



(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 I430051 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：098105594 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 23 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/26 (2006.01)** **G03F7/11 (2006.01)**  
**H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2008/02/22 美國 61/030,830  
2009/02/19 美國 12/389,135

(71)申請人：布魯爾科技公司 (美國) BREWER SCIENCE INC. (US)  
美國

(72)發明人：枚阿朵 吉姆 D MEADOR, JIM D. (US)；谷瑞羅 道格拉斯 J GUERRERO,  
DOUGLAS J. (US)；摩卡杜 瑞米爾 馬瑟羅 MERCADO, RAMIL-MARCELO (PH)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

(56)參考文獻：

TW	200600974A	EP	01298492A2
EP	01691238A2	US	2006/0051956A1

審查人員：李瑋倫

申請專利範圍項數：47 項 圖式數：7 共 0 頁

## (54)名稱

用於 193 奈米微影術之雙層光敏顯影劑可溶抗反射底塗層

DUAL-LAYER LIGHT-SENSITIVE DEVELOPER-SOLUBLE BOTTOM ANTI-REFLECTIVE COATINGS FOR 193-NM LITHOGRAPHY

## (57)摘要

本發明提供利用雙層光敏可濕顯影抗反射底塗層堆疊降低曝光期間來自基板之反射率以製造微電子結構的方法及藉此形成之所得結構。本發明提供用於該抗反射塗層之填充染料及附接染料之組合物。該抗反射塗層係可熱交聯並可光化學解交聯。該抗反射底塗層堆疊具有梯度光學性質並與光阻同時顯影。該方法及結構係特別適用於高-NA 微影方法。

The present invention provides methods of fabricating microelectronics structures and the resulting structures formed thereby using a dual-layer, light-sensitive, wet-developable bottom anti-reflective coating stack to reduce reflectance from the substrate during exposure. The invention provides dye-filled and dye-attached compositions for use in the anti-reflective coatings. The anti-reflective coatings are thermally crosslinkable and photochemically decrosslinkable. The bottom anti-reflective coating stack has gradient optical properties and develops at the same time as the photoresist. The method and structure are particularly suited to high-NA lithography processes.

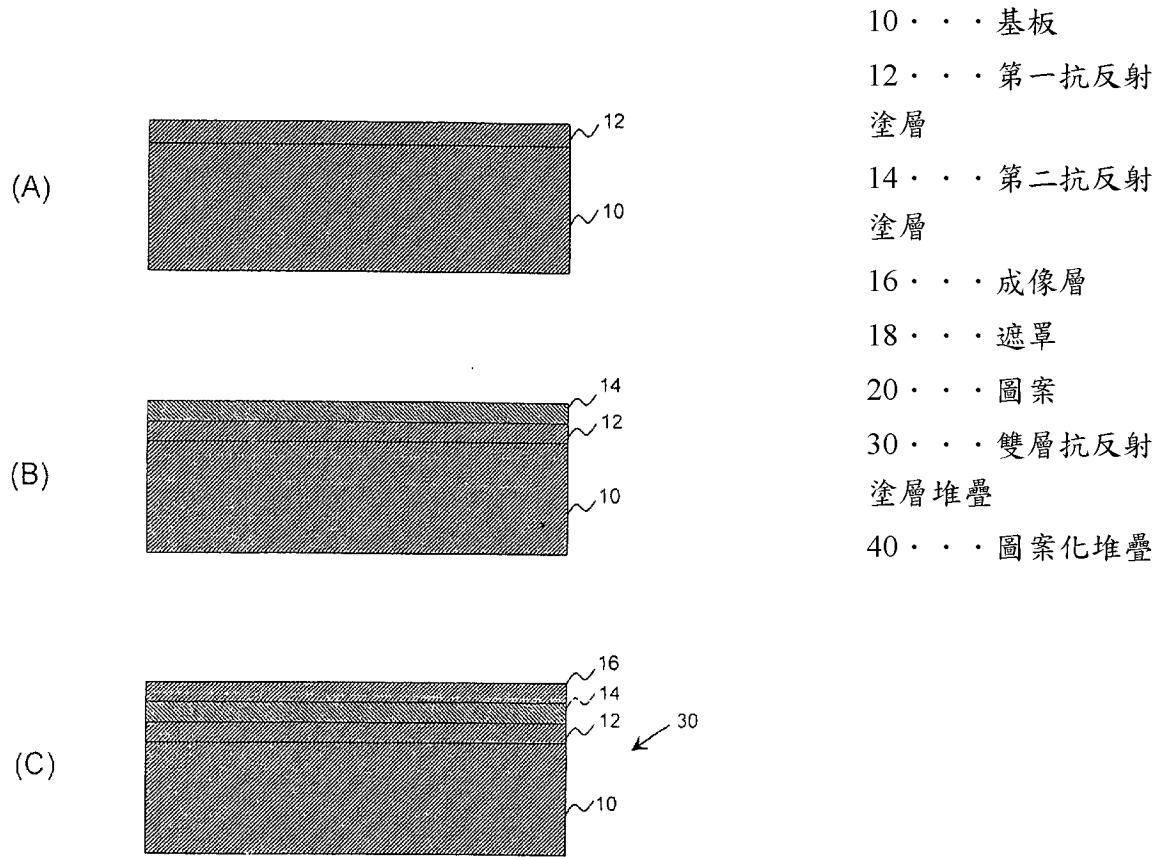


圖1

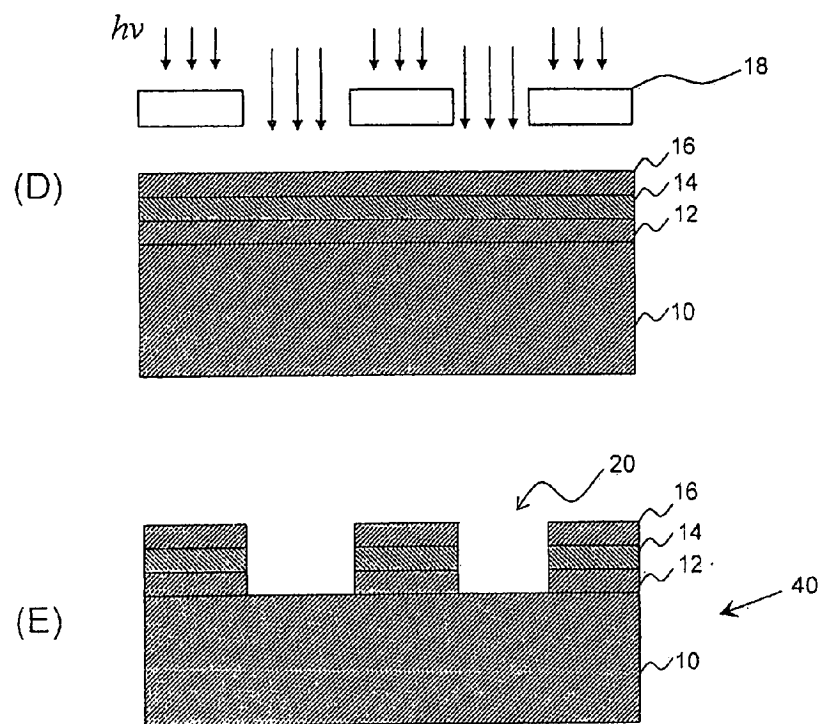


圖1  
(續)

## 六、發明說明：

### 【相關申請案】

本申請案主張 2008 年 2 月 22 日申請標題為”用於 193 奈米微影術之雙層光敏顯影劑可溶抗反射底塗層”之臨時申請案第 61/030,830 號之權利，將該案以引用方式併入本文中。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明一般關於特別適用於高-NA 193 奈米微影術之利用雙層光敏顯影劑可溶抗反射底塗層製造微電子結構之方法。

### 【先前技術】

積體電路製造商一貫地嘗試最大化基板晶圓尺寸及最小化裝置特徵尺寸以改善產量並增加晶載計算能力。對高密度及小特徵尺寸之需求已不斷地將光微影技術推向其極限。非光學微影技術之延遲必須擴大現有技術及工藝。

可利用光學微影程序圖案化之最小特徵係由下列方程式(Rayleigh 理論)決定：

$$W = \frac{k_1 \lambda}{NA}$$

其中  $W$  係解析度， $k_1$  係解析因子(一常數)， $\lambda$  係曝光輻射之波長且  $NA$  係曝光工具之數值孔徑。Rayleigh 理論指示具有短波長及大數值孔徑之曝光工具將產生較佳圖案解析度。最近，朝向改善目前 193 奈米光微影程序之趨勢已包括：

1)增加成像鏡片之實際數值孔徑(NA)至 $>0.9$ ，藉此增加解析度；及 2)利用浸漬微影術增加有效 NA 至 $\geq 1.0$ ，增加解析度以及聚焦深度。利用 65 奈米半節距節點之高 NA 微影術及浸漬微影術可使  $k_1$  保持在 0.3 以上。利用具有高 NA 性能 ( $>0.1$ )之成像工具本身或結合浸漬可提供一種以較小臨界尺寸及較高密度獲得較高解析度之圖案的方法。

然而，高 NA 微影術本身具有一些問題。例如，高數值孔徑使光以高角度繞射。而且，高 NA 鏡片的使用，特別係用於浸漬微影術中導致一寬入射角範圍。此偏離正常入射造成阻劑-空氣及阻劑-基板界面之反射率增加。較高反射率因此使駐波及 CD 擺動增加。一解決此問題之方法曾利用塗布於光阻層下方之基板之抗反射底塗層以降低基板反射率。塗布於光阻層頂面之頂部反射塗層亦曾用於降低光阻頂部表面之反射率。已發現單層抗反射底塗層及抗反射頂部塗層無法提供高 NA 微影術適當反射率控制，特別係基板包含拓樸時。

技術中對下列抗反射底塗層策略存在需求：提供高-NA 微影術，包括浸漬微影術，特別係在拓樸上之較高反射控制、提供 CD 擺動之有效降低以及改善曝光寬容度、聚焦深度及線邊緣粗糙度。亦對適用於高 NA 微影術，但可以光阻顯影劑去除之抗反射底塗層存在需求。

