



(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 I505035 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：097150659 (22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 25 日
(51)Int. Cl. : G03F7/11 (2006.01) H01L21/027 (2006.01)
(30)優先權：2007/12/26 日本 JP2007-334891
(71)申請人：默克專利有限公司(德國) MERCK PATENT GMBH (DE)
德國
(72)發明人：能谷剛 NOYA, GO (JP)；秋山靖 AKIYAMA, YASUSHI (JP)；高野祐輔 TAKANO,
YUSUKE (JP)
(74)代理人：王彥評；賴碧宏
(56)參考文獻：
TW 2007-25186A CN 1974697A
審查人員：韓薰蘭
申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 22 頁

(54)名稱

抗反射膜形成用組成物及使用其之圖案形成方法

COMPOSITION FOR PRODUCING ANTIREFLECTION FILM, AND METHOD FOR PRODUCING A
PATTERN USING THE SAME

(57)摘要

本發明之課題為提供一種組成物，其用於形成具有低折射率、搖擺曲線平穩、搖擺比小的上面抗反射膜。本發明的解決手段為上面抗反射膜形成用組成物，其含有由含親水性基所成的蔥骨架含有化合物及溶劑。此組成物係用於在光阻膜上形成抗反射膜，使用 160~260nm 的光形成圖案的微影術(photolithography)中。

The purpose of the present invention is to provide a composition for forming an upper surface antireflection film with low refractive index, gentle swing curve and small swing ratio.

The solution of the present invention is an upper surface antireflection film comprising an anthracene skeleton-containing compound which has a hydrophilic group and a solvent. The composition is used for forming an antireflection film on a resist film and used in a photolithography for forming a pattern by using a light of 160-260 nm.

Figure 1 is a line graph showing the relationship between film thickness (膜厚) in nanometers (nm) on the x-axis and light transmittance (露光量) in millijoules (mJ) on the y-axis. The x-axis ranges from 7000 to 9000 nm, and the y-axis ranges from 10 to 35 mJ. The graph displays multiple curves for different examples:

- 参照例 1 (Reference Example 1): A curve with a broad peak around 8000 nm.
- 比較例 1 (Comparative Example 1): A curve with a broad peak around 8000 nm, similar to the reference.
- 實施例 1A through 1G (Examples 1A through 1G): A series of curves showing varying transmittance profiles, with some examples showing sharp peaks and others showing more gradual changes.

發明專利說明書

PD1084720E

(2011 年 9 月 6 日修正)

※ 申請案號： 97150659

※ 申請日： 97.12.25 ※IPC 分類：G03F 7/11, H01L 21/027

一、發明名稱：(中文/英文)

抗反射膜形成用組成物及使用其之圖案形成方法

COMPOSITION FOR PRODUCING ANTIREFLECTION FILM, AND
METHOD FOR PRODUCING A PATTERN USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明之課題為提供一種組成物，其用於形成具有低折射率、搖擺曲線平穩、搖擺比小的上面抗反射膜。

本發明的解決手段為上面抗反射膜形成用組成物，其含有由含親水性基所成的蔥骨架含有化合物及溶劑。此組成物係用於在光阻膜上形成抗反射膜，使用 160～260nm 的光形成圖案的微影術(photolithography)中。

三、英文發明摘要：

The purpose of the present invention is to provide a composition for forming an upper surface antireflection film with low refractive index, gentle swing curve and small swing ratio.

The solution of the present invention is an upper surface antireflection film comprising an anthracene skeleton-containing compound which has a hydrophilic group and a solvent. The composition is used for forming an antireflection film on a resist film and used in a photolithography for forming a pattern by using a light of 160-260 nm.

