

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：97115585

C09D165/00 (2006.01)

※申請日期：97.4.28

※IPC 分類：~~C09D;G02B~~

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 21/027 (2006.01)

包含稠合芳香環之抗反射塗料組合物

AN ANTIREFLECTIVE COATING COMPOSITION COMPRISING
FUSED AROMATIC RINGS

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 8 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 法蘭西斯 胡立漢
HOULIHAN, FRANCIS
2. 大衛 雅達拉
ABDALLAH, DAVID
3. M 達利 拉曼
RAHMAN, M. DALIL
4. 道格拉斯 麥坎基
MCKENZIE, DOUGLAS
5. 張汝志
ZHANG, RUZHI
6. 艾倫 G 提姆克
TIMKO, ALLEN G.
7. 金羽圭
KIM, WOOKYU
8. 盧炳宏
LU, PING-HUNG

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.
5. 中華人民共和國 P.R.C.
6. 美國 U.S.A.
7. 韓國 REPUBLIC OF KOREA
8. 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；2007年05月22日；11/752,040

2. 美國；2007年10月16日；11/872,962

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】

本發明係關於包含在聚合物主鏈中具有3個或3個以上稠合芳香環之聚合物的吸收抗反射塗料組合物，及使用該抗反射塗料組合物形成影像之方法。該方法尤其適用於使用在深紫外及遠紫外(uv)區中之輻射使光阻材料成像。

本申請案為2007年5月22日申請之第11/752,040號之部份接續申請案，其內容因此係以引用的方式併入本文中。

【先前技術】

光阻組合物用於製造小型化電子組件之顯微蝕刻方法中，諸如在製造電腦晶片及積體電路中。一般而言，在此等方法中，首先將光阻組合物之薄塗料膜塗覆於基板材料，諸如用於製造積體電路之矽基晶圓。接著烘焙經塗佈之基板以蒸發光阻組合物中之任何溶劑且將塗料固定於基板上。接著使基板之經烘焙塗佈表面進行對輻射之成像曝光。

此輻射曝露在經塗佈表面之曝露區域中引起化學轉化。可見光、紫外(UV)光、電子束及X射線輻射能為現今通常用於顯微蝕刻法(microlithographic process)中之輻射類型。在此成像曝光之後，以顯影劑溶液處理經塗佈之基板以溶解且移除光阻材料之輻射曝露或未曝露區域。

半導體裝置之小型化趨勢已引起使用對愈來愈短之輻射波長敏感之新穎光阻材料且亦已引起使用尖端多級系統以克服與此小型化相關之困難。

在光微影中使用吸收抗反射塗料及下層以減少由自高反射性基板背反射光所引起之問題。背反射性之兩個主要缺點在於薄膜干擾效應及反射缺口(reflective notching)。薄膜干擾或駐波引起臨界線寬度尺寸改變，其由當光阻材料厚度改變時光阻膜中總光強度之變化所引起，或反射及入射曝光輻射之干擾可導致駐波效應，其扭曲穿過厚度之輻射的均勻性。當光阻材料在含有地形特徵之反射基板(其散射穿過光阻膜之光)上圖案化時，反射缺口變得嚴重，導致線寬度變化，且在極端情況下形成具有完全光阻損失之區域。塗佈於光阻材料下方及反射基板上之抗反射塗料提供光阻材料之微影效能的顯著改良。通常將底部抗反射塗料塗覆於基板上且接著將一層光阻材料塗覆於抗反射塗料之上。固化抗反射塗料以防止抗反射塗層與光阻之間的互混。使光阻材料成像曝光且顯影。接著通常使用各種蝕刻氣體來乾式蝕刻曝光區域中之抗反射塗料，且因此將光阻圖案轉移至基板。在新穎微影技術中使用多個抗反射層及下層。在光阻材料不提供足夠乾式蝕刻抗性之情況下，充當硬式遮罩且在基板蝕刻期間具有高蝕刻抗性之光阻材料的下層或抗反射塗層為較佳，且一方法已將矽併入有機光阻材料層下方之層中。另外，將另一高碳含量抗反射或遮罩層添加於矽抗反射層下方，其用以改良成像方法之微影效能。矽層可為可旋塗或藉由化學氣相沈積來沈積。在使用 O_2 蝕刻之方法中矽具有高度蝕刻抗性，且藉由向有機遮罩層在矽抗反射層下方提供高碳含量，可獲得極

大縱橫比。因此，有機高碳遮罩層可比光阻材料或其上之矽層厚得多。有機遮罩層可以較厚膜形式使用且可提供遮蔽該最初光阻材料之較好基板蝕刻。

本發明係關於新穎有機可旋塗抗反射塗料組合物或具有高碳含量之有機遮罩下層且可在光阻層與基板之間用作多層之一的單層。該新穎組合物通常可用以在基本上蝕刻抗性之抗反射塗料層(諸如矽抗反射塗層)下方形成一層。亦稱為碳硬式遮罩下層之新穎抗反射塗料中之高碳含量允許具有高縱橫比之高解析度影像轉移。新穎組合物適用於成像光阻材料以及蝕刻基板。新穎組合物使得能夠實現自光阻材料至基板之良好影像轉移，以及減少反射且增強圖案轉移。另外，在抗反射塗層與塗佈於其上之膜之間大體上不存在互混。抗反射塗料亦具有良好溶解穩定性且形成具有良好塗層品質之膜，後者尤其有利於微影。

【發明內容】

本發明係關於一種包含聚合物之有機可旋塗抗反射塗料組合物，該聚合物包含至少一個在聚合物之主鏈中具有3個或3個以上稠合芳香環之單元及至少一個在聚合物之主鏈中具有一個脂族部分之單元。本發明另外係關於使本發明之組合物成像的方法。

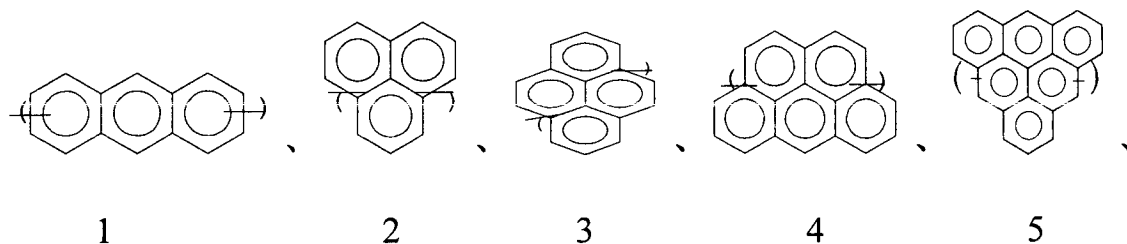
【實施方式】

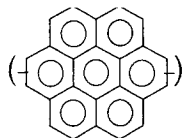
本發明係關於一種新穎有機可旋塗遮罩層及包含聚合物之抗反射塗料組合物，其中該聚合物包含至少一個在聚合物之主鏈中具有三個或三個以上稠合芳香環之單元及至少

一個在聚合物之主鏈中具有脂族部分之單元。本發明亦係關於使在新穎抗反射塗料層上方塗佈之光阻層成像之方法。

本發明之新穎抗反射塗料包含能夠交聯之具有高碳含量之新穎聚合物，以使得塗料變得在塗佈於其上之材料的溶劑中不可溶。新穎塗佈組合物能夠自體交聯或可另外包含能夠與聚合物交聯之交聯化合物。組合物可另外包含其他添加劑，諸如有機酸、熱酸產生劑、光酸產生劑、界面活性劑、其他高碳含量聚合物等。新穎組合物之固體組份係溶解於包含一或多種有機溶劑之有機塗料溶劑組合物中。

新穎組合物之聚合物包含至少一個在聚合物之主鏈中具有三個或三個以上稠合芳香環之單元及至少一個在聚合物之主鏈中具有脂族部分之單元。亦可存在其他共聚單體單元，諸如經取代或未經取代之苯基，或經取代或未經取代之萘基。在一實施例中，聚合物可不含任何苯基或單環芳族部分。稠合芳香環提供對塗料之吸收，且為吸收發色團。聚合物之稠合芳香環可包含6員芳香環，其具有常見鍵結以形成稠合環結構，諸如由結構1-6及其異構體例示之單元，

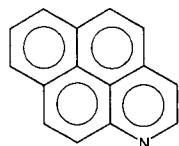




6。

稠合環之實例可為蒽、菲、芘、茈萘及蔻聯伸三苯 (coronene triphenylene)。

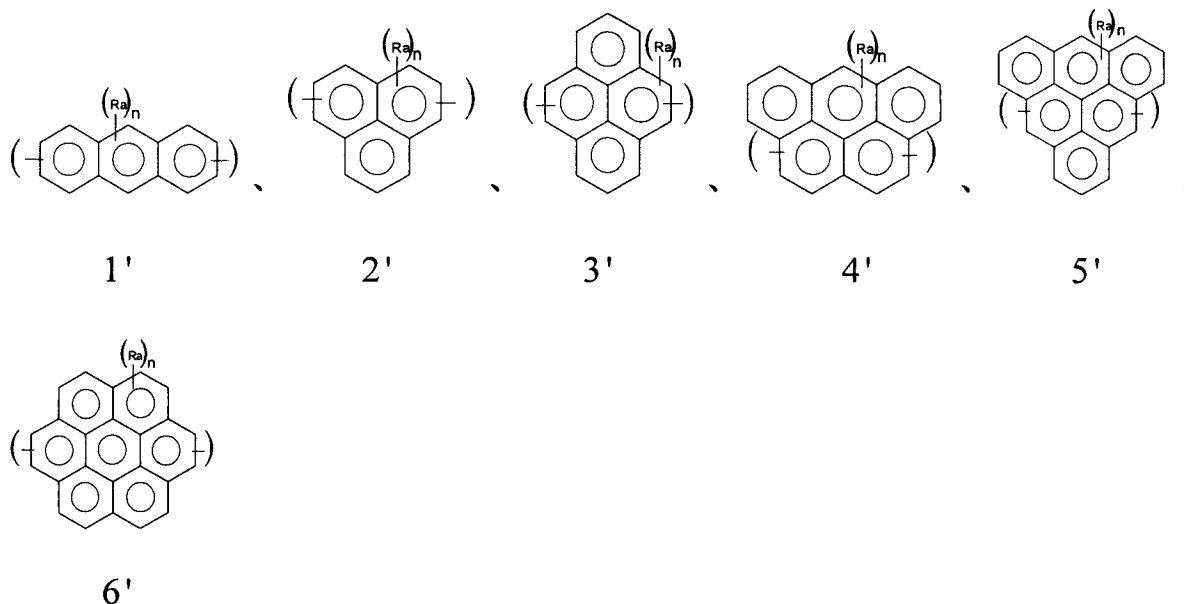
稠合環可在芳族結構中之任何位點形成聚合物之主鏈且連接位點可在聚合物中變化。稠合環結構可具有2個以上形成分枝寡聚物或分枝聚合物之連結點。在本發明之一實施例中，稠合芳香環之數目可自3-8變化，且在聚合物之其他實施例中，其包含4個或4個以上稠合芳香環，且更特定言之聚合物可包含如結構3中所示之芘。稠合芳香環可包含一或多個雜芳香環，其中雜原子可為氮或硫，如結構7所說明。



