



發明專利說明書

FP14175A

(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：94120245

※ 申請日期：94.6.17

※IPC 分類：C08F 114/18, 220/06, 220/22
220/10, G03F 7/11

一、發明名稱：(中文/英文)

頂部抗反射塗布聚合物、其製備方法及包括它之頂部抗反射塗布聚合物
TOP ANTI-REFLECTIVE COATING POLYMER, ITS PREPARATION METHOD AND
TOP ANTI-REFLECTIVE COATING COMPOSITION COMPRISING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

海力士半導體股份有限公司
HYNIX SEMICONDUCTOR INC.

代表人：(中文/英文)

鄭東洙/CHUNG, DONG-SOO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國京畿道 467-860 利川市夫鉢邑牙美里山 136-1
San 136-1, Ami-Ri, Bubal-Uep, Ichon-Shi, Kyungki-Do, 467-860, Korea

國 籍：(中文/英文)

韓國/Korea

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 鄭儼昌/JUNG, JAE CHANG
2. 卜喆圭/BOK, CHEOL KYU
3. 林昌文/LIM, CHANG MOON
4. 文承燦/MOON, SEUNG CHAN

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 4. 韓國 / Korea

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：

韓國 2004.12.02 10-2004-0100527

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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。

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 4. 韓國 / Korea

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：

韓國 2004.12.02 10-2004-0100527

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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】

本揭示關於一種用於光微影術程序（其為一種用於製造半導體裝置之程序）之抗反射塗布聚合物，一種製備此抗反射塗布聚合物之方法，及一種包括此抗反射塗布聚合物之抗反射塗布組成物。更特定言之，本揭示係關於一種可用於浸漬微影術（其用於製造小於 50 奈米 (nm) 半導體裝置）之頂部抗反射塗布聚合物，一種製備此頂部抗反射塗布聚合物之方法，及一種包括此頂部抗反射塗布聚合物之頂部抗反射塗布組成物。

【先前技術】

光微影術為一種用於將形成於光罩上之半導體電路圖案轉移至晶圓之程序，而且為在半導體裝置製造中決定電路之精細度與整合密度之最重要程序之一。

近年來，隨著半導體裝置之整合密度增加，已發展適用於半導體裝置製造所需之精細處理之新穎技術。在這些情況下，對於微影術程序中之精細處理技術有增加之需求。即，隨著電路線寬變成越來越細，必須使用短波長照明光源，如 KrF、ArF、F₂、與 EUV 激生分子雷射，及高數值孔徑透鏡。EUV、F₂、ArF、與 KrF 雷射依序因其短波長而較佳地作為光源。

特別地，已積極地進行許多發展小於 50 奈米 (nm) 裝置之研究。這些研究造成近來之焦點為關於伴隨使用 F₂ 與 EUV 作為曝光光源之適當處理裝置及材料之發展。使用 F₂

之技術解決方案稍微令人滿意，但是仍有以下之問題：1) 在短時間內難以工業規模製造高品質 CaF_2 ，2) 因為膠片在對 157 奈米之光曝光時易於變形，其壽命短，及 3) 硬膠片導致高製造成本，而且由於其光折射本性而難以商業規模製造。

另一方面，由於使用 EUV 需要適當之光源、曝光裝置及光罩，仍不適合實際用途。因此，使用適用於 ArF 激生分子雷射之光阻形成更精細高精確度光阻圖案現已成為關鍵之技術作業。在這些情況下，浸漬微影術近來引起關注。

乾燥微影術為一種目前使用之微影術程序，而且為一種其中以空氣充填於曝光透鏡與晶圓間之曝光系統。與乾燥微影術相反，對應 NA 縮放技術之浸漬微影術為一種其中以水充填於曝光透鏡與晶圓間之曝光系統。由於在浸漬微影術中使用水（折射率 $(n)=1.4$ ）作為光源媒介，NA 較乾燥微影術所使用之空氣（折射率 $(n)=1.0$ ）大 1.4 倍。因此，浸漬微影術因其高解析度而有利。

一個製造小於 50 奈米半導體裝置所遭遇之問題為在形成超精細圖案之程序期間，不可避免地發生光阻圖案之關鍵尺寸(CD)改變。這些改變引起駐波，由於位於上方光阻上之底層之光學性質及由於光阻厚度造成之反射性凹陷、及來自底層之繞射與反射光。為了防止來自底層之反射光，將一種在作為曝光光源之光波長帶為「抗反射塗層」之吸光材料引入底層與光阻之間。迄今已使用夾在底層與

