



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101288029 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200680037968. 5

(22) 申请日 2006. 08. 31

(30) 优先权数据

11/249, 693 2005. 10. 13 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/065877 2006. 08. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02007/042348 EN 2007. 04. 19

(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 W·希思 K·帕特尔

P·瓦拉纳斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

G03F 7/09 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1585097 A, 2005. 02. 23, 全文.

CN 1330779 A, 2002. 01. 09, 说明书第 4 页第

2 段至第 5 页第 3 段, 第 7 页第 5 段, 第 8 页第 2 段, 第 13 页实施例 3-4.

CN 1595296 A, 2005. 03. 16, 全文.

Yusuke TAKANO. et. Top antireflective coating process for 193nm lithography.

《Japanese Journal of Applied Physics》. 2002, 第 41 卷 (第 6B 期), 全文.

BAI FENGLIAN ET. AL. Alternating copolymers of 2-vinylnaphthalene and methacrylic acid in aqueous solution. 《CHEMICAL ABSTRACTS》. 1987, 第 108 卷 (第 18 期), 384-411.

Takeshi Okino. et. Resists using the absorption band shift method for ArF excimer laser lithography. 《Journal of Photopolymer Science and Technology》. 1998, 第 11 卷 (第 3 期), 全文.

审查员 申红胜

权利要求书 6 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

在 193 纳米辐射波长具有低折射率的顶部抗反射涂料组合物

(57) 摘要

已发现一种组合物,其特征是存在具有芳族残基、且对 193 纳米辐射波长的折射率值 n 小于 1.5 的可溶于碱性水溶液的聚合物,其尤其可用作 193 纳米干式光刻法中的顶部抗反射涂层。已发现,具有烯式骨架并具有氟和磺酸残基的聚合物尤其有用。该组合物能够利用它们在碱性显影剂水溶液中的可溶性而在提供易用性的同时实现在 193 纳米的顶部反射控制。

1. 适合用作 193 纳米光刻法所用的顶部抗反射涂层的组合物,所述组合物包含具有芳族残基、且对 193 纳米辐射波长的折射率值 n 小于 1.5 的可溶于碱性水溶液的聚合物,所述顶部抗反射涂层能够溶于碱性显影剂水溶液中。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述芳族残基选自自由取代的或未取代的芳族残基或其组合组成的组。

3. 权利要求 2 的组合物,其中所述芳族残基独立地选自自由取代或未取代形式的稠合芳族残基、杂环芳族残基及其组合组成的组。

4. 权利要求 3 的组合物,其中所述芳族残基选自萘、噻吩及其组合组成的组。

5. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚合物进一步包含促进该组合物在碱性水溶液中的可溶性的残基。

6. 权利要求 5 的组合物,其中所述促进可溶性的残基选自自由羟基、磺酰胺基、N-羟基二羧基酰亚胺基、其它二羧基酰亚胺基、其它氨基和其它酰亚胺基组成的组。

7. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚合物进一步包含含氟残基。

8. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚合物进一步包含含硫的酸性残基。

9. 权利要求 1 的组合物,其中所述聚合物具有烯式骨架。

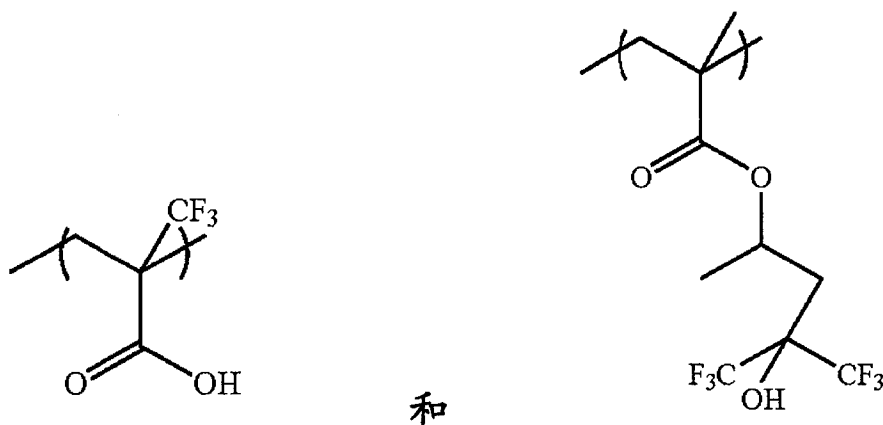
10. 权利要求 9 的组合物,其中所述聚合物包含选自自由乙烯基、丙烯酸酯 / 盐和甲基丙烯酸酯 / 盐及其组合组成的组的单体单元。

11. 权利要求 9 的组合物,其中所述芳族残基侧接在所述烯式骨架上。

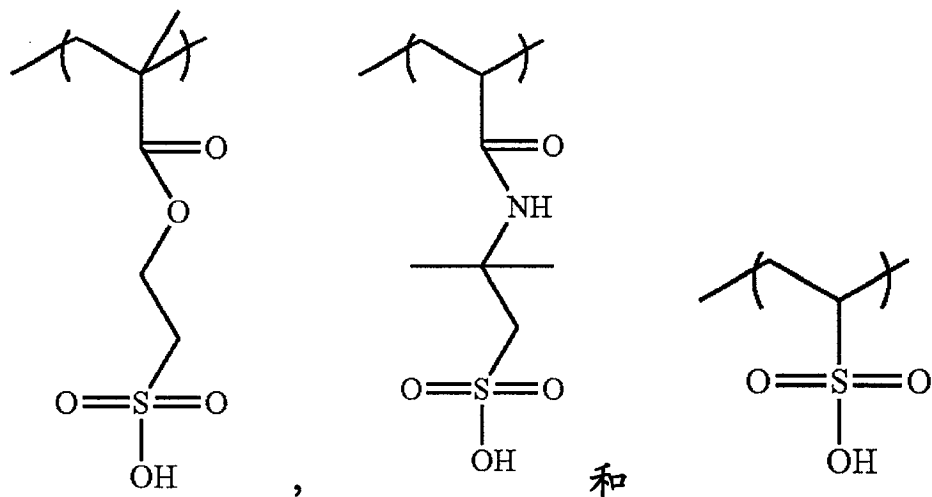
12. 权利要求 1 的组合物,其中所述折射率 n 为 1.4 或更小。

13. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物对 193 纳米的辐射波长具有 0.05 至 0.25 的消光系数 k 。

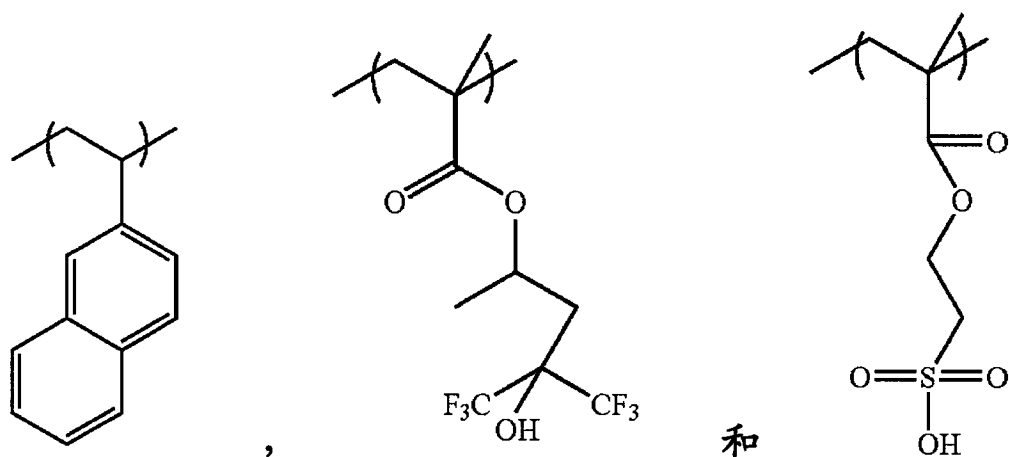
14. 权利要求 7 的组合物,其中所述聚合物包括至少一个具有选自自由下式所示结构组成的组的结构的单体单元:



