



(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 I524151 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：099104952

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 22 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/11 (2006.01)****G03F7/26 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2009/02/19 美國

61/153,909

2010/02/19 美國

12/708.630

(71)申請人：布魯爾科技公司 (美國) BREWER SCIENCE INC. (US)

美國

(72)發明人：枚阿朵 吉姆 D MEADOR, JIM D. (US)；羅威斯 喬伊絲 A LOWES, JOYCE A.

(US)；摩卡杜 瑞米爾 馬瑟羅 L MERCADO, RAMIL-MARCELO L. (PH)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

(56)參考文獻：

TW 200301846A

TW 200301847A

CN 1942826A

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：16 共 75 頁

(54)名稱

酸敏感顯影劑可溶之底部抗反射塗層

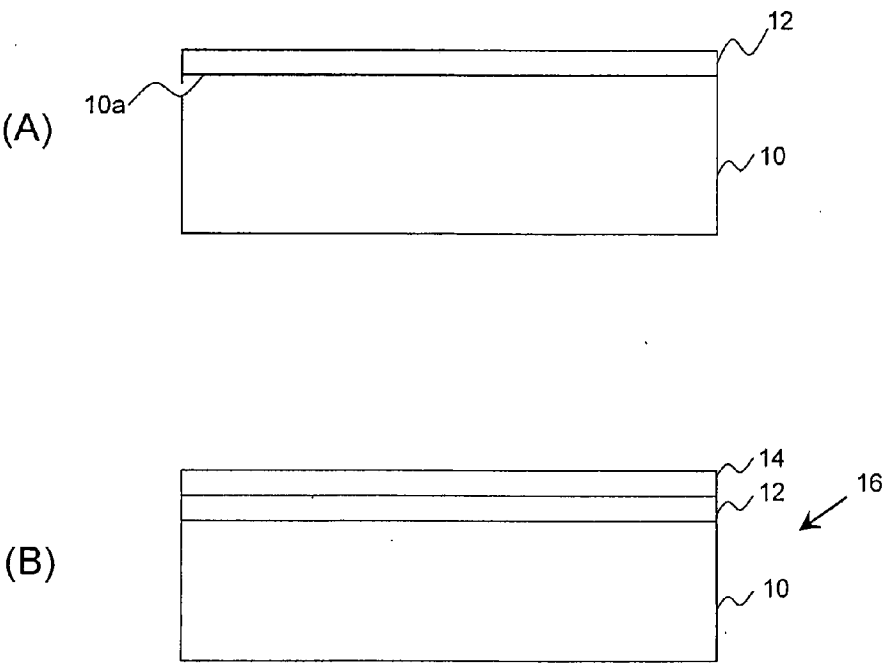
ACID-SENSITIVE, DEVELOPER-SOLUBLE BOTTOM ANTI-REFLECTIVE COATINGS

(57)摘要

提供一種酸敏感顯影劑可溶之底部抗反射塗料組成物，以及使用該等組成物之方法及由其形成之微電子結構。該等組成物較佳包含溶解於或分散於溶劑系統中之可交聯聚合物。該聚合物較佳包含具有金剛烷基之循環單體單元。該等組成物亦較佳包含連同該聚合物一起分散於或溶解於溶劑系統中之交聯劑，諸如乙烯醚交聯劑。在一些具體實例中，該組成物亦可包含光酸產生劑(PAG)及/或淬滅劑。該等底部抗反射塗料組成物為熱可交聯的，但可在酸存在下解交聯而變成顯影劑可溶。

Acid-sensitive, developer-soluble bottom anti-reflective coating compositions are provided, along with methods of using such compositions and microelectronic structures formed thereof. The compositions preferably comprise a crosslinkable polymer dissolved or dispersed in a solvent system. The polymer preferably comprises recurring monomeric units having adamantyl groups. The compositions also preferably comprise a crosslinker, such as a vinyl ether crosslinking agent, dispersed or dissolved in the solvent system with the polymer. In some embodiments, the composition can also comprise a photoacid generator (PAG) and/or a quencher. The bottom anti-reflective coating compositions are thermally crosslinkable, but can be decrosslinked in the presence of an acid to be rendered developer soluble.

指定代表圖：



- 符號簡單說明：
- 10 . . . 基板
 - 10a . . . 表面
 - 12 . . . 層
 - 14 . . . 成像層
 - 16 . . . 堆疊
 - 18 . . . 遮罩
 - 18a . . . 開口區
 - 18b . . . 實心部分
 - 20 . . . 圖案
 - 22 . . . 圖案化之堆疊

圖1

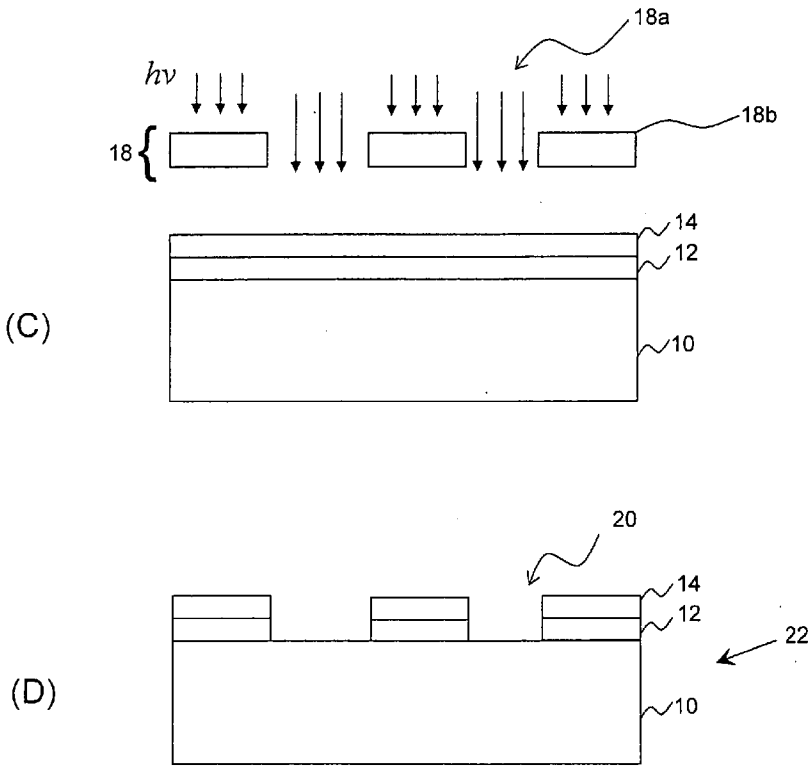


圖1
(續)

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99104352

69F 7/11 (2006.01)

※申請日： 99.7.22

※IPC 分類：

69F 7/26 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

酸敏感顯影劑可溶之底部抗反射塗層

H01L 21/70 (2006.01)

ACID-SENSITIVE, DEVELOPER-SOLUBLE BOTTOM
ANTI-REFLECTIVE COATINGS

二、中文發明摘要：

提供一種酸敏感顯影劑可溶之底部抗反射塗料組成物，以及使用該等組成物之方法及由其形成之微電子結構。該等組成物較佳包含溶解於或分散於溶劑系統中之可交聯聚合物。該聚合物較佳包含具有金剛烷基之循環單體單元。該等組成物亦較佳包含連同該聚合物一起分散於或溶解於溶劑系統中之交聯劑，諸如乙烯醚交聯劑。在一些具體實例中，該組成物亦可包含光酸產生劑（PAG）及/或淬滅劑。該等底部抗反射塗料組成物為熱可交聯的，但可在酸存在下解交聯而變成顯影劑可溶。

三、英文發明摘要：

Acid-sensitive, developer-soluble bottom anti-reflective coating compositions are provided, along with methods of using such compositions and

microelectronic structures formed thereof. The compositions preferably comprise a crosslinkable polymer dissolved or dispersed in a solvent system. The polymer preferably comprises recurring monomeric units having adamantyl groups. The compositions also preferably comprise a crosslinker, such as a vinyl ether crosslinking agent, dispersed or dissolved in the solvent system with the polymer. In some embodiments, the composition can also comprise a photoacid generator (PAG) and/or a quencher. The bottom anti-reflective coating compositions are thermally crosslinkable, but can be decrosslinked in the presence of an acid to be rendered developer soluble.

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：

10：基板

10a：表面

12：層

14：成像層

16：堆疊

18：遮罩

18a：開口區

18b：實心部分

20：圖案

22：圖案化之堆疊

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：

相關申請案之交互參照

本申請案主張 2009 年 2 月 19 日申請之 ANTI-REFLECTIVE COATINGS WITH ACID-CLEAVABLE, ADAMANTYL MONOMER IN BINDER POLYMER (序號 61/153,909) 之優先權權益，該文獻係以全文引用之方式併入本文中。

發明背景

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用聚合物中之金剛烷基單體形成且具有優良反射率控制及優良光阻相容性之新型可濕式顯影底部抗反射塗層。

【先前技術】

隨著積體電路 (IC) 行業向較小特徵尺寸持續邁進以增加資訊儲存能力，需要傑出抗反射技術來提供 193 nm 微影所需之臨界尺寸 (CD) 控制。底部抗反射塗層將為選用於臨界及甚至非臨界應用 (諸如植入) 之抗反射材料。在頂部抗反射塗層下使用經染色抗蝕劑對於 45 nm、32 nm 及 22 nm 節點植入層並不足夠。植入 45 nm 節點所需之 CD 為約 150 nm，而植入 32 nm 及 22 nm 節點所需之 CD 為約 130 nm。

雖然用於最現代應用之底部抗反射塗層為電漿顯影型

(乾式)，但較少使用之顯影劑可溶(濕式)底部抗反射塗層亦提供某些優勢，包括消除乾式顯影所必需之活性離子蝕刻(RIE)步驟以及對堆疊中之電漿敏感層的潛在損害。在同一步驟中使用光阻顯影劑(例如氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液)移除經曝光之抗蝕劑及顯影劑可溶之底部抗反射塗層。此等顯影劑可溶之抗反射塗層由於在底部抗反射塗層顯影步驟期間使得對未曝光之抗蝕劑的移除減至最少而增加蝕刻預算。然而，顯影劑可溶之底部抗反射塗層並不始終提供可使用乾燥底部抗反射塗層達成之解析度且典型地旨在解析度需求不那麼嚴格之非臨界應用，諸如植入層。

多種用於製備光敏感顯影劑可溶之正性底部抗反射塗層的不同化學平台先前已經描述。此等底部抗反射塗層通常具有熱固性且包括：a)使用聚合黏合劑的填充染料之底部抗反射塗層；b)使用具有連接聚合物之發色團的酸可降解超支化聚合物形成的塗層；或c)使用連接染料之線性聚合物形成的塗層。對於此等3種所強調之方法，聚合物薄膜在熱板烘烤步驟期間變得溶劑不可溶(交聯)。在曝露於適合光源及後續曝光後烘烤(PEB)後，其降解成顯影劑可溶或水可溶之物質。然而，對於具有臨界顯微蝕刻術應用所需之改良解析度及加工寬容度的底部抗反射塗層平台仍存在需求。

【發明內容】

本發明大體係關於一種形成微電子結構之方法。該方

法包含提供具有表面之基板，在該基板表面上形成抗反射層，及將光阻塗覆至該抗反射層上以形成成像層。由包含溶解於或分散於溶劑系統中之可交聯聚合物的抗反射組成物形成抗反射層。聚合物包含具有金剛烷基之循環單體單元。

本發明亦係關於一種微電子結構，其包含具有表面之基板、與該基板表面相鄰之固化抗反射層以及與該抗反射層相鄰之光阻層。由包含溶解於或分散於溶劑系統中之可交聯聚合物的抗反射塗料組成物形成抗反射塗層。聚合物包含具有金剛烷基之循環單體單元。

亦提供一種抗反射塗料組成物，其包含溶解於或分散於溶劑系統中之可交聯聚合物及交聯劑。聚合物包含具有金剛烷基之循環單體單元及具有酸基之循環單體單元。

【實施方式】

本發明係關於一種新型底部抗反射塗料組成物，使用此等組成物之方法，及由其形成之結構。該等組成物在固化時較佳不可溶於有機溶劑及光阻顯影劑中，但可在酸存在下解交聯且用顯影劑移除。在一些態樣中，固化（亦即交聯）之抗反射塗料組成物在曝露於輻射繼而 PEB 後解交聯。簡言之，組成物具有光敏感性。在其他態樣中，組成物本質上不具光敏感性，而依賴於在曝光期間自另一層（諸如光阻）擴散之酸來使該固化組成物解交聯。在任一狀況下，此舉使得抗反射塗層之經曝光部分與未曝光部分具有

不同溶解速率，允許在不移除未曝光部分下得以移除經曝光部分。因此，在兩個態樣中，本發明之底部抗反射塗料組成物皆可濕式顯影。如本文所用之術語「顯影劑可溶」或「可濕式顯影」意謂如本文中所述，組成物能夠在解交聯後可溶於鹼性顯影劑或水中以便其可實質上經習知顯影劑水溶液或水移除。

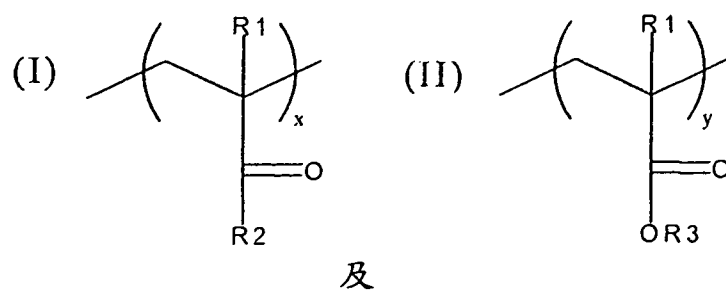
組成物較佳包含溶解於或分散於溶劑系統中之可交聯聚合物（聚合物黏合劑），且更佳可熱交聯之聚合物。組成物亦較佳包含與聚合物一起分散於或溶解於溶劑系統中之交聯劑。在一些具體實例中，組成物亦可包含光酸產生劑（PAG）及/或淬滅劑。

聚合物較佳包含具有金剛烷基之循環單體單元。金剛烷基可為聚合物主鏈之一部分，或其可為側位金剛烷基。在一具體實例中，金剛烷基較佳經由連接基團（諸如酯或醚等）連接至聚合物主鏈。金剛烷基較佳具有酸不穩定性（酸可分解性）。如本文所用，術語「酸不穩定性」或「酸可分解性」金剛烷基意謂金剛烷基在與聚合物之連接基團上之氧連接的碳（ α 碳）上經取代（例如，甲基、乙基、異丙基或氰基甲基）。具有金剛烷基之循環單體單元在熱交聯期間較佳不參與聚合物之交聯。金剛烷基自身亦較佳不含有任何酸基（例如，不存在-OH基團）。尤其較佳用於形成聚合物之金剛烷基單體包括丙烯酸金剛烷酯及甲基丙烯酸金剛烷酯，其中甲基丙烯酸金剛烷酯尤其較佳，且係選自由以下組成之群：甲基丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯（IPM）、

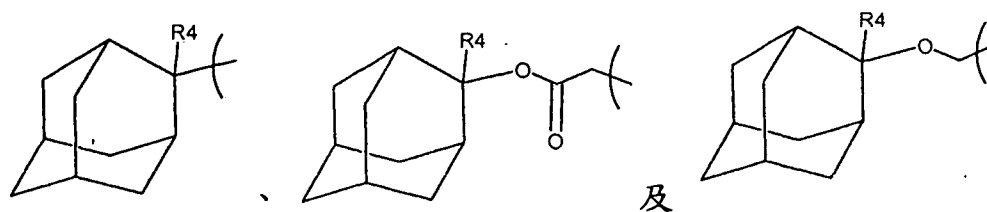
甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯 (EM)、甲基丙烯酸(2-金剛烷氧基)甲酯 (AM)、甲基丙烯酸 2-(氰基甲基)-2-金剛烷酯 (CAM) 及甲基丙烯酸 2-[(2-甲基-金剛烷基)-氧基]-羰基甲酯 (MACM)。以視作 100 重量%之聚合物的總重量計，金剛烷基單體較佳以至少約 10 重量%，更佳以約 10 重量%至約 60 重量%，且甚至更佳以約 15 重量%至約 55 重量%之含量存在於聚合物中。

較佳聚合物亦包含具有酸官能基（亦即，具有側位酸性官能基）之循環單體單元。較佳酸基係選自由以下組成之群：羥基（-OH）、羧基（-COOH）、酚系基團（-Ar-OH）、氟醇（-C(CF₃)₂OH）及其混合物。如上所述，側位金剛烷基較佳不含酸。同樣，在本發明中，具有酸性官能基之循環單體單元較佳為不基於金剛烷基之單體（亦即，不含金剛烷基）。以視作 100 重量%之聚合物的總重量計，酸基較佳以至少約 3 重量%，較佳以約 4 重量%至約 30 重量%，且甚至更佳以約 5 重量%至約 25 重量%之含量存在於聚合物中。不同於先前技術組成物，充當交聯位點（或可交聯部分）之酸基較佳未經保護基保護。亦即，至少約 95%，較佳至少約 98%，且較佳約 100%之酸基無保護基。保護基為防止酸基具有活性之基團。

因此，尤其較佳之聚合物應包含以下之循環單體單元，



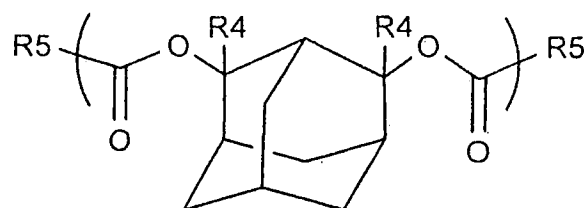
其中各 R1 係選自由 -H、分支及未分支烷基（較佳為 C₁-C₆ 烷基，更佳為 C₁-C₄ 烷基）及環狀基團（包括雜環；較佳 3-12 個環成員，更佳 4-8 個環成員）組成之群；各 R2 係個別地選自由 -OH、-L-OH、-COOH、-L-COOH 及 -L-C(CF₃)₂OH 組成之群，其中 L 可為任何適合連接基團（諸如分支及未分支烷基（C₁-C₁₀₀，較佳為 C₁-C₂₀ 且更佳為 C₁-C₆）、芳族基（-Ar）或醯胺）；且各 R3 係個別地選自由以下組成之群：



其中各 R4 係個別地選自由分支及未分支烷基（C₁-C₄ 烷基，且較佳為 C₁-C₃ 烷基）及氰基烷基組成之群。聚合物中 x:y 之莫耳百分比較佳為約 90:10 至約 30:70，且更佳為約 85:15 至約 60:40。

或者，如上文所述，可將酸不穩定性金剛烷基併入聚合物主鏈中來替代具有側位金剛烷基之循環單體單元，或

除具有側位金剛烷基之循環單體單元之外，還可將酸不穩定性金剛烷基併入聚合物主鏈中。經由替代聚合技術，熟習此項技術者可在聚合物中納入諸如以下之基團：



其中各 R4 係如上文所定義，例外為該等 R4 基團中之一者亦可為 -H，且其中各 R5 基團含有可聚合官能基。另外，可選擇顯示不同程度之酸不穩定敏感性之不同單體。

