

申請日期	89. 5. 15
案 號	89104411
類 別	G03C 1/492, C08F 7/04, 8/32

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	供193NM微影術用之羥基-胺基熱固化的底塗層
	英 文	HYDROXY-AMINO THERMALLY CURED UNDERCOAT FOR 193 NM LITHOGRAPHY
二、發明 人	姓 名	(1)派屈克·佛斯特 (2)西德尼 G. 史拉特 (3)湯瑪斯·史坦豪斯勒 (4)安德魯 J. 布拉凱尼 (5)約翰 J. 比亞佛
	國 籍	(1)(2)(4)(5)美 國(3)奧地利
	住、居所	(1)美國羅德島普羅維登斯市北巷街48號 (2)美國羅德島康伯蘭市柚木大道20號 (3)美國康乃狄克州柯里維爾市杏仁柳木灣365號公寓4 (4)美國麻州西康市河岸巷30號 (5)美國羅德島普羅維登斯市雷新頓街207號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·亞契專業化學公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州諾渥克·莫理特501號
	代 表 人 姓 名	莎拉 A. 歐康諾

裝

訂

線

A6

B6

本案已向：

有關微生物已寄存於： _____，寄存日期： _____，寄存號碼： _____

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

發明領域

本發明係有關用於製備半導體之深UV微影術，且更特別係有關化學放大雙層光阻物系統之底塗層。

發明背景

積體電路之製備係依賴光微影方法之使用以於微電子裝置上界定活性元件及相互連接之結構。至最近，光之g-線(436nm)及I-線(365nm)被用於微影術應用之主體。但是，為達成更小尺寸之解析度，半導體製備中之用於微影術之光之波長已被降至256nm及193nm之深UV區域。使用UV波長之問題係於較高波長使用之光阻物係太具吸收性及不具敏感性。因此，為利用深UV光線波長，具有低光學吸收性及促進之敏感性之新穎之光阻物料係必需的。

化學放大之光阻物料最近經由使用對酸不安定之聚合物而被發展以便符合上述標準。其於增加解析度顯示重大之允諾。但是，化學放大型光阻系統具有許多缺點。一種問題係駐波效應，其係於照射其間單色深UV光自反射基材之表面反射時產生。於光阻物中形成駐波降低解析度且造成線寬度之變化。例如，於正光阻物之駐波具有於光阻物/基材界面形成渣滓(其會降低光阻物之解析度)之趨勢。

此外，化學放大型光阻物之輪廓及解析度會因基材之毒化而改變。特別地，此效應於基材具有氮化物層時產生。相信氮化物膜之N-H鍵使氮化物/光阻物之界面之酸失去活性。對於正光阻物，此形成不可溶之區域，及光阻物產生浮渣或於光阻物/基材界面產生渣滓。

再者，微影術之表比例需使化學放大型光阻物為薄(例如，約0.5um)以印刷亞0.18um之特徵。此必然需使光阻物具有優異之電漿蝕刻阻性，如此，光阻物之顯像特徵可被向下轉移於下層基材內。但是，為減少化學放大型光阻物之吸收，芳族基(諸如，於線型酚醛樹脂中者)需被移除，其必然會減少蝕刻阻性。

於化學放大型膜被施用前使用置於基材上之底層或底塗覆膜可降低上述問題。底塗覆物吸收大部份之深UV光，使駐波效應變弱。此外，底塗覆物避免光阻物/基材界面之酸催化劑之失去活性。再者，底塗覆層可含有一些芳族基，以提供蝕刻阻性。

於典型雙層光阻物方法中，底塗覆物層被施用於基材上。然後，化學放大型光阻物被施用於底塗覆層，照射於深UV光且使其顯影以於化學放大型光阻物上塗覆物內形成顯像。然後，雙層光阻物系統被置於氧電漿蝕刻環境，以使底塗覆物於其間化學放大型光阻物已藉由顯影移除之區域內蝕刻之。雙層系統中之化學放大型光阻物典型上含有矽，且因此能抵抗氧電漿蝕刻作用。於底層被蝕刻後，光阻物系統可被用於其後之加工處理，諸如，非氧電漿蝕刻化學，其移除底層基材。

即使底塗覆物減弱駐波及基材之毒化，其具有其它問題。首先，一些底塗覆層係溶於化學放大型光阻物溶劑組份。若上層及下塗覆層間具有相互混合，上光阻物層之解析度及敏感性會受不利之影響。

此外，若化學放大型光阻物底塗覆層間之反射指數具有大的差異，光會自底塗覆層反射而於光阻物內造成駐波效應。因此，二層間之反射指數需相符合以使反射效應達最小。

底塗覆層之另一問題係其有時因芳族基之併入而太具吸收性。一些半導體製備之深UV照射工具使用相同波長之光照射光阻物及使照射光罩排列對準光阻物下之層。若底塗覆層太具吸收性，對準所需之反射光係太弱而不能被使用。但是，若底塗覆層係吸收不足時，駐波會產生。規劃者需平衡此等相互競爭之目的。

此外，一些底塗覆物對於電漿化學具有非常差之電漿蝕刻抗性。底塗覆物之蝕刻抗性需與線型酚醛樹脂之蝕刻速率相比擬以便呈適業上可實施。

再者，一些底塗覆層需UV照射以便於輻射敏感之上塗覆層被施用前形成交聯。UV交聯底塗覆層之問題係其需長的照射時間以形成足夠之交聯。長的照射時間嚴重限制通量及增加生產積體電路之成本。UV工具亦未提供均勻照射，如此，底塗覆層之一些區域可比底塗覆層之其它區域被交聯更多。此外，UV交聯照射工具係非常昂貴，且不被包含於大部份之光阻物塗覆工具內，其係因費用及空間之限制。