光阻間之底部抗反射塗層。隨著近來光阻圖案精細度增加，亦已引入頂部抗反射塗層(TARC)以防止光阻圖案因反射與繞射光而瓦解。特別地，由於半導體裝置之縮微化使光阻圖案變成極精細，僅使用底部抗反射塗層無法完全地防止圖案因散射之反射而瓦解。因此，已引入頂部抗反射塗層以防止圖案瓦解。

然而，因為用於乾燥微影術之習知頂部抗反射塗層為水溶性（在KrF或ArF雷射之情形），其不適用於浸漬微影術。換言之，因為在浸漬微影術中使用水作為光源媒介，其易於溶解習知頂部抗反射塗層。

因此，用於浸漬微影術之理想頂部抗反射塗層必須滿足以下之要求：1)頂部抗反射塗層必須對光源為透明性；2)視所使用之底下感光膜（即，光阻）之種類而定，頂部抗反射塗層必須具有1.4至2.0間之折射率；3)在將頂部抗反射塗布組成物塗布於底下感光膜上時，其必須不會溶解此感光膜；4)頂部抗反射塗層在曝光時必須不溶於水；5)頂部抗反射塗層必須可溶於顯影溶液；及6)頂部抗反射塗層必須能使垂直圖案得以形成。

上述之嚴厲要求使得發展用於浸漬微影術之適當頂部抗反射塗層為困難的。特別地，需要新概念之頂部抗反射塗布組成物滿足要求6)。

因此，現有發展一種用於浸漬微影術之頂部抗反射塗層之需求，其不溶於水且在形成半導體圖案時會使垂直圖案得以形成。

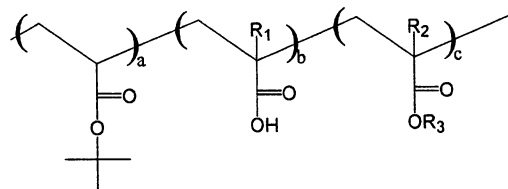
【發明內容】

發明概述

本發明在此揭示一種頂部抗反射塗布聚合物，由於其不溶於水而可將之用於浸漬微影術，在形成光阻圖案時可防止光阻內部之多重光干涉，及可抑制由於光阻厚度變動所造成之光阻圖案尺寸改變。本發明亦揭示一種製備此頂部抗反射塗布聚合物之方法。本發明更揭示一種包括此頂部抗反射塗布聚合物之頂部抗反射塗布組成物，及一種使用此組成物形成圖案之方法。

依照本揭示之一項觀點，為一種頂部抗反射塗布聚合物係由下式 1 表示：

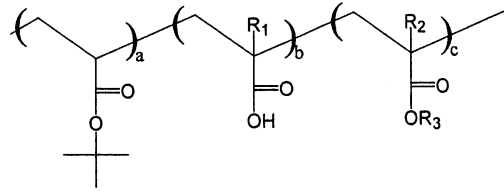
式 1



其中 R_1 與 R_2 獨立地為氫、氟、甲基、或氟甲基； R_3 為 C_{1-10} 烴、或其中氫原子部份地經氟原子取代之 C_{1-10} 烴；及表示各單體莫耳分率之 a 、 b 與 c 係在 0.05 至 0.9 之範圍內。依照本發明之另一個觀點，為一種包括上式 1 所表示之聚合物的頂部抗反射塗布組成物。

依照本揭示之另一個觀點，係提供一種製備此頂部抗反射塗布聚合物，特別是聚（丙烯酸第三丁酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）或聚（丙烯酸第三丁酯

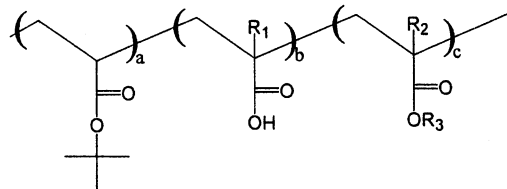
-2-(三氟甲基)丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯)
之方法。



依照本揭示之又一個觀點，為一種形成半導體裝置之圖案之方法，其包括將光阻施加至其上形成了特定底部結構之半導體基板；將此頂部抗反射塗布組成物施加至光阻頂部，以形成頂部抗反射塗層；及使光阻曝光，繼而顯影，而形成光阻圖案。

較佳具體實施例之詳細敘述

一種頂部抗反射塗布聚合物係由下式 1 表示：



(1)

