



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102329403 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201110186570. 0

(22) 申请日 2011. 06. 30

(30) 优先权数据

10-2010-0062955 2010. 06. 30 KR

(73) 专利权人 株式会社东进世美肯

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 朴钟庆 韩万浩 金炫辰 金德倍

(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 於毓桢

(51) Int. Cl.

C08F 220/22(2006. 01)

C08F 220/18(2006. 01)

C08F 220/28(2006. 01)

C08F 220/06(2006. 01)

C08L 33/16(2006. 01)

C08L 33/08(2006. 01)

C08L 33/14(2006. 01)

C08L 33/10(2006. 01)

C08L 33/02(2006. 01)

G03F 7/11(2006. 01)

H01L 21/027(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2010136486 A1, 2010. 06. 03, 第 [0039]、[0050]、[0054] 段、第 [0081]-[0085] 段、第 [0113]-[0116] 段、第 [0126] 段、第 [0139]-[0150] 段。

WO 2009142181 A1, 2009. 11. 26, 第 [0173] 段、实施例 8、表 3。

EP 1367440 A2, 2003. 12. 03, 说明书第 21 页、25-26 页、30 页、32 页、47-48 页结构式。

JP 2005-37777 A, 2005. 02. 10, 第 31 页, 聚合物 A-17、A-19、A-21。

CN 1809789 A, 2006. 07. 26, 全文。

审查员 韩晶

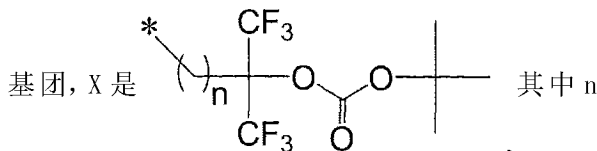
权利要求书16页 说明书21页

(54) 发明名称

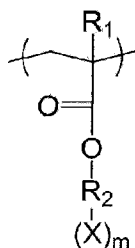
用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物、组合物以及使用所述组合物形成半导体装置图案的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物、用于形成抗蚀剂保护膜的组合物以及使用所述组合物形成半导体装置图案的方法, 该聚合物用于液体浸没式光刻技术过程以保护光致抗蚀剂层。所述用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物包括由以下通式 1 所示的重复单元。通式



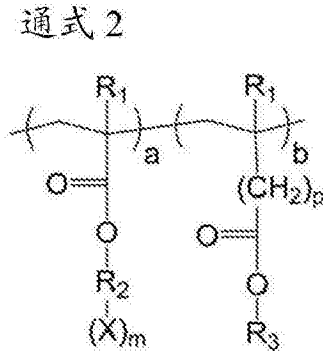
是 0 到 5 的整数, 且 * 表示所述通式 1 排除 X 后的剩余部分, m 是 X 的化学计量系数, 是 1 或 2。



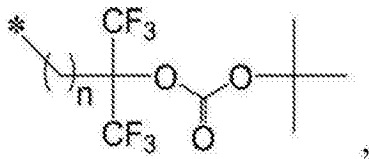
在通式 1 中, R₁ 是氢原子 (H)、氟原

子 (F)、甲基基团 (-CH₃)、C1-C20 氟烷基基团或 C1-C5 羟烷基基团, R₂ 是 C1-C10 直链或支链烷撑基团或烷叉基团、或 C5-C10 环烷撑基团或环烷叉

1. 一种用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,其中,所述聚合物是由以下通式 2 所示的化合物:



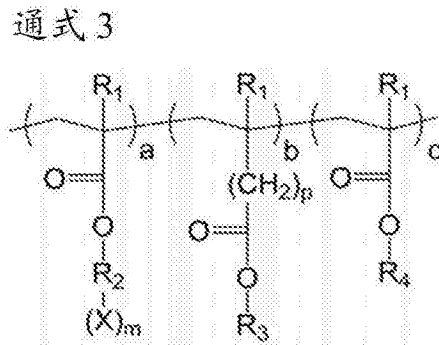
其中 R₁是氢原子、氟原子、甲基基团、C1-C20 氟烷基基团或 C1-C5 羟烷基基团, R₂是 C1-C10 直链或支链饱和烷撑基团或烷叉基团或 C5-C10 饱和环烷撑基团或环烷叉基团, X 是



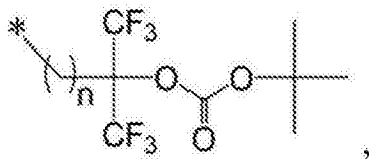
其中 n 是 0 到 5 的整数,且 * 表示所述通式 2 排除 X 后的剩余部分,
m 是 X 的化学计量系数,是 1 或 2,

R₃是包括至少一个羟基基团或羧基基团的 C1-C25 直链或支链烷基基团或 C5-C25 环烷基基团,p 是 0 到 3 的整数,并且 a 和 b 是它们相应的重复单元的系数,其中,基于所述聚合物的重量,由所述系数 a 表示的重复单元的量的范围是 1-99 重量%,并且基于所述聚合物的重量,由所述系数 b 表示的重复单元的量的范围是 1-99 重量%。

2. 一种用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,其中,所述聚合物是由以下通式 3 所示的化合物:



其中 R₁是氢原子、氟原子、甲基基团、C1-C20 氟烷基基团或 C1-C5 羟烷基基团, R₂是 C1-C10 直链或支链饱和烷撑基团或烷叉基团或 C5-C10 饱和环烷撑基团或环烷叉基团, X 是



其中 n 是 0 到 5 的整数,且 * 表示所述通式 3 排除 X 后的剩余部分,
m 是 X 的化学计量系数,是 1 或 2,

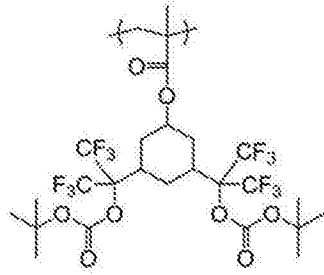
R_3 是包括至少一个羟基基团或羧基基团的 C1-C25 直链或支链烷基基团或 C5-C25 环烷基基团, R_4 是未取代的或被至少一个氟原子取代的 C1-C25 直链或支链烷基基团或未取代的或被至少一个氟原子取代的 C5-C25 环烷基基团, p 是 0 到 3 的整数, 并且 a 、 b 和 c 是它们相应的重复单元的系数,

其中, 基于所述聚合物的量, 由所述系数 a 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%, 基于所述聚合物的量, 由所述系数 b 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%, 并且基于所述聚合物的量, 所述系数 c 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%。

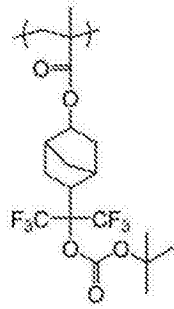
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物, 其中, 由所述通式 2 或 3 表示的所述聚合物的重均分子量范围为 1000 至 100000。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物, 其中, 由所述通式 2 或 3 表示的聚合物包括选自以下通式 1a 至通式 1o 所示的结构单元中的一种或几种结构单元:

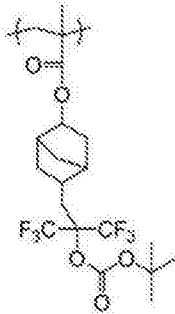
通式 1a



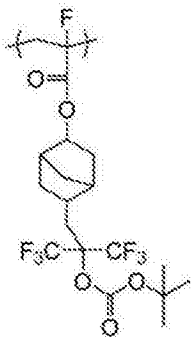
通式 1b



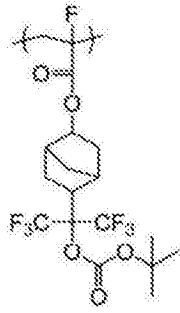
通式 1c



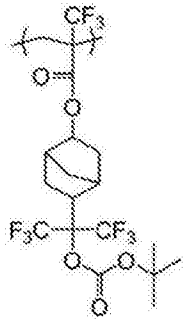
通式 1d



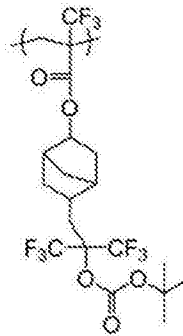
通式 1e



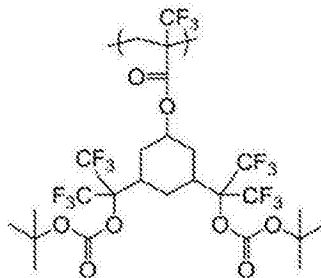
通式 1f



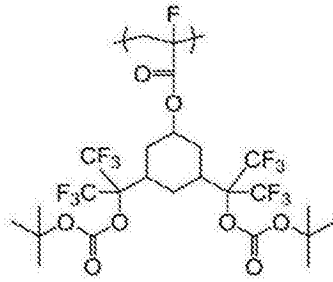
通式 1g



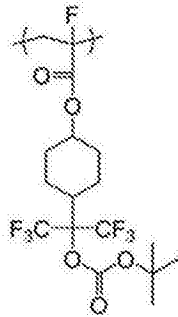
通式 1h



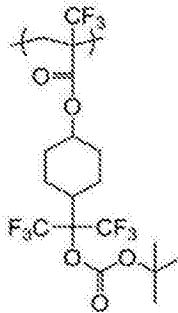
通式 1i



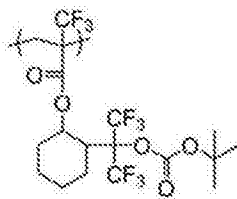
通式 1j



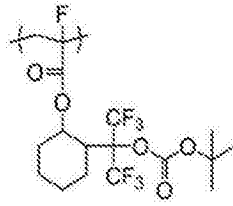
通式 1k



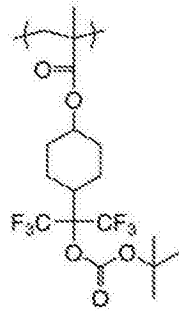
通式 1l



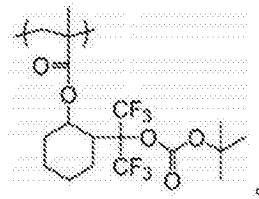
通式 1m



通式 1n



通式 1o

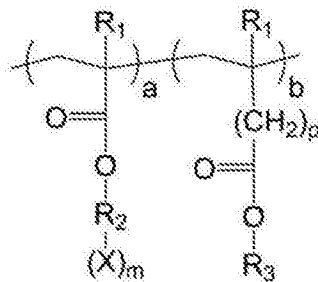


5. 一种用于形成抗蚀剂保护膜的组合物,包括:

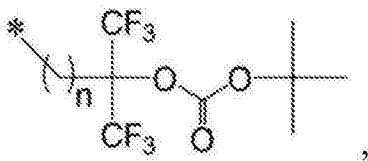
1-30 重量%的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,所述聚合物是由以下通式 2 或 3 所示的化合物,以及

70-99 重量%的溶剂:

通式 2



其中 R₁是氢原子、氟原子、甲基基团、C1-C20 氟烷基基团或 C1-C5 羟烷基基团, R₂是 C1-C10 直链或支链饱和烷撑基团或烷叉基团或 C5-C10 饱和环烷撑基团或环烷叉基团, X 是

