

公告本

90. 9. 21 修正
年 月 日 補充

申請日期	87. 9. 29
案 號	87116151
類 別	002433/08

A4
C4

483917

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	抑制深紫外線波長光之反射的改良型熱固性塗層
	英 文	IMPROVED THERMOSETTING COATINGS FOR INHIBITING THE REFLECTION OF LIGHT AT DEEP ULTRAVIOLET WAVELENGTHS
二、發明 創作人	姓 名	(1)吉姆 米朵 (2)道格拉斯 J. 蓋瑞洛 (3)邵 協 (4)凡達那 克里夏姆西
	國 籍	美 國
三、申請人	住、居所	(1)美國.密蘇里州 63021,伯溫,格林迪街 1126 號 (2)美國.密蘇里州 65401,洛拉,哈里法斯路 818A (3)美國.密蘇里州 65401,洛拉,麥法蘭路 25 號 (4)美國.密蘇里州 65401,洛拉,雉鳥山丘路 1103 號
	姓 名 (名稱)	部魯爾科學公司
三、申請人	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國.密蘇里州 65401,洛拉,部魯爾路 2401 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	泰利 洛威 布魯爾

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1997.09.30 案號 08/940,169，☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

發明背景

1 · 發明領域

本發明係關於用於深紫外線多層光阻系統中之底層熱固性抗反射塗料組成物,尤指那些具有改良蝕刻速率、一致性以及暴露於 248 nm 波長下之光學密度者。

2 · 習知技藝背景

用於多層光阻系統中之底層抗反射塗料組成物傳統上已包含高分子量之熱塑性黏結劑,如在光阻溶劑中具有高不溶度之聚亞砒、聚尿亞砒、以及聚(乙炔吡啶),其已被稱為”高差異溶解度(high differential solubility)”。這些黏結劑用以抑制抗反射組成物與頂層光阻之互混。此種熱塑性黏結劑常需要強極性的溶劑,如 N-甲基吡咯酮、g-丁內酯、與四氫呋喃甲醇,其具吸濕性,具有高表面張力,且表現出低揮發性。此等溶劑對”差異溶解度”而言有利,然而亦由於其低揮發性而導致各種成膜上的缺點,如起波紋、失去溼潤、生孔洞、起泡以及厚度起變化。

目前有減小半導體電路設計外觀尺寸之趨勢。當該外觀大小接近次 0.30 微米之尺寸時,前述熱塑性抗反射塗料之缺點以及說明於美國專利第 5,234,990、5,401,614、5,482,817、5,554,485 號與歐洲專利申請第 95480087.6 號 (其併於此以為參考) 中之缺失所造成之問題更大。最明顯的問題為其所謂之抗光阻劑

五、發明說明 (>)

互混性變得愈來愈不完全。因此,總是發生輕微的互混,造成光阻劑外觀底部處小但可辨識之形變。由於外觀尺寸如此之小,即使這些小的形變對製造良好品質之實際裝置而言也變得無法接受。

爲了克服這些缺失,已有從熱固性而非熱塑性聚合物發展黏著劑的需求,以爲抗反射塗層所用。此等聚合物硬化快速,快至足以在快乾溶劑中進行塗佈,因此抗溶劑性與塗佈品質均獲改良。本案相互關聯之美國專利申請案號 08/517089 (美國專利第 5,693,691 號,准於 1997 年 12 月 2 日)案名爲 Thermosetting Anti-Reflective Coatings Compositions (熱固性抗反射塗層組成物),併於此以爲參考,其說明了熱固性抗反射塗,並揭露組成物與方法上的新穎改良。該處所述之抗反射塗料主要包括一寡聚羥基官能基樹脂、一氨基塑料交聯劑、一質子性酸催化劑、以及一適合的溶劑媒液,其中該羥基官能基樹脂爲一酚型或羧酸染料與一低分子量之環氧官能度在 3 至 10 之環氧樹脂的反應產物。藉由在 150°以上的溫度下烘烤 30 至 120 秒而使該塗料硬化。如於該相互關聯之申請案中所教示者,這些可溶於揮發性有機溶劑中之組成物爲超越習知技藝之改良,因爲其提供(1)在超薄膜(< 2000Å)中的高光學密度;(2)與光阻劑幾乎無互混;(3)在催化形式下的儲存安定性;以及(4)商業上可實施之合成技術,以使發色團連結至一寡聚樹脂基質。

五、發明說明(7)

雖然上述附有染料的由低分子量環氧樹脂所衍生之熱固性抗反射塗料提供了很多令人意外的好處,但其亦有缺點。缺點之一發生在電漿蝕刻影像進入該抗反射塗層之時。例如,在本案相互關聯之申請案中(見本案的比較例 1),氧電漿蝕刻係於不快於習用熱塑性樹脂的約 1.25 倍的速率下進行,該習用熱塑性樹脂如美國專利第 5,234,990 號中所述之聚芳基醚亞砒抗反射塗層。因為已知聚芳基醚亞砒抗反射塗層的蝕刻比深紫外線光阻劑慢 1.25 倍,此意味著在本案相互關聯之申請案中所述之熱固性抗反射塗層在圖案轉移步驟期間將以約與光阻相同的速度蝕刻。因為該抗反射塗層厚度典型上為 0.05-0.10 微米,故可能觀察到低於 0.30 微米之光阻外觀尺寸下之明顯的負蝕刻偏斜,除非該電漿蝕刻程序為高度的非等向性。

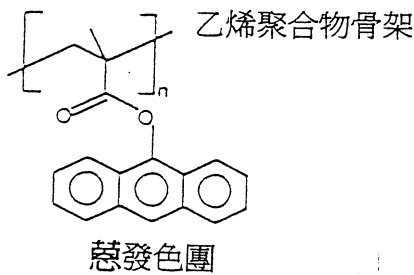
由低官能基數環氧樹脂所衍生之附有染料熱固性抗反射塗層之另一限制為其傾向使基板形態平面化,而非一致性地沉積於表面外形上方。一致性的缺乏導致光阻更大的蝕刻偏斜,因為必須施以過度蝕刻才能除去溝槽結構中的抗反射塗層,其傾向於在塗佈與烘烤程序期間建立。

由較高分子量聚合物所衍生之附有染料熱固性抗反射塗層,而非本案之共同審查申請案者,亦已有所揭露。例如,歐洲專利申請案第 92118070.9 號說明包含一附有染料丙烯酸共聚物與一氨基交聯劑之深紫外線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (15)

抗反射塗層組成物。該共聚物較佳藉由使一如甲基丙烯酸 9-蒎酚型酯等 9-蒎酯單體及一如甲基丙烯酸 2-羥基乙基酯等羥基官能基單體與其它甲基丙烯酸酯類共聚合而形成。該第一單體之蒎單元為該活性染料或發色團,其使該共聚物具有深紫外線吸收度。(見下圖) HEMA 提供一位置以於最終塗層硬化時與該氨基試劑熱交聯。



該蒎發色團透過一羧基酯之聯結附著至該共聚物之乙烯骨架上。該發色團與該共聚物骨架間之短而硬之聯結極端限制了共聚物中帶蒎丙烯酸單元之含量至遠小於 100 莫耳百分比,因為在較高含量下,該共聚物會變得無法溶於較佳之塗層溶劑中。反過來說,此限制了最大膜光學密度,並相對應地限制了該抗反射塗層之抗反射控制能力。同時,無適當濃度之羥基官能基共單體以使得該共聚物有效交聯。此進一步限制了該抗反射塗層之光學密度。

歐洲專利申請案第 93305124.3 號揭露包括至少一具有一或多個縮水甘油基官能基之化合物(典型上為

五、發明說明(4)

一聚合物或寡聚物)、至少一酚型**惹**染料、以及一可溶解這些化合物之溶劑熱固性抗反射塗層。然而,不似以上所討論的抗反射塗層組成物般,在目標組成物中之**惹**染料並不附著至硬化前的帶縮水甘油基之聚合物上,且氨基交聯劑並不存在於該組成物中。因此,需要於高溫下加熱數分鐘以產生該酚型**惹**染料與該帶縮水甘油基聚合物間之困難反應,使該塗層不可溶。此長的硬化迴圈降低了晶圓的產量,使得程序一般而言不為製造商所接受。此外,目標抗反射塗層之製備,特別是酚型**惹**染料組分之製備,涉及很多步驟,使得塗層在製造上與實用性考量之使用上太昂貴。

