



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101164013 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 03

(21) 申请号 200680004726. 6

(22) 申请日 2006. 02. 22

(30) 优先权数据

11/063, 940 2005. 02. 23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 08. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/006225 2006. 02. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02006/091648 EN 2006. 08. 31

(73) 专利权人 国际商业机器公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 R·D·艾伦 P·J·布罗克

D·吉尔 W·D·欣斯伯格

C·E·拉森 L·K·森德伯格

G·M·沃尔拉夫

(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 王健

(51) Int. Cl.

G03C 1/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0131965 A1, 2004. 07. 08, 全文.

US 2004/0248034 A1, 2004. 12. 09, 说明书
[0044] 及附图 1.

审查员 周庆成

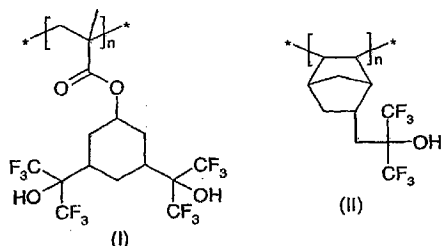
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

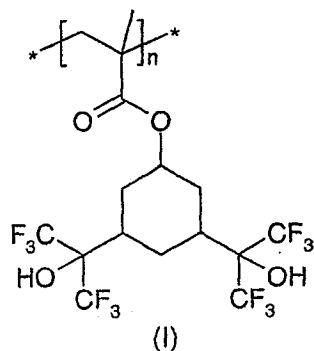
具有改进性能的浸渍表面涂料

(57) 摘要

公开了在光致抗蚀剂材料上涂施的表面涂料。该表面涂料包含至少一种溶剂和在含水碱性显影剂中具有至少 3000Å/ 秒的溶解速率的聚合物。该聚合物含有六氟醇单体单元, 该单元包含下列两种结构之一: (I), 其中 n 是整数。该表面涂料可用在光刻法中, 其中将该表面涂料涂施在光致抗蚀剂层上。表面涂料优选不溶于水, 因此特别可用在使用水作为成像介质的浸渍光刻技术中。



1. 在光致抗蚀剂材料上涂施的表面涂料,其包含至少一种溶剂和在含水碱性显影剂中具有至少**3000Å**/秒的溶解速率的聚合物,该聚合物含有六氟醇单体单元,该单元包含下列结构:



其中 n 是整数。

2. 权利要求 1 的表面涂料,其中该聚合物是共聚物,所述共聚物

还包含最多 50 摩尔%的一种或多种甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯共聚单体。

3. 权利要求 2 的表面涂料,其中所述一种或多种甲基丙烯酸酯共聚单体选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、脂环族甲基丙烯酸酯、无环烷基取代的甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、羟基取代的脂环族甲基丙烯酸酯、和无环羟烷基取代的甲基丙烯酸酯,其中烷基和脂环独立地具有 1 至 12 个碳原子。

4. 权利要求 2 的表面涂料,其中所述一种或多种丙烯酸酯共聚单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、脂环族丙烯酸酯、无环烷基取代的丙烯酸酯、丙烯酸、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、羟基取代的脂环族丙烯酸酯、和无环羟烷基取代的丙烯酸酯,其中烷基和脂环独立地具有 1 至 12 个碳原子。

5. 权利要求 1 的表面涂料,其具有大约 1 至大约 10 微米的厚度以使其中存在的气泡或小粒子不可光刻印刷。

6. 权利要求 1 的表面涂料,其中所述至少一种溶剂与光致抗蚀剂材料不混溶。

7. 权利要求 1 的表面涂料,其中所述至少一种溶剂是烃醇。

8. 权利要求 1 的表面涂料,其中所述至少一种溶剂选自 1- 丁醇、甲醇、乙醇、1- 丙醇、乙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、和含有 4 至 8 个碳原子的其它烃醇。

9. 权利要求 1 的表面涂料,其中聚合物不可溶于水。

10. 权利要求 1 的表面涂料,其中聚合物对下方光致抗蚀剂材料所用的适当曝光辐射基本光学透明。

11. 权利要求 1 的表面涂料,其中聚合物具有大约 1.2 至大约 1.8 的折光指数。

12. 权利要求 1 的表面涂料,其中聚合物具有大约 1.5 至大约 1.7 的折光指数。

13. 权利要求 1 的表面涂料,其中聚合物具有大约 3K 道尔顿至大约 500K 道尔顿的可调分子量。

14. 权利要求 1 的表面涂料,其中聚合物具有等于或高于光致抗蚀剂加工温度的 T_g 。

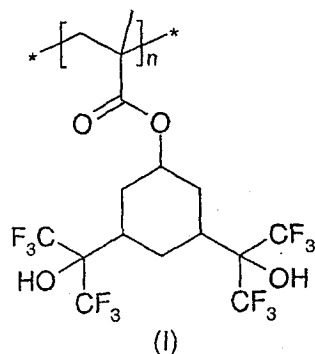
15. 权利要求 1 的表面涂料,其中聚合物具有大约 130℃或更高的 T_g 。