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：

無。

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。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於上部抗反射膜形成用組成物。更詳細地，關於使用微影法製造液晶顯示元件等的平面顯示器(FPD)、半導體裝置、電荷耦合元件(CCD)、彩色濾光片等時，於將光阻膜曝光之際，用於在形成光阻膜的上側所設置的抗反射膜之組成物。又，本發明亦關於使用如此的上部抗反射膜形成用組成物的圖案形成方法，以及由其所形成的上部抗反射膜。

【先前技術】

爲了製造液晶顯示元件等的 FPD、半導體裝置、CCD、彩色濾光片，使用微影法。於用微影法的積體電路元件等之製造中，例如在基板上塗布正型或負型的光阻，藉由烘烤以去除溶劑後，被紫外線、遠紫外線、電子線、X 射線等的各種輻射線所曝光，形成顯像的光阻圖案。

然而，由於所用的基板多爲反射率高者，通過光阻層的曝光用之光係被基板所反射，再入射於光阻層，光到達不許照射光的光阻部分，而得不到所欲的圖案，或者所形成的圖案有發生缺陷的問題。又，光阻層由於基板與光阻層的界面之光反射而招受駐波效果，形狀成爲波形，結果亦引起光阻圖案的線寬控制等的大問題。如此的現象在爲了得到更微細的圖案以短波長的光進行曝光時係顯著。

爲了解決如此的問題，例如有檢討、研究使在曝光用的光波長範圍中具有吸收的色素分散於光阻中的方法，設置底面抗反射膜(BARC)或上面抗反射膜(TARC)的方法，上

面成像法(TSI)、多層光阻法(MLR)等的各種方法。於此等之中，底面抗反射膜的方法係現在最一般的方法。於底面抗反射膜，已知無機膜及有機膜，作為形成無機膜的方法，例如已知有藉由CVD(Chemical Vapor Deposition)法、蒸鍍法或濺鍍法等來被覆無機或金屬材料的方法，或者作為形成有機膜的方法，已知有將色素溶解或分散於有機聚合物溶液中者、或使聚合物化學地鍵結發色團的聚合物染料的溶液或分散液塗布在基板上的方法等。

另一方面，上面抗反射膜亦具有重要的機能。於將塗布有光阻的基板曝光之情況，藉由(1)入射的光、(2)基板所反射的光、及(3)被基板反射後，再被光阻的界面反射到基板側的光照射在光阻膜中、此等的光路長，來決定在光阻上形成圖案的曝光量。又另一方面，(1)~(3)的光在光阻膜中發生干涉。此時，於上面抗反射膜存在時，恰當的曝光量會變動。

此處，將在橫軸可形成光阻膜厚、在縱軸可形成所欲的圖案之曝光量(Energy Threshold，亦稱為Eth)時之所得到的曲線稱為搖擺曲線(swing curve)，將搖擺曲線的振幅(即最大值與最小值的差)除以曝光量的平均值而得之值稱為搖擺比。此搖擺曲線愈平穩，且搖擺比愈小，則愈有得到優異的光阻膜之傾向。

此處，為了改善搖擺曲線或搖擺比，已知有使用上面抗反射膜。例如，已知有將含有全氟辛酸或全氟辛烷磺酸等之氟化合物的組成物塗布在光阻膜的上面，使形成上面抗反射膜。如此的上面抗反射膜係可減低光阻膜厚的變動

所造成的光之干涉，可改良搖擺曲線或搖擺比。於光阻的上部使用抗反射膜時，爲了減低搖擺曲線的振幅，降低上面抗反射膜的折射率或使保持適度吸收係有效。

爲了得到折射率低的抗反射膜，一般係使用含氟的材料當作其所用的材料，但此等化合物有非常高價的問題點。

亦有提案藉由在上面抗反射膜中添加染料而防止多重反射的方法(專利文獻 1)。然而，在反射膜中雖然所必要的染料含有率高，但所得到的消光係數低，結果必要的上面抗反射膜之膜厚有變過厚的傾向，而有改良的餘地。

[專利文獻 1] 日本發明專利第 3334304 號公報

【發明內容】

發明所欲解決的問題

本發明係欲廉價地提供具有高消光係數的上面抗反射膜，其可減低半導體製程，尤其以 KrF 準分子雷射進行曝光的程序中所用光阻膜之膜厚變動所致的搖動效果。

解決問題的手段

本發明的上面抗反射膜形成用組成物係用於使用 160 ~ 260nm、尤其 248nm 的光來形成圖案的微影術者，前述上面抗反射膜形成用組成物之特徵爲包含由含有親水性基所成之含蒽骨架的聚合物及溶劑。