美國專利第 5,597,868 號揭露用於 193 nm 光學微影之熱固性抗反射塗層,其以類似於剛才所提歐洲專利申請案第 93305124.3 號中所述之塗層方法硬化。一如酚醛樹脂之聚酚染料與一具有凸出環氧官能基之丙烯酸聚合物組合。加熱該塗層導致該染料之酚型羥基與該聚合物之環氧基間之熱固性反應。然而,如其中所主張之申請專利範圍所言,該硬化程序必須在大於 170°C 之溫度下進行 10 分鐘以上才有效。

發明概述

因此,本發明之一主要目的在於提供一種新穎之熱固性抗反射塗層組成物與使用此等之方法,以避免習知技藝之缺失。

五、發明說明 (b)

本發明之一特殊目的在於改善氨基硬化熱固性抗反射塗層相對於光阻層而言之電漿蝕刻速率,而保持快的硬化速度;高的光學密度;在安全具揮發性溶劑中之良好溶解度與可塗佈性;以及合理的成本。

本發明之另一特殊目的在於改善比起其它染料附著熱固性抗反射塗層而言的一致性與外表覆蓋性。

本發明之又一目的在於提供 248 nm 暴露波長下比習知以氨基交聯劑硬化之染料附著熱固性抗反射塗層更高的膜光學密度。較高的膜光學密度可使用較薄的抗反射塗層,反過來可允許較短的蝕刻時間與降低蝕刻偏斜。

該經改良之熱固性抗反射塗層組成物主要包括 1) 一丙烯酸聚合物或共聚物與一深紫外線吸光羧酸染料或酚型染料之反應產物,該聚合物與該染料之連結靠一羥基官能基團; 2) 一多官能氨基(或反應對等)交聯劑;以及 3) 一質子性酸催化劑,將所有這些成分溶於一適合之高揮發性溶劑載體中。將該組成物應用至一半導體基板上,然後典型上加熱 60 秒以形成一交聯塗層,其具有 248 nm 暴露波長下之高光學密度、快速電漿蝕刻特性、高一致性、以及與化學加強深紫外線光阻間優異的相容性。

簡單圖式說明

圖 1 為一含甲基丙烯酸縮水甘油酯之丙烯酸共聚

五、發明說明 (1)

物與一代表性羧酸染料及一代表性酚型染料之反應程序示意圖。

圖 2 為一顯示習知技藝與新抗反射塗層組成物之平面化特性隨漸增基板外觀縱橫比(aspect ratio)變化之圖。

詳細說明與較佳實施例

本發明之熱固性抗反射塗層組成物一般包括：

a · 一高分子量丙烯酸聚合物或共聚物,較佳為甲基丙烯酸縮水甘油酯,與一深紫外線(D.U.V.)吸光羧酸或酚型染料之反應產物,其中該染料係透過該羧酸或酚基與該聚合物之縮水甘油基之就地(*in situ*)反應而附著至該聚合物上,以分別形成一羧基酯或羧基醚官能基;

b · 一烷基化氨基交聯劑,例如蜜胺、尿素、胍胺、或甘脲、或其衍生物;

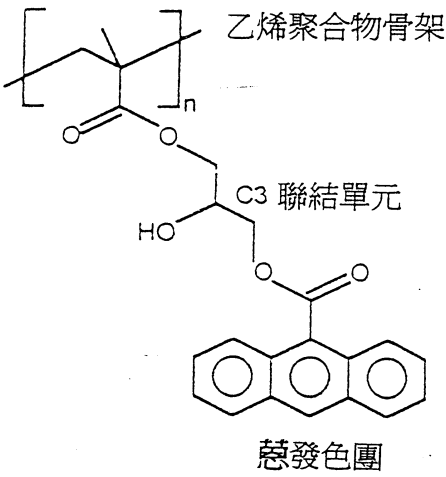
c · 一質子性酸催化劑,(用於硬化);

d · 一低至中沸點(70-180°C)之含醇溶劑系統,包括至少 20%重量的醇。

該新組成物比由低分子量環氧樹脂所衍生之熱固性抗反射塗層提供更快的蝕刻特性、更高的一致性、以及更大的最大光學密度。此外,它們提供於高染料含量下超越那些如於歐洲專利申請案第 92118070.9 號中所揭露之附有染料丙烯酸共聚組成物之改良溶解度。此特性衍生自用以將染料結合至聚合物乙烯骨架上之聯結物特性,即羧基酯或羧基

五、發明說明 (8)

醚官能基團。該新丙烯組成物中聯結物之結構以一惹發色團為例表示如下。



在本發明中,該聯結物較佳包括兩個羧酸酯,中間插入一 C₃ 單元。該 C₃ 單元另外由一羥基於 2 位置取代。吾人已發現該 C₃ 聯結物比起習知丙烯酸共聚物而言降低了聚合物之整體剛性,使得其於較佳之塗層溶劑中,即使當該聚合物完全包括帶惹丙烯酸單元時仍保持可溶。在 C₃ 聯結物上之羥基提供額外的可溶性驅動力,並作為氨基交聯劑之反應位置,代表比起交聯無法發生於帶發色團丙烯酸單元之習知丙烯酸系統而言,可達成更高的交聯密度,以及因此較大的差分溶解度。

組成物之組分

1. 丙烯酸聚合物/共聚物

該等染料所附著處之甲基丙烯酸縮水甘油酯聚合物或共聚物可以熟知之自由基溶液聚合方法製備。該共聚物之較佳數目平均分子量(Mn)範圍在 5,000-30,000 克/莫耳;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (9)

較佳重量平均分子量(Mw)範圍在 20,000-100,000 克／莫耳。
Mn 之一尤佳範圍為 10,000-20,000 克／莫耳； Mw 之一尤佳範圍為 30,000-70,000 克／莫耳。

該丙烯酸聚合物可為一 GMA 與(甲基)丙烯酸酯共單體,如甲基丙烯酸 2-羥基乙基酯(HEMA)、甲基丙烯酸羥基丙基酯(HPM)、甲基丙烯酸甲酯以及甲基丙烯酸 2-氯乙基酯之共聚物。如 HEMA 與 HPM 等羥基官能基共單體尤佳,因為其提供存在於最終塗層中之氨基交聯劑之額外反應位置。若使用共單體,甲基丙烯酸縮水甘油酯應包括至少 20 莫耳百分比之單體單元,更佳者 30 莫耳百分比,其增進透過染料附著至帶縮水甘油基單元上所達成之光學密度。同樣地,以少於 400 g/eq 之聚合物羥基當量重量為佳,以得致最具改良性與最有效的交聯密度。

深紫外線吸光染料

適合之單官能基羧酸與酚型染料係附著至該丙烯酸聚合物上,以使該抗反射塗層具有深紫外線吸光性。該染料之本質吸收度與結合聚合物染料之濃度應足以提供 248 nm 暴露波長下每微米膜厚度至少 7.0 之光學密度。尤其所欲者為 248 nm 下每微米膜厚度> 9.0 之光學密度,以進行次 0.30 微米之光學微影技術。

較佳之羧酸染料包括 9-羧基苯甲酸(ACA)、2-萘酚型羧酸、9-吡啶羧酸以及對-茴香酸。適合的酚型染料包括 4-羥基二苯、2-羥基喹哪啶、5,7-二氯-8-羥基喹啉以及 2-乙醯氧基萘酚。在所有這些結構中,ACA 由於其 248 nm 暴露波長下

五、發明說明 (\circ)

之本質吸收率而為尤佳之染料。

應了解者為上述染料可於其結構內之不同點處經化學改質,如於芳香環上以硝基取代,同時保有或甚至進一步改良其可用之吸光特性。

3. 酸催化劑

對-甲苯磺酸為一較佳之酸催化劑,然而其它強質子酸,如十二烷基苯磺酸、草酸、酞酸、磷酸以及其混合物,亦適合使用。以配方重量大於 80 克/莫耳之酸催化劑為佳,以防止熱硬化時之昇華。

4. 交聯劑

該新抗反射塗層藉由供應熱而在半導體基板上硬化。加熱誘發出該附有染料丙烯酸聚合物上之羥基取代基與該氨基交聯劑間之交聯反應。此種硬化機構已知包括聚酯聚醇,如那些用於工業塗層與面層中者。適合之氨基包括甘脲-甲醛樹脂、蜜胺-甲醛樹脂、胍胺-甲醛樹脂、以及尿素-甲醛樹脂。這些樹脂之甲基化或丁基化形式之使用極佳,在催化條件下可得致約三至十二個月之長儲存壽命。如 Cytec 工業 POWDERLINK® 1174 等甲基化甘脲-甲醛樹脂因其較低的鹼性以及因此所致較低的與酸催化光阻間之化學交互作用而為尤佳。該氨基樹脂較佳加至該塗層中之比例為每一聚合物羥基官能基提供 0.20-2.00 當量的反應性烷氧基甲基交聯官能基。尤以每一羥基提供 0.50-1.00 之反應當量者為佳。

