



(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 I592760 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：104141825

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 11 日

(51)Int. Cl. : G03F7/11 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

C08G65/08 (2006.01)

C08K5/06 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2014/12/30 美國

62/097,667

(71)申請人：羅門哈斯電子材料韓國有限公司 (南韓) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：李宣姪 LEE, SUN-JUNG (KR) ; 姜智薰 KANG, JIHOON (KR) ; 洪東濟 HONG, DONG-JE (KR)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201403247A

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 38 頁

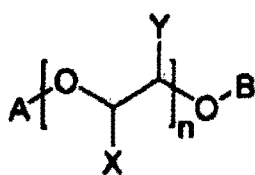
(54)名稱

與經外塗佈之光致抗蝕劑一起使用之塗層組合物

COATING COMPOSITIONS FOR USE WITH AN OVERCOATED PHOTORESIST

(57)摘要

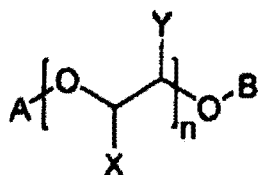
提供有機塗層組合物，尤其與經外塗佈之光致抗蝕劑一起使用之抗反射塗層組合物，其包括包括式(I)的表面劑。



(I)

其中 A 和 B 各自獨立地為氫、視情況經取代之烷基或視情況經取代之芳基；X 和 Y 各自獨立地為氫、視情況經取代之烷基或視情況經取代之碳環芳基；且 n 為正整數。較佳之塗層組合物可改進經外塗佈之光致抗蝕劑層的圖案崩塌極限。

Organic coating compositions, particularly antireflective coating compositions for use with an overcoated photoresist, are provided that comprise that comprise a surface agent of the Formula (I).



(I)

where A and B are each independently hydrogen, optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl; X and Y are each independently hydrogen, optionally substituted alkyl or optionally substituted carbocyclic aryl; and n is a positive integer. Preferred coating compositions can provide improved pattern collapse margin of an overcoated photoresist layer.

發明摘要

※ 申請案號：104/41825

※ 申請日：104.12.11

※ IPC 分類：

G03F 7/11 (2006.01)

C07D 7/12 (2006.01)

C08G 15/08 (2006.01)

C08K 5/06 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

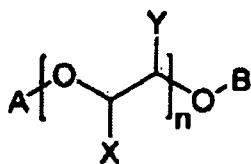
【發明名稱】(中文/英文)

與經外塗佈之光致抗蝕劑一起使用之塗層組合物

COATING COMPOSITIONS FOR USE WITH AN
OVERCOATED PHOTORESIST

【中文】

提供有機塗層組合物，尤其與經外塗佈之光致抗蝕劑一起使用之抗反射塗層組合物，其包括包括式 (I) 的表面劑。

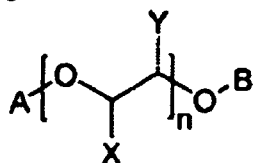


(I)

其中 A 和 B 各自獨立地為氫、視情況經取代之烷基或視情況經取代之芳基；X 和 Y 各自獨立地為氫、視情況經取代之烷基或視情況經取代之碳環芳基；且 n 為正整數。較佳之塗層組合物可改進經外塗佈之光致抗蝕劑層的圖案崩塌極限。

【英文】

Organic coating compositions, particularly antireflective coating compositions for use with an overcoated photoresist, are provided that comprise that comprise a surface agent of the Formula (I).



(I)

where A and B are each independently hydrogen, optionally substituted

alkyl or optionally substituted aryl; X and Y are each independently hydrogen, optionally substituted alkyl or optionally substituted carbocyclic aryl; and n is a positive integer. Preferred coating compositions can provide improved pattern collapse margin of an overcoated photoresist layer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

與經外塗佈之光致抗蝕劑一起使用之塗層組合物

COATING COMPOSITIONS FOR USE WITH AN
OVERCOATED PHOTORESIST

【技術領域】

【0001】 本發明係關於用於微電子應用之組合物，且詳言之抗反射塗層組合物（例如，「BARC」）。本發明之組合物包括表面能控制劑。

【先前技術】

【0002】 光致抗蝕劑為用於將影像轉移至基板上之感光性膜。光致抗蝕劑之塗層形成於基板上，且接著光致抗蝕劑層經由光罩曝露於活化輻射源。曝露後，使光致抗蝕劑顯影，以提供允許基板進行選擇性處理之凸紋影像。

【0003】 用以曝露光致抗蝕劑之活化輻射之反射經常限制圖案化於光致抗蝕劑層中的影像之解析度。來自基板/光致抗蝕劑界面之輻射之反射可使得光致抗蝕劑中的輻射強度發生空間變化，從而導致在顯影時光致抗蝕劑之線寬不均一。輻射亦可自基板/光致抗蝕劑界面散射於光致抗蝕劑中不想要曝露之區域中，再次導致線寬變化。

【0004】 一種用以減少反射輻射問題之方法為使用插入在基板表面和光致抗蝕劑塗層之間之輻射吸收層。參見美國專利 2007026458 和 2010029556。也參見 SPIE 論文集 (*Proceedings of SPIE*)，第 7972 卷，9720 Q (2011 年)。

【0005】 已經作出大量之工作來擴展正型顯影之實際解析度能力，包含在浸沒式微影中。一個所述實例涉及經由使用特定顯影劑（通常為有機顯影劑，諸如酮、酯或醚）進行傳統上正型類型之化學增幅型光致抗蝕劑之負型顯影（negative tone development, NTD），留下不溶性曝露區域產生之圖案。參見（例如）美國專利 6790579。

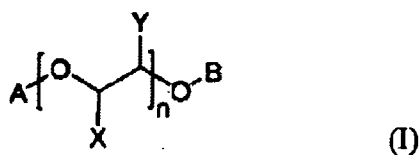
【0006】 然而使用 NTD 製程會導致某些問題。顯影之光致抗蝕劑圖案可（例如）顯示與曝露前抗蝕劑層相比顯著之厚度損失。此在隨後之蝕刻期間會引起由部分抗蝕圖案之完全侵蝕產生的圖案缺陷。使用較厚的抗蝕劑層可能並非一種實際之解決方案，因為接著會導致諸如聚焦深度減小和圖案崩塌之其他問題。

【0007】 電子裝置製造商不斷地尋求圖案化於抗反射塗層上之光致抗蝕劑影像之增加的解析度。

【發明內容】

【0008】 現提供新穎塗層組合物，其可與經外塗佈之光致抗蝕劑組合物一起使用。在較佳態樣中，本發明之塗層組合物可充當用於經外塗佈之抗蝕劑層的有效抗反射層。

【0009】 較佳之塗層組合物可包括 1) 基質聚合物；和 2) 表面能控制劑，所述表面能控制劑包括對應於下式 (I) 之結構：



其中 A 和 B 各自獨立地為氫、視情況經取代之烷基或視情況經取代之芳基；X 和 Y 各自獨立地為氫、視情況經取代

之烷基或視情況經取代之碳環芳基；且 n 為正整數。

【0010】 較佳之塗層組合物可改進經外塗佈之光致抗蝕劑層的圖案崩塌極限。

【0011】 詳言之，已發現使用如本文中所揭示之底塗層組合物可將抗蝕圖案崩塌的發生減至最小，尤其如在經外塗佈之正型抗蝕劑之負型顯影下可能發生。參見（例如）下面實例中所闡述之結果。

【0012】 不受任何理論限制，已發現在負型顯影（NTD）製程中正型光致抗蝕劑之崩塌極限可視底層之表面能而定，包含底部抗反射塗層（bottom anti-reflective coating，BARC）。

【0013】 發現針對給定之光致抗蝕劑，藉由使用具有最佳表面能之 BARC 膜可最大化崩塌極限。再次不受任何理論限制，認為在 NTD 製程中，藉由將 BARC 膜表面能調節至類似於其餘（亦即曝露之光致抗蝕劑）圖案之表面能，可達成增強結果（包含減小的抗蝕圖案崩塌）。

【0014】 針對抗反射應用，本發明之底組合物也較佳地含有包括發色團之組分，所述發色團可吸收用以自反射背面將經外塗佈之抗蝕劑層曝露於抗蝕劑層中的不當輻射。基質聚合物或表面能控制劑可包括所述發色團，或塗層組合物可包括另一組分，其包括適合之發色團。

【0015】 在與經外塗佈之光致抗蝕劑一起使用中，塗層組合物可塗覆至基板上，所述基板諸如其上可具有一個或多個有機或無機塗層之半導體晶圓。在用光致抗蝕劑層外塗佈前，可視情況熱處理經塗覆塗層。所述熱處理可引起硬化，

包含塗層組合物層之交聯。所述交聯可包含一種或多種組合物組分之間之硬化和/或共價鍵合形成反應，且可調整塗層組合物層之水接觸角。

【0016】 其後，光致抗蝕劑組合物可塗覆至塗層組合物層上，隨後在圖案化活化輻射下使經塗覆之光致抗蝕劑組合物層成像，且成像之光致抗蝕劑組合物層顯影以提供光致抗蝕劑凸紋影像。

【0017】 各種光致抗蝕劑可與本發明之塗層組合物組合使用（亦即外塗佈）。與本發明之底塗層組合物一起使用之較佳光致抗蝕劑為化學增幅型抗蝕劑，尤其負型光致抗蝕劑，所述負型光致抗蝕劑含有一種或多種光敏性化合物和含有在光生酸存在下進行去阻斷或裂解反應之單元之樹脂組分。

【0018】 在較佳態樣中，針對其中在顯影過程後曝光區域保留之負型抗蝕劑，設計光致抗蝕劑組合物，但也可使用正型顯影以移除光致抗蝕劑層之曝露部分。

【0019】 本發明進一步提供形成光致抗蝕劑凸紋影像的方法和新穎製品，所述新穎製品包括僅用本發明之塗層組合物或用本發明之塗層組合物與光致抗蝕劑組合物的組合塗佈之基板（諸如微電子晶圓基板）。