### 【發明內容】

大體上，提供一種形成微電子結構之方法。該方法包

括提供具有表面之基板。第一抗反射塗層係形成於該基板表面上，而第二抗反射塗層係形成於第一抗反射塗層上。第一及第二抗反射塗層較佳係光敏的且可濕顯影的。

本發明亦提供一種新穎微電子結構。該微電子結構包含具有表面之基板、鄰接該基板表面之第一抗反射塗層及鄰接第一抗反射塗層之第二抗反射塗層。尤其，該結構中第一及第二抗反射塗層係光敏的且可濕顯影的。

本發明亦提供另一種形成微電子結構之方法。該方法包括提供具有表面之基板。第一抗反射塗層係形成於該基板表面上，而第二抗反射塗層係形成於第一抗反射塗層上。第一及第二抗反射塗層較佳係可濕顯影的並具有個別  $k$  值，其中第二抗反射塗層之  $k$  值與第一抗反射塗層之  $k$  值相差至少約 0.05。

亦提供一種新穎微電子結構。該微電子結構包含具有表面之基板、鄰接該基板表面之第一抗反射塗層及鄰接第一抗反射塗層之第二抗反射塗層。重要地，該結構中第一及第二抗反射塗層係可濕顯影的並具有個別  $k$  值，其中第二抗反射塗層之  $k$  值與第一抗反射塗層之  $k$  值相差至少約 0.05。

## 【實施方式】

### 本發明方法

更詳細地，本發明提供一種形成微電子結構，特別係適用於高 NA 微影術，包括浸漬微影術之方法。在本發明方

法中，如圖 1 所示般，提供具有表面之基板 10。可利用任何慣用微電子基板。較佳基板包括彼等選自由矽、SiGe、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、鋁、鎢、矽化鎢、砷化鎳、鍺、鈦、氮化鈦、珊瑚、黑鑽石、摻雜磷或硼之玻璃及上述物之混合物組成之群者。基板 10 可具有平坦表面或其可包含拓樸特徵(經由孔洞、溝、接觸孔、隆起特徵、線等)。如本文所用之”拓樸”係指基板表面中或其上之結構高度或深度。

然後，將光敏可濕顯影抗反射塗層組合物塗布於基板 10 以於基板 10 上形成第一抗反射塗層 12(圖 1(A))。該組合物可藉由任何已知塗布方法塗布，其中一較佳方法係在從約 350 rpm 至約 4000 rpm(較佳係從約 1000 rpm 至約 2500 rpm)之速度下旋轉塗布該組合物，持續一段從約 20 秒至約 90 秒(較佳係從約 30 秒至約 60 秒)之時間。然後，烘烤抗反射塗層 12 以誘導該組合物熱交聯而形成固化層。較佳烘烤條件包括至少約 145°C，較佳係從約 150°C 至約 175°C，更佳係從約 155°C 至約 165°C 之溫度並持續一段從約 30 秒至約 120 秒(較佳係從約 45 秒至約 90 秒)之時間。

烘烤後，第一抗反射塗層 12 之厚度較佳係從約 10 奈米至約 50 奈米，更佳係從約 12 奈米至約 50 奈米且最佳係從約 15 奈米至約 45 奈米。若基板 10 表面包含拓樸，第一抗反射塗層 12 較佳係以足以實質上覆蓋該基板拓樸之厚度塗布。第一抗反射塗層 12 較佳係在使用波長下(如 365 奈米、248 奈米、193 奈米、157 奈米或 13.5 奈米，其中以 193 奈米為最佳)亦具有從約 1.4 至約 1.8，更佳係從約 1.42 至

約 1.75 且甚至更佳係從約 1.45 至約 1.65 之折射率(n 值)。第一抗反射塗層 12 較佳係在使用波長下(如 365 奈米、248 奈米、193 奈米、157 奈米或 13.5 奈米，其中以 193 奈米為最佳)亦具有從約 0.2 至約 0.65，更佳係從約 0.25 至約 0.6 且甚至更佳係從約 0.35 至約 0.55 之消光係數(k 值)。

然後，將第二光敏可濕顯影之抗反射塗層組合物塗布於基板 10 上之第一抗反射塗層 12 以形成第二抗反射塗層 14(圖 1(B))。第二抗反射塗層組合物可藉由任何已知塗布方法塗布，其中一較佳方法係在從約 350 rpm 至約 4000rpm(較佳係從約 1000 rpm 至約 2500 rpm)之速度下旋轉塗布該組合物，持續一段從約 20 秒至約 90 秒(較佳係從約 30 秒至約 60 秒)之時間。然後，烘烤第二抗反射塗層 14 以誘導該組合物熱交聯而在第一抗反射塗層 12 上形成第二固化層。較佳烘烤條件包括至少約 145°C，較佳係從約 150°C 至約 175°C，更佳係從約 155°C 至約 165°C 之溫度並持續一段從約 30 秒至約 120 秒(較佳係從約 45 秒至約 90 秒)之時間。

烘烤後，第二抗反射塗層 14 之厚度較佳係從約 10 奈米至約 50 奈米，更佳係從約 12 奈米至約 50 奈米且最佳係從約 15 奈米至約 45 奈米。第二抗反射塗層 14 較佳係在使用波長下(如 365 奈米、248 奈米、193 奈米、157 奈米或 13.5 奈米，其中以 193 奈米為最佳)具有從約 1.4 至約 1.8，更佳係從約 1.42 至約 1.75 且甚至更佳係從約 1.45 至約 1.65 之折射率(n 值)。第二抗反射塗層 14 較佳係在使用波長下(如 365 奈米、248 奈米、193 奈米、157 奈米或 13.5 奈米，其



中以 193 奈米為最佳)亦具有從約 0.1 至約 0.45，更佳係從約 0.15 至約 0.4 且甚至更佳係從約 0.17 至約 0.23 之消光係數(k 值)。

特佳係第二抗反射塗層 14 之光學指數(n 值、k 值)係不同於第一抗反射塗層 12 之光學指數。更佳係第二抗反射塗層 14 之 k 值與第一抗反射塗層 12 之 k 值相差至少約 0.05，更佳係相差至少約 0.10，最佳係相差至少約 0.12。第一抗反射塗層 12 與第二抗反射塗層 14 之總厚度較佳應為從約 20 奈米至約 100 奈米，更佳係從約 30 奈米至約 70 奈米，甚至更佳係從約 35 奈米至約 55 奈米。當該基板包含拓樸時，雙層之總平均厚度較佳係小於約 70 奈米，更佳係小於約 65 奈米，甚至更佳係約 55 奈米。

一旦已交聯，抗反射塗層 12、14 有利地將各實質上不溶於典型有機溶劑如乳酸乙酯、丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇甲基醚(PGME)、丙二醇正丙基醚(PnP)、環己酮、丙酮、 $\gamma$ -丁內酯(GBL)及其混合物。因此，當經受剝離試驗時，該交聯層將具有低於約 5%，較佳係低於約 1%，甚至更佳係約 0%之剝離百分率。該剝離試驗包括首先(藉取五個不同位置之測量值平均)決定該等固化層之厚度。此係初始平均膜厚。接下來，將溶劑(如乳酸乙酯)攪入固化膜長達約 20 秒，接著在約 3,000 rpm 下旋轉乾燥約 30 秒以除去溶劑。再次利用橢圓偏光計測量晶圓上五個不同點之厚度並測定這些測量值之平均。此係平均最終膜厚。

剝離量係初始與最終平均膜厚間之差異。剝離百分率

係：

$$\text{剝離}\% = \left( \frac{\text{剝離量}}{\text{初始平均膜厚}} \right) \times 100$$

在固化第一及第二抗反射塗層 12、14 之後，必要時可對所得雙層抗反射塗層堆疊進行特定製造程序之其他步驟。例如，如圖 1(C) 中所示般，可將成像層 16，如光阻塗布於該雙層抗反射塗層堆疊 30 上。然後，該成像層 16 在至少約 90°C，較佳係從約 100°C 至約 140°C，更佳係從約 105°C 至約 130°C 之溫度下進行後塗佈烘烤 (“PAB”) 並持續一段從約 30 秒至約 120 秒之時間。烘烤後，成像層 16 之厚度一般為從約 120 奈米至約 250 奈米，更佳係從約 130 奈米至約 225 奈米。

該成像層 16 然後藉由暴露於適當波長之輻射 (參見圖 1(D))，接著使已曝光成像層顯影的方式圖案化。更具體言之，利用安置在成像層 16 表面上方之遮罩 18 暴露出成像層 16。遮罩 18 具有經設計以容許輻射 ( $h\nu$ ) 穿過遮罩 18 及接觸成像層 16 之表面的開口區。遮罩 18 之剩餘實心部分係經設計以防止輻射與特定區域之成像層 16 表面接觸。熟諳此技者將容易了解開放區與固體部分之配置係基於欲形成於成像層 16 並最終在基板 10 上之所需圖案所設計。

在慣用微影程序中，曝光期間輻射源之輻射所穿過至成像層 16 之介質係空氣。如上所提，本發明方法係特別適用於  $NA > 1.0$  之浸漬微影術。本發明方法中， $NA$  較佳係達到至少約 1，更佳係  $NA$  為從約 1 至約 1.35，甚至更佳係從

約 1.2 至約 1.35。

在較佳具體實例中，本發明方法中曝光期間輻射所穿過之介質較佳係液體。該成像層 16 更佳係經由微影系統之光學投影元件(即鏡片)暴露於輻射中，其中浸漬液體係與至少一部分微影系統之光學元件及一部分本發明微電子結構(即成像層及雙層抗反射塗層堆疊 30)接觸。該液體甚至更佳係填充該系統中最後一個光學元件與成像層及雙層抗反射塗層堆疊 30 間之間隙以致該光學元件浸漬在液體中。適合的浸漬液體較佳係具有大於 1(較佳係從約 1 至約 2，更佳係從約 1.3 至約 1.4)之折射率並且係選自由水(較佳係純水)、有機溶劑及其混合物組成之群。浸漬微影系統係為技術中所知並包括獲自 Amphibian™系統之 Amphibian 干涉計(Rochester, NY)。

