

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： 96122917

※ 申請日期： 96.6.25

※IPC 分類： G03F 7/11 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 21/027 (2006.01)

抗反射塗料組合物

ANTIREFLECTIVE COATING COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商AZ電子材料美國股份有限公司

AZ ELECTRONIC MATERIALS USA CORP.

代表人：(中文/英文)

艾倫 P 卡斯

KASS, ALAN P.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐澤西州桑莫維爾市梅斯特大道70號

70 MEISTER AVENUE, SOMERVILLE, NJ 08876, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

約瑟夫 E 歐伯蘭德

OBERLANDER, JOSEPH E.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年07月12日；11/456,868

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新穎抗反射塗料組合物及其在影像處理中藉由在反射性基板與光阻塗層之間形成新穎抗反射塗料組合物之薄層的用途。此等組合物在藉由光蝕刻技術(尤其彼等需要以深紫外線輻射進行曝光之光蝕刻技術)之半導體裝置之製造中尤其有用。

【先前技術】

在用於製造小型電子元件之顯微蝕刻(microlithography)製程中(諸如在製造電腦晶片及積體電路中)使用光阻組合物。通常，在此等製程中，首先將光阻組合物膜之薄塗料塗覆至一基板材料，諸如用於製造積體電路之矽晶圓。隨後烘烤經塗佈之基板以蒸發光阻組合物中之任何溶劑且將該塗料固定於該基板上。該基板之經烘烤及經塗佈之表面接著經受輻射之成像曝光。

此輻射曝光引起在經塗佈表面之曝光區域中之化學轉化。可見光、紫外(UV)光、電子束及X射線輻射能量係當今在顯微蝕刻製程中常用之輻射類型。此成像曝光後，以顯影劑溶液處理經塗佈之基板以便溶解且移除光阻劑之經輻射曝光或未經曝光之區域。

存在兩種類型之光阻組合物：負型及正型。當將正型光阻組合物成像曝光於輻射時，曝光於輻射的光阻組合物之區域變得可溶解於顯影劑溶液(例如出現重排反應)中而光阻塗料之未曝光區域保持相對不可溶解於此溶液。因而，

使用顯影劑處理經曝光之正型光阻導致移除光阻塗料之曝光區域及在該塗料中形成一正影像，藉此露出光阻組合物得以沈積於上之下伏基板表面之所要部分。在負型光阻中，顯影劑移除未曝光之部分。

半導體裝置小型化之趨勢已導致對越來越低波長之輻射敏感之新型光阻之使用，且亦導致對複雜多級系統之使用以克服與此小型化相關聯之難點。

高解析度、經化學放大、深紫外線(100-300 nm)之正型及負型色調光阻可用於圖案化具有小於四分子一微米幾何形狀之影像。存在已在小型化中提供顯著改進之兩種主要的深紫外線(uv)曝光技術，且此等技術為發射248 nm及193 nm下之輻射的雷射。此等光阻之實例於下列專利中給出且該等專利係以引用的方式併入本文：美國專利第4,491,628號、第5,350,660號、EP 794458及GB 2320718。用於248 nm之光阻通常基於經取代之聚羥基苯乙烯及其共聚物。另一方面，用於193 nm曝光之光阻需要非芳族聚合物，此係由於芳族物在此波長下為不透明的。通常，將脂環烴併入該聚合物中以替代藉由消除芳族官能基造成之抗蝕刻性損失。另外，於較低波長下，來自基板之反射對光阻之蝕刻效能變得愈來愈有害。因此，在此等波長下，抗反射塗料變得至關重要。

高度吸收抗反射塗層在光蝕刻術中之使用為用以減少自高度反射性基板之光的背反射引起的問題之較簡單途徑。背反射率之兩個主要缺點為薄膜干擾效應及反射性刻痕。

薄膜干擾(或駐波)導致臨界線寬尺寸改變，此改變係由於隨抗蝕劑之厚度改變之抗蝕膜中的總光強度的變化而引起。由於光阻在含有地形學特徵之基板上圖案化，故反射性刻痕變得嚴重，地形學特徵經由光阻膜散射光，導致線寬變化，且在極端情況下形成完全喪失光阻之區域。

使用底部抗反射塗料提供消除反射性之最佳解決方法。將底部抗反射塗料塗覆於基板上且隨後將一層光阻塗覆於該抗反射塗料之頂部上。將該光阻成像曝光及顯影。曝光區域內之抗反射塗層隨後通常被蝕刻且由此將光阻圖案轉印至基板上。

【發明內容】

本發明係關於一種抗反射塗料組合物，其包含(a)聚合物，其包含一或多個能進行一或多種選自由共價鍵結、離子鍵結及氫鍵結組成之群的相互作用之官能基；及(b)熱酸產生劑，其在加熱時解離為能進行一或多種選自由共價鍵結、離子鍵結及氫鍵結組成之群的相互作用的組成部分(constituent part)。在加熱抗反射塗料組合物以形成抗反射塗料膜時，熱酸產生劑之組成部分經由相互作用結合至聚合物之官能基上，減少自抗反射塗料膜之除氣。

本發明亦係關於一種減少自抗反射塗料膜之除氣的方法，其包含在基板上塗覆抗反射塗料組合物，該組合物包含(a)聚合物，其包含一或多個能進行一或多種選自由共價鍵結、離子鍵結及氫鍵結組成之群的相互作用之官能基；及(b)熱酸產生劑，其在加熱時解離為能進行一或多種選自

由共價鍵結、離子鍵結及氫鍵結組成之群的相互作用的組成部分；及加熱該抗反射塗料組合物以在基板上形成抗反射塗料膜，熱酸產生劑之組成部分經由相互作用結合至聚合物之官能基上，減少自抗反射塗料膜之除氣。

