



(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 I567095 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：102104163

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 04 日

(51)Int. Cl. : C08F220/22 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

C08F220/26 (2006.01)

C08F220/38 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/15 美國

61/599,421

(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：安格宜 歐文帝 ONGAYI, OWENDI (KE)；賽可瑞 詹姆士 W THACKERAY, JAMES W. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP 2002-249520A

US 2003/0134224A1

US 2010/0304302A1

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：3 共 40 頁

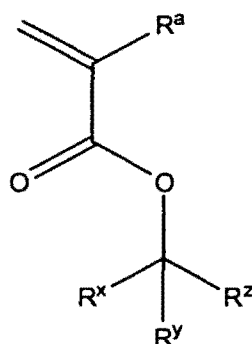
(54)名稱

光敏共聚物、包含該共聚物之光阻劑及自其形成之物件

PHOTOSENSITIVE COPOLYMER, PHOTORESIST COMPRISING THE COPOLYMER, AND ARTICLES FORMED THEREFROM

(57)摘要

一種共聚物，包括電子-敏化酸可去保護單體(如具有式(XX)之單體)與共單體之聚合產物，

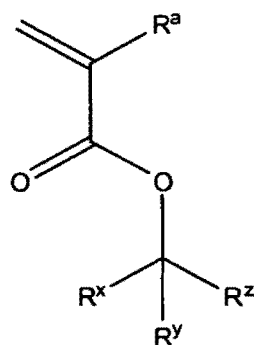


(XX)

式中 R^a 為 H, F, -CN, C_{1-10} 烷基，或 C_{1-10} 氟烷基； R^x 及 R^y 各獨立為經取代或未經取代之 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 環烷基； R^z 為經取代或未經取代之含 C_{6-20} 芳香族之基團或含 C_{6-20} 環脂肪族之基

團；視需要地，式中 R^X 與 R^Y 一起形成環；以及式中 R^X ， R^Y 及 R^Z 之至少一者被鹵化。亦揭露包括此共聚物之光阻劑和塗佈基板，以及使用此光阻劑製造電子裝置之方法。

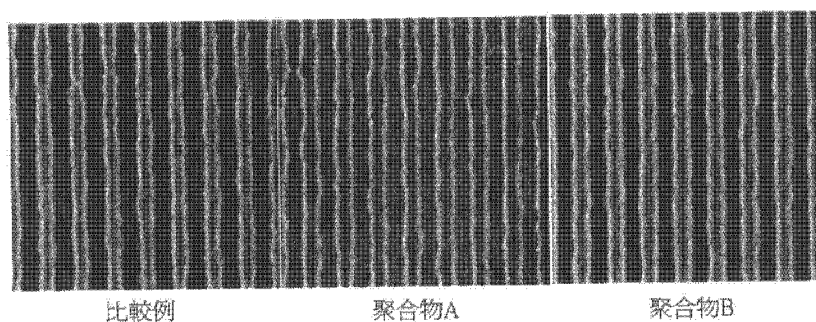
A copolymer comprising the polymerized product of an electron-sensitizing acid deprotectable monomer, such as the monomer having the formula (XX), and a comonomer:



(XX)

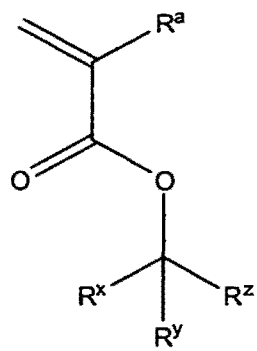
wherein R^a is H, F, -CN, C_{1-10} alkyl, or C_{1-10} fluoroalkyl; R^X and R^Y are each independently a substituted or unsubstituted C_{1-10} alkyl group or C_{3-10} cycloalkyl group; R^Z is a substituted or unsubstituted C_{6-20} aromatic-containing group or C_{6-20} cycloaliphatic-containing group; wherein R^X and R^Y together optionally form a ring; and wherein at least one of R^X , R^Y and R^Z is halogenated. A photoresist and coated substrate comprising the copolymer, and a method of making an electronic device using the photoresist, are also disclosed.

指定代表圖：



第1圖

特徵化學式：



(XX)

發明摘要

※申請案號：102104163

※申請日：102-02-04

※IPC 分類：

C08F 220/22 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/26 (2006.01)

C08F 220/38 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

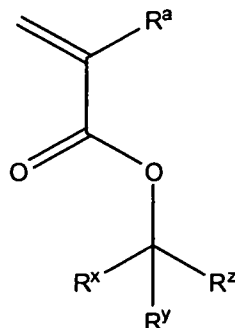
【發明名稱】(中文/英文)

光敏共聚物、包含該共聚物之光阻劑及其形成之物件

PHOTOSENSITIVE COPOLYMER, PHOTORESIST
COMPRISING THE COPOLYMER, AND ARTICLES
FORMED THEREFROM

【中文】

一種共聚物，包括電子-敏化酸可去保護單體(如具有式(XX)之單體)與共單體之聚合產物，



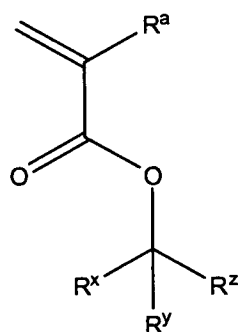
(XX)

式中 R^a 為 H, F, -CN, C_{1-10} 烷基，或 C_{1-10} 氟烷基； R^x 及 R^y 各獨立為經取代或未經取代之 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 環烷基； R^z 為經取代或未經取代之含 C_{6-20} 芳香族之基團或含 C_{6-20} 環脂肪族之基團；視需要地，式中 R^x 與 R^y 一起形成環；以及式中 R^x , R^y 及 R^z 之至少一者被鹵化。亦揭露包括此共聚物之光阻劑和塗佈基板，以及使用此光阻劑製造電子裝

置之方法。

【英文】

A copolymer comprising the polymerized product of an electron-sensitizing acid deprotectable monomer, such as the monomer having the formula (XX), and a comonomer:



(XX)

wherein R^a is H, F, -CN, C₁₋₁₀ alkyl, or C₁₋₁₀ fluoroalkyl; R^x and R^y are each independently a substituted or unsubstituted C₁₋₁₀ alkyl group or C₃₋₁₀ cycloalkyl group; R^z is a substituted or unsubstituted C₆₋₂₀ aromatic-containing group or C₆₋₂₀ cycloaliphatic-containing group; wherein R^x and R^y together optionally form a ring; and wherein at least one of R^x, R^y and R^z is halogenated. A photoresist and coated substrate comprising the copolymer, and a method of making an electronic device using the photoresist, are also disclosed.

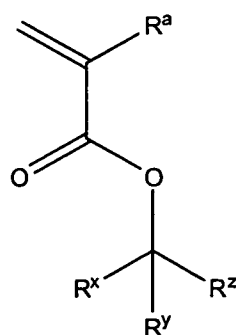
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

該代表圖無元件符號及其所代表之意義。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



(XX)

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)

光敏共聚物、包含該共聚物之光阻劑及自其形成之物件

PHOTOSENSITIVE COPOLYMER, PHOTORESIST
COMPRISING THE COPOLYMER, AND ARTICLES
FORMED THEREFROM

【技術領域】

【0001】 本文係揭露一種新穎之光敏共聚物，併入此共聚物之光阻劑，以及由此光阻劑製造圖案之方法。

【先前技術】

【0002】 EUV(極紫外線)光阻劑顯影對 EUVL(EUV 微影技術)技術實現而言一直是個具挑戰性的問題。需要不僅高解析度(亦即，在半間距解析 22nm 之特徵)及具有小於 1.8nm 之低線寬粗糙度(LWR)，而且要敏感到足以提供高晶圓生產率(亦即，10 至 15mJ/cm²)之材料的顯影。

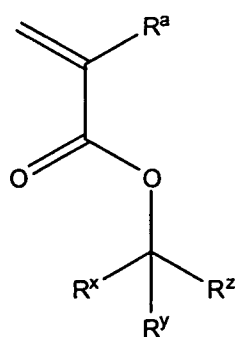
【0003】 對 EUV 光阻劑材料及聚合物設計而言，非常重要的考量是 EUV 吸收度。廣泛地使用於 EUV 平台之聚合物係藉由高能量(13.4nm)光予以離子化並釋放高能量電子。經由還原電子轉移藉由光酸產生劑捕捉高能量電子而活化 PAG 以產生酸。

【0004】 EUV 敏感度亦由感光速度決定之，其可藉由改變光阻劑中之光酸產生劑(PAG)之濃度及/或效率，使

聚合物骨架上之酸不穩定保護基的數目最佳化，設計聚合物保護基，或減少鹼淬熄劑用量而增加之。Sasaki 等人 (“LER 及敏感度改善之部份氟化之 EUV-阻劑聚合物的開發 ” (Developement of partially fluorinated EUV-resist polymers for LER and sensitivity improvement, T. Sasaki, O. Yokokoji, T. Watanabe 及 H. Kinoshita, Proc. SPIE V. 6923, 692347, (2008))) 揭露將鹵素原子導入聚合物中以提升 EUV 系統中之酸產生率及阻劑敏感度，此乃由於藉由鹵素(其係為高吸收 EUV 元素)增加吸收係數之故。此額外增加的吸收度可有效使用 EUV 微影技術中之入射能量。

【發明內容】

【0005】 先前技藝之上述及其他缺點可藉由包括具有式 (XX) 之電子-敏化酸可去保護單體與共單體之聚合產物之共聚物克服之，

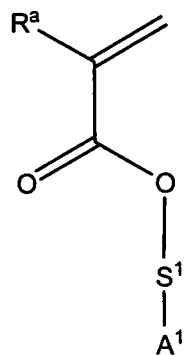


(XX)

式中 R^a 為 H, F, -CN, C_{1-10} 烷基，或 C_{1-10} 氟烷基； R^x 及 R^y 各獨立為經取代或未經取代之 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 環烷基； R^z 為經取代或未經取代之含 C_{6-20} 芳香族之基團或含 C_{6-20} 環脂肪族之基團；視需要地，式中 R^x 與 R^y 一起形成環；

以及式中 R^x ， R^y 及 R^z 之至少一者被鹵化。

【0006】 另一實例為包括具有式(I)之電子-敏化單體與共單體之聚合產物之共聚物，



(I)

式中各 R^a 獨立為 H，F，-CN， C_{1-10} 烷基，或 C_{1-10} 氟烷基， S^1 為環狀或非環狀之芳香族或非芳香族 C_{3-20} 三級基團，以及 A^1 為經取代或未經取代且為含氟化 C_{6-20} 芳香族之基團，含氟化 C_{6-20} 環脂肪族之基團，或包括前述之至少一者之組合。