在組成物中亦可包括染料（例如光衰減部分或化合物或發色團）。可簡單地以物理方式將染料混合至抗反射組成物中，諸如藉由將染料連同聚合物一起溶解於或分散於溶劑系統中。當將染料以物理方式混合至組成物中時，適合染料包括小分子，及寡聚或聚合發色團（例如聚(羥基苯乙烯)，諸如分支聚(4-羥基苯乙烯)、聚(乙烯基苯甲酸)；3,7-二羥基 2-萘甲酸；連接 3,7-二羥基 2-萘甲酸之參(2,3-環氧丙基)異氰酸酯 (TEPIC)；苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物、9-蒽甲酸；連接羥基-苯甲酸之 TEPIC；連接氰基苯甲酸之 TEPIC；及其混合物)。

更佳地，染料鍵結至聚合物之官能基，或甚至更佳地，染料直接連接至聚合物主鏈（亦即，其自身單體重複單元）。染料亦可構建成聚合物主鏈（亦即，成為上述單體單

元之一部分或自身成為另一單體單元)。適用於抗反射塗料組成物中之染料較佳選自由苯乙烯、苯基化合物、萘、蒽、其衍生物及其組合組成之群。對於連接染料之具體實例，以視作 100 重量%之聚合物的總重量計，染料較佳以至少約 15 重量%，較佳以約 18 重量%至約 65 重量%，且甚至更佳以約 20 重量%至約 55 重量%之含量存在於聚合物中。

更詳細而言，聚合物較佳藉由使選自由丙烯酸金剛烷酯及甲基丙烯酸金剛烷酯組成之群的第一化合物與至少一種第二化合物聚合而形成，該至少一種第二化合物係諸如選自由苯乙烯系化合物、丙烯酸系化合物、甲基丙烯酸系化合物、乙烯系化合物、乙烯醚、其衍生物及其組合組成之群的化合物。

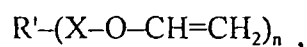
可併入聚合物中之額外單體除交聯位點之外還可包括側位多環芳族官能基，或任何潛在酸交聯基團，或其他改變聚合物之極性或疏水性之基團，且可用於改變抗反射薄膜之交聯密度、疏水性或極性從而製得較難以解交聯之薄膜及/或使其在未曝光區域中更具疏水性且對顯影劑之敏感性較低。適合單體係選自由以下組成之群：2-萘甲酸-3-甲基丙烯酸酯 (NAMA)、單-2-(甲基丙烯醯氧基)乙基丁二酸酯、氟化醇甲基丙烯酸酯及 t-Boc-氧基苯乙烯 (tBSM)。若存在，則以視作 100 重量%之聚合物的總重量計，該等單體較佳以約 0.5 重量%至約 50 重量%，更佳以約 2 重量%至約 22 重量%，甚至更佳以約 3 重量%至約 20 重量%，且最佳以約 4 重量%至約 15 重量%之含量存在於聚合物中。

在另一具體實例中，尤其較佳用於本發明中之聚合物基本上由具有金剛烷基之循環第一單體單元、具有酸基之循環第二單體單元及具有染料之循環第三單體單元組成。

與具體實例無關，以視作 100 重量%之抗反射組成物的總重量計，聚合物以至多約 10 重量%，較佳以約 0.6 重量%至約 3.6 重量%，更佳以約 0.7 重量%至約 3.2 重量%，且甚至更佳以約 0.8 重量%至約 3 重量%之含量存在於抗反射組成物中。聚合物亦較佳具有至多約 100,000 g/mol，更佳約 2,500 g/mol 至約 70,000 g/mol，且甚至更佳約 4,000 g/mol 至約 60,000 g/mol 之重量平均分子量 (M_w)。

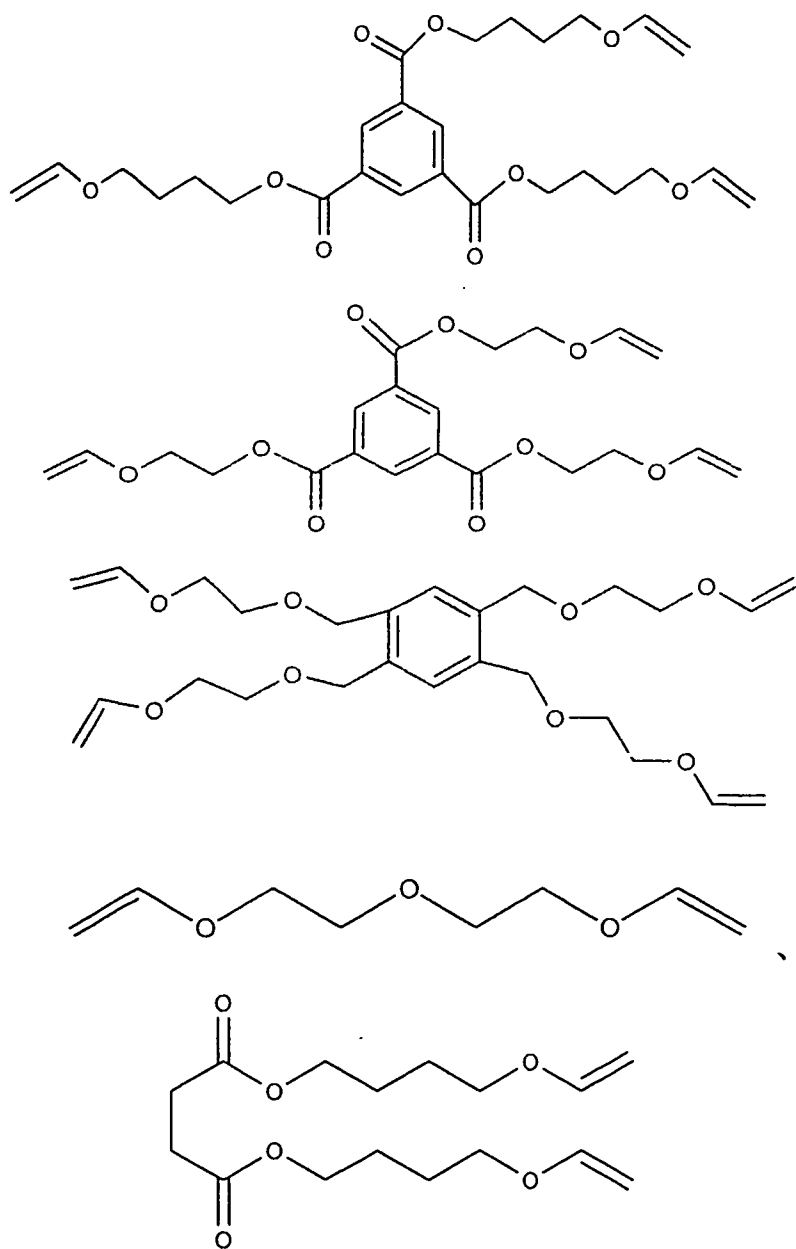
如上所述，組成物亦較佳包含交聯劑。較佳交聯劑為乙烯醚交聯劑。尤其較佳該等交聯劑為多官能性（雙官能性、三官能性及四官能性）交聯劑。市售乙烯醚之實例包括以商標名 VECTomer™ (Aldrich; St. Louis, MO) 出售之乙烯醚。適合乙烯醚交聯劑亦可如本文中所述來製備。以視作 100 重量%之組成物的總重量計，交聯劑較佳以約 0.15 重量%至約 1.08 重量%，較佳以約 0.2 重量%至約 0.9 重量%，且甚至更佳以約 0.22 重量%至約 0.8 重量%之含量存在於組成物中。

更佳地，若存在，則乙烯醚交聯劑具有下式：

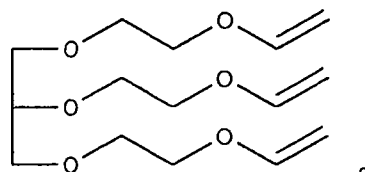


其中 R' 係選自由芳基（較佳為 C_6-C_{14} ）及烷基（較佳為 C_1-C_{18} ，且更佳為 C_1-C_{10} ）組成之群，各 X 係個別地選自由烷基（較佳為 C_1-C_{18} ，且更佳為 C_1-C_{10} ）、烷氧基（較佳為

C₁-C₁₈，且更佳為 C₁-C₁₀)、羰基及上述兩者或兩者以上之組合組成之群，且 n 為至少 2，且較佳為 2-6。最佳乙烯醚包括選自由乙二醇乙烯醚、三羥甲基丙烷三乙烯醚、1,4-環己烷二甲醇二乙烯醚及其混合物組成之群的乙烯醚。另一較佳乙烯醚具有選自由以下組成之群的結構式：



及



較佳用於抗反射組成物中之 PAG 係選自由以下組成之群：鎢鹽（例如全氟磺酸三苯基鎢，諸如 TPS 九氟丁磺酸鹽、TPS 三氟甲磺酸鹽、TPS 甲苯磺酸鹽及其經取代形式，諸如全氟-1-丁烷磺酸參(4-第三丁基苯基)鎢（經烷基取代之 TPS 九氟丁磺酸鹽），皆可購自 Sigma-Aldrich）；肟-磺酸酯（例如，由 CIBA 以名稱 CGI[®] 出售之肟-磺酸酯）；三嗪（例如，可購自 Midori Kagaku 公司之 TAZ108[®]）；基於丁二醯亞胺基之磺酸酯（Midori Kagaku 公司）；基於萘二甲醯亞胺基之磺酸酯（Midori Kagaku 公司）；銨鹽；及其組合。若存在，則以視作 100 重量%之組成物的總重量計，PAG 應以約 0.005 重量%至約 0.08 重量%，較佳以約 0.008 重量%至約 0.07 重量%，且更佳以約 0.01 重量%至約 0.06 重量%之含量存在於組成物中。

在一些具體實例中，抗反射組成物較佳實質上不含酸產生劑（PAG 或熱酸產生劑（TAG））且從而不具光敏感性。亦即，抗反射塗料組成物較佳包含少於約 0.01 重量%之酸產生劑，更佳包含少於約 0.005 重量%之酸產生劑，且更佳包含約 0 重量%之酸產生劑。在該等具體實例中，如上所述，抗反射塗層依賴於來自堆疊中之其他層的酸擴散來引發解交聯反應，從而使得組成物成為顯影劑可溶。

較佳用於組成物中之淬滅劑較佳為諸如胺之小分子，或具有鹼官能基作為主鏈之一部分或側位部分的聚合物。適合淬滅劑包括選自由以下組成之群的淬滅劑：1-Boc-4-羥基吡啶、三乙醇胺、三乙胺、三甲醇胺、三甲胺、三異丙醇胺、三異丙胺、三第三丁醇胺、三第三丁胺、三正丁醇胺、三正丁胺、二乙醇胺、二乙胺、二甲醇胺、二甲胺、二異丙醇胺、二異丙胺、二第三丁醇胺、二第三丁胺、二正丁醇胺、二正丁胺、乙醇胺、乙胺、甲醇胺、甲胺、異丙醇胺、異丙胺、第三丁醇胺、第三丁胺、正丁醇胺，及正丁胺、t-Boc-氧基苯乙烯/4-乙烯基吡啶共聚物，任何使用4-乙烯基吡啶作為單體之聚合物，及其組合。

若存在淬滅劑，則以視作 100 重量%之組成物的總重量計，抗反射塗料組成物較佳包含少於約 0.05 重量%之淬滅劑，更佳包含約 0.0002 重量%至約 0.02 重量%之淬滅劑，更佳包含約 0.00025 重量%至約 0.018 重量%之淬滅劑，且甚至更佳包含約 0.0003 重量%至約 0.017 重量%之淬滅劑。抗反射塗料組成物亦可實質上不含淬滅劑。在該等具體實例中，組成物較佳包含少於約 0.0001 重量%之淬滅劑，更佳包含少於約 0.00005 重量%之淬滅劑，且甚至更佳包含約 0 重量%之淬滅劑。

可視情況包括於組成物中之額外成份包括界面活性劑、助黏劑、抗氧化劑、光引發劑、擴散促進劑、溶解抑制劑及上述各者之組合。

與具體實例無關，藉由簡單地將聚合物分散於或溶解

於適合溶劑系統中，較佳在環境條件下且歷時足以形成實質上均質溶液的時間量，來形成抗反射塗料組成物。亦較佳將任何額外成份連同聚合物一起分散於溶劑系統中。

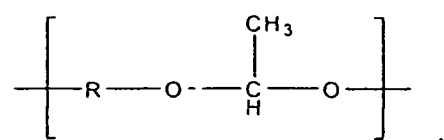
較佳溶劑系統包括選自由以下組成之群的溶劑：乳酸乙酯 (EL)、乙酸丙二醇甲醚酯 (PGMEA)、丙二醇甲醚 (PGME)、丙二醇正丙醚 (PnP)、環己酮、 γ -丁內酯及其混合物。較佳地，溶劑系統具有約 118°C 至約 160°C，且更佳約 118°C 至約 146°C 之沸點。以視作 100 重量%之組成物的總重量計，溶劑系統應以至少約 90 重量%，較佳以約 96.5 重量%至約 99.4 重量%，更佳以約 96.9 重量%至約 99.2 重量%，且甚至更佳以約 97.5 重量%至約 99 重量%之含量使用。以視作 100 重量%之組成物的總重量計，組成物較佳包含約 0.6 重量%至約 3.5 重量%，較佳約 0.8 重量%至約 3.1 重量%，且甚至更佳約 1 重量%至約 2.5 重量%之固體含量。

圖 1(A)-1(D)說明本發明之形成使用本發明抗反射塗層之結構的方法。在該方法中，提供具有表面 10a 之基板 10。在本發明中可使用任何微電子基板。較佳基板包括選自由以下組成之群的基板：矽、SiGe、SiO₂、Si₃N₄、鋁、鎢、矽化鎢、砷化鎳、鍺、鈦、氮化鈦、珊瑚、黑鑽石、摻磷或摻硼玻璃、離子植入層、氮化鈦、氧化鈣、氮氧化矽及上述各者之混合物。該方法包含將一定量之本發明抗反射組成物塗覆至基板 10 上以在基板 10 之表面 10a 上形成組成物層 12。該組成物可藉由任何已知塗覆方法來塗覆，其中一種較佳方法為以約 750 rpm 至約 5,000 rpm (較佳約 750

rpm 至約 4,000 rpm，且更佳約 1,000 rpm 至約 3,500 rpm) 之速度旋塗組成物，歷時約 20 秒至約 90 秒（較佳約 30 秒至約 60 秒）之時段。基板 10 可具有平坦表面，或其可包括形貌特徵（通孔、溝槽、接觸孔、凸起特徵、線等）。如本文所用，「形貌」係指基板表面中或基板表面上之結構的高度或深度。舉例而言，基板 10 可包含界定孔之結構，其包括側壁及底壁。因此，將抗反射組成物塗覆至基板上之方法較佳包括將組成物塗覆至彼等孔側壁及底壁之至少一部分上。

在達成所需覆蓋後，接著烘烤組成物層 12 以引發組成物之熱交聯，從而形成固化層 12。較佳烘烤條件包括至少約 125°C，較佳約 150°C 至約 230°C，且更佳約 150°C 至約 205°C，且甚至更佳約 155°C 至約 180°C 之溫度，及歷時約 30 秒至約 90 秒（較佳約 45 秒至約 75 秒）之時段。抗反射塗層 12 在烘烤後之厚度較佳為約 20 nm 至約 85 nm，更佳為約 30 nm 至約 75 nm，甚至更佳為約 32 nm 至約 70 nm，且最佳為約 33 nm 至約 65 nm。若基板表面 10a 包括形貌，則較佳以足以實質上以此等厚度覆蓋基板形貌的厚度來塗覆抗反射塗層 12。

在聚合物酸基為羧酸基團且交聯劑為乙烯醚交聯劑之具體實例中，交聯之聚合物將包含具有下式之縮醛鍵聯：



其中 R 係選自由以下組成之群：芳基（較佳約 C₆ 至約 C₁₂）、-CO-、及分支及未分支烷基。如上所述，具有金剛烷基之循環單體單元較佳不參與交聯。

交聯層 12 將充分進行交聯以使其實質上不可溶於典型光阻溶劑中。因此，當進行剝離測試時，本發明之塗層應具有小於約 5%，較佳小於約 1%，且甚至更佳為約 0% 之剝離百分比。剝離測試涉及首先測定固化層之厚度（藉由採用在 5 個不同位置上量測之平均值）。此為平均初始薄膜厚度。接著，將乳酸乙酯（EL）搗塗（puddled）至固化薄膜上，歷時約 20 秒，繼而以約 3,000 rpm 旋轉乾燥約 30 秒以移除溶劑。再使用橢圓對稱法在晶圓上之 5 個不同點處量測厚度，且測定此等量測之平均值。此為平均最終薄膜厚度。剝離量為初始平均薄膜厚度與最終平均薄膜厚度之間的差值。剝離百分比為：

$$\% \text{剝離} = \left(\frac{\text{剝離量}}{\text{初始平均薄膜厚度}} \right) \times 100$$

如本文中所述，交聯層 12 亦較佳實質上不可溶於典型光阻顯影劑中。交聯之抗反射薄膜在顯影劑中之溶解度係使用如上文所述用於剝離測試之相同程序及計算來估算，例外為使用顯影劑替代光阻溶劑（EL）。亦在 110°C 下對交聯層進行 PEB，歷時 60 秒。接著，將 0.26 N TMAH 顯影劑搗塗至該層上，歷時 45 秒，繼而 5 秒去離子水沖洗及旋轉

乾燥。固化層厚度之任何損失皆定義為「暗損失 (dark loss)」。固化層將具有少於約 5%，較佳少於約 1.5%，更佳少於約 1%，甚至更佳少於約 0.8%，且最佳約 0% 之暗損失。

亦可使用與用於剝離測試之類似程序及計算來估算該薄膜之濕式顯影。首先在 Oriel™ DUV 寬帶曝光單元上用寬帶光以 20 mJ/cm^2 使固化層曝光。接著在 130°C 下對經曝光層進行 PEB，歷時 90 秒。接著將光阻顯影劑 (0.26 N TMAH) 搗塗至薄膜上，歷時 60 秒，繼而 5 秒去離子水沖洗，同時以 300 rpm 旋轉，且接著以約 3,000 rpm 旋轉乾燥約 30 秒以移除顯影劑。再量測層厚度，且計算顯影百分比。光敏感性抗反射塗層較佳將具有約 95% 至約 100%，且更佳約 99% 至約 100% 之顯影百分比。在抗反射塗料組成物不具光敏感性之具體實例中，濕式顯影百分比比較佳將低於約 1.5%，較佳低於約 0.8%，且甚至更佳為約 0%。

固化抗反射層或塗層 12 之折射率 (n 值) 將為至少約 1.3，較佳為約 1.4 至約 2，更佳為約 1.45 至約 1.8，且甚至更佳為約 1.5 至約 1.75。抗反射塗層 12 亦較佳在使用波長 (例如，193 nm、248 nm 或 365 nm) 下具有至少約 0.2，較佳約 0.25 至約 0.65 且更佳約 0.3 至約 0.6 之消光係數 (k 值)。

