



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： 92131265

※ 申請日期： 92-11-07 ※IPC 分類： G03F 7/09

壹、發明名稱：(中文/英文)

用於光阻材料之抗反射組合物

ANTIREFLECTIVE COMPOSITIONS FOR PHOTORESISTS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

瑞士商克來里恩國際公司

CLARIANT INTERNATIONAL LTD.

代表人：(中文/英文)

1.D. 唐瓦德

D. DUNNWALD

2.朵爾利 崔維森

DORLI TREVISAN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士慕坦茲市路陶斯街 61 號

ROTHAUSSTRASSE 61 CH-4132 MUTTENZ, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文)

瑞士 SWITZERLAND

參、發明人：(共 7 人)

姓名：(中文/英文)

1. 吳漢龐

HENGPENG WU

2. 李栩丁

SHUJI DING-LEE

3. 謝宙

ZHONG XIANG

4. 約瑟芬 E. 澳伯蘭德

JOSEPH E. OBERLANDER

5. 馬克 O. 奈瑟

MARK O. NEISSER

6. 伊立沙 楨沙雷司

ELEAZAR GONZALEZ

7. 謝俊華

JIANHUI SHAN

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國紐澤西州席爾伯屈市 6 區卡帕里光街 186 號

186 CAPRICORN DRIVE, APT. 6 HILLSBOROUGH, NJ 08844,
U.S.A.

2. 美國紐澤西州布蘭屈伯格市溫司羅帕街 9 號

9 WINTHROP DRIVE BRANCBURG, NJ 08876, U.S.A.

3. 美國紐澤西州珊牡特市 G 區東街 1142 號

1142 EASTON AVENUE, APT. G SOMERSET, NJ 08873, U.S.A.

4. 美國紐澤西州飛力司伯格市沃克司福德街 31 號

31 WEXFORD COURT PHILLIPSBURG, NJ 08865, U.S.A.

5. 美國紐澤西州白宮市印地安街 12 號

12 INDIAN PURCHASE WHITEHOUSE, NJ 08889, U.S.A.

6. 美國紐澤西州伯倫發德市喬治街 80 號

80 GEORGE STREET, BLOOMFIELD, NJ 07003, U.S.A.

7. 美國紐澤西州盼根敦市勾伯街 24 號

24 COBURN ROAD PENNINGTON, NJ 08534, U.S.A.

I301930

國 籍：（中文/英文）

1. 中國 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA
2. 美國 U.S.A.
3. 中國 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA
4. 美國 U.S.A.
5. 美國 U.S.A.
6. 美國 U.S.A.
7. 中國 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.美國；2002年11月21日；10/301,462

2.

3.

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2002年11月21日；10/301,462

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關新穎抗反射塗料組合物及其在影像處理內用途於一反射底質與一光阻塗料間形成新穎抗反射塗料組合物的薄層。此類組合物特別適合藉感光石印技術用於製作半導體裝置。

【先前技術】

光阻組合物在顯微石印法中用以製作小型化電子組份諸如計標機晶片與集體電路之加工。此等製程內通常先塗敷薄層光阻組合物膜塗料於底質材料如製作集體電路所用的矽晶片上。隨後烘焙底質以蒸發光阻組合物中任何溶劑使塗料固定於底質。底質烘過的塗層表面然後接受輻射之成像化曝光。

此輻射曝光導致已塗層表面之曝光區化學轉變。可見光，紫外(UV)光，電子光束與X-線輻射能為現時顯微石印法中通用的輻射型。經此影像化曝光後用一顯影溶液處理塗過之底質使溶解並移除光阻的任意輻射已曝露或未曝露區。

半導體裝置對小型化之趨向已引領敏感的新光阻用途至輻射之日趨更低的波長，亦已導使微妙之多級系統聯合此種小型化作用以克服困難。

高度分解、化學擴大、深紫外(100-300 nm)、正負色澤光阻能用作模仿影像幾何形象顯微相差低於四分之一微米。有二主要深紫外(UV)曝露技藝曾提供小型化方面的重大進步，即在248 nm及193 nm發散輻射的此等輻射。此類光阻實

例在以下專利中闡述，文內引用參考：美國4,491,628；美國5,350,660；歐洲專利794458及英國2320718。248 nm之光阻典型地根據取代的聚羥基苯乙烯與其共聚物。另一方面，193 nm曝光之光阻必須非芳族聚合物，因為在此波長時芳族物不透明。通常將脂環烴類摻入聚合物取代因不含芳族物而喪失的蝕刻抗性。加之，波長較低時來自底質的反射變為對光阻之石印成果益增損傷。因此，在此等波長時抗反射塗層乃屬必要。

感光石印術中利用高度吸收抗反射塗料為減少自高度反射底質的背面光反射所產問題之較簡單處理方法。背面反射性的二主要缺點為薄膜干擾影響與反射缺口。薄膜干擾或不褪的波動，結果在由總光強度於抗阻膜內變動導生之臨界線寬維度產生成抗阻變化的厚度。反射缺口於光阻在含地形特徵之底質上模成時變為簡樸，使光分散通過光阻膜，引致線寬變化，於極端情形下生成完全光阻喪失區。

以往曾利用染色光阻解決此等反射難題。但咸知染色光阻僅降低自此底質反射而不能實質上消除之。而且染色光阻亦使光阻的石印績效降低連帶染料可能昇華及染料在光阻膜內不相容。

倘須進一步降低或消除線寬變異、使用底部抗反射塗料提供消除反射之最佳解決。底部抗反射塗料塗敷於底質後以光阻塗覆，然後曝光。光阻曝光成像及顯影。曝光區內抗反射塗層於是典型在一氧電漿中蝕刻，光阻圖案遂轉移至底質。抗反射膜的蝕刻率應比光阻較高，俾使蝕刻製程

期間蝕刻抗反射膜不致過份損耗抗阻膜。抗反射塗料的無機型包括諸膜如 TiN、TiON、TiW 及旋轉塗上約 30 nm 範圍之聚合物。無機 B.A.R.C. 必須精確控制膜厚度、膜之齊一、特別澱積裝置、複雜黏附促進技術然後光阻塗層、各別乾蝕刻圖案轉移步驟及脫除乾蝕刻。

有機 B.A.R.C. 較佳，配方經加染料於一聚合物塗料 (Proc. SPIE Vol. 1086 (1989) p.106)。此等摻混染料的塗料之問題包括 1) 旋轉塗敷期間聚合物與染料組份分離，2) 染料洗提入抗阻溶劑內，及 3) 經烘焙過程後熱擴散入抗阻。所有此等效應引起光阻性質降級，故非合宜組合物。

吸光，成膜聚合物為另一選擇。聚合的有機抗反射塗料為技術上所知如 EP 583,205，文內引證參考。但此等聚合物於用作對 193 nm 敏感性光阻的抗反射塗料時經發現無效。相信此類抗反射聚合物本性極屬芳族，因而太過反射，作用成鏡而非吸收劑。此外，此等聚合物極屬芳族，相對 193 nm 曝光所用新型非芳族光阻，有太低乾蝕刻率，因此成像與蝕刻無效。倘若抗反射塗層之乾蝕刻率與抗反射塗層面上所塗光阻的蝕刻率相似或較小，光阻圖案可能受損或不正確轉移至底質。

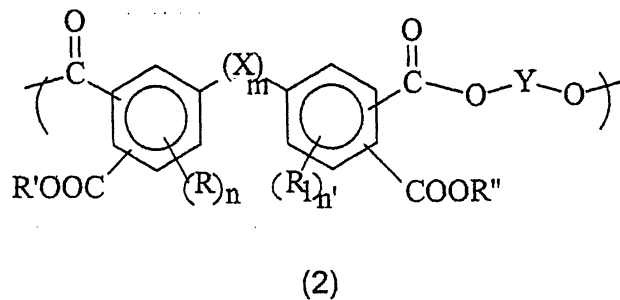
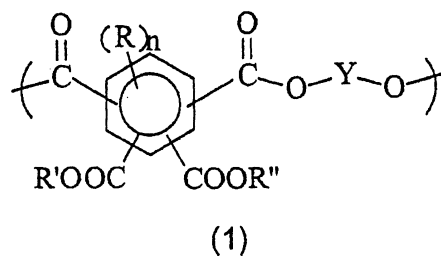
所以，必要有一在 230 nm 以下曝光作用良好之底部抗反射塗料。此類抗反射塗層須有高蝕刻率並充分吸收作抗反射塗層用。美國專利 5,935,760 號敘述以一極明確能交聯的聚酯聚合物為基礎之底部抗反射塗料。