其它硬化模式可應用至該新抗反射塗層中,雖然氨基交

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (\ \)

聯劑之使用極佳。這些另外的模式可單獨操作,或與該氨基硬化程序一起使用。例如,若未反應縮水甘油基官能基存在於該附有染料之丙烯酸聚合物上,則如酚醛與聚(4-羥基苯乙烯)等聚酚可藉由自由縮水甘油基位置處之反應形成芳基醚聯結物而導致該抗反射塗層的熱交聯。此一程序與那些揭露於習知程序,如美國專利第 5,597,868 號與歐洲專利申請案第 93305124.3 號中者不同,不同之處在於本發明中所用之聚酚不作爲該抗反射塗層中之一級染料,而是僅用作塗層之硬化劑。

5. 溶劑與添加劑

適合於該新抗反射塗層的溶劑包括在 70-180°C 範圍內沸騰之醇、酯、乙二醇二甲醚、醚、環酮、以及其預混物。尤佳之溶劑與共溶劑包括 1-甲氧基-2-丙醇(PGEM)、環己酮、3-乙氧基丙酸乙酯、以及乳酸乙酯。如 PGEM 等醇與乳酸乙酯應包括至少 20 重量百分比之塗層溶劑系統以達長儲存壽命。

該等塗層可以少量(至多總溶劑之 20 重量百分比)傳統高沸點抗反射塗層溶劑,如 g-丁醯內酯與四氫呋喃甲醇加以修改,若溶劑不造成塗層品質或光阻不相容之問題的話,以改善該附有染料聚合物組分之溶解度。如 3M 公司之 FLUORAD® FC-171 或 FC-430 等介面活性劑與如環氧丙氧丙基三乙氧基矽烷可加入以使塗層效能最適化。

製備方法

一製備本發明附有染料丙烯酸聚合物之反應圖顯示於

五、發明說明 (2)

圖 1 中。在第一步驟中,一含甲基丙烯酸縮水甘油酯之聚合物或共聚物於溶液中與一例如羧酸染料進行反應(路徑 1)。該反應使縮水甘油基官能基之環氧環打開,形成一羥基酯聯結物。該反應係於一催化劑存在下於氮氣覆蓋下於約 80°C-200°C 下進行。多種催化劑均可使用,然而以氯化四烷基銨為佳。就經濟之因素而言,較佳使反應產物留在溶液中,並用作一母液。當附著酚型染料時使用類似的反應條件(路徑 2)。然而,在此等例子中,氫氧化四烷基銨或其它強鹼為較佳之催化劑。正常而言,將該染料與縮水甘油基官能基之莫耳比調整至約 1.0,除非需要過量的縮水甘油基官能基以進行交聯。

在第二步驟中,附有染料聚合物之溶液與該交聯劑、催化劑、以及其它添加劑合併以得致所欲之最終配方。在該抗反射塗層溶液中之固體量典型上被調整至約 2.5-10.0 重量百分比,以達成所欲之 500-2500Å 膜厚度。

較佳之塗層組成物

該新抗反射塗層中之附有染料丙烯酸聚合物、氨基交聯劑、以及酸催化劑之較佳性質顯示於下表中:

<u>較佳組成範圍</u>	
<u>比例因子</u>	<u>值</u>
1)氨基對丙烯酸聚合物羥基之反應當量	0.20-2.00
2)以氨基重量為準之酸催化劑重量百分比	5-20
3)塗層中總固體重量百分比	2.5-10.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (2)

當以這些比例組合時,該抗反射塗層證明出優異的光阻相容性、良好的大氣中儲存安定性、以及在 150°C-225°C 烘烤溫度間快速的硬化特性。

使用方法

該熱固性聚丙烯酸酯抗反射塗層組成物可有效用於所有半導體基板上,包括結晶與多晶矽、二氧化矽、(氧)氮化矽、鋁、鋁/矽合金、以及鎢。該抗反射塗層之施用係藉由於 1000-6000 rpm 下 30-90 秒之旋轉塗佈為之。以 1500-4000 rpm 之旋轉速度為尤佳,以於一般半導體製造中常用之 6"與 8"基板上得到均勻無缺陷之塗層。

然後使該旋轉塗佈膜於 120°C-225°C 下於一熱板或相對等之烘烤單元上硬化 30-120 秒。150°C-225°C 之烘烤溫度與 45-90 秒之烘烤時間對於達到對光阻之高差分溶解度而言尤其有效。

一光阻係藉由旋轉塗佈,然後軟烘烤、曝光、與顯影而施加至該硬化後之抗反射塗層上方,以創造出所欲之罩幕圖案。一視情況而定之後曝光烘烤可於顯影前應用至該光阻上。然後藉由反應性離子蝕刻(亦知為乾蝕刻或電漿蝕刻)將光阻圖案轉移至該抗反射塗層內,其係利用微影蝕刻技術中所熟知之各種氣體或氣體混合物以有效蝕刻有機材料,例如 O₂、Cl₂、CF₄、HCF₃、SF₆、其與 N₂、Ar 與 He 等之預混物。在蝕刻該抗反射塗層之後,可透過形成於光阻與抗反射塗層中之圖案選擇性蝕刻、植入或沉積於該半導體基板上。當這些步驟完成時,藉由電漿蝕刻及/或溶解於一液體

五、發明說明 (14)

剝除化學物質中而將光阻與抗反射塗層移除。然該剝除後之基板便準備用於一新的處理循環中。

以下非限制性實例舉例說明本發明。

實例 1

藉由將 90 莫耳百分比之附有染料聚(甲基丙烯酸縮水甘油酯)與一蜜胺-甲醛樹脂及酸催化劑合併而製備一抗反射塗層。

A. 聚甲基丙烯酸縮水甘油酯均聚物[PGM]之製備

將甲基丙烯酸縮水甘油酯(15.0 克, 106 毫莫耳), 60 克環己酮, 以及 0.15 克 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)[AIBN]充入一 250 毫升配有磁攪拌子、溫度計、氮氣入流口、以及具有氮氣出流口冷凝器之三頸瓶中。以氮氣驅洗該反應混合物 10 分鐘, 然後將該瓶浸在一 74°C 之油浴中。於 68°C-77°C 之一氮氣毯下攪拌該內容物 18 小時, 以完成聚合。

當加入數滴所得之 20% 聚合物固體溶液至該攪拌之甲醇中時, 形成預期的白色 PGM 沉澱物。

B. 9-羧酸[ACA]加入 PGM 中

將一部分(12.5 克)含 2.51 克聚合物固體與約 17.6 meq. 自由環氧官能基之以上 PGM 溶液與 3.51 克(15.8 毫莫耳)之 ACA、31.2 克之環己酮、以及 0.18 克(0.70 毫莫耳)之氯化苄基三乙基銨合併。於 92°C-101°C 氮氣下攪拌該反應 20 小時, 然後使之冷卻至室溫。

C. 附有染料聚合物之光學密度

將一 4.50 克之母液樣品以 5.51 克之 1-甲氧基-2-丙醇

五、發明說明 (5)

(PGME)稀釋,經過濾(0.2 微米)後,以 4000 rpm, 60 秒旋轉塗佈於一石英晶圓上,並於 175°C 之熱板烘烤 60 秒,以得致 248 nm 波長下具有 14.8/ μ m 光學密度之硬化膜。

D. 抗反射塗層配方

於大氣下攪拌 14.4 克之該母液樣品、1.06 克之 CYMEL® 303LF 蜜胺-甲醛樹脂、55 毫克之 p-TSA.H₂O、以及 34.5 克之 PGME,以得致該抗反射塗層。(CYMEL® 303LF 為一高度甲基化之蜜胺-甲醛,由 Cytec Industries 公司所生產)。

E. 抗反射塗層性質

該溶液經過濾(0.2 微米)後,旋轉塗佈於一石英晶圓上,然後於 175°C 下烘烤 60 秒,以得致一 248 nm 波長下具有 11.5/ μ m 光學密度以及 1456Å 膜厚度之抗反射塗層。以乳酸乙酯進行剝除測試(見以下),測定該抗反射塗層之溶劑抗性。結果有可忽略的 0.3%厚度損失,指出其具有優異的溶劑抗性。

剝除測試說明

該硬化抗反射塗層之膜厚度與光學吸收度分別於矽與石英基板上測定。然後以乳酸乙酯,一種共同的光阻溶劑,漫流過該等試樣 5 秒鐘,接著以 5000 rpm 旋轉乾燥 30 秒鐘。再度測定膜厚度與光學吸收度。若因為溶劑剝除而使膜厚度或光學吸收度減少超過幾個百分比(> 5%),則判斷該抗反射塗層在實用上會有不足的溶劑抗性。