【0020】 本發明之其他態樣揭示於下文中。

【圖式簡單說明】

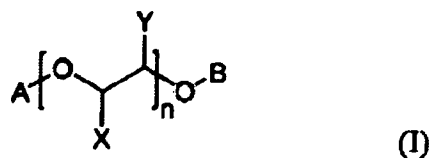
【0021】 無

【實施方式】

【0022】 現提供新穎有機塗層組合物，其尤其對經外塗佈之光致抗蝕劑層有用。如上文所論述，較佳之塗層組合物可

包括 1) 基質聚合物；和 2) 表面能控制劑。本發明之較佳之塗層組合物可藉由旋塗塗覆（旋塗組合物）且調配為溶劑組合物。本發明之塗層組合物尤其適用作用於經外塗佈之光致抗蝕劑之抗反射組合物和/或用作用於經外塗佈之光致抗蝕劑組合物塗層的平坦化或通孔填充組合物。

【0023】 用於如本文中所示之塗層組合物中的表面能控制劑包括對應於下式 (I) 之結構：



其中 A 和 B 各自獨立地為氫、視情況經取代之烷基（諸如視情況經取代之 C_{1-10} 烷基）或視情況經取代之芳基（諸如視情況經取代之碳環芳基（例如，苯基、萘基極其類似基團）），或視情況經取代之雜芳基（諸如）；X 和 Y 各自獨立地為氫、視情況經取代之烷基（諸如視情況經取代之 C_{1-10} 烷基）或視情況經取代之碳環芳基（諸如視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基）；且 n 為正整數且 n 較佳地可以為 1 至約 20、30、40 50、60、70、90 80、100、150 或 200 或更大。

【0024】 在某些態樣，A 和 B 中之至少一者或兩者適合地為視情況經取代之碳環芳基，諸如視情況經取代之苯基或視情況經取代之萘基。在某些態樣，A、B、X 和/或 Y 中之一者或多者為視情況經取代之烷基。在某些態樣，A、B、X 和/或 Y 中之一者或多者為氫。

【0025】 如本文中所提及，「雜芳基」（如上文式 (I) 之視情況經取代之芳基取代基 A 和/或 B）包含芳族 5-8 元單環、

8-12 元雙環或 11-14 元三環環系統，若為單環，則具有 1-3 個雜原子，若為雙環，則具有 1-6 個雜原子，或若為三環，則具有 1-9 個雜原子，所述雜原子選自 O、N 或 S（例如碳原子和，若分別為單環、雙環或三環，則 N、O 或 S 之 1-3、1-6 或 1-9 個雜原子），其中每個環之 0、1、2、3 或 4 個原子可被取代基取代。雜芳基之實例包含吡啶基、呋喃基（furyl/furanyl）、咪唑基、苯并咪唑基、嘧啶基、苯硫基或噻吩基、喹啉基、吲哚基、噻唑基極其類似基團。

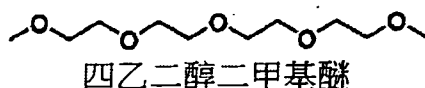
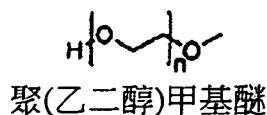
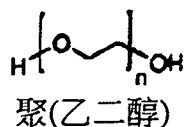
【0026】「視情況經取代之」各種物質和取代基（包含上文式（I）之基團 A、B、X 和 Y）可在一個或多個可用位置處被例如以下基團適合地取代：鹵素（F、Cl、Br、I）、硝基、羥基、胺基、烷基（諸如 C₁₋₄ 烷基）、烯基（諸如 C₂₋₈ 烯基）、烷胺基（諸如 C₁₋₈ 烷胺基）、碳環芳基（諸如苯基、萘基、蒽基等）極其類似基團。

【0027】較佳地，基質聚合物和一種或多種表面控制劑為不同物質，亦即基質聚合物為造成抗反射塗層膜之光學特性之原因，且表面能控制劑用於改變光致抗蝕劑膜之表面特性和界面特性。在熱處理期間，基質聚合物也可視情況共價鍵聯至至少一種表面能控制劑上，但共價鍵之形成在本發明中不必需。

【0028】較佳之表面能控制劑適合地可具有約 40 至 200,000 或更大之 Mn。在通常較佳之實施例中，表面能控制劑之 Mn 可以為約 100 或更大，諸如 100 至 8000、9000 或 10,000，更通常 Mn 為約 100、200、300、400、500 至約 1000、2000、3000、4000 或 5000，其中 300 至 5000 之 Mn 尤其適用

於許多組合物。

【0029】 尤其較佳之表面控制劑包含聚(乙二醇)和其醚，諸如以下各者：



【0030】 一種或多種表面控制劑適合地呈以下量存在於塗層組合物中：按塗層組合物之總固體重量計，0.1 重量%至 10、15、20、30、40 或更多重量%之量，更通常按塗層組合物的總固體重量計，1、2 或 3 重量%至 5、10、15、或 20 或更多重量%之量。

【0031】 本發明之較佳之塗層組合物將展現相對於不含表面控制劑的可比組合物，減小（較低數值）之靜電水接觸角。在使用相對低量之表面能控制劑下，較佳之塗層組合物在水接觸角中展現顯著（例如，至少 10 度）的減小。舉例而言，使用 2 或 3 重量%之表面能控制劑（按塗層組合物之總重量固體計，重量%）可使經塗覆之塗層組合物的水靜電接觸角減小大約 10 度或更多度（藉由如下文實例中所指定之水靜電接觸角量測協定（Water Static Contact Angle Measurement Protocol）測定水靜電接觸角）。

【0032】 各種樹脂可充當底塗層組合物之基質聚合物。

【0033】 本發明之塗層組合物之尤其較佳的基質樹脂可包括聚酯鍵。聚酯樹脂可藉由使一種或多種多元醇試劑與一種或多種含有羧基（諸如羧酸、酯、酐等）之化合物反應易

於製備。適合之多元醇試劑包含二醇、丙三醇和三醇，諸如多種二醇或諸如一種二醇為乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇、戊二醇、環丁二醇、環戊二醇、環己二醇、二羥甲基環己烷，且三醇諸如丙三醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷極其類似物質。

【0034】 如美國專利 6852421 和 8501383 中所揭示，本發明之塗層組合物之基質樹脂可包括各個額外基團，諸如氰尿酸酯基團。

【0035】 本發明之塗層組合物之尤其較佳的基質樹脂可包括一個或多個一個或多個氰尿酸酯基團和聚酯鍵。

【0036】 如所論述，對於抗反射應用，適合地化合物中之一者或多者反應以形成包括部分之樹脂，所述部分可充當發色團以吸收使用以曝露經外塗佈的光致抗蝕劑塗層之輻射。舉例而言，鄰苯二甲酸酯化合物（例如，鄰苯二甲酸或鄰苯二甲酸二烷酯（亦即二酯，諸如具有 1-6 個碳原子之各酯，較佳為鄰苯二甲酸二甲酯或鄰苯二甲酸二乙酯））可與芳族或非芳族多元醇和視情況選用之其他反應性化合物聚合，以提供尤其適用於塗層組合物之聚酯，所述塗層組合物用於在次 200 nm 波長（諸如 193 nm）下成像之光致抗蝕劑。異氰尿酸酯化合物也可與一種或多種多元醇聚合以提供適用於本發明底塗層組合物之樹脂。在組合物中用於在次 300 nm 波長或次 200 nm 波長（諸如 248 nm 或 193 nm）下成像之經外塗佈之光致抗蝕劑的樹脂，萘基化合物可被聚合，所述萘基化合物諸如含有一個或兩個或更多個羧基取代基之萘基化合物，例如萘二甲酸二烷酯，尤其萘二甲酸二-Ci₆ 烷酯，反應性蒽化合物

也較佳，例如具有一個或多個羧基或酯基（諸如一個或多個甲酯基或乙酯基）之蒽化合物。

【0037】 含有發色團單元之化合物也可含有一個或較佳地兩個或更多個羥基且與含有羧基之化合物反應。舉例而言，具有一個、兩個或更多個羥基之苯基化合物或蒽化合物可與含有羧基之化合物反應。

【0038】 另外，用於抗反射用途之底塗層組合物可含有包括發色團單元之物質，所述發色團單元與調整水接觸角的樹脂組分（例如含有光酸不穩定基團和/或鹼反應性基團之樹脂）分離。舉例而言，塗層組合物可包括聚合物或含有苯基、蒽、萘基等單元之非聚合物化合物。然而，經常較佳地，調整水接觸角之一種或多種樹脂也含有發色團部分。

【0039】 較佳地，本發明之底塗層組合物之基質樹脂的重量平均分子量（ M_w ）約 1,000 至約 10,000,000 道爾頓，更通常約 2,000 至約 100,000 道爾頓，且數量平均分子量（ M_n ）約 500 至約 1,000,000 道爾頓。本發明聚合物之分子量（或 M_w 或 M_n ）適合地藉由凝膠滲透層析法測定。

【0040】 在許多較佳之實施例中，基質聚合物將為底塗層組合物的主要固體組分。舉例而言，基質聚合物適合地可呈以下量存在：按塗層組合物之總固體含量計 50 至 99.9 重量%，更通常按塗層組合物之總固體含量計 80 至 95 重量%。如本文中所提及，塗層組合物之固體係指除溶劑載體外塗層組合物之所有物質。

