

發明專利說明書

中文說明書替換頁(102年8月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：096134930

G03F 7/09 (2006.01)

※ 申請日期：96.9.19

※IPC 分類：C09D 125/04 (2006.01)

G03F 1/26 (2006.01)

G09D 133/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G09D 2/12 (2006.01)

抗反射塗料組合物

G09D 5/32 (2006.01)

ANTIREFLECTIVE COATING COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商AZ電子材料IP股份有限公司

AZ ELECTRONIC MATERIALS IP (JAPAN) KK

代表人：(中文/英文)

淺輪 文子

ASAWA AYAKO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都文京區本駒込2-28-8

BUNKYO GREEN COURT CENTER, 2-28-8, HONKOMAGOME,

BUNKYO-KU, TOKYO 113-021, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：（共 7 人）

姓 名：（中文/英文）

1. 金羽圭
KIM, WOOKYU
2. 吳恒鵬
WU, HENGPENG
3. 大衛 雅達拉
ABDALLAH, DAVID
4. 馬克 尼瑟
NEISSER, MARK
5. 盧炳宏
LU, PINGHUNG
6. 張汝志
ZHANG, RUZHI
7. M 達利爾 拉曼
RAHMAN, M. DALIL

國 籍：（中文/英文）

- | | |
|------------|-------------------|
| 1. 韓國 | REPUBLIC OF KOREA |
| 2. 中華人民共和國 | P.R.C. |
| 3. 美國 | U.S.A. |
| 4. 美國 | U.S.A. |
| 5. 美國 | U.S.A. |
| 6. 中華人民共和國 | P.R.C. |
| 7. 美國 | U.S.A. |

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年10月18日；11/550,459

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

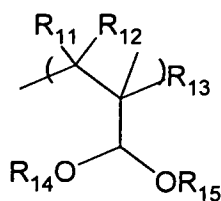
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種抗反射塗料組合物，其包含(i)一種熱酸產生劑；(ii)一種可交聯的聚合物，包含至少一個芳香族基團；及(iii)一種聚合交聯劑，包含至少一種結構單元(6)：

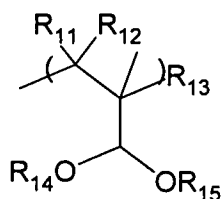


(6)

其中 R₁₁ 至 R₁₃ 係獨立選自 H、(C₁-C₆) 烷基和芳香族基團，R₁₄ 和 R₁₅ 獨立為 (C₁-C₁₀) 烷基。本發明亦關於一種使本發明抗反射塗料組合物成像之方法。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to an antireflective coating composition comprising, (i) a thermal acid generator; (ii) a crosslinkable polymer comprising at least one aromatic group; and, (iii) a polymeric crosslinker comprising at least one unit of structure (6),



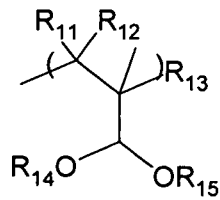
(6)

where R₁₁ to R₁₃ is independently selected from H, (C₁- C₆) alkyl and aromatic group, R₁₄ and R₁₅ are independently (C₁-C₁₀) alkyl. The invention also relates to a process for imaging the antireflective coating composition of the present invention.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(6)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種吸光抗反射塗料組合物，其包含一種可交聯的聚合物、一種聚合物交聯劑和一種熱酸產生劑，以及一種使用該抗反射塗料組合物形成圖像之方法。該方法特別適用於使用深紫外線(uv)區域輻射使光阻成像。

【先前技術】

光阻組合物係用於製造微型電子元件的微影蝕刻(microlithography)方法中，如用於電腦芯片(chips)和積體電路的製造中。通常，在這些方法中，首先將光阻組合物薄膜的薄塗層塗於基材，如用於製造積體電路的矽晶圓上。然後經塗布的基材進行烘烤以蒸發光阻組合物中的任何溶劑，且使塗層固著在基材上。接著，塗在基材上的光阻進行輻射成像曝光。

這種輻射曝光會使塗布表面之暴露區產生化學轉變。可見光、紫外線(UV)、電子束和X射線輻射能是現今微影蝕刻方法中常用的輻射類型。在成像曝光後，塗布基材以顯影劑溶液處理，以溶解並除去輻射曝光區的光阻(正光阻)或未曝光區的光阻(負光阻)。

當正操作光阻以成像方式輻射曝光時，暴露於輻射的區域之光阻組合物變為較溶於顯影劑溶液，而未暴露於輻射的區域之光阻組合物維持相當不溶於顯影劑溶液。因此，暴露的正操作光阻以顯影劑處理可去除塗層的暴露區，在光阻塗層上形成一個正像。暴露出所欲下面基材表面的部

分。

當負操作光阻以成像方式輻射曝光時，暴露於輻射的區域之光阻組合物變為不溶於顯影劑溶液，而未暴露於輻射的區域之光阻組合物維持相當溶於顯影劑溶液。因此，未曝光之負操作光阻以顯影劑處理可去除塗層的未曝光區，在光阻塗層上形成一個負像。暴露出所欲下面基材表面的部分。

光阻解析度定義為：光阻組合物在曝光和顯影後可以高度圖像邊緣敏銳度從光罩轉移到基材上的最小要素。在現今很多領先的邊緣製造應用中，需要光阻解析度小於100 nm。此外，幾乎總是希望顯影之光阻的側壁輪廓相對於基材幾乎垂直，光阻的圖像無殘留物，有很好的聚焦深度，及光阻具有良好的長期和短期穩定性。具有好的微影蝕刻(lithographic)性質對光阻很重要。光阻塗層的顯影區和未顯影區之間的限界把遮罩(mask)圖像正確轉移到基材上。這個對於推向微型化以減少裝置上臨界尺寸變得更重要。

半導體裝置的微型化趨勢導致使用對更小波長輻射敏感的新穎光阻，亦導致使用複雜的多層次系統，如抗反射塗料，以克服這種與微型化有關的困難。

對小於約300 nm短波長敏感的光阻常被用於需要亞半微米(subhalfmicron)幾何學之處。特佳為於200 nm以下光阻如193 nm和157 nm呈敏感的深紫外線光阻，該光阻包含非芳香族聚合物，一種光致酸產生劑(photoacid generator)，選

