



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1827659 B

(45) 授权公告日 2011.06.01

(21) 申请号 200610058606.6

CN 1512990 A, 2004.07.14, 全文.

(22) 申请日 2006.03.02

CN 1289069 A, 2001.03.28, 全文.

(30) 优先权数据

审查员 邓爱民

10-2005-0017291 2005.03.02 KR

(73) 专利权人 株式会社东进世美肯

地址 韩国仁川广域市

(72) 发明人 金相廷 金德倍 金宰贤

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶

(51) Int. Cl.

C08F 20/26 (2006.01)

G03F 7/11 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6498226 B2, 2004.12.24, 全文.

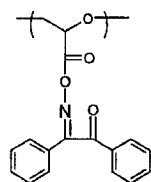
权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

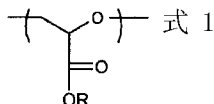
用于形成抗反射涂层的聚合物

(57) 摘要

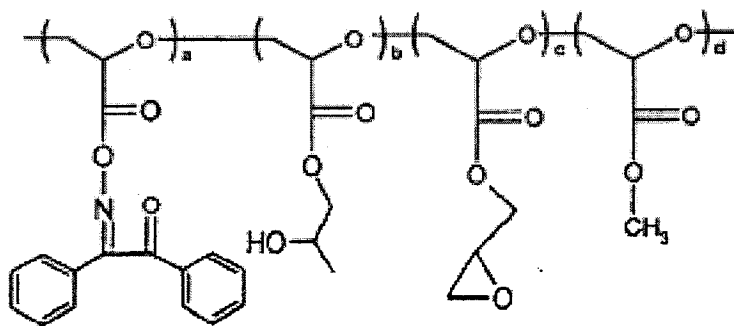
本发明公开了用于形成有机抗反射涂层的聚合物以及包含该聚合物的组合物,其中该有机抗反射涂层位于蚀刻层和光刻胶层之间,并且在光刻过程中吸收照射光。该用于形成有机抗反射涂层的聚合物具有如式 1 和通式 2 所示的重复单元,其中 R 为取代的或未取代的 C₁-C₅烷基。



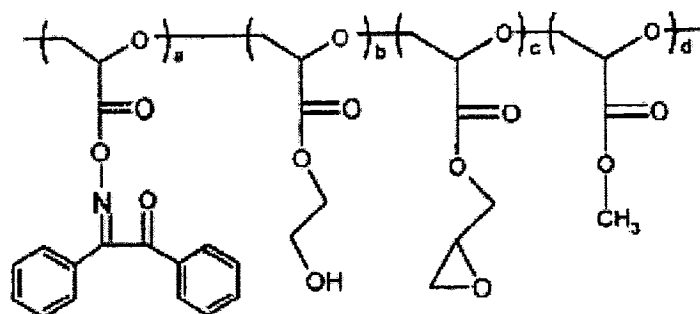
通式 2



1. 用于形成有机抗反射涂层的聚合物,其中所述聚合物如以下通式 3 或通式 4 所示,
[通式 3]



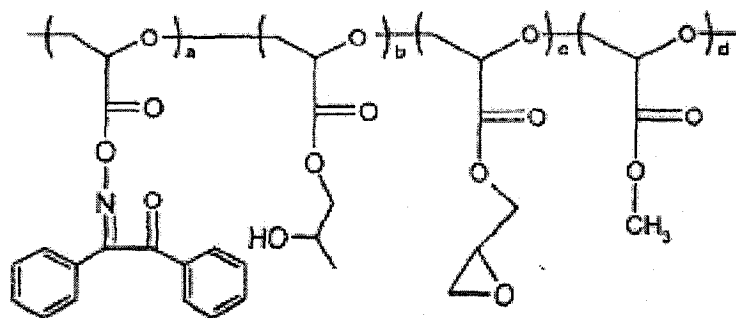
[通式 4]



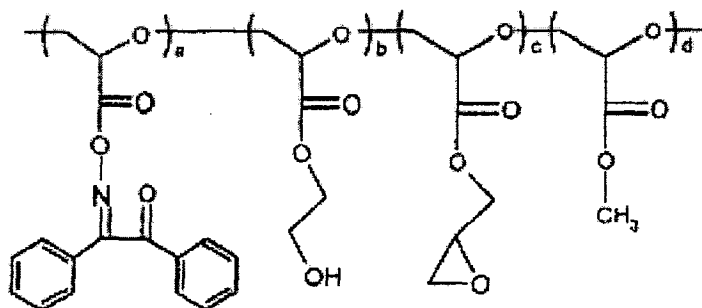
其中, a, b, c 和 d 为各重复单元占所述聚合物的总重复单元的摩尔分数,且 a : b : c : d 的比为 5-80% : 5-80% : 5-80% : 5-80%,且所述聚合物的重均分子量为 5,000-50,000。

2. 用于形成有机抗反射涂层的组合物,包括:
如以下通式 3 或通式 4 所示的聚合物;
光吸收剂;和
溶剂,

[通式 3]



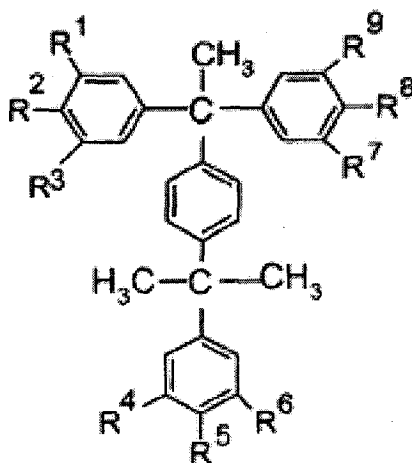
[通式 4]



其中, a, b, c 和 d 为各重复单元占所述聚合物的总重复单元的摩尔分数, 且 a : b : c : d 的比为 5-80% : 5-80% : 5-80% : 5-80%, 且所述聚合物的重均分子量为 5,000-50,000,

所述光吸收剂是以下通式 7 所示的化合物,

[通式 7]



其中, R^1 到 R^9 独立地为氢、羟基、卤素、硝基、氨基、具有或没有羟基的 C_1-C_8 烷基、具有或没有羰基的 C_1-C_8 烷氧基、苯基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_5-C_{10} 芳基-烷基、 C_5-C_{10} 烷基-芳基, 且 R^1 到 R^9 中至少一个不为氢,

所述聚合物的量为 0.1-30% 重量比, 所述光吸收剂的量为 0.1-30% 重量比, 且所述溶剂的量为 40-99.8% 重量比。

3. 如权利要求 2 所述的用于形成所述有机抗反射涂层的组合物, 其中所述溶剂选自丁内酯、环戊酮、环己酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃甲醇、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙酸乙酯及其混合物。

4. 用于形成半导体元件图案的方法, 包括如下步骤:

将用于形成有机抗反射涂层的组合物应用到蚀刻层上, 所述组合物包括如以下通式 3 或通式 4 所示的聚合物、光吸收剂, 以及溶剂;

