



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1902546 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200480040181. 5

M · A · 胡塞恩 M · D · 戈德纳

(22) 申请日 2004. 11. 17

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(30) 优先权数据

代理人 刘元金 李连涛

10/717, 028 2003. 11. 18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2006. 07. 10

G03C 1/825(2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

G03C 1/83(2006. 01)

PCT/US2004/038517 2004. 11. 17

(56) 对比文件

(87) PCT申请的公布数据

WO 03/044078 A1, 2003. 05. 30, 权利要求

W02005/049681 EN 2005. 06. 02

1-101, 说明书第 12 页第 5 行至第 48 页第 21 行.

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

US 2002/0015909 A1, 2002. 02. 07, 全文.

地址 美国新泽西州

US 6506497 B1, 2003. 01. 14, 全文.

审查员 张中青

(72) 发明人 B · 李 J · 肯尼迪 N · 伊瓦莫托

V · 卢 R · 梁 M · A · 弗拉德金

权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图 51 页

(54) 发明名称

填孔和光刻用的抗反射涂层及其制备方法

该至少一种材料改性剂包含至少一种酸和水 ; 以及 b) 让该反应混合物形成吸收材料、涂层或薄膜。

(57) 摘要

本文描述一种吸收组合物, 它包括至少一种无机-基(的)化合物、至少一种吸收化合物, 和至少一种材料改性剂。另外, 还描述制造吸收组合物的方法, 包括 : a) 合并至少一种无机-基化合物、至少一种吸收化合物、至少一种材料改性剂和酸/水混合物, 以及一种或多种溶剂以形成反应混合物 ; 以及 b) 让该反应混合物在室温下形成吸收组合物。另一种制造吸收组合物的方法包括 : a) 合并至少一种无机-基化合物、至少一种吸收化合物、至少一种材料改性剂和酸/水混合物, 以及一种或多种溶剂以形成反应混合物 ; 以及 b) 加热该反应混合物以形成吸收组合物。描述又一种制造吸收组合物的方法, 包括 : a) 合并至少一种无机-基化合物、至少一种吸收化合物、至少一种材料改性剂, 以及一种或多种溶剂以形成反应混合物, 其中该至少一种材料改性剂包含至少一种酸和水 ; 以及 b) 让该反应混合物形成吸材料、涂层或薄膜。在制造这里描述的吸收组合物的其它方法中, 某些方法包括 : a) 合并至少一种无机-基化合物、至少一种吸收化合物、至少一种材料改性剂, 以及一种或多种溶剂以形成反应混合物, 其中

1. 一种吸收组合物,包含至少一种无机-基化合物、至少一种有机-基吸收化合物和至少一种材料改性剂,其中该至少一种材料改性剂包括至少一种增粘剂,其中该至少一种增粘剂包括 APTEOS 三氟甲磺酸盐、APTEOS 甲磺酸盐、APTEOS 硝酸盐、APTEOS nfbfs、三氟甲磺酸铵、铵 nfbfs、甲磺酸铵、硝酸铵、TMAH 三氟甲磺酸盐、TMAH nfbfs、TMAH 甲磺酸盐、TMAN、TMAH 硝酸盐或其组合,和其中至少一种有机吸收化合物包括 2,6-二羟蒽醌、9-蒽甲酸、9-蒽甲醇、茜素、醌茜、樱草灵、2-羟基-4-(3-三乙氧基甲硅烷基丙氧基)-二苯基甲酮、玫瑰酸、三乙氧基甲硅烷基丙基-1,8-萘二甲酰亚胺、9-蒽羧基烷基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、10-菲羧基-甲基三乙氧基硅烷、4-苯基偶氮苯、4-乙氧基苯基偶氮苯-4-羧基-甲基三乙氧基硅烷、4-甲氧基苯基偶氮苯-4-羧基-甲基三乙氧基硅烷或其组合。

2. 权利要求 1 的吸收组合物,进一步包括至少一种额外的材料改性剂,其中该至少一种额外的材料改性剂包含至少一种交联剂、至少一种成孔剂、至少一种高沸点溶剂、至少一种催化剂、至少一种封端剂、至少一种 pH 调节剂或其组合。

3. 权利要求 1 的组合物,其中吸收化合物在位于小于 375nm 波长的至少 0.5nm 宽波长范围强烈吸收光。

4. 权利要求 1 的组合物,其中吸收化合物在位于小于 375nm 波长的至少 10nm 宽波长范围强烈吸收光。

5. 权利要求 3 的组合物,其中该范围包含小于 260nm 的波长。

6. 权利要求 1 的组合物,其中无机-基化合物包含硅-基化合物。

7. 权利要求 6 的组合物,其中硅-基化合物包含聚合物。

8. 权利要求 7 的组合物,其中聚合物包含有机硅氧烷化合物。

9. 权利要求 7 的组合物,其中聚合物包含氢硅氧烷、氢硅倍半氧烷、有机氢化硅氧烷、硅倍半氧烷-基化合物、硅酸衍生物和有机氢化硅倍半氧烷聚合物;氢硅倍半氧烷与烷氧基氢化硅氧烷的共聚物、羟基氢化硅氧烷、硅酸的衍生物或其混合物。

10. 权利要求 7 的组合物,其中聚合物的通式包含 $(H_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_x$, 其中 x 大于 4, 以及 $(H_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_n(R_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_m$, 其中 m 大于 0, m 与 n 之和介于 4 ~ 5000 并且 R 是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基基团或 $C_6 \sim C_{12}$ 芳基基团。

11. 权利要求 2 的组合物,其中至少一种催化剂包含弱酸。

12. 权利要求 1 的组合物,其中至少一种增粘剂包含树脂-基材料。

13. 权利要求 12 的组合物,其中树脂-基材料包含含酚树脂、线型酚醛树脂、有机丙烯酸酯树脂或苯乙烯树脂至少之一。

14. 权利要求 1 的组合物,其中增粘剂包含聚二甲基硅氧烷-基材料、含烷氧基或羟基硅烷单体、含乙烯基硅烷单体、丙烯酸酯化硅烷单体或氢化甲硅烷基化合物。

15. 权利要求 2 的组合物,其中至少一种封端剂包含终止单体。

16. 权利要求 15 的组合物,其中终止单体包含硅烷化合物。

17. 权利要求 2 的组合物,其中至少一种成孔剂包含有机化合物。

18. 权利要求 17 的组合物,其中有机化合物包含聚合物。

19. 权利要求 18 的组合物,其中聚合物包含聚环氧乙烷。

20. 权利要求 2 的组合物,其中至少一种成孔剂还包含催化剂。

21. 权利要求 20 的组合物,其中催化剂包含胺盐。

22. 权利要求 21 的组合物,其中胺盐包含弱酸 / 弱碱或弱酸 / 强碱的盐。
23. 权利要求 20 的组合物,其中催化剂包含 TMAA、TMAN、TBAA、TBAN、CTAA、CTAN 或其组合。
24. 权利要求 7 的组合物,其中聚合物包含甲基硅氧烷、甲基硅倍半氧烷、苯基硅氧烷、苯基硅倍半氧烷、丙烯酸类硅氧烷聚合物、甲基苯基硅氧烷、甲基苯基硅倍半氧烷、硅酸盐聚合物、硅氮烷聚合物或其混合物。
25. 包含权利要求 1 或权利要求 2 之一的组合物以及附加溶剂或溶剂混合物的涂料溶液。
26. 权利要求 25 的涂料溶液,其中该溶液为 0.5%~20wt%吸收材料。
27. 一种制造权利要求 1 所述的吸收组合物的方法,包括:
合并所述至少一种无机-基化合物、所述至少一种吸收化合物、所述至少一种增粘剂、酸 / 水混合物,以及一种或多种溶剂以形成反应混合物;以及
让该反应混合物在室温形成吸收组合物。
28. 权利要求 27 的方法,该组合物进一步包括至少一种材料改性剂,其中该至少一种材料改性剂包含至少一种交联剂、至少一种成孔剂、至少一种高沸点溶剂、至少一种催化剂、至少一种封端剂、至少一种 pH 调节剂或其组合。
29. 一种制造权利要求 1 所述的吸收组合物的方法,包括:
合并所述至少一种无机-基化合物、所述至少一种吸收化合物、所述至少一种增粘剂、酸 / 水混合物,以及一种或多种溶剂以形成反应混合物;以及
加热该反应混合物以形成吸收组合物。
30. 权利要求 29 的方法,该组合物进一步包括至少一种材料改性剂,其中该至少一种材料改性剂包含至少一种交联剂、至少一种成孔剂、至少一种高沸点溶剂、至少一种催化剂、至少一种封端剂、至少一种 pH 调节剂或其组合。
31. 一种制造权利要求 1 所述的吸收组合物的方法,包括:
合并所述至少一种无机-基化合物、所述至少一种吸收化合物、所述至少一种材料改性剂以及一种或多种溶剂以形成反应混合物;其中所述至少一种材料改性剂包含至少一种酸和水;以及
加热该反应混合物以形成吸收材料、涂层或薄膜。
32. 权利要求 31 的方法,该组合物进一步包括至少一种材料改性剂,其中该至少一种材料改性剂包含至少一种交联剂、至少一种成孔剂、至少一种高沸点溶剂、至少一种催化剂、至少一种封端剂、至少一种 pH 调节剂或其组合。
33. 一种制造权利要求 1 所述的吸收组合物的方法,包括:
合并所述至少一种无机-基化合物、所述至少一种吸收化合物、所述至少一种材料改性剂以及一种或多种溶剂以形成反应混合物;其中所述至少一种材料改性剂包含至少一种酸和水;以及
让该反应混合物形成吸收材料、涂层或薄膜。
34. 权利要求 33 的方法,该组合物进一步包括至少一种材料改性剂,其中该至少一种材料改性剂包含至少一种交联剂、至少一种成孔剂、至少一种高沸点溶剂、至少一种催化剂、至少一种封端剂、至少一种 pH 调节剂或其组合。

35. 一种多层材料,包含权利要求 1 或 2 之一的吸收组合物,该组合物偶合在光刻胶材料上。
36. 一种半导体元器件,包含权利要求 1 或 2 之一的吸收组合物。
37. 一种薄膜,包含权利要求 1 或 2 中任一项的吸收组合物。
38. 权利要求 1 或 2 之一的组合物,其中吸收组合物设计成至少部分地被除掉。
39. 权利要求 35 的多层材料,其中光刻胶材料在包含 157nm、193nm、248nm 和 365nm 的波长范围吸收光。

填孔和光刻用的抗反射涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明一般地说涉及抗反射 / 吸收组合物和涂料,更具体地说涉及用于光刻和填孔用途的抗反射 / 吸收组合物和涂料以及该材料的生产方法。

背景技术

[0002] 为满足速度更快的要求,集成电路器件的各个特征的特征尺寸在不断缩小。具有较小特征尺寸的器件的制造给半导体制造传统上采用的许多方法带来新挑战。这些制造方法中最重要的之一就是光刻。

[0003] 有机聚合物薄膜,特别是光刻胶曝光传统上采用的在 i- 线 (365nm) 和 g- 线 (436nm) 波长和最近使用的 157nm、193nm 和 248nm 波长吸收的那些薄膜,已经被用于或者正在被试验作为反射涂料。然而,有机 ARC (抗反射涂料) 与有机光刻胶在化学性质上有许多共同点这一事实可能限制可用加工顺序。再者,ARC,包括有机和无机 ARC,能与光刻胶层互混。有机和无机 ARC 可能与光刻胶层混和,如果它们烘烤或固化得不充分的话。

[0004] 避免互混的办法之一是引入热固性基料作为有机 ARC 的附加组分,正如,例如,美国专利 5,693,691,授予 Flaim 等人,所描述的。染料也可加入到有机 ARC 中,还可任选地加入附加添加剂,例如,润湿剂、增粘剂、防腐剂 and 增塑剂,正如美国专利 4,910,122,授予 Arnold 等人,所描述的。为避免互混的另一尝试见诸于美国专利 6,268,108,授予 Iguchi 等人。然而,Iguchi 发现,成形抗反射涂层的组合物必须以光化活性射线辐照以便产生酸,后者再激活交联反应。尽管这些现有技术专利可能注意到与互混有关的某些事项,但是由偶合的 ARC 层造成的在光刻胶边缘缺乏 86° ~ 90° 一致性的问题尚未在现有技术中提及。

[0005] 光刻胶和抗反射涂层还可能彼此影响到这样的程度,以致抗反射涂层和 / 或光刻胶材料的化学性质会导致在图案一旦显影到光刻胶内部之后将导致光刻胶“翻卷 (fall over)”的程度。换句话说,在光刻胶显影后,形成图案的光刻胶侧壁不能保持与抗反射涂层成 90° 角。相反地,光刻胶将与抗反射涂层交成 120° 或 80° 角。此种缺陷乃是光刻胶材料与抗反射涂层未必在化学上、物理上或机械上相容的标志。

[0006] 光刻胶和抗反射涂层也可能具有不达标或不可接受的腐蚀选择性或剥裂 (或去胶) 选择性。腐蚀选择性和 / 或剥裂选择性不良可导致薄膜蚀刻速度过低。腐蚀选择性不良还可导致关键尺寸从印刷步骤到腐蚀步骤转移不良。曾通过提供具有能使硅烷化合物缩合成为特定硅烷化合物的取代基的高吸收物质来改善腐蚀速率的尝试,例如可参见日本专利申请号:2001-92122,200-04-06 发表。然而,用此类反应性化合物获得的腐蚀选择性对于大多数光刻胶和抗反射涂层来说是不充分的,并要求不必要的额外化学反应步骤。

[0007] 另外,光刻胶和抗反射涂层在充填通孔结构中的斜线 (bias) 和孔隙上常常遇到的困难已到了严重影响该平面的任何平面化度的地步。经常,提高腐蚀选择性和尽可能减少充填斜线 (bias) 和孔隙这两个目标彼此抵触,这说明回顾和理解每一类用途的目标是重要的。为充分充填和平面化通孔 (via) 阵列要求存在相对厚的抗反射涂层。如果 ARC 涂层是有机的,则此种厚涂层又将降低图案化的关键尺寸沿着薄膜叠层转移的转移精确性。

[0008] 穿过低介电常数（小于约 3）材料或超低介电常数（小于约 2）的材料的“先通孔，后沟道（VFTL）”铜双波纹花纹成图可能是非常困难的。此类型图案成形的问题之一是牺牲（保护性）充填材料从低介电常数材料上的选择性去除。此前的工作表明，Si-O 充填材料（紫外吸收或透明）是最佳材料平台，如果介电层是 Si-O 基的。

[0009] 为改善牺牲充填材料的去除选择性，相对于介电材料，可用化学方法削弱它。可将 porogen（成孔剂）或高沸点溶剂加入到充填材料中以削弱它；然而，为了达到对光刻胶显影剂的耐受性，该 Si-O 基充填材料或者需要加热到或在足以保证交联的高温下烘烤，或者必须降低 porogen 含量。这两种旨在达到耐光刻胶显影剂目的的方法在增强充填材料方面是奏效的，但充填材料的去除选择性却大大下降了。

[0010] 一类可用作抗反射层的材料是含染料的旋涂玻璃（SOG）组合物。Yau 等人，美国专利 4,587,138 公开一种染料，例如，碱性黄 #11，以约 1wt% 的数量混入到旋涂玻璃中。Allman 等人，美国专利 5,100,503 公开一种交联的聚有机硅氧烷，含有无机染料如 TiO₂、Cr₂O₇、MoO₄、MnO₄ 或 ScO₄，以及增粘剂。Allman 另外还公开，旋涂玻璃组合物还可作为平面化层。然而，迄今公开的旋涂玻璃、染料组合对于深紫外，特别是 248 和 193nm 这样一些正在小特征尺寸器件生产中得到应用的光源的曝光不是最佳。另外，不是所有的染料都能轻易地结合到任何一种旋涂玻璃组合中。还有，即便这些 ARC 在化学上不同于前面提到的有机 ARC，但偶合的光刻胶层仍然存在着显影后“翻卷”的问题，因为 ARC 层与光刻胶层在化学、物理和机械上不兼容——这也是当试图偶合光刻胶材料与抗反射涂层时出现的共同问题。

[0011] 在能 a) 在紫外光谱区强烈和均一地吸收；b) 保持光刻胶材料不“翻卷”和膨胀到预期耐蚀线以外或向其内收缩以及 c) 光刻胶显影剂 - 不透的抗反射涂层，以及旋涂玻璃抗反射涂层的制备方法的研发中，Baldwin 等人开发了几种比传统抗反射涂层优越的反射涂层，包括下列文献中公开的那些材料和涂层：美国专利 6,268,457,2001-07-31 授予；6,365,765,2002-04-02 授予；6,368,400,2002-04-09 授予；美国专利申请序列号：09/491166,2000-01-26 提交；10/012651,2001-11-05 提交；10/012649,2001-11-05 提交；10/001143,2001-11-15 提交；PCT 申请序列号：PCT/US00/15772,2000-06-08 提交；WO 02/06402,2001-07-12 提交；PCT/US01/45306,2001-11-15 提交；未决 PCT 申请，2002-10-31 提交（序列号尚未指定）；欧洲专利申请序列号 00941275.0,2000-06-06 提交；和 01958953.0,2001-07-17 提交，以上全部为共同受让并在此全文收作参考。然而，对于所有这些材料来说，若能改良文中所描述的材料、涂层和薄膜以改善腐蚀选择性和 / 或剥裂选择性、改进光刻性能和大大减少充填偏差（bias），那将是有益的。

[0012] 因此，一种能 a) 在紫外光谱区强烈和均一地吸收；b) 保持光刻胶材料不“翻卷”和膨胀到预期耐蚀线以外或向其内收缩以及 c) 光刻胶显影剂 - 不透；的吸收 / 抗反射涂层，以及所述 SOG（旋涂玻璃）抗反射涂层的制备方法；d) 能满足提高腐蚀选择性和 / 或剥裂选择性的任何目标并且 e) 能满足大大减少通孔结构中的充填偏差（bias）和空洞；f) 能形成稳定和具有良好贮存期限的溶液；g) 与各种光刻图案形成技术，包括采用 ArF 的那些，相容；h) 能通过任何适当施涂方法，例如，旋涂或化学蒸汽沉积（CVD）施涂到表面上；i) 能通孔充填和平面化；j) 具有良好湿腐蚀和干腐蚀速率；并且 k) 能用于多种领域、元器件和材料，包括 逻辑领域和闪速领域。

发明内容

[0013] 本文描述一种吸收组合物,它包括至少一种无机-基(的)化合物、至少一种吸收化合物,和至少一种材料改性剂。

[0014] 另外,还描述制造吸收组合物的方法,包括:a)合并至少一种无机-基化合物、至少一种吸收化合物、至少一种材料改性剂和酸/水混合物,以及一种或多种溶剂以形成反应混合物;以及b)让该反应混合物在室温下形成吸收组合物。

[0015] 另一种制造吸收组合物的方法包括:a)合并至少一种无机-基化合物、至少一种吸收化合物、至少一种材料改性剂和酸/水混合物,以及一种或多种溶剂以形成反应混合物;以及b)加热该反应混合物以形成吸收组合物。

[0016] 描述又一种制造吸收组合物的方法,包括:a)合并至少一种无机-基化合物、至少一种吸收化合物、至少一种材料改性剂,以及一种或多种溶剂以形成反应混合物,其中该至少一种材料改性剂包含至少一种酸和水;以及b)让该反应混合物形成吸材料、涂层或薄膜。

[0017] 在制造这里描述的吸收组合物的其它方法中,某些方法包括:a)合并至少一种无机-基化合物、至少一种吸收化合物、至少一种材料改性剂,以及一种或多种溶剂以形成反应混合物,其中该至少一种材料改性剂包含至少一种酸和水;以及b)让该反应混合物形成吸材料、涂层或薄膜。

[0018] 附图简述

[0019] 图1显示想出的吸收化合物的化学式。

[0020] 图2显示想出的实施方案的TGA(等温重量分析)分析数据。

[0021] 图3显示想出的实施方案的TGA分析数据。

[0022] 图4显示想出的实施方案的TGA分析数据。

[0023] 图5显示想出的实施方案的TGA分析数据。

[0024] 图6显示对想出的吸收组合物的湿腐蚀速率的影响。

[0025] 图7显示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率和薄膜性能数据。

[0026] 图8显示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率和薄膜性能数据。

[0027] 图9显示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率和薄膜性能数据。

[0028] 图10显示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率和薄膜性能数据。

[0029] 图11显示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率和薄膜性能数据。

[0030] 图12显示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率和薄膜性能数据。

[0031] 图13显示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率和薄膜性能数据。

[0032] 图14显示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率和薄膜性能数据。

[0033] 图15显示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率和薄膜性能数据。

[0034] 图16显示想出的吸收组合物的溶液陈化研究。

[0035] 图17显示想出的吸收组合物的溶液陈化研究。

[0036] 图18显示想出的吸收组合物的溶液陈化研究。

[0037] 图19显示想出的吸收组合物的溶液陈化研究。

[0038] 图20显示想出的吸收组合物的溶液陈化研究。

- [0039] 图 21 显示想出的吸收组合物的溶液陈化研究。
- [0040] 图 22 显示想出的吸收组合物的溶液陈化研究。
- [0041] 图 23 显示想出的吸收组合物的溶液陈化研究。
- [0042] 图 24 显示想出的吸收组合物的溶液陈化研究。
- [0043] 图 25 显示想出的吸收组合物的溶液陈化研究。
- [0044] 图 26 显示想出的实施方案的水接触角、n 和 k 数据以及分子量数据。
- [0045] 图 27 显示想出的实施方案的 FTIR 数据。
- [0046] 表 1 显示采用几种想出的吸收组合物显影的温度矩阵。
- [0047] 表 2 显示采用几种想出的吸收组合物显影的温度矩阵。
- [0048] 表 3 显示采用几种想出的吸收组合物显影的温度矩阵。
- [0049] 表 4 显示采用几种想出的吸收组合物显影的温度矩阵。
- [0050] 表 5 显示采用几种想出的吸收组合物显影的温度矩阵。
- [0051] 表 6 显示采用几种想出的吸收组合物显影的温度矩阵。
- [0052] 表 7 显示采用几种想出的吸收组合物显影的温度矩阵。
- [0053] 表 8 显示采用几种想出的吸收组合物显影的温度矩阵。
- [0054] 表 9 显示采用几种想出的吸收组合物显影的温度矩阵。
- [0055] 表 10 显示收集的原始数据,展示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率。
- [0056] 表 11 显示收集的原始数据,展示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率。
- [0057] 表 12 显示想出的吸收组合物的含氮量。
- [0058] 表 13 显示几种想出的吸收组合物的湿腐蚀速率数据和薄膜性能数据。
- [0059] 表 14 显示显示想出的吸收组合物的溶液陈化研究结果。
- [0060] 表 15 显示显示想出的吸收组合物的薄膜陈化研究结果。
- [0061] 表 16 显示显示想出的吸收组合物的薄膜陈化研究结果。
- [0062] 表 17 显示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率研究数据。
- [0063] 表 18 显示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率研究数据。
- [0064] 表 19 显示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率研究数据。
- [0065] 表 20 显示想出的吸收组合物的分子量增长和陈化研究。
- [0066] 表 21 显示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率研究数据。
- [0067] 表 22 显示想出的实施方案的水接触角、n 和 k 数据以及分子量数据。
- [0068] 表 23 显示想出的实施方案的水接触角、n 和 k 数据以及分子量数据。
- [0069] 表 24 显示想出的吸收组合物的湿腐蚀速率研究数据。

具体实施方式

[0070] 现已研发出一种吸收 / 抗反射涂料和光刻材料,它 a) 在紫外光谱区强烈和均一地吸收 ;b) 保持光刻胶材料不“翻卷”和膨胀到预期耐蚀线以外或向其内收缩以及 c) 光刻胶显影剂 - 不透,以及所述 SOG (旋涂玻璃) 抗反射涂层的制备方法 ;d) 能满足提高腐蚀选择性和 / 或剥裂选择性的任何目标并且 e) 能满足大大减少通孔结构中的充填偏差 (bias) 和空洞 ;f) 能形成稳定和具有良好贮存期限的溶液 ;g) 与各种光刻图案形成技术,包括采用 ArF 的那些,相容 ;h) 能通过任何适当施涂方法施涂,例如,旋涂或化学蒸汽沉积 (CVD) 施涂

到表面上 ;i) 能通孔充填和平面化 ;j) 具有良好湿腐蚀和干腐蚀速率 ;并且 k) 能用于多种领域、元器件和材料,包括逻辑领域和闪速领域。

[0071] 这里想出的一种吸收组合物和 / 或涂料包括至少一种无机 - 基化合物和 / 或材料、至少一种吸收化合物和 / 或材料,和至少一种材料改性剂。该至少一种材料改性剂可包括任何能改变涂料以改进所成膜或层状材料的光刻、相容和 / 或物理品质,例如,通过改进腐蚀选择性和 / 或剥裂选择性,通过大大减少充填偏差 (bias),通过促使材料 / 组合物的去除和 / 或改进其稳定性或贮存期限。该至少一种材料改性剂可包含至少一种增粘剂、至少一种 pH 调节剂、至少一种 porogen、至少一种流平剂、至少一种高沸点溶剂、至少一种交联剂、至少一种催化剂、至少一种封端剂和 / 或其组合。令人惊奇的是,至少在某些实施方案中,该材料改性剂 (例如,至少一种增粘剂) 包含一种被工业界视为对光刻有毒的试剂的化合物和组合物,并因此避免使用,然而其在这里所描述的实施方案中的使用却能改善光刻组合物的粘附力而不会毒化组合物。

[0072] 在一种设想的实施方案中,该材料改性剂的加入将改善腐蚀速率、贮存期限、组合物的平面化和 / 或通孔充填,或其可测定的光刻性能至少之一的能力至少 25%,与同样的组合物但没有该附加材料改性剂相比。在其它设想的实施方案中,该材料改性剂的加入将改善腐蚀速率、贮存期限、组合物的平面化和 / 或通孔充填,或可测定光刻性能至少之一的能力至少 50%,与同样的组合物但没有该附加材料改性剂相比。在另一些其它设想的实施方案中,该材料改性剂的加入将改善腐蚀速率、贮存期限、组合物的平面化和 / 或通孔充填,或可测定光刻性能至少之一的能力至少 75%,与同样的组合物但没有该附加材料改性剂相比。

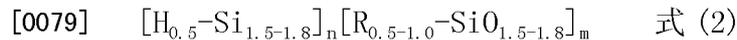
[0073] 无机 - 基材料和无机化合物

[0074] 这里想到无机 - 基化合物和 / 或材料和 / 或想到的旋涂无机 - 基化合物和 / 或材料,例如,硅 - 基、镓 - 基、锗 - 基、砷 - 基、硼 - 基化合物或其组合。硅 - 基化合物的例子包含硅氧烷化合物,例如,甲基硅氧烷、甲基硅倍半氧烷、苯基硅氧烷、苯基硅倍半氧烷、甲基苯基硅氧烷、甲基苯基硅倍半氧烷、硅氮烷聚合物、二甲基硅氧烷、二苯基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷、硅酸盐聚合物、硅酸衍生物及其混合物。想到的硅氮烷聚合物是全氢硅氮烷,它具有“透明”的聚合物主链。

[0075] 这里所使用的无机 - 基材料、无机化合物和旋涂玻璃材料还包括硅氧烷聚合物和嵌段聚合物、通式为 $(H_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_x$ 的氢硅氧烷聚合物、通式为 $(HsiO_{1.5})_x$ 的氢硅倍半氧烷聚合物,其中 x 大于约 4,以及硅酸的衍生物。还包括氢硅倍半氧烷与烷氧基氢化 (hydrido) 硅氧烷或羟基氢化 (hydrido) 硅氧烷的共聚物。这里设想的材料另外还包括有机硅氧烷聚合物、丙烯酸硅氧烷聚合物、硅倍半氧烷基聚合物、硅酸的衍生物、通式为 $(H_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_n(R_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_m$ 的有机氢化 (hydrido) 硅氧烷聚合物和通式为 $(HsiO_{1.5})_n(RsiO_{1.5})_m$ 的有机氢化 (hydrido) 硅倍半氧烷聚合物,其中 m 大于 0 并且 n 和 m 之和大于约 4 且 R 是烷基或芳基。某些有用的有机氢化 (hydrido) 硅氧烷聚合物的 m 与 n 之和介于约 4 ~ 约 5000,其中 R 是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基基团或 $C_6 \sim C_{12}$ 芳基基团。某些具体的例子包括烷基氢化 (hydrido) 硅氧烷,例如,甲基氢化硅氧烷、乙基氢化硅氧烷、丙基氢化硅氧烷、叔丁基氢化硅氧烷、苯基氢化硅氧烷;和烷基氢化硅倍半氧烷,例如,甲基氢硅化倍半氧烷、乙基氢化硅倍半氧烷、丙基氢化硅倍半氧烷、叔丁基氢化硅倍半氧烷、苯基氢化硅倍半氧烷及其组合。

[0076] 这里所使用的术语“旋涂材料”、“旋涂组合物”和“旋涂无机组合物”可互换使用，指的是可旋涂到基材或表面上的那些溶液和组合物。还想到，术语“旋涂玻璃材料”是指旋涂无机材料“的子类，意指，旋涂玻璃材料指的是部分或全部包含硅-基化合物和/或聚合物的那些旋涂材料。然而要知道，想到的这些材料和组合物可通过适当方法或设备施涂到表面上，包括旋涂沉积、蒸汽沉积、化学蒸汽沉积之类的方法。

[0077] 在某些想到的实施方案中，这里使用的特定有机氢化硅氧烷树脂具有下列通式：



[0082] 其中：

[0083] n 与 m 之和，或 x、y 和 z 之和介于约 8 ~ 约 5000，并且 m 或 y 选择为使含碳羟端基以小于约 40% 的数量（低有机含量 = LOSP）或者以大于约 40% 的数量（高有机含量 = HOSP）存在的数值；R 选自取代的和未取代的直链或支化烷基（甲基、乙基、丁基、丙基、戊基）、链烯基基团（乙烯基、烯丙基、异丙烯基）、环烷基、环烯基基团，芳基（苯基基团、苄基基团、萘基基团、蒽基基团和菲基基团）及其混合物；且其中含碳取代基的具体摩尔百分数是原料数量比的函数。在某些 LOSP 实施方案中，特别优选的结果在含碳取代基的摩尔百分数介于约 15mol% ~ 约 25mol% 之间的范围获得。在某些 HOSP 实施方案中，优选的结果在含碳取代基的摩尔百分数介于约 55mol% ~ 约 75mol% 之间的范围获得。

[0084] 几种想到的聚合物包含的聚合物主链包含交替的硅和氧原子。与以前公知的有机硅氧烷树脂成对照，某些这里使用的聚合物和无机-基组合物和材料基本上不具有键合在主链硅原子上的羟基或烷氧基基团。相反，每个硅原子，除了（键合在）上面提到的主链氧原子之外，仅键合在氢原子和/或通式 1、2、3 和 4 中定义的 R 基团上。由于在聚合物中主链硅原子上仅直接连接氢和/或 R 基团，就避免了不希望的链增长和交联。而鉴于，特别是，不希望的链增长和交联在本发明树脂中得以避免，此种树脂溶液的贮存期限比以前公知的有机硅氧烷树脂延长了。再者，鉴于硅碳键的反应性比硅氢键的小，因此这里描述的有机氢化硅氧烷的贮存期限比以前公知的氢化硅氧烷树脂延长了。

