

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610150443.4

[51] Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/00 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

G03F 7/26 (2006.01)

[43] 公开日 2007年7月4日

[11] 公开号 CN 1991581A

[22] 申请日 2006.10.27

[21] 申请号 200610150443.4

[30] 优先权

[32] 2005.12.26 [33] KR [31] 10-2005-0130010

[32] 2005.12.26 [33] KR [31] 10-2005-0130013

[32] 2005.12.26 [33] KR [31] 10-2005-0130016

[32] 2005.12.26 [33] KR [31] 10-2005-0130022

[71] 申请人 第一毛织株式会社

地址 韩国庆尚北道

[72] 发明人 鱼东善 吴昌一 金到贤 尹熙灿

李镇国 伊丽娜·南 金钟涉

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 周建秋 王凤桐

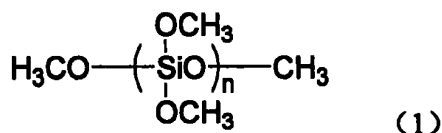
权利要求书 16 页 说明书 34 页

[54] 发明名称

抗蚀底膜的硬掩模层组合物及半导体集成电路装置的制造方法

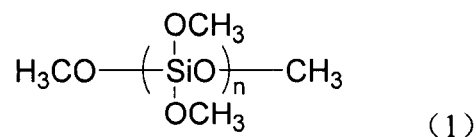
[57] 摘要

本发明提供了一种抗蚀底膜硬掩模层组合物，其中在某些实施方式中，硬掩模层组合物含有(a)由式1的化合物与式2的化合物反应制得的第一聚合物，其中n为3-20的数，R为一价有机基团，m为0、1或2；(b)包括式3-6所示结构中的至少一种结构的第二聚合物；(c)酸性或碱性催化剂；以及(d)有机溶剂。本发明还提供了利用本发明实施方式的硬掩模层组合物制造半导体集成电路装置的方法。另外，本发明还提供了按照本发明方法实施方式制造的半导体集成电路装置。



1、一种抗蚀底膜的硬掩模层组合物，该组合物含有：

(a) 由式 1 的化合物与式 2 的化合物反应制得的第一聚合物

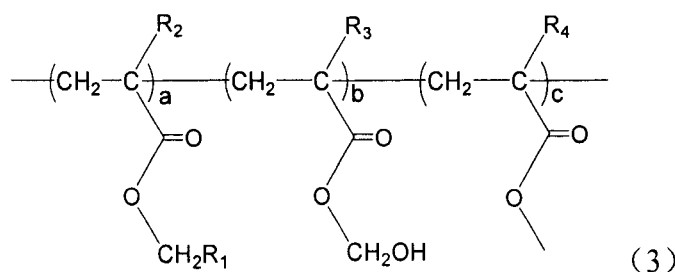


其中 n 为 3-20 的数，



其中 R 为一价有机基团，m 是 0、1 或 2；

(b) 包括式 3 所示结构的第二聚合物



其中 R₁ 是芳基，R₂、R₃ 和 R₄ 分别独立地选自由氢、烷基、芳基和烯丙基组成的组中，a、b 和 c 分别独立地为正整数；

(c) 酸性或碱性催化剂；以及

(d) 有机溶剂。

2、根据权利要求 1 所述的硬掩模层组合物，其中，R₁ 选自由苯基、萘基和蒽基组成的组中，R₂、R₃ 和 R₄ 分别独立地选自由氢、C₁₋₁₀ 的烷基、C₆₋₁₀ 的芳基和烯丙基组成的组中，；a、b 和 c 分别独立地为 1-60 的整数。

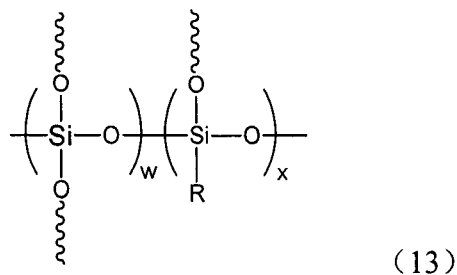
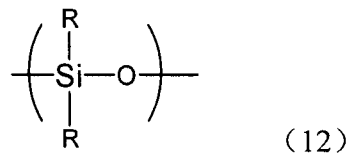
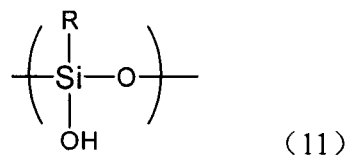
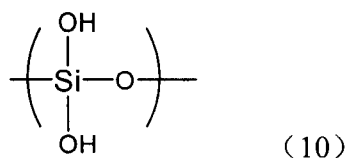
3、根据权利要求 1 所述的硬掩模层组合物，其中，所述碱性催化剂含有一种或多种式 NH₄OH 或 N(R')₄OH 的氢氧化铵，其中 R' 是一价有机基团。

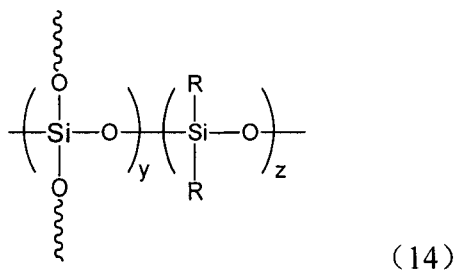
4、根据权利要求1所述的硬掩模层组合物，其中，所述酸性催化剂选自对甲苯磺酸一水合物、对甲苯磺酸吡啶鎓盐、2,4,4,6-四溴环己二烯酮、二苯乙醇酮甲苯磺酸盐、2-硝基卞基甲苯磺酸盐和有机磺酸烷基酯组成的组中。

5、根据权利要求1所述的硬掩模层组合物，其中，以组合物的总重量计，所述第一聚合物以约1-50重量%的含量范围存在。

6、根据权利要求1所述的硬掩模层组合物，其中，以组合物的总重量计，所述第二聚合物以约1-30重量%的含量范围存在。

7、根据权利要求1所述的硬掩模层组合物，其中，所述第一聚合物包括选自式10-14所示结构中的至少一种结构：



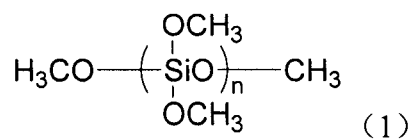


其中 R 为一价有机基团，w、x、y 和 z 分别独立地为正整数。

8、根据权利要求 1 所述的硬掩模层组合物，其中，该组合物还含有交联剂和表面活性剂中的一种或多种。

9、一种抗蚀底膜的硬掩模层组合物，该组合物含有：

(a) 由式 1 的化合物与式 2 的化合物反应制得的第一聚合物

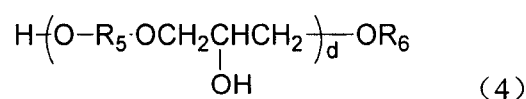


其中 n 为 3-20 的数，



其中 R 为一价有机基团，m 为 0、1 或 2；

(b) 包括式 4 所示结构的第二聚合物

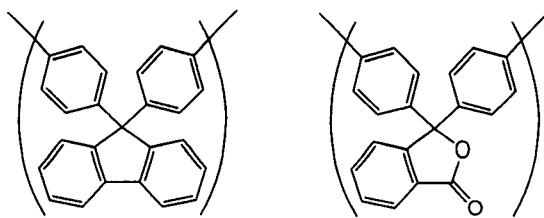


其中 R₅ 是亚芳基，R₆ 选自由羟芳基、环氧取代芳基、芳烷基和芳羰基组成的组中，d 是正整数；

(c) 酸性或碱性催化剂；以及

(d) 有机溶剂。

10、根据权利要求 9 所述的硬掩模层组合物，其中，R₅ 选自下列两种亚芳基中的一种



R_6 选自由 R_5OH 、 $R_5OCH_2CHCH_2$ 、 CH_2R_7 和 $C(=O)R_7$ 组成的组中，其中 R_7 选自由蒽基、萘基和苯基组成的组中； d 为 3-20 的整数。

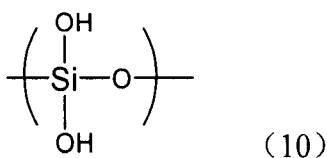
11、根据权利要求 9 所述的硬掩模层组合物，其中，所述碱性催化剂含有一种或多种式 NH_4OH 或 $N(R')_4OH$ 的氢氧化铵，其中 R' 是一价有机基团。

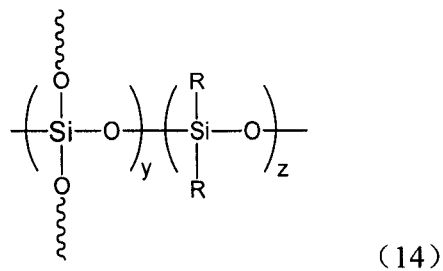
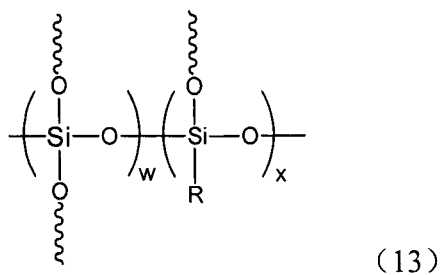
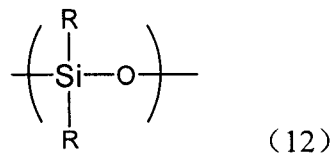
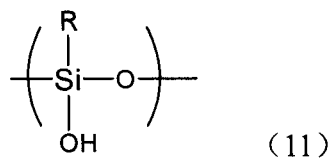
12、根据权利要求 9 所述的硬掩模层组合物，其中，所述酸性催化剂选自由对甲苯磺酸一水合物、对甲苯磺酸吡啶鎓盐、2,4,4,6-四溴环己二烯酮、二苯乙醇酮甲苯磺酸盐、2-硝基卞基甲苯磺酸盐和有机磺酸烷基酯组成的组中。

13、根据权利要求 9 所述的硬掩模层组合物，其中，以组合物的总重量计，所述第一聚合物以约 1-50 重量%的含量范围存在。

14、根据权利要求 9 所述的硬掩模层组合物，其中，以组合物的总重量计，所述第二聚合物以约 1-30 重量%的含量范围存在。

15、根据权利要求 1 所述的硬掩模层组合物，其中，所述第一聚合物包括式 10-14 所示结构中的至少一种结构：



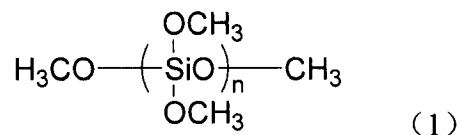


其中 R 为一价有机基团，w、x、y 和 z 分别独立地为正整数。

16、根据权利要求 9 所述的硬掩模层组合物，其中，该组合物还含有交联剂和表面活性剂中的一种或多种。

17、一种抗蚀底膜硬掩模层组合物，该组合物含有：

(a) 由式 1 的化合物与式 2 的化合物反应制得的第一聚合物

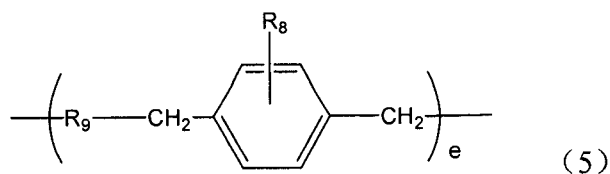


其中 n 为 3-20 的数，



其中 R 为一价有机基团，m 为 0、1 或 2；

(b) 包括下式 5 所示结构的第二聚合物

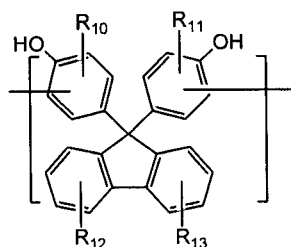


其中 R_8 选自由氢、烷基、芳基和烯丙基组成的组中； R_9 为羟亚芳基， e 是正整数；

(c) 酸性或碱性催化剂；以及

(d) 有机溶剂。

18、根据权利要求 17 所述的硬掩模层组合物，其中， R_8 选自由氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基和烯丙基组成的组中， R_9 选自由羟亚萘基、羟亚苯基和具有如下结构的化合物组成的组中，



