



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I545161 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：101104081

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 08 日

(51)Int. Cl. : C09D165/00 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

G03F7/09 (2006.01)

(30)優先權：2011/02/08 美國

13/023,291

(71)申請人：德商馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：姚暉蓉 YAO, HUIRONG (CN)；柏葛斯 渣卻瑞 BOGUSZ, ZACHARY (US)；林觀陽 LIN, GUANYANG (CA)；尼瑟 馬克 NEISSER, MARK (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101268419A

CN 101959980A

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：8 共 44 頁

(54)名稱

底層塗料組合物及其方法

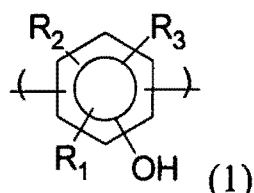
UNDERLAYER COATING COMPOSITION AND PROCESS THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種包含聚合物之底層塗料組合物，其中該聚合物包含：至少一個在聚合物苯酚主鏈中的羥基芳族單元，其具有包含含氟或含碘基團之側基；及至少一個包含胺基塑料之單元。本發明另外係關於一種使用該組合物形成影像之方法，其尤其係用於 EUV。

The invention relates to an underlayer coating composition comprising a polymer, where the polymer comprises at least one hydroxyaromatic unit in the backbone of the polymer phenol which has a pendant group comprising a fluoro or iodo moiety, and at least one unit comprising an aminoplast. The invention further relates to a process for forming an image using the composition, especially for EUV.

特徵化學式：



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：101104081

※申請日：101.2.8

※IPC 分類：C07C; C09D

一、發明名稱：(中文/英文)

底層塗料組合物及其方法

UNDERLAYER COATING COMPOSITION AND PROCESS THEREOF

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於一種包含聚合物之底層塗料組合物，其中該聚合物包含：至少一個在聚合物苯酚主鏈中的羥基芳族單元，其具有包含含氟或含碘基團之側基；及至少一個包含胺基塑料之單元。本發明另外係關於一種使用該組合物形成影像之方法，其尤其係用於EUV。

## 三、英文發明摘要：

The invention relates to an underlayer coating composition comprising a polymer, where the polymer comprises at least one hydroxyaromatic unit in the backbone of the polymer phenol which has a pendant group comprising a fluoro or iodo moiety, and at least one unit comprising an aminoplast. The invention further relates to a process for forming an image using the composition, especially for EUV.

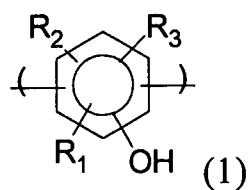
#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 5 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

#### 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種包含聚合物之吸收性底層塗料組合物，其中該聚合物包含至少一個胺基塑料基團，及在該聚合物主鏈中之至少一個具有側接含氟或含碘基團之經取代或未經取代之羥基芳族基團。本發明亦係關於一種使用該吸收性底層組合物形成影像之方法。該方法尤其可用於利用深紫外線(100-260 nm(DUV))及遠紫外線(13.5 nm(EUV))區域之輻射使光阻劑成像。

### 【先前技術】

光阻劑組合物在微影製程中係被用於製備小型化電子組件(諸如在製造電腦晶片及積體電路中)。通常，在此等製程中，首先將光阻劑組合物的薄膜塗層塗佈於基板材料(諸如用於製備積體電路之矽晶圓)上。然後烘烤該塗層基板以蒸發光阻劑組合物中之任何溶劑。接著使該基板之經烘烤及塗佈的表面接受成像的輻射曝光。

此輻射曝光在經塗佈之表面之曝光區域內引起化學轉變。紫外(UV)光、電子束及X射線輻射能係現今微影方法中常用之輻射類型。在此成像曝光之後，使用顯影劑溶液處理該經塗佈之基板，以溶解及移除該光阻劑之輻射曝光區域或未曝光區域。

半導體裝置的小型化趨勢已導致使用對越來越低之輻射波長敏感之新穎光阻劑，且亦導致使用複雜的多層系統，以克服與該小型化有關之困難。

近來，使用 13.5 nm 曝光輻射之遠紫外線(EUV)微影術已發展成用於獲得具有 22 nm 半間距模式之光阻劑圖案的可能技術。然而，存在於 EUV 光阻劑微影術中之與線邊緣粗糙度及敏感度有關的問題已導致將吸收底層用作克服該等缺陷的方法。由於超薄光阻劑膜已用於 EUV 微影術(尤其用於化學放大型光阻劑)，故使用塗佈於該光阻劑及基板之間之吸收底層係用於改善光阻劑微影蝕刻性能之極其需要的技術。該 EUV 曝光源不僅包含主要的 13.5 nm 輻射，且亦包含 140 nm 至 300 nm 及尤其 160 nm 至 260 nm 範圍內之帶外深 UV 輻射的較小分量。希望該底層不僅吸收 13.5 nm 之輻射，且亦吸收該等帶外輻射。

光微影術中之吸收性抗反射塗層或底層係用於減少由源自高反射性基板之光之背反射所引起的問題。塗佈於光阻劑下方及反射性基板上之抗反射塗層顯著提高該光阻劑之微影蝕刻性能。通常，在該基板上塗覆底層塗料，且然後在該抗反射塗層上塗覆光阻劑層。使該底層塗料固化，以防止該抗反射塗層與該光阻劑之間發生互混。使該光阻劑成像曝光及顯影。然後，通常使用各種蝕刻氣體乾式蝕刻曝光區域內之抗反射塗層，且因此將光阻劑圖案轉移至基板上。在新穎的微影技術中使用多重抗反射層及底層。

本發明係關於一種新穎的有機可旋塗底層組合物，其可吸收用於曝光光阻劑之輻射及減少基板反射。由該新穎組合物形成之薄膜係位於光阻劑層與基板之間，且形成 EUV 底層及/或深 uv 抗反射薄膜。該新穎組合物可用於使光阻

劑成像，且亦可用於形成蝕刻基板用遮罩。該新穎組合物使影像可自光阻劑良好地轉移至基板，且亦減少反射並增強圖案轉移。此外，在該抗反射塗層與塗佈於其上之薄膜之間實質上不存在互混。該抗反射塗層亦具有良好的溶液安定性且形成具有良好塗層品質之薄膜，後者尤其有利於微影術。該新穎組合物形成薄膜，其具有低脫氣性、良好的平面化性質、保護基板免受可能的破壞性EUV輻射、防止來自基板毒性之污染、具有良好的黏著性及高蝕刻選擇性。

### 【發明內容】

本發明係關於一種包含聚合物之底層塗料組合物，其中該聚合物包含至少一個在該聚合物主鏈中之包含含氟或含碘基團之羥基芳族單元、及至少一個含有胺基塑料之單元。本發明另外係關於一種使該新穎組合物成像之方法。

### 【實施方式】

本發明係關於一種包含可交聯之新穎聚合物的吸收性底層塗料組合物，其中該聚合物包含至少一個在該聚合物主鏈中之羥基芳族單元(A)，其具有側接於該羥基芳族基團之包含含氟或含碘基團之基團；及至少一個含有胺基塑料之單元(B)。該羥基芳族基團可進一步經取代。該新穎聚合物係可自交聯。本發明亦係關於一種用於12至300 nm輻射(尤其係EUV微影術)之使塗佈於該新穎抗反射塗層上之光阻劑層成像的方法。

本發明之新穎抗反射組合物包含可有效吸收EUV輻射且

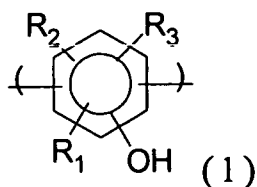
可交聯之新穎聚合物，以使交聯之後自該組合物形成之塗層變得不溶於其上所塗佈之材料之溶劑。該新穎塗料組合物之聚合物可自交聯，或該組合物可另外包含可與該新穎聚合物交聯之外部交聯化合物。該組合物可視需要包含其他添加劑，如熱酸產生劑、光酸產生劑、界面活性劑及其他第二聚合物等。該組合物可包含其他第二聚合物，尤其係彼等增加薄膜蝕刻速率或作為交聯劑與該新穎聚合物交聯的第二聚合物。該新穎組合物之固體組分係溶解於包含一或多種有機溶劑之有機塗層溶劑組合物中。該新穎聚合物可溶於該(等)有機塗層溶劑中。

該新穎組合物之新穎聚合物包含在該聚合物主鏈中之至少一個單元(A)，其包含選自經取代之苯酚、未經取代之苯酚、經取代之萘酚及未經取代之萘酚、經取代之羥基蒽、未經取代之羥基蒽之羥基芳族基團，其中該羥基芳族基團具有包含含氟或含碘基團之側基；及至少一個包含胺基塑料之單元(B)。因此，該聚合物主鏈中之羥基芳族單元(A)必須具有至少一個含氟或含碘基團。該羥基芳族單元可進一步經其他基團(如含碘基團、含氟基團、羥基、 $(C_1-C_4)$ 烷基、羥基 $(C_1-C_4)$ 烷基、 $OC_1-C_4$ 烷基、 $(C=O)(C_1-C_4)$ 烷基、 $C_1-C_4$ 烷基 $O(C_1-C_4)$ 烷基、 $(C_1-C_4)$ 烷基 $(C=O)(C_1-C_4)$ 烷基、及 $C(O)O(C_1-C_4)$ 烷基)取代。含碘基團及含氟基團可選自直接鍵接至羥基芳族基團(如苯酚或萘酚)的I或F、含碘或氟之烴、含碘或氟之官能化烴(其中官能基為醚、酮、酯等)。含碘基團或含氟基團之實例係I、F、 $C_1-C_4$ 氟

烷基、 $C_1$ - $C_4$ 羥基氟烷基、 $OC_1$ - $C_4$ 氟烷基、 $C(O)C_1$ - $C_4$ 氟烷基、 $C(O)OC_1$ - $C_4$ 氟烷基等，其中該 $C_1$ - $C_4$ 氟烷基係可僅包含側接於碳主鏈之氟或側接於碳主鏈之氟與氫之混合物的烴鏈；其他實例係I、F、 $CF_3$ 、 $C(O)-CF_3$ 、 $CF_2CF_3$ 、 $CF_2CHF_2$ 、 $OCF_3$ 、 $C(CF_3)_2OH$ 。酚環上之其他取代基之實例係F、I、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、OH、 $CF_3$ 、 $C(O)-CF_3$ 、 $C(O)-CH_3$ 等。

該聚合物之含氟或含碘基團可有效地吸收EUV輻射。在該新穎聚合物中，藉由將碘化物或氟化物緊密鍵接至二次電子敏化劑(如羥基芳族化合物，例如苯酚)上來引發強烈的EUV吸收。由該吸收產生的二次電子可導致自光阻劑中之光酸產生劑形成酸，且因此進一步改善光阻劑的光敏性及圖案外形。該EUV吸收性抗反射底層亦可有助於減少在光阻劑/底層界面處之底腳及殘膜，亦改善微影蝕刻性能(如倒塌裕度及處理寬度)，且保護光阻劑免受有毒基板(如基底)之影響。