本發明的圖案形成方法之特徵爲包含在基板上塗布光阻組成物而形成光阻膜，在前述光阻膜上塗布前述上面抗反射膜形成用組成物，使乾燥，用 160 ~ 260nm 的光來曝光，進行顯像。

發明的效果

依照本發明，可廉價地提供一種組成物，其用於形成具有低折射率、搖擺曲線平穩、搖擺比小的上面抗反射膜，可廉價地製造具有優異形狀的光阻圖案。

【實施方式】

實施發明的最佳形態

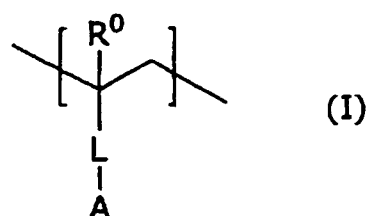
本發明的上面抗反射膜形成用組成物包含由含有親水性基所成的含蔥骨架的聚合物。首先，此化合物由於具有蔥骨架，而在藉由微影術形成微細圖案時，於所用的 ArF 或 KrF 準分子雷射之波長範圍的 160~260nm 的波長範圍中具有吸收，有利於作為抗反射膜的機能。又，本發明的組成物中所含有之含蔥骨架的聚合物，係藉由具有親水性基而容易溶解在水性溶液等中，於對光阻進行顯像處理時，可容易去除。

此處，含蔥骨架的聚合物係如前述，必須具有蔥骨架及具有親水性基，但其以外並沒有特別的限制。例如，可為在具有親水性基的聚合物之側鏈上附加有蔥骨架的聚合物，也可為在聚合物的主鏈上具有蔥骨架，在其連結基或蔥骨架上附加有親水性基的聚合物。又，亦可為在蔥的任意碳上具有親水性基者。

此處，含蔥骨架的聚合物較佳為使用含親水性基的單體與含蔥骨架的單體之共聚物。此處，作為具有親水性基的單體，較佳為從丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯醇、乙烯吡咯啉酮、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯所組成族群所選出的至少 1 種類之單體。特別地，作為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯

，可舉出丙烯酸羥乙酯、丙烯酸聚環氧乙烷加成物、甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸聚環氧乙烷加成物等。

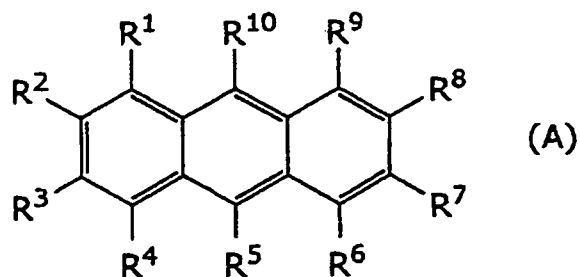
另一方面，作為含蒽骨架的單體，只要含有蒽骨架，可與前述親水性基進行聚合反應的化合物即可，並沒有限定。例如，在蒽骨架附加有丙烯酸酯基、乙烯基等之具有不飽和鍵的基者等。具體地，該單體較佳為構成下述通式(I)所示重複單位的單體：



[式中， R^0 係氫或甲基，

L 係碳數 1~8 的 2 價連結基，

A 係含蒽的基，下述式(A)：



{ 式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 中的一個係鍵結於 L，其以外各自獨立地係選自由

-H、

$-(\text{CH}_2)_n\text{OR}'$ 、

$-(\text{CH}_2)_n\text{NHR}'$ 、

$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OR}'$ 、

$-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{R}''$ 、

$-(\text{CH}_2)_{n1}\text{COOR}''$ 、

$-(\text{CH}_2)_{n1}\text{CONH}_2$ 、及

$-(\text{CH}_2)_{n1}\text{SO}_2\text{NH}_2$ 所組成族群，

(此處， $n1$ 係 0 以上 4 以下的整數， $n2$ 係 1 以上 40 以下的整數，

R' 係碳數 8 以下的烷基、碳數 8 以下的鹼基或 H，

R'' 係碳數 8 以下的烷基或 H)]]。

如此的共聚物可為無規共聚物或嵌段共聚物。又，含親水性基的單體或含蔥骨架的單體中任一者或兩者，各亦可為組合 2 種類以上的單體者。

含親水性基的單體或含蔥骨架的單體之配合比係沒有特別的限定，為了在溶劑或顯像液等中維持充分的溶解性，含親水性基的單體之配合比較佳為 75 莫耳 % 以上，更佳為 85 莫耳 % 以上。

