



(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 I772001 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：110115162

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 27 日

(51)Int. Cl.：

**H01L21/027 (2006.01)****G03F7/20 (2006.01)****G03F7/26 (2006.01)****C08F212/34 (2006.01)****C08F220/18 (2006.01)****C08F220/40 (2006.01)****C08F220/20 (2006.01)****G03F7/004 (2006.01)****G03F7/027 (2006.01)**

(30)優先權：2020/04/30 美國

63/017,881

2021/04/01 美國

17/220,705

(71)申請人：台灣積體電路製造股份有限公司 (中華民國) TAIWAN SEMICONDUCTOR  
MANUFACTURING COMPANY, LTD. (TW)

新竹市新竹科學工業園區力行六路八號

(72)發明人：王筱姍 WANG, SIAO-SHAN (TW)；張慶裕 CHANG, CHING-YU (TW)；林進祥  
LIN, CHIN-HSIANG (TW)

(74)代理人：李世章；秦建譜

(56)參考文獻：

TW 202002106A

US 2014/0273521A1

審查人員：蕭允政

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：18 共 96 頁

(54)名稱

樹脂、光阻組成物和半導體裝置的製造方法

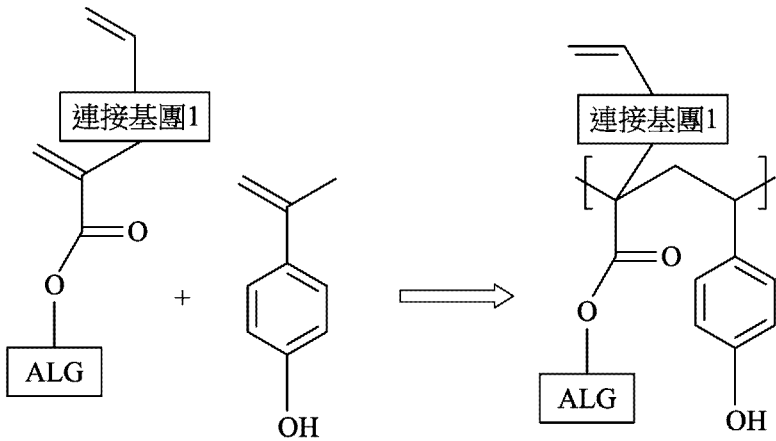
(57)摘要

一種製造半導體裝置的方法包括：形成包括光阻組成物的光阻層於基板上。選擇性地將光阻層暴露於光化輻射以形成潛在圖案，藉由施加顯影劑至選擇性暴露的光阻層以顯影潛在圖案，以形成圖案化光阻。光阻組成物包括光活性化合物以及含有自由基活性官能基和酸不穩定基的樹脂。

A method for manufacturing a semiconductor device includes forming a photoresist layer including a photoresist composition over a substrate. The photoresist layer is selectively exposed to actinic radiation to form a latent pattern and the latent pattern is developed by applying a developer to the selectively exposed photoresist layer to form a patterned photoresist. The photoresist composition includes a photoactive compound and a resin comprising a radical-active functional group and an acid labile group.

指定代表圖：

符號簡單說明：  
無



第 7A 圖



I772001

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】樹脂、光阻組成物和半導體裝置的製造方法

【英文發明名稱】 RESIN, PHOTORESIST COMPOSITION, AND METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

## 【中文】

一種製造半導體裝置的方法包括：形成包括光阻組成物的光阻層於基板上。選擇性地將光阻層暴露於光化輻射以形成潛在圖案，藉由施加顯影劑至選擇性暴露的光阻層以顯影潛在圖案，以形成圖案化光阻。光阻組成物包括光活性化合物以及含有自由基活性官能基和酸不穩定基的樹脂。

## 【英文】

A method for manufacturing a semiconductor device includes forming a photoresist layer including a photoresist composition over a substrate. The photoresist layer is selectively exposed to actinic radiation to form a latent pattern and the latent pattern is developed by applying a developer to the selectively exposed photoresist layer to form a patterned photoresist. The photoresist composition includes a photoactive compound and a resin comprising a radical-active functional group and an acid labile group.

【指定代表圖】第（7A）圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】樹脂、光阻組成物和半導體裝置的製造方法

【英文發明名稱】RESIN, PHOTORESIST COMPOSITION, AND METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

### 【技術領域】

【0001】 本揭示內容是關於樹脂、光阻組成物和製造半導體裝置的方法。

### 【先前技術】

【0002】 為了因應消費者的需求，消費性裝置因而變得越來越小，這些裝置的各個元件也必然隨之減小。構成諸如行動電話、電腦平板電腦等裝置的主要組成的半導體裝置已被迫要求變得越來越小，相應地，半導體裝置中的單個裝置（例如，電晶體、電阻器、電容器等）也被要求縮小尺寸。

【0003】 在半導體裝置的製造過程中使用的一種致能技術(enabling technology)是使用光刻材料。這類材料被應用於待圖案化層的表面，然後曝光在本身已被圖案化的能量下。這樣的曝光修改了光敏材料曝光區域的化學和物理特性。這樣的修改，伴隨著缺乏修改的未被曝光的感光材料區域，可以被用來移除某一區域而不移除另一區域。

【0004】 然而，隨著單個裝置的尺寸減小，光刻加工的製程視窗也變得越來越緊密。因此，光刻加工領域的進步是必要的，以保持縮小裝置尺寸的能力，並且需要進一步的改良，以滿足所需的設計標準，從而可以保持向越來越小的元件邁進。

【0005】 隨著半導體行業為追求更高的裝置密度、更高的性能和更低的成本而進入奈米技術製程節點，在減少半導體特徵尺寸方面一直存在挑戰。極紫外線光刻技術 (Extreme ultraviolet lithography, EUVL) 已經被開發出來，以形成更小的半導體裝置特徵尺寸，並提高半導體晶片上的裝置密度。為了改善 EUVL，故渴望增加晶圓曝光量。晶圓曝光量可以藉由增加曝光功率或增加光阻靈敏度來改善。低曝光劑量可能會導致線寬粗糙度增加和臨界尺寸均勻性降低。

#### 【發明內容】

【0006】 根據一些實施方式，一種製造半導體裝置的方法，包括以下操作。形成包括光阻組成物的光阻層於基板上。選擇性地將光阻層暴露於光化輻射以形成潛在圖案。藉由施加顯影劑至選擇性暴露的光阻層以顯影潛在圖案，以形成圖案化光阻。光阻組成物包括光活性化合物以及含有自由基活性官能基和酸不穩定基的樹脂。

【0007】 根據一些實施方式，一種光阻組成物包括光活性化合物以及含有自由基活性官能基和酸不穩定基的樹

脂。

【0008】 根據一些實施方式，一種樹脂包括具有自由基活性官能基和酸不穩定基的多個單體單元，其中自由基活性官能基是烯基或炔基。

【圖式簡單說明】

【0009】 當結合附圖閱讀時，從以下詳細描述中可以最好地理解本揭示的實施方式。需要強調的是，根據工業中的標準實踐，各種特徵未按比例繪製，僅用於說明目的。實際上，為了清楚討論，可以任意增加或減少各種特徵的尺寸。

第 1 圖說明根據本揭示內容的實施方式的製造半導體裝置的製作流程。

第 2 圖顯示根據本揭示內容的一實施方式的順序操作的製程階段。

第 3 A 圖及第 3 B 圖顯示根據本揭示內容的一實施方式的順序操作的製程階段。

第 4 圖顯示根據本揭示內容的一實施方式的順序操作的製程階段。

第 5 A 圖及第 5 B 圖顯示根據本揭示內容的一實施方式的順序操作的製程階段。

第 6 A 圖及第 6 B 圖顯示根據本揭示內容的一實施方式的順序操作的製程階段。

第 7 A 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式形成的樹

脂。第 7 B 圖、第 7 C 圖、第 7 D 圖、第 7 E 圖及 7 F 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式，含有酸不穩定基和連接基團的單體單元的例子。第 7 G 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式，含有酸不穩定基的單體單元的結構。第 7 H 圖、第 7 I 圖、第 7 J 圖、第 7 K 圖、第 7 L 圖、第 7 M 圖、第 7 N 圖和第 7 O 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式，含有酸不穩定基的單體單元的例子。

第 8 A 圖、第 8 B 圖、第 8 C 圖和第 8 D 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式，用於樹脂的羰基連接基團和自由基活性官能基取代基。第 8 E 圖、第 8 F 圖、第 8 G 圖、第 8 H 圖、第 8 I 圖、第 8 J 圖、第 8 K 圖、第 8 L 圖、第 8 M 圖、第 8 N 圖及第 8 O 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式，樹脂的拉電子基和自由基活性官能基取代基。

第 9 A 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式，樹脂的單體單元。第 9 B 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式，沒有暴露於光化輻射的樹脂的結構，第 9 C 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式，暴露於光化輻射的樹脂的結構。第 9 D 圖、第 9 E 圖、第 9 F 圖、第 9 G 圖、第 9 H 圖、第 9 I 圖、第 9 J 圖、第 9 K 圖、第 9 L 圖、第 9 M 圖、第 9 N 圖、第 9 O 圖、第 9 P 圖、第 9 Q 圖、第 9 R 圖及第 9 S 圖顯示根據本揭示內容一些實施方式的具有一個或兩個連接基團的樹脂單體單元的例子。

第 10 A 圖及第 10 B 圖顯示了根據本揭示內容的一些實

施方式，具有自由基活性官能基連接到感光團的單體單元的結構。第 10 C 圖、第 10 D 圖、第 10 E 圖、第 10 F 圖、第 10 G 圖和第 10 H 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式，具有自由基活性官能基的單體單元的例子。

第 11 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式的樹脂的單體單元的結構。

第 12 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式的樹脂的單體單元的結構。

第 13 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式的樹脂的單體單元的結構。

第 14 圖顯示根據本揭示內容的一種實施方式的順序操作的製程階段。

第 15 A 圖及第 15 B 圖顯示了根據本揭示內容的一實施方式的順序操作的製程階段。

第 16 圖顯示根據本揭示內容的一實施方式的順序操作的製程階段。

第 17 A 圖及第 17 B 圖顯示根據本揭示內容的一實施方式的順序操作的製程階段。

第 18 A 圖及第 18 B 圖顯示根據本揭示內容的一實施方式的順序操作的製程階段。

### 【實施方式】

【0010】 應當理解，以下揭示內容提供了許多不同的實施方式或實施例，用於實現本揭示內容的實施方式的不同

特徵。以下敘述組件及配置的具體實施方式或實例，以簡化本揭示的實施方式。當然，它們僅僅是示例而不是限制性的。舉例而言，元件的尺寸不限於所揭示的範圍或值，而是可以取決於製程條件及／或裝置的理想特性。此外，在以下的敘述中，在第二特徵上或上方形成第一特徵可以包括第一特徵和第二特徵形成為直接接觸的實施方式，也可包括第一特徵和第二特徵之間具有額外特徵的實施方式，使得第一和第二特徵可以不直接接觸。為了簡單和清楚起見，可以以不同比例任意繪製各種特徵。

【0011】 此外，本文可以使用空間相對術語，例如「下(beneath)」、「下方(below)」、「低於(lower)」、「之上(above)」、「上方(upper)」等，以便於描述以描述圖中所示的一個元件或特徵與另一個元件或特徵的關係。空間相對術語旨在包括除了圖中所示的方向之外，裝置在使用或操作中的不同方向。裝置可以以其他方式定向（旋轉90度或朝向其他位向），且這裡使用的空間相對描述符同樣可以相應地解釋。此外，術語「由...製成(made of)」可以表示「包含(comprising)」或「由...組成(consisting of)」。

【0012】 隨著半導體裝置尺寸的縮小，光阻圖案的尺寸也相應縮小，維持光阻圖案的理想長寬比變得更加困難。高長寬比的光阻圖案可能會出現圖案塌陷，而低長寬比的光阻圖案可能沒有足夠的厚度來承受後續的蝕刻操作。

【0013】 第 1 圖說明根據本揭示內容的實施方式製造半導體裝置的製作流程 100。在操作 S110 中，光阻被塗在待圖案化的層（目標層）或基板 10 的表面上，在一些實施方式中，形成如第 2 圖所示的光阻層 15。在一些實施方式，然後光阻層 15 經過第一次烘烤操作 S120，以蒸發光阻組成物中的溶劑。光阻層 15 在足以固化和乾燥光阻層 15 的溫度和時間下進行烘烤，也被稱為曝光前烘烤（pre-exposure baking）。在一些實施方式中，光阻層被加熱到約 40℃ 到約 120℃ 的溫度，持續約 10 秒到約 10 分鐘。

【0014】 在第一次烘烤操作 S120 之後，光阻層 15 在操作 S130 中被選擇性地暴露於光化輻射 45/97（見第 3A 圖和 3B 圖）。在一些實施方式中，光阻層 15 被選擇性地暴露於紫外線輻射。在一些實施方式中，紫外線輻射是深紫外線輻射（deep ultraviolet radiation, DUV）。在一些實施方式中，紫外線輻射是極紫外線（EUV）輻射。在一些實施方式中，該輻射是電子束。

【0015】 如第 3A 圖所示，在一些實施方式中，曝光輻射 45 在照射光阻層 15 之前通過光罩 30。在一些實施方式中，光罩有一個要在光阻層 15 中複製的圖案。在一些實施方式中，該圖案是由光罩基板 40 上的不透明圖案 35 形成的。不透明圖案 35 可以由對紫外線輻射不透明的材料形成，如鉻，而光罩基板 40 由對紫外線輻射透明的材料形成，如熔融石英。

【0016】 在一些實施方式中，光阻層 15 的選擇性曝光以形成曝光區域 50 和未曝光區域 52 是使用極紫外線光刻法進行的。在極紫外線光刻操作中，如第 3B 圖所示，反射型光罩 65 被用來形成圖案化的曝光。反射型光罩 65 包括一個低熱膨脹的玻璃基板 70，在其上形成 Si 和 Mo 的反射型多層膜 75。在反射性多層板 75 上形成了封蓋層 80 和吸收層 85。在低熱膨脹基板 70 的背面形成後部導電層 90。在極紫外線光刻中，極紫外線輻射 95 以大約  $6^\circ$  的入射角向反射型光罩 65。極紫外線輻射的一部分 97 被 Si/Mo 多層膜 75 反射到塗佈光阻的基板 10，而入射到吸收層 85 的極紫外線輻射部分被光罩吸收。在某些實施方式中，額外的光學器件，包括鏡子，位於反射型光罩 65 和塗佈光阻的基板之間。

【0017】 暴露於輻射 45 的光阻層區域會發生化學反應，從而相對於未暴露於輻射 45 的光阻層區域，改變其在隨後應用的顯影劑中的溶解度。在一些實施方式中，暴露於輻射 45 的光阻層部分發生反應，使暴露的部分更易溶於顯影劑。在其他實施方式中，暴露於輻射 45 的光阻層部分會發生交聯反應，使暴露部分在顯影劑中的溶解度降低。

【0018】 接下來，光阻層 15 在操作 S140 中經歷曝光後烘烤。在一些實施方式中，光阻層 15 在大約  $50^\circ\text{C}$  至  $160^\circ\text{C}$  的溫度下被加熱約 20 秒至約 10 分鐘。在一些實施方式中，光阻層 15 被加熱約 30 秒至約 5 分鐘。在一些實

施方式中，光阻層 15 被加熱約 1 分鐘至約 2 分鐘。曝光後烘烤可用於協助在曝光期間從輻射 45/97 撞擊光阻層 15 產生的酸/鹼/自由基的生成、分散和反應。這種幫助有助於產生或加強化學反應，使光阻層內的曝光區域 50 和未曝光區域 52 之間產生化學差異。這些化學差異也導致曝光區域 50 和未曝光區域 52 之間的溶解度差異。

【0019】 隨後，在操作 S150 中，藉由將顯影劑應用於選擇性曝光的光阻層，對選擇性曝光的光阻層進行顯影。如第 4 圖所示，從分配器 62 向光阻層 15 提供顯影劑 57。在一些實施方式中，光阻層 15 的曝光部分被顯影劑 57 去除，在光阻層 15 中形成一個開口圖案 55a，以暴露基板 20，如第 5A 圖所示。在其他實施方式中，光阻層的未曝光區域 52 被顯影劑 57 去除，在光阻層 15 中形成開口 55b 的圖案，以暴露出基板 20，如第 5B 圖所示。

【0020】 在一些實施方式中，進行第二次輻射曝光或第三次烘烤操作 S160 以引起曝光區域 50 和未曝光區域 52 的交聯。

【0021】 在一些實施方式中，光阻層 15 中的開口圖案 55a、55b 被延伸到目標層或基板 10 中，以形成開口圖案 55a'、55b'，從而將光阻層 15 中的圖案轉移到基板 10 中，如第 6A 圖及第 6B 圖所示。使用一或多個合適的蝕刻劑，使該圖案藉由蝕刻延伸到基板中。在一些實施方式中，曝光區域 50 和未曝光區域 52 的剩餘光阻

在蝕刻操作中至少部分被去除。在其他實施方式中，曝光區域 50 和未曝光區域 52 的剩餘光阻在蝕刻基板 10 後藉由使用合適的光阻剝離劑溶劑或藉由光阻灰化操作被去除。

【0022】 在一些實施方式中，基板 10 至少在它的表面部分包括一個單晶半導體層。基板 10 可以包括單晶半導體材料，例如但不限於 Si、Ge、SiGe、GaAs、InSb、GaP、GaSb、InAlAs、InGaAs、GaSbP、GaAsSb 和 InP。在一些實施方式中，基板是絕緣體上矽 (silicon-on insulator, SOI) 基板的矽層。在特定實施方式中，基板 10 是由結晶矽製成的。

【0023】 基板 10 可以在其表面區域包括一個或多個緩衝層（未繪示）。緩衝層的作用是逐漸改變晶格常數，使其從基板的晶格常數變為隨後形成的源極/汲極區的晶格常數。緩衝層可以由外延生長的單晶半導體材料形成，例如但不限於 Si、Ge、GeSn、SiGe、GaAs、InSb、GaP、GaSb、InAlAs、InGaAs、GaSbP、GaAsSb、GaN、GaP 和 InP。在一實施方式中，矽鍺 (SiGe) 緩衝層被外延生長在矽基板 10 上。矽鍺緩衝層的鍺濃度可以從最底部的緩衝層的 30 原子% 增加到最頂部的緩衝層的 70 原子%。

【0024】 在一些實施方式中，基板 10 包括至少一種金屬、金屬合金和金屬氮化物/硫化物/氧化物/矽化物的一或多個層，其公式為  $MX_a$ ，其中 M 為金屬，X 為 N、S、

Se、O、Si，a 為約 0.4 至約 2.5。在一些實施方式中，基板 10 包括鈦、鋁、鈷、鈳、氮化鈦、氮化鎢、氮化鉭，及其組合。

【0025】 在一些實施方式中，基板 10 包括具有式  $MX_b$  的至少一矽化物、金屬氧化物或金屬氮化物的介電材料，其中 M 是金屬或 Si，X 是 N 或 O，b 在約 0.4 至約 2.5 之間。在一些實施方式中，基板 10 包括二氧化矽、氮化矽、氧化鋁、氧化鉛、氧化鏷，以及其組合。

【0026】 光阻層 15 是藉由暴露於光化輻射而形成的光敏層。一般情況下，被入射輻射擊中的光阻層區域的化學性質的變化取決於所使用的光阻層的類型。光阻層 15 是正光阻或負光阻。正光阻是指當暴露於輻射，如紫外線時，光阻材料可溶於顯影劑，而不暴露（或暴露較少）的光阻區域則不溶於顯影劑。另一方面，負光阻是指當暴露於輻射時的光阻材料不溶於顯影劑，而不暴露（或暴露較少）的光阻區域可溶於顯影劑。負光阻在暴露於輻射後變得不溶的區域可能是由於暴露於輻射引起的交聯反應而變得不溶。

【0027】 光阻是正光阻還是負光阻可能取決於用於顯影光阻的顯影劑類型。例如，當顯影劑是水基顯影劑 (aqueous-based developer)，如四甲基氫氧化銨 (tetramethylammonium hydroxide, TMAH) 溶液時，一些正光阻提供了正型圖案（亦即，曝光區域被顯影劑去除）。另一方面，當顯影劑是有機溶劑，如乙酸

正丁酯 ( *n*-butyl acetate, *n*BA ) 時，相同的光阻提供了一個負型圖案 ( 亦即，未曝光區域被顯影劑去除 ) 。此外，在一些用 TMAH 溶液顯影的負光阻中，光阻的未曝光區域被 TMAH 去除，而光阻的曝光區域在暴露於光化輻射時發生交聯，在顯影後留在基板上。

【0028】 在一些實施方式中，光阻層 15 包括一個高靈敏度的光阻組成物。在一些實施方式中，高靈敏度光阻組成物對極紫外線 ( EUV ) 輻射高度敏感。在一些實施方式中，光阻組成物包括一個樹脂，和一個或多個光活性化合物 ( photoactive compound, PAC ) 。在一些實施方式中，光活性化合物是一種光酸產生劑 ( photoacid generator, PAG ) 或光引發劑。

【0029】 在一些實施方式中，例如當使用 EUV 輻射時，根據本揭示內容的光阻組成物是含有金屬的光阻。含有金屬的光阻包括在溶劑中與一或多個配體配位的金屬核心。在一些實施方式中，光阻包括金屬顆粒。在一些實施方式中，金屬顆粒是奈米顆粒。如本文所使用的，奈米顆粒是具有平均粒徑在約 1 奈米和約 20 奈米之間的顆粒。在一些實施方式中，包括 1 至約 18 個金屬顆粒的金屬核在溶劑中與一或多個有機配體配位。在一些實施方式中，金屬核心包括 3、6、9 或更多的金屬奈米粒子與一或多個有機配體在溶劑中配位。