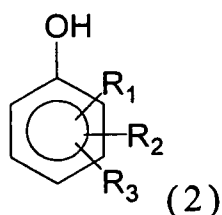
該新穎聚合物之單元(A)可具有以下結構1，



其中 $R_1$ 係選自含碘基團及含氟基團， $R_2$ 及 $R_3$ 係獨立地選自含碘基團、含氟基團、氫、羥基、 $(C_1-C_4)$ 烷基、羥基 $(C_1-C_4)$ 烷基、 $OC_1$ - $C_4$ 烷基、 $(C=O)(C_1-C_4)$ 烷基、 $C_1$ - $C_4$ 烷基 $O(C_1-C_4)$

烷基、 $C_1$ - $C_4$  烷基  $(C=O)(C_1-C_4)$  烷基、及  $C(O)O(C_1-C_4)$  烷基、及類似物。含碘基團及含氟基團可係 I、F 或包含 I 及 F 中之至少一者之有機基團。包含 F 之有機基團可選自  $C_1$ - $C_4$  氟烷基、 $C_1$ - $C_4$  羥基氟烷基、 $OC_1-C_4$  氟烷基、 $C(O)(C_1-C_4)$  氟烷基、 $C(O)O(C_1-C_4)$  氟烷基等，其中該氟烷基係可僅包含側接於碳主鏈之氟或側接於碳主鏈之氟與氫之混合物的烴鏈；含碘基團及含氟基團之其他實例係 I、F、 $CF_3$ 、 $C(O)-CF_3$ 、 $CF_2CF_3$ 、 $CF_2CHF_2$ 、 $OCF_3$ 、 $C(CF_3)_2OH$ 。  $R_2$  及  $R_3$  之實例係獨立地為 H、F、I、 $CH_3$ 、OH、 $CF_3$ 、 $C(O)-CF_3$ 、 $C(O)-CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $OCH_3$ 、 $CH_2OCH_3$ 、及  $CH_2C(O)-CH_3$ 。  $R_1$  之特定實例係 I、F、及  $CF_3$ 。  $R_2$  及  $R_3$  之特定實例係 I、F、 $CF_3$ 、 $CH_3$ 、OH、 $C(O)-CH_3$ 、及  $OCH_3$ 。在一實施例中， $R_2$  及  $R_3$  連接形成稠合至苯酚之芳族環，以形成經含碘基團或含氟基團取代之苯酚或羥基蒽之單元(A)。

可藉由以下結構(2)來描述衍生該聚合物主鏈中具有酚系單元(A)之單元的單體，其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、及  $R_3$  係如上所述。

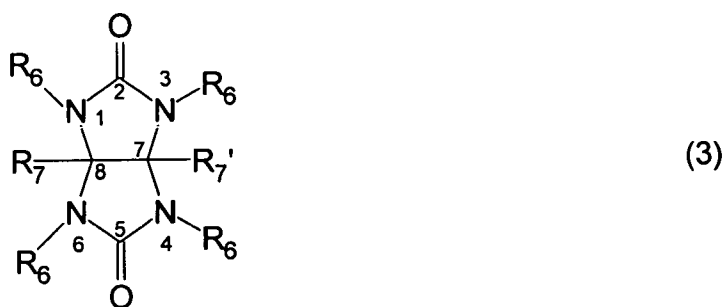


形成該聚合物主鏈中之酚系單元之單體(2)的特定實例係示於圖1中。

本發明之新穎聚合物包含如本文所述之羥基芳族單元

(A)及含有胺基塑料之單元(B)。該胺基塑料可使該聚合物自交聯或與其他聚合物交聯。在一實施例中，包含該新穎聚合物之組合物可自交聯且可不含其他外部交聯劑化合物。該新穎聚合物係胺基塑料化合物與含有至少一個氟基或碘基之羥基芳族化合物在催化量強酸(如甲苯磺酸)之存在下的縮聚產物。該胺基塑料化合物含有反應性胺基亞甲基烷氧基(N-CH<sub>2</sub>-O-烷基)，其中某些發生部份反應以產生該新穎聚合物，且其他該等基團係存在於該聚合物中以促進薄膜交聯。

用於該反應以獲得新穎聚合物之胺基塑料化合物可包含兩個或更多個烷氧基，且可係基於諸如(例如)甘脲-醛樹脂、三聚氰胺-醛樹脂、苯并胍胺-醛樹脂、及脲-醛樹脂之胺基塑料化合物。醛之實例包括甲醛、乙醛等。在某些情況下，可使用三個或四個烷氧基。一實例係烷基化甘脲-甲醛樹脂單體。一實例係具有以下結構(3)之四(烷氧基烷基)甘脲，



其中各R<sub>6</sub>係(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH<sub>3</sub>，各R<sub>7</sub>及R<sub>7'</sub>係獨立地選自氫或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基，n為1-4，且m為0-3；(3)中之數字指示用於化合物命名之原子編號。某些R<sub>6</sub>之實例係CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>、

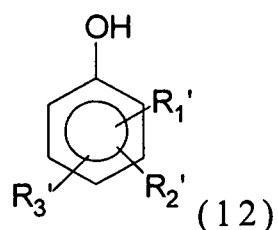
CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、及CH<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>。胺基塑料之實例係(例如)彼等可以商標名 CYMEL 購自 Cytec Industries 及可以商標名 RESIMENE 購自 Monsanto Chemical Co. 者。亦可使用其他胺及醯胺之縮合產物，例如三嗪、二嗪、二唑、胍、胍亞胺及該等化合物之烷基及芳基取代型衍生物(包括經烷基及芳基取代之三聚氰胺)的醛縮合物。該等化合物之某些實例係 N,N'-二甲基脲、苯并脲、二氰胺、甲醯胍胺、乙醯胍胺、三聚氰酸二醯胺、2-氯-4,6-二胺基-1,3,5-三嗪、6-甲基-2,4-二胺基-1,3,5-三嗪、3,5-二胺基三唑、三胺基嘓啶、2-巰基-4,6-二胺基-嘓啶、3,4,6-叁(乙胺基)-1,3,5-三嗪、叁(烷氧羰基胺基)三嗪、N,N,N',N'-四甲氧基甲基脲、及類似物。其他可能之胺基塑料化合物係示於圖 3 中(結構 4-11)。其他胺基塑料單體包括其類似物及衍生物，如醚化胺基樹脂，例如甲基化或丁基化三聚氰胺樹脂(分別為 N-甲氧基甲基或 N-丁氧基甲基三聚氰胺)或甲基化/丁基化甘脲。可使用可以 Nicalacs(Sanwa Chemical Co.)、Plastopal(BASF AG)、或 Maprenal(Clariant GmbH)之商標名購得的各種三聚氰胺及脲樹脂。

更特定而言，該胺基塑料可選自由具有結構(3)之甘脲組成的基團。甘脲之實例係四(烷氧基甲基)甘脲，其可包括(例如)四(甲氧基甲基)甘脲、四(乙氧基甲基)甘脲、四(正丙氧基甲基)甘脲、四(異丙氧基甲基)甘脲、四(正丁氧基甲基)甘脲、四(第三丁氧基甲基)甘脲；經取代之四(烷氧基甲基)甘脲(如 7-甲基四(甲氧基甲基)甘脲、7-乙基四

(甲氧基甲基)甘脲、7-(異或正-)丙基四(甲氧基甲基)甘脲、7-(異或第二或第三-)丁基四(甲氧基甲基)甘脲、7,8-二甲基四(甲氧基甲基)甘脲、7,8-二乙基四(甲氧基甲基)甘脲、7,8-二-(異或正-)丙基四(甲氧基甲基)甘脲、7,8-二-(異或第二或第三-)丁基四(甲氧基甲基)甘脲、7-甲基-8-(異或正-)丙基四(甲氧基甲基)甘脲)；及類似物。四(甲氧基甲基)甘脲可以商標名POWDERLINK(例如POWDERLINK 1174)購自Cytec Industries。其他實例包括甲基丙基四甲氧基甲基甘脲及甲基苯基四甲氧基甲基甘脲。圖3顯示特定胺基塑料材料之實例。在該等甘脲中，四甲氧基甲基甘脲係胺基塑料化合物之更特定選擇之一實例。

該新穎聚合物可包含單元(A)及單元(B)及其他單體單元。該等其他單元可係可與其他單元聚合之單體。該單體單元之實例可係包含萘基、蒽基、及苯基及其混合物的單體。用於形成其他單元之單體的特定實例係苯酚、萘酚、蒽甲醇及羥基蒽。

該新穎聚合物除單元(A)及單元(B)以外可另外包含共聚單體單元(C)，如結構(12)之酚醛塑料。結構12顯示不含有或不具有氟或碘原子之視需要之第二類酚系化合物的結構，其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、及 $R_3$ 係獨立地選自由H、羥基( $C_1-C_4$ )烷基、羥基( $C_1-C_4$ )烷基、 $OC_1-C_4$ 烷基、 $(C=O)(C_1-C_4)$ 烷基、 $C_1-C_4$ 烷基 $O(C_1-C_4)$ 烷基、 $C_1-C_4$ 烷基 $(C=O)(C_1-C_4)$ 烷基、及 $C(O)O(C_1-C_4)$ 烷基組成之群。



可使用之結構(12)苯酚之特定實例係示於圖4中。R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>'、及R<sub>3</sub>'之特定實例係獨立地為H、CH<sub>3</sub>、OH、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>、C(O)-CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>C(O)-CH<sub>3</sub>。

該新穎聚合物之某些實例係進一步由圖5-7顯示。

可藉由在溶劑及酸性觸媒之存在下，使該等單體反應來合成本發明新穎組合物中之聚合物。通常藉由沉澱至水中且然後乾燥來回收該聚合物。當製造該等聚合物時，可使用胺基塑料(單體B)對碘苯酚或氟苯酚(單體A)之莫耳比為3:1-1:2或2:1-1:1的莫耳比。不具有含氟或含碘取代基之視需要之第二酚系化合物亦可用於該聚合作用。該第二酚系化合物(單體C)可以相對於含氟或含碘苯酚之0-100莫耳%、或10-80莫耳%或30-60莫耳%的範圍存在。通常移除低分子量部份。可使用先前已知之聚合物反應、單離及純化技術。該聚合物之重量平均分子量可在約1,000至約25,000、或約1,500至約15,000之範圍內變化。

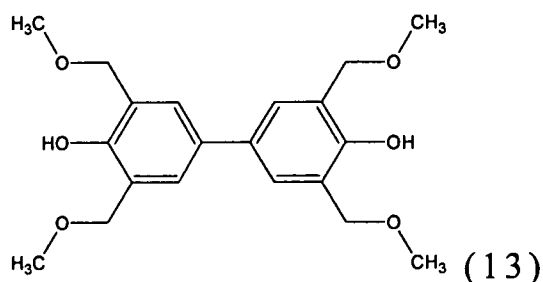
由於該新穎聚合物在193 nm下具有吸收，且尚未改進針對13.5 nm測量之n及k值測量技術，故在193 nm之曝光波長下，該聚合物之n(折射率)及k(吸光率)可在約1.3至約2.0(對折射率而言)及約0.05至約1.0(對吸光率而言)之範圍內變化。可藉由對固體聚合物或組合物進行元素分析來測

