

發明專利說明書

中文說明書替換頁(102年8月)

(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：094131789

※ 申請日期：94.9.14

※IPC 分類：C09D 175/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G03F 7/11 (2006.01)

光阻劑用之抗反射組合物

H01L 21/027 (2006.01)

ANTIREFLECTIVE COMPOSITIONS FOR PHOTORESISTS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商AZ電子材料IP股份有限公司

AZ ELECTRONIC MATERIALS IP (JAPAN) KK

代表人：(中文/英文)

淺輪 文子

ASAWA AYAKO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都文京區本駒込2-28-8

BUNKYO GREEN COURT CENTER, 2-28-8, HONKOMAGOME,

BUNKYO-KU, TOKYO 113-021, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 向中

XIANG, ZHONG

2. 菱田有高

HISHIDA, ARITAKA

3. 沈劍慧

SHAN, JIANHUI

4. 莊弘

ZHUANG, HONG

5. 吳恒鵬

WU, HENGPENG

6. 叔菊 丁李

DING-LEE, SHUJI

國 籍：(中文/英文)

1. 中國大陸 P.R.C.

2. 日本 JAPAN

3. 美國 U.S.A.

4. 中國大陸 P.R.C.

5. 中國大陸 P.R.C.

6. 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；2004年09月15日；10/941,221

2. 美國；2005年06月22日；11/159,002

☐ 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。

五、中文發明摘要：

本發明係關於包含聚合物之塗料溶液，該聚合物藉由將甘脲化合物與至少一種含有至少一個羥基及/或至少一個酸基之反應性化合物進行反應而得到，且進一步，其中該聚合物可溶於有機溶劑中。本發明亦關於使塗佈於此有塗料組合物上之光阻劑成像之方法及用於該塗料組合物之聚合物。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

本申請案係2004年9月15日美國專利申請案第10/941,221號之部份接續申請案。該案之內容以引用的方式併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新穎塗料組合物及其藉由在一反射基材與一光阻劑塗層之間形成該新穎塗料組合物之薄層的圖像處理之用途。該等組合物尤其可用於藉由光微影技術製造半導體設備中。本發明進一步係關於用於該塗料組合物之聚合物。

【先前技術】

光阻劑組合物用於微影蝕刻方法中以製備諸如電腦芯片及集成電路之製造中之微型化電組件。一般地，於該等方法中，一光阻劑組合物之薄塗料膜首先施加於一基材材料諸如用於製備積體電路之矽晶圓上。隨後，烘烤該經塗佈之基材使該光阻劑組合物中之任何溶劑蒸發並使該塗層固定至該基材上。隨後，將該基材之經烘烤之塗佈表面暴露至輻射中進行成像。

此輻射曝光引起該塗佈表面之該經曝光區域之化學轉化。現今，可見光、紫外(UV)光、電子束及X-射線輻射能量為微影蝕刻方法中普遍使用之射線類型。在此成像式曝光之後，將該經塗佈之基材經顯影溶液處理以溶解並移除該光阻劑之經輻射曝光或未經曝光區域。

該微型化半導體設備之趨勢為使用對越來越小波長之射

線敏感的新光阻劑，且亦使用精密複雜之多等級系統以克服與該微型化相關的困難度。

高解析度、化學放大、深紫外光(100-300 nm)正型及負型色調光阻劑可用於繪製小於四分之一微米尺寸之圖像。有兩種主要的深紫外光(uv)曝光技術，其提供顯著的微型化增進，且該等為可發射248 nm及193 nm射線之雷射。該等光阻劑之實例見於US 4,491,628、US 5,350,660、EP 794458及GB 2320718專利案中，該等以引用的方式併入本文中。248 nm之光阻劑通常基於經取代之聚羥基苯乙烯及其共聚物。另一方面，193 nm曝光之光阻劑要求為非芳族聚合物，因為芳族在此波長不透光。一般，將脂環烴併入該聚合物中以取代藉由不存在芳族而導致之該耐蝕刻性喪失。此外，在較低波長，來自該基材之反射對該光阻劑之微影效能越來越有害。因此，在該等波長抗反射塗層變得重要。

在光微影蝕刻中，使用高度吸收抗反射塗層是減少該等來自高度反射基材之光之逆反射所導致問題的較簡單途徑。逆反射率之兩個主要缺點為薄膜干擾效應及反射開槽。薄膜干擾或駐波，由於使該等抗蝕劑之厚度發生了變化，而導致藉由於該抗蝕劑膜中之該總光強度之變化產生之臨界線寬度尺寸發生變化。反射開槽變得嚴重，因該光阻劑於含有地形學特徵之基材上圖案化，其會使通過該光阻膜之光散射，導致線寬度變化，且在極端情況中，形成光阻劑完全損失之區域。

在過去，該等經染色之光阻劑用於解決該等反射率問題。然而，一般已知，經染色之抗蝕劑僅減小自該基材所產生之反射率但不能實質上消除它。另外，經染色之抗蝕劑亦引起該光阻劑微影效能之減小，同時可能伴隨該染料之昇華及抗蝕劑膜中該染料之不相容性。

在需要線寬度之變化進一步減少或消除之情況下，該底部抗反射塗層之使用提供了該用於消除反射率之最佳解決法。在塗佈該光阻劑之前及曝光之前，將該底部抗反射塗層應用於該基材。隨後該抗蝕劑經曝光成影像並顯影。在該經曝光區域之該抗反射塗層通常於一氧電漿中蝕刻，且該抗蝕劑圖案由此轉移至該基材上。與該光阻劑相比，該抗反射膜之蝕刻率應相對較高，以使該抗反射膜於該蝕刻方法中予以蝕刻而不會過度損失該抗蝕劑膜。無機類型之抗反射塗層包括諸如TiN、TiON、TiW及30 nm範圍之旋塗式有機聚合物之膜。無機B.A.R.C.於抗蝕劑塗佈之前，需要對膜厚度、膜均一性、特殊沉積設備、錯合黏著促進技術進行精確控制，將乾式蝕刻圖案之轉移步驟與用以移除之乾式蝕刻分開。

有機B.A.R.C.更佳，並藉由將染料添加至聚合物塗料中來調配(Proc. SPIE, Vol. 1086 (1989), p. 106)。該染料摻合之塗料的問題包括1)在旋塗期間，聚合物與染料組份分離；2)染料剝離至抗蝕劑溶劑中；及3)於烘烤方法時，熱擴散至該抗蝕劑中。所有該等效應引起該光阻性質之退化且因此非較佳組合物。

光吸收、膜形成聚合物為另一選擇。聚合之有機抗反射塗料為此項技術中已知，如EP 583,205中所述，並以引用之方式併入本文中。然而，已發現當用於對193 nm敏感之光阻劑作為其抗反射塗層時，該等聚合物無效。咸信該等抗反射聚合物在性質上極為芳族且因此反射太強，以鏡子發揮作用而非吸收劑。另外，該等聚合物為高度芳族，相對於用於193 nm曝光之新穎非芳族光阻劑，具有太低之乾式蝕刻率，且因此對成像與蝕刻無效。如果抗反射塗層之乾式蝕刻率接近或小於塗佈於該抗反射塗層頂部之光阻劑之蝕刻率，則光阻圖案可能損壞或可能無法準確轉移至該基材上。

因此，有必要於小於230 nm處曝光良好發揮功能之底部抗反射塗層。該等抗反射塗層在電漿中必須具有高蝕刻率，且能有效吸收以作為抗反射塗層。US 5,935,760描述基於非常特殊可交聯聚酯聚合物之底部抗反射塗層。US 4,255,558揭示藉由甘脲及多羥基材料之縮合而形成之自固化聚合物並獲得熱固性粉末。

本發明之包含可溶於有機溶劑中之聚合物之新穎抗反射塗料，已發現其具有良好乾式蝕刻性能，其可使良好圖像自該光阻劑轉移至該基材上，且亦具有良好吸收特徵以避免反射開槽及線寬變化或駐波，尤其是在193 nm。再者，本發明之聚合物可溶於有機溶劑中，因此可於該基材上形成良好塗層。本發明之抗反射塗料具有一相對高蝕刻率，使得該抗反射塗料以該光阻劑層厚度損失最小的限度下移

