



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I541265 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：101111557

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08G61/10 (2006.01)

C09D5/32 (2006.01)

C09D165/00 (2006.01)

G03F7/09 (2006.01)

(30)優先權：2011/03/30 美國

13/075,749

2012/01/17 美國

13/351,681

(71)申請人：馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：萊罕 M 戴莉爾 RAHMAN, M. DALIL (US)；麥肯利 道格拉斯 MCKENZIE, DOUGLAS (US)；沈姜慧 SHAN, JIANHUI (US)；趙俊衍 CHO, JOONYEON (KR)；穆勒 賽勒門 K MULLEN, SALEM K. (US)；安亞戴巫 克里曼特 ANYADIEGWU, CLEMENT (NG)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200916539A1

TW 201018713A1

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 39 頁

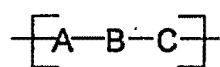
(54)名稱

抗反射塗料組合物及其方法

ANTIREFLECTIVE COATING COMPOSITION AND PROCESS THEREOF

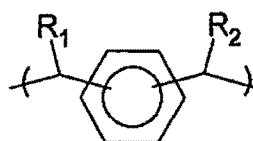
(57)摘要

本發明係關於一種抗反射塗料組合物，其包含交聯劑及能夠利用該交聯劑交聯之可交聯聚合物，其中該可交聯聚合物包含由結構(1)表示之單元：

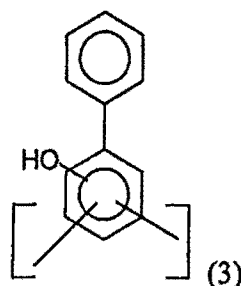


(1)

其中 A 為稠合芳環，B 具有結構(2)，且 C 為結構(3)之羥基聯苯，



(2)

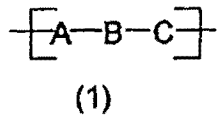


(3)

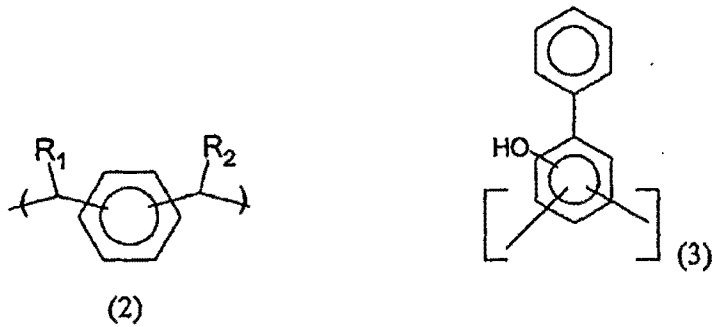
其中 R₁ 為 C₁-C₄ 烷基且 R₂ 為 C₁-C₄ 烷基。

本發明進一步關於一種使用該組合物形成影像之方法。

The invention relates to an antireflective coating composition comprising a crosslinker and a crosslinkable polymer capable of being crosslinked by the crosslinker, where the crosslinkable polymer comprises a unit represented by structure (1):



where A is a fused aromatic ring, B has a structure (2), and C is a hydroxybiphenyl of structure (3)



where R_1 is C_1 - C_4 alkyl and R_2 is C_1 - C_4 alkyl.

The invention further relates to a process for forming an image using the composition.

指定代表圖：

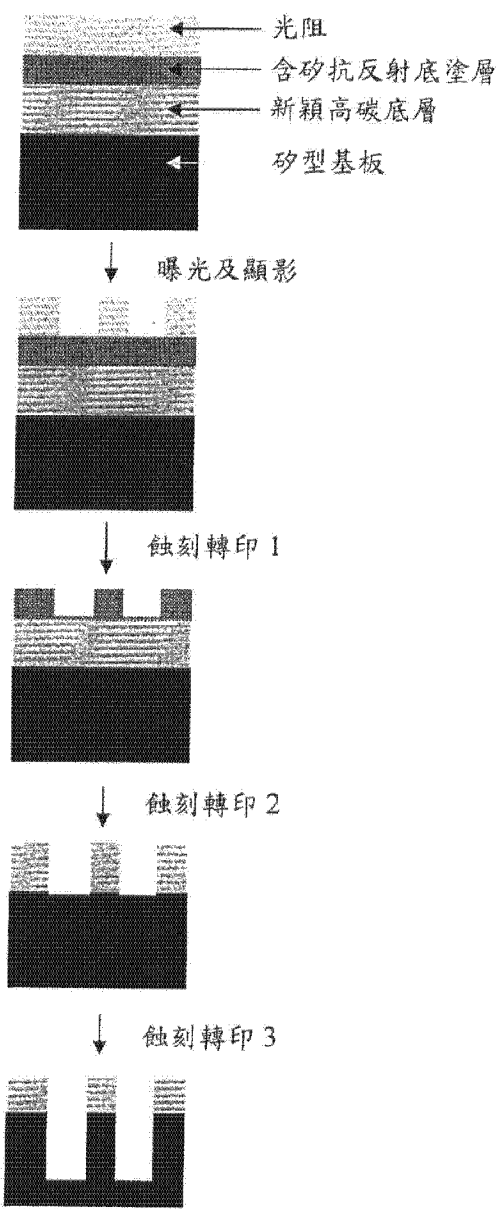


圖 1

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：| 011 1.1 5 5 7

※申請日：| 01.3.30

C08G 61/10 (2006.01)

C09D 5/32 (2006.01)

C09D 165/00 (2006.01)

※IPC 分類：G03F 7/69 (2006.01)

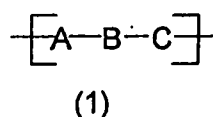
一、發明名稱：(中文/英文)

抗反射塗料組合物及其方法

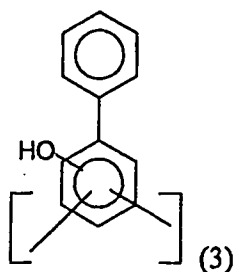
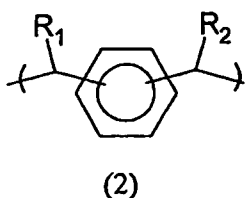
ANTIREFLECTIVE COATING COMPOSITION AND PROCESS
THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種抗反射塗料組合物，其包含交聯劑及能夠利用該交聯劑交聯之可交聯聚合物，其中該可交聯聚合物包含由結構(1)表示之單元：



其中A為稠合芳環，B具有結構(2)，且C為結構(3)之羥基聯苯，

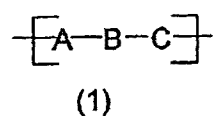


其中R₁為C₁-C₄烷基且R₂為C₁-C₄烷基。

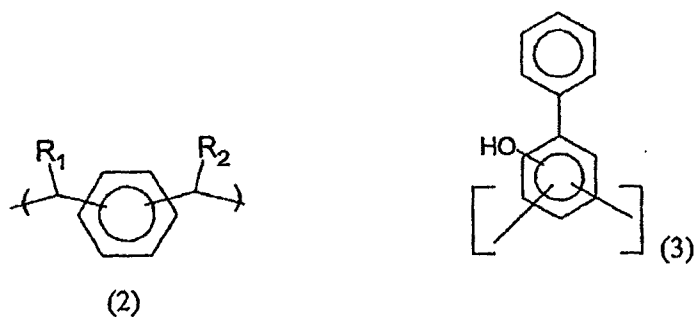
本發明進一步關於一種使用該組合物形成影像之方法。

三、英文發明摘要：

The invention relates to an antireflective coating composition comprising a crosslinker and a crosslinkable polymer capable of being crosslinked by the crosslinker, where the crosslinkable polymer comprises a unit represented by structure (1):



where A is a fused aromatic ring, B has a structure (2), and C is a hydroxybiphenyl of structure (3)



where R₁ is C₁-C₄alkyl and R₂ is C₁-C₄alkyl.

The invention further relates to a process for forming an image using the composition.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種包含聚合物之吸收性硬式光罩抗反射塗料組合物，其中在該聚合物之主鏈中，該聚合物包含至少一個苯基單元、至少一個羥基聯苯單元及至少一個經取代或未經取代之稠合芳環；及一種使用該抗反射塗料組合物形成影像之方法。該方法尤其適用於使用深及遠紫外(uv)區中的輻射使光阻成像。

相關申請案之交叉引用

本申請案為2011年3月30日申請之第13/075,749號之部分接續申請案，第13/075,749號之內容在此以引用的方式併入本文中。

【先前技術】

光阻組合物在微影製程中用於製作小型化電子組件，諸如用於製造電腦晶片及積體電路。通常，在此等製程中，首先向基板材料(諸如用於製作積體電路之矽基晶圓)塗覆光阻組合物之膜塗層。接著烘烤所塗基板以蒸發光阻組合物中之任何溶劑且將塗料固定於基板上。接著使所烘烤基板之所塗表面經受成像輻射曝光。

此輻射曝光引起塗佈表面在曝光區域中發生化學轉化。可見光、紫外(UV)光、電子束及X射線輻射能為現今微影製程中常用之輻射類型。在此成像曝光後，用顯影劑溶液處理所塗基板以溶解及移除光阻之輻射曝光區域或未曝光區域。

