

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

大韓民國

1998/12/31 98-63695

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



## 五、發明說明 (1)

## 發明背景

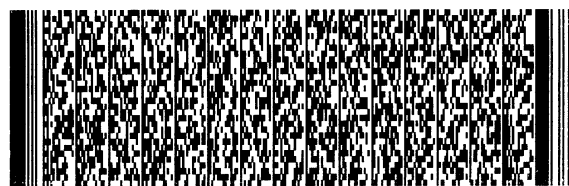
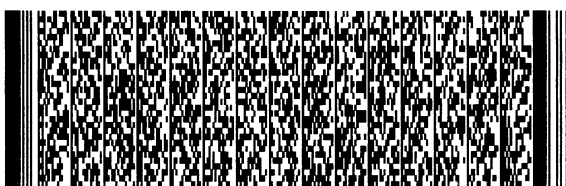
## 1. 發明領域

本發明係有關於適合用於半導體元件上之抗反射塗覆層的有機聚合物，以及其製備方法。更特別地，本發明之聚合物可用於形成一層，當使用短波長的光源(例如248 nm (KrF)以及193 nm (ArF))之微影成像製程，使用在64M、256M、1G、4G以及16G的DRAM半導體元件上時，此聚合物層可防止光從塗覆在半導體晶片上的低層反射。本發明之聚合物所包括的抗反射塗覆層，也可消除駐波效應，當使用ArF光束，以及由光阻層本身的厚度改變而產生反射/繞射時。本發明也有關於含有單獨這些聚合物，或是這些聚合物與其他吸光化合物結合之抗反射組成物，並有關於從這些組成物中形成抗反射塗覆層，以及其製備方法。

## 2. 先前技藝之描述

在半導體製造過程製期間，於形成次微米圖案之微影成像製程中，產生曝光輻射之駐波的反射刻痕是不可避免的。此效應是由於塗覆在半導體晶圓上的低層之光譜性質而產生，由於從低層來的繞射和反射光，而改變光阻層以及關鍵尺寸(CD)內的變異。因此，暗示將稱為抗反射塗覆層的一層，導入半導體元件中，可預防從低層來的光反射。此抗反射塗覆層一般包括有機物質，其吸收在微影成像製程中所使用的光源之波長範圍的光。

抗反射塗覆層可根據所使用的塗覆物質，而分類為無



## 五、發明說明 (2)

機及有機的抗反射塗覆層，或根據機轉而分類為吸收光及干擾光的塗覆層。

無機的抗反射塗覆層，主要是用於使用具有365 nm波長之i-line輻射的次微米圖案形成的製程。TiN以及非結晶的碳，已廣泛的使用在吸收光的塗覆層；並且SiON已使用在干擾光的塗覆層。

無機的SiON已用於使用KrF光束之次微米圖案形成製程的抗反射塗覆層中。最近的趨勢已嘗試使用有機化合物於抗反射塗覆層中。根據目前的知識，以下是一適合的有機抗反射塗覆層所不可或缺的條件：

第一，在圖案形成的過程中，光阻必須不會藉由溶於在有機抗反射塗覆層中所使用的溶劑，而與基底剝離。為此原因，有機抗反射塗覆層需要設計為形成一交聯的結構，並且必須不會產生化學品作為副產物。

第二，酸或胺類化合物必須不會移進或移出抗反射塗覆層。這是因為如果酸移動的話，在圖案的下部會有"側侵蝕(undercutting)"的傾向，以及如果鹼(例如，胺)移動的話，會有"蝕刻未盡(footing)"的傾向。

第三，相較於光阻層，抗反射塗覆層必須具有較快的蝕刻速度，使得蝕刻的製程藉由使用光阻層作為罩幕，而可有效地實行。

第四，抗反射塗覆層必須具有最小厚度的功能。

到目前為止，適合的抗反射塗覆層尚未完全發展，以用於使用ArF光束形成次微米圖案的製程中。此外，因為



## 五、發明說明 (3)

沒有已知的無機抗反射塗覆層，其可控制來自193 nm光源的干擾，所以在抗反射塗覆層中使用有機化學品，是目前刻正研究中的。

因此，有需要的是，使用及發展有機抗反射塗覆層，其可在特定波長強烈地吸光，以預防在微影成像製程中的駐波效應以及光反射，並消除從低層來的背部繞射和反射光。

## 發明概述

本發明提供新穎之化合物，適合使用在微影成像製程中的抗反射塗覆層，以在半導體元件的製造中，使用193 nm(ArF)以及248 nm(KrF)光束形成次微米圖案。

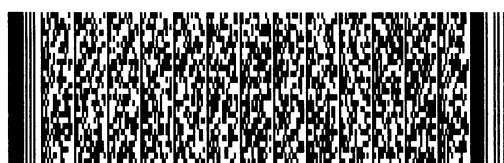
本發明更提供使用在抗反射塗覆層中之化合物的製備方法。

本發明也提供含有上述化合物及其製備方法的抗反射塗覆層組成物。

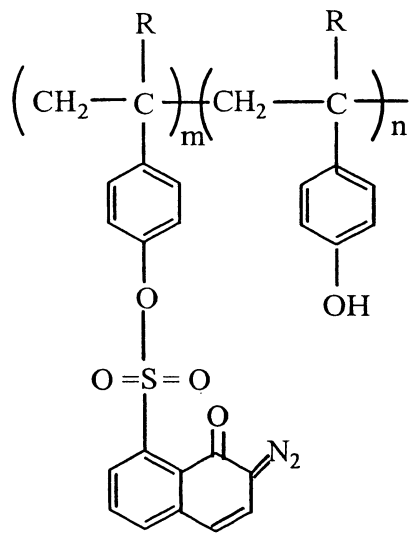
本發明也提供藉由使用上述之抗反射組成物所形成的抗反射塗覆層，以及其形成方法。

## 發明詳述

本發明之聚合物係擇自下通式(1)、(2)及(3)所代表的化合物所組成的族群中：

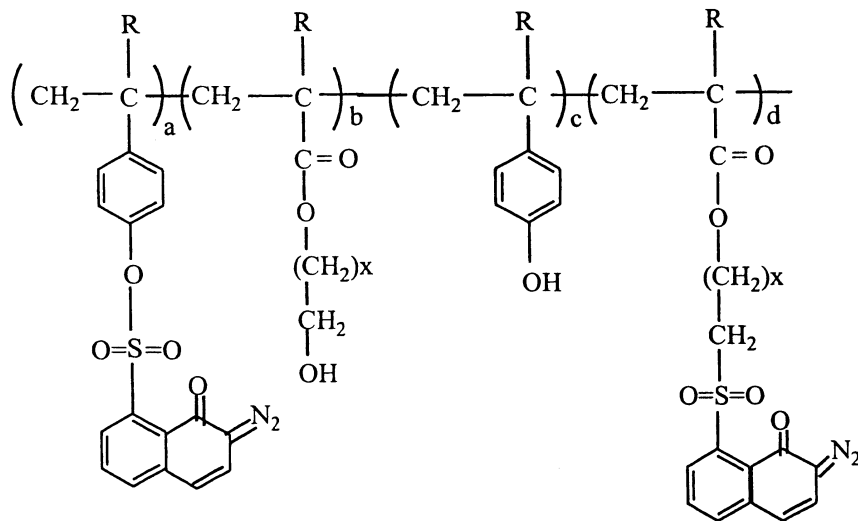


## 五、發明說明 (4)



(通式1)

其中，R是氫、 $C_1-C_6$ 烷基、羥基或羥甲基；並且m:n是在0.1-0.9:0.1-0.9的莫耳比之間。

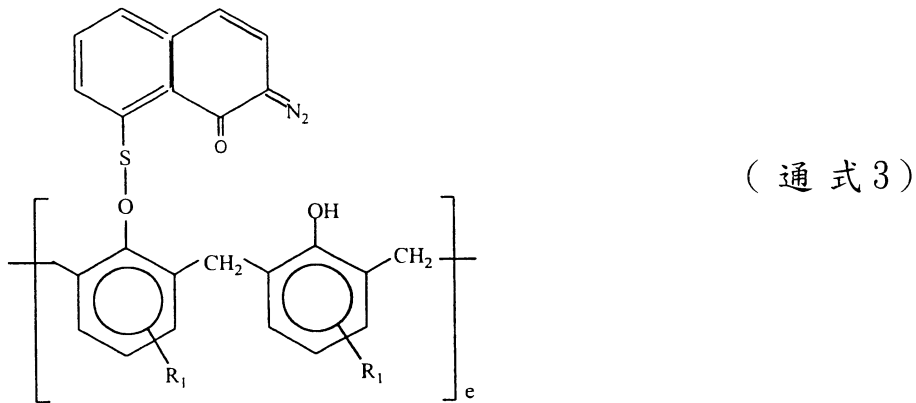


(通式2)

其中，R是氫、 $C_1-C_6$ 烷基、羥基或羥甲基；x是1到5之間的整數；並且a:b:c:d是在0.1-0.9:0.1-0.9:0.1-0.9:0.1-0.9的莫耳比之間。



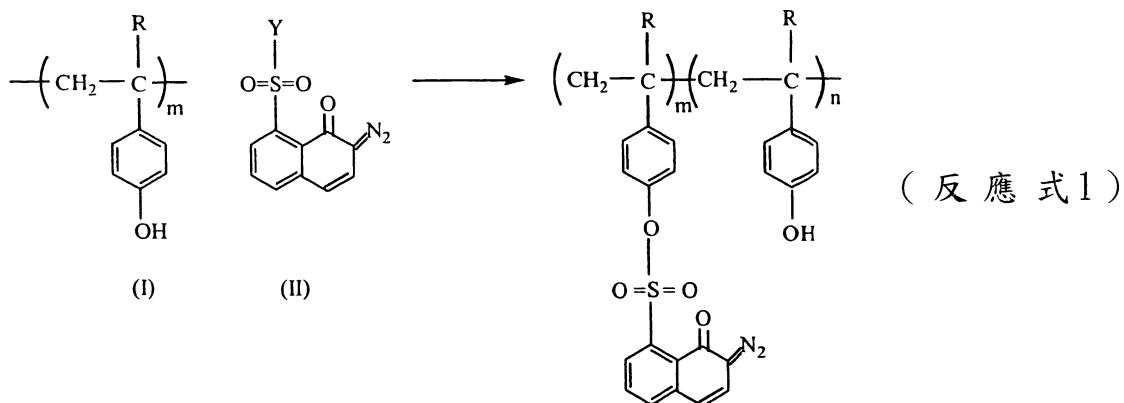
## 五、發明說明 (5)