[0085] 某些想出的上面提到的那些化合物和生产它们的方法公开在同一受让人的美国专利 6, 143, 855 和未决美国序列号 10/078919, 2002-02-19 提交；Honeywell 国际公司的市售供应 HOSP® 产品；纳米多孔二氧化硅如同—受让人的美国专利 6, 372, 666 公开的；Honeywell 国际公司的市售供应 NANOGLASS® E 产品；有机硅倍半氧烷，公开在同一受让人的 WO 01/29052 中；以及氟硅倍半氧烷，同一受让人的美国专利 6, 440, 550，在此全文收作参考。想到的其它化合物描述在下面授予的专利和未决申请中，在此将它们全文收作参考；(PCT/US00/15772, 2000-06-08 授予；美国申请序列号 09/330248, 1999-06-10 提交；美国申请序列号 09/491166, 1999-06-10 提交；美国专利 6, 365, 765, 2002-04-02 授予；美国专利 6, 268, 457, 2001-07-31 授予；美国申请序列号 10/001143, 2001-11-10 提交；美国专利序列号 09/491166, 2000-01-26 提交；PCT/US00/00523, 1999-01-07 提交；美国专利 6, 177, 199, 2001-01-23 授予；美国专利 6, 358, 559, 2002-03-19 授予；美国专利 6, 218, 020, 2001-04-17 授予；美国专利 6, 361, 820, 2002-03-26 授予；美国专利 6, 218, 497, 2001-04-17 授予；美国

专利 6, 359, 099, 2002-03-19 授予 ; 美国专利 6, 143, 855, 2000-11-07 授予 ; 美国申请序列号 09/611528, 1998-03-20 提交 ; 美国申请序列号 60/043, 261)。这里想到的 二氧化硅化合物见诸于美国授予的专利 : 6, 022, 812 ; 6, 037, 275 ; 6, 042, 994 ; 6, 048, 804 ; 6, 090, 448 ; 6, 126, 733 ; 6, 140, 254 ; 6, 204, 202 ; 6, 208, 041 ; 6, 318, 124 和 6, 319, 855。

[0086] 在某些想出的实施方案中, 聚合物主链的构象是笼形构型。因此, 仅有非常低水平或反应性链端部分在该聚合物树脂中, 鉴于是笼形构象。聚合物主链的笼形构象还保证在溶液中将不发生不希望的链增长, 从而导致贮存期限的延长。聚合物的每个硅原子键合在至少 3 个氧原子上。键合在聚合物主链上的部分包括氢和这里描述的有机基团。这里所使用的术语“主链”指的是形成聚合物线的原子和部分的邻接链, 它们以共价键结合, 因此任何这些原子和部分的去除都将导致链的中断。

[0087] 这里所使用的术语“单体”是指任何能以重复方式与自身形成共价键或者与化学上不同的化合物形成化学化合物。单体之间重复的键生成, 例如, 通过自由基聚合反应、缩聚、加聚之类反应, 可导致线型、支化、超-支化, 和三维产物的生成。另外, 单体本身可包含重复嵌段, 当聚合时, 由此种单体生成的聚合物相应地被称之为“嵌段聚合物”。单体可属于各种不同类别的分子, 包括有机、有机金属或无机分子。单体的分子量可在宽范围内变化, 从约 4 道尔顿~ 20000 道尔顿。然而, 尤其当单体包含重复嵌段时, 单体可具有尤其高的分子量。单体也可包括附加基团, 例如, 用于交联的基团。

[0088] 在某些想出的实施方案中, 可改变无机-基化合物的分子量 (M_w 或者 M_n) 来改变材料的溶解性。进而, 改变材料的溶解性有助于防止空洞形成和提高材料的平面化能力。

[0089] 吸收化合物

[0090] 如前面所述, 想到的材料包含至少一种吸收化合物和 / 或材料。许多萘-、菲-、和蒽-基化合物具有在 248nm 或更低波长的显著吸收。苯-基化合物在短于 200nm 的波长具有显著吸收。虽然这些萘-、菲-、蒽-和苯-基化合物通常被称作染料, 但是这里之所以采用术语吸收化合物是因为, 这些化合物的吸收不限于光谱的可见范围内的波长。然而, 不是所有此类吸收化合物都可结合到作为抗反射涂层的无机-基材料中。优选的适合使用的吸收化合物具有中心位于例如可用于光刻的 248nm、193nm、157nm 或其它紫外波长, 例如, 365nm 波长附近的可定义吸收峰。已想到, 合适的“可定义吸收峰”是宽度至少是 0.5nm 的峰, 其中宽度是采用光刻技术中普遍公知的那些方法计算的。在较优选的实施方案中, 可定义吸收峰至少是 1nm 宽。在进一步优选的实施方案中, 可定义吸收峰至少是 5nm 宽。在最优的实施方案中, 可定义吸收峰至少是 10nm 宽。

[0091] 合适的吸收化合物的生色团通常具有至少一个苯环, 而在有 2 或更多个苯环的情况下, 这些环可以也可以不是稠合的。可结合的吸收化合物具有连接在生色团上的可接近的反应性基团, 其中反应性基团包括羟基基团、胺基团、羧酸基团和取代的甲硅烷基基团, 其中硅原子键合在 1、2 或 3 个“离去基团”如烷氧基基团或卤素原子。乙氧基或甲氧基基团或氯原子常常被用作离去基团。设想的反应性基团包含硅烷氧基、硅二烷氧基和硅三烷氧基基团, 例如, 硅乙氧基、硅二乙氧基、硅三乙氧基、硅甲氧基、硅二甲氧基和硅三甲氧基基团以及卤代甲硅烷基基团, 例如, 氯甲硅烷基、二氯甲硅烷基和三氯甲硅烷基基团, 和乙酰氧基基团像甲基三乙酰氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷。

[0092] 反应性基团可直接键合在生色团上, 正如, 例如在苯基三乙氧基硅烷中那样, 或者

反应性基团可通过酯、酮和 / 或氧键或烃桥, 连接在生色团上, 例如, 像在 9- 蒎羧基 - 烷基三烷氧基硅烷中那样。硅三烷氧基基团在生色团上的加入据发现是有利的, 尤其是能促使吸收 SOG 薄膜稳定。其它有用的吸收化合物是包含偶氮基团, $-N = N-$, 的那些和可接近的反应性基团, 特别是包含连接苯环的偶氮基团的那些, 尤其当具体用途要求 365nm 附近的吸收时。偶氮基团可作为直链分子、环状分子或混杂直链 / 或者分子的一部分被包括在内。

[0093] 吸收化合物可填隙地结合在无机 - 基材料基质内。吸收化合物也可化学地键合在无机 - 基材料或聚合物中。在某些设想的实施方案中, 可加入的吸收化合物通过可接近的反应性基团形成与无机 - 基材料主链或聚合物主链的键。

[0094] 吸收化合物和材料也可包含硅 - 基化合物和能在小于约 375nm 的波长吸收光的不可结合的吸收化合物。另外, 还想到, 在其它实施方案中, 硅 - 基化合物或不可结合的吸收化合物至少之一包含至少一个烷基基团、烷氧基基团、酮基团、乙酰氧基基团或偶氮基团。

[0095] 适合使用的吸收化合物的例子包括在小于约 375nm, 例如, 365nm、248nm、193nm 和 157nm, 的波长附近具有可定义吸收峰的那些吸收化合物, 包括化合物, 例如, 2,6- 二羟蒎醌 (1)、9- 蒎甲酸 (2)、9- 蒎甲醇 (3)、9- 蒎乙醇 (4)、9- 蒎丙醇 (5)、9- 蒎丁醇 (6)、茜素 (7)、醌茜 (8)、樱草灵 (9)、2- 羟基 -4-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙氧基) - 二苯基甲酮 (10)、2- 羟基 -4-(3- 三甲氧基甲硅烷基丙氧基) - 二苯基甲酮 (11)、2- 羟基 -4-(3- 三丁氧基甲硅烷基丙氧基) - 二苯基甲酮 (12)、2- 羟基 -4-(3- 三丙氧基甲硅烷基丙氧基) - 二苯基甲酮 (13)、玫瑰酸 (14)、三乙氧基甲硅烷基丙基 -1,8- 萘二甲酰亚胺 (15)、三甲氧基甲硅烷基丙基 -1,8- 萘二甲酰亚胺 (16)、三丙氧基甲硅烷基苯基 -1,8- 萘二甲酰亚胺 (17)、9- 蒎羧基 - 甲基三乙氧基硅烷 (18)、9- 蒎羧基乙基三乙氧基硅烷 (19)、蒎羧基 - 丁基三乙氧基硅烷 (20)、9- 蒎羧基 - 丙基三乙氧基硅烷 (21)、9- 蒎羧基 - 甲基三甲氧基硅烷 (22)、9- 蒎羧基 - 乙基三丁氧基硅烷 (23)、9- 蒎羧基 - 甲基三丙氧基硅烷 (24)、9- 蒎羧基 - 丙基三甲氧基硅烷 (25)、苯基三乙氧基硅烷 (26)、苯基三甲氧基硅烷 (27)、苯基三丙氧基硅烷 (28)、10- 菲羧基 - 甲基三乙氧基硅烷 (29)、10- 菲羧基 - 乙基三乙氧基硅烷 (30)、10- 菲羧基 - 甲基三甲氧基硅烷 (31)、10- 菲羧基 - 丙基三乙氧基硅烷 (32)、4- 苯基偶氮苯 (33)、4- 乙氧基苯基偶氮苯 -4- 羧基 - 甲基三乙氧基硅烷 (34)、4- 甲氧基苯基偶氮苯 -4- 羧基 - 乙基三乙氧基硅烷 (35)、4- 乙氧基苯基偶氮苯 -4- 羧基 - 丙基三乙氧基硅烷 (36)、4- 丁氧基苯基偶氮苯 -4- 羧基 - 丙基三乙氧基硅烷 (37)、4- 甲氧基苯基偶氮苯 -4- 羧基 - 甲基三乙氧基硅烷 (38)、4- 乙氧基苯基偶氮苯 -4- 羧基 - 甲基三乙氧基硅烷 (39)、4- 甲氧基苯基偶氮苯 -4- 羧基 - 乙基三乙氧基硅烷 (40)、4- 甲氧基苯基偶氮苯 -4- 羧基 - 丙基三乙氧基硅烷 (41) 及其组合。吸收化合物 1 ~ 41 的化学式展示在图 1a ~ 1f 中。有利的结果已通过, 例如, 利用 9- 蒎羧基 - 甲基三乙氧基硅烷 (18) 与 9- 蒎甲醇 (3)、2- 羟基 -4-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) - 二苯基甲酮 (10) 和玫瑰酸 (14) 的组合, 以及用苯基三乙氧基硅烷 (26) 获得。然而应当指出, 这一具体化合物的清单不是穷尽的列表, 而想出的化合物可选自包含这些基团化合物的更宽化学化合物类别。还应了解, 合适的吸收化合物可以是有机 - 基或者无机 - 基化合物。在某些想出的实施方案中, 吸收化合物可以是有机 - 基的, 只要该 ARC 不与光刻胶共享同一化学性质, 因为这将限制可用的加工顺序。然而, 光刻胶材料的类别可以是宽广的, 因为材料改性剂在吸收组合物和 / 或涂料中的加入, 例如, pH 调节剂的加入, 有可能使任何光刻胶材料与吸收材料和 / 或吸收涂料变得匹配, 使它们彼此相容。某些想到

的光刻胶材料的例子包含丙烯酸酯-基的光刻胶材料、环氧-基化学放大的光刻胶、氟聚合物光刻胶（当考虑 157nm 吸收波长时尤其有用）、聚（降冰片烯-马来酐）交替共聚物、聚苯乙烯体系和二偶氮萘醌/线型酚醛光刻胶。

[0096] 吸收化合物 1 ~ 25 和 29 ~ 41 有市售供应,例如,从 Aldrich 化学公司(密尔沃基, WI)、9- 萘羧基-烷基三烷氧基硅烷可采用酯化方法合成,例如详细描述在 PCT 专利申请序列号 PCT/US02/36327, 2002-11-12 提交,该文献为同一拥有人的,在此将其全文收作参考,包括所有有关和共同拥有的外国和本国授予的专利和专利申请。吸收化合物 26 ~ 28 由 Gelest 公司(Tullytown, PA) 市售供应。除了吸收化合物(26 ~ 28) 之外的苯基基吸收化合物,其中许多也可从 Gelest 公司购得,的例子包括这样的结构:其中硅-基反应性基团连接在苯环上或连接在取代的苯基上,例如,甲基苯基、氯苯基,和氯甲基苯基。具体的苯基基吸收化合物包括苯基三甲氧基硅烷、苄基三氯硅烷、氯甲基苯基三甲氧基硅烷、苯基三氟硅烷,仅举数例而已。包括 1 或 2 个“离去基团”的二苯基硅烷,例如,二苯基甲基乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷和二苯基二氯硅烷,同样仅举数例而已,也是合适的可结合的吸收化合物。烷氧基苯甲酸也可用作吸收化合物,包括甲氧基苯甲酸。

[0097] 合成 9- 萘羧基-烷基三烷氧基硅烷化合物的一般方法包括采用 9- 萘甲酸和氯甲基三烷氧基硅烷化合物作为反应物。具体地说,合成 9- 萘羧基-甲基三乙氧基硅烷(18) 的方法采用 9- 萘甲酸(2) 和氯甲基三乙氧基硅烷作为反应物。该反应物与预先在 4 埃分子筛上干燥的三乙胺和甲基异丁基甲酮(MIBK) 混和,形成的反应混合物加热至回流,并回流约 6 ~ 10h。回流后,反应混合物冷却过夜,从而导致大量固体沉淀。剩下的溶液被旋转蒸发,通过硅胶柱过滤,再第二次旋转蒸发,生成 9- 萘羧基-甲基三乙氧基硅烷(18) 呈深琥珀色油状液体,然后可进行提纯。该方法之所以重要是因为它适合用来生产 9- 萘羧基-烷基三烷氧基硅烷类内的任何化合物,包括 9- 萘羧基-乙基三乙氧基硅烷、9- 萘羧基-丙基三甲氧基硅烷和 9- 萘羧基-丙基三乙氧基硅烷。

[0098] 材料改性剂

[0099] 如上所述,这里想出的吸收组合物和/或涂料包含至少一种材料改性剂。该至少一种材料改性剂可包括任何能改性涂料以改善制成的薄膜或层状材料的光刻、相容性和/或物理品质的化合物或组合物,例如,通过改善组合物的腐蚀选择性稳定性或贮存期限、粘附性和/或剥裂选择性或者通过大大减少充填偏差(bias)。该至少一种材料改性剂可包含至少一种增粘剂、至少一种 pH 调节剂、至少一种 porogen、至少一种高沸点溶剂、至少一种交联剂、至少一种催化剂、至少一种封端剂和/或其组合。

[0100] 增粘剂

[0101] 在某些想出的实施方案中,至少一种增粘剂包含下列特征的至少之一:a) 热处理后热稳定,例如,烘烤、在电子和半导体元器件制造中通常采用的温度下的热稳定(参见实例 2 和图 2 ~ 5);b) 具有相对低的催化能力,即,给体不在它所加入的组合物中引发显著的交联活动;c) 相对中性,以致组合物维持为低 pH 值;d) 呈酸性,以便降低组合物的 pH 值;e) 不引发或传播能增加它所加入的组合物中化学种的分子量的反应;f) 能通过促进材料层间静电和库仑相互作用,而不是传统上理解的范德华相互作用,起到惊人的增粘剂作用。

[0102] 要在旨在对紫外区具有低吸收性的有机光刻胶聚合物上粘附本质上就很困难,因为此种光刻胶被设计成具有低极性和具有很少能与之达到粘附相互作用的官能团。二氧化

硅-基制剂的粘附机理,尤其是对这些有机光刻胶聚合物的,服从 2 种途经之一:a) 由于减少硅醇含量和增加范德华相互作用而增粘,和 b) 由于增加离子贡献如静电和库仑相互作用而增粘。

[0103] 令人惊奇的是,现已发现,后一种机理占主导地位,尽管二者都起作用。在想出的实施方案中,加入至少一种增粘剂,例如,至少一种弱酸/弱碱、至少一种弱酸/强碱、至少一种强酸/强碱、至少一种强酸/弱碱、至少一种胺碱、至少一种胺盐或其组合,能增加静电和库仑相互作用。模拟和实验结果都表明,胺的盐,而不是中性(非离子)形式,能使与光刻胶的粘附力增加到足以防止光刻规定的光刻胶线垮塌的程度。此种粘附力的增强表现在生成了 APTEOS 硝酸盐的较高 pH 胺盐制剂(例如, pH5.5 的制剂)的成功应用上。此种机理也可在使用其它胺盐时见到,例如:APTEOS 乙酸盐、APTEOS 磺酸盐、APTEOS 甲磺酸盐、APTEOS 三氟甲磺酸盐、APTEOS 甲苯磺酸盐、APTEOS 九氟丁烷-1-磺酸盐(nfbs)、四甲基氢氧化铵、四甲基铵乙酸盐、四甲基铵硝酸盐、四甲基铵硫酸盐、四甲基铵甲磺酸盐、四乙基铵三氟甲磺酸盐、四甲基铵甲苯磺酸盐、四甲基铵 nfbs、四甲基铵三氟甲磺酸盐、硝酸铵、乙酸铵、三氟甲磺酸铵、甲苯磺酸铵、磺酸铵、甲磺酸铵或任何其它胺盐或胺盐的组合。合适的胺碱包含铵、吡啶、苯胺、TMAH、CTAH、TBAH、APTEOS 或其组合。模拟的粘附能表明,高级离子盐(较高带电中心数)对附着力的提高效果要好于电荷分布得比较分散的那些如在具有大 R 基团的铵中心中那样。(参见下表 1) 模拟实验采用的机理和设备是公开在下面文献中的那些:美国专利 6,544,650,授予 Nancy Iwamoto,和美国申请序列号:09/543,628;10/113,461;10/326,233 和相关的 PCT 申请,例如,PCT/USS03/07607,以及外国申请,这些全部共同属于 Honeywell 国际公司拥有,在此将其全文收作参考。

[0104]

	粘附力 J/m ²
	Lo J/m ²
高硅醇含量 DUV 193 对降冰片烯-基光刻胶的粘附力	3.74
低硅醇含量 DUV 193 对降冰片烯-基光刻胶的粘附力	5.66
对高硅醇含量 DUV 193 的添加剂	粘附力 J/m ²
三乙基硅烷	4.05
鲸蜡基四甲基铵氢氧化物	2.57
加入的 tmah(tmah 硝酸盐)	5.18
py 硝酸盐	5.72
三甲基铈甲基硫酸盐	4.70
四甲基铵苯磺酸盐	5.50
四甲基铵苯磺酸盐	5.20
四甲基铵甲苯磺酸盐	3.9
四甲基铵三氟甲磺酸盐	4.5
apteos 三氟甲磺酸盐	5.2
apteos 甲磺酸盐	5.2
三氟甲磺酸铵	6
硝酸铵	6
甲苯磺酸铵	4.8
甲磺酸铵	5.3
apteos 硝酸盐	4.9
apteos 甲苯磺酸盐	2.9

氢氧化铵	3.8
apteos 三氟甲磺酸盐 .5 分子水	3.82
三氟甲磺酸铵 (5 分子水)	3.88
三氟甲磺酸铵 (2 分子水)	5.85
apteos 硝酸盐, 加入但未键合	3.85
apteos, 不是盐, 键合 (与达到 4.9 的 apteos 硝酸盐比较)	3.08
三氟甲磺酸铵 + 三氟甲磺酸铵	8.3
apteos 三氟甲磺酸盐 + 三氟甲磺酸铵	6.1
apteos 三氟甲磺酸盐 + apteos 三氟甲磺酸盐	5.1

[0105] 表 1

[0106] 这里所使用的术语“增粘剂”是指任何组分, 只要当与目标组合物配合使用时, 能改善目标组合物对基材和 / 或某表面的粘附力, 以单独采用目标组合物为基准。优选的是, 该至少一种增粘剂与这里描述的涂料或组合物配合使用, 其中该至少一种增粘剂起到材料改性剂的作用。目标组合物可包含任何能或被施涂到基材、表面、多层表面、电子或半导体元器件上的组合物, 包括吸收组合物、涂料和 / 或可热降解聚合物。增粘剂可以是与可热降解聚合物前体起反应的共聚单体或是加入到可热降解聚合物前体中的添加剂。几种有用的增粘剂的例子公开在同一受让人的未决美国申请序列号 10/158513 中, 2002-05-30 授予, 在此全文收作参考。

[0107] 另外, 粘附力的提高是浓度控制的所以任何有助于使胺盐集中在二氧化硅 - 光刻胶界面处的程序都将有助于粘附。一个简单的解决方案是增加引入到制剂中的盐种的数量。另一种解决方案是在光刻胶沉积之前用浓盐溶液“预润湿”。这方面的其它程序包括: 通过控制溶剂来控制盐的溶剂化程度; 旋涂或烘烤期间控制溶剂的蒸发; 在光刻胶中加入控制盐溶解度的溶解度控制剂, 和在光刻胶中加入铵种。

[0108] 模拟表明, 可以使用盐的混合物, 其效力与单一组分一样。此种混合盐增粘剂方案在要求增加有机胺以达到溶剂相容时可采用。在此工况中, 可在取代的铵上采用较大 R 基团, 而粘附力的损失可通过加入更多带电中心如铵, 来补偿。

[0109] 如上所述, 想出的增粘剂可包含氮、磷或任何其它类似特征的原子。想出的增粘剂可包含中性或酸性化合物或分子, 例如, 胺盐、甲基铵硝酸盐、四甲基铵乙酸盐 (TMAA)、四丁基铵乙酸盐 (TBAA)、鲸蜡基三甲基铵乙酸盐 (CTAA), 和四甲基铵硝酸盐 (TMAN)。TMAN 可通过将 TMAN 溶解在水中或利用硝酸将 TMAA 或 TMAN 转化为 TMAN 来制取。想出的盐包含由强酸和伯、仲、叔或季铵生成的那些盐。

[0110] 在某些实施方案中, 含氮吸收组合物和 / 或涂料中的“氮的摩尔数 / 硅 - 化合物重量 ppm 的比值”大于约 0.01。在其它实施方案中, 含氮吸收组合物和 / 或涂料中的“氮的摩尔数 / 硅 - 化合物重量 ppm 的比值”大于约 3。在又一种实施方案中, 含氮吸收组合物和 / 或涂料中的“氮的摩尔数 / 硅 - 化合物重量 ppm 的比值”大于约 4。最佳比值取决于涂料 / 组合物技术人员对几种性质的评估, 例如, 材料 / 组合物中存在的有机部分的数量、材料 / 组合物中存在的交联度和材料 / 组合物的 pH 值; 然而, 应当理解, 该比值对含氮组合物光刻性能和通孔充填性能的影响程度要比对含氮组合物任何其它前面提到的材料 / 组合物性能更大。还应了解, 根据有机部分的存在量、存在的交联度和 / 或材料 / 组合物的 pH

值,可找出一种合适的摩尔 / 重量比值并用以生产这里想出的吸收组合物和 / 或涂料。这些性能载于下表 2 中:

[0111] 表 2

[0112]

	N mole/wt (ppm)	BOE 湿 剥裂速率 (Å/min)	水接触角
193 nm 吸收组合物, pH 等于约 5.5(1070 ppm aptsos)	4.834	~560	67
改性硅烷 pH5.5 (1070 ppm)	4.834	<100	74
193 nm 吸收组合物, pH 等于约 1.5+600 ppm,按 TMAA 计	4.505	~200	77.5
改性硅烷 pH3.0 (400 ppm)	1.807	~100	72
193 nm 吸收组合物, pH 等于约 3.0 (400 ppm)	1.807	>800(估 计)	-71
193 nm 吸收组合物, pH 等于约 2 (130 ppm)	0.587	>800(估 计)	69.5
193 nm 吸收组合物, pH 等于约 1.5+30 ppm, TMAA	0.225	~500	69
193 nm 吸收组合物, pH 等于约 1.5	0.000	>1000	64

[0113] 至少一种增粘剂作为材料改性剂的加入可改善光刻、湿腐蚀和通孔充填,如表 2 所示。下面的实例部分展示有关这些想出的实施方案的附加数据。如上面指出的,应理解,该至少一种增粘剂还可作为交联剂或催化剂起作用。

[0114] 这里想出的增粘剂还包含具有至少双官能性的化合物,其中双官能性可相同或不同,并且第一官能性和第二官能性至少之一选自含硅基团;含氮基团;含键合在 C 上的 O 的基团;羟基基团;和含碳-碳双键的基团。这里所使用的术语“具有至少双官能性”的化合物是指具有至少两个,如下所述,能相互作用或起反应,或者形成键的官能团的化合物。这些官能团可以多种方式起反应,包括加成反应、亲和及亲电取代或消除、自由基反应等。进一步的替代反应还可包括非共价键的生成,如范德华、静电键合、离子键和氢键。

[0115] 在至少一种增粘剂的某些实施方案中,优选地,第一官能性和第二根挠性至少之一选自含硅基团;含氮基团;含键合在 C 上的 O 的基团;羟基基团;和含碳-碳双键的基团。优选的是,含硅基团选自 Si-H、Si-O 和 Si-N;含氮基团选自,例如, C-NH₂ 或其它仲和叔胺、亚胺、酰胺和酰亚胺;含键合在 C 上的 O 的基团选自 = CO、羰基基团如酮和醛、酯、-COOH、具有 1~5 个碳原子的烷氧基、醚、缩水甘油基醚;和环氧;羟基基团是苯酚;而含碳-碳双键

的基团选自烯丙基和乙烯基基团。用于半导体领域,较优选的官能团包括含硅基团;含键合在 C 上的 O 的基团;羟基基团;和乙烯基基团。

[0116] 想出的增粘剂还可包含另外还包含含酚树脂、线型酚醛树脂,如 CRJ-406 或 HRJ-11040(两种都由 Schenectady 国际公司供应)、有机丙烯酸酯和 / 或苯乙烯树脂的有机树脂-基材料。其它增粘剂还包括聚二甲基硅氧烷材料、含乙氧基或羟基的硅烷单体、含乙烯基硅烷单体、丙烯酸酯化的硅烷单体或甲硅烷基氢化物。

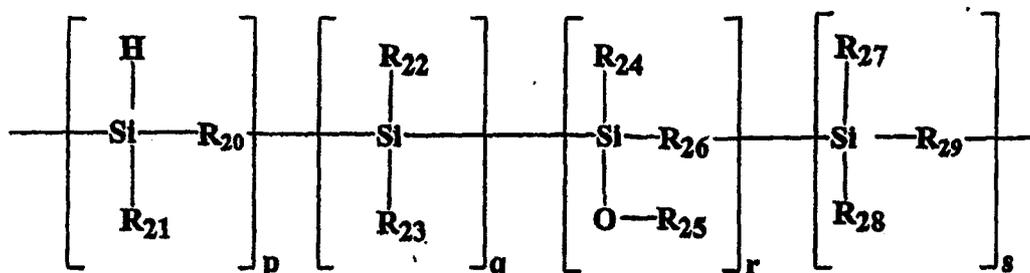
[0117] 具有含硅基团的想出的增粘剂的例子是通式 I 的硅烷: $(R_{14})_k(R_{15})_1Si(R_{16})_m(R_{17})_n$, 其中 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 和 R_{17} 各自独立地代表氢、羟基、不饱和或饱和烷基、取代的或未取代的烷基,其中取代基是氨基或环氧,饱和或不饱和烷氧基、不饱和或饱和的羧酸基团,或者芳基; R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 和 R_{17} 至少之二代表氢、羟基、饱和或不饱和烷氧基、不饱和烷基,或者不饱和和羧酸基团;并且 $k+1+m+n \leq 4$ 。例子包括乙烯基硅烷,例如, $H_2C = CHSi(CH_3)_2H$ 和 $H_2C = CHSi(R_{18})_3$, 其中 R_{18} 是 CH_3O 、 C_2H_5O 、 AcO 、 $H_2C = CH$ 或 $H_2C = C(CH_3)O-$, 或乙烯基苯基甲基硅烷;通式 $H_2C = CHCH_2-Si(OC_2H_5)_3$ 和 $H_2C = CHCH_2-Si(H)(OCH_3)_2$ 的烯丙基硅烷;环氧丙氧基丙基硅烷如 (3-环氧丙氧基丙基) 甲基二乙氧基硅烷和 (3-环氧丙氧基丙基) 三甲氧基硅烷;通式 $H_2C = (CH_3)COO(CH_2)_3-Si(OR_{19})_3$ 的甲基丙烯酰氧基丙基硅烷,其中 R_{19} 是烷基,优选甲基或乙基;氨丙基硅烷衍生物,包括 $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3Si(OH)_3$ 或 $H_2N(CH_2)_3OC(CH_3)_2CH = CHSi(OCH_3)_3$ 。上述硅烷可由 Gelest 处购得。

[0118] 具有含键合在 C 上的 O 的基团的优选增粘剂的例子是缩水甘油基醚,包括但不限于,1,1,1-三-(羟苯基)乙烷三缩水甘油基醚,由 TriQuest 市售供应。具有含键合在 C 上的 O 的基团的优选增粘剂的例子是含至少一个羧酸基团的不饱和羧酸的酯。例子包括三官能甲基丙烯酸酯、三官能丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯、二季戊四醇的五丙烯酸酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。上述增粘剂由 Sartomer 市售供应。

[0119] 具有乙烯基基团的优选增粘剂的例子是乙烯基环状吡啶低聚物或聚合物,其中环状基团是吡啶、芳族或杂芳基团。有用的例子包括但不限于 2-乙烯基吡啶和 4-乙烯基吡啶,由 Reilly 市售供应;乙烯基芳烃;和乙烯基杂芳烃,包括但不限于,乙烯基喹啉、乙烯基咪唑、乙烯基咪唑和乙烯基噁唑。

[0120] 具有含硅基团的优选增粘剂的例子是同一受让人的未决美国专利申请序列号 09/471299,1999-11-23 提交,所公开的通式 II 所示聚碳硅烷 (polycarbosilane):

[0121]



[0122] 其中 R_{20} 、 R_{26} 和 R_{29} 各自独立地代表取代或未取代的亚烷基、亚环烷基、亚乙烯基、亚烯丙基或亚芳基; R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{27} 和 R_{28} 各自独立地代表氢原子或包含烷基、亚烷基、乙烯基、环烷基、烯丙基或芳基的有机基团,并且可以是线型或支化的; R_{25} 代表有机硅、硅烷基、甲硅烷氧基,或有机基团;以及 p 、 q 、 r 和 s 满足条件 $[4 \leq p+q+r+s \leq 100,000]$, 并且

q 和 r 和 s 可集体地或独立地是 0。该有机基团可包含最高 18 个碳原子但一般包含约 1 ~ 约 10 个碳原子。有用的烷基基团包括 $-\text{CH}_2-$ 和 $-(\text{CH}_2)_t-$, 其中 $t > 1$ 。

[0123] 想出的聚碳硅烷包括二氢聚碳硅烷, 其中 R_{20} 是取代或未取代的亚烷基或苯基, R_{21} 基团是氢原子, 并且在聚碳硅烷链中没有侧基; 就是说, q、r 和 s 全部是 0。另一类优选的聚碳硅烷是所包含的通式 II 的 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 和 R_{28} 基团是 2 ~ 10 个碳原子的取代或未取代的链烯基基团。该链烯基基团可以是乙烯基、丙烯基、烯丙基、丁烯基或任何其它不饱和的有机主链基团, 具有最高 10 个碳原子。该链烯基基团可以是二烯基性质的并且包括不饱和链烯基基团, 该基团 (侧链) 连接在或取代在一种否则就是烷基或不饱和有机聚合物主链上。这些优选聚碳硅烷的例子包括二氢或链烯基取代的聚碳硅烷如聚二氢碳硅烷、聚烯丙基氢碳硅烷和聚二氢碳硅烷与聚烯丙基氢碳硅烷的无规共聚物。

[0124] 在更优选的聚碳硅烷中, 通式 II 的 R_{21} 基团是氢原子, 并且 R_{21} 是亚甲基且侧链基团 q、r 和 s 是 0。其它优选的本发明聚碳硅烷化合物是这样的通式 II 的聚碳硅烷, 其中 R_{21} 和 R_{27} 是氢, R_{20} 和 R_{29} 是亚甲基, 且 R_{28} 是链烯基, 并且侧基数 q 和 r 是 0。聚碳硅烷可按照熟知的现有技术方法制备或者由聚碳硅烷组合物的制造商提供。在最优选的聚碳硅烷中, 通式 II 的 R_{21} 基团是氢原子; R_{24} 是 $-\text{CH}_2-$; q、r 和 s 是 0 并且 p 介于 5 ~ 25。这些最优选的聚碳硅烷可由 Starfire Systems 公司获得。这些最优选的聚碳硅烷的具体例子如下:

[0125]

聚碳硅烷	重均分子量 (Mw)	多分散性	峰值分子量 (Mp)
1	400-1, 400	2-2.5	330-500
2	330	1.14	320
3(具有 10% 烯丙基基团)	10, 000-14, 000	10.4-16	1160
4(具有 75% 烯丙基基团)	2, 400	3.7	410

[0126] 如同从通式 II 中看到的, 当 $r > 0$ 时, 使用的聚碳硅烷可包含甲硅烷氧基基团形式的氧化基团。因此, R_{25} 代表有机硅、硅烷基、甲硅烷氧基, 或有机基团, 若 $r > 0$ 。可以看出, 聚碳硅烷的氧化形式 ($r > 0$) 能在本发明的范围内非常有效地操作并且完全属于本发明范围内。正如同样显然地, r 可以独立于 p、q 和 s 地是 0, 唯一的条件是通式 II 聚碳硅烷的基团 p、q、r 和 s 必须满足条件 $[4 \leq p+q+r+s \leq 100, 000]$, 并且 q 和 r 和 s 可集体地或独立地是 0。

[0127] 聚碳硅烷可由目前可从许多制造商购得的原料并采用传统聚合方法制备。作为聚碳硅烷合成的例子, 原料可由普通有机硅烷化合物或由聚硅烷作为起始材料通过在惰性气氛中加热聚硅烷与聚硼硅氧烷的混合物从而生成对应聚合物, 或者通过在惰性气氛中加热聚硅烷与低分子量碳硅烷的混合物从而生成对应聚合物, 或者通过在惰性气氛中和在催化剂如聚硼二苯基硅氧烷存在下加热聚硅烷与低分子量碳硅烷的混合物从而生成对应聚合物, 而制成。聚碳硅烷也可通过美国专利 5, 153, 295, 在此全文收作参考, 中报道的 Grignard 反应来合成。

[0128] 优选的具有羟基基团的增粘剂的例子是酚醛树脂或通式 III 的低聚物: $-\text{[R}_{30}\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{R}_{31})]_u-$, 其中 R_{30} 是取代或未取代的亚烷基、亚环烷基、乙烯基、烯丙基或芳基; R_{31} 是烷基、亚烷基、亚乙烯基、亚环烷基、亚烯丙基或芳基; 并且 $u = 3 \sim 100$ 。有用的烷基基团的例子包括 $-\text{CH}_2-$ 和 $-(\text{CH}_2)_v-$, 其中 $v > 1$ 。特别有用的酚醛树脂低聚物的分子量是 1500 并且可由 Schenectady 国际公司购得。

[0129] 另一种这里想出的合适的增粘剂是使用胺盐,例如,这里已公开的那些、采用至少一种具有长尾或庞大基团的酸,例如,九氟丁烷-1-磺酸(nfbs)或十二烷基苯磺酸(dbs),或者使用连接在具有活性官能团的硅烷上的酸,例如,酸-TEOS。这些想出的实施方案能防止酸从吸收组合物/光刻胶分层组合物中的吸收组合物中扩散到光刻胶中。通过防止此种酸的扩散,二层之间的粘附能大大改善。

[0130] 该至少一种增粘剂也可起双重作用或多-阶段目的。可根据除增粘剂需要的那些特性以外的极性和/或官能团具体地选择用于特定吸收组合物的增粘剂,以便促进吸收组合物中的粘附。一旦增粘剂被结合到组合物中,它将利用增粘剂之间的极性差或利用增粘剂上的官能团作为“磁铁”有效地吸引剥裂和/或腐蚀溶液到增粘剂上。此种利用增粘剂的吸引作用可用几种方式激活。例如,当增粘剂在室温被结合到吸收组合物中时将出现放热反应,为激活增粘剂可能需要从外部加入能量和/或热量,可能不需要向组合物加入任何能量但视增粘剂的化学组成而定,或者可在吸收组合物上施加压差来“激活”增粘剂。然而,不论加入增粘剂以后是否需要加入能量,都应当理解,在此种实施方案中,增粘剂应加热或激活到直至光刻步骤完成它才发生化学改变或分解的程度。一旦光刻步骤完成,可不加热或者进一步加热包含增粘剂的吸收组合物以便使增粘剂的化学组成得以改变从而使它进一步与组合物相容。在此刻,可进一步加工涂层或薄膜,正如前面的实施方案中所描述的。

[0131] 催化剂

[0132] 在其它想出的实施方案中,至少一种催化剂可加入到该无机材料中以改善在建立交联基质的整个过程中的腐蚀选择性和/或剥裂选择性。催化剂也可与porogen一起加入,以促使孔隙的形成。这里所使用的术语“催化剂”是指任何通过降低化学反应活化能影响化学反应速率的物质。在某些工况中,催化剂将降低化学反应活化能而本身不消耗或发生化学变化。不论是否加入porogen,要加入的设想的催化剂可包含酸,例如, HNO_3 、 HCl 、乳酸、乙酸、草酸、琥珀酸、马来酸等。想出的porogen展开(deployment)的催化剂包括上面描述的简单酸,超酸光敏分子,例如,三芳基铈、三芳基氧铈,或二芳基碘铈盐,在乙烯基-基、丙烯酰-基(和其它多键单体-基聚合物)聚合和其它自由基-基的化学中通常使用的自由基生成剂(例如,过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈)。

[0133] 交联剂

[0134] 至少一种交联剂可加入到涂料/组合物中作为材料改性剂。本文所使用的术语“交联”是指一种过程,其中至少2个分子,或者长分子的2个部分借助化学相互作用连接在一起。此种相互作用可按照许多不同方式发生,包括共价键的形成、氢键的形成,疏水、亲水、离子或静电相互作用。另外,分子的相互作用也可用分子与本身之间或者2或更多个分子之间的至少暂时物理连接来表征。

[0135] 在某些实施方案中,热活化的缩合催化剂可加入到无机材料和/或组合物中作为材料改性剂或者除了材料改性剂之外还为了改善组合物的平面化能力。在此类实施方案中,缩合催化剂被引入到涂料中。这些缩合催化剂通常仅在特定温度,例如,某一高温,才活化。于是,在某一温度(例如,室温),无机溶液/体系将保持为低分子量,从而赋予沿整个晶片和/或基材的表面形态良好的平面化能力。当提高温度(例如,大于 50°C)时,缩合催化剂将催化 Si-OH 缩合反应,从而生成较为致密的结构并且,在某些情况下,改善的总体光刻性能。想出的缩合催化剂包含有助于维持稳定硅酸盐溶液的那些催化剂。该无金属离

子催化剂选自铵盐化合物和亲核体。例如,该催化剂可以是铵化合物、胺、磷铵化合物或磷化合物。此类化合物的非穷尽例子包括四有机铵化合物和四有机磷铵化合物,包括四甲基铵乙酸盐(TMAA)、氢氧化四甲基铵(TMAH)、四丁基铵乙酸盐(TMAA)、鲸蜡基三甲基铵乙酸盐(CTAA)、四甲基铵硝酸盐(TMAN)、三苯基胺、三辛基胺、三(十二烷基)胺、三乙醇胺、四甲基磷铵乙酸盐、氢氧化四甲基磷铵、三苯基磷、三甲基磷、三辛基磷及其组合。在优选的实施方案中,使用TMAN,它可通过TMAN溶解在水中或者通过利用硝酸将TMAA或TMAH转化为TMAN来制取。该组合物还可包含能加速组合物交联的非金属、亲核添加剂。这些包括二甲基砷、二甲基甲酰胺、六甲基磷三酰胺(HMPT)、胺及其组合。几种有用的交联剂公开在同一拥有人并且未决的PCT申请序列号:PCT/US02/15256(公开号WO 93/088344),在此也全文收作参考。

[0136] pH 调节剂

[0137] pH 调节剂是一种化合物、材料或溶液,将它加入到吸收组合物和/或涂料中旨在“微调”或调节最终材料的pH值,以便使它与任何选择的光刻胶材料,包括吸收峰位于365nm、248nm、193nm和157nm附近的那些,相容或更相容。这里想出的pH调节剂是也公开在同一受让人的PCT申请序列号PCT/US01/45306中的那些,2001-11-15提交,在此全文收作参考。

[0138] 然而要知道,pH调节剂不仅调节吸收材料、涂层和/或薄膜的pH,而且也影响作为多层材料、电子元器件和半导体元器件一部分的吸收材料、涂层和/或薄膜的化学性能和特性、机械性能和结构构成,以便使吸收材料、涂层和/或薄膜与偶合到其上的光刻胶材料更为相容。更具体地说,pH调节剂强烈影响聚合物特性、结构构成和空间取向,从而提高抗反射涂层的表面性能达到最佳光刻胶表现来形成一种最佳薄膜建筑结构。换句话说,这里想到的不是仅仅影响旋涂材料的pH,而不影响吸收材料、涂层和/或薄膜和其偶合光刻胶材料的机械性能和结构构成的pH调节剂。而且,还应了解,几种pH调节剂也可能适合作为致密化剂、催化剂或兼而有之。这里讨论的每一种材料改性剂可属于一个以上的类别。

[0139] 所想出的pH调节剂必须发挥2种单独的且有时相关的功能:a)影响它所加入其中的组合物的pH值;和b)影响该无机材料、涂层和/或薄膜的机械性能、化学性能和/或结构构成,也可以说成强烈影响聚合物特性、结构构成和空间取向从而导致无机涂层表面性能的提高以取得最佳表现。

[0140] 想出的pH调节剂部分地旨在影响它所加入的组合物的pH值。这类潜在pH调节剂包含a)任何合适的酸和碱溶液、化合物和/或组分和/或b)适当强度和浓度酸和碱溶液、化合物和/或组分。此种合适的pH“影响剂”的集合是从中选出最终pH调节剂的更大的一类化合物,因为该pH“影响剂”必须还能影响无机材料、涂层和/或薄膜的机械性能和/或结构构成,同时还使该吸收组合物、涂层和/或薄膜与偶合层相容或更加相容。这,例如,意味着,选择的pH调节剂还旨在与该材料的溶解度参数、分子量、熔点或某些其它物理特性匹配。换句话说,pH调节剂和吸收组合物和/或涂料,根据可心的物理特性将不得物理不相容,即便当pH调节剂本身的第一功能是影响混合物的pH。在优选的实施方案中,可心的物理特性是溶解度参数或分子量。在较优选的实施方案中,可心的物理特性是溶解度参数。

[0141] 某些适当 pH 调节剂的例子包含各种不同摩尔浓度的这类胺,例如, γ -氨烷基三烷氧基硅,尤其是 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (APTEOS);水;氧化物和醇盐,例如,醇钠、醇钾、氢氧化钾;卤化氢,例如,溴化氢、氢氯酸;乙酸、硫酸、乳酸、硝酸;TMAH;丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA);胺-基低聚物,包括具有无机原子如硅的那些低聚物,及其组合。想出的 pH 调节剂的摩尔浓度包括纯的、10M、1.0M、0.1M 和 0.01M 的浓度,取决于为光刻胶材料选择的 pH 剂。

[0142] pH 调节剂的另外一些例子包括上面讨论的增粘剂,即四甲基铵乙酸盐 (TMAA)、氢氧化四甲基铵 (TMAH)、四丁基铵乙酸盐 (TBAA)、交联剂四甲基铵乙酸盐 (CTAA) 和四甲基铵硝酸盐 (TMAN)。

[0143] 该 pH 调节剂也可起双重作用或者多-阶段作用。可根据除 pH 调节剂需要的那些特性以外的极性和 / 或官能团具体地选择用于特定吸收组合物的 pH 调节剂,以便“微调”无机组合物。一旦 pH 调节剂结合到组合物中,它将利用 pH 调节剂之间的极性差或利用 pH 调节剂上的官能团作为“磁铁”有效地吸引剥裂和 / 或腐蚀溶液到 pH 调节剂上。此种 pH 调节剂的吸引作用可用几种方式激活。例如,当 pH 调节剂在室温被结合到吸收组合物中时将出现放热反应,为激活 pH 调节剂可能需要从外部加入能量和 / 或热量,可能不需要向组合物加入任何能量但视 pH 调节剂的化学组成而定,或者可在吸收组合物上施加压差来“激活”pH 调节剂。然而,不论加入 pH 调节剂以后是否需要加入能量,都应当理解,在此种实施方案中,pH 调节剂应加热或激活到直至光刻步骤完成它才发生化学改变或分解的程度。一旦光刻步骤完成,可不加热或者进一步加热包含 pH 调节剂的吸收组合物以便使 pH 调节剂的化学组成得以改变从而使它进一步与组合物相容。在此刻,可进一步加工涂层或薄膜,正如前面的实施方案中所描述的。

[0144] 致密化剂

[0145] 至少一种致密化剂可加入到这里所公开的吸收组合物中。致密化剂或化合物类似于前面在其它材料改性剂部分中提到的那些。应当理解,在这一或其它部分中提到的化合物中许多是重叠的,就是说,这些化合物中某些可以是致密化剂和催化剂,或者致密化剂和 pH 调节剂。致密化剂包含至少一种加入到这里描述的吸收组合物中以便“微调”或调节最终组合物的密度的化合物、材料或溶液,以便使最终材料的密度或其它相关物理特性相对于参照材料有所提高。这里所使用的术语“参照材料”是这样的材料,它包含这里描述的想出的组合物的每一种组分,唯独缺少致密化剂。“参照材料”是指一种标准组合物,准备用来与想出的组合物进行比较。

[0146] 然而,要知道,致密化剂不仅调节吸收组合物的密度,而且它还影响作为多层材料、电子元器件、半导体元器件一部分的最终组合物的化学性能和特性、机械性能和结构构成,使最终组合物与偶合其上的光刻胶材料更加相容。更具体地说,致密化剂强烈影响聚合物特性、结构构成和空间取向从而导致底下的涂层,不仅包括抗反射涂层而且包括其它层和多层材料,的表面性能的提高。

[0147] 像这里描述的其它材料改性剂一样,想出的致密化剂必须 2 个单独并有时相关的功能:a) 影响它所加入其中的组合物的物理性能;和 b) 影响组合物的机械性能和 / 或结构构成,也可以说成强烈影响聚合物特性、结构构成和空间取向从而导致该层、涂层和 / 或材料,例如,抗反射涂层,的表面性能的提高,以达到最佳光刻胶和 / 或元器件表现。

[0148] 想出的致密化剂部分地旨在影响它所加入的组合物的密度。这类潜在致密化剂包含 a) 任何合适的酸和碱溶液、化合物和 / 或组分和 / 或 b) 适当强度和浓度酸和碱溶液、化合物和 / 或组分。此种合适的密度“影响剂”的集合是从中选出最终致密化剂的更大的一类化合物, 因为该密度“影响剂”必须还能影响最终组合物的机械性能和 / 或结构构成, 同时还使该最终吸收组合物变得相容或更加相容。这, 例如, 意味着, 选择的致密化剂还旨在与无机材料、旋涂无机材料和 / 或旋涂玻璃材料的溶解度参数、分子量、熔点或某些其它物理特性匹配。换句话说, 致密化剂和无机材料、旋涂无机材料和 / 或旋涂玻璃材料, 依据可心的物理特性将不得物理不相容。在优选的实施方案中, 可心的物理特性是溶解度参数或分子量。在更优选的实施方案中, 可心的物理特性是溶解度参数。

[0149] 某些合适的致密化剂或密度调节剂的例子包含各种不同摩尔浓度此类胺, 例如, γ -氨基三烷氧基硅烷和那些硅烷化合物的氮-基盐, 尤其是 γ -氨基三乙氧基硅烷 (APTEOS) 和 APTEOS-N; 水; 氧化物和醇盐, 例如, 醇钠、醇钾、氢氧化钾; 卤化氢, 例如, 溴化氢、氢氯酸; 乙酸、硫酸、乳酸、硝酸; TMAH; 乙酸盐-基化合物, 例如, 四甲基铵乙酸盐 (TMAA)、APTEOS-乙酸盐和乙酸铵; 硝酸盐-基化合物, 例如, 四甲基铵硝酸盐 (TMAN-TMAA 的硝酸稳定化的形式) 和硝酸铵; 胺-基低聚物, 包括具有无机原子如硅的那些低聚物, 及其组合。想出的致密化剂的摩尔浓度包括纯的、10M、1.0M、0.1M 和 0.01M 浓度, 取决于为光刻胶材料选择的致密化剂。

[0150] 制造想出的组合物的一种想出的方法包括合并至少一种吸收组合物、至少一种致密化剂 (材料改性剂) 和酸 / 水混合物, 例如, 硝酸 / 水混合物和至少一种溶剂以形成反应混合物; 以及回流该反应混合物以形成想出的组合物。形成的组合物随后以至少一种溶剂稀释以提供能生成各种不同厚度的薄膜的涂料溶液。致密化剂也可替代地在回流步骤期间或在回流步骤之后加入。致密化剂也可在稀释阶段期间决定膜厚时加入。在其它所提到的合适的实施方案中, 可结合的吸收化合物可在用于形成反应混合物的步骤期间加入。

[0151] 在制造想出的组合物的另一种想出的方法中, 至少一种致密化剂和至少一种溶剂可合并以形成反应混合物。该反应混合物随后回流以形成想出的组合物。所形成的组合物以至少一种溶剂稀释以提供生成各种不同厚度薄膜的涂料溶液。在此方法中的致密化剂可以是传统酸 / 水混合物的一种变体, 就是说, 可加入不同的酸、可加入较少酸, 或者可加入较多水。致密化剂也可在稀释步骤期间加入。

[0152] 更具体地说, 反应混合物, 包括硅烷反应物, 例如, HTEOS, 或 TEOS 和 MTEOS, 或 TMOS 和 MTMOS; 或者替代地, 四氯硅烷和甲基三氯硅烷、至少一种致密化剂如 APTEOS-N 或 APTEOS; 一种溶剂或溶剂的组合; 以及酸 / 水混合物, 在反应容器中形成。适当溶剂包括丙酮、2-丙醇和其它简单醇、酮和酯如 1-丙醇、MIBK、丙氧基丙醇和乙酸丙酯。酸 / 水混合物是, 例如, 硝酸和水。其它质子酸或酸酐, 例如, 乙酸、甲酸、磷酸、氢氯酸或乙酐, 可替代地用于酸混合物中。形成的混合物回流约 1 ~ 24h, 结果生成吸收组合物。如前面提到的, 致密化剂可在回流步骤期间或以后加入, 取决于选择的光刻胶材料。还有, 如前面提到的, 酸 / 水混合物中的酸浓度和 / 或强度以及水的浓度可变化以便成为一种致密化剂, 具体根据为特定多层材料、电子元器件或半导体元器件用途所选择的光刻胶材料确定。

[0153] 密度-调节好的涂料溶液 (可以也可以不是吸收涂料溶液) 被施涂到各种基材上形成多层材料、半导体加工中使用的层或电子元器件中使用的层, 取决于具体制造方法,

通常采用传统旋涂沉积技术。这些技术包括喷射旋涂、厚度旋涂和热烘烤步骤,结果生成适当涂层。典型方法包括介于 1000 ~ 4000rpm 的厚度旋涂持续约 20s,和 2 或 3 个温度介于 80°C ~ 300°C 每步持续约 1min 的烘烤步骤。该密度 - 调节好的涂层,按照本发明,表现出介于约 1.3 ~ 约 2.0 之间的折光指数,和大于约 0.07 的消光系数。应当指出,这里想出的密度调节的涂层具有,比其无密度 - 调节的对照物提高的折光指数测定值。

[0154] Porogen (成孔剂)

[0155] 至少一种 porogen (成孔剂) 可加入到该无机 - 基组合物或无机材料中以提高该吸收组合物和 / 或涂料或组合物的腐蚀选择性和 / 或剥裂选择性。不拟囿于任何特定理论,据理解,在本发明主题的一个方面,至少一种 porogen 在吸收组合物和 / 或涂料中的加入可在材料、涂层和 / 或薄膜中造成孔隙或空洞的形成。该孔隙或空洞是由于结构重排或材料的失去所致,致使留下孔隙或空洞或自由容积的增加。材料、涂料和 / 或薄膜中的孔隙或空洞在涂层或薄膜中造成附加表面面积,这将最终提高材料、涂层和 / 或薄膜的腐蚀选择性和 / 或剥裂选择性。充填材料的孔隙率一般近似于介电材料的孔隙率,而在这两种情况下,孔隙率都大于光刻胶材料的孔隙率。这些干腐蚀选择性有时对于关键尺寸从光刻胶成图到腐蚀的恰当转移是必要的。porogen 的分子量也可被用来确定该 porogen 是否与材料中的吸收组合物和 / 或涂料配混料的基质相容。相容性商数与吸收组合物和 / 或涂料配混料的基质的溶解度参数有关。在理想情况下,porogen 应与烘烤前的基质涂布制剂的溶解度参数匹配,使得当制剂分子量已知时,可通过令其溶解度参数与基质匹配来决定 porogen 的适当分子量。溶解度参数可按照与薄膜缺陷的、介电常数、湿腐蚀试验、用显微镜或扫描电镜观察缺陷之间的关系实验地决定,或者通过计算,采用基团贡献方法或者通过内聚能分子模型来决定 (参见聚合物物理性质手册,第 16 章“溶解度参数”Y. Du, Y. Xue, H. L. Frisch pp 227 ~ 239 ; James E. Mark 主编,1996, American Institute of Physics, Woodbury, NY)。

[0156] 这里使用的术语“孔隙”包括材料中的空洞和小孔,和任何其它表示在材料中被气体占据的空间的术语。术语“孔隙”也可包括材料因体积增加而出现的密度差异 (已引入了“多孔本质”)。适当气体包括 相对纯的气体及其混合物。空气,作为主要含 N₂ 和 O₂ 的混合物,通常分布在孔隙中,但是纯气体,例如,氮气、氦气、CO₂ 或 CO 也在考虑之列。孔隙一般是球形但可以替代地或附加地包括管状、层状、盘状、具有其它形状的空洞,或者以上形状的组合并且可以是敞口或闭合的。这里使用的术语“porogen”可具有多种多样机理供选用来形成孔隙,但一般地是一种通常在被去掉后留下“孔隙”或“空洞”的材料,或者能重排以造成“孔隙”或“空洞”的材料。在一种实施方案中,porogen 是一种可分解材料,它可辐射、热、化学或潮湿分解,降解,可聚合或以其它方式能分解并包括固体、液体或其它材料。

[0157] 在本文公开的主题的另一个方面,porogen 可起双重作用或用于多阶段目的。该 porogen 可基于极性和 / 或官能团具体地选择用于特定涂料组合物。一旦 porogen 被结合到组合物中,或者预烘烤 (无显著孔隙 / 空洞) 或后 - 烘烤 (材料中存在孔隙 / 空洞),它将起“磁铁”的作用,利用 porogen 之间的极性差或者利用 porogen 上的官能团有效地将剥裂和 / 或腐蚀溶液吸引到 porogen 上。porogen 的此种吸引作用可通过几种方式激活。例如,当 porogen 在室温被结合到吸收组合物和 / 或涂料中时,可能发生放热反应,为激活 porogen 可能需从外部加入能量和 / 或热量,或者可在吸收组合物和 / 或涂料上施加压差来“激活”porogen。该 porogen 可能被加入到吸收组合物中作为材料改性剂,从未打算

让 porogen 造成孔隙或空洞。然而,一旦光刻步骤完成后,包含 porogen 的吸收组合物和 / 或涂料可进一步加热,以便使 porogen 能形成孔隙或空洞或者 porogen 可留在吸收组合物中而不造成孔隙或空洞。此刻,如果在材料、涂层和 / 或薄膜中形成孔隙或空洞,则该孔隙 / 空洞将在涂层或薄膜中创造附加表面面积,进而最终增加材料、涂层和 / 或薄膜的腐蚀选择性和 / 或剥裂选择性,正如在前面的实施方案中所描述的。

[0158] 在某些想出的实施方案中,分解的 porogen 被从部分或完全交联的基质中去除或可透过它蒸发或扩散,从而在以后完全固化的基质中造成孔隙,借此降低基质的介电常数并强化牺牲特性。在另一种实施方案中,porogen 可以是一种材料,它不分解但可从基质中溶出,从而留下“孔隙”。在第三种实施方案中,porogen 可以是不分解的但在特定高温如在 250 ~ 350°C 范围具有足以消散的挥发性。超临界材料如 CO₂, 可用来溶解 porogen 和分解的 porogen 残片。优选的是,在可热分解的 porogen 的情况下,该 porogen 包含分解温度大于材料的最低分解温度的材料。优选的是,本发明新颖 porogen 的降解或分解温度最高约 300°C,在某些情况下大于约 300°C。优选的是,降解或分解的 porogen 在大于和该 porogen 结合的材料最低交联温度的温度挥发。优选的是,降解或分解的 porogen 在约 50°C ~ 约 450°C 之间的温度挥发。

[0159] 公知的 porogen,例如,线型聚合物、星形聚合物、交联的聚合物纳米球、嵌段共聚物以及高支化聚合物可用于具有无机-基化合物和材料的想出的实施方案中。合适的线型聚合物是聚醚,例如,聚环氧乙烷和聚环氧丙烷;聚丙烯酸酯如聚甲基丙烯酸甲酯;脂族聚碳酸酯如聚碳酸亚丙酯和聚碳酸亚乙酯;聚酯;聚砜;聚苯乙烯(包括选自卤代苯乙烯和羟基取代的苯乙烯的单体单元);聚 α -甲基苯乙烯;以及其它乙烯基基聚合物。有用的聚酯 porogen 包括聚己内酯;聚对苯二甲酸乙二醇酯;聚己二酸 1,4-苯二酚(酯);聚对苯二甲酸 1,4-苯二酚;聚己二酸 1,6-己二醇;聚乙醇酸交酯、聚丙交酯(聚乳酸)、聚丙交酯-乙醇酸交酯、聚丙酮酸、聚碳酸酯如具有约 500 ~ 约 2500 的分子量的聚(碳酸 1,6-己二醇酯)二醇;以及聚醚,例如,聚(双酚 A-共聚-表氯醇)具有约 300 ~ 约 6500 的分子量。合适的交联、不溶解纳米球(制成纳米乳液)适宜地由聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯组成。合适的嵌段共聚物是聚乙醇酸交酯、聚乳酸、聚苯乙烯-共聚- α -甲基苯乙烯、聚苯乙烯-环氧乙烷、聚醚内酯、聚酯碳酸酯和聚内酯丙交酯。合适的高支化聚合物是高支化的聚酯,例如,高支化聚己内酯,和聚醚,例如,聚环氧乙烷和聚环氧丙烷。另一种有用的 porogen 是乙二醇-聚己内酯。有用的聚合物嵌段包括聚乙烯基吡啶、氢化聚乙烯基芳烃、聚丙烯腈、聚硅氧烷、聚己内酰胺、聚氨酯、聚二烯如聚丁二烯和聚异戊二烯、聚氯乙烯、聚缩醛和胺-封端的氧化烯。其它有用的热塑性材料包括聚异戊二烯、聚四氢呋喃和聚乙基噁唑啉。

[0160] 其它适合用于想出的实施方案的 porogen 包括聚合物,优选包含一个或多个反应性基团,例如,羟基或氨基的那些。在这些一般参数当中,适合用于这里公开的组合物和方法的聚合物 porogen 是,例如,聚氧化烯、聚氧化烯的单醚、聚氧化烯的二醚、聚氧化烯的双醚、脂族聚酯、丙烯酸类聚合物、缩醛聚合物、聚己内酯、聚戊内酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇缩丁醛和 / 或其组合。当 porogen 是聚氧化烯单醚时,一种具体的实施方案是介于氧原子之间的 C₁ ~ 约 C₆ 烷基链,和 C₁ ~ 约 C₆ 烷基醚部分,且其中烷基链是取代或未取代的,例如,聚乙二醇单甲醚、聚乙二醇二甲醚或聚丙二醇单甲醚。

[0161] 包含至少 2 个稠合芳环,其中每个稠合芳环上具有至少一个烷基取代基并且在相

邻芳环上的至少 2 个烷基取代基之间存在一个键的 porogen 可用于想出的实施方案中。优选的 porogen 包括未官能化的聚萘均聚物、下面描述的聚萘共聚物、聚 2- 乙烯基萘和乙烯基蒽及其彼此的共混物。其它有用的 porogen 包括金刚烷、二金刚烷、fullerene 和聚降冰片烯。这些 porogen, 包括上面列出的那些, 当中每一个可彼此或与其它 porogen 材料, 例如, 与聚己内酯、聚苯乙烯和聚酯进行掺混。有用的混合物包括未官能化的聚萘均聚物和聚己内酯、更优选的 porogen 是未官能化的聚萘均聚物、官能化的聚萘均聚物、聚萘共聚物和聚降冰片烯。

[0162] 有用的聚萘均聚物的重均分子量可介于, 优选地, 约 300 ~ 约 20,000 ; 更优选约 300 ~ 约 10,000 ; 最优选约 1000 ~ 约 7000 并且可由萘利用不同引发剂如 2,2' - 偶氮二异丁腈 (AIBN) ; 二叔丁基的偶氮二羧酸酯 ; 二苯基的偶氮二羧酸酯 ; 1,1' - 偶氮双 (hexanecarbonitrile) ; 过氧化苯甲酰 (BPO) ; 过氧化叔丁基 ; 和三氟化硼二乙基醚酯, 聚合而成。聚萘均聚物可具有官能端基, 例如, 三键或双键, 连接在链端, 或以双或三键醇猝灭的阳离子聚合, 例如, 烯丙醇、丙炔醇、丁炔醇、丁烯醇或甲基丙烯酸羟乙酯。

[0163] 有用的聚萘共聚物可以是线型聚合物、星形聚合物或高支化聚合物。共聚单体可具有能使生成的共聚物构型类似于聚萘均聚物的庞大侧基, 或者将生成不像聚萘均聚物构型的共聚物的非庞大侧基。具有庞大侧基的共聚单体包括新戊酸乙烯基酯 ; 丙烯酸叔丁酯 ; α - 甲基苯乙烯 ; 叔丁基苯乙烯 ; 2- 乙烯基萘 ; 5- 乙烯基 -2- 降冰片烯 ; 乙烯基环己烷 ; 乙烯基环戊烷 ; 9- 乙烯基蒽 ; 4- 乙烯基联苯 ; 四苯基丁二烯 ; 芪 ; 叔丁基芪 ; 和茚 ; 优选新戊酸乙烯基酯。氢化聚碳硅烷可用作萘和至少一种上述共聚单体的附加共聚单体或共聚物成分。有用的氢化聚碳硅烷的例子具有 10% 或 75% 烯丙基基团。具有非庞大侧基的共聚单体包括醋酸乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯和乙烯基醚, 优选醋酸乙烯。

[0164] 当讨论孔隙生成时, 术语“降解”是指共价键的断裂。此种键的断裂可按照多种方式发生, 包括多相催化和均相催化断裂。键的断裂不一定要完全, 即, 不是所有可断裂键必须断裂。另外, 键的断裂可在某些键处进行得比其它地方快。例如, 酯键的稳定性通常比酰胺键差, 因此以较快速率断裂。键的断裂也可导致彼此不同的片段的释放, 取决于降解部分的化学组成。

[0165] 在孔隙生成过程的优选实施方案中, 在可热降解 porogen 的情况下, 热能被施加到含 porogen 的材料上从而使 porogen 基本上降解或分解成为其起始组分或单体。这里所使用的术语“基本上降解”优选指至少约 40% porogen 降解或分解。在某些优选的实施方案中, 至少约 50 wt% porogen 降解或分解, 在最优选的实施方案中, 至少约 80wt% porogen 降解或分解。在另一种实施方案中, porogen 的溶出发生在分开的加工阶段或者与其它加工阶段结合起来, 例如, 在光刻显影期间或在含 porogen 材料的实际湿剥离期间。

[0166] 在想出的实施方案中, 也可施加热能, 以促使基本降解或分解的 porogen 从无机化合物基质中挥发出去。优选的是, 同一热能既用于降解也用于挥发的步骤。随着挥发的降解 porogen 的数量的增加, 在材料、涂层和 / 或薄膜中造成的孔隙逐渐增加。

