



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104635424 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201410755864. 4

(22) 申请日 2014. 09. 03

(30) 优先权数据

14/017, 281 2013. 09. 03 US

(71) 申请人 罗门哈斯电子材料有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 山田晋太郎 D·王 S·王 刘骢

C-B·徐

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 江磊

(51) Int. Cl.

G03F 7/09(2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页

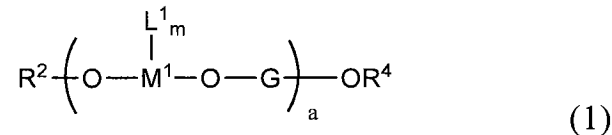
(54) 发明名称

硬质掩模

(57) 摘要

一种硬质掩模。本发明提供包含在金属聚合物骨架中具有发色基团的有机金属化合物的组合物,其提供较宽范围的 n/k 值以便可以在各种条件下控制基材的反射率。

1. 一种组合物,其包含:下列化学式的有机金属化合物和有机溶剂;



其中, $R^2 = (C_1-C_{20})$ 烃基; M^1 是第 3 族至第 14 族的金属; $G = R^3_b - Ch - R^3_b$ 或 $Ch(OM^1L^1_mOR^2)_c$; $Ch =$ 发色基团; R^3 是具有 1 到 12 个碳原子的二价连接基团; $R^4 = H, R^2$ 或 $M(L^1)_mOR^2$; L^1 是配体; m 指配体的数目, 是 1-4 的整数; $a = 1$ 到 20 的整数; 每个 b 独立地是 0 到 25 的整数; $c = 1$ 或 2。

2. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中 M^1 选自钛、锆、铪、钨、钼、钽、钒、铌、锆、镓、铊和铝。

3. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中每个 L^1 选自 (C_1-C_{20}) 烷氧基、 (C_2-C_{20}) 羧基、 β -二酮基、 β -羟基酮基、 β -酮酯、 β -二酮亚胺基、脒基、胍基、或 β -羟基亚胺基。

4. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中上述发色基团包含一个或多个芳环或异氰脲酸酯。

5. 如权利要求 4 所述的组合物, 其中上述芳环选自苯基、萘基、蒽基、或菲基。

6. 如权利要求 1 所述的组合物, 进一步包含表面处理聚合物, 所述表面处理聚合物具有 20 到 40 erg/cm^2 的表面能, 并且包含选自羟基、保护的羟基、保护的羧基或它们的混合物的表面处理基团。

7. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中 R^3 包含一个或多个选自由氧、氮、和硫的原子。

8. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中 R^3 选自 (C_2-C_{12}) 亚烷基 $-O-$ 和 (C_2-C_{12}) 次烷基 $-O-$ 。

9. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中 G 选自 Ch 、 $Ch-R^3_b$ 、 R^3_b-Ch 或 $Ch(OM^1L^1_mOR^2)_c$ 。

10. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中上述发色基团可以被一个或多个选自以下的取代基取代: (C_1-C_6) 烷基、氰基、卤素、硝基和 SO_3-Y , 其中 $Y = H$ 、铵或碱金属离子。

11. 一种形成金属硬质掩模层方法, 该方法包括: 提供基材; 将权利要求 1 的组合物薄膜涂敷在基材表面上; 以及在足够形成包含发色基团的金属硬质掩模层的条件下固化上述薄膜。

12. 权利要求 11 的方法, 其中 M^1 选自钛、锆、铪、钨、钼、钽、钒、铌、锆、镓、铊和铝。

13. 权利要求 11 的方法, 其中上述发色基团包含一个和多个芳环和异氰脲酸酯。

14. 权利要求 11 的方法, 进一步包括在所述固化的金属硬质掩模层上沉积光刻胶层和使得所述光刻胶对图案化辐射曝光从而形成图像。

硬质掩模

[0001] 本发明一般地涉及半导体制造领域,更具体地涉及用于半导体制造的硬质掩模领域。

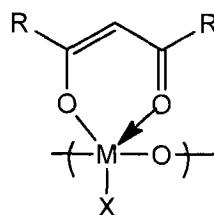
[0002] 随着在 193nm 浸没光刻法中的临界尺寸和节距的连续降低,由于硬质掩模材料的优良的蚀刻选择性,在集成电路制造的特定的层使用硬质掩模变得日益普遍。通过化学气相沉积 (CVD) 将特定的金属硬质掩模,例如 TiN,施加在已处理过的晶片上。通过 CVD 或旋涂法施加的无定形碳硬质掩模,和硅硬质掩模 (或硅防反射涂层或者 SiARC) 是集成电路制造中的传统技术。旋涂,金属硬质掩模现在在集成电路工业中获得吸引力,部分由于与常规方法相比潜在的费用降低,同时还因为制造工艺的简化。

[0003] 氧金属硬质掩模通常表征为包含大部分具有 $(-M-O-)_n$ 键 (氧金属域) 的无机域的薄膜,其中 M 是金属, $n > 1$,还可以包含少量的其它成分,例如碳。其它硬质掩模,比如混合域硬质掩模,包含氧金属域和金属氮化物域。上述传统硬质掩模可以包含一种或多种金属,例如 Hf、Zr、Ti、W、Al、Ta 和 Mo。包含氧金属域的硬质掩模薄膜的耐蚀刻力部分取决于所用的具体金属和存在的 $(-M-O-)_n$ 域的含量,上述域的含量越高则耐蚀刻力越强。

