管该涂层包含相当大量的染料,但顶部抗反射涂层的厚度由于低消光系数而趋于太大。该方法有改进的空间。

[0010] [专利文献1] 日本第3,334,304号专利公报

发明内容

[0011] 本发明的目的是以低成本提供一种具有高消光系数的顶部抗反射涂层,以减小由半导体生产过程中,特别是在包括使用KrF准分子激光器曝光的过程中使用的光致抗蚀膜的厚度变化引起的摆动效应。

[0012] 本发明涉及一种顶部抗反射涂层组合物,其用在通过使用波长为160~260nm(特别是248nm)的光形成图案的光刻法中;该组合物包含溶剂和具有亲水基的含蒽骨架聚合物。

[0013] 本发明还涉及一种包括以下步骤的图案形成方法:用光致抗蚀剂组合物涂覆衬底形成光致抗蚀膜;用上述顶部抗反射涂层组合物涂覆所述光致抗蚀膜;将所述组合物干燥;使用波长为160~260nm的光进行曝光;接着进行显影。

[0014] 本发明能够以低成本提供一种用于形成低折射率顶部抗反射涂层的组合物,实现了平缓的摆动曲线并给出小摆动比率。因此,它使得以低成本生产形状优异的光致抗蚀图成为可能。

附图说明

[0015] 图1显示出表示实施例1A~1G、对比实施例1和参考实施例1的摆动曲线的图。

具体实施方式

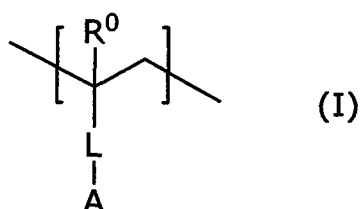
[0016] 本发明的顶部抗反射涂层组合物包含溶剂和具有亲水基的含蒽骨架聚合物。因为具有蒽骨架,该聚合物化合物吸收由ArF或KrF激光器发射的波长范围为160~260nm的光。因此,该组合物起到有利的抗反射涂层的作用。进而,还因为具有亲水基,本发明组合物中的含蒽骨架聚合物易于溶解在水性溶液等中,因此在对光致抗蚀剂进行显影处理时该聚合物能够容易地除去。

[0017] 对于含蒽骨架聚合物,包含蒽骨架和亲水基是必不可少的,对于该聚合物没有其它限制。例如,它可以是这样一种含亲水基的聚合物,其中蒽骨架连接到其侧链上,或者是这样一种聚合物,其主链包括蒽骨架而亲水基连接到蒽骨架上或连接到与骨架连接的连接基团上。进而,亲水基可以连接到蒽的任一碳上。

[0018] 含蒽骨架聚合物优选是衍生自含亲水基单体和含蒽骨架单体的共聚物。含亲水基单体优选是从丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中选出的至少一种。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的实例包括丙烯酸羟乙酯、聚环氧乙烷丙烯酸酯加合物、甲基丙烯酸羟乙酯和聚环氧乙烷甲基丙烯酸酯加合物。

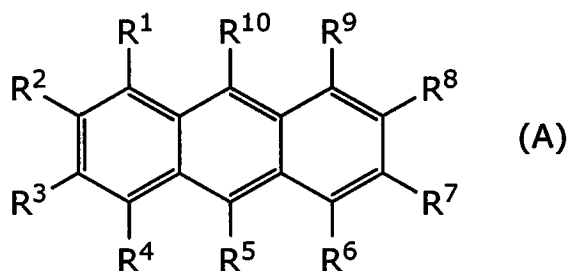
[0019] 对含蒽骨架单体没有特别限制,只要其含有蒽骨架并可与以上亲水基聚合。例如,它可包含连接到包含不饱和键的基团(如丙烯酸酯基或乙烯基)的蒽骨架。该单体优选包含由以下通式(I)表示的重复单元:

[0020]



[0021] [其中 R^0 是氢或甲基;L 是具有 1~8 个碳原子的二价连接基团;A 是由以下通式(A)表示的含蒽基团:

[0022]



[0023] { 其中 $R^1 \sim R^{10}$ 之一连接到 L,其余的各自独立地选自以下基团:

[0024] -H,

[0025] $-(CH_2)_{n1}OR'$,

[0026] $-(CH_2)_{n1}NHR'$,

[0027] $-(OCH_2CH_2)_{n2}OR'$,

[0028] $-(CH_2)_{n1}SO_3R''$,

[0029] $-(CH_2)_{n1}COOR''$,

[0030] $-(CH_2)_{n1}CONH_2$,以及

[0031] $-(CH_2)_{n1}SO_2NH_2$

[0032] (其中 $n1$ 是 0~4 的整数; $n2$ 是 1~40 的整数; R' 是 H、具有 1~8 个碳原子的烷基或具有 1~8 个碳原子的酰基; R'' 是 H 或具有 1~8 个碳原子的烷基))}。

[0033] 以上共聚物可以是无规共聚物或嵌段共聚物。含亲水基单体和含蒽骨架单体之一或每个都可以是两种或多种单体的结合。

[0034] 对含亲水基单体和含蒽骨架单体之间的摩尔比没有特别限制。但是,考虑到保证在溶剂或显影剂中的溶解性,含亲水基单体的摩尔比优选不少于 75 摩尔%,更优选不少于 85 摩尔%。

[0035] 如上所述,用于本发明的含蒽骨架聚合物包含亲水基,因此在显影剂等中具有高溶解性。具体地,本发明的聚合物在水中的溶解度范围优选不少于 0.1wt%,更优选不少于

0.15wt%，最优选不少于 0.2wt%。进而，由于由本发明组合物形成的顶部抗反射涂层优选在显影处理中除去，其对于通常使用的显影剂 2.38% 四甲基氢氧化铵的水溶液的溶解度优选不少于 1.0wt%，更优选不少于 2.0wt%，最优选不少于 5.0wt%。必须指出的是，如果包含在组合物中的聚合物在溶剂例如水中的溶解性差，所得的抗反射涂层常常不会有足够厚度以实现预期效果。进而，如果该聚合物对显影剂的溶解性差，它常常不能在显影过程中完全除去，并部分残留在衬底上。

[0036] 本发明的顶部抗反射涂层组合物含有溶剂。该溶剂可以自由选择，只要它能溶解萘化合物、该聚合物及稍后描述的各种其它非强制选择的添加剂。但是，因为本发明的组合物常常涂覆在预先形成的光致抗蚀膜表面上，优选其不损坏该膜。由此观点看，该溶剂优选是水或有机溶剂。如果用水作溶剂，优选为通过蒸馏、离子交换处理、过滤处理或各种吸附处理从水中除去有机杂质、金属离子等得到的水。

[0037] 有机溶剂的实例包括：(a) 烃，如正己烷、正辛烷和环己烷；(b) 醇，如甲醇、乙醇和异丙醇；(c) 酮，如丙酮和甲乙酮；(d) 酯，如乙酸甲酯、乙酸乙酯和乳酸乙酯；(e) 醚，如二乙醚和二丁醚；以及 (f) 其它极性溶剂，如二甲基甲酰胺、二甲亚砜、甲基溶纤剂、溶纤剂、丁基溶纤剂、乙酸溶纤剂、乙酸烷基溶纤剂、丁基卡必醇及卡必醇醋酸酯。溶剂可以根据期望的性质从这些中自由选择。

[0038] 还可能的是使用这些有机溶剂的混合物或水和有机溶剂的混合物。例如，该混合物包含不少于 60wt% 但少于 99.9wt% 的具有 5~20 个碳原子的烃，以及不少于 0.1wt% 但少于 40wt% 的具有 1~20 个碳原子的醇。特别优选这种混合的溶剂，因为它几乎不溶解光致抗蚀膜。还优选的是包含 50wt% 或更多用量醚的混合有机溶剂。特别优选的是包含不少于 50wt% 具有 2~20 个碳原子的醚以及余量为具有 5~20 个碳原子的烃和 / 或具有 1~20 个碳原子的醇的混合溶剂。该混合物也几乎不溶解光致抗蚀膜。进而，仍然还优选的是 90wt% 或更多的水与低级醇如甲醇、乙醇或异丙醇的混合物。

[0039] 如果必要，本发明的顶部抗反射涂层组合物还可包含碱性化合物，只要它不损坏本发明效果。如果含萘骨架聚合物有酸性基团，碱性化合物会与酸性基团反应形成盐，结果是改善了溶解性。因此，碱性化合物可以提高含萘骨架聚合物在组合物中的含量，从而使其能形成厚的顶部抗反射涂层。碱性化合物的实例包括氨，胺如烷基胺、芳香胺和烷醇胺（例如单乙醇胺），以及四甲基氢氧化铵。