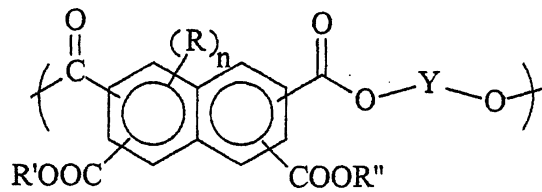
本發明新穎抗反射塗料含一新穎聚酯聚合物以獨特化學

結構為基礎，經發現有良好乾蝕刻性，使良好影像能自光阻傳送至底質，亦具良好吸收特徵以防止反射缺口及線寬變異或不褪的波，特別於193 nm。本發明抗反射塗料有較高蝕刻率致使抗反射塗料在光阻層厚度中移除損耗最少。而且抗反射塗層與光阻膜間實質上無混合出現。抗反射塗料亦有良好溶液穩定性，形成有良好塗覆品質之特薄膜，後者特別有利於石印術。當抗反射塗料與一光阻使用於成像過程時得到石印性質良好的清楚影像。

【發明內容】

本發明之目的在提供有優秀石印績效之抗反射塗料，其中光阻層的此一抗反射塗料組合物含一聚合物、一交聯劑與一酸或/與產酸劑，其聚合物中含自結構1、2及3中之至少一單元，





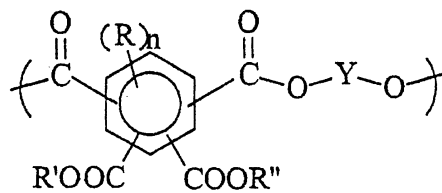
(3)

其中 Y 係一 1 至約 10 碳原子的烴連接基；R、R₁、R' 與 R'' 獨立為氫、1 至約 10 碳原子之烴基、鹵素、-O(CO)Z、-C(CF₃)₂Z、-C(CF₃)₂(CO)OZ、-SO₂CF₃、-(CO)OZ、-SO₃Z、-COZ、-OZ、-NZ₂、-SZ、-SO₂Z、-NHCOZ、-NZCOZ 或 -SO₂NZ₂，其中 Z 係 H 或一 1 至約 10 碳原子的烴基；n=1-4，n'=1-4；X 為 O、CO、S、COO、CH₂O、CH₂COO、SO₂、NH、NL、OWO、OW、W，其 L 及 W 獨立係 1 至約 10 碳原子之烴基，又 m=0-3。

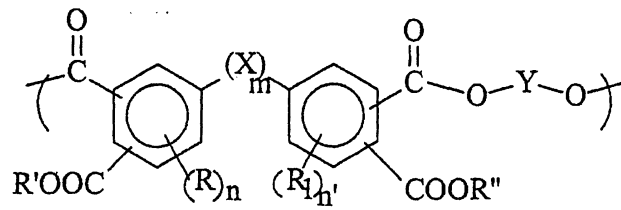
本發明進一步提供一種方法供表現本發明抗反射塗料組合物。

【實施方式】

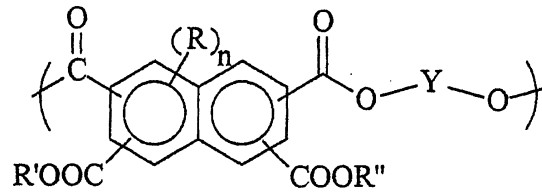
本發明係關一種新穎抗反射塗料組合物，包含一聚合物、一交聯劑與一產酸劑。本發明又敘述一種方法，特別於 193 nm 使用此新穎組合物。本發明的聚合物含有選自結構 1、2 與 3 中之至少一單元。



(1)



(2)



(3)

其中全體透露自始至終，Y係—1至約10碳原子的烴連接基；R、R₁、R'與R''獨立為氫、1至約10碳原子之烴基、鹵素、-O(CO)Z、-C(CF₃)₂Z、-C(CF₃)₂(CO)OZ、-SO₂CF₃、-(CO)OZ、-SO₃Z、-COZ、-OZ、-NZ₂、-SZ、-SO₂Z、-NHCOZ、-NZCOZ或-SO₂NZ₂，其中Z係H或—1至約10碳原子的烴基；n=1-4，n'=1-4；X為O、CO、S、COO、CH₂O、CH₂COO、SO₂、NH、NL、OWO、OW、W，其L及W獨立係1至約10碳原子之烴基，又m=0-3。

文內用辭“烴取代基”或“烴基”係按其平常意義使用，乃技術人士所週知者。明確言之，係指有一碳原子直接附帶於分子且主要具備烴特質的基。烴質實例包括：

(1)烴基，即脂族(例如烷基、烯基或烷撐基)、脂環基(例如環烷基、環烯基)、芳基、脂屬-、及脂環經取代之芳屬取代物以及環狀取代物其中環經過分子的另一部分完成(例如二取代物一起形成脂環基團)；

(2)含碳與氫以外原子之烴基但本質上主要為烴，其中其

他原子實例為硫、氧或氮，可單獨存在(諸如噻或醚)或呈官能性鍵諸如酯、羧、碳基等；

(3)經取代的烴基，即含非烴基之取代基，在本發明全文內並不變更主要烴取代基(例如鹵素(特別氯與氟)、羥基、烷氧基、巰基、烷巰基、硝基、亞硝基及硫氧基)；

(4)雜取代基即在本發明全文內取代物同時有顯著烴特性而環內或鏈上含碳以外或其他由碳原子構成者。雜原子包括硫、氧、氮及圍繞取代基如吡啶基、呋喃基、噻吩基與咪唑基。普通，烴基內每十個碳原子可存不超過二個，較佳不超過一個非烴取代物；典型地烴基中應無非烴取代基。

烴基實例為經取代的或未經取代的脂屬(C1-C10)烯基、經取代的或未經取代的硫雜烯脂屬(C1-C10)基、經取代的或未經取代的環烯、經取代的或未經取代的苄基、烷氧基烯、烷氧基芳基、經取代的芳基、雜環烯、雜芳基、氧代環己基、環內酯、苄基、經取代的苄基、羥烷基、羥烷氧基、烷氧烷基、烷氧芳基、烷芳基、經取代的芳基、雜環烷基、雜芳基、硝基烷基、鹵烷基、烷亞胺、烷胺或其混合物等。

較明確言之，R、R₁、R'與R''獨立係Z、-O(CO)OZ、-C(CF₃)₂Z、-C(CF₃)₂(CO)Z、-SO₂CF₃、-(CO)OZ、-SO₃Z、-COZ、-OZ、-NZ₂、-SZ、-SO₂Z、CN、NO₂、-NHCOZ、-NZCOZ或-SO₂NZ₂或其混合物等，其中Z獨立為H、或一烴基。較明確言之Z係H、鹵素或烷基、環烷基、經取代的環烷基、氧代環己基、環內酯、苄基、經取代的苄基、羥烷基、羥烷氧基、烷氧烷

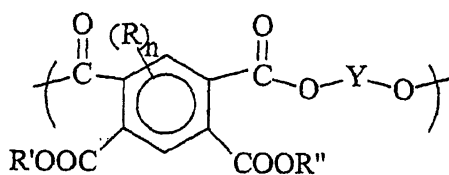
基、烷氧芳基、烷芳基、烯基、經取代的芳基、雜環烷基、雜芳基、硝基、鹵素、鹵代烷基、銨基，烷銨基或其混合物等。此處舉Z實例，惟非限於此等： $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)\text{OH}$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_k\text{OH}$ (其中 $k=0-10$)。

W實例但非限制於經取代的或未經取代的脂屬(C1-C10)烯、經取代的或未經取代的硫雜烯、環烯、經取代的環烯、苄基、經取代的苄基、羧烯、烷氧烯、烷氧芳基、烷芳基、烯基、經取代的芳基、雜環烯、雜芳基、鹵代烯或其混合物等；L為烷基、環烷基、經取代的環烷基、氧代環己基、環內酯、苄基、經取代的苄基、羧烷基、羧烷氧基、烷氧烷基、烷氧芳基、烯基、經取代的芳基、雜環烷基、雜芳基或其混合物等。