[0004] 旋涂金属硬质掩模可以应用的一个领域是光刻法中的防反射层,其需要特定值的取决于基材的光学性质和光照情况的 n (折射率) 和 k (吸收率)。许多建议的旋涂金属硬质掩模平台基于化学作用,其取决于得到的金属氧化物的本征 n 和 k 值。例如美国专利申请公开 2004/0048194 中所公开的,通过施加不同的固化温度在特定参数内改变上述金属氧化物的 n/k 。然而,该方法的 n 和 k 的范围有局限性和当由于其它原因,例如为了它们的蚀刻选择性需要特定的金属时不能提供低反射率。

[0005] 已经尝试制备具有 $(-M-O-)_n$ 域的防反射膜。例如,美国专利第 6,740,469 号公开了具有下列化学式的重复单位的有机金属聚合物,

[0006]

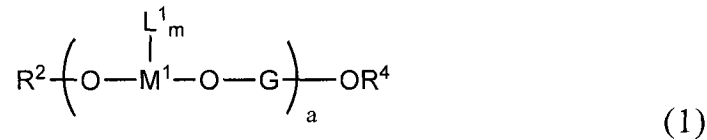


[0007] 其中 X 选自光衰减基团和多元醇, M 是金属,每个 R 独立地选自氢、烷基、芳基、烷氧基和苯氧基。然而,该专利没有具体地描述适合的光衰减基团。这些材料设计成和用于集成电路制造的薄光刻胶层一起可湿显影。然而,因为固定的金属光衰减基团的化学计量,这些材料没有适应各种领域所需要的调节 n 和 k 值的能力,并且因为这些材料的可湿显影能力,它们可能在各个集成电路制造方法中与所用的其它材料不相容。

[0008] 人们仍然有需要可用于形成具有优良的耐溶剂性同时还降低用于光刻技术的辐射的反射的金属硬质掩模薄膜的新金属硬质掩模组合物。以下的发明满足了这些和其它需求。

[0009] 本发明提供了组合物,其包含:下列化学式的有机金属化合物;和有机溶剂:

[0010]



[0011] 其中, $R^2 = (C_1-C_{20})$ 烃基; M^1 是第 3 族到第 14 族的金属; $G = R^3_b - Ch - R^3_b$ 或 $Ch(OM^1L^1_mOR^2)_c$; Ch = 发色基团; R^3 是具有 1 到 12 个碳原子的二价连接基团; $R^4 = H$ 、 R^2 或 $M(L^1)_mOR^2$; L^1 是配体; m 表示配体的数目, 是 1-4 的整数; a 是 1 到 20 的整数; 每个 b 独立地是 0 到 25 的整数; $c = 1$ 或 2。上述的组合物适合于形成防反射氧金属层, 该防反射氧金属层还可以起到硬质掩模的作用。

[0012] 本发明还提供形成防反射氧金属层的方法, 该方法包括: 提供基材; 将如上所述的组合物层涂敷在基材的表面上; 以及在能够形成包含发色基团的氧金属层的条件下固化上述薄膜。

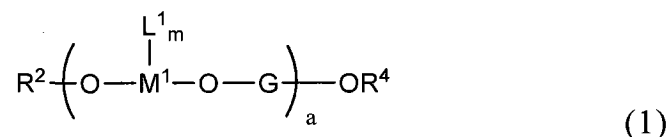
[0013] 如该说明书通篇所使用的, 下列缩写将具有下列含义, 除非上下文明确的另外说明: ca. = 大约; °C = 摄氏温度; g = 克; mg = 毫克; mmol = 毫摩尔; L = 升; mL = 毫升; μ L = 微升; nm = 纳米; Å = 埃; Et = 乙基; i-Pr = 异丙基; n-Bu = 正丁基; t-Bu = 叔丁基; 和 rpm = 转每分钟。所有的数量均是重量百分数 ("wt%"), 所有的比例均是摩尔比, 除非另作说明。所有数值范围均包含首尾值且可依任何顺序组合, 除非该数值范围明显应当满足总计达 100%。

[0014] 术语“低聚物”指能够进一步固化的二聚体、三聚体、四聚体及其他较低分子量的材料。术语“聚合物”包括上述术语“低聚物”。术语“固化”意思是聚合或其它增加薄膜或层的分子量的任何方法, 例如通过缩聚增加薄膜或层的分子量。术语“薄膜”和“层”可交换使用。冠词“一个”、“一种”和“所述”是指单数和复数。“烷基”和“亚烷基”分别指直链、支链和环状的烷基和亚烷基。“次烷基”指直链、支链和环状的次烷基。术语“(甲基)丙烯酸酯”指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0015] 如本文所使用的, “氧金属层”指包含 $(-M-O-)_n$ 域的任何层, 其中 M 是金属, n 是 > 1 的整数, 该层包括具有大部分 $(-M-O-)_n$ 域的氧金属层和具有金属氮化物域和 $(-M-O-)_n$ 域的混合域层。氧金属层可以任选地包括一种或多种其它的元素例如碳, 相对于 $(-M-O-)_n$ 域, 所述其他元素优选以较少的量存在。如本文所使用的, “域”意味着由对应的特定键, 例如 $(-M-O-)_n$ 键的嵌段所形成的致密的结晶、半结晶或无定形区域。

