



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201312281 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101122288

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 21 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/11 (2006.01)

C08K5/10 (2006.01)

C08L33/16 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2011/06/21

美國

13/164,869

(71)申請人：A Z 電子材料美國股份有限公司 (美國) AZ ELECTRONIC MATERIALS USA CORP.
(US)

美國

(72)發明人：姚暉蓉 YAO, HUIRONG (US)；林觀陽 LIN, GUANYANG (CA)；柏葛斯 渣卻
瑞 BOGUSZ, ZACHARY (US)；盧炳宏 LU, PINGHUNG (US)；金羽圭 KIM,
WOOKYU (KR)；尼瑟 馬克 NEISSER, MARK (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：3 共 45 頁

(54)名稱

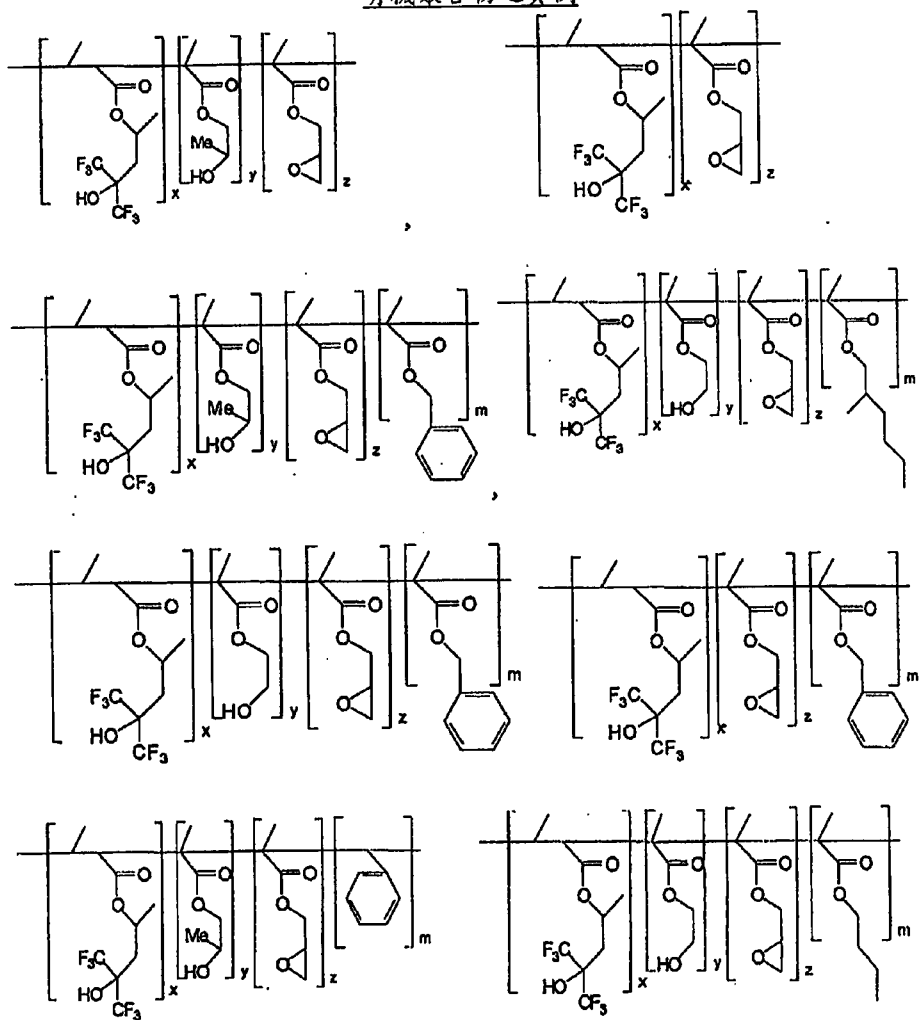
底層組合物及其方法

AN UNDERLAYER COMPOSITION AND PROCESS THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種底層組合物，其包含聚合物、有機鈦酸酯化合物及視情況熱酸產生劑，其中該聚合物包含至少一個氟醇基團及至少一個環氧基團。本發明亦係關於一種使用此底層材料作為用於圖案轉移之抗反射塗層組合物及/或硬遮罩之方法。

有機聚合物之實例





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201312281 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101122288

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 21 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/11 (2006.01)

C08K5/10 (2006.01)

C08L33/16 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2011/06/21

美國

13/164,869

(71)申請人：A Z 電子材料美國股份有限公司 (美國) AZ ELECTRONIC MATERIALS USA CORP.
(US)

美國

(72)發明人：姚暉蓉 YAO, HUIRONG (US)；林觀陽 LIN, GUANYANG (CA)；柏葛斯 渣卻
瑞 BOGUSZ, ZACHARY (US)；盧炳宏 LU, PINGHUNG (US)；金羽圭 KIM,
WOOKYU (KR)；尼瑟 馬克 NEISSER, MARK (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：3 共 45 頁

(54)名稱

底層組合物及其方法

AN UNDERLAYER COMPOSITION AND PROCESS THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種底層組合物，其包含聚合物、有機鈦酸酯化合物及視情況熱酸產生劑，其中該聚合物包含至少一個氟醇基團及至少一個環氧基團。本發明亦係關於一種使用此底層材料作為用於圖案轉移之抗反射塗層組合物及/或硬遮罩之方法。

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：101122288

※申請日：101.6.21

※IPC 分類：C08L

G03F 7/11 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)
C08L 33/16 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

底層組合物及其方法

AN UNDERLAYER COMPOSITION AND PROCESS THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種底層組合物，其包含聚合物、有機鈦酸酯化合物及視情況熱酸產生劑，其中該聚合物包含至少一個氟醇基團及至少一個環氧基團。本發明亦係關於一種使用此底層材料作為用於圖案轉移之抗反射塗層組合物及/或硬遮罩之方法。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to an underlayer composition comprising a polymer, an organic titanate compound and optionally a thermal acid generator, where the polymer comprises at least one fluoroalcohol group and at least one epoxy group. The invention also relates to a process for using this underlayer material as an antireflective coating composition and/or a hard mask for pattern transfer.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於光微影製程之旋塗含金屬之底層之組合物，及使用該等層用於成像之方法。

【先前技術】

光阻組合物係用於微影製程中以製造(例如)電腦晶片及積體電路之製作中之微型化電子組件。通常，在該等製程中，首先將光阻組合物膜之薄塗層施加於基板材料，例如，用於製造積體電路之矽基晶圓。然後烘烤該經塗覆之基板，以蒸發該光阻組合物中之任何溶劑並將該塗層固定於該基板上。然後使該基板之經烘烤塗覆表面經受按影像輻射曝光。

此輻射曝光致使該經塗覆表面之曝光區域發生化學轉化。可見光、紫外(UV)光、電子束及X-射線輻射能係目前微影製程中常用之輻射類型。在此按影像曝光後，用顯影液處理該經塗覆基板以溶解並去除光阻劑之經輻射曝光或未經曝光之區域。

半導體裝置之小型化趨勢已使得使用對愈來愈短之輻射波長敏感之新光阻劑，並且亦已使得使用複雜的多層級系統以克服與此小型化相關聯之困難。

在光微影中使用吸收抗反射塗層及底層來減少由來自高度反射基板之光的背反射所造成之問題。背反射之兩個主要缺點係薄膜干涉效應及反射刻痕(reflective notching)。薄膜干涉或駐波導致臨界線寬度尺寸改變，此改變係因光

阻劑膜之總光強度在光阻劑厚度改變或所反射及入射之曝光輻射之干涉可導致駐波效應(其可使輻射在整個厚度上均勻性畸變)時之變化所致。當於含有形貌特徵之反射基板上圖案化光阻劑時反射刻痕變得嚴重，該等形貌特徵散射穿過光阻劑膜之光，此導致線寬變化，且在極端情況下形成光阻劑完全損失之區域。在光阻劑下方且在反射基板上方所塗覆之抗反射塗層膜在光阻劑之微影性能方面提供顯著改良。通常，將底部抗反射塗層施加於基板上，且然後將光阻劑層施加於該抗反射塗層之頂部上。使抗反射塗層固化以防止抗反射塗層與光阻劑之間混合。將光阻劑按影像曝光並顯影。然後通常使用各種蝕刻氣體乾式蝕刻經曝光區域中之抗反射塗層，且由此將光阻劑圖案轉移至基板。

含有大量難熔元素(例如鈦或矽)之底層在藉由上覆光阻劑圖案化之後可用作硬遮罩。當上覆光阻劑極薄且不能提供將影像轉移至下伏半導體基板中所需之足夠高的抗乾式蝕刻性時，該等硬遮罩係有用的。在該等情形中，在由無機材料構成且稱為硬遮罩之塗層上塗覆光阻劑係有用的，該硬遮罩之抗蝕刻性對於將於其上所產生之任何圖案轉移至下伏半導體基板而言足夠高。由於有機抗蝕劑不同於下伏硬遮罩且可能找到一種將允許抗蝕劑中之影像轉移至下伏硬遮罩中之蝕刻氣體混合物，故此係可能的。然後此圖案化硬遮罩可與適當蝕刻條件及氣體混合物一起使用以將影像自硬遮罩轉移至半導體基板中，此係抗蝕劑自身利用