【0030】 在一些實施方式中，金屬顆粒是一或多個鈦 ( Ti ) 、鋅 ( Zn ) 、鋯 ( Zr ) 、鎳 ( Ni ) 、鈷 ( Co ) 、

錳 ( M n ) 、 銅 ( C u ) 、 鐵 ( F e ) 、 鋇 ( S r ) 、 鎢 ( W ) 、  
釩 ( V ) 、 鉻 ( C r ) 、 錫 ( S n ) 、 鈪 ( H f ) 、 銦 ( I n ) 、  
鎘 ( C d ) 、 鉬 ( M o ) 、 鉭 ( T a ) 、 鈮 ( N b ) 、 鋁 ( A l ) 、  
銫 ( C s ) 、 鋇 ( B a ) 、 鐳 ( L a ) 、 鈰 ( C e ) 、 銀 ( A g ) 、  
銻 ( S b ) 、 其組合或其氧化物。

【0031】 在一些實施方式中，金屬奈米顆粒的平均粒徑在約 2 奈米和約 5 奈米之間。在一些實施方式中，基於奈米顆粒和溶劑的重量，金屬奈米顆粒在光阻組成物中的用量從約 0.5 w t % 到約 15 w t % 。在一些實施方式中，基於奈米顆粒和溶劑的重量，光阻組成物中的奈米顆粒的量從約 5 w t % 到約 10 w t % 。在一些實施方式中，基於溶劑和金屬顆粒的重量，金屬顆粒的濃度從 1 w t % 到 7 w t % 。低於約 0.5 w t % 的金屬奈米顆粒，光阻塗層就會太薄。高於約 15 w t % 的金屬奈米顆粒，光阻塗層太厚且黏稠。

【0032】 在一些實施方式中，金屬核心由熱穩定的配體配位，其中熱穩定的配體包括支鏈或非支鏈、環狀或非環狀的飽和有機基團，包括 C 1 - C 7 烷基或 C 1 - C 7 氟代烷基。C 1 - C 7 烷基或 C 1 - C 7 氟烷基包括一或多個取代基，其選自 - C F <sub>3</sub> 、 - S H 、 - O H 、 = O 、 - S - 、 - P - 、 - P O <sub>2</sub> 、 - C ( = O ) S H 、 - C ( = O ) O H 、 - C ( = O ) O - 、 - O - 、 - N - 、 - C ( = O ) N H 、 - S O <sub>2</sub> O H 、 - S O <sub>2</sub> S H 、 - S O H 和 - S O <sub>2</sub> - 所組成的群組。在一些實施方式中，配體包括一或多個取代基，其選自 - C F <sub>3</sub> 、 - O H 、 - S H 和 - C ( = O ) O H 取代基

所組成的群組。

【0033】 在一些實施方式中，配體是一個羧酸或磺酸配體。例如，在一些實施方式中，配體是甲基丙烯酸。在一些實施方式中，金屬顆粒是奈米顆粒，金屬奈米顆粒與包括脂肪族或芳香族基團的配體配位。脂肪族或芳香族基團可以是非支鏈的，也可以是含有 1-9 個碳的環狀或非環狀飽和側基，包括烷基、烯基和苯基。支鏈基團可進一步被氧或鹵素取代。在一些實施方式中，每個金屬顆粒被 1 至 25 個配體單元所配位。在一些實施方式中，每個金屬粒子被 3 至 18 個配體單元配位。

【0034】 在一些實施方式中，光阻組成物包括基於光阻組成物總重量的約 0.1 wt % 至約 20 wt % 的配體。在一些實施方式中，光阻包括約 1 重量 % 至約 10 重量 % 的配體。在一些實施方式中，基於金屬顆粒的重量和配體的重量，配體的濃度為約 10 wt % 至約 40 wt %。低於約 10 wt % 的配體，有機金屬光阻不能很好地發揮作用。超過約 40 wt % 的配體，很難形成均勻的光阻層。在一些實施方式中，根據配體和溶劑的重量，配體以大約 5 wt % 到大約 10 wt % 的重量範圍溶解在塗層溶劑中，如丙二醇甲醚醋酸酯 (propylene glycol methyl ether acetate, PGMEA)。

【0035】 光阻的一些實施方式包括一種或多種光活性化合物 (photoactive compound, PAC)。光活性化合物是光活性成分，例如光酸產生劑、光鹼產生劑、自由

基產生劑等。光活性化合物可以是正作用(positive-acting)或負作用(negative-acting)。在光活性化合物是光酸產生劑的一些實施方式中，光活性化合物包括鹵化三嗪(halogenated triazines)、鎘鹽(onium salts)、重氮鹽(diazonium salts)、芳族重氮鹽(aromatic diazonium salts)、鎘鹽(phosphonium salts)、銦鹽(sulfonium salts)、碘鎘鹽(iodonium salts)、醯亞胺磺酸鹽(imide sulfonate)、肟磺酸鹽(oxime sulfonate)、重氮二磺(diazodisulfone)、二磺(disulfone)、o-硝基苄基磺酸鹽(o-nitrobenzylsulfonate)、磺化酯(sulfonated esters)、鹵代磺醯氧基二甲醯亞胺(halogenated sulfonyloxy dicarboximides)、重氮二磺(diazodisulfones)、 $\alpha$ -氰基氧基胺磺酸鹽( $\alpha$ -cyanooxyamine-sulfonates)、亞磺酸鹽(imidesulfonates)、酮二氮磺(ketodiazosulfones)、磺醯基二氮雜酯(sulfonyldiazoesters)、1,2-二(芳基磺醯基)肼(1,2-di(arylsulfonyl)hydrazines)、硝基苄基酯(nitrobenzyl esters)、均三嗪(s-triazine)衍生物、上述化合物的組合或其類似物。

【0036】 光酸產生劑的具體實例包括  $\alpha$ -(三氟甲基磺醯氧基)-雙環[2.2.1]庚-5-烯-2、3-二碳-鄰二醯亞胺( $\alpha$ -(trifluoromethylsulfonyloxy)-bicyclo[2.2

. 1]hept-5-ene-2,3-dicarb-o-ximide, MDT)、  
N-羥基萘二甲醯亞胺(N-hydroxy-naphthalimide,  
DDSN)、安息香甲苯磺酸酯(benzoinsosylate)、叔  
丁基苯基- $\alpha$ -(對甲苯磺醯氧基)-乙酸酯及叔丁基- $\alpha$ -  
(對甲苯磺醯氧基)-乙酸酯  
(t-butylphenyl- $\alpha$ -(p-toluenesulfonyloxy)-ac  
etate and  
t-butyl- $\alpha$ -(p-toluenesulfonyloxy)-acetate)、  
三芳基鎢(triarylsulfonium)及二芳基碘六氟銻酸酯  
(diaryliodonium hexafluoroantimonates)、六  
氟砷酸酯(hexafluoroarsenates)、三氟甲磺酸酯  
(trifluoromethanesulfonates)、碘鎢全氟辛烷磺酸  
(iodonium perfluorooctanesulfonate)、N-樟腦  
磺醯氧基萘醯亞胺  
(N-camphorsulfonyloxynaphthalimide)、N-五  
氟苯磺醯氧基萘醯亞胺  
(N-pentafluorophenylsulfonyloxynaphthalim  
ide)；離子型碘鎢磺酸鹽(ionic iodonium  
sulfonate)例如二芳基碘鎢(烷基或芳基)磺酸鹽  
(diaryliodonium (alkyl or aryl)sulfonate)及  
雙-(二叔丁基苯基)碘鎢樟腦磺酸鹽  
(bis-(di-t-butylphenyl)iodonium  
camphanylsulfonate)；全氟烷基磺酸鹽  
(perfluoroalkanesulfonate)例如全氟戊烷磺酸鹽

(perfluoropentanesulfonate)、全氟辛烷磺酸鹽(perfluorooctanesulfonate)、全氟甲烷磺酸鹽(perfluoromethanesulfonate)；芳基(如苯基或苄基)三氟甲磺酸鹽，例如三苯基鎂三氟甲磺酸酯(triphenylsulfonium triflate)或二-(三丁基苯基)碘鎂三氟甲磺酸酯(bis-(t-butylphenyl)iodonium triflate)；連苯三酚(pyrogallol)衍生物(例如連苯三酚的三甲磺酸酯)、羥基醯亞胺的三氟甲磺酸酯(trifluoromethanesulfonate esters of hydroxyimides)、 $\alpha,\alpha'$ -雙-磺醯基-重氮甲烷( $\alpha,\alpha'$ -bis-sulfonyl-diazomethanes)、經硝基取代之苄醇的磺酸酯(sulfonate esters of nitro-substituted benzyl alcohols)、萘醌-4-二重氮化物(naphthoquinone-4-diazides)、烷基二磺(alkyl disulfones)，或其類似物。

【0037】 在一些實施方式中，光活性化合物(PAC)包括自由基產生劑，其包括n-苯基甘氨酸(n-phenylglycine)；芳香酮(aromatic ketones)，包括二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮、N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基氨基苯並苯酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、p,p'-雙(二甲基氨基)苯並苯酮、p,p'-二(二乙基氨基)苯並苯酮；蒽醌(anthraquinone)、2-乙基蒽醌；萘醌(naphthaquinone)；以及菲醌

(phenanthraquinone)；安息香類(benzoins)，包括安息香、安息香甲醚、安息香異丙基醚、安息香-正丁基醚、安息香-苯基醚、甲基安息香及乙基安息香；苄基(benzyl)衍生物，包括二苄基、苄基二苯基二硫醚及苄基二甲基縮酮；吡啶(acridine)衍生物、包括 9-苯基吡啶及 1,7-雙(9-吡啶基)庚烷；噻噸酮類(thioxanthenes)，包括 2-氯噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2,4-二甲基噻噸酮及 2-異丙基噻噸酮；苯乙酮類(acetophenones)，包括 1,1-二氯苯乙酮、對-叔丁基-二氯苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮及 2,2-二氯-4-苯氧基苯乙酮；2,4,5-三芳基咪唑二聚體(2,4,5-triarylimidazole dimer)，包括 2-(鄰氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚體、2-(鄰氯苯基)-4,5-二(間甲氧基苯基)咪唑二聚體、2-(鄰氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚體、2-(鄰甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚體、2-(對甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚體、2,4-二(對甲氧基苯基)-5-苯基咪唑二聚體、2-(2,4-二甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚體及 2-(對甲基巯基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚體；這些化合物的組合或其類似物。

【0038】 在一些實施方式中，PAC 包括光鹼產生劑和光可分解鹼。在實施方式中，PAC 是光鹼產生劑(PBG)，PBG 包括季銨鹽二硫代氨基甲酸鹽(quaternary ammonium dithiocarbamates)、 $\alpha$  氨基酮( $\alpha$

aminoketones)、含有肟-氨基的分子(oxime-urethane containing molecules)，例如二苯甲酮肟六亞甲基二脲(dibenzophenone oxime hexamethylene diurethan)，四有機硼酸銨鹽(ammonium tetraorganylborate salts)，和 N-(2-硝基苄氧羰基)環胺(N-(2-nitrobenzyloxycarbonyl)cyclic amines)，這些化合物的組合或其類似物。

【0039】 在一些實施方式中，其中 PAC 包括光可分解鹼(photo decomposable bases, PBD)，PBD 包括三苯鎢氫氧化物(triphenylsulfonium hydroxide)、三苯鎢六氟化銻(triphenylsulfonium antimony hexafluoride)和三苯鎢三鹽(triphenylsulfonium triflyl)。

【0040】 如本技術領域中具有通常知識者所將了解的，在此列出的化合物僅旨在作為光活性化合物(PACs)的說明性例子，而不旨在將實施方式限制為僅具體敘述的那些 PAC。並且，可以使用任何合適的 PAC，且所有這些 PAC 均應完全包括在這些實施方式的範圍內。

【0041】 在一些實施方式中，光阻組成物包括樹脂與一或多個光活性化合物(PAC)。在一些實施方式中，樹脂是一種聚合物或共聚物。在一些實施方式中，樹脂是丙烯酸酯單體和羥基苯乙烯單體的共聚物。如第 7A 圖所示，在一些實施方式中，丙烯酸酯單體包括一個酸不穩

定基 (acid labile group, ALG) 和一個自由基活性官能基 (radical-active functional group) 與羥基苯乙烯單體進行共聚。丙烯酸酯單體例如藉由一連接基團 (連接基團 1) 連接到丙烯酸酯上的烯烴或炔烴。在一些實施方式中，自由基活性官能基藉由連接基團連接到樹脂的聚合物骨架上。酸不穩定基 (ALG) 是一個藉由與酸反應從樹脂上分解或裂解的基團。

【0042】 在一些實施方式中，樹脂包括一或多個連接基團將自由基活性官能基連接到聚合物樹脂。自由基活性官能基是一個被自由基活化的基團，並與其他自由基活性官能基發生交聯或聚合反應。在一些實施方式中，一或多個連接基團是一或多個基團選自由包括直鏈、支鏈或環狀的 C1-C10 烷基；一飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀的 C1-C10 碳氫基；和一拉電子基所組成的群組。

【0043】 第 7B 圖、第 7C 圖、第 7D 圖、第 7E 圖及第 7F 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式，含有酸不穩定基和連接基團的單體單元的例子。如第 7B 圖至第 7F 圖所示，酸不穩定基位於丙烯酸酯基團的下部，而連接基團將末端雙鍵連接到丙烯酸酯基團的上部。在一些實施方式中，連接基團包括拉電子基，而拉電子基是羧基或被一個或多個取代基取代的 C1-C10 烷基，該取代基是選自由鹵素、羰基、磺基、硝基、胺基和氰基所組成的群組。在一些實施方式中，鹵素是氟、氯、溴或碘。

【0044】 第 7G 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式

的樹脂的含有酸不穩定基（ALG）的丙烯酸酯單體單元的結構。第 7H 圖、第 7I 圖、第 7J 圖、第 7K 圖、第 7L 圖、第 7M 圖、第 7N 圖和第 7O 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式含有酸不穩定基的單體單元的例子。在一些實施方式中，酸不穩定基是一個直鏈、支鏈或環狀 C1-C20 烷基。在一些實施方式中，酸不穩定基是環戊基或環己基的烷基，如第 7H 圖至第 7N 圖所示。在其他實施方式中，酸不穩定基是一個叔烷基，例如如第 7O 圖所示的叔丁基或叔戊基。

【0045】 第 8A 圖、第 8B 圖、第 8C 圖和第 8D 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式，具有羰基的連接基團和自由基活性官能基取代基的例子。在一些實施方式中，第 8B 圖和第 8D 圖中的 R 是一個直鏈、支鏈或環狀的 C1-C10 烷基。如第 8A 圖至第 8D 圖所示，自由基活性官能基在這些實施方式中是烯基。

【0046】 第 8E 圖、第 8F 圖、第 8G 圖、第 8H 圖、第 8I 圖、第 8J 圖、第 8K 圖、第 8L 圖、第 8M 圖、第 8N 圖及第 8O 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式的拉電子基和自由基活性官能基取代基的例子。在第 8E 圖至第 8O 圖中，拉電子基是被高電子親和力元素（如氟）取代的烷基，自由基活性官能基是烯基。

【0047】 在一些實施方式中，自由基活性官能基與樹脂的酸不穩定基（ALG）相連。第 9A 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式的樹脂的單體單元。第 9A 圖中的單

體單元進行共聚，形成第 9 B 圖中所示的共聚物樹脂。在一些實施方式中，樹脂包括兩個連接基團（連接基團 2、連接基團 3）在 A L G 中，連接自由基活性官能基到 A L G，如第 9 A 圖和第 9 B 圖所示。在一些實施方式中，當選擇性地（或模式性地）暴露於光化輻射時，如第 9 C 圖所示，包括兩個連接基團的 A L G 從樹脂中被裂解，如第 9 B 圖所示，樹脂的未暴露區域保持不變。曝光區域中的羧基的形成使曝光區域更容易溶於水基顯影劑中，如四甲基氫氧化銨溶液。

【0048】 在一些實施方式中，離酯鍵較近的連接基團（連接基團 2）的功能是調整酸不穩定基的活化能（ $E_a$ ），而更靠近自由基活性官能基（烯基）的連接基團（連接基團 3）的功能是調整樹脂的玻璃轉化溫度  $T_g$  和自由基活性官能基的反應性。在一些實施方式中，更接近自由基活性官能基的連接基團（連接基團 3）增加  $T_g$  和增加自由基活性官能基的反應性。在一些實施方式中，更接近酯鍵的連接基團（連接基團 2）是一個飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀的 C 1 - C 10 碳氫基。在一些實施方式中，靠近自由基活性官能基的連接基團（連接基團 3）是飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀的 C 1 - C 10 碳氫基或拉電子基。在一些實施方式中，拉電子基是羧基，或被一個或多個取代基取代的 C 1 - C 10 烷基，該取代基是選擇自由鹵素、羰基、磺基、硝基、銨基和氰基所組成的群組。

【0049】 第 9 D 圖、第 9 E 圖、第 9 F 圖、第 9 G 圖、第 9 H 圖、第 9 I 圖、第 9 J 圖、第 9 K 圖、第 9 L 圖、第 9 M 圖、第 9 N 圖、第 9 O 圖、第 9 P 圖、第 9 Q 圖、第 9 R 圖及第 9 S 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式，具有一個或兩個連接基團的樹脂單體單元的例子。在一些實施方式中，如第 9 D 圖至第 9 S 圖所示，一或多個連接基團形成一個酸不穩定基。在一些實施方式中，如第 9 D 圖至第 9 N 圖和第 9 P 圖至第 9 S 圖所示，與酯鍵較近的連接基團是環烷基，在其他實施方式中，如第 9 O 圖所示，更靠近酯鍵的連接基團是環烯基。在一些實施方式中，環烷基被烷基取代，如甲基（第 9 D 圖、第 9 F 圖、第 9 G 圖和第 9 J 圖至第 9 O 圖）、乙基（第 9 E 圖）或異丙基（第 9 H 圖和第 9 I 圖）。在一些實施方式中，離自由基活性官能基較近的連接基團是環烷基（第 9 G 圖）、羰基（第 9 H 圖）、羧基（第 9 I 圖），羧基（第 9 I 圖）、烯基（第 9 J 圖），或直鏈或支鏈烷基（第 9 F 圖、第 9 K 圖和第 9 N 圖）。在一些實施方式中，如第 9 P 圖至第 9 S 圖所示，樹脂包括具有連接到酯鍵的 A L G 及藉由連接基團連接到樹脂的聚合物骨架的自由基活性官能基的丙烯酸酯單體單元。

【0050】 在一些實施方式中，樹脂包括感光基團、自由基活性官能基和連接自由基活性官能基與感光基團的連接基團。在一些實施方式中，感光基團是取代的或未取代的 C 1 - C 1 8 芳基。在一些實施方式中，芳基是苯基、萘

基或蔥基。在一些實施方式中，取代或未取代的 C 1 - C 1 8 芳基包括一個 - O H 基的取代基。在一些實施方式中，連接基團選自由飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀的 C 1 - C 1 0 碳氫基和拉電子基組成的群組。在一些實施方式中，連接基團可以調整自由基活性官能基的活化能( E a ) 並增加樹脂的 T<sub>g</sub>。

【0051】 第 1 0 A 圖及第 1 0 B 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式，藉由連接基團（連接基團 4）連接到感光基團的具有自由基活性官能基的樹脂單體單元結構。第 1 0 A 的樹脂單體單元具有烯基自由基活性官能基，第 1 0 B 圖的樹脂單體單元具有炔基自由基活性官能基。第 1 0 C 圖、第 1 0 D 圖、第 1 0 E 圖、第 1 0 F 圖、第 1 0 G 圖及 1 0 H 圖顯示根據本揭示內容的一些實施方式，具有連接到感光基團的自由基活性官能基的單體單元的例子。第 1 0 A 圖至第 1 0 H 圖的實施方式的樹脂單體單元是取代的羥基苯乙烯，然而，樹脂不限於取代的羥基苯乙烯單體單元。羥基苯乙烯單體單元可具有 1 至 4 個自由基活性官能基連接到感光基團。在一些實施方式中，自由基活性官能基是在相對於羥基的鄰位或間位位置連接到感光基團。在一些實施方式中，自由基活性官能基連接在鄰位位置，而另一自由基活性官能基連接在間位位置（第 1 0 G 圖）。在其他實施方式中，有兩個自由基活性官能基在間位位置，或兩個自由基活性官能基在鄰位位置（第 1 0 H 圖）。在一些實施方式中，如第 1 0 E 圖和

第 10F 圖所示，連接基團是拉電子基。拉電子基可以是本文揭示的任何一種拉電子基。

【0052】 在一些實施方式中，如第 11 圖所示，樹脂包括藉由連接基團（連接基團 1）連接到樹脂聚合物骨架上的自由基活性官能基，具有包括一個或兩個不同連接基團（連接基團 2、連接基團 3）的 ALG 的單體單元和連接到 ALG 的第二自由基活性官能基的單體單元，以及具有通過連接基團（連接基團 4）連接到感光基團的第三自由基活性官能基的單體單元。在另一個實施方式中，如第 12 圖所示，樹脂包括具有 ALG 的單體單元，其包括一個或兩個不同的連接基團（連接基團 2、連接基團 3）和一個連接到 ALG 的自由基活性官能基，以及具有感光基團及藉由連接基團（連接基團 4）連接到感光基團的第二自由基活性官能基的單體單元。在另一實施方式中，如第 13 圖所示，樹脂包括一個通過連接基團（連接基團 1）連接到樹脂聚合物骨架上的自由基活性官能基，一個具有 ALG 的單體單元，以及和一個帶有感光基團的單體單元，第二自由基活性官能基藉由連接基團（連接基團 4）連接到感光基團。連接基團和 ALG 可以是本揭示公開的任何連接基團或 ALG。

【0053】 在一些實施方式中，樹脂具有從約 500 到約 1,000,000 的重均分子量。在一些實施方式中，樹脂具有從約 2,000 到約 250,000 的重均分子量。

【0054】 在一些實施方式中，樹脂結構包括形成聚合物骨

架骨幹的重複單元。該重複單元可包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、巴豆酸酯、乙烯基酯、馬來酸二酯、富馬酸二酯、衣康酸二酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、苯乙烯、羥基苯乙烯、乙烯基醚、這些化合物的組合，或類似物。

