

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

C08F 220/10 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

G03F 7/11 (2006.01)

专利号 ZL 200510109615.9

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100398576C

[22] 申请日 2005.9.14

[21] 申请号 200510109615.9

[30] 优先权

[32] 2004.12.15 [33] KR [31] 106673/04

[73] 专利权人 海力士半导体有限公司

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 郑儼昌 卜喆圭 林昌文 文承灿

[56] 参考文献

CN1133096A 1996.10.9

CN1478800A 2004.3.3

US20040018442A 2004.1.29

WO2004078703 2004.9.16

审查员 冯 奕

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

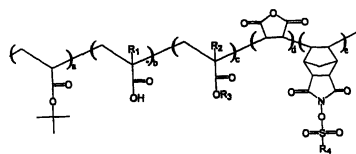
权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称

顶层防反射涂层聚合物及其制备方法以及包括它的顶层防反射涂料组合物

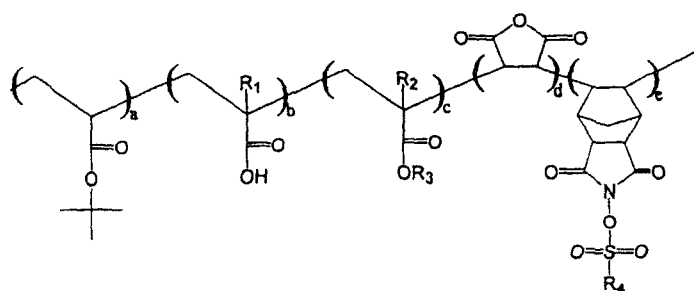
[57] 摘要

本发明公开一种由下式 1 表示的顶层防反射涂层聚合物及包括它的组合物，式中 R_1 和 R_2 独立地为氢、甲基或氟甲基； R_3 和 R_4 独立地为 C_{1-10} 烃或其中氢原子全部或部分地被氟原子取代的 C_{1-10} 烃；及 a、b、c、d 和 e 表示每种单体的摩尔份数，并且为约 0.05 ~ 约 0.9，使得 a、b、c、d 和 e 的和等于 1。



(1)

1. 一种由下式 1 表示的顶层防反射涂层聚合物:

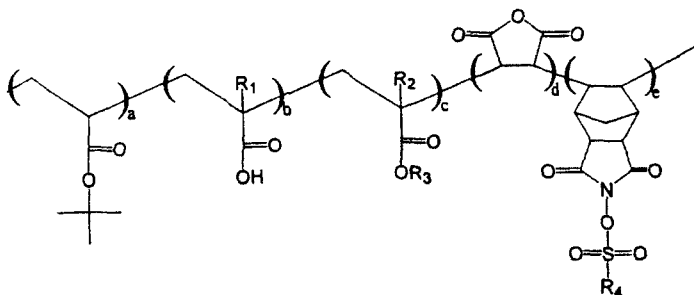


(1)

式中 R_1 和 R_2 独立地为氢、甲基或氟甲基; R_3 和 R_4 独立地为 C_{1-10} 烃或其中氢原子全部或部分地被氟原子取代的 C_{1-10} 烃; 及 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示每种单体的摩尔份数, 并且为 0.05~0.9, 使得 a 、 b 、 c 、 d 和 e 的和等于 1。

2. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中所述聚合物具有 1000~100000 的数均分子量。

3. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中所述聚合物为由下式 2 表示的聚(丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸-丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯-N-[(全氟链烷磺酰基)氧基]-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺-顺丁烯二酸酐):



(2)

式中 R_1 为甲基、 R_2 为氢、 R_3 为 2,2,3,4,4,4-六氟丁基、 R_4 为全氟链烷烃, 及 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示每种单体的摩尔份数, 并且为 0.05~0.9, 使得 a 、 b 、 c 、 d 和 e 的和等于 1。

4. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中所述聚合物为聚(丙烯酸叔丁酯-甲基

丙烯酸-丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯-N-[(全氟辛烷磺酰基)氧基]-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺-顺丁烯二酸酐)。

5. 一种制备根据权利要求3的顶层防反射涂层聚合物的方法, 包括:

(1) 将 N-[(全氟链烷磺酰基)氧基]-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺单体、顺丁烯二酸酐单体和聚合引发剂溶解在有机溶剂中, 并使各种单体进行自由基聚合; 及

(2) 向步骤1得到的聚合产物中加入丙烯酸叔丁酯单体、甲基丙烯酸单体和丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯单体在有机溶剂中的溶液, 并使混合物进行自由基聚合。

