



(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 I615676 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：104132736

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 05 日

(51)Int. Cl. : G03F7/004 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

G03F7/26 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2014/10/10 美國

62/062,348

(71)申請人：羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC (US)

美國

(72)發明人：拉博梅 保羅 J LABEAUME, PAUL J. (US)；珍恩 維保 JAIN, VIPUL (US)；科萊 蘇珊 M COLEY, SUZANNE M. (US)；薩克雷 詹姆士 W THACKERAY, JAMES W. (US)；卡麥隆 詹姆士 F CAMERON, JAMES F. (US)；科沃克 艾米 M KWOK, AMY M. (US)；瓦萊里 大衛 A VALERI, DAVID A. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201004985A

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：13 共 53 頁

(54)名稱

光阻劑組合物及形成電子裝置之相關方法

PHOTORESIST COMPOSITION AND ASSOCIATED METHOD OF FORMING AN ELECTRONIC DEVICE

(57)摘要

光阻劑組合物包含第一聚合物，其中至少一半的重複單元是光酸產生重複單元；及第二聚合物，其在酸的作用下在鹼性顯影劑中展現溶解度的變化。在所述第一聚合物中，所述光酸產生重複單元中的每一個包括光酸產生官能基及鹼溶解度增強官能基。

A photoresist composition includes a first polymer in which at least half of the repeat units are photoacid-generating repeat units, and a second polymer that exhibits a change in solubility in an alkali developer under the action of acid. In the first polymer, each of the photoacid-generating repeat units comprises photoacid-generating functionality and base-solubility-enhancing functionality.

指定代表圖：

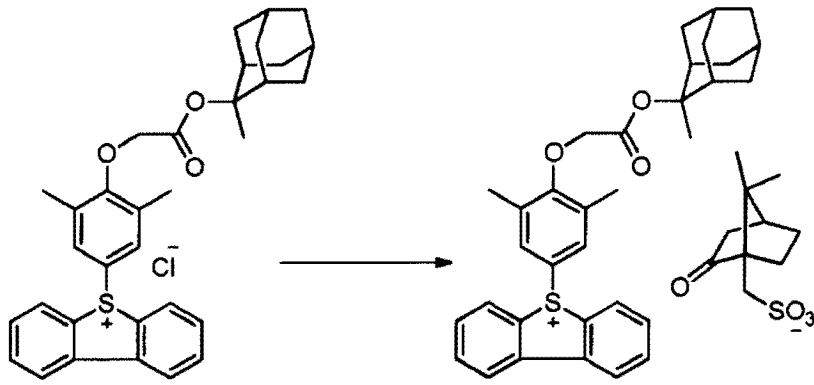


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

光阻劑組合物及形成電子裝置之相關方法

PHOTORESIST COMPOSITION AND ASSOCIATED
METHOD OF FORMING AN ELECTRONIC DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種光阻劑組合物，其包括光酸產生聚合物。

【先前技術】

【0002】 隨著積體電路的特徵尺寸持續縮減，下一代微影方法致力於適應迫切的需求以延長莫耳定律 (Moore's Law)。長久以來已認識到，增加之光酸產生劑 (PAG) 非均勻性及酸擴散具有有限的光阻劑解析度、惡化的線寬粗糙度 (LWR) (參見例如 Nakamura 等人, Proc. SPIE 2013, 8682, 86821H-1)、有限的曝光寬容度以及通常劣化的用於化學增強抗蝕劑的光微影效能。在過去，已實施聚合物結合的 PAG (PBP) 系統以增加 PAG 均勻性及控制酸擴散 (參見例如，Oh 等人, Proc. SPIE 2008, 7140 714031, 第 1-9 頁；及 Aoai 等人的美國專利第 5,945,250 B2 號)。最近，已展示出，基體中的 PAG 的濃度增加進一步增強微影效能，尤其當與 PBP 系統組合時 (Thackeray 等人的美國專利申請公開案第 US 2014/0080062 A1 號)。儘管

有此等進展，但仍然需要提供降低的臨界尺寸均勻性、增加的接觸孔曝光寬容度、增加的線-空間曝光寬容度及降低的線寬粗糙度中之一者或多者的光阻劑組合物。

【發明內容】

【0003】 一個實施例是一種光阻劑組合物，其包括：第一聚合物，其包括 50 至 100 莫耳%的光酸產生重複單元，其中所述光酸產生重複單元中的每一個包括 (a) 光酸產生官能基及 (b) 鹼溶解度增強官能基，其選自由以下各者組成之群：第三羧酸酯、其中二級碳經至少一個未經取代或經取代的 C_{6-40} 芳基取代的第二羧酸酯、縮醛、縮酮、內酯、磺內酯、 α -氟化酯、 β -氟化酯、 α,β -氟化酯、聚伸烷基二醇、 α -氟化醇及其組合；及第二聚合物，其在酸的作用下在鹼性顯影劑中展現溶解度的變化。

【0004】 另一個實施例是一種形成電子裝置的方法，其包括：(a) 將一層光阻劑組合物塗覆在基板上；(b) 逐圖案地將所述光阻劑組合物層暴露於活化輻射中；及 (c) 使暴露的光阻劑組合物層顯影以提供抗蝕劑凸紋影像。

【0005】 下文詳細描述此等及其他實施例。

【圖式簡單說明】

【0006】

圖 1 是製備((1S,4S)-7,7-二甲基-2-側氧基雙環[2.2.1]庚-1-基)甲烷磺酸 5-(3,5-二甲基-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷

-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘之合成流程。

圖 2 是製備 4-甲苯磺酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯之合成流程。

圖 3 是製備 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-1,3-二甲苯之合成流程。

圖 4 是製備碘化 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)二苯并噻吩-5-鎘之合成流程。

圖 5 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘之合成流程。

圖 6 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎘之合成流程。

圖 7 是製備 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘之合成流程。

圖 8 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘之合成流程。

圖 9 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎘的均聚物之合成流程。

圖 10 是製備 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘的均聚物之合成流程。

圖 11 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘的均聚物之合成流程。

圖 12 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘及 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘的共聚物之合成流程。

圖 13 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側

氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗的共聚物之合成流程。

【實施方式】

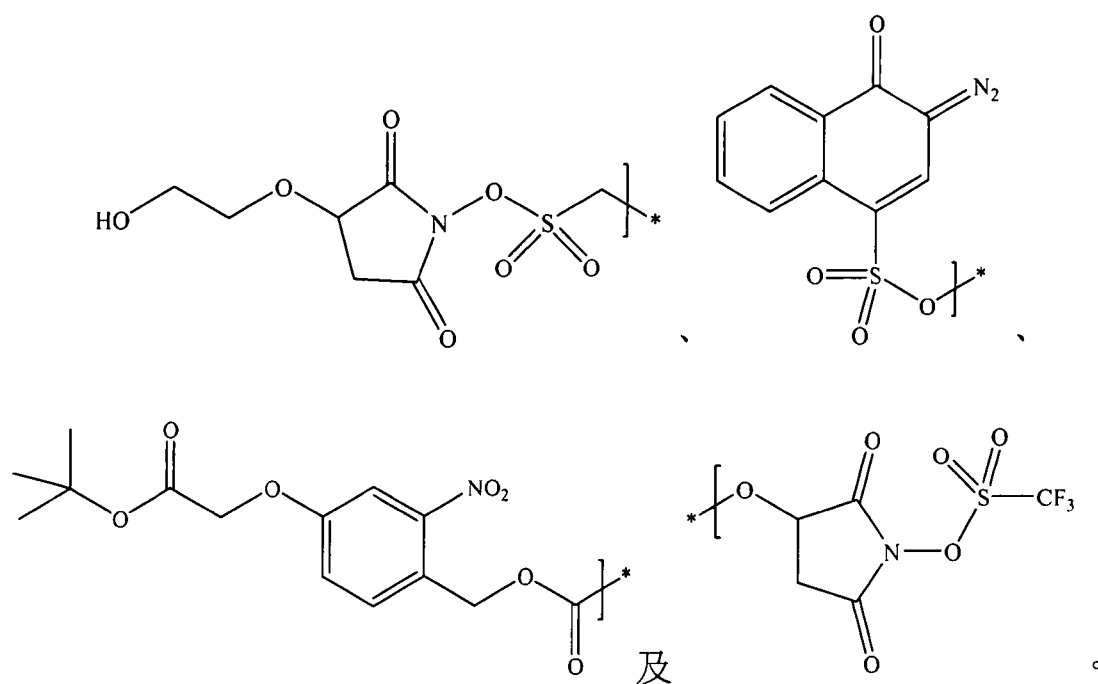
【0007】 本發明人已確定，光阻劑組合物的光微影效能可以藉由結合其中至少 50 莫耳%的重複單元是光酸產生重複單元的第一聚合物及在酸的作用下在鹼性顯影劑中會展現溶解度的變化的第二聚合物來改進。在所述第一聚合物中，所述光酸產生重複單元中的每一個包括光酸產生官能基及鹼溶解度增強官能基。光微影效能的改進可以體現為降低的臨界尺寸均勻性、降低的清除能量劑量及增加的對比度斜率中的一個或多個。

【0008】 因此，一個實施例是一種光阻劑組合物，其包括：第一聚合物，其包括 50 至 100 莫耳%的光酸產生重複單元，其中所述光酸產生重複單元中的每一個包括（a）光酸產生官能基及（b）鹼溶解度增強官能基，其選自由以下各者組成之群：第三羧酸酯、其中二級碳經至少一個未經取代或經取代的 C_{6-40} 芳基取代的第二羧酸酯、縮醛、縮酮、內酯、磺內酯、 α -氟化酯、 β -氟化酯、 α,β -氟化酯、聚伸烷基二醇、 α -氟化醇及其組合；及第二聚合物，其在酸的作用下在鹼性顯影劑中展現溶解度的變化。

【0009】 在一些實施例中，第一聚合物包括以全部重複單元的 100 莫耳%計 60 至 100 莫耳%光酸產生重複單元，具體而言 70 至 100 莫耳%光酸產生重複單元，更具體而言 80 至

100 莫耳%光酸產生重複單元，再更具體而言 90 至 100 莫耳%光酸產生重複單元，甚至更具體而言 95 至 100 莫耳%光酸產生重複單元。如本文所用，術語「重複單元」是指作為可聚合單體的殘基的二價單元。相反地，「重複單元」並不包含單價基團，如來源於聚合引發劑的端基。

【0010】 第一聚合物的光酸產生重複單元包含光酸產生官能基。光酸產生官能基在其並不包含陰離子或陽離子的意義上可以是化學中性的。化學中性光酸產生官能基的實例包含



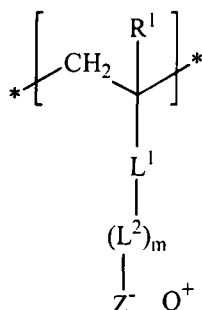
儘管以上展示的實例是單價的，但光酸產生官能基亦可是二價、三價或四價的，取決於光酸產生重複單元的結構。

【0011】 可替代地，第一聚合物的光酸產生官能基可包括陽離子及陰離子。舉例而言，陽離子可包括二烷基碘鎰基或三烷基硫鎰基。舉例而言，陰離子可包括磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$)、胺基磺酸根 (sulfonamidate) (磺醯胺的陰離子； $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}^-\text{R}^3$ ，

