

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

C08F 8/14

C08F 8/32 C08F216/00

C08F222/00 C08L 29/00

C08L 35/00 C09D 5/00

C09D129/00 C09D135/00

G03F 7/11

[21] ZL 专利号 97191275.0

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1150219C

[22] 申请日 1997.9.16 [21] 申请号 97191275.0

[30] 优先权

[32] 1996.9.18 [33] JP [31] 267907/1996

[86] 国际申请 PCT/JP1997/003255 1997.9.16

[87] 国际公布 WO98/012238 日 1998.3.26

[85] 进入国家阶段日期 1998.5.18

[71] 专利权人 克拉瑞特金融(BVI)有限公司

地址 英属维尔京群岛托尔托拉岛罗德城邮政信箱 662 号威克汉姆·凯大街希特科大厦

[72] 发明人 康文兵 常田明彦 荒卷华世

田中初幸 木村健

审查员 曹玉荣

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书 4 页 说明书 22 页 附图 1 页

[54] 发明名称 辐射吸收聚合物及含该聚合物的成膜组合物和抗反射涂层

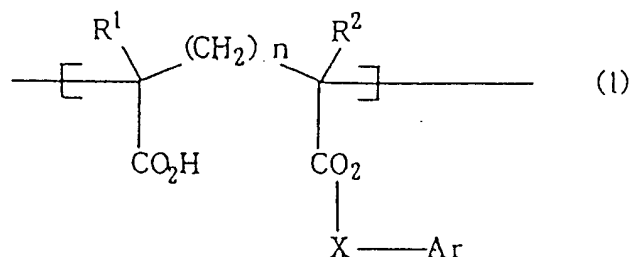
[57] 摘要

本发明提供了一种辐射吸收聚合物，其具有共聚物的主链，所说共聚物包含具有二元羧酸或羧酸酐基团的重复单元及通过亚甲基或亚烷基键合至羧基的有机发色基团，其中有机发色基团通过酯化反应被键合至羧基上。辐射吸收聚合物的其余羧基可选择性地用具有活性氨基的芳族化合物进行酰胺化和/或酰亚胺化。辐射吸收聚合物显示出优良的同步覆盖度，当聚合物与必要时加入的具有氨基活性基团的芳族化合物溶解于用于抗蚀剂溶液相同的溶剂中时，可改善性能，并形成一种抗反射涂层，在烘烤涂敷于基质上的膜后，该抗反射涂层不溶于抗蚀剂溶剂中。将抗光蚀剂涂敷于抗反射涂层上，通过辐射如远 UV 辐射曝光。形成具有高分辨率的抗蚀剂图形，在生产集成电路元件时不受驻波的影响。

知识产权出版社出版

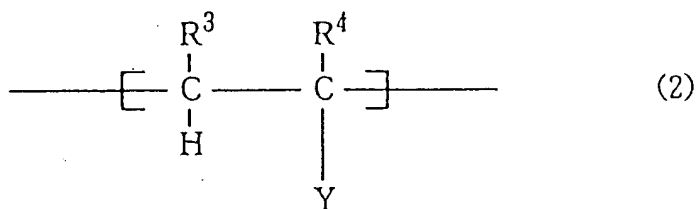
ISSN 1008-4274

1、一种能吸收 180 至 450nm 波长辐射的辐射吸收聚合物，它由至少式 1 表示的重复单元和式 2 表示的重复单元组成，



其中

R^1 和 R^2 独立地为氢原子或烷基，X 为亚甲基或至少 2 个碳原子的直链亚烷基，Ar 为一种吸收 180 至 450nm 波长辐射的、未取代或被 1 或 2 个硝基取代的苯环或稠环，所述苯环或稠环直接键合至 X 上，或者通过一个氮原子键合至 X 上，n 为 0 或 1；



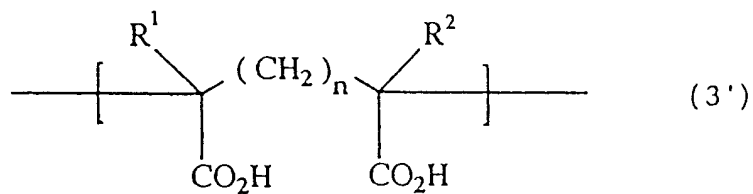
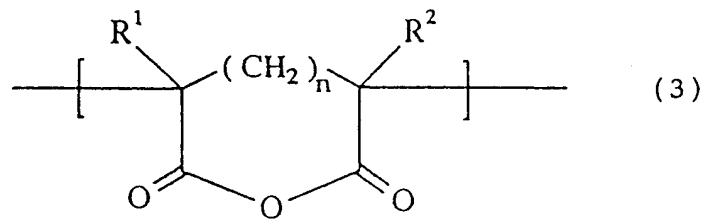
其中

R^3 和 R^4 独立地为氢原子、烷基或羧基，Y 为氢原子、烷氧基或烷基，

其中，所述聚合物的分子量为 300 至 1000000，所包含的式 1 的重复单元占总重复单元数的至少 5mol%，

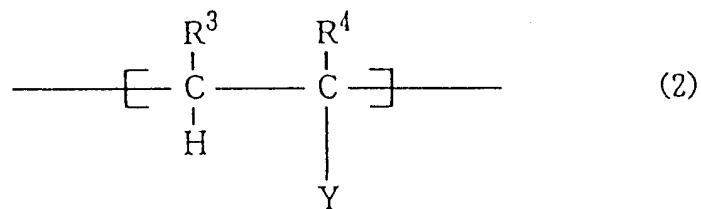
其中所述的聚合物是通过使由至少一种式 3 或 3' 表示的重复单元和式 2 表示的重复单元组成的共聚物与能吸收 180 至 450nm

波长辐射的式(11)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)或(IX)表示的化合物反应得到的,



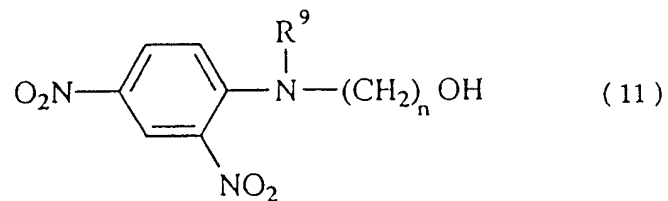
其中

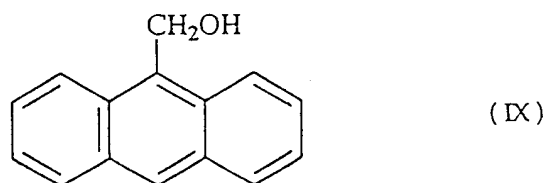
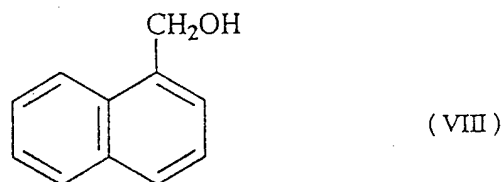
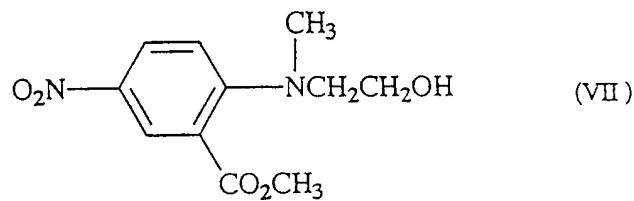
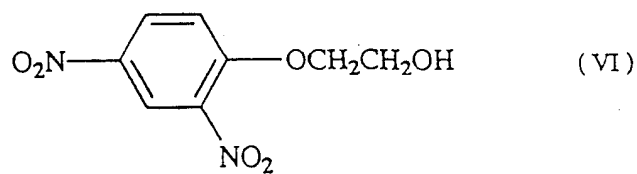
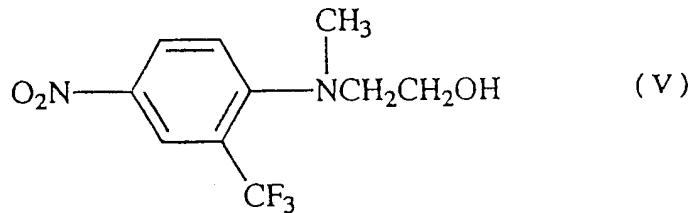
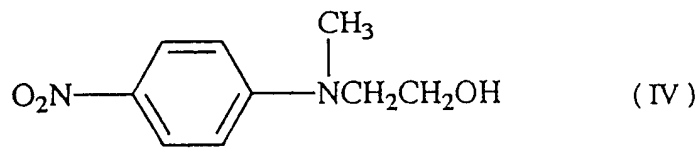
R^1 和 R^2 独立地为氢原子或烷基, n 为 0 或 1;