16. 在基底上形成图案化材料层的方法,该方法包括:

提供在其表面上具有材料层的基底;

在基底上沉积光致抗蚀剂组合物以在该材料上形成光致抗蚀剂层;

在光致抗蚀剂层上涂施表面涂料,由此形成涂布基底,表面涂料包含含有六氟醇单体单元的聚合物,该单元包含下列结构:



其中 n 是整数;

根据图案使涂布基底暴露在成像辐射下;

使涂布基底与含水碱性显影剂接触,其中从涂布基底上同时去除表面涂料和一部分光致抗蚀剂层,由此在材料层上形成图案化光致抗蚀剂层;并

将光致抗蚀剂层中的图案转移到材料层上。

17. 权利要求 16 的方法,其中通过使抗蚀剂层与含水碱性显影剂接触来去除表面涂料和部分光致抗蚀剂层。

18. 权利要求 16 的方法,其中含水碱性显影剂是 0.263N 氢氧化四甲铵。

19. 权利要求 16 的方法,其中材料层选自电介质、金属和半导体层。

20. 权利要求 19 的方法,其中所述电介质为陶瓷。

21. 权利要求 16 的方法,其中成像辐射是 193 纳米辐射。

22. 权利要求 16 的方法,其中成像辐射是 157 纳米辐射。

23. 权利要求 16 的方法,其中成像辐射是 248 纳米辐射。

24. 权利要求 16 的方法,其在根据图案使涂布基底暴露在成像辐射下之前进一步包括对涂布基底施加成像介质的步骤。

25. 权利要求 24 的方法,其中成像介质是水。

26. 权利要求 16 的方法,其中通过去除没有被图案化光致抗蚀剂层覆盖的材料层部分,将光致抗蚀剂层中的图案转移到材料层上。

27. 权利要求 26 的方法,其中通过蚀刻没有被图案化光致抗蚀剂层覆盖的区域中的材料层,去除部分材料层。

28. 权利要求 26 的方法,其中使用反应性离子蚀刻去除部分材料层。

具有改进性能的浸渍表面涂料

技术领域

[0001] 本发明涉及表面涂料 (topcoat material) 及其在光刻法中的应用。更特别地, 本发明涉及包含至少一种溶剂和在含水碱性显影剂中具有至少 $3000\text{\AA}$ / 秒的溶解速率的聚合物的表面涂料。本发明的表面涂料尤其可用于浸渍光刻法, 其中使用水之类的液体作为曝光工具的透镜定位器和涂有光致抗蚀剂的晶片之间的曝光介质。

背景技术

[0002] 传统上, 表面涂料已经作为光致抗蚀剂上的抗反射膜用在光刻法中。表面抗反射涂层 (TARC) 材料可以防止曝光过程中在光致抗蚀剂层中发生的光的多重干涉。由此, 可以使由光致抗蚀剂膜的厚度变化引起的光致抗蚀剂图案的几何形貌的临界尺寸 (CD) 变化最小化。

[0003] 为了充分利用该面层的抗反射作用, 表面涂料的折光指数 (n_t) 应该大约为曝光介质的折光指数 (n_m) 和下方光致抗蚀剂的折光指数 (n_r) 的乘积的平方根。如果曝光介质是空气, 如对于“干式”光刻法的情况那样, 表面涂料的最佳折光指数 (n_t) 应该大约为下方光致抗蚀剂 (n_r) 的折光指数的平方根, 因为空气的折光指数约为 1。

[0004] 为了易于加工, 典型 TARC 材料被设计成可溶于水和含水碱显影剂, 以使它们可直接从水溶液中涂施并随后在显影过程中被含水碱显影剂去除。

[0005] 已经开发出许多表面涂料以符合最佳折光指数和溶解度这两种要求。例如, 美国专利 Nos. 5, 744, 537 和 6, 057, 080 公开了包含聚合粘合剂和碳氟化合物的水溶性 TARC 材料, 它们具有大约 1.3–1.4 的几乎理想的折光指数。美国专利 No. 5, 879, 853 还公开了可通过湿法去除的 TARC 材料。美国专利 No. 5, 595, 861 类似地公开了包含部分氟化化合物的 TARC, 其也可以是水溶性的。美国专利 No. 6, 274, 295 公开了包含吸光化合物的 TARC 材料, 该吸光化合物的最大吸收波长高于用于使光致抗蚀剂曝光的曝光波长。这种 TARC 也可以是水溶性的。最后, 美国专利 No. 5, 240, 812 公开了用作酸催化的抗蚀剂组合物的罩面膜的保护性材料以防止来自有机和无机碱蒸气的污染。尽管没有作为 TARC 具体公开, 但该罩面层也可以是水溶性的。