其中， R_{10} 和 R_{11} 分别独立地选自由氢、羟基、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、烯丙基和卤素组成的组中， R_{12} 和 R_{13} 分别独立选自由氢、交联官能团和生色团组成的组中， e 为 1-190 的整数。

19、根据权利要求 17 所述的硬掩模层组合物，其中，所述碱性催化剂含有一种或多种式 NH_4OH 或 $N(R')_4OH$ 的氢氧化铵，其中 R' 是一价有机基团。

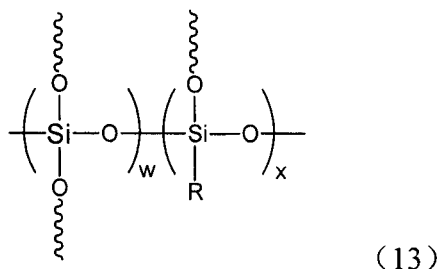
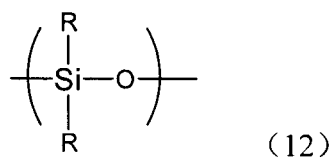
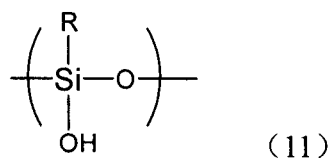
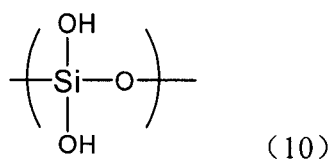
20、根据权利要求 17 所述的硬掩模层组合物，其中，所述酸性催化剂选自由对甲苯磺酸一水合物、对甲苯磺酸吡啶鎓盐、2,4,4,6-四溴环己二烯酮、

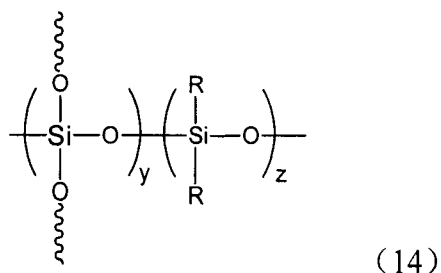
二苯乙醇酮甲苯磺酸盐、2-硝基卞基甲苯磺酸盐和有机磺酸烷基酯组成的组中。

21、根据权利要求 17 所述的硬掩模层组合物，其中，以组合物的总重量计，所述第一聚合物以约 1-50 重量%的含量范围存在。

22、根据权利要求 17 所述的硬掩模层组合物，其中，以组合物的总重量计，所述第二聚合物以约 1-30 重量%的含量范围存在。

23、根据权利要求 17 所述的硬掩模层组合物，其中，所述第一聚合物包括式 10-14 所示结构中的至少一种结构：



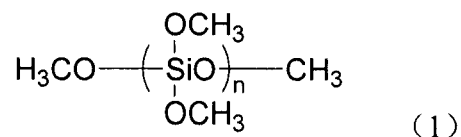


其中 R 为一价有机基团，w、x、y 和 z 分别独立地为正整数。

24、根据权利要求 17 所述的硬掩模层组合物，其中，该组合物还含有交联剂和表面活性剂中的一种或多种。

25、一种抗蚀底膜硬掩模层组合物，该组合物含有：

(a) 由式 1 的化合物与式 2 的化合物反应制得的第一聚合物

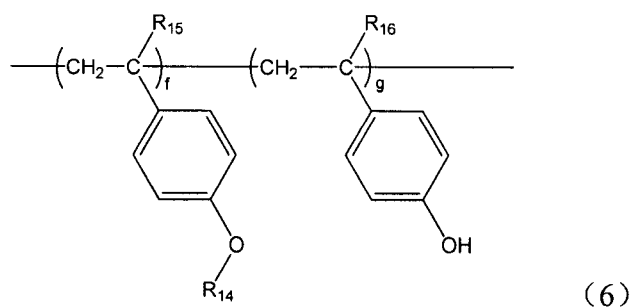


其中 n 为 3-20 个数，



其中 R 是一价有机基团，m 为 0、1 或 2；

(b) 包括式 6 所示结构的第二聚合物



其中 R₁₄ 为芳基，R₁₅ 和 R₁₆ 各自独立地选自由氢、烷基、芳基和烯丙基组成的组中；f 和 g 各自独立地为正整数；

(c) 酸性或碱性催化剂；以及

(d) 有机溶剂。

26、根据权利要求 25 所述的硬掩模层组合物，其中， R_{14} 选自由苯基、萘基和蒽基组成的组中； R_{15} 和 R_{16} 分别独立选自由氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基和烯丙基组成的组中； f 和 g 分别为 1-60 的整数。

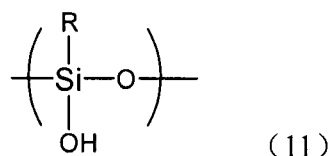
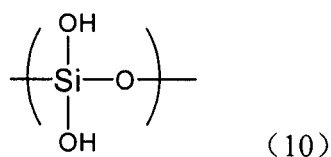
27、根据权利要求 25 所述的硬掩模层组合物，其中，所述碱性催化剂含有一种或多种式 NH_4OH 或 $N(R')_4OH$ 的氢氧化铵，其中 R' 是一价有机基团。

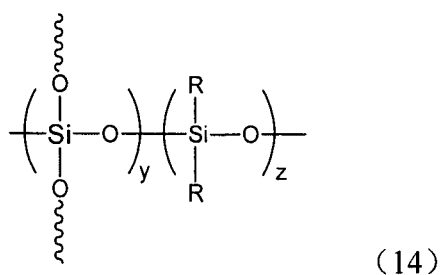
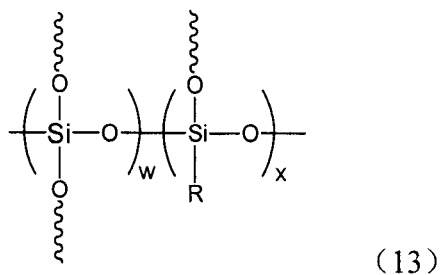
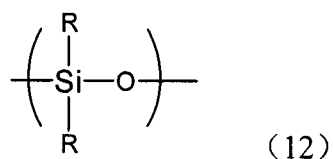
28、根据权利要求 25 所述的硬掩模层组合物，其中，所述酸性催化剂选自由对甲苯磺酸一水合物、对甲苯磺酸吡啶鎓盐、2,4,4,6-四溴环己二烯酮、二苯乙醇酮甲苯磺酸盐、2-硝基卞基甲苯磺酸盐和有机磺酸烷基酯组成的组中。

29、根据权利要求 25 所述的硬掩模层组合物，其中，以组合物的总重量计，所述第一聚合物以约 1-50 重量%的含量范围存在。

30、根据权利要求 25 所述的硬掩模层组合物，其中，以组合物的总重量计，所述第二聚合物以约 1-30 重量%的含量范围存在。

31、根据权利要求 25 所述的硬掩模层组合物，其中，所述第一聚合物包括式 10-14 所示结构中的至少一种结构：



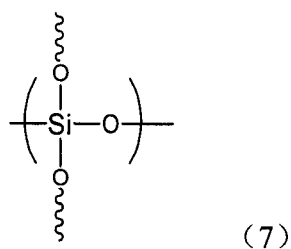


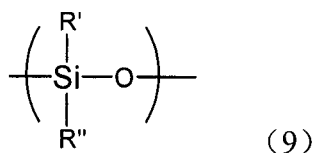
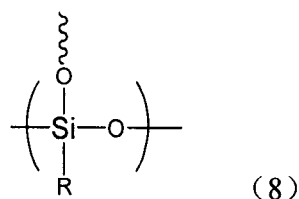
其中 R 为一价有机基团，w、x、y 和 z 分别独立地为正整数。

32、根据权利要求 25 所述的硬掩模层组合物，其中，该组合物还含有交联剂和表面活性剂中的一种或多种。

33、一种抗蚀底膜的硬掩模层组合物，该组合物含有：

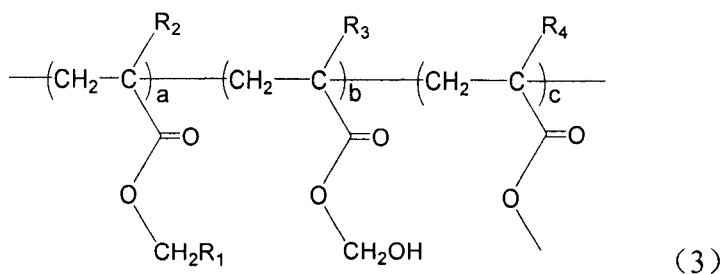
(a) 以含硅单体单元的总摩尔数计，含有约 10-99 摩尔%的下式 7 中的单体单元和约 1-90 摩尔%的选自由下式 8 和 9 中的至少一种单体单元的第一聚合物：



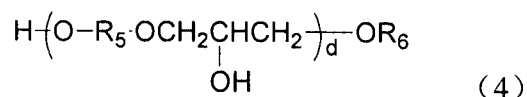


其中，R、R'和R''分别独立地为一价有机基团；

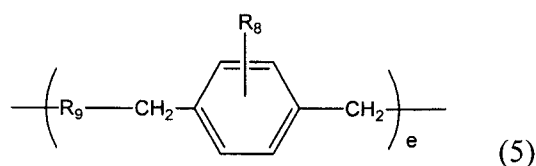
(b) 包括式 3-6 所示结构中的至少一种结构的第二聚合物



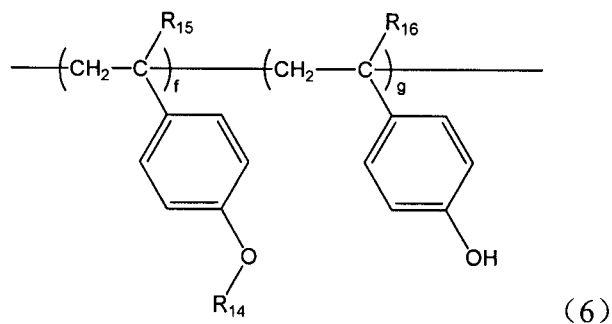
其中 R₁ 是芳基；R₂、R₃ 和 R₄ 分别独立地选自由氢、烷基、芳基和烯丙基组成的组中；a、b 和 c 分别独立地为正整数；