其中 R^3 是 H 或未經取代或經取代的 C_{1-12} 烴基) 或亞胺基磺酸根 (sulfonimide) (磺醯亞胺的陰離子; $-S(O)_2N^-S(O)_2R^3$, 其中 R^3 是 H 或未經取代或經取代的 C_{1-12} 烴基)。如本文所用, 術語「烴基」無論單獨地還是作為另一術語的前綴、後綴或片段使用是指僅含有碳及氫的殘基, 除非其特定地被鑑別為「經取代的烴基」。烴基殘基可以是脂族或芳族、直鏈、環狀、雙環、支鏈、飽和或不飽和的。其亦可含有脂族、芳族、直鏈、環狀、雙環、支鏈、飽和及不飽和烴部分的組合。當烴基殘基被描述為經取代時, 其可含有除碳及氫之外的雜原子。

【0012】 除了光酸產生官能基之外, 第一聚合物的每一光酸產生重複單元包括鹼溶解度增強官能基。鹼溶解度增強官能基包含鹼可溶的官能基 (例如聚伸烷基二醇、 α -氟化醇); 在酸催化的脫除保護基之後鹼可溶的官能基 (例如第三酯、縮醛、縮酮、其中二級碳經至少一個未經取代或經取代的 C_{6-40} 芳基取代的第二羧酸酯) 及在鹼催化的脫除保護基之後鹼可溶的官能基 (例如氟化酯、內酯、磺內酯)。鹼溶解度增強官能基的實例包含第三羧酸酯、其中二級碳經至少一個未經取代或經取代的 C_{6-40} 芳基取代的第二羧酸酯、縮醛、縮酮、內酯、磺內酯、 α -氟化酯、 β -氟化酯、 α,β -氟化酯、聚伸烷基二醇、 α -氟化醇及其組合。在一些實施例中, 鹼溶解度增強官能基是第三羧酸酯、縮醛、縮酮、內酯或其組合。在一些實施例中, 鹼溶解度增強官能基是第三羧酸酯、內酯或其組合。在一些實施例中, 鹼溶解度增強官能基存在於光酸產生陽離子中。

【0013】 在一些實施例中，光酸產生重複單元包括聚合物結合的陰離子及非聚合物結合的陽離子。舉例而言，光酸產生重複單元可以具有結構

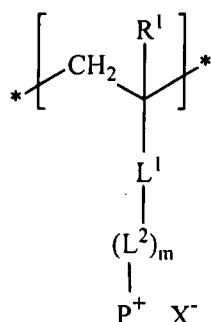


其中 R^1 在所述重複單元中的每一個中獨立地為 H 、 F 、 $-\text{CN}$ 、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基； L^1 在所述重複單元中的每一個中獨立地為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、未經取代的 C_{6-18} 伸芳基或經取代的 C_{6-18} 伸芳基； m 在所述重複單元中的每一個中獨立地為 0 或 1； L^2 在所述重複單元中的每一個中獨立地為未經取代或經取代的 C_{1-20} 伸烷基，其中所述經取代的 C_{1-20} 伸烷基可以視情況包含一個或多個鏈中含二價雜原子的基團，所述鏈中含二價雜原子的基團如 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2$ 、 $-\text{PR}^2$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}(\text{R}^2)-$ 、 $-\text{OS}(\text{O})_2-$ 或 $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}-$ ，其中 R^2 是 H 或 C_{1-12} 烷基； Z 在所述重複單元中的每一個中獨立地為磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$)、胺基磺酸根 (磺醯胺的陰離子； $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}^-\text{R}^3$ ，其中 R^3 是 H 或未經取代或經取代的 C_{1-12} 烷基) 或亞胺基磺酸根 (磺醯亞胺的陰離子； $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}^-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^3$ ，其中 R^3 是 H 或未經取代或經取代的 C_{1-12} 烷基)；且 Q^+ 是光酸產生陽離子；其中 L^1 、 L^2 (當 m 是 1 時) 及 Q^+ 中的至少一個包括所述鹼溶解度增強官能基。

換句話說，若 m 是零，則 L^1 及 Q^+ 中的至少一個包括鹼溶解度增強官能基，且若 m 是一，則 L^1 、 L^2 及 Q^+ 中的至少一個包括鹼溶解度增強官能基。

【0014】 在包括聚合物結合的陰離子及非聚合物結合的陽離子的光酸產生重複單元的具體實施例中， R^1 在所述重複單元中的每一個中獨立地為 H 或甲基； L^1 在所述重複單元中的每一個中是 $-C(O)-O-$ ； m 在所述重複單元中的每一個中是 1； L^2 在所述重複單元中的每一個中獨立地為氟取代的 C_{2-20} 伸烴基，其中所述氟取代的 C_{2-20} 伸烴基可以視情況包含一個或多個鏈中含二價雜原子的基團，所述鏈中含二價雜原子的基團為 $-O-$ 、 $-OC(O)-$ 或 $-C(O)O-$ ； Z^- 在所述重複單元中的每一個中是磺酸根 ($-SO_3^-$)；且 Q^+ 在所述重複單元中的每一個中獨立地為未經取代或經取代的三(C_{1-60} -烴基)硫鎗離子或未經取代或經取代的二(C_{1-60} -烴基)碘鎗離子。當 R^1 是 H 且 L^1 是 $-C(O)-O-$ 時，則重複單元是丙烯酸酯。當 R^1 是甲基且 L^1 是 $-C(O)-O-$ 時，則重複單元是甲基丙烯酸酯。

【0015】 在一些實施例中，光酸產生官能基包括聚合物結合的陽離子及非聚合物結合的陰離子。舉例而言，光酸產生重複單元具有結構



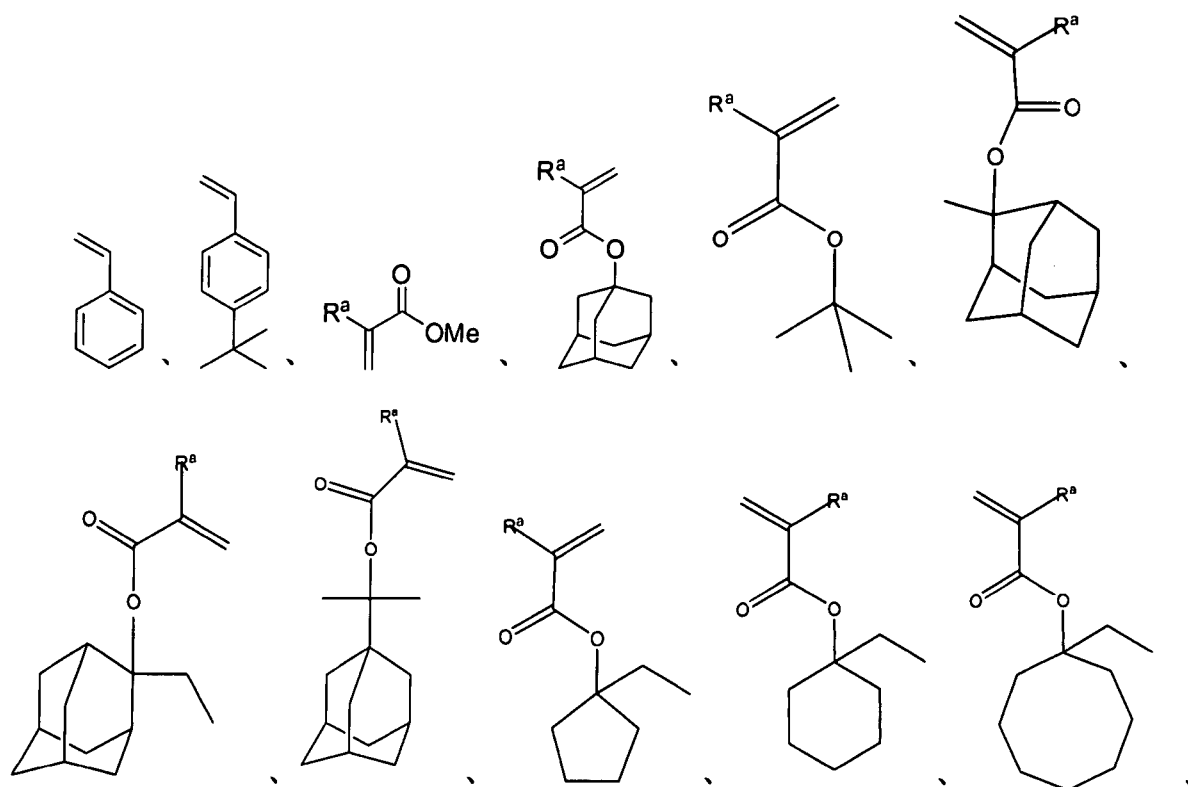
其中 R^1 在所述重複單元中的每一個中獨立地為 H、F、
 $-\text{CN}$ 、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基； L^1 在所述重複單元中的每一
 個中獨立地為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、未經取代的 C_{6-18} 伸芳基或經取
 代的 C_{6-18} 伸芳基； m 在所述重複單元中的每一個中獨立地為
 0 或 1； L^2 在所述重複單元中的每一個中獨立地為未經取代或
 經取代的 C_{1-20} 伸烴基，其中所述經取代的 C_{1-20} 伸烴基可以視
 情況包含一個或多個鏈中含二價雜原子的基團，所述鏈中含
 二價雜原子的基團為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2$ 、 $-\text{PR}^2$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、
 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)-$ 、
 $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)\text{S}(\text{O})_2-$ 、
 $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}(\text{R}^2)-$ 、 $-\text{OS}(\text{O})_2-$ 或 $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}-$ ，其中 R^2 是 H 或 C_{1-12} 烴基；
 P^+ 在所述重複單元中的每一個中獨立地為包括未經取代或經
 取代的三 (C_{1-60} -烴基) 硫鎗離子或未經取代或經取代的二
 (C_{1-60} -烴基) 碘鎗離子的單價基團；且 X^- 是單價陰離子；其中
 L^1 、 L^2 (當 M 是 1 時) 及 Q^+ 中的至少一個包括所述鹼溶解度
 增強官能基。