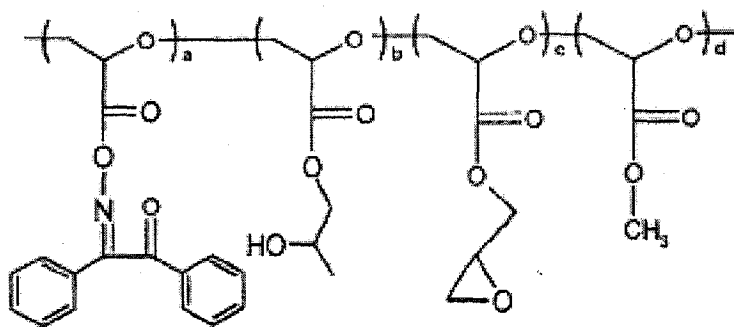
通过使应用到所述蚀刻层上的所述组合物硬化来形成所述有机抗反射涂层;

通过将光刻胶组合物应用到所述有机抗反射涂层上形成光刻胶层, 将所述光刻胶层暴露于预定图案的照射光, 并显影所述曝光后的光刻胶层来形成光刻胶图案; 以及

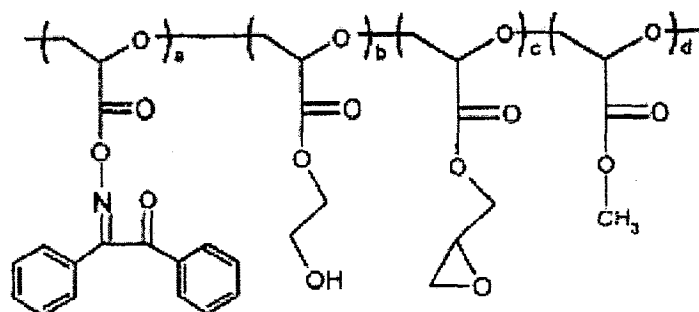
以所形成的光刻胶图案作为掩模, 蚀刻所述有机抗反射涂层和所述蚀刻层形成蚀刻图

案,

[通式 3]



[通式 4]



其中, a, b, c 和 d 为各重复单元占所述聚合物的总重复单元的摩尔分数, 且 a : b : c : d 的比为 5-80% : 5-80% : 5-80% : 5-80%, 且所述聚合物的重均分子量为 5,000-50,000。

用于形成抗反射涂层的聚合物

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及用于形成抗反射 (anti-reflective) 涂层的聚合物,更特别地涉及用于形成有机抗反射涂层的聚合物和包含该聚合物的组合物,该有机抗反射涂层位于蚀刻层和光刻胶层之间,并在光刻过程中吸收照射光。

[0003] 发明背景

[0004] 一般而言,光刻法包含如下步骤:通过旋涂或辊涂将光刻胶组合物应用到诸如晶片、玻璃、陶瓷及金属等底物上,通过加热和干燥所应用的光致抗蚀剂组合物形成光刻胶层,通过将该光刻胶层暴露于预定图案的照射光形成光刻胶图案,可任意加热,以及将该曝光的光刻胶层显影,以所形成的光刻胶图案作为掩模,通过对所述底物进行蚀刻,形成半导体元件图案。该光刻法广泛地用于诸如 IC(集成电路)的半导体、LCD(液晶显示器)的生产和摄影等等。

[0005] 由于对高度集成的半导体设备的日益增长的需求,使用照射光波长为 193nm(该波长小于 KrF 准分子激光器的波长 248nm) 的 ArF 准分子激光器作为光源用于提高光刻胶图案的分辨率。另外, F₂(157nm) 准分子激光器、EUV(远紫外线), VUV(真空紫外线), 电子束 (E-beam), X 射线 (X-beam), 离子束等已被研究和开发作为光刻法的光源。但是,因为所述的照射光的波长较短,所以在所述的曝光过程中从所述半导体底物的蚀刻层中反射的光的光干涉增加。另外,因为截槽 (undercutting)、开槽 (notching) 等,所述光刻胶图案轮廓和厚度的均匀性劣化。为了解决这些问题,通常在所述刻蚀层和所述光刻胶层之间形成底部抗反射涂 (BARC) 层来吸收照射光。所述抗反射涂层可分为由钛、二氧化钛、氮化钛、氧化铬、碳、非晶硅等等制成的无机抗反射涂层和由聚合物制成的有机抗反射涂层,该聚合物依赖于用于形成所述抗反射涂层的材料。与所述无机层相比,所述有机抗反射涂层通常不需要复杂和昂贵的设备来形成该层,这些设备例如真空沉积设备、化学气相沉积 (CVD) 装置和溅射装置等等,并且对放射性光具有高吸收性,且通常不溶于光刻胶溶剂。而且在涂布、加热及干燥所述光刻胶层的过程中,其小物质不会从所述抗反射涂层扩散到光刻胶层中,并且所述有机抗反射涂层在光刻过程的干蚀刻过程中具有良好的蚀刻速率。但是到目前为止,用于形成所述有机抗反射涂层的常规组合物的特性如照射光吸收性等方面尚不令人满意。

发明内容

[0006] 因此,本发明的目的是提供聚合物,其对光刻过程中从蚀刻层反射的光具有高吸收性,容易形成有机抗反射涂层,并提高了蚀刻速率和对底物的粘附性。

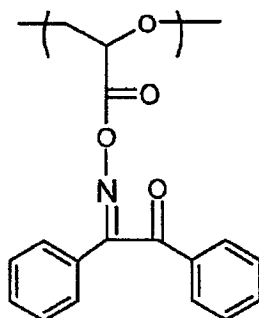
[0007] 本发明的另一目的是提供用于形成有机抗反射涂层的组合物,其由于光刻胶溶剂导致的厚度损失较低、在干蚀刻过程中具有良好的蚀刻速率、并具有良好的收缩稳定性和良好的涂布均匀性。

[0008] 本发明的另一目的是提供用于形成半导体元件图案的方法,其通过应用用于形成有机抗反射涂层的组合物来实现。

[0009] 为了实现这些目的,本发明提供了用于形成有机抗反射涂层的聚合物,其包含由下式 1 和通式 2 表示的重复单元。

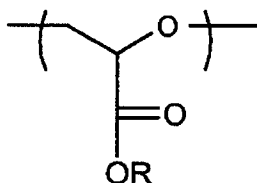
[0010] [式 1]

[0011]



[0012] [通式 2]

[0013]



[0014] 在通式 2 中, R 为取代的或未取代的 C_1-C_5 烷基。

[0015] 本发明也提供包含所述聚合物、光吸收剂和溶剂的组合物。本发明还提供了形成半导体元件图案的方法,其包含如下步骤:将用于形成有机抗反射涂层的组合物应用到蚀刻层上;通过使应用到所述蚀刻层上的组合物硬化(cure)来形成所述有机抗反射涂层;通过将光刻胶组合物应用到该有机抗反射涂层上形成光刻胶层,将该光刻胶层暴露于预定图案的照射光,并显影曝光后的光刻胶层来形成具有预定图案的光刻胶图案;以及以所形成的光刻胶图案为掩模,通过蚀刻该有机抗反射涂层和该蚀刻层来形成蚀刻图案。

[0016] 附图的简要说明

[0017] 图 1 是在本发明的制备实施例 1 中制备的苯偶酰单肟丙烯酸酯氧化物 (benzil monoxime acrylate oxide) 的 NMR 图谱。