6. 根据权利要求5的方法, 其中步骤1的所述聚合在 57~77°C 下进行。

7. 根据权利要求5的方法, 其中步骤1的所述聚合进行 10~50 分钟。

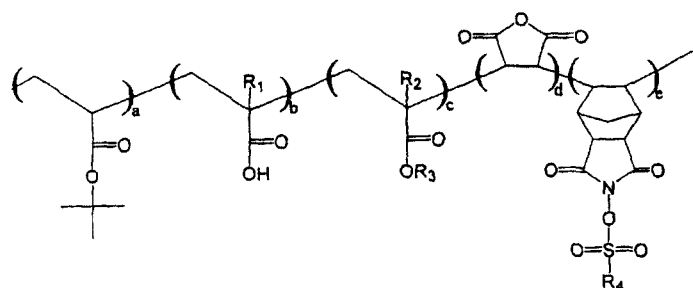
8. 根据权利要求5的方法, 其中步骤2的所述聚合进行 2~10 小时。

9. 根据权利要求5的方法, 其中用于步骤1和2的聚合的所述有机溶剂为选自下列中的至少一种溶剂: 丙酮、PGMEA、四氢呋喃、环己酮、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二氧杂环己烷、甲乙酮、乙酸乙酯、苯、甲苯和二甲苯。

10. 根据权利要求5的方法, 其中用于步骤1的所述聚合引发剂选自: 2,2'-偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰、过乙酸叔丁酯、叔丁基过氧化氢和二叔丁基过氧化物。

11. 一种顶层防反射涂料组合物, 包括:

由下式1表示的顶层防反射涂层聚合物:



(1)

式中 R_1 和 R_2 独立地为氢、甲基或氟甲基; R_3 和 R_4 独立地为 C_{1-10} 烃或其中氢原子全部或部分地被氟原子取代的 C_{1-10} 烃; 及 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示

每种单体的摩尔份数，并且为 0.05~0.9，使得 a、b、c、d 和 e 的和等于 1；
及

有机溶剂。

12. 根据权利要求 11 的组合物，其中所述有机溶剂为伯醇。

13. 根据权利要求 12 的组合物，其中所述伯醇为正丁醇。

14. 根据权利要求 11 的组合物，其中所述组合物是通过下列方法制备：
将顶层防反射涂层聚合物溶解在，基于聚合物的重量，1000~10000 重量%的
有机溶剂中。

15. 根据权利要求 11 的组合物，还包括酸扩散抑制剂。

16. 根据权利要求 15 的组合物，其中所述酸扩散抑制剂为 L-脯氨酸。

17. 根据权利要求 15 的组合物，其中所述组合物包括，基于顶层防反
射涂层聚合物的重量，1~20 重量%的酸扩散抑制剂。

18. 根据权利要求 11 的组合物，其中所述组合物具有 1.4~2.0 的折射率。

19. 根据权利要求 11 的组合物，其中所述组合物用于制造半导体器件。

20. 一种形成半导体器件图案的方法，包括：

(a) 将光致抗蚀剂施加到其上形成特定底层结构的半导体衬底；

(b) 将根据权利要求 11 的顶层防反射涂料组合物涂布到所述光致抗蚀
剂顶层上，形成顶层防反射涂层；

(c) 使光致抗蚀剂曝光；及

(d) 显影光致抗蚀剂，从而形成光致抗蚀剂图案。

21. 根据权利要求 20 的方法，其中还在曝光前和/或曝光后进行烘烤。

22. 根据权利要求 21 的方法，其中烘烤在 70~200℃下进行。

23. 根据权利要求 20 的方法，其中在所述曝光中使用水作为光源的介
质。

24. 根据权利要求 20 的方法，其中所述显影是利用 0.01~5%(w/w)的氢
氧化四甲铵在水中的溶液作为显影溶液进行。

顶层防反射涂层聚合物及其制备方法以及包括它的顶层防反射涂料组合物

技术领域

本发明涉及一种用于光刻法(一种半导体器件的制造方法)的防反射涂层聚合物,制备该防反射涂层聚合物的方法,及包括该防反射涂层聚合物的防反射涂料组合物。更具体地,本发明涉及一种可用于制造低于 50 nm 半导体器件的沉浸光刻法(immersion lithography)的顶层防反射涂层聚合物,制备该顶层防反射涂层聚合物的方法,以及包括该顶层防反射涂层聚合物的顶层防反射涂料组合物。

背景技术

光刻法是用以将在光掩模上形成的半导体电路图案转移到晶片上的方法,是在半导体器件制造中确定电路的精密度(fineness)与集成密度的最重要方法之一。

近年来,随着半导体器件集成密度增加,已经开发出适合于制造半导体器件需要的精细加工的新技术。对在光刻法中的精细加工技术的需求增加。随着电路线宽变成越来越精细,需要使用照明用的短波长光源及高数值孔径透镜。该短波长光源的非限制性实例,按优选的降低顺序列为: EUV、F2、ArF 和 KrF 准分子激光器。