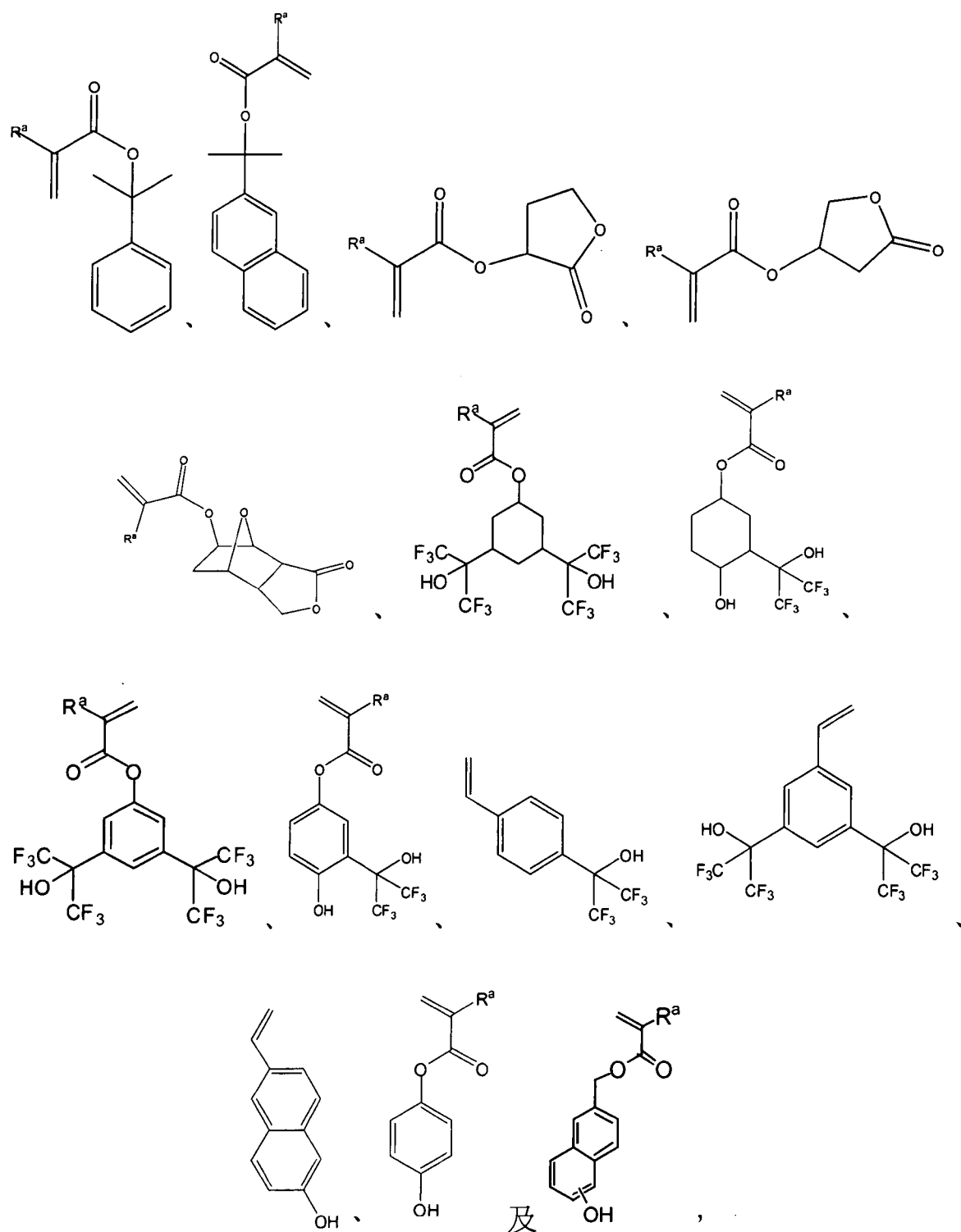
【0016】 在包括聚合物結合的陽離子及非聚合物結合的
 陰離子的光酸產生重複單元的具體實施例中， R^1 在所述重複
 單元中的每一個中獨立地為 H 或甲基； L^1 在所述重複單元中的
 每一個中是 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ； P^+ 在所述重複單元中的每一個中獨立
 地為包括未經取代或經取代的三 (C_{1-60} -烴基) 硫鎗離子的單價
 基團；且 X^- 在所述重複單元中的每一個中包括磺酸根
 ($-\text{SO}_3^-$)。當 R^1 是 H 且 L^1 是 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 時，則重複單元是丙烯酸
 酯。當 R^1 是甲基且 L^1 是 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 時，則重複單元是甲基丙

烯酸酯。

【0017】 在第一聚合物的一些實施例中，第一聚合物的光酸產生重複單元衍生自單一單體。可替代地，第一聚合物的光酸產生重複單元可以衍生自至少兩種不同單體。

【0018】 第一聚合物包括以全部重複單元的 100 莫耳%計 50 至 100 莫耳%的光酸產生重複單元。當聚合物包括小於 100 莫耳%的光酸產生重複單元時，其他重複單元可包括或不包括光酸產生官能基，且其可包括或不包括鹼溶解度增強官能基。所述其他重複單元可以自其衍生單體的實例是





其中 R^a 在每次出現時獨立地為 H、F、-CN、C₁₋₁₀ 烷基或 C₁₋₁₀ 氟烷基。

【0019】 在一些實施例中，第一聚合物包括至少 95 莫耳% 光酸產生重複單元，且其中光酸產生重複單元衍生自單一單體。在其他實施例中，第一聚合物包括至少 95 莫耳%光酸產

生重複單元，且其中光酸產生重複單元衍生自至少兩種不同單體。

【0020】 在一些實施例中，第一聚合物具有 2,500 至 10,000 道爾頓 (dalton)、具體而言 3,000 至 7,000 道爾頓的重量平均分子量。

【0021】 除了第一聚合物之外，光阻劑組合物包括第二聚合物。第二聚合物在酸的作用下在鹼性顯影劑中展現溶解度的變化。酸可以藉由將光阻劑組合物中的光酸產生官能基暴露於活化輻射中來產生。光酸產生官能基可以在光酸產生重複單元中、在第二聚合物中或在非聚合物結合的光酸產生劑中。第二聚合物的溶解度的變化可以歸因於光產生的酸與第二聚合物中的酸不穩定官能基的反應。舉例而言，第二聚合物可包括第三羧酸酯、其中二級碳經至少一個未經取代或經取代的 C_{6-40} 芳基取代的第二羧酸酯、縮醛、縮酮或其組合。第二聚合物的溶解度的進一步變化可以歸因於離子化或第二聚合物官能基與鹼性顯影劑中的鹼的反應。舉例而言，第二聚合物中的第三羧酸酯可以與酸反應以形成羧酸及第三醇，且所述羧酸可以與鹼反應以形成羧酸根陰離子。

【0022】 在極具體實施例中，第二聚合物包括 1 至 70 莫耳%的酸不穩定重複單元、0 至 60 莫耳%的鹼不穩定重複單元、0 至 60 莫耳%的鹼可溶性重複單元及 0 至 50 莫耳%的光酸產生重複單元，其中第二聚合物中的酸不穩定重複單元、鹼不穩定重複單元、鹼可溶性重複單元及光酸產生重複單元的總和是 100 莫耳%。

【0023】 除了第一聚合物及第二聚合物之外，光阻劑組合物視情況進一步包含光可破壞淬滅劑、調節感光速度及/或酸擴散的胺或醯胺添加劑、溶劑、界面活性劑或其組合。

【0024】 光阻劑組合物可以包含胺或醯胺化合物。此等化合物有時被稱為「淬滅劑」，但在化學上與光可破壞淬滅劑不同。胺或醯胺化合物包含 C_{1-30} 有機胺、亞胺或醯胺或可以是強鹼（例如氫氧化物或醇鹽）或弱鹼（例如羧酸鹽）的 C_{1-30} 第四銨鹽。例示性胺或醯胺化合物包含胺，如朝格爾鹼（Troger's base）；受阻胺，如二氮雜雙環十一烯（DBU）及二氮雜二環壬烯（DBN）；N 保護的胺，如 N-第三丁基羰基-1,1-雙(羥甲基)-2-羥乙胺；及包含烷基第四銨鹽的離子化合物，如氫氧化四丁基銨（TBAH）及乳酸四丁基銨。

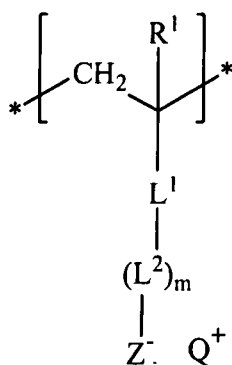
【0025】 光可破壞淬滅劑的實例包含氫氧化三苯基硫鎢、3-羥基金剛烷甲酸三苯基硫鎢、樟腦磺酸三苯基硫鎢及 1-金剛烷甲酸第三丁基苯基二苯并噻吩鎢。

【0026】 通常適合於溶解、分配及塗佈組分的溶劑包含茴香醚；酯，包含乳酸乙酯、2-羥基丁酸甲酯（HBM）、乙酸正丁酯、乙酸 1-甲氧基-2-丙酯（亦稱為丙二醇甲醚乙酸酯，PGMEA）、丙酸甲氧基乙酯、丙酸乙氧基乙酯及 γ -丁內酯；醇，包含 1-甲氧基-2-丙醇（亦稱為丙二醇甲醚，PGME）及 1-乙氧基-2 丙醇；酮，包含環己酮及 2-庚酮；及其組合。

【0027】 界面活性劑包含氟化及非氟化的界面活性劑，且較佳地是非離子的。例示性氟化非離子界面活性劑包含全氟 C_4 界面活性劑，如可自 3M Corporation 購得的 FC-4430 及

FC-4432 界面活性劑；及氟二醇，如來自 Omnova 的 POLYFOX™ PF-636、PF-6320、PF-656 及 PF-6520 氟界面活性劑。

【0028】 在光阻劑組合物的一個極具體實施例中，第二聚合物包括 10 至 65 莫耳%酸不穩定重複單元，0 至 50 重量%鹼不穩定重複單元，0 至 40 莫耳%鹼可溶性重複單元及 1 至 15 莫耳%、具體而言 2 至 10 莫耳%光酸產生重複單元；第一聚合物的光酸產生重複單元具有結構



其中 R^1 在所述光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為 H 或甲基； L^1 在所述光酸產生重複單元中的每一個中是 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ； m 在所述光酸產生重複單元中的每一個中是 1； L^2 在所述光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為氟取代的 C_{2-20} 伸烷基，其中所述氟取代的 C_{2-20} 伸烷基可以視情況包含一個或多個鏈中含二價雜原子的基團，所述鏈中含二價雜原子的基團為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ； Z^- 在所述重複單元中的每一個中是磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$)；且 Q^+ 在所述光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為未經取代或經取代的三(C_{1-40} -烷基)硫鎢離子或未經取代或經取代的二(C_{1-40} -烷基)碘鎢離子；且 L^1 、 L^2 (當 m 是 1 時) 及 Q^+ 中的至少一個包括鹼溶解度增強

官能基；且光阻劑組合物包括以乾重計 20 至 80 重量%第一聚合物、10 至 60 重量%第二聚合物及 0.5 至 10 重量%淬滅劑。

【0029】 光阻劑組合物可以用於形成包括光阻劑的膜，其中基板上的膜構成經塗佈的基板。此類經塗佈的基板包含：

(a)在其表面上具有一個或多個待圖案化的層的基板；及(b)在所述一個或多個待圖案化的層上方的一層光阻劑組合物。較佳地，圖案化使用波長小於 248 nm，並且確切而言，波長為 193 nm 或 13.4 nm 的紫外輻射來進行。一種形成電子裝置的方法包含：(a)將一層光阻劑組合物塗覆在基板上；(b)逐圖案地將光阻劑組合物層暴露於活化輻射中；及(c)使暴露的光阻劑組合物層顯影以提供抗蝕劑凸紋影像。在一些實施例中，輻射是紫外線 (UV)、極紫外線 (EUV) 或電子束 (electron beam/e-beam) 輻射。

【0030】 使圖案顯影可以藉由正型顯影 (positive tone development, PTD) 來實現，其中藉由鹼顯影劑水溶液 (如氫氧化四甲基銨 (TMAH) 水溶液) 的作用來去除逐圖案暴露的區。例示性正型顯影劑是 0.26 當量濃度 TMAH 水溶液。可替代地，相同逐圖案地暴露可以使用提供負型顯影 (negative tone development, NTD) 的有機溶劑顯影劑來顯影，其中藉由負型顯影劑的作用來去除圖案的未暴露區。用於負型顯影的適用溶劑包含亦適用於溶解、分配及塗佈的彼等溶劑。例示性負型顯影劑溶劑包含丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA)、2-羥基異丁酸甲酯 (HBM)、乙酸正丁酯、丙酸甲氧基乙酯、丙酸乙氧基乙酯及 γ -丁內酯、環己酮、2-庚酮以及其組合。因