[0040] 本发明的顶部抗反射涂层组合物还可包含非强制选择的添加剂。加入该添加剂来改善组合物在光致抗蚀膜上的涂覆性和 / 或改善所得抗反射涂层的性质。非强制选择的添加剂的实例包括表面活性剂。表面活性剂包括，例如，(a) 阴离子表面活性剂，如烷基二苯醚二磺酸、烷基二苯醚磺酸、烷基苯磺酸、聚氧乙烯烷基醚磺酸、烷基硫酸以及它们的铵盐或有机胺盐；(b) 阳离子表面活性剂，如十六烷基三甲基氢氧化铵；(c) 非离子表面活性剂，如聚氧乙烯烷基醚（例如，聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯油烯基醚、聚氧乙烯十六烷基醚）、聚氧乙烯脂肪酸二酯、聚氧乙烯脂肪酸单酯、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段聚合物以及炔二醇衍生物；以及 (d) 两性表面活性剂，如 2-烷基-N-羧甲基-N-羟乙基-咪唑啉鎓甜菜碱和月桂酰胺丙基基砷甜菜碱。但是，这些实例决不限限制可用的表面活性剂。除以上以外，增稠剂、着色剂如染料、酸和碱也可用作添加剂。这些添加剂的含量由其效果决定，但基于组合物的总重量通常为 0.01~1wt.%，优选 0.1~0.5wt.%。

[0041] 本发明的顶部抗反射涂层组合物可用与传统方式相同的方式使用。换言之,当实际上使用本发明的组合物时没有必要大幅地改变图案形成方法。下面具体描述使用本发明的顶部抗反射涂层组合物的图案形成方法。

[0042] 首先利用已知的涂覆方法如旋转涂覆来涂覆光致抗蚀剂组合物以在衬底如硅衬底或玻璃衬底上形成光致抗蚀剂组合物层,如果必要,衬底可以预处理。在涂覆光致抗蚀剂组合物前,可以预先通过涂覆而在光致抗蚀剂下面形成底部抗反射涂层。底部抗反射涂层能够与由本发明组合物形成的顶部抗反射涂层合作来改善截面形状和曝光裕度。

[0043] 本发明的图案形成方法中可以使用任何已知的光致抗蚀剂组合物。可用于本发明的光致抗蚀剂组合物的典型实例包括:正型光致抗蚀剂组合物,如包含醌二叠氮类感光物质和碱溶性树脂的组合物,以及化学增强光致抗蚀剂组合物;以及负型光致抗蚀剂组合物,如包含含有感光官能团聚合物(如聚乙烯肉桂酸酯)的组合物,包含叠氮化合物(如芳香族叠氮化合物)或双叠氮化合物与环化橡胶的组合物,包含重氮树脂的组合物,包含可加聚不饱和化合物的可光聚合物组合物,以及化学增强负型光致抗蚀剂组合物。

[0044] 用于包含醌二叠氮类感光物质和碱溶性树脂的正型光致抗蚀剂组合物的醌二叠氮类感光物质的实例包括:1,2-苯醌二叠氮-4-磺酸、1,2-萘醌二叠氮-4-磺酸、1,2-萘醌二叠氮-5-磺酸以及它们的磺酸酯或酰胺。碱溶性树脂的实例包括:酚醛树脂、聚乙烯苯酚、聚乙烯醇以及丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物。酚醛树脂优选由一种或多种酚类如苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚和二甲苯酚与一种或多种醛类如甲醛及多聚甲醛结合制备。

[0045] 正型或负型化学增强光致抗蚀剂组合物都可用于本发明的图案形成方法。当暴露于放射线时化学增强光致抗蚀剂产生酸,酸用作促进化学反应的催化剂,通过它在用放射线辐射的区域内改变对于显影剂的溶解性以形成图案。例如化学增强光致抗蚀剂组合物包含产酸化合物,当暴露于放射线时其生成酸,还包含含有酸敏官能团的树脂,其在酸的存在下分解形成碱溶性基团如酚羟基或羧基。该组合物可包含碱溶性树脂、交联剂以及产酸化合物。

[0046] 预烘焙形成在衬底上的光致抗蚀剂组合物层,例如在热板上进行,以除去组合物中含有的溶剂,形成光致抗蚀膜。预烘焙温度取决于溶剂及光致抗蚀剂组合物,但通常为20~200℃,优选50~150℃。