定該組合物中之聚合物之碘或氟含量。該聚合物中之氟或碘含量可佔該聚合物之1重量%至65重量%、或2重量%至35重量%。該聚合物之氟含量可佔該聚合物之1重量%至20重量%、或5重量%至15重量%。該聚合物之碘含量可佔該聚合物之5重量%至65重量%、或10重量%至35重量%。藉由將文獻中所提供之已知原子吸收值賦予該聚合物中之各原子，基於該聚合物之元素分析，可算得EUV吸光率為大於1.5/g或在1.5/g至20/g或1.5/g至10/g之範圍內。

可將其他聚合物添加至該組合物中，如增強交聯之聚合物、增加薄膜蝕刻速率之聚合物等。若此等第二聚合物存在於該組合物中，則其不含含碘或含氟基團，且可佔總聚合物組合物之10%至90%、或15%至75%或20%至50%。可用於交聯之聚合物係具有可與該新穎聚合物中之基團交聯之基團的聚合物，該聚合物中之一者係由二酐與具有至少2個羥基之化合物或具有至少2個羧酸基或至少一個羥基及至少一個羧酸基之化合物反應形成的聚酯聚合物。該等聚合物係揭示於案號為US7,638,262、US7,264,913之專利案及2009年10月30日申請之序列號為12/609,222之美國申請案中，且以引用的方式併入本文中。可用作該新穎組合物中之添加劑且可增加該新穎組合物薄膜之乾蝕刻速率之另一聚合物係揭示於案號為US 7,691,556及US 2010/0009297的專利案及申請案中且以引用的方式併入本文中。該等聚合物之實例係與二醇、乙二醇、氰尿化合物等反應的甘脲化合物。此等第二聚合物不含有含碘或含氟基團，且可係

由胺基塑料反應所產生之共聚物。圖8顯示除該新穎聚合物以外可添加至該組合物中之可能聚合物之實例。

本發明之新穎組合物包含該新穎聚合物且可另外包含交聯劑。通常，該交聯劑係可作為親電子試劑且可單獨或在酸之存在下形成碳陽離子的化合物。因此，含有諸如醇、醚、酯、烯烴、甲氧基甲基胺基、甲氧基甲基苯基及含有多個親電子部位的其他分子之基團的化合物可與該聚合物交聯。可使用聚合交聯劑，如甘脲、三聚氰胺等之聚合物。可作為交聯劑之化合物之實例係1,3-金剛烷二醇、1,3,5-金剛烷三醇、多官能性反應性苜型化合物、結構(13)之四甲氧基甲基-雙酚(TMOM-BP)、胺基塑料交聯劑、甘脲、聚氰胺樹脂(Cymel)、Powderlinks等。



包含該聚合物之新穎組合物亦可包含酸產生劑，且視需要包含交聯劑。該酸產生劑可係在加熱時可產生強酸之熱酸產生劑。用於本發明之熱酸產生劑(TAG)可係任何一或多種在加熱時產生可與該聚合物反應並增長本發明聚合物之交聯之酸(以諸如磺酸之強酸特別佳)的熱酸產生劑。較佳地，在高於90℃且更佳在噶與120℃且甚至更佳在高於150℃之溫度下激活該熱酸產生劑。熱酸產生劑之實例係不含

金屬之銦鹽及碘鎘鹽，如非親核性強酸之三芳基銦鹽、二烷芳基銦鹽及二芳烷基銦鹽；非親核性強酸之烷芳基碘鎘鹽、二芳基碘鎘鹽；及強非親核性強酸之銨鹽、烷基銨鹽、二烷基銨鹽、三烷基銨鹽、四烷基銨鹽。此外，亦將共價熱酸產生劑(例如烷基或芳基磺酸之2-硝基苄酯及其他熱分解形成游離磺酸之磺酸酯)視為適用的添加劑。實例係二芳基碘鎘全氟烷基磺酸鹽、二芳基碘鎘叁(氟烷基磺醯基)甲基化物、二芳基碘鎘雙(氟烷基磺醯基)甲基化物、二芳基碘鎘雙(氟烷基磺醯基)醯亞胺、二芳基碘鎘四級銨全氟烷基磺酸鹽。不安定酯之實例為：甲苯磺酸2-硝基苄酯、甲苯磺酸2,4-二硝基苄酯、甲苯磺酸2,6-二硝基苄酯、甲苯磺酸4-硝基苄酯；苯磺酸酯，諸如4-氯苯磺酸2-三氟甲基-6-硝基苄酯、4-硝基苯磺酸2-三氟甲基-6-硝基苄酯；酚系磺酸酯，諸如4-甲氧基苯磺酸苯酯；四級銨叁(氟烷基磺醯基)甲基化物及四級芳烷基銨雙(氟烷基磺醯基)醯亞胺、有機酸之烷基銨鹽(諸如10-樟腦磺酸之三乙基銨鹽)。多種芳族(萸、萘或苯衍生物)磺酸胺鹽可用作TAG，其包括彼等揭示於美國專利第3,474,054、4,200,729、4,251,665及5,187,019號中者。較佳地，TAG在170至220℃之溫度下將具有極低的揮發性。TAG之實例係彼等售自King Industries之名為Nacure及CDX者。該等TAG係Nacure 5225及CDX-2168E，其係購自King Industries, Norwalk, Conn. 06852, USA之以25至30%活性提供於丙二醇單甲醚中之十二烷基苯磺酸胺鹽。

該新穎組合物可另外視需要包含至少一種已知的光酸產生劑，其實例係(但不限於)鎘鹽、磺酸酯化合物、硝基苄酯、三嗪等。較佳的光酸產生劑係鎘鹽及羥基醯亞胺之磺酸酯，特定言之為二苯基碘鎘鹽、三苯基鎘鹽、二烷基碘鎘鹽、三烷基鎘鹽及其混合物。此等光酸產生劑不一定經光解，而係經熱分解形成酸。該新穎組合物可不含光酸產生劑。

本發明之抗反射塗料組合物可含有佔該組合物中之總固體之10重量%至約100重量%且較佳40重量%至約80重量%的新穎聚合物。當該組合物中使用視需要選用之交聯劑時，其可以佔總固體之約0.2重量%至約10重量%的含量存在。可將該熱酸產生劑以佔該抗反射塗料組合物中之總固體之約0至約5重量%，較佳0.3至2重量%固體的含量併入。

在一實施例中，該新穎組合物包含該新穎聚合物、本文所述之第二聚合物、交聯劑、熱酸產生劑、視需要選用之界面活性劑及溶劑。

在一實施例中，該新穎組合物包含該新穎聚合物、本文所述之第二聚合物、光酸產生劑、熱酸產生劑、視需要選用之界面活性劑及溶劑。

在一實施例中，該新穎組合物不含熱酸產生劑及/或光酸產生劑且該新穎聚合物係自交聯。

用於該塗料組合物之溶劑之實例包括醇、酯、乙二醇二甲醚、醚、二醇醚、二醇醚酯、酮、內酯、環酮、及其混

合物。該等溶劑之實例包括(但不限於)丙二醇單甲醚(PGME)、丙二醇單甲醚醋酸酯(PGMEA)、環己酮、2-庚酮、3-乙氧基-丙酸乙酯、乳酸乙酯、 $\gamma$ -戊內酯、3-甲氧基丙酸甲酯、及其混合物。該溶劑通常以約40至約99.9重量百分比的含量存在。在某些情況下，當用於分層系統中時，添加內酯溶劑可有助於該抗反射塗料組合物之流動特徵。當存在時，該內酯溶劑係佔該溶劑系統之約1%至約10%。 $\gamma$ -戊內酯係可用之內酯溶劑。

由於該抗反射薄膜係塗佈在基板上且亦經乾蝕刻，故預期該薄膜具有足以使半導體裝置之特性免受不利影響之低金屬離子含量及純度。可使用諸如使聚合物溶液通過離子交換柱、過濾、及萃取方法之處理來降低金屬離子濃度及減少顆粒。

如橢圓偏光法所測得，該新穎組合物在193 nm曝光波長下之吸收參數(k)係在約0.05至約1.0之間，較佳在約0.1至約0.8之間。在一實施例中，該組合物在曝光波長下具有約0.2至約0.5之k值。該抗反射塗料之折射率(n)亦經優化且可在約1.3至約2.0之間，較佳在1.5至約1.8之間。可使用橢圓偏光儀(諸如J. A. Woollam WVASE VU-32™橢圓偏光儀)來計算文中的n及k值。k及n之最佳範圍之精確值係取決於所使用的曝光波長及應用類型。如前所述，193 nm測量值係用於指示EUV參數。

使用熟習此項技術者所熟知之技術(如浸塗、旋塗或噴塗)將該抗反射塗料組合物塗佈於基板上。對EUV微影術

而言，該抗反射塗層之薄膜厚度係在約5 nm至約100 nm，較佳在5至25 nm之範圍內變化。在加熱板或對流烘箱上進一步加熱該塗料達足夠長的時間，以移除任何殘餘溶劑及引發交聯，且因此使該抗反射塗層不溶解，從而防止該抗反射塗層與待塗佈於其上之覆層之間相互混合。較佳的溫度範圍係約120℃至約280℃。

在該新穎抗反射底層塗料上塗佈光阻劑薄膜，且烘烤以實質上移除光阻劑溶劑。在塗佈步驟之後，可使用此項技術中所熟知之方法來施用邊珠移除劑，以清潔基板邊緣。

其上形成抗反射塗層之基板可係彼等常用於半導體工業中之任何基板。適宜之基板包括(但不限於)：低介電常數材料、矽、經金屬表面塗佈之矽基板、經銅塗佈之矽晶圓、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、砷化鎵及其他該等III/V族化合物。該基板可包含任何數量之由上述材料製成之覆層。

光阻劑可係任何用於半導體工業之類型，只要該光阻劑中之光活性化合物及抗反射塗料在用於成像製程之曝光波長下實質上吸收光即可。

迄今為止，存在幾種已使小型化取得顯著改進，且提供此等248 nm、193 nm、157 nm及13.5 nm輻射之主要深紫外線(uv)曝光技術。在本發明中，13.5 nm之EUV曝光係特別適宜。該曝光源可在12 nm至260 nm範圍內變化。用於248 nm之光阻劑通常係基於經取代的聚羥基苯乙烯及其共