此，一種製造圖案的方法包含：用光化輻射逐圖案地使光阻劑組合物層暴露，以及藉由用鹼性顯影劑水溶液處理來使圖案顯影以形成正型凸紋影像或藉由用有機溶劑顯影劑處理以形成負型凸紋影像。

【0031】 基板可以是任何尺寸及形狀，並且較佳地是適用於微影的彼等基板，如矽、二氧化矽、絕緣體上矽（silicon-on-insulator，SOI）、應變矽、砷化鎵；經塗佈的基板，包含用氮化矽、氮氧化矽、氮化鈦、氮化鉭塗佈的彼等基板；超薄閘氧化物，如二氧化矽；金屬或經金屬塗佈的基板，包含用鈦、鉭、銅、鋁、鎢、其合金塗佈的彼等基板；以及其組合。本文中的基板表面可以包含待圖案化的臨界尺寸層，包含例如基板上的一個或多個閘級層或用於半導體製造的其他臨界尺寸層。基板可以形成為尺寸為例如直徑 200 毫米、300 毫米或更大或適用於晶圓製造的其他尺寸的圓形晶圓。

【0032】 藉由以下非限制性實例進一步說明本發明。

實例 1

【0033】 圖 1 是製備 ((1S,4S)-7,7-二甲基-2-側氧基雙環 [2.2.1]庚-1-基)甲烷磺酸 5-(3,5-二甲基-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)苯基)-5H-二苯并 [b,d]噻吩-5-鎢之合成流程。

【0034】 ((1S,4S)-7,7-二甲基-2-側氧基雙環 [2.2.1]庚-1-基)甲烷磺酸 5-(3,5-二甲基-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-

基)氧基)-2-側氧基乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘。將((1S,4S)-7,7-二甲基-2-側氧基雙環[2.2.1]庚-1-基)甲烷磺酸 5-(3,5-二甲基-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘氯化物 (19.4 g, 35.6 mmol) 及樟腦磺酸鈉 (9.52 g, 37.4 mmol) 溶解於二氯甲烷 (200 mL) 及水 (200 mL) 中，且在室溫下攪拌隔夜。分離各層，且有機相用水 (6×150 mL) 洗滌且濃縮。將粗固體溶解於最少的二氯甲烷中，沈澱至甲基第三丁基醚 (500 mL) 中，過濾且乾燥，得到呈白色固體狀的標題化合物 (19.0 g, 72%)。¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 8.52 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.33 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.97 (dt, J = 8.4, 0.9 Hz, 2H), 7.76 (dt, J = 8.1, 0.9 Hz, 2H), 7.32 (s, 2H), 4.56 (s, 2H), 2.86 (d, J = 17.7 Hz, 1H), 2.72 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 2.35 (d, J = 17.7 Hz, 1H), 2.22 (s, 6H), 2.13-2.28 (m, 2H), 1.44-1.97 (m, 26H), 1.26 (d, J = 9 Hz, 1H)。

實例 2

【0035】 圖 2 是製備 4-甲苯磺酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯之合成流程。

【0036】 4-甲苯磺酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯。在 0℃ 下在劇烈攪拌下將含氫氧化鈉 (62 g, 1.55 mol) 的水 (350 mL) 小心地一次性添加至含 2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇 (110 g, 912 mmol) 的四氫呋喃 (350 mL) 中且攪拌 5 分鐘。接著，經 10 分鐘添加含甲苯磺醯氯 (209 g, 1.09 mol) 的四氫呋喃 (350

mL)，溫熱至室溫且攪拌 4 小時。反應混合物用水（350 mL）稀釋且用甲基第三丁基醚（2×700 mL）萃取。合併的有機層用 1 M 氫氧化鈉水溶液（2×500 mL）、水（3×500 mL）洗滌，經磺酸鈉乾燥且濃縮，得到呈透明油狀物的標題化合物（221 g，88%）。¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 7.81 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.14-4.19 (m, 2H), 3.63-3.68 (m, 2H), 3.49-3.53 (m, 2H), 3.39-3.44 (m, 2H), 3.26 (s, 3H), 3.47 (s, 3H)。

實例 3

【0037】 圖 3 是製備 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-1,3-二甲苯之合成流程。

【0038】 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-1,3-二甲苯。將二甲基甲醯胺（200 mL）在氮氣下添加至氫化鈉（18 g 作為 60 重量%於油狀物中，450 mmol）中。接著，逐滴添加含 2,6-二甲基苯酚（50 g，409 mmol）的二甲基甲醯胺（100 mL）且加熱至 50°C，其中逐滴添加含 4-甲苯磺酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯（113 g，413 mmol）的二甲基甲醯胺（200 mL）且攪拌隔夜。反應混合物用甲基第三丁基醚（1 L）稀釋且用水（1 L）洗滌。水層用甲基第三丁基醚（500 mL）反萃取且合併的有機物用 1 M 氫氧化鉀（3×300 mL）、鹽酸（1 重量%，2×500 mL）、水（2×500 mL）、鹽水（1×250 mL）洗滌，經硫酸鈉乾燥且濃縮，得到呈透明油狀物的標題化合物（90.5 g，90%）。¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 6.99 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.88

(t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 3.90-3.94 (m, 2H), 3.75-3.80 (m, 2H), 3.64-3.68 (m, 2H), 3.50-3.54 (m, 2H), 3.31 (s, 3H), 2.26 (s, 6H)。

實例 4

【0039】 圖 4 是製備碘化 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)二苯并噻吩-5-鎘之合成流程。

【0040】 碘化 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)二苯并噻吩-5-鎘。在 0°C 下將伊頓試劑 (Eaton's Reagent) (60 mL) 添加至二苯并噻吩氧化物 (20.0 g, 0.1 mol) 及 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-1,3-二甲苯 (24.7 g, 0.11 mol) 於二氯甲烷 (60 mL) 中之溶液中，溫熱至室溫且攪拌隔夜。將反應混合物冷卻至 0°C 且藉由添加水 (300 mL) 來緩慢淬滅且用甲基第三丁基醚 (2×250 mL) 洗滌。丟棄有機層，且將含碘化鈉 (30 g, 0.200 mmol) 的水 (100 mL) 在劇烈攪拌下添加至水層中。將沈澱過濾且用大量的水洗滌，懸浮於最少的丙酮中，在室溫下攪拌 1 小時且過濾，得到呈灰白色固體狀的標題化合物 (30.2 g, 57%)。 ^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ : 8.52 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.33 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.96 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.31 (s, 2H), 3.94 (vis t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 3.67 (vis t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 3.55 (vis t, 6.0 Hz, 2H), 3.42 (vis t, $J = 4.5$ Hz, 2H), 3.21 (s, 3H), 2.20 (s, 6H)。

實例 5

【0041】 圖 5 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢之合成流程。

【0042】 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢。將碘化 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)二苯并噻吩-5-鎢 (13.0 g, 24.3 mmol) 及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸三乙銨 (8.22 g, 24.8 mmol) 溶解於二氯甲烷 (150 mL) 及水 (150 mL) 中且在室溫下攪拌隔夜。分離各層，且有機層用水 (8×150 mL) 洗滌且在減壓下濃縮，得到呈白色吸濕固體狀的標題化合物 (15.1 g, 97%)，其儲存在惰性氮氣氛圍下。¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 8.52 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.38 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.00 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.80 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.51 (s, 2H), 6.13-6.16 (m, 1H), 5.67-5.69 (m, 1H), 4.77 t, J = 15.5 Hz, 2H), 4.02-4.05 (m, 2H), 3.73-3.77 (m, 2H), 3.58-3.62 (m, 2H), 3.44-3.49 (m, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.26 (s, 6H), 1.13 (s, 3H)。

實例 6

【0043】 圖 6 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎢之合成流程。

【0044】 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎢。將氯化 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎢 (37.8 g, 47.4 mmol) 及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 N,N,N-三甲基-1-苯基甲胺鎢 (18.9 g, 49.8 mmol) 溶解於 DCM (250 mL) 及水 (250 mL) 中，且在 25°C 下攪拌隔夜。分離各層，水相用二氯甲烷 (100 mL) 萃取，合併的有機層用水 (8×200 mL) 洗滌且在減壓下濃縮，得到呈灰白色固體狀的標題化合物 (36.0 g, 77%)。¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ: (8.52-8.56 (m, 2H), 8.37 (d, J = 8 Hz, 1H), 8.31 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.99-8.06 (m, 2H), 7.78-7.85 (m, 3H), 7.63 (dd, J = 9, 1.5 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 9 Hz, 1H), 6.16-6.19 (m, 1H), 5.64-6.69 (m, 1H), 5.62 (s, 2H), 4.72-4.79 (m, 2H), 4.50-4.65 (m, 2H), 4.42-4.47 (m, 1H), 3.96 (s, 3H), 2.99-3.07 (m, 1H), 2.63-2.70 (m, 1H), 2.10-2.30 (m, 4H), (1.42-2.09 (m, 31H)。

實例 7

【0045】 圖 7 是製備 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻

吩-5-鎗之合成流程。

【0046】 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗。將氯化 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎗 (40.0 g, 50.2 mmol) 及 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 N,N,N-三甲基-1-苯基甲胺鎗 (23.0 g, 52.6 mmol) 溶解於二氯甲烷 (300 mL) 及水 (300 mL) 中且在室溫下攪拌隔夜。分離各層，有機相用水 (7×250 mL) 洗滌且濃縮，得到呈白色固體狀的標題化合物 (43.4 g, 83%)。¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ: 8.52 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.31 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.26 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.97 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.75 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.71 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.35 (dd, J = 9.0, 2.4 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.12-6.17 (m, 1H), 5.76-5.82 (m, 1H), 4.87 (s, 2H), 4.63 (t, J = 15.6 Hz, 2H), 4.59 (s, 2H), 4.35 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.92-3.10 (m, 2H), 2.56-2.68 (m, 1H), 1.35-2.25 (m, 36H)。

實例 8

【0047】 圖 8 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙

基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗之合成流程。

【0048】 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗。將氯化 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗 (40.0 g, 59.2 mmol) 及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 N,N,N-三甲基-1-苯基甲胺鎗 (23.6 g, 62.2 mmol) 溶解於二氯甲烷 (300 mL) 及水 (300 mL) 中且在室溫下攪拌隔夜。分離各層，有機相用水 (7×250 mL) 洗滌，濃縮至一半體積且沈澱至甲基第三丁基醚 (1.5 L) 中。將沈澱過濾，用甲基第三丁基醚 (2×500 mL) 洗滌且乾燥，得到呈白色固體狀的標題化合物 (39.1 g, 76%)。¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ: 8.53 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.34 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.27 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.97 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.75 (dt, J = 7.8, 2.7 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.38 (dd, J = 9.0, 2.1 Hz, 1H), 7.23 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.12 (vis s, 1H), 5.77 (vis s, 1H), 4.64 (t, J = 15.6 Hz, 2H), 4.60 (s, 2H), 4.25 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 4.05-4.21 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.36-3.51 (m, 2H), 2.14-2.20 (m, 1H), 1.38-2.04 (m, 17H)。