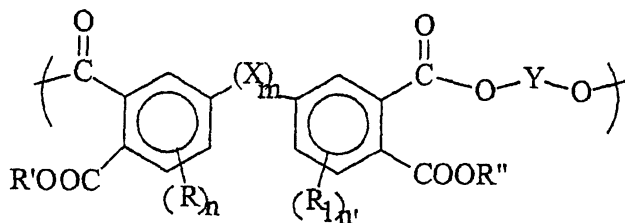
以上定義及本申請案全篇中脂族指一非芳族之主要烴鏈。經取代的或未經取代的烯基或硫雜烯基(C1-C10)意謂主要烴鏈可係含最多10個碳原子之直鏈或支鏈，其取代基為典型不改變烴鏈本質為業界普通技術人士所知可係完全有機化合物者，諸如醚、酯、羧、炔醇、氰基、硝基、鹽基、鹵素(氯或溴)、苯基及經取代的苯基。烷基指最多含10個碳原子之烴鏈，可係甲、乙、丙、異丙、丁等。一硫雜烷基在鏈中含一或多個硫基。脂屬經取代的或未經取代的烯基(C1-C10)例可係直線或分枝者例如而非限於甲撐、乙撐、丙撐、異丙撐、丁撐、異丁撐、戊撐、己撐、庚撐、辛撐、甲基己撐、乙基辛撐、苯基烷撐、硝基烷撐、溴硝基烷撐及經取代的苯基烷撐。脂基經取

代的或未經取代的硫雜烷撐(C1-C10)基之例為但不限於3,6-二硫-1,8-辛烯。環烷基可係單環或多環，其實例如環戊、環己、環庚、並可另以上述有機基取代。芳基指經取代的或未經取代的芳族基諸如苯基或萘基。芳基可係聚合物主幹之一部分或連接於主幹。鹵素指氟、氯及溴，惟以氟與氯為佳。

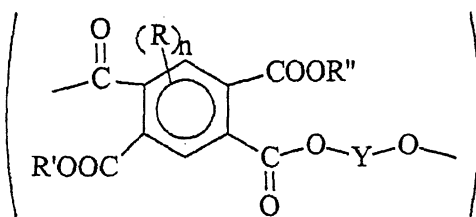
聚合結構的幾個具體例可由式4、5、6及7較明確代表：



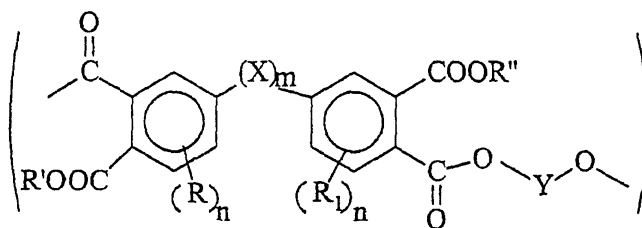
(4)



(5)



(6)



(7)

在聚合物之一較佳具體例內Y係烷撐、硫雜烷撐、其芳屬或混合物等；更佳Y為甲撐、乙撐、丙撐、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、苯乙撐、烷基硝基烷撐、溴基硝基烷撐、苯基及萘基。

另一較佳具體例中X為CO或SO₂；Y係烷撐，較佳Y為甲撐、乙撐、丙撐、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、苯乙撐、烷基硝基烷撐、溴基硝基烷撐、苯基及萘基。

本發明聚合物可用技術上已知的任一標準聚合方法製備。此類方法之實例為縮合、陰離子或陽離子共聚法等。聚合物可用溶液、乳液、整體、懸浮聚合作用之類合成。典型一種二酐與一種二醇縮合，大多一種非芳屬二醇於升溫，及隨意一酸存在中產生一有酯鍵的聚合物。可得聚合物之多種異構物，其中聚合物鍵隨便在鄰位或對位。聚合物可進一步反應以修飾聚合物內取代基。所得苯環上羧酸取代基可係自由酸式、可反應成酯、或附帶於另一聚合物鏈、或為此等或其他取代基之混合物。

某些可用以合成本發明聚合物的單體並能代表Y組份者宜係二醇、乙二醇與氧化物，其實例為乙二醇、二甘醇、丙二醇、氧化丙烯、環氧乙烷、環氧丁烷、1-苯-1,2-乙二醇、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、2-甲-2-硝基-1,3-丙二醇、二乙基雙(羥甲基)丙二酸酯與3,6-二硫-1,8-辛二醇。芳屬二醇之實例為2,6-雙(羥甲基)-p-甲酚及2,2'-(1,2-苯二氧)-二乙醇，1,4-苯二甲醇。

二醇類典型與本發明聚合物的酚組份縮合，此聚合物典型自單體諸如芳屬二酐例如苯均四酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮-四羧二酐及萘二酐等衍生。合成結構3聚合物之合宜二酐包括2,3,6,7-萘四羧酸二酐與1,4,5,8-萘四羧酸二酐。典型先由二酐與二醇在適當溶劑內反應製備線型聚酯。聚酯藉沉澱入一非溶劑離析。聚酯可由羧酸基以醇類或環氧烷反應再修飾。

某些事例中要點在控制抗反射塗層之蝕刻抗性與吸收力。為供應抗反射塗層之所須蝕刻率，特別為200 nm以下成像計可變化聚合物內芳屬程度。欲得高蝕刻率時聚合物主幹中Y組份宜係非芳屬。業界普通技術人士咸知芳屬物降低蝕刻率。低蝕刻率與/或高吸收性希望高芳屬聚合物，其中Y組份可係高芳屬。不過某些具體例內特別在200 nm以下波長成像者可藉用一脂族單體作Y或一脂族與一芳族單體的適當混合物控制蝕刻率與吸收性得到最佳績效。芳屬官能度亦可在聚合物內其他官能點攙合。

為自抗反射塗料組合物作成良好抗反射塗層起見，聚合物應能溶於組合物之溶劑中。此外，塗料應不溶於光阻的溶劑，因其將塗覆於抗反射的塗層上面，又抗反射塗料亦應不溶於光阻顯影用之含水顯影液內。聚合物的最佳結構具全部必要性質者可用各種策略顯影。其方式之一為聚合物可含由單體特別如Y、R、R₁、R'與R''的混合物聚合衍生之取代基混合物時，取代基能在同一聚合物內自氫、烯醇、甲基與聚合物鏈交聯等變動。於是，聚

合物由含不同取代基的各種單體諸如二醇與二酐等之混合物合成。聚合物一旦合成後可進一步與其他化合物反應產生適宜官能性。另一策略為部分交聯此聚合物以增加分子量。聚合物合成後可進一步與一含有能交聯此聚合物的基或基群之化合物反應，或用一交聯劑交聯。聚合物的交聯可藉業界技術人士熟知之技術促進，例如藉加熱與/或催化。交聯程度由所須聚合物物理與化學性質決定。隨後將已交聯的聚合物配方加入本發明之抗反射塗覆組合物中。

聚合物的重量平均分子量範圍可自約1,500至約180,000，較佳自約4,000至約60,000，尤佳自約10,000至約30,000。重量平均分子量低於1,500時不得良好抗反射塗層的成膜性質，而重量平均分子量過高時諸如溶解度、貯存穩定性之類可能折衷。

抗反射塗料組合物包含一聚合物、一交聯劑、一酸或/與一產酸劑及一溶劑。

本發明組合物中能用多種交聯劑。能於酸存在中交聯聚合物的任何適當交聯劑皆可用。此類交聯劑之實例並非限制者為樹脂類包括蜜胺、羥甲塑料、甘脲、苯并脲胺、尿素、羥烷醯胺、環氧與環氧胺樹脂、經保護的異氰酸酯與聯乙烯單體等。單體蜜胺如六甲氧甲基蜜胺；甘脲如四個(甲氧甲基)甘脲；及芳屬羥甲塑料如2,6-雙羥甲基p-甲酚較佳。

本發明產酸劑較佳熱產酸劑為一化合物於加熱至90°C以

上，250°C以上溫度時產酸。此酸與交聯劑組合後使聚合物交聯。抗反射膜經熱處理後變成不溶於塗覆光阻用的溶劑，且亦不溶於光阻成像用之鹼性顯影劑。熱產酸劑宜於90°C活化，較佳在120°C以上，更佳在150°C以上活化。抗反射膜加熱歷足夠長時間使塗料交聯。熱產酸劑實例為甲苯磺酸硝基苄酯，諸如甲苯磺酸-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；苯酚磺酸酯諸如4-甲氧基苯磺酸苄酯；有機酸類的烷基銨鹽，諸如10-樟腦磺酸之三乙基銨鹽。