聚物/鎘鹽，例如彼等描述於US 4,491,628及US 5,350,660者。另一方面，用於193 nm及157 nm曝光之光阻劑需要非芳族聚合物，因為芳族化合物在此波長下係不透明。US 5,843,624及US 6,866,984揭示一種用於193 nm曝光之光阻劑。通常，包含脂環烴的聚合物係用於100至200 nm曝光之光阻劑。脂環烴由於諸多原因而併入該聚合物中，主要係由於其等具有可改善抗蝕刻性之相對較高的碳氫比，其等在低波長下亦提供透明度，且其等具有相對較高的玻璃轉化溫度。US 5,843,624揭示一種用於光阻劑之聚合物，其係藉由馬來酸酐與不飽和環狀單體的自由基聚合獲得。可使用任何已知類型的193 nm光阻劑，諸如彼等描述於US 6,447,980及US 6,723,488中，且以引用方式併入本文中者。已知兩種在157 nm下敏感且基於具有側接氟醇基之氟化聚合物之基本類型光阻劑在該波長下係實質上透明。一種157 nm氟醇光阻劑係衍生自含有諸如氟化降冰片烯之基團之聚合物，且係利用金屬催化或自由基聚合法均聚合或與其他透明單體(諸如四氟乙烯)共聚合(US 6,790,587及US 6,849,377)。通常，此等材料具有較高的吸收性，但由於其高脂環族含量而具有良好的抗電漿蝕刻性。最近，描述一種157 nm氟醇聚合物，其中該聚合物主鏈係源自非對稱性二烯(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處具有可接受的吸光率，但與氟-降冰片烯聚合物相比，由於其脂環族含量較低，

因此其具有較低的抗電漿蝕刻性。通常可摻合此兩種聚合物，以平衡第一聚合物類型之高抗蝕刻性及第二聚合物類型在157 nm下的高透明度。

吸收13.5 nm之遠紫外線輻射(EUV)之光阻劑係尤其適用，且在此項技術中係已知。目前正在開發該等EUV光阻劑，但可使用任何適宜之EUV光阻劑。該等新穎塗料亦可用於其中使用電子束進行曝光之電子束微影術。

在用於形成該新穎組合物之薄膜之塗佈製程後，使用遮罩或電子束使該光阻劑成像曝光。可使用典型的曝光設備完成該曝光。儘管可使用任何曝光波長源，但曝光波長源之實例係13.5 nm。然後在水性顯影劑中使經曝光之光阻劑顯影，以移除經處理之光阻劑。該顯影劑較佳係包含(例如)氫氧化四甲基銨(TMAH)之鹼性水溶液。顯影劑之實例係0.26 N氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液。顯影可持續60秒。該顯影劑可另外包含界面活性劑。在顯影之前及曝光之後，可將視需要之加熱步驟併入該方法中。該顯影在該新穎的底層薄膜上形成光阻劑圖案，該底層薄膜在該顯影步驟期間未經移除。

塗佈及使光阻劑成像之方法係熟習此項技術者所熟知且經針對所使用的特定類型光阻劑最佳化。然後可在合適的蝕刻室中，利用蝕刻氣體或氣體之混合物乾式蝕刻經圖案化的基板，以移除抗反射薄膜或多層抗反射塗層的曝光部分，其中以殘留的光阻劑作為蝕刻遮罩。相關技術中已知各種用於蝕刻有機抗反射塗層之蝕刻氣體，諸如彼等包含

O<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub>、HBr、SO<sub>2</sub>、CO等者。

以上所提及之各文獻係以全文引用的方式併入本文中，以供所有目的之參考。以下具體實例將提供製造及使用本發明組合物之方法的詳細說明。然而，此等實例不意欲以任何方式限制或約束本發明之範圍，且不應被視為提供必須完全使用以實現本發明的條件、參數或數值。

### 實例

以下實例中之碳硬罩抗反射塗層之折射率(n)及吸光率(k)值係在J. A. Woollam VASE32橢圓偏光儀上測得。

該等聚合物之分子量係在凝膠滲透層析儀上測得。

### 實例 1

將30 g四甲氧基甲基甘脲、5.3 g 4-氟苯酚、30 ml四氫呋喃(THF)及40 ml丙二醇單甲醚醋酸酯(PGMEA)進料至具有溫度計、機械攪拌器、及冷卻水冷凝器之燒瓶內。在添加催化量之對甲苯磺酸單水合物(0.35 g)之後，使該反應在80℃下維持4 hr。然後，使該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將濾液緩慢倒入蒸餾水中，同時攪拌以使聚合物沉澱。藉由過濾收集該聚合物。乾燥之後，使該聚合物再溶解於THF中並沉澱於水中。過濾該聚合物，使用水徹底清洗並在真空烘箱中乾燥。獲得13.2 g重量平均分子量為約8,100 g/mol之聚合物產物。藉由元素分析法測得該聚合物中之氟含量係2.0%。

### 實例 2

將30 g四甲氧基甲基甘脲、10.4 g 4-碘苯酚、40 ml THF

及 40 ml PGMEA 進料至具有溫度計、機械攪拌器及冷卻水冷凝器之燒瓶內。在添加催化量之對甲苯磺酸單水合物 (0.35 g) 之後，使該反應在 80°C 下維持約 7 hr。然後，使該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將濾液緩慢倒入蒸餾水中，同時攪拌以使聚合物沉澱。藉由過濾收集該聚合物。乾燥之後，使該聚合物再溶解於 THF 中並沉澱於水中。過濾該聚合物，使用水徹底清洗並在真空烘箱內乾燥。獲得 18.0 g 重量平均分子量為約 2,200 g/mol 之聚合物產物。藉由元素分析法測得該聚合物中之碘係 21.1%。

### 實例 3

將 30 g 四甲氧基甲基甘脲、10.4 g 3-碘苯酚、40 ml THF 及 40 ml PGMEA 進料至具有溫度計、機械攪拌器及冷卻水冷凝器之燒瓶內。在添加催化量之對甲苯磺酸單水合物 (0.3 g) 之後，使該反應在 80°C 下維持約 7 hr。然後，使該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將濾液緩慢倒入蒸餾水中，同時攪拌以使聚合物沉澱。藉由過濾收集該聚合物。乾燥之後，使該聚合物再溶解於 THF 中並沉澱於水中。過濾該聚合物，使用水徹底清洗並在真空烘箱內乾燥。獲得 24.0 g 重量平均分子量為約 3,500 g/mol 之聚合物產物。藉由元素分析法測得該聚合物中之碘係 21.7%。基於該聚合物之元素分析且藉由將文獻中所提供之已知原子吸收值賦予該聚合物中之各原子，計算出 EUV 吸光率係 7.7/g。

### 實例 4

將 20 g 四甲氧基甲基甘脲、6.9 g 3-碘苯酚、2.9 g 3,4,5-

三甲氧基苯酚、30 ml THF及30 ml PGMEA進料至具有溫度計、機械攪拌器及冷卻水冷凝器之燒瓶內。在添加催化量之對甲苯磺酸單水合物(0.2 g)之後，使該反應在80℃下維持約5.5 hr。然後，使該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將濾液緩慢倒入蒸餾水中，同時攪拌以使聚合物沉澱。藉由過濾收集該聚合物。乾燥之後，使該聚合物再溶解於THF中並沉澱於水中。過濾該聚合物，使用水徹底清洗並在真空烘箱內乾燥。獲得18.0 g重量平均分子量為約2,400 g/mol之聚合物產物。

#### 實例5

將30 g四甲氧基甲基甘脲、8.2 g 3,5-二氟苯酚、40 ml THF及40 ml PGMEA進料至具有溫度計、機械攪拌器及冷卻水冷凝器之燒瓶內。在添加催化量之對甲苯磺酸單水合物(0.3 g)之後，使該反應在80℃下維持約8 hr。然後，使該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將濾液緩慢倒入蒸餾水中，同時攪拌以使聚合物沉澱。藉由過濾收集該聚合物。乾燥之後，使該聚合物再溶解於THF中並沉澱於水中。過濾該聚合物，使用水徹底清洗並在真空烘箱內乾燥。獲得18.0 g重量平均分子量為約6200 g/mol之聚合物產物。藉由元素分析法測得該聚合物中之氟含量係7.1%。基於該聚合物之元素分析且藉由將文獻中所提供之已知原子吸收值賦予該聚合物中之各原子，計算出EUV吸光率係1.57/g。

#### 實例6

將30 g四甲氧基甲基甘脲、7.6 g 4-三氟甲基苯酚、30

ml THF及50 ml PGMEA進料至具有溫度計、機械攪拌器及冷卻水冷凝器之燒瓶內。在添加催化量之對甲苯磺酸單水合物(0.3 g)之後，使該反應在80℃下維持約7 hr。然後，使該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將濾液緩慢倒入蒸餾水中，同時攪拌以使聚合物沉澱。藉由過濾收集該聚合物。乾燥之後，使該聚合物再溶解於THF中並沉澱於水中。過濾該聚合物，使用水徹底清洗並在真空烘箱內乾燥。獲得17.0 g重量平均分子量為約14,500 g/mol之聚合物產物。藉由元素分析法測得該聚合物中之氟含量係5.3%。

#### 實例 7

將20 g四甲氧基甲基甘脲、6.9 g 3-碘苯酚、2.0 g 2,5-二甲基苯酚、30 ml THF及30 ml PGMEA進料至具有溫度計、機械攪拌器及冷卻水冷凝器之燒瓶內。在添加催化量之對甲苯磺酸單水合物(0.2 g)之後，使該反應在80℃下維持約4.5 hr。然後，使該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將濾液緩慢倒入蒸餾水中，同時攪拌以使聚合物沉澱。藉由過濾收集該聚合物。乾燥之後，使該聚合物再溶解於THF中並沉澱於水中。過濾該聚合物，使用水徹底清洗並在真空烘箱內乾燥。獲得17.7 g重量平均分子量為約5100 g/mol之聚合物產物。基於該聚合物之元素分析且藉由將文獻中所提供之已知原子吸收值賦予該聚合物中之各原子，計算出EUV吸光率係7.0/g。

#### 實例 8

將30 g四甲氧基甲基甘脲、10.8 g 3,5-雙(三氟甲基)苯

酚、2.9 g 2,5-二甲基苯酚、30 ml THF及50 ml PGMEA進料至具有溫度計、機械攪拌器及冷卻水冷凝器之燒瓶內。在添加催化量之對甲苯磺酸單水合物(0.25 g)之後，使該反應在80℃下維持約4.5 hr。然後，使該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將濾液緩慢倒入蒸餾水中，同時攪拌以使聚合物沉澱。藉由過濾收集該聚合物。乾燥之後，使該聚合物再溶解於THF中並沉澱於水中。過濾該聚合物，使用水徹底清洗並在真空烘箱內乾燥。獲得21.0 g重量平均分子量為約10,000 g/mol之聚合物產物。藉由元素分析法測得該聚合物中之氟含量係12.5%。

#### 實例9

將30 g四甲氧基甲基甘脲、10.4 g 3-碘苯酚、3.7 g 4-乙醯基間苯二酚、40 ml THF及40 ml PGMEA進料至具有溫度計、機械攪拌器及冷卻水冷凝器之燒瓶內。在添加催化量之對甲苯磺酸單水合物(0.3 g)之後，使該反應在80℃下維持約6 hr。然後，使該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將濾液緩慢倒入蒸餾水中，同時攪拌以使聚合物沉澱。藉由過濾收集該聚合物。乾燥之後，使該聚合物再溶解於THF中並沉澱於水中。過濾該聚合物，使用水徹底清洗並在真空烘箱內乾燥。獲得26.0 g重量平均分子量為約3,900 g/mol之聚合物產物。