除。另外，實質上在該抗反射塗料與該光阻膜之間不存在任何混合物。該等抗反射塗料溶液亦具有良好溶液穩定性且特定言之形成良好塗層品質之薄膜，後者有利於微影。在該成像方法中，當該抗反射塗料與光阻劑一起使用時，得到具有良好微影性能之乾淨圖像。

【發明內容】

本發明係關於包含聚合物之塗料溶液，該聚合物藉由將甘脲化合物與至少一種含有至少一個羥基及/或至少一個酸基之反應性化合物進行反應而得到，且進一步，其中該聚合物可溶於有機溶劑中。該塗料組合物亦含有結合於該聚合物或作為添加劑之發色團基團。本發明亦關於該進一步包含可交聯聚合物之塗料溶液。本發明亦關於使該塗料組合物成像之方法及供該塗料組合物使用之聚合物。

【實施方式】

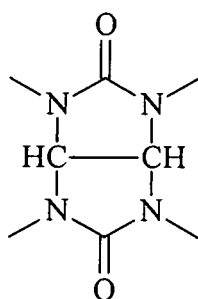
本發明係關於新穎聚合物，及亦關於包含該新穎聚合物之抗反射塗層溶液。本發明進一步關於使該塗料溶液成像之方法。本發明之新穎聚合物藉由將至少一種甘脲化合物與至少一種含有至少一個羥基及/或一個酸基之反應性化合物進行反應而得到。在一實施例中，該反應性化合物包含2個或2個以上羥基(多羥基化合物或多元醇)、含有2或2個以上酸基之化合物(多元酸化合物)或同時含有羥基及酸基之混合型化合物。在該聚合物之另一實施例中，該聚合物藉由將至少一種甘脲化合物與至少一種含有一個羥基或一酸基之反應性化合物反應而得到。在另一實施例中，該

新穎聚合物藉由將至少一種甘脲化合物與包含至少一種含有至少一個羥基或一個酸基之反應性化合物及至少一種包含2或2個以上羥基(多羥基化合物或多元醇)、含有2或2個以上酸基之化合物(多元酸化合物)或同時含有羥基及酸基之混合型化合物之反應性化合物的混合物反應得到。該塗料溶液亦含有一會吸收輻射之發色團基團及因此當於成像輻射中曝光時可作為一抗反射塗層。該發色團可存在於該新穎聚合物中，或者，該發色團基團可作為添加劑化合物存在於該塗料組合物中。該抗反射塗層包含該新穎聚合物及有機溶劑，且基於此目的，該聚合物係可溶於有機溶劑中以形成一良好品質之塗層。由於該聚合物可自行交聯，故當於足夠高之溫度下加熱，該塗層可固化。隨後，在該抗反射膜上形成一光阻劑塗層並進一步成像。另外，本發明之新穎聚合物又可為低分子量寡聚物，其作為供可交聯聚合物用之交聯化合物，其中該塗料溶液包含該寡聚物及該可交聯聚合物。

本發明之聚合物自含有羥基及/或酸基之反應性共聚單體與甘脲化合物縮合反應而形成。在一實施例之情況下，至少兩個反應性基團(羥基及/或酸基)應提供自該共聚單體而與該甘脲反應。該聚合反應可經酸催化。於另一實施例之情況下，該甘脲化合物可自我縮合或與另一多元醇、多元酸或混合型化合物一起縮合，且另外地，將具有一個羥基及/或一個酸基之化合物併入該聚合物中。因此該聚合物包含衍生自甘脲及含有羥基及/或酸基之混合物之反應

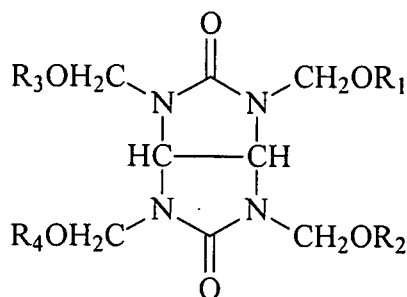
性化合物之單體單元。

該等甘脲化合物為已知並有市售，且於US 4,064,191進一步描述。甘脲藉由將兩莫耳尿素與一莫耳乙二醛反應而合成。隨後，該甘脲可全部或部分以甲醛予以羥甲基化。含有如結構1中所示之一般描述之基團的甘脲化合物，可作為本發明聚合物之共聚單體使用，並變成併入該新穎聚合物中。



結構 1

更具體言之，該甘脲共聚單體具有該結構2，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立為H或 (C_1-C_{10}) 烷基。



結構 2

甘脲之非限制性實例為四(羥甲基)甘脲、四丁氧基甲基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、部分羥甲基化之甘脲、四甲氧基甲基甘脲、二甲氧基甲基甘脲、二(羥甲基)甘脲之單-及二甲基醚、四(羥甲基)甘脲之三甲基醚、四(羥甲基)甘脲

之四甲基醚、四乙氧基甲基甘脲、四丙氧基甲基甘脲、四丁氧基甲基甘脲、四戊氧基甲基甘脲、四己氧基甲基甘脲及其類似物。該甘脲亦可以為寡聚物之形式。

可作為與該甘脲聚合之共聚單體使用之多羥基化合物可為含有2或2個以上羥基，或可提供2或2個以上羥基之化合物，諸如二醇、三醇、四醇、乙二醇、具有2或2個以上羥基之芳族化合物或具封端羥基或環氧基之聚合物。更特定言之，該多羥基化合物可為乙二醇、二乙二醇、丙二醇、新戊二醇、聚乙二醇、苯乙烯二醇、環氧丙烷、環氧乙烷、環氧丁烷、己二醇、丁二醇、1-苯基-1,2-乙二醇、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇、雙(羥甲基)丙二酸二乙酯、氫醌及3,6-二硫雜-1,8-辛二醇。芳族二醇之進一步實例為雙酚A、2,6-雙(羥甲基)-對-甲酚及2,2'-(1,2-伸苯基二氧基)-二乙二醇、1,4-苯二甲醇、2-苄氧基-1,3-丙二醇、3-苯氧基-1,2-丙二醇、2,2'-聯苯基二甲醇、4-羥基苄基醇、1,2-苯二甲醇、2,2'-(鄰-伸苯基二氧基)二乙二醇、1,7-二羥基萘、1,5-萘二醇、9,10-蒽二醇、9,10-蒽二甲醇、2,7,9-蒽三醇、其它萘二醇及其它蒽二醇。

可作為與該甘脲聚合使用之反應性共聚單體之該多元酸化合物可為含有2或2個以上酸基或可提供2或2個以上酸基之化合物，諸如二酸、三酸、四酸、酐、包含2或2個以上酸基之芳族化合物、芳族酐、芳族二酐或具封端酸基或酐基之聚合物。更具體言之，該多元酸化合物可為苯基丁二

酸、苄基丙二酸、3-苯基戊二酸、1,4-苯基二乙酸、草酸、丙二酸、丁二酸、苯均四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮-四羧酸二酐、萘二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐及1,4,5,8-萘四羧酸二酐及蒽二酸。

含有羥基及酸基之混合物之混合型化合物，亦可作為共聚單體使用，且可舉例如3-羥基苯基乙酸與2-(4-羥基苯氧基)丙酸。

除了含有羥基及/或酸基以外，該反應性共聚單體亦可含有輻射吸收發色團，其中該發色團可吸收約450 nm至約140 nm範圍之輻射。特別用於作為於該深uv(250 nm至140 nm)下成像使用之抗反射塗層，芳族部分已知可提供該所需之吸收性質。該等發色團可為芳族或雜芳族部分，其實例為經取代或未經取代之苯基、經取代或未經取代之萘基及經取代或未經取代之蒽基。一般，蒽基部分用於248 nm曝光，且苯基部分用於193 nm曝光。該等芳族基團可具有直接或經由其它基團連接至該芳族部分之側鏈羥基及/或酸基或可提供羥基或酸基之基團(例如環氧化物或酐)，其中該等羥基或酸基提供該聚合方法之反應位點。例如，苯乙二醇或蒽衍生物可與結構2之甘脲聚合。