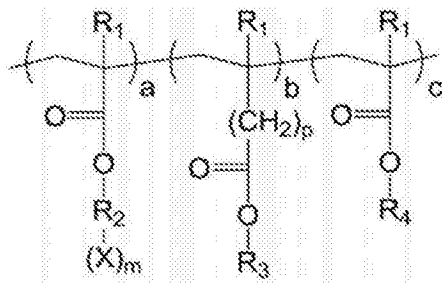


其中 n 是 0 到 5 的整数,且 * 表示所述通式 2 排除 X 后的剩余部分,

m 是 X 的化学计量系数, 是 1 或 2,

R₃ 是包括至少一个羟基基团或羧基基团的 C1-C25 直链或支链烷基基团或 C5-C25 环烷基基团, p 是 0 到 3 的整数, 并且 a 和 b 是它们相应的重复单元的系数, 其中, 基于所述聚合物的重量, 由所述系数 a 表示的重复单元的量的范围是 1-99 重量%, 并且基于所述聚合物的重量, 由所述系数 b 表示的重复单元的量的范围是 1-99 重量%;

通式 3



其中 R₁、R₂、X 和 m 如上述有关通式 2 定义,

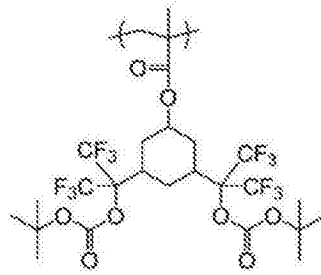
R₃ 是包括至少一个羟基基团或羧基基团的 C1-C25 直链或支链烷基基团或 C5-C25 环烷基基团, R₄ 是未取代的或被至少一个氟原子取代的 C1-C25 直链或支链烷基基团或未取代的或被至少一个氟原子取代的 C5-C25 环烷基基团, p 是 0 到 3 的整数, 并且 a、b 和 c 是它们相应的重复单元的系数,

其中, 基于所述聚合物的量, 由所述系数 a 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%, 基于所述聚合物的量, 由所述系数 b 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%, 并且基于所述聚合物的量, 所述系数 c 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%。

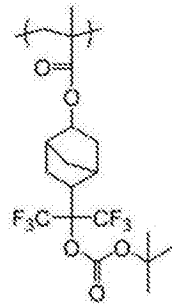
6. 根据权利要求 5 所述的用于形成抗蚀剂保护膜的组合物, 其中, 由所述通式 2 或 3 表示的所述聚合物的重均分子量范围为 1000 至 100000。

7. 根据权利要求 5 所述的用于形成抗蚀剂保护膜的组合物, 其中, 由所述通式 2 或 3 表示的聚合物包括选自以下通式 1a 至通式 1o 所示的结构单元中的一种或几种结构单元:

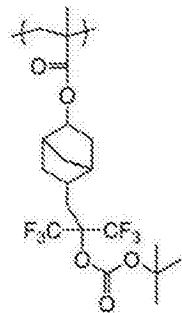
通式 1a



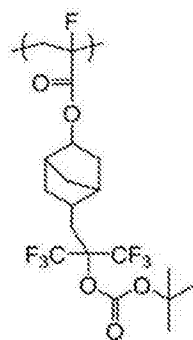
通式 1b



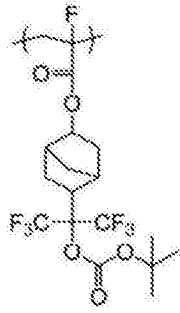
通式 1c



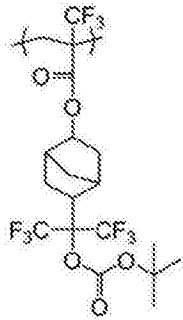
通式 1d



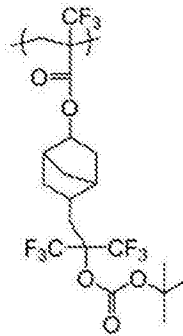
通式 1e



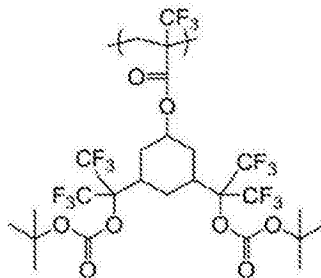
通式 1f



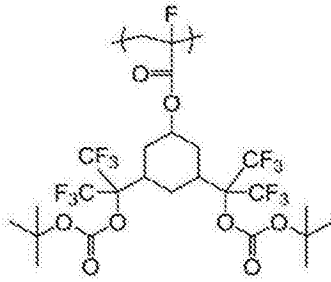
通式 1g



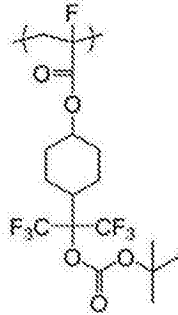
通式 1h



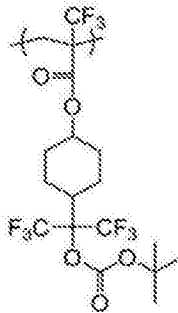
通式 1i



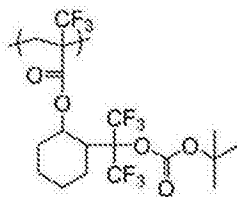
通式 1j



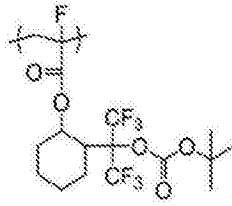
通式 1k



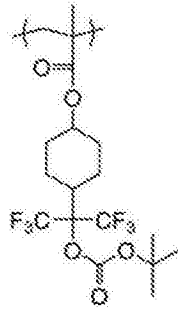
通式 1l



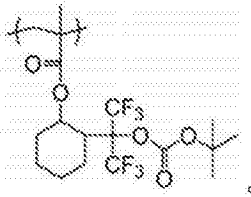
通式 1m



通式 1n



通式 1o



8. 一种形成半导体装置图案的方法,所述方法包括:

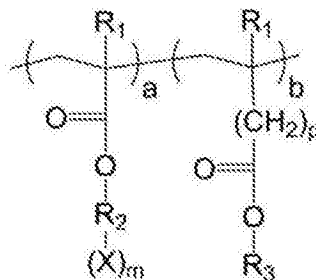
将包括 1-30 重量%的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物和 70-99 重量%的溶剂的用于形成抗蚀剂保护膜的组合物,涂覆至形成在待蚀刻的层顶部的光致抗蚀剂层上,所述的聚合物是由以下通式 2 或 3 所示的化合物,

通过烘烤涂覆后的组合物形成抗蚀剂保护膜,

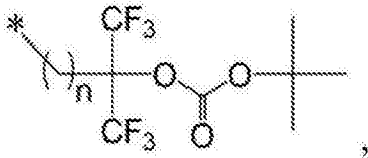
通过液体浸没来曝光在其上形成了所述抗蚀剂保护膜的所述光致抗蚀剂层,并二次烘烤曝光后的光致抗蚀剂层,

通过用显影溶液来显影二次烘烤后的光致抗蚀剂层,形成光致抗蚀剂图案,以及使用所述光致抗蚀剂图案作为蚀刻掩膜,通过蚀刻所述待蚀刻的层来形成图案;

通式 2



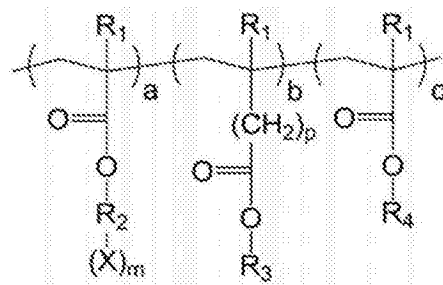
其中 R₁是氢原子、氟原子、甲基基团、C1-C20 氟烷基基团或 C1-C5 羟烷基基团, R₂是 C1-C10 直链或支链饱和烷撑基团或烷叉基团或 C5-C10 饱和环烷撑基团或环烷叉基团, X 是



其中 n 是 0 到 5 的整数,且 * 表示所述通式 2 排除 X 后的剩余部分,
m 是 X 的化学计量系数,是 1 或 2,

R₃是包括至少一个羟基基团或羧基基团的 C1-C25 直链或支链烷基基团或 C5-C25 环烷基基团,p 是 0 到 3 的整数,并且 a 和 b 是它们相应的重复单元的系数,其中,基于所述聚合物的重量,由所述系数 a 表示的重复单元的量的范围是 1-99 重量%,并且基于所述聚合物的重量,由所述系数 b 表示的重复单元的量的范围是 1-99 重量%;

通式 3



其中 R₁、R₂、X 和 m 如上述有关通式 2 定义,

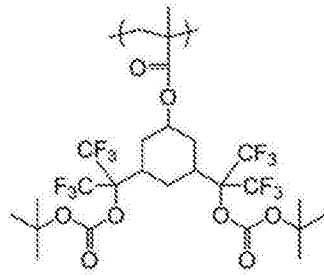
R₃是包括至少一个羟基基团或羧基基团的 C1-C25 直链或支链烷基基团或 C5-C25 环烷基基团,R₄是未取代的或被至少一个氟原子取代的 C1-C25 直链或支链烷基基团或未取代的或被至少一个氟原子取代的 C5-C25 环烷基基团, p 是 0 到 3 的整数,并且 a、b 和 c 是它们相应的重复单元的系数,

其中,基于所述聚合物的量,由所述系数 a 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%,基于所述聚合物的量,由所述系数 b 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%,并且基于所述聚合物的量,所述系数 c 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%。

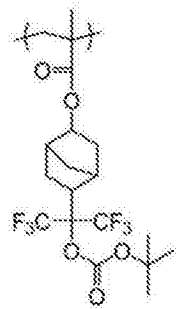
9. 根据权利要求 8 所述的形成半导体装置图案的方法,其中,由所述通式 2 或 3 表示的所述聚合物的重均分子量范围为 1000 至 100000。

10. 根据权利要求 8 所述的形成半导体装置图案的方法,其中,由所述通式 2 或 3 表示的聚合物包括选自以下通式 1a 至通式 1o 所示的结构单元中的一种或几种结构单元:

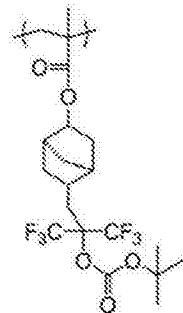
通式 1a



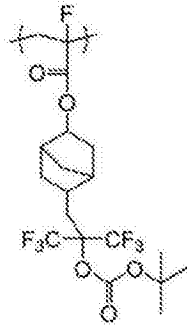
通式 1b



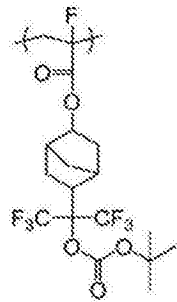
通式 1c



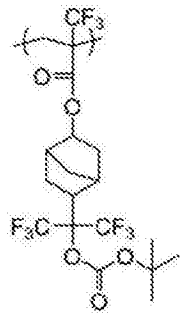
通式 1d



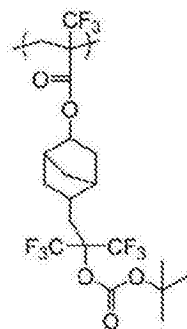
通式 1e



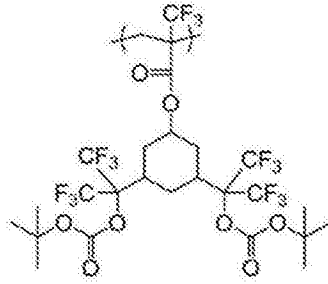
通式 1f



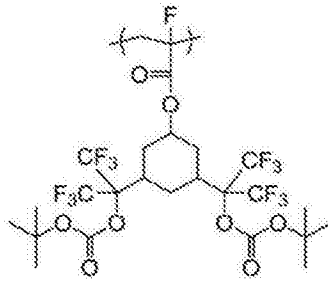
通式 1g



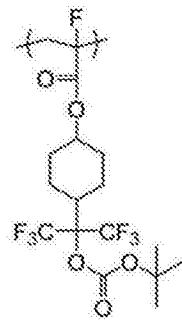
通式 1h



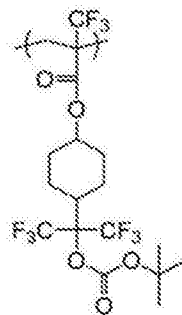
通式 1i



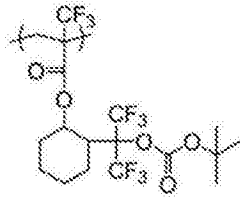
通式 1j



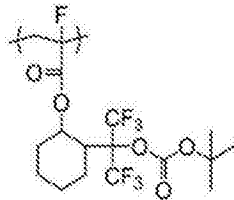
通式 1k



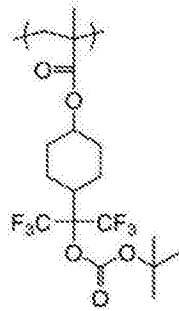
通式 1l



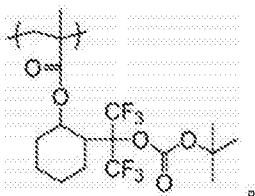
通式 1m



通式 1n



通式 1o



用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物、组合物以及使用所述组合物形成半导体装置图案的方法

[0001] 本申请要求 2010 年 06 月 30 日提交韩国知识产权局的韩国专利申请第 10-2010-0062955 号的优先权,这里将其公开的内容全部引入作为参考。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,且更具体地涉及一种用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,其用于液体浸没式光刻技术过程以保护光致抗蚀剂层。本发明还涉及用于形成抗蚀剂保护膜的组合物,以及使用所述组合物形成半导体装置图案的方法。

背景技术

[0003] 光刻技术广泛应用于例如半导体装置和液晶装置的多种电子装置的微观结构的制造。随着电子装置小型化,对于微图案抗蚀剂的需要光刻过程中日益变得更加重要。在 90nm 或者更细的微图案的制造中,开发曝光装置和与它相应的抗蚀剂 (resist) 变成了重要的问题。通常,使用短波长光源例如 F_2 准分子激光、远紫外线 (EUV)、电子束、X 射线和软 X 射线以及增大透镜的数值孔径 (NA) 是曝光装置开发的焦点。然而,昂贵的新曝光装置要求向短波长光源的转变。同时,所述 NA 的增大引起分辨率和景深范围之间的是相互折损的关系 (trade-off relation),因此分辨率的增加伴随着景深范围的减小。

[0004] 液体浸没式光刻技术 (Liquid immersion lithography) 是能够解决该问题的光刻过程。在液体浸没式光刻技术中,至少一种液体,例如纯水、基于氟的惰性液体等以预定厚度被置于紧接着基底的抗蚀剂层上,以便液体浸没介质 (浸没溶液、具有折射系数的液体等) 能在所述曝光过程中介于透镜和抗蚀剂层之间。结果,在曝光过程中,已经充满光路的惰性气体例如空气和氮气被具有大于所述惰性气体的折射系数的液体浸没介质,例如纯水,所替换。通过所述的替换,即使使用与曝光同样波长的光源,对于短波长光源或更高 NA 的透镜的情况,在防止景深范围劣化的同时都获得较高的分辨率。因此,液体浸没式光刻技术提供了一种廉价的技术,该技术对于利用已经安装在预成装置 (pre-existing device) 中的透镜,能够形成既具有高分辨率又具有宽景深范围的抗蚀剂图案,并且因此,很多关注已经给予液体浸没式光刻技术。

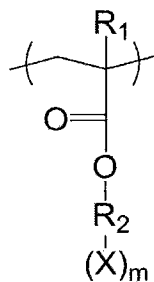
[0005] 然而,由于抗蚀剂膜在液体浸没式光刻技术的曝光过程中直接接触液体浸没介质,可能发生液体的侵入。此外,由于所述液体浸没介质,所述抗蚀剂材料可能浸蚀 (leaching) 到环境中。

发明内容

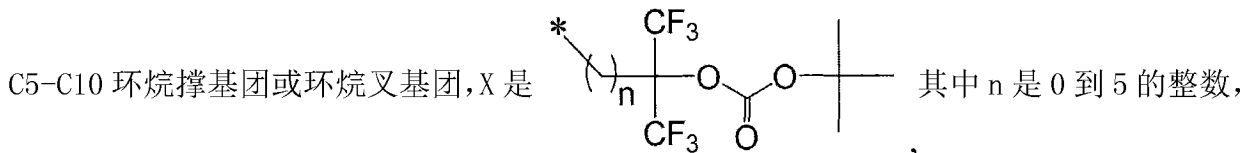
[0006] 本发明提供了一种用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,其包括由以下通式 1 所示的重复单元:

[0007] 通式 1

[0008]



[0009] 其中 R₁是氢原子 (H)、氟原子 (F)、甲基基团 (-CH₃)、C1-C20 氟烷基基团或 C1-C5 羟烷基基团, R₂是 C1-C10 直链或支链烷撑 (alkylene) 基团或烷叉 (alkylidene) 基团或



并且 * 是通式 1 中将 X 除去后的剩余部分, 以及 m 是 X 的化学计量系数, 是 1 或 2。

具体实施方式

[0010] 在下文中, 本发明得到更详细地描述。

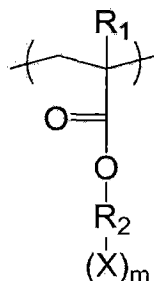
[0011] 根据本发明的实施方式, 提供了一种用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物, 该聚合物能够在液体浸没式光刻技术过程中增加液体浸没介质例如水 (纯水) 在光致抗蚀剂层上的后退接触角, 并提供了包括所述聚合物的用于形成抗蚀剂保护膜的组合物以及使用所述组合物形成半导体装置图案的方法。

[0012] 根据本发明的另一实施方式, 提供了一种用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物, 该聚合物能够减少在液体浸没式光刻技术过程中, 由所述液体浸没介质所引起的所述抗蚀剂材料的浸沥, 并提供了包括所述聚合物的用于形成抗蚀剂保护膜的组合物以及使用所述组合物形成半导体装置图案的方法。

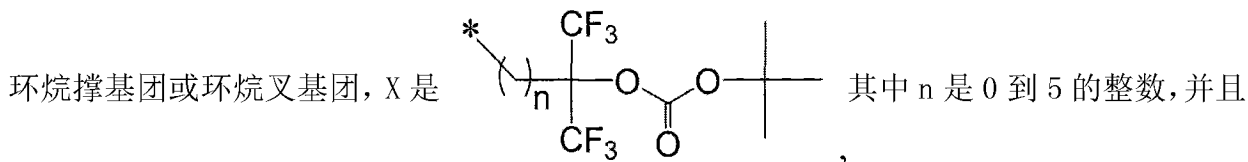
[0013] 所述用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物用于形成光致抗蚀剂保护膜 (表面涂层 (top-coat)), 该涂层在液体浸没式光刻技术过程中在所述液体浸没介质中保护光致抗蚀剂层。所述聚合物包括由以下通式 1 所示的重复单元。

[0014] 通式 1

[0015]



[0016] 在通式 1 中, R₁是氢原子 (H)、氟原子 (F)、甲基基团 (-CH₃)、C1-C20 的 (例如 C1-C12 的、优选 C2-C10 的) 氟烷基基团或者 C1-C5 羟烷基基团, R₂是 C1-C10 的 (例如 C1-C7 的、优选 C2-C6 的) 直链或支链烷撑基团或烷叉基团或 C5-C10 的 (优选 C6-C7 的)

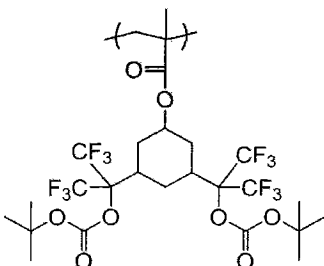


* 是通式 1 中将 X 除去后的剩余部分, 以及 m 是 X 的化学计量系数, 是 1 或 2。即, 如果 m = 2, 两个单元的 X 结合至 R₂。换句话说, 如果 m = 2, 所述母体烷基或环烷基基团指 R₂, 其反过来说是烷撑基团或烷叉基团, 其氢原子中的两个被 X 取代。当这里所述的 R₂ 是烷撑基团时, 其意味着不仅仅包括以下结构: 其中所述通式 1 的 -C(=O)-O- 结合至 R₂ 的一个碳原子上, 并且一个 X 结合至 R₂ 的另一个碳原子上, 而且包括以下结构: 其中 -C(=O)-O- 结合至一个碳原子上, 一个 X 结合至另一个碳原子上, 并且另一个 X 结合至再一个碳原子上。当这里所述的 R₂ 是烷叉基团时, 其意味着包括, 但不限于以下结构: 其中两个 X 结合至 R₂ 的同一碳原子上, 以及以下结构: 其中一个 X 和通式 1 的 -C(=O)-O- 结合至 R₂ 的同一碳原子上。通式 1 的重复单元的量的范围, 基于在所述用于形成抗蚀剂 保护膜 的聚合物中含有的总重复单元的重量, 可以是 1-100 重量%, 优选 1-90 重量%, 更优选 5-50 重量%, 例如, 10-40 重量%, 并且所述剩余的重复单元可以是通常出于同样的目的用在本领域中用于聚合物的任何重复单元。如果通式 1 的重复单元的量少于 1 重量%, 所述例如水的所述液体浸没介质在光致抗蚀剂层上的后退接触角会减小或者所述抗蚀剂材料可能浸沥至环境中。

[0017] 通式 1 所示的重复单元的例子可以包括由以下通式 1a 至 1o 所示的重复单元。

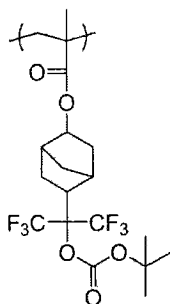
[0018] 通式 1a

[0019]



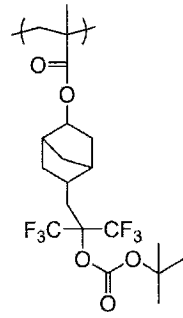
[0020] 通式 1b

[0021]