單一蝕刻製程不可能完成之任務。在新的微影製程中已使用多個抗反射層及底層。在光阻劑不能提供足夠之抗乾式蝕刻性之情況下，在基板蝕刻期間充當硬遮罩且具有高抗蝕刻性之用於光阻劑之底層及/或抗反射塗層係較佳的，且一種方法係將矽或鈦納入至有機光阻劑層下面之層中。此外，將另一高碳含量之抗反射或遮罩層置於矽或鈦抗反射層下面，使用此一高碳膜/硬遮罩膜/光阻劑之三層來改良成像製程之微影性能。可藉由化學氣相沈積、濺射來施加習用硬遮罩。然而，旋轉塗覆相對於上述習用方法之相對簡便性使得極為期望開發一種新的旋塗具有高濃度鈦呈膜形式之硬遮罩的技術。

本發明係關於新穎鈦組合物及製程。基於有機鈦酸酯之新穎底層在膜中具有足夠的鈦，此取決於組合物中所存在鈦化合物之量及所用固化程序。底層塗層在寬範圍之鈦濃度以及光學指數內對於澆鑄溶劑及水性鹼性顯影劑二者均具有良好抗性。底層塗層之塗覆及交聯品質至少與習用非金屬有機底部抗反射塗層相當。新穎底層組合物在長期儲存時亦具有良好穩定性。

本發明係關於可用於產生含鈦底層之旋塗塗層材料。組合物具有良好長期存架壽命穩定性。新穎組合物之膜具有優良抗乾式蝕刻性且可在許多製程(例如三層成像製程)中用作硬遮罩來代替矽底層。底層塗層能夠吸收深紫外輻射且可用作旋塗無機或混雜抗反射塗層，以當曝光於深紫外輻射時控制基板反射率。新穎組合物亦可在極紫外(EUV)

微影中用作底層以顯著改良光敏性，此有助於改良整體 EUV 光阻劑性能。此外，新穎組合物能夠形成可旋轉塗覆並交聯之鈦塗層，該等塗層可用於許多其他應用中。

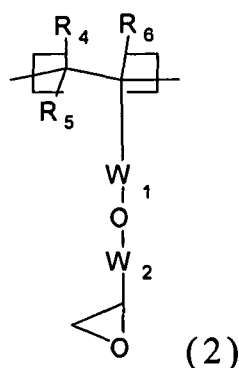
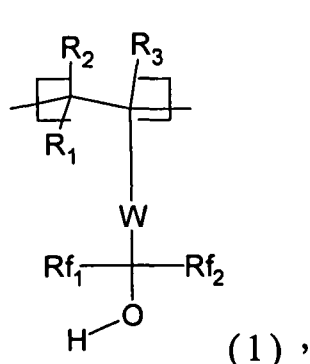
【發明內容】

本發明係關於一種底層組合物，其包含聚合物、有機鈦酸酯化合物及視情況熱酸產生劑，其中該聚合物包含至少一個氟醇基團及至少一個環氧基團。本發明亦係關於一種使用此底層材料作為用於圖案轉移之抗反射塗層組合物及/或硬遮罩之方法。

【實施方式】

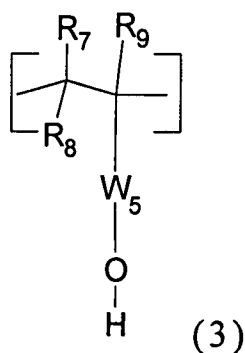
本發明係關於新穎底層組合物，其包含有機聚合物及有機鈦酸酯化合物，其中該有機聚合物包含至少一個氟醇基團及至少一個環氧基團。聚合物可包含至少一個具有氟醇基團之單元及至少一個具有環氧基團之單元。組合物可進一步包含熱酸產生劑。聚合物係可自交聯的且不含交聯劑。本發明進一步係關於形成影像之方法，其中新穎組合物在光阻劑膜之下形成經塗覆層。

新穎組合物之有機聚合物可包含結構(1)之具有氟醇基團之單元及結構(2)之具有環氧基團之單元，



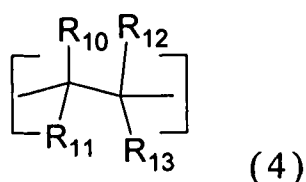
其中， R_1 至 R_6 獨立地選自氫及 C_1 - C_4 烷基， W 係二價連接基團(例如伸芳基、羰基氧基($-C(=O)-O-$)及羰基氧基伸烷基($-C(=O)-O-W_3-$)，其中 W_3 係選自 C_1 至 C_{20} 伸烷基部分、完全氟化(C_1 - C_{20})伸烷基及部分氟化(C_1 - C_{20})伸烷基)， R_{f1} 與 R_{f2} 獨立地選自完全或部分氟化(C_1 - C_6)烷基； W_1 係選自伸芳基連接基團、羰基($-(C=O)-$)連接基團及羰基氧基伸烷基連接基團($-C(=O)-O-W_4-$)，其中 W_4 係選自由 C_1 至 C_6 伸烷基部分、氟化(C_1 - C_6)伸烷基及部分氟化(C_1 - C_6)伸烷基組成之群；且 W_2 係(C_1 - C_6)伸烷基部分。聚合物可僅含有具有結構1及結構2之單體單元，或可視情況含有其他單體單元。 W_3 及 W_4 之特定實例獨立地係亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸異丙基、及1-己基伸乙基、五氟伸丙基、2,2,2-三氟伸乙基及七氟伸丁基。 R_{f1} 及 R_{f2} 之特定實例係三氟甲基、五氟丙基及2,2,2-三氟乙基、七氟丁基。 W_2 之特定實例係亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸異丙基。單元(1)之特定實例係在圖1中給出。

有機聚合物可含有結構(1)及(2)之單元，且可另外含有可選的重複單元(3)，其中 R_7 至 R_9 獨立地選自氫及 C_1 - C_4 烷基



其中 W_5 係選自直接價鍵、伸芳基、酯 ($C(=O)-O-R_{14}$) 基團、 C_1-C_{20} 伸烷基及其混合物，其中 R_{14} 係選自 C_1-C_{20} 伸烷基、 C_1-C_{20} 伸烷基伸芳基、伸芳基及經取代伸芳基。用於獲得單元(3)之單體的特定實例係甲基丙烯酸2-羥基乙基酯、甲基丙烯酸2-羥基丙基酯、甲基丙烯酸2-羥基丁基酯及羥基苯乙烯。

底層有機聚合物可含有結構1及2之單元，視情況含有結構(3)之單元，且可另外含有可選的重複單元(4)，其中 R_{10} 至 R_{12} 獨立地選自氫、腈(CN)及 C_1-C_4 烷基， R_{13} 係芳基或酯 ($-C(=O)-O-R_{15}$) 基團，其中 R_{15} 係選自由 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 伸烷基芳基、芳基、經取代芳基、氟化烷基、部分氟化烷基或其混合物組成之群。其他單體單元亦可存在於有機聚合物中。用於獲得單元(4)之單體的特定實例係苯乙烯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸丁基酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸苄基酯及丙烯酸丁基酯。



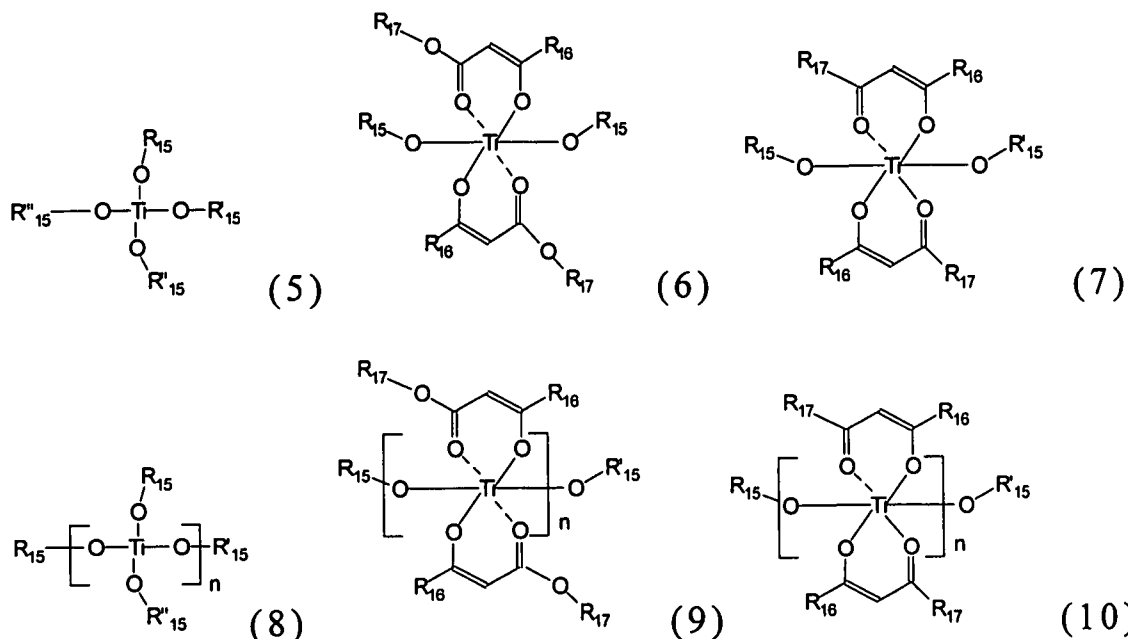
在該新穎底層組合物中，聚合物包含介於10莫耳%與90莫耳%之間之範圍內之氟醇基團及介於10莫耳%與90莫耳%之間之範圍內之環氧基團。

在其中聚合物中僅存在結構1及2之單元的實施例中，單元(1)可在約10-80莫耳%或20-60莫耳%之範圍內；而重複單元(2)可在約20-90莫耳%或約30-70莫耳%之範圍內。在