[0016] 本发明的组合物包含下列化学式的有机金属化合物和有机溶剂:

[0017]



[0018] 其中, $R^2 = (C_1-C_{20})$ 烃基; M^1 是第 3 族到第 14 族的金属; $G = R^3_b - Ch - R^3_b$ 或 $Ch(OM^1L^1_mOR^2)_c$; Ch = 发色基团; R^3 是具有 1 至 12 个碳原子的二价连接基团; $R^4 = H$ 、 R^2 或 $M(L^1)_mOR^2$; L^1 是配体; m 指配体的数目, 是 1-4 的整数; $a = 1$ 到 20 的整数; 每个 b 独立地是 0 到 25 的整数; $c = 1$ 或 2。优选 $a = 1$ 到 15 的整数, 更优选 1 到 10 的整数。当 $a > 1$ 时,

本领域技术人员将理解上述有机金属化合物是低聚的。优选, $c = 1$ 。M¹优选选自第 4、5、6、13、或 14 族。优选的金属 M¹是钛、锆、钪、钨、钽、钼、钒、铟、锗、镓、铊、或铝。

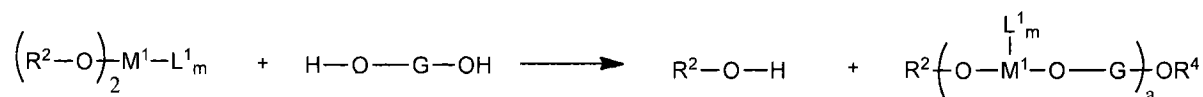
[0019] 任何配体可以合适地用作化学式 (1) 中的 L¹, 例如中性配体和阴离子配体。中性配体由不带任何电荷的基团形成, 例如 CO₂, 阴离子配体由带有负电荷的基团形成, 例如烷基阴离子, 如烷基锂化合物中所发现的, 例如 CH₃CH₂⁻Li⁺。优选, L¹选自 (C₁-C₂₀) 烷氧基、(C₂-C₂₀) 羧基、β-二酮基、β-羟基酮基、β-酮酸酯、β-二酮亚胺基、脒基、胍基或 β-羟基亚胺基, 更优选 (C₁-C₁₂) 烷氧基、(C₂-C₁₂) 羧基、β-二酮基、β-羟基酮基、β-酮酸酯、β-二酮亚胺基、脒基、胍基或 β-羟基亚胺基, 甚至进一步更优选 (C₁-C₆) 烷氧基、(C₂-C₆) 羧基、β-二酮基、β-羟基酮基、β-酮酸酯、β-二酮亚胺基、脒基、胍基或 β-羟基亚胺基。在一个技术方案中, 选择用于 L¹的基团可以具有 20 到 40erg/cm²的表面能。m 指化学式 (1) 中配体的数目, 其可以是 1-4, 优选 2-4。优选用于 L¹的配体包括: 乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异-丁氧基、正戊氧基、苯甲酰丙酮基; 戊烷-2,4-二酮基(乙酰乙酸酯); 六氟乙酰乙酸酯; 2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酸根; 和乙基-3-氧代丁酸酯(乙酰乙酸乙酯)。

[0020] 化学式 (1) 中的 R²可以任选地包含杂原子, 例如氧原子。用于 R²的示例性的基团包括 (C₁-C₂₀) 烷基、(C₁-C₂₀) 次烷基、(C₆-C₂₀) 芳基、(C₇-C₂₀) 烷芳基、或 (C₇-C₂₀) 芳烷基。优选, R²选自 (C₁-C₁₂) 烷基、(C₁-C₁₂) 次烷基、(C₆-C₂₀) 芳基、(C₇-C₂₀) 烷芳基、或 (C₇-C₂₀) 芳烷基。

[0021] 化学式 (1) 中的 R³可以是任何具有 1 到 12 个碳原子的二价连接基团, 可以包含一个或多个选自氧、氮、和硫的杂原子。优选 R³是具有 1 到 10 个碳原子的二价的连接基团。优选 R³是 (C₁-C₁₂) 亚烷基、(C₁-C₁₂) 亚烷基-X- 或 (C₁-C₁₂) 次烷基-X-, 其中 X 独立地选自 O 和 S, 更优选 R³是 (C₁-C₁₂) 亚烷基、(C₁-C₁₂) 亚烷基-O- 或 (C₁-C₁₂) 次烷基-O-, 又更优选是 (C₁-C₁₀) 亚烷基、(C₁-C₁₀) 亚烷基-O- 或 (C₁-C₁₀) 次烷基-O-, 和进一步更优选是 (C₁-C₆) 亚烷基、(C₁-C₆) 亚烷基-O- 或 (C₁-C₆) 次烷基-O-。用于 R³的示例性二价连接基团包括: -(CH₂)_z-, 其中 z = 1-4; -(CH₂)_p-O-, 其中 p = 2-6; -(C₂H₄)_y-O-, 其中 y = 1-6; 和 -(CH₂C(CH₃)_f)_f-, 其中 f = 1-6。优选每个 b 是 0 到 20 的整数、更优选 0 到 15 的整数、又更优选 1 到 15 的整数、和进一步更优选 1 到 5 的整数。进一步优选一个 b ≠ 0, 更优选每个 b ≠ 0。G 优选选自 Ch、Ch-R_b³、R_b³-Ch、R_b³-Ch-R_b³ 或 Ch(OM¹L_mOR²)_c。优选发色基团, Ch, 包含一个或多个选自芳环或异氰脲酸酯的基团, 优选包含一个或多个选自异氰脲酸酯的基团。优选的芳环发色基团是苯基、萘基、蒽基、和菲基。上述发色基团可以任选的通过用一个或多个取代基替代一个或多个发色基团上的氢原子来进行取代, 上述取代基选自 (C₁-C₆) 烷基、氰基、卤素、硝基和 SO₃-Y, 其中 Y = H、铵或碱金属离子。根据所期望的具体的 n 和 k 值来选择具体的发色基团。上述发色基团的选择在本领域技术人员的能力范围内。