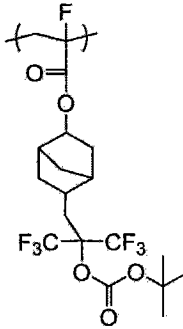
[0022] 通式 1c

[0023]



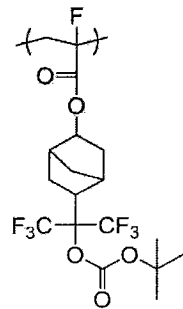
[0024] 通式 1d

[0025]



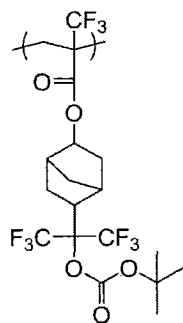
[0026] 通式 1e

[0027]



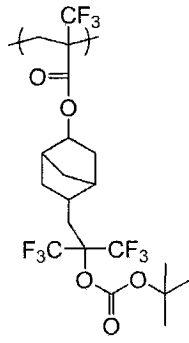
[0028] 通式 1f

[0029]



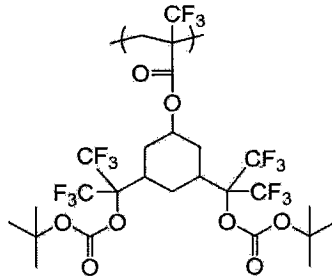
[0030] 通式 1g

[0031]



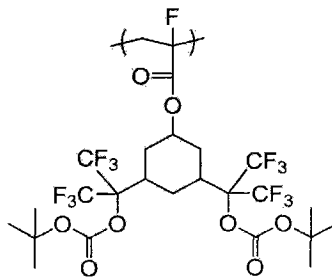
[0032] 通式 1h

[0033]



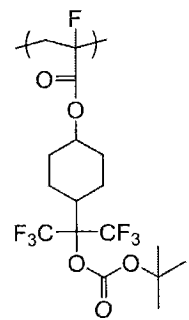
[0034] 通式 1i

[0035]



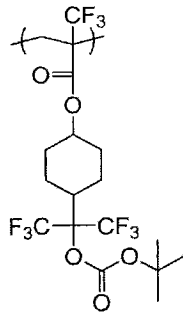
[0036] 通式 1j

[0037]



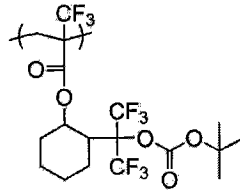
[0038] 通式 1k

[0039]



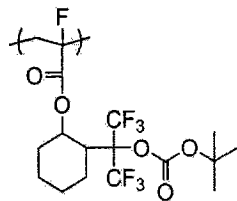
[0040] 通式 11

[0041]



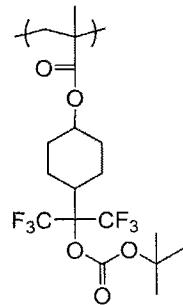
[0042] 通式 1m

[0043]



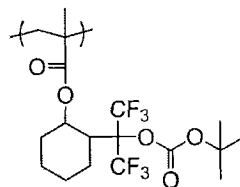
[0044] 通式 1n

[0045]



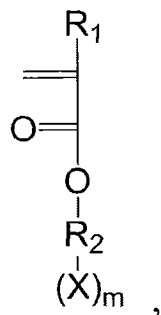
[0046] 通式 1o

[0047]



[0048] 通过包括六氟醇基团的单体的六氟醇基团的羟基基团 (-OH) 与二碳酸二叔丁

酯之间的反应可以得到通式 1 所示的重复单元的单体 (

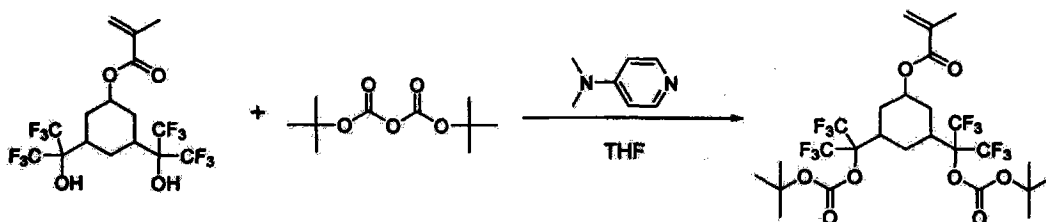


其中 R_1 , R_2 , X 和 m

如上述有关通式 1 定义)。例如,如以下反应方案 1 中所示,使用 4-二甲基氨基吡啶 (4-dimethylaminopyridine, DMAP) 作为催化剂并且使用四氢呋喃 (THF) 作为溶剂,通过二碳酸二叔丁酯与 MA-3,5-双(六氟-2-羟基-2-丙基)环己基异丁烯酯 (MA-3,5-bis(hexafluoro-2-hydroxy-2-propyl)cyclohexyl methacrylate) 之间的反应能够得到包括上述通式 1a 所示的重复单元的单体,即包括六氟醇基团的单体。

[0049] 反应方案 1

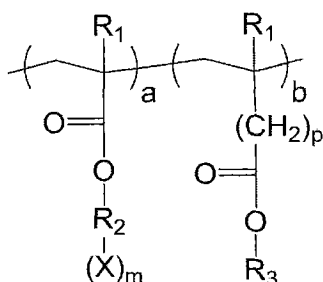
[0050]



[0051] 本发明用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物包括:通式 1 所示的重复单元的均聚物、以下通式 2 所示的化合物、以下通式 3 所示的化合物以及通式 4 所示的化合物。即,本发明的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物可以包括:如以下通式 2 所示的包括 R_3 的重复单元、如以下通式 3 所示的包括 R_3 的重复单元和包括 R_4 的重复单元以及如以下通式 4 所示的包括 R_4 的重复单元以及包括磺酰基基团的重复单元。

[0052] 通式 2

[0053]

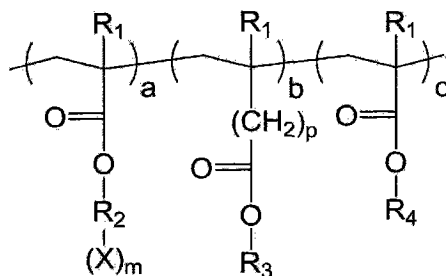


[0054] 在通式 2 中, R_1 、 R_2 、 X 和 m 如上述有关通式 1 定义, R_3 是氢原子或 C1-C25 的 (例如 C2-C18 的) 直链或支链烷基基团 (其包括至少一个羟基基团 (-OH) 或羧基基团 (-COOH)) 或 C5-C25 的 (例如 C6-C18 的) 环烷基基团, p 是 0 到 3 的整数,并且 a 和 b 是它们相应的重复单元的系数,其中,基于所述聚合物的重量,由所述系数 a 表示的重复单元的量的范围是 1-99 重量%,并且基于所述聚合物的重量,由所述系数 b 表示的重复单元的量的范围是 1-99 重量%。优选地,所述系数 a 和 b 代表的重复单元的量的范围分别是 10-90 重量%。通式 2 的共聚物不限于嵌段共聚物或交替共聚物 (其中两个重复单元按照在通式 2 中所示的顺序互相链接)。可以使用包括以上定义的量的所述两个重复单元并具有所述单元每种

可能的顺序和链接的任何共聚物。

[0055] 通式 3

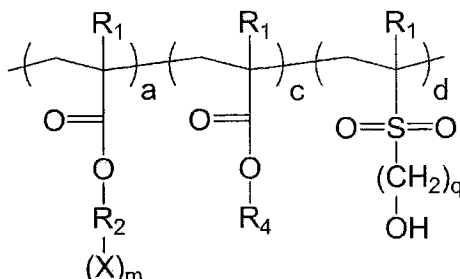
[0056]



[0057] 在通式 3 中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 X 、 p 和 m 如上述有关通式 1 和 2 定义, R_4 是 C1-C25 的 (例如 C2-C18 的) 直链或支链烷基基团或者 C5-C25 的 (例如 C6-C18 的) 环烷基基团, 未被取代或被至少一个氟原子取代, 并且 a 、 b 和 c 是它们相应的重复单元的系数。其中, 基于所述聚合物的重量, 由所述系数 a 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%, 基于所述聚合物的重量, 由所述系数 b 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%, 并且基于所述聚合物的重量, 所述系数 c 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%。优选地, 所述系数 a 、 b 和 c 代表的重复单元的量的范围分别是 5-90 重量%。通式 3 的共聚物不限于嵌段共聚物或交替共聚物 (其中三个重复单元按照在通式 3 中所示的顺序互相链接)。可以使用包括以上定义的量的所述三个重复单元并具有所述单元每种可能的顺序和链接的任何共聚物。