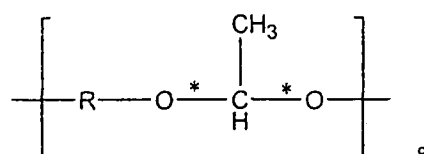
參考圖 1(B)，接著可將光阻組成物塗覆至固化層 12 上以形成成像層 14，產生堆疊 16。接著較佳在至少約 95°C ，較佳約 100°C 至約 135°C ，且更佳約 100°C 至約 130°C 之溫度下對成像層 14 進行塗覆後烘烤 (PAB)，歷時約 45 秒至約

75 秒之時段。應瞭解，成像層 14 之厚度可處於約 50 nm 至約 2,000 nm 之範圍內。較佳地，成像層 14 之厚度為約 100 nm 至約 250 nm，更佳為約 120 nm 至約 240 nm，甚至更佳為約 130 nm 至約 230 nm，且最佳為約 170 nm 至約 225 nm。適合成像組成物包括市售光阻（例如，來自 TOK, Kawasaki shi, Kanagawa (Japan) 之 TarF-Pi6-001；來自 JSR Micro, Sunnyvale, CA 之 ARX3001JN、ARX3340J 及 AM2073J；Shin-Etsu, Tokyo (Japan) 之 SAIL-X-181）或任何其他光敏感性組成物。在抗反射塗料組成物本質上不具光敏感性（亦即含較少 PAG 之抗反射塗層）之情況下，如下文所更詳細說明，適合光阻組成物較佳將包含酸產生劑（較佳為 PAG）且能夠產生足以用於使相鄰抗反射塗層解交聯及脫除保護基之酸以使其變成顯影劑可溶。

可藉由曝露於適當波長之光，繼而使經曝光之光阻顯影來將成像層 14 圖案化。更特定而言，參考圖 1(C)，使用安置於成像層 14 表面上方之遮罩 18 來使成像層 14 曝光。遮罩 18 具有開口區 18a，該等開口區經設計以允許輻射($h\nu$)穿過遮罩 18 且接觸成像層 14。遮罩 18 之剩餘實心部分 18b 係經設計以防止輻射在某些區域中接觸成像層 14 之表面。熟習此項技術者應易於瞭解，基於將形成於成像層 14 中且最終形成於基板 10 中之所需圖案來設計開口區 10a 及實心部分 10b 之排列。

有利地，在使成像層 14 曝露於輻射（亦即光）時，本發明之抗反射塗層 12 亦如此。在曝光後，由 PAG（其處於

抗反射塗層自身中或來自光阻組成物)產生酸，且此酸使抗反射塗層 12 中之聚合物「解交聯」。亦即，甚至在抗反射塗層本質上不具光敏感性之情況下，抗反射塗層 12 之經曝光部分仍在曝光後因自成像層 14 之經曝光部分擴散至與成像層 14 相鄰之抗反射層 12 之相應部分中的酸而變成顯影劑可溶。該酸（無論是來自光阻或抗反射塗層）使得在熱交聯後於抗反射塗層中之聚合物與交聯劑之間形成的鍵斷裂。舉例而言，當羧酸為聚合物上之酸基時，解交聯使得具有下式之鍵聯之鍵 (*) 斷裂：



酸亦較佳分解酸不穩定性金剛烷基，進一步增強聚合物之溶解性。抗反射層 12 之經曝光部分因此包含自由金剛烷基，其在顯影期間移除。曝光後，較佳在約 85°C 至約 140°C，更佳約 95°C 至約 135°C，且更佳約 105°C 至約 130°C 之溫度下對成像層 14 及抗反射塗層 12 進行 PEB，歷時約 45 秒至約 75 秒之時段。

接著使成像層 14 及抗反射塗層 12 之因上述製程而變得可溶的經曝光部分與光阻顯影劑接觸以移除該等經曝光部分。在移除成像層 14 之同時，處於成像層 14 之經曝光部分下面的抗反射塗層 12 之經曝光部分亦由顯影劑移除以在成像層 14 及抗反射塗層 12 中同時形成所需圖案 20。圖

案 20 可為通孔、溝槽、線、間隙等，最終將使用蝕刻或離子植入製程將其轉移至基板 10 上。較佳地，由顯影劑移除成像層 14 及抗反射塗層 12 之至少約 95% 之經曝光部分，更佳移除至少約 99% 之經曝光部分，且甚至更佳移除約 100% 之經曝光部分。

適合顯影劑為有機或無機鹼性溶液，諸如氫氧化鉀 (KOH)、TMAH，且較佳包含具有 0.26 N 或更低之濃度的 TMAH 水溶液。一些此等顯影劑可以商標名 PD523AD (可購自 Moses Lake Industries 公司, Moses Lake, WA)、MF-319 (可購自 Shipley, Massachusetts)、MF-320 (可購自 Shipley) 及 NMD3 (可購自 TOK, Japan) 購得。

在另一具體實例中，可使用 ArF 浸漬式微影 (未示) 將光阻圖案化。輻射在曝光期間通過之介質為液體而非空氣 (如習知微影中)。經由微影系統之光學投影元件 (亦即透鏡) 使成像層曝露於輻射，其中浸漬液體接觸微影系統之光學元件之至少一部分及結構 (亦即堆疊) 之一部分。甚至更佳地，液體填充系統中之最後一個光學元件與成像層之間的空間，從而使得光學元件浸漬於液體中。適合浸漬液體較佳具有大於 1 (較佳為約 1 至約 2，且更佳為約 1.3 至約 1.4) 之折射率，且係選自由水 (較佳為純水) 或有機溶劑組成之群。浸漬式微影系統在此項技術中為已知的且包括來自 Amphibian™ Systems (Rochester, NY) 之 Amphibian 干涉儀及來自 ASML (Veldhoven, Netherlands) 之 1900i。

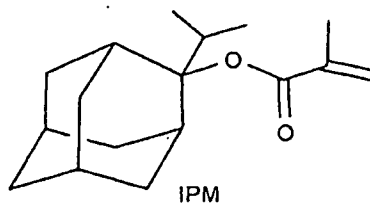
與具體實例無關，接著可在經圖案化之堆疊 22 上進行習知蝕刻、金屬化等以完成裝置製造。若需要多個曝光製程，則亦可使用與經圖案化之抗反射塗層相鄰塗覆之第二成像層來重複該曝光-顯影製程。

實施例

以下實施例闡述本發明之方法。然而，應瞭解，僅以說明方式提供此等實施例且不應將其中任一者視作對本發明之總體範疇之限制。

實施例 1

三元共聚物 I 合成及其沈澱



在此程序中，使用 12.9 mol% IPM、甲基丙烯酸及苯乙烯合成三元共聚物，繼而使其沈澱。將 9.08 g (105.5 mmol) 甲基丙烯酸 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)、12.38 g (118.9 mmol) 苯乙烯 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)、8.71 g (33.2 mmol) Adamantate® X-M-105 (IPM; Idemitsu Kosan 有限公司, Tokyo, Japan) 及 203.72 g PGME 裝入裝備有磁力攪拌棒及溫度計之 500 ml 三頸燒瓶中。在室溫下攪拌混合物 5 分鐘以製成溶液。接著將具有氮氣入口配接器之滴液漏斗及具有氮氣出口配接器之冷凝器連接至燒瓶上。

99年5月4日修正
對線(本)

將 0.68 g (4.14 mmol) 2,2'-偶氮雙異丁腈 (AIBN; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) 及 67.63 g PGME 裝入透明 125 ml 耐爾基瓶 (Nalgene bottle) 中。在室溫下翻轉混合物 0.64 小時以製成溶液。將 AIBN 溶液裝入連接至燒瓶之滴液漏斗中，且接著用氮氣在室溫下吹洗反應系統 2.0 小時。接著，在 102.5°C-103°C 下將燒瓶浸於油浴槽中。在氮氣下攪拌反應混合物。在反應溶液溫度達到 103°C 下，將 AIBN 溶液經 3 分鐘之時段逐漸添加至反應燒瓶中。接著在氮氣下，在 98°C-105°C 下，攪拌所得反應混合物 24 小時。產量：299.5 g 溶液 (99% 回收率)；10.18 wt.% 聚合物固體。由凝膠滲透層析 (GPC) 測得溶液中三元共聚物 I 之 M_w 為 15,150 g/mol，且分散性 (D) 為 2.8。

為使三元共聚物 I 自溶液中沈澱，將 2 公升己烷裝入裝備有懸臂式攪拌器及攪拌棒之 4 公升燒杯中。將 200.7 g IPM 三元共聚物溶液裝入滴液漏斗中，接著將其經 0.5 小時自該漏斗逐滴添加至經攪拌己烷中。在室溫下再攪拌混合物 5 分鐘且接著使其沈澱。藉由真空過濾移除溶劑。接著攪拌三元共聚物固體連同 200 ml 新鮮己烷 2 分鐘，繼而經由真空過濾移除溶劑。再攪拌三元共聚物固體連同 202 ml 新鮮己烷 5 分鐘，繼而經由真空過濾移除溶劑。在 40°C 真空烘箱中乾燥三元共聚物固體，使用研鉢及研杵將其研磨成粉末，且在 40°C 真空烘箱中乾燥至恆重。產量：12.6 g 粉末 (產率：62%)。經由 GPC 測得三元共聚物之 M_w 為 16,050 g/mol，且 D 為 2.1。

實施例 2

使用三元共聚物 I 製備底部抗反射塗層

在此程序中，使用三元共聚物 I (IPM，來自上述實施例 1) 以及 PAG 及淬滅劑來製備底部抗反射塗層。將 0.718 g 內部乙烯醚交聯劑 (參見實施例 27)、2.423 g 三元共聚物 I、156.1861 g PGME 及 39.36 g PGMEA 裝入 250 ml 琥珀色耐爾基瓶中。在室溫下翻轉混合物 15.2 小時。接著，添加 1.2596 g 1% 淬滅劑 (1-Boc-4-羥基哌啶；Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) 之 PGME 溶液，繼而添加 0.0423 g CGI TPS-C1 (Ciba, Tarrytown, NY)。接著在室溫下翻轉該瓶隔夜，且經 0.1 μm 終點過濾器將其內容物過濾 2 次且放入 4 個 60 ml 琥珀色耐爾基瓶中。

接著測試所得底部抗反射塗層之各種特性。對於光學及薄膜特性測試，首先將底部抗反射塗料以 1,500 rpm 旋塗至矽晶圓上，歷時 30 秒或 60 秒，且使其熱固化 (亦即，在 160°C 下烘烤 60 秒)。使用 Gaertner 橢圓偏光計量測且記錄所得薄膜之初始厚度。

為測試該層之耐溶劑性，將光阻溶劑 (乳酸乙酯) 搗塗至薄膜上，歷時 20 秒，繼而以約 3,000 rpm 旋轉乾燥約 30 秒以移除溶劑。再使用橢圓偏光計量測厚度，且如上文所述，計算剝離或溶脹百分比。

亦量測光阻顯影劑 (0.26 N TMAH 水溶液) 對未曝光 (暗損失) 塗層的影響。為估算暗損失，如上文所述，用抗反射塗料塗覆另一晶圓且烘烤，且量測及記錄初始薄膜厚

度。在 110°C 下對未曝光層進行 PEB，歷時 60 秒。接著將光阻顯影劑（0.26 N TMAH）搗塗至薄膜上，歷時 45 秒，繼而 5 秒去離子水沖洗且旋轉乾燥。使用橢圓偏光計量測層厚度，且計算暗損失。對於 EL 剝離測試或暗損失，正數表示該薄膜溶脹。

接著在 193 nm 下使用 J.A. Woollam 公司 VASE® 橢圓偏光計量測該薄膜之 n 及 k 值。此底部抗反射塗層之薄膜及光學特性係展示於表 2 實施例 1-17 結果中。

使用 Oriel™ DUV 曝光單元測定此底部抗反射塗層之對比曲線，其中在曝光前光穿過 248 nm 帶通濾波器。將底部抗反射塗料以 1,500 rpm 旋塗至矽晶圓上，歷時 30 秒或 60 秒，且在 160°C 下烘烤 60 秒。使 2 個晶圓曝光，繼而在 100°C 下進行 PEB 歷時 60 秒，或在 120°C 下進行 PEB 歷時 60 秒。其次，以 195 nm 厚度塗覆覆蓋抗蝕劑（ARX3001JN; JSR Micro），繼而在 110°C 下進行 PAB 歷時 60 秒，曝光，且在 110°C 下進行 PEB 歷時 60 秒。在存在及不存在抗蝕劑下 2 種 PEB 之對比曲線結果係展示於圖 2(a)-(c) 中。此底部抗反射塗層給出圖 2(a)-(c) 中所示之底部抗反射塗層之最低 E_0 。

接著，如圖 3 中所指示，在 Amphibian XIS 干涉儀（Amphibian Systems）上，以各種曝光時間進行用於使用覆蓋抗蝕劑（ARX3001JN）之微影的 193 nm 曝光，其中在 110°C 下進行 PAB 及 PEB，歷時 60 秒。150 nm L/S（1:1）不在範圍內。

實施例 3

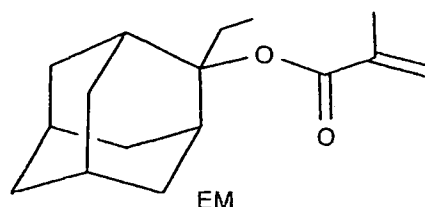
使用三元共聚物 I 製備含較少 PAG 之底部抗反射塗層

在此程序中，在無 PAG 或淬滅劑之情況下，使用三元共聚物 I (IPM) 製備底部抗反射塗層。將 1.2156 g 三元共聚物 I、0.359 g 交聯劑（來自實施例 27）、74.309 g PGME 及 19.679 g PGMEA 裝入 125 ml 琥珀色耐爾基瓶中。在室溫下翻轉混合物隔夜，且接著使用 0.1 μm 過濾器進行終點過濾。在以下旋轉參數下，將所得底部抗反射塗料旋塗至矽晶圓上：a) 以 1,500 rpm，歷時 30 秒或 60 秒，或 b) 以 2,738 rpm，歷時 30 秒或 60 秒，各條件之後皆為在 160°C 下烘烤 60 秒。旋轉參數 a) 得到 54 nm-55 nm 之熱固性底部抗反射塗層，而旋轉參數 b) 得到 38 nm 之熱固性底部抗反射塗層。接著，如上文在實施例 2 中所述，以 195 nm 厚度使用覆蓋抗蝕劑 ARX3001JN 進行 193 nm 微影。SEM 照片（使用 Carl Zeiss SMT 公司之 LEO 1560 製得）展示於圖 4 中。對於兩者厚度，皆獲得極好之 150 nm L/S (1:1)。

接著如上文在實施例 2 中所述測定此底部抗反射塗層之薄膜及光學特性。結果展示於表 2 中。

實施例 4

三元共聚物 II 之合成及其沈澱



在此程序中，使用 12.9 mol% EM、甲基丙烯酸及苯乙烯合成三元共聚物。將 9.1 g (106 mmol) 甲基丙烯酸、12.40 g (119.15 mmol) 苯乙烯、8.26 g (33.3 mmol) Adamantate® EM (Idemitsu Kosan 有限公司, Tokyo, Japan) 及 200.78 g PGME 裝入裝備有磁力攪拌棒及溫度計之 500 ml 三頸燒瓶中。在室溫下攪拌混合物 6 分鐘以得到溶液。將具有氮氣出口配接器之冷凝器及具有氮氣入口配接器之滴液漏斗連接至燒瓶上。

接著，將 0.654 g (3.98 mmol) AIBN 及 66.88 g PGME 裝入 125 ml 耐爾基瓶中。在室溫下翻轉混合物 0.6 小時以製成溶液。接著將 AIBN 溶液轉移至滴液漏斗中。用氮氣吹拂反應系統 15 分鐘，且接著在 100°C 下將燒瓶浸於油浴槽中。在 98°C-104°C 下，在氮氣下攪拌混合物 24 小時。產量：294.4 g 溶液 (99% 回收率)；10.18 wt.% 聚合物固體。經由 GPC 測得溶液中三元共聚物之 M_w 為 15,250 g/mol，且 D 為 2.5。

為使三元共聚物 II 自溶液中沈澱，將 2.00 公升己烷裝入 4 公升燒杯中。將 199.8 g 三元共聚物 II 溶液裝入滴液漏斗中，接著在室溫下將其經 13.2 分鐘逐滴添加至經攪拌己烷中。接著在室溫下再攪拌混合物 6 分鐘。藉由真空過濾移除溶劑。將約 200 ml 新鮮己烷添加至三元共聚物中作為沖洗液，再攪拌混合物 6 分鐘，繼而再藉由真空過濾移除溶劑。再添加 200 ml 新鮮己烷，且攪拌混合物 5 分鐘。再

藉由真空過濾移除溶劑。在 40°C 真空烘箱中，將三元共聚物乾燥至恆重。產量：14.0 g (69% 回收率)。經由 GPC 測得三元共聚物之 M_w 為 16,850 g/mol，且 D 為 2.1。

實施例 5

使用三元共聚物 II 製備底部抗反射塗層

在此程序中，使用三元共聚物 II (EM，來自上述實施例 4)、PAG 及淬滅劑來製備底部抗反射塗層。將 0.5353 g 來自實施例 27 之交聯劑、1.8215 g 三元共聚物 II、117.1579 g PGME、29.5210 g PGMEA、0.9456 g 1% 淬滅劑 (1-Boc-4-羥基哌啶) 之 PGME 溶液及 0.0316 g TPS-C1 裝入 250 ml 耐爾基瓶中。翻轉混合物隔夜且接著經由 0.1 μ m 終點過濾器過濾。

接著如上文在實施例 2 中所述測定三元共聚物 II 底部抗反射塗層之薄膜及光學特性。結果展示於表 2 中。

亦如上文在實施例 2 中所述測定三元共聚物 II 底部抗反射塗層之對比曲線，且展示於圖 2 中。接著，如上文在實施例 2 中所述進行 193 nm 微影。對於各曝光時間，SEM 照片 (使用 Carl Zeiss SMT 公司之 LEO 1560 製得) 展示於圖 3 中。如圖 3 中所示，在 52 nm-56 nm 之薄膜厚度下，由 1.2 秒曝光獲得 150 nm L/S (1:1)。

實施例 6

使用三元共聚物 II 製備含較少 PAG 之底部抗反射塗層

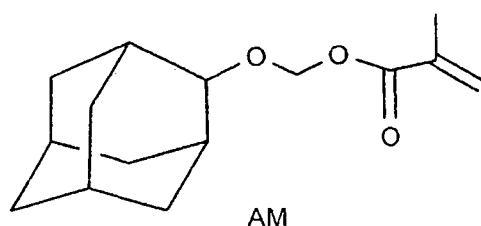
在此程序中，在無 PAG 或淬滅劑之情況下，使用三元共聚物 II (EM，來自實施例 4) 製備底部抗反射塗層。將