其中， $R_1$  是氫、甲基或羥基；並且  $e$  是平均聚合度。較佳地， $e$  具有 3.0-17.0 的值。

本發明之聚合物的設計，是藉由具有在 193 nm 及 248 nm 兩個波長有強烈吸光的基團，而使其在這兩個波長容易吸光。

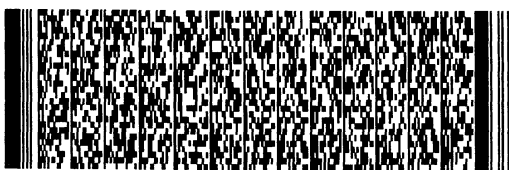
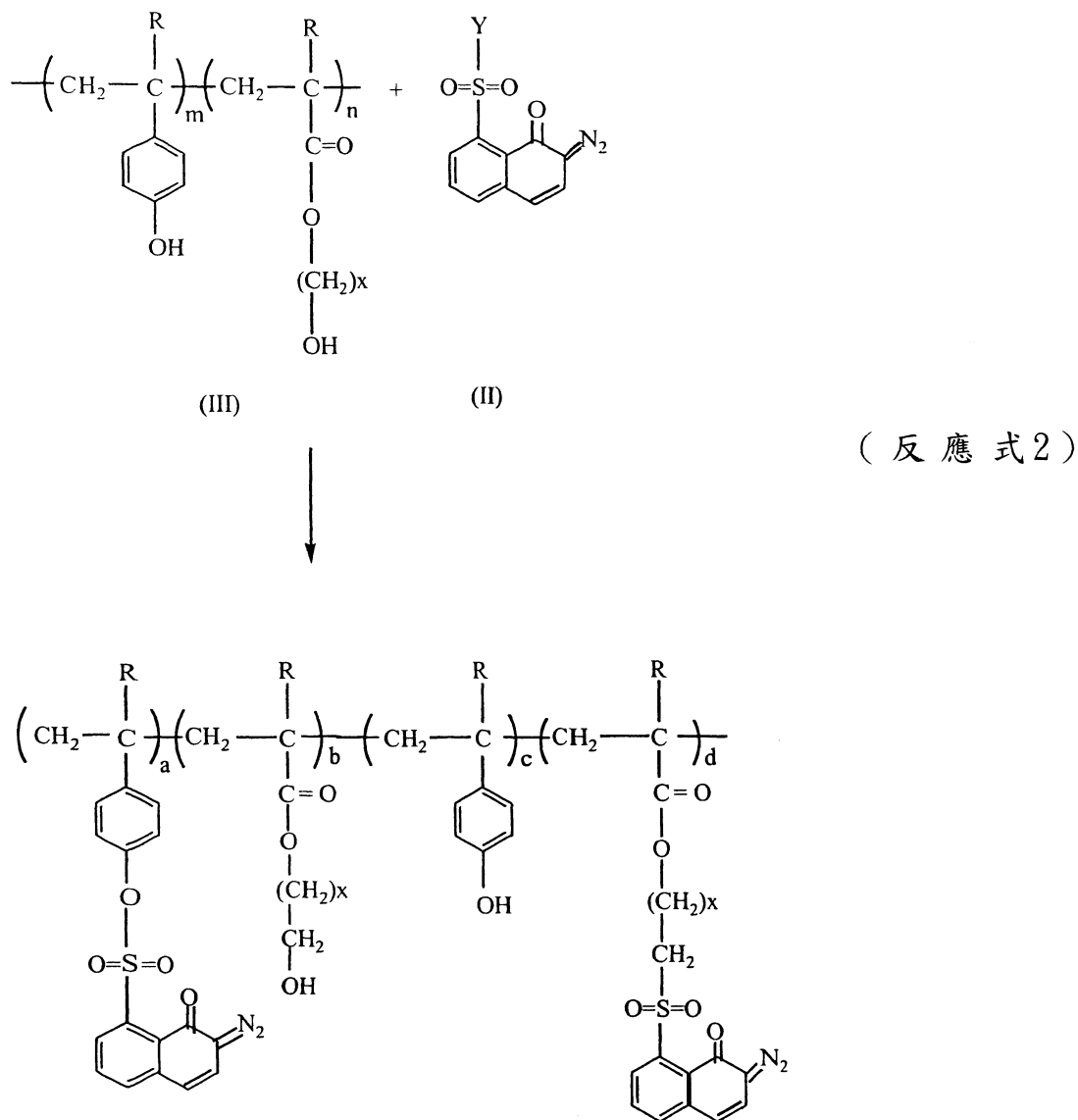
以上通式 1 所代表的聚合物，可根據以下所列的反應式 1 而製備，其中，聚羥基苯乙烯樹脂(化合物 I)以及重氮萘醌(diazonaphthoquinone) 鹵化物(化合物 II)，是在胺類存在的溶劑中反應：



五、發明說明 (6)

其中，R 是氫、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、羥基或羥甲基；Y 是鹵素；並且 m : n 是在 0.1-0.9 : 0.1-0.9 的莫耳比之間。

以上通式 2 所代表的聚合物，可根據以下所列的反應式 2 而製備，其中，聚(苯乙烯-丙烯酸)樹脂(化合物 III) 以及重氮萘醌鹵化物(化合物 II)，是在胺類存在的溶劑中反應：

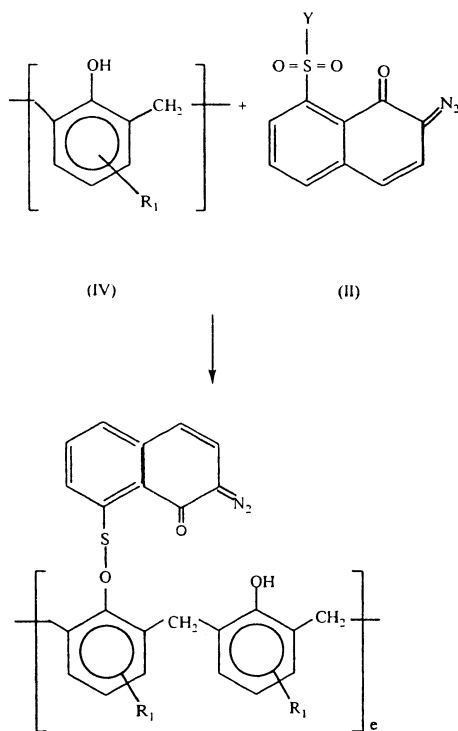


## 五、發明說明 (7)

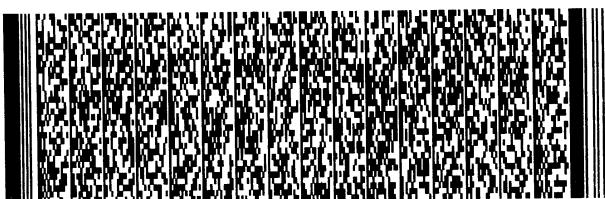
其中，R 是氫、 $C_1-C_6$  烷基、羥基或羥甲基；Y 是鹵素；x 是 1 到 5 之間的整數；並且  $a : b : c : d$  是在 0.1-0.9 :

0.1-0.9 : 0.1-0.9 : 0.1-0.9 的莫耳比之間。

以上通式 3 所代表的聚合物，可根據以下所列的反應式 3 而製備，其中，酚醛清漆樹脂 (novolak resin；化合物 IV) 以及重氮萘醌鹵化物 (化合物 II)，是在胺類存在的溶劑中反應：



其中， $R_1$  是氫、甲基或羥基；Y 是鹵素；並且 e 是平均聚合度。使用在上述反應中的原料，聚羥基苯乙烯樹脂 (I)、重氮萘醌鹵化物 (II)、聚(苯乙烯-丙烯酸)樹脂 (III) 以及酚醛清漆樹脂 (IV)，是商業上可獲得的，或者可藉由已知的方法而合成。



## 五、發明說明 (8)

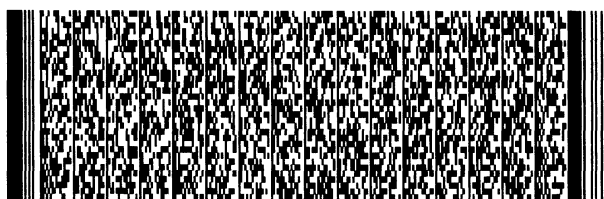
製備本發明之聚合物所使用的胺類，較佳地是三烷基胺，更佳地是三乙基胺。

製備本發明之聚合物所使用的溶劑，可選擇自四氫呋喃、甲苯、苯、丁酮以及二氧雜環己烷(dioxane)所組成的族群中。

製備本發明之聚合物所使用的聚合方法之反應溫度，較佳地是介於50到80°C之間。

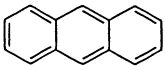
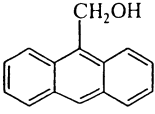
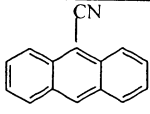
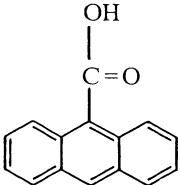
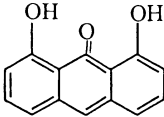
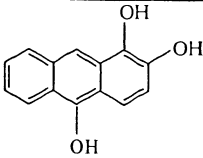
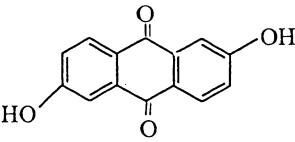
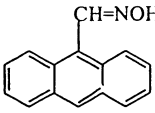
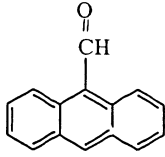
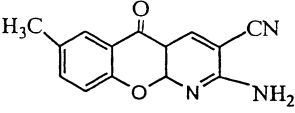
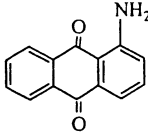
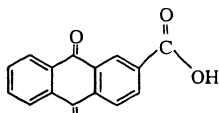
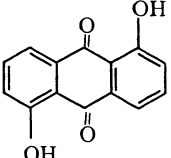
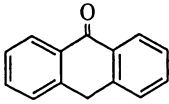
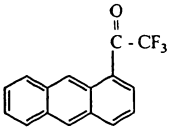
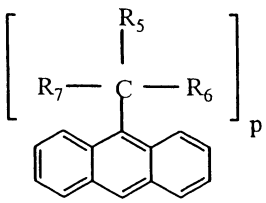
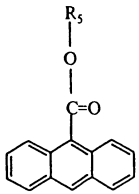
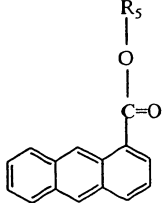
本發明也提供一種抗反射塗覆層組成物，其包含在有機溶劑中單獨之通式1、2或3的聚合物。

本發明之抗反射塗覆層組成物，也可包括一種通式1、2或3的聚合物，以及一吸光的化合物，此吸光的化合物係擇自蒽(anthracene)及其衍生物、芴酮衍生物、芴(fluorene)及其衍生物、芴醇、氧雜蒽酮(xanthone)、醌茜(quinazarin)以及螢光素所組成的族群中。這樣的化合物之實例，列在以下的表1a及表1b中。



五、發明說明 (9)

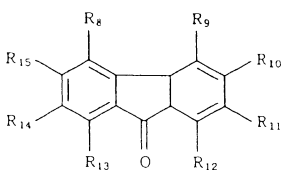
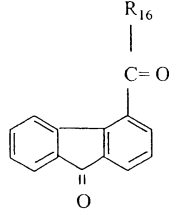
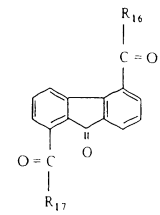
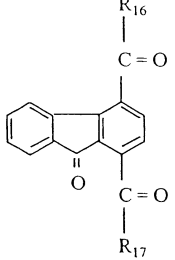
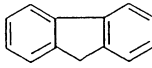
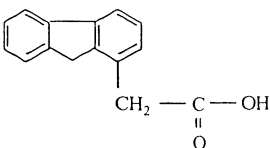
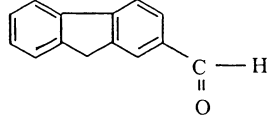
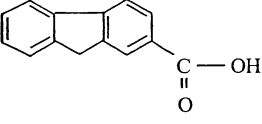
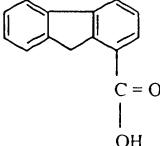
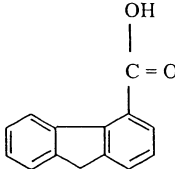
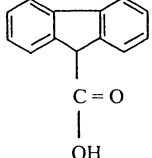
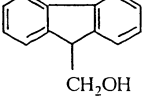
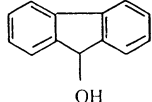
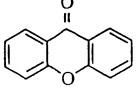
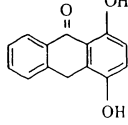
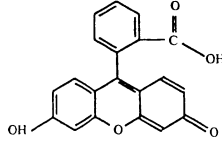
表 1a

 <p>蒽</p>	 <p>9-蒽甲醇</p>	 <p>9-蒽腈</p>
 <p>9-蒽甲酸</p>	 <p>二蒽醌</p>	 <p>1,2,10-蒽三醇</p>
 <p>蒽黃酸</p>	 <p>9-蒽醛肟</p>	 <p>9-蒽醛</p>
 <p>2-氨基-7-甲基-5-氧代-5H-[1,2,3-b]吡嗪-3-醇</p>	 <p>1-氨基蒽醌</p>	 <p>蒽醌-2-甲酸</p>
 <p>1,5-二羥基蒽醌</p>	 <p>蒽醌</p>	 <p>9-蒽基三氟甲基酮</p>
 <p>9-烷基蒽衍生物</p>	 <p>9-羧酸蒽衍生物</p>	 <p>1-羧基蒽衍生物</p>



