



I281941

申請日期	89.7.19
案號	89114404
類別	C09D5/00, G03F7/038

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	用於光阻組合物之抗反射塗料
	英文	ANTIREFLECTIVE COATING FOR PHOTORESIST COMPOSITIONS
二、發明人	姓名	1. 丁淑錦 2. 馬克 A. 斯帕克 3. 單珍慧 4. 迪尼喜 N. 卡納
	國籍	1, 3 均中國 2. 美國 4. 印度
	住、居所	1. 美國紐澤西州柏蘭奇堡市溫絲洛大道9號 2. 美國紐澤西州愛迪森市哈洛街1號 3. 美國紐澤西州高橋市羅賓路2號 4. 美國紐澤西州佛朗明頓市蘇頓農莊路7號
三、申請人	姓名 (名稱)	瑞士商克來里恩國際公司
	國籍	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士慕坦茲市路陶斯街61號
	代表人姓名	1. 詹迪黑摩 2. 多里崔維森

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人	姓 名	5.丹納 L. 都拉漢 6.伊里拉 剛拉里茲
	國 籍	5-6均美國
	住、居所	5.美國紐澤西州佛朗明頓市寇伯潘妮路41號 6.美國紐澤西州櫻田市喬治街80號
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
美國	1999年08月05日	09/308,740	☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明之背景

本發明係關新穎抗反射塗料組合物及其在反射基質與感光塗料間形成薄層的用途。此等組合物在由照相平版技術製作半導體設計上特別有效。此外，新穎聚合物可在光電阻配方中作吸收聚合物用。

光阻組合物在顯微平版印刷術上用以製作小型化電子組件如計算機晶片及積體電路裝配等內者。此等製程中通常先塗敷一薄層光阻組合物膜於底質材料如製作積體電路用矽晶片。塗覆之基底隨後烘焙以蒸發光阻組合物內一切溶劑使塗層固定於基底上。基底的烘焙塗面再接受成像化曝露於照射。

此照射曝露引起塗覆表面之曝露區中化學變化。可見光、紫外(UV)光、電子束及X-線輻射能為微平版術目前通用的輻射型。成像化曝露後以一顯影液處理塗覆之基底使溶解並除去隨意光阻的照射曝露過的或未曝露區。

半導體機構的小型化趨向導引使用多階精巧系統克服此項小型化連帶的困難。利用照相平版術中高吸收抗反射塗料係一較簡單門徑以減輕高度反射基底中光線反向反射產生之問題。反向反射的二種不利影響為薄膜干擾與反射缺口。薄膜干擾係當光阻厚度改變時光阻膜內總光強度變化引起臨界線寬尺度改變所生。線寬變易與擺動比(S)成比例，因此務必使最小以供較佳線寬控制。擺動比定義為：

$$S = 4 (R_1 R_2)^{1/2} e^{-\alpha D}$$

其中，

五、發明說明(2)

R_1 係光阻/空氣或光阻/上層塗料界面處反射比，

R_2 為光阻/基底界面處反射比，

α 係光阻光學吸收係數，及D為膜厚。

抗反射塗料作用在吸收用以曝露光阻之輻射即降低 R_2 並從而縮小擺動比。當光阻在含形態特色的基底上模仿時反射程度更為嚴重，散射光線通過光阻膜導致線寬變動，極端情況下形成電阻完全消失區。

從前曾利用染色光阻以解決此等反射問題。但一般瞭解染色光阻僅降低自基底反射比而非完全消除。而且、染色電阻可引起光阻之平版術績效降低，連帶染料可能昇華及光阻膜內染料的不相容。在必要更減少或消除擺動比之情況中塗敷抗反射塗料於基底後塗以光阻，然後曝露。此光阻經曝露成像及顯影。曝光區內抗反射塗料遂經浸蝕，典型在一氧基電漿內，電阻花樣遂轉移至基底。抗反射膜的浸蝕率應相對地高俾抗反射膜於蝕刻過程間經浸蝕而不過份損耗光阻膜。

已知抗反射塗料含一吸收光之染料與一有機聚合物產生塗覆性質。不過，加熱過程間染料昇華及擴散入光阻層的可能性能使此等型式之抗反射組合物不適宜。

技術上已知聚合物有機抗反射塗料如EP 583,205及US 5,525,457內敘述，在此引用參考。不過此等抗反射膜係自有機溶劑如環己酮及環戊酮中澆鑄。處理有機溶劑的潛在危害導使本發明抗反射塗料組合物之開發，其中抗反射的固體組份兼能溶於毒害較少之溶劑且能自其中旋轉澆注。

五、發明說明(3)

半導體工業上已知許多其化低毒性溶劑中以丙二醇單甲基醚醋酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲醚、及乳酸乙酯較佳。

另一具體例內經明知選擇親電子取代基與共聚單體、本發明聚合物能自水中澆鑄。水基塗料不僅較佳且因其易於處理而在半導體工業上亦提供顯著利益。

美國專利 5,652,297 及 5,652,317 內發表的聚合物塗料能溶於較佳溶劑，但含與本發明一不同側基發色團。US 5,733,714 發表之發色團與本發明相似，惟，US 5,733,714 中共聚用單體含一交聯基。今意外發現含相似側基發色團如 US 714 內發表者，及一含同樣側基發色團的單體與無交聯基之共聚用單體所合成的共聚物二者亦有效作光阻之底塗料或在光阻內作添加劑用。經發現某些例案中較佳有聚合物不含帶交聯基的共聚用單體，由於此交聯基能引起溶液或塗料之不穩定或不溶性。

本發明的聚合物含一特定染料官能度，而且，此聚合物可係一均聚物或與不含交聯基的特定型單體共聚。用本發明抗反射塗料製成良好塗層，另外，抗反射塗層與光阻膜間無混合出現。由此聚合物所製塗料用作光阻之底塗層時亦有良好乾侵蝕性質，能使良好影像自光阻轉移至基底及良好吸收特徵以防止反射缺口及線寬變異。