【0007】 一種光阻劑，包括此共聚物，且可進一步包含光酸產生劑化合物。

【0008】 一種塗佈基板，包括：(a)在其表面上具有一層或多層待圖案化層之基板；以及(b)在一層或多層待圖案化層上之光阻劑組成物層。

【0009】 一種形成電子裝置之方法，包括：(a)將光阻劑組成物層塗佈在基板上；(b)使光阻劑組成物層圖案式曝光於活化輻射線；(c)使經曝光之光阻劑組成物層顯影以提供光阻浮凸影像；以及(d)將光阻浮凸圖案蝕刻至下方基板中。

【圖式簡單說明】**【0010】**

第 1 圖係顯示在使用雙極照明之 EUV 曝光下 28nm 線與空間(1:1 間距)之掃描電子顯微照片(SEM)比較；

第 2 及 3 圖係顯示從上往下之 SEM 影像，以顯示使用假相轉移遮罩在 35nm 膜厚度之示例 EUV 共聚物的曝光劑量依附性(第 2 圖)及焦點依附性(第 3 圖)。

【實施方式】

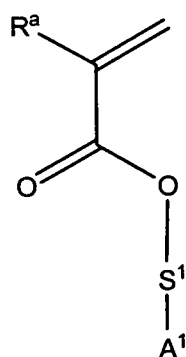
【0011】 由與隨附之圖式關聯之下述詳細說明可清楚得知本發明之前述及其他目的，特徵，及優點。

【0012】 本文所揭露係一種基於自由基可聚合之(甲基)丙烯酸酯型單體之併入酸-可去保護之電子敏化基團之新穎共聚物。此酸-可去保護之電子敏化單體具有在酸存在下可允許基團容易去保護之三級烷基間隔子結構，且包含具有鹵化 EUV 發色團(例如，氟基團)之側芳香族環或其中間隔子本身包含該鹵化發色團，或者兩者。此共聚物進一步包含基於鎢陽離子之光酸產生單體，酸-可去保護單體，鹼可溶單體，及含內酯之單體。此共聚物具有改良之 LWR 及能夠達到次-22nm 特徵尺寸之強化解析度。

【0013】 本文所用之“鎢”係指鎢或鎢陽離子。亦使用於本文之“經取代”係指包含取代基如鹵素(亦即，F, Cl, Br, I)，羥基，胺基，硫醇，羧基，羧酸酯(carboxylate)，醯胺，腈，硫醇，硫化物，二硫化物，硝基，C₁₋₁₀ 烷基，C₁₋₁₀ 烷氧基，C₆₋₁₀ 芳基，C₆₋₁₀ 芳氧基，C₇₋₁₀ 烷基芳基，C₇₋₁₀

烷基芳氧基，或包括前述之至少一者之組合。應可瞭解關於本文之化學式所揭露之任何基團或結構皆可如此被取代，除非另有說明，或者該種取代會顯著不良地影響所得之結構所要之性質。又，本文所用之“(甲基)丙烯酸酯”係指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，且不侷限於此等之任一者，除非另有說明。此外，“氟化”係指具有併入特徵中之一個或多個氟原子，例如，當指 C_{1-10} 氟烷基時，此基團包含單一氟原子，二氟伸甲基，三氟甲基，這些的組合，或者是全氟基團(例如， CF_3 ， C_2F_5 ， C_3F_7 ， C_4F_9 等)。本文所用之“全氟”係指基團中所有可用之非結構價之大於 70%，較佳為大於 80%，更佳為大於 90%，又更佳為大於 95% 具有氟原子。

【0014】 在某些實例中，此共聚物包括具有式(I)之電子-敏化單體與共單體之聚合產物：

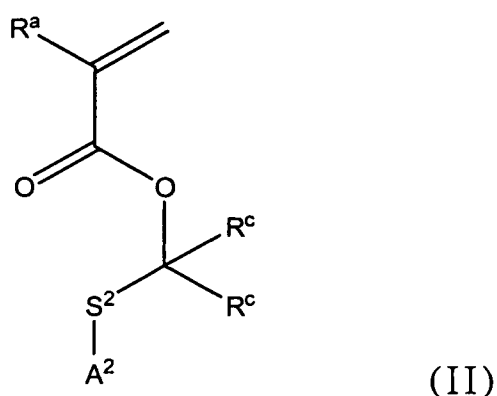


(I)

式中各 R^a 獨立為 H，F，-CN， C_{1-10} 烷基，或 C_{1-10} 氟烷基， S^1 為環狀或非環狀之芳香族或非芳香族 C_{3-20} 三級基團(亦即，其中三級碳原子結合至相鄰之酯氧原子之 C_{3-20} 基團)，以及 A^1 為經取代或未經取代且為含氟化 C_{6-20} 芳香族之基

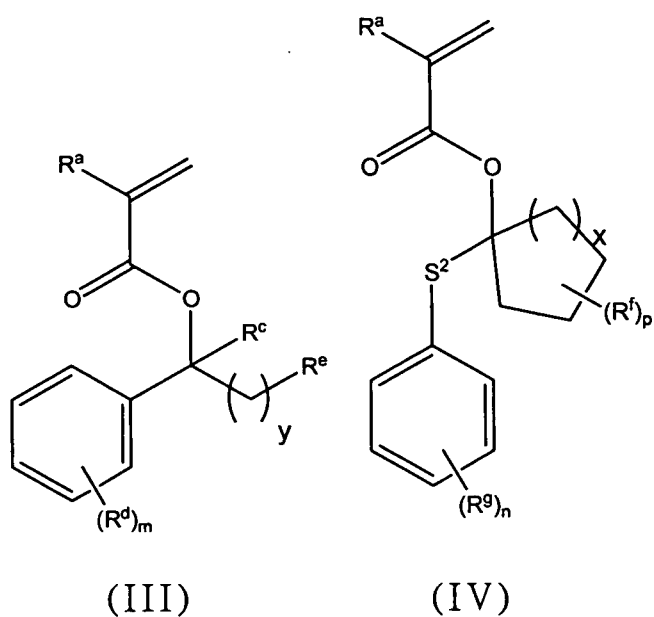
團，含氟化 C_{6-20} 環脂肪族之基團，或包括前述之至少一者之組合。示例之該種芳香族基團包含苯基，萘基，蒽基，聯苯基，而示例之環脂肪族基團包含簡單之環烷基如環戊基及環己基，或者多環脂肪族如降冰片烯基及金剛烷基。 A^1 較佳為經取代或未經取代且為含氟化 C_{6-20} 芳香族之基團。

【0015】 在某些實例中，電子敏化單體具有式(II)：



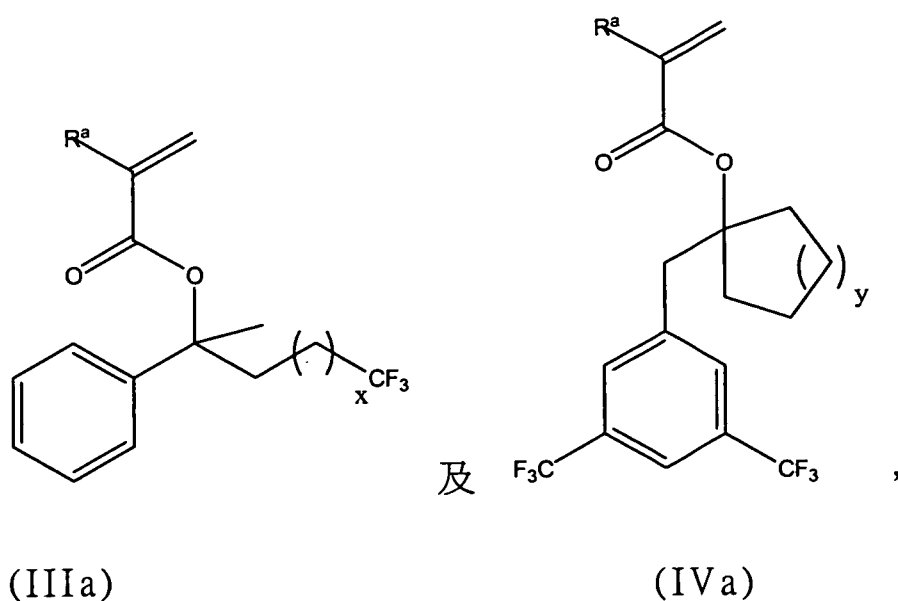
式中 R^a 為 H, F, -CN, C_{1-10} 烷基，或 C_{1-10} 氟烷基，各 R^c 獨立為 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 環烷基， S^2 為單鍵， C_{1-10} 伸烷基，或 C_{3-10} 伸環烷基，以及 A^2 為 C_{6-10} 芳基或 C_{7-10} 芳烷基，式中 A^2 被氟化或經 C_{1-4} 氟烷基取代。

【0016】 在某些實例中，電子敏化單體具有式(III)或(IV)：



式中各 R^a 獨立為 H, F, -CN, CH_3 , 或 CF_3 , R^c 為 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 環烷基, R^d , R^e , R^f , 及 R^g 獨立為 C_{1-6} 全氟烷基或 C_{3-6} 全氟環烷基, S^2 為單鍵, C_{1-10} 伸烷基, 或 C_{3-10} 伸環烷基, x 為 1 至 20 之整數, y 為 1 至 20 之整數, m 為 0 至 5 之整數, n 為 1 至 5 之整數, 及 p 為 0 至 $2x+6$ 之整數。

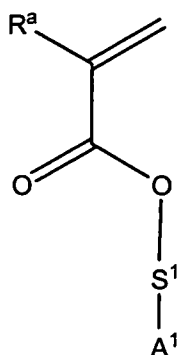
【0017】 示例之電子敏化單體包含那些具有下式 (IIIa) 及 (IVa) 者：



式中各 R^a 為 H, F, -CN, CH_3 , 或 CF_3 且 x 為 0 至 19 之整

數，及 y 為 1 至 20 之整數。

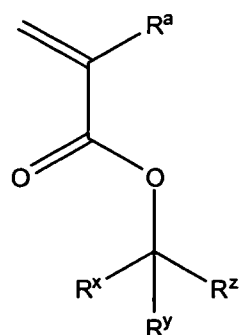
【0018】 另一實例為具有式(XIV)之電子-敏化酸可去保護單體與共單體之共聚物：



(XIV)

式中 R^a 為 H, F, -CN, C_{1-10} 烷基，或 C_{1-10} 氟烷基； S^1 為環狀或非環狀之芳香族或非芳香族之鹵化或未鹵化 C_{3-20} 三級基團； A^1 為經取代或未經取代且為含鹵化或未鹵化 C_{6-20} 芳香族之基團，含鹵化或未鹵化 C_{6-20} 環脂肪族之基團，或包括前述之至少一者之組合；式中 S^1 及 A^1 之至少一者被鹵化。