#### 實例10

將20 g四甲氧基甲基甘脲、6.0 g 3-碘苯酚、4.9 g 3,5-二甲基4-碘苯酚、30 ml THF及30 ml PGMEA進料至具有溫

度計、機械攪拌器及冷卻水冷凝器之燒瓶內。在添加催化量之對甲苯磺酸單水合物(0.2 g)之後，使該反應在80℃下維持約5 hr。然後，使該反應溶液冷卻至室溫並過濾。將濾液緩慢倒入蒸餾水中，同時攪拌以使聚合物沉澱。藉由過濾收集該聚合物。乾燥之後，使該聚合物再溶解於THF中並沉澱於水中。過濾該聚合物，使用水徹底清洗並在真空烘箱內乾燥。獲得21.0 g重量平均分子量為約3,800 g/mol之聚合物產物。

#### 實例 11

將10 g丁烷四羧酸二酐、7 g苯乙二醇、0.5 g氯化苄基三丁基銨、及35 g丙二醇單甲醚醋酸酯(PGMEA)進料至具有冷凝器、熱控制器及機械攪拌器之燒瓶內。在氮氣中及攪拌下，將該混合物加熱至110℃。在~1至2小時後獲得澄清溶液。使溫度保持在110℃達3小時。冷卻後，使60 g PGMEA及36 g環氧丙烷與上述溶液混合。使該反應在50℃下維持48 hr。使該反應溶液冷卻至室溫，並緩慢倒入高速摻合器內之大量水中。收集該聚合物並用水徹底清洗。最後，在真空烘箱內乾燥該聚合物。獲得16 g平均分子量(MW)為約20,000 g/mol之聚合物。

#### 實例 12

將110 g四甲氧基甲基甘脲及61 g叁(2-羥乙基)氰尿酸添加至350 g二噁烷中。將溫度升高至92至94℃，且獲得澄清溶液。添加0.7 g對甲苯磺酸(PTSA)，且使該反應在回流下維持6小時。冷卻至室溫後，添加0.5 g三乙胺。在5℃

下，於醋酸正丁酯中使該溶液沉澱。過濾該聚合物並在真空中乾燥。所得聚合物具有約2,200 g/mol之重量平均分子量。

### 實例 13

由合成實例1至9中之聚合物製成之底層薄膜之溶劑及顯影劑抗性的評估。

在70/30之PGMEA/PGME中製備合成實例1之聚合物的溶液。在矽晶圓上旋塗該溶液，並以200°C /60 s烘烤以獲得薄膜。將PGMEA/PGME(70/30)溶劑施配在經合成實例1之聚合物溶液之底層材料塗佈的矽晶圓上達60 s。藉由氮氣吹掃移除該溶劑。在該溶劑處理之後，未觀察到明顯的薄膜損失。使用AZ® 300 MIF顯影劑(0.26 N氫氧化四甲銨水溶液)代替溶劑混合物來進行類似實驗。上述EUV底層薄膜對顯影劑顯示出良好的抗性。

使用由含於PGMEA/PGME(70/30)中之合成實例2至9之聚合物製成的聚合物溶液重複上述實驗。該等EUV底層薄膜對澆鑄溶劑及顯影劑皆具有良好抗性。在該溶劑處理或該顯影劑處理之後，未觀察到該底層之薄膜損失。

### 實例 14

使1.71 g合成實例12之聚合物、0.73 g合成實例11之產物及0.49 g合成實例2之產物溶解於287 g PGMEA/PGME(70/30)溶劑及8.9 g  $\gamma$ -戊內酯中，以產生1.0重量%溶液。然後，通過孔徑為0.2  $\mu\text{m}$ 之微過濾器過濾該混合物。使用相同溶劑稀釋該溶液以獲得所需之薄膜厚度，接著在矽晶

圓上旋塗40秒。然後，在200℃之溫度下，於加熱板上將該經塗佈之晶圓加熱1分鐘。

#### 實例 15

使0.6 g合成實例11之產物及1.4 g合成實例5之產物溶解於192 g PGMEA/PGME(70/30)溶劑及5.9 g  $\gamma$ -戊內酯中，以產生1.0重量%溶液。然後，通過孔徑為0.2  $\mu\text{m}$ 之微過濾器過濾該混合物。使用相同溶劑稀釋該溶液以獲得所需之薄膜厚度，接著在矽晶圓上旋塗40秒。然後，在200℃之溫度下，於加熱板上將該經塗佈之晶圓加熱1分鐘。

#### 實例 16

使0.6 g合成實例12之聚合物、0.6 g合成實例11之產物及0.8 g合成實例3之產物溶解於192 g PGMEA/PGME(70/30)溶劑及5.9 g  $\gamma$ -戊內酯中，以產生1.0重量%溶液。然後，通過孔徑為0.2  $\mu\text{m}$ 之微過濾器過濾該混合物。使用相同溶劑稀釋該溶液以獲得所需之薄膜厚度，接著在矽晶圓上旋塗40秒。然後，在200℃之溫度下，於加熱板上將該經塗佈之晶圓加熱1分鐘。

#### 實例 17

使0.6 g合成實例11之產物及1.4 g合成實例8之產物溶解於192 g PGMEA/PGME(70/30)溶劑及5.9 g  $\gamma$ -戊內酯中，以產生1.0重量%溶液。然後，通過孔徑為0.2  $\mu\text{m}$ 之微過濾器過濾該混合物。使用相同溶劑稀釋該溶液以獲得所需之薄膜厚度，接著在矽晶圓上旋塗40秒。然後，在200℃之溫度下，於加熱板上將該經塗佈之晶圓加熱1分鐘。

### 實例 18

使 0.6 g 合成實例 11 之產物及 1.4 g 合成實例 9 之產物溶解於 192 g PGMEA/PGME(70/30)溶劑及 5.9 g  $\gamma$ -戊內酯中，以產生 1.0 重量%溶液。然後，通過孔徑為 0.2  $\mu\text{m}$  之微過濾器過濾該混合物。使用相同溶劑稀釋該溶液以獲得所需之薄膜厚度，接著在矽晶圓上旋塗 40 秒。然後，在 200°C 之溫度下，於加熱板上將該經塗佈之晶圓加熱 1 分鐘。

### 實例 19

使 1.71 g 合成實例 12 之聚合物、0.73 g 合成實例 11 之產物及 0.49 g 合成實例 2 之產物溶解於 287 g PGMEA/PGME(70/30)溶劑及 8.9 g  $\gamma$ -戊內酯中，以產生 1.0 重量%溶液。將 0.073 g 含於 PGMEA/PGME(70/30) 中 10% 十二烷基苯磺酸三乙胺鹽與 0.073 g 含於 PGMEA/PGME(70/30) 中之 10% 九氟丁烷磺酸三乙胺鹽之混合物添加至該聚合物溶液中。然後，通過孔徑為 0.2  $\mu\text{m}$  之微過濾器過濾該混合物。使用相同溶劑稀釋該溶液以獲得所需之薄膜厚度，接著在矽晶圓上旋塗 40 秒。然後，在 200°C 之溫度下，於加熱板上將該經塗佈之晶圓加熱 1 分鐘。在 193 nm 下，所測得之光學參數係折射率(n)為 1.83 及吸光率(k)為 0.29。

### 實例 20

使 0.6 g 合成實例 11 之產物及 1.4 g 合成實例 5 之產物溶解於 192 g PGMEA/PGME(70/30)溶劑及 5.9 g  $\gamma$ -戊內酯中，以產生 1.0 重量%溶液。將 0.06 g 含於 PGMEA/PGME(70/30) 中之 10% 十二烷基苯磺酸三乙胺鹽與 0.06 g 含於

PGMEA/PGME(70/30)中之10%九氟丁烷磺酸三乙胺鹽之混合物添加至該聚合物溶液中。然後，通過孔徑為0.2  $\mu\text{m}$ 之微過濾器過濾該混合物。使用相同溶劑稀釋該溶液以獲得所需之薄膜厚度，接著在矽晶圓上旋塗40秒。然後，在200°C之溫度下，於加熱板上將該經塗佈之晶圓加熱1分鐘。在193 nm下，所測得之光學參數係折射率(n)為1.76及吸光率(k)為0.37。

#### 實例 21

使0.6 g合成實例12之聚合物、0.6 g合成實例11之產物及0.8 g合成實例3之產物溶解於192 g PGMEA/PGME(70/30)溶劑及5.9 g  $\gamma$ -戊內酯中，以產生1.0重量%溶液。將0.06 g含於PGMEA/PGME(70/30)中之10%十二烷基苯磺酸三乙胺鹽與0.06 g含於PGMEA/PGME(70/30)中之10%九氟丁烷磺酸三乙胺鹽之混合物添加至該聚合物溶液中。然後，通過孔徑為0.2  $\mu\text{m}$ 之微過濾器過濾該混合物。使用相同溶劑稀釋該溶液以獲得所需之薄膜厚度，接著在矽晶圓上旋塗40秒。然後，在200°C之溫度下，於加熱板上將該經塗佈之晶圓加熱1分鐘。

#### 實例 22

使0.6 g合成實例11之產物及1.4 g合成實例7之產物溶解於192 g PGMEA/PGME(70/30)溶劑及5.9 g  $\gamma$ -戊內酯中，以產生1.0重量%溶液。將0.06 g含於PGMEA/PGME(70/30)中之10%十二烷基苯磺酸三乙胺鹽與0.06 g含於PGMEA/PGME(70/30)中之10%九氟丁烷磺酸三乙胺鹽之混

合物添加至該聚合物溶液中。然後，通過孔徑為0.2  $\mu\text{m}$ 之微過濾器過濾該混合物。使用相同溶劑稀釋該溶液以獲得所需之薄膜厚度，接著在矽晶圓上旋塗40秒。然後，在200°C之溫度下，於加熱板上將該經塗佈之晶圓加熱1分鐘。在193 nm下，所測得之光學參數係折射率(n)為1.72及吸光率(k)為0.33。

### 實例 23

使0.6 g合成實例11之產物及1.4 g合成實例9之產物溶解於192 g PGMEA/PGME(70/30)溶劑及5.9 g  $\gamma$ -戊內酯中，以產生1.0重量%溶液。將0.06 g含於PGMEA/PGME(70/30)中之10%十二烷基苯磺酸三乙胺鹽與0.06 g含於PGMEA/PGME(70/30)中之10%九氟丁烷磺酸三乙胺鹽之混合物添加至該聚合物溶液中。然後，通過孔徑為0.2  $\mu\text{m}$ 之微過濾器過濾該混合物。使用相同溶劑稀釋該溶液以獲得所需之薄膜厚度，接著在矽晶圓上旋塗40秒。然後，在200°C之溫度下，於加熱板上將該經塗佈之晶圓加熱1分鐘。在193 nm下，所測得之光學參數係折射率(n)為1.76及吸光率(k)為0.30。

### 實例 24

使0.6 g合成實例11之產物及1.4 g合成實例5之產物溶解於192 g PGMEA/PGME(70/30)溶劑及5.9 g  $\gamma$ -戊內酯中，以產生1.0重量%溶液。將0.2 g含於PGMEA/PGME(70/30)中之10%三乙胺添加至該聚合物溶液中。然後，通過孔徑為0.2  $\mu\text{m}$ 之微過濾器過濾該混合物。使用相同溶劑稀釋該溶

