



(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 I512063 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 11 日

(21) 申請案號：098114508

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 30 日

(51) Int. Cl. : C09D5/32 (2006.01)

C09D163/00 (2006.01)

C09D167/00 (2006.01)

C08G59/42 (2006.01)

C08G63/685 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2008/07/08 美國 12/133,562

(71) 申請人：馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72) 發明人：姚暉蓉 YAO, HUIRONG (CN)；向中 XIANG, ZHONG (CN)；宣姜惠 SHAN, JIANHUI (US)；沐蘭 沙蘭 MULLEN, SALEM (US)；吳恒鵬 WU, HENGPENG (CN)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW 200811602A

審查人員：林佳妘

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：1 共 54 頁

(54) 名稱

抗反射塗料組合物

ANTIREFLECTIVE COATING COMPOSITIONS

(57) 摘要

本發明揭示抗反射塗料組合物及相關聚合物。

Antireflective coating compositions and related polymers are disclosed.

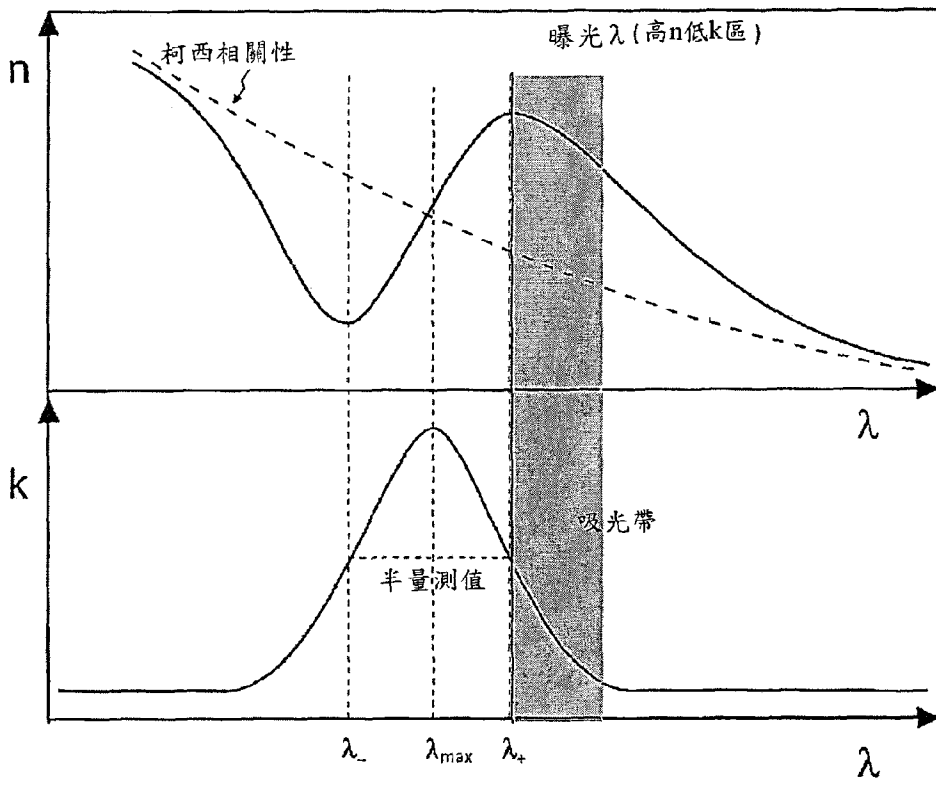


圖 1

| |
|-----|
| 公告本 |
|-----|

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：98 1-145 08 | (09D) $\frac{5}{72}$ (2006.01) |
| ※ 申請日：98. 4. 30 | ※IPC 分類：(09D) 16 $\frac{3}{10}$ (2006.01) |
| 一、發明名稱：(中文/英文) | (09D) 16 $\frac{7}{10}$ (2006.01) |
| 抗反射塗料組合物 | (08G) 5 $\frac{4}{42}$ (2006.01) |
| ANTIREFLECTIVE COATING COMPOSITIONS | (08G) 6 $\frac{3}{685}$ (2006.01) |
| 二、中文發明摘要： | (03F) $\frac{7}{11}$ (2006.01) |
| 本發明揭示抗反射塗料組合物及相關聚合物。 | (01L) $\frac{2}{0217}$ (2006.01) |

三、英文發明摘要：

Antireflective coating compositions and related polymers are disclosed.

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：

(無元件符號說明)

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】

本發明係關於一種新穎抗反射塗料組合物及其藉由在反射基板與光阻劑塗層之間形成新穎抗反射塗料組合物薄層而用於影像處理之用途。該等組合物尤其適用於藉由光微影技術製造半導體裝置。

【先前技術】

光阻劑組合物係用於製造小型化電子組件之微影方法，諸如用於製造電腦晶片及積體電路。一般而言，在此等方法中，首先將光阻劑組合物之薄膜塗層塗覆於基板材料，諸如用於製造積體電路之矽晶圓。隨後將經塗佈基板烘烤以蒸發光阻劑組合物中之任何溶劑且將塗層固定於基板上。接著使基板之經烘烤塗佈表面逐影像曝光於輻射。

此輻射曝光在經塗佈表面之曝光區中引起化學轉化。可見光、紫外(UV)光、電子束及X射線輻射能為現今在微影方法中常用之輻射類型。此逐影像曝光之後，將經塗佈基板用顯影液處理以溶解且移除光阻劑之輻射曝光區或未曝光區。

半導體裝置小型化之趨勢促成使用對愈來愈短波長之輻射敏感之新穎光阻劑，且亦促成使用複雜多級系統來克服與該小型化相關之困難。

在光微影中使用高吸光性抗反射塗料為一種減少光自高反射性基板背反射所致之問題的方法。背反射之兩個主要缺點為薄膜干擾效應及反射刻痕(reflective notching)。薄

膜干擾或駐波產生關鍵線寬尺寸變化，其係由隨著光阻劑厚度變化所致之光阻劑膜中總光強度變化引起。當光阻劑在含有地形特徵之基板上圖案化時，反射刻痕變得較嚴重，該等地形特徵使光散射通過光阻劑膜，引起線寬變化，且在極端情況下形成光阻劑完全損耗之區域。

在需要進一步降低或消除線寬變化的情況下，使用底部抗反射塗料提供消除反射之最佳解決方案。在用光阻劑塗佈前且在曝光前，將底部抗反射塗料塗覆於基板。使光阻劑逐影像曝光且顯影。隨後(通常)在氣態電漿中蝕刻曝光區中之抗反射塗料，且由此將光阻劑圖案轉印至基板。抗反射膜之蝕刻速率與光阻劑相比應相對較高，使得在蝕刻過程期間在不會過度損耗光阻劑膜下蝕刻抗反射膜。抗反射塗料亦必須在曝光波長下具有合適吸光率及折射率以達成所需微影特性。

必需使底部抗反射塗料在小於300 nm之曝光下良好作用。該等抗反射塗料需要具有高蝕刻速率且具有充分吸光性以及合適折射率以充當抗反射塗料。

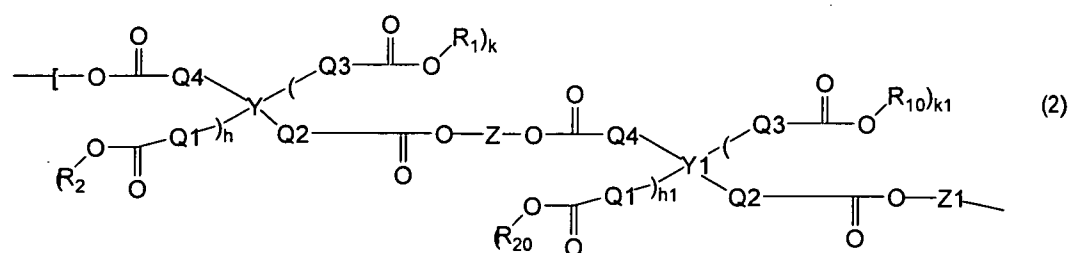
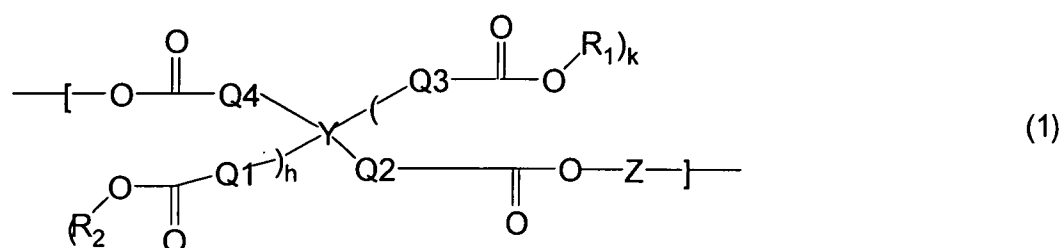
【發明內容】

本發明描述一種含有無芳族發色團之新穎聚合物的抗反射塗料組合物，其高NA微影術之抗反射塗料材料中得以應用。該等材料由於聚合物主鏈及不存在連接於聚合物上之芳族發色團故具有超高蝕刻速率。

該抗反射塗料組合物包含不含有芳族發色團之聚合物、酸產生劑及視情況交聯劑，其中該聚合物包含衍生自二

酸、三酸、二酸酐或其相應四酸或其混合物之結構單元及衍生自二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、含二環氧基化合物、含三環氧基化合物或其混合物之結構單元，其中該二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、該含二環氧基化合物或含三環氧基化合物含有一或多個氮原子及/或硫原子或含有一或多個伸烷基。

聚合物可包含結構(1)或(2)之重複單元



其中各Y及Y1獨立為非芳族鍵聯部分；各Z及Z1獨立為衍生自二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、含二環氧基化合物或含三環氧基化合物之結構單元；各R₁及R₁₀獨立為氫或衍生自含單環氧基化合物之結構單元；各R₂及R₂₀獨立為R₁或衍生自二硫醇、三硫醇、含二環氧基化合物或含三環氧基化合物之結構單元；各Q1、Q2、Q3及Q4獨立為直接鍵或未經取代或經取代之C₁₋₄伸烷基；各h及h1獨立為0或1；且各k或k1獨立為0或1。

本發明亦係關於不含有芳族發色團之聚合物，其包含衍

生自二酸、三酸、二酸酐或其相應四酸或其混合物之結構單元及衍生自二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、含二環氧基化合物、含三環氧基化合物或其混合物之結構單元，其中該二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、該含二環氧基化合物或含三環氧基化合物含有一或多個氮及/或硫原子或含有一或多個伸烷基。

本發明亦係關於一種經塗佈基板，其包含上面具有由本文所揭示之抗反射塗料組合物形成之抗反射塗料層的基板，其中抗反射塗料層在於193 nm下量測時具有在 $0.01 \leq k < 0.35$ 範圍內之吸光參數(k)。此外，本發明亦係關於一種形成影像之方法，其包含a)用本文所揭示之抗反射塗料組合物塗佈基板且烘烤基板；b)在該抗反射塗層頂部塗佈且烘烤光阻劑膜；c)使該光阻劑逐影像曝光；d)使該光阻劑中之影像顯影；e)視情況在曝光步驟後烘烤該基板。

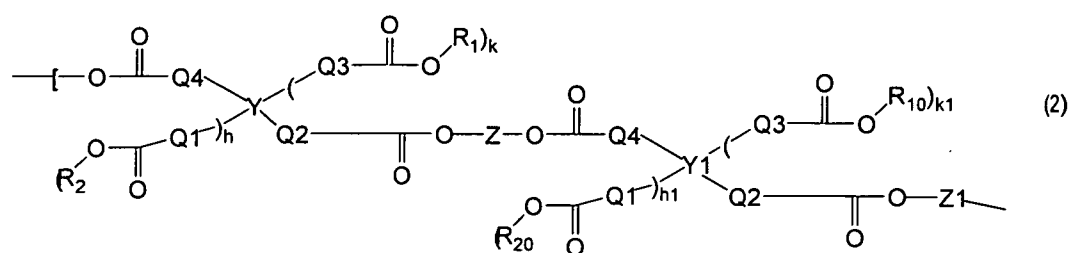
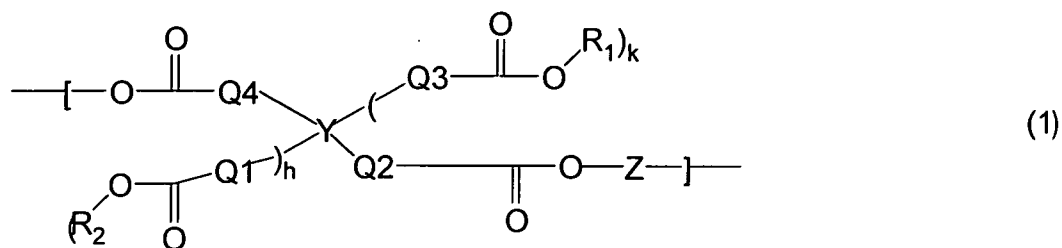
【實施方式】

本發明描述一種含有無芳族發色團之新穎聚合物的抗反射塗料組合物，其高NA微影術之抗反射塗料材料中得以應用。該等材料由於聚合物主鏈及不存在連接於聚合物上之芳族發色團故具有超高蝕刻速率。

抗反射塗料組合物包含不含有芳族發色團之聚合物、酸產生劑及視情況交聯劑，其中該聚合物包含衍生自二酸、三酸、二酸酐或其相應四酸或其混合物之結構單元及衍生自二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、含二環氧基化合物、含

三環氧基化合物或其混合物之結構單元，其中該二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、該含二環氧基化合物或含三環氧基化合物含有一或多個氮原子及/或硫原子或含有一或多個伸烷基。

聚合物可包含結構(1)或(2)之重複單元



其中各Y及Y1獨立為非芳族鍵聯部分；各Z及Z1獨立為衍生自二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、含二環氧基化合物或含三環氧基化合物之結構單元；各R₁及R₁₀獨立為氫或衍生自含單環氧基化合物之結構單元；各R₂及R₂₀獨立為R₁或衍生自二硫醇、三硫醇、含二環氧基化合物或含三環氧基化合物之結構單元；各Q1、Q2、Q3及Q4獨立為直接鍵或未經取代或經取代之C₁₋₄伸烷基；各h及h1獨立為0或1；且各k或k1獨立為0或1。

本發明亦係關於不含有芳族發色團之聚合物，其包含衍生自二酸、三酸、二酸酐或其相應四酸或其混合物之結構單元及衍生自二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、含二環氧基

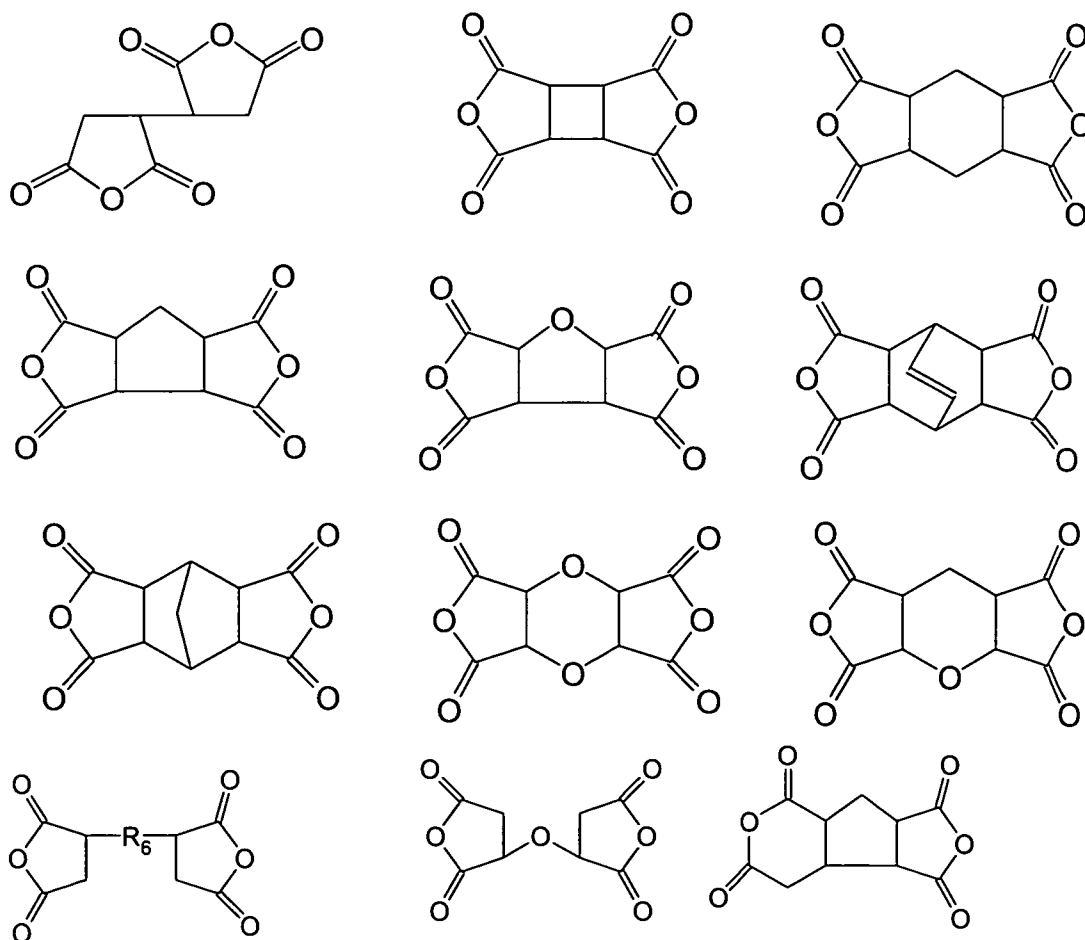
化合物、含三環氧基化合物或其混合物之結構單元，其中該二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、該含二環氧基化合物或含三環氧基化合物含有一或多個氮原子及/或硫原子或含有一或多個伸烷基。