實例 2

五、發明說明 (16)

藉由將完全附有染料之聚(甲基丙烯酸縮水甘油酯)與一甘脲-甲醛交聯劑及酸催化劑合併而製備一抗反射塗層。

A. 9-羧酸加入 PGM 中

將一部分(26.0 克)含 5.22 克聚合物固體,具有約 36.7 meq.自由去水乾油基官能基之 PGM 溶液與 8.17 克(36.7 毫莫耳)之 ACA、70.0 克之環己酮、以及 0.45 克(1.98 毫莫耳)之氯化苄基三乙基銨合併。於 96°C-104°C 氮氣下攪拌該溶液 6.75 小時。在冷卻至室溫後,加入 380 毫克(2.00 毫莫耳)之對甲苯磺酸[p-TSA.H₂O]。然後該反應溶液變澄清。

B. 抗反射塗層配方

使 15.00 克含約 5.40 meq 聚合物羥基官能基之以上母液樣品與 36.4 克之 PGME、0.58 克(5.40 meq) Cytec Industries 公司之 POWDERLINK® 1174 甲基化甘脲-甲醛樹脂、以及 41.2 毫克之 p-TSA.H₂O 混合,以得致一抗反射塗層。藉由以 2.6 克的溶劑清洗後之 AMBERLITE® 200 離子交換珠攪拌溶液 4 小時而完成去離子化。(AMBERLITE 200 為一強酸性高容量離子交換樹脂,來自 Rohm and Haas 公司)

C. 抗反射塗層性質

該抗反射塗層經過濾(0.2 微米)以及旋轉塗佈於石英及矽晶圓上後,然後於 205°C 下之一熱板上烘烤 60 秒,以得致一 248 nm 波長下具有 14.7/μm 光學密度之硬化膜。以乳酸乙酯進行剝除測試,測定該抗反射塗層之溶劑抗性。結果在膜厚度與光學吸收度上觀察到可忽略變化。同時以 Shipley

五、發明說明 (17)

APEX-E®光阻進行一混層測試(見以下),觀察到抗反射塗層厚度之小幅增加(46Å 或 4.2%之起始厚度)。

結果證明完全可溶之丙烯酸聚合物,其中每一單體單元均以一發色團作染料附著,可製備並用作一熱固性抗反射塗層之組分。類似結果顯示可達成有效交聯,而無羥基官能基共單體存在於附有染料之丙烯酸聚合物上。

D. 抗反射塗層安定性

在大氣條件下儲存 6 個月之後,該抗反射塗層之膜厚度增加 9.84%,指出該塗層溶液具有相當長期的安定性。

混層測試說明

此測試評估該光阻與該抗反射塗層間互混之可能性。就深紫外線抗反射塗層而言,混層測試一般如下進行。在塗佈與硬化後,以橢圓計測量該抗反射塗層厚度。其次,於該抗反射塗層上方旋轉塗佈一 0.8 微米厚度之如 Shipley APEX-E 等深紫外線光阻層。然後於一 90°C 之熱板上軟烘烤該光阻 60 秒,於一接觸式印片機上泛射曝光,確保過度曝光,以及於 90°C 之熱板上後曝光烘烤 90 秒。接著將試樣浸入 Shipley MICROPOSIT® MF-702 光阻顯影劑中 60 秒,以清除曝光過之光阻。在去離子水浸泡接著以氮氣乾燥該試樣後,再度測量該抗反射塗層之厚度。若該抗反射塗層與光阻有明顯的互混發生,則該抗反射塗層會表現出厚度的明顯增加,其可以 Å 或起始抗反射塗層厚度之百分比表示。極容易互混的抗反射塗層在光阻處理之後將顯示出 10%的厚度增加。少於 5%的混層值被認為可接受。

五、發明說明 (8)

實例 3

製備類似於實例 2 中之抗反射塗層,但交聯劑之量降至每一聚合物羥基約 0.5 之氨基反應當量。

A. 抗反射塗層配方

使 15.0 克實例 2 中所製備含約 5.4 meq 聚合物羥基之母液樣品、30.5 克之 PGME、0.29 克 (2.7 meq) 之 POWDERLINK 1174、以及 21.0 毫克之 p-TSA.H₂O 混合,以得致一塗層溶液。

B. 抗反射塗層性質

將以上溶液以 5 重量百分比之經溶劑清洗後之 AMBERLITE 200 離子交換珠進行去離子 4 小時,經過濾(0.2 微米)後,以 4000 rpm, 60 秒旋轉塗佈,然後於 205°C 下熱板烘烤,以得致一 248 nm 波長下具有 15.5/ μ m 光學密度之抗反射塗層。乳酸乙酯剝除可忽略; APEX-E 混層為 46.7Å (4%)。

C. 抗反射塗層安定性

在大氣條件下儲存 5.5 個月之後,該抗反射塗層之膜厚度增加 14.8%。

實例 4

藉由將具有過量縮水甘油基官能基之附有染料甲基丙烯酸縮水甘油酯共聚物與一聚酚硬化劑(酚醛)合併而製備一抗反射塗層。

A. 使用酚醛作為交聯劑以及 2-甲基咪唑作為催化劑之抗反射塗層配方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (19)

攪拌 10.0 克實例 1 中所製備含約 0.37 meq 自由縮水甘油基官能基之母液樣品、11.5 克之環己酮、45 毫克之酚醛樹脂、以及 48.8 毫克之 2-甲基咪唑催化劑,以得致一塗層溶液。

B. 抗反射塗層性質

該溶液經過濾(0.2 微米),以 4000 rpm, 60 秒旋轉塗佈,於 100°C 下乾燥 30 秒,並於 205°C 下熱板烘烤 60 秒,以得致一 248 nm 波長下具有 14.7/ μ m 光學密度之抗反射塗層。一乳酸乙酯剝除測試產生 < 0.1%之厚度變化與 2.2%之吸收度損失,證明該聚酚硬化老化有效地使該膜不可溶。

C. 使用酚醛作為交聯劑之未催化抗反射組成物配方

將一類似於實例 1 中所製備並含約 1.86 meq 自由縮水甘油基官能基之母液樣品與 235 毫克之酚醛樹脂、1.86 meq 之酚、以及足夠之環己酮混合,以得致一 3.6%重量百分比之塗層溶液。藉由以 5 重量百分比之經溶劑清洗後之 DOWEX HCR-S 珠攪拌進行去離子。

D. 抗反射塗層性質

該抗反射塗層溶液經過濾(0.2 微米),以 4000 rpm, 60 秒旋轉塗佈,於 100°C 下乾燥 30 秒,並於 205°C 下硬化 60 秒,以得致一 248 nm 波長下具有 15.7/ μ m 光學密度之薄膜。其 APEX-E 混層為 77 Å (7.7%),而乳酸乙酯剝除損失為 4.5%之起始厚度。

實例 5

將兩種不同的羧酸附著至聚(甲基丙烯酸縮水甘油酯),

五、發明說明 (∞)

而將所得產物調配入一熱固性抗反射塗層中。

A. ACA 與 4-氯丁酸共加成至 PGM

將 18.75 克之含約 26.4 meq 縮水甘油基官能基之 20.0 重量百分比 PGM 溶液、31.2 克之環己酮、1.47 克(6.61 毫莫耳)之 ACA、2.43 克(19.8 毫莫耳)之 4-氯丁酸、以及 0.27 克(1.18 毫莫耳)之苄基三乙基銨充入一 250 毫升配有磁攪拌子、溫度計、氮氣入流口、以及具有氮氣出流口冷凝器之三頸瓶中。於 $\sim 95^{\circ}\text{C}$ 氮氣下攪拌該反應混合物 20 小時,以得一 14.1 重量百分比之附有染料聚合物溶液。

B. 抗反射塗層配方

以 59.6 克 PGME 稀釋 27.06 克之含約 13.2 meq 聚合物羥基官能基之部分以上聚合物溶液。然後加入 POWDERLINK 1174 (355 mg, ~ 3.30 meq)與 35.5 毫克之 p-TSA. H_2O ,加以混合以得致一塗層溶液。藉由以 5 重量百分比之經 PGME 清洗後之 AMBERLITE 200 珠攪拌而對該抗反射塗層進行去離子 4 小時。

