



(21)申請案號：100105053

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08L33/14 (2006.01)

C09D133/14 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

G03F7/26 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2010/02/19 美國

12/709,277

(71)申請人：萬國商業機器公司 (美國) INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION (US)

美國

中央硝子股份有限公司 (日本) CENTRAL GLASS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：桑德斯 丹尼爾 保羅 SANDERS, DANIEL PAUL (US)；藤原昌生 FUJIWARA, MASAKI (JP)；照井貴陽 TERUI, YOSHIHARU (JP)

(74)代理人：李宗德

(56)參考文獻：

TW 200731016A

CN 1846169A

審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：30 項 圖式數：7 共 87 頁

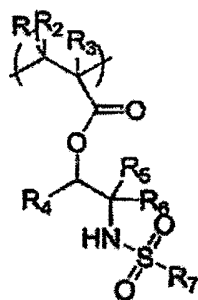
(54)名稱

含磺胺類之頂塗層及光阻添加組成物與其使用方法

SULFONAMIDE-CONTAINING TOPCOAT AND PHOTORESIST ADDITIVE COMPOSITIONS AND METHODS OF USE

(57)摘要

本發明揭示在微影製程中使用的含磺胺類之組成物、頂塗層聚合物、及添加聚合物，其已提高靜態後置水接觸角(static receding water contact angles)超越熟此技藝者所知的靜態後置水接觸角。本發明的含磺胺類之頂塗層聚合物及添加聚合物包括具有分支連接基團的磺胺類取代重複單元如分子式(I)所示：

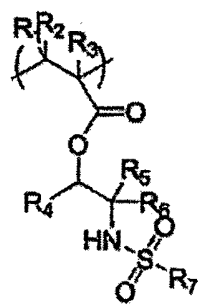


(I)

。

Provided are sulfonamide-containing compositions, topcoat polymers, and additive polymers for use in lithographic processes that have improved static receding water contact angles over those known in the art.

The sulfonamide-containing topcoat polymers and additive polymers of the present invention include sulfonamide-substituted repeat units with branched linking group as shown in Formula (I):



(I)

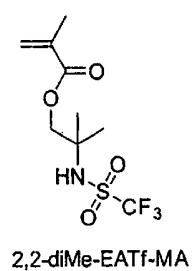
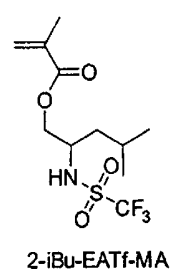
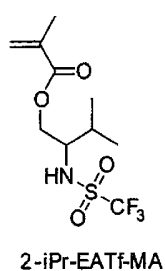
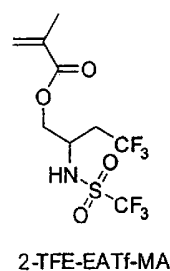
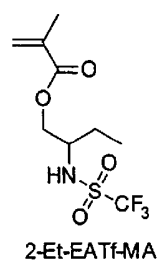
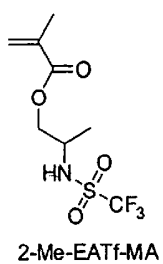
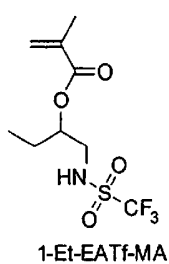
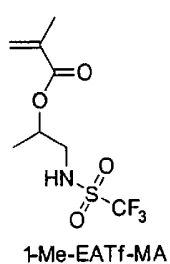


圖2

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般有關包含具有磺胺基及分支連接基團之重複單元的聚合組成物。更明確地說，本發明有關含磺胺類之頂塗層及光阻添加組成物，其提高靜態後置水接觸角超越本技術已知的靜態後置水接觸角。

【先前技術】

193 nm 水浸式微影目前是半導體大量製造所使用的最先進光學微影。在下一代微影技術(諸如極紫外線(EUV)微影)可供使用以前，193 nm 水浸式微影將經由另外併入運算微影及雙重圖案化/雙重曝光技術，保持領先的地位。浸潤式微影中，在透鏡及光阻之間加水，對抗蝕劑材料有嚴格的要求。尤其，必須防止光阻成分(特別是光酸生成劑)滲漏至浸潤流體中，否則將增加缺陷率。掃描機製造商已針對 PAG 滲漏的最大比例設立規範，以保護浸潤式掃描機的透鏡不受污染。此外，還需要光阻表面具有高的水接觸角，以在快速晶圓掃描期間在浸潤式微影工具的浸潤蓮蓬頭下方含有水。超出臨界速率，彎月面力(meniscus force)在後置接觸線不再含水，及在晶圓上留下殘餘水的痕跡(稱為「拉膜(film pulling)」)。此殘餘水的後續蒸發與印刷圖案中增加的缺陷有絕對的關係。與缺陷形成有關的若干機制包括萃取材料在浸潤流體中的濃度及後續在乾燥期間在晶圓上的沈積、局部膨潤、及在液滴蒸發處在頂塗層及光阻之間的交互擴散。這些印刷缺陷有時總稱為「浮水印」。此外，晶圓冷卻時使水蒸發而生熱，因而造成光阻層熱收縮及覆蓋問題。

Shedd 等人(Proc. SPIE 6154:61540R (2006))已顯示流體損耗的臨界速率及表面之靜態後置水接觸角(SRCA)之間的關係(即具較高靜態後置水接觸角的疏水表面允許更快速的晶圓掃描且沒有拉膜情形)。對於較親水表面，臨界速率受到拉膜的限制，而對於較疏水表面，臨界速率受到慣性不穩定度的限制。

對於約 500 mm/s 的標準晶圓掃描率，為避免拉膜，頂塗層或光阻材料應具有大於約 55°的靜態後置水接觸角，且甚至更高的後置水接觸角會很有利。可理解的是，避免拉膜所需的後置水接觸角根據浸潤工具製造商所用蓮蓬頭及流體管理策略及晶圓掃描率而有所變化，其中較高掃描率需要較高的後置水接觸角。另外，這些數值取決於用以測量水接觸角的特定技術而有些變化。據此，這些數值僅能視為大概的指引；然而，浸潤表面的 SRCA 數值越高，掃描晶圓的速度越快，且不增加缺陷率。因此，具有較高 SRCA 數值的浸潤表面有助於提高工具生產量，及藉由確保不因增加晶圓掃描率導致缺陷率增加而維持良率。由於最佳化各種微影製程的這兩個參數以符合成本效益很重要，有利的是使用具有高 SRCA 數值的圖案化材料(如，頂塗層及無頂塗層抗蝕劑)。

另外，早期浸潤頂塗層的極高前置水接觸角導致形成與在早期浸潤式微影工具上成像時的微氣泡有關的缺陷類別。當前置水接觸角太高(大於約 95°)時，氣體的微氣泡在高掃描率下可能會陷入前置的彎月面中；這些微氣泡作用有如微透鏡並導致圓形缺陷。如此，為避免此類工具上的這些問題，期望浸潤式微影中的頂塗層及所用無頂塗層的光阻應具有小於約 95°的前置水接觸角。同樣地，其中發生此氣泡

缺陷機制的精確前置水接觸角區根據不同浸潤式掃描機製造商所應用的蓮蓬頭設計及流體管理策略而有所不同。蓮蓬頭設計及掃描機工具的改良此後已大幅去除此類型的圖案化缺陷。因此，在採用最先進的浸潤工具時，靜態前置水接觸角對於頂塗層效能及缺陷率不再是一個重要參數。然而，有利的是使浸潤式微影的材料具有低接觸角遲滯(即前置及後置水接觸角的差應該比較低)。

設計用於乾燥 193 nm 微影的習用光阻具有低 SRCA 數值($\sim 50-55^\circ$)及無法接受的 PAG 滲漏率。為使光阻能夠用於浸潤式微影，及明確地說，為解決 PAG 滲漏及水接觸角問題，已經使用若干材料方法。第一個且最為廣泛使用的方法涉及在光阻的頂部上塗覆保護頂塗層材料，以防止抗蝕劑成分滲漏及控制水接觸角。

早期的頂塗層，諸如東京應化工業株式會社(日本東京)的 TSP-3A，即基於疏水氟聚合物。儘管這些材料具有非常大的後置水接觸角($> 100^\circ$)並能實現良好的微影效能，但這些氟聚合物頂塗層在標準水性氫氧化四甲銨光阻顯影劑中無法溶解，及因此在抗蝕劑顯影之前，需要額外使用氟化溶劑的頂塗層移除步驟。這些額外製程步驟及材料增加此類型頂塗層的擁有成本。由於至少這些原因之故，市場上再也無法買到這些頂塗層。

鹼可溶性頂塗層為較佳，因其可在光阻顯影步驟期間移除；然而，提供鹼可溶性所需的親水官能基數量通常將這些材料的 SRCA 限制在 55 及 65 度之間。大多數的酸基(如羧酸)或鹼反應基(如酸酐)過於親水而無法提供較高 SRCA 數

值及較低接觸角遲滯(即靜態前置及靜態後置接觸角的差)。有關特定範例,請見 Sundberg 等人,Proc. SPIE 6519:65191Q (2007)。含氟基,諸如 1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基-丙-2-基(所謂的六氟醇(HFA)或氟醇),具有足夠低的 pK_a ,使其可以在 TMAH 顯影劑中溶解,但又相對疏水,且比其他替代選項對後置接觸角具有較少不利的影響。由於這些有利的性質,許多商業頂塗層材料均利用 HFA 基作為相對非極性酸基以提供鹼可溶性。尤其,已發現基於 1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)-2-羥基-戊-4-基丙烯酸甲酯(MA-BTHB-OH)的 HFA 官能性丙烯酸聚合物,由於其適度 TMAH 溶解率及高 SRCA 的組合,廣泛使用於頂塗層材料中(請見 Sanders 等人,Proc. SPIE 6519:651904 (2007))。MA-BTHB-OH 與具較高氟含量的非鹼可溶解單體的共聚合反應可製得具較高水接觸角的共聚物;然而,只能併入限量的鹼不可溶共單體(大約~20%),而不會使共聚物在 TMAH 顯影劑中不可溶。此外,常見添加共單體(諸如含有強酸基的共單體)以調節頂塗層及下伏(underlying)光阻之間的交互作用,及藉此消除最終抗蝕劑圖案的任何潛在輪廓問題(如,消除 T 型頂或橋接缺陷);然而,這些相同共單體容易對 SRCA 數值具有不利的影響。實際上,基於在 TMAH 顯影劑中具有足夠溶解率(> 100 nm/s)之含 HFA 聚合物的頂塗層材料無法發展超過約 65-70 度的 SRCA 數值。

替代地,已研發基於磺胺類官能化聚合物的頂塗層材料。尤其,由於三氟甲烷磺胺基的適當 pK_a 、透明度、及疏水性,已經使用三氟甲烷磺胺基。這些材料呈現出較高的鹼溶解率且通常低出許多的 SRCA 數值(請見,如,圖 1 中的聚(MA-BTHB-OH)對照聚(EATf-MA))。此外,EATf-MA 材

料還具有低 T_g ($\sim 73^\circ\text{C}$)，進一步限制其功用。併入環狀或多環鏈基團(請見如，聚(1,4-CHTf-MA)及聚(AMNB-Tf-MA))已顯示將增加玻璃轉換溫度及蝕刻抗性，但卻顯著減少鹼溶解率且無法將 SRCA 數值增加與類似基於 HFA 的材料相抗衡的等級。此外，這些較快溶解磺胺類官能化丙烯酸甲酯與較疏水單體的共聚合反應在可相比的鹼溶解率下，無法匹配基於 HFA 的聚合物的 SRCA 數值。

如此，亟需具較高鹼溶解率及提高靜態後置水接觸角的新材料，以合成涉及浸潤的圖案化材料(諸如頂塗層)。重要的是，這些單體/材料在 193 nm 下應具有高透明度，因而排除使用強烈吸光的芳香基團(諸如對甲苯磺胺基)。

為消除與使用頂塗層相關聯的額外材料、製程、及成本，已研發不需要使用頂塗層的無頂塗層抗蝕劑，以提供浸潤式微影良好的成像效能。使用疏水基底樹脂之浸潤適用的光阻在本技術中為已知。為增加基底光阻樹脂的 SRCA，必須併入大量的疏水單體。此改質可顯著改變抗蝕劑的物理、化學、及微影性質。實際上，這些浸潤抗蝕劑限制了 SRCA 數值。當抗蝕劑以習用 PAG 制定配方時，缺少任何障壁層將使更多的 PAG 滲漏至浸潤流體中。因此，這些抗蝕劑必須以具有顯著較低水溶性的特殊 PAG 制定配方，而這又限制了化學家調節光阻效能的自由。

或者，藉由添加表面活性聚合添加劑(通常是特殊設計的氟聚合物)，將習用光阻轉化成無頂塗層光阻。這些添加劑在旋塗光阻期間分凝至薄膜表面以形成薄的濃化層，及藉此控制抗蝕劑成分萃取及水接觸角。已設計許多類型的材料

用作添加劑(請見 Sanders 等人, Proc. SPIE 6519:651904 (2007))。通常, 將這些添加劑歸類為頂塗層類型(如, 這些添加劑為鹼可溶性)或抗蝕劑類型(如, 這些添加劑可變更可溶性, 且通常在曝光後烘烤後, 在曝光區中由於光生成酸的作用, 變成鹼可溶性)。然而, 許多頂塗層類型添加劑具有酸性基團, 諸如 HFA 基, 以確保非曝光區在鹼顯影期間的適當濕潤。對於頂塗層類型添加劑, 基於 HFA 的添加劑的效能受到高 SRCA、基於 HFA 的單體之相對低鹼溶解率的限制(如, 在較疏水共單體在鹼顯影劑中變成不可溶之前, 在聚合物中只能併入限量的較疏水共單體)。已有報告提出基於磺胺類的添加劑; 然而, 這些添加劑具有先前針對頂塗層塗布所論述的相同限制。其較低的 SRCA 數值超過其較高溶解率的任何好處, 且因此基於 HFA 的材料已證明更勝一籌。同樣地, 亟需具較高鹼溶解率及提高靜態後置水接觸角的新材料, 以合成無頂塗層浸潤光阻的聚合添加劑。

【發明內容】

本發明藉由提供包含具有磺胺基及分支連接基團之重複單元的聚合組成物、含磺胺類之頂塗層組成物、及光阻添加組成物, 克服本技術的需求。

在本發明之一具體實施例中, 提供一種組成物, 其包含具有磺胺基及分支連接基團的重複單元。

在另一具體實施例中, 支鏈磺胺類取代重複單元具有根據分子式(I)的結構:

可構成此聚合物莫耳百分比至少 5%。

在一具體實施例中，頂塗層組成物另外包含另一與該聚合物不同的聚合物。

在另一具體實施例中，頂塗層組成物另外包含一添加劑選自由以下組成的群組：界面活性劑、PAG、鹼、染料、及敏化劑。

在本發明之另外一具體實施例中，提供一種無頂塗層光阻組成物，其包含添加聚合物、光阻聚合物、PAG、及溶劑，其中添加聚合物包括具有磺胺基及分支連接基團的重複單元。在一較佳具體實施例中，重複單元可構成添加聚合物莫耳百分比至少 5%。

在一具體實施例中，添加聚合物相對於光阻聚合物的 wt% 在 0.01 wt% 及 20 wt% 之間。

在另一具體實施例中，添加聚合物相對於光阻聚合物的 wt% 在 0.1 wt% 及 5 wt% 之間。

在另外一具體實施例中，無頂塗層光阻組成物另外包含一添加劑選自由以下組成的群組：界面活性劑、PAG、鹼、染料、及敏化劑。

在本發明之另外一具體實施例中，提供一種在微影製程中使用頂塗層組成物的方法，其包含以下步驟：(a) 塗布一層本發明之頂塗層組成物，以形成一頂塗層於一層光阻上；(b)

視情況，烘烤該頂塗層；(c)以圖案曝光該光阻；(d)視情況，烘烤該曝光光阻；及(e)用一顯影劑顯影該光阻，以選擇性移除該頂塗層及該光阻之部分。

在本發明之另一具體實施例中，提供一種在微影製程中圖案化無頂塗層光阻的方法，其包含以下步驟：(a)塗布一層本發明之無頂塗層光阻組成物於一基板上；(b)視情況，烘烤該無頂塗層光阻；(c)以圖案曝光該無頂塗層光阻；(d)視情況，烘烤該曝光無頂塗層光阻；及(e)用一顯影劑顯影該無頂塗層光阻，以選擇性移除該無頂塗層光阻之部分。

在一具體實施例中，使用 193 nm 水浸式微影曝光光阻。

在另一具體實施例中，顯影劑選自氫氧化四甲銨及有機溶劑。

在以下陳述之「實施方式」中，提供(但不限於)本發明之其他方面及具體實施例。

【實施方式】

以下陳述是目前咸信為本發明較佳具體實施例之內容的描述。預期本申請案的申請專利範圍將涵蓋功能、目的、或結構上的任何代替或修改。如本說明書及隨附申請專利範圍中所用，除非文中明確指示，否則單數形式的「一」、「一個」及「該」包括複數個所指項目。如本說明書及隨附申請專利範圍中所用，用語「包含」指明存在所述特徵、步驟、元件、材料、及/或群組，但不排除存在或加入一或多個其