擇性一種溶解抑制劑，和溶劑。

高吸光性抗反射塗料用於光微影蝕刻術(photolithography)中為一種可減少高反射基材的回反射輻射所產生問題之有用方法。將底抗反射塗料施加於基材上，然後一層光阻施加於抗反射塗料的上面。將光阻成像曝光和顯影。然後暴露區的抗反射塗料典型使用各種蝕刻氣體乾蝕刻，因此光阻的圖像被轉移到基材上。在光阻不能提供充分乾蝕刻抗性之情況，具有高蝕刻抗性之光阻之底層或抗反射塗層較佳，且一種方法為可以化學方法蒸發具有高碳含量的沉積層。已知碳對於用於蝕刻抗反射塗層下層的氣體有高蝕刻抗性。然而，碳沉積通常需要一種使用昂貴真空設備的蒸氣沉積技術，因此該方法並不是很理想。一種可併入盡可能高碳含量於這些底層之有機旋轉可鑄性抗反射塗料為較佳之選擇。包含一種聚合物和一種含有高含量碳之交聯劑之抗反射塗料則很理想。此外，含有最少量的氧、氮、鹵素及其他非碳成分的抗反射塗料組合物是很理想的，且具有芳香族部分如苯基者則極為理想。

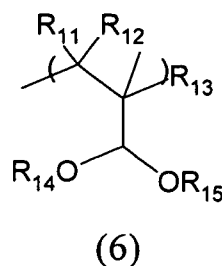
本發明提供一種用於光阻之新穎的有機旋轉可鑄性抗反射塗料組合物，該組合物包含一種吸光性可交聯聚合物和一種在酸存在下可與該可交聯聚合物交聯之聚合交聯劑。這種新穎的抗反射塗料可旋轉鑄於基材上。本發明抗反射組合物提供底層或抗反射塗層高含量碳，因此有高度的抗蝕刻性，也就是對於基材呈低蝕刻率。這種抗反射塗料亦用作蝕刻基材之硬遮罩，該硬遮罩可防止蝕刻氣體蝕刻基

材。US 2001/0034427和US 7,033,729揭示用於高蝕刻率的抗反射塗料組合物。

本發明也提供一種使用該新穎的抗反射塗料組合物以形成圖像的方法。這種新穎的組合物適用於光阻光阻直接塗在該新穎抗反射塗料組合物上或與中間層一起塗覆之光阻成像，亦適用於基材蝕刻。該新穎組合物能將良好圖像從光阻轉移到基材上，亦有很好的吸光特性以防止光阻反射刻痕和行寬改變或駐波於光阻中。此外，抗反射塗層和該塗層上塗覆的薄膜之間實質上沒有混合存在。抗反射塗料亦具有良好溶液穩定性，且形成具有良好塗層品質之薄膜，後者對於微影蝕刻特別有利。

【發明內容】

本發明係關於一種抗反射塗料組合物，該組合物包含：
(i)一種熱酸產生劑，(ii)一種可交聯的聚合物，包含至少一個具有一經取代或未經取代的苯基之單元，及(iii)一種聚合交聯劑，包含至少一種結構單元(6)，

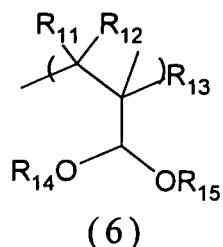


其中 R_{11} 至 R_{13} 獨立地選自H， (C_1-C_6) 烷基和芳香族基團， R_{14} 和 R_{15} 獨立為 (C_1-C_{10}) 烷基。本發明也關於一種使塗布在本發明抗反射塗料組合物上的光阻薄膜成像之方法。

本發明也關於一種抗反射塗料組合物，該組合物包含：

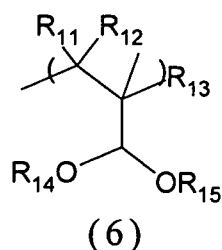
(i) 一種熱酸產生劑，(ii) 一種可交聯的聚合物，包含至少一個具有一經取代或未經取代的不含氮的芳香族基團之單元，及

(iii) 一種聚合交聯劑，包含至少一種結構單元(6)，



其中 R_{11} 至 R_{13} 獨立地選自 H， (C_1-C_6) 烷基和芳香族基團，且 R_{14} 和 R_{15} 獨立為 (C_1-C_{10}) 烷基。本發明也關於一種使塗布在本發明抗反射塗料組合物上的光阻薄膜成像之方法。

本發明也關於一種抗反射塗料組合物，該組合物包含：
 (i) 一種熱酸產生劑，(ii) 一種可交聯的聚合物，包含至少一個選自一經取代或未經取代之萘基和一雜環基之群的單元，及 (iii) 一種聚合交聯劑，包含至少一種結構單元(6)，



其中 R_{11} 至 R_{13} 獨立地選自 H， (C_1-C_6) 烷基和芳香族基團，且 R_{14} 和 R_{15} 獨立為 (C_1-C_{10}) 烷基。本發明也關於一種使塗布在本發明抗反射塗料組合物上的光阻薄膜成像之方法。

【實施方式】

本發明係關於一種用於形成光阻之底層抗反射塗層的新穎抗反射塗料組合物，該組合物包含一種熱酸產生劑，一

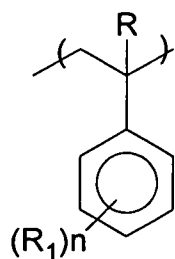
種可交聯的聚合物，和一種能與該可交聯的聚合物交聯的聚合交聯劑。本發明也關於一種使塗布在該新穎抗反射塗料組合物上的光阻成像之方法，且提供很好的微影蝕刻結果。該抗反射塗料組合物可用於以深紫外線輻射成像光阻。

