



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101982807 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 31

(21) 申请号 201010510475. 7

CN 101387831 A, 2009. 03. 18, 说明书第 2 页第 11 行至第 4 页第 6 行, 第 20 页第 17 行至第 21 页第 17 行.

(22) 申请日 2010. 04. 08

(30) 优先权数据

2009-093719 2009. 04. 08 JP

JP 特开 2007-132998 A, 2007. 05. 31, 全文.  
CN 1825206 A, 2006. 08. 30, 全文.

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

审查员 刘倩

(72) 发明人 田中启顺 渡边保 渡边聪

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

G03F 7/00 (2006. 01)

G03F 7/40 (2006. 01)

G03F 7/039 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1645908 A1, 2006. 04. 12, 说明书第 [001 3]-[0016], [0208]-[0210], [0216]-[0232], [027 3]-[0285], [0292]-[299] 段、表 1.

EP 1645908 A1, 2006. 04. 12, 说明书第 [001 3]-[0016], [0208]-[0210], [0216]-[0232], [027 3]-[0285], [0292]-[299] 段、表 1.

权利要求书 2 页 说明书 28 页

(54) 发明名称

图案形成方法

(57) 摘要

一种图案形成方法。一种化学放大型抗蚀剂组合物, 它包括基础树脂、产酸剂和溶剂。每 100pbw 的基础树脂存在 1400-5000pbw 的溶剂, 且上述溶剂含有至少 60wt% 的 PGMEA 和乳酸乙酯以及 0. 2-20wt% 的高沸点溶剂。通过在基材上涂敷抗蚀剂组合物、预烘烤、图案形式曝光、曝光后烘烤、显影和热处理来形成抗蚀剂图案。

1. 一种形成图案的方法,其包括以下步骤:在可加工的基材上涂覆化学放大型抗蚀剂组合物,预烘烤涂层以移除其中的任何过量溶剂以形成抗蚀剂膜,通过高能辐射使抗蚀剂膜按图案形式曝光,任选进行曝光后烘烤,使用显影剂对曝光的抗蚀剂膜显影,显影后热处理,以形成抗蚀剂图案,所述显影剂是碱性水溶液形式的显影剂,

所述的化学放大型抗蚀剂组合物包括基础树脂、产酸剂和溶剂,其中当被高能辐射曝光时,在产酸剂产生的酸的作用下,上述组合物的抗蚀剂膜改变其在所述显影剂中的溶解性,

以每 100 重量份基础树脂计,存在的溶剂总量为 1400-5000 重量份,

所述溶剂包括丙二醇单甲醚醋酸酯和乳酸乙酯,它们的总量占溶剂总重量的至少 60wt%,

所述溶剂进一步包括至少一种选自由  $\gamma$ -丁内酯、烷基乙酰醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇丁基醚、三丙二醇丁基醚、碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯组成的组中的溶剂,其比例为溶剂总重量的 0.2wt% -20wt%,

其中显影后热处理步骤在不低于预烘烤步骤的温度和不低于曝光后烘烤步骤的温度的温度下进行,且其不会导致图案线宽的至少 10%的改变。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中相对于溶剂总重量而言,丙二醇单甲醚醋酸酯的重量比高于任何其它溶剂相对于溶剂总重量的重量比,且乳酸乙酯的重量比为溶剂总重量的 10wt% -40wt%。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述溶剂进一步包括占溶剂总重量的 10% -40wt% 的丙二醇单甲基醚,并且溶剂丙二醇单甲醚醋酸酯和乳酸乙酯以及至少一种选自由  $\gamma$ -丁内酯、烷基乙酰醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇丁基醚、三丙二醇丁基醚、碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯组成的组中的溶剂与丙二醇单甲基醚含量百分数之和等于 100wt%。

4. 一种形成图案的方法,包括以下的步骤:在可加工的基材上涂覆权利要求 1 的化学放大型抗蚀剂组合物,预烘烤涂层以移除其中的所有过量溶剂以形成抗蚀剂膜,通过高能辐射使抗蚀剂膜按图案形式曝光,任选地进行曝光后烘烤,使用显影剂显影曝光的抗蚀剂膜,显影后热处理,以形成抗蚀剂图案,所述显影剂是碱性水溶液形式的显影剂,

所述的化学放大型抗蚀剂组合物包括

(A-1) 基础树脂,具有酸不稳定基团保护的酸性官能团,其为碱不溶性的或基本上碱不溶性的,但是当酸不稳定基团被移除后,变为碱溶性的,

(B) 产酸剂,和

(C) 作为碱的含氮化合物,

所述的化学放大型抗蚀剂组合物为正型作用,

其中显影后热处理步骤在不低于预烘烤步骤的温度和不低于曝光后烘烤步骤的温度的温度下进行,且其不会导致图案线宽的至少 10%的改变。

5. 一种形成图案的方法,包括以下步骤:在可加工的基材上涂覆权利要求 1 的化学放大型抗蚀剂组合物,预烘烤涂层以移除所有的过量溶剂以形成抗蚀剂膜,用高能辐射使抗蚀剂膜按图案形式曝光,任选地进行曝光后烘烤,使用显影剂显影曝光的抗蚀剂膜,显影后热处理,以形成抗蚀剂图案,所述显影剂是碱性水溶液形式的显影剂,

所述的化学放大型抗蚀剂组合物包括

(A-2) 基础树脂,其为碱溶性的,但是在酸催化剂存在下变为碱不溶性的,和 / 或交联剂和酸催化剂存在下通过与交联剂反应变为碱不溶性的碱溶性基础树脂的组合,

(B) 产酸剂,和

(C) 作为碱的含氮化合物,

所述的化学放大型抗蚀剂组合物为负型作用,

其中显影后热处理步骤在不低于预烘烤步骤的温度和不低于曝光后烘烤步骤的温度下进行,且其不会导致图案线宽的至少 10% 的改变。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中通过成膜步骤形成的抗蚀剂膜具有 10nm-150nm 厚度。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中抗蚀剂膜具有 10nm-100nm 厚度。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中通过显影步骤得到的抗蚀剂图案具有至多为 50nm 的最小线宽。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中可加工的基材是光掩模坯料。

## 图案形成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及使用化学放大型抗蚀剂组合物的形成图案的方法,以提供改进的线边缘粗糙度(LER)和高的分辨率。

### 背景技术

[0002] 目前的许多努力被付诸于获得更精细的图案规格,从而实现更高的集成化和提高LSI装置的运行速度。使用KrF或者ArF准分子激光器的深紫外光刻已经成为微细加工技术的主流。深紫外光刻与化学放大型抗蚀剂相结合,能够形成图案特征尺寸为 $0.2\mu\text{m}$ 或更小,但是图案形成过程的特征尺寸小于 $0.065\mu\text{m}$ 则已成为目的。同样在电子束(EB)光刻领域,化学放大型抗蚀剂已经发展到对更高能量的EB实际可接受的敏感度,预示加工成更精细的规格成为可能。另外在使用EUV的光刻领域,认为使用化学放大型抗蚀剂对于达到实际可接受的敏感度至关重要。

[0003] 在这些化学放大型正型抗蚀剂组合物的开发过程中,曾提出过不同抗蚀剂组分的加入和改进,以改善分辨率,敏感度,图案轮廓,曝光后延迟(PED,曝光后随着持续时间而产生的图案轮廓变化)和基材依赖的突出问题。此外,溶剂是一个重要的组分,它赋予含有化学放大型抗蚀剂组合物的涂敷组合物具有均匀涂敷能力。已提供各种溶剂以使有效抗蚀涂敷能够实现。形成均匀涂层的能力对提高线边缘粗糙度(LER)和分辨率是必不可少的。为了抗蚀剂组分溶解均匀的同时沉积出均匀涂层,通常使用混合溶剂,而不是单一溶剂。

[0004] 在JP-A 2000-267269提出一种典型的溶剂混合物,包括丙二醇单烷基醚醋酸酯和丙二醇单烷基醚。该溶剂混合物可用于抑制抗蚀剂膜的缺陷形成,且按基于溶剂总重量计算当丙二醇单烷基醚的比例超过50%时有效。

[0005] 在JP-A 2001-183837中提出另一种有效改进LER的混合溶剂,其含有丙二醇单烷基醚醋酸酯、丙二醇单烷基醚和任选的 $\gamma$ -丁内酯。据称选用此溶剂混合物能克服在显影期间的微粒问题(具有 $100\mu\text{m}$ 或更小的粒状异物)。

[0006] 在JP-A H07-084359提出另一种溶剂混合物,其提供具有储存稳定性和良好的图案轮廓的抗蚀剂组合物,其包含丙二醇单烷基醚醋酸酯、丙二醇单烷基醚、和乳酸乙酯。按基于溶剂总重量计算,当乳酸乙酯的比例是30-90%时该溶剂混合物有效。

[0007] 如前所述,通过改变化学放大型正型抗蚀剂组合物可改善线边缘粗糙度(LER)。也可通过图案形成过程的改善使LER得到改进。例如,JP-A 2005-19969的方法,是通过向显影形成的抗蚀剂图案提供溶剂气体,以溶解抗蚀剂表面,然后实行热处理以蒸发掉溶剂和使抗蚀剂膜烧结以改善LER。然而该方法是不合乎需要的,在显影后给抗蚀剂图案提供溶剂气体的单元以及溶剂回收单元必须被加入到显影系统中,因此整个系统变得昂贵。

### [0008] 引用文件列表

[0009] 专利文件1:JP-A 2000-267269

[0010] 专利文件2:JP-A 2001-183837

[0011] 专利文件3:JP-A H07-084359

- [0012] 专利文件 4 :JP-A 2005-19969  
[0013] 专利文件 5 :WO 2001/080292  
[0014] 专利文件 6 :JP-A 2001-142199  
[0015] 专利文件 7 :JP-A 2007-182488 (US 2007160929)  
[0016] 专利文件 8 :JP-A 2007-212941 (US 2007190458)  
[0017] 专利文件 9 :JP-A 2006-201532 (US 20060166133, EP 1684118, CN 1825206)  
[0018] 专利文件 10 :JP-A 2003-233185 (USP 6, 861, 198)  
[0019] 专利文件 11 :JP-A 2006-145775  
[0020] 专利文件 12 :JP-A H09-325497  
[0021] 专利文件 13 :JP-A 2008-133448 (USP 7, 569, 326)

### 发明内容

[0022] 近年来集成电路更高集成化的趋势驱使抗蚀剂图案趋于小型化,达到特征尺寸为 50 纳米或更小。如果抗蚀剂膜的厚度保持现有技术的厚度不变,试图达到这样的精细特征的尺寸,则期间将会导致抗蚀剂图案有“过高”纵横比”(薄膜厚度 / 特征宽度),从而在显影时发生变形并最终导致塌陷。由此,必须使抗蚀剂膜的厚度变薄实现小型化。例如,作为形成特征尺寸是 50 纳米或更小的图案的一种尝试,抗蚀剂的膜的厚度必须减至 150nm 或更小。据 WO 2001080292 报道,就多层光刻而言,为了形成精细尺寸的图案,尝试使用厚度为 10 纳米到 100 纳米的抗蚀剂膜。