C. 抗反射塗層性質

如前述實例中所述者般施加該塗層,並於 205°C 下硬化 60 秒。該膜於 248 nm 波長下之光學密度為 $8.35/\mu\text{m}$,反應出 4-氯丁酸之低本質吸收度。從乳酸乙酯剝除所致之吸收度與膜厚度損失可忽略。APEX-E 混層僅導致為 $30.5 \text{ \AA}$ 之厚度增加,證明相對而言低的氨基量(每一聚合物羥基 0.25 eq 之甲氧基甲基)有效地使該塗層不溶。

D. 電漿蝕刻數據

五、發明說明 (1)

該抗反射塗層在氧電漿蝕刻條件下具有相對於一聚芳基醚亞砷塗層而言 1.62:1 之蝕刻選擇率。

E. 微影效能

該抗反射塗層以 APEX-E 光阻得到垂直無扭曲之外觀輪廓。

實例 6

甲基丙烯酸縮水甘油酯(GMA)與甲基丙烯酸羥基丙基酯(HPM)在有或無鏈轉移劑下共聚合以進行分子量研究。

GMA 與 HPM 以 70:30 莫耳比共聚合

將 19.13 克(134.6 毫莫耳)之甲基丙烯酸縮水甘油酯、45.13 克(313.0 毫莫耳)之甲基丙烯酸羥基丙基酯(Rohm and Haas ROCRYL® 410)、256.9 克之環己酮、以及 0.64 克之 AIBN 充入一 500 毫升配有磁攪拌子、溫度計、氮氣入流口、以及具有氮氣出流口冷凝器之三頸瓶中。於 68°C-80°C 氮氣下加熱該內容物 24 小時,以形成共聚物。

藉由膠體過濾色層分析法(GPC)進行分子量分析,得到以下的共聚合物值: Mw - 67,000; Mn - 19,000; Mw/Mn - 3.53。

一可比較之聚合於 PGME 中利用 0.4 重量百分比之十二烷硫醇作為鏈轉移劑而進行,以降低聚合物分子量。GPC 分析得到以下的性質數據: Mw - 57,000; Mn - 16,700; Mw/Mn - 3.41。

實例 7

由一附有染料之甲基丙烯酸縮水甘油酯與甲基丙烯酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (7)

經基丙基酯之共聚物製備一經氨基硬化之抗反射塗層,其中 GMA 對 HPM 之莫耳比為 0.25:0.75。

A. 甲基丙烯酸縮水甘油酯與甲基丙烯酸經基丙基酯之共聚合

將 7.52 克(52.9 毫莫耳)之甲基丙烯酸縮水甘油酯、22.54 克(156.3 毫莫耳)之 ROCRYL 410、120.0 克之環己酮、以及 150 毫克之 AIBN 充入一 500 毫升配有磁攪拌子、溫度計、氮氣入流口、以及具有氮氣出流口冷凝器之三頸瓶中。於 70°C-75°C 氮氣下加熱 24 小時而使該內容物聚合,以得致 20 重量百分比固體之溶液。將數滴共聚物溶液加至環己酮中得到一沉澱物。

B. ACA 加入該共聚物中

將 52.5 克含約 22.0 meq 縮水甘油基官能基之以上共聚物溶液、4.89 克(22.0 毫莫耳)之 ACA、249 毫克(1.10 毫莫耳)之氯化苄基三乙基銨、以及 50.8 克之環己酮充入一 500 毫升配有磁攪拌子、溫度計、氮氣入流口、以及具有氮氣出流口冷凝器之三頸瓶中。於 95°C-104°C 氮氣下進行酸-環氧加成 20 小時。

C. 抗反射塗層配方

藉由攪拌合併 30.0 克含約 22.1 meq 聚合物經基官能基之部分以上共聚物溶液、85.0 克之 PGME、1.19 克之 POWDERLINK® 1174(~11 meq)、以及 119 毫克之 p-TSA.H₂O。藉由以 5 重量百分比之經 PGME 清洗後之 AMBERLITE 200 珠攪拌 4 小時而對該抗反射塗層進行去離

五、發明說明 (7)

子。

D. 抗反射塗層性質

如前述實例中所述者般施加與硬化該塗層。該塗層於 248 nm 波長下之光學密度為 8.67/ μm 。乳酸乙酯之剝除可忽略。APEX-E 混層為 54 Å (4.0%)。

E. 電漿蝕刻數據

該塗層於氧中相對於一聚芳基醚亞砒塗層而言之電漿蝕刻選擇率為 1.84。當於一包括氬、CF₄、CHF₃ 與 He 之氣體組成物中蝕刻時,對聚芳基醚亞砒之蝕刻選擇率為 1.79。

F. 微影效能

該抗反射塗層以 APEX-E 光阻得到優異的外觀輪廓。

G. 儲存安定性

其中該丙烯酸共聚物係於 PGME 中而非環己酮中製得之一類似之抗反射塗層在大氣條件下顯示出優異的儲存安定性。在一段 116 天的期間內觀察到僅 1.4%之膜厚度增加與 0.24%之光學密度增加。在相同的期間後,所發現之 APEX-E 混層僅為 40 Å。

實例 8

以類似於實例 7 之方式利用附有 ACA 之甲基丙烯酸縮水甘油酯與甲基丙烯酸羥基丙基酯共聚物製備一抗反射塗層,其中 GMA 對 HPM 之莫耳比為 0.5:0.5。

A. 抗反射塗層性質

如前述實例中所述者般施加與烘烤該塗層,以得致一於

五、發明說明 (74)

248 nm 波長下具有 12.1/ μm 光學密度之膜。乳酸乙酯之剝除損失可忽略。APEX-E 混層為 39 Å (3.0%)。

B. 電漿蝕刻數據

當於一包括氬、 CF_4 、 CHF_3 與 He 之氣體組成物中蝕刻時,該抗反射塗層相對於聚芳基醚亞砒之蝕刻選擇率為 1.52。

C. 微影效能

該抗反射塗層以 APEX-E 光阻得到優異的外觀輪廓。

實例 9

以類似於實例 7 之方式利用附有 ACA 之甲基丙烯酸縮水甘油酯與甲基丙烯酸羥基乙基酯共聚物製備一抗反射塗層,其中 GMA 對 HEMA 之莫耳比為 0.25:0.75。

A. 由該附有 ACA 之 GMA/HEMA 共聚物所得之抗反射塗層配方

將 15.0 克含約 11.8 meq 聚合物羥基之部分附有 ACA 之共聚物與 39.25 克之 PGME、4.3 克之乳酸乙酯、635 毫克之 POWDERLINK 1174(~5.91 meq)、以及 63.5 毫克之 p-TSA. H_2O 合併。所得之該抗反射塗層溶液以 5 重量百分比之經 PGME 清洗後之 DOWEX® HCR-S 離子交換珠進行去離子 4 小時。(DOWEX HCR-S 為一強酸陽離子交換樹脂,由 Dow 化學公司所製。)

B. 抗反射塗層性質

該抗反射塗層當如前述般施加與硬化時,於 248 nm 波長下具有 8.97/ μm 之光學密度。乳酸乙酯之剝除可忽略。

五、發明說明 (7)

APEX-E 混層為 55Å。

實例 10

一熱固性抗反射塗層由已完全與對-茴香酸反應之聚(甲基丙烯酸縮水甘油酯)製備。

A. 對-茴香酸加成至 PGM 中

將 40.4 克包含約 56.7 meq 縮水甘油基官能基之於環己酮中 20 重量百分比之甲基丙烯酸縮水甘油酯、62.0 克之環己酮、8.63 克(56.7 毫莫耳)之對-茴香酸、以及 0.65 克(2.85 毫莫耳)之氯化苄基三乙基銨充入一 250 毫升配有磁攪拌子、溫度計、氮氣入流口、以及具有氮氣出流口冷凝器之三頸瓶中。於 95°C-104°C 氮氣毯下攪拌該混合物 24 小時而完成該染料附著反應。

B. 抗反射塗層配方

將 37.5 克含約 19.0 meq 聚合物羥基之部分以上母液與 122.1 克之 PGME、31.9 克之乳酸乙酯、1.02 克(9.52 meq)之 POWDERLINK 1174、以及 102 毫克之 p-TSA.H₂O 合併。所得之抗反射塗層以 5 重量百分比之 AMBERSEP® 200H 離子交換珠進行去離子 4 小時,然後透過一 0.2 微米末端過濾器過濾。(AMBERSEP 200H 為一高容量陽離子交換樹脂,由 Rohm and Haas 公司所生產。)

C. 抗反射塗層性質

如前述實例中所述者般處理該塗層,以得致一於 248 nm 波長下具有 4.64/μm 光學密度之膜。乳酸乙酯之剝除可忽略。

五、發明說明 (30)