高 SRCA 數值及較高 TMAH 溶解率(請見如，曲線圖的右上方區域)；然而，使用基於 HFA 的材料不可能在這兩個性質中達成較高數值。隨著單體結構改質以增加靜態後置接觸角，單體在 0.26 N TMAH 顯影劑中的溶解率快速降低。具頂塗層塗布性質最佳組合之基於 HFA 的材料係聚(MA-BTHB-OH)。

圖 3 顯示以下項目的 SRCA 數值與溶解率呈函數關係：本技術已知 HFA 官能化丙烯酸甲酯之均聚物(實心方塊)、本技術已知含磺胺類丙烯酸甲酯的均聚物(實心圓圈)、及本發明具分支連接基團之含磺胺類之丙烯酸甲酯的均聚物(實心三角)。圖 3 中，以虛線顯示性質邊界。已知基於磺胺類的材料比基於 HFA 的材料具有更不理想的性質組合。

比起目前基於 HFA 的材料以及具直鏈或環狀鏈基團之已知基於磺胺類的材料，具分支連接基團之基於磺胺類的丙烯酸甲酯的均聚物(如圖 3 實心三角所示)顯現較高 TMAH 溶解率及較高 SRCA 數值。這些材料的性質邊界顯然比已知材料的性質邊界明顯更佳(如，向上移及移至右方)。當與含有直鏈基團的已知磺胺類材料(如，聚(EATf-MA))相比時，本發明含有分支連接基團的材料有利地顯現較高 SRCA 數值及增加的玻璃轉換溫度，同時仍能提供可接受的鹼溶解率。此外，當與含有環狀或多環鏈基團的磺胺類材料(如，聚(1,4-CHTf-MA)及聚(AMNB-Tf-MA))相比時，本發明含有分支連接基團的材料顯現較高 SRCA 數值及大致較高的溶解率，同時仍能擁有可接受的玻璃轉換溫度。取代基在 1-位置(如，緊鄰丙烯酸甲酯)的分支連接基團比在 2-位置(如，緊鄰磺胺類)取代的類似材料，顯示稍微較高的後置水接觸角。

有利的是，當本發明材料在 2-位置取代時，已發現這些材料更容易合成且可以較低成本及更為廣泛的可用原料製造。此外，2-位置另外還有能夠具有兩個取代基的優點。相比之下，在 1-位置含有兩個取代基的類似材料係已知為酸敏性的三級酯。例如，參考圖 2，聚(2,2-diMe-EATf-MA)在 2-位置具有兩個甲基取代基；結果，此磺胺類具有較高 T_g 、較高 SRCA，及出人意料之外且令人驚訝地，在 0.26N TMAH 顯影劑中的溶解率比廣泛使用的基於 HFA 的材料聚(MA-BTHB-OH)高出~6 倍。

如上文所提到的，本發明磺胺類官能化丙烯酸甲酯的另一好處是，這些新的單體係基於價廉的起始材料。這些單體係直接從市場上購得的廣泛可用且價廉的 1,2-胺醇合成。此外，已有報告提出許多含有氟化取代基及其他基團的人造胺基酸。這些胺基酸可簡單地經由還原羧酸，轉化為其相應的 1,2-胺醇。有趣的是，分支連接基團中存在氟並不會顯著增加 SRCA 數值(請見表 1 中的 2-Et-EATf-MA 對照 2-TFE-EATf-MA)。在此實例中，基於非氟化支鏈 1,2-胺醇的材料可以顯著較低成本提供相似效能。

表 1：性質：HFA 官能化丙烯酸甲酯均聚物及磺胺類官能化丙烯酸甲酯均聚物。

項目	聚合物	靜態 接觸角	前置 接觸角	後置 接觸角	傾斜 角	0.26N TMAH 中的 溶解率 [nm/s]	T_g [°C]
已知材料							

P1	聚(MA-BTHB-OH)	84.6°	86.1°	70.0°	14.5°	145	104
P2	聚(NBHFAMA)	77.3°	81.4°	64.5°	15.3°	0.4	159
P3	聚(EATf-MA)	74.1°	84.2°	47.0°	34.7°	3000	73
P4	聚(1,4-CHTF-MA)	64.8°	81.1°	47.8°	30.7°	220	180
P5	聚(AMNB-Tf-MA)	69°	76°	56°	18°	150	148
發明材料							
P6	聚(1-Me-EATf-MA)	72.9°	81.3°	60.6°	18.1°	1100	109
P7	聚(1-Et-EATf-MA)	78.7°	83.3°	66.5°	15.1°	455	101
P8	聚(2-Me-EATf-MA)	81.6°	88.1°	56.0°	29.6°	1270	82
P9	聚(2-Et-EATf-MA)	79.9°	88.4°	61.7°	23.6°	430	111
P10	聚(2-TFE-EATf-MA)	76.4°	87.6°	61.2°	23.8°	410	-
P11	聚(2-iPr-EATf-MA)	82.2°	90.6°	66.0°	22.2°	220	120
P12	聚(2-iBu-EATf-MA)	87.7°	94.0°	70.9°	20.1°	118	114
P13/TC7	聚(2,2-diMe-EATf-MA)	84.9°	90.3°	71.40	17.8°	920	122

有利的是，藉由改質磺醯基官能性所附接基團的單位元素，可調整磺胺類的 pK_a 。尤其可因為三氟甲烷磺胺基的透明度、酸性、及疏水性組合而使用三氟甲烷磺胺基。例如，藉由使用衍生自全氟丁磺酸或全氟辛磺酸的磺胺類，可修改 pK_a 及疏水性。較長氟化鏈亦可增加 SRCA 數值，具 C8 全氟化鏈的材料則在管理審查中，及 C4 全氟化鏈不久也將跟進。因此，由於三氟甲烷磺胺的較低 pK_a 及相對較低成本組合，三氟甲烷磺胺尤其理想。衍生自對甲苯磺酸的磺胺類由於高吸光率，不適合用於 193 nm 微影的材料。類似地，衍生自甲基磺酸的非氟化磺胺類由於其相對較高 pK_a 數值及親水性，較不適合用於浸潤材料。

在設計用於浸潤式微影的頂塗層或添加劑材料時，這些新支鏈磺胺類材料的高 TMAH 溶解率允許經由共聚合反應併入大量非鹼可溶解的疏水單體，以形成 SRCA 數值比基於 HFA 的材料高的浸潤材料。例如，可將僅 ~ 20 mol% 的 1,1,1,3,3,3- 三氟丙 -2- 基 丙烯酸 甲 酯 (HFIPMA) 併入

MA-BTHB-OH 的聚合物，同時保持在 TMAH 顯影劑中的非零溶解率(請見圖 4)。相比之下，單單 2,2-diMe-EATf-MA 的均聚物即具有比聚(MA-BTHB-OH-共-HFIPMA)的 SRCA 數值高的 SRCA 數值。即使併入 30 mol% 的 HFIPMA 以提高 SRCA 數值，在 TMAH 顯影劑中的溶解率仍然很高(> 150 nm/s)。因此，可併入顯著較大量的疏水單體以增加 SRCA 數值，或補償在頂塗層中用來控制光阻輪廓之其他共單體(諸如強酸共單體)的 SRCA 降低效應。至於無頂塗層光阻的表面活性添加劑，新支鏈磺胺類的較高 SRCA 數值及在 TMAH 顯影劑中的較高溶解率允許採用較大量的這些單體(相對於本技術已知磺胺類單體)，以提高添加劑的 TMAH 溶解率(或光速度)，而不會不利地降低添加劑的 SRCA 數值，或危及添加劑在空氣與光阻介面處形成豐富濕潤層的能力。或者，相對於基於 HFA 的材料，可使用較少的數量，以實現顯影劑濕潤特色並維持適當的 SRCA 數值。

在本發明之一具體實施例中，提供一種組成物，其包含根據分子式(I)具有磺胺基及分支連接基團的重複單元。在另外一具體實施例中，重複單元具有根據如上所示分子式(II)、(III)、(V)、及(VI)之一者的結構。在另一具體實施例中，重複單元選自由如上所示分子式(IV)及(VII)-(IX)組成的群組。在又另一具體實施例中，重複單元選自由如上所示分子式(X)-(XIII)組成的群組。在另外一具體實施例中，重複單元可構成此聚合物組成物莫耳百分比至少 5%。如熟習本技術者所瞭解，重複單元的莫耳百分比將取決於用來製備本發明組成物(見範例 16-31)之共單體(若有的話)的類型。

在本發明的另一具體實施例中，提供一種頂塗層組成

物，其包含聚合物及溶劑，其中聚合物包括具有磺胺基及分支連接基團的重複單元。在另一具體實施例中，重複單元具有結構選自由如上所示分子式(I)-(XIII)組成的群組。在另外一具體實施例中，重複單元可構成此聚合物莫耳百分比至少5%。重複單元可構成莫耳百分比5-100%的聚合物，尤其是莫耳百分比30-90%的聚合物，及更尤其是莫耳百分比50-80%的聚合物。

視需要或合宜，除了鑄溶劑及本發明頂塗層聚合物之外，頂塗層組成物還可包括其他頂塗層聚合物及/或添加劑，諸如染料、敏化劑、用作安定劑的添加劑、光酸生成劑、溶解改良劑或溶解抑制劑、及酸擴散控制劑、鹼性化合物、光可破壞鹼(PDB)、酸擴增劑(AA)、諸如界面活性劑或抗發泡劑的塗覆助劑、交聯劑、光速度控制劑、助黏劑及塑化劑。

頂塗層聚合物可另外包含衍生自共單體的重複單元，以調節頂塗層的各種性質。例如，可併入疏水共單體以增加水接觸角數值。合適的疏水共單體包括丙烯酸甲酯、 α -(三氟甲)丙烯酸酯、 α -(氟)丙烯酸酯、及含有烷基、氟烷基、及全氟烷基取代基的丙烯酸酯單體。一些範例包括：1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丙烯酸甲酯、2,2,2-三氟乙基丙烯酸甲酯、4,4,4,3,3,2,2-七氟丁基丙烯酸甲酯。替代性共單體包括環狀烯烴(如，基於原冰片烯)單體，其可包含疏水基，諸如烷基、氟烷基、及全氟烷基取代基。

亦可併入包含鹼可溶解基的共單體，以進一步提高在鹼性顯影溶液中的溶解率。合適的鹼可溶解基包括羧酸及氟醇(特別是六氟醇)基。代表性含羧酸單體包括丙烯酸、甲基丙

烯酸、 α -(三氟甲基)丙烯酸、 α -(氟)丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、原冰片-5-烯-2-羧酸、原冰片-5-烯-2-甲基-2-羧酸、原冰片-5-烯-2-氟-2-羧酸、原冰片-5-烯-2-三氟甲基-2-羧酸等。

代表性含六氟醇單體包括 5/6-(3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基)雙環[2.2.1]庚-2-基丙烯酸甲酯(NBHFAMA)、1-環己基-4,4,4-三氟-3-羥基-3-(三氟甲基)丁-1-基丙烯酸甲酯(MA-ACH-HFA)、及 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇-2-基)環己基丙烯酸甲酯、及 1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羥基-戊-4-烯、2-(1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羥基-丙-3-基)原冰片-5-烯(NBHFA)、及 1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羥基-戊-4-基丙烯酸甲酯(MA-BTHB-OH)。其他合適含六氟醇單體報告請見 H. Ito, "Chemical Amplification Resists for Microlithography", Adv. Polym. Sci., 172:37 (2005)及 Sanders 等人, Proc. SPIE 6519:651904 (2007)。

或者，可替代使用諸如內酯及羧酸酐的鹼反應基。代表性含羧酸酐單體包括順丁烯二酸酐、原冰片-5-烯-2,3-羧酸酐。代表性含內酯基單體包括 α -亞甲基- γ -丁內酯、2-側氧-四氫呋喃-3-基丙烯酸酯、2-側氧-四氫呋喃-3-基丙烯酸甲酯、5-側氧-四氫呋喃-3-基丙烯酸酯、5-側氧-四氫呋喃-3-基丙烯酸甲酯、六氫-2-側氧-3,5-甲醯-2H-環戊[b]呋喃-6-基丙烯酸甲酯(NLM)等。

可併入含有強酸基的共單體，以調節頂塗層與光阻的交互作用及控制成像光阻結構的輪廓。尤其，已證實含磺酸基單體適於此用途。代表性含磺酸基單體包括乙烯磺酸、烯丙

基磺酸、2-磺乙基丙烯酸甲酯、2-磺乙基丙烯酸酯、3-磺丙基丙烯酸甲酯、3-磺丙基丙烯酸酯、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸、2-甲基丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸、及 4-乙烯基-苯磺酸。

可將含光酸生成劑單體併入頂塗層，以替代含強酸基單體。在曝露於紫外線輻射的區域中，聚合物鍵合 PAG 將被光化學轉化成例如聚合物鍵合磺酸。合適的含 PAG 取代基單體在文獻中為已知。

溶劑可包含一種溶劑或兩種或多種不同揮發性溶劑。不會溶解下伏抗蝕劑的較佳溶劑包括低脂族醇、脂族醚或芳香醚、全氟烷基醚、氟烷基醚、飽和烴、氫氟碳、全氟碳及其混合物。範例鑄溶劑包括 2-丁醇、4-甲基-2-戊醇、二正丁基醚、及 2-辛醇及正癸烷的混合物。許多其他合適溶劑的範例為本技術已知。鑄溶劑不包括在總固體計算中。此外，可將安定劑、界面活性劑及其他添加劑(若有的話)加入鑄溶液中。在一範例中，界面活性劑包含鑄溶液總固體含量的重量百分比小於約 1%。在一範例中，安定劑及其他添加劑一起包含鑄溶液總固體含量的重量百分比小於約 10%。界面活性劑、安定劑及其他添加劑可作為固體或溶解固體的溶液加入鹼性鑄溶液中，以形成完整的鑄溶液。

在本發明之一具體實施例中，提供一種圖案化光阻的方法，其包含使用本發明頂塗層組成物。在另一具體實施例中，圖案化光阻的方法使用 193 nm 水浸式微影。在一具體實施例中，頂塗層組成物包含聚合物包含具磺胺基及分支連接基團的重複單元。在另外一具體實施例中，頂塗層組成物

包含聚合物包含具三氟甲烷磺胺及分支連接基團的重複單元。

使用本發明頂塗層組成物圖案化光阻的方法包含以下步驟：

(a)塗布一層本發明頂塗層組成物，以形成一頂塗層於一層光阻材料上；

(b)視情況，烘烤該頂塗層；

(c)以圖案曝光該光阻；

(d)視情況，烘烤該曝光光阻；及

(e)顯影該光阻，以選擇性移除該頂塗層及該光阻之部分。

頂塗層通常藉由旋塗塗布在光阻頂部上；然而，亦可使用噴塗、浸塗、刮刀塗布、滾軸塗布等。下伏光阻的薄膜厚度可介於 1 nm 至 5000 nm。在 193 nm 水浸式微影中使用的典型光阻厚度介於 40 至 150 nm。EUV 或電子束微影較佳使用較薄的光阻厚度，及 248 nm、365 nm、或 436 nm 微影較佳使用較厚的層。

在塗布頂塗層後，可視情況在升高的溫度下烘烤基板，以移除殘餘的鑄溶劑及密化頂塗層薄膜。通常，塗布後烘烤溫度比下伏光阻薄膜的玻璃轉換溫度低，以減少兩個材料層的交互擴散。典型的塗布後烘烤溫度介於 60°C 至 150°C，較常見介於 70°C 至 120°C，及甚至更常見介於 80°C 至 100°C。塗布後烘烤可持續 1 秒至 10 分鐘或 10 分鐘以上，

不過典型的塗布後烘烤持續 30 至 90 秒。

頂塗層的薄膜厚度可介於 1 nm 至 5000 nm。在 193 nm 水浸式微影中使用的典型頂塗層厚度介於 30 至 120 nm。可調整頂塗層的薄膜厚度，以提供良好的抗反射性質及良好的抗滲漏性。在乾式微影中使用頂部抗反射塗層(TARC)材料以減少反射比及增加微影效能。非吸光 TARC 的理想折射率如以下給定：

$$n_{TARC} = \sqrt{n_{immersionfluid} n_{resist}}$$

其中 n_{TARC} 、 $n_{immersionfluid}$ 、及 n_{resist} 分別是 TARC、浸潤流體及光阻的折射率。此外，理想厚度(T)對應於四分之一波長：

$$T_{TARC} = \frac{\lambda_0}{4n_{TARC}}$$

其中 λ_0 是輻射的真空波長。計算吸光 TARC 材料之理想光學性質及厚度之比較普遍的方法在文獻中為已知。

可使用紫外線輻射(如，i 線或 g 線)、深紫外線輻射(如，波長 < 260 nm)、極紫外線輻射、或電子束輻射曝光光阻。尤其可用的波長包括 436 nm、365 nm、254 nm、248 nm、193 nm、157 nm、及 13.5 nm。在一具體實施例中，可使用 193 nm 浸潤式微影曝光光阻。在另外一具體實施例中，可使用 193 nm 水浸式微影曝光光阻。由於水的高透明度、良好的折射率、良好的表面張力與黏度比、良好的熱性質、低成本、低毒性、及高純度的即時可用性，水尤其是合適的浸潤流體。