其中

R^3 和 R^4 独立地为氢原子、烷基或羧基, Y 为氢原子、烷氧基或烷基;





其中，在式(11)中， R^9 表示氢原子或烷基， n 为1或更大的整数。

2、根据权利要求1的辐射吸收聚合物，其中所述的聚合物是通过使由至少一种式3或3'表示的重复单元和式2表示的重复单元组成的共聚物与能吸收180至450nm波长辐射的式(11)或(IX)表示的化合物反应得到的。

3、根据权利要求1或2的辐射吸收聚合物，其中所述的共聚物包括马来酞甲基乙烯基醚共聚物。

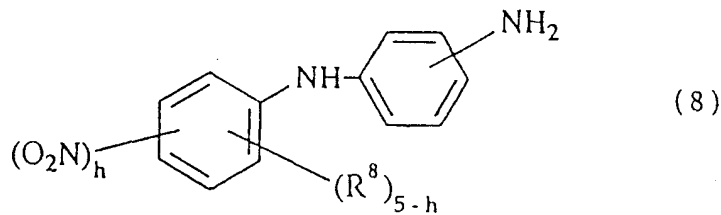
4、一种辐射吸收聚合物，它是采用式7表示的具有活性氨基基团的化合物对键合至权利要求1或2所述辐射吸收聚合物的主链上的羧酸基团和/或酸酐基团进行酰胺化和/或酰亚胺化得到的：



其中

Ar^2 为取代或未取代的苯环、杂环或稠环，它直接键合至 X^1 上，或者通过一个氧原子、氮原子或硫原子键合至 X^1 上， X^1 为单键、亚甲基或至少2个碳原子的直链、支链或环状亚烷基。

5、根据权利要求4的辐射吸收聚合物，其中，所述具有活性氨基基团的化合物是如式8表示的化合物：



其中， R^8 为氢原子、卤原子、羟基、氨基或硝基， h 为1~4的整数。

6、一种成膜组合物，其包含权利要求1或2所述的辐射吸收聚合物，其中，所述聚合物在组合物中的浓度为20重量%或更小。

7、根据权利要求6的成膜组合物，其中所述的成膜组合物还包含式7表示的具有活性氨基基团的化合物，



其中

Ar^2 为取代或未取代的苯环、杂环或稠环，它直接键合至 X^1 上，或者通过一个氧原子、氮原子或硫原子键合至 X^1 上， X^1 为单键、亚甲基或至少2个碳原子的直链、支链或环状亚烷基。

8、一种由权利要求6所述成膜组合物形成的抗反射涂层。

辐射吸收聚合物及含该聚合物的成膜组合物和抗反射涂层

发明领域

本发明涉及一种可吸收预定波长辐射的辐射吸收聚合物，它由具有化学键合有机发色基团的聚合物组成，发明还涉及包含该辐射吸收聚合物和抗反射涂层的成膜组合物，更具体地说，本发明涉及可用于由光蚀刻法生产集成电路元件的抗反射涂层，涉及包含辐射吸收发色基团化合物的新聚合物的制备方法。

发明背景

在生产集成电路元件领域，光蚀刻方法是必要的。为了在生产集成电路元件过程中达到较高的集成程度，对经光蚀刻法形成更细微图形的图形技术已进行了许多研究，近年来，这些研究致力于开发能够处理亚微米级微细图形的技术。在这种光蚀刻方法中，将抗光蚀剂涂敷于基质上，使用还原投射曝光设备在抗光蚀剂上形成屏蔽图形的潜像，然后使用适宜的显影剂溶液对潜像进行显影以得到具有所需宽度和图形的图形化抗蚀剂。但是，用于生产集成电路元件领域的许多基质的反射性相当高，以至于一经曝光，通过抗光蚀剂的曝光光线会在基质上反射，并再次入射进入抗光蚀剂层，这会产生如下的问题，即不能得到所需图形，或者图形会形成某些缺陷；其原因之一是，不是原始被曝光的抗光蚀剂区域的反射光引起的曝光，另一个原因是存在因反射光和入射光间相互干扰而形成的驻波。业已提出了各种技术来解决这些问题。例如，一种技术试图采用向抗蚀剂中加入在曝光波长处具有吸收性的染料以降低通过抗蚀剂的光通过量，从而降低反射光量；另一种技术是在抗蚀剂与基质间形成抗反射层，通过吸收经曝光已到达基质表面的光，以防止

来自基质的光反射进入抗蚀剂。后一类技术的实例包括：按照 CVD 法或真空沉积法等形成具有辐射吸收性能的无机化合物如氮化钛的涂层；在基质的表面上通过涂敷一种有机聚合物溶液而在基质上形成抗反射涂层，所述溶液包含分散或溶解于其中的光吸收染料；使用辐射吸收聚合物作为抗反射层，其中染料的发色基团被化学键合至骨架聚合物上，或者使用本身具有辐射吸收性能的聚合物作为抗反射层。而使用辐射吸收聚合物的技术和所用材料的相关描述，例如可参见日本专利公开第 75378/94 和 118656/94、WO 9412912、US4,910,122 和 5,057,399。近年来，有机物质，特别是其中发色基团被化学键合至聚合物骨架上的那些有机物质，被认为是最有前途的一类，并且对它们的研究和部分应用也已作了一些开发工作。

使用上述有机抗反射层的一般抗蚀剂图形方法以下述方式进行。首先，将用于形成抗反射层的溶液涂敷于基质上，并对其烘烤，以形成不溶于抗蚀剂用溶剂的抗反射层。其次，在抗反射层上形成抗光蚀剂涂层，在进行曝光、显影等处理过程后，得到一种在抗反射层上的抗蚀剂图形。然后，在原始涂敷的抗蚀剂层经显影除去后，无抗蚀剂区域的抗反射涂层通过干蚀刻法除去。

许多常规公知的、其中染料被化学键合至骨架聚合物上的辐射吸收聚合物在用于抗蚀剂的溶剂中溶解性较低，因此，与那些用于抗蚀剂不同的溶剂如环己酮常常被用作辐射吸收聚合物的溶剂。但是，当用于形成抗反射涂层的溶剂与抗光蚀剂用溶剂不同时，会产生如下问题，在生产集成电路时用于形成抗反射涂层的加工步骤数目会增加，加工设备会变得更复杂，并且在某些时候，对抗蚀剂层自身的性能也会有不利影响。例如，当使用相同的涂敷设备形成抗反射涂层和抗光蚀剂层时，由于经常进行，用于抗光蚀剂组合物的溶剂必须在涂敷抗反射涂层组合物之前完全清洗除去。否则，由于受抗反射涂层组合物与在涂敷抗反射涂层组合物后残余的抗光蚀剂溶液混合的影响，用于形成抗反射涂层的物质可能会沉淀。形成的沉淀可能会封闭废液用管路，或者会以微细粉末散射并沉积于涂