已经对低于 50 nm 器件的开发进行了许多研究。近来的注意力已经朝向与 F2 和 EUV 用作曝光源相关的合适的加工设备和材料的开发上。使用 EUV 和 F2 激光作为光源产生了若干问题。使用 F2 技术的解决方案在某种程度上是令人满意的。然而,在短时间内难于大规模制造高品质 CaF_2 。并且,因为软薄膜在于 157 nm 的光曝光时可能变形,所以光源的寿命短。硬薄膜导致相当大的生产成本,而且由于光折射的本性而难以大规模生产。EUV 激光具有其本身的缺点。使用 EUV 激光需要合适的光源、曝光设备和掩模,使其不适于实际使用。因此,使用适合于 ArF 准分子激光器应用的光致抗蚀剂,形成更细的高精度光致抗蚀剂图案的形成是重要的。

干式光刻法是将空气充填于曝光透镜与晶片之间的曝光系统。与干式光刻法对比,相当于NA缩放技术的沉浸光刻法,是将水充填于曝光透镜与晶片之间的曝光系统。因为在沉浸光刻法中使用水(折射率 $n=1.4$)作为光源的介质,所以,NA是使用空气(折射率 $n=1.0$)的干式光刻法NA的1.4倍。因此,就高分辨率而言,沉浸光刻法是有利的。

制造低于50 nm半导体器件遇到的问题,在超细图案的形成过程中,不可避免地发生光致抗蚀剂图案的临界尺寸(CD)的改变。这些改变是由于位于叠加(overlaying)的光致抗蚀剂上底层的光学性质和由于光致抗蚀剂厚度的变化造成的驻波、反射切口和来自底层的衍射与反射光引起。为了防止光从底层反射,将防反射涂层引入光致抗蚀剂与底层之间。该防反射涂层由吸收曝光源使用的波长范围的光的材料组成。过去的处理将防反射涂层放在底部上,插在底层与光致抗蚀剂之间。近来随着光致抗蚀剂图案的精密度增加,也已经开发出顶层防反射涂层(Top Anti-Reflective Coating, TARC),以防止光致抗蚀剂图案被反射与衍射光破坏。具体地,随着半导体器件的显著微型化使光致抗蚀剂图案非常精细,只使用底层防反射涂层不能完全防止图案被散射的反射光破坏。因此,已经引入顶层防反射涂层以防止图案的破坏。

然而,因为用于干式光刻法的常用的顶层防反射涂层可溶于水,所以,它们不能用于沉浸光刻法。换言之,因为在沉浸光刻法中使用水作为光源介质,所以,它易于溶解常用的顶层防反射涂层。因此,需要开发出与沉浸光刻法相容的用于沉浸光刻法的顶层防反射涂层。该新的顶层防反射涂层必须满足下列要求。顶层防反射涂层必须对光源透明,并且依据使用的下面的感光膜(即,光致抗蚀剂)的类型,具有1.5~1.65的折射率。当把顶层防反射涂料组合物涂布于下面的感光膜上时,它必须不溶解该感光膜。顶层防反射涂层在曝光时必须不溶于水,但是必须溶解在显影溶液中。最后,顶层防反射涂层必须能够形成用以产生光致抗蚀剂的垂直图案。

上述严格要求使得用于沉浸光刻法的合适顶层防反射涂层的开发困难。该困难的来源之一是由于常用的顶层防反射涂层无法形成所需光致抗蚀剂图案。因而,强烈需要开发出用于沉浸光刻法的顶层防反射涂层,其不溶于水,并且在形成半导体图案时能够产生垂直图案。

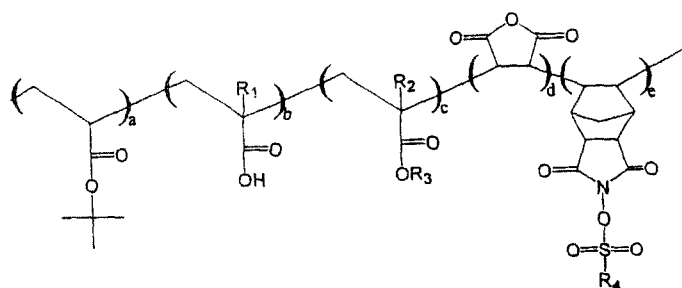
发明内容

鉴于上述问题,本发明公开一种由于其不溶于水而适用于沉浸光刻法的顶层防反射涂层聚合物,在形成光致抗蚀剂图案中,其可防止光致抗蚀剂内部光线的多重干涉,而且可抑制由于光致抗蚀剂厚度变化引起的光致抗蚀剂图案尺寸的改变。