[0006] 浸渍光刻法使光刻法的应用可能扩展至印刷更小的形貌。在浸渍光刻法中, 将透镜和晶片之间的空气换成水之类的液体介质。使用折光指数高于空气的介质产生了更高的数值孔径 (NA), 并因此能够印刷更小形貌。参见“Technology Backgrounder: ImmersionLithography”, ICKnowledge.com 在 <http://www.icknowledge.com> 中公开, 2003 年 5 月 28 日。还参见 L. Geppert, “Chip Making’s Wet New World”, IEEE Spectrum, 卷 41, Issue5, 2004 年 5 月, 第 29–33 页。

[0007] 液体浸渍光刻法面临的技术挑战之一是光致抗蚀剂组分与浸渍介质之间的扩散。也就是说, 在浸渍光刻过程中, 光致抗蚀剂组分浸出到浸渍介质中, 且浸渍介质渗入光致抗蚀剂膜。这种扩散对光致抗蚀剂性能是有害的并可能在 4 千万美金光刻工具中造成灾难性的透镜损伤或污染。可以在光致抗蚀剂层上涂施表面涂料以防止材料从下方光致抗蚀剂层

中扩散出来。优选地,该表面涂料也可以充当 TARC 层。

[0008] 由于已经提出水作为 193 纳米浸渍光刻法的曝光介质,典型的水溶性 TARC 材料,例如上述那些,不能作为表面涂料用于这种技术。目前可得的其它商业材料要求使用与半导体生产线 (fablines) 不相容或影响光致抗蚀剂的光刻性能的溶剂。需要新型表面涂料以确保在 65 纳米和在设计基本规则之下制造半导体器件所必须的 193 纳米浸渍光刻法的实施。

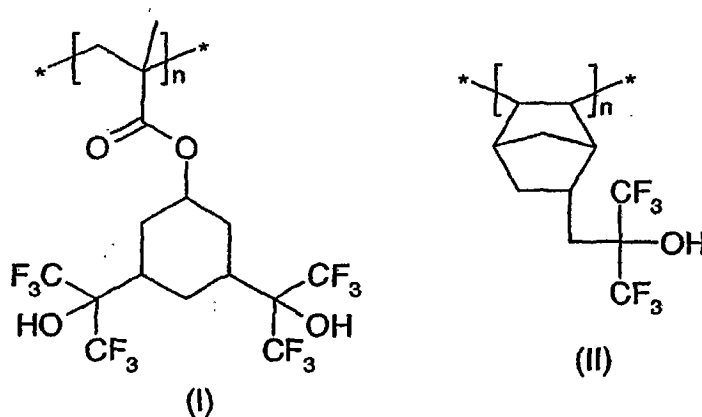
[0009] 浸渍光刻法面临的严重技术挑战是在光致抗蚀剂表面存在气泡和 / 或其它小粒子。小气泡和 / 或粒子在光致抗蚀剂表面的存在导致可印刷图像的缺陷。防止这种效果的一种方法是涂施具有足够厚度的面层以使气泡和 / 或小粒子位于透镜焦平面外,因此它们不再可光刻印刷。这种厚涂层可以被描述成原位薄膜。对于该应用,这种涂层被简称为薄膜。此外,厚表面涂料与现有技术的薄表面涂料相比可以减少抗蚀剂组分提取到浸渍介质中。由于现有技术的浸渍表面涂料在显影剂中的溶解速率低于下方的曝光光致抗蚀剂,这种表面涂膜必须非常薄,因此它们可以在光致抗蚀剂显影过程中用显影剂迅速去除。如果表面涂膜没有迅速去除,就会负面影响光致抗蚀剂性能。因此,厚到足以将表面气泡和 / 或粒子移出光刻法焦平面的表面涂膜不可用在浸渍光刻法中,除非厚表面涂膜仍然能在正常显影条件下被迅速剥除。

[0010] 因此,仍然需要在显影剂中高度可溶的、耐浸渍液的、与光致抗蚀剂相容的、并具有所需光学性能的表面涂料,以使其也可用作 TARC。

发明内容

[0011] 相应地,本发明涉及在光致抗蚀剂材料上涂施的表面涂料。该表面涂料包含至少一种溶剂和在含水碱性显影剂中具有至少 $3000\text{\AA}$ / 秒的溶解速率的聚合物。本发明的聚合物含有六氟醇单体单元,该单元包含下列两种结构之一:

[0012]



[0013] 其中 n 是整数。

[0014] 在另一方面,本发明涉及在基底上形成图案化材料层的方法,该方法包括:提供在其表面上具有材料层的基底;在基底上沉积光致抗蚀剂组合物以在该材料上形成光致抗蚀剂层;在光致抗蚀剂层上涂施上述表面涂料,由此形成涂布基底;根据图案使涂布基底暴露在成像辐射下;使涂布基底与含水碱性显影剂接触,其中从涂布基底上同时去除表面涂料和一部分光致抗蚀剂层,由此在材料层上形成图案化光致抗蚀剂层;并将光致抗蚀剂层