其中 R₅ 是亚芳基，R₆ 选自由羟芳基、环氧取代芳基、芳烷基和芳羰基组成的组中，d 是正整数；



R₈ 选自由氢、烷基、芳基和烯丙基组成的组中；R₉ 是羟亚芳基，e 是正整数；

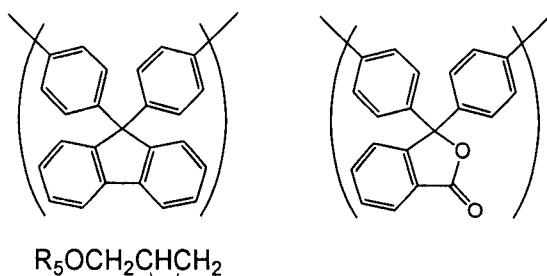


其中 R_{14} 为芳基, R_{15} 和 R_{16} 各自独立地选自由氢、烷基、芳基和烯丙基组成的组中, f 和 g 各自独立地为正整数;

(c) 酸性或碱性催化剂; 以及

(d) 有机溶剂。

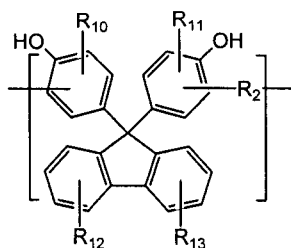
34、根据权利要求 33 所述的硬掩模层组合物, 其中, R_1 选自由苯基、萘基和蒽基组成的组中; R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立地选自由氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基和烯丙基组成的组中; R_5 选自以下两种亚芳基中的一种



R_6 选自由 R_5OH 、 CH_2R_7 和 $C(=O)R_7$ 组成的组中, 其中 R_7 选自由蒽基、萘基和苯基组成的组中;

R_8 选自由氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基和烯丙基组成的组中;

R_9 选自由羟亚萘基、羟亚苯基以及具有以下结构的化合物组成的组中



其中 R_{10} 和 R_{11} 分别独立地选自由氢、羟基、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、烯丙基和卤素组成的组中, R_{12} 和 R_{13} 分别独立地选自由氢、交联官能团和生色团组成的组中;

R_{14} 选自由苯基、萘基和蒽基组成的组中;

R_{15} 和 R_{16} 各自独立地选自由氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 芳基和烯丙基组成的组中;

a、b 和 c 分别独立地为 1-60 的整数，d 为 3-20 的整数，e 为 1-190 的整数，f 和 g 为 1-60 的整数。

35、根据权利要求 33 所述的硬掩模层组合物，其中，所述碱性催化剂包括一种或多种式 NH_4OH 或 $\text{N}(\text{R}')_4\text{OH}$ 的氢氧化铵，其中 R' 是一价有机基团。

36、根据权利要求 33 所述的硬掩模层组合物，其中，所述酸性催化剂选自对甲苯磺酸一水合物、对甲苯磺酸吡啶鎓盐、2,4,4,6-四溴环己二烯酮、二苯乙醇酮甲苯磺酸盐、2-硝基卞基甲苯磺酸盐和有机磺酸烷基酯组成的组中。

37、根据权利要求 33 所述的硬掩模层组合物，其中，以组合物的总重量计，所述第一聚合物以约 1-50 重量%的含量范围存在。

38、根据权利要求 33 所述的硬掩模层组合物，其中，以组合物的总重量计，所述第二聚合物以约 1-30 重量%的含量范围存在。

39、根据权利要求 33 所述的硬掩模层组合物，其中，该组合物还含有交联剂和表面活性剂中的一种或多种。

40、一种半导体集成电路装置的制造方法，该方法包括以下步骤：

- (a) 在基材上提供材料层；
- (b) 在材料层上形成硬掩模层，其中所述硬掩模层由有机物质构成；
- (c) 使用根据权利要求 1 所述的硬掩模层组合物在材料层上形成用于抗蚀底膜的抗反射硬掩模层；

- (d) 在抗反射硬掩模层上形成对辐射敏感的成像层；
- (e) 将成像层图形化曝光，以在成像层形成辐射曝光区的图形；
- (f) 选择性地移除部分对辐射敏感的成像层和抗反射硬掩模层，以使部分含有有机物质的硬掩模材料层曝光；
- (g) 选择性地移除部分图形化的抗反射硬掩模层和含有有机物质的硬掩模材料层，以使部分材料层曝光；并
- (h) 蚀刻材料层的曝光部分，以得到图形化的材料层。

41、根据权利要求 40 所述方法制造的半导体集成电路装置。

42、一种半导体集成电路装置的制造方法，该方法包括以下步骤：

- (a) 在基材提供材料层；
- (b) 在材料层上形成硬掩模层，其中该硬掩模层由有机物质构成；
- (c) 使用根据权利要求 9 所述的硬掩模层组合物在材料层上形成用于抗蚀底膜的抗反射硬掩模层；
- (d) 在抗反射硬掩模层上形成对辐射敏感的成像层；
- (e) 将成像层图形化曝光，以在成像层形成辐射曝光区的图形；
- (f) 选择性地移除部分对辐射敏感的成像层和抗反射硬掩模层，以使部分含有有机物质的硬掩模材料层曝光；
- (g) 选择性地移除部分图形化的抗反射硬掩模层和含有有机物质的硬掩模材料层，以使部分材料层曝光；并
- (h) 蚀刻材料层的曝光部分，以得到图形化的材料层。

43、根据权利要求 42 所述的方法制造的半导体集成电路装置。

44、一种半导体集成电路装置的制造方法，该方法包括以下步骤：

- (a) 在基材上提供材料层；
- (b) 在材料层上形成硬掩模层，其中该硬掩模层由有机物质构成；
- (c) 使用根据权利要求 17 所述的硬掩模层组合物在材料层上形成用于抗蚀底膜的抗反射硬掩模层；
- (d) 在抗反射硬掩模层上形成对辐射敏感的成像层；
- (e) 将成像层图形化曝光，以在成像层形成辐射曝光区的图形；
- (f) 选择性地移除部分对辐射敏感的成像层和抗反射硬掩模层，以使部分含有有机物质的硬掩模材料层曝光；
- (g) 选择性地移除部分图形化的抗反射硬掩模层和含有有机物质的硬掩模材料层，以使部分材料层曝光；并
- (h) 蚀刻材料层的曝光部分，以得到图形化的材料层。

45、根据权利要求 44 所述的方法制造的半导体集成电路装置。

46、一种半导体集成电路装置的制造方法，该方法包括以下步骤：

- (a) 在基材上提供材料层；
- (b) 在材料层上形成硬掩模层，其中该硬掩模层由有机物质构成；
- (c) 使用根据权利要求 25 所述的硬掩模层组合物在材料层上形成用于抗蚀底膜的抗反射硬掩模层；
- (d) 在抗反射硬掩模层上形成对辐射敏感的成像层；
- (e) 将成像层图形化曝光，以在成像层形成辐射曝光区的图形；
- (f) 选择性地移除部分对辐射敏感的成像层和抗反射硬掩模层，以使部分含有有机物质的硬掩模材料层曝光；
- (g) 选择性地移除部分图形化的抗反射硬掩模层和含有有机物质的硬

掩模材料层，以使部分材料层曝光；并

(h) 蚀刻材料层的曝光部分以得到图形化的材料层。

47、根据权利要求 46 所述的方法制造的半导体集成电路装置。

48、一种半导体集成电路装置的制造方法，该方法包括以下步骤：

(a) 在基材上提供材料层；

(b) 在材料层上形成硬掩模层，其中该硬掩模层由有机物质构成；

(c) 使用根据权利要求 33 所述的硬掩模层组合物在材料层上形成用于抗蚀底膜的抗反射硬掩模层；

(d) 在抗反射硬掩模层上形成对辐射敏感的成像层；

(e) 将成像层图形化曝光，以在成像层形成辐射曝光区的图形；

(f) 选择性地移除部分对辐射敏感的成像层和抗反射硬掩模层，以使部分含有有机物质的硬掩模材料层曝光；

(g) 选择性地移除部分图形化的抗反射硬掩模层，和含有有机物质的硬掩模材料层，以使部分材料层曝光；并

(h) 蚀刻材料层的曝光部分，以得到图形化的材料层。

49、根据权利要求 48 所述的方法制造的半导体集成电路装置。

抗蚀底膜的硬掩模层组合物 及半导体集成电路装置的制造方法

优先权要求

本申请要求于 2005 年 12 月 26 日提交的韩国申请号分别为 2005-0130010、2005-0130013、2005-0130016 及 2005-0130022 的优先权，上述申请的内容在此一并引入作为参考。

技术领域

本发明涉及一种用于抗蚀底膜的硬掩模层组合物以及采用该硬掩模层组合物制造半导体集成电路装置的方法。

背景技术

为了提高光刻方法（lithographic processes）的清晰度，可以在成像层如光致抗蚀层和基材之间使用抗反射涂层（ARC）材料以使反射率最小。然而，由于抗蚀层经常会有类似 ARC 材料的组成，因此 ARC 材料的蚀刻选择性有可能比成像层的低。因此，由于在图形化的 ARC 蚀刻过程中，大部分的成像层会除去，因此在接下来的蚀刻步骤中可能需要另外形成图形（pattern）。

但是，在一些光刻成像（lithographic imaging）方法中，抗蚀材料所提供的蚀刻强度（etch resistance）不足以将所需图形传递到抗蚀材料底层。在实际应用中，被称为抗蚀底膜（resist underlayer film）的硬掩模层（hardmask）可以用作在图形化的抗蚀层（patterned resist）和即将图形化的基材之间的中间层（intermediate layer）。例如，当使用一种超薄的抗蚀材料膜，待蚀刻的基材较厚，需要一定的蚀刻深度，和/或对于特殊的基材，需要使用特殊的蚀刻剂时，抗蚀底膜的硬掩模层可以获得满意的结果。抗蚀底膜的硬掩模层能

够从图形化的抗蚀层中接收图形并将图形传递到基材。抗蚀底膜的硬掩模层应该能够承受将图形传递到底层材料所需的蚀刻过程。

例如，当加工一种基材如二氧化硅膜时，可以使用抗蚀图形作为掩膜层。这时，抗蚀剂有可能以减小的厚度被微模型化。由于抗蚀层（resist）的遮蔽性（masking property）不够，因此加工基材时有可能造成对基材的损害。为此，可以使用通过将抗蚀图形先传递到用于加工基材的底层膜，然后使用底层膜作为掩膜层用于刻蚀法处理基材的方法。用于加工基材的底层膜是指在抗反射涂层下形成的用作底层抗反射膜的膜。在此过程中，抗蚀层的蚀刻速度与用于加工基材的底层的速度相似。因此，在抗蚀层和底层膜之间形成用于加工底层膜的掩膜层是很必要的。因而，可能在基材上形成由用于加工基材的底层膜组成的多层膜、用于加工底层膜的掩膜层及抗蚀层。

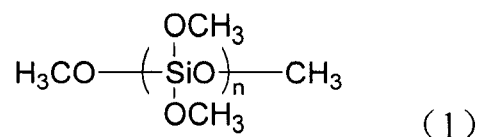
用于加工底层膜的掩膜层的折射率和吸光度随用于加工基材的下底层膜的折射率、吸光度和厚度而变化。