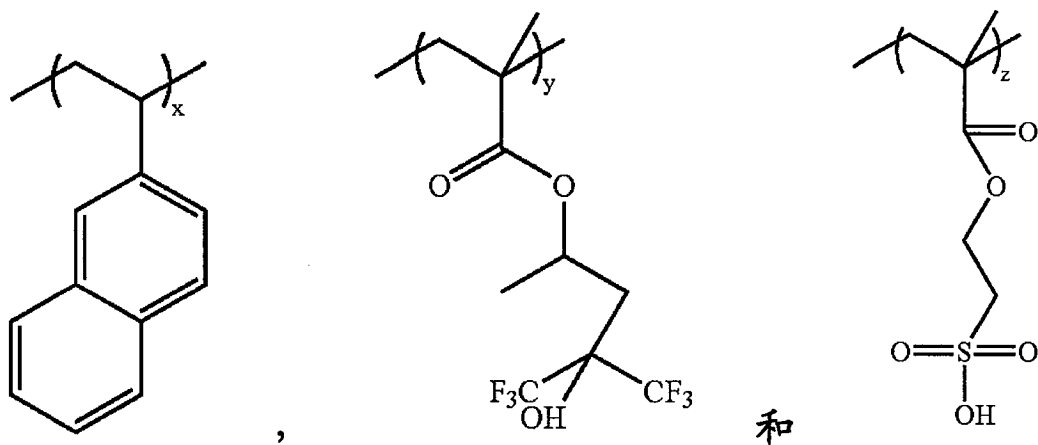
15. 权利要求 8 的组合物,其中所述聚合物包括至少一个具有选自自由下式所示结构组成的组的结构的单体单元:



16. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物含有下列单体单元:

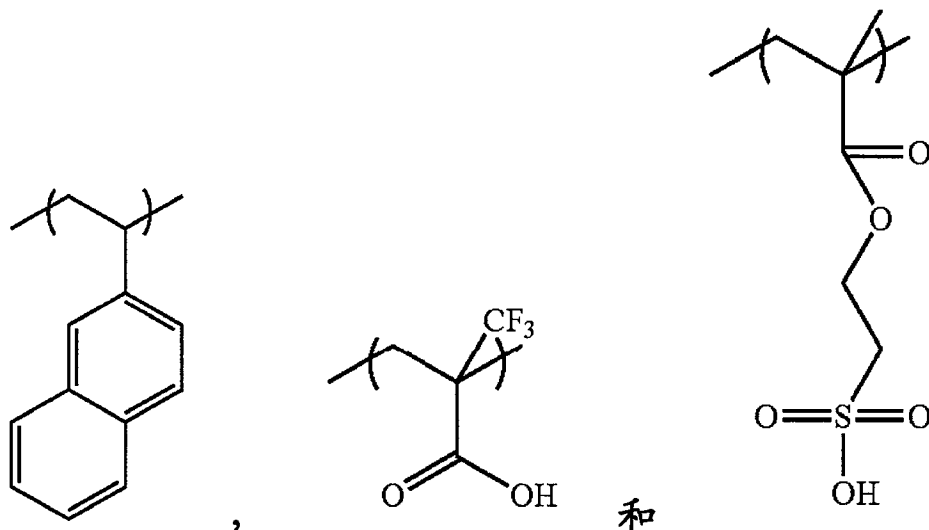


17. 权利要求 16 的组合物, 其中所述聚合物由下列单体单元构成:

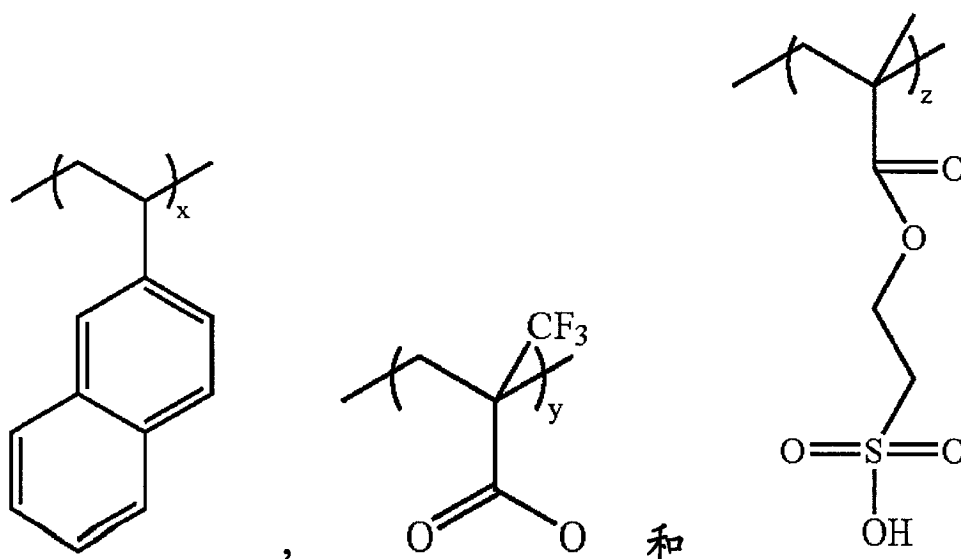


其中 x 为 35-65, y 为 20-65, 且 z 为 5-30。

18. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物含有下列单体单元:



19. 权利要求 18 的组合物, 其中所述聚合物由下列单体单元构成:



其中 x 为 25-60, y 为 30-70, 且 z 为 5-25。

20. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物具有 1500-50000 的重均分子量。

21. 在基底上形成图案状材料形状的方法, 所述方法包括:

- (a) 在基底上提供材料表面,
 - (b) 在所述材料表面上形成辐射敏感性抗蚀层,
 - (c) 在所述抗蚀层上形成顶部抗反射涂层, 所述抗反射涂层包含具有芳族残基、且对 193 纳米辐射波长的折射率值 n 小于 1.5 的可溶于碱性水溶液的聚合物,
 - (d) 使所述抗蚀层成图案地暴露在辐射下, 由此在所述抗蚀层中产生辐射曝光区域的图案,
 - (e) 选择性地去除部分所述抗蚀层和抗反射涂层, 以暴露出部分所述材料表面, 和
 - (f) 将所述材料的所述曝光部分蚀刻或离子注入, 由此形成所述图案状材料形状。
22. 权利要求 21 的方法, 其中所述辐射是波长为 193 纳米的紫外线辐射。
23. 权利要求 21 的方法, 其中所述材料层选自由电介质、金属和半导体组成的组。
24. 权利要求 21 的方法, 其中所述芳族残基独立地选自由取代或未取代形式的稠合芳族残基、杂环芳族残基及其组合组成的组。