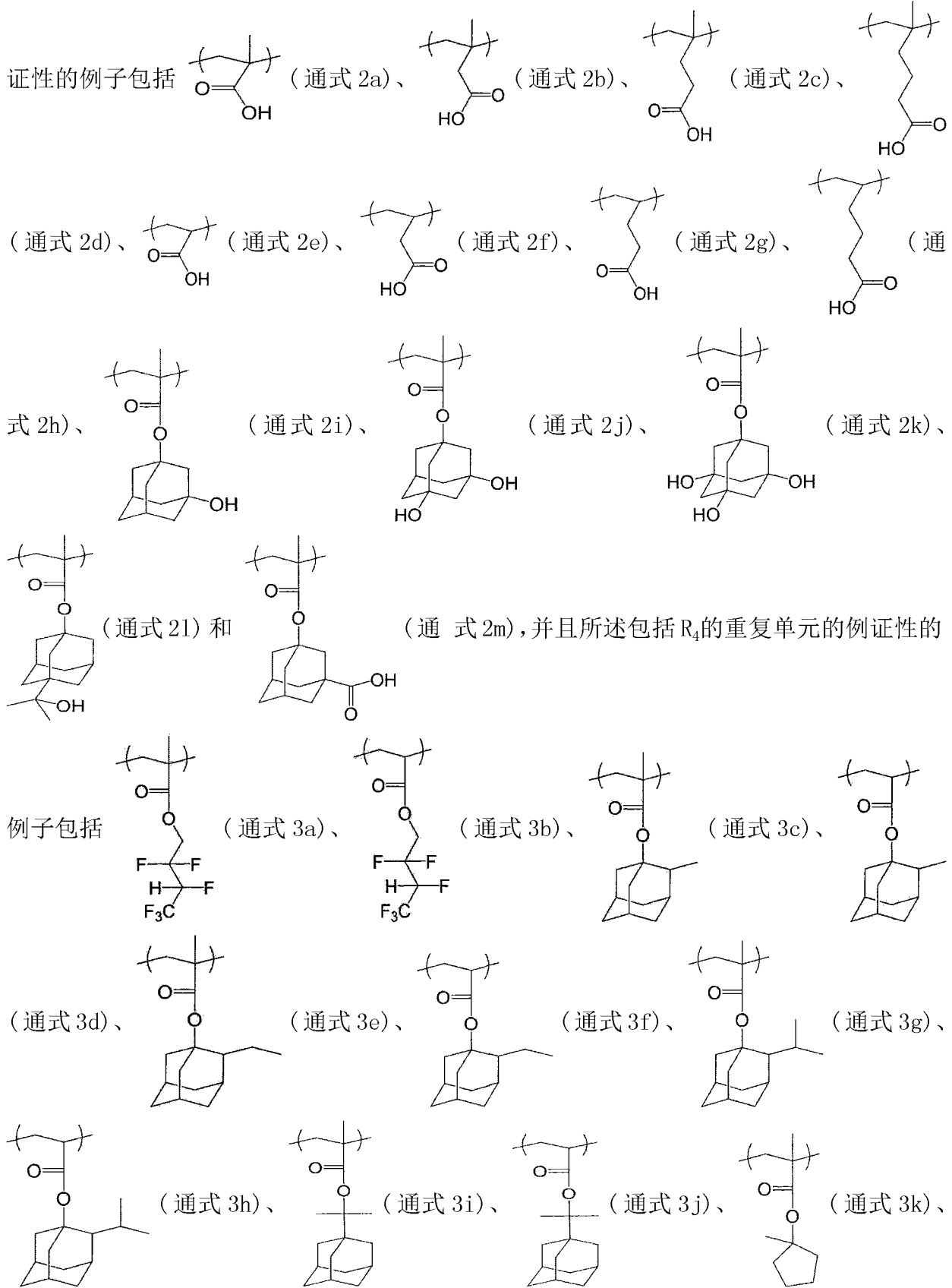
[0058] 通式 4

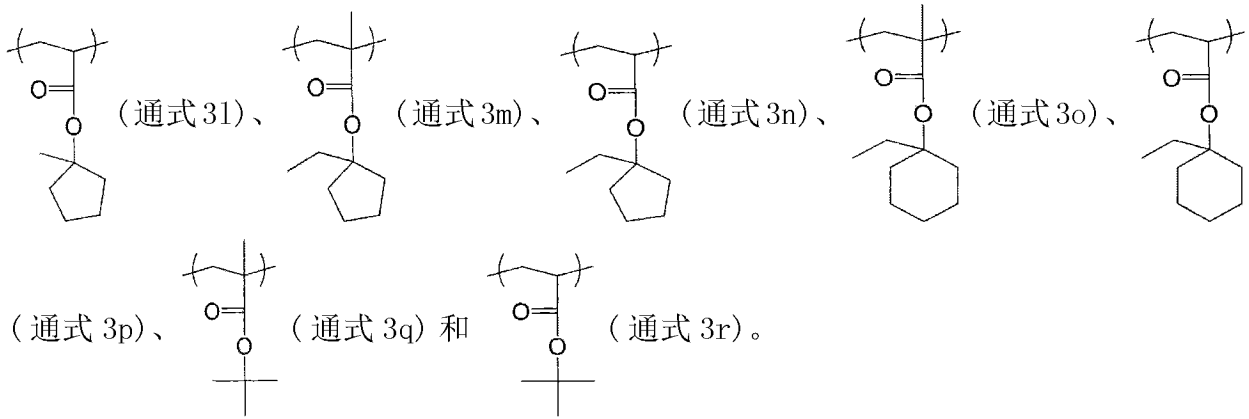
[0059]



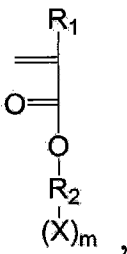
[0060] 在通式 4 中, R_1 、 R_2 、 R_4 、 X 和 m 如上述有关通式 1 和 3 定义, q 是 0 到 3 的整数, 并且 a 、 c 和 d 是它们相应的重复单元的系数, 其中, 基于所述聚合物的重量, 由所述系数 a 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%, 基于所述聚合物的重量, 由所述系数 c 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%, 以及基于所述聚合物的重量, 由所述系数 d 表示的重复单元的量的范围是 1-98 重量%。优选地, 所述系数 a 、 c 和 d 代表的重复单元的量的范围分别是 5-90 重量%。通式 4 的共聚物不限于嵌段共聚物或交替共聚物 (其中三个重复单元按照在通式 4 中所示的顺序互相链接)。可以使用包括以上定义的量的所述三个重复单元并具有所述单元每种可能的顺序和链接的任何共聚物。

[0061] 所述包括 R_3 的重复单元、包括 R_4 的重复单元以及包括磺酰基基团的重复单元是那些用于构建用于形成抗蚀剂保护膜的通常使用的聚合物, 其中所述包括 R_3 的重复单元的例

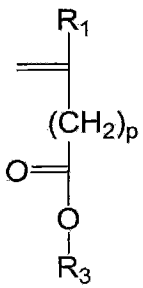


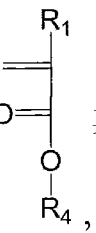


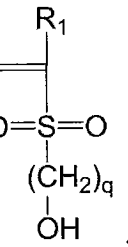
[0062] 制备本发明用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物可以使用本领域公知的常规方法,例如,在本领域已知的例如偶氮(异丁腈)(AIBN)的聚合引发剂和本领域已知的例如 THF 的

溶剂的存在下,通过单独使用通式 1 所示重复单元的单体 ( 其中 R₁, R₂, X 和 m 如

上述有关通式 1 定义)、或者通过所述单体与如下共聚单体进行共聚:如通式 1 所示重复

单元的单体、包括 R₃ 重复单元的单体 ( 其中 R₁, R₃ 和 p 如上述有关通式 2 定义)、

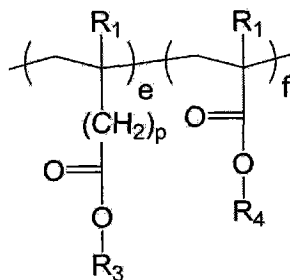
包括 R₄ 重复单元的单体 ( 其中 R₁ 和 R₄ 如上述有关通式 3 定义) 和 / 或包括所述磺

酰基基团的重复单元的单体 ( 其中 R₁ 和 q 如上述有关通式 4 定义)。

[0063] 本发明的所述用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物可以是如上所述的均聚物、通式 2 所示的化合物、通式 3 所示的化合物和 / 或通式 4 所示的化合物的混合物以及一种传统上用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物(例如,以下通式 5 所示的化合物)的混合物。

[0064] 通式 5

[0065]



[0066] 在通式 5 中, R_1 、 R_3 、 R_4 和 p 如上述有关通式 1 和 3 定义, e 和 f 是它们各自的重复单元的系数, 其中基于所述聚合物的重量, 所述系数 e 表示的重复单元的量的范围是 1-99 重量%, 并且基于所述聚合物的重量, 所述系数 f 表示的重复单元的量的范围是 1-99 重量%。优选地, 所述系数 e 和 f 代表的重复单元的量的范围分别是 5-95 重量%。所述通式 5 的共聚物不限于嵌段共聚物或交替共聚物 (其中两个重复单元按照在通式 5 中所示的顺序互相链接)。可以使用包括以上定义的量的所述两个重复单元并具有所述单元每种可能的顺序和链接的任何共聚物。

[0067] 在如上所述均聚物、通式 2 所示的化合物、通式 3 所示的化合物和 / 或通式 4 所示的化合物以及通式 5 所示的化合物的混合物中, 所述均聚物、通式 2 所示的化合物、通式 3 所示的化合物和 / 或通式 4 所示的化合物的总量的范围是 1-99 重量%, 优选 5-95 重量%, 并且所述通式 5 所示的化合物的量的范围是 1-99 重量%, 优选 5-95 重量%。如果所述均聚物、通式 2 所示的化合物、通式 3 所示的化合物和 / 或通式 4 所示的化合物的总量下降到小于 1 重量% (即, 如果所述通式 5 所示的化合物的量大于 99 重量%), 所述例如水的所述液体浸没介质在光致抗蚀剂层上的后退接触角可能减小。如果所述总量大于 99 重量% (即, 如果所述通式 5 所示的化合物的量少于 1 重量%), 所述光致抗蚀剂图案可以致使 2.38 重量%的四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液 (显影溶液) 不显影。

[0068] 所述用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的重均分子量的范围是 1000 至 100000, 优选 3000 至 30000。如果所述用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的重均分子量小于 1000, 则所述抗蚀剂保护膜不能形成。另一方面, 如果所述用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的重均分子量大于 100000, 则所述聚合物可能不能溶解在溶剂中。

[0069] 本发明所述用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物用于形成光致抗蚀剂层上的保护膜, 其能在液体浸没式光刻技术过程中, 使所述例如水的所述液体浸没介质在光致抗蚀剂层上的后退接触角变宽。本发明的聚合物还能够减少由浸没溶液 (液体浸没介质) 引起的所述抗蚀剂材料的浸蚀。

[0070] 本发明的另一个方面中, 提供了一种用于形成抗蚀剂保护膜的组合物。本发明的组合物包括上述的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物和溶剂。在所述用于形成抗蚀剂保护膜的组合物中, 所述用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的量的范围是 1-30 重量%, 优选 1-25 重量%, 更优选 5-20 重量%。如果所述用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的量小于 1 重量%, 则所述抗蚀剂保护膜不能形成。另一方面, 如果所述用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的量大于 30 重量%, 所述抗蚀剂保护膜可能变得过厚不能用于显影所述光致抗蚀剂图案。

[0071] 在所述用于形成抗蚀剂保护膜的组合物中, 所述溶剂可以是本领域中常用于使组合物形成抗蚀剂保护膜的任意溶剂。所述溶剂的例子包括甲醇、乙醇、1-丁醇、1-丙醇、2-丙醇、2-丁醇、1,2-丁二醇、1,2-丙二醇、2-己醇、3-己醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲

基-2-戊醇、4-甲基-2-戊醇、5-甲基-2-己醇、水,例如二氧杂环己烷的环醚,二异庚基醚(diisooheptyl ether)、二异戊基醚(diisoamyl ether),多羟醇的烷基醚(例如乙二醇单乙醚(ethylene glycol monoethyl ether)、乙二醇单甲醚(ethylene glycol monomethyl ether)以及二乙二醇二乙醚(diethylene glycol diethyl ether))以及它们的任意混合物。所述溶剂的含量范围是70-99重量%,优选75-99重量%,更优选80 to 95重量%。如果所述溶剂的含量少于70重量%,能够危害所述抗蚀剂保护膜的均匀度。另一方面,如果所述溶剂的含量大于99重量%,所述抗蚀剂保护膜根本不能形成。

[0072] 在本发明的又一个方面,公开了一种使用本发明的用于形成抗蚀剂保护膜的组合物形成半导体装置图案的方法。本发明的方法可以包括本领域常用的液体浸没式光刻技术过程。例如,所述方法可以包括:(i)将用于形成抗蚀剂保护膜的组合物涂覆(例如旋涂)在形成在待蚀刻的层顶部(基底)的光致抗蚀剂层上达例如10-100nm的厚度,(ii)通过烘烤所述(旋涂)涂覆的组合物来形成抗蚀剂保护膜,例如,在80-100°C的温度范围持续60-100秒,(iii)通过液体浸没曝光在其上形成了所述抗蚀剂保护膜的所述光致抗蚀剂层,例如,使用193nm ArF液体浸没-曝光装置(ASML 1900i),并二次烘烤所述曝光的光致抗蚀剂层,例如,在80-100°C的温度范围持续60-100秒,(iv)通过用显影溶液(例如,2.38wt%四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液)显影所述二次烘烤的光致抗蚀剂层,形成光致抗蚀剂图案,以及(v)使用所述光致抗蚀剂图案作为蚀刻掩膜,通过蚀刻所述待蚀刻的层来形成图案。