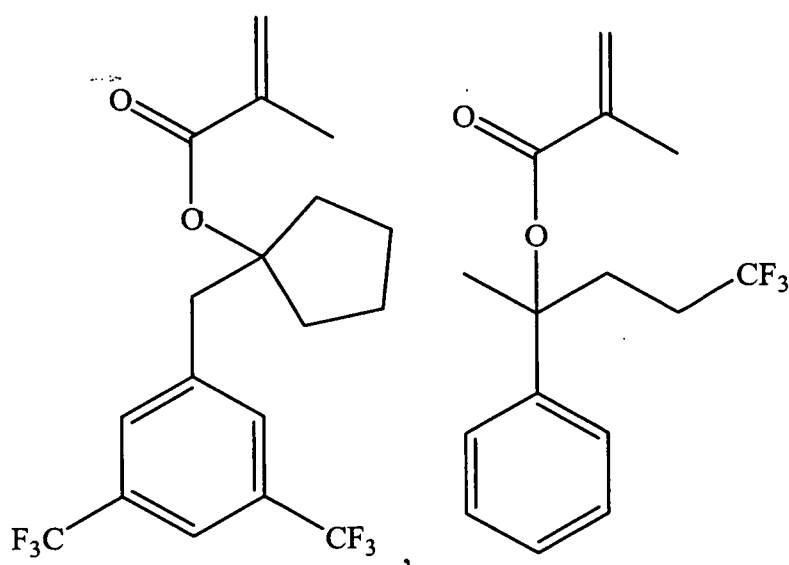
【0019】 在某些實例中，此共聚物包括具有式(XX)之電子-敏化酸可去保護單體與共單體之聚合產物：



(XX)

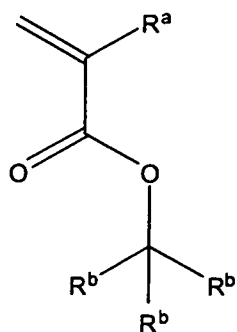
式中 R^a 為 H, F, -CN, C_{1-10} 烷基，或 C_{1-10} 氟烷基； R^x 及

R^y 各獨立為經取代或未經取代之 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 環烷基；
 R^z 為經取代或未經取代之含 C_{6-20} 芳香族之基團或含 C_{6-20} 環脂肪族之基團；視需要地，式中 R^x 與 R^y 一起形成環；
 以及式中 R^x 、 R^y 及 R^z 之至少一者被鹵化。在某些實例中，
 R^x 、 R^y 及 R^z 之至少一者被氟化。在某些實例中， R^z 為經取代或未經取代之含 C_{6-20} 芳香族之基團。在某些實例中，電子-敏化酸可去保護單體包括：

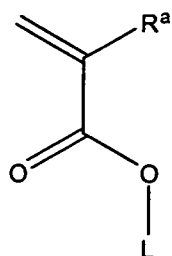


或其組合。

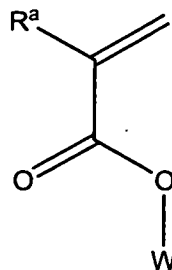
【0020】 在某些實例中，使用於形成共聚物之共單體包括下述單體之至少一者：具有式(V)之酸-可去保護單體，式(VI)之含內酯之單體，用於調節鹼顯影劑中之溶解速率之式(VII)之鹼可溶單體，式(VIII)之光酸產生單體，或包括前述單體之至少一者之組合：



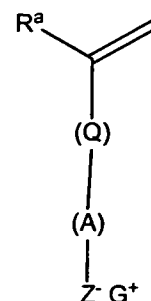
(V)



(VI)



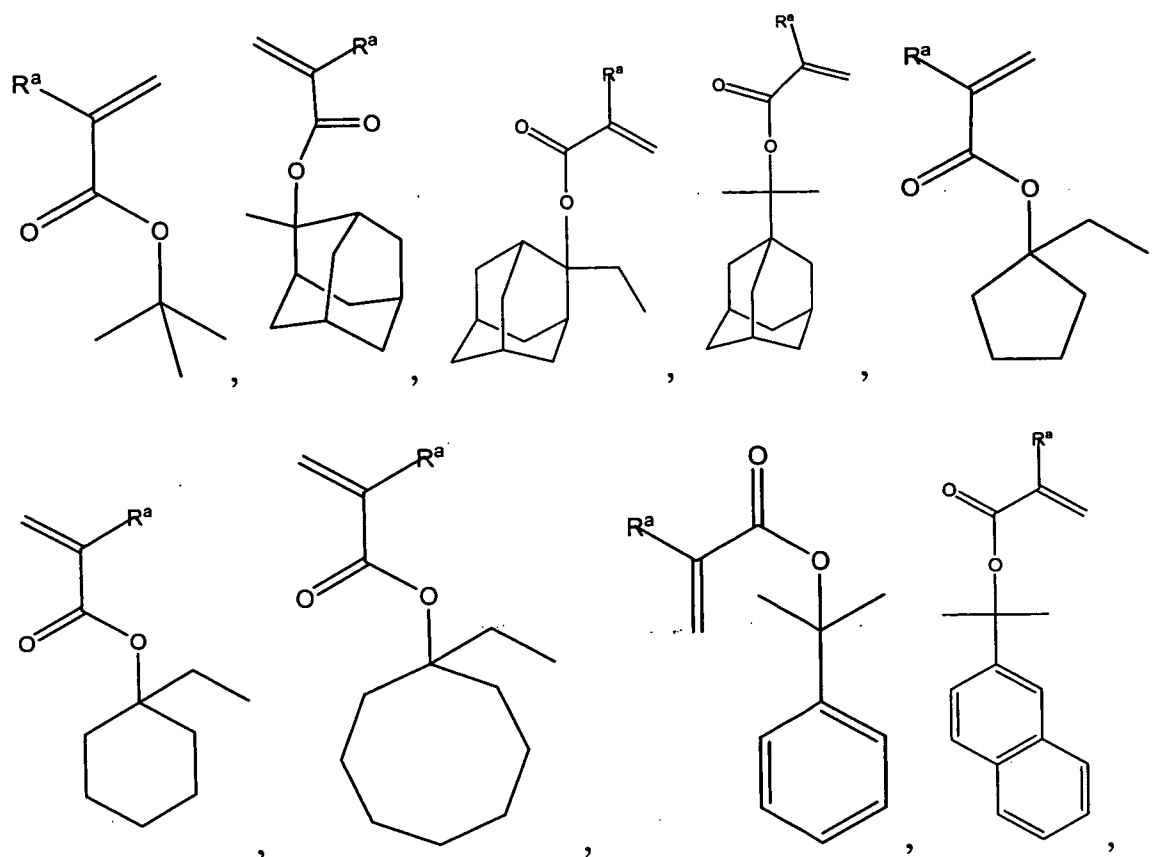
(VII)



(VIII)

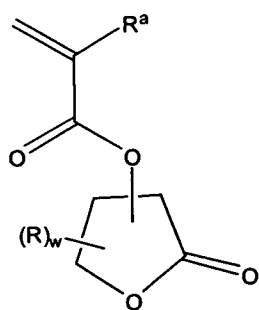
式中各 R^a 獨立為 H, F, -CN, C_{1-10} 烷基, 或 C_{1-10} 氟烷基。
 式(V)之酸-可去保護單體中, 各 R^b 獨立為 C_{1-20} 烷基, C_{3-20} 環烷基, C_{6-20} 芳基, 或 C_{7-20} 芳烷基, 且各 R^b 係分開或至少一個 R^b 係結合至相鄰之 R^b 以形成環狀結構。式(VI)之含內酯之單體中, L 為單環, 多環, 或稠合多環之含 C_{4-20} 內酯之基團。式(VII)之鹼可溶單體中, W 為具有小於或等於 12 之 pKa 之含鹵化或非鹵化之芳香族或非芳香族 C_{2-50} 羥基之有機基團。式(VIII)之光酸產生單體中, Q 係含酯或非含酯及氟化或非氟化且為 C_{1-20} 伸烷基, C_{3-20} 伸環烷基, C_{6-20} 伸芳基, 或 C_{7-20} 伸芳烷基, A 係含酯或非含酯及氟化或非氟化且為 C_{1-20} 伸烷基, C_{3-20} 伸環烷基, C_{6-20} 伸芳基, 或 C_{7-20} 伸芳烷基, Z 為包括磺酸鹽之陰離子部份, 磺醯胺之陰離子, 磺醯亞胺之陰離子, 及 G^+ 為銻或銨陽離子。

【0021】 酸-可去保護單體為不相同於電子敏化單體之任何酸-可去保護單體。示例之該種酸-可去保護單體包含但不限於：



或包括前述之至少一者之組合，式中 R^a 為 H ， F ， -CN ， C_{1-6} 烷基，或 C_{1-6} 氟烷基。

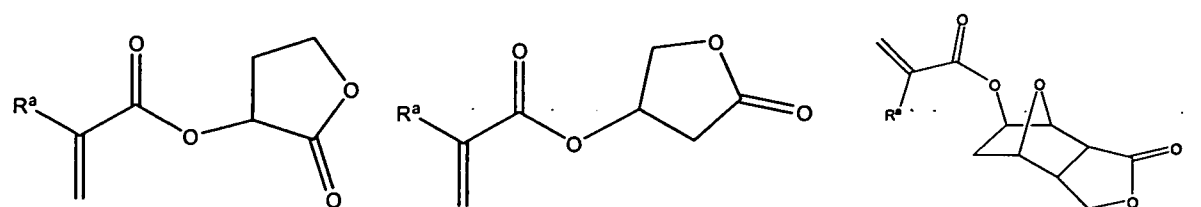
【0022】 內酯單體較佳具有式(IX)：



(IX)

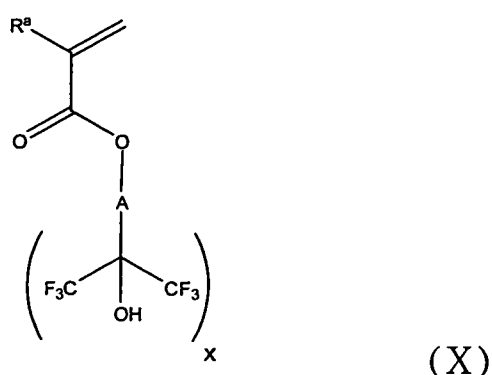
式中 R^a 為 H ， F ， -CN ， C_{1-6} 烷基，或 C_{1-6} 氟烷基， R 為 C_{1-10} 烷基，環烷基，或雜環烷基，及 w 為 0 至 6 之整數。式(IX)中， R 係直接附接至內酯環或共同附接至內酯環及/或一個或多個 R 基團，且酯部份係直接附接至內酯環，或經由 R 非直接地附接至內酯環。