【0055】 在一些實施方式中，用於樹脂結構的重複單元的具體結構，包括一或多個丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸 2-羥乙酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸苄酯、2-烷基-2-金剛烷(甲基)丙烯酸酯或(1-金剛烷)甲基丙烯酸二烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸乙醯氧乙酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯、2-乙氧基乙基甲基丙烯酸酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苄酯、3-氯-2-羥基丙基甲基丙烯酸酯、3-乙醯氧基-2-羥基丙基甲基丙烯酸酯、3-氯乙醯氧基-2-羥基丙基甲基丙烯酸酯、巴豆酸丁酯、巴豆酸己酯，或類似物。乙烯基酯的例子包括乙酸乙烯酯、丙酸乙烯

酯、丁基乙烯酯、甲氧基乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、馬來酸二甲酯、馬來酸二乙酯、馬來酸二丁酯、富馬酸二甲酯、富馬酸二乙酯、富馬酸二丁酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、乙基丙烯醯胺、丙基丙烯醯胺、正丁基丙烯醯胺、叔丁基丙烯醯胺、環己基丙烯醯胺、2-甲氧基乙基丙烯醯胺、二甲基丙烯醯胺、二乙基丙烯醯胺、苯基丙烯醯胺、苄基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺甲酯、甲基丙烯醯胺乙酯、甲基丙烯醯胺丙酯、甲基丙烯醯胺正丁酯、甲基丙烯醯胺叔丁酯、甲基丙烯醯胺環己基、甲基丙烯醯胺 2-甲氧基乙酯、二甲基甲基丙烯醯胺、二乙基甲基丙烯醯胺、苯基甲基丙烯醯胺、苄基甲基丙烯醯胺、甲基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、己基乙烯基醚、甲氧基乙基乙烯基醚、二甲基氨基乙基乙烯基醚，或類似物。苯乙烯的例子包括苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、異丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、丁氧基苯乙烯、乙醯氧基苯乙烯、羥基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯、溴苯乙烯、乙烯基甲基苯甲酸酯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、馬來醯亞胺、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基噁唑、這些化合物的組合，或類似物。

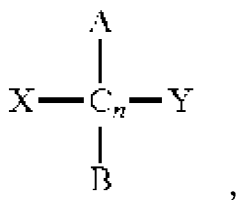
**【0056】** 在一些實施方式中，樹脂的重複單元也有單環或多環烴結構取代到其中，或者單環或多烴結構是重複單元，以形成脂環烴結構。在一些實施方式中，單環結構的具體例子包括二環烷、三環烷、四環烷、環戊烷、環

己烷等。在一些實施方式中，多環結構的具體例子包括金剛烷、降冰片、異冰片、三環十二烷、四環十二烷，或類似物。

【0057】 在一些實施方式中，樹脂還包括連接到聚合物結構的其他基團，這些基團有助於改善樹脂的各種性能。例如，在樹脂結構中加入內酯基團有助於減少光阻顯影後的線邊緣粗糙度，從而有助於減少顯影期間發生的缺陷的數量。在一些實施方式中，內酯基團包括具有 5 至 7 個成員的環，然而，任何合適的內酯結構可替代性地用於內酯基團。

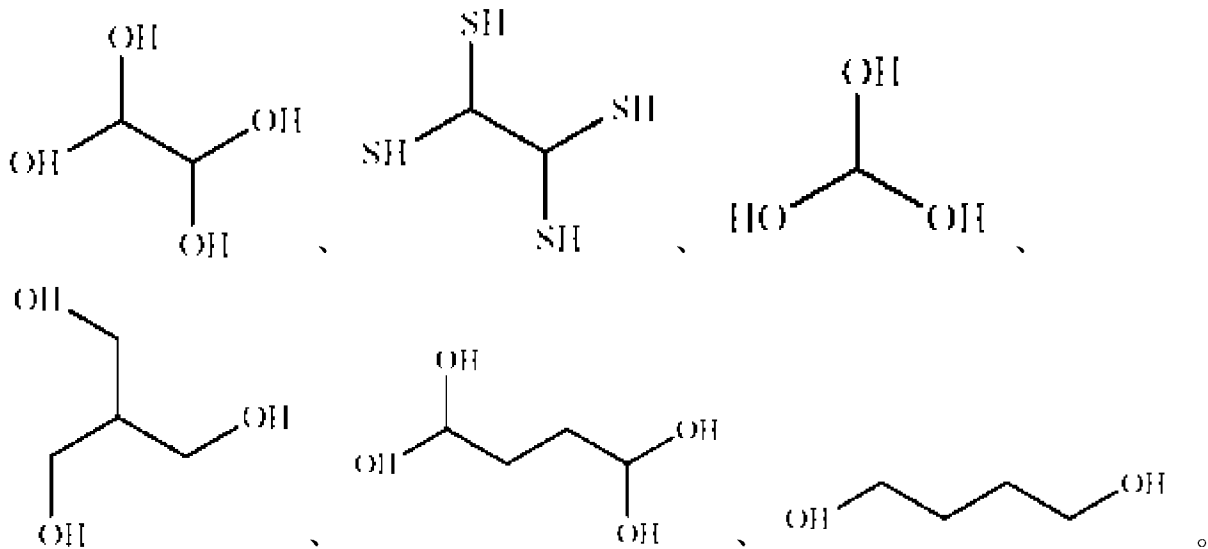
【0058】 在一些實施方式中，將交聯劑添加到光阻中。交聯劑與樹脂中的其中一個烴結構的一個基團發生反應，也與另一個烴結構的第二基團發生反應，以使得兩個烴結構交聯及鍵合在一起。這類鍵合及交聯增加了交聯反應的聚合物產物的分子量，並增加了光阻的整體交聯密度。增加密度及交聯密度有助於改善光阻圖案。

【0059】 在其他實施方式中，交聯劑具有以下結構：



其中 C 為碳，n 為 1 - 15，A 及 B 獨立地包括氫原子、羥基、鹵化物、芳族碳環、或直鏈或環狀烷基、烷氧基／氟代、碳數為 1 至 12 的烷基／氟代烷氧基鏈。每個碳(即 C)包含 A 及 B，位於碳鏈第一末端的第一個碳包括 X，位於

碳鏈第二末端的第二個碳包括 Y，其中 X 及 Y 獨立地包括胺基、硫醇基、羥基、異丙醇基或異丙胺基，除了當  $n = 1$  時，X 及 Y 鍵結到相同的碳上。可用作交聯劑的具體實例包括以下材料：

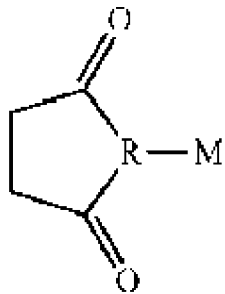


【0060】 或者，在一些實施方式中，替代或除了添加交聯劑至光阻組成物中，亦添加偶聯劑(coupling agent)至光阻組成物。偶聯劑可輔助交聯反應，其中偶聯劑在交聯劑之前先與聚合物樹脂中的烴結構上的基團發生反應，從而降低交聯反應的反應能量並提高反應速率。接著，鍵結後的偶聯劑再與交聯劑發生反應，從而將交聯劑偶聯到樹脂上。

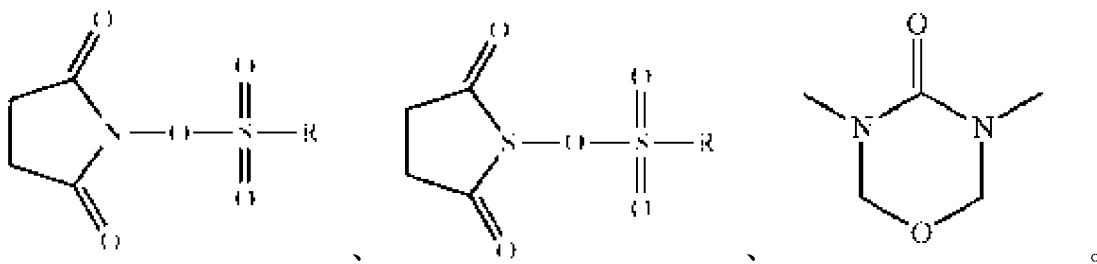
【0061】 可替代地，在偶聯劑添加至沒有交聯劑的光阻中的一些實施方式中，偶聯劑用於將聚合物中的一烴結構中的一個基團偶聯至另一個烴結構的第二基團，以使得兩種聚合物交聯及鍵合。然而，在這種實施方式中，與交聯劑不同，偶聯劑並非作為聚合物的一部分保留下來，

並且僅協助將一個烴結構直接鍵合至另一個烴結構。

【0062】 在一些實施方式中，偶聯劑具有以下結構：



其中  $R$  為碳原子、氮原子、硫原子或氧原子， $M$  包括氯原子、溴原子、碘原子、 $-NO_2$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-H$ ； $-CN$ 、 $-NCO$ 、 $-OCN$ 、 $-CO_2^-$ 、 $-OH$ 、 $-OR^*$ 、 $-OC(O)CR^*$ 、 $-SR$ 、 $-SO_2N(R^*)_2$ 、 $-SO_2R^*$ 、 $-SOR$ 、 $-OC(O)R^*$ 、 $-C(O)OR^*$ 、 $-C(O)R^*$ 、 $-Si(OR^*)_3$ 、 $-Si(R^*)_3$ 、環氧樹脂、或類似物， $R^*$  為經取代或未取代的  $C1-C12$  烷基、 $C1-C12$  芳基、 $C1-C12$  芳烷基等。在一些實施方式中，用作偶聯劑的具體實例包括以下材料：



【0063】 將光阻的各個成分置於溶劑中，以協助光阻的混合及分配。為了協助光阻的混合及分配，至少部分地根據聚合物的材料及光活性化合物的材料來選擇溶劑。在一些實施方式中，選擇溶劑以使得樹脂及光活性化合物可均勻地溶解在溶劑中並分配在待圖案化層上。

【0064】 一淬滅劑 (quenching) 添加至光阻組成物的一

些實施方式中，以抑制所產生的酸/鹼/自由基在光阻內的擴散。淬滅劑改良光阻圖案組態以及光阻隨著時間的推移的穩定性。在一實施方式中，淬滅劑為胺，諸如第二低級脂族胺(second lower aliphatic amine)、三級低級脂族胺(tertiary lower aliphatic amine)、或類似物。胺的特定實例包括三甲胺(trimethylamine)、二乙胺(diethylamine,)、三乙胺(triethylamine)、二正丙胺(di-n-propylamine)、三正丙胺(tri-n-propylamine)、三戊胺(tripentylamine)、二乙醇胺(diethanolamine)、及三乙醇胺(triethanolamine)、烷醇胺(alkanolamine)、其組合、或類似物。

【0065】 在一些實施方適中，有機酸作為淬滅劑。有機酸的特定實施例包括丙二酸(malonic acid)、檸檬酸(citric acid)、蘋果酸(malic acid)、丁二酸(succinic acid)、苯甲酸(benzoic acid)、水楊酸(salicylic acid)；磷氧基酸及其衍生物，諸如磷酸及其衍生物諸如其酯、磷酸二正丁基酯(phosphoric acid di-n-butyl ester)及磷酸二苯基酯(phosphoric acid diphenyl ester)；磷酸及其衍生物，包括其酯，諸如磷酸二甲基酯(phosphonic acid dimethyl ester)、磷酸二正丁基酯(phosphonic acid di-n-butyl ester)、苯基磷酸(phenylphosphonic acid)、磷酸二苯基酯

(phosphonic acid diphenyl ester)、及膦酸二苄基酯(phosphonic acid dibenzyl ester)；及次膦酸及其衍生物，包括其酯，諸如苯次膦酸(phenylphosphinic acid)。

【0066】 添加至光阻之一些實施方式的另一種添加劑為穩定劑，此穩定劑有助於防止在光阻曝光期間產生的酸的意外擴散。在一些實施例中，穩定劑包括含氮化合物，包括脂族一級、二級、及三級胺；環狀胺，包括哌啶(piperidines)、吡咯啉(pyrrolidines)、嗎啉(morpholines)；芳族雜環，包括吡啶(pyridines)、嘧啶(pyrimidines)、嘌呤(purines)；亞胺，包括二氮雜雙環十一碳烯(diazabicycloundecene)、胍(guanidines)、醯亞胺(imides)、醯胺(amides)、或類似物。或者，在一些實施方式中，銨鹽亦用於穩定劑，包括烷氧化物的銨、一級、二級、三級、及四級烷基及芳基銨鹽，包括氫氧化物、酚化物、羧化物、芳基及烷基磺酸酯、磺醯胺、或類似物。在一些實施方式中，使用其他陽離子含氮化合物，包括吡啶鎨鹽及其他雜環含氮化合物與陰離子諸如烷氧化物的鹽，包括氫氧化物、酚化物、羧化物、芳基及烷基磺酸酯、磺醯胺、或類似物。

【0067】 在光阻的一些實施方式中的另一種添加劑為溶解抑制劑，以輔助控制在顯影期間的光阻的溶解。在一實施方式中，膽鹽酯(bile-salt esters)可用作溶解抑

制劑。在一些實施方式中，溶解抑制劑的特定實例包括膽酸(cholic acid)、去氧膽酸(deoxycholic acid)、石膽酸(lithocholic acid)、第三丁基去氧膽酸鹽(t-butyl deoxycholate)、第三丁基石膽酸鹽(t-butyl lithocholate)、及第三丁基-3-乙醯基石膽酸鹽(t-butyl-3-acetyl lithocholate)。

【0068】 在光阻的一些實施例中的另一種添加劑為增塑劑(plasticizer)。增塑劑可用於減少光阻與底層(例如，待圖案化之層)之間的分層及開裂。增塑劑包括單體、低聚、及聚合物增塑劑，諸如低聚及聚乙二醇醚、脂環族酯、及非酸反應性類固醇衍生材料。在一些實施方式中，用於增塑劑的材料之特定實例包括鄰苯二甲酸二辛酯(dioctyl phthalate)、鄰苯二甲酸雙十二烷基酯(didodecyl phthalate)、三乙二醇二辛酸酯(triethylene glycol dicaprylate)、二甲基二醇鄰苯二甲酸酯(dimethyl glycol phthalate)、磷酸三甲苯酯(tricresyl phosphate)、己二酸二辛基酯(dioctyl adipate)、癸二酸二丁酯(dibutyl sebacate)、三乙醯基甘油(triacetyl glycerine)、或類似物。

【0069】 著色劑(coloring agent)為包含在光阻的一些實施方式中的另一種添加劑。著色劑觀察者檢查光阻並且發現可能需要在進一步製程之前補救的任何缺陷。在一些實施方式中，著色劑為三芳基甲烷染料或細粒有

機顏料。在一些實施方式中，材料的特定實例包括結晶紫(crystal violet)、甲基紫(methyl violet)、乙基紫(ethyl violet)、油藍 #603(oil blue #603)、維多利亞豔藍 BOH(Victoria Pure Blue BOH)、孔雀石綠(malachite green)、鑽石綠(diamond green)、酞花青顏料(phthalocyanine pigments)、偶氮顏料(azo pigments)、碳黑(carbon black)、氧化鈦(titanium oxide)、亮綠染料(C. I. 42020)、維多利亞豔藍 FGA (Linebrow)、維多利亞 BO (Linebrow) (C. I. 42595)、維多利亞藍 BO (C. I. 44045)、玫瑰紅 6G (C. I. 45160)、二苯甲酮化合物，諸如 2,4-二羥基二苯甲酮(2,4-dihydroxybenzophenone)及 2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮(2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone)；水楊酸化合物，諸如水楊酸苯酯(phenyl salicylate)及 4-第三丁基苯基水楊酸酯(4-t-butylphenyl salicylate)；丙烯酸苯酯化合物，諸如乙基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯(ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylate)、及 2'-乙基己基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯(2'-ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylate)；苯并三唑化合物，諸如 2-(2-羥基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑

(2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazole)，及 2-(3-第三-丁基-2-羥基-5-甲基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑(2-(3-t-butyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazole)；香豆素化合物，諸如 4-甲基-7-二乙基胺基-1-苯并呋喃-2-酮(4-methyl-7-diethylamino-1-benzopyran-2-one)；噻噸酮化合物，諸如二乙基噻噸酮(diethylthioxanthone)；芪化合物(stilbene compounds)、萘酸化合物(naphthalic acid compounds)、偶氮染料(azo dyes)、酞菁藍(phthalocyanine blue)、酞菁綠(phthalocyanine green)、碘綠(iodine green)、維多利亞藍、結晶紫、氧化鈦、萘黑(naphthalene black)、Photopia 甲基紫、溴酚藍(bromphenol blue)及溴甲酚綠(bromcresol green)；雷射染料，諸如玫瑰紅 G6、香豆素 500、DCM(4-(二氰基亞甲基)-2-甲基-6-(4-二甲基胺基苯乙烯基)-4H 呋喃))、Kiton Red 620、吡咯甲川 580、或類似物。另外，一或多種著色劑可組合用於提供所需著色。

【0070】 將黏附添加劑添加至光阻之一些實施方式以促進光阻與上面施加有光阻的底層(例如，待圖案化之層)之間的黏附。在一些實施方式中，黏附添加劑包括具有至少一個反應性取代基諸如羧基、甲基丙烯醯基基團、

異氰酸酯基團或環氧基的矽烷化合物。黏附組分的特定實例包括三甲氧基甲矽烷基苯甲酸(trimethoxysilyl benzoic acid)、 $\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷( $\gamma$ -methacryloxypropyl trimethoxy silane)、乙烯基三乙醯氧基矽烷(vinyltriacetoxysilane)、乙烯基三甲氧基矽烷(vinyltrimethoxysilane)、 $\gamma$ -異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷( $\gamma$ -isocyanatepropyl triethoxy silane)、 $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷( $\gamma$ -glycidoxypropyl trimethoxy silane)、 $\beta$ -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷( $\beta$ -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl trimethoxy silane)、苯并咪唑(benzimidazoles)及聚苯并咪唑(polybenzimidazoles)、低級羥烷基取代的吡啶衍生物(lower hydroxyalkyl substituted pyridine derivative)、氮雜環化合物(nitrogen heterocyclic compound)、脲(urea)、硫脲(thiourea)、有機磷化合物、8-氧喹啉(8-oxyquinoline)、4-羥喋啶(4-hydroxypteridine)及衍生物、1,10-啡啉(1,10-phenanthroline)及衍生物、2,2'-聯吡啶(2,2'-bipyridine)及衍生物、苯并三唑(benzotriazoles)、有機磷化合物、苯二胺化合物(phenylenediamine compounds)、2-胺基-1-苯乙醇(2-amino-1-phenylethanol)、N-苯基乙醇胺

(N-phenylethanolamine)、N-乙基二乙醇胺(N-ethyldiethanolamine)、N-乙基乙醇胺(N-ethylethanolamine)及衍生物、苯并噻唑(benzothiazole)、及具有環己基環及嗎啉環的苯并噻唑胺鹽(benzothiazoleamine salt having a cyclohexyl ring and a morpholine ring)、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane)、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(3-glycidoxypropyltriethoxysilane)、3-巯基丙基三甲氧基矽烷(3-mercaptopropyltrimethoxysilane)、3-巯基丙基三乙氧基矽烷(3-mercaptopropyltriethoxysilane)、3-甲基丙烯酸酯氧基丙基三甲氧基矽烷(3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane)、乙烯基三甲氧基矽烷(vinyl trimethoxysilane)、其組合、或類似物。

【0071】 在一些實施方式中，添加表面平整劑(surface leveling agent)至光阻中，以幫助光阻的頂表面保持水平，使得撞擊的光不會因不平坦的表面而受到不理想的改變。在一些實施方式中，表面平整劑包括氟代脂族酯、羥基封端的氟代聚醚、氟代乙二醇聚合物、矽氧烷、丙烯酸類聚合物平整劑、其組合或其類似物。

【0072】 在一些實施方式中，光阻組成物包括溶劑。該溶劑可以是任何合適的溶劑。在一些實施方式中，溶劑是一或多個選自丙二醇甲醚醋酸酯（propylene glycol methyl ether acetate, PGMEA）、丙二醇單甲醚（propylene glycol monomethyl ether, PGME）、1-乙氧基-2-丙醇（1-ethoxy-2-propanol, PGE）、 $\gamma$ -丁內酯（ $\gamma$ -butyrolactone, GBL）、環己酮（cyclohexanone, CHN）、乳酸乙酯（ethyl lactate, EL）、甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、丙酮、二甲基甲醯胺（dimethylformamide, DMF）、異丙醇（isopropanol, IPA）、四氫呋喃（tetrahydrofuran, THF）、甲基異丁基甲醇（methyl isobutyl carbinol, MIBC）、乙酸正丁酯（n-butyl acetate, nBA）、和 2-庚酮（2-heptanone, MAK）。

【0073】 在一些實施方式中，樹脂和 PAC，以及任何所需的添加劑或其他製劑，被添加到應用的溶劑中。一旦加入，該混合物就會被混合，以便在整個光阻組成物中達到均勻的組成，以確保沒有因混合不均或光阻的非均勻組成而造成的缺陷。一旦混合在一起，光阻劑可以在使用前儲存或立即使用。

【0074】 一旦準備好，光阻組成物就會被塗抹在需要圖案化的層上，如第 2 圖所示，例如基板 10，以形成光阻層 15。在一些實施方式中，光阻劑是用諸如旋塗法、浸塗法、氣刀塗佈法、簾式塗佈法、線棒塗佈法、凹版塗佈

法、層壓法、擠壓塗佈法、這些方法的組合或類似的製程來塗佈的。塗佈在一些實施方式中，光阻層 15 的厚度範圍為約 10 奈米至約 300 奈米。

【0075】 在光阻層 15 被施加到基板 10 上之後，在一些實施方式中，對光阻層 15 進行曝光前烘烤，以在輻射曝光之前固化和乾燥光阻劑（見第 1 圖，操作 S120）。光阻層 15 的固化和乾燥除去了溶劑成分，同時留下了樹脂、PAC 和其他選定的添加劑。在一些實施方式中，曝光前烘烤是在適合蒸發溶劑的溫度下進行的，例如在大約 40°C 和 120°C 之間，然而，精確的溫度取決於為光阻組物選擇的材料。執行預烘烤的時間是足以使光阻層固化和乾燥，例如在約 10 秒至約 10 分鐘之間。