其中聚合物中存在具有結構1、2及3或4之至少三種類型之重複單元之實施例中，單元1可在約10-70莫耳%或約20-50莫耳%之範圍內，重複單元2可在約10-70莫耳%或約20-50%之範圍內，且重複單元3或4可在約1-50莫耳%或約5-40莫耳%之範圍內。在其中聚合物中存在具有結構1、2、3及4之至少四種類型之重複單元之實施例中，單元1係在10-70莫耳%或20-50%之範圍內，重複單元2可在10-70莫耳%或約20-50莫耳%之範圍內，重複單元3可在約1-40莫耳%或約5-30莫耳%之範圍內，且重複單元4可在約1-30莫耳%或約5-25莫耳%之範圍內。

可用於本發明之有機聚合物的特定非限制性實例展示於圖2中，其中x、y、z及m係重複單元之莫耳%。

新穎發明之有機鈦酸酯係包含共價鍵結鈦之有機化合物。鈦酸酯可選自由以下組成之群：正-烷氧基鈦酸酯(5)、第二烷氧基鈦酸酯(5)、第三烷氧基鈦酸酯(5)、鈦酸酯(5)、二烷氧基雙(β -二酮酸酯)鈦酸酯(6)、二烷氧基雙(β -二酮)鈦酸酯(7)、聚合烷氧基或酯鈦酸酯(8)、基於 β -二酮酸酯之聚合鈦酸酯(9)及基於 β 二酮之聚合鈦酸酯(10)，其中 $n=2-10$ ，且 R_{15} 、 R'_{15} 、 R''_{15} 及 R'''_{15} 獨立地選自 C_1-C_{20} 烷基及 C_1-C_{20} 烷基羰基，且 R_{16} 及 R_{17} 獨立地選自 C_1-C_{20} 烷基及芳基。



R_{15} 、 R'_{15} 、 R''_{15} 及 R'''_{15} 之特定實例係乙基、異丙基、正丁基、甲基羰基、丁基羰基、十二烷基羰基等。 R_{16} 及 R_{17} 之特定實例係甲基、乙基、丁基、苯基、苄基、三氟甲基等。 n 之特定實例係6、7或8。鈦酸酯衍生物之特定非限制性實例展示於圖3中，其中 $n=2-10$ 。

烷基意指具有合意碳原子數及化合價之直鏈或具支鏈烷基。烷基通常係脂肪族且可為環狀或無環(即，非環狀)。適宜無環基團可係甲基、乙基、正丙基或異丙基、正丁基、異丁基或第三丁基、直鏈或具支鏈戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基及十六烷基。除非另有說明，否則烷基係指1-10個碳原子之部分。該等環狀烷基可為單環或多環。單環烷基之適宜實例包括經取代環戊基、環己基及環庚基。取代基可為本文所闡述之無環烷基中之任一者。適宜二環烷基包括經取代二環[2.2.1]庚烷、二環[2.2.2]辛烷、二環[3.2.1]辛烷、二環[3.2.2]壬烷、及二環[3.3.2]癸烷及諸如此類。三環烷基之實例包括

三環[5.4.0.0.^{2,9}]十一烷、三環[4.2.1.2.^{7,9}]十一烷、三環[5.3.2.0.^{4,9}]十二烷及三環[5.2.1.0.^{2,6}]癸烷。如本文中所提及，環狀烷基可具有任何無環烷基作為取代基。類似地，全氟烷基意指上文所述其中氫原子已由氟代替之烷基。類似地，部分氟化烷基係如上文所述其中一部分氫原子已由氟代替者。

伸烷基係衍生自任何上文所提及烷基之二價烷基。當提及伸烷基時，該等包括在伸烷基主碳鏈中經(C₁-C₁₈)烷基取代之伸烷基鏈。伸烷基亦可在伸烷基部分中包括一或多個炔烴基團，其中炔烴係指三鍵。實質上，伸烷基係作為主鏈之二價烴基團。因此，二價無環基團可係亞甲基、1,1-伸乙基或1,2-伸乙基、1,1-伸丙基、1,2-伸丙基或1,3-伸丙基、2,5-二甲基-己烯、2,5-二甲基-己-3-炔等。類似地，二價環狀烷基可為1,2-伸環戊基或1,3-伸環戊基、1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、或1,4-伸環己基及諸如此類。二價三環烷基可為上述所提及三環烷基中之任一者。三環烷基之實例係4,8-雙(亞甲基)-三環[5.2.1.0.^{2,6}]癸烷。當提及全氟伸烷基時，該等包括上文作為伸烷基所闡述但其中氫原子已由氟代替之材料。類似地，當闡述部分氟化伸烷基時，此係其中一部分氫原子已由氟代替之伸烷基。

烷氧基意指具有1至10個碳原子之直鏈或具支鏈烷氧基，且包括(例如)甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、4-甲基己氧基、

2-丙基庚氧基及2-乙基辛氧基。

芳基含有6至24個碳原子，其包括苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基、聯苯基、雙苯基、叁苯基及諸如此類。該等芳基可進一步經任何適宜取代基取代，例如上文提及之烷基、烷氧基、醯基或芳基。類似地，若合意，適宜多價芳基可用於本發明中。二價芳基(即，伸芳基)之代表性實例包括伸苯基、伸二甲苯基、伸萘基、伸聯苯基及諸如此類。

術語(甲基)丙烯酸酯係指甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯，且類似地，(甲基)丙烯酸係指甲基丙烯酸或丙烯酸。

本發明之聚合物可使用任何已知之聚合方法(例如使用觸媒之自由基聚合)來合成。聚合物可使用溶液聚合、乳液聚合、本體聚合、懸浮聚合或諸如此類來合成。本發明之聚合物經聚合獲得重量平均分子量為約1,000至約80,000、較佳約2,000至約40,000之聚合物。自由基聚合物之多分散性(M_w/M_n)(其中 M_w 係重量平均分子量且 M_n 係數量平均分子量)可在自1.0至10.0之範圍內，其中聚合物之分子量可藉由凝膠滲透層析測定。本發明新穎組合物之聚合物可包含在約10-90莫耳%範圍內之結構(1)、在約10-90莫耳%範圍內之結構(2)，及在約1-50莫耳%範圍內之結構(3)。其他單元(當存在時)可在約1-40莫耳%或約1-25莫耳%之範圍內。

基於總固體，有機聚合物及鈦酸酯化合物之濃度可端視最終底層膜中所需要之鈦含量而變。組合物中之鈦濃度及

固化製程可決定固化膜之最終鈦含量。有機聚合物於新穎組合物中之濃度基於總固體可在約0.1重量%至約90重量%內變化；鈦酸酯化合物之濃度基於總固體可在約10重量%至約99.9重量%內變化。作為非聚合鈦酸酯之實例，濃度可在自總固體之約10重量%至約50重量%之範圍內。對於聚合/寡聚鈦酸酯而言，濃度可在自總固體之約10重量%至約99.9重量%或50-97%之範圍內。亦可使用非聚合及聚合鈦酸酯之混合物。

在205°C下固化之後，固化膜之鈦含量可在約3-60重量%或約5-60重量%或約10-50重量%之範圍內，如藉由元素分析所量測。固化條件決定膜之鈦含量，固化溫度越高及/或固化時間越長，鈦含量越高。

在本發明之底層亦可用作抗反射層(換言之，存在足夠發色基團)之實施例中，在193 nm曝光波長下，底層之折射率 n (refractive index)對於該折射率可在約1.5至約1.9之範圍內，且 k (吸收)可在約0.1至約0.6之範圍內。該新穎膜可在此波長下用作抗反射塗層及作為硬遮罩。 n 及 k 值可使用橢偏計(例如J. A. Woollam WVASE VU-32™橢偏計)計算。 k 及 n 之最佳範圍之精確值取決於所用曝光波長及應用之類型。通常對於193 nm而言， k 之較佳範圍為約0.1至約0.6，且對於248 nm而言， k 之較佳範圍為約0.15至約0.8。

本發明之底層塗層組合物在溶液中可含有1重量%至約50重量%之總固體，或在溶液中2重量%至30重量%之總固體。將底層塗層組合物之固體組份與溶解抗反射塗層之固

體組份之溶劑或溶劑混合物混合。適用於底層塗層組合物之溶劑可包括(例如)低碳數醇(C_1 - C_6)，例如異丙醇、正丁醇、第三丁醇、1-戊醇及4-甲基-2-戊醇；二醇，例如乙二醇及丙二醇；二醇醚衍生物，例如乙基溶纖劑、甲基溶纖劑、丙二醇單甲基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二丙二醇二甲基醚、丙二醇正丙基醚或二乙二醇二甲基醚；二醇醚酯衍生物，例如乙基溶纖劑乙酸酯、甲基溶纖劑乙酸酯或丙二醇單甲基醚乙酸酯；羧酸酯，例如乙酸乙基酯、乙酸正丁基酯及乙酸戊基酯；二元酸之羧酸酯，例如草酸二乙酯及丙二酸二乙酯；二醇之二羧酸酯，例如乙二醇二乙酸酯及丙二醇二乙酸酯；及羧基羧酸酯，例如乳酸甲基酯、乳酸乙基酯、乙醇酸乙基酯及3-羧基丙酸乙基酯；酮酯，例如丙酮酸甲基酯或丙酮酸乙基酯；烷氧基醇，例如2-甲氧基乙醇、乙氧基乙醇；烷氧基羧酸酯，例如3-甲氧基丙酸甲基酯、3-乙氧基丙酸乙基酯、2-羧基-2-甲基丙酸乙基酯或甲基乙氧基丙酸酯；酮衍生物，例如甲基乙基酮、乙醯基丙酮、環戊酮、環己酮或2-庚酮；酮醚衍生物，例如二丙酮醇甲基醚；酮醇衍生物，例如丙酮醇或二丙酮醇；內酯，例如丁內酯及 γ -戊內酯；醯胺衍生物，例如二甲基乙醯胺或二甲基甲醯胺、苯甲醚，及其混合物。