敷的抗蚀剂表面或抗反射涂层表面上，导致抗蚀剂质量变劣例如图形变形。进而，由于使用两种不同的溶剂，在某些时候就需要两种管路以供应用于洗涤基质后部和周围的溶剂；一条管路用于抗反射涂层，而另一条用于抗蚀剂。例如，使用前述日本专利申请号第75378/94号的聚合物的抗反射组合物，其中氨基芳族化合物被化学键合至具有酸酐基团的聚合物骨架上，涉及的一个问题是，由于组合物在环己酮中溶解性较好，而很难溶解于抗蚀剂用溶剂中，其不足之处就是很难使用用于涂敷抗蚀剂的相同的涂敷设备进行边缘部分的淋洗。此外，还开发了包含分散于聚合物中的低分子量染料的抗反射涂层组合物。但是，当将这种组合物涂敷至不同的基质表面上时，经常会使涂层的厚度不均匀，因此希望对这些问题作出改进。如前所述，人们迫切希望提供一种辐射吸收聚合物，要求这种聚合物对预定波长辐射具有很强的辐射吸收性并显示出优异的光蚀刻加工性，它可溶于用于抗光蚀剂的相同溶剂，并且对于复杂的不均匀表面可在基质上形成均匀厚度的涂层；还希望提供一种包含这种辐射吸收聚合物的成膜组合物；提供一种由该成膜组合物形成的并具有优良性能的抗反射涂层。

因而，本发明的一个目的是提供一种可用于形成抗反射涂层的辐射吸收聚合物，其对抗光蚀剂用溶剂具有优异的溶解性，对不均匀表面具有优良的均匀涂层厚度，还具有高抗反射性、优良粘合性、优良干蚀刻性和优良耐热性，其能够形成具有优异分辨率的抗蚀剂图形，还提供了制备该聚合物的方法。

本发明的另一个目的是提供一种抗反射涂层，其显示出高抗反射性、优良粘合性、优良干蚀刻性和优良耐热性，通过改善生产步骤，其能够形成具有优异分辨率的抗蚀剂图形。

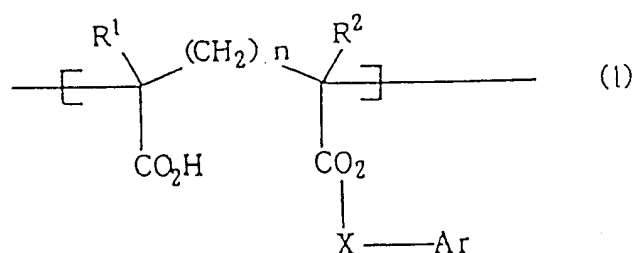
本发明的另一个目的是提供一种用于形成抗反射涂层的成膜组合物，其在不平的基质表面上可形成厚度均匀的抗反射涂层。

按照本发明，具有上述性能的辐射吸收聚合物由第一种辐射吸收聚合物组成，该聚合物是通过包含具有二元羧酸基团或酸酐基团的重复单元作为主链的聚合物与包含和共轭体系隔离的羟基的有

机发色基团化合物进行酯化反应得到的，该聚合物在预定波长处具有吸收性，或者上述性能的辐射吸收聚合物由第二种辐射吸收聚合物组成，该聚合物是通过采用具有氨基的化合物对键合至第一种辐射吸收聚合物主链的其余羧酸基团和/或酸酐基团进行酰胺化和/或酰亚胺化得到的，该聚合物在预定波长处具有吸收性。术语“包含和共轭体系隔离的羟基的有机发色基团”是指有机发色基团的共轭体系并不直接键合至羟基上。此外，本发明还包括包含上述辐射吸收聚合物的成膜组合物，包括使用成膜组合物形成的抗反射涂层。另外，在基质上形成包含这些辐射吸收聚合物的膜是将聚合物溶解于适宜的溶剂中，再按照常规方法将该溶剂涂敷至基质上。除了上述辐射吸收聚合物外，成膜组合物可包含比本发明的化合物或聚合物分子量低的一种或多种化合物或其它聚合物。

以下更详细地说明本发明，但无论如何它们并不限定本发明的保护范围。

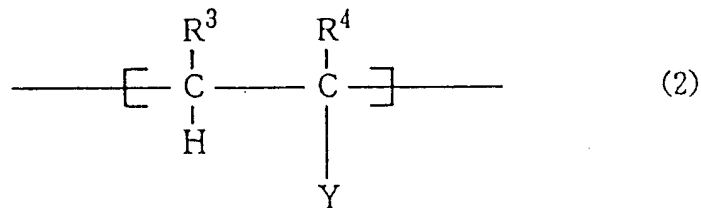
本发明的第一种辐射吸收聚合物，即能吸收预定波长的辐射并通过包含具有二元羧酸基团或酸酐基团的重复单元作为主链的聚合物与包含和共轭体系隔离的羟基的有机发色基团化合物进行酯化反应得到的聚合物，优选为一种如下的聚合物，该聚合物包含至少两个由下式 1 表示的重复单元和下式 2 表示的重复单元：



其中

R^1 和 R^2 独立地为氢原子、烷基或其它有机基团，X 为亚甲基或至少 2 个碳原子的直链、支链或环状亚烷基，Ar 为一种吸收预定波长辐射的有机发色基团并且为一种取代或未取代的苯环、杂环或稠

环，它直接键合至X上，或者如果需要的话，通过一个氧原子、氮原子或硫原子键合至X上，n为0或整数1或大于1的整数；



其中

R^3 和 R^4 独立地为氢原子、烷基、羧基或其它有机基团，Y为氢原子、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的烷基、取代的羧基、取代或未取代的氧羧基或取代或未取代的苯基。

上述第一种辐射吸收聚合物例如可通过使一种共聚物与由下式4表示且包含和共轭体系隔离的羟基的有机发色基团化合物进行酯化反应得到，所述的共聚物是通过将具有二元羧酸基团或酸酐基团的单体与能形成上述式2重复单元的单体进行共聚制得的：



其中X和Ar与上述式1定义相同。

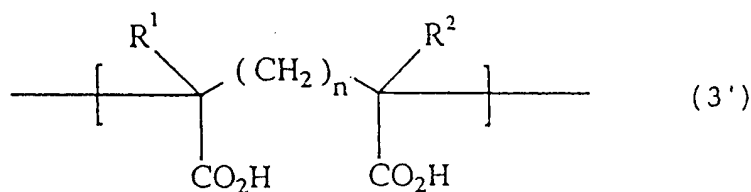
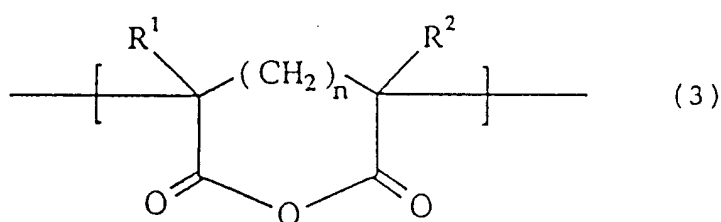
上述式1或4中的X优选实例为： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 。

用于形成上述具有二元羧酸基团或酸酐基团的重复单元的单体实例包括二元羧酸或酸酐，如马来酸、马来酸酐和其衍生物，戊二酸、戊二酸酐及其衍生物等。其中，优选酸酐，特别优选马来酸酐。

上述式2的重复单元可从诸如苯乙烯、乙烯基醚、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或其衍生物的单体得到，优选苯乙烯或烷基乙烯基醚，更优选甲基乙烯基醚。该重复单元的作用是改善辐射吸收聚合物对溶剂的溶解性，并当形成抗反射涂层时提供优良的成膜性。

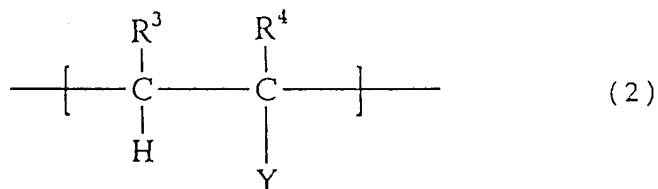
本发明的第一种辐射吸收聚合物的分子量优选为约 300-1,000,000, 聚合物包含的式 1 的重复单元占总重复单元数的至少 5mol %。

从包含二元羧酸基团或酸酐基团的聚合物合成第一种辐射吸收聚合物的一种实例是, 将包含至少两种式 3 或 3'表示的重复单元和式 2 表示的重复单元组成的共聚物与能吸收预定波长辐射的式 4 表示的化合物进行酯化反应得到的:



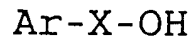
其中

R^1 和 R^2 与上述式 1 定义相同:



其中

R^3 和 R^4 与上述式 2 定义相同:

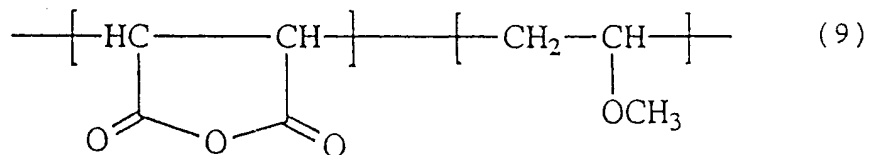


(4)

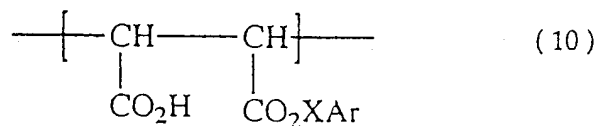
其中

X和Ar与上述式1定义相同。

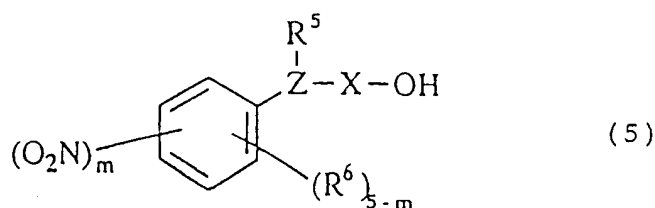
包含式3和4的重复单元的共聚物的说明实例为马来酸酐与烷基乙烯基醚或苯乙烯的共聚物，特别优选由下式9表示的马来酸酐与甲基乙烯基醚的共聚物。式9表示的共聚物的数均分子量优选为约300-10,000,000，特别优选10,000-3,000,000。



由式10表示的重复单元是通过上述包含酸酐基团的重复单元与上式4表示的化合物反应形成的。

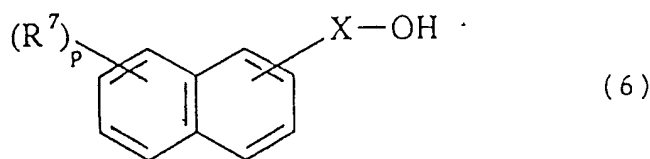


本发明由上式4表示且包含与共轭体系隔离的羟基的有机发色基团化合物是如下的一种化合物，其中羟基通过至少一个亚烷基基团被键合至吸收预定波长辐射的有机发色基团上。对于发色基团无特别限定，但优选可强烈吸收用于对抗光蚀剂进行图像曝光的曝光波长区域辐射并且具有优良溶解性、优良可蚀刻性且对抗光蚀剂无不良影响的那些发色基团。优选的有机发色基团化合物为由下式5或6表示的那些化合物：



其中

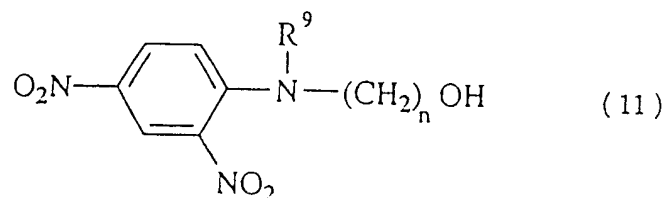
X为亚甲基或至少2个碳原子的直链、支链或环状亚烷基, Z为氧原子、氮原子或硫原子, R⁵仅在Z为氮原子时存在, 在这种情形下, R⁵为氢原子、烷基或其它有机基团, R⁶为氢原子、烷基、烷氧基、卤原子、羟基、氨基、硝基、卤代烷基、取代羰基、取代或未取代的氧羰基、取代或未取代苯基或其它有机基团, m为0或1-4的整数; 当在环上存在多个R⁶时, 它们可以相同或不同, 它们可通过相互结合形成脂肪环或芳环;



其中

X为亚甲基或至少2个碳原子的直链、支链或环状亚烷基, p为0或1-7的整数, R⁷为氢原子、烷基、烷氧基、卤原子、羟基、氨基、硝基、取代羰基、取代或未取代的氧羰基、取代或未取代苯基或其它有机基团, 当在环上存在多个R⁷时, 它们可以相同或不同, 它们可通过相互结合形成脂肪环或芳环。

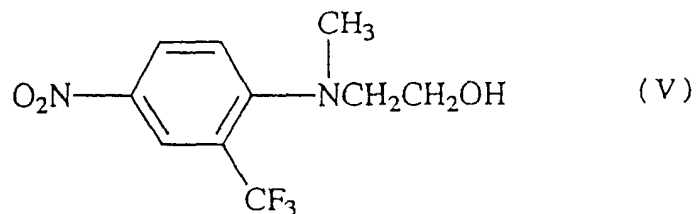
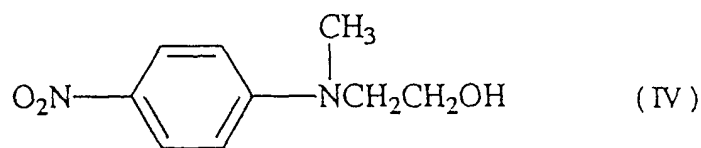
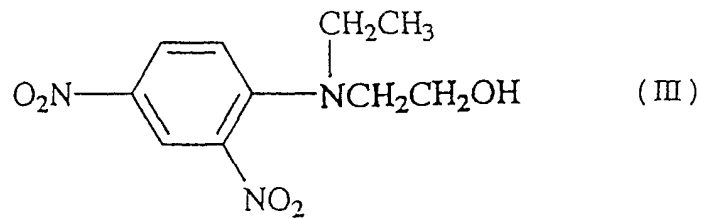
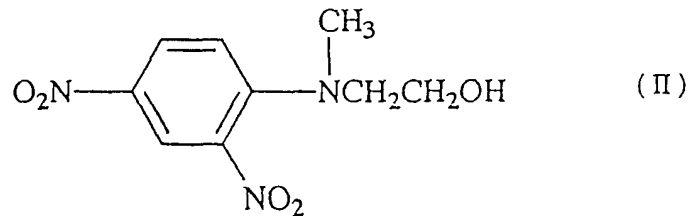
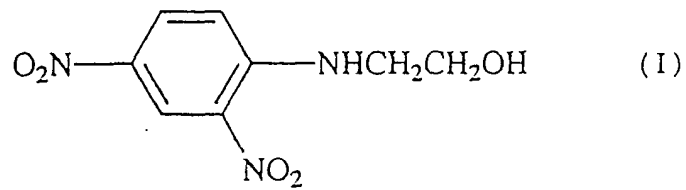
由上式5表示的化合物中, 优选由下式11表示的化合物:

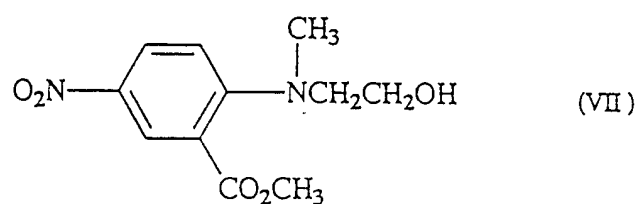
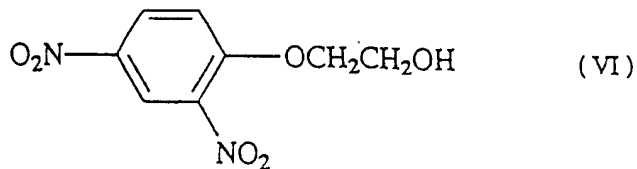