【0076】 第 3A 圖及第 3B 圖說明光阻層的選擇性曝光或模式化曝光，以形成一個曝光區域 50 和一個未曝光區域 52。在一些實施方式中，對輻射的曝光是通過將光阻層置於光刻工具中進行的。該光刻工具包括光罩 30/65、光學器件、為曝光提供輻射 45/97 的曝光輻射源，以及用於在曝光輻射下支撐和移動基板的可移動平臺。

【0077】 在一些實施方式中，輻射源（未顯示）向光阻層 15 提供輻射 45/97，例如紫外線，以引發感光劑和 PAC 的反應，產生酸，而這又與聚合物發生反應，使輻射 45/97 照射到的光阻層的那些區域發生化學變化。在一些實施方式中，輻射是電磁輻射，如 g 線（波長為約 436 奈米）、i 線（波長為約 365 奈米）、紫外線輻射、遠紫

外線輻射、極紫外線、電子束、或類似物。在一些實施方式中，輻射源選自汞蒸汽燈、氙燈、碳弧燈、KrF 準分子雷射（波長為 248 奈米）、ArF 準分子雷射（波長為 193 奈米）、F<sub>2</sub> 準分子雷射（波長為 157 奈米）、或 CO<sub>2</sub> 雷射激發的 Sn 電漿（極紫外線，波長為 13.5 奈米）。

【0078】 在一些實施方式中，光學器件（未示出）被用於光刻工具中，以在輻射 45/97 被光罩 30/65 圖案化之前或之後擴展、反射或以其他方式控制輻射。在一些實施方式中，光學器件包括一或多個透鏡、鏡子、濾光片以及其組合，以控制輻射 45/97 沿著其路徑。

【0079】 在一些實施方式中，圖案化輻射 45/97 是具有 13.5 奈米波長的極紫外光，PAC 包括光酸產生劑，並且待分解的基團是聚合物樹脂結構上的酯基。圖案化輻射 45/97 撞擊到光酸產生劑上。光酸產生劑吸收撞擊的圖案化輻射 45/97。這種吸收使光酸產生劑在光阻層 15 內產生質子（例如，H<sup>+</sup>離子）。

【0080】 在一些實施方式中，質子衝擊具有酸不穩定基的酯基。要去除的基團（酸不穩定基）在去保護反應中被去除，該反應由質子 H<sup>+</sup>引發，例如在曝光過程中或曝光後烘烤過程中由光酸產生劑產生。H<sup>+</sup>首先去除要去除的基團/酸不穩定基，其他氫原子可以取代被去除的結構，形成一個去保護的聚合物。一旦去掉保護，在經歷了去掉保護反應的兩個獨立的去掉保護的聚合物和光阻組成

物中的交聯劑或交聯基團之間可能會發生交聯反應。特別是，由去保護反應形成的羧基內的氫原子被移除，氧原子與交聯劑或交聯基團反應並結合。這種交聯劑或交聯基團與兩種聚合物的結合，使兩種聚合物通過交聯劑或交聯基團相互結合，從而形成一種交聯聚合物。藉由交聯反應增加聚合物的分子量，新的交聯聚合物在有機溶劑負光阻顯影劑中的溶解度變小。

【0081】 在其他實施方式中，在光阻是正光阻的情況下，由光酸產生劑釋放的質子與酸不穩定基反應，導致酸不穩定基的分解和酸不穩定基被羥基取代，從而改變光阻層暴露區域的可溶性。例如，在一些實施方式中，羥基的形成使聚合物更易溶於水基顯影劑，例如基於 TMAH 的顯影劑。

【0082】 在一些實施方式中，光活性化合物包括光引發劑，該光引發劑在暴露於光化輻射時產生自由基，例如波長約為 365 奈米或更小的紫外線輻射。在一些實施方式中，由曝光的光引發劑產生的自由基會使相鄰的樹脂聚合物鏈上的自由基活性官能基發生反應並交聯。在一些實施方式中，光阻組成物中的光活性化合物（PAC）包括兩個或更多的 PAC，包括一個光酸產生劑和一個產生自由基的光引發劑。暴露在光化輻射中會使光酸產生劑產生一種酸來裂解樹脂上的 ALG，而光引發劑則產生自由基來使自由基活性官能基交聯。在一些實施方式中，光阻被暴露在兩種不同波長的紫外線輻射下，一種波長用於

活化光酸產生劑，另一種波長用於活化產生自由基的光引發劑。

【0083】 在一些實施方式中，光阻層 15 的曝光使用浸入式光刻技術。在這種技術中，在最終的光學器件和光阻層之間放置浸泡介質（未示出），並且曝光輻射 45 通過浸泡介質。

【0084】 在光阻層 15 暴露於曝光輻射 45/97 後，在一些實施方式中進行曝光後烘烤，以協助在曝光期間從輻射 45/97 撞擊 PAC 產生的酸的生成、分散及反應（見第 1 圖，操作 S140）。這種熱協助有助於產生或加強在光阻層 15 內的曝光區域 50 和未曝光區域 52 之間產生化學差異的化學反應。這些化學差異也會導致曝光區域 50 和未曝光區域 52 之間的溶解度差異。在一些實施方式中，曝光後烘烤發生在約 50°C 至約 160°C 的溫度下，時間為約 20 秒至約 10 分鐘。

【0085】 在一些實施方式中，光阻顯影劑 57 包括溶劑，以及酸或鹼。在一些實施方式中，基於光阻顯影劑的總重量，溶劑的濃度為約 60 wt% 至約 99 wt%。基於光阻顯影劑的總重量，酸或鹼的濃度為約 0.001 wt% 至約 2.0 wt%。在特定實施方式中，基於光阻顯影劑的總重量，顯影劑中的酸或鹼濃度為約 0.01 wt% 至約 15 wt%。

【0086】 在一些實施方式中，顯影劑 57 使用旋塗製程施加於光阻層 15 上。在旋塗製程中，如第 4 圖所示，在光阻層 15 旋轉的同時，將顯影劑 57 從光阻層 15 的上方

施加到光阻層 15。在一些實施方式中，顯影劑 57 以大約 5 毫升/分鐘和大約 800 毫升/分鐘之間的速度供應，而塗有光阻劑的基板 10 以大約 100 rpm 和大約 2000 rpm 之間的速度旋轉。在一些實施方式中，顯影劑的溫度在約 10°C 和約 80°C 之間。顯影操作持續約 30 秒至約 10 分鐘。

【0087】 雖然旋塗操作是曝光後對光阻層 15 進行顯影的一種合適的方法，但它旨在說明問題，並不打算限制本實施方式。相反地，任何合適的顯影操作，包括浸漬製程、水坑式製程和噴塗方法，都可以替代性地使用。所有這些顯影操作都包括在實施方式的範圍內。

【0088】 在一些實施方式中，如第 5A 圖所示，在顯影過程中，顯影劑 57 溶解正光阻組成物的輻射曝光區域 50，暴露出基板 10 的表面，並留下定義明確的未曝光的光阻區域 52，比傳統的光阻光刻技術提供的定義更清晰。在其他實施方式中，如第 5B 圖所示，顯影劑 57 溶解負光阻組成物的輻射未曝光區域 52，暴露出基板 10 的表面，並留下定義明確的曝光光阻區域 50，具有比傳統光阻光刻法更好的定義。

【0089】 在顯影操作 S150 之後，剩餘的顯影劑從圖案化光阻覆蓋的基板上被移除。在一些實施方式中，剩餘的顯影劑使用旋轉乾燥製程去除，然而，可以使用任何合適的去除技術。在光阻層 15 被顯影後，剩餘的顯影劑被去除，在開口圖案 55a、55b 在原地時，進行額外的處

理。例如，在一些實施方式中。額外地暴露於波長小於約 365 奈米的紫外線輻射或在約 100°C 至約 250°C 的溫度下進行第三次烘烤操作（S160）以交聯或進一步交聯樹脂聚合物鏈上的自由基活性官能基。

【0090】 在一些實施方式中，使用乾式蝕刻或濕式蝕刻操作將光阻層的開口圖案 55a、55b 轉移到底層的基板 10 上，形成如第 6A 圖及第 6B 圖所示的開口 55a'、55b'。基板 10 具有與光阻層 15 不同的耐蝕性。在一些實施方式中，蝕刻劑對基板 10 的選擇性比光阻層 15 的更大。根據本揭示內容的一些實施方式，交聯的樹脂可防止光阻圖案崩潰，並提高對蝕刻操作的抗蝕性。

【0091】 在一些實施方式中，如第 14 圖所示，在形成光阻層之前，在基板上配置目標層 60。在一些實施方式中，目標層 60 是金屬化層或介電層，例如鈍化層，配置在金屬化層上。在一些實施方式中，如果目標層 60 是金屬化層，目標層 60 是由導電材料形成的，使用金屬化製程和金屬沉積技術，包括化學氣相沉積、原子層沉積和物理氣相沉積（濺射）。同樣地，如果目標層 60 是介電層，則目標層 60 通過介電層形成技術形成，包括熱氧化、化學氣相沉積、原子層沉積和物理氣相沉積。

【0092】 如第 15A 圖及第 15B 圖所示，光阻層 15 隨後被選擇性地暴露或圖案化地暴露於光化輻射 45，以在光阻層中形成曝光區域 50 和未曝光區域 52，在此的描述與第 3A 圖及第 3B 圖相關。

【0093】 如第 16 圖所示，藉由從分配器 62 分配顯影劑 57 來顯影選擇性曝光或圖案性曝光的光阻層 15，以形成如第 17 A 圖及第 17 B 圖所示的開口圖案 55 a、55 b。第 17 A 圖說明正光阻的顯影，而第 17 B 圖說明負光阻的顯影。在此的顯影操作類似於參照第 4 圖、第 5 A 圖和第 5 B 圖中的解釋。

【0094】 然後，如第 18 A 圖及第 18 B 圖所示，使用蝕刻操作將光阻層 15 中的開口圖案 55 a、55 b 轉移到目標層 60 上，並且去除光阻層。參考如第 6 A 圖及第 6 B 圖的解釋，在目標層 60 中形成圖案 55 a"、55 b"。

【0095】 其他實施方式包括在上述操作之前、期間或之後的其他操作。在一些實施方式中，揭露的方法包括形成半導體裝置，包括鰭式場效應電晶體（*fin field effect transistor*, *FinFET*）結構。在一些實施方式中，在半導體基板上形成多個主動鰭片。這種實施方式，進一步包括藉由圖案化硬遮罩的開口蝕刻基板，在基板上形成溝槽；用介電材料填充溝槽；執行化學機械研磨（*chemical mechanical polishing*, *CMP*）製程，形成淺溝槽隔離（*shallow trench isolation*, *STI*）特徵；以及外延生長或凹陷 *STI* 特徵，形成鰭狀主動區域。在一些實施方式中，一或多個閘電極被形成在基板上。一些實施方式包括形成閘極間隔、摻雜源極/汲極區、用於閘極/源極/汲極特徵的接觸等。在其他實施方式中，目標圖案被形成為多層互連結構中的金屬線。例如，金

屬線可以形成在基板的層間介質（inter-layer dielectric, ILD）層中，該層已被蝕刻以形成多個溝槽。溝槽中可以填充導電材料，如金屬；導電材料可以使用化學機械平坦化（chemical mechanical planarization, CMP）等製程進行研磨，以暴露出圖案化的ILD層，從而在ILD層中形成金屬線。上述是可使用本文所述方法製造和/或改進的裝置/結構的非限制性實例。

【0096】 在一些實施方式中，主動元件如二極體、場效應電晶體（field-effect transistor, FET）、金屬氧化物半導體場效應電晶體（metal-oxide semiconductor field effect transistor, MOSFET）、互補金屬氧化物半導體（complementary metal-oxide semiconductor, CMOS）電晶體。根據本揭示內容的實施方式，形成雙極電晶體、高壓電晶體、高頻電晶體、FinFET、其他三維（3D）FET、其他儲存單元及其組合。

【0097】 與傳統的光阻組成物和曝光技術相比，本揭示內容的光阻組成物和方法在更高的晶圓曝光輸送量下提供了更高的半導體裝置特徵解析度和密度，並降低了缺陷。新穎的樹脂、光阻組成物和方法可防止高長寬比的光阻圖案崩潰和斷裂，並增加耐蝕性。本揭示內容的實施方式提供改善的線寬粗糙度和線邊緣粗糙度。本揭示內容的實施方式在極紫外線光刻操作中提供改善的半導體裝

置產量。

【0098】 揭示內容的一實施方式是一種製造半導體裝置的方法，包括在基板上形成包括光阻組成物的光阻層。光阻層被選擇性地暴露在光化輻射中以形成潛在圖案，並藉由將顯影劑施加於選擇性暴露的光阻層以形成圖案化光阻。光阻組成物包括光活性化合物和自由基活性官能基和酸不穩定基。在一實施方式中，該方法包括在選擇性地將光阻層暴露於光化輻射之後和在潛在圖案的顯影之前加熱光阻層。在一實施方式中，該方法包括將圖案化光阻暴露在波長為 365 奈米或更小的紫外線輻射下，或在潛在圖案的顯影後加熱圖案化光阻。在一實施方式中，該方法包括去除由圖案化光阻曝光的部分基板。在一實施方式中，樹脂包括一或多個連接基團連接自由基活性官能基與樹脂。在一實施方式中，一或多個連接基團是一或多個選自由飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀 C1 - C10 烷基和一拉電子基所組成的群組。在一實施方式中，連接基團包括拉電子基，而拉電子基是羧基或是被一個或多個取代基取代的 C1 - C10 烷基，該取代基是選自由鹵素、羰基、磺基、硝基、胺基和氰基所組成的群組。在一實施方式中，酸不穩定基是直鏈、支鏈或環狀 C1 - C20 烷基。在一實施方式中，自由基活性官能基與酸不穩定基相連。在一實施方式中，樹脂包括經基苯乙烯單體單元。在一實施方式中，自由基活性官能基是烯基或炔基。

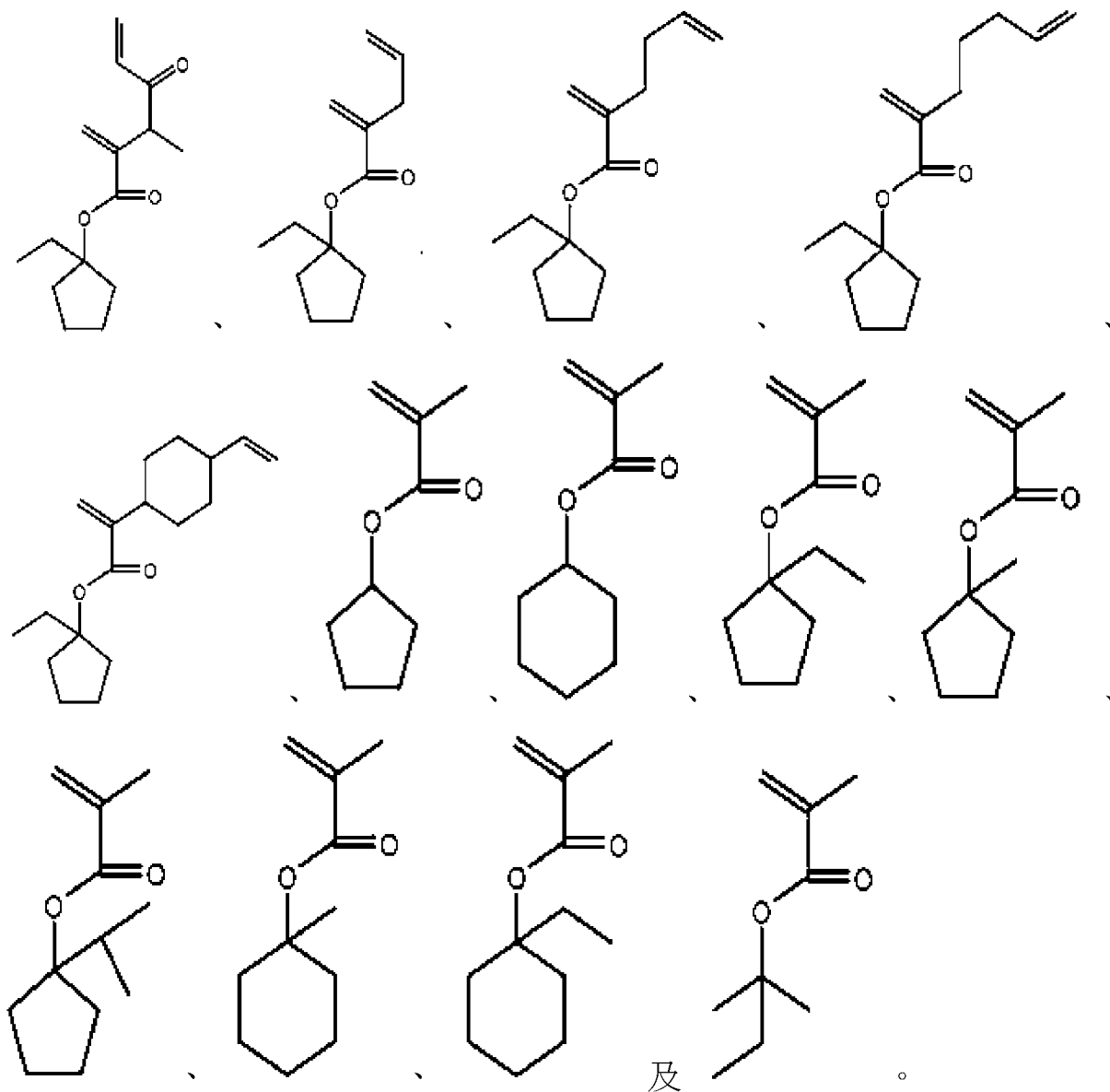
【0099】 本揭示內容的其他實施方式是光阻組成物，其包括光活性化合物及含有自由基活性官能基及酸不穩定基的樹脂。在一實施方式中，光活性化合物包括一或多個自由基光引發劑或光酸產生劑。在一實施方式中，樹脂包括一或多個連接基團連接自由基活性官能基至樹脂，一或多個連接基團是一或多個選自由直鏈、支鏈或環狀的 C1 - C10 烷基；飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀的 C1 - C10 碳氫基；以及拉電子基所組成的群組。在一實施方式中，一或多個連接基團包括拉電子基，拉電子基是羧基或是被一個或多個取代基取代的 C1 - C10 烷基，該取代基是選自由鹵素、羰基、磺基、硝基、胺基和氰基所組成的群組。在一實施方式中，酸不穩定基是直鏈、支鏈或環狀 C1 - C20 烷基。在一實施方式中，自由基活性官能基連接至酸不穩定基。在一實施方式中，樹脂包括一或多個感光基團。在一實施方式中，一或多個感光基團包括取代的或未被取代的 C1 - C18 芳基。在一實施方式中，取代或未取代的 C1 - C18 芳基包括一個 -OH 基的取代基。在一實施方式中，樹脂包括經基苯乙烯單體單元。

【0100】 本揭示內容的另一實施方案是樹脂，包括具有自由基活性官能基和酸不穩定基的單體單元。自由基活性官能基是烯基或炔基。在一實施方式中，樹脂包括一或多個連接基團，連接自由基活性官能基和樹脂。在一實施方式中，一或多個連接基團是一或多個選自由直鏈、

支鏈或環狀的 C 1 - C 1 0 烷基；飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀的 C 1 - C 1 0 碳氫基；以及拉電子基所組成的群組。在一實施方式中，連接基團包括拉電子基，拉電子基是羧基或是被一個或多個取代基取代的 C 1 - C 1 0 烷基，該取代基是選自由鹵素、羰基、磺基、硝基、胺基和氰基所組成的群組。在一實施方式中，該酸不穩定基是直鏈、支鏈或環狀 C 1 - C 2 0 烷基。在一實施方式中，自由基活性官能基與酸不穩定基相連。在一實施方式中，樹脂包括一或多個感光基團。在一實施方式中，一或多個感光基團包括取代的或未取代的 C 1 - C 1 8 芳基。在一實施方式中，取代或未取代的 C 1 - C 1 8 芳基包括 - O H 基的取代基。在一實施方式中，樹脂包括羥基苯乙烯單體單元。