[0022] 本发明的有机金属化合物可以通过本领域已知的各种方法制得, 例如通过下列通用反应式制备:

[0023]



[0024] 其中 R^2 、 R^4 、 M^1 、 L^1 和 G 与上文的化学式 (1) 中的定义相同。化学式 (1) 的化合物可以包含单一的金属种类或不同的金属种类的组合, 其中每一种具有类似的耐等离子蚀刻性能, 但是优选包含单一的金属种类。一般地, 上述的反应在 $\leq 200^\circ\text{C}$, 优选 $\leq 150^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0025] 多种有机溶剂可以适当地使用, 只要有机金属化合物可溶于选择的溶剂或溶剂混合物。上述溶剂包括, 但是不限于, 芳烃、醇、内酯、酯、二醇, 和二醇醚。可以使用有机溶剂的混合物。示例性的有机溶剂包括, 不限于, 甲苯、二甲苯、均三甲苯、2-甲基-1-丁醇、4-甲基-2-戊醇、甲基异丁基甲醇、 γ -丁内酯、乳酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯 (HBM)、丙二醇甲基醚乙酸酯、和丙二醇甲基醚。优选, 上述有机溶剂包含 $< 10,000\text{ppm}$ 的水, 更优选 $< 5000\text{ppm}$ 的水, 和进一步更优选 $\leq 500\text{ppm}$ 的水。优选上述有机溶剂不含游离的羧基或磺酸基。

[0026] 本发明的有机金属化合物组合物可以任选地包括一种或多种表面流平剂 (或表面活性剂)。虽然可以使用任何适合的表面活性剂, 但是上述表面活性剂一般是非离子型的。上述表面活性剂用于本发明的组合物的量是本领域技术人员所公知的, 一般是 0-5wt%, 基于组合物的总重量计。

[0027] 任选的, 本发明的有机金属化合物组合物可以进一步地包含一种或多种固化剂来帮助沉积的有机金属低聚物薄膜固化。典型的固化剂包括热致酸发生剂和光致酸发生剂。优选的固化剂是热致酸发生剂。上述固化剂和它们的应用是本领域技术人员所公知的, 并且通常可以从多种货源购买。优选本发明的组合物不含上述固化剂。

[0028] 本发明的组合物可能任选地包含不含金属的粘合剂聚合物, 也就是说上述粘合剂聚合物不是有机金属聚合物。术语“粘合剂聚合物”指起到将有机金属化合物粘接到基材上的作用的聚合物。表面活性剂不同于本文所使用的术语“粘合剂聚合物”。优选的粘合剂聚合物不含羟基, 例如在美国专利申请序列第 13/776, 496 号中所公开的粘合剂聚合物。典型的粘合剂聚合物是那些包含, 一个或多个下列物质作为聚合单元的聚合物: 羟基取代的乙烯基芳族化合物例如羟基苯乙烯; 和羟基 (C_2 - C_{10}) 烷基 (甲基) 丙烯酸酯, 例如丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯、2,3-二羟丙基丙烯酸酯、2,3-二羟丙基甲基丙烯酸酯、1-甲基-2-羟乙基丙烯酸酯、1-甲基-2-羟乙基丙烯酸酯、2-羟丁基丙烯酸酯和 2-羟丁基甲基丙烯酸酯。在一个技术方案中, 本发明的组合物不含粘合剂聚合物。

[0029] 本发明的有机金属组合物可以任选地包含具有 20 到 $40\text{erg}/\text{cm}^2$ 的表面能且包含选自羟基、保护的羟基、保护的羧基和它们的混合物的表面处理基团的表面处理剂。上述表面处理剂可以是聚合的或非聚合的, 并且优选是聚合的。聚合的表面处理剂可以直链的或支链的并且包含一种或多种一下基团: 包含一个或多个表面处理基团的侧基、包含一个或多个表面处理基团的端基、和包含一个或多个表面处理基团的聚合物骨架。虽然不希望被理论所局限, 但是相信表面处理剂在本发明的组合物沉积期间和 / 或在任何随后的除去溶剂步骤期间向形成的薄膜的表面迁移。我们相信表面处理剂的较低表面能帮助表面处理剂迁移到空气界面。本领域技术人员应该理解表面处理剂的上述迁移基本上发生在氧金属薄膜完全固化之前。固化的氧金属薄膜的形成基本上避免了表面处理剂的迁移。适合的表面处理剂是美国专利申请序列第 13/745, 753 号公开的那些。