25. 权利要求 21 的方法, 其中所述聚合物进一步包含促进组合物在碱性水溶液中的可溶性的残基。

26. 权利要求 25 的方法, 其中所述促进可溶性的残基选自由羟基、磺酰胺基、N-羟基二羧基酰亚胺基、其它二羧基酰亚胺基、其它氨基和其它酰亚胺基组成的组。

27. 权利要求 21 的方法, 其中所述聚合物进一步包含含氟残基。

28. 权利要求 21 的方法, 其中所述聚合物进一步包含含硫的酸性残基。

29. 权利要求 21 的方法, 其中所述聚合物具有烯式骨架。

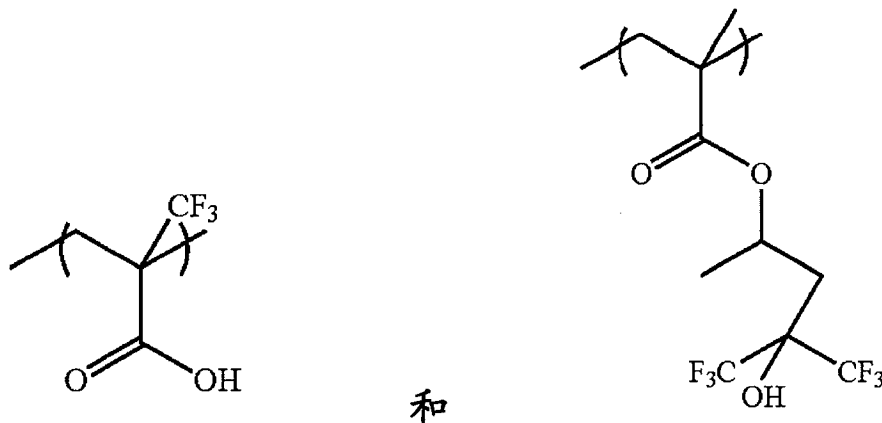
30. 权利要求 29 的方法, 其中所述聚合物包含选自由乙烯基、丙烯酸酯 / 盐和甲基丙烯酸酯 / 盐及其组合组成的组的单体单元。

31. 权利要求 29 的方法, 其中所述芳族残基侧接在所述烯式骨架上。

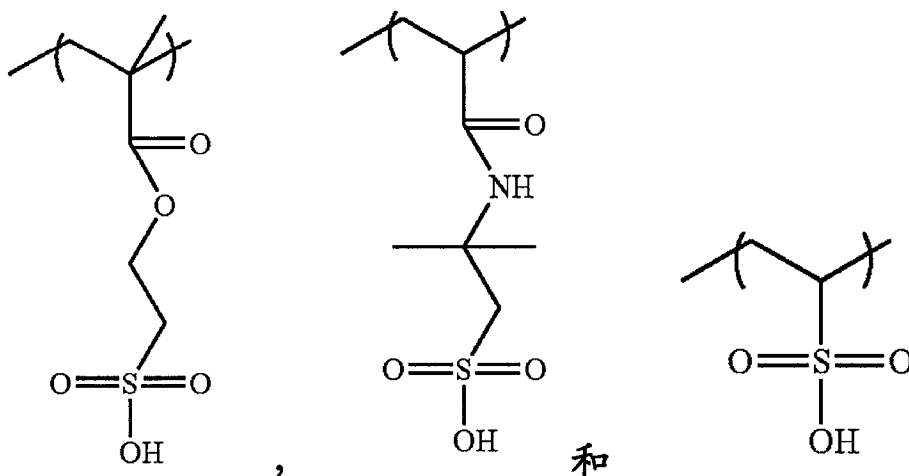
32. 权利要求 21 的方法, 其中所述折射率 n 为 1.4 或更小。

33. 权利要求 21 的方法, 其中所述抗反射涂层对 193 纳米的辐射波长具有 0.05 至 0.25 的消光系数 k 。

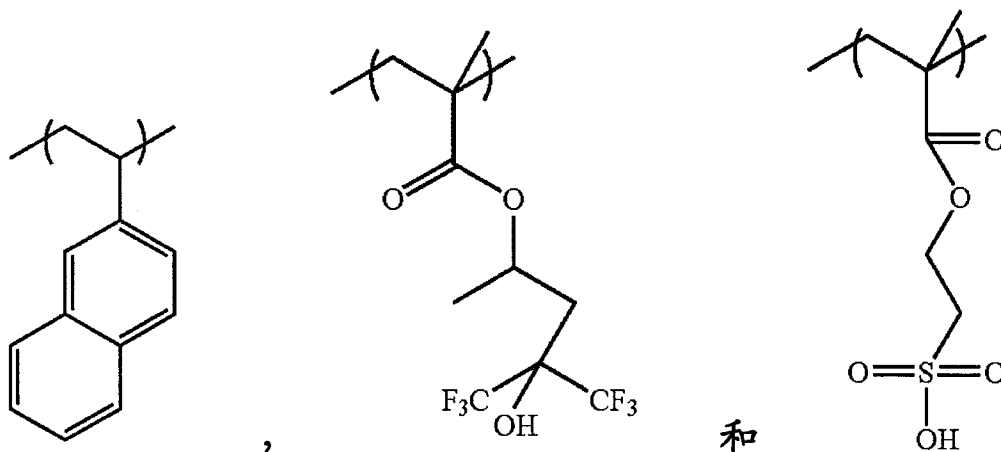
34. 权利要求 27 的方法, 其中所述聚合物包括至少一个具有选自由下式所示结构组成的组的结构的单体单元:



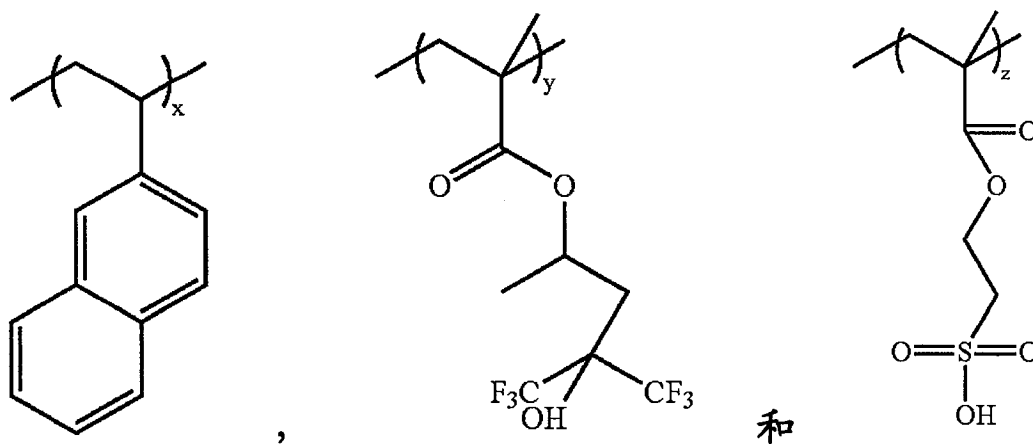
35. 权利要求 28 的方法, 其中所述聚合物包括至少一个具有选自由下式所示结构组成的组的结构的单体单元:



36. 权利要求 21 的方法, 其中所述聚合物含有下列单体单元:

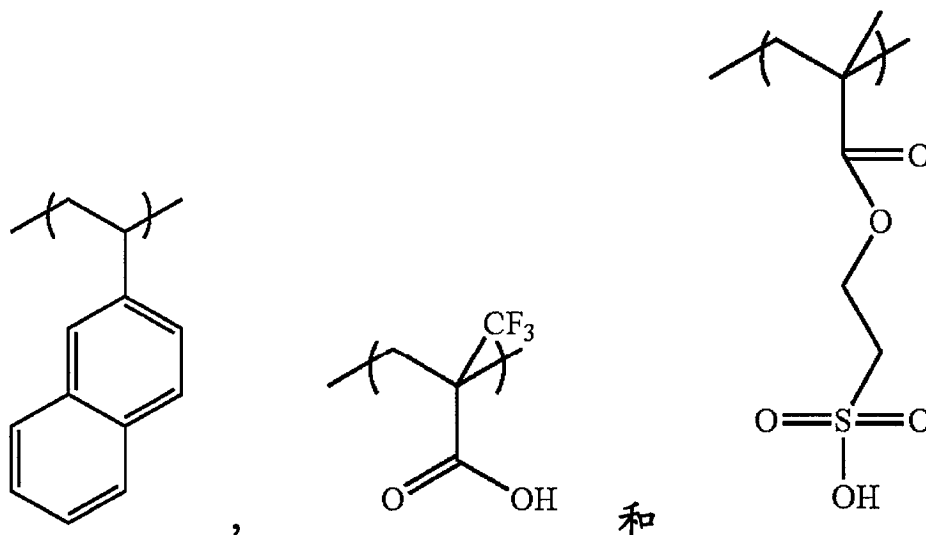


37. 权利要求 36 的方法,其中所述聚合物由下列单体单元构成:

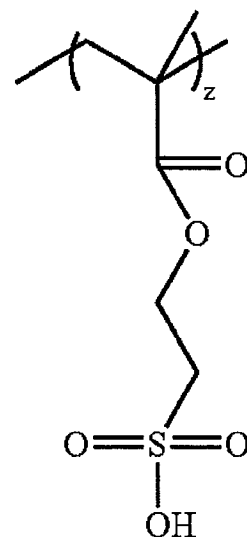
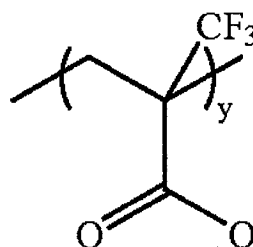
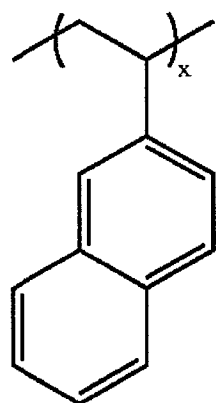


其中 x 为 35-65, y 为 20-65, 且 z 为 5-30。

38. 权利要求 21 的方法,其中所述聚合物含有下列单体单元:



39. 权利要求 38 的方法,其中所述聚合物由下列单体单元构成:



其中 x 为 25-60, y 为 30-70, 且 z 为 5-25。

40. 权利要求 21 的方法, 其中所述聚合物具有 1500-50000 的重均分子量。

在 193 纳米辐射波长具有低折射率的顶部抗反射涂料组合 物

[0001] 发明背景

[0002] 在微电子工业中以及在涉及微观结构构造的其它工业（例如，微型机械、磁阻磁头，等等）中，始终要求减小结构部件的尺寸。在微电子工业中，需要减小微电子器件的尺寸和 / 或为给定的芯片尺寸提供更大量的电路。

[0003] 有效的光刻技术对于减小部件尺寸是基本的。光刻技术不仅在直接于所需基底上形成图像方面，还在制造在这种成像过程中常用的掩模方面，都影响着微观结构的制造。典型的光刻法涉及通过使辐射敏感性抗蚀剂成图案地暴露在成像辐射下而形成图案状的抗蚀层。然后通过使曝光的抗蚀层与选择性去除部分抗蚀层的材料（通常是碱性显影剂水溶液）接触而使图像显影，以显示出所需图案。然后通过蚀刻所述图案状抗蚀层的开孔中的材料而使图案转移到下方材料上。在转移完成后，然后去除残留抗蚀层。

[0004] 对于许多光刻成像法，抗蚀剂图像的分辨率可能受到异常效应的限制，异常效应与折射率失配和成像辐射的不合意反射相关。为了解决这些问题，通常在抗蚀层与基底之间使用抗反射涂层（底部抗反射涂层或 BARC），和 / 或在抗蚀层与传送成像辐射的物理路径中的环境气氛之间使用抗反射涂层（顶部抗反射涂层或 TARC）。在干式光刻法中，例如干式 193 纳米光刻法（在辐射曝光步骤中不涉及浸渍液）中，环境气氛通常是空气。在浸渍光刻法中，环境气氛通常是水。

[0005] 抗反射涂料组合物的性能极大取决于其在相关成像辐射波长下的光学特性。可以在美国专利 6, 274, 295 中找到关于 TARC 通常所需的光学特性的一般论述。相关光学参数包括 TARC 的折射率、反射度和光密度。

[0006] 抗反射涂料组合物还必须在其与抗蚀层直接接触或紧邻使用的情况下和在整个光刻法（辐射、显影、图像转移等）中具有所需的物理和化学性能特性。因此，TARC 不应该过度干扰整个光刻法。非常理想的是，TARC 可以在图像显影步骤中去除，该步骤通常涉及在碱性显影剂水溶液中溶解一部分抗蚀剂。

[0007] 现有商业 TARC 组合物不具备高分辨率 193 纳米干式光刻法所需的光学性质及物理和化学性能特性的组合。例如，一些 TARC 组合物具有低于 1.5 的所需折射率，但不溶于碱性显影剂水溶液，由此导致额外的复杂性和需要单独的 TARC 去除步骤。另一些 TARC 组合物具有所需折射率，但具有与抗蚀剂的不利相互作用，从而导致所得抗蚀剂图像中的过度薄膜损失和对比度损失，或导致形成不需要的 T 形顶部结构。另一些 TARC 组合物在碱性显影剂水溶液中具有所需溶解度，但在 193 纳米下具有过高的折射率。

[0008] 因此，需要适用于干式 193 纳米光刻法中以便能够实现高分辨率光刻法的 TARC 组合物，尤其是在下方基底上的形貌上成像的情况下。

发明概要

[0009] 本发明包括新型抗反射涂料组合物，其可用作干式 193 纳米光刻法中的顶部抗反射涂料组合物。这些组合物提供了杰出的光学、物理和化学性能，其能够利用它们在碱性显

影剂水溶液中的可溶性而在提供易用性的同时实现在 193 纳米的顶部反射控制。该抗反射组合物的特征在于,对 193 纳米波长辐射的折射率 n 为大约 1.5 或更小,并且存在含有芳族残基、并可溶解在常用于使光刻图像显影的碱性含水显影剂水中的聚合物。本发明还包括使用这类光刻结构使基底上的下方材料层图案化的方法。

[0010] 一方面,本发明包括适合用作 193 纳米光刻法所用的顶部抗反射涂层的组合物,该组合物包含具有芳族残基、且对 193 纳米辐射波长的折射率值 n 小于大约 1.5 的可溶于碱性水溶液的聚合物。该聚合物优选进一步包括促进该组合物在碱性水溶液中的可溶性的残基。该聚合物优选具有烯式骨架。该聚合物优选进一步包括含氟残基。该聚合物优选进一步包括酸性硫残基。

[0011] 在另一方面,本发明包括在基底上形成图案状材料形状的方法,该方法包括:

[0012] (a) 在基底上提供材料表面,

[0013] (b) 在材料表面上形成辐射敏感性抗蚀层,

[0014] (c) 在抗蚀层上形成顶部抗反射涂层,本发明的抗反射涂层,

[0015] (d) 使抗蚀层成图案地暴露在辐射下,由此在抗蚀层中产生辐射曝光区域的图案,

[0016] (e) 选择性地去除部分抗蚀层和抗反射涂层,以暴露出部分材料表面,和

[0017] (f) 将所述材料的曝光部分蚀刻或离子注入,由此形成图案状材料形状。

[0018] 成像辐射优选为 193 纳米辐射,光刻法优选为干式光刻法。

[0019] 下文进一步详细论述本发明的这些和其它方面。

[0020] 发明详述

[0021] 本发明包括新型抗反射涂料组合物,其可用作干式 193 纳米光刻法中的顶部抗反射涂料组合物。这些组合物提供了杰出的光学、物理和化学性能,其能够利用它们在碱性显影剂水溶液中的可溶性而在提供易用性的同时实现在 193 纳米的顶部反射控制。该抗反射组合物的特征在于,对 193 纳米波长辐射的折射率 n 为大约 1.5 或更小,并且存在含有芳族残基、并可溶解在常用于使光刻图像显影的碱性含水显影剂中的聚合物。