本發明亦係關於一種經塗佈之基板，其包含：一基板，其上具有：抗反射塗料組合物之抗反射塗料膜，該組合物包含(a)聚合物，其包含一或多個能進行一或多種選自由共價鍵結、離子鍵結及氫鍵結組成之群的相互作用之官能基；及(b)熱酸產生劑，其在加熱時解離為能進行一或多種選自由共價鍵結、離子鍵結及氫鍵結組成之群的相互作用的組成部分。

【實施方式】

本發明係關於一種抗反射塗料組合物，其包含(a)聚合物，該聚合物包含一或多個能進行一或多種選自由共價鍵結、離子鍵結及氫鍵結組成之群的相互作用之官能基；及(b)熱酸產生劑，其在加熱時解離為能進行一或多種選自由共價鍵結、離子鍵結及氫鍵結組成之群的相互作用的組成部分。在加熱抗反射塗料組合物以形成抗反射塗料膜時，熱酸產生劑之組成部分經由相互作用結合至聚合物之官能基上，減少自抗反射塗料膜之除氣。

本發明亦係關於一種減少自抗反射塗料膜之除氣的方法，其包含在基板上塗覆抗反射塗料組合物，該組合物包含(a)聚合物，其包含一或多個能進行一或多種選自由共價鍵結、離子鍵結及氫鍵結組成之群的相互作用之官能基；

及(b)熱酸產生劑，其在加熱時解離為能進行一或多種選自由共價鍵結、離子鍵結及氫鍵結組成之群的相互作用的組成部分；及加熱該抗反射塗料組合物以在基板上形成抗反射塗料膜，熱酸產生劑之組成部分經由相互作用結合至聚合物之官能基上，減少自抗反射塗料膜之除氣。

本發明亦係關於一種經塗佈之基板，其包含：一基板，其上具有：抗反射塗料組合物之抗反射塗料膜，該組合物包含(a)聚合物，其包含一或多個能進行一或多種選自由共價鍵結、離子鍵結及氫鍵結組成之群的相互作用之官能基；及(b)熱酸產生劑，其在加熱時解離為能進行一或多種選自由共價鍵結、離子鍵結及氫鍵結組成之群的相互作用的組成部分。

用於抗反射塗料組合物中之聚合物可為對於熟習此項技術者已知之彼等聚合物。此等聚合物之實例可在(例如)美國專利第5,294,680號、美國專利第5,652,317號、美國專利第6,165,697號及美國專利第6,114,085號中發現，該等專利揭示在諸如436 nm、365 nm、248 nm及193 nm之波長下吸收之聚合物，所有該等專利以引用方式併入本文中。通常，該等聚合物將含有至少一種單體，該單體係選自視需要經取代之丙烯酸酯、視需要經取代之丙烯酸、視需要經取代之甲基丙烯酸酯、視需要經取代之甲基丙烯酸、視需要經取代之丙烯醯胺、視需要經取代之甲基丙烯醯胺、視需要經取代之烯丙基化合物、視需要經取代之苯乙烯、視需要經取代之羥基苯乙烯、視需要經取代之羥基異丙基苯

乙烯、視需要經取代之甲基苯乙烯、視需要經取代之羥基甲基苯乙烯、視需要經取代之羥基- α -甲基苯乙烯、視需要經取代之乙烯醚、視需要經取代之乙烯酯、視需要經取代之丁烯酸、視需要經取代之丁烯酸酯、視需要經取代之順丁烯二酸酐、視需要經取代之分解烏頭酸二烷酯、視需要經取代之順丁烯二酸或反丁烯二酸之單烷酯或二烷酯，及其混合物，以及以上引用之先前提及之美國專利中所述之單體。該等聚合物有時含有為不同波長下之發色團的額外單元。發色團之實例為單環或多環烴或雜環單元，諸如包括視需要經取代之苯基、視需要經取代之菲基、視需要經取代之蒽基，視需要經取代之吡啶、視需要經取代之萘基、視需要經取代之喹啉基及經環取代之喹啉基(諸如羥基喹啉基)。含有具有苯基發色團單元之樹酯。

通常用於本發明之抗反射組合物中之聚合物將具有約1,000至約10,000,000道爾頓、更通常約5,000至約1,000,000道爾頓之重量平均分子量(Mw)，及約500至約1,000,000道爾頓之數目平均分子量(Mn)。藉由凝膠滲透層析來適當地測定本發明之聚合物的分子量(Mw或Mn)。

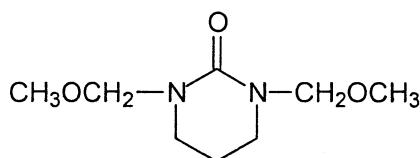
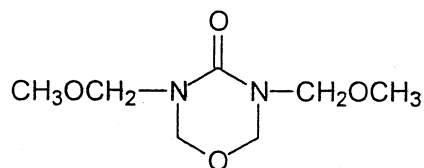
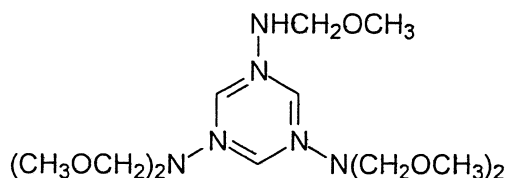
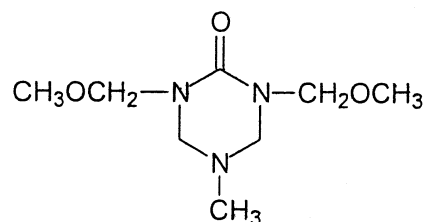
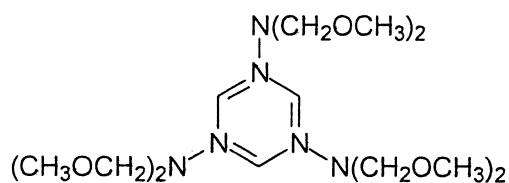
亦為抗反射塗料組合物之一部分者為交聯劑組份。交聯劑之一些實例包括胺基塑膠，諸如，乙炔脲-甲醛樹脂、三聚氰胺-甲醛樹脂、苯胍啉-甲醛樹脂及尿素-甲醛樹脂。對於以經催化形式獲得長保存期限(3-12個月)係高度偏好使用此等樹脂之甲基化及/或丁基化形式。有用的係聚合度小於2之高度甲基化三聚氰胺-甲醛樹脂。單體甲基化乙