[0030] 本发明的组合物中可以使用包含本发明的具有发色基团的有机金属化合物和一

种或多种不具有发色基团的有机金属化合物的混合物。本发明的组合物中还可以使用具有发色基团的有机金属化合物的混合物。一般通过组合一种或多种有机金属化合物与一种或多种有机溶剂和任何任选的组分制备包含具有发色基团的本发明的有机金属化合物的组合物。本发明的组合物中可以使用有机金属化合物的混合物。本领域技术人员应该理解溶剂中有机金属化合物的浓度可以在宽调节范围内变化而且通过旋涂方法沉积的任何薄膜的厚度取决于溶剂中低聚物的浓度。

[0031] 发现本发明的有机金属化合物组合物可用于在电子器件基材表面上沉积薄膜。然后充分固化该有机金属化合物薄膜从而上述薄膜不与随后施涂的有机层,例如附加的底部防反射涂层 (BARC) 或光刻胶层互混,同时仍然保留了足够的发色基团来提供所需的 n 和 k 值。上述固化薄膜是适合的防反射氧金属层,其还可以起到硬质掩模层的作用。

[0032] 可以通过任何合适的方法将本发明的组合物沉积在电子器件基材上,例如可以采用旋涂、槽模涂布、刮涂、淋涂、辊涂、喷涂、浸涂、等等。优选旋涂。在典型的旋涂法中,本发明的组合物施涂在基材上,上述基材以 500 到 4000rpm 的速度旋转 15-90 秒进行旋涂来获得所需的基材上的有机金属低聚物层。本领域技术人员应该理解通过改变旋转速度可以调整有机金属低聚物层的高度。

[0033] 多种电子器件基材可以用于本发明,例如:封装基材如多芯片组件;平板显示基材;集成电路基材;用于包括有机发光二极管 (OLED) 的发光二极管 (LED) 的基材;半导体晶片;多晶硅基材;等等。上述的基材一般由一种或多种下列物质组成:硅、多晶硅、二氧化硅、氮化硅、氧氮化硅、锗化硅、砷化镓、铝、蓝宝石、钨、钛、钛-钨、镍、铜,和金。适合的基材可以是晶片的形式,例如用于集成电路、光学传感器、平板显示器、集成光学电路、和 LED 的制造的那些。如本文中所使用的,术语“半导体晶片”意图包含“电子器件基材”、“半导体基材”、“半导体器件”、和包括单芯片晶片、多芯片晶片、用于各种水平互联的封装、或其它的需要焊接的组件的各种用于多级互连的封装。上述基材可以是任何适合的尺寸。虽然根据本发明具有更小和更大直径的晶片适合使用,但是优选的晶片基材直径是 200mm 到 300mm。如本文中所使用的,术语“半导体基材”包括任何具有一个或多个半导体层的基材或包括活性的或可操作的半器件部分的结构。术语“半导体基材”定义为任何包含半导体材料的结构,包括但不限于,单独的或在其上包含其他材料的组件的块状半导体材料例如半导体晶片和单独的或包含其他材料的组件的半导体材料层。半导体器件指其上已经或正在成批建造至少一个微电子器件的半导体基材。

[0034] 沉积在基材上之后,有机金属化合物层任选在较低的温度下烘烤来从有机金属化合物层除去任何溶剂及其他较易挥发的组分。一般在 $\leq 125^{\circ}\text{C}$ 、优选 60 到 125°C 、和更优选 90 到 115°C 的温度下烘烤基材。烘烤时间一般是 10 秒到 10 分钟、优选 30 秒到 5 分钟、和更优选 6 到 180 秒。当基材是晶片时,可以通过在加热板上加热晶片来进行上述烘烤步骤。

[0035] 紧接着烘烤步骤,在含氧的气氛,例如空气中,在足够提供包含有机发色基团的防反射氧金属薄膜的条件下固化有机金属化合物层。上述条件足以固化薄膜从而上述薄膜不与随后施涂的有机层,例如附加的底部防反射涂层或光刻胶层互混,同时在薄膜中仍然保留了足够的发色基团来提供所需的 n 和 k 值。尽管可以使用烘箱固化来获得同等的结果,优选在加热板型仪器上进行该固化步骤。一般地通过在 $\geq 150^{\circ}\text{C}$ 、和优选 150 到 400°C 的固化温度下加热有机金属低聚物来进行上述的固化。优选固化温度 $\geq 200^{\circ}\text{C}$,更优选 $\geq 250^{\circ}\text{C}$,