一些底塗覆層係藉由加熱交聯之。但是，此等底塗覆層之問題係其於上層被施用前需高固化溫度及長的固化時間。為使其為商業上有用，底塗覆層需於低於250°C之溫度

及少於180秒之時間固化之。於固化後，底塗覆物需具有高玻璃轉移溫度以抵抗其後之高溫處理。

因此，本發明之目的係提供一種可熱固化之聚合物組成物，其可用於深UV微影術之底塗覆層。本發明之另一目的係提供一種底塗覆層，其於低於約250°C之溫度及少於約3分鐘之時間固化之。本發明之另一目的係提供一種底塗覆層，其係不溶於上光阻物之溶劑系統，使反射效應達最小，及具有可與線型酚醛樹脂相比擬之蝕刻速率。

本發明之其它及進一步之目的、優點及特徵依如下所述而變得更明顯。

發明綜述

本發明係有關一種可熱固化之聚合物組成物，其包含含有羥基之聚合物、胺基交聯劑及熱酸產生劑。可熱固化之聚合物組成物可溶於溶劑內且作為深UV微影術內之底塗覆層。

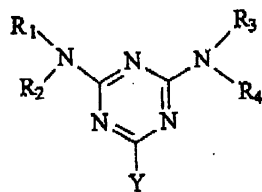
此外，本發明亦係有關光微影術塗覆基材，其包含基材、位於基材上之熱固化底塗覆組成物於熱固化底塗覆組成物上之對輻射敏感之光阻物上塗覆物。再者，本發明進一步係有關一種使用光微影術塗覆基材於防護結構之方法。

詳細描述及實施例

本發明係有關可熱固化之聚合物組成物，其可被用於形成深UV微影術之底塗覆層。可熱固化之聚合物組成物包含含有羥基之聚合物、胺基交聯劑及熱酸產生劑。當組成

物被加熱時，熱酸產生劑使多官能性胺基交聯劑質子化，形成非常強之親電子基。此基與含羥基之聚合物上之羥基反應，形成固化之交聯聚合物基材。

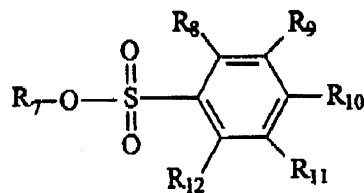
任何適當之胺基交聯劑可被用於本發明申請案，諸如，羥甲基化及/或羥甲基化及醚化之蜜胺、羥甲基化及/或羥甲基化及醚化之胍胺等。較佳之胺基交聯劑具有下述通式：



其中，Y係NR₅R₆或被取代或未被取代之芳基或烷基；且R₁至R₆係個別氫或化學式-CH₂OH-或-CH₂OR₁₇之基，其中R₁₇係約1至8個碳之烷基。

適當之蜜胺交聯劑之例子係甲氧基烷基蜜胺，諸如，六甲氧基甲基蜜胺、三甲氧基甲基蜜胺、六甲氧基甲基蜜胺、四甲氧基甲基蜜胺、六甲氧基丙基蜜胺、五甲氧基丙基蜜胺等。較佳之蜜胺交聯劑係六甲氧基甲基蜜胺。

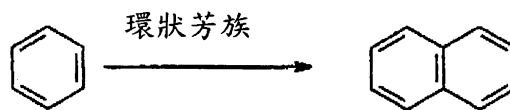
本發明之熱酸產生劑具有下述通式：



其中R₇係取代或未被取代之烷基、環烷基或芳基，其

中取代基係鹵素、烷氧基、芳基、硝基或胺基；且 R_8 至 R_{12} 係個別選自氫、線性或分枝之 C_1 至 C_4 之烷基、烷氧基、胺基、烷胺基、芳基、烯基、鹵素、鹽氧基、環烷基或環狀之環烷基、芳族或雜環。更佳者，熱酸產生劑係環己基對-甲苯磺酸酯、蓋基對-甲苯磺酸酯及環己基 2,4,6-三異丙基苯磺酸酯。

環狀(annulated)係指環烷基、芳族環或雜環係被連接至熱酸產生劑之苯環上，諸如，如下所示之環狀之芳族環：



較佳之熱酸產生劑係環己基對-甲苯磺酸酯、蓋基對-甲苯磺酸酯、冰片基對-甲苯磺酸酯、環己基三異丙基苯磺酸酯、環己基 4-甲氧基苯磺酸酯。

上述之熱酸產生劑不應被認為係光酸產生劑。熱酸產生劑對 UV 光之任何敏感性需為非常差，且其實際上不能被用於光微影術作為光酸產生劑。

可熱固化之聚合物組成物亦包含含羥基之聚合物。任何適當之含羥基之聚合物可被使用，諸如，包含環己醇、羥基苯乙烯、羥基烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、羥基環烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、芳烷基醇、烯丙基醇等之單體單元之聚合物。本發明亦考量共聚物、三元聚合物及前述命名之聚合物等。此外，含有線型酚醛樹脂之聚

合物亦可被使用。

較佳者，包含環己醇、羥基苯乙烯、羥基烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、芳烷基醇及羥基環烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之單體單元之聚合物具有約9000至38,000之數平均分子量，更佳係14,000至30,000，且更佳係約18,000至22,000。

此外，可熱固化之聚合物組成物亦可進一步包含丙烯酸或甲基丙烯酸之環脂族酯之單體單元。丙烯酸或甲基丙烯酸之環脂族酯之單體單元之適當例子係環己基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、4-第三丁基環己基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及異冰片基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、金剛烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、二環戊烯基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、2-(二環戊烯基氧)乙基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等。較佳之丙烯酸或甲基丙烯酸之環脂族酯單體單元係異冰片基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