其中

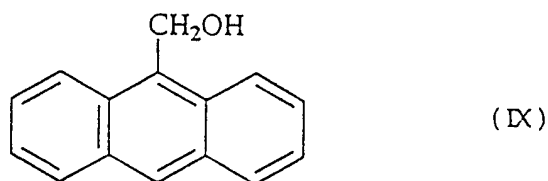
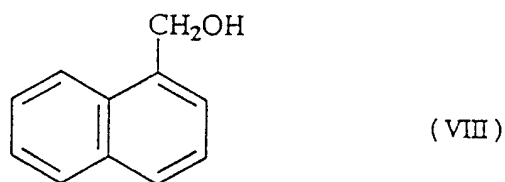
R^9 为氢原子或烷基, n 为 1 或大于 1 的整数。

由式 11 表示的化合物, 优选 R^9 为氢原子、甲基或乙基且 n 为 2 或 3 的那些化合物。由式 11 或 5 表示的具体化合物实例为下式(I)-(VII)的化合物:





由式 6 表示的化合物的优选实例为由下式(VIII)和(IX)表示的那些化合物:



就吸收波长而言, 由式 5 表示的化合物优选为 i-line(波长:365nm), 式 6 表示的化合物优选为 KrF eximer 激光(248nm)。

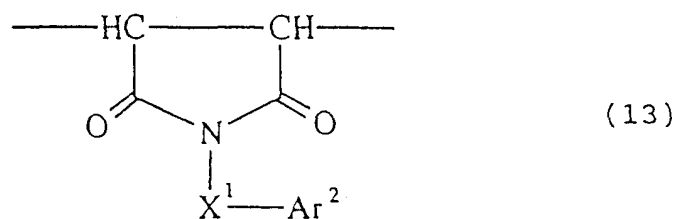
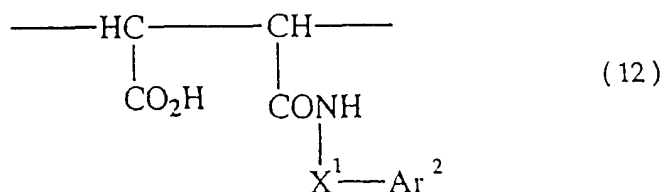
此外, 为了改善第一种辐射吸收聚合物的性能, 残余在第一种辐射吸收聚合物的主链中的羧酸基团和/或酸酐基团可用具有活性氨基基团的下式 7 的化合物进行酰胺化和/或酰亚胺化以得到除酯基外具有酰氨基和/或或酰亚氨基的第二种辐射吸收聚合物:



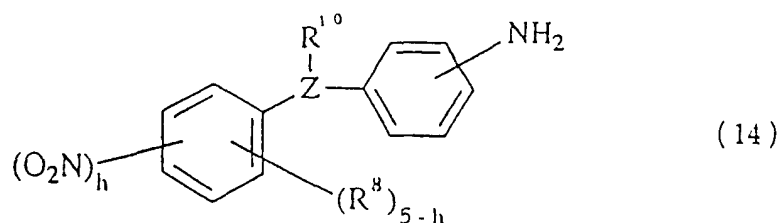
其中

Ar^2 为取代或未取代的苯环、杂环或稠环，它直接键合至 X^1 上，或者如果需要的话，通过一个氧原子、氮原子或硫原子键合至 X^1 上， X^1 为单键，亚甲基或至少 2 个碳原子的直链、支链或环状亚烷基。

进一步引入酰胺基团和酰亚胺基团的实例为式 12 和 13 所示。



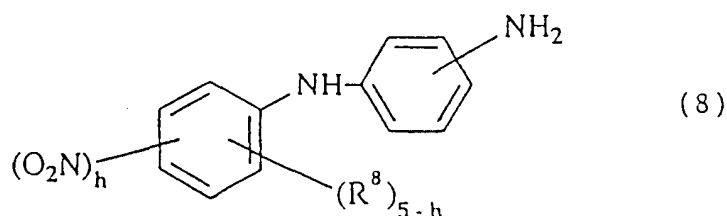
由式 7 表示的化合物的具体实例为由下式 14 表示的那些化合物：



其中

Z为氧原子、氮原子或硫原子, R^{10} 在Z为氮原子时存在, 在这种情形下, R^{10} 为氢原子、烷基或其它有机基团, h为1-4的整数, R^8 为氢原子、卤原子、羟基、氨基、硝基、磺酸基团或有机基团, 当在环上存在多个 R^8 时, 它们可以相同或不同, 它们可通过相互结合形成脂肪环或芳环。

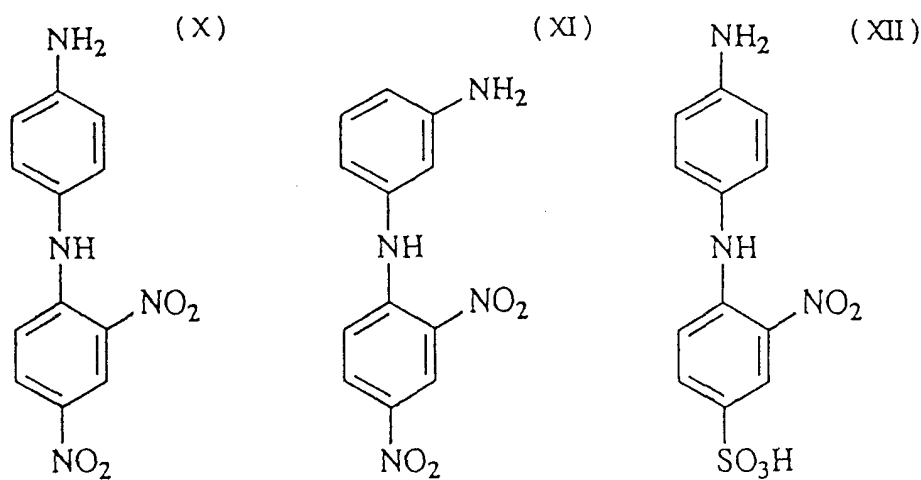
在式14表示的化合物中, 优选由下式8表示的化合物, 其中Z为氮原子, R^{10} 为氢原子:

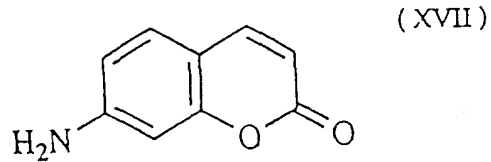
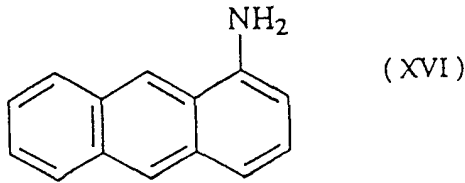
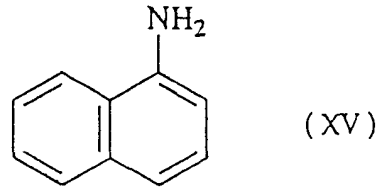
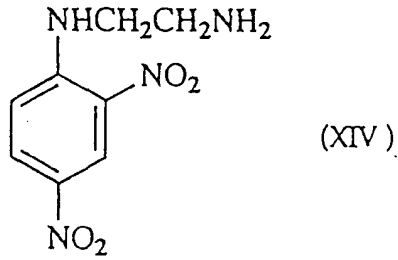
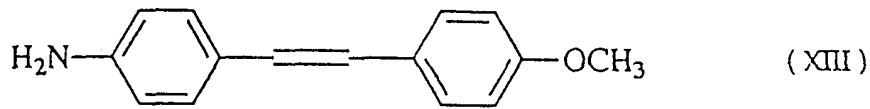


其中

R^8 与式14的定义相同。

在式7表示的化合物中, 特别优选下式(X)-(XVII)表示的那些化合物:





其中，由于氨基蒽对 KrF eximer 激光(248nm)具有强烈的吸收性，其可被优选用作 KrF eximer 激光抗反射涂层的物质。但是，在本发明中，具有活性氨基的化合物可不必在预定区域具有吸收性，这是因为，还可使用那些除了改善形成的聚合物的辐射吸收性之外还改善聚合物性能如成膜性的化合物。