半導體器件之小型化趨勢已導致使用對愈來愈短之輻射波長敏感的新型光阻，且亦導致使用複雜多級系統以克服與該小型化相關之困難。

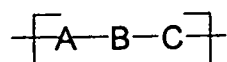
在光微影術中使用吸收性抗反射塗料及底層減少來自高反射性基板之光之背反射引起之問題。背反射率之兩個主要缺點為薄膜干涉效應及反射刻痕(notching)。薄膜干涉或駐波導致關鍵線寬度尺寸之變化，此係由光阻薄膜中之總光強度隨光阻厚度變化而變化引起，或反射及入射曝光輻射的干涉可引起在厚度方向上使輻射失去均勻性的駐波效應。當在含有地形特徵之反射基板上圖案化光阻時，反射刻痕變得嚴重，其使光散射穿過光阻膜，導致線寬度變化，且在極端情況下，形成光阻完全損失之區域。光阻下方及反射基板上方所塗之抗反射塗層使光阻之微影效能得到顯著改良。通常，在基板上塗覆抗反射底塗層且接著在抗反射塗層之上塗覆光阻層。固化抗反射塗層以防止抗反射塗層與光阻之間互混。光阻成像曝光及顯影。接著通常使用各種蝕刻氣體來乾式蝕刻曝光區域中之抗反射塗層，且從而將光阻圖案轉印至基板。在新型微影技術使用多個抗反射層及底層。在光阻不足以抵抗乾式蝕刻之情況下，光阻較佳使用底層或抗反射塗層，其充當硬式光罩且在基板蝕刻期間抗蝕刻性高，且一種方法已將矽併入有機光阻層下方的層中。此外，在矽抗反射層下方增設另一含碳量高之抗反射層或光罩層，其用以改良成像方法之微影效能。矽層可旋塗或藉由化學氣相沈積法沈積。在使用 O_2 蝕

刻之方法中，矽抗蝕刻性高，且藉由在矽抗反射層下方設置含碳量高之有機光罩層，可獲得極大縱橫比。因此，含碳量高之有機光罩層可比其上之光阻或矽層厚得多。有機光罩層可用作較厚膜且提供的基板蝕刻遮蔽性優於原始光阻。

本發明係關於一種新穎有機可旋塗抗反射塗料組合物或有機光罩底層，其具有高含碳量，且可用於光阻層與基板之間作為多層之一之單層。通常，新穎組合物可用以在實質性抗蝕刻抗反射塗層(諸如矽抗反射塗層)下方形成層。新穎抗反射塗料中之高含碳量(亦稱為碳硬式光罩底層)允許高解析度影像以高縱橫比轉印。該新穎組合物適用於使光阻成像，且亦用於蝕刻基板。新穎組合物允許影像自光阻良好轉印至基板，且亦降低反射及增強圖案轉印。此外，抗反射塗層與其上塗膜之間實質上不存在互混。抗反射塗料亦具有優良耐溶解性且形成具有優良塗層品質之膜，後者尤其有利於微影術。

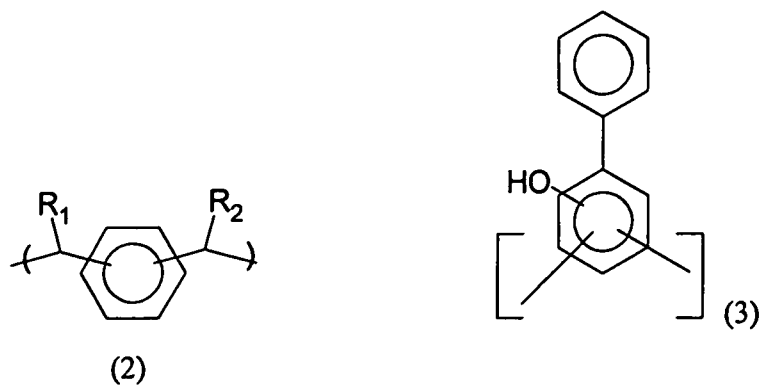
【發明內容】

本發明係關於一種抗反射塗料組合物，其包含交聯劑及可交聯聚合物，其中該可交聯聚合物包含由結構(1)表示之單元：



(1)

其中 A 為稠合芳環，B 具有結構(2)，且 C 為結構(3)之羥基聯苯，



其中 R_1 為 C_1 - C_4 烷基且 R_2 為 C_1 - C_4 烷基。

本發明進一步關於一種使用該組合物形成影像之方法。

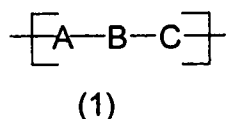
【實施方式】

本發明係關於一種吸收性抗反射塗料組合物，其包含交聯劑及能夠用該交聯劑交聯之可交聯聚合物，其中該聚合物包含至少一個位於該聚合物主鏈中之苯基單元、至少一個位於該聚合物主鏈中之稠合芳族單元及至少一個羥基聯苯單元。本發明亦關於一種使塗佈於新穎抗反射塗層上之光阻層成像之方法。

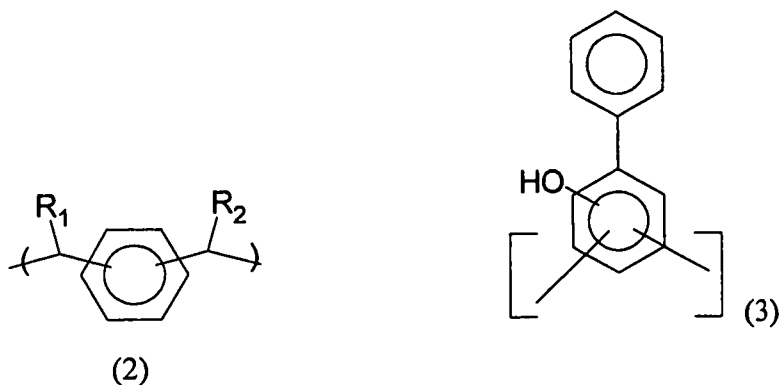
本發明之新穎抗反射組合物包含能夠交聯的高含碳量新穎聚合物，使得由該組合物在交聯後形成之塗料變得不溶於其上所塗物質的溶劑中。新穎塗料組合物能夠自交聯或可額外包含能夠與聚合物交聯之交聯化合物。該組合物可額外包含其他添加劑，諸如有機酸、酯、熱酸產生劑、光酸產生劑、界面活性劑、其他高含碳量聚合物等。該組合物可包含其他聚合物，尤其具有高含碳量之聚合物。新穎組合物之固體組分溶解於包含一或多個有機溶劑之有機塗料溶劑組合物中。新穎聚合物可溶於有機塗料溶劑中。

新穎組合物之聚合物包含至少一個具有稠合芳族部分之

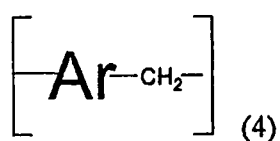
單元、至少一個在該聚合物主鏈中具有苯基部分之單元及至少一個羥基聯苯單元。該聚合物可由結構1表示，



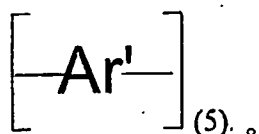
其中A為稠合芳環部分，B具有結構(2)，且C羥基苯基單元由結構(3)表示，



其中R₁為C₁-C₄烷基且R₂為C₁-C₄烷基。稠合芳族單元A可由結構(4)表示，



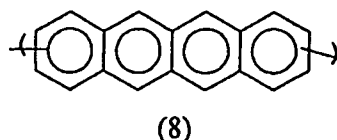
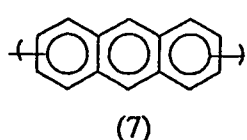
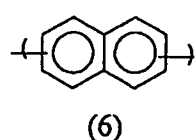
稠合芳族部分包含2個或2個以上稠合在一起的芳族單元。稠合芳族部分可包含2-8個芳環或2-6個芳環或3-5個芳環或3-4個芳環。稠合芳環可包含3個芳環。稠合芳環可為伸萘基、蒽、芘等。稠合芳環可為蒽基。聚合物可進一步包含另一單元D，其為結構(5)之稠合芳族單元，該稠合芳族單元僅經由其芳族部分連接形成該聚合物主鏈，