本发明还公开一种制备该顶层防反射涂层聚合物的方法,包括顶层防反射涂层聚合物的顶层防反射涂料组合物,及使用该顶层防反射涂料组合物形成图案的方法。

公开的顶层防反射涂层聚合物如下式 1 所示:

式 1



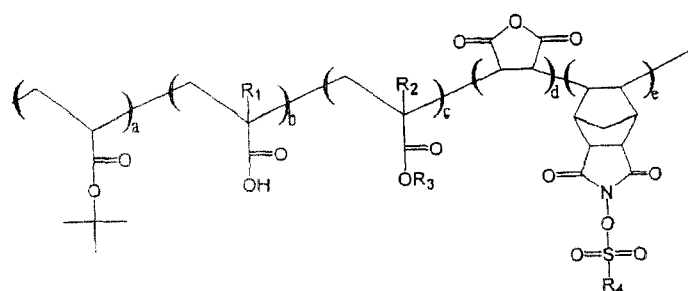
式中 R_1 和 R_2 独立地为氢、甲基或氟甲基; R_3 和 R_4 独立地为 C_{1-10} 烃或其中氢原子全部或部分地被氟原子取代的 C_{1-10} 烃; 及 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示每种单体的摩尔份数, 并且为约 0.05~约 0.9, 使得 a 、 b 、 c 、 d 和 e 的和等于 1。

公开的制备聚(丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸-丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯-N-[(全氟链烷磺酰基)氧基(oxy)]-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺(dicarboximide)-顺丁烯二酸酐)的方法, 包括:

(1) 将 N-[(全氟链烷磺酰基)氧基]-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺单体、顺丁烯二酸酐单体和聚合引发剂溶解于有机溶剂中, 并使各种单体进行自由基聚合; 及

(2) 向在步骤 1 得到的聚合产物中加入丙烯酸叔丁酯单体、甲基丙烯酸单体和丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯单体在有机溶剂中的溶液, 并使混合物进行自由基聚合。

公开的顶层防反射涂料组合物, 包括由下式 1 表示的顶层防反射涂层聚合物:



(1)

式中 R_1 和 R_2 独立地为氢、甲基或氟甲基； R_3 和 R_4 独立地为 C_{1-10} 烃或其中氢原子全部或部分地被氟原子取代的 C_{1-10} 烃；及 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示每种单体的摩尔份数，并且为约 0.05~约 0.9，使得 a 、 b 、 c 、 d 和 e 的和等于 1。

公开的形成半导体器件的图案的方法，包括：(a) 将光致抗蚀剂施加到其上形成了特定底层结构的半导体衬底上；(b) 将顶层防反射涂料组合物涂布到光致抗蚀剂顶层上以形成顶层防反射涂层；(c) 使光致抗蚀剂曝光，及 (d) 显影光致抗蚀剂，从而形成光致抗蚀剂图案。

附图说明

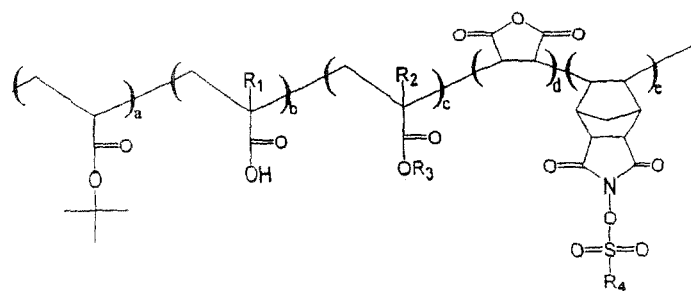
图 1 为本发明的实施例 1 中制得的顶层防反射涂层聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱；

图 2 为本发明的实施例 1 中制得的顶层防反射涂层聚合物的 GPC 数据和色谱；及

图 3 为利用本发明的实施例 2 中制得的顶层防反射涂料组合物形成的半导体图案的 80 nm-L/S 照片。

具体实施方式

本发明提供一种由下式 1 表示的顶层防反射涂层聚合物：



(1)

式中 R_1 和 R_2 独立地为氢、甲基或氟甲基； R_3 和 R_4 独立地为 C_{1-10} 烃或其中氢原子全部或部分地被氟原子取代的 C_{1-10} 烃；及 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示每种单体的摩尔份数，并且为约 0.05~约 0.9，使得 a 、 b 、 c 、 d 和 e 的和等于 1。