【0023】 示例之含內酯之單體包含，但不限於：



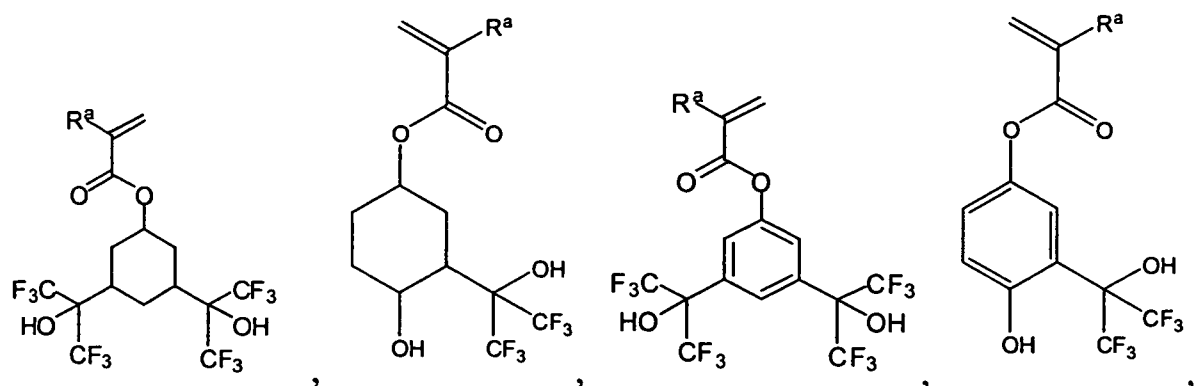
或包括前述單體之至少一者之組合，式中 R^a 為 H, F, -CN, C_{1-10} 烷基，或 C_{1-10} 氟烷基。

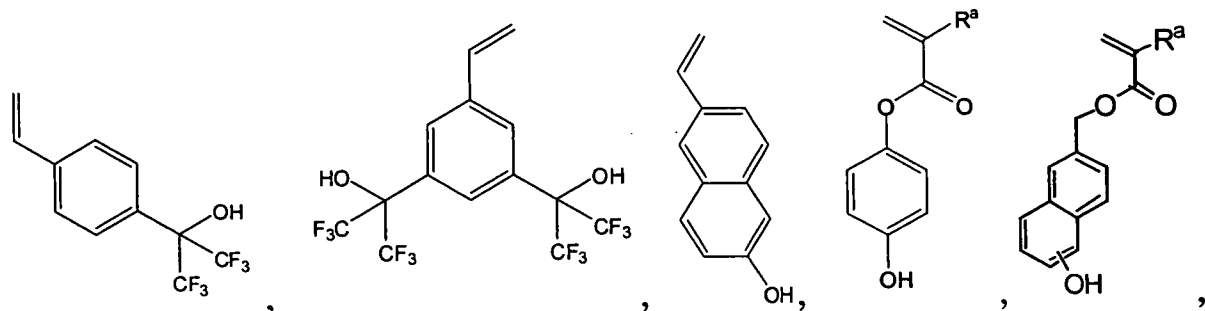
【0024】 鹼可溶單體較佳具有式(X)：



式中 R^a 為 H, F, -CN, C_{1-10} 烷基，或 C_{1-10} 氟烷基；A 為含羥基或非含羥基且含酯或非含酯之氟化或非氟化之 C_{1-20} 伸烷基， C_{3-20} 伸環烷基， C_{6-20} 伸芳基，或 C_{7-20} 伸芳烷基，或 A 為含羥基之 C_{6-20} 芳基；以及 x 為 0 至 4 之整數，其中當 x 為 0 時，A 為含羥基之 C_{6-20} 芳基。

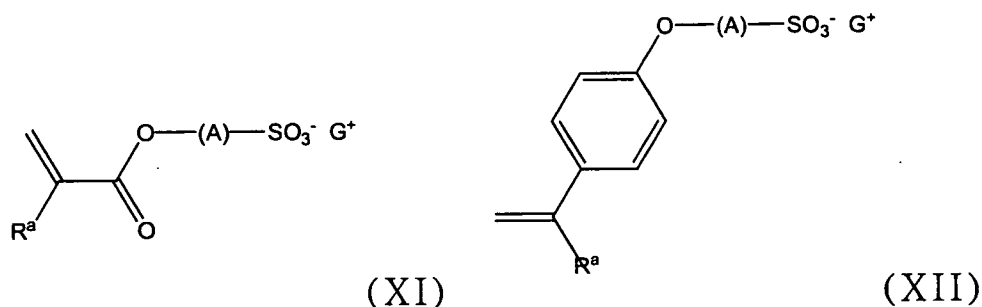
【0025】 示例之鹼可溶單體包含那些具有下述結構者，但不限於此：





或包括前述之至少一者之組合，式中 R^a 為 H，F，-CN， C_{1-6} 烷基，或 C_{1-6} 氟烷基。

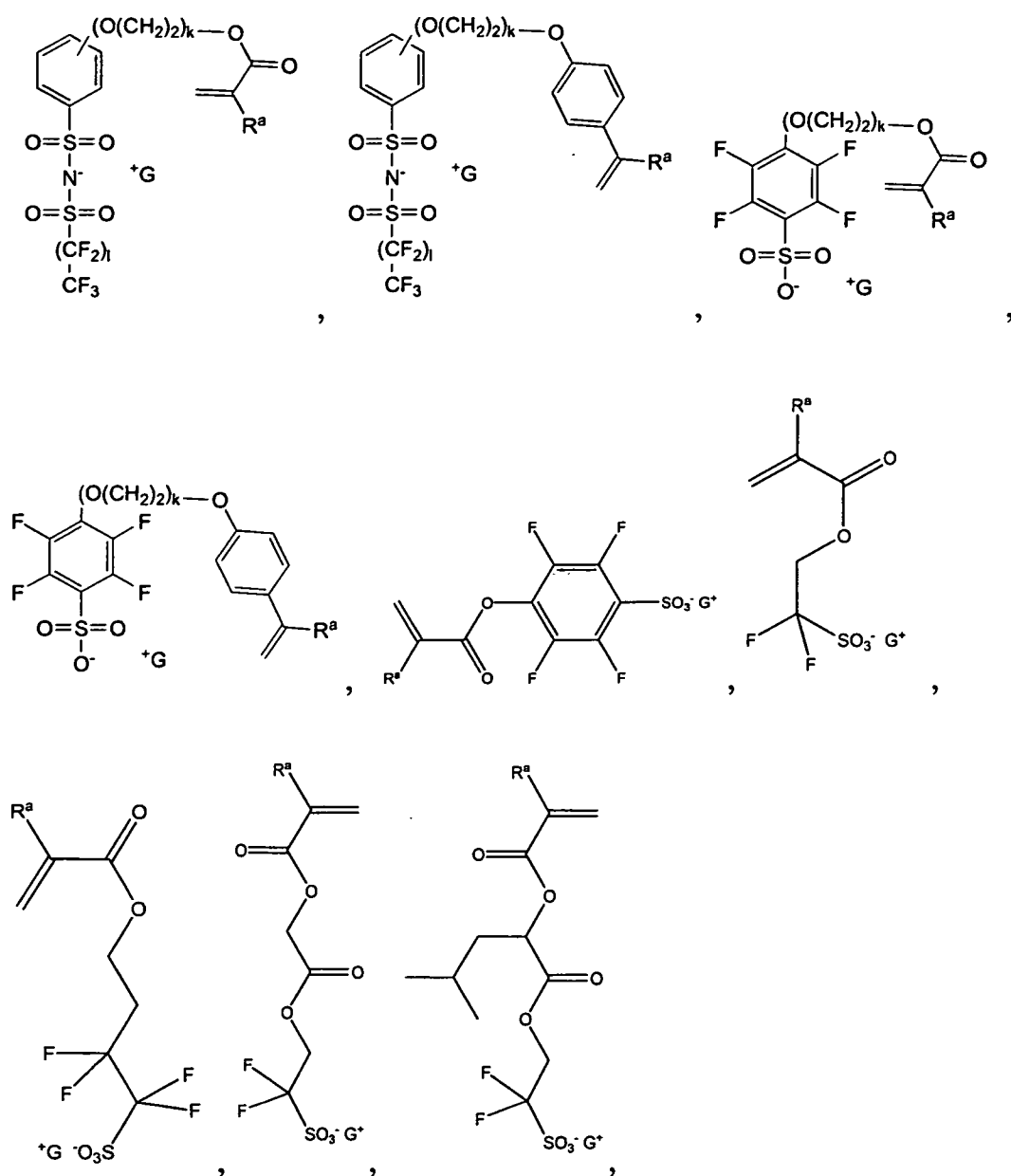
【0026】 在某些實例中，共單體包括具有式 (XI) 或 (XII) 之光酸產生單體：



式中各 R^a 獨立為 H，F，-CN， C_{1-6} 烷基，或 C_{1-6} 氟烷基，A 為經氟取代之 C_{1-30} 伸烷基，經氟取代之 C_{3-30} 伸環烷基，經氟取代之 C_{6-30} 伸芳基，或經氟取代之 C_{7-30} 伸芳烷基，及 G^+ 為銻或鎂陽離子。

【0027】 式 (XI) 及 (XII) 中，A 較佳為 $-[(C(R^1)_2)_x-C(=O)O]_b-(C(R^2)_2)_y(CF_2)_z$ -基團，或者於鄰位-，間位-，對位-經取代- C_6F_4 -基，其中各 R^1 及 R^2 各獨立為 H，F，-CN， C_{1-6} 氟烷基，或 C_{1-6} 烷基，b 為 0 或 1，x 為 1 至 10 之整數，y 及 z 獨立為 0 至 10 之整數，且 $y + z$ 的總和為至少 1。