實例 11

一熱固性抗反射塗層由已完全與 4-苯基酚反應之聚(甲基丙烯酸縮水甘油酯)製備。

A. 4-苯基酚加成至 PGM 中

將 17.75 克包含約 25 meq 縮水甘油基官能基之於環己酮中 20 重量百分比之 PGM、29.4 克之環己酮、以及 4.25 克(25 毫莫耳)之 4-苯基酚充入一 250 毫升配有磁攪拌子、溫度計、氮氣入流口、以及具有氮氣出流口冷凝器之三頸瓶中。於約 80°C 氮氣毯下加熱該混合物,並加入 0.65 克(1.78 毫莫耳)之氫氧化四甲基銨。於 115°C-120°C 下加熱並攪拌該混合物 4 小時,之後加入 0.386 克之 p-TSA.H₂O (2.03 毫莫耳)以中和該鹼性催化劑。

B. 抗反射塗層配方

將 13.0 克含約 6.2 meq 聚合物羥基之以上母液、31.2 克之 PGME、4.80 克之乳酸乙酯、1.10 克之 CYMEL® 303LF、以及 54.2 毫克之 p-TSA.H₂O 合併以形成一抗反射塗層溶液。

C. 抗反射塗層性質

該塗層經 4000 rpm 旋轉塗佈 60 秒,然後於 205°C 下熱板烘烤 60 秒,以得致一於 248 nm 波長下具有 4.2/μm 光學密度之硬化膜。乳酸乙酯之剝除可忽略,而 APEX-E 混層為 55Å。

實例 12

由甲基丙烯酸縮水甘油酯與甲基丙烯酸 2-氯乙基酯之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

部分附有 ACA 之共聚物製備一自硬化抗反射塗層。

A. 甲基丙烯酸縮水甘油酯與甲基丙烯酸 2-氯乙基酯之共聚合

將 24.0 克(168 毫莫耳)之甲基丙烯酸縮水甘油酯、6.25 克(42 毫莫耳)之甲基丙烯酸 2-氯乙基酯、120.0 克之環己酮、以及 151 毫克之 AIBN 充入一 250 毫升配有磁攪拌子、溫度計、氮氣入流口、以及具有氮氣出流口冷凝器之三頸瓶中。於 70°C-80°C 氮氣下進行聚合 24 小時。

B. ACA 加入該共聚物中,以留下過量的縮水甘油基官能基

將 26.0 克(29.3 meq 縮水甘油基官能基)之以上聚合物溶液、4.56 克(20.5 毫莫耳)之 ACA、60.0 克之環己酮、以及 233.9 毫克(1.03 毫莫耳)之氯化苄基三乙基銨充入一 250 毫升配有磁攪拌子、溫度計、氮氣入流口、以及具有氮氣出流口冷凝器之三頸瓶中。於 95°C-105°C 氮氣下加熱進行加成 26 小時。

C. 塗層性質

以 38.0 克之環己酮稀釋約 45 克之以上母液,得致一 6 重量百分比固體之溶液。該溶液經過濾(0.2 微米),以 4000 rpm, 60 秒旋轉塗佈,於 100°C 下乾燥 30 秒,並於 205°C 下熱板烘烤 60 秒,以製得一 248 nm 波長下具有 14.1/μm 光學密度之塗層。乳酸乙酯剝除產生一 7.7%之厚度損失與 8.1%之吸收度損失。該相對而言大的剝除值反應出之事實為未加入氨基以交聯該塗層。聚合物羥基與自由縮水甘油基官能基之反應很可能與塗層之不可溶有關。

五、發明說明 (28)

實例 13

由一附有 ACA 之甲基丙烯酸縮水甘油酯與甲基丙烯酸羥基丙基酯之共聚物製備一熱固性抗反射塗層，一 GMA 對 HPM 之莫耳比為 0.30:0.70。使用兩種不同的氨基交聯劑以形成次實例(a)與(b)。

A. 加入硫醇鏈轉移劑之甲基丙烯酸縮水甘油酯與甲基丙烯酸羥基丙基酯於 0.30:0.70 莫耳比下之共聚合

將 84.2 克(584.00 毫莫耳)之 ROCRYL 410、35.8 克(251.8 毫莫耳)之甲基丙烯酸羥基丙基酯、0.48 克之十二烷基硫醇、483.8 克之 PGME、以及 1.20 克之 AIBN 充入一 1 升配有磁攪拌子、溫度計、氮氣入流口、以及具有氮氣出流口冷凝器之四頸瓶中。於 69.5°C-77.5°C 氮氣毯下進行聚合 24 小時。加入約 153.5 毫克(254 ppm)之 4-甲氧基酚至該冷卻後之溶液中以作抑止。一 GPC 分子量測定得到以下的共聚合物值: Mw - 57,000; Mn - 16,700; Mw/Mn - 3.41。

B. ACA 加入該共聚物中

將 350.0 克含約 145.6meq 縮水甘油基官能基之以上聚合物溶液、32.4 克(145.8 毫莫耳)之 ACA、299.2 克之 PGME、以及 0.83 克(3.64 毫莫耳)之氯化苄基三乙基銨充入一 1 升配有磁攪拌子、溫度計、氮氣入流口、以及具有氮氣出流口冷凝器之三頸瓶中。於 104°C-107°C 氮氣毯下攪拌該反應混合物 24 小時。

C. (a)使用 POWDERLINK 1174 之抗反射塗層配方

將 312.5 克含約 221.3 meq 聚合物羥基之以上母液與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (9)

106.8 克之 PGME、41.4 克之乳酸乙酯、11.94 克(111.1 meq)之 POWDERLINK 1174、以及 1.19 克之 p-TSA.H₂O 合併以得一均相溶液。藉由以 5 重量百分比之經 PGME 清洗後之 DOWEX HCR-S 珠攪拌 4 小時而對溶液進行去離子,然後透過兩層塑膠布過濾。以 117.1 克 PGME 與 124.1 克乳酸乙酯稀釋該濾液,攪拌至均相,並經堆疊之末端過濾器過濾。

(b)使用 CY,EL 303LF 之抗反射塗層配方

將 33.4 克部分母液、152.5 克之 PGME、20.1 克之乳酸乙酯、2.57 克之 CYMEL 303LF、以及 257 毫克之 p-TSA.H₂O 於大氣下攪拌以得一溶液。藉由以 10.4 克之經 PGME 清洗後之 DOWEX HCR-S 珠攪拌 4 小時而對一 207.0 克部分之此配方進行去離子,然後透過兩層塑膠布與堆疊之末端過濾器過濾。

D. (a)抗反射塗層性質

該塗層溶液經過濾(0.1 微米)後,以 3000 rpm 旋轉塗佈 60 秒,然後於 205°C 下熱板烘烤 60 秒,以得致一 882 Å 厚度,且於 248 nm 波長下具有 9.1/μm 光學密度之抗反射塗層。乳酸乙酯剝除得到可忽略的厚度損失;而 APEX-E 混層為 38Å。

(b)抗反射塗層性質

該塗層如上述般施加與硬化,以得致一 894 Å 厚度,且於 248 nm 波長下具有 8.9/μm 光學密度之塗層溶液。乳酸乙酯剝除可忽略;而 APEX-E 混層為 35Å。

五、發明說明 (70)

實例 14

利用一附有 ACA 之甲基丙烯酸縮水甘油酯與甲基丙烯酸羥基丙基酯之共聚物製備一類似於實例 13(a)中所述者之熱固性抗反射塗層,該 GMA 對 HPM 之莫耳比為 0.35:0.65。共聚物與母液之製備類似於實例 13 所提出之步驟。

A. 抗反射塗層配方

將 246.0 克含約 165.9 meq 聚合物羥基之部分母液、27.9 克之 PGME、26.3 克之乳酸乙酯、8.92 克(83.0 meq)之 POWDERLINK 1174、以及 0.89 克之 p-TSA.H₂O 合併攪拌以形成一均相溶液。藉由以 15.5 克經 PGME 清洗後之 DOWEX HCR-S 珠攪拌 4 小時而對該濃縮液進行去離子,並倒經兩層塑膠布過濾。以 711.0 克 PGME 與 79.0 克乳酸乙酯稀釋該濾液,然後經堆疊之末端過濾器過濾。

B. 抗反射塗層性質

如上述實例中者般施加與硬化該塗層溶液,以得致一 1120 Å 厚度,且於 248 nm 波長下具有 10.3/μm 光學密度之抗反射塗層。乳酸乙酯剝除可忽略;而 APEX-E 混層為 35Å。

比較例 1

利用一低分子量環氧樹脂而非本發明之甲基丙烯酸縮水甘油酯聚合物或共聚物製備一類似於本案之共同審查中美國專利申請案號 08/517089 中所揭露者之深紫外線熱固性抗反射塗層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