實例 9

【0049】 一般而言，聚合物分子量藉由整合引發劑端基及

PAG 單元中的一個碳自在以 2 秒的弛豫延遲操作的 Varian 300 兆赫茲 NMR 光譜儀上獲得的 ^{13}C NMR 光譜測定。

【0050】 圖 9 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎘的均聚物之合成流程。

【0051】 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎘的均聚物。將 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎘 (10.0 g, 10.2 mmol) 溶解於乳酸乙酯/ γ -丁內酯 (3/7 v/v, 15.0 g) 中。將引發劑 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈) (1.00 g) 溶解於乙腈/四氫呋喃 (2/1 v/v, 1.00 g) 中。經 4 小時將單體及引發劑溶液逐滴添加至預加熱至 80°C 的燒瓶中，接著添加引發劑追蹤劑。將反應混合物攪拌 2 小時，冷卻至室溫，用甲醇 (17 g) 稀釋且沈澱至二異丙醚 (800 g) 中。將聚合物過濾且乾燥，得到呈白色固體狀的標題化合物 (8.00 g, 80%，重量平均分子量 3972)。

實例 10

【0052】 圖 10 是製備 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛

烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢的均聚物之合成流程。

【0053】 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢的均聚物。將 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢 (1.00 g, 0.953 mmol) 溶解於乳酸乙酯/ γ -丁內酯 (3/7 v/v, 1.50 g) 中。將 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈) (0.150 g) 溶解於乙腈/四氫呋喃 (2/1 v/v, 0.150 g) 中。將單體及引發劑溶液逐滴添加至預加熱至 75°C 的燒瓶中且攪拌 8 h。將反應混合物冷卻至室溫，用丙酮 (0.900 g) 稀釋且自丙酮/二異丙醚 (1:1 25.0 g) 中沈澱為黏性固體，傾析，再溶解在丙酮 (2.40 g) 及甲醇 (0.500 g) 中且沈澱至二異丙醚 (20×反應體積) 中。將聚合物過濾且乾燥，得到呈白色固體狀的標題化合物 (0.550 g, 55%，重量平均分子量 3,000 道爾頓)。

實例 11

【0054】 圖 11 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢的均聚物之合成流程。

基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗的均聚物之合成流程。

【0055】 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗的均聚物。將 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗 (15.0 g, 17.3 mmol) 溶解於乳酸乙酯/ γ -丁內酯 (3/7 v/v, 60.0 g) 中。將 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈) (2.25 g) 溶解於乙腈/四氫呋喃 (2/1 v/v, 2.25 g) 中。經 4 小時將單體及引發劑溶液逐滴添加至預加熱至 90°C 的燒瓶中。將反應混合物冷卻至室溫，用四氫呋喃 (10×反應體積) 及丙酮 (5×反應體積) 稀釋且沈澱至二異丙醚 (2000 g) 中。將聚合物過濾且乾燥，得到呈白色固體狀的標題化合物 (7.96 g, 53%, 重量平均分子量 3,476 道爾頓)。

實例 12

【0056】 圖 12 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗及 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側

氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗的共聚物之合成流程。

【0057】 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗及 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗的共聚物。將 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗 (3.00 g, 8.25 mmol) 及 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗 (7.00 g, 6.67 mmol) 溶解於乳酸乙酯/ γ -丁內酯 (3/7 v/v, 15.0 g) 中。將 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈) (1.50 g) 溶解於乙腈/四氫呋喃 (2/1 v/v, 1.50 g) 中。經 4 小時將單體及引發劑溶液逐滴添加至預加熱至 75°C 的燒瓶中。將反應混合物冷卻至室溫，自甲醇/二異丙醚 (1:1, 20×反應體積) 沈澱為黏性固體，再溶解至丙酮 (20.0 mL) 及甲醇 (0.300 g) 中，且自二異丙醚/甲醇 (19:1 v/v, 2,000 mL) 中再沈澱，過濾且乾燥，得到呈白色固體狀的標題化合物 (6.00 g, 60%, 重量平均分子量 2,500)。

實例 13

【0058】 圖 13 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢的共聚物之合成流程。

【0059】 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢的共聚物。將 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢 (4.50 g, 12.4 mmol) 及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢 (10.5 g, 12.1 mmol) 溶解於乳酸乙酯/ γ -丁內酯 (3/7 v/v, 60.0 g) 中。將 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈) (2.25 g) 溶解於乙腈/四氫呋喃 (2/1 v/v, 2.25 g) 中。經 4 小時將單體及引發劑溶液逐滴添加至預加熱至 75°C 的燒瓶中。將反應混合物冷卻至室溫，用四氫呋喃 (5×反應體積) 及丙酮 (5×反應體積) 稀釋，自二異丙醚 (20×反應體積) 沈

澱，過濾且乾燥，得到呈白色固體狀的標題化合物（11.0 g，73%，重量平均分子量 2,700 道爾頓）。

實例 14

【0060】 製備具有酸產生劑單元的四元共聚物。藉由將甲基丙烯酸 2-苯基丙-2-酯（0.39 g）、甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-酯（0.33 g）、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙-2-基)環己酯（0.57 g）及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(1-乙基環戊氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎘（0.31 g）溶解在 12.81 g 乳酸乙酯/ γ -丁內酯（7/3 v/v）中來製成底部溶液。藉由將甲基丙烯酸 2-苯基丙-2-酯（185.54 g，0.967 mol）、甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-酯（204.27 g，1.26 mol）、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙-2-基)環己酯（127.98 g，0.29 mol）及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(1-乙基環戊氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎘（81.5 g，0.132 mol）溶解在 606 g 乳酸乙酯: γ -丁內酯（30/70 v/v）中來製備進料溶液。藉由將 65.96 g 引發劑（2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)）溶解在 66 g 乙腈/四氫呋喃（2/1 v/v）中來製備引發劑溶液。在裝有水冷凝器及監測燒瓶中反應的溫度計的 2 L 3 頸圓底燒瓶中進行聚合。使用頂置式攪拌器攪拌內含物。反應器裝有底部溶液，並且將內含物加熱至 75°C。使用注射泵經 4 小時時間段將進料溶液及引發劑溶液進料至反應器中。隨後再攪拌內含物 2 小時，在此之後使用對苯二

酚 (2.0 g) 使反應淬滅。將內含物冷卻至室溫，且自 10× (重量) 二異丙醚/甲醇 95/5 (w/w) 中沈澱出兩次。所獲得的聚合物在每一沈澱步驟之後在 50°C 下在真空中乾燥 24 小時，得到重量平均分子量為 5,200 道爾頓、分散度為 1.5 且對應的單體的單體組成為 36.0 莫耳%、47.5 莫耳%、11.0 莫耳%及 5.5 莫耳%的 500 g 聚合物。

實例 15

【0061】 製備具有酸產生劑單元的四元共聚物。重複實例 14 的方法，除了使用等莫耳的 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-苯基-5H-二苯并[b,d]噻吩鎢代替 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(1-乙基環戊氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎢。所獲得的聚合物的重量平均分子量為 6,300 道爾頓，分散度為 1.4，且對應的單體含量為 36.5 莫耳%、47.5 莫耳%、12.0 莫耳%及 5 莫耳%。

實例 16

【0062】 製備具有酸產生劑單元的四元共聚物 (TBPPDBTS-F2)。重複實例 14 的方法，除了使用等莫耳的 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(第三丁基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢代替 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(1-乙基環戊氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎢。所獲得的聚合物的重量平

均分子量為 5,200 道爾頓，分散度為 1.6，且對應的單體含量為 34 莫耳%、51 莫耳%、9 莫耳%及 6 莫耳%。

實例 17

【0063】 製備具有酸產生劑單元的四元共聚物。重複實例 14 的方法，除了使用等莫耳量的實例 9 的單體代替 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(1-乙基環戊氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎘。所獲得的聚合物的重量平均分子量為 5,200 道爾頓，分散度為 1.5，且對應的單體含量為 38 莫耳%、46 莫耳%、10 莫耳%及 6 莫耳%。

實例 18

【0064】 製備不具有酸產生劑單元的三元共聚物。藉由將甲基丙烯酸 2-苯基丙-2-酯 (1.94 g)、甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-酯 (1.7 g)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙-2-基)環己酯 (2.81 g) 溶解在 72 g 乳酸乙酯:γ-丁內酯 (30/70 v/v) 中來製成底部溶液。藉由將甲基丙烯酸 2-苯基丙-2-酯 (33.08 g)、甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-酯 (35.97 g)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙-2-基)環己酯 (23.91 g) 溶解在 94 g 乳酸乙酯:γ-丁內酯 (30/70 v/v) 中來製備進料溶液。藉由將 11 g 引發劑 (2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)) 溶解在 11 g 乙腈/四氫呋喃 (2/1 v/v) 中來製備引發劑溶液。在裝有水冷凝器及監測燒瓶中反應的溫度計的 2 L 3

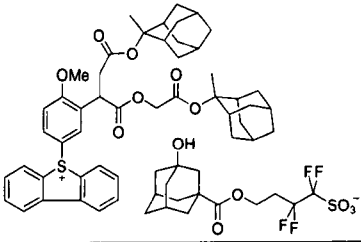
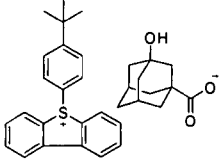
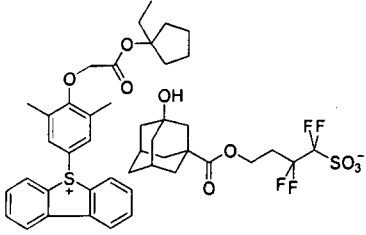
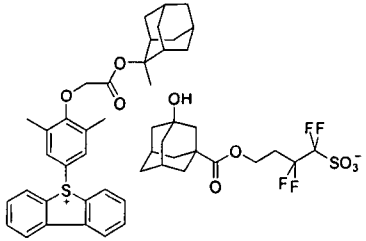
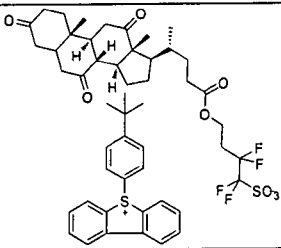
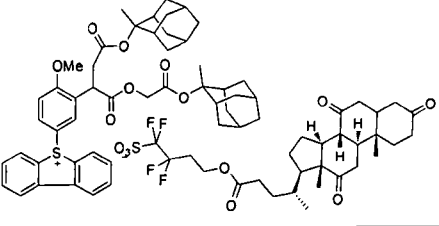
頸圓底燒瓶中進行聚合。使用頂置式攪拌器攪拌內含物。反應器裝有底部溶液，並且將內含物加熱至 75°C。使用注射泵經 4 小時時間段將進料溶液及引發劑溶液進料至反應器中。隨後再攪拌內含物 2 小時，在此之後使用對苯二酚（1.0 g）使反應淬滅。將內含物冷卻至室溫，且自 10×（重量）異丙醚/甲醇 95/5（w/w）中沈澱出兩次。所獲得的聚合物在每一沈澱步驟之後在 50°C 下在真空中乾燥 24 小時，得到重量平均分子量為 5,000 道爾頓、分散度為 1.5 且對應的單體含量為 43 莫耳%、46 莫耳%及 11 莫耳%的 100 g 聚合物。