进一步更优选 250 到 350°C。本领域技术人员应该理解在更高的温度下有机金属化合物中的一些有机基团将被除去。可以通过选择适当的固化温度以使得在制得的氧金属薄膜中保留所需数量的发色基团来调整制得的氧金属层的 n 和 k 值。当在 $\geq 200^\circ\text{C}$ 的温度下固化本发明的有机金属化合物层时,制得的金属氧金属薄膜不会通过常用于防反射涂层和光刻胶领域的溶剂剥落(被除去)。如果在该步骤中在过高的温度,例如 $> 400^\circ\text{C}$ 的温度下固化本发明的有机金属化合物薄膜,有机发色基团可以基本上或全部从制得的氧金属薄膜中除去,从而降低如 BARC 的这些薄膜的值,制得的薄膜还不会被常用于图像化的光刻胶层显影的碱性或溶剂型显示剂剥落。固化时间可以是 10 秒到 10 分钟、优选 30 秒到 5 分钟、更优选 45 秒到 5 分钟、仍然更优选 45 到 180 秒。最终的固化温度的选择主要取决于所需的固化速率,固化温度越高,需要的固化时间越短。为了热分解足够量的有机金属化合物进行该固化步骤从而得到不与随后施加的有机层,例如光刻胶或附加的底部防反射涂层(BARC)互混的氧金属薄膜,同时提供所需的 n 和 k 值。

[0036] 如果以不允许溶剂的快速挥发和固化副产物破坏薄膜的质量的方法实施固化步骤,可以不需要最初的烘烤步骤。例如,以较低的温度开始然后逐渐升温至 250 到 400°C 的梯度烘烤可以获得可接受的结果。在一些情况下可以优选使用两阶段固化方法,其中第一阶段是低于 250°C 的较低的烘烤温度,第二阶段是优选 250 到 350°C 的较高的烘烤温度。两阶段固化方法促进了之前存在的基材表面形貌的均匀充填和平面化,例如充填沟和通孔。

[0037] 本发明的有机金属化合物可以在空气或惰性气体,例如氮气中固化。虽然不希望被理论所局限,相信通过涂层中含有的和/或在沉积(浇铸)和固化过程期间从大气中吸收的湿气可以促进有机金属化合物转变为金属氧化物。

[0038] 包含有机发色基团的防反射氧金属薄膜可以适当地用作 BARC。例如,光刻胶可以通过例如旋涂沉积在固化的氧金属薄膜的表面上。很多种光刻胶适合使用,例如用于 193nm 光刻技术的那些、例如可从陶氏电子材料公司(Dow Electronic Materials)获得以 Epic™ 品牌销售的那些。适合的光刻胶可以是正性显影抗蚀剂或负性显影抗蚀剂。在含有机发色基团的防反射氧金属层上涂覆光刻胶层,然后利用图案化的光化辐射来对光刻胶层进行图像化(曝光),并且然后利用适当的显影剂来对曝光的光刻胶层进行显影以提供图案化的光刻胶层。接下来通过适当的本领域公知的蚀刻技术,例如通过等离子腐蚀将上述图案从光刻胶层转移到下面的含有机发色基团的防反射氧金属层和基材上。在蚀刻之后,利用传统方法除去光刻胶层和氧金属层。然后根据传统方法处理电子器件基材。

[0039] 选择化学式(1)中的发色基团以便在制得的含发色基团的氧金属防反射膜中提供所需的 n 和 k 值。任选地,可以例如通过任何适合的如上所述的方法将有机 BARC 层沉积在含有机发色基团的氧金属薄膜的表面上然后可以将光刻胶沉积在 BARC 层上,并如上所述进行处理。示例的 BARC 包括可从布鲁尔科学公司(Brewer Science)的 ARC™ 品牌下获得的那些和可从 AR™ 品牌下获得的那些,例如 AR™ 137 防反射剂,可从陶氏电子材料(Dow Electronic Materials)(马尔堡,马萨诸塞州)获得。

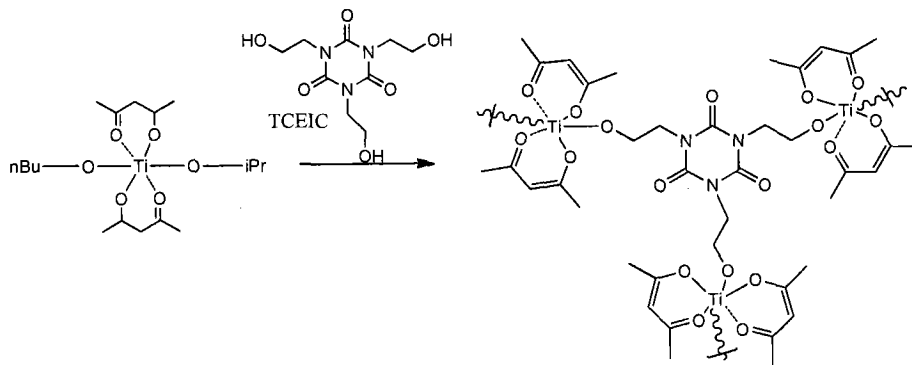
[0040] 固化的氧金属层的表面能一般较高,一般具有 $\leq 50^\circ$, 例如 35 到 45° 的水接触角,其中在固化的氧金属层中,基本上所有(也就是说,至少 95wt%)的有机金属化合物已经分解以致形成金属氧化物含量非常高的薄膜。由于表面能经常难以测量,一般使用替代的测量,如水接触角。水接触角的测定是公知的,所用的优选方法使用了 Kruss100 型液滴