【0028】 示例之光酸產生單體包含：



或包括前述之至少一者之組合，式中各 R^a 獨立為 H，F，-CN， C_{1-6} 烷基，或 C_{1-6} 氟烷基，及 G^+ 為銻或銨陽離子。

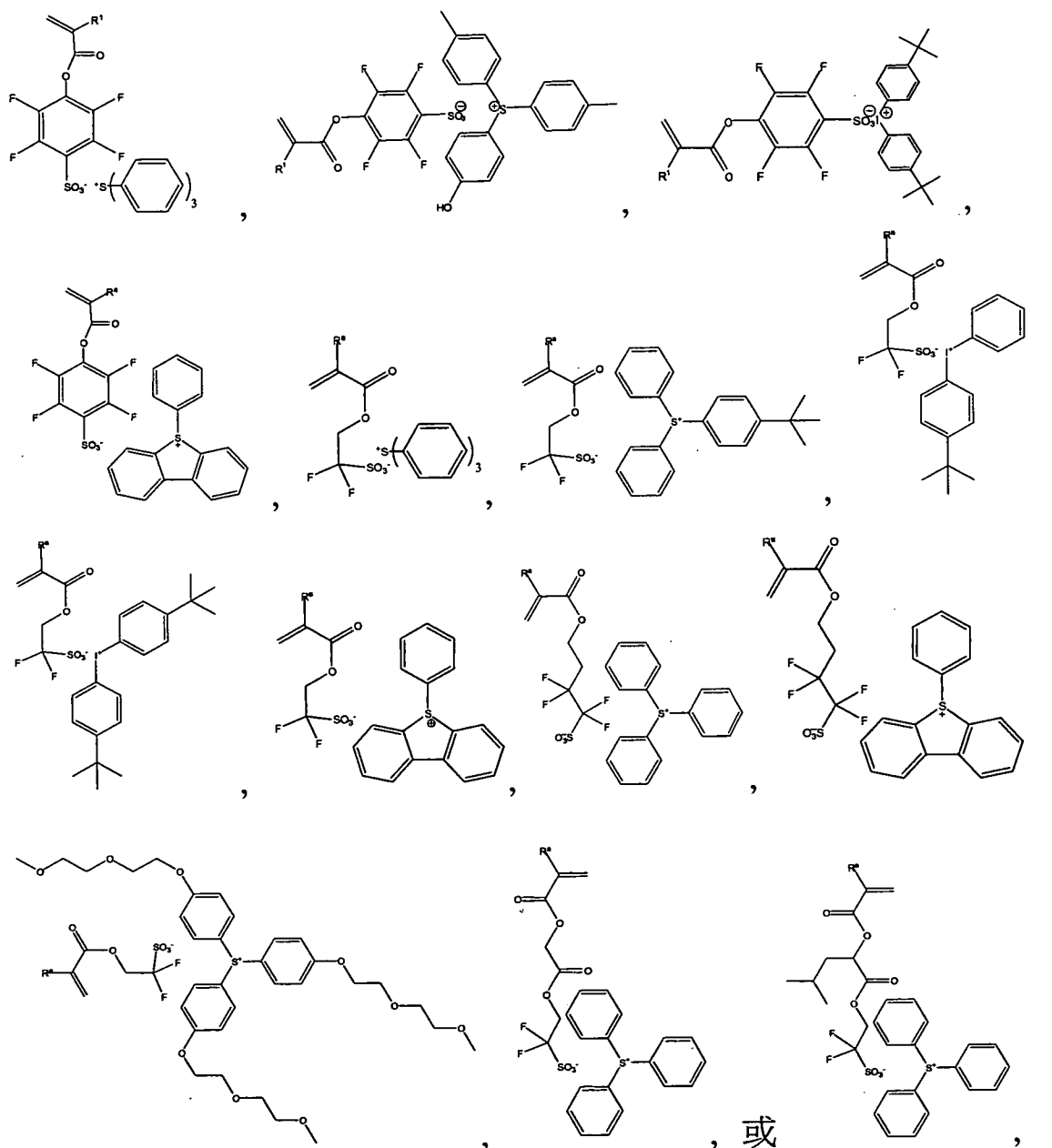
【0029】 光酸產生單體包含銻或銨陽離子。式 (IV) 中， G^+ 較佳具有式 (XIII)：



式中 X 為 S 或 I，各 R^0 係鹵化或非鹵化且獨立為 C_{1-30} 烷基，多環或單環 C_{3-30} 環烷基，多環或單環 C_{4-30} 芳基；或包括前

述之至少一者之組合，其中當 X 為 S 時，R⁰ 基之一藉由單鍵視需要地附接至一個相鄰之 R⁰ 基，其中當 X 為 I 時，a 為 2，或當 X 為 S 時，a 為 3。

【0030】 示例之光酸產生單體包含，但不限於，那些具有下式者：



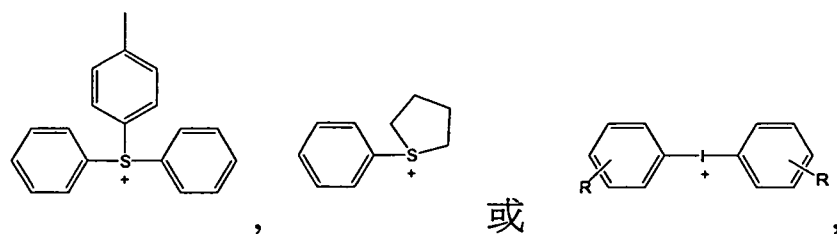
式中 R^a 為 H，F，-CN，C₁₋₆ 烷基，或 C₁₋₆ 氟烷基。

【0031】 此共聚物係使用於製備光阻劑。光阻劑可包含，替代於或另外於光酸產生單體之非單體之 PAG 化合

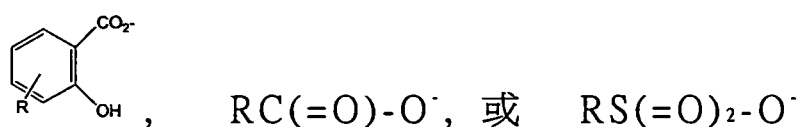
物；視需要之額外聚合物；添加劑，包含例如光-可破壞鹼，及界面活性劑。亦可包含其他添加劑，如溶解速率抑制劑，敏化劑，額外之 PAG 等。光阻劑成分係溶解於供分注及塗佈用之溶劑中。

【0032】 光阻劑可包含光可破壞鹼。包含鹼材料，較佳為光可分解陽離子之羧酸鹽鹽類，提供中和來自酸可分解基團之酸的機制，限制光產生酸的擴散，因此提供光阻劑改良之對比。

【0033】 光可破壞鹼包含光可分解陽離子(較佳為那些亦可使用於製備 PAG 者)，該陽離子係與有機酸如(例如， C_{1-20} 羧酸或磺酸)之陰離子成對。該種羧酸的實例包含甲酸，乙酸，丙酸，酒石酸，琥珀酸，環己基羧酸，苯甲酸，水楊酸，及其他該種羧酸。示例之磺酸包含甲烷磺酸，甲苯磺酸，環己烷磺酸，樟腦磺酸，及其他該種磺酸。光可破壞鹼包含下述結構之陽離子/陰離子對，其中陽離子為三苯基鎢或下述之一：



式中 R 獨立為 H， C_{1-20} 烷基， C_{6-20} 芳基，或 C_{6-20} 烷基芳基，而陰離子為



式中 R 獨立為 H， C_{1-20} 烷基， C_{1-20} 烷氧基， C_{3-20} 環烷基，

C₃₋₂₀ 環烷氧基，C₆₋₂₀ 芳基，或 C₆₋₂₀ 烷基芳基。其他光可破壞鹼包含那些基於非離子性光可分解發色團如，例如，2-硝基苯甲基及苯偶姻基團者。示例之光鹼產生劑為胺基甲酸鄰-硝基苯甲酯。

【0034】 替代地或另外地，其他添加劑可包含為非光可破壞鹼之淬熄劑如，例如，那些基於氫氧化物，羧酸鹽，胺，亞胺，及醯胺者。該種淬熄劑較佳包含 C₁₋₃₀ 有機胺，亞胺，或醯胺，或可為強鹼(例如，氫氧化物或烷氧化物)或弱鹼(例如，羧酸鹽)之 C₁₋₃₀ 四級銨鹽。示例之淬熄劑包含胺如特勒格爾鹼(Troger's base)，受阻胺如二氮雜雙環十一烯(DBU)或二氮雜雙環壬烯(DBM)，或離子性淬熄劑包含四級烷基銨鹽如氫氧化四丁銨(TBAH)或乳酸四丁銨。

【0035】 界面活性劑包含氟化及非氟化界面活性劑，較佳為非離子性者。示例之氟化非離子性界面活性劑包含全氟 C₄ 界面活性劑如 FC-4430 及 FC-4432 界面活性劑，可購自 3M 公司；以及氟二醇如 POLYFOX PF-636, PF-6320, PF-656, 及 PF-6520 氟界面活性劑，Omnova 出品。

【0036】 光阻劑進一步包含通常適合於溶解，分注，及塗佈使用於光阻劑之成分的溶劑，示例之溶劑包含茴香醚，醇類，包含乳酸乙酯，1-甲氧基-2-丙醇，及 1-乙氧基-2-丙醇，酯類，包含乙酸正-丁酯，乙酸 1-甲氧基-2-丙酯，丙酸甲氧基乙氧酯，丙酸乙氧基乙氧酯，酮類，包含環己酮及 2-庚酮，以及包括前述溶劑之至少一者之組合。

【0037】 以固體之總重量計之，本文所揭露之光阻

劑組成物可包含 50 至 99wt%，特別為 55 至 99wt%，更特別為 60 至 90wt%，又更特別為 65 至 90wt% 之共聚物。應瞭解本文所使用之光阻劑中之成分“共聚物”可指僅為本文所揭露之共聚物，或者此共聚物與可使用於光阻劑之另一聚合物的組合。以固體之總重量計之，光可破壞鹼可以 0.01 至 5wt%，特別為 0.1 至 4wt%，又更特別為 0.2 至 3wt% 之用量存在於光阻劑中。以固體之總重量計之，界面活性劑可以 0.01 至 5wt%，特別為 0.1 至 4wt%，又更特別為 0.2 至 3wt% 之用量包含之。淬熄劑可以相對較小之用量，例如，以固體之總重量計之，0.03 至 5wt% 包含之。以固體之總重量計之，其他添加劑可以小於或等於 30wt%，特別是小於或等於 20wt%，或更特別是小於或等於 10wt% 之用量包含之。以固體及溶劑之總重量計之，光阻劑組成物之總固體含量可為 0.5 至 50wt%，特別為 1 至 45wt%，更特別為 2 至 40wt%，又更特別為 5 至 35wt%。應瞭解固體係包含共聚物，光可破壞鹼，淬熄劑，界面活性劑，任何添加之 PAG，及任何視需要之添加劑，排除溶劑。

【0038】塗佈基板可由含有聚合物-結合 (polymer-bound)PAG 之光阻劑形成之。該種塗佈基板包含：(a)在其表面上具有一層或多層待圖案化層之基板；以及(b)在一層或多層待圖案化層上之包含聚合物-結合 PAG 之光阻劑組成物層。

【0039】基板可為任何尺寸及形狀，且較佳為那些使用於微影技術者，如矽，二氧化矽，絕緣層上覆矽(SOI)，

應變矽，砷化鎵，塗佈基板，包含那些以氮化矽，氧氮化矽，氮化鈦，氮化鋁，超薄閘極氧化物如氧化鉛塗佈者，金屬或金屬塗佈基板，包含那些以鈦，鋁，銅，鋁，鎢，其合金塗佈者，及其組合。本文之基板的表面較佳包含待圖案化之臨界尺寸層，包含，例如，在半導體製造之基板上之一層或多層閘極水平層或其他臨界尺寸層。該種基板較佳可包含矽，SOI，應變矽，及其他該種基板材料，形成爲具有尺寸如，例如，20cm，30cm，或更大直徑，或者可使用於晶圓製造生產之其他尺寸之圓形晶圓。

【0040】 再者，一種形成電子裝置之方法，包括：(a)將光阻劑組成物層塗佈在基板上；(b)使光阻劑組成物層圖案式曝光於活化輻射線；以及(c)使經曝光之光阻劑組成物層顯影以提供光阻浮凸影像。此方法進一步包含(d)將光阻浮凸圖案蝕刻至底下基板中。