再者，含羥基之聚合物可進一步包含芳族單體單元，較佳係苯乙烯或聯苯之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

適當之羥基烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體單元之例子係羥基甲基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、2-羥基乙基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、3-羥基丙基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、4-羥基丁基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、5-羥基戊基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及6-羥基己基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等。較佳者，羥基烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體單元包含一級羥基，即使二級及三

級之醇基或一級及二級或一級、二級及三級之醇基之混合物可被使用。二級醇之適當例子係2-羥基-2-甲基乙基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、3-羥基-3-甲丙基之丙烯酸酯、4-羥基-4-甲基丁基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、5-羥基-5-甲基丙基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等。較佳之羥基烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯係2-羥基乙基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

芳烷基醇單體單元之適當例子係苯甲基醇、4-甲基-苯甲基醇、4-乙基苯甲基醇、枯基醇、 α -甲基苯甲基醇、2-苯基-1-乙醇、3-苯基-1-丙醇及1-萘基甲醇。

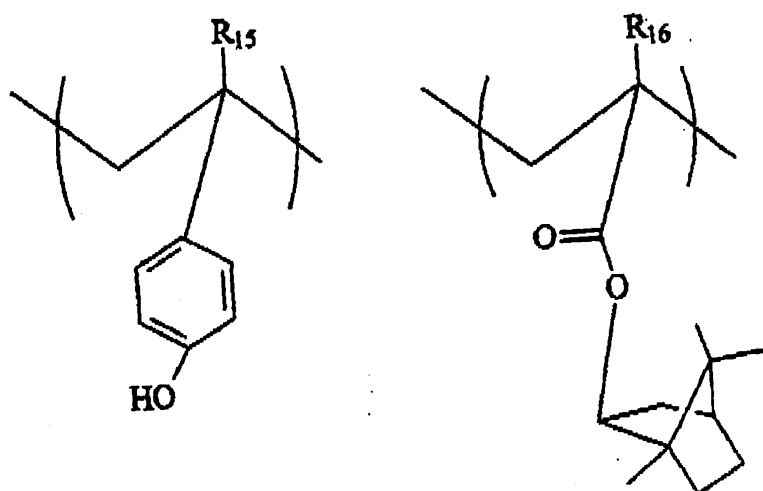
用於可熱固化之聚合物組成物之其它較佳共聚物係具有約2000至20,000(較佳係2000至10,000)重量平均分子量之苯乙烯及烯丙基醇單體單元之共聚物；及具有約9000至38,000(較佳約14,000至30,000，更佳係約18,000至22,000)之數平均分子量之丙烯酸或甲基丙烯酸單體單元之環脂族酯。

可熱固化之聚合物組成物較佳含有約75至95重量%(更佳係約82至95重量%)之含羥基之聚合物。可熱固化之聚合物組成物中之胺基交聯劑之量較佳係約3至20重量%，更佳係約5至15重量%。可熱固化之聚合物組成物內之熱酸產生劑之量較佳係約0.5至5重量%，且更佳係約1.5至3.5重量%。

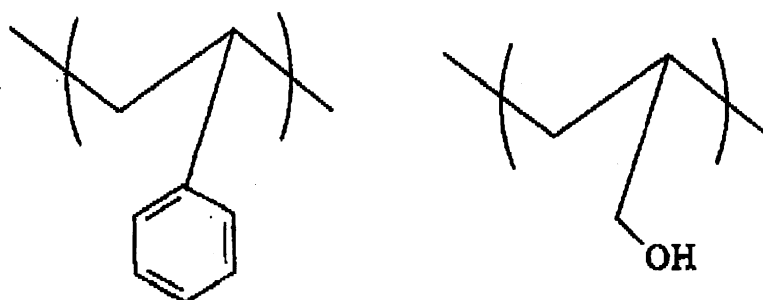
本發明之可熱固化之聚合物組成物應至其達約50℃之溫度時才開始大量交聯。低於50℃之大量交聯會導致於

室溫形成凝膠，其降低其壽命。凝膠之形成造成當可熱固化之聚合物組成物被作為微影術之底塗覆層時之非均勻塗覆物及基材上之線寬度變化。

本發明之更佳聚合物包含具有下述單體單元之聚合物：



聚合物 1



聚合物 2

其中 R_{15} 及 R_{16} 係個別選自氫或甲基。

聚合物 1 包含約 40 至 75 莫耳%之異冰片基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體單元及約 25 至 60 莫耳%之羥基苯乙烯單體單元。

聚合物2包含約39至60莫耳%之苯乙烯單體單元及約40至61莫耳%之烯丙基醇單體單元。

另一較佳聚合物(聚合物3)係聯苯之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及羥基乙基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之共聚物。聯苯之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之量係約50至90莫耳%，且羥基乙基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之量係約10至50莫耳%。

上述聚合物之聚合反應可藉由任何適當之聚合反應方法完成，諸如，自由基聚合反應。聚合物1及3之數平均分子量係約9,000至38,000，較佳係約14,000至20,000，且更佳係約18,000至22,000。聚合物2之重量平均分子量係約2,000至20,000，較佳係約2000至10,000。

本發明亦係有關光微影術塗覆基材，其包含：基材、位於基材上之熱固化之底塗覆組成物及位於熱固化底塗覆組成物上之輻射敏感光阻物上塗覆物。熱固化之底塗覆組成物包含可熱固化之聚合物組成物，其包含含羥基之聚合物、胺基交聯劑及熱酸產生劑，其已被加熱形成交聯基材。任何上述聚合物可被作為含羥基之聚合物。較佳者，含羥基之聚合物係選自聚合物1或2。