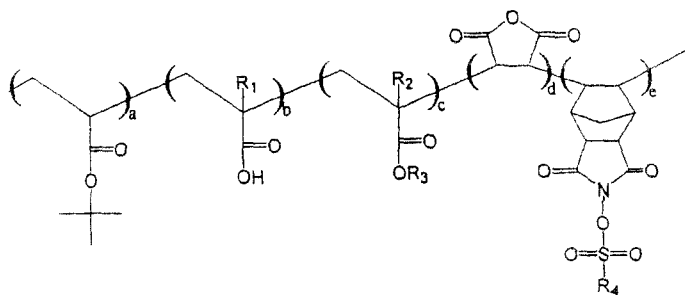
式 1 的顶层防反射涂层聚合物具有高透光性，因此适于顶层防反射涂层的形成。另外，因为该顶层防反射涂层聚合物在曝光后高度溶解在显影溶液中，所以它对光致抗蚀剂图案的形成没有影响。而且，因为该顶层防反射涂层聚合物不溶于水，所以它适用于沉浸光刻法。况且，因为该顶层防反射涂层聚合物可以防止来自光致抗蚀剂顶层的散射的反射，所以它可以有效地防止光致抗蚀剂图案被散射的反射光破坏。

而且，本发明的式 1 聚合物包含能够充当光酸发生剂(photoacid generator)的构成单体单元，即，N-[(全氟链烷磺酰基)氧基]-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺。将充当光酸发生剂的单体单元引入到充当顶层防反射涂层聚合物的聚合物中，使能够溶解在沉浸溶液中，如此防止透镜污染。即，因为式 1 的聚合物不溶于水，并且可以充当顶层防反射涂层聚合物和光酸发生剂，所以，它可以用于制备用于沉浸光刻法的顶层防反射涂料组合物。而且，在使用根据本发明包括式 1 聚合物的顶层防反射涂料组合物形成图案时，它溶解一部分存在于底部感光剂顶层的光酸发生剂，由此防止顶层形成厚部分。

考虑到要涂布在光致抗蚀剂顶层上的防反射涂层的物理性质，其包括溶解度及反射率，本发明的顶层防反射涂层聚合物具有约 1000~约 1000000，优选为约 1000~约 100000 的重均分子量。分子量太高，造成在显影溶液中的溶解度降低。结果，即使是在显影后，仍然有一部分防反射涂层留在光致抗蚀剂上，造成图案污染。另一方面，分子量太低，无法确保防反射涂层的最优的反射率和在光致抗蚀剂上适宜的“保护涂层”。

用于本发明的顶层防反射涂层聚合物的实例包括,但不限于,具有由式1表示的结构 的聚合物。在这些聚合物中,优选为由下式2表示的聚(丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸-丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯-N-[(全氟链烷磺酰基)氧基]-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺-顺丁烯二酸酐):

式2



式中 R_1 为甲基, R_2 为氢, R_3 为 2,2,3,4,4,4-六氟丁基, R_4 为全氟链烷烃, 及 a、b、c、d 和 e 表示每种单体的摩尔份数, 并且为约 0.05~约 0.9, 使得 a、b、c、d 和 e 的和等于 1。

特别优选为聚(丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸-丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯-N-[(全氟链烷磺酰基)氧基]-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺-顺丁烯二酸酐)。

本发明也提供一种制备聚(丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸-丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯-N-[(全氟链烷磺酰基)氧基]-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺-顺丁烯二酸酐)的方法, 包括下列步骤: 将 N-[(全氟链烷磺酰基)氧基]-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺单体、顺丁烯二酸酐单体和聚合引发剂溶解在有机溶剂中, 并使各种单体进行自由基聚合(步骤 1); 然后向步骤 1 得到的聚合产物中加入丙烯酸叔丁酯单体、甲基丙烯酸单体和丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯单体在有机溶剂中的溶液, 并使混合物进行自由基聚合(步骤 2)。

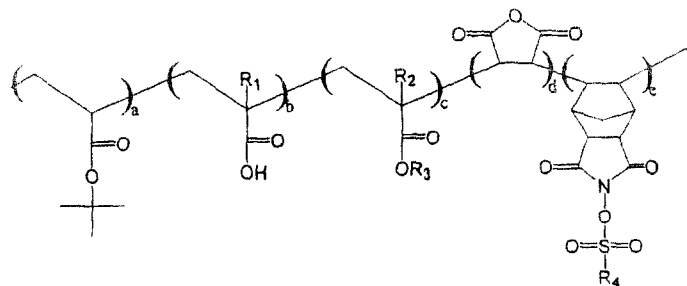
步骤 1 的聚合优选在约 57~约 77°C 下进行约 10~约 50 分钟, 而步骤 2 的聚合优选进行约 2~约 10 小时。