[0047] 在所形成的光致抗蚀膜上,通过旋转涂覆等涂覆本发明的顶部抗反射涂层组合物,然后蒸发溶剂形成顶部抗反射涂层。由此得到的顶部抗反射涂层的厚度通常为3~50nm,优选10~45nm,更优选10~40nm。

[0048] 在以上方法中,在形成在衬底上的光致抗蚀剂组合物层完全干燥前,可以在其上涂覆顶部抗反射涂层组合物。顶部抗反射涂层组合物的溶剂可以通过如上所述的预烘焙除去。

[0049] 由此得到的顶部抗反射涂层可以实现通常为1.40~1.60,优选1.45~1.55的折射率。特别地,根据本发明的顶部抗反射涂层甚至在160~260nm的短波长下可以具有以上低折射率。例如,在248nm下其具有的折射率可以优选为1.60或更低,更优选1.55或更低。而且,本发明的顶部抗反射涂层在160~260nm的短波长下可以实现高消光系数。实际上,其在248nm下具有的消光系数可以优选是0.1~0.5,更优选是0.15~0.4。本发明的顶部抗反射涂层由于具有以上折射率或消光系数,从而表现出作为具有低折射率顶部抗

反射涂层的优异性能。

[0050] 接着如必要,通过掩模在波长范围是 160 ~ 260nm 的光下,优选在 KrF 准分子激光束下曝光光致抗蚀膜。

[0051] 曝光后,如果必要,可进行烘焙处理,然后进行显影如浆式显影来形成光致抗蚀图。通常用碱性显影剂显影光致抗蚀膜。因为本发明的顶部抗反射涂层组合物中包含的含蒽骨架化合物连接了亲水基,抗反射涂层容易用显影剂除去。有将含蒽骨架化合物用在底部抗反射涂层中的例子,那些例子中不考虑在显影处理中将该涂层去除。相反,本发明提供了在溶剂中,特别是在几乎不损坏光致抗蚀膜的溶剂中的溶解性改善的顶部抗反射涂层。因此,本发明与期望提供底部抗反射涂层的现有技术划清了界限。

[0052] 用于本发明的碱性显影剂的实例包括氢氧化钠或四甲基氢氧化铵 (TMAH) 的水溶液。显影后,如有必要,用冲洗液优选纯水冲洗(洗涤)光致抗蚀图。由此形成的光致抗蚀图作为抵抗蚀刻、镀覆、离子扩散或染色的保护层,随后,如必要,将其剥离。

[0053] 光致抗蚀图的厚度根据期望的用途合适地确定,但范围通常在 0.1 ~ 2.5 μm ,优选 0.2 ~ 1.5 μm 。

[0054] 由本发明图案形成方法获得的光致抗蚀图随后根据期望的用途进一步制造或加工。本发明的图案形成方法决不限限制随后的步骤,因此光致抗蚀图可以用已知方式制造或加工。

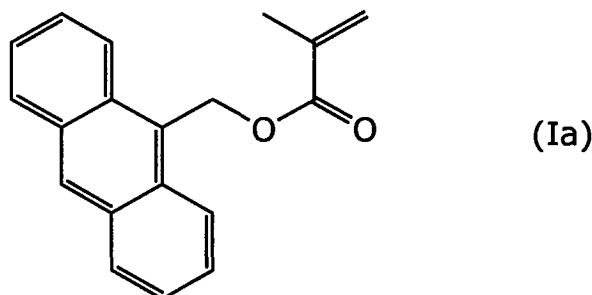
[0055] 本发明方法形成的图案可以与传统用于形成图案的方法相同的方式用于制造平板显示器 (FPD) 如液晶显示器、半导体器件、电荷耦合器件 (CCD)、滤光片等。

[0056] 本发明将使用以下实施例来说明。

[0057] 实施例 1

[0058] 将一种通式 (Ia) 的含蒽骨架化合物:

[0059]



[0060] 和甲基丙烯酸以 9.4 : 90.6 的摩尔比(即,以重量计为 25 : 75)混合,并在 2,2'-偶氮二异丁腈/丙二醇单甲醚的混合物中聚合。将所得固体产物重结晶并干燥得到含蒽骨架聚合物 A。

