

發明專利說明書

(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：94107532

※ 申請日期：94.3.11

※IPC 分類：G03F7/039, 7/05, 7/16

一、發明名稱：(中文/英文)

供顯影術應用之熱固性底塗料

THERMALLY CURED UNDERCOAT FOR LITHOGRAPHIC APPLICATION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

富士軟片電子材料美國股份有限公司

FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS U.S.A., INC.

代表人：(中文/英文)

蓋比 菲力普/GOUBY, PHILIPPE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國羅德島州北國王鎮·巡迴道80號

80 Circuit Drive, North Kingstown, Rhode Island 02852, USA

國 籍：(中文/英文)

美國/USA

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 迪 畢諾德 B./DE, BINOD B.

2. 馬立克 桑傑伊/MALIK, SANJAY

3. 柯卡伯 J. 湯瑪斯/KOCAB, J. THOMAS

4. 薩魯比 湯瑪斯/SARUBBI, THOMAS

國 籍：(中文/英文)

1. 2. 印度/India

3. 4. 美國/USA

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; 2004,03,12; 60/552,489

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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】

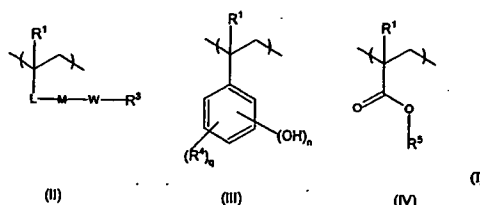
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 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：

用於製造雙層浮凸圖之可熱固化之底塗材組成物，包含
a) 結構I之聚合物，其包含結構II、III及IV之重複單元：



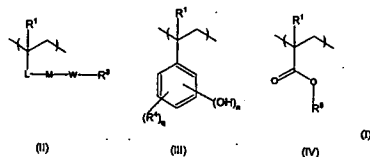
其中，每一 R^1 個別係氫原子或具有1至3個碳原子之烷基或鹵素原子；L代表單鍵、-COO-基，或-CON(R^2)-基； R^2 代表氫原子或具有1至3個碳原子之烷基；M代表 C_{5-7} 之環烷撐基或具有6至18個碳原子之芳撐基；W代表單鍵、-COOH基、-O-、-(C=O)-，或-(SO₂)-； R^3 代表氫原子或具有5至30個碳原子之線性未經取代或經取代之烷基，或具有5至30個碳原子之未經取代或經取代之環烷基，具有5至25個碳原子之橋接未經取代或經取代之脂環烴基，或具有6至18個碳原子之未經取代或經取代之芳基，或具有7至18個碳原子之芳烷基；n係1至3之整數，q係0至3之整數，n及q之和不大於5； R^4 係線性或分枝或環狀之 C_1 - C_{10} 烷基或鹵素基； R^5 係具有5至30個碳原子之烷基或分枝烷基或環狀烷基或未經取代或經取代之脂環基，或(R^6)_t R^7 基，其中， R^6 係 C_{1-10} 線性或分枝之烷撐基，且 R^7 係具有1至30個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基或未經取代或經取代之脂環基或未經取代或經取代之芳香族或烷基芳香族基，且t係約1至4之整數；

- b) 酚交聯劑
- c) 熱酸產生劑(TAG)；及
- d) 溶劑。

六、英文發明摘要：

Thermally curable undercoat composition comprising for producing a bilayer relief image comprising

a) a polymer of Structure I comprising repeating units of Structure II, III and IV



wherein each R^1 is independently a hydrogen atom or an alkyl group having from 1 to 3 carbon atoms or a halogen atom; L represents a single bond, a -COOH- group, or a -CON(R^2)-group; R^2 represents a hydrogen atom or an alkyl group having from 1 to 3 carbon atoms; M represents a C_{5-7} cycloalkylene group or arylene group having from 6 to 18 carbon atoms; W represents a single bond, a -COOH- group, -O-, -(C=O)-, or -(SO₂)-; R^3 represents a hydrogen atom or a linear unsubstituted or substituted alkyl group having from 5 to 30 carbon atoms or an unsubstituted or substituted cycloalkyl group having from 5 to 30 carbon atoms, a bridged unsubstituted or substituted alicyclic hydrocarbon group having from 5 to 25 carbon atoms or an unsubstituted or substituted aryl group having from 6 to 18 carbon atoms or an arylalkyl group having from 7 to 18 carbon atoms; n is an integer from 1 to 3, q is an integer from 0 to 3, the sum of n and q being no greater than 5; R^4 is a linear or branched or cyclic C_1 - C_{10} alkyl or halogen group; R^5 is an alkyl or branched alkyl or cyclic alkyl or an unsubstituted or substituted alicyclic group, having 5 to 30 carbon atoms or (R^6)_t R^7 group wherein R^6 is a C_{1-10} linear or branched alkylene group and R^7 is linear, branched or cyclic alkyl or an unsubstituted or substituted alicyclic group or an unsubstituted or substituted aromatic or alkyl aromatic group having 1 to 30 carbon atoms and t is an integer about 1 to 4;

- b) a phenolic crosslinker;
- c) a thermal acid generator (TAG); and
- d) a solvent.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

- 本發明係有關於用於半導體製造之深紫外線顯影術，
5 且特別係用於經化學放大之雙層阻劑系統之底塗材層。

【先前技術】

發明背景

- 積體電路之生產係依靠使用光顯影方法於微電子元件
上界定活性元件及互連結構。至最近，g-線(436 nm)及i-線
10 (365 nm)波長之光線被用於大部份之微顯影應用。但是，為
達成更小尺寸之解析，用於半導體製造之微顯影之光線的
波長已降至254 nm及193 nm之深紫外線區域。因為圖案及
波長變得更細，用於圖案描繪之光阻劑之材料性質變得更加
苛求。特別地，對於產生圖像之敏感性、透明性、美觀
15 及阻劑對用於圖案轉移之蝕刻條件之敏感性之要求變得更加
費心。使用深紫外線波長之問題係在較高波長使用之阻
劑係太具吸收性且係不敏感。因此，傳統之顯影材料(諸
如，酚醛清漆、重氮萘醌等)對於大規模積體(ULSI)製造等
係不適合之平台。因此，為利用深紫外光波長，具低光吸
20 收及增強敏感性之新的阻劑材料與另外之平版印刷技術係
必需的。

進階之光阻劑一般係使用稱為化學放大之技術，其中，
藉由光解產生之酸催化藉由移除保護鹼助溶部份之酸敏化
基使可溶性從鹼不可溶切換至鹼可溶。作為光阻操作之基

礎之化學放大作用之原理已知多年(見美國專利第4,491,628)。大部份之經化學放大之阻劑已設計成避開使用酸敏性羧酸酯或酸敏性羥基苯乙烯衍生物。

但是，經化學放大之阻劑系統具有許多缺點。一問題係駐波作用，其係於曝光期間自反射基材表面單色反射時發生。阻劑中之駐波形成降低解析度且造成線寬改變。例如，正阻劑之駐波具有於阻劑/基材界面處形成腳之趨勢，而降低阻劑之解析。

此外，經化學放大之阻劑之輪廓及解析會由於基材毒化而改變。特別地，此作用係發生於基材具有氮化物層時。認為氮化物膜中之殘餘N-H鍵鈍化氮化物/阻劑界面處之酸。對於正阻劑，此造成不可溶之區域，及阻劑浮渣，或阻劑/基材界面處之腳。

再者，顯影縱橫比需使經光學放大之阻劑層為薄，例如，約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 或更低，以印出亞 $0.18\text{ }\mu\text{m}$ 之形貌。此因而需要使阻劑具有優異之耐電漿蝕刻性，如此，阻劑圖像形貌可被向下轉移至底基材內。但是，為減少經化學放大之阻劑之吸收性，芳香族基(諸如，酚醛清漆中者)需被移除，其因而減少耐蝕刻性。

最普遍型式之光阻劑係稱為”單層”光阻劑，其中，光阻劑具有形成圖像及耐電漿蝕刻性。單層阻劑使用抗反射塗覆物使駐波問題達最小，其亦助於減少基材毒化之問題。但是，於阻劑吸收性、圖像輪廓、解析及基材之耐電漿蝕刻間具明顯之性能消長，其等非對於所有半導體方法

皆達最佳。

利用於經化學放大之阻劑膜被塗敷前置於基材上之底層或底塗材膜可降低上述問題，且停止上述之性能消長。底塗材吸收大部份之深紫外光，減弱駐波作用。此外，底塗材避免阻劑/基材界面處之酸催化劑鈍化。再者，底塗材層可含有某些芳香族基以提供基材耐蝕刻性。

於典型之雙層阻劑方法，底塗材層被塗敷於基材上。然後，經化學放大之阻劑被塗敷於底塗材層上，於深紫外光曝光並顯影而於經化學放大之阻劑上塗材形成圖像。然後，此雙層阻劑系統被置於氧電漿蝕刻環境，使底塗材之其間經化學放大之阻劑已藉由顯影移除之區域進行蝕刻。雙層系統中之經化學放大之阻劑典型上含有矽，因此，藉由使矽轉化成二氧化矽而能耐氧電漿蝕刻作用，則能耐蝕刻方法。於底層被蝕刻後，阻劑系統可用於其後之加工處理，諸如，非氧電漿之蝕刻化學，其移除底層基材。

即使底塗材減弱駐波及基材毒化，但其擁有其它問題。首先，某些底塗材層係可溶於經化學放大之阻劑之溶劑組份。若於上及下塗材層間相互混合，上阻劑層之解析度及敏化性會不利地受影響。

此外，若於經化學放大之阻劑及底塗材層之折射率間具大差異時，光線會自底塗材層折射，而於阻劑造成駐波作用。因此，此二層之折射率之實部“ n ”需為基本上相符合或使其差異達最小，且於此二層之折射率之虛部“ k ”需達最大以使折射作用達最小。

底塗材層之另一問題係其有時因為併納芳香族基而係太具吸收性。某些製造半導體之深紫外線曝光工具利用相同波長之光以阻劑曝光及使曝光罩與阻劑底下之層校直。若底塗材層太具吸收性，用於校直所需之折射光線被過度減弱而不能被使用。但是，若底塗材層不具足夠吸收性，駐波會發生。規化者需平衡此等具競爭性之目的。

此外，某些底塗材對於電漿化學係具極差之耐電漿蝕刻性。底塗材之耐蝕刻性需可與酚醛清漆樹脂之蝕刻速率相比擬，以具商業實施性。

再者，某些底塗材層需要紫外線曝以於輻射敏化阻劑上塗材層可被塗敷前形成交聯。紫外線交聯之底塗材層之問題係其需要長的曝光時間形成足夠之交聯。長曝光時間嚴重限制生產率且增加生產積體電路之成本。紫外線工具亦未提供均一之曝光，因此，底塗材層之某些層可能比此底塗材料之其它區域進行更多之交聯作用。此外，紫外線交聯曝光工具係極昂貴，且因為費用及空間限制而未被包含於大部份之阻劑塗覆工具內。

某些底塗材層係藉由加熱交聯。但是，某些底塗材層之問題係其需要高固化溫度及於上層可被塗敷前需要長的固化時間。為具高業用途，底塗材層需可於低於 250°C 之溫度固化少於180秒之時間。固化後，底塗材需具有高的玻璃轉移溫度以耐其後之高溫加工處理及不與阻劑層相互混合。

即使於低於 250 之溫度，小量底塗覆組成物(例如，

TAG，此聚合物之寡聚物等)或熱固化之產物(例如，酸、醇、水)之昇華經常發生。此會造成設備污染，而需更頻繁地清理或替換設備以避免產物之產率及其它計量之損失。此造成增加之費用且係非所欲的。

- 5 於某些應用，係欲使底塗材使基材表面平面化。但是，此可能難以藉由進行熱交聯之底塗材完成。當溫度上升且交聯數目增加時，膜之玻璃轉移溫度增加。此使膜更難以流動及使基材平面化。因此，欲使用儘可能低之分子量以改良平面化。但是，於底塗材中使用較低分子量之聚合物
- 10 會不利地衝擊光阻劑形成圖像方法之顯影性能。

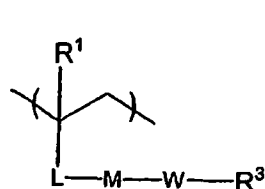
- 除無相互混合、無昇華、良好之基材耐電漿蝕刻性、良好之平面化性質及約略補足塗覆於底塗材上之光阻劑之光性質之要求外，底塗材另需可與半導體產業可接受之至少一晶邊去除劑相容，及與塗覆於底塗材上之光阻劑產生
- 15 優異相容性，如此，顯影性能(例如，光速度、壁輪廓、焦深、黏著性等)不受不利影響。此等議提之解答係個別經常不利地衝擊其它領域之性能。本發明係有關於具降低昇華趨勢之可熱固化之聚合組成物，其中，較低分子量之聚合物可被使用而不會於其它性能領域具主要不利衝擊。

20 【發明內容】

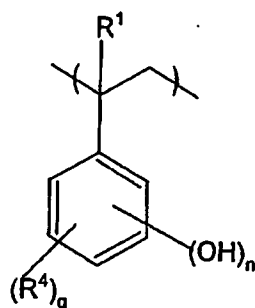
發明概要

本發明係有關於一種新穎之可熱固化之底塗材組成物，包含：

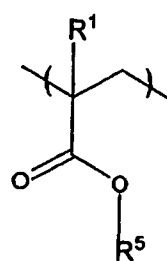
a)結構I之聚合物，其包含結構II、III及IV之重複單元：



(II)



(III)

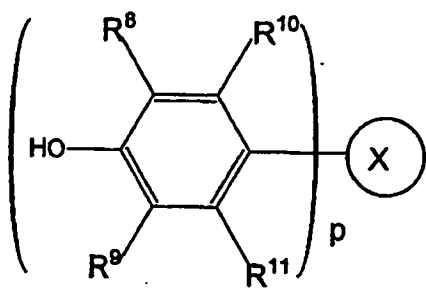


(IV)

(I)

其中，每一 R^1 個別係氫原子或具有 1 至 3 個碳原子之烷基或鹵素原子；L 代表單鍵、 $-\text{COO}-$ 基，或 $-\text{CON}(R^2)-$ 基； R^2 代表氫原子或具有 1 至 3 個碳原子之烷基；M 代表 C_{5-7} 之環烷撐基 (C_{5-7} cycloalkylene group) 或具有 6 至 18 個碳原子之芳撐基；W 代表單鍵、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-$ ，或 $-(\text{SO}_2)-$ ； R_3 代表氫原子或具有 5 至 30 個碳原子之線性未經取代或經取代之烷基，或具有 5 至 30 個碳原子之未經取代或經取代之環烷基，具有 5 至 25 個碳原子之橋接未經取代或經取代之脂環烴基，或具有 6 至 18 個碳原子之未經取代或經取代之芳基，或具有 7 至 18 個碳原子之芳烷基；n 係 1 至 3 之整數，q 係 0 至 3 之整數，n 及 q 之和不大于 5； R^4 係線性或分枝或環狀之 C_1 - C_{10} 烷基或鹵素基； R^5 係具有 5 至 30 個碳原子之烷基或分枝烷基或環狀烷基或未經取代或經取代之脂環基，或 $(R^6\text{O})_t R^7$ 基，其中， R^6 係 C_{1-10} 線性或分枝之烷撐基，且 R^7 係具有 1 至 30 個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基或未經取代或經取代之脂環基或未經取代或經取代之芳香族或烷基芳香族基，且 t 係約 1 至 4 之整數；

b) 具有結構 V 之酚交聯劑

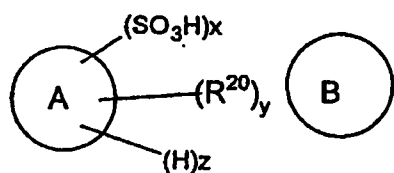


(V)

其中，p係約2至6之整數； R^8 係 $-\text{CH}_2\text{OR}^{12}$ 基； R^9 係氫原子、 $-\text{CH}_2\text{OR}^{12}$ 基、 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基，或芳基； R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 每一者彼此個別係氫原子，或 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基；X係二、三、四、五或六

5 價之烷基或芳烷基部份；

c)結構VI之熱酸產生劑(TAG)



其中，A係苯基或萘基， R^{20} 係具有5至30個碳原子之烷基或環烷基或未經取代或經取代之脂環基；當A係苯基時，x係1至3之整數，y係0至5之整數，x及y之和不大于6，且z係6-x-y；當A係萘基時，x係1至3之整數，y係0至7之整數，x及y之總和不大于8；且z係8-x-y；B係具有4至30個碳原子之一級、二級或三級之未經取代或經取代之烷基或碳環狀或雜環狀之胺；及

15 d)溶劑。

此外，本發明亦係有關於用於此底塗材組成物之新穎聚合物，及一種光顯影塗覆之基材，其包含：基材、於此

基材上之經熱固化之底塗材組成物，及塗覆於此經熱固化之底塗材組成物上之光阻劑。再者，本發明進一步係有關於一種使用光顯影塗覆之基材製造浮凸結構之方法。

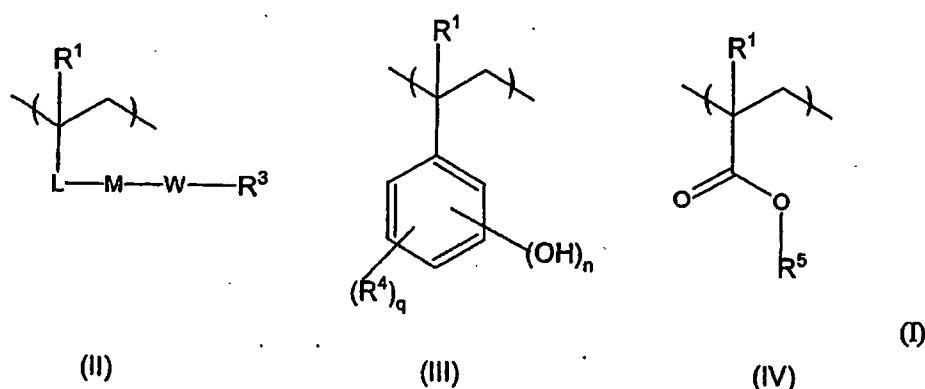
【實施方式】

5 詳細說明及實施例

本發明提供一種欲被作為顯影方法之底塗材之可熱固化之聚合組成物，其具有低的昇華趨勢及良好之平面化可能性，能與具高配位性之高性能顯影圖像相容。

10 本發明係有關於一種新穎之可熱固化之底塗材組成物，包含：

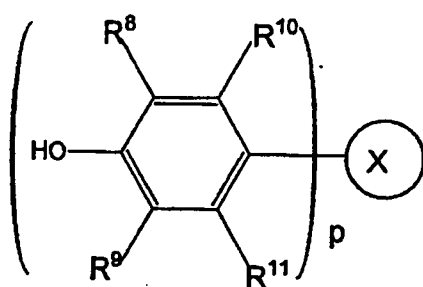
a)結構I之聚合物，其包含結構II、III及IV之重複單元：



其中，每一R¹個別係氫原子或具有1至3個碳原子之烷基或鹵素原子；L代表單鍵、-COO-基，或-CON(R²)-基；R²代表氫原子或具有1至3個碳原子之烷基；M代表C₅₋₇之環烷撐基或具有6至18個碳原子之芳撐基；W代表單鍵、-COOH基、-O-、-(C=O)-，或-(SO₂)-；R₃代表氫原子或具有5至30個碳原子之線性未經取代或經取代之烷基，或具有5至30個碳原子之未經取代或經取代之環烷基，具有5至25個碳原子