中的图案转移到材料层上。

附图说明

[0015] 图 1 是绘制厚度 (纳米)v. 时间 (秒) 的图,其显示含有 MBHFAC 和 NBHFA 的本发明的表面涂料的溶解速率。

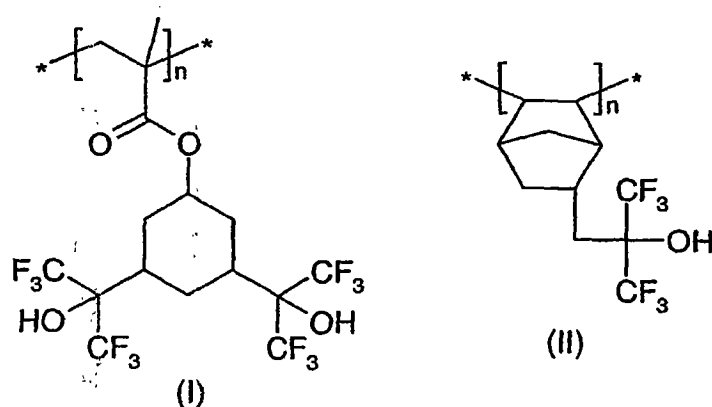
[0016] 图 2A 和 2B 显示了采用在成像之前涂施在每一光致抗蚀剂层上的 2.2 微米本发明的表面涂料,在水浸时在 193 纳米成像并显影的已显影商业光致抗蚀剂的两个 SEM。

具体实施方式

[0017] 本发明涉及包含至少一种溶剂和在含水碱性显影剂中具有至少 $3000\text{\AA}$ / 秒的溶解速率的聚合物的表面涂料。该聚合物包含其中带有六氟醇部分的重复单元。该表面涂料优选高度可溶于含水碱性显影剂但不溶于水以使其可用于 193 纳米浸渍光刻法。此外,本发明的表面涂料可调节至充当 TARC,从而可以实现更好的成像工艺控制。对于使用水作为曝光介质的 193 纳米浸渍光刻法, TARC 材料的最佳折光指数为大约 1.5 至大约 1.7。

[0018] 本发明还涉及包含下述聚合物和至少一种溶剂的表面涂料—该聚合物包含具有下列两种结构之一的六氟醇单体单元:

[0019]



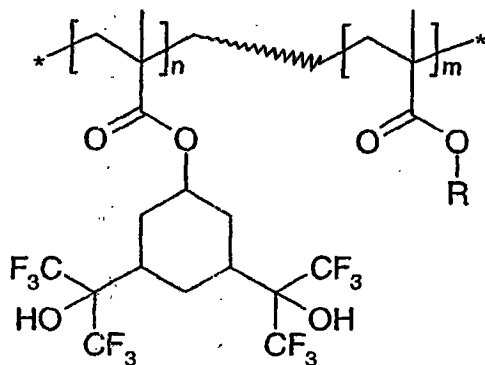
[0020] 其中 n 是整数。

[0021] 上示单体单元 (I) 是双六氟醇单体, 单体单元 (II) 是单六氟醇单体。

[0022] 本发明还涉及包含共聚物的表面涂料—该共聚物包含用六氟醇基团分配的甲基丙烯酸环己醇酯单体 (双环己基 HFAMA) 和一个或多个构成该共聚物的最多 50 摩尔 % 的共聚单体。当所述共聚物包含双环己基 HFAMA 单体和一个以上的共聚单体时, 所述一个以上共聚单体可以相同或不同。所述一个或多个共聚单体包括, 但不限于, 甲基丙烯酸酯和 / 或丙烯酸酯。优选甲基丙烯酸酯共聚单体包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、脂环族甲基丙烯酸酯、或无环烷基取代的甲基丙烯酸酯, 其中烷基和脂环可以独立地具有 1 至 12 个碳原子。此外, 可以掺入其它甲基丙烯酸酯单体, 例如甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、或羟基取代的脂环族甲基丙烯酸酯、或无环羟基烷基取代的甲基丙烯酸酯, 其中烷基和脂环独立地具有 1 至 12 个碳原子, 从而改进表面涂料聚合物的机械性能或与其下方光致抗蚀剂聚合物的粘合性。优选的丙烯酸酯共聚单体包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、脂环族丙烯酸酯、无环烷基取代的丙烯酸酯、丙烯酸、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、羟基取代的

脂环族丙烯酸酯、和无环烷基取代的丙烯酸酯,其中烷基和脂环独立地具有 1 至 12 个碳原子。本领域技术人员理解的是,合适的共聚单体还包括上述甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯共聚单体的任何类似的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。下面显示了包含单体单元 (I) 和一个共聚单体的共聚物的结构。本领域技术人员理解的是,上述共聚物可以包含单体单元 (I) 和一个以上共聚单体,其中一个以上共聚单体可以是相同或不同的共聚单体单元。

[0023]



