



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1930524 B

(45) 授权公告日 2012.07.18

(21) 申请号 200580007583. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005.03.08

G03F 7/09 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

(30) 优先权数据

10/796, 376 2004.03.09 US

10/875, 596 2004.06.24 US

11/044, 305 2005.01.27 US

(56) 对比文件

JP 特开 2000-305269 A, 2000.11.02, 权利要求 1, 说明书 0008-0044 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

审查员 张中青

2006.09.08

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/IB2005/000627 2005.03.08

(87) PCT 申请的公布数据

W02005/088397 EN 2005.09.22

(73) 专利权人 AZ 电子材料美国公司

地址 美国新泽西

(72) 发明人 F·M·霍利亨 R·R·达美尔

A·R·罗马诺 R·萨卡穆里

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 10 页

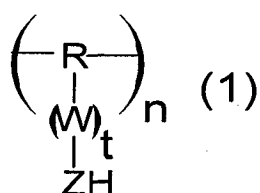
(54) 发明名称

使具有面涂层的深紫外线光致抗蚀剂成像的方法及其材料

(57) 摘要

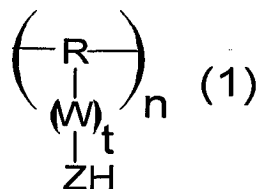
本发明涉及使用优选深紫外线 (uv) 浸渍光刻使具有面涂层的优选深 uv 光致抗蚀剂成像的方法。本发明进一步涉及包含具有至少一种可电离基团的聚合物的阻隔涂层组合物, 该可电离基团具有约 -9 到约 11 的 pKa。本发明还涉及使具有 (面) 阻隔涂层的光致抗蚀剂成像以防止该光致抗蚀剂受环境污染物污染的方法。

1. 使光致抗蚀剂成像的方法,其包括以下步骤:
 - a) 在衬底上形成光致抗蚀剂的涂层;
 - b) 在该光致抗蚀剂上方由阻隔涂料溶液形成阻隔涂层,其中该阻隔涂料包含烷基醇或羧酸酯溶剂和包含可电离基团的聚合物,并且该可电离基团的 pKa 为 -9 到 11;
 - c) 使用浸渍光刻成像式曝光该光致抗蚀剂和该阻隔涂层,另外其中该浸渍光刻包括在该阻隔涂层和曝光设备之间的浸渍液体;和
 - d) 用碱性水溶液将该光致抗蚀剂的涂层和该阻隔涂层显影。
2. 权利要求 1 的方法,其中该阻隔涂层不溶于浸渍液体。
3. 权利要求 1 的方法,其中该浸渍液体包含水。
4. 权利要求 1 的方法,其中该阻隔涂层可溶于碱性水溶液。
5. 权利要求 1 的方法,其中光致抗蚀剂对 150nm 和 450nm 之间的曝光波长敏感。
6. 权利要求 1 的方法,其中该聚合物具有以下结构



其中, R 是聚合物骨架, W 是间隔基团, ZH 是可电离基团, 和 $t = 0-5$ 。

7. 权利要求 6 的方法,其中 R 选自多环聚合物骨架、单环骨架、线性脂族骨架、支化脂族骨架、芳族骨架、氟化烷基骨架和它们的混合物。
8. 权利要求 6 的方法,其中 ZH 选自其中 $n = 1-8$ 的 $-\text{C}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2\text{OH}$ 、 $-\text{PhOH}$ 、 $(\text{SO}_2)_2\text{NH}$ 、 $(\text{SO}_2)_3\text{CH}$ 、 $(\text{CO})_2\text{NH}$ 、 SO_3H 、 PO_3H 和 CO_2H 。
9. 权利要求 1 的方法,其中该阻隔涂料进一步包含光活性化合物。
10. 权利要求 1 的方法,其中烷基醇具有结构 $\text{HOC}_n\text{H}_{2n+1}$, 其中 n 为 3-12。
11. 权利要求 1 的方法,其中步骤 b) 中包含在阻隔涂料中的溶剂进一步包含结构为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 的正烷烃溶剂,其中 n 为 3-12。
12. 权利要求 1 的方法,其中碱性水溶液包含氢氧化四甲基铵。
13. 采用浸渍光刻成像的光致抗蚀剂用的阻隔涂料溶液,其中该阻隔涂料包含烷基醇溶剂和包含可电离基团的聚合物,另外其中该可电离基团的 pKa 为 -9 到 11,该阻隔涂料在将光致抗蚀剂成像过程中可用碱性水溶液显影。
14. 权利要求 13 的阻隔涂料溶液,其中聚合物具有以下结构



其中, R 是聚合物骨架, W 是间隔基团, ZH 是可电离基团, 和 $t = 0-5$ 。

15. 权利要求 14 的阻隔涂料溶液,其中 R 选自多环聚合物骨架、单环骨架、线性脂族骨架、支化脂族骨架、芳族骨架、氟化烷基骨架和它们的混合物。
16. 权利要求 14 的阻隔涂料溶液,其中 ZH 选自其中 $n = 1-8$ 的 $-\text{C}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2\text{OH}$ 、 $-\text{PhOH}$ 、

(SO₂)₂NH、(SO₂)₃CH、(CO)₂NH、SO₃H、PO₃H 和 CO₂H。

17. 权利要求 13 的阻隔涂料溶液,其中溶剂选自结构为 HOC_nH_{2n+1} 的烷基醇,其中 n 为 3-7。

18. 权利要求 13 的阻隔涂料溶液,其中溶剂进一步包含结构为 C_nH_{2n+2} 的正烷烃溶剂,其中 n 为 3-7。

19. 权利要求 13 的阻隔涂料溶液,进一步包含光活性化合物。

20. 使深 UV 光致抗蚀剂成像以防止环境碱污染的方法,其包括以下步骤:

a) 在衬底上形成光致抗蚀剂的涂层;

b) 在该光致抗蚀剂上方由阻隔涂料溶液形成阻隔涂层,其中阻隔涂料包含烷基醇或羧酸酯溶剂和包含可电离基团的聚合物,并且该可电离基团的 pKa 为 -9 到 11;

c) 在气体环境中成像式曝光该光致抗蚀剂和该阻隔涂层;和,

d) 用碱性水溶液将该光致抗蚀剂的涂层和该阻隔涂层显影;

此外,其中该阻隔涂料溶液包含聚合物和溶剂组合物,该聚合物包含至少一种具有酸性氟醇基团的单元。

21. 权利要求 20 的方法,其中聚合物具有小于 9 的 pKa。

22. 权利要求 20 的方法,其中阻隔涂料溶液进一步包含光活性化合物。

23. 权利要求 20 的方法,其中曝光步骤在空气下进行。

24. 权利要求 20 的方法,其中曝光是在 193nm 或 157nm 下进行。

25. 权利要求 20 的方法,其中碱性水溶液包含氢氧化四甲基铵。

26. 权利要求 20 的方法,其中溶剂选自醇、烷烃和羧酸酯。

使具有面涂层的深紫外线光致抗蚀剂成像的方法及其材料

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请是 2004 年 6 月 24 日提交的序列号为 10/875,596 的美国专利申请的部分继续申请,所述序列号为 10/875,596 的美国专利申请是 2004 年 3 月 9 日提交的序列号为 10/796,376 的美国专利申请的部分继续申请,这些申请的内容在此引入作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及使用深紫外线 (uv) 浸渍光刻技术使具有面涂层的深 uv 光致抗蚀剂成像的方法。本发明进一步涉及包含具有至少一个可电离基团的聚合物的面涂层组合物,该可电离基团具有约 -9 到约 11 的 pK_a 。本发明还涉及使具有面阻隔涂层的深紫外线光致抗蚀剂成像的方法,所述面阻隔涂层用以防止该光致抗蚀剂当在空气或其它气体中进行曝光时受到环境污染。

背景技术

[0004] 光致抗蚀剂组合物用于缩微光刻 (microlithography) 工艺中用于制造微型化电子元件,例如用于计算机芯片和集成电路的制造中。通常,在这些工艺中,首先将光致抗蚀剂组合物的薄涂膜施加于衬底上,例如用于制造集成电路的硅晶片上。然后烘烤该经涂覆的衬底以蒸发光致抗蚀剂组合物中的任何溶剂和将涂层固定到衬底上。已涂覆在衬底上的光致抗蚀剂接下来经受在辐射下的成像式曝光。

[0005] 该辐射曝光导致涂覆表面的曝光区域中发生化学转变。目前,可见光、紫外 (UV) 光、电子束和 X 射线辐射能量是缩微光刻工艺中普遍使用的辐射类型。在这一成像式曝光之后,用显影剂溶液处理该涂覆的衬底以溶解和除去光致抗蚀剂的已辐射曝光的区域或未曝光的区域。

[0006] 半导体器件的微型化的趋势已经导致使用对越来越低的辐射波长敏感的新型光致抗蚀剂,并且还导致使用复杂的多级系统以克服与这种微型化相关的困难。

[0007] 正性作用光致抗蚀剂当它们在辐射下进行成像式曝光时会使得该光致抗蚀剂组合物受辐射曝光的那些区域变得更加可溶于显影剂溶液,而没有曝光的那些区域保持相对不可溶于该显影剂溶液。因此,用显影剂对曝光的正性作用光致抗蚀剂的处理使得涂层的曝光区域被除去和在光致抗蚀剂涂层中形成正像。再次暴露出位于下方的表面的所需部分。

[0008] 负性作用光致抗蚀剂当它们在辐射下进行成像式曝光时,会使得该光致抗蚀剂组合物受辐射曝光的那些区域变得不可溶于显影剂溶液,而没有曝光的那些区域保持相对可溶于该显影剂溶液。因此,用显影剂对未曝光的负性作用光致抗蚀剂的处理使得涂层的未曝光区域被除去和在光致抗蚀剂涂层中形成负像。再次暴露出位于下方的表面的所需部分。

[0009] 光致抗蚀剂分辨率定义为在曝光和显影之后可由该抗蚀剂组合物以高图像边缘锐度从光掩模转印到衬底上的最小特征。目前,在许多制造应用的前沿中,数量级小于 100nm 的光致抗蚀剂分辨率是必要的。此外,几乎总是希望已显影的光致抗蚀剂壁面轮廓接近垂直于衬底。抗蚀剂涂层的已显影和未显影区域之间的这样的划界转变成掩模图像到衬

底上的精确图案转印。随着朝着微型化的努力减小了器件上的临界尺寸,这变得更加关键。

[0010] 对短波长(约 100nm 到约 300nm)敏感的光致抗蚀剂经常用在需要亚半微米几何尺寸的场合。包含非芳族聚合物,光酸产生剂,任选的溶解抑制剂,和溶剂的光致抗蚀剂是尤其优选的。

[0011] 高分辨率、化学放大的、深紫外线(100-300nm)正和负性色调光致抗蚀剂是可以得到的,用于将具有小于四分之一微米的几何尺寸的图像形成图案。迄今为止,存在三种主要的在微型化中提供显著推进作用的深紫外线(uv)曝光技术,并且这些技术使用发射在 248nm、193nm 和 157nm 下的辐射的激光器。用于 248nm 的光致抗蚀剂通常基于取代的聚羟基苯乙烯和它的共聚物,例如在 US4,491,628 和 US5,350,660 中描述的那些。另一方面,在 200nm 以下曝光的光致抗蚀剂需要非芳族聚合物,因为芳族化合物在该波长下是不透明的。US5,843,624 和 GB2320718 公开了可用于 193nm 曝光的光致抗蚀剂。通常,含有脂环族烃的聚合物用于在 200nm 以下曝光的光致抗蚀剂。出于许多原因,将脂环族烃引入该聚合物中,主要因为它们具有相对较高的碳/氢比,其改进耐蚀刻性,它们还提供在低波长下的透明性且它们具有相对较高的玻璃化转变温度。US5,843,624 公开了通过马来酸酐和不饱和环状单体的自由基聚合获得的光致抗蚀剂用聚合物,但是马来酸酐的存在使得这些聚合物在 157nm 下的透明性不足。

[0012] 在 157nm 下敏感的且基于具有侧挂氟醇基团的氟化聚合物的两种基本类别的光致抗蚀剂已知在该波长下是基本透明的。一种类别的 157nm 氟醇光致抗蚀剂衍生自含有诸如氟化降冰片烯之类的基团的聚合物,并且使用金属催化的聚合或自由基聚合而与其它诸如四氟乙烯之类的透明单体均聚或共聚(Hoang V. Tran 等人, *Macromolecules* 35, 6539, 2002, WO 00/67072, 和 WO 00/17712)。通常,这些材料提供较高的吸光度,但是由于它们高的脂环族物质含量而具有良好的耐等离子蚀刻性。最近,描述了一种类别的 157nm 氟醇聚合物,其中该聚合物骨架衍生自诸如 1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯的不对称二烯的环化聚合(Shun-ichi Kodama 等人, *Advances in Resist Technology and Processing XIX*(抗蚀剂技术与加工进展 XIX), *Proceedings of SPIE*, 第 4690 卷, 第 76 页, 2002; WO 02/065212), 或氟二烯与烯烃的共聚(WO 01/98834-A1)。这些材料提供在 157nm 下可接受的吸光度,但由于它们与该氟代降冰片烯聚合物相比具有更低的脂环族物质含量,而具有更低的耐等离子蚀刻性。这两类聚合物经常可加以共混来提供第一种聚合物类型的高耐蚀刻性和第二种聚合物类型在 157nm 下的高透明性之间的平衡。

[0013] 为了进一步改进光致抗蚀剂的分辨率和焦深,浸渍光刻是最近用于拓宽深 uv 光刻成像的分辨率限度的技术。在干法光刻成像的传统方法中,空气或某些其它低折光指数气体位于透镜和晶片平面之间。这一折光指数方面的急剧变化导致在该透镜边缘处的射线经历全内反射而不会传播到晶片上(图 1)。在浸渍光刻中,流体存在于物镜和晶片之间,使得高阶光能够参与在晶片平面上的成像。用这样的方式,该光学透镜(NA)的有效数值孔径可增加到大于 1,其中 $NA_{\text{浸}} = n_i \sin \theta$, 其中 $NA_{\text{浸}}$ 是采用浸渍光刻的数值孔径, n_i 是浸渍液体的折光指数和 $\sin \theta$ 是该透镜的孔径张角。增加透镜和光致抗蚀剂之间的介质的折光指数允许获得更大的分辨能力和焦深。这又引起在 IC 器件的制造中更大的工艺宽容度。浸渍光刻方法在 'Immersion liquids for lithography in deep ultraviolet', Switkes 等人, 第 5040 卷, 第 690-699 页, *Proceedings of SPIE* 中进行了描述,并在此引入作为参考。

[0014] 对于 193nm 和 248nm 和更高波长的浸渍光刻而言,水具有足够的固有透明性,使得它可用作浸渍流体。另选地,若希望更高的 NA,水的折光指数可通过用 UV 透明溶质进行掺杂而提高。然而,对于 157nm 光刻而言,水的高吸光度使得它不适合作为浸渍流体。目前,某些低聚氟化醚溶剂已用作适合的浸渍流体。

[0015] 浸渍光刻中一个重要的关注因素是来自光致抗蚀剂膜的组分萃取进入浸渍流体中。这些组分可以是在曝光之前存在于膜中的组分(例如基础添加剂、光酸产生剂、溶剂、溶解抑制剂、增塑剂、流平剂)或在曝光期间或曝光之后不久存在于膜中的组分(例如光酸、光酸产生剂、光致碎片、来自聚合物或其它添加剂的断裂碎片、光酸和基础添加剂的盐)。这些材料的萃取由于以下两个原因而受到关注:首先,它可能有害地影响抗蚀剂特性,第二个原因是由于被萃取组分在浸渍流体中的光化反应导致 UV 吸收膜在与该浸渍流体接触的物镜上沉积。

[0016] 因此,存在对在曝光波长下具有良好光学透明性的阻隔涂层的需要,该阻隔涂层可由不会再溶解该光致抗蚀剂的溶剂体系中旋涂到该光致抗蚀剂上,并且其中该阻隔涂层也不可溶于该浸渍液体,但可在常规含水碱显影步骤中容易地除去。