[0167] 任何合适的程序或条件皆可用于去除或至少部分去除该至少一种 porogen, 包括加热、溶解在溶剂中、择优腐蚀、射线辐照、电磁辐射, 例如, 紫外线、x- 射线、激光或红外射线 ; 机械能, 例如, 超声波或物理压力 ; 或者粒子辐射, 例如, γ - 射线、 α - 射线、中子束或电子束, 正如同一个受让人的专利申请号 PCT/US96/08678 和美国专利 6,024,994 ; 6,080,526 ;

6, 177, 143 ;和 6, 235, 353, 在此将其全文收作参考, 中公开的那样。

[0168] 溶剂

[0169] 至少一种高沸点溶剂可加入到吸收材料、涂料和 / 或薄膜中。不拟囿于任何特定理论, 但据理解, 高沸点溶剂的加入可通过延缓膜的干燥来防止出现空洞和改善平面化。这里所使用的术语“高沸点溶剂”是指, 该溶剂在, 接近和 / 或优选地略高于材料、涂料和 / 或薄膜的干燥和 / 或固化温度的温度挥发。优选的高沸点溶剂包括甘油、二丁基醚、乳酸乙酯二丁基甘油、二甲基亚砷 (DMSO)、二甲基甲酰胺 (DMF)、N- 甲基 - 吡咯烷酮 (NMP)、二甲基 - 乙酰胺 (DMAc)、高沸点芳烃基溶剂、石油醚、卡必醇类, 以及二醇醚类。高沸点溶剂也可起 porogen 的作用, 例如, 二丙二醇、聚环氧乙烷或乳酸乙酯。

[0170] 为进一步描述上面想出的实施方案中, 溶剂可用于双重目的和多阶段目的。该溶剂可根据除溶剂需要的那些特性以外的极性和 / 或官能团具体地选择用于特定吸收组合物, 以便与涂料组合物的组分掺混和使之溶剂化。一旦溶剂结合到组合物中, 它将利用溶剂之间的极性差或利用溶剂上的官能团作为“磁铁”有效地吸引剥裂和 / 或腐蚀溶液到溶剂上。此种借助溶剂的吸引作用可用几种方式激活。例如, 当溶剂在室温被结合到吸收组合物和 / 或涂料中时将发生放热反应, 为激活溶剂可能需要从外部加入能量和 / 或热量, 或者可在吸收组合物和 / 或涂料上施加压差来“激活”溶剂。然而, 不论加入溶剂以后是否需要加入能量, 都应当理解, 在此种实施方案中, 溶剂应加热或激活到直至光刻步骤完成它仍存在的程度。一旦光刻步骤完成, 可进一步加热包含溶剂的吸收组合物和 / 或涂料以便使溶剂挥发。在此刻, 可进一步加工涂层或薄膜, 正如前面的实施方案中所描述的。

[0171] 典型溶剂还有能使这里想出的单体和聚合物溶剂化以便作为涂料组合物和材料使用的那些溶剂。想出的溶剂包括在要求的温度挥发的任何合适的纯有机、有机金属和无机分子或其混合物。溶剂也可包含任何合适的纯极性和非极性化合物或其混合物。在优选的实施方案中, 溶剂包含水、乙醇、丙醇、丙酮、甲苯、醚、环己酮、丁内酯、丁酮、甲基异丁基甲酮、N- 甲基吡咯烷酮、聚乙二醇甲醚、1, 3, 5- 三甲基苯、乳酸乙酯、PGMEA、茴香醚, 和聚醚类溶剂, 例如, 卡必醇 (它构成乙二醇醚以羟基、烷氧基和羧基基团封端的一类) 和类似丙二醇醚。

[0172] 封端剂

[0173] 至少一种封端剂也可加入到涂料组合物中作为材料改性剂。这里所使用的术语“封端剂”是指通过封堵聚合物末端有效地控制特定聚合物分子量的终止单体。在想出的实施方案中, 封端剂包含仅具有一个反应性基团, 例如, 乙氧基反应基团, 而单体其余部分是甲基基团的硅烷单体。另外, 该硅烷单体在生成无机组合物的母反应末期加入。任何合适的终止单体都可应用于此领域, 包括硅烷组合物如 TMEOS。

[0174] 生产方法

[0175] 按照这里公开的主题的另一个方面, 提供一种合成这里描述的吸收组合物的方法。吸收材料通常由各种不同硅烷反应物合成, 包括, 例如, 三乙氧基硅烷 (HTEOS)、四乙氧基硅烷 (TEOS)、甲基三乙氧基硅烷 (MTEOS)、二甲基二乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷 (TMOS)、二甲基二乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷 (MTMOS)、三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷 (TMEOS)、苯基三乙氧基硅烷 (PTEOS)、苯基三甲氧基硅烷 (PTMOS)、二苯基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷 (TAS)、甲基三乙酰氧基硅烷

(MTAS)、苯基三乙酰氧基硅烷 (PTAS)、二甲基二乙酰氧基硅烷和二苯基二乙酰氧基硅烷。然而,镓、砷、锗、硼和类似原子和材料也可与硅原子配合使用或者作为唯一的原子材料来生产吸收材料。

[0176] 卤代硅烷,包括氯硅烷,例如,三氯硅烷、甲基三氯硅烷、乙基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、四氯硅烷、二氯硅烷、甲基二氯硅烷、二甲基二氯硅烷、氯三乙氧基硅烷、氯三甲氧基硅烷、氯甲基三乙氧基硅烷、氯乙基三乙氧基硅烷、氯苯基三乙氧基硅烷、氯甲基三甲氧基硅烷、氯乙基三甲氧基硅烷和氯苯基三甲氧基硅烷也可用作硅烷反应物。

[0177] 一般而言,为生产吸收组合物,令该吸收化合物如吸收化合物 1 ~ 41,或其组合与硅烷反应物在吸收材料合成期间进行混合。材料改性剂,例如,至少一种增粘剂,至少一种 pH 调节剂、至少一种 porogen、至少一种高沸点溶剂、至少一种交联剂、至少一种催化剂和 / 或至少一种封端剂,和 / 或其组合,也可与硅烷反应物在吸收组合物合成期间或者一旦合成完成以后,正如在至少一种封端剂的情况下那样,进行混合。

[0178] 一种想出的制造吸收组合物的方法包括合并至少一种无机 - 基组合物、至少一种吸收化合物、至少一种材料改性剂,例如,至少一种增粘剂、至少一种 pH 调节剂、至少一种 porogen、至少一种高沸点溶剂、至少一种交联剂、至少一种催化剂和 / 或至少一种封端剂,和 / 或其组合,酸 / 水混合物,例如,硝酸 / 水混合物,和至少一种溶剂,结果形成一种反应混合物;并将反应混合物加热至等于或大于约 40°C 的温度或回流,形成吸收组合物。形成的吸收组合物随后以至少一种溶剂稀释从而提供一种能生成各种不同厚度的薄膜的涂料溶液。材料改性剂,例如,至少一种增粘剂、至少一种 pH 调节剂、至少一种 porogen、至少一种高沸点溶剂、至少一种交联剂、至少一种催化剂和 / 或至少一种封端剂和 / 或其组合,也可并替代地在回流步骤期间或在回流 / 加热步骤之后加入。

[0179] 在另一种想出的制造吸收组合物的方法中,至少一种无机 - 基组合物、至少一种吸收化合物、至少一种材料改性剂,例如,至少一种增粘剂、至少一种 pH 调节剂、至少一种 porogen、至少一种高沸点溶剂、至少一种交联剂、至少一种催化剂和 / 或至少一种封端剂,和 / 或其组合,和至少一种附加溶剂可进行混合,结果形成一种反应混合物。随后,将反应混合物加热至等于或大于约 40°C 的温度或回流,形成吸收组合物。形成的吸收组合物随后以至少一种溶剂稀释从而提供一种能生成各种不同厚度的薄膜的涂料溶液。在该方法中的 pH 调节剂可以是传统酸 / 水混合物的一个变种,就是说可加入不同的酸、加入较少酸,或者可加入较多水。然而,不论选择何种 pH 调节剂,基本原则不变——那就是,不仅 pH 受到 pH 调节剂的影响,而且 ARC 的化学、机械和物理性质也受到影响,从而得到更为相容的光刻胶 / ARC 配对。

[0180] 更具体地说,反应混合物,包括硅烷反应物,例如, HTEOS 或 TEOS 和 MTEOS, MTEOS, TMEOS 或 TMOS 和 MTMOS;或者替代地,四氯硅烷和甲基三氯硅烷,至少一种吸收化合物,例如,吸收化合物 1 ~ 41;至少一种 pH 调节剂;溶剂或溶剂的组合;以及酸 / 水混合物,在反应容器中形成。合适的溶剂包括丙酮、2-丙醇和其它简单醇、酮和酯如 1-丙醇、MIBK、丙氧基丙醇和乙酸丙酯。酸 / 水混合物,例如,是硝酸和水。其它质子酸或酸酐,例如,乙酸、乳酸、草酸、甲酸、磷酸、氢氯酸或乙酐替代地被用于该酸混合物中。形成的混合物加热到等于或大于 40°C 或回流约 1 ~ 24h 从而形成该吸收溶液。如前面提到的,材料改性剂,例如,至少一种增粘剂、至少一种 pH 调节剂、至少一种 porogen、至少一种高沸点溶剂、至少一种交

联剂、至少一种催化剂和 / 或至少一种封端剂,和 / 或其组合加热 / 回流步骤期间或以后加入,取决于所选择的光刻胶材料。也如上面提到的,酸 / 水混合物中的酸浓度和 / 或强度以及水的浓度可变化,以便成为一种 pH 调节剂,取决于为具体分层材料、电子元器件或半导体元器件用途所选择的光刻胶材料。

[0181] 吸收材料可以适当溶剂稀释以获得能提供各种不同厚度的薄膜的涂布溶液。合适的稀释溶剂包括丙酮、2-丙醇、乙醇、丁醇、甲醇、乙酸丙酯、乳酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯,和丙二醇丙基醚,工业上被称作 Propasol-P。高沸点稀释溶剂,例如,乳酸乙酯和丙二醇丙基醚据发现是有利的。据信,高沸点溶剂能减少气泡薄膜缺陷形成的概率。相比之下,较低沸点的溶剂可能被夹带在薄膜交联后的面层底下,并随后当赶出溶剂时或在烘烤加工步骤期间形成空洞。在本发明中附加有用的溶剂包括乙二醇二甲醚,替代地,被称作 glyme,茴香醚、二丁基醚、二丙基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯,以及戊醇。任选地,可以使用表面活性剂,而这些任选表面活性剂的数据 / 注释在下面实例部分中给出;然而,这些数据 and 注释并未穷尽所进行的全部研究,也不代表所试验过的全部表面活性剂。例如,试验过下列表面活性剂类别:聚丙烯酸酯(包括离子和非离子的)(BYK 牌表面活性剂,特别是 BYK306、307、308、380 和 381)、官能聚二甲基硅氧烷(Tagopren 牌表面活性剂)、硅酮、氟化烷基酯(FC 牌表面活性剂,尤其是 FC4430、FC430 或 FC4432,由 3M(明尼阿波利斯, MN)提供,聚醚和脂族烃链表面活性剂(Brij 表面活性剂)、产品 Megaface R08(由 DIC(日本)提供),或一般地,碳氟化合物表面活性剂类,也可加入到涂料溶液中。另外,几种增粘剂(viscosity agents)可加入到涂料溶液中以影响涂料溶液的粘度,例如, BYK 410 和 BYK 420。涂料溶液一般介于约 0.5 ~ 20wt% 聚合物。使用前,涂料溶液采用标准过滤技术进行过滤。

[0182] 按照成形吸收材料的第二种方法,反应混合物,包括至少一种硅烷反应物,至少一种吸收化合物,例如,吸收化合物 1 ~ 41,至少一种材料改性剂,包括至少一种增粘剂、至少一种 pH 调节剂、至少一种 porogen、至少一种高沸点溶剂、至少一种交联剂、至少一种催化剂和 / 或至少一种封端剂和 / 或其组合,以及附加溶剂或溶剂的混合物,在反应容器中形成。该反应混合物加热至等于或大于约 40°C 并在该要求温度保持约 1 ~ 24h。硅烷反应物和溶剂如同在前面第一种方法中描述的一样。酸 / 水混合物,如上所述,被加入到反应混合物中,其间维持搅拌。反应混合物加热至等于或大于约 40°C 并在该要求的温度保持约 1 ~ 24h。该吸收材料按照上面所述进行稀释和过滤从而形成涂料溶液。同样,如前面所述,至少一种材料改性剂可在第一加热步骤期间或以后加入。

[0183] 一种形成吸收有机氢化硅氧烷材料的方法包括:形成一种双相溶剂的混合物,它包括非极性溶剂和极限溶剂,以及一种相转移催化剂;加入至少一种有机三卤代硅烷、氢化三卤代硅烷;加入至少一种材料改性剂和至少一种吸收化合物,例如,吸收化合物 1 ~ 41,从而提供双相反应混合物;以及令该双相反应混合物反应 1 ~ 24h,从而生成吸收有机氢化硅氧烷聚合物。相转移催化剂包括但不限于,四丁基氯化铵和苄基三甲基氯化铵。范例非极性溶剂包括但不限于,戊烷、己烷、庚烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、卤化溶剂如四氯化碳及其混合物。有用的极限溶剂包括水、醇,以及醇与水的混合物。该吸收聚合物溶液按如上所述进行稀释和过滤,结果形成一种涂料溶液。

[0184] 在另一种实施方案中,催化剂被载于固相上,同时聚合反应在其表面上进行。载体材料可包括典型二氧化硅-基离子交换树脂,其上预先带上酸基团,例如,磺酸,或任何

其它在所用溶剂条件下不溶解的含酸聚合物（例如，聚乙醇酸交酯、聚丙烯酸、聚乙烯基磺酸）。

[0185] 在其它实施方案中，吸收涂料组合物的合成和 / 或制备期间和以后，可控制组合物的水含量以便控制聚合物分子量的增长。水含量的控制对聚合物分子量增长具有与封端剂类似的作用。

[0186] 替代地，又一种制造吸收组合物的方法要求至少一种无机 - 基单体，它在聚合反应开始以后以“分段硅烷加成”的方式加入。任何剩下的硅烷单体、吸收小于约 375nm 波长光的可结合吸收化合物，以及至少一种材料改性剂，随后被加入到反应混合物中。

[0187] 施涂

[0188] 这里公开的涂料和溶液可施涂到各种基材和 / 或表面上形成牺牲通孔充填层、多层材料、半导体加工中使用的层，或电子元器件中使用的层，取决于具体制造方法，通常采用传统旋涂沉积技术、蒸汽沉积或化学蒸汽沉积。这些技术包括喷射旋涂、厚度旋涂和热烘烤步骤，以生成无机涂层。典型方法包括 1000 ~ 4000rpm 的厚度旋涂约 20s 和 1 ~ 3 次 80°C ~ 300°C 之间温度的烘烤步骤，每次约 1min。本发明的无机涂层表现出介于约 1.3 ~ 约 2.0 的折光指数和大于约 0.07 的消光系数。

[0189] 这里想到的基材可包含任何可心的基本固态材料。特别可心的基材层将包含薄膜、玻璃、陶瓷、塑料、金属或涂布金属，或者复合材料。在优选的实施方案中，基材包含硅或砷化镓芯片或晶片表面、封装表面如在镀铜、银、镍或金的引线框中见到的、铜表面如在电路板或封装互连线迹、通孔壁或加强界面（“铜”包括裸铜及其氧化物的意思）、聚合物 - 基封装或电路板界面，例如，在聚酰亚胺 - 基柔性封装，引线或其它金属合金焊药球表面、玻璃和聚合物如聚酰亚胺中见到的。在更优选的实施方案中，基材包含封装和电路板工业中常用材料，例如，硅、铜、玻璃和其它聚合物。

[0190] 想出的涂料、涂料溶液和薄膜可用于制造各种各样电子器件、微电子器件、特别是电子和半导体元器件用半导体集成电路和各种多层材料，包括硬掩模层、介电层、腐蚀截止层和埋入的腐蚀截止层。这些涂料、涂料溶液和薄膜能与多层材料和器件可能使用的其它材料相当好地相容，例如，与金刚烷 - 基化合物、二金刚烷 - 基化合物、硅 - 芯化合物、有机电介质，和纳米多孔电介质。能与这里想出的涂料、涂料溶液和薄膜相当好地相容的化合物公开在 PCT 申请 PCT/US01/32569, 2001-10-17 提交 ; PCT 申请 PCT/US01/50812, 2001-11-31 ; 美国专利申请序列号 09/538276 ; 美国申请序列号 09/544504 ; 美国申请序列号 09/587851 ; 美国专利 6, 214, 746 ; 美国专利 6, 171, 687 ; 美国专利 6, 172, 128 ; 美国专利 6, 156, 812、美国申请序列号 60/350187, 2002-01-15 提交 ; 和 US60/347195 中, 2002-01-08 提交, 在此全文收作参考。

[0191] 这里所描述的化合物、涂料、薄膜、材料等可用来变成电子元件和 / 或半导体元件的一部分或形成其一部分。这里所使用的术语“电子元件”还意味着任何器件或零件，只要能用于电路中以获得某些要求的电作用。这里想出的电子元件可按照多种不同方式分类，包括分成有源元件和无源元件。有源元件是具有一定动态功能如放大、振荡和信号控制这些其操作一般要求动力源的电子元件。例子是双极晶体管、场效应晶体管和集成电路。无源元件是操作中为静态的，即，通常不能放大或振荡的电子元件，并且其操作一般不要求功率。例子是传统晶体管、电容器、电感器、二极管、整流器和熔断器。

[0192] 这里想出的电子元器件也可划分为导体、半导体和绝缘体。这里,导体是允许载流子像在电路中那样在原子之间轻易地运动的元件。导体元件的例子是电路线迹和包含金属的通孔。绝缘体基本上指的是一种元器件,其功能主要涉及材料极端抗拒电流传导的能力,例如,用于将其它元件电气隔开的材料,而半导体则是一种具有这样的功能元器件,其功能主要涉及材料以一种介于导体和绝缘体之间的天然电阻率传导电流的能力。半导体元器件的例子是晶体管、二极管、某些激光器、整流器、晶闸管和光敏元件。

[0193] 这里想到的电子元器件也可按照动力源和功率消耗分类。动力源元器件一般用于推动其它元件,并包括电池、电容器、线圈和燃料电池。功率消耗元件包括电阻器、晶体管、集成电路(IC)、传感器等。

[0194] 进而,这里想到的电子元器件也可划分为分立抑或集成的。分立元件是提供一种集中在电路上一个地方的特定电气性质的器件。例子是电阻器、电容器、二极管和晶体管。集成元器件是能在一个电路中、一个地方提供多种电气性能的元器件的组合。例子是这样的集成电路:其中多个元件和连接线迹结合在一起完成多种和复杂的功能如逻辑。

[0195] 实例

[0196] 分析试验方法

[0197] 折光指数:折光指数(n)测定与厚度测定一起采用 n&k 分析仪分光光度计进行。

[0198] 吸收系数:吸收系数(k)是与厚度测定一起采用 n&k 分析仪分光光度计进行的测定。

[0199] 分子量:分子量(Mw)测定采用气相色谱术实施。

[0200] %通孔充填:%通孔充填测定是采用通孔充填晶片配合扫描电子显微镜完成的。

[0201] 湿剥裂速率(在BOE、TMAH、NE-89或其它湿化学品中):晶片被放入到想出的湿化学品中蘸涂以薄膜,其中化学品处于各种不同温度,例如,室温、50°C、75°C等,浸渍各种不同时间,例如,15s、30s、1min、2min、5min和10min。测定浸渍前和浸渍后的膜厚。通过膜厚在单位时间内的变化计算湿剥裂速率。

[0202] 等温重量分析(ITGA)重量减轻:总重量减轻在TA仪器2950热重量分析仪(TGA)上测定,该仪器配合TA仪器热分析控制器和相关软件一起使用。采用一种Platinel II热电偶和标准炉子,温度范围介于约25°C~约1000°C,加热速率为约0.1°C~约100°C/min。少量样品(约7~约12mg)称重到TGA的天平(分辨率:约0.1g;精度:到+约0.1%)并在白金锅上加热。样品是在氮气下加热的,吹洗速率为约100ml/min(约60ml/min吹入炉子,约40ml/min送往天平)。样品在约20°C的氮气氛下平衡约20min,随后,温度以约10°C/min的速率升高到约130°C,并在约130°C维持约1min。随后,温度以约10°C/min的速率缓慢爬升到约250°C并在250°C维持约3min。计算在约250°C下维持90s时间的重量减轻。

[0203] FTIR(傅立叶红外)分析:以透射模式摄取FTIR光谱利用NicoletMagna 550 FTIR光谱仪。基材背景光谱在未涂布的基材上摄取。薄膜光谱利用基材作为背景来摄取。随后,分析薄膜光谱的峰位置和强度的改变。测定想出的组合物或溶液中任何一种的FTIR的方法可见诸于同一受让人的美国专利申请序列号:US 20030151031,2003-08-14提交,在此全文收作参考。

[0204] 接触角:测定任何想出的组合物或溶液的接触角的方法可见诸于同一受让人的美国专利申请序列号:PCT/US02/36327,在此全文收作参考。

[0205] pH 测定 :测定任何想出的组合物或溶液的 pH 值的方法可见诸于同一受让人的美国专利申请序列号 :PCT/US001/45306,在此全文收作参考。

[0206] 符号和缩略语

[0207] AC/Absorb. Comp. =吸收组合物

[0208] POR =多孔的

[0209] ER =腐蚀速率

[0210] Pre =预浸渍 SOG 薄膜平均厚度,埃 (A)

[0211] WER =湿腐蚀速率

[0212] Rev A =有机硅氧烷聚合物, pH = 1.5

[0213] Rev C = Rev A 加上 600ppm 酸化 TMAA 的组分,在 pH1.5

[0214] TMAH =四甲基铵氢氧化物

[0215] TMAA =四甲基铵乙酸盐

[0216] DPG =二丙二醇

[0217] BOE =缓冲的氧化物腐蚀剂

[0218] 193 = 193nm

[0219] 248 = 248nm

[0220] 合成这里描述的吸收组合物和 / 或涂料的某些方法展示在下面的实例中。在下面实例中制备的溶液和涂料被微调和 / 或制备成与几种光刻胶材料相容,包括在大约 157nm、193nm、248nm 和 375nm 吸收的那些 (光刻胶)。193nm 光刻胶材料的例子是一种丙烯酸酯光刻胶材料。

[0221] 实例 1

[0222] 表 3 ~ 9 显示用几种想出的吸收组合物和用作湿剥裂剂使用的不同 TMAH 水溶液浓度显影的温度矩阵。该表显示烘烤顺序、%含水 TMAH、腐蚀速率 (ER) 和 pH 值。如表所示,“Rev A”表示在 pH1.5 的有机硅氧烷聚合物。如表所示,Rev C 包含 Rev A 和 600ppm 酸化 TMAA 在 pH1.5。

[0223] 实例 2

[0224] 图 2 ~ 5 显示 TMAA (图 2)、TMAN (图 3)、APTEOS 三氟甲磺酸盐 (图 4) 和三氟甲磺酸铵 (图 5) 在 250°C 烘烤板上 90s 后的 TGA 数据。

[0225] 实例 3

[0226] 图 6 显示每种路线对想出的吸收组合物和 / 或涂料的湿腐蚀速率的影响。通过测定采用 APTEOS- 甲苯磺酸盐和 TMAH- 甲苯磺酸盐 /TMAH- 三氟甲磺酸盐的想出的吸收组合物和 / 或涂料的湿腐蚀速率 (WER) 而得到的原始数据表示在表 10 和 11 中。

[0227] 实例 4

[0228] 表 12 显示包含材料改性剂,特别是含氮增粘剂,的想出的吸收组合物的含氮量。表 13 和图 7 ~ 15 显示表 11 中的组合物的腐蚀速率数据和薄膜性质数据。

[0229] 实例 5

[0230] 在本实例中给出 2 种想出的吸收组合物的溶液陈化研究,其结果载于表 14 和图 16 ~ 25。溶液陈化条件如下:

[0231] √ 40°C 贮存 5 日

[0232] √ 室温贮存 1 个月

[0233] √ 0°C 贮存 6 个月

[0234] √ -20°C 贮存 6 个月

[0235] 响应试验如下：

[0236] √ GPC (Mn、Mw、MP、Mz、Mz+1、多分散性)

[0237] √ 在 130/240°C 烘烤 90s 的薄膜厚度

[0238] √ 在 193nm 的反射率、折光指数和消光系数

[0239] √ TMAH 电阻

[0240] √ 500 : 1BOE 剥裂速率

[0241] √ 接触角 (水与乙二醇)

[0242] 实例 6

[0243] 在本实例中给出 2 种想出的吸收组合物的薄膜陈化研究,其结果载于表 15 ~ 16。薄膜陈化条件如下：

[0244] √ 1h

[0245] √ 3h

[0246] √ 8h

[0247] √ 24h

[0248] √ 48h

[0249] 响应试验如下：

[0250] √ TMAH 电阻

[0251] √ 500 : 1BOE 剥裂速率

[0252] 实例 7

[0253] 表 17 ~ 19 显示,与包含有机硅氧烷聚合物在 pH 等于 1.5 的“RevA”相比较,3 种不同吸收组合物的湿腐蚀速率研究。表 17 显示包含组分“Rev A”,连同 1070ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐的吸收组合物在 pH1.5。表 18 显示包含组分“Rev A”,连同 1070ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐和 1.5% DPG 的吸收组合物在 pH1.5。表 19 显示包含组分“Rev A”,连同 1070ppm APTEOS MSA 和 1.5% DPG 的吸收组合物在 pH1.5。表 20 显示上面提到的同样组合物的分子量增长和陈化表现。

[0254] 实例 8

[0255] 表 21 显示不同吸收组合物与包含有机硅氧烷聚合物的“Rev A”组合物相比较在 pH1.5 和 5.5 的湿腐蚀速率的研究。实验组合物包含“Rev A”组合物连同 1070ppm APTEOS 硝酸盐和 4 种不同浓度 DPG。

[0256] 实例 9

[0257] 图 26 和表 22 ~ 23 显示有机硅氧烷聚合物在 pH1.5,和不同浓度 APTEOS 三氟甲磺酸盐的水接触角、n&k 和分子量。图 27 显示不同含量 APTEOS 三氟甲磺酸盐的所提到的有机硅氧烷聚合物的 FTIR 数据。表 24 显示具有高含量 APTEOS 三氟甲磺酸盐的有机硅氧烷聚合物组合物之一的湿腐蚀速率。

[0258] 至此,已公开了包含至少一种无机化合物、至少一种吸收化合物和材料,和至少一种材料改性剂,例如,至少一种增粘剂、至少一种 pH 调节剂、至少一种 porogen、至少一种高

沸点溶剂、至少一种交联剂、至少一种催化剂和 / 或至少一种封端剂, 和 / 或其组合, 的吸收组合物、涂料、旋涂材料、旋涂无机材料和旋涂玻璃材料的组合物具体实施方案和应用以及生产方法。然而, 对于本领域技术人员来说显然, 除了已描述的那些之外在不偏离这里描述的本发明概念的条件下还可能存在更多的修改方案。因此, 本发明的主题唯一地由所附权利要求的精神限定。另外, 在解释正文和权利要求的过程中, 所有的术语都应按照与该内容一致的尽可能广义的方式解释。特别是, 术语“包含”应以非排他方式解释为指要素、组分和步骤, 指出, 所给出的要素、组分和步骤可以存在或利用, 或者与未明确列举的其它要素、组分或步骤组合。

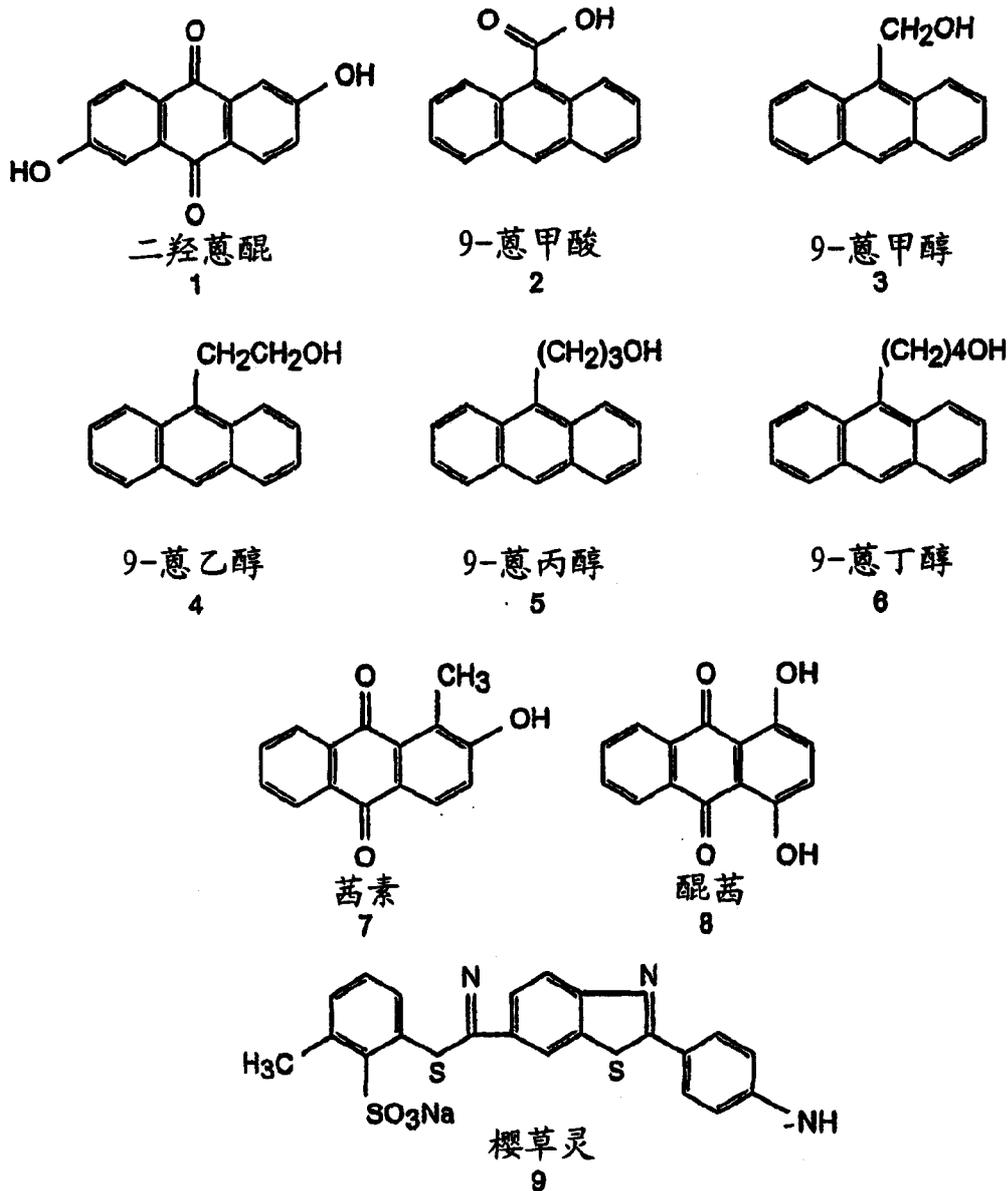


图 1A

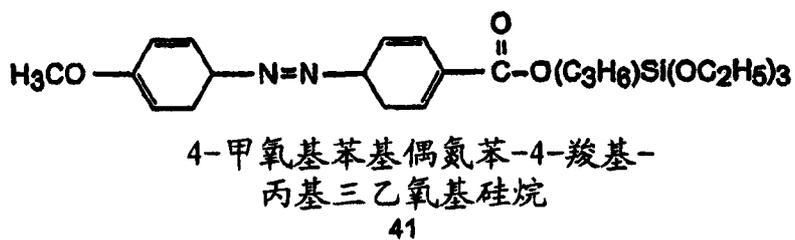
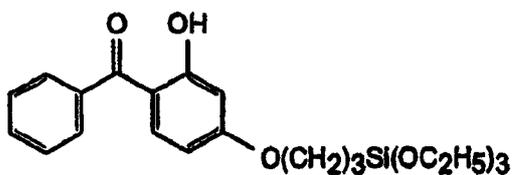
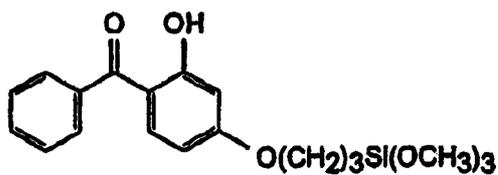