之橋接未經取代或經取代之脂環烴基，或具有6至18個碳原子之未經取代或經取代之芳基，或具有7至18個碳原子之芳烷基； n 係1至3之整數， q 係0至3之整數， n 及 q 之和不大於5； R^4 係線性或分枝或環狀之 C_1 - C_{10} 烷基或鹵素基； R^5 係具有5至30個碳原子之烷基或分枝烷基或環狀烷基或未經取代或經取代之脂環基，或 $(R^6O)_tR^7$ 基，其中， R^6 係 C_{1-10} 線性或分枝之烷撐基，且 R^7 係具有1至30個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基或未經取代或經取代之脂環基或未經取代或經取代之芳香族或烷基芳香族基，且 t 係約1至4之整數；

10 b)具有結構V之酚交聯劑

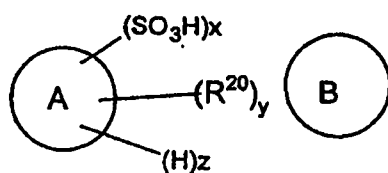


(V)

其中， p 係約2至6之整數； R^8 係 $-CH_2OR^{12}$ 基； R^9 係氫原子、 $-CH_2OR^{12}$ 基、 C_1 - C_5 烷基，或芳基； R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 每一者彼此個別係氫原子，或 C_1 - C_5 烷基； X 係二、三、四、五或六

15 價之烷基或芳烷基部份；

c)結構VI之熱酸產生劑(TAG)



- 其中，A係苯基或萘基， R^{20} 係具有5至30個碳原子之烷基或環烷基或未經取代或經取代之脂環基；當A係苯基時，x係1至3之整數，y係0至5之整數，x及y之和不大于6，且z係6-x-y；當A係萘基時，x係1至3之整數，y係0至7之整數，x及y之總和不大于8；且z係8-x-y；B係具有4至30個碳原子之一級、二級或三級之未經取代或經取代之烷基或碳環狀或雜環狀之胺；及
- d)溶劑。

- 可熱固化之聚合組成物中使用之聚合物包含結構II、
- 10 III及V之重複單元。於具有結構II之重複單元， R^1 係氫原子或具有1至3個碳原子之烷基。 R^1 基之例子包含甲基、乙基、丙基及異丙基。較佳之 R^1 係氫及甲基。L代表單鍵、-COO-基，或-CON(R^2)-基，其中， R^2 代表氫原子或具有1至3個碳原子之烷基。較佳之L基係單鍵，或-COO-基。M代表 C_5 - C_7
- 15 環烷撐基或 C_6 - C_{18} 芳撐基。較佳之M基係 C_5 - C_7 環烷撐基或 C_6 - C_{10} 芳撐基。W代表單鍵、-COO-基、-(CO)-基，或-(SO₂)-基。較佳之W係單鍵。

- 於具有結構II之重複單元， R^3 代表氫原子，或具有5至30個碳原子之線性未經取代或經取代之烷基，或具有5至30
- 20 個碳原子之環烷基，具有5至25個碳原子之橋接脂環狀烴基，或具有6至18個碳原子之芳基，或具有7至18個碳原子之烷基芳基。 R^3 之適當例子不受限地包含氫、甲基、乙基、丙基、丁基、異丙基、異丁基、第三丁基、環己基、環戊基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環癸烷甲基、環

- 十二烷基、環十二烷甲基、雙環[1.1.1]戊基、雙環[2.1.1]己基、雙環[2.2.1]庚基、雙環[3.1.1]庚基、雙環[2.2.2]辛基、雙環[3.2.1]辛基、雙環[4.1.1]辛基、雙環[3.2.2]壬基、雙環[3.3.1]壬基、雙環[4.2.1]壬基、雙環[5.1.1]壬基、雙環[3.2.2]癸基、雙環[4.2.2]癸基、雙環[4.3.1]癸基、雙環[5.2.1]癸基、雙環[3.3.3]十一烷基、雙環[4.3.2]十一烷基、雙環[4.4.1]十一烷基、雙環[5.3.1]十一烷基、雙環[4.4.2]十一烷基、雙環[5.3.2]十二烷基、雙環[5.3.3]十三烷基、雙環[5.4.2]十三烷基、雙環[5.5.1]十三烷基、金剛烷基、金剛烷基甲基、三環[5,2,1,0^{2,6}]癸烷甲基、四環[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]十二烷基、苯基、苯甲基、苯基乙基、萘基、萘基甲基等。較佳之R³係氫原子、環戊基、環己基、雙環[2.2.1]庚基、金剛烷基、金剛烷基甲基、三環[5,2,1,0^{2,6}]癸基、三環[5,2,1,0^{2,6}]十二烷基甲基、四環[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]十二烷基、苯基、苯甲基、苯基乙基、萘基及萘基甲基。

產生結構(II)之重複單元之單體之適當例子不受限地包含苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、3-環己基苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、4-苯基苯乙烯、3-苯基苯乙烯、4-(4'-苯氧基苯基)苯乙烯、4-(4'-甲氧基苯基)苯乙烯、4-(4'-乙醯基苯基)苯乙烯、4-(4'-苯甲醯基苯基)苯乙烯、N-甲基苯基丙烯醯胺、N-甲基苯基甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、4-環己基苯基丙烯酸酯、4-環己基苯基甲基丙烯酸酯、4-環戊基苯基丙烯酸酯、4-環戊基苯基甲基丙烯酸酯、4-環庚基苯基丙烯酸酯、4-環庚

- 基苯基甲基丙烯酸酯、3-環己基苯基丙烯酸酯、3-環己基苯基甲基丙烯酸酯、3-環戊基苯基丙烯酸酯、3-環戊基苯基甲基丙烯酸酯、3-環庚基苯基丙烯酸酯、3-環庚基苯基甲基丙烯酸酯、2-環己基苯基丙烯酸酯、2-環己基苯基甲基丙烯酸酯、2-環戊基苯基丙烯酸酯、2-環戊基苯基甲基丙烯酸酯、2-環庚基苯基丙烯酸酯、2-環庚基苯基甲基丙烯酸酯、4-聯苯基丙烯酸酯、4-聯苯基甲基丙烯酸酯、(3-苯基)苯基丙烯酸酯、(3-苯基)苯基甲基丙烯酸酯、(2-苯基)苯基丙烯酸酯、(2-苯基)苯基甲基丙烯酸酯、(4-苯甲醯基)苯基丙烯酸酯、(4-苯甲醯基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-甲基環己基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-甲基環己基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(3'-甲基環己基)苯基丙烯酸酯、4-(3'-甲基環己基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-第三丁基環己基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-第三丁基環己基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-氯環己基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-氯環己基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-溴環己基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-溴環己基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-甲基羰基環己基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-甲基羰基環己基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-甲氧基羰基環己基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-甲氧基羰基環己基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-甲基苯基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-甲基苯基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(3'-甲基苯基)苯基丙烯酸酯、4-(3'-甲基苯基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-第三丁基苯基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-第三丁基苯基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-氯苯基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-氯苯基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-溴苯基)苯基丙烯酸酯

- 酯、4-(4'-溴苯基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-甲基羰基苯基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-甲基羰基苯基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-甲氧基羰基苯基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-甲氧基羰基苯基)苯基甲基丙烯酸酯、(4-苯基磺醯基)苯基丙烯酸酯、(4-苯基磺醯基)苯基甲基丙烯酸酯、(4-甲基磺醯基)苯基丙烯酸酯、(4-甲基磺醯基)苯基甲基丙烯酸酯、(4-苯甲基磺醯基)苯基丙烯酸酯、(4-苯甲基磺醯基)苯基甲基丙烯酸酯等。產生結構(II)之單體之更佳例子包含苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-苯基苯乙烯、3-苯基
- 10 苯乙烯、4-(4'-甲氧基苯基)苯乙烯、4-(4'-乙醯基苯基)苯乙烯、4-環己基苯基丙烯酸酯、4-環己基苯基甲基丙烯酸酯、4-環庚基苯基丙烯酸酯、4-環庚基苯基甲基丙烯酸酯、4-聯苯基丙烯酸酯、4-聯苯基甲基丙烯酸酯、(4-苯甲醯基)苯基丙烯酸酯、(4-苯甲醯基)苯基甲基丙烯酸酯、(4-乙烯基)
- 15 苯基丙烯酸酯、4-(4'-甲基環己基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-甲基環己基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-氯環己基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-氯環己基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-溴環己基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-溴環己基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-甲基羰基環己基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-甲基羰基環己基)苯
- 20 基甲基丙烯酸酯、4-(4'-甲氧基羰基環己基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-甲氧基羰基環己基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-甲基苯基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-甲基苯基)苯基甲基丙烯酸酯、4-(4'-氯苯基)苯基丙烯酸酯、4-(4'-氯苯基)苯基甲基丙烯酸酯、(4-苯基磺醯基)苯基丙烯酸酯、(4-苯基磺醯基)苯基甲

基丙烯酸酯、(4-苯甲基磺醯基)苯基甲基丙烯酸酯等。產生結構(II)之單體之最佳例子包含苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-苯基苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、4-環己基苯基丙烯酸酯、4-環己基苯基甲基丙烯酸酯、4-聯苯基丙烯酸酯、4-聯苯基甲基丙烯酸酯等。

結構I之聚合物進一步包含以結構(III)表示之重複單元，其中， R^1 具有如上所界定之義意； n 係1至2之整數， q 係0至3之整數， n 及 q 之和不大于5；其中， R^4 係線性或分枝或環狀之 C_1 - C_{10} 烷基或鹵素基。 R^4 基之適當例子不受限地包含甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、環己基、環戊基、辛基、環辛基、環壬基、氯、氟、溴等。較佳之 R^4 基係鹵素基或 C_1 - C_4 線性或分枝之烷基。亦較佳係 $q=0$ 。產生結構(III)之單體之適當例子不受限地包含4-羥基苯乙烯、3-羥基苯乙烯、2-羥基苯乙烯、2-甲基-4-羥基苯乙烯、2-第三丁基-4-羥基苯乙烯、3-甲基-4-羥基苯乙烯、2-氟-4-羥基苯乙烯、2-氯-4-羥基苯乙烯、3,4-二羥基苯乙烯、3,5-二羥基苯乙烯、3,4,5-三羥基苯乙烯、3,5-二甲基-4-羥基苯乙烯、3,5-第三丁基-4-羥基苯乙烯等。產生結構(III)之單體之較佳例子包含4-羥基苯乙烯、3-羥基苯乙烯，及3,5-二羥基苯乙烯。產生結構III之最佳單體係4-羥基苯乙烯。

實際上，結構III所述之單體單元係藉由使用於羥基處可移除之衍生物而提供。例如，羥基苯乙烯(II； $R^1=H$ ， $n=1$ ； $q=0$)可藉由4-乙醯氧基苯乙烯或5-三甲基矽氧基苯乙

烯提供，聚合反應後，保護基可被移除。

結構I之聚合物進一步包含以結構(IV)表示之重複單元，其中， R^1 具有如上界定之意義，且 R^5 係具有5至30個碳原子之環狀烷基或未經取代或經取代之脂環基，或 $(R^6O)_tR^7$ 基，其中， R^6 係 C_{1-10} 線性或分枝之烷撐基，且 R^7 係具有1至30個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基或未經取代或經取代之脂環基或未經取代或經取代之芳香族或烷基芳香族基，且 t 係1至約4之整數。

R^5 之適當例子不受限地包含環己基、環戊基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環癸烷甲基、環十二烷基、環癸烷甲基、雙環[1.1.1]戊基、雙環[2.1.1]己基、雙環[2.2.1]庚基、雙環[3.1.1]庚基、雙環[2.2.2]辛基、雙環[3.2.1]辛基、雙環[4.1.1]辛基、雙環[3.2.2]壬基、雙環[3.3.1]壬基、雙環[4.2.1]壬基、雙環[5.1.1]壬基、雙環[3.3.2]癸基、雙環[4.2.2]癸基、雙環[4.3.1]癸基、雙環[5.2.1]癸基、雙環[3.3.3]十一烷基、雙環[4.3.2]十一烷基、雙環[4.4.1]十一烷基、雙環[5.3.1]十一烷基、雙環[4.4.2]十二烷基、雙環[5.3.2]十二烷基、雙環[5.3.3]十三烷基、雙環[5.4.2]十三烷基、雙環[5.5.1]十三烷基、金剛烷基、金剛烷基甲基、三環[5,2,1,0^{2,6}]癸烷甲基、四環[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]十二烷基等。 R^5 之較佳例子包含環己基、雙環[2.1.1]己基、雙環[2.2.1]庚基、雙環[3.1.1]庚基、金剛烷基、金剛烷基甲基、三環[5,2,1,0^{2,6}]癸烷甲基、四環[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]十二烷基、乙氧基環己基、丙氧基環己基、異丙氧基環己基、三環[5,2,1,0^{2,6}]癸基、乙氧基三環

[5,2,1,0^{2,6}]癸基，及乙氧基二環戊烯基。

R⁶之適當例子不受限地包含甲撐基、乙撐基、丙撐基、丁撐基、異丙撐基、異丁撐基等。R⁶之較佳例子包含乙撐基、丙撐基及異丙撐基。

- 5 R⁷之適當例子不受限地包含環己基、環戊基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環癸烷甲基、環十二烷基、環癸烷甲基、雙環[1.1.1]戊基、雙環[2.1.1]己基、雙環[2.2.1]庚基、雙環[3.1.1]庚基、雙環[2.2.2]辛基、雙環[3.2.1]辛基、雙環[4.1.1]辛基、雙環[3.2.2]壬基、雙環[3.3.1]壬基、雙環
- 10 [4.2.1]壬基、雙環[5.1.1]壬基、雙環[3.3.2]癸基、雙環[4.2.2]癸基、雙環[4.3.1]癸基、雙環[5.2.1]癸基、雙環[3.3.3]十一烷基、雙環[4.3.2]十一烷基、雙環[4.4.1]十一烷基、雙環[5.3.1]十一烷基、雙環[4.4.2]十二烷基、雙環[5.3.2]十二烷基、雙環[5.3.3]十三烷基、雙環[5.4.2]十三烷基、雙環[5.5.1]
- 15 十三烷基、金剛烷基、金剛烷基甲基、二環戊烯基、三環[5,2,1,0^{2,6}]癸基、三環[5,2,1,0^{2,6}]癸烷甲基、四環[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]十二烷基。R⁷之較佳例子包含環己基、雙環[2.1.1]己基、雙環[2.2.1]庚基、雙環[3.1.1]庚基、雙環[2.2.2]辛基、雙環[3.2.2]壬基、雙環[3.3.2]癸基、雙環[4.2.2]癸基、
- 20 雙環[3.3.3]十一烷基、雙環[4.3.2]十一烷基、雙環[4.4.1]十一烷基、雙環[5.3.1]十一烷基、雙環[4.4.2]十二烷基、雙環[5.3.2]十二烷基、雙環[5.3.3]十三烷基、雙環[5.4.2]十三烷基、雙環[5.5.1]十三烷基、金剛烷基、金剛烷基甲基、三環[5,2,1,0^{2,6}]癸烷甲基、三環[5,2,1,0^{2,6}]癸基，及四環

[4,4,0,1^{2.5},1^{7,10}]十二烷基。

產生結構(III)之重複單元之單體之適當例子不受限地包含環己基丙烯酸酯、環己基甲基丙烯酸酯、環戊基丙烯酸酯、環戊基甲基丙烯酸酯、環庚基丙烯酸酯、環庚基甲基丙烯酸酯、雙環[2.1.1]己基丙烯酸酯、雙環[2.1.1]己基甲基丙烯酸酯、雙環[2.2.1]庚基丙烯酸酯、雙環[2.2.1]庚基甲基丙烯酸酯、雙環[3.2.1]辛基丙烯酸酯、雙環[3.2.1]辛基甲基丙烯酸酯、異冰片基丙烯酸酯、異冰片基甲基丙烯酸酯、金剛烷基丙烯酸酯、金剛烷基甲基丙烯酸酯、三環[5,2,1,0^{2.6}]癸基丙烯酸酯、三環[5,2,1,0^{2.6}]癸基甲基丙烯酸酯、三環[5,2,1,0^{2.6}]癸烷甲基丙烯酸酯、四環[4,4,0,1^{2.5},1^{7,10}]十二烷基丙烯酸酯、四環[4,4,0,1^{2.5},1^{7,10}]十二烷基甲基丙烯酸酯、乙二醇甲基醚丙烯酸酯、乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯、乙二醇乙基醚丙烯酸酯、乙二醇乙基醚甲基丙烯酸酯、乙二醇二環戊烯基醚丙烯酸酯、乙二醇二環戊烯基醚甲基丙烯酸酯、乙二醇苯基醚丙烯酸酯、乙二醇苯基醚甲基丙烯酸酯、乙二醇苯甲基醚丙烯酸酯、乙二醇苯甲基醚甲基丙烯酸酯等。產生結構(III)之重複單元之單體之較佳例子包含環己基丙烯酸酯、環己基甲基丙烯酸酯、雙環[2.1.1]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、金剛烷基丙烯酸酯、金剛烷基甲基丙烯酸酯、三環[5,2,1,0^{2.6}]癸基丙烯酸酯、三環[5,2,1,0^{2.6}]癸基甲基丙烯酸酯、乙二醇乙基醚甲基丙烯酸酯、乙二醇二環戊烯基醚丙烯酸酯、乙二醇二環戊烯基醚甲基丙烯酸酯、乙二醇苯基醚丙烯酸

酯、乙二醇苯基醚甲基丙烯酸酯、乙二醇苯甲基醚丙烯酸酯及乙二醇苯甲基醚甲基丙烯酸酯。

本發明之聚合物可自相對應之單體藉由任何適合之傳統聚合反應方法與乙烯不飽和基反應而製造。此等方法不受限地包含自由基或受控基之聚合反應。此等方法典型上係於溶劑或溶劑混合物中使用催化劑或起始劑操作。起始劑需以聚合反應方法所用之溫度為基準而選擇，其因而可藉由溶劑之沸點而設定。所用溫度可依單體安定性，及操作溫度時催化劑之催化能力或藉由起始劑之分解半生期而定。

適當之起始濃度係起始劑相對於單體總莫耳數之約0.001至約10.0莫耳%之間。起始劑濃度之較佳範圍係起始劑相對於單體總莫耳數之約0.01至約8.0莫耳%。起始劑濃度之最佳範圍係起始劑相對於單體總莫耳數之約0.5至約8.0莫耳%。

適當之自由基起始劑之例子不受限地包含過氧化苯醯、2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(甲基異丁腈)、二甲基2,2'-偶氮雙異丁酸酯及過氧化月桂醯。選擇性地，鏈轉移劑(例如，四溴化碳或1-十二烷硫醇)可被包含。

聚合反應之適當溶劑不受限地包含二噁烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、乙腈、甲苯、乙酸乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、四氫吡喃、甲基乙基酮、甲基異丁基酮，及二甘醇二甲醚或其等之任何混合物。聚合物可藉由使聚合反應溶液沈澱於適當量之聚合物不可溶之溶劑內而隔

離。經沈澱之聚合物可藉由過濾隔離，且使用熟習此項技藝者所知之傳統技術乾燥。

本發明所用之結構I之聚合物以聚苯乙烯而言具有約5000至約45,000之重量平均分子量(Mw)。以聚苯乙烯而言約7,000至約30,000之重量平均分子量(Mw)係較佳。以聚苯乙烯而言約8,000至約20,000之重量平均分子量(Mw)係更佳。Mw之值可藉由諸如凝膠滲透色譜術(例如，於Jan Rabek, 聚合物化學之實驗方法，John Wiley & Sons, 紐約，1983所述)之標準方法測定。聚合物之聚分散性範圍可為1至約6。