替代性浸潤流體包括酸性水溶液、離子物種(包括無機鹽及銨鹽)、水可溶解有機化合物、界面活性劑、微胞、及

奈米粒子。其他浸潤流體包括羥液體。羥浸潤流體可包含直鏈、支鏈、環狀、及多環飽和烷烴。在這些項目中，8至12碳的飽和多環烷烴尤其具有193 nm下高折射率及適當透明度的有利組合。羥浸潤流體範例包括八氫節、1,1-雙環己基、順十氫萘、反十氫萘、順/反十氫萘、及外四氫二環戊二烯。基於水及羥的浸潤流體亦可另外包含奈米粒子。合適的奈米粒子材料範例包括氧化鈣、鎢鋁石榴石、氧化鎂、氧化鋁、二氧化矽。奈米粒子亦可包含配位基或表面接枝界面活性劑，以穩定奈米粒子分散及防止聚集。

在曝光後，可視情況對光阻進行曝光後烘烤(PEB)以促進化學反應。PEB溫度可介於50至150°C，尤其是介於60至140°C，及更尤其是介於70至130°C。曝光後烘烤製程可持續1秒至10分鐘，較佳是2秒至2分鐘，及尤佳是10秒至1分鐘。

可在顯影下伏光阻之前或在顯影下伏光阻期間移除頂塗層。在一具體實施例中，在光阻顯影製程期間，使用標準鹼性光阻顯影劑(通常是0.26 N水性氫氧化四甲銨)移除頂塗層。或者，可在顯影下伏光阻之前，以有機溶劑移除頂塗層。用於此用途的合適溶劑包括先前列出的頂塗層鑄溶劑。此外，可在顯影下伏光阻期間，使用有機溶劑移除頂塗層。在此製程中，應選擇能夠選擇性移除曝光或非曝光光阻材料的有機溶劑。如果要移除光阻的曝光區，合適的範例有機溶劑包括乙二醇、丙二醇、異丙醇、及其混合物。如果使用交聯負色調光阻，則可使用各種有機溶劑選擇性移除非曝光光阻材料，只要交聯光阻材料的膨潤維持在可接受的限制內。如果光阻經由極性改變機制而非經由交聯機制運作，必須使用

選擇性有機溶劑僅溶解非曝光區。用於此用途的合適有機溶劑包括苯甲醚。

可直接使用或進一步處理所得光阻圖案。額外處理包括各種微影、表面改質、修整、及沈積製程，特別是雙重圖案化微影製程所需的處理。可在離子植入期間使用光阻圖案保護基板。尤其，光阻圖案最終將轉印至下伏基板。可藉由乾蝕刻或濕蝕刻製程完成圖案轉印。尤其，取決於基板的化學性質，可利用使用含氧或含氟氣體的反應性離子蝕刻(RIE)轉印圖案。如果基板包含底部抗反射塗層(BARC)，在將圖案轉印至下伏基板之前，將需要使用貫穿蝕刻製程。如果使用光可成像或可顯影的 BARC，則不需要使用此製程。如果將圖案轉印至介電材料(諸如氧化層)，則可用諸如鋁、銅、或鎢的導電金屬加襯及接著填充所得特徵，以形成金屬線、內連線、及接點。

在本發明之另一具體實施例中，提供一種無頂塗層光阻組成物，其包含添加聚合物、光阻、PAG、及溶劑，其中添加聚合物包括具有磺胺基及分支連接基團的重複單元。在另一具體實施例中，重複單元具有結構選自由如上所示分子式(I)-(XIII)組成的群組。在另外一具體實施例中，重複單元可構成此添加聚合物莫耳百分比至少 5%。重複單元可構成莫耳百分比 5-100%的添加聚合物，尤其是莫耳百分比 10-70%的添加聚合物，及更尤其是莫耳百分比 15-50%的添加聚合物。

無頂塗層光阻配方通常包含光阻基質聚合物或寡聚物、添加聚合物、光酸生成劑、鹼、及鑄溶劑。在塗布具添

加聚合物的光阻配方以形成光阻層後，添加聚合物分凝至光阻層表面且用作原位頂塗層。添加聚合物導致高的水接觸角，但仍維持良好微影效能及減少光阻成分(如，光酸生成劑或 PAG)滲漏至浸潤流體中。

本發明添加聚合物具有以下性質：(1)可在光阻配方中溶解；(2)具有高表面活性；(3)在曝光及烘烤後，不會顯著降低光阻的溶解性質(如，顯影製程)；(4)具有阻止或減少光阻成分滲漏的能力；(5)呈現出大於約 70° 及較佳是大於約 75° 的後置水接觸角；(6)呈現出小於約 96° 的前置水接觸角；及(7)在酸性水溶液中為疏水及在鹼性水溶液中為親水。

本發明添加聚合物可在水性鹼顯影劑中溶解(頂塗層類型)，或在曝光後變成可溶解(抗蝕劑類型)。除了支鏈磺胺類結構，頂塗層類型添加劑還可包含先前所述在頂塗層中使用的任何共單體。此外，抗蝕劑類型添加劑通常包含單體具有受酸性不穩定基保護的鹼可溶解基。尤其，保護為三級酯或乙縮醛/縮酮的羧酸基分別進行酸解或酸催化水解，以在光阻的曝光區中生成自由羧酸基。尤其可使用含有此類基團的丙烯酸或環狀烯烴單體。合適的三級酯保護基包括第三丁基、1-甲基金剛烷基、1-乙基金剛烷基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、1-乙基環辛基、1-異丙基環庚基、第三戊基、及 2,3-二甲基-丁-2-基。合適的乙縮醛/縮酮基包括甲氧甲基乙醚、乙氧乙基乙醚、四氫吡喃基、及當歸內酯基。三級酯及乙縮醛/縮酮保護基可另外包含氟化或全氟化取代基。

添加聚合物在光阻配方中相對於光阻聚合物的添加量

可介於 0.01 wt% 至 20 wt%，及較佳可介於 0.1 wt% 至 5 wt%。

本發明組成物、頂塗層聚合物、及添加聚合物可以任何已知技術合成，包括陰離子自由基聚合反應及控制自由基聚合反應。控制自由基聚合反應包括原子轉移自由基聚合反應(ATRP)、氮氧化物媒介聚合反應(NMP)、可逆加成碎斷鏈轉移(RAFT)聚合反應、基轉移聚合反應(GTP)、催化鏈轉移(CCT)聚合反應、及其他已知方法。本發明材料可為具直鏈、支鏈、超支鏈、樹枝狀、環狀、或其他拓撲的聚合物或寡聚物。本發明材料可包含具各種共單體之雜亂、交替、漸變、及其他統計分布的寡聚物或聚合物。此外，本發明材料可包含具嵌段、多嵌段、接枝、或其他架構的寡聚物或聚合物。亦可藉由控制分子量、分子量分布(即聚合度分佈性)、及端基，自訂材料的性質。分子量可介於 500 g/mol 至 250,000 g/mol，較佳是介於 1,000 g/mol 至 100,000 g/mol，更佳是介於 2,000 g/mol 至 50,000 g/mol，及尤佳是介於 5,000 g/mol 至 30,000 g/mol。聚合度分佈指數(PDI)是聚合物之重量平均分子量與數量平均分子量的比率(即 M_w/M_n)，其可介於 1 至 10，較佳是介於 1 至 2，及更佳是介於 1 至 1.5。本發明材料的分子量及分子量分布將影響無頂塗層光阻中添加聚合物的可溶性性質(如，溶解率)及表面分凝現象。

藉由選擇初始種，可操控端基。例如，適當偶氮或過氧化氮起始劑的選擇可決定以自由基聚合反應製成的聚合物中的一些端基。可將鏈轉移劑(諸如硫醇)加入自由基聚合反應中，以降低聚合物的分子量及在聚合物鏈中加入特定端基。或者，可使用特定 RAFT 聚合反應、ATRP、或 NMP 起始劑分子，以在各鏈開頭加入特定端基。此外，以此控制

自由基聚合反應技術形成的聚合物在鏈末端具有活性基，其可被取代以安置範圍廣泛的官能性作為聚合物端基。端基將影響本發明材料的性質，諸如無頂塗層光阻中添加聚合物的水接觸角及可溶性性質(如，溶解率)以及表面分凝現象。

本發明的頂塗層組成物及添加聚合物可結合形成微影結構的任何所需光阻配方一起使用。光阻可對紫外線輻射(如，i 線或 g 線)、深紫外線輻射(如，波長 $< 260\text{ nm}$)、極紫外線輻射、或電子束輻射較敏感。在本發明之一具體實施例中，光阻配方係化學增幅光阻，其對較短波長紫外線輻射(如， $< 260\text{ nm}$ 波長)或極紫外線輻射(EUV)或電子束輻射較敏感。尤其，光阻可對包括 254 nm 、 248 nm 、 193 nm 、 157 nm 、及 13.5 nm 的波長比較敏感。合適的化學增幅光阻範例描述於 H. Ito, "Chemical Amplification Resists for Microlithography", *Advances in Polymer Science* 172:37-245 (2005)。合適的光阻包括正色調及負色調光阻二者。

光阻配方中的光阻聚合物或寡聚物可代表配方中所含固體的重量百分比達約 99%，及光酸生成劑可代表光阻配方所含固體的重量百分比介於約 0.1% 至約 25%。

光阻配方中使用的典型聚合物及寡聚物包括丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、環烯烴聚合物、環烯烴順丁烯二酸酐共聚物、環烯烴乙烯醚共聚物、矽氧烷、半矽氧烷、及碳矽烷。寡聚物包括多面體寡聚半矽氧烷、碳水化合物、及其他籠形化合物。視需要，這些聚合物或寡聚物以水性鹼可溶解基、酸性不穩定基、極性官能性、及含矽基適當地官能化。

光阻配方通常還包含光酸生成劑(PAG)。光酸生成劑可以是任何曝露於輻射時即生成強酸的化合物，且其與光阻配方的其他成分相容。光化學酸生成劑(PAG)的範例包括但不限於：磺酸鹽、鎘鹽、芳香重氮鹽、硫鹽、二芳基碘鹽及N-羥基或N-羥醯亞基的磺酸酯，如 Renner 的美國專利第4,371,605號中所揭露。併入本發明光阻的任何PAG應具有較高的熱穩定性，即穩定達至少140°C，使其在預先曝光處理期間不會降解。

在本發明光阻配方中可使用任何合適的光酸生成劑。典型光酸生成劑包括但不限於：

(1) 硫鹽，諸如三苯硫鎘全氟甲磺酸(三苯硫鎘三氟甲磺酸)、三苯硫鎘全氟丁磺酸、三苯硫鎘全氟戊磺酸、三苯硫鎘全氟辛烷磺酸鹽、三苯硫鎘六氟鎂酸鹽、三苯硫鎘六氟鉍酸鹽、三苯硫鎘六氟磷酸鹽、三苯硫鎘溴化物、三苯硫鎘氯化物、三苯硫鎘碘化物、2,4,6-三甲苯基二苯硫鎘全氟丁磺酸、2,4,6-三甲苯基二苯硫鎘苯磺酸鹽、三(第三丁基苯基)硫鎘全氟辛烷磺酸鹽、二苯乙基硫鎘氯化物、及苯甲醯甲基二甲基硫鎘氯化物；

(2) 鎘鹽，尤其是鎘鹽，包括二苯碘鎘全氟甲磺酸(二苯碘鎘三氟甲磺酸)、二苯碘鎘全氟丁磺酸、二苯碘鎘全氟戊磺酸、二苯碘鎘全氟辛烷磺酸鹽、二苯碘鎘六氟鎂酸鹽、二苯碘鎘六氟鉍酸鹽、雙(第三丁基苯基)碘鎘三氟甲磺酸、及雙(第三丁基苯基)-碘鎘苄基磺酸鹽；

(3) α,α' -雙磺醯基-重氮甲烷，諸如雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷、甲基磺醯基對甲苯磺醯基重氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷、及雙(環己基磺醯基)

重氮甲烷；

(4) 醯亞胺及羥基醯亞胺的三氟甲磺酸酯，如， α -(三氟甲磺醯氧)-雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧醯亞胺(MDT)；

(5) 硝苄磺酸酯，諸如 2-硝苄對甲苯磺酸酯、2,6-二硝苄對甲苯磺酸鹽、及 2,4-二硝苄對三氟甲苯磺酸鹽；

(6) 磺醯氧萘醯亞胺，諸如 N-苄酮磺醯氧萘醯亞胺及 N-五氟苯基磺醯氧萘醯亞胺；

(7) 五倍子酚衍生物(如，五倍子酚的甲磺酸鹽)；

(8) 萘醌-4-疊氮化物；

(9) 烷基二磺；

(10) s-三嗪衍生物，如美國專利第 4,189,323 號中所說明；及

(11) 各式各樣的磺酸生成劑，包括第三丁基苯基- α -(對甲苯磺醯氧)-乙酸、第三丁基- α -(對甲苯磺醯氧)乙酸、及 N-羥基-萘醯亞胺十二烷磺酸鹽(DDSN)、及甲苯磺酸安息香。

其他合適的光酸生成劑揭露於 Reichmanis 等人，Chemistry of Materials 3:395 (1991)、及 Yamachika 等人的美國專利第 5,679,495 號。

光酸生成劑可併入光阻聚合物本身。在曝露於紫外線輻射的區域中，聚合物鍵合 PAG 將被光化學轉化成例如聚合物鍵合磺酸基。合適的含 PAG 取代基單體為文獻中所熟知。

可結合本文所提供組成物及方法使用的其他合適酸生

成劑將為熟習本技術者所知及/或描述於相關文獻中。

視需要或合宜，光阻配方(在加入本發明添加聚合物之前)可包括添加劑，諸如染料、敏化劑、用作安定劑的添加劑、溶解改良劑或溶解抑制劑、及酸擴散控制劑、鹼性化合物、光可破壞鹼(PDB)、酸擴增劑(AA)、諸如界面活性劑或抗發泡劑的塗覆助劑、交聯劑、光速度控制劑、助黏劑及塑化劑。

可使用染料以調整所調配光阻的光學密度，及敏化劑藉由吸收輻射及將輻射轉移至光酸生成劑，促進光酸生成劑的活性。染料及敏化劑的範例包括芳族，諸如官能化苯、吡啶、嘧啶、伸苯基、茚、萘、蒽、香豆素、蒽醌、其他芳香酮、及任何上述的衍生物及類似物。

在一具體實施例中，光阻配方包括重量百分比約 1%至約 40%的溶解改良劑或溶解抑制劑(在加入本發明具體實施例的添加聚合物之前)。在另一具體實施例中，光阻配方包括重量百分比約 5%至約 30%的溶解改良劑或溶解抑制劑(在加入本發明具體實施例的添加聚合物之前)。

在另一具體實施例中，溶解改良劑及抑制劑在光阻配方及光阻配方的鑄溶劑中具有高可溶性，及呈現出較強的溶解抑制，具有較高曝光溶解率，在所論波長下為實質上透明，可呈現出對 T_g 的溫和影響、較強的蝕刻抗性，及顯現良好的熱穩定性(即在約 140°C 或 140°C 以上之溫度下的穩定性)。合適的溶解抑制劑包括但不限於：雙酚-A 衍生物(如，其中一個或兩個羥基基團轉化為第三丁氧取代基或其衍生

物，諸如第三丁氧羰基或第三丁氧羰基甲基)；氟化雙酚-A 衍生物，諸如 CF_3 -雙酚 A- $\text{OCH}_2(\text{CO})\text{-O-tBu}$ (以第三丁氧羰基甲基保護的 6F-雙酚 A)；正規鏈或支鏈乙縮醛基，諸如 1-乙氧乙基、1-丙氧乙基、1-正丁氧乙基、1-異丁氧-乙基、1-第三丁氧乙基、及 1-第三戊氧乙基；及環狀乙縮醛基，諸如四氫呋喃基、四氫吡喃基、及 2-甲氧四氫-吡喃基；雄甾烷-17-烷基羧酸鹽及其類似物，其中在 17-位置的 17-烷基羧酸鹽通常是低烷基。此類化合物的範例包括膽酸、熊果膽酸及石膽酸的低烷基酯，包括甲基膽酸鹽、甲基石膽酸鹽、甲基熊果膽酸鹽、第三丁基膽酸鹽、第三丁基石膽酸鹽、第三丁基熊果膽酸鹽等(請見如，Allen 等人，*J. Photopolym. Sci. Technol.* 8:623 (1995))；此類化合物(同前所述)的羥基-取代的類似物；及以一至三個 C1-C4 氟烷基羰氧基取代基取代的雄甾烷-17-烷基羧酸鹽，諸如第三丁基三氟乙醯基石膽酸鹽(請見如，Allen 等人的美國專利第 5,580,694 號)。

可使用各種不同鹼度的化合物作為安定劑及酸擴散控制添加劑。這些化合物可包括：含氮化合物，諸如脂族一級、二級、及三級胺；環胺，諸如派啉、嘧啉、嗎福啉；芳香雜環，諸如吡啉、嘧啉、嘌呤；亞胺，諸如二吡雙環十一烯、胍鹼、醯亞胺、氮、及其他。亦可使用銨鹽，包括烷氧化物的銨、一級、二級、三級、及四級烷基銨鹽及芳基銨鹽，烷氧化物包括氫氧化物、酚鹽、羧酸鹽、芳基及烷基磺酸鹽、磺胺類、及其他。亦可採用包括吡啉鹽的其他陽離子含氮化合物及其他具陰離子之雜環含氮化合物的鹽，諸如烷氧化物，包括氫氧化物、酚鹽、羧酸鹽、芳基及烷基磺酸鹽、磺胺類等。