[0024] 其中 R 是 C_1 至 C_{12} 无环烷基、 C_1 至 C_{12} 脂环族羟基取代的 C_1 至 C_{12} 无环烷基、或羟基取代的 C_1 至 C_{12} 脂环; n 是整数, m 是等于或小于 n 的整数。

[0025] 本发明进一步涉及本发明的表面涂料在光致抗蚀剂上的涂层,其厚到足够将表面气泡、小粒子和 / 或其它污染物移出光刻法焦平面。这防止在光致抗蚀剂曝光和显影过程中出现缺陷。“厚”是指厚度为光致抗蚀剂的大约 10-20 倍。表面涂料的典型厚度为大约 1 至大约 10 微米。

[0026] 上述至少一种溶剂优选与下方的光致抗蚀剂材料不混溶。合适的溶剂包括,但不限于: 烃醇,例如 1- 丁醇、2- 乙基己醇、甲醇、乙醇、1- 丙醇、乙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、和含有 4 至 8 个碳原子的其它烃醇。

[0027] 本发明的聚合物优选高度可溶于含水碱性显影剂但不溶于水,这样该表面涂料可以在抗蚀剂显影过程中用传统光致抗蚀剂显影剂迅速剥除。为了用在厚涂层中,本发明的聚合物最优选具有使本发明的涂料的厚膜的去除时间与标准显影相容的高聚合物溶解速率。也就是说,厚膜与标准显影时间相比可以更迅速地剥除。

[0028] 此外,本发明的聚合物优选对下方光致抗蚀剂材料所用的适当曝光辐射基本光学透明,从而使光致抗蚀剂材料图案化。为了用在厚涂层中,本发明的聚合物最优选在 193 纳米基本光学透明。

[0029] 本发明的聚合物优选具有大约 1.2 至大约 1.8 的折光指数。对于使用水作为曝光介质的 193 纳米浸渍光刻法,本发明的聚合物的折光指数最优选为大约 1.5 至大约 1.7。

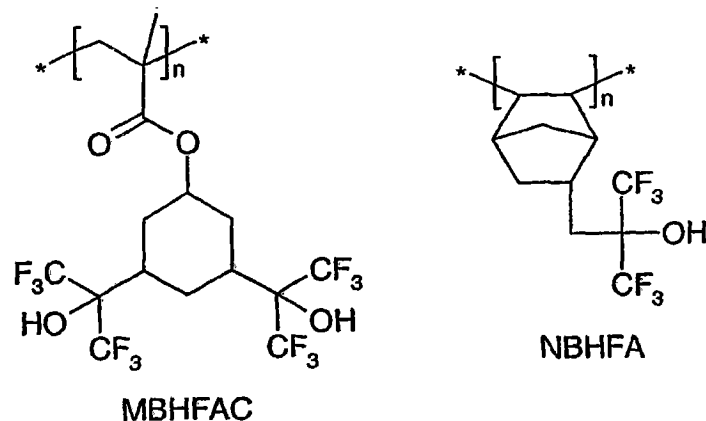
[0030] 本发明的聚合物还优选具有大约 3K 至大约 500K 道尔顿的可调聚合物分子量以便配制具有足够粘度的高固含量可旋转浇注溶液。由于在提高聚合物分子量时涂层的机械耐久性改进,本发明的聚合物尤其优选具有 20K 至 500K 道尔顿的高聚合物分子量以用在厚涂层中。也可以添加共聚单体以制备具有改进的机械耐久性的共聚物材料和调节涂层的折光指数。

[0031] 由于低玻璃化转变温度 (T_g) 能够提高光致抗蚀剂组分扩散到面层中,从而导致降低的光致抗蚀剂成像性能,因此本发明的优选表面涂料是具有高 T_g 的聚合物。“高”是指

大致等于光致抗蚀剂加工温度的 T_g 。聚合物更优选具有高于所要求的抗蚀剂加工温度的 T_g 。聚合物最优选具有等于或高于大约 130°C 的 T_g 。

[0032] 在一个示例性实施方案中, 氟醇基表面涂料聚合物是聚(1-甲基丙烯酰氧基(methacroyl)-双-3,5-六氟异丙醇-环-己醇)(下文“MBHFAC”)。在另一实施方案中, 氟醇基表面涂料聚合物是聚(降冰片烷基六氟醇)(下文“NBHFA”)。这两种材料具有下列结构, 其中 n 是整数。

[0033]



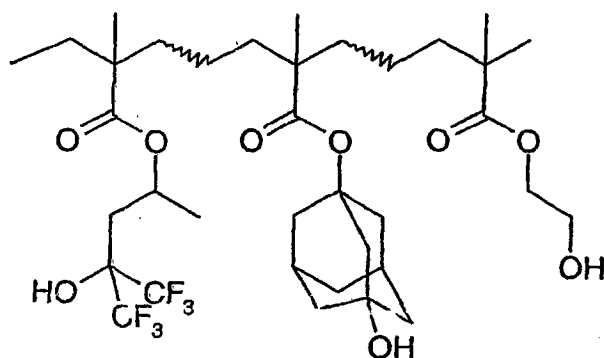
[0034] 这种氟醇的光学性质非常适合浸渍应用。例如, 这些均聚物的吸光度在 193 纳米分别为 0.126/微米和 0.021/微米。任一材料的最多大约 3 微米厚的薄膜仍然具有足以用作浸渍面层的在 193 纳米的透明度。这种聚合物的折光指数为大约 1.55 至大约 1.6, 与折光指数大约 1.7 的 193 纳米光致抗蚀剂配对时提供近乎理想的抗反射涂层。此外, 这两种聚合物的结构都容易改性以优化表面涂料的光学性质。