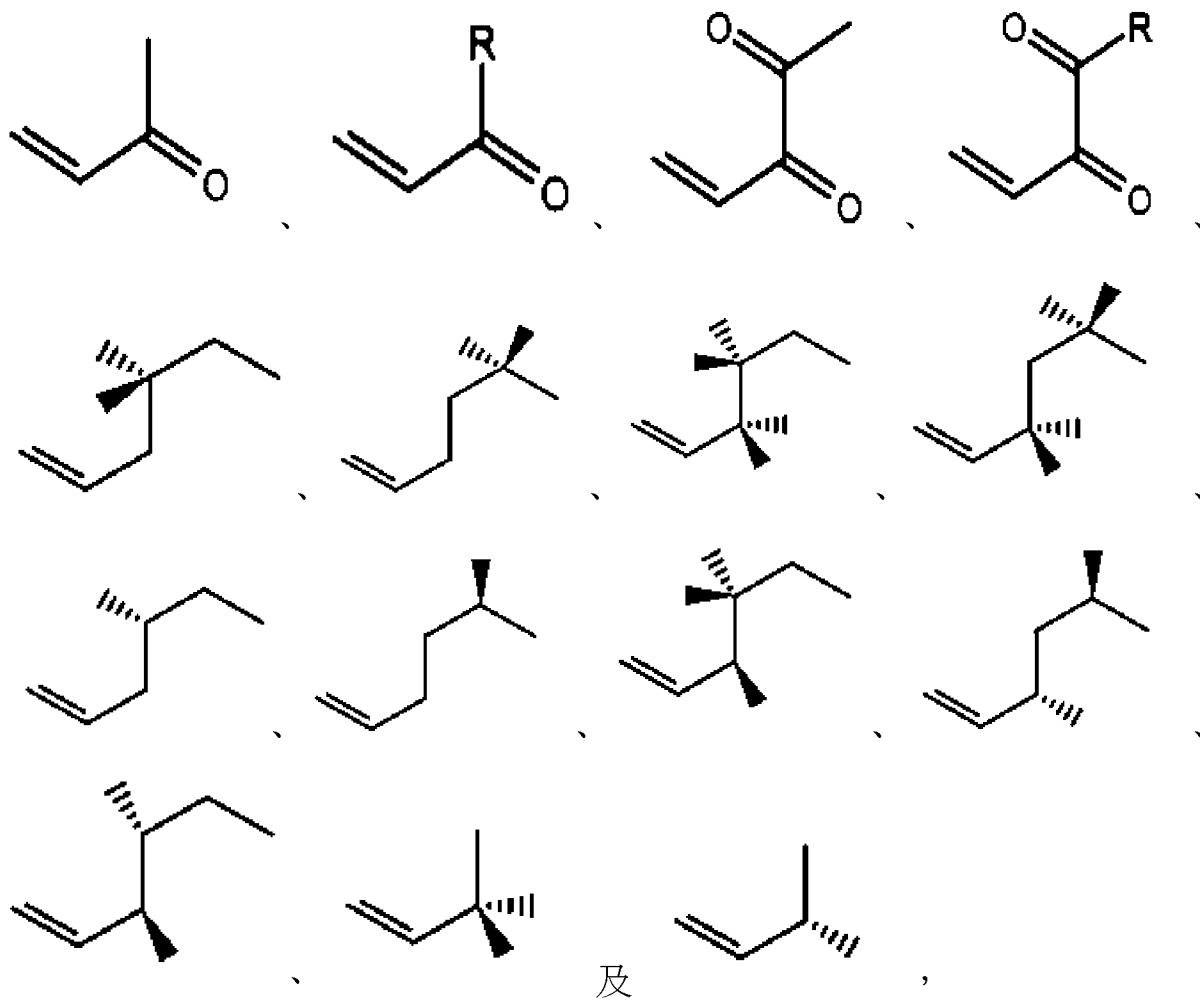
**【0101】** 本揭示內容的另一個實施方案是一種製造半導體裝置的方法，包括在基板上形成包括光阻組成物的光阻層。光阻層以圖案化方式暴露於光化輻射。曝光的光阻層藉由在曝光的光阻層上塗佈顯影劑來形成圖案。光阻組成物包括光活性化合物和包括自由基活性官能基和酸不穩定基的樹脂。自由基活性官能基是烯基或炔基。在一實施方式中，自由基活性官能基與酸不穩定基相連。在一實施方式中，樹脂包括羥基苯乙烯單體單元。在一實施方式中，樹脂包括感光基團。在一實施方式中，自由基活性官能基藉由連接基團與感光基團相連。在一實施方式中，樹脂包括一或多個單體單元，選自由以下所

組成的群組：

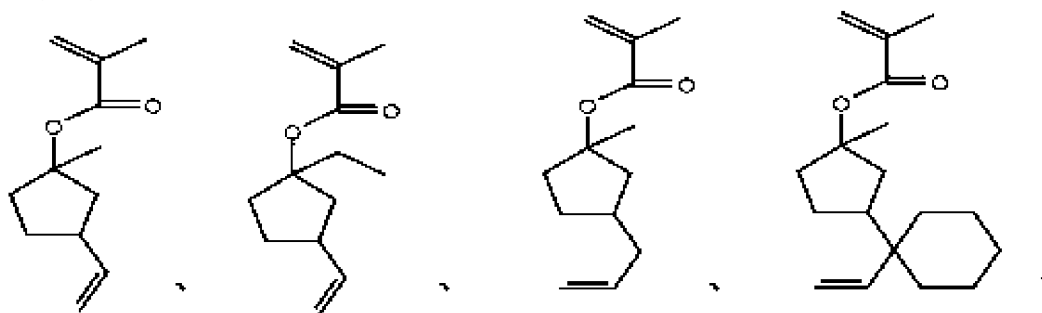


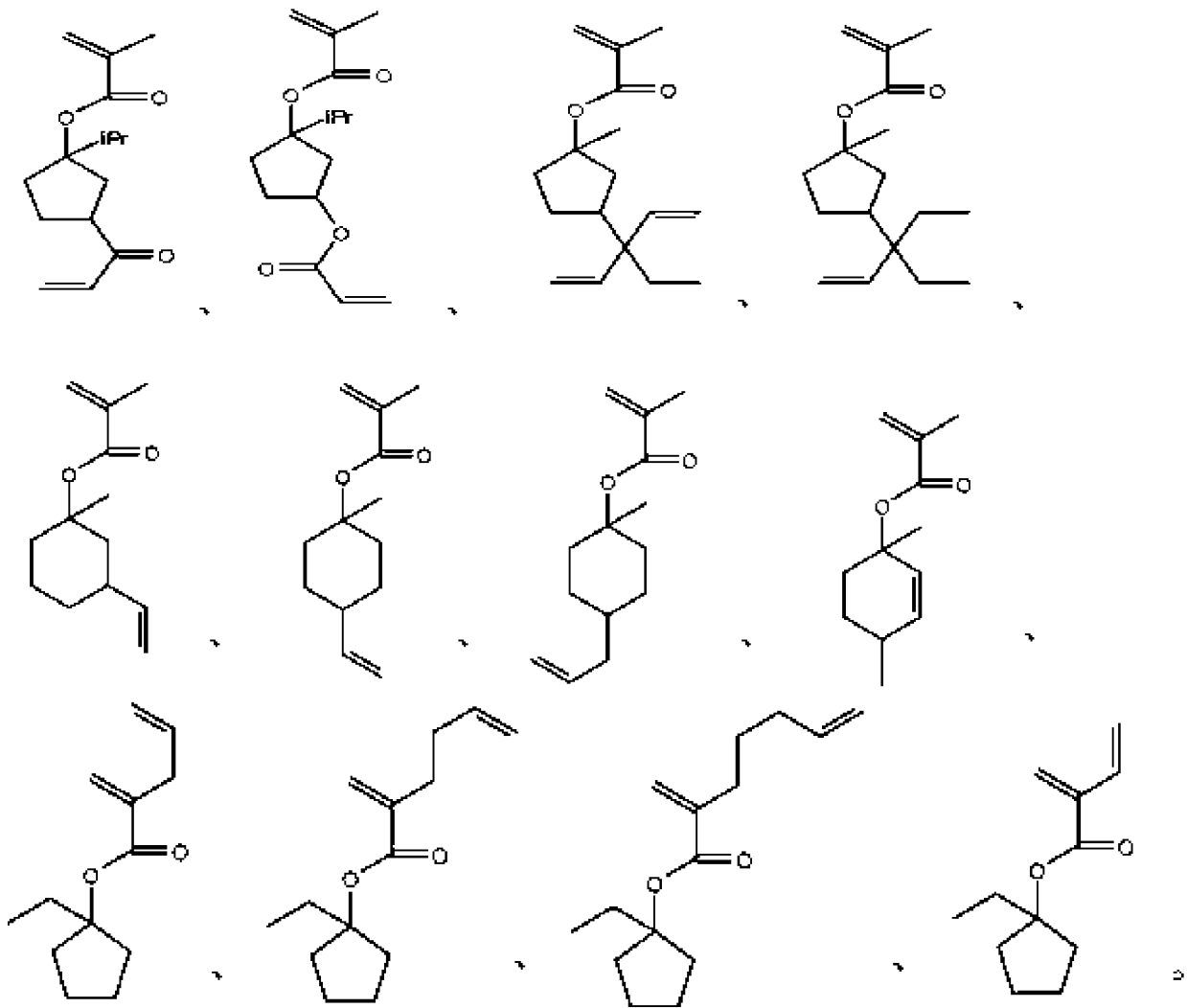
在一實施方式中，樹脂包括一或多個連接基團，連接自由基活性官能基至樹脂。在一實施方式中，一或多個連接基團是一或多個選自由飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀 C1 - C10 烷基及拉電子基所組成的群組。在一實施方式中，連接基團包括拉電子基，拉電子基是羧基或是被一個或多個取代基取代的 C1 - C10 烷基，該取代基是選自由鹵素、羰基、磺基、硝基、胺基和氰基所組成的群組。在一實施方式中，拉電子基是一或多個選自由以

下所組成的群組：



其中 R 是直鏈、支鏈或環狀的 C1 - C10 烷基。在一實施方式中，樹脂包括一或多個單體單元，選自由以下所組成的群組：

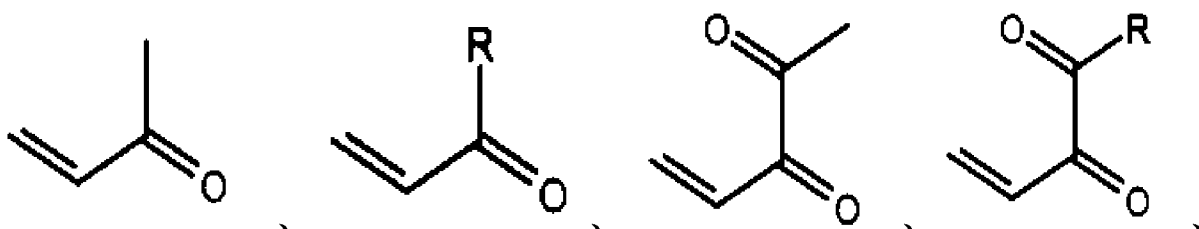




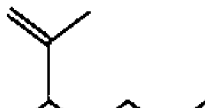
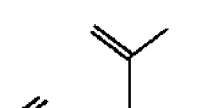
【0102】 本揭示內容的另一實施方案是一種製造半導體裝置的方法，包括在基板上形成包括光阻組成物的光阻層。光阻層被選擇性地暴露在光化輻射中，以形成潛在圖案。通過將顯影劑施加於選擇性曝光的光阻層以形成圖案化光阻。光阻組成物包括光活性化合物和樹脂。樹脂包括：感光基團、自由基活性官能基，以及連接自由基活性官能基和感光基團的連接基團。感光基團是一個取代或未取代的 C1 - C18 芳基。在一實施方式中，取代或未取代的 C1 - C18 芳基包括 -OH 基的取代基。在一實施方式中，連接基團選自由直鏈、支鏈或環狀的 C1 - C10

烷基和拉電子基所組成的群組。在一實施方式中，連接基團包括拉電子基，拉電子基是羧基或是被一個或多個取代基取代的 C1-C10 烷基，該取代基是選自由鹵素、羰基、磺基、硝基、鉍基和氰基所組成的群組。在一實施方式中，自由基活性官能基是烯基或炔基。在一實施方式中，方法包括在選擇性地將光阻層暴露於光化輻射之後和在潛在圖案顯影之前，對光阻層進行加熱。在一實施方式中，方法包括在顯影潛在圖案後，加熱圖案化光阻。在一實施方式中，方法包括移除由圖案化光阻暴露的一部分的基板。

【0103】 本揭示內容的另一實施方式是聚合物樹脂，其包括：感光基團、自由基活性官能基和連接自由基活性官能基和感光基團的連接基團。感光基團為取代或未取代的 C1-C18 芳基。在一實施方式中，取代或未取代的 C1-C18 芳基包括-OH 基的取代基。在一實施方式中，連接基團選自由直鏈、支鏈或環狀的 C1-C10 烷基和拉電子基所組成的群組。在一實施方式中，連接基團包括拉電子基，拉電子基是羧基或是被一個或多個取代基取代的 C1-C10 烷基，該取代基是選自由鹵素、羰基、磺基、硝基、鉍基和氰基所組成的群組。在一實施方式中，拉電子基是一個或多個選自以下所組成的群組：





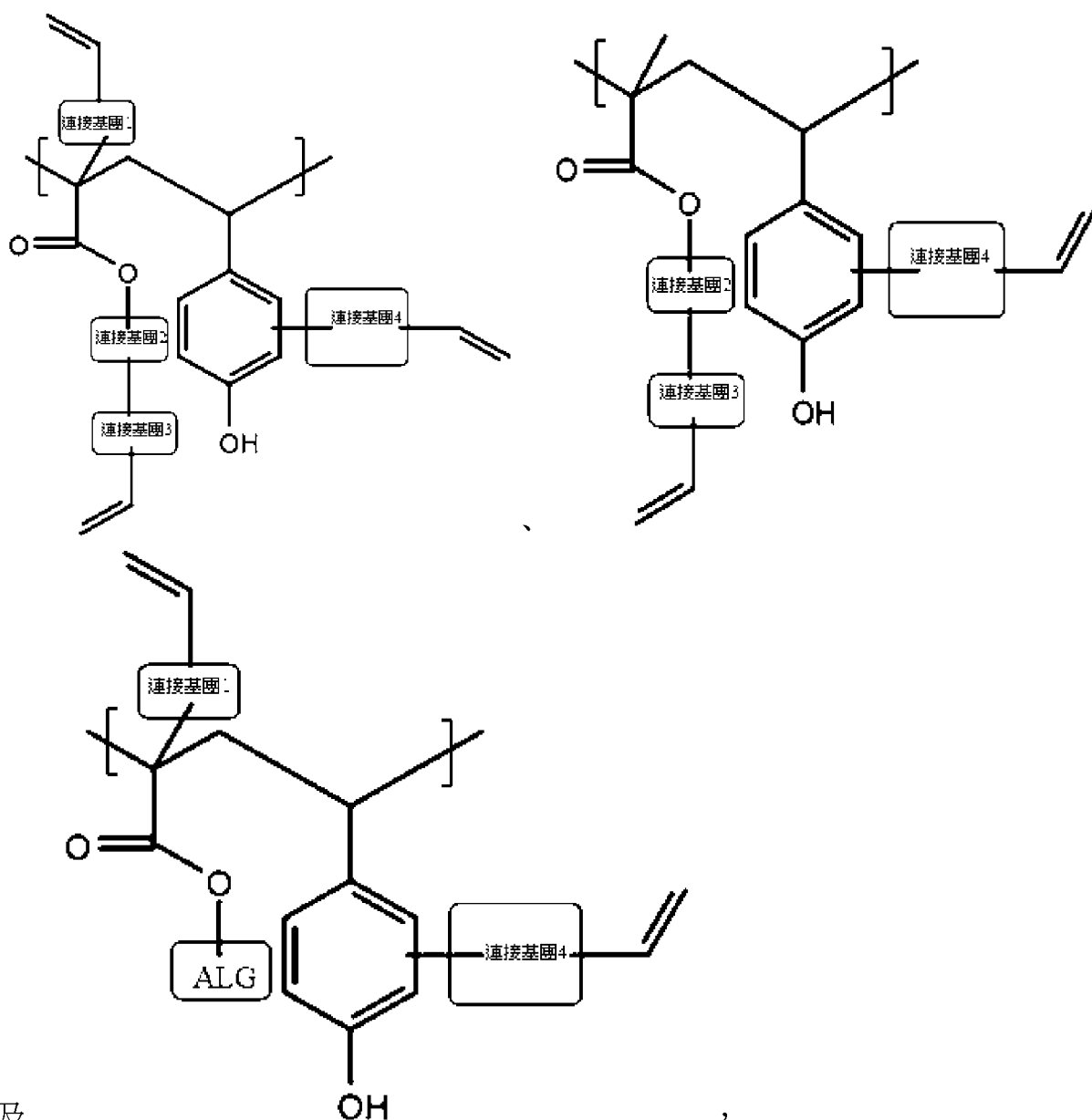




及

1103190562-0

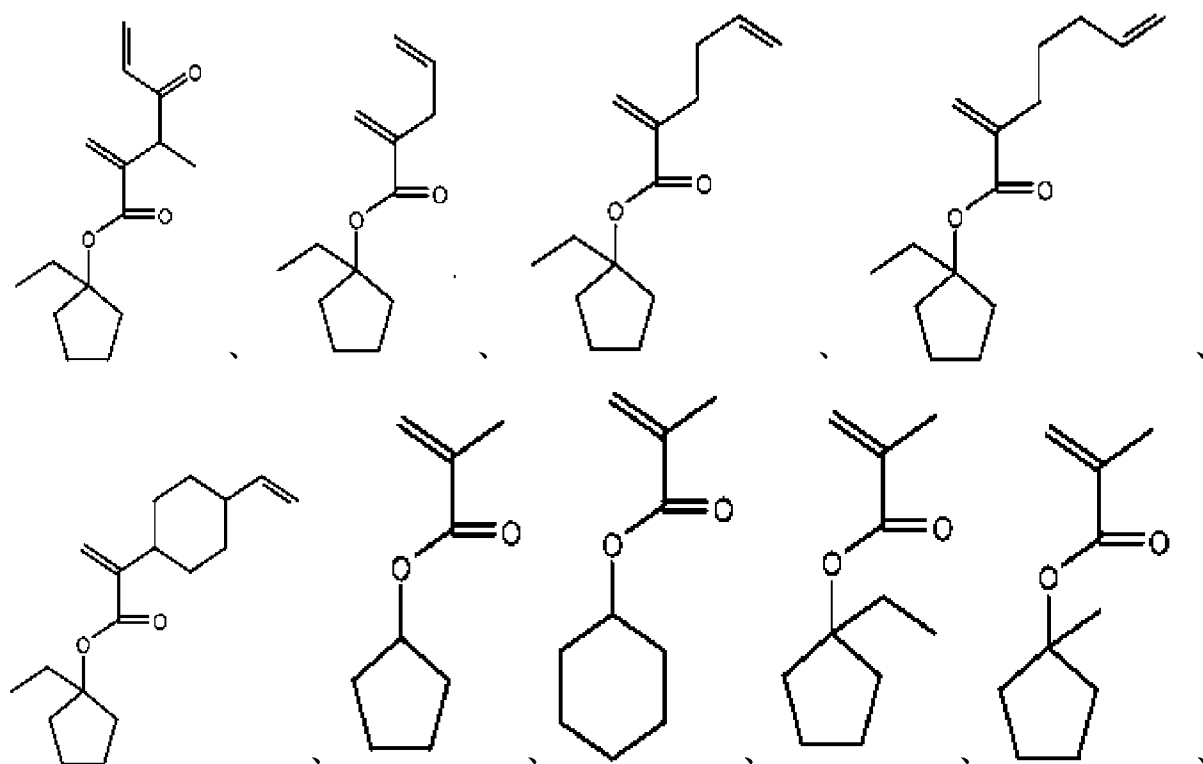
官能基連接至酸不穩定基。在一實施方式中，自由基活性官能基是烯基或炔基。在一實施方式中，樹脂包括自由基活性官能基連接至樹脂的骨架，其中自由基活性官能基藉由直鏈、支鏈或環狀的 C1 - C10 烷基連接至樹脂的骨架。在一實施方式中，自由基活性官能基是烯基或炔基。在一實施方式中，樹脂是選自由以下所組成的群組：

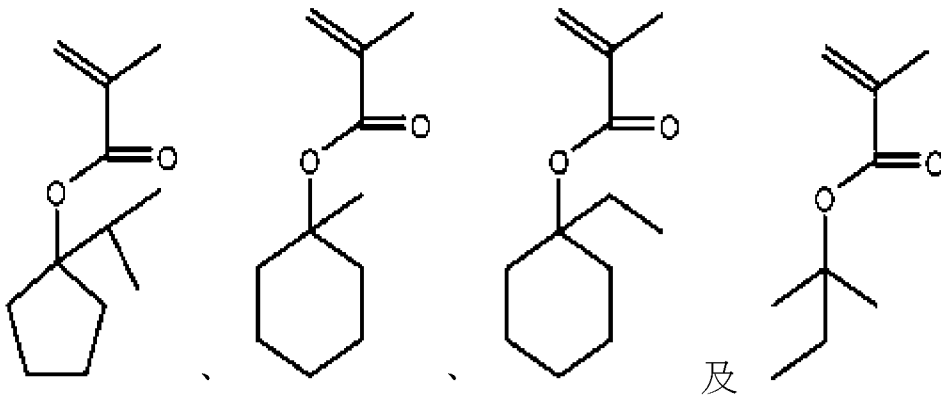


其中連接基團 1 和連接基團 3 獨立地選自由直接鍵結、

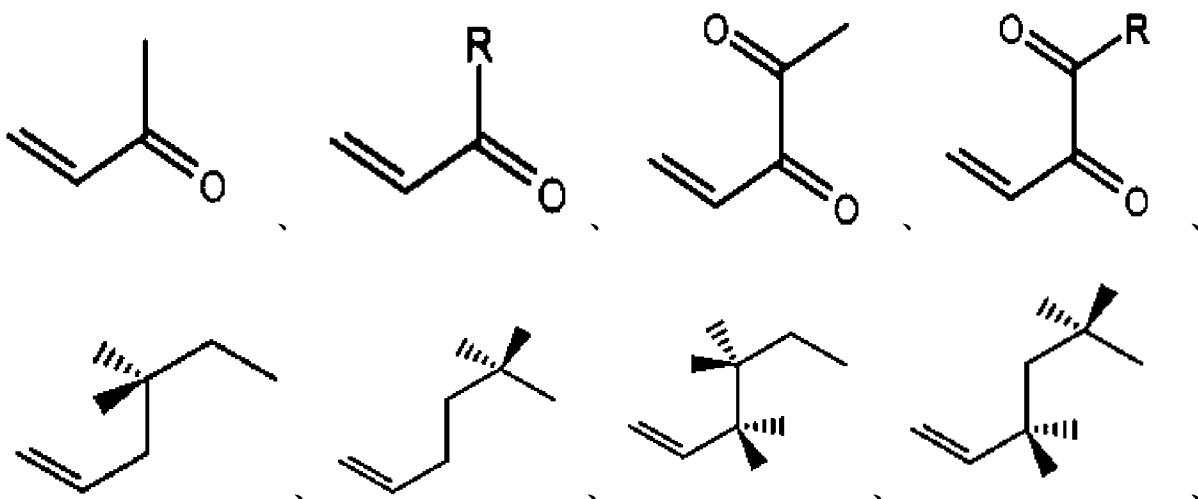
直鏈、支鏈或環狀 C 1 - 10 烷基及拉電子基所組成的群組。  
 連接基團 2 和連接基團 4 獨立地選自由直接鍵結、飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀 C 1 - C 10 碳氫基所組成的群組；連接基團 2 和連接基團 3 不會皆為直接鍵結；A L G 是直鏈、支鏈或環狀 C 1 - C 20 烷基。