可用于步骤 1 和 2 的聚合的有机溶剂的实例, 包括常用于自由基聚合的有机溶剂。优选用于本发明方法的有机溶剂选自: 丙酮、PGMEA、四氢呋喃、环己酮、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二氧杂环己烷、甲乙酮、乙酸乙酯、苯、甲苯和二甲苯。最优选为丙酮。

此外, 用于步骤 1 的聚合引发剂优选选自 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、过

氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰、过乙酸叔丁酯、叔丁基过氧化氢和二叔丁基过氧化物。最优选为使用 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)。

本发明也提供一种包括由下式 1 表示的顶层防反射涂层聚合物的顶层防反射涂料组合物:



(1)

式中 R_1 和 R_2 独立地为氢、甲基或氟甲基; R_3 和 R_4 独立地为 C_{1-10} 烃或其中氢原子全部或部分地被氟原子取代的 C_{1-10} 烃; 及 a 、 b 、 c 、 d 和 e 表示每种单体的摩尔份数, 并且为约 0.05~约 0.9, 使得 a 、 b 、 c 、 d 和 e 的和等于 1。

可以用于本发明的顶层防反射涂料组合物的有机溶剂没有具体限制, 只要它们可以溶解顶层防反射涂层聚合物即可。特别优选伯醇, 如正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇和正辛醇, 因为它们不溶解大部分的底部感光剂, 在将组合物涂布在感光剂上时, 防止顶层防反射涂料组合物与底部感光剂之间的混合。可以用于顶层防反射涂料组合物的特别优选的伯醇为正丁醇。

考虑到防反射涂层的厚度, 使用有机溶剂的量, 基于顶层防反射涂层聚合物的重量, 优选为约 1000~约 10000 重量%。如果正丁醇的量在该范围外, 则无法将防反射涂层的厚度最优化。

本发明的顶层防反射涂料组合物还可以包括酸扩散抑制剂。该酸扩散抑制剂没有具体地限制, 只要其可以抑制酸的扩散即可。特别优选为 L-脯氨酸。本发明的顶层防反射涂料组合物可以包括, 基于顶层防反射涂层聚合物的重量, 约 1~约 20 重量%的酸扩散抑制剂。包含在该顶层防反射涂料组合物中的酸扩散抑制剂起着进一步抑制酸朝向未曝光区域扩散的作用。

顶层防反射涂料组合物具有约 1.4~约 2.0 的最佳反射率。因此, 在将该顶层防反射涂料组合物涂布在光致抗蚀剂顶层上时, 可使反射最小, 因而可

以保护光致抗蚀剂图案不被反射光破坏。

本发明也提供一种形成半导体器件图案的方法,其包括以下步骤:(a)将光致抗蚀剂施加到其上形成特定底层结构的半导体衬底;(b)将顶层防反射涂料组合物涂布到光致抗蚀剂顶层上形成顶层防反射涂层;(c)使光致抗蚀剂曝光;及(d)显影光致抗蚀剂,从而形成光致抗蚀剂图案。

根据本发明的图案形成方法,其特征在于在光致抗蚀剂顶层上形成的防反射涂层是使用本发明的顶层防反射涂料组合物形成的。因为如此形成的顶层防反射涂层具有约 1.4~约 2.0 的反射率,可使在光致抗蚀剂顶层的反射最小。因此,通过本发明的方法形成的光致抗蚀剂图案极大地改善图案的均匀性。

根据本发明的图案形成方法,烘烤可以在曝光前和/或曝光后进行。烘烤优选在约 70~约 200°C 下进行。

本发明的防反射涂料组合物和图案形成方法,主要应用于利用 ArF 光源(193 nm)形成超细图案的方法中。同样地,它们可以应用于使用具有较短波长的光源(例如, F2 或 EUV)形成超细图案的方法中,只要可以使用水作为光源的介质。使用所述光源的曝光优选采用约 0.1~约 50 mJ/cm² 的曝光能量获得。

在本发明的图案形成方法中,显影可以使用碱性显影溶液进行。作为特别优选的碱性显影溶液,使用约 0.01~约 5%(w/w)的氢氧化四甲铵(TMAH)在水中的溶液。

本发明也提供顶层防反射涂料组合物在半导体器件制造中的用途。因为本发明的顶层防反射涂料组合物可使散射的反射光最小,除了超细图案形成方法外,它可应用于制造半导体器件的各种方法中。