10 聚合物之較佳聚分散性係約1至約4。

當作為TCU材料而塗敷時，結構II、III及IV之重複單元賦予吸收性、溶解性及交聯及成膜功能。每一重複單元係集中所列示之此三種功能之至少一者，但可對許多其它功能具某些衝擊。此衝擊係依所用之特殊單體而定。改變此化學式中以II表示之單體之量會改變耐電漿蝕刻性及吸收性，此會強烈地改變光學參數k，其影響TCU材料之折射控制。交聯密度及速率係藉由上述化學式中之結構III所表示之單體含量而決定，此亦影響光學參數k。溶劑可溶性、耐電漿蝕刻性及成膜性質可藉由選擇結構III及IV之適當共單體而達最佳化。一般，對於248及193 nm之微顯影術，折射率(n)及複指數(k)值之最佳範圍係個別約1.50至1.80及0.12至0.28。

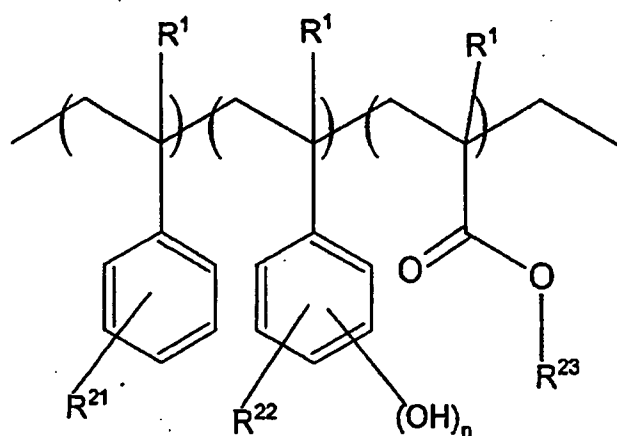
15 20

特定波長之聚合物吸收性質可藉由調整特定單體或藉由個別單體之濃度而改變。需注意特定聚合物之吸收性於

不同波長係不同，需最佳地選擇單體以獲得對感興趣之波長之所需光學性質，及其它必要之性質。

具有結構II之於248應用所用之聚合物中之重複單元之濃度範圍可為約20莫耳%至約85莫耳%。具結構II之聚合物中之重複單元之較佳濃度係約30莫耳%至約80莫耳%。具結構II之聚合物中之重複單元之更佳濃度係約40莫耳%至約70莫耳%。具結構II之聚合物中之重複單元之最佳濃度係約50莫耳%至約70莫耳%。具有結構III之聚合物中之重複單元之濃度範圍可為約10莫耳%至約40莫耳%。具結構III之聚合物中之重複單元之較佳濃度係約10莫耳%至約35莫耳%。具結構III之聚合物中之重複單元之更佳濃度係約15莫耳%至約30莫耳%。具結構III之聚合物中之重複單元之最佳濃度係約15莫耳%至約25莫耳%。具有結構IV之聚合物中之重複單元之濃度範圍可為約5莫耳%至約40莫耳%。具結構IV之聚合物中之重複單元之較佳濃度係約10莫耳%至約35莫耳%。具結構IV之聚合物中之重複單元之更佳濃度係約15莫耳%至約30莫耳%。具結構IV之聚合物中之重複單元之最佳濃度係約15莫耳%至約25莫耳%。

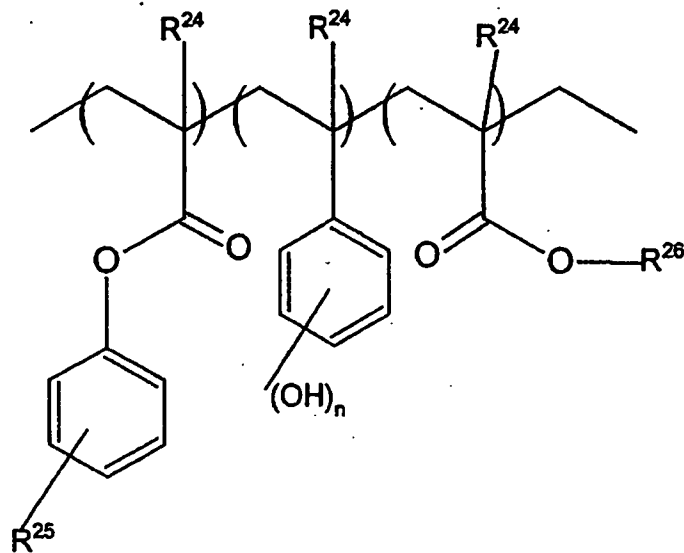
對於248 nm應用之較佳聚合物係以結構VII描述



(VII)

其中， R^1 係氫原子或具1至3個碳原子之烷基或鹵素原子；
 R^{21} 係具有 C_6-C_{30} 個碳原子之未經取代或經取代之芳香族
 基； R^{22} 係氫或 C_1-C_4 烷基， R^{23} 係具有5至30個碳原子之環狀
 5 烷基或未經取代或經取代之脂環基，或 $(R^{30}O)_tR^7$ 基，其中，
 R^{30} 係 C_{2-4} 線性或分枝之烷撐基，且 R^7 係具有1至30個碳原子
 之線性、分枝或環狀之烷基或未經取代或經取代之脂環基
 或未經取代或經取代之芳香族或烷基芳香族基； n 係約1至2
 之整數，且 t 係約1至4之整數。

10 以結構VIII描述之聚合物亦係對於248 nm應用較佳者



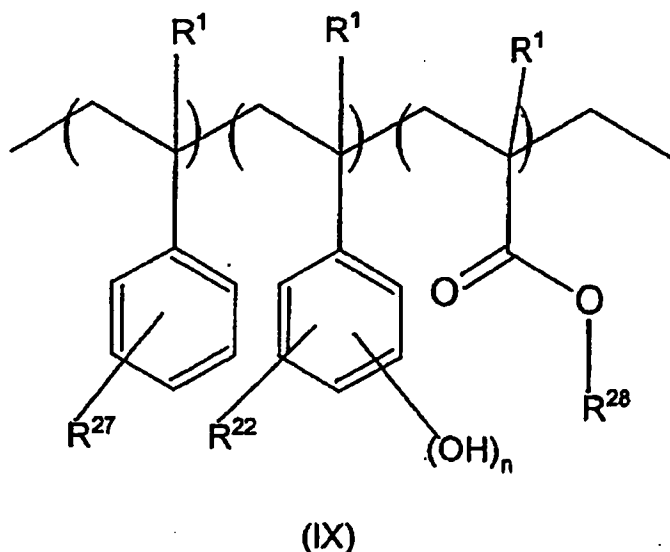
(VIII)

其中， R^{24} 係氫原子或甲基； R^{25} 係具有 C_6-C_{30} 個碳原子之未經取代或經取代之芳香族基； R^{26} 係具有5至30個碳原子之環狀烷基或未經取代或經取代之脂環基，或 $(R^{30}O)_tR^7$ 基，
 5 其中， R^{30} 係 C_{2-4} 線性或分枝之烷撐基，且 R^7 係具有1至30個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基或未經取代或經取代之脂環基或未經取代或經取代之芳香族或烷基芳香族基；且 t 係約1至4之整數，且 n 係約1至2之整數。

具有結構II之用於193應用之聚合物中之重複單元濃度
 10 範圍可為約5%至約40莫耳%。具結構II之聚合物中之重複單元之較佳濃度係約10%至約35莫耳%。具結構II之聚合物中之重複單元之更佳濃度係約15至約30莫耳%。具結構II之聚合物中之重複單元之最佳濃度係約15%至約25莫耳%。具結構III之聚合物中之重複單元範圍可為約10%至約40
 15 莫耳%。具結構III之聚合物中之重複單元之較佳濃度係約10%至約35莫耳%。具結構III之聚合物中之重複單元之更佳

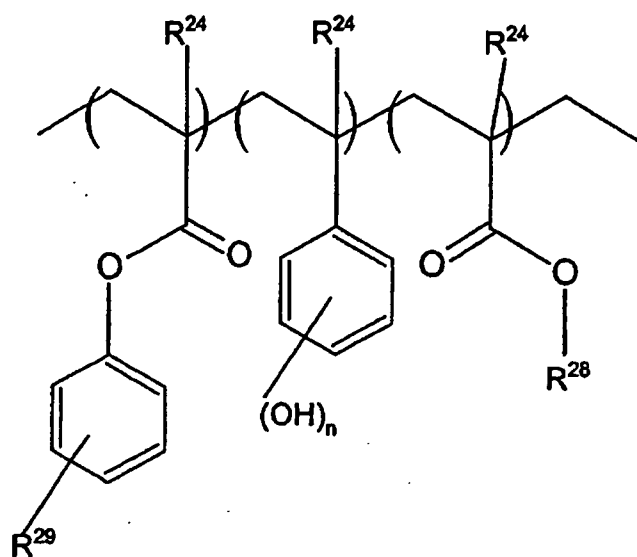
濃度係約15%至約30莫耳%。具結構III之聚合物中之重複單元之最佳濃度係約15%至約25莫耳%。具結構IV之聚合物中之重複單元範圍可為約20%至約85莫耳%。具結構IV之聚合物中之重複單元之較佳濃度係約30%至約80莫耳%。具結構III之聚合物中之重複單元之更佳濃度係約40%至約70莫耳%。具結構III之聚合物中之重複單元之最佳濃度係約50%至約70莫耳%。

用於193 nm應用之較佳聚合物係以結構IX描述



其中， R^1 係氫原子、具有1至3個碳原子之烷基，及鹵素原子； R^{22} 係氫原子，及 C_1 - C_4 烷基； R^{27} 係氫或經取代或未經取代之 C_5 - C_7 環烷基； R^{28} 係具有5至30個碳原子之環狀烷基或未經取代或經取代之脂環基或 $(R^{30}O)_tR^7$ 基，其中， R^{30} 係 C_{2-4} 線性或分枝之烷撐基，且 R^7 係具有1至30個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基或未經取代或經取代之脂環基或未經取代或經取代之芳香族或烷基芳香族基；且 t 係約1至4之整數，且 n 係約1至3之整數。

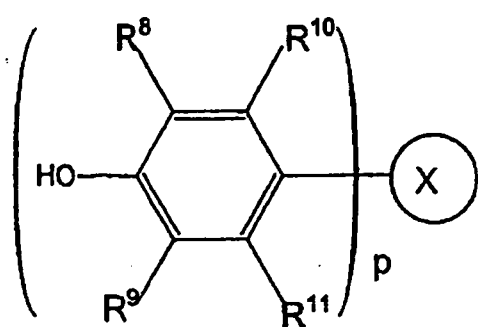
以結構X描述之新穎聚合物亦係用於193 nm應用之較佳者



(X)

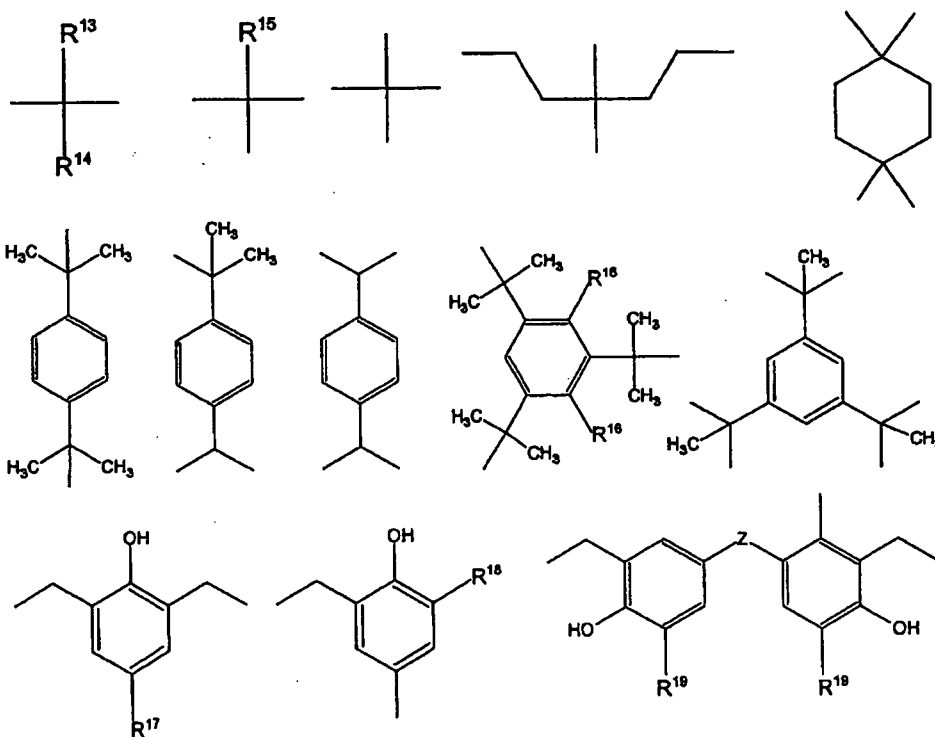
其中， R^{24} 係選自氫及甲基所組成之族群； R^{28} 係選自具有5至30個碳原子之環狀烷基、未經取代或經取代之脂環基及
5 $(R^{30}O)_tR^7$ 基所組成之族群，其中， R^{30} 係 C_{2-4} 線性或分枝之烷撐基，且 R^7 係具有1至30個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基或未經取代或經取代之脂環基或未經取代或經取代之芳香族或烷基芳香族基，且 t 係約1至4之整數； R^{29} 係經取代
10 或未經取代之 C_5-C_7 環烷基；且 n 係約1至2之整數。

可熱固化之底層組成物包含具結構V之酚交聯劑



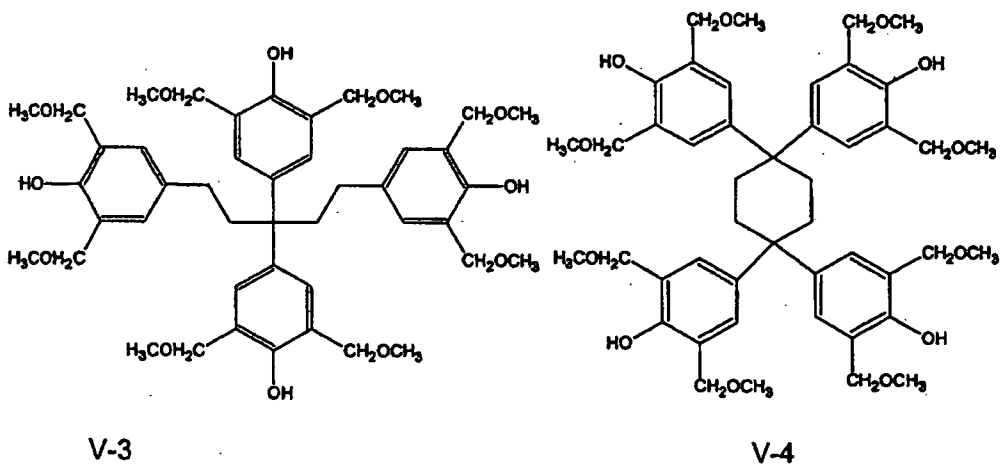
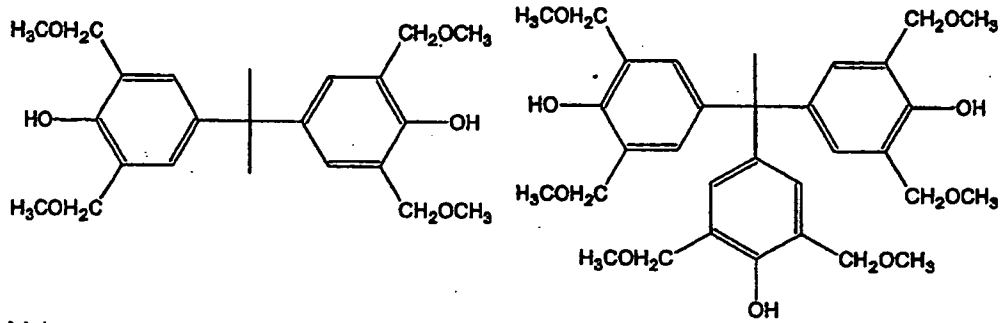
(V)

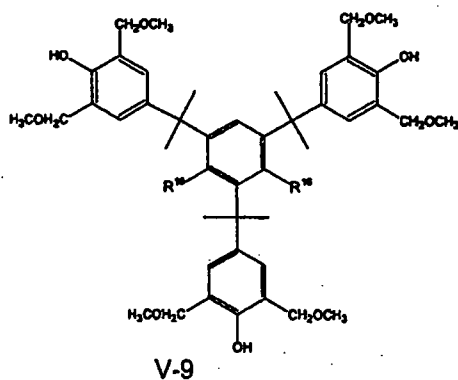
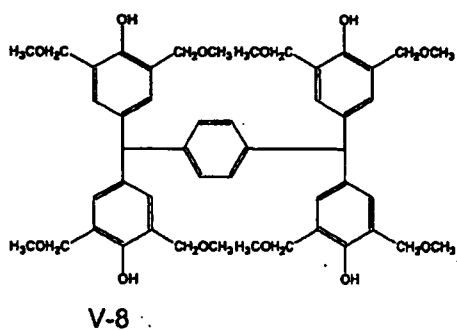
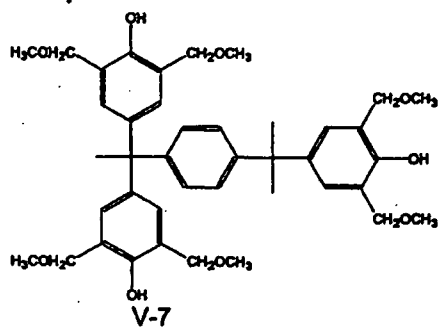
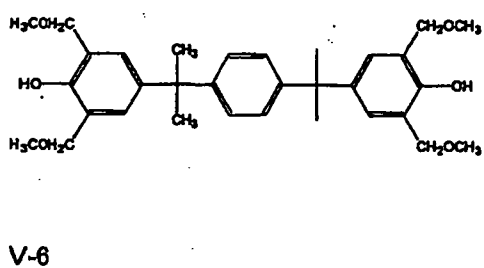
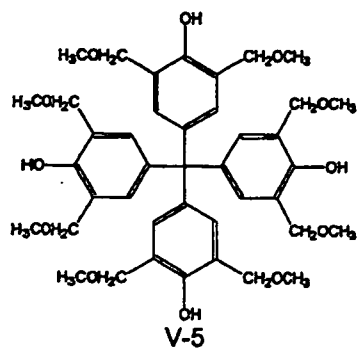
其中， p 係約2至6之整數； R^8 係 $-\text{CH}_2\text{OR}^{12}$ 基； R^9 係氫原子、 $-\text{CH}_2\text{OR}^{12}$ 基、 C_1 - C_5 烷基，或芳基； R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 每一者彼此個別係氫原子，或 C_1 - C_5 烷基； X 係二、三、四、五或六價之烷基或芳基烷基部份。二、三、四、五或六價之烷基或芳基烷基部份之例子不受限地包含

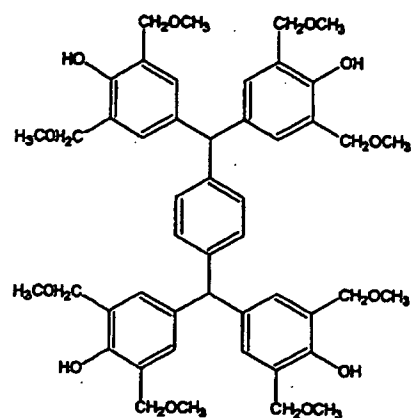


其中， R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 個別係氫原子或 C_1 - C_5 烷基； R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} 每一者彼此個別係 C_1 - C_5 烷基、 C_5 - C_8 環烷基或環烷基苯基，且 Z 係鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 C_5 - C_8 環烷基或環烷基苯基。

