



(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 I510577 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098114511

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 30 日

(51)Int. Cl.：

*C09D5/32 (2006.01)**C09D171/00 (2006.01)**C09D179/04 (2006.01)**C09D167/00 (2006.01)**C08G65/00 (2006.01)**C08G73/06 (2006.01)**C08G63/685 (2006.01)**G03F7/11 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2008/07/08

美國

12/133,567

(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)；林官延 LIN, GUANYANG (CA)；殷建 YIN, JIAN

(US)；吳恒鵬 WU, HENG PENG (CN)；尼瑟 馬克 NEISSER, MARK (US)；丹摩

勞夫 R DAMMEL, RALPH R. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200622497A

TW 200626685A

CN 1847982A

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 59 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及相關聚合物。

Antireflective coatings and related polymers are disclosed.

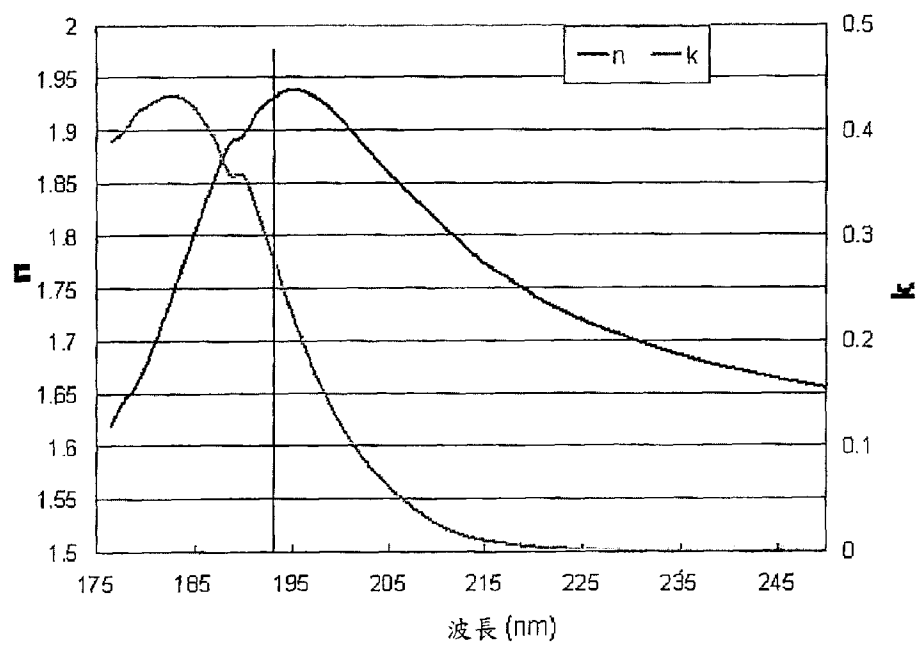


圖2

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 11 45 11

C09D 7/12 (2006.01)

※ 申請日：98. 4. 30

※IPC 分類：C09D 17/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C09D 17/04 (2006.01)

抗反射塗料組合物

C09D 16/00 (2006.01)

ANTIREFLECTIVE COATING COMPOSITIONS

C09D 65/00 (2006.01)

二、中文發明摘要：

C08K 13/06 (2006.01)

本發明揭示抗反射塗料及相關聚合物。

C08K 13/085 (2006.01)

三、英文發明摘要：

G01F 7/1 (2006.01)

Antireflective coatings and related polymers are disclosed.

H01L 21/27 (2006.01)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 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次影像曝光於輻射。

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。此逐次影像曝光之後，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

膜干擾或駐波及關鍵線寬尺寸變化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。使光阻劑逐次影像曝光且顯影。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(稱為「 k 」及「 n 」)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，其在高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之芳族發色團，故具有超高蝕刻速率。

本發明之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

自胺基塑膠之結構單元及衍生自二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、其他多元醇、二酸、三酸、其他多元酸、二醯亞胺、二醯胺、醯亞胺-醯胺或其混合物之結構單元，其中該二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、二酸、三酸、二醯亞胺、二醯胺或醯亞胺-醯胺視情況含有一或多個氮原子及/或硫原子或含有一或多個烯烴基團以改良抗反射材料在適用於IC製造之波長下的吸光性且達成高n值。

本發明亦係關於一種不含有芳族發色團之聚合物，其包含衍生自胺基塑膠之結構單元及衍生自二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、其他多元醇、二酸、三酸、其他多元酸、二醯亞胺或其混合物之結構單元，其中該二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、二酸、三酸、二醯亞胺、二醯胺或醯亞胺-醯胺視情況含有一或多個氮原子及/或硫原子或含有一或多個烯烴基團。

本發明亦係關於一種經塗佈基板，其包含其上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)使光阻劑逐次影像曝光；d)使光阻劑中之影像顯影；e)視情況在曝光步驟後烘烤基板。此外，本發明亦係關於一種在基板上形成抗反射膜及對曝光波長敏感之光阻劑膜的方法，其包含a)在基板上形成抗反射膜，

其中抗反射膜係由本發明之抗反射塗料組合物形成，其中抗反射塗料組合物中之二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、二酸、三酸、二醯亞胺、二醯胺或醯亞胺-醯胺係選擇使得抗反射塗料組合物中之聚合物的最大吸光值小於光阻劑之曝光波長，且其中該曝光波長介於該最大吸光值與抗反射塗料組合物中聚合物之吸光帶長波長側最小吸光值之間，而對抗反射膜之折射率產生反常色散作用，該作用提高抗反射膜之折射率「 n 」且降低抗反射膜之吸光參數「 k 」；且b)在抗反射膜頂部形成光阻劑膜。在一些情況下，二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、其他多元醇、二酸、三酸、其他多元酸、二醯亞胺、二醯胺或醯亞胺-醯胺矽經選擇使得抗反射塗料組合物中聚合物之最大吸光值小於光阻劑之曝光波長，且其中該曝光波長在抗反射塗料組合物中聚合物吸光帶之半高度與長波長側最小吸光值之間。

【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之芳族發色團，故具有超高蝕刻速率。

本發明之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胺基塑膠之結構單元及衍生自二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、其他多元醇、二酸、三酸、其他多元酸、二醯亞胺、二醯胺、醯亞胺-醯胺或其混合物之結構單元，其中

二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、二酸、三酸、二醯亞胺、二醯胺或醯亞胺-醯胺視情況含有一或多個氮原子及/或硫原子或含有一或多個烯烴基團以改良抗反射材料在適用於IC製造之波長下的吸光性且達成高n值。

本發明亦係關於一種不含有芳族發色團之聚合物，其包含衍生自胺基塑膠之結構單元及衍生自二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、其他多元醇、二酸、三酸、其他多元酸、二醯亞胺或其混合物之結構單元，其中二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、二酸、三酸、二醯亞胺、二醯胺或醯亞胺-醯胺視情況含有一或多個氮原子及/或硫原子或含有一或多個烯烴基團。

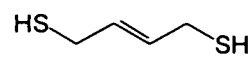
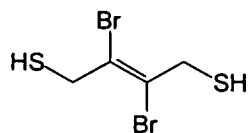
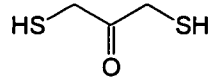
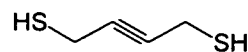
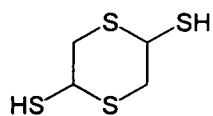
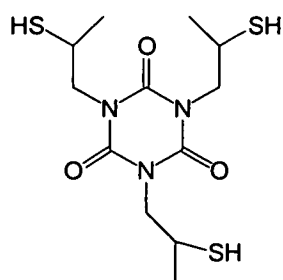
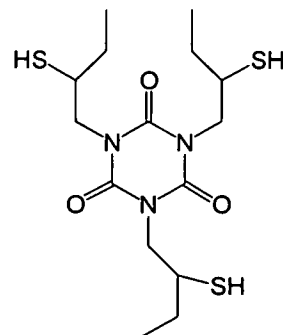
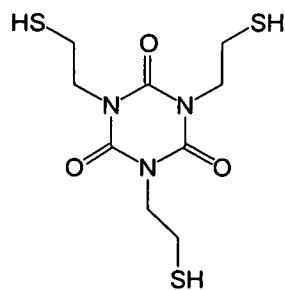
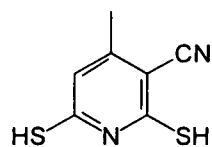
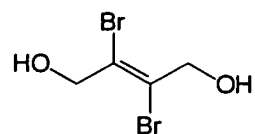
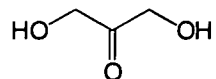
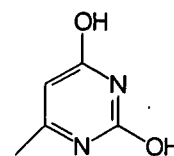
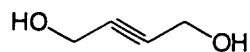
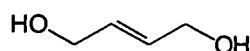
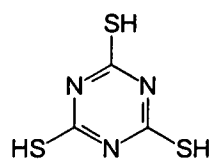
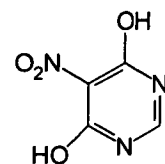
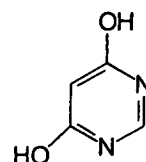
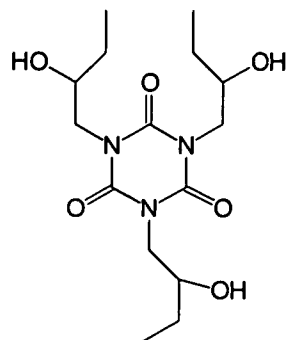
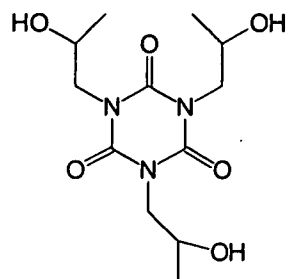
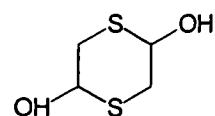
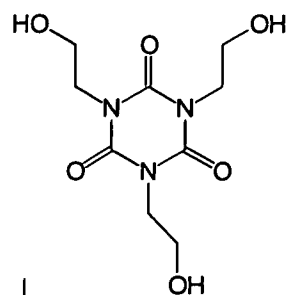
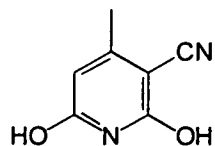
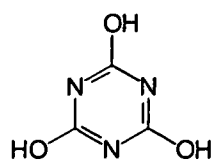
本發明亦係關於一種經塗佈基板，其包含上面具有由本文所揭示之抗反射塗料組合物形成之抗反射塗料層的基板，其中抗反射塗料層在於193 nm下量測時具有在 $0.01 \leq k < 0.35$ 範圍內之吸光參數(k)。此外，本發明亦係關於一種形成影像之方法，其包含a)用本文所揭示之抗反射塗料組合物塗佈基板且烘烤基板；b)在抗反射塗層頂部塗佈且烘烤光阻劑膜；c)使光阻劑逐次影像曝光；d)使光阻劑中之影像顯影；e)視情況在曝光步驟後烘烤基板。

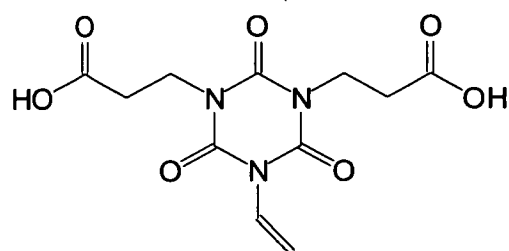
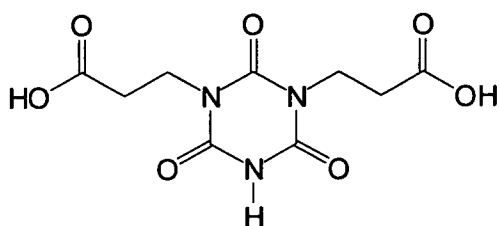
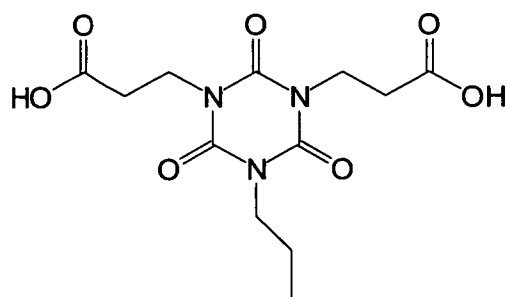
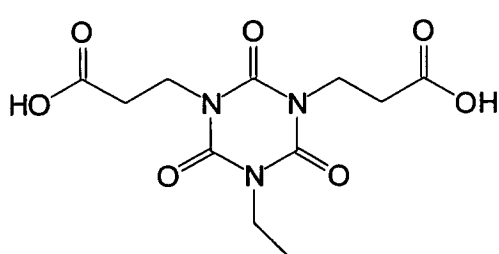
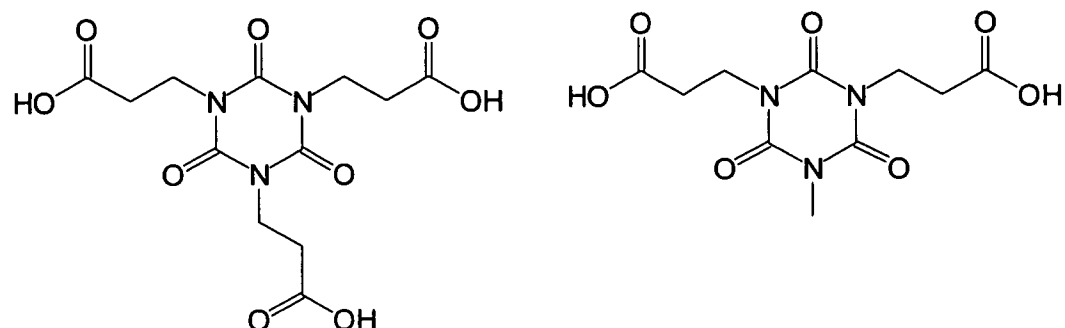
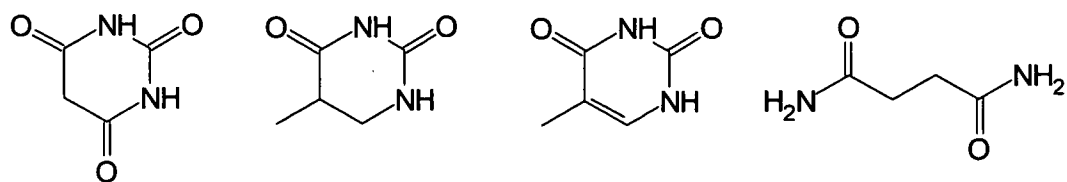
本發明亦係關於一種經塗佈基板，其包含上面具有由本文所揭示之抗反射塗料組合物形成之抗反射塗料層的基板，其中抗反射塗料層在於193 nm下量測時具有在 $0.01 \leq k < 0.35$ 範圍內之吸光參數(k)。此外，本發明亦係關於一種形成影像之方法，其包含a)用本文所揭示之抗反射塗料組