本發明進一步係有關一種使用光微影術塗覆基材製備防護結構之方法，其包含如下步驟：

提供光微影術塗覆基材，以顯像方式使輻射敏感之光阻物上塗覆物接受化學線輻射照射；及藉由以顯影劑使輻射敏感之光阻物上塗覆物顯影而形成光阻物圖像，以於輻

射敏感之光阻物上塗覆物形成開放區域。此外，熱固化之底塗覆組成物可藉由適當方法(諸如，氧電漿蝕刻)於顯影之輻射敏感之光阻物上塗覆物之開放區域內移除，以於熱固化底塗覆組成物內形成圖像。

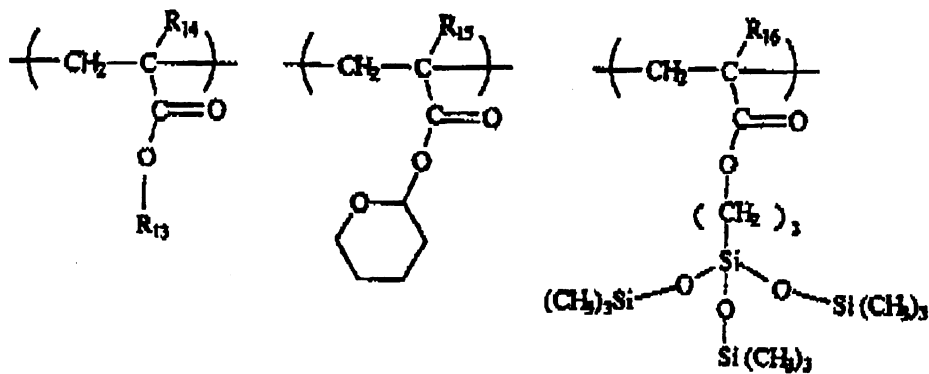
可熱固化之聚合物組成物之一優點係其可於低於約250°C之溫度固化少於約180秒之時間。此使其特別有作為其中溫度及時間限制對於商業實施性係重要之光阻物系統之底塗覆層。較佳者，可熱固化之聚合物組成物係於150至250°C之間之溫度固化，且更佳係180至220°C間之溫度。較佳之固化時間係約30至180秒，且更佳係約60至120秒。

底塗覆物及輻射敏感組成物係藉由已知塗覆方法均勻塗覆至基材。組成物係於有機溶劑中溶化且塗覆物可藉由旋轉塗覆、浸漬、刮刀塗覆、層合作用、粉刷、噴灑及逆軋塗覆而施用之。塗覆物之厚度一般範圍係涵蓋對於輻射敏感之光阻物係約0.1至多於10 μm 之值，更佳係約0.1至1.5 μm 之值，且對於底塗覆層係約0.3至3.0 μm 。於塗覆操作後，溶劑一般係藉由固化或乾燥移除。

底塗覆物及上輻射敏感之組成物之適當溶劑係包含酮、醚及酯，諸如，甲基乙基酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、環戊酮、環己酮、2-甲氧基-1-伸丙基丙酮、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-乙氧基乙基乙酯、1-甲氧基-2-丙基乙酯、1,2-二甲氧基乙烷乙基乙酯、溶纖劑乙酯、丙二醇單乙基醚乙酯、丙二醇甲基醚乙酯、甲基2-羥基丙酯、乙基2-羥基丙酯、甲基丙酮酸酯、乙基丙酮酸酯、甲基3-甲

氧基丙酯、乙基3-甲氧基丙酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,4-二噁唑、乙二醇單異丙基醚。二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇二甲醚等。

本發明之輻射敏感之光阻物上塗覆物可為任何適當之輻射敏感光阻物。典型上係對深UV區域之輻射敏感之化學放大型光阻物，諸如，美國專利第 5,492,793及5,747,622號案所述者。較佳者，對於雙層光阻物系統，輻射敏感光阻物含有使其免於氧電漿蝕刻之矽。較佳之輻射敏感之光阻物上塗覆物包含含有下述單體單元之聚合物：



其中 R_{13} 係甲基或羥基乙基， R_{14} 係氫、甲基或 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ，且 R_{15} 及 R_{16} 係氫或甲基，且每一選擇係個別為之。輻射敏感之光阻物亦含有光酸(PAG)產生劑。PAG化合物可為任何適當形式，諸如，硫鎢或碘鎢鹽、硝基苯甲基酯、亞胺基磺酸酯等。典型上，PAG係以聚合物重量為基準為約1至10%之量存在之。

為製備防護結構，輻射敏感光阻物係以呈像方式被以化學線輻射照射。”呈像方式”照射一辭係包含經由含有預定圖案之光罩照射、藉由電腦控制之雷射光束(其係於塗覆

基材表面上移動)照射、藉由電腦控制之電子束照射，及藉由X-射線或UV線經由相對應之光罩照射。呈像方式照射於光阻物之被照射區域內產生酸，其裂解對酸不穩定之基，造成水性可溶解之聚合物。典型上，於呈像照射後，化學放大型光阻物接受後照射加熱處理，其完成光酸產生劑與對酸不穩定基之反應。

於呈像方式照射及任何熱處理該物料後，上輻射敏感光阻物之被照射區域典型上係以溶解於水性顯影劑移除。特殊顯影劑之選擇係依光阻物型式而定，特別是聚合物樹脂及產生之光解產物之性質而定。顯影劑可包含鹼之水溶液，有機溶劑或其混合物可被添加。特別佳之顯影劑係水性鹼溶液。此等包含，例如，鹼金屬之矽酸鹽、磷酸鹽、氫氧化物及碳酸鹽之水溶液，但特別是四烷基銨之氫氧化物，且更佳係四甲基銨氫氧化物(TMAH)。若有的話，相對較小量之濕化劑及/或有機溶劑亦可被添加至此等溶液。