希望用于加工底层膜的掩膜层符合以下条件：i) 掩膜层能够形成一个具有最小卷边的抗蚀图形；ii) 掩膜层能够很好地附着于抗蚀层上；和 iii) 在用于加工基材的底层膜加工时掩膜应具有足够的遮蔽性。更希望用于加工底层膜的硬掩模层表现高蚀刻选择性且足以抵抗多次蚀刻。而且，硬掩模层还应使抗蚀层与底层之间的反射率最小。因此，用于加工底层膜的掩膜层的折射率和吸光度应该优化，以有效利用抗反射性并保证光刻值（lithographic process margin）。迄今为止，能够满足以上所有要求的掩膜层材料还没有开发出来。

发明内容

按照本发明的某些实施方式，抗蚀底膜的硬掩模层组合物含有：

(a) 由式 1 的化合物与式 2 的化合物反应制得的第一聚合物

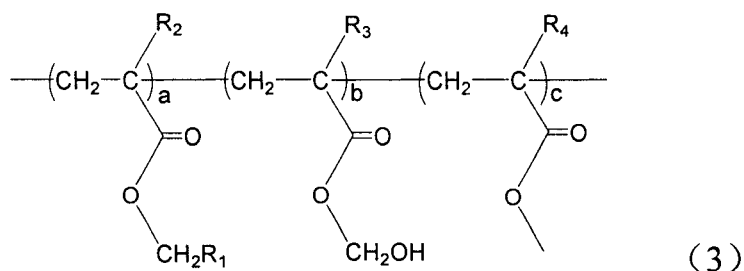


其中 n 为 3-20 的数,



其中 R 为一价有机基团, m 为 0、1 或 2;

(b) 包括式 3 所示结构的第二聚合物



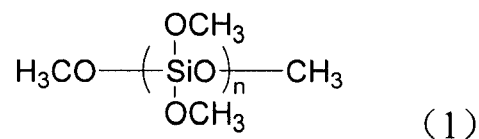
其中 R₁ 为芳基, R₂、R₃ 和 R₄ 各自独立地为氢、烷基、芳基或烯丙基, a、b 和 c 各自独立地为正整数;

(c) 酸性或碱性催化剂; 以及

(d) 有机溶剂。

按照本发明的某些实施方式, 抗蚀底膜的硬掩模层组合物含有

(a) 由式 1 的化合物与式 2 的化合物反应制得的第一聚合物

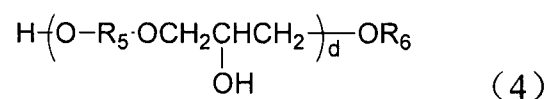


其中 n 为 3-20 的数,



其中 R 为一价有机基团, m 为 0、1 或 2;

(b) 包括式 4 所示结构的第二聚合物



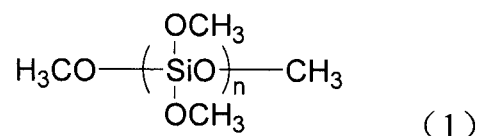
其中 R_5 是亚芳基, R_6 是羟芳基、环氧取代芳基、芳烷基或芳羰基, d 是正整数;

(c) 酸性或碱性催化剂; 以及

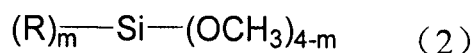
(d) 有机溶剂。

按照本发明的某些实施方式, 抗蚀底膜的硬掩模层组合物含有

(a) 由式 1 的化合物与式 2 的化合物反应制得的第一聚合物

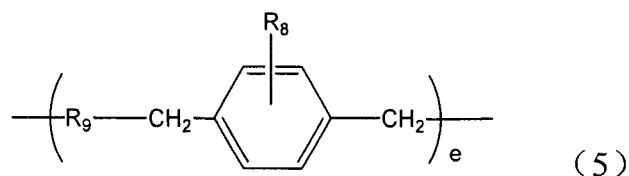


其中 n 为 3-20 的数,



其中 R 为一价有机基团, m 为 0、1 或 2;

(b) 包括式 5 所示结构的第二聚合物



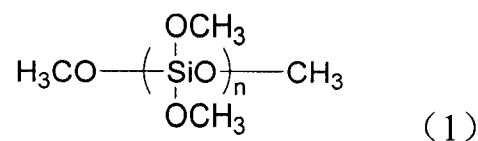
其中 R_8 是氢、烷基、芳基或烯丙基, R_9 为羟亚芳基 (hydroxyarylene), e 是正整数;

(c) 酸性或碱性催化剂; 以及

(d) 有机溶剂。

按照本发明的某些实施方式, 抗蚀底膜的硬掩模层组合物含有

(a) 由式 1 的化合物与式 2 的化合物反应制得的第一聚合物

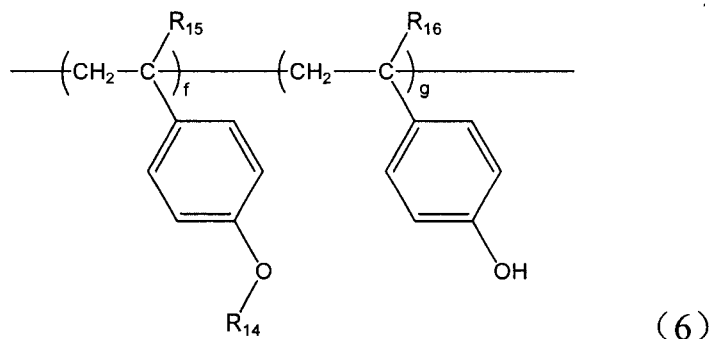


其中 n 为 3-20 的数,



其中 R 是一价有机基团，m 为 0、1 或 2；

(b) 包括式 6 所示结构的第二聚合物



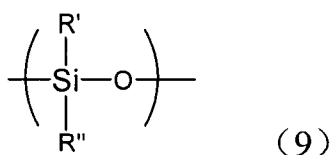
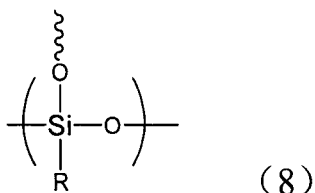
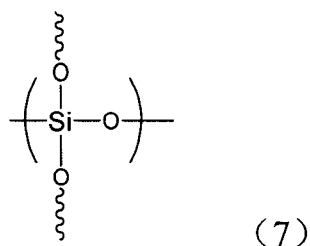
其中 R_{14} 为芳基， R_{15} 和 R_{16} 各自独立地为氢、烷基、芳基或烯丙基，f 和 g 各自独立地为正整数；

(c) 酸性或碱性催化剂；以及

(d) 有机溶剂。

按照本发明的某些实施方式，抗蚀底膜的硬掩模层组合物含有

(a) 以含硅单体单元的总摩尔数计，含有约 10-99 摩尔%的下述式 7 所述单体单元和 1-90 摩尔%的选自下述式 8 和 9 中的至少一种单体单元的第一聚合物：



其中 R、R'和 R''分别独立地为一价有机基团；

- (b) 至少包括式 3-6 中所示结构中的至少一种的第二聚合物；
- (c) 酸性或碱性催化剂；以及
- (d) 有机溶剂。

本发明的实施方式还包括制备半导体集成电路装置的方法，该方法包括以下步骤：

- (a) 在基材上提供材料层 (material layer)；
- (b) 在材料层上形成硬掩模层，其中该硬掩模层由有机物构成；
- (c) 使用按照本发明实施方式的抗蚀底膜组合物在材料层上形成用于抗蚀底膜的抗反射硬掩模层；
- (d) 在抗反射硬掩模层上形成对辐射敏感的成像层；
- (e) 将成像层图形化曝光 (patternwise exposing)，以在成像层形成辐射曝光区的图形；
- (f) 选择性地移除部分对辐射敏感的成像层和抗反射硬掩模层，以使部分含有有机物质的硬掩模材料层曝光；
- (g) 选择性地移除部分图形化的抗反射硬掩模层和含有有机物质的硬掩模材料层，以使部分材料层曝光；并
- (h) 蚀刻材料层的曝光部分以得到图形化的材料层。

本发明的实施方式还包括由本发明实施方式的方法制备的半导体集成电路装置。

具体实施方式

以下将对本发明进行更加详细的描述。然而，本发明可以以多种不同的实施方式来体现，而不应仅仅限制于这里所表述的实施方式。此外，提供这些实施例是为了使本发明的公开完全彻底，使本领域技术人员能够充分理解

本发明的范围。

当一个元素或一个层被认为在另一个元素或另一个层“上”时，可以理解为该元素或层直接在、连接到或与另一个元素或层结合在一起，或者有中间元素或层存在。相反，当一个元素被认为“直接在”另一个元素或层上、“直接连接到”或“直接结合”另一个元素或层时，就没有中间元素或层存在。相同的符号至始表示相同的元素。这里所用的“和/或”包括与所列条目相关的任意一个或它们中一个或多个的所有组合。

这里使用术语的目的仅仅是为了描述具体实施方式，而不是限制本发明。同时还应了解，当在说明书中使用术语“含有”和/或“包括”时，就表示指定所述特征、整数、步骤、操作、元素和/或组分的存在，但并不排除存在或添加有一个或多个其它特征、整数、步骤、操作、元素、组分和/或它们的组合。

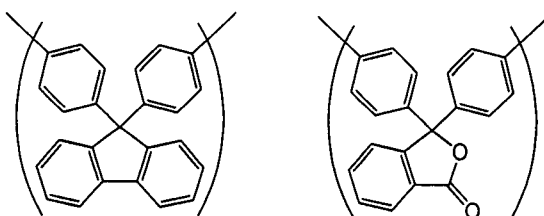
除非特别限定，这里所用的所有术语（包括技术和科学术语）同样具有与本发明所属技术领域普通技术人员通常理解的相同的含义。还应理解例如在一般字典中规定的术语应该理解为与该相关领域上下文的意思相一致的意思，而不应作理想化或感觉过于正式的理解，除非表达的就是这个意思。

本发明所用的：

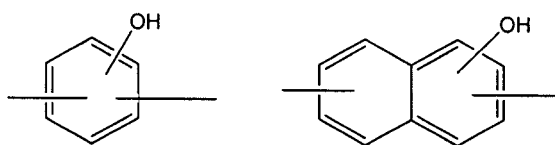
术语“烷基”和“亚烷基”是指具有 1-12 个碳原子的一价或二价（分别地）直链、支链或环状烃基（hydrocarbon radical）。在一些具体实施方式中，烷基（亚烷基）可以是含有 1-4 个碳的“低碳烷基（亚烷基）”。例如，低碳烷基可以包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和异丁基，而低碳亚烷基可以包括亚甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）、亚乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）、亚丙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）、亚异丙基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2-$ ）、亚丁基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）、亚异丁基（ $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ ）等。烷基（亚烷基）可以是未被取代或已被甲基、苯基或羟基取代的。