[0017] 还已知的是,化学放大的光致抗蚀剂,特别是基于酸不稳定基团的催化脱保护的那些,尤其对来自环境的胺污染敏感。胺的存在可使在光解方法中生成的酸中毒并且可中和对于聚合物的脱保护所必需的酸。这一现象是已知的并且在 US5,750,312 中进行了描述,其中酸性阻隔涂层涂覆在该光致抗蚀剂的上方。比如在化学放大的光致抗蚀剂在空气或其它气体中曝光的情况下,该光致抗蚀剂的保护是尤其希望的。US5,750,312 尤其描述了基于羧酸的酸聚合物,例如涂覆于在 248nm 下敏感的光致抗蚀剂上方的聚(甲基丙烯酸酯-共-甲基丙烯酸)和聚(甲基丙烯酸苄酯-共-甲基丙烯酸)。此类面涂层不能用于在 193nm 和 157nm 下敏感的光致抗蚀剂,因为在 US5,750,312 中描述的该面涂层在 193nm,并且特别是在 157nm 下透明性不足。因此,需要在 193nm 和 157nm 的曝光波长下可用作有效阻隔面涂层的新型透明聚合物。

发明内容

[0018] 本申请的发明人已经发现,令人惊奇的是,包含某些聚合物和烷基醇溶剂的阻隔涂层组合物可在使用浸渍光刻的成像过程中用作防止光致抗蚀剂组分或光致抗蚀剂光化产物脱除的有效阻隔物。此外,发明人还发现,当在空气或其它气体中进行曝光时,包含酸性氟醇基团的聚合物可以用作防止该光致抗蚀剂受胺污染的面阻隔涂层。

[0019] 发明概述

[0020] 本发明涉及使光致抗蚀剂成像的方法,其包括以下步骤:a) 在衬底上形成光致抗蚀剂的涂层,b) 在该光致抗蚀剂上方由阻隔涂料溶液形成阻隔涂层,c) 使用浸渍光刻成像式曝光该光致抗蚀剂和该阻隔涂层,另外其中该浸渍光刻包括在该阻隔涂层和该曝光设备之间的浸渍液体,和 d) 用碱性水溶液将该涂层显影。

[0021] 本发明进一步涉及采用浸渍光刻成像的深紫外线光致抗蚀剂用的阻隔涂料溶液,其中该阻隔涂料可溶于碱性水溶液且不溶于水,并包含烷基醇溶剂和包含可电离基团的聚合物,另外其中该可电离基团的 pKa 为约 -9 到约 11。本发明还涉及在深 uv 中使光致抗蚀剂成像以防止环境污染的方法,其包括以下步骤:a) 在衬底上形成光致抗蚀剂的涂层,b)

在该光致抗蚀剂上方由阻隔涂料溶液形成阻隔涂层, c) 成像式曝光该光致抗蚀剂和该阻隔涂层, 和 d) 用碱性水溶液将该涂层显影, 另外其中该阻隔涂料溶液包含含有酸性氟醇基团的聚合物和溶剂组合物。在一个优选实施方案中, 该聚合物具有小于 9 的 pKa。

[0022] 附图简述

[0023] 图 1 涉及在“干”透镜和晶片界面之间按照光线俘获次序的走向差异的示意图并且其中之一在这一界面之间存在流体。

[0024] 图 2 示出了含有多环重复单元的阻隔聚合物的可能重复单元, 该多环重复单元形成聚合物链的骨架, 其中取代基中的至少一个包含可电离基团, 以提供结构 1 中的单元。

[0025] 图 3 示出了含有多环重复单元的阻隔聚合物的重复单元, 该多环重复单元形成聚合物链的骨架, 其中取代基中的至少一个包含可电离基团, 以提供结构 1 中的单元。

[0026] 图 4 示出了含有多环重复单元的阻隔聚合物的重复单元, 该多环重复单元形成聚合物链的骨架, 其中取代基中的至少一个包含可电离基团, 以提供结构 1 中的单元。

[0027] 图 5 说明了带有氟醇的降冰片烯重复单元的实例。

[0028] 图 6 说明了具有侧挂羟基的单环聚合物。

[0029] 图 7 说明了具有侧挂醇基的部分氟化的单环聚合物。

[0030] 图 8 示出了烷基羧酸封端的带有氟醇的降冰片烯重复单元的实例。

[0031] 图 9 示出了烷基磺酸封端的带有氟醇的降冰片烯重复单元的实例。

[0032] 图 10 示出了具有用甲基羧酸结构部分封端的侧挂羟基的一般性单环聚合物重复单元。

[0033] 图 11 示出了具有用甲基磺酸结构部分封端的侧挂羟基的一般性单环聚合物重复单元。

[0034] 图 12 示出了具有用烷基羧酸基封端的侧挂醇基的部分氟化的单环聚合物重复单元。

[0035] 图 13 示出了具有用烷基磺酸基封端的侧挂醇基的部分氟化的单环聚合物重复单元。

[0036] 图 14 说明了其它共聚单体重复单元的实例。

[0037] 发明详述

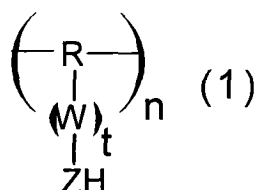
[0038] 本发明涉及在使用浸渍光刻的光致抗蚀剂成像过程中在光致抗蚀剂涂层上方的阻隔涂层的使用。该阻隔涂层成分可溶于不会显著溶解该光致抗蚀剂的组分的溶剂中并且该涂层也不溶于水并进一步可被碱性水溶液除去。该阻隔涂层在用于曝光该光致抗蚀剂的辐射波长下是透明的。本发明还涉及用于该阻隔涂料的组合物, 其包含: 含有具有可电离基团的重复单元的聚合物, 和烷基醇溶剂。该光致抗蚀剂优选采用约 450nm 到约 150nm, 优选约 300nm 到约 150nm 的辐射成像, 并且更加优选使用 248nm、193nm 或 157nm 的曝光辐射成像。本发明进一步涉及通过用面阻隔涂层涂覆光致抗蚀剂而使易受环境污染影响的光致抗蚀剂成像的方法, 其中该面阻隔涂层的聚合物包含酸性氟化醇基并且可溶于含水碱显影剂并且该面阻隔涂层可由不会再溶解位于下方的光致抗蚀剂的溶剂组合物中进行旋涂。

[0039] 将光致抗蚀剂涂覆在衬底上并且烘烤到基本上除去该光致抗蚀剂的涂料溶剂。然后将本发明的阻隔涂料涂覆于该光致抗蚀剂上方, 并且任选地烘烤, 以基本上除去该阻隔涂层的涂料溶剂。然后, 在能够使用浸渍光刻的曝光装置中在辐射下成像式曝光该涂层, 其

中浸渍液体存在于曝光设备和涂层之间。在曝光之后,烘烤该涂层并使用含水碱性显影剂显影。在该显影过程中,该阻隔涂层,连同对正性光致抗蚀剂而言该光致抗蚀剂的曝光区域或对负性光致抗蚀剂而言该光致抗蚀剂的未曝光区域一起被除去。

[0040] 该阻隔涂料组合物包含聚合物和烷基醇溶剂,或溶剂的混合物(例如具有烷烃的烷基羧酸酯,或具有烷烃或水的烷基醇),其中该聚合物包含至少一种具有可电离基团的重复单元。该聚合物基本上不溶于水,但是可溶于碱性水溶液。在该聚合物上的可电离基团提供所需要的在碱性水溶液中的溶解性。优选的是,该阻隔涂层当在浸渍液体中浸渍 30 秒时具有小于 1% 的膜层厚度溶解速率,其中,在一个实施方案中,在曝光工艺中的浸渍液体包含水。还可以使用其它浸渍液体,只要该阻隔涂层满足所述的溶解标准。该聚合物的含有可电离基团的重复单元在结构 1 中进行描述,其中 R 是该聚合物骨架的一部分的重复结构部分,W 是任选的间隔基,ZH 包含该可电离基团和 $t = 0-5$ 。

[0041]



[0042] ZH 是带有质子的极性官能团,其中 z- 在含水介质中的 pKa(酸解离常数)为约 -9 到约 11。ZH 的实例是 OH(其中该 OH 基连接到该聚合物上以使得该基团可电离,例如 OH 连接到取代或未取代的苯基或 β 取代的氟代烷基结构部分)、 $(\text{SO}_2)_2\text{NH}$ 、 $(\text{SO}_2)_3\text{CH}$ 、 $(\text{CO})_2\text{NH}$ 、 SO_3H 和 CO_2H 。 β 取代的具有 OH 基的氟代烷基结构部分(氟醇)可以由 $-\text{C}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2\text{OH}$ ($n = 1-8$),尤其是 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 而例示。W 是任选的间隔基,其中 t 可为 0 到 5。W 可以是任何基团但可以举例为诸如苯基甲氧基、亚甲基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 亚烷基、亚环烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 氟代亚烷基、亚环烷基(cycloalkylene)、多环亚烷基或多环氟代亚烷基和等同物。R 是该聚合物的骨架单元并可以是芳族、线性或支化脂族、脂环族、多脂环族及其氟化类似物,含硅的重复单元(例如硅酮)或两者的结合。

[0043] 该阻隔涂层的聚合物是水不溶性的但可溶于碱性水溶液。因此,该阻隔聚合物的重复单元要使得满足这些物理溶解度参数要求,这可通过设计具有至少一种结构 1 的单元的聚合物来进行。其它共聚单体单元可以存在于该聚合物中以控制溶解特性,使得该聚合物是水不溶性的但可溶于碱性水溶液。在一种特定聚合物中,如果结构 1 的重复单元本身不足以提供希望的溶解特性,则可以将另一种单体引入该聚合物中以提供希望的溶解性,和/或可以用能增加或减少疏水性或亲水性和酸度的基团对结构 1 的重复单元中的 ZH 结构部分进行部分封端。此外,间隔基团 W 可以加以选择,使得它提供希望的溶解特性。还可以使用包含单体混合物的聚合物,这些单体含有不同的可电离基团。另外,本发明的聚合物的物理共混物可用于提供所需的溶解特性。

[0044] 可电离基团 ZH 可以直接键接到聚合物骨架结构部分 R 上。另选地,该可电离基团 ZH 可以通过间隔基团 W 连接到 R 上。该间隔基团可以是任何主要含有氢和碳原子的烃基结构部分,但可以含有一些杂原子,例如氧、氟等等。W 可以是芳族、多或单脂族环状结构部分,线性或支化脂族、多或单氟代脂族环状结构部分,或线性或支化氟代脂族结构部分。W 可以例举为苯基、羟苯基、羟苯基亚烷基、环烷基、多环烷基、氧亚烷基、氧基环烷基亚烷基和氧

基环烷基氟代亚烷基,但不限于这些。

[0045] 聚合物的骨架 R 是形成该聚合物骨架的重复单元中的结构部分。它可以是芳族、脂族或者有或没有经过氟化的该两种结构部分的混合物。R 还可以是含硅的重复单元。该结构部分可以是脂族多环、脂族单环、亚烷基、氟代亚烷基、苯基、取代的苯基、苯基亚烷基结构部分,并且可以是,例如,苯乙烯重复单元、苯基甲氧基重复单元、亚甲基、亚烷基、亚环烷基、氟代亚烷基、亚环烷基 (cycloalkylene)、多环亚烷基或多环氟代亚烷基、(甲基)丙烯酸酯、乙烯氧基重复单元、苯酚-甲醛共聚物等。R 还可以是含硅重复单元,例如硅酮(例如 $-O-Si(R^1')_2-$ 或 $-O-Si(R^1')_2-R^2-$, - 等等,其中 R^1' 和 R^2' 是脂族 (C_1-C_6) 烷基) 或含 ZH 酸性基团的结构部分。

[0046] 在本发明的一个实施方案中,可电离基团 ZH 中的至少一个直接地或通过间隔基团 W 而侧挂于多环重复单元上。图 2 描述了有用的可能重复单元。这些可以用于由相同重复单元构成的均聚物,也可以另选用于含有两种或更多种图 2 中示出的不同可能重复单元的更复杂的共聚物、三元共聚物和更高级同系物。可电离基团优选是氟醇基团 $C(C_nF_{2n+1})_2OH$ ($n = 1-8$), 例如 $(C(CF_3)_2OH)$ 。

[0047] 在图 2 中, R_1-R_7 独立地是 H、F、(C_1-C_8) 烷基、(C_1-C_8) 氟代烷基等,但是 R_1-R_6 中的至少一个具有侧挂可电离基团,从而获得结构 1 中描述的单元。

[0048] 典型地,含有多环单元的聚合物和共聚物通过用活性金属催化剂(钯或镍配合物)聚合相应的烯烃而形成,例如在 Hoang V. Tran 等人, *Macromolecules* 35 6539, 2002 中所述,并在此引入作为参考。另选地,它们还可如 WO 00/67072 和 WO 00/17712 中所公开的那样使用自由基引发剂而与各种氟代烯烃例如四氟乙烯共聚。

[0049] 在另一个实施方案中,该多环状环侧挂于脂族主链聚合物(例如聚乙烯醇或聚丙烯酸酯甲基丙烯酸酯聚合物)。图 3 示出了此类材料的一般性说明,其中 X 是 $-CO_2-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-NH-$ 、 SO_2NH- 、 $-O-CO-$, 其中 $n = 1$ 或 0; R_1-R_7 独立地是 H、F、(C_1-C_8) 烷基、(C_1-C_8) 氟代烷基, R_8 是 H、F、(C_1-C_8) 烷基、(C_1-C_8) 氟代烷基、CN, 但是 R_1-R_8 中的至少一个具有直接连接到该多环单元或通过间隔基团 W 连接到该多环单元的侧挂可电离基团,以提供结构 1 中描述的重复单元。优选的是,该可电离基团是氟醇基团 $-C(C_nF_{2n+1})_2OH$ ($n = 1-8$)。

[0050] 典型地,含有侧挂于脂族聚合物骨架上的多环状环的聚合物和共聚物通过以下方式形成:用热自由基引发剂(例如 2,2'-偶氮二丁腈)聚合相应的烯烃(在图 3 中, $X = -CO_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-N-$ 、 $-SO_2--O-$ 、 $-O-CO-$) 或用超酸或醚合三氟化硼进行阳离子聚合(在图 3 中, $X = -O-$)。该聚合物合成在“Principals of Polymerization(聚合反应原理)”, 第二版, George Odian, Wiley Interscience, NY, 第 194 页; 4481981; “Preparative Methods of Polymer Chemistry(聚合物化学的制备方法)”, Wayne Sorenson 和 Tod W. Cambell, Wiley Interscience 第 149 页, 1961 以及在其中的参考文献中进行了描述。

[0051] 在另一个实施方案中,该多环状环侧挂于聚醚链聚合物上。图 4 示出了这些材料的一般性说明,其中 X 是线性、支化或环状烷基或全氟烷基 (C_1-C_8) 且 $n = 1$ 或 0; R_1-R_7 独立地是 H、F、(C_1-C_8) 烷基、(C_1-C_8) 氟代烷基, R_8 是 H 或 (C_1-C_4) 烷基并且 R_1-R_8 中的一个具有直接连接到该多环状环或通过间隔基团 W 连接到该多环状环上的侧挂可电离基团 ZH, 以得到结构 1 的单元。优选的是,该可电离基团是氟醇基团 $-C(C_nF_{2n+1})_2OH$ ($n = 1-8$)。

[0052] 典型地,含有侧挂于聚醚骨架上的多环状环的聚合物和共聚物通过用碱或酸催化剂开环聚合相应的环氧化物而形成;如由“Principalsof Polymerization”,第二版,George Odian,Wiley Interscience, NY, 第 508 页,1981;“Preparative Methods of Polymer Chemistry,Wayne Sorenson 和 Tod W.Cambell,Wiley Interscience,第 235 页,1961 以及其中的参考文献所述。

[0053] 图 2 的多环重复单元以及图 3 和 4 的侧挂多环单元被取代,使得在该聚合物内至少一个多环重复单元具有侧挂 ZH 基团以形成结构 1,但是该环状基团还可以具有其它取代基。典型的取代基是 H、F、烷基、氟代烷基、环烷基、氟代环烷基和氰基。结构 1 的一些优选单元的实例在图 5 中示出。