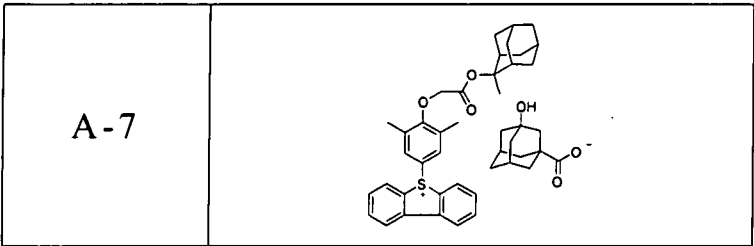
實例 19

【0065】 光阻劑組合物的製備及處理。用於製備光阻劑組合物的非聚合光酸產生劑及光可破壞淬滅劑（統稱為「添加劑」）概述在表 1 中。光阻劑組合物概述在表 2 中。實例 19 正型光阻劑組合物藉由將以下各者組合來製備：組分 1，5.33 g 10 重量%的實例 17 聚合物於乳酸乙酯中之溶液；組分 2，10.373 g 2 重量%添加劑 A-1 於乳酸乙酯中之溶液；組分 3，0.320 g 0.5 重量%的四(2-羥丙基)乙二胺於乳酸乙酯中之溶液；組分 4，0.356 g 的 2 重量%添加劑 A-2 於乳酸乙酯中之溶液；組分 5，0.107 g 0.5 重量%氟化界面活性劑（Omnova PF656）於乳酸乙酯中之溶液；組分 6，4.737 g 乳酸乙酯；及組分 7，8.775 g 2-羥基異丁酸甲酯。使經調配的抗蝕劑藉由 0.01 微米（ μm ）聚四氟乙烯（PTFE）過濾器。將由此製備的抗蝕劑旋塗至矽晶圓上，軟烘烤以去除載體溶劑，並且經由

光遮罩而暴露於 EUV 輻射中。隨後將成像的抗蝕劑層在 110℃ 下烘烤 60 秒，並且隨後用鹼性組合物水溶液顯影。

表 1

添加劑	結構
A-1	
A-2	
A-3	
A-4	
A-5	
A-6	



【0066】 對於以下表 2，組分 1-7 對應於在實例 19 中的描述。方括號中的組分量以單元公克表示。

表 2

實例	組分 1 聚合物	組分 2 PAG/聚 PAG	組分 3 淬滅劑	組分 4 PDQ	組分 5 界面活 性劑	組分 6 溶劑	組分 7 溶劑
19 (C)	實例 17 [5.330]	A-1 [10.37]	[0.320]	A-2 [0.356]	[0.107]	[4.737]	[8.775]
20 (C)	實例 16 [9.378]	A-1 [14.79]	[0.563]	A-2 [0.626]	[0.188]	[9.826]	[14.63]
21 (C)	實例 15 [15.92]	--	[0.478]	--	[0.318]	[25.76]	[17.52]
22 (C)	實例 14 [55.4]	A-3 [94.24]	[13.30]	--	[1.109]	[48.17]	[87.75]
23 (C)	實例 18 [6.292]	A-4 [8.148]	[1.443]	--	[0.126]	[12.23]	[11.76]
24 (C)	實例 18 [7.283]	A-5 [13.31]	[0.954]*	--	[0.146]	[13.61]	[14.70]

25 (C)	實例 18 [6.458]	A-6 [17.47]	[0.846]*	--	[0.129]	[10.40]	[14.70]
26 (I)	實例 14 [8.850]	實例 9 [17.64]	[2.120]	--	[0.177]	[6.570]	[14.63]
27 (I)	實例 14 [5.272]	實例 9 [10.507]	[0.618]	A-7 [0.451]	[0.105]	[4.271]	[8.775]
28 (I)	實例 16 [5.700]	實例 9 [11.14]	[1.308]	--	[0.114]	[9.974]	[11.76]
29 (I)	實例 18 [5.700]	實例 9 [11.14]	[1.308]	--	[0.114]	[9.974]	[11.76]
30 (C)	實例 16 [7.980]	--	[0.239]	--	[0.160]	[19.861]	[11.76]

*三異丙醇胺

【0067】 臨界尺寸均勻性。臨界尺寸均勻性（CDU）計算為對於十個視野（Fields of View，FOV）測量每一 FOV 的 36 個接觸孔的 3 個 σ （三個標準差），所有測量在最佳暴露/最佳焦點處進行。每一數據點已經相對標準 EUV 光阻劑預歸一化，所述標準 EUV 光阻劑在每一微影槽中運行以消除變化性及噪音。表 3 及 4 中呈現的結果展示出，最低（最佳）CDU 值由具有包括 50 至 100 莫耳%光酸產生重複單元的聚合物的本發明的實例 26 及 27 光阻劑展現。此等本發明實例勝過聚合物具有小於 50 莫耳%光酸產生重複單元的具有或不具有非聚合物結合之光酸產生劑之比較實例。在表 3 及 4 中，實例

26 及 27 的 CDU 被歸一化爲 1，且用「◇」標示。相對於所述實例表現差 0-15%之比較實例用「●」標示；相對於所述實例表現差 15-35%之比較實例用「■」標示；並且相對於所述實例表現差>35%之比較實例用「□」標示。在表 3 中，「聚 PAG」是指包括 50 至 100 莫耳%光酸產生重複單元的聚合物，「聚合物結合的 PAG」是指包括量小於 50 莫耳%的光酸產生重複單元的聚合物，且「游離 PAG」是指非聚合物結合之光酸產生劑。

表 3

實例	PAG 類型	歸一化的 CDU
實例 26	聚 PAG+聚合物結合的 PAG	◇
比較實例 19	聚合物結合的 PAG+游離 PAG	■
比較實例 20	聚合物結合的 PAG+游離 PAG	□
比較實例 21	聚合物結合的 PAG	□
比較實例 22	聚合物結合的 PAG+游離 PAG	■

表 4

實例	PAG 類型	歸一化的 CDU
實例 27	聚 PAG+聚合物結合的 PAG	◇
比較實例 19	聚合物結合的 PAG+游離 PAG	●
比較實例 20	聚合物結合的 PAG+游離 PAG	■
比較實例 21	聚合物結合的 PAG	■
比較實例 22	聚合物結合的 PAG+游離 PAG	●

【0068】 接觸孔曝光寬容度. 曝光寬容度% (EL%) 值由臨界尺寸 (CD) 數據藉由劑量及聚焦 (FEM) 計算，其中 10% CD 界限限制為針對在 1:1 半間距下的 30 nm 接觸孔的 100 nm 聚焦深度 (DoF)。表 5 中呈現的結果展示出，最大 (最佳) 曝光寬容度由本發明實例 26 展現，所述實例含有包括 50 至 100 莫耳%光酸產生重複單元的聚合物與具有小於 50 莫耳%光酸產生重複單元的聚合物的組合。本發明實例勝過具備具有小於 50 莫耳%光酸產生重複單元的聚合物及非聚合物結合之光酸產生劑之比較實例。在表 5 中，實例 26 的曝光寬容度被歸一化為 1，且用「◇」指示。相對於所述實例表現差 0-10% 之比較實例用「●」標示；相對於所述實例表現差 10-20% 之比較實例用「■」標示；並且相對於所述實例表現差 >20% 之比較實例用「□」標示。

表 5

實例	PAG 類型	歸一化的 CDU
實例 26	聚 PAG+聚合物結合的 PAG	◇
比較實例 19	聚合物結合的 PAG+游離 PAG	■
比較實例 20	聚合物結合的 PAG+游離 PAG	□
比較實例 22	聚合物結合的 PAG+游離 PAG	■

【0069】 線寬粗糙度. LWR 值藉由自上向下的掃描電子顯微法 (SEM) 測定，使用 Hitachi 9380 CD-SEM，在 800 伏 (V) 的加速電壓、8.0 皮安 (pA) 的探針電流下操作，在 1.0 數碼

變焦下使用 200 Kx 放大倍率，且幀數設定為 64。LWR 在 40 nm 的步長中經 2 μm 線長測量，且報導為所測量區域的平均 LWR。表 6 中呈現的結果展示出最低（最佳）LWR 值由本發明實例 28 及 29 展現。在表 6 中，實例 28 及 29 的 LWR 展示出相較於比較實例顯著的改進。LWR 改進 20-40%用「■」標示；且 LWR 改進>40%用「□」標示。本發明實例 28 光阻劑含有呈包括 50 至 100 莫耳%光酸產生重複單元的聚合物及包括 50 至 100 莫耳%光酸產生重複單元的聚合物形式之光酸產生劑。本發明實例 29 光阻劑組合物含有呈包括 50 至 100 莫耳%光酸產生重複單元的聚合物形式之光酸產生劑。比較實例 30 光阻劑組合物含有呈包括小於 50 莫耳%光酸產生重複單元的聚合物形式之光酸產生劑。比較實例 23、24 及 25 光阻劑組合物含有呈游離光酸產生劑形式之光酸產生劑。

表 6

比較 實例	在實例 28 下在 24 nm 下的 LWR 改進	在實例 29 下在 24 nm 下的 LWR 改進
30	□	□
23	■	■
24	□	□
25	□	□

【0070】 線及空間曝光寬容度。曝光寬容度%（EL%）值由臨界尺寸（CD）數據藉由劑量及聚焦（FEM）計算，其中

10% CD 界限限制為針對在 1:1 半間距下的 25 nm 線及空間的 100 nm 聚焦深度 (DoF)。表 7 中呈現的結果展示出最大 (最佳) 曝光寬容度由本發明實例 28 展現。改進的效能用「◇」標記；類似效能用「●」標示；且較差效能用「►」標記。

表 7

實例	PAG 類型	EL
實例 28	聚 PAG+聚合物結合的 PAG	◇
實例 29	聚 PAG	●
比較實例 23	游離 PAG	►
比較實例 24	游離 PAG	►
比較實例 25	游離 PAG	►

發明摘要

※ 申請案號：104132736

※ 申請日：104/10/05

※IPC 分類：

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

G03F 7/26 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

光阻劑組合物及形成電子裝置之相關方法

PHOTORESIST COMPOSITION AND ASSOCIATED
METHOD OF FORMING AN ELECTRONIC DEVICE

【中文】

光阻劑組合物包含第一聚合物，其中至少一半的重複單元是光酸產生重複單元；及第二聚合物，其在酸的作用下在鹼性顯影劑中展現溶解度的變化。在所述第一聚合物中，所述光酸產生重複單元中的每一個包括光酸產生官能基及鹼溶解度增強官能基。

【英文】

A photoresist composition includes a first polymer in which at least half of the repeat units are photoacid-generating repeat units, and a second polymer that exhibits a change in solubility in an alkali developer under the action of acid. In the first polymer, each of the photoacid-generating repeat units comprises photoacid-generating functionality and base-solubility-enhancing functionality.