[0023] 在尝试使用减小厚度的抗蚀剂膜形成具有更精细尺寸的抗蚀剂图案时,由于图案特征尺寸变小,线边缘粗糙度 (LER) 成为更严重的问题。当使用包括 JP-A2001-183837 中的那些众所周知的改进的溶剂体系时,尤其是在尝试形成具有 50nm 或更小特征尺寸的图案时,上述问题仍然未解决。

[0024] 人们认为,由于产酸剂和其他组分在抗蚀剂膜上的不均匀分布,在涂敷和产生非均相反应时,抗蚀剂膜上形成的微区域尺寸的扩大造成了 LER。发明人证实,特别当减小抗蚀剂膜的厚度以减小图案特征尺寸时,所述区域的尺寸被扩大。当抗蚀剂膜的厚度减小时,组分在抗蚀剂膜中的不均匀分布变得更突出。

[0025] 除上述论述的问题之外,当使用 EB 抗蚀剂材料制备光掩模时出现另一个问题。当通过旋涂 EB 抗蚀剂材料制备光掩模时,旋涂方法的转速及其它参数是有限的,因为要使用具有相当大重量的光掩模坯料基材。如果使用基于传统溶剂体系的抗蚀剂组合物,可能不能有效地涂覆。就在半导体晶片上形成图案而言,将出现更严重的 LER 问题。

[0026] 本发明的目的是提供一种通过光刻处理来形成微图案的图案形成方法,它使用可用于形成厚度最多为 150nm 的抗蚀剂膜的化学放大型抗蚀剂组合物,特别是使用光源例如 KrF 激光器、ArF 激光器、F<sub>2</sub> 激光器、EUV、EB 或 X- 射线的光刻时,该方法提供改善的 LER 和令人满意的图案轮廓的优点。

[0027] 发明人已经发现除普通溶剂外使用高沸点溶剂形成的抗蚀剂组合物可形成均匀的抗蚀剂膜,即使该膜很薄,在显影后对抗蚀剂图案的热处理对改善该抗蚀剂图案的分辨率和 LER 是有效的。

[0028] 更具体的,本发明涉及使用化学放大型抗蚀剂组合物的图案形成方法,其中在图

案形成之后,上述高沸点溶剂仍存在于抗蚀剂膜中,当抗蚀剂膜通过显影后热处理烧结时,能在图案表面起粗糙度均匀化的作用。

[0029] 因此,第一方面,本发明提供一种用于形成图案的方法,包括在可加工的基材上涂覆化学放大型抗蚀剂组合物,预烘烤涂层以除去其中的任何过量溶剂以形成抗蚀剂膜,通过高能辐射使抗蚀剂膜以图案形式曝光,任选地进行曝光后烘烤,使用显影剂显影上述曝光的抗蚀剂膜,并且热处理以形成抗蚀剂图案的步骤。化学放大型抗蚀剂组合物包括基础树脂、产酸剂,和溶剂。其中在高能辐射曝光时产酸剂产生的酸的作用下,上述组合物的抗蚀剂膜改变其在显影剂中的溶解性。每 100 重量份的基础树脂中溶剂总用量为 1,400 到 5,000 重量份溶剂。上述溶剂包括丙二醇单甲醚醋酸酯 (PGMEA) 和乳酸乙酯 (EL),它们的总用量占溶剂总重量的至少 60%。上述溶剂进一步包括至少一种溶剂(下文称为“高沸点溶剂”)选自  $\gamma$ -丁内酯、烷基乙酰醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇丁基醚、三丙二醇丁基醚、碳酸亚乙酯,和碳酸亚丙酯组成的组,其比例占溶剂总重量的 0.2% -20%。

[0030] 该抗蚀剂组合物确保,通过显影和接下来的热处理后,由厚度等于或小于 150 纳米的抗蚀剂膜形成具有最小化的 LER 的抗蚀剂图案。

[0031] 在一优选的实施方案中,显影后热处理的温度等于或高于预烘烤和曝光后烘烤步骤的温度,且其不会导致图案线宽改变至少 10%。更具体地,上述显影后热处理在最优化温度 90 到 190°C 下,作用 1 到 15 分钟。

[0032] 在一优选的实施方案中,PGMEA 相对于溶剂总重量的重量比例高于其它任何溶剂的重量比例,且 EL 的重量比例为溶剂总重量的 10% 到 40%。上述范围内的溶剂混合物形成的抗蚀剂组合物存储稳定且显影后有效形成具有最小边缘粗糙度的图案。

[0033] 在一优选的实施方案中,上述溶剂进一步包括占溶剂总重量 10 到 40% 的量的丙二醇单甲醚 (PGME)。

[0034] 另一个具体实施方案是用于形成图案的方法,包括在可加工基材上涂覆化学放大型抗蚀剂组合物,预烘烤涂层除去其中任何多余溶剂以形成抗蚀剂膜,用高能辐射以图案形式使抗蚀剂膜曝光,任选曝光后烘烤,使用显影剂对曝光的抗蚀剂膜显影,和热处理以形成抗蚀剂图案的步骤,上述抗蚀剂组合物包括 (A-1) 碱不溶性或基本上碱不溶性的含有酸不稳定基团保护的酸性官能团的基础树脂,但是当酸不稳定基团移除后,变成为碱溶性的,(B) 产酸剂,和 (C) 用作碱的含氮化合物,上述抗蚀剂组合物是正型的。

[0035] 在一个具体实施方案中,组分 (A-1) 和 (B) 可结合在一起形成整体化聚合物。

[0036] 进一步的具体实施方案是形成图案的方法,包括在可加工基材上涂覆化学放大型抗蚀剂组合物,预烘烤涂层除去其中任何多余溶剂以形成抗蚀剂膜,用高能辐射以图案形式使抗蚀剂膜曝光,任选地进行曝光后烘烤,使用显影剂对曝光的抗蚀剂膜显影,和热处理以形成抗蚀剂图案的步骤,上述抗蚀剂组合物包括 (A-2) 为碱溶性的基础树脂,但是在酸催化剂存在时变成碱不溶性的,和 / 或交联剂和通过与交联剂在酸催化剂存在下反应变成碱不溶性的碱溶性的基础树脂的组合,(B) 产酸剂,和 (C) 用作碱的含氮化合物,上述抗蚀剂组合物是负型的。

[0037] 在一个具体实施方案中,组分 (A-2) 和 (B) 可结合在一起形成整体化聚合物。

[0038] 在一优选的实施方案中,由膜形成步骤形成的抗蚀剂膜具有 10 纳米到 150 纳米的厚度,更优选 10 纳米到 100 纳米。本发明的图案形成方法解决了当形成薄的厚度等于或

小于 150nm,特别是等于或小于 100nm 的抗蚀剂膜时,可能形成较大尺寸区域的问题。由于上述高沸点溶剂即使在通过预烘烤除去多余溶剂后仍然存在于抗蚀剂膜中,从而上述抗蚀剂膜免于具有直径至少 50Å 的大区域。当高沸点溶剂在显影后热处理时从抗蚀剂表面蒸发时,使在抗蚀剂表面的粗糙度均匀化。从而可以得到具有最小化 LER 的令人满意的抗蚀剂图案。

[0039] 在一个优选的实施方案中,上述显影步骤得到的抗蚀剂图案具有至多为 50nm 的最小的线宽。当形成最小线宽为 50nm 的图案时,抗蚀剂膜的厚度必须降低到低于常规的厚度,提供了较大尺寸区域形成的可能,因此 LER 对抗蚀剂图案具有更不利的影响,造成明显的问题。上述具体实施方案克服了这个问题。

[0040] 在一个优选的具体实施方案中,可加工的基材是光掩模坯料。当抗蚀剂组合物被涂覆在光掩模坯料形式的可加工的基材上以在其上形成抗蚀剂膜时,涂覆方法受到限制,因为上述可加工基材不是有利地可旋转的盘状,且因此可能形成较大尺寸区域。通过本发明的图案形成方法可解决该问题。

[0041] 本发明的有利效果

[0042] 使用含有一定量的 PGMEA, EL 和至少一种选自包括  $\gamma$ -丁内酯、烷基乙酰醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇丁基醚、三丙二醇丁基醚、碳酸亚乙酯,和碳酸亚丙酯组的高沸点溶剂的溶剂混合物形成上述抗蚀剂组合物。使用该抗蚀剂组合物的图案形成方法具有包括由该组合物形成均匀的抗蚀剂膜和在显影后热处理烧蚀时改进 LER 的优点。

### 具体实施方式

[0043] 一种形成精细尺寸的抗蚀剂图案的方法,尤其在制备具有等于或小于 50nm 的图案规格的掩膜坯料时,涉及形成抗蚀剂膜,电子束曝光,任选热处理和用显影剂显影的步骤。由于现有技术的抗蚀剂组合物很难形成完全均匀的抗蚀剂膜,所得到的图案可能具有增加的 LER,意味着即使图案自身可以被再溶解,结果仍然基本上没有意义。

[0044] 为了研究得到可形成均匀抗蚀剂膜和将其制备成具有改良的 LER 的令人满意的轮廓的图案的图案形成方法,发明人发现从多种溶剂中选出的至少三种具体溶剂的溶剂混合物,确保使用该溶剂混合物制备的抗蚀剂组合物形成的薄的抗蚀剂膜具有最小的区域尺寸,和在显影后对抗蚀剂图案进行额外的热处理可形成具有最小化 LER 的图案。本发明基于该发现进行研究。本发明的图案形成方法克服了如上所述的问题,且可显著地改善分辨率和随后的传输性能。

[0045] 下面通过说明描述了本发明的几个具体实施方案,但本发明并不限于此。

[0046] 在我们评价用于光掩模制造方法中的抗蚀剂组合物的实验中,抗蚀剂组合物使用如专利文件 1 中描述的丙二醇单甲醚醋酸酯 (PGMEA) 和丙二醇单甲醚 (PGME) (两者都属于常用的溶剂) 1/1 的溶剂混合物来制备。将上述抗蚀剂组合物施涂于光掩模坯料上以形成抗蚀剂膜。由于该实验趋于达到更精细的图案尺寸,抗蚀剂膜的厚度减少到低于常用的水平。尤其上述抗蚀剂组合物涂敷在坯料基材上形成 150nm 厚度。发现了平面膜厚度差异的增加,尽管这样的增加在通常形成 300nm 厚度的抗蚀剂膜的尝试时没有被发现。特别是,相对于 5.0nm 或更小的目标,上述平面膜厚度的范围(即,最小膜厚度和最大膜厚度的差值)大于 8.0nm。在该抗蚀剂薄膜上使用电子束进行图案形式的写入后,该图案特征尺寸的平面