0.359 g 來自實施例 27 之交聯劑、78.715 g PGME、19.676 g PGMEA、1.214 g 三元共聚物 II 裝入 250 ml 琥珀色耐爾基瓶中。在室溫下翻轉混合物 3.5 小時以上。接著經由 $0.1\ \mu\text{m}$ 終點過濾器過濾塗料。

如上文所述，測定此抗反射塗層之薄膜及光學特性，繼而進行 193 nm 微影。此底部抗反射塗層之薄膜及光學特性展示於表 2 中。SEM 照片展示於圖 5 中。

實施例 7

三元共聚物 III 合成及其沈澱



在此程序中，使用 12.9 mol% AM、甲基丙烯酸及苯乙烯合成三元共聚物。將 9.07 g (105.4 mmol) 甲基丙烯酸、12.37 g (118.8 mmol) 苯乙烯、8.32 g (33.2 mmol) Adamantate® M-101 (AM; Idemitsu Kosan 有限公司, Tokyo, Japan) 及 200.94 g PGME 裝入裝備有磁力攪拌棒及溫度計之 500 ml 三頸燒瓶中。在室溫下攪拌混合物約 3 分鐘。將連接有氮氣出口配接器之冷凝器及連接有氮氣入口配接器之滴液漏斗連接至三頸燒瓶上。

接著，將 0.68 g (4.14 mmol) AIBN 及 54.595 g PGME 裝入 60 ml 耐爾基瓶中。在室溫下，翻轉混合物 2 小時以製

成溶液，且接著將溶液添加至滴液漏斗中。將約 12.11 g PGME 添加至 60 ml 耐爾基瓶中以充分沖洗該瓶內部，且亦將此沖洗液添加至滴液漏斗中。在室溫下用氮氣吹拂反應系統 15 分鐘，且接著在 99.5°C 下將燒瓶浸於油浴槽中。在氮氣氛圍下攪拌反應混合物。在反應溶液溫度達到 102.5°C 下，將 AIBN 溶液經約 3 分鐘逐滴添加至燒瓶中。在約 97°C-105°C 下，在氮氣下攪拌反應混合物 24 小時。產量：295.4 g 溶液（99%回收率）；10.17 wt.%固體。經由 GPC 測得溶液中三元共聚物 III 之 M_w 為 18,650 g/mol，且 D 為 2.6。

為使三元共聚物自溶液中沈澱，將 2.0 公升己烷裝入 4 公升燒杯中。將約 199.9 g 三元共聚物 III 溶液經 0.5 小時逐滴添加至經攪拌己烷中。接著在室溫下攪拌混合物 5 分鐘。使用真空過濾自三元共聚物固體移除溶劑。在室溫下，攪拌三元共聚物固體連同新鮮 200 ml 己烷 5 分鐘且再由真空過濾移除溶劑。再添加 200 ml 己烷，且繼而攪拌 5 分鐘。藉由真空過濾移除溶劑沖洗液。在 40°C 真空烘箱中乾燥三元共聚物，使用研鉢及研杵將其研磨成粉末，且接著在 40°C 真空烘箱中乾燥至恆重。產量：15.4 g（76%回收率）。經由 GPC 測得三元共聚物 III 之 M_w 為 19,150 g/mol，且 D 為 2.3。

實施例 8

使用三元共聚物 III 製備底部抗反射塗層

在此程序中，使用來自實施例 7 之三元共聚物 III (AM)、PAG 及淬滅劑製備底部抗反射塗層。將 0.715 g 來自實施例 27 之交聯劑、2.421 g 三元共聚物 III、157.060 g

PGME 及 39.54 g PGMEA 裝入 250 ml 琥珀色耐爾基瓶中。

接著，添加約 1.256 g 1% 淬滅劑（1-Boc-4-羥基哌啶）之 PGME 溶液，繼而添加 0.0427 g TPS-C1。在室溫下翻轉混合物隔夜，且接著經 0.1 μm 終點過濾器過濾。

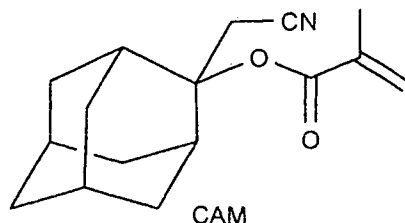
接著如上文在實施例 2 中所述測定三元共聚物 III 底部抗反射塗層之薄膜及光學特性，且提供於下表 2 結果中。

如先前所述測定三元共聚物 III 底部抗反射塗層之對比曲線，且展示於圖 2 中。

接著，如上文在實施例 2 中所述進行 193 nm 微影。自圖 3 中之 SEM 照片，可見在 1.2 秒及 1.4 秒曝光後呈現 150 nm L/S (1:1)。

實施例 9

三元共聚物 IV 之合成及其沈澱



在此程序中，使用 12.9 mol% CAM、甲基丙烯酸及苯乙烯合成三元共聚物。將 8.59 g (33.1 mmol) Adamantate® M-102 (CAM; Idemitsu Kosan 有限公司, Tokyo, Japan)、9.10 g (105.7 mmol) 甲基丙烯酸、12.38 g (118.9 mmol) 苯乙烯及 202.70 g PGME 裝入裝備有磁力攪拌棒及溫度計之 500 ml 三頸燒瓶中。攪拌混合物 2 分鐘以製成溶液。將連接有氮氣出口配接器之冷凝器及連接有氮氣入口配接器

之滴液漏斗連接至三頸燒瓶上。

接著，將 0.65 g (3.96 mmol) AIBN 及 54.91 g PGME 裝入 60 ml 耐爾基瓶中。在室溫下翻轉混合物 0.5 小時，得到溶液。將該溶液添加至滴液漏斗中。使用約 12.19 g PGME 沖洗耐爾基瓶，且將 PGME 沖洗液添加至滴液漏斗中。用氮氣吹拂反應系統 15 分鐘，且接著在 103.5°C 下將燒瓶浸於油浴槽中。在氮氣氛圍下攪拌反應混合物。在反應溶液溫度達到 101.5°C 下，將 AIBN 溶液經約 3 分鐘逐滴添加至燒瓶中。在 97°C-106°C 下，在氮氣下攪拌反應溶液 24 小時。產量：295.9 g 溶液 (98.5% 回收率)；10.19 wt.% 聚合物固體。經由 GPC 測得溶液中三元共聚物 IV 之 M_w 為 14,850 g/mol，且 D 為 2.6。

為使三元共聚物自溶液中沈澱，將 2 公升己烷裝入裝備有懸臂式攪拌器之 4 公升燒杯中。將 200.0 g 三元共聚物 IV 溶液裝入滴液漏斗中。將三元共聚物溶液經 17 分鐘逐滴添加至經攪拌己烷中。接著在室溫下再攪拌混合物 7 分鐘，繼而經真空過濾移除溶劑。藉由將 200 ml 新鮮己烷添加至燒瓶中，繼而攪拌 7.5 分鐘，且經真空過濾移除溶劑來重複該製程。為最終沖洗，將 200 ml 己烷添加至三元共聚物固體中，且攪拌混合物 8 分鐘，繼而藉由真空過濾移除溶劑。在 40°C 真空烘箱中乾燥三元共聚物，使用研鉢及研杵將其研磨成粉末，且接著在 40°C 下在真空中乾燥至恆重。產量：14.0 g (69% 回收率)。經由 GPC 測得三元共聚物 IV 之 M_w 為 14,950 g/mol，且 D 為 2.2。

實施例 10

使用三元共聚物 IV 製備底部抗反射塗層

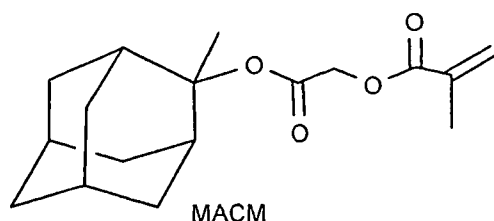
在此程序中，使用三元共聚物 IV (CAM，來自上述實施例 9)、PAG 及淬滅劑來製備底部抗反射塗層。將 0.3585 g 來自實施例 27 之交聯劑、0.6335 g 1.001% 淬滅劑 (1-Boc-4-羥基哌啶) 之 PGME 溶液、1.213 g 三元共聚物 IV、78.0985 g PGME 及 9.687 g PGMEA 裝入 125 ml 琥珀色耐爾基瓶中。在室溫下翻轉混合物 33 分鐘，接著添加 20.9 mg TPS-C1。在室溫下翻轉混合物約 72 小時，且接著經 0.1 μm 終點過濾器過濾。

接著如上文在實施例 2 中所述測定所得底部抗反射塗層之薄膜及光學特性，且提供於下表 2 結果中。

接著，如上文在實施例 2 中所述以 195 nm 厚度使用抗蝕劑 ARX3001JN 進行 193 nm 微影。SEM 照片展示於圖 6 中。

實施例 11

三元共聚物 V 合成及其沈澱



在此程序中，使用 12.9 mol% MACM、甲基丙烯酸及苯乙烯合成三元共聚物。將 9.09 g (105.6 mmol) 甲基丙烯酸、9.70 g (33.2 mmol) Adamantate® M-103 (MACM; Idemitsu

Kosan 有限公司, Tokyo, Japan)、12.365 g (118.7 mmol) 苯乙烯及 209.93 g PGME 裝入裝備有溫度計及磁力攪拌棒之 500 ml 三頸燒瓶中。在室溫下攪拌混合物 3 分鐘。將具有氮氣入口配接器之滴液漏斗及具有氮氣出口配接器之冷凝器連接至燒瓶上。

接著，將 0.650 g (3.96 mmol) AIBN 及 69.65 g PGME 裝入 125 ml 耐爾基瓶中。翻轉混合物 0.65 小時以製成溶液，且接著將其裝入滴液漏斗中。在大約室溫下用氮氣吹洗反應系統 0.4 小時，且接著在 99.5°C 下將燒瓶浸於油浴槽中。在氮氣下攪拌反應混合物。在經攪拌溶液溫度達到 102°C 及氮氣流動下，將 AIBN 溶液經 2.75 分鐘逐漸添加至反應溶液中。接著在約 95°C-106°C 下，在氮氣下攪拌反應溶液 24 小時。產量：308.5 g 溶液 (99% 回收率)；10.18 wt.% 聚合物固體。經由 GPC 測得溶液中三元共聚物 V 之 M_w 為 17,900 g/mol，且 D 為 2.6。

為使三元共聚物自溶液中沈澱，將 92.0 g 三元共聚物 V 溶液裝入滴液漏斗中，且將 875 ml 己烷裝入裝備有懸臂式攪拌器之 1 公升燒杯中。將三元共聚物溶液經 8.5 分鐘逐滴添加至經攪拌己烷中。接著再攪拌混合物 0.2 小時，繼而藉由真空過濾移除溶劑。藉由將約 85 ml 己烷添加至燒杯中且在室溫下攪拌 5 分鐘來沖洗三元共聚物。藉由真空過濾移除溶劑。使用 87 ml 新鮮己烷且在室溫下攪拌 0.12 小時重複該製程。藉由真空過濾移除溶劑。在 40°C 真空烘箱中乾燥三元共聚物，使用研鉢及研杵將其研磨成粉末，且在 40°C

真空烘箱中乾燥至恆重。產量：7.28 g (78%回收率)。經由 GPC 測得三元共聚物 V 之 M_w 為 17,900 g/mol，且 D 為 2.2。

實施例 12

使用三元共聚物 V 製備底部抗反射塗層

在此程序中，使用三元共聚物 V (MACM，來自實施例 11)、PAG 及淬滅劑製備底部抗反射塗層。將 0.535 g 來自實施例 27 之交聯劑、1.812 g 三元共聚物 V、117.131 g PGME 及 29.517 g PGMEA 裝入 250 ml 琥珀色耐爾基瓶中。在室溫下翻轉混合物 2.1 小時，接著添加 0.943 g 1.001 wt.% 淬滅劑 (1-Boc-4-羥基哌啶) 之 PGME 溶液。在室溫下翻轉混合物 0.5 小時，接著添加 32.0 mg TPS-C1。在室溫下翻轉產物約 72 小時且經由 0.1 μ m 終點過濾器過濾。

接著如上文在實施例 2 中所述測定所得底部抗反射塗層之薄膜及光學特性，且提供於下表 2 結果中。

實施例 13

三元共聚物 VI 之合成及其沈澱

在此程序中，使用 12.9 mol% 甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸及苯乙烯來合成傳統酸不穩定性三元共聚物以供比較。將 25.98 g (301.8 mmol) 甲基丙烯酸、13.5 g (94.9 mmol) 甲基丙烯酸第三丁酯、35.37 g (339.6 mmol) 苯乙烯及 505.11 g PGME 裝入裝備有磁力攪拌棒、溫度計、具有氮氣入口之加料漏斗及具有氮氣出口之冷凝器的三頸燒瓶中。

在單獨容器中，在室溫下製備約 1.864 g (11.35 mmol)

AIBN 於 168.3 g PGME 中之混合物以形成溶液。將 AIBN 溶液添加至滴液漏斗中。在環境條件下用氮氣吹洗反應系統 15 分鐘，且接著在氮氣下，在攪拌下，在約 103°C 下將燒瓶浸於油浴槽中。當反應溶液溫度達到 100°C 時，自滴液漏斗以快速滴速添加 AIBN 溶液。在氮氣下，將經攪拌混合物維持於約 100°C 下 24 小時。經由 GPC 測得溶液中三元共聚物 VI 之 M_w 為 17,900 g/mol，且 D 為 2.5。

為使三元共聚物自溶液中沈澱，將一部分（約 300 ml）三元共聚物 VI 溶液添加至裝備有攪拌棒且含有約 1,200 ml 己烷之 4 公升燒瓶中。三元共聚物黏附於燒瓶底部，因此倒出己烷，且將三元共聚物收集於另一燒瓶中。使用剩餘聚合溶液重複沈澱。使剩餘三元共聚物自溶液中沈澱後，用己烷沖洗該物質 2 次。在室溫下在 1 公升燒杯中使三元共聚物乾燥 1 小時，且接著將其置放於 50°C 真空烘箱中且乾燥。經由 GPC 測得三元共聚物 VI 之 M_w 為 19,600 g/mol，且 D 為 2.1。

實施例 14

使用三元共聚物 VI 製備底部抗反射塗層

在此程序中，使用來自實施例 13 之三元共聚物 VI、PAG 及淬滅劑製備底部抗反射塗層。將 1.2136 g 三元共聚物 VI、0.3588 g 來自實施例 27 之交聯劑、78.720 g PGME、19.680 g PGMEA、0.0063 g 淬滅劑（1-Boc-4-羥基哌啶）及 0.0213 g TPS-C1 裝入容器中。在室溫下攪拌混合物以製成溶液，接著將其經 0.1 μ m 終點過濾器過濾。

接著如上文在實施例 2 中所述測定所得底部抗反射塗層之薄膜及光學特性，且提供於下表 2 結果中。

如先前所述測定三元共聚物 III 底部抗反射塗層之對比曲線，且展示於圖 2 中。

接著，如上文在實施例 2 中所述進行 193 nm 微影，且結果展示於圖 3 中。

實施例 15

三元共聚物 VII 合成及其沈澱

在此程序中，使用 21.9 mol% EM、甲基丙烯酸及苯乙烯合成三元共聚物。將 17.72 g (71.3 mmol) Adamantate® EM、15.84 g (152.1 mmol) 苯乙烯、8.80 g (102.2 mmol) 甲基丙烯酸及 267.66 g PGME 裝入裝備有磁力攪拌棒及溫度計之 500 ml 三頸燒瓶中。將具有氮氣出口配接器之冷凝器及具有氮氣入口配接器之滴液漏斗連接至燒瓶上。

接著，將 0.837 g (5.10 mmol) AIBN 及 89.196 g PGME 裝入 125 ml 耐爾基瓶中。在室溫下混合物質直至溶解且接著將其添加至滴液漏斗中。在 105°C 下將反應燒瓶浸於油浴槽中。當反應溶液溫度達到約 100°C 時，以快速滴速添加 AIBN 溶液。將反應混合物保持於該溫度下 24 小時，且接著使其冷卻。經由 GPC 測得溶液中三元共聚物 VII 之 M_w 為 13,300 g/mol，且 D 為 2.3。

使一部分（約 380 g）三元共聚物 VII 溶液在 1,900 ml 己烷中沈澱。用約 50 ml 己烷等分試樣沖洗三元共聚物 3 次，且接著在 40°C 真空烘箱中乾燥。產量：16.65 g（約 44%

回收率)。經由 GPC 測得三元共聚物 VII 之 M_w 為 15,700 g/mol，且 D 為 1.7。

實施例 16

使用三元共聚物 VII 製備底部抗反射塗層

在此程序中，使用三元共聚物 VII (21.9 mol% EM，來自實施例 15)、PAG 及淬滅劑來製備底部抗反射塗層。將 1.2129 g 三元共聚物 VII、0.360 g 來自實施例 27 之交聯劑、78.08 g PGME、19.67 g PGMEA、0.639 g 1% 淬滅劑 (1-Boc-4-羥基哌啶) 之 PGME 溶液，及 0.0220 g TPS-C1 裝入容器中。在室溫下攪拌混合物以製成溶液，且接著將其經 0.1 μm 終點過濾器過濾。

接著如上文在實施例 2 中所述測定三元共聚物 VII 底部抗反射塗層之薄膜及光學特性。結果展示於表 2 中。

亦如上文在實施例 2 中所述測定三元共聚物 VII 底部抗反射塗層之對比曲線，且展示於圖 2 中。

實施例 17

使用三元共聚物 VII 製備含較少 PAG 之底部抗反射塗層

在此程序中，在無 PAG 或淬滅劑之情況下，使用來自實施例 15 之三元共聚物 VII 製備底部抗反射塗層。將 1.2133 g 三元共聚物 VII、0.183 g 來自實施例 27 之交聯劑、68.679 g PGME 及 17.169 g PGMEA 裝入 125 ml 琥珀色耐爾基瓶中。在室溫下翻轉混合物 4.1 小時且接著經 0.1 μm 終點過濾器過濾。

以 1500 rpm 將所得底部抗反射塗料旋塗至矽晶圓上，歷時 30 秒或 60 秒，且在 160°C 下烘烤 60 秒，產生 53.3 nm 之薄膜厚度。對於此底部抗反射塗層，使用抗蝕劑 ARX3001JN 且在 110°C 下進行 PAB/PEB 60 秒獲得之 193 nm 微影係展示於圖 7 中。

實施例 1-17 結果

在實施例 1-12 及 15-17 中，為高活化能基團之傳統酸不穩定性單體，諸如第三丁酯（參見實施例 13 及 14），係替換為甲基丙烯酸金剛烷酯單體，後者需要較低活化能。若酸不穩定性單體僅佔總聚合物之較少百分比，則此較小改變將產生以下方面之顯著且出人意料之變化：1) 所獲得之底部抗反射塗層之對比曲線及清除劑量（dose-to-clear, E_0 ）；及 2) 底部抗反射塗層在 193 nm 微影中之效能。