五、發明說明 (10)

表 1b

 <p>芴酮衍生物 1</p>	 <p>芴酮衍生物 2</p>	 <p>芴酮衍生物 3</p>
 <p>芴酮衍生物 4</p>	 <p>芴</p>	 <p>9-芴醋酸</p>
 <p>2-芴羧酸醛</p>	 <p>2-芴羧酸</p>	 <p>1-芴羧酸</p>
 <p>4-芴羧酸</p>	 <p>9-芴羧酸</p>	 <p>9-芴甲醇</p>
 <p>芴醇</p>	 <p>氧雜蔥酮</p>	 <p>醌茜</p>
 <p>螢光素</p>		



## 五、發明說明 (11)

在上述的表1a中， $R_5$ 、 $R_6$ 及 $R_7$ 各自獨立，代表氫、取代或未取代的直鏈或分支的 $C_1-C_5$ 烷基、環烷基、烷氧烷基或環烷氧烷基，並且 $p$ 是整數。較佳地， $p$ 具有1-3的值。

在上述的表1b中， $R_8-R_{15}$ 各自獨立，代表氫、羥基、取代或未取代的直鏈或分支的 $C_1-C_5$ 烷基、環烷基、烷氧烷基或環烷氧烷基，並且 $R_{16}$ 及 $R_{17}$ 各自獨立，代表烷基。

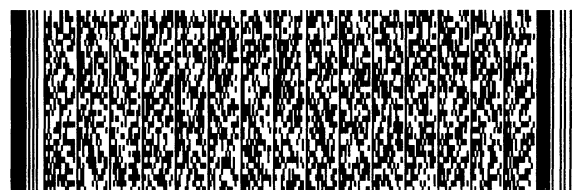
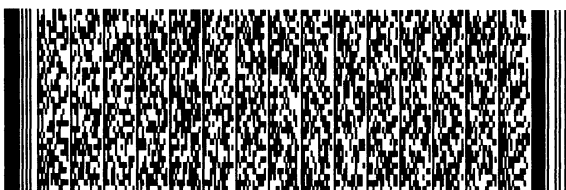
本發明之抗反射塗覆層組成物，是藉由將上述通式1、2或3的聚合物溶解在有機溶劑中而製備，並接著加入一種或多種選擇自上述表1a及表1b中的化合物。

用於製備的有機溶劑可以是任何適合的習知有機溶劑，較佳地，有機溶劑係擇自3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、環己酮、丙二醇以及甲基乙酸醚酯所組成的族群中。

根據本發明，使用於製備抗反射塗覆層組成物的溶劑量，較佳地是所使用之聚合物重量的200-5000% (w/w)。

本發明之抗反射塗覆層，可藉由以下方式而提供至半導體的矽晶圓上：過濾通式1、2或3單獨的聚合物溶液，或含有通式1、2或3的聚合物以及一種或多種在表1a及表1b中所列的吸光化合物之組成物，接著在晶圓上塗佈此過濾的溶液或組成物，晶圓是以習知的方法製備，並高溫烘烤(hard-baking)塗覆層(加熱晶圓至100-300°C，10-1000秒)以交聯抗反射塗覆層聚合物。

當它們塗佈至晶圓上，並經由反應，在高溫中烘烤時(此時打開了在該聚合物中重氮萘醌基團的環)，包括抗反



## 五、發明說明 (12)

射塗覆層之本發明的聚合物，會形成一交聯結構。此交聯結構提供本發明的聚合物形成有機抗反射塗覆層物質，其在習知微影成像的條件下是光譜學穩定的。

本發明之聚合物及組成物，在使用248 nm KrF及193 nm ArF雷射的微影成像製程，形成次微米圖案的期間中，已證實是優異的抗反射塗覆層物質。當使用E-光束、極紫外光(EUV)以及離子光束的光源以取代ArF光數時，根據本發明所提供之抗反射的效果，已發現是較優的。

本發明將藉由下列實施例而進一步說明，但並非要以所提供的實施例而限制本發明。

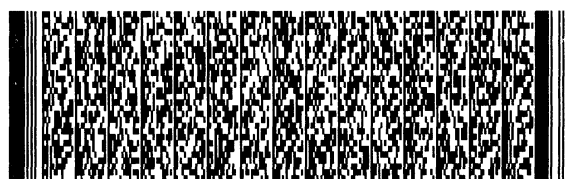
## 實施例1

具有重氮萘醌硫醯基團的聚羥基苯乙烯共聚合物之合成

49.6克(0.3莫耳)的聚羥基苯乙烯樹脂，在含有250克四氫呋喃(THF)的300毫升圓底瓶中完全溶解後，加入15.2克(0.15莫耳)的三乙基胺至混合物中，並完全混合。緩慢地加入45.1克(0.15莫耳)的重氮萘醌氣至混合物中，並且反應超過24小時。反應結束後，樹脂藉由使其在二乙醚中沈澱而分離，並且在真空下乾燥，以得到本發明之聚(羥基苯乙烯-重氮萘醌硫醯基團)共聚合物，其中50%的羥基苯乙烯單體是以重氮萘醌硫醯基團取代。產率是90-95%。

## 實施例2

具有重氮萘醌硫醯基團的聚羥基甲基苯乙烯共聚合物之合成



## 五、發明說明 (13)

58.8 克(0.33 莫耳)的聚(羥基甲基苯乙烯)樹脂，在含有250 克四氫呋喃(THF)的300 毫升圓底瓶中完全溶解後，加入13.45 克(0.132 莫耳)的三乙基胺至混合物中，並完全混合。緩慢地加入39.7 克(0.132 莫耳)的重氮萘醌氣至混合物中，並且反應超過24 小時。反應結束後，樹脂藉由使其在二乙醚中沈澱而分離，並且在真空下乾燥，以得到本發明之聚(羥基甲基苯乙烯-重氮萘醌硫醯基甲基苯乙烯)共聚合物，其中40%的羥基甲基苯乙烯單體是以重氮萘醌硫醯基團取代。產率是90-95%。

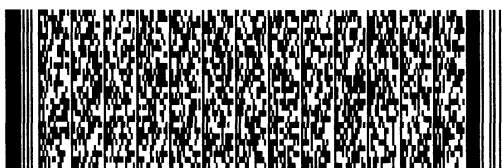
## 實施例3

具有重氮萘醌硫醯基團的聚(羥基苯乙烯-羥基乙基丙烯酸)共聚合物之合成

84.1 克(0.3 莫耳)的聚(羥基苯乙烯-羥基乙基丙烯酸)樹脂，在含有300 克四氫呋喃(THF)的300 毫升圓底瓶中完全溶解後，加入15.2 克(0.15 莫耳)的三乙基胺至混合物中，並完全混合。緩慢地加入45.1 克(0.15 莫耳)的重氮萘醌氣至混合物中，並且反應超過24 小時。反應結束後，樹脂藉由使其在二乙醚中沈澱而分離，並且在真空下乾燥，以得到本發明之聚(羥基苯乙烯-羥基乙基丙烯酸)共聚合物，其中50%的反應物是以重氮萘醌硫醯基團取代。產率是85-90%。

## 實施例4

具有重氮萘醌硫醯基團的聚(羥基苯乙烯-羥基乙基甲基丙烯酸)共聚合物之合成



## 五、發明說明 (14)

88.3 克(0.3 莫耳)的聚(羥基苯乙烯-羥基乙基甲基丙烯酸)樹脂，在含有300 克四氫呋喃(THF)的300 毫升圓底瓶中完全溶解後，加入13.7 克(0.135 莫耳)的三乙基胺至混合物中，並完全混合。緩慢地加入40.6 克(0.135 莫耳)的重氮萘醌氣至混合物中，並且反應超過24 小時。反應結束後，樹脂藉由使其在二乙醚中沈澱而分離，並且在真空下乾燥，以得到本發明之羥基苯乙烯-羥基乙基甲基丙烯酸樹脂，其中45%的反應物是以重氮萘醌硫醯基團取代。產率是90-95%。

## 實施例5

具有重氮萘醌硫醯基團的苯基酚醛清漆共聚物之合成

63.1 克(0.35 莫耳)的苯基酚醛清漆樹脂，在含有250 克四氫呋喃(THF)的300 毫升圓底瓶中完全溶解後，加入17.7 克(0.175 莫耳)的三乙基胺至混合物中，並完全混合。緩慢地加入52.6 克(0.175 莫耳)的重氮萘醌氣至混合物中，並且反應超過24 小時。反應結束後，樹脂藉由使其在二乙醚中沈澱而分離，並且在真空下乾燥，以得到本發明之苯基酚醛清漆樹脂，其中50%的反應物是以重氮萘醌硫醯基團取代。產率是90-95%。

## 實施例6

具有重氮萘醌硫醯基團的甲酚酚醛清漆共聚物之合成

62.2 克(0.3 莫耳)的甲酚酚醛清漆樹脂，在含有250 克四氫呋喃(THF)的300 毫升圓底瓶中完全溶解後，加入15.2 克(0.15 莫耳)的三乙基胺至混合物中，並完全混合。緩慢



## 五、發明說明 (15)

地加入45.1克(0.15莫耳)的重氮萘醌氯至混合物中，並且反應超過24小時。反應結束後，樹脂藉由使其在二乙醚中沈澱而分離，並且在真空下乾燥，以得到本發明之甲酚酚醛清漆樹脂，其中50%的反應物是以重氮萘醌硫醯基團取代。產率是90-95%。

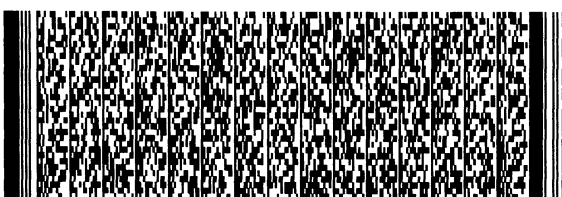
## 實施例7

## 抗反射塗覆層之製備

根據上述實施例1到6所製備的50毫克共聚物，與0.1-30%(w/w)之上述表1a及1b之一種化合物，在大約100克的丙二醇甲基乙酸醚酯(PGMEA)中混合，並且完全溶解混合物。過濾溶液，塗佈在晶圓上，並以100-300°C高溫烘烤10-1000秒。然後，一吸光層塗佈至此抗反射層上，以提供適合用於習知的微影成像製程中，形成精密圖案的半導體元件。

本發明之聚合物在大部分碳氫化合物溶劑中具有高溶解性，但是，抗反射塗覆層在高溫烘烤後，卻不溶於任何溶劑中。因此，本發明之聚合物對於使用在光阻層是優異的，並且不會存有問題，例如，在圖案形成期間的侵蝕(cutting)或蝕刻未盡(footing)。

當使用本發明之聚合物作為抗反射塗覆層，在製備半導體次微米圖案的過程中時，產物的產率會增加，因為導源於低層之CD變異的消除，故形成穩定的64M、256M、1G、4G以及16G DRAM之次微米圖案。

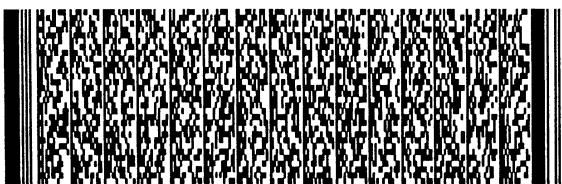


## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：抗反射塗覆聚合物及其製備方法)

本發明係有關於有機抗反射塗覆層聚合物，以及其製備方法。抗反射塗覆層是使用於半導體元件，在微影成像製程期間，以預防從元件低層、或導源於光阻層厚度改變而來的光反射，並且當使用ArF光束時，可消除駐波效應。本發明也有關於抗反射組成物及塗覆層，其包含單獨這些有機抗反射塗覆層聚合物，或是與特定的吸光化合物結合，並有有關於其製備方法。當本發明之聚合物使用於微影成像製程中的抗反射塗覆層，以形成次微米圖案時，由於導源於低層的繞射及反射光，所產生的CD改變之消除，所以在製造64M、256M、1G、4G以及16G的DRAM半導體元件上時，可增加形成次微米圖案之產品的產率。