另一方面，本发明的成膜组合物包含上述辐射吸收聚合物，通常将辐射吸收聚合物溶解于适宜的溶剂中以主要用作集成电路生产时的底部抗反射涂层。当使用本发明的辐射吸收聚合物用来生产集成电路时，优选那些在 180-450nm 波长区域内具有强吸收性的聚合物作为紫外光(UV)或远 UV 曝光光源。因而，如果需要的话，应当选择由上式 4 表示的化合物及上述式 7 表示的化合物以使形成的辐射吸收聚合物可吸收波长为 180-450nm 的辐射。使用这种能够强烈吸收这种波长的辐射的聚合物能够吸收用于曝光抗反射涂层的辐射，从而，由被保护的基质曝光辐射的反射和无缺陷可阻止形成图像。

用于得到成膜组合物的溶剂的优选说明实例为甲基乙基酮 (MEK)、 γ -丁内酯、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮、乳酸乙酯(EL)、甲氧基丙醇(PGME)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、环己酮和其混合物。但是,用于本发明的溶剂并不限定这些。如上溶剂中,特别优选 γ -丁内酯、EL、PGME、PGMEA及PGME与PGMEA的混合物。辐射吸收聚合物在组合物中的浓度为20 wt %或更小。

当使用本发明的辐射吸收聚合物制备成膜组合物时,可选择性地向组合物中加入常规公知的低分子量化合物,如辐射吸收聚合物、粘合促进剂等或聚物质。低分子化合物的实例为表面活性剂或硅烷系列均化剂,其用量较小,用于调节对基质的粘合性及涂敷性能。当加入具有活性氨基的式7化合物时,进一步降低了烘烤涂层对抗蚀剂溶剂的溶解性。当加入具有活性氨基的化合物时,以辐射吸收聚合物重量计,其加入量优选为0.1-1.0重量份。当酸酐基团和/或二羧酸基团部分残余时,特别优选活性氨基与残余酸酐基团和/或二羧酸基团的摩尔比约为1:1。通过加入具有活性氨基的化合物而使涂层的溶解性降低的原因并不清楚。但是,可将其归因于残余在聚合物中的羧酸基团或酸酐基团与具有活性氨基的化合物间的反应,当然,这并不对本发明有任何限定。

在形成抗反射涂层时,将所制备的成膜组合物通过旋涂法、浇铸法或滚涂法等方法涂敷于干膜厚度为500-50,000Å的基质上,然后烘烤以使其不溶于抗光蚀剂溶剂中。烘烤是在例如约90-250℃,优选180-200℃下进行的。

将抗光蚀剂涂敷于抗反射涂层上,因而在基质上形成预定的厚度,然后经预烘烤以形成抗光蚀剂层。用于抗光蚀剂的溶剂包括EL、PGMEA和酮,虽然并不限定这些。而抗光蚀剂可使用正性或负性抗光蚀剂。预烘烤温度可根据所采用的抗光蚀剂类型改变,但通常为约30-200℃。对抗光蚀剂进行曝光的辐射类型可选择可见光、UV射线、远UV射线、X射线、电子束等,而就用于形成抗反射涂层的辐射吸收聚合物而言,选择如前所述的、可吸收曝光所需

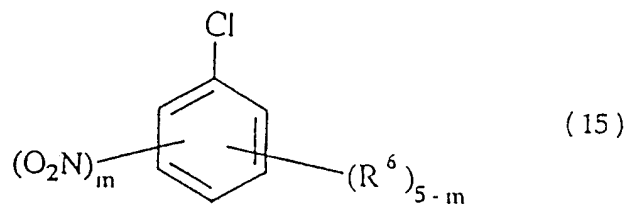
波长辐射的聚合物。在图形曝光后，经后曝光烘烤，使抗光蚀剂进行选择显影，从而形成抗蚀剂图形。然后，使用气体等离子体如氧气等离子体对抗反射涂层进行干蚀刻，从而形成用于加工或处理基质的抗蚀剂图形。另外，可使用任一种公知的显影剂溶液如碱性水溶液或包含金属氢氧化物、有机胺或类似物溶解于其中的碱性水溶液。

本发明的辐射吸收聚合物显示了对预定波长辐射的吸收性，能够形成与基质具有良好粘合剂的抗反射涂层，其溶解于抗光蚀剂用溶剂中。因而，在实施这种光蚀刻方法过程中，它能够使用相同的涂敷设备、相同的废液设备和相同的淋洗溶液，作为抗蚀剂的设备，因而消除了不必要的设备和不必要的过程。因此，这种聚合物对用户来说极具优点。

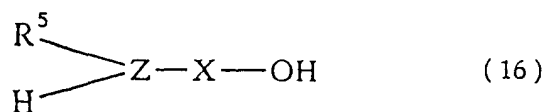
当本发明的辐射吸收聚合物溶解于抗蚀剂用溶剂中时，经过如前所述在基质上形成涂层后而在适当的温度下加热，其可变得不溶于抗蚀剂用溶剂及抗蚀剂用含水碱显影剂。因而，在抗蚀剂的湿显影过程中不易除去。此外，通过采用抗蚀剂图形作为蚀刻掩蔽物进行干蚀刻，这种涂层也易于形成并易于除去。从而，该聚合物的优点还表现在它易于使用，因而形成的抗反射涂层显示出优良的性能。

即使当基质表面不平，形成的抗反射涂层具有均匀的涂层厚度也就是说，其显示出优良的覆盖性能。并且它可通过蚀刻均匀地除去。

本发明由上式 5 表示的化合物易于制备，例如，使式 15 的化合物与式 16 的化合物反应：



其中 R^6 和 m 与式 5 的定义相同；



其中 X 、 Z 和 R^5 与式 5 的定义相同。

附图简述

图 1 为一种对两种抗反射涂层的覆盖性能的比较图，这两种抗反射涂层分别由本发明的成膜组合物的溶液和公知的抗反射成膜溶液形成。

最佳实施方式

下面，通过结合下述实施例更详细地说明本发明，但是，它们并不构成对本发明的限定。

合成实施例 1: 合成 N-(2,4-二硝基苯基)-N-甲基-氨基乙醇

在搅拌下，将 20.3g 的 N-甲基氨基乙醇溶解于 100ml 乙醇中，在室温下，分批将固体 1-氯-2,4-二硝基苯加至溶液中。加完后，再逐渐向反应混合物中加入 8.4g 的碳酸氢钠，再在室温下搅拌 10-15 分钟。然后，将反应混合物加热至 60℃。反应完成后，将反应溶液冷却至室温，将其倒入 300ml 水中。继续搅拌溶液至产生一种黄色油状产物。然后停止搅拌，在油形成完成后，将上清液除去。再向其中加入水，搅拌得到的溶液，分离收集形成的油层，将其干燥，得到一种黄色油状产物。该产物的化学结构用 $^1\text{H-NMR}$ 确认。通过在乙醇中进行的 UV 测量，测得产物在 365nm 处的吸收系数为 1.79×10^4 。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, TMS 标准 (400MHz): 2.22(s,1H), 3.03(s,3H), 3.62(m,2H), 3.92(m,2H), 7.24(d,1H), 8.18(d,1H), 8.63(s,1H)。

实施例 1: 聚合物合成 1(用于 i-line 抗反射聚合物的聚合物)

在搅拌下, 将 26.5g 的 N-(2,4-二硝基苯基)-N-甲基氨基乙醇溶解于 300ml 环己酮中, 逐步向其中加入 27.4g 的粉末状聚(马来酸酐-共-甲基乙烯基醚) (分子量: 1,980,000; 共聚比值 1:1) (商购自 Aldrich Company)。加完后, 将反应混合物加热至 140 °C, 反应 6 小时后, 将反应溶液冷却至室温, 按照常规方法使反应溶液在异丙醇中进行再沉淀, 再在真空中干燥。通过在二甲基甲酰胺(DMF)中进行的 UV 测量, 测得产物在 365nm 处的固体吸收系数为 16。固体吸收系数是通过式 $A/(C \times d)$ 计算得到的, 其中 C 表示用于 UV 测量的溶液浓度(mg/g), d 表示溶剂的比重, A 表示在 365nm 处的吸收系数。 $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-}d_6)$: δ (积分比)12.56(1, 在聚合物中的羧酸), 8.55(0.88, 键合至聚合物染料的苯环上的质子), 8.2(0.9, 键合至聚合物染料的苯环上的质子), 7.38(b, 0.89, 键合至聚合物染料的苯环), 1.0-4.0(b, 聚合物中的脂族质子)。 $^1\text{H-NMR}$ 光谱说明, 没有未反应的染料仍然存在于聚合物中, 染料被键合至聚合物上。采用加入二甲基甲酰胺的氯化锂作为流动相及聚环氧乙烷作为标准物质的 GPC(凝胶渗透色谱法)分析表明, 聚合物的重均分子量 M_w 为 75,000, M_n 的数均分子量为 32,000, 多分散指数 M_w/M_n 为 2.34。