差异也同时增加。从而还有一个问题,该图案的 LER 值也相应增加。

[0047] 在另一个实验中,其中通过使用如专利文件 2 所述的,丙二醇单甲醚醋酸酯 (PGMEA) 和乳酸乙酯 (EL) 1/1 的溶剂混合物来制备抗蚀剂组合物,平面膜的厚度范围在目标值以内。可形成具有 50nm 精细尺寸的图案。该图案具有可接受的 LER 值。

[0048] 为了发现这些试验之间产生差异的原因,在原子力显微镜 (AFM) 下观察涂覆的膜的表面状态以进行比较。对于上述 PGMEA/EL 溶剂混合物,证实在抗蚀剂表面具有更小的区域尺寸。由这个结果可知,可推测出一种可能性,即溶剂蒸发速率的差异对抗蚀剂膜中各组分的均匀分布有影响。

[0049] 也认为,LER 随着膜的厚度的减少而出现问题的原因可类似做出解释。当时形成了具有 160nm 和 80nm 厚度的抗蚀剂膜,并在 AFM 下观测它们的表面状态进行比较。发现区域尺寸随着膜厚度变薄而增加。可推测出,该区域尺寸增加是造成 LER 受损的原因。

[0050] 发明人还推测出如上所讨论的问题的形成原因如下。为了通过旋转涂覆形成至多为 150nm 的抗蚀剂膜,与通常的组合物相比,必须减少抗蚀剂组分的浓度(通过增加溶剂的量)。尤其是在光掩模坯料的情形下,由于基材的形状、重量和其他因素的限制,旋涂的旋转速度很难增加到超过 3,000rpm,因此必须使用稀释的组合物。该稀释到低浓度的抗蚀剂组合物具有这样一种可能性。由于溶剂从涂覆步骤到预烘烤步骤的持续蒸发,在膜厚度变化的同时,可能使组分在膜上更明显不均匀分布。相信该组分的不均匀分布导致 LER 增加。更特别的是,当抗蚀剂组合物使用 PGMEA 和 EL 的比例 1/1 的溶剂混合物制备,将其涂覆在光掩模坯料基材上,厚度为 150nm 时,平面膜厚度差异可控制在 3.0nm 或更小,但是当 EL 被 PGME 所替代时,该差异增加到约 8.0nm,我们认为,导致造成这些情况的原因是溶剂的沸点。推断相对于 PGME (121°C) 由于 EL 的更高沸点 (154°C),具有更慢的蒸发速度,因此,EL 对控制膜厚度的平面差异更为有效。

[0051] 另一方面,乳酸乙酯 (EL) 对抗蚀剂组合物储存稳定性有不利影响是众所周知的。例如,如果化学放大型抗蚀剂组合物中含有占溶剂总重量的至少 50% 的 EL,在室温下,将其暴露空气中放置一个月,将出现很难将它的敏感度变化控制在可接受的 5% 范围内的实际问题。也认为,为了达到所需的储存稳定性的关键是,必须将 EL 的比例降低到或低于溶剂总重量的 40%。将部分 EL 替换为 PGME 被认为是提供解决上述问题和储存稳定性问题的最简单方法。但在实际的测试中,部分 EL 替换为 PGME 带来性能的下降。尤其是,在一种较严重条件下,如当膜厚度降至或低于 100nm 时,可观测到 LER 的明显增加。

[0052] 如上的考虑表明,控制溶剂的沸点对于解决膜厚度变化和在具有至多 150nm 厚度的膜的形成过程中 LER 增加的问题至关重要。但是,已知当使用高沸点溶剂,例如二甘醇类溶剂作为主要溶剂时,不能得到具有可接受轮廓的图案。

[0053] 然后,在 PGMEA 和 EL 结合的溶剂体系中,为了储存稳定性,发明人选择了 EL 比例降低到或低于溶剂总重量 40% 的溶剂混合物,并加入高沸点溶剂。发现该组合成功地控制了膜厚度的平面差异达到最小化。也发现,使用这样的溶剂体系的抗蚀剂组合物得到的抗蚀剂图案的 LER 由于显影后热处理,也得到了改善。如前所述当膜厚度减少为 100nm 或更小时,尽管图案的 LER 可能增加,但加入高沸点溶剂能有效控制膜厚度的平面差异,即使在此减小的膜厚度下也是如此,且显影后热处理也能进一步改善 LER。

[0054] 本发明的图案形成方法涉及显影后热处理。在该热处理过程中,显影后仍存在于



抗蚀剂图案中的高沸点溶剂从抗蚀剂表面蒸发,形成微观的热流以缓解粗糙度。上述微观的热流可缓解图案的 LER 且不影响其轮廓。

[0055] 本发明的图案形成方法有下列优点,可直接使用现有的显影系统而无需增加任何专门的单元,同现有技术的方法相比,现有技术方法包括曝光图案和用溶剂气体显影。通常,这里所使用的显影系统包括两个或更多用于烘烤的热板和曝光后的显影单元。抗蚀剂膜在第一热板上经热处理(曝光后烘烤),在显影系统中显影,再在第二热板上热处理(显影后烘烤)。

[0056] 显影后热处理的温度优选比预烘烤或者曝光后烘烤(PEB)温度高并且比抗蚀剂膜的初始降解温度低。抗蚀剂膜的降解温度通常在 140°C -190°C 范围内,不同的化学放大型抗蚀剂组合物有所不同。由于显影后热处理的基本功能是改善抗蚀剂图案的边缘粗糙度同时保持它的宽度和轮廓,通过热处理后的图案线宽度的变化应该优选低于 10%,更优选最多至 5%。在这点上,本发明可与所谓的热流方法(即,专利文献 6)截然不同,该热流方法是通过形成聚合物的图案和在高于它的流化温度下加热该聚合物以使图案的线宽或孔径的收缩。

[0057] 除如上所述的溶剂混合物之外,用于图案形成方法的抗蚀剂组合物包括基础聚合物,产酸剂,和含氮化合物作为碱性组分。关于这些组分,可参考现有技术中熟知的高分辨率抗蚀剂组合物。合适的量可取决于相对于溶剂混合物的固体量而定。

[0058] 本文所使用的溶剂混合物将进一步具体描述。

[0059] 组成抗蚀剂组合物的溶剂(混合物)包含丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)和乳酸乙酯(EL)且进一步包括至少一种第三溶剂选自自由  $\gamma$ -丁内酯、烷基乙酰醋酸酯(优选直链或支链 C1-C4 的烷基)、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇丁基醚、三丙二醇丁基醚、碳酸亚乙酯,和碳酸亚丙酯组成的组。

[0060] 加入到 PGMEA/EL 体系中的第三溶剂选自自由  $\gamma$ -丁内酯、烷基乙酰醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇丁基醚、三丙二醇丁基醚、碳酸亚乙酯,和碳酸亚丙酯,以及它们的组合组成的组。其中,这些溶剂的沸点至少为 200°C,例如, $\gamma$ -丁内酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、三丙二醇丁基醚、二丙二醇丁基醚、碳酸亚乙酯,和碳酸亚丙酯对于形成均匀涂层膜和改善 LER 是更有效的。更优选二丙二醇丁基醚、三丙二醇丁基醚,和二丙二醇甲醚醋酸酯。

[0061] 上述溶剂的比例必须根据除溶剂外的抗蚀剂组分的选择、抗蚀剂膜的预期厚度等进行单独调整。为了确保预期的储存稳定性,优选该混合物中 PGMEA 的比例是所有溶剂中最高。

[0062] 为了保证其他组分尤其是产酸剂在溶剂混合物中的溶解性以及由此使组分在膜中均匀分布和提供旋涂的可控制性,EL 的比例应该在 10 重量% -40 重量%的范围内(基于溶剂总重量)。低于 10 重量%的 EL 会引起有关产酸剂溶解性和涂层性能的问题。即使在 EL 的比例小于 10 重量%的情况下,通过小心选择涂覆的参数,有时候也能形成均匀的膜,但是需要复杂的配制。当 EL 的比例高于 40 重量%时,可能难于满足储存稳定性的要求。

[0063] 选自自由  $\gamma$ -丁内酯、烷基乙酰醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇丁基醚、三丙二醇丁基醚、碳酸亚乙酯,和碳酸亚丙酯组成的组的至少一种第三溶剂(高沸点)的比例设定为溶剂总重量的 0.2% -20%。在 0.2 重量% -10 重量%、特别是 1.0-10 重量%的比例时获得更好的结果。第三种溶剂的比例小于 0.2wt% 时不利于涂覆,但是第三种溶剂的比

例高于 20wt% 时,可能产生抗蚀剂图案在截面形状上出现所不希望的收缩的趋势。

[0064] 在抗蚀剂组合物中,任何从所周知的抗蚀剂溶剂(被称为是“第四种溶剂”)可被加入到前述的三种溶剂的混合物中,只要不影响由前三种溶剂特定的组合所带来的效果即可。也就是,只要 [1]PGMEA 和 EL 的总量至少是溶剂总重量的 60%, [2] 相对于溶剂总重量, PGMEA 的重量比例是所有溶剂中最高的, [3]EL 的重量比例在一个优选的范围内(10-40wt%), 和 [4] 第三种溶剂的比例在优选的范围内(0.2-20wt%)。可在这里加入的上述公知的溶剂的例子包括酮,如环己酮和甲基 2-正戊酮;醇类,如 3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇和 1-乙氧基-2-丙醇;醚类,如丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙二醇单乙醚、丙二醇二甲醚,和 二甘醇二甲醚;和酯类,如丙二醇单乙醚醋酸酯、丙酮酸乙酯、醋酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、醋酸叔丁酯、丙酸叔丁酯,和丙二醇单叔丁基醚醋酸酯。

[0065] 第四种溶剂,如果加入,一般是丙二醇单甲醚(PGME)。在一实施方式中,为了提高抗蚀剂的敏感度,其中产酸剂如鎔盐具有比较高的浓度,为了改善这些组分的溶解性,可加入 PGME。例如,当所加入的鎔盐的量相对于基础聚合物的重量至少为 7% 时,PGME 的加入是有效的,尽管理所当然地该效果取决于鎔盐的结构而不同。当 PGME 加入的量至少是 10% 重量时,可以预期 PGME 产生了增加产酸剂或类似物的溶解性的效果。由于 PGME 对涂敷性能具有不想要的负面影响,优选除上述有限范围的三种溶剂之外,PGME 的加入量最多到 40%,按重量计算。该所加入的 PGME 的范围对储存稳定性没有负面影响且允许加入相对大的量的产酸剂,从而可以获得具有高灵敏度和最小化边缘粗糙度的抗蚀剂图案。