可交聯的聚合物包含一個吸光部分，該部分能吸收用於光阻曝光的輻射線，如芳香族部分，和一可交聯基團或可交聯位置。該可交聯基團可選自在酸存在下可與該聚合交聯劑交聯者，如羥基、羥甲基和其他官能基團。該可交聯的聚合物可包括一吸光發色團和一在酸存在下可與該聚合交聯劑交聯的可交聯基團或位置。這個吸光發色團典型地為一能吸收用於使塗布在抗反射塗層上的光阻曝光的輻射的芳香族部分。被該聚合物吸收的輻射範圍通常在300 nm以下，一般為248 nm，193 nm和157 nm。單環芳香族，如經取代或未經取代的苯基，較佳用於吸收193 nm和更低波長的輻射。芳香族部分可舉例為，但不限於，經取代或未經取代的苯基，經取代或未經取代的萘基，經取代或未經取代的蒽基，和經取代或未經取代的單環雜芳香族化合物。在一個具體實施例中，包含芳香族基團之單元不含氮。在一個具體實施例中，經取代或未經取代的苯基部分係較佳的。在另一個具體實施例中，不含氮的可交聯聚合物是較佳的。在另一個具體實施例中，不含氮且包含經取代或未經取代的芳香族部分的可交聯聚合物是較佳的。在另一個具體實施例中，因為塗料的蝕刻率應越低越好，所

以不含氮且包含苯基部分的可交聯聚合物較佳。在可交聯聚合物的另一個具體實施例中，該聚合物包含至少一個選自經取代或未經取代的萘基及一雜環基的群的單元。

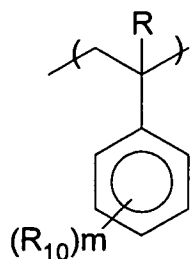
包含一經取代或未經取代的苯基的可交聯聚合物可為一種苯乙烯單元或一種芳香族丙烯酸酯單元。

在一個具體實施例中，抗反射組合物包含一種可交聯的聚合物，該聚合物可為均聚物或含有一種結構單元(1)的共聚物。在一個具體實施例中，本發明之可交聯聚合物包含至少一個結構(1)單元，其中R係選自H及C₁-C₆烷基，R₁獨立選自H、羥基、C₁-C₆烷基、C₁-C₆伸烷基羥基、C₁-C₆酯及C₁-C₆羧酸，且n=1-5。

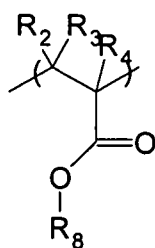


(1)

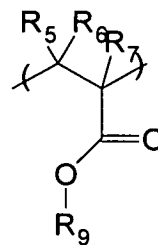
該聚合物可另含有其他共聚單體單元。共聚單體單元之實例為例如結構(2)、(3)、(4)之單元或其混合物。



(2)



(3)

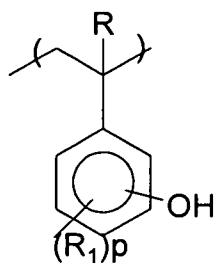


(4)

其中R選自H及C₁-C₆烷基；R₂至R₇獨立選自H，C₁-C₆烷基

和 C_1-C_6 伸烷基羥基； R_8 為非芳香族基團，如脂族基； R_9 含有一個芳香族部分； R_{10} 獨立地選自 H 及 (C_1-C_6) 烷基；且 $m=1-5$ 。 R_8 可為一個未經取代或經取代的脂族基，該脂族基為線性的伸烷基、分支的伸烷基、環脂族伸烷基(如原冰片基(norbornyl)、金剛烷基、羥基金剛烷基或其他經取代的金剛烷基)，羥基伸烷基等。 R_9 可為一個未經取代或經取代的單芳香族部分，如未經取代或經取代的苯基，未經取代或經取代的羥基苯基，未經取代或經取代的伸烷基苯基等。 R_9 也可為不含氮之蔥基部份、萘基部分或雜環基部分。 R 與 R_{10} 可為氫。其他類型之共聚單體單元亦可併入可交聯的聚合物中，如環狀酐，例如馬來酸酐。

在可交聯聚合物之一個具體實施例中，可交聯的聚合物包含至少一種結構單元(5)，



(5)

其中 R 係選自 H 及 C_1-C_6 烷基，且 R_1 獨立選自 H、羥基、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 伸烷基羥基、 C_1-C_6 酯和 C_1-C_6 羧酸，且 $p=1-4$ 。含有苯乙烯單元的羥基苯乙烯(共)聚合物為可交聯聚合物之一個具體實施例，其中苯乙烯單元可從結構(5)和結構(2)衍生。該聚合物可為一含有羥基苯乙烯(結構5)和結構(2)的共聚物。該共聚物可為4-羥基苯乙烯和苯乙烯。

包含至少一個結構(1)單元和(甲基)丙烯酸酯和/或酯之羧基苯乙烯(共)聚合物為可交聯聚合物的另一個具體實施例。在另一個具體實施例中，可交聯的聚合物含有結構(5)單元和結構(3)的(甲基)丙烯酸酯，該等結構如前述定義。使用非芳香族丙烯酸酯共聚單體可根據曝光來調整吸收消光係數(k)。使用標準聚合技術可合成這些可交聯的聚合物。

可交聯聚合物的一個具體實施例是丙烯酸酯型聚合物，該聚合物包含至少一個從芳香族(甲基)丙烯酸酯衍生的單元；例如該聚合物包含至少一個結構(4)單元。在結構(4)之一個具體實施例中，R₉含有一個苯酚基團，其可與聚合交聯劑交聯。該聚合物可為均聚物，或者該聚合物可含有其他共聚單體，如結構(3)的其他丙烯酸酯單體單元。在R₉之另一個具體實施例中，R₉可為一選自無氮的蔥基、萘基或者雜環基團的芳香族基團。其他共聚單體，如先前定義的結構(3)的共聚單體，可併入該聚合物中。

在可交聯的聚合物中，聚合物可為均聚物，或共聚物中共聚單體之範圍可由約5至約95莫耳%。

在上面的定義和本說明書中，除非另加說明，否則所用術語如下說明。

烷基指具有合適碳原子數和價數的線性或分支的烷基。烷基通常是脂肪族，可以是環狀或非環狀(即非環系的)。合適的非環狀基團可為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基或第三丁基、線性或分支的戊基、己基、庚