【0041】 如所提及，本發明之較佳之底塗層組合物可交聯，例如藉由熱和/或輻射處理。舉例而言，本發明之較佳之

底塗層組合物可含有可與塗層組合物的一種或多種其他組分交聯之分離之交聯劑組分。通常較佳之交聯塗層組合物包括分離之交聯劑組分。

【0042】 可使用各種交聯劑，包含歐洲申請 542008 中揭示之彼等交聯劑。舉例而言，適合之塗層組合物交聯劑包含基於胺之交聯劑，諸如三聚氰胺物質，包含三聚氰胺樹脂，諸如藉由 Cytec Industries 製造且以塞梅爾 (Cymel) 300、301、303、350、370、380、1116 和 1130 之商標出售。甘脲尤其較佳，包含購自 Cytec Industries 之甘脲。苯并二胺基三嗪和基於脲之物質也將適合，包含諸如以下樹脂：以名稱塞梅爾 1123 和 1125 購自 Cytec Industries 之苯并二胺基三嗪樹脂，和以 Powderlink 1174 和 1196 之名稱購自 Cytec Industries 之脲樹脂。除可商購外，所述基於胺之樹脂可例如藉由以下方式製備：在含有醇之溶液中使丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺共聚物與甲醛反應，或者藉由使 N-烷氧基甲基丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺與其他適合單體共聚。

【0043】 本發明之塗層組合物之交聯劑組分一般而言呈以下量存在：塗層組合物的總固體（除溶劑載體外之所有組分）之約 5 與 50 重量%之間，更通常呈約 5 至 25 重量%總固體的量。

【0044】 本發明之尤其較佳塗層組合物也可含有熱酸產生劑化合物。藉由活化熱酸產生劑而產生之塗層組合物之熱誘導交聯通常較佳。

【0045】 用於塗層組合物中之適合之熱酸產生劑化合物包含離子或實質上中性熱酸產生劑，例如芳烴磺酸銨鹽（例

如，甲苯磺酸銨鹽），以在抗反射組合物塗層之固化期間用於催化或促進交聯。通常一種或多種熱酸產生劑呈以下濃度存在於塗層組合物中：組合物之全部乾燥組分（除溶劑載體外之所有組分）的約 0.1 至 10 重量%，更較佳地全部乾燥組分之約 0.5 至 2 重量%。

【0046】 尤其用於反射控制應用之本發明之塗層組合物也可含有額外染料化合物，所述額外染料化合物吸收用以曝露經外塗佈的光致抗蝕劑層之輻射。其他視情況選用之添加劑包含表面調平劑，例如以商標 Silwet 7604 可用之調平劑或購自 3M Company 之界面活性劑 FC 171 或 FC 431。

【0047】 本發明之底塗層組合物也可含有其他物質，諸如光酸產生劑，包含如所論述用於經外塗佈之光致抗蝕劑組合物的光酸產生劑。針對抗反射組合物中光酸產生劑之所述用途之論述，參見美國專利 6261743。

【0048】 為製成本發明之液體塗層組合物，塗層組合物之組分溶解於適合溶劑中，諸如一種或多種氧基異丁酸酯，尤其甲基-2-羥基異丁酸酯、乳酸乙酯，或二醇醚中之一者或多者，諸如 2-甲氧基乙基醚（二乙二醇二甲基醚）、乙二醇單甲基醚和丙二醇單甲基醚；具有醚和羥基部分兩者之溶劑，諸如甲氧基丁醇、乙氧基丁醇、甲氧基丙醇和乙氧基丙醇；2-羥基異丁酸甲酯；酯，諸如甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚乙酸酯，和其他溶劑，諸如二元酯、碳酸仲丙酯和 γ -丁酸內酯。溶劑中乾燥組分之濃度將視諸如塗覆方法之若干因素而定。一般而言，底塗層組合物之固體含量自塗層組合物總重量之約 0.5

變化至 20 重量%，較佳地固體含量自塗層組合物的約 0.5 變化至 10 重量。

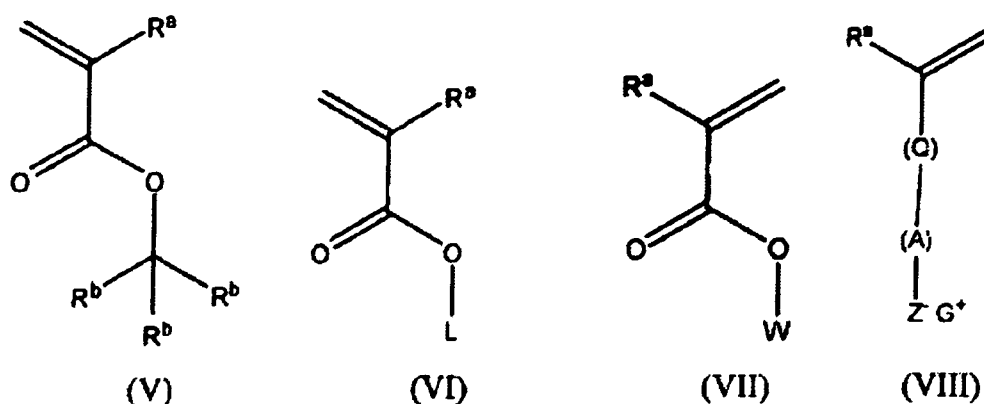
例示性之光致抗蝕劑系統

【0049】 用於底塗層組合物之光致抗蝕劑通常包括聚合物和一種或多種酸產生劑。通常較佳為正型抗蝕劑且抗蝕劑聚合物具有賦予抗蝕劑組合物鹼性水溶解度之官能基。舉例而言，較佳為包括極性官能基之聚合物，所述極性官能基諸如羥基或羧酸酯基，或在微影處理時可釋放所述極性部分之酸不穩定基團。較佳地聚合物呈足以使抗蝕劑在鹼性水溶液下可顯影之量用於抗蝕劑組合物中。

【0050】 酸產生劑也適合地用於包括重複單元之聚合物，所述重複單元含有芳族基團，諸如視情況經取代之苯基（包含酚）、視情況經取代之萘基和視情況經取代的蒽。含有視情況經取代之苯基（包含酚）之聚合物尤其適用於許多抗蝕劑系統，包含在 EUV 和電子束輻射下成像之彼等抗蝕劑系統。針對正型作用抗蝕劑，聚合物也較佳地含有包括酸不穩定基團之一個或多個重複單元。舉例而言，在含有視情況經取代之苯基或其他芳族基團之聚合物的情況下，聚合物可包括含有一個或多個酸不穩定部分之重複單元，諸如藉由使丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物之單體與酸不穩定酯（例如，丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯）聚合形成之聚合物。所述單體可與包括芳族基（諸如視情況選用之苯基，例如苯乙烯，或乙烯基酚單體）之一種或多種其他單體共聚合。

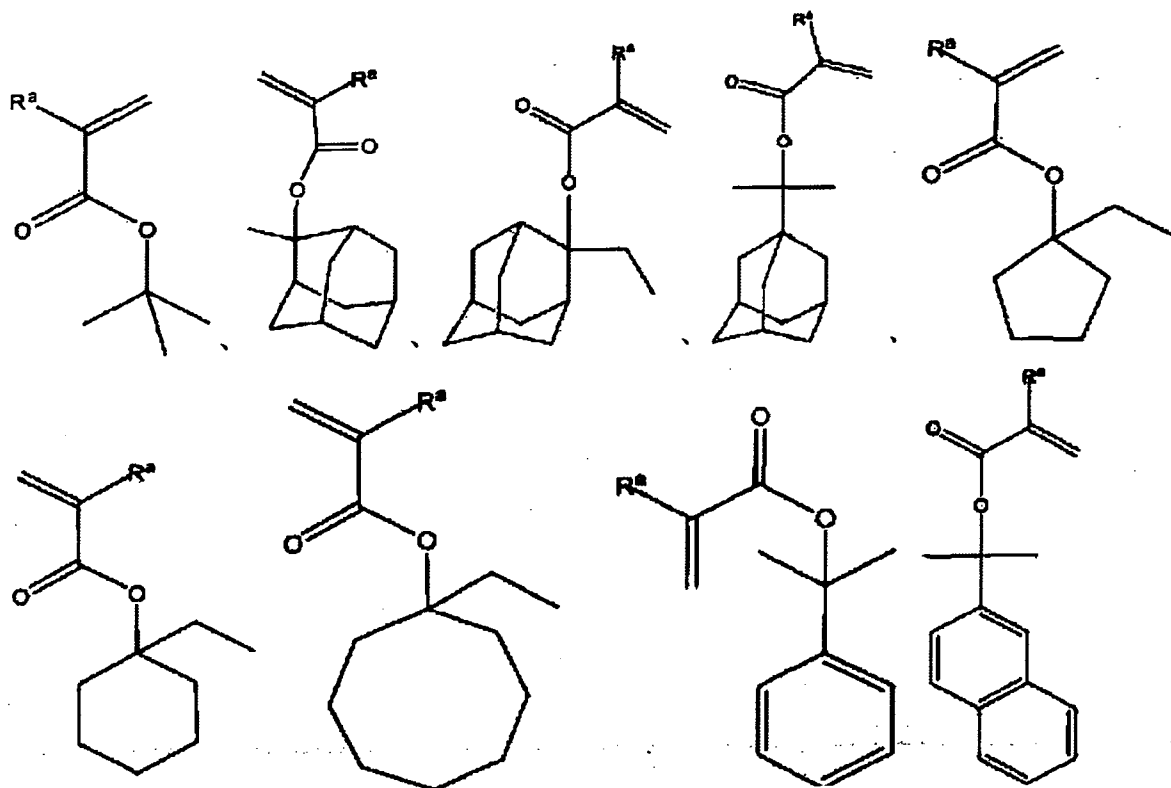
【0051】 用於形成所述聚合物之較佳之單體包含：具有下式（V）的酸不穩定單體，下式（VI）之含內酯單體，用於調