熱產酸劑比游離酸較佳，雖然新穎抗反射組合物內亦可用游離酸類，因為倘若聚合物將在溶液內交聯可能有酸存在會影響抗反射溶液過時的擱置壽命。熱產酸劑僅當抗反射膜在底質上加熱時受活化。此外，可用熱酸與游離酸之混合物。熱產酸劑雖適供有效交聯聚合物，亦可用一含聚合物與交聯劑的抗反射塗覆組合物於熱交聯聚合物處。游離酸之非限制性實例為強酸類諸如磺酸類。磺酸類如甲苯磺酸、三氟甲烷磺酸或此等的混合物較佳。

新穎組合物可又含一光酸產生劑，其非限制性實例為鎘鹽、磺酸酯化合物、硝基苄酯及三吡類等。較佳光酸產生劑為羥基亞胺之鎘鹽與磺酸酯，特別二苯碘鎘鹽、三苯硫鎘鹽、二烷碘鎘鹽、三烷硫鎘鹽及其混合物等。

本組合物內聚合物量相對組合物的固體部份能變化自約 95 wt.% 至約 50 wt.%，較佳約 85 wt.% 至約 70 wt.%，尤佳約 80 wt.% 至約 70 wt.%。本組合物內交聯劑量相對組合物之固體部份能變化自 5 wt.% 至約 50 wt.%，較佳 15 wt.% 至約 30 wt.%。本組合物內酸或產酸劑量相對組合物的固體部份能變化自 0.1 wt.% 至約 5 wt.%，宜 0.5 wt.% 至約 3 wt.%，更佳 1 wt.% 至約 2 wt.%。

本組合物能作混合物或單獨使用之典型溶劑係，但非限於丙二醇單甲基醚醋酸酯 (PGMEA)、丙二醇單甲基醚 (PGME)、及乳酸乙酯 (EL)、2-庚酮、環戊酮、環己酮與 γ -丁內酯，但以 PGME、PGMEA 及 EL 或其混合物等為佳。溶劑一般以低毒性程度、良好塗覆及溶解度性質為佳。

抗反射塗料組合物含共聚物、交聯劑為本發明的產酸劑及一適當溶劑或溶劑之混合物。可加其他組份以加強塗料的績效，例如單體染料、低醇、表面均化劑、黏附促進劑及防沫劑等。組合物中可加其他聚合物諸如酚醛樹脂、聚羥苯乙烯、聚異丁烯酸甲酯及聚芳基化物，只要成果不遭負面衝擊。此聚合物量宜保持低於組合物總固體的 50 wt.%，較佳 20 wt.%，尤佳低於 10 wt.%。

抗反射塗層之光學特徵對曝光波長及其他需求的石印特性最適化。例如新穎組合物作 193 nm 曝光之吸收參數 (k) 用橢圓對稱測量得範圍自約 0.1 至約 1.0，較佳自約 0.2 至約 0.75，尤佳自約 0.25 至約 0.65。折射率 (n) 範圍自約 1.25 至約 2.0，較佳自約 1.3 至約 1.9，更佳自約 1.55 至約 1.85。由於此

組合物在 193 nm 的吸收特性良好，可用約 40 nm 等級之極薄抗反射膜。用一非芳屬光阻如在 193 nm 時敏感者此點特別有利，其光阻膜薄並必須作抗反射膜的蝕刻罩用。

因為抗反射膜經塗覆於底質面上且再經乾蝕刻，想見此膜屬充分低金屬離子水準，並具足夠純度以致對半導體設備之性質無不利影響。將一聚合物溶液通過一離子交換塔、過濾及萃提程序等處理能用以降低金屬離子的濃度並縮小粒子。

用技術上熟練人士週知之技術諸如浸漬、旋轉塗覆或噴霧塗覆抗反射塗料組合物於底質上。抗反射塗層的膜厚範圍自約 20 nm 至約 200 nm。如技術上所週知，最佳膜厚將測定在光阻內觀察無不褪之波動處。已意外地發現由於此膜的卓越吸收作用與折射率性質能用此新穎組合物極薄塗層。塗層再在一熱板或對流爐上加熱充分長時間脫除一切殘留溶劑並誘導交聯，遂使抗反射塗層不能溶解而防止抗反射塗層與光阻層間混合。

光阻能具半導體工業上所用任何型式，只要光阻與抗反射塗層內的光活性化合物吸收成像過程所用曝光波長。

光阻組合物有二型，負功與正功。當負功光阻組合物對輻射成像化曝露時曝露於輻射的抗阻組合物區域對顯影溶液變成不甚易溶(例如出現交聯反應)同時未曝光之光阻塗覆區保持較易溶於此一溶液。因此，以顯影劑處理曝光負功抗阻使脫除光阻塗層的未曝光區並於塗覆上創一負像，從而露出其下底質表面之要求部分面上澱積光

阻組合物。

另一方面，當正功光阻組合物成像化曝露於輻射時曝露輻射的光阻組合物區變為更易溶於顯影液(例如出現重排作用反應)，同時未曝光諸區保持較不溶於顯影液。於是，以顯影劑處理已曝光之正功光阻使脫除塗層的已曝光區並於光阻塗層上創一正像。再揭露其下表面之一要求部分。

正功光阻組合物一般比負功抗阻有利，因為前者常有較好分解能力與圖案傳送特性。光阻分解定義為抗阻組合物能自光罩以高度影像邊界銳敏性於曝光及顯影後傳送至底質的最小特色。現今許多製造應用中必要程度小於1微米之抗阻分解。而且，幾乎總是要求顯影的光阻壁外形相對底質近於垂直。抗阻塗層之已顯影與未顯影區間的此等劃分表現成精確圖案轉移掩蔽影像於底質上。向小型化推進時縮減裝置上臨界維度時此種情況甚至更加嚴格。

本發明中能用對短波長在約180 nm與約300 nm間敏感之一切光阻。此等光阻正常含聚羥苯乙烯或經取代的聚羥苯乙烯衍生物、一光活性化合物與隨意一溶解度抑制劑。以下資料例證所用光阻型式，文內引用參考：美國專利4,491,628、美國專利5,069,997及美國專利5,350,660。特別適供193 nm與157 nm曝光者為含非芳屬聚合物、一光酸產生劑、隨意一溶解度抑制劑及溶劑之光阻。以往技術上所知193 nm時敏感的光阻在以下資料內說明並於本文內引

用：EP 794,458、WO 97/33198及US 5,585,219，不過在193 nm敏感之任何光阻均可用於本發明抗反射組合物上面。已知氟化的聚合物在193 nm與157 nm處係透明者。光阻內所用此等聚合物揭示於EP 789,278、WO 00/67072及WO 00/17712中。WO 00/67072特別透露非芳屬、帶氟化側基之脂環聚合物。

本發明製程另包括以新穎抗反射塗料塗覆底質，在熱板或對流爐上於充分高溫加熱足夠長時間脫除塗覆溶劑，並交聯此聚合物至足夠程度使塗層不溶於光阻的塗料溶液中或含水鹼性顯影劑內。可用技術上週知之方法運用一邊緣珠移除器清潔底質邊緣。適宜溫度範圍為自約90°C至約250°C。若溫度低於90°C則發生溶劑喪失不夠或交聯量不足，而若溫度高過250°C時組合物可能變為化學性不穩定。隨後塗覆一光阻膜於抗反射塗層上，烘焙以充分脫除光阻溶劑。光阻經成影化曝光並在一顯影劑水液內顯影除去已處理的光阻。顯影劑宜係一含水鹼液，包含例如氫氧化四甲基銨。製程內能摻併一隨意加熱步驟然後曝光及顯影。

光阻之塗覆與成像過程為業界技術人士所熟知，並最適化供特別抗阻型用。有圖案的底質於是能以一種蝕刻氣或混合氣在適當蝕刻室內乾蝕刻以脫除抗反射膜之曝光部份，用餘留光阻作蝕刻掩蔽。多種氣體已知在技術上供蝕刻有機抗反射塗層用，如O₂、Cl₂、F₂及CF₄。