液以獲得所需之薄膜厚度，接著在矽晶圓上旋塗40秒。然後，在200℃之溫度下，於加熱板上將該經塗佈之晶圓加熱1分鐘。

#### 實例 25

使0.6 g合成實例11之產物及1.4 g合成實例7之產物溶解於192 g PGMEA/PGME(70/30)溶劑及5.9 g  $\gamma$ -戊內酯中，以產生1.0重量%溶液。將0.2 g含於PGMEA/PGME(70/30)中之10%三乙胺添加至該聚合物溶液中。然後，通過孔徑為0.2  $\mu\text{m}$ 之微過濾器過濾該混合物。使用相同溶劑稀釋該溶液以獲得所需之薄膜厚度，接著在矽晶圓上旋塗40秒。然後，在200℃之溫度下，於加熱板上將該經塗佈之晶圓加熱1分鐘。

#### 實例 26

由調配物實例14至25製得之底層薄膜之溶劑及顯影劑抗性的評估。

將PGMEA/PGME(70/30)溶劑個別地施配在實例14至25之經塗佈及烘烤之矽晶圓上。施配60 s後，藉由氮氣吹掃移除該溶劑。在該溶劑中未觀察到明顯的薄膜損失。使用AZ® 300 MIF顯影劑進行類似實驗。上述EUV底層薄膜對顯影劑顯示出良好的抗性。在該顯影劑中未觀察到明顯的薄膜損失。

該等薄膜不溶於該溶劑或顯影劑中，此顯示良好的交聯。在存在及不存在熱酸產生劑之情況下，該底層亦成功交聯。在其中將鹼添加至底層調配物中之實例24及25中，

儘管存在鹼，但仍存在充分交聯。此顯示即使存在基板之鹼中毒，該底層塗料仍可具有功能。

### 實例 27

使用 0.2  $\mu\text{m}$  尼龍針筒過濾器過濾實例 20 之底層溶液。然後，在 8" 之矽晶圓上塗佈該樣品，且以  $200^{\circ}\text{C}$  / 60 秒進行塗佈後烘烤。在該底層上塗佈 EUV SEVR-139 光阻劑 (購自 SEMATECH, University of Albany, New York)。使用 SEMATECH 之 0.3NA (數值孔徑) Albany Exitech 微曝光 EUV 工具 (eMET)，烘烤並曝光該光阻劑。顯影之後，藉由 CD 掃描電子顯微鏡 (CDSEM) 之由上而下式測量及在 SEM 顯微鏡下所獲得之橫截面圖來評估微影蝕刻性能。30 nm 之半間距圖案顯示具有最小底腳及不含殘膜之清潔線的良好光阻劑圖案外形。在  $11.7 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  下，該 EUV 微影術顯示具有 30 nm 1:1 L/S 之極佳光敏性。該圖案亦具有良好的倒塌裕度、焦距深度及處理窗。

### 實例 28

使用 0.2  $\mu\text{m}$  尼龍針筒過濾器過濾實例 22 之底層溶液。然後，在 8" 之矽晶圓上塗佈該樣品，且以  $200^{\circ}\text{C}$  / 60 秒進行塗佈後烘烤。在該底層上塗佈 EUV SEVR-139 光阻劑。使用 SEMATECH 之 0.3NA (數值孔徑) Albany Excimer 微曝光 EUV 工具 (eMET) 烘烤並曝光該光阻劑。顯影之後，藉由 CDSEM 之由上而下式測量及在 SEM 顯微鏡下所獲得之橫截面圖來評估微影蝕刻性能。30 nm 之半間距圖案顯示具有最小底腳及不含殘膜之清潔線的良好光阻劑圖案外形。在

11.7 mJ/cm<sup>2</sup>下，該EUV微影術顯示具有30 nm 1:1 L/S之極佳光敏性。該圖案亦具有良好的倒塌裕度、焦距深度及處理窗。

**【圖式簡單說明】**

圖1顯示吸收性羥基芳族單體之實例。

圖2顯示結構4至11之胺基塑料單體之實例。

圖3顯示胺基塑料之特定實例。

圖4顯示酚系共聚單體之實例。

圖5顯示該新穎聚合物之實例。

圖6顯示該新穎聚合物之特定實例。

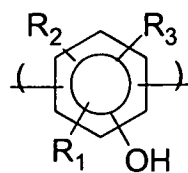
圖7顯示該新穎聚合物之更特定實例。

圖8顯示第二聚合物之實例。



## 七、申請專利範圍：

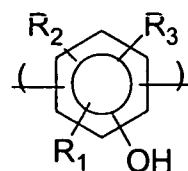
1. 一種包含聚合物之底層塗料組合物，其中該聚合物包含至少一個在該聚合物主鏈中之包含含氟或含碘基團之羥基芳族單元、及至少一個含有胺基塑料之單元，且進一步其中具有該含氟基團之該羥基芳族單元具有以下結構(1)：



(1)

其中  $\text{R}_1$  係含氟基團， $\text{R}_2$  係含氟基團，及  $\text{R}_3$  係選自由含碘基團、含氟基團、氫、羥基、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$  烷基、羥基  $(\text{C}_1\text{-C}_4)$  烷基、 $\text{OC}_1\text{-C}_4$  烷基、 $(\text{C}=\text{O})(\text{C}_1\text{-C}_4)$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基  $\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_4)$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基  $(\text{C}=\text{O})(\text{C}_1\text{-C}_4)$  烷基、 $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_4)$  烷基所組成之群。

2. 如請求項 1 之組合物，其中具有該含碘基團之該羥基芳族單元具有以下結構(1)：



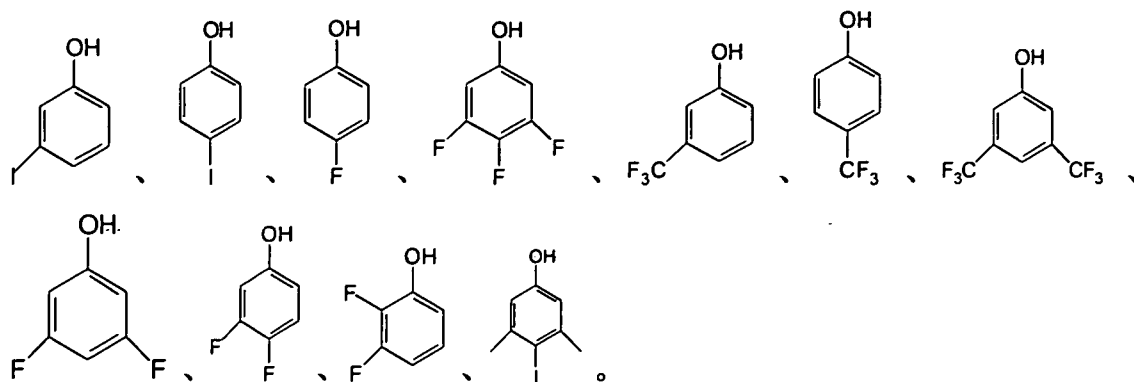
(1)

其中  $\text{R}_1$  係選自由含碘基團， $\text{R}_2$  及  $\text{R}_3$  係獨立地選自由含碘基團、含氟基團、氫、羥基、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$  烷基、羥基  $(\text{C}_1\text{-C}_4)$  烷

基、 $\text{OC}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $(\text{C}=\text{O})(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 $\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 $(\text{C}=\text{O})(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基、 $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷基，或 $\text{R}_2$ 及 $\text{R}_3$ 連接形成稠合至苯酚的羥基芳族環。

3. 如請求項1或2之組合物，其中該含氟或含碘基團係選自I、F、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 氟烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 羥基氟烷基、 $\text{OC}_1\text{-C}_4$ 氟烷基、 $\text{C}(\text{O})(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 氟烷基、及 $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 氟烷基。
4. 如請求項1或2之組合物，其中該包含胺基塑料之單元係衍生自甘脲單體。
5. 如請求項1或2之組合物，其中該包含胺基塑料之單元係衍生自脲/甲醛寡聚物。
6. 如請求項1或2之組合物，其中該聚合物另外包含不具有含氟或含碘基團之酚系單元。
7. 如請求項1或2之組合物，其中該組合物另外包含熱酸產生劑。
8. 如請求項1或2之組合物，其中該組合物另外包含聚酯聚合物。
9. 如請求項1或2之組合物，其中該組合物另外包含不同於請求項1之聚合物之甘脲聚合物。
10. 如請求項1或2之組合物，其中該羥基芳族單元係萘酚。
11. 如請求項1或2之組合物，其另外包含溶劑。
12. 如請求項1或2之組合物，其另外包含第二聚合物。
13. 如請求項1或2之組合物或聚合物，其具有1重量%至30重量%之氟或碘含量。
14. 如請求項1或2之組合物，其中該羥基芳族單元係衍生