[0035] 由于在优选实施方案中, 本发明的表面涂料以大约 10-20 倍于光致抗蚀剂的厚度涂布, 厚面层(也称作薄膜)的高溶解速率是重要的。图 1 显示了这两种聚合物在 0.26N 氢化四甲铵(TMAH)中的溶解速率。注意即使对于更缓慢的 NBHFA 聚合物溶解速率, 3 微米厚的薄膜在正常显影条件下也能在 10 秒内溶解, 并可用在具有标准 60 秒显影时间的方法中。甲基丙烯酸酯基聚合物(MBHFAC)具有更快的溶解速率。此外, 包含上述双-六氟醇单体单元(I)的聚合物具有明显更高的 T_g , 由此由于小分子组分更少从光致抗蚀剂层扩散到面层中, 产生更好的显象性能。

[0036] 这两种聚合物的分子量都可以在宽范围内调节。例如, 可以容易地制备低至 3K 道尔顿和高至 500K 道尔顿的分子量。各种分子量的掺合物和聚合物组合物可用于改变溶解和浇注性能。在更高分子量下, 聚合物溶解速率可以更低, 但仍然能够在不干扰下方图案化光致抗蚀剂膜的显影的情况下去除本发明的表面涂料。此外, 这两种聚合物易溶于适用作浇注溶剂的烃醇中。

[0037] 下列结构显示了现有技术的表面涂料的聚合物组成。现有技术的材料包含甲基丙烯酸异丙基六氟醇酯(IpHFAMA), 并具有摩尔比为 70:20:10 的 IpHFAMA/HADMA/HEMA 组成。现有技术的聚合物的 T_g 为大约 100°C , 其低于下方光致抗蚀膜的加工温度。

[0038]

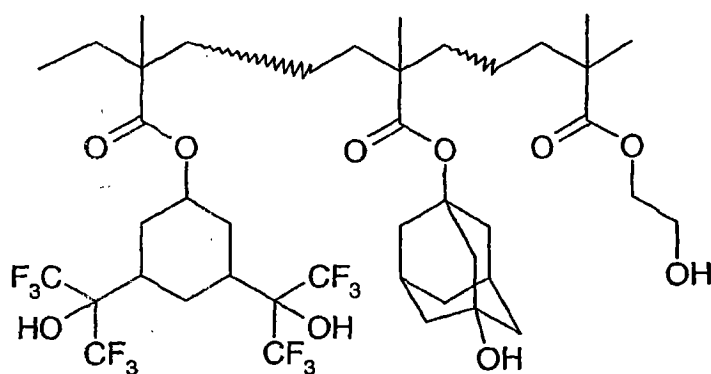


[0039] 70 :20 :10

[0040] 现有技术的表面涂料

[0041] 下列结构显示了本发明的聚合物的实施方案,其包括双环己基 HFAMA 单体并具有摩尔比为 70 :20 :10 的双环己基 HFAMA/HADMA/HEMA 组成。与现有技术材料相反,包含双环己基 HFAMA 单体的本发明的聚合物具有 160°C 的 T_g ,其充分高于所要求的光致抗蚀剂加工温度。

[0042]



[0043] 70 :20 :10

[0044] 本发明的表面涂料聚合物例子

[0045] 图 2A 和 2B 显示了由两种商业光致抗蚀剂在大约 160 纳米涂布,再用 2.2 微米本发明的表面涂料涂布,成像并显影而产生的光致抗蚀剂线的光致抗蚀剂图像的 SEM 照片。根据图 2A 和 2B 的 SEMs,采用本发明的表面涂料的图案表现出近乎完美的正方形。

[0046] 在本发明的另一方面中,表面涂料可用于在基底上形成图案化材料层的方法中。该材料层可以是,例如,陶瓷、电介质、金属或半导体层,例如在高性能集成电路器件和相关的芯片载体封装的制造中使用的那些。

[0047] 在所述方法中,将光致抗蚀剂组合物首先通过已知方式沉积在基底上以在该材料上形成光致抗蚀剂层。然后将带有光致抗蚀剂层的基底焙烧(后涂施焙烧,下文为“PAB”)以从光致抗蚀剂组合物中去除任何溶剂并改进光致抗蚀剂层的内聚力。典型的光致抗蚀剂厚度为大约 100 至大约 500 纳米。可以使用任何合适的抗蚀剂组合物,例如美国专利 Nos. 6, 534, 239 和 6, 635, 401B2 中和 2003 年 9 月 16 日提交的美国专利申请 No. 10/663, 553 中公开的抗蚀剂组合物,其公开内容经此引用