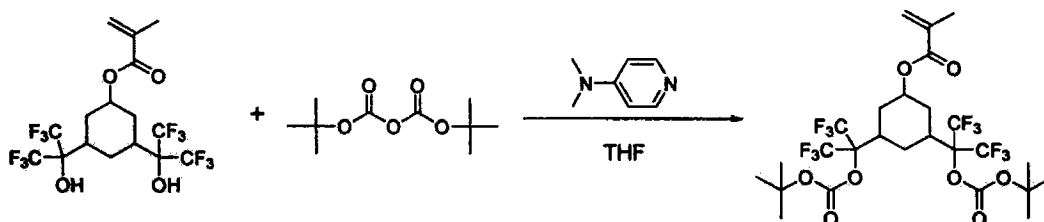
[0073] 参考以下实施例,本发明将得到进一步详细的描述。然而,所述实施例意图不在限定本发明的一种或几种实施方式的目的和范围。

[0074] 制备实施例1:制备通式1a所示的重复单元的单体

[0075] 如以下反应方案1中所示,100g(0.2mol)包括以下六氟醇基团的单体(MA-3,5-双(六氟-2-羟基-2-丙基)环己基异丁烯酯)、94.06g(0.422mol)的二碳酸二叔丁酯、4.79g(0.038mol)的4-二甲基氨基吡啶(DMAP)以及600mL的四氢呋喃(THF)被加入到500mL装备有磁性搅拌棒的双颈烧瓶内,并且所述烧瓶在室温下保持20小时。在所述反应被终止后,在减压下去除所述THF以获得134.6g以下通式1a所示的重复单元的单体(产率:96%,NMR:CH₃(1.93,1.4),CH₂(1.64,1.36),CH(3.91,2.01),H(6.15,5.58))。

[0076] 反应方案1

[0077]



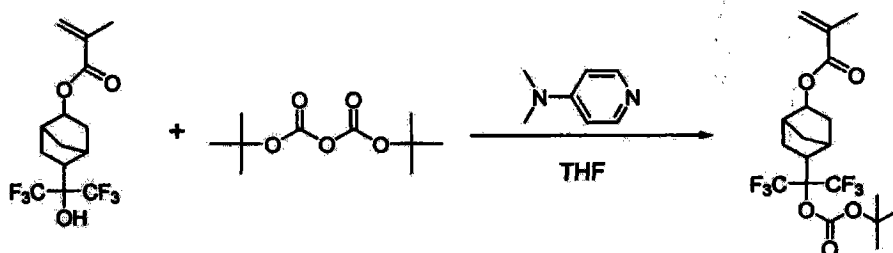
[0078] 制备实施例2:制备通式1b所示的重复单元的单体

[0079] 如以下反应方案2中所示,60g(0.167mol)包括以下六氟醇基团的单体(1,1,1,3,3,3-六氟-2-(5-甲基-1-亚甲基)丙醇)、78.57g(0.353mol)的二碳酸二叔丁酯、4g(0.032mol)的DMAP以及428g的THF被加入到500mL装备有磁性搅拌棒的双颈烧瓶内,并且所述烧瓶在室温下保持20小时。在所述反应被终止后,在减压下去除所述THF以获得

107g 以下通式 1b 所示的重复单元的单体 (产率 :91.5%, NMR :CH₃(1.24, 1.4), CH₂(1.64, 1.36), CH(3.90, 2.03, 1.43))。

[0080] 反应方案 2

[0081]

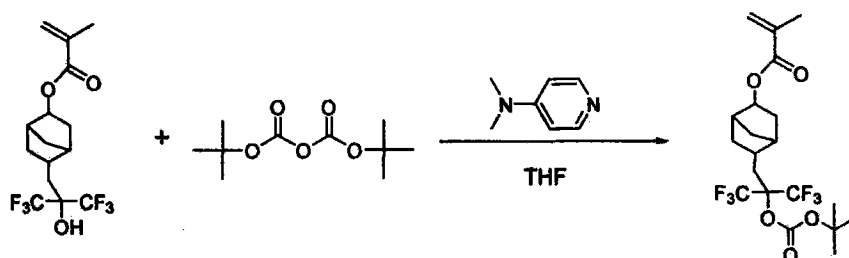


[0082] 制备实施例 3 :制备通式 1d所示的重复单元的单体

[0083] 如以下反应方案 3 中所示,60g(0.157mol) 包括以下六氟醇基团的单体 (叔丁氧羰基-1,1,1,3,3,3-六氟-降冰片烷-丙烯酸酯)、73.85g(0.332mol) 的二碳酸二叔丁酯、3.76g(0.03mol) 的 DMAP 以及 414g 的 THF 被加入到 500mL 装备有磁性搅拌棒的双颈烧瓶内,并且所述烧瓶在室温下保持 20 小时。在所述反应被终止后,在减压下去除所述 THF 以获得 103g 以下通式 1d 所示的重复单元的单体 (产率 :93.7%, NMR :CH₃(1.24, 1.4), CH₂(1.64, 1.43, 1.36), CH(3.91, 2.03, 1.42), H(6.15, 5.58))。

[0084] 反应方案 3

[0085]

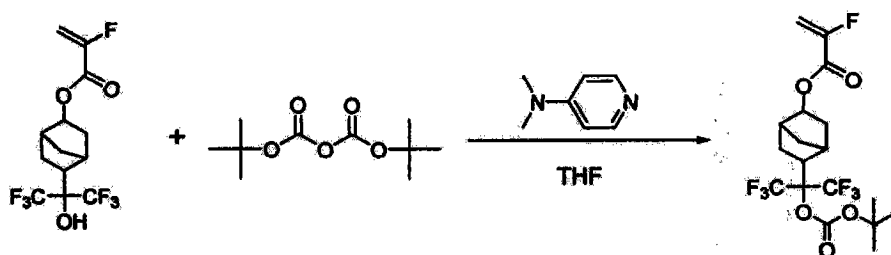


[0086] 制备实施例 4 :制备通式 1e所示的重复单元的单体

[0087] 如以下反应方案 4 中所示,55g(0.158mol) 包括以下六氟醇基团的单体 (叔丁氧羰基-1,1,1,3,3,3-六氟-降冰片烷-2-氟代丙烯酸酯 (t-boc-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-norbornane-2-fluoroacrylate))、74.31g(0.334mol) 的二碳酸二叔丁酯、3.78g(0.03mol) 的 DMAP 以及 400g 的 THF 被加入到 500mL 装备有磁性搅拌棒的双颈烧瓶内,并且所述烧瓶在室温下保持 20 小时。在所述反应被终止后,在减压下去除所述 THF 以获得 98g 以下通式 1e 所示的重复单元的单体 (产率 :88.6%, NMR :CH₃(1.4), CH₂(1.73, 1.46, 1.36), CH(3.43, 2.01, 1.43), H(4.14, 3.95))。

[0088] 反应方案 4

[0089]

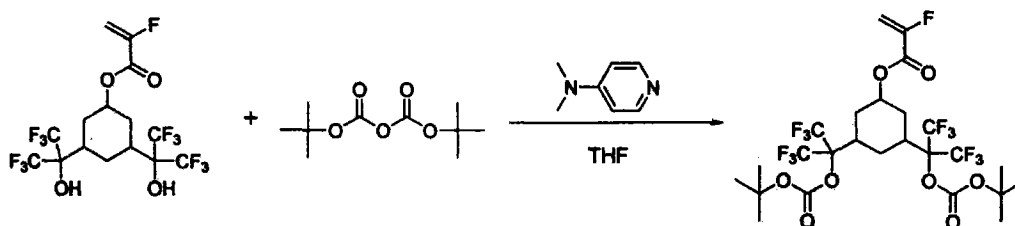


[0090] 制备实施例 5 :制备通式 1i 所示的重复单元的单体

[0091] 如以下反应方案 5 中所示,55g(0.17mol) 包括以下六氟醇基团的单体 (3,5-双(六氟-2-羟基-2-丙基)环己基-2-氟代丙烯酸酯)、72g(0.32mol) 的二碳酸二叔丁酯、3.5g(0.036mol) 的 DMAP 以及 450g 的 THF 被加入到 500mL 装备有磁性搅拌棒的双颈烧瓶内,并且所述烧瓶在室温下保持 20 小时。在所述反应被终止后,在减压下去除所述 THF 以获得 103g 以下通式 1i 所示的重复单元的单体 (产率 :89%, NMR :CH₃(1.4), CH₂(1.64, 1.40, 1.36), CH(3.9, 2.01, 1.43), H(5.4, 5.41))。

[0092] 反应方案 5

[0093]

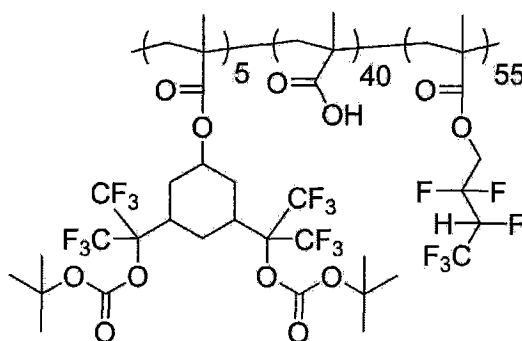


[0094] 实施例 1 :通式 6a 所示用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的制备

[0095] 17.51g(0.025mol) 的通式 1a 所示的重复单元的单体、15.2g(0.2mol) 的通式 2a 所示的重复单元的单体、68.79g(0.275mol) 的通式 3a 所示的重复单元的单体以及 15g 作为的聚合引发剂的偶氮(异丁腈)(AIBN) 被加入至 1000mL 圆底烧瓶,并且在 THF 溶剂中溶解。在所述反应物被溶解后,所述烧瓶在 70°C 下保持 12 小时。在所述反应被终止后,所述反应产物在 4000mL 己烷中沉淀,并且所得沉淀物在真空烘箱中于 40°C 下干燥 12 小时。然后,所述沉淀物被溶解在醚中,并在 1000mL 的己烷中被再沉淀。将所得沉淀的聚合物收集并在真空烘箱中于 40°C 下干燥过夜以获得 51g 以下通式 6a 所示的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物 (所述重复单元的量 :摩尔%, 产率 :50%, 重均分子量 (Mw) :8200, 多分散指数 (PDI) : 2.04)。

[0096] 通式 6a

[0097]



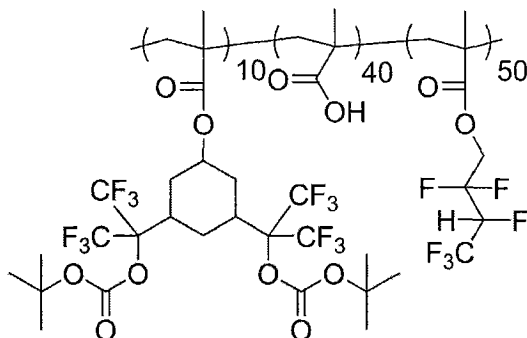
[0098] 实施例 2 :通式 6b 所示用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的制备