其中 R_1 與 R_2 獨立地為氫、氟、甲基、或氟甲基； R_3 為 C_{1-10} 烴、或其中氫原子部份地經氟原子取代之 C_{1-10} 烴；及表示各單體莫耳分率之 a 、 b 與 c 係在 0.05 至 0.9 之範圍內。

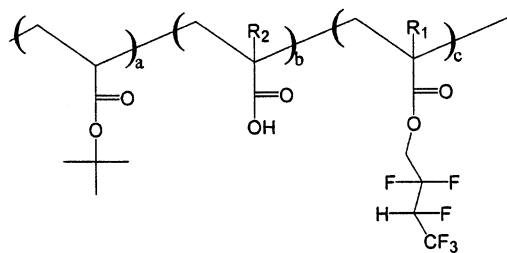
式 1 之頂部抗反射塗布聚合物呈現高透光性，因此適合用於頂部抗反射塗層之形成。此外，因為此頂部抗反射塗布聚合物在曝光後高度溶於顯影溶液中，其對圖案形成

沒有影響。此外，因為此頂部抗反射塗布聚合物不溶於水，其可應用於浸漬微影術。此外，因為此頂部抗反射塗布聚合物可防止自光阻頂部散射之反射，其可有效地防止光阻圖案因散射之反射而瓦解。

考量塗布於光阻頂部之抗反射塗層之物理性質(包括溶解度及反射率)本發明之頂部抗反射塗布聚合物之重量平均分子量為 1,000 至 1,000,000，而且較佳為 1,000 至 100,000。分子量太高會造成顯影溶液溶解度降低。結果，即使是在顯影後，也有一部份之頂部抗反射塗層仍殘留在光阻圖案上，造成圖案污染。另一方面，分子量太低無法確保抗反射塗層之最適反射率及良好之光阻上塗覆性。

用於本發明之頂部抗反射塗布聚合物之實例包括(但不限於)具有由式 1 所表示之結構之聚合物。這些聚合物中，較佳為由下式 2 所表示之聚(丙烯酸第三丁酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯)：

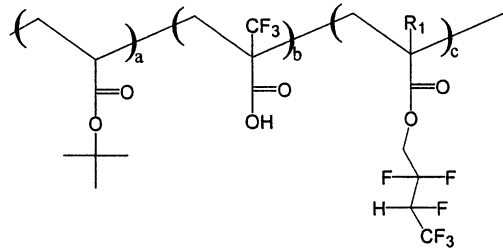
式 2



其中 R_1 與 R_2 獨立地為甲基；及表示各單體莫耳分率之 a 、 b 與 c 係在 0.05 至 0.9 之範圍內；及由下式 3 所表示之聚(丙烯酸第三丁酯-2-(三氟甲基)丙烯酸-甲基丙烯酸

2,2,3,4,4,4-六氟丁酯)：

式 3



其中 R_1 為甲基；及表示各單體莫耳分率之 a 、 b 與 c 係在 0.05 至 0.9 之範圍內。

一種製備式 2 之聚（丙烯酸第三丁酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）之方法包括將丙烯酸第三丁酯單體、甲基丙烯酸單體與甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯單體溶於有機溶劑中，將聚合引發劑加入此溶液，及使這些單體在 $57^{\circ}\text{C} \sim 77^{\circ}\text{C}$ 接受自由基聚合 2~10 小時。

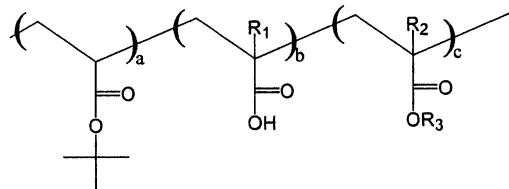
本發明進一步提供一種製備式 3 之聚（丙烯酸第三丁酯-2-（三氟甲基）丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）之方法，其係藉由將丙烯酸第三丁酯單體、2-（三氟甲基）丙烯酸單體與甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯單體溶於有機溶劑中，將聚合引發劑加入此溶液，及使這些單體在 57°C 至 77°C 接受自由基聚合 2 至 10 小時。

可用於本發明製備方法之有機溶劑之實例包括自由基聚合之常用有機溶劑。較佳為，此有機溶劑係選自丙酮、PGMEA、四氫呋喃、環己酮、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷

、二噁烷、甲乙酮、乙酸乙酯、苯、甲苯、與二甲苯。最佳為丙酮。

此外，此聚合引發劑較佳為選自 2,2'-偶氮雙異丁腈 (AIBN)、過氧化苯甲醯基、過氧化乙醯基、過氧化月桂基、過乙酸第三丁酯、氫過氧化第三丁基、與過氧化二第三丁基。最佳為使用 2,2'-偶氮雙異丁腈 (AIBN)。

本發明亦提供一種之頂部抗反射塗布組成物，其包括一種由下式 1 所表示之頂部抗反射塗布聚合物：

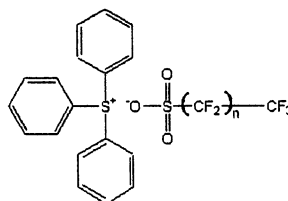


(1)

其中 R_1 與 R_2 獨立地為氫、氟、甲基、或氟甲基； R_3 為 C_{1-10} 烴、或其中氫原子部份地經氟原子取代之 C_{1-10} 烴；及表示各單體莫耳分率之 a 、 b 與 c 係在 0.05 至 0.9 之範圍內；一種光酸產生劑；及一種有機溶劑。

對於用於本發明頂部抗反射塗布組成物之光酸產生劑種類並無限制。較佳為，此光酸產生劑為一種由下式 4 所表示之化合物：

式 4



其中 n 為 7 至 25。

在式 4 中，在 n 小於 7 時，頂部抗反射塗層會溶於浸漬溶液（水）中，因此含於此塗層中之光酸產生劑會沈澱，造成曝光透鏡之污染。而在 n 大於 26 時，式 4 化合物之分子量太高，因此酸難以擴散，在後續顯影步驟中造成問題。因此，較佳為將 n 之範圍限於 7 至 25。

因為式 4 化合物幾乎不溶於水且可作為光酸產生劑，其可用以製備用於浸漬微影術之頂部抗反射塗布組成物。此外，此頂部抗反射塗布組成物在圖案形成時不會溶解光酸產生劑存在於底部感光劑頂部處的部分，因此會防止頂部形成厚部份。可用於本發明組成物之較佳光酸產生劑為全氟辛磺酸三苯鎂（式 4 中 $n=7$ ）。

以頂部抗反射塗布聚合物之重量計，本發明之頂部抗反射塗布組成物包括 0.05 重量百分比（重量%）至 5 重量%之光酸產生劑。在此頂部抗反射塗布組成物中之光酸產生劑含量小於 0.05 重量%時，無法達到光酸產生劑之上述效果。而在光酸產生劑含量超過 5 重量%時，將要形成之頂部抗反射塗層會吸收 193 奈米之光，顯著地損害抗反射塗層之功能，因此進入底部感光劑之光量減少，而且因此需要較高之曝光能量，造成較低之生產力。因此，以頂部抗反射塗布聚合物之重量計，頂部抗反射塗布組成物中之光酸產生劑含量較佳為 0.05 重量%至 5 重量%。

可用於本發明頂部抗反射塗布組成物之有機溶劑並無限制，只要其可溶解頂部抗反射塗布聚合物及光酸產生劑

(例如，全氟辛磺酸三苯銻)即可。特佳為正丁醇，因為其不會溶解大部份之底部感光劑，在將組成物塗覆於感光劑上時防止頂部抗反射塗布組成物與底部感光劑間之混合。考量抗反射塗層之厚度，正丁醇的用量以頂部抗反射塗布聚合物之重量計較佳為 10,000 重量%至 1,000 重量%。如果正丁醇之量在此範圍外，則抗反射塗層之厚度無法最適化。

此頂部抗反射塗布組成物可進一步包括一種酸擴散抑制劑。酸擴散抑制劑並未特別地限制，只要其可抑制酸之擴散即可。特佳為 L-脯胺酸。以頂部抗反射塗布聚合物之重量計，本發明之頂部抗反射塗布組成物可包括 1 重量%至 20 重量%之 L-脯胺酸作為酸擴散抑制劑。包含於此頂部抗反射塗布組成物內之酸擴散抑制劑係用以進一步抑制酸朝向未曝光區域擴散。

此頂部抗反射塗布組成物之最適反射率為 1.4 至 2.0。因此，在將此頂部抗反射塗布組成物面塗於光阻上時，可使反射達到最小，因此可保護光阻圖案不因反射光而瓦解。

一種形成半導體裝置圖案之方法包括：(a)將光阻施加至其上形成了特定底部結構之半導體基板；(b)將此頂部抗反射塗布組成物施加至光阻頂部，形成頂部抗反射塗層；及(c)使光阻曝光，繼而顯影，而形成光阻圖案。依照此圖案形成方法，光阻頂部上之抗反射塗層係使用此頂部抗反射塗布組成物形成。因為如此形成之頂部抗反射塗層