合物塗佈基板且烘烤基板；b)在抗反射塗層頂部塗佈且烘烤光阻劑膜；c)使光阻劑逐次影像曝光；d)使光阻劑中之影像顯影；e)視情況在曝光步驟之後烘烤基板。此外，本發明亦係關於一種在基板上形成抗反射膜及對曝光波長敏感之光阻劑膜的方法，其包含a)在基板上形成抗反射膜，其中該抗反射膜係由本發明之抗反射塗料組合物形成，其中抗反射塗料組合物中之二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、二酸、三酸、二醯亞胺、二醯胺或醯亞胺-醯胺係以一定方式選擇以使抗反射塗料組合物中之聚合物的最大吸光值小於光阻劑之曝光波長，且其中該曝光波長在該最大吸光值與抗反射塗料組合物中聚合物之吸光帶長波長側上最小吸光值之間，而對抗反射膜之折射率產生反常色散作用，該作用提高抗反射膜之折射率「 n 」且降低抗反射膜之吸光參數「 k 」；且b)在抗反射膜頂部形成光阻劑膜。在一些情況下，二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、其他多元醇、二酸、三酸、其他多元酸、二醯亞胺、二醯胺或醯亞胺-醯胺可經選擇以使抗反射塗料組合物中聚合物之最大吸光值小於光阻劑之曝光波長，且其中該曝光波長在抗反射塗料組合物中聚合物吸光帶之半高度與長波長側上最小吸光值之間。

如本文所用之芳族發色團意謂含有芳烴之發色團，其在環結構中僅含有碳原子；例如苯基、萘基及其類似物。

二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、二酸、三酸及二醯亞胺之實例包括(例如)

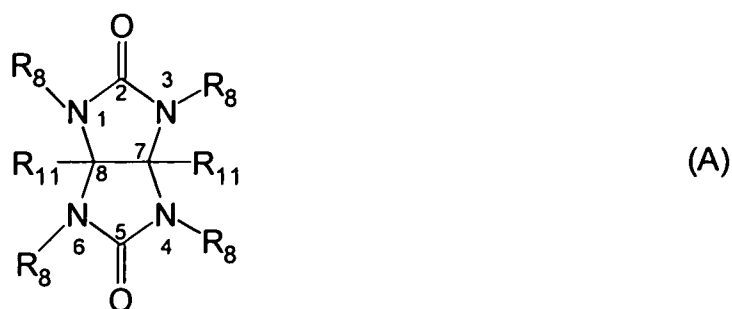




及其類似物。

本發明之聚合物在酸產生劑輔助下可自交聯。

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、苯并胍胺-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，三個或四個烷氧基為適用的。單體、烷基化甘脲-甲醛樹脂為一實例。一個實例為具有以下結構之四(烷氧基烷基)甘脲



其中各 R_8 為 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH_3$ ，每一 R_{11} 為氫或 C_1-C_6 烷基， n 為 1 至 4，且 m 為 0 至 3。

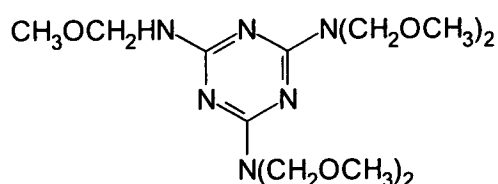
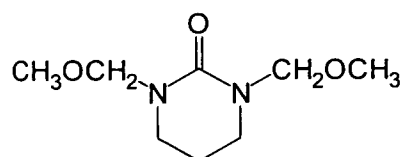
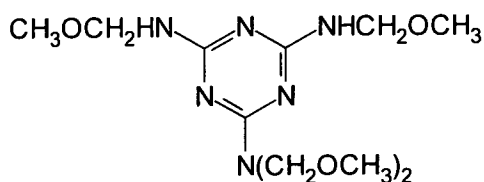
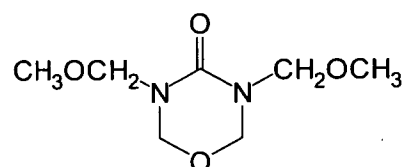
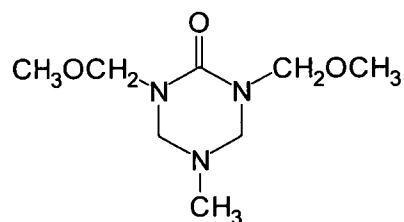
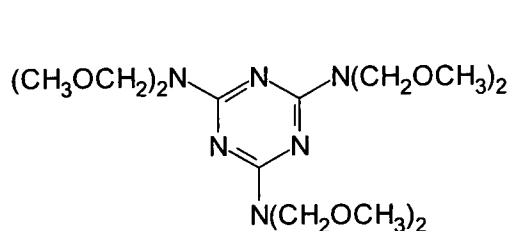
((A)中之數字表示化合物命名之原子編號)

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，四(第三丁氧基甲基)甘脲，經取代之四(烷氧基甲基)甘脲，諸如 7-甲基四(甲氧基甲基)甘脲、7-乙基四(甲氧基甲基)甘脲、7-(異或正)丙基四(甲氧基甲基)甘脲、7-(異或第二或第三)丁基四(甲氧基甲基)甘脲、7,8-二甲基四(甲氧基甲基)甘脲、7,8-二乙基四(甲氧基甲基)甘脲、7,8-二(異或正)丙基四(甲氧基甲基)甘脲、7,8-二(異或第二或第三)丁基四(甲氧基甲基)甘脲、7-甲基-8-(異或正)丙基四(甲氧基甲基)甘脲及其類似物。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。亦可使用其他胺及醯胺之縮合產物，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-巰基-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。

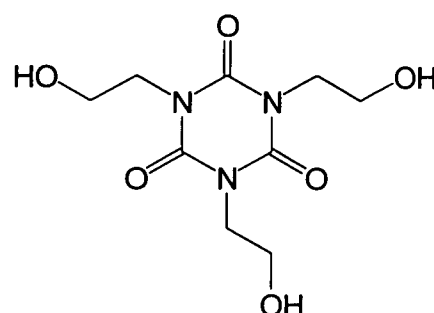
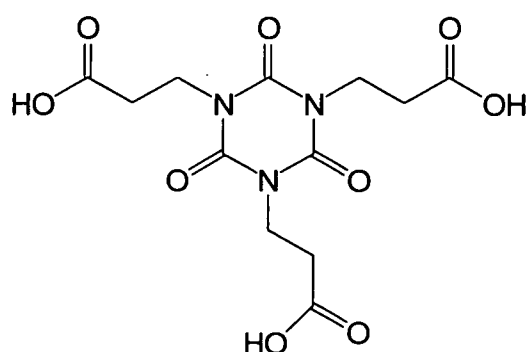
其他可能的胺基塑膠包括具有以下結構之化合物：



包括其類似物及衍生物，諸如見於Tosoh之日本特許公

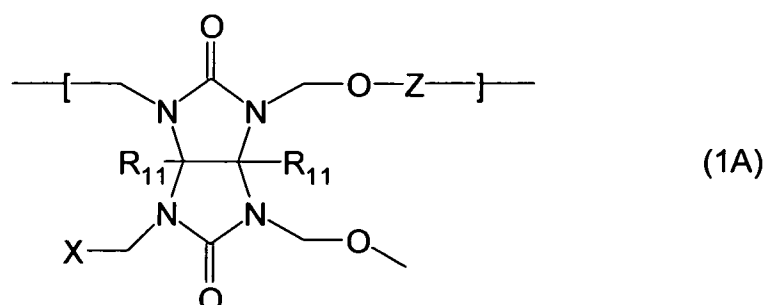
開專利申請案(Kokai)第1-293339號之彼等化合物，以及醚化胺基樹脂，例如甲基化或丁基化三聚氰胺樹脂(分別為N-甲氧基甲基-三聚氰胺或N-丁氧基甲基-三聚氰胺)或甲基化/丁基化甘脲，例如可見於Ciba Specialty Chemicals之加拿大專利第1 204 547號。各種三聚氰胺及尿素樹脂可以Nicalacs(Sanwa Chemical Co.)、Plastopal(BASF AG)或Maprenal(Clariant GmbH)商品名購得。必要時，上述胺基塑膠亦可在本發明中用作交聯劑。