抗反射塗層與光阻間可置一中間層以防混合，設想放入本發明範圍。中間層係一惰性聚合物自一溶劑內澆注

，其聚合物實例為聚砜與聚醯亞胺類。

以下說明確實例將提供製造及利用本發明組合物方法的詳細說明。不過此等實例非欲限制或界定本發明任何方面的範圍且不應解釋為提出條件、參數或評價必須獨佔地使用以實施本發明。

實例

以下實例內抗反射塗層之折射率(n)及吸收作用(k)值係在一J. A. Woollam VASE 32橢圓對稱計上測得。

聚合物的分子量係在一凝膠滲透色層儀上量取。

實例1

在一設有凝縮器與機械攪拌器之1L-燒瓶中懸浮1.0莫耳分子苯均四酸二酐於300 g乙腈。加等克分子乙二醇。在氮下加熱混合物至溫和回流。約30分鐘後得淡黃色透明溶液。反應於此溫度保持6小時後冷至室溫。濾出反應期間所生白色固體棄去。轉移澄清濾液至一2L-燒瓶。此中加300 g碳酸乙烯及5 g苄基三乙基銨化氯。加熱混合物至120°C並保持16小時。反應完全後冷卻反應液至室溫，徐緩傾入一高速摻合器內大量水中。收集聚合物，徹底水洗。聚合物最後在真空烘箱內乾燥。

將用上述方法製備的聚酯50 g溶解於1L-燒瓶中之150 g甲醇與150 g乳酸乙酯的混合物內。加5 g濃硫酸作觸媒。加熱溶液至溫和回流。保持反應22小時。冷至室溫後緩慢傾此液於一高速摻合器內大量水中。濾集所得白色聚合物，以水徹底洗清。最後聚合物在真空烘箱中乾燥1天，得

約50%的總產率。所得聚合物有重量平均分子量約8200與聚合度分佈性2.8。

溶解2.4 g上述聚合物、0.72 g四(甲氧甲基)甘脲、0.048 g 10-樟腦磺酸之三乙基銨鹽於47.6 g乳酸乙酯內製一抗反射塗料組合物。將此溶液經一0.2 μm 濾器濾過。

此抗反射塗料配方之績效用AZ[®] EXP AX1020P光阻(得自AZ電子材料, Clariant Corporation, Branchburg, NJ)評估。自以上溶液在一矽晶片上塗覆得一106 nm抗反射膜, 於200°C烘焙60秒鐘。發現此抗反射膜有(n)值1.51及(k)值0.32。用AZ[®] EXP AX1020P光阻塗覆一330 nm膜, 於115°C烘焙60秒鐘。晶片隨後用一ISI 193 nm微分步器以0.6 NA, 0.7 Σ 在傳統照明下用二元掩蔽成像化曝光。已曝光晶片於110°C烘焙60秒鐘, 用2.38重量%氫氧化四甲基銨水液顯影60秒鐘。在掃描電子顯微鏡下觀察於16 mJ/cm^2 曝光劑量時線與空間圖案在0.13微米處證明無不褪的波動, 指示底部抗反射塗層之功效。

實例2

在一設有凝縮器與機械攪拌器的1L-燒瓶中懸浮1.0莫耳分子苯均四酸二酐於300 g乙腈。於是加等克分子乙二醇。氮下加熱混合物至溫和回流。及反應繼續24小時。冷卻反應混合物至室溫後再攪幾小時。靠抽吸收集反應期間所生白色沉澱, 以乙腈徹底洗清。固體在真空烘箱內乾燥一日。

以上所得150 g聚合物與催化量苄基三乙基銨化氯在一2L

燒瓶內分散於600 g碳酸乙烯酯中。在氮下機械攪拌中加熱混合物至120°C。維持反應約16小時。隨後升溫至140°C，得一透明溶液時終止反應。反應液冷卻後濾過。濾液攪拌下緩慢傾入大量水內。濾集白色聚合物，徹底水洗後置真空烘箱中乾燥。

用上述方法所製聚酯聚合物150 g溶解於一2L-燒瓶內的450 g甲醇與450 g乳酸乙酯混合物中。加催化量之濃硫酸。加熱溶液至溫和回流。保持反應22~24小時。冷卻至室溫後徐緩將溶液傾入高速摻合器內大量水中。濾集所得白色聚合物，徹底水洗。聚合物在真空烘箱內乾燥一日。總產率為約50%。所得聚合物有重量平均分子量約7300與聚合度分佈性2.7。

溶解2.4 g上述聚合物、0.72 g四(甲氧甲基)甘脲、0.048 g 10-樟腦磺酸的三乙基銨鹽於47.6 g乳酸乙酯製備一抗反射塗料組合物。溶液經0.2 μm濾器濾過。

抗反射塗層配方的績效用AZ[®] EXP AX1020P光阻(得自AZ電子材料，Clariant Corporation, Branchburg, NJ)評價。自以上溶液在一矽晶片上塗覆一106 nm抗反射膜，並於200°C烘焙60秒鐘。發現抗反射膜有(n)值1.51及(k)值0.32。用AZ[®] EXP AX1020P光阻塗覆一330 nm膜並於115°C烘焙60秒鐘。晶片隨後用一ISI 193 nm微分步器以0.6 NA, 0.7 Σ在傳統照明下用二元掩蔽成像化曝光。已曝光晶片於110°C烘焙60秒鐘，用2.38重量%氫氧化四甲基銨水液顯影60秒鐘。在掃描電子顯微鏡下觀察於16 mJ/cm²曝光劑量時線與空間圖案在0.13

微米處證明無不褪的波動，指示底部抗反射塗層之功效。

實例3

在一設有凝縮器與機械攪拌器的1L-燒瓶內懸浮1.0莫耳分子苯均四酸二酐於300 g乙腈。於是加等克分子乙二醇。氮下加熱混合物至溫和回流。反應繼續24小時。冷卻反應混合物至室溫後再攪幾小時。靠抽吸收集反應期間所生白色沉澱，以乙腈徹底洗清。固體在真空烘箱內乾燥一日。

加料300 g環氧丙烷及300 g乙腈於一帶磁棒與凝縮器之2 L燒瓶中。此中又加52 g前製的固體與2.5 g之苄基三乙基銨化氯。反應混合物於氮下加熱至溫和回流。保持反應20小時。冷至室溫後將反應液徐緩傾入攪動的大量水內。抽吸收集聚合物徹底水洗，最後在真空烘箱中乾燥一日。總產率約70%。所得聚合物有重量平均分子量約7000及聚合度分佈性2.1。

溶解2.4 g上述聚合物、0.72 g四(甲氧甲基)甘脲、0.048 g 10-樟腦磺酸的三乙基銨鹽於47.6 g乳酸乙酯製備一抗反射塗料組合物。溶液經0.2 μm 濾器濾過。

抗反射塗層配方的績效用AZ[®] EXP AX1020P光阻(得自AZ電子材料，Clariant Corporation, Branchburg, NJ)評價。自以上溶液在矽晶片上塗覆一106 nm抗反射膜並於200°C烘焙60秒鐘。發現抗反射膜有(n)值1.50及(k)值0.28。用AZ[®] EXP AX1020P光阻塗覆一330 nm膜並於115°C烘焙60秒鐘。晶片隨後用一ISI 193 nm微分步器以0.6 NA, 0.7 Σ 在傳統照明下用二元掩蔽

成像化曝光。已曝光晶片於110°C烘焙60秒鐘，用2.38重量%氫氧化四甲基銨水液顯影60秒鐘。在掃描電子顯微鏡下觀察於16 mJ/cm²曝光劑量時線與空間圖案在0.13微米處證明無不褪的波動，指示底部抗反射塗層之功效。

實例4

在一帶機械攪拌器的1L-燒瓶內溶解1.0莫耳分子苯均四酸二酐於600 g碳酸乙烯酯中。隨後加等克分子乙二醇。氮下加熱反應混合物至120°C。持續反應7小時後加10 g苄基三乙基銨化氯，反應於同一溫度再續16小時。冷卻反應液並過濾。攪拌中徐緩傾倒濾液入大量水內。濾集白色聚合物，徹底水洗後繼在真空烘箱內乾燥。