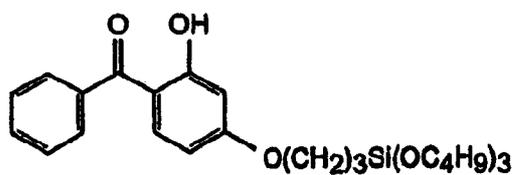
图 1F



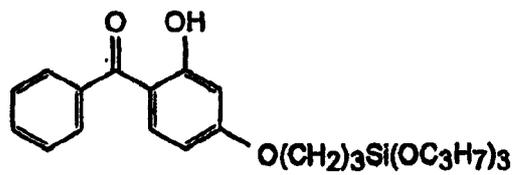
2-羟基-4-(3-三乙氧基甲硅烷基丙氧基)-二苯基甲酮
10



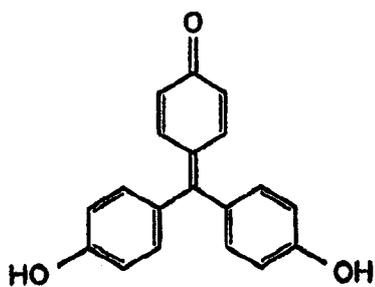
2-羟基-4-(3-三甲氧基甲硅烷基丙氧基)-二苯基甲酮
11



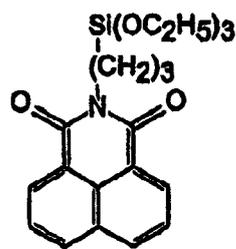
2-羟基-4-(3-三丁氧基甲硅烷基丙氧基)-二苯基甲酮
12



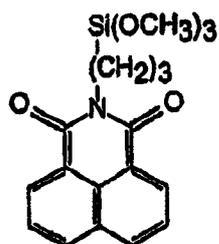
2-羟基-4-(3-三丙氧基甲硅烷基丙氧基)-二苯基甲酮
13



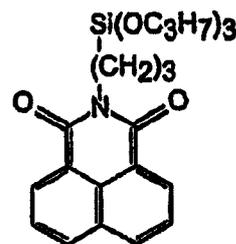
玫瑰酸
14



三乙氧基甲硅烷基丙基-1,8-萘二甲酰亚胺
15



三甲氧基甲硅烷基丙基-1,8-萘二甲酰亚胺
16



三丙氧基甲硅烷基丙基-1,8-萘二甲酰亚胺
17

图 1B

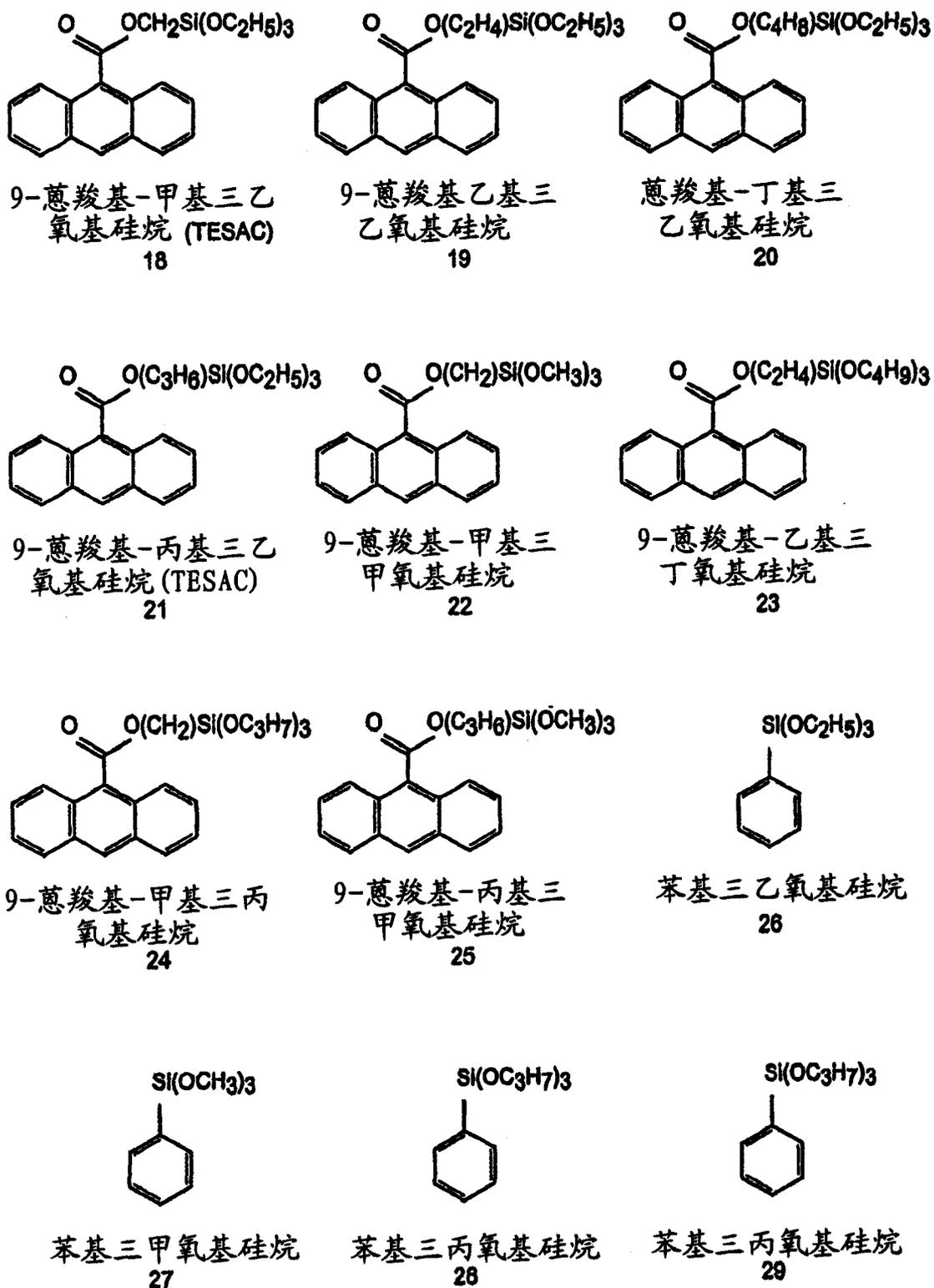
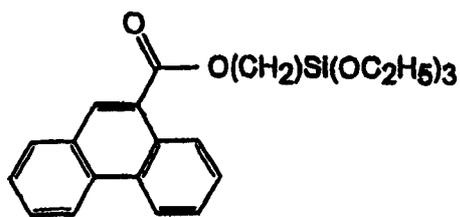
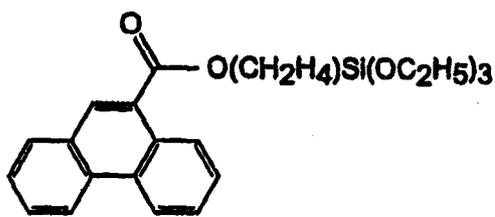


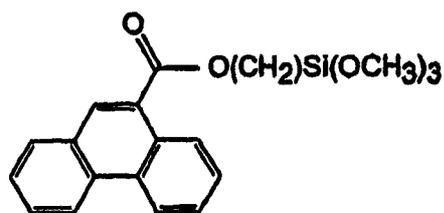
图 10



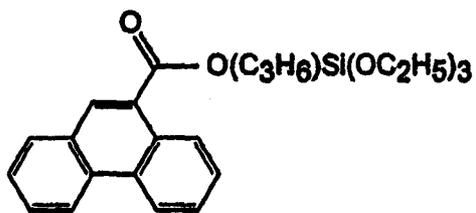
10-菲羧基-甲基三乙
氧基硅烷
29



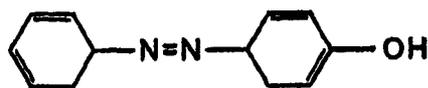
10-菲羧基-乙基三乙
氧基硅烷
30



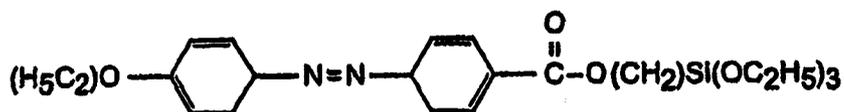
10-菲羧基-甲基三甲
氧基硅烷
31



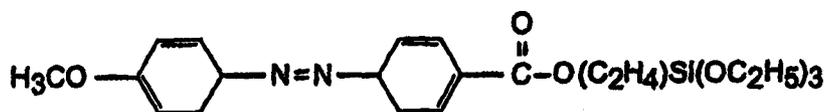
10-菲羧基-丙基三乙
氧基硅烷
32



4-苯基偶氮酚
33

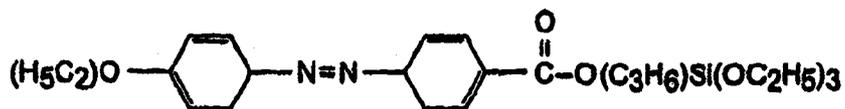


4-乙氧基苯基偶氮苯-4-羧基-
甲基三乙氧基硅烷
34



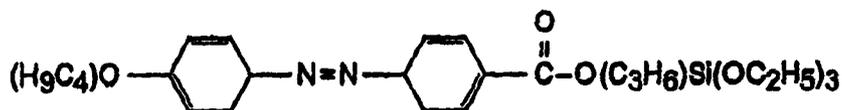
4-甲氧基苯基偶氮苯-4-羧基-
乙基三乙氧基硅烷
35

图 1D



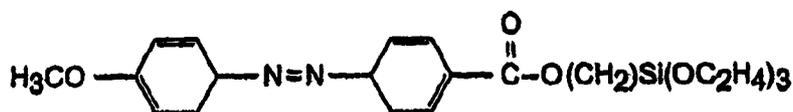
4-乙氧基苯基偶氮苯-4-羧基-
丙基三乙氧基硅烷

36



4-丁氧基苯基偶氮苯-4-羧基-
丙基三乙氧基硅烷

37



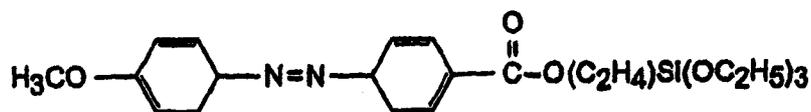
4-甲氧基苯基偶氮苯-4-羧基-
甲基三乙氧基硅烷

38



4-乙氧基苯基偶氮苯-4-羧基-
甲基三乙氧基硅烷

39



4-甲氧基苯基偶氮苯-4-羧基-
乙基三乙氧基硅烷

40

图 1E

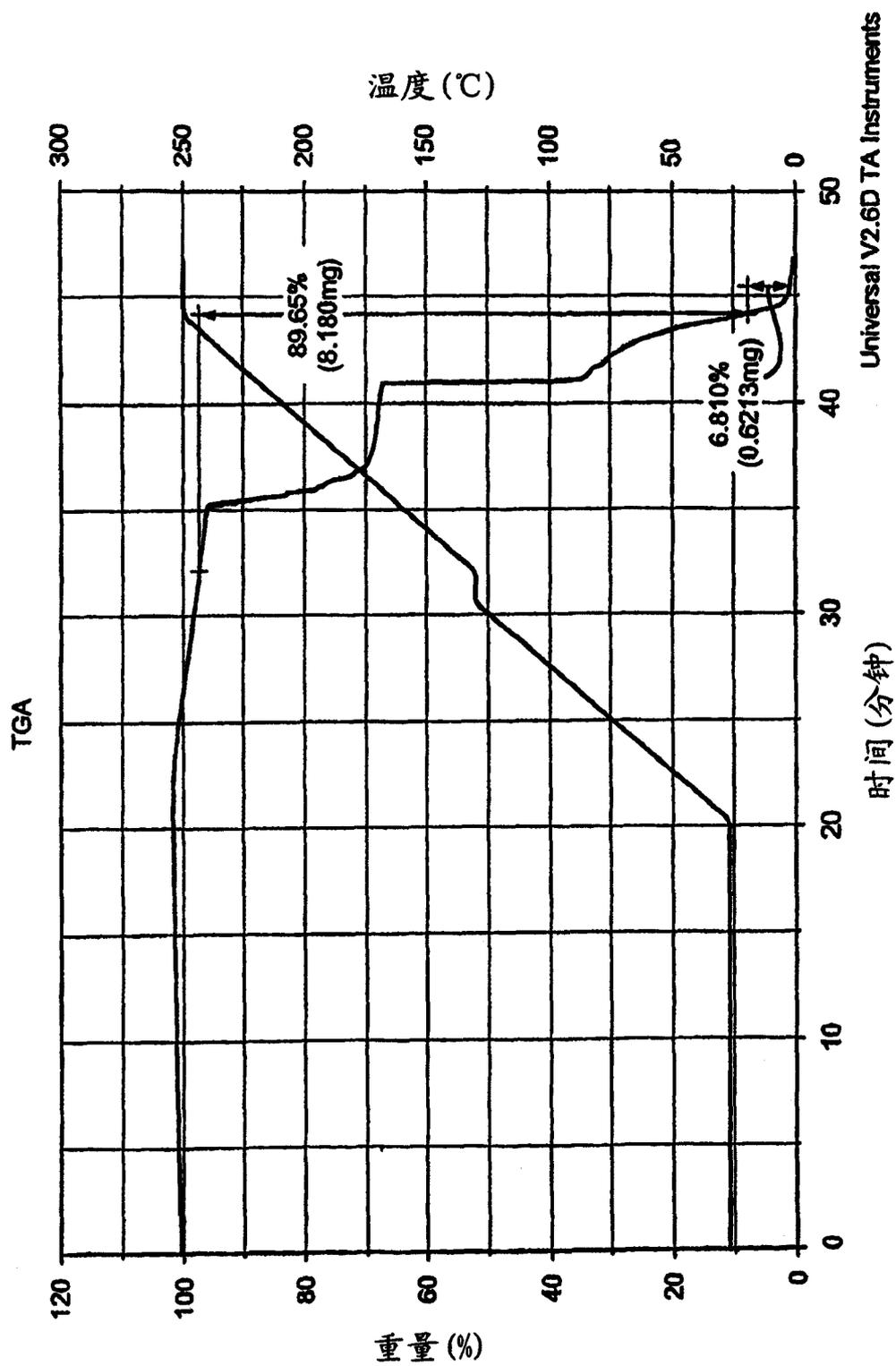


图 2

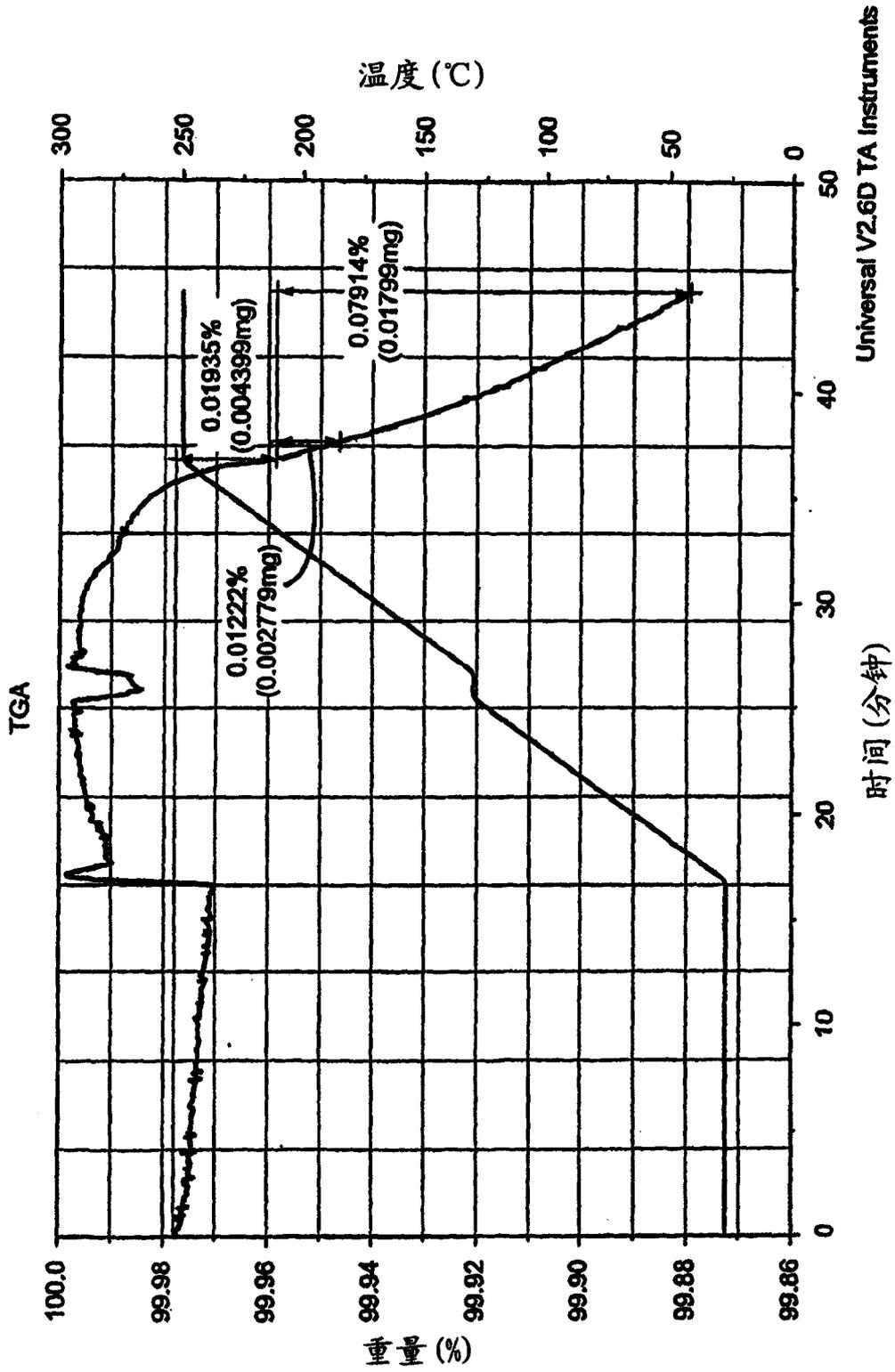


图 3

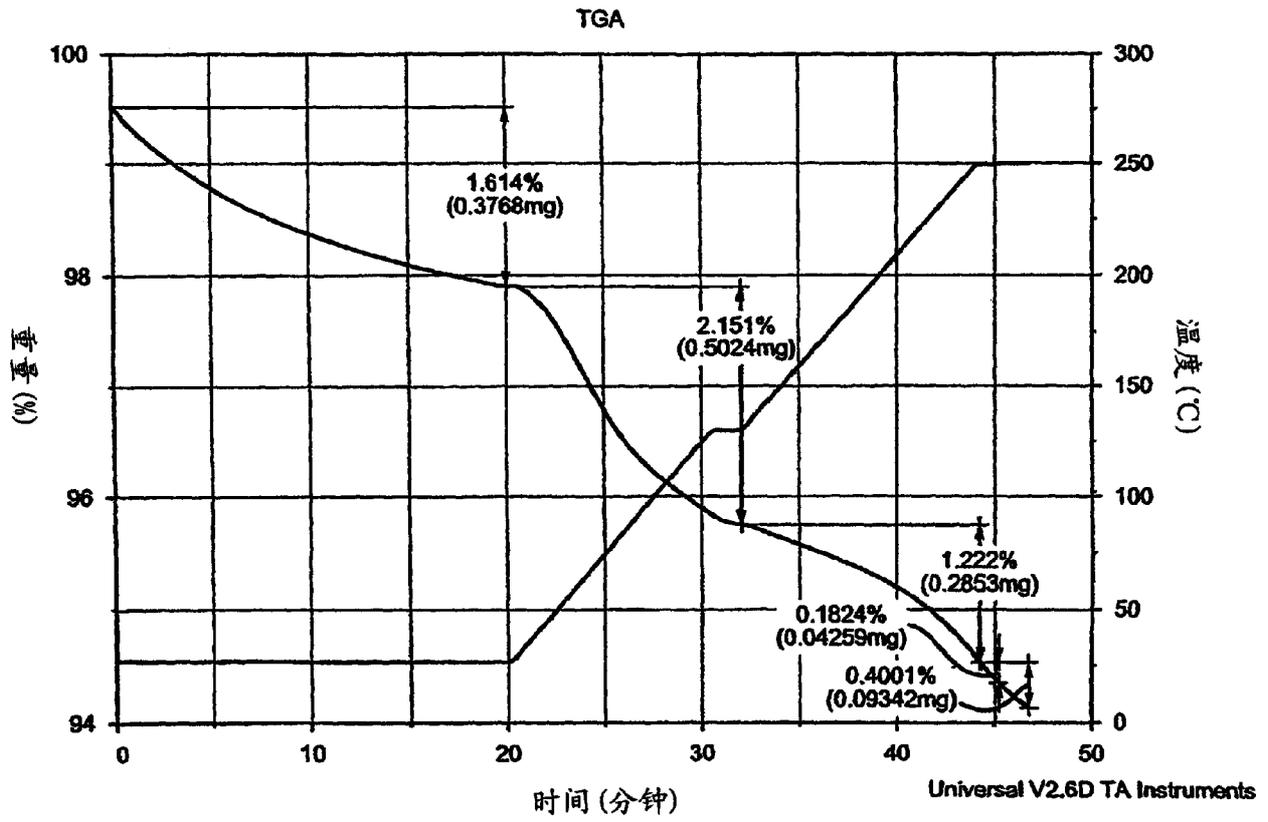
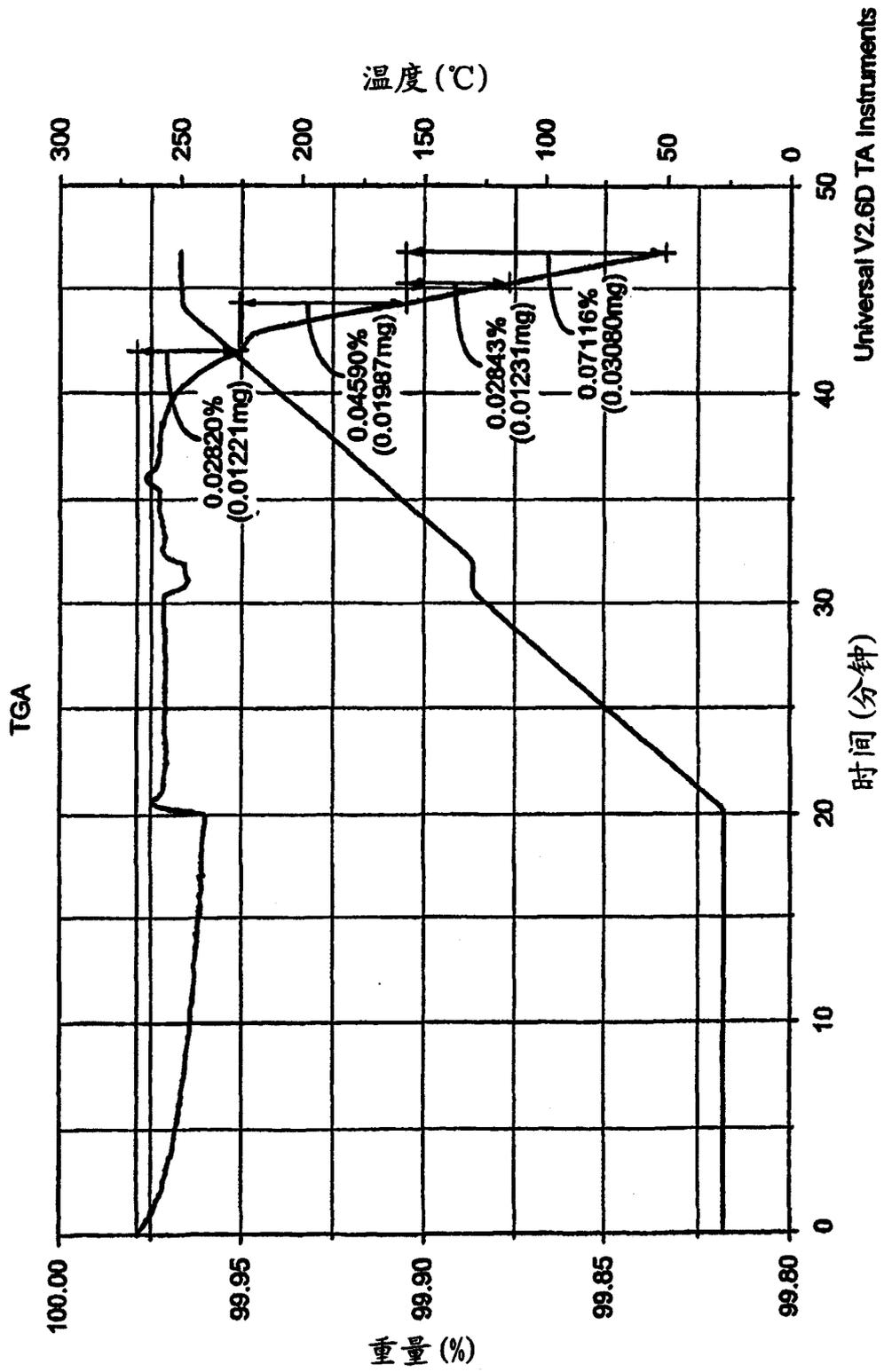