其他類型之交聯劑包括

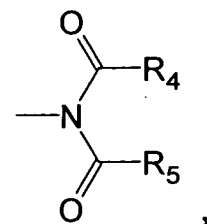


及其衍生物。

本發明聚合物之重複單元之一個實例為

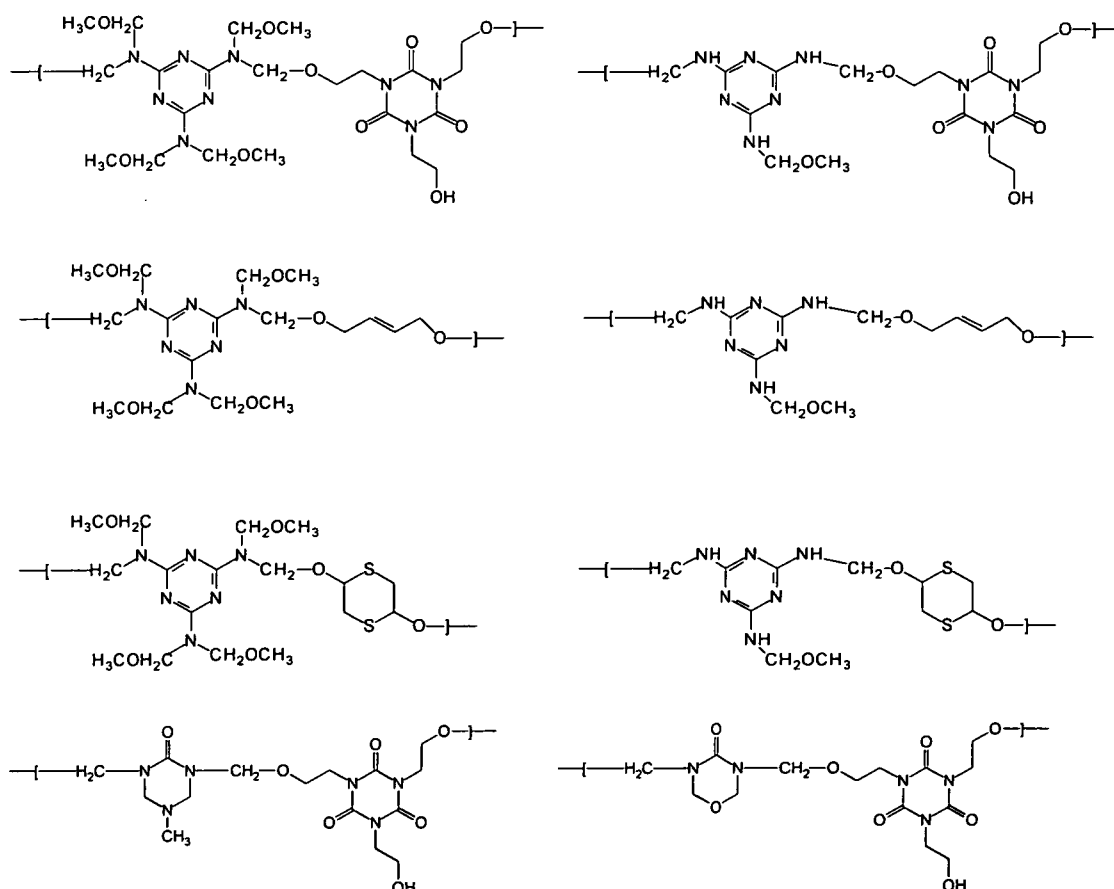


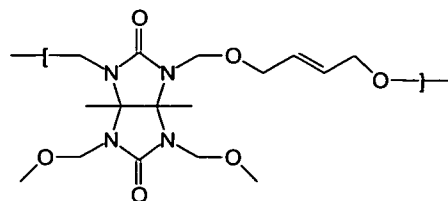
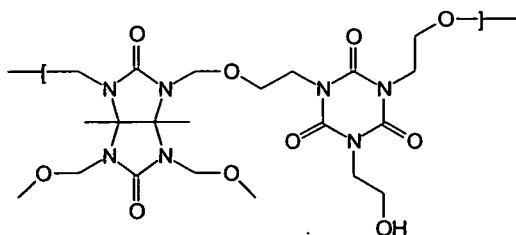
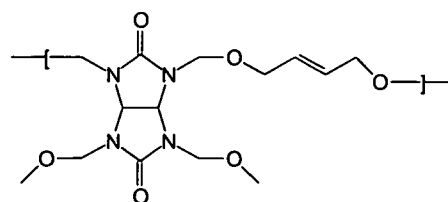
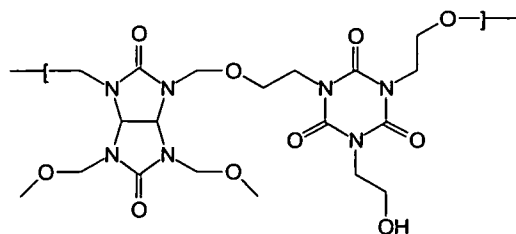
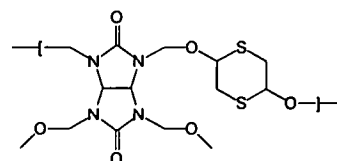
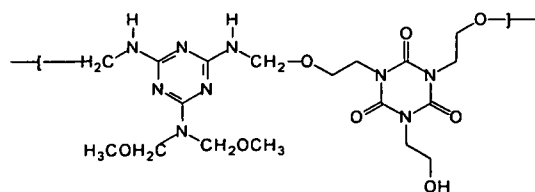
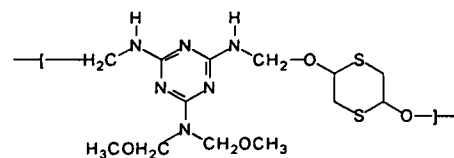
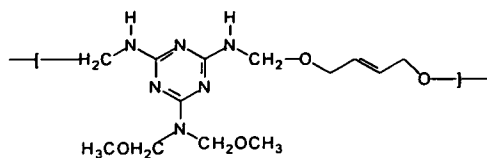
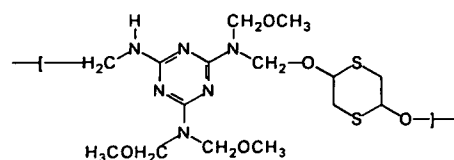
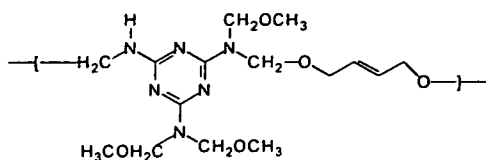
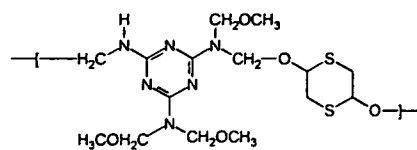
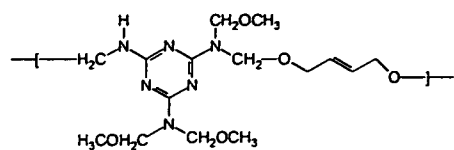
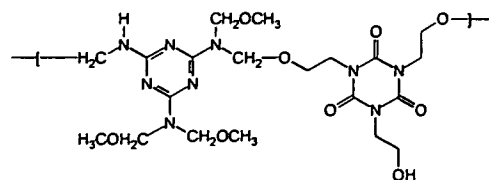
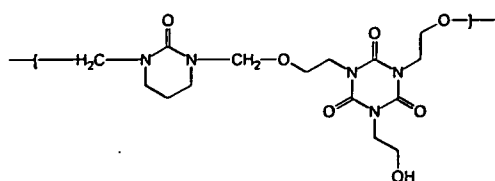
其中Z為二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、其他多元醇、二酸、三酸、其他多元酸、二醯亞胺、二醯胺、醯亞胺-醯

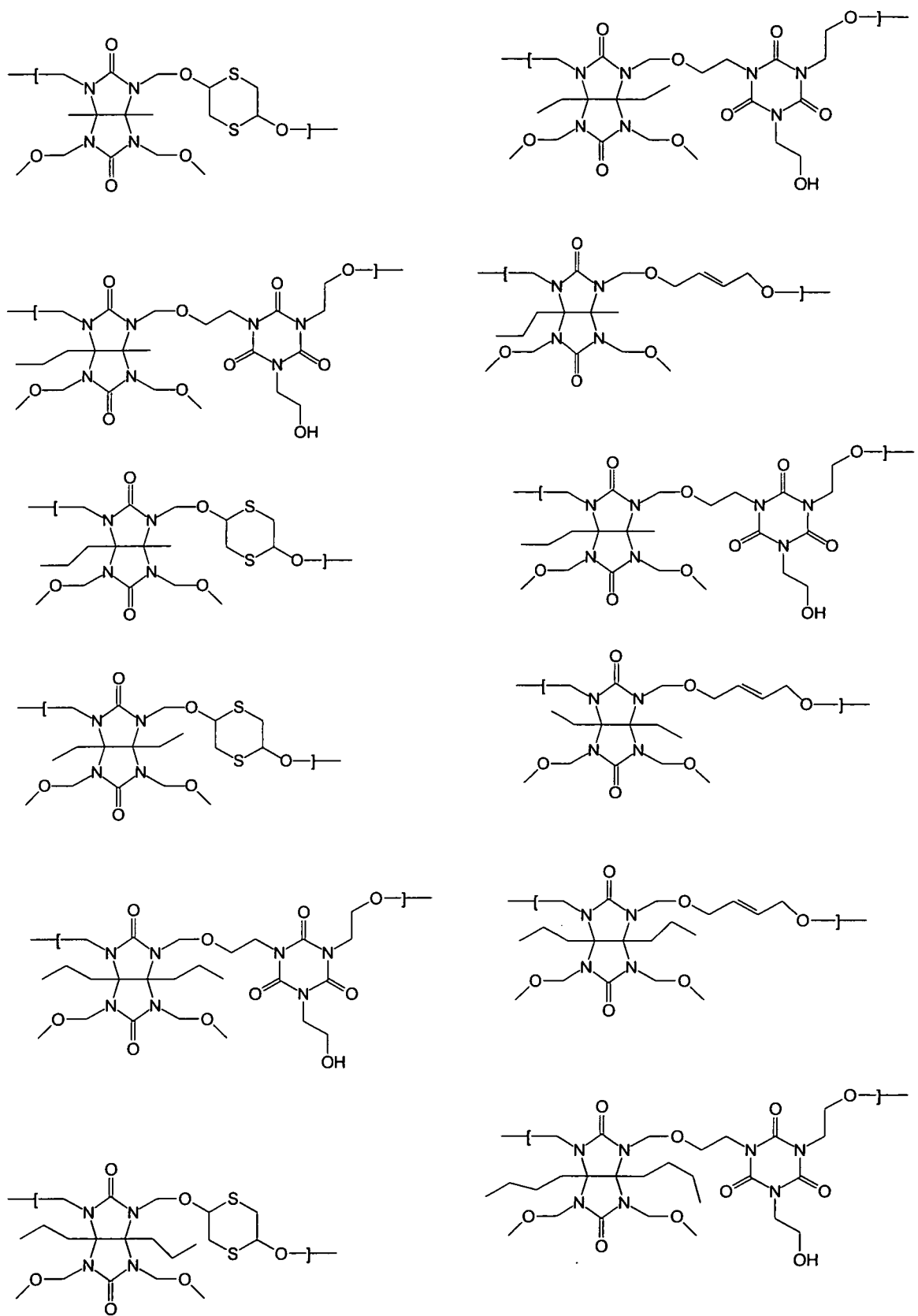


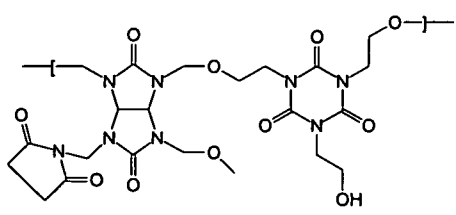
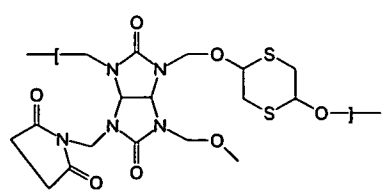
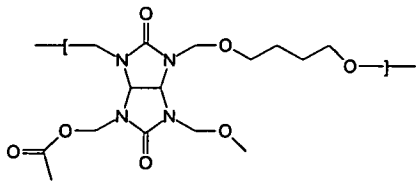
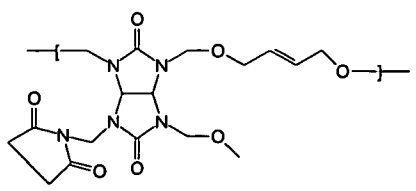
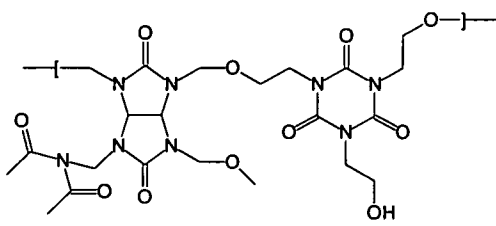
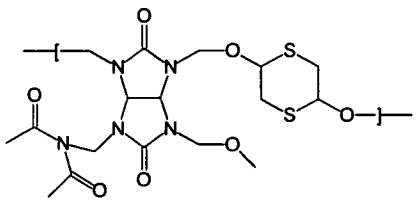
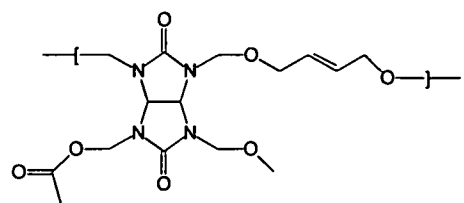
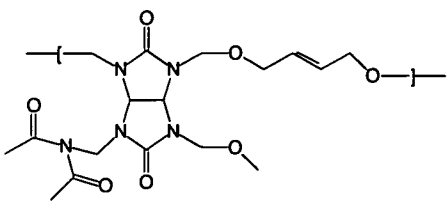
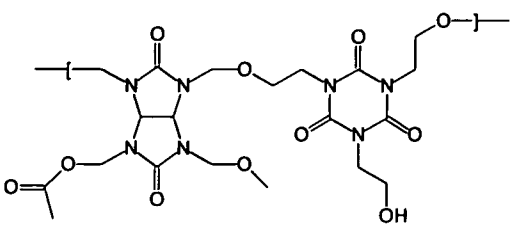
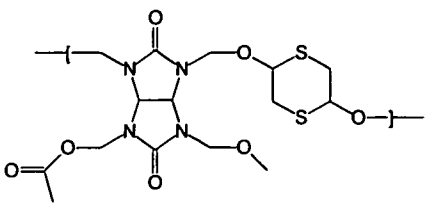
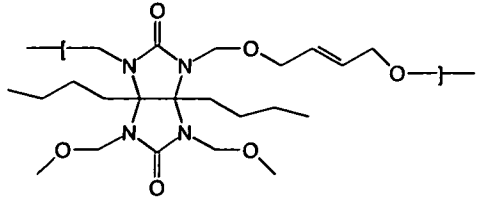
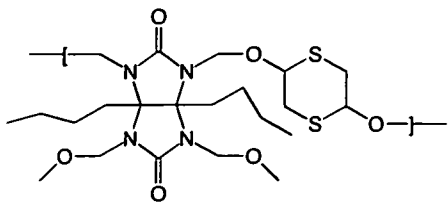
胺或其混合物之殘基；X為 $-OR_3$ 、 $-O(O=C)R_3$ 或
其中 R_3 為氫、未經取代或經取代之烷基、未經取代或經取代之烯烴、未經取代或經取代之炔烴、或其環內視情況具有一或多個氮原子及/或硫原子之未經取代或經取代之6員環；各 R_4 及 R_5 獨立為 R_3 ，或 R_4 及 R_5 與其所連接之原子一起形成其環內視情況具有一或多個氮原子及/或硫原子之未經取代或經取代之5員或6員環；且各 R_{11} 為氫或 C_{1-6} 烷基。