并入本文。

[0048] 接着,在光致抗蚀剂层上涂施本发明的表面涂料,由此形成涂布基底。对于 20-30 重量%聚合物溶液,2-5K RPM 的转速可以产生 1-3 微米厚的涂层。对于 5 英寸晶片,在室温的分配量为 1-3 毫升。然后将涂布基底焙烧(软焙烧)以从表面涂料中去除任何溶剂并改进涂层的内聚力。典型的软焙烧温度为大约 90℃。典型的软焙烧时间为大约 90 秒。然后使涂布基底透过图案化掩模暴露在适当的辐射源下。在一个示例性实施方案中,成像辐射是 193 纳米辐射。在另一实施方案中,成像辐射是 157 纳米辐射。在另一实施方案中,成像辐射是 248 纳米辐射。也可以使用浸渍光刻法使涂布基底暴露在这种成像辐射下,其中在曝光之前对涂布基底施加成像介质。在优选实施方案中,成像介质是水。然后将曝光基底焙烧(后曝光焙烧)以改进光致抗蚀剂和涂层的内聚力。典型的后曝光焙烧温度由光致抗蚀剂的性质决定。本领域普通技术人员无需过度实验就可以确定必需的条件。

[0049] 曝光基底随后与含水碱性显影剂,例如 0.263N 氢氧化四甲铵接触,由此从涂布基底上去除表面涂料和一部分光致抗蚀剂层。与显影剂的接触在材料层上形成图案化光致抗蚀剂层。

[0050] 光致抗蚀剂层中的图案随后可以转移到下方基底上的材料层上。通常,通过反应性离子蚀刻或一些其它蚀刻技术实现转移。本发明的方法可用于产生图案化材料层结构,例如可用在集成电路器件设计中的金属布线线路、接触用的孔或通孔、绝缘部分(例如波纹沟槽或浅沟槽隔离),电容器结构用的沟槽等等。

[0051] 用于制造这些(陶瓷、电介质、金属或半导体)部件的方法通常包括提供待图案化的材料层或基底部分,在材料层或部分上涂施光致抗蚀剂层,在光致抗蚀剂层上涂施面层,根据图案使面层和光致抗蚀剂层暴露在辐射下,后曝光焙烧曝光抗蚀剂,通过使曝光面层和光致抗蚀剂与显影剂接触来使图案显影,在图案间隙处蚀刻光致抗蚀剂层下方的层,由此形成图案化材料层或基底,并从基底上去除任何残留光致抗蚀剂。在一些情况下,可以在光致抗蚀剂层下方使用硬掩模以利于图案转移到另一下方材料层或部分上。应该理解的是,本发明不限于任何特定光刻技术或器件构造。

[0052] 提供下列非限制性实施例以进一步例证本发明。因为实施例仅用于例证,本文具体说明的发明不限于此。

[0053] 实施例 1:聚(1-甲基丙烯酰氧基-双-3,5-六氟异丙醇-环己醇)的合成。为 100 毫升 3 颈烧瓶配备磁搅拌器、温控加热罩、内部热电偶温度计、带有氮气引入管的 Friedrichs 冷凝器。在烧瓶中装入 7.5 克(15 毫摩尔)1-甲基丙烯酰氧基-双-3,5-六氟异丙醇-环己醇、1-十二烷硫醇(0.151 克,0.75 毫摩尔)和 22.5 克甲乙酮。将反应混合物用氮吹扫,并加热至 75℃ 内部温度。然后在反应混合物中添加聚合引发剂二甲基-2,2'-偶氮双异丁酸酯(Waco Chemicals V-601)(0.207 克,0.9 毫摩尔),将其用氮吹扫,然后在氮气氛下加热至回流 20 小时。将混合物冷却至室温并缓慢添加到 2.0 升迅速搅拌的己烷中。过滤收集所得聚合物固体,用三份 100 毫升己烷洗涤,然后在真空炉中在低于 500milliTorr 干燥 3 天。获得 6.62 克干燥聚合物产量。聚合物的分子量为 6.2K 道尔顿(在四氢呋喃中的 GPC,与聚苯乙烯标准品比较)。

[0054] 实施例 2:如上进行反应,只是在反应容器中装入 10 克(20 毫摩尔)1-甲基丙烯酰氧基-双-3,5-六氟异丙醇-环己醇和 30 克甲乙酮。将反应混合物用氮吹扫,并加热至

75℃内部温度。然后在反应混合物中添加聚合引发剂二甲基-2,2'-偶氮双异丁酸酯(Waco ChemicalsV-601)(0.138克,0.6毫摩尔),将其用氮吹扫,然后在氮气氛下加热至回流20小时。在己烷中沉淀,过滤并干燥后,获得具有大约150K道尔顿的GPC Mw的8.92克聚合物。