之反射率為 1.4 至 2.0，可使光阻頂部處之反射最小。因此，藉此方法形成之光阻圖案大為改良圖案均勻性。在此圖案形成方法之一個較佳具體實施例中，烘烤可在曝光前及/或曝光後進行。烘烤較佳為在 70℃ 至 200℃ 進行。

此抗反射塗布組成物及圖案形成方法主要應用於一種使用 ArF 光源（193 奈米）形成超精細圖案之程序。同樣地，其可應用於一種使用具有較短波長之光源（例如，F₂ 或 EUV）形成超精細圖案之程序，只要可使用水作為光源媒介。使用此光源之曝光較佳為以每平方公分為 0.1 毫焦耳 (mJ/cm²) 至 50 mJ/cm² 之曝光能量來達成。

在此圖案形成方法之一個較佳具體實施例中，顯影可使用鹼顯影溶液進行。較佳為，鹼顯影溶液為氫氧化四甲銨 (TMAH) 於水中之 0.01~5% (w/w) 溶液。

上述頂部抗反射塗布組成物可用於半導體裝置製造。因為本發明之頂部抗反射塗布組成物可使散射之反射最小，除了超精細圖案形成程序，其可應用於各種製造半導體裝置之程序。應了解，視程序之型式而定，本發明之頂部抗反射塗布組成物可以對熟悉此技藝者為顯而易知方式應用於各種程序。因此省略關於此抗反射塗布組成物對半導體裝置製造之應用之詳細解釋。

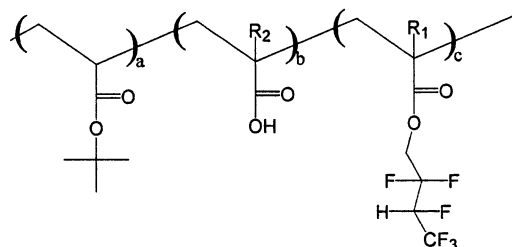
【實施方式】

本發明現在參考以下實施例而詳述。然而，這些實施例僅為描述之目的且不視為限制本發明之範圍內。

實施例 1.

抗反射塗布聚合物：聚（丙烯酸第三丁酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）之製備

將 3 克(g)之丙烯酸第三丁酯、2.5 g 之甲基丙烯酸、4.5 g 之甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、與 0.2 g 之 AIBN 溶於 50 克之丙酮中。這些單體係在 67℃ 聚合 6 小時。在聚合完成後，將聚合產物沈澱於水中，過濾，及真空乾燥，而得下式 2 之聚（丙烯酸第三丁酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）（產率：72%）：



(2)

其中 R_1 與 R_2 獨立地為甲基；及表示各單體莫耳分率之 a 、 b 與 c 係在 0.05 至 0.9 之範圍內。

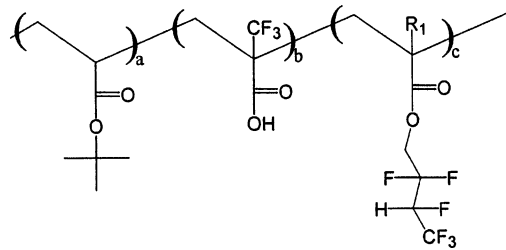
將此聚合物之結構以 $^1\text{H-NMR}$ 光譜術加以鑑定（第 1 圖）。

實施例 2.

抗反射塗布聚合物：聚（丙烯酸第三丁酯-2-（三氟甲基）丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）之製備

將 5 g 之丙烯酸第三丁酯、2.5 g 之 2-（三氟甲基）丙烯酸、2.5 g 之甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、與 0.2 g 之 AIBN 溶於 50 克之丙酮中。此單體係在 67℃ 聚合 6 小時

。在聚合完成後，將聚合產物沈澱於水中，過濾，及真空乾燥，而得下式 3 之聚（丙烯酸第三丁酯-2-（三氟甲基）丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）（產率：75%）：



(3)

其中 R_1 為甲基；及表示各單體莫耳分率之 a 、 b 與 c 係在 0.05 至 0.9 之範圍內。

將此聚合物之結構以 $^1\text{H-NMR}$ 光譜術加以鑑定（第 2 圖）。

實施例 3.