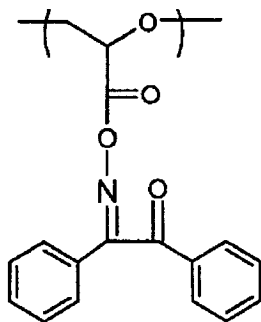
[0018] 发明的详细说明

[0019] 参考以下详细说明可更充分地理解本发明及其诸多优点。

[0020] 本发明用于形成有机抗反射涂层的聚合物包含由以下式 1 和通式 2 表示的重复单元。

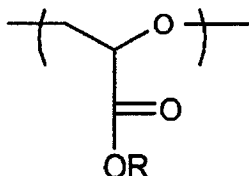
[0021] [式 1]

[0022]



[0023] [通式 2]

[0024]



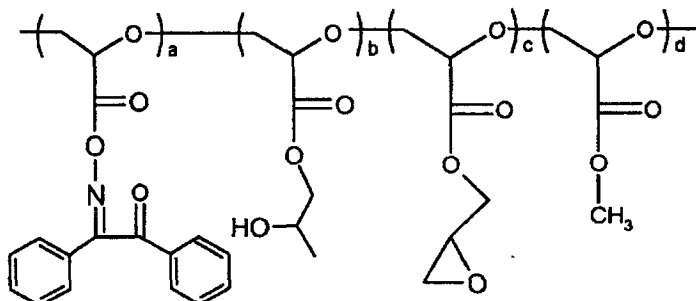
[0025] 在通式 2 中, R 是取代的或未取代的 C_1-C_5 烷基, 优选为甲基、2-羟乙基、2-羟丙基或缩水甘油基。R 上的取代基可以是羟基或环氧基。所述重复单元的占所述聚合物的总重复单元的摩尔比独立地为 0.1-99.9%。

[0026] 所述聚合物作为所述有机抗反射涂层中的基础树脂使用, 并且在其主链中具有环氧乙烷基团。因此, 提高了该有机抗反射涂层的蚀刻速率。另外, 由于其侧链上的苯偶酰单肟 (benzil monoxime) (1,2-二苯乙二酮单肟 1,2-diphenylethanedione monoxime) 基团, 所以对照射光具有高吸收性, 可防止驻波、截槽和开槽的发生。对具有诸如 2-羟乙基和 2-羟丙基的羟基基团或诸如缩水甘油基的环氧基团的情况, 加热所述聚合物会引发交联反应, 并且容易形成所述有机抗反射涂层。另外, 因为 R 为烷基, 所以改进了对底物的粘附性。所述聚合物的重均 (weight-average) 分子量优选为 5,000-50,000。如果该分子量少于 5,000, 则所述有机抗反射涂层可被光刻胶溶剂溶解。如果该分子量大于 50,000, 则该聚合物对溶剂的溶解性可能减少, 且该有机抗反射涂层在干蚀刻过程中的蚀刻速率可能降低。

[0027] 用于形成所述有机抗反射涂层的优选聚合物包括由以下通式 3 和通式 4 表示的聚合物。

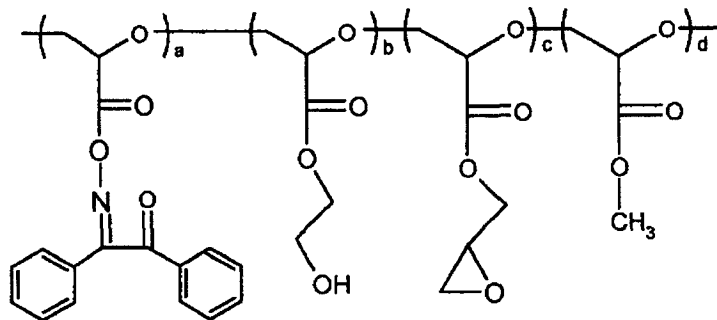
[0028] [通式 3]

[0029]



[0030] [通式 4]

[0031]

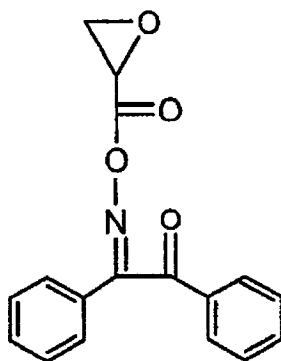


[0032] 在通式 3 和 4 中, a、b、c 和 d 是重复单元占所述聚合物的总重复单元的摩尔分数, 且 a : b : c : d 的比为 0.1-90% : 0.1-90% : 0.1-90% : 0.1-90%, 并优选为 5-80% : 5-80% : 5-80% : 5-80%。

[0033] 本发明的聚合物可由以下步骤制备。例如, 将以下式 5 和通式 6 表示的单体用诸如二氯甲烷的溶剂溶解, 将诸如三氟化硼二乙醚的聚合催化剂加入到该溶液后, 在室温进行该聚合反应。

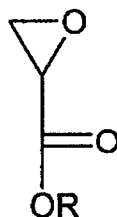
[0034] [式 5]

[0035]



[0036] [通式 6]

[0037]



[0038] 在通式 6 中, R 是取代的或未取代的 C_1-C_5 烷基, 优选为甲基、2-羟乙基、2-羟丙基和缩水甘油基。R 上的取代基可以是羟基或环氧基。

[0039] 在本发明中, 用于形成所述有机抗反射涂层的组合物包括包含式 1 和通式 2 所示的重复单元的聚合物、光吸收剂和溶剂。

[0040] 在该组合物中所述聚合物的量可根据该聚合物的分子量、所述有机抗反射涂层的所需厚度等等变化, 且优选为占所述用于形成有机抗反射涂层的组合物总量的 0.1-30% 重量比。如果该量少于 0.1% 重量比, 则所述有机抗反射涂层的粘附性可能降低。如果该量大于 30% 重量比, 则该聚合物对其溶剂的溶解性可能降低。

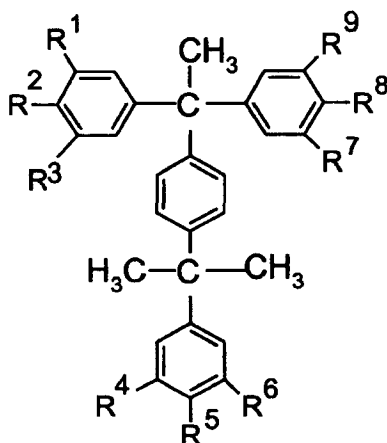
[0041] 本发明用于形成所述有机抗反射涂层的组合物还可包括常规的有机聚合物, 其改善所述组合物的涂布特性, 并可通过加热硬化来增强所述有机抗反射涂层的粘附性。这

类有机聚合物的非限制性的例子包括丙烯酸酯、异丁烯酸、苯乙烯、羟基苯乙烯、氧化烯(oxyalkylene)、甲醛、酰胺、酰亚胺、酯、醚、乙酸乙烯酯、乙烯基甲基醚、乙烯醚顺丁烯二酸酐以及氨基甲酸乙酯的聚合物或共聚物。其它非限制性的例子包括酚醛树脂、环氧树脂、酚醛清漆树脂及其混合物。