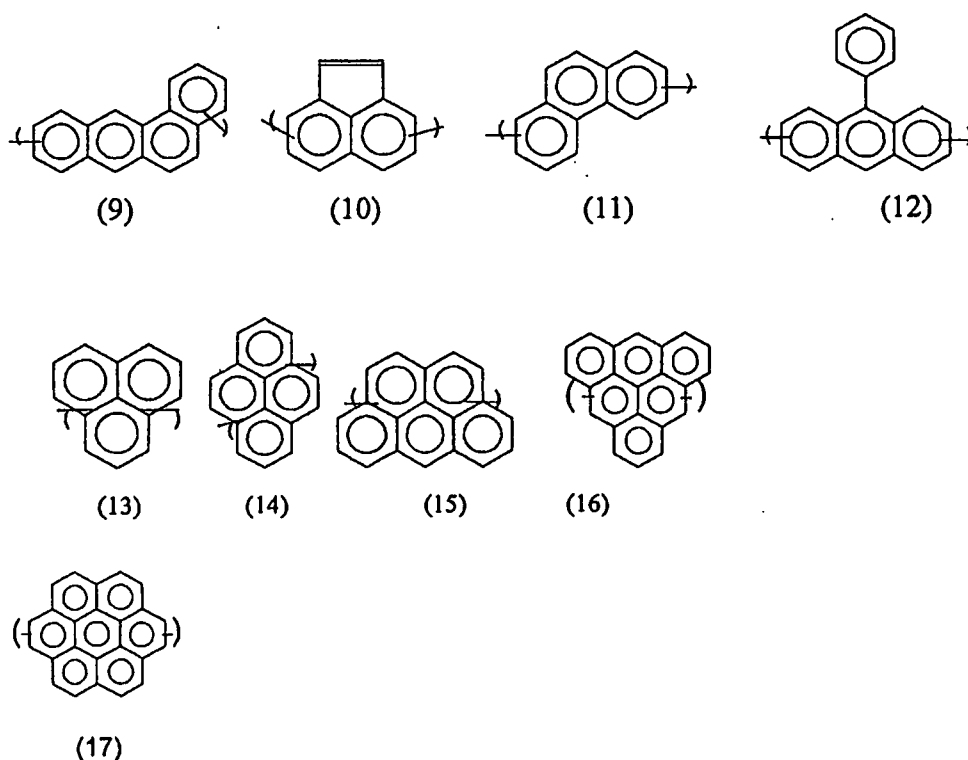


Ar'可包含2-8個稠合芳環。

新穎聚合物可在酸催化劑存在下，藉由包含稠合芳族基及亞甲基之單體(I)、包含苯基部分及2個所連乙烯基之單體(II)及具有羥基聯苯部分之單體(III)的縮合反應來獲得。該反應可進一步包含稠合芳族化合物(IV)。舉例而言，單體(II)可為二乙烯苯；化合物(I)可為蔥甲醇，諸如9-蔥甲醇；化合物(III)可為2-苯基苯酚；且化合物(IV)可為萘、蔥或芘。化合物(I)亦可來源於 ArCH_2X ，其中Ar為稠合芳族部分，且X為離去基，諸如OH、Cl、I、Br、羧酸酯、磺酸酯等；化合物(I)之實例為蔥甲醇、菲甲醇、芘甲醇、丙二烯合菲甲醇、蒽甲醇、聯伸三苯甲醇、蔥-9-甲醇、蔥甲基甲氧基等。稠合芳環提供作為親電子取代位點的反應性位點。經OH取代之聯苯單元可選自化合物(III)，諸如2-苯基苯酚、3-苯基苯酚、4-苯基苯酚、2-(3-羥基苯基)苯酚、2-(2-羥基苯基)苯酚及其類似物，使得至少兩個位點可用於親電子攻擊。

聚合物中之稠合芳族部分Ar'包含經取代或未經取代，但不同於單元A的稠合芳環。聚合物之稠合芳環可包含2至8員芳環。稠合芳族部分之實例為以下結構6-17。





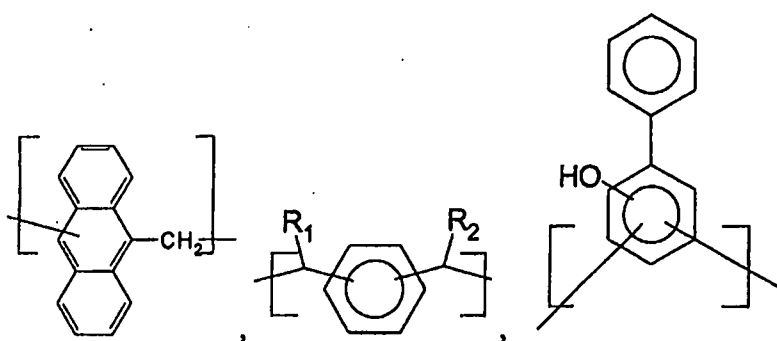
雖然單元可如結構6-17中所示，但稠環可在芳族結構之任何位點形成聚合物主鏈且連接位點可在聚合物內變化。稠環結構可具有2個以上形成支鏈寡聚物或支鏈聚合物之連接位點。在聚合物之一個實施例中，稠合芳族單元連接至另一芳族碳部分或另一稠合芳族單元。可形成稠合芳族單元之嵌段，且嵌段可藉由飽和脂族碳單元(諸如亞甲基)分開。

聚合物之稠合芳環可未經取代或經一或多個有機成分取代，諸如烷基、經取代之烷基、芳基、經取代之芳基、烷基芳基及鹵烷基、羥基、胺基、胺基烷基、烷氧基，諸如甲基、胺基甲基、溴甲基及氯甲基。可存在多達4個取代基。芳環上之取代基可有助於聚合物溶解於塗料溶劑中。稠合芳族結構上之一些取代基亦可在固化期間熱解，使得其可不留存於固化塗料中且從而得到在蝕刻過程中適用之

高含碳量薄膜。

聚合物可包含超過一種類型之本文所述稠合芳族結構。在一個實施例中，稠合芳族部分未經取代。在一個實施例中，稠合芳族部分不含羥基或烷氧基。在另一實施例中，A之稠合芳族部分及B之苯基未經取代，亦即僅經氫取代。在另一實施例中，A為蒽亞甲基，B為亞甲基苯亞甲基且C為羥基聯苯；D(當存在時)為萘或蒽。

新穎聚合物可包含以下單元，

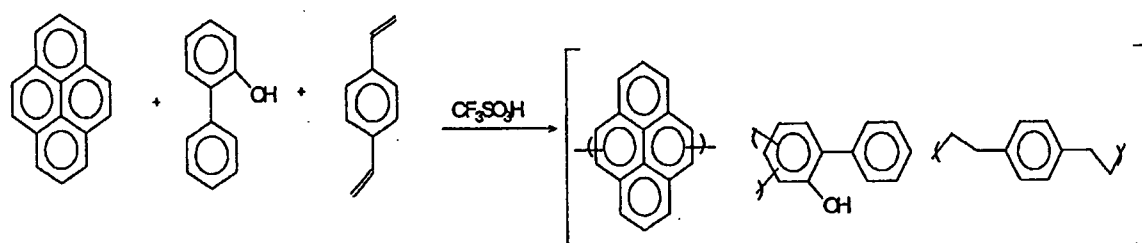


其中 R_1 為 C_1 - C_4 烷基且 R_2 為 C_1 - C_4 烷基。在一個實施例中， R_1 及 R_2 為氫或甲基。除稠環單元之外，新穎抗反射塗料之聚合物進一步包含至少一個以結構(2)展示之單元B，其包含苯基。單元B可衍生自包含2個不飽和基團的單體，諸如經烷基取代或未經取代之二乙烯基苯。聚合物包含單元-(A)-、-(B)-及-(C)-，其中A為先前所述之任何稠合芳族單元，其可為直鏈或分支鏈、經取代或未經取代，其中B如結構2中所示，為經由飽和碳連接至A的苯基，且C為羥基聯苯單元。

在一個實施例中，相較於3個或3個以下稠合芳族單體具有較少量氫（相對於碳）的具有4個或4個以上稠合芳環之

稠合芳族單體(諸如芘或更多稠合芳環單體)，當用於本發明之聚合物中時為有利的，因為其可增加此等聚合物之含碳量且亦減小其含氫量，此又使聚合物具有經改良之抗電漿蝕刻性。另外，芘併入此等新穎聚合物亦出乎意料地使得此等聚合物可在相對較低的烘烤溫度下氧化，從而進一步降低含氫量，使蝕刻於此物質中之圖案在含有氟化化合物(例如 CF_4 、 HF 及其類似物)之電漿中不易隆起(圖案變形)。雖然不受理論約束，但變形可歸因於較小氫原子經較大氟原子置換。

以下反應式展示使用高碳低氫單體芘形成本發明之聚合物。



含有 6 至 24 個碳原子之芳基或芳族基包括苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基、聯苯、雙苯基、參苯基及其類似基團。此等芳基可進一步經任一合適取代基取代，例如烷基、烷氧基、鹼基或上文所提及之芳基。類似地，需要時，本發明可使用合適多價芳基。二價芳基之代表性實例包括伸苯基、伸二甲苯基、伸萘基、伸聯苯基及其類似基團。烷氧基意謂具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷氧基，且包括例如甲氧基、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。

基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、4-甲基己氧基、2-丙基庚氧基及2-乙基辛氧基。芳烷基意謂連有取代基之芳基。取代基可為諸如烷基、烷氧基、鹼基等之任一者。具有7至24個碳原子之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，及其類似基團。如本文所述之具有所要價之經取代芳烷基之適當組合可用作多價芳烷基。

在一個實施例中，新穎聚合物不含任何脂族環基團或多環基團，諸如環己基、金剛烷基、降萘基等。在另一實施例中，新穎聚合物不含任何脂族環基團或多環基團、除單元C中存在以外的羥基或烷氧基。在一個實施例中，組合物中之聚合物不包含脂族多環基團，諸如環己基、金剛烷基、降萘基等。

本發明之新穎組合物之聚合物可由以下在酸催化劑存在下反應合成：a)至少一種包含2個或2個以上稠合芳環之芳族化合物，該等稠合芳環能夠發生親電子取代而使得稠合環形成聚合物主鏈，b)至少一種具有兩個可形成碳陽離子之活性位點之芳族單元，及c)至少一種羥基聯苯化合物。芳族化合物可選自提供所需芳族單元，更特定言之上文展示之結構或等效物之單體。其他稠合芳族單體可添加至反應混合物中且可選自諸如蒽、菲、芘、丙二烯合萘、蒹、聯伸三苯等化合物。稠合芳環提供至少2個作為親電子取代位點的反應性位點。