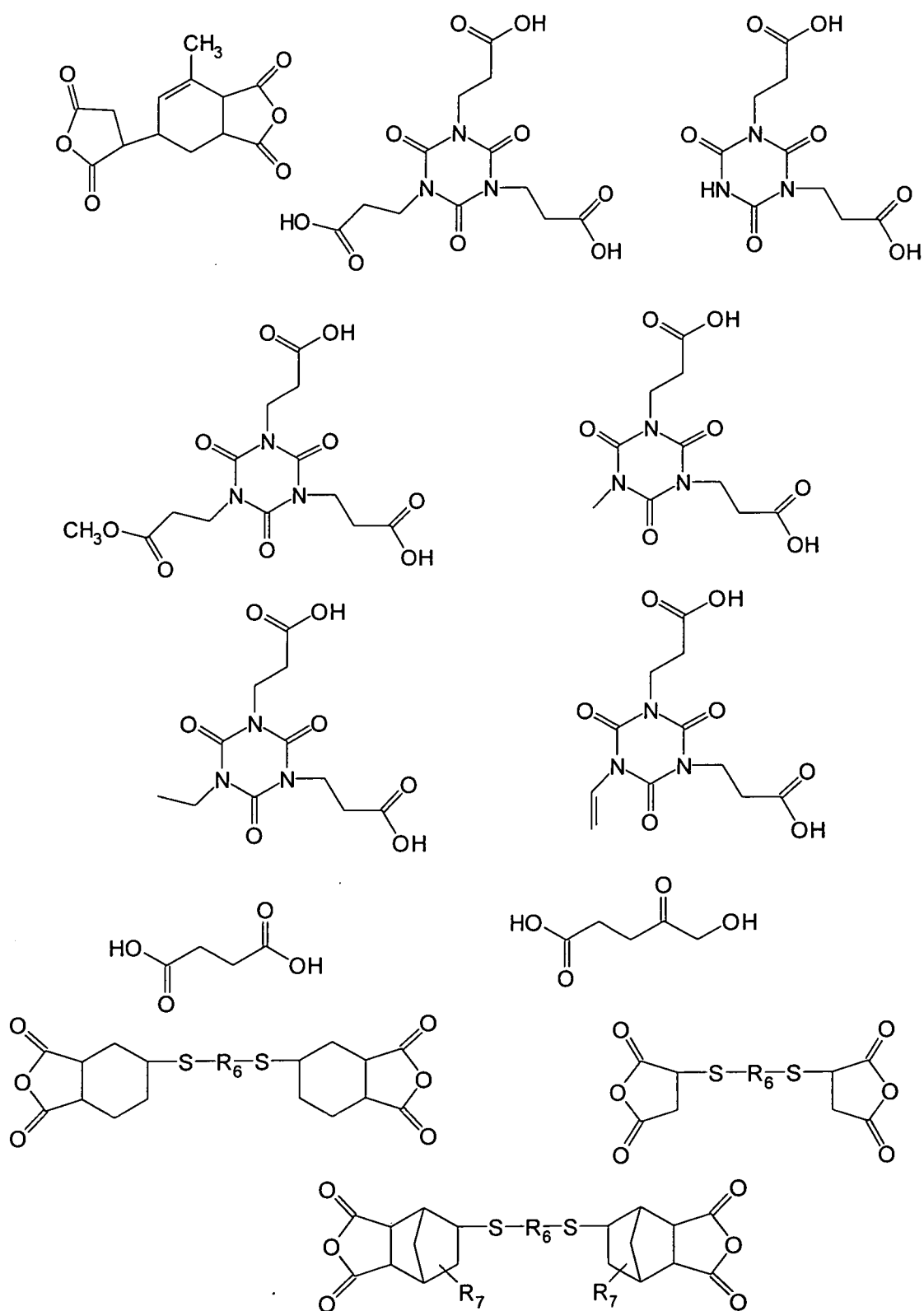
本發明亦係關於一種經塗佈基板，其包含上面具有由本文所揭示之抗反射塗料組合物形成之抗反射塗料層的基板，其中該抗反射塗料層在於193 nm下量測時具有在 $0.01 \leq k < 0.35$ 範圍內之吸光參數(k)。此外，本發明亦係關於一種形成影像之方法，其包含a)用本文所揭示之抗反射塗料組合物塗佈基板且烘烤基板；b)在該抗反射塗層頂部塗佈且烘烤光阻劑膜；c)使光阻劑逐影像曝光；d)使光阻劑中之影像顯影；e)視情況在曝光步驟後烘烤該基板。

適用於本發明之聚合物係藉由使二酸酐(例如1,2,3,4-丁烷四甲酸二酸酐、1,2,3,4-戊烷四甲酸二酸酐、1,2,4,5-環己烷四甲酸二酸酐、1,2,3,4-環戊烷四甲酸二酸酐、1,2,3,4-雙環己烯四甲酸二酸酐、2,3,4,5-四氫呋喃四甲酸二酸酐、1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酸酐、1,2,5,6-環辛-1,5-二烯四甲酸二酸酐、2,3,5-三羧基環戊基乙酸二酸酐、3,5,6-三羧基降苜基乙酸二酸酐、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸二酸酐、雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四甲酸二酸酐、5-(2,5-二側氧基四氫)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二甲酸二酸酐、雙環[2.2.1]庚烷四甲酸2,3:5,6-二酸酐、雙環[2.2.2]辛-7-烯四甲酸2,3:5,6-二酸酐及其類似物等或其相應四酸)與二醇、二硫醇、三醇或三硫醇(例如新戊二醇、

酒石酸二烷基酯、參(2-羥基乙基)三聚氰酸、1,4-二噻烷-2,5-二醇、2-丁烯-1,4-二醇、2,3-二溴-2-丁烯-1,4-二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇及其類似物等)在氯化四烷基銨催化劑存在下反應來形成。如亦應瞭解，此等聚合物亦可藉由使二酸或三酸與二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、二環氧基及三環氧基化合物反應製成。二酸及三酸之實例包括1,4-己二酸、1,8-癸二酸、1,4-環己二甲酸、反丁烯二酸、黏康酸及其類似物。

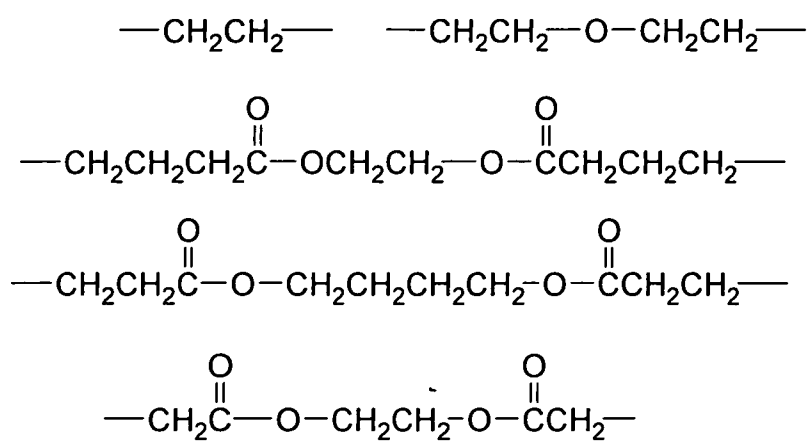
二酸酐、二酸及三酸之實例包括



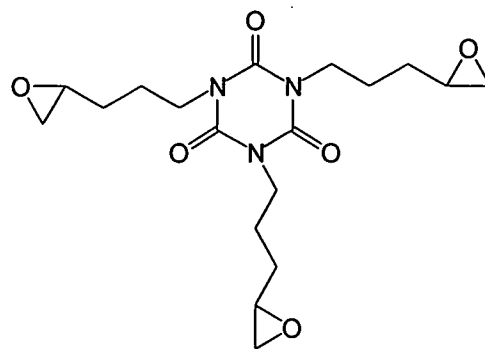
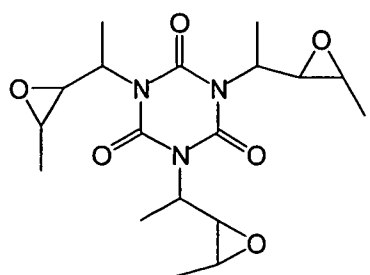
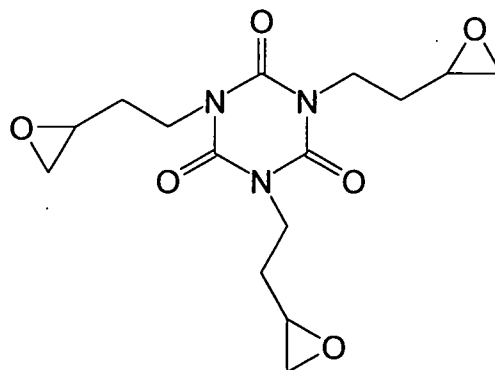
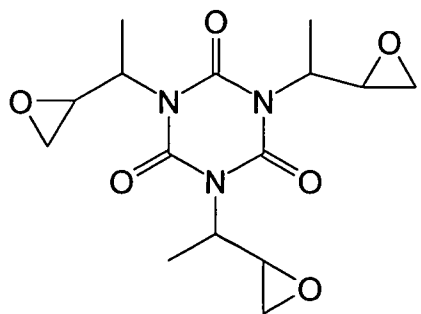
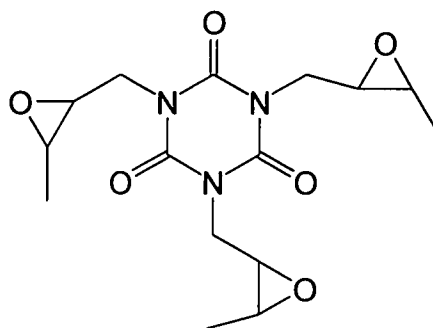
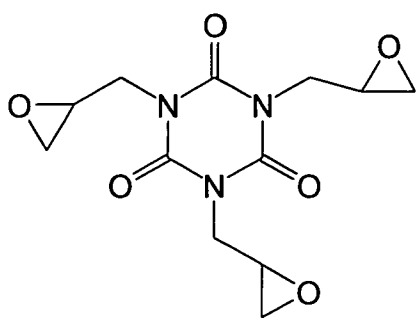


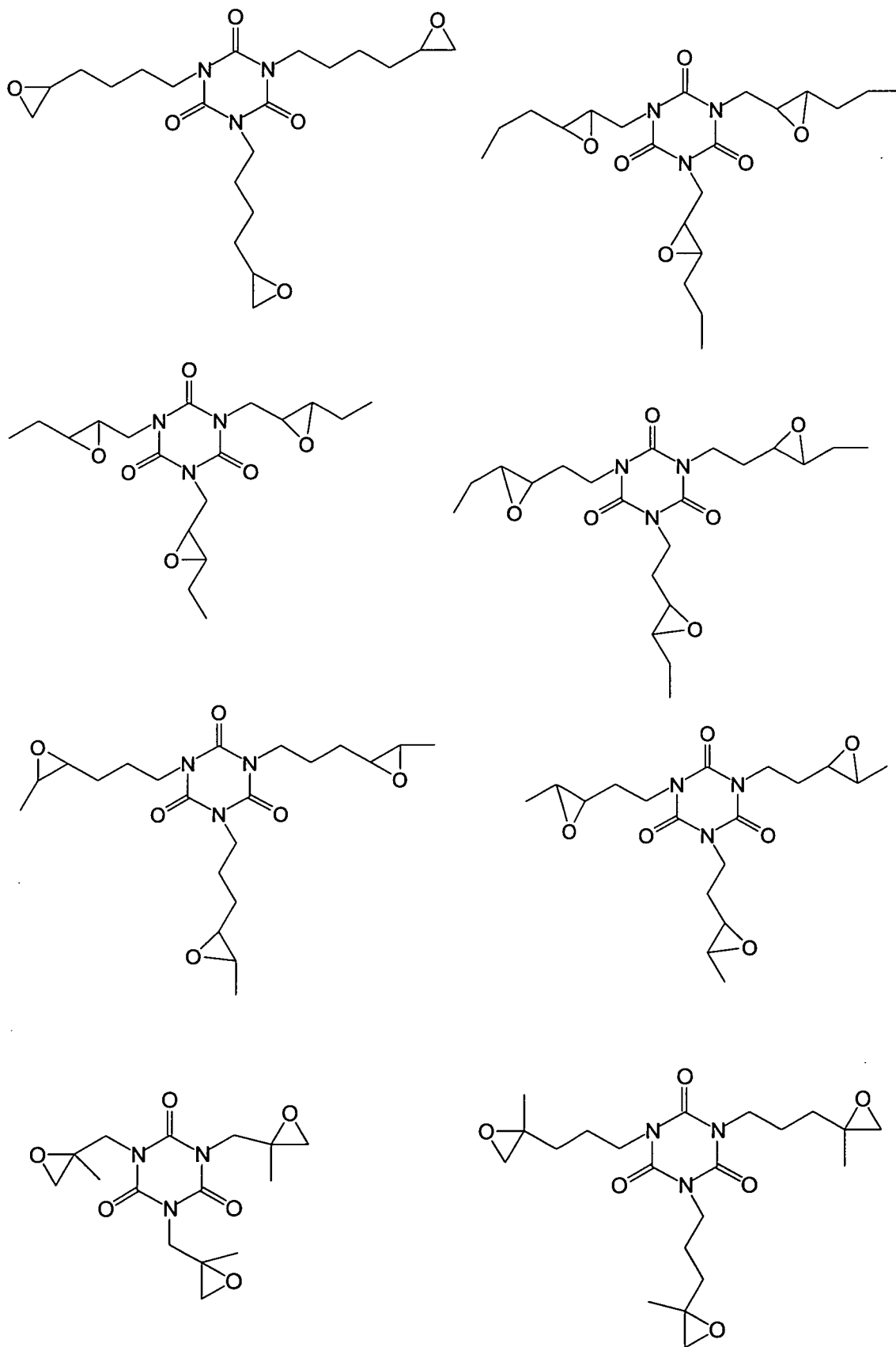
其中 R_6 為具有 2 至 20 個碳原子之直鏈或支鏈伸烷基鏈，其亦可含有醚氧或酯基，且 R_7 為氫或甲基。

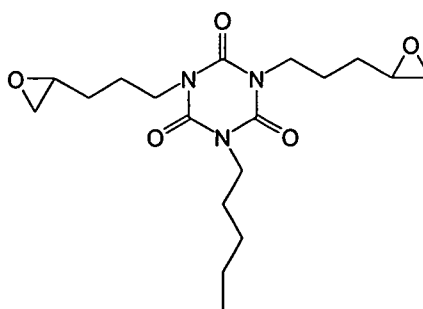
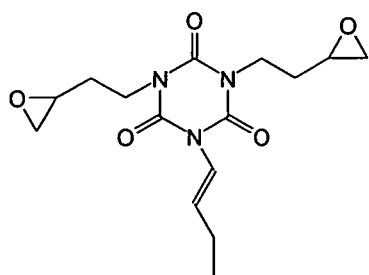
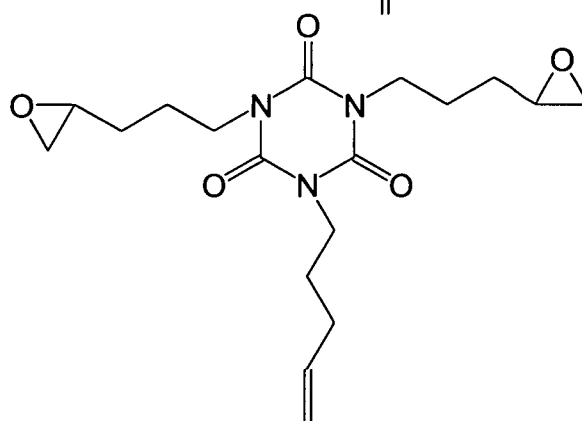
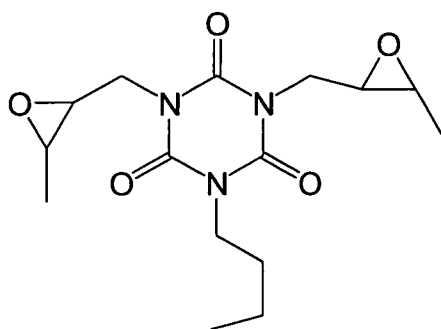
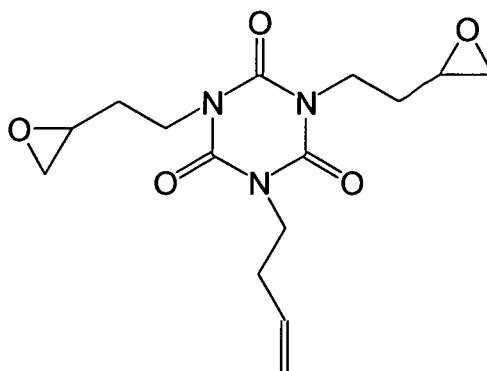
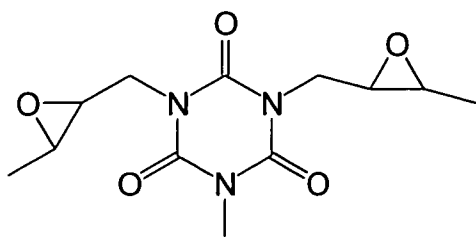
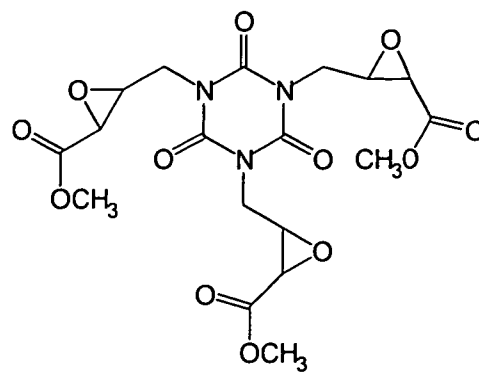
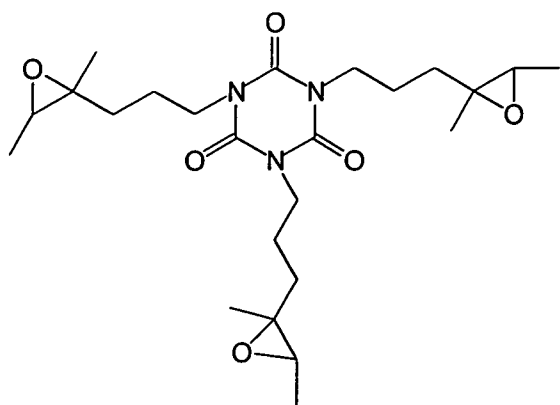
R_6 之實例包括