基、辛基、癸基、十二基、十四基和十六基。除非另加說明，否則烷基指的是1-10個碳原子部分。環狀烷基可為單環或多環。單環烷基之適合實例包括經取代的環戊基、環己基和環庚基。取代基可為任何本文中所述的非環狀烷基。合適的二環烷基包括經取代的二環[2.2.1]庚烷、二環[2.2.2]辛烷、二環[3.2.1]辛烷、二環[3.2.2]壬烷和二環[3.3.2]癸烷等。三環烷基之實例包括三環[5.4.0.0.^{2,9}]十一烷、三環[4.2.1.2.^{7,9}]十一烷、三環[5.3.2.0.^{4,9}]十二烷和三環[5.2.1.0.^{2,6}]癸烷。如本文中所述，環烷基可具有任何非環狀烷基取代基。多環烷基之實例為未經取代或經取代的原冰片基和金剛烷基。

伸烷基是指由上述任何烷基衍生的二價烷基。當述及伸烷基時，其包括在伸烷基主碳鏈上被(C₁-C₆)烷基取代的伸烷基鏈。伸烷基亦可包括一個或多個炔基或烯基在伸烷基部分中，其中炔基指的是三鍵而烯基指的是雙鍵。基本上伸烷基係以二價烴基作為主幹。因此，一個二價的非環狀基團可為亞甲基、1,1-或1,2-伸乙基、1,1-、1,2-或1,3伸丙基、2,5-二甲基-2,5-己烯、2,5-二甲基-2,5-己-3-炔等。相似地，二價環烷基可為1,2-或1,3-伸環戊基、1,2-、1,3-或1,4-伸環己基等。二價的三環烷基可為上述提到的任何三環烷基，如金鋼烷基。伸環烷基可經如羥基、烷氧基等基團取代。多環之伸烷基之實例為未經取代或經取代的原冰片基和金剛烷基。

芳基或芳香族基團含有6-24個碳原子，包括苯基、甲苯

及類似物、二甲苯基、萘基、蒽基、聯苯、雙-苯基、三-苯基及類似物。這些芳基可經任何合適的取代基如上述提及之烷基、烷氧基、醯基或芳基進一步取代。相似地，適合之多價芳基如需要可用於在本發明中。二價芳基之代表實例包括伸苯基、伸二甲苯基、伸萘基、伸聯苯基、蒽、芘(pyrenes)及類似物。

烷氧基指具有1-10個碳原子的直鏈或分支的烷氧基，包括例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、4-甲基己氧基、2-丙基庚氧基、和2-乙基辛氧基。

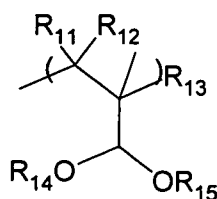
芳烷基指的是具有取代基的芳基。取代基可為如烷基、烷氧基、醯基等。具有7-24個碳原子的單價芳烷基之實例包括苯甲基、苯乙基、二苯甲基、1,1-或1,2-二苯乙基、1,1-、1,2-、2,2-或1,3-二苯丙基及類似物。具有理想價數的如本文所述之經取代的芳烷基的適合組合可用作多價芳烷基。

術語(甲基)丙烯酸酯指的是甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯，相似地，(甲基)丙烯酸指的是甲基丙烯酸或丙烯酸。

此外，如本文中所用，術語"經取代"包括有機化合物之所有可允許的取代基。廣泛的講，可允許的取代基包括有機化合物之非環狀和環狀、分支的和未分支的、碳環的和雜環的、芳香族的和非芳香族的取代基。取代基的實例包括例如上述者。對於適合的有機化合物，可允許的取代基

可為一個或多個，相同的或不同的。為本發明之目的，雜原子，如氮，可具有氫取代基和/或上述有機化合物之任何可允許的取代基，其滿足雜原子之價數。除非另加說明，否則本發明不欲以任何方式被這些有機化合物之可允許的取代基限制。

本發明抗反射組合物包含一種可交聯的聚合物，一種熱酸產生劑和一種聚合交聯劑。該聚合交聯劑在酸存在下可與可交聯的聚合物交聯。加熱熟化本發明新穎組合物的薄膜可導致薄膜不溶於塗布於抗反射薄膜上的光阻的溶劑中。較佳該聚合交聯劑具有最少量的雜原子，如氧、氮和硫，和最大量的碳。本發明的聚合交聯劑包含至少一個結構單元(6)，



(6)

其中 R₁₁ 至 R₁₃ 獨立選自 H，(C₁-C₆) 烷基和芳香族基團，R₁₄ 和 R₁₅ 獨立為 (C₁-C₁₀) 烷基。在結構(6)單元之一個具體實施例中，R₁₄ 和 R₁₅ 為甲基，R₁₁ 至 R₁₃ 為氫，或 R₁₁ 至 R₁₃ 可為氫或甲基，R₁₄ 和 R₁₅ 可為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基及第三丁基。在結構(6)單元的另一個具體實施例中，R₁₁ 至 R₁₃ 獨立為氫或 (C₁-C₆) 烷基，R₁₄ 和 R₁₅ 獨立為 (C₁-C₁₀) 烷基。在結構(6)單元的另一個具體實施例中，R₁₁ 至 R₁₃ 獨立選自氫及芳香族基團(如苯基，萘基和蔥基)，R₁₄ 和 R₁₅

獨立為(C₁-C₁₀)烷基。可使用結構(6)單元的不同類型的混合物。交聯聚合物可另外含有其他共聚單體單元，如苯乙烯或(甲基)丙烯酸酯。用於形成共聚單體單元的單體之實例為苯乙烯。共聚單體單元之範圍可為聚合物之10至90莫耳%。聚合交聯劑較單體交聯化合物為佳，因為在薄膜的任何加熱過程期間，揮發性成分從薄膜中喪失及產生殘餘物的可能性較低。此外，聚合交聯劑含有最少量雜原子和大量碳原子。在交聯聚合物之一個具體實施例中，交聯聚合物不含氮。

在熟化後抗反射組合物的碳含量大於75重量%，較好大於80重量%，更好大於85重量%。由選擇碳含量盡可能高的聚合物來提高碳含量，例如苯乙烯單元較羥基苯乙烯單元具更高的碳含量。雜原子可降低薄膜的碳含量。

通常聚合交聯劑可由聚合一種醛((甲基)丙烯醛和/或芳族醛或任何其他類似醛)，然後將得到的聚合物和一種(C₁-C₁₀)烷基醇反應而製得。(C₁-C₁₀)烷基醇之實例包括甲醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、癸醇和他們的異構體。聚合反應可在溶劑中、在一種聚合引發劑如偶氮二異丁腈(AIBN)存在下、在溫度60-70°C下進行1-24小時。然後聚合物在適合溶劑存在下和醇或酸在室溫至約70°C之範圍的溫度下反應20-30小時。聚合物分離並純化。典型的溶劑可為四氫呋喃、環己酮、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、二氧六環、甲基乙基酮、苯、甲苯、二甲苯和他們的混合物。