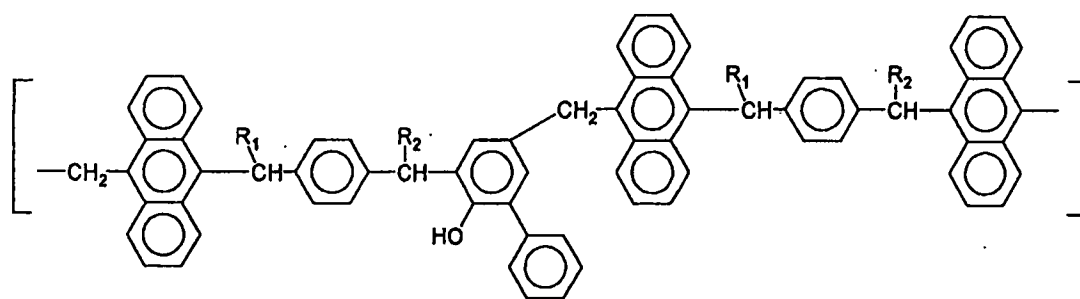
在新穎聚合物中用以形成單元B之單體包含苯基單元，

其具有兩個能夠在酸存在下形成碳陽離子的反應性位點，且可選自諸如二乙烯基苯之化合物。在強酸(諸如磺酸)存在下催化反應。可使用任何磺酸，其實例為三氟甲磺酸、九氟丁烷磺酸、雙全氟烷基鹽亞胺、參全氟烷基碳化物或其他非親核強酸。可使用或不使用溶劑執行反應。若使用溶劑，則可使用能夠溶解固體組分之任何溶劑，尤其係對強酸無反應性之溶劑；可使用諸如以下之溶劑：氯仿、雙(2-甲氧基乙基醚)、硝基苯、二氯甲烷、及三乙二醇二甲醚、二(乙二醇)二甲醚、二(丙二醇)二甲醚、二(丙二醇)二乙醚、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲醚(PGME)。可在合適溫度下將反應物混合適當長時間，直至形成聚合物。反應時間的範圍可為約3小時至約24小時，且反應溫度的範圍可為約80°C至約180°C。在諸如甲醇、己烷、庚烷之合適溶劑中經由沈澱及洗滌來分離及純化聚合物。新穎聚合物可經分餾以獲得具有所需分子量之餾份。將聚合物溶解於例如四氫呋喃(THF)之溶劑中；將諸如烷烴之非溶劑添加至溶液中；且形成沈澱物並過濾。分餾過程可在室溫下進行。可進一步純化聚合物。通常移除低分子量部分。可使用先前已知的反應、分離及純化聚合物之技術。聚合物之重量平均分子量可介於約1200至約5,000、或約1300至約3,000或約1,500至約2,600之範圍內。

在新穎聚合物中，自稠合芳環衍生之重複單元A可介於25 mol%至40 mol%之間，重複單元B可介於37.5 mol%至30 mol%之間，且重複單元C可介於37.5 mol%至30 mol%

之間。在另一實施例中，以重複單元之總量計，含有稠合芳環之重複單元A可介於30-35 mol%之間，重複單元B可介於32.5-35 mol%之間，且重複單元C可介於32.5-35 mol%之間。

本發明之新穎組合物之聚合物可具有如結構(18)中所示之結構單元，其中 R_1 及 R_2 係如先前所述。在該聚合物中，自稠合芳環衍生之重複單元A及D之總量為該全部單元之25 mol%至40 mol%，單體D可至多佔總量之15%。在剩餘單元中，重複單元A應為37.5 mol%至30 mol%，且重複單元B應為重複單元總量之37.6 mol%至30 mol%。含有稠合芳環之重複單元B及D更佳為該全部單元之30-35 mol%，單體D可至多佔總量之15%。重複單元A應為重複單元總量之32.5-35%，且重複單元C為重複單元總量之32.5-35%。

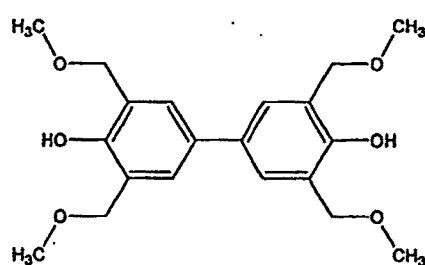


(18)

在所用曝光波長(諸如193 nm)下，聚合物之折射率 n (折射率)及 k (吸光度)可為約1.3至約2.0之折射率及約0.04至約1.0之吸光度，其中此等參數可自橢偏儀獲得。聚合物或組合物之含碳量藉由固體組合物之元素分析來測定。在基板上形成塗層及乾燥薄膜之後，量測組合物或聚合物之含碳量。本發明之新穎聚合物甚至在400°C烘烤後仍保持高

含碳量，亦即如元素分析所量測，聚合物或組合物在交聯後之含碳量大於80重量%、或大於85重量%或大於90重量%。對固體塗料或乾燥聚合物進行元素分析提供含碳量(重量%)。如元素分析所量測，聚合物或組合物在交聯後之含碳量大於80重量%、或大於85重量%、或大於90重量%。在一個實施例中，聚合物在交聯後之含碳量在80-95重量%範圍內。

本發明之新穎組合物包含聚合物且可進一步包含交聯劑。交聯劑通常為可充當親電子劑之化合物且可單獨或在酸存在下形成碳陽離子。因此，含有諸如醇、醚、酯、烯烴、甲氧基甲基胺基、甲氧基甲基苯基之基團的化合物及其他含有多個官能基之分子能夠與聚合物交聯。可使用聚合交聯劑，諸如甘脲、三聚氰胺等聚合物，諸如US 7,691,556中所揭示之聚合交聯劑。可用作交聯劑之化合物實例為1,3-金剛烷二醇、1,3,5-金剛烷三醇、多官能反應性苯甲基化合物、結構(18)之四甲氧基甲基-雙酚(TMOM-BP)、胺基塑膠交聯劑、甘脲、Cymel、Powderlink等。



18

包含聚合物之新穎組合物亦可包含酸產生劑及視情況選用之交聯劑。酸產生劑可為能夠在加熱時產生強酸之熱酸

產生劑。本發明中所用之熱酸產生劑(TAG)可為在加熱時產生酸之任一或多種熱酸產生劑，該酸可與聚合物反應且傳遞本發明中存在之聚合物之交聯，尤其較佳為諸如磺酸之強酸。熱酸產生劑較佳在90°C以上、且更佳在120°C以上、且甚至更佳在150°C以上活化。熱酸產生劑之實例為不含金屬的銻鹽及銻鹽，諸如非親核強酸之三芳基銻鹽、二烷基芳基銻鹽及二芳基烷基銻鹽；非親核強酸之烷基芳基銻鹽、二芳基銻鹽；及非親核強酸之銨鹽、烷基銨鹽、二烷基銨鹽、三烷基銨鹽、四烷基銨鹽。共價熱酸產生劑亦被視為有用的添加劑，例如烷基磺酸或芳基磺酸之2-硝基苯甲基酯及熱分解以提供游離磺酸之其他磺酸酯。實例為二芳基銻全氟烷基磺酸酯、二芳基銻參(氟烷基磺醯基)甲基化物、二芳基銻雙(氟烷基磺醯基)甲基化物、二芳基銻雙(氟烷基磺醯基)醯亞胺、二芳基銻四級銨全氟烷基磺酸酯。不穩定酯之實例：2-硝基苯甲基甲苯磺酸酯、2,4-二硝基苯甲基甲苯磺酸酯、2,6-二硝基苯甲基甲苯磺酸酯、4-硝基苯甲基甲苯磺酸酯；苯磺酸酯，諸如2-三氟甲基-6-硝基苯甲基4-氯苯磺酸酯、2-三氟甲基-6-硝基苯甲基4-硝基苯磺酸酯；酚系磺酸酯，諸如苯基、4-甲氧基苯磺酸酯；四級銨參(氟烷基磺醯基)甲基化物及四級烷基銨雙(氟烷基磺醯基)醯亞胺、有機酸之烷基銨鹽，諸如10-樟腦磺酸之三乙銨鹽。多種芳族(萘、蒽或苯衍生物)磺酸銨鹽可用作TAG，包括美國專利第3,474,054號、第4,200,729號、第4,251,665號及第5,187,019號中所揭示之芳族磺酸銨

鹽。TAG較佳在170-220°C的溫度下具有極低揮發性。TAG之實例為由King Industries以Nacure及CDX名稱銷售之彼等TAG。該等TAG為Nacure 5225及CDX-2168E，其為King Industries，Norwalk，Conn. 06852，USA於丙二醇甲基醚中供應之25-30%活性的十二烷基苯磺酸胺鹽。

新穎組合物可進一步含有至少一種已知的光酸產生劑，其實例為(但不限於)鎘鹽、磺酸酯化合物、硝基苯甲基酯、三嗪等。較佳光酸產生劑為鎘鹽及羥基鹽亞胺之磺酸酯，特定言之二苯基鎘鹽、三苯基鎘鹽、二烷基鎘鹽、三烷基鎘鹽及其混合物。此等光酸產生劑不必定光分解，而是經熱分解以形成酸。