## 英文發明摘要 (發明之名稱：ANTIREFLECTIVE COATING POLYMERS AND THE PREPARATION METHOD THEREOF)

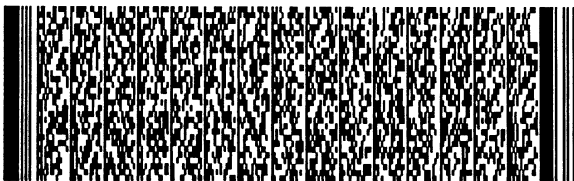
The present invention relates to organic anti-reflective coating polymers and preparation methods therefor. Anti-reflective coatings are used in a semiconductor device during photolithography processes to prevent the reflection of light from lower layers of the device, or resulting from changes in the thickness of the photoresist layer, and to eliminate the standing wave effect when ArF light is used. The present invention also relates to anti-reflective



## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：抗反射塗覆聚合物及其製備方法)

## 英文發明摘要 (發明之名稱：ANTIREFLECTIVE COATING POLYMERS AND THE PREPARATION METOD THEREOF)

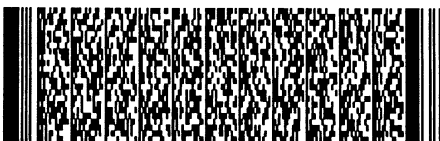
compositions and coatings containing these organic anti-reflective coating polymers, alone or in combination with certain light-absorbing compounds, and preparation methods therefor. When the polymers of the present invention are used in an anti-reflective coating in a photolithography process for forming submicro-patterns, the resultant elimination of changes in CD due to diffractive and reflective lights originating from lower layers increases the product yield in the



四、中文發明摘要 (發明之名稱：抗反射塗覆聚合物及其製備方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：ANTIREFLECTIVE COATING POLYMERS AND THE PREPARATION  
METOD THEREOF)

formation of submicro-patterns during the  
manufacture of 64 M, 256 M, 1G, 4G and 16G DRAM  
semiconductor devices.



90. 4. 13 修正  
 79 年 4 月 13 日

修正頁 I227259

申請日期：

案號：88116247

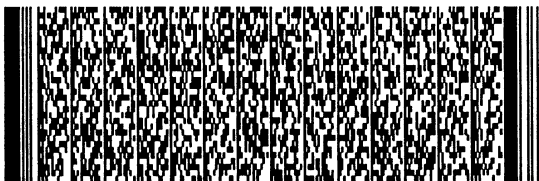
類別：

(以上各欄由本局填註)

公告本

# 發明專利說明書

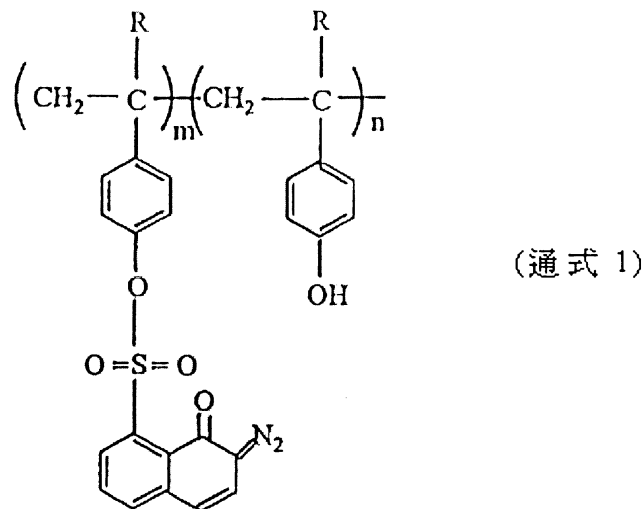
一、 發明名稱	中文	抗反射塗覆聚合物及其製備方法
	英文	ANTIREFLECTIVE COATING POLYMERS AND THE PREPARATION METOD THEREOF
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 洪聖恩 2. 鄭旼鎬 3. 金炯秀 4. 白基鎬
	姓名 (英文)	1. HONG, Sung-Eun 2. JUNG, Min-Ho 3. KIM, Hyeong-Soo 4. BAIK, Ki-Ho
	國籍	1. 大韓民國 2. 南韓 3. 南韓 4. 南韓
	住、居所	1. 大韓民國京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1 2. 大韓民國京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1 3. 大韓民國京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1 4. 大韓民國京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 現代電子產業股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. 現代電子產業株式會社
	國籍	1. 大韓民國
	住、居所 (事務所)	1. 大韓民國京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1
	代表人 姓名 (中文)	1. 鄭東洙
	代表人 姓名 (英文)	1.



## 六、申請專利範圍

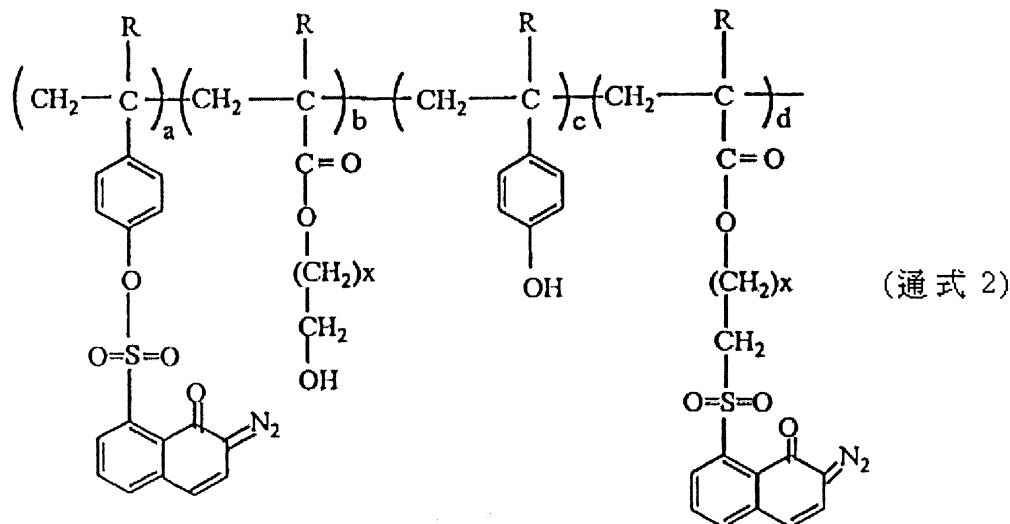
1. 一種製備重氮萘醌硫醯取代的聚合物的方法，該重氮萘醌硫醯取代的聚合物係擇自下列所組成的族群中：

(a) 聚羥基苯乙烯聚合物，具有下式：

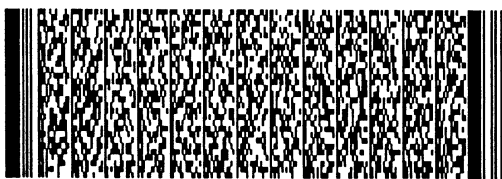


其中，R是氫、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、羥基或羥甲基；以及m:n是在0.1-0.9:0.1-0.9的莫耳比之間；

(b) 聚(苯乙烯-丙烯酸)聚合物，具有下式：



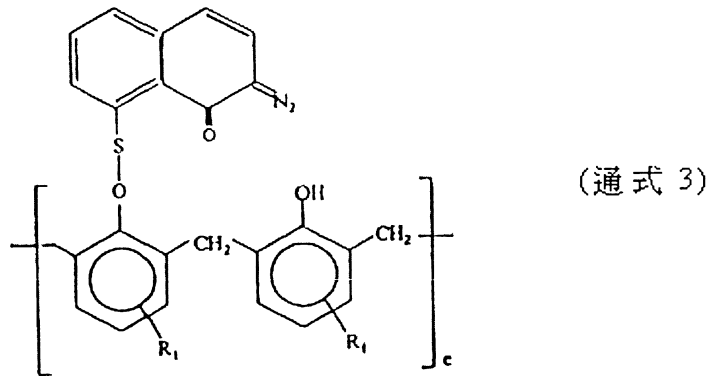
其中，R是氫、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、羥基或羥甲基；x是1到5之間的



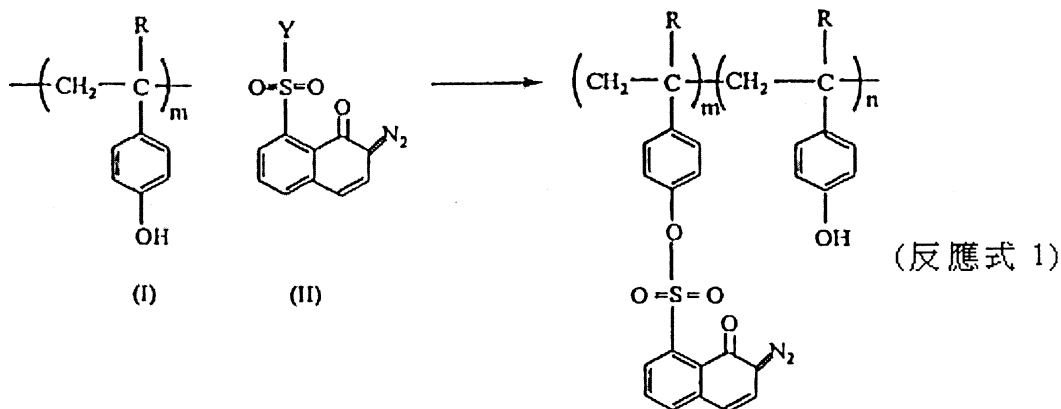
## 六、申請專利範圍

整數；以及  $a : b : c : d$  是在  $0.1-0.9 : 0.1-0.9 : 0.1-0.9 : 0.1-0.9$  的莫耳比之間；以及

(c) 酚醛清漆聚合物，具有下式：

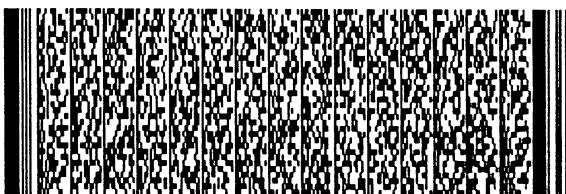


其中， $R_1$  是氫、甲基或羥基；以及  $e$  是平均聚合度  $3.0 \sim 17.0$ ，該方法包括將聚羥基苯乙烯樹脂(I)以及重氮萘醌鹵化物(II)，在一胺類存在的溶劑中反應，如下列反應式所示：



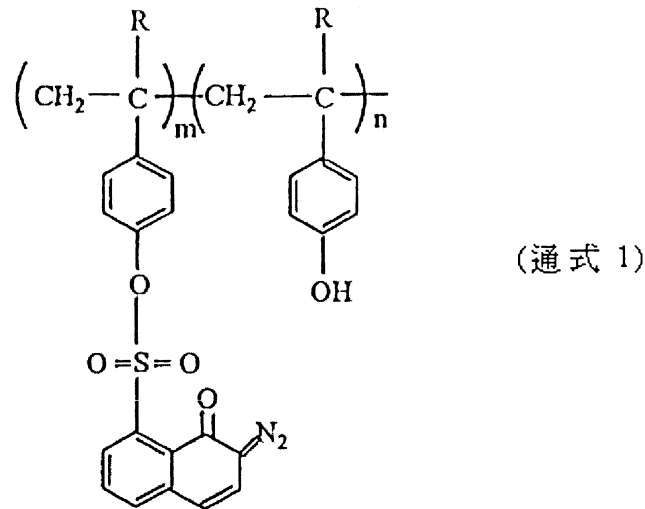
其中， $R$  是氫、 $C_1-C_6$  烷基、羥基或羥甲基； $Y$  是鹵素；以及  $m : n$  是在  $0.1-0.9 : 0.1-0.9$  的莫耳比之間。