[0061] 将聚合物 A 以 1.5wt % 的浓度溶解在 0.03wt % 单乙醇胺、15wt % 乙醇和纯水的水-有机溶剂混合物中,制备顶部抗反射涂层组合物。接着利用旋转涂布机 (Mark 8[商标],由 Tokyo Electron Ltd. 制造) 以 1500rpm 将所得组合物涂覆在硅衬底上,在 90 °C 软烘焙 60 秒形成 28nm 厚度的涂覆膜。使用椭圆偏振计 (VUV-302[商标],由 J. A. Woollam (Japan) Co., Inc. 制造) 测量所得涂覆膜在 248nm 处的折射率和消光系数,发现分别为 1.514 和 0.302。

[0062] 实施例 1A

[0063] 使用旋转涂布机 (Mark 8[商标], 由 Tokyo Electron Ltd. 制造) 在各种转速下将化学增强正型光致抗蚀剂组合物 (DNC-5[商标], 由 AZ Electronic Materials(Japan) K. K. 制造) 分别涂覆在十个硅衬底上形成以 10nm 为差距、厚度由 740 到 830nm 的光致抗蚀膜, 该组合物包含光致产酸化合物和具有多羟基苯乙烯聚合物骨架的树脂。之后, 使衬底在 130℃ 下经受软烘焙 60 秒, 得到十个涂覆了抗蚀剂的衬底。

[0064] 为得到试样, 使用旋转涂布机 (Mark 8[商标], 由 TokyoElectron Ltd. 制造) 以各种转速分别将以上顶部抗反射涂层组合物涂覆在用不同厚度光致抗蚀剂涂覆的十个所得衬底上形成厚度为 36nm 的最终膜。

[0065] 实施例 1B ~ 1G

[0066] 重复实施例 1A 的步骤, 不同之处在于改变涂覆以上顶部抗反射涂层组合物的条件, 以生产实施例 1B ~ 1G 的试样, 它们的顶部抗反射涂层的厚度分别为 32、28、24、18、5、15 及 13.5nm。

[0067] 对比实施例 1

[0068] 将单乙醇胺与具有重均分子量为 6200 并包含重复单元 (x) :

[0069] $-\text{[CH}_2\text{CF(OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH)]}_n\text{-(x)}$

[0070] 的含氟聚合物的水溶液混合以便含氟聚合物中的羧基 (酸) 与单乙醇胺 (碱) 之间的摩尔比为 1 : 0.1。带有部分转化为单乙醇胺盐的含氟聚合物与纯水和作为表面活性剂的烷基磺酸 (烷基的碳原子数为 10 ~ 18 的烷基磺酸的混合物) 水溶液混合。制备的顶部抗反射涂层组合物由 2.1wt% 的部分转化为单乙醇胺盐的含氟聚合物、0.1wt% 的烷基磺酸和 97.8wt% 的水组成。使用旋转涂布机 (Mark 8[商标], 由 Tokyo Electron Ltd. 制造) 以 1500rpm 将所制得的组合物涂覆在硅衬底上, 在 90℃ 软烘焙 60 秒形成 44nm 厚度的涂覆膜。使用椭圆偏振计 (VUV-302[商标], 由 J. A. Woollam(Japan)Co., Inc. 制造) 测量所得涂覆膜在 248nm 处的折射率和消光系数, 发现分别为 1.445 和 0。

[0071] 为得到对比实施例 1 的试样, 重复实施例 A1 的步骤, 不同之处在于涂覆以上制备的顶部抗反射涂层组合物以及将其厚度改变为 43nm。

[0072] 参考实施例 1

[0073] 作为参考实施例 1, 形成 DNC-5 抗蚀剂膜, 没有形成顶部抗反射涂层。使用旋转涂布机 (Mark 8[商标], 由 Tokyo Electron Ltd. 制造) 以各种转速分别将 DNC-5 涂覆在十个硅衬底上形成以 10nm 为差距、厚度由 740 到 830nm 的光致抗蚀膜。此后, 在 130℃ 下将衬底软烘焙 60 秒, 得到十个涂覆了该抗蚀剂的衬底。

[0074] 摆动曲线及摆动比率的测量

[0075] 将实施例 1A-1G、对比实施例 1 及参考实施例 1 的试样分别经过整体图像曝光, 接着在 120℃ 下烘焙处理 60 秒, 随后进行显影处理。此后, 测量每个已显影衬底的 Eth 得到如图 1 所示的摆动曲线。由摆动曲线得到的摆动比率列于表 1 中。结果是, 发现了摆动比率随厚度变化, 在这种情况下在厚度为 15nm 处变得最小。