[0099] 以与实施例 1 中相同的方式制备 53g 以下通式 6b 所示的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,除了使用 35.03g(0.05mol) 的通式 1a 所示的重复单元的单体、15.22g(0.2mol) 的通式 2a 所示的重复单元的单体、62.54g(0.25mol) 的通式 3a 所示的重复单元的单体以及 17g 的聚合引发剂偶氮(异丁腈)(AIBN) 来替代使用的 17.51g(0.025mol) 的通式 1a 所示的重复单元的单体、15.2g(0.2mol) 的通式 2a 所示的重复单元的单体、68.79g(0.275mol) 的

通式 3a 所示的重复单元的单体以及 15g 的聚合引发剂 AIBN(所述重复单元的量:摩尔%,产率:47%,重均分子量(Mw):7600,PDI:2.42)。

[0100] 通式 6b

[0101]

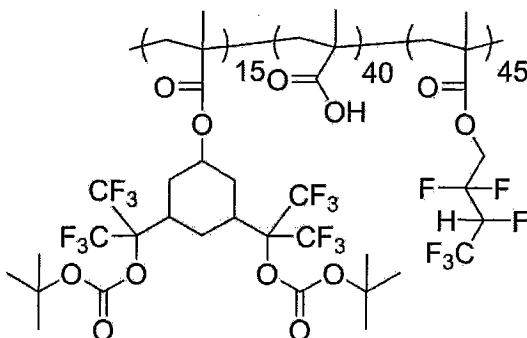


[0102] 实施例 3:通式 6c所示用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的制备

[0103] 以与实施例 1 中相同的方式制备 54g 以下通式 6c 所示的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,除了使用 52.54g(0.075mol)的通式 1a 所示的重复单元的单体、15.22g(0.2mol)的通式 2a 所示的重复单元的单体、56.28g(0.225mol)的通式 3a 所示的重复单元的单体以及 18g 的聚合引发剂 AIBN 来替代使用的 17.51g(0.025mol)的通式 1a 所示的重复单元的单体、15.2g(0.2mol)的通式 2a 所示的重复单元的单体、68.79g(0.275mol)的通式 3a 所示的重复单元的单体以及 15g 的聚合引发剂 AIBN(所述重复单元的量:摩尔%,产率:43%,重均分子量(Mw):7524,PDI:2.27)。

[0104] 通式 6c

[0105]

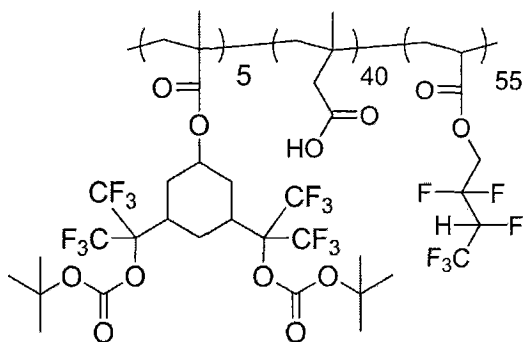


[0106] 实施例 4:通式 6d所示用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的制备

[0107] 以与实施例 1 中相同的方式制备 35g 以下通式 6d 所示的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,除了使用 17.51g(0.025mol)的通式 1a 所示的重复单元的单体、17.6g(0.2mol)的通式 2b 所示的重复单元的单体、53.55g(0.225mol)的通式 3b 所示的重复单元的单体以及 13g 的聚合引发剂 AIBN 来替代使用的 17.51g(0.025mol)的通式 1a 所示的重复单元的单体、15.02g(0.2mol)的通式 2a 所示的重复单元的单体、68.79g(0.275mol)的通式 3a 所示的重复单元的单体以及 15g 的聚合引发剂 AIBN(所述重复单元的量:摩尔%,产率:39%,重均分子量(Mw):6542,PDI:2.30)。

[0108] 通式 6d

[0109]

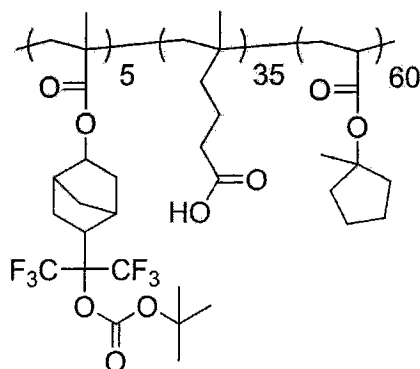


[0110] 实施例 5 :通式 6e 所示用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的制备

[0111] 以与实施例 1 中相同的方式制备 46g 以下通式 6e 所示的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,除了使用 11.56g(0.025mol) 的通式 1b 所示的重复单元的单体、25.24g(0.175mol) 的通式 2d 所示的重复单元的单体、51.08g(0.3mol) 的通式 3l 所示的重复单元的单体以及 13g 的聚合引发剂 AIBN 来替代使用的 17.51g(0.025mol) 的通式 1a 所示的重复单元的单体、15.02g(0.2mol) 的通式 2a 所示的重复单元的单体、68.79g(0.275mol) 的通式 3a 所示的重复单元的单体以及 15g 的聚合引发剂 AIBN(所述重复单元的量:摩尔%,产率:52%,重均分子量(Mw):6485,PDI:2.68)。

[0112] 通式 6e

[0113]

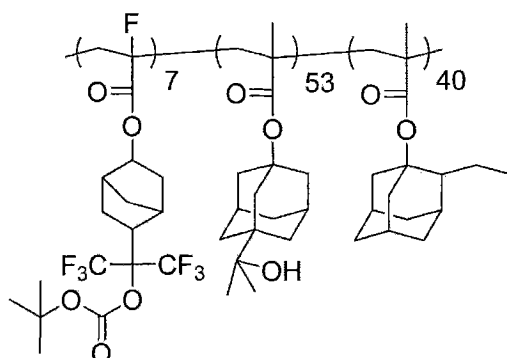


[0114] 实施例 6 :通式 6f 所示用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的制备

[0115] 以与实施例 1 中相同的方式制备 93g 以下通式 6f 所示的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,除了使用 16.32g(0.035mol) 的通式 1e 所示的重复单元的单体、78.02g(0.265mol) 的通式 2l 所示的重复单元的单体、53.04g(0.2mol) 的通式 3e 所示的重复单元的单体以及 18g 的聚合引发剂 AIBN 来替代使用的 17.51g(0.025mol) 的通式 1a 所示的重复单元的单体、15.02g(0.2mol) 的通式 2a 所示的重复单元的单体、68.79g(0.275mol) 的通式 3a 所示的重复单元的单体以及 15g 的聚合引发剂 AIBN(所述重复单元的量:摩尔%,产率:62%,重均分子量(Mw):4998,PDI:2.63)。

[0116] 通式 6f

[0117]

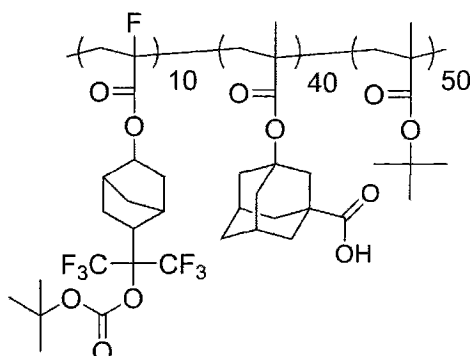


[0118] 实施例 7 :通式 6g 所示用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的制备

[0119] 以与实施例 1 中相同的方式制备 75g 以下通式 6g 所示的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,除了使用 23.32g(0.05mol) 的通式 1e 所示的重复单元的单体、56.07g(0.2mol) 的通式 2m 所示的重复单元的单体、39.56g(0.25mol) 的通式 3q 所示的重复单元的单体以及 17g 的聚合引发剂 AIBN 来替代使用的 17.51g(0.025mol) 的通式 1a 所示的重复单元的单体、15.02g(0.2mol) 的通式 2a 所示的重复单元的单体、68.79g(0.275mol) 的通式 3a 所示的重复单元的单体以及 15g 的聚合引发剂 AIBN(所述重复单元的量:摩尔%,产率:63%,重均分子量(Mw):5784, PDI:2.12)。

[0120] 通式 6g

[0121]

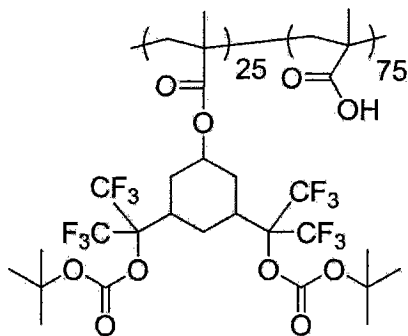


[0122] 实施例 8 :通式 6h 所示用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的制备

[0123] 以与实施例 1 中相同的方式制备 92g 以下通式 6h 所示的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,除了使用 89.57g(0.125mol) 的通式 1a 所示的重复单元的单体、32.28g(0.375mol) 的通式 2a 所示的重复单元的单体以及 18g 的聚合引发剂 AIBN 来替代使用的 17.51g(0.025mol) 的通式 1a 所示的重复单元的单体、15.2g(0.2mol) 的通式 2a 所示的重复单元的单体、68.79g(0.275mol) 的通式 3a 所示的重复单元的单体以及 15g 的聚合引发剂 AIBN(所述重复单元的量:摩尔%,产率:75%,重均分子量(Mw):7514, PDI:2.45)。

[0124] 通式 6h

[0125]

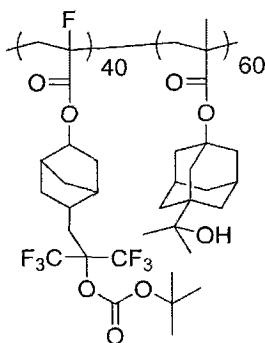


[0126] 实施例 9 :通式 6i 所示用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的制备

[0127] 以与实施例 1 中相同的方式制备 130g 以下通式 6i 所示的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,除了使用 96.08g (0.2mol) 的通式 1d 所示的重复单元的单体、88.33g (0.3mol) 的通式 21 所示的重复单元的单体以及 28g 的聚合引发剂 AIBN 来替代使用的 17.51g (0.025mol) 的通式 1a 所示的重复单元的单体、15.2g (0.2mol) 的通式 2a 所示的重复单元的单体、68.79g (0.275mol) 的通式 3a 所示的重复单元的单体以及 15g 的聚合引发剂 AIBN (所述重复单元的量:摩尔%,产率:70%,重均分子量 (Mw):7112, PDI:2.78)。

[0128] 通式 6i

[0129]