抗反射塗布組成物之製備及圖案形成

將 1.0 g 之在實施例 1 中所製備之聚（丙烯酸第三丁酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）與 0.08 g 之全氟辛磺酸三苯銻溶於 60 g 之正丁醇中，以提供一種用於浸漬微影術之頂部抗反射塗布組成物。

將感光劑 (AR1221J, JSR) 在晶圓上塗布成 200 奈米之厚度，及在 130°C 烘烤 90 秒。將此頂部抗反射塗布組成物以 3,000 rpm 塗布此經塗布之感光劑上。為了證實本發明之頂部抗反射塗布組成物是否在塗布後可作為有抗水作用

的感光劑之保護膜，將此晶圓浸於水中 3 分鐘。在使用 ArF 曝光裝置將此晶圓曝光後，將此經曝光晶圓在 130℃ 烘烤 90 秒且顯影而形成圖案。圖案照片示於第 3 圖。此照片顯示使用此頂部抗反射塗層形成之圖案係垂直地形成。

實施例 4.

抗反射塗布組成物之製備及圖案形成

以如實施例 3 之相同方式製備一種頂部抗反射塗布組成物，但使用在實施例 2 中所製備之聚（丙烯酸第三丁酯-2-（三氟甲基）丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）作為頂部抗反射塗布聚合物。此外，使用此頂部抗反射塗布聚合物以如實施例 3 之相同方式形成圖案。

如此形成之圖案之照片示於第 4 圖。此照片顯示使用此頂部抗反射塗層形成之圖案係垂直地形成。

由以上之說明明顯可知，使用本發明之抗反射塗布組成物形成之頂部抗反射塗層滿足以下用於浸漬微影術之需求：1)由於此頂部抗反射塗層之透光度為 96%以上，其對光源為透明性；2)此頂部抗反射塗層之折射率在 1.4 至 2.0 間；3)此頂部抗反射塗布組成物不會溶解底部的感光劑；4)此頂部抗反射塗層在曝光時不溶於水中；5)此頂部抗反射塗層會高度溶於顯影溶液中；及 6)此頂部抗反射塗層會使垂直圖案得以形成。特定言之，因為本發明之頂部抗反射塗布組成物在形成頂部抗反射塗層時不會溶解存在於底部感光劑頂部處之光酸產生劑，其可防止頂部形成厚部份。因此，使本發明之抗反射塗布組成物形成之頂部抗反射

塗層可應用於浸漬微影術，而且可降低在光阻頂部處之反射度，因而使 CD 改變達到最小。

總之，因為本發明之頂部抗反射塗布組成物造成精細光阻圖案之形成，其促成以有效率之方式製造小於 50 奈米^之半導體裝置。[^] ✓

雖然已爲了描述目的而揭示本發明之較佳具體實施例，熟悉此技藝者應了解，不背離如所附申請專利範圍所揭示之本發明範圍及精神之各種修改、添加及取代爲可行的。

【圖式簡單說明】

本揭示之以上特徵及其他優點將可由以上詳述之說明結合附圖而有更清楚的了解，其中：

第 1 圖爲在本揭示實施例 1 中所製備之頂部抗反射塗布聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜；

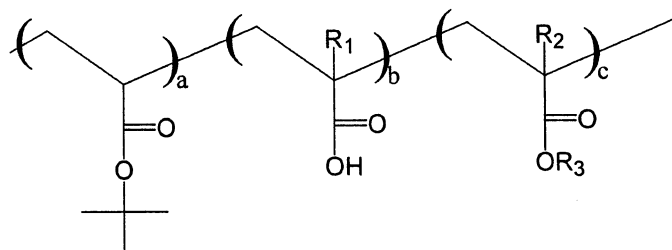
第 2 圖爲在本揭示實施例 2 中所製備之頂部抗反射塗布聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜；

第 3 圖爲使用在本揭示實施例 3 中所製備之頂部抗反射塗布組成物形成之半導體圖案之 80 奈米-L/S 照片；

第 4 圖爲使用在本揭示實施例 4 中所製備之頂部抗反射塗布組成物形成之半導體圖案之 80 奈米-L/S 照片。

五、中文發明摘要：

本發明在此揭示一種由下式 1 所表示之頂部抗反射塗布聚合物：

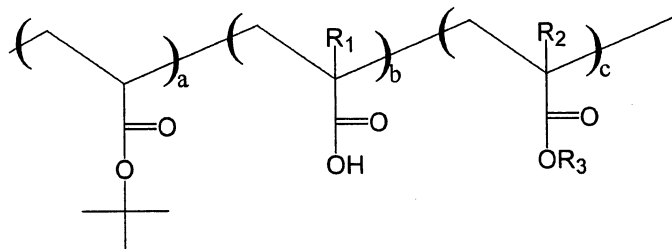


(1)