可以理解,依据方法的类型,可以将本发明的顶层防反射涂料组合物以对本领域的技术人员来说显而易见的方式应用于各种方法中。

现在将参考以下实施例更详细地描述本发明。然而,为了示例性的目的给出这些实施例,而不意味着限制本发明的范围。

实施例

实施例(1) 顶层防反射涂层聚合物的制备: 聚(丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸-丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯-N-[(全氟辛烷磺酰基)氧基]-降冰片烯-2,3-二

甲酰亚胺-顺丁烯二酸酐)

将 0.5 g 的 N-[(全氟辛烷磺酰基)氧基]-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺、0.5 g 的顺丁烯二酸酐和 0.4 g 的 AIBN 溶解在 10 g 的丙酮中。在 67°C 下使各种单体聚合 30 分钟。向该聚合产物中加入 2.5 g 的丙烯酸叔丁酯、2.5 g 的甲基丙烯酸和 5 g 的丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯在 40 g 的丙酮中的溶液。使混合物聚合 6 小时。在聚合完成后,使聚合产物沉淀在水中,过滤,并真空干燥,从而制得产率为 68% 的聚(丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸-丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯-N-[(全氟辛烷磺酰基)氧基]-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺-顺丁烯二酸酐)。通过 $^1\text{H-NMR}$ 光谱(图 1)确定该聚合物的结构,聚合物的 GPC 数据及光谱如图 2 所示。

实施例(2) 顶层防反射涂料组合物的制备和图案形成

将 1.0 g 的在实施例 1 中制备的聚(丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸-丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯-N-[(全氟辛烷磺酰基)氧基]-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺-顺丁烯二酸酐)溶解在 60 g 的正丁醇中,制得用于沉浸光刻法的顶层防反射涂料组合物。

在晶片上涂布厚度为 200 nm 的感光剂(AR1221J, JSR),并在 130°C 下烘烤 90 秒。将该顶层防反射涂料组合物以 3000rpm 涂布在涂覆的感光剂上。为了证实本发明的顶层防反射涂料组合物是否在涂布后可以充当感光剂的防水的保护膜,将该晶片在水中浸渍 3 分钟。在使用 ArF 曝光设备使晶片曝光后,在 130°C 下将曝光的晶片烘烤 90 秒并显影,从而形成图案。图案的照片如图 3 所示。该照片表明利用该顶层防反射涂层形成的图案为垂直形成。

从上述说明中显而易见,因为本发明的顶层防反射涂层聚合物具有高透光性且不溶于水,所以它适于形成用于沉浸光刻法的顶层防反射涂层。

另外,因为该聚合物包含能够充当光酸发生剂的构成单体单元,即, N-[(全氟链烷磺酰基)氧基]-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺,它不仅可以充当顶层防反射涂层聚合物,而且也可以充当光酸发生剂。此外,当使用本发明的包括顶层防反射涂层聚合物的顶层防反射涂料组合物形成图案时,它溶解一部分存在于底部感光剂顶层的光酸发生剂,从而防止顶层形成厚部分。

而且,利用本发明的防反射涂料组合物形成的顶层防反射涂层,满足有效地用于沉浸光刻法中的需要。该顶层防反射涂层对光源是透明的,因为它

具有 96%或 96%以上的透光率。它具有 1.4~2.0 的折射率，并且不溶解底部感光剂。该顶层防反射涂层在曝光时不溶于水，但高度溶解在显影溶液中。最后，该顶层防反射涂层使垂直图案能够形成。因此，由于本发明的顶层防反射涂料组合物使精细光致抗蚀剂图案能够形成，它有助于以有效的方法制造低于 50 nm 的半导体器件。