本發明中所用之含蔥骨架的聚合物，由於如前述地具有親水性基，在顯像液等中的溶解性高。更具體地，本發明之含蔥骨架聚合物在水中的溶解度較佳為 0.1 重量 % 以上，更佳為 0.15 重量 % 以上，最佳為 0.2 重量 % 以上。又，使用本發明的組成物所形成的上面抗反射膜較佳為藉由顯像而被去除。因此，一般地，在作為顯像液所用的 2.38% 氫氧化四甲銨水溶液中之溶解度較佳為 1.0 重量 % 以上，更佳為 2.0 重量 % 以上，最佳為 5.0 重量 % 以上。在組成物所含有的水等之溶劑中的溶解度若低，雖然達成所希望的效果，卻無法得到充分的抗反射膜之膜厚，而且在顯像液中的溶解度若低，由於在顯像步中不能去除而殘留在基板上，故必

須留意。

又，本發明的上面抗反射膜形成用組成物係含有溶劑。該溶劑只要是能溶解前述蔡化合物及聚合物以及後述視需要添加的各種添加劑即可，可任意地選擇。然而，本發明的上面抗反射膜形成用組成物由於大多塗布在完成形成的光阻膜之表面，故較佳為不侵害光阻膜者。作為如此的溶劑，較佳為使用水或有機溶劑。於使用水時，較佳為藉由蒸餾、離子交換處理、過濾器處理、各種吸附處理等去除有機雜質、金屬離子等者。

另外，作為有機溶劑，可按照目的使用(a)烴、例如正己烷、正辛烷、環己烷等，(b)醇、例如甲醇、乙醇、異丙醇等，(c)酮、例如丙酮、甲基乙基酮等，及(d)酯、例如醋酸甲酯、醋酸乙酯、乳酸乙酯等，(e)醚、例如二乙基醚、二丁基醚等，(f)其它極性溶劑、例如二甲基甲醯胺、二甲亞砜、甲基溶纖劑、溶纖劑、丁基溶纖劑、溶纖劑醋酸酯、烷基溶纖劑醋酸酯、丁基卡必醇、卡必醇醋酸酯等。

可使用此等有機溶劑的混合溶劑、或水與有機溶劑的混合溶劑。又，特佳為 60 重量%以上且低於 99.9 重量%的碳數 5~20 之烴、與 0.1 重量%以上且低於 40 重量%的碳數 1~20 之醇的混合溶劑，因為不易溶解光阻膜。再者，亦較佳為含有 50 重量%以上的醚類之有機溶劑的混合物。特別地，碳數 2~20 的醚類為 50 重量%以上、其餘為碳數 5~20 的烴及/或碳數 1~20 之醇之混合溶劑，由於亦不易溶解光阻膜而較佳。又，亦較佳為 90 重量%以上的水與低級醇，例如甲醇、乙醇或異丙醇的混合物。

又，本發明的上面抗反射膜形成用組成物，按照需要，在不損害本發明的效果之範圍內，可含有鹼性化合物。如此的鹼性化合物，於含蒽骨架的聚合物具有酸基時，作用於該酸基而形成鹽，可改良溶解度。即，藉由使用鹼性化合物，可提高組成物中之含蒽骨架的聚合物之含有率，而且可形成膜厚為厚的上面抗反射膜。作為如此的鹼性化合物，可舉出氨、單乙醇胺等的烷醇胺、烷基胺、芳香族胺等的胺類、氫氧化四甲銨等。