抗反射塗層組合物包含聚合物及鈦酸酯化合物，且可添加其他組份以增強塗層性能，例如低碳數醇(C_1 - C_6 醇)、烷氧基醇、內酯、 C_1 - C_{20} 烷基羧酸、表面流平劑(<總固體之5

重量%)、二烷氧基雙(β 二酮酸酯)(總固體之1-20重量%或5-10重量%)、二烷氧基雙(β 二酮)(總固體之1-20重量%或5-10重量%)、熱酸產生劑、光酸產生劑等。二烷氧基雙(β 二酮酸酯)及二烷氧基雙(β 二酮)之實例可為乙醯丙酮、苯甲醯丙酮、4,4,4-三氟-1-苯基-1,3-丁烷二酮及乙醯乙酸乙酯。表面流平劑或表面活性劑可為聚乙二醇十二烷基醚、聚氧基伸乙基油烯基醚、聚乙二醇十八烷基醚、聚乙二醇第三-辛基苯基醚、氟基表面活性劑及矽基表面活性劑。可使用具有以下商標名之表面活性劑：Brij30、Brij52、Triton X-100、FC430等。

包含聚合物之新穎組合物亦可包含酸產生劑及視情況交聯劑。酸產生劑可係在加熱時能夠產生強酸之熱酸產生劑。本發明中使用之熱酸產生劑(TAG)可係任一種或多種在加熱時產生能與聚合物反應並擴大本發明中存在之聚合物之交聯之酸者，尤其較佳者係諸如磺酸等強酸。較佳地，熱酸產生劑係在高於90°C下且更佳地在高於120°C下、且甚至更佳地在高於150°C下活化。熱酸產生劑之實例係無金屬之銻鎔鹽及銻鎔鹽，例如非親核性強酸之三芳基銻鎔鹽、二烷基芳基銻鎔鹽及二芳基烷基銻鎔鹽、非親核性強酸之烷基芳基銻鎔鹽、二芳基銻鎔鹽；及非親核性強酸之銨鹽、烷基銨鹽、二烷基銨鹽、三烷基銨鹽、四烷基銨鹽。而且，共價熱酸產生劑亦設想為有用添加劑，例如烷基磺酸或芳基磺酸之2-硝基苄基酯及熱分解以給出游離磺酸之磺酸之其他酯。實例係二芳基銻鎔全氟烷基磺酸

鹽、二芳基碘鎗叁(氟烷基磺醯基)甲基化物、二芳基碘鎗雙(氟烷基磺醯基)甲基化物、二芳基碘鎗雙(氟烷基磺醯基)醯亞胺、二芳基碘鎗鹽或四級銨全氟烷基磺酸鹽。不穩定酯之實例係：甲苯磺酸2-硝基苄基酯、甲苯磺酸2,4-二硝基苄基酯、甲苯磺酸2,6-二硝基苄基酯、甲苯磺酸4-硝基苄基酯；苯磺酸酯，例如4-氯苯磺酸2-三氟甲基-6-硝基苄基酯、4-硝基苯磺酸2-三氟甲基-6-硝基苄基酯；酚磺酸酯，例如4-甲氧基苯磺酸苄基酯；四級銨叁(氟烷基磺醯基)甲基化物及四級烷基銨雙(氟烷基磺醯基)醯亞胺；有機酸之烷基銨鹽，例如10-樟腦磺酸之三乙基銨鹽。各種芳香族(萸、萘或苯衍生物)磺酸胺鹽可用作TAG，其包括彼等美國專利第3,474,054號、第4,200,729號、第4,251,665號及第5,187,019號中所揭示者。較佳地，TAG在介於170°C與220°C之間之溫度下將具有極低揮發性。TAG之實例係彼等由King Industries以Nacure及CDX商品名出售者。該等TAG係Nacure 5225及CDX-2168E，其係由King Industries (Norwalk, Conn. 06852, USA)存於丙二醇甲基醚中以25-30%活性供應之十二烷基苯磺酸胺鹽。

使用熟習此項技術者熟知之技術將底層塗層組合物塗覆於基板上，例如浸塗、旋轉塗覆或噴塗。底層塗層之膜厚度係在約5 nm至約400 nm、較佳約10 nm至約120 nm之範圍內。該塗層進一步於熱板上或對流烘箱中加熱足夠長之時間，以去除任何殘餘溶劑並引發固化，且因此使該抗反射塗層變得不溶，以防止抗反射塗層與欲在其上塗覆之層

之間之混合。溫度之較佳範圍係自約90℃至約300℃或約160℃至約250℃。本發明之底層塗層可塗覆於其他一或多個抗反射塗層上，例如高碳(大於80%或85%或90%)含量抗反射塗層。

可於其上形成底層塗層之基板可係半導體工業中通常使用之彼等中的任一者。適宜基板包括(但不限於)低介電常數材料、矽、塗覆有金屬表面之矽基板、銅塗覆之矽晶圓、銅、鋁、聚合物樹脂、二氧化矽、金屬、經摻雜二氧化矽、氮化矽、鈹、多晶矽、陶瓷、鋁/銅混合物；砷化鎵及其他該等III/V族化合物。基板亦可為其他抗反射塗層或底層，例如塗覆於以上所提及基板上之高碳底層。基板可包含任一數量之自上述材料製得的層。

將光阻劑膜塗覆於底層塗層之頂部並烘烤以實質上去除光阻劑溶劑。在塗覆步驟之後可使用業內習知方法施加邊緣珠粒去除劑，以清潔基板之邊緣。

光阻劑可係半導體工業中所用類型中的任一者，前提係光阻劑中之光活性化合物及抗反射塗層實質上吸收用於成像製程之曝光波長。較佳者係可用於浸漬微影之光阻劑。通常，可使用適用於利用浸漬微影成像之光阻劑，其中該等光阻劑具有高於1.85之折射率且亦具有水接觸角在75°至95°範圍內之疏水性。

迄今為止，有數種主要的深紫外(uv)曝光技術已在小型化方面提供顯著進展，以及248 nm、193 nm、157 nm及13.5 nm之該等輻射。通常使用化學增幅光阻劑。248 nm

之光阻劑通常係基於經取代之聚羥基苯乙烯及其共聚物/鎢鹽，例如彼等闡述於US 4,491,628及US 5,350,660中者。另一方面，用於在193 nm及157 nm下曝光之光阻劑需要非芳香族聚合物，此乃因芳香族化合物在此波長下不透明。US 5,843,624及US 6,866,984揭示用於193 nm曝光之光阻劑。通常，含有脂環族烴之聚合物用於在200 nm以下曝光之光阻劑。將脂環族烴納入聚合物中係出於許多原因，主要原因係其具有相對高之碳與氫比率，此改良抗蝕刻性，其亦於低波長下提供透明性且其具有相對高之玻璃轉化溫度。US 5,843,624揭示用於光阻劑之聚合物，其係藉由馬來酸酐與不飽和環狀單體之自由基聚合獲得。可使用任一已知類型的193 nm光阻劑，例如彼等闡述於US 6,447,980及US 6,723,488中者且其以引用方式併入本文中。已知在157 nm下敏感且基於具有側氟醇基之氟化聚合物之兩種基本類型之光阻劑在彼波長下實質上透明。一種類型之157 nm氟醇光阻劑係衍生自含諸如氟化降冰片烯等基團之聚合物，且使用金屬催化或自由基聚合均聚或與其他透明單體(例如四氟乙烯)共聚(US 6,790,587及US 6,849,377)。通常，該等材料給出較高吸光度，但由於其高脂環族含量而具有良好抗電漿蝕刻性。最近，闡述一種類型之157 nm氟醇聚合物，其中聚合物主鏈係衍生自不對稱二烯(例如1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羥基-1,6-庚二烯)之環聚合(US 6,818,258)或氟二烯與烯烴之共聚(US 6,916,590)。該等材料在157 nm下給出可接受之吸光度，但由於其脂環族

含量與氟-降冰片烯聚合物相比低，故其具有較低電漿抗蝕刻性。該兩類聚合物通常可摻和在一起以在第一聚合物類型之高抗蝕刻性與第二聚合物類型之在157 nm下高透明性間之平衡。吸收13.5 nm之極紫外輻射(EUV)之光阻劑亦有用並且在業內為人習知。因此，在約12 nm至約250 nm範圍內吸收之光阻劑係有用的。新穎塗層亦可用於利用奈米印刷及電子束抗蝕劑之製程中。

在塗覆製程之後，使光阻劑按影像曝光。曝光可使用常用曝光設備實施。然後使經曝光光阻劑於水性顯影劑中顯影，以去除經處理光阻劑。顯影劑較佳為包含(例如)四甲基氫氧化銨(TMAH)、通常2.38重量% TMAH之鹼性水溶液。顯影劑可進一步包含表面活性劑。可在顯影之前及曝光之後將可選加熱步驟併入該製程中。

塗覆方法及成像光阻劑已為熟習此項技術者熟知並且針對所用特定光阻劑最佳化。然後可將經光阻劑圖案化基板於適宜蝕刻室中利用蝕刻氣體或氣體混合物乾式蝕刻，以去除底層及可選的其他抗反射塗層之經曝光部分。用於蝕刻底層塗層之各種蝕刻氣體已為此項技術習知，例如彼等包含 O_2 、 CF_4 、 CHF_3 、 Cl_2 、 HBr 、 SO_2 、 CO 等者。在一個實施例中，物件包含具有高碳抗反射膜之半導體基板，在其上塗覆有新穎鈦底層。光阻劑層塗覆於該鈦底層上。使光阻劑如以上所揭示成像並將鈦底層使用包含氟碳化合物之氣體進行乾式蝕刻。鈦底層蝕刻之後，可使用氧或氧混合物乾式蝕刻高碳膜。