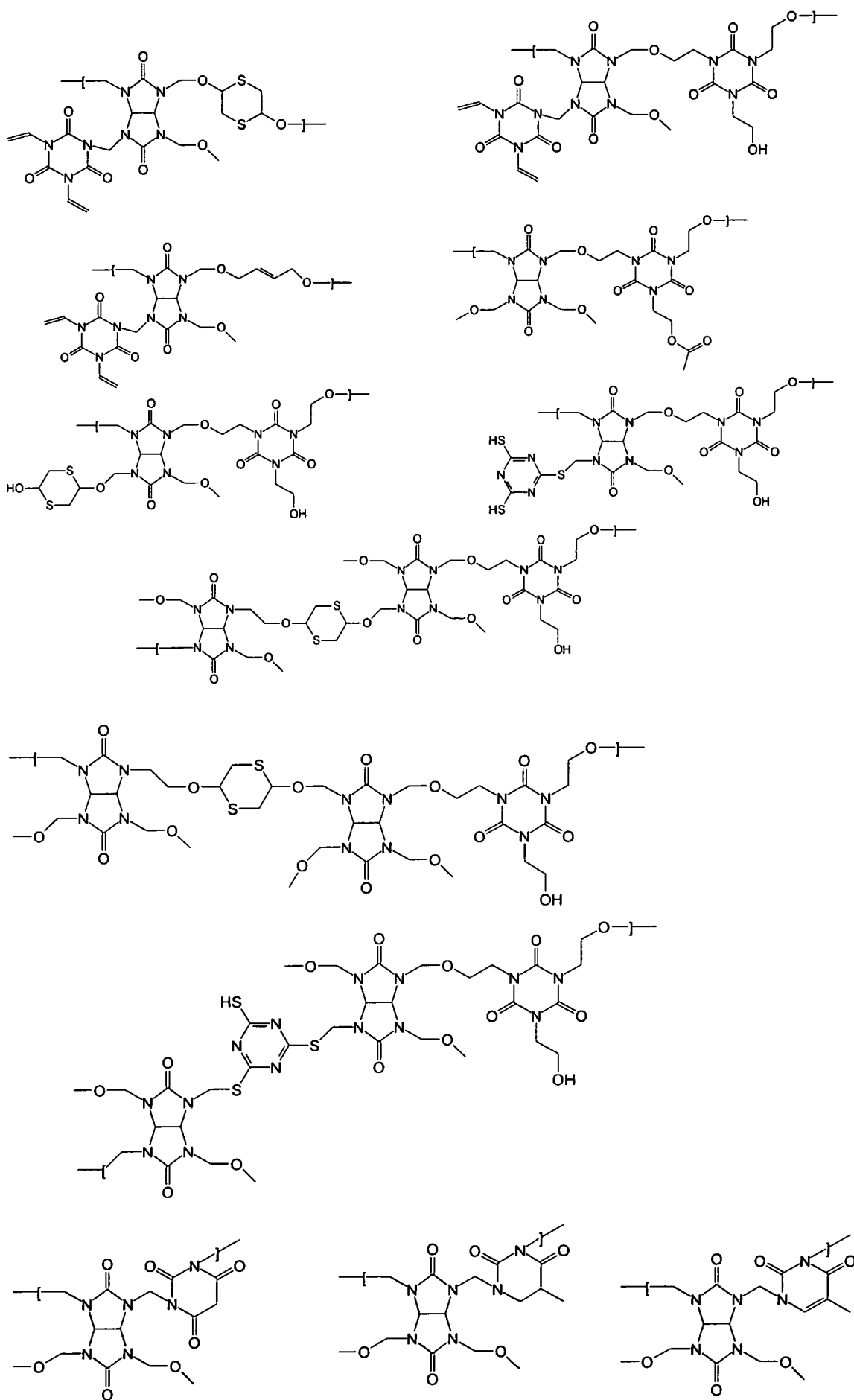
重複單元之其他實例包括

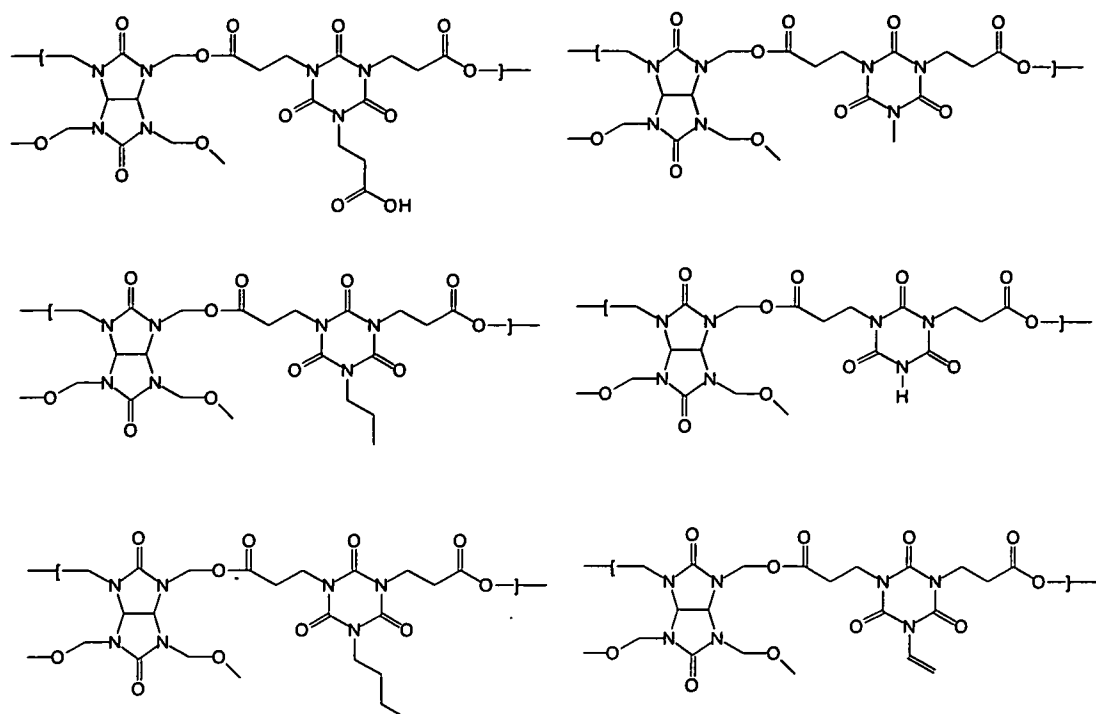












本發明之聚合物可藉由此項技術中已知之標準聚合法中之任一者，尤其縮聚技術來製備。可使用溶液聚合、乳液聚合、本體聚合、懸浮液聚合或其類似方法來合成該聚合物。通常，使胺基塑膠與二醇、三醇、二硫醇、三硫醇或其混合物在高溫下且視情況在酸存在下縮合以產生本發明之聚合物。胺基塑膠與二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、其他多元醇、二酸、三酸、其他多元酸、二醯亞胺或其混合物之典型比率在1:2至約3:1之間，進一步約1:1.5至約2.5:1之範圍內。

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℃下，且甚至更佳在高於150℃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 -戊內酯為一種適用的內酯溶劑。

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0.1至約1.0，較佳約0.2至約0.75，更佳約0.11至約0.35之範圍內。折射率(n)之值在約1.25至約2.0，較佳約1.8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20 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、塗佈有抗反射塗層之基板、鋁、聚合樹脂、二氧化矽、金屬、經摻雜二氧化矽、氮化矽、氮氧化矽(silicon oxide nitride)、氮化鈦、鈮、鎢、銅、多晶矽、陶瓷、鋁/銅混合物；砷化鎵及其他該等第III/V族化合物及其類似物。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。溫度之較佳範圍為約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次影像曝光於輻射時，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次影像曝光於輻射時，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經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)對於降低至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，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 $\lambda_{\max}$ 附近(不包括 $\lambda_{\max}$)之反常色散效應。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 $\lambda_{\max}$ 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 $\lambda_{\max}$ 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 $\lambda_{\max}$ 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在160-190 nm之間，較佳在170-190 nm之間的染料(諸如三聚氰酸、烯烴、炔烴或酮)併入聚合物結構中。圖2中展示藉由使用橢偏光譜法所量測之基於塗料實例2(來自合成實例2

之聚合物)的色散曲線之實例。假定材料為透明的，基於柯西相關性之推算在193 nm下得到1.63之n值。材料之實際n值經量測為1.93。因此，0.30之折射率增量係歸因於色散效應，儘管曝光波長並不精確地位於最佳高n低k位置處。

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。

在本發明中，抗反射塗料組合物中之二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、二酸、三酸、二醯亞胺、二醯胺或醯亞胺-醯胺可以一定方式選擇以使用於在基板上形成抗反射膜之抗反射塗料組合物中聚合物之最大吸光值小於光阻劑之曝光波長，且其中曝光波長在最大吸光值與抗反射塗料組合物中聚合物吸光帶之長波長側上最小吸光值之間，而對抗反射膜之折射率產生反常色散作用，該作用提高抗反射膜之折射率「n」且降低抗反射膜之吸光參數「k」。在一些情況下，二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、其他多元醇、二酸、三酸、其他多元酸、二醯亞胺、二醯胺或醯亞胺-醯胺可經選擇以使抗反射塗料組合物中聚合物之最大吸光值小於光阻劑之曝光波長，且其中該曝光波長在抗反射塗料

組合物中聚合物吸光帶之半高度與長波長側上最小吸光值之間。在任一情況下，對抗反射膜折射率之反常色散作用使得提高抗反射膜之折射率「 n 」且降低抗反射膜之吸光參數「 k 」。

本發明方法包含用包含本發明聚合物的抗反射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法加熱該基板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夠量之交聯，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。使光阻劑逐次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 O_2 、 Cl_2 、 F_2 及 CF_4 以及此項技術中已知之其他蝕刻氣體。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，在三層法中，在基板上形成有機膜，在有機膜上形成抗反射膜，且在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，例如本文中揭示之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互混。形成抗反射膜後，在上面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劑圖案。

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。在該中間層頂部上，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)及顯影獲得抗蝕劑圖案，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32公克四甲氧基甲基甘脲、13公克參-(2-羥基乙基)三聚氰酸及100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。將反應混合物加熱至 80°C 。在添加催化量之單水合對甲苯磺酸(0.14 g)之後，將反應物保持在此溫度下6.0小時。隨後將反應溶液冷卻至室溫，且獲得約30固體%聚合物溶液。聚合物之平均分子量為約2000 g/mol。

合成實例2

將29公克四甲氧基甲基甘脲、16公克參-(2-羥基乙基)三

聚氰酸及100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。將反應混合物加熱至80℃。在添加催化量之單水合對甲苯磺酸(0.14 g)之後，將反應物保持在此溫度下6.0小時。隨後將反應溶液冷卻至室溫，且獲得約30固體%聚合物溶液。聚合物之平均分子量為約2000 g/mol。

合成實例3

將6.1 g乙酸酐、13公克參-(2-羥基乙基)三聚氰酸及120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。將混合物加熱至100℃且添加0.11 g單水合對甲苯磺酸。16 h之後，將反應混合物冷卻至80℃且添加32公克四甲氧基甲基甘脲。將反應物保持在此溫度下16.0小時。隨後將反應溶液冷卻至室溫，且獲得聚合物溶液。

合成實例4

將32公克四甲氧基甲基甘脲、13公克參-(2-羥基乙基)三聚氰酸、1.9 g 1,4-二噻烷-2,5-二醇及100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。將反應混合物加熱至80℃。在添加催化量之單水合對甲苯磺酸(0.15 g)之後，將反應物保持在此溫度下6.0小時。隨後將反應溶液冷卻至室溫，且獲得約30固體%聚合物溶液。

合成實例5

將29.2公克四甲氧基甲基甘脲、8公克參-(2-羥基乙基)三聚氰酸、5.4 g三聚硫氰酸及100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。將反應混合物加熱至80°C。在添加催化量之單水合對甲苯磺酸(0.15 g)之後，將反應物保持在此溫度下6.0小時。隨後將反應溶液冷卻至室溫，且獲得約30固體%聚合物溶液。

合成實例6

將29.2公克四甲氧基甲基甘脲、16公克參-(2-羥基乙基)三聚氰酸、9.6 g異三聚氰酸二烯丙酯及100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。將反應混合物加熱至80°C。在添加催化量之單水合對甲苯磺酸(0.15 g)之後，將反應物保持在此溫度下6.0小時。隨後將反應溶液冷卻至室溫，且獲得約35固體%聚合物溶液。

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公克丙二醇單甲醚乙酸酯(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 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。

塗料調配物實例 1

將 1.0 g 來自合成實例 1 之聚合物溶液溶解於 7 g 丙二醇單甲醚乙酸酯/丙二醇單甲醚(PGMEA/PGME)70/30 溶劑中製成約 4 重量%溶液。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 2

將 1.0 g 來自合成實例 2 之聚合物溶液溶解於 7 g PGMEA/PGME 70/30 溶劑中製成約 4 重量%溶液。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3