[0054] 在上述限定中以及整个本发明说明书中,烷基是指具有希望数目的碳原子和化合价的线性或支化烷基。适合的线性烷基包括甲基,乙基,丙基,丁基,戊基等;支化烷基包括异丙基,异、仲或叔丁基,支化戊基等。氟代烷基是指完全或部分用氟取代的烷基,它们的实例是三氟甲基、五氟乙基、全氟异丙基、2,2,2-三氟乙基和 1,1-二氟丙基。亚烷基是指亚甲基、亚乙基、亚丙基等。烷基螺环或氟代烷基螺环是连接到相同碳原子上的环状亚烷基结构,优选其中该环含有 4 到 8 个碳原子,并且另外其中该环可以具有取代基,例如 F、烷基和氟代烷基。环烷基或环氟代烷基定义为含有碳原子并连接到碳原子上的脂族单或多环,优选环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、降冰片基、金刚烷基等,其中该环可以进一步用氟、烷基取代基或氟代烷基取代基取代。

[0055] 更具体地说,阻隔聚合物中的单元的实例例举为含有氟醇侧挂基团的降冰片烯重复单元,这些重复单元在图 2、3 和 4 的结构 1 中示出。

[0056] 在另一个实施方案中,为了用作阻隔涂层,该聚合物的骨架包含单环聚合物单元。此类聚合物单元在图 6 和 7 中举例说明。这些聚合物可以按照以下方式来制备:使用自由基引发剂在本体中或者在溶剂中,自由基均聚合非共轭不对称部分氟化的二烯,或者共聚合氟化非共轭二烯与烯烃。此类聚合反应的实例参见 Shun-ichi Kodama 等人的 Advances in Resist Technology and Processing XIX, Proceedings of SPIE 第 4690 卷,第 76 页,2002;WO 02/065212,或 WO 01/98834-A1,并在此引入作为参考。例如,但不限制,侧挂于环状结构部分上的氟醇取代基的实例是 $-C(C_nF_{2n+1})_2OH$ ($n = 1-8$)。

[0057] 在本发明另一个实施方案中,预想的是,对该含有氟醇基团的基础聚合物进行封端,使得该封端基团本身包含可电离基团,其中封端基团使得被封端的聚合物比基础聚合物更具亲水性/酸性,从而更容易溶于含水碱中。碱增溶性的亲水性封端基团可用于使得基础聚合物更加可溶于用于使位于下方的抗蚀剂显影的含水碱显影剂,且该阻隔涂层保护该抗蚀剂免受水影响。作为非限制性实例,这些亲水性/酸性封端基团可以是诸如 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H$ 、 $-SO_2NH-SO_2R'$ 、 $-SO_2-CH(SO_2R')_2$ 、 $-CO-CH(CO_2R')_2$ ($R' =$ 脂族或氟代脂族基团)或其它可电离基团等的基团,其中封端基团具有通式化结构 $-(Y)_k(CR'_3R'_4)_p-Z'H$,其中 R'_3 和 R'_4 独立地是 H、F、 (C_1-C_8) 烷基、 (C_1-C_8) 氟代烷基、环烷基、环氟代烷基、 $(CR_3R_4)_pZ$, R_3 和 R_4 可以结合而形成烷基螺环或氟代烷基螺环基团, Y 选自 (C_1-C_8) 亚烷基、 (C_1-C_8) 氟代亚烷基、 $O(C_1-C_8)$ 亚烷基、 $O(C_1-C_8)$ 氟代亚烷基、环烷基和氟化环烷基, $k = 0$ 或 1 和 $p = 1-4$ 以及 $Z'H$ 是 pK_a 低于已封端 ZH 结构部分的可电离基团。例如在烷基磺酸或烷基羧酸的非限制性情形下,该封端可通过将 $Cl(Y)_k(CR'_3R'_4)_p-SO_3H$ 或 $Cl(Y)_k(CR'_3R'_4)_p-$

p-CO₂H 溶于过量的含水碱（例如氢氧化四甲铵）中并接着添加带有所需氟醇的聚合物而实现。另选地，在过量的碱中水解相应的酰基氯 Cl(Y)k(CR'₃R'₄)p-SO₂Cl 或 Cl(Y)k(CR'₃, R'₄)p-COCl 并接着与带有氟醇的聚合物反应也获得相似的结果。这种封端可对含有 ZH 结构部分的聚合物本身或者它的含有 ZH 结构部分（例如氟醇）的前体单体（例如烯烃）而实施。该封端的程度确定为满足阻隔涂层的溶解特性，即，该涂层不溶于水但是可溶于碱性水溶液。先前描述的任何聚合物（例如在图 2-7 中）可以部分或完全封端。图 8-13 说明了已经封端的一些单体单元。

[0058] 在本发明的另一个实施方案中，该含有带有可电离氟醇的基团的基础聚合物用非极性疏水基团部分封端。非极性基团可用于使该基础聚合物更加疏水，其中这些封端基团例举为烷基、氟代烷基、环烷基、全氟代环烷基、多环烷基、全氟代环烷基(perfluorocycloalkyl)、烷基磺酰基、氟代烷基磺酰基和烷基酰基。该封端程度可以根据该聚合物所需要的溶解特性来确定并且可以为 1-50 摩尔%，优选 1-30 摩尔%。作为非限制性实例，在图 2-7 中描述的聚合物可以用非极性封端基团封端，这些基团例如是 CH₂CF₃、CH₂C₄F₉、CH₂CH₃、SO₂CF₃、CO₂CH₃、环己基、CF₃、CH(CF₃)₂ 等。

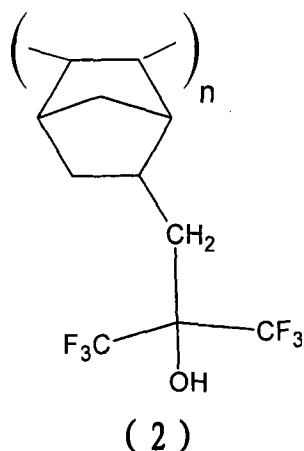
[0059] 在另一个实施方案中，聚合物包含结构 1 的单元和一个或多个共聚单体单元，其中该共聚单体单元可以是任何多环、单环、烯属或芳族单元，它不含有可电离基团但是可具有其它性能，例如改变该聚合物的溶解特性或提供一些其它希望的光刻性能。以 1-20 摩尔%的水平引入的共聚单体单元在图 13 中举例说明，但不进行限制，其中 X 是 -CO₂H、-CO₂R''、CO₃R''、-O-R''、-SO₃H、-SO₂-R''、-CO-NHR''、-CONR''₂、-CONH₂、SO₂NH₂、SO₂NR''₂、SO₂NHR''、-O-CO-R'' 且 R 是 (C₁-C₈) 烷基或 (C₁-C₈) 氟代烷基。在本发明范围之内的是，阻隔聚合物包含具有不同类型 ZH 基团的单元，这些单元使用相同的聚合物骨架或不同的聚合物骨架。可以使用包含由结构 1 描述的不同类型单元的混合物的聚合物，并且该聚合物可以进一步包含不同于结构 1 的其它单体单元。此外，就衍生自含有 ZH 结构部分的重复单元的聚合物而言，也可以使用衍生自其它单体的其它重复单元，例如含有芳族化合物、多环化合物、单环化合物、硅单体、线性或支化烯烃、氟化烯烃的那些。例如，衍生自氟化烯烃的那些单体单元也可以存在（例如四氟乙烯 -CF₂-CF₂-、1,1-二氟乙烯 CF₂-CH₂ 等）或衍生自根据图 2-7 的不含有 ZH 单元或含有不同 ZH 单元的多环或单环重复单元。也可以使用衍生自其它单体的单元，例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、α-三氟代甲基丙烯酸酯（例如 CH₂=CHCO₂CH₃、CH₂=C(CH₃)CO₂Bu、CH₂=C(CF₃)CO₂Et 等），丙烯酸、甲基丙烯酸、α-三氟代甲基丙烯酸等或丙烯腈。

[0060] 在某些情况下希望的是，用于浸渍光刻的阻隔涂层还起抗反射面涂层的作用。通常，对于这样的双重应用而言，该阻隔涂层在给定曝光波长下的折光指数需要是（光致抗蚀剂的折光指数乘以浸渍液体的折光指数）的几何平均值，且此外该阻隔涂层不会吸收大于 10% 的曝光辐射。因此，该面涂层的所需折光指数是在给定曝光波长下（浸渍液体的折光指数乘以光致抗蚀剂的折光指数）的平方根。

[0061] 就用典型的 193nm 光致抗蚀剂（ $n_{193} \sim 1.77$ ）在 193nm 下的水（ $n_{193} = 1.44$ ）基浸渍光刻中应用而言，优选的聚合物会具有 $(1.44 \times 1.77)^{1/2} = 1.6$ 的折光指数。具有带有氟醇结构部分的主链脂环族重复单元的聚合物是基于图 2 结构 I 的那些且是优选的。更优选的是，聚(3-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙-2-醇)

(结构 2) 兼备折光指数 ($n_{193} = 1.56$) 和 193nm 下的吸光度 ($A_{10} : 0.026\text{AU}/\text{微米}$), 它们使其既可用作抗反射面涂层, 又可用作在 193nm 水基浸渍光刻中使用的阻隔涂层。具有相似结构和折光指数的材料具有相似的新型功用。

[0062]



[0063] 也在本发明范围内的是, 本发明聚合物以与一种或多种其它次要聚合物的共混物形式存在。该次要聚合物可以是另一种本发明的聚合物, 但是含有不同的官能团, 或者它可以是赋予该阻隔涂层希望性能的另一聚合物。次要聚合物的实例是由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸酯、聚(α -三氟甲基)丙烯酸聚合物构成的那些, 它们的酸结构部分用脂族或氟代脂族封端基团进行部分地酯化, 和用脂族或者氟代脂族封端基团例如 $(\text{CF}_2-\text{CF})_n-\text{O}-(\text{CF}_2)_x-\text{CO}_2\text{H}$ ($x = 1-6$) 部分酯化的带有其它氟化羧酸的聚合物。该次要聚合物可以以最高至占总聚合物组成的 98wt% 的水平存在。

[0064] 优选多环聚合物共混物是由图 2、3 和 4 的结构 I 中例示出的那种类型的单体制备的那些聚合物, 它们与其它次要聚合物共混。这些次要聚合物可以是具有封端基团, 特别是亲水性 / 酸性封端基团的封端率高达 100% 的本发明聚合物。

[0065] 优选的单环聚合物共混物是由重复单元构成的聚合物, 例如如图 6 和 7 中描述的那些或它们的封端类似物。更优选的是聚(1,1,2,3,3-五氟-4-氟代烷基-4-羟基-1,6-庚二烯)(如图 12(I) 所示) 和次要聚合物。这些次要聚合物可以是具有封端基团, 特别是亲水性 / 酸性封端基团的封端率高达 100% 的本发明聚合物,

[0066] 本发明阻隔涂料包含本发明所述聚合物和适合的溶剂或溶剂的混合物。溶剂优选是烷基醇 $\text{HOC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 3-12$, 优选 3-7), (例如异丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇等); 环烷基醇 $\text{HOC}_n\text{H}_{2n}$ ($n = 5-12$, 环戊醇、环己醇等), 它们单独地或掺混有 (1-20%) 正烷烃 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 7-12$, 例如正庚烷、正辛烷、正壬烷、正十一烷、正癸烷和它们的支化异构体) 使用; 脂环族烷烃 ($n = 5-12$, 例如环己烷、环庚烷、环辛烷和烷基取代的衍生物) 或者水。其它优选的溶剂掺混物如下: 掺混有烷烃 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 7-12$) (例如正庚烷、正辛烷、正壬烷、正十一烷、正癸烷和它们的支化脂环族异构体 (例如环己烷、环庚烷、环辛烷和烷基取代的衍生物) 的羧酸烷基酯 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ($n = 2-12, m = 0-3$) (例如乙酸丁酯、乙酸戊酯、甲酸戊酯、丙酸乙酯) 或基于环状结构部分的类似的羧酸烷基酯 (例如乙酸环己酯、乙酸环戊酯)。这些溶剂和溶剂混合物能够制造能够涂覆到深 UV 光致抗蚀剂 (150nm 到 250nm) 上的阻隔涂料溶液。该醇溶剂优选具有 3 到 7 个碳原子。优选的是, 该阻隔涂层的涂层厚度应该选择为使得不多于 20wt% 的曝光光线被该阻隔涂层所吸收。优选的溶剂混合物是其中

具有 6-8 个碳原子的羧酸烷基酯（例如乙酸戊酯）掺混有具有 8-12 个碳原子的烷烃（例如癸烷）的那些。该阻隔涂层的膜层厚度典型地为 100 到约 20nm。

[0067] 该浸渍阻隔涂料包含本发明所述聚合物和溶剂，并且还可以包含其它添加剂。为了降低从该光致抗蚀剂进入该阻隔涂层的任何酸消耗，添加剂可以是表面活性剂以形成良好涂层、游离羧酸、游离磺酸或其盐或其它磺活化的酸或它们的盐。游离酸和它们的盐可能引起不希望出现的这些组分迁移入浸渍液体中，除非注意保证这些添加剂在含水介质中具有低溶解性。此外，这些添加剂经选择在该曝光波长下是基本上透明的。

[0068] 例如，在 193nm 浸渍应用中，不溶于水的非挥发性羧酸是优选的，并且可以由为 2 或更大，优选大于 4 的疏水常数 (Pi (Hansch)) 来定义。Pi (π) 与分配系数有关并且度量有机相和水相之间的疏水性。特定化合物的 Pi 值可以使用软件程序，例如可以从 AdvancedChemistry Lab (www.acdlab.com) 获得的一个软件程序来计算。可用于阻隔涂层应用的羧酸的非限制性实例是胆酸 (Pi 为 2.35)、脱氧胆酸 (Pi 为 4.39)、石胆酸 (Pi 为 6.43)、金刚烷 (adamantane) 羧酸 (Pi 为 6.43)、胆烷酸 (Pi 为 2.33) 和全氟金刚烷羧酸 (Pi 为 8.81)。可以使用下面描述中的磺酸或其它磺活化的酸以及它们的盐： $C_nH_{2n+1}SO_3H$ ($n = 4-12$)、 $C_nF_{2n+1}SO_3H$ ($n = 4-8$)、 $(C_nF_{2n+1})_2NH$ ($n = 4-8$)、 $(C_nF_{2n+1})_3CH$ ($n = 4-8$) 或它们的胺盐 $C_nH_{2n+1}SO_3^-(R'''_1R'''_2R'''_3R'''_4)N^+$ ；其中， R'''_1 、 R'''_2 、 R'''_3 和 R'''_4 独立地是 (C_1-C_{12}) (烷基、部分氟化的烷基、全氟化烷基)， C_5-C_{12} (环烷基、部分氟化的环烷基和全氟化环烷基)，并且此外 R'''_1 、 R'''_2 和 R'''_3 也可以是 H。也可以使用全氟金刚烷磺酸 (Pi 为 8.81)。该磺酸优选具有 4 或更大，优选大于 6 的疏水常数 (Pi (Hansch))。脂族氟醇具有足够的酸性而可用作添加剂，特别是衍生自高度氟化碳烃（例如羟基全氟金刚烷）的那些。这些氟醇典型地具有小于 4.0 的 pKa。

[0069] 在一个实施方案中，在浸渍阻隔涂层中具有光活性化合物是希望的，优选其中该光活性化合物对用于曝光位于下方的光致抗蚀剂的辐射敏感。该光活性化合物可以在涂覆之前添加到阻隔涂料组合物中或可以通过从位于下方的光致抗蚀剂中迁移而存在于该涂层中。在某些情况下，添加光活性化合物可降低在显影期间未曝光区域的膜层厚度损失（暗膜损失）。尽管可以使用任何光活性化合物，但通常该新型组合物的能够在辐照时产生酸的化合物，光酸产生剂 (PAG)，选自在所需曝光波长，优选低于 300nm，更优选 193nm 和 157nm 下吸收的那些。可以使用任何 PAG，然而，能产生酸的光敏化合物的适合实例包括，但不限于：离子型光酸产生剂 (PAG)，例如重氮盐、碘盐、铊盐，或非离子型 PAG，例如重氮磺酰基化合物、磺酰氧基酰亚胺和硝基苄基磺酸酯，尽管可以使用在辐照时产生酸的任何光敏化合物。该铊盐通常以可溶于有机溶剂中的形式使用，多数情况下作为碘铊或铊盐形式，它们的实例是三氟甲烷磺酸二苯基碘铊盐、九氟丁烷磺酸二苯基碘铊盐、三氟甲烷磺酸三苯基铊、九氟丁烷磺酸三苯基铊等。其它有用的铊盐例如在具有序列号为 10/439,472 (提交日 5/16/2003)、10/609,735 (提交日 6/30/2003)、10/439,753 (提交日 5/16/2003) 和 10/863,042 (提交日 6/8/2004) 的美国专利申请中公开的那些，并在此引入作为参考。可以使用的在辐照时形成酸的其它的化合物是三嗪、噁唑、噁二唑、噻唑、取代的 2-吡喃酮。酚类磺酸酯、双磺酰基甲烷、双磺酰基甲烷或双磺酰基重氮甲烷、三苯基铊三（三氟甲基磺酰基）甲基化物、三苯基铊双（三氟甲基磺酰基）酰亚胺、二苯基碘铊三（三氟甲基磺酰基）甲基化物、二苯基碘铊双（三氟甲基磺酰基）酰亚胺和它们的同系物也是可能的候选物。