用於上述雙層方法之輻射敏感之光阻物典型上係含有矽或顯影後具有併入光阻物之矽。於圖像形成於輻射敏感之光阻物後，基材被置於包含氧之電漿蝕刻環境，如此，底層塗覆物被移除。當被曝置於氧電漿且使其免於被蝕刻而使防護結構可於底塗覆層形成時，併入輻射敏感之光阻物內之矽形成二氧化矽。

於氧電漿步驟後，載負雙層防護結構之基材一般係接受至少一進一步之處理步驟，其改變基材之未以雙層塗覆物覆蓋之區域。典型上，摻雜劑之轉移、另一物料之沈積

於基材或基材之蝕刻物上。其後一般係典型上藉由氟/氧電漿蝕刻自基材移除光阻塗覆物。

驚人且不可預期地本發明之可熱固化之聚合物組成物係能良好地作為以胺基交聯劑之微影術之底塗覆層。其考量交聯基內之氮鍵於正輻射敏感之光阻物內使酸失去活性而造成不可溶之區域及造成光阻物之於光阻物/底塗覆物之界面產生浮渣或渣滓。但是，下列範例顯示光阻物之解析度係優異且於光阻物/底塗覆物之界面無浮渣或渣滓。

本發明於下述將參考範例(其非作為限制用，而僅係例示說明用)以更詳細之描述解釋之。

範例 1

聚合物 1 之合成程序

於配置磁性攪拌棒、添加漏斗、冷凝器及氮氣入口-出口之 100 毫升之三頸圓底燒瓶添加 21.0 克之異冰片基甲基丙烯酸酯、9.0 克之 4-羥基苯乙烯、30 毫升之四氫呋喃 (THF) 及 0.45 克之 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)之混合物。此混合物被加熱至 65°C 且攪拌 18 小時。溶液藉由添加 1 公升己烷沈澱，且沈澱物被過濾。固體於水抽風機真空下乾燥 1 小時，其後溶於 80 毫升之 THF 且於 1 公升之己烷內沈澱。沈澱物被過濾且固體於 4 毫巴乾燥 24 小時。聚合物之產率係 77-80% 間。上述聚合物被於氮氛圍下懸浮於 70 毫升異丙醇、50 毫升 THF 及 29.5 毫升之 NH₄OH 之混合物。於隔夜迴流後，溶液被冷卻且藉由添加 1 公升之水沈澱。懸浮液被過濾且以 50 毫升之水及 50 毫升之己烷清洗。固體重新溶於 THF

且藉由添加1.2公升之己烷沈澱。沈澱物依上述程序過濾。固體於4毫巴乾燥24小時。分子量及分子量分佈使用 Waters 公司之液相色譜儀測量。數平均分子量係25,923且聚分散性(Mw/Mn)係2.80。熱分解測量(TGA)係使用 Perkin-Elmer 熱重量分析器(TGA-7)施行，其於260-380℃產生50%之重量損失。聚合物之結構及組成使用 Bruker 250 MHz NMR 光譜儀分析。異冰片基甲基丙烯酸酯之莫耳%係60%且羥基苯乙烯之莫耳%係40%。

範例2

使用聚合物1之可熱固化之聚合物組成物

15重量%之可熱固化之聚合物組成物藉由於17克之丙二醇甲基醚乙酯(PGMEA)內混合2.18克之上述範例1之聚合物1、0.3克之六甲氧基甲基蜜胺及0.8克之環己基對-甲苯磺酸酯而製得。混合物被隔夜滾動，且底塗覆物溶液經由0.1um之鐵佛龍過濾器過濾兩次。

範例3

使用聚合物2之可熱固化之聚合物組成物

使用聚合物1之可熱固化之聚合物組成物

15重量%之可熱固化之聚合物組成物藉由於17克之丙二醇甲基醚乙酯(PGMEA)內混合2.18克之得自 Scientific Polymer Product, Inc. 之聚合物2(60莫耳%苯乙烯及40莫耳%之烯丙基醇)、0.3克之六甲氧基甲基蜜胺及0.8克之環己基對-甲苯磺酸酯而製得。混合物被隔夜滾動，且底塗覆物溶液經由0.1um之鐵佛龍過濾器過濾兩次。

範例 4

雙層光阻物之製備

矽晶圓以範例 1 之組成物旋轉塗覆，且於 200°C 烘焙 1 分鐘，產生 0.50 μ m 厚之膜。輻射敏感光阻物上塗覆物被旋轉塗覆於底塗覆物層上且於 100°C 烘焙 1 分鐘產生 25 μ m 厚之膜。輻射敏感光阻物之上塗覆物係一種化學放大型光阻物系統，其係包含四羥吡喃基甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸基氧丙基三(三甲氧基)矽烷之三元聚合物、三苯基硫鎢-三氟甲基磺酸酯 PAG、三苯基吡咯鹼化合物及 PGMEA 溶劑。被塗覆之晶圓使用 ISI 248 波長步階器照射。晶圓於 100°C 作後照射烘焙 1 分鐘且於 0.262 N 之水性 TMAH 內顯影 30 秒。晶圓被旋轉乾燥且圖像以電子掃描顯微鏡 (SEM) 分析。SEM 顯示於光阻物/底塗覆物界面無浮渣或渣滓，無駐波且無底塗覆物及顯像層之相互混合。雙層物之解析度係優異且能解析小至 0.14 μ m 之緻密線結構及 0.12 μ m 之隔離線結構之特徵。此外，底塗覆物之玻璃轉移溫度係大於 250°C，其顯示其能抵抗其後之高溫處理。再者，底塗覆物之氧電漿蝕刻速率係線型酚醛樹脂之蝕刻速率之 15% 內。