7

在聚合物之一實施例中，為分離發色團，使稠合芳族單元與脂族碳部分連接。聚合物之稠合芳香環可未經取代或經一或多個有機取代基取代，該等有機取代基諸如烷基、烷基芳基、醚、鹵烷基、羧酸、羧酸之酯、烷基碳酸酯、烷基醛、酮。取代基之其他實例為 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}$ 烷基、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (烷基)、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (O-烷基)、 $-\text{CH}$ (烷基)-OH、 $-\text{CH}$ (烷基)-Cl、 $-\text{CH}$ (烷基)-Br、

-CH(烷基)-O-烷基、-CH(烷基)-O-C=O-烷基、-CH(烷基)-O-C=O(O-烷基)、-HC=O、-烷基-CO₂H、烷基-C=O(O-烷基)、-烷基-OH、-烷基-鹵基、-烷基-O-C=O(烷基)、-烷基-O-C=O(O-烷基)、烷基-HC=O。在聚合物之一實施例中，稠合芳族基不含任何含有氮之側接部分。芳香環上之取代基可有助於聚合物溶解於塗料溶劑中。稠合芳族結構上之一些取代基亦可在固化期間熱解，以使得其可不保留於固化塗料中且仍可得到在蝕刻過程期間適用之高碳含量膜。稠合芳族基更通常由結構1'至6'來說明，其中R_a為有機取代基，諸如氫、羥基、羥基烷基芳基、烷基、烷基芳基、羧酸、羧酸之酯等，且n為環上取代基之數目。取代基(n)可在介於1-12之範圍內。n通常可在介於1-5範圍內，其中R_a(除氫外)為獨立地選自諸如烷基、羥基、羥烷基、羥基烷基芳基、烷基芳基、醚、鹵烷基、烷氧基、羧酸、羧酸之酯、烷基碳酸酯、烷基醛、酮之基團的取代基。取代基之其他實例為-CH₂-OH、-CH₂Cl、-CH₂Br、-CH₂O烷基、-CH₂-O-C=O(烷基)、-CH₂-O-C=O(O-烷基)、-CH(烷基)-OH、-CH(烷基)-Cl、-CH(烷基)-Br、-CH(烷基)-O-烷基、-CH(烷基)-O-C=O-烷基、-CH(烷基)-O-C=O(O-烷基)、-HC=O、-烷基-CO₂H、烷基-C=O(O-烷基)、-烷基-OH、-烷基-鹵基、-烷基-O-C=O(烷基)、-烷基-O-C=O(O-烷基)、烷基-HC=O。



聚合物可包含一種以上類型之本文所述之稠合芳族結構。

除稠合芳族單元之外，新穎抗反射塗料之聚合物進一步包含至少一個在聚合物之主鏈中具有基本上脂族部分之單元，且該部分為具有形成聚合物主鏈之非芳族結構的任何物質，諸如主要為碳/氫非芳族部分之伸烷基。聚合物可包含至少一個在聚合物中僅形成脂族主鏈之單元，且聚合物可藉由包含單元-(A)-及-(B)-來描述，其中A為任何先前所述之稠合芳族單元，其可為線性或分枝的，且其中B僅具有脂族主鏈。B可進一步具有經取代或未經取代之側接芳基或芳烷基或經連接以形成分枝聚合物。聚合物中之伸烷基、脂族部分可選自為直鏈、支鏈、環狀或其混合物之部分。多種類型之伸烷基單元可在聚合物中。伸烷基主鏈單元可具有一些側基存在，諸如羥基、羥烷基、烷基、烯烴、烯烴烷基、烷基炔烴、炔烴、烷氧基、芳基、烷基芳基、芳烷基酯、醚、碳酸酯、鹵基(例如Cl、Br)。側基可賦予聚合物以適用特性。例如經由交聯或消除以形成不飽

和鍵，一些側基可在固化期間以熱方式消除以得到具有高碳含量之聚合物。諸如羥基伸金剛烷基、羥基伸環己基、烯系環脂族部分之伸烷基可存在於聚合物之主鏈中。此等基團亦可提供用於在固化步驟期間交聯聚合物之交聯位點。諸如先前所述者的伸烷基部分上之側基可增強聚合物在有機溶劑中之溶解性，該等有機溶劑諸如組合物之塗料溶劑或適用於邊緣球狀物移除之溶劑。脂族共聚單體單元之更特定基團之實例為伸金剛烷基、雙環伸戊基及羥基伸金剛烷基。在圖1中提供一些伸烷基部分之結構，其中 R_b 獨立地選自氫、羥基、羥烷基、烷基、烷基芳基、醚、鹵基、鹵烷基、羧酸、羧酸之酯、烷基碳酸酯、烷基醛、酮，及其他已知取代基，且 m 為取代基之數目。數目 m 視單元之尺寸可在介於1-40範圍內。不同或相同伸烷基可連接在一起以形成嵌段單元(block unit)且可接著使此嵌段單元與包含稠合芳香環之單元連接。在一些情況下可形成嵌段共聚物，在一些情況下可形成無規共聚物，且在其他情況下可形成交替共聚物。共聚物可包含至少2個不同脂族共聚單體單元。共聚物可包含至少2個不同稠合芳族部分。在一實施例中，聚合物可包含至少2個不同脂族共聚單體單元及至少個不同稠合芳族部分。在本發明之另一實施例中，聚合物包含至少一個稠合芳族單元及不含芳族物之脂族單元。在具有脂族基之單元的一實施例中，伸環烷基係選自雙伸環烷基、參伸環烷基、四伸環烷基，其中與聚合物主鏈之鍵聯係經由環狀結構且此等環狀結構形成單

環、雙環或三環結構。在聚合物之另一實施例中，聚合物包含具有稠合芳香環之單元及在主鏈中具有脂族部分之單元，其中該脂族部分為未經取代伸烷基與經取代伸烷基之混合物，其中取代基可為羥基、羧酸、羧酸酯、烷基醚、烷氧基烷基、烷基芳基、醚、鹵烷基、烷基碳酸酯、烷基醛、酮及其混合物。

如本文中所述，伸烷基可為直鏈伸烷基、支鏈伸烷基或環脂族伸烷基(伸環烷基)。伸烷基為衍生自任何已知烷基之二價烷基且可含有至多約20-30個碳原子。伸烷基單體單元可包含環烯、直鏈及/或支鏈伸烷基單元之混合物(諸如 $-\text{CH}_2\text{-環己烯基-CH}_2\text{-}$)。當提及伸烷基時，其亦可在伸烷基之主要碳主鏈中包括經 $(\text{C}_1\text{-C}_{20})$ 烷基取代之伸烷基。伸烷基亦可在伸烷基部分中包括一或多個烯烴及或炔烴基團，其中烯烴係指雙鍵且炔烴係指參鍵。不飽和鍵可存在於環脂族結構中或於直鏈或支鏈結構中，但較佳不與稠合芳族單元共軛。炔烴部分本身可為包含雙鍵或參鍵之不飽和鍵。伸烷基可含有取代基，諸如羥基、羥烷基、羧酸、羧酸酯、烷基醚、烷氧基烷基、烷基芳基、醚、鹵烷基、烷基碳酸酯、烷基醛及酮。取代基之其他實例為 $-\text{CH}_2\text{-OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}$ 烷基、 $-\text{CH}_2\text{-O-C=O}$ (烷基)、 $-\text{CH}_2\text{-O-C=O}$ (O-烷基)、 $-\text{CH}$ (烷基)-OH、 $-\text{CH}$ (烷基)-Cl、 $-\text{CH}$ (烷基)-Br、 $-\text{CH}$ (烷基)-O-烷基、 $-\text{CH}$ (烷基)-O-C=O-烷基、 $-\text{CH}$ (烷基)-O-C=O(O-烷基)、 $-\text{HC=O}$ 、 $-\text{烷基-CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{烷基-C=O}$ (O-烷基)、 $-\text{烷基-OH}$ 、 $-\text{烷基-鹵基}$ 、 $-\text{烷基}$

-O-C=O(烷基)、-烷基-O-C=O(O-烷基)及烷基-HC=O。在一實施例中，伸烷基主鏈可具有芳基取代基。基本上伸烷基部分為至少具有可能取代基之二價烴基。因此，二價非環狀基團可為亞甲基、伸乙基、伸正丙基或伸異丙基、伸正丁基、伸異丁基或伸第三丁基、直鏈或支鏈伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸癸基、伸十二基、伸十四基及伸十六基。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-3-己烯、2,5-二甲基-己-3-炔，等等。類似地，二價環狀伸烷基可為單環或含有許多環之多環。單環部分之實例可為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-伸環己基及其類似基團。雙環伸烷基之實例可為雙環[2.2.1]伸庚基、雙環[2.2.2]伸辛基、雙環[3.2.1]伸辛基、雙環[3.2.2]伸壬基及雙環[3.3.2]伸癸基及其類似基團。環狀伸烷基亦包括螺環狀伸烷基，其中與聚合物主鏈之鍵聯係經由環或螺烷烴部分，如結構8中所說明：



8。

二價三環伸烷基之實例可為三環[5.4.0.0.^{2,9}]伸十一基、三環[4.2.1.2.^{7,9}]伸十一基、三環[5.3.2.0.^{4,9}]伸十二基及三環[5.2.1.0.^{2,6}]伸癸基。二金剛烷基為伸烷基之一實例。在圖1中提供伸烷基部分之其他實例，其可單獨或以混合物或重複單元形式存在於聚合物中。