當成像層 16 暴露於光中時，第一及第二抗反射塗層 12、14 兩者較佳係皆為光敏感(光敏)的且可濕顯影的。換言之，暴露於輻射中後，第一及第二抗反射塗層 12、14 各藉由曝光程序解交聯，藉此賦予第一及第二抗反射塗層 12、14 各顯影劑可溶。此消除先前技術方法由成像層轉移圖案至下伏層所需之乾蝕刻步驟。本文所用之“顯影劑可溶”或“可濕顯影”係指第一及第二抗反射塗層 12、14 中已暴露於光中之部分實質上可以慣用水性顯影劑如氫氧化四甲銨(TMAH)顯影劑去除。曝光後，具有成像層之雙層抗反射塗層堆疊 30 較佳係在低於約 140°C，較佳係從約 100°C 至約 135°C，更佳係從 105°C 至約 130°C 之溫度下經受後曝光烘

烤，持續一段從約 30 秒至約 120 秒(較佳係從約 45 秒至約 90 秒)之時間。

然後，已經上述步驟變成顯影劑可溶之第一及第二抗反射塗層 12、14 及成像層 16 之已曝光部分與顯影劑接觸以去除已曝光部分。成像層 16 之已曝光部分下方之第一及第二抗反射塗層 12、14 的已曝光部分係去除成像層 16 時藉由顯影劑去除以在成像層 16 及第一及第二抗反射塗層 12、14 中形成所需圖案 20。該圖案 20 可經由孔洞、溝、線、間隙等利用蝕刻或離子注入程序而最終轉移至基板。較佳至少約 95%之成像層 16 及抗反射塗層 12、14 之已曝光部分將藉由顯影劑去除，更佳係至少約 99%，甚至更佳係約 100%將被去除。適合的顯影劑為有機或無機鹼性溶液如氫氧化四甲銨(TMAH)，較佳包含濃度為 0.26N 或更低之 TMAH 水溶液。第一及第二抗反射塗層各在 0.26N TMAH 顯影劑中之溶解速率將從約 100 奈米/秒至約 1000 奈米/秒，甚至更佳係從約 500 奈米/秒至約 1000 奈米/秒。慣用蝕刻、金屬化等然後可在圖案化堆疊 40 上進行以完成該裝置之製造。

本發明方法之較佳反射率控制的優勢係較佳臨界尺寸控制並因此具有在至少約 15%之所需尺寸內，較佳係在至少約 12%之所需尺寸內，甚至更佳係在至少約 10%之所需尺寸內印刷所需特徵尺寸，甚至小於約 150 奈米之極小特徵尺寸的能力。例如，若所需尺寸為 100 奈米線，利用本發明方法”在至少約 10%內”印刷該特徵以致該等線之尺寸

係在 90 奈米與 110 奈米間變化。

#### 用於本發明方法之組合物

如上所提，本發明方法所用之組合物應為可熱交聯且光敏的(即可光化學解交聯的)。更詳細地，該等組合物較佳包含溶於或分散於溶劑系統中之可交聯聚合物。該等組合物較佳亦包含分散或溶於含有聚合物之溶劑系統中之染料(光減弱部分或化合物或發色團)、光酸產生劑(PAG)及交聯劑(可與交聯試劑交換參照)。

較佳聚合物將包含酸官能基。以聚合物總重量為 100 重量%計，該酸基較佳係以至少約 7 重量%，較佳係從約 10 重量%至約 22 重量%，甚至更佳係從約 11 重量%至約 17 重量%之量存在於聚合物中。較佳酸基係選自由酚系、羧酸(-COOH)及其混合物組成之群。不像先前技術組合物，酸基不必受保護基保護且在可替代具體實例中較佳係不含保護基。更特定言之，在此具體實例中至少約 95%，較佳係至少約 98%，較佳係約 100%之酸基不含保護基。保護基係防止該酸反應之基團。

因為本發明不需要保護基，因此該聚合物不必係酸敏的且視情況不是酸敏感的。酸敏聚合物係包含在酸的存在下所去除、分解或者轉化之保護基者。

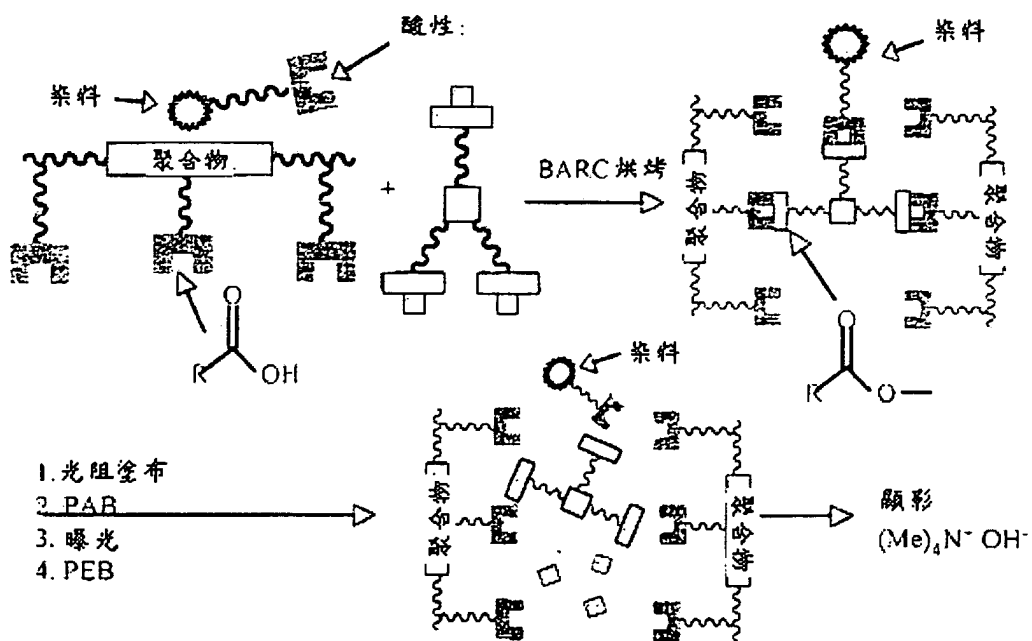
該聚合物之重量平均分子量(Mw)較佳係從約 8,000 至約 75,000 道耳吞，更佳係從約 12,000 至約 50,000 道耳吞。較佳聚合物包含彼等選自由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸、苯乙烯、乙烯基類及其混合物組成之群者。以組合

物中之所有成分的總重量為 100 重量%計，該聚合物較佳係以從約 0.6 重量%至約 5 重量%，較佳係從約 0.9 重量%至約 4.5 重量%，甚至更佳係從約 1.2 重量%至約 4 重量%之量存在於組合物中。

染料可以物理方式混入該組合物中(稱為"填充染料"組合物)或其可與聚合物鍵結(至該聚合物之官能基上或較佳係直接附接至聚合物主鏈)(稱為"附接染料"組合物)。本發明微電子結構可利用兩種填充染料抗反射底塗層組合物或兩種附接染料抗反射底塗層組合物、雙層堆疊中各抗反射底塗層各一種組合物的方式形成。或者，各類型之組合物可用於該雙層堆疊中。換言之，一抗反射底塗層可由填充染料抗反射塗層組合物形成，而另一抗反射底塗層可由附接染料抗反射塗層組合物形成。

當染料係以物理方式混入含有聚合物之組合物中以形成填充染料組合物時，該染料較佳係具有酸官能度之聚合染料。適合用於填充染料抗反射塗層的聚合染料係選自由聚(羥基苯乙烯)如支鏈聚(4-羥基苯乙烯)、聚(乙烯基苯甲酸)及其混合物組成之群。以聚合染料總重量為 100 重量%計，該聚合染料之染料部分應以從約 50 重量%至約 92 重量%，較佳係從約 65 重量%至約 90 重量%，甚至更佳係從約 75 重量%至約 85 重量%之量存在於組合物中。在此具體實例中，亦較佳者係主聚合物本身包含懸掛羧酸官能度。填充染料抗反射塗層組合物中所用之主聚合物更佳係透明的。用於本發明填充染料組合物之特佳聚合物係選自由丙烯酸

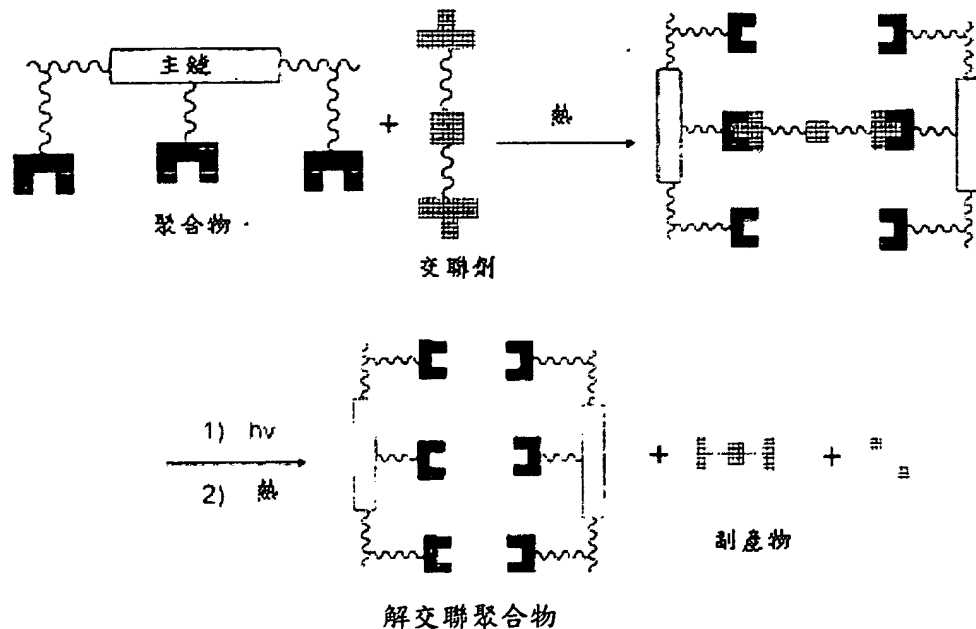
酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸、苯乙烯、乙烯基類及其組合組成之群。此具體實例中聚合物染料對主聚合物之重量比較佳係從約 0.05 : 1 至約 0.7 : 1，更佳係從約 0.5 : 1。在熱交聯該填充染料組合物期間，交聯劑與聚合染料上之酸官能基及聚合物上的羧酸反應而產生交聯(即固化)層。曝光及後曝光烘烤使染料及聚合物上之酸性官能基再生並形成副產物。此程序化學係描繪於下列反應流程中。