图 4



Universal V2.6D TA Instruments

图 5

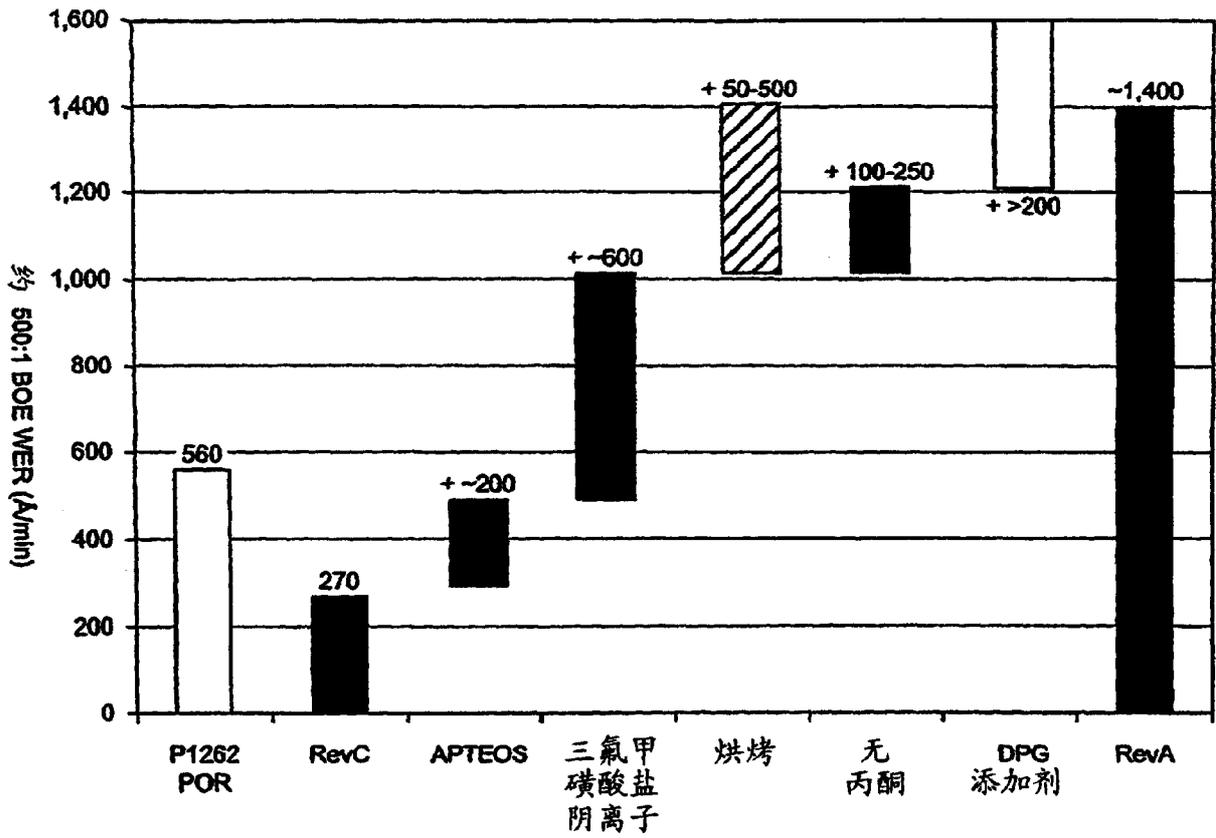


图 6

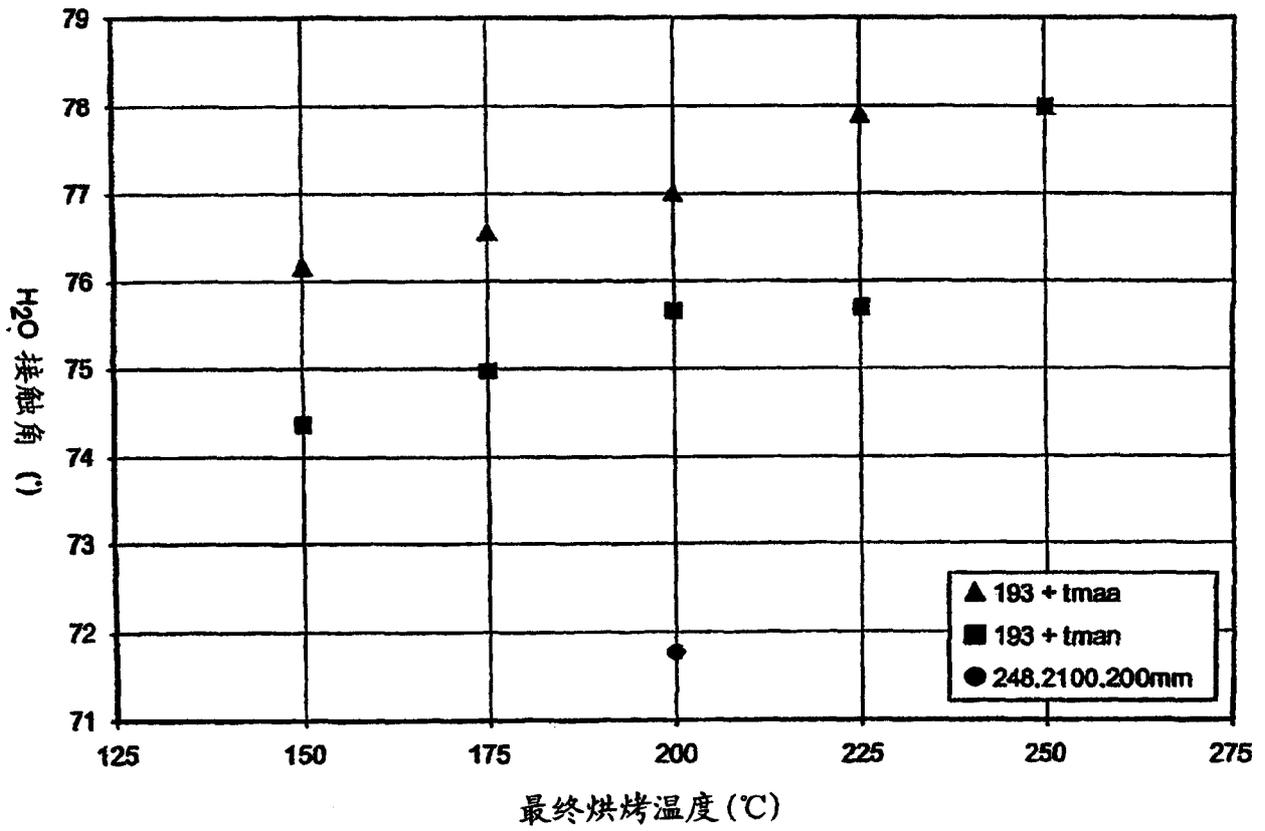
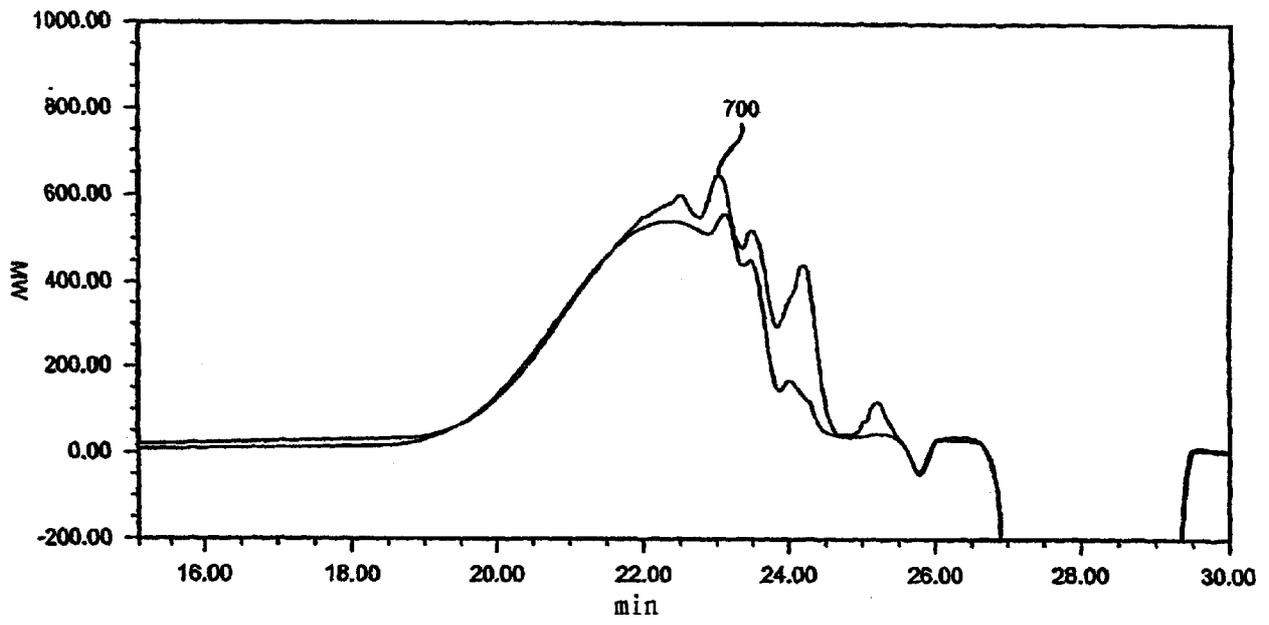
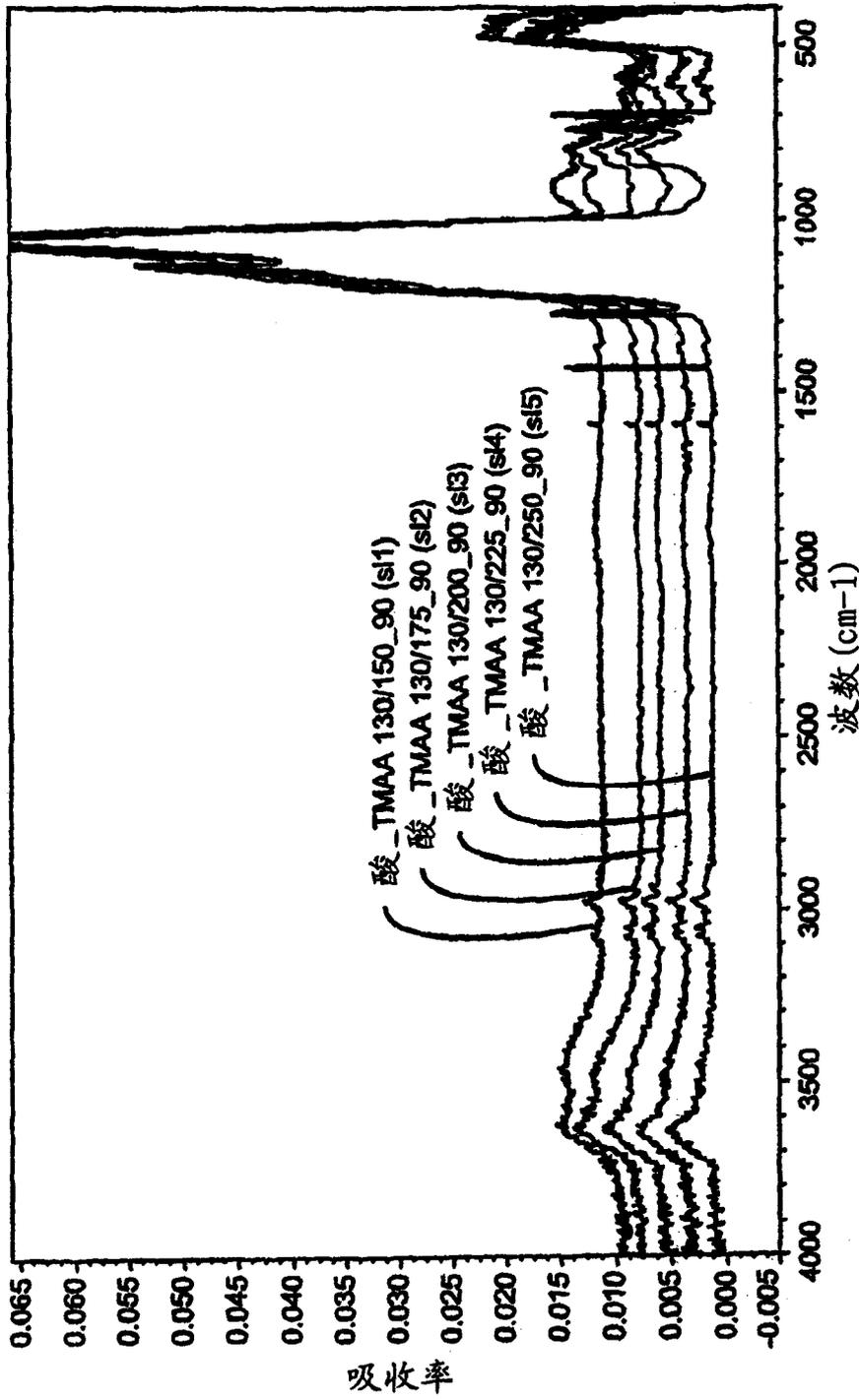


图 7



产物	Mn	Mw	Mp	Mz	Mz+1	多分散性
193 + 600ppm 酸化 TMAA	865	1183	737	1590	2012	1.367
w/ TMAA (5日后在40C)	1021	1316	766	1671	2032	1.269
193 + 600ppm TMAN	789	1151	727	1582	1999	1.458
w/ TMAN (5日后在40C)	848	1244	731	1706	2139	1.467