烷基一般為脂族且可為具有所需數目之碳原子及原子價之環狀或非環狀(亦即非環)烷基。合適非環狀基團可為甲基、乙基、正丙基或異丙基、正丁基、異丁基或第三丁基、直鏈或支鏈戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二基、十四基及十六基。除非另作說明，否則烷基係指1-20個碳原子之部分。環狀烷基可為單環或多環。單環烷基之合適實例包括經取代之環戊基、環己基及環庚基。取代基可為任何本文中所述之非環狀烷基。合適雙環烷基包括經取代之雙環[2.2.1]庚烷、雙環[2.2.2]辛烷、雙環[3.2.1]辛烷、雙環[3.2.2]壬烷及雙環[3.3.2]癸烷及其類似基團。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非環狀烷基或芳基作為取代基。

芳基含有6至24個碳原子，包括苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蔥基、聯苯基、雙苯基、參苯基及其類似基團。此等芳基可進一步經任何適當取代基(例如上文提及之烷基、烷氧基、醯基或芳基)取代。類似地，適當多價芳基需要時可用於本發明中。二價芳基之代表性實例包括伸苯基、苯二甲基基、伸萘基、伸聯苯基及其類似基團。

烷氧基意謂具有1至20個碳原子之直鏈或支鏈烷氧基，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。

芳烷基意謂具有連接取代基之芳基。取代基可為任何基團，諸如烷基、烷氧基、鹼基等。具有7至24個碳原子之單價芳烷基之實例包括苯基甲基、苯基乙基、二苯基甲基、1,1-二苯基乙基或1,2-二苯基乙基、1,1-二苯基丙基、1,2-二苯基丙基、2,2-二苯基丙基或1,3-二苯基丙基及其類似基團。如本文中所述具有所需原子價之經取代芳烷基之適當組合可用作多價芳烷基。

在本發明之聚合物實施例中，聚合物包含至少一個在聚合物之主鏈中具有3個或3個以上稠合芳香環之單元、至少一個在聚合物之主鏈中具有脂族部分之單元，及至少一個包含選自經取代苯基、未經取代苯基、未經取代聯苯基、經取代聯苯基、經取代萘基及未經取代萘基之基團的單元。具有3個或3個以上芳族單元之稠合芳香環及脂族部分係如本文所述。聚合物可不含任何含有氮之側接部分。在一實施例中，聚合物可不含任何含有氮之側接部分。苯基、聯苯基及萘基上之取代基可為至少一種增大聚合物在諸如乳酸乙酯、PGMEA及PGME之極性溶劑中之溶解性之極性基團。取代基之實例為羥基、羥烷基、鹵化物等。苯基、聯苯基或萘基可形成主鏈之一部分或直接或經由諸如金剛烷基、伸乙基等之連接基團與聚合物主鏈連接，且其中單體單元之實例可衍生自諸如羥基苯乙烯、酚、萘酚及羥基伸萘基之單體。對於具有高碳含量之膜而言，較佳將酚及/或萘酚部分併入聚合物主鏈中。經取代苯基、未經

取代苯基、未經取代聯苯基、經取代聯苯基、經取代萘基或未經取代萘基之量在聚合物中可在約5莫耳%至約50莫耳%，或在聚合物中可在約20莫耳%至約45莫耳%範圍內。當組合物之塗料溶劑為PGMEA或PGMEA與PGME之混合物時，包含進一步包含酚系及/或萘酚基團之本發明聚合物的組合物係適用的。當以邊緣球狀物移除劑移除過量組合物時，尤其當邊緣球狀物移除劑包含PGMEA或PGMEA與PGME之混合物時，包含進一步包含酚系及/或萘酚基團之本發明聚合物的組合物亦係適用的。亦可使用包含乳酸乙酯之其他邊緣球狀物移除劑。在一實施例中，組合物包含一種聚合物，該聚合物包含至少一個在聚合物之主鏈中具有3個或3個以上稠合芳香環之單元、至少一個在聚合物之主鏈中具有脂族部分之單元，及至少一個包含選自酚、萘酚及其混合物之基團的單元。可使用芘作為稠合芳族部分。組合物可進一步含有包含PGMEA之溶劑。在組合物中可使用如本文中所述之其他添加劑。

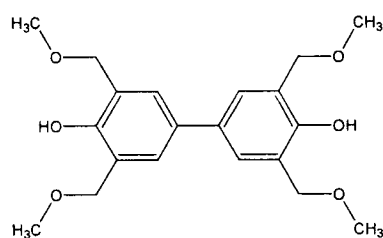
可藉由使a)至少一種包含3個或3個以上稠合芳香環、能夠親電子取代以使得稠合環形成聚合物主鏈之芳族化合物與b)至少一種基本上脂族之化合物反應來合成本發明之新穎組合物的聚合物。芳族化合物可選自提供所需芳族單元之單體，更特定言之結構1-6或1'-6'或等效物，且可另外選自諸如蔥、菲、芘、茱萸及蒽聯伸三苯之化合物。稠合芳香環提供至少2個反應性氫，其為親電子取代之位點。脂族化合物為基本上直鏈、支鏈或環狀之經取代或未經取代

之烷基化合物，其能夠在聚合物中形成脂族單元，以及能夠在酸存在下形成碳陽離子，且可選自諸如脂族二醇、脂族三醇、脂族四醇、脂族烯烴、脂族二烯等之化合物。可使用能夠在如先前所述之新穎組合物的聚合物中形成伸烷基單元之任何化合物。脂族單體之實例可為1,3-金剛烷二醇、1,5-金剛烷二醇、1,3,5-金剛烷三醇、1,3,5-環己烷三醇及雙環戊二烯。亦可將其他單體添加至反應混合物中，諸如酚及/或萘酚。在諸如磺酸之強酸存在下催化反應。可使用任何磺酸，其實例為三氟甲磺酸、九氟丁烷磺酸、雙全氟烷基醯亞胺、三全氟烷基碳化物或其他強非親核酸。反應可在具有或不具有溶劑之情況下進行。若使用溶劑，則可使用任何能夠溶解固體組份之溶劑，尤其對強酸無反應性之溶劑；可使用諸如氯仿、雙(2-甲氧基乙基醚)、硝基苯、二氯甲烷及二乙二醇二甲醚之溶劑。反應可在合適溫度下混合達一段合適長度之時間，直至形成聚合物。反應時間可在介於約3小時至約24小時之範圍內，且反應溫度可在介於約80°C至約180°C之範圍內。在諸如甲醇、環己酮等之適當溶劑中，經由沈澱及洗滌來分離且純化聚合物。可使用反應、分離及純化聚合物之已知技術。聚合物之重量平均分子量可在介於約1000至約50,000，或約1,300至約20,000之範圍內。聚合物之折射率、 n (折射率)及 k (吸收)對於折射率而言可在介於約1.3至約2.0之範圍內且對於在所用曝光波長(諸如193 nm)下之吸收而言為約0.05至約1.0。如由元素分析所量測，聚合物之

碳含量大於80%，較佳大於85%。

本發明之新穎組合物的聚合物可具有圖2中所示之結構單元。

本發明之新穎組合物包含聚合物且可進一步包含交聯劑。交聯劑通常為可充當親電子試劑且可單獨或在酸存在下形成碳陽離子之化合物。因此含有諸如醇、醚、酯、烯烴、甲氧基甲胺基、甲氧基甲基苯基之基團的化合物及其他含有多個親電子位點之分子能夠與聚合物交聯。可為交聯劑之化合物的實例為1,3金剛烷二醇、1,3,5金剛烷三醇、多官能反應性苯甲基化合物、具有結構(9)之四乙氧基甲基-雙酚(TMOM-BP)、胺基塑膠交聯劑、甘脲、聚氰胺樹脂(Cymel)、Powderlinks等。



9

包含聚合物之新穎組合物亦可包含酸產生劑及視情況之交聯劑。酸產生劑可為在加熱後能夠產生強酸之熱酸產生劑。用於本發明中之熱酸產生劑(TAG)可為在加熱後產生可與聚合物反應且傳播存在於本發明中之聚合物的交聯之酸中之任一或多者，尤其較佳為諸如磺酸之強酸。較佳在90°C以上且更佳在120°C以上且甚至更佳在150°C以上活化熱酸產生劑。熱酸產生劑之實例為不含金屬之銻鹽及鏷

鹽，諸如強非親核酸之三芳基銻、二烷基芳基銻及二芳基烷基銻鹽、強非親核酸之烷基芳基銻、二芳基銻鹽；及強非親核酸之銨、烷基銨、二烷基銨、三烷基銨、四烷基銨鹽。又，亦設想共價熱酸產生劑為適用之添加劑，例如烷基或芳基磺酸之2-硝基苄基酯及磺酸之其他酯，其以熱方式分解以得到游離磺酸。實例為全氟烷基磺酸二芳基銻、參(氟烷基磺醯基)甲基化二芳基銻、雙(氟烷基磺醯基)甲基化二芳基銻、二芳基銻雙(氟烷基磺醯基)醯亞胺、全氟烷基磺酸第四銨二芳基銻。不穩定酯之實例：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，諸如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；酚系磺酸酯，諸如4-甲氧基苯磺酸苄基酯；參(氟烷基磺醯基)甲基化第四銨，及第四烷基銨雙(氟烷基磺醯基)醯亞胺，有機酸之烷基銨鹽，諸如10-樟腦磺酸之三乙銨鹽。可將多種芳族(蔥、萘或苯衍生物)磺酸銨鹽用作TAG，包括在美國專利第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。TAG較佳在170-220°C之間的溫度下將具有極低揮發性。TAG之實例為King Industries以Nacure及CDX之名稱出售者。此等TAG為Nacure 5225及CDX-2168E，其為來自King Industries, Norwalk, Conn. 06852, USA之於丙二醇甲基醚中以25-30%活性所供應之十二烷基苯磺酸銨鹽。

新穎組合物可進一步含有已知光酸產生劑中之至少一

者，其實例(但不限於)為鎘鹽、磺酸酯化合物、硝基苄基酯、三嗪等。較佳光酸產生劑為羥基醯亞胺之鎘鹽及磺酸酯，特定言之為二苄基鎘鹽、三苄基鎘鹽、二烷基鎘鹽、三烷基鎘鹽及其混合物。此等光酸產生劑不必光解，但以熱方式分解以形成酸。