表 1. 對三元共聚物之描述

三元共聚物之身分	酸不穩定性單體	酸不穩定單體之莫耳百分比（裝入時）	AIBN 之莫耳百分比（裝入時）	所裝入之聚合溶液之回收百分比	自己烷中沈澱之產率百分比	三元共聚物分子量 (M_w/D)
I	IPM	12.9	1.6	99	62	15,150/2.8 (溶液) 16,050/2.1 (沈澱物)
II	EM	12.9	1.5	99	69	15,250/2.5 (溶液) 16,850/2.1 (沈澱物)
III	AM	12.9	1.6	99	75	18,650/2.6 (溶液) 19,150/2.3 (沈澱物)
IV	CAM	12.8	1.5	98	69	14,850/2.6 (溶液) 14,950/2.2 (沈澱物)
V	MACM	12.9	1.5	99	78	17,900/2.6 (溶液) 17,900/2.2 (沈澱物)
VI	烷酯	12.9	1.5	-	~68	17,900/2.5 (溶液) 19,600/2.1 (沈澱物)
	EM	21.9	1.5	-	~44	13,300/2.3 (溶液) 15,700/1.7 (沈澱物)

表 2.底部抗反射塗層薄膜及光學特性

底部抗反射塗層	三元共聚物	薄膜厚度, nm	EL 剝離	顯影, 未曝光區域 (暗損失)	193 nm n/k
實施例 2	I	53.0	+0.5%	+0.0%	1.69/0.54
實施例 3	I	54.0	+0.47%	+0.21%	1.69/0.54
實施例 5	II	53.9	+1.3%	+0.2%	1.70/0.54
實施例 6	II	47.8	+0.96%	+0.58%	1.68/0.54
實施例 8	III	52.8	+0.4%	+0.0%	1.68/0.51
實施例 10	IV	54.4	+0.4%	+0.3%	1.67/0.51
實施例 12	V	52.6	+0.8%	+1.8%	1.72/0.48
實施例 14	VI	56.4	+0.9%	-0.8%	1.68/0.56
實施例 16	VII	53.5	+0.4%	-1.5%	1.69/0.49

實施例 18

使用三元共聚物 I 及聚合胺添加劑製備含較少 PAG 之底部抗反射塗層

在此程序中，使用來自上述實施例 1 之三元共聚物 I (IPM) 以及聚合胺添加劑 (淬滅劑) 製備含較少 PAG 之底部抗反射塗層。將 0.536 g 來自實施例 27 之交聯劑、4-乙烯吡啶與 t-Boc-氧基苯乙烯 (1:1 mol) 之 0.52 mg 共聚物 (內部合成)、116.710 g PGME、29.186 g PGMEA 及 1.817 g 三元共聚物 I 裝入 250 ml 琥珀色耐爾基瓶中。在室溫下翻轉混合物 17 小時，產生溶液，且接著經 0.1 μm 終點過濾器過濾 2 次。

以 1,500 rpm 將所得底部抗反射塗料旋塗至矽晶圓上，歷時 60 秒，且接著在 160°C 下烘烤 60 秒。所得底部抗反射塗層的光學及薄膜特性以及根據上述實施例 3 中之程序 (無

胺添加劑) 製備之含較少 PAG 之三元共聚物 I 底部抗反射塗層的特性提供於下表 3 中。

對於 193 nm 微影，以 1,500 rpm 將抗反射塗料旋塗至矽晶圓上，歷時 30 秒，繼而在 160℃ 下烘烤 60 秒。所得薄膜具有約 52 nm 之厚度。塗覆光阻 (ARX3001JN，以 190 nm)，繼而在 110℃ 下進行 PAB，歷時 60 秒。使用 ASML 1100-ArF 掃描器進行曝光，繼而在 106℃ 下進行 PEB，歷時 60 秒。曝光條件展示如下。

照明模式-	環狀
NA-	0.75
σ -	0.85/0.57
目標 CD-	130 nm L/260 nm P (明視場)
顯影-	OPD262 ^A ，歷時 45 秒

^ATMAH、ARCH 半導體化學物質

如圖 8(a)及 8(b)中所示，130 nm 密集 (1:1) 及孤立線展示幾乎無底切。在 27 mJ/cm² 之曝光劑量下用於密集線及孤立線兩者之焦距深度 (Depth-of-focus，DOF) 為約 0.3 μm。間隙得以清除，除了在密集圖案中觀察到一些抗蝕劑微橋接以外。此底部抗反射塗層展示用於甚至更小之 CD 的潛能。

實施例 19

包括 NAMA 之金剛烷基聚合物的合成

在此程序中，藉由將第四單體 2-萘甲酸-3-甲基丙烯酸酯 (NAMA) 以單體混合物之 14 wt.% 併入三元共聚物 I 黏合劑中來製備新型聚合物溶液。將 9.09 g (105.6 mmol) 甲

基丙烯酸、10.56 g (101.4 mmol) 苯乙烯、8.72 g (33.2 mmol) Adamantate® M-105 (IPM; Idemitsu Kosan 有限公司, Tokyo, Japan)、4.56 g (17.8 mmol) NAMA 及 221.55 g PGME 裝入裝備有磁力攪拌棒及溫度計之 500 ml 三頸燒瓶中。將具有氮氣出口配接器之冷凝器及具有氮氣入口配接器之滴液漏斗連接至燒瓶上。在室溫下攪拌混合物約 4.5 分鐘，產生粉塵狀懸浮液/溶液。

接著製備 0.680 g (4.14 mmol) AIBN 於 73.60 g PGME 中之溶液且將其裝入滴液漏斗中。在室溫下用氮氣吹洗反應混合物約 15 分鐘，且接著在 106°C 下將燒瓶浸於油浴槽中。當經攪拌反應溶液達到 104°C 時，經 2 分鐘逐滴添加 AIBN 溶液。在約 96°C-104°C 下攪拌反應混合物 24 小時，且接著使其冷卻。產量：321.1 g 溶液 (98% 回收率)；10.19 wt% 聚合物固體。經由 GPC 測得溶液中 NAMA-金剛烷基聚合物之 M_w 為 13,200 g/mol，且 D 為 2.34。

為使聚合物自溶液中沈澱，將 1 公升己烷裝入裝備有懸臂式攪拌器及攪拌棒之 4 公升燒杯中。將 100.5 g 聚合物溶液裝入滴液漏斗中，且接著將其經 9 分鐘逐滴添加至經攪拌己烷中，繼而在室溫下再攪拌 10 分鐘。藉由真空過濾移除溶劑。將具有聚合物之燒杯於 50°C 真空烘箱中置放 0.5 小時，繼而在室溫下乾燥 3 天。接著將燒杯再在 50°C 真空烘箱中置放 21.5 小時。接著用研鉢及研杵將聚合物研磨成粉末，繼而在 50°C 真空烘箱中乾燥至恆重。產量：6.36 g (62% 回收率)。經由 GPC 測得沈澱聚合物之 M_w 為 13,450

g/mol，且 D 為 2.16。

實施例 20

由 NAMA-金剛烷基聚合物製備底部抗反射塗層

在此程序中，使用上述實施例 20 中製備之含 NAMA 之金剛烷基聚合物製備底部抗反射塗層。將 0.542 g 來自實施例 27 之交聯劑、1.826 g NAMA 聚合物、118.011 g PGME 及 29.169 g PGMEA 裝入 250 ml 琥珀色耐爾基瓶中。在室溫下翻轉混合物隔夜且接著經 0.1 μm 終點過濾器過濾 2 次。

以 1,500 rpm 將所得底部抗反射塗料旋塗至矽晶圓上，歷時 30 秒，且接著在 160°C 下烘烤 60 秒。所得含 NAMA 之金剛烷基地部抗反射塗層的薄膜及光學特性以及根據上述實施例 3 中之程序製備之含較少 PAG 之三元共聚物 I 底部抗反射塗層的特性提供於下表 3 中。

接著，使用 ASML 1100-ArF 掃描器進行 193 nm 微影。以 1,500 rpm 將抗反射塗料旋塗至矽晶圓上，歷時 30 秒，繼而在 160°C 下烘烤 60 秒。所得薄膜具有約 49 nm 之厚度。塗覆光阻 (ARX3001JN，以 190 nm)，且在 110°C 下進行 PAB 及 PEB，歷時 60 秒。發現對於密集 L/S 及孤立線兩者，在 106°C 下進行 PEB 60 秒會產生較不乾淨之間隙。曝光條件展示如下。

照明模式-	環狀
NA-	0.75
σ -	0.85/0.567
目標 CD-	130 nm L/260 nm P (明視場)
顯影-	OPD262，歷時 45 秒

如圖 9(a)及 9(b)中之 SEM 橫截面照片中所示，對於密集及孤立線兩者，在 25 mJ/cm² 之曝光劑量下，以約 0.2 μm DOF 獲得精細 130 nm L/S (1:1 及孤立線)。

實施例 18-20 之薄膜及光學結果

所示之薄膜厚度僅得自用於 EL 剝離之晶圓。對於暗損失估算，在搗塗溶劑之前，在 110℃ 下對塗層進行 PEB，歷時 60 秒。

表 3.底部抗反射塗層薄膜及光學特性

底部抗反射塗層	聚合物黏合劑	薄膜厚度	EL 剝離，%	暗損失，%	193 nm n/k
實施例 3	三元共聚物 I	52 nm	+0.8	+0.6	1.66/0.54
實施例 18	三元共聚物 I	52.5 nm	+0.8	+0.6	1.65/0.54
實施例 20	三元共聚物 I+NAMA	49 nm	-0.4	+0.8	1.67/0.50

實施例 21

含較少 PAG 之三元共聚物 I 抗反射塗層及額外 193 nm 光阻之微影比較

在此程序中，使用 2 種市售光阻及根據上述實施例 3 中之程序製備之含較少 PAG 之底部抗反射塗層 (IMP 三元共聚物 I) 進行所選微影。對於各測試，以 1,500 rpm 將底部抗反射塗料旋塗至矽晶圓上，歷時 30 秒，繼而在 160℃ 下烘烤 60 秒。薄膜具有 55 nm 之厚度。接著將市售光阻 (來自 TOK 之 TArF-Pi6-001; 或來自 Shin-Etsu 之 SAIL-X-181) 塗覆至薄膜上。用於各光阻之條件及曝光參數提供如下。

	<u>TArF-Pi6-001</u>	<u>SAIL-X-181</u>
PAB	110°C，歷時 60 秒	105°C，歷時 60 秒
抗蝕劑厚度	130 nm	155 nm
照明模式	習知	偶極 35Y
NA	0.75	0.75
σ	0.89	0.89:0.65
目標 CD	130 nm L/260 nm P (明視場)	80 nm L/160 nm P (明視場)
PEB	114°C，歷時 60 秒	110°C，歷時 60 秒
顯影	OPD262 (45 秒)	OPD262 (45 秒)

使用 ASML 1100-ArF 掃描器進行曝光。SEM 橫截面展示於圖 10 中。對於抗蝕劑 TArF-Pi6-001 (a)，隨解析度所選微影結果係在 0.0 μm 焦距下展示。對於抗蝕劑 SAIL-X-181 (b)，在 1:1 及 1:1.5 L/S 下，在 0.0 μm 及 +0.1 μm 焦距下，解析度為 130 nm。此抗蝕劑顯示較低之光酸擴散性/活性。

總而言之，此實施例表明本發明之含較少 PAG 之三元共聚物 I 底部抗反射塗層展現驚人之與多種抗蝕劑之相容性。

實施例 22

含較少 PAG 之三元共聚物 I 抗反射塗層之昇華

在此程序中，將根據實施例 3 之程序製備之含較少 PAG 之抗反射塗層在烘烤步驟期間的昇華與 2 種市售 193 nm 乾燥底部抗反射塗層之昇華物進行比較。將石英晶體微量天平 (QCM) 安裝於連接至玻璃鐘罩上之噴嘴上方。施加真空以使昇華物上升至供收集用之晶體上，其中基於晶體頻率變化記錄冷凝之昇華物。不量測不冷凝之溶劑。接著連

接至晶體之電極將資料傳送至電腦，該電腦繪製即時頻率變化曲線。將此計算成昇華物隨加熱時間（以秒計）之奈克數。標準 193 nm 乾式顯影之底部抗反射塗層對照組為 ARC®29A-8 及 ARC®162-304-2(兩者皆來自 Brewer Science 公司, Rolla, MO)。對於含較少 PAG 之三元共聚物 I 底部抗反射塗層（厚度為 49.5 nm），烘烤參數為 160°C，歷時 120 秒，且對於乾燥底部抗反射塗層（厚度分別為 75.3 nm 及 39.1 nm），烘烤參數為 205°C，歷時 120 秒。將熱板於指定溫度下維持約 1 分鐘，之後將剛塗覆之晶圓置放於玻璃鐘罩下以用於昇華收集。結果及比較展示於圖 11-12 中。含較少 PAG 之三元共聚物 I 底部抗反射塗層之昇華比乾燥底部抗反射塗層 ARC®29A-8 少得多，而與乾燥底部抗反射塗層 ARC®162-304-2 之昇華量大致相同。

實施例 23

矽晶圓上顯影後殘餘物的比較

在此程序中，將根據實施例 3 製備之含較少 PAG 之三元共聚物 I 底部抗反射塗層在矽基板上的顯影後殘餘物之量與市售可濕式顯影之抗反射塗層的殘餘物進行比較。使用光阻（ARX3001JN）以及含較少 PAG 之三元共聚物 I 底部抗反射塗層及 ARC®DS-A520(來自 Brewer Science 公司)製備經塗覆之晶圓，且使用 ACT8 Tel 塗佈顯影系統(track)及用於曝光之 ASML PAS5500™/1100 掃描器進行加工。2 種抗反射塗層之薄膜厚度皆相同（55 nm）。在 106°C 下對含較少 PAG 之底部抗反射塗層進行 PEB，歷時 60 秒，而對於

ARC®DS-A520 使用 110°C 之 PEB，歷時 60 秒。光阻薄膜厚度之範圍在 190 nm 至 200 nm 之間，且在 110°C 下進行 PAB，歷時 60 秒。用習知照明，使用開放框架式曝光產生曲折劑量矩陣。在用 OPD262 顯影 45 秒後，使用 Woollam M2000 橢圓偏光計量測殘留之有機殘餘物。

結果展示於圖 13 中，且表明與較早代 ARC®DS-A520 相比，含較少 PAG 之底部抗反射塗層在矽基板上之顯影後殘餘物與初始薄膜厚度之間的相關性低得多。對於含較少 PAG 之三元共聚物 I 抗反射塗層，可觀察到展示殘餘物隨薄膜厚度增加而減少的微小趨勢。可自隨曝光劑量量測觀察到類似趨勢。基板上形貌、厚度變化結果指示本發明之含較少 PAG 之底部抗反射塗層的殘餘物問題應比傳統可濕式顯影之塗層小。處於 15 mJ/cm^2 至 61 mJ/cm^2 範圍內之輻射能變化引起 ARC®DS-A520 之顯影後殘餘物的差異。然而，使用抗蝕劑 ARX3001JN 及含較少 PAG 之底部抗反射塗層，在 15 mJ/cm^2 至 61 mJ/cm^2 曝光劑量範圍內存在極小顯影後殘餘物變化。

實施例 24

比較氮化矽基板上之顯影後殘餘物

在此程序中，使用 2 種可濕式顯影之抗反射塗層來比較氮化矽沈積之基板上殘餘物的量。將根據實施例 3 製備之含較少 PAG 之三元共聚物 I 底部抗反射塗料及 ARC®DS-A520（來自 Brewer Science 公司）旋塗至相同氮化矽基板上，且接著在 160°C 下烘烤 60 秒，對於各組成物，

得到 55 nm 之薄膜厚度。接著將光阻 (ARX3001JN) 旋塗至 2 個經塗覆晶圓上，在 110°C 下進行 PAB 60 秒後，產生 190 nm 抗蝕劑薄膜。用 Nikon NSR-S307E 工具進行開放框架式 ArF 輻射，繼而在 106°C 下對本發明之含較少 PAG 之底部抗反射塗層進行 PEB，歷時 60 秒，而在 114°C 下對 ARC®DS-A520 進行 PEB，歷時 60 秒。接著用 NMD-3 (2.38% TMAH; Ohka America 公司, Milpitas, CA) 使經曝光堆疊顯影 60 秒。圖 14 中以殘餘物厚度相對於曝光劑量形式繪出 2 種底部抗反射塗層之殘餘物資料之曲線圖。在各資料點量測時或接近各資料點量測時量測氮化物厚度。含較少 PAG 之三元共聚物 I 底部抗反射塗層之殘餘物隨劑量顯著減少直至漸近線達到接近 18 mJ/cm^2 為止，且接著殘餘物量隨劑量保持穩定。因此，對於 14 mJ/cm^2 至 25 mJ/cm^2 之 ArF 暴露劑量，與傳統可濕式顯影抗反射塗層相比，含較少 PAG 之三元共聚物 I 底部抗反射塗層預期將在氮化矽基板上產生較少殘餘物。亦觀察到尤其在清除劑量 (E_0) 下，本發明之含較少 PAG 之底部抗反射塗層產生最少殘餘物。

實施例 25

用含較少 PAG 之三元共聚物 I 底部抗反射塗層之其他微影

在此程序中，研究在使用光阻 ARX3001JN (190 nm 厚度) 下根據實施例 3 製備之含較少 PAG 之金剛烷基底部抗反射塗層之解析度效能。使用 ASML 1100-ArF 掃描器進行曝光，在 110°C 下進行 PAB，歷時 60 秒，且在各種 PEB 溫

度 (102°C、106°C、110°C、114°C) 下進行 PEB，各歷時 60 秒。曝光條件展示如下。

照明模式-	習知
NA-	0.75
σ -	0.89
目標 CD-	130 nm L/260 nm P (明視場)
顯影-	OPD262，歷時 45 秒

在 25 mJ/cm² 之 SEM 橫截面識別最佳曝光劑量及 0.0 μ m 焦距下，製備 SEM 橫截面照片。在 106°C 之 PEB 下，110 nm 至 160 nm 之解析度的照片展示於圖 15(a) 中。在 130 nm、140 nm、150 nm 及 160 nm 解析度下達成可接受之 L/S (1:1、1:3 及孤立線)。在 120 nm 解析度下，密集 (1:1) L/S 為可接受的，但孤立線丟失。在開口區域中觀察到最少殘餘物。

在 130 nm 解析度下，使用 KLA 8100XP 之 CD-SEM 所引起之疏密偏差 (iso/dense bias) 為約 10 nm，其處於 1:3 L/S 及孤立線之目標 CD 之 10% 範圍內。在所示之所有 SEM 照片中，在 120 nm 至 160 nm 之解析度下，線在其底部皆展現底切或狹縮 (pinch)。對於 102°C 及 106°C PEB，DOF 為 0.30 μ m，而 110°C PEB 產生 0.40 μ m 之稍高 DOF。由於底切隨 PEB 增加而增加，所以 114°C PEB 產生 0.10 μ m DOF。圖 15(b) 含有隨 PEB 測試之微影結果。此等資料表明隨 PEB 增加，底部抗反射塗層底切變得愈加嚴重，指示相當多酸擴散至未曝光區域中。此抗反射塗層及光阻組合視作具有約