其中 R_1 與 R_2 獨立地為氫、氟、甲基、或氟甲基； R_3 為 C1-10 烴、或其中氫原子部份地經氟原子取代之 C1-10 烴；及表示各單體莫耳分率之 a 、 b 與 c 係在 0.05 至 0.9 之範圍內。因為使用式 1 之抗反射塗布聚合物所形成之頂部抗反射塗層不溶於水中，其可應用於使用水作為光源媒介之浸漬微影術。此外，因為此頂部抗反射塗層可減少來自底層之反射，改良 CD 之均勻性，因而超精細圖案得以形成。

六、英文發明摘要：

Disclosed herein is a top anti-reflective coating polymer represented by Formula 1, below:



(1)

wherein R_1 and R_2 are independently hydrogen, fluoro, methyl or fluoromethyl; R_3 is a C1-10 hydrocarbon or a C1-10 hydrocarbon in which the hydrogen atoms are partly replaced by fluorine atoms; and a , b and c , representing the mole fraction of each monomer, are in the range between 0.05 and 0.9. Because a top anti-reflective coating formed using the anti-reflective coating polymer of Formula 1 is not soluble in water, it can be applied to immersion lithography using water as a medium for a light source. In addition, because the top anti-reflective coating can reduce the reflectance from an underlying layer, the uniformity of CD is improved, thus enabling the formation of an ultra fine pattern.

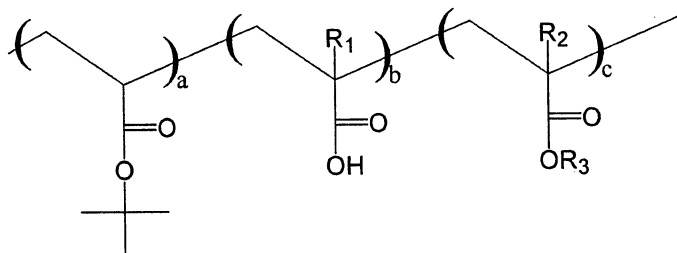
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



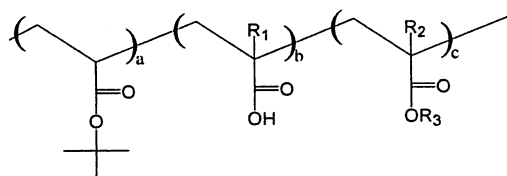


第 94120245 號「頂部抗反射塗布聚合物、其製備方法及包括它之頂部抗反射塗布聚合物」專利案

(2008 年 9 月修正)

十、申請專利範圍：

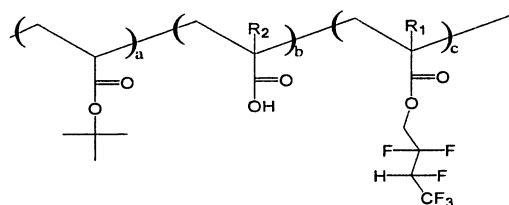
1. 一種由下式 1 所表示之頂部抗反射塗布聚合物，其係具有 1,000 至 1,000,000 之重量平均分子量，



(1)

其中 R_1 與 R_2 獨立地為氫、氟、甲基、或氟甲基； R_3 為 C_{1-10} 烴、或其中氫原子部份地經氟原子取代之 C_{1-10} 烴；及表示各單體莫耳分率之 a 、 b 與 c 係在 0.05 至 0.9 之範圍內。

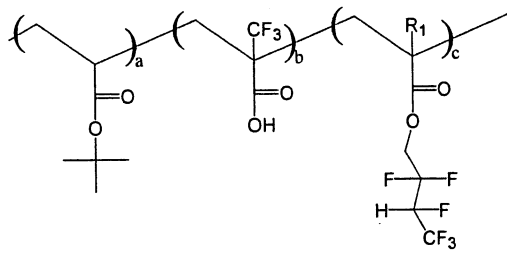
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中此聚合物之重量平均分子量為 1,000 至 100,000。
3. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中此聚合物為由下式 2 所表示之聚（丙烯酸第三丁酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）：