節鹼性顯影劑之溶解速率的下式 (VII) 之鹼可溶單體，和下式 (VIII) 之酸產生單體，或包括前述單體中之至少一者的組合：



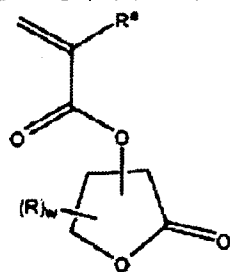
其中每一 R^a 獨立地為 H、F、-CN、C₁₋₁₀ 烷基或 C₁₋₁₀ 氟烷基。在式 (V) 酸可脫保護單體中，R^b 獨立地為 C₁₋₂₀ 烷基、C₃₋₂₀ 環烷基、C₆₋₂₀ 芳基或 C₇₋₂₀ 芳烷基，且每一 R^b 為分離的或至少一個 R^b 鍵合至鄰近 R^b 以形成環狀結構。在式 (VI) 之含內酯單體中，L 為單環、多環或稠合多環 C₄₋₂₀ 含內酯基團。在式 (VII) 之鹼溶解單體中，W 為含有鹵化或非鹵化之芳族或非芳族 C₂₋₅₀ 羥基之有機基團，其 pK_a 小於或等於 12。在式 (VIII) 之酸產生單體中，Q 含酯基或不含酯基且氟化或非氟化，且為 C₁₋₂₀ 烷基、C₃₋₂₀ 環烷基、C₆₋₂₀ 芳基或 C₇₋₂₀ 芳烷基，A 為含酯基或不含酯基且氟化或非氟化的，且為 C₁₋₂₀ 烷基、C₃₋₂₀ 環烷基、C₆₋₂₀ 芳基或 C₇₋₂₀ 芳烷基，Z 為包括羧酸酯基、磺酸酯基之陰離子部分、磺醯胺陰離子或磺醯亞胺陰離子，且 G⁺ 為銻或碘陽離子。

【0052】 例示性之酸可脫保護單體包含但不限於：



或包括前述單體中之至少一者之組合，其中 R^a 為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基。

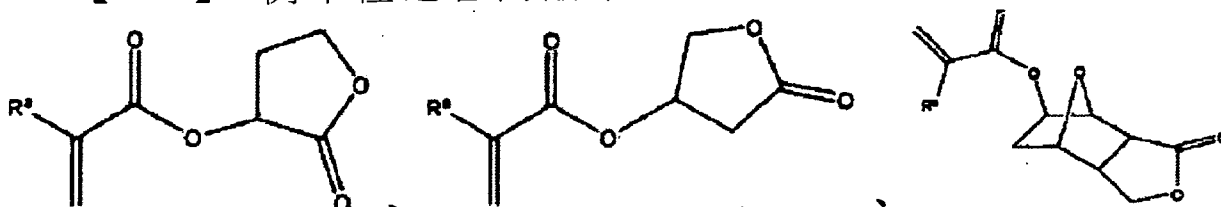
【0053】 適合之內酯單體可具有下式 (IX)：



(IX)

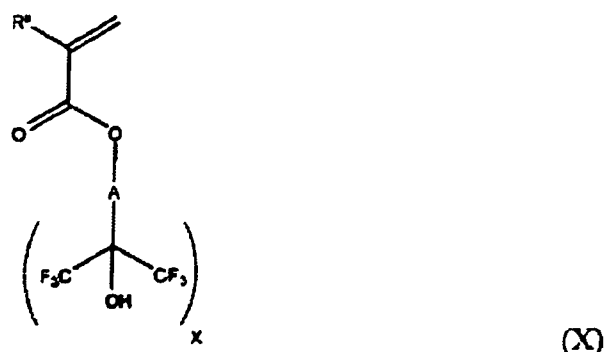
其中 R^a 為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基，R 為 C_{1-10} 烷基、環烷基或雜環烷基，且 w 為 0 至 5 之整數。在式 (IX) 中，R 直接附接至內酯環或通常附接至內酯環和/或一個或多個 R 基上，且酯部分經由 R 直接或間接附接至內酯環上。

【0054】 例示性之含內酯單體包含：



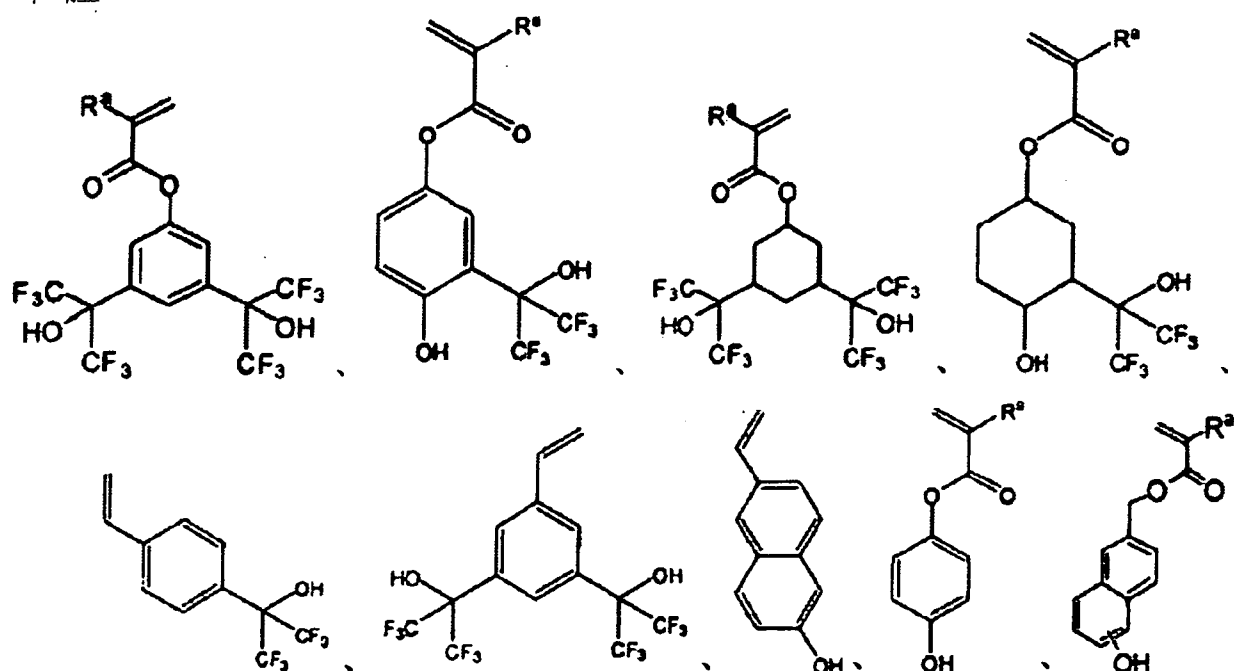
或包括前述單體中之至少一者之組合，其中 R^a 為 H、F、-CN、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基。

【0055】 適合之鹼可溶單體可具有下式 (X)：



其中每一 R^a 獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基，A 為含羥基或不含羥基、含酯基或不含酯基、氟化或非氟化的 C_{1-20} 伸烷基、 C_{3-20} 環伸烷基、 C_{6-20} 伸芳基或 C_{7-20} 伸芳烷基，且 x 為 0 至 4 之整數，其中當 x 為 0 時，A 為含羥基之 C_{6-20} 伸芳基。