形状分析仪、使用了去离子(“DI”)水和 $2.5 \mu\text{L}$ 的液滴尺寸。由于它们的有机物含量,本发明的含有机发色基团的氧金属薄膜一般具有 $\geq 55^\circ$ 的水接触角,例如 55 到 70° 。上述的水接触角与随后施加的有机层,例如光刻胶,的水接触角类似,后者一般具有 60 到 70° 的静态水接触角。也就是说,本发明的含有机发色基团的氧金属薄膜的表面能与随后施加的有机层如光刻胶的表面能相匹配。在本发明的含有机发色基团的氧金属薄膜的表面能过高的情况下,可以用合适的表面处理剂处理上述薄膜的表面来降低表面能(提高水接触角)以便使上述表面与随后施加的有机层更加匹配。在美国专利申请序列第 13/745,752 号中描述了上述处理。在上述处理之后,含有机发色基团的防反射氧金属薄膜表面具有基本上与随后施加的有机层相匹配的表面能,也就是说,已处理的氧金属层的表面能应该与随后施加的有机层的表面能相差在 20% 之内,优选相差在 10% 之内。

[0041] **实施例 1** 如下所述制备包含发色基团的有机金属低聚物。将 $\text{Ti}(\text{OR})_2(\text{acac})_2$ (R = 正丁基或异丙基, Tyzor AA-105, 购自杜邦公司 (DuPont)) 和 0.33 当量的三(2-羟乙基)异氰脲酸酯 (TCEIC) 加入到装有 Dean-Stark 分水器的烧瓶中。在 120 – 130°C 下加热该混合物, 搅拌 1–2 天然后收集馏出物。然后冷却该混合物并在庚烷 (500mL) 中猝灭。沉淀的固体真空干燥得到 13g 所需产物, 聚合物 A, 如下面的反应式 1 所示。

[0042] 反应式 1 :

[0043]



聚合物-A

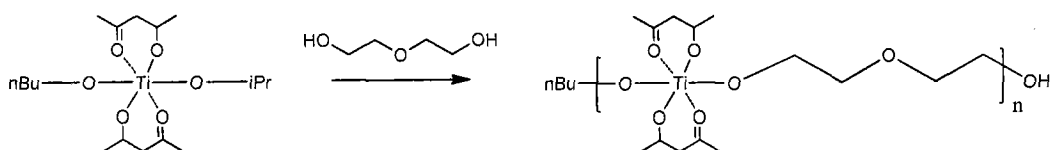
[0044] **实施例 2** 除了使用双(乙酰丙酮)-双(正丁氧基)锆(或 $\text{Zr}(\text{acac})_2(\text{OBu})_2$) 与 0.33 当量的 TCEIC 反应外, 重复实施例 1 的方法得到聚合物 B。

[0045] **实施例 3** 除了使用双(乙酰丙酮)-双(正丁氧基)铪(或 $\text{Hf}(\text{acac})_2(\text{OBu})_2$) 与 0.33 当量的 TCEIC 反应外, 重复实施例 1 的方法得到聚合物 C。

[0046] **对比实施例 4** 除了 TCEIC 替换为大约 1 当量的二甘醇之外, 重复实施例 1 的方法得到对比聚合物 1, 如反应式 2 中所示。

[0047] 反应式 2 :

[0048]



[0049] **实施例 5** 在 2-甲基-1-丁醇和 γ -丁内酯的混合物 ($95/5$ 的重量比) 中各自独立

地配制 3.5wt% 的固体含量的聚合物 A 和对比聚合物, 然后用 0.2 μm 的聚四氟乙烯 (PTFE) 注射过滤器过滤。以 1500rpm 的转速将获得的溶液涂敷在具有 ARTM 26 防反射剂 (购自陶氏电子材料公司) 的层的硅晶片上然后在 280 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 60 秒。接下来, 将商品化的光刻胶 (193nm 或者 248nm 抗蚀剂, 购自陶氏电子材料公司) 层旋涂在聚合物 A 和对比聚合物的表面上。利用 VUV-VASE (J. A. Woolam 有限公司) 测量获得的聚合物膜的 n/k 值, 和利用 KLA-Tencor 公司的 ProlithTM 软件计算基材在表 1 中表示的条件下的反射率。

[0050] 表 1

[0051]

薄膜层叠体	抗蚀剂	FT=95nm
	所评估的聚合物	FT=0~100nm, 变化的 n/k
	AR TM 26 底层	FT=80nm, n(193)=1.695, k(193)=0.628
	Si	
光照	在 1.35NA、偶极-35Y、o/i = 0.98/0.86、X-偏振下的 ArF 浸渍曝光 39nm 1:1 L/S、二元掩模	

[0052] 表 2 总结了 n/k 值和最低的反射率。通过加入 TCEIC, n 值从 1.69 增加到 1.85, 最低反射率从 3.3% 减少到 2.1%。

[0053] 表 2

[0054]

	193 nm 的光刻胶			248 nm 的光刻胶	
	n	k	R% (FT)	n	k
聚合物 A	1.846	0.536	4.6% (19 nm)	1.849	0.271
对比聚合物	1.695	0.502	5.0% (36 nm)	1.913	0.606

