



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102365268 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 29

(21) 申请号 201080013928. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 03. 24

G07C 409/22 (2006. 01)

G03C 1/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

12/409, 738 2009. 03. 24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/028430 2010. 03. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02010/111345 EN 2010. 09. 30

(71) 申请人 国际商业机器公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 黄武松 I·波波瓦

P·R·瓦拉纳希 L·维克利基

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平 尚继栋

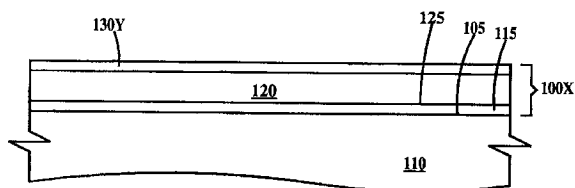
权利要求书 10 页 说明书 15 页 附图 3 页

(54) 发明名称

自形成的顶抗反射涂料组合物以及利用该组合物的光致抗蚀剂混合物和成像方法

(57) 摘要

本发明提供一种物质的组合物。该物质的组合物包括一种聚合物,该聚合物具有烯属主链且包含具有芳族基团的第一单体、具有碱溶性基团或酸不稳定性保护的碱溶性基团的第二单体和具有氟烷基基团的第三单体。本发明还提供一种包括该物质的组合物的光致抗蚀剂制剂以及一种使用包括该物质的组合物的该光致抗蚀剂制剂的成像方法。



1. 一种物质的组合物,其包含:

聚合物,该聚合物具有烯属主链且包含具有芳族基团的第一单体、具有碱溶性基团或酸不稳定性保护的碱溶性基团的第二单体和具有氟烷基基团的第三单体;和
浇铸溶剂。

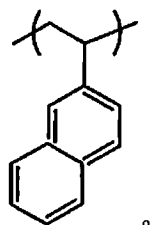
2. 如权利要求 1 的物质的组合物,其中所述第二单体还具有氟烷基基团。

3. 如权利要求 1 的物质的组合物,其中对于约 193nm 的辐射波长,所述聚合物具有小于约 1.53 的折射率。

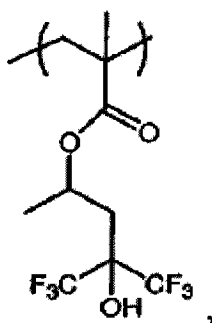
4. 如权利要求 1 的物质的组合物,其中所述芳族基团选自由以下组成的组:经取代或未经取代的芳族基团、经取代的稠合芳族基团、经取代的杂环芳族基团、未经取代的稠合芳族基团和未经取代的杂环芳族基团。

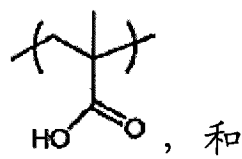
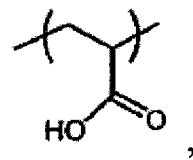
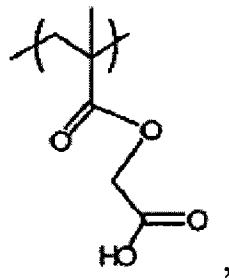
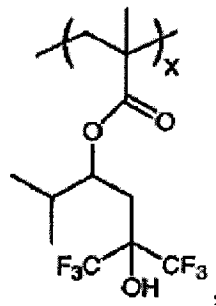
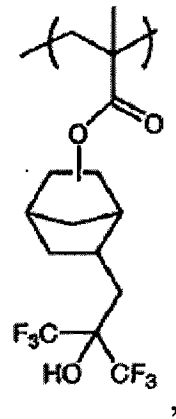
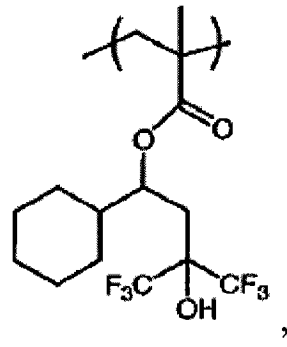
5. 如权利要求 1 的物质的组合物,其中所述芳族基团选自由以下组成的组:萘、二氢萘和六氢萘。

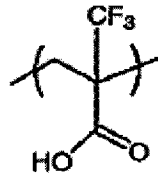
6. 如权利要求 1 的物质的组合物,其中所述第一单体为:



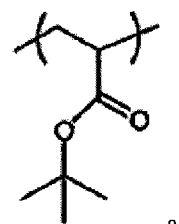
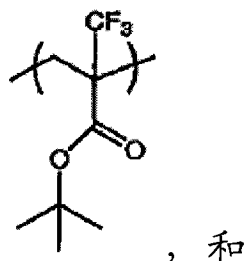
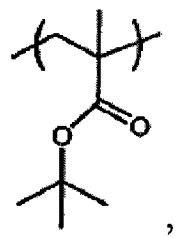
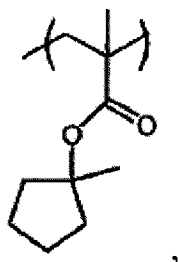
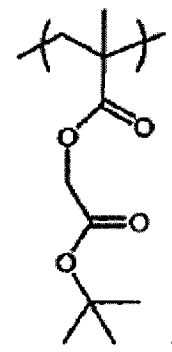
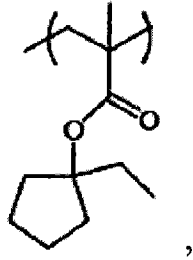
7. 如权利要求 1 的物质的组合物,其中所述第二单体选自由以下组成的组:



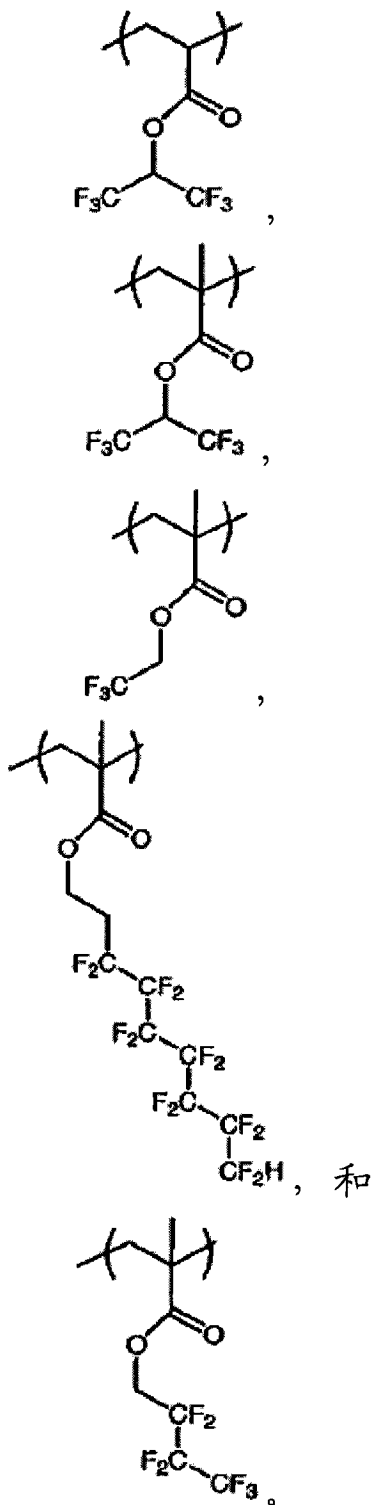




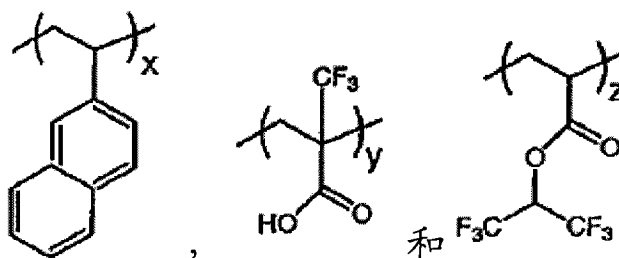
8. 如权利要求 1 的物质的组合物,其中所述第二单体选自由以下组成的组:



9. 如权利要求 1 的物质的组合物,其中所述第三单体选自自由以下组成的组:

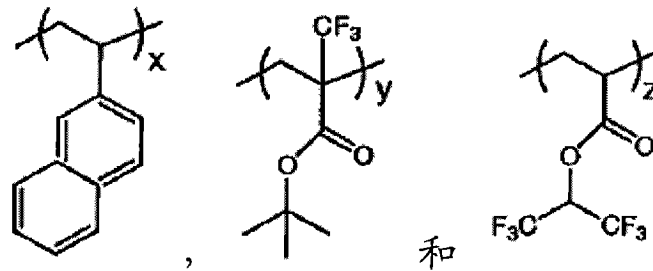


10. 如权利要求 1 的物质的组合物,其中所述聚合物基本由以下单体组成:



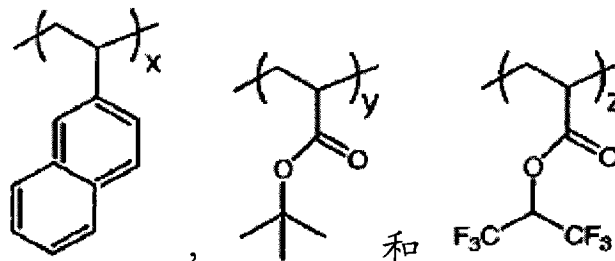
其中 x 介于约 5 摩尔%与约 80 摩尔%之间, y 介于约 5 摩尔%与约 80 摩尔%之间, z 介于约 10 摩尔%与约 80 摩尔%之间, 且 $x+y+z =$ 约 100 摩尔%。

11. 如权利要求 1 的物质的组合物, 其中所述聚合物基本由以下单体组成:



其中 x 介于约 5 摩尔%与约 80 摩尔%之间, y 介于约 5 摩尔%与约 80 摩尔%之间, z 介于约 10 摩尔%与约 80 摩尔%之间, 且 $x+y+z =$ 约 100 摩尔%。

12. 如权利要求 1 的物质的组合物, 其中所述聚合物基本由以下单体组成:



其中 x 介于约 5 摩尔%与约 80 摩尔%之间, y 介于约 5 摩尔%与约 80 摩尔%之间, z 介于约 10 摩尔%与约 80 摩尔%之间, 且 $x+y+z =$ 约 100 摩尔%。

13. 一种光致抗蚀剂制剂, 其包含:

光致抗蚀剂聚合物;

至少一种光酸产生剂;

浇铸溶剂; 和

聚合物, 其具有烯属主链且包含具有芳族基团的第一单体、具有碱溶性基团或酸不稳定性保护的碱溶性基团的第二单体和具有氟烷基基团的第三单体, 其中对于约 193nm 的辐射波长, 所述聚合物具有小于约 1.53 的折射率。

14. 如权利要求 13 的光致抗蚀剂制剂, 其中所述第二单体还具有氟烷基基团。

15. 一种形成图案化材料特征结构的方法, 其包括以下步骤:

(a) 将光致抗蚀剂制剂涂覆于基板上的材料上, 所述光致抗蚀剂制剂包含:

光致抗蚀剂聚合物;

至少一种光酸产生剂;

浇铸溶剂; 和

聚合物, 其具有烯属主链且包含具有芳族基团的第一单体、具有碱溶性基团或酸不稳定性保护的碱溶性基团的第二单体和具有氟烷基基团的第三单体, 其中对于约 193nm 的辐射波长, 所述聚合物具有小于约 1.53 的折射率;

(a) 之后, (b) 该光致抗蚀剂制剂分离形成顶抗反射涂层和光致抗蚀剂层, 该光致抗蚀剂层在该抗反射涂层与该基板之间;

(b) 之后, (c) 将该光致抗蚀剂层以图案化方式暴露于光化辐射, 由此在该光致抗蚀剂

层中产生辐射曝光区的图案；

(c) 之后, (d) 选择性移除该抗反射涂层和该光致抗蚀剂层中的该辐射曝光区以形成贯穿该光致抗蚀剂层的开口 ;和

(d) 之后, (e) 经由所述开口进行蚀刻或离子植入以形成所述图案化材料特征结构。

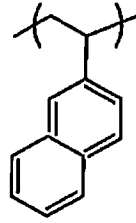
16. 如权利要求 15 的方法, 其中所述第二单体还具有氟烷基基团。

17. 如权利要求 15 的方法, 其中所述聚合物占所述光致抗蚀剂组合物的约 3 重量%至约 30 重量%。

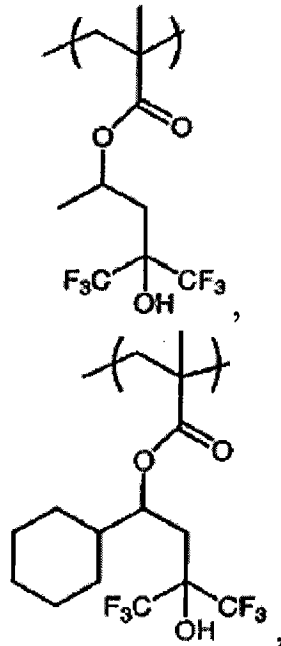
18. 如权利要求 15 的方法, 其中所述芳族基团选自由以下组成的组 : 经取代或未经取代的芳族基团、经取代的稠合芳族基团、经取代的杂环芳族基团、未经取代的稠合芳族基团和未经取代的杂环芳族基团。

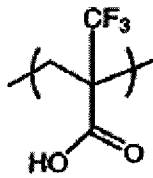
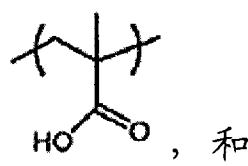
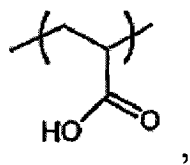
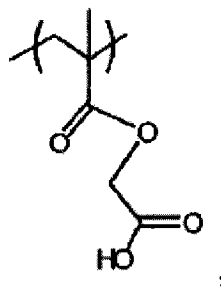
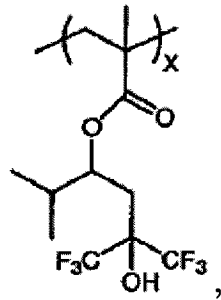
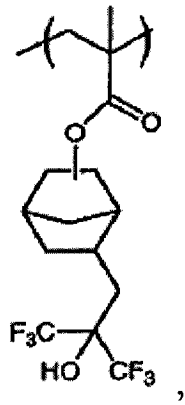
19. 如权利要求 15 的方法, 其中所述芳族基团选自由以下组成的组 : 萘、二氢萘和六氢萘。

20. 如权利要求 15 的方法, 其中所述第一单体为 :

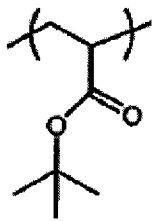
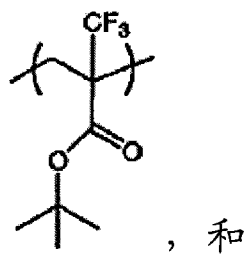
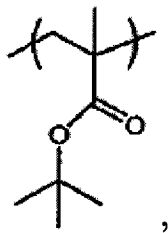
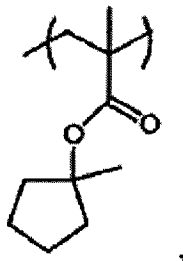
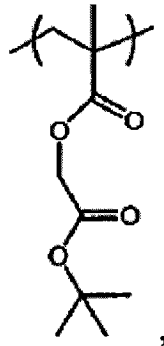
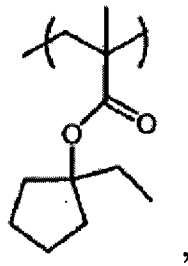


21. 如权利要求 15 的方法, 其中所述第二单体选自由以下组成的组 :





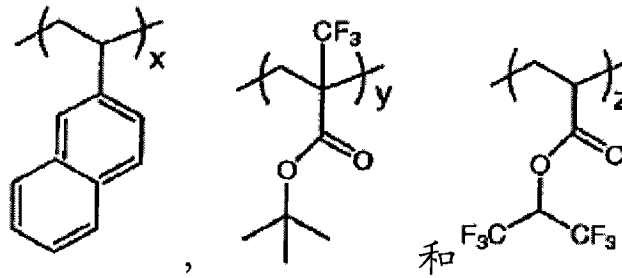
22. 如权利要求 15 的方法,其中所述第二单体选自由以下组成的组:



23. 如权利要求 15 的方法,其中所述第三单体选自自由以下组成的组:

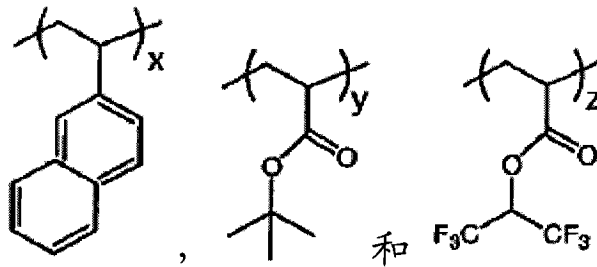
介于约 10 摩尔%与约 80 摩尔%之间,且 $x+y+z =$ 约 100 摩尔%。

25. 如权利要求 15 的方法,其中所述聚合物基本由以下单体组成:



其中 x 介于约 5 摩尔%与约 80 摩尔%之间, y 介于约 5 摩尔%与约 80 摩尔%之间, z 介于约 10 摩尔%与约 80 摩尔%之间,且 $x+y+z =$ 约 100 摩尔%。

26. 如权利要求 15 的方法,其中所述聚合物基本由以下单体组成:



其中 x 介于约 5 摩尔%与约 80 摩尔%之间, y 介于约 5 摩尔%与约 80 摩尔%之间, z 介于约 10 摩尔%与约 80 摩尔%之间,且 $x+y+z =$ 约 100 摩尔%。

27. 如权利要求 15 的方法,其进一步包括以下步骤:

在 (a) 之前,在所述材料上形成底抗反射涂层,所述光致抗蚀剂制剂形成于该底抗反射涂层上。

28. 如权利要求 15 的方法,其中所述光化辐射具有约 193nm 的波长。

自形成的顶抗反射涂料组合物以及利用该组合物的光致抗蚀剂混合物和成像方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学、光刻法和微电子制造领域；更具体地说，本发明的实施方式涉及光致抗蚀剂添加物、混合有该光致抗蚀剂添加物的光致抗蚀剂制剂以及使用含有该光致抗蚀剂添加物的光致抗蚀剂制剂来形成光刻图像的方法。

现有技术

[0002] 在微电子工业中，持续存在对于减小微电子器件的尺寸的需要，微电子器件的尺寸很大程度上由所使用的光刻成像方法决定。对于多种光刻成像方法而言，可打印的最小图像尺寸受与折射率相关的效应和成像辐射的所不希望的反射的限制。为此，多种光刻成像方法使用抗反射涂层。然而，常规抗反射涂层需要额外的设备和时间，因此增加了微电子制造成本。因此，本领域中存在减轻上文所述的不足和限制的需求。

发明内容

[0003] 本发明的第一方面为物质的组合物，其包含：聚合物，该聚合物具有烯属主链且包含具有芳族基团的第一单体、具有碱溶性基团或酸不稳定性保护的碱溶性基团的第二单体和具有氟烷基基团的第三单体；和浇铸溶剂。

[0004] 本发明的第二方面为一种光致抗蚀剂制剂，其包含：光致抗蚀剂聚合物；至少一种光酸产生剂；浇铸溶剂；和聚合物，该聚合物具有烯属主链且包含具有芳族基团的第一单体、具有碱溶性基团或酸不稳定性保护的碱溶性基团的第二单体和具有氟烷基基团的第三单体，其中对于约 193nm 的辐射波长，该聚合物具有小于约 1.53 的折射率。

[0005] 本发明的第三方面为一种形成图案化材料特征结构的方法，其包括以下步骤：(a) 将光致抗蚀剂制剂涂覆于基板上的材料上，该光致抗蚀剂制剂包含：光致抗蚀剂聚合物；至少一种光酸产生剂；浇铸溶剂；和聚合物，该聚合物具有烯属主链且包含具有芳族基团的第一单体、具有碱溶性基团或酸不稳定性保护的碱溶性基团的第二单体和具有氟烷基基团的第三单体，其中对于约 193nm 的辐射波长，该聚合物具有小于约 1.53 的折射率；(a) 之后，(b) 该光致抗蚀剂制剂分离形成顶抗反射涂层和光致抗蚀剂层，该光致抗蚀剂层在该抗反射涂层与该基板之间；(b) 之后，(c) 将该光致抗蚀剂层以图案化方式暴露于光化辐射，由此在该光致抗蚀剂层中产生辐射曝光区的图案；(c) 之后，(d) 选择性移除该抗反射涂层和该光致抗蚀剂层中的该辐射曝光区以形成贯穿该光致抗蚀剂层的开口；和 (d) 之后，(e) 经由该开口蚀刻或离子植入以形成图案化材料特征结构。

[0006] 本发明的这些及其它方面在下文中进一步详细描述。

附图说明

[0007] 图 1 为图示根据本发明的实施方式的光刻成像层的截面图；

[0008] 图 2A 至图 2C 为图 1 的放大截面图；和

[0009] 图 3 至图 5 为图示根据本发明的实施方式的成像的截面图。

具体实施方式

[0010] 术语“酸不稳定性”是指含有至少一个暴露于酸后断裂的共价键的分子片段。在一个实例中,本文的酸可断裂基团与光产生的酸的反应仅通过应用热而发生或通过施加热而得到极大促进。本领域技术人员将认识到影响酸可断裂基团的断裂的速率和最终程度的各种因素以及围绕将断裂步骤整合至可行的生产方法中的问题。断裂反应的产物通常为酸性基团,其在以足量存在时赋予本发明的聚合物在碱性水溶液中的可溶性。

[0011] 摩尔%为在一摩尔聚合物中各重复单元的摩尔数。一摩尔聚合物的摩尔百分比为 100%。例如,若一摩尔第一重复单元重 10 克,一摩尔第二重复单元重 20 克且一摩尔第三重复单元重 20 克,则包含各约 33%摩尔百分比的该三种重复单元的一摩尔聚合物重约 50 克。若使用各 20 克的该三种重复单元来合成聚合物,则第一重复单元的摩尔%将为约 50%,第二重复单元的摩尔%将为约 25%,且第三重复单元的摩尔%将为约 25%。

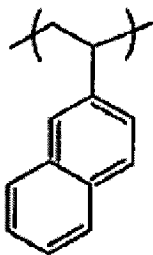
[0012] 本发明的实施方式涵盖聚合物添加物、聚合物添加物制剂和包含该聚合物添加物的光致抗蚀剂制剂,该光致抗蚀剂制剂在涂覆至基板上之后将迁移至表面且可分离为两层,充当顶抗反射涂层(TARC)的上层和下光致抗蚀剂层。光致抗蚀剂和聚合物添加物尤其适合用于干式或湿式 193nm 光刻方法中。该聚合物添加物的特征在于对于约 193nm 的波长的辐射其折射率 n 为约 1.53 或更小且存在聚合物,该聚合物含有芳族或环状基团且可溶于通常用于使光致抗蚀剂层中的影像显影的含水碱性显影剂中。该聚合物添加物的其它特征在于对具有约 193nm 的波长的辐射不具光敏性。该聚合物添加物的其它特征在于不含硅(Si)原子。

[0013] 本发明的实施方式的聚合物添加物优选具有烯属主链且含有具有芳族基团的第一单体、具有碱溶性基团或酸不稳定性保护的碱溶性基团的第二单体和具有一个或多个氟烷基基团的第三单体。该聚合物的主链优选不含不饱和碳键。该第二单体可另外含有一个或多个氟烷基基团。

[0014] 该第一单体的芳族基团优选自由经取代或未经取代的芳族基团组成的组。更优选地,芳族基团选自自由以下组成的组:经取代的稠合芳族基团、经取代的杂环芳族基团、未经取代的稠合芳族基团和未经取代的杂环芳族基团。在经取代的形式中,该芳族基团可含有连接的环状结构。一些优选的芳族基团为萘和噻吩。含有环状结构的经取代的萘的实例为二氢萘(即,二氢萘基)和六氢萘(即,六氢萘基)。该芳族基团优选作为侧基存在。该聚合物添加物中芳族基团的量优选足以使折射率 n 减小至小于约 1.53,更优选小于约 1.42 且最优选减小至 n 值在约 1.3 与约 1.53 之间。虽然自形成的 TARC 通常非常薄,但仍然优选避免过量的芳族基团,过量芳族基团可导致在约 193nm 下过多吸收。对于约 193nm 的波长辐射,本发明的聚合物添加物优选具有约 0.05 至约 0.25 的消光系数 k 。该聚合物添加物优选含有约 5 摩尔%至约 80 摩尔%,更优选约 20-70 摩尔%,最优选约 25-65 摩尔%的具有芳族基团的单体单元。