出於各種目的，上文提及之文獻中之每一者以整體引用的方式併入本文中。以下特定實例將提供製備及使用本發明組合物之方法的詳細闡述。然而，該等實例並非意欲以任何方式限制或約束本發明之範圍，且不應將其解釋為提供實踐本發明必須且僅能使用之條件、參數或數值。

實例

以下實例中抗反射塗層之折射率(n)及吸收(k)值係於J. A. Woollam VASE32橢偏計上量測。

聚合物之分子量係於凝膠滲透層析儀上量測。

合成實例1

將12.9 g六氟異丙醇甲基丙烯酸異丙基酯(MA-BTHB-OH)、7.7 g甲基丙烯酸苄基酯、6.8 g甲基丙烯酸2-羥基乙基酯及8.5 g甲基丙烯酸縮水甘油基酯與160 g丙二醇單甲基醚(PGME)溶劑混合。在1.5 g偶氮雙異丁腈(AIBN)之存在下在75°C下在氮氛圍下將聚合反應實施6小時。冷卻至室溫後，將反應混合物於去離子(DI)水中沈澱。將白色聚合物固體洗滌並於45°C下真空乾燥，其中產量為35.5 g(99%)。藉由GPC所量測之重量平均分子量(M_w)為18,000。

合成實例2

將9.7 g MA-BTHB-OH、5.8 g甲基丙烯酸苄基酯、5.1 g甲基丙烯酸2-羥基乙基酯及6.4 g甲基丙烯酸縮水甘油基酯與120 g四氫呋喃(THF)溶劑混合。在1.0 g AIBN之存在下在75°C下在氮氛圍下將聚合反應實施20小時。冷卻至室溫

後，將反應混合物於DI水中沈澱。將白色聚合物固體洗滌並於45℃下真空乾燥，其中產量為26.5 g(99%)。藉由GPC所量測之聚合物的 M_w 為19,000。

合成實例3

將15.0 g MA-BTHB-OH、6.0 g 苯乙烯、10.0 g 甲基丙烯酸2-羥基丙基酯及19.0 g 甲基丙烯酸縮水甘油基酯於200 g 丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)溶劑中混合。在0.97 g AIBN之存在下在75℃下在氮氛圍下將聚合反應實施24小時。冷卻至室溫後，將反應混合物於DI水中沈澱。將白色聚合物固體洗滌並於45℃下真空乾燥，其中產量為50.0 g (>99%)。藉由GPC所量測之聚合物的 M_w 為18,500。

合成實例4

將9.7 g MA-BTHB-OH、5.8 g 甲基丙烯酸苄基酯及11.9 g 甲基丙烯酸縮水甘油基酯於120 g THF溶劑中混合。在1.0 g AIBN之存在下在75℃下在氮氛圍下將聚合反應實施20小時。冷卻至室溫後，將反應混合物於DI水中沈澱。將白色聚合物固體洗滌並於45℃下真空乾燥，其中產量為27.0 g (99%)。

合成實例5

將9.7 g MA-BTHB-OH、5.3 g 甲基丙烯酸苄基酯、6.5 g 甲基丙烯酸2-羥基乙基酯及6.4 g 甲基丙烯酸縮水甘油基酯於120 g THF溶劑中混合。在1.0 g AIBN之存在下在75℃下在氮氛圍下將聚合反應實施20小時。冷卻至室溫後，將反應混合物於DI水中沈澱。將白色聚合物固體洗滌並於45℃

下真空乾燥，其中產量為27 g(99%)。

合成實例6

將9.7 g MA-BTHB-OH、5.9 g 甲基丙烯酸2-乙基己基酯、3.5 g 甲基丙烯酸2-羥基乙基酯及8.5 g 甲基丙烯酸縮水甘油基酯於120 g THF溶劑中混合。在1.0 g AIBN之存在下在75℃下在氮氛圍下將聚合反應實施20小時。冷卻至室溫後，將反應混合物於DI水中沈澱。將白色聚合物固體洗滌並於45℃下真空乾燥，其中產量為27.2 g(99%)。藉由GPC所量測之聚合物的Mw為19,100。

合成實例7

將13.2 g MA-BTHB-OH、5.9 g 甲基丙烯酸2-乙基己基酯、2.9 g 甲基丙烯酸2-羥基乙基酯及7.4 g 甲基丙烯酸縮水甘油基酯於120 g THF溶劑中混合。在1.0 g AIBN之存在下在75℃下在氮氛圍下將聚合反應實施20小時。冷卻至室溫後，將反應混合物於DI水中沈澱。將白色聚合物固體洗滌並於45℃下真空乾燥，其中產量為29 g(99%)。藉由GPC所量測之聚合物的Mw為19,300。

合成實例8

將18.5 g MA-BTHB-OH及12.3 g 甲基丙烯酸縮水甘油基酯於120 g THF溶劑中混合。在1.0 g AIBN之存在下在75℃下在氮氛圍下將聚合反應實施20小時。冷卻至室溫後，將反應混合物於DI水中沈澱。將白色聚合物固體洗滌並於45℃下真空乾燥，其中產量為30.2 g(99%)。

合成實例9

將 18.5 g MA-BTHB-OH、3.5 g 甲基丙烯酸 2-羥基乙基酯及 8.5 g 甲基丙烯酸縮水甘油基酯於 120 g THF 溶劑中混合。在 1.0 g AIBN 之存在下在 75°C 下在氮氣圍下將聚合反應實施 20 小時。冷卻至室溫後，將反應混合物於 DI 水中沈澱。將白色聚合物固體洗滌並於 45°C 下真空乾燥，其中產量為 29.8 g(99%)。

比較合成實例 1

將 10 g 丁烷四羧酸二酸酐、7 g 苯乙烯二醇、0.5 g 苄基三丁基氯化銨及 35 g 丙二醇單甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 裝填至具有冷凝器、熱控制器及機械攪拌器之燒瓶中。在氮氣圍及攪拌下，將混合物加熱至 110°C。約 1-2 小時之後獲得澄清溶液。將溫度於 110°C 下保持 3 小時。冷卻後，將 60 g PGMEA 與 36 g 環氧丙烷與以上溶液混合。將反應於 50°C 下保持 48 小時。將反應溶液冷卻至室溫並緩慢傾倒於高速攪和機中之大量水中。收集聚合物並用水充分洗滌。最後，將聚合物於真空烘箱中乾燥。獲得 16 g 聚合物，其中藉由 GPC 所量測之 M_w 為 20,000。

調配物實例

將來自 Aldrich 公司 (Milwaukee, WI) 之丁醇鈦 (IV) 聚合物 (TiBTP) 液體傾倒於瓶中並立即添加適當溶劑以製得 10-20% 儲備溶液。將溶液於滾筒上於室溫下充分混合 5-7 天。為使混合時間自數天減少至 24 小時，可在 40-50°C 之高溫下製備以上溶液。在適當溶劑中製得來自合成實例 1-8 及比較合成實例之聚合物的 10% 溶液。藉由將 TiBTP 儲備溶

液及聚合物儲備溶液中之一者以合適比率混合以獲得溶液中之期望TiBTP含量(通常在自30%至100%之範圍內)來製備調配物。將溶液充分混合1-2天。可將以上溶液稀釋以獲得所需膜厚度。為穩定及/或改良調配物穩定劑及塗層品質，稀釋期間可添加添加劑，例如表面活性劑、共溶劑(例如內酯、羧酸及醇)及螯合劑(例如乙醯丙酮)。舉例而言，為添加0.2%表面活性劑並製得最終8%固體含量之試樣，製備1%存於ArF稀釋劑中之表面活性劑儲備溶液(PGMEA/PGME 70:30)。然後將8 g 10% TiBTP儲備溶液與2 g 1%表面活性劑儲備溶液混合。(或者，亦可在TiBTP儲備溶液製備期間添加添加劑。舉例而言，可製得存於含有2% GVL之PGMEA/PGME 70:30中之10% TiBTP溶液作為底層調配物之儲備溶液。)最後，藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾並儲存備用。或者，可如調配物及塗層實例19中所述在高溫下製備調配物。

調配物及塗層實例1

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加40 g溶劑PGMEA/PGME 70:30及1 g γ 戊內酯(GVL)以製得20%儲備溶液。在滾筒上混合過夜後，將瓶於烘箱中於40°C下儲存24小時。將儲備溶液於滾筒上於室溫下連續混合2天。將4 g以上溶液、6 g PGMEA/PGME 70:30及0.1 g GVL添加於瓶中並混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1

分鐘。在光譜橢偏儀上分析底層塗層。在193 nm下之最佳化折射率「n」為1.53且吸收參數「k」為0.54。

調配物及塗層實例2

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30及1 g乙醯丙酮以製得10%儲備溶液。將儲備溶液於滾筒上於室溫下混合數天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。

調配物及塗層實例3

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30並在滾筒上混合5-7天以製得10%儲備溶液。將來自合成實例2之1 g聚合物與9 g PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將9.5 g TiBTP儲備溶液與0.5 g聚合物儲備溶液混合。將2.5 g PGMEA/PGME 70:30及0.25 g GVL添加於以上混合物中。將溶液於滾筒上混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。在光譜橢偏儀上分析底層塗層。在193 nm下之最佳化折射率「n」為1.59且吸收參數「k」為0.51。