(2)

其中 R_1 與 R_2 獨立地為甲基；及表示各單體莫耳分率之 a 、 b 與 c 係在 0.05 至 0.9 之範圍內。

4. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中此聚合物為由下式 3 所表示之聚（丙烯酸第三丁酯-2-（三氟甲基）丙烯酸-甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯）：



(3)

其中 R_1 為甲基；及表示各單體莫耳分率之 a 、 b 與 c 係在 0.05 至 0.9 之範圍內。

5. 一種製備如申請專利範圍第 3 項之頂部抗反射塗布聚合物之方法，此方法包括：
- (a) 將丙烯酸第三丁酯單體、甲基丙烯酸單體與甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯單體溶於有機溶劑中；
 - (b) 將聚合引發劑加入此溶液；及
 - (c) 使這些單體在 57°C 至 77°C 接受自由基聚合 2 至 10 小時。
6. 一種製備如申請專利範圍第 4 項之頂部抗反射塗布聚合物之方法，此方法包括：
- (a) 將丙烯酸第三丁酯單體、2-（三氟甲基）丙烯酸單體與甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯單體溶於有機溶劑中；

(b) 將聚合引發劑加入此溶液；及

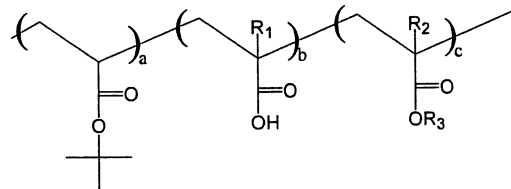
(c) 使這些單體在 57°C 至 77°C 接受自由基聚合 2 至 10 小時。

7. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中有機溶劑為一種選自丙酮、PGMEA、四氫呋喃、環己酮、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、二噁烷、甲乙酮、乙酸乙酯、苯、甲苯、與二甲苯之溶劑。

8. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中聚合引發劑係選自 2,2'-偶氮雙異丁腈 (AIBN)、過氧化苯甲醯基、過氧化乙醯基、過氧化月桂基、過乙酸第三丁酯、氫過氧化第三丁基、與過氧化二第三丁基。

9. 一種頂部抗反射塗布聚合物組成物，其包括：

(a) 由下式 1 所表示之頂部抗反射塗布聚合物：



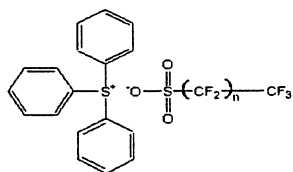
(1)

其中 R_1 與 R_2 獨立地為氫、氟、甲基、或氟甲基； R_3 為 C_{1-10} 烴、或其中氫原子部份地經氟原子取代之 C_{1-10} 烴；及表示各單體莫耳分率之 a 、 b 與 c 係在 0.05 至 0.9 之範圍內；

(b) 一種光酸產生劑；及

(c) 一種有機溶劑；

其中光酸產生劑為一種下式 4 所表示之化合物：



(4)

其中 n 為 7 至 25；

以頂部抗反射塗布聚合物之重量計，此組成物包括 0.05 重量%至 5 重量%之光酸產生劑；

有機溶劑為正丁醇；

此組成物係藉由將頂部抗反射塗布聚合物溶於以聚合物之重量計為 1,000 重量%至 10,000 重量%之正丁醇而製備；且

此組成物之折射率在 1.4 至 2.0 間。

10. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中光酸產生劑為全氟辛磺酸三苯鎂。
11. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其進一步包括一種酸擴散抑制劑。
12. 如申請專利範圍第 11 項之組成物，其中酸擴散抑制劑為 L-脯胺酸。
13. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其中以頂部抗反射塗布聚合物之重量計，此組成物包括 1 重量%至 20 重量%之 L-脯胺酸。
14. 一種形成半導體裝置之圖案之方法，此方法包括：
 - (a) 將光阻施加至其上形成了特定底部結構之半導體基

板；

(b) 將如申請專利範圍第 9 項之頂部抗反射塗布組成物施加至光阻頂部，以形成頂部抗反射塗層；及

(c) 使光阻曝光，繼而使光阻顯影，而形成光阻圖案。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中在曝光前及/或曝光後進一步進行烘烤。

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中烘烤係在 70℃ 至 200℃ 進行。

17.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中在曝光中係使用水作為光源媒介。

18.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中顯影係使用氫氧化四甲銨(TMAH)於水中之 0.01~5% (w/w)溶液而進行。