本發明之抗反射塗料組合物可含有1重量%至約15重量%之稠合芳族聚合物，及較佳4重量%至約10重量%之總固體。交聯劑當用於組合物中時可以總固體之約1重量%至約30重量%存在。酸產生劑可以抗反射塗料組合物之總固體計以約0.1至約10重量%、以固體計較佳0.3至5重量%且以固體計更佳0.5至2.5重量%之範圍併入。

使抗反射塗料組合物之固體組份與溶解抗反射塗料之固體組份的溶劑或溶劑混合物混合。用於抗反射塗料組合物之合適溶劑可包括(例如)二醇醚衍生物，諸如乙基賽路蘇(ethyl cellosolve)、甲基賽路蘇、丙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇正丙醚或二乙二醇二甲醚；二醇醚酯衍生物，諸如乙酸乙基賽路蘇(ethyl cellosolve acetate)、乙酸甲基賽路蘇或丙二醇單甲醚乙酸酯；羧酸酯，諸如乙酸乙酯、乙酸正丁酯及乙酸戊酯；二元酸之羧酸酯，諸如草酸二乙酯及丙二酸二乙酯；二醇之二羧酸酯，諸如乙二醇二乙酸酯及丙二醇二乙酸酯；及羥基羧酸酯，諸如乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙醇酸乙酯及丙酸乙基-3-羥基酯；酮酯，諸如丙酮酸甲酯或丙酮酸乙酯；烷氧基羧酸酯，諸如3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙

氧基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯或乙氧基丙酸甲酯；酮衍生物，諸如甲基乙基酮、乙醯基丙酮、環戊酮、環己酮或2-庚酮；酮醚衍生物，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；醯胺衍生物，諸如二甲基乙醯胺或二甲基甲醯胺、苯甲醚及其混合物。

抗反射塗料組合物包含聚合物，且可添加其他組份以增強塗料效能，例如單體染料、低碳醇(C_1 - C_6 醇)、表面均染劑、黏著促進劑、消泡劑等。

因為抗反射膜係塗佈於基板之上且亦經過乾式蝕刻，所以預想該膜具有足夠低之金屬離子含量且具有足夠之純度使得半導體裝置之特性不受不利影響。諸如使聚合物溶液穿過離子交換柱、過濾及萃取過程之處理可用以降低金屬離子之濃度且減少顆粒。

如自橢偏量測得到，在曝光波長下，新穎組合物之吸收參數(k)係在介於約0.05至約1.0、較佳約0.1至約0.8之範圍內。在一實施例中，在曝光波長下，組合物具有在約0.2至約0.5範圍內之 k 值。抗反射塗料之折射率(n)亦經優化且可在介於約1.3至約2.0、較佳1.5至約1.8之範圍內。可使用諸如J. A. Woollam WVASE VU-32™橢偏儀之橢偏儀來計算 n 及 k 值。 k 及 n 之最佳範圍的精確值係視所用曝光波長及應用類型而定。通常對於193 nm而言， k 之較佳範圍為約0.05至約0.75，且對於248 nm而言， k 之較佳範圍為約0.15至約0.8。

如藉由元素分析所量測，新穎抗反射塗料組合物之碳含量係大於80重量%或大於85重量%。

使用熟習此項技術者所熟知之技術，諸如浸漬、旋塗或噴霧，從而將抗反射塗料組合物塗佈於基板上。抗反射塗料之膜厚度係在介於約15 nm至約400 nm之範圍內。在加熱板或對流烘箱上將塗料進一步加熱達一足夠長度之時間以移除任何殘餘溶劑且誘發交聯，且因此使抗反射塗料不溶解以防止抗反射塗料與待塗佈於其上之層之間互混。較佳溫度範圍為約90°C至約280°C。

可將其他類型抗反射塗料塗佈於本發明之塗料之上。通常使用對氧蝕刻具有高度抗性之抗反射塗料，諸如包含矽基團之抗反射塗料，該等矽基團諸如矽氧烷、官能化矽氧烷、倍半氧矽烷或其他降低蝕刻速率之部分等，以使塗料可充當圖案轉移之硬式遮罩。矽塗料可為可旋塗或經化學氣相沈積。在一實施例中，以本發明之新穎組合物的第一膜塗佈基板且將包含矽之另一抗反射塗料的第二塗料塗佈於第一膜之上。第二塗料可具有在約0.05與0.5範圍內之吸收(k)值。接著將光阻材料膜塗佈於第二塗料上。圖3中例示成像方法。

接著將光阻材料膜塗佈於最上抗反射塗料上且加以烘焙以大體上移除光阻材料溶劑。在塗佈步驟之後，可使用此項技術中所熟知之方法來應用邊緣球狀物移除劑以清潔基板之邊緣。

於其上形成抗反射塗層之基板可為半導體工業中通常使

用之彼等基板中之任一者。合適基板包括(但不限於)低介電常數材料、矽、塗有金屬表面之矽基板、塗銅矽晶圓、銅、鋁、聚合樹脂、二氧化矽、金屬、摻雜二氧化矽、氮化矽、鈹、多晶矽、陶瓷、鋁/銅混合物；砷化鎵及其他此等第III/V族化合物。基板可包含許多由上述材料製成之層。

光阻材料可為半導體工業中所用類型中之任一者，其限制條件為光阻材料及抗反射塗料中之光敏性化合物在用於成像方法之曝光波長下大體上吸收。

迄今，存在若干在小型化方面已提供顯著進步之主要深紫外(uv)曝光技術，且此等輻射為248 nm、193 nm、157 nm及13.5 nm。用於248 nm之光阻材料通常基於經取代之聚羥基苯乙烯及其共聚物/鎊鹽，諸如於US 4,491,628及US 5,350,660中所描述者。另一方面，用於在193 nm及157 nm下曝光之光阻材料需要非芳族聚合物，因為芳族物在此波長下為不透明的。US 5,843,624及US 6,866,984揭示適用於193 nm曝光之光阻材料。一般而言，將含有脂環烴之聚合物用於在200 nm以下曝光之光阻材料。出於眾多原因將脂環族烴併入聚合物中，主要因為其具有相對高之碳氫比(其改良抗蝕刻抗性)，其亦在低波長下提供透明度且其具有相對高之玻璃轉移溫度。US 5,843,624揭示由順丁烯二酸酐與不飽和環狀單體之自由基聚合獲得之用於光阻材料之聚合物。可使用193 nm光阻材料之已知類型中之任一者，諸如在US 6,447,980及US 6,723,488中所述者，且其係

以引用的方式併入本文中。已知在157 nm下敏感且基於具有側接氟醇基團之氟化聚合物的兩種基本種類之光阻材料在該波長下大體上透明。一類157 nm氟醇光阻材料係衍生自含有諸如氟化降冰片烯之基團的聚合物，且使用金屬催化或自由基聚合與諸如四氟乙烯(US 6,790,587及US 6,849,377)之其他透明單體均聚合或共聚合。一般而言，此等材料得到較高吸收率，但因其高脂環族含量而具有良好抗電漿蝕刻抗性。最近，描述一類157 nm氟醇聚合物，其中聚合物主鏈係衍生自不對稱二烯(諸如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合(US 6,916,590)。此等材料在157 nm下得到可接受之吸收率，但因其與氟降冰片烯聚合物相比具有較低之脂環族含量，因此具有較低抗電漿蝕刻抗性。通常可將此兩類聚合物摻合以在第一聚合物類型之高抗蝕刻抗性與第二聚合物類型在157 nm下之高透明度之間提供平衡。吸收13.5 nm之遠紫外輻射(EUV)之光阻材料亦為適用的且在此項技術中已知。新穎塗料亦可用於奈米壓印及電子束微影中。

在塗佈製程之後，使光阻材料成像曝光。可使用典型曝光設備進行曝光。接著使經曝光之光阻材料在水性顯影劑中顯影以移除經處理之光阻材料。顯影劑較佳為包含(例如)氫氧化四甲基銨(TMAH)之鹼性水溶液。顯影劑可進一步包含界面活性劑。可在顯影之前且在曝光之後將可選加熱步驟併入該方法中。

光阻材料塗佈及成像之方法為熟習此項技術者所熟知，且經優化以用於所用之特定類型光阻材料。可接著在合適之蝕刻室中用蝕刻氣體或氣體混合物來乾式蝕刻經圖案化之基板以用剩餘光阻材料充當蝕刻遮罩來移除抗反射膜或多個抗反射塗料層之經曝光部分。在此項技術中已知用於蝕刻有機抗反射塗料之各種蝕刻氣體，諸如包含 O_2 、 CF_4 、 CHF_3 、 Cl_2 、 HBr 、 SO_2 、 CO 等之蝕刻氣體。

上文所提及之文獻中之每一者係以其全文引用的方式併入本文中以達成所有目的。以下特定實例將提供產生及利用本發明組合物之方法的詳細說明。然而，此等實例並非意欲以任何方式限制或限定本發明之範疇，且不應解釋為提供須排他性使用以實施本發明之條件、參數或值。

實例

以 J. A. Woollam VASE32 橢偏儀量測以下實例中抗反射塗料之折射率 (n) 及吸收 (k) 值。

以凝膠滲透層析儀量測聚合物之分子量。

實例 1：聚合物之合成

製備由溶解於 10 ml 硝基苯中之 1.8157 公克 (8.977×10^{-3} 莫耳) 芘、1.51 公克 (8.977×10^{-3} 莫耳) 1,3-金剛烷二醇及 0.15 公克三氟甲磺酸組成之溶液，將其置於以氮緩慢淨化之圓底燒瓶中。在油浴中將反應加熱至 $100^\circ C$ 且在此溫度下保持攪拌隔夜。此時間段之後，使反應混合物沈澱於 500 ml 甲醇中。風乾所回收之固體且接著將其溶解於 10 ml 環己酮中且再一次沈澱於甲醇中。將自此沈澱分離之物質溶解於

10 ml環己酮中且沈澱於500 ml己烷中。在乾燥後，回收1.94公克聚合物(58%產率)。聚合物具有2,200之重量平均分子量Mw及2之多分散性。質子NMR為：1-3.2 ppm(金剛烷單元)、7.3-9.2(芘單元)，總體具有3.75至5之比率，表明存在過量之金剛烷基衍生單元。