[0042] 所述的光吸收剂是在光刻过程中吸收从蚀刻层反射的光,从而阻止在光刻胶图案中可能出现的诸如截槽、开槽的问题。可使用各种常规的光吸收剂作为本发明的光吸收剂。所述光吸收剂的代表性的例子如以下通式 7 所示,其在韩国专利申请第 2004-76011 号中公开,本发明将其全文引入作为参考。

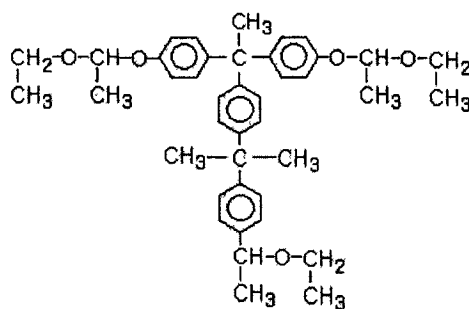
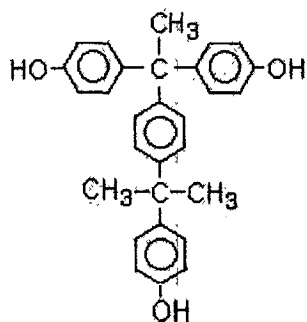
[0043] [通式 7]

[0044]

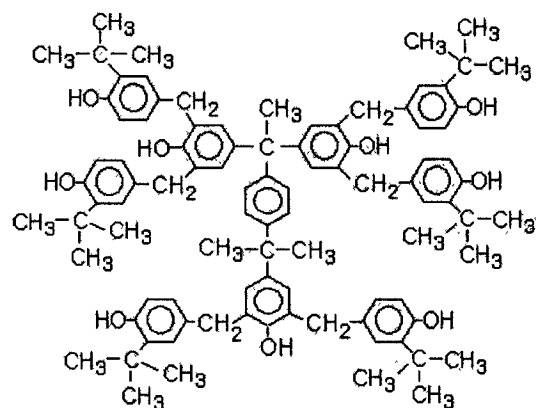
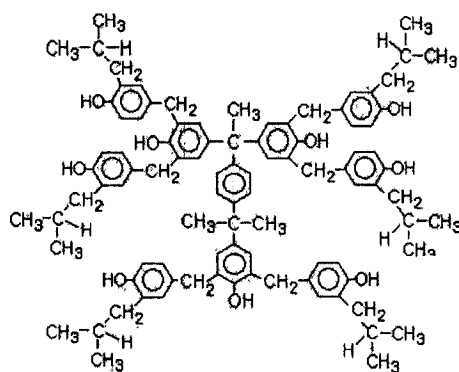
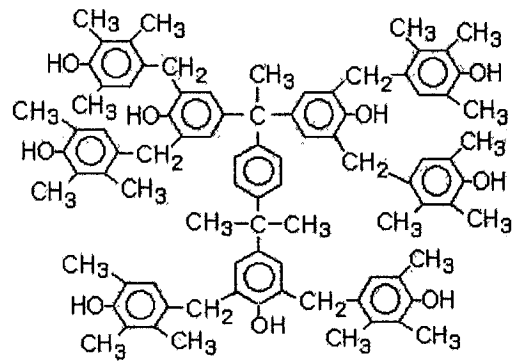
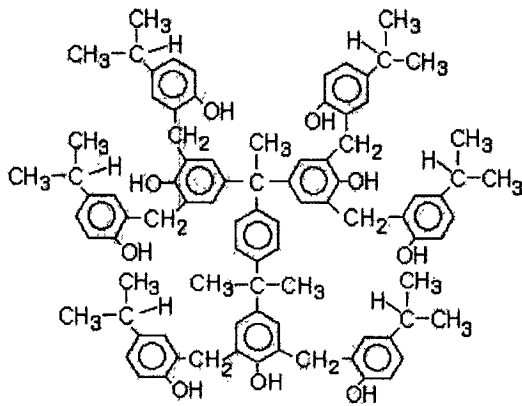
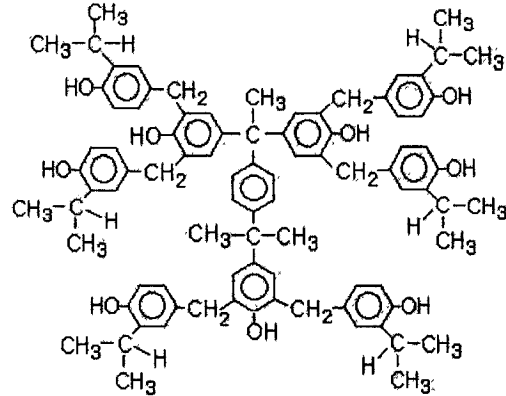
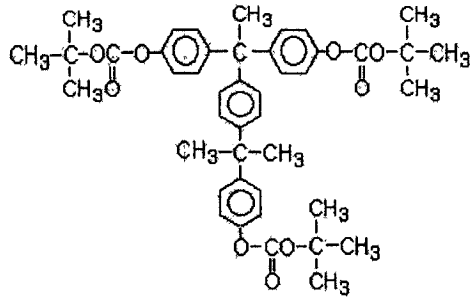
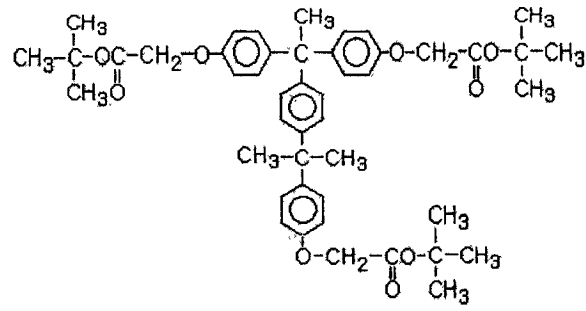
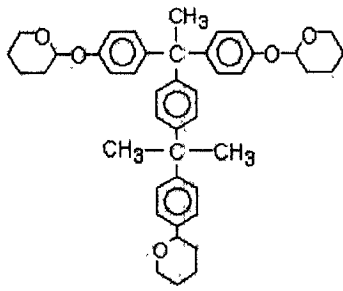


[0045] 在通式 7 中, R^1 到 R^9 独立地为氢、羟基、卤素、硝基、氨基、具有或没有羟基的 C_1-C_8 烷基、具有或没有羰基的 C_1-C_8 烷氧基、苯基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_5-C_{10} 芳基-烷基、 C_5-C_{10} 烷基-芳基,且 R^1 到 R^9 中至少一个不为氢。优选的光吸收剂包括:

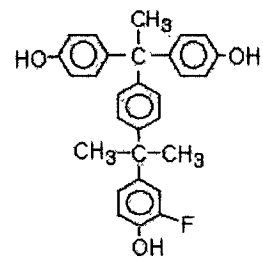
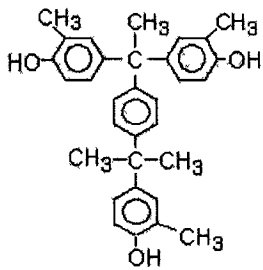
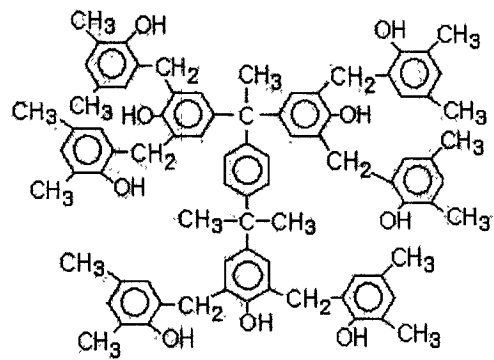
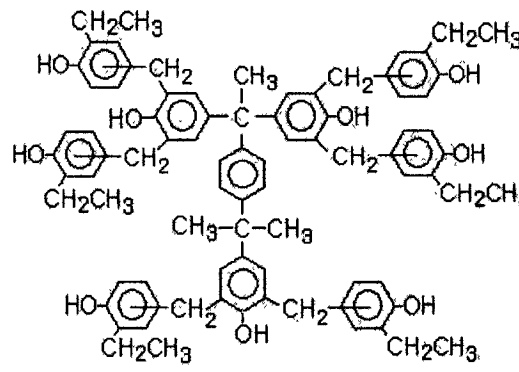
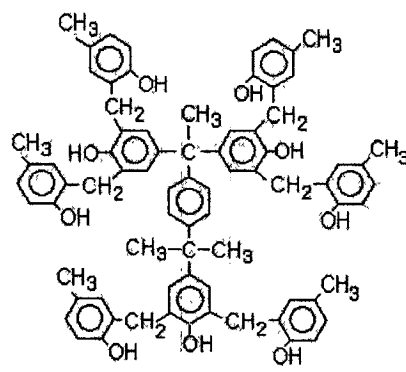
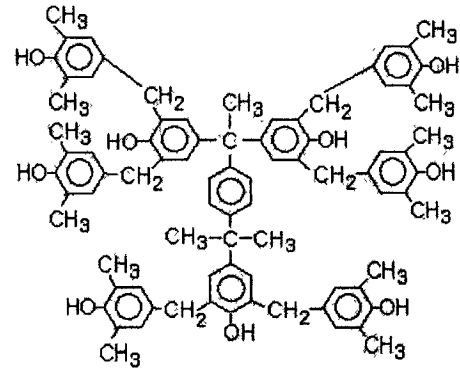
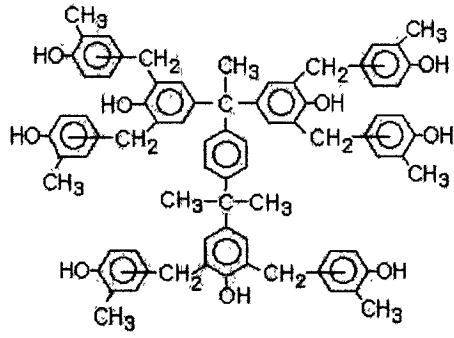
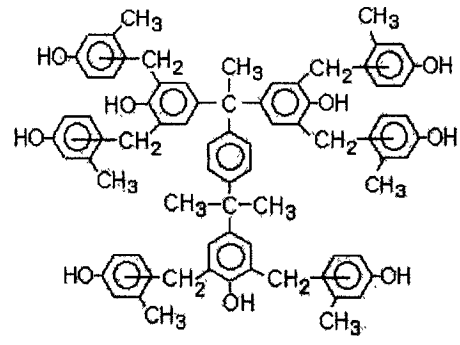
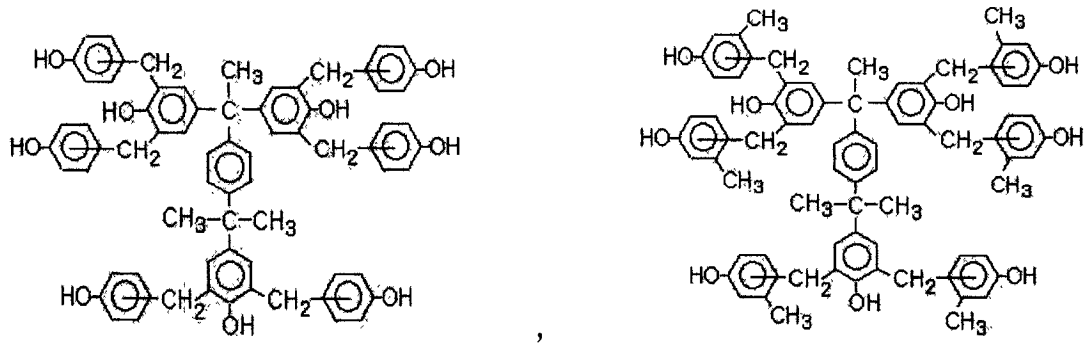
[0046]



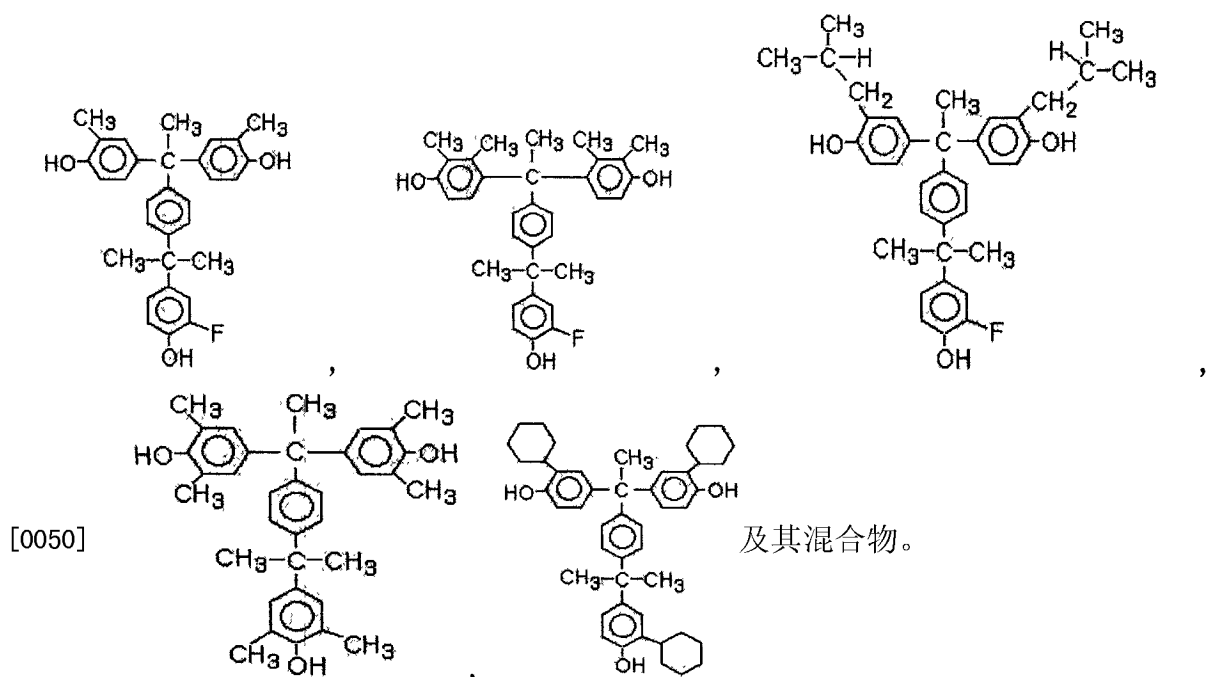
[0047]