在另一實施例中，該發色團基團可作為添加劑存在，其中該添加劑為一單體或聚合化合物。可使用含有經取代或未經取代之苯基、經取代或未經取代之萘基及經取代或未經取代之蒽基之單體。發色團聚合物之實例為該等與至少一種或多種以下共聚單體聚合之發色團聚合物：苯乙烯或

其衍生物、苯酚或其衍生物及醛、及具側鏈苯基、萘基或蒽基基團之(甲基)丙烯酸酯。更具體言之，該等單體可為4-羥基苯乙烯、苯乙烯二醇、甲酚及甲醛、1-苯基-1,2-乙二醇、雙酚A、2,6-雙(羥甲基)-對-甲酚、乙二醇苯基醚丙烯酸酯、丙烯酸2-(4-苯甲氧基-3-羥基苯氧基)乙酯、丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、甲基丙烯酸苄酯、2,2'-(1,2-伸苯基二氧基)-二乙醇、1,4-苯二甲醇、萘二醇、蒽二醇、苯基丁二酸、苄基丙二酸、3-苯基戊二酸、1,4-苯基二乙酸、苯均四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮-四甲酸二酐、萘二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、9-蒽甲基丙烯酸酯及蒽二酸。

在某些情況下，重要的是控制該抗反射塗層之抗蝕刻性及吸收率。為了提供該抗反射塗層之所需蝕刻率，尤其用於低於200 nm以下成像，該聚合物中該芳香度可變化。對高蝕刻率而言，使該聚合物主鏈中之該芳族組份減少。熟知本技術者一般已知芳族可降低蝕刻率。就低蝕刻率及/或高吸收率而言，高度芳族聚合物為所需。然而，在某些實施例中，尤其是於低於200 nm波長下成像，可藉由使用脂族及芳族單體之適宜混合物控制該蝕刻率及該吸收率而得到最適宜效能。該芳族官能基亦可併入該聚合物之其它官能點中。於其中該吸收芳族組份為一添加劑之情況中，在該塗料溶液中使用彼組份之該適宜濃度可得到該最適宜性能。

本發明之聚合物藉由將該等前述單體聚合而合成。一般

地，該所需甘脲或甘脲混合物於適宜酸存在下，與該包含多元醇、多元酸、具有酸基及羥基的混合型化合物之反應性化合物、具有一個羥基之反應性化合物、具有一個酸基之反應性化合物或其混合物反應。該聚合物可為藉由具有可反應之2個連接位點之甘脲製備之直鏈聚合物或其中該甘脲具有連接於該聚合物之2個以上反應位點之網狀聚合物。其它共聚單體亦可添加於該反應混合物中並聚合以產生本發明之聚合物。強酸諸如磺酸為該聚合反應之較佳催化劑。選擇適宜反應溫度及時間以得到具有該所需物理性能(諸如分子量)之聚合物。一般地，該反應溫度可為約室溫至約150°C之範圍，且該反應時間可為約20分鐘至約24小時。於某些應用中，該聚合物之該重量平均分子量(Mw)為1,000至50,000，較佳為3,000至40,000，且更佳為4,500至40,000，且更佳為5,000至35,000之範圍。當該重量平均分子量低時，諸如低於1,000，則無法得到用於抗反射塗層之良好之膜形成性能，且當該重量平均分子量太高時，則可能損及性能諸如溶解性、儲存穩定性及其類似性能。然而，本發明較低分子量之新穎聚合物可功能良好地作為交聯化合物與另一可交聯聚合物連用，特別是其中該較低分子量聚合物之分子量為約500至約20,000，且較佳為800至10,000之範圍。

該抗反射塗層組合物包含聚合物及有機溶劑。視情況，酸或/及酸產生劑可添加至該組合物中。另外，可添加交聯劑但對該抗反射塗層之效能來說不完全必需。本發明之

聚合物為自行交聯，但對於某些實施例，可額外添加單體或聚合交聯劑。一般地，如果需要更穩定之膜，則相對於單體交聯劑，聚合交聯劑為較佳。該等交聯劑具有反應性位點(例如羥基、羧基等等)，其可與本發明之聚合物結合。

多種交聯劑可於本發明之組合物中使用。可使用任何於酸存在下可使該聚合物交聯之適宜交聯劑。該等交聯劑之非限制實例為含有三聚氰胺、羥甲基類、甘脲、苯并胍、尿素、羥烷基醯胺、環氧及環氧胺樹脂、封端異氰酸酯及二乙烯單體之樹脂。單體三聚氰胺如六甲氧基甲基三聚氰胺，甘脲如肆(甲氧基甲基)甘脲，及芳族羥甲基類如2,6-雙(羥基甲基)-對-甲酚為較佳。

本發明之酸產生劑，較佳熱酸產生劑為當加熱至高於90℃並低於250℃時可產生酸之化合物。該酸可使該聚合物交聯。熱處理之後，該抗反射膜於該等用於塗料光阻劑之溶劑中變得不溶，且此外，亦不溶於該用於使該光阻劑成像之鹼性顯影劑中。較佳地，該熱酸產生劑於90℃，且更佳為高於120℃，且再更佳為高於150℃激活。將該抗反射膜加熱足以交聯該塗料之足夠時間。熱酸產生劑之實例為甲苯磺酸硝基苄基酯，諸如甲苯磺酸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；酚性磺酸酯醚諸如苯基酯、4-甲氧基苯磺酸酯；有機

酸之烷基銨鹽諸如10-樟腦磺酸之三乙基銨鹽。

在該新穎抗反射組合物中，熱酸產生劑較游離酸更佳，但亦可使用游離酸，因為如果該聚合物於溶液中交聯，該抗反射溶液之存放穩定性可能因該酸之存在而受到影響。熱酸產生劑僅當該抗反射膜於該基材上加熱時而激活。另外，可使用熱酸與游離酸之混合物。雖然熱酸產生劑對有效交聯該聚合物較佳，但亦可使用包含該聚合物及視情況交聯劑之抗反射塗層組合物，其中加熱使該聚合物交聯。游離酸之非限制實例為強酸，諸如磺酸。磺酸諸如甲苯磺酸、三氟甲磺酸或該等之混合物為較佳。

該新穎組合物可進一步含有光酸產生劑，其非限制實例為鎘鹽、磺酸酯化合物、硝基苄酯、三嗪等等。該較佳光酸產生劑為羥基醯亞胺之鎘鹽及磺酸酯，尤其為二苯基鎘鹽、三苯基鎘鹽、二烷基鎘鹽、三烷基鎘鹽及其混合物。

本發明組合物中之該聚合物的量，相對於該組合物之該固體部分，可於約100重量百分比至約50重量百分比之間，較佳為約85重量百分比至約70重量百分比且更較佳為約80重量百分比至約70重量百分比之間變化。本發明組合物中之該可選擇之交聯劑的量，相對於該組合物之該固體部分，可於約5重量百分比至約50重量百分比之間，較佳為約15重量百分比至約30重量百分比之間變化。本發明組合物中之該可選擇之酸或酸產生劑的量，相對於該組合物之該固體部分，可於約0.1重量百分比至約5重量百分比之間，較佳為約0.5重量百分比至約3重量百分比且更較佳為

約1重量百分比至約2重量百分比之間變化。

以混合物或單獨使用於本發明組合物中之典型溶劑，其非限制實例為丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲基醚(PGME)及乳酸乙酯(EL)、2-庚酮、環戊酮、環己酮及 γ -丁內酯，但PGME、PGMEA及EL或其混合物為較佳。具較低毒性、良好塗層及溶解性性能之溶劑一般為較佳。