自聚合物與環己酮(5重量%)之混合物旋轉出膜，且在110°C下烘焙。該膜具有以下光學特性：在193 nm下 $n=1.68$ ，且 $k=0.39$ 。

實例2

藉由使用實例1之聚合物來製備溶液且在環己酮中將其調配為2.5重量%固體溶液，其另外由3重量%九氟丁磺酸二苯基鎂(熱酸產生劑，TAG)及10% TMOM-BP(交聯劑)組成。在1,500 rpm下旋塗此溶液達3分鐘且在250°C下烘焙1分鐘。在250°C下固化1分鐘之後，在1分鐘浸泡測試中膜未受環己酮、PGMEA、PGME或70/30 PGMEA與PGME之混合物影響。然而，在此固化之前，可用環己酮進行邊緣球狀物移除。

實例3：聚合物之合成

將芘(20.2 g, 0.1莫耳)、1,3-金剛烷二醇(8.41 g, 0.05莫耳)及氯仿(100 g)置於配備攪拌器、冷凝器及溫度計之500 ml燒瓶中，且在氮下在室溫下混合10分鐘。添加全氟丁烷磺酸(3.0 g)且加熱至回流達10小時。冷卻至室溫之後添加氯仿(100 g)及水(100 g)，且亦添加3.65 g氫氧化四甲基銨(TMAH)之25%水溶液且攪拌30分鐘。將反應混合物轉移

至分液漏斗中且以去離子(DI)水萃取三次。使用旋轉式蒸發器將溶劑蒸發為極濃糖漿且將其浸沒於1.5公升甲醇中。形成沈澱，且將固體過濾且乾燥。將聚合物再溶解於74 g 氯仿中且自1.5公升己烷中再沈澱，經由Buckner漏斗過濾且在真空烘箱中乾燥。產率為65%，重量平均分子量為Mw 1890，且多分散性為1.85。

實例 4

在環己酮中將調配物製備為5重量%固體溶液，其含有實例3之聚合物(2.5 g)、呈70:30 PGMEA:PGME溶液中之10%溶液形式之1.0 g 十二烷基苯磺酸(DBSA)及0.25 g TMOM-BP(交聯劑)。在1,500 rpm下旋轉此溶液達3分鐘且在250°C下烘焙1分鐘。在250°C下固化1分鐘之後，在1分鐘浸泡測試中膜未受環己酮、PGMEA、PGME或70/30 PGMEA與PGME之混合物影響。然而，在此固化之前，可用70/30 PGMEA與PGME之混合物進行邊緣球狀物移除。量測光學特性且發現在193 nm下 $n=1.64$ ，且 $k=0.55$ 。

實例5：聚合物之合成

使用芘(20.2 g, 0.1莫耳)及1,3-金剛烷二醇(16.8 g, 0.1莫耳)作為單體，重複實例3。獲得具有60%產率之產率、1857之重量平均分子量Mw及1.9之多分散性之聚合物。

實例 6

在環己酮中將調配物製備為5重量%固體，其含有實例5之聚合物(2.5 g)、呈70:30 PGMEA:PGME溶液中之10%溶液形式之1.0 g DBSA及0.25 g TMOM-BP(交聯劑)。在

1,500 rpm下旋轉此溶液達3分鐘，在250°C下烘焙1分鐘。使膜在250°C下固化1分鐘之後，在1分鐘浸泡測試中該膜未受環己酮、PGMEA、PGME或70/30 PGMEA與PGME之混合物影響。然而，在此固化之前，可用70/30 PGMEA與PGME之混合物進行邊緣球狀物移除。膜之光學特性經量測為193 nm下 $n=1.64$ 且 $k=0.50$ 。

實例7：聚合物之合成

將芘(20.2 g, 0.1莫耳)、1,3-金剛烷二醇(8.41 g, 0.05莫耳)、2-甲氧基乙基醚(150 g)置於配備攪拌器、冷凝器及溫度計之500 ml燒瓶中，且在氮下在室溫下混合10分鐘。添加全氟丁烷磺酸(3.0 g)且加熱至回流達10小時。使反應混合物冷卻至室溫且浸沒於2公升甲醇中。將沈澱過濾。在己烷中將聚合物調成漿液，過濾且以己烷洗滌，且在真空下乾燥。將乾燥聚合物溶解於氯仿中且轉移至分液漏斗中且接著添加水(500 g)及3.6 g TMAH(25%於水中)。以DI水將有機層洗滌三次。藉由在旋轉式蒸發器中蒸發氯仿來濃縮溶液且自2.0公升之己烷中沈澱，經由Buckner漏斗過濾且在真空烘箱中乾燥。聚合物之產率為55%，重量平均分子量 M_w 為1312且多分散性為1.72。

實例8

在46.35 g環己酮中將調配物製備為5重量%固體，其含有實例7之聚合物(2.5 g)、呈70:30 PGMEA:PGME溶液中之10%溶液形式之1.0 g DBSA及0.25 g TMOM-BP(交聯劑)。在1,500 rpm下旋轉此溶液達3分鐘且在250°C下烘焙1分

鐘。將膜在250°C下固化1分鐘之後，在1分鐘浸泡測試中該膜未受環己酮、PGMEA、PGME或70/30 PGMEA與PGME之混合物影響。然而，在此固化之前，可用70/30 PGMEA與PGME之混合物進行邊緣球狀物移除。膜之光學特性經量測為在193 nm下 $n=1.64$ ，且 $k=0.59$ 。

實例9：聚合物之合成

使用芘(20.2 g, 0.1莫耳)、1,3-金剛烷二醇(16.8 g, 0.1莫耳)重複實例7且獲得具有50%之產率、1312之分子量 M_w 及1.61之多分散性之聚合物。

實例10

在46.25 g環己酮中將調配物製備為5重量%固體，其含有實例9之聚合物(2.5 g)、呈70:30 PGMEA:PGME溶液中10%溶液形式之1.0 g DBSA及0.25 g TMOM-BP(交聯劑)。在1,500 rpm下旋轉此溶液達3分鐘，在250°C下烘焙1分鐘。將膜在250°C下固化1分鐘之後，在1分鐘浸泡測試中該膜未受環己酮、PGMEA、PGME或70/30 PGMEA與PGME之混合物影響。然而，在此固化之前，可用70/30 PGMEA與PGME之混合物進行邊緣球狀物移除。膜之光學特性經量測為在193 nm下 $n=1.64$ 且 $k=0.51$ 。

實例11：聚合物之合成

將芘(10.2 g~0.05莫耳)及1,3-金剛烷二醇(AD二醇, 3.0 g~0.017莫耳)、二環戊二烯(DCPD, 6.5 g, 0.05莫耳)置於配備攪拌器、冷凝器、溫度計及 N_2 吹掃器之500 ml之4頸圓底燒瓶中。添加150 g二乙二醇二甲醚，在氮下混合10

分鐘，且添加3.0 g九氟丁烷磺酸(PFBS)。在150°C下將燒瓶加熱至回流達六小時。反應之後，將燒瓶冷卻至室溫且添加4 g TMAH(25%於水中)。將混合物攪拌一小時且浸沒於3公升甲醇中；形成沈澱，經由Buckner漏斗將其過濾，以己烷洗滌且在真空下乾燥以得到9.8 g聚合物(50%產率)。結果展示於表1中。

光學量測：將0.125 g聚合物(來自實例11)及9.875 g環己酮稱重於20 ml小瓶中。將混合物混合直至所有物質均變得可溶。以0.2 μm 膜過濾器過濾均質溶液。以2000 rpm將此經過濾溶液旋塗於4"矽晶圓上。在熱板上在250°C下烘焙經塗佈之晶圓達60秒鐘。接著以J. A. Woollam Co. Inc製造之VASE橢偏儀量測n及k值。對於193 nm輻射而言，膜之光學常數n及k分別為1.63及0.37。

實例12：聚合物之合成

將芘(20.2 g~0.1莫耳)及1,3-金剛烷二醇(AD二醇，3.30 g~0.02莫耳)、二環戊二烯(DCPD，13.2 g，0.05莫耳)置於配備攪拌器、冷凝器、溫度計及N₂吹掃器之500 ml之4頸圓底燒瓶中。添加150 g二乙二醇二甲醚，在氮下混合10分鐘，且添加3.0 g九氟丁烷磺酸。在150°C下將燒瓶加熱至回流達6小時。在攪拌之同時將反應混合物添加至3公升甲醇中且允許混合1小時。形成沈澱，經由Buckner漏斗來過濾且在真空下乾燥。分離粗聚合物。將粗聚合物溶解於100 ml氯仿中且添加4 g TMAH(25%於水中)且以水洗滌三次。收集有機層且在真空下蒸發氯仿，且將聚合物再溶解

於最小量之氯仿中且浸沒於4公升己烷中。形成沈澱且藉由Buckner漏斗來分離，以己烷洗滌且在真空下乾燥以得到33%產率。結果展示於表1中。

光學量測：將0.125 g聚合物及9.875 g環己酮稱重於20 ml小瓶中。將混合物混合直至所有物質均變得可溶。以0.2 μm 膜過濾器過濾均質溶液。以2000 rpm將此經過濾溶液旋塗於4"矽晶圓上。

在熱板上在250°C下烘焙經塗佈之晶圓達60秒鐘。接著以J. A. Woollam Co. Inc製造之VASE橢偏儀量測n及k值。對於193 nm輻射而言，膜之光學常數n及k分別為1.62及0.34。

表1提供實例11及12之合成及結果之概述。

表1：實例11及12之合成、製備及結果

實例	芘	AD二醇	DCPD	酸	Mw/pd	產率	n/k
11	0.05莫耳	0.017莫耳	0.05莫耳	PFBS	3358/3.31	50%	1.63/0.37
12	0.1莫耳	0.02莫耳	0.1莫耳	PFBS	5240/4.54	33%	1.62/0.34

Mw/pd-重量平均分子量/多分散性

實例13

浸泡測試：將1.00 g聚合物(來自實例11)、0.1 g TMOM-BP、呈70:30 PGMEA:PGME中之10%溶液形式之0.4 g十二烷基苯磺酸:三乙胺鹽(DBSA:E, TAG)、18.5 g環己酮稱重於30 ml小瓶中。將混合物混合直至所有物質均變得可溶。以0.2 μm 膜過濾器過濾均質溶液。以2000 rpm將此經過濾溶液旋塗於4"矽晶圓上。在熱板上250°C下烘焙經塗