本發明的上面抗反射膜形成用組成物係可更含有其它添加劑。此處，此等成分之使用目的為改良組成物對光阻上的塗布性，改良所形成的抗反射膜之物性等。作為如此的添加劑之一個，可舉出界面活性劑。作為所用的界面活性劑之種類，可舉出(a)陰離子性界面活性劑，例如烷基二苯基醚二磺酸、烷基二苯基醚磺酸、烷基苯磺酸、聚氧化乙烯烷基醚硫酸、以及烷基硫酸、及此等的銨鹽或有機胺鹽等，(b)陽離子性界面活性劑，例如氫氧化十六基三甲基銨等，(c)非離子性界面活性劑，例如聚氧化乙烯烷基醚(更具體地，聚氧乙基月桂基醚、聚氧化乙烯油基醚、聚氧化乙烯鯨蠟基醚等)、聚氧化乙烯脂肪酸二酯、聚氧化乙烯脂肪酸單酯、聚氧化乙烯聚氧化丙烯嵌段共聚物、乙炔二醇衍生物等，(d)兩性界面活性劑，例如 2-烷基-N-羧甲基-N-羥乙基咪唑啉鎘甜菜鹼、月桂醯胺丙基羥基磺基甜菜鹼等，惟不受此等所限定。又，作為其它添加劑，可使用增黏劑、染料等的著色劑、酸及鹼等當作添加劑。此等添加劑的添加量係考慮各添加劑的效果等來決定，但一般以組成

物全體的重量為基準，係 0.01~1 重量%，較佳為 0.1~0.5 重量%。

本發明的上面抗反射膜形成用組成物係可與習知的上面抗反射膜形成用組成物同樣地使用。換言之，於使用本發明的上面抗反射膜形成用組成物時，不需要大幅變更製程。具體地，若說明使用本發明的上面抗反射膜形成用組成物來形成圖案的方法，則如以下。

首先，於按照需要經前處理的矽基板、玻璃基板等基板之表面上，藉由旋塗法等以往眾所周知的塗布法來塗布光阻組成物，形成光阻組成物層。於光阻組成物的塗布之前，亦可在光阻的下層塗布形成下層抗反射膜。如此的下層抗反射膜與本發明的組成物所形成的上面抗反射膜相結合，係可改善截面形狀及曝光邊界。

於本發明的圖案形成方法中，亦可以使用習知的任何光阻組成物。若例示本發明的圖案形成方法所可使用的的光阻組成物之代表者，在正型例如可舉出由醌二疊氮系感光劑與鹼可溶性樹脂所成者、化學增幅型光阻組成物等，在負型例如可舉出含有聚肉桂酸乙烯酯等之具有感光性基的高分子化合物者、含有芳香族疊氮化合物者或環化橡膠與雙疊氮化合物所成般的疊氮化合物者、含有重氮樹脂者、含有加成聚合性不飽和化合物的光聚合物組成物、化學增幅型負型光阻組成物等。

此處，作為醌二疊氮系感光劑與鹼可溶性樹脂所成的正型光阻組成物中所用的醌二疊氮系感光劑之例，可舉出 1,2-苯醌二疊氮-4-磺酸、1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸、1,2-萘醌二疊

氮-5-磺酸、此等磺酸的酯或鹽胺等，而且作為鹼可溶性樹脂之例，可舉出酚醛清漆樹脂、聚乙烯酚、聚乙烯醇、丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物等。作為酚醛清漆樹脂，較佳可舉出由苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、二甲苯酚等的酚類之1種或2種以上、與甲醛、仲甲醛等的醛類之1種以上所製造者。

又，化學增幅型的光阻組成物即使為正型及負型中任一者，也可用於本發明的圖案形成方法。化學增幅型光阻係藉由輻射線照射而產生酸，藉由該酸的催化作用所致的化學變化，改變輻射線照射部分在顯像液的溶解性，形成圖案者，例如可舉出於經由輻射線照射而產生酸的酸產生化合物與酸的存在下進行分解，生成酚性羥基或羧基般的鹼可溶性基之由含酸感應性基的樹脂所成的者、由鹼可溶樹脂與交聯劑、酸產生劑所成者。