將 1.0 g 來自合成實例3之聚合物溶液溶解於 7 g PGMEA/PGME 70/30溶劑中製成約4重量%溶液。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4

將 1.0 g 來自合成實例4之聚合物溶液溶解於 7 g PGMEA/PGME 70/30溶劑中製成約4重量%溶液。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 1.0 g 來自合成實例5之聚合物溶液溶解於 7 g PGMEA/PGME 70/30溶劑中製成約4重量%溶液。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6之聚合物溶液溶解於 7 g PGMEA/PGME 70/30溶劑中製成約4重量%溶液。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℃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1至6之光學參數評估(193 nm下之n及k量測值)。

表1		
塗料調配物實例	n	k
1	1.92	0.25
2	1.93	0.27
3	1.88	0.20
4	1.91	0.25
5	1.87	0.24
6	1.94	0.25

微影調配物實例1

將2.2 g來自合成實例1之聚合物溶液及0.35 g來自合成實例A之聚合物固體溶解於80 g PGMEA/PGME(70/30)溶劑中製成1.2重量%溶液。將0.35%十二烷基苯磺酸/三乙胺及1%全氟丁烷硫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1之微影效能評估

使用AZ® 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。將矽晶圓用AZ® 1C5D底部抗反射塗料組合物(AZ Electronic Materials' USA Corp., Somerville, NJ)塗佈以形成60 nm厚之膜。隨後在上面塗佈

21 nm厚之微影調配物實例1之膜且在200°C下烘烤90秒。隨後在上面塗佈190 nm厚之T83472光阻劑溶液之膜且在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遮罩使晶圓逐次影像曝光。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)且無撒渣，表示底部抗反射塗料之功效。

微影調配物實例2

將2.0 g來自合成實例1之聚合物溶液及0.3 g來自合成實例B之聚合物固體溶解於3 g γ -戊內酯及60 g PGMEA/PGME 30/70溶劑中製成1.4重量%溶液。將1%十二烷基苯磺酸/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之抗反射塗料調配物之效能。將矽晶圓用AZ® 1C5D底部抗反射塗料組合物(AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville, NJ)塗佈且在200°C下烘烤90秒以形成52 nm厚之膜。隨後在上面塗佈23 nm厚之微影調配物實例1之膜。隨後塗佈190 nm厚之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 遮罩使晶圓逐次影像曝光。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，表示底部抗反射塗料之功效。

微影調配物實例 3

將 4.4 g 來自合成實例 2 之聚合物溶液溶解於 5 g γ -戊內酯及 95 g PGMEA/PGME 30/70 溶劑中製成 1.2 重量 % 溶液。將 1% 全氟丁烷硫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 3 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 3 之抗反射塗料調配物之效能。將矽晶圓用 AZ® 1C5D 底部抗反射塗料組合物 (AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville, NJ) 塗佈且在 200°C 下烘烤 90 秒以形成 60 nm 厚之膜。隨後在上面塗佈 20 nm 厚之微影調配物實例 3 之膜。隨後塗佈 190 nm 厚之 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 遮罩使晶圓逐次影像曝光。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、無足部效應且無撒渣，表示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。

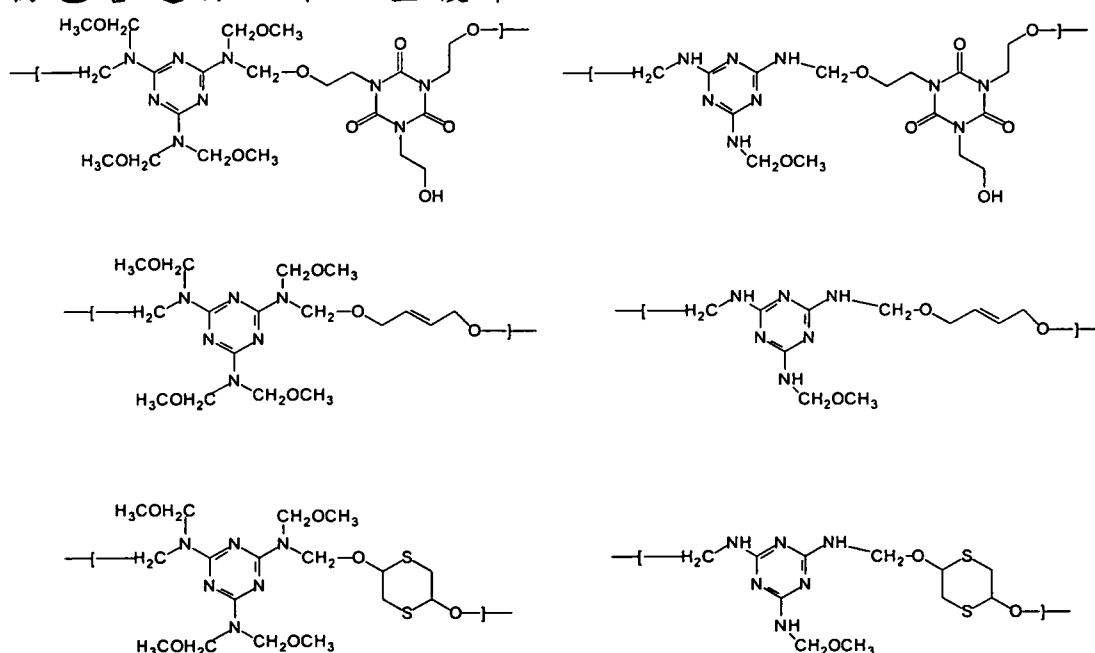
【圖式簡單說明】

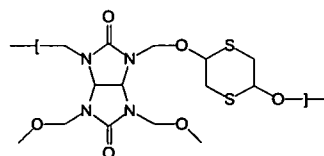
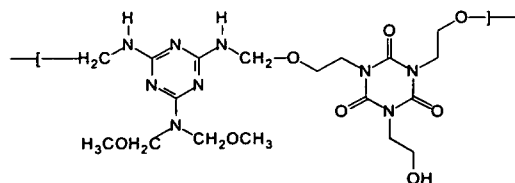
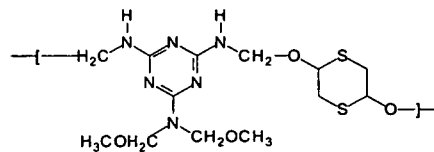
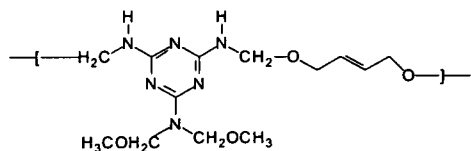
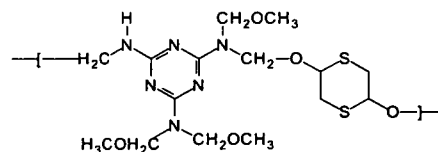
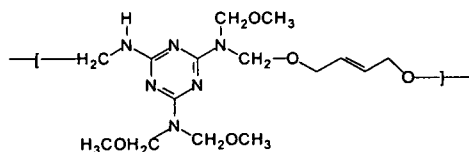
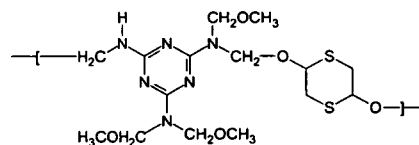
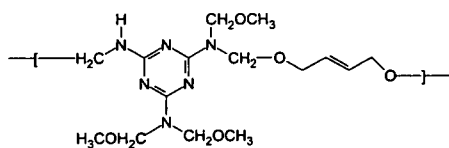
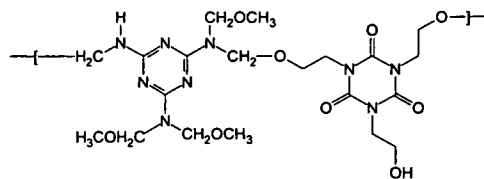
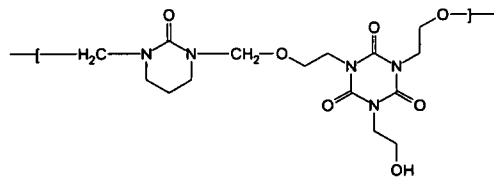
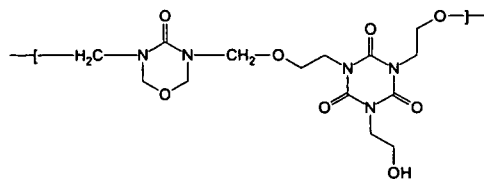
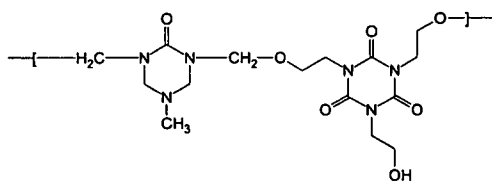
圖1說明反常色散之原理；及