圖式

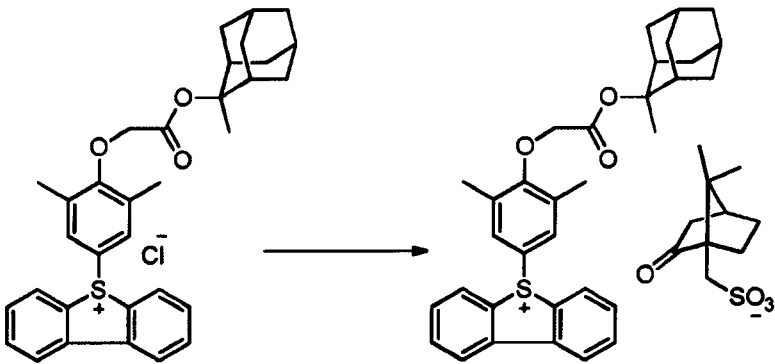


圖1



圖2

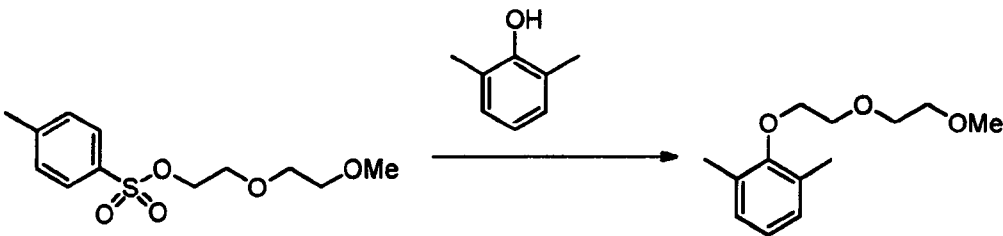


圖3

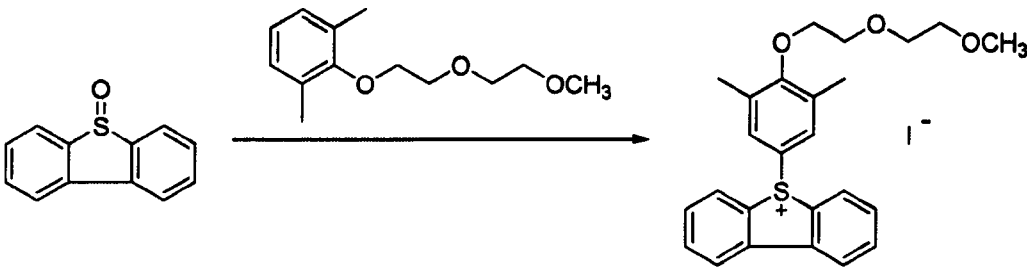


圖4

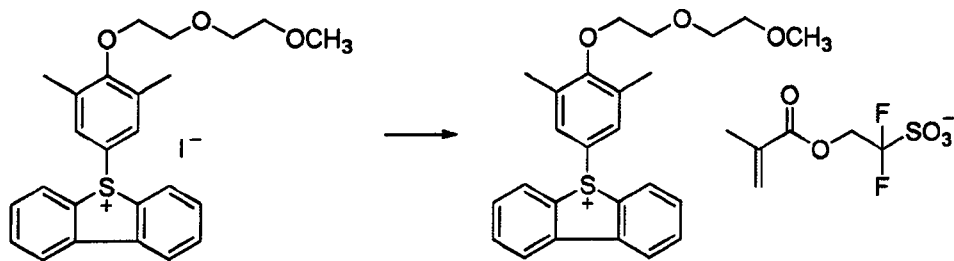


圖5

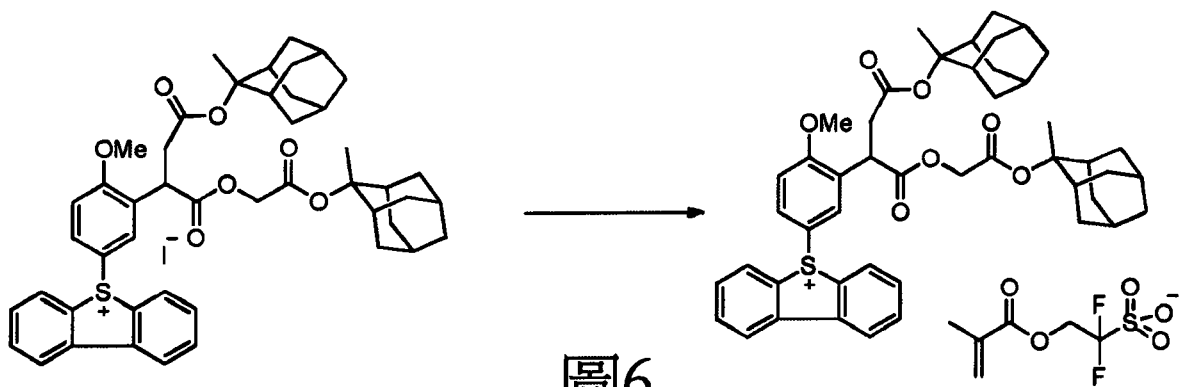


圖6

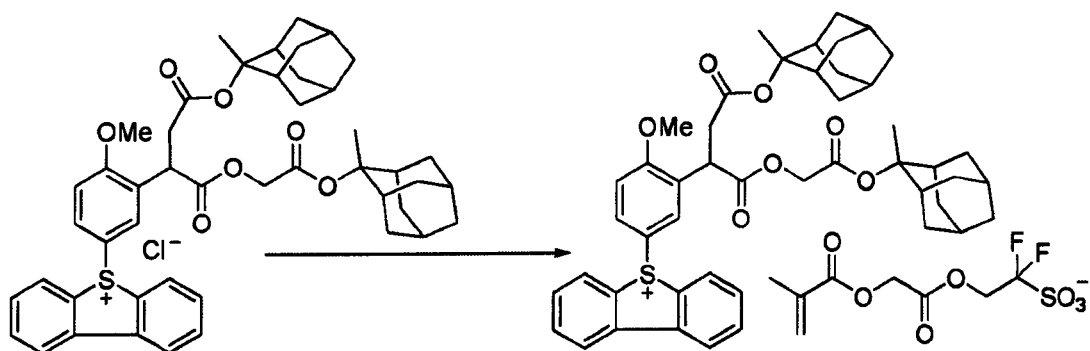


圖7

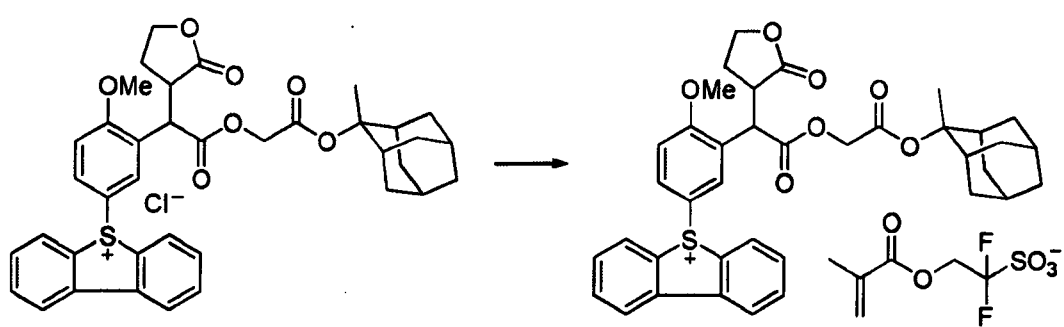


圖8

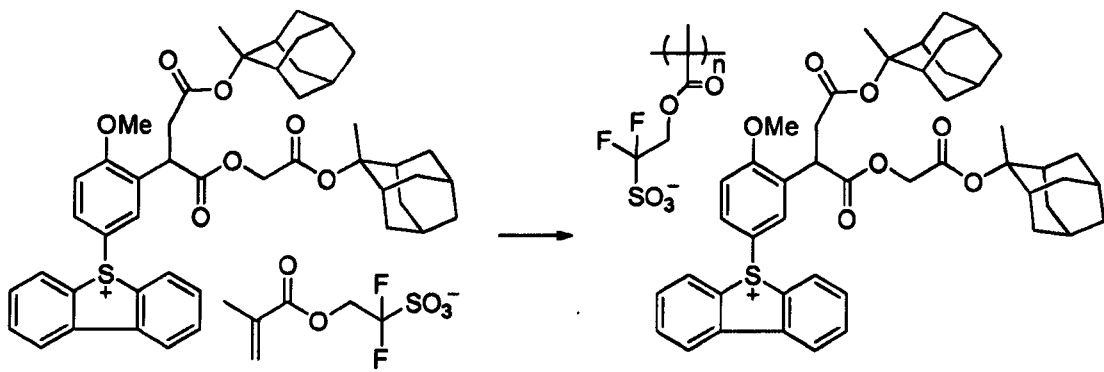


圖9

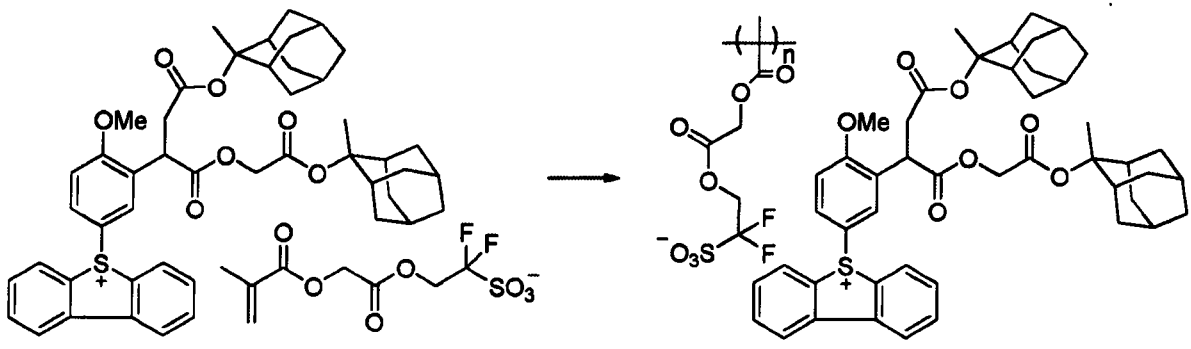


圖10

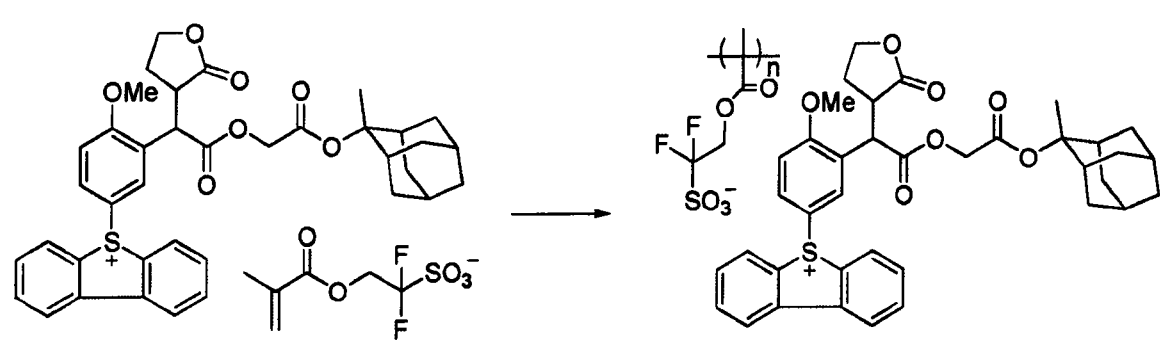


圖11

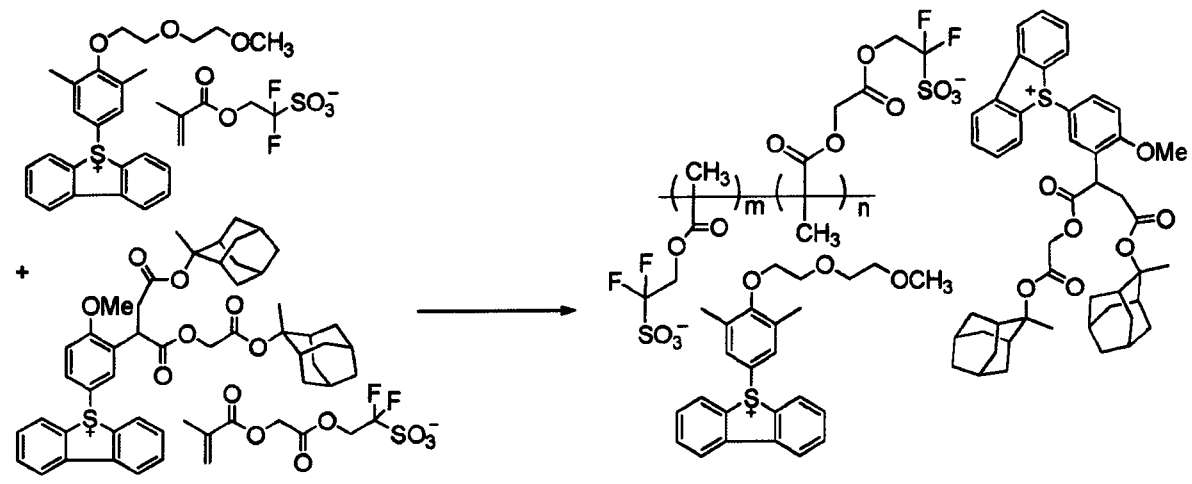


圖12

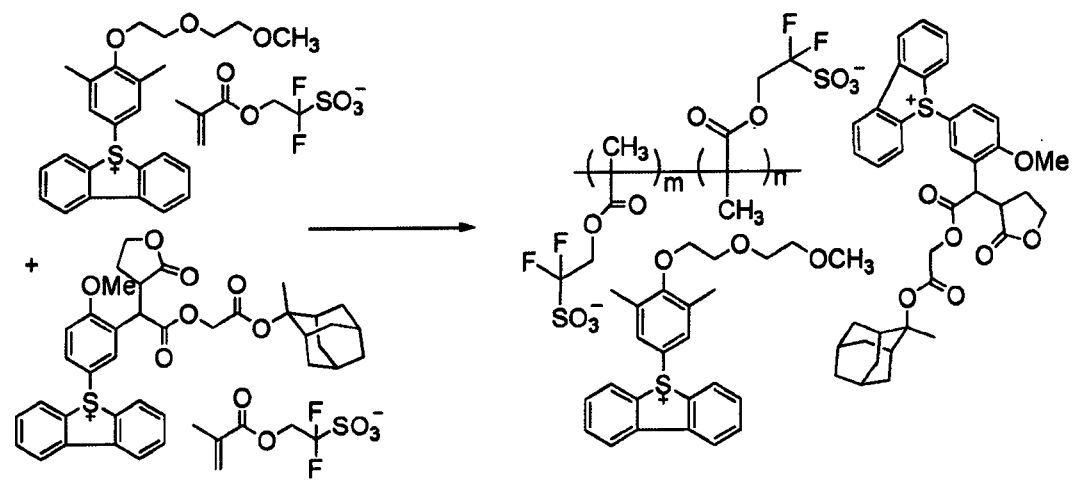


圖13

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【無】

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

【無】

申請專利範圍

1. 一種光阻劑組合物，其包括：

第一聚合物，其包括 60 至 100 莫耳%的光酸產生重複單元，其中所述光酸產生重複單元中的每一個包括 (a) 光酸產生官能基及 (b) 鹼溶解度增強官能基，其選自由以下各者組成之群：第三羧酸酯、其中二級碳經至少一個未經取代或經取代的 C_{6-40} 芳基取代的第二羧酸酯、縮醛、縮酮、內酯、磺內酯、 α -氟化酯、 β -氟化酯、 α,β -氟化酯、聚伸烷基二醇、 α -氟化醇及其組合；及

第二聚合物，其在酸的作用下在鹼性顯影劑中展現溶解度的變化，且該第二聚合物包括第三羧酸酯、其中二級碳經至少一個未經取代或經取代的 C_{6-40} 芳基取代的第二羧酸酯、縮醛、縮酮或其組合。

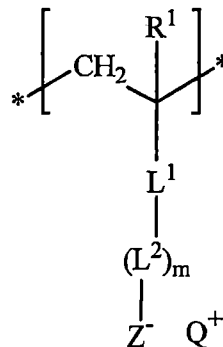
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的光阻劑組合物，其中所述光酸產生重複單元的所述光酸產生官能基包含陰離子及陽離子。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的光阻劑組合物，其中所述第一聚合物包括 95 至 100 莫耳%的所述光酸產生重複單元，且其中所述光酸產生重複單元衍生自單一單體。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的光阻劑組合物，其中所述第一聚合物包括 95 至 100 莫耳%的所述光酸產生重

複單元，且其中所述光酸產生重複單元衍生自至少兩種不同單體。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的光阻劑組合物，其中所述第一聚合物的所述光酸產生重複單元具有結構



其中

R^1 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基；

L^1 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為 -O-、-C(O)-O-、未經取代的 C_{6-18} 伸芳基或經取代的 C_{6-18} 伸芳基；

m 在所述光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為 0 或 1；

L^2 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為未經取代或經取代的 C_{1-20} 伸烷基，其中所述經取代的 C_{1-20} 伸烷基可以視情況包含一個或多個鏈中含二價雜原子的基團，所述鏈中含二價雜原子的基團為 -O-、-S-、-NR²、-PR²-、-C(O)-、-OC(O)-、-C(O)O-、-OC(O)O-、-N(R²)C(O)-、-C(O)N(R²)-、-OC(O)N(R²)-、-N(R²)C(O)O-、-S(O)-、-S(O)₂-、-N(R²)S(O)₂-、-S(O)₂N(R²)-、-OS(O)₂- 或

$-\text{S}(\text{O})_2\text{O}-$ ，其中 R^2 是 H 或 C_{1-12} 烴基；

Z^- 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$)、胺基磺酸根 (磺醯胺的陰離子；

$-\text{S}(\text{O})_2\text{N}^-\text{R}^3$ ，其中 R^3 是 H 或未經取代或經取代的 C_{1-12} 烴基) 或亞胺基磺酸根 (磺醯亞胺的陰離子；

$-\text{S}(\text{O})_2\text{N}^-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^3$ ，其中 R^3 是 H 或未經取代或經取代的 C_{1-12} 烴基)；

Q^+ 是光酸產生陽離子；且

L^1 、 L^2 (當 m 是 1 時) 及 Q^+ 中的至少一個包括所述鹼溶解度增強官能基。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述的光阻劑組合物，其中

R^1 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為 H 或甲基；

L^1 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中是 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ；

m 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中是 1；

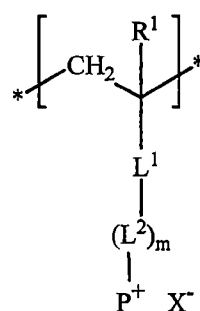