图 8



-虽然水显然存在于130/150℃烘烤下,但WER依然相当低, SiOH明显存在于925cm-1处

图 9

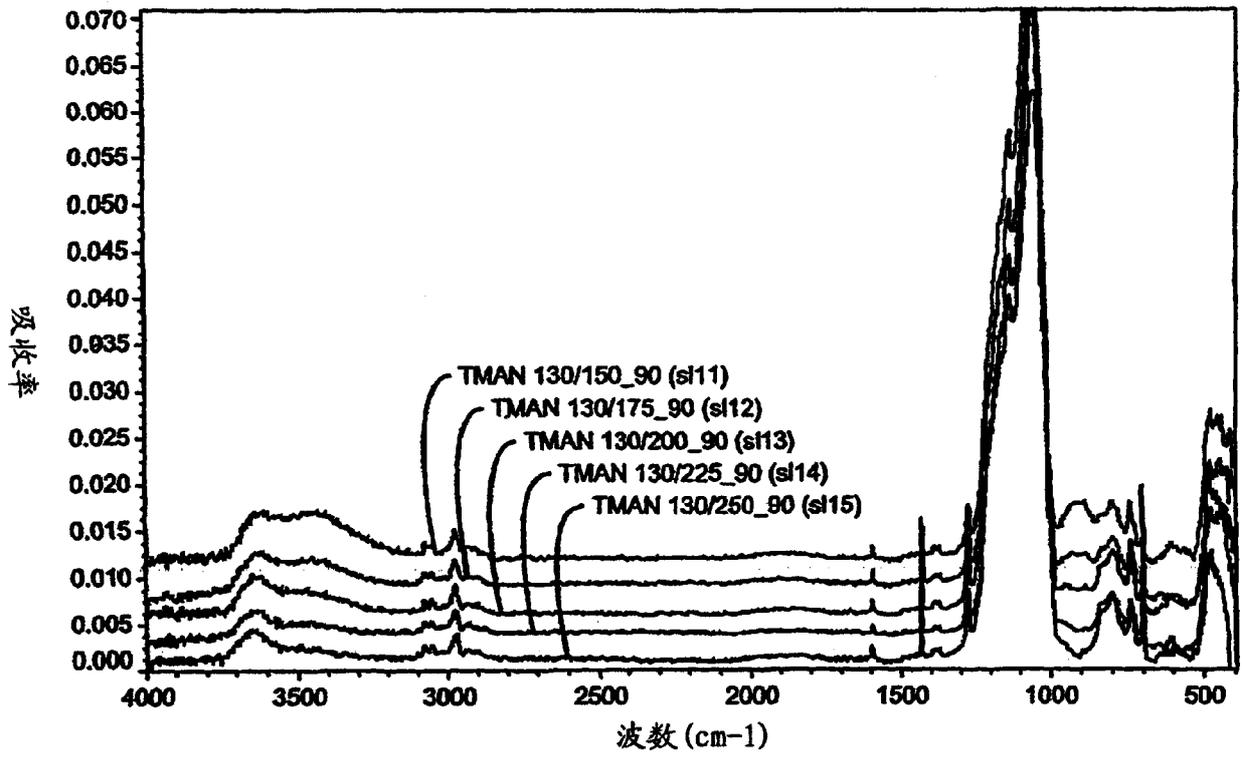


图 10

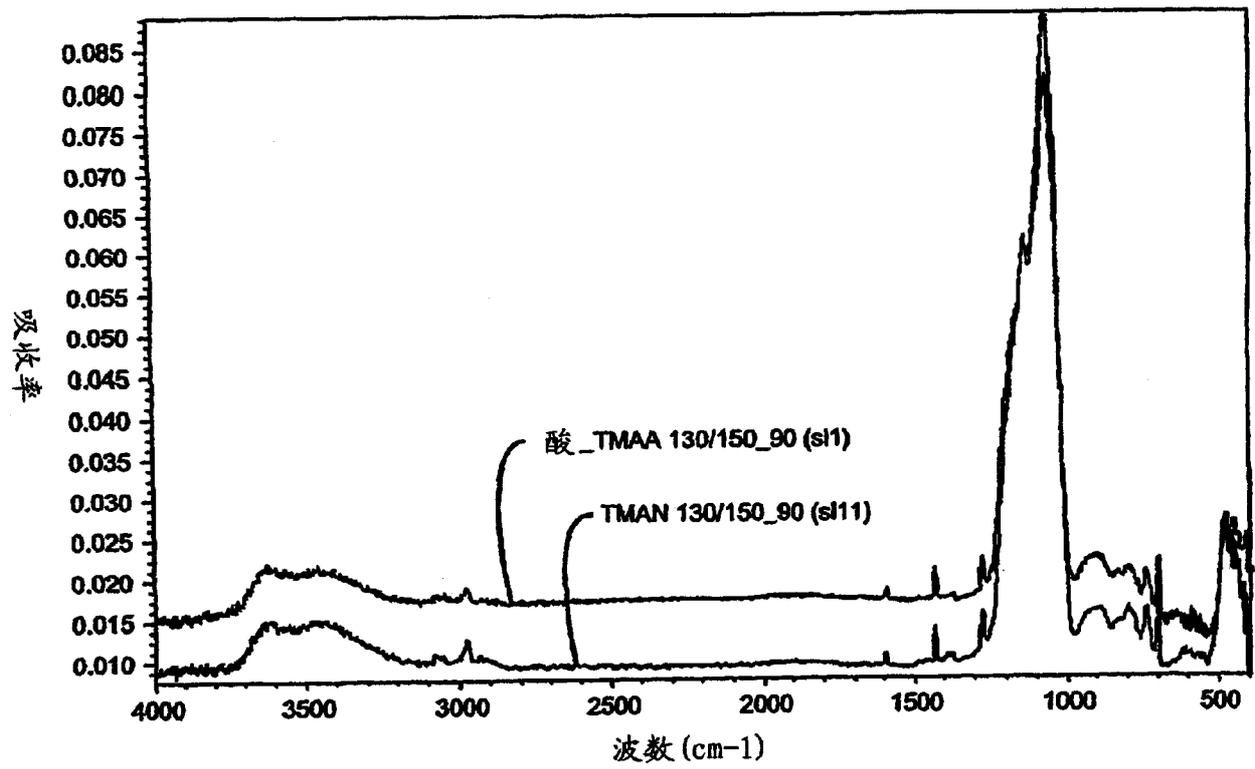


图 11

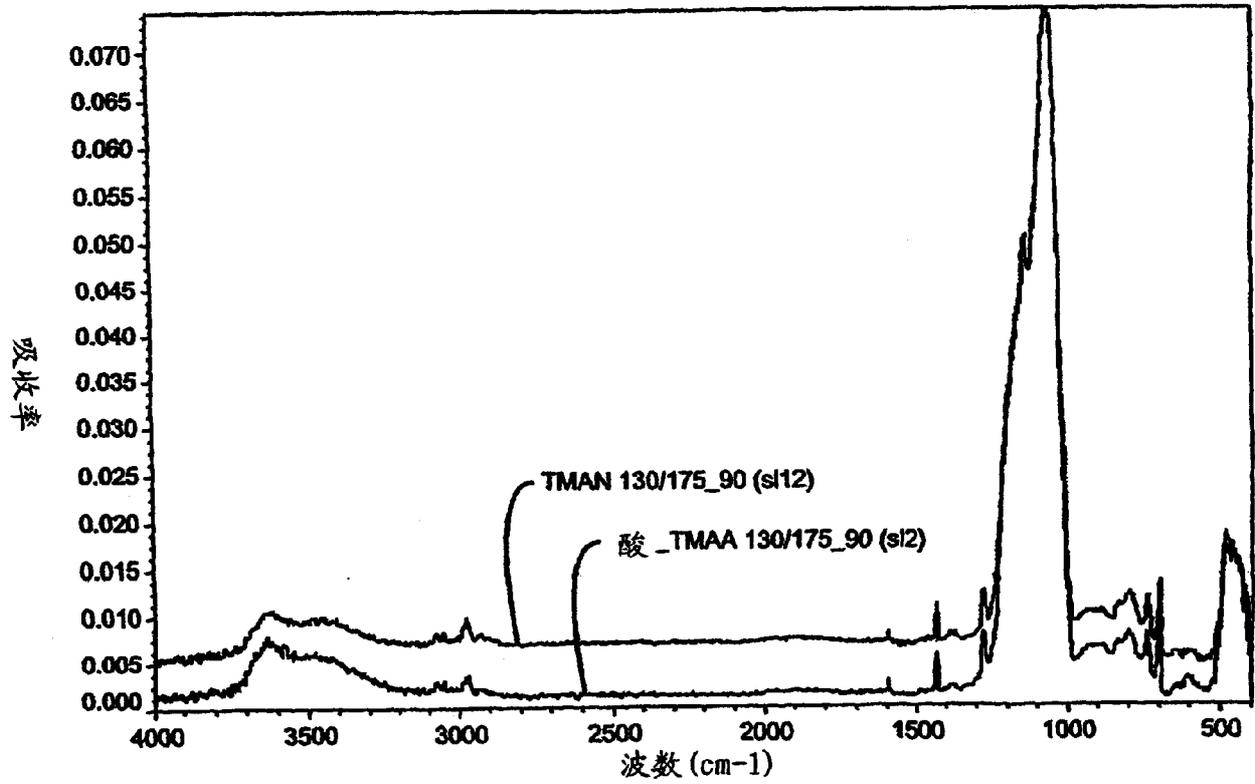


图 12

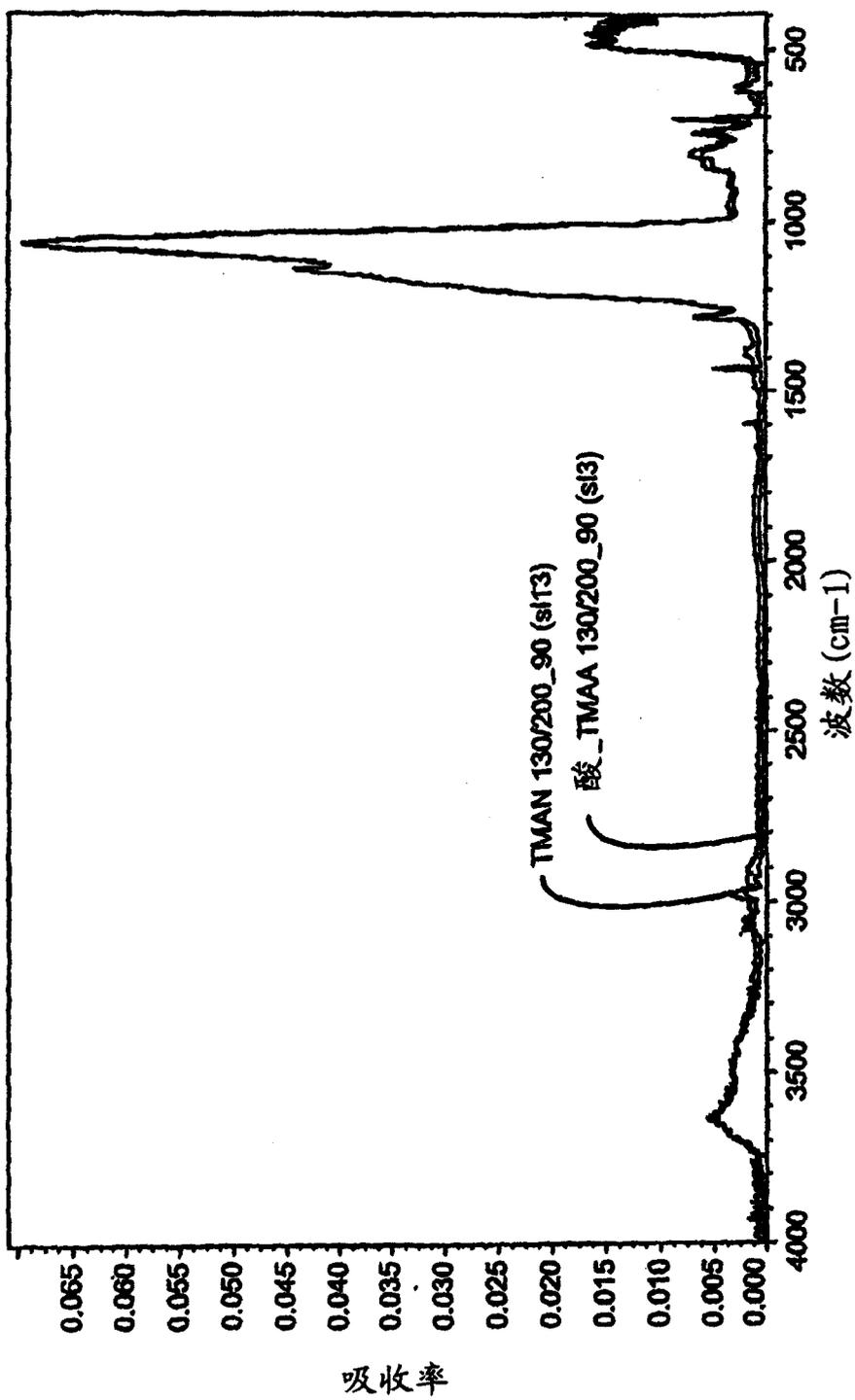


图 13

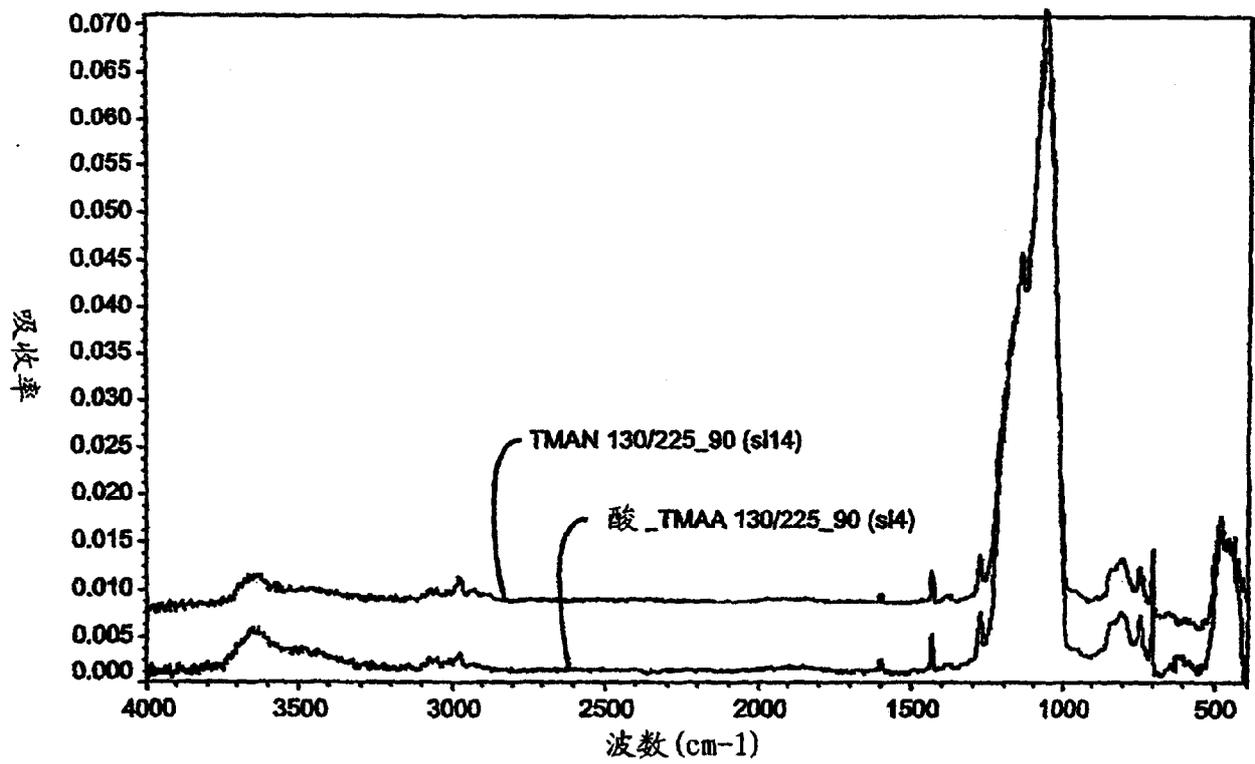


图 14

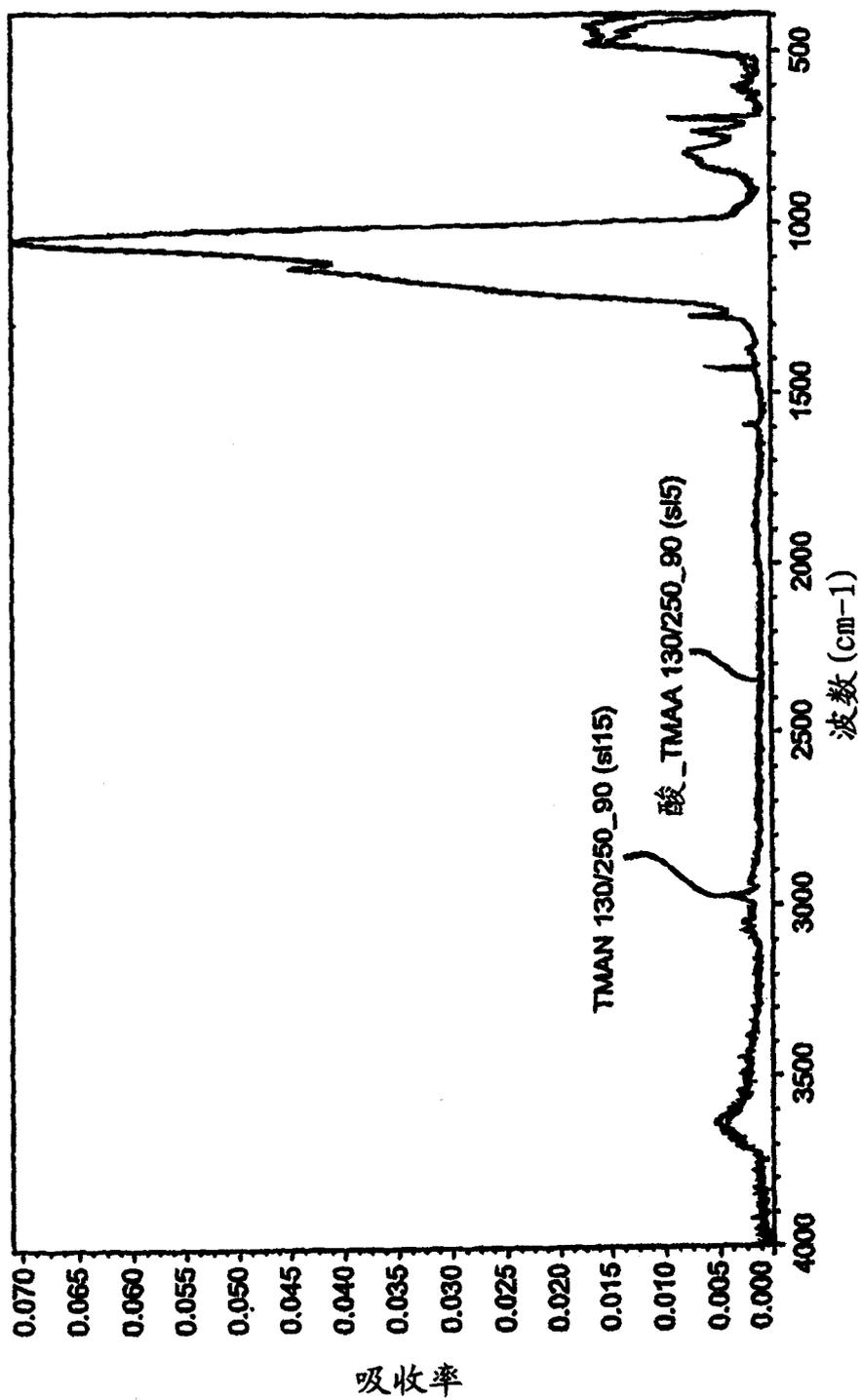


图 15

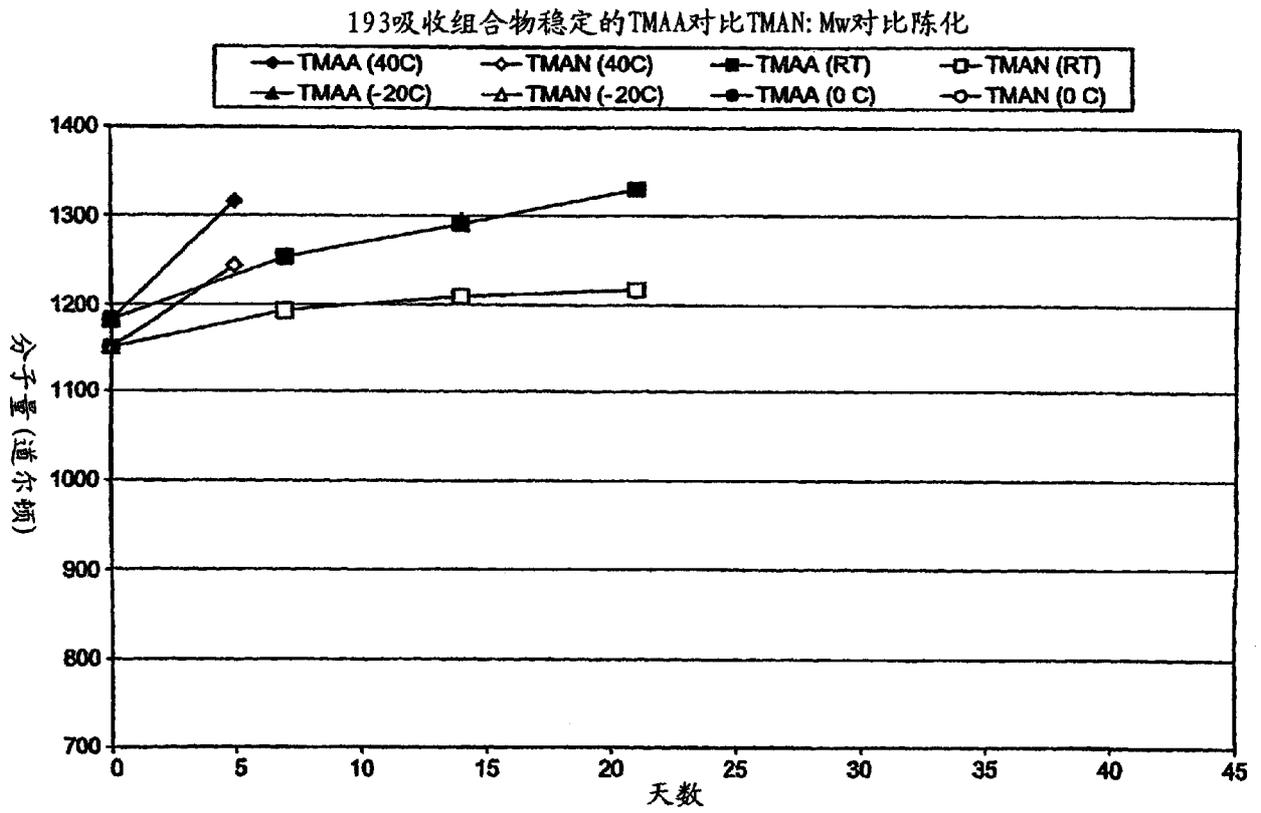


图 16

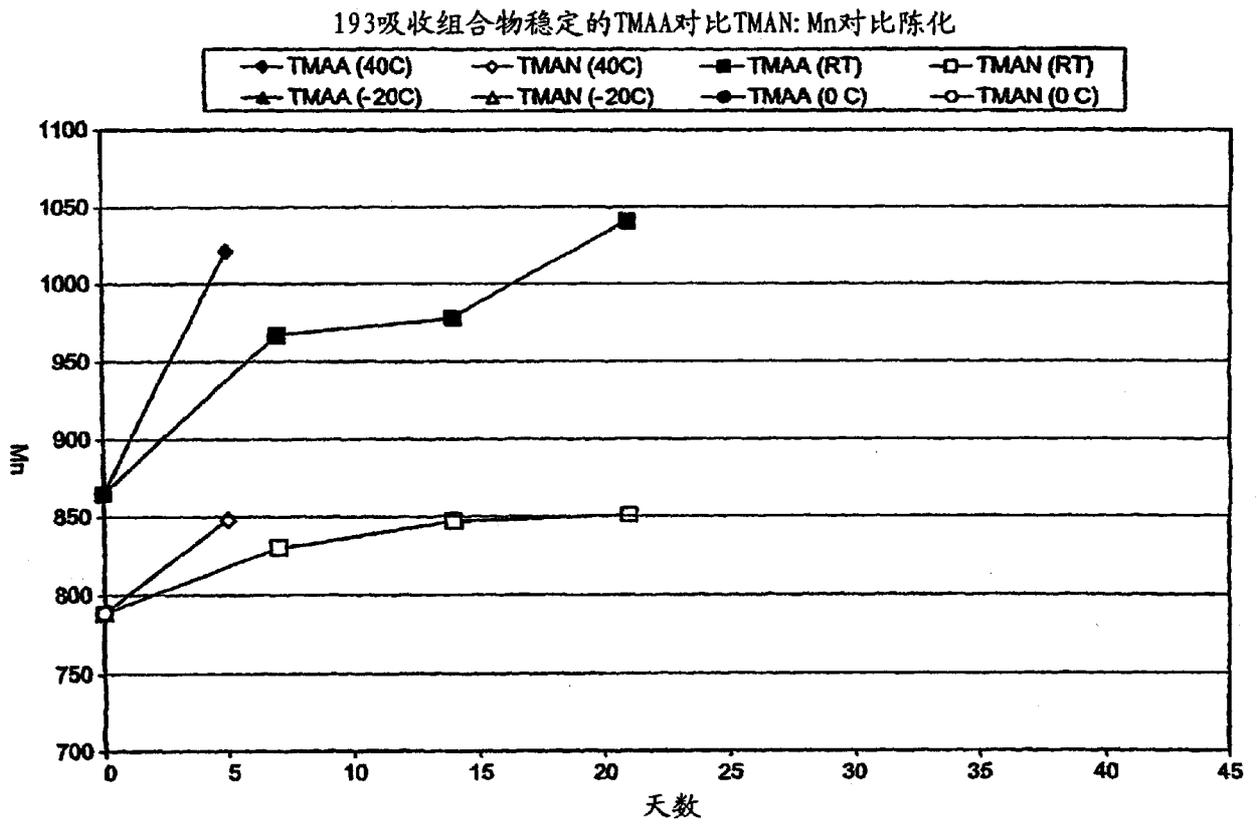


图 17

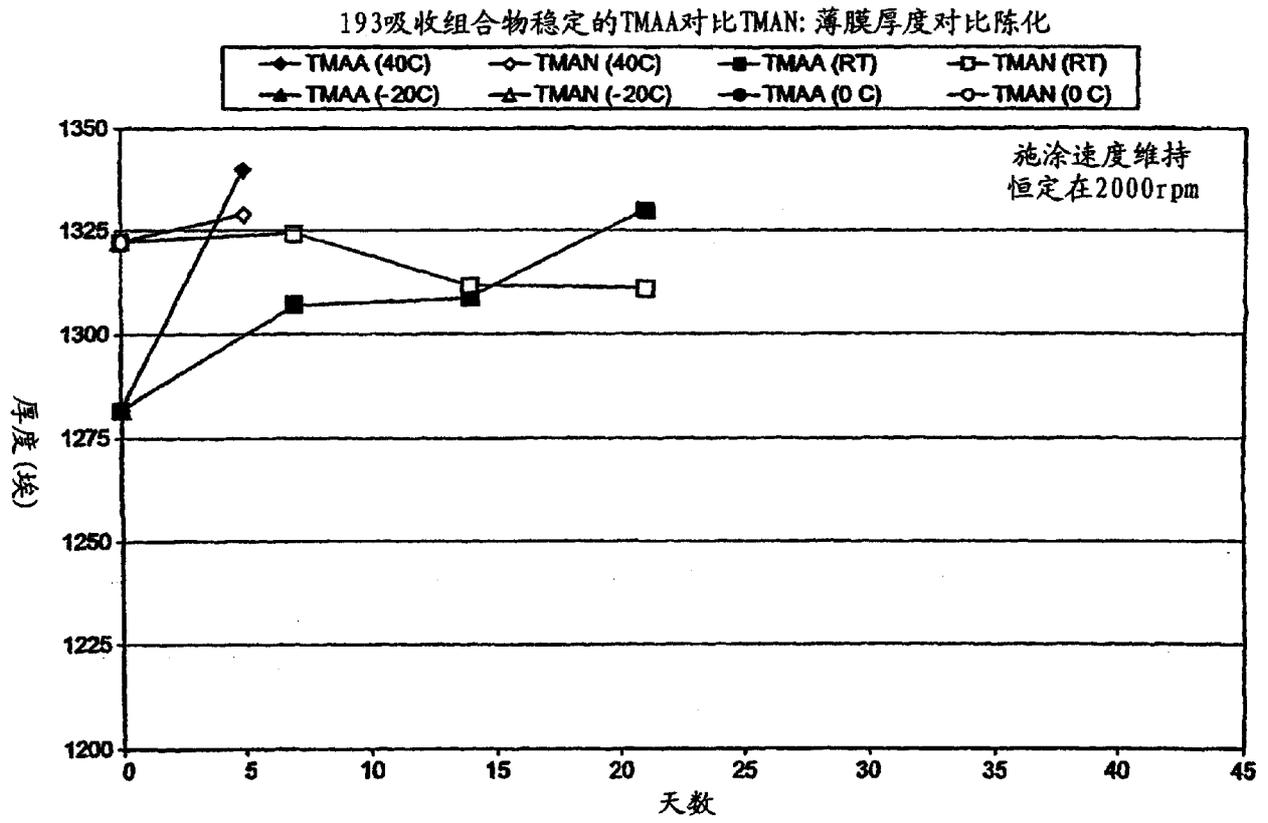


图 18

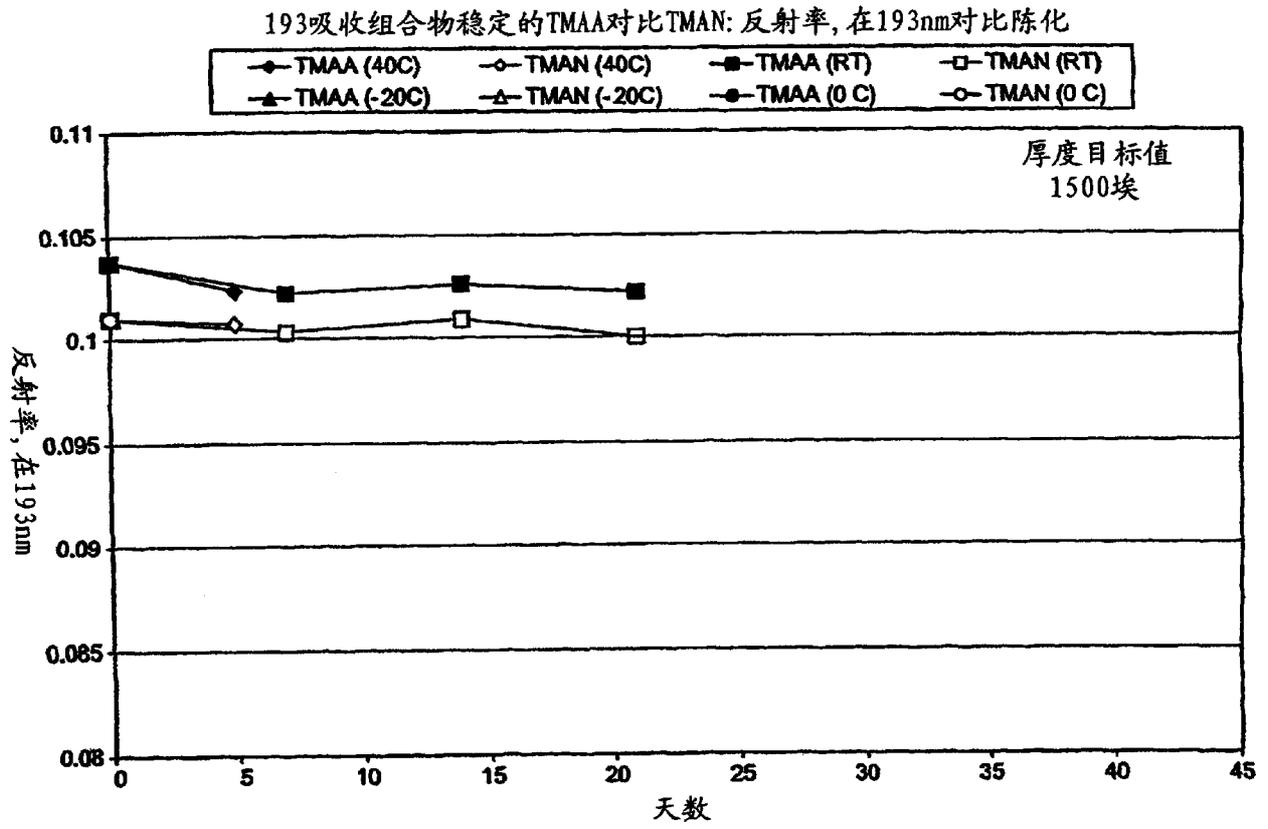


图 19

193吸收组合物稳定的TMAA对比TMAN: 折光指数, 在193nm对比陈化

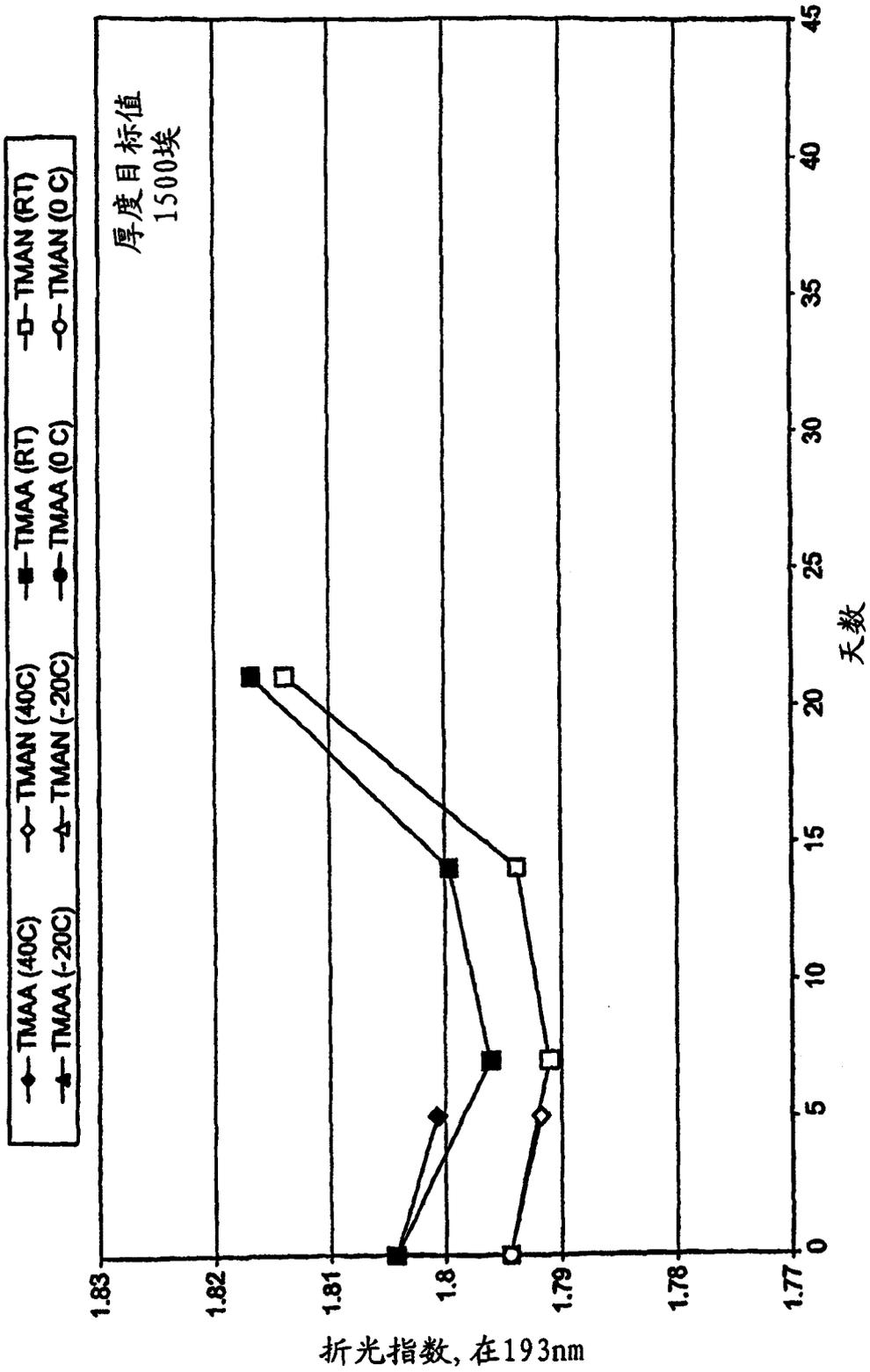


图 20

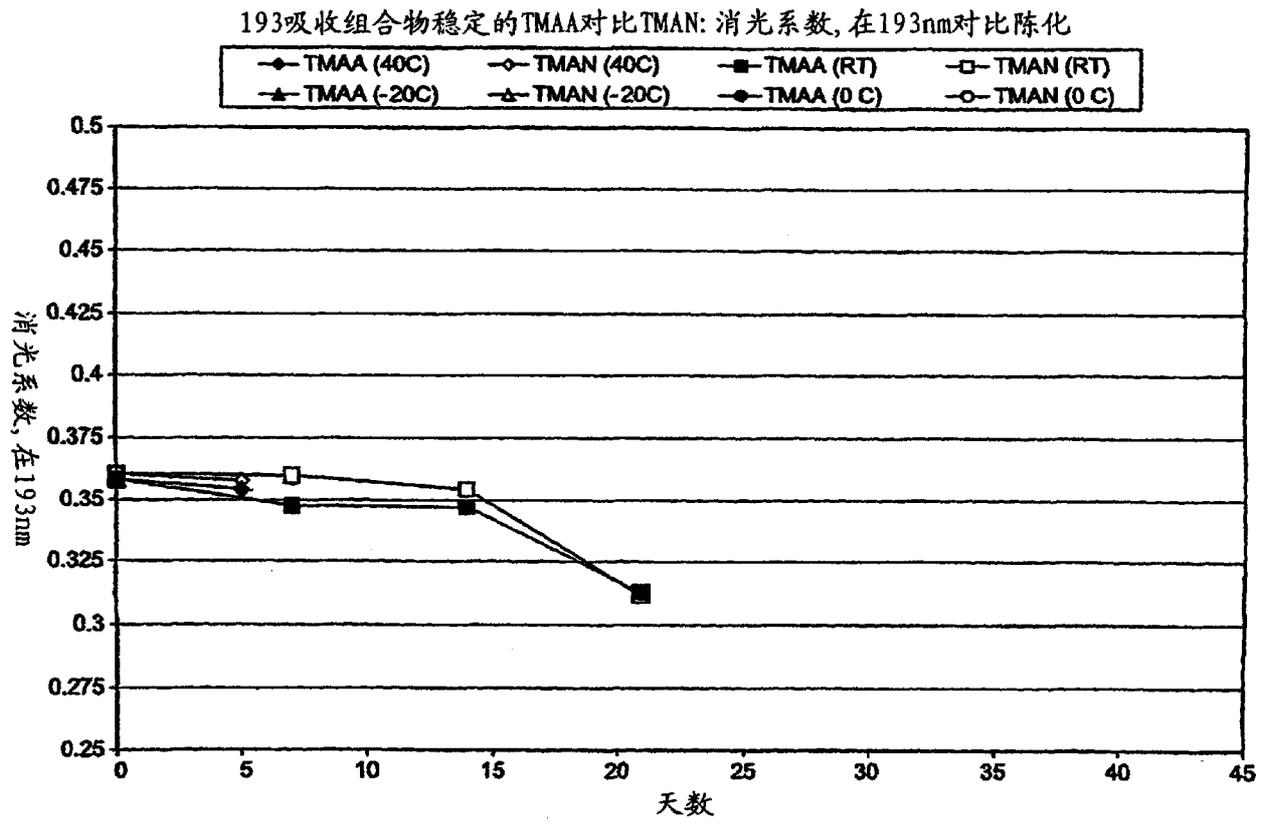


图 21

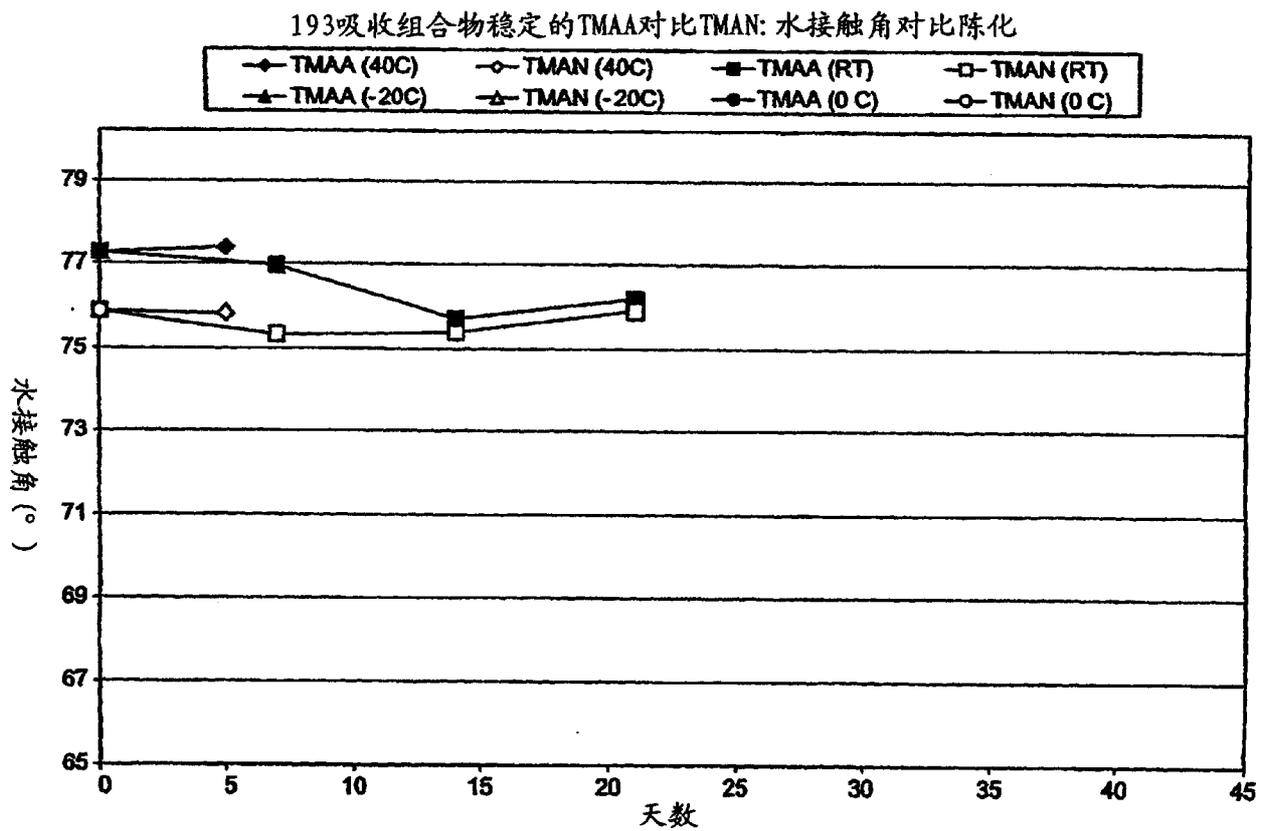


图 22

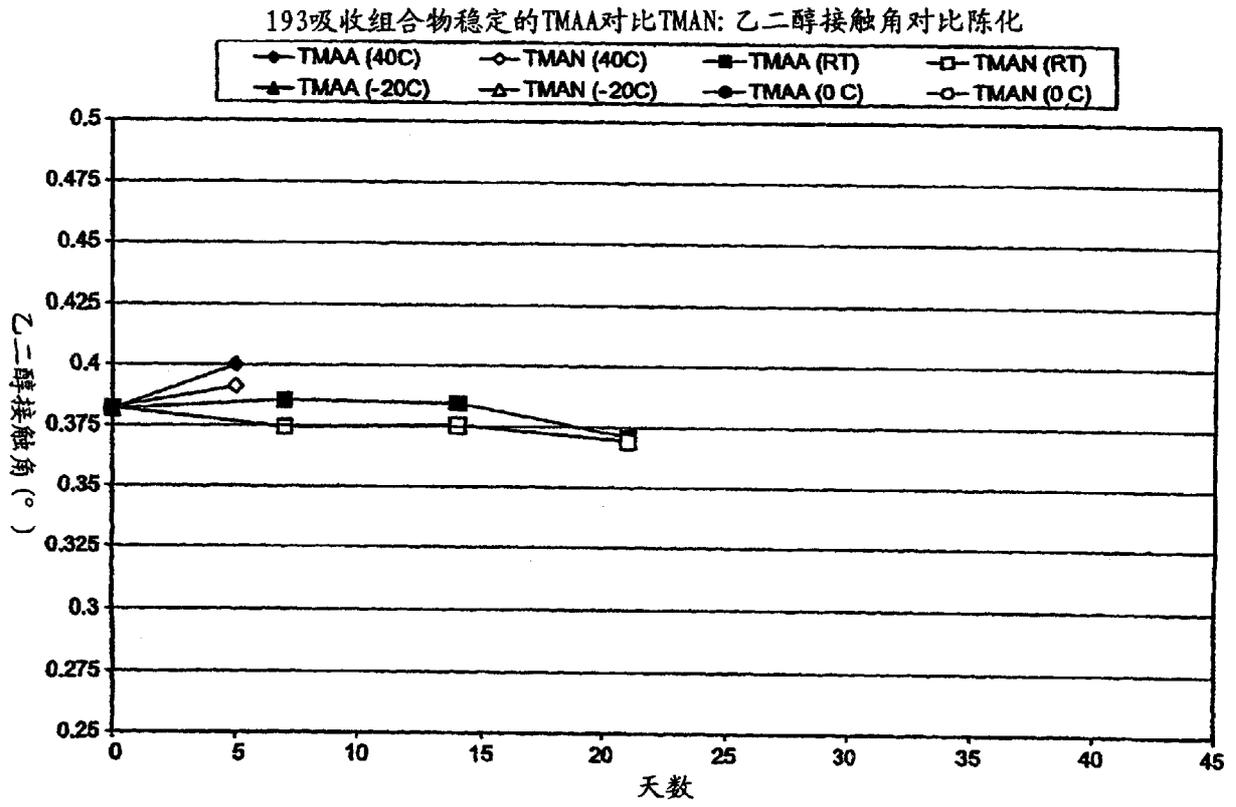


图 23

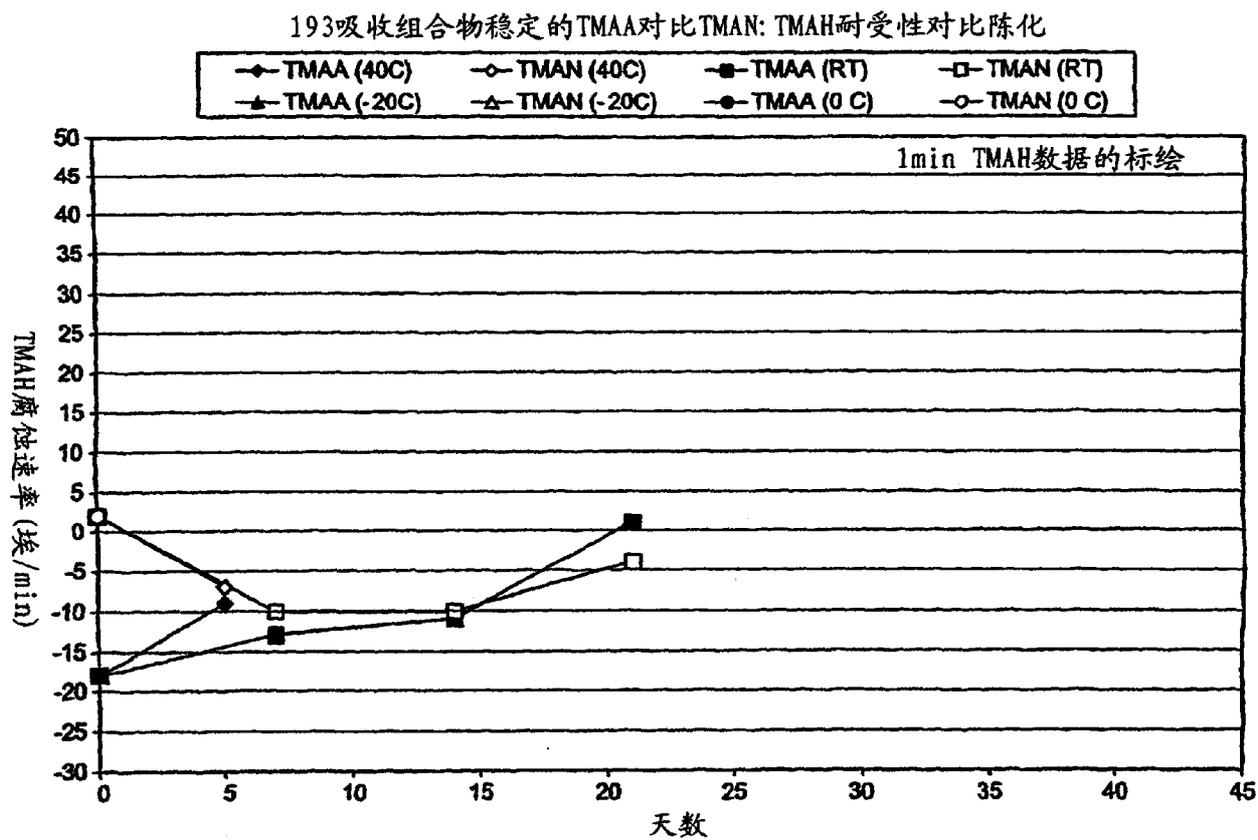


图 24

193吸收组合物稳定的TMAA对比TMAN: 500: 1 BOE剥离速率对比陈化

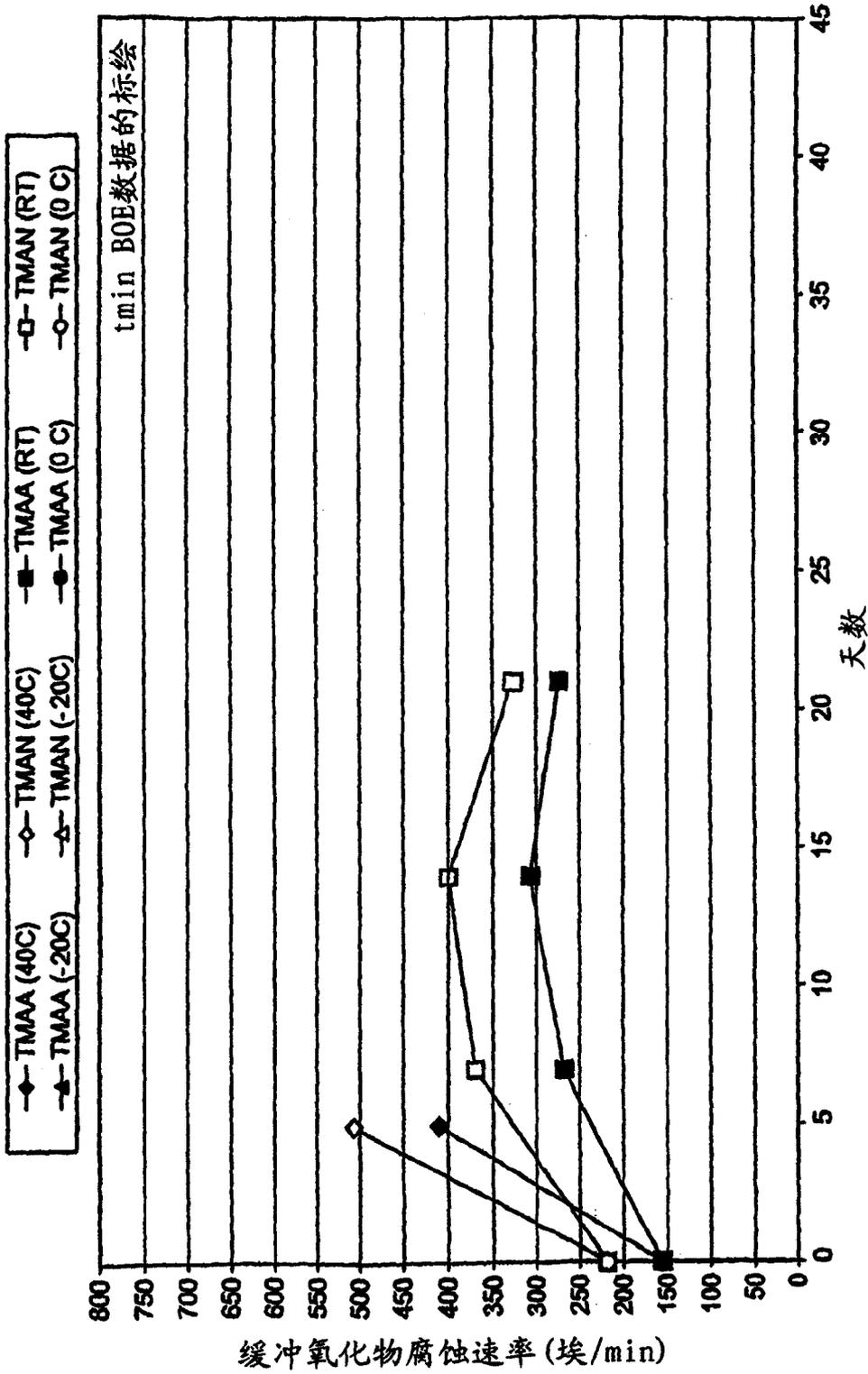


图 25

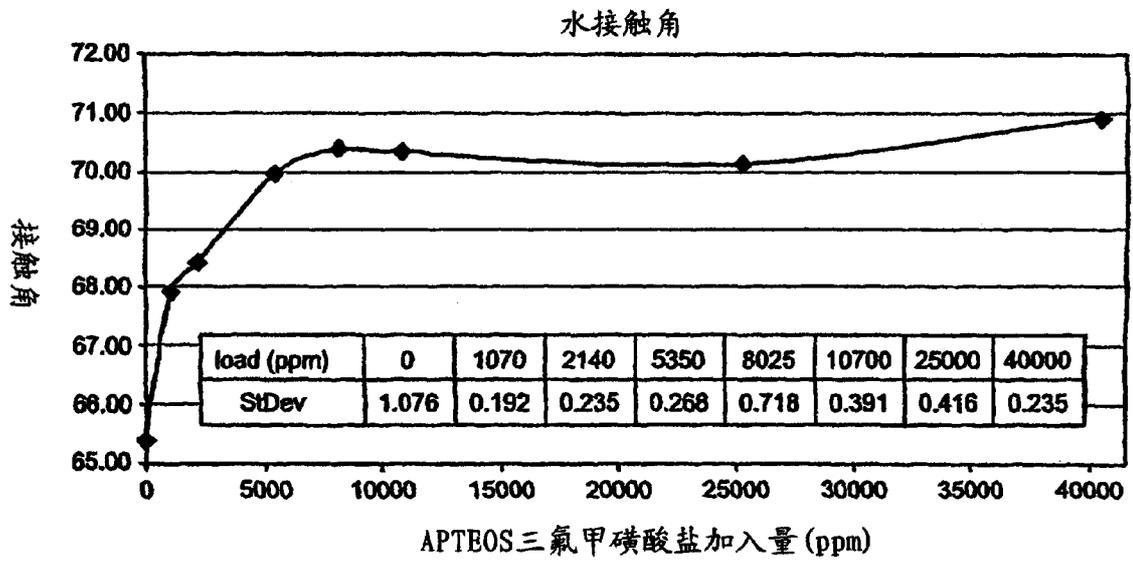


图 26

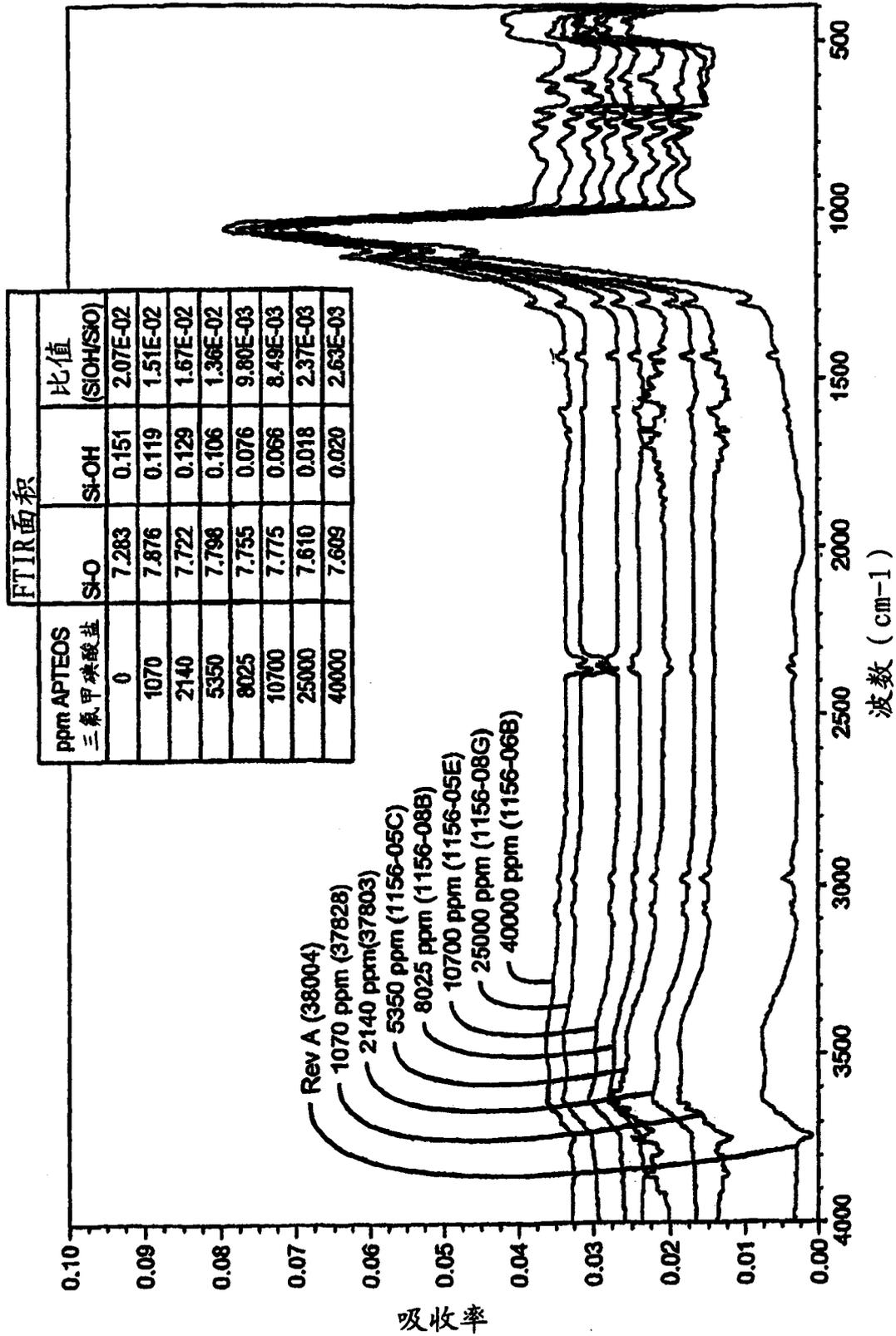


图 27

说明	248 吸收化合物		193 吸收化合物																		
	130/200°C	150/250°C	130/200°C	130/200°C	130/200°C	130/240°C	130/200°C	130/240°C													
烘烤顺序	各50s																				
500:1BOE @21°C	30 sec	1224		2012	248	133	411	962	833												
	1 min	1000	560	1568	306	201	531	820	1030												
	2 min	[880]						536													
TMAH	1 min @	Pre	ER	Pre	ER																
	23°C	3529	50	2731	5	2694	57	2691	-12	2695	-7	2312	-12	2670	22	2676	8	2699	9	3543	44
	50°C	3534	429	2715	2	2683	100	2686	-19	2701	0	2331	6	2693	11	2663	-5	2705	-14	3516	>3516
2.3% aq. TMAH	75°C	3596	1795	2720	117	2702	781	2720	36	2672	13	2323	71	2694	88	2677	71	2692	143	3588	>3588
	23°C	3526	[398]	2705	-13	2679	43	2739	-1	2693	-15	2311	-8	2702	28	2716	14	2698	39	3563	129
	50°C	3487	2102	2774	3	2723	298	2702	-10	2672	-28	2327	-11	2688	40	2673	26	2752	93	3519	>3519
5.0% aq. TMAH	75°C	3530	>3530	2709	226	2699	1212	2709	53	2725	21	2361	120	2686	211	2673	130	2685	202	3503	>3503
	23°C	3497	>3497	2670	-2	2687	166	2702	-18	2670	-31	2318	-8	2691	26	2672	9	2700	45	3469	1240
	50°C	3525	>3525	2670	78	2670	716	2693	-12	2679	40	2327	11	2693	156	2666	91	2576	100	3483	>3483
10.0% aq. TMAH	75°C	3519	>3519	2670	557	2706	>2706	2709	102	2688	364	2316	275	2731	410	2653	285	3543	1443	3532	>3532