也可以使用光活性化合物的混合物。在一个优选实施方案中,碘鎓盐和铈盐作为光活性化合物是优选的,并且铈盐作为光活性化合物是更加优选的。该光活性化合物,优选光酸产生剂,可以按固体计以 0.1 到 10wt%,优选 0.03 到 5wt%,更优选 0.5 到 2.5wt% 的量引入。

[0070] 如果折光指数、膜层厚度和吸光度经调节为使得该折光指数是光致抗蚀剂的折光指数和浸渍流体的折光指数之间的几何平均值,并且另外该阻隔涂层厚度不吸收多于 10% 的入射光,则该面涂层可以同时发挥阻隔涂层和抗反射涂层的作用。

[0071] 可用于使用浸渍光刻成像和需要阻隔面涂层的光致抗蚀剂可以是任何本领域中已知的那些。可以使用正性或负性光致抗蚀剂。典型的负性光致抗蚀剂是包含聚合物、光活性化合物和交联剂的那些。已曝光区域保留在该衬底上而未曝光区域被显影除去。

[0072] 在另一个实施方案中,为了防止该光致抗蚀剂受环境中的碱污染,本发明的聚合物还可以起面阻隔涂层的作用。在深 uv 光致抗蚀剂上方形成阻隔涂层,并且将该双层在空气或其它气体的存在下使用标准曝光装置成像。可以使用 193nm 或 157nm 的波长来实施曝光。如本领域中熟知和稍后描述的那样,然后将该已曝光的光致抗蚀剂烘烤和显影。因为该面阻隔涂层可溶于碱性水溶液,所以在显影步骤中它被除去。包含至少一种含有酸性氟醇基团的单元的聚合物特别优选作为阻隔涂层聚合物。对于使不经历浸渍曝光,而是在空气或其它气体的存在下曝光的光致抗蚀剂的成像而言,此类阻隔涂层是合乎需要的。在空气或气体环境中的碱,特别是胺,与光致抗蚀剂中的光生酸反应而不利地影响光刻图像。尽管该阻隔涂层用的聚合物的类型可以取决于光致抗蚀剂,但就典型的光致抗蚀剂而言,具有至少一种侧挂氟醇基团 ($-\text{C}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2\text{OH}$ ($n = 1-8$)) 的脂环族聚合物是合乎需要的。该聚合物可以含有额外的共聚单体单元,例如先前描述的那些。该聚合物可以含有一种或多种共聚单体单元,其中该共聚单体单元可以是任何多环、单环、烯属或芳族单元并可具有其它性能,例如调节该聚合物的溶解特性或提供一些其它希望的光刻性能。该共聚单体单元(以 1-80 摩尔%的水平引入)在图 13 中进行了举例说明,但不受此限制,其中 X 为 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}$ "、 $-\text{CO}_3\text{R}$ "、 $-\text{O}-\text{R}$ "、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}$ "、 $-\text{CO}-\text{NHR}$ "、 $-\text{CONR}$ " ₂、 $-\text{CONH}_2$ 、 SO_2NH_2 、 SO_2NR " ₂、 SO_2NHR "、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$ " ,其中 R 是 (C_1-C_8) 烷基或 (C_1-C_8) 氟代烷基。包含至少一种具有多环或单环结构的单元并且含有酸性侧挂氟醇基团 ($-\text{C}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2\text{OH}$ ($n = 1-8$)) 的脂环族聚合物,例如在本申请上文充分描述并在图 2、3、4、6 和 7 中进一步说明的那些,尤其可用作阻隔涂层聚合物,并且图 5 中描述的那些是更加优选的。pKa 小于 9 的聚合物具有所需的酸度,并且 pKa 小于 5 的聚合物是更加合乎需要的。与单独的光致抗蚀剂相比,可以看到对胺污染敏感并涂有该阻隔涂层的光致抗蚀剂在曝光后烘烤宽容度和图像轮廓方面获得改进。

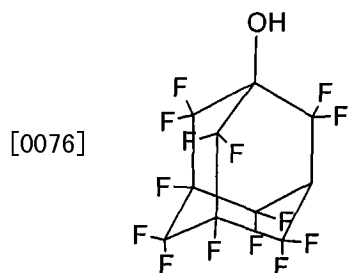
[0073] 可用于环境保护(干法光刻)的面阻隔涂料组合物包含脂环族聚合物和溶剂组合物,该脂环族聚合物包含至少一种具有侧挂酸性氟醇基团的单元。能溶解该聚合物但是不溶解位于下方的光致抗蚀剂的溶剂是优选的。该溶剂的选择基于位于下方的光致抗蚀剂底材,并且对 248 和 193nm 应用而言,优选的溶剂是烷基醇 $\text{HOC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 3-12$, 优选 3-7), (例如异丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇等);环烷基醇 $\text{HOC}_n\text{H}_{2n}$ ($n = 4-10$) (例如环戊醇、环己醇等) (193nm)。为了获得适合于低至 157nm 应用的侵蚀性较低的溶剂,这些醇可以掺混有水或烷烃 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 7-12$) (例如正庚烷、正辛烷、正壬烷、正十一烷、正癸烷和它们的支化异构体);脂环族烷烃 ($n = 5-10$) (例如环己烷、环庚烷、环辛烷和烷基取代的衍生

物)。其它侵蚀性较低的溶剂混合物也适合于 157nm 应用, 尽管这些也可以用于其中光致抗蚀剂在更长的波长下使用的应用。这些其它的 157nm 树脂优选的溶剂掺混物如下: 掺混有烷烃 C_nH_{2n+2} ($n = 7-12$) (例如正庚烷、正辛烷、正壬烷、正十一烷、正癸烷和它们的支化异构体), 脂环族烷烃 ($n = 5-10$) (例如环己烷、环庚烷、环辛烷和烷基取代的衍生物) 的羧酸烷基酯 $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_mH_{2m+1}$ ($n = 2-12$, $m = 0, 3$) (例如乙酸丁酯、乙酸戊酯、甲酸戊酯、丙酸乙酯) 或基于环状结构部分的类似的羧酸烷基酯 (例如乙酸环己酯、乙酸环戊酯)。所选择的特定溶剂组合物是能溶解该涂层聚合物的那种且也是不溶解下方所涂覆的光致抗蚀剂的那种。

[0074] 可用于环境保护的面阻隔涂料组合物可以在浸渍阻隔涂料中进一步包含光活性化合物, 优选其中该光活性化合物对用于曝光位于下方的光致抗蚀剂的辐射敏感。该光活性化合物可以在涂覆之前添加到阻隔涂料组合物中或可以通过从位于下方的光致抗蚀剂中迁移而存在于该涂层中。在很多情况下, 光酸产生剂作为光活性化合物是优选的。可以使用在本文中描述的任何光活性化合物, 特别优选的是碘鎓和鎓盐。已意外地发现, 在阻隔涂层中存在光活性化合物可进一步帮助防止由环境胺污染所引起的光致抗蚀剂图像模糊。该光活性化合物, 优选光酸产生剂, 可以按固体计以 0.1 到 10wt%, 优选 0.3 到 5wt%, 更优选 0.5 到 2.5wt% 的量引入。

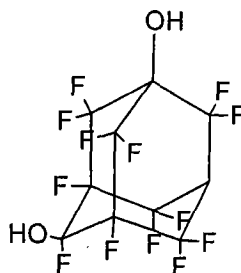
[0075] 该面涂层组合物可以进一步包含添加剂, 例如, 表面活性剂, 以形成良好涂层, 游离酸和 pK_a 小于 5 的化合物, 以增加该涂层的酸度, 和各种其它类型的添加剂。酸性化合物的实例是羧酸、磺酸 (例如全氟金刚烷磺酸)、 pK_a 低于 9 的酸性氟醇 (例如羟基全氟金刚烷) 以及其它 pK_a 低于 9 的低挥发性的酸性化合物 (典型地, 沸点至少为 $100^\circ C$ 但是优选高于典型的光致抗蚀剂焙烤条件 (例如 $120-160^\circ C$)。对于在非浸渍 (干法) 光刻中用作胺阻隔涂层而言, 在曝光波长下透明的添加剂是优选的。例如, 对 193nm 和更高波长的光刻而言, 可以使用在含水碱中具有良好溶解性的非挥发性脂族和氟代脂族羧酸, 但是它们在 157nm 下高的吸光度使得它们在这一波长下是较不优选的。该非挥发性将确保在光刻烘烤步骤中该添加剂不会从膜中损失, 同时应用在含水碱中高的溶解性以既防止在显影期间形成残余物, 又更好地促进该阻隔涂层溶于显影剂中。非挥发性羧酸是优选的并可以由有机相和水相之间的解离分配系数 $\log D$ 来限定, 并且该 $\log D$ 表示在给定 pH 值下该添加剂的疏水性 / 亲水性。特定化合物的 $\log D$ 值可以使用软件程序, 例如可以从 Advanced Chemistry Lab (www.acdlab.com) 获得的一个软件程序来计算。该 $\log D$ 值越低, 该添加剂越可溶于碱性水相中。在 pH 值为 13 下 $\log D$ 为 5 或更低是优选的。羧酸的非限制性实例是胆酸 ($\log D(pH13)$ 为 -1.50)、脱氧胆酸 ($\log D(pH13)$ 为 0.55)、石胆酸 ($\log D(pH13)$ 为 2.60)、金刚烷羧酸 ($\log D(pH13)$ 为 -1.5)、胆烷酸 ($\log D(pH13)$ 为 4.65) 和全氟金刚烷羧酸 ($\log D(pH13)$ 为 -2.60)。还可以使用下面描述中的磺酸或其它活化了的酸以及它们的盐的实例: $C_nH_{2n+1}SO_3H$ ($n = 4-12$)、 $C_nF_{2n+1}SO_3H$ ($n = 4-8$)、 $(C_nF_{2n+1})_2NH$ ($n = 4-8$)、 $(C_nF_{2n+1})_3CH$ ($n = 4-8$) 或它们的胺盐 $C_nH_{2n+1}SO_3^-R''^1R''^2R''^3R''^4N^+$; 其中, R''^1 、 R''^2 、 R''^3 和 R''^4 独立地是 (C_1-C_{12}) (烷基、部分氟化的烷基、全氟化烷基), C_5-C_{12} (环烷基、部分氟化的环烷基和全氟化环烷基), 并且此外 R''^1 、 R''^2 和 R''^3 也可以是 H。该酸性添加剂优选在 pH 值 13 下具有 5 或更低, 优选低于 3 的 $\log D$ 值。脂族氟醇具有足够的酸性而可用作添加剂, 特别是衍生自高度氟化碳烃的那些。这些酸性氟醇典型地具有小

于 4.0 的 pKa。以下结构 3 和 4 说明了这些添加剂中的一些。优选的盐是其中酸性化合物如上限定的由铵 (NH_4^+) 或伯、仲或叔烷基胺的铵盐 (例如 NRH_3^+ 、 NR_2H_2^+ 、 NR_3H^+ , 其中 R 是烷基或氟代烷基结构部分) 构成的那些, 它们的游离胺具有低于 130°C , 优选低于 100°C 的沸点。



[0077] pKa = 1.38

[0078] 结构 3



pKa = 2.43 和 1.13

结构 4

[0079] 用碱性水溶液显影的正性光致抗蚀剂可用于本发明。正性作用光致抗蚀剂组合物在辐射下进行成像式曝光; 该光致抗蚀剂组合物受辐射曝光的那些区域变得更加可溶于显影剂溶液, 而没有曝光的那些区域保持相对不溶于该显影剂溶液。因此, 用显影剂对曝光过的正性作用光致抗蚀剂的处理使得涂层的曝光区域被除去和在光致抗蚀剂涂层中形成正像。包含酚醛清漆树脂和醌-二叠氮化物作为光活性化合物的正性作用光致抗蚀剂在本领域中是公知的。酚醛清漆树脂典型地通过在酸催化剂 (例如草酸) 的存在下将甲醛和一种或多种多取代酚缩合来制备。光活性化合物通常通过多羟基酚类化合物与萘醌二叠氮基酸或它们的衍生物反应来获得。这些类型的抗蚀剂的吸收范围典型地为约 300nm 到 440nm。

[0080] 还可使用对短波长 (约 180nm 到约 300nm) 敏感的光致抗蚀剂。这些光致抗蚀剂一般包含聚羟基苯乙烯或取代的聚羟基苯乙烯衍生物、光活性化合物和任选的溶解抑制剂。以下参考文献举例说明了所使用的光致抗蚀剂类型并在此引入作为参考, US4, 491, 628、US5, 069, 997 和 US5, 350, 660。对于 193nm 和 157nm 曝光而言, 包含非芳族聚合物, 光酸产生剂, 任选的溶解抑制剂, 和溶剂的光致抗蚀剂是尤其优选的。现有技术中已知的在 193nm 下敏感的光致抗蚀剂描述在以下参考文献中并在此引入, EP 794458、WO 97/33198 和 US 5, 585, 219, 但是可以使用在 193nm 下敏感的任何光致抗蚀剂。对 193nm 和 248nm 敏感的光致抗蚀剂尤其可用于使用水性浸渍液体的浸渍光刻。这些光致抗蚀剂基于脂环族聚合物, 尤其是基于降冰片烯化学和丙烯酸酯/金刚烷化学的那些。这些光致抗蚀剂描述在以下引入供参考的参考文献中: US6, 447, 980 和 US 6, 365, 322。可用于在 300nm 以下成像的光致抗蚀剂包含光酸产生剂, 该光酸产生剂可以是先前描述的那些, 但是典型地是碘鎓或鎓盐。

[0081] 在成像过程中, 可通过光致抗蚀剂领域中使用的任何常规方法将光致抗蚀剂组合物溶液施加到衬底上, 包括浸渍、喷涂、涡旋涂布 (whirling) 和旋涂。当旋涂时, 例如, 在给定所使用的旋涂设备的类型和该旋涂工艺所允许的时间量下, 为了提供具有所需厚度的涂层, 可针对固体含量的百分率来调节该光致抗蚀剂溶液。适合的衬底包括硅、铝、聚合物树脂、二氧化硅、掺杂的二氧化硅、氮化硅、钽、铜、多晶硅、陶瓷、铝/铜混合物; 砷化镓和其它这样的第 III/V 族化合物。该光致抗蚀剂也可以涂覆在有机或无机抗反射涂层上方。

[0082] 将该光致抗蚀剂组合物溶液涂覆到衬底上, 然后在约 70°C 到约 150°C 的温度下, 在热板上处理该衬底约 30 秒到约 180 秒或在对流炉中处理约 15 到约 90 分钟。选择这一温度处理以降低该光致抗蚀剂中的残留溶剂的浓度, 同时不引起该固体组分的显著热降解。

一般而言,希望将溶剂的浓度最小化并且实施该第一温度处理直到基本上所有的溶剂已蒸发和光致抗蚀剂组合物的薄涂层(厚度的数量级为半微米(测微计))保留在该衬底上。在一个优选实施方案中,该温度为约 95°C 到约 160°C,更优选为约 95°C 到约 135°C。一直进行该处理直到溶剂除去的变化速率变得相对不显著。温度和时间选择取决于用户需要的光致抗蚀剂性能,以及所使用的设备和商业上所需的涂覆次数。然后,通过所描述的用于形成光致抗蚀剂涂层的任何技术将阻隔涂层施加在光致抗蚀剂涂层上方。然后,可任选地在适合的温度下烘烤该涂层以除去任何残存的涂料溶剂混合物。如果需要该烘烤,则通常可以在约 120°C 下烘烤该阻隔涂层 90 秒。可以使用任何适合的温度和时间,通常在热板上在约 90°C 到约 135°C 下进行 30 到 90 秒。然后可通过浸渍光刻或干法光刻在光化辐射下对该涂覆衬底进行成像式曝光,例如波长为约 100nm(纳米)到约 450nm 的紫外辐射、X 射线、电子束、离子束或激光照射,并以通过使用适合的掩模、底片、模版、模板等产生的任何所需的图案形式。所使用的典型浸渍液体包含水。其它添加剂也可以存在于该浸渍液体中。