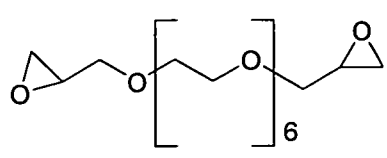
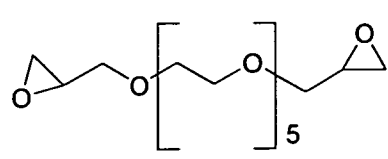
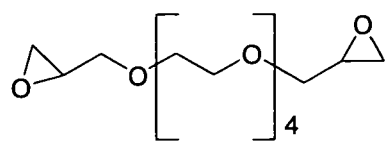
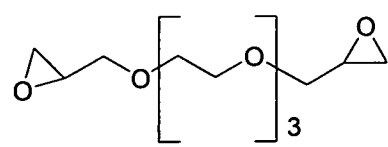
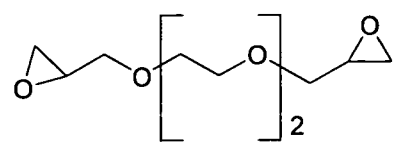
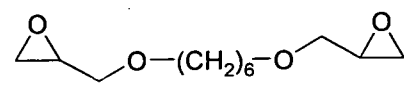
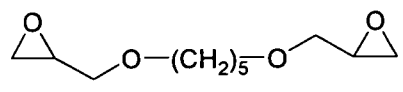
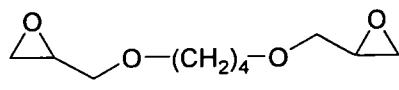
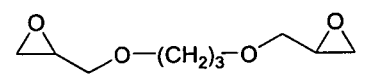
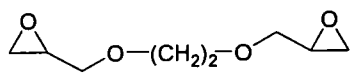
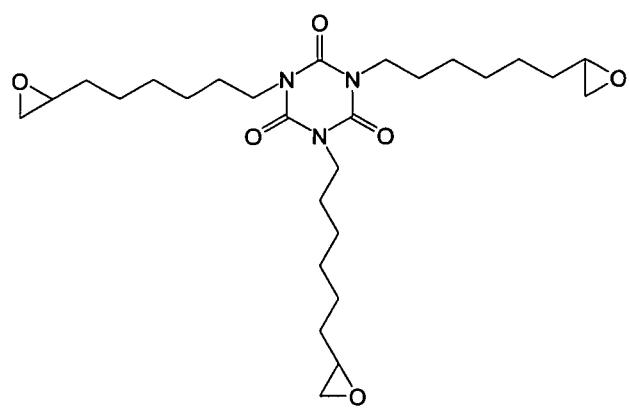
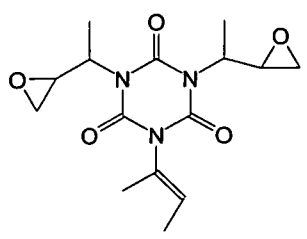
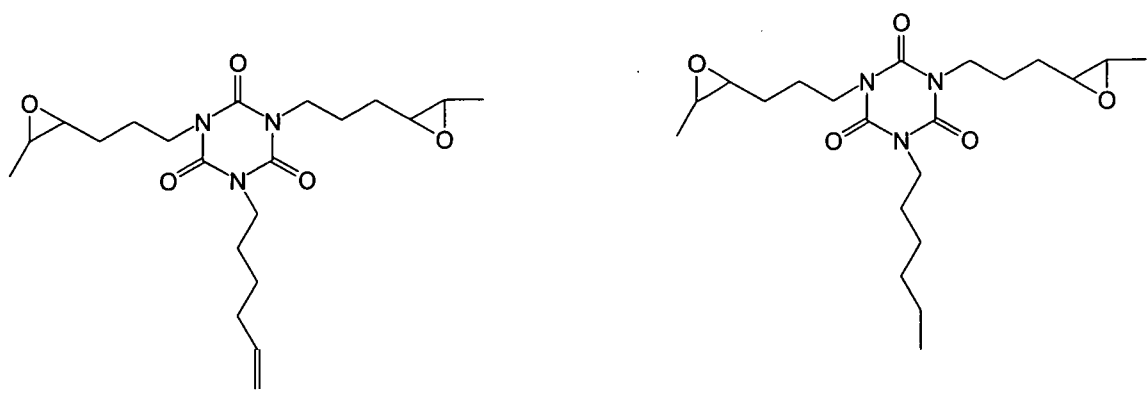


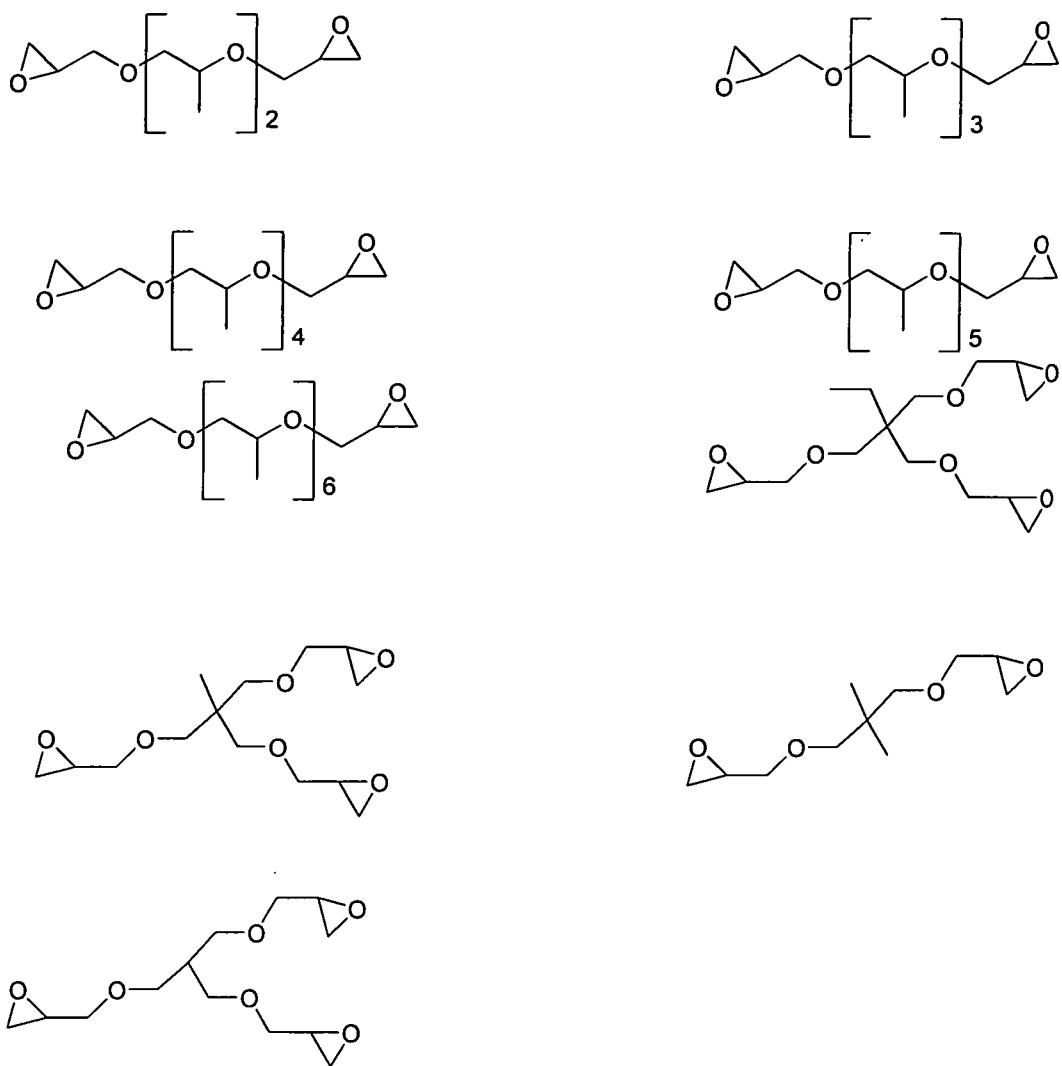
二環氧基及三環氧基化合物之實例包括



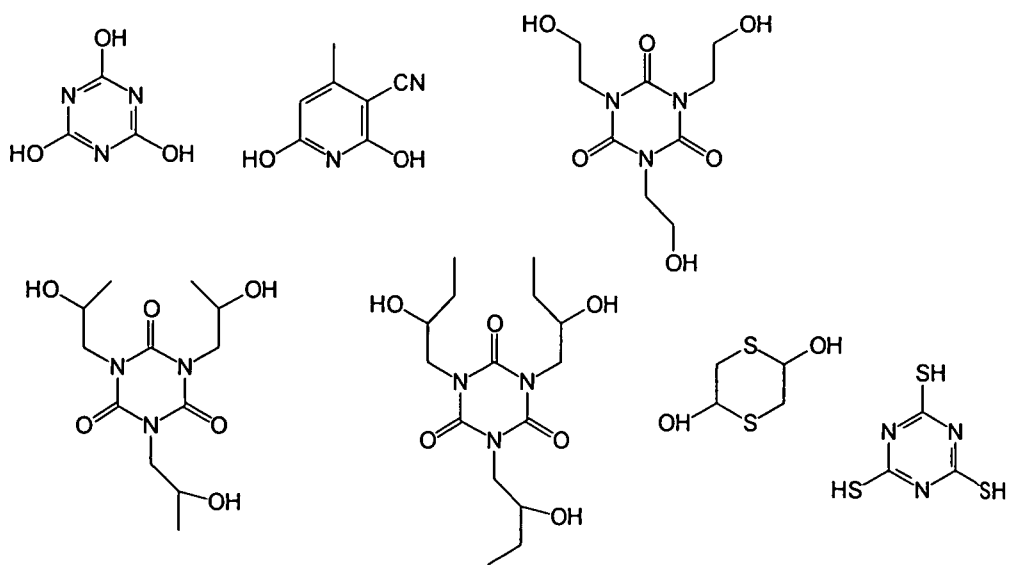


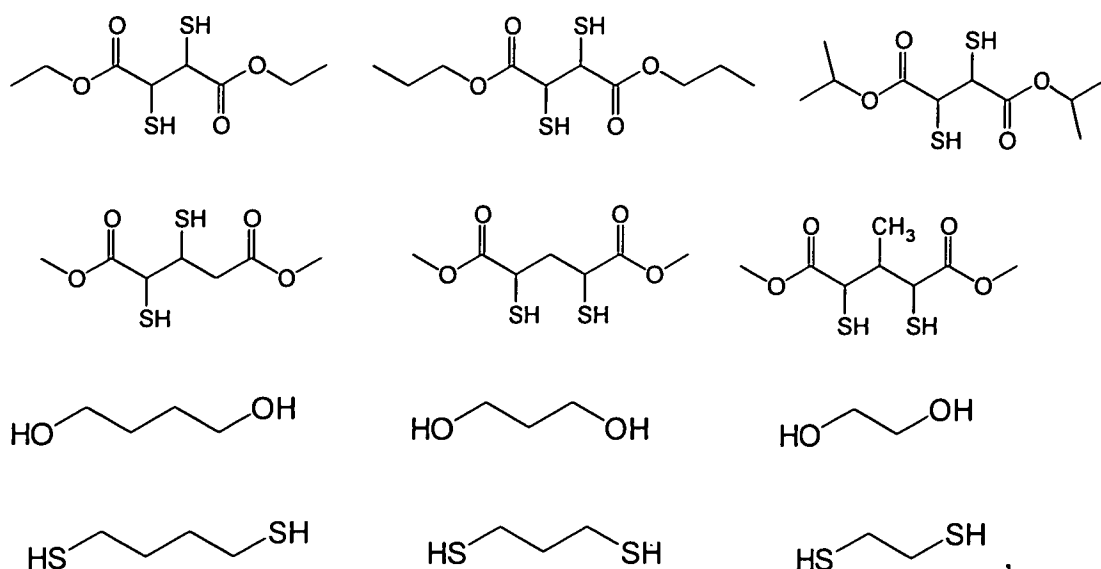






二醇、二硫醇、三醇及三硫醇之實例包括

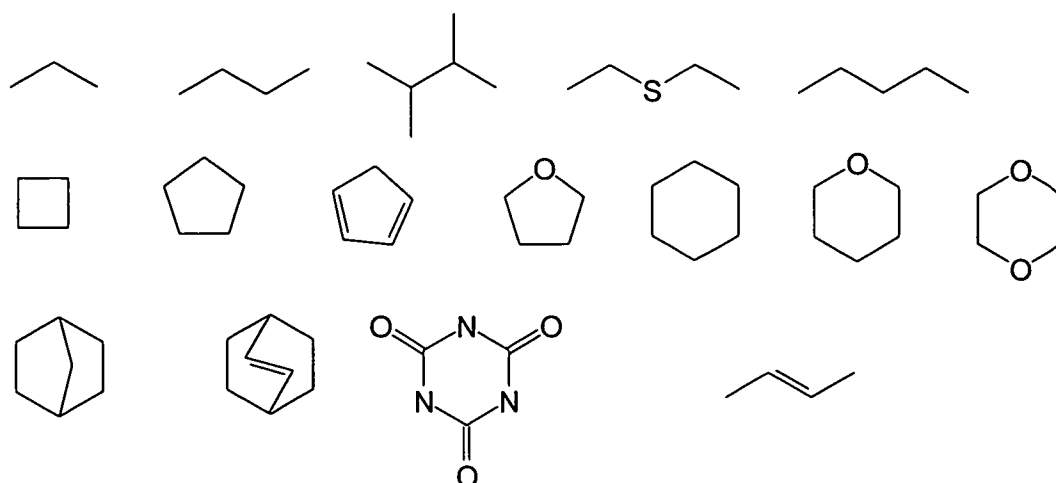




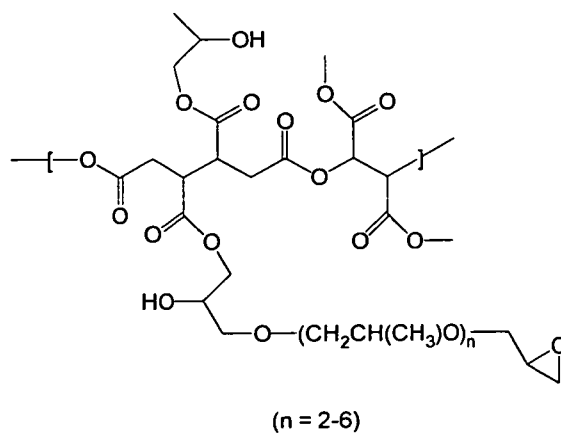
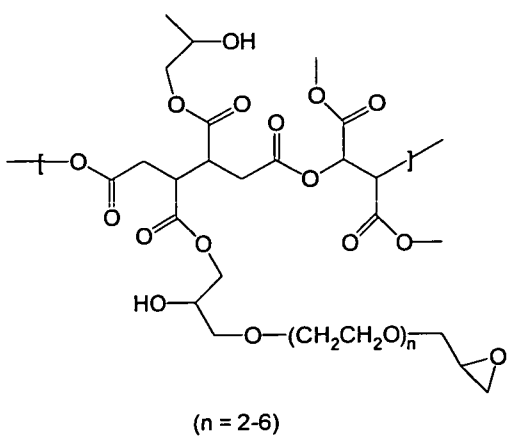
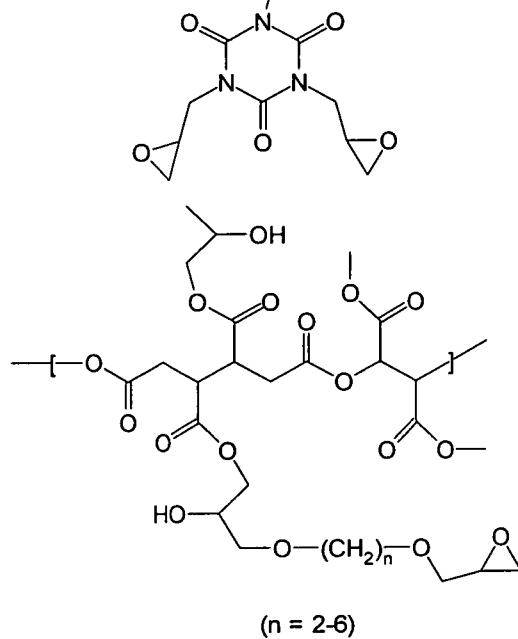
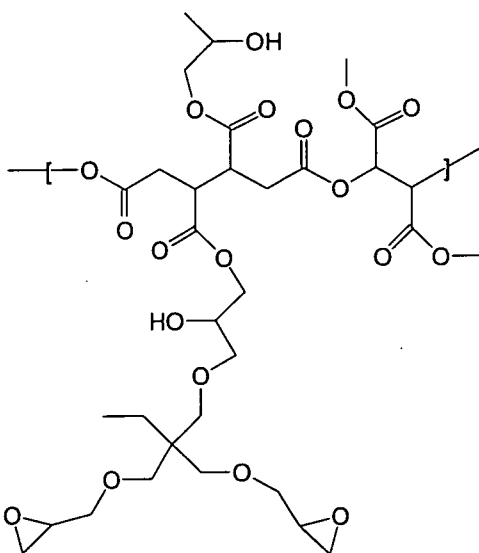
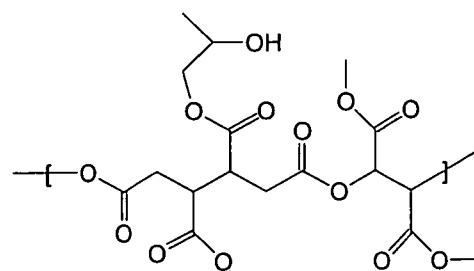
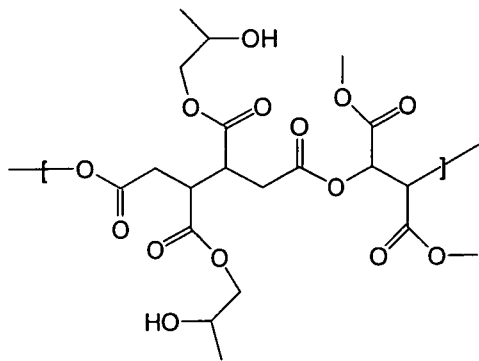
其中 R_{100} 為氫、烷基或烯基。

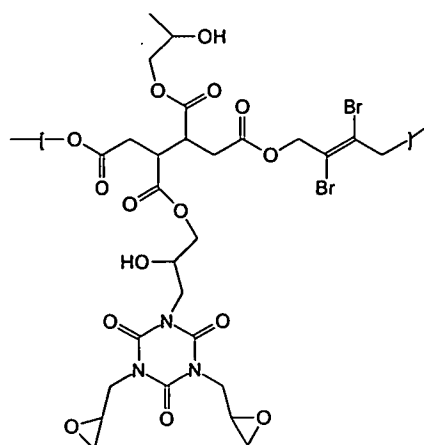
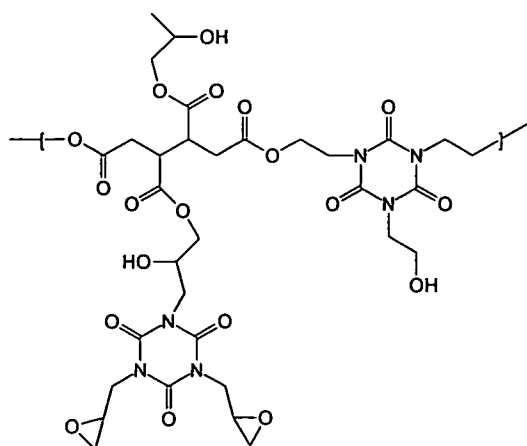
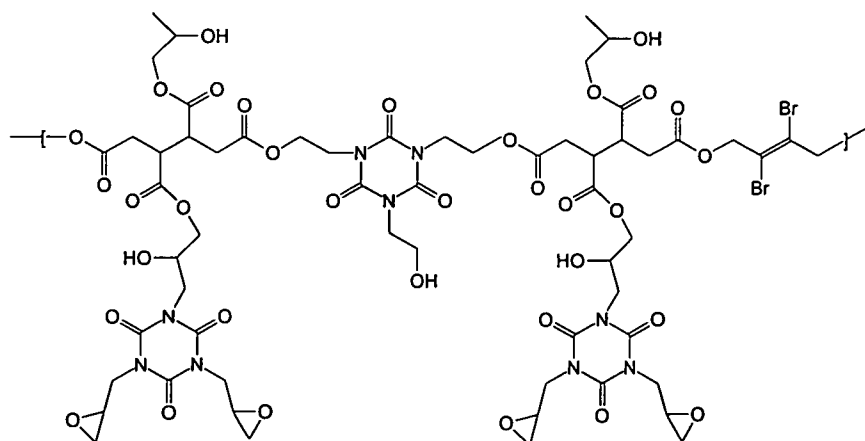
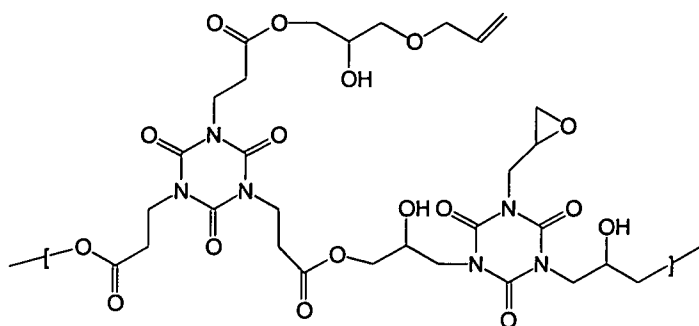
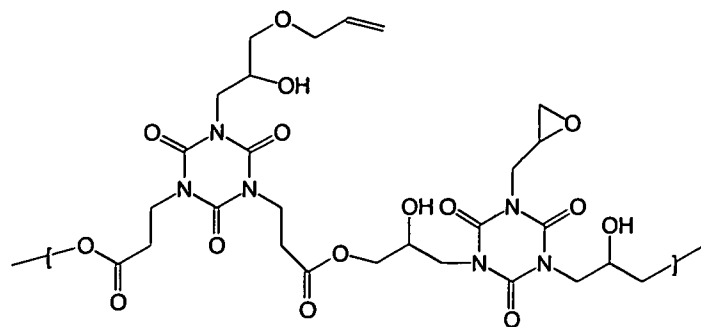
隨後預聚物中之羧酸基團與氧化丙烯進行開環反應得到最終產物。此外，可併入具有一個以上環氧官能基之分子(例如乙二醇二縮水甘油醚、1,4-丁二醇二縮水甘油醚或參(2,3-環氧丙基)異氰尿酸酯)以獲得可自交聯聚酯材料。亦可藉由使含有多個羧酸基團之化合物與二環氧基/三環氧基單體或二醇/三醇單體反應來形成聚酯。