8°C PEB 窗。如圖 15(a)-(b)中之輪廓所示，此光阻產生一致之進入底部抗反射塗層之酸擴散。

實施例 26

用含較少 PAG 之三元共聚物 I 底部抗反射塗層之其他微影

在此程序中，研究在以 230 nm 厚度使用光阻 ARX3340J (JSR Micro) 下根據實施例 3 製備之含較少 PAG 之三元共聚物 I 底部抗反射塗層之解析度效能。使用 ASML 1250-ArF 掃描器進行曝光，在 110°C 下進行 PAB，歷時 60 秒且在各種 PEB 溫度 (106°C、110°C、114°C 及 118°C) 下進行 PEB，各歷時 60 秒。曝光條件展示如下。

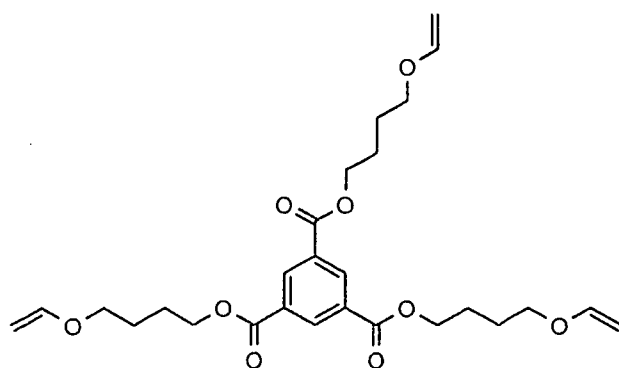
照明模式-	習知
NA-	0.85
σ -	0.5
目標 CD-	150 nm S/375 nm P (暗視場)
顯影-	OPD262，歷時 45 秒

所得 SEM 橫截面照片展示於圖 16 中。對於所有 3 種較低 PEB 溫度，在使用 21 mJ/cm²、20 mJ/cm² 及 20 mJ/cm² (分別) 之曝光劑量下，此等圖案之 DOF 為約 0.25 μ m，但對於最高 PEB 溫度，在 20 mJ/cm² 之曝光劑量下，DOF 僅為約 0.10 μ m。此等結果代表 8°C PEB 窗。抗蝕劑線頂部趨於出現凹痕，且在線底部出現一些輕微底切。然而，底切似乎比在用光阻 ARX3001JN 時少得多。如圖 15(b)中所示，即使隨 PEB 溫度增加，在與用光阻 ARX3001JN 時之特性相

比，抗反射塗層之底切較一致。總而言之，光阻 ARX3340J 展示與此底部抗反射塗層之良好相容性，提供足以使薄膜解交聯且脫除其保護基之酸同時保持限制底切進入未曝光區域內。因此，雖然 PEB 窗類似於光阻 ARX3001JN，但底部抗反射塗層輪廓特性得以改良。

實施例 27

乙烯醚交聯劑調配物



在此程序中，藉由將 25.15 g 丁二醇單乙烯醚 (Aldrich, St Louis, MO)、22.91 g 三乙胺 (Aldrich, St Louis, MO) 及 250 ml 四氫呋喃 (THF; Aldrich, St. Louis, MO) 添加至 500 ml 2 頸燒瓶中來製備實施例 2、3、5、6、8、10、12、14、16-18 及 20 中所用之內部乙烯醚交聯劑 (苯三甲酸參[4-(乙烯氧基)丁基]酯)。該燒瓶裝備有攪拌棒、加料漏斗、冷凝器及氮氣入口及出口。將燒瓶浸於冰水浴槽中且在氮氣流下攪拌溶液。

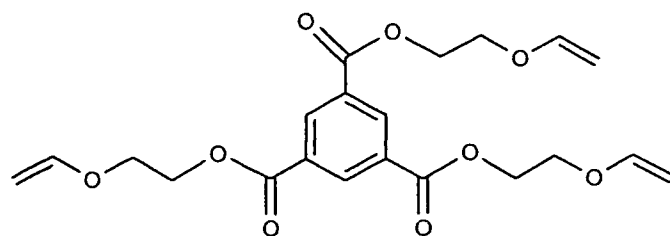
接著，將 20.00 g 1,3,5-苯三羧基三氯 (Aldrich, St. Louis, MO) 溶解於 250 ml 錐形瓶 (Erlenmeyer flask) 中之

50 ml THF 中。將此溶液轉移至 500 ml 2 頸燒瓶上之加料漏斗中且逐滴添加至攪拌之丁二醇單乙烯醚/三乙胺/THF 溶液中，歷時約 15 分鐘，直至完成添加。接觸時形成白色沈澱物。接著自冰浴槽移出燒瓶且使漿料在燒瓶中達到室溫，耗費約 16 小時。接著將漿料加熱至回流，歷時 4 小時。自熱移除燒瓶且使其冷卻至室溫。接著使用抽吸過濾配置過濾漿料，且使用旋轉式蒸發器濃縮，得到黏性黃色液體。

將此液體溶解於 100 ml 乙醚 (Aldrich, St. Louis, MO) 中且用 25 ml 份之 12.5% TMAH 水溶液 (Aldrich, St. Louis, MO) 洗滌 2 次。使用分液漏斗萃取乙醚層且接著用 50 ml 份之去離子水洗滌 2 次。讓乙醚層沈降且收集。藉由將乙醚層與 5.0 g 活性鹼性氧化鋁混合來使乙醚層脫水。攪拌混合物 1 小時且重力過濾。在旋轉蒸發器中濃縮透明黃色液體，得到黃色黏性油狀物。總產量為約 29.28 g (產率：77%)。

實施例 28

其他乙烯醚交聯劑調配物



在此實施例中，描述另一交聯劑之製備。可藉由將 24.70 g 2-(乙烯氧基)乙醇、27.44 g 三乙胺及 300 ml THF 添加至

500 ml 2 頸燒瓶中來製備該交聯劑。可將溶液浸於冰水浴槽中且在氮氣流下攪拌。

接著，可將 24.01 g 1,3,5-苯三羰基三氯溶解於 250 ml 錐形瓶中之 100 ml THF 中。接著將此溶液逐滴添加至 2-(乙烯氧基)乙醇/三乙胺/THF 溶液中直至完成添加。接著可使漿料達到室溫且接著加熱至回流，歷時約 4 小時。可使漿料冷卻至室溫且接著使用抽吸過濾配置過濾。接著使用旋轉式蒸發器濃縮溶液，得到黏性黃色液體。

接著，將液體溶解於 100 ml 乙醚中且用 50 ml 份之 TMAH 水溶液洗滌 2 次。接著可萃取乙醚層且使用 50 ml 份之去離子水洗滌 2 次。接著經無水硫酸鎂使乙醚層脫水。最終，可在壓力下移除溶劑。

【圖式簡單說明】

圖 1 為描繪由本發明組成物及方法形成之結構（不按比例）的示意圖；

圖 2(a)展示在不存在光阻下曝光且使用 110°C 之 PEB 下，對於工作實施例之實施例 2、5、8、14 及 16 製備之各種底部抗反射塗層的對比曲線圖；

圖 2(b)展示在不存在光阻下曝光且使用 120°C 之 PEB 下，對於工作實施例之實施例 2、5、8、14 及 16 製備之各種底部抗反射塗層的對比曲線圖；

圖 2(c)展示在覆蓋光阻存在下曝光且使用 110°C 之 PEB 下，對於工作實施例之實施例 2、5、8、14 及 16 製備之各

種底部抗反射塗層的對比曲線圖；

圖 3 為來自在實施例 2、5、8 及 14 中以所示曝光時間使用各種底部抗反射塗層進行之 193 nm 微影的掃描電子顯微鏡 (SEM) 橫截面照片；

圖 4 描繪來自在實施例 3 中所進行之 193 nm 微影的 SEM 橫截面照片：a) 在各種曝光時間下，38 nm 底部抗反射塗層；及 b) 在各種曝光時間下，54 nm-55 nm 底部抗反射塗層；

圖 5 展示來自以各種曝光時間使用實施例 6 中製備之底部抗反射塗層進行之 193 nm 微影的 SEM 橫截面照片；

圖 6 描繪來自以各種曝光時間使用實施例 10 中製備之底部抗反射塗層進行之 193 nm 微影的 SEM 橫截面照片；

圖 7 展示來自以各種曝光時間使用實施例 17 中製備之底部抗反射塗層進行之 193 nm 微影的 SEM 橫截面照片；

圖 8(a)描繪來自以各種曝光時間使用實施例 18 中製備之底部抗反射塗層進行之 193 nm 微影的密集及孤立線之 SEM 橫截面照片；

圖 8(b)描繪圖 8(a)之密集及孤立線之最佳 SEM 橫截面之放大視圖；

圖 9(a)展示來自以各種曝光時間使用實施例 20 中製備之底部抗反射塗層進行之 193 nm 微影的密集及孤立線之 SEM 橫截面照片；

圖 9(b)描繪圖 9(a)之密集及孤立線之最佳 SEM 橫截面之放大視圖；

圖 10 展示來自使用實施例 21 中製備之底部抗反射塗層及 2 種不同市售光阻：a) TarF-Pi6-001 (來自 TOK)；及 b) SAIL-X-181 (來自 Shin-Etsu) 進行之 193 nm 微影的 SEM 橫截面照片；

圖 11 為比較實施例 22 中製備之底部抗反射塗層與 2 種市售 193 nm 乾燥底部抗反射塗層隨時間之昇華物的曲線圖；

圖 12 為在實施例 22 中對於各抗反射塗層所收集之總昇華物之直方圖；

圖 13 展示 2 個比較在不同曝光劑量下來自實施例 23 之本發明底部抗反射塗層在矽晶圓上之顯影後殘餘物與市售可濕式顯影抗反射塗層之殘餘物的曲線圖；

圖 14 為比較來自實施例 24 之本發明底部抗反射塗層在氮化矽上之顯影後殘餘物與市售可濕式顯影抗反射塗層之殘餘物的曲線圖；

圖 15(a)展示來自實施例 25 中在 106°C 之 PEB 下用於 110 nm 至 160 nm 解析度之 193 nm 微影的密集、半密集及孤立線之 SEM 橫截面照片；

圖 15(b)展示來自實施例 25 中在不同 PEB 溫度下進行之 193 nm 微影的 SEM 橫截面照片；及

圖 16 展示來自實施例 26 中在不同 PEB 溫度下使用本發明抗反射塗料組成物進行之 193 nm 微影的 SEM 橫截面照片。

【主要組件符號說明】

103年12月29日修正
對線頁

10：基板

10a：表面

12：層

14：成像層

16：堆疊

18：遮罩

18a：開口區

18b：實心部分

20：圖案

22：圖案化之堆疊

七、申請專利範圍：

1. 一種形成微電子結構的方法，該方法包含：

(a) 提供具有表面之基板；

(b) 在該表面上形成抗反射層，該抗反射層係由包含乙烯醚交聯劑和溶解於或分散於溶劑系統中之聚合物的抗反射組成物形成，該聚合物包含具有金剛烷基之循環單體單元，其中以視作 100 重量%之組成物的總重量計，該抗反射組成物包含少於約 0.005 重量%之酸產生劑；及

(c) 將光阻塗覆至該抗反射層上以形成成像層。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等金剛烷基具有酸不穩定性。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，該方法進一步包含使該抗反射層在該形成 (b) 後交聯。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該交聯產生實質上不可溶於光阻溶劑中之抗反射層。

5. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該等金剛烷基不參與該交聯。

6. 如申請專利範圍第 3 項之方法，該方法進一步包含：

(d) 使該成像層及該抗反射層曝露於輻射以產生該成像層及該抗反射層之經曝光部分。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，該方法進一步包含：

(e) 使該成像層及該抗反射層與顯影劑接觸以自該基板表面移除該等經曝光部分。

8.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該曝露使得該抗反射層解交聯。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該解交聯之抗反射層包含自由金剛烷基。

10.如申請專利範圍第 6 項之方法，該抗反射層在鹼性顯影劑中具有初始溶解度，其中在該曝露（d）後，該抗反射層之該經曝光部分在鹼性顯影劑中具有最終溶解度，該最終溶解度大於該初始溶解度。

11.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該成像層在該曝露（d）期間產生使該抗反射層之該等經曝光部分解交聯之酸。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，該聚合物係藉由使選自由丙烯酸金剛烷酯及甲基丙烯酸金剛烷酯組成之群的第一化合物與選自由苯乙烯系化合物、丙烯酸系化合物、甲基丙烯酸系化合物、乙烯系化合物、乙烯醚、其衍生物及其組合組成之群的第二化合物聚合而形成。

13.一種微電子結構，其包含：

具有表面之基板；

與該基板表面相鄰之固化抗反射層，該抗反射層係由包含乙烯醚交聯劑和溶解於或分散於溶劑系統中之聚合物的抗反射組成物形成，該聚合物包含具有金剛烷基之循環單體單元，其中以視作 100 重量%之組成物的總重量計，該抗反射組成物包含少於約 0.005 重量%之酸產生劑；及

與該抗反射層相鄰之光阻層。

14.如申請專利範圍第 13 項之結構，該抗反射層可濕式顯影。

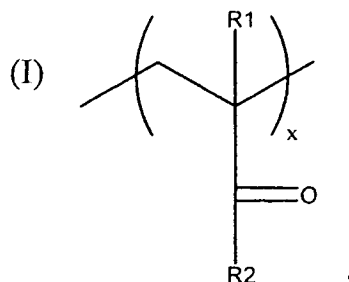
15.如申請專利範圍第 13 項之結構，該等金剛烷基具有酸不穩定性。

16.如申請專利範圍第 13 項之結構，該基板係選自由以下組成之群：矽、SiGe、SiO₂、Si₃N₄、鋁、鎢、矽化鎢、砷化鎵、鍺、鈹、氮化鈹、珊瑚、黑鑽石、摻磷或摻硼玻璃、離子植入層、氮化鈦、氧化鈣、氮氧化矽及上述各者之混合物。

17.一種抗反射組成物，其包含溶解於或分散於溶劑系統中之可交聯聚合物及乙烯醚交聯劑，該聚合物包含具有金剛烷基之循環單體單元及具有酸基之循環單體單元，以視作 100 重量%之組成物的總重量計，該抗反射組成物包含少於約 0.005 重量%之酸產生劑。

18.如申請專利範圍第 17 項之組成物，該等金剛烷基具有酸不穩定性。

19.如申請專利範圍第 17 項之組成物，其中該等具有酸基之循環單體單元係選自由以下組成之群：

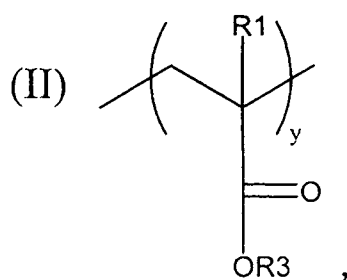


其中：

各 R1 係選自由 -H、分支及未分支烷基、及環狀基團組成之群；且

各 R2 係個別地選自由 -OH、-L-OH、-COOH、-L-COOH 及 -L-C(CF₃)₂OH 組成之群，其中 L 係選自由分支及未分支 C₁-C₆、芳族基 (-Ar) 及醯胺組成之群。

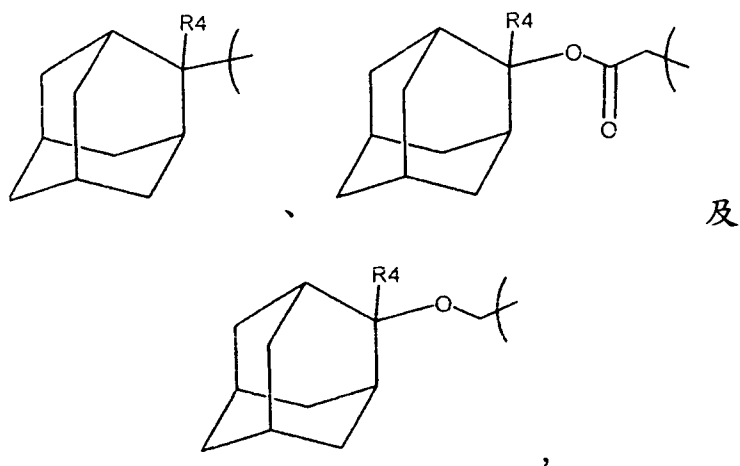
20. 如申請專利範圍第 17 項之組成物，其中該等具有金剛烷基之循環單體單元係選自由以下組成之群：



其中：

各 R1 係選自由 -H、分支及未分支烷基、及環狀基團組成之群；且

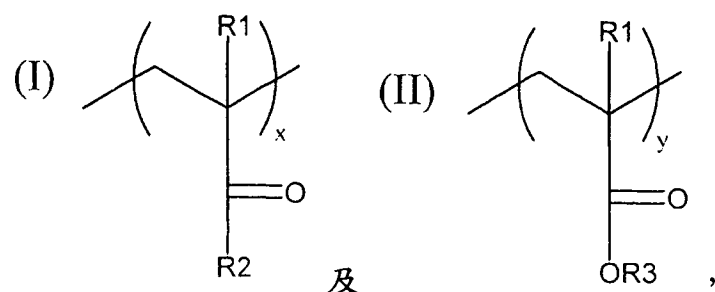
各 R3 係個別地選自由以下組成之群：



其中各 R4 係個別地選自由分支及未分支烷基及氰基烷基組成之群。

21. 如申請專利範圍第 17 項之組成物，其中該聚合物包

含以下循環單體：

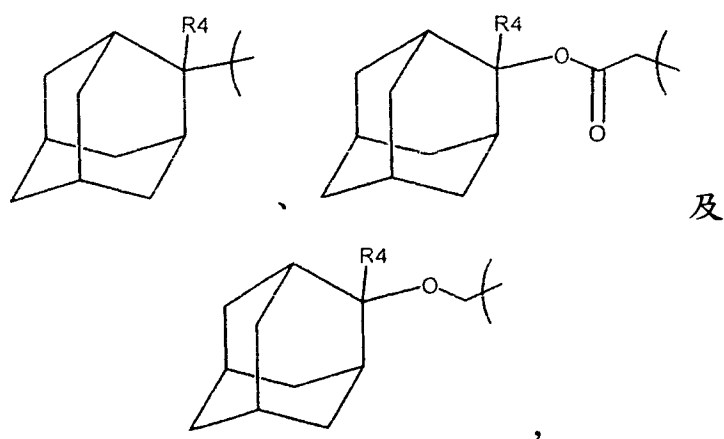


其中：

各 R1 係選自由 -H、分支及未分支烷基、及環狀基團組成之群；

各 R2 係個別地選自由 -OH、-L-OH、-COOH、-L-COOH 及 -L-C(CF₃)₂OH 組成之群，其中 L 係選自由分支及未分支 C₁-C₆、芳族基 (-Ar) 及醯胺組成之群；且

各 R3 係個別地選自由以下組成之群：



其中各 R4 係個別地選自由分支及未分支烷基及氰基烷基組成之群。

22.如申請專利範圍第 17 項之組成物，該組成物進一步包含染料。

23.如申請專利範圍第 22 項之組成物，其中該染料鍵結至該聚合物。

24.如申請專利範圍第 17 項之組成物，該溶劑系統係選自由乳酸乙酯、乙酸丙二醇甲醚酯、丙二醇甲醚、丙二醇正丙醚、環己酮、 γ -丁內酯及其混合物組成之群。

八、圖式：

(如次頁)