[0015] 含有芳族基团的第一单体的具体实例为:

[0016]

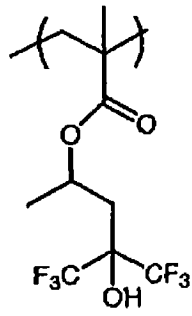
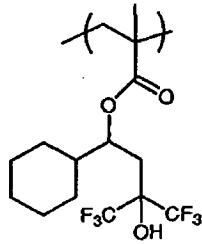
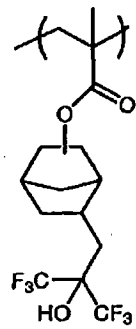
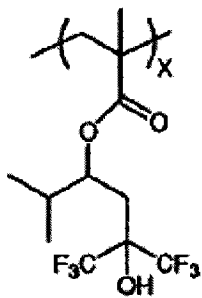


VN

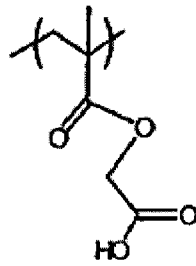
[0017] 第二单体的碱溶性基团或酸不稳定性保护的碱溶性基团优选包括选自由以下基团组成的组的基团：羟基、磺酰胺基、N-羟基二羧基亚胺基、其它二羧基亚胺基(dicarboxyimidy1)、其它氨基及其它亚胺基。所需的促进可溶性的官能团的量可取决于芳族组分的疏水性程度和芳族组分的使用量。在一个实例中,该促进可溶性的官能团可以具有羧酸基团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体的形式提供。该第二单体的碱溶性基团或酸不稳定性保护的碱溶性基团可包括氟原子。TARC添加物的聚合物优选含有约5摩尔%至约80摩尔%,更优选约20-70摩尔%,最优选约25-65摩尔%的具有碱溶性基团或酸不稳定性保护的碱溶性基团的单体单元。

[0018] 含有碱溶性基团的第二单体的具体实例为：

[0019]

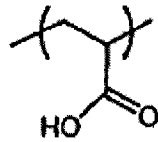
**iPrHFAMA** ,**CHiPrHFAMA** ,**NBHFAMA** ,**iPriPrHFAMA** ,

[0020]

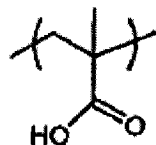


AAMA

,

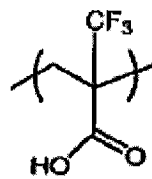


AA,



MAA

, 和

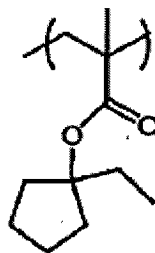


TFMAA

。

[0021] 含有酸不稳定性保护的碱溶性基团的第二单体的具体实例为：

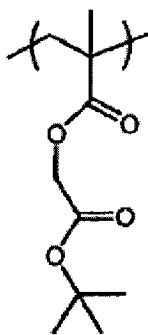
[0022]



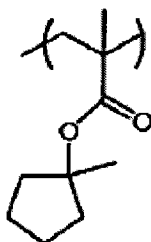
ECPMA

,

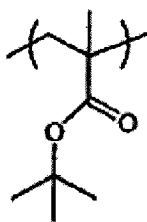
[0023]



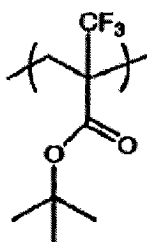
tBuAMA ,



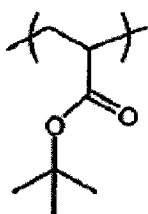
MCPMA ,



tBuMA ,



TFtBuMA , 和



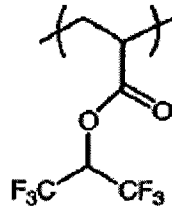
tBuA

[0024] 该第三单体的氟烷基基团优选包括三氟甲基。含氟单体单元的量优选为约 10 摩尔%至约 90 摩尔%，更优选为约 20 摩尔%至约 80 摩尔%，最优选为约 30 摩尔%至约 70

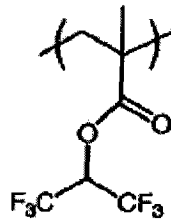
摩尔%。

[0025] 含有氟烷基基团的第三单体的具体实例为：

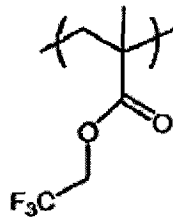
[0026]



HFIPA ,

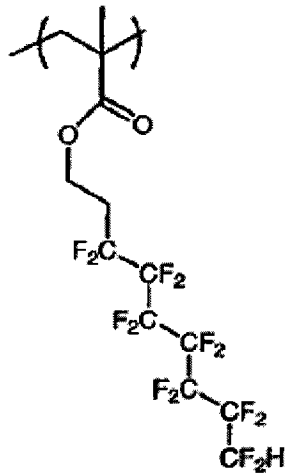


HFIPMA ,

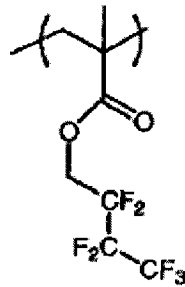


3FMA ,

[0027]



F14NonylMA , 和

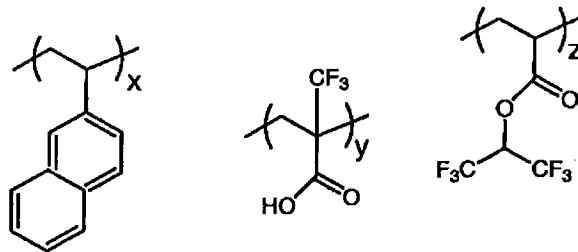


F7BuMA 。

[0028] 在一个实例中,根据本发明的实施方式的聚合物基本由具有一种如下单体的三元共聚物组成,该单体选自上文所述的三种单体(第一单体、第二单体和第三单体)中的每一个。在一个实例中,根据本发明的实施方式的聚合物基本由如下聚合物组成,该聚合物具有一种选自该三种单体(第一单体、第二单体和第三单体)中的每一个的单体和一种或多种选自该三种单体(第一单体、第二单体和第三单体)中的至少一个的另外且不同的单体。在一个实例中,根据本发明的实施方式的聚合物包含一种选自三种单体(第一单体、第二单体和第三单体)中的每一个的单体和一种或多种另外的单体。

[0029] 在根据本发明的实施方式的聚合物添加物的第一、第二和第三实例中,该聚合物添加物为基本由以下所组成的三元共聚物:

[0030]



[0031] 其中 $x : y : z = 5$ 至 80 摩尔% : 5 至 80 摩尔% : 10 至 90 摩尔%, 且 $x+y+z$ 不超过 100 摩尔%, 如以下所例证:

[0032] 聚合物 1 : $x = 30$ 摩尔%, $y = 30$ 摩尔%, 且 $z = 40$ 摩尔% ;

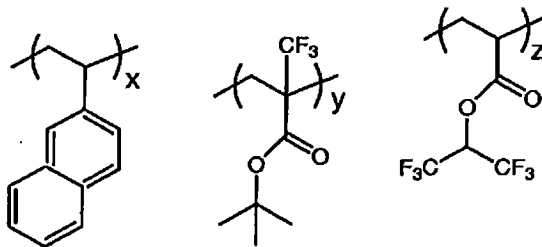
[0033] 聚合物 2 : $x = 30$ 摩尔%, $y = 40$ 摩尔%, 且 $z = 30$ 摩尔%; 和

[0034] 聚合物 3 : $x = 30$ 摩尔%, $y = 50$ 摩尔%, 且 $z = 20$ 摩尔%。

[0035] 聚合物 1、2 和 3 的单体 (y) 包括碱溶性基团和氟烷基基团两者。

[0036] 在根据本发明的实施方式的聚合物添加物的第四实例中, 该聚合物添加物为基本由以下所组成的三元共聚物:

[0037]



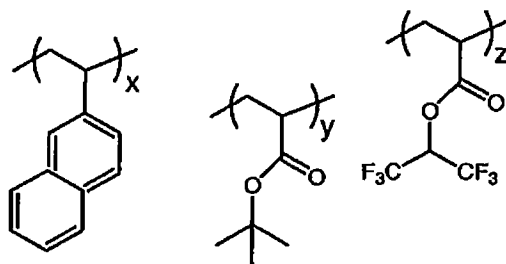
[0038] 其中 $x : y : z = 5$ 至 80 摩尔% : 5 至 80 摩尔% : 10 至 90 摩尔%, 且 $x+y+z$ 不超过 100 摩尔%, 如以下所例证:

[0039] 聚合物 4 : $x = 30$ 摩尔%, $y = 30$ 摩尔%, 且 $z = 40$ 摩尔%。

[0040] 第四聚合物的单体 (y) 包括酸不稳定性保护的碱溶性基团和氟烷基基团两者。

[0041] 在根据本发明的实施方式的聚合物添加物的第五实例中, 该聚合物添加物为基本由以下所组成的三元共聚物:

[0042]



[0043] 其中 $x : y : z = 5$ 至 80 摩尔% : 5 至 80 摩尔% : 10 至 90 摩尔%, 且 $x+y+z$ 不超过 100 摩尔%, 如以下所例证:

[0044] 聚合物 5 : $x = 30$ 摩尔%, $y = 40$ 摩尔%, 且 $z = 30$ 摩尔%。

[0045] 聚合物 5 的单体 (y) 包括酸不稳定性保护的碱溶性基团, 其不含氟原子。

[0046] 本发明的聚合物添加物优选具有至少约 1000 的重均分子量, 更优选约 1500 至约 50000 的重均分子量, 再优选约 3000 至约 10000 的重均分子量。本发明的聚合物添加物可使用市售和 / 或容易合成的单体通过常规聚合技术制成。若需要, 可使用本发明的不同聚合物添加物的混合物或该聚合物添加物可含有其它聚合物组分。然而, 通常, 本发明的聚合物添加物优选基本由本发明的聚合物组成。应了解, 在上述实例中, “x”、“y”和“z”单体以不特定的次序散布在该聚合物的主链上。

[0047] 聚合物添加物制剂包括溶于浇铸溶剂中的根据本发明的实施方式的聚合物添加物聚合物。在一个实例中, 该聚合物添加物制剂含有约 5 重量%至约 30 重量%的聚合物添加物。在一个实例中, 该浇铸溶剂为丙二醇单甲醚醋酸酯 (PGMEA)。用于聚合物添加物制剂的合适浇铸溶剂包括但不限于 PGMEA、醚、二醇醚、芳族烃、酮、酯、丙二醇单甲醚醋酸酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、环己酮及其组合。

[0048] 自形成的 TARC 光致抗蚀剂制剂为根据本发明的实施方式的聚合物添加物与光致抗蚀剂制剂的混合物,该混合物优选含有约 3 重量%至约 30 重量%的聚合物添加物,更优选约 5 重量%至约 25 重量%的聚合物添加物,再优选约 7 重量%至约 20 重量%的聚合物添加物与浇铸溶剂(例如 PGMEA)。在一个实例中,该自形成的 TARC 光致抗蚀剂制剂的光致抗蚀剂制剂为正性光致抗蚀剂制剂。正性光致抗蚀剂制剂包括至少一种聚合物、至少一种光酸产生剂(PAG)和一种或多种浇铸溶剂(例如 PGMEA),该聚合物直至与在该 PAG 暴露于光化辐射时由该 PAG 产生的酸反应才可溶于碱性水溶液中。用于自形成的 TARC 光致抗蚀剂制剂的合适的浇铸溶剂包括但不限于 PGMEA、醚、二醇醚、芳族烃、酮、酯、丙二醇单甲醚醋酸酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、环己酮及其组合。

[0049] 图 1 为图示根据本发明的实施方式的光刻成像层的截面图。在图 1 中,成像层 100X(其中 X 表示 A、B 或 C)形成于基板(未示出)上的材料 110 的顶表面 105 上。成像层 100X 包含任选的 BARC 层 115,其在材料 110 的顶表面 105 上;光致抗蚀剂层 120,其在 BARC 115 的顶表面 125 上(若存在,否则在材料 110 的顶表面 105 上);和 TARC 130Y(其中 Y 表示 A、B 或 C),其在光致抗蚀剂层 120 上。BARC 115 通过旋转涂覆 BARC 制剂(例如,在浇铸溶剂中的 BARC 聚合物)形成。光致抗蚀剂层 120 和 TARC 130Y 通过旋转涂覆含有一种或多种本发明的聚合物添加物的光致抗蚀剂制剂形成(在形成 BARC 115 之后)。可执行任选的涂覆后烘焙(高于约 25°C)以逐出光致抗蚀剂浇铸溶剂。TARC 130Y 通过在旋转涂覆过程期间和/或之后从光致抗蚀剂分离出的聚合物添加物自形成。图 2A 至图 2C 示出了并且在下文描述了在光致抗蚀剂层 120 和 TARC 130Y 中可能存在的数种材料分布。图 2A 至图 2C 为图 1 的放大截面图。

[0050] 在第一实例中,在图 2A 中,TARC 130A 和光致抗蚀剂层 120 通过明显界面 135 分开。在光致抗蚀剂层 120 中基本没有聚合物添加物且在 TARC 130A 中基本没有光致抗蚀剂聚合物。TARC 130A 具有厚度 T1。在一个实例中,当 TARC 具有低吸收时,T1 为将用以曝光光致抗蚀剂层 120 的光化辐射的波长的约 $1/4n_{\text{TARC}}$,其中 n_{TARC} 为 TARC 的折射率的实数部分。对于吸收 TARC 而言,T1 小于将用以曝光光致抗蚀剂层 120 的光化辐射的波长的 $1/4n_{\text{TARC}}$ 。在一个实例中,T1 不大于约 45nm 且优选不大于约 30nm。T1 值通过添加至光致抗蚀剂制剂中的聚合物添加物的量来控制。在一个实例中,在约 193nm 下,该聚合物添加物的折射率小于约 1.53。

[0051] 在第二实例中,在图 2B 中,TARC 130B 与光致抗蚀剂层 120 通过明显界面 135 分开。在光致抗蚀剂层 120 中基本没有聚合物添加物,然而,在 TARC 130B 中存在光致抗蚀剂聚合物。自界面 135 至 TARC 130B 的顶表面 137,TARC 130B 中的聚合物添加物浓度增加且光致抗蚀剂聚合物浓度降低。自 TARC 130B 的界面顶表面 137 至界面 135,TARC 130B 中的聚合物添加物浓度降低且光致抗蚀剂聚合物浓度增加。TARC 130B 具有厚度 T2。在一个实例中,T2 不大于约 45nm 且优选不大于约 30nm。T2 值通过添加至光致抗蚀剂制剂中的聚合物添加物的量来控制。在一个实例中,在约 193nm 下,该聚合物添加物的折射率小于约 1.53。

[0052] 在第三实例中,在图 2C 中,TARC 130C 和光致抗蚀剂层 120 通过渐变界面层 135A 分开。在光致抗蚀剂层 120 中基本没有聚合物添加物,且在 TARC 130C 中基本没有光致抗蚀剂聚合物,然而,界面层 135A 包括光致抗蚀剂聚合物和聚合物添加物两者。TARC 130C 具

有厚度 T3。在一个实例中, T3 不大于约 45nm 且优选不大于约 30nm。T3 值通过添加至光致抗蚀剂制剂中的聚合物添加物的量来控制。在一个实例中, 在约 193nm 下, 该聚合物添加物的折射率小于约 1.53。

[0053] 在另外的实例中, 图 2A、图 2B 和图 2C 的光致抗蚀剂层 120 可包括小于约 30 重量% 的聚合物添加物。在另外的实例中, 图 2A、图 2B 和图 2C 各自的光致抗蚀剂层 TARC 130A、130B 和 130C 可包括小于约 50 重量% 的光致抗蚀剂组分。在另一实例中, 仅存在单个渐变聚合物添加物 / 光致抗蚀剂层, 该渐变聚合物添加物 / 光致抗蚀剂层由聚合物添加物和光致抗蚀剂组分形成, 自 BARC 的顶表面至聚合物添加物 / 光致抗蚀剂层的顶表面, 聚合物添加物浓度增加且光致抗蚀剂组分浓度降低, 且自聚合物添加物 / 光致抗蚀剂层的顶表面至 BARC 的顶表面, 聚合物添加物浓度降低且光致抗蚀剂层组分浓度增加。