概要

本發明係關一新穎抗反射塗料組合物與其在照相平版術中使用之方法。抗反射塗料組合物的聚合物包括至少一單位有染料而無交聯基。染料官能度係強烈吸收約 180 nm 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

R_4 係 H、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、硝基、鹵基、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰烯基或 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 ，其中 Z 為 H 或 (C_1-C_{10}) 烷基，

Y 為一共軛部分 $N=N$ 、 $CW=CW$ 、 $CW=N$ 、或 $N=CW$ ，其中 W 係 H、 (C_1-C_{10}) 烷基或 (C_1-C_{10}) 烷氧基，

$m = 1-5$ ， $x > 0$ ，及 $y \geq 0$ 。

本發明又包括一種在基底上成像之方法。基底以本發明的抗反射塗料膜塗覆，加熱脫除一切殘留溶劑並使塗層不能溶解。於是在抗反射塗層上由光阻溶液形成膜，再加熱以充分脫除光阻溶劑。光阻膜經護罩透過約 180 nm 至約 450 nm 範圍之紫外照射曝露成像並在一含水的鹼性顯影液中處理而得光阻圖案。基底可於顯影步驟之前或其後加熱以得優質影像。隨後已曝光的抗反射膜能用光阻圖案作蝕刻面罩通常在氧電漿內經乾蝕刻。本發明另一具體例中顯影步後及蝕刻步前加入一矽烷化步驟。

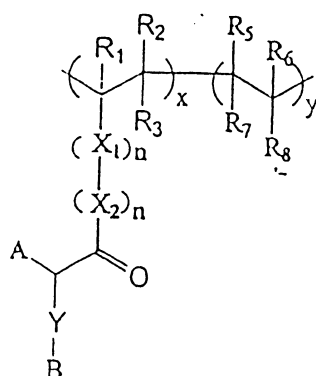
發明之詳細說明

本發明塗料組合物含一聚合物，可隨意係一由含特定結構染料單體反應所得的均聚物，或其中染料單體與一不含交聯基之單體反應的共聚物，而且如此所得之聚合物強烈吸收波長在 180 nm 至約 450 nm 範圍內的紫外線。本發明又提供塗覆與烘焙基底上抗反射塗料及在抗反射塗層上面塗敷光阻膜並成像，以及其後蝕抗反射塗層之方法。

本發明聚合物係由至少含染料官能度之一種乙烯基單體

五、發明說明(7)

反應生成一均聚體或與至少不含交聯基的一種其他乙烯基單體反應生成共聚物。染料官能度乃吸收自約180 nm至約450 nm範圍的輻射者。能用之染料單體單位較佳型由如下結構界定：



結構 1

其中，

R_1 - R_3 各獨立係H、 (C_1-C_{10}) 烷基或 (C_1-C_{10}) 烷氧基，

R_5 - R_8 無交聯基，獨立係H、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、羥烷基、硝基、鹵基、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氟乙烯基、 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 ，其中Z為H或 (C_1-C_{10}) 烷基、羥 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷基 $OCOCH_2COCH_3$ ，或 R_7 與 R_8 合併成一環基，

X_1 係C=O、OCO、CONH、O、芳基、 (C_1-C_{10}) 烷基、環己基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2 為S、S (C_1-C_{10}) 烷基、O、O (C_1-C_{10}) 烷基、NH、N (C_1-C_{10}) 烷基、烷基或羥烷 (C_1-C_{10}) 基，

n獨立係0-2，

五、發明說明(10)

其中，

R_1-R_3 各獨立係H、 (C_1-C_{10}) 烷基或 (C_1-C_{10}) 烷氧基，

X_1 係C=O、OCO、CONH、O、芳基、 (C_1-C_{10}) 烷基、環己基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2 為S、 $S(C_1-C_{10})$ 烷基、O、 $O(C_1-C_{10})$ 烷基、NH、 $N(C_1-C_{10})$ 烷基、烷基或羧烷基 (C_1-C_{10}) ，

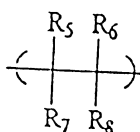
$n=0-2$ ，

R_4 為H、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、硝基、鹵基、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰烯基或 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 ，其中Z係H或 (C_1-C_{10}) 烷基，

Y係一共軛部分如 $N=N$ 、 $CW=CW$ 、 $CW=N$ 、或 $N=CW$ ，其中W為H、 (C_1-C_{10}) 烷基或 (C_1-C_{10}) 烷氧基，及

$m=1-5$ 。

一較佳具體內用本發明聚合物作底塗料必須經電漿蝕刻，以共聚物為佳，共聚物中有至少一結構1的染料單位與一如下結構2之單位：



結構2

其中，

R_5-R_8 非交聯基而係獨立H、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、硝基、鹵基、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氰烯基、 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

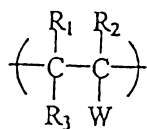
訂

線

五、發明說明 (11)

SO_2Z 、 NHCOZ 、 SO_2NZ_2 ，其中 Z 為 H 或 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基、
羥 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基 $\text{OCOCH}_2\text{COCH}_3$ ，或 R_7
與 R_8 合併成一環基，如酞、吡啶或吡咯烷酮。

另一具體例中一親水單體型單位促進共聚物內水溶性者
存在聚合物中與一含染料官能性的單位一起，而且此親水
單體能由如下結構代表：



其中，

$\text{R}_1\text{-R}_3$ 獨立為 H、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基或 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷氧基，W 係親水
基。

此處列出親水基實例，但非限制於此等： $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{-O-}$
 $(\text{CH}_2)\text{-OH}$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{-OH}$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ (其 $n=0\text{-}4$)、 $\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 烷
基， COOX 及 SO_3X (其 X 為 H 鹼金屬、銨、烷基烷)。亦能用
以作聚合物之其他親水乙烯基單體為馬來酸酐、馬來醯亞
胺、乙醯基吡啶、及乙烯基吡咯烷酮。