### 反應流程 A

在一替代具體實例中，該染料係直接附接至聚合物且較佳係附接至聚合物主鏈。適合用於該附接染料組合物之染料較佳係選自由苯乙烯單體、乙烯基苯甲酸及其組合物組成之群。以聚合物總重量為 100 重量%計，該染料應以從約 10 重量%至約 50 重量%，較佳係從約 15 重量%至約 45 重量%，甚至更佳係從約 18 重量%至約 35 重量%之量存在於組合物中。在此具體實例中，該聚合物較佳係具有懸掛酸性官能度(-OH、-COOH 等)。用於本發明之附接染料組合

物之特佳聚合物係選自由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸、苯乙烯、乙烯基類及其組合物組成之群。在此具體實例中，染料對聚合物之重量比較佳係從約 0.2:1 至約 0.33:1，更佳係從約 0.5:1。在熱交聯該附接染料組合物期間，交聯劑與聚合物上的酸性官能基反應而產生交聯(即固化)層。不像填充染料組合物，該染料較佳係不參與該附接染料組合物之交聯。曝光及後曝光烘烤使該聚合物上酸性官能基再生並由該交聯劑形成副產物。雖然未顯示染料，但此程序化學係描繪於下列反應流程中。



### 反應流程 B

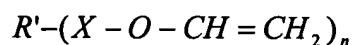
用於填充染料或附接染料抗反射組合物之較佳 PAG 係選自由下列各者組成之群：鎬鹽(如五氟磺酸三苯基鎬，如 TPS 全氟丁烷磺酸鹽、TPS 三氟甲磺酸鹽及其經取代形式，如全氟-1-丁烷磺酸參(4-第三丁基苯基)鎬(一種經烷基取代之 TPS 全氟丁烷磺酸鹽)，所有可由 Sigma-Aldrich 獲得)；肟-磺酸鹽(如彼等由 CIBA 以 CGI®之名販售者)；三吡(如由



Midori Kagaku 公司獲得之 TAZ108®)；及其組合物。以該組合物總重量為 100 重量%計，該 PAG 應以從約 0.01 重量%至約 0.1 重量%，較佳係從約 0.015 重量%至約 0.08 重量%，更佳係從約 0.02 重量%至約 0.06 重量%之量存在於組合物中。

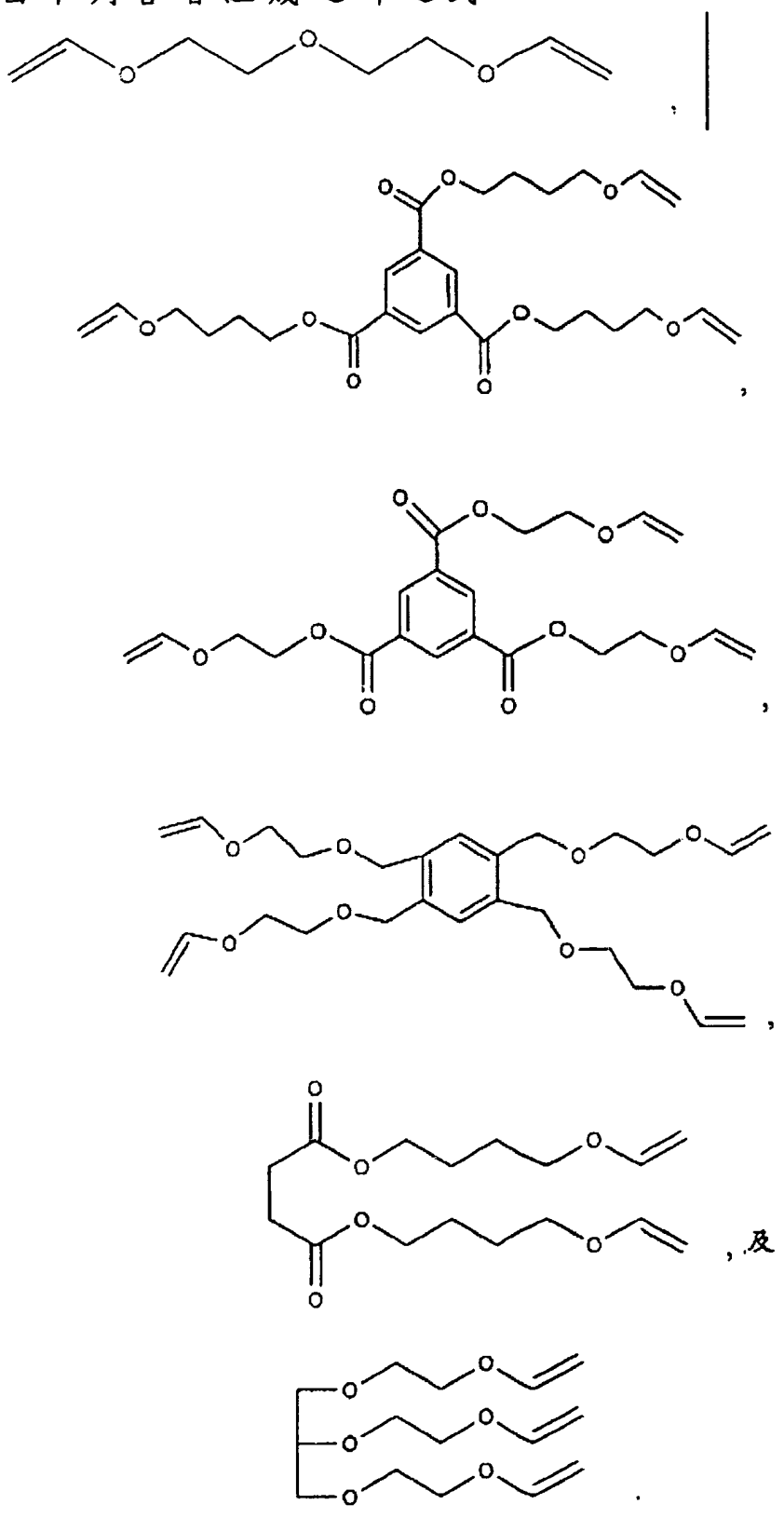
用於填充染料或附接染料抗反射底塗層組合物之較佳交聯劑係選自由乙烯基醚交聯劑、環氧化物及其混合物組成之群。市售乙烯基醚之實例包括彼等以商標名 VECTomer™(Aldrich; St. Louis, MO)販售者。適合的環氧化物實例包括彼等可由 Huntsman Advanced Materials 以 Araldite®(如 MY720 四官能基環氧基樹脂)之名取得者。該等交聯劑特佳係多官能基(二-、三-及四-官能基)。以該組合物總重量為 100 重量%計，該交聯劑較佳係以從約 0.1 重量%至約 1.2 重量%，較佳係從約 0.15 重量%至約 1 重量%，甚至更佳係從約 0.2 重量%至約 0.7 重量%之量存在於組合物中。

用於該等組合物之乙烯基醚交聯劑更佳係具有下式



其中 R'係選自由芳基(較佳係 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)及烷基(較佳係 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, 更佳係 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)組成之群, 各 X係個別選自由烷基(較佳係 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, 更佳係 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)、烷氧基(較佳係 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, 更佳係 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)、羰基及上述兩或多者之組合物組成之群, 且 n為至少 2, 較佳係 2-6。最佳乙烯基醚包括彼等選自由乙二醇乙烯基醚、三羥甲基丙烷三乙烯基醚、1,4-環己烷二甲醇

二乙烯基醚及其混合物組成之群。另一較佳乙烯基醚具有選自由下列各者組成之群之式



較佳溶劑系統包括選自由 PGMEA、PGME、PnP、乳酸

乙酯及其混合物組成之群之溶劑。該溶劑系統較佳具有從約 118-160°C，更佳係從約 118-146°C 之沸點。以該組合物總重量為 100 重量%計，該溶劑系統的利用量應從約 97 重量%至約 99.1 重量%，較佳係從約 98 重量%至約 98.9 重量%，甚至更佳係從約 98.1 重量%至約 98.8 重量%。以該組合物總重量為 100 重量%計，該抗反射塗層組合物較佳包含從約 0.9 重量%至約 3 重量%固體，較佳係從約 1.1 重量%至約 2 重量%固體，甚至更佳係從約 1.2 重量%至 1.9 重量%固體之固體含量。

任何額外成分較佳亦隨該聚合物分散於該溶劑系統中。例如，該等組合物較佳亦包含反應終止劑，包括可光分解鹼及中止劑。適合的可光分解鹼實例包括銻氫氧化物(如氫氧化三苯基銻)、銻氫氧化物(如氫氧化二苯基銻)及其共軛鹽，如乙酸三苯基銻、茨佛酸(camphonate)三苯基銻及樟腦酸三苯基銻。當存在時，以該組合物總重量為 100 重量%計，該等抗反射塗層組合物較佳包含從約 0.0015 重量%至約 0.1 重量%，較佳係從約 0.002 重量%至約 0.08 重量%，甚至更佳係從約 0.03 重量%至 0.07 重量%之可光分解鹼。較佳中止劑係選自由下列各者組成之群：三乙醇胺、三乙基胺、三甲醇胺、三甲基胺、三異丙醇胺、三異丙基胺、三第三丁醇胺、三第三丁基胺、三正丁醇胺、三正丁基胺、二乙醇胺、二乙基胺、二甲醇胺、二甲基胺、二異丙醇胺、二異丙基胺、二第三丁醇胺、二第三丁基胺、二正丁醇胺、二正丁基胺、乙醇胺、乙基胺、甲醇胺、甲基胺、異丙醇

胺、異丙基胺、第三丁醇胺、第三丁基胺、正丁醇胺及正丁基胺及其組合物。當存在時，以該組合物總重量為 100 重量%計，該等抗反射塗層組合物較佳包含從約 0.002 重量%至約 0.05 重量%，較佳係從約 0.003 重量%至約 0.04 重量%，甚至更佳係從約 0.004 重量%至 0.02 重量%之中止劑。