实施例 2: 聚合物合成 2(用于 i-line 抗反射聚合物的聚合物)

在搅拌下, 将 26.5g 的 N-(2,4-二硝基苯基)-N-甲基氨基乙醇溶解于 300g 环己酮中, 逐步向其中加入 27.4g 的粉末状聚(马来酸酐-共-甲基乙烯基醚)(与实施例 1 相同)(商购自 Aldrich Company)。加完后, 将反应混合物加热至 140 °C, 反应 4 小时后, 将反应溶液冷却至 90 °C 或更低的温度 随后, 向其中加入 8.2g 的 N-(2,4-二硝基苯基)-亚苯基二胺(分散黄 9, DSY-9), 再将反应混合物加热至 140 °C, 加热约 1 小时。按照常规方法使反应溶液在异丙醇中进行再沉淀, 得到固体聚合物。在二甲基甲酰胺(DMF)中进行 UV 测量测得聚合物在 365nm 处的固体吸收系数为 26。 $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-}d_6)$: δ (积分比)12.41(1, 在聚合物中的羧酸), 10.13(b, 0.54, 键合至聚合物的

DSY-9 上的 NH 质子), 8.86(b, 0.51, 键合至聚合物的 DSY-9 的苯环上的一个质子), 8.55(0.54, 键合至聚合物合成实施例 1 的染料的苯环上的一个质子), 8.19(b, 1.07), 6.8-7.8(b, 3.39), 1.0-4.0(b, 聚合物中的脂族质子)。¹H-NMR 光谱说明, 没有未反应的染料仍然存在于聚合物中, 两种染料以几乎相同的比例被键合至聚合物上。采用加入氯化锂的二甲基甲酰胺作为流动相及聚环氧乙烷作为标准物质的 GPC(凝胶渗透色谱法)分析表明, 聚合物的重均分子量 Mw 为 69,000, 数均分子量 Mn 为 28,000, 多分散指数 Mw/Mn 为 2.46。

实施例 3 制备聚合物溶液

在 50 °C 的温度加热下, 将实施例 1 和 2 得到的聚合物各 6g 溶解于 100g 的 PGMEA/PGME 的混合物(混合比为 1:1, 重量)中, 在聚合物完全溶解后, 将溶液冷却至室温, 通过 0.1 μ m 的过滤器过滤, 得到成膜溶液 A 和 B。分别向每一种成膜溶液 A 和 B 中加入 2g 的分散黄 9(DSY-9), 将得到的溶液通过 0.1 μ m 的过滤器过滤, 得到成膜溶液 C 和 D。

比较实施例 1

在适宜的条件下, 向石英基质和硅片上旋涂可形成抗反射涂层的 AZ-BARLi 溶液(购自 Hoechst Co., 包含于该溶液中的聚合物为难溶于常规抗蚀剂用溶剂的聚合物), 得到的膜被用作比较实施例。

实施例 4

在实施例 3 中得到的成膜溶液 A、B、C 和 D 分别在 3,000rpm 的转速下旋涂至石英基质和硅片上, 形成的聚合物膜被用于进行下面的实验。

实施例 5 比较漂洗性的实验

对比较实施例 1 和实施例 4 得到的在 4 英尺硅片上的膜进行漂

洗实验, 在旋涂机上以 800rpm 旋转硅片的同时, 在其上滴加漂洗溶液(PGMEA: PGME = 3: 7), 时间分别为 10 秒, 20 秒或 30 秒, 考察漂洗状态。结果表明, 当实施例 4 的本发明的膜通过 10 秒的漂洗后完全除去, 而比较实施例 1 的比较用 AZ-BARLi 膜则在 30 秒漂洗后仍仅有部分除去。

实施例 6 比较覆盖度的实验

与比较实施例 1 和实施例 4 相同的方式, 在硅片上分别涂敷成膜溶液 A、B、C、D、AZ-BARLi 和其它已知的抗反射成膜溶液, 硅片上前已形成 1.0 μm 高和 1 μm 、3 μm 和 5 μm 图形间隙的图形, 随后, 在加热板上在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤, 形成 1500 \AA 的抗反射涂层。在扫描电镜(SEM)下观察发现, 如图 1 所示, 本发明的涂层显示出比其它抗反射涂层溶液(已知的抗反射涂层)更好的覆盖性能。同样, 本发明的涂层也显示出与 AZ-BARLi 相同的优良的覆盖性能。

实施例 7 对 i-line 吸收性的比较

在比较实施例 1 和实施例 4 得到的石英板上的聚合物膜在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 90 秒, 使用分光计测量每一种膜在 365nm 处的吸收系数。结果发现, 用本发明的成膜溶液 A、B、C 和 D 得到的抗反射涂层的吸收系数为每单位厚度为 70-105, 而由 AZ-BARLi 形成的涂层的吸收系数为 100。

实施例 8 测量经烘烤的抗反射涂层对抗蚀剂溶剂和显影剂的耐溶解性的测量实验

通过将成膜溶液 A、B、C 和 D 涂敷于硅片上并在 100 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 、180 $^{\circ}\text{C}$ 或 200 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤而形成的膜上, 分别滴加抗蚀剂溶剂(MEK、EL、PGMEA 和 PGME)和显影剂溶液(2.4wt% 的四甲基氢氧化铵水溶液), 在预定时间期间, 膜上的溶液被抹去以检测膜厚度的减少。结果证实, 通过在适宜的温度(180 $^{\circ}\text{C}$ 或更高温度)下烘烤本发明的抗反射膜或涂层可防止膜厚度的减少。因此, 可以证实,

可溶解于抗蚀剂溶剂的本发明的抗反射涂层在适当温度下烘烤后，在抗蚀剂膜形成后或经显影后抗反射涂层本身不会有变化。

实施例 9 通过抗蚀剂图形评价抗反射涂层

将本发明的成膜组合物溶液 D 涂敷于硅片上，干膜厚度为 1,500Å，在 200℃ 下烘烤 90 秒后，在其上涂敷将由 Hoechst Co. 制备的高感性 i-line 抗蚀剂 AZ-7800，烘烤后厚度为 1.07μm，随后再进行图形化曝光和显影，以在抗反射涂层上形成抗蚀剂图形。类似地，在相同条件下，在不具有采用 AZ-7800 的抗反射涂层的硅片上形成抗蚀剂图形。此外，对抗蚀剂的加工条件为：预烘烤：90℃ 下 60 秒；曝光：使用 i-line 分档器 LD-5015iCW(NA=0.5, σ=0.5)，约 300mJ/cm²。在曝光后烘烤是在 110℃ 下进行 60 秒，显影按照搅拌法(paddle method)在 2.38wt% 四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液中进行 60 秒。用 SEM 所获得的抗蚀剂图形进行观察，发现本发明的抗反射涂层提供的抗蚀剂图形比未使用抗反射涂层的抗蚀剂图形具有更高分辨率。同样，本发明的抗反射涂层显示出与采用 AZ-BARLi 作为抗反射涂层获得的相同的图形曲线。

实施例 10 比较蚀刻性的实验

分别采用本发明的聚合物组合物和 AZ-BARLi 在相同的厚度得到抗反射膜，在 200℃ 下烘烤，然后采用干燥蚀刻设备进行蚀刻性比较实验。结果发现，本发明的聚合物膜显示出与 AZ-BARLi 相同或者更好的蚀刻率。