溶解用上述方法所製聚酯聚合物250 g於燒瓶中750 g甲醇與750 g乳酸乙酯之混合物內。加20 g濃硫酸作觸媒。加熱溶液至溫和回流。維持反應22~24小時。冷至室溫後徐緩傾倒溶液於高速摻合器中。濾集所得白色聚合物，用水徹底洗清。聚合物最後在真空烘箱內乾燥一日。總產率約50%。所得聚合物有重量平均分子量約6700與聚合度分佈性3.0。

溶解2.4 g的上述聚合物、0.72 g四(甲氧甲基)甘脲、0.048 g 10-樟腦磺酸三乙基銨鹽於47.6 g乳酸乙酯中製一抗反射塗料組合物。溶液經0.2 μm濾器濾過。

抗反射塗層配方的績效用AZ[®] EXP AX1020P光阻(得自AZ電子材料，Clariant Corporation, Branchburg, NJ)評價。自以上溶液在矽晶片上塗覆一106 nm抗反射膜並於200°C烘焙60秒鐘

。發現抗反射膜有(n)值1.51及(k)值0.32。用AZ[®] EXP AX1020P光阻塗覆一330 nm膜並於115°C烘焙60秒鐘。晶片隨後用一ISI 193 nm微分步器以0.6 NA, 0.7 Σ 在傳統照明下用二元掩蔽成像化曝光。已曝光晶片於110°C烘焙60秒鐘，用2.38重量%氫氧化四甲基銨水液顯影60秒鐘。在掃描電子顯微鏡下觀察於16 mJ/cm²曝光劑量時線與空間圖案在0.13微米處證明無不褪的波動，指示底部抗反射塗層之功效。

實例5

300 g碳酸乙烯酯在一帶機械攪拌器的1 L-燒瓶內溫熱成液態。此中加0.31莫耳分子苯均四酸二酐、0.031莫耳分子的1-苯基-1,2-乙二醇與0.086莫耳分子之2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇。混合物於氮下加熱至80°C。在此溫度維持反應23小時後加4.0 g苄基三乙基銨化氯並升溫至110°C。反應於此溫度保持7小時。冷至室溫後攪拌中徐緩傾倒反應溶液於大量水內。收集沉澱的聚合物，徹底水洗，最後在真空烘箱中乾燥。

溶解上述方法所製聚酯50 g於1 L-燒瓶內之150 g甲醇與150 g乳酸乙酯混合物中。加5 g濃硫酸作觸媒。加熱溶液至溫和回流。維持反應22~24小時。冷至室溫後徐緩傾倒此液入高速摻合器內大量水中。濾集所得白色聚合物，徹底水洗。最後，聚合物在真空烘箱內乾燥1日。總產率約50%。所得聚合物有重量平均分子量約6500與聚合度分佈性2.7。

溶解上述聚合物2.4 g、四(甲氧甲基)甘脲0.72 g、10-樟腦

磺酸的三乙基銨鹽 0.048 g 於 47.6 g 乳酸乙酯製一抗反射塗料組合物。溶液經 0.2 μm 濾器濾過。

抗反射塗層配方的績效用 AZ[®] EXP AX1020P 光阻 (得自 AZ 電子材料, Clariant Corporation, Branchburg, NJ) 評價。自以上溶液塗覆一抗反射塗料膜於矽晶片上並在 200°C 烘焙 60 秒鐘。發現抗反射膜有 (n) 值 1.74 及 (k) 值 0.33。隨後塗覆一 330 nm 厚之 AZ[®] EXP AX1020P 光阻並於 115°C 烘焙 60 秒鐘。於是用一 193 nm 曝光工具成像化曝光。已曝光晶片在 110°C 烘焙 60 秒鐘, 用 2.38 重量% 之氫氧化四甲基銨水溶液顯影 60 秒鐘。在掃描電子顯微鏡下觀察時線與空間圖案證明無不褪的波動指示底部抗反射塗層之功效。

實例 6

500 g 碳酸乙烯酯在一帶機械攪拌器之 1L-燒瓶內溫熱至呈液態。此中加 0.44 莫耳分子苯均四酸二酐與 0.44 莫耳分子之 2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇。混合物於氮下加熱至 80°C。在此溫度維持反應 7 小時。隨後加 5 g 苄基三乙基銨化氯並升溫至 110°C。於此溫度維持反應 16 小時, 在 120°C 再經 5 小時。冷至室溫後攪拌中徐緩傾入大量水內。收集沉澱的聚合物, 徹底水洗, 最後在真空烘箱內乾燥。總產率約 50%。所得聚合物有重量平均分子量約 6500 及聚合度分佈性 3.1。

溶解 2.4 g 上述聚合物、0.72 g 四(甲氧甲基)甘脲、0.048 g 10-樟腦磺酸之三乙基銨鹽於 47.6 g 乳酸乙酯內製成一抗反射塗料組合物。溶液經 0.2 μm 濾器濾過。

抗反射塗層配方的績效用AZ[®] EXP AX1020P光阻(得自AZ電子材料, Clariant Corporation, Branchburg, NJ)評價。自以上溶液在一矽晶片上塗覆90 nm抗反射塗層膜並於200°C烘焙60秒鐘。發現抗反射膜有(n)值1.69及(k)值0.29。用AZ[®] EXP AX1020P光阻塗覆一330 nm膜並於115°C烘焙60秒。晶片隨後用一ISI 193 nm微分步口器以0.6 NA, 0.7 Σ 在傳統照明下用二元掩蔽成像化曝光。已曝光晶片於110°C烘焙60秒鐘, 用2.38重量%氫氧化四甲基銨水液顯影60秒鐘。在掃描電子顯微鏡下觀察於16 mJ/cm²曝光劑量時線與空間圖案在0.13微米處證明無不褪的波動, 指示底部抗反射塗層之功效。

實例7

在有機械攪拌器之1 L-燒瓶內溫熱400 g碳酸乙烯酯至呈液態。此中加0.50莫耳分子苯均四酸二酐、0.50莫耳分子2-甲-2-硝基-1,3-丙二醇。混合物於氮下加熱至80°C。反應在此溫度維持23小時。加5 g苄基三乙基銨化氯後升溫至130°C, 保持4小時。冷至室溫後攪拌中徐緩傾倒反應液入大量水內。收集沉澱聚合物, 徹底水洗, 最後在真空烘箱中乾燥。

溶解40.5 g上述聚合物於1L-燒瓶內的122 g甲醇與20 g苄醇混合物中。加5 g濃硫酸作觸媒。加熱溶液至溫和回流, 維持反應22小時。冷至室溫後將溶液徐緩傾入高速摻合器內大量水中。濾集所得白色聚合物, 徹底水洗。聚合物最後在真空烘箱內乾燥一日。總產率約50%。所得聚合物有重量平均分子量約6300及聚合度分佈性3.4。

溶解上述聚合物 2.4 g、四(甲氧甲)基甘脲 0.72 g、10-樟腦磺酸的三乙基銨鹽 0.048 g 於 47.6 g 乳酸乙酯製一抗反射塗料組合物。溶液經 0.2 μm 濾器濾過。

抗反射塗層配方的績效用 AZ[®] EXP AX1020P 光阻(得自 AZ 電子材料, Clariant Corporation, Branchburg, NJ) 評價。自以上溶液塗覆一 106 nm 抗反射膜於矽晶片上, 在 200°C 烘焙 60 秒鐘。發現抗反射膜有(n)值 1.52 及(k)值 0.33。用 AZ[®] EXP AX1020P 光阻塗覆一 330 nm 膜, 於 115°C 烘焙 60 秒鐘。晶片隨後用 193 nm 曝光工具成像化曝光。於是用一 ISI 193 nm 微分步器以 0.6 NA, 0.7 Σ 在傳統照明下用二元掩蔽成像化曝光。已曝光晶片於 110°C 烘焙 60 秒鐘, 用 2.38 重量% 氫氧化四甲基銨水液顯影 60 秒鐘。在掃描電子顯微鏡下觀察於 16 mJ/cm² 曝光劑量時線與空間圖案在 0.13 微米處證明無不褪的波動, 指示底部抗反射塗層之功效。