調配物及塗層實例4

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30並在滾筒上混合5-7天

以製得10%儲備溶液。將來自合成實例5之1 g聚合物與9 g PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將9 g TiBTP儲備溶液與1 g聚合物儲備溶液混合。將0.2 g GVL添加於以上混合物中。將溶液於滾筒上混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。在光譜橢偏儀上分析底層塗層。在193 nm下之最佳化折射率「n」為1.63且吸收參數「k」為0.48。

調配物及塗層實例5

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30並在滾筒上混合5-7天以製得10%儲備溶液。將來自合成實例6之1 g聚合物與9 g PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將9 g TiBTP儲備溶液與1 g聚合物儲備溶液混合。將2.5 g 2-甲氧基乙醇與0.25 g GVL添加於以上混合物中。將溶液於滾筒上混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。在光譜橢偏儀上分析底層塗層。在193 nm下之最佳化折射率「n」為1.60且吸收參數「k」為0.47。

調配物及塗層實例6

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30並在滾筒上混合5-7天

以製得10%儲備溶液。將來自合成實例2之1 g聚合物與9 g PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將7.5 g TiBTP儲備溶液與2.5 g聚合物儲備溶液混合。將6 g PGMEA/PGME 70:30及0.3 g GVL添加於以上混合物中。將溶液於滾筒上混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。在光譜橢偏儀上分析底層塗層。在193 nm下之最佳化折射率「n」為1.74且吸收參數「k」為0.37。

調配物及塗層實例7

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30並在滾筒上混合5-7天以製得10%儲備溶液。將來自合成實例2之1 g聚合物與9 g PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將5 g TiBTP儲備溶液與5 g聚合物儲備溶液混合。將8 g PGMEA/PGME 70:30添加於以上混合物中。將溶液於滾筒上混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。在光譜橢偏儀上分析底層塗層。在193 nm下之最佳化折射率「n」為1.75且吸收參數「k」為0.30。

調配物及塗層實例8

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30並在滾筒上混合5-7天

以製得10%儲備溶液。將來自合成實例5之1 g聚合物與9 g PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將5 g TiBTP儲備溶液與5 g聚合物儲備溶液混合。將8 g PGMEA/PGME 70:30添加於以上混合物中。將溶液於滾筒上混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。在光譜橢偏儀上分析底層塗層。在193 nm下之最佳化折射率「n」為1.75且吸收參數「k」為0.29。

調配物及塗層實例9

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30及1 g乙醯丙酮並在滾筒上混合5-7天以製得10%儲備溶液。將來自合成實例7之1 g聚合物與9 g PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將9.5 g TiBTP儲備溶液與0.5 g聚合物儲備溶液混合。將2.5 g PGMEA/PGME 70:30添加於以上混合物中。將溶液於滾筒上混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。

調配物及塗層實例10

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30並在滾筒上混合5-7天以製得10%儲備溶液。將來自合成實例6之1 g聚合物與9 g PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將

9.5 g TiBTP儲備溶液與0.5 g聚合物儲備溶液混合。將含有1%表面活性劑Bij30 (Aldrich)之2.5 g PGMEA/PGME 70:30添加於以上混合物中。將溶液於滾筒上混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。在光譜橢偏儀上分析底層塗層。在193 nm下之最佳化折射率「n」為1.65且吸收參數「k」為0.45。

調配物及塗層實例11

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30並在滾筒上混合5-7天以製得10%儲備溶液。將來自合成實例1之1 g聚合物與9 g PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將9 g TiBTP儲備溶液與1 g聚合物儲備溶液混合。將8 g PGMEA/PGME 70:30及0.4 g GVL添加於以上混合物中。將溶液於滾筒上混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。在光譜橢偏儀上分析底層塗層。在193 nm下之最佳化折射率「n」為1.70且吸收參數「k」為0.55。

調配物及塗層實例12

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30並在滾筒上混合5-7天以製得10%儲備溶液。將來自合成實例1之1 g聚合物與9 g

PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將8.5 g TiBTP儲備溶液與1.5 g聚合物儲備溶液混合。將6 g PGMEA/PGME 70:30及0.3 g GVL添加於以上混合物中。將溶液於滾筒上混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。在光譜橢偏儀上分析底層塗層。在193 nm下之最佳化折射率「n」為1.76且吸收參數「k」為0.52。

調配物及塗層實例13

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30並在滾筒上混合5-7天以製得10%儲備溶液。將來自合成實例1之1 g聚合物與9 g PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將5 g TiBTP儲備溶液與5 g聚合物儲備溶液混合。將10 g PGMEA/PGME 70:30添加於以上混合物中。將溶液於滾筒上混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。在光譜橢偏儀上分析底層塗層。在193 nm下之最佳化折射率「n」為1.81且吸收參數「k」為0.37。

調配物及塗層實例14

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30並在滾筒上混合5-7天以製得10%儲備溶液。將來自合成實例1之1 g聚合物與9 g

PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將3 g TiBTP儲備溶液與7 g聚合物儲備溶液混合。將12 g PGMEA/PGME 70:30添加於以上混合物中。將溶液於滾筒上混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。在光譜橢偏儀上分析底層塗層。在193 nm下之最佳化折射率「n」為1.84且吸收參數「k」為0.36。

調配物及塗層實例15

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30並在滾筒上混合5-7天以製得10%儲備溶液。將來自合成實例9之1 g聚合物與9 g PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將9.5 g TiBTP儲備溶液與0.5 g聚合物儲備溶液混合。將2.5 g PGMEA/PGME 70:30及0.25 g GVL添加於以上混合物中。將溶液於滾筒上混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。

調配物及塗層實例16

將來自合成實例6之1 g聚合物與9 g PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將自Aldrich公司獲得之0.5 g Tyzor® AA (75%)與3.75 g以上聚合物儲備溶液及5 g PGMEA/PGME 70:30混合。將溶液於滾筒上混合24小時。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。

然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200℃下加熱1分鐘。

調配物及塗層實例17

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑4-甲基-2-戊醇/1-戊醇70:30並在滾筒上混合3-5天以製得10%儲備溶液。將來自合成實例7之1 g聚合物與9 g 4-甲基-2-戊醇/1-戊醇 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將9.5 g TiBTP儲備溶液與0.5 g聚合物儲備溶液混合。將0.2 g乙醯丙酮添加於以上混合物中。將溶液於滾筒上混合3-5天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200℃下加熱1分鐘。

調配物及塗層實例18

將來自Aldrich之10 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30並在滾筒上混合5-7天以製得10%儲備溶液。將來自合成實例6之1 g聚合物與9 g PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將9.5 g TiBTP儲備溶液與0.5 g聚合物儲備溶液混合。將含有1%表面活性劑Bij30 (Aldrich)之2.5 g PGMEA/PGME 70:30添加於以上混合物中，將0.25 g GVL及0.1 g乙醯丙酮添加於以上混合物中。將溶液用1.3 g異丙醇稀釋並於滾筒上混合1-2天。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200℃下加熱1分鐘。

調配物及塗層實例19

將來自Aldrich之9.5 g聚合物TiBTP液體傾倒於瓶中。立即添加90 g溶劑PGMEA/PGME 70:30、2 g GVL及20 g含1%表面活性劑Bij30(Aldrich公司)之PGMEA/PGME 70:30並充分混合。將來自合成實例6之0.5 g聚合物與4.5 g PGMEA/PGME 70:30混合以製得10%聚合物儲備溶液。將以上溶液於圓底燒瓶中在氮氣圍下於45°C下混合24小時。冷卻後，在攪拌的同時添加0.5 g乙醯丙酮。將溶液儲存於瓶中並置於滾筒上達24小時。然後藉助孔徑為0.2 μm 之微過濾器將混合物過濾。然後將溶液於矽晶圓上旋轉塗覆40秒。然後將經塗覆晶圓於熱板上於200°C下加熱1分鐘。

實例20

評價BARC膜對溶劑及顯影劑之抗性

將PGMEA/PGME 70:30溶劑在利用氮鼓泡60秒後分配於經塗覆矽晶圓上。未觀察到明顯膜損失。利用顯影劑(AZ 300MIF, 2.38重量% TMAH, 自AZ Electronics Material USA公司, Somerville NJ購得)實施類似實驗。來自塗層實例1-11及14-19之底層膜展示對顯影劑之良好抗性。對於藉由將TiBTP溶液與比較合成實例1之聚合物以不同比率混合來調配之塗層實例12及13而言，於顯影劑中浸漬60秒之後觀察到部分膜損失。

實例21

固化膜中Ti%之測定

藉由元素分析及TGA重量損失量測來量測以上金屬底層

膜中之Ti%。來自兩種方法之結果一致。視調配物中之TiBTP含量而定，於200°C/60秒膜烘烤條件之後經量測Ti%在4%至50%範圍內。

實例 22

調配物穩定性評價

藉由每週定期地塗覆溶液使調配物實例3-10之溶液經受長期存架壽命測試。將調配物旋轉塗覆於矽晶圓上並以200°C/60秒烘烤。塗層展示良好均勻性達至少一個月。亦如實例20中一樣每週一次測試塗層對溶劑及顯影劑之抗性且未觀察到性能變化。

微影評價實例 1

使用AZ® 2110P光阻劑(AZ Electronic Materials USA公司，Somerville, NJ之產品)評價Ti金屬抗反射塗層調配物之性能。將矽晶圓用調配物及塗層實例7塗覆並於200°C下烘烤60秒以形成90 nm厚的膜。然後使用AZ® EXP AX2110P光阻劑在頂部上塗覆190 nm膜並於100°C下烘烤60秒。然後使用數值孔徑(NA)為0.85之193 nm Nikon 306D曝光工具利用具有0.85外西格瑪(outer sigma)及0.55內西格瑪之Y-偶極子照明使晶圓成像。然後將經曝光晶圓於110°C下烘烤60秒並使用AZ® 300MIF顯影劑(TMAH)顯影30秒。當使用掃描電子顯微鏡觀察時，由上而下及橫截面圖案在製程窗中未展示明顯塌陷。在線/空間90 nm 1:1下利用29 mJ/cm²之曝光速度觀察到良好圖案輪廓。