[0022] TARC 的聚合物优选具有烯式骨架。更优选地,该聚合物含有乙烯基、丙烯酸酯/盐和/或甲基丙烯酸酯/盐单体单元。该聚合物的骨架优选不含不饱和碳键。

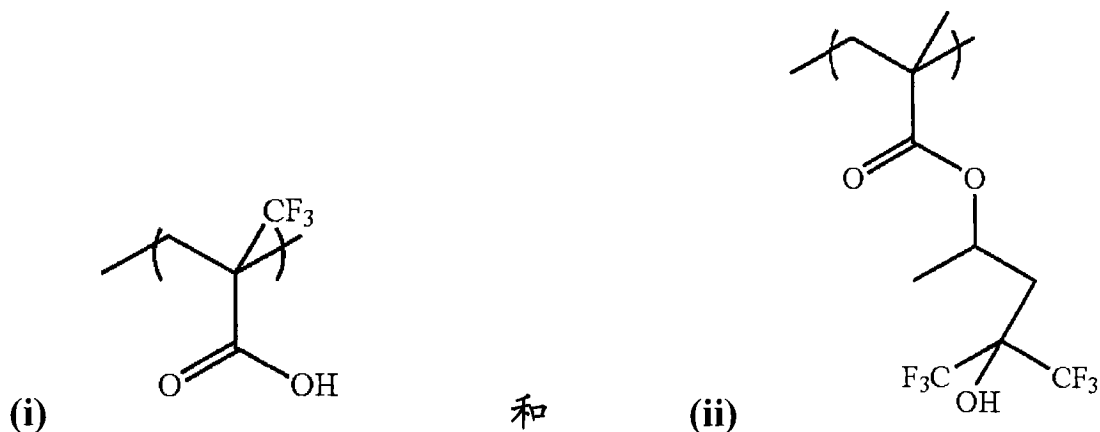
[0023] 该芳族残基优选独立地选自取代或未取代的芳族残基或其组合组成的组。更优选地,芳族残基选自取代或未取代形式的稠合芳族残基、杂环芳族残基及其组合组成的组。在取代形式中,该芳族残基可以含有连接的环结构。一些优选的芳族残基是萘和噻吩。含环状结构的取代萘的实例是二氢萘(即二氢萘基)和六氢萘(即六氢萘基)。该芳族残基优选作为侧基存在。聚合物中芳族残基的量优选足以将折射率 n 降至小于 1.5,更优选小于大约 1.4,最优选降至 1.3 至 1.4 的 n 值。尽管顶部抗反射涂层通常非常薄地施用,但仍优选要避免过多量的芳基,因为它会导致在 193 纳米的过多吸收。本发明的组合物优选对 193 纳米的辐射波长具有大约 0.05 至 0.25 的消光系数 k 。该聚合物优选含有大约 10 至 80 摩尔%具有芳族残基的单体单元,更优选大约 20-70 摩尔%,最优选大约 25-65 摩尔%。

[0024] 该聚合物优选进一步包括促进该组合物在碱性水溶液中的可溶性的部分。优选的促进可溶性的残基选自羟基、磺酰胺基、N-羟基二羧基酰亚胺基、其它二羧基酰亚胺基、其它氨基和其它酰亚胺基组成的组。该促进可溶性的残基优选包括在构成 TARC 聚合物的一些单体单元中。该促进可溶性的残基可以直接连接到芳族残基上,或可以连接到聚合物

的其它部分上。所需促进可溶性的官能团的量可以取决于芳族组分的疏水程度和所用芳族组分的量。在一个实例中,促进可溶性的官能团可以以具有羧酸残基的丙烯酸酯/盐或甲基丙烯酸酯/盐单体的形式提供。

[0025] 该聚合物优选进一步包括含氟残基。优选的含氟残基是三氟甲基。氟残基也可以作为芳族残基的一个或多个氢原子的氟原子取代基存在。氟残基也可以侧接在芳族残基上,或侧接在该聚合物的其它部分上。一些合适的含氟单体单元的实例具有下列结构之一。

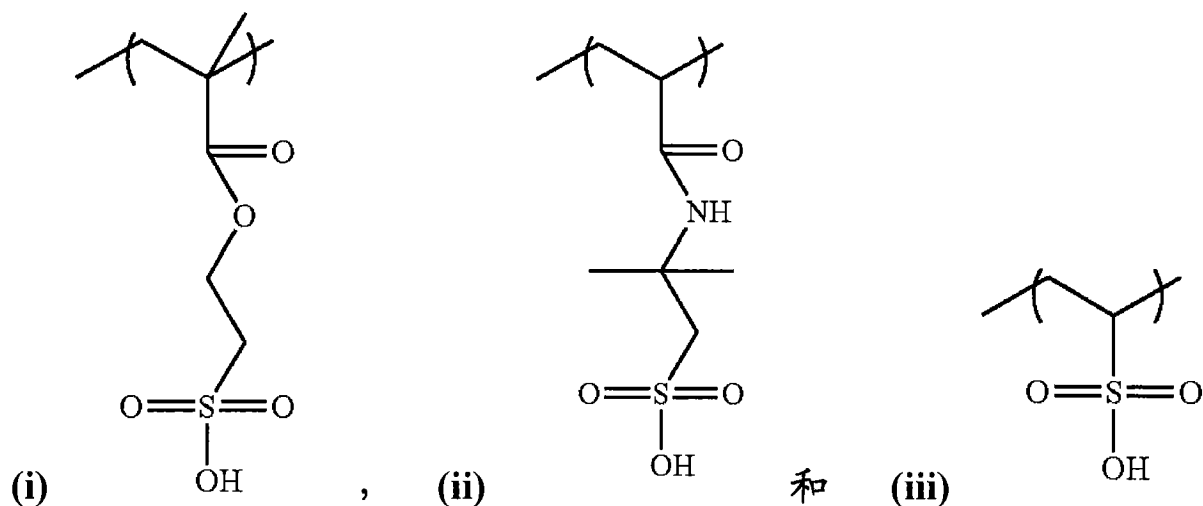
[0026]



[0027] 结构 (i), 三氟甲基甲基丙烯酸, 是更优选的含氟单体单元。也可以使用其它含氟结构。含氟单体单元的量优选为大约 10-90 摩尔%, 更优选大约 20-70 摩尔%, 最优选大约 30-60 摩尔%。

[0028] 该聚合物进一步优选包括酸性残基, 更优选酸性硫残基, 最优选磺酸残基。酸性残基可以直接连接到芳族残基上, 或可以侧接在该聚合物的其它部分上。具有磺酸残基的单体单元的实例是下列结构:

[0029]

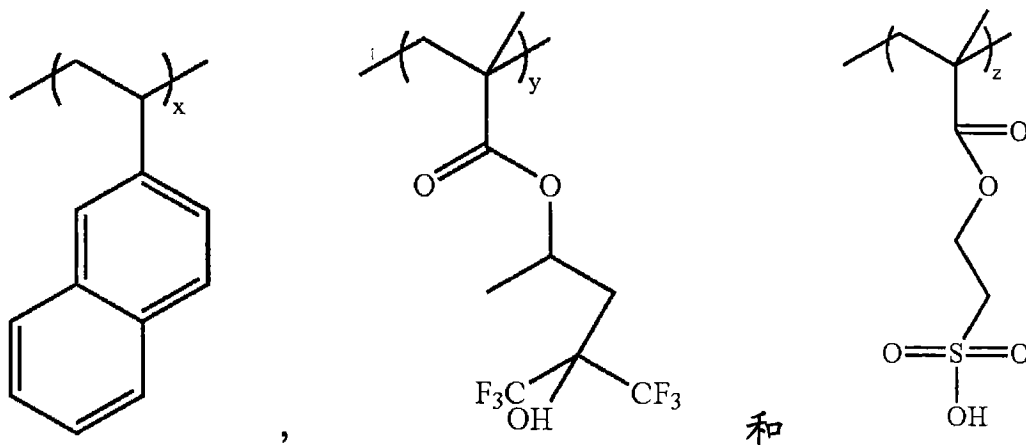


[0030] 其中结构 (i) 更优选。含硫单体单元的量优选为大约 3 至 40 摩尔%, 更优选大约 5-30 摩尔%。

[0031] 下面描述一些具体聚合物实施方案的实例。

[0032] 在第一实施方案中, 该聚合物含有下列单体单元:

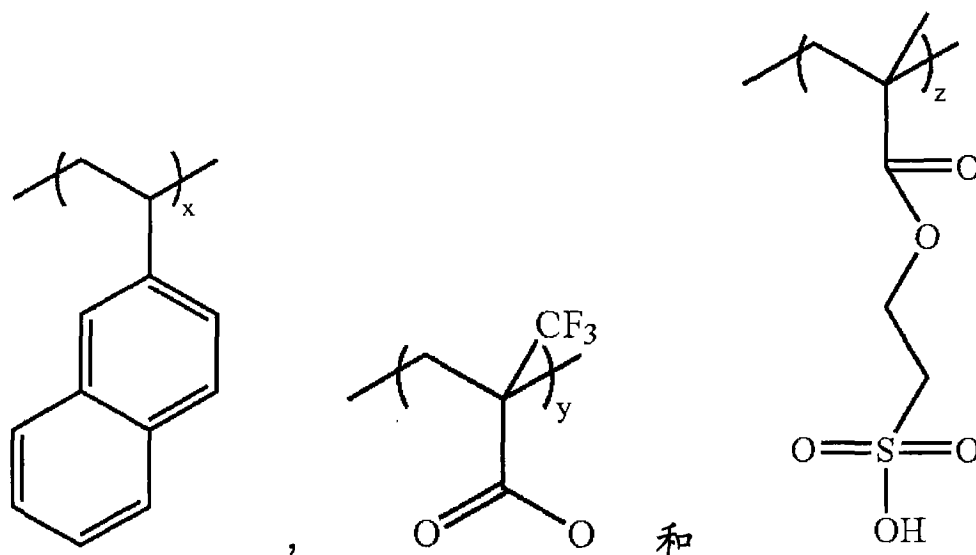
[0033]



[0034] 其中 x 、 y 和 z 大于 0。优选地, x 为大约 30-65, y 为大约 20-65, 且 z 为大约 5-30。优选地, 该实施方案的聚合物基本由这些单体单元构成。

[0035] 在第二实施方案中, 该聚合物含有下列单体单元:

[0036]



[0037] 其中 x 、 y 和 z 大于 0。优选地, x 为大约 25-60, y 为大约 30-70, 且 z 为大约 5-25。优选地, 该实施方案的聚合物基本由这些单体单元构成。一般而言, 第二实施方案比第一实施方案优选。

[0038] 本发明的聚合物优选具有至少大约 1000 的重均分子量, 更优选大约 1500-50000 的重均分子量。本发明的聚合物可以通过传统聚合技术使用市售和 / 或容易合成的单体制造。如果需要, 可以使用本发明的不同聚合物的掺合物, 或该组合物可以含有其它聚合物组分。但是, 一般而言, 本发明的 TARC 组合物的聚合物组分优选基本由本发明的聚合物构成。

[0039] 本发明的组合物可以进一步包含至少一种优选与下方抗蚀剂材料不混溶的溶剂。合适的溶剂包括但不限于: 水、1-丁醇、甲醇、乙醇、1-丙醇、乙二醇、1,20 丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-丙二醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、4-庚醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、2,4-二甲基-3-戊醇、3-乙基-2-戊醇、1-甲基环戊醇、2-甲基-1-己醇、2-甲基-2-己醇、2-甲基-3-己醇、3-甲基-3-己醇、4-甲基-3-己醇、5-甲基-1-己醇、5-甲基-2-己醇、5-甲

基-3-己醇、4-甲基环己醇、1,3-丙二醇、辛醇和癸烷。施用到基底上的组合物中溶剂的量优选足以实现大约 0.5-5 重量%的固含量。该组合物可以包括本领域中已知的表面活性剂或其它扩充剂。

[0040] 本发明包括在基底上形成图案状材料形状的方法，该方法包括：

[0041] (a) 在基底上提供材料表面，

[0042] (b) 在所述材料表面上形成辐射敏感性抗蚀层，

[0043] (c) 在所述抗蚀层上形成顶部抗反射涂层，本发明的抗反射涂层，

[0044] (d) 使抗蚀层成图案地暴露在辐射下，由此在抗蚀层中产生辐射曝光区域的图案，

[0045] (e) 选择性地去除部分抗蚀层和抗反射涂层，以暴露出部分材料表面，和

[0046] (f) 将该材料的曝光部分蚀刻或离子注入，由此形成图案状材料形状。

[0047] 半导体基底的材料层可以是金属导体层、陶瓷绝缘层、半导体层或其它材料，这取决于制造过程的阶段和为最终产品设定的所需材料。本发明的组合物尤其可用于在制造半导体基底上的集成电路中所用的光刻法。本发明的组合物在光刻法中产生集成电路器件中可用的图案状材料层结构，例如金属电线、触点或通孔用的孔、绝缘部件（例如波纹沟槽或浅沟槽隔离）、电容器结构的沟槽，晶体管的离子注入 Si 结构。

[0048] 本发明的 TARC 组合物优选显著降低基底对 193 纳米辐射的反射度。如果需要，可以在形成抗蚀层之前在基底上施用底部抗反射涂层。抗蚀剂优选可用 193 纳米紫外线辐射成像。在美国公开专利申请 20050153232A1 和 20040063024A1 和美国专利 6902874、6730452、6627391、6635401 和 6756180（它们公开的内容经此引用并入本文）中描述了合适的抗蚀剂材料的实例。通常，使用旋涂法或其它技术施用含溶剂的抗蚀剂组合物。然后优选加热（曝光前烘烤）具有抗蚀剂涂层的基底，以去除溶剂并提高抗蚀层的粘合力。曝光前烘烤优选进行大约 10 秒至 15 分钟，更优选大约 15 秒至 1 分钟。曝光前烘烤温度可以根据抗蚀剂的玻璃化转变温度而变。

[0049] 本发明的 TARC 组合物优选通过旋涂法直接施用到抗蚀层上。然后去除 TARC 组合物中的任何溶剂。TARC 层的厚度通常为大约 20-60 纳米。

[0050] 然后使抗蚀层成图案地暴露在所需辐射（例如 193 纳米紫外线辐射）下。通过位于抗蚀层上的掩模进行成图案的曝光。对于 193 纳米紫外线辐射，总曝光能优选为大约 100 毫焦耳/平方厘米或更少，更优选大约 50 毫焦耳/平方厘米或更少（例如 15-30 毫焦耳/平方厘米）。

[0051] 在所需的成图案地曝光后，通常烘烤抗蚀层以进一步完成酸催化反应并提高曝光图案的对比度。曝光后烘烤优选在大约 60-175℃、更优选在大约 90-160℃进行。曝光后烘烤优选进行大约 30 秒至 5 分钟。

[0052] 如果进行曝光后烘烤，那么在此之后，通过使抗蚀层与碱性水溶液接触而获得具有所需图案的抗蚀剂结构（显影），在使用正抗蚀剂的情况下，该碱性水溶液选择性溶解暴露在辐射下的抗蚀剂区域，或使用负抗蚀剂的情况下溶解未曝光区域。优选的碱性水溶液（显影剂）是氢氧化四甲铵水溶液。然后通常将基底上的所得光刻结构干燥以去除任何残留显影剂。在此步骤中，本发明的 TARC 也被显影剂溶解。