水溶性抗反射聚合物能由任意多少含結構 1 所述至少一染
料官能度的乙烯基單體、任意多少不含(結構 2)交聯官能度
之乙烯基單體及/或任意多少的親水乙烯基單體反應合成。
不同染料單體、不同無交聯單體與不同親水單體之混合物
能聚合得具最適需求的平版印刷層及物理性之抗反射塗
料。聚合反應混合物中能加不惡化聚合物作用性質之其他
不飽和單體。此類不飽和單體的實例有馬來酸酐、丙烯酸
乙烯酯、乙烯基醚、乙烯基丙烯醯胺、乙烯基羧酸、乙烯

五、發明說明(12)

基磺酸及N-(3-羥苯)替異丁烯醯胺。或者，染料能經官能化於共聚物而得本發明之聚合物。

能溶於有機溶劑的抗反射聚合物能由含結構1內所述至少一項染料官能度之任意數乙烯基單體與不含結構2中所述交聯官能度的任意度乙烯基單體反應合成。結構1中不同染料單位與結構2內不同取代物及不同單位之混合物形成有所需平版術與物理性質的聚合物塗料。各單體上取代基能選擇使此等單體製作之聚合物可溶於有機溶劑。聚合反應混合物內能加其他不飽和單體而不甚影響抗反射塗料的功能。或者，染料能官能化於一共聚物而得本發明之聚合物。

聚合反應所用方法能係聚合乙烯型聚合物技術上已知的任一種，如離子型或自由基聚合。所製聚合結構能包括交替、嵌段或無規共聚物。聚合物之重量平均分子量範圍自約500至約1,000,000，較佳自約1,000至約100,000，更佳自約3,000至約40,000。

單體能在有機溶劑中聚合，其溶劑與抗反射塗料的澆鑄溶劑相同，以PGMEA、PGME或乳酸乙酯為佳。

含染料單體之mole%範圍能自約5至100%，無交聯單體(等)的mole%在最後聚合物內範圍可自0%至約90%。此外，聚合物可含聚合物製法合成步驟中未反應之先質與/或單體。

塗料組合物含本發明聚合物與一適當溶劑或溶劑混合物。可加其他組份以增進塗料績效，例如單體型交聯劑、單體型染料、低醇類、推進交聯的添加劑、酸產生劑、熱

五、發明說明(14)

理方法諸如將聚合物溶液送過一離子交換塔或陰離子與陽離子塔之組合、過濾及一萃取程序能用以降低金屬離子濃度並減少粒子。聚合物內金屬離子每種金屬宜低於50 ppb程度，較佳在10 ppb以下，低於1 ppb甚至更佳。

抗反射塗覆組合物用業界技術者熟知的方法如浸漬，轉塗或噴霧等塗在基底上。抗反射塗層膜厚典型範圍自約0.1至約1微米。較厚塗層特別高達10微米必要時亦可用，尤其有形態的平坦化。塗層再在熱板或對流爐上加熱脫除一切殘餘溶劑並使膜不能溶解。

抗反射膜上塗佈之光阻可以用於半導體工業之任一形式。

光阻組合物有二型即負功與正功。負功光阻組合物於成像曝露於輻射時曝露於輻射之光阻區變為較不溶於顯影劑液(例如發生交聯反應)，而光阻塗覆的未曝露區保持相對能溶於此液。於是，以顯影劑處理一曝光負功光阻引起脫除光阻塗層之未曝露區而在塗層中產生一負像。從而揭露下方底面所需澱積光阻組合物的所需部分。

另一方面，正功光阻組合物成像曝露於輻射時，其曝露輻射之光阻組合物區變為更能溶於顯影液(例如發生重排反應)，而未曝露區保持相對不溶於顯影溶液。於是，以顯影劑處理一曝光之正功光阻使塗覆的曝露區脫除而在光阻塗層中產一正像。再揭示下面一所需部分。

正功光阻組合物普通比負功光阻有利因前者一般有較好解析能力與圖案移轉特徵。光阻解析釋義為曝光及顯影後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

能自光罩以高度成像邊緣銳敏度轉移至基底的最小光阻組合物部件。目前許多製造實用中必須光阻解析1微米以下程度。而且幾常要求顯像光阻壁輪廓對基底近似垂直。光阻塗層顯像與未顯像區間的此項限界表現成基底上精確圖案罩具影像之轉移。如此變為比推進小型化縮小裝置上臨界大小甚至更精密。

正片作用的光阻含酚醛樹脂與醌二疊氮化合物作光活性化化合物者為技術上所週知。酚醛樹脂典型由甲醛與一或數種多取代之酚於一酸觸媒如草酸存在中縮合製得。光活性化化合物一般由多羥基酚化合物與萘醌二疊氮酸或其衍生物反應而得。此型光阻的敏感度典型範圍自約300-440 nm。

對短波長約180 nm及約300 nm間敏感之光阻亦能用。此等光阻普通含多羥基苯乙烯或取代的多羥基苯乙烯衍生物，一種光活性化化合物，及隨意一種溶解度抑制劑。以下資料例證所用光阻型式，此處引用參考：US 4,491,628；US 5,069,997及US 5,350,660。

本發明程序另包括以新穎抗反射塗料組合物塗覆基底並於熱板上或對流爐內在足夠高溫歷充分時間脫除塗料溶劑使聚合物不溶解至充分程度而不能溶於光阻之塗覆溶劑或含水鹼性顯影劑中。可用技術上所知的各種底質諸如其為平坦，有形態或有孔者。較佳溫度範圍係自約70°C至約250°C，以約100°C至約200°C為佳。溫度低於70°C則發生不充分溶劑損失或不足夠不溶解程度，又如溫度超過250°C，聚合物將變為化學上不穩定。正確使用溫度將視特定用途而

五、發明說明(16)

定。隨後在抗反射塗料面上塗覆感光材料膜，烘焙以實質脫除光阻溶劑。光阻經成像化曝露並在顯影劑水液內顯像以脫除處理過的光阻。顯影前及曝光後能於製程中摻併一隨意加熱步驟。塗覆及成像光阻之方法為技術上熟練者所週知且最適化供特型光阻用。有圖案的基底然後經乾蝕刻。蝕刻可在一適當蝕刻室內進行脫除抗反射膜之曝露部分，其餘光阻作蝕刻面罩用。可含隨意加熱步驟使蝕刻方法最適化。可用技術上已知的不同蝕刻技術。