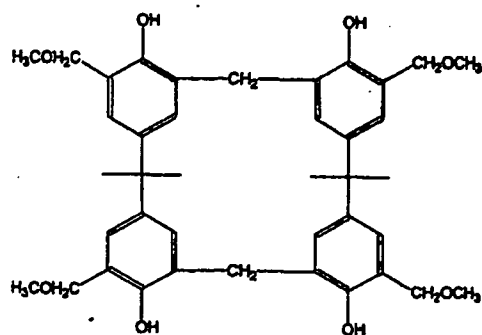
具結構V之酚交聯劑之例子不受限地包含



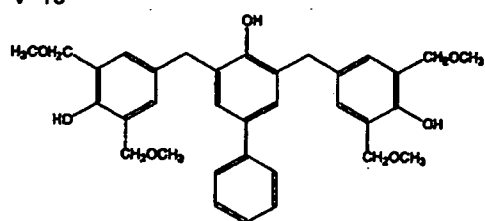




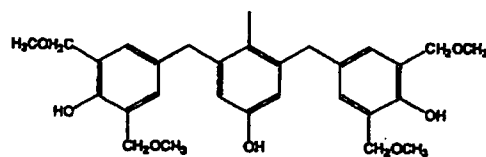
V-10



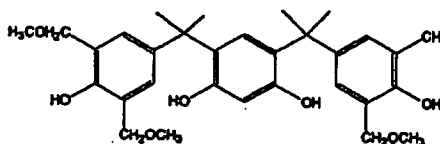
V-11



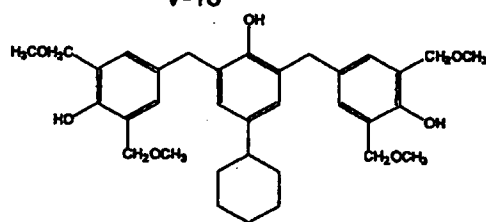
V-12



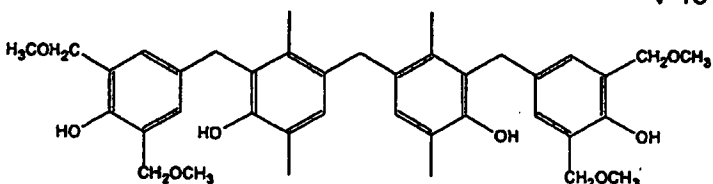
V-13



V-14



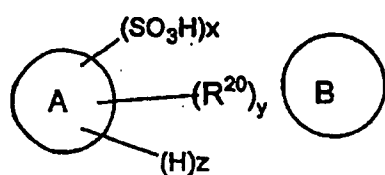
V-15



V-16

本發明所用之交聯劑可購得，或使用熟習此項技藝者所知之標準技術藉由相對應酚之羥基甲基化反應或烷氧基甲基化反應而製得。

- 5 可熱固化之底層組成物包含結構VI之熱酸產生劑 (TAG)



VI

其中，A係苯基或萘基， R^{20} 係具有5至30個碳原子之烷基或環烷基或未經取代或經取代之脂環基；當A係苯基時，x係1至3之整數，y係0至5之整數，x及y之和不大于6，且z係6-x-y；當A係萘基時，x係1至3之整數，y係0至7之整數，x及y之總和不大于8；且z係8-x-y；B係具有4至30個碳原子之一級、二級或三級之未經取代或經取代之烷基或碳環狀或雜環狀之胺。

各種芳香族磺酸胺鹽可作為TAG，包含美國專利第3,474,054、4,200,729、4,251,665及5,187,019號案所揭示者。

較佳地，TAG於170-220°C間之溫度具有極低揮發性。 R^{20} 之適當例子不受限地包含戊基、環戊基、己基、環己基、環辛基、壬基、環壬基、癸基、環癸基、環癸烷甲基、環十二烷基、環癸烷甲基、雙環[1.1.1]戊基、雙環[2.1.1]己基、雙環[2.2.1]庚基、雙環[3.1.1]庚基、雙環[2.2.2]辛基、雙環[3.2.1]辛基等。一級、二級、三級之含有未經取代或經取代之烷基或碳環狀基之胺不受限地包含二丁基胺、三丁基胺、三丁基胺、二辛基胺、二癸基胺、三異丁基胺、二環己基胺、N-乙基二環己基胺、1-甲基吡咯烷、1-丁基吡咯烷、哌啶、1-甲基哌啶、六甲撐基亞胺、七甲撐基亞胺、托烷、奎寧環等。適當例子之雜環胺不受限地包含 4-甲基-1-氧雜-3-氮雜-環戊烷、4,4-二甲基-1-氧雜-3-氮雜-環戊烷、4,4-二乙基-1-氧雜-3-氮雜-環戊烷、4,4-二異丙基-1-氧雜-3-氮雜-環戊烷、4,4-二第三丁基-1-氧雜-3-氮雜-環戊烷、4,4-二甲基-1-氧雜-3-氮雜-環己烷、1-氮雜-3,7-二氧雜-5-乙基雙

環[3.3.0]辛烷、1-氮雜-3,7-二氧雜-5-甲基雙環[3.3.0]辛烷、
1-氮雜-3,7-二氧雜-5-第三丁基雙環[3.3.0]辛烷等。最佳之
TAG 係 CDX-2168E，其係 King Industries, Norwalk, CT
06852 USA 之於丙二醇甲基醚內以 25-30% 活性提供之十二
5 烷基苯磺酸胺。

本發明中使用之 TAG 可購得，或藉由使相對應之胺與
所欲磺酸反應而製得。

上述之熱酸產生劑不應被認為係光酸產生劑。熱酸產
生劑會具有之對於紫外線之任何敏感性需極差，且不能實
10 際地用於光顯影術中作為光酸產生劑。

用於底塗材之適當溶劑包含酮、醚及酯，諸如，2-庚
酮、環己酮、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸
酯、乳酸甲基、乳酸乙酯、甲基 3-甲氧基丙酸酯、N-甲基-2-
吡咯烷酮、乙二醇單異丙基醚、二甘醇單乙基醚、二甘醇
15 二甲基醚等。

本發明係有關於 EBR(晶邊去除劑)相容之可熱固化之
聚合組成物，其可用於在深紫外線顯影術中形成底塗材
層。可熱固化之聚合組成物包含結構 I 之聚合物、結構 V 之
交聯劑、結構 VI 之 TAG 及溶劑。當組成物被鑄製成膜並加
20 熱時，熱酸產生劑產生酸，而催化羥基甲基或烷氧基甲基
之反應及其後與聚合物之反應而交聯。交聯後，底塗材不
溶於阻劑塗材溶劑。

可熱固化之聚合組成物以總固體為基準計含有約 65
至 95 重量%，較佳係約 70 至約 95 重量%，且更佳係約 72 至約

95重量%，之結構I之聚合物。可熱固化之聚合組成物中之交聯劑含量係約3至約30重量%，較佳係約3至約27重量%，且更佳係約3至約25重量%。可熱固化之聚合組成物中之熱酸產生劑含量係約0.1至約5重量%，較佳係約0.2至約4重量%
5 %，且更佳係約0.2至約3重量%。

底塗材組成物可溶於如上所述之有機溶劑而製得底塗材組成物。特別濃度並不受固定，即使所用濃度需於適當範圍以便使用特殊塗覆工具獲得所欲塗材厚度。一般，所用之總固體含量係約4.0至約35.0重量%，較佳係約5.0至
10 約30.0重量%，且更佳係約5.0至約25.0重量%。

本發明之可熱固化之聚合組成物於達約50°C之溫度前不應開始顯著交聯作用。低於50°C時顯著交聯作用會導致於室溫時形成凝膠，此會降低其壽命。當此可熱固化之聚合組成物作為微顯影術之底塗材層時，凝膠之形成造成
15 基材上之不均一塗層及線寬度變化。

本發明亦係有關於以光顯影術雙層塗覆之基材，包含：基材、塗覆於基材上之如上所述之經熱固化之底塗材組成物，及於經熱固化之底塗材組成物上塗覆之輻射敏化性阻劑。

20 基材可為，例如，半導體材料，諸如，矽晶圓或陶瓷基材，玻璃，金屬，塑料或其它有機膜。

於第一塗覆步驟，底塗材組成物可藉由已知塗覆方法均一地塗敷至適當基材。塗覆方法不限地包含噴灑塗覆、自旋塗覆、膠版印刷、輥塗覆、篩網印刷、擠塑塗覆、

彎液面塗覆、幕塗覆、浸漬塗覆及式塗覆。

於第一塗覆步驟後，底塗材組成物之黏膜於第一烘烤步驟烘烤。烘烤可於一或多步驟於一溫度或數個溫度發生。烘烤可於熱板上或於熟習此項技藝者所知之各種型式之爐中發生。適當之爐包含具熱加熱之爐、具熱加熱真空爐，紅外線爐或紅外線追蹤模組。典型之烘烤所需時間係依所選之烘烤手段及所欲時間及溫度而定，且係熟習此項技藝者所知。較佳烘烤方法係於熱板上。當於二步驟方法使用熱板上烘烤時，於約80-130°C間之典型溫度之典型時間範圍係約0.5分鐘至約5分鐘，其後係於約170°C至約250°C間約0.5分鐘至約5分鐘之固化步驟。於一步驟之方法，底塗材膜典型於約170°C至約250°C固化約0.5分鐘至約5分鐘。然後，經底塗材塗覆之基材被冷卻。較佳地，可熱固化之聚合組成物於約150至約250°C間之溫度且較佳係180至220°C間之溫度固化。較佳之固化時間係約30至180秒，且更佳係約60至約120秒。典型之膜厚度範圍可為約200 nm至約1微米。

於第二塗覆步驟，以底塗材塗覆之基材以光阻劑塗覆，且於第二烘烤步驟烘烤。如上對於底塗材所述之塗覆及烘烤設備可被使用。典型用於烘烤之時間係依選擇之烘烤設備、特殊光阻劑、所欲時間及所欲溫度而定，且係熟習此項技藝者所知。較佳烘烤方法係於熱板上。當於熱板上烘烤時，典型時間範圍於典型上約80°C至約140°C間之溫度時係約0.5分鐘至約5分鐘。最佳烘烤參數可依所用之深

紫外線光阻劑及溶劑而改變。典型之膜厚度範圍可為約100 nm至約1/2微米。

光阻劑可為任何適當之輻射敏化阻劑。典型上係對於深紫外線區域之輻射具敏感性之經化學放大之阻劑，諸如，美國專利第5,492,793及5,747,622號案所探討者。較佳地，對於雙層阻劑系統，輻射敏化性之阻劑會含有矽以使其免於氧電漿蝕刻。適當之經化學放大之阻劑之例子含有以酸敏化劑阻斷之鹼助溶基。適當之鹼助溶基之例子不受限地包含羧酸、酚、羥基醯亞胺、羥基甲基醯亞胺、氟化醇及矽烷醇。適當之阻斷基之例子不受限地包含含有三級碳之烷基，及 α 烷氧基烷基，及芳基異丙基。適當之經阻斷之鹼助溶基之例子不受限地包含第三丁基酯、 α 烷氧基酯、 α 烷氧基烷基芳香族醚、第三丁氧基苯基、第三丁氧基醯亞胺基及第三丁氧基甲基醯亞胺基。經阻斷月鹼助溶基之例子可於美國專利US5468589、US4491628、US5679495、US6379861、US6329125及US5206317案中發現，其等在此被併入以供參考之用。

用於形成圖像層之適當聚合物係含有矽及經阻斷之鹼助溶基者。適合之聚合物係具有約5至約30重量%矽之矽含量者。較佳聚合物係具約8至約25%矽之矽含量者。適當光阻聚合物之例子可於美國專利US6146793、US6165682、US6340734、US6028154、US6042989、US5882844、US5691396、US5731126及US5985524號案中發現。其它適合之聚合物係揭示於美國專利US6531260、US6590010號

案，美國專利申請序號09/576,146號案及JP2001114835號案，其等在此被併入以供參考之用。矽含量可如上述參考案般於塗覆前包含於聚合物內，或聚合物可如美國專利US6306990及US6110637號案(其等在此被併入以供參考之用)

5 用)般於塗覆後矽烷化。

輻射敏化性阻劑亦含有產生光酸(PAG)之化合物。PAG化合物可為任何適當型式，諸如，銻或碘鎘鹽、硝苯甲基酯、醯亞胺基磺酸酯等。典型上，PAG可以聚合物重量為基準計約1至10%之量存在。

10 任何適當之光酸產生劑化合物可用於此光阻組成物。光酸產生劑化合物係已知且包含，例如，鎘鹽(諸如，重氮鎘、銻、氧化銻及碘鎘鹽)、硝苯甲基磺酸酯、肼磺酸鹽、醯亞胺基磺酸鹽及二磺。適當之光酸產生劑化合物係揭示於，例如，美國專利US5558978及US5468589號案，其
15 等在此被併入以供參考之用。美國專利US6261738號案揭示適當之肼磺酸鹽PAG之例子。其它適合之光酸產生劑係如美國專利US5554664號案所揭示之全氟烷基磺醯基甲基化物及全氟烷基磺醯基醯亞胺。

光酸產生劑之適當例子係苯甲醯甲基對-甲基苯磺酸
20 鹽、苯偶對-甲苯磺酸鹽、 α -(對-甲苯-磺醯基氧)甲基苯偶、3-(對-甲苯磺醯基氧)-2-羥基-2-苯基-1-苯基丙基醚、N-(對-十二烷基苯磺醯基氧)-1,8-萘醯亞胺及N-(苯基-磺醯基氧)-1,8-萘醯亞胺。

適當鎘鹽之例子不受限地包含三苯基銻化溴、三苯基

- 銦化氯、三苯基銦化碘、三苯基銦甲烷磺酸鹽、三苯基銦
 三氟甲烷磺酸鹽、三苯基銦六氟丙烷磺酸鹽、三苯基銦九
 氟丁烷磺酸鹽、三苯基銦全氟辛烷磺酸鹽、三苯基銦苯基
 磺酸鹽、三苯基銦4-甲基苯基磺酸鹽、三苯基銦4-甲氧基苯
 5 基磺酸鹽、三苯基銦4-氯苯基磺酸鹽、三苯基銦樟腦磺酸
 鹽、4-甲基苯基-二苯基銦三氟甲烷磺酸鹽、雙(4-甲基苯基)-
 苯基銦三氟甲烷磺酸鹽、三-4-甲基苯基銦三氟甲烷磺酸
 鹽、4-第三丁基苯基-二苯基銦三氟甲烷磺酸鹽、4-甲氧基
 苯基-二苯基銦三氟甲烷磺酸鹽、苄基-二苯基銦三氟甲烷磺酸
 10 鹽、4-氯苯基-二苯基銦三氟甲烷磺酸鹽、雙(4-氯苯基)-苯
 基銦三氟甲烷磺酸鹽、三(4-氯苯基)銦三氟甲烷磺酸鹽、4-
 甲基苯基-二苯基銦六氟丙烷磺酸鹽、雙(4-甲基苯基)-苯基
 銦六氟丙烷磺酸鹽、三-4-甲基苯基銦六氟丙烷磺酸鹽、4-
 第三丁基苯基-二苯基銦六氟丙烷磺酸鹽、4-甲氧基苯基-
 15 二苯基銦六氟丙烷磺酸鹽、苄基-二苯基銦六氟丙烷磺酸
 鹽、4-氯苯基-二苯基銦六氟丙烷磺酸鹽、雙(4-氯苯基)-苯
 基銦六氟丙烷磺酸鹽、三(4-氯苯基)銦六氟丙烷磺酸鹽、4-
 甲基苯基-二苯基銦全氟辛烷磺酸鹽、雙(4-甲基苯基)-苯基
 銦全氟辛烷磺酸鹽、三-4-甲基苯基銦全氟辛烷磺酸鹽、4-
 20 第三丁基苯基-二苯基銦全氟辛烷磺酸鹽、4-甲氧基苯基-二苯
 基銦全氟辛烷磺酸鹽、苄基-二苯基銦全氟辛烷磺酸鹽、4-
 氯苯基-二苯基銦全氟辛烷磺酸鹽、雙(4-氯苯基)-苯基銦全
 氟辛烷磺酸鹽、三(4-氯苯基)銦全氟辛烷磺酸鹽、二苯基碘
 鎘六氟丙烷磺酸鹽、二苯基碘鎘4-甲基苯基磺酸鹽、雙(4-

第三丁基苯基)碘鎗三氟甲烷磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)碘鎗六氟甲烷磺酸鹽，及雙(4-環己基苯基)碘鎗三氟甲烷磺酸鹽。

用於本發明之適當光酸產生劑之進一步例子係雙(對-
 5 甲苯磺醯基)重偶甲烷、甲基磺醯基對-甲苯磺醯基重氮甲烷、1-環-己基磺醯基-1-(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷、雙(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷、雙(1-甲基乙基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、1-對-甲苯磺醯基-1-環己基羰基重氮甲烷、2-甲基-2-(對-甲苯磺醯基)苯基乙基
 10 甲酮、2-甲烷磺醯基-2-甲基-(4-甲基硫基苯基乙基甲酮、2,4-甲基-2-(對-甲苯磺醯基)戊-3-酮、1-重氮-1-甲基磺醯基-4-苯基-2-丁酮、2-(環己基羰基-2-(對-甲苯磺醯基)丙烷、1-環己基磺醯基-1-環己基羰基重氮甲烷、1-重氮-1-環己基磺醯基-3,3-二甲基-2-丁酮、1-重氮-1-(1,1-二甲基乙基磺醯基)-3,3-二甲基-2-丁酮、1-乙醯基-1-(1-甲基乙基磺醯基)重
 15 氮甲烷、1-重氮-1-(對-甲苯磺醯基)-3,3-二甲基-2-丁酮、1-重氮-1-苯磺醯基-3,3-二甲基-2-丁酮、1-重氮-1-(對-甲苯磺醯基)-3-甲基-2-丁酮、環己基2-重氮-2-(對-甲苯磺醯基)乙酸酯、第三丁基2-重氮-2-苯磺醯基乙酸酯、異丙基-2-重氮-2-
 20 甲烷磺醯基乙酸酯、環己基2-重氮-2-苯磺醯基乙酸酯、第三丁基2-重氮-2-(對-甲苯磺醯基)乙酸酯、2-硝基苯基對-甲苯磺酸鹽、2,6-二硝基苯基對-甲苯磺酸鹽、2,4-二硝基苯基對-三氟甲基苯磺酸鹽。

光酸產生劑化合物典型上係以聚合物固體之約0.0001

至20重量%之量使用，且更佳係聚合物固體之約1至10重量%。

用於上輻射敏化組成物之適當溶劑包含酮、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-丙撐基乙酸酯、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-乙氧基乙基乙酸酯、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯、1,2-二甲氧基乙烷乙基乙酸酯、溶纖劑乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙基3-甲氧基丙酸酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,4-二噁烷、乙二醇單異丙基醚、二甘醇單乙基醚、二甘醇單甲基醚、二甘醇二甲基醚等。用於上光阻組成物之溶劑可基於與底塗材之聚合物樹脂及上光阻組成物之相容性而選擇。例如，用於光阻組成物之溶劑及其濃度之選擇主要係依併納於酸不穩定聚合物內之官能性型式、光酸產生劑及塗覆方法而定。溶劑需為惰性，需溶解光阻劑中之所有組份，需不與各組份進行任何化學反應，且需於塗覆後乾燥時可再移除。