[0083] 然后,该双层在显影之前经受曝光后的第二烘烤或热处理。该加热温度可以为约 90°C 到约 160°C,更加优选为约 100°C 到约 130°C。该加热可以在热板上进行约 30 秒到约 5 分钟,更加优选约 60 秒到约 90 秒或者通过对流炉进行约 15 到约 45 分钟。

[0084] 该曝光过的光致抗蚀剂/阻隔涂层涂覆的衬底通过浸渍在显影溶液中进行显影来除去该阻隔涂层和该成像式曝光区域(对于正性光致抗蚀剂)或未曝光区域(对于负性光致抗蚀剂),或者通过喷雾、旋覆浸没(puddle)或喷雾-旋覆浸没显影工艺来显影。举例而言,该溶液优选通过氮气搅动来搅拌。该衬底允许保持在该显影剂中直到全部或基本上全部光致抗蚀剂涂层已从该曝光区域溶解下来。显影剂包括铵或碱金属氢氧化物的水溶液或超临界二氧化碳。一种优选的显影剂是氢氧化四甲基铵的水溶液。也可以将表面活性剂添加到该显影剂组合中。在从该显影溶液中取出经涂覆的晶片之后,可以进行任选的显影后热处理或烘烤以增加涂层的粘合性和对蚀刻条件和其它物质的化学耐性。该显影后热处理可包括在该涂层的软化点以下烘烤该涂层和衬底或 UV 固化工艺。在工业应用中,尤其是在制造硅/二氧化硅型衬底上的微型电路单元中,该显影的衬底可以用缓冲的氢氟酸蚀刻溶液或优选干法蚀刻进行处理。在一些情形下,将金属沉积在该已成像的光致抗蚀剂上方。

[0085] 为了所有目的,上面涉及的每篇文献在此以其全文引入作为参考。以下具体实施例将详细说明制备和利用本发明组合物的方法。然而,这些实施例不意于以任何方式限定或限制本发明范围并且不应该看作是在提供为了实践本发明所必须唯一使用的条件、参数或数值。

具体实施方式

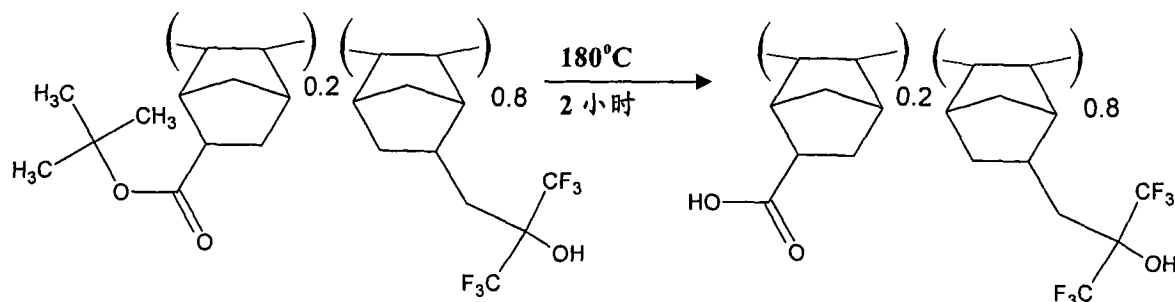
[0086] 实施例

[0087] 实施例 1:用于阻隔涂层 1 的聚合物的合成

[0088] 将聚合物, F-1BNC (DUVCOR385) (可以从 Promerus LLC9921Brecksville Rd, Bldg B Breckville, OH, 44141 获得) 作为干燥粉末形式添加到含有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。该烧瓶装配有旋塞入口并且缓慢施加至少 5 托的真空。然后将该烧瓶浸入油浴中并搅拌。然后,加热该油浴直到温度为 180°C 并且在这一温度下搅拌该粉末 2 小时。在冷却之后,回

收该粉末。NMR 和红外光谱 (IR) 分析显示在该聚合物中的叔丁基已经完全地除去 (酯的 $C=O$ 谱带的 IR 移动以及 CH 谱带和 C-O 谱带消失, 和该叔丁基酯 CH_3 峰消失)。回收该材料, 收率为 95%。这一操作步骤的反应流程在下面示出。

[0089]



[0090] (F-1BNC)

阻隔聚合物

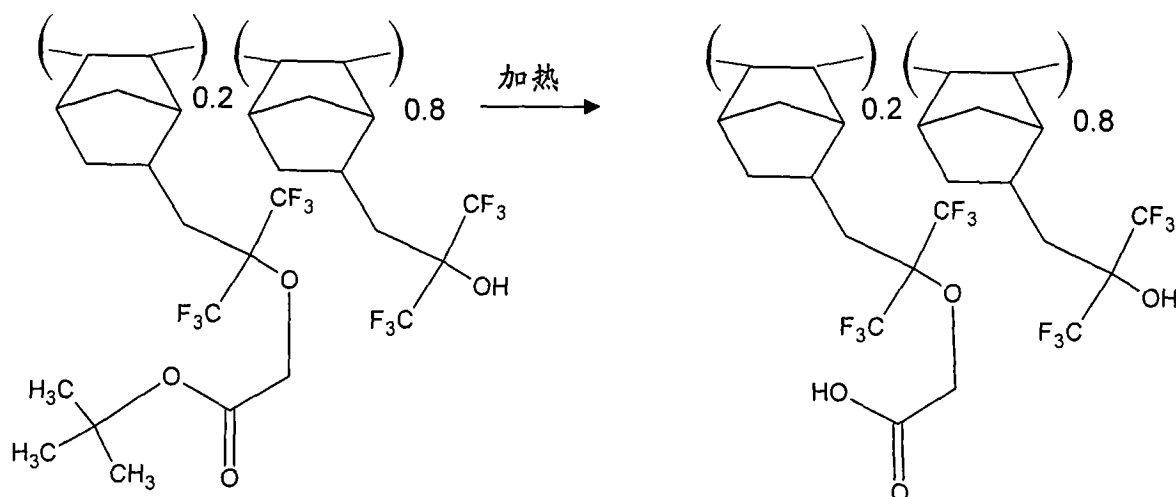
[0091] 实施例 2: 阻隔涂层 2 的 F-1 叔丁氧基羰基甲基 (BOCME) 前体的合成

[0092] 将聚合物 F-1, 聚 (3-(二环 [2.2.1] 庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙-2-醇) Mw(10,000), (可以从 Promerus LLC9921Brecksville Rd, Bldg B Breckville, OH, 44141 获得) (4.0g, 14.59mmol) 溶于 15ml 四氢呋喃 (THF) 中并在搅拌的同时添加固体氢氧化四甲铵 TMAH. $5H_2O$ (0.793g, 4.38mmol)。在 30 分钟之后, 向该溶液中添加溴代乙酸叔丁酯 (1.71g, 8.76mmol), 并在 25°C 下再搅拌该溶液 16 小时。通过过滤除去在该反应混合物中形成的沉淀。在旋转蒸发器中汽提出所得滤液中的溶剂。将所得的残余物再溶解在 20ml 含有 1.0g 浓 HCl 的 MeOH 中。在 180ml 水-甲醇 (8:1) 混合物中沉淀该溶液。通过过滤分离该聚合物并通过将其溶于 MeOH 中和使其在水-甲醇混合物中再沉淀来进一步纯化。然后对该最终沉淀加以过滤、用水洗涤和在真空下 (25 " Hg) 在 55°C 下干燥过夜。该聚合物的分离产率是 91%。通过 1H NMR 证实存在叔丁基 (1.48ppm) 和亚甲基 (4.27ppm)。采用 BOCME 基团的保护程度发现为 28 摩尔%。

[0093] 实施例 3: F-1- CH_2CO_2H 的合成 阻隔涂层 2

[0094] 将在实施例 2 中制备的聚合物 F-1-BOCME 作为干燥粉末形式添加到含有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。该烧瓶装配有旋塞入口并且缓慢施加至少 5 托的真空。然后将该烧瓶浸入油浴中并搅拌。然后, 加热该油浴直到温度为 140°C 并在这一温度下搅拌该粉末 1 小时, 将该油浴温度提高到 180°C 并再在这一温度下搅拌和加热该粉末一小时。在冷却之后, 回收该粉末。红外光谱 (IR) 分析显示在该聚合物中的叔丁基已经完全地除去 (酯的 $C=O$ 谱带的 IR 移动以及 CH 谱带和 C-O 谱带消失, 和该叔丁基酯 CH_3 峰消失)。回收该材料, 收率为 95%。这一操作步骤的反应流程在下面示出。

[0095]



[0096] F-1BOCME

F-1 CH₂CO₂H[0097] 用于涂覆和图案化曝光和分析的设备

[0098] 在 193nm 下的曝光用 Nikon193nm 扫描仪来进行, 该扫描仪使用环形 Annular Illumination; (NA = 0.75A0.50)。涂覆、烘烤和显影在连接到该 Nikon 工具的 TEL® ACT12 轨道上进行。Top Down SEM 照片用 KLA8100 CD-SEM 获得: 每个数据点作为两个测量值的平均值采集。CD 在 50% 阈值下采用 20nm 偏差来测量。

[0099] 实施例 4: 阻隔涂层 1

[0100] 制备由 7wt% 的得自实施例 1 的聚合物 (脱保护的 F-1BNC) 溶于异丙醇 (IPA) 中构成的溶液。在 1000rpm 下将该溶液旋涂到硅晶片上以得到均一膜。发现该膜是不溶于水的 (在 30 秒的旋覆浸没之后) 但是非常易溶于 0.26N 氢氧化四甲基铵 (在 30 秒的旋覆浸没中膜被除去)。

[0101] 实施例 5: 阻隔涂层 2

[0102] 类似于实施例 4, 发现得自实施例 3 的聚合物的膜 (阻隔涂层 2) 是不溶于水的 (在 30 秒的旋覆浸没之后) 但是非常易溶于 0.26N 氢氧化四甲基铵 (在 30 秒的旋覆浸没中膜被除去)。

[0103] 实施例 6: 阻隔涂层 3

[0104] 获得聚 (3-(二环 [2.2.1] 庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2(三氟甲基)丙-2-醇) Mw(10,000) (从 Promerus LLC 9921 Brecksville Rd, Bldg B Breckville, OH, 44141 获得) 在 1-丁醇中的浓度为 2.13wt% 的溶液并使用注射器使其滤过 0.2 微米 PTFE 过滤器 Millipore (Millex 排气过滤器装置, 目录编号为 SLFG05010)。在 1000rpm 下将该溶液旋涂到硅晶片上以得到均一膜。发现该膜是不溶于水的 (在 30 秒的旋覆浸没之后) 但是非常易溶于 0.26N 氢氧化四甲基铵 (在 30 秒的旋覆浸没中膜被除去)。

[0105] 实施例 7: 阻隔涂层 3 的光刻实验

[0106] 实施三个实验而言明使用该阻隔物不会破坏该 193nm 抗蚀剂的成像能力。这些实验如下:

[0107] 1) 将膜层厚度为 37nm 的底部抗反射涂层 AZ® ArF™1C5D: (得自 Clariant Corp. Somerville, NJ 的产品) 涂覆到硅衬底上并在 175℃ 下烘烤 60 秒。将光致抗蚀剂 AZ® 1120P (可以从 Clariant Corp. Somerville, NJ 获得) 涂覆于该底部抗反射涂层上方 (旋涂速度: 2,500rpm, 120℃ 下烘烤 90 秒) 以获得 200nm 的膜层厚度。在 193nm 下成像式曝光之

后,在 120℃下烘烤该膜 90 秒,接着在 23℃下在 300MIF(0.26N TMAH) 中显影 60 秒。

[0108] 2) 将膜层厚度为 37nm 的底部抗反射涂层 **AZ®** ArF™1C5D:(得自 Clariant Corp. Somerville, NJ 的产品) 涂覆到硅衬底上并在 175℃下烘烤 60 秒。将光致抗蚀剂 **AZ®** 1120P(可以从 ClariantCorp. Somerville, NJ 获得) 涂覆于该底部抗反射涂层上方(旋涂速度:2,500rpm,120℃下烘烤 90 秒) 以获得 200nm 的膜层厚度。实施第二次温和烘烤(120℃,90 秒)。在 193nm 下成像式曝光之后,在 120℃下烘烤该膜 90 秒,接着在 23℃下在 300MIF(0.26N TMAH) 中显影 60 秒。

[0109] 3) 将膜层厚度为 37nm 的底部抗反射涂层 **AZ®** ArF™1C5D:涂覆到硅衬底上并在 175℃下烘烤 60 秒。将光致抗蚀剂 **AZ®** 1120p° 涂覆于底部抗反射涂层上方(旋涂速度:2,500rpm,120℃下烘烤 90 秒) 以获得 200nm 的膜层厚度。在 3000rpm 下旋涂阻隔涂料溶液 3(实施例 6) 以获得 37nm 的膜并在 120℃下烘烤 90 秒。在 193nm 下成像式曝光之后,在 120℃下烘烤该膜 90 秒,接着在 23℃下在 300MIF(0.26N TMAH) 中显影 60 秒。

[0110] 使用扫描电子显微镜检查由以上 3 个试验获得的图像。具体而言,在 193nm 下成像的 100nm 1:1 线/空白特征显示就全部 3 个试验而言在相同剂量(35.5mJ/cm²) 下在外观方面没有显著差异,从而表明在该光致抗蚀剂上方的阻隔涂层没有不利地影响该光刻工艺。

[0111] 实施例 8:用于环境控制的面阻隔涂料溶液的制备

[0112] 通过将聚(四氟乙烯-共-(2-氟,3-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)乙烷-1-醇)(可以从 Daikin IndustriesLtd. Umeda Center Building, Osaka, 日本获得, FRC-001) 溶于 4.58 克乙酸戊酯中来制备溶液。然后,向该溶液中添加 25.37 克癸烷。在混合该合并的溶液过夜之后,使其滤过 0.2 微米过滤器。

[0113] 实施例 9:用于环境控制的面阻隔涂料溶液的制备

[0114] 通过将 0.6115 克聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)(PPTHH)(可以从 Asahi Glass 获得, AsahiFPR 100, Mw(24,600), Mn(12400)) 溶于 4.58 克乙酸戊酯来制备溶液。然后,向该溶液中添加 25.37 克癸烷。在混合该合并的溶液过夜之后,使其滤过 0.2 微米过滤器。

[0115] 实施例 10:用于环境控制的面阻隔涂层

[0116] 通过将 0.6115 克聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)(PPTHH)(Asahi Glass,Asahi FPR500,FPR100 的低 MW 版,MW) 溶于 4.58 克乙酸戊酯来制备溶液。然后,向该溶液中添加 25.37 克癸烷。在混合该合并的溶液过夜之后,使其滤过 0.2 微米过滤器。

[0117] 光致抗蚀剂溶液的制备和在 157nm 下的图像

[0118] 在 Austin, TX 的国际 SEMATECH, 采用 Exitech157nm 小、场(1.5-1.5mm²) 微型步进器(0.6NA) 使用相转移掩模(σ0.3) 进行成像工作。使用 JEOL JWS-7550 来获得扫描电子显微照片。使用 Hitachi4500 显微镜来获得截面的数据。使用 FSI Polaris2000 轨道来涂覆、烘烤和显影该抗蚀剂膜。使用 Prometrix 干涉仪来测量抗蚀剂厚度。

[0119] 实施例 11:甲氧基甲基(MOM)(19%) 和叔丁氧基羰基甲基(BOCME)(9%) 保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)的合成,使用 25%的含水 TMAH 由 MOM 保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1.6-庚二烯)(PPTHH) 为原料