以組合物之固體總量計，本發明之抗反射塗料組合物可含有70重量%至約99重量%、且較佳80重量%至約95重量%之新穎稠合芳族聚合物。當用於組合物中時，交聯劑可以固體總量之約1重量%至約30重量%存在。以抗反射塗料組合物之固體總量計，可以約0.1重量%至約10重量%之範圍併入熱酸產生劑，較佳為固體之0.3重量%至5重量%，且更佳為固體之0.5重量%至2.5重量%。

新穎組合物可進一步包含第二聚合物。第二聚合物可為亦具有大於75重量%或大於80重量%之含碳量的聚合物。第二聚合物可包含如本文所述含有稠合芳環之單元A、苯基部分B及選自具有多於2個芳環之經取代之稠合芳環的第三單元。第三單元可選自經羥基取代之稠合芳環。第三單元可選自羥基蒽基部分、羥基苯基部分、羥基萘基部分、

羥基萘基部分、 C_1 - C_4 烷氧基萘基部分、 C_1 - C_4 烷基苯基部分、 C_1 - C_4 烷基萘基部分、 C_1 - C_4 烷基萘基部分等。第三單元可選自羥基苯基、羥基萘基、羥基菲基、羥基萘基等。第三單元可為羥基萘基。以組合物中之聚合物總濃度計，可添加至組合物中之第二聚合物範圍介於1重量%至20重量%、或1重量%至10重量%。在一個實施例中，第二聚合物不含任何脂族環多環基團。在另一實施例中，第二聚合物不含任何脂族環多環基團且第三單元為羥基萘基。

在一個實施例中，新穎組合物包含新穎聚合物、本文所述之第二聚合物、交聯劑、熱酸產生劑、視情況選用之界面活性劑且溶劑。新穎組合物之另一實施例包含新穎聚合物、交聯劑、熱酸產生劑、視情況選用之界面活性劑及溶劑。

將抗反射塗料組合物之固體組分與溶解抗反射塗料之固體組分之溶劑或溶劑混合物混合。適用於抗反射塗料組合物之溶劑可包括例如二醇醚衍生物，諸如乙二醇乙醚、乙二醇甲醚、丙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇正丙醚或二乙二醇二甲醚；二醇醚酯衍生物，諸如乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇甲醚乙酸酯或丙二醇單甲醚乙酸酯；羧酸酯，諸如乙酸乙酯、乙酸正丁酯及乙酸戊酯；二元酸之羧酸酯，諸如草酸二乙酯及丙二酸二乙酯；二醇之二羧酸酯，諸如乙二醇二乙酸酯及丙二醇二乙酸酯；及羥基羧酸酯，諸如乳酸甲酯、乳酸乙酯、羥乙酸乙酯及乙基-3-羥基丙酸酯；酮酯，

諸如丙酮酸甲酯或丙酮酸乙酯；烷氧基羧酸酯，諸如3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯或乙氧基丙酸甲酯；酮衍生物，諸如甲基乙基酮、乙醯基丙酮、環戊酮、環己酮或2-庚酮；酮醚衍生物，諸如二丙酮醇甲醚；酮醇衍生物，諸如丙酮醇或二丙酮醇；內酯，諸如丁內酯；醯胺衍生物，諸如二甲基乙醯胺或二甲基甲醯胺；苯甲醚及其混合物。

抗反射塗料組合物可包含其他組分以增強塗料效能，例如單體染料、低碳醇(C_1 - C_6 醇)、表面調平劑、助黏劑、消泡劑等。

因為抗反射膜塗佈於基板之上且亦經受乾式蝕刻，故預期該膜的金屬離子含量足夠低且純度足夠，使得半導體器件之性質不受不利影響。可使用諸如使聚合物之溶液通過離子交換柱、過濾及萃取過程之處理以降低金屬離子之濃度及減少粒子。

如利用橢偏儀量測所獲得，在曝光波長下新穎組合物之吸光參數(k)在約0.05至約1.0之範圍內，較佳在約0.1至約0.8之範圍內。在一個實施例中，組合物在曝光波長下具有約0.2至約0.5範圍內之 k 值。抗反射塗料之折射率(n)亦經最佳化且可在約1.3至約2.0、較佳1.5至約1.8之範圍內。聚合物或組合物之 n 值及 k 值可使用橢偏儀來計算，諸如J. A. Woollam WVASE VU-32™橢偏儀。 k 及 n 之最佳範圍之精確值視所用曝光波長及應用類型而定。通常，對於193 nm， k 之較佳範圍為約0.05至約0.75，且對於248 nm， k 之

較佳範圍為約0.15至約0.8。如對由新穎抗反射塗料組合物製成之乾燥膜的元素分析所量測，該組合物之含碳量大於80重量%或大於85重量%。即使由新穎組合物獲得之膜已加熱至高達400°C之溫度多達120秒之後，由該組合物獲得之膜的含碳量維持在80重量%或大於80重量%之水準。

使用熟習此項技術者所熟知之技術將抗反射塗料組合物塗佈於基板上，諸如浸漬、旋塗或噴塗。抗反射塗料之膜厚度在約15 nm至約400 nm之範圍內。塗料於熱板或對流烘箱上進一步加熱足以移除任何殘餘溶劑且誘發交聯的時間，且從而使抗反射塗料不溶解以防止抗反射塗層與其上塗層之間的互混。較佳溫度範圍為約90°C至約280°C。

可將其他類型之抗反射塗料塗佈於本發明之塗料上。通常，使用對氧蝕刻具有高抗性之抗反射塗料(諸如包含矽基團(諸如矽氧烷、官能化矽氧烷、倍半矽氧烷或其他降低蝕刻速率之部分等)之抗反射塗料)，使得塗層可充當用於圖案轉印之硬式光罩。矽塗層可旋塗或化學氣相沈積而成。在一個實施例中，基板塗有本發明之新穎組合物之第一薄膜，且包含矽之另一抗反射塗料之第二塗層塗佈於第一薄膜上。第二塗料可具有約0.05至0.5範圍內之吸光度(k)值。接著將光阻薄膜塗佈於第二塗層上。成像過程舉例說明於圖1中。光阻膜塗佈於最上層抗反射塗層之上且烘烤以實質上移除光阻溶劑。在塗佈步驟後，可塗覆邊緣珠粒移除劑以使用此項技術中熟知之方法清潔基板邊緣。

上面形成抗反射塗層之基板可為半導體工業中常用之任

一基板。合適基板包括(但不限於)低介電常數材料、矽、塗有金屬表面之矽基板、經銅塗佈之矽晶圓、銅、鋁、聚合樹脂、二氧化矽、金屬、摻雜二氧化矽、氮化矽、鈹、多晶矽、陶瓷、鋁/銅混合物；砷化鎵及其他該等第III/V族化合物。基板可包含任何數目個由上述材料製得之層。

光阻可為用於半導體工業之任一類型，條件為光阻中之光敏性化合物及抗反射塗料在用於成像過程之曝光波長下實質上吸光。

迄今，若干主要深紫外線(uv)曝光技術在小型化方面已獲得顯著進步，及此等輻射為248 nm、193 nm、157 nm及13.5 nm。用於248 nm之光阻通常以經取代之聚羥基苯乙烯及其共聚物/鎘鹽為主，諸如US 4,491,628及US 5,350,660中所述之彼等物。另一方面，用於193 nm及157 nm下曝光之光阻需要非芳族聚合物，因為芳族物在此波長下是不透明的。US 5,843,624及US 6,866,984揭示了適用於193 nm曝光之光阻。通常，含有脂環烴之聚合物用於200 nm以下曝光之光阻。由於多種原因而將脂環烴併入聚合物中，主要因為其具有相對高的碳氫比率(其改良抗蝕刻性)，其亦在低波長下提供透明度且其具有相對高的玻璃轉移溫度。US 5,843,624揭示由順丁烯二酸酐及不飽和環單體經自由基聚合獲得之用於光阻之聚合物。可使用任一已知類型之193 nm光阻，諸如描述於US 6,447,980及US 6,723,488中之彼等物，且該等案以引用的方式併入本文中。已知在157 nm敏感且基於具有側接氟醇基團之氟化聚

合物的兩類基本光阻在該波長為實質上透明的。一類157 nm氟醇光阻係衍生自含有諸如氟化降冰片烯之基團的聚合物，且使用金屬催化或自由基聚合而與諸如四氟乙烯之其他透明單體均聚合或共聚合 (US 6,790,587 及 US 6,849,377)。通常，該等材料因脂環含量高而提供較高吸光度，而且具有優良電漿蝕刻抗性。最近，描述一類157 nm氟醇聚合物，其中聚合物主鏈係衍生自諸如1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羥基-1,6-庚二烯之不對稱二烯之環化聚合 (US 6,818,258) 或氟二烯與烯烴之共聚合 (US 6,916,590)。此等材料在157 nm提供可接受之吸光度，但因其脂環含量低於氟降冰片烯聚合物而具有較低電漿蝕刻抗性。通常可將此兩類聚合物摻合以提供第一聚合物類型之高抗蝕刻性與第二聚合物類型在157 nm之高透明度之間的平衡。吸收13.5 nm遠紫外輻射(EUV)之光阻亦適用且在此項技術中已知。該等新穎塗料亦可用於奈米壓印及電子束微影術中。