【0041】 塗佈可藉由任何適合的方法達成之，包含旋轉塗佈，噴霧塗佈，浸漬塗佈，刮片法等。塗佈光阻劑層較佳藉由使用塗佈機旋轉塗佈溶劑中之光阻劑，其中將光阻劑分注在旋轉晶圓上。在分注期間，晶圓可以達至4,000rpm，較佳爲500至3,000rpm，更佳爲1,000至2,500rpm之速度旋轉之。旋轉塗佈晶圓以移除溶劑，在加熱板上烘烤以自塗佈膜移除殘留溶劑及自由體積以使其均勻地緻密。

【0042】 然後使用曝光工具如步進機進行圖案式曝光，其中該膜係經由圖案遮罩予以照射，並藉此圖案式曝

光。此方法較佳使用先進曝光工具，該工具在能有高解析度之波長(包含極紫外線(EUV)或電子束輻射線)產生活化輻射線。應可理解使用活化輻射線之曝光會分解曝光區域中之 PAG 而產生酸及分解副產物，然後此酸影響聚合物中之化學變化(去封阻酸敏化基團而產生鹼可溶基團，或者替代地催化曝光區域中之交聯反應)。該種曝光工具的解析度可小於 30nm。

【0043】 然後藉由以能夠選擇性地移除該膜之曝光部份(其中光阻劑為正調)或移除該膜之未曝光部份(其中光阻劑在曝光區域中可交聯，亦即，負調)之適合顯影劑處理經曝光層而達成經曝光之光阻劑層的顯影。在某些實例中，光阻劑為基於具有酸敏化(可去保護)基團之聚合物之正調，而顯影劑較佳為無金屬離子之氫氧化四烷基銨溶液如，例如，0.26N 氫氧化四甲銨水溶液。替代地，負調顯影(NTD)可藉由使用適合之有機溶劑顯影劑進行之。NTD 導致移除光阻劑層之未曝光區域，其後留下曝光區域，此乃由於那些區域極性反轉之故。適合之 NTD 顯影劑包含，例如，選自酮類，酯類，醚類，烴類，及其混合物之溶劑。其他適合之溶劑包含那些使用於光阻劑組成物中者。在某些實例中，顯影劑為 2-庚酮或乙酸丁酯如乙酸正-丁酯。不論顯影劑為正調或負調，皆藉由顯影形成圖案。

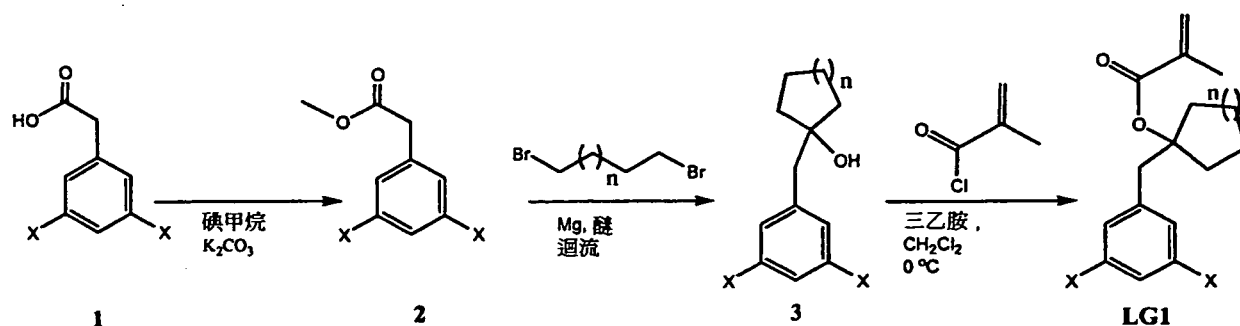
【0044】 當使用於一種或多種該種圖案形成製程時，光阻劑可使用於製造電子及光電裝置如記憶裝置，處理器晶片(CPU)，繪圖晶片，及其他該種裝置。

【0045】 藉由下述實施例進一步說明本發明。本文所用之所有化合物及試劑皆為市面可購得(除了以下有提供製造方法者外)。

【0046】 結構特徵化係藉由具有 OMNI-PROBE 之 INOVA 500NMR 光譜儀(質子在 500MHz 操作)或 GEMINI 300 NMR 光譜儀(氟在 282MHz 操作)(各由 Varian 出品)之核磁共振(NMR)光譜術進行之。聚合物組成係藉由使用 NOE 抑制技術(亦即, Cr(乙醯基醋酸酮)₃ 及 > 5 秒之脈波延遲)之定量 ¹³C NMR 在 125MHz 測定之。分子量(Mw)及多分散性(PD)係藉由使用 1 mg/ml 之試樣濃度及具有以聚苯乙烯標準品校正之泛用分子量校正曲線之經交聯苯乙烯-二乙烯基苯管柱, 且以 1 ml/分鐘之流動速率之四氫呋喃予以沖提之凝膠滲透層析術(GPC)測定之。

【0047】 依據下述程序製備兩種不同的離去基團單體(電子敏化單體 LG1 及 LG2)。

【0048】 離去基團 1(LG1), 示於方案 1, 製備如下。
方案 1



【0049】 甲基丙烯酸 1-(3,5-雙(三氟甲基)苯甲基)環戊酯(方案 1 中, n=1, X=CF₃)之合成。

【0050】 在備有磁性攪拌子之 300mL 烘箱乾燥之三

頸圓底燒瓶中，使 25g 2-(3,5-雙(三氟甲基)苯基)乙酸(1, X 爲 CF_3)及 13.97g 碳酸鉀(K_2CO_3)懸浮在 100mL 二噁烷中再於室溫將混合物攪拌 1 小時，形成濃漿料。以數小時使用滴液漏斗將溶解在 10mL 二噁烷中之 12.91g 碘甲烷緩慢地添加至反應混合物中再使反應迴流整夜另 12 小時直至藉由 TLC 分析(1:99 甲醇/氯仿)確認完成。藉由緩慢地將混合物倒入 400mL 之 0.01%氫氯酸(HCl)溶液中而使反應淬熄，萃取至 300mL 乙酸乙酯中，以水及鹽水予以沖洗以中和 pH。然後在硫酸鈉上乾燥乙酸乙酯萃取物，過濾再以旋轉蒸發器濃縮之，提供 26g(∼99%產率)之 2-(3,5-雙(三氟甲基)苯基)乙酸甲酯(2)固體。使用此產物而沒有進一步純化。 ^1H NMR (500 MHz, 丙酮- d_6): δ 7.99 (s, 1H), 7.93 (s, 2H), 3.97 (s, 2H), 3.67 (s, 3H)。

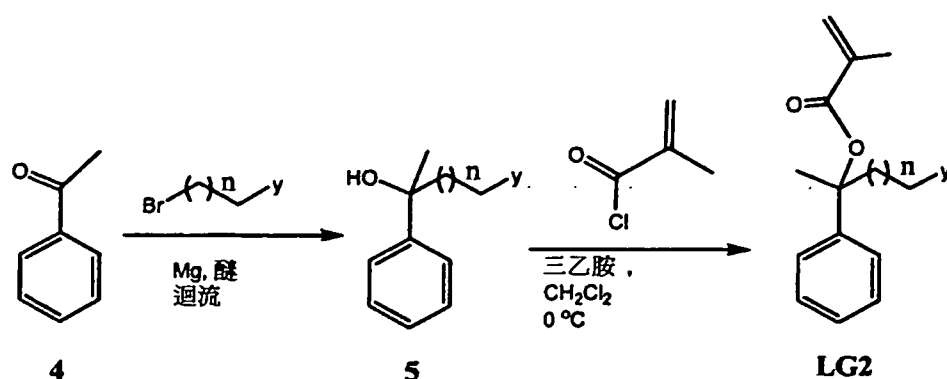
【0051】 將 20g 鎂金屬及 100mL 四氫呋喃置入備有磁性攪拌子之 500mL 圓底燒瓶中，在氮氣下迴流 1 小時。在室溫經由滴液漏斗將 34mL 之 1,4-二溴丁烷緩慢地置入反應器中，使之於此溫度攪拌直至停止冒泡並確認形成格里納。然後以 1 小時將溶解在四氫呋喃(THF)中之 45g 2-(3,5-雙(三氟甲基)苯基)乙酸甲酯(2)緩慢地添加至此格里納試劑中，完成後使之於室溫攪拌 4 小時。藉由緩慢地將混合物倒入 1000mL 飽和氯化銨溶液中而使反應淬熄，萃取至 1000mL 乙酸乙酯中，以水及鹽水予以沖洗以中和 pH。然後在硫酸鈉上乾燥乙酸乙酯萃取物，過濾再以旋轉蒸發器濃縮之，提供 43g 1-(3,5-雙(三氟甲基)苯基)環戊

醇(～95%產率)之琥珀色油。使用此產物而沒有進一步純化。¹H NMR (500 MHz, 丙酮-d₆): δ 7.93 (s, 1H), 7.83 (s, 2H), 3.61 (寬, s, 1H, OH), 3.06 (s, 3H), 1.80-1.42 (m, 8H)。

【0052】 將溶解在 100mL 二氯甲烷中之 43g 1-(3,5-雙(三氟甲基)苯甲基)環戊醇及 16.7g 三乙胺緩慢地饋入備有磁性攪拌子及在冷卻至 0℃ 之 100mL 二氯甲烷中之 14.93mL 甲基丙烯酸醯氯之燒瓶中。使所得之混合物緩慢地溫熱至室溫再使之於此溫度攪拌 12 小時。藉由薄層層析術確認反應完成時，藉由將混合物倒入 400mL 去離子水中而使反應淬熄，再進一步萃取至二氯甲烷中。然後在硫酸鈉上乾燥二氯甲烷萃取物，過濾再以旋轉蒸發器濃縮之，提供 34g 甲基丙烯酸 1-(3,5-雙(三氟甲基)苯甲基)環戊酯(～65%產率)之琥珀色油。藉由通過矽膠塞以己烷/二氯甲烷之 60/40 混合物沖提而進一步純化此油，提供 30g 甲基丙烯酸 1-(3,5-雙(三氟甲基)苯甲基)環戊酯(LG1)純產物。¹H NMR (500 MHz, 丙酮-d₆): δ 7.97 (s, 1H), 7.76 (s, 2H), 5.99 (s, 1H, 乙烯基), 5.6 (s, 1H, 乙烯基), 3.56 (s, 2H), 2.23-1.70 (m, 8H), 1.80 (s, 3H)。