术语“芳基”和“亚芳基”是指含有芳基的一价或二价（分别地）基团，

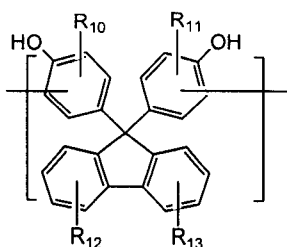
可以选择性地含有 1-3 个与之稠合的附加环 (additional ring fused thereto) (如环烷基)。芳基 (亚芳基) 环可以是未被取代的或已经例如由甲基, 苯基或羟基取代的。芳基 (亚芳基) 的实例可以包括苯基 (亚苯基)、萘基 (亚萘基)、蒽基 (亚蒽基)。其它的亚芳基包括



这里的术语“羟芳基 (羟亚芳基)”是指由羟基取代的芳基 (亚芳基)。羟基可以连接在芳基 (亚芳基) 的任何位置上。羟亚芳基的示例包括羟亚苯基和羟亚萘基 (如下所示)



以及



结构的亚芳基, 其中 R_{10} 和 R_{11} 分别独立地是氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、烯丙基或卤素, R_{12} 和 R_{13} 分别独立地是氢、交联官能团或生色团。

这里使用的术语“环氧取代芳基 (亚芳基)”是指由含有环氧部分的基团取代的芳基 (亚芳基)。术语“环氧”是指其中氧原子直接连接到两个碳原子上形成环系的一部分或直接连接到链上的两个碳原子上的官能团。环氧

取代芳基的示例包括 $R_5OCH_2CHCH_2$ (其中氧原子在两个碳原子之间形成三元环), 其中 R_5 为芳基。

这里使用的术语“芳烷基”是指由芳基取代的烷基。示例的芳烷基包括

苯甲基、萘甲基和蒽甲基。

术语“芳羰基”是指-C(=O)-芳基基团，其中芳基如本发明中所定义。芳羰基的示例包括苯羰基、萘羰基和蒽羰基 (anthracenylcarbonyl)。

术语“烯丙基”是指-CH₂-CH=CH₂基团。

术语“交联官能团”是指本发明实施方式中的聚合物中能够与添加到硬掩模层组合物中的另一个交联官能团或交联剂反应交联成聚合物的官能团。

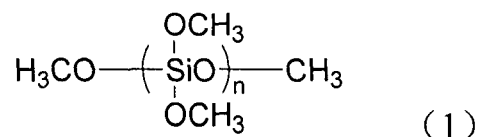
交联官能团的示例可以包括羟基和环氧基。

术语“生色团”是指任意适宜的生色团。生色团的示例包括苯基、屈基、芘基、荧蒽烯基 (fluoranthrenyl)、蒽酮基 (anthronyl)、二苯酮基、噻吨酮基 (thioxanthonyl)、蒽基 (anthracenyl) 和作为生色团的蒽基衍生物。

术语“C_x”将结合烷基和芳基使用以表示具有 x 个碳原子的烷基或芳基，其中 x 是整数。因此，例如，C₅ 烷基是指具有 5 个碳原子的任何烷基，C₆₋₁₀ 芳基是指具有 6-10 个碳原子的任何芳基。

根据本发明的某些实施方式，抗蚀底膜的硬掩模层组合物含有

(a) 由式 1 的化合物与式 2 的化合物反应制得的第一聚合物

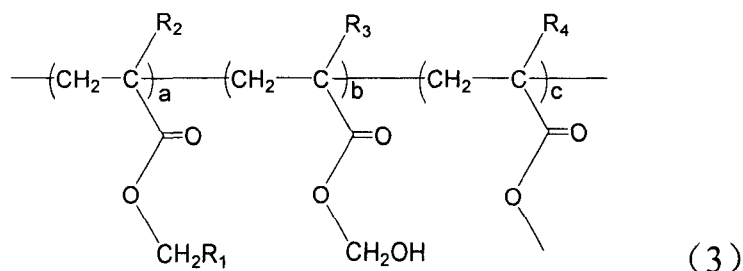


其中 n 为 3-20 的数，



其中 R 为一价有机基团，m 是 0、1 或 2；

(b) 包括式 3 所示的结构第二聚合物



其中 R_1 是芳基, R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立地为氢、烷基、芳基或烯丙基, a 、 b 和 c 分别独立地为正整数;

(c) 酸性或碱性催化剂; 以及

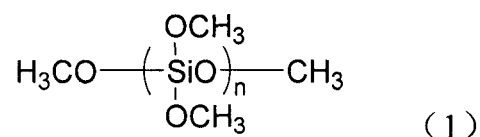
(d) 有机溶剂。

在本发明的具体实施例中, R_1 是苯基、萘基或蒽基, R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立地为氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基或烯丙基, a 、 b 和 c 分别是 1-60 的正整数。

对于式 3 所示的化合物, 由下标 a 、 b 和 c 定义的单元单体可以以任意组合和任意次序存在。因此, 例如, 由式 3 表示的化合物可以是无规或嵌段三元共聚物。在某些实施方式中, 式 3 的化合物优选为含蒽的丙烯酸三元聚合物。而且, 存在于式 3 的化合物中的萘环在 DUV 区域内可以具有吸收光谱, 可以使硬掩模层组合物根据加入的式 3 的化合物的量在特定厚度具有最佳的折射率和吸收。

根据本发明的某些实施方式, 抗蚀底膜硬掩模层组合物含有

(a) 由式 1 中的化合物与式 2 的化合物反应制得的第一聚合物

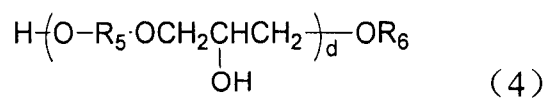


其中 n 为 3-20 的数,



其中 R 是一价有机基团, m 是 0、1 或 2;

(b) 包括式 4 所示结构的第二聚合物

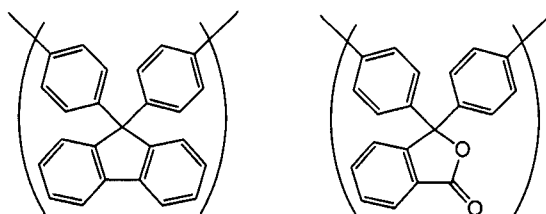


其中 R_5 为亚芳基, R_6 是羟芳基、环氧取代的芳基或芳羰基, d 是正整数;

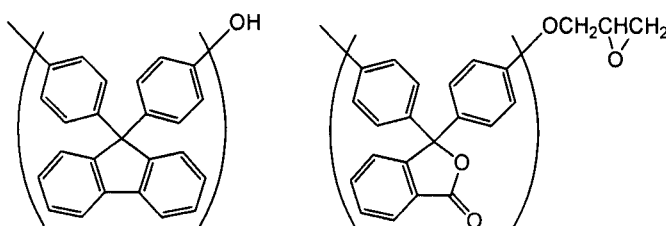
(c) 酸性或碱性催化剂; 以及

(d) 有机溶剂。

在本发明的具体实施例中， R_5 是下列两种亚芳基中的一种

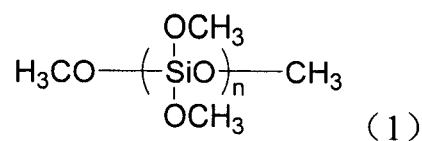


R_6 是 R_5OH 、 $R_5OCH_2CHCH_2$ 、 CH_2R_7 或 $C(=O)R_7$ ，其中 R_7 是蒽基、萘基或苯基， d 是 3-20 的整数。因此，当 R_6 是 R_5OH 基团时，羟基可以连接到 R_5 亚芳基的任意合适的位置上；当 R_6 为 $R_5OCH_2CHCH_2$ 时，环氧基可以连接到 R_5 亚芳基的任意合适的位置上。例如， R_6 可能是下列基团中的一种：

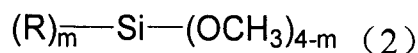


按照本发明的某些具体实施方式，抗蚀底膜硬掩模层组合物含有

(a) 由式 1 的化合物与式 2 的化合物反应制得的第一聚合物

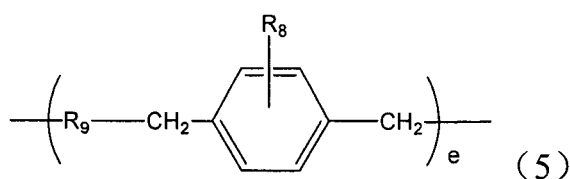


其中 n 为 3-20 的数，



其中 R 是一价的有机基团， m 为 0、1 或 2；

(b) 包括式 5 所示结构的第二聚合物

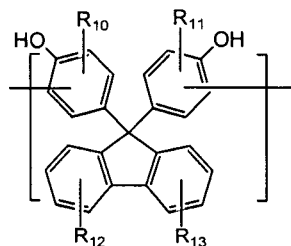


其中 R_8 是氢、烷基、芳基或烯丙基, R_9 是羟亚芳基, e 是正整数;

(c) 酸性或碱性的催化剂; 以及

(d) 有机溶剂。

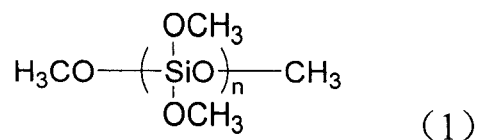
在本发明的具体实施例中, R_8 是氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基或烯丙基, R_9 是羟亚萘基、羟亚苯基或具有下列结构的化合物



其中 R_{10} 和 R_{11} 分别独立地为氢、羟基、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、烯丙基或卤素, R_{12} 和 R_{13} 分别独立地为氢、交联官能团或生色团, e 为 1-190 的整数。

按照本发明的某些实施方式, 抗蚀底膜硬掩模层组合物含有

(a) 由式 1 的化合物与式 2 的化合物反应制得第一聚合物

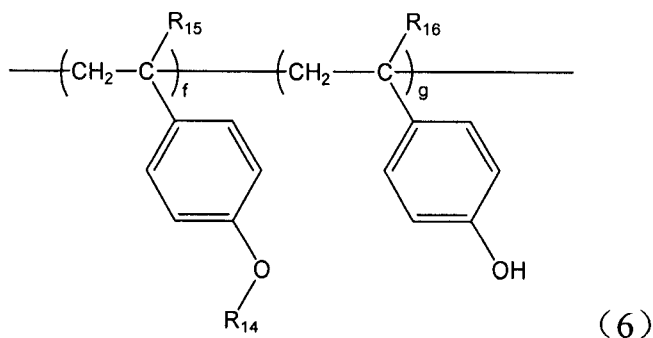


其中 n 为 3-20 的数,



其中 R 为一价有机基团, m 是 0、1 或 2;

(b) 包括式 6 所示结构的第二聚合物



其中 R_{14} 是芳基, R_{15} 和 R_{16} 分别独立地为氢、烷基、芳基或烯丙基, f 和 g

分别独立地为正整数；

(c) 酸性或碱性的催化剂；以及

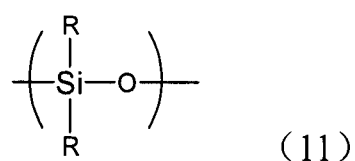
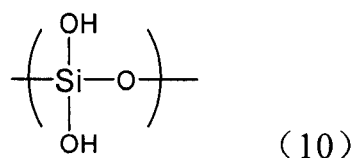
(d) 有机溶剂。