可使用界面活性劑改良塗覆均勻性，及界面活性劑包括各種離子及非離子、單體、寡聚、及聚合物種。

可採用各種抗發泡劑以抑制塗覆缺陷。

亦可使用助黏劑；同樣地，可採用各種具有此功能的化合物。

視需要，可使用各種單體、寡聚、及聚合塑化劑作為塑化劑，諸如寡甘醇乙醚及聚甘醇乙醚、環脂族酯、及非酸反應性類固醇衍生材料。然而，上述化合物類別或特定化合物並非無所不包及/或具有限制性。

熟習本技術者應瞭解，可使用市場上出售的各種產品，執行上述這些添加劑所實行的功能類型。

在一具體實施例中，光阻配方的所有添加劑總數(在加入本發明添加聚合物之前)將包含光阻配方中所含固體的重量百分比小於 20%。在另一具體實施例中，光阻配方的所有添加劑總數(在加入本發明添加聚合物之前)將包含光阻配方的重量百分比小於 5%。

其餘光阻配方由鑄溶劑構成。鑄溶劑的選擇受到許多因素的限制，包括但不限於光阻成分的可溶性及可溶混性、塗覆製程、及安全與環境法規。另外，還需要對其他光阻成分具有惰性。在一具體實施例中，鑄溶劑可具有適當揮發性，以允許薄膜的均勻塗覆，但仍允許在塗布後烘烤製程期間明顯減少或完全移除殘餘的溶劑。請見如，Thompson 等人，

Introduction to Microlithography, Eds.。在多層成像製程中使用光阻配方時，在成像層光阻中使用的鑄溶劑較佳是對下伏材料沒有溶解力，否則可能會發生不想要的混合。本發明不限於選擇任何特定的鑄溶劑。一般可從含有乙醚、酯、羥基、及酮的化合物、或這些化合物的混合物選擇合適的鑄溶劑。適當的溶劑範例包括二氧化碳、環戊酮、環己酮、乙基 3-乙氧基丙酸乙酯(EEP)、EEP 及 γ -丁內酯(GBL)的組合、乳酸酯(諸如乳酸乙酯)、伸烷基二醇烷基醚酯(諸如丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA))、伸烷基二醇單烷基酯(諸如甲賽路蘇)、乙酸丁酯、及 2-乙氧乙醇。在一具體實施例中，溶劑包括乳酸乙酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、乙基 3-乙氧基丙酸乙酯及其混合物。以上鑄溶劑清單僅為了解說目的，及不應視為無所不包，且溶劑的選擇也不應視以任何方式限制本發明。熟習本技術者應瞭解，可使用任何數量的溶劑或溶劑混合物作為鑄溶劑。

在一具體實施例中，總重量百分比大於約 50%的光阻配方(在加入本發明添加聚合物之前)包含鑄溶劑。在另一具體實施例中，總重量百分比大於約 80%的光阻配方(在加入本發明添加聚合物之前)包含鑄溶劑。

在本發明之另一具體實施例中，提供一種圖案化包含本發明無頂塗層光阻組成物之無頂塗層光阻的方法。在一具體實施例中，圖案化無頂塗層光阻的方法使用 193 nm 水浸式微影。在另一具體實施例中，添加聚合物包含具有磺胺基及分支連接基團的重複單元。在另外一具體實施例中，添加聚合物包含具有三氟甲烷磺胺基及分支連接基團的重複單元。

使用本發明無頂塗層光阻組成物圖案化無頂塗層光阻的方法包含以下步驟：

- (a)塗布一層本發明之無頂塗層光阻組成物於一基板上；
- (b)視情況，烘烤該無頂塗層光阻；
- (c)以圖案曝光該無頂塗層光阻；
- (d)視情況，烘烤該曝光無頂塗層光阻；及
- (e)顯影該無頂塗層光阻，以選擇性移除該無頂塗層光阻之部分。

無頂塗層光阻通常藉由旋塗塗布在基板上；然而，亦可使用噴塗、浸塗、刮刀塗布、滾軸塗布等。基板可包含晶圓或無機材料薄板，無機材料包括矽及二氧化矽、及其他無機氧化物、氮化物及碳化物。基板亦可包含一或多個附加層，包括單層或多層 BARC、圖案化光阻、旋塗碳層、平坦化層、頂蓋層、晶種層、介電層、金屬層、及半導體裝置的其他下伏層級。

在塗布無頂塗層光阻後，可視情況在升高的溫度下烘烤基板，以移除殘餘的鑄溶劑及密化無頂塗層光阻薄膜。典型的塗布後烘烤(PAB)溫度介於 60°C 至 150°C，較常見介於 70°C 至 120°C，及甚至更常見介於 80°C 至 100°C。塗布後烘烤可持續 1 秒至 10 分鐘或 10 分鐘以上，不過典型的塗布後烘烤持續 30 至 90 秒。

無頂塗層光阻的薄膜厚度可介於 1 nm 至 5000 nm。在 193 nm 水浸式微影中使用的典型無頂塗層光阻厚度介於 40

至 150 nm。EUV 或電子束微影需要使用較薄的光阻厚度，及 248 nm、365 nm、或 436 nm 微影需要使用較厚的層。

可使用紫外線輻射(如，i 線或 g 線)、深紫外線輻射(如，波長<260 nm)、極紫外線輻射、或電子束輻射曝光光阻。尤其可用的波長包括 254 nm、248 nm、193 nm、157 nm、及 13.5 nm。在一具體實施例中，可使用 193 nm 浸潤式微影曝光光阻。在另外一具體實施例中，可使用 193 nm 水浸式微影曝光無頂塗層光阻。由於水的高透明度、良好的折射率、良好的表面張力與黏度比、良好的熱性質、低成本、低毒性、及高純度的即時可用性，水尤其是合適的浸潤流體。

替代性浸潤流體包括酸性水溶液、離子物種(包括無機鹽及銨鹽)、水可溶解有機化合物、界面活性劑、微胞、及奈米粒子。其他浸潤流體包括羥液體。羥浸潤流體可包含直鏈、支鏈、環狀、及多環飽和烷烴。在這些項目中，8 至 12 碳的飽和多環烷烴尤其具有 193 nm 下高折射率及適當透明度的有利組合。羥浸潤流體範例包括八氫節、1,1-雙環己基、順十氫萘、反十氫萘、順/反十氫萘、及外四氫二環戊二烯。基於水及羥的浸潤流體亦可另外包含奈米粒子。合適的奈米粒子材料範例包括氧化鈣、鎢鋁石榴石、氧化鎂、氧化鋁、二氧化矽。奈米粒子亦可包含配位基或表面接枝界面活性劑，以穩定奈米粒子分散及防止聚集。

在曝光後，可視情況對無頂塗層光阻進行曝光後烘烤(PEB)以促進化學反應。PEB 溫度可介於 50 至 150°C，尤其是介於 60 至 140°C，及更尤其是介於 70 至 130°C。曝光後烘烤製程可持續 1 秒至 10 分鐘，較佳是 2 秒至 2 分鐘，及

尤佳是 10 秒至 1 分鐘。

顯影無頂塗層光阻所使用之顯影劑的特定組成物將取決於光阻材料、添加劑、及所得圖案的所要色調。

在一具體實施例中，使用標準鹼性光阻顯影劑(通常是 0.26 N 水性氫氧化四甲銨)顯影無頂塗層光阻。在另一具體實施例中，可使用有機溶劑顯影無頂塗層光阻。如果要移除光阻的曝光區，合適的有機溶劑範例包括乙二醇、丙二醇、異丙醇、及其混合物。如果使用交聯負色調無頂塗層光阻，則可使用各種有機溶劑選擇性移除非曝光光阻材料，只要交聯光阻材料的膨潤維持在可接受的限制內。如果無頂塗層光阻經由極性改變機制而非經由交聯機制運作，必須使用選擇性有機溶劑僅溶解非曝光區。用於此用途的合適有機溶劑包括苯甲醚及正乙酸丁酯。

或者，在顯影下伏光阻材料之前，可用有機溶劑選擇性移除添加聚合物在光阻薄膜的空氣介面處的表面濃化層。可在光學 PEB 製程之前或之後實行此添加劑移除。

可直接使用或進一步處理所得光阻圖案。額外處理包括各種微影、表面改質、修整、及沈積製程，特別是雙重圖案化微影製程所需的處理。可在離子植入期間使用光阻圖案保護基板。尤其，光阻圖案最終將轉印至下伏基板。可藉由乾蝕刻或濕蝕刻製程完成圖案轉印。尤其，取決於基板的化學性質，可利用使用含氧或含氟氣體的反應性離子蝕刻(RIE)轉印圖案。如果基板包含底部抗反射塗層(BARC)，在將圖案轉印至下伏基板之前，將需要使用貫穿蝕刻製程。如果使

用光可成像或可顯影的 BARC，則不需要使用此製程。如果將圖案轉印至介電材料(諸如氧化層)，則可用諸如鋁、銅、或鎢的導電金屬加襯及接著填充所得特徵，以形成金屬線、內連線、及接點。

應明白，已結合上述具體實施例說明本發明，但以上說明及以下範例只是用來解說而非限制本發明的範疇。還應明白，本文所述具體實施例及範例不在詳盡窮舉，及在不脫離本發明範疇及精神下，一般技術者將清楚本發明的修改及變化。

本文所提所有專利及出版品全文以引用方式併入。

實驗

提出以下範例以對一般技術者完整揭露如何製造及使用本文所述本發明之方面及具體實施例。雖已努力確保有關諸如數量、溫度等變數的精確度，但仍應將實驗誤差及偏差考慮在內。除非另外指明，否則所有成分均從市場上購得。

除非另外指明，否則所有等分為按重量計算的等分，溫度單位為°C，及壓力在大氣壓力下或接近大氣壓力。1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丙烯酸甲酯(HFIMPA)、5/6-((三氟甲磺胺基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-基丙烯酸甲酯(AMNB-Tf-MA)、2-(三氟甲磺胺基)乙基丙烯酸甲酯(EATf-MA)、5/6-(3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基)雙環[2.2.1]庚-2-基丙烯酸甲酯(NBHFAMA)、1-環己基-4,4,4-三氟-3-羥基-3-(三氟甲基)丁-1-基丙烯酸甲酯(MA-ACH-HFA)、及

1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羥基-戊-4-基丙烯酸甲酯 (MA-BTHB-OH) 得自 Central Glass Co. Ltd. (日本東京)。2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) 得自 Sigma-Aldrich (美國密蘇里州聖路易)。TCX-014、TCX-041、AR16882J、AM2073J、及 AIM5570JN 得自 JSR Micro (美國加州 Sunnyvale)。TSP-3A 得自東京應化工業株式會社(TOK) (日本東京)。另外，所有其他起始材料可從市場上購得或使用已知程序合成。

適當時，在範例中利用以下技術及設備：在室溫下在 Avance 400 光譜儀上獲得 ^1H 、 ^{13}C 及 ^{19}F NMR 光譜。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為重氫丙酮(acetone-d_6)中的鬆弛劑，獲得定量反相閘控 ^{13}C NMR 光譜。在 TA Instrument Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer 上，在 N_2 中，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加熱率，實行熱解重量分析(TGA)。在 TA Instruments DSC 2920 調變示差掃描熱量分析儀上，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加熱率，實行示差掃描熱量分析法(DSC)。使樣本驟升至 130°C ，冷卻至室溫，然後再驟升至 250°C 。使用第二回合加熱的資料，決定玻璃轉換溫度。使用 Waters Model 150 層析儀的大小排阻層析法，測量有關使用四氫呋喃(THF)作為洗提液的聚苯乙烯標準的分子量。在 Nicolet 510 FT-IR 光譜儀上記錄在 KBr 板上成型的薄膜上的 IR 光譜。在 Tencor alpha-step 2000 或 Nanospec 上測量薄膜厚度。使用具 MAXTEC Inc. PLO-10 鎖相振盪器的石英晶體微天平(quartz crystal microbalance, QCM)，研究抗蝕膜在水性 0.26N 氫氧化四甲銨(TMAH)溶液(FujiFILM Optiyield CD)中的溶解動力學。在 193 nm 乾燥曝光工具(ISI, 0.6NA, COG 遮罩)或 193 nm 干涉曝光工具上實行微影評估。

在烘烤後的聚合物混合物上使用泡滴法逼出鑄溶劑，在 FDS Future Digital Scientific Corporation (美國紐約州紐約) 的 OCA 影像式接觸角系統上測量水接觸角。所記述的接觸角是在形成液滴的固體表面及液滴表面/固體表面介面處液滴表面切線之間的角度。使用傾斜基座方法測量前置及後置接觸角。所提出的靜態接觸角是 2 μL 去離子水液滴的四個測量的計算平均值。在未傾斜基板上(即在平行於地面的水平表面上)測量靜態接觸角(SCA)。藉由將 50 μL 去離子水液滴置於基板上，測量傾斜接觸角。其後在逐漸垂直方向(相對於水平方向)中傾斜基板直到液滴開始移動。就在液滴開始移動之前，記錄靜態前置接觸角(SACA)、靜態後置接觸角(SRCA)、及傾斜角。以 3 至 5 個測量的平均值，計算所呈現的前置及後置水接觸角。接觸角遲滯是 SACA 及 SRCA 之間的差。

使用頂塗層的一個目的是防止可萃取成分從光阻滲漏至浸潤液體。使用 WEXA (水萃取儀器, Water Extraction Apparatus, 見 Allen 等人, J. Photopolym. Sci. & Tech. 18(5):615-619(2005))評估抗蝕劑成分至水中的萃取。以控制的可重現方式(時間、速度、體積、接觸面積等)，使本發明選擇的材料與水接觸。其後收集水及使用 LC/MS/MS，以 MPI Research (美國賓夕法尼亞州立大學)進行可萃取成分分析。所記述的是源自屬於抗蝕劑成分之 PAG (光酸生成劑)之磺酸鹽可萃取成分的數量。為了便於瞭解，將數量記述為使用本發明涵蓋的頂塗層相比於未使用頂塗層所測量可萃取成分的百分比。在所有情況中，可萃取成分在抗蝕劑中加入頂塗層後會比較低。

以下範例 2-15 說明從已知含磺胺類之丙烯酸甲酯單體合成聚合物，及範例 16-31 說明從包含本發明磺胺基及分支連接基團的丙烯酸甲酯單體合成聚合物。範例 32 比較已知頂塗層材料及本發明頂塗層材料的微影效能。範例 33 比較無頂塗層光阻中已知添加聚合物及本發明添加聚合物的微影效能。在範例 2-33 中，根據以下縮寫標示材料：P = 聚合物，TC = 頂塗層聚合物，A = 添加聚合物，R = 光阻，及 TCF-R = 無頂塗層光阻。在一些情況中，一個材料可被評估為頂塗層及添加聚合物二者，因此，可以多個標記指定一個材料。

範例 1

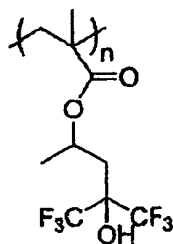
合成聚合反應

製備本文聚合物所使用的代表性自由基聚合反應程序如下：在 100 mL 圓底燒瓶中，加入單體(1 eq.)及 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)(AIBN)(0.04 eq.)。加入丁酮(OMNISOLV®，試劑級，EM Industries，美國紐約州 Hawthorne)，以製得重量百分比約 25%的固溶體。裝上回流冷凝器與橡膠隔片，及使用氮，利用三個連續幫浦回填週期從溶液中移除氧，同時用力攪拌。在加熱反應以回流整夜之前，將燒瓶放在正氮氣壓力下。在反應完成後，使反應混合物冷卻至室溫，及使聚合物溶液在非溶劑(通常是己烷或甲醇)中沈澱。在陶瓷熔塊布氏漏斗(中等多孔性)上收集沈澱聚合物。視需要使聚合物從丁酮在非溶劑中再沈澱多次，以移除殘餘未形成單體及其他聚合反應副產品(通常總共 2-3 次沈澱)。最終聚合物在陶瓷熔塊布氏漏斗(中等多孔性)上隔離

及用過量非溶劑洗滌。聚合物在真空下在 70°C 至 80°C 之間乾燥整夜，其後，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。

範例 2

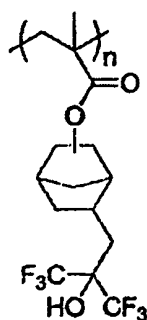
合成聚(MA-BTHB-OH) (P1)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 5,5,5-三氟-4-羥基-4-(三氟甲基)戊-2-基丙烯酸甲酯(MA-BTHB-OH) (5.0 g, 17.0 mmol)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)(AIBN) (112 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(15 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。在真空中以 80°C 乾燥整夜之前，用己烷洗滌聚合物 1 次。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。產率：3.9 g (78%)。M_n：8350 g/mol。PDI：1.73。T_g：104°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：145 nm/s。SCA：84.6°；SACA：86.1°；SRCA：70.0°；遲滯：16.1°；傾斜：14.5°。

範例 3

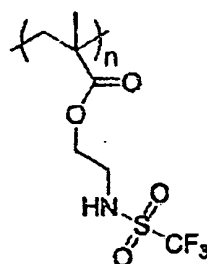
合成聚(NBHFAMA) (P2)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 5/6-(3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基)雙環[2.2.1]庚-2-基丙烯酸甲酯 (NBHFAMA) (3.0 g, 8.3 mmol)、1-十二烷硫醇(50 mg, 0.25 mmol, 0.03 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (55 mg, 0.04 eq.)、及四氫呋喃(8 mL)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在 500 mL 己烷中沈澱。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。產率：1.73 g (58%)。M_n：9290 g/mol。PDI：1.32。T_g：159°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：0.4 nm/s。SCA：77.3°；SACA：81.4°；SRCA：64.5°；遲滯：16.9°；傾斜：15.3°。