抗反射塗層與光阻間可設中間層以防互混，想像係屬本發明範圍內。中間層為自溶劑中澆鑄之惰性聚合物，聚合物實例為聚砒與聚鹽亞胺。

需要底塗層如本發明之一的另一製法為其中感光層能經矽烷化產生供刻蝕底塗層的抗光阻罩者。此項製法包含用本發明組合以底塗料在基底上作一塗層，形成感光層，使感光層成像並顯影，將此感光層以一適宜矽烷劑矽烷化，及用矽烷化感光像作光罩刻蝕底塗層。此矽烷化觀念為技術上熟練人士所知，並在資料Sebald等SPIE，1262卷528-537頁，1990中說明。待矽烷化之光阻如技術上所知設計為能矽烷化者。已發現本發明的底塗層因其有最適宜刻蝕性質特別便宜此製法。

以下特定實例將提供本發明生產方法利用組合物的詳細說明，但此等實例非欲以任何方式限制或拘束本發明範圍，不應解釋為欲實現本發明必須獨特利用所提條件、參數或價值。

五、發明說明(17)

實例實例1. 聚合物1之製法

在一1-1圓底燒瓶中依序加360 ml甲醇，60 ml濃鹽酸，與50 g胺基苯甲酸乙酯。冷卻溶液至10℃，攪拌中加35 g異丁腈於燒瓶。立即發生重氮化反應。異丁腈完全添加後溶液在10℃貯存，準備耦合反應。

在一2-1燒瓶內加65.5 g乙醯醋酸2-(異丁烯醯氧基)乙酯(MEAA)，65 g吡啶及1.2 l甲醇。冷卻溶液至10℃，將以上重氮鹽加入反應器。立即生成耦合產物並沉澱得懸浮液。重氮鹽加畢後任反應器溫熱至室溫。濾集黃色固體4-乙氧羰基苯偶氮基耦合產物(ECP)，產率90%。

在1-1燒瓶內溶100 g ECP於四氫呋喃(THF)。溶液經劇烈通氮氣泡使驅氣約1小時。隨後注射17 g異丁烯酸甲酯(MMA)與(1.4 g) 2,2'-偶氮集異丁腈(AIBN)之THF溶液於溶液內，將聚合反應混合物再脫氣30分鐘。移除出口針，任密封容器於65℃攪20小時。此溶液隨後沉澱於5 l 2-丙醇內。收集黃色固體聚合物，產率95%。聚合物在乳酸乙酯中的UV-可見光譜在356 nm顯現吸收高峯(λ_{max})。凝膠滲透色層術光譜證明此聚合物有重量平均分子量(Mw) 32,769。

實例2. 聚合物2之製法

在1-1圓底燒瓶中依序加360 ml甲醇，60 ml濃鹽酸及45.5 g 4-胺基乙醯替苯胺。溶液冷至10℃，攪拌下加35 g亞硝酸異丁腈於瓶內。立即發生重氮化反應。亞硝酸異丁酯加畢後溶液在10℃貯置準備耦合反應。

五、發明說明 (18)

加 65.5 g 乙醯醋酸 2-(異丁烯醯氧)基乙酯，65 g 吡啶及 1.2 l 甲醇於一 2-l 燒瓶內。溶液冷至 10°C，將以上重氮鹽加入反應器。立即產生耦合產物，沉澱出懸浮液。重氮鹽完全加畢後任反應器溫熱至室溫。濾集黃色固體 4-乙醯胺基苯偶氮耦合產物(AAP)，產率 90%。

在 1-l 瓶中溶解 100 g 以上 AAP 固體於 THF 內。劇烈通氮發泡過溶液經約 1 小時使溶液脫氣。液內隨後注射 AIBN (1.4 g) 之 THF 溶液，聚合反應混合物再脫氣 30 分鐘。移除出口針，任密封容器於 65°C 攪 20 小時。此液於是沉澱於 5 l 2-丙醇中。收集黃色固體聚合物，產率 94%。聚合物在乳酸乙酯內的 UV-可見光譜於 389 nm 顯示 $\lambda_{\max}$ 。凝膠滲透色層術光譜證明聚合物重均分子量(Mw) 13,100。

實例 3-8. 聚合物 3-8 之製法

表 1 顯示用實例 1 所述合成程序合成的聚合物，並列載此等聚合物在乳酸乙酯(EL)中之尖峯吸收及消光係數(ϵ)。

表 1

聚合物 編號	AAP mole%	ECP mole%	MEAA mole%	MMA (mole%)	GPC (Mw)	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ (L/g.cm)
2	100				13,100	389	59
3		100			40,357	356	60
4	70			30	6,479	389	49
5		75	25		44,196	356	52
6		60		40	32,000	356	53
7		34	66		19,024	356	28
8		30	40	30	42,092	356	31

實例 9. 聚合物 9 之製法

五、發明說明(19)

在1-1圓底燒瓶中依序加200 ml甲醇，40 ml濃鹽酸，及25 g胺基苯甲酸乙酯。溶液冷至10°C，攪拌下加18 g亞硝酸異丁酯於瓶內。立刻發生重氮化反應。亞硝酸異丁酯完全添加後溶液於10°C貯置，預備耦合反應。

在1-1燒瓶中加32.0 g之乙醯醋酸2-(異丁烯醯氧基)乙酯，35 g吡啶及700 ml甲醇。溶液冷至10°C，加以上重氮鹽於反應器。立即生成耦合產物，沉澱得懸浮液。添加重氮鹽完全後任反應器溫熱至室溫。濾集ECP固體有92%產率。

以上黃色固體50 g在1-1燒瓶內溶於THF。溶液劇烈通氮氣泡經約1小時脫氣。於是注射27 g異丁烯酸甲酯，29.6 g馬來酸酐與一AIBN (2.35 g)的THF溶液於液中，聚合反應混合物再脫氣30分鐘。移除出口針，任密封容器於65°C攪20小時。此液隨後沉澱於5 l 2-丙醇。聚合物收集黃色固體得96%產率。聚合物在乳酸乙酯內的UV-可見光譜表現 $\lambda_{\max}$ 於356 nm。GPC光譜證明聚合物有Mw 8,044。