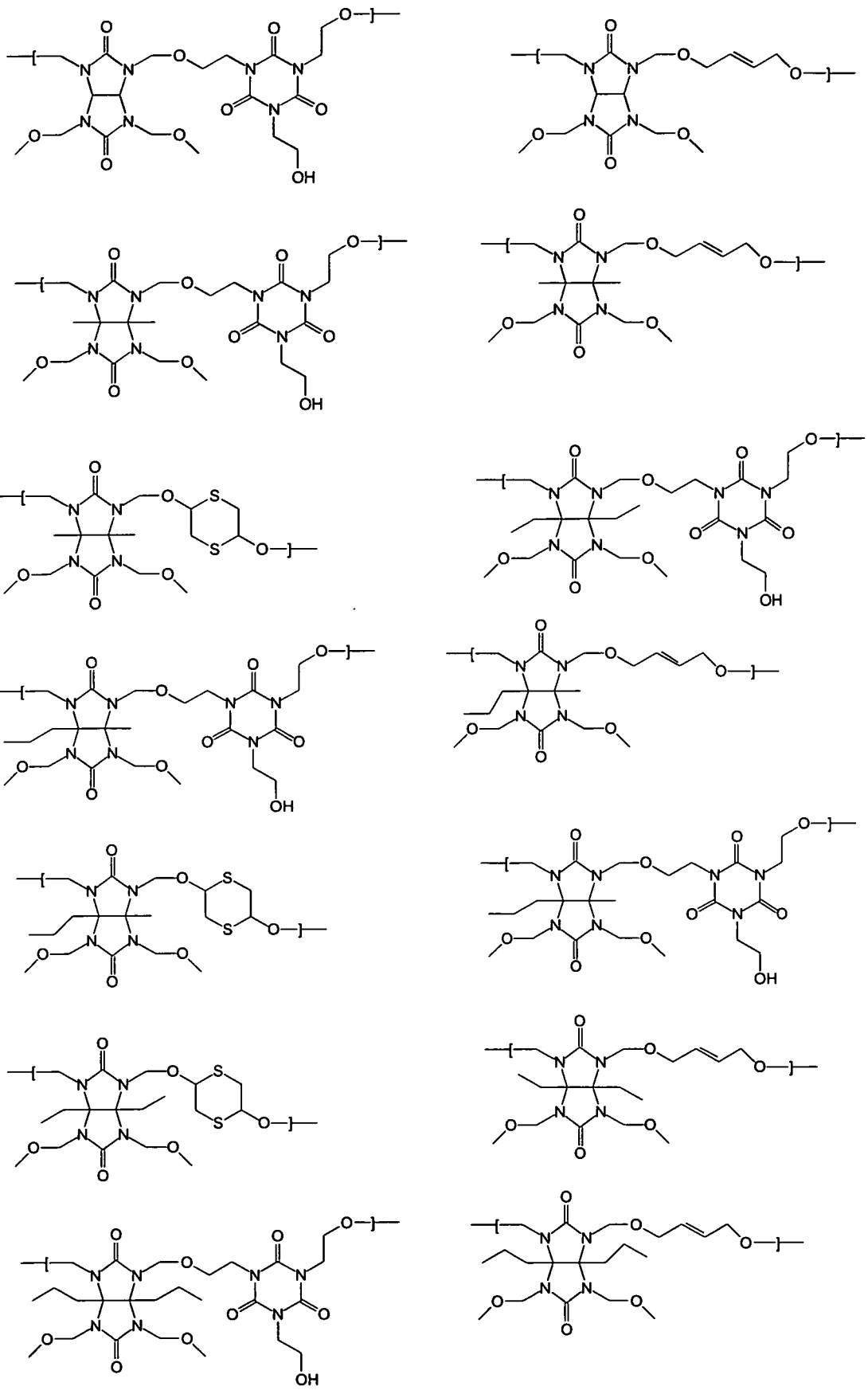
圖2顯示由光譜橢偏儀量測的展示塗料實例2之反常色散效應的色散曲線。

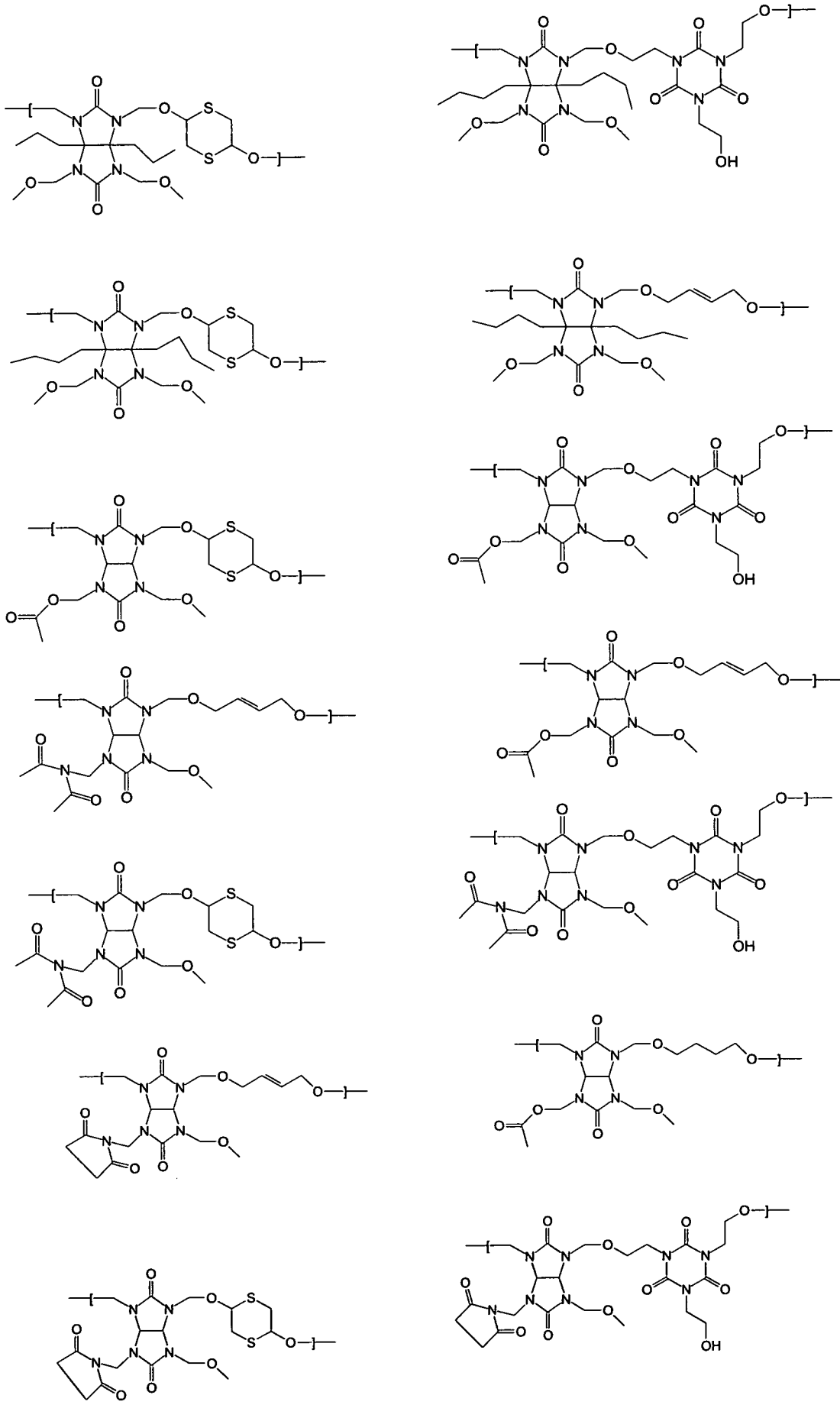
七、申請專利範圍：

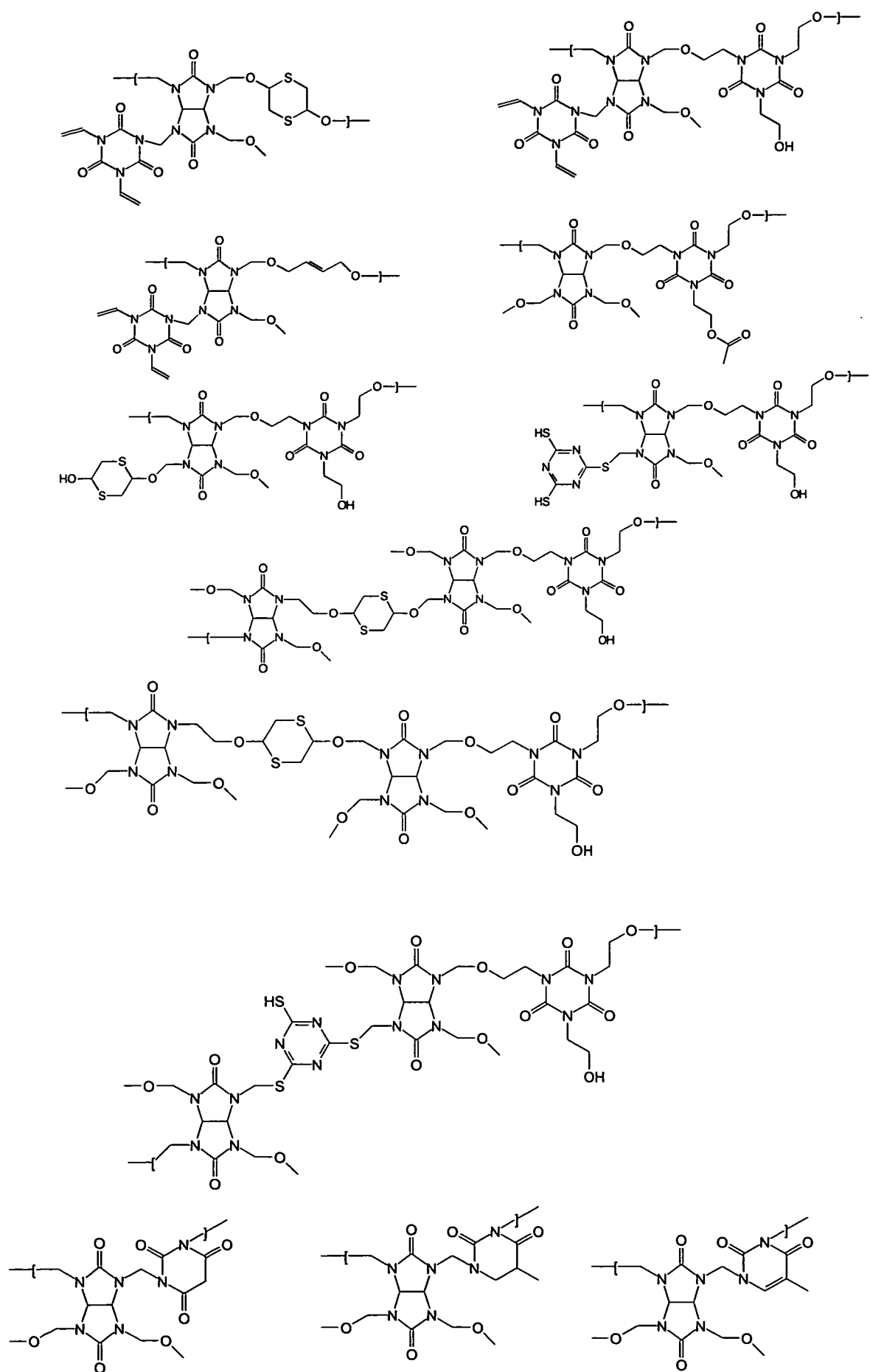
1. 一種抗反射塗料組合物，其包含不含有芳族發色團之聚合物、酸產生劑及視情況交聯劑，其中該聚合物包含衍生自胺基塑膠之結構單元及衍生自二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、其他多元醇、二酸、三酸、其他多元酸、二醯亞胺、二醯胺、醯亞胺-醯胺或其混合物之結構單元，其中該二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、二酸、三酸、二醯亞胺、二醯胺或醯亞胺-醯胺視情況含有一或多個氮及/或硫原子或含有一或多個烯烴基團，其中該聚合物包含選自以下之重複單元：

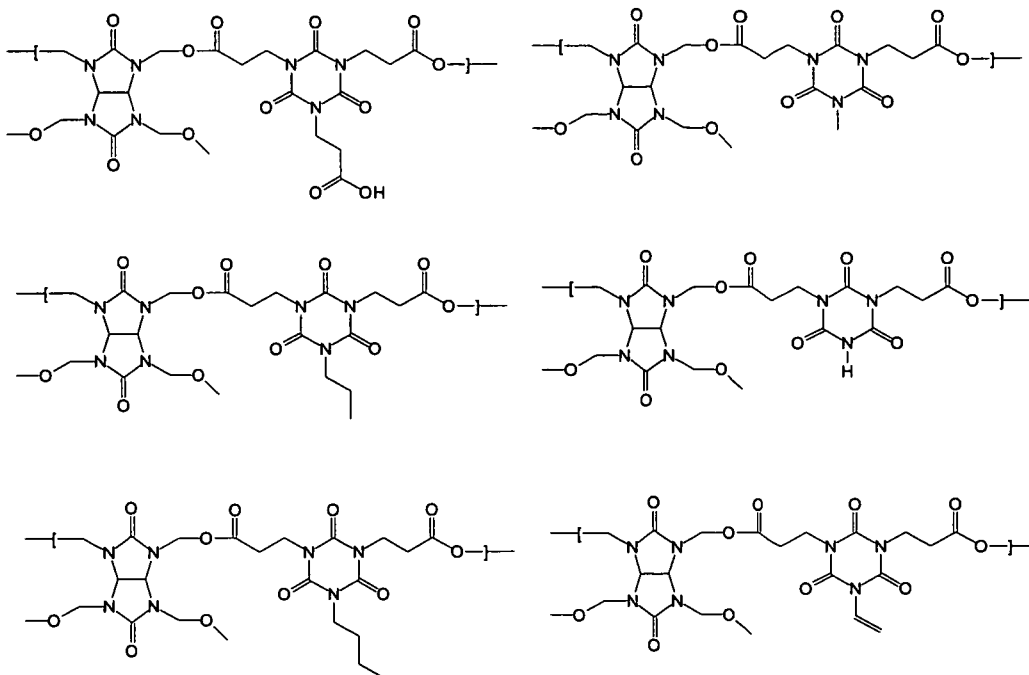




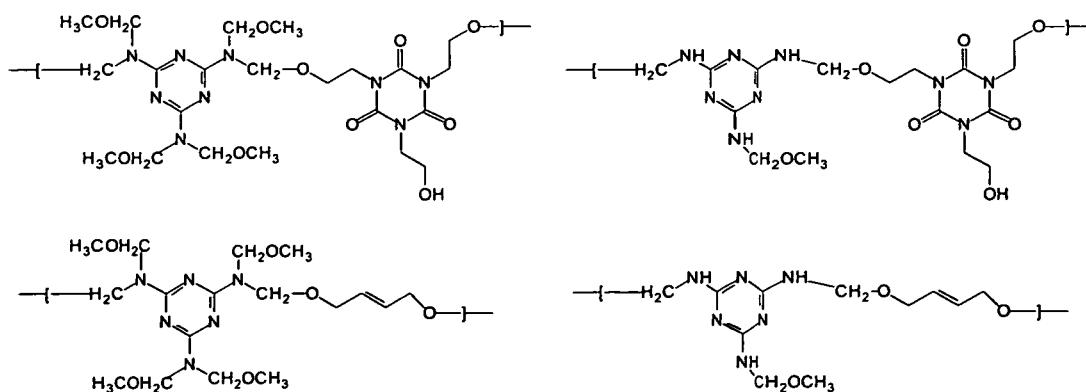


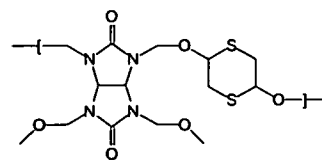
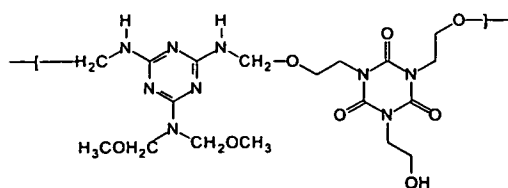
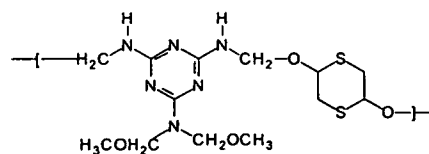
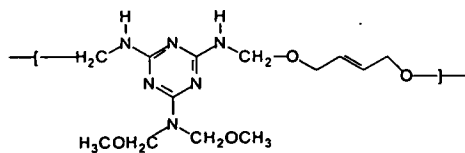
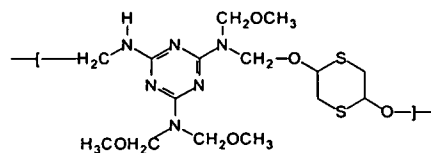
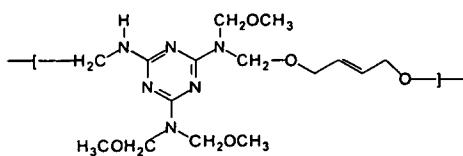
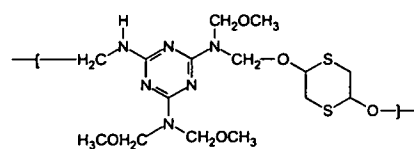
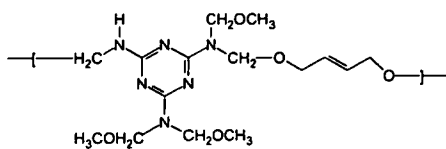
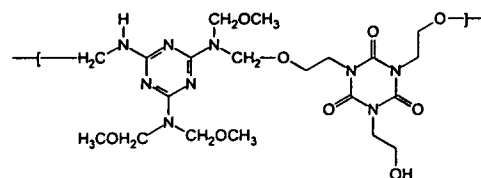
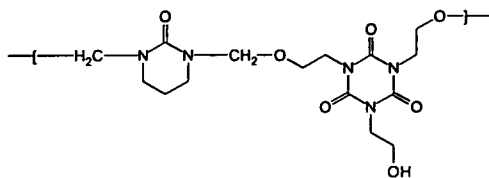
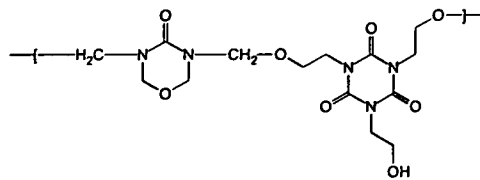
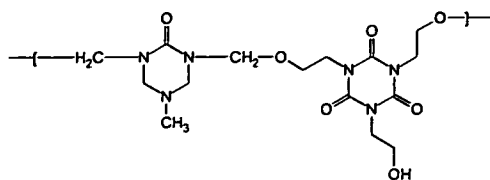
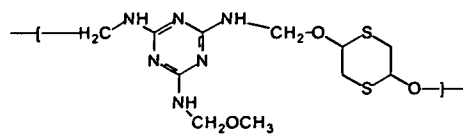