結構(1)及(2)之Y及Y1之實例包括



結構(1)及(2)之重複單元之實例包括



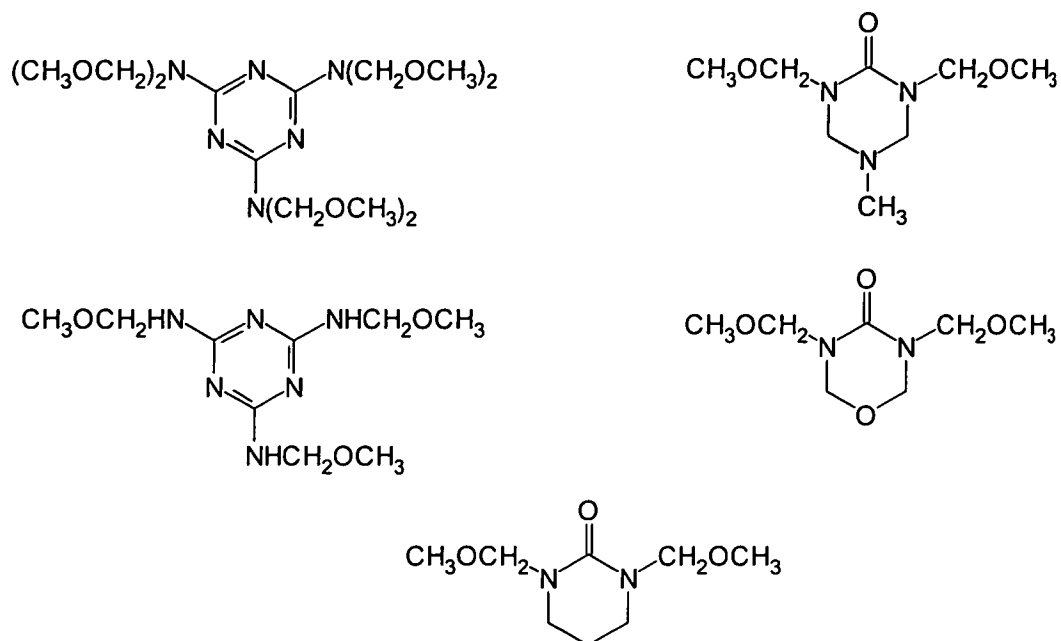


可選交聯劑可為胺基塑膠。該胺基塑膠可經兩個或兩個以上烷氧基取代，其可基於以下胺基塑膠：諸如甘脲-醛樹脂、三聚氰胺-醛樹脂、苯代三聚氰胺-醛樹脂及脲-醛樹脂。醛之實例包括甲醛、乙醛等。在一些情況下，三個或四個烷氧基較為適用。單體、甲基化甘脲-甲醛樹脂為一實例。一實例為四(烷氧基甲基)甘脲。四(烷氧基甲基)甘脲之實例可包括(例如)四(甲氧基甲基)甘脲、四(乙氧基甲基)甘脲、四(正丙氧基甲基)甘脲、四(異丙氧基甲基)甘脲、四(正丁氧基甲基)甘脲及四(第三丁氧基甲基)甘脲。四(甲氧基甲基)甘脲可以商標 POWDERLINK 自 Cytec Industries 獲得(例如 POWDERLINK 1174)。其他實例包括甲基丙基四甲氧基甲基甘脲及甲基苯基四甲氧基甲基甘脲。

其他胺基塑膠可以商標 CYMEL 購自 Cytec Industries 且可以商標 RESIMENE 自 Monsanto Chemical Co. 購得。亦可使用其他胺與醯胺之縮合產物，例如以下各物之醛縮合物：三嗪、二嗪、二唑、胍、胍亞胺(guanimine)及該等化合物經烷基及芳基取代之衍生物，包括經烷基及芳基取代之三聚氰胺。該等化合物之一些實例為 N,N'-二甲基脲、苯甲醯脲(benzourea)、氰胍、甲醯胍胺、乙醯胍胺、三聚氰酸二醯胺、2-氯-4,6-二胺基-1,3,5-三嗪、6-甲基-2,4-二胺基、1,3,5-三嗪、3,5-二胺基三唑、三胺基嘧啶、2-醯基-4,6-二胺基-嘧啶、3,4,6-參(乙基胺基)-1,3,5-三嗪、參(烷氧基羰基胺基)三嗪、N,N,N',N'-四甲氧基甲基脲及其類似

物。

其他可能的胺基塑膠包括具有以下結構之化合物：



包括其類似物及衍生物，諸如見於Tosoh之日本特許公開專利申請案(Kokai)第1-293339號之彼等化合物，以及醚化胺基樹脂，例如甲基化或丁基化三聚氰胺樹脂(分別為N-甲氧基甲基-三聚氰胺或N-丁氧基甲基-三聚氰胺)或甲基化/丁基化甘脲，例如可見於Ciba Specialty Chemicals之加拿大專利第1 204 547號。各種三聚氰胺及尿素樹脂可以Nicalacs(Sanwa Chemical Co.)、Plastopal(BASF AG)或Maprenal(Clariant GmbH)商品名購得。

本發明所用之酸產生劑，較佳熱酸產生劑為在加熱至大於90°C且小於250°C之溫度時產生酸之化合物。該酸以及交聯劑使聚合物交聯。熱處理之後的抗反射塗料層變得不溶於用於塗佈光阻劑之溶劑，且此外，其亦不溶於用於使光阻劑成像之鹼性顯影劑。熱酸產生劑較佳在90°C下，且

更佳在高於120°C下，且甚至更佳在高於150°C下活化。將抗反射塗料層加熱足夠長的時間以使塗料交聯。酸及熱酸產生劑之實例為丁烷磺酸；三氟甲磺酸；全氟丁烷磺酸 (nanofluorobutane sulfonic acid)；甲苯磺酸硝基苯甲酯，諸如甲苯磺酸2-硝基苯甲酯、甲苯磺酸2,4-二硝基苯甲酯、甲苯磺酸2,6-二硝基苯甲酯、甲苯磺酸4-硝基苯甲酯；苯磺酸酯，諸如4-氯苯磺酸2-三氟甲基-6-硝基苯甲酯、4-硝基苯磺酸2-三氟甲基-6-硝基苯甲酯；酚系磺酸酯，諸如苯基、4-甲氧基苯磺酸酯；有機酸之烷基銨鹽，諸如10-樟腦磺酸之三乙基銨鹽及其類似物。

儘管在新穎抗反射組合物中亦可使用游離酸，但熱酸產生劑優於游離酸，因為若聚合物以溶液形式交聯，則隨時間進展抗反射溶液之存放穩定性有可能受酸之存在的影響。熱酸產生劑僅在將抗反射膜在基板上加熱時活化。此外，可使用熱酸與游離酸之混合物。儘管熱酸產生劑對於使聚合物有效交聯較佳，但亦可使用包含聚合物及交聯劑之抗反射塗料組合物，其中加熱使聚合物交聯。游離酸之實例為(但不限於)強酸，諸如磺酸。諸如甲苯磺酸、三氟甲磺酸或其混合物之磺酸較佳。

新穎組合物可另外含有光酸產生劑，其實例為(但不限於)鎘鹽、磺酸酯化合物、硝基苯甲酯、三嗪等。較佳光酸產生劑為羥基醯亞胺之鎘鹽及磺酸酯，尤其二苯基鎘鹽、三苯基鎘鹽、二烷基鎘鹽、三烷基鎘鹽及其混合物。該組合物中可使用一或多種交聯催化劑。

塗料組合物之溶劑的實例包括醇、酯、乙二醇二甲醚、醚、二醇醚、二醇醚酯、酮、內酯、環酮及其混合物。該等溶劑之實例包括(但不限於)丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯、環己酮、2-庚酮、3-乙氧基-丙酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、 γ -戊內酯、3-甲氧基丙酸甲酯及其混合物。溶劑通常以約40重量%至約99重量%之量存在。在特定情況下，當用於分層系統中時，添加內酯溶劑適用於輔助抗反射塗料組合物之流動特徵。在存在時，內酯溶劑佔溶劑系統之約1%至約10%。 γ -戊內酯為一種適用內酯溶劑。

本發明之組合物中聚合物之量可相對於組合物之固體部分自約100重量%至約1重量%變化。在使用時，本發明之組合物中交聯劑之量可相對於組合物之固體部分自0重量%至約50重量%變化。本發明之組合物中酸產生劑之量可相對於組合物之固體部分自0.1重量%至約10重量%變化。

本發明之組合物可視情況包含通常見於抗反射塗料組合物中之其他材料，諸如單體染料、低級醇、表面勻染劑、增黏劑、消泡劑等，其限制條件為效能不受不利影響。

因為組合物係塗佈於基板頂部且進一步經受乾蝕刻，故預想該組合物具有足夠低之金屬離子含量及純度而使半導體裝置之特性不受不利影響。可使用諸如使聚合物之溶液或含有該等聚合物之組合物穿過離子交換柱、過濾及萃取過程之處理來降低金屬離子濃度且減少粒子。

使抗反射塗料之光學特徵關於曝光波長及其他所需微影

特徵最佳化。舉例而言，對於193 nm之曝光，如使用橢偏術所量測，新穎組合物之吸光參數(k)在約0.01至約1.0，較佳約0.1至約0.35之範圍內。折射率之值(n)在約1.25至約2.0，較佳約1.7至約2.0之範圍內。由於此組合物在193 nm下之良好吸光特徵，故可使用約為40 nm之極薄抗反射膜。此在使用非芳族光阻劑(諸如在193 nm、157 nm及157 nm以下波長下敏感之彼等光阻劑)時尤其有利，其中光阻劑膜較薄且必須充當抗反射膜之蝕刻遮罩。

上面形成抗反射塗層之基板可為通常用於半導體工業中之彼等基板中之任一者。合適基板包括(但不限於)矽、塗佈有金屬表面之矽基板、塗佈銅之矽晶圓、銅、塗佈有抗反射塗料之基板、鋁、聚合樹脂、二氧化矽、金屬、經摻雜二氧化矽、氮化矽、鈹、多晶矽、陶瓷、鋁/銅混合物；砷化鎵及其他該等第III/V族化合物。基板可包含任何數目之由上述材料製成之層。

可使用熟習此項技術者所熟知之技術(諸如浸漬、旋塗或噴霧)將塗料組合物塗佈於基板上。抗反射塗層之膜厚度在約0.01 μm 至約1 μm 之範圍內。可將塗層在加熱板或對流烘箱上加熱或用其他熟知加熱方法加熱以移除任何殘餘溶劑，且若需要誘導交聯且使抗反射塗層不溶以防止在抗反射塗層與光阻劑之間互混。較佳溫度範圍為約90°C至約250°C。若溫度低於90°C，則發生不充分的溶劑損耗或不足量之交聯，且在高於300°C之溫度下，組合物可能變得化學上不穩定。隨後將光阻劑膜塗佈於最上面之抗反射

塗層頂部，且烘烤以大體上移除光阻劑溶劑。可在塗佈步驟後應用邊緣珠粒移除劑(edge bead remover)以使用此項技術中熟知之方法清潔基板之邊緣。

存在兩種類型之光阻劑組合物，負作用及正作用光阻劑組合物。當使負作用光阻劑組合物逐影像曝光於輻射時，曝光於輻射之抗蝕劑組合物區變得較不溶於顯影液(例如發生交聯反應)，而光阻劑塗層之未曝光區保持相對可溶於該溶液。因此，用顯影劑處理經曝光之負作用抗蝕劑使得移除光阻劑塗層之未曝光區且在塗層中產生負像，由此裸露上面沈積光阻劑組合物之下伏基板表面之所需部分。

另一方面，當使正作用光阻劑組合物逐影像曝光於輻射時，曝光於輻射之光阻劑組合物之彼等區域變得較易溶於顯影液(例如發生重排反應)，而未曝光之彼等區域保持相對不溶於顯影液。因此，用顯影劑處理經曝光之正作用光阻劑使得移除塗層之曝光區且在光阻劑塗層中產生正像。同樣裸露下伏表面之所需部分。

負作用光阻劑及正作用光阻劑組合物及其用途為熟習此項技術者所熟知。

193 nm浸漬微影術以及上述正型及負型光阻劑(其通常以乾式進行)對於低至45 nm節點及超過45 nm節點之節點而言為可行解決方案。基於模擬，對於193 nm下之吸光性下層，低「k」BARC更適合於最佳基板反射控制。另一方面，BARC膜需要足夠薄以對薄膜微影術中極小特徵具有所需蝕刻選擇性。對於BARC而言，低膜厚度需要高n值。

本發明描述一種抗反射塗料組合物，其含有具有非芳族染料之新穎聚合物。與習知 193 nm BARC(例如苯基或其衍生物)之吸光性相比，該染料在 193 nm 下具有較小吸光性。藉由合理選擇染料，本發明利用最大吸光值 λ_{\max} 附近(不包括 λ_{\max})之反常色散效應之優點。使用最大吸光度值小於曝光吸光度(193 nm)之染料來達成高n值。理論上，認為高於由柯西相關性(Cauchy correlation)推算之值的n值為高，其涵蓋長波長區中整個二分之一吸光帶。當使用中等強度之染料時，高n低k材料應理想地具有最大吸光值 λ_{\max} 以使光化波長與吸光帶較長波長側上吸光帶半高處之波長 λ_+ (圖1)相同。自較短波長方向中彼位置處上移至半長度($\lambda_{\max}-\lambda_-$)之最大吸光值 λ_{\max} 迫使曝光波長 λ 落入圖1所示之典型高n低k區中。基於克拉默斯-克勒尼希關係式(Kramers-Kronig relation)折射率波動之幅度不僅由 λ_{\max} 之位置決定，而且受吸光度強度影響。原則上，只要染料具有對應於反常色散區之極強吸光度即可達成n值之幾乎任何增量。有機BARC之低k需求限制了n提高之幅度且在染料選擇及材料研發中增加了挑戰。吾人已成功地將最大吸光值介於160-190 nm之間，較佳介於170-190 nm之間的染料(諸如三聚氰酸)併入聚合物結構中。

應提及抗反射塗料中所用之光學指數並不與純形式或液體溶液形式之有機化合物之吸光特性相同。塗料中染料之吸收光譜可能由於化學及物理環境(諸如溶劑、添加劑及可能的化學反應)之變化而偏移。染料以溶液形式理想地

發揮作用可能不適用於抗反射塗料。本發明研究了多種具有各種精選染料之低k BARC材料，且將結構呈現於本研究中。

本發明方法包含用包含本發明聚合物的塗料組合物塗佈基板，且在足夠溫度下在加熱板或對流烘箱上加熱或用其他熟知加熱方法加熱該基板歷時足夠長的時間以移除塗料溶劑且若必要使聚合物以充分程度交聯，以使塗層不溶於光阻劑之塗層溶液或鹼性顯影劑水溶液。可應用邊緣珠粒移除劑以使用此項技術中熟知之方法清潔基板之邊緣。加熱溫度在約70°C至約250°C範圍內。若溫度低於70°C，則可能發生溶劑之不充分損耗或不足量之交聯，且在高於250°C之溫度下，聚合物可能變得化學上不穩定。隨後將光阻劑組合物膜塗佈於抗反射塗層頂部，且烘烤以大體上移除光阻劑溶劑。將光阻劑逐影像曝光且在顯影劑水溶液中顯影以移除經處理之抗蝕劑。可在顯影之前且在曝光之後於該方法中併入可選加熱步驟。塗佈光阻劑且使光阻劑成像之方法為熟習此項技術者所熟知且為所用特定類型之抗蝕劑而最佳化。隨後可將圖案化基板在合適蝕刻室中乾式蝕刻以在將剩餘光阻劑充當蝕刻遮罩下移除抗反射膜之曝光部分。此項技術中已知用於蝕刻有機抗反射塗層之各種氣體，諸如O₂、Cl₂、F₂及CF₄。此方法通常稱作雙層法。

可將一中間層置於抗反射塗層與光阻劑之間以防止互混，且預想其在本發明之範疇內。該中間層為由溶劑澆鑄

之情性聚合物，其中該聚合物之實例為聚矽及聚醯亞胺。

此外，亦預想多層系統(例如三層系統)或方法在本發明之範疇內。舉例而言，在三層方法中，在基板上形成有機膜，在該有機膜上形成抗反射膜，且在該抗反射膜上形成光阻劑膜。該有機膜亦可充當抗反射膜。藉由旋塗法等，在基板上形成有機膜作為下部抗蝕劑膜。隨後在藉由旋塗法等塗覆之後，可能或可能不用熱或酸使有機膜交聯。在該有機膜上形成抗反射膜，例如本文中揭示作為中間抗蝕劑膜之抗反射膜。在藉由旋塗等將抗反射膜組合物塗覆於有機膜之後，蒸發有機溶劑，且進行烘烤以促進交聯反應而防止抗反射膜與上覆光阻劑膜混合。形成抗反射膜之後，在其上形成光阻劑膜作為上部抗蝕劑膜。如同形成抗反射膜一般，可使用旋塗法來形成光阻劑膜。藉由旋塗法等塗覆光阻劑膜組合物之後，進行預烘烤。之後，曝光圖案化電路區，且進行曝光後烘烤(PEB)及用顯影劑顯影以獲得抗蝕圖案。