[0054] 图 3 至图 5 为图示根据本发明的实施方式的成像的截面图。在图 3 中, 成像层 100X 通过使光化辐射 140 (例如具有约 193nm 的波长的光) 穿过光掩模 150 的透明区 145 但以该光掩模的不透明区 155 阻挡来以图案化方式曝光。该曝光可在常规光刻工具中或在浸润式光刻工具中进行。在常规光刻工具中, TARC 130Y 的曝光表面与空气或另外的气体接触。在浸润式光刻工具中, TARC 130Y 的曝光表面与水或另外的液体接触。在常规光刻中, 需要 TARC 130Y 的折射率尽可能接近 1。在浸润式光刻中, 需要 TARC 130Y 的折射率尽可能接近 1.44 (水作为浸润液体)。在浸润式光刻中, TARC 130Y 应不溶于浸润流体。光化辐射攻击成像层 100X 在光致抗蚀剂 160 中形成潜影 (即, 辐射曝光区)。在一个实例中, 光化辐射使 PAG 产生酸, 其使得光致抗蚀剂聚合物可溶于包含碱性水溶液的显影液 (例如, 含水四甲基氢氧化铵 (TMAH)) 中。在一个实例中, 光化辐射使得 PAG 变得对热敏感且曝光后烘焙使得 PAG 产生酸, 其使得光致抗蚀剂聚合物可溶于碱性水溶液中。

[0055] 在图 4 中, 显影后, 在光致抗蚀剂层 120 中形成开口 165。注意, TARC 130Y (参见图 3) 已通过显影剂移除, 但 BARC 115 未由该显影剂移除。此时, 可执行示例性离子植入方法以在材料 110 中形成图案化特征结构, 且随后移除剩余的光致抗蚀剂 120 和 BARC 115, 终止处理。

[0056] 或者, 如上所述和如图 4 所图示的显影之后, 在图 5 中, 已执行示例性蚀刻方法 (例如, 反应性离子蚀刻) 以在材料 110 中形成槽沟 170 (即, 图案化的特征结构)。在 BARC 155 未受光致抗蚀剂 120 保护之处, 蚀刻移除 BARC 115。有利的是不移除 BARC 115, 以便控制槽沟 170 的尺寸。随后, 移除剩余的光致抗蚀剂 120 和 BARC 115。

[0057] 通过下文的实施例来进步描述本发明。本发明不限于该实施例的特定细节。在各实施例中括号中的数字 (例如, 40/30/40) 以 x、y 和 z 的次序表示所指单体各自在聚合物中的摩尔%。应了解, 希望给定聚合物分子内的单体没有特定顺序且在任何给定聚合物分子内的单体的顺序以及各类型单体的精确数量可以改变。因此给定的摩尔% 为样品中所有聚合物分子的平均值。

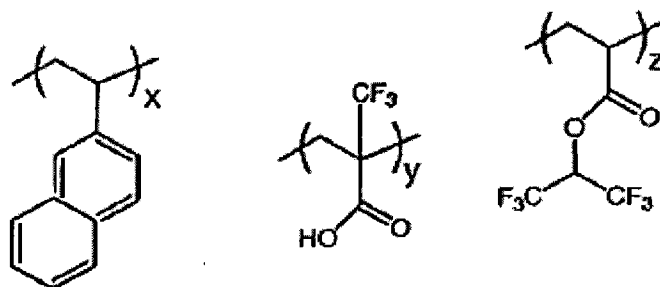
[0058] 实施例 1

[0059] 2-乙炔基萘、2-(三氟甲基)丙烯酸和丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟异丙酯的聚合物 (VN/TFMAA/HFIPA (30/30/40)) 的合成

[0060] 向装备有冷凝器、温度计、氩进口和磁性搅拌棒的圆底烧瓶中添加以下物质: 2-乙炔基萘 (VN) 单体 (1.388g, 0.009 摩尔)、2-(三氟甲基)丙烯酸单体 (TFMAA) (1.261g,

0.009 摩尔)、丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟异丙酯 (HFIPA) (2.665g, 0.012 摩尔)、2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 引发剂 (0.295g, 单体总摩尔数的 6%) 和约 18g 四氢呋喃 (THF)。将反应混合物在室温下搅拌且在开启加热套之前用氩 (Ar) 流鼓泡 45 分钟。反应在 Ar 惰性气氛下在 72°C 下进行过夜。随后, 将反应溶液冷却至室温且使其在去离子 (DI) 水中沉淀。将聚合物再溶于丙酮中且使其在去离子水中再沉淀。将固体收集且在真空烘箱中在 60°C 下干燥过夜。通过凝胶渗透层析法 (GPC) 测定分子量 (Mw) 为 8.2K。将合成的聚合物溶于 PGMEA 中以获得 3 重量%的固体的溶液。将该聚合物溶液旋转涂布于在加热板上在 90°C 下烘焙 60 秒的硅晶片上, 随后用 J. A. Woollam Co. Inc. 公司生产的 VB-250VASE 椭圆偏光计来测量 n 和 k 值。对于约 193nm 辐射, 所测量的薄膜的光学性质显示折射率 (n) 为 1.322 且消光系数 (k) 为 0.134。

[0061]



VN/TFMAA/HFIPA(x=30, y=30, z=40)

[0062] 实施例 2 和实施例 3

[0063] 具有不同单体摩尔比的 2-乙烯基萘、2-(三氟甲基)丙烯酸和丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟异丙酯的聚合物 (VN/TFMAA/HFIPA(30/40/30)) 和 (VN/TFMAA/HFIPA(30/50/20)) 的合成

[0064] 实施例 2 和实施例 3 的聚合物使用与实施例 1 相同的单体, 但使用不同的单体比例且用与实施例 1 中所述程序相同的程序来合成。反应中所用的单体的量显示在下表中:

[0065]

聚合物	VN	TFMAA	HFIPMA	Mw
VN/TFMAA/HFIPA (30/40/30)	1.388 g (0.009 摩尔)	1.681 g (0.012 摩尔)	1.999 g (0.009 摩尔)	6.2K
VN/TFMAA/HFIPA (30/50/20)	1.388 g (0.009 摩尔)	2.109 g (0.015 摩尔)	1.333 g (0.006 摩尔)	3.6K

[0066]

[0067] 将合成的聚合物溶于 PGMEA 中以获得 8.5 重量%的固体的溶液。将该聚合物溶液旋转涂布于在加热板上在 100°C 下烘焙 60 秒的硅晶片上。在约 193nm 辐射下所测量的薄膜的光学性质显示在下表中。

[0068]

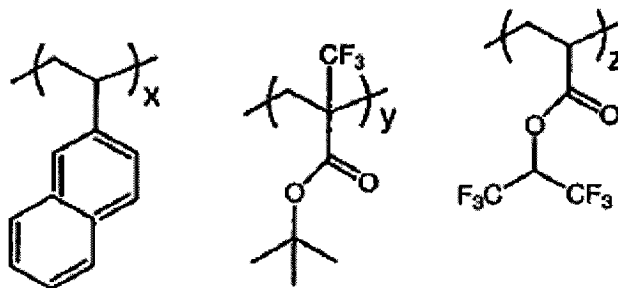
样品	聚合物组成	n, 在 193nm 下	k, 在 193nm 下
1	VN/TFMAA/HFIPA (30/40/30)	1.342	0.137
2	VN/TFMAA/HFIPA (30/50/20)	1.399	0.114

[0069] 实施例 4

[0070] 2-乙炔基萘、丙烯酸叔丁基-2-(三氟甲基)酯和丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟异丙酯的聚合物 (VN/TFtBuMA/HFIPA (30/40/30)) 的合成

[0071] 向装备有冷凝器、温度计、氩进口和磁性搅拌棒的圆底烧瓶中添加以下物质:VN 单体 (1.39g, 0.009 摩尔)、丙烯酸叔丁基-2-(三氟甲基)酯单体 (TFtBuMA) (2.35g, 0.012 摩尔)、HFIPA (2.0g, 0.009 摩尔)、AIBN (0.344g, 单体总摩尔数的 7%) 和约 20g THF。将反应混合物在室温下搅拌且在开启加热套之前用 Ar 流鼓泡 45 分钟。反应在 Ar 惰性气氛下在 72°C 下进行过夜。随后将反应溶液冷却至室温且使其在 DI 水中沉淀。将聚合物再溶于丙酮中且使其在 DI 水中再沉淀。将固体收集且于真空烘箱中在 60°C 下干燥过夜。GPC 测定分子量 (M_w) 为 3.7K。将合成的聚合物溶于 PGMEA 中以获得 8.5 重量%的固体的溶液。将该聚合物溶液旋转涂布于在加热板上在 100°C 下烘焙 60 秒的硅晶片上,随后用 J. A. Woollam Co. Inc. 公司生产的 VB-250VASE 椭圆偏光计来测量 n 和 k 值。对于约 193nm 辐射,所测量的薄膜的光学性质显示 n 值为 1.406 且 k 值为 0.0986。