在塗佈過程之後，用光罩使光阻曝光成像。可使用典型曝光設備進行曝光。曝光源波長之實例為248 nm及193 nm，但可使用任何光源。接著將曝光光阻於含水顯影劑中顯影，以移除經處理之光阻。顯影劑較佳為包含例如氫氧化四甲基銨(TMAH)之鹼性水溶液。顯影劑之實例為0.26 N氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液。顯影劑可進一步包含界面活性劑。在顯影之前及曝光之後，該過程中視情況可併入加熱步驟。

塗佈及光阻成像之過程為熟習此項技術者所熟知，且針對所用特定類型光阻進行最佳化。接著可於合適蝕刻室中使用蝕刻氣體或氣體混合物來乾式蝕刻圖案化基板，以移除抗反射薄膜或多個抗反射塗層之曝光部分，其中殘留光阻充當蝕刻光罩。此項技術中已知用於蝕刻有機抗反射塗層之各種蝕刻氣體，諸如包含 O_2 、 CF_4 、 CHF_3 、 Cl_2 、 HBr 、 SO_2 、 CO 等之蝕刻氣體。

以上所提及之各文獻均以全文引用的方式併入本文中用於各種目的。以下特定實例將詳細說明製備及利用本發明之組合物之方法。然而，此等實例不意欲以任何方式限制或約束本發明之範疇且不應理解為為了實施本發明而必須排他性地使用所提供的條件、參數或值。

實例

以下實例中之硬式光罩抗反射碳塗料之折射率(n)及吸光度(k)值係在 J. A. Woollam VASE32 橢偏儀上量測。

在凝膠滲透層析儀上量測聚合物之分子量。

實例 1：合成 2-苯基苯酚/二乙烯苯/a-萘甲醇之共聚物

製備由溶解於 25 g 環戊基甲基醚(CPME)及 90 g 二乙二醇二甲醚(DEGME)中之 12.76 g(0.075 mol)2-苯基苯酚、15.62 g(0.075 mol)9-萘甲醇、9.76 g(0.075 mol)二乙烯苯組成之溶液，且在配備有頂置式機械攪拌器、冷凝器、溫度計、迪安-斯塔克分離器(Dean Stark trap)及 N_2 吹掃之 250 mL 4 頸燒瓶中攪拌混合物 5 分鐘。此後，將 1.14 g 三氟甲磺酸(3 wt% 之單體)添加至攪拌混合物中且使其再攪拌 5 分鐘。接

著，使攪拌混合物之溫度升至140℃且加熱3小時。在冷卻反應混合物且用250 mL CPME將其稀釋後，將其轉移至分液漏斗，且用兩等分去離子(DI)水(2X 200 mL)洗滌。聚合物藉由浸沒於己烷中而沈澱。過濾聚合物，洗滌且乾燥。將聚合物溶解於THF中且使用己烷再分離兩次以移除所有單體及寡聚物。此製程由起始物質產生40%之最終聚合物。聚合物之重量平均分子量為1,859，多分散性為1.40。

實例2：處理

實例1之聚合物於PGMEA中溶解成7 wt%溶液。此溶液經由0.2 mm PTFE過濾器過濾，且將該溶液塗覆於矽晶圓上並在1,500 rpm下旋轉以形成200微米厚的聚合物薄膜。此聚合物於旋轉澆鑄溶劑中之塗層品質優良，不存在可見缺陷。在塗覆後烘烤(PAB)之前，塗層通過使用PGMEA之邊緣珠粒移除(EBR)測試，展示塗覆PGMEA溶劑之晶圓邊緣處之聚合物澈底移除。在PAB(230℃或400℃)之後，塗層通過使用PGMEA溶劑之浸泡測試，展示膜厚度無任何可見的損失跡象。在不同溫度下PAB處理之後，聚合物展示以下元素組成。

	230°烘烤	400°烘烤
%C	89.64	80.88
%H	5.92	3.72
%O	2.82	8.72

在250℃之PAB下，此聚合物塗層得到n=1.47且k=0.68

由此材料製成其他6批料，包括一個按比例增大十倍的

批料。所有聚合物具有如上文實例1及2中所述之相似性質。此聚合物在PGMEA中具有極好溶解度，展示在旋轉輓筒(spin bowl)中不易形成沈澱物。

實例3：合成2-苯基苯酚/二乙烯苯/a-蒎甲醇之共聚物

使用與實例1所述相同的裝備，使用8.50 g(0.06 mol)2-苯基苯酚、30.34 g(0.15 mol)9-蒎甲醇、13.0 g(0.10 mol)二乙烯苯、45 g CPME及160 g DEGME。如實例1中，在攪拌此溶液5分鐘後，添加1.55 g(3 wt%單體)三氟甲磺酸且再攪拌反應物5分鐘。如實例1中，使反應溫度增至140℃且加熱5小時。在冷卻反應混合物且用250 mL CPME將其稀釋後，將其轉移至分液漏斗，且用兩等分DI水(2X 200 mL)洗滌。接著將聚合物沈澱於己烷中。接著用己烷洗滌聚合物，抽吸風乾且最後在真空烘箱中乾燥隔夜。此製程由起始物質產生45%之最終聚合物。聚合物之重量平均分子量為1,727，多分散性為1.53。

實例4：處理

如同實例2、但改用實例3之聚合物及PGMEA/環己酮(CHN)之70/30混合物作為旋轉澆鑄溶劑來製備旋轉澆鑄溶液製備及薄膜。在旋轉後產生200微米厚的薄膜。此聚合物於旋轉澆鑄溶劑中之塗層品質優良，不存在可見缺陷。在塗覆後烘烤(PAB)之前，塗層通過使用PGMEA之EBR測試，展示塗覆PGMEA之晶圓邊緣處之聚合物澈底移除。在PAB(230℃或400℃)之後，塗層通過使用PGMEA之浸泡測試，展示膜厚度無任何可見的損失跡象。聚合物可完全

溶解於PGMEA/CHN之70/30混合物中。在不同溫度下進行PAB處理之後，聚合物展示以下元素組成：

	230°C 烘烤	400°C 烘烤
%C	89.72	82.16
%H	5.75	3.76
%O	2.43	8.79

在230°C之PAB下，此聚合物展示 $n=1.47$ 且 $k=0.62$

實例5：合成

使用與實例1所述相同的裝備，混合8.50 g(0.06 mol)2-苯基苯酚、17.3 g(0.083 mol)9-蒽甲醇、8.68 g(0.067 mol)二乙烯苯、25 g CPME及90 g DEGME。如實例1所述重複合成。此製程由起始物質產生45%之最終聚合物。聚合物之重量平均分子量為1,745，多分散性為1.45。

實例6：處理

如同實例2、但改用實例5之聚合物及PGMEA/CHN之90/10混合物作為旋轉溶劑來製備旋轉澆鑄溶液及薄膜。在旋轉後產生200微米厚的薄膜。此聚合物於旋轉澆鑄溶劑中之塗層品質優良，不存在可見缺陷。在塗覆後烘烤(PAB)之前，塗層通過使用PGMEA之EBR測試，展示塗覆PGMEA之晶圓邊緣處之聚合物澈底移除。在PAB(230°C或400°C)之後，塗層通過使用PGMEA之浸泡測試，展示膜厚度無任何可見之損失跡象。聚合物可完全溶解於PGMEA/CHN之90/10混合物中。在不同溫度下PAB處理之後，聚合物展示以下元素組成：

	230°C 烘烤	400°C 烘烤
%C	89.34	80.75
%H	5.69	3.27
%O	1.96	7.54

在 250°C 之 PAB 下，此聚合物塗層展示 $n=1.47$ 且 $k=0.66$ 。

比較實例 7：合成間甲酚/二乙烯苯/9-蒽甲醇之共聚物

使用與實例 1 所述相同的裝備，混合 10.8 g (0.10 mol) 間甲酚、20.8 g (0.10 mol) 9-蒽甲醇、13.0 g (0.1 mol) 二乙烯苯、32 g CPME 及 115 g DEGME。如實例 1，在攪拌此溶液 5 分鐘後，添加 1.34 g (3 wt% 單體) 三氟甲磺酸且再攪拌反應物 5 分鐘。如實例 1 所述重複合成。此製程由起始物質產生 40% 之最終聚合物。聚合物之重量平均分子量為 6,748，多分散性為 1.98。

比較實例 8：處理

使用實例 6 之聚合物及 PGMEA 作為旋轉溶劑，如同實例 2 製備旋轉澆鑄溶液及薄膜。在旋轉後產生 200 微米厚的薄膜。此聚合物於旋轉澆鑄溶劑中之塗層品質不佳，存在許多可見缺陷。雖然此聚合物可完全溶解於 PGMEA 中，但此聚合物由於成膜性較差而不能藉由 EBR 測試評估。在 PAB (230°C 或 400°C) 之後，此聚合物通過使用 PGMEA 之浸泡測試，展示膜厚度無任何可見之損失跡象。在不同溫度下 PAB 處理之後，聚合物塗層展示以下元素組成：

	230°C 烘烤	400°C 烘烤
%C	86.51	76.77

%H	6.45	3.4
----	------	-----

此聚合物之旋塗膜的較差膜品質無法量測n及k。

不具有本發明之2-苯基苯酚部分且代之以具有甲酚部分之實例6之聚合物未能如實例1-3良好地塗佈，實例1-3含有本發明之2-苯基苯酚部分。又，此材料之碳含量比含有2-苯基苯酚重複單元之任一其他實例低得多，尤其在400°C烘烤之後。