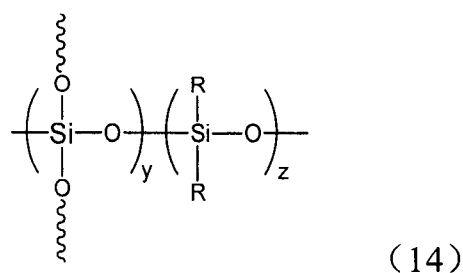
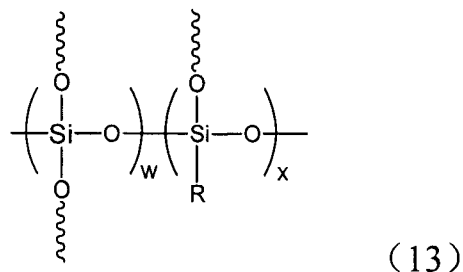
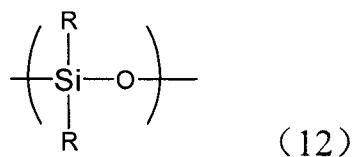
对于式 6 所示的化合物，由下标 f 和 g 定义的单体单元可以以任何组合和任何次序存在。因而，例如，式 6 所示的化合物可以是无规或嵌段二聚物。在本发明的具体实施例中， R_{14} 是苯基、萘基或蒽基； R_{15} 和 R_{16} 分别独立地为氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基或烯丙基， f 和 g 分别独立地为 1-60 的整数。

式 1 的硅酸盐例如包括可从 Mitsubishi 商购得到的 MS51 ($M_w=600$) 或 MS56 ($M_w = 1200$) 可以与式 2 的化合物进行水解和缩合制备本发明的硬掩模层组合物。对于式 2 所示的化合物， R 可以是任意的一价原子团，但在某些实施方式中， R 是烷基（例如甲基、乙基、丙基等）或芳基（如苯基、萘基、蒽基等）。通过控制式 1 化合物中的硅含量，就可以实现光致抗蚀剂上层与由有机材料组成的硬掩模层底层之间最佳的蚀刻选择性。

在某些实施方式中，式 2 中的化合物是苯基三甲氧基硅烷。利用式 2 化合物中含有的苯基在 DUV 区域内有吸收光谱的事实，就可以得到高抗反射的材料。同时，通过控制式 2 化合物中苯基和甲基的含量，就能得到在一定波长内具有理想的吸光度和折射率的硬掩模层组合物。

在本发明的某些实施方式中，第一聚合物包括式 10-14 所示结构中的至少一种结构：

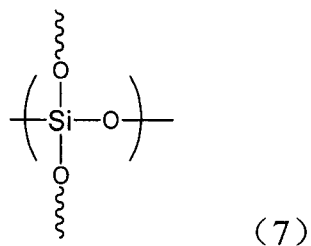


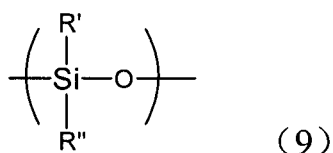
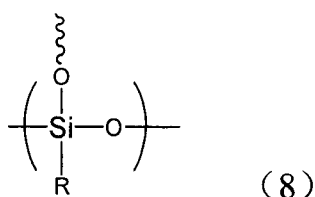


其中 R 是一价有机基团，w、x、y 和 z 分别独立地为正整数。在某些实施方式中，含有式 13 结构的聚合物中含有 10-99% 的“w”单体单元和 1-90% 的“x”单体单元。在某些实施方式中，含有式 14 结构的聚合物中包括 10-99% 的“y”单体单元和 1-90% 的“z”单体单元。

在本发明的某些实施方式中，抗蚀底膜硬掩模层组合物含有

(a) 以含硅单体单元总摩尔计，第一聚合物含有约 10-99 摩尔%下述式 7 所示的单体单元和约 1 摩尔%到 90 摩尔%的下述式 8 和式 9 中至少一种单体单元：





其中 R、R'和 R''分别独立地为一价有机基团；

(b) 第二聚合物包括式 3-6 所示结构中的至少一种结构；

(c) 酸性或碱性催化剂；以及

(d) 有机溶剂。

合成第一聚合物时，可以通过改变酸性或碱性催化剂的种类、数量和添加方法适当控制水解和缩合。任何适宜的碱性催化剂都可以用于本发明硬掩模层组合物的合成，但在一些实施例中，碱性催化剂含有式 NH_4OH 或 $\text{N}(\text{R}')_4\text{OH}$ 的一种或多种氢氧化铵，其中 R'是一价有机基团。此外，任何适宜的酸性催化剂都可以使用，但在本发明的某些实施方式中，酸性催化剂可以是对甲苯磺酸一水合物、对甲苯磺酸吡啶鎓盐（pyridinium *p*-toluenesulfonate）、2,4,4,6-四溴环己二烯酮、二苯乙醇酮甲苯磺酸盐（benzoin tosylate）、2-硝基苄基甲苯磺酸盐（2-nitrobenzyl tosylate）或有机磺酸烷基酯。

在本发明的一些硬掩模层组合物中，以组合物的总重量计，第一聚合物以约 1-50 重量%的含量范围存在，在某些实施方式中，以约 1-30 重量%的含量范围存在。在本发明的某些硬掩模层组合物中，以组合物的总重量计，第二聚合物以约 1-30 重量%的含量范围存在。

按照本发明的某些硬掩模层组合物还可以含有交联剂和表面活性剂中的一种或多种。

按照本发明的某些实施方式，可以使用单一溶剂或两种或多种溶剂的混合物（共溶剂）作为硬掩模层组合物的有机溶剂。当使用两种或多种溶剂的

混合物作为有机溶剂时，优选至少有一种溶剂为高沸点溶剂。高沸点溶剂可以起到阻止空穴（voids）和使由硬掩模层组合物产生的薄膜干燥速度相对缓慢，从而提高薄膜的平整度的作用。按照本发明的实施方式，这里使用的术语“高沸点溶剂”是指蒸发温度低于组合物的涂覆、干燥和硬化温度的溶剂。

本发明的实施方式中还包括制备半导体集成电路装置的方法，该方法包括以下步骤：

- (a) 在基材上提供材料涂层；
- (b) 在材料涂层上形成硬掩模层，其中该硬掩模层由有机物构成；
- (c) 使用本发明实施方式的硬掩模层组合物在材料层上形成用于抗蚀底膜的抗折射硬掩模层；
- (d) 在抗反射硬掩模层上形成对辐射敏感的成像层；
- (e) 将成像层图形化曝光，以在成像层形成辐射曝光区的图形；
- (f) 选择性地移除部分对辐射敏感的成像层和抗反射硬掩模层，以使部分含有有机物质的硬掩模材料层曝光；
- (g) 选择性地移除部分图形化的抗反射硬掩模层和含有有机物质的硬掩模材料层，以使部分材料层曝光；并
- (h) 蚀刻材料层的曝光部分，以得到图形化的材料层。

在本发明的某些实施方式中提供由本发明方法实施方式制得的半导体集成电路装置。

例如，本发明的组合物及方法可以用于得到图形化的材料层结构如金属配线、接触孔和偏置部分（biases）、绝缘部分如图形开槽（damascene trench）和浅槽隔离（shallow trench isolation）、和用于电容器结构的开槽如集成电路装置设计开槽。本发明的组合物和方法可能特别适合用于图形化的氧化物、氮化物、多晶硅（polysilicon）和氧化铬的形成。

实施例

以下将参照下面的实施例对本发明做更详细的解释。但是，给出这些实施例的目的是为了说明本发明而不能理解为限制本发明的范围。

合成实施例 1

在装有机械搅拌器、冷凝器、1000 毫升滴液漏斗和氮气输送管的 1 升四颈烧瓶内，将 63.6 克的甲基三甲氧基硅烷和 56.4 克的硅酸甲酯（methylsilicate, MS-56）溶解在 269 克的 PGMEA 中。将溶液的温度保持在 60℃。将 1.2 克的对甲苯磺酸一水合物在 47.4 克的离子交换水中得到的溶液以超过 1 小时的时间加入到上述溶液中。所得混合物在 60℃ 反应 4 小时后，将反应溶液冷却到室温。将含有甲醇的 59.5 克的 PGMEA 溶液从反应溶液中移除，得到样品溶液。

合成实施例 2

在装有机械搅拌器、冷凝器、1000 毫升滴液漏斗和氮气输送管的 1 升四颈烧瓶内，将 29.6 克的甲基三甲氧基硅烷、3.96 克苯基三甲氧基硅烷和 26.4 克硅酸甲酯(MS-56)溶解在 134.6 克 PGMEA 中。将溶液的温度保持在 60℃。将 0.6 克的对甲苯磺酸一水合物在 23.2 克的离子交换水中得到的溶液以超过 1 小时的时间加入到上述溶液中。所得混合物在 60℃ 反应 4 小时后，将反应溶液冷却到室温。将含有甲醇的 28.8 克的 PGMEA 溶液从反应溶液中移除，得到样品溶液。

合成实施例 3

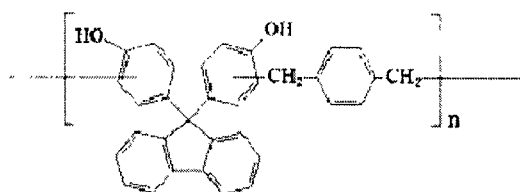
在装有机械搅拌器、冷凝器、1000 毫升滴液漏斗和氮气输送管的 1 升四颈烧瓶内，将 48.0 克甲基三甲氧基硅烷、17.9 克苯基三甲氧基硅烷和 54.1

克硅酸甲酯 (MS-56) 溶解在 269.2 克 PGMEA 中。溶液的温度保持在 60°C。将 1.2 克的对甲苯磺酸一水合物在 47.4 克的离子交换水中得到的溶液以超过 1 小时的时间加入到上述溶液中。所得混合物在 60°C 反应 4 小时后, 将反应溶液冷却到室温。将含有甲醇的 47.4 克的 PGMEA 溶液从反应溶液中移除, 得到样品溶液。

合成实施例 4

在装有机械搅拌器、冷凝器、1000 毫升滴液漏斗和氮气输送管的 1 升四颈烧瓶内, 将 30.3 克甲基三甲氧基硅烷、1.5 克苯基三甲氧基硅烷和 28.2 克硅酸甲酯 (MS-56) 溶解在 134 克 PGMEA 中。溶液的温度保持在 60°C。将 0.6 克的对甲苯磺酸一水合物在 23.2 克的离子交换水中得到的溶液以超过 1 小时的时间加入到上述溶液中。所得混合物在 60°C 反应 4 小时, 将反应溶液冷却到室温。将含有甲醇的 31.3 克的 PGMEA 溶液从反应溶液中移除, 得到样品溶液。