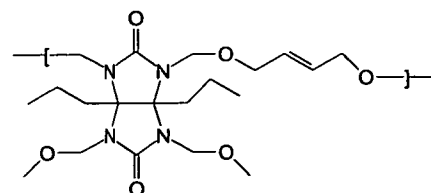
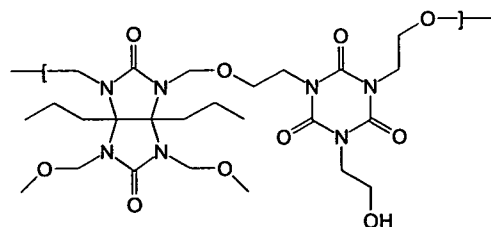
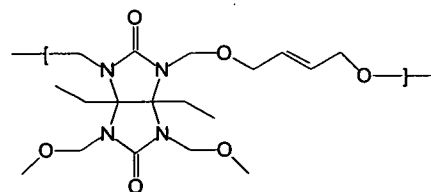
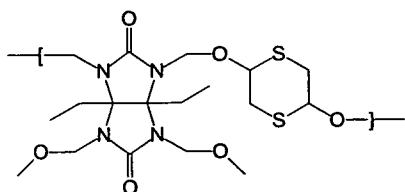
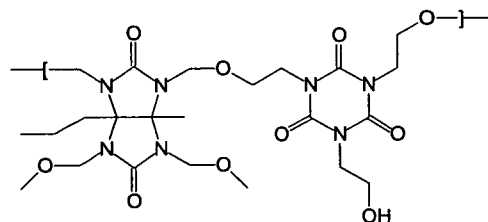
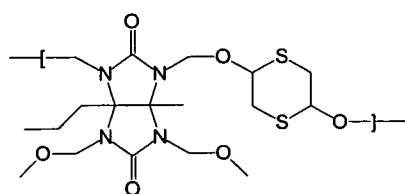
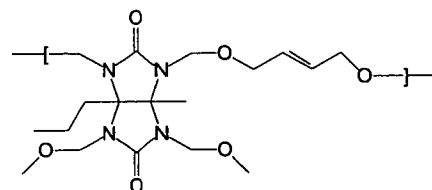
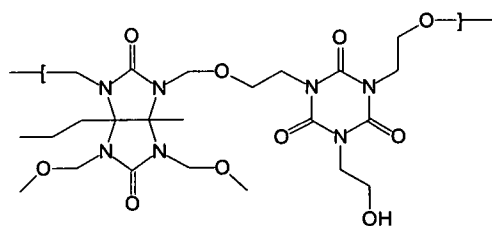
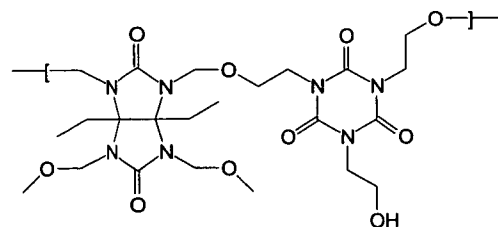
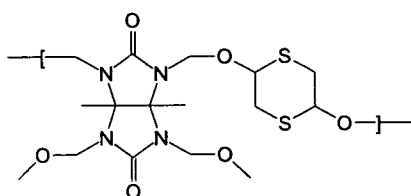
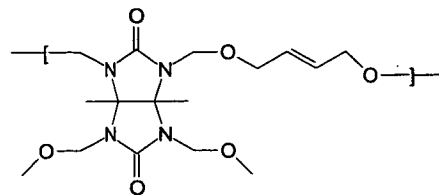
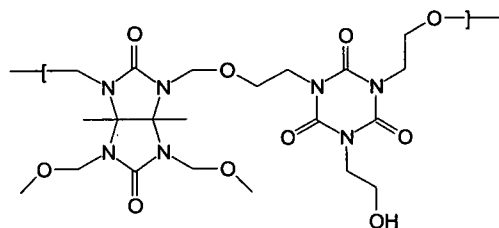
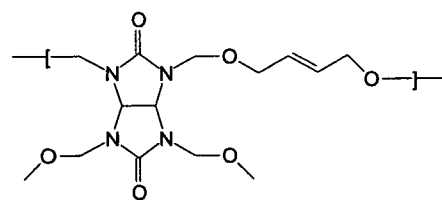
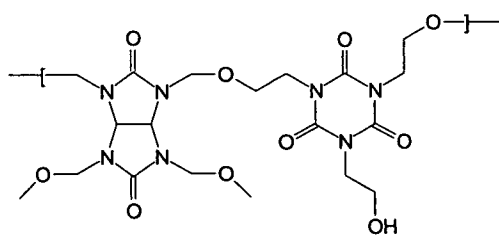


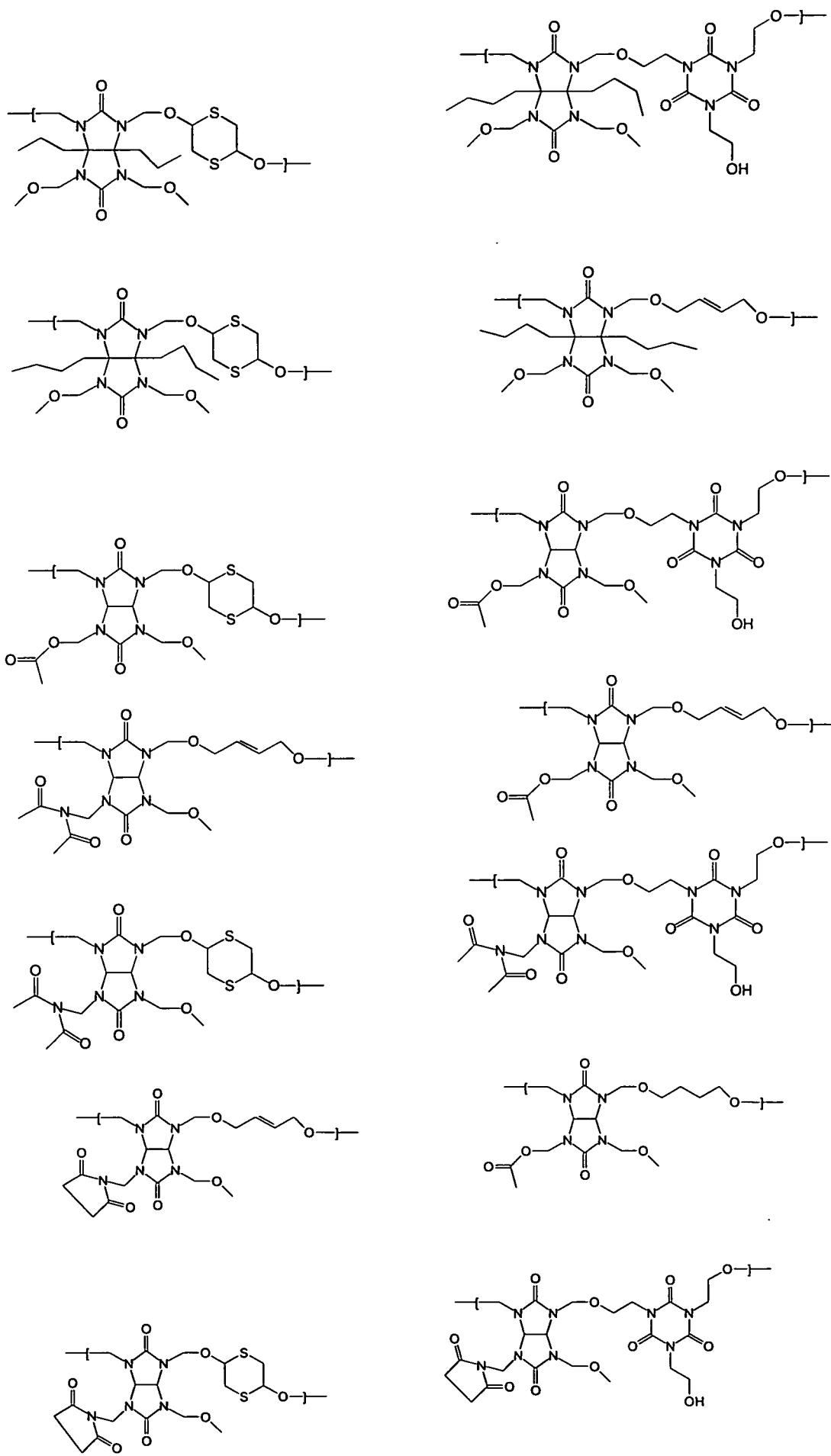


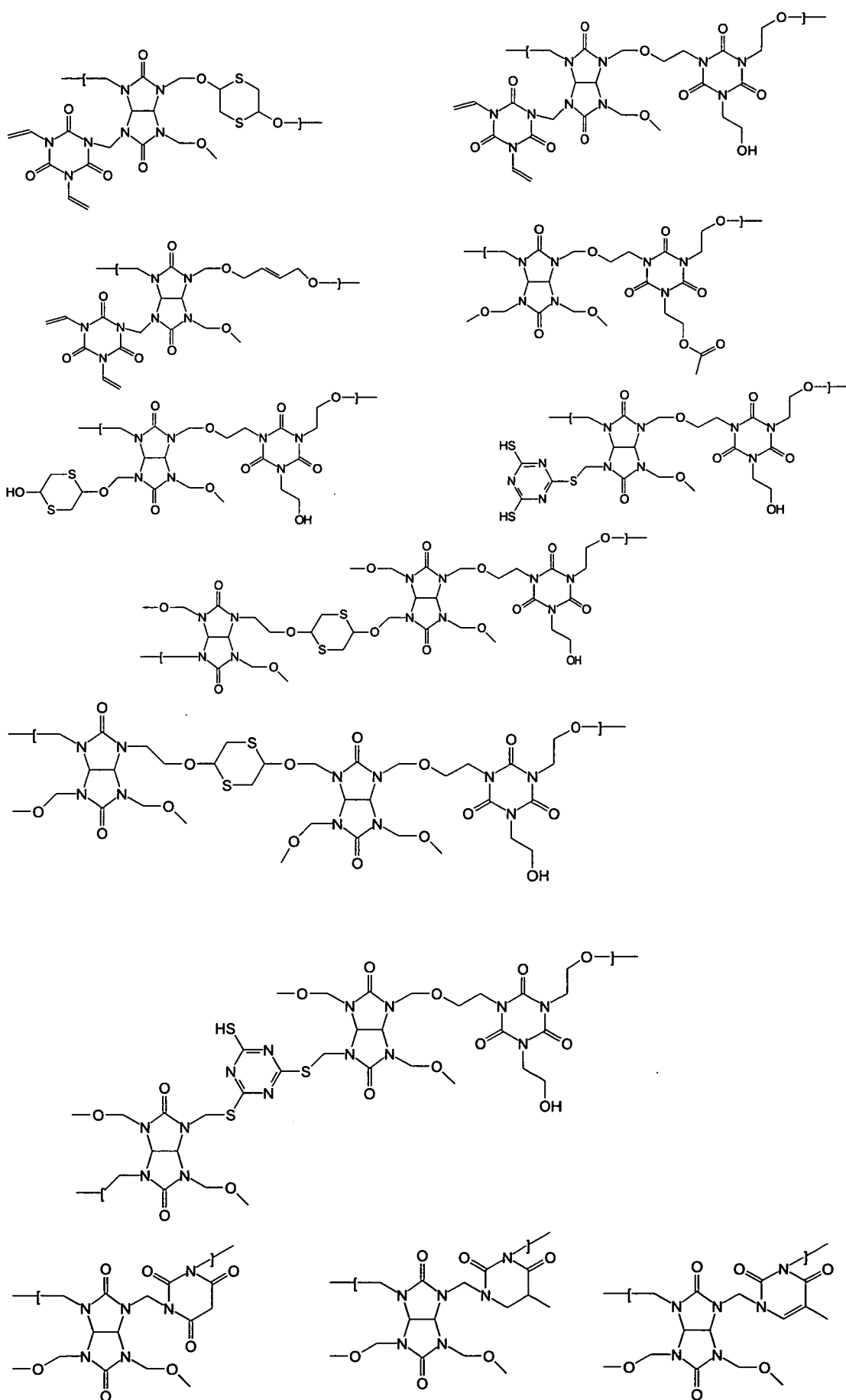
2. 如請求項1之抗反射塗料組合物，其中該組合物另外包含含有芳族發色團之聚合物。
3. 一種不含有芳族發色團之聚合物，其包含衍生自胺基塑膠之結構單元及衍生自二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、其他多元醇、二酸、三酸、其他多元酸、二醯亞胺或其混合物之結構單元，其中該二醇、二硫醇、三醇、三硫醇、二酸、三酸、二醯亞胺、二醯胺或醯亞胺-醯胺視情況含有一或多個氮原子及/或硫原子或含有一或多個烯烴基團，該聚合物包含選自以下之重複單元：