實例 8

在有機械攪拌器之 1L-燒瓶內溫熱 450 g 碳酸乙烯酯至呈液態。此中加 0.72 莫耳分子苯均四酸二酐、0.61 莫耳分子 2-甲-2-硝基-1,3-丙二醇、0.11 莫耳分子 1-苯-1,2-乙二醇及 8 g 苄基三乙基銨化氯。混合物於氮下加熱至 80°C。反應在此溫度維持 8 小時。冷至室溫後攪拌下徐緩將反應液傾入大量水中。收集沉澱聚合物, 徹底水洗, 最後在真空烘箱內乾燥。再一次自丙酮/水中重沉澱聚合物。總產率約 50%。所得聚合物有重量平均分子量約 7000 及聚合度分佈性 2.7。

溶解上述聚合物 2.4 g、四(甲氧甲基)甘脲 0.72 g、10-樟腦

磺酸的三乙基銨鹽 0.048 g 於 47.6 g 乳酸乙酯內製備一抗反射塗料組合物。溶液經 0.2 μm 濾器濾過。

抗反射塗層配方的績效用 AZ[®] EXP AX1020P 光阻 (得自 AZ 電子材料, Clariant Corporation, Branchburg, NJ) 評價。自以上溶液塗覆一抗反射膜於矽晶片上, 在 200°C 烘焙 60 秒鐘。發現抗反射膜有 (n) 值 1.66 與 (k) 值 0.36。用 AZ[®] EXP AX1020P 光阻塗覆一 330 nm 膜, 於 115°C 烘焙 60 秒鐘。晶片隨後用 193 nm 曝光工具成像化曝光。於 110°C 烘焙已曝光的晶片 60 秒鐘, 用一 2.38 重量% 氫氧化四甲基銨之水液顯影。在掃描電子顯微鏡下觀察於 16 mJ/cm^2 曝光劑量時線與空間圖案證明無不褪的波動, 指示底部抗反射塗層之功效。

實例 9

在一設有凝縮器與機械攪拌器的 1L-燒瓶中懸浮 0.2 莫耳分子 3,3',4,4'-二苯甲酮-四羧酸二酐與 0.2 莫耳分子 3,6-二硫-1,8-辛二醇於 250 g 乙腈。混合物在氮下加熱至溫和回流。維持反應 24 小時。反應期間聚合物沉澱析出。反應混合物冷至室溫後抽吸收集聚合物。重溶聚合物於 300 ml 丙酮, 自水中再沉澱。收集聚合物, 徹底水洗。最後在真空烘箱內乾燥聚合物。聚合物總產率約 65%。所得聚合物有重量平均分子量約 5830 及聚合度分佈性 2.2。

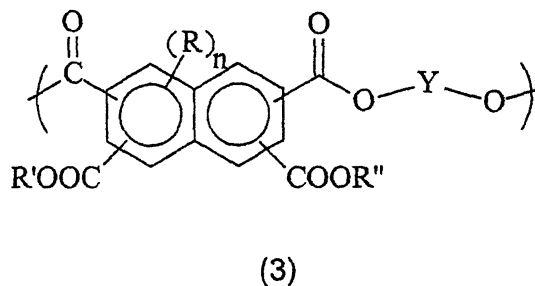
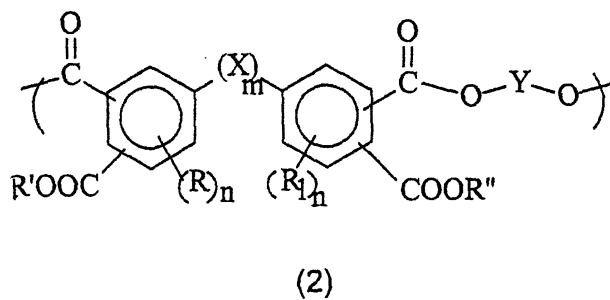
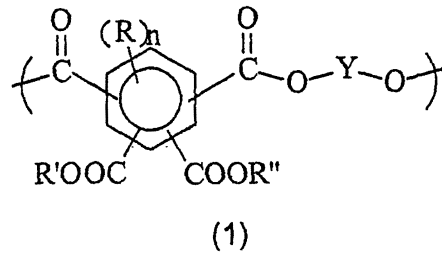
溶解上述聚合物 2.4 g、四(甲氧甲基)甘脲 0.72 g、10-樟腦磺酸三乙基銨鹽 0.048 g 於 47.6 g 乳酸乙酯中製備一抗反射塗料組合物。溶液經 0.2 μm 濾器濾過。

抗反射塗層配方的績效用 AZ[®] EXP AX1020P 光阻 (得自 AZ

電子材料，Clariant Corporation, Branchburg, NJ) 評價。自以上溶液塗覆一抗反射膜於矽晶片上，在 200°C 烘焙 60 秒鐘。發現抗反射膜有 (n) 值 1.65 及 (k) 值 0.38。用 AZ[®] EXP AX1020P 光阻塗覆一 330 nm 膜，於 115°C 烘焙 60 秒鐘。晶片隨後用 193 nm 曝光工具成像化曝光。已曝光晶片於 110°C 烘焙 60 秒鐘，用一 2.38 重量% 氫氧化四甲基銨之水液顯影 60 秒鐘。在掃描電子顯微鏡下觀察時線與空間圖案證明無不褪的波動，指示底部抗反射塗層之功效。

伍、中文發明摘要：

本發明係關一新穎抗反射塗料組合物，包含一聚合物、一交聯劑與一產酸劑。本發明又關於使用此新穎組合物的方法，特別在193 nm處。本發明之聚合物含自結構1、2及3中選出的至少一單元，



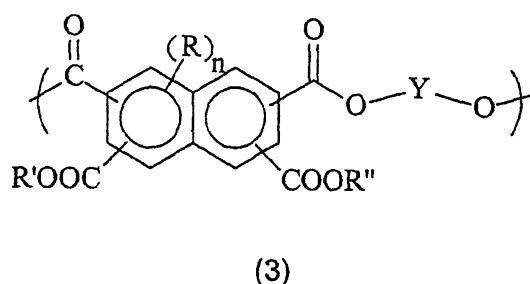
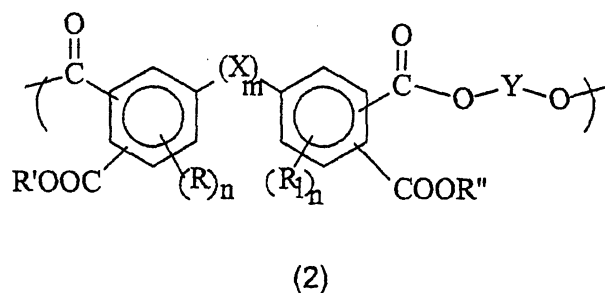
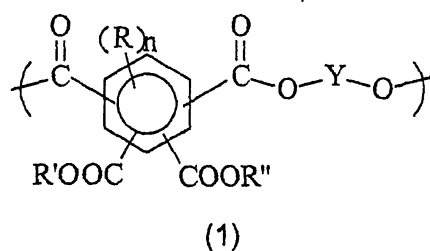
其中Y係一1至約10碳原子之烴連接基；R、R₁、R'與R''獨立為氫，1至約10碳原子之烴基、鹵素、-O(CO)Z、-C(CF₃)₂Z、-C(CF₃)₂(CO)OZ、-SO₂CF₃、-(CO)OZ、-SO₃Z、-COZ、-OZ、-NZ₂、-SZ、-SO₂Z、-NHCOZ、-NZCOZ或-SO₂NZ₂，其中Z係H或一1至約10碳原子的烴基；n=1-4；X為O、CO、S、COO、CH₂O、

I301930

CH₂COO、SO₂、NH、NL、OWO、OW、W，其L及W獨立係1至約
10碳原子之烴基，及m=0-3。

陸、英文發明摘要：

The present invention relates to a novel antireflective coating composition comprising a polymer, a crosslinking agent and an acid generator. The present invention further relates to a process for using the novel composition, particularly at 193nm. The polymer of the present invention contains at least one unit selected from structures 1, 2 and 3,



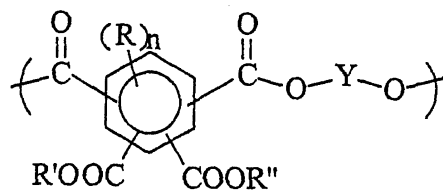
where, Y is a hydrocarbyl linking group of 1 to about 10 carbon atoms, R, R₁, R' and R'' are independently hydrogen, hydrocarbyl group of 1 to about 10 carbon atoms, halogen, -O(CO)Z, -C(CF₃)₂Z, -C(CF₃)₂(CO)OZ, -SO₂CF₃, -(CO)OZ, -SO₃Z, -COZ, -OZ, -NZ₂, -SZ, -SO₂Z, -NHCOZ, -NZCOZ or -SO₂NZ₂, where Z is H or a hydrocarbyl group of 1 to about 10 carbon atoms, n=1-4, X is O, CO, S, COO, CH₂O, CH₂COO, SO₂, NH, NL, OWO, OW, W, and where L and W are independently hydrocarbyl groups of 1 to about 10 carbon atoms, and m=0-3.