該抗反射塗層組合物包含該聚合物、該酸產生劑及適宜溶劑或溶劑混合物。可添加其它組份以增強該塗層之性能，例如單體染料、聚合染料、單體或聚合交聯劑、低級醇、表面調平劑、助黏劑、消泡劑等等。可使用其它次要聚合物，其可具有作為染料及/或交聯劑之功能，諸如清漆型酚醛樹脂、聚羥基苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚芳酯、聚(羥基苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)、藉由將至少一個以下單體聚合得到之均聚物及/或共聚物：苯乙烯、羥基苯乙烯、(甲基)丙烯酸羥乙基酯、(甲基)丙烯酸羥丙基酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸、美國專利案US 6,465,148、US 5,733,714、US 6,737,492、US 6,187,506及US 5,981,145中所述之聚合物。該可選之次要聚合物可高達該組合物總固體量之95重量百分比，較佳為5重量百分比至60重量百分比，但最終，該等所添加之次要聚合物的量視所需該微影性能而定。

在本發明之一實施例中，該塗料溶液包含溶劑及該新穎聚合物，其中該新穎聚合物實質上為該甘脲化合物之縮合產物，且進一步與單羥基及/或單酸化合物反應。該聚合

物可進一步包含衍生自該等包含多羥基、多酸基或羥基及酸基之混合物之單體的單元。該等甘脲化合物、多羥基、多酸基或羥基及酸基之混合物已於本申請案中前文進行描述。該甘脲化合物自行縮合以形成聚合物且隨後進一步與單羥基化合物反應以併入該發色團。或者，該甘脲化合物與多元醇、多元酸或混合型化合物反應以得到聚合物，其進一步與該等含有該單官能羥基或單酸基之化合物反應。該新穎聚合物可作為該自行交聯之聚合物使用。該等單羥基及單酸化合物之非限制性實例較佳為亦具有發色團基團者，且該等化合物之實例為酚、鄰-甲酚、2-乙氧基酚、對-甲氧基酚、間-甲酚、4-乙基酚、4-丙基酚、4-氟酚、2,3-二甲氧基酚、2,6-二甲基酚、2,4-二甲基酚、3,4,5-三甲基酚、1-萘酚、2-萘酚、4-甲氧基-1-萘酚、2-苯基酚、4-(苄氧基)酚、苄醇、2-甲基苄醇、2-甲氧基苄醇、3-甲基苄醇、3-(三氟甲基)苄醇、4-乙基苄醇、4-乙氧基苄醇、4-(三氟甲氧基)苄醇、3,5-二氟苄醇、2,4,5-三甲氧基苄醇、4-苄氧基苄醇、1-萘乙醇、2-苯基-1-丙醇、2,2-二苯基乙醇、4-苯基-1-丁醇、2-苯氧基乙醇、4-甲氧基苯乙醇、2-羥基二苯甲酮、苯基乙酸、1-萘乙酸等。該新穎聚合物之平均分子量之重量可在1,000至30,000，且較佳1,500至15,000之範圍內。該塗料溶液可進一步包含酸及/或酸產生劑、次要聚合物及添加劑，其所有均已於本申請案中前文進行描述。典型的溶劑、酸及酸產生劑已於前述描述。本發明組合物中該新穎聚合物的量，相對於該組合物之固體

部分，可於約100重量百分比至約50重量百分比之間變化，較佳為約85重量百分比至約70重量百分比，且更較佳為約80重量百分比至約70重量百分比。本發明組合物中之該可選擇之交聯劑的量，相對於該組合物之該固體部分，可於約5重量百分比至約50重量百分比之間變化，較佳為約15重量百分比至約30重量百分比。本發明組合物中之該可選擇之酸或酸產生劑的量，相對於該組合物之該固體部分，可於約0.1重量百分比至約5重量百分比之間變化，較佳為約0.5重量百分比至約3重量百分比且更較佳為約1重量百分比至約2重量百分比。

在本發明之另一實施例中，該塗料溶液包含溶劑及本發明之新穎聚合物，其中此聚合物具有作為交聯化合物之功能，且該溶液進一步包含可交聯之聚合物。該聚合物如本申請案前述進行合成。在此實施例中，低分子量之新穎聚合物，諸如含有該低分子量部分之聚合物為較佳。寡聚或多聚交聯劑較單體交聯劑可提供更穩定膜，且因此較佳。一般，該新穎寡聚交聯化合物之分子量在約500至約20,000，較佳800至15,000，且更佳800至10,000之範圍內。該寡聚交聯化合物之平均分子量的重量可在800至約10,000，且較佳1,000至8,000之範圍內。該寡聚物可藉由本申請案中前述之該等單體製備得到或可自前述該等更高分子量之聚合物中分餾得到。可使用於本技藝已知之溶劑萃取物或分餾物。一般，該聚合物溶解於一可選擇性萃取某種分子量範圍之該聚合物之溶劑或溶劑混合物中，且該

萃取液或該殘存部分可經沉澱並純化以得到該聚合物之所需部分或以溶液使用。調配包含該經分餾或未經分餾之低分子量之本發明新穎聚合物(交聯化合物)(一種可交聯之聚合物)及溶劑的塗料組合物。該組合物不含有或含有非常顯著量之該等用於製備該等聚合物或寡聚物之單體。該可交聯之聚合物為聚合物之一種或其混合物，其包含可與本發明之聚合物交聯之反應性基團。該等可交聯聚合物之各種類型之非限制性實例可為該等包含可交聯的官能基之聚合物，諸如酸、醇、酯、醚等等。特別佳者為含有羥基、羧酸基、羧酸酯、環氧基、胺基甲酸酯及醯胺之聚合物。可使用可交聯之聚合物(亦可作為染料使用)，諸如清漆型酚醛樹脂、聚羥基苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚芳酯、聚酯、聚胺基甲酸酯及烷醇酸樹脂(脂族聚酯)。可用之聚合物舉例如聚(羥基苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)、使至少一種以下單體聚合得到之均聚物及/或共聚物：苯乙烯、羥基苯乙烯、(甲基)丙烯酸羥乙基酯、(甲基)丙烯酸羥丙基酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸、述於美國專利US 6,465,148、US 5,733,714、US 6,737,492、US 6,187,506、US 5,981,145及US2004-0101779(均以引用的方式併入本文)中所述之聚合物。可交聯聚合物之特定實例為聚(羥基苯乙烯-苯乙烯-甲基丙烯酸酯)、聚(4-羥基苯乙烯)及聚(苯均四羧酸二酐-乙二醇-環氧丙烷)。該塗料組合物可進一步包含酸及/或酸產生劑、次要聚合物及添加劑，其中所有於本申請案中前文進行描述。一般溶劑、

酸及酸產生劑於前描述。本發明之低分子量聚合物可以約10固體%至約50固體%之濃度範圍存在。該可交聯之聚合物以約90固體%至約50固體%之含量存在。

將該抗反射塗層之該等光學特徵針對該曝光波長及其它所需微影特徵進行優化。作為一實例，該用於193 nm曝光之新穎組合物之該吸收參數(k)範圍藉由使用橢圓光度法量測得到為約0.1至約1.0，較佳為約0.2至約0.75，更佳為約0.25至約0.65。該折射率指數(n)值為約1.25至約2.0之範圍，較佳為約1.3至約2.0，且更佳為約1.5至約2.0。

由於該抗反射膜塗於該基材上且進一步要經受乾式蝕刻，所以可預見該膜具足夠低之金屬離子量且足夠純，以使該半導體設備之性能不會受到不利影響。可使用諸如將該聚合物之溶液通過一離子交換管柱、過濾及萃取方法之處理，以減少該金屬離子之濃度並減少粒子。

使用熟習該項技術者熟知之技術諸如浸漬、旋塗或噴霧將該抗反射塗料組合物塗佈於該基材上。該抗反射塗層之該膜厚度為約20 nm至約200 nm之範圍。該最適宜膜厚度如該項技術中已知的進行測定，以使於該光阻劑中未觀察到駐波。出乎意料地發現對此新穎組合物而言，可使用極薄塗層，由於該薄膜之良好吸收及折射率指數性能。將該塗層進一步於一熱板或對流烘箱上加熱至一充分長的時間以移除任何殘存溶劑並誘發交聯，且由此使該抗反射塗層不溶解以預防該抗反射塗層與該光阻劑層之間的混合。