另一種三層抗蝕劑法為用碳蝕刻遮罩形成底層之方法。在該底層頂部，藉由使用含有矽原子之中間抗蝕劑層組合物來形成中間層。在該中間層頂部，形成基於本發明之抗反射塗料組合物的抗反射層。最後，在該抗反射層頂部，藉由使用光阻劑組合物之頂部抗蝕劑層組合物來形成頂層。在此情況下，用於形成中間層之組合物之實例可包括以聚倍半矽氧烷為主之聚矽氧聚合物、四正矽酸酯玻璃(TEOS)及其類似物。隨後可將藉由旋塗該組合物來製備之

膜或藉由CVD來製備之 SiO_2 、 SiN 或 SiON 之膜用作中間層。光阻劑組合物之頂部抗蝕劑層組合物較佳包含無矽原子之聚合物。包含無矽原子之聚合物的頂部抗蝕劑層與包含含有矽原子之聚合物的頂部抗蝕劑層相比具有提供優越解析度之優勢。隨後以上述雙層抗蝕劑法之相同方式，根據標準程序曝光頂部抗蝕劑層之圖案化電路區。隨後，進行曝光後烘烤(PEB)及顯影獲得抗蝕圖案，繼而進行蝕刻及其他微影處理。

以下實例提供產生且使用本發明組合物之方法的詳細說明。然而，此等實例不欲以任何方式限制或限定本發明之範疇，且不應視為提供為實踐本發明必須排他地使用之條件、參數或值。

實例

合成實例 1

將 10 g 丁烷四甲酸二酸酐、10 g (+)-L-酒石酸二甲酯、1.0 g 氯化苯甲基三丁基銨及 35 g 丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)裝入具有冷凝器、熱控制器及機械攪拌器之燒瓶中。在氮及攪拌下，將混合物加熱至 110°C 。在約1-2小時之後獲得透明溶液。將溫度保持在 110°C 下4小時。冷卻至 40°C 之後，將 10 g PGMEA及 34 g 氧化丙烯與上述溶液混合。將反應物保持在 50°C 下48小時。將反應溶液冷卻至室溫且緩慢傾入高速摻合器中大量水中。將聚合物收集且用水充分洗滌。最後，將聚合物在真空烘箱中乾燥。

合成實例 2

將 20 g 丁烷四甲酸二酸酐、20 g (+)-L-酒石酸二甲酯、1.0 g 氯化苯甲基三丁基銨及 70 g 丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 裝入具有冷凝器、熱控制器及機械攪拌器之燒瓶中。在氮及攪拌下，將混合物加熱至 110°C。在約 1-2 小時之後獲得透明溶液。將溫度保持在 110°C 下 4 小時。冷卻至 60°C 之後，將 40 g PGMEA、60 g 乙腈、68 g 氧化丙烯及 30 g 參(2,3-環氧丙基)異氰尿酸酯與上述溶液混合。將反應物保持在 52°C 下 40 小時。將反應溶液冷卻至室溫且緩慢傾入高速摻合器中大量水中。將聚合物收集且用水充分洗滌。最後，將聚合物在真空烘箱中乾燥。獲得 40 g 重量平均分子量 (MW) 為約 32000 g/mol 之聚合物。

合成實例 3

將 20 g 丁烷四甲酸二酸酐、13.5 g 2,3-二溴-2-丁烯-1,4-二醇、1.0 g 氯化苯甲基三丁基銨及 110 g 丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 裝入具有冷凝器、熱控制器及機械攪拌器之燒瓶中。在氮及攪拌下，將混合物加熱至 110°C。在約 2-3 小時之後獲得透明溶液。隨後添加 9.2 g 參(2-羥基乙基)三聚氰酸。將溫度保持在 110°C 下 3 小時(總共 6 h)。冷卻至 60°C 之後，將 60 g 乙腈、68 g 氧化丙烯及 30 g 參(2,3-環氧丙基)異三聚氰酸酯與上述溶液混合。將反應物保持在 52°C 下 40 小時。將反應溶液冷卻至室溫且緩慢傾入高速摻合器中大量水中。將聚合物收集且用水充分洗滌，且隨後在真空烘箱中乾燥。

合成實例 4

將 10 公克異三聚氰酸雙(2-羧基乙基)酯、7.4 公克烯丙基縮水甘油基醚、0.3 g 氯化苯甲基三丁基銨及 100 公克環己酮裝入 250 mL 具有溫度計、冷水冷凝器及機械攪拌器之燒瓶中。將反應混合物在氮下加熱至 115°C。將反應物保持在此溫度下 6 小時。冷卻至 105°C 之後，添加 6.0 g 參(2,3-環氧丙基)異氰尿酸酯，且繼續在 105°C 下再反應 24 小時。隨後將反應溶液冷卻至室溫，且獲得約 20 固體% 聚合物溶液。

合成實例 5

將 15 公克 1,3,5-參(2-羧基乙基)異氰尿酸酯、8.4 公克烯丙基縮水甘油基醚、0.5 g 氯化苯甲基三丁基銨及 125 公克環己酮裝入 500 mL 具有溫度計、冷水冷凝器及機械攪拌器之燒瓶中。將反應混合物在氮下加熱至 105°C。將反應物保持在此溫度下 24 小時。添加 6.5 g 參(2,3-環氧丙基)異氰尿酸酯且繼續再反應 24 小時。隨後將反應溶液冷卻至室溫，且獲得約 20 固體% 聚合物溶液。平均 MW 為約 10000。

合成實例 A

將 600 公克四甲氧基甲基甘脲、96 公克苯乙二醇及 1200 公克 PGMEA 裝入 2 L 具有溫度計、機械攪拌器及冷水冷凝器之夾套燒瓶中且加熱至 85°C。在添加催化量之單水合對甲苯磺酸之後，將反應物保持在此溫度下 5 小時。隨後將反應溶液冷卻至室溫且過濾。將濾液緩慢傾入蒸餾水中，同時攪拌以使聚合物沈澱。將聚合物過濾，用水充分洗滌且在真空烘箱中乾燥(獲得 250 公克)。所獲聚合物具有約

17,345 g/mol之重量平均分子量及2.7之多分散性。

合成實例 B

將10 g丁烷四甲酸二酸酐、7 g苯乙二醇、0.5 g氯化苯甲基三丁基銨及35 g丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)裝入具有冷凝器、熱控制器及機械攪拌器之燒瓶中。在氮及攪拌下，將混合物加熱至110°C。在約1-2小時之後獲得透明溶液。將溫度保持在110°C下3小時。冷卻之後，將30 g PGMEA、30 g乙腈、36 g氧化丙烯及21 g參(2,3-環氧丙基)異氰尿酸酯與上述溶液混合。將反應物保持在55°C下24小時。將反應溶液冷卻至室溫且緩慢傾入高速摻合器中大量水中。將聚合物收集且用水充分洗滌。最後，將聚合物在真空烘箱中乾燥。獲得22 g重量平均分子量(MW)為約15,000 g/mol之聚合物。

塗料調配物實例 1

將1.0 g來自合成實例1之聚合物及0.2 g四甲氧基甲基甘脲溶解於30 g PGMEA/PGME 70/30溶劑中製成3.3重量%溶液。將十二烷基苯磺酸/三乙胺於PGMEA/PGME 70/30溶劑中之0.1 g 10%溶液添加於聚合物溶液中。將混合物經由孔隙尺寸為0.2 μm 之微過濾器過濾且塗佈於矽晶圓上且在200°C下烘烤90秒。使用光譜橢偏儀使晶圓經受光學參數評估。表1中列出193 nm下之最佳化折射率「n」及吸光參數「k」。

塗料調配物實例 2

將1.0 g來自合成實例2之聚合物溶解於30 g PGMEA/

PGME 70/30 溶劑中製成 3.3 重量% 溶液。將 0.1 g 10% 於 PGMEA/PGME 70/30 溶劑中之全氟丁烷磺酸/三乙胺添加於聚合物溶液中。將混合物經由孔隙尺寸為 0.2 μm 之微過濾器過濾且塗佈於矽晶圓上且在 200°C 下烘烤 90 秒。使用光譜橢偏儀使晶圓經受光學參數評估。表 1 中列出 193 nm 下之最佳化折射率「n」及吸光參數「k」。

塗料調配物實例 3

將 1.0 g 來自合成實例 3 之聚合物溶解於 30 g PGMEA/PGME 70/30 溶劑中製成 3.3 重量% 溶液。將 0.1 g 10% 於 PGMEA/PGME 70/30 溶劑中之全氟丁烷磺酸/三乙胺添加於聚合物溶液中。將混合物經由孔隙尺寸為 0.2 μm 之微過濾器過濾且塗佈於矽晶圓上且在 200°C 下烘烤 90 秒。使用光譜橢偏儀使晶圓經受光學參數評估。表 1 中列出 193 nm 下之最佳化折射率「n」及吸光參數「k」。

塗料調配物實例 4

將 0.25 g 來自合成實例 1 之聚合物固體及 0.75 g 來自合成實例 A 之聚合物溶解於 30 g PGMEA/PGME 70/30 溶劑中製成 3.3 重量% 溶液。將十二烷基苯磺酸/三乙胺於 PGMEA/PGME 70/30 溶劑中之 0.1 g 10% 溶液添加於聚合物溶液中。隨後將混合物經由孔隙尺寸為 0.2 μm 之微過濾器過濾且塗佈於矽晶圓上且在 200°C 下烘烤 90 秒。使用光譜橢偏儀使晶圓經受光學參數評估。表 1 中列出 193 nm 下之最佳化折射率「n」及吸光參數「k」。

塗料調配物實例 5

將 0.25 g 來自合成實例 2 之聚合物固體及 0.75 g 來自合成實例 A 之聚合物溶解於 30 g PGMEA/PGME 70/30 溶劑中製成 3.3 重量% 溶液。將十二烷基苯磺酸/三乙胺於 PGMEA/PGME 70/30 溶劑中之 0.1 g 10% 溶液添加於聚合物溶液中。隨後將混合物經由孔隙尺寸為 0.2 μm 之微過濾器過濾且塗佈於矽晶圓上且在 200°C 下烘烤 90 秒。使用光譜橢偏儀使晶圓經受光學參數評估。表 1 中列出 193 nm 下之最佳化折射率「n」及吸光參數「k」。

塗料調配物實例 6

將 1.0 g 來自合成實例 4 之聚合物溶液溶解於 6 g PGMEA/PGME 70/30 溶劑中製成 3 重量% 溶液。將 1% 全氟丁烷磺酸/三乙胺添加於聚合物溶液中。隨後將混合物經由孔隙尺寸為 0.2 μm 之微過濾器過濾且塗佈於矽晶圓上且在 200°C 下烘烤 90 秒。使用光譜橢偏儀使晶圓經受光學參數評估。表 1 中列出 193 nm 下之最佳化折射率「n」及吸光參數「k」。

塗料調配物實例 7

將 1.0 g 來自合成實例 5 之聚合物溶液溶解於 6 g PGMEA/PGME 70/30 溶劑中製成 3 重量% 溶液。將 1% 全氟丁烷磺酸/三乙胺添加於聚合物溶液中。隨後將混合物經由孔隙尺寸為 0.2 μm 之微過濾器過濾且塗佈於矽晶圓上且在 200°C 下烘烤 90 秒。使用光譜橢偏儀使晶圓經受光學參數評估。表 1 中列出 193 nm 下之最佳化折射率「n」及吸光參數「k」。

塗料調配物實例之光學參數評估

表 1：193 nm 下之 n 及 k 量測值。

| 塗料調配物實例 | n | k |
|---------|------|------|
| 1 | 1.66 | 0.01 |
| 2 | 1.73 | 0.08 |
| 3 | 1.78 | 0.13 |
| 4 | 1.83 | 0.24 |
| 5 | 1.83 | 0.26 |
| 6 | 1.91 | 0.30 |
| 7 | 1.92 | 0.25 |

微影調配物實例 1

將 0.5 g 來自合成實例 2 之聚合物及 0.5 g 來自合成實例 A 之聚合物溶解於 20 g PGMEA/PGME(70/30) 溶劑及 0.4 g γ -戊內酯中製成約 5 重量% 溶液。將 1% 十二烷基苯磺酸 / 三乙胺及 1% 九氟丁磺酸三苯基銻添加於聚合物溶液中。隨後將混合物經由孔隙尺寸為 0.2 μm 之微過濾器過濾。

微影調配物實例 2

將 0.5 g 來自合成實例 2 之聚合物及 0.5 g 來自合成實例 B 之聚合物溶解於 20 g PGMEA/PGME(70/30) 溶劑中製成約 5 重量% 溶液。將 1% 全氟丁烷磺酸 / 三乙胺添加於聚合物溶液中。隨後將混合物經由孔隙尺寸為 0.2 μm 之微過濾器過濾。

微影調配物實例 1 之微影效能評估

使用 T83472 光阻劑 (AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville, NJ 之產品) 評估來自微影調配物實例 1 之抗反射塗料調配物之效能。在矽晶圓上塗佈約 140 nm 厚微影調配物實例 1 之膜且在 200°C 下烘烤 90 秒。隨後塗佈 190 nm 厚 T83472 光阻劑溶液且在 115°C 下烘烤 60 秒。隨後使用具有

0.85 NA之Nikon NSR-306D 193 nm掃描儀，在0.9 δ 之偶極Y照明下使用PSM遮罩使晶圓逐影像曝光。將經曝光晶圓在110°C下烘烤60秒且在AZ® 300 MIF顯影劑(購自AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville, NJ)中顯影歷時30秒。隨後將經清潔晶圓在掃描電子顯微鏡下檢查。線圖及空間圖案展示無駐波、無足部效應(footing)且無撇渣，表明底部抗反射塗料之功效。

微影調配物實例2之微影效能評估

使用T83472光阻劑(AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville, NJ之產品)評估來自微影調配物實例2之抗反射塗料之效能。在矽晶圓上塗佈約140 nm厚微影調配物實例1之膜且在200°C下烘烤90秒。隨後塗佈190 nm厚T83472光阻劑溶液且在115°C下烘烤60秒。隨後使用具有0.85 NA之Nikon NSR-306D 193 nm掃描儀，在0.9 δ 之偶極Y照明下用PSM遮罩使晶圓逐影像曝光。將經曝光晶圓在110°C下烘烤60秒且在AZ® 300 MIF顯影劑(購自AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville, NJ)中顯影歷時30秒。隨後將經清潔晶圓在掃描電子顯微鏡下檢查。線圖及空間圖案展示無駐波、無足部效應且無撇渣，表明底部抗反射塗料之功效。

本發明之以上描述說明且描述本發明。此外，該揭示內容僅展示且描述本發明之較佳實施例，但如上所述，應瞭解本發明能夠以各種其他組合、修正及環境使用且能夠在如本文中所表述之與以上教示及/或相關技術之技術或知

識相匹配之發明概念的範疇內變化或修正。上述實施例進一步意欲解釋已知實踐本發明之最佳模式，且意欲使其他熟習此項技術者能夠以該等實施例或其他實施例利用本發明且在進行由本發明之特定應用或用途所要求之各種修正下利用本發明。因此，該描述並不意欲將本發明限制於本文所揭示之形式。又，意欲將隨附申請專利範圍視為包括替代性實施例。

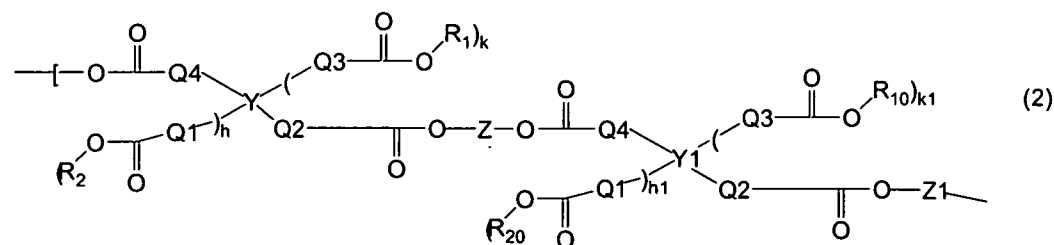
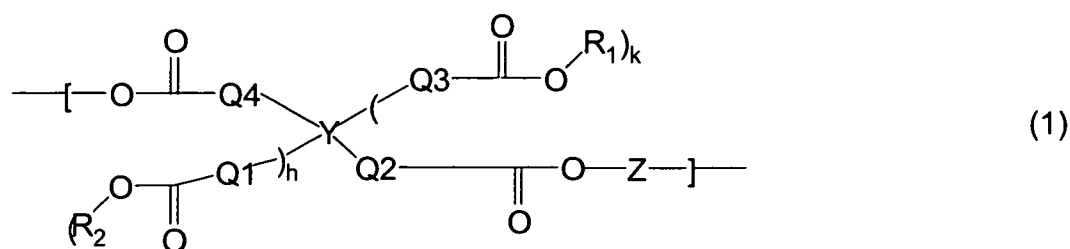
【圖式簡單說明】

圖1說明反常色散之原理。

七、申請專利範圍：

1. 一種抗反射塗料組合物，其包含不含有芳族發色團之聚合物、酸產生劑及視情況交聯劑，其中該聚合物包含衍生自二酸、三酸、二酸酐或其相應四酸或其混合物之結構單元及衍生自二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、含二環氧基化合物、含三環氧基化合物或其混合物之結構單元，其中該二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、該含二環氧基化合物或含三環氧基化合物含有一或多個氮原子及/或硫原子或含有一或多個伸烷基；