範例 4

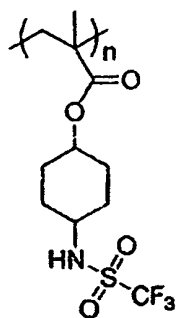
合成聚(EATf-MA) (P3)



在圓底燒瓶中，加入 2-(三氟甲磺胺基)乙基丙烯酸甲酯 (EATf-MA) (13.06 g, 50 mmol)、1-十二烷硫醇(202 mg, 1 mmol, 0.02 eq.)、及丁酮(40 mL)。裝上回流冷凝器及隔片。反應容器用氮沖洗及加熱以在氮蒙氣下回流。使燒瓶稍微冷卻及在氮流下加入 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (324 mg, 0.04 eq.)。反應容器接著再加熱以回流及使其進行反應整夜。在完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在 3.5 L 己烷中沈澱並攪拌 30 分鐘。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物，以 3 × 150 mL 己烷洗滌，並進行真空乾燥。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。讓聚合物在真空下冷卻至室溫。 T_g : 73°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：3000 nm/s。SCA: 74.1°; SACA: 84.2°; SRCA: 47.0°; 遲滯: 37.2°; 傾斜: 34.7°。

範例 5

合成聚(1,4-CHTf-MA) (P4)

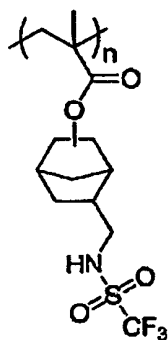


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 4-(三氟甲磺胺基)環己基丙烯酸甲酯(1,4-CHTf-MA) (2.9 g, 11 mmol)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (70 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(12 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流

整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在 150 mL 己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。產率：2.6 g (89%)。M_n：7930 g/mol。PDI：1.3。T_g：180°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：220 nm/s。SCA：64.8°；SACA：81.1°；SRCA：47.8°；遲滯：33.3°；傾斜：30.7°。

範例 6

合成聚(AMNB-Tf-MA) (P5)

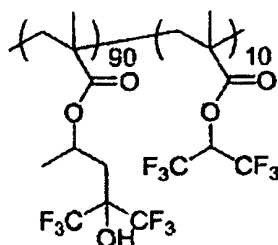


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 5/6-(三氟甲磺胺基)甲基雙環[2.2.1]庚-2-基丙烯酸甲酯(AMNB-Tf-MA) (3 g, 8.79 mmol)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)(AIBN) (58 mg, 0.04 eq.)、1-十二烷硫醇(36mg, 0.02 eq.)及丁酮(12 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在 160 mL 己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1

次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。產率：2.57 g (86%)。 M_n ：11360 g/mol。 PDI：1.47。 T_g ： 148°C 。在 0.26N TMAH 中的溶解率：150 nm/s。 SCA： 69° ； SACA： 76° ； SRCA： 56° ；遲滯： 20° ；傾斜： 18° 。

範例 7

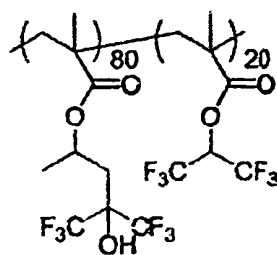
合成聚(MA-BTHB-OH/HFIPMA) (90:10) (TC4)



聚合物得自 Central Glass Co. Ltd. (日本東京)。MA-BTHB-OH:HFIPMA 併入聚合物的比率是 90:10，如以 ^{19}F NMR 決定。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 88:12。 M_n ：9720 g/mol。 PDI：1.36。 T_g ： 100°C 。在 0.26N TMAH 中的溶解率：22 nm/s。 SCA： 87.9° ； SACA： 89.1° ； SRCA： 69.4° ；遲滯： 19.7° ；傾斜： 17.7° 。

範例 8

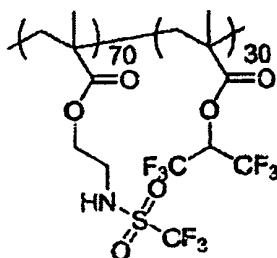
合成聚(MA-BTHB-OH/HFIPMA) (80:20) (TC5)



聚合物得自 Central-Glass Co. Ltd. (日本東京)。MA-BTHB-OH:HFIPMA 併入聚合物的比率為 80:20，如以 ^{19}F NMR 決定。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 79:21。 M_n : 10540 g/mol。PDI: 1.28。 T_g : 92°C 。在 0.26N TMAH 中的溶解率: 2.4 nm/s。SCA: 89.6° ; SACA: 89.4° ; SRCA: 72.2° ; 遲滯: 17.2° ; 傾斜: 16.4° 。

範例 9

合成聚(EATf-MA/HFIPMA) (70:30) (TC6)

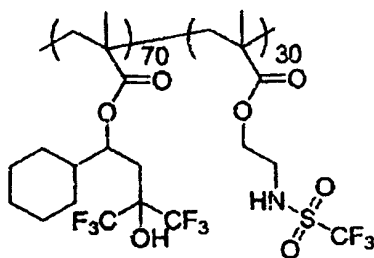


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-(三氟甲磺胺基)乙基丙烯酸甲酯(EATf-MA) (4.00 g, 15.3 mmol, 0.7 eq.)、1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丙烯酸甲酯(HFIPMA) (1.55 g, 6.56 mmol, 0.3 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (72 mg, 0.02 eq.)、及丁酮(12 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。在完成後，使反應燒瓶冷卻至室

溫，及使反應混合物在真空中濃縮至原來體積的~60%。聚合物在 150 mL 的 NovecTM HFE-7100 (3MTM 公司) 中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。EATf-MA:HFIPMA 併入聚合物的比率為 74:26，如以 ¹⁹F NMR 決定。使用 Cr(acac)₃ 作為在 acetone-d₆ 中的鬆弛劑，以反相閘控 ¹³C NMR 決定最終組成物為 74:26。產率：3.3 g (60%)。T_g：93°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：400 nm/s。SCA：83.9°；SACA：92.6°；SRCA：61.1°；遲滯：31.5°；傾斜：28.2°。

範例 10

合成聚(MA-ACH-HFA/EATf-MA) (70:30) (A1)

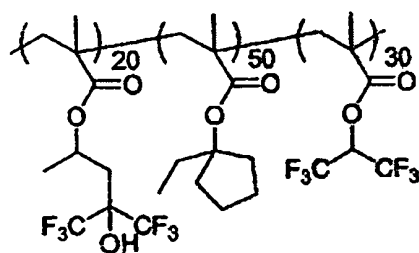


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-(三氟甲磺胺基)乙基丙烯酸甲酯(EATf-MA) (0.77 g, 2.96 mmol, 0.3 eq.)、1-環己基-4,4,4-三氟-3-羥基-3-(三氟甲基)丁-1-基丙烯酸甲酯(MA-ACH-HFA) (2.5 g, 6.90 mmol, 0.70 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (64.7 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(7 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以

回流整夜。在完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及在真空中移除溶劑直到獲得黏稠液體為止。在燒瓶中加入 Novec™ HFE-7100 (80 mL)，使聚合物沈澱。在 HFE-7100 中攪拌聚合物 30 分鐘，及使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物在 80 mL 的 HFE-7100 中再度懸浮，及另外再攪拌 15 分鐘。在用布氏漏斗最終隔離聚合物後，聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。MA-ACH-HFA:EATf-MA 併入聚合物的比率為 67:33，如以 ^{19}F NMR 決定。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 65:35。產率：2.11 g (65%)。 M_n ：3240 g/mol。PDI：1.84。 T_g ：89°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：0 nm/s。SCA：91.6°；SACA：91.7°；SRCA：74.8°；遲滯：16.9°；傾斜：15.5°。

範例 11

合成聚 (MA-BTHB-OH/ECPMA/HFIPMA) (20:50:30)
(A2)

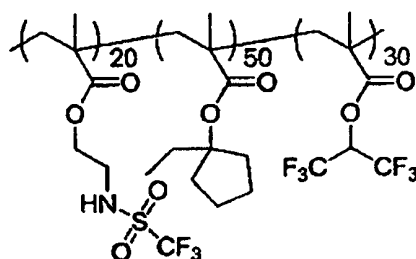


根據 Allen 等人的 US 2008/0193879A1 描繪的程序，從 5,5,5-三氟-4-羥基-4-(三氟甲基)戊-2-基丙烯酸甲酯 (MA-BTHB-OH)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯 (ECPMA)、及 1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丙烯酸甲酯 (HFIPMA) 進行製備。

MA-BTHB-OH:HFIPMA 併入聚合物的比率為 1.00:1.36，如以 ^{19}F NMR 決定。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 19:47:34。 M_n : 3570 g/mol。PDI: 1.44。 T_g : 59°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率: 0 nm/s。SCA: 95.7°; SACA: 98.5°; SRCA: 77.2°; 遲滯: 21.3°; 傾斜: 18.1°。

範例 12

合成聚(EATf-MA/ECPMA/HFIPMA) (20:50:30) (A3)

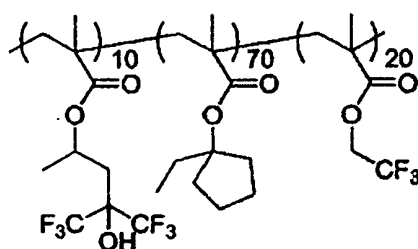


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-(三氟甲磺胺基)乙基丙烯酸甲酯(EATf-MA) (2.00 g, 7.66 mmol, 0.2 eq.)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯(ECPMA) (3.68 g, 19.1 mmol, 0.5 eq.)、1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丙烯酸甲酯(HFIPMA) (2.70 g, 11.5 mmol, 0.3 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (126 mg, 0.02 eq.)、及丁酮(16.8 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。在完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使反應混合物在真空中濃縮至原來體積的~60%。聚合物在 150 mL 的 NovecTM HFE-7100 (3M 公司) 中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，聚合物在真空中以 80°C

乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。EATf-MA:HFJPMA 併入聚合物的比率為 1:0:1.37，如以 ^{19}F NMR 決定。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 19:53:27。產率：3.9 g (47%)。 M_n ：9680 g/mol。PDI：1.38。 T_g ：95°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：0 nm/s。SCA：96.4°；SACA：96.4°；SRCA：73.6°；遲滯：22.8°；傾斜：20.0°。

範例 13

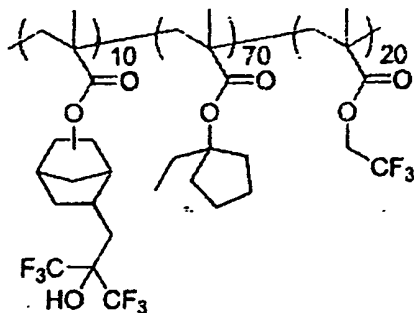
合成聚(MA-BTHB-OH/ECPMA/3FMA) (10:70:20) (A4)



根據 Allen 等人的 US 2008/0193879A1 描繪的程序，從 5,5,5-三氟-4-羥基-4-(三氟甲基)戊-2-基丙烯酸甲酯 (MA-BTHB-OH)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯 (ECPMA)、及 2,2,2-三氟乙基丙烯酸甲酯 (3FMA) 進行製備。MA-BTHB-OH:3FMA 併入聚合物的比率為 1.0:2.04，如以 ^{19}F NMR 決定。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 7:73:20。 M_n ：2660 g/mol。PDI：1.63。 T_g ：75°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：0 nm/s。SCA：89.7°；SACA：89.6°；SRCA：68.6°；遲滯：21.0°；傾斜：19.4°。

範例 14

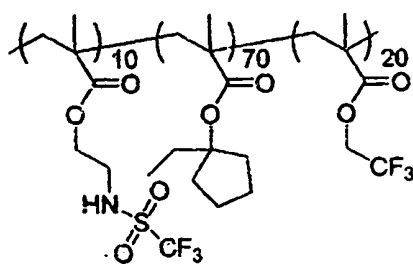
合成聚(NBHFAMA/ECPMA/3FMA) (10:70:20) (A5)



根據 Allen 等人的 US 2008/0193879A1 描繪的程序，從 5/6-(3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基)雙環[2.2.1]庚-2-基丙烯酸甲酯(NBHFAMA)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯(ECPMA)、及 2,2,2-三氟乙基丙烯酸甲酯(3FMA)進行製備。NBHFAMA:3FMA 併入聚合物的比率為 1.0:2.17，如以 ^{19}F NMR 決定。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 19:72:9。 M_n : 3000 g/mol。PDI: 1.55。 T_g : 58°C 。在 0.26N TMAH 中的溶解率: 0 nm/s。SCA: 90.1° ; SACA: 89.6° ; SRCA: 71.5° ; 遲滯: 18.1° ; 傾斜: 17.8° 。

範例 15

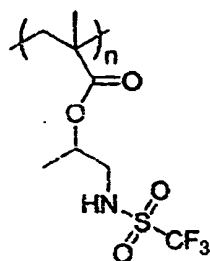
合成聚(EATf-MA/ECPMA/3FMA) (10:70:20) (A6)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-(三氟甲磺胺基)乙基丙烯酸甲酯(EATf-MA) (1 g, 3.83 mmol, 0.1 eq.)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯(ECPMA) (4.88 g, 26.8 mmol, 0.7 eq.)、2,2,2-三氟乙基丙烯酸甲酯(3FMA) (1.29 g, 7.66 mmol, 0.2 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (251 mg, 0.04 eq.)、及丁酮 (21 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的甲醇中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用甲醇洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。EATf-MA:3FMA 併入聚合物的比率為 1:2.13，如以 ^{19}F NMR 決定。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 9:71:20。產率：2.23 g (31%)。 M_n : 6630 g/mol。PDI: 1.56。 T_g : 82°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：0 nm/s。SCA: 89.3°; SACA: 88.7°; SRCA: 71.1°; 遲滯: 17.7°; 傾斜: 16.4°。

範例 16

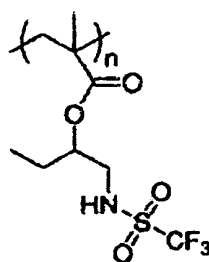
合成聚(1-Me-EATf-MA) (P6)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 1-(三氟甲磺胺基)丙-2-基丙烯酸甲酯(1-Me-EATf-MA) (2.0 g, 7.3 mmol)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (48 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(6 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在 500 mL 己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。產率：1.66 g (64%)。T_g：109°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：1110 nm/s。SCA：72.9°；SACA：81.3°；SRCA：60.6°；遲滯：20.7°；傾斜：18.1°。

範例 17

合成聚(1-Et-EATf-MA) (P7)

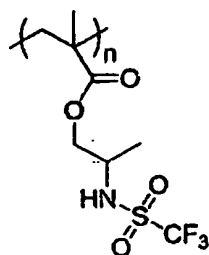


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 1-(三氟甲磺胺基)丁-2-基丙烯酸甲酯(1-Et-EATf-MA) (2.0 g, 6.9 mmol)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (22.5 mg, 0.02 eq.)、及丁酮(2 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以

回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在 400 mL 己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。產率：1.34 g (67%)。T_g：101°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：455 nm/s。SCA：78.7°；SACA：83.3°；SRCA：66.5°；遲滯：16.8°；傾斜：15.1°。

範例 18

合成聚(2-Me-EATf-MA) (P8)

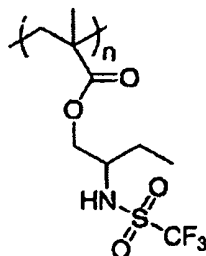


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-(三氟甲磺胺基)丙基丙烯酸甲酯(2-Me-EATf-MA) (2.96 g, 10.8 mmol)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (70 mg, 0.04 eq.)、1-十二烷基硫醇(87 mg, 0.02 eq.)及丁酮(12 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在 150 mL 己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以

80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。產率：2.1 g (72%)。M_n：7084 g/mol。PDI：1.41。T_g：82°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：1270 nm/s。SCA：81.6°；SACA：88.1°；SRCA：56.0°；遲滯：32.1°；傾斜：29.6°。

範例 19

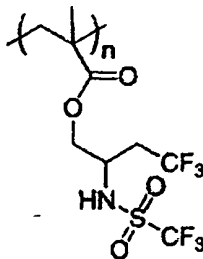
合成聚(2-Et-EATf-MA) (P9)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-(三氟甲磺胺基)丁基丙烯酸甲酯(2-Et-EATf-MA) (2.0 g, 6.9 mmol)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (45 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(6 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。產率：1.49 g (75%)。M_n：9270 g/mol。PDI：2.21。T_g：111°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：430 nm/s。SCA：79.9°；SACA：88.4°；SRCA：61.7°；遲滯：26.7°；傾斜：23.6°。

範例 20

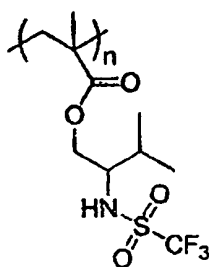
合成聚(2-TFE-EATf-MA) (P10)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 4,4,4-三氟-2-(三氟甲磺胺基)丁基丙烯酸甲酯(2-TFE-EATf-MA) (2.5 g, 7.3 mmol)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (47.8 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(5 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。產率：2.24 g (90%)。在 0.26N TMAH 中的溶解率：410 nm/s。SCA：76.4°；SACA：87.6°；SRCA：61.2°；遲滯：26.4°；傾斜：23.8°。