炔脲-甲醛樹脂係適用於製備熱固性聚酯抗反射塗料，該塗料可結合酸敏感性光阻使用。一實例為N,N,N,N-四(烷氧基甲基)乙炔脲。N,N,N,N-四(烷氧基甲基)乙炔脲之實例可包括：例如N,N,N,N-四(甲氧基甲基)乙炔脲、N,N,N,N-四(乙氧基甲基)乙炔脲、N,N,N,N-四(正丙氧基甲基)乙炔脲、N,N,N,N-四(異丙氧基甲基)乙炔脲、N,N,N,N-四(正丁氧基甲基)乙炔脲及N,N,N,N-四(第三丁氧基甲基)乙炔脲。N,N,N,N-四(甲氧基甲基)乙炔脲係自Cytec Industries以POWDERLINK商標購得(例如POWDERLINK 1174)。其他實例包括甲基丙基四甲氧基甲基乙炔脲及甲基苯基四甲氧基甲基乙炔脲。

其他胺基塑膠交聯劑可購自Cytec Industries，商標為CYMEL及購自Monsanto Chemical Co.，商標為RESIMENE。亦可採用其他胺及醯胺之縮合產物，例如三嗪、二嗪、二唑、胍、胍亞胺(guanimine)之醛縮合物及此等化合物之經烷基及芳基取代的衍生物，包括經烷基及芳基取代之三聚氰胺。此等化合物之一些實例為N,N'-二甲基脲、苯并脲、雙氰胺、甲胍啉(formaguanamine)、乙胍啉(acetoguanamine)、三聚氰酸二醯胺(ammeline)、2-氯-4,6-二胺基-1,3,5-三嗪、6-甲基-2,4-二胺基-1,3,5-三嗪、3,5-二胺基三唑、三胺基嘧啶、2-巰基-4,6-二胺基-嘧啶、3,4,6-參(乙基胺基)-1,3,5-三嗪、參(烷氧基羰基胺基)三嗪、N,N,N',N'-四甲氧基甲脲及其類似物。

其他可能之交聯劑包括：2,6-雙(羥基甲基)-對-甲酚及具

有以下結構之化合物：

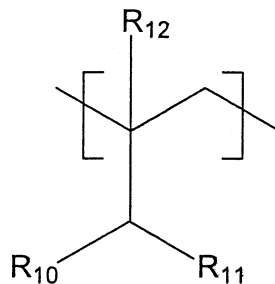


包括其類似物及衍生物(諸如在頒發給Tosoh之日本特許公開專利申請案(Kokai)中所發現之彼等物質)，及醚化胺基樹脂，例如甲基化或丁基化三聚氰胺樹脂(分別為N-甲氧基甲基-或N-丁氧基甲基-三聚氰胺)或甲基化/丁基化乙炔脲，例如在頒發給Ciba Specialty Chemicals之加拿大專利第1 204 547號中所發現。其他實例包括(例如)N,N,N,N-四羥基甲基乙炔脲、2,6-二羥基甲基-對-甲酚、2,6-二羥基甲基苯酚、2,2',6,6'-四羥基甲基-雙酚A、1,4-雙[2-(2-羥基丙基)]苯，及其類似物等。交聯劑之其他實例包括在美國專利第4581321號、美國專利第4889789號及DE-A 36 34 371中所述之彼等交聯劑，該等專利之內容以引用方式併入。各種三聚氰胺及尿素樹脂可以商標名Nikalacs (Sanwa Chemical Co.)、Plastopal (BASF AG)或Maprenal (Clariant

GmbH)購得。

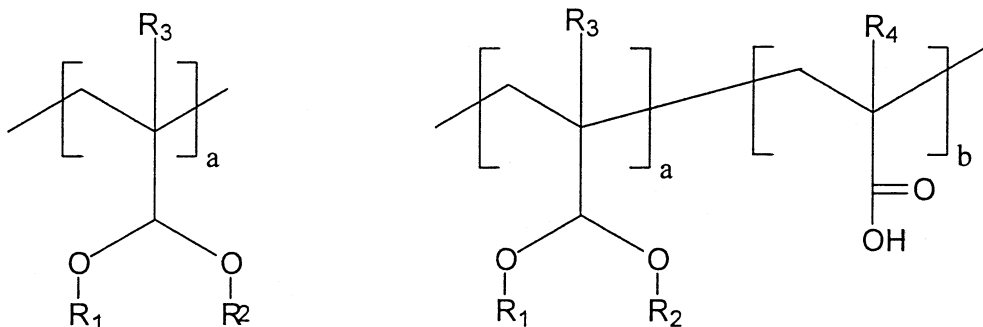
異氰酸酯亦可用作交聯劑且其用途、結構及合成為一般熟習此項技術者所熟知。可在美國專利第5,733,714號中發現異氰酸酯交聯劑之實例，該專利之內容以引用方式併入本文中。