自：



15. 如請求項1或2之組合物，其中該組合物不含外部交聯劑。

16. 一種製造微電子裝置之方法，其包括：

a)提供具有如請求項1至15中任一項之底層塗料組合物之塗層的基板；

b)在該底層塗層上塗佈光阻劑層；

c)使該光阻劑層成像曝光；

d)使用鹼性顯影水溶液使該光阻劑層顯影。

17. 如請求項16之方法，其中該底層塗料層具有約0.05至約1.0之k值。

18. 如請求項16之方法，其中該底層塗料層具有約0.05至約0.5之k值。

19. 如請求項16之方法，其中該光阻劑可在約260 nm至約12 nm之輻射下成像。

20. 如請求項16之方法，其中該顯影溶液係包含氫氧化物鹼之水溶液。

八、圖式：

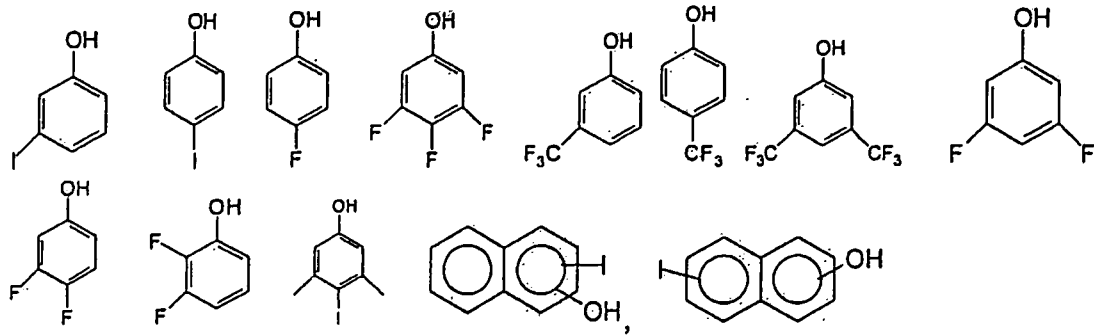