[0053] 然后可通过使用本领域已知的技术，用合适的蚀刻剂蚀刻，将图案从抗蚀剂结构转移到基底的下方材料的暴露部分上；该转移优选通过反应性离子蚀刻或通过湿蚀刻进

行。一旦发生所需的图案转移,可以使用传统剥除技术去除任何残留的抗蚀剂。或者,该图案可以通过离子注入法转移,以形成离子注入材料的图案。

[0054] 可使用本发明组合物的普通光刻法的实例公开在美国专利 4,855,017、5,362,663、5,429,710、5,562,801、5,618,751、5,744,376、5,801,094、5,821,469 和 5,948,570 中,这些专利公开的内容经此引用并入本文。在 Wayne Moreau, Plenum Press(1988) 的“Semiconductor Lithography, Principles, Practices, 和 Materials”的第 12 和 13 章中描述了图案转移法的其它实例,其公开的内容经此引用并入本文。应该理解的是,本发明不限于任何具体光刻技术或装置结构。

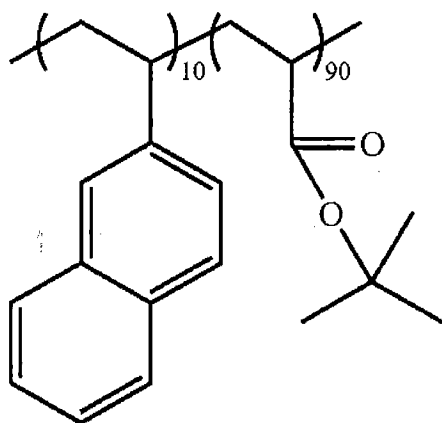
[0055] 通过下列实施例进一步描述本发明。本发明不限于实施例的具体细节。

[0056] 实施例 1

[0057] 合成 2- 乙烯基萘与丙烯酸叔丁酯的共聚物 (PVNTBA1(10/90))

[0058] 将 0.77 克 2- 乙烯基萘、5.77 克丙烯酸叔丁酯和 0.41 克 2,2'- 偶氮双(2- 甲基丙腈)(AIBN) 引发剂溶解在 30 克四氢呋喃(THF) 中,并装入 3 颈烧瓶中。然后将该系统用 N_2 吹扫 30 分钟,然后将温度升至 70℃。反应在 N_2 下在 70℃ 进行过夜。然后使该溶液在 1000 毫升去离子(DI) 水中沉淀。将沉淀的固体溶解在 ~ 35 克丙酮中,并在 1000 毫升 DI 水中再沉淀。收集聚合物并在真空炉中在 65℃ 下干燥过夜。收率为 81% 具有下示结构的 PVNTBA1(10/90) :

[0059]

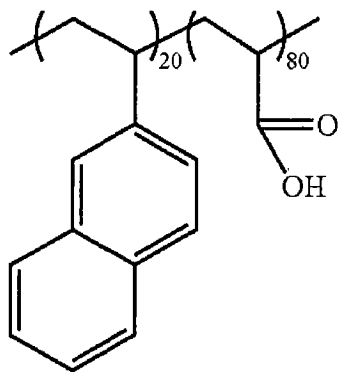


[0060] 实施例 2

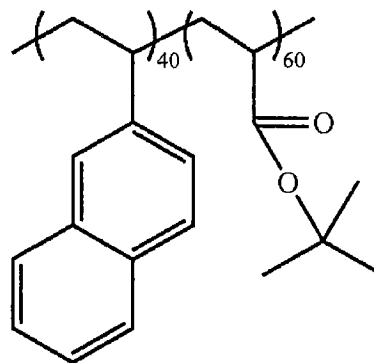
[0061] 合成 2- 乙烯基萘与丙烯酸叔丁酯的共聚物 (PVNTBA2(20/80)) 和 (PVNTBA3(40/60))

[0062] 使用与上述实施例 1 中所述相同的程序合成具有不同的 2- 乙烯基萘与丙烯酸叔丁酯比率的两种共聚物,但加入反应混合物中的反应物的量不同。为了合成 PVNTBA2(20/80) :将 1.54 克 2- 乙烯基萘、5.13 克丙烯酸叔丁酯和 0.41 克 AIBN 引发剂溶解在 30 克 THF 中;而对于 PVNTBA3(40/60) :将 3.08 克 2- 乙烯基萘、3.85 克丙烯酸叔丁酯和 0.41 克 AIBN 引发剂溶解在 30 克 THF 中。PVNTBA2(20/80) 的收率为 84%,而 PVNTBA3(40/60) 的收率为 65%。这些聚合物的结构如下所示 :

[0063]



PVNTBA2(20/80)



PVNTBA3(40/60)

[0064] 实施例 3

[0065] 2- 乙烯基萘与丙烯酸叔丁酯的共聚物的光学性质

[0066] 将实施例 1 和 2 中合成的各聚合物溶解在丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 中, 以获得溶液中 5 重量% 的固体。将各配制的溶液旋涂在硅片上, 然后在电热板上在 110℃ 烘烤 60 秒。然后用 J. A. Woollam Co. Inc. 制造的 VB-250 VASE Ellipsometer 测量 n 和 k 值。测得的薄膜对 193 纳米辐射的光学性质显示在下表中。

[0067]

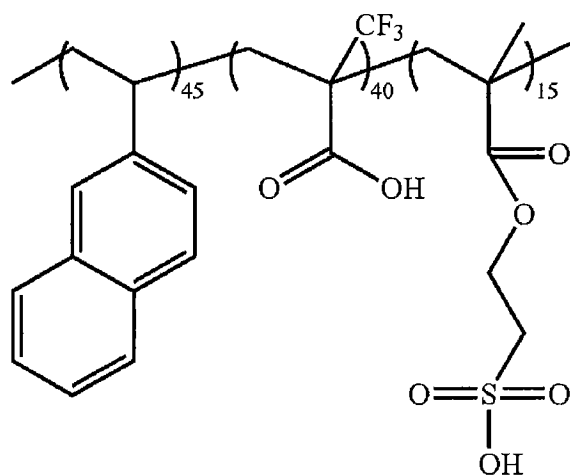
样品	聚合物组成	在 193 纳米的 n	在 193 纳米的 k
1	PVNTBA1 (10/90)	1.570	0.022
2	PVNTBA2 (20/80)	1.533	0.047
3	PVNTBA3 (40/60)	1.391	0.132

[0068] 实施例 4

[0069] 合成 2- 乙烯基萘、2-(三氟甲基) 丙烯酸与甲基丙烯酸 2- 磺乙基酯的三元共聚物 (PVNTFASM(45/40/15))

[0070] 在配有冷凝器、温度计、氮入口和磁搅拌棒的圆底烧瓶中加入下列物质: 2- 乙烯基萘单体 (1.237 克, 0.00803 摩尔)、2-(三氟甲基) 丙烯酸单体 (1.0 克, 0.00719 摩尔)、甲基丙烯酸 2- 磺乙基酯 (0.519 克, 0.002678 摩尔)、AIBN (0.176 克, 单体总摩尔数的 6%)、1- 十二烷硫醇 (0.108 克, 单体总摩尔数的 3%) 和 ~ 10 克 THF。将反应混合物在室温下搅拌并用 Ar 流体鼓泡 45 分钟, 然后启动加热罩。反应在惰性氩气氛下在 70℃ 进行过夜。然后将反应溶液冷却至室温并在己烷中沉淀。收集固体并在真空炉中在 60℃ 干燥过夜。收率为 89%。由 4- 甲基 -2- 戊醇溶液旋涂该聚合物, 并在加热板上在 90℃ 烘烤 60 秒。所得薄膜表现出 1.377 的 n 值和 0.155 的 k 值。下面显示聚合物的结构:

[0071]