可視情況包含在該組合物中之額外成分包括界面活性劑、助黏劑、抗氧化劑、光引發劑及上述物之組合物。

其他適合用於本發明方法之可濕顯影組合物係揭示於已公開之美國專利申請公開號 2005/0255410，將該案以引用方式併入本文中。

### 實施例

下列實施例提出根據本發明之較佳方法。然而，應了解彼等實施例係以說明方式提供且其中無一者應視為對本發明整體範疇之限制。

### 實施例 1

用於填充染料抗反射底塗層之具有懸掛羧酸官能基之“透明”三聚物的合成

在此程序中，500 毫升三頸燒瓶係經裝入 18.40 克(213.7 毫莫耳)之甲基丙烯酸、25.06 克(149.0 毫莫耳)之甲基丙烯酸環己酯、19.1 克(134 毫莫耳)之甲基丙烯酸第三丁酯及 156.41 克之 PGME。該燒瓶裝有磁石攪拌棒、具有氮氣入口之滴液漏斗、具有氮氣出口之冷凝器及溫度計。接著，將

含有 6.88 克(25.4 毫莫耳)之過氧化二異丙苯及 67.14 克之 PGME 之溶液裝入滴液漏斗中。以氮氣沖洗該系統長達約 15 分鐘，然後將燒瓶浸入 122°C 之油浴中。藉以 119°C 之反應溶液溫度並在氮氣下攪拌，以 2.8 分鐘將過氧化二異丙苯溶液緩慢加入燒瓶中。所得溶液在氮氣中約 118°C-123°C 下攪拌 24 小時。

然後，將溶液在空氣中冷卻至約週遭條件。接著，將 73 毫克 4-甲氧基酚加入已冷溶液中，接著攪拌至均勻。產物產量為 289.6 克，而理論值為 292.3 克(99.1%回收)。聚合物固體百分率(理論)為 23.49%。如藉由凝膠滲透層析法(GPC)所測得，所得聚合物之重量平均分子量(Mw)為 36,700 道耳吞。該等試劑之游離單體的重量%如下：

甲基丙烯酸	0%
甲基丙烯酸環己酯	0.22%
甲基丙烯酸第三丁酯	0.02%

## 實施例 2

經利用實驗設計(DOE)軟體最佳化並具有 0.5 之 k 值之填充染料光敏抗反射底塗層之調配物

在此實施例中，利用實施例 1 之聚合物製備 k 值為 0.5 之抗反射底塗層。250 毫升黃褐色 Nalgene® 瓶係經裝入 1.541-1.542 克之支鏈聚(4-羥基苯乙烯)、133.084 克之 PGME 及 33.842-33.843 克之 PGMEA。該混合物在週遭條件下攪動 2.0 小時。接著，將 0.502 克(定量加入)之內部製備的乙

烯基醚交聯劑(製法描述於實施例 13 中)及 3.094 克實施例 1 之聚合物溶液加入該瓶中。所得混合物係在週遭條件下攪動 15.6 小時。在此混合物中加入 0.1470 克之全氟-1-丁烷磺酸參(4-第三丁基苯基)鎢(Sigma-Aldrich; St. Louis, MO), 接著在週遭條件下攪動 3.2 小時。接著, 將 0.0205 克之水性氫氧化三苯基鎢(TPS-OH; 21.9 重量%固體; 獲自 Charkit Chemical; Norwalk, CT)定量加入瓶中。所得混合物係在週遭條件下攪動 45 小時。然後, 所得抗反射底塗層經 0.1 微米終點過濾器過濾兩次至 60 毫升黃褐色 Nalgene® 瓶中。

然後測試該抗反射塗層調配物之膜性質。將抗反射底塗層調配物在 1,500 rpm 下旋轉塗布在矽基板上長達 60 秒, 接著在 160°C 下烘烤 60 秒。利用 Gaertner 橢圓偏光計測量並記錄所得膜之初始厚度。然後, 測試該層之耐溶劑性。將溶劑(乳酸乙酯)攪在該膜上長達 20 秒, 接著在約 3,000 rpm 下旋轉乾燥約 30 秒以除去溶劑。再次利用橢圓偏光計測量厚度並計算剝離或膨脹%。

接著, 測試曝光前後該層在光阻顯影劑中之溶解度。首先, 未曝光層係在 130°C 下烘烤 90 秒。然後, 將光阻顯影劑(0.26N TMAH)攪在該膜上長達 60 秒, 接著進行 5 秒去離子水清洗並在 300 rpm 下旋轉, 然後在約 3,000 rpm 下旋轉乾燥約 30 秒以除去顯影劑。利用橢圓偏光計測量該層厚度並計算顯影%。接著, 在 Oriel™ DUV 寬帶曝光單元中以寬帶光使該層暴露在 20 毫焦耳/平方厘米下。令已曝光層在 130°C 下經受後曝光烘烤(PEB)達 90 秒。然後, 將光阻顯影

劑(0.26N TMAH)攪在該膜上達 60 秒，接著進行 5 秒去離子水清洗並在 300 rpm 下旋轉，然後在約 3,000 rpm 下旋轉乾燥約 30 秒以除去顯影劑。再度測量該層厚度並計算顯影%。利用 J.A. Woollam Co, Inc. VASE®測量該膜之  $n$  及  $k$  值。該膜性質係列於表 I 中。

表 I.  $k=0.5$  時之抗反射塗層的膜性質

膜厚 (奈米)	EL 剝離 或膨脹	未曝光膜 顯影	已曝光膜 顯影	193 奈米 下之 $n$ 值	193 奈米 下之 $k$ 值
54.6	-0.92%	-7.25%	-100%	1.47	0.49

### 實施例 3

$k$  值為 0.2 之經 DOE 最佳化之填充染料光敏抗反射底塗層之調配物

在此實施例中，利用實施例 1 之聚合物製備  $k$  值為 0.2 之抗反射底塗層。250 毫升黃褐色 Nalgene® 瓶係經裝入 0.467 克之支鏈聚(4-羥基苯乙烯)、130.3616 克之 PGME 及 33.853 克之 PGMEA。該混合物在週遭條件下攪動 16.9 小時。接著，將 0.759 克之內部製備的乙烯基醚交聯劑及 6.578 克實施例 1 之聚合物溶液加入該瓶中。混合物係在週遭條件下攪動 1.4 小時。在此混合物中加入 0.085 克之全氟-1-丁烷磺酸參(4-第三丁基苯基)鈣，所得混合物在週遭條件下攪動 1.0 小時。接著，定量加入 0.0206-0.021 克之水性 TPS-OH(21.9 重量%固體)且混合物係在週遭條件下攪動 4.1 小時。所得抗反射底塗層經 0.1 微米終點過濾器過濾兩次至

60 毫升黃褐色 Nalgene® 瓶中。

然後，測試該抗反射塗層調配物之膜性質。將抗反射底塗層調配物在 1,500 rpm 下旋轉塗布在矽基板上長達 60 秒，接著在 160°C 下烘烤 60 秒。測量並記錄所得膜之初始厚度。然後，測試該層之耐溶劑性。將溶劑(如乳酸乙酯)攪在該膜中達 20 秒，接著在約 3,000 rpm 下旋轉乾燥約 30 秒以除去溶劑。再次測量厚度並計算剝離或膨脹%。

接著，測試曝光前後該層在光阻顯影劑中之溶解度。首先，未曝光層係在 130°C 下烘烤 90 秒。然後，將光阻顯影劑(0.26N TMAH)攪在該膜上達 60 秒，接著進行 5 秒去離子水清洗並在 300 rpm 下旋轉，然後在約 3,000 rpm 下旋轉乾燥約 30 秒以除去顯影劑。測量該層厚度並計算顯影%。接著，在 Oriel 曝光單元上以寬帶光使該層暴露在 40 毫焦耳/平方厘米下。令已曝光層在 130°C 下經受 PEB 達 90 秒。然後，將光阻顯影劑(0.26N TMAH)攪在該膜上達 60 秒，接著進行 5 秒去離子水清洗並在 300 rpm 下旋轉，然後在約 3,000 rpm 下旋轉乾燥約 30 秒以除去顯影劑。再度測量該層厚度並計算顯影%。在 J.A. Woollam Co, Inc. VASE® 上測量該膜之 n 及 k 值。該膜性質係列於表 II 中。

表 II. k=0.2 時之抗反射塗層的膜性質

膜厚 (奈米)	EL 剝離 或膨脹	未曝光 膜顯影	已曝光 膜顯影	193 奈米 下之 n 值	193 奈米 下之 k 值
54.8	-0.64%	-1.05%	-100%	1.55	0.20



## 實施例 4

以雙層抗反射底塗層及光阻進行 193 奈米微影術

在此實施例中，利用實施例 2(k 值=0.5)及 3(k 值=0.2)所製備之抗反射塗層調配物形成雙層抗反射底塗層堆疊以進行 193 奈米微影術。首先，將 0.5k 值抗反射底塗層在 1,350 rpm 下旋轉塗布在矽基板上長達 60 秒，接著在 160°C 下烘烤 60 秒。該層具有 28 奈米之厚度。接著，將 0.2k 值抗反射底塗層在 2,000 rpm 下旋轉塗布在 0.5k 值抗反射底塗層上達 60 秒，接著在 160°C 下烘烤 60 秒。第二層具有 20 奈米之厚度。接著，將一層光阻組合物 (AR1682J; 獲自 JSR Micro, Inc) 在 3,200 rpm 下旋轉塗布在該雙層抗反射底塗層上達 30 秒。然後，令該光阻在 110°C 下經受後塗佈烘烤 (PAB) 達 60 秒。該光阻層具有 130 奈米之厚度。

然後，利用獲自 Amphibian™ 系統 (Rochester, NY) 之 Amphibian 干涉計使所得層堆疊曝光，接著在 110°C 下進行 PEB 達 60 秒。然後，藉由浸漬在 0.26N TMAH 顯影劑中達 45 秒使該晶圓層堆疊顯影，接著進行去離子水清洗及旋轉乾燥。然後在獲自 Carl Zeiss SMT Inc. 之 LEO 1560 上取得晶圓截面之 SEM 照片。圖 3 顯示在 1.6 秒 (圖 3(a))、1.7 秒 (圖 3(b)) 及 1.8 秒 (圖 3 (c)) 之曝光時間下經 150 奈米線及間隙 (1:1) 圖案化之光阻及雙層抗反射塗層之 SEM 照片。