2. 一種製備重氮萘醌硫醯取代的聚合物的方法，該重氮萘醌硫醯取代的聚合物係擇自下列所組成的族群中：



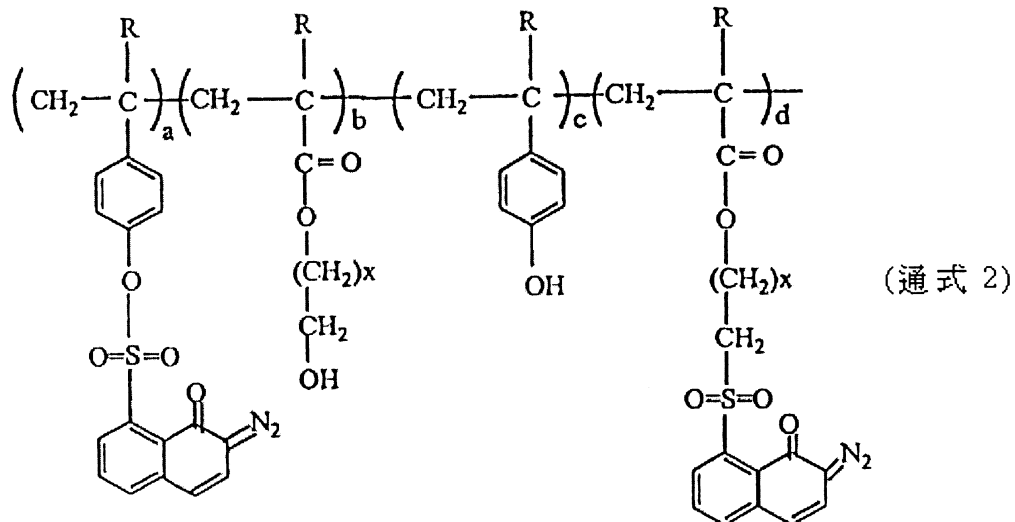
## 六、申請專利範圍

(a) 聚羥基苯乙烯聚合物，具有下式：

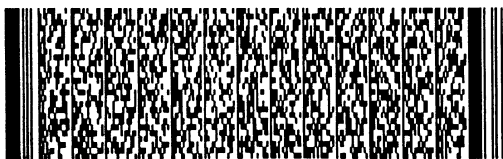


其中，R是氫、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、羥基或羥甲基；以及m:n是在0.1-0.9:0.1-0.9的莫耳比之間；

(b) 聚(苯乙烯-丙烯酸)聚合物，具有下式：

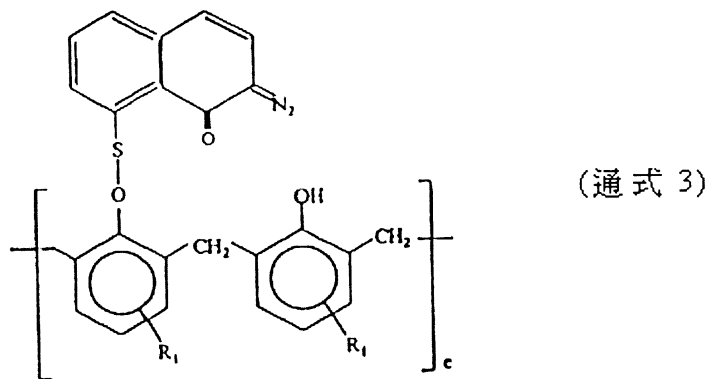


其中，R是氫、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、羥基或羥甲基；x是1到5之間的整數；以及a:b:c:d是在0.1-0.9:0.1-0.9:0.1-0.9:0.1-0.9的莫耳比之間；以及

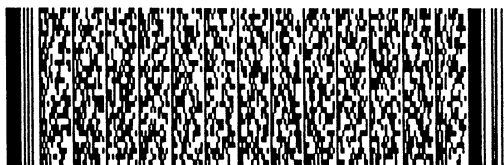
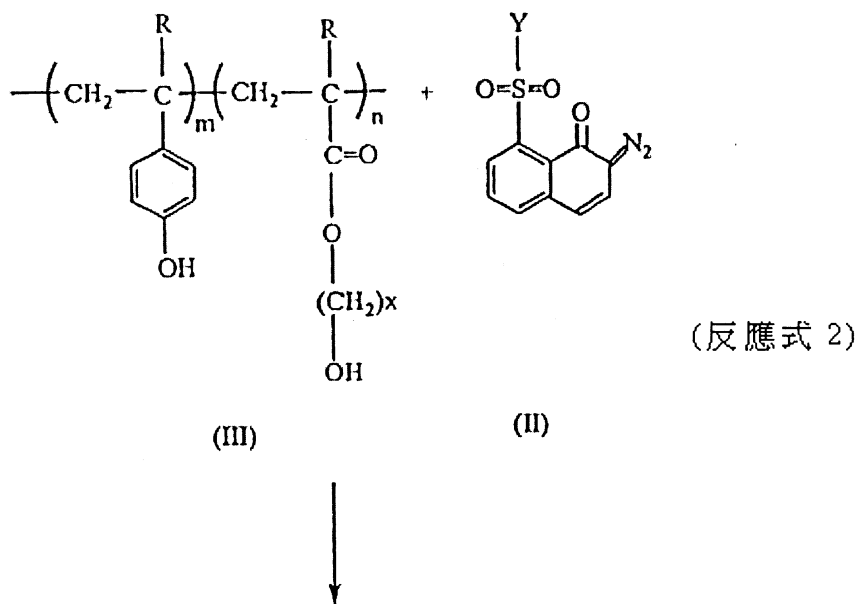


## 六、申請專利範圍

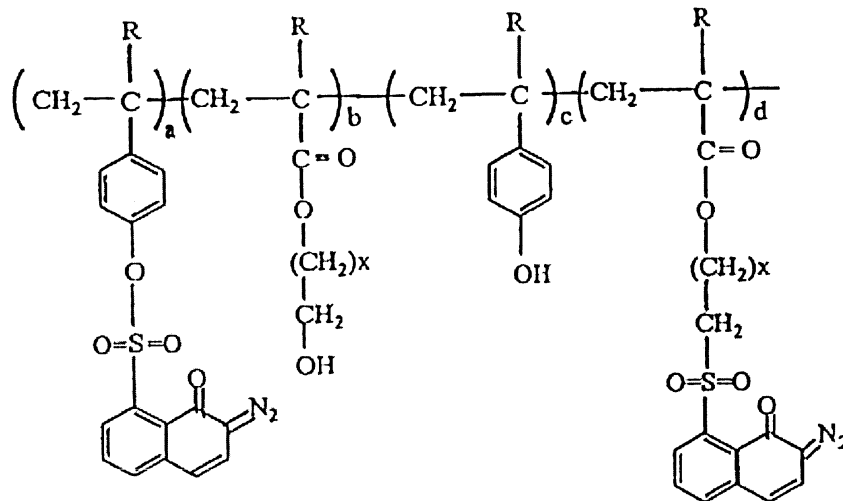
(c) 酚醛清漆聚合物，具有下式：



其中， $R_1$  是氫、甲基或羥基；以及  $e$  是平均聚合度 3.0~17.0，該方法包括將聚(苯乙烯-丙烯酸)樹脂(III)以及重氮萘醌鹵化物(II)，在一胺類存在的溶劑中反應，如下列反應式所示：



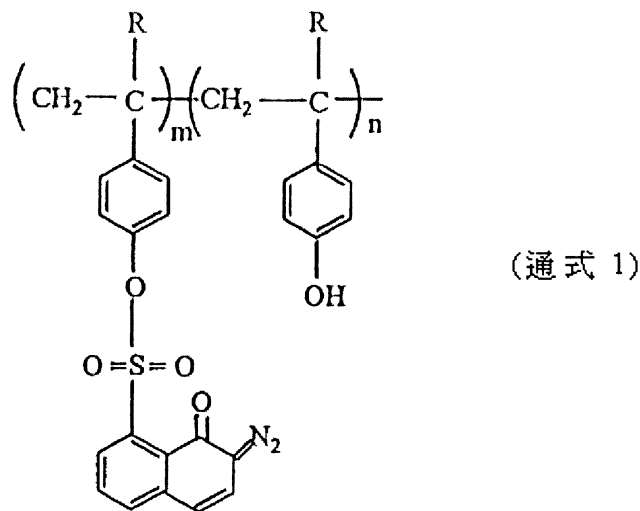
## 六、申請專利範圍



其中，R是氫、 $C_1-C_6$  烷基、羥基或羥甲基；Y是鹵素；x是1到5之間的整數；以及a : b : c : d是在0.1-0.9 : 0.1-0.9 : 0.1-0.9 : 0.1-0.9的莫耳比之間。

3. 一種製備重氮萘醌硫醯取代的聚合物的方法，該重氮萘醌硫醯取代的聚合物係擇自下列所組成的族群中：

(a) 聚羥基苯乙烯聚合物，具有下式：



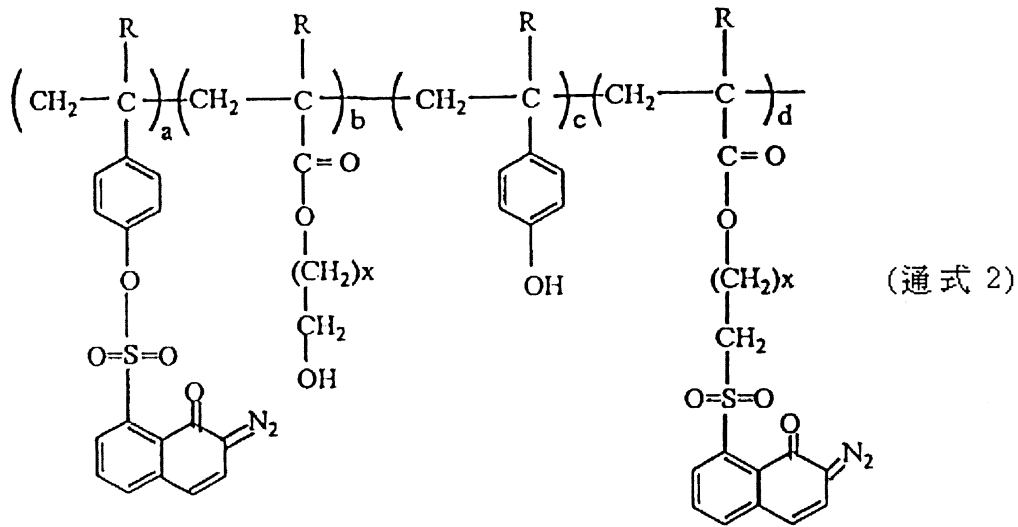
其中，R是氫、 $C_1-C_6$  烷基、羥基或羥甲基；以及m : n是在



## 六、申請專利範圍

0.1-0.9 : 0.1-0.9 的莫耳比之間；

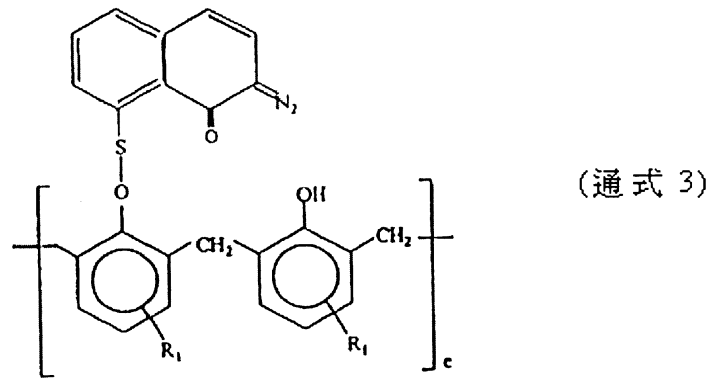
(b) 聚(苯乙烯-丙烯酸)聚合物，具有下式：



其中，R 是氫、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、羥基或羥甲基；x 是 1 到 5 之間的整數；以及 a : b : c : d 是在 0.1-0.9 : 0.1-0.9 :