範例 5-12

雙層光阻物之製備及微影術

下述第 1 表顯示具有胺基交聯劑(六甲氧基甲基蜜胺)之範例 2 之聚合物 1 及熱酸產生劑(環己基對-甲苯磺酸酯)之不同組成物之微影術結果。組成及微影術之程序係相同

於範例2及4。

第1表

範 例	聚 合 物1克	交 聯 劑克	熱 酸 產 生 劑 克	PGMEA 克	解 析 緻 密 線um	解 析 隔 離 線um
5	2.75	0.15	0.11	17	0.14	0.13
6	2.60	0.30	0.11	17	0.14	0.13
7	2.70	0.23	0.08	17	0.14	0.12
8	2.81	0.15	0.05	17	0.14	0.13
9	2.41	0.27	0.04	15.4	0.14	0.12
10	3.71	0.68	0.11	25.5	0.15	0.13
11	3.94	0.45	0.11	25.5	0.14	0.12
12	4.16	0.23	0.11	25.5	0.15	0.13

SEM顯示於光阻物/底塗覆物之界面無浮渣或渣滓，無駐波，且無底塗覆物及顯像層之相互混合。

範例13-14

雙層光阻物之製備及微影術結果

下述第2表顯示以範例5至12所述之胺基交聯劑及熱酸產生劑配置之羥基苯乙烯及異冰片基甲基丙烯酸酯之二共聚物之微影術結果。範例13之聚合物含有55莫耳%之羥基苯乙烯及45莫耳%之異冰片基甲基丙烯酸酯。範例14之聚合物含有25莫耳%之羥基苯乙烯及75莫耳%之異冰片基甲基丙烯酸酯。

第2表

範 例	聚 合 物 克	交 聯 劑 克	熱 酸 產 生 劑 克	PGMEA 克	解 析 緻 密 線um	解 析 隔 離 線um
-----	------------	------------	----------------	------------	----------------	----------------

13	3.84	0.53	0.13	25.5	0.15	0.13
14	3.84	0.53	0.13	25.5	0.15	0.13

SEM顯示於光阻物/底塗覆物之界面無浮渣或渣滓，無駐波，且無底塗覆物及顯像層之相互混合。

前述者係例示本發明且不被作為限制之用。本發明係藉由下述申請專利範圍界定，且具有被包含其間之申請專利範圍之等化物。

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 供 193NM 微影術用之羥基-胺基熱固化之底塗層)

本發明係有關可熱固化之聚合物組成物，及以其塗覆之光微影術基材，該組成物包含含有羥基之聚合物、胺基交聯劑及熱酸產生劑。熱可固化聚合物組成物可溶於溶劑內且作為深UV微影術之底塗層。

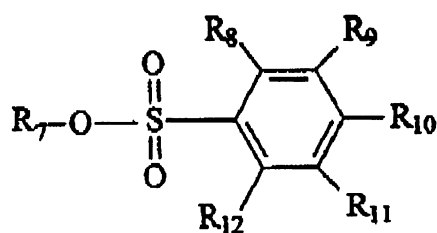
英文發明摘要 (發明之名稱： HYDROXY-AMINO THERMALLY CURED UNDERCOAT FOR 193 NM LITHOGRAPHY)

The present invention is directed to a thermally curable polymer composition, and a photolithographic substrate coated therewith, the composition comprising a hydroxyl-containing polymer, an amino cross-linking agent and a thermal acid generator. The thermally curable polymer composition may be dissolved in a solvent and used as an undercoat layer in deep UV lithography.

第089104411號專利再審查案申請專利範圍修正本

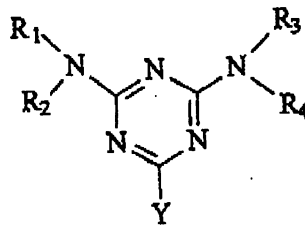
修正日期：96年11月

1. 一種可熱固化之聚合物組成物，包含含羥基之聚合物、胺基交聯劑及熱酸產生劑，其中該含羥基之聚合物包含選自環己醇、羥基苯乙烯、羥基烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、羥基環烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、羥基烷基環烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、芳烷基醇及烯丙基醇之單體單元。
2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該含羥基之聚合物包含環己醇、羥基苯乙烯、羥基烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、聯苯之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及羥基環烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之單體單元且具有14,000至30,000間之數平均分子量。
3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該熱酸產生劑具有如下通式：



其中R₇係取代或未被取代之烷基、環烷基或芳基，其中取代基係鹵素、烷氧基、芳基、硝基或胺基；且R₈至R₁₂係個別選自氫、線性或分枝之C₁至C₄之烷基、烷氧基、胺基、烷胺基、芳基、烯基、鹵素、鹽氧基、環烷基或環狀(annulated)之環烷基、芳族或雜環。