於另外實施例，鹼性添加劑可被添加至光阻組成物。鹼性添加劑之目的係於以光化輻射照射前清除存在於光阻劑中之質子。鹼避免酸不穩定基受非所欲酸而攻擊及裂解，因此，增加阻劑之性能及安定性。此外，鹼可作為擴散控制劑以避免酸遷移太遠及太低解析度。組成物中鹼之百分率需明顯低於光酸產生劑，否則光敏性變得太低。存在時，鹼化合物之較佳範圍係光酸產生劑化合物之約3至50

重量%。含氮之鹼性較佳。鹼添加劑之適當例子係2-甲基咪唑、四甲基銨氫氧化物、四丁基銨氫氧化物、三異丙基胺、4-二甲基胺基吡啶、4,4'-二胺基二苯基醚、2,4,5-三苯基咪唑，及1,5-重氮雙環[4.3.0]壬-5-烯，及1,8-重氮雙環[5.4.0]十一碳-7-烯。

染料可添加至光阻劑以增加組成物對光化輻射波長之吸收。染料需不會毒化組成物且需能耐加工處理條件，包含任何熱處理。適當染料之例子係芴酮衍生物、蒽衍生物或芘衍生物。其它適於光阻組成物之特別染料係描述於美國專利第5593812號案。

光阻組成物可進一步包含傳統之添加劑，諸如，黏著促進劑及表面活性劑。熟習此項技藝者能選擇適當之所欲添加劑及其濃度。

本發明進一步係有關於一種於基材上形成圖案之方法，包含下列處理步驟：

- A.提供一基材，
- B.於第一塗覆步驟以本發明之可熱固化之底塗材組成物塗覆該基材，
- C.固化該底塗材組成物，
- D.於第二塗覆步驟使光阻劑塗覆於該底塗材上產生雙層之光阻劑堆疊物，
- E.使此雙層光阻劑堆疊物曝光，
- F.使此雙層光阻劑堆疊物之光敏性組成物部份顯影使下層之底塗材變成可見，

G.沖洗此雙層光阻劑堆疊物，及

H.於氧化電漿中蝕刻可見到之底塗材產生雙層浮凸圖像。

對於此方法，基材、塗覆及烘烤步驟係如前對於雙層堆疊物所述者。

- 5 對於浮凸結構之製造，輻射敏化阻劑係以光化輻射進行圖像式曝光。”圖像式”曝光一辭包含經由含有預定圖案之光罩曝光，藉由任何適當之光化輻射源曝光，諸如，於經塗覆之基材表面上移動之電腦控制之雷射光束，及藉由X-射線或紫外線經由相對應遮罩曝光。圖像式曝光於阻劑
- 10 之經曝光區域產生酸，其催化酸不穩定之基之裂解，造成可溶於水之聚合物。

- 上述用於製造浮凸結構之方法較佳地係包含，作為進一步之處理手段，於曝光及以顯影劑處理之間加熱塗覆物。藉由熱處理，稱為”後曝光烘烤”，之助，可達成以藉
- 15 由曝光而產生之酸使聚合物樹脂內之酸不穩定基實質上完全反應。後曝光烘烤之時間及溫度可於廣泛極限內改變，且基本上係依聚合物樹脂之官能性、酸產生劑之型式及此二組份之濃度而定。經曝光之阻劑典型上接受約50°C至150°C之溫度數秒鐘至數分鐘。較佳之後曝光烘烤係約80°C至
- 20 130°C約5秒至180秒。任何適當之加熱手段可被使用。較佳之加熱手段係熱板。

 於此材料之圖像式曝光及任何熱處理後，光阻劑之經曝光區域係藉由於水性鹼性顯影劑中溶解而移除，產生浮凸結構。適當鹼之例子不受限地包含無機鹼(例如，氫氧化

鉀、氫氧化鈉、氨水)、一級胺(例如，乙胺、正丙胺)、二級胺(例如，二乙基胺、二正丙基胺)、三級胺(例如，三乙基胺)、醇胺(例如，三乙醇胺)、四級銨鹽(例如，四甲基銨氫氧化物、四乙基銨氫氧化物)，及其等之混合物。所用鹼之濃度係依所用聚合物之鹼可溶性及所用之特別鹼而改變。最佳之顯影劑係含有四甲基銨氫氧化物(TMAH)者。TMAH之適當濃度範圍係約1%至約5%。此外，適當量之表面活性劑可被添加至顯影劑。

顯影可藉由浸漬、噴灑、攪煉或熟習此項技藝者所知之其它相似顯影方法於約10°C至約40°C之溫度進行約30秒至約5分鐘且藉由攪拌或不攪拌而完成。顯影後，浮凸圖案可選擇性地以包含去離子水或含有一或多種表面活性劑之去離子水之沖洗液沖洗，並藉由自旋、於熱板上、爐內或其它適當手段烘烤而乾燥。

於顯影後，用於如上所述之雙層方法之輻射敏化性阻劑典型上含有矽或具有併納於阻劑內之矽。於圖像於輻射敏化性阻劑形成後，形成圖像之基材被置於包含氧之電漿蝕刻環境，如此，底層塗覆物於未受阻劑保護之區域被移除。併納於輻射敏化阻劑內之矽於曝置於氧電漿時形成二氧化矽，且保護阻劑免於被蝕刻，如此，浮凸結構可於底塗材層形成。

於氧電漿步驟後，載荷雙層浮凸結構之基材一般係接受至少一進一步之處理步驟，其改變未受雙層塗覆物覆蓋之區域之基材。典型上，此可植入摻雜劑、於基材上沈積

另一材料，或蝕刻此基材。其後一般係典型上藉由氟/氧電漿蝕刻自基材移除阻劑塗覆物。

本發明係藉由非限制性之下列實施例例示說明，其中，除非其它特定者外，份數及百分率係以重量計。

5 四氫呋喃(THF)中之聚合反應之一般合成程序：

單體及鏈轉移劑之混合物於N₂下被溶於裝設迴流冷凝器、溫度探針及氣體入口之圓底燒瓶內之THF內。混合物加熱至55°C且同時攪拌。溶液藉由以注射器以N₂吹泡而進行脫氣15分鐘。於THF內之起始劑溶液被添加，且溶液
10 於N₂氛圍下加熱至65°C持續20-24小時。然，反應混合物冷卻至50°C。反應混合物藉由甲醇(50毫升)稀釋，且甲氧化鈉溶液(4克，於甲醇中10重量%)被添加以進行甲醇分解。混合物於64°C迴流，且副產物乙酸甲酯藉由使用迪恩-史塔克捕集器共沸蒸餾而持續移除4小時。冷卻至室溫後，
15 Amberlyst 15樹脂(15克)被添加至此混合物以與鈉進行離子交換並攪拌1小時。樹脂被過濾，且藉由緩慢添加使溶液沈澱至甲醇/水之混合物(1.6公升，2:1甲醇/水)內。固態聚合物藉由過濾而隔離，且以水清洗(100毫升x2)。過濾後，固體於60°C且於真空下乾燥48小時。分子重量及分子量分佈
20 使用 Waters 公司之液相色譜分析儀(折射率檢測，Millennium(GPC軟體)，裝設下列Phenogel-10, 7.8 x 250 mm管柱：10-4A, 500A & 50A(Phenomena)及THF洗提液)測量。熱分解測量(TGA)係使用Perkin-Elmer熱重量分析儀實施。聚合物之玻璃轉移溫度(Tg)係使用Perkin-Elmer Pyris 1

差式掃描量熱儀以20°C/分鐘之加熱速率測量。聚合物之結構及組成係以¹H NMR且使用Bruker 400 MHz光譜儀分析。聚合物實施例之分析數據見第1表。

合成實施例1

5 單體混合物[4-聯苯基甲基丙烯酸酯(72.37克, 0.303莫耳)、乙醯氧基苯乙烯(10.56克, 0.065莫耳)及乙二醇二環戊烯基醚甲基丙烯酸酯(17.07克, 0.065莫耳)]及起始劑VAZO 67(6.00克, 相對於單體係6.0重量%)及鏈轉移劑1-十二烷硫醇(1.80克, 相對於起始劑係30重量%)係依據如上之一般程序聚合。轉酯化反應係使用4.0克之甲氧化化鈉溶液。產量: 91.3克, 94%。

合成實施例2

單體混合物[4-聯苯基甲基丙烯酸酯(62.74克, 0.263莫耳)、乙醯氧基苯乙烯(14.23克, 0.087莫耳)及乙二醇二環戊烯基醚甲基丙烯酸酯(23.03克, 0.087莫耳)]及起始劑VAZO 67(6.00克, 相對於單體係6.0重量%)及鏈轉移劑1-十二烷硫醇(1.80克, 相對於起始劑係30重量%)係依據如上之一般程序聚合。轉酯化反應係使用5.0克之甲氧化化鈉溶液。產量: 91.5克, 95%。

20 合成實施例3

單體混合物[4-聯苯基甲基丙烯酸酯(54.09克, 0.227莫耳)、乙醯氧基苯乙烯(22.09克, 0.136莫耳)及乙二醇二環戊烯基醚甲基丙烯酸酯(23.82克, 0.09莫耳)]及起始劑VAZO 67(6.00克, 相對於單體係6.0重量%)及鏈轉移劑1-十二烷硫

醇(1.80克，相對於起始劑係30重量%)係依據如上之一般程序聚合。轉酯化反應係使用4.0克之甲氧化化鈉溶液。產量：85.5克，91%。

合成實施例4

5 單體混合物[聯苯基甲基丙烯酸酯[BPMA](37.74克；0.158莫耳)、乙醯氧基苯乙烯(8.54克；0.0527莫耳)及乙二醇二環戊烯基醚甲基丙烯酸酯(13.82克；0.0527莫耳)及鏈轉移基、1-十二烷醇硫(1.08克，起始劑之30重量%)於N₂流下溶於裝設迴流冷凝器及氣體入口之500毫升圓底燒瓶中之

10 83.6克之PGMEA(丙二醇甲基醚乙酸酯)(40%固體)。混合物加熱至70°C。然後，VAZO 67®[自由基起始劑，杜邦產品，2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)](3.6克，所用單體之6重量%)，於6.4克PGMEA內，於15分鐘緩慢添加至反應混合物並於N₂下攪拌24小時。BPMA之消失係於254 nm使用紫外線檢測

15 器藉由GPC監測。24小時後，殘餘BPMA係<0.1%。反應混合物被冷卻至室溫。然後，於甲醇內之2.0克甲氧化鈉(10重量%)及50毫升甲醇被添加至燒瓶。反應混合物迴流3小時，且約25毫升之甲醇使用迪恩-史塔克捕集器共沸蒸餾移除。然後，溶液冷卻至室溫，且10.0克之Amberlyst 15樹脂

20 被添加。反應混合物攪拌2小時，且樹脂藉由過濾隔離。溶液於<60°C之真空下蒸餾至一半體積以移除甲醇及副產物，丙二醇甲基醚。最後，30重量%之固體溶液藉由添加PGMEA而製得。

合成實施例5

單體混合物[聯苯基甲基丙烯酸酯[BPMA](37.74克；0.158莫耳)、乙醯氧基苯乙烯(8.54克；0.0527莫耳)及乙二醇二環戊烯基醚甲基丙烯酸酯(13.82克；0.0527莫耳)及鏈轉移基、1-十二烷醇硫(1.08克，起始劑之30重量%)於N₂流下

5 溶於裝設迴流冷凝器及氣體入口之500毫升圓底燒瓶中之83.6克之PGMEA(丙二醇甲基醚乙酸酯)(40%固體)。混合物加熱至70°C。然後，VAZO 67®[自由基起始劑，杜邦產品，2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)](3.6克，所用單體之6重量%)，於6.4克PGMEA內，於15分鐘緩慢添加至反應混合物。然後，

10 溫度緩慢增至80°C並於N₂下攪拌4小時。BPMA之消失係於254 nm使用紫外線檢測器藉由GPC監測。3小時後，殘餘BPMA係<0.1%。反應混合物被冷卻至室溫。然後，於甲醇內之2.0克甲氧化鈉(10重量%)及50毫升甲醇被添加至燒瓶。反應混合物迴流3小時，且約25毫升之甲醇使用迪恩-

15 史塔克捕集器共沸蒸餾移除。然後，溶液冷卻至室溫，且10.0克之Amberlyst 15樹脂被添加。反應混合物攪拌2小時，且樹脂藉由過濾隔離。溶液於<60°C之真空下蒸餾至一半體積以移除甲醇及副產物，丙二醇甲基醚。最後，30重量%之固體溶液藉由添加PGMEA而製得。

20

合成實施例6

單體混合物[環己基甲基丙烯酸酯(32.73克，0.1945莫耳)、4-乙醯氧基苯乙烯(10.52克，0.0648莫耳)及苯乙烯(6.75克，0.0648莫耳)]及鏈轉移劑1-十二烷硫醇(0.9克，0.0044莫耳)溶於500毫升三頸圓底燒瓶內之THF(73克，40%固

體)。溶於THF(2克)之起始劑VAZO-67 (3.0克，0.0156莫耳)於55°C添加至混合物，並加熱至65°C持續24小時。聚合物係以於四氫呋喃中之聚合反應一般合成程序(the General Synthetic Procedure for Polymerization in Tetrahydrofuran)

5 所述般加工處理。

合成實施例7

單體混合物[環己基甲基丙烯酸酯(32.73克，0.1945莫耳)、4-乙醯氧基苯乙烯(10.52克，0.0648莫耳)及苯乙烯(6.75克，0.0648莫耳)]溶於500毫升三頸圓底燒瓶內之THF(73克，40%固體)。溶於THF(2克)之起始劑VAZO-67 (1.5克，0.0078莫耳)於55°C添加至混合物，並加熱至65°C持續24小時。未使用鏈轉移劑。聚合物係以於四氫呋喃中之聚合反應一般合成程序所述般加工處理。

合成實施例8

15 單體混合物[環己基甲基丙烯酸酯(28.16克，0.1674莫耳)、4-乙醯氧基苯乙烯(9.05克，0.0558莫耳)及4-環己基苯基丙烯酸酯(12.79克，0.0558莫耳)]及鏈轉移劑1-十二烷硫醇(0.8克，0.0040莫耳)溶於500毫升三頸圓底燒瓶內之THF(73克，40%固體)。溶於THF(2克)之起始劑VAZO-67 (2.5克，0.0130莫耳)於55°C添加至混合物，並加熱至65°C持續24小時。聚合物係以於四氫呋喃中之聚合反應一般合成程序所述般加工處理。

合成實施例9

單體混合物[環己基甲基丙烯酸酯(28.16克，0.1674莫

耳)、4-乙醯氧基苯乙烯(9.05克, 0.0558莫耳)及4-環己基苯基丙烯酸酯(12.79克, 0.0558莫耳)]溶於500毫升三頸圓底燒瓶內之THF(73克, 40%固體)。溶於THF(2克)之起始劑VAZO-67 (3.0克, 0.0156莫耳)於55°C添加至混合物, 並加熱至65°C持續24小時。未使用鏈轉移劑。聚合物係以於四氫呋喃中之聚合反應一般合成程序所述般加工處理。

合成實施例10

單體混合物[環己基甲基丙烯酸酯(27.69克, 0.1646莫耳)、4-乙醯氧基苯乙烯(8.90克, 0.0549莫耳)及4-環己基苯基甲基丙烯酸酯(13.41克, 0.0549莫耳)]及鏈轉移劑1-十二烷硫醇(1.2克, 0.0059莫耳)溶於500毫升三頸圓底燒瓶內之THF(73克, 40%固體)。溶於THF(2克)之起始劑VAZO-67 (4.0克, 0.0208莫耳)於55°C添加至混合物, 並加熱至65°C持續24小時。聚合物係以於四氫呋喃中之聚合反應一般合成程序所述般加工處理。

合成實施例11

單體混合物[環己基甲基丙烯酸酯(27.69克, 0.1646莫耳)、4-乙醯氧基苯乙烯(8.90克, 0.0549莫耳)及4-環己基苯基甲基丙烯酸酯(13.41克, 0.0549莫耳)]溶於500毫升三頸圓底燒瓶內之THF(73克, 40%固體)。溶於THF(2克)之起始劑VAZO-67 (2.5克, 0.0130莫耳)於55°C添加至混合物, 並加熱至65°C持續24小時。未使用鏈轉移劑。聚合物係以於四氫呋喃中之聚合反應一般合成程序所述般加工處理。

合成實施例12

單體混合物[環己基甲基丙烯酸酯(27.69克，0.1646莫耳)、4-乙醯氧基苯乙烯(8.90克，0.0549莫耳)及4-環己基苯基甲基丙烯酸酯(13.41克，0.0549莫耳)]及鏈轉移劑1-十二烷硫醇(1.5克，0.0074莫耳)溶於500毫升三頸圓底燒瓶內之
 5 THF(148克，25%固體)。溶於THF(2克)之起始劑VAZO-67(5.0克，0.0260莫耳)於55°C添加至混合物，並加熱至65°C持續24小時。聚合物係以於四氫呋喃中之聚合反應一般合成程序所述般加工處理。

合成實施例13

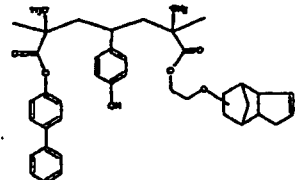
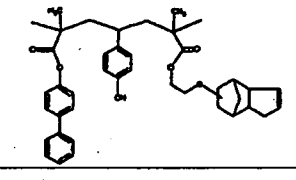
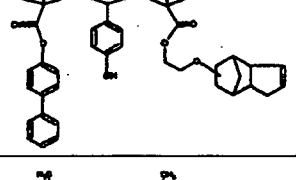
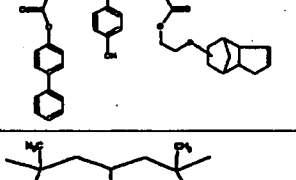
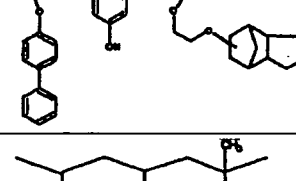
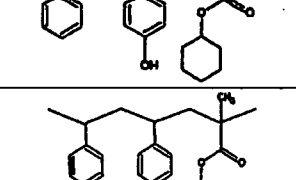
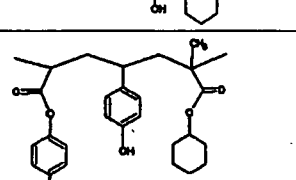
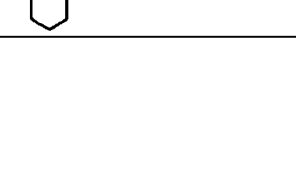
10 單體混合物[TCD甲基丙烯酸酯(22.94克，0.104莫耳)、4-乙醯氧基苯乙烯(12.51克，0.0078莫耳)及4-環己基苯乙烯(14.55克，0.0078莫耳)]及鏈轉移劑1-十二烷硫醇(1.5克，0.0074莫耳)溶於500毫升三頸圓底燒瓶內之THF(148克，25%固體)。溶於THF(2克)之起始劑VAZO-67(2.5克，
 15 0.0130莫耳)於55°C添加至混合物，並加熱至65°C持續24小時。聚合物係以於四氫呋喃中之聚合反應一般合成程序所述般加工處理。