0.1-0.9 : 0.1-0.9 的莫耳比之間；以及

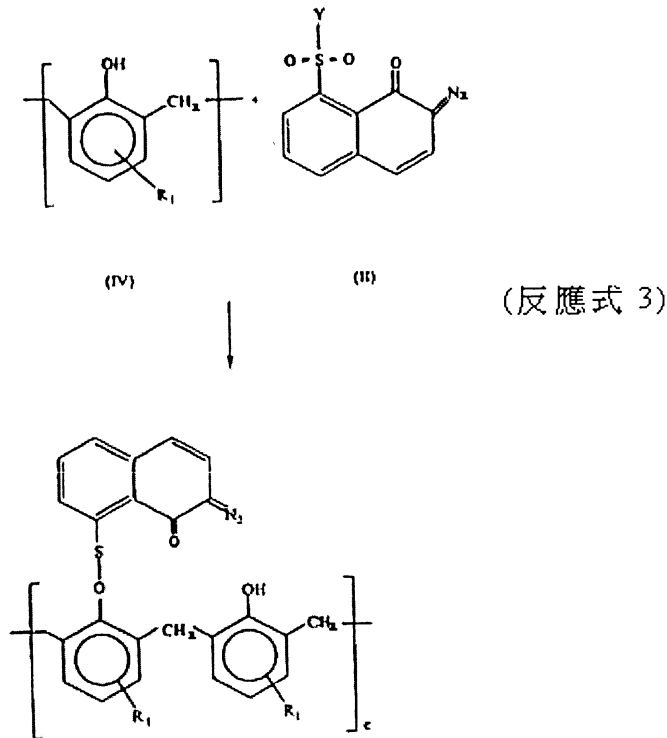
(c) 酚醛清漆聚合物，具有下式：



其中，R<sub>1</sub> 是氫、甲基或羥基；以及 e 是平均聚合度 3.0~17.0，該方法包括將酚醛清漆樹脂(IV)以及重氮萘醌鹵化物(II)，在一胺類存在的溶劑中反應，如下列反應式所示：



## 六、申請專利範圍



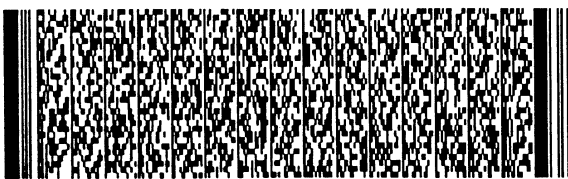
其中， $R_1$  是氫、甲基或羥基； $Y$  是鹵素；以及  $e$  是平均聚合度 3.0~17.0。

4. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之製備重氮萘醌硫醯取代的聚合物的方法，其中每個反應物的莫耳比是 0.1-0.9。

5. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之製備重氮萘醌硫醯取代的聚合物的方法，其中該胺類是三乙基胺。

6. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之製備重氮萘醌硫醯取代的聚合物的方法，其中該溶劑係擇自四氫呋喃、甲苯、苯、丁酮以及二氧雜環己烷所組成的族群中。

7. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之製備重氮萘醌硫醯取代的聚合物的方法，其中反應溫度是介於 50 到 80 °C 之

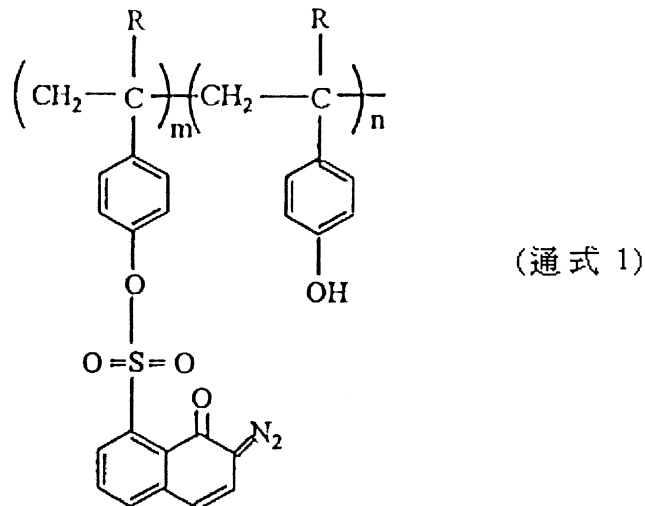


## 六、申請專利範圍

間。

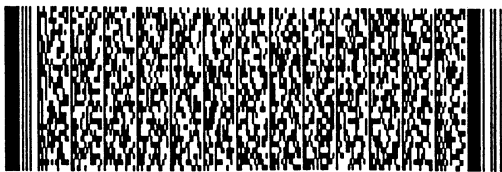
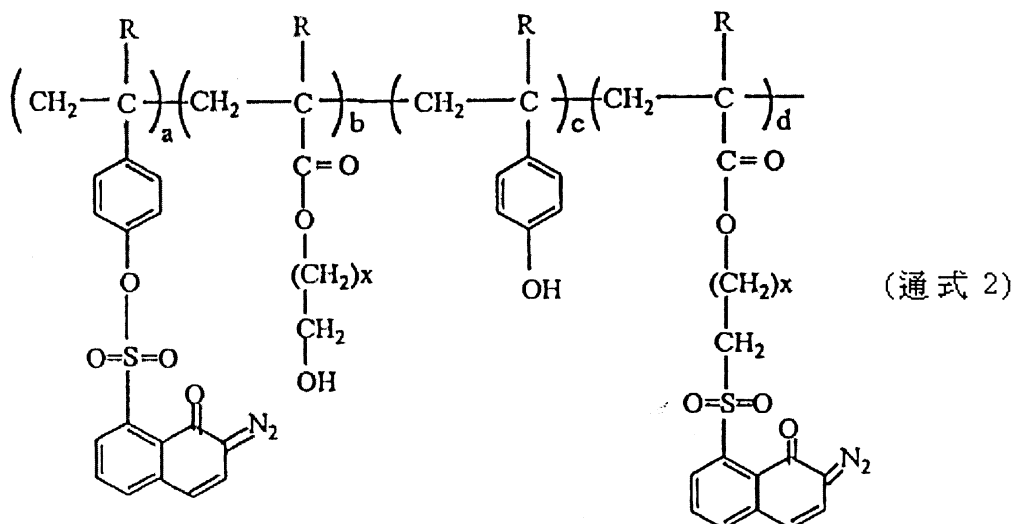
8. 一種抗反射塗覆層組成物，包括一種重氮萘醌硫醯取代的聚合物，其係擇自下列所組成的族群中：

(a) 聚羥基苯乙烯聚合物，具有下式：



其中，R 是氫、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、羥基或羥甲基；以及 m : n 是在 0.1-0.9 : 0.1-0.9 的莫耳比之間；

(b) 聚(苯乙烯-丙烯酸)聚合物，具有下式：

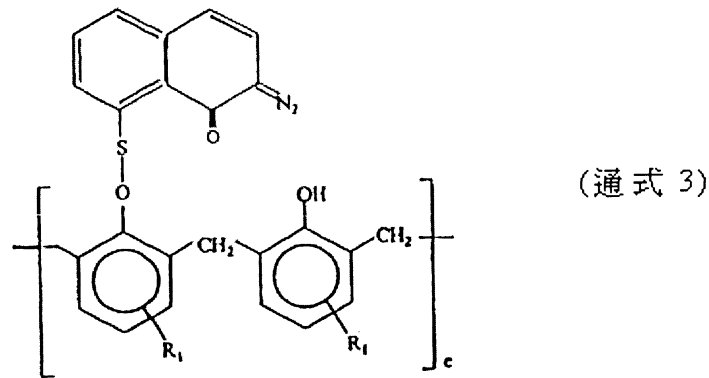


## 六、申請專利範圍

其中，R 是氫、 $C_1-C_6$  烷基、羥基或羥甲基；x 是 1 到 5 之間的整數；以及 a : b : c : d 是在 0.1-0.9 : 0.1-0.9 :

0.1-0.9 : 0.1-0.9 的莫耳比之間；以及

(c) 酚醛清漆聚合物，具有下式：

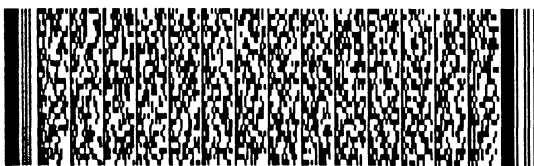


其中， $R_1$  是氫、甲基或羥基；以及 e 是平均聚合度 3.0~17.

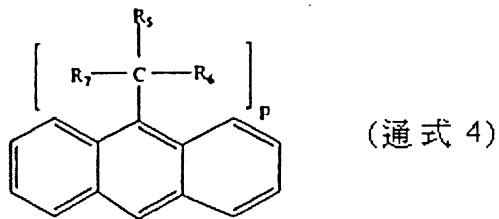
0，以及

一種或多種擇自蒽及其衍生物、芴酮衍生物、芴及其衍生物、芴醇、氧雜蒽酮、醌茜以及螢光素所組成的族群中之吸光化合物。

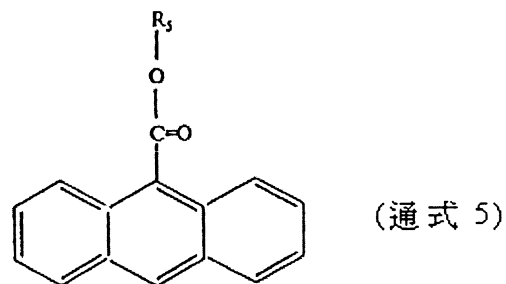
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之抗反射塗覆層組成物，其中該吸光化合物是蒽、9-蒽甲醇、9-蒽腈、9-蒽甲酸、二蒽酚、1,2,10-蒽三醇、蒽黃酸、9-蒽醛肟、9-蒽醛、2-氨基-7-甲基-5-氧代-5H-[1]苯並吡喃醇[2,3-b]吡啶-3-腈、1-氨基蒽醌、蒽醌-2-甲酸、1,5-二羥基蒽醌、蒽酮、9-蒽基三氟甲基酮、芴、9-芴醋酸、2-芴羧酸醛、2-芴羧酸、1-芴羧酸、4-芴羧酸、9-芴羧酸、9-芴甲醇、芴醇、氧雜蒽酮、醌茜及螢光素，  
一種 9-烷基蒽衍生物，具有下式：



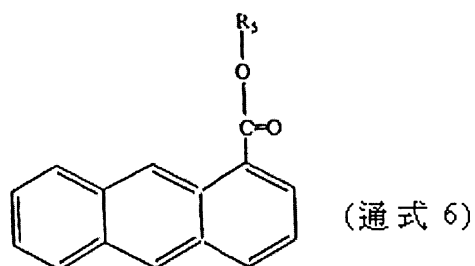
## 六、申請專利範圍



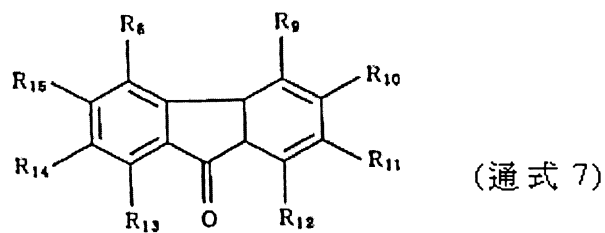
一種 9-羧酸蔥衍生物，具有下式：



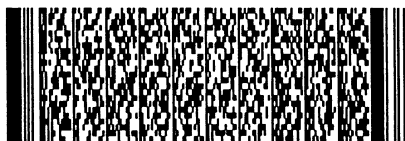
一種 1-羧基蔥衍生物，具有下式：



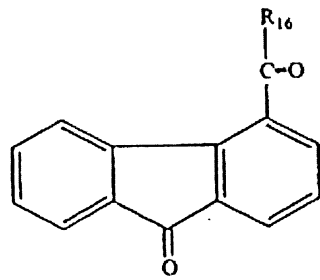
一種芴酮衍生物，具有下式：



一種芴酮衍生物，具有下式：

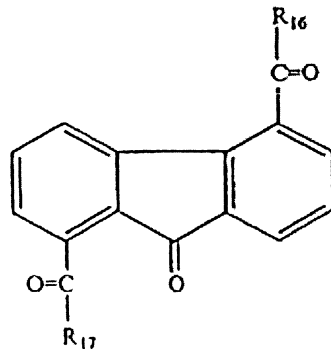


## 六、申請專利範圍



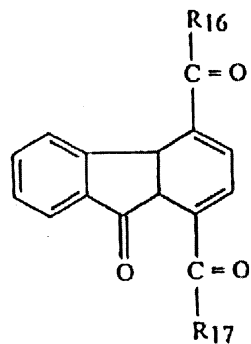
(通式 8)