虽然为了示例性的目的已经公开了本发明优选实施方案，但是本领域的技术人员将会理解可能进行各种修改、添加及替换，而不脱离如所附权利要求书中公开的本发明的范围和构思。

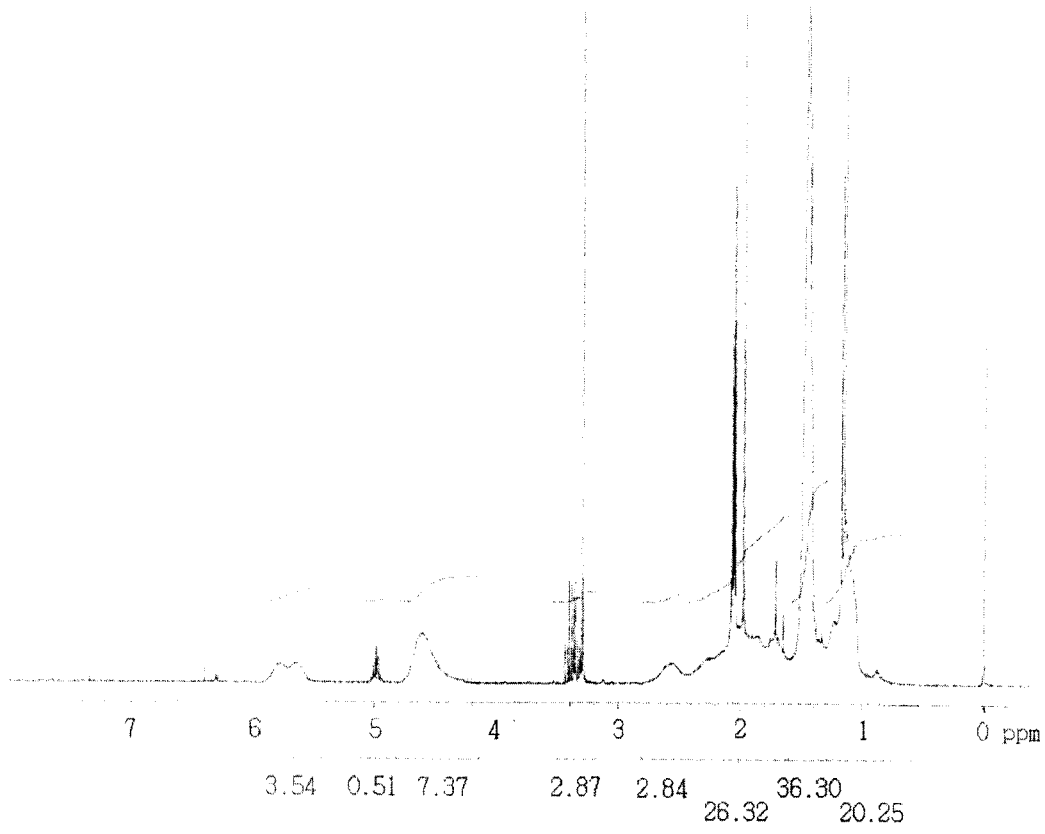


图 1

Kumho Petrochemical Co., Ltd
GPC Characterization

Identification: 412092
Filename: 412092

Run Date: Mon Dec 13 2004
TruSize Version: 3.00
Mon Dec 13 2004
11:51:33

< Run Conditions >

System: T60 + External RI
Solvent: THF
Columns: G2500(HH) + G4000(HH)
Inj. Vol: 100.0 uL
Concentration: 0.000 mg/mL
Flow Rate: 1.000 mL/min
Analyst: Dong Chul Seo

< GPC Data Summary >

Mn: 10,400 Pd: 2.33
Mw: 24,200
Mz: 63,000
% Below 1,000: 0.0
% Above 20,000: 44.8

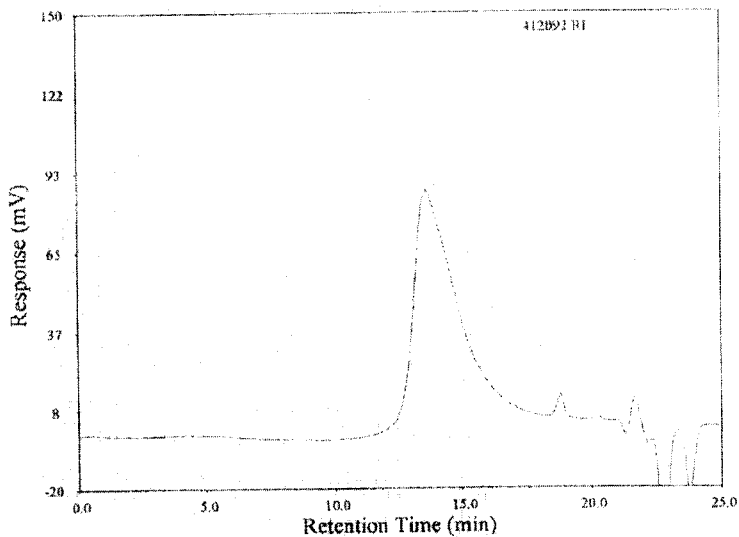


图 2

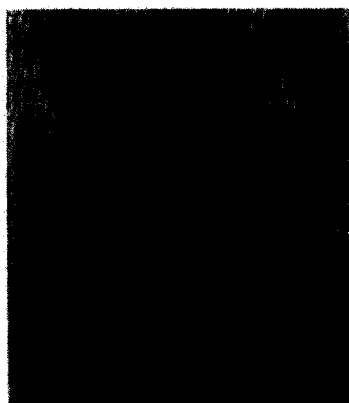


图 3