[0066] 这里所使用的,含有 PGMEA 和 EL 且进一步包含选自  $\gamma$ -丁内酯、烷基乙酰醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇丁基醚、三丙二醇丁基醚、碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯组成的组的至少一种第三溶剂的溶剂混合物,具有使基础树脂、产酸剂和添加剂可均匀溶解其中以形成抗蚀剂组合物的优点。然后可由此形成组分在其中均匀分布的抗蚀剂膜。当抗蚀剂膜通过一系列从曝光到显影的步骤时,上述得到的抗蚀剂图案在 LER 方面被改善。另外,上述抗蚀剂组合物具有满意的储存稳定性。

[0067] 用于制备抗蚀剂组合物的溶剂混合物的量应根据所需的抗蚀剂膜的厚度合理地确定。为了形成满意的具有 10-150 纳米厚度的涂层膜,所使用的溶剂混合物优选 1,400 到 5,000 重量份,更优选 1,400 到 3,600 重量份,以每 100 重量份的基础树脂计。

[0068] 为了形成化学放大型抗蚀剂组合物,上述溶剂混合物用于溶解抗蚀剂组分,以使抗蚀剂组合物能有效地涂覆在如上所述的可加工的基材上,该抗蚀剂组合物可以是正型或负型的。

[0069] 除了溶剂混合物之外,化学放大型正型抗蚀剂组合物一般包括:

[0070] (A-1) 基础树脂,具有酸不稳定基团保护的酸性官能团,其是碱不溶性的或基本上碱不溶性,但是当酸不稳定的基团被移除后,变成碱溶性的,

[0071] (B) 产酸剂,和

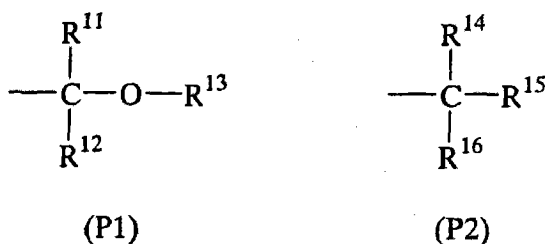
[0072] (C) 作为碱的含氮化合物。

[0073] 在化学放大型正型抗蚀剂组合物中用作为组分(A-1)的基础聚合物包括聚羟基苯乙烯(PHS),和羟基苯乙烯与苯乙烯的共聚物,(甲基)丙烯酸酯或其他的可聚合的烯烃化合物,以用于 KrF 准分子激光器和电子束(EB)抗蚀剂(例如见专利文献 5);(甲基)丙

烯酸酯聚合物、环烯烃与马来酸酐的交替共聚物、进一步包含乙烯醚或(甲基)丙烯酸酯的类似交替共聚物、聚降冰片烯,和开环易位聚合的环烯烃,以用于 ArF 准分子激光器抗蚀剂(例如专利文献 7);和前述聚合物的氟化形式(为了 KrF 和 ArF 激光器使用)以及由氟化二烯通过环-闭合聚合得到的聚合物,以用于 F<sub>2</sub> 激光器抗蚀剂。由前述聚合物的硅取代形式和聚倍半硅氧烷聚合物的硅取代形式可用于双层抗蚀剂(例如见专利文献 8)。上述基础树脂并不限于这些聚合物体系中。基础聚合物可单独使用或二种或更多混合使用。就正型抗蚀剂组合物而言,通常将苯酚、羧基或氟化烷基醇上的羟基用酸不稳定的基团取代以减少未曝光区域的溶解速率。

[0074] 待引入基础聚合物中的酸不稳定的基团可选自大量此类基团,优选具有 2 到 30 碳原子的缩醛基和如结构式 (P1) 和 (P2) 分别所示的具有 4 到 30 碳原子的叔烷基。

[0075]



[0076] 在式 (P1) 和 (P2) 中, R<sup>11</sup> 和 R<sup>12</sup> 分别代表氢或直链或支链或环状具有 1-20 个碳原子的烷基,优选具有 1 到 12 个碳原子,其中可含有如氧、硫、氮或氟等的杂原子, R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup> 或 R<sup>16</sup> 分别是直链、支链或环状具有 1-20 个碳原子、优选具有 1 到 12 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基,其中可含有如氧、硫、氮或氟等的杂原子, R<sup>11</sup> 和 R<sup>12</sup>、R<sup>11</sup> 和 R<sup>13</sup>、R<sup>12</sup> 和 R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup> 和 R<sup>15</sup>、R<sup>14</sup> 和 R<sup>16</sup> 或 R<sup>15</sup> 和 R<sup>16</sup> 的对,和与其连接的碳原子或氧原子一起可形成具有 3-20 个碳原子、优选 3-12 个碳原子的非芳环。

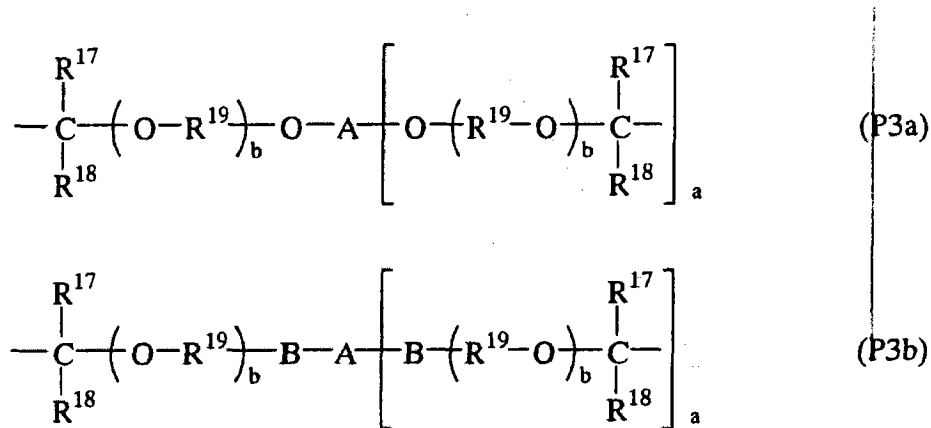
[0077] 式 (P1) 的缩醛基的示例性的实例的包括但不限于甲氧基甲基,乙氧基甲基,丙氧基甲基,丁氧基甲基,异丙氧基甲基、叔丁氧基甲基、1-甲氧基乙基、1-甲氧基丙基、1-甲氧基丁基、1-乙氧基乙基、1-乙氧基丙基,1-乙氧基丁基、1-丙氧基乙基、1-丙氧基丙基、1-丙氧基丁基、1-环戊基氧乙基、1-环己氧基乙基、2-甲氧基异丙基、2-乙氧基异丙基、1-苯氧基乙基、1-苄氧基乙基、1-苯氧基丙基、1-苄氧基丙基、1-金刚烷氧基乙基、1-金刚烷氧基丙基、2-四氢呋喃基、2-四氢-2H-吡喃基、1-(2-环己烷羰氧基乙氧基)-乙基,1-(2-环己烷羰氧基乙氧基)-丙基,1-[2-(1-金刚烷基羰氧基)乙氧基]-乙基和 1-[2-(1-金刚烷基羰氧基)乙氧基]-丙基。

[0078] 式 (P2) 的叔烷基的示例性的实例包括但不限于叔丁基、叔戊基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1-二乙基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1-金刚烷基-1-甲基乙基、1-甲基-1-(2-降冰片基)-乙基、1-甲基-1-(四氢呋喃-2-基)乙基、1-甲基-1-(7-氧杂降冰片烷-2-基)乙基、1-甲基-环戊基、1-乙基-环戊基、1-丙基-环戊基、1-环戊基环戊基、1-环己基环戊基、1-(2-四氢呋喃基)环戊基、1-(7-氧杂降冰片烷-2-基)环戊基、1-甲基环己基、1-乙基环己基、1-环戊基环己基、1-环己基环己基、2-甲基-2-降冰片基、2-乙基-2-降冰片基、8-甲基-8-三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基、8-乙基-8-三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基、3-甲基-3-四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二烷基,3-乙基-3-四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二烷基,2-甲基-2-金刚烷基,2-乙基-2-金刚烷基,1-甲基-3-氧-1-环己基、1-甲基-1-(四氢呋喃-2-基)-乙

基、5-羟基-2-甲基-2-金刚烷基、和5-羟基-2-乙基-2-金刚烷基。

[0079] 在基础树脂中，一些羟基可通过下述通式 (P3a) 或 (P3b) 的酸不稳定基团在分子间或分子内交联。

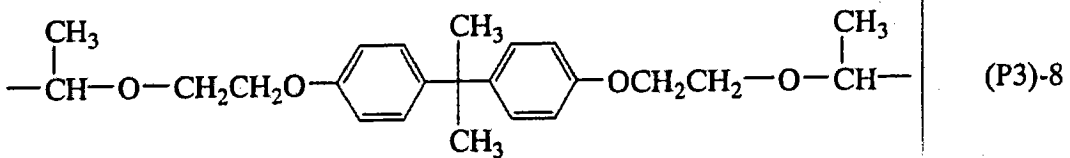
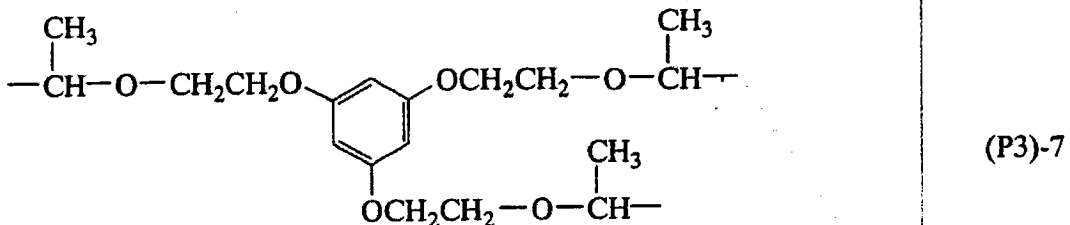
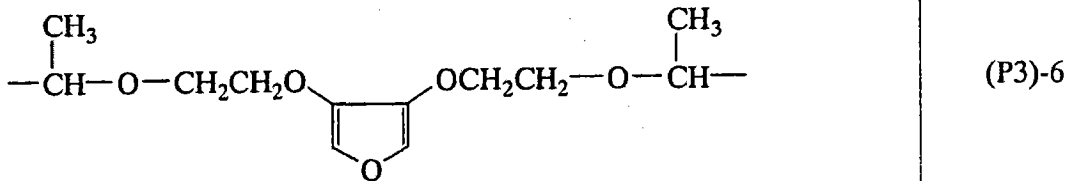
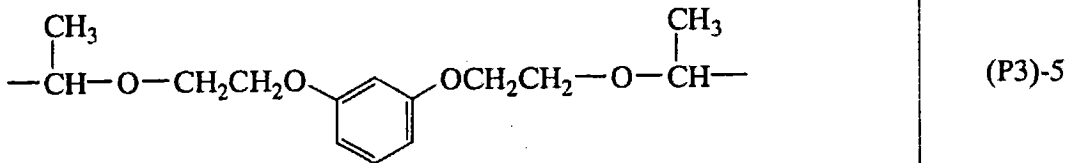
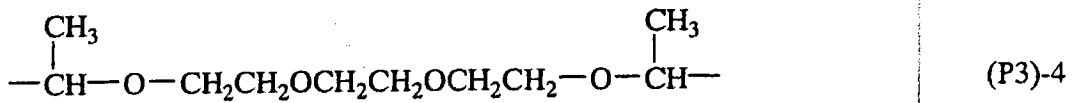
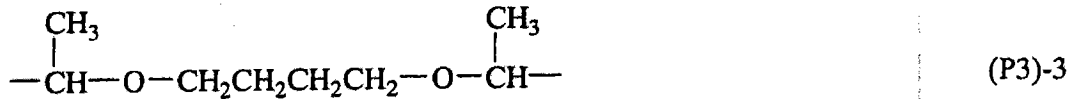
[0080]