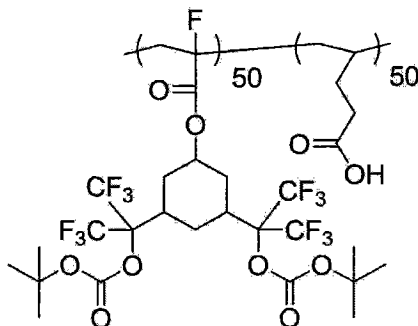


[0130] 实施例 10 :通式 6j 所示用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的制备

[0131] 以与实施例 1 中相同的方式制备 135g 以下通式 6j 所示的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物,除了使用 180g (0.25mol) 的通式 1i 所示的重复单元的单体、19.04g (0.25mol) 的通式 2g 所示的重复单元的单体以及 30g 的聚合引发剂 AIBN 来替代使用的 17.51g (0.025mol) 的通式 1a 所示的重复单元的单体、15.2g (0.2mol) 的通式 2a 所示的重复单元的单体、68.79g (0.275mol) 的通式 3a 所示的重复单元的单体以及 15g 的聚合引发剂 AIBN (所述重复单元的量:摩尔%,产率:68%,重均分子量 (Mw):8012, PDI:2.01)。

[0132] 通式 6j

[0133]

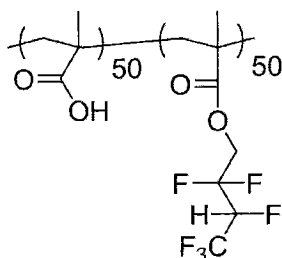


[0134] 比较例 1 :通式 7a所示用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的制备

[0135] 43g(0.5mol) 的通式 2a 所示的重复单元的单体、125g(0.5mol) 的通式 3a 所示的重复单元的单体以及 25.2g 的聚合引发剂 AIBN 被加入至 1000mL 圆底烧瓶,并且在 THF 溶剂中溶解。在所述反应物被溶解后,所述烧瓶在 70℃下保持 12 小时。在所述反应被终止后,所述反应产物在 4000mL 己烷中沉淀,并且所得沉淀物在真空烘箱中于 40℃下干燥 12 小时。然后,所述沉淀物被溶解在醚中,并在 1000mL 的己烷中被再沉淀。将所得沉淀的聚合物收集并在真空烘箱中于 40℃下干燥过夜以获得 105g 以下通式 7a 所示的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物(所述重复单元的量:摩尔%,产率:62%,重均分子量(Mw):6845, PDI:2.45)。

[0136] 通式 7a

[0137]

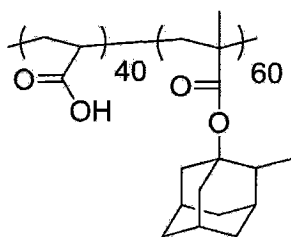


[0138] 比较例 2 :通式 7b所示用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的制备

[0139] 35.24g(0.4mol) 的通式 2e 所示的重复单元的单体、150.83g(0.6mol) 的通式 3c 所示的重复单元的单体以及 27.9g 的聚合引发剂 AIBN 被加入至 1000mL 圆底烧瓶,并且在 THF 溶剂中溶解。在所述反应物被溶解后,所述烧瓶在 70℃下保持 12 小时。在所述反应被终止后,反应产物在 4000mL 己烷中沉淀,并且所得沉淀物在真空烘箱中于 40℃下干燥 12 小时。然后,所述沉淀物被溶解在醚中,并在 1000mL 的己烷中被再沉淀。将所得沉淀的聚合物收集并在真空烘箱中于 40℃下干燥过夜以获得 129g 以下通式 7b 所示的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物(所述重复单元的量:摩尔%,产率:69%,重均分子量(Mw):6977, PDI:2.65)。

[0140] 通式 7b

[0141]



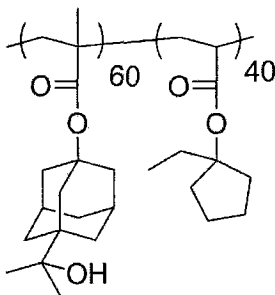
[0142] 比较例 3 :通式 7c所示用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物的制备

[0143] 176.1g(0.6mol) 的通式 2l 所示的重复单元的单体、72.9g(0.4mol) 的通式 3n 所示的重复单元的单体以及 37.4g 的聚合引发剂 AIBN 被加入至 1000mL 圆底烧瓶,并且在 THF 溶剂中溶解。在所述反应物被溶解后,所述烧瓶在 70℃下保持 12 小时。在所述反应被终止后,反应产物在 4000mL 己烷中沉淀,并且所得沉淀物在真空烘箱中于 40℃下干燥 12 小时。然后,所述沉淀物被溶解在醚中,并在 1000mL 的己烷中被再沉淀。将所得沉淀的聚合物收集并在真空烘箱中于 40℃下干燥过夜以获得 175g 以下通式 7b 所示的用于形成抗蚀剂保护

膜的聚合物（所述重复单元的量：摩尔%，产率：70%，重均分子量（Mw）：7001，PDI：2.73）。

[0144] 通式 7c

[0145]



[0146] 实施例 11：用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物（混合物）的制备

[0147] 将实施例 2 中制备的 0.204g 所述用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物以及比较例 1 中制备的 0.816g 所述用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物，以 2：8 的重量比混合以制备聚合物（混合物）用于形成抗蚀剂保护膜。

[0148] 实施例 12：用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物（混合物）的制备

[0149] 将 0.204g 通式 1a 所示的重复单元均聚物（重均分子量（Mw）：8012）以及比较例 1 中制备的 0.816g 所述用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物，以 2：8 的重量比混合以制备聚合物（混合物）用于形成抗蚀剂保护膜。

[0150] 实施例 13-24 以及比较例 4-6：抗蚀剂保护膜的制备与评价

[0151] 将光致抗蚀剂溶液（DHA-3606，东进世美肯株式会社制造（manufactured by Dongjin Semichem. Co., Ltd.））涂覆在硅（Si）基底上，并在 110℃ 下烘烤 60 秒以形成具有 150nm 厚度的抗蚀剂膜（光致抗蚀剂层）。所述实施例 1-12 和比较例 1-3 制备的用于形成抗蚀剂保护膜组合物的每一种被旋转涂覆（spin-coated）在所述抗蚀剂膜上，并在 90℃ 下烘烤 60 秒，以制备具有 50nm 厚度的抗蚀剂保护膜。通过分别将 3 重量%的实施例 1-12 和比较例 1-3 制备的所述用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物及其混合物溶解在 97 重量%的 4-甲基-2-戊醇中，制备所述用于形成抗蚀剂保护膜组合物。

[0152] (i) 为了评估接触角，使用测量接触角的装置（DSA-100，克吕士（KRUSS）制造），根据 Burnett 等人“真空科学技术杂志（J. Vac. Sci. Techn.）B, 23(6)，第 2721-2727 页（Nov/Dec 2005）”公开的方法，测量晶片（wafer）在所形成的抗蚀剂保护层上的所述后退接触角、前进接触角以及滑动接触角。

[0153] (ii) 为了再现液体浸没曝光，测量所述抗蚀剂保护膜在去离子水（DIW）之前和之后（在去离子水中液体浸没之前和之后）的厚度变化。对在其上分别形成所述抗蚀剂保护膜的所述晶片（基底），用去离子水清洗 1 分钟，并观察所述抗蚀剂保护膜在厚度上的变化。

[0154] (iii) 为了评估所述光致抗蚀剂组合物从光致抗蚀剂膜上的浸沥，10mL 的去离子水被置于所述晶片（基底）的每一片的有限区域（3.5cm²）上 60 秒，在所述晶片（基底）上形成所述抗蚀剂保护膜，并且使用液相色谱 / 质谱（LC/MS）测量所述浸沥的光致产酸剂（PAG）的量。

[0155] (iv) 在 193nm 波长下使用椭偏仪（Ellipsometer）（VUV-303，乌莱姆（J. A Woollam）制造）测量每个所述抗蚀剂保护膜的折射系数（n）和吸光系数（k）。所述结果在以下表 1 中显示。

[0156] 表 1

[0157]

	聚合物 或混合物	后退接触 角 (度)	前进接触 角 (度)	滑动接 触角 (度)	在 DI 之前 和之后膜厚 度的变化 (nm)	PAG 浸蚀 (Ma/cm ²)	折射 系数 (n)	吸光系 数 (k)
实施例 13	实施例 1	83	95	17	0	1.45×10 ⁻¹³	1.57	0
实施例 14	实施例 2	80	94	17	0	1.48×10 ⁻¹³	1.55	0
实施例 15	实施例 3	77	95	19	0	1.47×10 ⁻¹³	1.56	0
实施例 16	实施例 4	82	94	17	0	1.47×10 ⁻¹³	1.59	0
实施例 17	实施例 5	83	95	15	0	1.49×10 ⁻¹³	1.57	0
实施例 18	实施例 6	78	93	17	0	1.49×10 ⁻¹³	1.60	0
实施例 19	实施例 7	78	94	17	0	1.49×10 ⁻¹³	1.56	0
实施例 20	实施例 8	80	95	18	0	1.49×10 ⁻¹³	1.59	0
实施例 21	实施例 9	79	95	16	0	1.48×10 ⁻¹³	1.56	0
实施例 22	实施例 10	76	95	17	0	1.44×10 ⁻¹³	1.59	0
实施例 23	实施例 11	84	96	13	0	1.42×10 ⁻¹³	1.54	0
实施例 24	实施例 12	85	95	13	0	1.41×10 ⁻¹³	1.52	0
比较例 4	比较例 1	46	87	34	0	1.52×10 ⁻¹²	1.60	0
比较例 5	比较例 2	43	85	37	0	1.57×10 ⁻¹²	1.62	0
比较例 6	比较例 3	49	88	33	0	1.49×10 ⁻¹²	1.59	0

[0158] 从表 1 中所示的数据,可以清楚地看出,所述接触角显著地改善,当所述液体浸没式光刻技术过程使用本发明用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物或其混合物,所述聚合物包括通式 1 所示的重复单元。特别地,根据本发明制备的所述抗蚀剂保护膜(实施例 13~24)的后退接触角范围为 76~84°,其远高于出于同样目的使用常规聚合物制备的抗蚀剂保护膜(比较例 4~6)的后退接触角。此外,根据本发明制备的所述抗蚀剂保护膜的前进接触角增加了,并且根据本发明制备的所述抗蚀剂保护膜的滑动接触角减小了。因此,能够看出防水性能得到改善。由于所述后退接触角减小,在所述抗蚀剂保护膜上存在的水(去离子水等)变得流动性下降,并且因此作为微滴留下,因而在液体浸没曝光过程的高速扫描中增加了缺陷(诸如水缺陷)的可能性。本发明的用于形成抗蚀剂保护膜的聚合物及其混合物的使用显著提高了所述后退接触角,其导致在液体浸没曝光过程的高速扫描中水的更高流动性和较少的缺陷。

[0159] 此外,还可以证明,当与常规抗蚀剂保护层相比,本发明的聚合物及其混合物的应用,减少了所述光致抗蚀剂组合物的浸蚀(PAG),带来所述后退接触角的增加以及所述滑动接触角的减小。具有大吸光系数(k)的抗蚀剂保护膜由于光散射而降低了曝光能量,反过来会使生产具有均匀图案的光致抗蚀剂保护膜更加困难。由于本发明的聚合物及其混合物的具有为 0 的吸光系数,因而能够产生具有均匀图案的光致抗蚀剂保护膜。

[0160] 当本发明已经通过参考其示例性实施方式得到详细地展示和描述时,本领域普通技术人员会理解,不背离本发明以下权利要求所定义的精神和范围,在形式上和细节上的多种变化也应包括在内。