範例 21

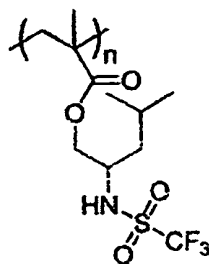
合成聚(2-iPr-EATf-MA) (P11)



在 100-mL 圓底燒瓶中，加入 3-甲基-2-(三氟甲磺胺基)丁基丙烯酸甲酯(2-iPr-EATf-MA) (2.0 g, 6.6 mmol)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (43 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(6 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。產率：1.47 g (74%)。M_n：11080 g/mol。PDI：2.13。T_g：120°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：220 nm/s。SCA：82.2°；SACA：90.6°；SRCA：66.0°；遲滯：24.6°；傾斜：22.2°。

範例 22

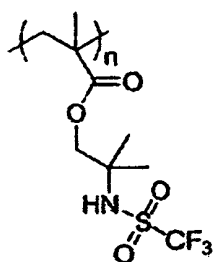
合成聚(2-iBu-EATf-MA) (P12)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 4-甲基-2-(三氟甲磺胺基)戊基丙烯酸甲酯(2-iBu-EATf-MA) (2.5 g, 7.9 mmol)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (51.7 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(7.5 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。產率：1.35 g (54%)。M_n：7770 g/mol。PDI：1.32。T_g：114°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：118 nm/s。SCA：87.7°；SACA：94.0°；SRCA：70.9°；遲滯：23.1°；傾斜：20.1°。

範例 23

合成聚(2,2-diMe-EATf-MA) (P13)

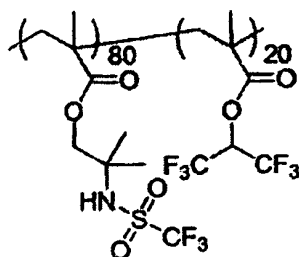


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-甲基-2-(三氟甲磺胺基)丙基丙烯酸甲酯(2,2-diMe-EATf-MA) (2.0 g, 6.9 mmol)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (45.4 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(6 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至

油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。產率：1.6 g (80%)。M_n: 11840 g/mol。PDI: 2.13。T_g: 122°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：920 nm/s。SCA: 84.9°; SACA: 90.3°; SRCA: 71.4°; 遲滯: 18.9°; 傾斜: 17.8°。

範例 24

合成聚(2,2-diMe-EATf-MA/HFIPMA) (80:20) (TC8)

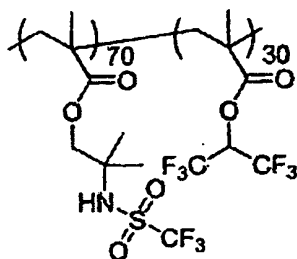


在 100 ml 圓底燒瓶中，加入 2-甲基-2-(三氟甲磺胺基)丙基丙烯酸甲酯(2,2-diMe-EATf-MA) (2.0 g, 6.9 mmol, 0.8 eq.)、1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丙烯酸甲酯(HFIPMA) (0.41 g, 1.7 mmol, 0.2 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (56.8 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(7.25 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布

氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。2,2-diMe-EATf-MA:HFIPMA 併入聚合物的比率為 85:15，如以 ^{19}F NMR 決定。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物亦為 85:15。產率：1.6 g (66%)。 M_n ：9060 g/mol。PDI：1.95。 T_g ：118°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：370 nm/s。SCA：85.8°；SACA：90.9°；SRCA：71.4°；遲滯：19.5°；傾斜：17.3°。

範例 25

合成聚(2,2-diMe-EATf-MA/HFIPMA) (70:30) (TC9/A7)

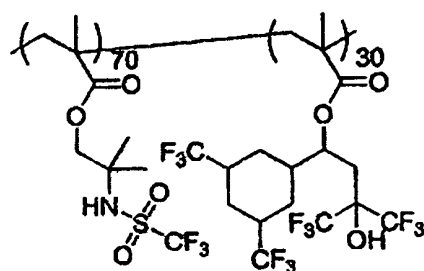


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-甲基-2-(三氟甲磺胺基)丙基丙烯酸甲酯(2,2-diMe-EATf-MA) (2.0 g, 6.9 mmol, 0.7 eq.)、1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丙烯酸甲酯(HFIPMA) (0.70 g, 3.0 mmol, 0.3 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (64.9 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(8 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏

斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。2,2-diMe-EATf-MA:HFIPMA 併入聚合物的比率為 74:26，如以 ^{19}F NMR 決定。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物亦為 74:26。產率：1.9 g (69%)。 M_n ：8620 g/mol。PDI：1.61。 T_g ：116°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：160 nm/s。SCA：89.4°；SACA：92.3°；SRCA：73.0°；遲滯：19.3°；傾斜：17.2°。

範例 26

合成聚(2,2-diMe-EATf-MA/MA-MBTCH-HFA) (70:30)
(TC10/A8)

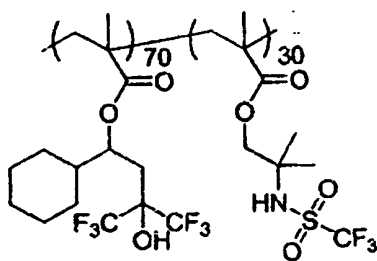


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-甲基-2-(三氟甲磺胺基)丙基丙烯酸甲酯(2,2-diMe-EATf-MA) (1.50 g, 5.2 mmol, 0.7 eq.)、1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丙烯酸甲酯(MA-MBTCH-HFA) (1.11 g, 2.2 mmol, 0.3 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (48.7 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(6 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色

聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在 NovecTM HFE-7100 中攪拌所得聚合物粉末 30 分鐘，以萃取任何殘餘單體。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。使用 Cr(acac)₃ 作為在 acetone-d₆ 中的鬆弛劑，以反相閘控 ¹³C NMR 決定最終組成物為 68:32 及以 ¹⁹F NMR 決定為 72:27。產率：1.6 g (60%)。M_n：15700 g/mol。PDI：2.3。T_g：133°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：275 nm/s。SCA：84.7°；SACA：91.2°；SRCA：73.3°；遲滯：17.9°；傾斜：16.5°。

範例 27

合成聚 (MA-ACH-HFA/2,2-diMe-EATf-MA) (70:30)
(A9)

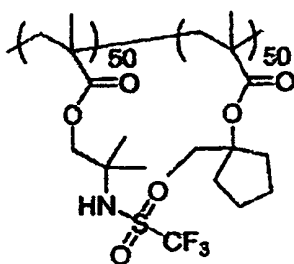


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 1-環己基-4,4,4-三氟-3-羥基-3-(三氟甲基)丁-1-基丙烯酸甲酯(MA-ACH-HFA) (2.5 g, 6.90 mmol, 0.70 eq.)、2-甲基-2-(三氟甲磺胺基)丙基丙烯酸甲酯(2,2-diMe-EATf MA) (0.86 g, 2.96 mmol, 0.30 eq.)、1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羥基-4-環己基-丁-2-基丙烯酸甲酯(2.5 g, 6.90 mmol, 0.7 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (64.7 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(7 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶

置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。在完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及在真空中移除溶劑直到獲得黏稠液體為止。在燒瓶中加入 NovecTM HFE-7100 (80 mL)，使聚合物沈澱。在 HFE-7100 中攪拌聚合物 30 分鐘，及使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物在 80 mL 的 HFE-7100 中再度懸浮，及另外再攪拌 15 分鐘。在用布氏漏斗最終隔離聚合物後，聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。MA-ACH-HFA:2,2-diMe-EATf-MA:HFIPMA 併入聚合物的比率為 67:33，如以 ^{19}F NMR 決定。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 71:29。產率：2.1 g (62%)。 M_n ：8350 g/mol。PDI：2.65。 T_g ：103°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：0.25 nm/s。SCA：92.6°；SACA：91.8°；SRCA：77.7°；遲滯：14.1°；傾斜：13.0°。

範例 28

合成聚(2,2-diMe-EATf-MA/ECPMA) (50:50) (A10)

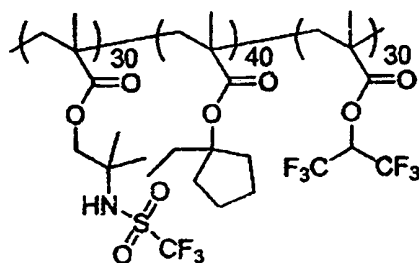


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-甲基-2-(三氟甲磺胺基)丙基丙烯酸甲酯(2,2-diMe-EATf-MA) (2.0 g, 6.9 mmol, 0.50 eq.)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯(ECPMA) (1.3 g, 6.9 mmol, 0.50 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (90.8 mg, 0.04

eq.)、及丁酮(7 mL)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在 Novec™ HFE-7100 中攪拌所得聚合物粉末 30 分鐘，以萃取任何殘餘單體。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 50.5:49.5。產率：1.6 g (48%)。 M_n ：12050 g/mol。PDI：1.56。 T_g ：115°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：膨潤+6.5 nm/s。SCA：85.9°；SACA：88.3°；SRCA：70.6°；遲滯：17.7°；傾斜：16.6°。

範例 29

合成聚(2,2-diMe-EATf-MA/ECPMA/HFIPMA) (30:40:30) (A11)

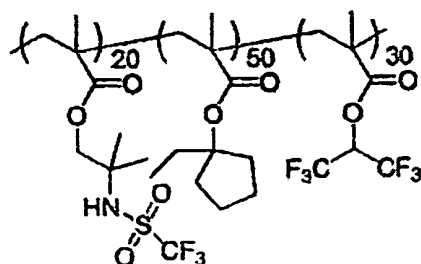


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-甲基-2-(三氟甲磺胺基)丙基丙烯酸甲酯(2,2-diMe-EATf-MA) (1.50 g, 5.2 mmol, 0.30 eq.)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯(ECPMA) (1.26 g, 6.9 mmol，

0.40 eq.)、1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丙烯酸甲酯(HFIPMA) (1.22 g, 5.2 mmol, 0.30 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (114 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(10 mL)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使聚合物在超過 30 倍的己烷中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。在布氏漏斗上的最終隔離後，用己烷洗滌聚合物 1 次。聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。2,2-diMe-EATf-MA/ECPMA:HFIPMA 併入聚合物的比率為 1:0.81，如以 ^{19}F NMR 決定。使用 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 作為在 acetone-d_6 中的鬆弛劑，以反相閘控 ^{13}C NMR 決定最終組成物為 35:33:32。產率：0.9 g (23%)。 M_n ：11170 g/mol。 PDI：1.43。 T_g ：105°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：膨潤 +0.1 nm/s。 SCA：93.5°；SACA：94.0°；SRCA：74.1°；遲滯：19.9°；傾斜：17.6°。

範例 30

合成聚(2,2-diMe-EATf-MA/ECPMA/HFIPMA) (20:50:30)
(A12)

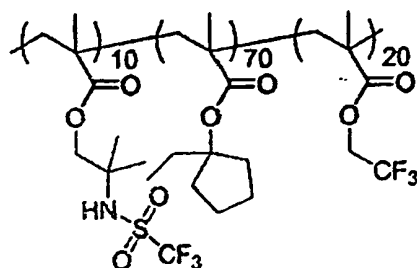


在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-甲基-2-(三氟甲磺胺基)丙基丙烯酸甲酯(2,2-diMe-EATf-MA) (1.50 g, 7.78 mmol，

0.20 eq.)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯(ECPMA) (2.36 g, 13.0 mmol, 0.50 eq.)、1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丙烯酸甲酯(HFIPMA) (1.84 g, 7.78 mmol, 0.30 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (85.1 mg, 0.02 eq.)、及丁酮(11.5 g)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。在完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，及使反應混合物在真空中濃縮至原來體積的~60%。聚合物在 150 mL 的 NovecTM HFE-7100 (3M 公司)中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。2,2-diMe-EATf-MA:HFIPMA 併入聚合物的比率為 1:1.33，如以 ¹⁹F NMR 決定。使用 Cr(acac)₃ 作為在 acetone-d₆ 中的鬆弛劑，以反相閘控 ¹³C NMR 決定最終組成物為 17:56:27。產率：1.8 g (32%)。M_n：12070 g/mol。PDI：1.44。T_g：100°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：0 nm/s。SCA：94.9°；SACA：95.9°；SRCA：78.4°；遲滯：17.5°；傾斜：15.6°。

範例 31

合成聚(2,2-diMe-EATf-MA/ECPMA/3FMA) (10:70:20)
(A13)



在 100 mL 圓底燒瓶中，加入 2-甲基-2-(三氟甲磺胺基)丙基丙烯酸甲酯(2,2-diMe-EATf-MA) (0.75 g, 2.59 mmol, 0.10 eq.)、1-乙基環戊基丙烯酸甲酯(ECPMA) (3.31 g, 18.1 mmol, 0.70 eq.)、2,2,2-三氟乙基丙烯酸甲酯(3FMA) (0.87 g, 5.19 mmol, 0.20 eq.)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN) (85 mg, 0.04 eq.)、及丁酮(10 mL)。裝上回流冷凝器及隔片。使反應容器經歷三個幫浦回填週期，同時用力攪拌。將反應燒瓶置於氮氣下及將其轉移至油浴以回流整夜。在完成後，使反應燒瓶冷卻至室溫，使溶液在真空中濃縮至約 60%，及聚合物在 150 mL NovecTM HFE-7 100 中沈澱。使用中等多孔性陶瓷熔塊布氏漏斗隔離聚合物。使白色聚合物再溶解於最少量的丁酮中及重複沈澱製程 1 次。在布氏漏斗上的最終隔離後，聚合物在真空中以 80°C 乾燥整夜。在決定產率之前，允許聚合物在真空下冷卻至室溫。2,2-diMe-EATf-MA:3FMA 併入聚合物的比率為 1:2.05，如以 ¹⁹F NMR 決定。使用 Cr(acac)₃ 作為在 acetone-d₆ 中的鬆弛劑，以反相閘控 ¹³C NMR 決定最終組成物為 7:76:17。產率：1.8 g (37%)。M_n：10650 g/mol。PDI：1.56。T_g：89°C。在 0.26N TMAH 中的溶解率：0 nm/s。SCA：89.6°；SACA：91.3°；SRCA：73.4°；遲滯：17.9°；傾斜：14.1°。

範例 32

頂塗層材料的配方及微影特性

藉由在 4-甲基-2-戊醇(5 wt%固體)中溶解頂塗層聚合物及以 0.2 μm PTFE 濾器過濾，製備頂塗層溶液。

為進行微影評估，在塗有 780 埃抗反射塗層(ARC-29A, Brewer Science)的 5 英寸直徑矽晶圓上，以 3400 rpm 使 JSR AR1682J 光阻旋轉成型 30 秒。在旋轉成型後，以 110°C 對晶圓進行塗布後烘烤 60 秒。塗布頂塗層(通常以 3400 rpm 旋轉成型 60 秒)後，再以 90°C 進行塗布後烘烤 60 秒。利用 193 nm 浸潤介面工具(使用水作為浸潤流體)成像直線-間隔圖案。在曝光後，通常以 110°C 實行曝光後烘烤 60 秒。在 PEB 後，用 0.26N 水性氫氧化四甲銨(TMAH) (Optiyield CD, FujiFILM)顯影光阻 60 秒，用去離子水清洗，及旋轉脫水乾燥。使用掃描電子顯微鏡評估所得光阻圖案，如圖 5 所示。

表 2：頂塗層及添加聚合物的性質。

項目	材料	進料比	靜態	前置	後置	傾斜	在 0.26N TMAH 中的溶解率 [nm/s]
			接觸角	接觸角	接觸角	角	
已知材料							
TC1	TOK TSP-3A	-	118°	114°	105°	6.2°	不可溶
TC2	JSR TCX-014	-	77.8°	86.6°	55.6°	30.4°	645
TC3	JSR TCX-041	-	78.9°	86.4°	61.9°	21.9°	130
TC4	聚(MA-BTHB-OH/HFIPMA)	90:10	87.9°	89.1°	69.4°	17.7°	22
TC5	聚(MA-BTHB-OH/HFIPMA)	80:20	89.6°	89.4°	72.2°	16.4°	2.4
TC6	聚(EATf-MA/HFIPMA)	70:30	83.9°	92.6°	61.1°	28.2°	400

A1	聚(MA-ACH-HFA/EATf-MA)	70:30	91.6°	91.7°	74.8°	15.5°	0
A2	聚(MA-BTHB-OH/ECPMA/HFIPMA)	20:50:30	95.7°	98.5°	77.2°	18.1°	0
A3	聚(EATf-MA/ECPMA/HFIPMA)	20:50:30	96.4°	96.4°	73.6°	20.0°	0
A4	聚(MA-BTHB-OH/ECPMA/3FMA)	10:70:20	89.7°	89.6°	68.6°	19.4°	0
A5	聚(NBHFMA/ECPMA/3FMA)	10:70:20	90.1°	89.6°	71.5°	17.8°	0
A6	聚(EATf-MA/ECPMA/3FMA)	10:70:20	89.3°	88.7°	71.1°	16.4°	0
發明材料							
TC8	聚(2,2-diMe-EATf-MA/HFIPMA)	80:20	85.8°	90.9°	71.4°	17.3°	370
TC9/A7	聚(2,2-diMe-EATf-MA/HFIPMA)	70:30	89.4°	92.3°	73.0°	17.2°	160
TC10/A8	聚(2,2-diMe-EATf-MA/MA-MBTCH-HFA)	70:30	84.7°	91.2°	73.3°	16.5°	275
A9	聚(MA-ACH-HFA/2,2-diMe-EATf-MA)	70:30	92.6°	91.8°	77.7°	13.0°	0.25
A10	聚(2,2-diMe-EATf-MA/ECPMA)	50:50	85.9°	88.3°	70.6°	16.6°	+6.5
A11	聚(2,2-diMe-EATf-MA/ECPMA/HFIPMA)	30:40:30	93.5°	94.0°	74.1°	17.6°	+0.1
A12	聚(2,2-diMe-EATf-MA/ECPMA/HFIPMA)	20:50:30	94.9°	95.9°	78.4°	15.6°	0
A13	聚(2,2-diMe-EATf-MA/ECPMA/3FMA)	10:70:20	89.6°	91.3°	73.4°	14.1°	0