[0072]



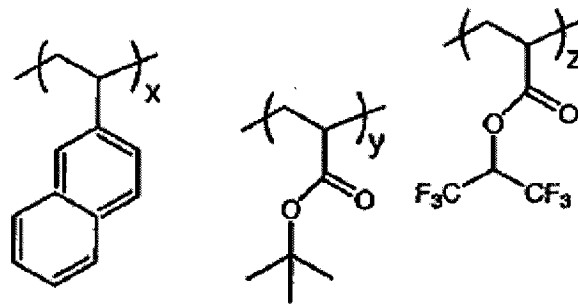
(VN/TFtBMA/HFIPA)(x=30/y=40/z=30)

[0073] 实施例 5

[0074] 2-乙炔基萘、丙烯酸叔丁酯和丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟异丙酯的聚合物 (VN/tBuA/HFIPA (30/40/30)) 的合成

[0075] 合成程序与实施例 1 相同,不同之处在于单体、引发剂和溶剂的量为:VN (1.39g, 0.009 摩尔)、丙烯酸叔丁酯单体 (tBuA) (1.54g, 0.012 摩尔)、HFIPA (2.0g, 0.009 摩尔)、AIBN (0.295g, 单体总摩尔数的 6%) 和约 18g THF。GPC 测定分子量 (M_w) 为 8.3K。对于约 193nm 辐射,所测量的薄膜的光学性质显示 n 值为 1.418 且 k 值为 0.0873。

[0076]



VN/tBuA/HFIPMA(x=30/y=40/z=30)

[0077] 实施例 6

[0078] 对于将 2-乙烯基萘、2-(三氟甲基)丙烯酸和丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟异丙酯的聚合物(VN/TFMAA/HFIPA(30/30/40))添加至商业光致抗蚀剂中配制的新光致抗蚀剂的次级离子质谱(SIMS)研究

[0079] 将实施例 1 合成的聚合物 VN/TFMAA/HFIPA(30/30/40) 与市售植入抗蚀剂 EPIC 2520(来自 Rhom and Haas Inc.) 混合。新配制的 TARC 原位抗蚀剂(EPIC-VN/TFMAA/HFIPA(30/30/40)) 含有占所配制的抗蚀剂溶液的总固含量的 9 重量%的聚合物 VN/TFMAA/HFIPA(30/30/40) 和 91 重量%的 EPIC 2520。将包括该聚合物、EPIC 2520 和 EPIC-VN/TFMAA/HFIPA(30/30/40) 的三个样品旋转涂布于一英寸的硅晶片上且随后用静态 SIMS 分析。具有约 2-4nm 的标称探针深度的静态 SIMS 分析指示混合物 EPIC-VN/TFMAA/HFIPA(30/30/40) 的聚合物 VN/TFMAA/HFIPA(30/30/40) 组分形成明显的顶层。可由多种质量片段的相对强度推断分离程度,该质量片段是该混合物的各个组分的特征。虽然并不试图进行顶层的组分的准确摩尔分数测定,但很显然在表面附近的抗蚀剂组合物中大量富集大于 90%的聚合物 VN/TFMAA/HFIPA(30/30/40) 组分。

[0080] 实施例 7

[0081] 对于将聚合物 VN/TFMAA/HFIPA(30/40/30) 添加至商业抗蚀剂中配制的新抗蚀剂的光刻评估

[0082] 将实施例 2 合成的聚合物 VN/TFMAA/HFIPA(30/40/30) 与市售植入抗蚀剂 EPIC 2520(来自 Rhom and Haas Inc.) 混合。新配制的混合物(EPIC-VN/TFMAA/HFIPA(30/40/30)) 含有占所配制抗蚀剂溶液的总固含量的 10 重量%的聚合物 VN/TFMAA/HFIPA(30/40/30) 和 90 重量%的 EPIC 2520。将 EPIC-VN/TFMAA/HFIPA(30/40/30) 制剂旋转涂布于 12" 硅晶片上,在涂布之前将该硅晶片用 HMDS 预处理(45 秒,120 °C)。将 EPIC-VN/TFMAA/HFIPA(30/40/30) 层于 115 °C 下涂覆后烘焙 60 秒且暴露于 ASML 步进器上的 193nm 波长的光(0.85NA,0.85 外部 σ 0.6, 内部 σ 环状照明)。随后将该晶片在 120 °C 下曝光后烘焙 60 秒。该晶片使用单浸入式显影方法用 0.263N TMAH 显影剂(Moses Lake's AD-10) 显影 30 秒。观察到 125nm 半间距的良好分辨率,具有明显高于 EPIC 2520(约 20mj) 的剂量(56.5mj)。与仅有 EPIC 的光致抗蚀剂制剂相比,观察到 EPIC-VN/TFMAA/HFIPA 光致抗蚀剂制剂具有较高剂量是由于添加了将吸收光能的 VN/TFMAA/HFIP。例如,可通过增加光致抗蚀剂制剂中 PAG 的量增加 EPIC-VN/TFMAA/HFIPA 光致抗蚀剂制剂的敏感性。

[0083] 因此,本发明的实施方式提供形成抗反射涂层的方法,其需要比常规方法少的设备和时间。

[0084] 上文给出了本发明的实施方式的描述以便了解本发明。应了解,本发明不限于本文所描述的具体实施方式,而是能够存在对于本领域技术人员而言显然的而不脱离本发明的范围的各种修改、重排和替换。