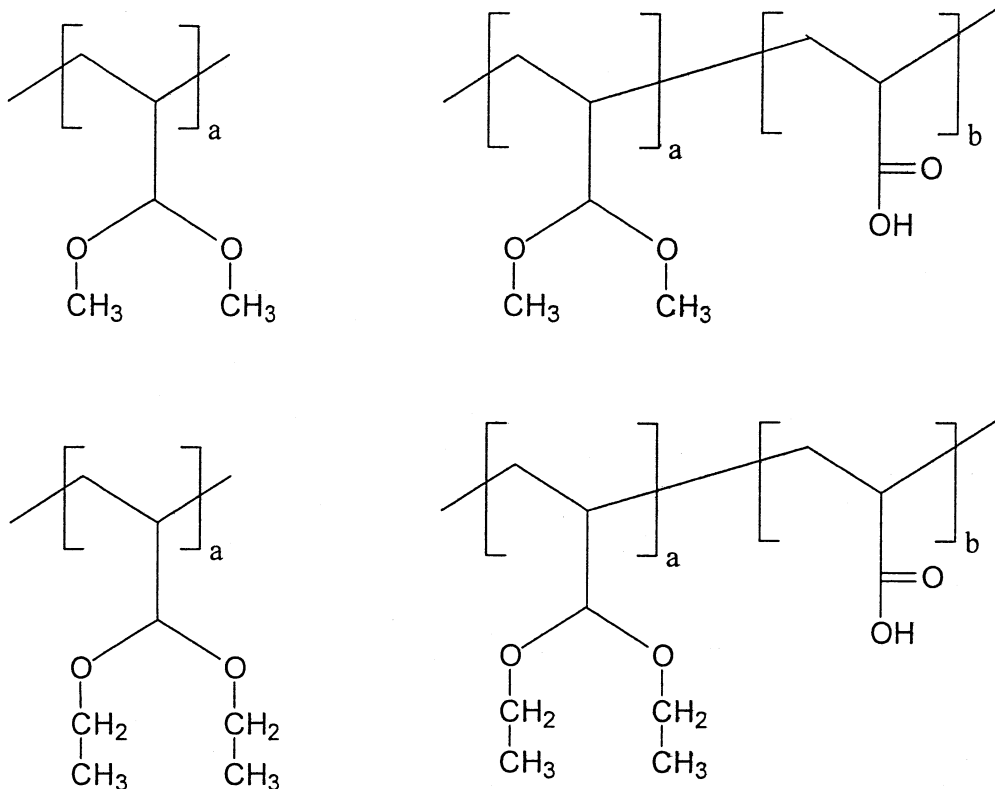
其他交聯劑包括下式之化合物：



其中 R_{10} 及 R_{11} 各自獨立為視需要經取代之 C_{1-10} 烷氧基；且 R_{12} 為氫或烷基。此化合物在美國專利第6,489,432號中加以描述，該專利之內容以引用方式併入本文中。

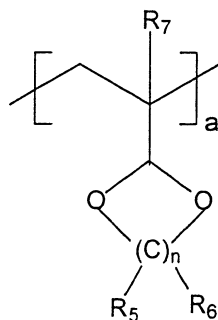
又一交聯劑包括在美國專利第6,319,654號中發現之化合物，該專利之內容以引用方式併入本文中。此等化合物之實例包括：





其中 R_1 及 R_2 個別地表示直鏈或支鏈 C_{1-10} 烷基、直鏈或支鏈 C_{1-10} 酯、直鏈或支鏈 C_{1-10} 酮、直鏈或支鏈 C_{1-10} 羧酸、直鏈或支鏈 C_{1-10} 縮醛、包括至少一個羥基之直鏈或支鏈 C_{1-10} 烷基、包括至少一個羥基之直鏈或支鏈 C_{1-10} 酯、包括至少一個羥基之直鏈或支鏈 C_{1-10} 酮、包括至少一個羥基之直鏈或支鏈 C_{1-10} 羧酸，及包括至少一個羥基之直鏈或支鏈 C_{1-10} 縮醛；且 R_3 表示氫或甲基； R_4 表示氫或甲基；且 a 及 b 個別地表示各共聚單體之相對量且每一者為大於 0 之正整數。

在美國專利第 6,319,654 號中發現之其他實例包括：



其中 R_5 、 R_6 及 R 個別地表示直鏈或支鏈 C_{1-10} 烷基、直鏈或支鏈 C_{1-10} 酯、直鏈或支鏈 C_{1-10} 酮、直鏈或支鏈 C_{1-10} 羧酸、直鏈或支鏈 C_{1-10} 縮醛、包括至少一個羥基之直鏈或支鏈 C_{1-10} 烷基、包括至少一個羥基之直鏈或支鏈 C_{1-10} 酯、包括至少一個羥基之直鏈或支鏈 C_{1-10} 酮、包括至少一個羥基之直鏈或支鏈 C_{1-10} 羧酸，及包括至少一個羥基之直鏈或支鏈 C_{1-10} 縮醛； R_7 表示氫或甲基； m 表示 0 或 1； a 為大於 0 之正整數；且 n 表示 1 至 5 之數。

交聯劑可個別地或彼此混合來使用。以在聚合物上每反應性基團提供約 0.10 至約 2.00 當量，較佳約 0.50 至約 1.50 之交聯官能基的比例在該組合物中添加交聯劑。

在本發明中 有用之聚合物可藉由任何此項技術中已知之標準聚合方法製備，此等方法之實例為自由基、陰離子或陽離子共聚技術。可使用溶液、乳液、本體、懸浮液聚合或其類似技術來合成該聚合物。聚合物可具有各種結構，諸如無規、塊狀、接枝等。聚合物之重量平均分子量可為 1500 至約 50,000，較佳 4,000 至約 30,000，且更佳 5,000 至約 20,000 之範圍。當重量平均分子量為 1,500 以下時，則對於抗反射塗料不能獲得良好之膜形成特性且當重量平均分子量過高時，則諸如溶解度、儲存穩定性及其類似物之特性可能折衷。

熱酸產生劑之實例包括(但不限於)硝基苄基酯、安息香甲苯磺酸酯、2-硝基苄基甲苯磺酸酯、參(2,3-二溴丙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、有機磺酸、對-甲苯磺酸、十二烷