光阻劑可為用於該半導體工業之任何類型，但該光阻劑

中該光活性化合物及該抗反射塗層在該成像方法中所用之曝光波長下可吸收。

有兩種類型之光阻劑組合物，即負型及正型。當負型光阻劑組合物於輻射中曝光成像時，曝光於該輻射中之該阻劑組合物之該等區域於顯影劑溶液中變得較不溶(如發生交聯反應)而光阻劑塗層之未曝光區域對此溶液仍保有相當可溶。因此，以顯影劑處理經曝光之負型阻劑引起該光阻劑塗層未經曝光區域之移除，且於該塗層中產生一負型成像，因此未覆蓋其上沉積有光阻劑組合物之該底下基材表面之所需部分。

另一方面，當正型光阻劑組合物曝露於輻射中成像時，曝露於該輻射中之該光阻劑組合物之彼等區域於顯影劑溶液中變得更可溶(例如發生重排反應)，同時彼等未經曝光之區域仍保持相對難溶於該顯影劑溶液。由此，對經曝光之正型光阻劑以顯影劑處理移除該塗層未經曝光區域，且於該光阻劑塗層中產生正型成像。再度，下方表面之所需部分未被覆蓋。

目前，正型光阻劑組合物相對於負型阻劑更受到喜愛，因為前者一般具有更好的解析能力及圖案轉移特徵。將光阻劑解析度定義為該阻劑組合物於曝光及顯影之後，可以高度成像邊緣敏度自該光罩中轉移至該基材上之最小特徵。於現今許多製造應用中，需要小於一微米等級之阻劑解析度。此外，幾乎始終需要該經顯影之光阻劑的壁輪廓相對於該基材為幾乎垂直。該阻劑塗層之該等經顯影與未

經顯影之區域的劃分轉變為該罩成像之精確圖案轉移至該基材上。由於該對最小化之推動減小設備之臨界尺寸，因此益形重要。

可使用對紫外輻射敏感之任何光阻劑。基於酚醛清漆樹脂之光阻劑及重氮基萘醌二疊氮化物適用於450 nm與300 nm之間之輻射波長。該等光阻劑述於US 5,162,510及US 5,371,169中。光阻劑在短波長靈敏，約180 nm至約300 nm之間之波長亦可用於本發明中。該等光阻劑通常包含聚羥基苯乙烯或經取代之羥基苯乙烯衍生物、光活性化合物及視情況之溶解度抑制劑。文獻US 4,491,628、US 5,069,997及US 5,350,660例舉該等所用之光阻劑類型並以引用之方式併入本文中。對於193 nm及157 nm曝光特佳者為包含非芳族聚合物、光酸產生劑、視情況之溶解度抑制劑及溶劑之光阻劑。先前技術已知之對193 nm敏感之任何光阻劑述於以下且併入參考之文獻：EP 794458、WO 97/33198及US 5,585,219，但對193 nm敏感之任何光阻劑可用於本發明之抗反射組合物上。已知氟化聚合物於193 nm及157 nm為透明。當用於光阻劑中該等聚合物述於EP 789,278、WO 00/67072及WO 00/17712中。WO 00/67072特別揭示了具有側鏈氟化基之非芳族、脂環族聚合物。

本發明之方法進一步包含將該新穎抗反射塗料塗佈於基材上並於熱板上或對流烘箱中在足夠高溫下加熱足夠長時間以移除該塗料溶劑，並交聯該聚合物至有效程度以使該塗層不溶於該光阻劑之塗料溶液或該水性鹼性顯影劑中。

使用本技術已知之方法，可施加邊緣球粒移除劑以清潔該基材之該等邊緣。溫度之較佳範圍為約90°C至約250°C。若該溫度低於90°C，則產生該溶劑之損失不足或交聯量不足，且於高於250°C溫度下，該組合物可能變得化學不穩定。隨後，將一光阻劑膜塗佈於該抗反射塗層之上並烘烤以充分移除該抗反射溶劑。該光阻劑經曝光成像並於水性顯影劑中顯影以移除該經處理之光阻劑。該顯影劑較佳為鹼性水溶液包含例如四甲基氫氧化銨。可將視情況之加熱步驟於顯影之前及曝光之後併入該方法中。該顯影劑可另外包含添加劑以增強該成像方法，諸如界面活性劑、聚合物等等。

該光阻劑之塗佈及成像方法對熟習此項技術者為已知，並對該所用阻劑之特定類型進行優化。隨後，將該殘存光阻劑作為一蝕刻罩，該經圖案化之基材可於一適宜蝕刻室中，經一蝕刻氣體或氣體混合物進行乾式蝕刻，以移除該抗反射膜之經曝光部分。各種用於蝕刻有機抗反射塗層之氣體於本技術中為已知諸如O₂、Cl₂、F₂及CF₄。

一中間層可置於該抗反射塗層及該光阻劑之間以預防相互混合，並可預想係屬於本發明之範疇。該中間層為自溶劑澆鑄而成之惰性聚合物，其中該聚合物實例為聚砜及聚醯亞胺。

就所有目的而言，該等上述提到之文獻全文均以引用的方式併入本文中。以下特定實例可提供該等生產並利用本發明組合物之方法的詳細說明。但是，並不希望該等實例

以任何方式限制或制約本發明之範疇，且不應為解釋為為實踐本發明而提供必須排他利用之條件、參數或數值。

實例

在以下該等實施例中，該抗反射塗層之該折射率(n)及該吸收值(k)經J. A. Woollam VASE32橢偏儀進行量測。

該等聚合物之分子量經凝膠滲透層析法進行量測。

合成實例1

將600克四甲氧基甲基甘脲、96克苯乙烯二醇及1200克丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)饋入至一具有溫度計、機械攪拌器及冷水冷凝器之2升夾套燒瓶中，並加熱至85℃。添加催化量之單水合對-甲苯磺酸，於此溫度維持該反應5小時。隨後，將該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將該濾液慢慢地傾入至蒸餾水中以沉澱該聚合物。將該聚合物過濾、經水充分洗滌並於一真空烘箱中乾燥(得到250克該聚合物)。該所得聚合物具有約17,345 g/mol之重量平均分子量及2.7之聚分散性。H¹NMR顯示該聚合物為兩種起始材料之縮合產物。一中心位於7.3 ppm之寬峰表示於該聚合物中存在之該苯基團，且中心位於3.3 ppm之寬峰為四甲氧基甲基甘脲上之未反應的甲氧基(CH₃O)。

合成實例2

將260克四甲氧基甲基甘脲、41.6克新戊二醇及520克PGMEA饋入至具有溫度計、機械攪拌器及冷水冷凝器之2升夾套燒瓶中，並加熱至85℃。添加催化量之單水合對-甲苯磺酸，並於此溫度維持該反應5小時。隨後，將該反

應溶液冷卻至室溫並過濾。將該濾液慢慢地傾入至蒸餾水中同時攪拌以沉澱該聚合物。將該聚合物過濾、經水充分洗滌並於一真空烘箱中乾燥(得到250克該聚合物)。該所得聚合物具有約18,300 g/mol之重量平均分子量及2.8之聚分散性。一中心位於0.9 ppm之寬峰為新戊二醇之甲基，且中心位於3.3 ppm之寬峰為四甲氧基甲基甘脲上之未反應的甲氧基(CH₃O)之特徵。顯示該所得聚合物為兩種起始材料之縮合產物。

合成實例3

將50克四甲氧基甲基甘脲、23.9克苯乙烯二醇及35克2-甲基-2-硝基-丙二醇饋入至具有溫度計及機械攪拌器之500 ml夾套燒瓶中。將該反應混合物加熱至100°C並得到澄清溶液。添加催化量之單水合對-甲苯磺酸，並維持該反應60分鐘。隨後，添加60克PGMEA並另外維持該反應2小時。隨後，將該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將該濾液慢慢地傾入至醚中同時攪拌以沉澱該聚合物。將該聚合物過濾、經醚充分洗滌並於一真空烘箱中乾燥(得到33克該聚合物)。該所得聚合物具有約6,305 g/mol之重量平均分子量及2.6之聚分散性。