本發明的聚合物使用傳統的技术聚合，獲得聚合物具有重量平均分子量從約1,000至約500,000，較佳從約2,000至約50,000，更佳從約3,000至約30,000。

本發明的熱酸產生劑可在加熱下產生強酸。本發明中所用的熱酸產生劑(TAG)可為任何在加熱下能產生酸者，其可和本發明之可交聯的聚合物反應，特佳為一種強酸，如磺酸。該熱酸產生劑較佳在90°C，更佳在高於120°C，甚至更佳在高於150°C下活化。亦可使用熱化溫度範圍由約200°C至300°C。熱化充分長時間以硬化薄膜，通常30秒到10分鐘。熱酸產生劑之實例為不含金屬的碘鎘鹽和銻鹽。熱酸產生劑之實例為硝基苄基甲苯磺酸酯類，如2-硝基苄基甲苯磺酸酯、2,4-二硝基苄基甲苯磺酸酯、2,6-二硝基苄基甲苯磺酸酯、4-硝基苄基甲苯磺酸酯；苯磺酸酯類，如2-三氟甲基-6-硝基苄基4-氯苯磺酸酯、2-三氟甲基-6-硝基苄基4-硝基苯基磺酸酯；苯酚磺酸酯類，如4-甲氧基苯磺酸苯酯；有機酸的烷基銨鹽類，如10-樟腦磺酸的三乙銨鹽。碘鎘鹽類之實例可為氟磺酸碘鎘鹽、三(氟磺醯基)甲基化碘鎘鹽、二(氟磺醯基)甲基化碘鎘鹽、二(氟磺醯基)醯亞胺碘鎘鹽、季銨氟磺酸碘鎘鹽、季銨三(氟磺醯基)甲基化碘鎘鹽和季銨二(氟磺醯基)醯亞胺碘鎘鹽。各種芳香族(萸、萘或苯的衍生物)磺酸胺鹽可用作TAG，包含美國專利3,474,054, 4,200,729, 4,251,665 和 5,187,019中揭示者。較佳TAG在溫度170-220°C之間具有非常低的揮發性。TAGs之實例為King Industries以Nacure和CDX名稱銷售

者。該 TAGs 為 Nacure 5225 和 CDX-2168E，其為一種在丙二醇甲醚中活性 25-30% 的十二烷基苯磺酸胺鹽，可得自 King Industries, Norwalk, Conn. 06852, USA。

本發明的抗反射塗料組合物含有 1 重量% 至約 15 重量% 的可交聯聚合物，和較佳 4 重量% 至約 10 重量% 的總固體。該組合物也含有 1 重量% 至約 15 重量% 的聚合交聯劑，和較佳 4 重量% 至約 10 重量% 的總固體。熱酸產生劑可以在抗反射塗料組合物總固體的約 0.1 至約 10 重量% 範圍內併入，較佳由 0.3 至 5 重量%，更佳由 0.5 至 2.5 重量%。

抗反射塗料薄膜厚度範圍可在約 10 nm 至約 300 nm 之間。

抗反射塗料組合物的固體成份與可溶解該抗反射塗料之固體成份的一種溶劑或溶劑混合物混合。適合該抗反射塗料組合物的溶劑可包括例如二醇醚衍生物，如乙基賽路蘇 (cellosolve)、甲基賽路蘇、丙二醇一甲醚、二乙二醇一甲醚、二乙二醇一乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇正丙基醚或二乙二醇二甲醚；二醇醚酯衍生物，如乙基溶纖劑乙酸酯、甲基溶纖劑乙酸酯、或丙二醇一甲醚乙酸酯；羧酸酯，如乙酸乙酯、乙酸正丁酯和乙酸戊酯；二元酸的羧酸酯，如二乙氧酸酯 (diethyloxylate) 和二乙基丙二酸酯；二醇之二羧酸酯，如乙二醇二乙酸酯和丙二醇二乙酸酯；羧基羧酸酯，如乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙醇酸乙酯和 3-羥基丙酸乙酯；酮酯，如丙酮酸甲酯或丙酮酸乙酯；烷氧基羧酸酯，如 3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、2-羥基-

2-甲氧基丙酸乙酯，或乙氧基丙酸甲酯；酮衍生物，如甲基乙基酮、乙醯基丙酮、環戊酮、環己酮或2-庚酮；酮醚衍生物，如二丙酮醇甲醚；酮醇衍生物，如丙酮醇(acetol)或二丙酮醇；內酯，如丁內酯；醯胺衍生物，如二甲基乙醯胺或二甲基甲醯胺；茴香醚，和上述的混合物。

新穎的組合物可另含有一種光致酸產生劑，例如，但不限於，鎘鹽、磺酸鹽化合物、硝基苄基酯、三嗪等。較佳的光致酸產生劑為羥基醯亞胺(hydroxyimides)的鎘鹽和磺酸酯，特別為二苄基碘鎘鹽、三苄基銻鹽、二烷基碘鎘鹽、三烷基銻鹽和其混合物。

抗反射塗料組合物包含可交聯及聚合的交聯劑、本發明之酸產生劑和一種適合的溶劑或溶劑混合物。也可加入其他成分來提高塗料的性能，例如單體染料、低級醇、交聯劑、表面均染劑(leveling agents)、黏著促進劑、消泡劑等。其他聚合物可加入本發明抗反射塗料組合物中，該其他聚合物可用於調節吸收消光係數(k)至較低值，如不吸收曝光輻射的聚合物，例如聚金剛烷基甲基丙烯酸酯。該其他聚合物可以1重量%至50重量%範圍內之量加入。

因抗反射薄膜塗布於基材上並進一步進行乾蝕刻，所以可以想像薄膜要有足夠低含量的金屬離子和足夠純度，以免半導體裝置的性質受到不利影響。可使用例如聚合物溶液通過離子交換管柱，過濾，和萃取方法之處理，以降低金屬離子的濃度和減少顆粒。