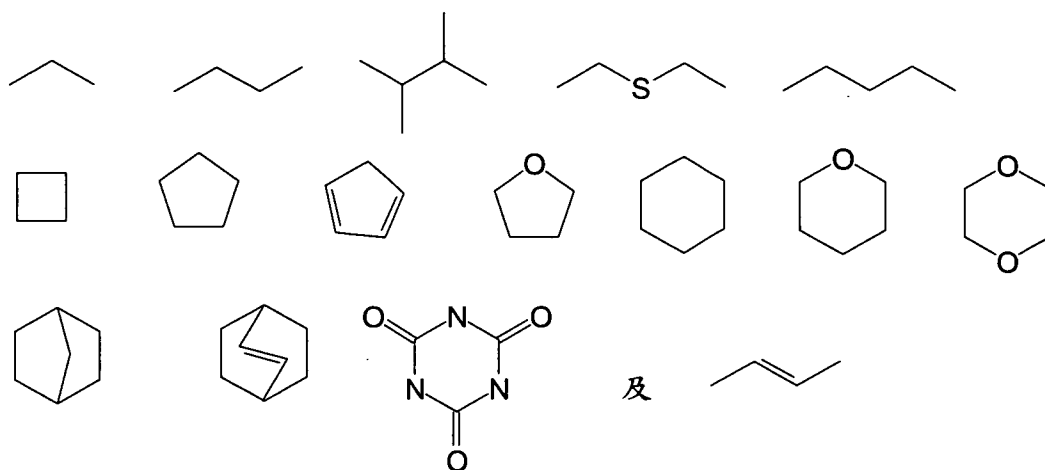
其中該聚合物包含結構(1)或(2)之重複單元



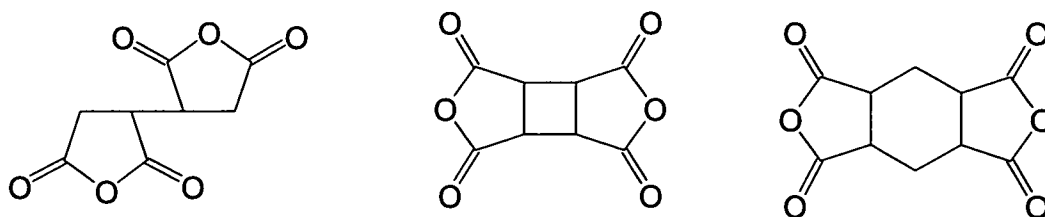
其中各 Y 及 Y1 獨立為非芳族鍵聯部分；各 Z 及 Z1 獨立為衍生自二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、含二環氧基化合物或含三環氧基化合物之結構單元；各 R₁ 及 R₁₀ 獨立為氫或衍生自含單環氧基化合物之結構單元；各 R₂ 及 R₂₀ 獨立為 R₁ 或衍生自二硫醇、三硫醇、含二環氧基化合物或含三環氧基化合物之結構單元；各 Q1、Q2、Q3 及 Q4 獨立為直接鍵或未經取代或經取代之 C₁₋₄ 伸烷基；各 h 及 h1 獨

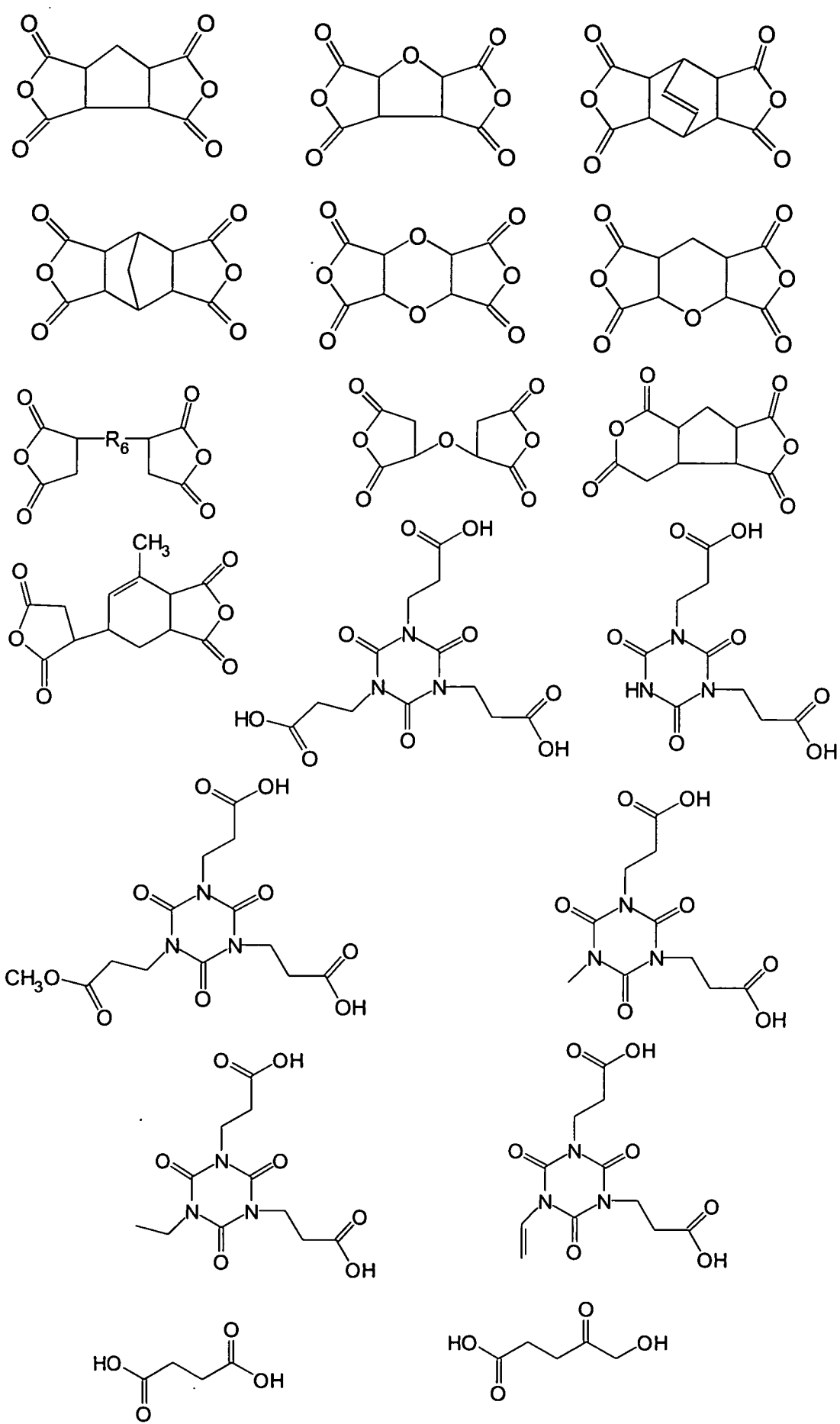
立為0或1；且各k或k1獨立為0或1；且其中三聚氰酸係併入聚合物結構中。

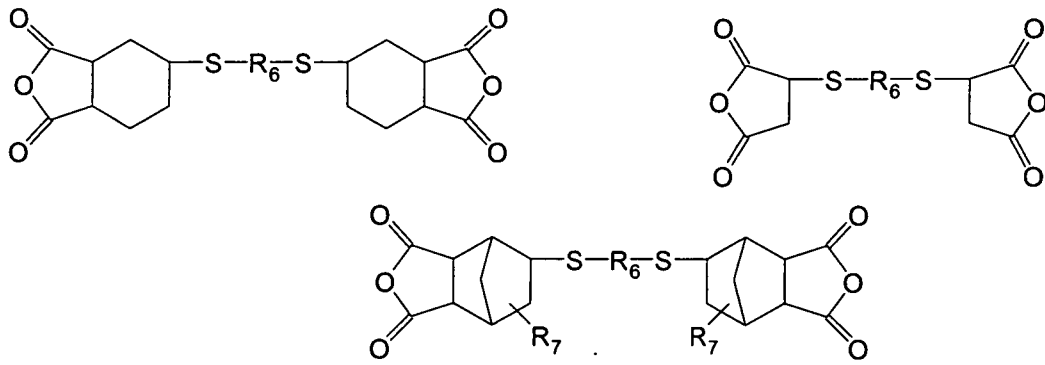
2. 如請求項1之抗反射塗料組合物，其中h為1且k為1。
3. 如請求項1或2之抗反射塗料組合物，其中該組合物另外包含芳族發色團。
4. 如請求項1或2之抗反射塗料組合物，其中Y係選自未經取代或經取代之C₁-C₂₀伸烷基、未經取代或經取代之C₁-C₂₀環脂族基及未經取代或經取代之C₁-C₂₀雜環脂族部分。
5. 如請求項4之抗反射塗料組合物，其中Y係選自



6. 如請求項1或2之抗反射塗料組合物，其中該二酸、三酸、二酸酐或其相應四酸組份或其混合物之結構單元係衍生自

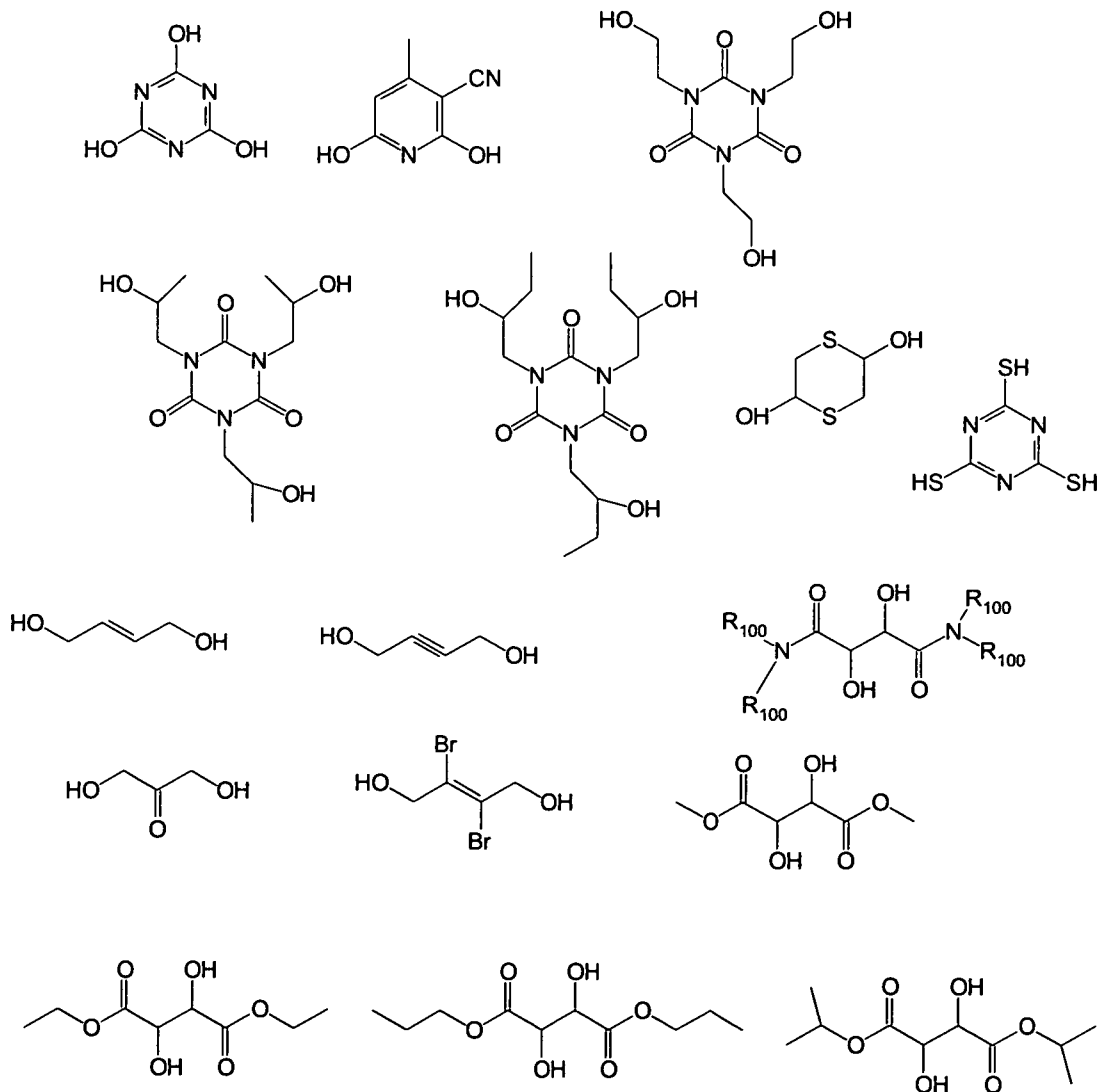


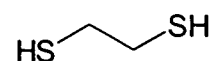
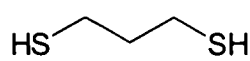
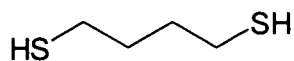
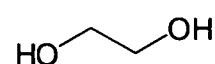
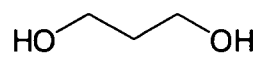
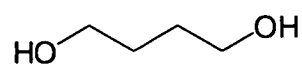
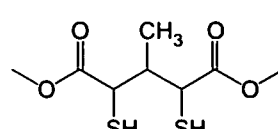
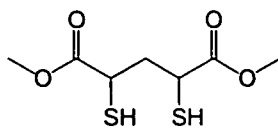
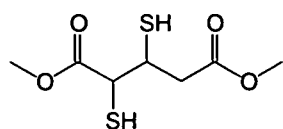
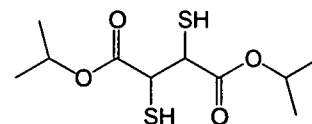
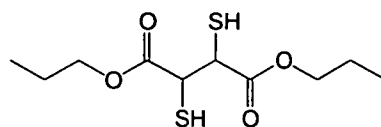
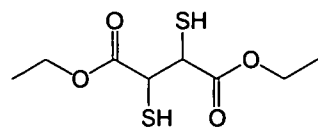
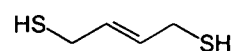
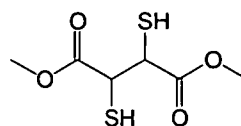
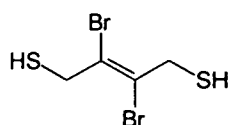
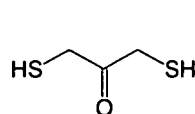
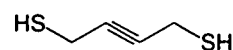
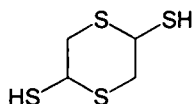
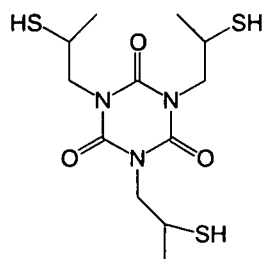
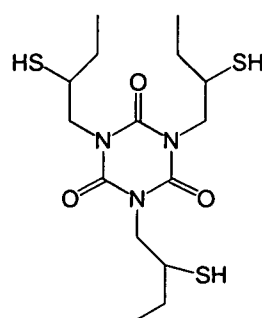
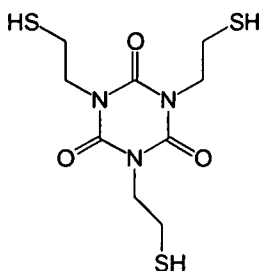
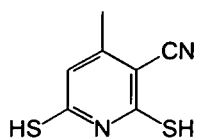
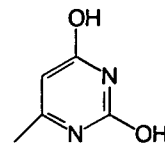
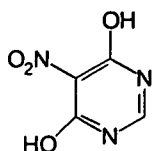
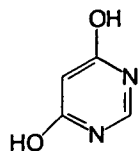
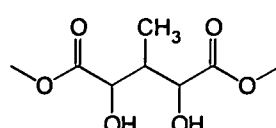
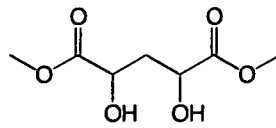
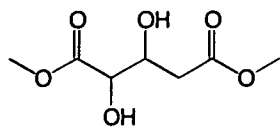


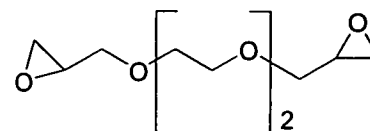
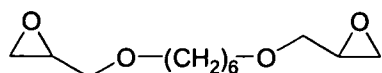
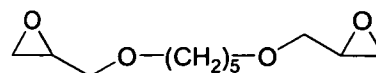
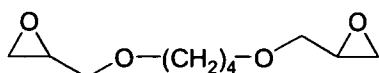
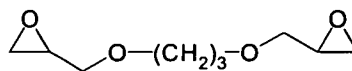
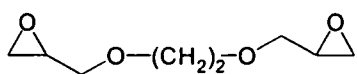
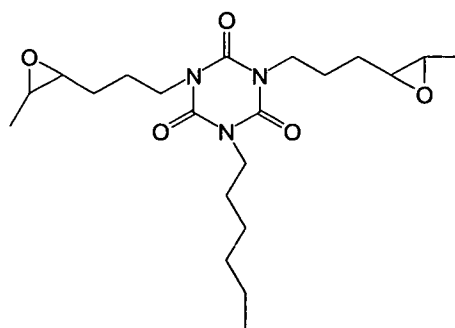
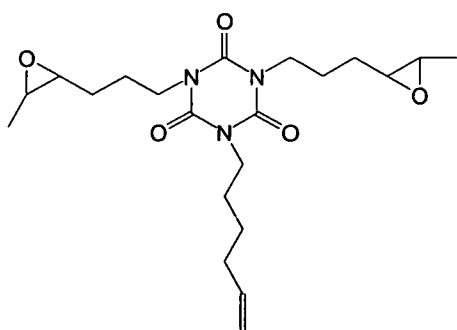
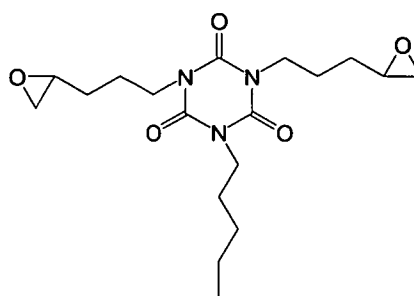
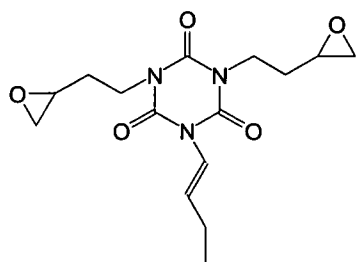
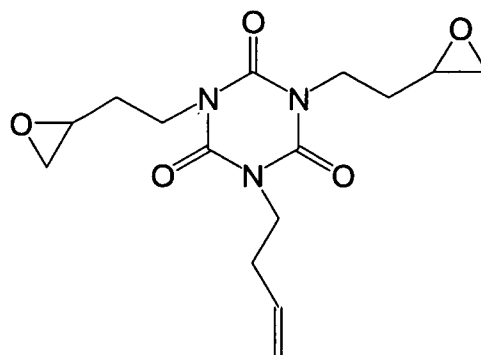
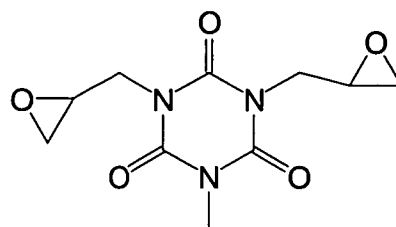
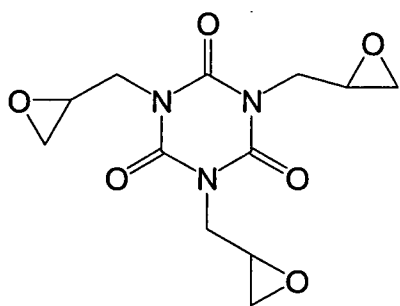