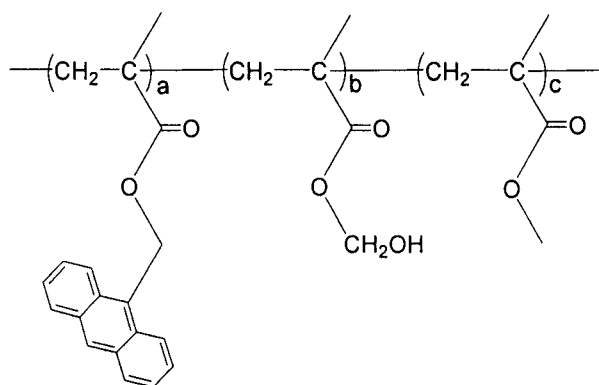
合成实施例 5



将 8.31 克 (0.05 摩尔) 的 1,4-二 (甲氧基甲基) 苯、0.154 克 (0.001 摩尔) 硫酸二甲酯和 200 克 γ -丁内酯在装有机械搅拌器、冷凝器、300 毫升滴液漏斗和氮气输送管的 1 升四颈烧瓶内搅拌 10 分钟, 同时在烧瓶中通入氮气。在 30 分钟内将 28.02 克 (0.08 摩尔) 的 4,4'-(9-亚苄基)二酚在 200 克 γ -丁内酯中形成的逐滴加入到上述溶液中。使混合物反应 12 小时。当反应完成后, 用水除去酸, 然后用蒸发器浓缩。接下来, 浓缩物用 MAK 和甲醇稀

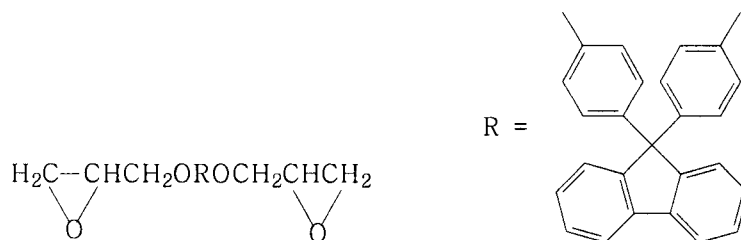
释得到 15 重量%的在 MAK/MeOH (4: 1, 重量/重量) 中的溶液。将如此得到的溶液转移过 3 升的分液漏斗中, 然后再加入正庚烷除去含有未反应单体的低分子量化合物, 得到所需的酚醛树脂 ($M_w=12,000$, 多分散性=2.0, $n=23$)。

合成实施例 6



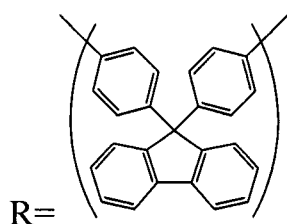
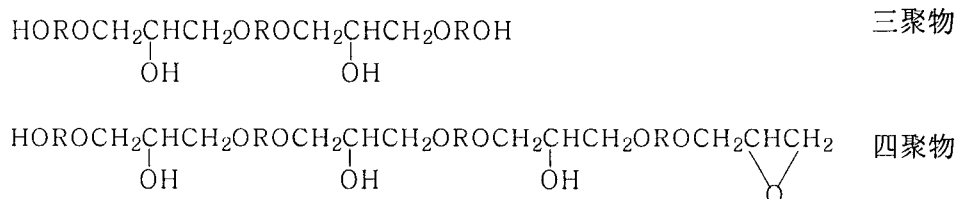
将 100 克 (0.36 摩尔) 的甲基丙烯酸蒽甲基酯 (anthracene methyl methacrylate, AMMA)、36.23 克 (0.36 摩尔) 的甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、62.8 克 (0.48 摩尔) 的甲基丙烯酸羟甲基酯及 1.5 克 V65 在装有机械搅拌器、冷凝器、300 毫升滴液漏斗和氮气输送管的 1 升四颈烧瓶内的 THF (四氢呋喃, 400 克) 中在 70°C 反应 6 小时, 同时向烧瓶内通入氮气。当反应完成后, 将反应溶液逐滴加入到 12 升的正己烷中得到沉淀物。沉淀物经漏斗分离, 在真空烘箱内干燥 72 小时, 得到所需的聚合物 ($M_w = 23400$, 多分散性=3.5, $n = 44$)。

合成实施例 7



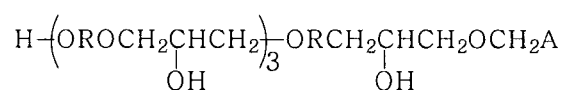
将 122.64 克的 9,9-二(羟苯基)芴、323.82 克表氯醇加入到装有机械搅拌器、冷凝器、滴液漏斗和氮气输送管的 1 升四颈烧瓶中搅拌 30 分钟，直到溶液温度达到 80℃。然后，以 4 小时以上的时间将 28 克的 NaOH 水溶液（50%）逐滴加入反应溶液中。反应产物经水洗涤后，剩余的反应溶剂经蒸发器蒸发，然后在 50℃ 真空烘箱中干燥 48 小时，得到样品。

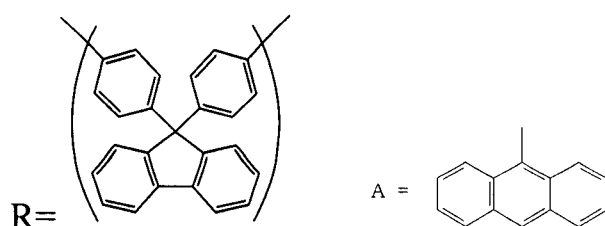
合成实施例 8



将由合成实施例 5 制得的 100 克的二缩水甘油醚加入到装有机械搅拌器、冷凝器、滴液漏斗和氮气输送管的 1 升四颈烧瓶中，在 2 小时内缓慢从 150℃ 加热到 210℃。然后将 126 克的 9,9-二羟苯基芴缓慢地加入到烧瓶中并充分搅拌。加入完成后，混合物继续搅拌大约 1 小时，得到三聚物。此时，使用对甲苯磺酸（0.5 重量%）作为反应的催化剂。三聚物与等摩尔量的二缩水甘油醚反应制得端基为环氧基的四聚物。

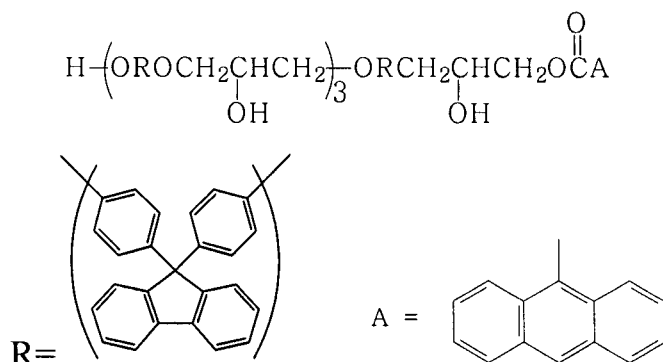
合成实施例 9





将 90 克的由合成实施例 8 制得的四聚物、63 克的 9-羟甲基蒽、300 克 PGMEA 和 0.32 克的对甲苯磺酸加入到装有机械搅拌器、冷凝器、滴液漏斗和氮气输送管的 1 升四颈烧瓶中，在 150℃ 下反应 4 小时。反应产物用水洗涤后，使用蒸发器将剩余的反应溶剂蒸发，然后在 50℃ 真空烘箱中干燥 48 小时，得到样品。

合成实施例 10

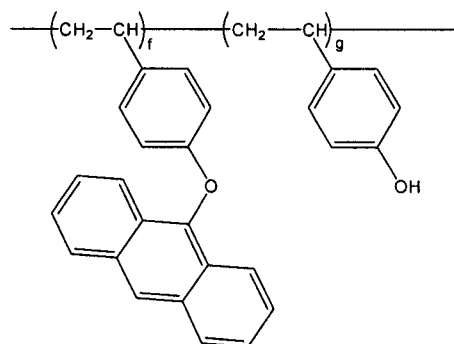


将 90 克的由合成实施例 8 制得的四聚物、66 克的 9-蒽基羧酸 (9-anthracenecarboxylic acid)、300 克的 PGMEA 和 0.32 克的对甲苯磺酸加入到装有机械搅拌器、冷凝器、滴液漏斗和氮气输送管的 1 升四颈烧瓶中，在 150℃ 下反应 4 小时。反应产物经水洗涤后，用蒸发器将剩余的反应溶剂蒸发，然后在 50℃ 真空烘箱中干燥 48 小时后，得到样品。

合成实施例 11

将 10 克的蒽甲基丙磺酸盐 (anthracenemethyl propane sulfonate, APS)、30 克的多羟基苯乙烯 (polyhydroxystyrene, PHS) 和 2 克的氢化钠 (NaH,

60%) 在装有机械搅拌器、冷凝器、滴液漏斗和氮气输送管的 1 升四颈烧瓶的 THF 中, 在 70°C 下反应 6 小时, 得到多羟基苯乙烯-蒽氧基苯乙烯共聚物 (polyhydroxystyrene-co-anthraceneoxystyrene)。反应完成后, 将反应溶液逐滴加入到 8 升正己烷中得到沉淀物。沉淀物经漏斗分离, 在真空烘箱中干燥 72 小时, 得到所需的聚合物 ($M_w = 12400$, 多分散性=2.4, $n = 26$)。



实施例 1

将 5 克由合成实施例 5 制得的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 1 得到的样品溶液中, 然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮, 制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中 (10 重量%) 的溶液 (0.624 克) 加入到上述稀释液中制得最终的样品溶液。

实施例 2

将 5 克由合成实施例 5 制得的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 2 得到的样品溶液中, 然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中 (10 重量%) 的溶液 (0.624 克) 加入到上述稀释液中, 制得最终的样品溶液。

实施例 3

将 5 克由合成实施例 5 制得的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 3 得到的样品溶液中, 然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。

将吡啶在 PGMEA 中（10 重量%）的溶液（0.624 克）加入到上述稀释液中，制得最终的样品溶液。

实施例 4

将 5 克由合成实施例 5 制得的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 4 制得的样品溶液中，然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。将含有吡啶在 PGMEA 中（10 重量%）的溶液（0.624 克）加入到上述稀释液中制得最终的样品溶液。

实施例 5

将 5 克由合成实施例 6 制得的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 1 得到的样品溶液中，然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中（10 重量%）的溶液（0.624 克）加入到稀释液中制得最终的样品溶液。

实施例 6

将 5 克由合成实施例 6 制得的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 2 制得的样品溶液中，然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中（10 重量%）的溶液（0.624 克）加入到稀释液中制得最终的样品溶液。

实施例 7

将 5 克由合成实施例 6 制备的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 3 得到的样品溶液中，然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中（10 重量%）的溶液（0.624 克）加入到稀释液中制得

最终的样品溶液。

实施例 8

将 5 克由合成实施例 6 制备的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 4 得到的样品溶液中, 然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中 (10 重量%) 的溶液 (0.624 克) 加入到上述稀释液中制得最终的样品溶液。

实施例 9

将 5 克由合成实施例 9 制备的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 1 得到的样品溶液中, 然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中 (10 重量%) 的溶液 (0.624 克) 加入到稀释液中制得最终的样品溶液。

实施例 10

将 5 克由合成实施例 9 制备的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 2 得到的样品溶液中, 然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中 (10 重量%) 的溶液 (0.624 克) 加入到稀释液中制得最终的样品溶液。

实施例 11

将 5 克由合成实施例 10 制备的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 3 得到的样品溶液中, 然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中 (10 重量%) 的溶液 (0.624 克) 加入到稀释液中制得最终的样品溶液。