【0053】 離去基團 2(LG2)，示於方案 2(其中，n=1，y 為 CF₃)，製備如下。

方案 2



【0054】 在備有磁性攪拌子及在四氫呋喃中之 200mL 溴化(3,3,3-三氟丙基)鎂(0.50M)之 500mL 烘箱乾燥之三頸圓底燒瓶中，置入 12.06g 苯乙酮(4)，再使此混合物於室溫攪拌 4 小時。藉由緩慢地將混合物倒入 400mL 飽和氯化銨溶液中而使反應淬熄，再萃取至 400mL 乙酸乙酯中，以水及鹽水予以沖洗以中和 pH。然後在硫酸鈉上乾燥乙酸乙酯萃取物，過濾再以旋轉蒸發器濃縮之，提供 21g 5,5,5-三氟-2-苯基戊-2-醇(5)(~96%產率)之琥珀色油。使用此產物沒有進一步純化。¹H NMR (500 MHz, 丙酮-d₆): δ 7.50 (s, 3H), 7.23 (s, 2H), 4.30 (s, 1H, OH), 2.41-2.20 (m, 1H), 2.18-1.81(m, 2H), 1.79-1.63(m, 1H), 1.56 (s, 3H)。

【0055】 將溶解在 40mL 二氯甲烷中之 21g 5,5,5-三氟-2-苯基戊-2-醇(5)及 11.6g 三乙胺緩慢地置入備有磁性攪拌子及在冷卻至 0°C 之 100mL 二氯甲烷中之 11mL 甲基丙烯酸醯氯之燒瓶中。使所得之混合物緩慢地溫熱至室溫再使之於此溫度攪拌 12 小時。藉由薄層層析術確認反應完成時，藉由將混合物倒入 400mL 去離子水中而使反應淬熄，再進一步萃取至二氯甲烷中。然後在硫酸鈉上乾燥二氯甲烷萃取物，過濾再以真空濃縮之，提供 20g 甲基丙烯酸

5,5,5-三氟-2-苯基戊-2-基酯(LG2)(~72%產率)之琥珀色油。藉由通過矽膠塞以己烷/二氯甲烷之70/30混合物沖提而進一步純化此油，而得到19個純產物。¹H NMR (500 MHz, 丙酮-d₆) : δ 7.32 (s, 3H), 7.24 (s, 2H), 6.11 (s, 1H, 乙烯基), 5.6 (s, 1H, 乙烯基), 2.45-2.05 (m/m, 5H), 1.92 (s, 3H), 1.87 (s, 3H)。

聚合物比較例

【0056】 製備踵料(heel)，給料及起始劑之三種分別之溶液。藉由將1.93g 甲基丙烯酸2-苯基-2-丙酯(PPMA)，1.68g α (γ -丁內酯)甲基丙烯酸酯(α -GBLMA)，2.84g 甲基丙烯酸3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-醇)環己酯(DiHFA)，1.63g 苯基二苯并噻吩鎗-1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷-1-磺酸酯(PDBT-F₂)溶解在66.58g 乳酸乙酯/ γ -丁內酯(GBL)(70:30v/v)中而製備踵料溶液。藉由將30.06g PPMA，33.11g α -GBLMA，20.81g DiHFA，9.0g PDBT-F₂溶解在131g 乳酸乙酯/GBL(70:30v/v)中而製備踵料溶液。藉由將10.6g VAZO V-65溶解在22g 乙腈/四氫呋喃(THF; 1:2 v/v)中而製備起始劑溶液。

【0057】 將踵料溶液置入備有水冷凝器之500mL 三頸圓底燒瓶中再將內容物加熱至75℃。一旦達到平衡溫度，即以4小時使用兩道分開之饋入管線以恆定之饋入速率分別將給料溶液及起始劑溶液饋入反應器中。使此內容物於75℃攪拌另2小時。在整個反應過程中，藉由GPC及HPLC分析分裝試樣以分別測定M_w及單體消耗。

【0058】 一旦所有的溶液皆饋入反應器後，即添加 0.05g 抑制劑(氫醌)至反應器再使內容物冷卻至室溫。在 10 體積之二異丙醚/甲醇(95：5v/v)中進行沉澱。使最終聚合物在真空中乾燥整夜。

實施例 1(聚合物 A)

【0059】 製備踵料，給料及起始劑之三種分別之溶液。藉由將 3.42g 甲基丙烯酸 1-(3,5-雙(三氟甲基)苯甲基)環戊酯，1.68g α -GBLMA，2.84g DiHFA，1.63g PDBT-F₂ 溶解在 66.58g 乳酸乙酯/GBL (70：30v/v)中而製備踵料溶液。藉由將 39.33 g 甲基丙烯酸 1-(3,5-雙(三氟甲基)苯甲基)環戊酯，33.11 g α -GBLMA，20.81 g DiHFA，9.0 g PDBT-F₂ 溶解在 131g 乳酸乙酯/GBL(70：30v/v)中而製備給料溶液。藉由將 10.6 g (0.04 莫耳) V-65 溶解在 22g 乙腈/THF(1：2 v/v)中而製備起始劑溶液。

【0060】 將踵料溶液置入備有水冷凝器之 500mL 三頸圓底燒瓶中再將內容物加熱至 75℃。一旦達到平衡溫度，即以 4 小時使用兩道分開之饋入管線以恆定之饋入速率分別將給料溶液及起始劑溶液饋入反應器中。使此內容物於 75℃ 攪拌另 2 小時。在整個反應過程中，自反應器取出各種分裝試樣，再藉由 GPC 及 HPLC 分別分析 M_w 測定及單體消耗。

【0061】 一旦所有的溶液皆饋入反應器後，即添加 0.05g 抑制劑(氫醌)至反應器再使內容物冷卻至室溫。在 10 倍體積之二異丙醚/甲醇(95：5v/v)中進行沉澱。使最終聚

合物在真空中乾燥整夜。

實施例 2(聚合物 B)

【0062】 製備踵料，給料及起始劑之三種分別之溶液。藉由將 2.57g 甲基丙烯酸 5,5,5-三氟-2-苯基戊-2-基酯，1.68g(0.009 莫耳) α -GBLMA，2.84g DiHFA，1.63g PDBT-F₂ 溶解在 66.58g 乳酸乙酯/GBL(70:30v/v)中而製備踵料溶液。藉由將 29.55g LG2，33.11 g α -GBLMA，20.81 g DiHFA，9.0 g PDBT-F₂ 溶解在 131g 乳酸乙酯/GBL(70:30v/v)中而製備給料溶液。藉由將 10.6 g V-65 溶解在 22g 乙腈/THF (1:2 v/v)中而製備起始劑溶液。

【0063】 將踵料溶液置入備有水冷凝器之 500mL 三頸圓底燒瓶中再將內容物加熱至 75°C。一旦達到平衡溫度，即以 4 小時使用兩道分開之喂入管線以恆定之喂入速率分別將給料溶液及起始劑溶液喂入反應器中。使此內容物於 75°C 攪拌另 2 小時。在整個反應過程中，自反應器取出各種分裝試樣，再藉由 GPC 及 HPLC 分別分析 Mw 測定及單體消耗。

【0064】 一旦所有的溶液皆饋入反應器後，即添加 0.05g 抑制劑(氫醌)至反應器再使內容物冷卻至室溫。在 10 倍體積之二異丙醚/甲醇(95:5v/v)中進行沉澱。使最終聚合物在真空中乾燥整夜。

【0065】 表 1 顯示所評估之聚合物的物理性質。使用個別化學組成物之收集及預估材料密度(1.2g/cm³)計算在 40nm 膜厚度之透光率。

【0066】 表 1

聚 合 物	M _w (g/mol)	PDI (M _w /M _n)	T _d (°C)	T _g (°C)	計 算 %T @40nm
比 較 例	6252	1.63	150	115	80
聚 合 物 A	6700	1.62	200	103	75
聚 合 物 B	6595	1.64	180	100	78

【0067】 然後調配上述聚合物再在 KrF 及 EUV 曝光條件下評估之。

【0068】 光阻劑製備及加工。藉由組合 4.95g 如上述製備之聚合物，0.1g 在乳酸乙酯中之 Omnova PF656 界面活性劑之 5wt% 溶液，1.0g 鹼添加劑(特勒格爾鹼)之 1wt% 溶液，37.91g 異丁酸羥基甲酯溶劑(HBM)及 156g 乳酸乙酯溶劑之混合物而製備正調光阻劑組成物。

【0069】 使光阻劑溶液通過 0.01 μm PTFE 過濾器。使阻劑配方旋轉澆鑄在塗佈著 25nm 下方層之 200mm Si 晶圓上至 60nm 之阻劑厚度(AR™19, Rohm and Haas Electronic Materials LLC)。使此膜於 130°C 退火 90 秒，再使用爲了得到對比曲線之開放框陣列及經由含暗場線/空間圖案之雙重遮罩兩者使之曝光於 EUV 光源($\text{NA} = 0.30$; Quad; $0.22\sigma / 0.68\sigma$)。使經曝光之晶圓於 100°C 烘烤 60 秒然後以 0.26N 氫氧化四甲銨溶液顯影 60 秒。

【0070】 表 2 歸納聚合物 A 和 B 及比較聚合物之微影性質。相對於聚合物 A，聚合物 B 呈現 17nm 之低甚多

之解析度極限，且在聚合物 B 相較於比較例及聚合物 A 時，在解析度極限及 LWR 上，聚合物 B 呈現顯著更低之獨特改良。

【0071】 表 2

聚合物	解析度極限 (nm)	LWR (nm)	感光性 (EUV E ₀)	感光性 (KrF E ₀)
比較例	22	6.4	4 2×基底 (base)	25 2×基底
聚合物 A	24	7.5	6.2 1×基底	60 1×基底
聚合物 B	17	4.0	6.8 2×基底	37 2×基底

【0072】 第 2 圖顯示比較例，聚合物 A，及聚合物 B 之在 EUV 曝光(雙極照明)之 28nm 1:1 線/空間之並行比較。與比較例或聚合物 A(具有單體 LG1)相較下，含有聚合物 B(具有單體 LG2)之光阻劑具有更低程度之 LWR。如表 2 所示，相較於分別具有 6.4 及 7.5 之 LWR 之比較例及聚合物 A，28nm hp 線/空間之從上往下之 SEM 影像顯示聚合物 B 具有最佳性能。

【0073】 然而，如表 2 所示，在敏感度沒有觀察到顯著改良。在敏感度缺乏改良係相較於習知聚合物 A 上之離去基，兩種新離去基之較低去保護效率的結果。三種離去基之酸催化去保護速率係藉由將各種單體溶解在 50/50 二

噁烷-d₆/D₂O 混合物中使用 ¹H NMR 測量之。攪拌此混合物以形成清澈，無色溶液，裝入 5mm NMR 管中，儲存於 -40℃ 冷藏器中直至使用。藉由添加等莫耳量之甲烷磺酸至二噁烷-d₆/D₂O 中之單體溶液中在室溫及 60℃ 監測離去基去保護速率。將 Varian 400-MR NMR 光譜儀之探針加熱至 60℃，將甲烷磺酸添加至 NMR 管中之單體溶液中再將試樣裝入光譜儀中。爲了提供儀器鎖上試樣所需的時間，在試樣裝入光譜儀時總共五分鐘後停止數據收集。藉由甲基丙烯酸之乙烯基波峰形成的外觀將去保護量定量。