## 實施例 5

用於 0.4k 值抗反射底塗層之附加染料聚合物的合成

在此實施例中，500 毫升裝有磁石攪拌棒及溫度計之三頸燒瓶係經裝入 6.93 克(80.5 毫莫耳)之甲基丙烯酸、5.85 克(56.2 毫莫耳)之苯乙烯、171.19 克之 PGME 及 12.59 克(50.7 毫莫耳)之甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯(AD-EM)。將混合物在週遭條件下攪拌以產生反應溶液。然後，將具有氮氣出口之冷凝器及具有氮氣入口之滴液漏斗連接至燒瓶上。接著，將由 498 毫克(3.03 毫莫耳)之 2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)及 56.11 克之 PGME 製成之溶液裝入滴液漏斗中。以氮氣溫和沖洗該系統達 15 分鐘，然後將燒瓶浸入 100°C 之油浴中。藉以 103.5°C 之反應溶液溫度並在氮氣下，以 1.2 分鐘將 AIBN 溶液緩慢加入燒瓶中。所得混合物在氮氣中 99°C-105°C 下攪拌 24 小時。

然後，將混合物在空氣中冷卻至約週遭條件。接著，將 0.06 克 4-甲氧基酚加入已冷混合物中，接著攪拌混合物至均勻。聚合物溶液之產量為 251.1 克(99.2%回收)。聚合物固體之理論百分率為 10.2%。如利用 GPC 所測得，該重量平均分子量(Mw)為 11,000 道耳吞。

無進入聚合物之單體百分率：

甲基丙烯酸	30.73%
苯乙烯	9.22%
AD-EM	9.55%

#### 實施例 6

聚合物自附接染料 0.4k 值抗反射底塗層之實施例 5 沉

澱

在此程序中，4 公升裝有高架攪拌器及滴液漏斗之燒杯係經裝入 1,500 毫升之己烷。接著，將 149.8 克實施例 5 之聚合物溶液加入滴液漏斗中。隨己烷在週遭條件下攪拌，以 21 分鐘將實施例 5 之聚合物溶液逐滴加入燒杯中。然後，另外在週遭環境下攪拌所得混合物 13 分鐘。接著，藉由真空過濾將溶劑自聚合物中分離出。然後，將約 200 毫升新鮮己烷加入聚合物沉澱中並攪拌混合物 5.5 分鐘。再度藉由真空過濾移除溶劑。令聚合物在週遭條件下乾燥約 3 天，然後在研鉢及杵中研磨成白色粉末。然後在真空中 50 °C 下進一步乾燥聚合物 24 小時。總產量為 8.77 克 (57.5% 源自聚合物母液之產率)。

### 實施例 7

#### 附接染料抗反射底塗層之前驅物調配物

250 毫升黃褐色 Nalgene® 瓶係經裝入 1.8654 克之實施例 6 的聚合物、120.4998 克之 PGME、30.1249 克之 PGMEA、0.5413 克之內部乙烯基醚交聯劑、0.0262 克之 TPS 全氟丁烷磺酸鹽 (一種獲自 Sigma-Aldrich 之三苯基銻鹽 PAG)、0.0278 克之全氟 -1-丁烷磺酸參 (4-第三丁基苯基) 銻及 0.1376 克之三乙醇胺 (10 重量%於 PGME 中)。在週遭條件下攪動混合物 2 小時至均勻。然後，產物經 0.1 微米終點過濾器過濾兩次分置入 3 個 60 毫升黃褐色 Nalgene® 瓶中。

## 實施例 8

## 附接染料抗反射底塗層之調配物

在此程序中，將 15.003 克實施例 7 所製得之前驅物伴隨 9.902 克 80.0/20.0 PGME/PGMEA 加入黃褐色 Nalgene® 瓶中。在室溫下攪動混合物 32 分鐘。然後，所得溶液經 0.1 微米終點過濾器過濾兩次至 60 毫升黃褐色 Nalgene® 瓶中。

將抗反射底塗層調配物旋轉塗布在矽基板上，接著在 160°C 下烘烤 60 秒。如 J.A. Woollam Co, Inc. VASE® 上所量得，該膜在 193 奈米下具有 1.63 之 n 值及 0.39 之 k 值。

## 實施例 9

## K 值為 0.2 之抗反射底塗層之附加染料聚合物的合成及母液之製備

為合成附接染料聚合物，500 毫升之三頸燒瓶係經裝入 6.91 克 (80.3 毫莫耳) 之甲基丙烯酸、11.03 克 (77.57 毫莫耳) 之甲基丙烯酸第三丁酯、2.00 克 (19.2 毫莫耳) 之苯乙烯及 134.71 克之 PGME。該燒瓶係裝有磁石攪拌棒、溫度計、具有氮氣出口之冷凝器及具有氮氣入口之滴液漏斗。由 0.4714 克 (2.87 毫莫耳) 之 AIBN 及 44.67 克之 PGME 製備單獨溶液。將此溶液加入滴液漏斗中。以氮氣沖洗該反應系統燒瓶超過 10 分鐘，然後將燒瓶浸入 104°C 之油浴中。藉以 107.5°C 之反應溶液溫度並在氮氣下攪拌可以 2.2 分鐘將 AIBN 溶液緩慢加入燒瓶溶液中。然後，所得溶液在氮氣中 98.5°C - 108.5°C 下攪拌 24 小時。接著，將 49.8 毫克之 4-甲

氧基酚加入該聚合物溶液中，然後在室溫下將其攪拌至均勻。產量係 197.7 克(98.9%回收)。聚合物固體之理論百分率為 10.2%。如利用 GPC 所測得，該重量平均分子量(Mw)為 15,234 道耳吞。

### 實施例 10

#### 聚合物自實施例 9 之母液沉澱

在此程序中，4 公升裝有高架攪拌器及滴液漏斗之燒杯係經裝入 1,500 毫升之己烷。接著，將 137.9 克實施例 9 之聚合物母液加入滴液漏斗中。隨己烷在週遭條件下攪拌，以 20 分鐘逐滴加入聚合物溶液。然後，另外在週遭條件下攪拌所得混合物 10 分鐘。接著，藉由真空過濾將溶劑自聚合物沉澱中去除。然後，將約 150 毫升新鮮己烷加入聚合物中並在室溫下攪拌混合物 5 分鐘。再度藉由真空過濾移除溶劑。該聚合物與另一 85 毫升之己烷攪拌 5 分鐘，接著藉由真空過濾去除溶劑。接著，燒杯中的聚合物在 50°C 真空烘箱中乾燥 51 分鐘，然後在研鉢及杵中研磨成粉末。然後，在 50°C 真空烘箱中進一步乾燥粉末 24 小時。源自母液之產量百分率為 75%。

### 實施例 11

#### 附接染料抗反射底塗層之調配物

在此實施例中，製備附加染料抗反射底塗層。首先，藉於 250 毫升黃褐色 Nalgene® 瓶中依下所列順序裝入下列

成分以製備前驅物：0.5349 克之內部乙烯基醚交聯劑、147.472 克之乳酸乙酯、1.814 克之實施例 10 的粉狀聚合物沉澱、0.0279 克之全氟-1-丁烷磺酸參(4-第三丁基苯基)鎰及 0.026 克之 TPS 全氟丁烷磺酸鹽 PAG。在室溫下攪動混合物 16 小時。

接著，將 0.139 克之三乙醇胺(10 重量%於 PGME 中)加入(定量移入)該瓶中。添加三乙醇胺溶液之後，沉澱在混合物中形成。在室溫下攪動混合物約 4 天，其產生前驅物溶液。然後，該前驅物溶液經 0.1 微米終點過濾器過濾兩次分置入 3 個 60 毫升黃褐色 Nalgene® 瓶中。

然後，藉在黃褐色 Nalgene® 瓶中混合 22.504 克該前驅物溶液及 7.512 克之乳酸乙酯製得抗反射底塗層組合物。在室溫下攪動該溶液 77 分鐘。該溶液經 0.1 微米終點過濾器過濾兩次至 60 毫升黃褐色 Nalgene® 瓶中。

將所得抗反射底塗層調配物在 1400 rpm 下旋轉塗布在矽基板上達 60 秒，接著在 160°C 下烘烤 60 秒。利用 J.A. Woollam Co, Inc. VASE® 量得該膜在 193 奈米下具有 1.60 之 n 值及 0.19 之 k 值。

### 實施例 12

利用附接染料抗反射底塗層及光阻進行 193 奈米微影術

在此實施例中，利用實施例 8(k 值=0.39)及 11(k 值=0.19)所製備之附接染料抗反射塗層調配物形成雙層抗反射底塗

層堆疊以進行 193 奈米微影術。首先，將 0.39k 值抗反射底塗層在 3750 rpm 下旋轉塗布在矽基板上達 60 秒，接著在 160°C 下烘烤 60 秒。該層具有 22 奈米之厚度。接著，將 0.19 k 值抗反射底塗層在 1290 rpm 下旋轉塗布在 0.39k 值抗反射塗層上達 60 秒，接著在 160°C 下烘烤 60 秒。第二層具有 31 奈米之厚度。接著，將光阻 (AR1682J) 係在 3,200 rpm 下旋轉塗布在該雙層抗反射底塗層堆疊上達 30 秒，接著在 110°C 下進行 PAB 達 60 秒。該光阻層具有 130 奈米之厚度。

然後，利用獲自 Amphibian™ 系統 (Rochester, NY) 之 Amphibian 干涉計使所得層堆疊曝光，接著在 110°C 下進行 PEB 達 60 秒。然後，藉由浸漬在 0.26N TMAH 顯影劑中達 45 秒使該晶圓層堆疊顯影。圖 4 顯示在 1.7 秒 (圖 4(a))、1.8 秒 (圖 4(b)) 及 1.9 秒 (圖 4(c)) 之曝光時間下經 150 奈米線及間距 (1:1) 圖案化之光阻及雙層抗反射塗層之 SEM 照片。

接著，以 90 奈米線及間距 (1:1) 圖案化相同光阻及雙層抗反射底塗層堆疊，但該圖案在揭開前係不清楚的。

### 實施例 13

#### 乙烯基醚交聯劑調配物

在此實施例中，實施例 2、3、7 及 11 中所用之內部乙烯基醚交聯劑係藉將 25.15 克伸丁二醇單乙烯基醚 (Aldrich, St Louis, MO)、22.91 克之三乙基胺 (Aldrich, St Louis, MO) 及 250 毫升之四氫呋喃 (“THF”; Aldrich, St Louis, MO) 加入 500 毫升 2 頸燒瓶中製得。該燒瓶裝有攪拌棒、加料漏斗、