合成實例4

將50克四甲氧基甲基甘脲及20克苯乙烯二醇饋入至具有溫度計及機械攪拌器之500 ml夾套燒瓶中。將該反應混合物加熱至100°C。添加催化量之單水合對-甲苯磺酸，並於此溫度維持該反應60分鐘。隨後，添加50克PGMEA並另

外維持該反應3小時。隨後，將該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將該濾液慢慢地傾入至蒸餾水中，同時攪拌以沉澱該聚合物。將該聚合物過濾、經水洗滌並於一真空烘箱中乾燥(得到40克該聚合物)。該所得聚合物具有約16,327 g/mol之重量平均分子量及6.7之聚分散性。H¹NMR顯示該所得聚合物為兩種起始材料之縮合產物。一中心位於7.3 ppm之寬峰表示於該聚合物中該苯基團之存在，且中心位於3.3 ppm之寬峰為四甲氧基甲基甘脲上之未反應的甲基。

合成實例5

將50克四甲氧基甲基甘脲、20克苯乙烯二醇及20克聚乙二醇(1000 g/mol之數量平均分子量，Mn)饋入至具有溫度計及機械攪拌器之500 ml夾套燒瓶中。將該反應混合物加熱至98℃。添加催化量之單水合對-甲苯磺酸，並於此溫度下維持該反應60分鐘。隨後，添加60克丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)，並另外維持該反應3.5小時。隨後，將該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將該濾液慢慢地傾入至醚中，同時攪拌以沉澱該聚合物。將該聚合物過濾、經醚充分洗滌並於一真空烘箱中乾燥(得到50克該聚合物)。該所得聚合物具有約4,195 g/mol之重量平均分子量及2.04之聚分散性。

合成實例6

將50克四甲氧基甲基甘脲、20克苯乙烯二醇及23克酒石酸二甲酯饋入至具有溫度計及機械攪拌器之500 ml夾套燒

瓶中。將該反應混合物加熱至96℃。在添加催化量之單水合對-甲苯磺酸之後，於此溫度維持該反應1小時。隨後，添加50克PGMEA，並另外維持該反應1小時。隨後，將該反應溶液冷卻至室溫並過濾。在攪拌下，將該濾液慢慢地傾入至醚中以沉澱該聚合物。將該聚合物過濾、經醚洗滌並於一真空烘箱中乾燥(得到8克該聚合物)。該所得聚合物具有約4,173 g/mol之重量平均分子量及2.31之聚分散性。

合成實例 7

將95.5克四甲氧基甲基甘脲、28.36克1,6-己二醇及570克2-庚酮饋入至處於油浴中具溫度計、機械攪拌器及冷凝器之1公升燒瓶中。將該等內含物加熱至80℃並添加催化量之4-乙基苯磺酸。在此溫度下維持該反應2小時。隨後，將該反應溶液冷卻至室溫並添加化學計量的量之吡啶。該聚合物產物藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行分析，並具有約800至10,000之分子量範圍，且具有約5,000之近似重量平均分子量。

合成實例 8

將45克四甲氧基甲基甘脲、12.8克1,4-丁二醇及300克乙二醇二甲基醚饋入一配備有溫度計、機械攪拌器及冷凝器之500 ml燒瓶中。將該等內含物加熱回流並添加催化量之Amberlyst 15(由Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI提供)。在此溫度下維持該反應1.5小時。隨後，將該反應溶液冷卻至室溫並將Amberlyst 15過濾掉。該聚合物產物藉由GPC進行分析，並具有約800至10,000之分子量範圍，且具有

約 5,000 之近似重量平均分子量。

合成實例 9

將 400 克 MX270(藉由日本 Sanwa Chemicals 提供之甘脲)、132 克新戊二醇及 1050 克 PGMEA 添加至配備有機械攪拌器、加熱套及溫度控制器之 2 升燒瓶中。於 85°C 下攪拌該溶液。當該溶液之溫度達到 85°C 時，添加 6.0 克單水對-甲苯磺酸。於 85°C 下維持該反應 6 小時。關閉該加熱器並添加 3.2 克三乙胺。當該反應溶液冷卻至室溫時，分離得到白色膠性聚合物。將該聚合物轉移至一容器中並於真空下乾燥以產生白色脆性聚合物。該聚合物產物藉由 GPC 進行分析，並具有約 800 至 10,000 之分子量範圍，且具有約 5,000 之近似重量平均分子量。

合成實例 10

將 90 克四甲氧基甲基甘脲、12 克 1,4 苯二甲醇、15 克新戊二醇、23 克 3,4,5-三甲氧基苄醇及 300 克 PGMEA 饋入至具有溫度計、冷水冷凝器及機械攪拌器之 500 ml 燒瓶中。將該反應混合物加熱至 85°C。在添加催化量之單水合對-甲苯磺酸之後，在此溫度下維持該反應 7 小時。隨後，將該反應溶液冷卻至室溫並過濾。於攪拌下，將該濾液慢慢地傾入至水中以沉澱該聚合物。將該聚合物過濾、經水充分洗滌並於一真空烘箱中乾燥(得到 45 克該聚合物)。該所得聚合物具有約 5,635 g/mol 之重量平均分子量及 2.5 之聚分散性。

合成實例 11

將 90 克四甲氧基甲基甘脲、40 克 1,4-苯二甲醇、23 克 3,4,5-三甲氧基苄醇及 300 克 PGMEA 饋入至具有溫度計、冷水冷凝器及機械攪拌器之 500 ml 燒瓶中。將該反應混合物加熱至 85℃。在添加催化量之單水合對-甲苯磺酸之後，在此溫度下維持該反應 9 小時。隨後，將該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將該濾液慢慢地傾入至水中，同時攪拌以沉澱該聚合物。將該聚合物過濾、經水充分洗滌並於一真空烘箱中乾燥(得到 70 克該聚合物)。該所得聚合物具有約 7,691 g/mol 之重量平均分子量及 3.5 之聚分散性。

合成實例 12

將 180 克四甲氧基甲基甘脲、18 克乙二醇、35.5 克對-甲氧基酚及 450 克 PGMEA 饋入至具有溫度計、冷水冷凝器及機械攪拌器之 1000 ml 燒瓶中。將該反應混合物加熱至 80℃。在添加催化量之單水合對-甲苯磺酸之後，在此溫度下維持該反應 4 小時。隨後，將該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將該濾液慢慢地傾入至水中，同時攪拌以沉澱該聚合物。將該聚合物過濾、經水充分洗滌並於一真空烘箱中乾燥(得到 50 克該聚合物)。該所得聚合物具有約 1,800 g/mol 之重量平均分子量及 1.5 之聚分散性。

合成實例 13

將 40.8 克四甲氧基甲基甘脲、18 克對-甲氧基酚及 200 克 PGMEA 饋入至具有溫度計、冷水冷凝器及機械攪拌器之 500 ml 燒瓶中。將該反應混合物加熱至 85℃。在添加催化量之單水合對-甲苯磺酸之後，在此溫度下維持該反應 3 小

時。隨後，將該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將該濾液慢慢地傾入至水中，同時攪拌以沉澱該聚合物。將該聚合物過濾、經水洗滌並於一真空烘箱中乾燥(得到20克該聚合物)。該所得聚合物具有約4,230 g/mol之重量平均分子量及3.3之聚分散性。

合成實例14

將50.3克四甲氧基甲基甘脲、5克新戊二醇、12克對-甲氧基酚及200克PGMEA饋入至具溫度計、冷水冷凝器及機械攪拌器之500 ml燒瓶中。將該反應混合物加熱至85℃。在添加催化量之單水合對-甲苯磺酸之後，在此溫度下維持該反應4小時。隨後，將該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將該濾液慢慢地傾入至水中，同時攪拌以沉澱該聚合物。將該聚合物過濾、經水充分洗滌並於一真空烘箱中乾燥(得到25克該聚合物)。該所得聚合物具有約6,150 g/mol之重量平均分子量及2.9之聚分散性。

微影評估實例1

藉由將2.4 g實例1中製備之該聚合物及0.048 g 10-樟腦磺酸之三乙銨鹽溶解於47.6 g乳酸乙酯中製備抗反射塗料組合物。該溶液經由0.2 μm 過濾器過濾。