[0081] 此处， $\text{R}^{17}$  和  $\text{R}^{18}$  分别为氢或直链、支链或环状具有 1-8 个碳原子的烷基，或  $\text{R}^{17}$  和  $\text{R}^{18}$ ，和与其所连接的碳原子一起可形成环。 $\text{R}^{17}$  和  $\text{R}^{18}$  当其成环时分别为直链或支链的具有 1-8 个碳原子的亚烷基。 $\text{R}^{19}$  是直链或支链或环状具有 1-10 个碳原子的亚烷基。字母“a”是 1 到 7 的整数，和“b”是 0 或 1 到 10 的整数。“A”是 (a+1) 价脂肪族或脂环饱和烃基，1-50 个碳原子的芳烃基或杂环基，可具有插入杂原子和其中一些氢原子可被羟基、羧基、羰基或氟原子替代，B 是  $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$  或  $-\text{NHCONH}-$ 。

[0082] 式 (P3a) 和 (P3b) 表示的交联缩醛连接的示例性例子如下面的 (P3)-1 到 (P3)-8 所示，但不限于此。

[0083]



[0084] 优选基础聚合物具有 2,000 到 100,000 的重均分子量 (Mw) (使用聚苯乙烯标准, 按凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量)。若 Mw 低于 2,000, 薄膜成形和分辨率可能变差。若 Mw 高于 100,000, 分辨率可能变差或在图案形成期间可能产生异物。

[0085] 除了溶剂混合物之外, 化学放大型负型抗蚀剂组合物一般包括:

[0086] (A-2) 基础树脂, 其为碱溶性的, 但是在酸催化剂的存下变为碱不溶性的, 和 / 或交联剂和 / 或在酸催化剂存在下通过与交联剂反应变成碱不溶性的碱溶性的基础树脂组合,

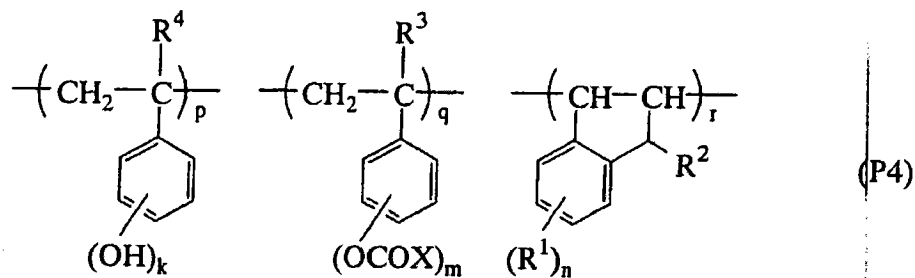
[0087] (B) 产酸剂, 和

[0088] (C) 用作为碱的含氮化合物。

[0089] 化学放大型负型抗蚀剂组合中用作为组分 (A-2) 的基础树脂包括聚羟基苯乙烯 (PHS), 和羟基苯乙烯与苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸酯或其它可聚合的烯化合物, 以用于 KrF 准分子激光器和电子束抗蚀剂 (例如参见专利文献 9 和 10); (甲基)丙烯酸酯聚合物、环烯烃同马来酐的交替共聚物、进一步包含乙烯醚或 (甲基)丙烯酸酯的类似交替共聚物、聚降冰片烯, 和开环易位聚合的环烯, 以用于 KrF 准分子激光器抗蚀剂 (例如参见专利文献 11); 和前述聚合物的氟化形式 (为了 KrF 和 ArF 激光器的使用) 和为了 F<sub>2</sub> 激光器抗蚀剂的使用, 使用氟化二烯通过环-闭合聚合得到的聚合物。前述聚合物的硅取代形式和聚倍半硅氧烷聚合物的硅取代形式可用于双层抗蚀剂。上述基础树脂并不限于这些聚合物体系。基础聚合物可单独使用或二种或更多混合使用。就负型抗蚀剂组合而言, 通常利用苯酚、羧基或氟化烷基醇上的羟基以获得碱溶性, 另一方面, 使聚合物在产生酸时分子间交联, 可降低聚合物的溶解速率。这后一方面通过将具有能与其它单元以亲电式方式成键的取代基、例如环氧基和缩醛基单元引入该聚合物的方法来实现, 和 / 或将交联剂单独地加入到聚合物中的方法来实现。

[0090] 如专利文献 9 描述了用于 KrF 准分子激光器和电子束刻蚀的基础聚合物, 例如从中列出的典型实例如下所示。

[0091]



[0092] 其中 X 是直链或支链的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基或直链或支链的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷氧基, R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 分别独立地为氢, 羟基, 直链或支链的烷基, 任选取代的烷氧基, 或卤素原子; R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 是氢或甲基, n 是 1-4 的整数, m 和 k 分别是 1-5 的整数, p, q 和 r 是正数。优选使用聚苯乙烯标准通过 GPC 测量时, 包含式 (P4) 单元的该基础聚合物的重均分子量 (M<sub>w</sub>) 为 1,000 到 500,000。

[0093] 在这些实例中, 通过酚羟基的酸性来提供碱溶性。在希望使聚合物本身具有交联能力的场合, 在 X 中引入缩水甘油基以使聚合物可成为在酸催化剂存在下在分子间具有交联反应性。交联反应性的单元可通过其酯部分具有交联反应性的丙烯酸酯的共聚而引入。

[0094] 在该包含与交联剂结合的碱溶性的基础树脂的实施方案中, 该基础聚合物可不具有亲电反应性。

[0095] 负型抗蚀剂组合中使用的交联剂可以是任何在作为组分 (B) 的光致产酸剂产生的酸的帮助下诱发分子间和分子内交联的交联剂。合适的交联剂包括烷氧基甲基甘脲和烷氧基甲基三聚氰胺。合适的烷氧基甲基甘脲的实例包括四甲氧基甲基甘脲, 1,3-二甲氧基甲基-4,5-二甲氧基亚乙基脲, 和二甲氧基甲基脲。合适的烷氧基甲基三聚氰胺的实例包括六甲氧基甲基三聚氰胺和六乙氧基甲基三聚氰胺。

[0096] 不具有化学放大型的功能的交联剂可以辅助方式加入。不具有化学放大型功能且

提供高敏感度的典型交联剂是多官能叠氮化物。合适的多官能叠氮化物包括 4,4'-二叠氮苯基硫醚,二(4-叠氮苄基)甲烷,二(3-氯-4-叠氮苄基)甲烷,二-4-叠氮亚苄基,2,6-二(4-叠氮亚苄基)-环己酮,和 2,6-二(4-叠氮亚苄基)-4-甲基环己酮。

[0097] 典型的产酸剂 (B) 是光致产酸剂。光致产酸剂可以是任何在高能射线曝光下产生酸的化合物。合适的光致产酸剂包括铊盐、碘鎓盐、磺酰基重氮甲烷和 N-磺酰基氧酰亚胺的光致产酸剂,其实例是公知的。在专利文件 7 到 11 中,描述了许多光致产酸剂,可按其中的教导选择所希望的任何一种。也可使用如专利文件 12 和 13 中公开的作为组分 (A) 引入基础聚合物的产酸剂。

[0098] 在化学放大型抗蚀剂组合物中,合适的光致产酸剂的量是但不限于,0.1-10 重量份,优选 0.1-5 重量份,以每 100 重量份的基础树脂计。过高比例的光致产酸剂可能造成分辨率降低和在显影过程中产生异物和抗蚀剂膜脱落的问题。光致产酸剂可单独使用或二种或更多混合使用。抗蚀剂膜的透光度可以通过使用在曝光波长下具有低透光度的光致产酸剂和调节所加入的光致产酸剂的量来控制。

[0099] 在化学放大型抗蚀剂组合物中,可加入含氮化合物作为碱性组分 (C)。如现有技术所公知的,含氮化合物的存在可降低空气中的碱性化合物的影响,且因此对 PED 有效。此外,已知它们能控制基材的影响。

[0100] 含氮化合物可以是用于现有技术抗蚀剂组合物中、尤其是化学放大型抗蚀剂组合物中的公知的含氮有机化合物中的任何一种。实例包括伯、仲和叔脂肪胺,混合胺,芳胺,杂环胺,含有羧基的含氮化合物,含有磺酰基的含氮化合物,含有羟基的含氮化合物,具有羟苯基的含氮化合物,醇类含氮化合物,酰胺衍生物,酰亚胺衍生物,和氨基甲酸酯衍生物。专利文件 7 到 11 和 13 中描述许多含氮化合物,可按其教导从中选择所希望的任何一种。

[0101] 以每 100 重量份基础树脂 (A) 计,含氮化合物 (C) 优选以 0.01-2 重量份,更优选 0.01-1 重量份来配制。较少的含氮化合物的量不能或几乎不产生很小的附加影响,过多的量可能导致非常低的敏感度。