圖 1

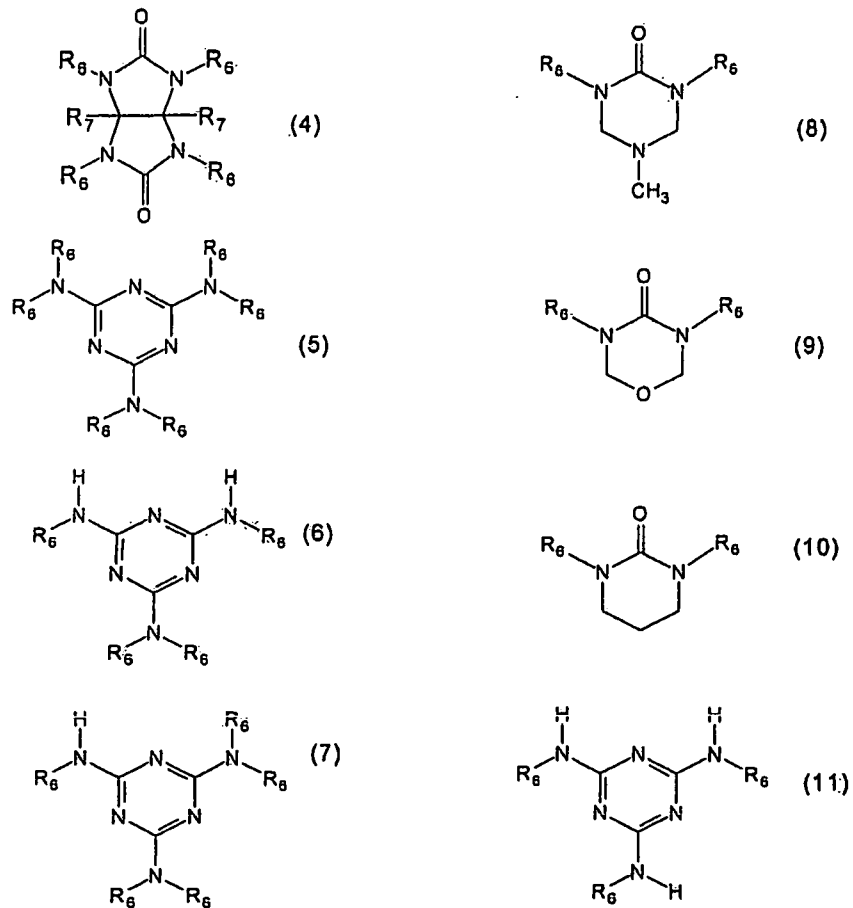


圖 2

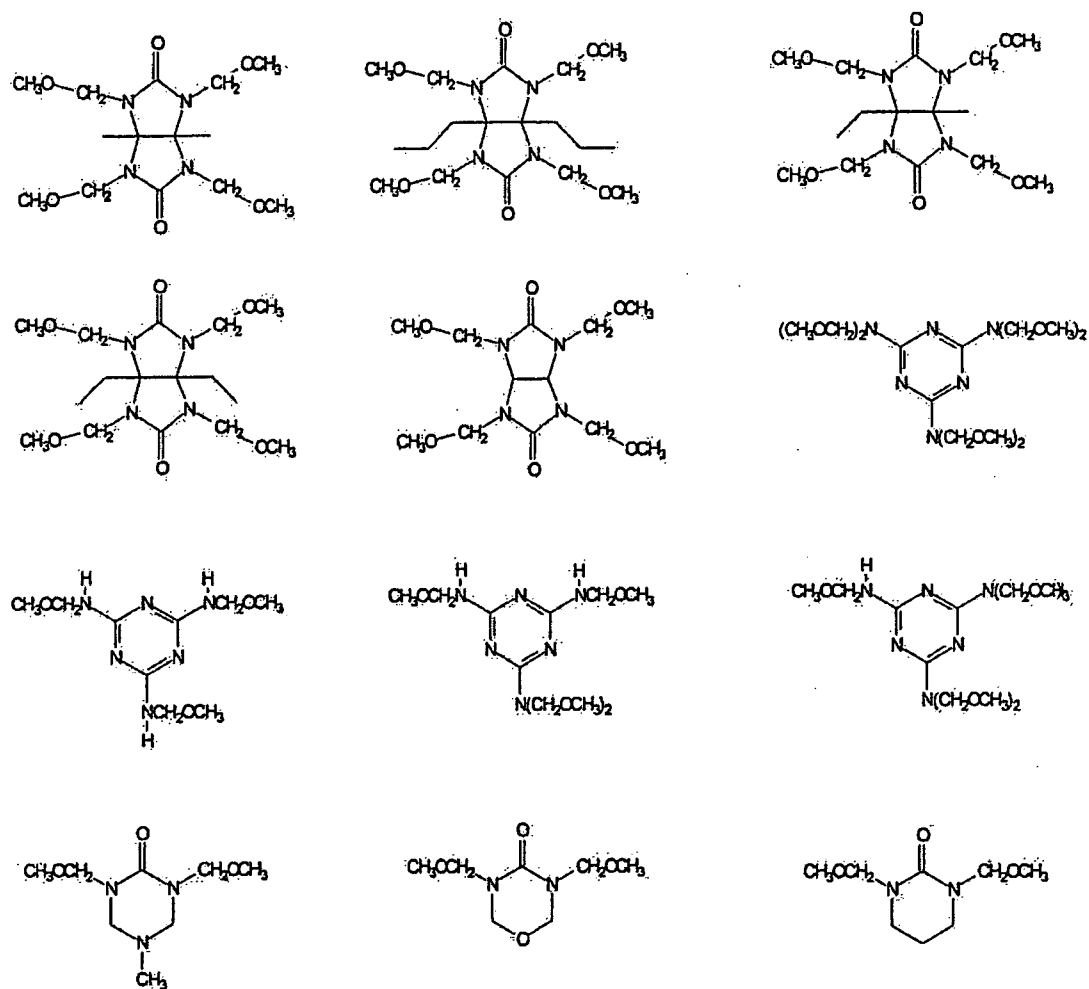


圖 3

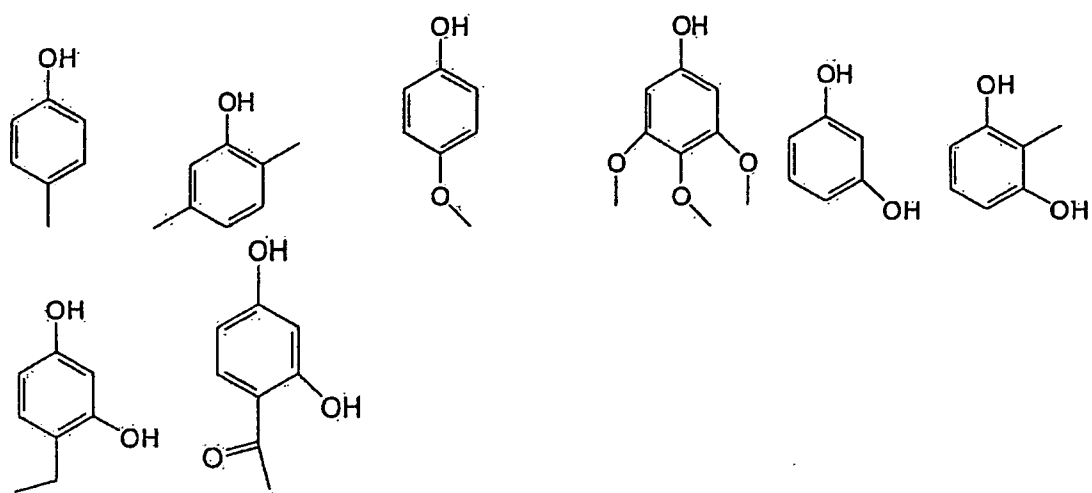


圖 4

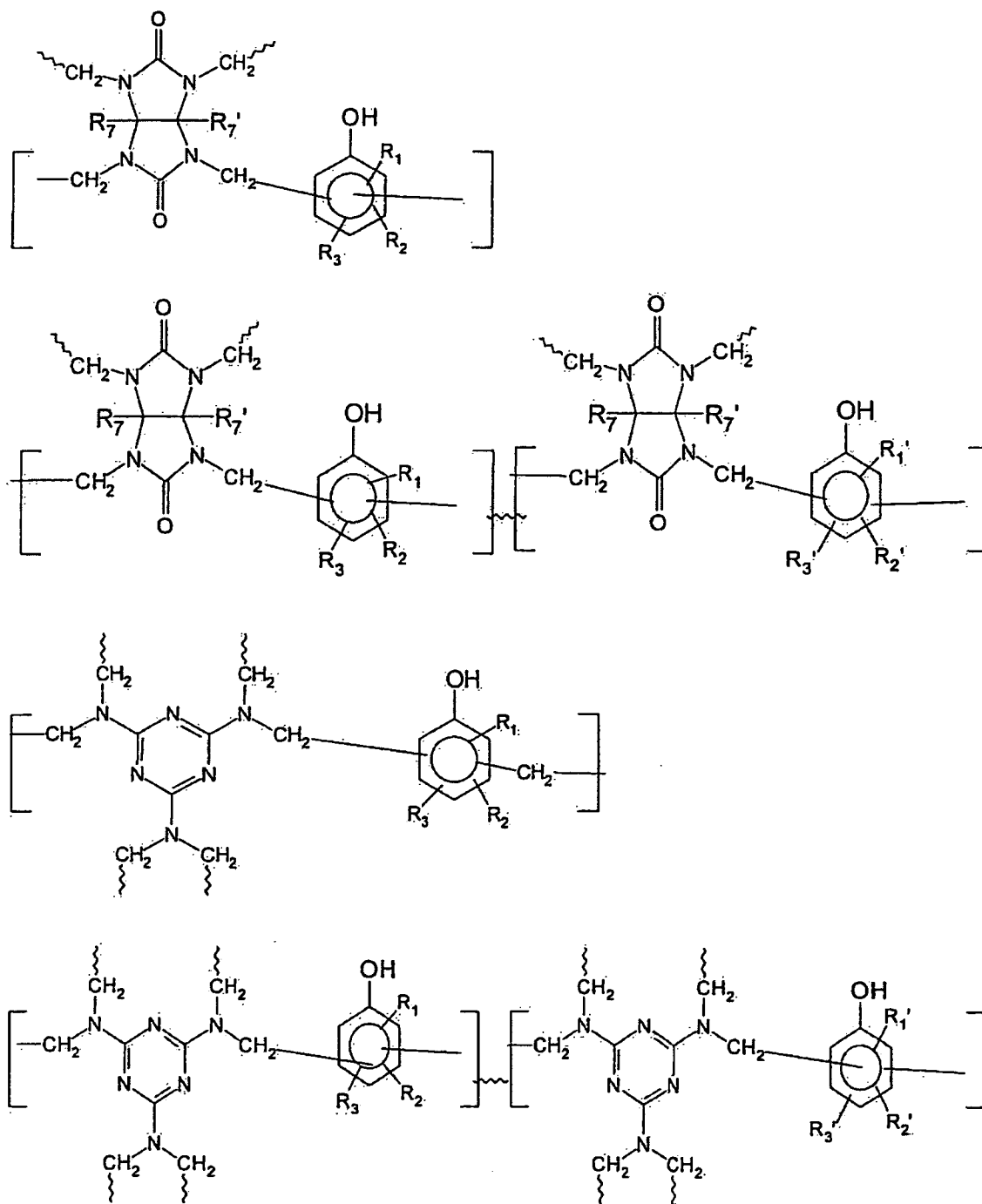


圖 5

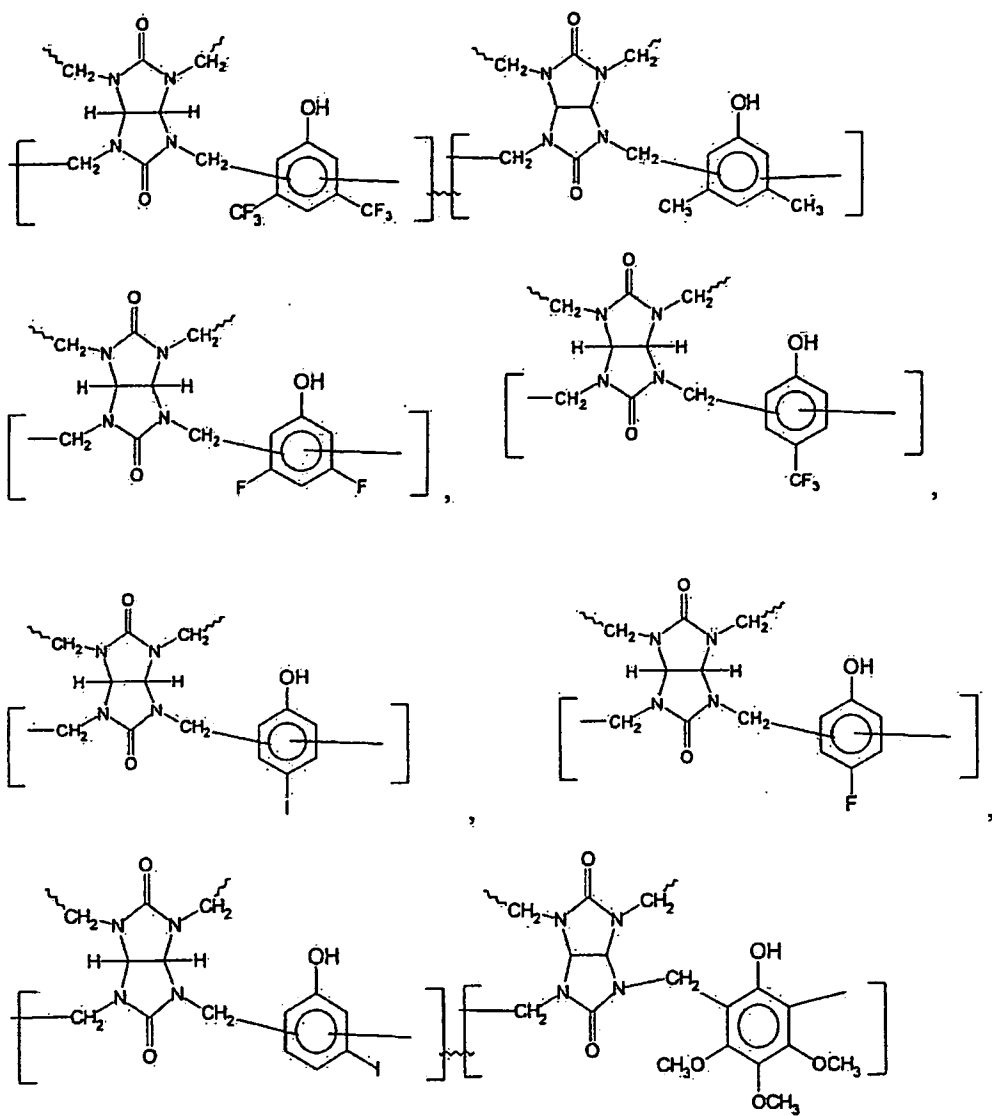


圖 6

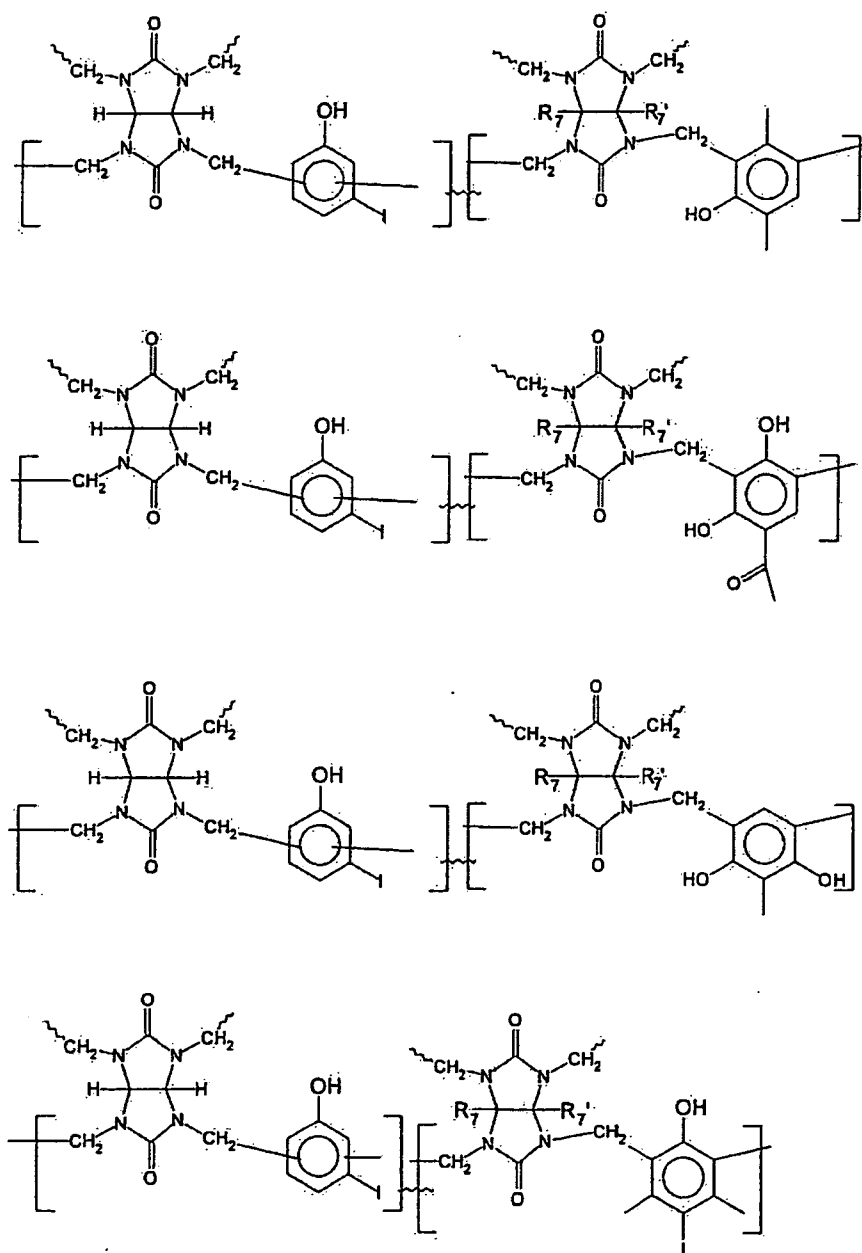


圖 7

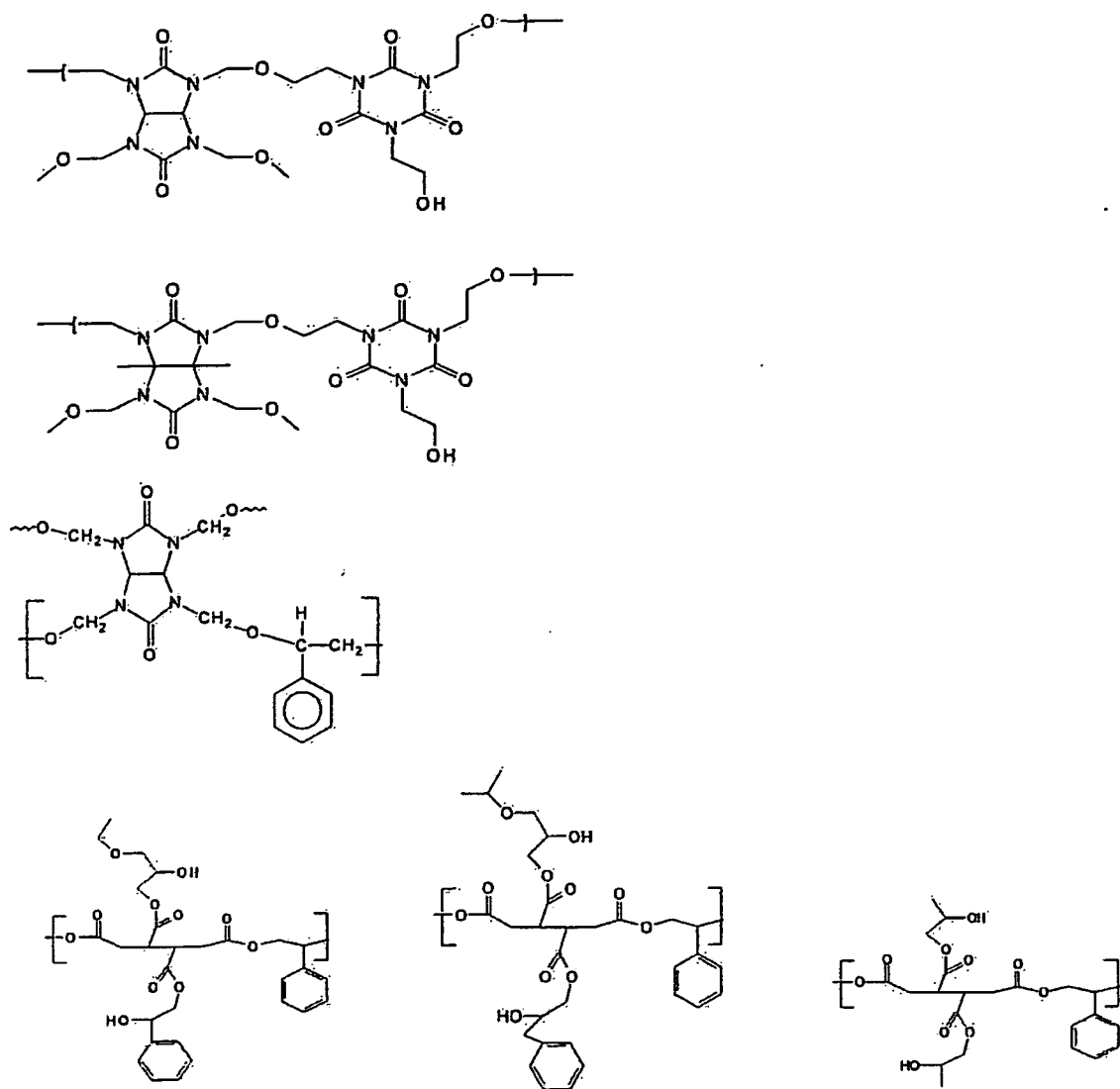


圖 8