基板上所形成的光阻組成物層，例如係在加熱板上被預烘烤而去除光阻組成物中的溶劑，成為光阻膜。預烘烤溫度係隨著所用的溶劑或光阻組成物而不同，但通常為在 $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，較佳為在 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右的溫度進行。

於此光阻膜上，藉由旋塗法等來塗布本發明的上面抗反射膜形成用組成物，將溶劑蒸發而形成上面抗反射膜。此時，所形成的上面抗反射膜之厚度一般為 $3\sim 50\text{nm}$ ，較佳為 $10\sim 45\text{nm}$ ，更佳為 $10\sim 40\text{nm}$ 。

再者，亦可於塗布光阻膜後，不使完全乾燥，塗布上面抗反射膜形成用組成物，藉由前述的預烘烤來去除上面抗反射膜形成用組成物的溶劑。

如此所形成的上面抗反射膜一般可達成 1.40~1.60 的折射率，較佳為可達成 1.45~1.55 的折射率。本發明的上面抗反射膜尤其在 160~260nm 的短波長中，也可達成如此的低折射率。

具體地，在 248nm 較佳可達成 1.60 以下的折射率，更佳可達成 1.55 以下的折射率。又，本發明的上面反射膜在 160~260nm 的短波長之消光係數高，於 248nm 較佳可達成 0.1~0.5 的消光係數，更佳可達成 0.15~0.4 的消光係數。具有如此折射率或消光係數的本發明之上面抗反射膜係顯示作為具有低折射率的上面抗反射膜之優異特性。

光阻膜然後使用 160~260nm 的波長之光，較佳為 KrF 準分子雷射，視需要隔著光罩進行曝光。

曝光後，按照需要進行烘烤後，例如藉由淺坑(paddle)顯像等的方法來進行顯像，形成光阻圖案。光阻膜的顯像通常係使用鹼性顯像液來進行。此處，本發明的上面抗反射膜形成用組成物中所含有之含蔥骨架的化合物，由於具有親水性基，故可藉由顯像液來容易去除。以往，對於底面反射膜，亦有使用含蔥骨架的化合物之例，但彼等未考慮藉由顯像處理來去除。本發明提供在溶劑中，尤其在不易侵害光阻膜的溶劑中，提高溶解性的上面抗反射膜，與企圖底面抗反射膜的習知技術畫清界線。

作為本發明中用於顯像的鹼性顯像液，例如使用氫氧化鈉、氫氧化四甲銨(TMAH)等的水溶液或水性溶液。顯像處理後，視需要使用沖洗液，較佳為純水，進行光阻圖案的沖洗(洗淨)。再者，所形成的光阻圖案係用作為蝕刻、鍍

敷、離子擴散、染色處理等的光阻，然後視需要被剝離。

光阻圖案的膜厚等係按照所使用的用途等來適宜選擇，一般為選擇 $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 的膜厚，較佳為選擇 $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 的膜厚。

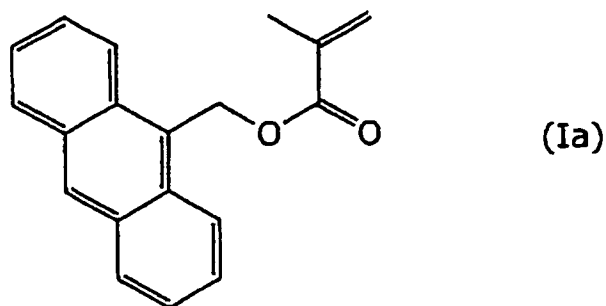
由本發明的圖案形成方法所得到的光阻圖案，係接著按照用途施予加工。於此情況下，並沒有被使用本發明的圖案形成方法所特別限制，可藉由慣用的方法來進行加工。

如此地，由本發明的方法所形成的圖案，係可與習知方法所製造的圖案同樣地適用於液晶顯示元件等的平面顯示器(FPD)、半導體裝置、電荷耦合元件(CCD)、彩色濾光片等。