实施例 12

将 5 克由合成实施例 10 制备的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 4 得到的样品溶液中, 然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中 (10 重量%) 的溶液 (0.624 克) 加入到稀释液中制得最终的样品溶液。

实施例 13

将 5 克由合成实施例 11 制备的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 1 得到的样品溶液中, 然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中 (10 重量%) 的溶液 (0.624 克) 加入到稀释液中制得最终的样品溶液。

实施例 14

将 5 克由合成实施例 11 制备的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 2 得到的样品溶液中, 然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中 (10 重量%) 的溶液 (0.624 克) 加入到稀释液中制得最终的样品溶液。

实施例 15

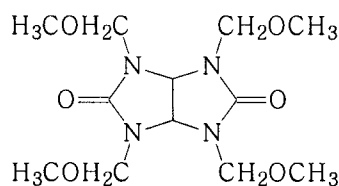
将 5 克由合成实施例 11 制备的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 3 得到的样品溶液中, 然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中 (10 重量%) 的溶液 (0.624 克) 加入到稀释液中制得最终的样品溶液。

实施例 16

将 5 克由合成实施例 11 制备的聚合物溶解到 48.12 克由合成实施例 4 得到的样品溶液中, 然后加入 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中 (10 重量%) 的溶液 (0.624 克) 加入到稀释液中制得最终的样品溶液。

对比例 1

将 0.8 克由合成实施例 6 制备的聚合物、0.2 克如下所示的由重复结构单元组成的低聚交联剂 (Powderlink 1174) 和 2 毫克的对甲苯磺酸吡啶鎓盐溶解到 9 克的 PGMEA 中, 过滤后制得样品溶液。



Powderlink 1174 的结构

对比例 2

将 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮加入到由由合成实施例 1 制得的 48.12 克样品溶液中制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中 (10 重量%) 的溶液 (0.624 克) 加入到稀释液中制得最终的样品溶液。

对比例 3

将 131 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮加入到由由合成实施例 2 制得的 48.12 克样品溶液中制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中 (10 重量%) 的溶液 (0.624 克) 加入到稀释液中制得最终的样品溶液。

对比例 4

将 130 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮加入到由由合成实施例 3 制得的 49.10 克样品溶液中制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中（10 重量%）的溶液（0.624 克）加入到稀释液中制得最终的样品溶液。

对比例 5

将 132 克的 PGMEA 和 70.5 克的环己酮加入到由由合成实施例 4 制得的 47.34 克样品溶液中制得稀释液。将吡啶在 PGMEA 中（10 重量%）的溶液（0.624 克）加入到稀释液中制得最终的样品溶液。

对比例 6

将 0.8 克由合成实施例 5 制备的聚合物、0.2 克如下所示的由重复结构单元组成的低聚交联剂（Powderlink 1174）和 2 毫克的对甲苯磺酸吡啶鎓盐溶解到 9 克的 PGMEA 中，过滤后制得样品溶液。

对比例 7

将 0.8 克由合成实施例 9 制备的聚合物、0.2 克如下所示的由重复结构单元组成的低聚交联剂（Powderlink 1174）和 2 毫克的对甲苯磺酸吡啶鎓盐溶解到 9 克的 PGMEA 中，过滤后制得样品溶液。

对比例 8

将 0.8 克由合成实施例 10 制备的聚合物、0.2 克如下所示的由重复结构单元组成的低聚交联剂（Powderlink 1174）和 2 毫克的甲苯磺酸吡啶鎓盐溶解到 9 克的 PGMEA 中，过滤后制得样品溶液。

对比例 9

将 0.8 克由合成实施例 11 制备的聚合物、0.2 克如下所示的由重复结构单元组成的低聚交联剂 (Powderlink 1174) 和 2 毫克的甲苯磺酸吡啶鎓盐溶解到 9 克的 PGMEA 中, 过滤后制得样品溶液。

将每一个由实施例 1-16 和对比例 1-9 所制备的样品溶液都旋涂在硅片上, 在 200°C 下焙烧 60 秒, 制得 1000 埃 (Å) 的厚膜。

薄膜的折射率 (n) 和消光系数 (k) 由偏振光椭圆率测量仪 (ellipsometer, J.W Woolam) 测定。结果如表 1 所示。

表 1

形成膜所用的 样品	光学性质 (193 米)		光学性质 (248 米)	
	折射率 (n)	消光系数 (k)	折射率 (n)	消光系数 (k)
实施例 1	1.69	0.38	1.67	0.11
实施例 2	1.69	0.43	1.67	0.10
实施例 3	1.71	0.48	1.67	0.09
实施例 4	1.68	0.38	1.67	0.11
实施例 5	1.62	0.30	1.60	0.20
实施例 6	1.64	0.37	1.59	0.18
实施例 7	1.69	0.36	1.61	0.19
实施例 8	1.65	0.31	1.58	0.20
实施例 9	1.63	0.32	1.62	0.21
实施例 10	1.67	0.34	1.58	0.20
实施例 11	1.65	0.39	1.58	0.18
实施例 12	1.62	0.37	1.60	0.20
实施例 13	1.63	0.29	1.59	0.21
实施例 14	1.63	0.36	1.62	0.19
实施例 15	1.72	0.36	1.63	0.17
实施例 16	1.66	0.30	1.57	0.24
对比例 1	1.68	0.12	1.43	0.50
对比例 2	1.56	0.02	1.49	0.00
对比例 3	1.57	0.12	1.47	0.00
对比例 4	1.70	0.23	1.55	0.00
对比例 5	1.56	0.02	1.49	0.00
对比例 6	1.42	0.72	0.02	0.27
对比例 7	1.41	0.75	1.95	0.30
对比例 8	1.44	0.76	1.90	0.29
对比例 9	1.65	0.11	1.40	0.51

将由对比例 6 所制备的样品溶液都旋涂在硅片上，在 200℃下焙烧 60 秒制得 5000 埃的厚膜。

然后,将每一个由实施例 1-16 和对比实施例 1-8 所制备的样品溶液都旋涂在薄膜上,在 200°C 下焙烧 60 秒制得 1500 埃的厚膜。将用于 KrF 的光致抗蚀剂涂敷在薄膜上,110°C 下焙烧 60 秒,采用 ASML (XT:1400, NA 0.93) 制造的曝光系统轻度曝光,用 TMAH (2.38 重量% 的水溶液) 显影后得到 90 纳米行间隔图形。90 纳米行间隔图形用 FE-SEM 观察,观察结果见表 2。测定根据曝光能改变的曝光宽容度 (EL) 极值 (exposure latitude margin) 和根据与光源距离的改变的焦点深度 (DoF) 极值 (depth of focus margin)。测定结果见表 2。

表 2

形成膜所用的样品	图形性质	
	EL 极值 (Δ 毫焦/曝光能毫焦)	DoF 极值 (微米)
实施例 1	3	0.2
实施例 2	3	0.2
实施例 3	3	0.2
实施例 4	3	0.2
实施例 5	3	0.2
实施例 6	3	0.2
实施例 7	3	0.2
实施例 8	3	0.2
实施例 9	3	0.2
实施例 10	3	0.2
实施例 11	3	0.2
实施例 12	3	0.2
实施例 13	3	0.2
实施例 14	3	0.2
实施例 15	3	0.2
实施例 16	3	0.2
对比例 2	2	0.2
对比例 3	1	0.1
对比例 4	2	0.2
对比例 5	2	0.2
对比例 7	1	0.1
对比例 8	1	0.1

图形化的样品采用 CHF_3/CF_4 的混合气干刻、采用含有氧气的 CHF_3/CF_4 的混合气干刻以及采用 BCl_3/Cl_2 的混合气干刻。最后，所有剩余的有机材料用氧气除去，样品的横截面用 FE-SEM 进行观察。结果见表 3。

表 3

形成膜所用的样品	蚀刻后图形形状
实施例 1	垂直
实施例 2	垂直
实施例 3	垂直
实施例 4	垂直
实施例 5	垂直
实施例 6	垂直
实施例 7	垂直
实施例 8	垂直
实施例 9	垂直
实施例 10	垂直
实施例 11	垂直
实施例 12	垂直
实施例 13	垂直
实施例 14	垂直
实施例 15	垂直
实施例 16	垂直
对比实施例 2	垂直
对比实施例 3	略微呈锥形 (slightly tapered)
对比实施例 4	垂直
对比实施例 5	略微呈锥形
对比实施例 7	严重呈锥形 (severely tapered)
对比实施例 8	严重呈锥形

将由对比例 6 所制备的样品溶液旋涂在硅片上, 在 200℃ 下焙烧 60 秒制得 5000 埃的厚膜。然后, 将每一个由实施例 1-16 和对比例 1-8 所制备的样品溶液旋涂在薄膜上, 在 200℃ 下焙烧 60 秒制得 1500 埃的厚膜。将用于 ArF 的光致抗蚀剂涂敷在薄膜上, 110℃ 下焙烧 60 秒, 采用 ArF 曝光系统 (ASML1250, FN70 5.0 活性, NA 0.82) 轻度曝光 (light-exposed), 用 TMAH

(2.38 重量% 的水溶液) 显影后得到一个 80 纳米行间隔图形。80 纳米行间隔图形用 FE-SEM 观察, 观察结果见表 4。测定根据曝光能改变的曝光宽容度 (EL) 极值和根据与光源距离的改变的焦点深度 (DoF) 极值。测定结果见表 4。

表 4

形成膜所用的样品	图形性质	
	EL 极值 (Δ 毫焦/曝光能毫焦)	DoF 极值 (微米)
实施例 1	3	0.2
实施例 2	3	0.2
实施例 3	3	0.2
实施例 4	3	0.2
实施例 5	3	0.2
实施例 6	3	0.2
实施例 7	3	0.2
实施例 8	3	0.2
实施例 9	3	0.2
实施例 10	3	0.2
实施例 11	3	0.2
实施例 12	3	0.2
实施例 13	3	0.2
实施例 14	3	0.2
实施例 15	3	0.2
实施例 16	3	0.2
对比例 2	1	0.1
对比例 3	2	0.2
对比例 4	2	0.2
对比例 5	1	0.1
对比例 7	1	0.1
对比例 8	1	0.1

图形化的样品（表 4）采用 CHF_3/CF_4 的混合气干刻、采用含有氧气的 CHF_3/CF_4 的混合气干刻以及采用 CHF_3/CF_4 的混合气干刻。最后，所有剩余的有机材料用氧气除去，样品的横截面用 FE-SEM 进行观察。结果见表 5。

表 5

形成膜所用的样品	蚀刻后图形形状
实施例 1	垂直
实施例 2	垂直
实施例 3	垂直
实施例 4	垂直
实施例 5	垂直
实施例 6	垂直
实施例 7	垂直
实施例 8	垂直
实施例 9	垂直
实施例 10	垂直
实施例 11	垂直
实施例 12	垂直
实施例 13	垂直
实施例 14	垂直
实施例 15	垂直
实施例 16	垂直
对比例 2	略微呈锥形
对比例 3	垂直
对比例 4	垂直
对比例 5	略微呈锥形
对比例 7	严重呈锥形
对比例 8	严重呈锥形