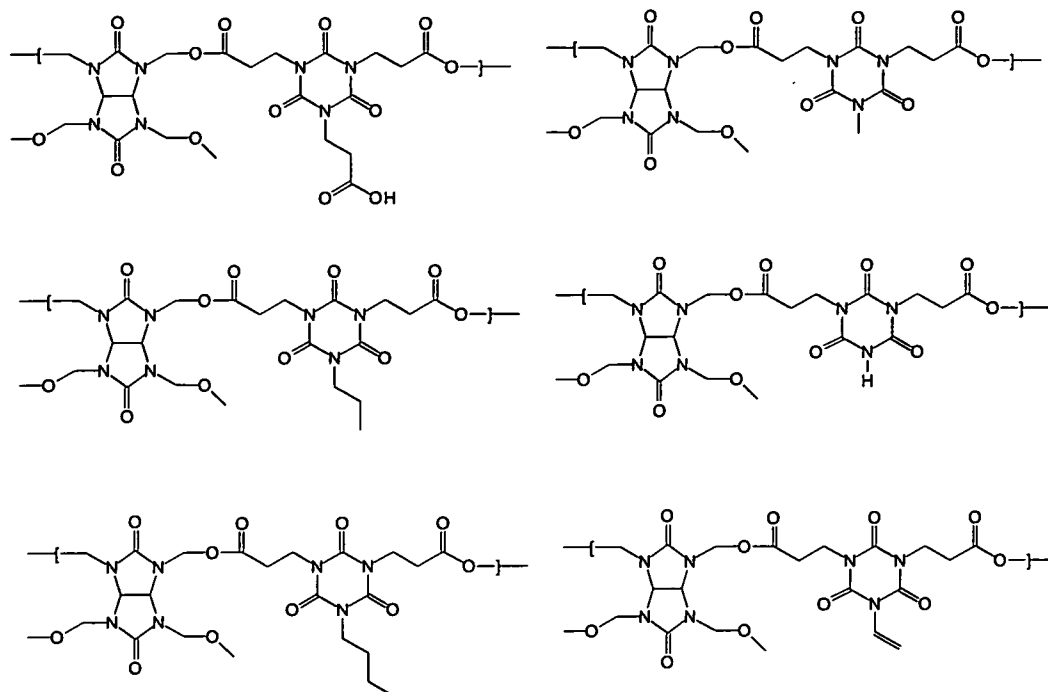












4. 一種經塗佈基板，其包含其上具有由如請求項1之抗反射塗料組合物形成之抗反射塗料層的基板，其中該抗反射塗料層在於193 nm下量測時具有在 $0.01 \leq k < 0.35$ 範圍內之吸光參數(k)。
5. 一種形成影像之方法，其包含a)用如請求項1之抗反射塗料組合物塗佈基板且烘烤基板；b)在該抗反射塗層頂部塗佈且烘烤光阻劑膜；c)使該光阻劑逐次影像曝光；d)使該光阻劑中之影像顯影；e)視情況在該曝光步驟之後烘烤該基板。
6. 一種在基板上形成抗反射膜及對曝光波長敏感之光阻劑膜之方法，其包含：

a)在基板上形成抗反射膜，其中該抗反射膜係由如請求項1之抗反射塗料組合物形成，其中該抗反射塗料組合物中之二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、二酸、三酸、二醯亞胺、二醯胺或醯亞胺-醯胺係選擇使得該抗反射塗

料組合物中之聚合物的最大吸光值小於該光阻劑之曝光波長，且其中該曝光波長在該最大吸光值與該抗反射塗料組合物中該聚合物之吸光帶長波長側之最小吸光值之間，導致對該抗反射膜之折射率產生反常色散作用，該作用提高該抗反射膜之折射率「 n 」且降低該抗反射膜之吸光參數「 k 」；且

b)在該抗反射膜頂部形成該光阻劑膜。

7. 如請求項6之方法，其包含

a)在基板上形成抗反射膜，其中該抗反射膜係由如請求項1之抗反射塗料組合物形成，其中該抗反射塗料組合物中之該二醇、三醇、二硫醇、三硫醇、二酸、三酸、二醯亞胺、二醯胺或醯亞胺-醯胺係選擇使得該抗反射塗料組合物中之該聚合物的最大吸光值小於該光阻劑之曝光波長，且其中該曝光波長在該抗反射塗料組合物中聚合物吸光帶之半高度與該長波長側上最小吸光值之間，而對該抗反射膜之折射率產生反常色散作用，該作用提高該抗反射膜之折射率「 n 」且降低該抗反射膜之吸光參數「 k 」；且

b)在該抗反射膜頂部形成該光阻劑膜。

八、圖式：

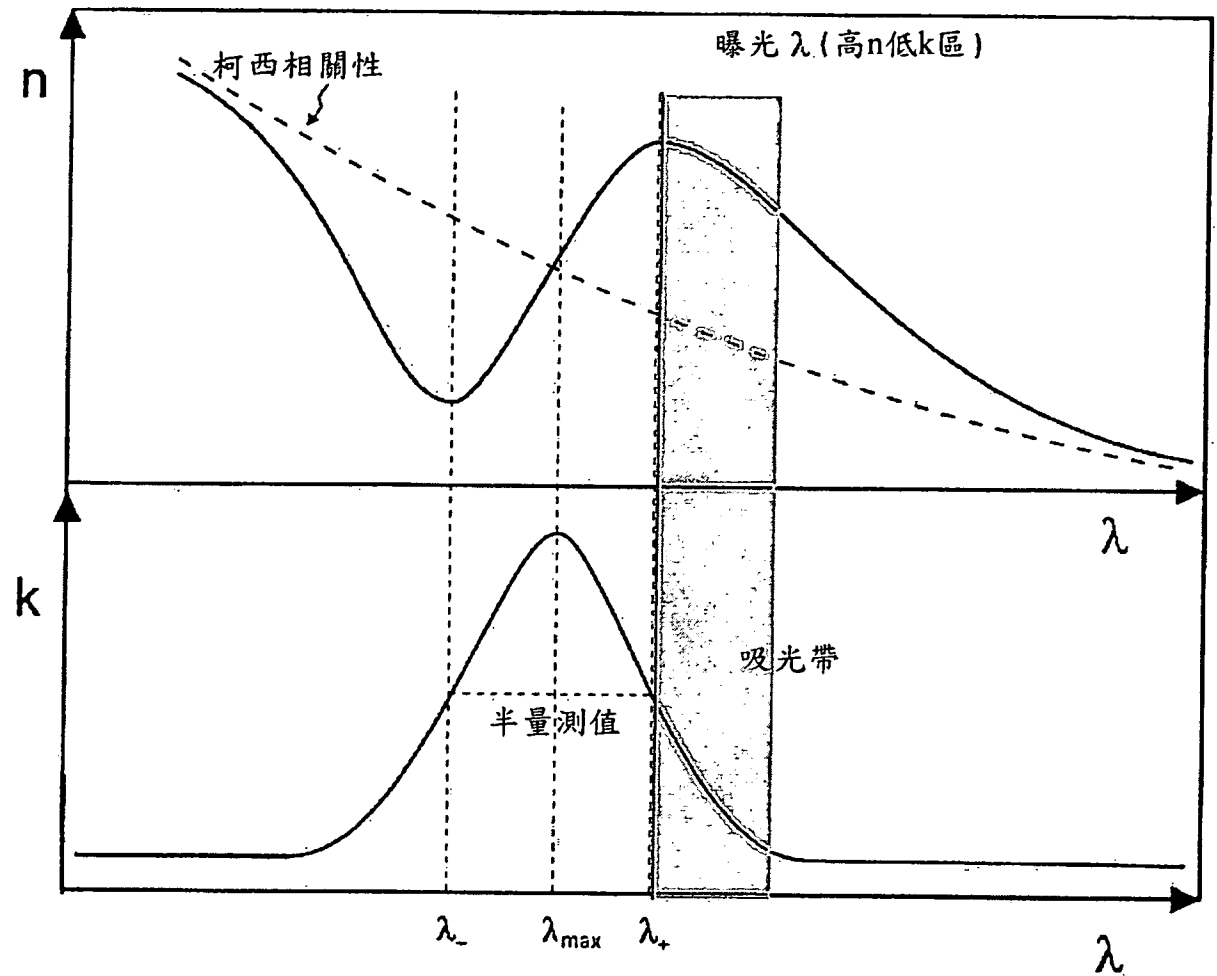


圖 1

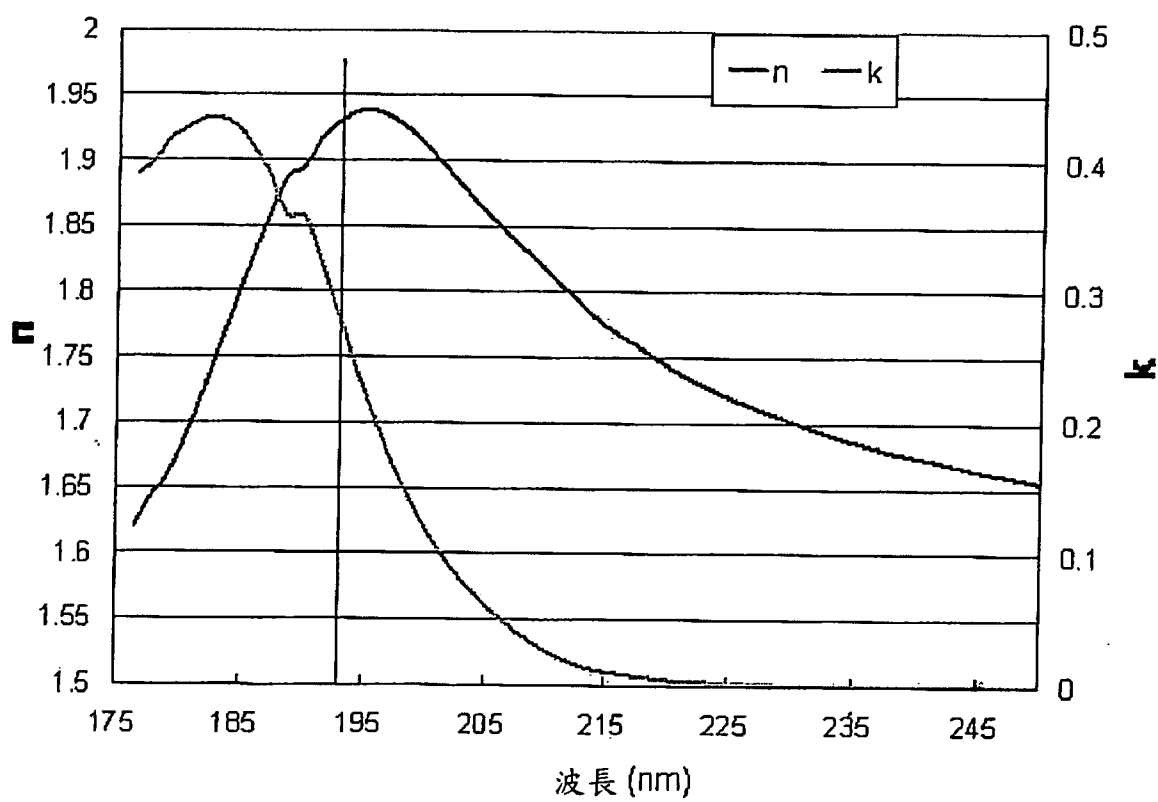


圖2