A. ACA 加入 ARALDITE® ECN 1299 環氧樹脂中

ARALDITE ECN 1299 樹脂(16.32 克含 69.4 meq 縮水甘油基官能基)、20.00 克(90.0 毫莫耳)之 ACA、211.5 克之環己酮、以及 1.0 克(4.4 毫莫耳)之氯化苄基三乙基銨於 85°C-94°C 下攪拌 14.5 小時。(ARALDITE ECN 1299 爲一鄰-甲酚環氧酚醛,由 Ciba-Geigy 公司所製造。)

B. 抗反射塗層配方

將 245.8 克之部分以上(68.6 毫莫耳羟基)、9.82 克(91.3 meq)之 POWDERLINK 1174、3.13 克之 p-TSA.H₂O、以及 738.3 克之 PGME 合併攪拌以形成一抗反射塗層。藉由以 5 重量百分比經 PGME 清洗後之 AMBERLITE 200C 珠攪拌 4 小時而對該塗層溶液進行去離子,並經 0.2 微米末端過濾器過濾。然後以相等重量之 PGME 稀釋。

C. 抗反射塗層性質

當經旋轉塗佈並於 205°C 下熱板烘烤 50 秒時,該塗層得致 10.7/μm 之光學密度。乳酸乙酯剝除爲 0.2%,而 APEX-E 混層爲起始厚度之 7.3%。該抗反射塗層之電漿蝕刻與一致性特性分別於實例 15 與 16 中討論。

比較例 2

利用一對等之 ARALDITE ECN 1299 對 ACA (1:1 縮水甘油基對羧酸)作爲母液之製備而製得一類似於比較例 1 中所述之抗反射塗層組成物。POWDERLINK 1174 係以 1:1 對等量加至聚合物羟基中。

A. 抗反射塗層性質

五、發明說明 (7)

當如前述實例般經施加,並於 205°C 下處理 60 秒時,該抗反射塗層具有 248 nm 波長下 11.5/ μm 之光學密度。

此組成物之光學密度可與實例 2 中者(14.7/ μm)相比較,以證實新組成物可達成最大光學密度之增加。在兩例中,帶有縮水甘油基之樹脂或聚合物均完全附上 ACA,然後每莫耳聚合物羥基與 0.5 當量之 POWDERLINK 1174 交聯劑合併。該丙烯酸系統之較高的光學密度反應出甲基丙烯酸縮水甘油酯對如 ARALDITE ECN 1299 等環氧樹脂之典型當量重量(ca. 220 克/莫耳)而言較低的當量重量。

實例 15

根據本發明,吾人已發現新的抗反射塗層組成物提供比由低分子量環氧樹脂組成物衍生之附有染料抗反射塗層更優異的蝕刻速率。下表摘錄本發明組成物(實例 2, 5, 7, 8, 13a 與 13b)與那些習知者(比較例 1 與 2)之蝕刻選擇率數據。所有呈現之蝕刻選擇率數據係以相對於聚芳基醚亞砒抗反射塗層(Brewer Science anti-reflective composition® CD-11,蝕刻選擇率定義為 1:1)而言。該新組成物較快的蝕刻特性清楚可見。

五、發明說明 (77)

習知與新抗反射塗層組成物之相對蝕刻選擇率

<u>蝕刻氣體組成</u>	<u>習知組成物</u>	<u>新熱固性丙烯酸組成物</u>	<u>蝕刻選擇率</u>
O ₂	比較例 1		1.25
		實例 2	1.30
		實例 5	1.62
		實例 7	1.84
Ar/CF ₄ /CHF ₃ /He (混合物 1)	比較例 1		1.25
		實例 2	1.44
		實例 7	1.79
		實例 8	1.52
Ar/CF ₄ /CHF ₃ /He (混合物 2)	比較例 1		1.24
		實例 2	1.25
		實例 7	1.65
		實例 8	1.43
CF ₄ /He/O ₂	比較例 2		1.11
		實例 13a	1.62
		實例 13b	1.64
Ar/CF ₄ /CHF ₃	比較例 2		0.92
		實例 13a	1.82
		實例 13b	1.82
Ar/CF ₄	比較例 2		0.97
		實例 13a	1.33
		實例 13b	1.37

*蝕刻選擇率之報導係相對於一聚芳基醚亞砜抗反射塗層。

裝
訂
線
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (74)

實例 16

一習知熱固性抗反射塗層(比較例 1)與習知熱塑性抗反射塗層(聚芳基醚亞砒)之一致性品質與實例 2 中所述之改良組成物加以比較。圖 2 繪出各種組成物之百分比平面化爲一漸增基板外觀縱橫比之函數。(平面化與一致性具有相反的關係。當平面化增加時,一致性降低。)該數據清楚指出本發明之該熱固性丙烯酸抗反射塗層遠較習知組成物一致,且即使在高外觀縱橫比下亦保持良好得一致性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要（發明之名稱：)

抑制深紫外線波長光之反射的改良型熱固性塗層

具有改良蝕刻速率之抗反射塗層組成物，特別係由某些高分子量之聚合物與共聚物，特別是甲基丙烯酸縮水甘油酯所製。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要（發明之名稱：)

IMPROVED THERMOSETTING COATINGS FOR INHIBITING THE REFLECTION
OF LIGHT AT DEEP ULTRAVIOLET WAVELENGTHS

Anti-reflective coating compositions having improved etch rate, *inter alia*, are prepared from certain high molecular weight polymers and copolymers, particularly glycidyl methacrylate.

公告本

六、申請專利範圍

1. 一種改良之熱固性深紫外線抗反射組成物,其包括
 - a. 一高分子量丙烯酸聚合物或共聚物與一深紫外線吸光羧酸或酚型染料之反應產物,該反應產物具有在羧酸染料之情形中經由羥基酯基團或在酚型染料之情形經由羥基醚基團鍵聯至羧酸或酚型染料之聚合物或共聚物,該基團於該反應期間內就地形成;
 - b. 一烷基化氨基塑料交聯劑,其係選自包括蜜胺、尿素、苯胍胺、甘脲及其衍生物;
 - c. 一用於硬化之質子性酸催化劑;以及
 - d. 一低至中沸點,即 70 至 80°C,之含醇溶劑系統,包括至少 20%的醇;

藉此,該組成物具有改良之電漿蝕刻速率,同時保持快的硬化速度,高光學密度,安全揮發性溶劑中之良好溶解度與可塗佈性,該溶劑隨光阻劑而有極差異之溶解度,及具有改良的一致性與外觀覆蓋性。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物,其中該羥基酯或羥基醚基團係衍生自該染料與一包含於該丙烯酸聚合物或共聚物中之甲基丙烯酸縮水甘油酯單元之反應。

3. 根據申請專利範圍第 2 項之組成物,其中該包含甲基丙烯酸縮水甘油酯之丙烯酸聚合物或共聚物具有 5,000 到 30,000 克/莫耳範圍內之數目平均分子量(Mn),以及 20,000 到 100,000 克/莫耳範圍內之重量平均分子量(Mw)。

4. 根據申請專利範圍第 2 項之組成物,其中該包含甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

六、申請專利範圍

基丙烯酸縮水甘油酯之丙烯酸聚合物或共聚物具有 10,000 到 20,000 克／莫耳之 Mn,以及 30,000 到 70,000 克／莫耳之 Mw。

5．根據申請專利範圍第 2 項之組成物,其中該丙烯酸聚合物為甲基丙烯酸縮水甘油酯之均聚物,或甲基丙烯酸縮水甘油酯與選自包括甲基丙烯酸 2-羥基乙基酯、甲基丙烯酸羥基丙基酯、甲基丙烯酸甲酯以及甲基丙烯酸 2-氯乙基酯之共單體的共聚物。

6．根據申請專利範圍第 2 項之組成物,其中該丙烯酸聚合物為甲基丙烯酸縮水甘油酯之均聚物,或甲基丙烯酸縮水甘油酯與選自包括甲基丙烯酸 2-羥基乙基酯及甲基丙烯酸羥基丙基酯之共單體的共聚物。

7．根據申請專利範圍第 5 項之組成物,包括具有至少 20 莫耳百分比之甲基丙烯酸縮水甘油酯共單體之甲基丙烯酸縮水甘油酯共聚物,以增進光學密度。

8．根據申請專利範圍第 7 項之組成物,具有 30 莫耳百分比之甲基丙烯酸縮水甘油酯。

9．根據申請專利範圍第 1 項之組成物,具有少於 400 克／當量之聚合物或共聚物羥基之當量重量,以得致改良之交聯密度。

10．根據申請專利範圍第 1 項之組成物,其中該深紫外線吸光染料具有足夠的本質吸收率,且其存在之濃度可使於 248 nm 暴光波長下有每微米膜厚度至少 7.0 之光學密度。