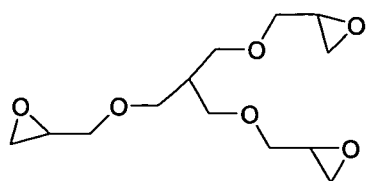
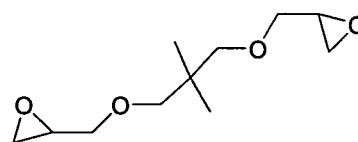
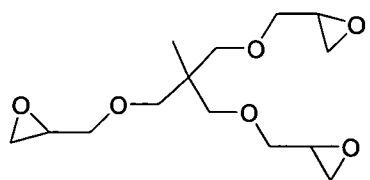
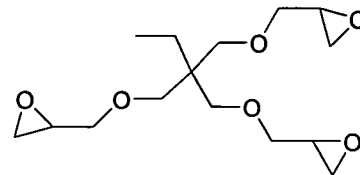
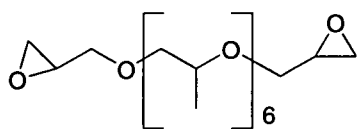
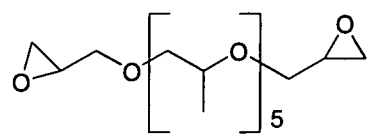
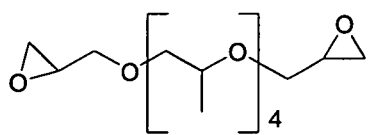
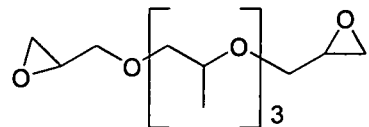
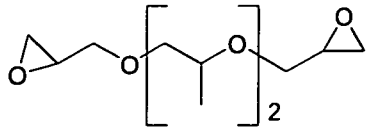
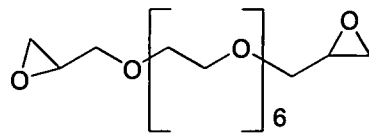
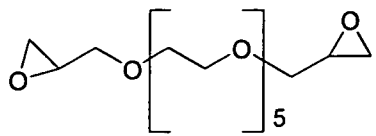
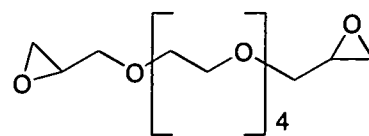
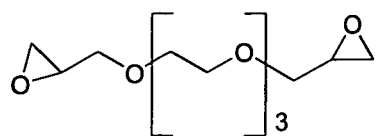
其中 R_6 為具有 2 至 20 個碳原子之直鏈或支鏈伸烷基鏈，其亦可含有醚氧或酯基，且 R_7 為氫或甲基。

7. 如請求項 1 或 2 之抗反射塗料組合物，其中該二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、含二環氧基化合物、含三環氧基化合物或其混合物之結構單元係衍生自



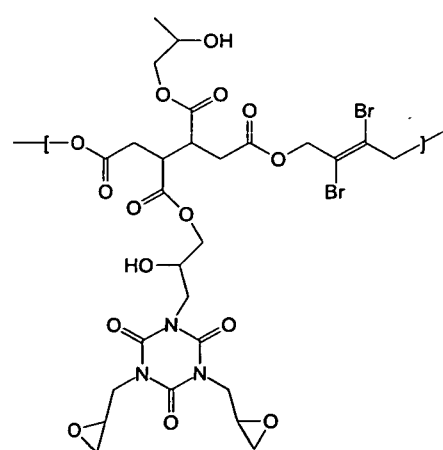
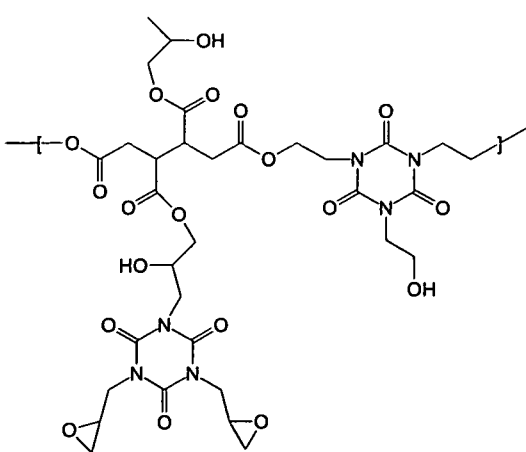
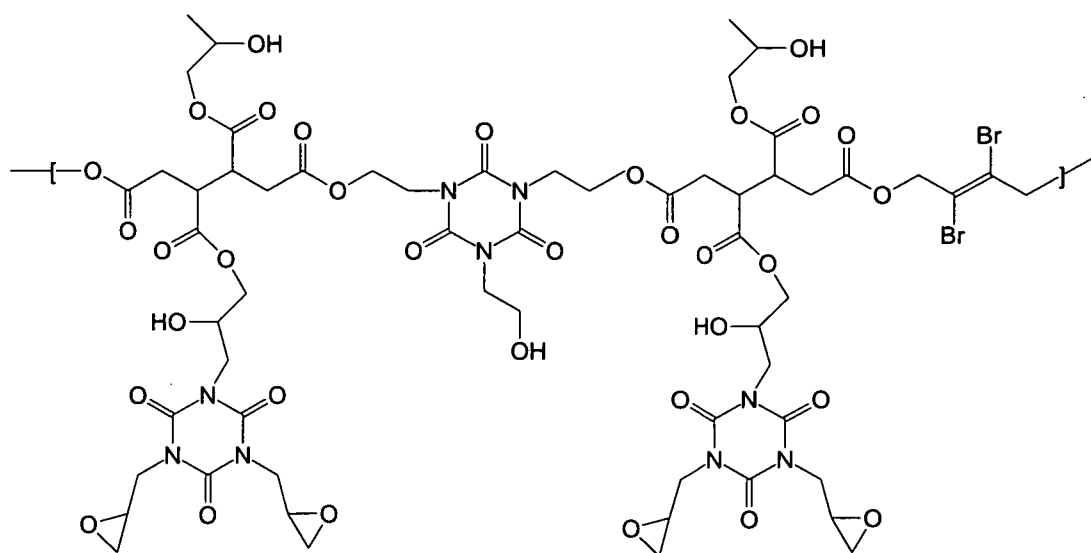
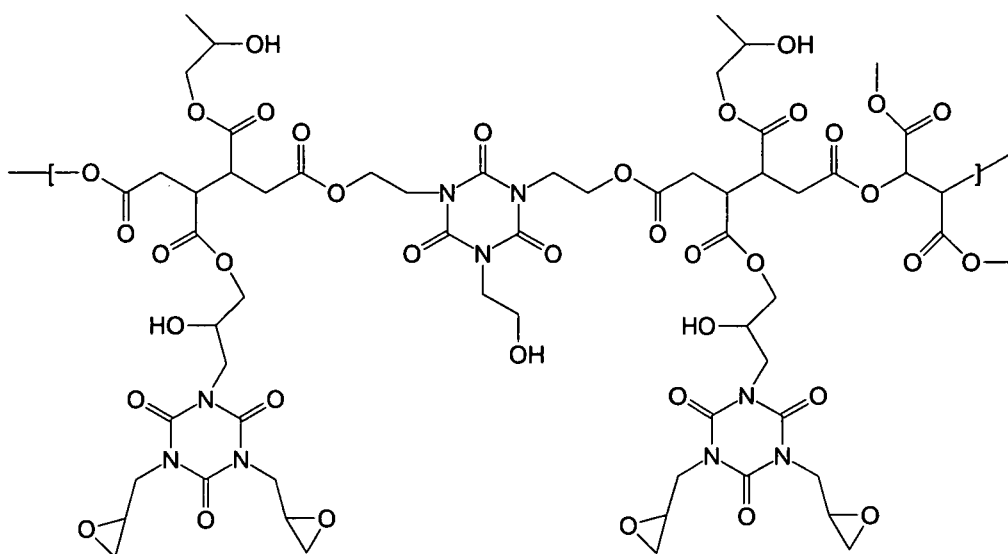


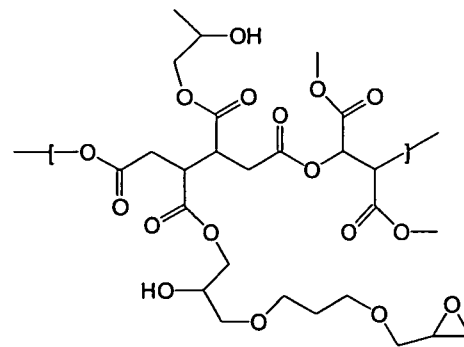
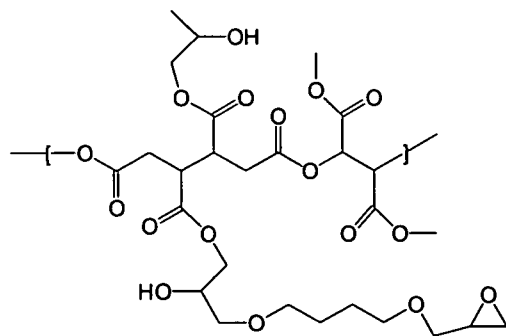
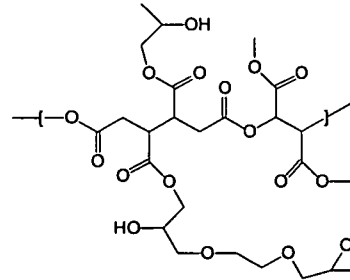
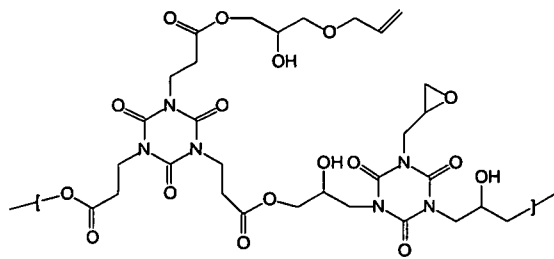
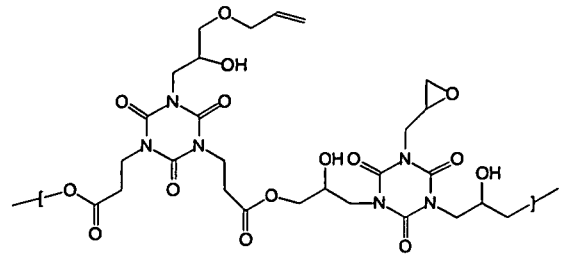
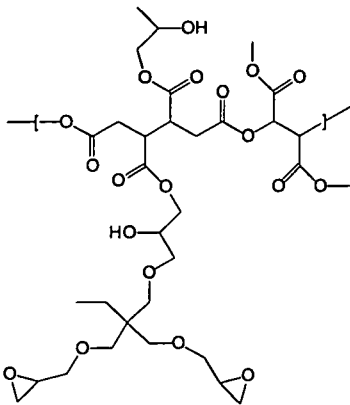
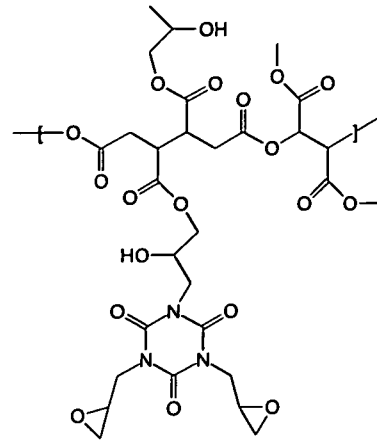
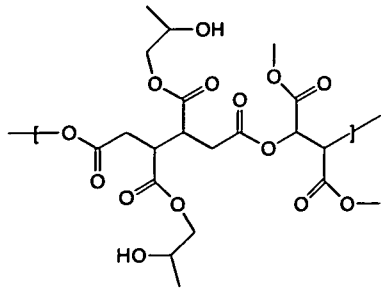


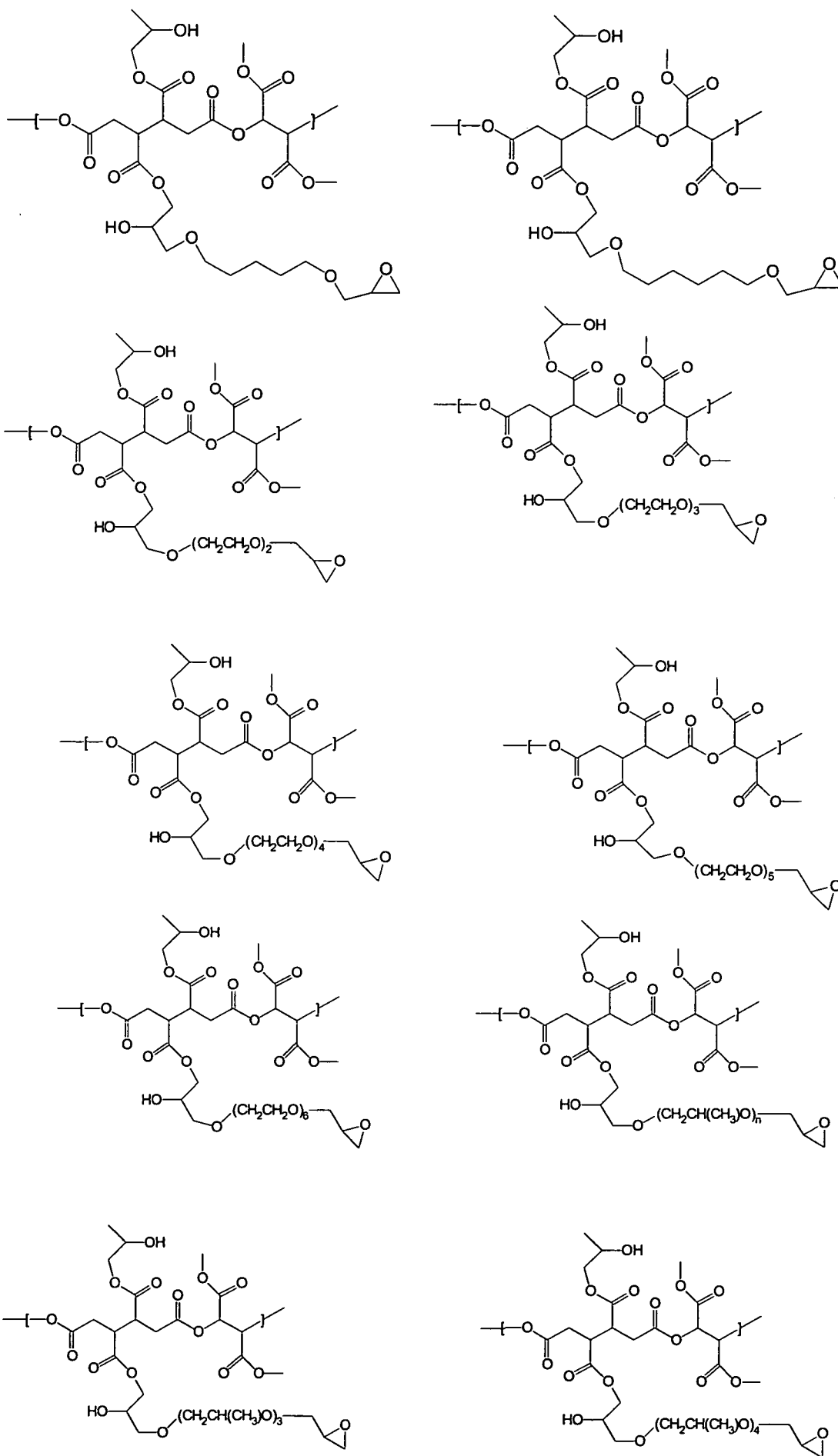


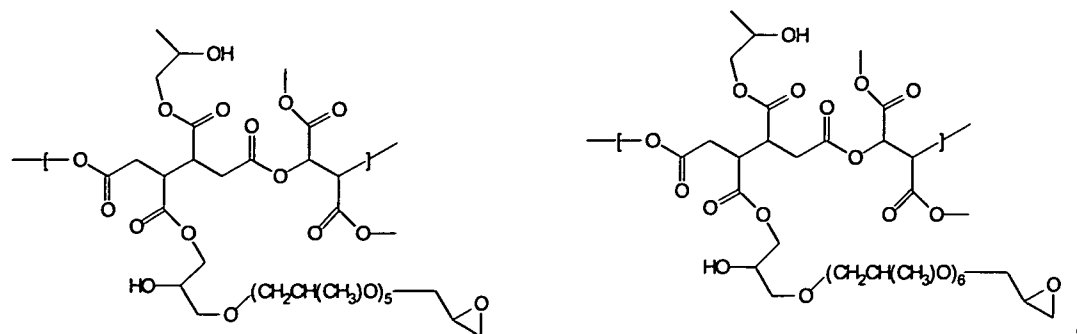
其中 R_{100} 為氫、烷基或烯基。

8. 如請求項1或2之抗反射塗料組合物，其中該聚合物具有選自以下之重複單元：

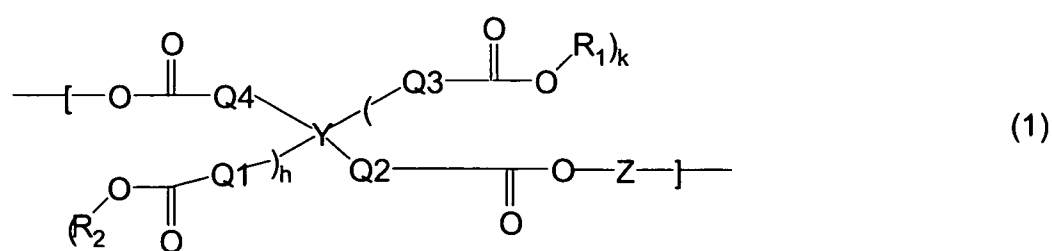


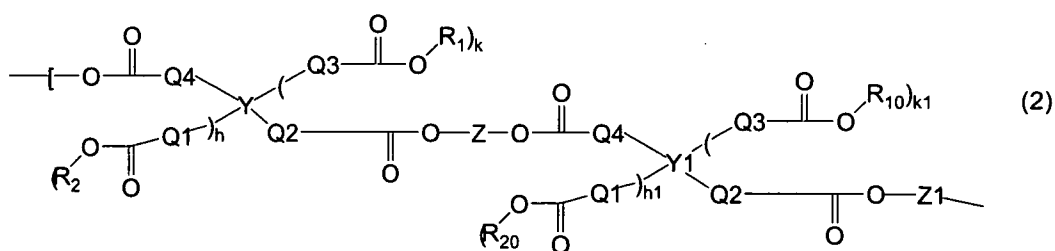






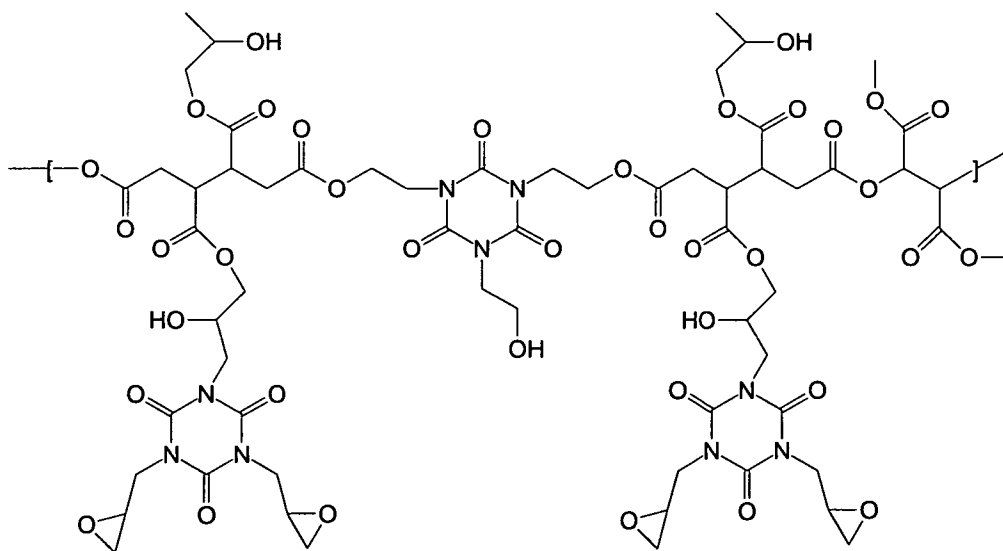
9. 如請求項1或2之抗反射塗料組合物，其中R₁為含單環氧基化合物之殘基。
10. 如請求項1或2之抗反射塗料組合物，其另外包含溶劑。
11. 如請求項10之抗反射塗料組合物，其中該溶劑係選自丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯、環己酮、2-庚酮、3-乙氧基-丙酸乙酯、乳酸乙酯、γ戊內酯、3-甲氧基丙酸甲酯及其混合物。
12. 一種不含有芳族發色團之聚合物，其包含衍生自二酸、三酸、二酸酐或其相應四酸或其混合物之結構單元及衍生自二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、含二環氧基化合物、含三環氧基化合物或其混合物之結構單元，其中該二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、該含二環氧基化合物或含三環氧基化合物含有一或多個氮原子及/或硫原子或含有一或多個伸烷基，該聚合物包含結構(1)或(2)之重複單元