合成實施例14

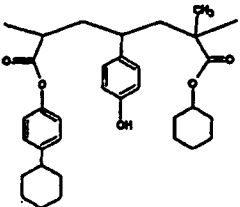
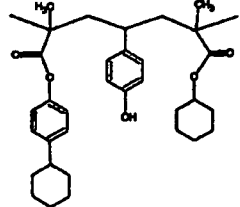
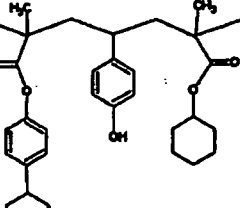
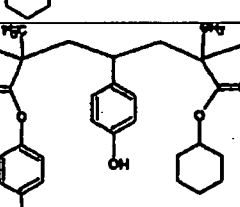
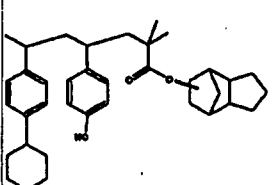
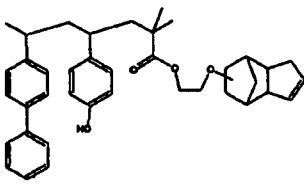
單體混合物[4-苯基苯乙烯(28.01克，0.155莫耳)、4-
 20 乙醯氧基苯乙烯(8.40克，0.058莫耳)及乙二醇二環戊烯基醚甲基丙烯酸酯(15.39克，0.058莫耳)]及鏈轉移劑1-十二烷硫醇(1.5克，0.0074莫耳)溶於500毫升三頸圓底燒瓶內之THF(148克，25%固體)。溶於THF(5克)之起始劑VAZO-67(2.5克，0.0130莫耳)於55°C添加至混合物，並加熱至65°C持

續24小時。聚合物係以於四氫呋喃中之聚合反應一般合成程序所述般加工處理。

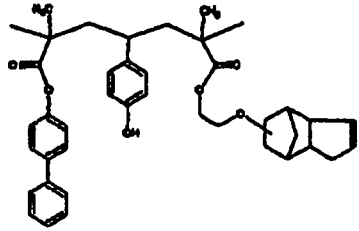
第1表

合成實施例	結構 II/III/IV		NMR莫耳比例	MW	PDI	Tg	熱安定性 (5重量%損失)
1		II III IV	0.69 0.16 0.15	14666	1.92	128	310
2		II III IV	0.60 0.19 0.21	13175	1.97	124	305
3		II III IV	0.51 0.28 0.21	11262	1.88	118	300
4		II III IV	0.59 0.20 0.21	15700	1.95	-	-
5		II III IV	0.60 0.19 0.21	11044	2.11	-	-
6		II III IV	0.15 0.19 0.66	10088	2.21	90	256
7		II III IV	0.29 0.24 0.47	22812	2.16	120	312
8		II III IV	0.22 0.20 0.58	13216	2.71	98	311



9		II III IV	0.20 0.22 0.58	40189	4.35	113	301
10		II III IV	0.25 0.20 0.55	8132	2.05	97	285
11		II III IV	0.24 0.20 0.56	28966	3.92	122	275
12		II III IV	0.24 0.19 0.57	6031	2.04	84	268
13		II III IV	0.33 0.27 0.40	12300	3.0	138	318
14		II III IV	0.59 0.21 0.20	15400	2.5	140	275

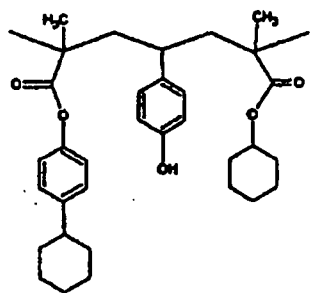
第2A表含有藉由慣用合成方式自聚合物賣主獲得之
聚合物之資訊。



第 2A 表

聚合物#	藉由NMR之單體莫耳比例			MW	PDI	Tg(°C)
	II	III	IV			
P-1	0.63	0.18	0.19	15,174	2.24	106
P-2	0.62	0.18	0.20	14,473	2.24	100
P-3	0.64	0.18	0.18	18,845	2.35	113
P-4	0.63	0.19	0.18	17,897	2.51	104
P-5	0.63	0.19	0.18	12,800	2.21	
P-6	0.65	0.18	0.17	12,241	2.36	
P-7	0.65	0.18	0.17	13,473	2.41	
P-8	0.61	0.19	0.20	13,135	2.35	
P-9	0.63	0.19	0.18	16,708	2.11	114
P-10	0.62	0.21	0.17	15,848	2.54	101
P-11	0.57	0.21	0.22	13703	1.69	
P-12	0.59	0.20	0.21	12812	1.79	

第 2B 表含有藉由慣用合成方式自聚合物賣主獲得之
聚合物之資訊。



5

第 2B 表

聚合物#	藉由NMR之單體莫耳比例			MW	PDI	Tg(°C)
	II	III	IV			
P-13	0.24	0.19	0.57	9900	1.9	-

第 3 表列示有關於此申請案之實施例中使用之 TAG 之
資訊。

10



第3表：TAG

TAG例子	TAG名稱	TAG型式	溶劑系統	活性%
A	CHTS	環己基苯磺酸酯	-	100
B	Nacure 5925	胺中和化之DDBSA	異丙醇	25
C	Nacure 1323	胺中和化之DNNSA	二甲苯	21
D	nNacure XC-3210	聚合之DDBSA共價 嵌段	二甲苯	25
E	Nacure 1953	DDBSA共價嵌段	正丁醇/2-丁氧基 乙醇	25
F	Nacure 1557	胺共和化之DNNSA	正丁醇/2-丁氧基 乙醇	25
G	Nacure 1419	環氧嵌段之DNNSA	二甲苯/MIBK	30
H	CDX-2167	胺中和化之DDBSA	PGMEA	27.5
I	CDX-2168E	胺中和化之DDBSA	PGME	27.5

DDBSA:十二烷基苯磺酸；DNNSA：二壬基萘磺酸

底塗材組成物範例1(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，7.02克之聚
5 合物P-1、2.00克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、0.19克之
TAG A及40.80克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混
合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um
過濾器過濾。CYMEL 303係Cyttec Industries之烷氧化蜜胺
交聯劑。

10 底塗材組成物範例2(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，6.96克之聚
合物P-2、2.00克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、0.96克之
TAG B溶液，及40.08克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被
混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um
15 過濾器過濾。

底塗材組成物範例3(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，6.94克之聚
合物P-2、2.00克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、1.26克之



TAG C溶液，及39.80克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例4(比較)

- 5 對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，6.96克之聚合物P-2、2.00克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、0.96克之TAG D溶液，及40.08克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

10 底塗材組成物範例5(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，6.96克之聚合物P-2、2.00克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、0.96克之TAG E溶液，及40.08克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um
15 過濾器過濾。

底塗材組成物範例6(比較)

- 對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，6.94克之聚合物P-2、2.00克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、1.06克之TAG F溶液，及40.01克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被
20 混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例7(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，6.94克之聚合物P-2、2.00克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、0.88克之

TAG G溶液，及40.18克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

範例1

5 昇華測試程序(比較)

空白之150mm原裸矽晶圓於分析秤上稱重至5個有效數。此晶圓被稱為收集晶圓。每一範例之組成物被自旋塗覆於10個150mm裸矽晶圓上。塗覆後之膜厚度係5300 Å。經塗覆之晶圓置於205°C熱板上，且具有約8.22 cm之間隙距離。具120mm內直徑，130mm外直徑及2mm厚度之特弗隆(Teflon)環被置於經塗覆之晶圓之頂部上。然後，收集晶圓置於特弗隆環上，拋光側邊。然後，二晶圓直徑降低至205°C之熱板上5秒鐘。5秒鐘後，二晶圓皆自熱板移除。收集晶圓於冷凍板上冷卻10秒鐘。然後，經塗覆之晶圓被棄置。此程序對全部10個經塗覆之晶圓重複。10個晶圓之後，收集晶圓之重量被獲得，且起始重量及最後重量之差被算得。此程序對所有範例之組成物重複。

每一範例之昇華測試結果可於第4表發現。所有實驗係比較。

20 第4表：底塗材組成物之組成及昇華結果之綜述

底塗材組成物範例#	聚合物(組成物中之%)	交聯劑	熱酸產生劑(TAG)	TAG(於組成物中之%)	收集之昇華物重量(克)
1	14.01	CYMEL 303	A	0.38	0.00244
2	13.92	CYMEL 303	B	0.48	0.00021
3	13.87	CYMEL 303	C	0.53	0.00045
4	13.92	CYMEL 303	D	0.48	0.00020
5	13.92	CYMEL 303	E	0.48	0.00161
6	13.87	CYMEL 303	F	0.53	0.00025
7	13.87	CYMEL 303	G	0.53	0.00013



第4表中之數據顯示所用之TAG型式重大地影響底塗材固化期間昇華之材料量

底塗材組成物範例8(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，6.98克之聚合物P-9、2.00克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、0.90克之TAG B溶液，及40.13克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例9(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，6.90克之聚合物P-2、2.50克(15%溶液)之Powderlink交聯劑、0.90克之TAG B溶液，及39.70克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。Powderlink係得自Cytec Industries之烷氧基甲基化之甘脲交聯劑。

底塗材組成物範例10(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，5.03克之聚合物P-9、15.00克(15%溶液)之交聯劑C-7、0.90克之TAG B溶液，及29.08克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。V-7可自Honshu Chemicals獲得。

顯影範例1-4

各種底塗材組成物上使用含矽之阻劑TIS 248IL-01-23(可得自富士軟片電子材料公司)之140 nm溝槽

280nm間距之顯影性能被檢測。所有樣品被自旋塗覆成500nm膜厚度之底塗材，且於200℃固化90秒，接近烘烤。TIS 248IL-01-23被自旋塗覆至以UL塗覆之晶圓頂部上至235nm膜厚度。125℃軟烘烤施行90秒。所有晶圓以使用248nm光線0.80/0.50 σ 之Canon EX6步級0.65NM環形照明曝光。115℃之後曝光烘烤被施行90秒，且晶圓以OPD262攪煉顯影60秒並以去離子水沖洗。然後，140nm溝槽280間距之輪廓以Hitachi之輪廓截面SEM檢測。結果可於第5表中發現。顯影實驗1-3係比較用。

第5表：具底塗材組成物之TIS 248IL-01-23之組成及輪廓結果之綜述

顯影範 例#	底塗材組 成物範例#	聚合物(組成 物中之%)	交聯劑	交聯劑(組成 物中之%)	熱酸產生 劑(TAG)	TAG(組成 物中之%)	基腳-140nm 溝槽280nm 間距
1	1	14.01	CYMEL 303	0.60	A	0.38	0.00244
2	8	13.95	CYMEL 303	0.60	B	0.45	重基腳
3	9	13.80	Powderlink	0.75	B	0.45	重基腳
4	10	10.05	V-7	4.50	B	0.45	重基腳

第5表顯示即使於昇華性能改良，底塗材組成物中之TAG改變係以增加光阻劑-底塗材界面處圖像寬度而負面地衝擊光阻劑之顯影性能(基腳)。

底塗材組成物範例11(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，7.38克之聚合物P-6、0.77克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、0.05克之TAG H溶液，0.50克之1%表面活性劑 Troysol溶液及41.31克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。



底塗材組成物範例12(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，7.38克之聚合物P-5、0.77克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、0.05克之TAG H溶液，0.50克之1%表面活性劑 Troysol溶液及41.31克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例13(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，7.38克之聚合物P-8、0.77克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、0.05克之TAG H溶液，0.50克之1%表面活性劑 Troysol溶液及41.31克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例14(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，7.38克之聚合物P-7、0.77克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、0.05克之TAG H溶液，0.50克之1%表面活性劑 Troysol溶液及41.31克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例15(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，7.38克之聚合物P-2、0.77克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、0.05克之TAG H溶液，0.50克之1%表面活性劑 Troysol溶液及41.31克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例16(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，7.38克之聚合物P-2、0.77克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、0.05克之TAG H溶液，0.50克之1%表面活性劑 Troysol溶液及41.31克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例17(比較)

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，7.38克之聚合物P-3、0.77克(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、0.05克之TAG H溶液，0.50克之1%表面活性劑 Troysol溶液及41.31克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例18

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，6.36克之聚合物P-5、7.50克(15%溶液)之交聯劑V-7、0.05克之TAG H溶液，0.50克之1%表面活性劑 Troysol溶液及35.59克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例19

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，6.36克之聚合物P-2、7.50克(15%溶液)之交聯劑V-7、0.05克之TAG H溶液，0.50克之1%表面活性劑 Troysol溶液及35.59克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例20

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，6.36克之聚合物P-3、7.50克(15%溶液)之交聯劑V-7、0.05克之TAG H溶液，0.50克之1%表面活性劑 Troysol溶液及35.59克之丙
5 二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

顯影範例5-14

各種底塗材組成物上使用TIS 248IL-01-23之140 nm
溝槽280nm間距之顯影性能被檢測。所有樣品被自旋塗覆成
10 500nm膜厚度之底塗材，且於200°C固化90秒，接近烘烤。
TIS 248IL-01-23被自旋塗覆至以UL塗覆之晶圓頂部上至
235nm膜厚度。125°C軟烘烤施行90秒。所有晶圓以使用
248nm光線0.80/0.50 σ 之Canon EX6步級0.65NM環形照明
曝光。115°C之後曝光烘烤被施行90秒，且晶圓以OPD262
15 攪煉顯影60秒並以去離子水沖洗。然後，130及140nm溝槽
1:1間距之黏著破壞以Hitachi之輪廓截面SEM檢測。結果可
於第6表中發現。顯影範例5-11係比較用。

第6表：具底塗材組成物之TIS 248IL-01-23之組成及輪廓結

果之綜述

顯影 範例#	底塗材組 成物	聚合物Mw	交聯劑	交聯劑(組成 物中之%)	熱酸產生 劑(TAG)	PGMEA(組 成物中之 %)	黏著破壞130 及/或140nm 溝槽
5	11	12,241	CYMEL 303	0.23	0.03	85.00	是
6	12	12,800	CYMEL 303	0.23	0.03	85.00	是
7	13	13,135	CYMEL 303	0.23	0.03	85.00	是
8	14	13,473	CYMEL 303	0.23	0.03	85.00	是
9	15	14,473	CYMEL 303	0.23	0.03	85.00	是
10	16	15,848	CYMEL 303	0.23	0.03	85.00	否
11	17	18,845	CYMEL 303	0.23	0.03	85.00	否
12	18	12,800	V-7	2.25	0.03	85.00	否
13	19	14,473	V-7	2.25	0.03	85.00	否
14	20	18,845	V-7	2.25	0.03	85.00	否

第6表之結果顯示使用交聯劑CYMEL 303之底塗材組成物需要較高聚合物Mw以獲得適當之顯影性能。使用與胺
5 磺酸鹽TAG混合之V-7交聯劑提供具低昇華且能使用低分子
量聚合物之底塗材以供較佳平面化。此外，提供良好性能
之較廣分子量範圍賦予批次聚合物變化之更大之組成物
自由度。

底塗材組成物範例21(比較)

10 對於20克底塗材溶液，於1盎司琥珀色瓶內添加8.97
克之聚合物溶液(P-13)(31.9重量%，於PGMEA內)、2.00克
(15%溶液)之CYMEL 303交聯劑、0.055克之TAG H溶液，
0.21克之於PGMEA內之1% Troysol溶液及9.96克之丙二醇
15 甲基醚乙酸酯(PGMEA)。然後，混合物被滾動隔夜，且底
塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例22(比較)

對於20克底塗材溶液，於1盎司琥珀色瓶內添加8.97
克之聚合物溶液(P-13)(31.9重量%，於PGMEA內)、0.12克



之Powderlink交聯劑、0.055克之TAG H溶液，0.21克之於PGMEA內之1%Troysol溶液及9.96克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

5 底塗材組成物範例23

對於20克底塗材溶液，於1盎司琥珀色瓶內添加8.61克之聚合物溶液(P-13)(31.9重量%，於PGMEA內)、1.6克之V-7交聯劑(15重量%，於PGMEA內)、0.054克之TAG H溶液，0.21克之於PGMEA內之1%Troysol溶液及9.53克之丙二
10 醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例24

對於20克底塗材溶液，於1盎司琥珀色瓶內添加8.42克之聚合物溶液(P-13)(31.9重量%，於PGMEA內)、2.0克之
15 V-7交聯劑(15重量%，於PGMEA內)、0.054克之TAG H溶液，0.21克之於PGMEA內之1%Troysol溶液及9.32克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例25

20 對於20克底塗材溶液，於1盎司琥珀色瓶內添加8.23克之聚合物溶液(P-13)(31.9重量%，於PGMEA內)、2.4克之V-7交聯劑(15重量%，於PGMEA內)、0.054克之TAG H溶液，0.21克之於PGMEA內之1%Troysol溶液及9.11克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)。然後，混合物被滾動隔夜，且

底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例26

對於20克底塗材溶液，於1盎司琥珀色瓶內添加8.61克之聚合物溶液(P-13)(31.9重量%，於PGMEA內)、1.6克之V-7交聯劑(15重量%，於PGMEA內)、0.044克之TAG H溶液，0.21克之於PGMEA內之1%Troysol溶液及9.53克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例27

對於20克底塗材溶液，於1盎司琥珀色瓶內添加8.43克之聚合物溶液(P-13)(31.9重量%，於PGMEA內)、2.0克之V-7交聯劑(15重量%，於PGMEA內)、0.044克之TAG H溶液，0.21克之於PGMEA內之1%Troysol溶液及9.32克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例28

對於20克底塗材溶液，於1盎司琥珀色瓶內添加8.24克之聚合物溶液(P-13)(31.9重量%，於PGMEA內)、2.4克之V-7交聯劑(15重量%，於PGMEA內)、0.044克之TAG H溶液，0.21克之於PGMEA內之1%Troysol溶液及9.11克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例29

對於20克底塗材溶液，於1盎司琥珀色瓶內添加8.14

克之聚合物溶液(P-13)(31.9重量%，於PGMEA內)、2.0克之V-7交聯劑(15重量%，於PGMEA內)、0.066克之TAG H溶液，0.21克之於PGMEA內之1% Troysol溶液及9.32克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)。然後，混合物被滾動隔夜，且

5 底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例30

對於20克底塗材溶液，於1盎司琥珀色瓶內添加8.22克之聚合物溶液(P-13)(31.9重量%，於PGMEA內)、2.4克之V-7交聯劑(15重量%，於PGMEA內)、0.066克之TAG H溶液，0.21克之於PGMEA內之1% Troysol溶液及9.11克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)。然後，混合物被滾動隔夜，且

10 底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

顯影範例15-24

各種底塗材組成物上使用含矽之阻劑TIS 193IL-54-20

15 之120 nm溝槽(240nm間距)之顯影性能被檢測。所有樣品被自旋塗覆成500nm膜厚度之底塗材，且於200°C固化60秒，接觸烘烤。TIS 193IL-54-20被自旋塗覆至以UL塗覆之晶圓頂部上至235nm膜厚度。125°C軟烘烤施行60秒。所有晶圓以使用193nm光線0.80/0.70 σ 之Ultratech Microstepper使用

20 0.60NA環形照明曝光。115°C之後曝光烘烤被施行60秒，且晶圓以OPD262攪煉顯影60秒並以去離子水沖洗。然後，1:1間距之120nm溝槽之圖案保真度係以Hitachi之輪廓截面SEM檢測。結果可於第7表中發現。顯影範例15及16係比較用。