使用橢圓偏光法(ellipsometry)測量新穎組合物的吸收參

數(k)範圍在約0.05至約1.0之間，較佳在約0.15至約0.8之間。抗反射塗料之折射率(n)也得到優化，範圍可在1.3至約1.9之間，較佳在1.5至約1.8之間。n和k值可使用橢圓偏光儀計算出來，如J. A. Woollam WVASE VU-302™橢圓偏光儀。k和n最佳範圍的精確值根據應用類型來定。

使用熟練此技術的人周知之技術，如浸塗，旋塗或噴塗，將抗反射塗料組合物塗布在基材上。抗反射塗料的薄膜厚度範圍在約10 nm至約300 nm之間。該塗層在加熱板上或對流爐中加熱足夠長的時間以去除任何殘留溶劑及誘發交聯，因此使抗反射塗料不溶，阻止抗反射塗料和光阻間的混合。較佳的溫度範圍在約90至約350°C之間。此新穎塗層能塗布於其他抗反射塗層或底層如含矽者的下面或上面。矽可以一般稱為矽氧烷的形式存在於聚合物中。可用作聚合物主幹之矽氧烷和矽倍半氧烷聚合物已知且揭示於美國專利申請案序號11/425,813和11/425,817，他們可能具有上述可增加折射率之功能，吸收功能，及交聯功能。因此，矽氧烷和矽倍半氧烷聚合物可能具有提高折射率的側基部分，如前述者，前述含有發色基團之部份，或這些組合。用於提高折射率的部分可為基於硫者，如上述含有硫化物或碲者。矽氧烷聚合單元之實例可為包含至少一個由式 $((A)_jR_{11}SiO_{(3-j)/2})$ 單體衍生的重複單元，其中 R_{11} 係選自上述具有高折射率的部分；A為形成上述重複單元中任一者之單體之一未反應之官能基；且j係在 $0 \leq j \leq 1$ 範圍內。矽氧烷聚合物亦可以結構 $(R^1SiO_{3/2})_a(R^2SiO_{3/2})_b$

$(R^3SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d(R^4R^5SiO)_e$ 描述，其中 R^1 為含有一交聯基團的部分， R^2 為含有一發色團的部分， R^3 、 R^4 和 / 或 R^5 獨立選自上述具有高折射率的部分和煙部分， $0 < a < 1$ ； $0 < b < 1$ ， $0 \leq c < 1$ ； $0 \leq d < 1$ ；和 $a + b + c + d = 1$ 。這些聚合物類型的其他變體也可使用。在一個具體實施例中，本發明的抗反射塗料被塗布在含矽之抗反射塗層下，光阻塗布在該含矽之抗反射塗層上。

然後光阻薄膜塗布在最上層抗反射塗層的上部，並烘烤以實質上去除光阻溶劑。在塗覆步驟後可利用此技藝中已知的方法施加邊緣汨珠 (bead) 去除劑以清潔基材的邊緣。

上面形成抗反射塗層的基材可為半導體工業中普遍使用的任一種。適合的基材包括，但不限於，矽、塗布金屬表面的矽基材、塗銅的矽晶圓、銅、鋁、聚合樹脂、二氧化矽、金屬、摻雜的二氧化矽、氮化矽、鈽、多晶矽、陶瓷、鋁/銅混合物、砷化鎵和其他 III/V 族化合物。基材可包含任何數目由上述材料組成之層。

只要光阻中的光活性化合物和抗反射塗料在成像方法所用的曝光波長下吸光，正和負光阻可為半導體工業中所用類型的任一種。所用的光阻對波長低於 300 nm 呈敏感。對 248 nm、193 nm、157 nm 和遠紫外線敏感的光阻和用於奈米壓印 (nano imprinting) 中的光阻和類似材料係有用的。

迄今為止，有三種主要的深紫外線 (uv) 曝光技術，這些技術已使微型化顯著進步，彼等使用在 248 nm、193 nm 和 157 nm 發射輻射的雷射。用於 248 nm 的光阻通常基於經取

代的聚羥基苯乙烯和它的共聚體/鎊鹽，如 US 4,491,628 和 US 5,350,660 中所述者。另一方面，曝光在 200 nm 下的光阻需要非芳香族聚合物，因為芳香族聚合物在此波長下不透明。US 5,843,624 和 US 6,866,984 揭示可用於 193 nm 曝光的光阻。通常，含有脂環烴的聚合物被用於曝光在 200 nm 下的光阻。脂環烴被加入聚合物中有很多原因，主要因為他們有較高的碳氫比，能提高抗蝕刻性，而且他們在低波長下透明且有相當高的玻璃轉化溫度。US 5,843,624 揭示用於光阻的聚合物可由馬來酸酐和不飽和環狀單體的自由基聚合得到。可使用任何已知類型的 193 nm 光阻，如 US 6,447,980 和 US 6,723,488 中所述者，納入本文中作為參考。

對 157 nm 敏感且基於含有氟醇側基的氟化聚合物的光阻的兩個基本種類已知在該波長基本上透明。一類 157 nm 氟醇光阻係衍生自含有如氟化原冰片烯基團之聚合物，並與其他透明的單體如四氟乙烯 (US 6,790,587 和 US 6,849,377) 使用金屬催化或自由基聚合作用均聚和共聚。通常，這些材料有較高的吸光性，但由於具有高含量的脂環族而有很好的電漿蝕刻抗性。最近，一類 157 nm 氟醇聚合物被提及，其中聚合物主幹係衍生自一種不對稱二烯如 1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羥基-1,6-庚二烯之環聚合作用 (Shun-ichi Kodama et al *Advances in Resist Technology and Processing XIX*, Proceedings of SPIE Vol. 4690 p76 2002; US 6,818,258) 或一種氟二烯與一種烯的共聚作用 (WO

01/98834-A1)。這些材料在157 nm有滿意的吸收，但因為相較於氟-原冰片烯聚合物，他們的脂環族含量較低，所以具有較低電漿蝕刻抗性。這兩類聚合物通常可能摻合在一起，以在第一種聚合物類型的高蝕刻抗性和第二種聚合物類型在157 nm的高透明度之間達到平衡。