冷凝器及氮氣入口及出口。將燒瓶浸在冰水浴中並在氮氣流下攪拌該溶液。

接著，將 20.00 克之三氯化 1,3,5-苯三羰基 (Aldrich, St Louis, MO) 溶於 250 毫升錐形瓶之 50 毫升 THF 中。將此溶液移至 500 毫升 2 頸燒瓶上之加料漏斗中並以約 15 分鐘逐滴加入該攪拌中之伸丁二醇單乙氧基醚/三乙基胺/THF 溶液中直到添加完成為止。接觸時形成白色沉澱。然後，自冰浴移開該燒瓶並令漿液在燒瓶中回至室溫，其需近 16 小時。然後，加熱漿液至迴流達 4 小時。自熱移開該燒瓶並令其冷卻至室溫。然後，利用抽氣過濾裝置過濾漿液並利用旋轉蒸發器濃縮之以獲得黏性黃色液體。

將此液體溶於 100 毫升之二乙醚 (Aldrich, St Louis, MO) 並以 25 毫升份的之水性 12.5% 氫氧化四甲銨 (TMAH; Aldrich, St Louis, MO) 清洗兩次。利用分離漏斗萃取醚層，然後利用 50 毫升份的去離子水清洗兩次。令醚層沉降並收集之。藉與 5.0 克活化鹼性氧化鋁混合將醚層除水。攪拌混合物 1 小時並重力過濾之。在旋轉蒸發器中濃縮該澄清黃色液體以獲得黃色黏性油。總產量為近 29.28 克 (77% 產率)。

#### 實施例 14

##### 額外交聯劑調配物

在此實施例中，描述另一交聯劑之製備。該交聯劑可藉將 24.70 克之 2-(乙氧基)乙醇、27.44 克之三乙基胺及 300 毫升之 THF 加入 500 毫升 2 頸燒瓶中製得。可將溶液



浸在冰水浴中並在氮氣流下攪拌之。

接著，將 24.01 克之三氯化 1,3,5-苯三羰基溶於 250 毫升錐形瓶之 100 毫升 THF 中。然後，將此溶液逐滴加入該 2-(乙烯氧基)乙醇/三乙基胺/THF 溶液中直到添加完成為止。然後，可令漿液回至室溫，然後加熱至迴流達約 4 小時。可將該漿液冷卻至室溫，然後利用抽氣過濾裝置過濾之。然後，利用旋轉蒸發器濃縮該溶液而獲得黏性黃色液體。

接著，將此液體溶於 100 毫升醚中並以 50 毫升份之水性 TMAH 清洗兩次。然後，利用 50 毫升份的去離子水萃取該醚層並清洗兩次。然後以無水硫酸鎂將醚層除水。最後在壓力下去除溶劑。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 說明本發明方法及結構之具體實例；

圖 2(a)-2(c)係分別在 1.6 秒、1.7 秒及 1.8 秒之曝光時間下經 150 奈米線及間距圖案化之實施例 4 的光阻及雙層填充染料抗反射底塗層堆疊之 SEM 照片；及

圖 3(a)-3(c)係分別在 1.7 秒、1.8 秒及 1.9 秒之曝光時間下經 150 奈米線及間距圖案化之實施例 12 的光阻及雙層附接染料抗反射底塗層堆疊之 SEM 照片。

#### 【主要元件符號說明】

10 基板

12	第一抗反射塗層
14	第二抗反射塗層
16	成像層
18	遮罩
20	圖案
30	雙層抗反射塗層堆疊
40	圖案化堆疊

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98105594 G01F 7/26 (2006.01)

※申請日： 98.2.23 ※IPC 分類： G01F 7/11 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) H01L 21/27 (2006.01)

用於 193 奈米微影術之雙層光敏顯影劑可溶抗反射底塗層  
DUAL-LAYER LIGHT-SENSITIVE DEVELOPER-SOLUBLE  
BOTTOM ANTI-REFLECTIVE COATINGS FOR 193-NM  
LITHOGRAPHY

二、中文發明摘要：

本發明提供利用雙層光敏可濕顯影抗反射底塗層堆疊降低曝光期間來自基板之反射率以製造微電子結構的方法及藉此形成之所得結構。本發明提供用於該抗反射塗層之填充染料及附接染料之組合物。該抗反射塗層係可熱交聯並可光化學解交聯。該抗反射底塗層堆疊具有梯度光學性質並與光阻同時顯影。該方法及結構係特別適用於高-NA微影方法。

三、英文發明摘要：

The present invention provides methods of fabricating microelectronics structures and the resulting structures formed thereby using a dual-layer, light-sensitive, wet-developable bottom anti-reflective coating stack to

reduce reflectance from the substrate during exposure. The invention provides dye-filled and dye-attached compositions for use in the anti-reflective coatings. The anti-reflective coatings are thermally crosslinkable and photochemically decrosslinkable. The bottom anti-reflective coating stack has gradient optical properties and develops at the same time as the photoresist. The method and structure are particularly suited to high-NA lithography processes.

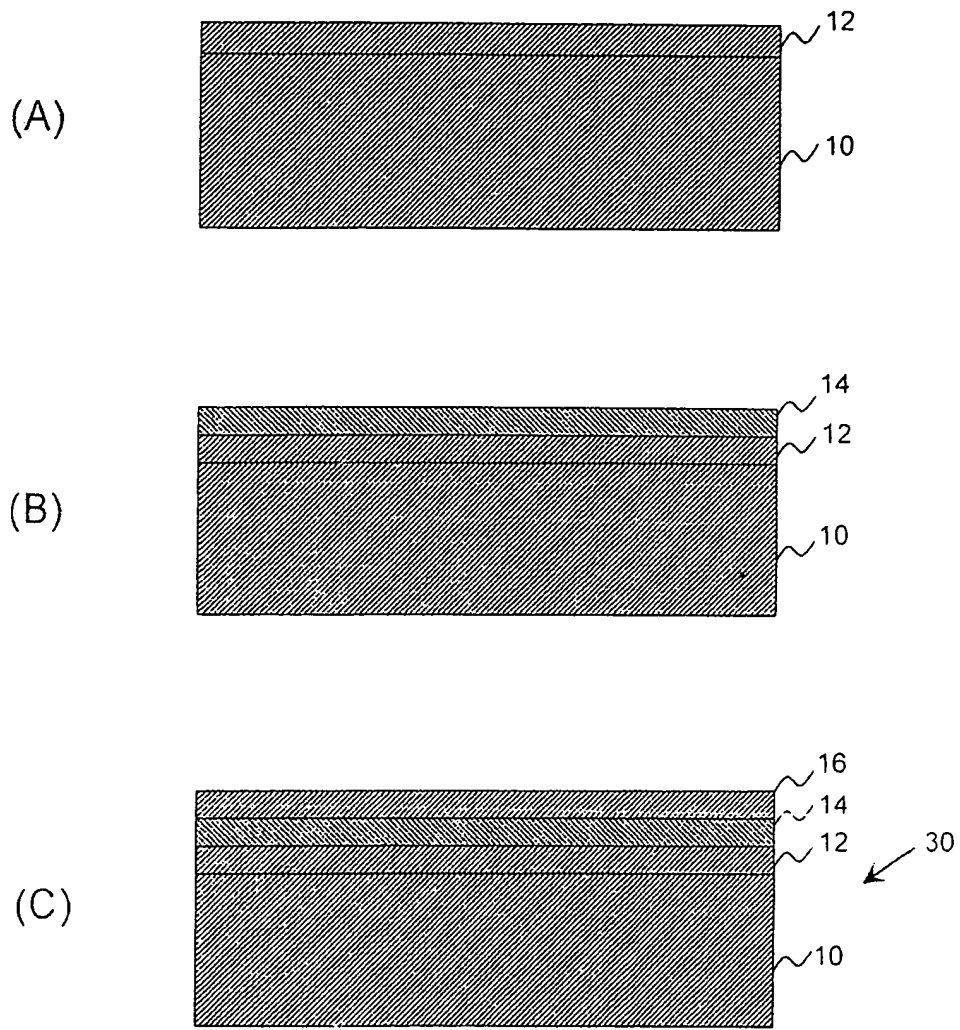


圖1

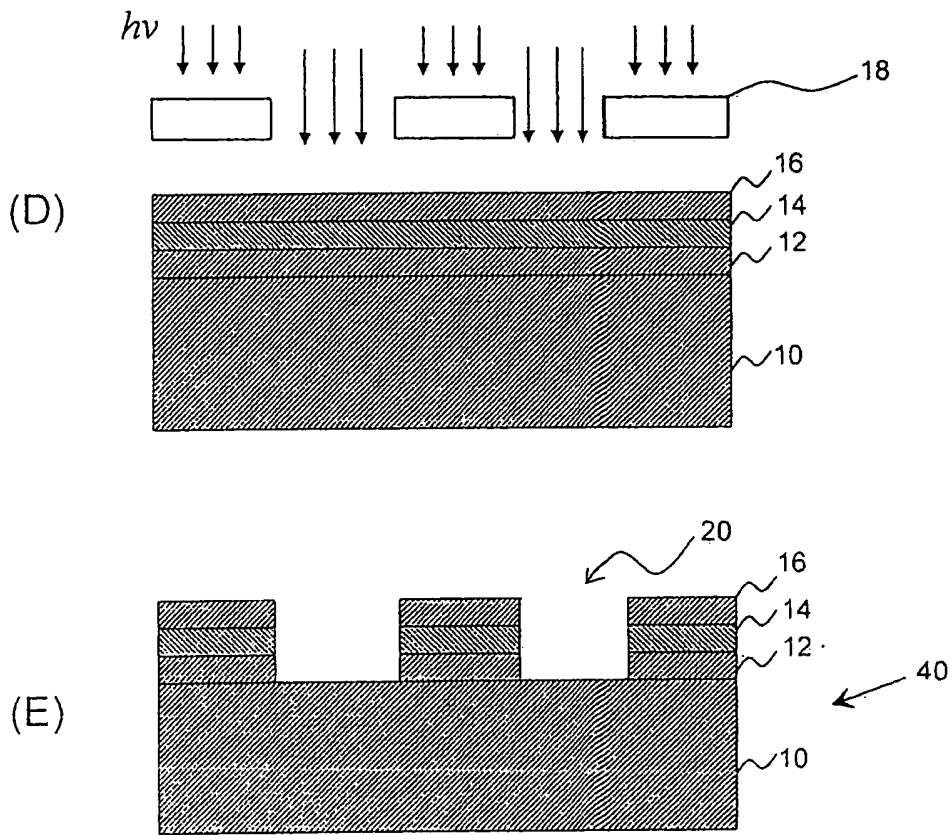


圖1  
(續)