實例10-14

在表2中詳述之聚合物各4.0 g與96.0 g丙二醇單甲基醚醋酸酯(PGMEA)的溶液內加0.48 g CYMEL[®] 303及0.04g CYCAT[®] 600 (皆得自CYTEC Industries Inc.)。溶液於3000 rpm自轉塗覆於4吋矽晶片上，在180°C熱板上烘焙60秒鐘。已塗晶片隨後在多種光阻澆鑄溶劑如PGMEA及EL內沉浸60秒鐘後旋轉乾燥。用一NANOSPECAFT測量沉浸前後之膜厚。聚合物與溶劑間的中間層混合深度由改變聚合物膜厚

五、發明說明 (20)

測定如表2所列。足見本發明聚合物在典型光阻澆鑄溶劑內之溶解度可略而不計。

表 2

實例	聚合物	溶劑	T ₁ (Å)	T ₂ (Å)
10	1	PGMEA	748	747
11	1	EL	740	743
12	3	PGMEA	801	798
13	4	PGMEA	723	723
14	5	PGMEA	776	769

表中，

T₁：溶劑沉浸前聚合物膜厚

T₂：溶劑沉浸後聚合物膜厚

實例 15

實例10與12-14內配製的聚合物溶液在4吋矽晶片上旋轉塗覆並於180℃熱板上烘焙60秒鐘得約850Å之厚度。晶片隨後以AZ[®] 7908光阻(得自Clariant Corporation, 70 Meister Ave., Somerville, NJ 08876)塗覆及於90℃烘焙90秒得厚度0.974 μm。用一塗以AZ[®] 7908光阻塗覆0.974 μm並在90℃烘焙70秒鐘的4吋晶片作參考。

此等晶片以NIKON[®] 0.54 NA i-線分段器有曝光範圍者作成像曝露。已曝光晶片於110℃烘焙60秒鐘，以AZ[®] 300 MIF顯影機(得自70 Meister Ave., Somerville, NJ 08876, Clariant Corp.)顯像35秒鐘。此等晶片上所產光阻圖案經日立S-4000影面放射掃描電子顯微鏡評估。表3顯示有及無本發明底層抗反射塗層的AZ[®] 7908光阻之照相平版績效比

五、發明說明 (22)

的透明劑量。擺動曲線係由顯像後澄清一光阻膜所需劑量標繪作光阻厚度函數產生。

$$\% \text{擺動降低} = \frac{(\text{在矽上擺動比} - \text{在聚合物上擺動比})}{\text{在矽上擺動比}}$$

式中矽上擺動比及聚合物上擺動比分別相當於光阻塗覆於矽晶片上及聚合物底塗層上之擺動比。

本發明聚合物塗層上AZ[®] 7908光阻的%擺動降低列如表4。

表4

底塗層	%減少搖擺
無	0
實例10	88
實例13	75
實例14	85

可見本發明聚合物塗料能有效降低光阻的擺動比。

實例17

以一30重量%聚合物8 (Mw約17,000)之乳酸乙酯溶液塗覆矽晶片。矽晶片於170°C加熱60秒鐘得4公沙塗層。晶片隨後以AZ[®] CP365光阻(得自Clariant Corp.)，並在110°C烘焙60秒。基底用一範圍在80 mJcm⁻²至150 mJcm⁻²的變動曝露能量1-線分段器成像。潛像用液流/攪煉模式以AZ[®] 300 MIF顯影機攪煉顯像60秒鐘。用2 wt% Tegomer溶液矽氧烷聚合物(得自新濤公司)己醇經2分鐘完成矽烷化。以氧與氫氣用反應性離子蝕刻將圖案轉移至基底。輔助電子顯微鏡像表示完全像轉移。

四、中文發明摘要(發明之名稱：用於光阻組合物之抗反射塗料)

本發明係關一種新穎抗反射塗料溶液及用於照相平版之方法。此抗反射塗料溶液含一新穎聚合物與一有機溶劑或溶劑混合物，其中新穎聚合物含一單位包括一種染料吸收自約180 nm至約450 nm而不含交聯基。

英文發明摘要(發明之名稱：ANTIREFLECTIVE COATING FOR PHOTORESIST COMPOSITIONS)

The present invention relates to a novel antireflective coating solution and a process for its use in photolithography. The antireflective coating solution comprises a novel polymer and an organic solvent or mixture of solvents, where the novel polymer comprises a unit containing a dye that absorbs from about 180nm to about 450nm and does not contain a crosslinking group.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

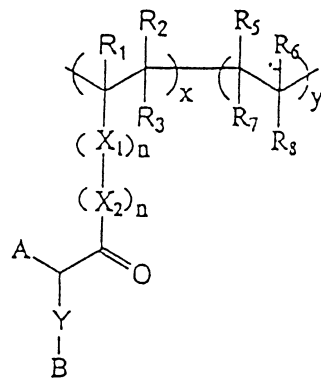
訂

線

五、發明說明 (4)

修正
年 月 日
81.12.11 補充

約 450 nm(奈米)範圍間輻射者。抗反射塗料組合物含一種溶劑與如下結構之一種聚合物：



式內，

R_1 - R_3 獨立係H、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基或 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷氧基，

R_5 - R_8 無交聯基，獨立為H、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷氧基、羥烷基、硝基、鹵基、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氟乙烯基、 SO_2CF_3 、 COOZ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 NHCOZ 、 SO_2NZ_2 ，其中Z係H或 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基、羥 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基 $\text{OCOCH}_2\text{COCH}_3$ ，或 R_7 與 R_8 合併成環基，

X_1 係 C=O 、 OCO 、 CONH 、 O 、芳基、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基、環己基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2 係 S 、 $\text{S}(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基、 O 、 $\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基、 NH 、 $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基、烷基或羥烷基 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ ，