柒、指定代表圖：

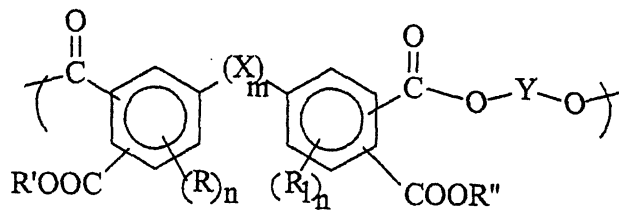
(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

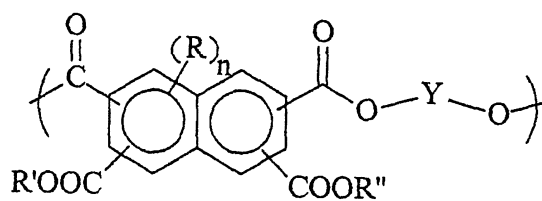
捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)



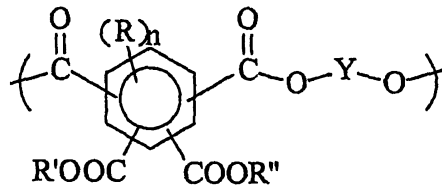
(2)



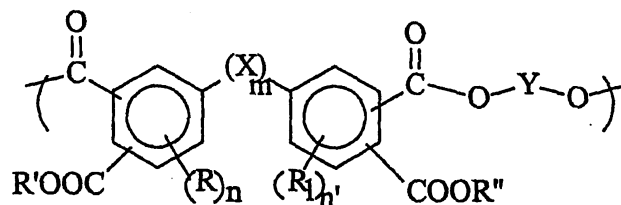
(3)

拾、申請專利範圍：

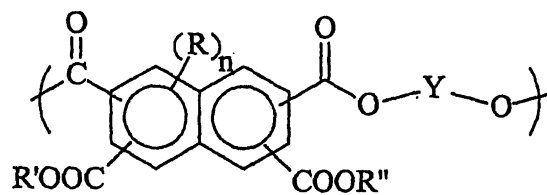
1. 一種光阻層的抗反射塗料組合物，其含有聚合物、交聯劑與一種酸或/與產酸劑，其中聚合物包括選自結構1、2及3之至少一單元，



(1)



(2)

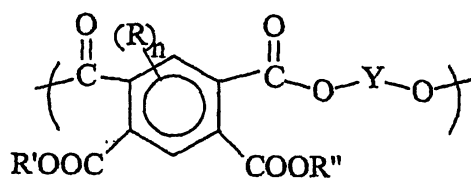


(3)

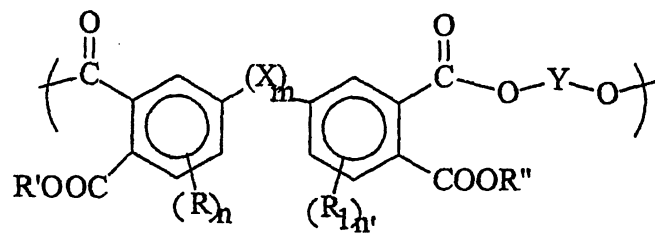
其中Y係1至約10碳原子之烴連接基；R與R₁獨立為氫、1至約10碳原子之烴基、鹵素或-OZ、，其中Z為H或1至約10碳原子的烴基；n=1-4，n'=1-4；R'與R''獨立為氫或1至約10碳原子之烴基；X係O、CO、COO、CH₂O、CH₂COO、SO₂、OWO、OW或W，及其中W係1至約10碳原子之烴基；及

$m=0-3$ 。

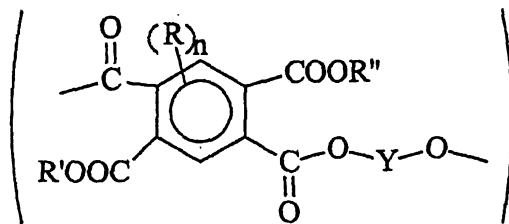
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中烴基係選自經取代的或未經取代的脂屬(C1-C10)烯基、經取代的或未經取代的硫烯脂屬(C1-C10)基、經取代的或未經取代的環烯基、經取代的或未經取代的苄基、烷氧烯基、烷氧芳基、經取代的芳基、雜環烯基、雜芳基、氧代環己基、環內酯、苄基、經取代的苄基、羥烷基、羥烷氧基、烷氧烷基、烷氧芳基、烷芳基、烯基、經取代的芳基、雜環烷基、雜芳基、硝基烷基、鹵烷基、烷醯亞胺、烷醯胺及其混合物。
3. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中Y係選自亞甲基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、苯乙烯基、烷基硝基烯基、二硫辛烯基、溴硝基烯基、苯基、萘基、苯基衍生物及萘基衍生物。
4. 根據申請專利範圍第3項之組合物，其中Y係選自1-苯-1,2-乙烯基、2-溴-2-硝基-1,3-丙烯基、2-甲基-2-硝基-1,3-丙烯基、3,6-二硫-1,8-辛烯基、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 。
5. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其聚合物含結構4、5、6與7的至少一單元，



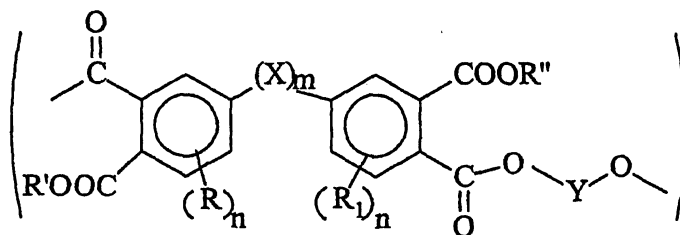
(4)



(5)



(6)



(7)

其中Y係1至約10碳原子的烴連接基；R與R₁獨立為氫、1至約10碳原子之烴基、鹵素或-OZ，其中Z係H或1至約10碳原子的烴基；n=1-4，n'=1-4，R'與R''獨立為氫、1至約10碳原子之烴基；X為O、CO、COO、CH₂O、CH₂COO、SO₂、OWO、OW或W，其W係1至約10碳原子之烴基；及m=0-3。

6. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其交聯劑係選自蜜胺、羥甲塑料、甘脲、羥烷醯胺、環氧與環氧胺樹脂、經保護之異氰酸酯及聯乙烯單體等。

7. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其產酸劑係一熱產酸劑。
8. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其熱產酸劑係選自硝基苄基甲苯磺酸酯、硝基苄基苯磺酸酯及苯酚磺酸酯。
9. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其聚合物係部分交聯的聚合物。
10. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其聚合物係至少一個二醇與至少一個二酐的反應產物。
11. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其組份又包括選自聚羥苯乙烯、酚醛樹脂、聚芳酸酯及聚甲基丙烯酸甲酯的其他聚合物。
12. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其酸係一種磺酸。
13. 一種物件，包含有一層根據申請專利範圍第1項之抗反射塗料組合物的基材，及其上含一種聚合物與一光活性化合物之光阻塗層。
14. 一種形成影像之方法，包括：
 - a)塗覆並以自約90°C至約250°C範圍之溫度烘焙具有根據申請專利範圍第1項之抗反射塗料組合物的基材；
 - b)塗覆並烘焙在抗反射塗層面上之光阻膜；
 - c)成像化曝光此光阻劑；
 - d)使用一含水鹼性顯影劑顯示影像於光阻劑；
 - e)曝光步驟後視情況烘焙基材。
15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其光阻劑係在130 nm至250 nm間波長成像化曝光。

16. 根據申請專利範圍第14項之方法，其光阻劑含一聚合物與光活性化合物。
17. 根據申請專利範圍第14項之方法，其抗反射塗層係在90°C以上溫度烘焙。