六、申請專利範圍

1 1 · 根據申請專利範圍第 10 項之組成物,具有於 248 nm 暴光波長下每微米膜厚度 > 9.0 之光學密度可用於進行次 0.30 微米之光微影技術。

1 2 · 根據申請專利範圍第 10 項之組成物,具有選自包括 9-羧酸、2-萘酚型羧酸、9-吡啶羧酸以及對-茴香酸之羧酸染料。

1 3 · 根據申請專利範圍第 10 項之組成物,其中該羧酸染料係 9-羧酸。

1 4 · 根據申請專利範圍第 8 項之組成物,具有選自包括 4-羥基聯苯、2-羥基喹哪啶、5,7-二氯-8-羥基喹啉以及 2-乙醯氧基萘酚之酚型染料。

1 5 · 根據申請專利範圍第 1 項之組成物,具有一強質子酸,其具有大於 80 克／莫耳之式量,以防止熱硬化期間之昇華。

1 6 · 根據申請專利範圍第 14 項之組成物,其中該質子酸係選自包括對-甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、草酸、酞酸、以及萘磺酸。

1 7 · 根據申請專利範圍第 2 項之組成物,其中該氨基塑料硬化劑與選自包括酚醛樹脂(novolac)與聚(4-羥基苯乙炔)之聚酚一起存在,該聚酚係用以藉由與該附有染料丙烯酸聚合物或共聚物上之自由縮水甘油基位置反應而進行熱交聯。

1 8 · 根據申請專利範圍第 1 項之組成物,其中該氨基塑料之反應當量與該丙烯酸聚合物或共聚物羥基基團之重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

六、申請專利範圍

量比由 0.20 至 2.00,而以氨基塑料重量為基礎之酸催化劑重量百分比範圍由 5 至 20 個重量百分比,而塗料中之總固體重量百分比範圍為 2.5 至 10.0%。

19. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物,其中其對酚醛樹脂與以聚(羥基苯乙烯)為基材之光阻劑之蝕刻選擇性,在電漿蝕刻條件下大於 1.0,其中使用氧化、氟化或氯化之氣體或其混合物以產生該活性蝕刻物種。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣
訂
線

85116151

本 告 公

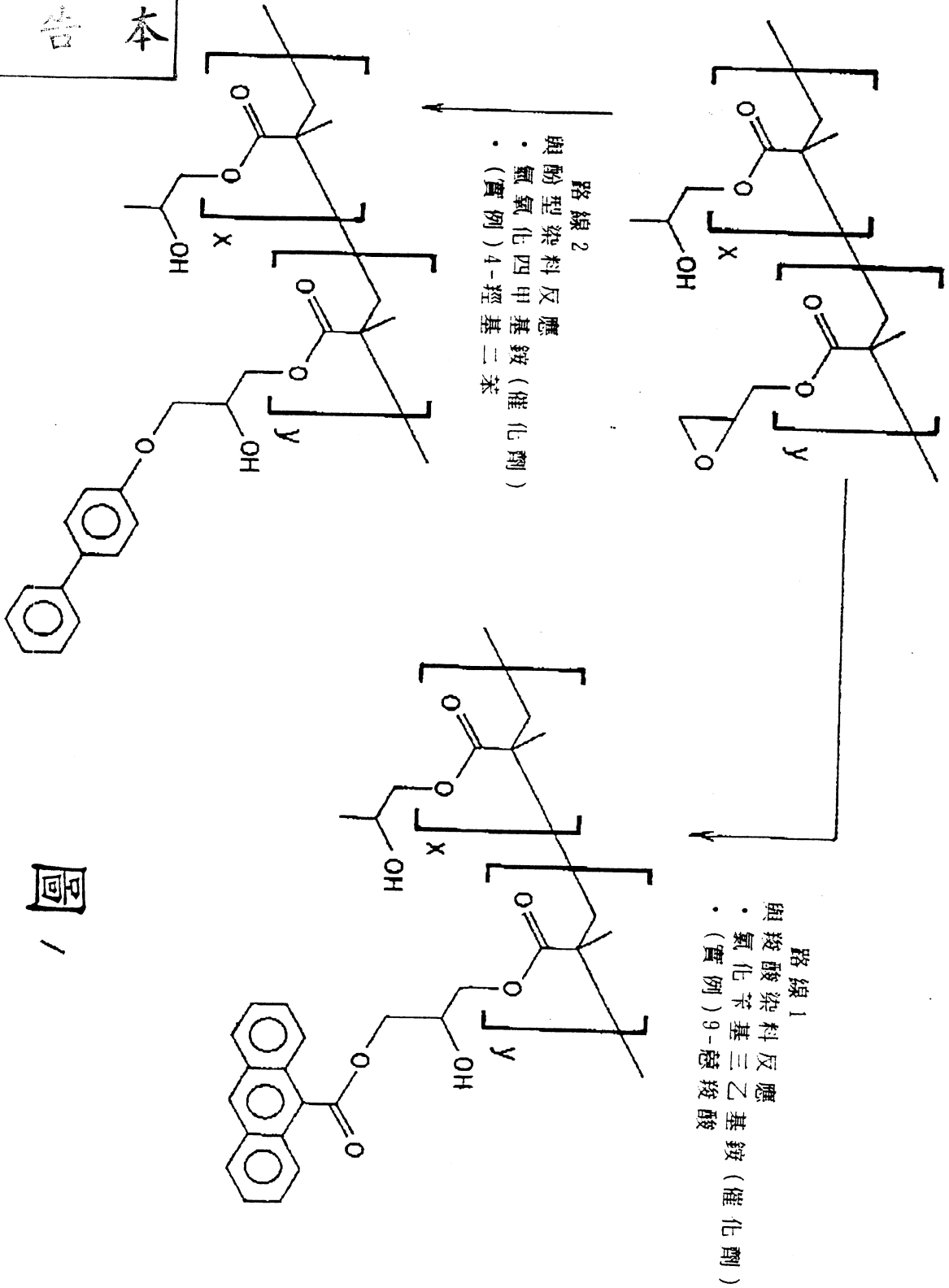
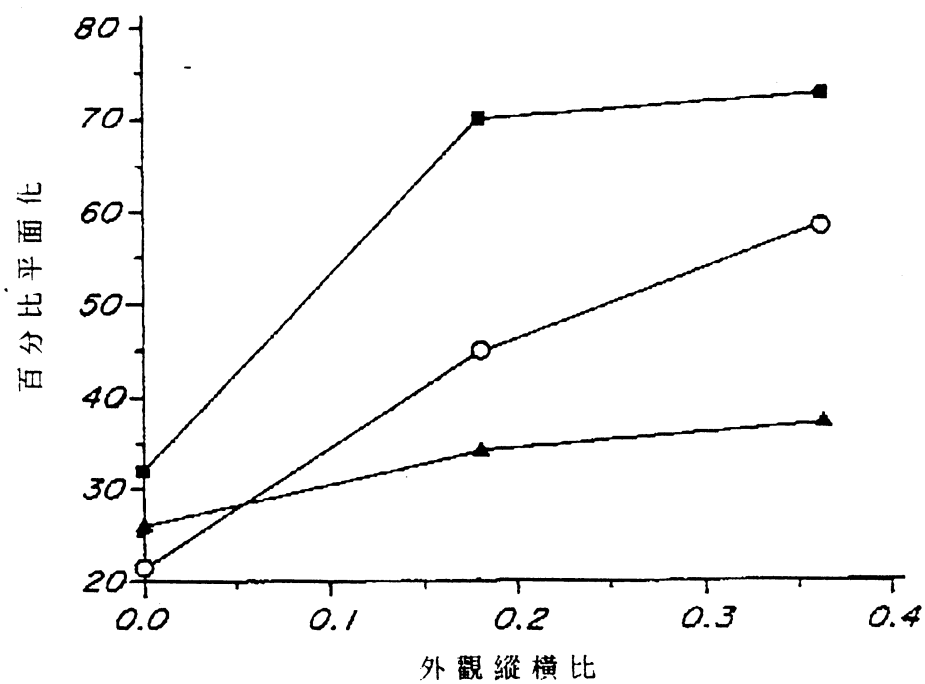


圖 /



—○— 習知聚芳基醚亞碲抗反射塗層

—▲— 實例2之改良熱固性抗反射塗層組成物

—■— 比較例1之習知熱固性抗反射塗層組成物

圖 2