进行

[0120] 将 19% 的 MOM 保护的聚合物 (10g, 30mmol) 溶于 60ml THF 并在搅拌的同时添加 25% 的含水 TMAH (5.47g, 15mmol)。然后将溴代乙酸叔丁酯 (0.71g, 3.6mmol) 添加到这一反应溶液中并在室温下搅拌三天。在真空下于 40℃ 下使用旋转蒸发 (rotavap) 除去溶剂并将残余物溶于 80ml MeOH 中。在室温下用 15ml 冰乙酸处理该溶液并将其在水-甲醇-乙酸 (210+10+5ml) 混合物中沉淀。对该沉淀进行过滤, 用水-甲醇 (105+45ml)、水 (1.5L) 洗涤和干燥。通过以下方式进一步纯化该聚合物: 溶于 MeOH 并在水中沉淀和在真空下于 70℃ 下干燥 16 小时。该聚合物的收率是 92%。通过 ¹H NMR 证实存在叔丁基 (1.48ppm) 和亚甲基 (4.27ppm)。BOCME 基团引入聚合物中的程度为 9mol%。

[0121] 实施例 12: 用 19% MOM 和 9% BOCME 保护的 PPTHH 的光致抗蚀剂溶液的制备

[0122] 制备由以下物质构成的溶液: 6.787g 用 19% MOM 和 9% BOCME 保护的 PPTHH (实施例 11)、89.05g PGMEA、3.9583g 0.4% 的乙酸四丁铵在 PGMEA 中的溶液和 0.19692g 九氟丁磺酸 (nonaflate) 三苯基钨。让该溶液混合过夜, 然后使其滤过 0.2 微米 PTFE 过滤器。

[0123] 实施例 13: 光致抗蚀剂的成像

[0124] 将实施例 12 的光致抗蚀剂溶液在 2,200rpm 下旋涂到数个涂有抗反射涂层的硅晶片上并在 135℃ 下烘烤。该光致抗蚀剂膜中之一还涂有实施例 8 的阻隔涂层 (通过在 3,500rpm 下将这一材料旋涂到该光致抗蚀剂上), 而另一个保持原样。使用该 Sematech Exitech 工具 (参见上文) 对所得的膜进行曝光并且曝光和曝光后烘烤 (PEB) (115℃, 90s) 之间没有延迟。将该膜在 0.26N TMAH 水溶液中显影 30 秒。如前所述类似地进行另外两组实验, 其中之一仅采用光致抗蚀剂膜, 另一组采用涂有上述阻隔涂层的光致抗蚀剂膜, 但是在曝光之后, 在烘烤之前施加 7 分钟和 14 分钟的延迟。对于没有烘烤延迟的样品而言, 为了分辨 70nm:1.5 特征, 没有阻隔涂层的样品需要 52mJ/cm² 的剂量, 然而具有阻隔涂层的样品要求稍微更高的剂量 (64mJ/cm²), 但是能够更好地分辨并具有更好的曝光后烘烤延迟宽容度。没有烘烤延迟并具有阻隔涂层的样品仅在 52mJ/cm² 的曝光剂量下就分辨出 1:1.5 线:空白 (1:s) 70nm 特征, 但是具有阻隔涂层且没有烘烤延迟的样品仅在 64mJ/cm² 的曝光剂量下就分辨出 1:1 线:空白 70nm 特征。对具有 7 分钟烘烤延迟的样品而言, 在 52mJ/cm² 的曝光剂量下该 1:1 (1:s) 和 1:1.5 (1:s) 70nm 特征在没有阻隔涂层的样品都闭合, 而在具有阻隔涂层的样品中的相同特征在 64mJ/cm² 的曝光剂量下被完全地分辨。类似地, 对 14 分钟烘烤延迟而言, 在 52mJ/cm² 的曝光剂量下该 1:1 (1:s) 和 1:1.5 (1:s) 70nm 特征在没有阻隔涂层的样品中都闭合, 而在具有阻隔涂层的样品中的相同特征在 64mJ/cm² 的曝光剂量下被完全地分辨。

[0125] 实施例 14: 阻隔涂层 4

[0126] 制备聚 (3-(二环 [2.2.1] 庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙-2-醇) Mw (10,000) (从 Promerus LLC 9921 Brecksville Rd, Bldg B Breckville, OH, 44141 获得) 在 1-戊醇中的浓度为 1.75wt% 的溶液并使用注射器使其滤过得自 Millipore 的 0.2 微米 PTFE 过滤器。

[0127] 实施例 15: 阻隔涂层 5

[0128] 制备聚 (四氟乙烯-共-(2-氟, 3-(二环 [2.2.1] 庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)乙烷-1-醇) (可以从 Daikin Industries Ltd. Umeda Center Building,

Osaka, 日本获得, FRC-001) 在 1-戊醇中的浓度为 1.75wt% 的溶液并使用注射器使其滤过得自 Millipore 的 0.2 微米 PTFE 过滤器。

[0129] 实施例 16:阻隔涂层 6

[0130] 制备聚(3-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙-2-醇)Mw(10,000)(从 Promerus LLC9921 BrecksvilleRd, Bldg B Breckville, OH, 44141 获得)和 0.6%(按固体计)全氟丁烷磺酸三苯基铈在 1-戊醇中的浓度为 1.75wt% 的溶液并使用注射器使其滤过得自 Millipore 的 0.2 微米 PTFE 过滤器。

[0131] 实施例 17:阻隔涂层 7

[0132] 制备聚(四氟乙烯-共-(2-氟,3-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)乙烷-1-醇)(可以从 Daikin IndustriesLtd.Umeda Center Building, Osaka, 日本获得, FRC-001) 和 0.6%(按固体计)全氟丁烷磺酸三苯基铈在 1-戊醇中的浓度为 1.75wt% 的溶液并使用注射器使其滤过得自 Millipore 的 0.2 微米 PTFE 过滤器。

[0133] 阻隔涂层 4-7 的光刻

[0134] 阻隔涂层 4-7 的曝光都在 Rochester Institute of Technology, 用 193nm 浸渍微型步进曝光机 (Exitech PS3000/1.05NA CorningTropel AquaCAT) 来完成。采用 9X15 阵列, 使用二阶 L/S 光罩 (reticle), 四边形 (quad) 曝光 ($sc = 0.818$, $sr = 0.15$)。

[0135] 曝光用衬底如下制备:通过在 1,200rpm 下旋涂将所有膜旋涂到 4 英寸的涂有 37nm **AZ®** ArF1C5D (**AZ®** Electronic Materials 的产品) 的 Si 衬底上,并在 200°C 下进行施涂后烘烤 (PAB) 60 秒。

[0136] 实施例 18:没有阻隔涂层的光致抗蚀剂的制备和成像

[0137] 在 1,560rpm 的旋涂速度下用 **AZ®** EXP IRC 1500(可以从 AZElectronic Materials, Somerville, New Jersey, 美国获得的基于丙烯酸酯/铈盐的光致抗蚀剂) 涂覆涂有 **AZ®** ArF1C5D 的 4 英寸 Si 晶片并使用在 130°C 下的 PAB 进行 60 秒以获得 100nm 的膜层厚度。如上所述用 193nm 浸渍微型步进曝光机对该晶片进行曝光。在曝光之后,在 105°C 下烘烤该膜 60 秒并在 0.26N TMAH 中显影 60 秒。该膜能够分辨低至 100nm L/S 特征,但是在分辨剂量 ($66\text{mJ}/\text{cm}^2$) 下在显影期间通过暗侵蚀该光致抗蚀剂线条的顶部产生相当大的 ($\sim 20\%$) 的损失。

[0138] 实施例 19:具有阻隔涂层 4 的光致抗蚀剂的制备和成像

[0139] 在 1,560rpm 的旋涂速度下用 **AZ®** EXP IRC 1500(可以从 AZElectronic Materials, Somerville, New Jersey, 美国获得的基于丙烯酸酯/铈盐的光致抗蚀剂) 涂覆涂有 **AZ®** ArF 1C5D 的 4 英寸 Si 晶片并使用在 130°C 下的 PAB 进行 60 秒以获得 100nm 的膜层厚度。在施涂抗蚀剂后,在 1866rpm 的旋涂速度下施加实施例 14 的阻隔涂层 4 以获得厚度为 32nm 的面阻隔涂层(没有对面涂层进行 PAB)。如上所述用 193nm 浸渍微型步进曝光机对该晶片进行曝光。在曝光之后,在 105°C 下烘烤该膜 60 秒并在 0.26N TMAH 中显影 60 秒。该膜能够分辨低至 100nm L/S 特征,但是在分辨剂量 ($72\text{mJ}/\text{cm}^2$) 下在显影期间线条的顶部仍通过侵蚀而产生相当大的 ($\sim 20\%$) 的损失。实施例 14 的阻隔涂层 4 的使用没有消除在显影期间该光致抗蚀剂的暗膜损失。

[0140] 实施例 20:具有阻隔涂层 5 的光致抗蚀剂的制备和成像

[0141] 在 1,560rpm 的旋涂速度下用 **AZ®** EXP IRC 1500(可以从 AZElectronic

Materials, Somerville, New Jersey, 美国获得的基于丙烯酸酯 / 铈盐的光致抗蚀剂) 涂覆涂有 **AZ®** ArF 1C5D 的 4 英寸 Si 晶片并使用在 130℃ 下的 PAB 进行 60 秒以获得 100nm 的膜层厚度。在施涂抗蚀剂后, 在 1805rpm 的旋涂速度下施加实施例 16 的阻隔涂层 5 (含有 PAG 添加剂) 以获得厚度为 32nm 的面阻隔涂层 (没有对面涂层进行 PAB)。如上所述用 193nm 浸渍微型步进曝光机对该晶片进行曝光。在曝光之后, 在 105℃ 下烘烤该膜 60 秒并在 0.26N TMAH 中显影 60 秒。该膜能够分辨低至 100nm/L/S 特征并且在分辨剂量 (68mJ/cm²) 下没有导致该光致抗蚀剂有任何显著的顶部损失, 而获得具有良好正方形轮廓的线条。因此, 当光致抗蚀剂具有暗膜损失倾向并且该阻隔聚合物单独不能降低该暗膜损失时, 使用阻隔涂层 5 (含有 PAG) 显著地改进该光致抗蚀剂的光刻特性。

[0142] 实施例 21: 具有阻隔涂层 6 的光致抗蚀剂的制备和成像

[0143] 在 1,560rpm 的旋涂速度下用 **AZ®** EXP IRC1500 (可以从 AZElectronic Materials, Somerville, New Jersey, 美国获得的基于丙烯酸酯 / 铈盐的光致抗蚀剂) 涂覆涂有 **AZ®** ArF1C5D 的 4 英寸 Si 晶片并使用在 130℃ 下的 PAB 进行 60 秒以获得 100nm 的膜层厚度。在施涂抗蚀剂后, 在 1700rpm 的旋涂速度下施加实施例 16 的阻隔涂层 6 以获得厚度为 32nm 的面阻隔涂层 (没有对面涂层进行 PAB)。如上所述用 193nm 浸渍微型步进曝光机对该晶片进行曝光。在曝光之后, 在 105℃ 烘烤该膜 60 秒并在 0.26N TMAH 中显影 60 秒。该膜能够分辨低至 100nm L/S 特征并且在分辨剂量 (65mJ/cm²) 下在显影期间该线条的顶部没有通过暗膜侵蚀而产生相当大的损失, 而产生具有很好的正方形轮廓的特征。

[0144] 实施例 22: 具有阻隔涂层 7 的光致抗蚀剂的制备和成像

[0145] 在 1,560rpm 的旋涂速度下用 **AZ®** EXP IRC 1500 (可以从 AZElectronic Materials, Somerville, New Jersey, 美国获得的基于丙烯酸酯 / 铈盐的光致抗蚀剂) 涂覆涂有 **AZ®** ArF 1C5D 的 4 英寸 Si 晶片并使用在 130℃ 下的 PAB 进行 60 秒以获得 100nm 的膜层厚度。在施涂抗蚀剂后, 在 1700rpm 的旋涂速度下施加实施例 17 的阻隔涂层 7 以获得厚度为 32nm 的面阻隔涂层 (没有对面涂层进行 PAB)。如上所述用 193nm 浸渍微型步进曝光机对该晶片进行曝光。在曝光之后, 在 105℃ 下烘烤该膜 60 秒并在 0.26N TMAH 中显影 60 秒。该光致抗蚀剂膜能够分辨低至 100nm L/S 特征, 并且在分辨剂量 (78mJ/cm²) 下在显影期间光致抗蚀剂线条的顶部没有通过侵蚀产生相当大的暗膜损失。因此, 当该阻隔涂料聚合物单独降低该暗膜损失时, 添加 PAG 不具有不利的光刻效果。

[0146] 实施例 23: 阻隔涂层 8

[0147] 制备聚 (3-(二环 [2.2.1] 庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基) 丙-2-醇) Mw(10,000) (从 Promerus LLC 9921 Brecksville Rd, Bldg B Breckville, OH, 44141 获得) 和 0.6% (按固体计) 全氟丁烷磺酸三苯基铈在 1-戊醇中的浓度为 1.75wt% 的溶液并使用注射器使其滤过得自 Millipore 的 0.2 微米 PTFE 过滤器。

[0148] 实施例 24: 阻隔涂层 9

[0149] 制备聚 (3-(二环 [2.2.1] 庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基) 丙-2-醇) Mw(10,000) (从 Promerus LLC 9921 Brecksville Rd, Bldg B Breckville, OH, 44141 获得) 和 1.1% (按固体计) 全氟丁烷磺酸三苯基铈在 1-戊醇中的浓度为 1.75wt% 的溶液并使用注射器使其滤过得自 Millipore 的 0.2 微米 PTFE 过滤器。

[0150] 实施例 25: 阻隔涂层 4、8 和 9 的光刻实验, 它们涂覆在用非连接轨道和曝光工具

曝光的光致抗蚀剂上方

[0151] 进行实验来评价 193nm 光致抗蚀剂的稳定性, 该光致抗蚀剂使用具有和不具有 PAG 的阻隔涂层, 所处于的条件是该烘烤轨道和曝光工具没有连接, 从而允许该涂层在轨道和曝光工具之间的转印过程中暴露于气载胺污染物。这些实验如下:

[0152] 1) 将膜层厚度为 37nm 的底部抗反射涂层 **AZ®** ArF™1C5D:(得自 Clariant Corp. Somerville, NJ 的产品) 涂覆到硅衬底上并在 175℃ 下烘烤 60 秒。将光致抗蚀剂 **AZ®** 1120P(可以从 ClariantCorp. Somerville, NJ 获得) 涂覆于该底部抗反射涂层上方(旋涂速度: 2,500rpm, 130℃ 下烘烤 90 秒)以获得 200nm 的膜层厚度。在 1700rpm 下旋涂得自实施例 14 的阻隔涂层 4 以在该光致抗蚀剂之上产生 32nm 厚的阻隔涂层。在 193nm 下成像式曝光之后, 在 130℃ 下烘烤该膜 90 秒, 接着在 23℃ 下在 300MIF (0.26N TMAH) 中显影 60 秒。

[0153] 2) 将膜层厚度为 37nm 的底部抗反射涂层 **AZ®** ArF™1C5D:(得自 Clariant Corp. Somerville, NJ 的产品) 涂覆到硅衬底上并在 175℃ 下烘烤 60 秒。将光致抗蚀剂 **AZ®** 1120P(可以从 ClariantCorp. Somerville, NJ 获得) 涂覆于该底部抗反射涂层上方(旋涂速度: 2,500rpm, 130℃ 下烘烤 90 秒)以获得 200nm 的膜层厚度。在 1700rpm 下旋涂得自以下实施例 24 的阻隔涂层 8 以在该光致抗蚀剂之上产生 32nm 厚的阻隔涂层。在 193nm 下成像式曝光之后, 在 130℃ 下烘烤该膜 90 秒, 接着在 23℃ 下在 300MIF (0.26N TMAH) 中显影 60 秒。

[0154] 3) 将膜层厚度为 37nm 的底部抗反射涂层 **AZ®** ArF™1C5D:(得自 Clariant Corp. Somerville, NJ 的产品) 涂覆到硅衬底上并在 175℃ 下烘烤 60 秒。将光致抗蚀剂 **AZ®** 1120P(可以从 ClariantCorp. Somerville, NJ 获得) 涂覆于该底部抗反射涂层上(旋涂速度: 2,500rpm, 130℃ 下烘烤 90 秒)以获得 200nm 的膜层厚度。在 1700rpm 下旋涂得自以下实施例 25 的阻隔涂层 9 以在该光致抗蚀剂之上产生 32nm 厚的阻隔涂层。在 193nm 下成像式曝光之后, 在 130℃ 下烘烤该膜 90 秒, 接着在 23℃ 下在 300MIF (0.26N TMAH) 中显影 60 秒。