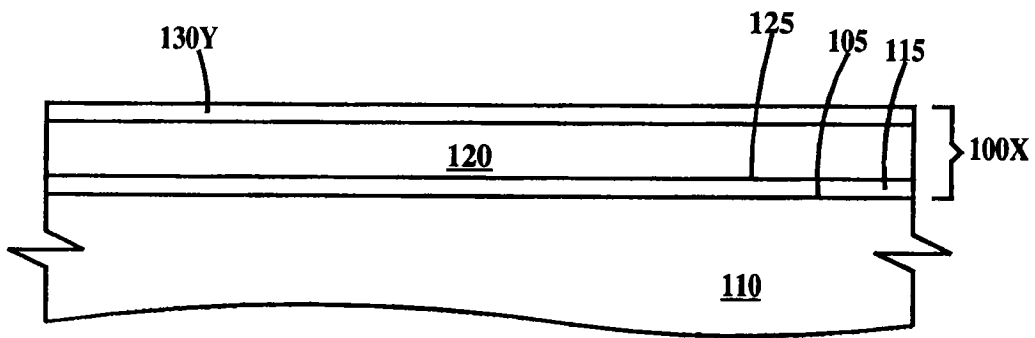


图 1

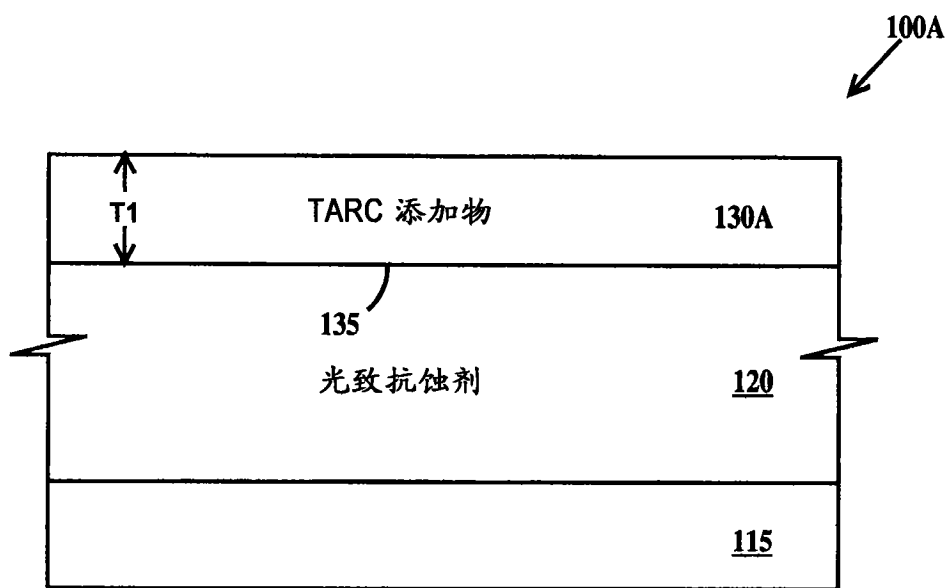


图 2A

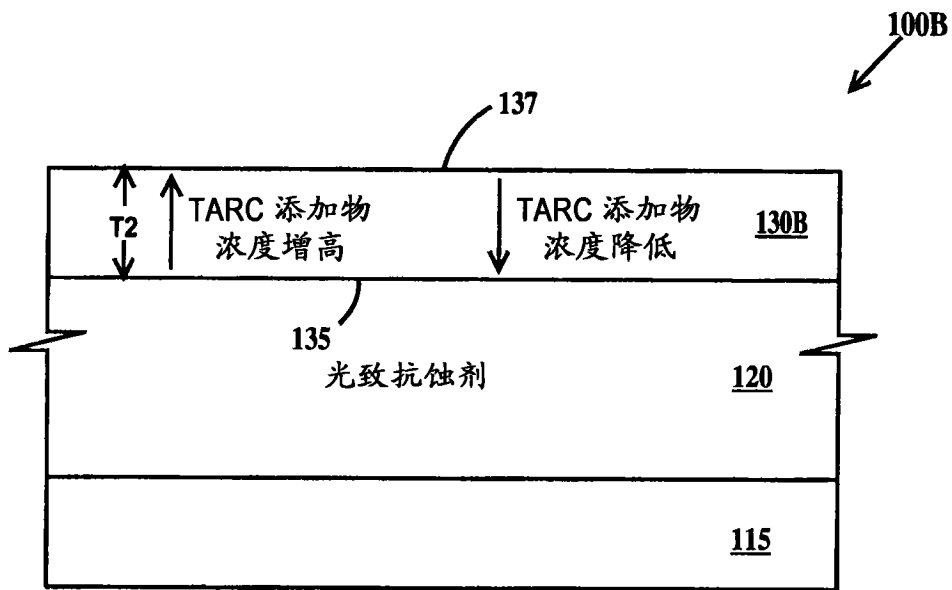


图 2B

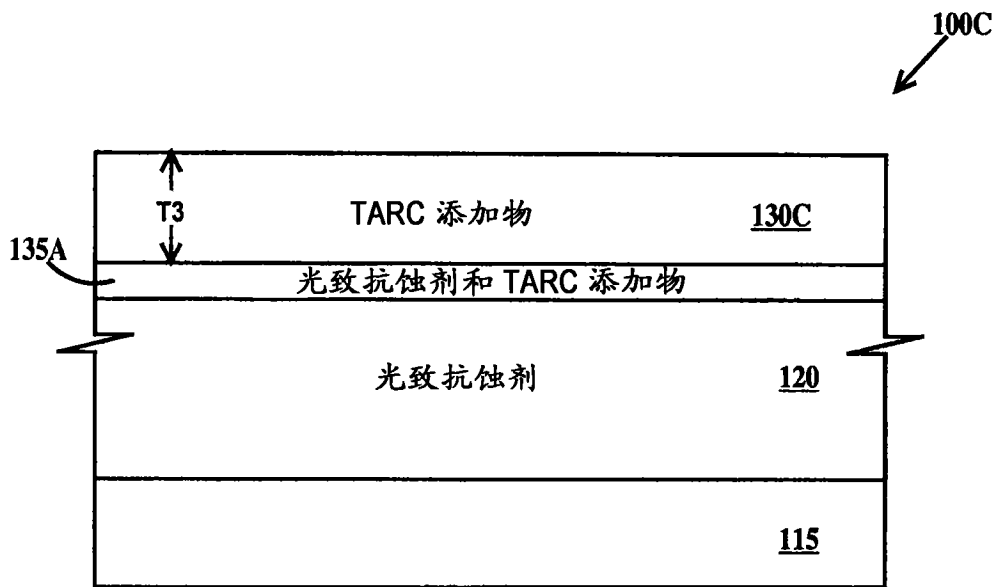


图 2C

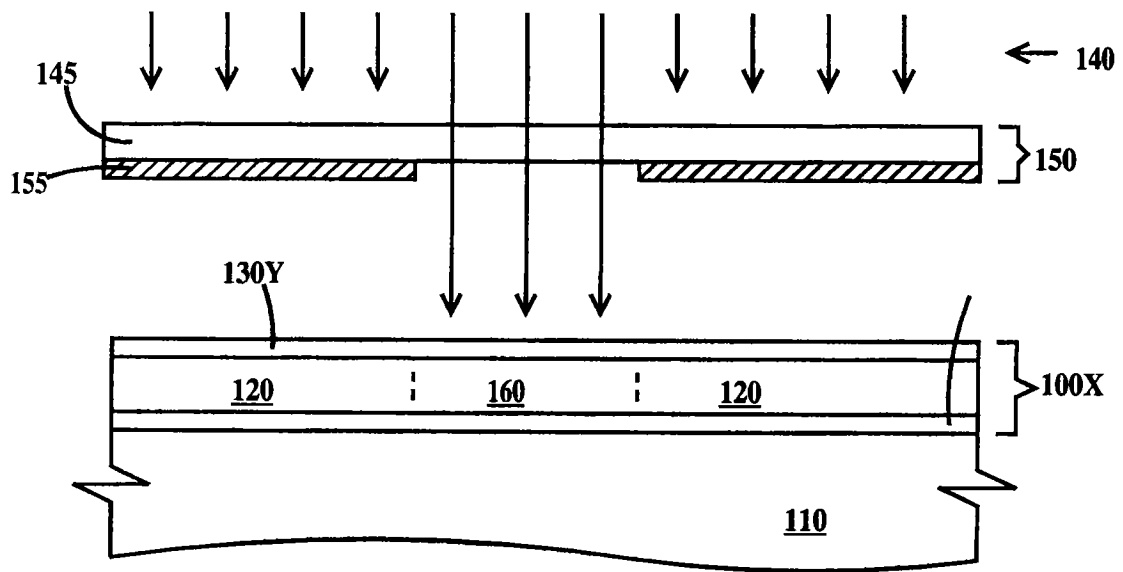


图 3

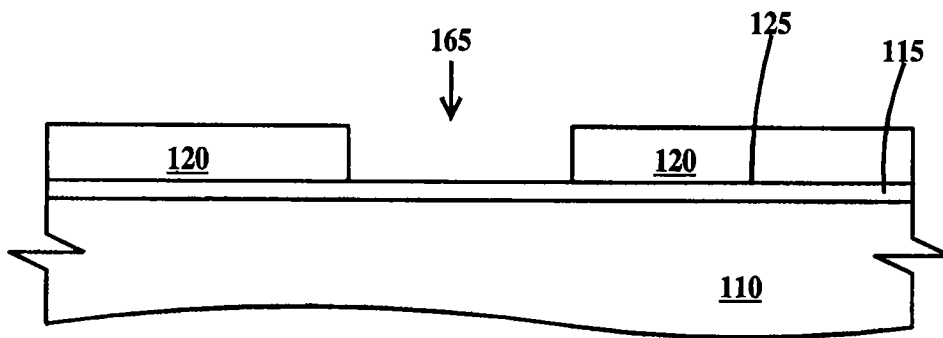


图 4

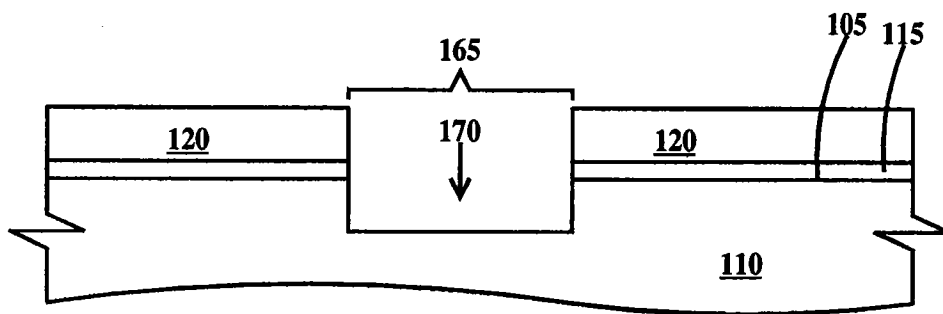


图 5