[0055] 实施例3:如上进行反应,只是在反应容器中装入8克(16毫摩尔)1-甲基丙烯酰氧基-双-3,5-六氟异丙醇-环己醇、0.40克甲基丙烯酸甲酯(0.4毫摩尔)和30克丙酮。将反应混合物用氮吹扫,并加热至56℃内部温度。然后在反应混合物中添加聚合引发剂二甲基-2,2'-偶氮双异丁酸酯(Waco Chemicals V-601)(0.092克,0.4毫摩尔),将其用氮吹扫,然后在氮气氛下加热至回流20小时。在己烷中沉淀,过滤并干燥后,获得具有高于250K道尔顿的GPC Mw的8.16克聚合物。

[0056] 工业适用性

[0057] 本发明涉及可用于制造集成电路并特别可用于光刻法,更特别可用于浸渍光刻法的表面涂料。

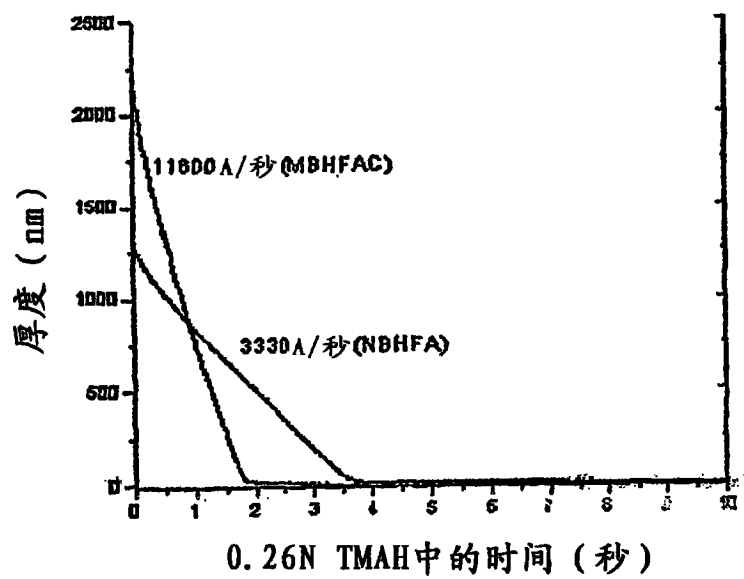


图 1

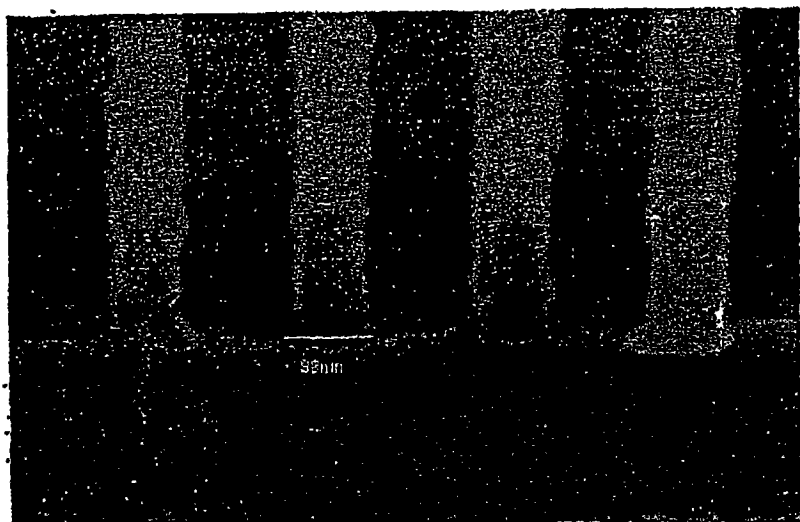


图 2A

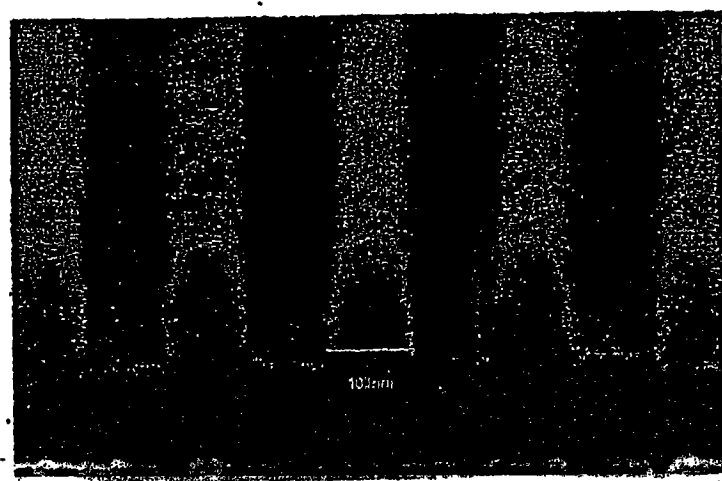


图 2B