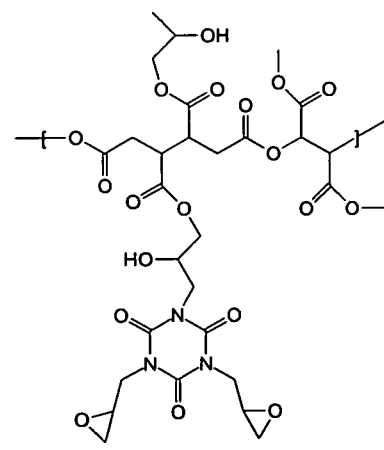
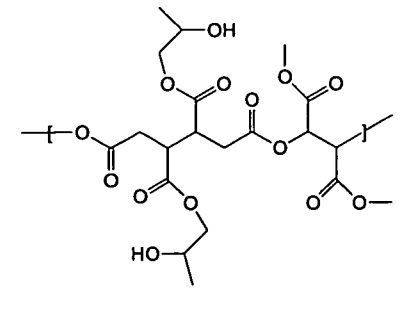
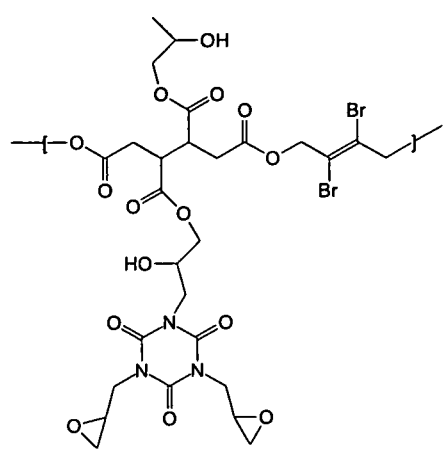
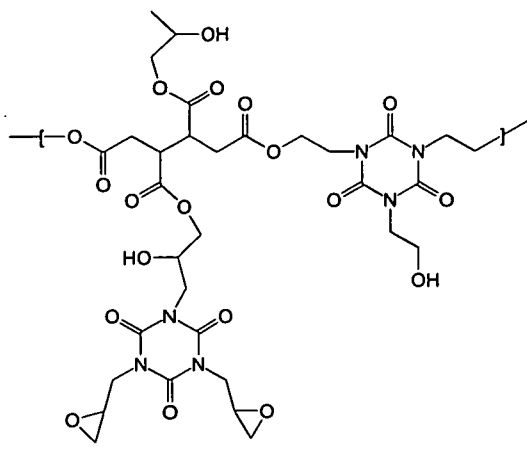
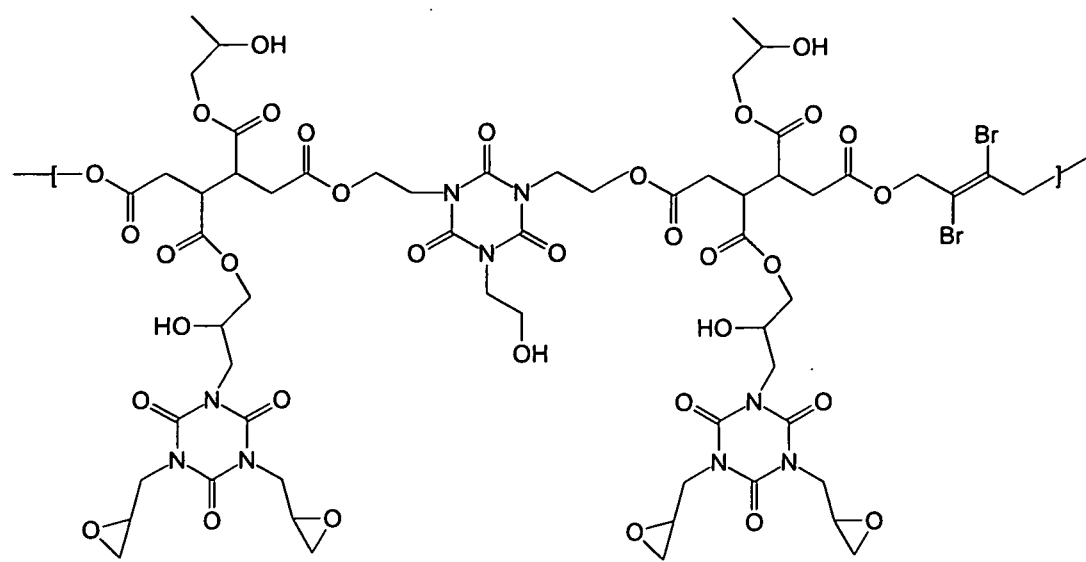


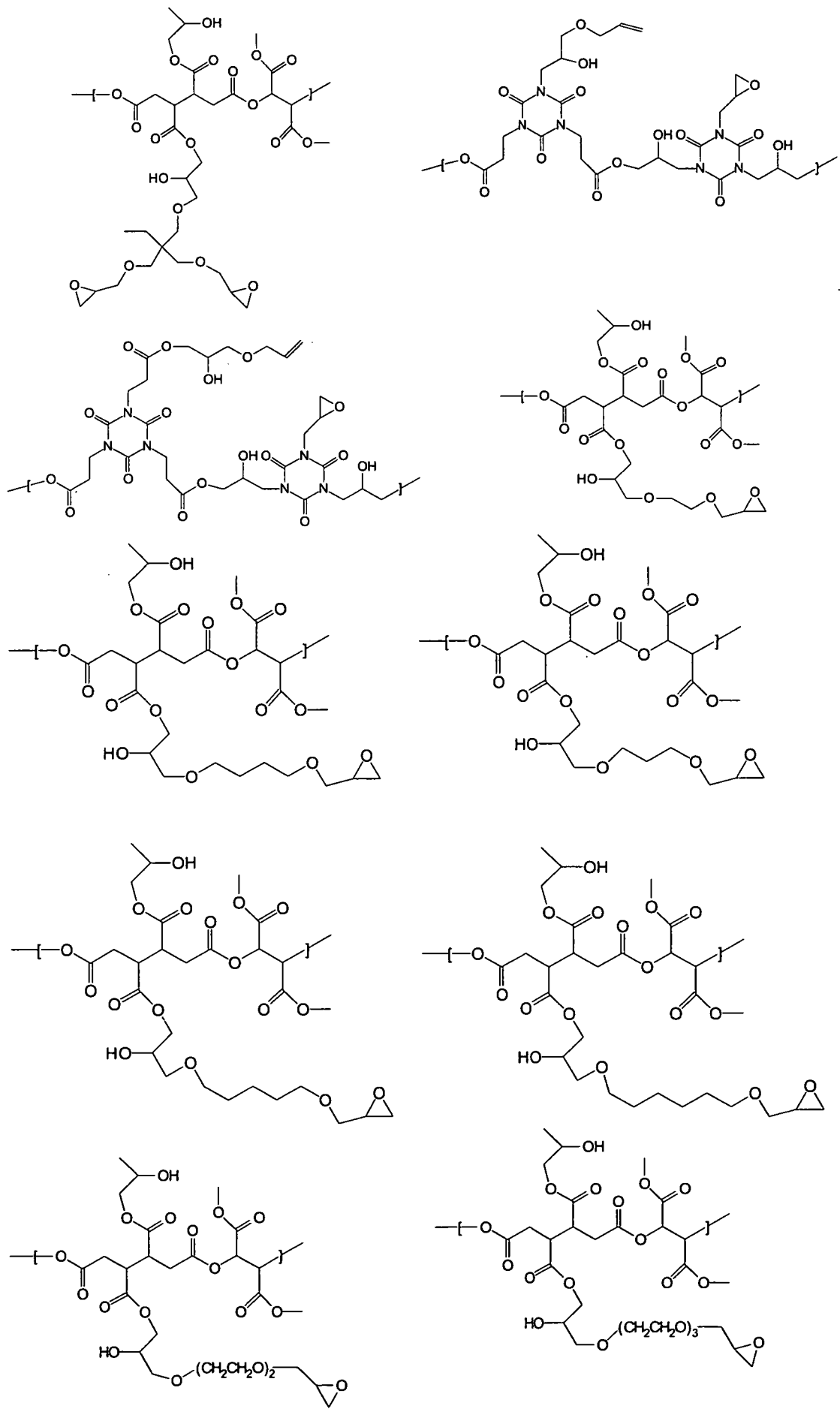


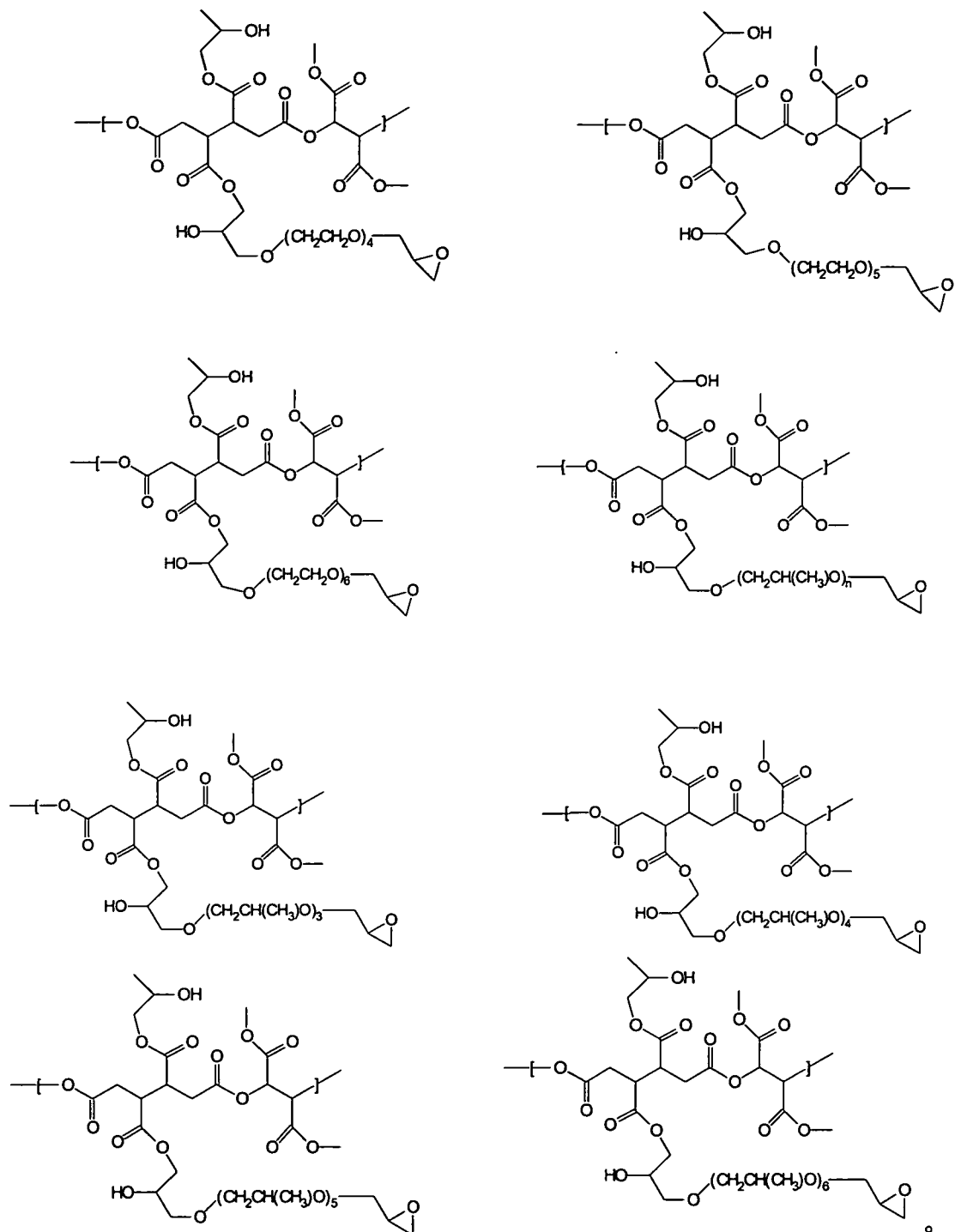
其中各Y及Y1獨立為非芳族鍵聯部分；各Z及Z1獨立為衍生自二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、含二環氧基化合物或含三環氧基化合物之結構單元；各R₁及R₁₀獨立為氫或衍生自含單環氧基化合物之結構單元；各R₂及R₂₀獨立為R₁或衍生自二硫醇、三硫醇、含二環氧基化合物或含三環氧基化合物之結構單元；各Q1、Q2、Q3及Q4獨立為直接鍵或未經取代或經取代之C₁₋₄伸烷基；各h及h1獨立為0或1；且各k或k1獨立為0或1。

13. 如請求項12之聚合物，其中該重複單元係選自









14. 一種經塗佈基板，其包含其上具有由如請求項1至11中任一項之抗反射塗料組合物形成之抗反射塗料層的基板，其中該抗反射塗料層在於193 nm下量測時具有在 $0.01 \leq k < 0.35$ 範圍內之吸光參數(k)。

15. 一種形成影像之方法，其包含a)用如請求項1至11中任一

項之抗反射塗料組合物塗佈基板且烘烤基板；b)在該抗反射塗層頂部塗佈且烘烤光阻劑膜；c)使該光阻劑逐次影像曝光；d)使該光阻劑中之影像顯影；e)視情況在該曝光步驟之後烘烤該基板。

16. 一種藉由微影術使基板圖案化之方法，其中在基板上用如請求項1至11中任一項之抗反射塗料組合物形成一底層；在該底部抗蝕劑層上藉由使用含有矽原子之中間抗蝕劑層組合物形成一中間抗蝕劑層；在該中間抗蝕劑層上藉由使用光阻劑組合物之頂部抗蝕劑層組合物形成一頂部抗蝕劑層，以形成三層抗蝕劑膜；使該頂部抗蝕劑層之一圖案化電路區曝光且隨後用顯影劑顯影以在該頂部抗蝕劑層上形成抗蝕劑圖案；使用其上形成該圖案之該頂部抗蝕劑層作為遮罩蝕刻該中間抗蝕劑層；使用上面形成該圖案之至少該中間抗蝕劑層作為遮罩蝕刻該底部抗蝕劑層；且隨後使用其上形成該圖案之至少該底部抗蝕劑層作為遮罩蝕刻該基板，以在該基板上形成圖案。

八、圖式：

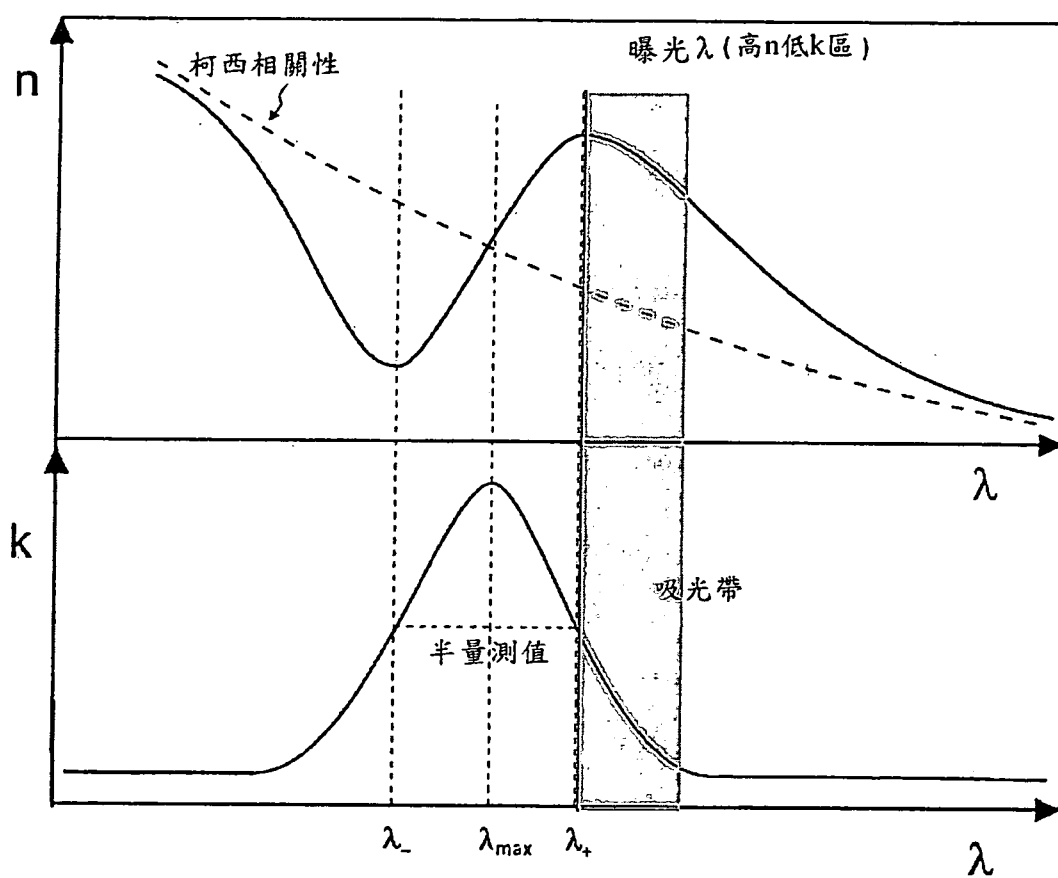


圖1