[0102] 本发明的抗蚀剂组合物可包括可任选的成分,例如,已知的溶解抑制剂、表面活性剂、酸性化合物、染料、热交联剂和稳定剂。

[0103] 表面活性剂的说明性的、非限制性的实例包括非离子型表面活性剂,例如,聚氧乙烯烷基醚,如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯十八烷基醚、聚氧乙烯十六烷基醚,和聚氧乙烯油烯基醚,聚氧乙烯烷基芳基醚,如聚氧乙烯辛基苯酚醚和聚氧乙烯壬基苯酚醚;聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物,山梨糖醇酐脂肪酸酯,如单月桂酸山梨糖醇酐酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯,和山梨糖醇酐单硬脂酸酯,和聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯,如聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯,和聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯;含氟化合物表面活性剂例如 EFTOP EF301、EF303 和 EF352 (Tohkem 产品有限公司), Megaface F171, F172 和 F173 (Dainippon Ink&Chemicals, Inc.), Fluorad FC430 和 FC431 (Sumitomo 3M Co., Ltd.), Asahiguard AG710, Surfion S-381, S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106, KH-10, KH-20, KH-30 and KH-40 (Asahi Glass Co., Ltd.) 和 Surfynol E1004 (Nisshin Chemical Co., Ltd.); 有机硅氧烷聚合物 KP341, X-70-092 和 X-70-093 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)。丙烯酸或甲基丙烯酸 Polyflow No. 75 and

No. 95 (Kyoeisha UshiKagaku Kogyo K. K.)。其中特别优选 Fluorad FC430, Surfion S-381, Surfynol E1004., KH-20 和 KH-30。这些表面活性剂可单独使用或混合使用。

[0104] 在抗蚀剂组合物中, 基于每 100 重量份的基础树脂的量, 优选以最多 2 重量份, 尤其优选以最多 1 重量份的量来配制该表面活性剂。

#### [0105] 方法

[0106] 如上所配制的抗蚀剂组合物用于在可加工的基材(或被加工的基材)上形成抗蚀剂膜。该方法包括在可加工的基材上涂覆抗蚀剂组合物和预烘烤的步骤。这些步骤可通过已知的技术实现。视特定的目的而定, 可形成具有 10-2000nm 厚度范围的抗蚀剂膜。可通过旋涂和几种其它已知技术进行该涂敷步骤。当所形成的抗蚀剂膜的厚度是约 150nm 或更低时, 最优选旋涂方式以得到均匀的膜厚度。

[0107] 当可加工的基材是半导体晶片时, 旋涂条件必须根据晶片尺寸、需要的膜的厚度、抗蚀剂组合物等来调节。在一个实例中, 其中在 8 英寸晶片上形成约 100nm 厚度的抗蚀剂膜, 将抗蚀剂组合物浇铸在晶片上, 之后以 4,000 到 5,000rpm 旋转该晶片 40 秒。然后得到具有均匀特征的抗蚀剂膜。在这个例子中, 用于制备抗蚀剂组合物的溶剂混合物的量优选 1400 到 1600 重量份, 以每 100 重量份的基础树脂计。然后预烘烤如此施加的抗蚀剂涂层以除去在涂层中残存的多余的溶剂。优选预烘烤, 例如, 在 80 到 130°C 下, 在加热板上加热 1 到 10 分钟, 更优选在 90 到 110°C 下加热 3 到 5 分钟。

[0108] 当可加工的基材是光掩模坯料时, 旋涂条件必须根据坯料尺寸、需要的膜的厚度、抗蚀剂组合物等来调节。在一个实施例中, 在 15.2cm×15.2cm 的正方形坯料上形成约 100nm 厚度的抗蚀剂膜, 抗蚀剂组合物被浇铸在坯料上, 之后将坯料以 1500 到 3000rpm 的速度旋转 2 秒后, 再在 800rpm 或低于 800rpm 的速度旋转 30 秒。由此得到具有均匀特性的抗蚀剂膜。在这个实例中, 用于制备抗蚀剂组合物的溶剂混合物的量优选为 2000 到 2700 重量份, 以每 100 重量份的基础树脂计。然后预烘烤按此涂敷的抗蚀剂涂层以除去在涂层中残存的过多溶剂。优选例如在 80 到 130°C 的温度下在加热板上加热 4 到 20 分钟来进行预烘烤, 更优选在 90 到 110°C 下加热 8 到 12 分钟。

[0109] 接下来, 如此形成的抗蚀剂膜被按图案形式地曝光从而形成所需的图案。就半导体加工而言, 通过在抗蚀剂膜上放置具有所需图案的掩模、并且辐照高能辐射(如, 深紫外, 准分子激光或 X-射线)或电子束(EB)照射来进行曝光, 以得到 1-100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  的曝光量, 优选为 10-100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。曝光可通过标准光刻技术实施, 或如果需要, 可通过在投影透镜和抗蚀剂膜之间装满液体的浸入光刻技术实施。

[0110] 当处理光掩模坯料时, 按图案式曝光通常是电子束曝光, 因为此工艺过程不以生产许多相同的部件为目的。尽管只要将射线收集成束, 同样可以使用任何来自其他光源的辐射, 但是这里通常使用的高能辐射为电子束。

[0111] 曝光后, 一般烘烤抗蚀剂膜, 以使酸扩散以引起化学放大型反应。优选曝光后烘烤(PEB)例如在 60 到 150°C 下在加热板上加热 0.1 到 5 分钟, 更优选在 80 到 140°C 加热 0.5 到 3 分钟。然后通过标准技术, 如浸泡式、水坑式(puddle)或喷雾技术, 使用碱性水溶液形式的显影剂对抗蚀剂膜显影 0.1-3 分钟, 优选 0.5-2 分钟, 所述显影液一般是 0.1 到 5wt%, 优选 2 到 3wt% 的四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液。由此在基材上形成所需图案。

[0112] 显影后进一步热处理来烧结图案以改善 LER。显影后热处理优选例如在 90-190°C



温度下在热板上加热 1 到 15 分钟,具体上而言 2-12 分钟,更优选在 110-160℃下加热 3-10 分钟,从而在显影后烧结图案。显影后热处理的温度优选等于或高于预烘烤的温度和 PEB 的温度。

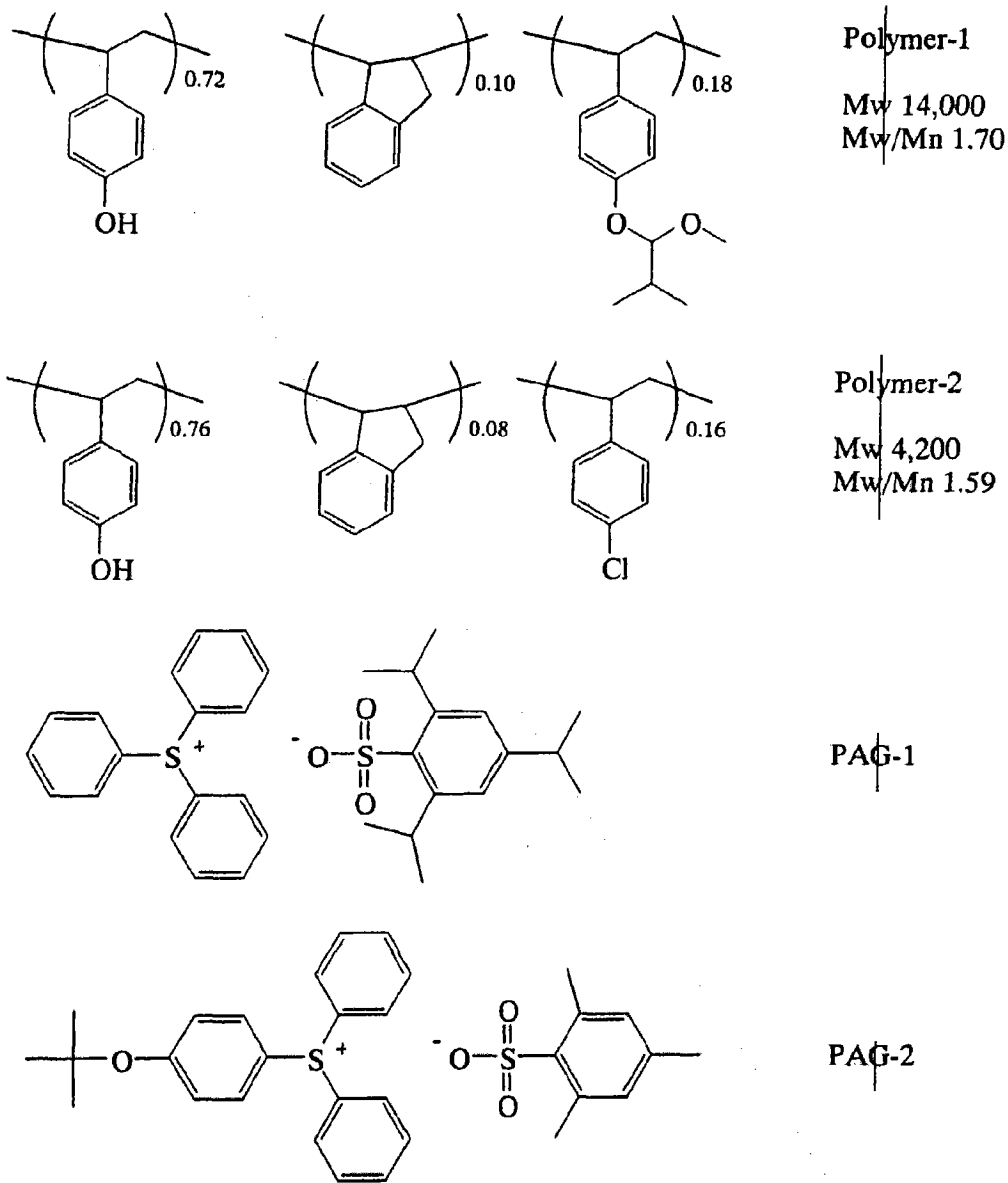
[0113] 本发明的图案形成方法最适用于使用选定的高能辐射如深紫外或波长为 250-120nm 的准分子激光、EUV、x- 射线或 EB 来进行纳米尺寸的图案化。

实施例

[0114] 如下给出的实施例和对比实施例是为了说明而非对本发明的限制。

[0115] 在抗蚀剂组合物中使用的组分如下所述。基础聚合物 (Polymer-1,2) 和产酸剂 (PAG-1,2) 具有如下所示的结构式。重均分子量 (Mw) 和数均分子量 (Mn) 通过聚苯乙烯为标准以凝胶渗透色谱法 (GPC) 来确定。

[0116]



- [0117] 溶剂 A :丙二醇单甲醚醋酸酯 (PGMEA)  
 [0118] 溶剂 B :丙二醇单甲醚 (PGME)  
 [0119] 溶剂 C :乳酸乙酯 (EL)  
 [0120] 含氮化合物 A :三 (2-( 甲氧基甲氧基 ) 乙基 ) 胺  
 [0121] 含氮化合物 B :氧化的三 (2-( 甲氧基甲氧基 ) 乙基 ) 胺  
 [0122] 表面活性剂 A :PolyFox PF-636(Omnova Solutions Inc.)  
 [0123] 交联剂 A :六甲氧基甲基甘脲  
 [0124] 实施例 1 和对比实施例 1-3