該抗反射塗料調配物之效能藉由使用AZ[®] EXP AX1120P光阻劑(由AZ[®] Electronic Materials, Clariant Corporation, Somerville, NJ提供)進行評估。將來自上述溶液之抗反射膜塗佈於矽晶圓上並於200℃下烘烤60秒。發現該抗反射膜具有1.9之(n)值及0.34之(k)值。使用AZ[®] EXP AX1120P

光阻劑，塗佈 330 nm 膜並於 115°C 下烘烤 60 秒。隨後，使用 193 nm 曝光工具將該晶圓成像曝光。該經曝光之晶圓於 110°C 下烘烤 60 秒，並使用 2.38 重量%四甲基氫氧化銨之水溶液顯影 60 秒。當置於掃描電子顯微鏡下觀察時，該線及空間圖案顯示沒有駐波，由此顯示該底部抗反射塗層之功效。

微影評估實例 2

藉由將 1.2 g 實例 1 中製備之該聚合物、1.2 克聚(羥基苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物(M_w 為約 16,000 g/mol)、0.048 g 10-樟腦磺酸之三乙銨鹽溶解於 47.6 g 乳酸乙酯中製備反射塗料組合物。該溶液經由 0.2 μm 過濾器過濾。

該抗反射塗料調配物之效能藉由使用 AZ[®] EXP AX1120P 光阻劑(由 AZ[®] Electronic Materials, Clariant Corporation, Somerville, NJ 提供)進行評估。將來自上述溶液之抗反射膜塗佈於矽晶圓上並於 200°C 下烘烤 60 秒。發現該抗反射膜具有 1.74 之(n)值及 0.36 之(k)值。使用 AZ[®] EXP AX1120P 光阻劑，塗佈 330 nm 膜並於 115°C 下烘烤 60 秒。隨後，使用 193 nm 曝光工具將該晶圓成像曝光。該經曝光之晶圓於 110°C 下烘烤 60 秒，並使用 2.38 重量%四甲基氫氧化銨之水溶液顯影 60 秒。當置於掃描電子顯微鏡下觀察時，該線及空間圖案顯示沒有駐波，由此顯示該底部抗反射塗層之功效。

微影評估實例 3

藉由將 0.8 克聚(羥基苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)共聚物、

0.2克實例2中製備之聚合物、0.048 g 10-樟腦磺酸之三乙銨鹽溶解於47.6 g 乳酸乙酯中製備抗反射塗層組合物。該溶液經由0.2 μm 過濾器過濾。

該抗反射塗層調配物之效能藉由使用AZ[®] EXP AX1120P 光阻劑(由AZ[®] Electronic Materials, Clariant Corporation, Somerville, NJ提供)進行評估。將來自上述溶液之抗反射膜塗佈於矽晶圓上並於200°C下烘烤60秒。發現該抗反射膜具有1.61之(n)值及0.49之(k)值。使用AZ[®] EXP AX1120P 光阻劑，塗佈330 nm膜並於115°C下烘烤60秒。隨後，使用193 nm曝光工具將該晶圓成像曝光。該經曝光之晶圓於110°C下烘烤60秒，並使用2.38重量%四甲基氫氧化銨水溶液顯影60秒。當置於掃描電子顯微鏡下觀察時，該線及空間圖案顯示沒有駐波，由此顯示該底部抗反射塗層之功效。

微影評估實例4

藉由將3 g 聚酯聚合物(於US2004-0101779中所教示之苯均四羧酸二酐、乙二醇及環氧丙烷之反應產物)、0.75 g 肆(甲氧基甲基)甘脲(由日本Sanwa Chemicals提供之MX-270)、0.03 g 十二烷基磺酸之三乙銨鹽溶解於89.6 g PGMEA/PGME 70:30混合物及4.62 g 2-庚酮及1.98 g PGME中製備比較調配物1A。該溶液經由0.2 μm 過濾器過濾。

藉由將3 g 比較調配物1A中之聚酯聚合物、7.36 g 合成實例7中之該溶液、0.015 g 十二烷基磺酸之三乙銨鹽溶解於89.6 g PGMEA/PGME 70:30混合物中製備比較調配物1B。

該溶液經由 0.2 μm 過濾器過濾。

該抗反射塗料調配物之效能藉由使用 AZ[®] EXP T8238 光阻劑(由 AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville, NJ 生產)進行評估。將此實例中該抗反射塗料調配物以約 80 nm 厚的膜塗佈於個別 8 吋矽晶圓上並於 200°C 下烘烤 90 秒。隨後，塗佈 210 nm 厚之 AZ[®] EXP T8238 光阻劑溶液並於 140°C 下烘烤 60 秒。隨後，使用 Nikon 306D ArF 掃描儀，經 Half-tone Phase Shift Mask 偶極照明 0.85σ 將該晶圓成像曝光。該經曝光之晶圓於 130°C 下烘烤 60 秒，並使用 2.38 重量%四甲基氫氧化銨水溶液顯影 30 秒。該抗反射塗層之效能，該崩塌能量範圍，藉由於該光阻劑成像崩塌之前量測對既定光阻劑特徵之公稱方法所需之額外曝光能量進行評估。於此實例中，對於調配物 1A 與 1B 之抗反射塗層上之光阻劑的 75 nm 1:1 特徵尺寸進行比較，且該等結果顯示相似之開孔及崩塌能量值。此表明兩種該等調配物對該抗反射塗層均能產生良好黏附。因此此實例之該聚合交聯劑之效能等效於市售單體交聯劑。

微影評估實例 5

藉由將 0.7 g 聚(羥基苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯)、0.175 g 肆(甲氧基甲基)甘脲(由日本 Sanwa Chemicals 提供之 MX-270)、及 0.007 g 十二烷基磺酸之三乙銨鹽溶解於 49.3 g PGMEA/PGME 70:30 混合物中製備比較抗反射塗料調配物 2A。該溶液經由 0.2 μm 過濾器過濾。

藉由將 0.7 g 聚(羥基苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯)、0.250

g合成實例9中之交聯劑、及0.007 g十二烷基磺酸之三乙銨鹽溶解於49.3 g PGMEA/PGME 70:30混合物中進行製備抗反射塗料調配物2B。該溶液經由0.2 μm 過濾器過濾。

該抗反射塗料調配物之效能藉由使用AZ[®] EXP T83720光阻劑(由AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville, NJ生產)進行評估。此實例中該抗反射塗料調配物以約37 nm厚的膜塗佈於個別8吋矽晶圓上並於200°C下烘烤90秒。隨後，塗佈190 nm厚之AZ[®] EXP T83720光阻劑溶液並於115°C下烘烤60秒。隨後，使用Nikon 306D ArF掃描儀，經Half-tone Phase Shift Mask偶極照明0.85 σ 將該晶圓成像曝光。該經曝光之晶圓於110°C下烘烤60秒，並使用2.38重量%四甲基氫氧化銨水溶液顯影30秒。該崩塌能量範圍如微影評估實例4般進行量測。對於調配物2A與2B之抗反射塗層上之光阻劑的75 nm 1:1特徵尺寸進行比較，且該等結果顯示相似之開口及崩塌能量值。因此此實例之該聚合交聯劑之效能等效於市售單體交聯劑。

微影評估實例6

藉由將1.0 g合成實例10中製備之聚合物及0.01 g 10-樟腦磺酸之三乙銨鹽溶解於49 g PGMEA/PGME中製備抗反射塗料調配物。該溶液經由0.2 μm 過濾器過濾。

該抗反射塗料調配物之效能藉由使用AZ[®] EXP AX1120P光阻劑(由AZ Electronic Materials Corp. USA提供)進行評估。將來自上述溶液之抗反射膜塗佈於矽晶圓上並於200°C下烘烤60秒。發現該抗反射塗層具有1.70之(n)值及0.30

之(k)值。使用AZ[®] EXP AX1120P光阻劑，塗佈330 nm膜塗並於115℃下烘烤60秒。隨後，使用193 nm曝光工具將該晶圓成像曝光。該經曝光之晶圓於110℃下烘烤60秒，並使用2.38重量%四甲基氫氧化銨水溶液顯影60秒。當置於掃描電子顯微鏡下觀察時，該線及空間圖案顯示沒有駐波，由此顯示該底部抗反射塗層之功效。