佈之晶圓達60秒鐘。烘焙之後，將晶圓冷卻至室溫且部分地浸入PGME中達30秒鐘。考查晶圓之兩半的膜厚度變化。由於有效之交聯，因此未觀察到膜損失。

實例 14

浸泡測試：將1.00 g聚合物(來自實例12)、0.1 g TMOM-BP、呈70:30 PGMEA:PGME中之10%溶液形式之0.4 g DBSA:E TAG及18.5 g環己酮稱重於30 ml小瓶中。將混合物混合直至所有物質均變得可溶。以0.2 μm膜過濾器過濾均質溶液。以2000 rpm將此經過濾溶液旋塗於4"矽晶圓上。在熱板上250°C下烘焙經塗佈之晶圓達60秒鐘。烘焙之後，將晶圓冷卻至室溫且部分地浸入PGME中達30秒鐘。考查晶圓之兩半的膜厚度變化。由於有效之交聯，因此未觀察到膜損失。

實例 15：聚合物之合成

將芘(20.2 g~0.1莫耳)及二環戊二烯(DCPD 6.61 g, 0.05莫耳)置於配備攪拌器、冷凝器、溫度計及N₂吹掃器之500 ml之4頸圓底燒瓶中。添加150 g二乙二醇二甲醚，在氮下混合10分鐘，且添加3.0 g九氟丁烷磺酸。在150°C下將燒瓶加熱至回流達6小時。在攪拌之同時將反應混合物添加至3公升甲醇中，且允許混合1小時。形成沈澱，經由Buckner漏斗來過濾且在真空下乾燥。分離粗聚合物。將粗聚合物溶解於100 ml氯仿中且添加2 g TMAH(25%於水中)且以水洗滌三次。收集有機層且在真空下蒸發氯仿，且再溶解於最小量之氯仿中且浸沒於4公升之己烷中。藉

由Buckner漏斗分離沈澱，以己烷洗滌且在真空下乾燥以得到33%產率。結果展示於表2中。

光學量測：將0.125 g上述聚合物及9.875 g環己酮稱重於20 ml小瓶中。將混合物混合直至所有物質均變得可溶。以0.2 μm 膜過濾器過濾均質溶液。以2000 rpm將此經過濾溶液旋塗於4"矽晶圓上。在熱板上250°C下烘焙經塗佈之晶圓達60秒鐘。接著以J. A. Woollam Co. Inc製造之VASE橢偏儀量測n及k值。對於193 nm輻射而言，膜之光學常數n及k分別為1.58及0.29。

實例16：聚合物之合成

使用0.1莫耳芘重複實例15，且實例15及16之結果提供於表2中。

表2：實例15及16之合成、製備及結果

實例	芘	DCPD	酸	Mw/pd	產率	n及k
15	0.05莫耳	0.05莫耳	PFBS	5824/2.03	15%	1.58/0.29
16	0.1莫耳	0.05莫耳	PFBS	5244/1.85	15%	1.58/0.29

實例17

浸泡測試：將1.00 g聚合物(來自實例15)、0.1 g TMOM-BP、呈70:30 PGMEA:PGME中之10%溶液形式之0.4 g DBSA:E TAG及18.5 g環己酮稱重於30 ml小瓶中。將混合物混合直至所有物質均變得可溶。以0.2 μm 膜過濾器過濾均質溶液。以2000 rpm將此經過濾溶液旋塗於4"矽晶圓上。在熱板上250°C下烘焙經塗佈之晶圓達60秒鐘。烘焙之後，將晶圓冷卻至室溫且部分地浸入PGME中達30秒

鐘。考查晶圓之兩半的膜厚度變化。由於有效之交聯，因此未觀察到膜損失。

實例 18

浸泡測試：將 1.00 g 聚合物(來自實例 16)、0.1 g TMOM-BP、呈 10% 溶液形式之 0.4 g DBSA:E TAG 及 18.5 g 環己酮稱重於 30 ml 小瓶中。將混合物混合直至所有物質均變得可溶。以 0.2 μm 膜過濾器過濾均質溶液。以 2000 rpm 將此經過濾溶液旋塗於 4" 矽晶圓上。在熱板上 250°C 下烘焙經塗佈之晶圓達 60 秒鐘。烘焙之後，將晶圓冷卻至室溫且部分地浸入 PGME 中達 30 秒鐘。考查晶圓之兩半的膜厚度變化。由於有效之交聯，因此未觀察到膜損失。

如上實例中進行之溶劑中之浸泡測試展示新穎塗料膜為交聯的且不可溶於用以形成塗佈於新穎層上之層的塗料之典型溶劑中。可將光阻材料塗佈於抗反射塗料之上且成像。可接著乾式蝕刻抗反射塗料。

實例 19

使用表 3 中所概述之氧化及富含碳氟化合物之蝕刻條件，以 NE-5000 N(ULVAC) 量測抗反射塗料之塗料毯覆式蝕刻速率。將抗反射塗料膜(實例 10 及 13)及厚度為約 250 nm 之 193 nm 光阻材料 AZ® AX1120P(可自 AZ® Electronic Materials, Somerville, New Jersey, USA 獲得)塗佈於 8 in 矽晶圓上，在 240°C 下烘焙 1 分鐘。在 20 秒鐘蝕刻之前及之後執行使用柯西(Cauchy)物質依賴性常數(藉由膜之 VASE 分析導出)的 Nanospec 8000 上之個別膜厚量測程式及 5 點檢

驗。接著藉由使膜厚度差除以蝕刻時間來計算蝕刻速率。

以下文表4及表5中之蝕刻速率資料揭示蝕刻速率遮蔽潛能。芘樹脂均揭示其具有比193 nm光阻材料大得多的蝕刻抗性。

表3：毯覆式蝕刻速率研究中所用之蝕刻條件

蝕刻條件	氧化條件	碳氟化合物條件
氣體	Cl ₂ /O ₂ /Ar, 24/6/25 SCCM	CF ₄ /O ₂ /Ar, 50/20/150 SCCM
製程壓力	1.6 Pa	5 Pa

板溫度：20°C；RF功率：500 W，具有50 W偏壓。

表4：使用氧化條件之蝕刻速率。

調配物	蝕刻速率 (Å/min)	相對蝕刻速率
實例10	1127.167	0.57
實例13	1159.233	0.58
AX1120P	1986.367	1.00

表5：使用碳氟化合物條件之蝕刻速率

調配物	蝕刻速率 (Å/min)	相對蝕刻速率
實例10	1998.844	0.76
實例13	2099.333	0.80
AX1120P	2625.2	1.00

實例20

微影

使用與用於膜製備之實例中所概述相同之製程條件，以300 nm來自實例10之塗料塗佈塗有500 nm以化學氣相沈積

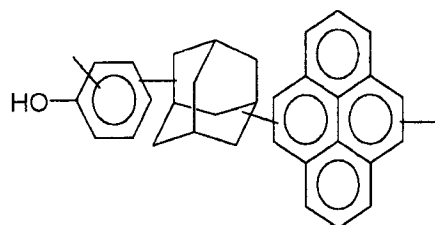
之 SiO_2 的 8 in 晶圓。將含矽底部抗反射塗料 S14 塗佈於來自實例 10 之塗料上方，且在 240°C 下烘焙 60 秒鐘以固化。接著將 AZ ArF1120P 光阻材料塗佈於頂上且在 100°C 下軟烘焙 30 秒鐘。使用 193 nm 曝光工具使光阻成像曝光，在 120°C 下烘焙以增強潛影且接著在 0.26 N TMAH 水溶液中顯影。

蝕刻

藉由執行三個影像轉移蝕刻步驟將影像轉移至 SiO_2 中。首先為將影像自光阻材料轉移至 Si 底部抗反射塗料中，其使用可類似於表 3 中之碳氟化合物條件的碳氟化合物類型之蝕刻化學。其次為將 Si 底部抗反射塗料影像轉移至實例 10 之芘塗料中，其使用可類似於表 3 中之碳氟化合物條件之氧蝕刻化學。最後轉移為自芘塗料轉移至 SiO_2 基板中且使用類似於表 3 中之碳氟化合物條件的碳氟化合物類型之蝕刻化學。在中間轉移步驟中，可對先前遮罩執行適度各向同性剝離。

實例 21

聚(芘-共-酚-共-金剛烷二醇)之合成



將芘 (20.25 g ~ 0.1 莫耳)、1,3-金剛烷二醇 (16.8 g ~ 0.1 莫耳) 及酚 (9.41 g ~ 0.1 莫耳) 置於配備攪拌器、冷凝器、迪安斯脫克收集器 (Dean Stark trap)、溫度計及 N_2 吹掃器之 500 ml 之

4頸圓底燒瓶中。添加140 g二乙二醇二甲醚及40 g環戊基甲基醚，在氮下混合10分鐘且添加1.50 g三氟甲烷磺酸。在140°C下將燒瓶加熱至回流達三小時。反應之後，將燒瓶冷卻至室溫。將反應混合物浸沒於1.4公升甲醇中，形成沈澱，經由Buckner漏斗將其過濾且在真空下乾燥。將粗聚合物再溶解於環戊基甲基醚中，且以水洗滌三次且接著與1.5公升己烷混合且形成沈澱。過濾混合物，以己烷洗滌且在真空下乾燥，以45%之產率形成9.8 g聚合物。

實例 22 及 23

以如表 6 中所示之不同濃度之單體如實例 21 重複反應。

表 6：(芘/金剛烷二醇/酚)聚合物

實例/ 聚合物 實例	芘	酚	AD二醇	Mw/Pd	產率 (%)	n/k	ArF稀釋 劑中之 聚合物 溶解性
24/21	0.1莫耳	0.1莫耳	0.1莫耳	2521/1.6	45	1.50/0.55	良好
25/22	0.1莫耳	0.1莫耳	0.1莫耳	5085/2.5	59	1.52/0.57	良好
26/23	0.25莫耳	0.25莫耳	0.25莫耳	3660/1.81	54	1.52/0.58	良好