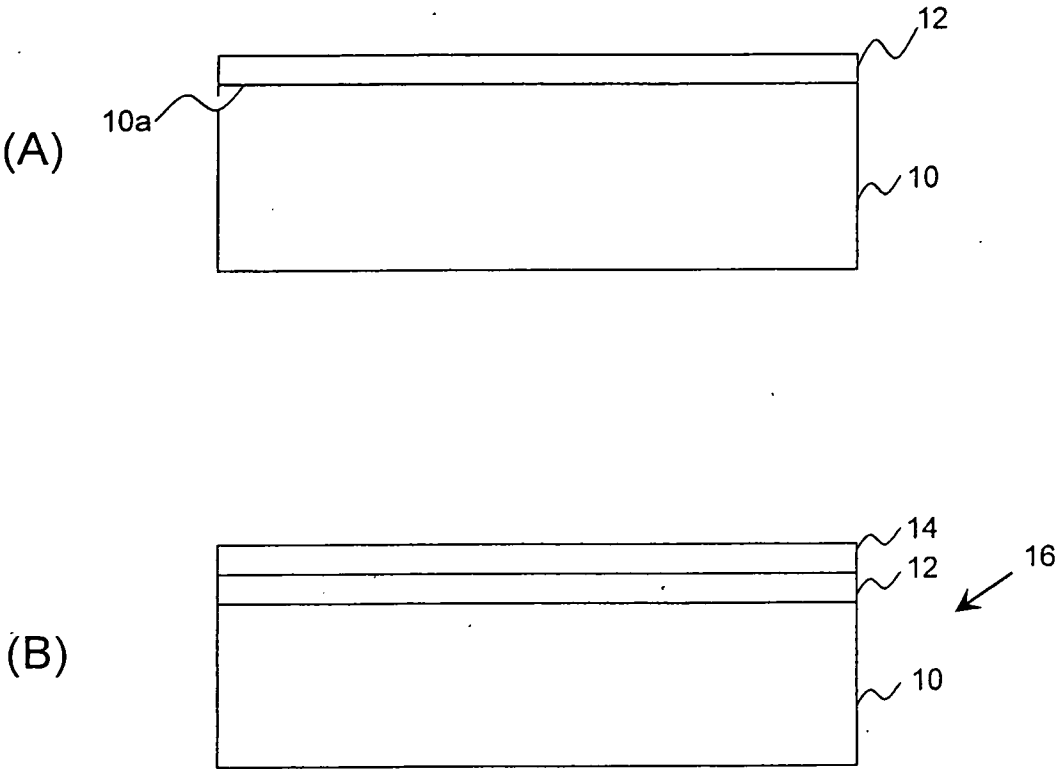


圖 1

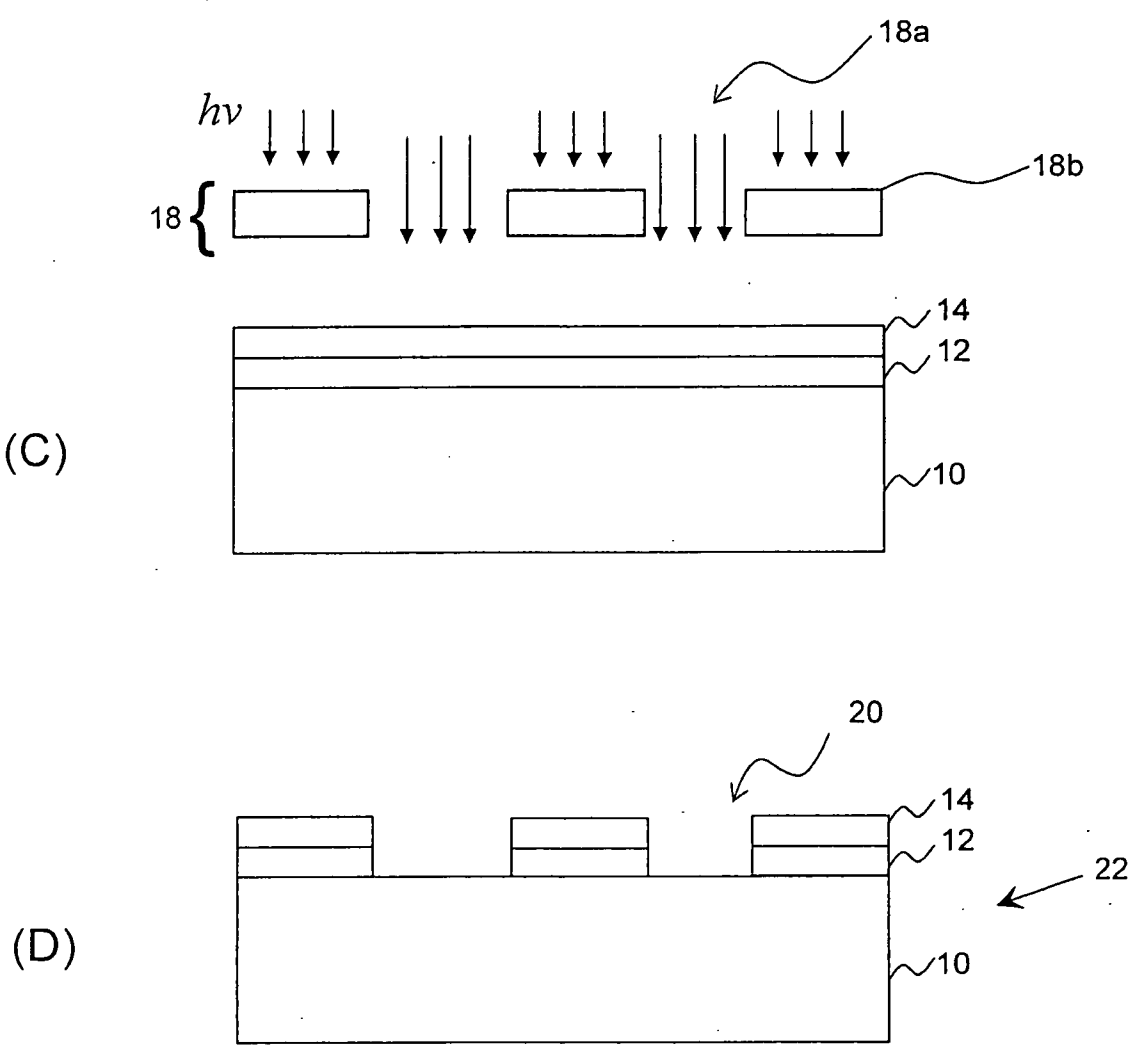


圖1
(續)

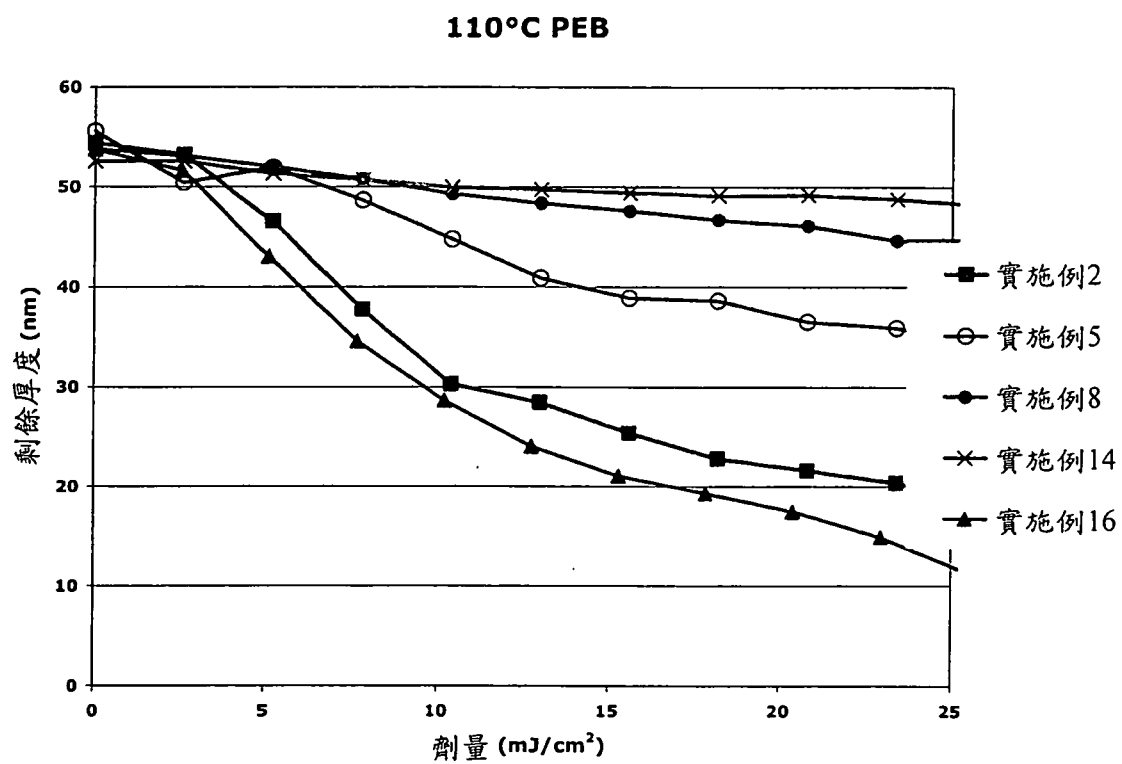


圖2(a)

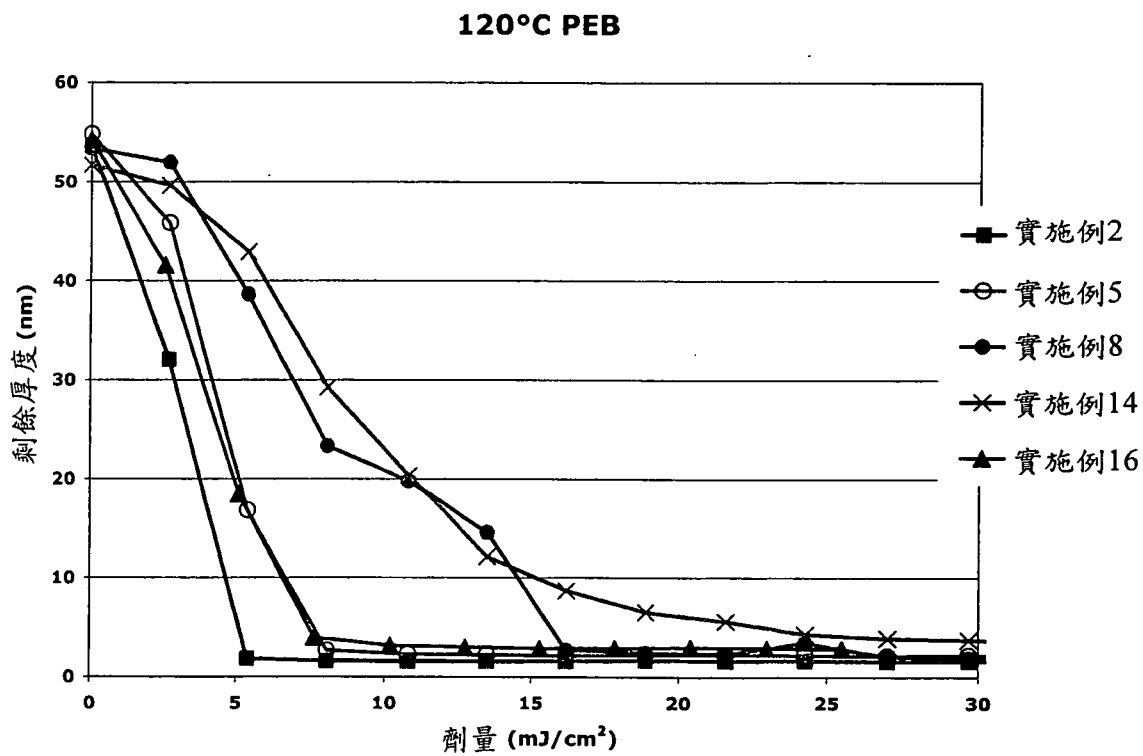


圖2(b)

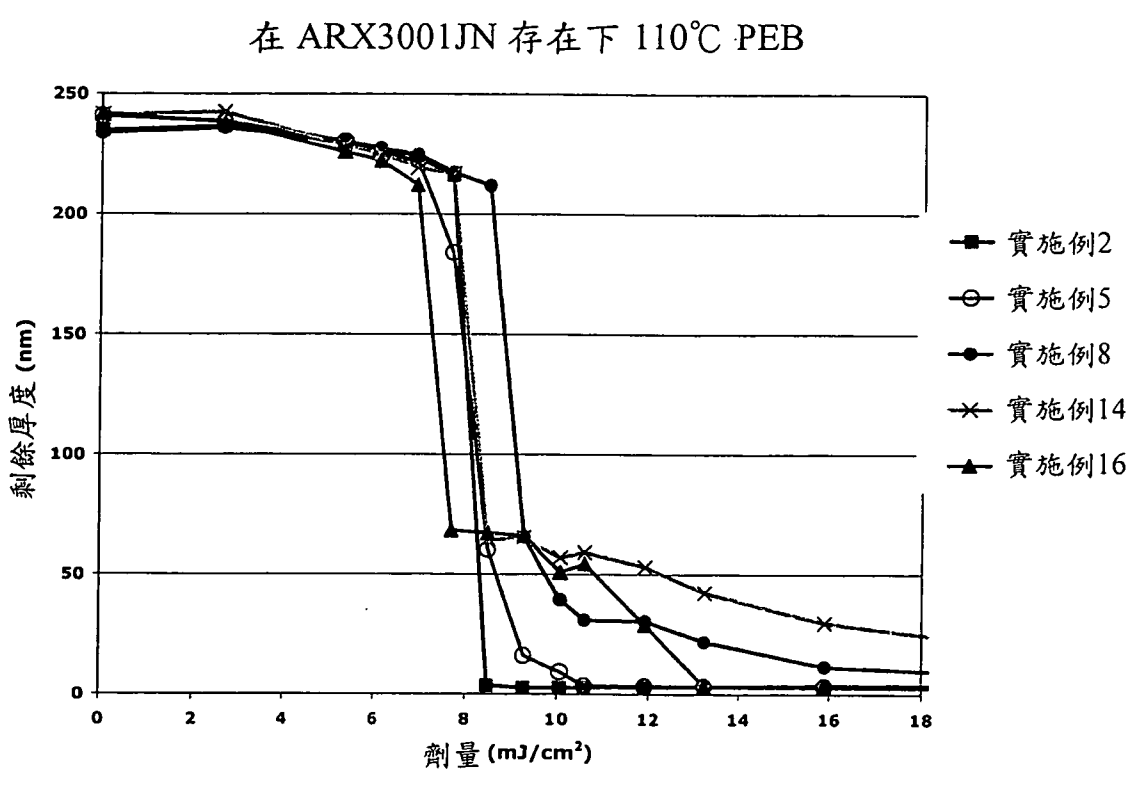


圖2(c)

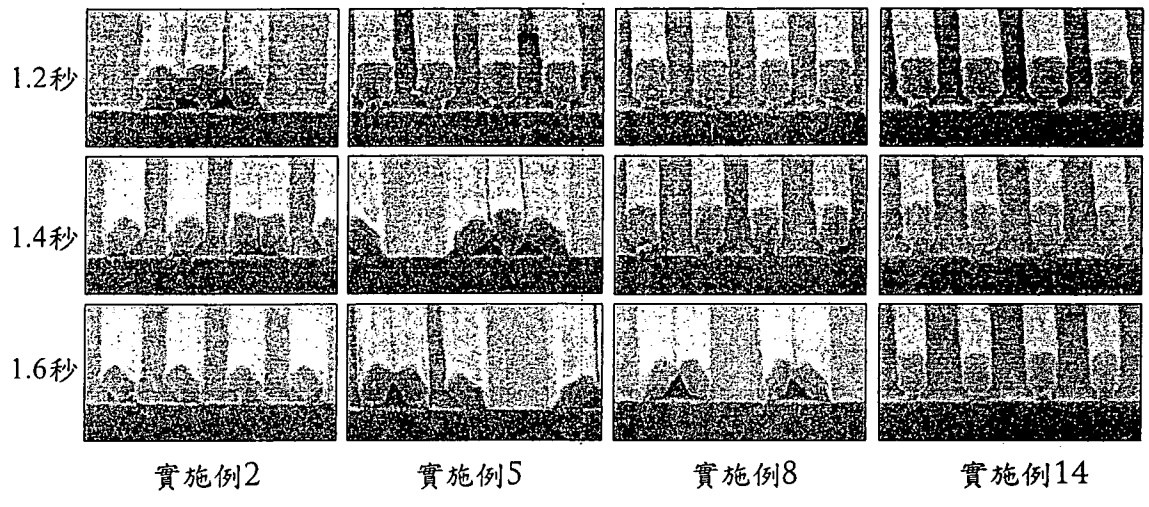


圖3

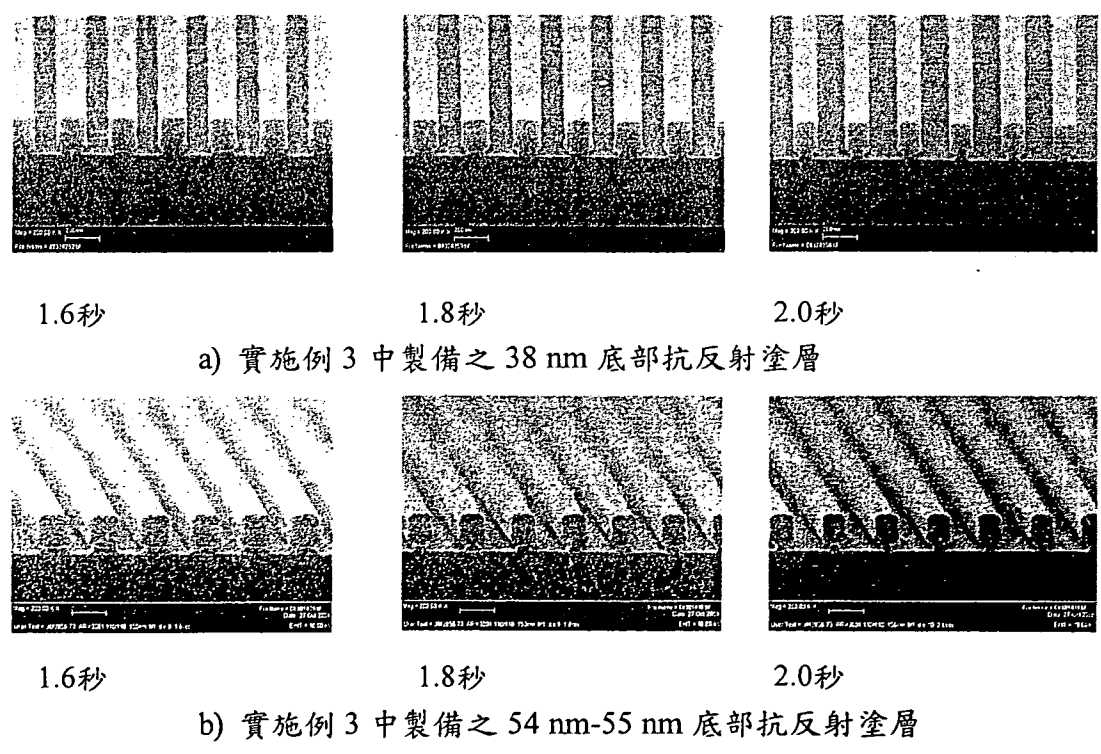
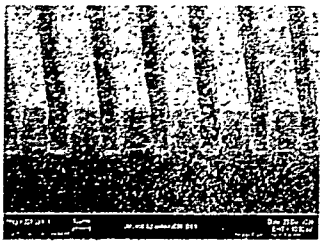
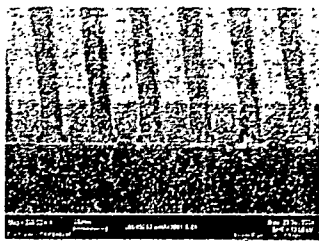