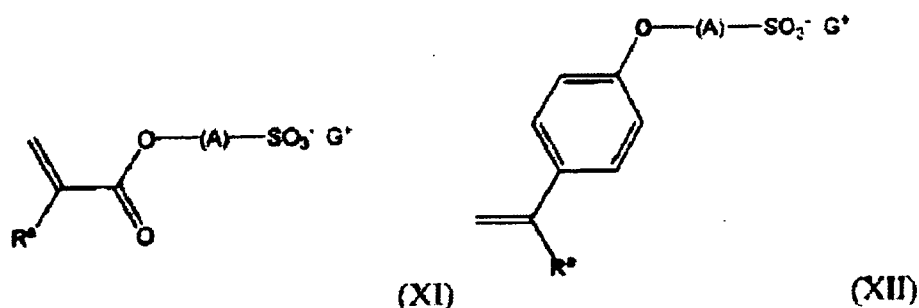
【0056】 例示性之鹼可溶單體包含具有以下結構之彼等單體：



或包括前述單體中之至少一者的組合，其中 R^a 為 H、F、

-CN、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基。

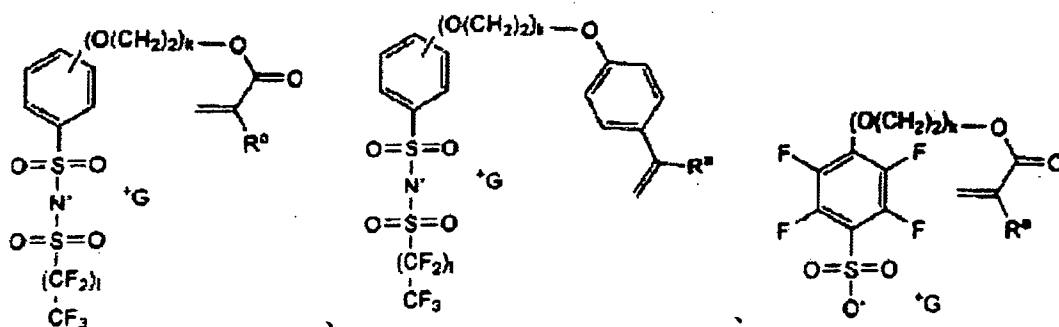
【0057】 較佳之酸產生單體包含式 (XI) 或 (XII) 之彼等單體：

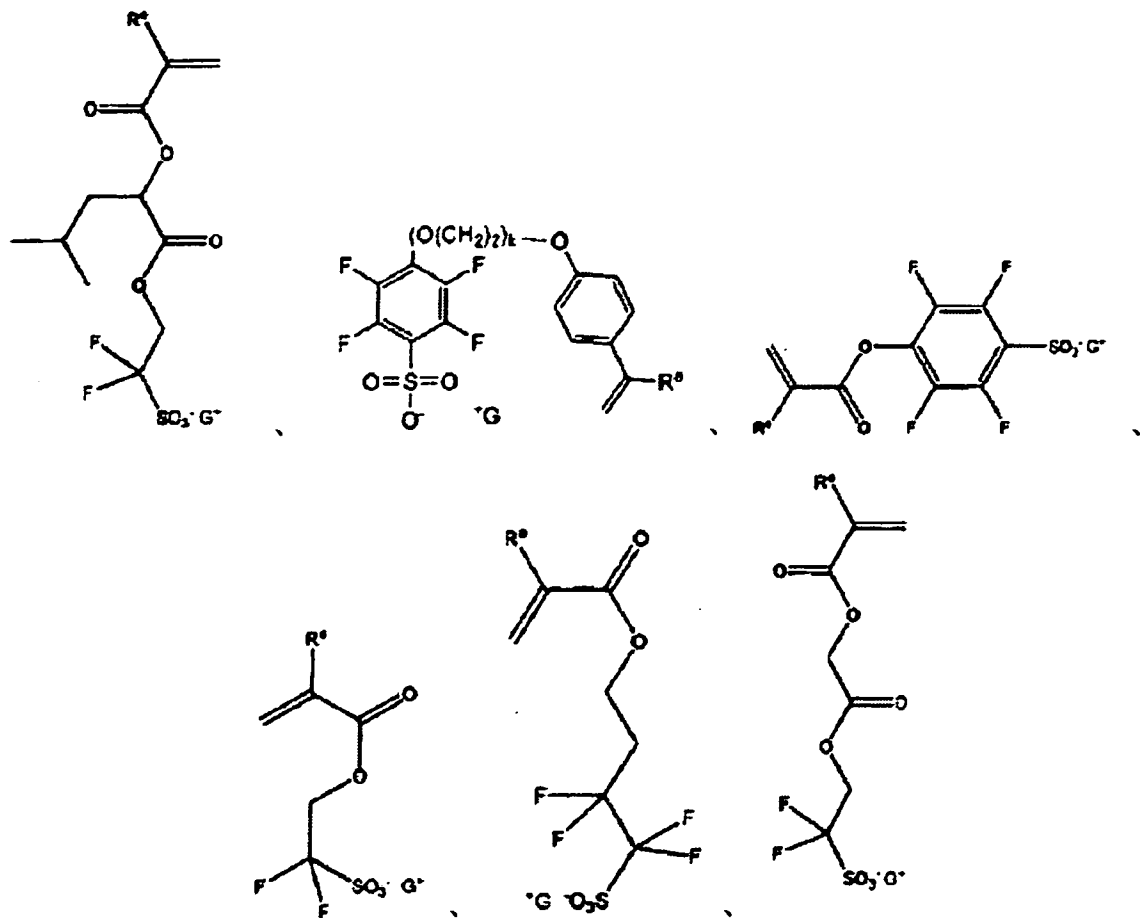


其中每一 R^a 獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基，A 為氟取代之 C_{1-30} 伸烷基、氟取代之 C_{3-30} 環伸烷基、氟取代之 C_{6-30} 伸芳基或氟取代之 C_{7-30} 伸烷基-伸芳基，且 G^+ 為銻或碘陽離子。

【0058】 較佳地，在式 (XI) 和 (XII) 中，A 為 $-[(C(R^1)_2)_x C(=O)O]_b - C((R^2)_2)_y (CF_2)_z$ -基，或鄰、間或對取代之 $-C_6F_4$ -基，其中每一 R^1 和 R^2 各自獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-6} 氟烷基或 C_{1-6} 烷基，b 為 0 或 1，x 為 1 至 10 之整數，y 和 z 獨立地為 0 至 10 之整數，且 $y + z$ 之總和至少為 1。

【0059】 例示性之較佳之酸產生單體包含：





或包括前述單體中之至少一者的組合，其中每一 R^a 獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基，k 適合地為 0 至 5 之整數；且 G^+ 為銻或碘陽離子。遍及各個式中如本文中所提及之 G^+ 可以為如本文中所揭示之酸產生劑，且包括氧代-二氧雜環戊烷部分和/或氧代-二噁烷部分。

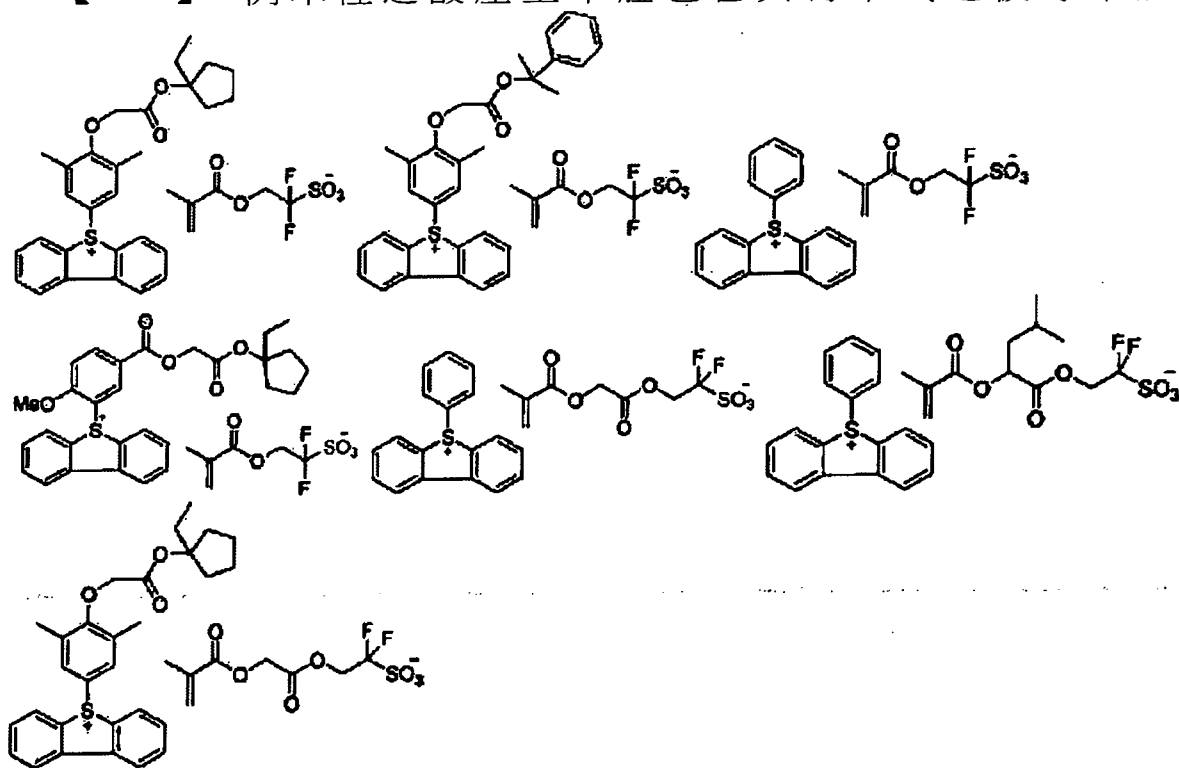
【0060】 較佳之酸產生單體可包含銻或碘陽離子。較佳地，在式 (IV) 中， G^+ 具有式 (XIII)：



其中 X 為 S 或 I，每一 R⁰ 鹵化或非鹵化且獨立地為 C₁₋₃₀ 烷基；多環或單環 C₃₋₃₀ 環烷基；多環或單環 C₄₋₃₀ 芳基；或包括前述基團中之至少一者之組合，其中當 X 為 S 時，R⁰ 基中之一者視情況藉由單鍵附接至一個鄰近 R⁰ 基上，且 a 為 2 或

3，其中當 X 為 I 時，a 為 2，或當 X 為 S 時，a 為 3。

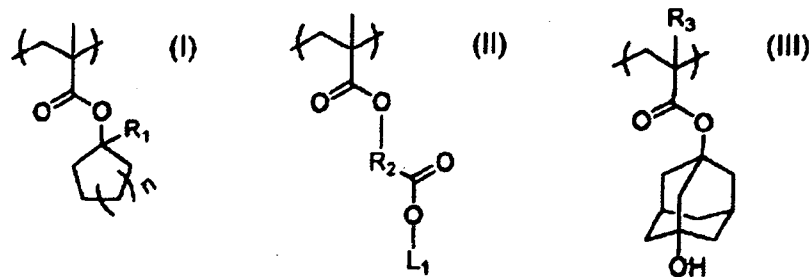
【0061】 例示性之酸產生單體包含具有下式之彼等單體：



【0062】 具體而言，具有酸不穩定去阻斷基團，用於本發明之正型作用化學增幅型光致抗蝕劑中之適合聚合物已揭示於以下申請中：歐洲專利申請 0829766A2（具有縮醛之聚合物和縮酮聚合物）和歐洲專利申請 EP0783136A2（三元共聚物和其他共聚物，包含單元 1）苯乙烯；2）羥基苯乙烯；和 3）酸不穩定基團，尤其丙烯酸烷酯酸不穩定基團）。

【0063】 用於在次 200 nm 下（諸如在 193 nm 下）成像之光致抗蝕劑中之額外較佳的樹脂包括以下一般式（I）、（II）和（III）之單元：

【0064】 用於在次 200 nm 下（諸如在 193 nm 下）成像之光致抗蝕劑中之較佳的樹脂包括以下一般式（I）、（II）和（III）之單元：



其中：R₁ 為(C₁-C₃)烷基；R₂ 為(C₁-C₃)伸烷基；L₁ 為內酯基團；且 n 為 1 或 2。

【0065】 用於本發明光致抗蝕劑中之聚合物在分子量和多分散性中可適合地大幅變化。適合之聚合物包含 Mw 約 1,000 至約 50,000、更通常約 2,000 至約 30,000 之彼等聚合物，其中分子量分佈為約 3 或小於 3，更通常分子量分佈為約 2 或小於 2。