在塗布方法後，光阻曝光成像。曝光可使用典型曝光設備進行。然後曝光之光阻在含水顯影劑中顯影以去除經處理的光阻。顯影劑較佳為包含例如四甲基氫氧化銨之鹼水溶液。顯影劑可另含表面活性劑。一個選擇性加熱步驟可加入方法中，在顯影之前及在曝光之後。

光阻的塗布和成像方法為熟悉此技藝人士所周知，且針對所用特殊類型之光阻優化。然後有圖案的基材可在一個適合蝕刻箱中用一種蝕刻氣體或氣體混合物乾蝕刻，以去除抗反射薄膜的曝光部分，剩餘之光阻用作蝕刻遮罩。在此技藝中已知多種氣體用於蝕刻有機抗反射塗料，如包括 CF_4 、 CF_4/O_2 、 CF_4/CHF_3 、 O_2 或 Cl_2/O_2 者。

上述提到的文獻為各種目的全部納入本文中作為參考。下面特定的實例將提供製造及使用本發明組合物的方法的詳細說明。但這些實例決非用於限制或限定本發明的範疇，不應認為所提供的條件、參數或數值是實施本發明必須專門使用的。

實例

下列實例中抗反射塗料的折射率(n)和吸收值(k)是使用J. A. Woollam VASE302橢圓偏光儀測量。

聚合物的分子量係使用凝膠滲透色譜儀測量。

實例

合成實例 1

將 160 g 丙烯醛，500 g 四氫呋喃 (THF) 和 3.2 g 偶氮二異丁腈 (AIBN) 裝入一個具有攪拌器和冷凝器的適合燒瓶中。在氮氣沖洗 1 小時後，反應混合物在 65°C 攪拌 23 小時。在反應混合物冷卻至室溫後，混合物倒入醚中。以過濾分離得到之固體物。然後，固體物在反應燒瓶中溶於 500 g 甲醇中。在加入 1 g 草酸後，反應混合物在 65°C 攪拌 20 小時。在冷卻至室溫後，反應溶液在攪拌下倒入水中。所獲得之白色聚合物以過濾分離，並在真空烘箱中乾燥過夜。該聚合物的質子 NMR 結果為：¹H NMR (ppm): 1.0-2.0 (3H), 3.2- 3.4 (6H), 和 4.2-4.6 (1H)。

調配實例 2

將 1.5 g 苯乙烯 / 4-羥基苯乙烯共聚體 (可購於 DuPont Corporation, Corpus Christi Technical Center, 1901, Clarkwood Road, Corpus Christi, TX 78469) 和 0.5 g 實例 1 中所述的聚合物 (PDMP) 溶解在丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 和丙二醇單甲醚 (PGME) (70/30 PGMEA/PGME) 的混合物中，以達到 10.0 重量% 之總固體。其中加入 40 mg 熱酸產生劑十二基苯磺酸 (DBSA)。混合物混合到物質完全溶解為止。以 0.2 μm 膜過濾器過濾該均質溶液。過濾的溶液以 1200 rpm 旋塗在 8 吋晶圓上。該塗覆片在熱板上於 225°C 烘烤 90 秒。然後，使用 J. A. Woollam Co. Inc. 製造的

VASE橢圓偏光儀測量n和k值。用於193 nm輻射之含矽薄膜之光學常數n和k分別為1.66和0.86。

微影蝕刻實例2

將上述調配實例2的溶液旋塗在裸矽晶圓上，在250°C烘烤90秒熟化。調整旋轉速度以使烘烤過程後薄膜厚度達到250 nm。將一種購於AZ Electronic Materials USA Corp.之抗反射塗料溶液，AZ® EXP ArF-S10A，旋塗在調配實例2的硬化薄膜上。在250°C硬烤90秒以熟化該抗反射塗料。將一種亦購於AZ Electronic Materials USA Corp.的193 nm正操作光阻調配物，AZ® AX2110P，旋塗到薄膜堆疊上，且在100°C軟烤60秒，使薄膜厚190 nm。然後光阻以具有6%半色調移相遮罩的Nikon 306D掃描器(數值孔徑0.85和偶極照明)曝光。曝光後，晶圓在110°C進行曝光後烤步驟60秒。然後成像的光阻用2.38重量%的四甲基氫氧化銨水溶液顯影30秒。然後用掃描電子顯微鏡觀察線條和空間模式。光阻顯示極好的低至75 nm的解析度(1:1間距(pitch))，無殘渣和光阻殘留物。

合成實例3

將乙醯氧基苯乙烯(16.22 g, 0.5 mole)放入500 mL燒瓶中，加入3-羥基金剛烷基甲基丙烯酸酯(HAdMA)(23.63 g, 0.5 mole)、1.20 g AIBN和119 g THF，並在通氮氣下於69°C加熱7小時。在反應後，聚合物從酸化去離子(DI)水(1.5升，~0.1% HCl)中分離，用該DI水洗數次，在真空烘箱中乾燥。將聚合物(39 g)溶解在甲醇中(20%固體)，加入0.5 g

濃 HCl，回流 4 小時。聚合物從 DI 水 (1.5 升) 中分離，經 DI 水洗數次，在真空下乾燥。產量為 33 g，重量平均分子量為 14,127，多分散性為 1.62，熱玻璃轉化溫度 T_g 為 169°C 。使用橢圓偏光儀測量折射率 (n) 和吸收 (k)，分別獲得 1.63 和 0.42 之值。

合成實例 4

將乙醯氧基苯乙烯 (16.22 g, 0.5 mole) 放入 500 mL 燒瓶中，加入金剛烷基甲基丙烯酸酯 (AdMA) (22.03 g, 0.5 mole)、1.50 g AIBN 和 119g THF，在氮下於 69°C 加熱 7 小時。反應後，加入 120 g 甲醇，1g HCl (37%) 亦加入，並回流 4 小時。聚合物從 DI 水中分離，經 DI 水洗數次，在真空烘箱中乾燥。聚合物產量為 30 g， $M_w=9923$ ，多分散性為 1.82， T_g 為 182°C 。