L^2 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為氟取代的 C_{2-20} 伸烴基，其中所述氟取代的 C_{2-20} 伸烴基可以視情況包括一個或多個鏈中含二價雜原子的基團，所述鏈中含二價雜原子的基團是 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ；

Z^- 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中是磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$)；且

Q^+ 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為

未經取代或經取代的三(C₁₋₄₀-烴基)硫鎗離子或未經取代或經取代的二(C₁₋₄₀-烴基)碘鎗離子。

7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的光阻劑組合物，其中所述第二聚合物的所述第二光酸產生重複單元具有結構



其中

R¹ 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為 H、F、-CN、C₁₋₁₀ 烷基或 C₁₋₁₀ 氟烷基；

L¹ 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為 -O-、-C(O)-O-、未經取代的 C₆₋₁₈ 伸芳基或經取代的 C₆₋₁₈ 伸芳基；

m 在所述光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為 0 或 1；

L² 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為未經取代或經取代的 C₁₋₂₀ 伸烴基，其中所述經取代的 C₁₋₂₀ 伸烴基可以視情況包括一個或多個鏈中含二價雜原子的基團，所述鏈中含二價雜原子的基團為 -O-、-S-、-NR²、-PR²-、-C(O)-、-OC(O)-、-C(O)O-、-OC(O)O-、-N(R²)C(O)-、-C(O)N(R²)-、-OC(O)N(R²)-、-N(R²)C(O)O-、-S(O)-、

$-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}(\text{R}^2)-$ 、 $-\text{OS}(\text{O})_2-$ 或 $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}-$ ，其中 R^2 是 H 或 C_{1-12} 烴基；

P^+ 在所述光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為包含未經取代或經取代的三(C_{1-40} -烴基)硫鎗離子或未經取代或經取代的二(C_{1-40} -烴基)碘鎗離子的單價基團；

X^- 是單價陰離子；且

L^1 、 L^2 （當 m 是 1 時）及 Q^+ 中的至少一個包含所述鹼溶解度增強官能基。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述的光阻劑組合物，其中

R^1 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為 H 或甲基；

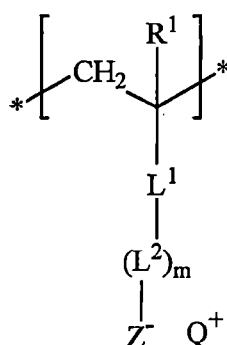
L^1 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中是 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ；

P^+ 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為包含未經取代或經取代的三(C_{1-40} -烴基)硫鎗離子的單價基團；且

X^- 在所述第二光酸產生重複單元中的每一個中包含磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$)。

9. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的光阻劑組合物，

其中所述第一聚合物的所述光酸產生重複單元具有結構



其中

R^1 在所述光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為 H 或甲基；

L^1 在所述光酸產生重複單元中的每一個中是 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ；

m 在所述光酸產生重複單元中的每一個中是 1；

L^2 在所述光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為氟取代的 C_{2-20} 伸烴基，其中所述氟取代的 C_{2-20} 伸烴基可以視情況包括一個或多個鏈中含二價雜原子的基團，所述鏈中含二價雜原子的基團是 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ；

Z^- 在所述重複單元中的每一個中是磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$)；且

Q^+ 在所述光酸產生重複單元中的每一個中獨立地為未經取代或經取代的三(C_{1-40} -烴基)硫鎗離子或未經取代或經取代的二(C_{1-40} -烴基)碘鎗離子；且

L^1 、 L^2 (當 m 是 1 時) 及 Q^+ 中的至少一個包含所述鹼溶解度增強官能基；且

其中所述第二聚合物包括 10 至 65 莫耳%的酸不穩定重複單元、0 至 50 重量%的鹼不穩定重複單元、0 至 40 莫耳%的鹼可溶性重複單元及 0 至 15 莫耳%的光酸產生重複單元；且

其中所述光阻劑組合物包括以乾重計
20 至 80 重量%的所述第一聚合物，
10 至 60 重量%的所述第二聚合物，及
0.5 至 10 重量%的淬滅劑。

10. 一種形成電子裝置的方法，其包括：

- (a) 將一層如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所述的光阻劑組合物塗覆在基板上；
- (b) 逐圖案地將所述光阻劑組合物層暴露於活化輻射中；
及
- (c) 使所述暴露的光阻劑組合物層顯影以提供抗蝕劑凸紋影像。