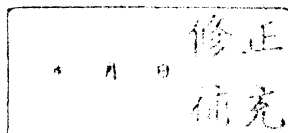
n 獨立係0-2，

A為一推電子基，

Y為一共軛部分 N=N 、 CW=CW 、 CW=N 、或 N=CW ，其中

W為H、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基或 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷氧基，

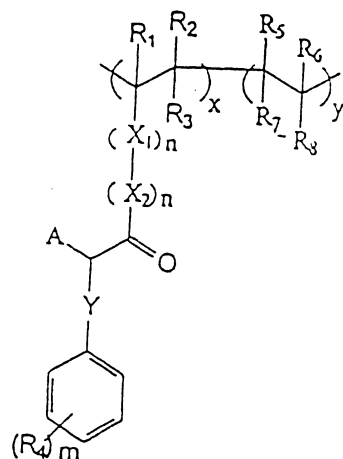
五、發明說明 (5)



$x > 0$ ，及 $y \geq 0$ ，又

B 係選自一 5-10 員芳基，多芳基或雜環芳基。

較佳聚合物有如下結構：



其中，

R_1 - R_3 各獨立係 H、 (C_1-C_{10}) 烷基或 (C_1-C_{10}) 烷氧基，

R_5 - R_8 無交聯基，獨立係 H、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、羥烷基、硝基、鹵基、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氟乙烯基、 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 ，其中 Z 為 H 或 (C_1-C_{10}) 烷基、羥 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷基 $OCOCH_2COCH_3$ ，或 R_7 與 R_8 合併成一環基，

X_1 係 $C=O$ 、 OCO 、 $CONH$ 、 O 、芳基、 (C_1-C_{10}) 烷基、環己基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2 為 S 、 $S(C_1-C_{10})$ 烷基、 O 、 $O(C_1-C_{10})$ 烷基、 NH 、 $N(C_1-C_{10})$ 烷基、烷基或羥烷基 (C_1-C_{10}) ，

n 獨立係 0-2，

A 為一推電子基，

五、發明說明 (8)



A 為一推電子基，

Y 係一共軛部分如 $N=N$ 、 $CW=CW$ 、 $CW=N$ 、或 $N=CW$ ，其

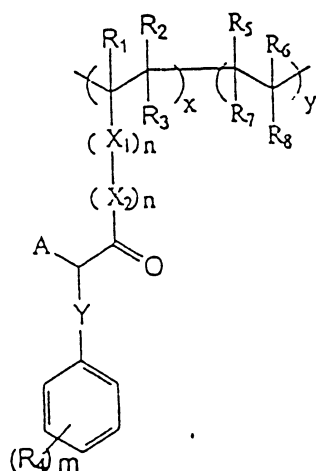
W 為 H、 (C_1-C_{10}) 烷基或 (C_1-C_{10}) 烷氧基，

$x > 0$ ，及 $y \geq 0$ ，與

B 係選自 5-10 員芳基、多芳基或雜環基。

發色團的側基 B 為一芳屬部分諸如一取代或未取代之 5-10 芳烴環、取代或未取代的多環芳烴環如苯、萘或蒽環等，或取代或未取代之雜環芳基如吡啶、吡咯、吡唑、噻吩等。

聚合物較佳有結構

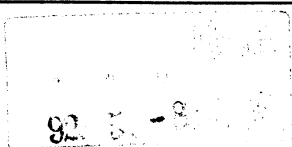


其中，

R_1-R_3 各獨立係 H、 (C_1-C_{10}) 烷基或 (C_1-C_{10}) 烷氧基，

R_5-R_8 無交聯基，獨立為 H、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、羥烷基、硝基、鹵基、氰基、芳基、烷芳基、烯基、二氟乙烯基、 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 ，其中 Z 為 H

五、發明說明 (9)



或 (C_1-C_{10}) 烷基、羥 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷
 $OCOCH_2COCH_3$ ，或 R_7 與 R_8 合併成一環基，

X_1 係 $C=O$ 、 OCO 、 $CONH$ 、 O 、芳基、 (C_1-C_{10}) 烷基、環己
 基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2 為 S 、 $S(C_1-C_{10})$ 烷基、 O 、 $O(C_1-C_{10})$ 烷基、 NH 、 $N(C_1-C_{10})$
 烷基、烷基或羥烷基 (C_1-C_{10}) ，

n 獨立係 $0-2$ ，

A 為一電子撤出基，

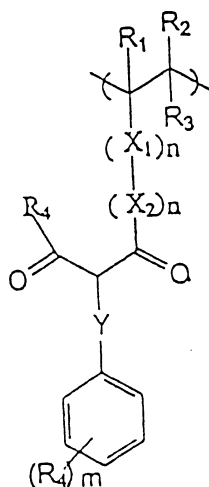
R_4 係 H 、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、硝基、鹵基、氟
 基、芳基、烷芳基、烯基、二氟烯基或 SO_2CF_3 、
 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、
 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 ，其中 Z 為 H 或 (C_1-C_{10}) 烷基，

Y 為一共軛部分 $N=N$ 、 $CW=CW$ 、 $CW=N$ 、或 $N=CW$ ，其中
 W 係 H 、 (C_1-C_{10}) 烷基或 (C_1-C_{10}) 烷氧基，

$m=1-5$ ， $x>0$ ，及 $y\geq 0$ 。

A 基係推電子基，較佳為 COR_4 ， CN 或 CZ 。

染料單位的更佳結構為，



五、發明說明 (13)

92.5.-8

活化之產酸劑、酸類、表面均化劑、膠黏促進劑、消沫劑等。交聯劑實例包括但不限於蜜胺、羥基烷醯胺、環氧與環氧胺樹脂、benzoquanamine樹脂、閉塞的異氰酸酯、甘脲、二羥基甲苯、脲甲醛樹脂及二乙烯基單體。在較佳具體例中塗料組合物包括本發明聚合物、交聯劑與溶劑。能用之熱活化產酸劑及酸類包括但不限於多羥酚型化合物的2,1,4-重氮萘醯酯、烷基與芳基磺酸及酯、芳屬磺醯胺、烷基與芳基磷酸及酯、或熱力產酸劑宜於100℃以上溫度活化者。抗反射塗料內亦可加單體型染料，例如蘇丹橙、2,4-二硝基萘酚、薑黃素、薰草素等等。