使用橢圓偏光儀測量折射率 (n) 和吸收 (k)，分別獲得 1.56 和 0.46 之值。

實例 5

將 1.5 g 實例 2 中所述的聚合物和 0.5 g 實例 1 中所述的 PDMP 溶解在乳酸乙酯 (EL) 和丙二醇單甲醚 (PGME) (90/10 EL/PGME) 的混合物中，達到 10.0 重量% 之總固體。在其中加入 40 mg 熱酸產生劑 DBSA。混合物混合直到所有物質溶解為止。以 $0.2\ \mu\text{m}$ 過濾膜過濾該均質溶液。過濾溶液以 1200 rpm 旋塗在 8 吋矽晶圓上。該塗覆片在熱板上於 225°C 烘烤 90 秒。然後使用 J. A. Woollam Co. Inc. 製造的 VASE 橢圓偏光儀測量 n 和 k 值。含矽的薄膜用於 193 nm 輻射之光學

常數 n 和 k 分別為 1.632 和 0.348。

實例 7

將購於 DuPont Corporation 的 0.47 g 苯乙烯/4-羥基苯乙烯共聚體，0.47 g TG-6072，一種經取代的聚丙烯酸聚合物 (購自 Mitsubishi Rayon Co., LTD. 6-41 Konan 1-Chome, Minato-Ku, 東京, 108-8506, 日本) 和 0.31 g 實例 1 中所述的 PDMP 溶解在丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 和丙二醇單甲醚 (PGME) (70/30 PGMEA/PGME) 的混合物中，達到 10.0 重量% 之總固體。在其中加入 40 mg 熱酸產生劑 DBSA。使該等物質混合直到溶液完全溶解為止。經 0.2 μm 過濾膜過濾該均質溶液。過濾溶液以 1200 rpm 旋塗在 8 吋矽晶圓上。該塗覆片在熱板上於 250°C 烘烤 90 秒。然後使用 J. A. Woollam Co. Inc. 製造的 VASE 橢圓偏光儀測量 n 和 k 值。該薄膜用於 193 nm 輻射之光學常數 n 和 k 分別為 1.87 和 0.22。

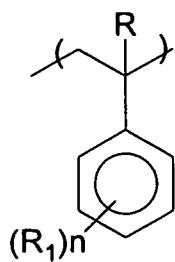
十、申請專利範圍：

1. 一種抗反射塗料組合物，其包含：

(i) 一種熱酸產生劑；

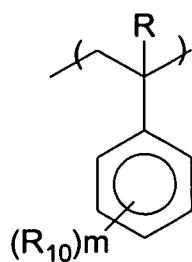
(ii) 一種可交聯的共聚物，包含至少一個結構單元

(1)及至少一個結構單元(2)且進一步其中該可交聯的聚合物不含丙烯酸酯基團，且其中結構單元(1)及(2)為



(1)

其中R選自H和C₁-C₆烷基，且R₁係獨立地選自H、羥基、C₁-C₆烷基、C₁-C₆伸烷基羥基、C₁-C₆酯和C₁-C₆羧酸，且n=1-5；且

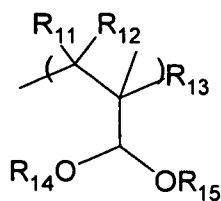


(2)

其中R和R₁₀係獨立地選自H和(C₁-C₆)烷基，且m=1-5；

和

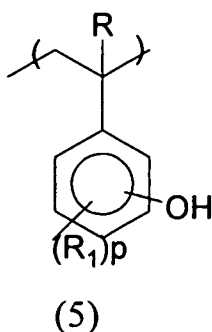
(iii) 一種聚合交聯劑，包含至少一個結構單元(6)，



(6)

其中 R_{11} 至 R_{13} 係獨立地選自 H、 (C_1-C_6) 烷基和芳香族基團，且 R_{14} 和 R_{15} 獨立為 (C_1-C_{10}) 烷基。

2. 如請求項 1 之組合物，其中該結構單元 (1) 進一步由結構 (5) 界定：



其中 R 係選自 H 和 C_1-C_6 烷基， R_1 係獨立地選自 H、羥基、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 伸烷基羥基、 C_1-C_6 酯和 C_1-C_6 羧酸，且 $p=1-4$ 。

3. 如請求項 1 之組合物，其中 R_{14} 和 R_{15} 為甲基。
4. 如請求項 1 之組合物，其中該聚合交聯劑進一步含有一苯乙烯系或(甲基)丙烯酸酯單元。
5. 如請求項 1 之組合物，其中該熱酸產生劑係選自碘鎘鹽、甲苯磺酸酯、苯磺酸鹽的衍生物和萘磺酸鹽的衍生物。
6. 如請求項 1 之組合物，其中在熟化後該組合物之碳含量大於 75 重量%。
7. 一種光阻成像之方法，其包含以下步驟：
- a) 以如請求項 1 之抗反射塗料組合物在基材上形成一抗反射塗層；
 - b) 在該抗反射塗層上形成一光阻塗層；
 - c) 以曝光裝置將光阻成像曝光；及

d) 用水性鹼顯影劑將該塗層顯影。

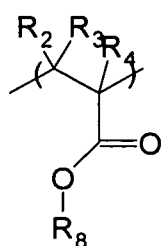
8. 如請求項7之方法，其中該成像曝光之輻射係選自 248 nm、193 nm 和 157 nm。

9. 如請求項7之方法，其中該顯影劑為四甲基氫氧化銨的水溶液。

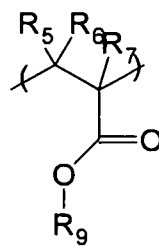
10. 一種抗反射塗料組合物，其包含：

(i) 一種熱酸產生劑；

(ii) 一種可交聯的丙烯酸酯聚合物，包含結構(3)和結構(4)之單元：



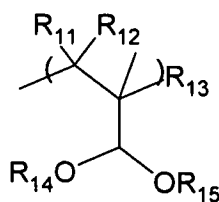
(3)



(4)

其中 R_2 至 R_7 係獨立地選自 H、 C_1 - C_6 烷基及 C_1 - C_6 伸烷基羥基， R_8 為非芳香族基，且 R_9 包含一選自經取代的苯基及未經取代的苯基之芳香族部分基團；及

(iii) 一種聚合交聯劑，包含至少一個結構單元(6)：



(6)

其中 R_{11} 至 R_{13} 係獨立地選自 H、(C_1 - C_6) 烷基和芳香族基團，且 R_{14} 和 R_{15} 獨立為 (C_1 - C_{10}) 烷基。