[0076] [表 1]

[0077]

	厚度 (nm)	摆动比率
实施例 1A	36	38
实施例 1B	32	36
实施例 1C	28	31
实施例 1D	24	24
实施例 1E	18.5	7
实施例 1F	15	4.3
实施例 1G	13.5	8
对比实施例 1	43	12
参考实施例 1	—	44

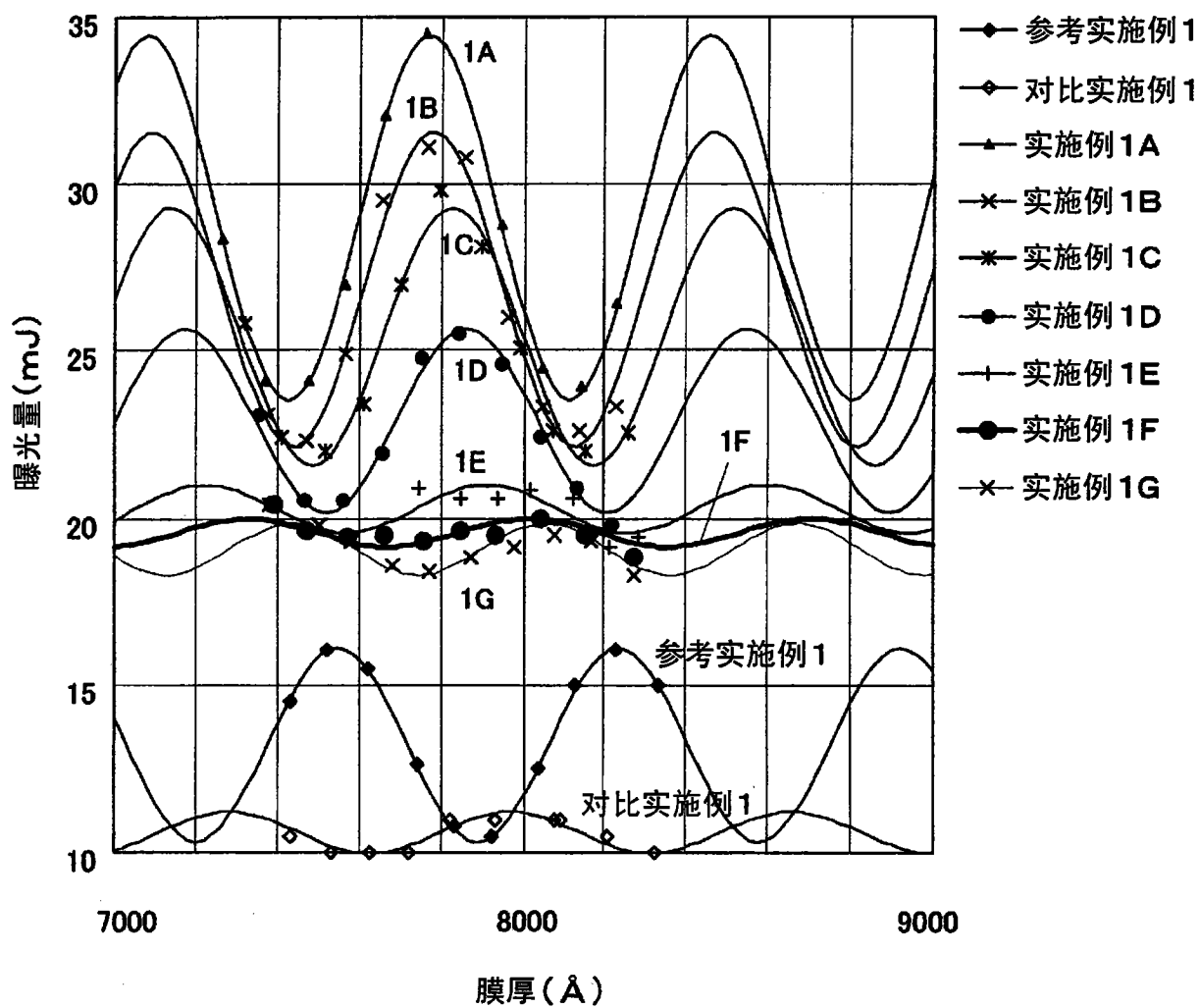


图 1