微影評估實例7

藉由將1.0 g合成實例13中製備之聚合物及0.01 g 10-樟腦磺酸之三乙銨鹽溶解於49 g PGMEA/PGME中製備抗反射塗料調配物。該溶液經由0.2 μm過濾器過濾。

該抗反射塗料調配物之效能藉由使用AZ[®] EXP AX1120P光阻劑(由AZ Electronic Materials Corp. USA提供)進行評估。將來自上述溶液之抗反射膜塗佈於矽晶圓上並於200℃下烘烤60秒。發現該抗反射塗層具有1.66之(n)值及0.41之(k)值。使用AZ[®] EXP AX1120P光阻劑，塗佈330 nm膜並於115℃下烘烤60秒。隨後，使用193 nm曝光工具將該晶圓成像曝光。該經曝光之晶圓於110℃下烘烤60秒，並使用2.38重量%四甲基氫氧化銨水溶液顯影60秒。當置於掃描電子顯微鏡下觀察時，該線及空間圖案顯示沒有駐波，由此顯示該底部抗反射塗層之功效。

102年6月10日修正本

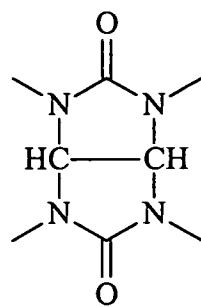
1-5頁

第 094131789 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本(102年6月)

十、申請專利範圍：

1. 一種塗料溶液，其包含有機溶劑及聚合物，其中該聚合物係至少一種甘脲化合物與至少一種含有至少一個羥基及/或至少一個酸基之反應性化合物之反應產物，且進一步，其中該聚合物可溶於該有機溶劑中，且進一步，其中該聚合物具有500至20,000之分子量及不含有單體性甘脲化合物或不含有具有至少一個羥基及/或至少一個酸基之單體性反應性化合物。
2. 如請求項1之塗料溶液，其中該反應性化合物含有2或2個以上之羥基或酸基。
3. 如請求項1之塗料溶液，其中該反應性化合物含有羥基及/或酸基。
4. 如請求項1之塗料溶液，其中該反應性化合物為選自含有2或2個以上羥基或酸基之反應性化合物及含有羥基及/或酸基之反應性化合物之混合物。
5. 如請求項1之塗料溶液，其中該聚合物進一步包含一發色團基團。
6. 如請求項1之塗料溶液，其中該有機溶劑係選自丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚、乳酸乙酯、2-庚酮、環戊酮、環己酮或 γ -丁內酯或其混合物。
7. 如請求項1之塗料溶液，其中該聚合物具有大於1,000之重量平均分子量。
8. 如請求項1之塗料溶液，其中該聚合物包含至少一個如下結構之單位：



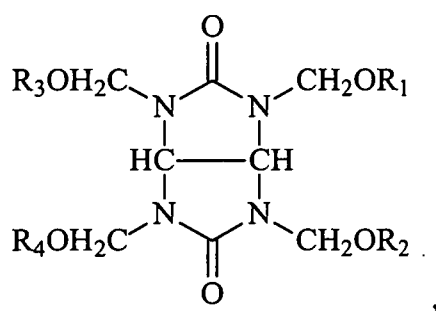
9. 如請求項5之塗料溶液，其中該發色團基團吸收450 nm至140 nm範圍之輻射。
10. 如請求項1之塗料溶液，其中該反應性化合物選自乙二醇、二乙二醇、丙二醇、新戊二醇、聚乙二醇、己二醇、丁二醇、苯乙烯二醇、聚環氧丙烷、聚環氧乙烷、環氧丁烷、1-苯基-1,2-乙二醇、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇、雙(羥甲基)丙二酸二乙酯、氫醌及3,6-二硫雜-1,8-辛二醇、雙酚A、2,6-雙(羥甲基)-對-甲酚及2,2'-(1,2-仲苯基二氧基)-二乙醇、1,4-苯二甲醇、苯基丁二酸、苄基丙二酸、3-苯基戊二酸、1,4-苯基二乙酸、草酸、丙二酸、丁二酸、苯均四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮-四羧酸二酐、萘二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、3-羥基苯基乙酸、2-(4-羥基苯氧基)丙酸酚、鄰-甲酚、2-乙氧基酚、對-甲氧基酚、間-甲酚、4-乙基酚、4-丙基酚、4-氟酚、2,3-二甲氧基酚、2,6-二甲基酚、2,4-二甲基酚、3,4,5-三甲基酚、1-萘酚、2-萘酚、4-甲氧基-1-萘酚、2-苯基酚、4-(苄氧基)酚、苄基醇、2-甲基苄基醇、2-甲氧基苄基醇、3-甲基苄基醇、3-(三氟甲基)苄基醇、4-乙基苄基

醇、4-乙氧基苄基醇、4-(三氟甲氧基)苄基醇、3,5-二氟苄基醇、2,4,5-三甲氧基苄基醇、4-苄氧基苄基醇、1-萘乙醇、2-苄基-1-丙醇、2,2-二苄基乙醇、4-苄基-1-丁醇、2-苄氧基乙醇、4-甲氧基苄基醇、2-羥基二苯甲酮、苄基乙酸、1-萘基乙酸及其混合物。

11. 如請求項1之塗料溶液，其中該甘脲化合物選自四(羥甲基)甘脲、四丁氧基甲基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、部分羥甲基化甘脲、四甲氧基甲基甘脲、二甲氧基甲基甘脲、二(羥甲基)甘脲之單-及二甲基醚、四(羥甲基)甘脲之三甲基醚、四(羥甲基)甘脲之四甲基醚、肆乙氧基甲基甘脲、肆丙氧基甲基甘脲、肆丁氧基甲基甘脲、肆戊氧基甲基甘脲、肆己氧基甲基甘脲及其混合物。
12. 如請求項5之塗料溶液，其中該發色團基團係選自芳族基團及雜芳族基團。
13. 如請求項12之塗料溶液，其中該發色團基團係選自苯基、經取代之苯基、萘基、經取代之萘基、蒽基及經取代之蒽基。
14. 如請求項1之塗料溶液，其進一步包含酸或酸產生劑。
15. 如請求項14之塗料溶液，其中該酸產生劑為熱或光酸產生劑。
16. 如請求項1之塗料溶液，其進一步包含次要聚合物。
17. 如請求項16之塗料溶液，其中該次要聚合物具有一發色團基團。
18. 如請求項16之塗料溶液，其中該次要聚合物具有一交聯

基團。

19. 如請求項1之塗料溶液，其中該聚合物為交聯化合物且進一步包含至少一種其它可交聯聚合物。
20. 如請求項19之塗料溶液，其中該可交聯聚合物包含至少一個選自酸基、酯基、羥基、胺基甲酸酯基及環氧基之基團。
21. 如請求項19之塗料溶液，其中該溶液進一步包含酸或酸產生劑。
22. 如請求項1之塗料溶液，其中該甘脲化合物具有下式



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立為 H 或 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基。

23. 一種形成圖像之方法，其包含：
 - a) 以如請求項1之塗料溶液塗佈基材並烘烤；
 - b) 塗佈並烘烤在該抗反射塗層上之光阻劑膜；
 - c) 成像曝光該光阻劑；
 - d) 使該光阻劑中之圖像顯影；
 - e) 視情況，於曝光步驟之後烘烤該基材。
24. 如請求項23之方法，其中該光阻劑係於 140 nm 至 450 nm 波長下曝光成像者。
25. 如請求項23之方法，其中該光阻劑包含聚合物及光活性

化合物。

26. 如請求項23之方法，其中該抗反射塗層在高於90℃下進行烘烤。
27. 一種用於塗料組合物之聚合物，其中該聚合物係至少一種甘脲化合物與至少一種含有至少一個羥基及/或至少一個酸基之反應性化合物之反應產物，且進一步，其中該聚合物可溶於有機溶劑中。