基苯磺酸、草酸、鄰苯二甲酸、磷酸、樟腦磺酸、2,4,6-三甲基苯磺酸、三異丙基苯磺酸、5-硝基-鄰-甲苯磺酸、5-磺柳酸、2,5-二甲基苯磺酸、2-硝基苯磺酸、3-氯苯磺酸、3-溴苯磺酸、2-氟辛醯基苯磺酸、十二烷基苯磺酸、1-萘酚-5-磺酸、2-甲氧基-4-羥基-5-苯甲醯基-苯磺酸之烷基酯，及其鹽，及酯與鹽之混合物。熱酸產生劑之其他通用實例包括十二烷基苯磺酸三乙胺鹽、十二烷基苯二磺酸三乙胺鹽、磺酸鹽，諸如碳環芳基(例如苯基、萘基、蒽基等)、雜芳基(例如噻吩基)或脂肪族磺酸鹽，較佳為碳環芳基磺酸鹽、視需要經取代之苯磺酸鹽等。碳環芳基磺酸鹽可未經取代或經例如一或多個羥基取代；視需要經取代之烷基；視需要經取代之烯基；視需要經取代之烷氧基；視需要經取代之碳環芳基，例如視需要經取代之苯基、視需要經取代之萘基、視需要經取代之蒽及其類似物；視需要經取代之芳烷基，諸如芳烷基，例如視需要經取代之苄基及其類似物；及視需要經取代之雜芳基或雜脂環基，其較佳具有1至3個環，每一環中有3至8個環成員及1至3個雜原子，諸如香豆素基、喹啉基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、吡啶基、苯并呋喃基、苯并噻唑基、四氫呋喃基、四氫吡喃基、哌啶基、嗎啉基及吡咯啉基等。

可用於自以上酸形成熱酸產生劑鹽之陽離子之實例包括1,8-二氮二環[5.4.0]十一-7-烯(DBU)、1,5-二氮二環[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、1,4-二氮二環[2.2.2]辛烷(DABCO)、四甲

基胍(TMG)、N-二甲基胺基丙基乙醚、雙(N-二甲基胺基乙基)甲胺、N-二甲基苄胺、N-甲基-N-二甲基胺基乙基哌嗪、N-甲基嗎啉、具有式 $[(R_1)(R_2)(R_3)NH]^+$ 之化合物，其中 R_1 、 R_2 及 R_3 獨立為氫或視需要經取代之烷基、芳基、雜烷基、烷氧基等基團。

術語相互作用包括共價鍵及官能聚合基與熱酸產生劑組分之間的吸引力離子鍵之形成。

此等光阻之適合溶劑可包括(例如)酮，諸如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、異佛爾酮、甲基異戊基酮、4-羥基-2-庚酮，及4-甲基-2-戊酮； C_1 至 C_{10} 脂肪族醇，諸如甲醇、乙醇及丙醇；含芳族基之醇，諸如苄醇；環狀碳酸酯，諸如碳酸乙二酯及碳酸丙二酯；脂肪族或芳族烴(例如己烷、甲苯、二甲苯等及其類似物)；環醚，諸如二噁烷及四氫呋喃；乙二醇；丙二醇；己二醇；乙二醇單烷基醚，諸如乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚；乙二醇烷基醚乙酸酯，諸如乙酸甲賽璐蘇及乙酸乙賽璐蘇；乙二醇二烷基醚，諸如乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇單烷基醚(諸如二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚及二乙二醇二甲基醚)；丙二醇單烷基醚，諸如丙二醇甲基醚、丙二醇乙基醚、丙二醇丙基醚及丙二醇丁基醚；丙二醇烷基醚乙酸酯，諸如丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯及丙二醇丁基醚乙酸酯；丙二醇烷基醚丙酸酯，諸如丙二醇甲基醚丙酸酯、丙二醇乙基醚丙酸酯、丙二醇丙基

醚丙酸酯及丙二醇丁基醚丙酸酯；2-甲氧基乙基醚(二乙二
 醇二甲醚)；具有醚與羥基部分的溶劑，諸如甲氧基丁
 醇、乙氧基丁醇、甲氧基丙醇及乙氧基丙醇；酯，諸如乙
 酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯及乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、
 丙酮酸乙酯；2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸甲酯、
 2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、羥基乙酸甲酯、羥基乙酸乙酯、
 羥基乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁
 酯、3-羥基丙酸甲酯、3-羥基丙酸乙酯、3-羥基丙酸丙
 酯、3-羥基丙酸丁酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、甲氧基乙
 酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丙酯、甲氧基乙酸
 丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸丙
 酯、乙氧基乙酸丁酯、丙氧基乙酸甲酯、丙氧基乙酸乙
 酯、丙氧基乙酸丙酯、丙氧基乙酸丁酯、丁氧基乙酸甲
 酯、丁氧基乙酸乙酯、丁氧基乙酸丙酯、丁氧基乙酸丁
 酯、2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙
 酸丙酯、2-甲氧基丙酸丁酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧
 基丙酸乙酯、2-乙氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸丁酯、2-
 丁氧基丙酸甲酯、2-丁氧基丙酸乙酯、2-丁氧基丙酸丙
 酯、2-丁氧基丙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙
 酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、3-乙氧
 基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸丙酯、3-
 乙氧基丙酸丁酯、3-丙氧基丙酸甲酯、3-丙氧基丙酸乙
 酯、3-丙氧基丙酸丙酯、3-丙氧基丙酸丁酯、3-丁氧基丙
 酸甲酯、3-丁氧基丙酸乙酯、3-丁氧基丙酸丙酯及3-丁氧