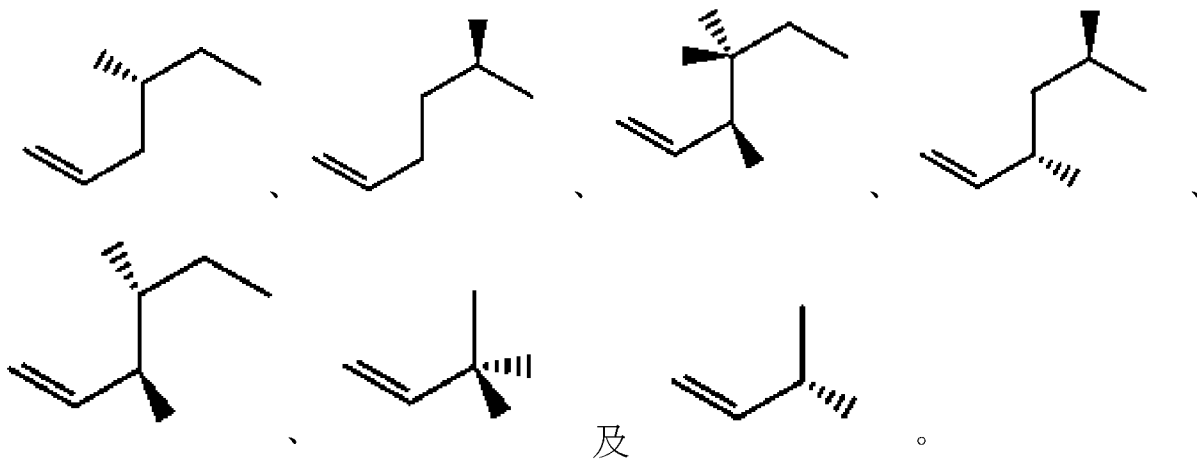
【0104】 本揭示內容另一實施方式是樹脂，其包括自由基活性官能基及酸不穩定基。自由基活性官能基是烯基或炔基。在一實施方式中，自由基活性官能基連接至酸不穩定基。在一實施方式中，樹脂包括羥基苯乙烯單體單元。在一實施方式中，樹脂包括感光基團。在一實施方式中，自由基活性官能基藉由連接基團連接至感光基團。在一實施方式中，樹脂包括一或多個單體單元，選自由以下所組成的群組：



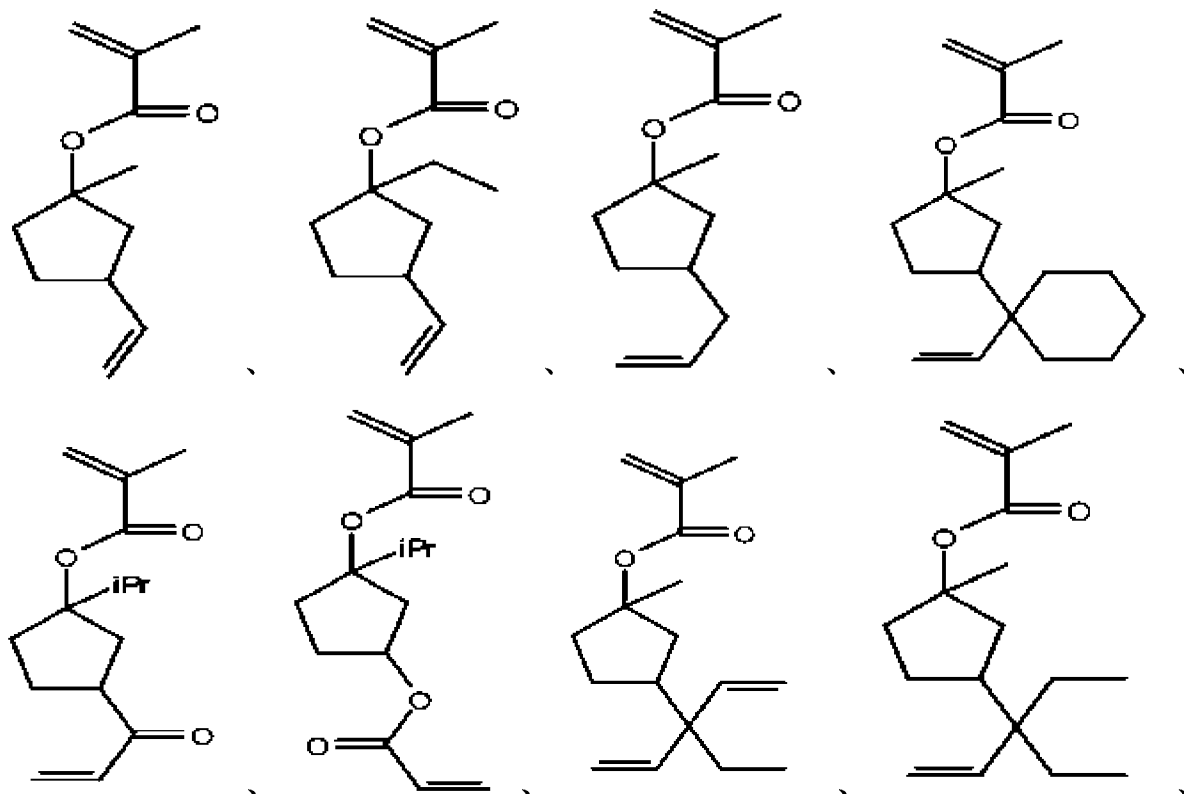


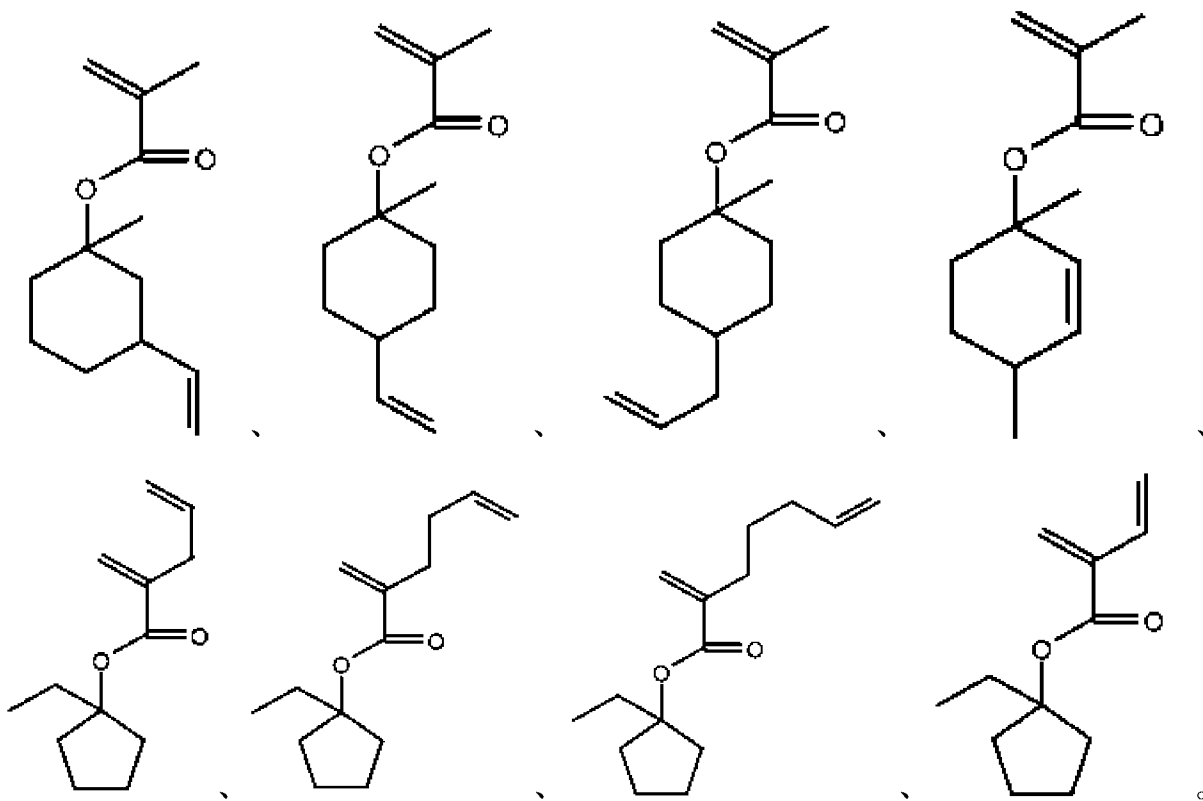
在一實施方式中，樹脂包括一或多個連接基團，連接自由基活性官能基到樹脂。在一實施方式中，一或多個連接基團是一或多個選自由直鏈、支鏈或環狀的 C1-C10 烷基；飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀的 C1-C10 碳氫基；以及拉電子基所組成的群組。在一實施方式中，連接基團包括拉電子基，而拉電子基是羧基或是被一個或多個取代基取代的 C1-C10 烷基，該取代基是選自由鹵素、羰基、磺基、硝基、胺基和氰基所組成的群組。在一實施方式中，拉電子基是一個或多個選自以下所組成的群組：



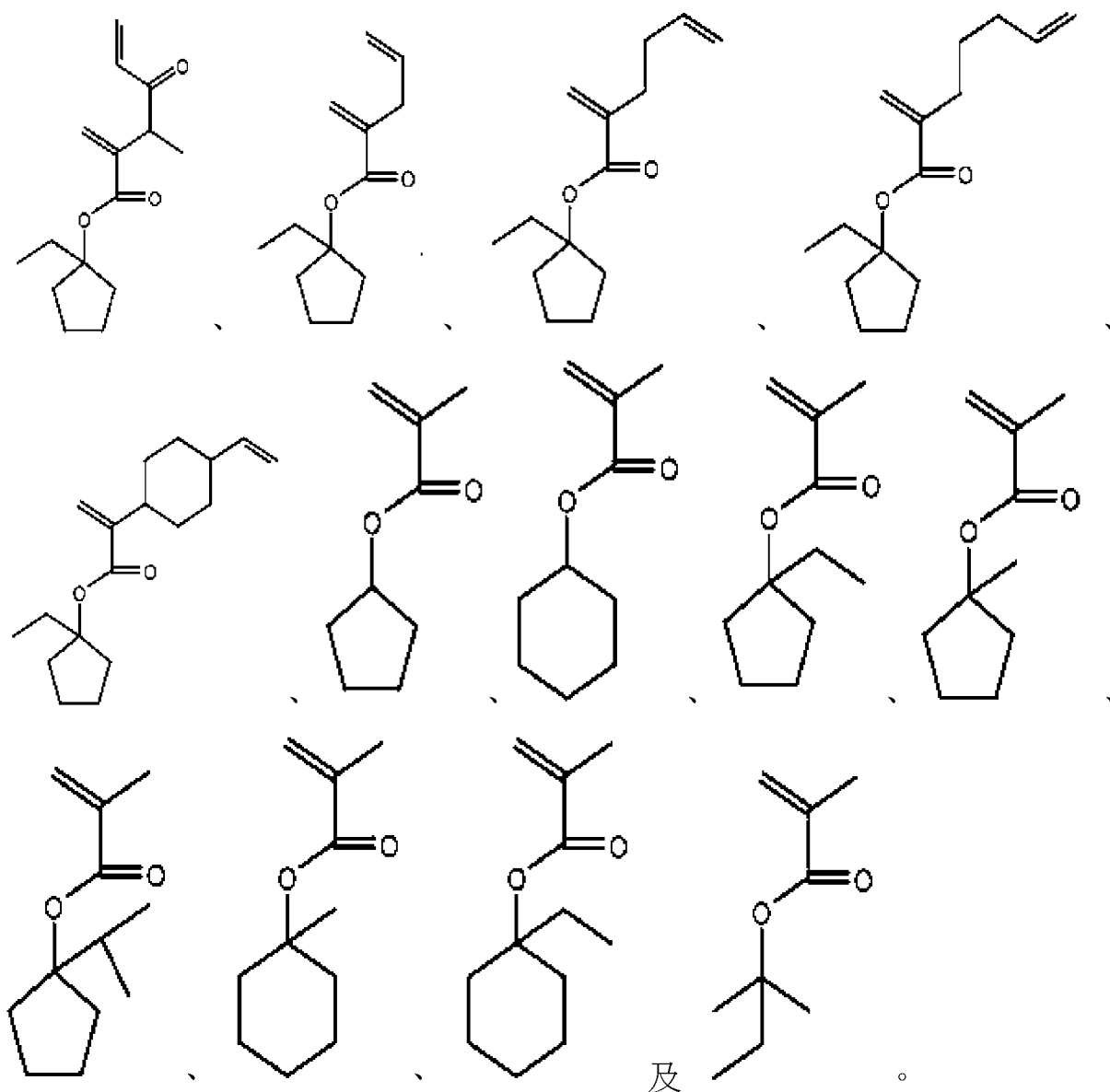


其中 R 是直鏈、支鏈或環狀的 C1-C10 烷基。在一實施方式中，樹脂包括一或多個單體單元，選自由以下所組成的群組：





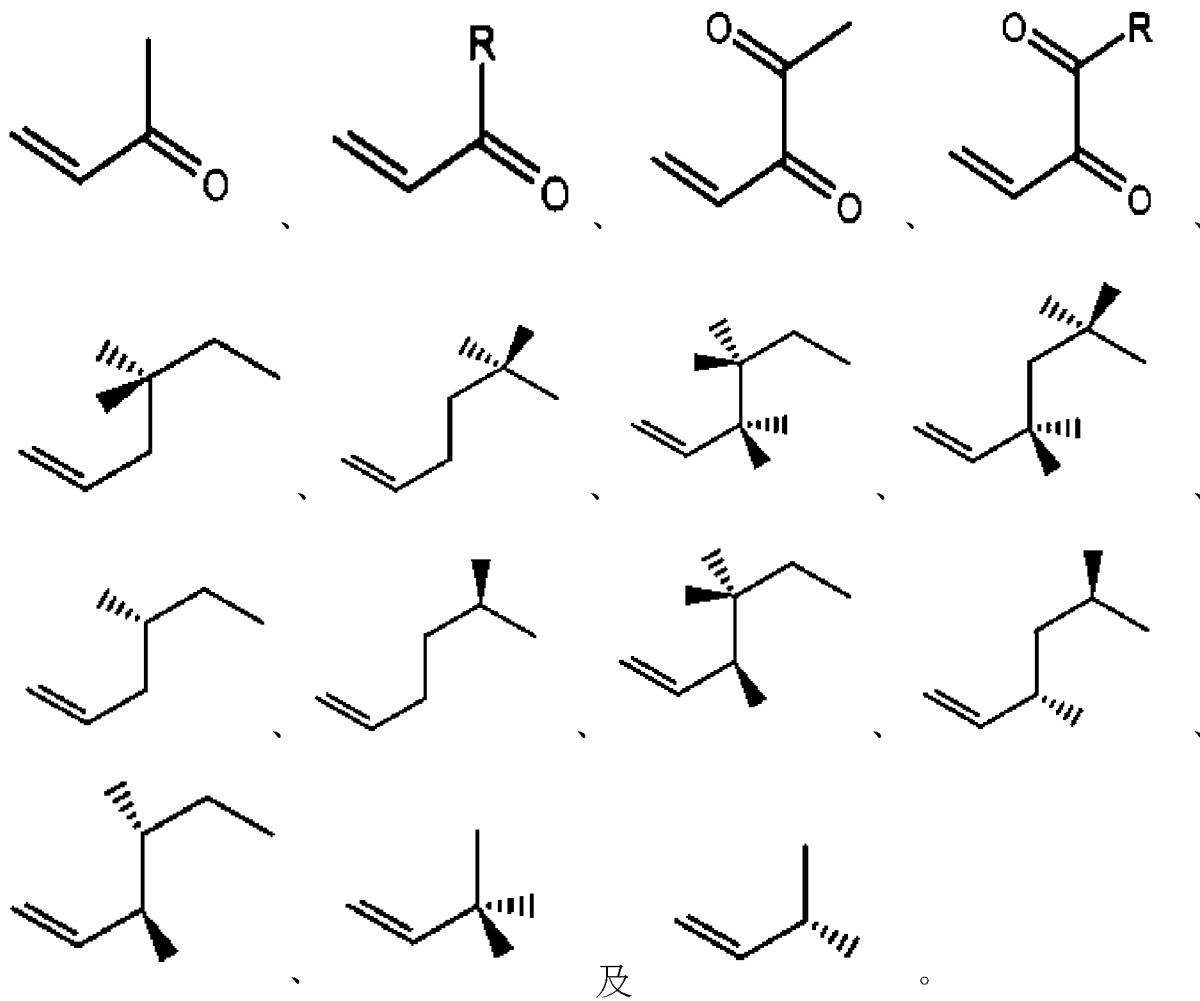
【0105】 本揭示內容另一實施方式是光阻組成物，其包括光活性化合物及含有自由基活性官能基及酸不穩定基的樹脂。自由基活性官能基是烯基或炔基。在一實施方式中，光活性化合物包括一或多個自由基光引發劑或光酸產生劑。在一實施方式中，自由基活性官能基連接至酸不穩定基。在一實施方式中，樹脂包括羥基苯乙烯單體單元。在一實施方式中，樹脂包括感光基團。在一實施方式中，自由基活性官能基藉由連接基團連接至感光基團。在一實施方式中，樹脂包括一或多個單體單元選自由以下所組成的群組：



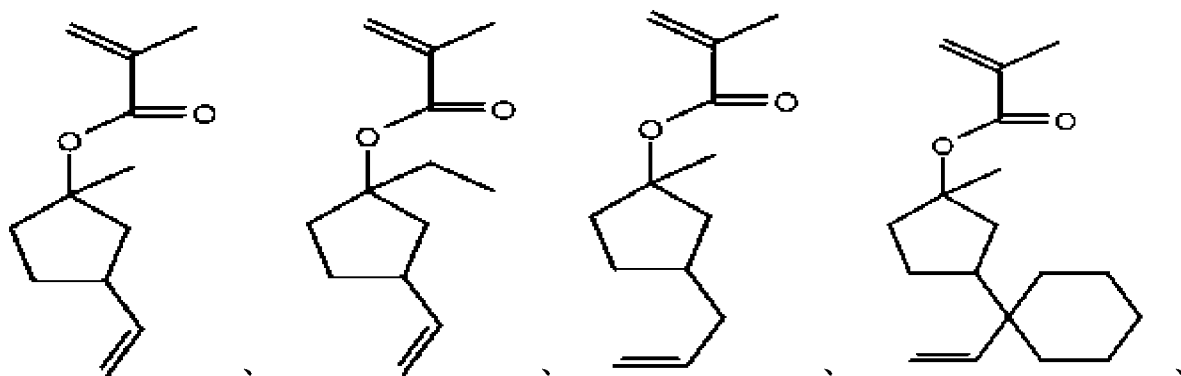
及。

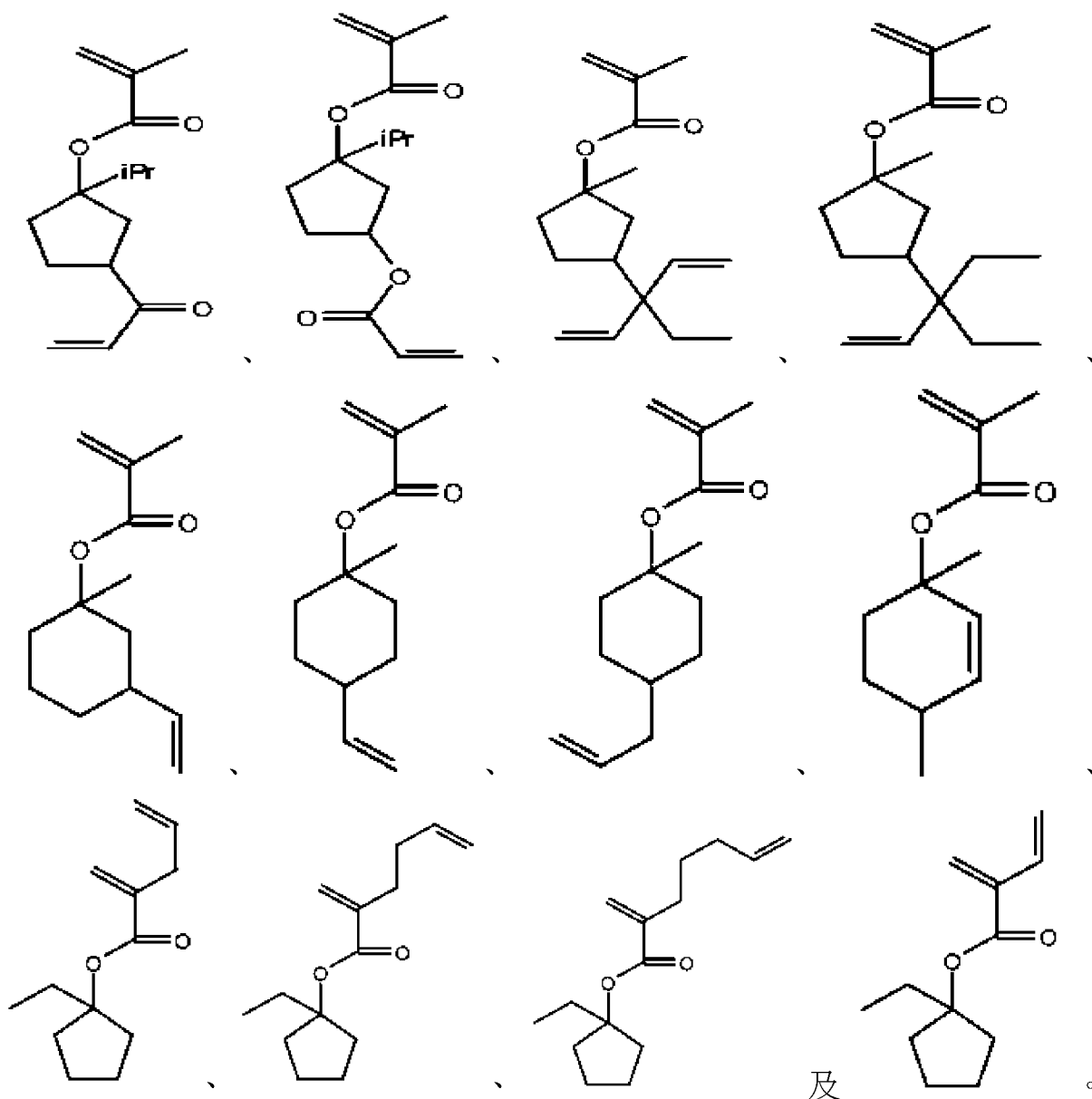
在一實施方式中，樹脂包括一或多個連接基團，連接自由基活性官能基到樹脂。在一實施方式中，一或多個連接基團是一或多個選自直鏈、支鏈或環狀的 C1-C10 烷基；飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀的 C1-C10 碳氫基；以及拉電子基所組成的群組。在一實施方式中，連接基團包括拉電子基，拉電子基是羧基或是被一個或多個取代基取代的 C1-C10 烷基，該取代基是選自由鹵素、羰基、磺基、硝基、銨基和氰基所組成的群組。在一實施方式中，拉電子基是一個或多個選自以下所組成的群