圖4

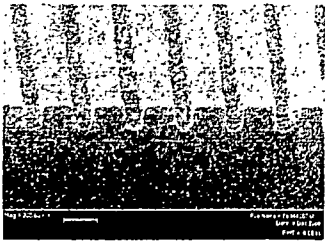


1.6秒

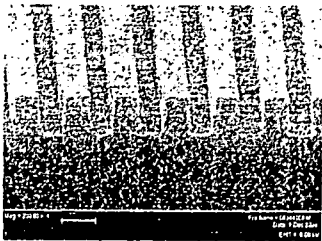


1.8秒

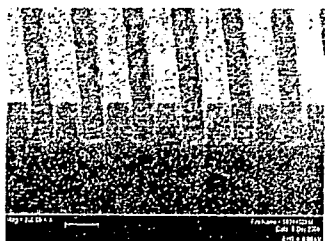
圖5



1.4秒

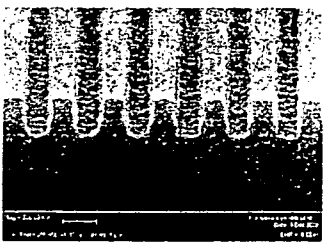


1.6秒

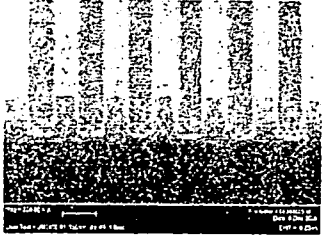


1.8秒

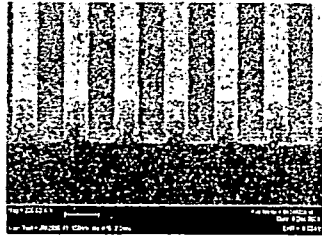
圖6



1.6秒



1.8秒



2.0秒

圖7

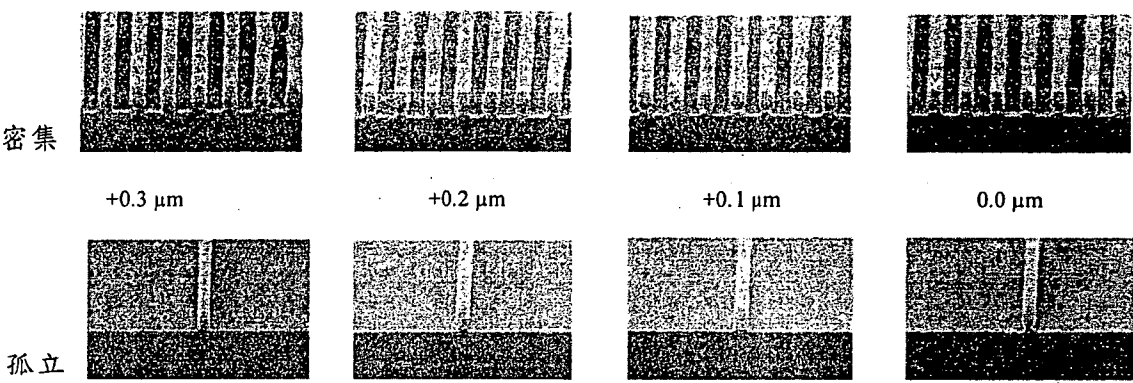
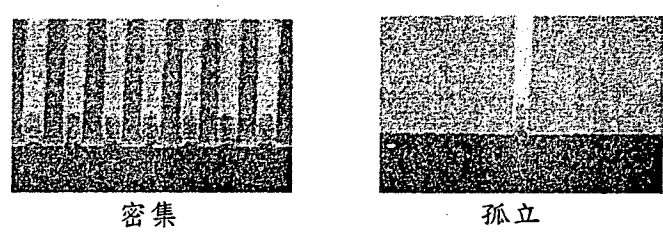


圖8(a)



最佳焦距，130 nm解析度

圖8(b)

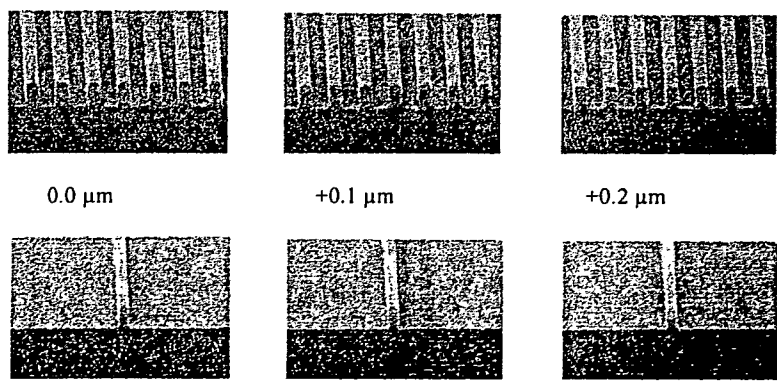


圖9(a)

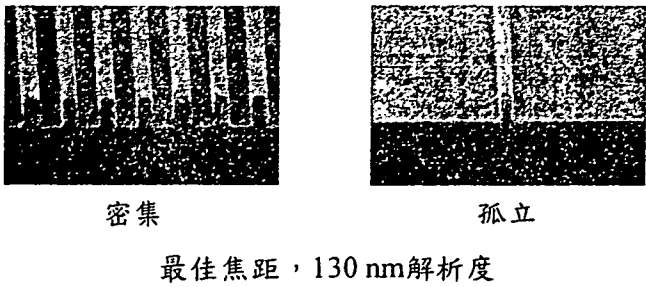
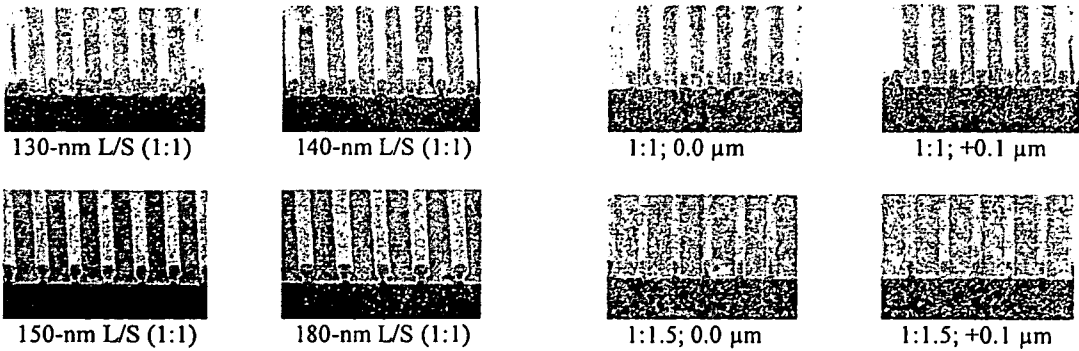


圖9(b)



a) 在0.0 μm焦距下的解析度 (nm) b) 在0.0 μm及+0.1 μm焦距下130 nm L/S (1:1及1:1.5)

圖10

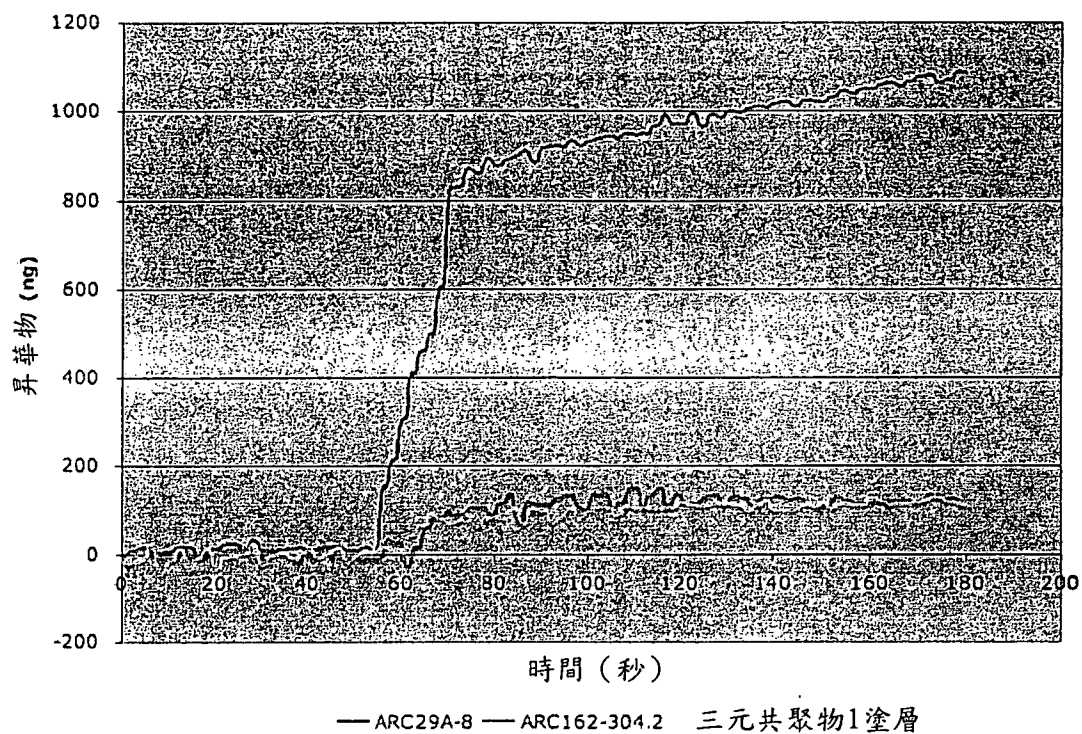


圖11

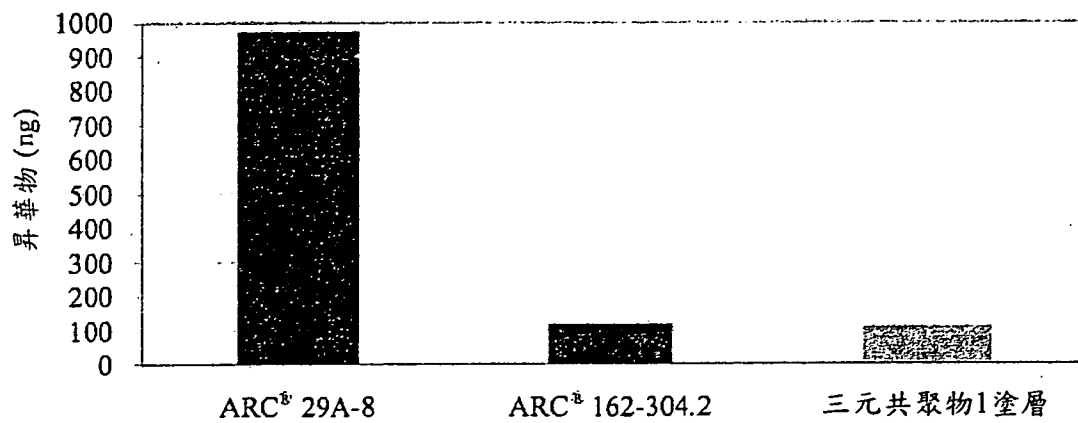


圖12

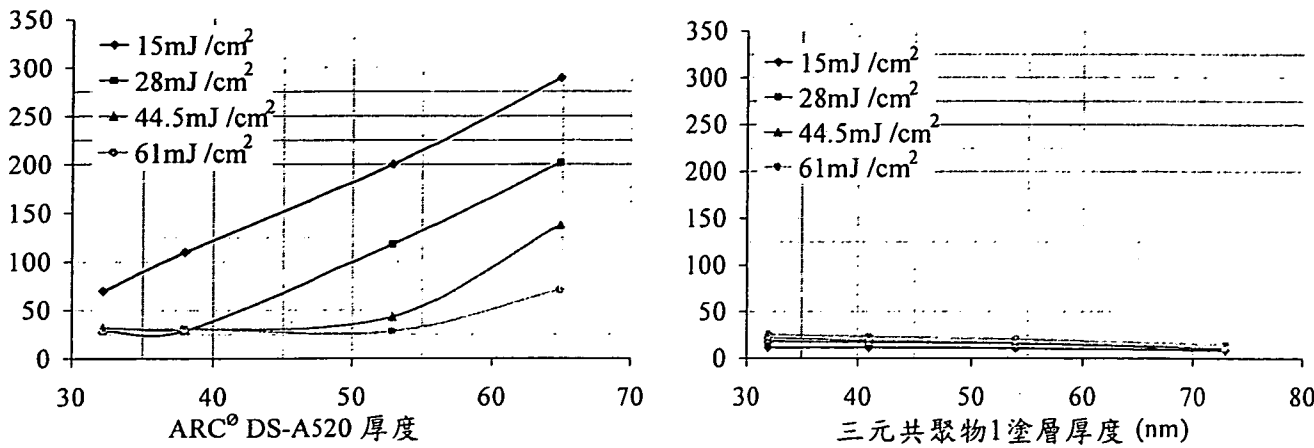


圖13

ArF PS-DBARC在280 nm Si₃N₄上之顯影後殘餘物

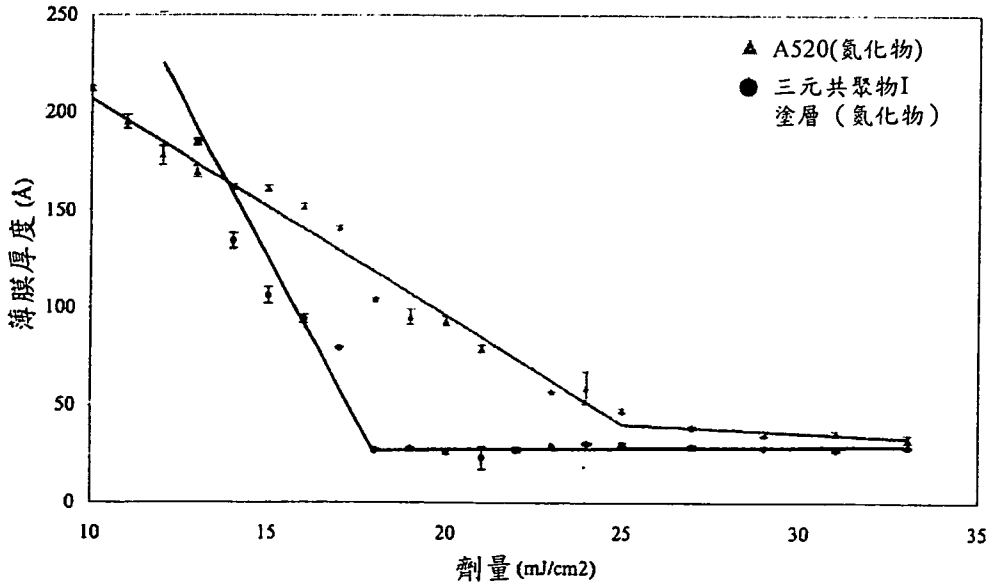


圖14

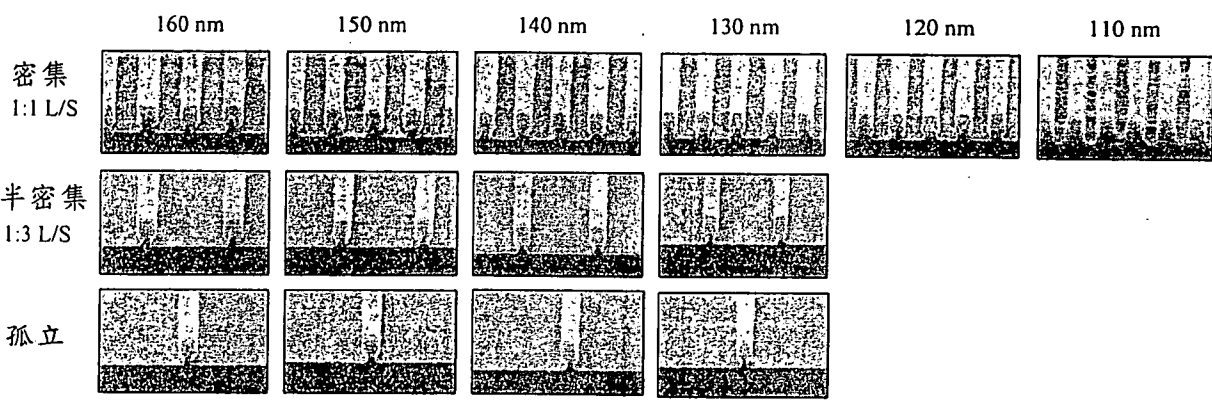


圖15(a)

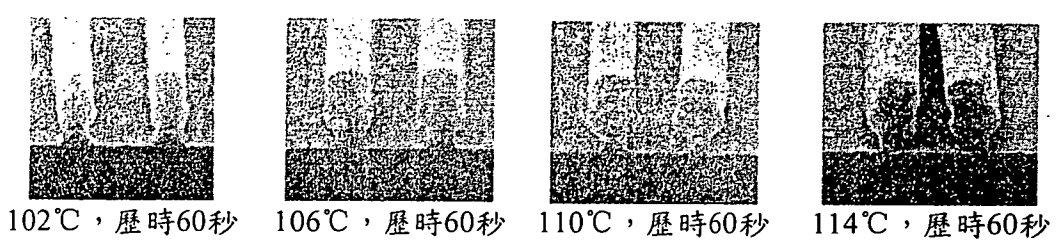


圖15(b)

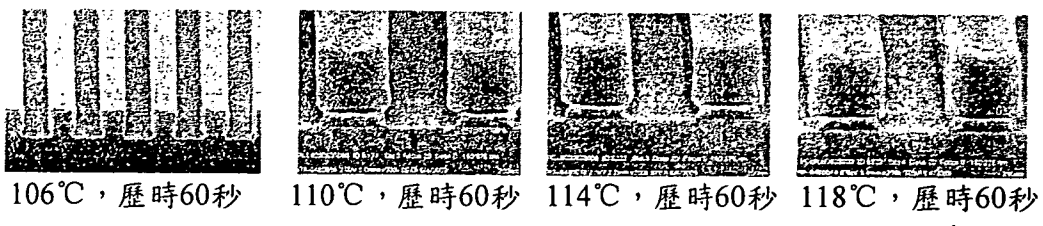


圖16