基丙酸丁酯；氧基異丁酸酯，例如甲基-2-羥基異丁酸酯、 α -甲氧基異丁酸甲酯、甲氧基異丁酸乙酯、 α -乙氧基異丁酸甲酯、 α -乙氧基異丁酸乙酯、 β -甲氧基異丁酸甲酯、 β -甲氧基異丁酸乙酯、 β -乙氧基異丁酸甲酯、 β -乙氧基異丁酸乙酯、 β -異丙氧基異丁酸甲酯、 β -異丙氧基異丁酸乙酯、 β -異丙氧基異丁酸異丙酯、 β -異丙氧基異丁酸丁酯、 β -丁氧基異丁酸甲酯、 β -丁氧基異丁酸乙酯、 β -丁氧基異丁酸丁酯、 α -羥基異丁酸甲酯、 α -羥基異丁酸乙酯、 α -羥基異丁酸異丙酯及 α -羥基異丁酸丁酯；具有醚與羥基部分的溶劑，諸如甲氧基丁醇、乙氧基丁醇、甲氧基丙醇及乙氧基丙醇；及其他溶劑，諸如二元酯，及 γ -丁內酯；酮醚衍生物，諸如二丙酮醇甲基醚；酮醇衍生物，諸如丙酮醇或二丙酮醇；內酯，諸如丁內酯；鹽胺衍生物，諸如二甲基乙鹽胺或二甲基甲鹽胺、苯甲醚及其混合物。

由於組合物塗佈於基板上部且其將進一步經受乾式蝕刻，故可預想該組合物具有足夠低之金屬離子含量及純度，其並未不利地影響半導體裝置之特性。可使用諸如使溶液抗反射塗料組合物通過離子交換柱、過濾及萃取製程之處理來降低金屬離子之濃度及減少粒子。

可使用熟悉此項技術者熟知之技術(諸如浸漬、旋塗或噴霧)將塗料組合物塗佈於基板上。抗反射塗料之膜厚度範圍在約0.01 μm 至約1 μm 內。塗層可在加熱板或對流烘箱上加熱或使用其他熟知加熱方法加熱以移除任何殘餘溶劑且(若需要)誘發交聯，及降低抗反射塗料之可溶性以防

止在抗反射塗料與光阻之間的混合。

存在兩種類型之光阻劑組合物：負型及正型。當負型光阻劑組合物成像曝光於輻射時，曝露至輻射之抗蝕劑組合物的區域對顯影劑溶液之溶解性變得較小(例如，出現交聯反應)，而光阻劑塗料之未曝光區域則保持對此溶液相對可溶。因此，以顯影劑處理經曝光之負型抗蝕劑導致移除光阻劑塗料之未經曝光區域且在塗料中建立負影像，藉此露出光阻劑組合物所沈積之下伏基板表面之所要部分。

另一方面，當正型光阻劑組合物成像曝光於輻射時，曝露至輻射之光阻劑組合物的彼等區域對顯影劑溶液之溶解性變得更大(例如，出現重排反應)，而未曝光之彼等區域則保持對此顯影劑溶液相對不可溶。因此，以顯影劑處理經曝光之正型光阻劑導致移除塗料之曝光區域且在光阻劑塗料中建立正影像。另外，露出下伏表面之所要部分。

熟習此項技術者熟知負型光阻劑及正型光阻劑組合物及其用途。

本發明之製程包含以本發明之塗料組合物塗佈基板及在加熱板或對流烘箱上或以其他熟知加熱方法在足夠溫度下加熱該基板歷時足夠長時間以移除塗料溶劑且(若需要)交聯該聚合物至足夠程度以使得該塗層不溶於光阻劑之塗料溶液或含水鹼性顯影劑中。可使用此項技術中熟知之製程將邊緣球狀物移除劑應用於清潔基板之邊緣。加熱溫度範圍在約70°C至約250°C內。若溫度在70°C以下，則可能出現溶劑之不充分損失或不足量之交聯，且在250°C以上之溫

度下，該聚合物可變為化學不穩定的。接著將光阻劑組合物之膜塗佈於抗反射塗料上部上且將其烘烤以實質上移除光阻溶劑。將光阻劑成像曝光且在含水顯影劑中顯影以移除經處理之抗蝕劑。在顯影前及曝光後，可將一可選加熱步驟併入該製程中。光阻劑之塗佈及成像製程為熟習此項技術者所熟知且為所用特定類型之抗蝕劑之最佳製程。接著，可在適當蝕刻腔室中以剩餘光阻劑作為蝕刻遮罩將圖案化基板乾式蝕刻以移除抗反射膜之經曝光部分。

以下實例提供產生及利用本發明之方法之說明。然而，不意欲將此等實例以任何方式限制或約束本發明之範疇，且不應被解釋為提供為了實踐本發明所必須專門利用之條件、參數或值。除非另外說明，否則所有份數及百分比係以重量計。

熱酸產生劑之製備

實例A-十二烷基苯磺酸三乙銨

在200 mL圓底燒瓶中添加十二烷基苯磺酸(6.52 g, .020莫耳)、三乙胺(2.2 g, 0.022莫耳)及醚(40 mL)。使用離心蒸餾器(Rotovap)汽提出該醚且真空乾燥剩餘固體。藉由NMR確認結構。

實例B-對甲苯磺酸N,N,N,N-四甲基-二胺基甲烷銨

在200 mL圓底燒瓶中添加N,N,N,N-四甲基-二胺基甲烷(5 g, .049莫耳)、對-甲苯磺酸單水合物(19 g, 0.1莫耳)及醚(30 mL)。於室溫下將溶液混合歷時1小時且隨後使其靜置隔夜。隨後使用離心蒸餾器(Rotovap)汽提出醚溶劑且於

50°C下真空乾燥剩餘固體隔夜。藉由NMR確認結構。

實例C-2-均三甲苯磺酸1,4-二氮二環[2,2,2]辛烷鉍

在200 mL圓底燒瓶中添加1,4-二氮二環[2,2,2]辛烷(2.8 g, 0.025莫耳)、2-均三甲苯磺酸(5.95 g, 0.025莫耳)及醚(40 mL)。在室溫下將溶液混合隔夜。隨後使用離心蒸餾器(Rotovap)汽提出醚溶劑且於50°C下真空乾燥剩餘固體隔夜。藉由NMR確認結構。