圖2(a)



圖2(b)



圖2(c)

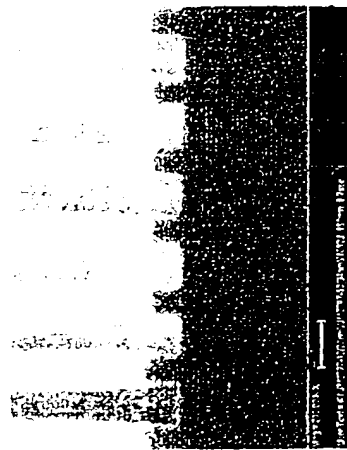


圖3(a)

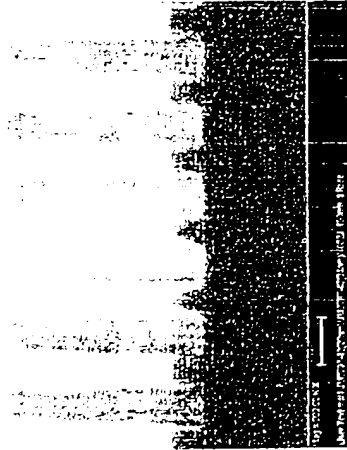


圖3(b)

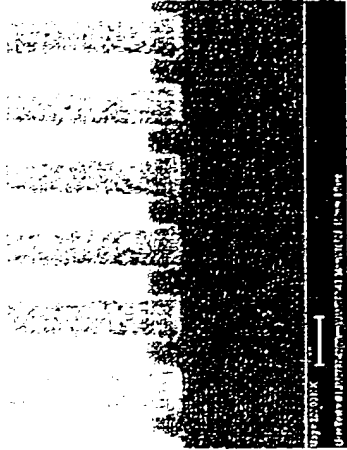


圖3(c)



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 10 基板
- 12 第一抗反射塗層
- 14 第二抗反射塗層
- 16 成像層
- 18 遮罩
- 20 圖案
- 30 雙層抗反射塗層堆疊
- 40 圖案化堆疊

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 七、申請專利範圍：

1. 一種形成微電子結構之方法，其包括：

(a) 提供具有表面之基板；

(b) 在該表面上形成第一抗反射塗層；

(c) 交聯該第一抗反射塗層；

(d) 在該第一抗反射塗層上形成第二抗反射塗層，該等第一及第二抗反射塗層係光敏且可濕顯影的；且

(e) 在該形成(d)之後交聯該第二抗反射塗層。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該交聯(c)產生實質上不溶於光阻溶劑之第一抗反射塗層。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該交聯(e)產生實質上不溶於有機溶劑之第二抗反射塗層。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，該方法另外包括：

(f) 令該第一及第二抗反射塗層暴露於輻射中以產生該第一及第二抗反射塗層之已曝光部分。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，該方法另外包括：

(g) 令該第一及第二抗反射塗層與顯影劑接觸以便由該表面去除該已曝光部分。

6. 如申請專利範圍第 4 項之方法，(b)中之該第一抗反射塗層及(d)中之該第二抗反射塗層在鹼性顯影劑中具有個別初始溶解度，其中在該曝光(f)之後，該第一抗反射塗層與該第二抗反射塗層之該已曝光部分在鹼性顯影劑中具有個別最終溶解度，該最終溶解度係大於該初始溶解度。

7. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該曝光(f)包括使

該第一及第二抗反射塗層暴露於源自光學投影元件之輻射中，其中浸漬液體係與該元件之至少一部分及該抗反射塗層之至少一部分接觸。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，該方法另外包括將光阻塗布於該第二抗反射塗層以於該第二抗反射塗層上形成成像層。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一抗反射塗層具有從約 0.20 至約 0.65 之  $k$  值。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第二抗反射塗層具有從約 0.1 至約 0.45 之  $k$  值。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一及第二抗反射塗層具有個別  $k$  值，該第二抗反射塗層具有不同於該第一抗反射塗層之  $k$  值的  $k$  值。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一抗反射塗層係由包含分散或溶於溶劑系統之聚合物的組合物形成，該聚合物包含酸基。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該溶劑系統係選自由丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚、丙二醇正丙基醚、乳酸乙酯及其混合物組成之群。

14.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該聚合物係選自由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸、苯乙烯、乙烯基類及其混合物組成之群。

15.如申請專利範圍第 12 項之方法，該組合物另外包含以物理方式混入含有該聚合物之該組合物中之染料。

16.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該聚合物包含鍵結至該聚合物之染料。

17.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該第一抗反射塗層組合物另外包含分散或溶於含聚合物之溶劑系統中之選自由交聯試劑、光酸產生劑及其混合物組成之群之成分。

18.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中：

其中該基板表面包含複數個拓樸特徵；且

該形成(b)包括塗布該第一抗反射塗層以實質上覆蓋該基板之拓樸特徵。

19.一種微電子結構，其包含：

具有表面之基板；

鄰接該基板表面之第一抗反射塗層；及

鄰接該第一抗反射塗層之第二抗反射塗層，其中該第一及第二抗反射塗層係光敏且可濕顯影的；

其中該第一抗反射塗層具有從約 0.2 至約 0.65 之  $k$  值，且該第二抗反射塗層具有從約 0.1 至約 0.45 之  $k$  值。

20.如申請專利範圍第 19 項之結構，其中該第一抗反射塗層係經交聯。

21.如申請專利範圍第 19 項之結構，其中該第二抗反射塗層係經交聯。

22.如申請專利範圍第 19 項之結構，其中該第一及第二抗反射塗層具有個別  $k$  值，其中該第二抗反射塗層具有不同於該第一抗反射塗層之  $k$  值的  $k$  值。

23.如申請專利範圍第 19 項之結構，其中該第一抗反射

塗層具有從約 10 奈米至約 50 奈米之厚度。

24.如申請專利範圍第 19 項之結構，其中該第二抗反射塗層具有從約 10 奈米至約 50 奈米之厚度。

25.如申請專利範圍第 19 項之結構，其中該基板包含複數個拓樸特徵，該第一抗反射塗層實質上覆蓋該特徵。

26.如申請專利範圍第 19 項之結構，其另外包含鄰接該第二抗反射塗層之成像層。

27.一種形成微電子結構之方法，其包括：

(a) 提供具有表面之基板；

(b) 在該表面上形成第一抗反射塗層；且

(c) 在該第一抗反射塗層上形成第二抗反射塗層，該等第一及第二抗反射塗層係光敏且可濕顯影的並具有個別  $k$  值，其中該第二抗反射塗層之  $k$  值與該第一抗反射塗層之  $k$  值相差至少約 0.05。

28.如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該第一抗反射塗層具有從約 0.2 至約 0.65 之  $k$  值。

29.如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該第二抗反射塗層具有從約 0.1 至約 0.45 之  $k$  值。

30.如申請專利範圍第 27 項之方法，該方法另外包括在該形成(b)之後交聯該第一抗反射塗層。

31.如申請專利範圍第 27 項之方法，該方法另外包括在該形成(c)之後交聯該第二抗反射塗層。

32.如申請專利範圍第 27 項之方法，該方法另外包括

(d)令該等第一及第二抗反射塗層暴露於輻射中以產生

該等第一及第二抗反射塗層之已曝光部分。

33.如申請專利範圍第 32 項之方法，該方法另外包括：

(e)令該等第一及第二抗反射塗層與顯影劑接觸以便由該表面去除該已曝光部分。

34.如申請專利範圍第 32 項之方法，其中該曝光(d)包括使該等第一及第二抗反射塗層暴露於源自光學投影元件之輻射中，其中浸漬液體係與該元件之至少一部分及該等抗反射塗層之至少一部分接觸。

35.如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該第一抗反射塗層係由包含分散或溶於溶劑系統之聚合物的組合物形成，該聚合物包含酸基。

36.如申請專利範圍第 35 項之方法，其中該溶劑系統係選自由丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚、丙二醇正丙基醚、乳酸乙酯及其混合物組成之群。

37.如申請專利範圍第 35 項之方法，其中該聚合物係選自由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸、苯乙烯、乙烯基類及其混合物組成之群。

38.如申請專利範圍第 35 項之方法，其中該組合物另外包含以物理方式混入含有該聚合物之該組合物中之染料。

39.如申請專利範圍第 35 項之方法，其中該聚合物包含鍵結至該聚合物之染料。

40.一種微電子結構，其包含：

具有表面之基板；

鄰接該基板表面之第一抗反射塗層；及

鄰接該第一抗反射塗層之第二抗反射塗層，其中該等第一及第二抗反射塗層係光敏且可濕顯影的並具有個別  $k$  值，其中該第二抗反射塗層之  $k$  值與該第一抗反射塗層之  $k$  值相差至少約 0.05。

41.如申請專利範圍第 40 項之結構，其中該第一抗反射塗層具有從約 0.2 至約 0.65 之  $k$  值。

42.如申請專利範圍第 40 項之結構，其中該第二抗反射塗層具有從約 0.1 至約 0.45 之  $k$  值。

43.如申請專利範圍第 40 項之結構，其中該第一抗反射塗層具有從約 10 奈米至約 50 奈米之厚度。

44.如申請專利範圍第 40 項之結構，其中該第二抗反射塗層具有從約 10 奈米至約 50 奈米之厚度。

45.如申請專利範圍第 40 項之結構，其另外包含鄰接該第二抗反射塗層之成像層。

46.如申請專利範圍第 40 項之結構，其中該第一抗反射塗層係經交聯。

47.如申請專利範圍第 40 項之結構，其中該第二抗反射塗層係經交聯。

## 八、圖式：

(如次頁)