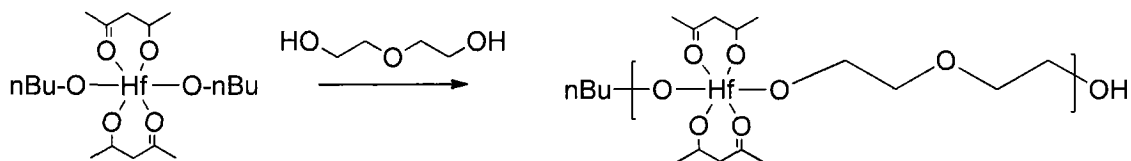
[0055] **实施例 6** 5L 的三颈烧瓶装备回流冷凝器、机械搅拌器和入口转接器。将 400g 的 $\text{Hf}(\text{OBU})_4$ (0.85mol) 和 2.3L 的无水四氢呋喃 (THF) 加入该反应器中, 然后利用机械搅拌器强力搅拌该混合物。将 700mL 无水 THF 和戊烷 -2,4- 二酮 (170g, 1.7mol) 的溶液在 6 小时内通过 Scilog 泵加入到该搅拌的混合物中。在室温下搅拌该反应混合物过夜。然后在真空下浓缩该反应混合物至干燥。加入 800mL 的无水乙酸乙酯, 在室温下强力搅拌该混合物几个小时。用精细玻璃漏斗过滤该溶液来除去任何不溶物质。在真空下从滤液中除去溶剂, 获得苍白色固体 ($\text{Hf}(\text{acac})_2(\text{OBU})_2$) (288.5g, 65% 的产率), 不需要进一步提纯就可使用。

[0056] **对比实施例 7** 2L 的三颈烧瓶装备回流冷凝器、机械搅拌器和热电偶。将实施例 6 得到的 $\text{Hf}(\text{acac})_2(\text{OBU})_2$ (288.5g, 0.55mol) 的无水乙酸乙酯 (1.3L) 溶液和乙二醇 (55.5g, 0.52mol) 加入到该烧瓶中, 该反应混合物在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下回流 16-18 小时。接下来, 将该溶液冷却至 25 $^{\circ}\text{C}$ 然后用精细玻璃料过滤除去任何沉淀的固体 (94g)。在浓缩该滤液, 然后伴随着搅拌过夜加入到 10 倍体积的庚烷中猝灭。收集固体, 用庚烷洗涤三次 (3 \times 1L)。在高真空

下干燥白色粉末 2 小时, 制得 135g 白色聚合物, 对比聚合物 2, 如反应式 3 所示。

[0057] 反应式 3

[0058]

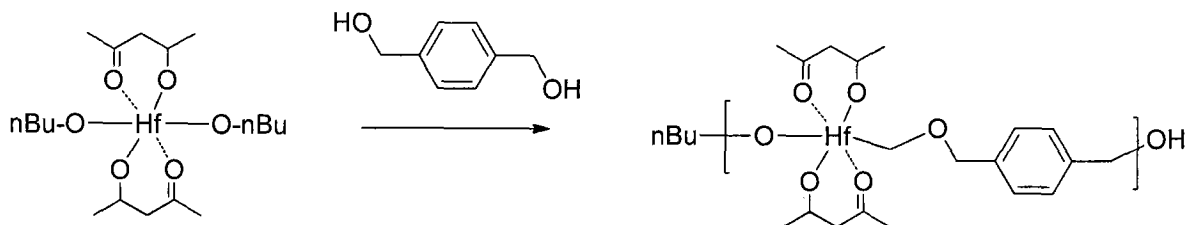


对比聚合物 2

[0059] 实施例 8将 50g 的 $\text{Hf}(\text{O}i\text{Bu})_4$ (0.106mol) 和 150mL 的无水 THF 在 N_2 保护气氛下加入装备了机械搅拌器、冷凝器、进口封堵器、进气口的 500mL 三颈烧瓶中。通过 Scilog 泵在 6 小时内加入戊烷-2,4-二酮 (2 当量) 和 50mL 的无水 THF 的溶液, 搅拌该反应混合物过夜。在减压下除去 THF, 用 400mL 的无水乙酸乙酯粉化得到的白色固体 2-3 小时至溶解所有固体。然后将反应混合物转入 500mL 三颈烧瓶中和加入 1,4-羟甲基苯。加热该反应混合物至回流同时除去 100mL 乙酸乙酯, 保持回流 18 小时。然后将反应混合物冷却至室温然后浓缩至 100-150mL, 然后加入到 10 倍体积的庚烷中猝灭以生成高流动性的固体, 其凝结成胶状固体。允许其在庚烷中静置同时操作胶状物质。胶状物质最后变为高流动性的, 将其搅拌过夜。收集该固体, 用庚烷洗涤, 然后在 40°C 下真空干燥过夜制得 41g 产物, 聚合物 D, 如反应式 4 所示。

[0060] 反应式 4 :

[0061]



聚合物 D

[0062] 实施例 9除了使用聚合物 D、对比聚合物 2、和聚合物 D 以及对比聚合物 2 的 1 : 1 的共混物外, 重复实施例 5 的方法。

[0063] 表 3 中给出了数据, 其清楚显示聚合物 D 本身, 和其与对比聚合物 2 的组合, 提供了降低的反射率。

[0064] 表 3

[0065]

	193 nm			248 nm	
	n	k	R% (FT)	n	k
对比聚合物 2	1.912	0.074	1.46% (17 nm)	1.689	0.014
聚合物 D	1.819	0.469	3.41% (24 nm)	1.795	0.127
对比聚合物 2 和 聚合物 D 的混合 物	1.862	0.298	0.48% (24 nm)	1.771	0.089