如以下地使用諸例來說明本發明。

實施例 1

以式(Ia)之含蒽骨架的化合物與甲基丙烯酸以莫耳比 9.4:90.6(重量比 25:75)的比例進行摻合，



在 2,2'-偶氮雙異丁腈/丙二醇單甲基醚混合溶劑中使聚合反應，將所得到的固體成分再結晶，進行乾燥，而得到含蒽骨架的聚合物 A。

於 0.03 重量 % 的單乙醇胺與 15 重量 % 的乙醇混合在純水中的水-有機溶劑混合物中，使聚合物 A 以 1.5 重量 % 的濃

度溶解，調製上面抗反射膜形成用組成物。藉由 Mark8 型 Spincoater(商品名，東京電子株式會社製)，以 1500rpm 的旋轉數將所得到的上面反射膜形成用組成物塗布在矽基板上，在 90℃ 進行 60 秒的軟烘烤處理，形成厚度 28nm 的被膜。對所得到的被膜，使用 VUV302 型橢圓偏光計(商品名，J. A. Woollam 日本株式會社製)，測定波長 248nm 的折射率及消光係數，結果分別為 1.514 及 0.302。

實施例 1A

於矽基板上，藉由 Mark8 型 Spincoater(東京電子株式會社製)，將含有光酸產生劑及以聚羥基苯乙烯聚合物當作種骨架的樹脂之正型化學增幅型光阻組成物(DNC-5(商品名)，AZ 電子材料株式會社製)，以膜厚在 740nm 至 830nm 之間成為 10nm 間隔的方式，變更旋轉數進行塗布，在 130℃ 進行 60 秒的軟烘烤處理，而得到 10 片光阻塗布完成之基板。

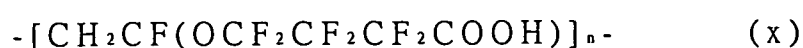
於所得到的膜厚不同的 10 片光阻塗布完成之基板上，藉由 Mark8 型 Spincoater(東京電子株式會社製)，以膜厚成為 36nm 的方式調整旋轉數，塗布前述上面抗反射膜形成用組成物，製作試料。

實施例 1B~1G

除了變更上面反射膜形成用組成物的塗布條件以外，與實施例 1A 同樣地，製作上面反射膜的厚度各為 32、28、24、18.5、15 及 13.5nm 的實施例 1B~1G 之試料。

比較例 1

使用含有單乙醇胺與下述式(x)



所示的重量平均分子量 6200 之含氟的聚合物之水溶液，以含氟的聚合物中所含有的羧基(酸)與單乙醇胺(鹼)的莫耳比成為 1:0.1 的方式進行混合。於如此所得之部分為單乙醇胺鹽之含氟的聚合物中添加純水，再添加作為界面活性劑的烷基磺酸(烷基的碳數為 10~18 的混合物)之水溶液，調製含有 2.1 重量%的部分為鹽之含氟的聚合物、0.1 重量%的烷基磺酸、97.8 重量%的水之上面反射膜形成用組成物。將所得到的上面反射膜形成用組成物，藉由 Mark8 型 Spincoater(商品名、東京電子株式會社製)，以 1500rpm 的旋轉數將所得到的上面反射膜形成用組成物塗布在矽基板上，在 90℃ 進行 60 秒的軟烘烤處理，形成厚度 44nm 的被膜。對所得到的被膜，使用 VUV302 型橢圓偏光計(商品名，J. A. Woollam 日本株式會社製)，測定波長 248nm 的折射率及消光係數，結果分別為 1.445 及 0。

又，除了使用所得到的上面反射膜形成用組成物，將膜厚變更為 43nm 以外，與實施例 1A 同樣地，形成比較例 1 的試料。

參照例 1

作為參照例 1，形成沒有形成上面抗反射膜的 DNC-5 光阻膜。藉由 Mark8 型 Spincoater(東京電子株式會社製)，將 DNC-5 以膜厚在 740nm 至 830nm 之間成為 10nm 間隔的方式，變更旋轉數，塗布於矽基板上，在 130℃ 進行 60 秒的軟烘烤處理，得到 10 片光阻塗布完成之基板。