[0125] 按照表 1 所示的配方使用溶剂混合物制备化学放大型正型抗蚀剂组合物。本发明的图案形成方法使用上述组合物实施,且评价所得的图案的分辨率和轮廓。在表 1 的最后一行显示是否进行显影后热处理。

[0126] 表 1

[0127]

组分, pbw	实施例			
	1	1	2	3
Polymer-1	80	80	80	80
PAG-1	6	6	6	6
PAG-2	2	2	2	2
PGMEA	1400	1400	1400	1400
EL	600	600	600	600
$\gamma$ -丁内酯	160	160	-	-
表面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07
含氮化合物 A	0.3	0.3	0.3	0.3
含氮化合物 B	0.3	0.3	0.3	0.3
显影后热处理	是	否	是	否

[0128] 抗蚀剂组合物通过 0.04- $\mu\text{m}$  尼龙树脂过滤器过滤,然后再旋涂到 152 平方毫米且最外层表面为 150nm 厚铬氧氮化物的掩模坯料上。旋涂条件包括 :1,000rpm x1 秒、2,500rpm x1.5 秒,800rpm x5 秒、100rpm x30 秒,和 2000rpm x30 秒。涂覆后的掩模坯料在 90 $^{\circ}\text{C}$  下在热板上烘烤 10 分钟。

[0129] 通过光学膜厚度测量系统 NanoSpec (Nanometrics Inc.) 测量膜厚度。测量在坯料基材的除从坯料掩膜周缘向内延伸 10mm 的外缘部分之外的 81 个平面点上进行。由这些测量,确定平均膜厚度和膜厚度范围 (即,膜厚度的最小值和最大值之差)。

[0130] 然后,使用电子束掩模写入器 EBM5000 (NuFLARE Technology Inc., 加速电压 50 千电子伏) 使抗蚀剂膜曝光。在 110 $^{\circ}\text{C}$  下烘烤 (PEB) 10 分钟,并且用 2.38wt% TMAH 的水溶液显影,获得正型图案。显影后,图案进一步在 130 $^{\circ}\text{C}$  烘烤 4 分钟 (实施例 1, 对比实施例 1-3)。

[0131] 所得到的抗蚀剂图案评价如下。最佳曝光剂量 (灵敏度 Eop) 是在 200nm 线 - 空间图案的顶部和底部提供 1 : 1 分辨率的曝光剂量。当在最佳剂量下处理时,在掩模坯料上确定分开的线和空间图案的最小线宽 (nm) 是测试的抗蚀剂的分辨率。在扫描电子显微

镜 (SEM) 下观测到分辨的抗蚀剂图案的横截面形状。

[0132] 因为线边缘粗糙度 (LER) 而言, 使用尺寸扫描电镜 (S-8840by Hitachi Ltd.) 在 100nm 线的纵向  $5\mu\text{m}$  区域内测量 50 个点, 以测量偏差。计算  $3\sigma$  值, 值越小显示性能越好。

[0133] 涂覆性能基于膜厚度范围进行评价。

[0134] 表 2 表示了分辨率、轮廓 (截面形状), LER 和涂覆性能的测试结果。

[0135] 表 2

[0136]

	分辨率, nm	轮廓	LER, nm	膜厚度范围, nm
实施例 1	50	矩形	2.5	3
对比实施例 1	50	矩形	3	3
对比实施例 2	50	矩形	5	4
对比实施例 3	50	矩形	5	4

[0137] 如表 2 所示, 实施例 1 相对于没有显影后热处理的对比实施例 1 而言, LER 改善了 0.5nm。在没有  $\gamma$ -丁内酯的对比实施例 2 和 3 中, LER 比对比实施例 1 更大, 且 LER 通过显影后热处理并没有得以改善。由此证实,  $\gamma$ -丁内酯作为高沸点溶剂通过显影后热处理对实现 LER 的改善是必要的。对比实施例 1 和 3 的比较说明, 加入高沸点溶剂  $\gamma$ -丁内酯可形成均匀的膜, 因此, 减少膜厚度范围, 这对 LER 的改善是有效的。

[0138] 实施例 2-7 和对比实施例 4-9

[0139] 如实施例 1 所述, 抗蚀剂组合物通过表 3 和表 4 的配方制备。实施例 1 中的高沸点溶剂被叔丁基乙酰醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇丁基醚、三丙二醇丁基醚、碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯所替代。评估所得到的图案的分辨率和轮廓。

[0140] 如实施例 1 通过在掩模坯料上旋涂抗蚀剂溶液形成图案。在显影之后, 图案进一步在  $130^{\circ}\text{C}$  下烘烤 4 分钟。表 3 和 4 的最后一行表示是否进行显影后热处理。

[0141] 表 5 和表 6 显示分辨率、轮廓 (截面形状)、LER 和涂敷性能的测试结果。

[0142] 表 3

[0143]

组分, pbw	实施例					
	2	3	4	5	6	7
Polymer-1	80	80	80	80	80	80
PAG-1	6	6	6	6	6	6
PAG-2	2	2	2	2	2	2
PGMEA	1400	1400	1400	1400	1400	1400
EL	600	600	600	600	600	600
γ-丁内酯	-	-	-	-	-	-
叔丁基乙酰醋酸酯	160	-	-	-	-	-
二丙二醇甲醚醋酸酯	-	160	-	-	-	-
二丙二醇丁基醚	-	-	160	-	-	-
三丙二醇丁基醚	-	-	-	160	-	-
碳酸亚乙酯	-	-	-	-	160	-
碳酸亚丙酯	-	-	-	-	-	160
表面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
含氮化合物 A	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
含氮化合物 B	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
显影后热处理	是	是	是	是	是	是

[0144] 表 4

[0145]

组分, pbw	对比实施例					
	4	5	6	7	8	9
Polymer -1	80	80	80	80	80	80
PAG-1	6	6	6	6	6	6
PAG-2	2	2	2	2	2	2
PGMEA	1400	1400	1400	1400	1400	1400
EL	600	600	600	600	600	600
γ-丁内酯	-	-	-	-	-	-
叔丁基乙酰醋酸酯	160	-	-	-	-	-
二丙二醇甲醚醋酸酯	-	160	-	-	-	-
二丙二醇丁基醚	-	-	160	-	-	-
三丙二醇丁基醚	-	-	-	160	-	-
碳酸亚乙酯	-	-	-	-	160	-
碳酸亚丙酯	-	-	-	-	-	160
表面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
含氮化合物 A	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
含氮化合物 B	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
显影后热处理	否	否	否	否	否	否

[0146] 表 5

[0147]

	分辨率, nm	轮廓	LER, nm	膜厚度范围, nm
实施例 2	50	矩形	2.5	4
实施例 3	50	矩形	1.5	3
实施例 4	50	矩形	1.5	3
实施例 5	50	矩形	1.5	3
实施例 6	50	矩形	2.5	3
实施例 7	50	矩形	2.5	3

[0148] 表 6

[0149]

	分辨率, nm	轮廓	LER, nm	膜厚度范围, nm
对比实施例 4	50	矩形	3	4
对比实施例 5	50	矩形	2	3
对比实施例 6	50	矩形	2	3
对比实施例 7	50	矩形	2	3
对比实施例 8	50	矩形	3	3
对比实施例 9	50	矩形	3	3

[0150] 如上述结果所显示,即使当实施例 1 中的高沸点溶剂被叔丁基乙酰醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇丁基醚、三丙二醇丁基醚、碳酸亚乙酯,和碳酸亚丙酯所替代时,仍然能观测到如实施例 1 中的有效的涂覆和改善的 LER。相较于没有显影后热处理的对比实施例,实施例 2-7 的 LER 都改善了 0.5nm。

[0151] 实施例 8-14

[0152] 如实施例 1 所述,抗蚀剂组合物按照表 7 的配方制备。向实施例 1-7 的抗蚀剂组合物中加入丙二醇单甲醚 (PGME) 作为第四种溶剂,如实施例 1 一样通过在掩模坯料上旋涂抗蚀剂溶液形成图案,评价所得到的图案的分辨率和轮廓。

[0153] 表 8 显示了分辨率,轮廓(截面形状),LER 和涂敷性能的测试结果。

[0154] 表 7

[0155]

组分, pbw	实施例						
	8	9	10	11	12	13	14
Polymer-1	80	80	80	80	80	80	80
PAG-1	6	6	6	6	6	6	6
PAG-2	2	2	2	2	2	2	2
PGMEA	900	900	900	900	900	900	900
EL	600	600	600	600	600	600	600
PGME	600	600	600	600	600	600	600
$\gamma$ -丁内酯	160	-	-	-	-	-	-
叔丁基乙酰醋酸酯	-	160	-	-	-	-	-
二丙二醇甲醚醋酸酯	-	-	160	-	-	-	-
二丙二醇丁基醚	-	-	-	160	-	-	-
三丙二醇丁基醚	-	-	-	-	160	-	-
碳酸亚乙酯	-	-	-	-	-	160	-
碳酸亚丙酯	-	-	-	-	-	-	160
表面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
含氮化合物 A	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
含氮化合物 B	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

[0156] 表 8

[0157]

	分辨率, nm	轮廓	LER, nm	膜厚度范围, nm
实施例 8	50	矩形	2.5	4
实施例 9	50	矩形	2.5	4
实施例 10	50	矩形	1.5	3

实施例 11	50	矩形	1.5	3
实施例 12	50	矩形	1.5	3
实施例 13	50	矩形	2.5	3
实施例 14	50	矩形	2.5	3

[0158] 如上述结果显示,加入 PGME 作为第四种溶剂的抗蚀剂组合物显示出有效的涂覆,并且由于显影后热处理其 LER 改善了 0.5nm,条件是 PGMEA 的重量比例是所有溶剂中最高,EL 的量占溶剂总重量的 10-40wt%,并且选自  $\gamma$ -丁内酯、烷基乙酰醋酸酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙二醇丁基醚、三丙二醇丁基醚、碳酸亚乙酯,和碳酸亚丙酯的第三种溶剂占溶剂总重量的 0.2-10wt%。

[0159] 实施例 15-21 和对比实施例 10

[0160] 为了利于形成更薄的膜,按表 9 的配方制备抗蚀剂组合物。与实施例 1 相同,在掩模坯料上旋涂抗蚀剂溶液形成图案。由于抗蚀剂组合物的浓度较低,尽管与实施例 1 的涂敷条件相同,但是通过涂敷形成的膜具有 90nm 的厚度。评估所得到的图案的分辨率和轮廓。

[0161] 表 10 显示了分辨率,轮廓(截面形状),LER 和涂层性能的测试结果。更薄的膜允许 40nm 的图案分辨率而没有发生塌陷。

[0162] 表 9

[0163]