第6表：具底塗材組成物之TIS 248IL-01-23之組成及輪廓結

果之綜述

顯影範例#	底塗材組成物	交聯劑	交聯劑 (組成物中之%)	TAG H(組成物中之%)	PGMEA(組成物中之%)	120nm溝槽之圖案保真度
15	21	CYMEL 303	0.23	0.075	85.00	嚴重基腳
16	22	Powderlink	0.23	0.075	85.00	黏著破壞
17	23	V-7	1.2	0.075	85.00	垂直，清晰圖案
18	24	V-7	1.5	0.075	85.00	垂直，清晰圖案
19	25	V-7	1.8	0.075	85.00	垂直，清晰圖案
20	26	V-7	1.2	0.060	85.00	垂直，清晰圖案
21	27	V-7	1.5	0.060	85.00	垂直，清晰圖案
22	28	V-7	1.8	0.060	85.00	垂直，清晰圖案
23	29	V-7	1.5	0.090	85.00	垂直，清晰圖案
24	30	V-7	1.8	0.090	85.00	垂直，清晰圖案

第8表之結果顯示使用與TAG H混合之交聯劑V-7之底塗材組成物於底塗材之一範圍之TAG及交聯劑載荷量促進圖像層之強烈顯影圖案形成。相反地，使用CYMEL 303交聯劑於形成圖案之圖像層輪廓底部促進不可接受之嚴重基腳。使用Powderlink交聯劑造成圖像層圖案之不可接受之黏著破壞。

底塗材組成物範例31

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，17.09克之聚合物P-11溶液(35%，於PGMEA內)、10.0克(15%，於PGMEA內)之交聯劑V-7、0.05克之TAG I溶液，及22.85克之PGMEA被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

底塗材組成物範例32

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，17.09克之聚合物P-12溶液(35%，於PGMEA內)、10.0克(15%，於PGMEA內)之交聯劑V-7、0.05克之TAG I溶液，及22.86克



之PGMEA被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

範例2

範例31及32之底塗材組成物依據範例1所述之程序測試。第8表含有此結果。

第8表

底塗材組成物範例#	聚合物(組成物中之%)	交聯劑	熱酸產生劑(TAG)	TAG(於組成物中之%)	收集之昇華物重量(克)
32	11.96	V-7	I	0.03	0.00003
33	11.96	V-7	I	0.03	0.00005

第8表中之數據顯示以胺中和之磺酸TAG及烷氧甲基化之酚交聯劑之混合物僅具有微量之昇華物，甚至低於第4表中者。

底塗材組成物範例33

對於8盎司琥珀色瓶內之200克底塗材溶液，121.55克之於合成範例6製得之聚合物(13%溶液，於PGMEA內)、5.2克(20%溶液，於PGMEA內)之交聯劑V-1、3.25克之TAG C溶液，及70.0克之PGMEA被混合。然後，混合物被滾動隔夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

顯影範例25

底塗材組成物範例33之底塗材使用顯影範例1-4使用之程序進行顯影測試。形成之140nm形貌具有良好解析及優異黏著性。

底塗材組成物範例34

對於2盎司琥珀色瓶內之50克底塗材溶液，30.39克之於合成範例14製得之聚合物(13%溶液，於PGMEA內)、1.3



克(20%溶液，於PGMEA內)之交聯劑V-10、0.82克之TAG F
溶液，及17.5克之PGMEA被混合。然後，混合物被滾動隔
夜，且底塗材溶液經由0.20um過濾器過濾。

顯影範例26

- 5 底塗材組成物範例34之底塗材使用顯影範例15-24使
用之程序進行顯影測試。形成之120nm形貌具有良好解析及
優異黏著性。

雖然，本發明已參考其特別實施例描述，但需瞭解變
化、改質及改變可於未偏離此間揭露之本發明技術思想之
10 精神及範圍下為之。因此，欲包含落於所附申請專利範圍
之精神及範圍內之所有此等變化、改質及改變。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

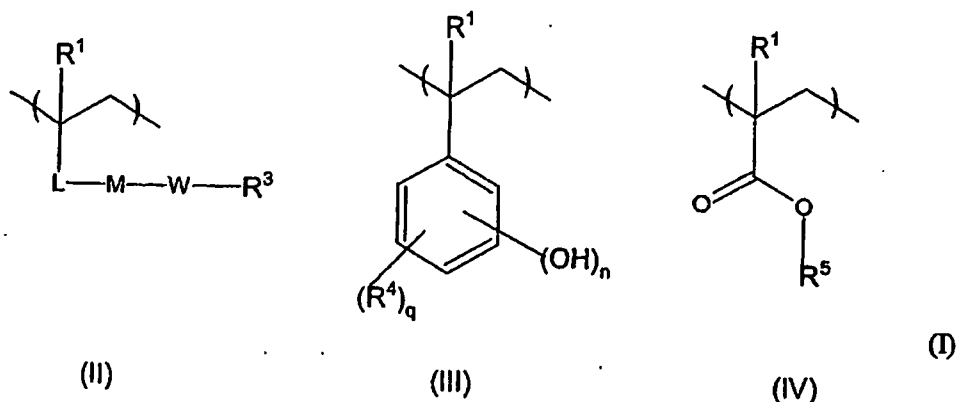
(無)

第 94107532 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：101 年 04 月 25 日

十、申請專利範圍：

1. 一種可熱固化之底塗材組成物，包含：

a) 結構 I 之聚合物，其包含結構 II、III 及 IV 之重複單元：



5 其中，每一 R¹ 個別係選自氫原子、具有 1 至 3 個碳原子之烷基及鹵素原子所組成之族群；L 係選自下述所組成之族群

(1) 單鍵及 -CON(R²)- 基，其中 R² 係選自氫原子及具有 1 至 3 個碳原子之烷基所組成之族群，當 M 係 C₅₋₇ 之環烷撐基 (C₅₋₇ cycloalkylene group)、W 係選自單鍵、-COO- 基、-O-、

10 -(C=O)-，及 -(SO₂)- 所組成之族群，以及 R₃ 係選自氫原子、具有 5 至 30 個碳原子之線性未經取代或經取代之烷基、具有 5 至 30 個碳原子之未經取代或經取代之環烷基、具有 5 至 25 個碳原子之橋接未經取代或經取代之脂環烴基、具有 6 至 18 個碳原子之未經取代或經取代之芳基，及具有 7 至 18 個碳原子之芳烷基所組成之族群；n 係 1 至 3 之整數，q 係 0 至 3 之整數，n 及 q 之和不大于 5；

(2) -CON(R²)- 基，其中 R² 係選自氫原子及具有 1 至 3 個碳原子之烷基所組成之族群，當 M 係具有 6 至 18 個碳原子之芳撐基、W 係選自 -COO- 基、-O-、-(C=O)-，及 -(SO₂)- 所組成

第 94107532 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：101 年 04 月 25 日

之族群，以及 R_3 係選自氫原子、具有 5 至 30 個碳原子之線性未經取代或經取代之烷基、具有 5 至 30 個碳原子之未經取代或經取代之環烷基、具有 5 至 25 個碳原子之橋接未經取代或經取代之脂環烴基、具有 6 至 18 個碳原子之未經取代或經取代之芳基，及具有 7 至 18 個碳原子之芳烷基所組成之族群；
5 n 係 1 至 3 之整數， q 係 0 至 3 之整數， n 及 q 之和不大于 5；

(3) -COO- 基，當 M 係 C_{5-7} 環烷撐基、 W 係選自 -COO-、-O-、-C=O-，及 -(SO₂)- 所組成之族群，以及 R_3 係選自氫原子、具有 5 至 30 個碳原子之線性未經取代或經取代之烷基、
10 具有 5 至 30 個碳原子之未經取代或經取代之環烷基、具有 5 至 25 個碳原子之橋接未經取代或經取代之脂環烴基、具有 6 至 18 個碳原子之未經取代或經取代之芳基，及具有 7 至 18 個碳原子之芳烷基所組成之族群； n 係 1 至 3 之整數， q 係 0 至 3 之整數， n 及 q 之和不大于 5；以及

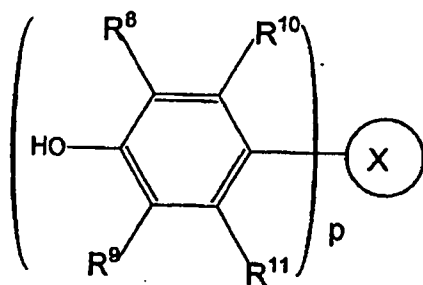
15 (4) -COO- 基，當 M 係 C_{5-7} 環烷撐基、 W 係單鍵，以及 R_3 係選自具有 5 至 30 個碳原子之線性未經取代或經取代之烷基、具有 5 至 30 個碳原子之未經取代或經取代之環烷基、具有 5 至 25 個碳原子之橋接未經取代或經取代之脂環烴基、具有 6 至 18 個碳原子之未經取代或經取代之芳基，及具有 7 至
20 18 個碳原子之芳烷基所組成之族群； n 係 1 至 3 之整數， q 係 0 至 3 之整數， n 及 q 之和不大于 5；

R^4 係選自線性或分枝或環狀之 C_1 - C_{10} 烷基及鹵素基所組成之族群； R^5 係選自具有 5 至 30 個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基及未經取代或經取代之脂環基及 $(R^6O)_tR^7$ 基所組成

第 94107532 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：101 年 04 月 25 日

之族群，其中， R^6 係 C_{1-10} 線性或分枝之烷撐基，且 R^7 係選自具有1至30個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基、未經取代或經取代之脂環基及未經取代或經取代之芳香族或烷基芳香族基所組成之族群，且 t 係1至4之整數；

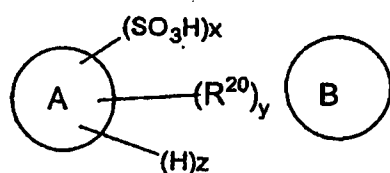
5 b)具有結構V之酚交聯劑



(V)

其中， p 係2至6之整數； R^8 係 $-CH_2OR^{12}$ 基； R^9 係選自氫原子、 $-CH_2OR^{12}$ 基、 C_1-C_5 烷基，及芳基所組成之族群； R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 每一者彼此個別係選自氫原子，及 C_1-C_5 烷基所組成之族群； X 係二、三、四、五或六價之烷基或芳烷基部份；

c)結構VI之熱酸產生劑(TAG)



其中， A 係選自苯基及萘基所組成之族群， R^{20} 係選自具有5至30個碳原子之烷基或環烷基及未經取代或經取代之脂環基所組成之族群；當 A 係苯基時， x 係1至3之整數， y 係0至5之整數， x 及 y 之和不大于6，且 z 係 $6-x-y$ ；當 A 係萘基時， x 係1至3之整數， y 係0至7之整數， x 及 y 之總和不大于8，且 z

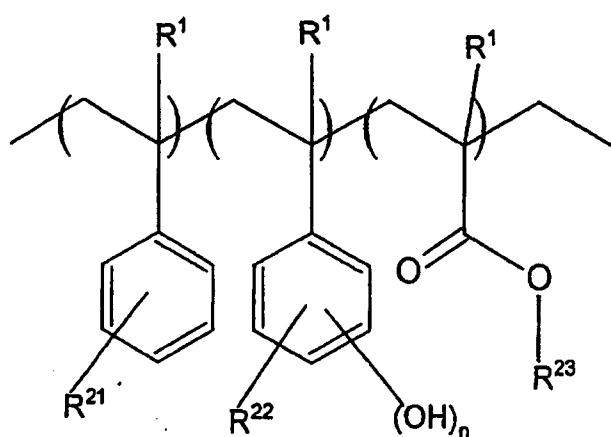
第 94107532 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：101 年 04 月 25 日

係 8-x-y；B 係具有 4 至 30 個碳原子之一級、二級或三級之未經取代或經取代之烷基或碳環狀或雜環狀之胺；及

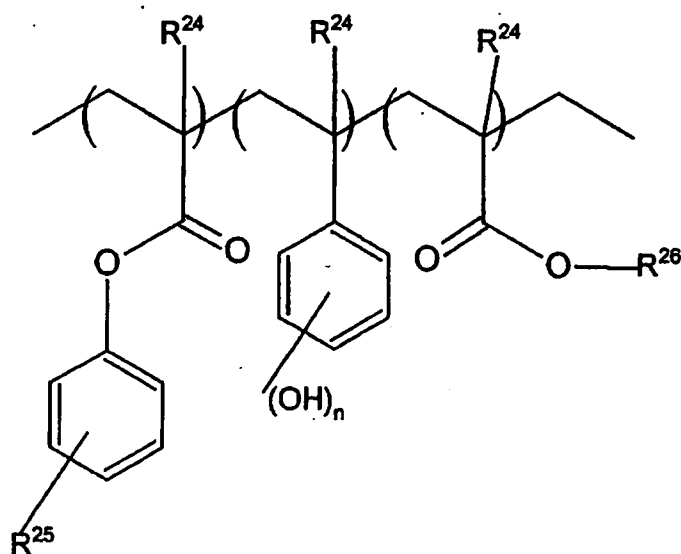
d) 溶劑。

2. 一種可熱固化之底塗材組成物，包含

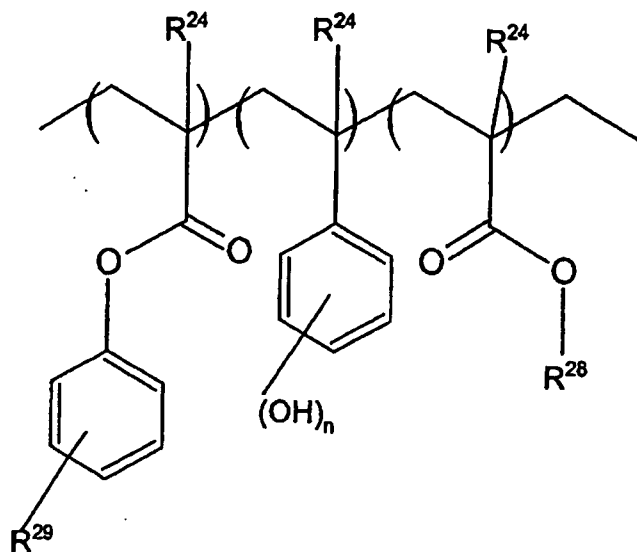
- 5 a) 結構 I 之聚合物，其包含選自由結構 VII、VIII 及 X 所組成之族群之重複單元：



(VII)

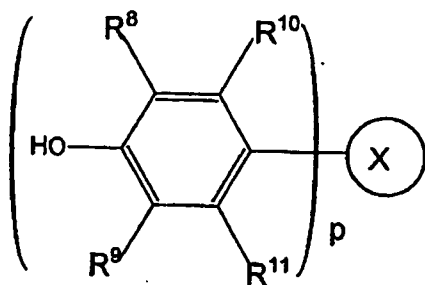


(VIII)



(X)

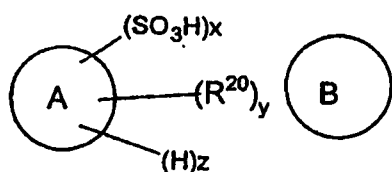
- 其中， R^1 係選自氫原子、具1至3個碳原子之烷基及鹵素原子所組成之族群； R^{24} 係選自氫原子及甲基所組成之族群； R^{21} 係具有 C_6 - C_{30} 個碳原子之未經取代或經取代之芳香族基； R^{25} 係具有 C_6 - C_{30} 個碳原子之未經取代或經取代之芳香族基； R^{29} 係經取代或未經取代之 C_5 - C_7 環烷基； R^{22} 係選自氫及 C_1 - C_4 烷基所組成之族群， R^{23} 、 R^{26} 及 R^{28} 係選自具有5至30個碳原子之環狀烷基、經取代或未經取代之脂環基、及 $(R^{30}O)_tR^7$ 基所組成之族群，其中， R^{30} 係 C_{2-4} 線性或分枝之烷撐基，且 R^7 係選自具有1至30個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基、未經取代或經取代之脂環基、未經取代或經取代之芳香族或烷基芳香族基所組成之族群； n 係1至2之整數，且 t 係1至4之整數；
- b)具有結構V之酚交聯劑



(V)

其中， p 係2至6之整數； R^8 係 $-CH_2OR^{12}$ 基； R^9 係選自氫原子、 $-CH_2OR^{12}$ 基、 C_1-C_5 烷基，及芳基所組成之族群； R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 每一者彼此個別係選自氫原子，及 C_1-C_5 烷基所組成之族群； X 係二、三、四、五或六價之烷基或芳烷基部份；

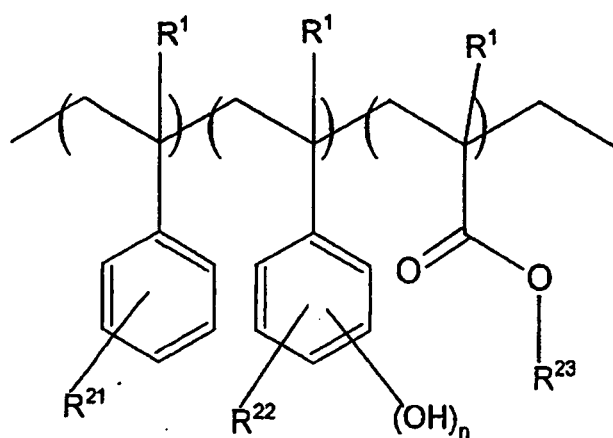
c)結構VI之熱酸產生劑(TAG)



其中， A 係選自苯基及萘基所組成之族群， R^{20} 係選自具有5至30個碳原子之烷基或環烷基及未經取代或經取代之脂環基所組成之族群；當 A 係苯基時， x 係1至3之整數， y 係0至5之整數， x 及 y 之和不大于6，且 z 係 $6-x-y$ ；當 A 係萘基時， x 係1至3之整數， y 係0至7之整數， x 及 y 之總和不大于8，且 z 係 $8-x-y$ ； B 係具有4至30個碳原子之一級、二級或三級之未經取代或經取代之烷基或碳環狀或雜環狀之胺；及

d)溶劑。

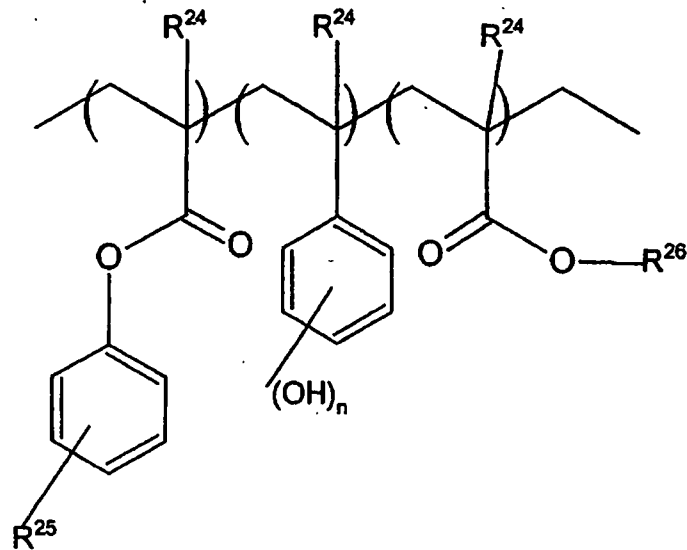
3.如申請專利第2項之可熱固化之底塗材組成物，其中，該結構I之聚合物係結構VII之聚合物



(VII)

其中， R^1 係選自氫原子、具1至3個碳原子之烷基及鹵素原子所組成之族群； R^{21} 係具有 C_6-C_{30} 個碳原子之未經取代或經取代之芳香族基； R^{22} 係選自氫原子及 C_1-C_4 烷基所組成之族群， R^{23} 係選自具有5至30個碳原子之環狀烷基、未經取代或經取代之脂環基及 $(R^{30}O)_tR^7$ 基所組成之族群，其中， R^{30} 係 C_{2-4} 線性或分枝之烷撐基，且 R^7 係選自具有1至30個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基、未經取代或經取代之脂環基、未經取代或經取代之芳香族或烷基芳香族基所組成之族群； n 係1至2之整數，且 t 係1至4之整數。