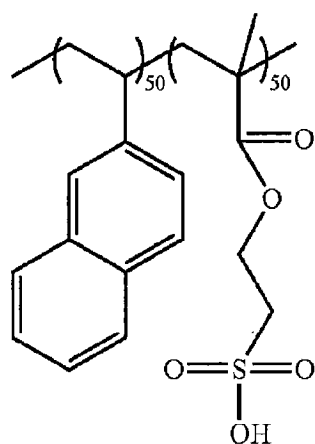
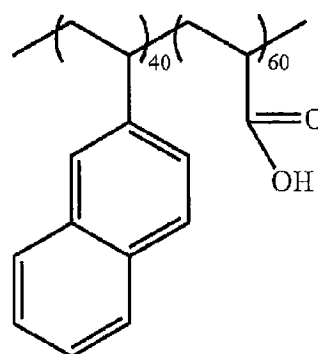
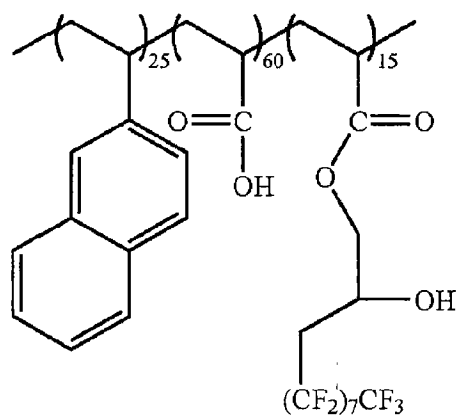
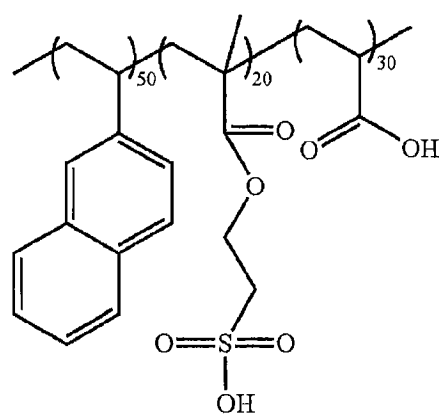
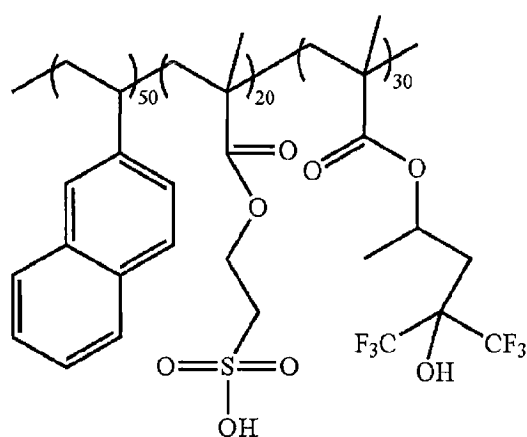
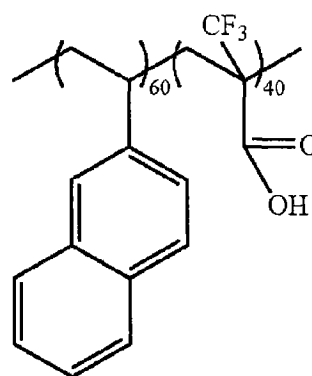
PVNTFASM(45/40/15)

[0072] 实施例 5

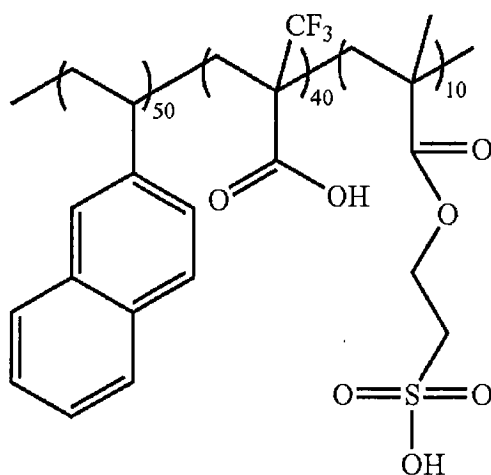
[0073] 合成的 n 值低于 1.5 的一些其它聚合物

[0074] 用实施例 1 或实施例 4 中所述的方法合成包含不同量的各种单体的几种所选聚合物,然后用实施例 3 中所述的方法测量。它们如下所示表现出 n 值 < 1.5 的光学性质。

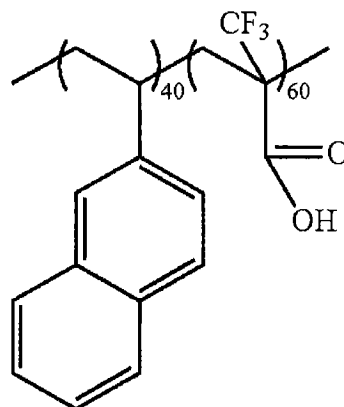
[0075]

 $n = 1.483, k = 0.119$ **TARC-P1** $n = 1.374, k = 0.171$ **TARC-P2** $n = 1.404, k = 0.118$ **TARC-P3** $n = 1.417, k = 0.147$ **TARC-P4** $n = 1.432, k = 0.103$ **TARC-P5** $n = 1.339, k = 0.185$ **TARC-P6**

[0076]



$$n = 1.340, k = 0.179$$

TARC-P7

$$n = 1.395, k = 0.160$$

TARC-P8

[0077] 实施例 6

[0078] 酸性残基对抗蚀剂图像构型的影响

[0079] 在三个含 AR40 的 300 毫米硅片上旋涂一种商业 193 纳米抗蚀剂, 来自 JSR 公司的 AR1570J, 并在 130℃ 烘烤 60 秒。所得抗蚀剂薄膜为大约 240 纳米厚。通过将上述实施例 5 中合成的 TARC-P3 和 TARC-P5 聚合物溶解在 1-丁醇中, 制备两种 1.1 重量% TARC 溶液。然后将各溶液旋涂在一个涂有抗蚀剂的硅片上, 并在电热板上在 90℃ 烘烤 60 秒。留下没有任何 TARC 的晶片作为对照物。两个涂布硅片上的 TARC 薄膜为大约 30 纳米厚。在 NA 为 0.75 的 ASML PAS 5500/1200 193 纳米光刻工具上, 使用衰减相移动掩模 (attPSM) 进行光刻曝光。在曝光后, 将抗蚀剂在 125℃ 烘烤 90 秒, 然后用 0.263N TMAH 显影 60 秒。SEM 图像显示出在 TARC-P3 硅片的抗蚀剂图像上的一些表皮。TARC-P5 硅片的抗蚀剂图像与对照硅片的相比顶部更圆。对于在相同剂量下印刷的略微松弛的 245 纳米间距图案 (在 Cr 上的 118L245P) 中的指标 80 纳米线, TARC-P5 的抗蚀剂图像的线宽为 91.48 纳米, 相比之下, 对照物的为 77.01 纳米。

[0080] 实施例 7

[0081] 波动降低评测

[0082] 将实施例 4 中合成的 PVNTFASM(45/40/15) 溶解在 4-甲基-2-戊醇中以产生 1.2 重量% 固含量。然后将该溶液作为 TARC 旋涂在抗蚀剂之上, 并在电热板上在 90℃ 烘烤 60 秒以降低临界尺寸 (CD) 波动。在实验性 193 纳米抗蚀剂 (其旋涂在 HMDS 预涂硅片上, 没有 TARC) 上获得 CD 波动曲线。观察到 > 50% 的波动幅度。然后使用 27 纳米厚 PVNFASM(45/40/15) 聚合物薄膜作为抗蚀剂上的 TARC, 在相同厚度范围 (150 纳米-240 纳米) 的相同抗蚀剂上产生 CD 波动曲线。获得 < 8% 的波动幅度。波动幅度的这种降低体现了本发明的组合物提供的显著抗反射性能。