【0066】 本發明之較佳之負型作用組合物包括在暴露於酸時將固化、交聯或硬化的物質混合物，和如本文中所揭示之兩種或更多種酸產生劑。較佳之負型作用組合物包括本發明之諸如酚或非芳族聚合物之聚合物黏合劑、交聯劑組分和光敏性組分。所述組合物和其用途已揭示於歐洲專利申請 0164248 和頒予薩克雷（Thackeray）等人之美國專利第 5,128,232 號中。用作聚合物黏合劑組分之較佳的酚聚合物包含酚醛清漆和聚(乙烯基苯酚)，諸如上文所論述之彼等物質。較佳之交聯劑包含基於胺之物質，包含基於三聚氰胺、甘脲、苯并胍胺的物質，和基於脲之物質。三聚氰胺-甲醛聚合物經常尤其適合。所述交聯劑可商購，例如三聚氰胺聚合物、甘脲聚合物、基於脲之聚合物和苯并胍胺聚合物，諸如藉由 Cytec 以商品名稱塞梅爾 301、303、1170、1171、1172、1123 和 1125 和甲蟲（Beetle）60、65 和 80 出售之彼等聚合物。

【0067】 本發明之尤其較佳之光致抗蝕劑可用於浸沒式微影應用中。針對較佳之浸沒式微影光致抗蝕劑和方法之論述，參見例如頒予 Rohm and Haas Electronic Materials 之美國專利 7968268。

【0068】 本發明之光致抗蝕劑也可包括單種酸產生劑或相異之酸產生劑的混合物，通常 2 或 3 種不同酸產生劑之混合物，更通常由總計 2 種相異之酸產生劑組成的混合物。光致抗蝕劑組合物包括呈以下量使用之酸產生劑：足以及在曝露於活化輻射後在組合物塗層中產生潛像。舉例而言，酸產生劑將適合地呈按光致抗蝕劑組合物之總固體計，1 至 20 重量 % 之量存在。

【0069】 適合之酸產生劑在化學增幅型光致抗蝕劑之技術中已知且包含例如：鎘鹽，例如三苯基硫三氟甲烷磺酸鹽、(對第三丁氧基苯基)二苯基鎘三氟甲烷磺酸鹽、參(對第三丁氧基苯基)鎘三氟甲烷磺酸鹽、三苯基硫對甲苯磺酸鹽；硝基苯甲基衍生物，例如 2-硝基苯甲基-對甲苯磺酸鹽、2,6-二硝基苯甲基-對甲苯磺酸鹽和 2,4-二硝基苯甲基-對甲苯磺酸鹽；磺酸酯，例如 1,2,3-參(甲烷磺醯基氧基)苯、1,2,3-參(三氟甲烷磺醯基氧基)苯和 1,2,3-參(對甲苯磺醯基氧基)苯；重氮甲烷衍生物，例如雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷；乙二肟衍生物，例如雙-O-(對甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟和雙-O-(正丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟；N-羥基醯亞胺化合物之磺酸酯衍生物，例如 N-羥基丁二醯亞胺甲磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺三氟甲磺酸酯；和含鹵素三嗪化合物，例如 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪和 2-(4-

甲氧基萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三嗪。

【0070】 如本文中所提及，當曝露於諸如 EUV 輻射、電子束輻射、193 nm 波長輻射或其他輻射源之活化輻射時，酸產生劑可生成酸。如本文中所提及之酸產生劑化合物也可稱作光酸產生劑化合物。

【0071】 本發明之光致抗蝕劑也可含有其他物質。舉例而言，其他視情況選用之添加劑包含光化和對比染料、抗條紋劑、塑化劑、速度增強劑和敏化劑。所述視情況選用之添加劑通常將以較小濃度存在於光致抗蝕劑組合物中。

【0072】 或者，或另外，其他添加劑可包含為非光可破壞之鹼之淬滅劑，諸如基於氫氧化物、羧酸鹽、胺、亞胺和醯胺之彼等物質。較佳地，所述淬滅劑包含 C₁₋₃₀ 有機胺、亞胺或醯胺，或可以為強鹼（例如氫氧化物或醇鹽）或弱鹼（例如羧酸鹽）之 C₁₋₃₀ 四級銨鹽。例示性之淬滅劑包含胺，諸如三丙胺、十二烷胺、參(2-羥丙基)胺、肆(2-羥丙基)乙二胺；芳基胺，諸如二苯胺、三苯胺、胺基苯酚和 2-(4-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷；受阻胺，諸如二氮雜雙環十一烯（diazabicycloundecene，DBU）或二氮雜二環壬烯（diazabicyclononene，DBN）；或離子淬滅劑，包含四級烷基銨鹽，諸如氫氧化四丁銨（tetrabutylammonium hydroxide，TBAH）或四丁基銨乳酸鹽。

【0073】 界面活性劑包含氟化和非氟化的界面活性劑，且較佳為非離子的。例示性之氟化非離子界面活性劑包含全氟 C₄ 界面活性劑，諸如購自 3M Corporation 之 FC-4430 和 FC-4432 界面活性劑；和氟二醇，諸如來自 Omnova 之

POLYFOX PF-636、PF-6320、PF-656 和 PF-6520 氟界面活性劑。

【0074】 光致抗蝕劑進一步包含通常適用於溶解、分配和塗佈用於光致抗蝕劑之組分之溶劑。例示性之溶劑包含苯甲醚；醇，包含乳酸乙酯、1-甲氧基-2-丙醇和 1-乙氧基-2 丙醇；酯，包含乙酸正丁酯、乙酸 1-甲氧基-2-丙酯、甲氧基乙氧基丙酸酯、乙氧基乙氧基丙酸酯；酮，包含環己酮和 2-庚酮；和包括前述溶劑中之至少一者之組合。

微影處理

【0075】 在使用中，本發明之塗層組合物作為塗層藉由諸如旋塗的各種方法中之任一者塗覆至基板上。一般而言塗層組合物按約 0.02 與 0.5 μm 之間之乾燥層厚度、較佳地約 0.04 與 0.20 μm 之間之乾燥層厚度塗覆至基板上。基板適合地為用於涉及光致抗蝕劑之製程之任何基板。舉例而言，基板可以為矽、二氧化矽或鋁-氧化鋁微電子晶圓。亦可使用砷化鎵、碳化矽、陶瓷、石英或銅基板。也適合地使用用於液晶顯示器或其他平板顯示器應用之基板，例如玻璃基板、氧化銦錫塗佈基板極其類似基板。也可使用用於光學和光學電子裝置（例如，波導）之基板。

【0076】 較佳地，塗覆塗層在光致抗蝕劑組合物塗覆至底塗層組合物上前固化。固化條件將隨底塗層組合物之組分而改變。特定言之，固化溫度將視塗層組合物中所使用之特定酸或酸（熱）產生劑而定。典型之固化條件為約 80°C 至 225°C，持續約 0.5 至 5 分鐘。固化條件較佳地致使塗層組合物塗層實質上不溶性於光致抗蝕劑溶劑以及待使用之顯影劑溶液。

【0077】 所述固化後，光致抗蝕劑塗覆至經塗覆之塗層組合物之表面上。如同底部塗層組合物層之塗覆，經外塗佈之光致抗蝕劑可藉由任何標準方法塗覆，諸如藉由旋轉、浸漬、彎液面或滾塗。塗覆後，光致抗蝕劑塗層通常藉由加熱來乾燥以較佳地移除溶劑直至抗蝕劑層無黏性。最佳地，基本上不應出現底部組合物層與經外塗佈之光致抗蝕劑層之互混。

【0078】 接著抗蝕劑層在活化輻射（諸如 248 nm、193 nm 或 EUV 輻射）下經由遮罩以習知方式成像。曝露能足以有效地活化抗蝕劑系統之光敏性組分，以在抗蝕劑塗層中產生圖案化影像。通常，曝露能介於約 3 至 300 mJ/cm² 範圍內，且部分視曝露工具和特定抗蝕劑和所使用之抗蝕劑處理而定。若須要，經曝露之抗蝕劑層可經受曝露後烘烤，以形成或增強塗層之曝露區域與未曝露區域之間之可溶性差異。舉例而言，負型酸硬化光致抗蝕劑通常需要曝露後加熱以誘導酸促進之交聯反應，且許多化學增幅型正型作用抗蝕劑需要曝露後加熱以誘導酸促進之去保護反應。通常曝露後烘烤條件包含約 50℃ 或更高之溫度，更具體而言在約 50℃ 至約 160℃ 範圍內之溫度。

【0079】 光致抗蝕劑層也可曝露於浸沒式微影系統中，亦即在其中曝露工具（特定言之投影透鏡）與光致抗蝕劑塗佈基板之間的空間被浸沒式流體佔據，所述浸沒式流體諸如水或與諸如硫酸銨之一種或多種添加劑混合之水，所述硫酸銨可提供具有增強折射率之流體。較佳地浸沒式流體（例如水）已被處理以避免氣泡，例如水可經脫氣以避免奈米氣泡。

【0080】 本文中提及「浸沒式曝露」或其他相似術語指示

曝露為在插入於曝露工具與塗佈光致抗蝕劑組合物層之間之此流體層（例如，水或具有添加劑之水）下進行。

【0081】 接著用能夠選擇性移除膜部分之適合顯影劑處理經曝露之光致抗蝕劑層，以形成光致抗蝕劑圖案。在負型顯影製程中，光致抗蝕劑層之未曝露區域可藉由用適合之非極性溶劑處理來選擇性移除。針對用於負型顯影之適合之程序，參見美國專利 2011/0294069。用於負型顯影之典型非極性溶劑為有機顯影劑，諸如選自以下化合物之溶劑：酮、酯、烴及其混合物，例如丙酮、2-己酮、2-庚酮、乙酸甲酯、乙酸丁酯和四氫呋喃。NTD 製程中所使用之光致抗蝕劑物質較佳地形成光致抗蝕劑層，所述光致抗蝕劑層在有機溶劑顯影劑下可形成負型影像，或在諸如四烷基氫氧化銨溶液之水性鹼顯影劑下形成正型影像。較佳地，NTD 光致抗蝕劑基於具有酸敏感性（可脫保護）基團之聚合物，當去保護時所述酸敏感性基團形成羧酸基和/或羰基。