ArF稀釋劑為70:30 PGMEA:PGME

實例 24 至 26

聚合物實例 21-23 之 N 及 K 量測：將 0.125 g 聚合物(來自實例 21 至 23)及 9.875 g ArF 稀釋劑(70:30 PGMEA:PGME)稱重於 20 mL 小瓶中。將混合物混合直至所有物質均變得可溶。以 0.2 μm 膜過濾器過濾均質溶液。以 2000 rpm 將此經過過濾溶液旋塗於 4" 矽晶圓上。在熱板上 250°C 下烘焙經塗

佈之晶圓達60秒鐘。接著以J. A. Woollam Co. Inc製造之VASE橢偏儀量測n及k值。相對於193 nm輻射而言之膜之光學常數n及k係展示於表6中，n/k管柱。

用於組合物之交聯檢查的浸泡測試：將1.00 g聚合物(分別自實例21至23製備)、0.1 g TMOM、呈10%溶液形式之0.4 g DBSA:E TAG及18.5 g ArF稀釋劑稱重於30 mL小瓶中。將混合物混合直至所有物質均變得可溶。以0.2 μm膜過濾器過濾均質溶液。以2000 rpm將此經過濾溶液旋塗於4"矽晶圓上。在熱板上250°C下烘焙經塗佈之晶圓達60秒鐘。烘焙之後，將晶圓冷卻至室溫且部分地浸入PGME中達30秒鐘。考查晶圓之兩半的膜厚度變化，在暴露於實例21-23之PGMEA的膜中未觀察到膜損失，因此存在膜之有效交聯。

實例27：聚(芘-共-1-萘酚-共-金剛烷二醇)之合成。

將芘(20.25 g~0.1莫耳)及1,3-金剛烷二醇(16.8 g~0.1莫耳)及1-萘酚(14.4 g~0.1莫耳)置於配備攪拌器、冷凝器、迪安斯脫克收集器、溫度計及N₂吹掃器之500 ml之4頸圓底燒瓶中。添加140 g二乙二醇二甲醚及40 g環戊基甲基醚，在氮下混合10分鐘且添加1.50 g三氟甲烷磺酸。在140°C下將燒瓶加熱至回流達三小時。反應之後，將燒瓶冷卻至室溫。使反應混合物與1.4公升甲醇混合且形成沈澱。經由Buckner漏斗過濾沈澱且在真空下乾燥。將粗聚合物再溶解於環戊基甲基醚中，以水洗滌三次且接著在1.5公升己烷中混合。形成沈澱，過濾，以己烷洗滌且在

真空下乾燥。以47%產率之產率獲得24.3 g聚合物。聚合物具有2204之重量平均分子量Mw及2.02之多分散性。

實例28：聚(茛-共-1-萘酚-共-酚-共-金剛烷二醇)之合成。

將茛(10.1 g~0.05莫耳)、1,3-金剛烷二醇(16.8 g~0.1莫耳)、1-萘酚(7.2 g~0.05莫耳)及酚9.4 g(0.1莫耳)置於配備攪拌器、冷凝器、迪安斯脫克收集器、溫度計及N₂吹掃器之500 ml之4頸圓底燒瓶中。添加140 g二乙二醇二甲醚及40 g環戊基甲基醚，在氮下混合10分鐘且添加1.50 g三氟甲烷磺酸。在140°C下將燒瓶加熱至回流達三小時。反應之後，將燒瓶冷卻至室溫。使反應混合物與1.4公升甲醇混合且形成沈澱。經由Buckner漏斗過濾沈澱且在真空下乾燥。將粗聚合物再溶解於環戊基甲基醚中，以水洗滌三次且接著在1.5公升己烷中浸沒。形成沈澱，過濾，以己烷洗滌且在真空下乾燥。以37%之產率獲得16.0 g聚合物，且重量平均分子量Mw為3509，多分散性為1.49。

實例29：聚(蔥-共-1-萘酚-共-酚-共-金剛烷二醇)之合成。

將蔥(8.9 g~0.05莫耳)及1,3-金剛烷二醇(16.8 g~0.1莫耳)、1-萘酚(7.2 g~0.05莫耳)及酚(9.4 g, 0.1莫耳)置於配備攪拌器、冷凝器、迪安斯脫克收集器、溫度計及N₂吹掃器之500 ml之4頸圓底燒瓶中。添加140 g二乙二醇二甲醚及40 g環戊基甲基醚，在氮下混合10分鐘且添加1.50 g三氟甲烷磺酸。在140°C下將燒瓶加熱至回流達三小時。反應之後，將燒瓶冷卻至室溫。使反應混合物與1.4公升甲醇混合且形成沈澱。經由Buckner漏斗過濾沈澱且在真空

下乾燥。將粗聚合物再溶解於環戊基甲基醚中，以水洗滌三次且接著在1.5公升己烷中浸沒。形成沈澱，過濾，以己烷洗滌且在真空下乾燥。以50%之產率獲得20.0 g聚合物，且重量平均分子量Mw為2946，多分散性為1.57。

實例30至32

使用來自實例27、28及29之聚合物重複實例24至26之組合物及方法。執行N及k量測及浸泡測試。結果展示於圖7中。

表7：實例27-29之聚合物

實例/ 聚合物 實例	Mw/Pd	產率 (%)	n/k	浸泡 測試	ArF稀釋劑 中之聚合物 溶解性
30/27	2204/2.02	47	1.52/0.37	良好	良好
31/28	3509/1.49	37	1.47/0.50	良好	良好
32/29	2946/1.57	50	1.47/0.47	良好	良好

浸泡測試中之良好意謂膜之有效交聯。

【圖式簡單說明】

圖1展示伸烷基共聚單體單元之實例。

圖2展示一些聚合物之實例。

圖3說明成像過程。

五、中文發明摘要：

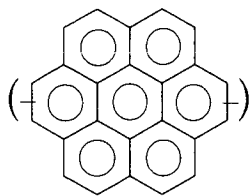
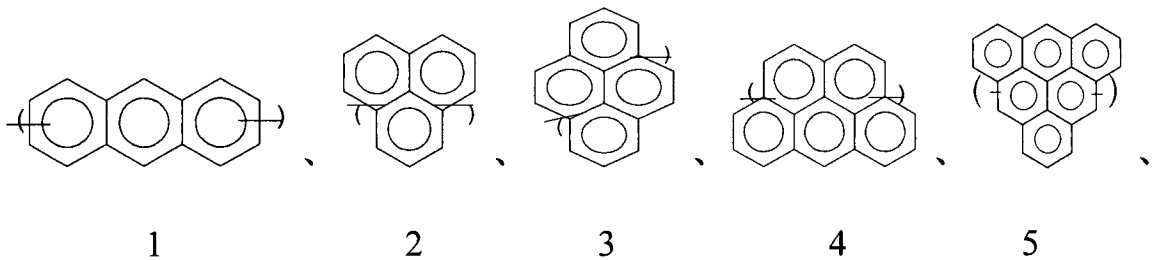
本發明係關於一種包含聚合物之有機可旋塗抗反射塗料組合物，該聚合物包含至少一個在聚合物之主鏈中具有3個或3個以上稠合芳香環之單元及至少一個在聚合物之主鏈中具有脂族部分之單元。本發明另外係關於一種使本發明之組合物成像之方法。

六、英文發明摘要：

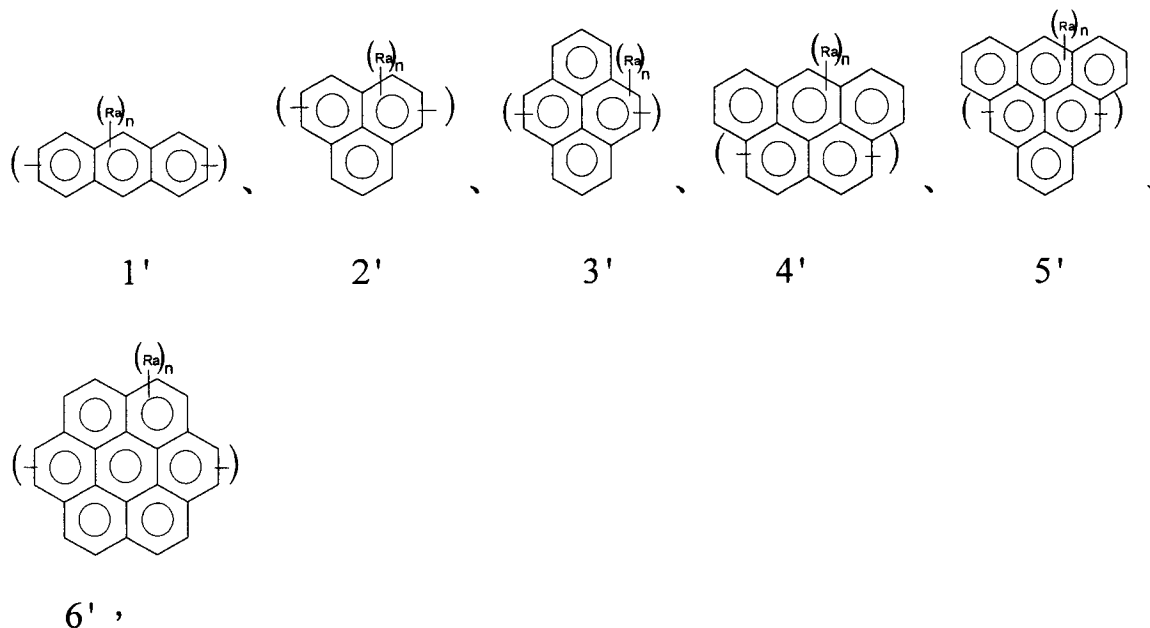
The present invention relates to an organic spin coatable antireflective coating composition comprising a polymer comprising at least one unit with 3 or more fused aromatic rings in the backbone of the polymer and at least one unit with an aliphatic moiety in the backbone of the polymer. The invention further relates to a process for imaging the present composition.