比較實例9：合成[1,1'-聯苯]-4,4'-二酚/二乙烯苯/9-蒽甲醇之共聚物

使用與實例1所述相同的裝備，混合8.50 g(0.05 mol)[1,1'-聯苯]-4,4'-二酚、30.34 g(0.15 mol)9-蒽甲醇、13.0 g(0.10 mol)二乙烯苯、45 g CPME及160 g DEGME。如實例1所述重複合成。此製程由起始物質產生73%之最終聚合物。聚合物之重量平均分子量為4,731，多分散性為2.44。

比較實例10：處理

如同實例2，但改用實例6之聚合物及PGMEA/CHN 70/30作為旋塗溶劑來製備旋轉澆鑄溶液及薄膜。在旋轉後產生200微米厚的薄膜。此聚合物於旋轉澆鑄溶劑中之塗層品質優良，不存在可見缺陷。塗料可完全溶解於PGMEA中，且聚合物膜通過使用PGMEA之EBR測試，展示在晶圓邊緣處無殘餘物。在PAB(230°C或400°C)之後，塗層通過使用PGMEA之浸泡測試，展示膜厚度無任何可見之損失跡象。在不同溫度下進行PAB處理之後，聚合物

展示以下元素組成：

	230°C 烘烤	400°C 烘烤
%C	86.06	75.21
%H	5.82	3.50
%O	8.12	21.29

聚合物塗料之含碳量低於本發明聚合物之含碳量，尤其在400°C下。

實例 11：蝕刻

使用表 1 中所概述之氧化(富氧)蝕刻條件與富含碳氟化合物的蝕刻條件，在 NE-5000 N(ULVAC)上量測抗反射塗層之毯覆式蝕刻速率。實例 2、4 及 6 之調配物的抗反射塗膜以約 250 微米的厚度分別塗佈於 8" 矽晶圓上且在 230°C 下烘烤 1 分鐘。在 20 秒蝕刻之前及之後，在使用由薄膜之 VASE 分析及 5 點檢驗導出之柯西(Cauchy's)材料相依常數的 Nanospec 8000 上執行個別薄膜厚度量測程式。接著藉由將薄膜厚度差除以蝕刻時間來計算蝕刻速率。蝕刻速率遮蔽潛力展示於表 2 及表 3 之蝕刻速率資料中。蝕刻實驗之結果展示在兩種條件下之蝕刻速率可為處理所接受。

表 1 毯覆式蝕刻速率研究所用之蝕刻條件

蝕刻條件	氧化條件	碳氟化合物條件
氣體	Cl ₂ /O ₂ /Ar, 24/6/25 SCCM	CF ₄ /O ₂ /Ar, 50/20/150 SCCM
製程壓力	1.6 Pa	5 Pa

板溫度：20°C；RF 功率：500 W，具有 50 W 偏壓。

表 2：使用氧化條件之蝕刻速率

調配物	蝕刻速率(A/min)
實例2	1086.00
實例4	1082.00
實例6	1092.00

表 3：使用碳氟化合物條件之蝕刻速率

調配物	蝕刻速率(A/min)
實例2	2839.00
實例4	2913.00
實例6	2958.00

實例 12：合成聚[芘/2-苯基苯酚/二乙烯苯

在配備有頂置式機械攪拌器、冷凝器、溫度計、迪安-斯塔克分離器及N₂吹掃之250 ml 4頸RBF中製備由溶解於145.3 g二乙二醇二甲醚及29.33 g CPME混合物中之10.11 g(0.050 mol)芘、8.51 g(0.050 mol)2-苯基苯酚、6.50 g(0.050 mol)二乙烯苯組成之溶液。在室溫下攪拌溶液10分鐘，在該時間之後添加1.36 g三氟甲磺酸(3%之單體)。

在室溫下再攪拌反應混合物5分鐘，且隨後歷時30分鐘間隔使其溫度增至150℃。在總反應時間為3小時的情況下，在150℃下加熱經攪拌之反應混合物2½小時。薄層層析監測指示在該時間後形成產物，且從而關閉加熱器並使反應物冷卻回到室溫。接著，添加40 ml CPME且繼續攪拌5分鐘，在此時間後用去離子水洗滌反應混合物兩次。反應混合物接著沈澱於1000 ml甲醇中，過濾聚合物，且隨後用新鮮甲醇洗滌並在85℃真空乾燥隔夜。將乾燥聚合物溶解於60 ml THF中且沈澱於1000 ml己烷中。過濾最終沈

澱物，用己烷洗滌且在85℃真空乾燥隔夜。

使用不同比率單體重複實例12且獲得聚合物。該等實例12-18展示於表4中。表4亦列舉此等聚合物之特徵資料，及其在不同烘烤溫度及時間之後的含碳量及含氧量。

表4：

實例	莫耳進料比 DVB:2PP	Rxn (小時)	% 酸	Mw	pdi	產率	溶解性 (15% 固體)	C, wt%	C, wt%		H, wt%	
									230/60s	400/120s	230/60s	400/120s
12	1:1:1	3	3	3343	1.88	53%	PGMEA	90.09	88.85	77.35	5.84	3.29
13	1:1:0.5	3	3	21269	7.96	69%	CHN	90.85	88.99	76.56	6.26	3.12
14	1:1:0.75	3	3	6367	2.62	69%	PGMEA/CHN (90/10)	90.14	88.88	76.77	5.86	3.22
15	1:0.5:0.5	3	3	2547	1.78	61%	PGMEA/CHN (90/10)	90.23	89.71	80.30	5.96	3.91
16	1:1:0.5	3	2	4503	2.42	63%	CHN	91.23	90.18	76.56	6.02	3.04
17	1:0.75:0.75	3	3	4180	2.28	60%	PGMEA/CHN (90/10)	90.21	89.17	77.34	6.04	3.17
18	0.75:1:1	3	3	4843	2.22	52%	PGMEA	89.50	88.09	76.86	6.05	3.53

實例19

在配備有頂置式機械攪拌器、冷凝器、溫度計、迪安-斯塔克分離器及N₂吹掃之4頸RBF中製備由溶解於304.04 g 二乙二醇二甲醚及61.36 g CPME混合物中之53.88 g(0.2665 mol)茚、8.51 g(0.1333 mol)2-苯基苯酚、22.67 g(0.1424 mol)二乙烯苯組成之溶液。在室溫下攪拌溶液10分鐘，在該時間之後添加2.85 g三氟甲磺酸(3%單體)。在室溫下再攪拌反應混合物5分鐘，且隨後歷時30分鐘間隔使其溫度增至145℃。在總反應時間為3.5小時的情況下，在145℃下加熱經攪拌之反應混合物3小時。薄層層析監測指示在該時間後形成產物，且從而關閉加熱器並使反應物冷卻回到

室溫。接著，添加 200 ml CPME 且繼續攪拌 5 分鐘，在此時間後用去離子水洗滌反應混合物兩次。反應混合物接著沈澱於 1000 ml 甲醇中，過濾聚合物，且隨後用新鮮甲醇洗滌並在 85°C 真空乾燥隔夜。將乾燥聚合物溶解於 60 ml THF 中且沈澱於 3000 ml 己烷中。過濾最終沈澱物，用己烷洗滌且在 85°C 真空乾燥隔夜。

實例 20：處理

將實例 19 之聚合物與交聯劑(TMOM-BP，聚合物之 10 wt%)及熱酸產生劑(DBSA/E，聚合物之 4 wt%)一起溶解於 PGMEA/環己酮 90/10 中，形成 7 wt% 之溶液。此溶液經由 0.2 μ m PTFE 過濾器過濾，且將該溶液塗覆於矽晶圓上並在 1,500 rpm 下旋轉以形成 200 微米厚的聚合物薄膜。此聚合物於旋轉澆鑄溶劑中之塗層品質優良，不存在可見缺陷。在塗覆後烘烤(PAB)之前，塗層通過使用 PGMEA 之邊緣珠粒移除(EBR)測試，展示塗覆 PGMEA 溶劑之晶圓邊緣處之聚合物澈底移除。在 350°C 烘烤 60 秒後的塗佈組合物在 193 nm 得到 1.4786 之折射率(n)且在 193 nm 得到 0.64409 之吸光度(k)。在 PAB(230°C 或 400°C)之後，塗層通過使用 PGMEA 溶劑之浸泡測試，展示膜厚度無任何可見之損失跡象。在不同溫度下進行 PAB 處理之後，聚合物展示以下元素組成。

	230°烘烤	400°烘烤
%C	89.71	80.3
%H	5.96	3.91

實例 21：圖案轉印蝕刻

圖 1 說明產生圖案轉印蝕刻資料之通用程序，以比較圖案轉印蝕刻之後碳底層調配物之間的蝕刻效能。各蝕刻轉印步驟之蝕刻條件概述於表 4 中。為產生如圖 1 中所示之多層堆疊，在矽基板上旋轉塗佈 200 nm FT 之碳底層且在 350°C 下烘烤 180 秒，且隨後在碳底層之上旋轉塗佈 31 nm FT 之 Si-BARC(S24H，可購自 AZ Electronic Materials, Somerville, NJ) 且在 230°C 下烘烤 60 秒。將 AZ 光阻 (AX2110P，可購自 AZ Electronic Materials, Somerville, NJ) 塗佈於 Si-BARC 層之上。調節旋轉速度使得光阻膜厚度為 125 nm，在 100°C 軟烘烤 60 秒，使用衰減式相移光罩以 Nikon 306D 0.85NA & 0.82/0.43 Dipole-Y Illumination 曝光，接著晶圓在 110°C 進行曝光後烘烤 60 秒且使用 2.38 重量 % 之氫氧化四甲基銨水溶液顯影 30 秒。接著使用表 4 之條件乾式蝕刻堆疊且在掃描電子顯微鏡 SEM 上觀察圖案。