組：



其中 R 是直鏈、支鏈或環狀的 C1 - C10 烷基。在一實施方式中，樹脂包括一或多個單體單元，選自由以下所組成的群組：

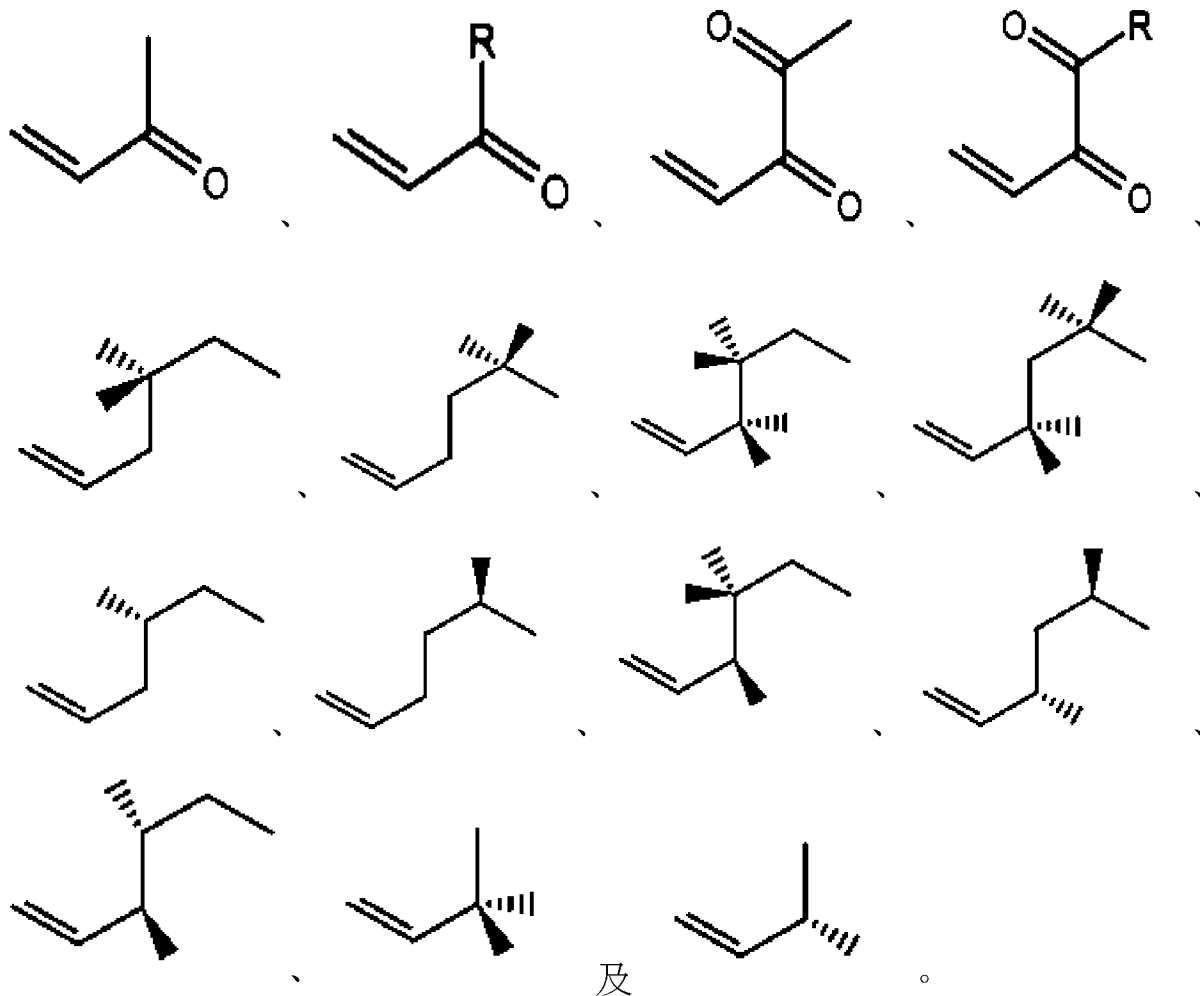




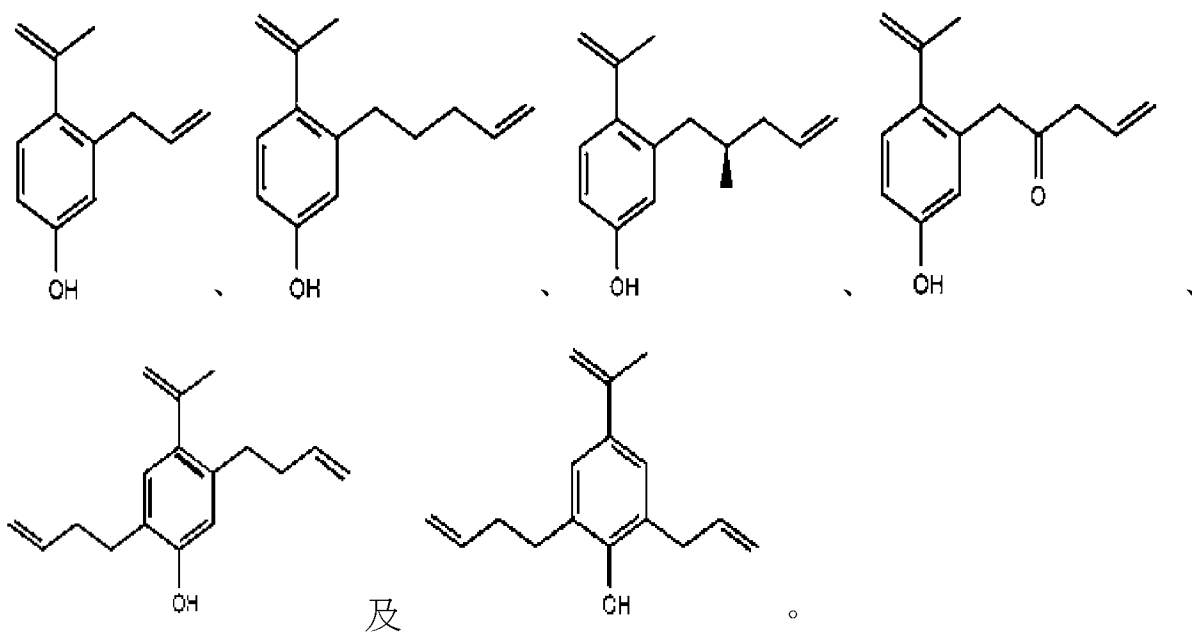
及。

【0106】 本揭示內容另一實施方式為光阻組成物，其包括光活性化合物及樹脂。樹脂包括感光基團、自由基活性官能基及連接基團連接自由基活性官能基至感光基團。感光基團是取代的或未取代的 C1 - C18 芳基。在一實施方式中，光活性化合物包括一或多個自由基光引發劑或光酸產生劑。在一實施方式中，取代的或未取代的 C1 - C18 芳基包括 -OH 基的取代基。在一實施方式中，連接基團是選自由飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀的 C1 - C10 碳氫基及拉電子基所組成的群組。在一實施方

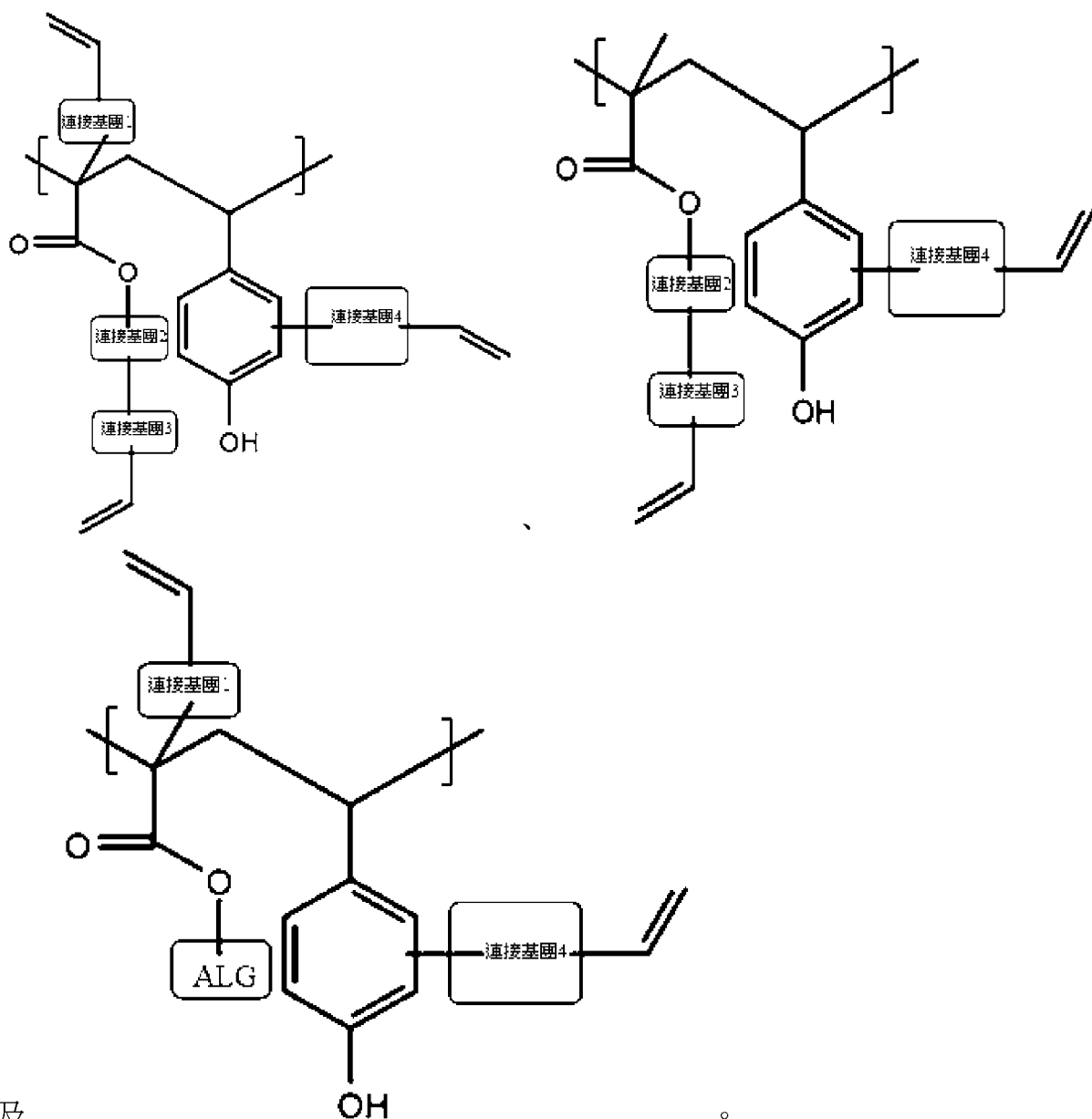
式中，連接基團包括拉電子基，拉電子基是羧基或者被一個或多個取代基取代的 C1-C10 烷基，該取代基是選自由鹵素、羰基、磺基、硝基、胺基和氰基所組成的群組。在一實施方式中，拉電子基是一個或多個選自以下所組成的群組：



其中 R 是直鏈、支鏈或環狀的 C1-C10 烷基。在一實施方式中，樹脂包括一或多個單體單元選自以下所組成的群組：



在一實施方式中，樹脂包括含有酸不穩定基的單體單元。在一實施方式中，酸不穩定基是直鏈、支鏈或環狀 C 1 - C 20 烷基。在一實施方式中，樹脂包括自由基活性官能基連接至酸不穩定基。在一實施方式中，自由基活性官能基是烯基或炔基。在一實施方式中，樹脂包括自由基活性官能基連接至樹脂的骨架，其中自由基活性官能基藉由直鏈、支鏈或環狀的 C 1 - C 10 烷基連接至樹脂的骨架。在一實施方式中，自由基活性官能基是烯基或炔基。在一實施方式中，樹脂是選自由以下所組成的群組：



及

其中連接基團 1 和連接基團 3 獨立地選自由直接鍵結、直鏈、支鏈或環狀 C 1 - 10 烷基及拉電子基所組成的群組。連接基團 2 和連接基團 4 獨立地選自由直接鍵結、飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀 C 1 - C 10 碳氫基所組成的群組；連接基團 2 和連接基團 3 不會皆為直接鍵結；A L G 是直鏈、支鏈或環狀 C 1 - C 20 烷基。

【0107】 上述內容概述了幾種實施方式或實施例的特徵，以便本領域的技術人員可以更好地理解本揭示的各個方

面。本領域技術人員應認識到，他們可以很容易地將本公開內容作為設計或修改其他製程和結構的基礎，以實現相同的目的和/或實現本文介紹的實施方式或實例的相同優點。本領域的技術人員還應該認識到，這種等效的結構並不偏離本公開的精神和範圍，他們可以在不偏離本公開的精神和範圍的情況下對本文進行各種改變、替換和改動。

### 【符號說明】

#### 【0108】

1 0 : 基板

1 5 : 光阻層

3 0 : 光罩

3 5 : 不透明圖案

4 0 : 光罩基板

4 5 : 輻射

5 0 : 曝光區域

5 2 : 未曝光區域

5 5 a : 開口圖案

5 5 a ' : 開口圖案

5 5 a '' : 圖案

5 5 b : 開口圖案

5 5 b ' : 開口圖案

5 5 b '' : 圖案

57:顯影劑

60:目標層

62:分配器

65:反射型光罩

70:低熱膨脹基板

75:反射型多層膜

80:封蓋層

85:吸收層

90:後部導電層

95:極紫外線輻射

97:輻射

100:製作流程

S110, S120, S130, S140, S150, S160:操作

#### 【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種製造半導體裝置的方法，包括：  
形成包括一光阻組成物的一光阻層於一基板上；  
選擇性地將該光阻層暴露於一光化輻射以形成一潛在圖案；  
以及  
藉由施加一顯影劑至選擇性暴露的該光阻層以顯影該潛在圖案，以形成一圖案化光阻，

其中該光阻組成物包括：

一光活性化合物；以及

含有一自由基活性官能基和一酸不穩定基的樹脂，其中該樹脂是丙烯酸酯單體和羥基苯乙烯單體的共聚物，該丙烯酸酯單體、該羥基苯乙烯單體或其組合具有該自由基活性官能基。

【請求項 2】如請求項 1 所述的製造半導體裝置的方法，其中該樹脂更包括連接該自由基活性官能基與該樹脂的一個或多個連接基團。

【請求項 3】如請求項 2 所述的製造半導體裝置的方法，其中該一個或多個連接基團是一個或多個選自由飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀的 C1 - C10 碳氫基和拉電子基所組成的群組。

【請求項 4】如請求項 3 所述的製造半導體裝置的方法，

其中該連接基團包括該拉電子基，且該拉電子基是羧基，或被一個或多個取代基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基，該取代基是選自由鹵素、羰基、磺基、硝基、銨基和氰基所組成的群組。

【請求項 5】一種光阻組成物，包括：

一光活性化合物；以及

含有一自由基活性官能基和一酸不穩定基的一樹脂，其中該樹脂是丙烯酸酯單體和羥基苯乙烯單體的共聚物，該丙烯酸酯單體、該羥基苯乙烯單體或其組合具有該自由基活性官能基。

【請求項 6】如請求項 5 的光阻組成物，其中該樹脂更包括連接該自由基活性官能基與該樹脂的一個或多個連接基團，以及

一個或多個連接基團是一個或多個選自由直鏈、支鏈或環狀的 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基；飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀的 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 碳氫基；以及拉電子基。

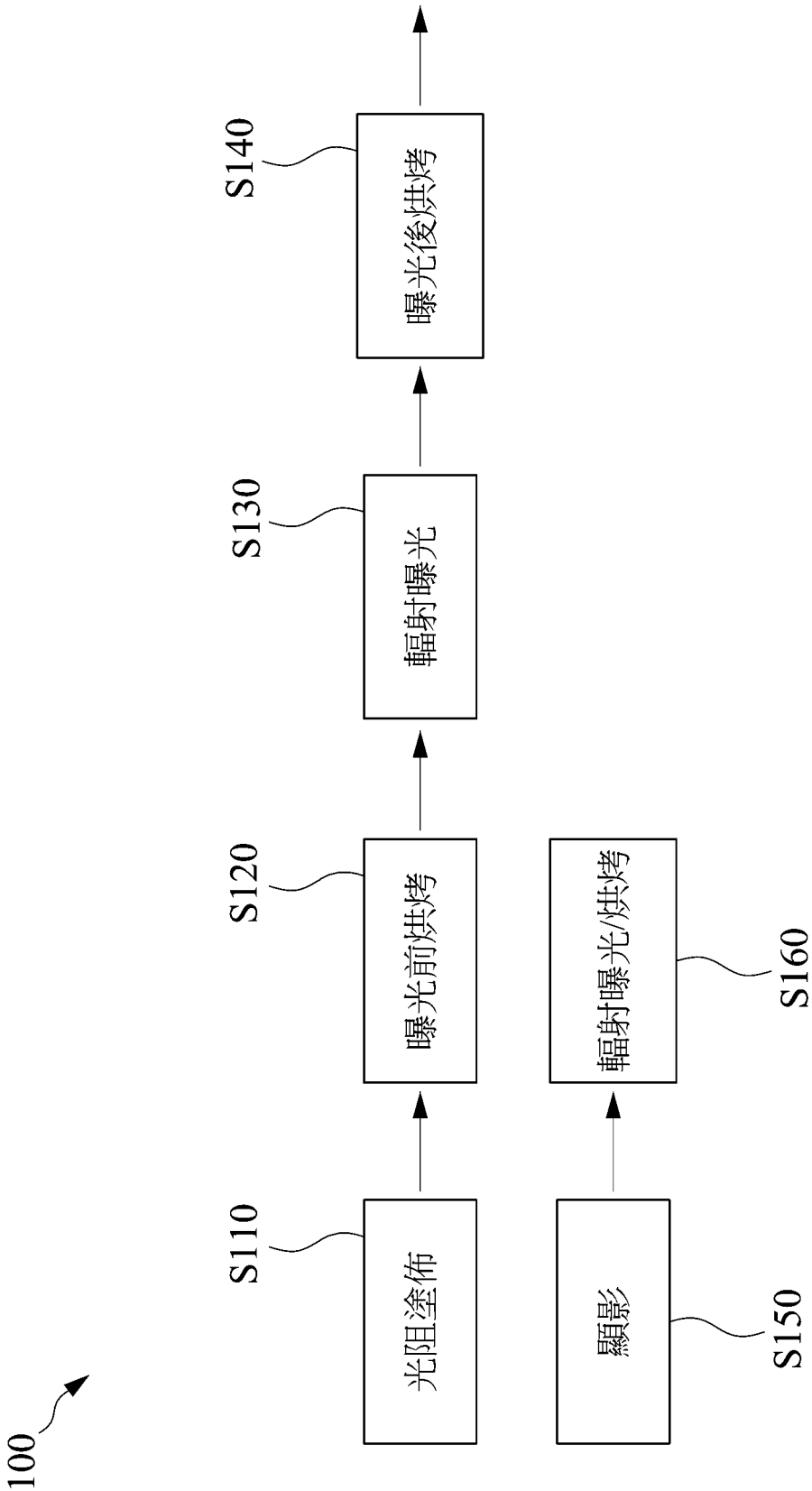
【請求項 7】一種樹脂，包括具有一自由基活性官能基和一酸不穩定基的多個單體單元，其中該自由基活性官能基是烯基或炔基，該樹脂是丙烯酸酯單體和羥基苯乙烯單體的共聚物，該丙烯酸酯單體、該羥基苯乙烯單體或其組合具有該自由基活性官能基。

【請求項 8】如請求項 7 的樹脂，其中該樹脂更包括連接該自由基活性官能基與該樹脂的一個或多個連接基團。

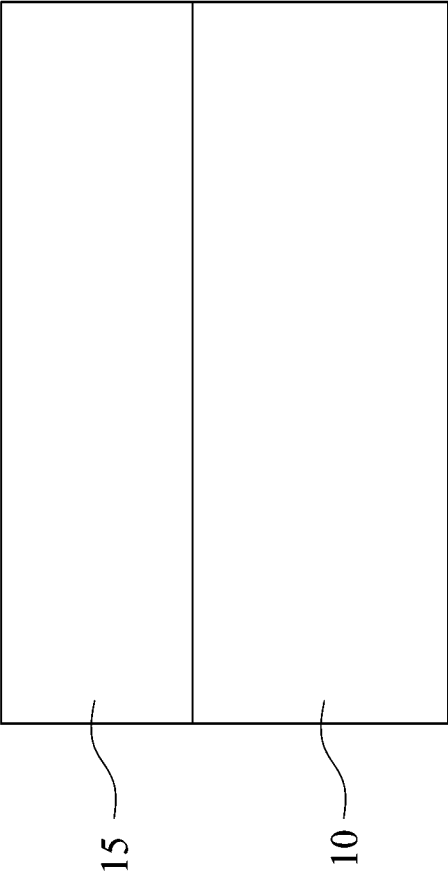
【請求項 9】如請求項 8 的樹脂，其中該一個或多個連接基團是一個或多個選自由直鏈、支鏈或環狀的 C1 - C10 烷基；飽和或不飽和的直鏈、支鏈或環狀的 C1 - C10 碳氫基；以及拉電子基。

【請求項 10】如請求項 8 的樹脂，其中該連接基團包括一拉電子基，且該拉電子基是羧基，或被一個或多個取代基取代的 C1 - C10 烷基，該取代基是選自由鹵素、羰基、磺基、硝基、胺基和氰基所組成的群組。