範例 33

無頂塗層光阻的配方及微影特性

在 PGMEA 中製備 5 wt% 添加劑溶液，及以 0.2 μm PTFE 濾器過濾。將此添加劑溶液的一部分加入大量的 JSR AR 1682J-10 光阻中，製備無頂塗層光阻溶液，以達成 5 wt% 添加劑添加量對照光阻溶液的原始固體含量。根據本發明具體實施例之添加聚合物加入光阻配方中的數量可以是混合物中光阻配方總固體含量(在加入根據本發明具體實施例的添加聚合物之前)的重量百分比約 0.1% 至約 10%，但經常觀察到，以光阻配方中總固體(在加入根據本發明具體實施例的添加聚合物之前)重量百分比約 1% 至約 5% 的添加聚合物添加量的效能最佳。攪拌所得溶液，再以 0.2 μm PTFE 濾器過濾。

為進行接觸角分析，將無頂塗層光阻的薄膜旋塗至塗有

780 埃 ARC-29A (Brewer Science) 的 2 英吋直徑矽晶圓上。以 110°C 烘烤薄膜 60 秒。使用先前所提程序，實行水接觸角測量。

為進行微影評估，在塗有 780 埃抗反射塗層(ARC-29A, Brewer Science)的 5 英吋直徑矽晶圓上，以 3400 rpm 使光阻旋轉成型 30 秒。在旋轉成型後，以 110°C 對晶圓進行塗布後烘烤 60 秒。藉由使用 193 nm 迷你型步進機(Ultratech, 0.6 NA)成像由一系列無圖案化遮罩(open frame)曝光組成的 5 × 25 劑量陣列，獲得對比曲線。在曝光後，在熱梯度熱板上實行曝光後烘烤(PEB)60 秒。使用熱梯度板允許針對使用單一晶圓的五個不同曝光後烘烤溫度，獲得個別對比曲線。在 PEB 後，用 0.26N 水性氫氧化四甲銨(TMAH) (Optiyield CD, FujiFILM)顯影光阻 60 秒，用去離子水清洗，及旋轉脫水乾燥。接著使用 Nanometrics Nanospec 6100，獲得自動化薄膜厚度測量。使用對比曲線針對後續微影成像，決定清除的劑量(E_0)。

為進行微影成像，在塗有 780 埃抗反射塗層(ARC-29A, Brewer Science)的 5 英吋直徑矽晶圓上，以 3400 rpm 使光阻旋轉成型 30 秒。在旋轉成型後，以 110°C 對晶圓進行塗布後烘烤 60 秒。利用 193 nm 浸潤介面工具(使用水作為浸潤流體)成像直線-間隔圖案。在曝光後，通常以 110°C 實行曝光後烘烤 60 秒。在 PEB 後，用 0.26N 水性氫氧化四甲銨(TMAH) (Optiyield CD, FujiFILM)顯影光阻 60 秒，用去離子水清洗，及旋轉脫水乾燥。接著使用掃描電子顯微鏡，評估所得 45 nm 半間距直線-間隔圖案，如圖 6 所示。在圖 7 中，顯示較高解析度 35 nm 半間距直線-間隔圖案。

表 3：無頂塗層光阻的性質。

項目	光阻	添加劑(5 wt%)	SCA	SACA	SRCA	傾斜
已知乾式光阻						
R1	JSR AR1682J		74.1°	75.9°	55.0°	18.7°
R2	JSR AM2073J		76.1°	79.4°	58.7°	19.0°
已知無頂塗層光阻						
TCF-R1	JSR AIM5570JN		88.2°	89.3°	75.3°	14.8°
TCF-R2	AR1682J	A1	88.9°	91.9°	74.2°	16.4°
TCF-R3	AR1682J	A2	95.9°	96.2°	73.5°	20.6°
TCF-R4	AR1682J	A3	96.3°	96.9°	73.4°	20.4°
TCF-R5	AR1682J	A4	88.8°	89.2°	70.8°	18.0°
TCF-R6	AR1682J	A5	88.5°	88.9°	71.3°	16.3°
TCF-R7	AR1682J	A6	88.4°	86.3°	72.5°	14.7°
發明無頂塗層光阻						
TCF-R8	AR1682J	A7	84.8°	92.2°	70.6°	19.0°
TCF-R9	AR1682J	A8	84.2°	90.6°	73.3°	16.4°
TCF-R10	AR1682J	A9	90.3°	92.6°	77.2°	14.0°
TCF-R11	AR1682J	A11	95.8°	96.0°	76.6°	17.4°
TCF-R12	AR1682J	A12	96.7°	96.5°	79.0°	15.4°
TCF-R13	AR1682J	A13	89.0°	88.2°	76.2°	14.2°

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示已知之基於磺胺類及基於六氟醇之丙烯酸甲酯均聚物，其靜態後置接觸角(SRCA)、TMAH 溶解率、及玻璃轉換溫度(T_g)的比較。

圖 2 顯示本發明的磺胺類官能化丙烯酸甲酯單體。

圖 3 是已知六氟醇及磺胺類官能化丙烯酸甲酯均聚物以及本發明磺胺類官能化丙烯酸甲酯單體的溶解對照 SRCA 的曲線圖。

圖 4 顯示基於 2,2-diMe-EATF-MA 之聚合物的改良 SRCA 及溶解率。

圖 5 係一系列掃描電子顯微照片，其顯示本發明頂塗層材料對使用 193 nm 水浸式介面微影在 45 nm 半間距 (half-pitch) 下之 JSR AR 1682J 之圖案化效能的影響。

圖 6 係一系列掃描電子顯微照片，其顯示本發明添加劑材料對使用 193 nm 水浸式介面微影在 45 nm 半間距下之 JSR AR 1682J 之無頂塗層變體之圖案化效能的影響。

圖 7 係一系列掃描電子顯微照片，其顯示本發明添加劑材料對使用 193 nm 水浸式介面微影在 35 nm 半間距下之 JSR AR1682J 之無頂塗層變體之圖案化效能的影響。

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100105053

C08L 53/14 (2006.01)

※ 申請日：100 年 2 月 16 日

※IPC 分類：

C09D 133/14 (2006.01)

G03F 7/11 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G03F 7/26 (2006.01)

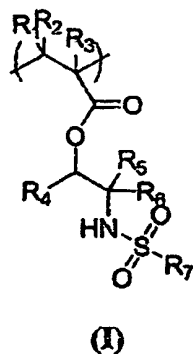
H01L 21/027 (2006.01)

含磺胺類之頂塗層及光阻添加組成物與其使用方法

SULFONAMIDE-CONTAINING TOPCOAT AND PHOTORESIST
ADDITIVE COMPOSITIONS AND METHODS OF USE

二、中文發明摘要：

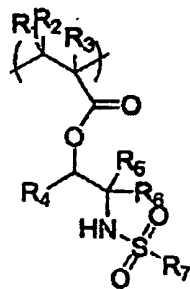
本發明揭示在微影製程中使用的含磺胺類之組成物、頂塗層聚合物、及添加聚合物，其已提高靜態後置水接觸角(static receding water contact angles)超越熟此技藝者所知的靜態後置水接觸角。本發明的含磺胺類之頂塗層聚合物及添加聚合物包括具有分支連接基團的磺胺類取代重複單元如分子式(I)所示：



三、英文發明摘要：

Provided are sulfonamide-containing compositions, topcoat polymers, and additive polymers for use in lithographic processes that have improved static receding

water contact angles over those known in the art. The sulfonamide-containing topcoat polymers and additive polymers of the present invention include sulfonamide-substituted repeat units with branched linking group as shown in Formula (I):



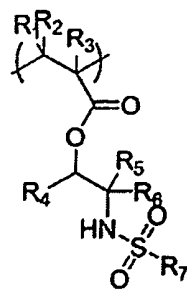
(I)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 2。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

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。

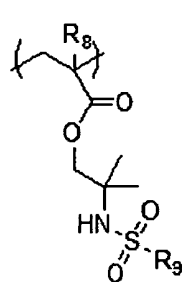


(I)

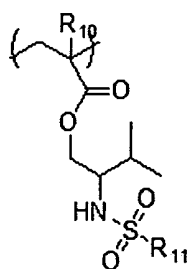
其中 R_1 及 R_2 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基； R_3 選自由以下組成的群組：氫、鹵素、C1-C12 烷基、及氟化 C1-C12 烷基； R_4 、 R_5 、及 R_6 獨立選自氫、氟、C1-C12 烷基、及氟化 C1-C12 烷基； R_7 係氟化 C1-C12 烷基；及 R_4 、 R_5 、及 R_6 中至少一者包括碳。

在另一具體實施例中， R_7 選自三氟甲基及全氟丁基。

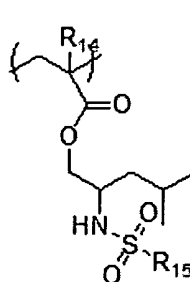
在另外一具體實施例中，支鏈磺胺類取代重複單元係分子式(II)、(III)、(V)、及(VI)之一者。



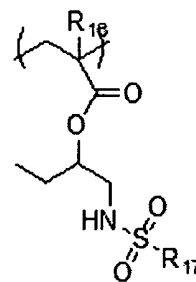
(II)



(III)

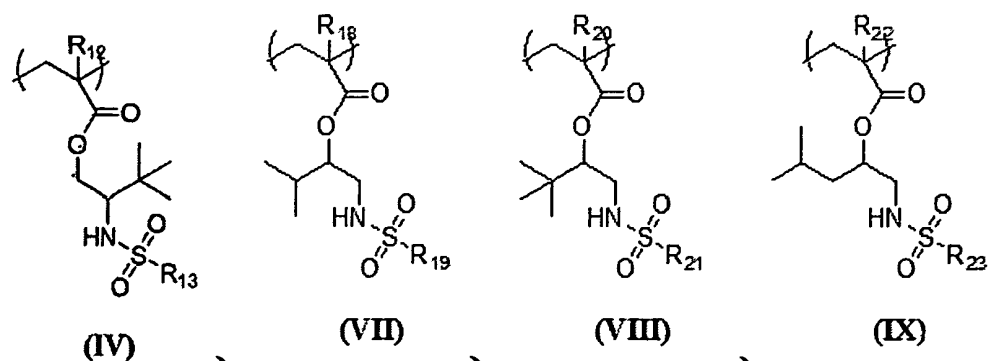


(V)

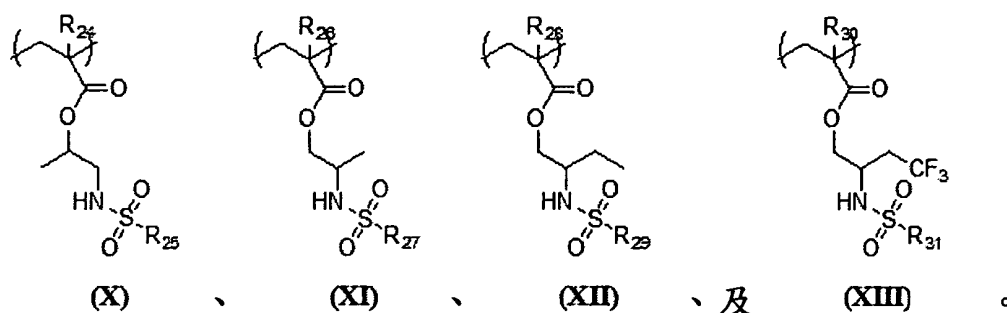


(VI)

在另一具體實施例中，支鏈磺胺類取代重複單元選自由分子式(IV)及(VII)-(IX)組成的群組。



在又另一具體實施例中，支鏈磺胺類取代重複單元選自由分子式(X)-(XIII)組成的群組。



在本發明之一具體實施例中， R_8 、 R_{10} 、 R_{12} 、 R_{14} 、 R_{16} 、 R_{18} 、 R_{20} 、 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{26} 、 R_{28} 、及 R_{30} 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；及 R_9 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{15} 、 R_{17} 、 R_{19} 、 R_{21} 、 R_{23} 、 R_{25} 、 R_{27} 、 R_{29} 、及 R_{31} 獨立為氟化 C1-C12 烷基。

在另一具體實施例中， R_9 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{15} 、 R_{17} 、 R_{19} 、 R_{21} 、 R_{23} 、 R_{25} 、 R_{27} 、 R_{29} 、及 R_{31} 獨立選自三氟甲基及全氟丁基。

在本發明的另一具體實施例中，提供一種頂塗層組成物，其包含聚合物及溶劑，其中聚合物包括具有磺胺基及分支連接基團的重複單元。在一較佳具體實施例中，重複單元

他特徵、步驟、元件、材料及/或其群組。

如本文所用，使用用語「分支連接基團」指示在本發明聚合組成物上，將磺胺基鍵聯至丙烯酸甲酯基的非直鏈及非環狀鏈基團。「分支連接基團」在支鏈結構中一定具有至少一個甲基。應明白，至少一個甲基可包括任何含有甲基的基團，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、辛基、癸基、十四基、十六基、二十基、二十四基等。或者，該至少一個甲基可包括官能化甲基，諸如三氟甲基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、或任何其他非環狀氟化烷基。參考分子式(I)，如上所示， R_4 、 R_5 、及 R_6 包含分支連接基團，其中 R_4 、 R_5 、及 R_6 中至少一者包括碳。

如本文所用用語「氟化 C1-C12 烷基」是指包括(但不限於)全氟化 C1-C12 烷基，諸如三氟甲基及全氟丁基。

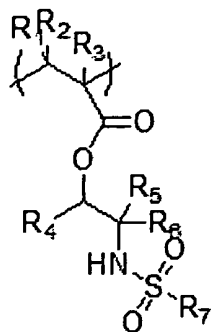
如本文所用用語「選擇性」或「視情況」用來指示可能會或可能不會發生的情況。例如，在本文所述微影方法中，用語「視情況，烘烤該頂塗層聚合物」、或「視情況，烘烤該曝光光阻」是指在所述方法內，可以或可以不烘烤頂塗層聚合物及/或光阻。

本文提供一系列新的磺胺類官能化丙烯酸甲酯材料，其中使用分支連接基團提高疏水性，同時保持在鹼性顯影劑中的相對較高溶解率。本發明的示範性磺胺類官能化丙烯酸甲酯如圖 2 所示。

一般而言，水浸式微影之頂塗層材料的所要性質包含較

七、申請專利範圍：

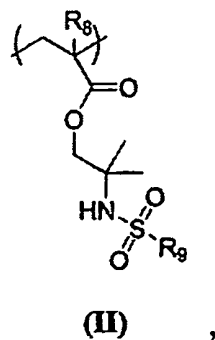
1. 一種組成物，其包含一聚合物包含一根據分子式(I)具有一磺胺基及一分支連接基團的重複單元：



(I)

其中：

- R_1 及 R_2 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；
- R_3 選自由以下組成的群組：氫、鹵素、C1-C12 烷基、及氟化 C1-C12 烷基；
- R_4 、 R_5 、及 R_6 獨立選自氫、氟、C1-C12 烷基、及氟化 C1-C12 烷基；
- R_7 係氟化 C1-C12 烷基；及
- R_4 、 R_5 、及 R_6 中至少一者包括碳。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中 R_7 選自三氟甲基及全氟丁基。
 3. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該組成物包含一聚合物包含一根據分子式(II)的重複單元：

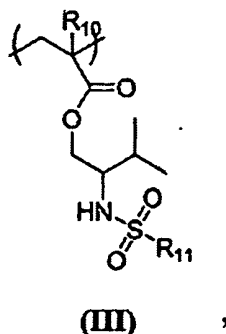


其中：

R_8 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；及

R_9 係氟化 C1-C12 烷基。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之組成物，其中 R_9 選自三氟甲基及全氟丁基。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該組成物包含一聚合物包含一根據分子式(III)的重複單元：



其中：

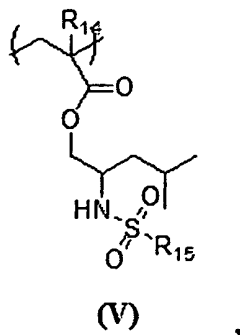
R_{10} 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；及

R_{11} 係氟化 C1-C12 烷基。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之組成物，其中 R_{11} 選自三氟甲

基及全氟丁基。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該組成物包含一聚合物包含一根據分子式(V)的重複單元：

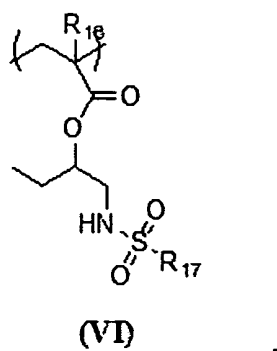


其中：

R_{14} 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；及

R_{15} 係氟化 C1-C12 烷基。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之組成物，其中 R_{15} 選自三氟甲基及全氟丁基。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該組成物包含一聚合物包含一根據分子式(VI)的重複單元：