【0082】 或者，經曝露之光致抗蝕劑層之顯影可藉由以下方式實現：將曝露層處理至能夠選擇性移除膜的曝露部分（其中光致抗蝕劑為正型）或移除膜之未曝露部分（其中光致抗蝕劑在曝露區域中可交聯，亦即，負型）之適合顯影劑上。

【0083】 較佳地，光致抗蝕劑為基於具有去保護時形成羧酸基之酸敏感性（可脫保護）基團之聚合物的正型，且顯影劑較佳地為無金屬離子之四烷基氫氧化銨溶液，諸如水性 0.26 N 四甲基氫氧化銨。藉由顯影形成圖案。

【0084】 根據此項技術中熟知之程序，經顯影之基板可接著在無光致抗蝕劑的彼等基板區域（例如無光致抗蝕劑之化

學蝕刻或鍍敷基板區域)上經選擇性處理。適合之蝕刻劑包含氫氟酸蝕刻溶液和電漿氣體蝕刻劑，諸如氧氣電漿蝕刻劑。電漿氣體蝕刻劑移除底塗層。

【0085】 以下非限制性實例說明本發明。

實例 1：基質聚合物 1 之合成

【0086】 按以下方式製備本文中稱作「基質聚合物 1」或簡單地「聚合物 1」之聚合物。將 14 g 3,3'-(5-(2-(第三丁氧基)-2-氧代乙基)-2,4,6-三氧-1,3,5-三嗪-1,3-二基)二丙酸二丁酯、27 g 異氰尿酸參(2-羥基乙基)酯、催化量之對甲苯磺酸單水合物和 33 g 苯甲醚饋入反應器中。將反應加熱且回流。反應完成後，冷卻並稀釋反應溶液。將溶液添加於足夠量之醇類溶劑中且藉由在布氏漏斗(Buchner funnel)中過濾來收集，風乾且接著在真空中乾燥。就標準聚苯乙烯而言，所得聚合物之重量平均分子量為 9000。

實例 2：基質聚合物 2 之合成

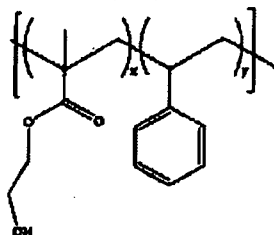
【0087】 按以下方式製備本文中稱作「基質聚合物 2」或簡單地「聚合物 2」之聚合物。將 17 g 異氰尿酸參(2-羧乙基)酯、23 g 異氰尿酸參(2-羥基乙基)酯、催化量之對甲苯磺酸單水合物和 33 g 苯甲醚饋入反應器中。反應完成後，冷卻並稀釋反應溶液。藉由滴入足夠量之異丙醇沈澱聚合物，且藉由在布氏漏斗中過濾來收集，風乾且接著在真空中乾燥。就標準聚苯乙烯而言，所得聚合物之重量平均分子量為 7000。

實例 3：基質聚合物 3 之合成

【0088】 按以下方式製備本文中稱作「基質聚合物 3」或簡單地「聚合物 3」之聚合物。將 15 g 異氰尿酸 N-烯丙基-

雙(2-羧乙基)酯、27 g 異氰尿酸參(2-羥基乙基)酯、催化量之對甲苯磺酸單水合物 (p-toluenesulfonic acid monohydrate, PTSA) 和 30 g 苯甲醚饋入反應器中。反應完成後，冷卻並稀釋反應溶液。藉由滴入足夠量之醇類溶劑沈澱聚合物，且藉由在布氏漏斗中過濾來收集，風乾且接著在真空中乾燥。就標準聚苯乙烯而言，所得聚合物之重量平均分子量為 19000。

實例 4：基質聚合物 4 之合成



【0089】 按以下方式製備具有上文緊接著展示之結構之聚合物（本文中稱作「基質聚合物 4」或簡單地「聚合物 4」）。將 50 g 1-丁醇饋入配備有熱控制器之 3 頸 250 毫升圓底燒瓶中，且接著用氮氣淨化。加熱反應器直至反應混合物之溫度達至 80℃，在 0.92 ml/min 之饋料速率下將饋料溶液（下文所指定的饋料溶液）饋送至反應器中，全部饋料時間為約 60 分鐘。饋料完成後，再將反應器維持在 80℃ 下 1 小時，接著移除加熱且在攪拌下使反應器自然地冷卻至室溫。藉由甲醇沈澱聚合物溶液（10×過量之反應混合物），且接著過濾且真空乾燥。

饋料溶液之製備

【0090】 將以下量之物質中之每一者稱重放入適合的容器中：1) 48.14 g 苯乙烯單體（液體）；2) 1.86 g 甲基丙烯酸 2-羥乙酯單體（液體）。

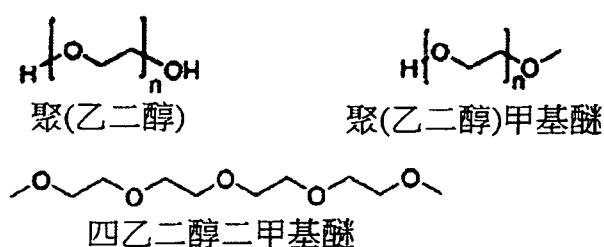
【0091】 稍微搖晃瓶子以混合兩種單體，且將瓶子置放於

冰浴中以在冰浴下使混合物溫度達至平衡。將 1.373 g V601 引發劑（白色粉末）添加於瓶子中，且搖晃瓶子以使引發劑溶解完全。將瓶子放回冰浴中。

實例 5-31 和比較實例 1-4：塗層組合物和水靜電接觸角（Water static contact angles，水 SCA）之製備

【0092】 在概述於下文表 I 中之以下實例 5-31 和比較實例 1-4 中，藉由使特定之組分和交聯劑（四甲氧基甲基甘脲，tetramethoxymethylglycouril，TMGU）和酸固化催化劑摻合來製備底塗層組合物。針對各塗層組合物藉由下文指定之水靜電接觸角量測協定來測定水靜電接觸角（水 SCA）。

【0093】 在下文表 1 中，PEG300 指代 Mn 為 300 之聚(乙二醇)；PEG600 指代 Mn 為 600 之聚(乙二醇)；PEG1500 指代 Mn 為 1500 之聚(乙二醇)；PEGME750 指代 Mn 為 750 之聚(乙二醇)甲基醚；且 PPG725 指代 Mn 為 725 之聚(丙二醇)，其中提及之聚(乙二醇)、聚(乙二醇)甲基醚和四乙二醇二甲基醚指代以下結構：



【0094】 在下文表 1 中，SECA 重量%係指按經調配塗層組合物之總固體（總固體為除溶劑載體外之所有組分）的總重量計，所指定之表面能控制劑之重量百分比。

表 1.調配物實例和水靜電接觸角（水 SCA）結果

	聚合物	表面能控制劑（SECA）	SECA 重量%	水 SCA
比較 1	聚合物 1	-		63
實例 5	聚合物 1	PEG300	3%	61.4
實例 6	聚合物 1	PEG303	6%	60.3
實例 7	聚合物 1	PEG300	12%	58.6
實例 8	聚合物 1	PEG330	15%	57.6
實例 9	聚合物 1	PEG600	3%	60.5
實例 10	聚合物 1	PEG1500	3%	51.8
實例 11	聚合物 1	PEG1500	6%	48.7
實例 12	聚合物 1	PFG1500	9%	46.9
實例 13	聚合物 1	PEG1500	12%	47.4
實例 14	聚合物 1	PCG1500	15%	46.9
實例 15	聚合物 1	PEGME750	3%	54.6
實例 16	聚合物 1	PLGME750	6%	48.0
實例 17	聚合物 1	PEGME750	9%	47.4
實例 18	聚合物 1	四乙二醇二甲基醚	15%	64.0
實例 19	聚合物 1	PPG725	3%	58.0
實例 20	聚合物 1	PPG725	6%	57.2
實例 21	聚合物 1	PPG725	9%	57.3
比較 2	聚合物 2	-		68.0
實例 22	聚合物 2	PEGME750	3%	57.0
實例 23	聚合物 2	PEGME750	6%	54.0
實例 24	聚合物 2	PEGME750	9%	54.0
實例 25	聚合物 2	PEGME750	15%	53.0
比較 3	聚合物 3	-		66.0
實例 26	聚合物 3	PEGME750	3%	55.0
實例 27	聚合物 3	PEGME750	6%	52.0
比較 4	聚合物 4	-		63.7
實例 28	聚合物 4	PEGME750	3%	63.1
實例 29	聚合物 4	PEGME750	6%	62.6
實例 30	聚合物 4	PEGME750	9%	61.5
實例 31	聚合物 4	PEGME750	15%	57.9

例示性之調配物方案（實例 5、12、22）

實例 5：

【0095】 混合以下物質：0.812 g 聚合物 1（如上文實例 1

中所製備)、0.03 g PEG300 (如上文所指定之 Mn 為 300 之聚(乙二醇))、作為交聯劑的 0.15 g TMGU 和作為熱酸催化劑之 0.008 g pTSA•NH₃，且添加 99 g HBM 之混合物作為溶劑。接著，經由 0.45 μm PTFE 過濾器過濾溶液。