抗反射塗料之吸收由染料功能上取代基的適當選擇作一定波長或波長範圍最適化。用撤出電子或給予電子之取代基通常分別轉移吸收波長至較長或更短波長。此外，抗反射聚合物在一特佳溶劑中的溶解度能藉單體上取代基之適切選擇調整。

抗反射塗料組合物的聚合物含量在溶液總重約1%至約40%範圍內。確實用量需視聚合物之分子量及所需塗層膜厚度。能單獨或混合使用的典型溶劑為丙二醇單甲基醚(PGME)、丙二醇單甲基醚醋酸酯(PGMEA)，乳酸乙酯、水、環戊酮、環己酮與 γ -丁內酯，但PGME、PGMEA與乳酸乙酯或其混合物等為佳。溶劑之毒性較低度，及塗覆與溶解度性質良好者通常較佳。

由於抗反射膜塗覆於基底面上且再受乾蝕刻，想見其膜具充分低金屬離子度及純度使半導體設備無不利影響。處

92/12/26

五、發明說明 (21)

較。本發明聚合物底塗層明顯改善解析度並有效消除由晶片基底反射引起之靜止波而無損光敏性。

表 3

底塗層	DTP (mj/cm ²)	解析(μm)	靜止波
實例10	175	0.28	消去
實例12	180	0.28	消去
實例13	175	0.30	消去
實例14	175	0.30	消去
無	170	0.38	嚴重

表內DTP係欲印製之劑量。

實例 16

實例 10，13 與 14 中配方的聚合物溶液經旋轉塗覆於 4 吋矽晶片上，於 180℃ 熱板上烘乾 60 秒得厚度約 850Å。晶片隨後以 AZ[®] 7908 光阻 (得自 70 Meister Ave., Somerville, NJ 08876, Clariant Corp.) 塗覆並於 90℃ 烘焙 90 秒得 0.75 μm 至 1.10 μm 之光阻厚度。此等晶片以一 NIKON[®] 0.54 NA i-線分段器曝光成像後於 110℃ 烘焙 60 秒，用 AZ[®] 300 MIF 顯影機攪煉顯像 35 秒鐘。澄清底片必需的最小劑量標繪作光阻厚度之函數，所得正弦曲線稱為擺動曲線。光阻的擺動比與一高度反射基底或一半導體裝置製造中普遍遇見之形態光組圖案的線寬變化密切相關。擺動比愈低，反射基底或形態上之線寬控制愈佳。擺動比係用下式計算：

$$\text{擺動比} = (E_{\max} - E_{\min}) / (E_{\max} + E_{\min})$$

其中，

$E_{\max}$ 與 $E_{\min}$ 相當於一擺動曲線上光阻厚度最大與最小時

本 告 公

修正
補充

- $$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \quad \text{R}_5 \quad \text{R}_6 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{R}_3 \quad \text{R}_7 \quad \text{R}_8 \end{array} \quad \begin{array}{c} (X_1)_n \\ (X_2)_n \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{A} \\ | \\ \text{Y} \\ | \\ \text{B} \end{array}$$

X₂ 為 S、S(C₁-C₁₀) 烷基、O、O(C₁-C₁₀) 烷基、NH、

六、申請專利範圍

$N(C_1-C_{10})$ 烷基、 C_1-C_{10} 烷基，或羥基 C_1-C_{10} 烷基，

n 獨立為 0-2，

A 係推電子基，

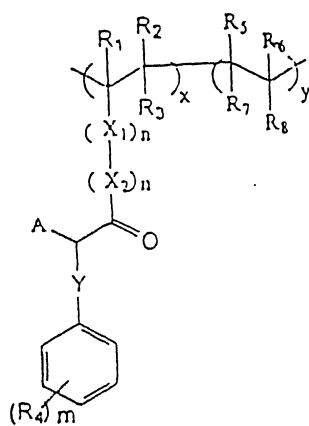
Y 為一共軛部分如 $N=N$ 、 $CW=CW$ 、 $CW=N$ 、或 $N=CW$ ，其 W 係 H、 (C_1-C_{10}) 烷基或 (C_1-C_{10}) 烷氧基，

$x=5$ 至 100 莫耳%，與 $y=0$ 至 90 莫耳%，及

B 係選自苯基、萘基、蒽基、吡啶、吡咯、吡唑、及噻吩；與

b) 其餘量之一適當溶劑。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之塗料組合物，其中聚合物有如下結構：



式內，

R_1-R_3 獨立係 H、 (C_1-C_{10}) 烷基或 (C_1-C_{10}) 烷氧基，

R_5-R_8 無交聯基，為獨立 H、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、羥基 C_1-C_{10} 烷基、硝基、氟、氯、溴、氰

六、申請專利範圍

基、苯基、萘基、蒽基、經 C_1-C_{10} 烷基取代之
 苯基、萘基及蒽基、具不飽和雙鍵之 C_1-C_{10} 烷
 基、二氰乙烯基、 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、
 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 ，
 其中 Z 係 H 或 (C_1-C_{10}) 烷基、羥基 (C_1-C_{10}) 烷基、
 (C_1-C_{10}) 烷基 $OCOCH_2COCH_3$ ，或 R_7 與 R_8 合併成環
 基，