一種芴酮衍生物，具有下式：



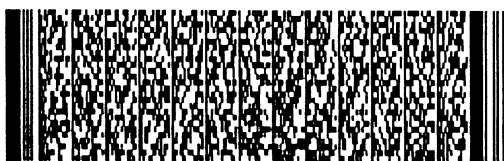
(通式 9)

或一種芴酮衍生物，具有下式：



(通式 10)

其中， $R_5$ 、 $R_6$ 及 $R_7$ 各自獨立，代表氫、取代或未取代的直鏈或分支的 $C_1$ - $C_5$ 烷基、環烷基、烷氧烷基或環烷氧烷基； $R_8$ - $R_{15}$ 各自獨立，代表氫、羥基、取代或未取代的直鏈或分支的 $C_1$ - $C_5$ 烷基、環烷基、烷氧烷基或環烷氧烷基； $R_{16}$ 及 $R_{17}$ 各自獨立，代表烷基；以及 $p$ 是1~3之整數。



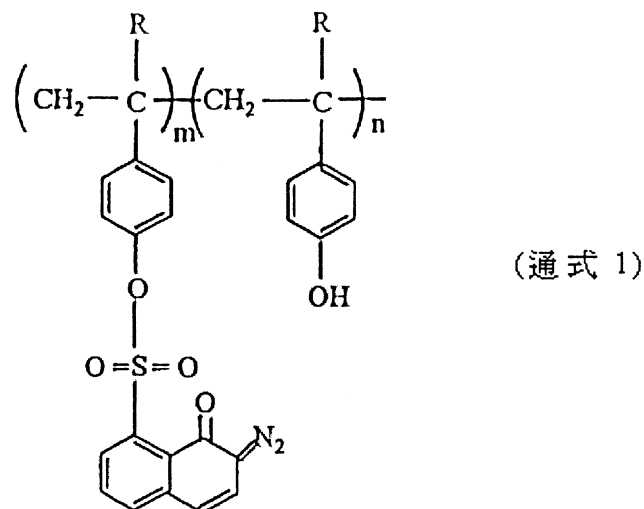
## 六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第8項所述之抗反射塗覆層組成物，其中該組成物適用於KrF微影成像。

11. 一種製備抗反射塗覆層組成物的方法，包括：

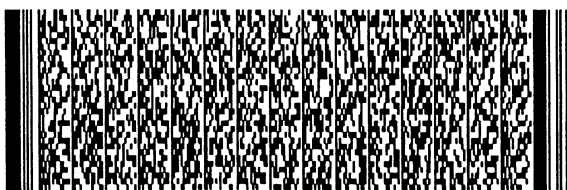
將一種重氮萘醌硫醯取代的聚合物溶解在200-5000% (w/w) 的一有機溶劑中，其中該重氮萘醌硫醯取代的聚合物係擇自下列所組成的族群中：

(a) 聚羥基苯乙烯聚合物，具有下式：

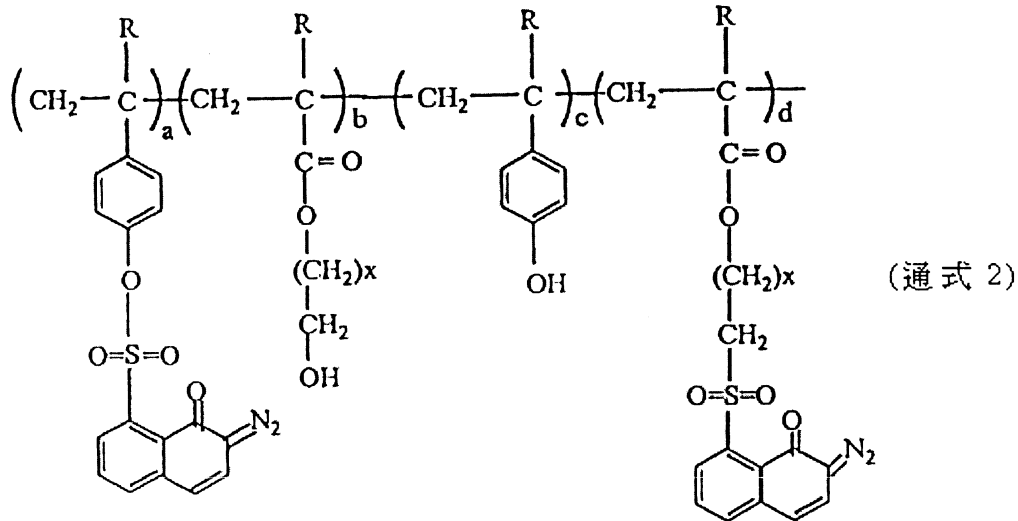


其中，R是氫、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、羥基或羥甲基；以及m:n是在0.1-0.9:0.1-0.9的莫耳比之間；

(b) 聚(苯乙烯-丙烯酸)聚合物，具有下式：



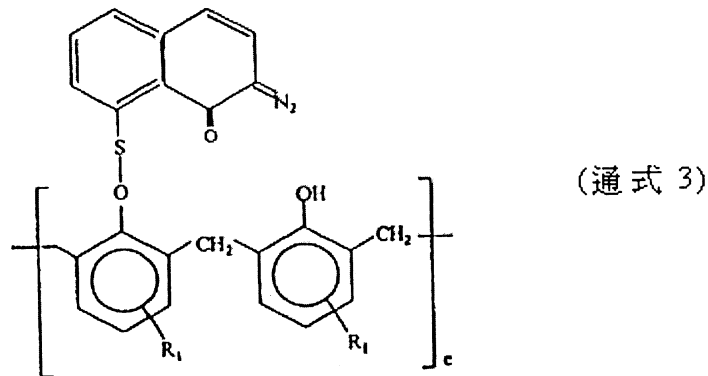
## 六、申請專利範圍



其中，R是氫、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、羥基或羥甲基；x是1到5之間的整數；以及a : b : c : d是在0.1-0.9 : 0.1-0.9 :

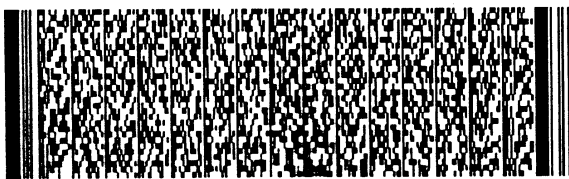
0.1-0.9 : 0.1-0.9的莫耳比之間；以及

(c) 酚醛清漆聚合物，具有下式：



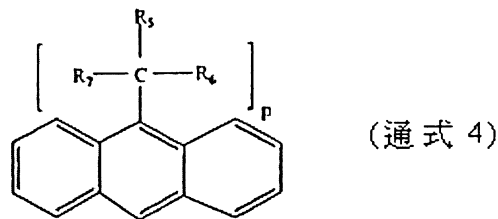
其中，R<sub>1</sub>是氫、甲基或羥基；以及e是平均聚合度3.0~17.0；以及

將一種或多種吸光化合物加到所產生的溶液中，該吸光化合物係擇自下列所組成的族群中：蒽、9-蒽甲醇、9-蒽腈、9-蒽甲酸、二蒽酚、1,2,10-蒽三醇、蒽黃酸、9-

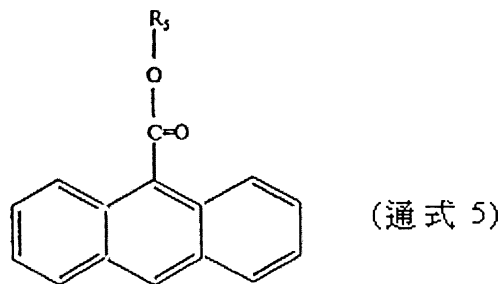


## 六、申請專利範圍

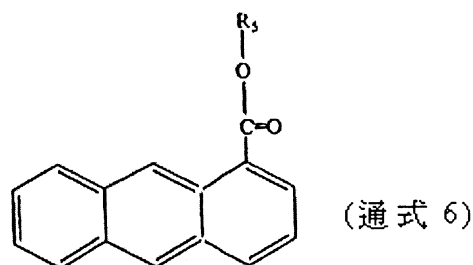
蔥醛肟、9-蔥醛、2-氨基-7-甲基-5-氧代-5H-[1]苯並吡喃醇[2,3-b]吡啶-3-腈、1-氨基蔥醌、蔥醌-2-甲酸、1,5-二羥基蔥醌、蔥酮、9-蔥基三氟甲基酮、芴、9-芴醋酸、2-芴羧酸酐、2-芴羧酸、1-芴羧酸、4-芴羧酸、9-芴羧酸、9-芴甲醇、芴醇、氧雜蔥酮、醌茜及螢光素，一種9-烷基蔥衍生物，具有下式：



一種9-羧酸蔥衍生物，具有下式：



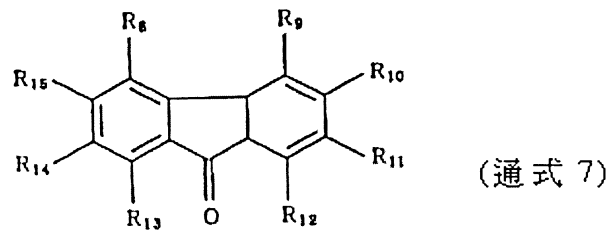
一種1-羧基蔥衍生物，具有下式：



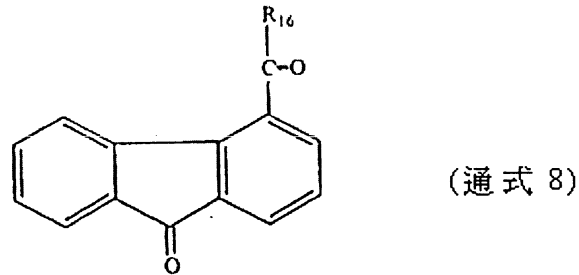
一種芴酮衍生物，具有下式：



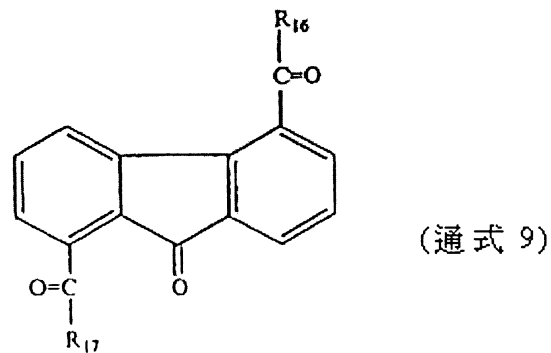
## 六、申請專利範圍



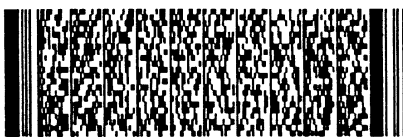
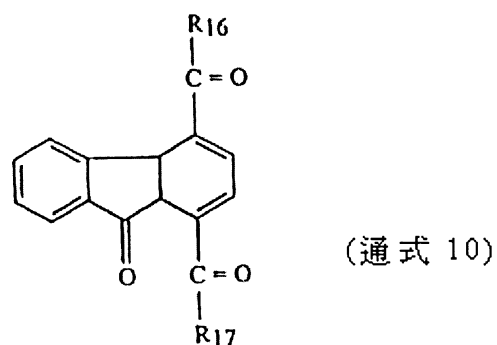
一種芴酮衍生物，具有下式：