组分, pbw	实施例								对比实施例
	15	16	17	18	19	20	21	10	
Polymer-1	80	80	80	80	80	80	80	80	80
PAG-1	6	6	6	6	6	6	6	6	6
PAG-2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
PGMEA	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
EL	700	700	700	700	700	700	700	700	700
PGME	800	800	800	800	800	800	800	800	800
$\gamma$ -丁内酯	180	~	-	-	-	-	-	-	-
叔丁基乙酰醋酸酯	-	180	-	-	-	-	-	-	-
二丙二醇甲醚醋酸酯	-	~	180	-	-	-	-	-	-
二丙二醇丁基醚	-	~	-	180	-	-	-	-	-
三丙二醇丁基醚	-	~	-	-	180	-	-	-	-
碳酸亚乙酯	-	~	-	-	-	180	-	-	-
碳酸亚丙酯	-	~	-	-	-	-	180	-	-
表面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
含氮化合物 A	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
含氮化合物 B	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

[0164] 表 10

[0165]



	分辨率, nm	轮廓	LER, nm	膜厚度范围, nm
实施例 15	40	矩形	3.5	4
实施例 16	40	矩形	3.5	4
实施例 17	40	矩形	1.5	3
实施例 18	40	矩形	1.5	3
实施例 19	40	矩形	1.5	3
实施例 20	40	矩形	3.5	4
实施例 21	40	矩形	2.5	4
对比实施例 10	40	矩形	6	6

[0166] 利用现有技术的抗蚀剂组合物(对比实施例 10)形成薄膜时,存在涂覆不良和 LER 增加的问题。相比之下,含有高沸点溶剂的抗蚀剂组合物形成厚度小于 100nm 的薄膜时,可有效涂覆,且由于显影后热处理,观察到 0.5nm 的 LER 改善。

[0167] 实施例 22-24 和对比实施例 11-13

[0168] 为了评价由于显影后热处理的温度引起的图案尺寸变化和 LER,按照表 3 中的实施例 3 和表 1 中的对比实施例 2 制备抗蚀剂组合物。评估经显影后热处理的抗蚀剂图案的图案尺寸变化、LER 和膜减薄。

[0169] 将抗蚀剂溶液旋涂在掩模坯料上且随后如实施例 1 的方法处理,形成具有 50nm 线宽的图案。在 130°C, 140°C, 150°C 或 160°C 下实施显影后热处理 4 分钟。

[0170] 表 12 显示图案尺寸变化,轮廓(截面形状), LER, 和抗蚀剂图案的膜减薄的测试结果。

[0171] 表 11

[0172]

	实施例				对比实施例		
	3	22	23	24	11	12	13
组合物	实施例 3	实施例 3	实施例 3	实施例 3	对比实施例 2	对比实施例 2	对比实施例 2
显影后热处理	130° C	140° C	150° C	160° C	140° C	150° C	160° C

[0173] 表 12

[0174]

	图案尺寸变化, nm	轮廓	LER, nm	膜减薄, nm
实施例 3	1.5	矩形	1.5	1
实施例 22	2	矩形	1.4	1.5
实施例 23	2.5	矩形	1.4	2
实施例 24	6	圆形顶部	1.3	5
对比实施例 11	2	矩形	5	1.5
对比实施例 12	2.5	矩形	5	2
对比实施例 13	6	圆形顶部	4.5	5

[0175] 130°C下的显影后热处理达到 0.5nm 的 LER 改善,并且将膜减薄控制在 1nm 内,这表明其为合适的加热温度。

[0176] 当显影后热处理的温度提高到 140°C和 150°C时,膜减薄和图案尺寸的变化增加但是得到 LER 改善。在 160°C温度下,可观测到显著的膜减薄增加和图案尺寸变化,且图案轮廓的顶部是圆的。

[0177] 认为在 160℃ 以上, 抗蚀剂膜随着挥发性成分的累积而变差。在缺少高沸点溶剂的对比实施例 13 中, 在 160℃ 下显示出膜减薄和图案尺寸变化增加的趋势。

[0178] 由上述明显可知, 为了防止显影后热处理引起图案轮廓实质性变化, 优选显影后热处理的温度不高于抗蚀剂膜的初始降解温度。

[0179] 实施例 25-29 和对比实施例 14-15

[0180] 为了评价能够改善 LER 的显影后热处理温度与高沸点溶剂含量的关系, 按照表 13 的配方制备抗蚀剂组合物。确定能够改善 LER 的显影后热处理的温度以及在该温度下图案尺寸变化和 LER。

[0181] 将抗蚀剂溶液旋涂于掩模坯料上, 接下来如实施例 1 的方法处理, 形成具有 50nm 线宽的图案。显影后热处理分别在 110℃, 120℃, 130℃, 140℃, 150℃ 或 160℃ 的温度下进行 4 分钟。

[0182] 表 14 显示图案尺寸变化, 轮廓 (截面形状), LER, 和对改善 LER 有效的热处理温度的测试结果。

[0183] 表 13

[0184]

组分, pbw	实施例						对比实施例	
	3	25	26	27	28	29	14	15
Polymer-1	80	80	80	80	80	80	80	80
PAG-1	6	6	6	6	6	6	6	6
PAG-2	2	2	2	2	2	2	2	2
PGMEA	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400
BL	600	600	600	600	600	600	600	600
二丙二醇甲醚醋酸酯	160	80	240	320	400	480	20	560
表面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
含氮化合物 A	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
含氮化合物 B	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

[0185] 表 14

[0186]

	图案尺寸变化, nm	轮廓	LER, nm	热处理温度, °C
实施例 3	1.5	矩形	1.5	130
实施例 25	2	矩形	3.5	150

实施例 26	1.5	矩形	2.5	130
实施例 27	1	矩形	1.5	120
实施例 28	1.5	矩形	1.5	120
实施例 29	1.5	矩形	1.5	120
对比实施例 14	6	圆形顶部	4.5	160
对比实施例 15	1	收缩的	2.5	110

[0187] 尽管对于实施例 3 的抗蚀剂组合物,显影后热处理的温度为 130℃时对改善 LER 有效,但是当高沸点溶剂(二丙二醇甲醚醋酸酯)的量增加时,热处理温度可以更低。在含有 560 重量份高沸点溶剂的对比实施例 15 中,热处理温度为 110℃时对改善 LER 是有效的,但是当图案形成时,图案轮廓会收缩,且这种收缩不能通过热处理缓解。在含有较少量的高沸点溶剂的实施例 25 中,有效的热处理温度为 150℃。在含有更少量高沸点溶剂的对比实施例 14 中,有效的热处理温度为 160℃,其导致不希望的图案尺寸变化。该结果与不含有高沸点溶剂的对比实施例 13 的结果相同。

[0188] 实施例 30-36 和对比实施例 16

[0189] 根据表 15 的配方利用本发明范围内的溶剂混合物制备化学放大型负型抗蚀剂组合物。针对分辨率和轮廓评价所得到的图案。

[0190] 如实施例 1 将抗蚀剂溶液旋涂在掩模坯料上形成图案,显影后热处理在 130℃下进行 4 分钟。

[0191] 表 16 显示分辨率、轮廓(截面形状),LER,和涂层性能的测试结果。

[0192] 表 15

[0193]

组分, pbw	实施例							对比实施例
	30	31	32	33	34	35	36	16
Polymer-2	80	80	80	80	80	80	80	80
PAG-1	8	8	8	8	8	8	8	8
PAG-2	2	2	2	2	2	2	2	2
交联剂 A	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
PGMEA	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400
EL	600	600	600	600	600	600	600	600
$\gamma$ -丁内酯	180	-	-	-	-	-	-	-
叔丁基乙酰醋酸酯	-	180	-	-	-	-	-	-
二丙二醇甲醚醋酸酯	-	-	180	-	-	-	-	-
二丙二醇丁基醚	-	-	-	180	-	-	-	-
三丙二醇丁基醚	-	-	-	-	180	-	-	-
碳酸亚乙酯	-	-	-	-	-	180	-	-
碳酸亚丙酯	-	-	-	-	-	-	180	-
表面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
含氮化合物 A	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33

[0194] 表 16

[0195]

	分辨率, nm	轮廓	LER, nm	膜厚度范围, nm
实施例 30	50	矩形	2.5	4
实施例 31	50	矩形	2.5	4
实施例 32	50	矩形	1.5	3
实施例 33	50	矩形	1.5	3
实施例 34	50	矩形	1.5	3
实施例 35	50	矩形	2.5	4
实施例 36	50	矩形	2.5	4
对比实施例 16	50	矩形	5	6

[0196] 如上的结果显示,与类似正型抗蚀剂组合物一样,当通过本发明的方法处理化学放大型负型抗蚀剂组合物时,可实现有效涂覆,并且由于显影后热处理达到 0.5nm 的 LER 改善。在缺少高沸点溶剂的对比实施例 16 中,显影后热处理无效,也就是说,LER 与不进行热处理时的结果一样。

[0197] 实验

[0198] 抗蚀剂膜中残余溶剂的定量检测

[0199] 通过下述步骤测量预烘烤后在抗蚀剂膜中残留溶剂的量。

[0200] 将具有表 17 所示配方的抗蚀剂组合物涂敷在坯料基材的表面,在 90°C 下预烘烤 10 分钟以形成 150nm 厚的测试膜。将该表面上的膜溶于丙酮。在氮气保护下,将丙酮溶液浓缩至 2ml。在其中加入环戊酮作为内标,使用气相色谱 (GC) 分析该浓缩物。测量值相当于每坯料基材表面的溶剂的量。

[0201] 如所分析的膜中溶剂的量如表 18 所示。

[0202] 表 17

[0203]

组分, pbw	实验				对比实验
	1	2	3	4	1
组合物	实施例 3	实施例 26	实施例 27	实施例 28	对比实施例 2
Polymer-2	80	80	80	80	80
PAG-1	6	6	6	6	6
PAG-2	2	2	2	2	2
PGMEA	1400	1400	1400	1400	1400
EL	600	600	600	600	600
二丙二醇甲醚醋酸酯	160	80	240	320	-
表面活性剂 A	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
含氮化合物 A	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
含氮化合物 B	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

[0204] 表 18

[0205]

	PGMEA	EL	二丙二醇甲醚醋酸酯
实施例 3	< 1 $\mu$ g	< 1 $\mu$ g	26 $\mu$ g

实施例 26	< 1 $\mu$ g	< 1 $\mu$ g	13 $\mu$ g
实施例 27	< 1 $\mu$ g	< 1 $\mu$ g	51 $\mu$ g
实施例 28	< 1 $\mu$ g	< 1 $\mu$ g	96 $\mu$ g
对比实施例 2	< 1 $\mu$ g	< 1 $\mu$ g	< 1 $\mu$ g

[0206] 如实验结果所示,显影后热处理导致能够形成本发明高平面均匀性和改善的 LER 特征的抗蚀剂膜,这一益处与高沸点溶剂的残余量相关。