X_1 係 $C=O$ 、 OCO 、 $CONH$ 、 O 、苯基、萘基、蒽基、
 (C_1-C_{10}) 烷基、環己基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2 為 S 、 $S(C_1-C_{10})$ 烷基、 O 、 $O(C_1-C_{10})$ 烷基、 NH 、
 $N(C_1-C_{10})$ 烷基、 C_1-C_{10} 烷基，或羥基 C_1-C_{10} 烷
 基，

n 獨立為 $0-2$ ，

A 係推電子基，

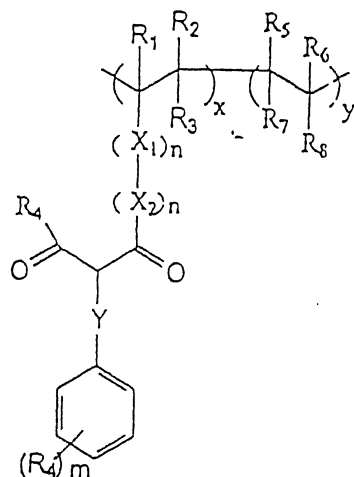
R_4 為 H 、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、硝基、氟、
 氯、溴、氰基、苯基、萘基、蒽基、經 C_1-C_{10}
 烷基取代之苯基、萘基及蒽基、具不飽和雙鍵
 之 C_1-C_{10} 烷基、二氰乙烯基或 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、
 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、
 SO_2NZ_2 ，其中 Z 係 H 或 (C_1-C_{10}) 烷基，

Y 為一共軛部分如 $N=N$ 、 $CW=CW$ 、 $CW=N$ 、或
 $N=CW$ ，其 W 係 H 、 (C_1-C_{10}) 烷基或 (C_1-C_{10}) 烷氧
 基，

$m = 1-5$ ， $x = 5$ 至 100 莫耳%，及 $y = 0$ 至 90 莫耳%。

六、申請專利範圍

3. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中聚合物有如下結構：



式內，

R_1 - R_3 獨立係H、 (C_1-C_{10}) 烷基或 (C_1-C_{10}) 烷氧基，

R_5 - R_8 無交聯基，為獨立H、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、硝基、氟、氯、溴、氰基、苯基、萘基、蔥基、經 C_1-C_{10} 烷基取代之苯基、萘基及蔥基、具不飽和雙鍵之 C_1-C_{10} 烷基、二氟乙烯基、 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、 SO_2NZ_2 ，其中Z係H或 (C_1-C_{10}) 烷基、羥 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷基 $OCOCH_2COCH_3$ ，或 R_7 與 R_8 合併成環基，

X_1 係 $C=O$ 、 OCO 、 $CONH$ 、 O 、苯基、萘基、蔥基、 (C_1-C_{10}) 烷基、環己基、吡啶或吡咯烷酮，

X_2 為 S 、 $S(C_1-C_{10})$ 烷基、 O 、 $O(C_1-C_{10})$ 烷基、 NH 、 $N(C_1-C_{10})$ 烷基、 C_1-C_{10} 烷基或羥基 C_1-C_{10} 烷

六、申請專利範圍

基，

n獨立係0-2，

R_4 為H、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、硝基、氟、
氯、溴、氰基、苯基、萘基、蒽基、經 C_1-C_{10}
烷基取代之苯基、萘基及蒽基、具不飽和雙鍵
之 C_1-C_{10} 烷基、二氟乙烯基或 SO_2CF_3 、 $COOZ$ 、
 SO_3Z 、 COZ 、 OZ 、 NZ_2 、 SZ 、 SO_2Z 、 $NHCOZ$ 、
 SO_2NZ_2 ，其中Z係H或 (C_1-C_{10}) 烷基，

Y為一共軛部分如 $N=N$ 、 $CW=CW$ 、 $CW=N$ 、或
 $N=CW$ ，其W係H、 (C_1-C_{10}) 烷基或 (C_1-C_{10}) 烷氧
基，

$m=1-5$ ， $x=5$ 至100莫耳%，及 $y=0$ 至90莫耳%。

4. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中溶劑含有機溶劑混合物。
5. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中溶劑係選自丙二醇單甲基醚丙二醇單甲基醚醋酸酯、乳酸乙酯、庚酮、環戊酮、環己酮、 γ -丁內酯、及水。
6. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中Y係 $N=N$ 。
7. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中 $y=0$ 。
8. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中聚合物另含一或多乙烯基單體未吸收及未交聯。
9. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中 R_8 係選自羥基、羥基 C_1-C_{10} 烷基、羧酸或其酯、磺酸或其酯、

六、申請專利範圍

酚醛塑料、醚類、丙烯醯胺及N-(3-羥苯基異丁烯醯胺)。

10. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中R₈與R₇合併成酸酐、吡啶、馬來醯胺、或吡咯烷酮。
11. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中聚合物另含至少一單位自親水性乙烯基單體或一能變親水性的乙烯基單體。
12. 根據申請專利範圍第11項之塗料組合物，其中親水基係選自由O(CH₂)₂-O-(CH₂)-OH、O(CH₂)₂-OH、(CH₂)_n-OH (其n=1-4)、COO(C₁-C₄)烷基、COOX及SO₃X (其X為H、鹼金屬、銨、烷基銨)所組成之群。
13. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，另含一染料。
14. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，另含一交聯劑。
15. 根據申請專利範圍第14項之塗料組合物，另含一酸。
16. 根據申請專利範圍第14項之塗料組合物，另含一產酸劑。
17. 根據申請專利範圍第15項之塗料組合物，其中產酸劑為一加熱活化的產酸劑。
18. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中聚合物重量平均分子量在500至1,000,000範圍內。
19. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中金屬離子量少於50 ppb每金屬離子。
20. 一種在基底上製造影像之方法，包含步驟有：

六、申請專利範圍

- a) 在基底上提供專利範圍第1項塗料組合物之塗層；
 - b) 加熱該塗料組合物；
 - c) 提供一感光材料的塗層；
 - d) 曝光感光材料成像；
 - e) 以含水鹼性顯影劑顯影該已成像曝光之感光材料；及
 - f) 乾蝕刻塗料組合物。
21. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中該感光材料含一酚醛樹醛、一感光化合物與一溶劑。
22. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中該感光材料含一取代的多羥基苯乙烯、一光活性化合物與一溶劑。
23. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中該感光材料含多羥基苯乙烯、一光活性化合物、一溶解抑制劑與一溶劑。
24. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中該塗料組合物的加熱溫度範圍自70°C至250°C。
25. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中該塗料組合物的膜厚範圍自0.1至10微米。
26. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中顯影劑係一金屬離子游離鹼氫氧化物的水液。
27. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中感光物質能經矽烷化。
28. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中顯影後及乾蝕刻前，使感光物質與一矽烷化材料反應。