实施例 11 聚合物合成 3(KrF eximer 激光用抗反射涂层的聚合物(波长: 248nm))

将 125g 的 9-羟基甲基蒽和 156g 的粉末状聚(马来酸酐-共-甲基乙烯基醚)(数均分子量: 约 67,000; 共聚比值 1:1)(商购自 Aldrich Company)加至 1400g 的环己酮中，在室温下搅拌。以后，再将反应混合物加热至 145℃，反应 6 小时后，将反应溶液冷却至 100℃ 或

更低的温度，再加入 164g 的 N-(2,4-二硝基苯基)亚苯基二胺，再将反应混合物溶液加热至 145 °C 加热 3 小时。然后，再将反应溶液冷却至室温，按照常规方法使固体聚合物从异丙醇中沉淀出来。将沉淀出的固体聚合物滤出，用异丙醇洗涤，真空干燥。采用加入氯化锂的二甲基甲酰胺作为流动相及聚环氧乙烷作为标准物质的 GPC 分析表明，聚合物的重均分子量 Mw 为 150,000，数均分子量 Mn 为 50,000，多分散指数 Mw/Mn 为 3。同样，再将得到的聚合物溶解于环己酮中，通过 0.1 μ m 的特氟隆涂层过滤器过滤得到的溶液，将其涂敷在硅片上，在 220 °C 下烘烤 60 秒。得到的膜的光谱椭圆光度分析表明，在 248nm 处膜的反射指数为 1.59，k 值(膜的反射指数的虚数部分)为 0.42。

实施例 12 聚合物合成 4 (KrF eximer 激光用抗反射涂层的聚合物(波长: 248nm))

以与实施例 11 类似的合成方法得到具有对 KrF 波长强烈吸收的聚合物，采用 174g 聚(马来酸-共-甲基乙烯基醚)(数均分子量: 约 20,000; 共聚比值 1:1)代替实施例 11 所采用的聚(马来酸酐-共-甲基乙烯基醚)。采用加入氯化锂的二甲基甲酰胺作为流动相及聚环氧乙烷作为标准物质的 GPC 分析表明，聚合物的重均分子量 Mw 为 75,000，数均分子量 Mn 为 24,200，多分散指数 Mw/Mn 为 3.1。同样，再将得到的聚合物溶解于环己酮中，通过 0.1 μ m 的特氟隆涂层过滤器过滤得到的溶液，将其涂敷在硅片上，在 220 °C 下烘烤 60 秒。得到的膜的光谱椭圆光度分析表明，在 248nm 处膜的反射指数为 1.59，k 值为 0.40。

实施例 13

以与实施例 6、8 和 10 相同的方式，使实施例 11 和 13 得到的聚合物进行覆盖性能实验、在被烘烤后耐抗蚀剂溶液和显影性实验和蚀刻性实验。结果，得到了对 i-line 抗反射涂层的聚合物相同的结果。

实施例 14 通过抗蚀剂图形评价抗反射涂层

将实施例 11 和 12 得到的聚合物溶液被旋涂于硅片上, 在 220 °C 下烘烤 60 秒, 将由 Hoechst Co. 制备的 KrF 抗蚀剂 DX1100P 涂敷至厚度为 0.75 μ m 的抗反射涂层上, 随后再进行图形化曝光和显影。所得到的抗蚀剂图形用电子显微镜进行观察。此外, 对抗蚀剂的加工条件为: 预烘烤: 110 °C 下 60 秒; 曝光: 使用 KrF 分档器 NSR2005 EX10B(由 Nikon Co. Ltd. 制备)(NA=0.55, σ =0.55), 约 48mJ/cm²。在曝光后烘烤是在 70 °C 下进行 90 秒, 显影在 2.38wt% 四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液中在 23 °C 下进行 60 秒。用电子显微镜对所获得的抗蚀剂图形进行观察, 发现了抗蚀剂曲线的驻波, 这是由于来自基质的曝光辐射的反射并未出现, 还发现, 得到了垂直的抗蚀剂曲线。因此, 本发明的聚合物材料也可提供一种可用于通过选择适当的辐射吸收染料对 KrF 波长曝光的物质。

工业应用

本发明的辐射吸收聚合物和包含这种辐射吸收聚合物的成膜组合物可用作用于形成基质上的抗反射涂层的材料, 在其上采用生产集成电路元件领域的光蚀刻法形成微细的抗蚀剂图像。

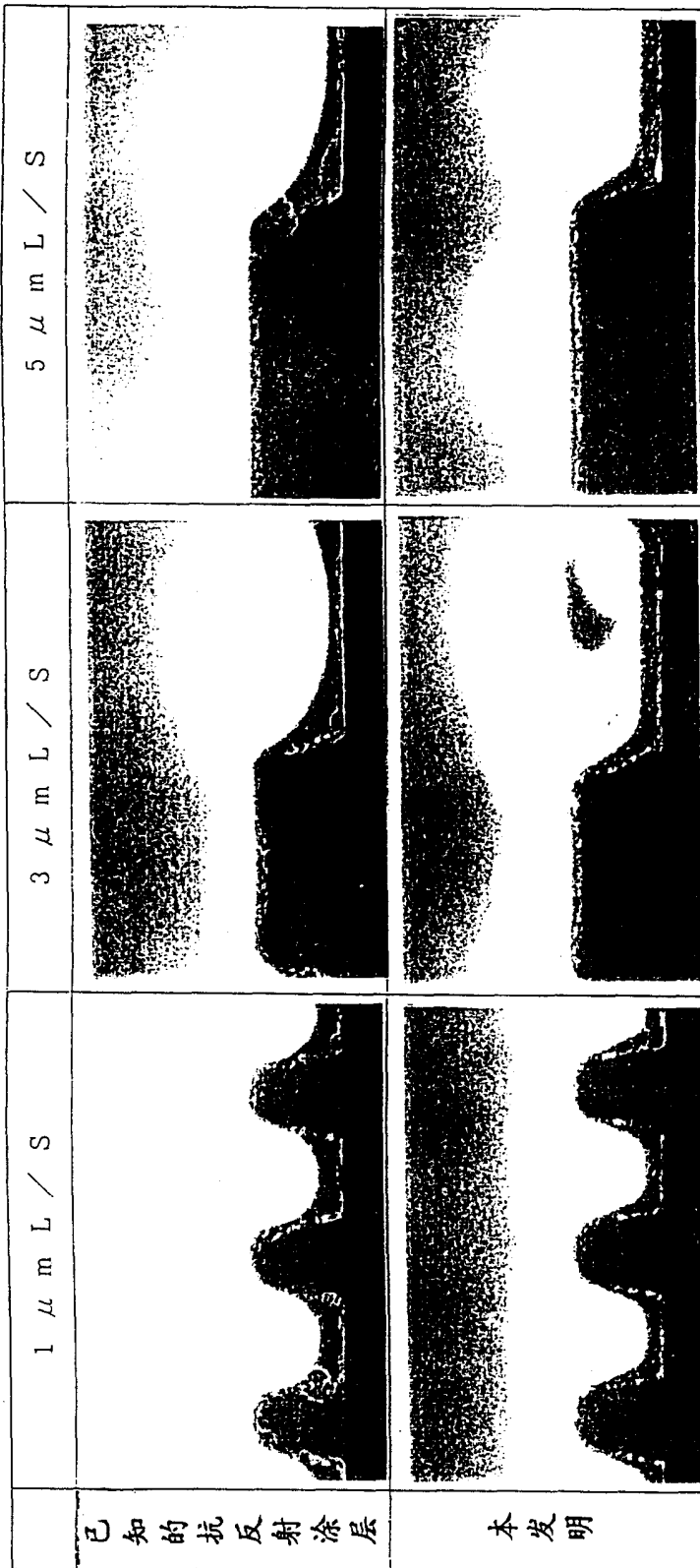


图1