實例 12：

【0096】 混合以下物質：0.752 g 聚合物 1 (如上文實例 1 中所製備)、0.09 g PEG1500 (如上文所指定之 Mn 為 1500 之聚(乙二醇))、作為交聯劑的 0.15 g TMGU 和作為熱酸催化劑之 0.008 g pTSA•NH₃，且添加 99 g HBM 之混合物作為溶劑。接著，經由 0.45 μm PTFE 過濾器過濾溶液。

實例 22：

【0097】 混合以下物質：0.692 g 聚合物 2 (如上文實例 2 中所製備)、0.15 g PEGME750 (如上文所指定之 Mn 為 750 之聚(乙二醇)甲基醚)、作為交聯劑的 0.15 g TMGU 和作為熱酸催化劑之 0.008 g pTSA•NH₃，且添加 99 g HBM 之混合物作為溶劑。接著，經由 0.45 μm PTFE 過濾器過濾溶液。

水靜電接觸角量測協定

【0098】 用由實例 5-31 和比較實例 1-4 製備之流體塗層組合物旋塗 200 nm 晶圓矽晶圓。在 205℃ 下烘烤晶圓 60 秒，獲得厚度為 250 Å 之 BARC 膜。藉由 *Krüss DSA100* 將 4.5 μm 大小之水置於經塗佈之晶圓上，且量測靜電接觸角。此接觸角量測協定在本文中其他地方稱作水靜電接觸角量測協定。

實例 32：另一水靜電接觸角

【0099】 用不同量之聚酯基質聚合物調配聚(乙二醇)和聚(乙二醇)甲基醚之表面能控制劑，且藉由如上文所指定的水靜

電接觸角量測協定測定水靜電接觸角。結果闡述於下表 2 中，其中所指定之表面能控制劑之量表示為相對於塗層組合物的總固體（亦即所指定之表面能控制劑和聚酯基質樹脂）重量之重量百分比。

表 2

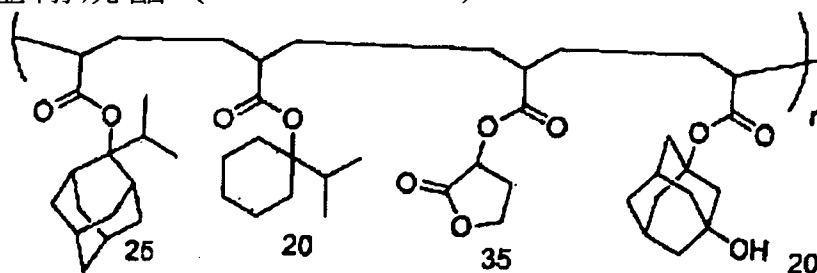
表面能控制劑負載量	聚(乙二醇)	聚(乙二醇)二甲基醚
0	63.0	62.6
3	51.8	49.0
6	48.7	46.0
9	46.9	-
12	47.4	-
15	46.9	45.9

實例 33：微影

【0100】 用 ARTM26N (Rohm and Haas Electronic Materials) 旋塗 300 mm 經 HMDS 打底漆之矽晶圓，以在 TEL CLEAN TRAC LITHIUS i+ 上形成第一底部抗反射塗層 (BARC)，隨後在 205℃ 下進行烘烤過程，持續 60 秒，獲得 900Å 層厚度之第一 BARC。

【0101】 接著將第二 BARC 層--含有如本文中所揭示之式 (I) 之表面能控制劑的底塗層組合物--塗佈於第一 BARC 膜上，且在 205℃ 下烘烤 60 秒，其厚度介於 170Å 至 200Å 範圍內。針對視層光學參數而定之反射性最小值，調節第二 BARC 層之膜厚度。在雙重之 BARC 膜時，旋塗 NTD 光致抗蝕劑且在 100℃ 下柔軟地烘烤 60 秒。NTD 光致抗蝕劑含有具有光酸不穩定基團之第一聚合物、光酸產生劑化合物、胺淬滅劑化合物、為氟化樹脂之第二聚合物和溶劑。第一聚合物為以下物質之共聚物：如下式中所描繪之甲基丙烯酸異丙基金剛烷酯/甲基丙烯酸異丙基環丙酯/r-丁內酯甲基丙烯酸酯/甲基丙

烯酸羥基金剛烷酯 (20/25/30/25) :



光致抗蝕劑光酸產生劑化合物為呈按總固體 (除溶劑外之所有光致抗蝕劑物質) 計, 6.0 重量%的量存在之三苯基硫全氟丁基磺酸鹽。光致抗蝕劑淬滅劑化合物為呈按總固體計 1.3 重量%之量存在之三辛基胺。光致抗蝕劑溶劑為 50:50 相對體積%下之丙二醇單甲基醚乙酸酯/甲基-2-羥基異丁酸酯。

【0102】 接著經由 Nikon S306C ArF 浸沒式掃描儀上之遮罩使用如下發光條件曝露所製造之膜: 1.3 NA, 偶極子-35Y, X-極化, $50.74-0.95$ 。曝露劑量以 1 mJ/cm^2 自 23.0 mJ/cm^2 變化至 47.0 mJ/cm^2 。曝露後接著在 90°C 下烘烤經曝露之膜, 持續 60 秒, 隨後使用提供具有負型顯影之圖案之 TEL CLEAN TRAC LITHIUS i⁺用乙酸正丁酯顯影 90 秒。在日立 (Hitachi) CG4000 CD SEM 上量測所關注之圖案之臨界尺寸 (Critical dimension, CD) (41 nm 1:1 線/空間, 82 nm 間距, 暗場相移位 180° , 透射比 0.06)。BARC 之圖案崩塌極限確定為最小圖案 CD, 在曝露劑量減少時, 其自 BARC 印刷。

【0103】 對 BARC 之間之圖案崩塌極限的比較概述於下文表 2 中。ARTM147 抗反射塗層 (可購自 Dow Chemical 之 BARC) 用作參考物。為了清晰地比較, 展示相較於參考物 ARTM147 之 min.CD 差異, $D(\text{min. CD, AR}^{\text{TM}}147 \text{ 之 min. CD})$ 。因此, 較多負型 A 表示較好之崩塌極限。

表 3

	表面能控制劑 (SECA)	SECA 量 (固體重量%)	對 AR™ 147 之 Δ 崩塌極限
AR™147	無		
聚合物 1	無	0%	-4.78
	PEGME-750	3%	-6.43
		9%	-6.65
聚合物 2	PEGME-750	0%	-1.99
		3%	-5.21
		6%	-3.76
		9%	-3.52
聚合物 1	PEG-600	3%	-5.02
	PEG-1500	3%	-6.46
	PPG-725	3%	-4.03

【符號說明】

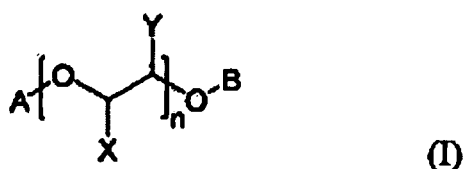
【0104】

無

申請專利範圍

1. 一種用於形成光致抗蝕劑凸紋影像之方法，其包括：
 - a) 在基板上塗覆塗層組合物層，所述塗層組合物包括
 - 1) 基質聚合物；和 2) 表面能控制劑；
 - b) 在所述塗層組合物層上方塗覆光致抗蝕劑組合物層，

其中所述表面能控制劑包括對應於下式(I)之結構：



- 其中 A 和 B 各自獨立地為氫、視情況經取代之烷基或視情況經取代之芳基；X 和 Y 各自獨立地為氫、視情況經取代之烷基或視情況經取代之碳環芳基；且 n 為正整數，其中所述光致抗蝕劑組合物用活化輻射成像，且成像之光致抗蝕劑組合物層經顯影以提供光致抗蝕劑凸紋影像。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述表面能控制劑不包含聚乙二醇或聚丙二醇。
 3. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中將顯影劑塗覆至所述成像之光致抗蝕劑組合物層上，且所述光致抗蝕劑層之未曝露部分藉由所述顯影劑移除。
 4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述表面控制劑之數量平均分子量為 300 至 5,000。
 5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中按所述塗層

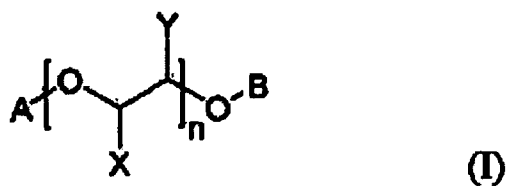
組合物之總固體含量計，所述塗層組合物包括呈 1 重量%至 10 重量%的量之所述表面劑。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述塗層組合物層在塗覆所述光致抗蝕劑組合物層前經熱處理。
7. 一種經塗佈基板，其包括：

在其上具有以下各者之基板：

1) 塗層組合物，其包括 a) 基質聚合物；和 b) 表面能控制劑；和

2) 塗層組合物層上方之光致抗蝕劑組合物層，其中所述表面能控制劑包括對應於下式(I)之結構：

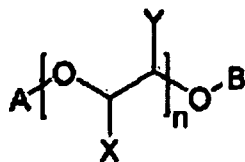


其中 A 和 B 各自獨立地為氫、視情況經取代之烷基或視情況經取代之芳基；

X 和 Y 各自獨立地為氫、視情況經取代之烷基或視情況經取代之碳環芳基；且

n 為正整數。

8. 一種塗層組合物，其與經外塗佈之光致抗蝕劑組合物層一起使用，所述塗層組合物包括：
- 1) 基質聚合物；
 - 2) 表面能控制劑，其不同於所述基質聚合物且包括對應於下式(I)之結構：



(I)

其中 A 和 B 各自獨立地為氫、視情況經取代之烷基或視情況經取代之芳基；

X 和 Y 各自獨立地為氫、視情況經取代之烷基或視情況經取代之碳環芳基；且

n 為正整數。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之塗層組合物，其進一步包括交聯劑。
10. 如申請專利範圍第 8 項所述之塗層組合物，其中所述塗層組合物用溶劑載體調配。