搖擺曲線及搖擺比的測定

對實施例 1A~1G、比較例 1 及參照例 1，各自進行全

面曝光，在 120℃ 進行 60 秒的曝光後之烘烤處理，接著顯像。使用顯像後的基板，測定 Eth。所得到的搖擺曲線係如第 1 圖所示。又，由其所得之搖擺比係如表 1 所示。可知搖擺比係隨著膜厚變化，其例中膜厚 15nm 附近係為極小。

表 1

	膜 厚 (nm)	搖 擺 比
實 施 例 1A	36	38
實 施 例 1B	32	36
實 施 例 1C	28	31
實 施 例 1D	24	24
實 施 例 1E	18.5	7
實 施 例 1F	15	4.3
實 施 例 1G	13.5	8
比 較 例 1	43	12
參 照 例 1	—	44

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示實施例 1A～1G、比較例 1 及參照例 1 的搖擺曲線之圖。

【主要元件符號說明】

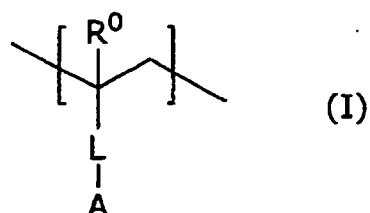
無。

七、申請專利範圍：

1. 一種上面抗反射膜形成用組成物，其係用於使用 160～260nm 的光以形成圖案的微影術 (photolithography) 中，其特徵為該上面抗反射膜形成用組成物包含：由含親水性基所成之含蒽骨架的聚合物及溶劑；

該含蒽骨架的聚合物係由丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯醇、乙烯吡咯啉酮、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯所組成族群所選出的至少 1 種類之單體與含蒽骨架的單體之共聚物；

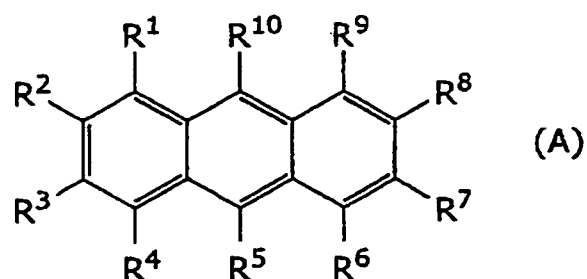
該含蒽骨架的聚合物係含有下述通式 (I) 所示重複單位的聚合物，



[式中， R^0 係氫或甲基，

L 係碳數 1～8 的 2 價連結基，

A 係含蒽的基，下述式 (A)：



{式中、 $R^1 \sim R^{10}$ 中的一個係鍵結於 L，其以外係各自獨立地選自由

-H、

$-(\text{CH}_2)_{n1}\text{OR}'$ 、

$-(\text{CH}_2)_{n1}\text{NHR}'$ 、

$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{n2}\text{OR}'$ 、

$-(\text{CH}_2)_{n1}\text{SO}_3\text{R}''$ 、

$-(\text{CH}_2)_{n1}\text{COOR}''$ 、

$-(\text{CH}_2)_{n1}\text{CONH}_2$ 、及

$-(\text{CH}_2)_{n1}\text{SO}_2\text{NH}_2$ 所組成族群，

(此處， $n1$ 係 0 以上 4 以下的整數， $n2$ 係 1 以上 40 以下的整數，

R' 係碳數 8 以下的烷基、碳數 8 以下的醯基或 H，

R'' 係碳數 8 以下的烷基或 H)，

且 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 中一個以上為 -H 以外的基 }]。

2. 如申請專利範圍第 1 項之上面抗反射膜形成用組成物，
其中更包含該含蒽骨架的聚合物以外之聚合物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之上面抗反射膜形成用組成物，
其中該溶劑係水、有機溶劑、或水與有機溶劑的混合物。

4. 一種圖案形成方法，其特徵為包含：在基板上塗布光阻組成物以形成光阻膜，在該光阻膜上塗布如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之上面抗反射膜形成用組成物，使乾燥，使用 160～260nm 的光進行曝光，進行顯像。

5. 如申請專利範圍第 4 項之圖案形成方法，其中所形成的上面抗反射膜之膜厚為 3nm 以上 50nm 以下，在 248nm 的消光係數為 0.1～0.5。

八、圖式：

第 1 圖