[0048]



[0049]



[0051] 通式 7 表示的光吸收剂对从底物的蚀刻层反射的各种照射光具有优良的吸收性，包括来自 KrF (248nm) 准分子激光器的照射光。因此，可防止由于所述照射光而产生的截槽和开槽，并且在光刻过程中可获得具有均匀厚度的图案轮廓。而且，由于该光吸收剂的大结构，所述有机抗反射涂层不会过分收缩。该光吸收剂也起到增塑剂的作用，其辅助所述组合物的均匀涂布，甚至在曲面底物上。另外，所述光吸收剂对诸如聚合物的高分子量材料具有良好的兼容性，并且对用于形成所述有机抗反射涂层的溶剂有良好的溶解性，并对交联有良好的反应性，因此可以防止由光刻胶溶剂引起的厚度损失。该光吸收剂对来自诸如 KrF 准分子激光器的照射光具有良好的吸收性，因此该光吸收剂可有效地用于具有高反射率的半导体底物。该光吸收剂的量优选为占用于形成所述有机抗反射涂层的所述组合物总量的 0.1-30% 重量比。如果该量小于 0.1% 重量比，则由于对从半导体底物反射的光的吸收性较低，在光刻胶图案中可出现截槽和开槽。如果该量大于 30% 重量比，则由于在加热过程中出现烟雾，可损坏涂布设备。

[0052] 作为用于形成本发明的有机抗反射涂层的所述组合物的组分，所述溶剂可广泛地使用可溶解所述组合物的固体组分的化合物。优选的溶剂具有低毒性，并能形成均匀的有机抗反射涂层。用于本发明的优选的溶剂包括丁内酯、环戊酮、环己酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃甲醇 (tetrahydro furfuralalcohol)、丙二醇单甲醚 (PGME)、丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA)、乙酸乙酯及其混合物，且更优选的溶剂包括丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA)、乙酸乙酯及其混合物。该溶剂的量优选为占用于形成所述有机抗反射涂层的所述组合物总量的 40-99.8% 重量比。如果该量少于 40% 重量比，则所述有机抗反射涂层的厚度可能变得不均匀。如果该量大于 99.8% 重量比，则所形成的有机抗反射涂层的物理特性如对照射光的吸收性可能劣化。

[0053] 并且，用于形成本发明的有机抗反射涂层的所述组合物还可包括诸如交联剂的交联促进剂、低分子量醇、酸、或酸产生剂、均化剂 (leveling agent)、粘合促进剂、抗发泡剂和其它各种添加剂。优选使用可交联单体作为所述交联剂，其用于硬化所述有机抗反射涂层。更优选地，所述交联剂包括用于交联具有羟基、酰胺基、羧基或巯基的聚合物的交联剂。

所述交联剂的非限制性的例子包括羟甲基蜜胺、烷氧基甲基蜜胺、脲-甲醛树脂、二苯醚、苯醇、环氧化合物、酚醛树脂、异氰酸酯、烷基醇丙烯酸酰胺、甲基丙烯酸酰胺及其混合物。优选使用热酸(thermal acid)发生剂作为所述交联促进剂,其促进所述交联反应并提高反应效率,且该热酸发生剂的例子为 2-羟己基对甲苯磺酸酯。

[0054] 为了用本发明组合物形成所述的有机抗反射涂层,将用于形成所述有机抗反射涂层的所述组合物应用到蚀刻层上,并通过加热使所应用的组合物硬化。通过诸如旋涂、辊涂等的常规方法来实现应用所述用于形成有机抗反射涂层的组合物的过程。并且,所述硬化过程通过在诸如高温板、对流传热炉等的设备中加热所应用的组合物来实现。该硬化过程优选在高温下进行,因此该硬化后的有机抗反射涂层可能不溶于光刻胶组合物的有机溶剂或碱性含水显影液中。该硬化过程的优选温度为 70-250℃。如果该硬化温度低于 70℃,则包含在所述用于形成有机抗反射涂层的组合物中的溶剂可能不能充分去除,且所述交联反应可能不能充分进行。如果该硬化温度高于 250℃,则所述用于形成有机抗反射涂层的组合物和所述有机抗反射涂层可能变得化学不稳定。

[0055] 在所述硬化的有机抗反射涂层中,所述光吸收剂的量优选为 1-50%重量比,以及包含式 1 和通式 2 所示的重复单元的有机聚合物的量优选为 50-99%重量比。如果所述光吸收剂的量小于 1%重量比,则所述照射光的吸收性不能令人满意,因此在所形成的光刻胶图案中可能产生截槽。如果所述光吸收剂的量大于 50%重量比,则所述有机抗反射涂层的粘附性较低,且所述有机抗反射涂层可被光刻胶组合物的溶剂溶解。

[0056] 通过使用用于形成本发明的有机抗反射涂层的组合物来形成半导体元件图案的方法包含以下步骤:将用于形成所述有机抗反射涂层的所述组合物应用到蚀刻层上;通过对应用到该蚀刻层上的组合物进行硬化例如热硬化形成有机抗反射涂层;通过将光刻胶组合物应用到该有机抗反射涂层上形成光刻胶层,将该光刻胶层暴露于预定图案的照射光,并显影曝光后的光刻胶层来形成光刻胶图案;以所形成的光刻胶图案作为掩模,通过蚀刻该有机抗反射涂层和蚀刻层来形成蚀刻图案。其中形成所述有机抗反射涂层的方法如上所述。所述的光刻胶图案形成步骤是常规方法,并且本领域技术人员根据所述光刻胶组合物可容易地实现。例如,通过诸如旋涂的常规方法将所述光刻胶组合物应用或涂布到所述有机抗反射涂层上,以及通过预定图案的光-掩模将所述光刻胶层暴露于照射光。可使用 KrF(248nm), ArF(193nm), F2(157nm) 准分子激光器、电子束、EUV(远紫外线)、VUV(真空紫外线)、X 射线、离子束等作为发射所述照射光的光源。优选的光源是 KrF 准分子激光器。本发明的组合物可用于乳化-光刻(emulsion-lithography)法。并且,形成所述光刻胶图案的方法可任意地包括在所述曝光过程之前或之后烘焙所述光刻胶层的步骤,优选的烘焙温度为 70-200℃。如果所述烘焙温度低于 70℃,则所述光刻胶组合物中的有机溶剂可能未充分地蒸发。如果该烘焙温度高于 200℃,则所述光刻胶组合物可能热解。可通过使用常规的含水显影液(aqueous developer)实现所述显影过程,以及例如通过使用 0.01-5%重量比的 TMAH(四甲基氢氧化铵)溶液。在下一步中,通过使用所形成的光刻胶图案作为掩模蚀刻所述有机抗反射涂层和所述蚀刻层来形成所述蚀刻层图案。可通过常规干蚀刻法实现该蚀刻过程。通过蚀刻所述有机抗反射涂层和所述蚀刻层来形成所述半导体元件图案。