實例D-雙(2-均三甲苯磺酸1,4-二氮二環[2,2,2]辛烷鉍

在200 mL圓底燒瓶中添加1,4-二氮二環(2,2,2)辛烷(1.4 g, 0.0125莫耳)、2-均三甲苯磺酸(5.95 g, 0.025莫耳)及四氫呋喃(40 mL)。在室溫下將溶液混合隔夜。隨後使用離心蒸餾器(Rotovap)汽提出醚溶劑且於50°C下真空乾燥剩餘固體隔夜。藉由NMR確認結構。

實例E-1,5-二萘磺酸雙三乙鉍

在200 mL圓底燒瓶中添加三乙胺(5, 0.05莫耳)、1,5-二萘磺酸四水合物(9.0 g, 0.025莫耳)及THF(100 mL)。在室溫下將溶液混合隔夜。隨後使用離心蒸餾器(Rotovap)汽提出醚溶劑且於室溫下真空乾燥剩餘固體隔夜。藉由NMR確認結構。

實例F-2-均三甲苯磺酸之4,5-二甲氧基-2-硝基苄酯

在200 mL圓底燒瓶中添加4,5-二甲氧基-2-硝基苄基醇(21.8 g, 0.102莫耳)、2-均三甲苯磺酸酐(21.3 g, 0.097莫耳)及四氫呋喃(100 mL)。在此溶液中添加三乙胺(10.1 g, 0.1莫耳)。使溶液在室溫下反應歷時2小時且隨後藉由在該

反應混合物中添加200 mL去離子水中止反應。隨後將混合物過濾且在50°C下真空乾燥剩餘固體隔夜。隨後使用THF及己烷再結晶所乾燥之物質。藉由NMR確認結構。

實例 G-4-乙醯基苯磺酸之4,5-二甲氧基-2-硝基苄酯

在200 mL圓底燒瓶中添加4,5-二甲氧基-2-硝基苄基醇(10.9 g, 0.051莫耳)、4-乙醯基苯磺醯氯(10.7 g, 0.049莫耳)及四氫吡喃(150 mL)。在此溶液中添加三乙胺(6 g, 0.06莫耳)。使溶液在室溫下反應歷時2小時且隨後藉由在該反應混合物中添加500 mL去離子水中止反應。隨後將混合物過濾。將剩餘固體用丙酮/醚再結晶且加以真空乾燥。藉由NMR確認結構。

實例 1

在一Perkin Elmer熱重量分析儀(TGA)上評估各種熱酸產生劑(TAG)之樣品以測定熱酸產生劑在以10°C/分鐘之速率自室溫(約25°C)加熱至200°C時的百分比重量損失。表1中展示資料。

表1-藉由TGA測定之加熱至200°C的百分比重量損失

自實例之TAG	重量損失(%)
A	93.5
B	92
C	99.9
D	99.9
E	99.1

在加熱此等熱酸產生劑時，一些熱酸產生劑分解為酸且一些熱酸產生劑殘留為胺。潛在自由分離之胺可與聚合物上之官能基以離子方式鍵結，使該熱酸產生劑甚至更不易

揮發。在TAG B與TAG C及TAG D之比較中可見額外之益處。TAG之間的差異為所使用之胺。相對TAG B中使用之弱鹼，TAG C及TAG D使用極強之鹼。此情形提示在TAG中使用強鹼之益處。

實例 2

含有聚(羥基苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯)、乙炔脲交聯劑及溶劑之抗反射塗料組合物得以製備且在該組合物之等分試樣中添加如以下表II中所展示之TAG(10%之於溶劑中之百分之十TAG溶液，基於聚(羥基苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯)之固體重量)。將含TAG之等分試樣之樣品旋塗於矽晶圓上，在130°C或200°C下烘烤歷時60秒，且隨後浸入PGMEA中歷時60秒。視塗料是否在PGMEA浸漬之後移除而定將晶圓評定為通過或失敗。

表 II-130°C 及 200°C 下各種 TAG 之交聯研究

自實例之TAG	130°C	200°C
A	失敗	通過
B	失敗	通過
C	失敗	通過
D	失敗	通過
E	失敗	通過

此等資料指示此等TAG需要200°C/60秒之最小軟烘烤以便交聯。

實例 3

使用熱解重量分析(以10°C/分鐘加熱至200°C)評估具有TAG之聚(羥基苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯)("PHS/MMA")之樣

本的重量損失。結果展示於表 III 中。

表 III-TGA 重量損失 (%)

材料	200°C 下之重量損失 (%)	200°C 下之校正重量損失*
PHS/MMA	1.5	
具有 PHS/MMA 之 TAG F	17	31
僅 TAG F	42**	
具有 PHS/MMA 之 TAG G	7	11
僅 TAG G	31**	

*校正為稀釋與來自 PHS/MMA 之重量損失

**此值為未稀釋之 TAG F 或 G

見表 III，易於提示自 PHS/MMA 聚合物出現之重量損失上的顯著減少提供 TAG 之任一部分結合至聚合物的來源。

實例 4

以在 120°C、130°C 及 200°C 之溫度下的額外烘烤來對 TAG F 及 TAG G 進行遵循實例 2 中之協定的交聯研究。資料展示在表 IV 中。

表 IV-130°C 及 200°C 下 TAG F 及 TAG G 之交聯研究

自實例之 TAG	120°C	130°C	200°C
G		通過	通過
F	通過		通過
A		失敗	通過

TAG F 及 TAG G 不僅在 200°C 下交聯，且在低至 120°C 下亦交聯。作為比較，典型的 TAG A 直至 200°C 才交聯樹脂。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種具有較少除氣的抗反射塗料組合物。

六、英文發明摘要：

Antireflective coating compositions with reduced outgassing are disclosed.