4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該胺基交聯劑具有如下通式：

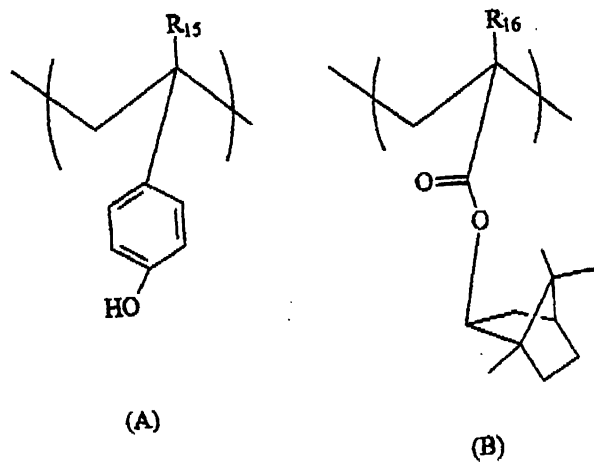


其中，Y係NR₅R₆或被取代或未被取代之芳基或烷基；且R₁至R₆係個別氫或化學式-CH₂OH-或-CH₂OR₁₇之基，其中R₁₇係1至8個碳之烷基。

5. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該含羥基之聚合物包含烯丙基醇之單體單元且具有2000至20000之聚合物重量平均分子量。
6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其進一步包含丙烯酸或甲基丙烯酸之環脂族酯之單體單元。
7. 如申請專利範圍第6項之組成物，其中該丙烯酸或甲基丙烯酸之環脂族酯之單體單元係選自環己基丙烯酸酯、環己基甲基丙烯酸酯、4-第三丁基環己基丙烯酸酯、4-第三丁基環己基甲基丙烯酸酯、異冰片基丙烯酸酯、異冰片基甲基丙烯酸酯、金剛烷基之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、二環戊烯基之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、2-(二環戊烯基氧)乙基之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。
8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該羥基烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯係選自羥基甲基之丙烯酸酯或

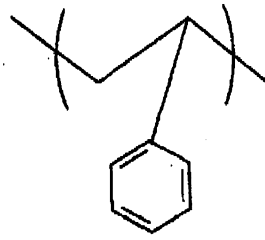
甲基丙烯酸酯、2-羥基乙基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、3-羥基丙基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、4-羥基丁基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、5-羥基戊基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及6-羥基己基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

9. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該含羥基之聚合物包含下述單體單元：

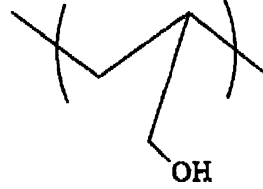


其中 R_{15} 及 R_{16} 係個別為氫或甲基。

10. 如申請專利範圍第9項之組成物，其中該單體單元(A)之莫耳%係25至60莫耳%，且該單體單元(B)之莫耳%係40至75莫耳%。
11. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該含羥基之聚合物包含下述單體單元：



(C)



(D)

12. 如申請專利範圍第11項之組成物，其中該單體單元(C)之莫耳%係39-60莫耳%，且該單體單元(D)之莫耳%係40至61莫耳%。

13. 如申請專利範圍第3項之組成物，其中該熱酸產生劑係選自環己基對-甲苯磺酸酯、蓋基對-甲苯磺酸酯、冰片基對-甲苯磺酸酯、環己基三異丙基苯磺酸酯、環己基4-甲氧基苯磺酸酯。

14. 一種光微影術敏感塗覆基材，包含：

(a) 基材；

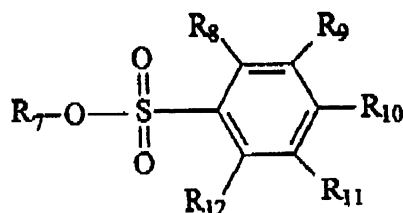
(b) 於該基材上之熱固化底塗覆物；及

(c) 於該熱固化底塗覆物上之輻射敏感之光阻物上塗覆物；

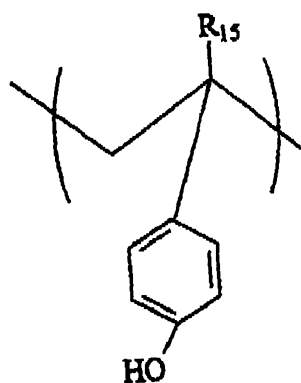
其中該熱固化底塗覆物包含熱固化組成物，其包含含羥基之聚合物、胺基交聯劑及熱酸產生劑。

15. 如申請專利範圍第14項之塗覆基材，其中該含羥基之聚合物包含選自環己醇、羥基苯乙烯、羥基烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、羥基環烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、芳烷基醇及烯丙基醇之單體單元。

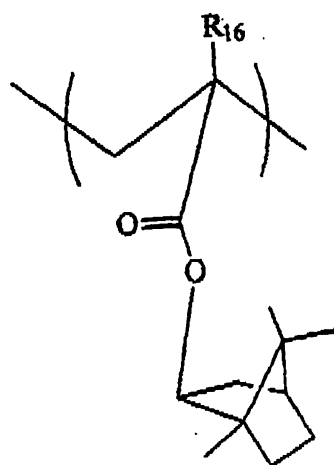
16. 如申請專利範圍第14項之塗覆基材，其中該熱酸產生劑具有如下通式：



- 其中R₇係取代或未被取代之烷基、環烷基或芳基，其中取代基係鹵素、烷氧基、芳基、硝基或胺基；且R₈至R₁₂係個別選自氫、線性或分枝之C₁至C₄之烷基、烷氧基、胺基、烷胺基、芳基、烯基、鹵素、鹽氧基或環狀之環烷基、芳族或雜環。
17. 如申請專利範圍第15項之塗覆基材，其中該含羥基之聚合物包含選自羥基烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及烯丙基醇單元之單體單元。
18. 如申請專利範圍第14項之塗覆基材，其中該含羥基之聚合物進一步包含丙烯酸或甲基丙烯酸之環脂族酯單體單元。
19. 如申請專利範圍第14項之塗覆基材，其中該含羥基之聚合物包含下述單體單元：



(A)

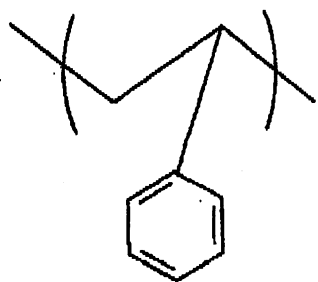


(B)