[0155] 使用扫描电子显微镜检查由以上 3 个试验获得的图像。具有阻隔涂层 4(不具有任何 PAG 添加剂)的光致抗蚀剂显示在 100nm1:1 线/空白特征之间形成光致抗蚀剂网纹化 (webbing) 的轻微倾向, 这说明对胺污染物的敏感性。通过使用阻隔涂层 8 或者 9(它们含有 PAG, 并且显示清楚 (clean) 的 100nm L/S 特征) 消除了这种形成网纹化的趋势。

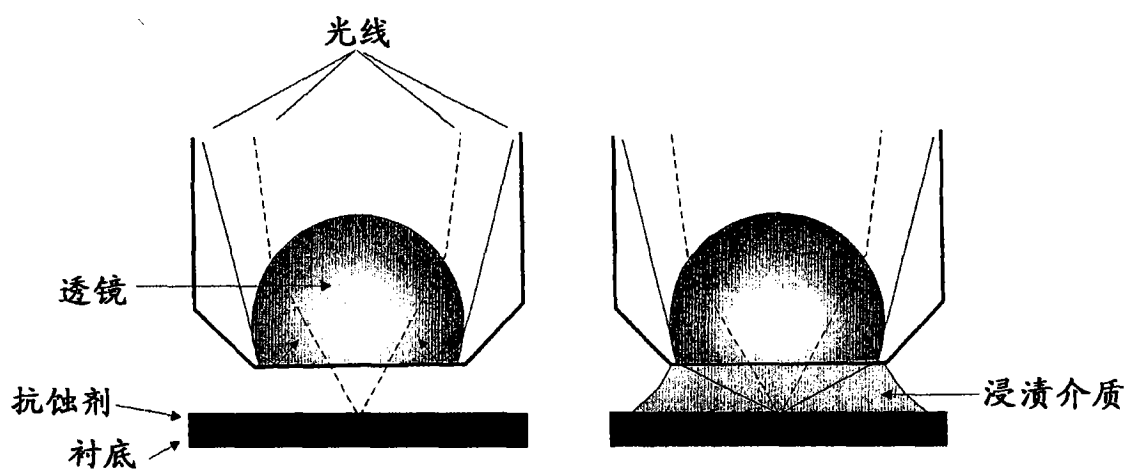


图1:对于空气和浸渍介质而言光线的光学路径

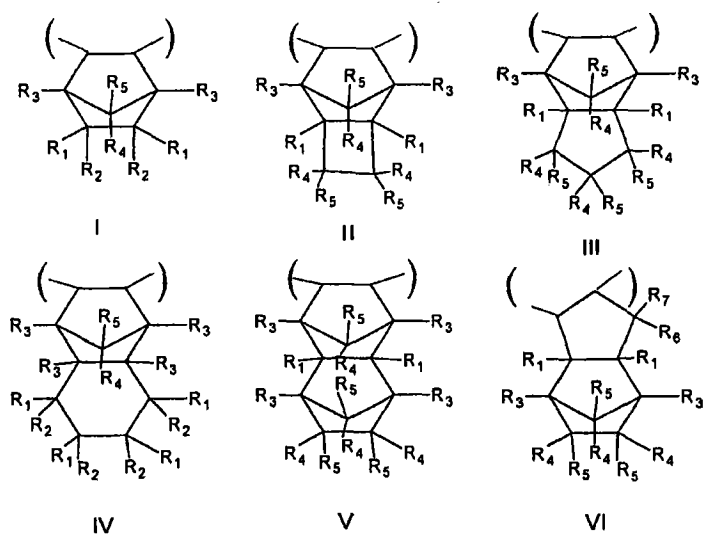


图2:包含可电离基团的多环重复单元

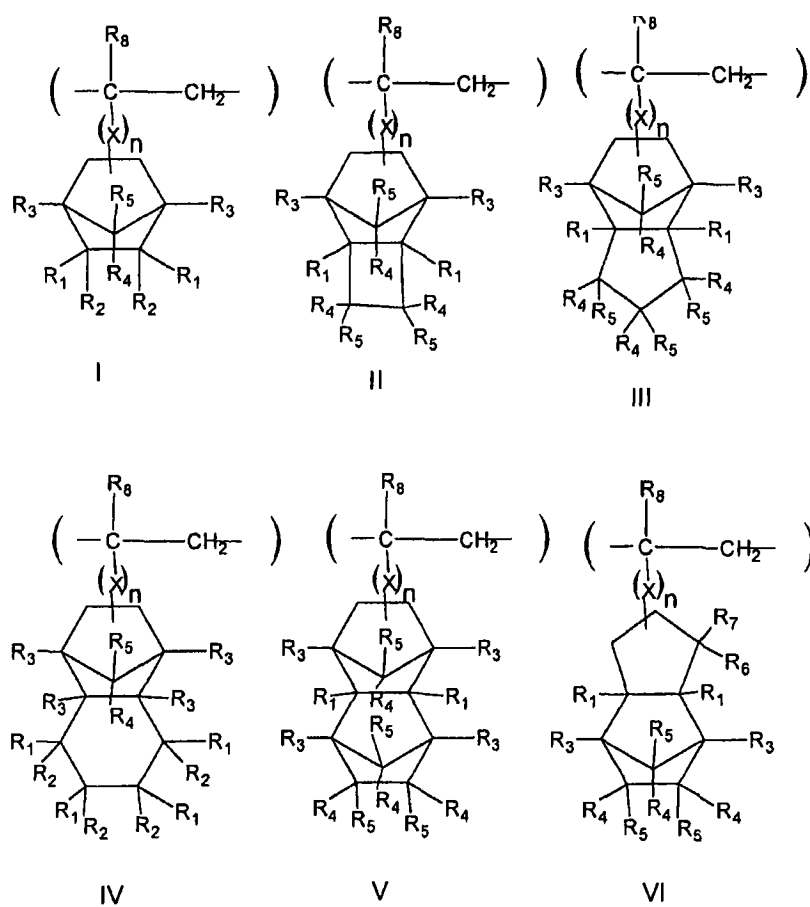


图3:包含可电离基团的多环重复单元

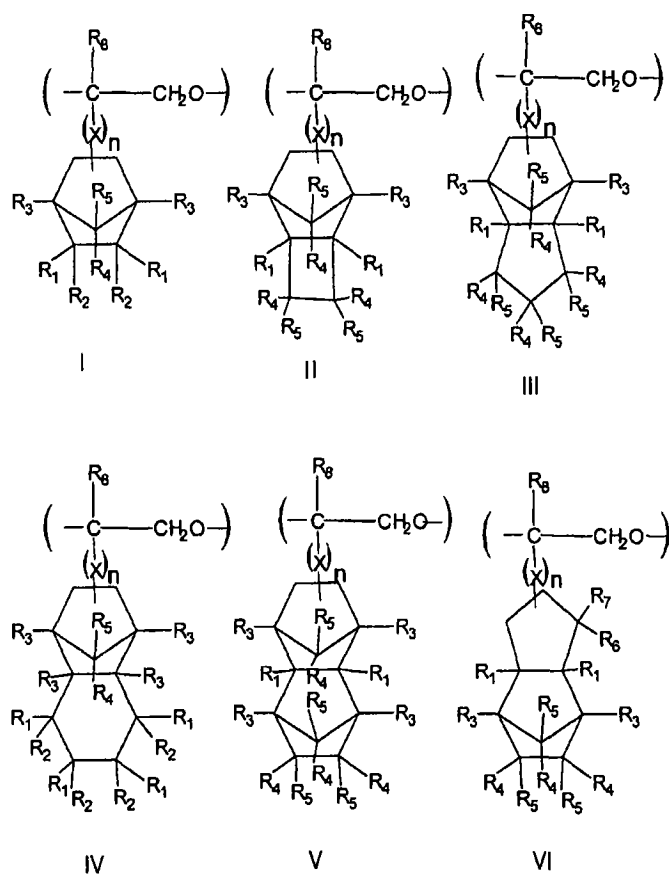


图4:含有可电离基团的多环单元

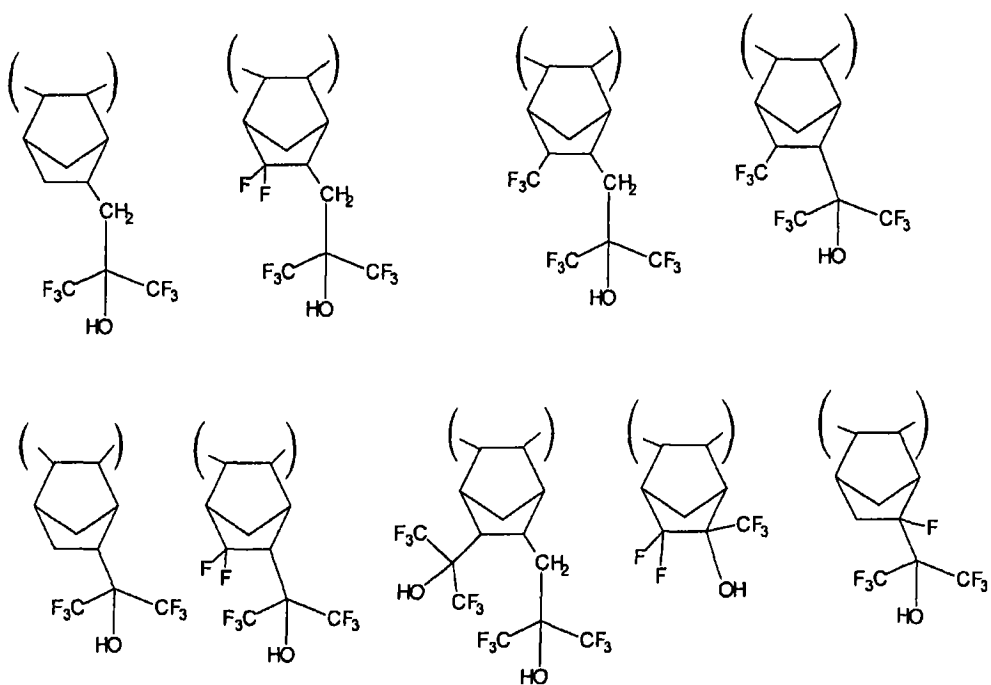


图5:带有氟醇的降冰片烯重复单元的实例