十、申請專利範圍：

1. 一種包含聚合物之有機可旋塗抗反射塗料組合物，該聚合物包含至少一個在該聚合物之主鏈中具有3個或3個以上稠合芳香環之單元及至少一個在該聚合物之該主鏈中具有脂族部分之單元。
2. 如請求項1之組合物，其中具有該等稠合芳香環之該單元具有在約3個至約8個之範圍內之芳香環。
3. 如請求項1之組合物，其中具有該等稠合芳香環之該單元具有4個或4個以上芳香環。
4. 如請求項1之組合物，其中具有該等稠合芳香環之該單元為芘。
5. 如請求項1之組合物，其中具有該等稠合芳香環之該單元係選自：



6. 如請求項1之組合物，其中具有該等稠合芳香環之該單元係選自：



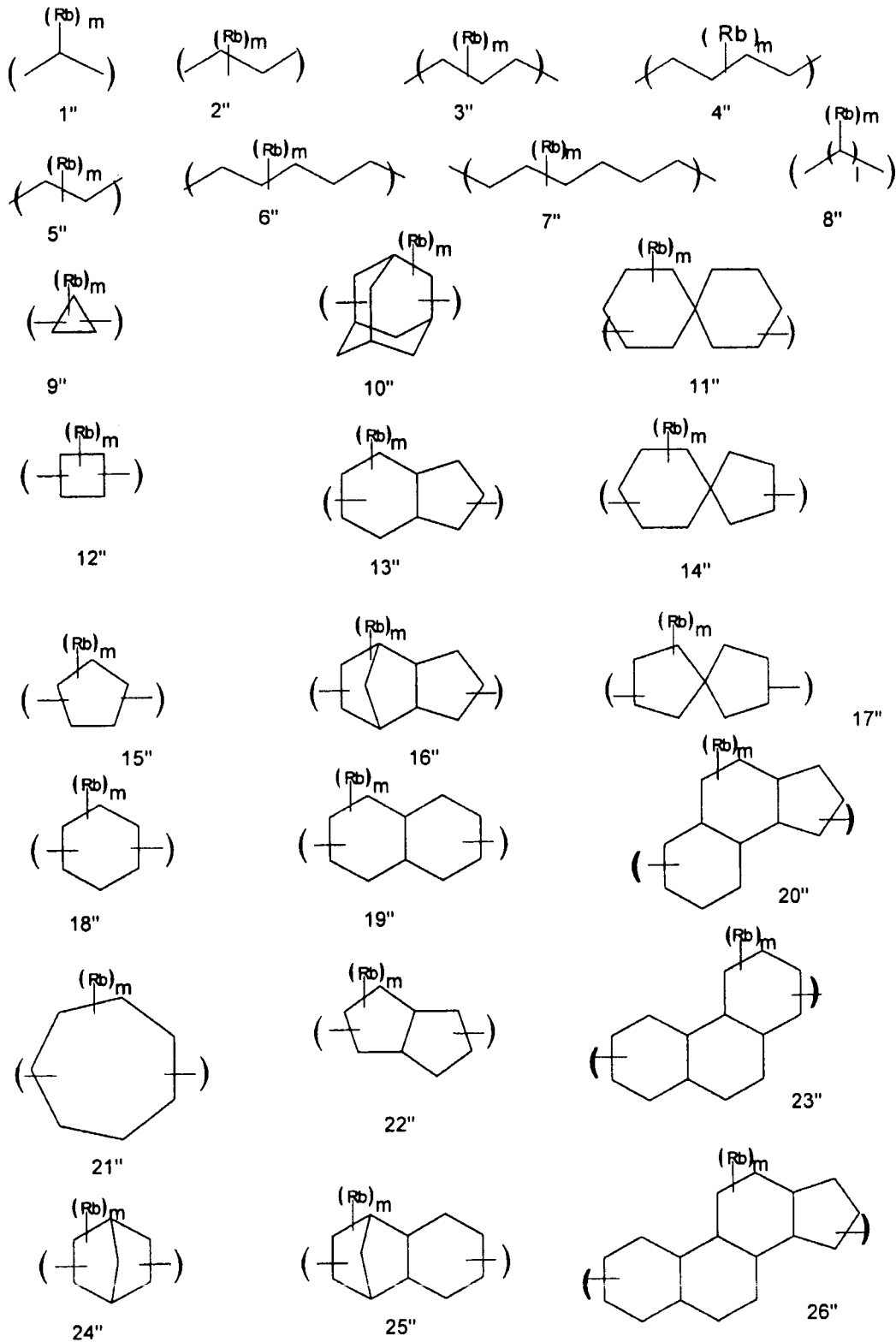
其中 R_a 為有機取代基，且 n 為 1-12。

7. 如請求項 1 之組合物，其中該脂族部分係選自直鏈伸烷基、支鏈伸烷基及伸環烷基。
8. 如請求項 1 之組合物，其中該脂族部分為經至少一個選自以下各基團之基團取代之伸烷基：羥基、羥烷基、羥烷基芳基、羧酸、羧酸酯、烷基醚、烷氧基烷基、烷基芳基、醚、鹵烷基、烷基碳酸酯、烷基醛及酮。
9. 如請求項 1 之組合物，其中該脂族部分包含環烯基團。
10. 如請求項 1 之組合物，其中該聚合物包含至少一個芘基團及至少一個伸金剛烷基或伸環戊基。
11. 如請求項 1 之組合物，其中該脂族部分為未經取代伸烷基與經取代伸烷基之混合物。
12. 如請求項 9 之組合物，其中該環烯基團形成包含多於 1 個環脂族單元之嵌段單元。
13. 如請求項 1 之組合物，其中該聚合物進一步包含一包括

- 選自未經取代苯基、經取代苯基、未經取代萘基及經取代萘基中至少一者之基團之單體單元。
14. 如請求項1之組合物，其中該聚合物進一步包含一包括選自未經取代酚、經取代酚、未經取代萘酚、經取代萘酚、未經取代聯苯及經取代聯苯中至少一者之基團之單體單元。
15. 如請求項1之組合物，其中該聚合物不含含氮側基。
16. 如請求項1之組合物，其中具有該脂族部分之該單元具有可與交聯劑反應之位點。
17. 如請求項1之組合物，其中該組合物不可光成像。
18. 如請求項1之組合物，其中該組合物進一步包含交聯劑。
19. 如請求項1之組合物，其中該組合物進一步包含酸產生劑。
20. 一種製造微電子裝置之方法，其包含：
- a) 提供具有如請求項1之抗反射塗料組合物之第一層的基板；
 - b) 視情況在該第一抗反射塗料組合物層上提供至少一個第二抗反射塗料層；
 - c) 在該等抗反射塗料層上塗佈光阻層；
 - d) 使該光阻層成像曝光；
 - e) 以鹼性顯影水溶液使該光阻層顯影。
21. 如請求項20之方法，其中該第一抗反射塗料層具有在約0.05至約1.0範圍內之k值。

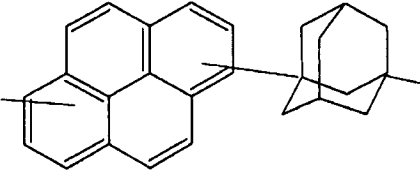
22. 如請求項20之方法，其中該第二抗反射塗料包含矽。
23. 如請求項20之方法，其中該第二抗反射塗料層具有在約0.05至約0.5範圍內之k值。
24. 如請求項20之方法，其中該光阻材料可以約240 nm至約12 nm之輻射或奈米壓印成像。

十一、圖式：

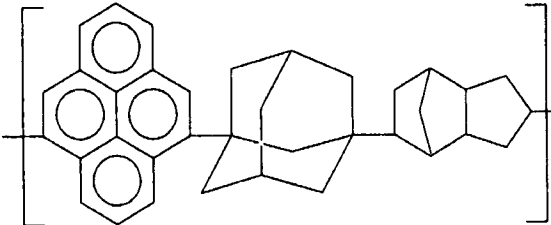


脂族部分之實例

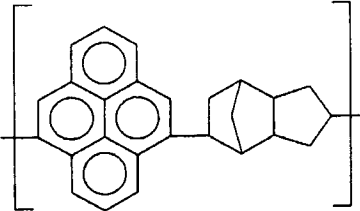
圖 1



聚合物1



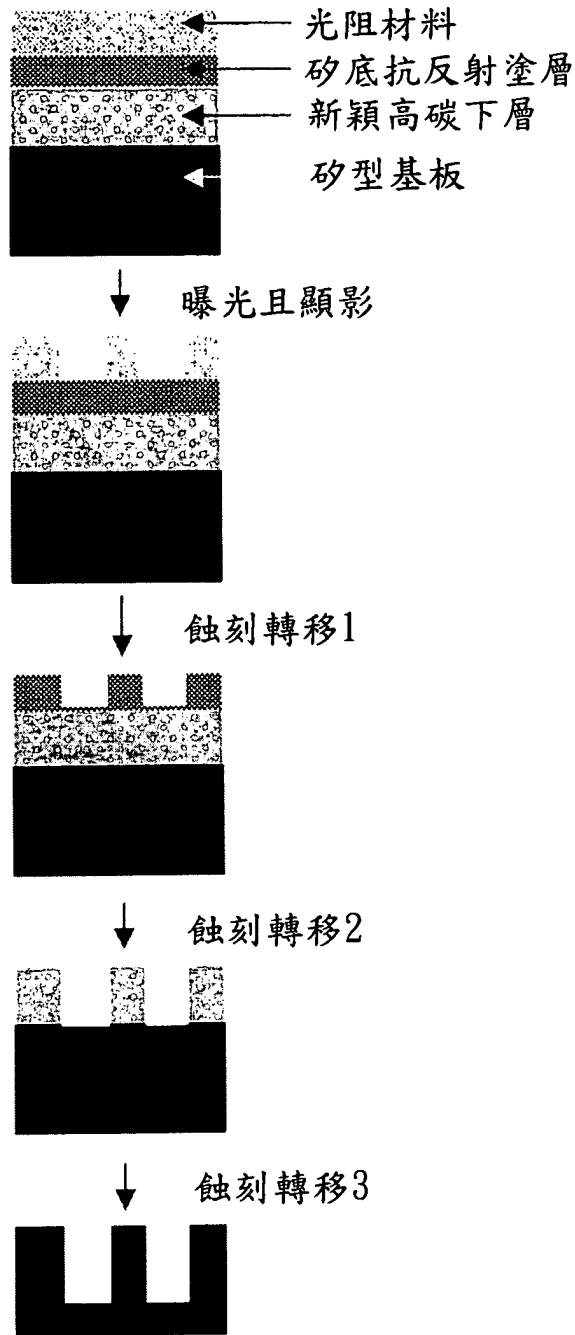
聚合物2



聚合物3

聚合單元之實例

圖2



三層之成像方法
圖3

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

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)