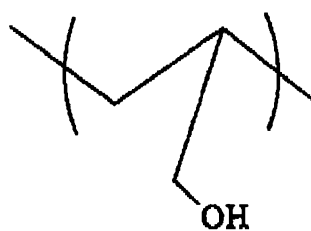
其中 R_{15} 及 R_{16} 係個別為氫或甲基。

20. 如申請專利範圍第19項之塗覆基材，其中該單體單元 (A) 之莫耳%係25至60莫耳%，且該單體單元 (B) 之莫耳%係40至75莫耳%。

21. 如申請專利範圍第14項之塗覆基材，其中該含羥基之聚合物包含下述單體單元：



(C)

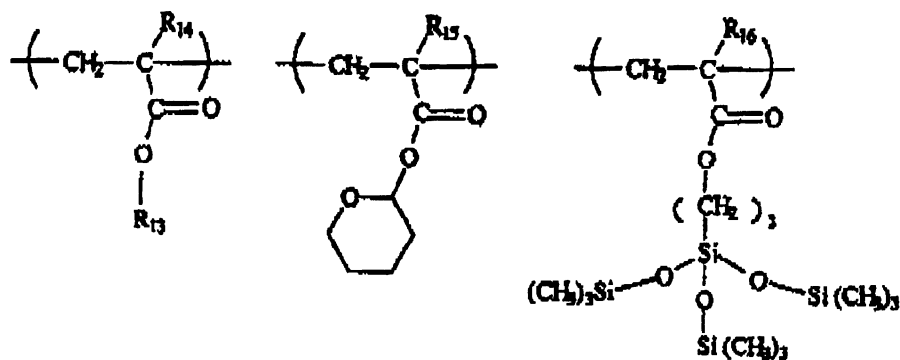


(D)

22. 如申請專利範圍第21項之塗覆基材，其中該單體單元 (C) 之莫耳%係39-60莫耳%，且該單體單元 (D) 之莫耳%係

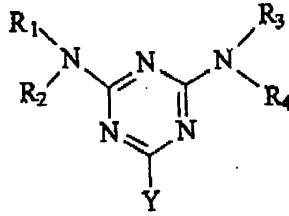
40至61莫耳%。

23. 如申請專利範圍第14項之塗覆基材，其中該含羥基之聚合物包含聯苯之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及羥基乙基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。
24. 如申請專利範圍第23項之塗覆基材，其中該聯苯之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之量係50至90莫耳%且羥基乙基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之量係10至50莫耳%。
25. 如申請專利範圍第14項之塗覆基材，其中該輻射敏感光阻物上塗覆物係一含有矽於聚合物之一單體單元中之化學放大型光阻物。
26. 如申請專利範圍第23項之塗覆基材，其中該輻射敏感上塗覆物包含含有如下單體單元之聚合物：



其中 R_{13} 係甲基或羥基乙基， R_{14} 係氫、甲基或 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ，且 R_{15} 及 R_{16} 係氫或甲基，且每一選擇係個別為之。

27. 如申請專利範圍第14項之塗覆基材，其中該胺基交聯劑具有如下通式：



其中，Y係NR₅R₆或被取代或未被取代之芳基或烷基；且R₁至R₆係個別氫或化學式-CH₂OH-或-CH₂OR₁₇之基，其中R₁₇係1至8個碳之烷基。

28. 一種生產防護結構之方法，其包含下述步驟：

- (a) 形成塗覆基材，其中該塗覆基材包含基材；置於該基材上之熱固化底塗覆物；及置於該熱固化底塗覆物上之輻射敏感之光阻物上塗覆物；且其中該熱固化底塗覆物包含一種可熱固化之聚合物組成物，其包含含羥基之聚合物、胺基交聯劑及熱酸產生劑；
- (b) 以顯像方式使該輻射敏感之光阻物上塗覆物接受化學線輻射照射；及
- (c) 藉由以顯影劑使輻射敏感之光阻物上塗覆物顯影而形成光阻物圖像。

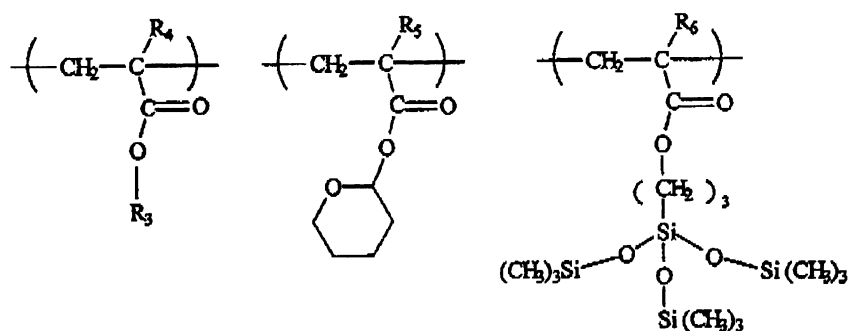
29. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該含羥基之聚合物包含30至60莫耳%之羥基苯乙烯單體單元及40至70莫耳%之異冰片基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體單元。

30. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該含羥基之聚合物包含39至60莫耳%之苯乙烯單體單元及40至61莫耳%

之烯丙基醇單體單元。

31. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該聯苯之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之量係50至90莫耳%，且羥基乙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之量係10至50莫耳%。

32. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該輻射敏感光阻物上塗覆物包含具有如下單體單元之聚合物：



其中 R_3 係甲基或羥基乙基， R_4 係氫、甲基或 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ，且 R_5 及 R_6 係氫或甲基，且每一選擇係個別為之。

33. 如申請專利範圍第28項之方法，其進一步包含移除該熱固化底塗覆組成物以形成其圖像之步驟。