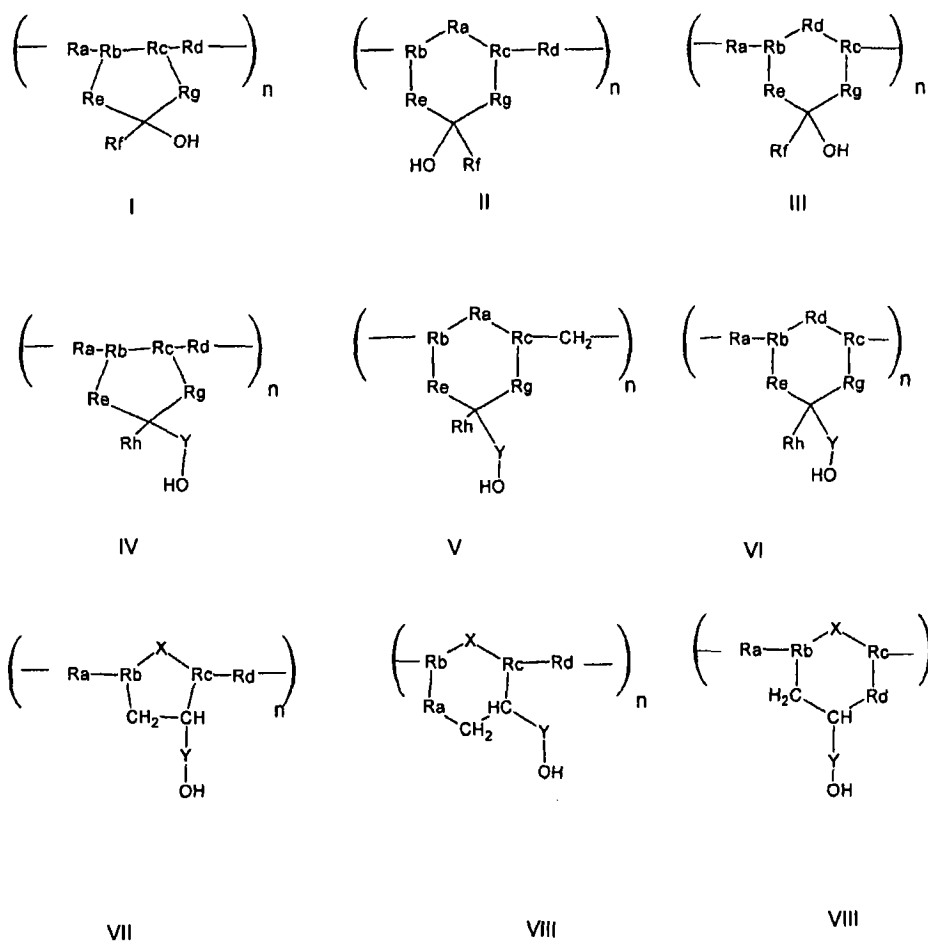


图6:具有侧挂羟基的单环聚合物

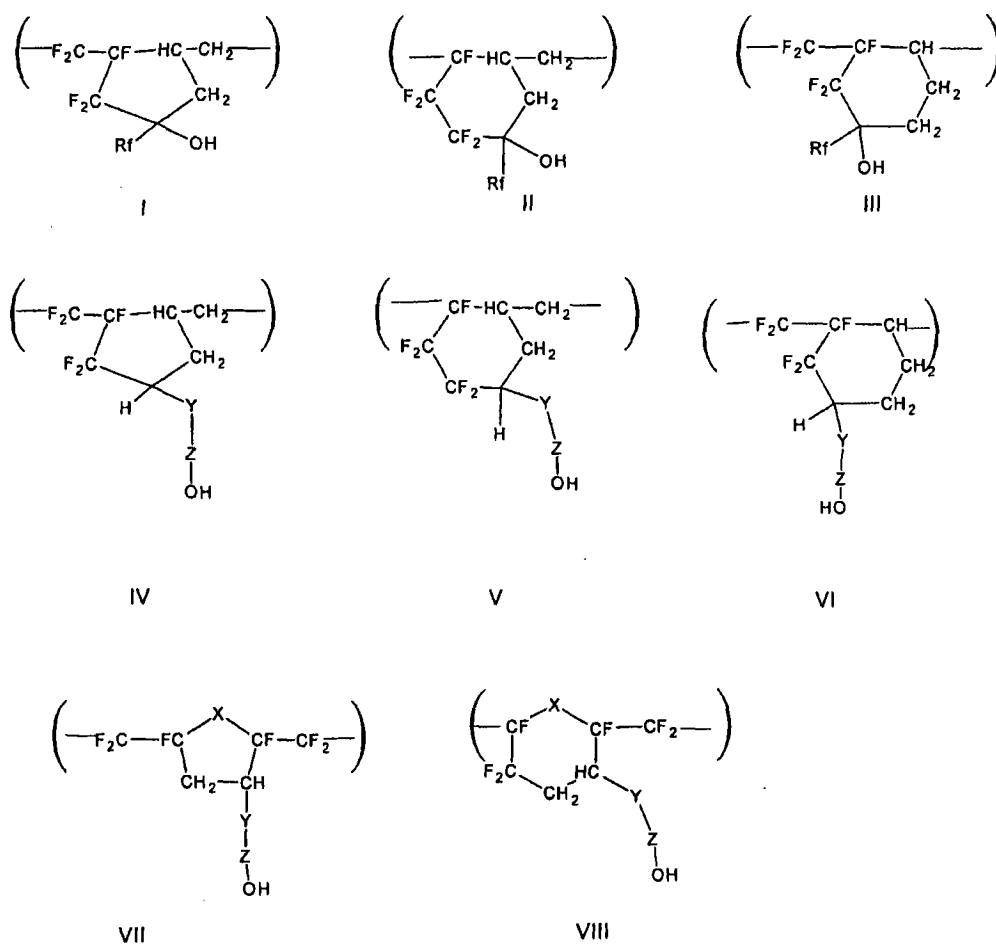


图 7:具有侧挂醇基的部分氟化的单环聚合物

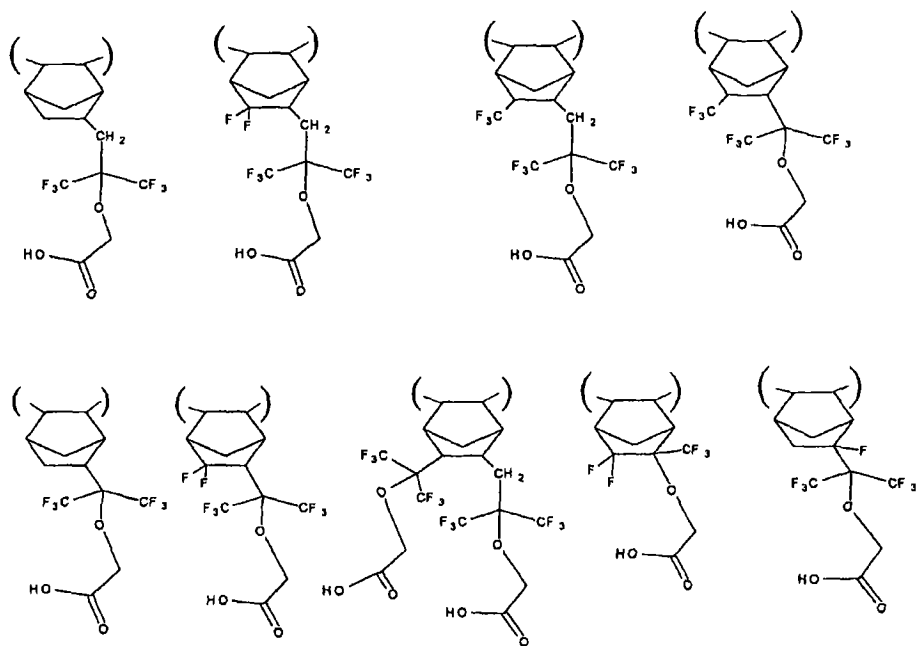


图 8:烷基羧酸封端的降冰片烯重复单元的实例

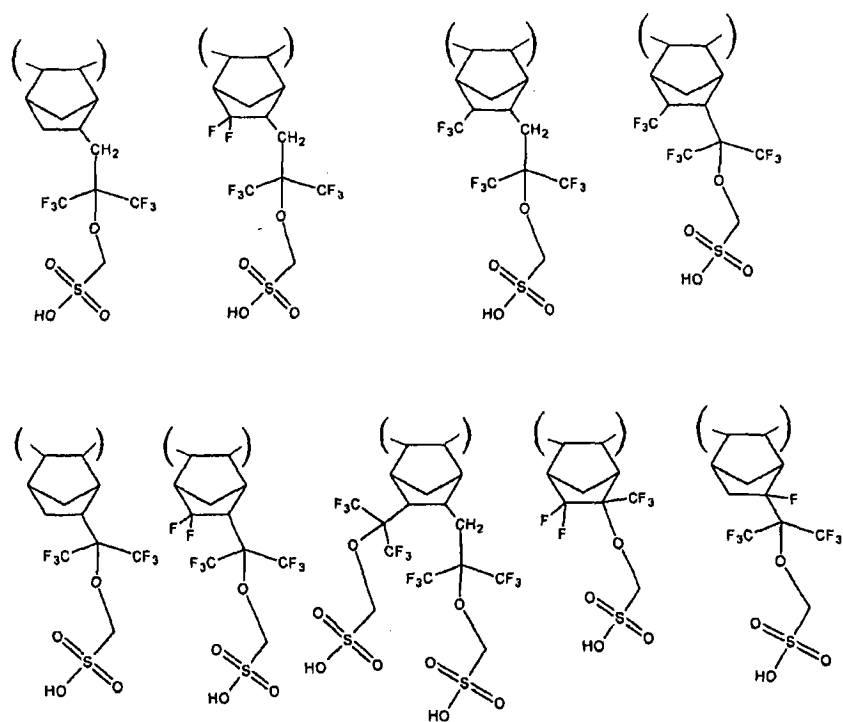


图9:烷基磺酸封端的降冰片烯重复单元的实例

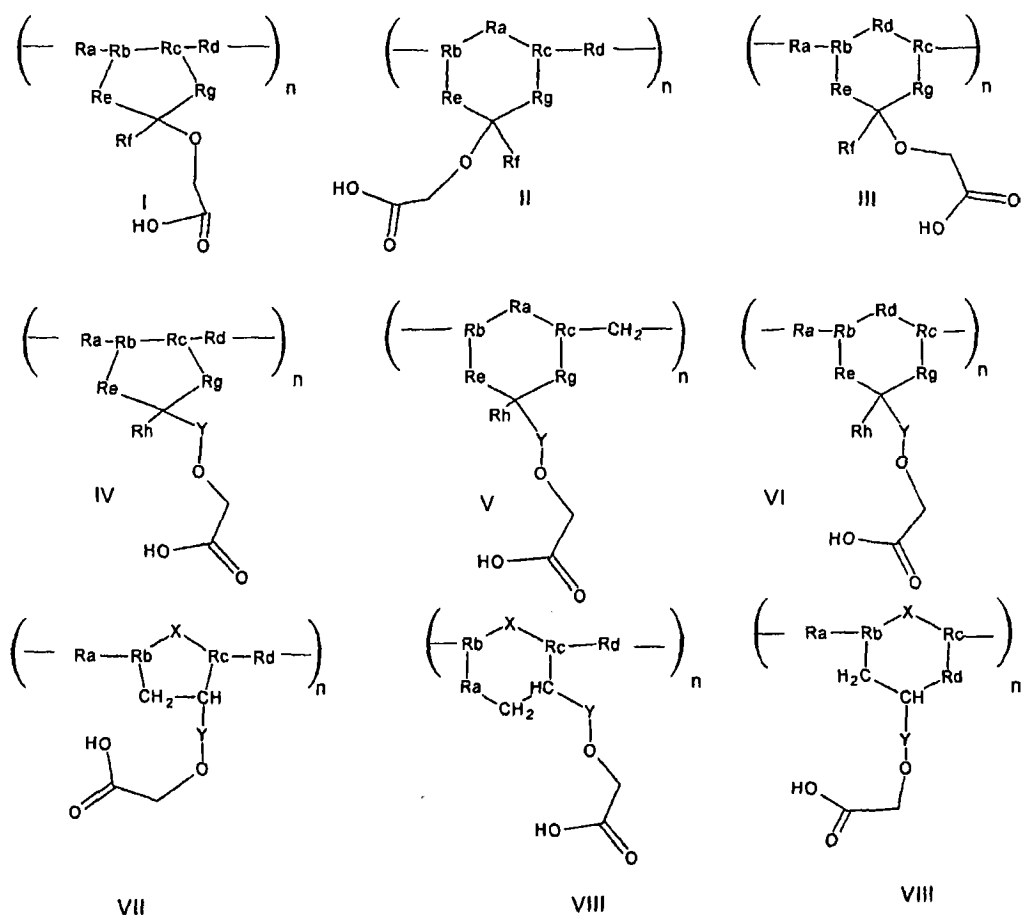


图 10 :一般性单环聚合物

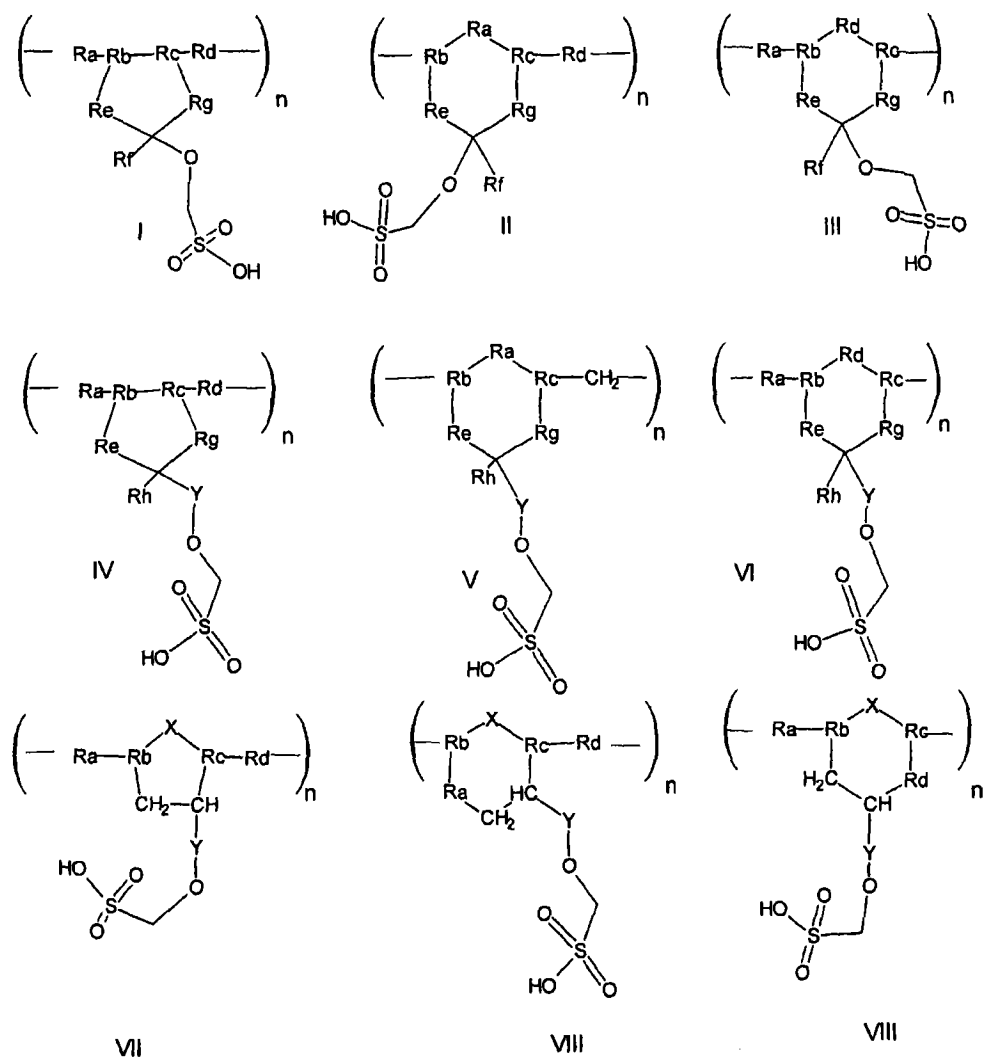


图 11 :一般性单环聚合物

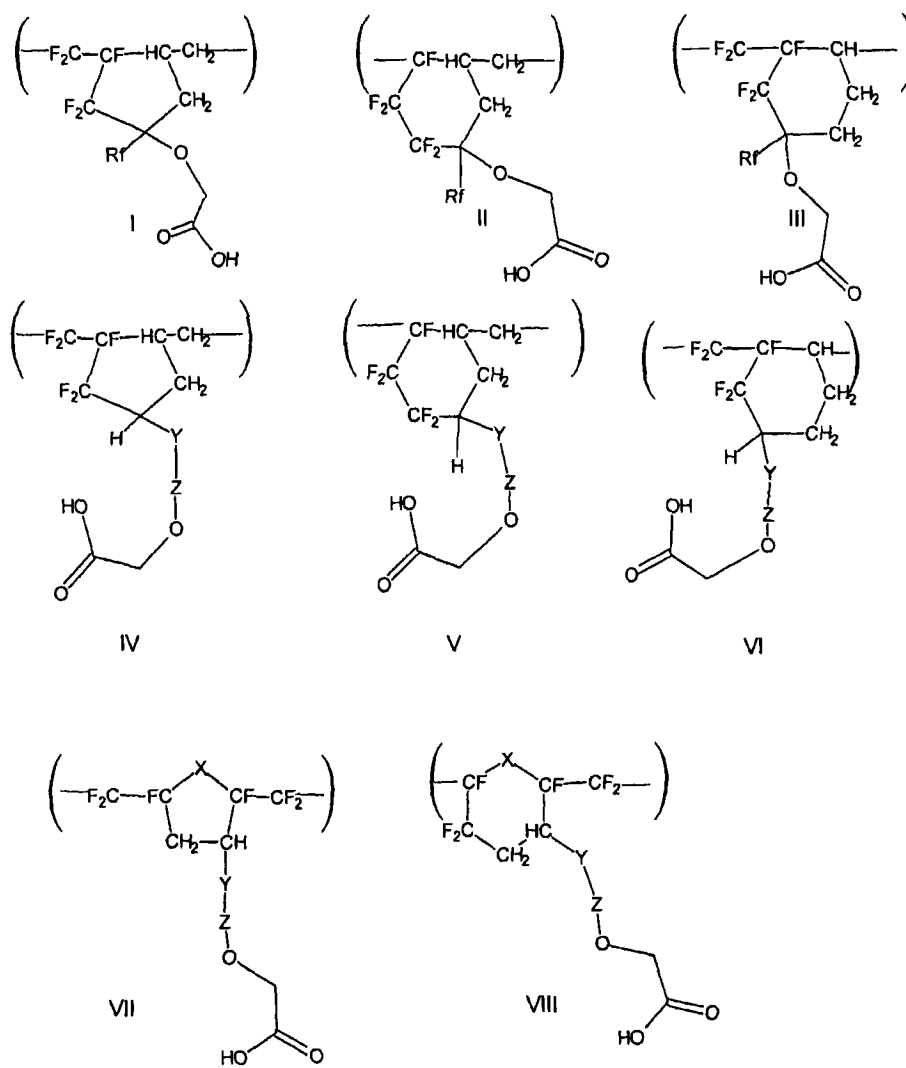


图 12 :部分氟化的单环聚合物

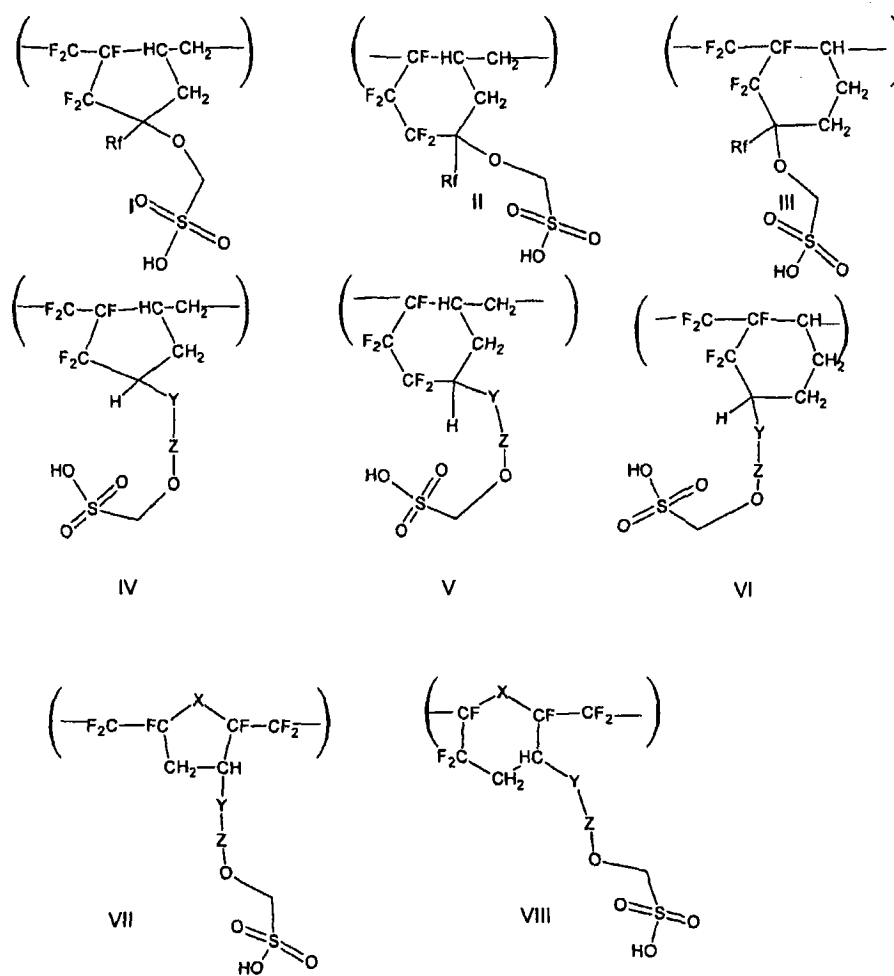


图 13 :部分氟化的单环聚合物



图 14 :共聚单体重复单元的实例