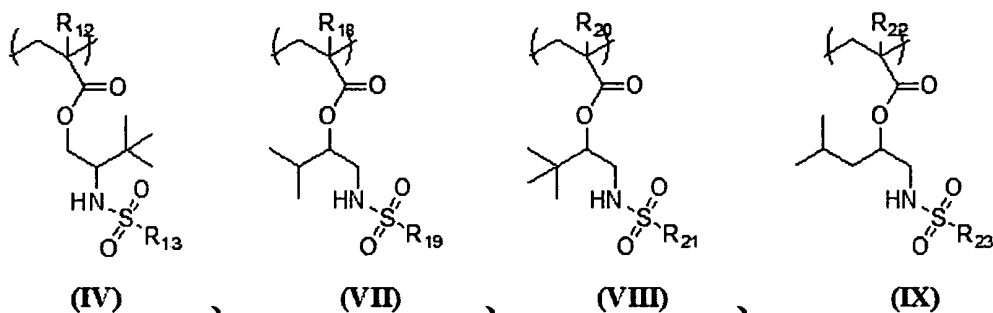
其中：

R_{16} 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；及

R_{17} 係氟化 C1-C12 烷基。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之組成物，其中 R_{17} 選自三氟甲基及全氟丁基。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該組成物包含一聚合物包含一選自由分子式(IV)及(VII)-(IX)組成之群組的重複單元：



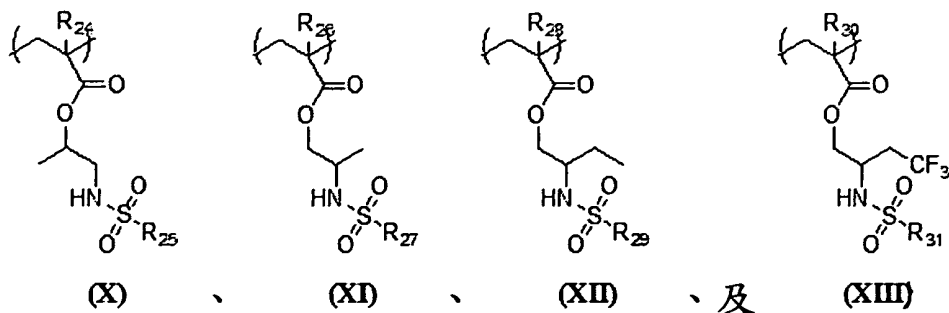
其中：

R_{12} 、 R_{18} 、 R_{20} 、及 R_{22} 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；及

R_{13} 、 R_{19} 、 R_{21} 、及 R_{23} 獨立各為氟化 C1-C12 烷基。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之組成物，其中 R_{13} 、 R_{19} 、 R_{21} 、及 R_{23} 獨立選自三氟甲基及全氟丁基。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該組成物包含一聚合物包含一選自由分子式(X)-(XIII)組成之群組的重複單元：



其中：

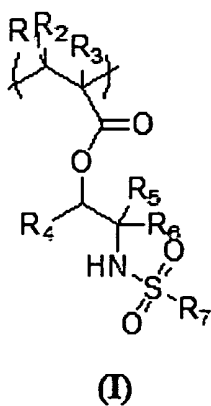
R_{24} 、 R_{26} 、 R_{28} 、及 R_{30} 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；及

R_{25} 、 R_{27} 、 R_{29} 、及 R_{31} 獨立各為氟化 C1-C12 烷基。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之組成物，其中 R_{25} 、 R_{27} 、 R_{29} 、及 R_{31} 獨立選自三氟甲基及全氟丁基。

15. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該重複單元構成該組成物莫耳百分比至少 5%。

16. 一種頂塗層組成物，包含一聚合物及一溶劑，其中該聚合物包括一根據分子式(I)具有一磺胺基及一分支連接基團的重複單元：



其中：

R_1 及 R_2 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；

R_3 選自由以下組成的群組：氫、鹵素、C1-C12 烷基、及氟化 C1-C12 烷基；

R_4 、 R_5 、及 R_6 獨立選自氫、氟、C1-C12 烷基、及氟化 C1-C12 烷基；

R_7 係氟化 C1-C12 烷基；及

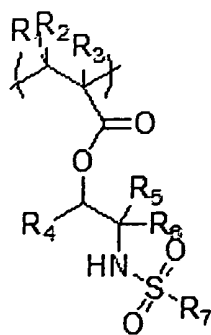
R_4 、 R_5 、及 R_6 中至少一者包括碳。

17. 如申請專利範圍第 16 項所述之頂塗層組成物，其中該重複單元係該頂塗層組成物莫耳百分比的至少 5%。

18. 如申請專利範圍第 16 項所述之頂塗層組成物，另外包含另一與該聚合物不同的聚合物。

19. 如申請專利範圍第 16 項所述之頂塗層組成物，另外包含一添加劑選自由以下組成的群組：界面活性劑、光酸生成劑 (PAG)、鹼、染料、及敏化劑。

20. 一種無頂塗層光阻組成物，包含一添加聚合物、一光阻聚合物、一光酸生成劑 (PAG)、及一溶劑，其中該添加聚合物包括一根據分子式 (I) 具有一磺胺基及一分支連接基團的重複單元：



(I)

其中：

R_1 及 R_2 獨立選自由以下組成的群組：氫、氟、甲基、及三氟甲基；

R_3 選自由以下組成的群組：氫、鹵素、C1-C12 烷基、及氟化 C1-C12 烷基；

R_4 、 R_5 、及 R_6 獨立選自氫、氟、C1-C12 烷基、及氟化 C1-C12 烷基；

R_7 係氟化 C1-C12 烷基；及

R_4 、 R_5 、及 R_6 中至少一者包括碳。

21. 如申請專利範圍第 20 項所述之無頂塗層光阻組成物，其中該重複單元構成添加聚合物莫耳百分比至少 5%。

22. 如申請專利範圍第 20 項所述之無頂塗層光阻組成物，其中添加聚合物相對於光阻聚合物的 wt% 在 0.01 wt% 及 20 wt% 之間。

23. 如申請專利範圍第 22 項所述之無頂塗層光阻組成物，其中添加聚合物相對於光阻聚合物的 wt% 在 0.1 wt% 及 5 wt% 之間。

24. 如申請專利範圍第 20 項所述之無頂塗層光阻組成物，另外包含一添加劑選自由以下組成的群組：界面活性劑、鹼、染料、及敏化劑。
25. 一種在一微影製程中使用一頂塗層組成物的方法，其包含以下步驟：
- (a) 塗布一層如申請專利範圍第 16 項所述之頂塗層組成物，以形成一頂塗層於一層光阻上；
 - (b) 視情況，烘烤該頂塗層；
 - (c) 以圖案曝光該光阻；
 - (d) 視情況，烘烤該曝光光阻；及
 - (e) 用一顯影劑顯影該光阻，以選擇性移除該頂塗層及該光阻之部分。
26. 如申請專利範圍第 25 項所述之方法，其中使用 193 nm 水浸式微影曝光該光阻。
27. 如申請專利範圍第 25 項所述之方法，其中該顯影劑選自氫氧化四甲銨及有機溶劑。
28. 一種在一微影製程中圖案化一無頂塗層光阻的方法，其包含以下步驟：
- (a) 塗布一層如申請專利範圍第 20 項所述之無頂塗層光阻組成物於一基板上；
 - (b) 視情況，烘烤該無頂塗層光阻；

- (c)以圖案曝光該無頂塗層光阻；
- (d)視情況，烘烤該曝光無頂塗層光阻；及
- (e)用一顯影劑顯影該無頂塗層光阻，以選擇性移除該無頂塗層光阻之部分。

29. 如申請專利範圍第 28 項所述之方法，其中使用 193 nm 水浸式微影曝光該無頂塗層光阻。

30. 如申請專利範圍第 28 項所述之方法，其中該顯影劑選自氫氧化四甲銨及有機溶劑。

八、圖式：

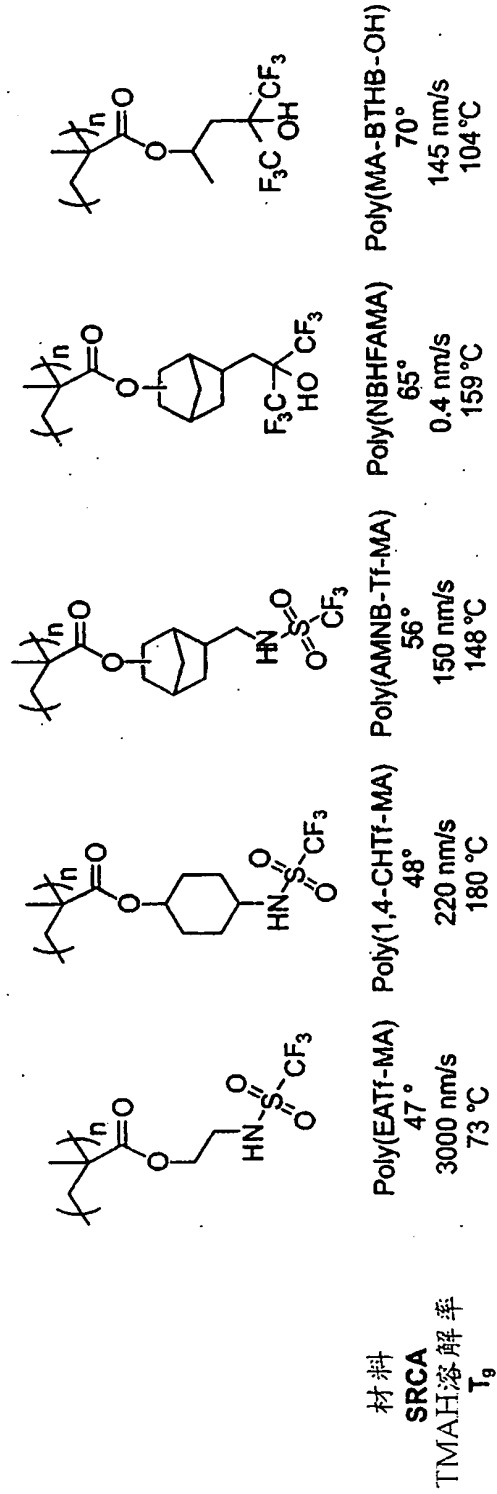


圖1

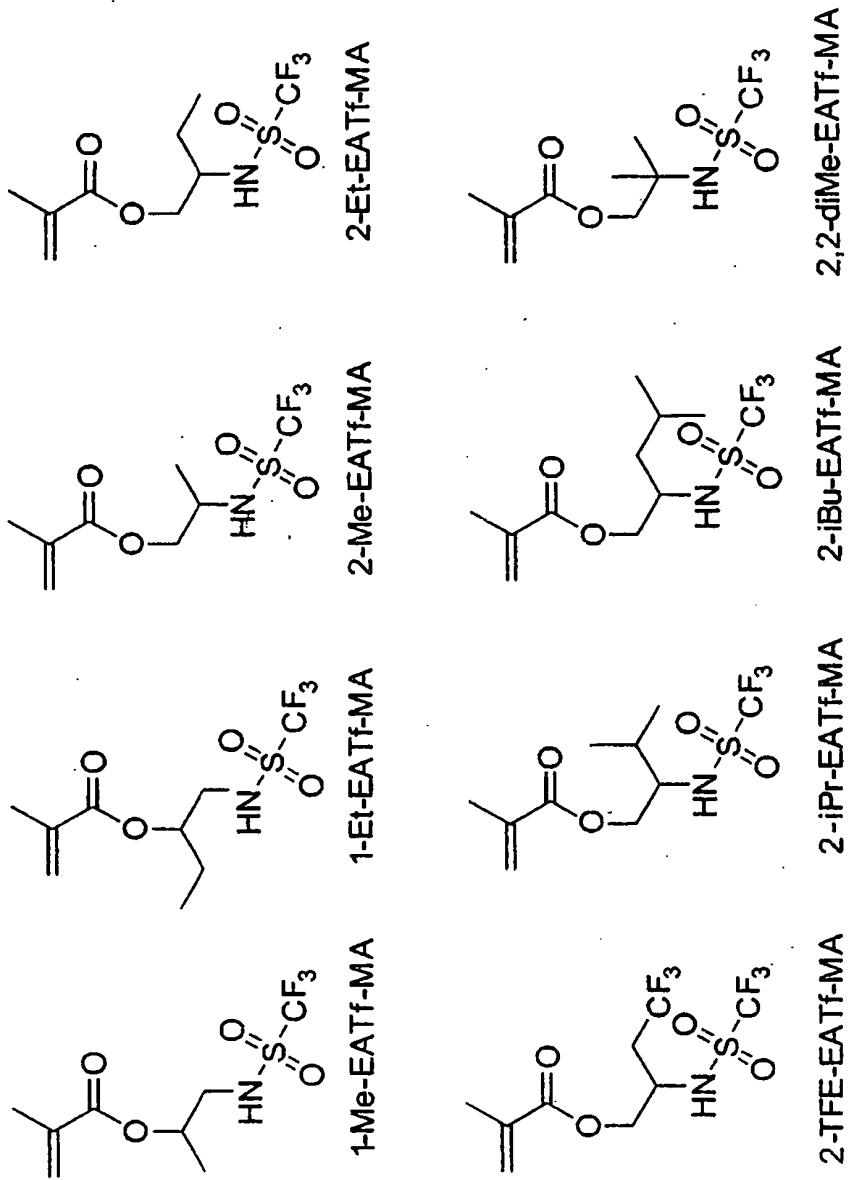


圖 2

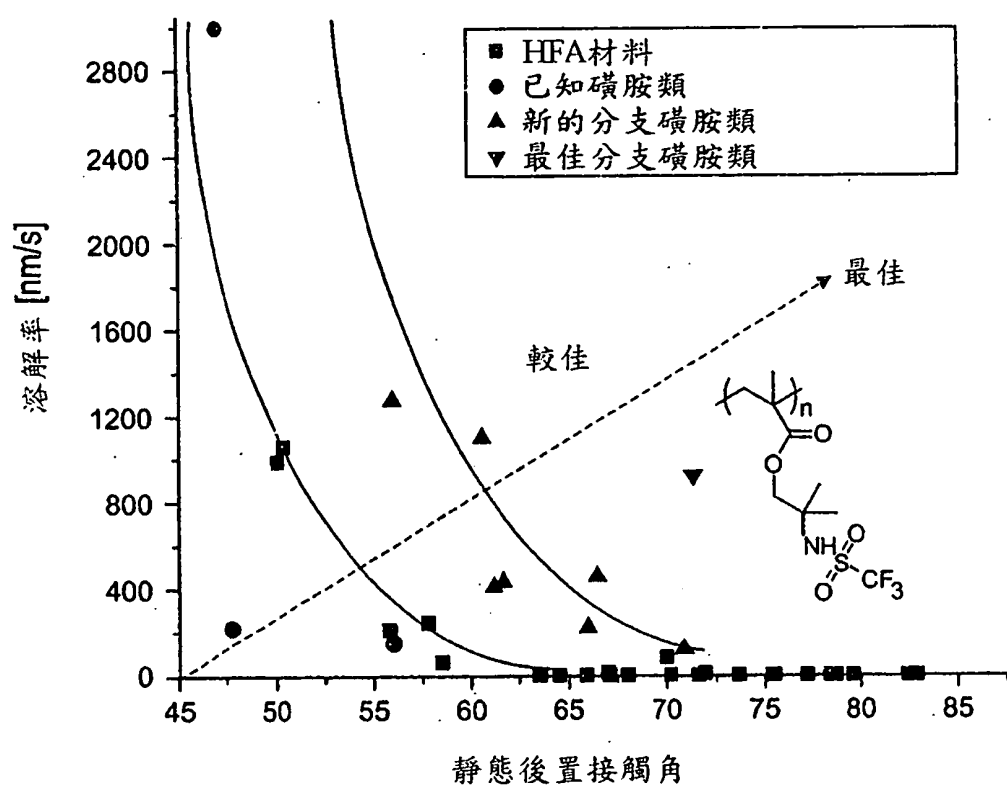
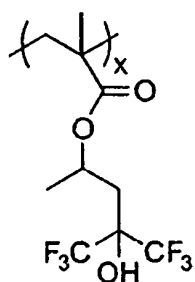
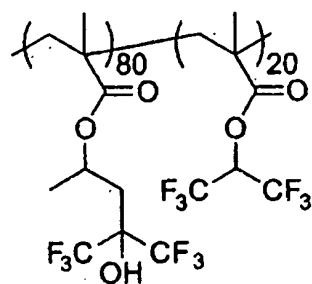


圖3

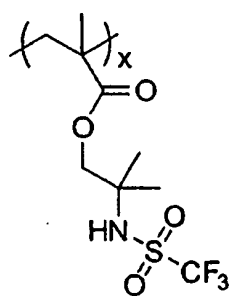
聚合物
SRCA
溶解率



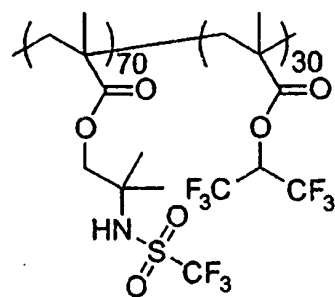
Poly(MA-BTHB-OH)
70°
145 nm/s



Poly(MA-BTHB-OH/HFIPMA)
72°
2.4 nm/s



Poly(2,2-diMe-EATf-MA)
71°
920 nm/s



Poly(2,2-diMe-EATf-MA/HFIPMA)
73°
160 nm/s

圖 4