微影評價實例 2

使用 AZ® 2110P 光阻劑 (AZ Electronic Materials USA 公司, Somerville, NJ 之產品) 評價 Ti 金屬抗反射塗層調配物之性能。將矽晶圓用調配物及塗層實例 3 塗覆並於 200°C 下烘烤 60 秒以形成 38 nm 厚的膜。然後使用 AZ® EXP AX2110P 光阻劑在頂部上塗覆目標為 190 nm 之膜並於 100°C 下烘烤 60 秒。然後使用數值孔徑 (NA) 為 0.85 之 193 nm Nikon 306D 曝光工具利用具有 0.85 外西格瑪及 0.55 內西格瑪之 Y-偶極子照明使晶圓成像。然後將經曝光晶圓於 110°C 下烘烤 60 秒並使用 AZ® 300MIF 顯影劑 (TMAH) 顯影 30 秒。當在掃描電子顯微鏡下觀察時, 由上而下圖案未展示明顯塌陷。在 L/S 90 nm 1:1 下利用 24.5 mJ/cm² 之曝光速度經由截面掃描電子顯微鏡已觀察到良好圖案輪廓。

【圖式簡單說明】

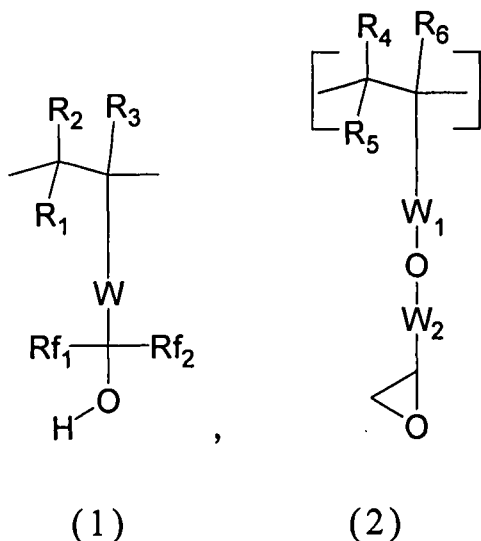
圖 1 展示結構 (1) 之單元的實例。

圖 2 展示聚合物之實例。

圖 3 展示有機鈦酸酯化合物之實例。

七、申請專利範圍：

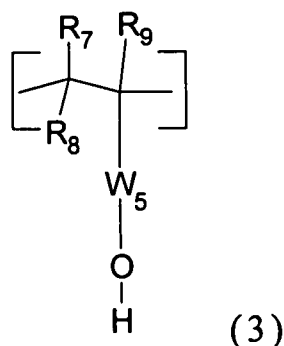
1. 一種底層組合物，其包含有機鈦酸酯化合物及聚合物，其中該聚合物包含至少一個氟醇基團及至少一個環氧基團。
2. 如請求項1之底層組合物，其中該聚合物包含至少一個具有氟醇基團之單元(1)及至少一個具有環氧基團之單元(2)，



其中， R_1 至 R_6 獨立地選自氫及 C_1 - C_4 烷基， W 係連接基團， R_{f1} 及 R_{f2} 獨立地選自氟化(C_1 - C_6)烷基及部分氟化(C_1 - C_6)烷基； W_1 係選自伸芳基、羰基($-(C=O)$)及羰基氧基伸烷基($-C(=O)-O-W_4-$)，其中 W_4 係選自由 C_1 至 C_6 伸烷基部分、氟化(C_1 - C_6)伸烷基及部分氟化(C_1 - C_6)伸烷基組成之群；且 W_2 係(C_1 - C_6)伸烷基部分。

3. 如請求項1之底層組合物，其中在該聚合物中，該氟醇基團係介於10莫耳%與80莫耳%之間之範圍內且該環氧基團係介於20莫耳%與90莫耳%之間之範圍內。
4. 如請求項1之底層組合物，其中該聚合物進一步包含結

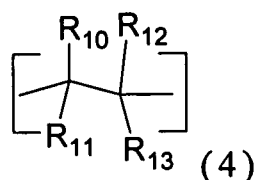
構3之單元，



其中 R_7 至 R_9 獨立地選自氫及 C_1 - C_4 烷基，

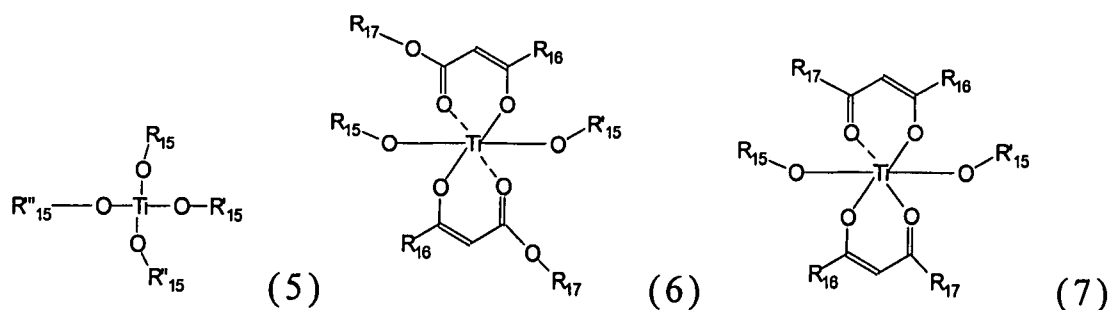
W_5 係選自直接價鍵、伸芳基、酯 ($C(=O)$ - O - R_{14}) 基團、 C_1 - C_{20} 伸烷基及其混合物，且 R_{14} 係選自 C_1 - C_{20} 伸烷基、 C_1 - C_{20} 伸烷基伸芳基、伸芳基及經取代伸芳基。

5. 如請求項4之底層組合物，其中該重複單元(3)係介於1莫耳%與40莫耳%之間之範圍內。
6. 如請求項1之底層組合物，其中該聚合物進一步包含重複單元(4)，



其中， R_{10} 至 R_{12} 獨立地選自氫、腈及 C_1 - C_4 烷基， R_{13} 係芳基或酯 ($-C(=O)$ - O - R_{15}) 基團，其中 R_{15} 係選自由 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 伸烷基芳基、芳基、經取代芳基、氟化烷基、部分氟化烷基或其混合物組成之群。

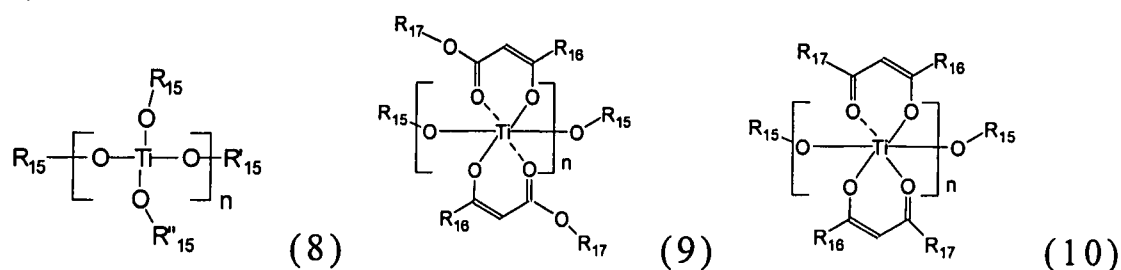
7. 如請求項6之底層組合物，其中該重複單元(4)係介於1莫耳%與30莫耳%之間之範圍內。
8. 如請求項1之底層組合物，其中該有機鈦酸酯化合物係選自由以下組成之群：



其中 R_{15} 、 R'_{15} 、 R''_{15} 及 R'''_{15} 獨立地選自 C_1 - C_{20} 烷基及 C_1 - C_{20} 烷基羰基，且 R_{16} 及 R_{17} 獨立地選自 C_1 - C_{20} 烷基及芳基。

9. 如請求項 8 之底層組合物，其中該組合物中單體鈦酸酯 (5)、(6) 及 (7) 之量係介於總固體之 10 重量% 與 50 重量% 之間之範圍內。

10. 如請求項 1 之底層組合物，其中該有機鈦酸酯係選自以下



其中 $n = 2$ 至 10 且 R_{15} 、 R'_{15} 及 R''_{15} 獨立地選自 C_1 - C_{20} 烷基及 C_1 - C_{20} 烷基羰基，且 R_{16} 及 R_{17} 獨立地選自 C_1 - C_{20} 烷基及芳基。

11. 如請求項 9 之底層組合物，其中該底層中聚合鈦酸酯化合物 (8)、(9) 及 (10) 之濃度係介於總固體之 10% 與 99.9% 之間之範圍內。

12. 如請求項 1 之底層組合物，其在 193 nm 下具有介於 1.5 與 1.9 之間之折射率 (n) 及介於 0.1 與 0.6 之間之吸收 (k)。

13. 一種用於製造微電子裝置之方法，其包含：

- a) 提供具有自如請求項1之底層組合物製得之鈦底層膜之基板；
 - b) 藉由加熱固化該底層膜；
 - b) 在該底層塗層之上塗覆光阻劑層；
 - c) 按影像曝光該光阻劑層；
 - d) 利用鹼性顯影水溶液使該光阻劑層顯影。
14. 如請求項13之方法，其中該經固化鈦底層膜包含在3%至60%範圍內之鈦含量。
15. 如請求項13之方法，其中在250 nm至12 nm之範圍內按影像曝光。
16. 如請求項13之方法，其中該顯影溶液係含有氫氧化物鹼之水溶液。
17. 如請求項13之方法，其中該基板視情況具有一或多個塗覆於該基板上之抗反射塗層。
18. 如請求項13之方法，其中該基板具有至少一個塗覆於該基板上之高碳抗反射塗層膜。
19. 如請求項13之方法，其進一步包含在步驟d)之後乾式蝕刻該鈦底層膜。
20. 如請求項18之方法，其進一步包含在步驟d)之後單獨地乾式蝕刻該鈦底層膜及該高碳抗反射塗層膜。