一種芴酮衍生物，具有下式：



或一種芴酮衍生物，具有下式：



## 六、申請專利範圍

其中， $R_5$ 、 $R_6$ 及 $R_7$ 各自獨立，代表氫、取代或未取代的直鏈或分支的 $C_1$ - $C_5$ 烷基、環烷基、烷氧烷基或環烷氧烷基； $R_8$ - $R_{15}$ 各自獨立，代表氫、羥基、取代或未取代的直鏈或分支的 $C_1$ - $C_5$ 烷基、環烷基、烷氧烷基或環烷氧烷基； $R_{16}$ 及 $R_{17}$ 各自獨立，代表烷基；以及 $p$ 是1~3之整數。

12. 如申請專利範圍第11項所述之製備抗反射塗覆層組成物的方法，其中該吸光化合物的量是0.1-40% (w/w)。

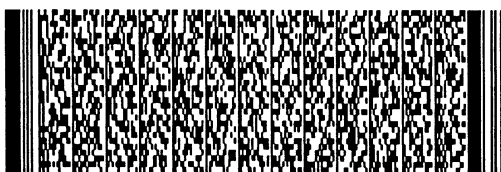
13. 如申請專利範圍第11項所述之製備抗反射塗覆層組成物的方法，其中該溶劑係擇自3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、環己酮、丙二醇以及甲基乙酸醚酯所組成的族群中。

14. 如申請專利範圍第8項所述之抗反射塗覆層組合物，其適合用於ArF微影成像。

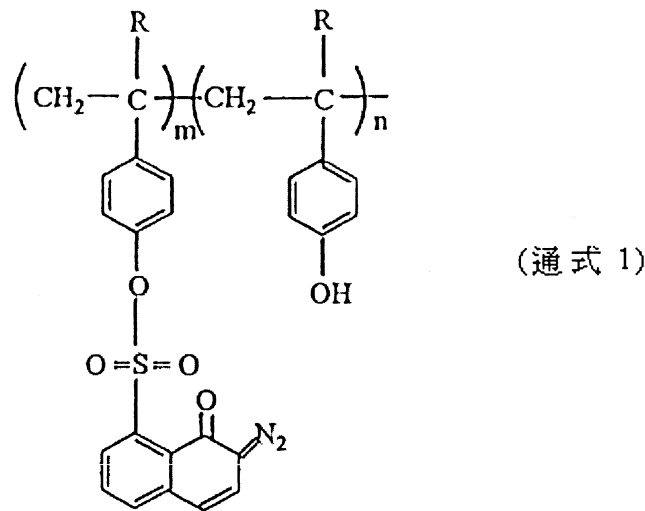
15. 一種形成抗反射塗覆層的方法，包括下列步驟：

將一種重氮萘醌硫醯取代的聚合物溶解在一溶劑中，以形成一溶液，其中該重氮萘醌硫醯取代的聚合物係擇自下列所組成的族群中：

(a) 聚羥基苯乙烯聚合物，具有下式：

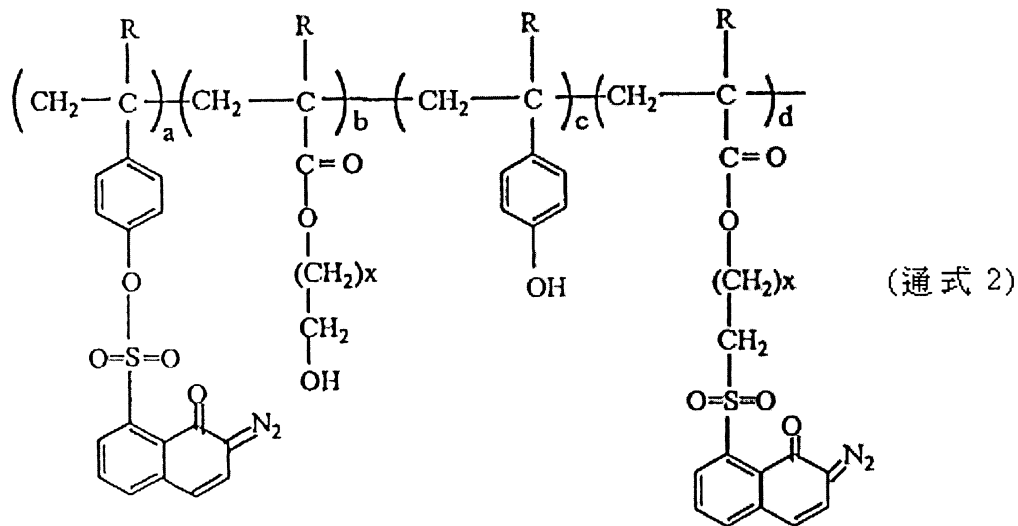


## 六、申請專利範圍



其中，R是氫、 $C_1-C_6$  烷基、羥基或羥甲基；以及m:n是在0.1-0.9:0.1-0.9的莫耳比之間；

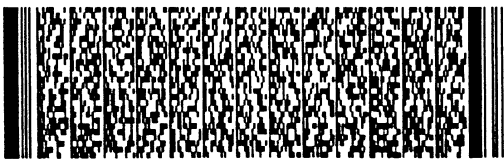
(b) 聚(苯乙烯-丙烯酸)聚合物，具有下式：



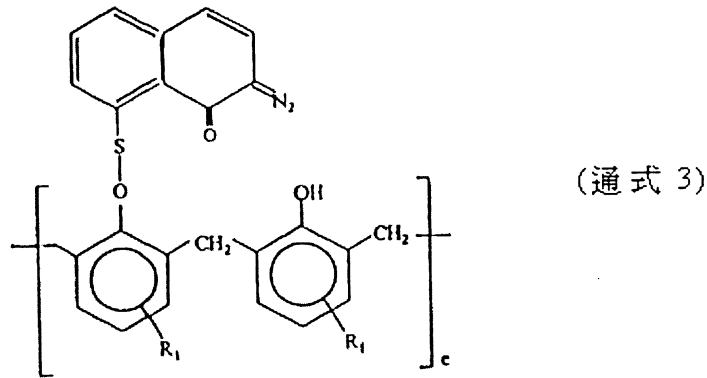
其中，R是氫、 $C_1-C_6$  烷基、羥基或羥甲基；x是1到5之間的整數；以及a:b:c:d是在0.1-0.9:0.1-0.9:

0.1-0.9:0.1-0.9的莫耳比之間；以及

(c) 酚醛清漆聚合物，具有下式：



## 六、申請專利範圍



其中， $R_1$  是氫、甲基或羥基；以及  $e$  是平均聚合度 3.0~17.0；

將該溶液塗佈至一矽晶圓上；以及

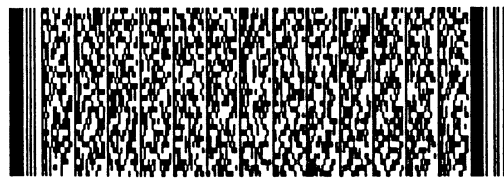
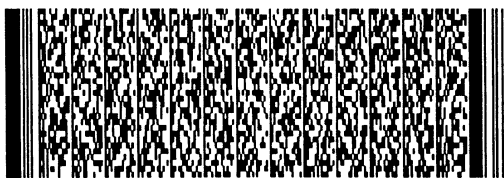
以 100-300 °C 高溫烘烤該晶圓 10-1000 秒。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述之形成抗反射塗覆層的方法，更包括：

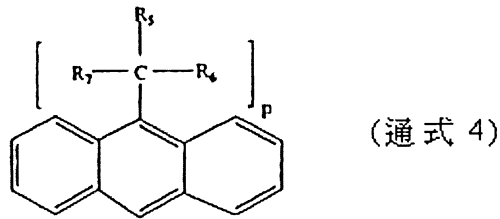
將一種或多種吸光化合物與該重氮萘醌硫醯取代的聚合物溶解，該吸光化合物係擇自下列所組成的族群中：

蔥、9-蔥甲醇、9-蔥腈、9-蔥甲酸、二蔥酚、1,2,10-蔥三醇、蔥黃酸、9-蔥醛肟、9-蔥醛、2-氨基-7-甲基-5-氧代-5H-[1]苯並吡喃醇[2,3-b]吡啶-3-腈、1-氨基蔥醌、蔥醌-2-甲酸、1,5-二羥基蔥醌、蔥酮、9-蔥基三氟甲基酮、芴、9-芴醋酸、2-芴羧酸酐、2-芴羧酸、1-芴羧酸、4-芴羧酸、9-芴羧酸、9-芴甲醇、芴醇、氧雜蔥酮、醌茜及螢光素，

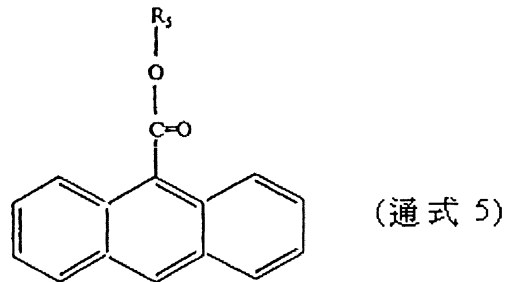
一種 9-烷基蔥衍生物，具有下式：



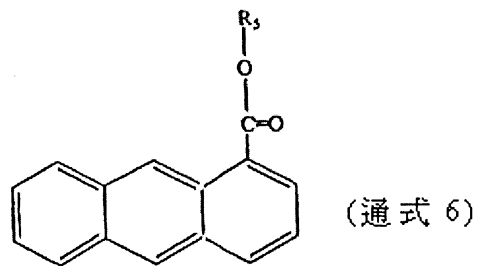
## 六、申請專利範圍



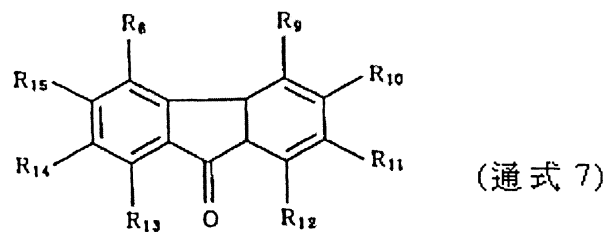
一種9-羧酸蒽衍生物，具有下式：



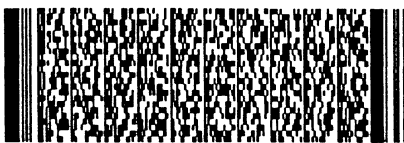
一種1-羧基蒽衍生物，具有下式：



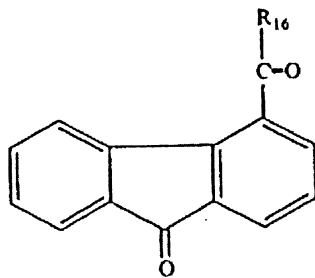
一種芴酮衍生物，具有下式：



一種芴酮衍生物，具有下式：

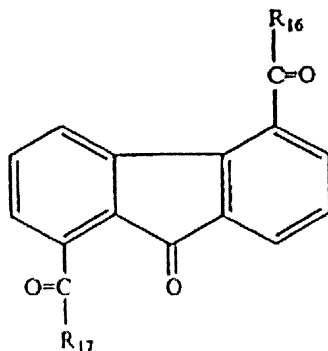


## 六、申請專利範圍



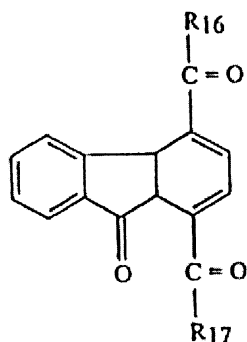
(通式 8)

一種芴酮衍生物，具有下式：



(通式 9)

或一種芴酮衍生物，具有下式：



(通式 10)

其中， $R_5$ 、 $R_6$  及  $R_7$  各自獨立，代表氫、取代或未取代的直鏈或分支的  $C_1-C_5$  烷基、環烷基、烷氧烷基或環烷氧烷基； $R_8-R_{15}$  各自獨立，代表氫、羥基、取代或未取代的直鏈或分支的  $C_1-C_5$  烷基、環烷基、烷氧烷基或環烷氧烷基； $R_{16}$  及  $R_{17}$  各自獨立，代表烷基；以及  $p$  是 1~3 之整數。