4.如申請專利第2項之可熱固化之底塗材組成物，其中，該結構I之聚合物係結構VIII之聚合物

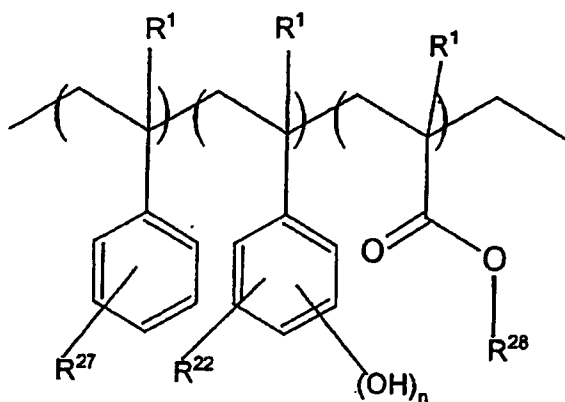


(VIII)

其中， R^{24} 係選自氫原子及甲基所組成之族群； R^{25} 係具有 C_6-C_{30} 個碳原子之未經取代或經取代之芳香族基； R^{26} 係選自具有5至30個碳原子之環狀烷基或未經取代或經取代之脂環基及 $(R^{30}O)_tR^7$ 基所組成之族群，其中， R^{30} 係 C_{2-4} 線性或分枝之烷撐基，且 R^7 係選自具有1至30個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基、未經取代或經取代之脂環基、未經取代或經取代之芳香族或烷基芳香族基所組成之族群；且 t 係1至4之整數，且 n 係1至2之整數。

10 5.一種可熱固化之底塗材組成物，包含：

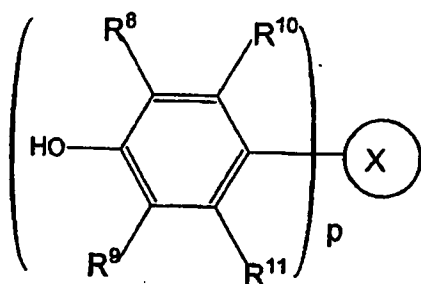
a)結構IX之聚合物



(IX)

其中， R^1 係選自氫原子、具有1至3個碳原子之烷基，及鹵素原子所組成之族群； R^{22} 係選自氫原子及 C_1 - C_4 烷基所組成之族群； R^{27} 係經取代或未經取代之 C_5 - C_7 環烷基； R^{28} 係選自具有5至30個碳原子之環狀烷基、未經取代或經取代之脂環基及 $(R^{30}O)_tR^7$ 基所組成之族群，其中， R^{30} 係 C_{2-4} 線性或分枝之烷撐基，且 R^7 係選自具有1至30個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基、未經取代或經取代之脂環基，及未經取代或經取代之芳香族或烷基芳香族基所組成之族群；且 t 係1至4之整數，且 n 係1至3之整數

b)具有結構V之酚交聯劑

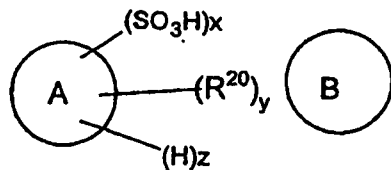


(V)

其中， p 係2至6之整數； R^8 係 $-CH_2OR^{12}$ 基； R^9 係選自氫原子、 $-CH_2OR^{12}$ 基、 C_1 - C_5 烷基，及芳基所組成之族群； R^{10} 、 R^{11}

第 94107532 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：101 年 04 月 25 日
及 R^{12} 每一者彼此個別係選自氫原子，及 C_1 - C_5 烷基所組成之族群；X 係二、三、四、五或六價之烷基或芳烷基部份；

c) 結構 VI 之熱酸產生劑 (TAG)



- 5 其中，A 係選自苯基及萘基所組成之族群， R^{20} 係選自具有 5 至 30 個碳原子之烷基或環烷基及未經取代或經取代之脂環基所組成之族群；當 A 係苯基時，x 係 1 至 3 之整數，y 係 0 至 5 之整數，x 及 y 之和不大于 6，且 z 係 6-x-y；當 A 係萘基時，x 係 1 至 3 之整數，y 係 0 至 7 之整數，x 及 y 之總和不大于 8，且 z 係 8-x-y；B 係具有 4 至 30 個碳原子之一級、二級或三級之未經取代或經取代之烷基或碳環狀或雜環狀之胺；及
- 10

d) 溶劑。

6. 如申請專利第 2 項之可熱固化之底塗材組成物，其中，該結構 I 之聚合物係結構 X 之聚合物

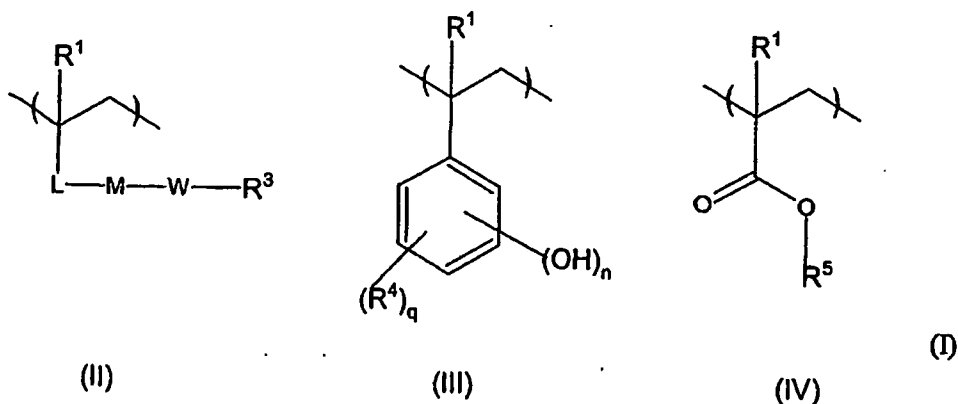


5

10

8. 一種可熱固化之底塗材組成物，包含：

a) 結構I之聚合物，其包含結構II、III及IV之重複單元：



其中，每一 R^1 個別係選自氫原子、具有 1 至 3 個碳原子之烷基及鹵素原子所組成之族群；L 係選自下述所組成之族群：

(1) 單鍵、 $-\text{COO}-$ 基及 $-\text{CON}(\text{R}^2)-$ 基，其中 R^2 係選自氫原子及具有 1 至 3 個碳原子之烷基所組成之族群，當 M 係 C_{5-7} 之環烷撐基，以及 W 係選自單鍵、 $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-$ ，及 $-(\text{SO}_2)-$ 所組成之族群；以及

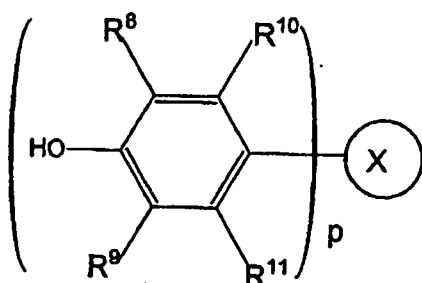
(2) $-\text{COO}-$ 基及 $-\text{CON}(\text{R}^2)-$ 基，其中 R^2 係選自氫原子及具有 1 至 3 個碳原子之烷基所組成之族群，當 M 係具有 6 至 18 個碳原子之芳撐基，W 係選自 $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-$ ，及 $-(\text{SO}_2)-$ 所組成之族群；

R_3 係選自環戊基、環己基、金剛烷基、雙環[2.1.1]庚基、三環[5.2.1,0^{2,6}]癸基、苯基及萘基所組成之族群；n 係 1 至 3 之整數，q 係 0 至 3 之整數，n 及 q 之和不大于 5； R^4 係選自線性或分枝或環狀之 C_1-C_{10} 烷基及鹵素基所組成之族群； R^5 係選自具有 5 至 30 個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基及未經取代或經取代之脂環基及 $(\text{R}^6\text{O})_i\text{R}^7$ 基所組成之族群，其中， R^6 係 C_{1-10} 線性或分枝之烷撐基，且 R^7 係選自具有 1 至 30 個碳原子之線性、分枝或環狀之烷基、未經取代或經取代之脂環

第 94107532 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：101 年 04 月 25 日

基及未經取代或經取代之芳香族或烷基芳香族基所組成之族群，且 t 係 1 至 4 之整數；

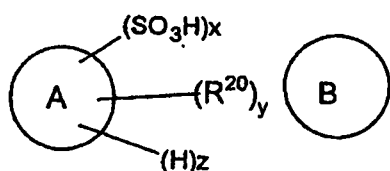
b) 具有結構 V 之酚交聯劑



(V)

5 其中， p 係約 2 至 6 之整數； R^8 係 $-\text{CH}_2\text{OR}^{12}$ 基； R^9 係選自氫原子、 $-\text{CH}_2\text{OR}^{12}$ 基、 C_1 - C_5 烷基，及芳基所組成之族群； R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 每一者彼此個別係選自氫原子，及 C_1 - C_5 烷基所組成之族群； X 係二、三、四、五或六價之烷基或芳烷基部份；

c) 結構 VI 之熱酸產生劑 (TAG)



10

其中，A 係選自苯基及萘基所組成之族群， R^{20} 係選自具有 5 至 30 個碳原子之烷基或環烷基及未經取代或經取代之脂環基所組成之族群；當 A 係苯基時， x 係 1 至 3 之整數， y 係 0 至 5 之整數， x 及 y 之和不大于 6，且 z 係 $6-x-y$ ；當 A 係萘基時， x 係 1 至 3 之整數， y 係 0 至 7 之整數， x 及 y 之總和不大于 8，且 z 係 $8-x-y$ ；B 係具有 4 至 30 個碳原子之一級、二級或三級之未經取代或經取代之烷基或碳環狀或雜環狀之胺；及

15

第 94107532 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：101 年 04 月 25 日

d)溶劑。

9.如申請專利第1項之可熱固化之底塗材組成物，其中，於結構III之重複單元中，其中， R^1 係選自氫及甲基所組成之族群； R^4 係選自氫原子、鹵素基及 C_1 - C_4 之線性或分枝之烷基所組成之族群。

10.如申請專利第1項之可熱固化之底塗材組成物，其中，於結構II之重複單元， R^1 係選自氫及甲基所組成之族群；W係單鍵；且其中M係 C_5 - C_7 環烷撐基；L係選自單鍵及-COO-基所組成之族群，且 R^3 係選自環戊基、環己基、金剛烷基、雙環[2.1.1]庚基、三環[5,2,1,0^{2,6}]癸基、苯基及萘基所組成之族群；於結構III之重複單元，其中， R^1 係選自氫及甲基所組成之族群； R^4 係選自氫原子、鹵素基及 C_1 - C_4 之線性或分枝之烷基所組成之族群；且於結構IV之重複單元，其中， R^1 係選自氫及甲基所組成之族群； R^5 係選自環己基、雙環[2.2.1]庚基、金剛烷基、金剛烷基甲基、三環[5.2.1.0.2,6]癸烷甲基及乙氧基二環戊烯基所組成之族群。

11.一種於基材上形成圖案之方法，包含下列處理步驟：

- a.提供一基材，
- b.於第一塗覆步驟以申請專利範圍第1項之可熱固化之底塗材組成物塗覆該基材，
- c.固化該底塗材組成物，
- d.於第二塗覆步驟塗覆光阻劑於該底塗材上產生一雙層光阻劑堆疊物，
- e.使該雙層光阻劑堆疊物曝光提供該雙層光阻劑堆疊物之

第 94107532 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：101 年 04 月 25 日

光敏性組成物部份，

f.使該雙層光阻劑堆疊物之該光敏性組成物部份顯影使該底層之底塗材之一部份變可見，

g.沖洗該雙層光阻劑堆疊物，及

5 h.使該可見之底塗材於氧化電漿中蝕刻產生雙層浮凸圖像。

12.一種於基材上形成圖案之方法，包含下列處理步驟：

a.提供一基材，

10 b.於第一塗覆步驟以申請專利範圍第3項之可熱固化之底塗材組成物塗覆該基材，

c.固化該底塗材組成物，

d.於第二塗覆步驟塗覆光阻劑於該底塗材上產生一雙層光阻劑堆疊物，

15 e.使該雙層光阻劑堆疊物曝光提供該雙層光阻劑堆疊物之光敏性組成物部份，

f.使該雙層光阻劑堆疊物之該光敏性組成物部份顯影使該底層之底塗材之一部份變可見，

g.沖洗該雙層光阻劑堆疊物，及

20 h.使該可見之底塗材於氧化電漿中蝕刻產生雙層浮凸圖像。

13.一種於基材上形成圖案之方法，包含下列處理步驟：

a.提供一基材，

b.於第一塗覆步驟以申請專利範圍第4項之可熱固化之底塗材組成物塗覆該基材，

第 94107532 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：101 年 04 月 25 日

c.固化該底塗材組成物，

d.於第二塗覆步驟塗覆光阻劑於該底塗材上產生一雙層光阻劑堆疊物，

5 e.使該雙層光阻劑堆疊物曝光提供該雙層光阻劑堆疊物之光敏性組成物部份，

f.使該雙層光阻劑堆疊物之該光敏性組成物部份顯影使該底層之底塗材之一部份變可見，

g.沖洗該雙層光阻劑堆疊物，及

10 h.使該可見之底塗材於氧化電漿中蝕刻產生雙層浮凸圖像。

14.一種於基材上形成圖案之方法，包含下列處理步驟：

a.提供一基材，

b.於第一塗覆步驟以申請專利範圍第5項之可熱固化之底塗材組成物塗覆該基材，

15 c.固化該底塗材組成物，

d.於第二塗覆步驟塗覆光阻劑於該底塗材上產生一雙層光阻劑堆疊物，

e.使該雙層光阻劑堆疊物曝光提供該雙層光阻劑堆疊物之光敏性組成物部份，

20 f.使該雙層光阻劑堆疊物之該光敏性組成物部份顯影使該底層之底塗材之一部份變可見，

g.沖洗該雙層光阻劑堆疊物，及

h.使該可見之底塗材於氧化電漿中蝕刻產生雙層浮凸圖像。

第 94107532 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：101 年 04 月 25 日

15.一種於基材上形成圖案之方法，包含下列處理步驟：

a.提供一基材，

b.於第一塗覆步驟以申請專利範圍第6項之可熱固化之底塗材組成物塗覆該基材，

5 c.固化該底塗材組成物，

d.於第二塗覆步驟塗覆光阻劑於該底塗材上產生一雙層光阻劑堆疊物，

e.使該雙層光阻劑堆疊物曝光提供該雙層光阻劑堆疊物之光敏性組成物部份，

10 f.使該雙層光阻劑堆疊物之該光敏性組成物部份顯影使該底層之底塗材之一部份變可見，

g.沖洗該雙層光阻劑堆疊物，及

h.使該可見之底塗材於氧化電漿中蝕刻產生雙層浮凸圖像。

15 16.一種於基材上形成圖案之方法，包含下列處理步驟：

a.提供一基材，

b.於第一塗覆步驟以申請專利範圍第7項之可熱固化之底塗材組成物塗覆該基材，

c.固化該底塗材組成物，

20 d.於第二塗覆步驟塗覆光阻劑於該底塗材上產生一雙層光阻劑堆疊物，

e.使該雙層光阻劑堆疊物曝光提供該雙層光阻劑堆疊物之光敏性組成物部份，

f.使該雙層光阻劑堆疊物之該光敏性組成物部份顯影使該

第 94107532 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：101 年 04 月 25 日

底層之底塗材之一部份變可見，

g.沖洗該雙層光阻劑堆疊物，及

h.使該可見之底塗材於氧化電漿中蝕刻產生雙層浮凸圖像。

5 17.一種於基材上形成圖案之方法，包含下列處理步驟：

a.提供一基材，

b.於第一塗覆步驟以申請專利範圍第8項之可熱固化之底塗材組成物塗覆該基材，

c.固化該底塗材組成物，

10 d.於第二塗覆步驟塗覆光阻劑於該底塗材上產生一雙層光阻劑堆疊物，

e.使該雙層光阻劑堆疊物曝光提供該雙層光阻劑堆疊物之光敏性組成物部份，

f.使該雙層光阻劑堆疊物之該光敏性組成物部份顯影使該

15 底層之底塗材之一部份變可見，

g.沖洗該雙層光阻劑堆疊物，及

h.使該可見之底塗材於氧化電漿中蝕刻產生雙層浮凸圖像。

18.一種於基材上形成圖案之方法，包含下列處理步驟：

20 a.提供一基材，

b.於第一塗覆步驟以申請專利範圍第9項之可熱固化之底塗材組成物塗覆該基材，

c.固化該底塗材組成物，

d.於第二塗覆步驟塗覆光阻劑於該底塗材上產生一雙層光

第 94107532 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：101 年 04 月 25 日

阻劑堆疊物，

e.使該雙層光阻劑堆疊物曝光提供該雙層光阻劑堆疊物之光敏性組成物部份，

5 f.使該雙層光阻劑堆疊物之該光敏性組成物部份顯影使該底層之底塗材之一部份變可見，

g.沖洗該雙層光阻劑堆疊物，及

h.使該可見之底塗材於氧化電漿中蝕刻產生雙層浮凸圖像。

19.一種於基材上形成圖案之方法，包含下列處理步驟：

10 a.提供一基材，

b.於第一塗覆步驟以申請專利範圍第10項之可熱固化之底塗材組成物塗覆該基材，

c.固化該底塗材組成物，

15 d.於第二塗覆步驟塗覆光阻劑於該底塗材上產生一雙層光阻劑堆疊物，

e.使該雙層光阻劑堆疊物曝光提供該雙層光阻劑堆疊物之光敏性組成物部份，

f.使該雙層光阻劑堆疊物之該光敏性組成物部份顯影使該底層之底塗材之一部份變可見，

20 g.沖洗該雙層光阻劑堆疊物，及

h.使該可見之底塗材於氧化電漿中蝕刻產生雙層浮凸圖像。

20.一種雙層浮凸圖像，其係藉由申請專利範圍第11項之方法製造。

第 94107532 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：101 年 04 月 25 日

21. 一種經塗覆之基材，包含以申請專利範圍第 1 項之組成物塗覆之半導體基材，其中，申請專利範圍第 1 項之組成物係進一步以光阻劑塗覆。

22. 一種於基材上形成圖案之方法，包含下列處理步驟：

5 a. 提供一基材，

 b. 於第一塗覆步驟以申請專利範圍第 2 項之可熱固化之底塗材組成物塗覆該基材，

 c. 固化該底塗材組成物，

10 d. 於第二塗覆步驟塗覆光阻劑於該底塗材上產生一雙層光阻劑堆疊物，

 e. 使該雙層光阻劑堆疊物曝光提供該雙層光阻劑堆疊物之光敏性組成物部份，

 f. 使該雙層光阻劑堆疊物之該光敏性組成物部份顯影使該底層之底塗材之一部份變可見，

15 g. 沖洗該雙層光阻劑堆疊物，及

 h. 使該可見之底塗材於氧化電漿中蝕刻產生雙層浮凸圖像。

23. 一種雙層浮凸圖像，其係藉由申請專利範圍第 22 項之方法製造。

20 24. 一種經塗覆之基材，包含以申請專利範圍第 2 項之組成物塗覆之半導體基材，其中，申請專利範圍第 2 項之組成物係進一步以光阻劑塗覆。