表 3

说明		248 吸收 化合物		193 吸收 化合物 Rev C		193 吸收 化合物 +1070ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐		193 吸收 化合物 +1070ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐		193 吸收 化合物 +1070ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐		193 吸收 化合物 +1070ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐 + 1.5% DPG	
pH		N/A		<1		<1		<1		<1		<1	
烘烤顺序		130/200°C		130/160°C		130/160°C		130/200°C		130/240°C		130/200°C	
		50 sec		90s									
500:1 BOE	1 min @	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER
	20° C	3533	[873]	1676	268	2741	[1098]	2724	[1071]	2737	[1026]	3211	[1532]
TMAH	1 min @	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER
2.3% aq. TMAH	23° C	3527	75	1690	0	2720	5	2747	28	2710	29	3172	51
	50° C	3524	572	1676	7	2722	-1	2729	-7	2713	-11	3199	[2093]
	75° C	3540	1565	1676	28	2743	127	2743	97	2692	61	3188	>3181
5.0% aq. TMAH	23° C	3534	[480]	1681	8	2701	16	2722	23	2702	16	3179	[539]
	50° C	3543	>3488	1676	12	2709	80	2717	58	2705	38	3183	>3183
	75° C	3527	>3527	1687	45	2715	272	2713	192	2671	150	3166	>3166
10.0% aq. TMAH	23° C	3539	>3477	1690	11	2734	39	2741	36	2716	54	3201	[1942]
	50° C	3532	>3532	1682	17	2736	259	2749	224	2731	168	3173	>3173
	75° C	3533	>3533	1674	109	2701	515	2726	518	2731	394	3186	>3186

表 4

说明	193 吸收 化合物 +1070ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐 + 1.5% DPG	193 吸收 化合物 +1070ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐 + 3% DPG	193 吸收 化合物 +1070ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐 + 3% DPG	193 吸收 化合物 +170ppm 三氟甲 磺酸铵	193 吸收 化合物 +170ppm 三氟甲 磺酸铵 + 3% DPG	193 吸收 化合物 +170ppm 三氟甲 磺酸铵 + 3% DPG							
pH	<1	<1	<1	<1	<1	<1							
烘烤顺序	130/240°C	130/200°C	130/240°C	130/200°C	130/200°C	130/240°C							
	90s												
500:1 BOE	1 min @	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER
	20° C	3214	[1432]	3507	[1176]	3548	[1065]	2751	[1113]	2971	[1514]	2982	[1459]
TMAH	1 min @	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER
	23° C	3218	123	3523	83	3564	29	2732	19	2951	38	2972	30
2.3% aq. TMAH	50° C	3184	1163	3510	>3510	3529	>3529	2746	76	2997	655	2960	421
	75° C	3203	>3202	3505	>3505	3519	>3519	2736	325	2977	>2977	2992	>2854
	23° C	3194	102	3533	[1125]	3519	[482]	2744	33	2972	223	2952	54
5.0% aq. TMAH	50° C	3175	>3175	3505	>3505	3479	>3479	2725	254	2983	[2060]	2943	1407
	75° C	3165	>3165	3495	>3495	3487	>3487	2750	558	2973	>2973	2953	>2953
	23° C	3200	[592]	3563	[3203]	3496	1748	2702	124	2979	1014	2949	455
10.0% aq. TMAH	50° C	3176	>3176	3504	>3504	3496	>3496	2761	619	2983	>2983	2949	>2949
	75° C	3187	>3187	3534	>3534	3500	>3477	2766	991	2986	>2986	2992	>2992

表 5

说明	248 吸收 化合物		193 吸收 化合物 +1070ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐 + 0.5% DPG		193 吸收 化合物 +1070ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐 + 1.5% DPG		193 吸收 化合物 +1070ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐 + 0.25% DPG		193 吸收 化合物 +1070ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐 + 0.5% DPG		193 吸收 化合物 +1070ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐 + 1% DPG		193 吸收 化合物 +1070ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐 + 1.5% DPG		
	pH		N/A		<1		<1		<2		<2		<2		
烘烤顺序	130/200°C 50 sec		130/200°C 90 sec		130/200°C 90 sec		130/200°C 90 sec		130/200°C 90 sec		130/200°C 90 sec		130/200°C 90 sec		
	500:1 BOE	1 min @ 20° C	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre
TMAH	1 min @	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER
2.3% aq. TMAH	23° C	3492	127	2874	18	3190	16	2854	28	2934	42	2957	55	2960	54
	50° C	3463	723	2886	94	3190	1806	2893	279	2887	447	2955	798	2958	735
	75° C	3494	1987	2875	861	3203	>3203	2864	[1519]	2885	>2979	2987	>2887	2984	>2984
5.0% aq. TMAH	23° C	3496	[812]	2893	17	3182	93	2853	55	2896	96	2927	158	3038	258
	50° C	3520	>3520	2857	356	3189	>3189	2844	739	2910	1095	2932	[1969]	2973	[2916]
	75° C	3506	>3506	2858	[1860]	3184	>3184	2850	>2771	2926	>2926	2926	>2926	3006	>3006
10.0% aq. TMAH	23° C	3499	>3499	2877	163	3187	2803	2871	715	2967	[1362]	2977	[2258]	2992	1991
	50° C	3522	>3522	2848	1196	3215	>3215	2899	>2899	2906	>2903	2942	>2942	2958	>2958
	75° C	3542	>3542	2851	>2851	3186	>3186	2885	>2885	2897	>2987	2991	>2991	2976	>2976

表 6

说明	193 吸收 化合物 +170ppm 三氟甲 磺酸铵 + 0.25% DPG	193 吸收 化合物 +170ppm 三氟甲 磺酸铵 + 0.5% DPG	193 吸收 化合物 +170ppm 三氟甲 磺酸铵 + 1% DPG	193 吸收 化合物 +383ppm TMAH - MSA	193 吸收 化合物 +383ppm TMAH - MSA + 1.5% DPG	193 吸收 化合物 +1070ppm APTEOS - MSA	193 吸收 化合物 +1070ppm APTEOS - MSA + 1.5% DPG								
pH	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2								
烘烤顺序	130/200°C	130/200°C	130/200°C	130/200°C	130/200°C	130/200°C	130/200°C								
	90 sec				90 sec		90 sec								
500:1 BOE	1 min @	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER								
	20° C	2804	[1102]	2830	[1149]	2931	[1283]	2823	723	2816	895	2768	935	2839	1086
TMAH	1 min @	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER
2.3% aq. TMAH	23° C	2786	23	2821	[1149]	2924	54	2812	40	2828	40	2777	19	2834	26
	50° C	2827	86	2835	120	2891	201	2769	12	2810	18	2765	23	2831	48
	75° C	2762	415	2854	678	2897	1132	2755	123	2848	293	2794	209	2812	507
5.0% aq. TMAH	23° C	2777	29	2841	27	2883	40	2773	11	2811	23	2821	36	2868	23
	50° C	2785	206	2871	278	2903	464	2797	22	2852	34	2763	45	2871	115
	75° C	2809	586	2843	278	2937	1827	2779	167	2824	457	2804	283	2848	695
10.0% aq. TMAH	23° C	2785	102	2840	138	2885	223	2770	10	2827	29	2806	34	2811	26
	50° C	2782	605	2818	775	2914	1533	2843	81	2790	840	2792	610	2863	387
	75° C	2781	1100	2846	[1686]	2878	[2878]	2799	441	2793	849	2777	589	2847	[1515]

表 7

说明	193 吸收 化合物 +2140ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐+ 0.16% DPG	193 吸收 化合物 +2140ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐+ 0.25% DPG	193 吸收 化合物 +170ppm “优化的” 三氟甲 磺酸铵+ 0.75% DPG	193 吸收 化合物 +170ppm “优化的” 三氟甲 磺酸铵+ 1% DPG	193 吸收 化合物 +225ppm “优化的” 三氟甲 磺酸铵+ 0.75% DPG	193 吸收 化合物 +225ppm “优化的” 三氟甲 磺酸铵+ 1% DPG	193 吸收 化合物 +340ppm “优化的” 三氟甲 磺酸铵+ 1% DPG								
	pH	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2							
烘烤顺序	130/200°C	130/200°C	130/200°C	130/200°C	130/200°C	130/200°C	130/200°C								
	90 sec		90 sec		90 sec		90 sec								
500:1 BOE	1 min @ 20° C	Pre 2970	ER [1527]	Pre 2933	ER [1486]	Pre 2933	ER [1313]	Pre 2696	ER [1130]	Pre 2902	ER [1272]	Pre 2938	ER [1314]	Pre 2970	ER [1396]
TMAH	1 min @	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER
2.3% aq. TMAH	23° C	2995	78	2962	76	2905	70	2913	64	2920	77	2935	88	2949	63
	50° C	2965	248	2947	195	2929	171	2929	211	2908	167	2932	220	2951	215
	75° C	2970	[1608]	2946	1166	2914	1035	2959	1341	2941	1077	2962	1369	2998	1565
5.0% aq. TMAH	23° C	2959	137	2932	103	2905	87	2924	90	2936	91	2929	133	2960	105
	50° C	2968	591	2942	462	2915	405	2914	486	2923	412	2980	567	2991	548
	75° C	2943	[2608]	2983	1565	2948	1398	2932	[2138]	2945	[1684]	2940	[2166]	2974	>2974
10.0% aq. TMAH	23° C	2982	186	2937	147	2915	99	2944	124	2919	124	2962	117	2989	189
	50° C	3012	1616	2950	1187	2934	1028	2976	1274	2909	1170	2908	1253	3008	1476
	75° C	1966	>2966	2971	>2971	2879	[2878]	2923	2923	2932	>2932	2937	>2937	2972	>2972

表 8

说明	248 吸收 化合物	193 吸收 化合物 +1070ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐+ 0% DPG	193 吸收 化合物 +1070ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐+ 0.08% DPG	193 吸收 化合物 +1070ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐+ 0.16% DPG	193 吸收 化合物 +1070ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐+ 0.25% DPG	193 吸收 化合物 +1600ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐+ 0.08% DPG	193 吸收 化合物 +1600ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐+ 0.16% DPG	193 吸收 化合物 +1600ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐+ 0.25% DPG									
pH	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2									
烘烤顺序	130/200°C	130/200°C	130/200°C	130/200°C	130/200°C	130/200°C	130/200°C	130/200°C									
	50 sec	90 sec				90 sec											
500:1 BOE	1 min @ 20° C	Pre 3565	ER [1013]	Pre 2887	ER [1354]	Pre 2900	ER [1356]	Pre 2942	ER [1467]	Pre 2974	ER [1450]	Pre 2884	ER [1351]	Pre 2910	ER [1450]	Pre 2984	ER [1565]
TMAH	1 min @	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER	Pre	ER
2.3% aq. TMAH	23° C	3544	134	2866	72	2885	73	2921	72	2956	87	2919	79	2909	77	2944	33
	50° C	3561	803	2858	105	2894	142	2952	175	2933	242	2906	166	2984	249	2960	266
	75° C	3598	[2559]	2902	622	2925	833	2916	1191	2982	1506	2885	893	2925	1089	2987	[1854]
5.0% aq. TMAH	23° C	3559	>3530	2861	81	2901	101	2930	91	2941	100	2875	79	2904	85	2966	137
	50° C	3539	>3539	2848	256	2874	339	2902	456	2970	588	2917	410	2931	487	2987	640
	75° C	3585	>3563	2893	789	2912	1124	2941	1612	2927	[2504]	2907	1198	2952	[1672]	2981	[2920]
10.0% aq. TMAH	23° C	3563	>2563	2850	93	2892	132	2917	156	2956	226	2865	115	2947	158	2960	222
	50° C	3580	>3580	2892	704	2870	851	2936	1211	2977	1548	2894	934	2918	1186	2950	1771
	75° C	3545	>3545	2893	[1493]	2886	[2142]	2914	[2914]	2939	>2939	2879	[2267]	2967	>2967	2960	>2960

表 9

说明	248 吸收 化合物	193 吸收 化合物 + 1070ppm APTEOS 甲苯磺酸盐	193 吸收 化合物 + 1070ppm APTEOS 甲苯磺酸盐	193 吸收 化合物 + 1070ppm APTEOS 甲苯磺酸盐	193 吸收 化合物 + 1070ppm APTEOS 甲苯磺酸盐
烘烤温度 (C) / 时间 (Sec)	150/250C -- 50sec	130/200C -- 90sec	130/240C -- 90sec	130/240C -- 90sec	130/240C -- 90sec
蚀刻量	ER (A/min)	ER (A/min)	ER (A/min)	ER (A/min)	ER (A/min)
2.5% TMAH @ 21°C	1 min 210	12	10	53	16
	2 min 167	12	7	42	10
500:1BOE @ 21°C	30 sec 127	440	180	1400	1700
	1 min 100	505	245	500	125
	2 min 180	573	288	206	65

ER: 腐蚀速率 (A/min);
 Pre: 预浸泡SOG膜平均厚度, A;
 ER > 1000A/min
 ER < 1000A/min
 > 裸Si后腐蚀
 () 后腐蚀膜高度不均一

表 10

说明		248 吸收 化合物	193 吸收 化合物. Rev A + 383ppm TMAH三氟甲磺酸盐	193 吸收 化合物. Rev A + 383ppm TMAH甲苯磺酸盐
pH		N/A	<1	<1
烘烤温度 (C) / 时间 (Sec)		130/200C - 50sec	130/240C - 90sec	130/240C - 90sec
度量		ER (A/min)	ER (A/min)	ER (A/min)
2.5% TMAH @ 21°C	1 min	210	11	18
	2 min	167	4	8
500:1BOE @ 21°C	30 sec	1221	869	889
	1 min	1000	844	847
	2 min	1830	854	865

ER: 腐蚀速率 (A/min);
 Pre: 预浸泡SOG膜平均厚度, A;
 ER > 1000A/min
 ER < 1000A/min
 > 裸Si后腐蚀
 [] 后腐蚀膜高度不均一

表 11

说明	"N" wt / Si comp. Wt (ppm)	"N" mole / Si comp. Wt (ppm)	"N" mole / Si comp. Wt (ppm) (考虑 95% TMAA 和 96% TMAN)
AS_TMAA	589	4.422	4.201
TMAN	601.2	4.416	4.239

表 12

193吸收化合物+TMAA						
烘烤温度 (C) / 时间 (Sec)	130/150C -- 90sec	130/175C -- 90sec	130/200C -- 90sec	130/225C -- 90sec	130/250C -- 90sec	
度量	ER (A/min)					
2.5% TMAH @ 21°C	-1	5	-7	-2	-3	
PGMEA @ 21°C	0.4	-0.6	-0.4	-0.2	-0.9	
500:1BOE @ 21°C	358	251	206	165	144	
	331	273	215	191	176	

193吸收化合物+TMAN						
烘烤温度 (C) / 时间 (Sec)	150/150C -- 50sec	130/175C -- 90sec	130/200C -- 90sec	130/225C -- 90sec	130/250C -- 90sec	248吸收化合物
度量	ER (A/min)	130/200C -- 60sec ER (A/min)				
2.5% TMAH @ 21°C	1	-3	-1	1	3	882
PGMEA @ 21°C	-0.7	-0.2	-0.7	0.1	-0.1	21
500:1BOE @ 21°C	574	403	261	238	186	1140
	552	413	312	244	198	983

旋涂条件 7 PM on 5/22/03; 湿法

表 13

说明		193 吸收 化合物 + 600ppm TMAN	193 吸收 化合物 + 600ppm 稳定化的TMAA	248 吸收 化合物
pH		1.7	0.5	N/A
烘烤温度 (C) / 时间 (Sec)		130/240C - 90sec	130/240C - 90sec	130/200C - 50sec
去离子水接触角		78.7	78.9	74.9
度量		ER (A/min)	ER (A/min)	ER (A/min)
2.5% TMAH @ 21°C	1 min	-7	-9	45
	2 min	-8	-10	47
500:1BOE @ 21°C	30 sec	283	277	785
	1 min	506	410	937
	2 min	413	366	720
去离子水接触角		77.5	78	74.2
度量		ER (A/min)	ER (A/min)	ER (A/min)
2.5% TMAH @ 21°C	1 min	-10	-13	12
	2 min	-8	-1	30
500:1BOE @ 21°C	30 sec	230	174	715
	1 min	370	288	796
	2 min	370	230	670
去离子水接触角		79.2	77.2	72
度量		ER (A/min)	ER (A/min)	ER (A/min)
2.5% TMAH @ 21°C	1 min	-10	-11	24
	2 min	-9	-7	40
500:1BOE @ 21°C	30 sec	223	215	931
	1 min	400	307	984
	2 min	405	313	[720]
去离子水接触角		77.5	78.3	70
度量		ER (A/min)	ER (A/min)	ER (A/min)
2.5% TMAH @ 21°C	1 min	-4	1	96
	2 min	-6	-1	96
500:1BOE @ 21°C	30 sec	266	256	935
	1 min	326	274	912
	2 min	[351]	[319]	[722]

表 14

说明		248 吸收 化合物	193 吸收 化合物 + 600ppm 稳定化的TMAA	193 吸收 化合物 + 600ppm TMAA
烘烤温度 (C)		130/200C	130/240C	130/240C
去离子水接触角				
度量		ER (A/min)	ER (A/min)	ER (A/min)
2.5% TMAH @ 21°C	1 min	67	-3	-5
	2 min	62	-2	-6
500:1BOE @ 21°C	30 sec	815	158	219
	1 min	688	171	252
	2 min	621	173	312
NE - 14 @ 21°C	30 sec	2833		
	1 min	>2815		
去离子水接触角				
度量		ER (A/min)	ER (A/min)	ER (A/min)
2.5% TMAH @ 21°C	1 min	31	-2	-6
	2 min	49	-2	-4
500:1BOE @ 21°C	30 sec	230	154	195
	1 min	753	181	303
	2 min	[605]	188	320
NE - 14 @ 21°C	30 sec	2636		
	1 min	>2710		
去离子水接触角				
度量		ER (A/min)	ER (A/min)	ER (A/min)
2.5% TMAH @ 21°C	1 min	74	-8	2
	2 min	80	-2	1
500:1BOE @ 21°C	30 sec	839	165	234
	1 min	742	188	282
	2 min	655	188	315
NE - 14 @ 21°C	30 sec	3040		
	1 min	>2792		

表 15

说明		248 吸收 化合物	193 吸收 化合物 + 600ppm 稳定化的TMAA	193 吸收 化合物 +600ppm TMAN
烘烤温度 (C)		130/200C	130/240C	130/240C
去离子水接触角 度量		ER (A/min)	ER (A/min)	ER (A/min)
2.5% TMAH @ 21°C	1 min	53	-2	-1
	2 min	56	1	-6
500:1BOE @ 21°C	30 sec	700	173	184
	1 min	688	156	253
	2 min	601	168	286
NE - 14 @ 21°C	30 sec	1732		
	1 min	>2825		

表 16

说明	248 吸收 化合物 248.2100.200 nm	193 吸收 化合物 Rev A	193 吸收 化合物 +1070ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐								
pH	N/A	1.5	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
烘烤顺序	130/200°C 50 sec	130/200°C 90 sec	130/180°C	130/200°C	130/200°C	130/220°C	130/240°C	130/250°C	130/280°C		
500:1 BOE	ER 748	ER [1568]	ER [1405]	ER [1354]	ER 1311	ER [1111]	ER 912	ER 884	ER [850]	ER	ER
TMAH											
2.3% aq. TMAH	76 780 1931	57 100 781	82 144 797	72 105 622	31 90 446	36 45 372	-1 -8 228	2 19 179	27 4 129		
5.0% aq. TMAH	no data >3522 >3566	43 298 1212	37 347 1261	81 256 789	1 222 782	21 123 624	-15 47 406	20 38 321	0 46 211		
10.0% aq. TMAH	>3511 >3536 >3571	166 716 >2706	196 766 [1981]	93 704 [1493]	60 485 1282	52 284 900	12 205 745	26 115 462	14 41 332		

表 17

说明		248 吸收 化合物 248.2100.200 mm	193 吸收 化合物Rev A +1070ppm “优化的” APTEOS 三氟甲磺酸盐+ 1.5% DPG				
pH		N/A	<2	<2	<2	<2	<2
烘烤顺序		130/200°C	130/180°C	130/200°C	130/220°C	130/240°C	130/260°C
		50 sec	90 sec				
500:1 BOE	1 min @	ER	ER	ER	ER	ER	ER
	20°C	[846]	[1608]	[1439]	[1282]	[1219]	[1113]
TMAH		1 min @					
2.3% aq. TMAH	23°C	78	74	75	18	42	19
	50°C	393	386	146	123	10	23
	75°C	1988	2567	1483	1090	590	538
5.0% aq. TMAH	23°C	818	110	54	27	73	42
	50°C	>3509	959	400	275	98	65
	75°C	>3484	>2862	>2867	1366	900	858
10.0% aq. TMAH	23°C	>3486	503	105	75	31	28
	50°C	>3509	959	400	275	98	65
	75°C	>3474	>2804	>2819	>2821	1616	1283

表 18

说明		248 吸收 化合物 248.2100.200 nm	193 吸收 化合物 Rev A	193 吸收 化合物 +1070ppm “优化的” APTEOS MSA + 1.5% DPG					
pH		N/A	1.5	<2	<2	<2	<2	<2	<2
烘烤顺序		130/200°C	130/200°C	130/180°C	130/200°C	130/220°C	130/240°C	130/250°C	130/280°C
		50 sec	90 sec	90 sec	90 sec	90 sec	90 sec	90 sec	90 sec
500:1 BOE	1 min @	ER	ER	ER	ER	ER	ER	ER	ER
	20° C	748	[1568]	[1385]	1086	852	801	800	755
TMAH		1 min @							
2.3% aq. TMAH	23° C	76	57	54	26	12	-5	21	-3
	50° C	780	100	131	48	36	-35	20	-7
	75° C	1931	781	1129	507	518	201	242	226
5.0% aq. TMAH	23° C	无数据	43	46	23	4	-24	13	17
	50° C	>3522	298	444	115	78	-15	28	10
	75° C	>3566	1212	>2889	695	696	372	466	383
10.0% aq. TMAH	23° C	>3511	166	94	26	32	-6	-6	12
	50° C	>3536	716	906	387	168	58	82	-19
	75° C	>3571	>2706	>2831	[1515]	1172	746	970	513

表 19

材料	pH	天数, 在 40C	Mn	Mw	Mp	Mz	Mz+1	PDI
193 吸收化合物. Rev A + 1070ppm "opt" apteos 三氟甲磺酸盐	1.732	0	780	1109	735	1488	1844	1.422
		5	1062	1568	1329	2188	2853	1.476
193 吸收化合物. Rev A + 1070ppm "opt" apteos 三氟甲磺酸盐 +1.5% DPG	<2	0	891	1269	754	1722	2179	1.424
		7	1058	1486	1198	1995	2520	1.404
193 吸收化合物. Rev A + 1070ppm "opt" apteos msa +1.5% DPG	<2	0	880	1241	749	1680	2127	1.41
		7	1006	1410	1175	1887	2364	1.402
5天, 在 40C 193AC	Mn	Mw	110nm 通孔 充填					
pH1.5 + 2000ppm 硝酸 酸化的 TMAA	1289	1641	无空洞					

表 20

说明	248 吸收化合物 248.2100.200 mm	193 吸收化合物 Rev A	193 吸收化合物 pH 5.5	193 吸收化合物 Rev A + 1070ppm + APTEOS 硝酸盐	193 吸收化合物 Rev A + 1070ppm + APTEOS 硝酸盐 + 1.5% DPG	193 吸收化合物 Rev A + 1070ppm + APTEOS 硝酸盐 + 3% DPG	193 吸收化合物 Rev A + 1070ppm + APTEOS 硝酸盐 + 6% DPG	193 吸收化合物 Rev A + 1070ppm + APTEOS 硝酸盐 + 9% DPG	
pH	N/A	1.5	5.5	<2	<2	<2	<2	<2	
烘烤顺序	130/200°C	130/200°C	130/240°C	130/240°C	130/240°C	130/240°C	130/240°C	130/240°C	
	50 sec N2	90 sec N2	60 sec N2	90 sec N2	90 sec N2	90 sec N2	90 sec N2	90 sec N2	
500:1 BOE	1 min @	ER		ER	ER	ER	ER	ER	
	20° C	675	[1568]	612	422	[545]	571	626	
TMAH	1 min @		Pre ER						
	23° C	72	2694	57	1	28	-7	40	56
2.3% aq. TMAH	50° C	525	2663	100	-11	42	6	28	20
	75° C	2018	2702	781	142	117	356	224	347
	23° C	485	2679	43	2	40	-5	32	13
5.0% aq. TMAH	50° C	>3536	2723	298	-9	20	18	17	21
	75° C	>3527	2699	1212	339	119	508	259	524
	23° C	>3461	2687	166	-17	33	-2	20	36
10.0% aq. TMAH	50° C	>3469	2670	716	142	41	81	106	50
	75° C	>3514	2706	>2706	859	219	1040	546	1075

表 21

说明	厚度	1 dev	反射率, 在193nm	n @ 193nm	k @ 193nm
193 Rev A	1469	12.2	9.77	1.8027	0.3811
193 Rev A + 1070 ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	1502	15.4	10.26	1.8019	0.3469
193 Rev A + 2140 ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	1514	12.1	10.33	1.7945	0.3304
193 Rev A + 5350 ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	1509	15.4	10.18	1.7931	0.3362
193 Rev A + 8025 ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	1512	9.7	10.19	1.7918	0.3329
193 Rev A + 10700 ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	1506	12.7	10.15	1.7958	0.3427
193 Rev A + 25000 ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	1500	12.2	10.14	1.7998	0.3526
193 Rev A + 40000 ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	1533	10.5	10.16	1.7793	0.3276

表 22

ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	40C 陈化	Mn	Mw	Mp	Mz	Mz+1	多分散性
193 Rev A + 1070 ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	0	920	1283	759	1724	2173	1.395362
	5	1279	1681	1405	2174	2706	1.314284
193 Rev A + 2140 ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	0	754	1119	744	1562	2000	1.483957
	5	955	1378	788	1897	2455	1.442483
193 Rev A + 5350 ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	0	876	1226	754	1640	2046	1.3994
	5	984	1367	779	1819	2268	1.38917
193 Rev A + 8025 ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	0	877	1228	754	1646	2058	1.40051
	5	988	1369	1112	1812	2247	1.38518
193 Rev A + 10700 ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	0	875	1226	755	1642	2052	1.40143
	5	1001	1396	1156	1860	2320	1.3942
193 Rev A + 25000 ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	0	846	1204	764	1635	2060	1.42421
	5						
193 Rev A + 40000 ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐	0	835	1169	755	1930	1930	1.39928
	5	846	1260	773	1726	2168	1.489296

表 23

说明		248 吸收 化合物 248.2100.200 mm	193 吸收 化合物 Rev A	193 吸收 化合物 Rev A + 10,700ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐 (10x)	193 吸收 化合物 Rev A + 40,000ppm APTEOS 三氟甲磺酸盐 (37x)
pH		N/A		<2.5	<2.5
烘烤顺序		130/200°C	130/200°C	130/240°C	130/240°C
		50 sec N2	90 sec N2	90 sec N2	90 sec N2
500:1 BOE	1 min @	ER	ER	ER	ER
	20° C	751	[1568]	776	[1116]
TMAH		1 min @			
2.3% aq. TMAH	23° C	5357	57	22	45
	50° C	493	100	-8	95
	75° C	1488	781	334	[2252]
5.0% aq TMAH	23° C	287	43	-25	-6
	50° C	[1604]	298	69	809
	75° C	[2639]	1212	309	2709
10.0% aq. TMAH	23° C	>3491	166	-8	17
	50° C	>3427	716	162	878
	75° C	>3443	>2706	1440	>2912

表 24