表 4. 圖案轉印蝕刻研究中使用之蝕刻條件

蝕刻步驟	蝕刻條件	蝕刻時間
蝕刻轉印 1	10Pa/500w/250bot/20CF ₄ /266Pa He.BP/ 20deg.Elect.temp	10秒
蝕刻轉印 2	0.26Pa/200w/100bot/4O ₂ /10N ₂ /15Ar/266Pa He.BP/ 20deg.Elect.temp	60秒
蝕刻轉印 3	10Pa/500w/250bot/20CF ₄ /266Pa He.BP/ 20deg.Elect.temp	10秒

藉由 SEM 分析圖案展示，在圖案轉印蝕刻期間由底層線膨脹所引起之圖案變形(扭曲)顯著減少且此組合物為微影術上可接受。圖案轉印蝕刻資料顯示，依據優良抗蝕刻性及圖案扭曲減少，在組合物中使用芘可改良碳底層聚合物

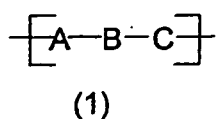
之蝕刻效能。

【圖式簡單說明】

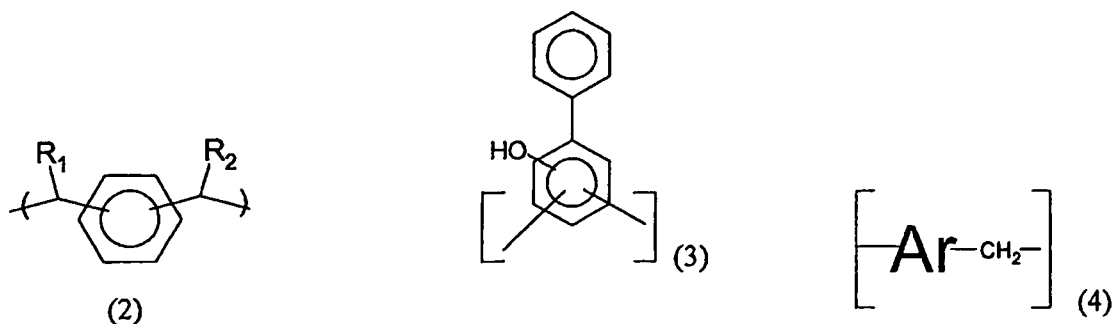
圖1說明使三層成像之方法。

七、申請專利範圍：

1. 一種高含碳量之抗反射塗料組合物，其包含交聯劑及可交聯聚合物，其中該可交聯聚合物包含由結構(1)表示之單元，



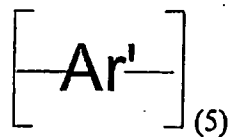
其中A具有結構(4)，其中進一步Ar係蒽，B具有結構(2)，且C為結構(3)之羥基聯苯，



其中 R_1 為 C_1 - C_4 烷基且 R_2 為 C_1 - C_4 烷基，其中進一步Ar可未經驗取代或經一或多個有機成分取代，該有機成分係選自由烷基、芳基、經取代之芳基、烷基芳基及鹵烷基、羥基、胺基、胺基烷基組成之群；

及其中進一步該組合物在經塗佈並於 400°C 下烘烤120秒後，具有大於80重量%的含碳量。

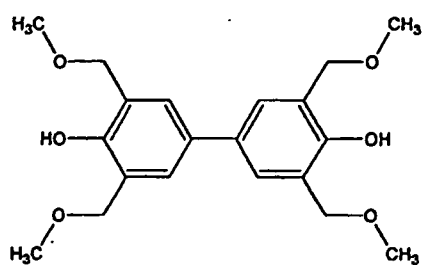
2. 如請求項1之組合物，其中該組合物中之該聚合物不含脂族多環部分。
3. 如請求項1之組合物，其中該聚合物進一步包含單元(5)，



其中 Ar' 係具有 2 至 8 個稠合芳環之基團。

4. 如請求項 1 之組合物，其中 R₁ 為甲基且 R₂ 為甲基。
5. 如請求項 1 之組合物，其中該組合物進一步包含酸產生劑。
6. 如請求項 1 之組合物，其中該組合物進一步包含熱酸產生劑。
7. 如請求項 1 之組合物，其進一步包含界面活性劑。
8. 如請求項 1 之組合物，其進一步包含第二聚合物，其中該第二聚合物含有 -Ar'-CH₂- 之單元、結構 B 之單元及選自具有多於 2 個芳環之經取代芳環的單元，且進一步其中 Ar' 為具有 2 至 8 個稠合芳環之基團。
9. 如請求項 1 之組合物，其進一步包含第二聚合物，其中該第二聚合物不含脂族多環。
10. 如請求項 1 之組合物，其中該聚合物以固體含量計具有大於 80 重量% 的含碳量。
11. 如請求項 1 之組合物，其中在該聚合物中的單元 A 係從單體 9-蒽甲醇而得。
12. 如請求項 1 之組合物，其中該交聯劑為可充當親電子劑之化合物，且可單獨或在酸存在下形成碳陽離子。
13. 如請求項 12 之組合物，其中該交聯劑係選自多官能反應性苯甲基化合物、胺基塑膠交聯劑及甘脲。
14. 如請求項 12 之組合物，其中該交聯劑係選自 1,3-金剛烷

二醇、1,3,5-金剛烷三醇及結構(18)之四甲氧基甲基-雙酚(TMOM-BP)



18

15. 一種製造微電子器件之方法，其包含：

a) 提供第一層為如請求項1之抗反射塗料組合物之基板；

b) 視情況在該第一抗反射塗料組合物層上提供至少一個第二抗反射塗層；

c) 在該等抗反射塗層上塗佈光阻層；

d) 使該光阻層成像曝光；

e) 用鹼性顯影水溶液使該光阻層顯影。

16. 如請求項15之方法，其中該第一抗反射塗層在193 nm下具有0.05至1.0之範圍內的k值。

17. 如請求項15之方法，其中該第二抗反射塗層包含矽。

18. 如請求項15之方法，其中該第二抗反射塗層在193 nm下具有0.05至0.5之範圍內的k值。

19. 如請求項15之方法，其中該光阻層可用240 nm至12 nm之輻射成像。

20. 如請求項15之方法，其中該顯影溶液為包含氫氧化物鹼之水溶液。

八、圖式：

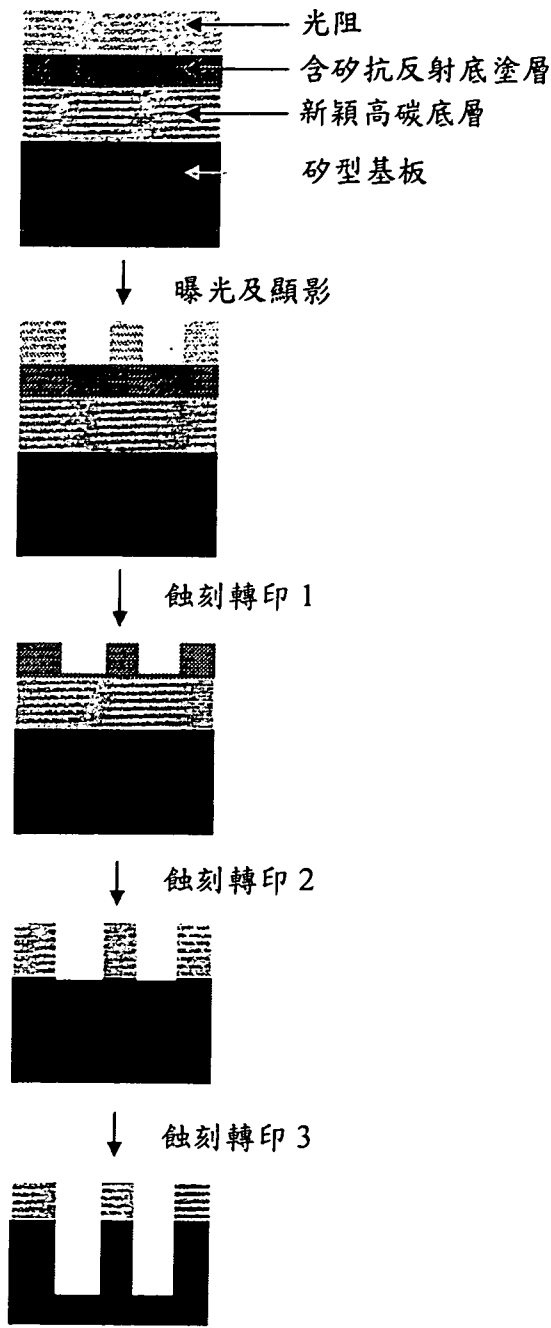


圖 1