[0057] 在使用前,作为用于形成本发明的有机抗反射涂层的所述组合物组分的聚合物和光吸收剂可用离子交换柱、过滤器和/或萃取方法来纯化。通过这类纯化方法,可降低该聚

合物和光吸收剂中的金属离子或其它粒子的浓度。优选地,所述金属离子的浓度可降低到该组合物总量的 50ppm。如上所述,在显影所述光刻胶层后,蚀刻所述有机抗反射涂层。因此,所述金属离子浓度的降低防止了蚀刻步骤后所述半导体品质的降级。

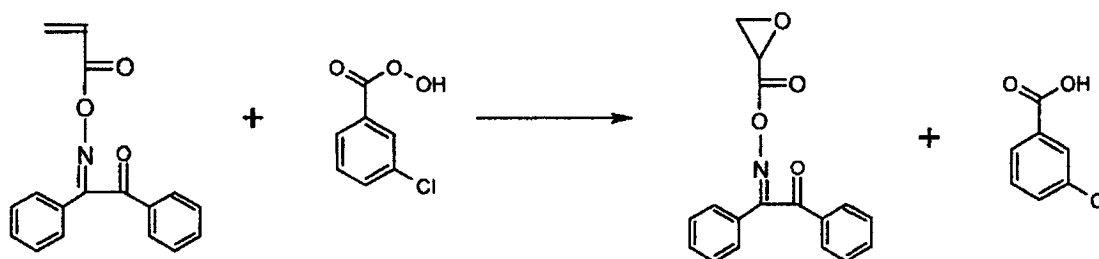
[0058] 在下文中,为了更好地理解本发明提供了优选的实施例。但是,本发明不局限于以下的实施例。

[0059] [制备实施例 1] 苯偶酰单肟丙烯酸酯氧化物的制备

[0060] 如以下反应 1 所示,将得自苯偶酰单肟与氯代丙烯酸酯的反应的 30g 苯偶酰单肟丙烯酸酯与 1L 氯仿加入到 2L 反应器中,并且在冰水中搅拌冷却。将 47g 的 3-氯过氧苯甲酸 (mCPBA) 缓慢地加入到该冷却的溶液中,在室温下反应 24 小时。反应完成后,通过过滤所得产物去除 3-氯苯甲酸(副产物),然后通过用饱和的亚硫酸钠水溶液洗涤 2 次、用饱和的碳酸氢钠水溶液洗涤 1 次、用饱和的氯化钠水溶液洗涤 1 次以及用蒸馏水洗涤 1 次来除去残余的 3-氯苯甲酸。然后,用硫酸镁干燥该产物,并减压除去氯仿,然后该产物真空干燥 1 天,获得 25.5g 的纯苯偶酰单肟丙烯酸酯氧化物。在图 1 中显示了所获得的苯偶酰单肟丙烯酸酯氧化物的 NMR 图谱。

[0061] [反应式 1]

[0062]

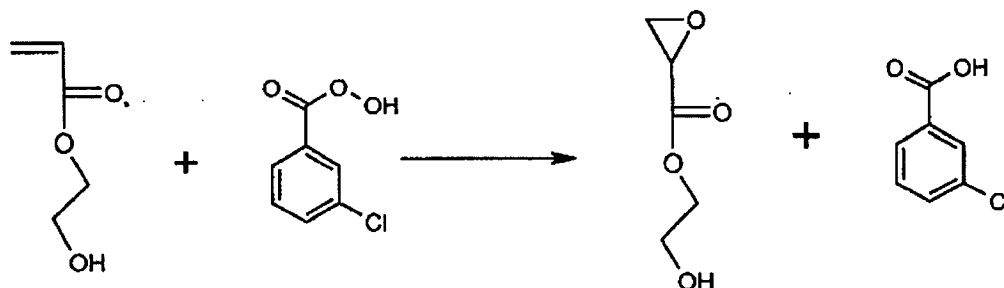


[0063] [制备实施例 2] 2-羟乙基-氧羰基环氧乙烷的制备

[0064] 如以下反应式 2 所示,除了用 30g 的 2-羟乙基-丙烯酸酯 (HEA) 代替 30g 的苯偶酰单肟丙烯酸酯外,执行制备实施例 1 的所述反应,获得 23g 的 2-羟乙基-氧羰基环氧乙烷。

[0065] [反应式 2]

[0066]

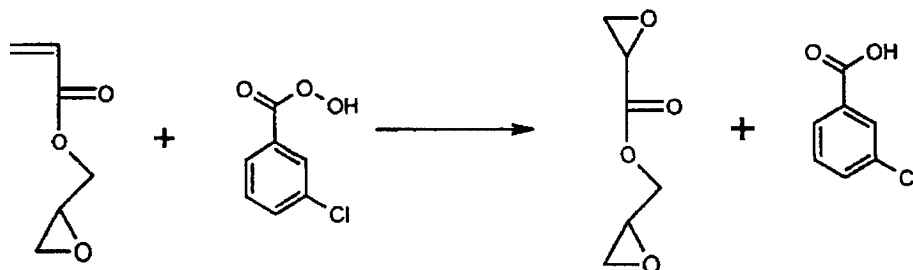


[0067] [制备实施例 3] 缩水甘油基-氧羰基环氧乙烷的制备

[0068] 如以下反应式 3 所示,除了用 30g 的缩水甘油基丙烯酸酯代替 30g 的苯偶酰单肟丙烯酸酯外,执行制备实施例 1 的所述反应,获得 20g 的缩水甘油基-氧羰基环氧乙烷。

[0069] [反应式 3]

[0070]

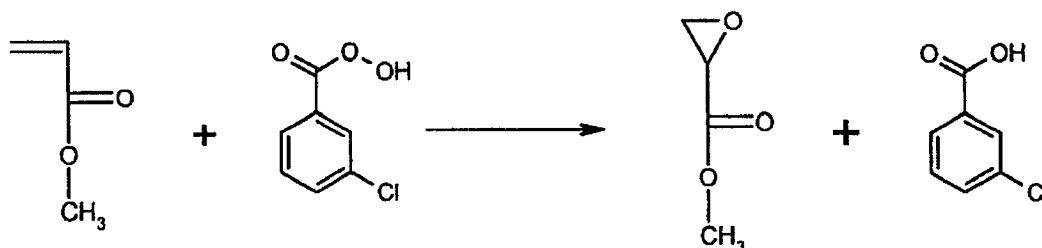


[0071] [制备实施例 4] 甲基-氧羰基环氧乙烷的制备

[0072] 如以下反应式 4 所示,除了用 30g 的甲基丙烯酸酯代替 30g 的苯偶酰单肟丙烯酸酯外,执行制备实施例 1 的所述反应,获得 22g 的甲基-氧羰基环氧乙烷。

[0073] [反应式 4]

[0074]