十、申請專利範圍：

1. 一種抗反射塗料組合物，其包含(a)聚合物，該聚合物包含一或多個能進行一或多種選自由共價鍵結、離子鍵結及氫鍵結組成之群的相互作用之官能基；及(b)熱酸產生劑，其在加熱時解離為能進行一或多種選自由共價鍵結、離子鍵結及氫鍵結組成之群的相互作用之組成部分。
2. 如請求項1之抗反射塗料組合物，其中在加熱該抗反射塗料組合物以形成抗反射塗料膜時，該熱酸產生劑之該等組成部分係經由該等相互作用結合至該聚合物之該等官能基上而減少自該抗反射塗料膜之除氣。
3. 如請求項1之抗反射塗料組合物，其中該熱酸產生劑之該等組成部分藉由共價鍵結結合至該聚合物之該等官能基上。
4. 如請求項1之抗反射塗料組合物，其中該熱酸產生劑之該等組成部分藉由離子鍵結結合至該聚合物之該等官能基上。
5. 如請求項1之抗反射塗料組合物，其中該聚合物之該官能基為羥基。
6. 如請求項3之抗反射塗料組合物，其中該熱酸產生劑之該等組成部分經由縮醛或縮酮形成而結合至該聚合物之該等官能基上。
7. 如請求項1之抗反射塗料組合物，其中該聚合物含有至少一個單體，該單體係選自視需要經取代之丙烯酸酯、

視需要經取代之丙烯酸、視需要經取代之甲基丙烯酸酯、視需要經取代之甲基丙烯酸、視需要經取代之丙烯醯胺、視需要經取代之甲基丙烯醯胺、視需要經取代之烯丙基化合物、視需要經取代之苯乙烯、視需要經取代之羥基苯乙烯、視需要經取代之羥基異丙基苯乙烯、視需要經取代之甲基苯乙烯、視需要經取代之羥基甲基苯乙烯、視需要經取代之羥基- α -甲基苯乙烯、視需要經取代之乙烯醚、視需要經取代之乙烯酯、視需要經取代之丁烯酸、視需要經取代之丁烯酸酯、視需要經取代之順丁烯二酸酐、視需要經取代之分解烏頭酸二烷酯、視需要經取代之順丁烯二酸或反丁烯二酸之單烷酯或二烷酯，及其混合物。

8. 一種用於減少自抗反射塗料膜除氣的方法，其包含在一基板塗覆如請求項1之抗反射塗料組合物；及加熱該抗反射塗料組合物以在該基板上形成該抗反射塗料膜，該熱酸產生劑之該等組成部分經由該等相互作用結合至該聚合物之該等官能基上而減少自該抗反射塗料膜之除氣。
9. 如請求項8之方法，其中該熱酸產生劑之該等組成部分藉由共價鍵結結合至該聚合物之該等官能基上。
10. 如請求項8之方法，其中該熱酸產生劑之該等組成部分藉由離子鍵結結合至該聚合物之該等官能基上。
11. 如請求項8之方法，其中該聚合物之該官能基為羥基。
12. 如請求項8之方法，其中該熱酸產生劑之該等組成部分

經由縮醛或縮酮形成而結合至該聚合物之該等官能基上。

13. 如請求項8之方法，其中該聚合物含有至少一個單體，該單體係選自視需要經取代之丙烯酸酯、視需要經取代之丙烯酸、視需要經取代之甲基丙烯酸酯、視需要經取代之甲基丙烯酸、視需要經取代之丙烯醯胺、視需要經取代之甲基丙烯醯胺、視需要經取代之烯丙基化合物、視需要經取代之苯乙烯、視需要經取代之羥基苯乙烯、視需要經取代之羥基異丙基苯乙烯、視需要經取代之甲基苯乙烯、視需要經取代之羥基甲基苯乙烯、視需要經取代之羥基- α -甲基苯乙烯、視需要經取代之乙烯醚、視需要經取代之乙烯酯、視需要經取代之丁烯酸、視需要經取代之丁烯酸酯、視需要經取代之順丁烯二酸酐、視需要經取代之分解烏頭酸二烷酯、視需要經取代之順丁烯二酸或反丁烯二酸之單烷酯或二烷酯及其混合物。
14. 一種經塗佈之基板，其包含：一基板，其上具有如請求項1之抗反射塗料組合物之抗反射塗料膜。
15. 如請求項14之經塗佈之基板，其中在加熱該抗反射塗料組合物以形成該抗反射塗料膜時，該熱酸產生劑之該等組成部分經由該等相互作用結合至該聚合物之該等官能基上而減少自該抗反射塗料膜之除氣。
16. 如請求項14之經塗佈之基板，其中該熱酸產生劑之該等組成部分藉由共價鍵結結合至該聚合物之該等官能基上。

17. 如請求項14之經塗佈之基板，其中該熱酸產生劑之該等組成部分藉由離子鍵結結合至該聚合物之該等官能基上。
18. 如請求項14之經塗佈之基板，其中該聚合物之該官能基為羥基。
19. 如請求項14之經塗佈之基板，其中該熱酸產生劑之該等組成部分經由縮醛或縮酮形成而結合至該聚合物之該等官能基上。
20. 如請求項14之經塗佈之基板，其中該聚合物含有至少一個單體，該單體係選自視需要經取代之丙烯酸酯、視需要經取代之丙烯酸、視需要經取代之甲基丙烯酸酯、視需要經取代之甲基丙烯酸、視需要經取代之丙烯醯胺、視需要經取代之甲基丙烯醯胺、視需要經取代之烯丙基化合物、視需要經取代之苯乙烯、視需要經取代之羥基苯乙烯、視需要經取代之羥基異丙基苯乙烯、視需要經取代之甲基苯乙烯、視需要經取代之羥基甲基苯乙烯、視需要經取代之羥基- α -甲基苯乙烯、視需要經取代之乙烯醚、視需要經取代之乙烯酯、視需要經取代之丁烯酸、視需要經取代之丁烯酸酯、視需要經取代之順丁烯二酸酐、視需要經取代之分解烏頭酸二烷酯、視需要經取代之順丁烯二酸或反丁烯二酸之單烷酯或二烷酯及其混合物。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)