【0074】 表 3 歸納離去基去保護動力學研究。如表 3 所示，習知聚合物 A 具有具備最高去保護效率之離去基，因爲證明在室溫有 10%離去基去保護，相較下受評估之其他離去基需要一些熱來發生去保護。

【0075】 表 3

離去基	23℃	60℃
比較例	10% 去保護	45% 去保護
離去基 1	0% 去保護	10% 去保護
離去基 2	0% 去保護	28% 去保護

【0076】 一般認爲改良之圖案崩塌邊界的發生係因爲增加疏水性的結果，此乃起源於添加之發色團的結構(證

明亦經由較低之 T_g)，其導致相較於習知聚合物 A，較慢之酸擴散過曝光區域。

【0077】 第 2 及 3 圖係顯示使用相轉移遮罩在 35nm 膜厚度(EUV 曝光)，聚合物 B 之劑量依附性(第 2 圖)及焦點依附性(第 3 圖)之從上往下之 SEM 影像。如圖式所示，聚合物 B 呈現寬曝光寬容度(在 14.5 mJ/cm^2 曝光劑量 22nm 至 13nm 特徵尺寸)及在相同特徵尺寸上在 14.5 mJ/cm^2 呈現寬焦點寬容度。

【0078】 本文所揭露之所有範圍皆包含端點，且端點可彼此獨立地組合。本文所用之字尾“(s)”係意欲包含其所修飾之用語的單數及複數，因此包含至少一個該用語。“視需要”或“視需要地”係指後續說明的事件或情形會或不會發生，且該說明包含事件發生之情形及事件沒有發生之情形。本文所用“組合”係包含摻合物，混合物，合金，或反應產物。

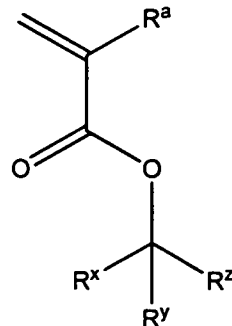
【0079】 說明本發明(特別是下述申請專利範圍之文)之文中所使用之“一(a)”及“一(an)”及“該(the)”及類似之參考用語係闡釋為涵蓋單數及複數兩者，除非文中另有說明或上下文顯然矛盾。再者，應進一步注意本文之“第一”，“第二”等用語並非表示任何次序，數量，或重要性，而是用於區分一元件與另一元件。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種共聚物，包括具有式 (XX) 之電子-敏化酸可去保護單體與共單體之聚合產物，



(XX)

式中 R^a 為 H, F, -CN, C_{1-10} 烷基，或 C_{1-10} 氟烷基；

(1) R^x 及 R^y 各獨立為經取代或未經取代之 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 環烷基；以及

R^z 為 (i) 包括 (a) 經取代或未經取代之含 C_{6-20} 芳香族之基團，(b) 連接至該含 C_{6-20} 芳香族之基團之 C_{1-6} 全氟烷基或 C_{3-6} 全氟環烷基，以及 (c) 連接該含 C_{6-20} 芳香族之基團，以及與該 R^x 及 R^y 連接之碳原子之 C_{1-10} 伸烷基或 C_{3-10} 伸環烷基之基團，或 (ii) 包括 C_{1-6} 全氟烷基或 C_{3-6} 全氟環烷基之含 C_{6-20} 環脂肪族之基團；

式中 R^x 與 R^y 可結合一起而形成環；

式中 R^x , R^y 及 R^z 之至少一者包括 C_{1-6} 全氟烷基或 C_{3-6} 全氟環烷基；

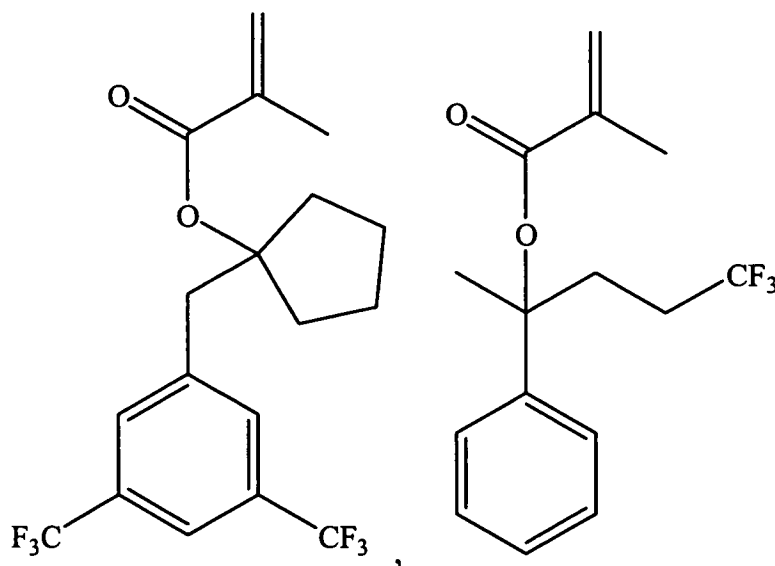
或者是，

(2) R^x 及 R^y 各獨立為經取代或未經取代之 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 環烷基；

R^z 為經取代或未經取代之含 C_{6-20} 芳香族之基團或含 C_{6-20} 環脂肪族之基團，以及

其中至少一個 R^x 及 R^y 包括 C_{1-6} 全氟烷基或 C_{3-6} 全氟環烷基。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之共聚物，其中，於(1)中， R^x 、 R^y 及 R^z 之至少一者包括 C_{1-6} 全氟烷基或 C_{3-6} 全氟環烷基。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之共聚物，其中，於(2)中， R^z 為經取代或未經取代之包括 C_{1-6} 全氟烷基之含 C_{6-20} 芳香族之基團。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之共聚物，其中該電子-敏化酸可去保護單體包括：

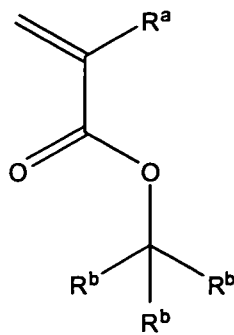


或其組合。

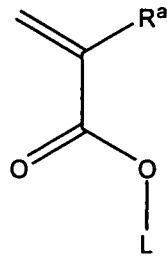
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之共聚物，其中該共單體包括下述單體之至少一者：

具有式(V)之酸-可去保護單體，式(VI)之含內酯之單體，式(VII)之鹼可溶單體，式(VIII)之光酸產生單

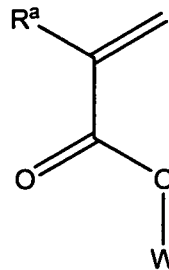
體，或包括前述單體之至少一者之組合，



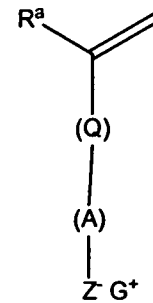
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

式中

各 R^a 獨立為 H, F, -CN, C_{1-10} 烷基，或 C_{1-10} 氟烷基，

各 R^b 獨立為 C_{1-20} 烷基， C_{3-20} 環烷基， C_{6-20} 芳基，或 C_{7-20} 芳烷基，且各 R^b 係分開或至少一個 R^b 係結合至相鄰之 R^b 以形成環狀結構，

L 為單環，多環，或稠合多環之含 C_{4-20} 內酯之基團，

W 為具有小於或等於 12 之 pKa 之含鹵化或非鹵化之芳香族或非芳香族 C_{2-50} 羥基之有機基團，

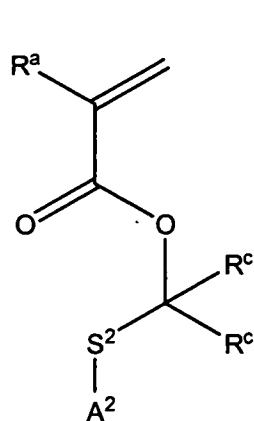
Q 係含酯或非含酯及氟化或非氟化且為 C_{1-20} 伸烷基， C_{3-20} 伸環烷基， C_{6-20} 伸芳基，或 C_{7-20} 伸芳烷基，

A 係含酯或非含酯及氟化或非氟化且為 C_{1-20} 伸烷基， C_{3-20} 伸環烷基， C_{6-20} 伸芳基，或 C_{7-20} 伸芳烷基，

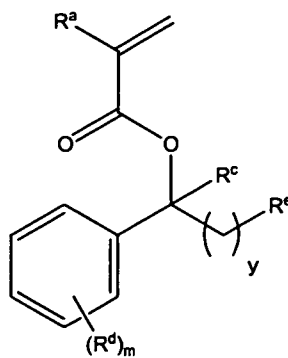
Z 為包括磺酸鹽之陰離子部份，磺醯胺之陰離子，磺醯亞胺之陰離子，以及

G^+ 為銻或銨陽離子。

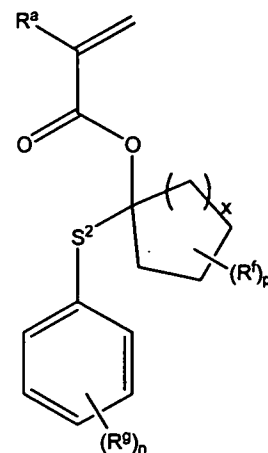
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之共聚物，其中該共單體包括該式(VIII)之光酸產生單體。
7. 一種共聚物，包括具有式(II)、(III)或(IV)之電子-敏化酸可去保護單體與共單體之聚合產物，



(II)



(III)



(IV)

式中各個 R^a 獨立為 H, F, -CN, CH_3 , 或 CF_3 ,

各個 R^c 獨立為 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 環烷基,

R^d , R^e , R^f , 及 R^g 獨立為 C_{1-6} 全氟烷基或 C_{3-6} 全氟環烷基,

各個 S^2 為 C_{1-10} 伸烷基, 或 C_{3-10} 伸環烷基,

A^2 為 C_{6-10} 芳基或 C_{7-10} 芳烷基, 其中 A^2 被氟化或經 C_{1-4} 氟烷基取代,

x 為 1 至 20 之整數, y 為 1 至 20 之整數,

m 為 0 至 5 之整數, n 為 1 至 5 之整數, 以及

p 為 0 至 $2x+6$ 之整數。

8. 一種光阻劑組成物, 包括如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所述之共聚物。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之光阻劑組成物，進一步包括光酸產生劑。
10. 一種形成電子裝置之方法，包括：(a)將如申請專利範圍第 8 項所述之光阻劑組成物之層塗佈在基板上；(b)使該光阻劑組成物層圖案式曝光於活化輻射線；(c)使該經曝光之光阻劑組成物層顯影以提供光阻浮凸影像；以及(d)將該光阻浮凸圖案蝕刻至下方基板中。
11. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中輻射線為極紫外線或電子束輻射線。