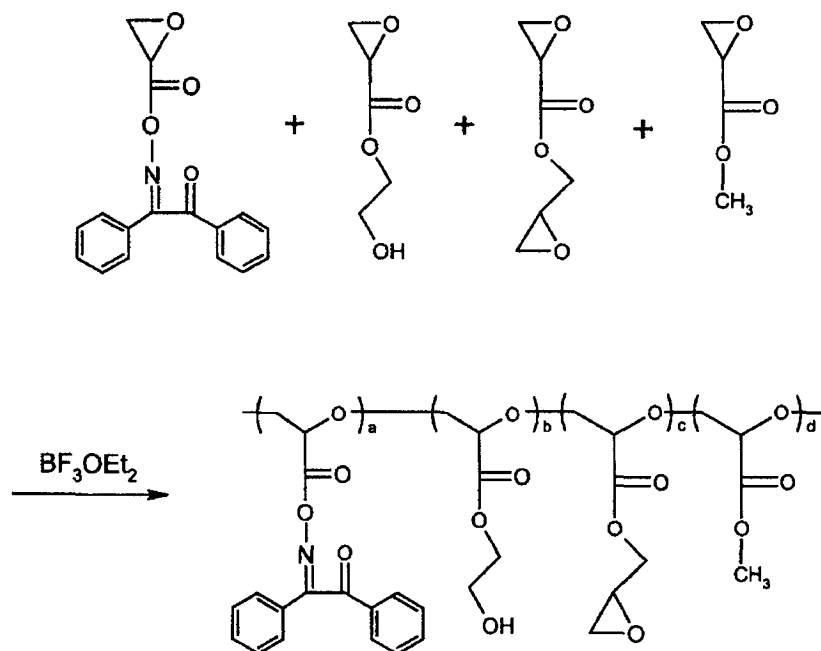


[0075] [实施例 1] 聚合物的制备

[0076] 如以下反应式 5 所示,将 20g 制备实施例 1 制备的苯偶酰单肟丙烯酸酯氧化物,8g 制备实施例 2 制备的 2-羟乙基-氧羰基环氧乙烷,8g 制备实施例 3 制备的缩水甘油基-氧羰基环氧乙烷和 6g 制备实施例 4 制备的甲基-氧羰基环氧乙烷加入到 500mL 烧瓶中,并用 150mL 二氯甲烷溶解,然后将溶液在冰水中搅拌和冷却。随后,将 3mL 的聚合催化剂三氟化硼二乙醚用注射器非常缓慢地滴加到该溶液中。将该反应产物的温度升高到室温后,在氮气氛围中反应 4 天。在反应完成后,将该反应产物倾入 3L 水中进行沉淀,获得纯的固体反应产物。将所得产物过滤并干燥,得到 33.5g 通式 4 所示的聚合物。用 NMR 测量该聚合物中各重复单元的摩尔比,a,b,c 和 d 分别为 25%摩尔比、30%摩尔比、30%摩尔比和 15%摩尔比。用 GPC 测量的重均分子量为 13,300,用 DSC 测量的玻璃化转变温度 (T_g) 为 162°C。该聚合物的多分散性 (PD) 为 1.72。

[0077] [反应式 5]

[0078]

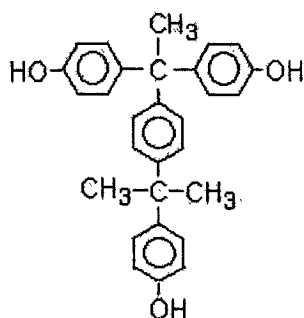


[0079] [实施例 2] 用于形成有机抗反射涂层的组合物的制备

[0080] 将 0.13g 实施例 1 中制备的聚合物, 0.091g 下式 8 所示的光吸收剂, 0.06g 交联剂聚乙烯苯酚, 0.01g 酸发生剂 2-羟己基-对甲苯磺酸酯和 13.67g 丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 混合, 得到用于形成有机抗反射涂层的组合物。

[0081] [式 8]

[0082]



[0083] [实施例 3] 形成有机抗反射涂层

[0084] 将实施例 2 中制备的用于形成有机抗反射涂层的组合物均匀地应用到厚度 350\AA 的硅底物上, 并在 205°C 硬化 90 秒以形成有机抗反射涂层。将作为光刻胶组合物常规溶剂的 33.3% 重量比的 2-庚酮、33.3% 重量比的乙酸乙酯 (EL) 和 33.4% 重量比的丙二醇单甲醚乙酸酯的混合物充分地喷洒到所产生的有机抗反射涂层上, 然后静置 1 分钟, 使所述底物以 5000rpm 的速度旋转同时干燥 30 秒, 并且在加热板上在 100°C 加热 60 秒。在用所述溶剂混合物处理后, 所述有机抗反射涂层的厚度损失为 0%。

[0085] 用于形成本发明的有机抗反射涂层的所述聚合物对照射光具有高吸收性, 因此可防止驻波、截槽和开槽的发生。另外, 所述聚合物易于形成所述有机抗反射涂层, 并提高蚀刻速度和对底物的粘附性。用于形成有机抗反射涂层的所述组合物对光刻过程中从蚀刻层反射的照射光具有高吸收性, 例如来自 KrF 准分子激光器的 248nm 照射光, 且该组合物改善了所述有机抗反射涂层的收缩稳定性和涂布均匀性, 并减少了因光刻胶溶剂造成的所述涂层的厚度损失。

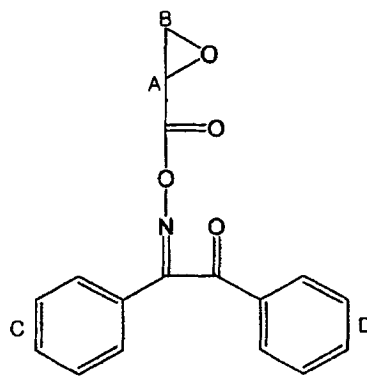
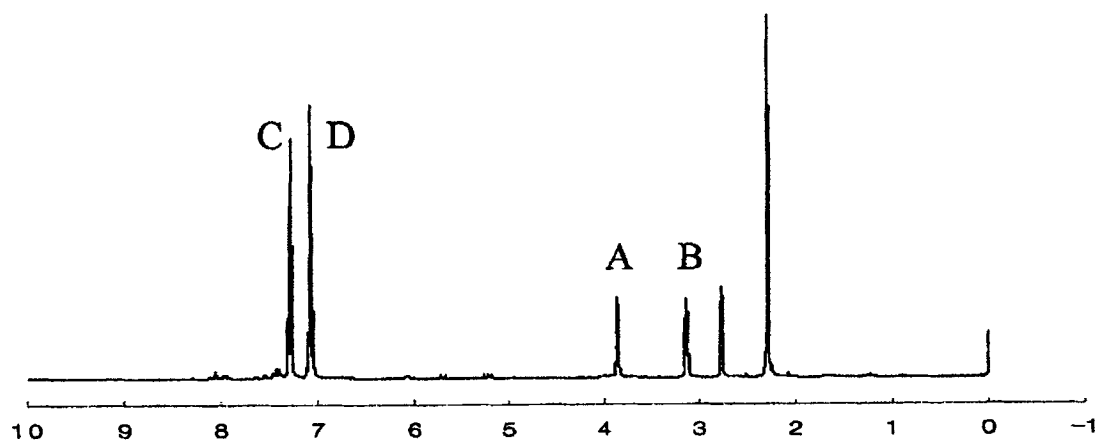


图 1