八、圖式：

結構 1 之實例

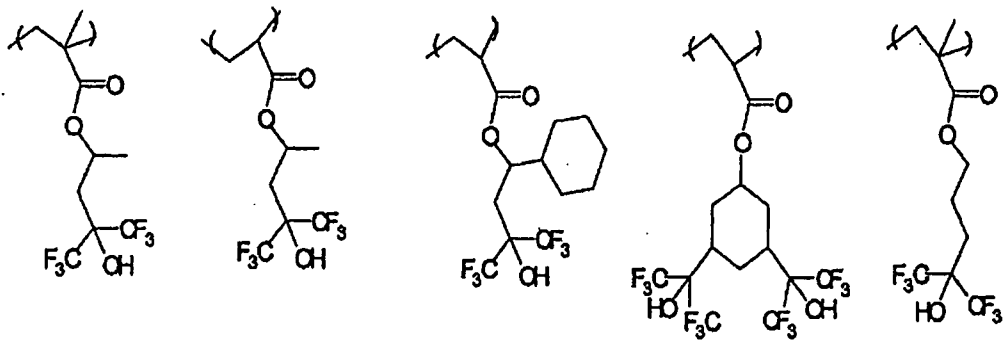


圖 1

有機聚合物之實例

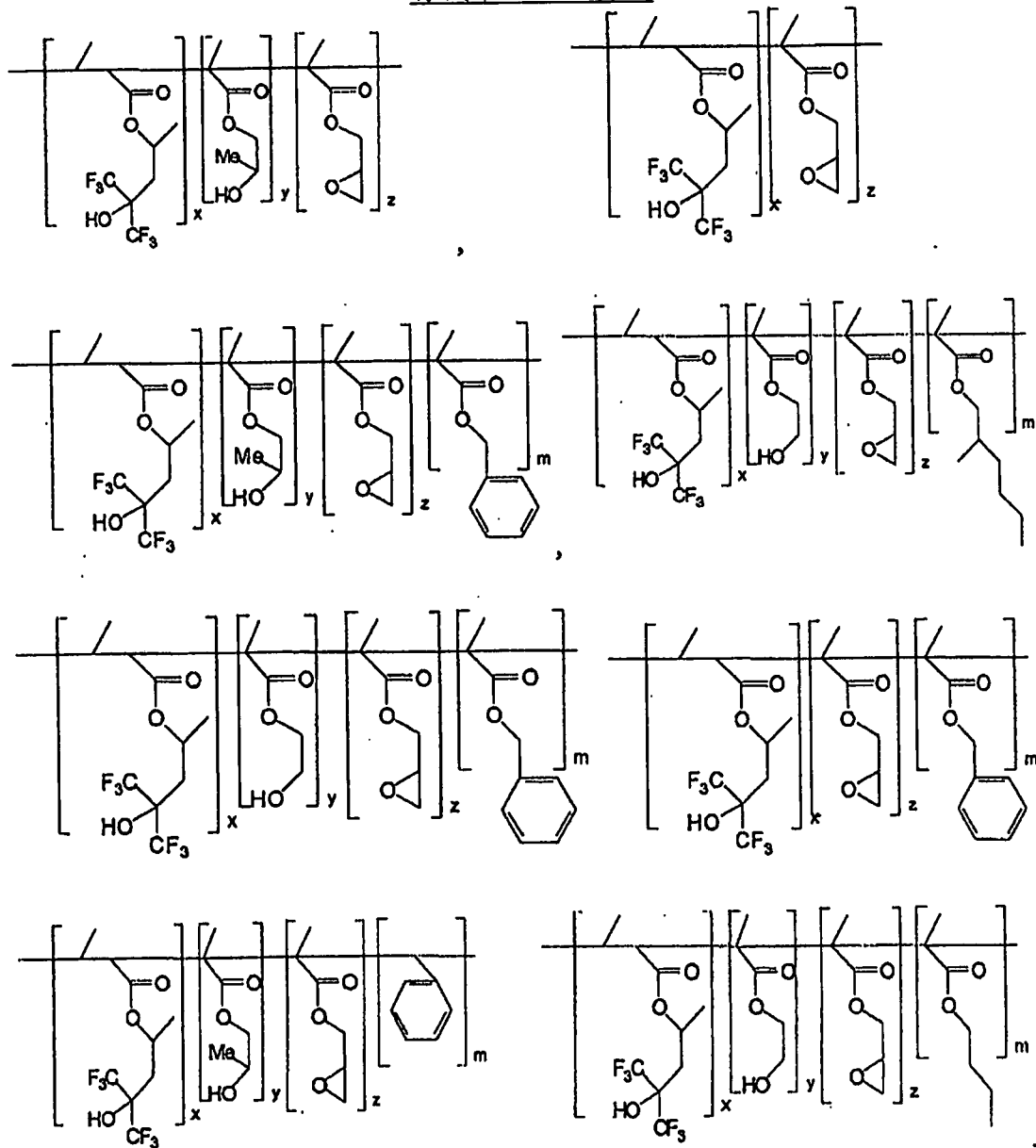


圖2

鈦酸酯化合物之實例

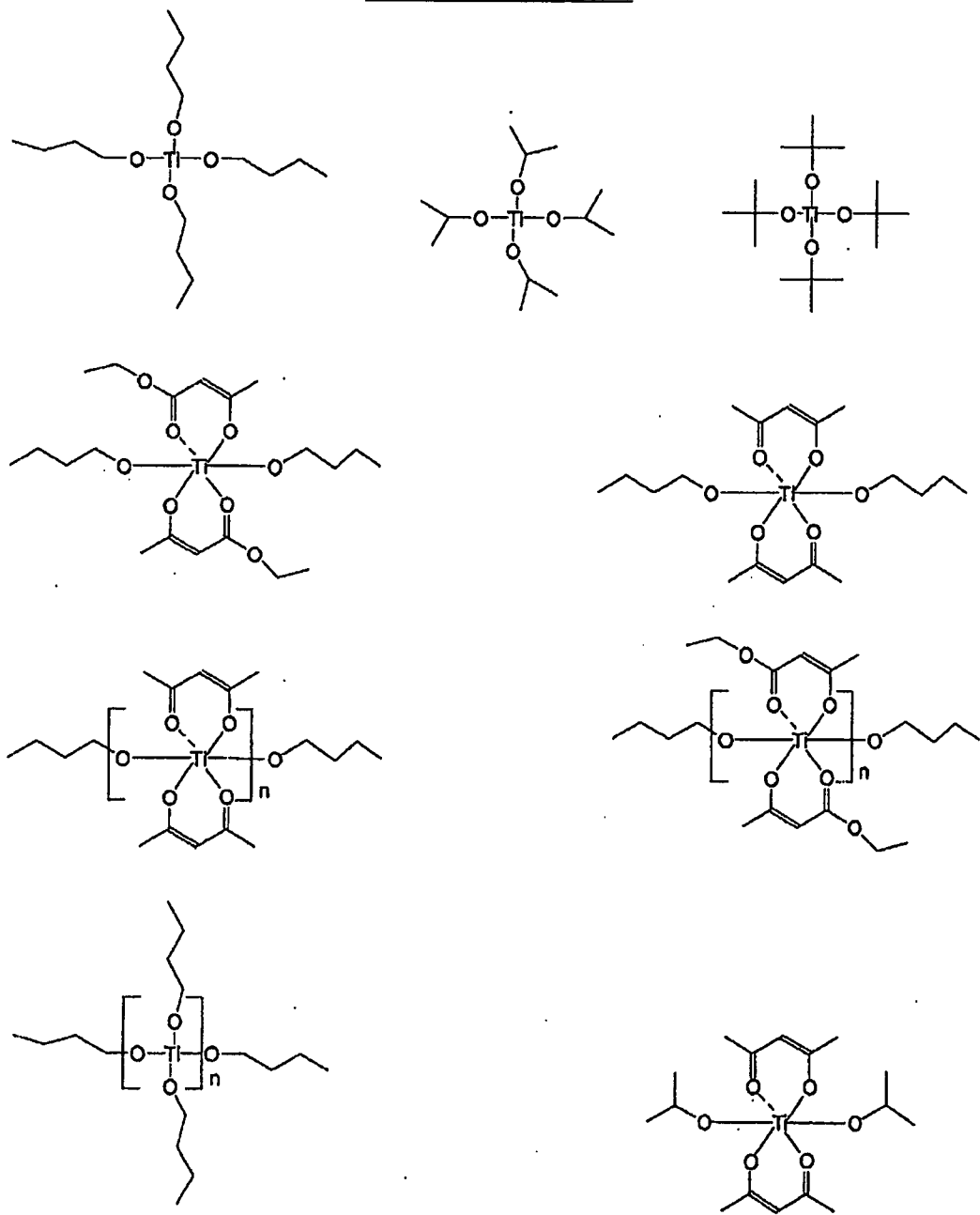


圖3