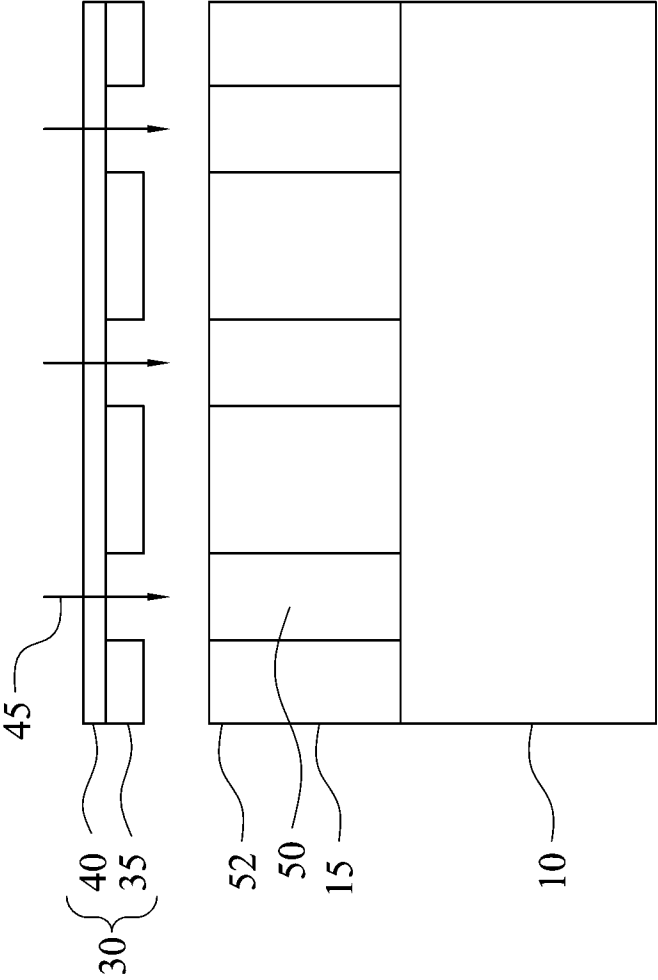
【發明圖式】



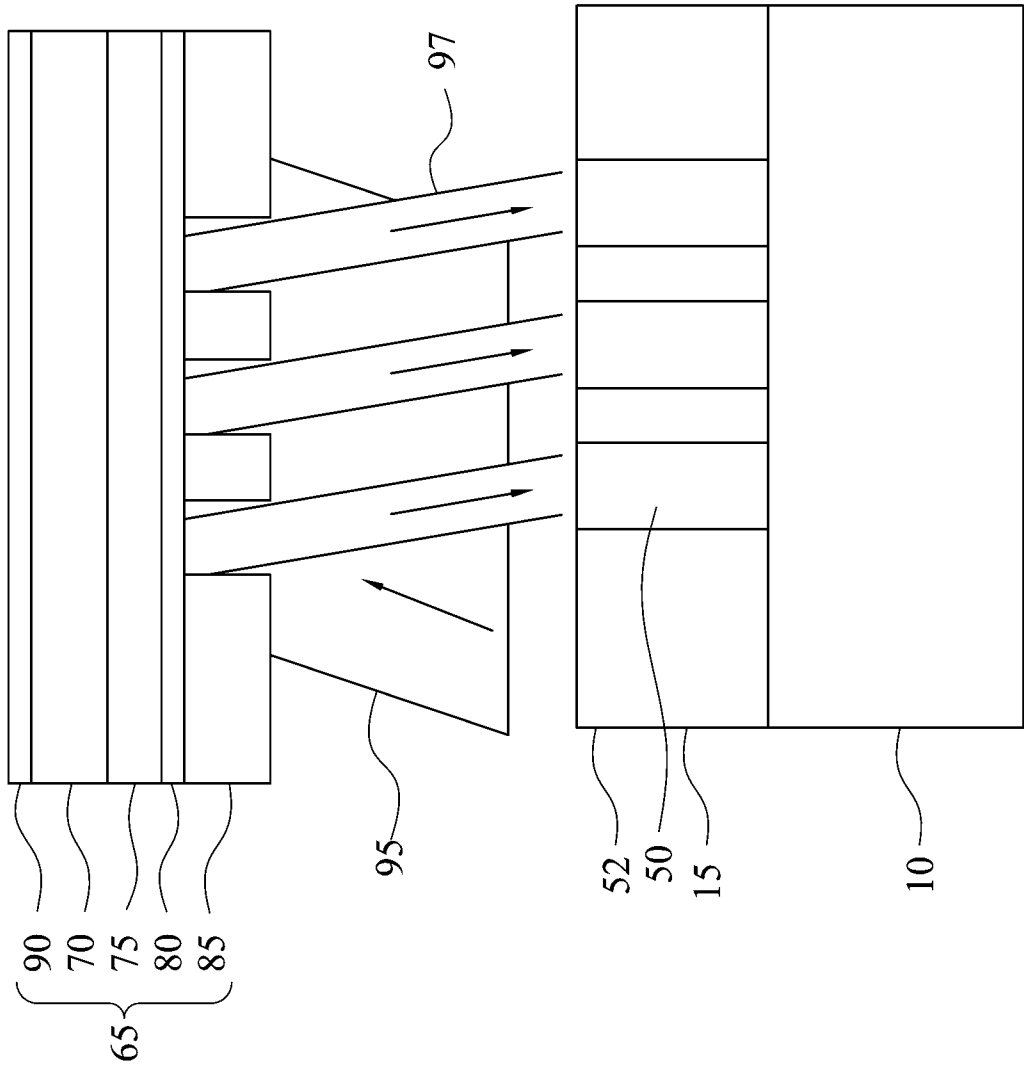
第 1 圖



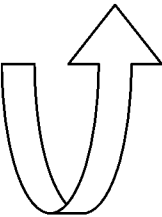
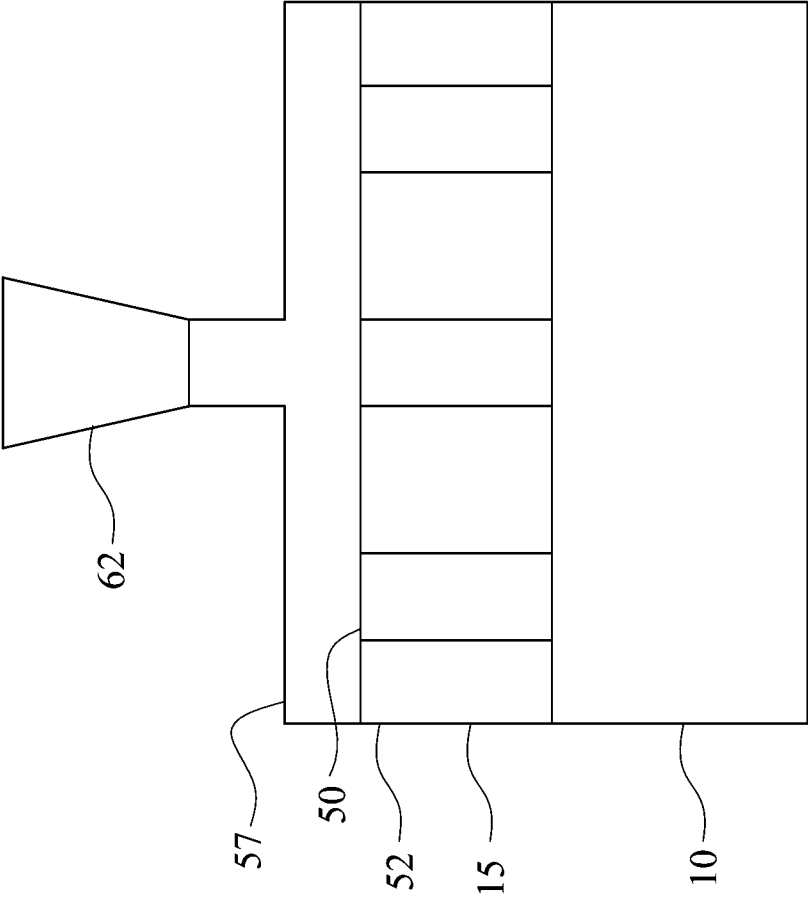
第 2 圖



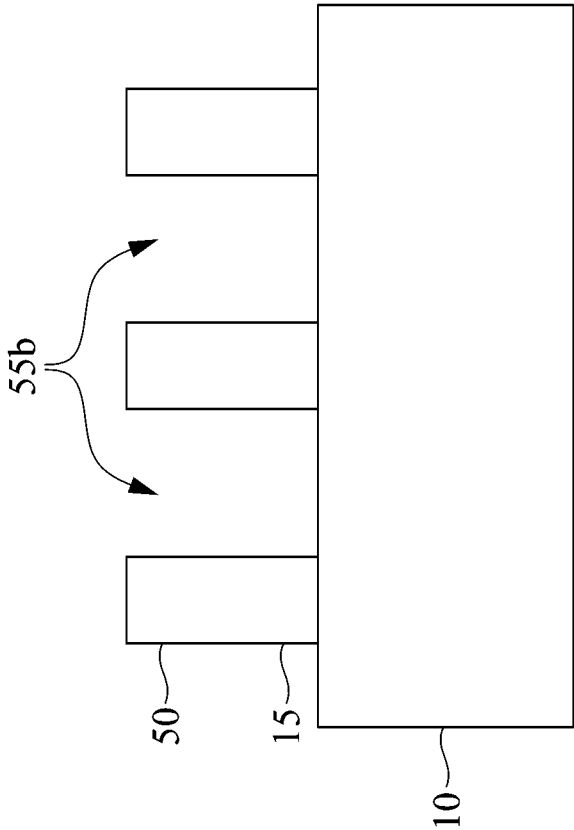
第 3A 圖



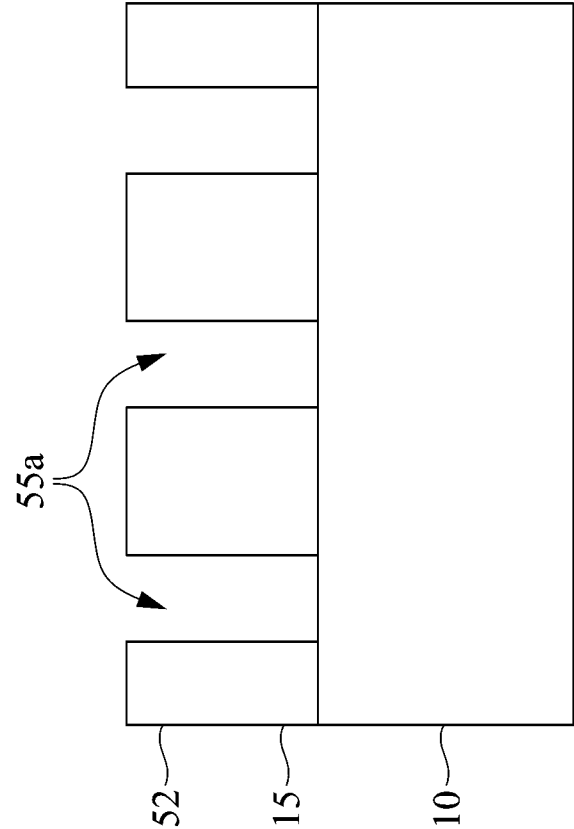
第 3B 圖



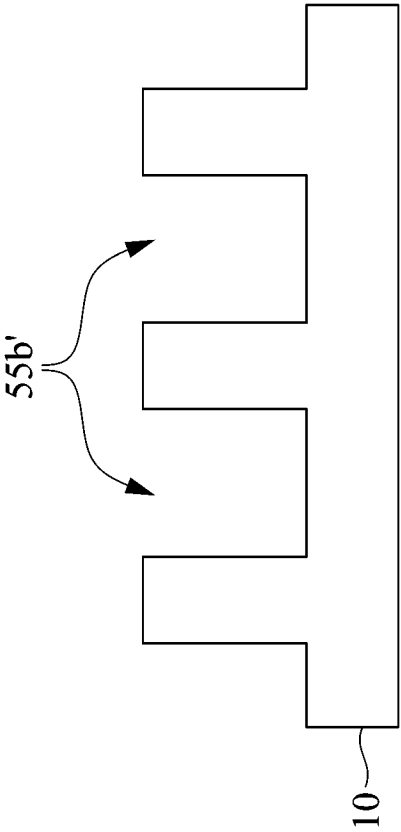
第4圖



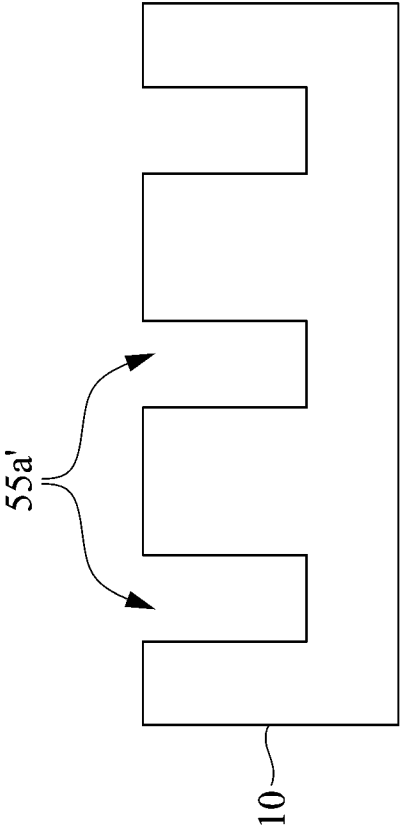
第 5B 圖



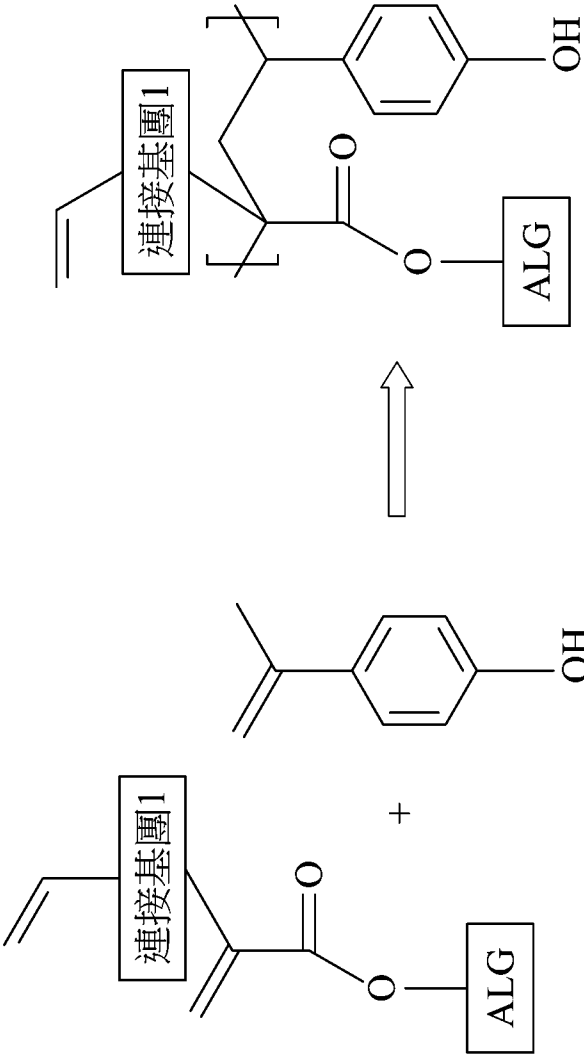
第 5A 圖



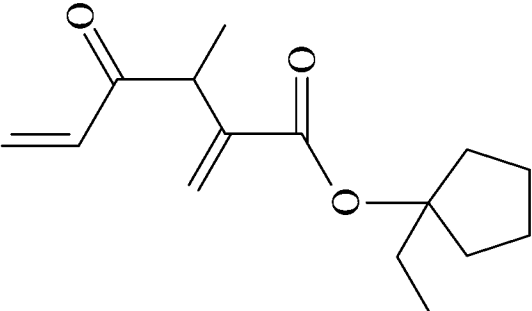
第 6B 圖



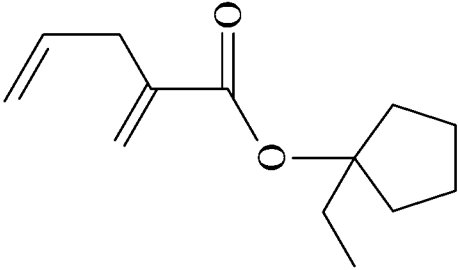
第 6A 圖



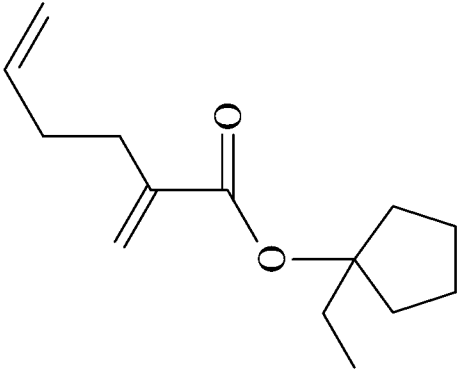
第 7A 圖



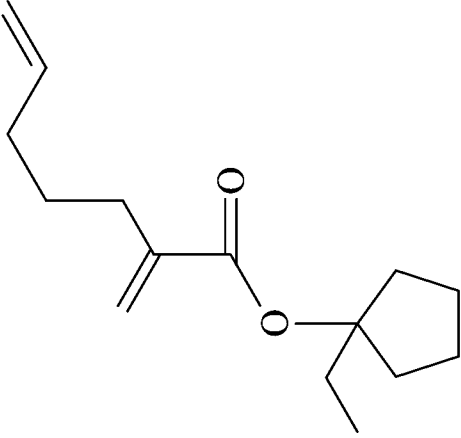
第 7B 圖



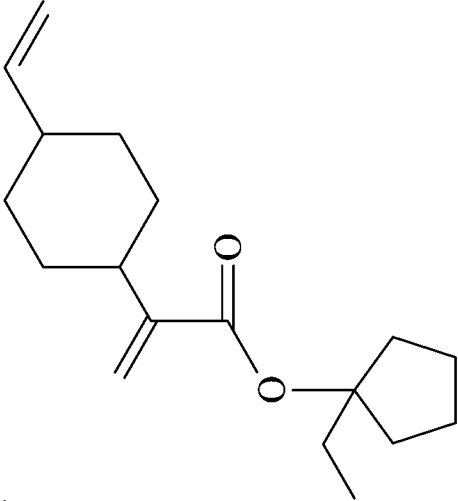
第 7C 圖



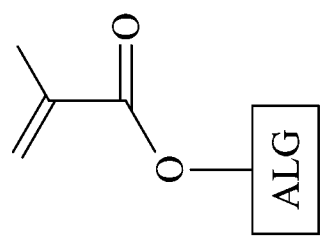
第 7D 圖



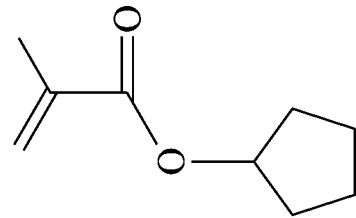
第 7E 圖



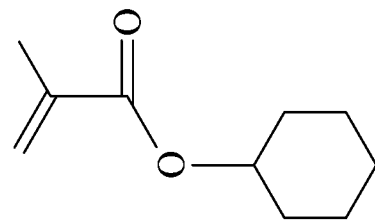
第 7F 圖



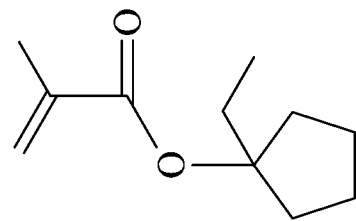
第 7G 圖



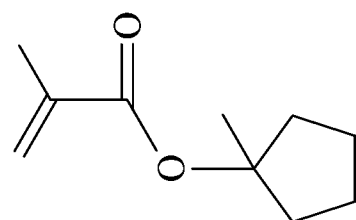
第 7H 圖



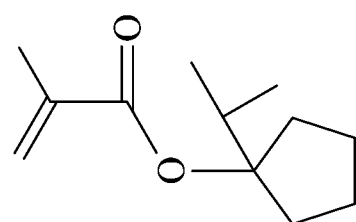
第 7I 圖



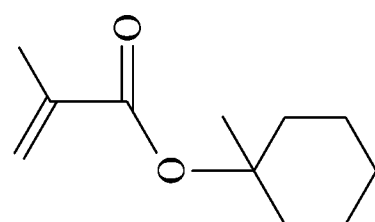
第 7J 圖



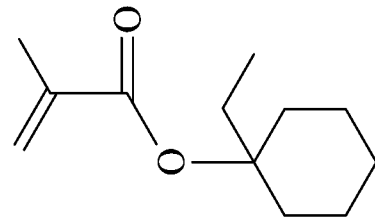
第 7K 圖



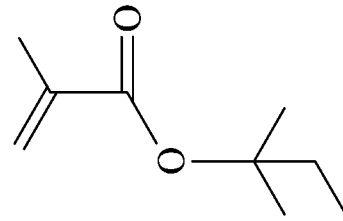
第 7L 圖



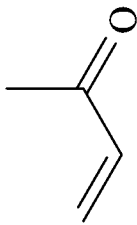
第 7M 圖



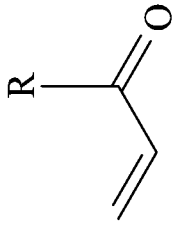
第 7N 圖



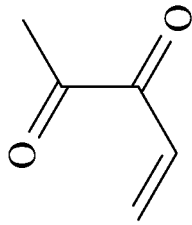
第 7O 圖



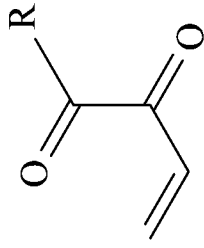
第8A圖



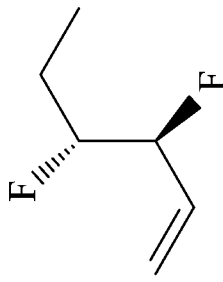
第8B圖



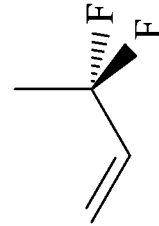
第8C圖



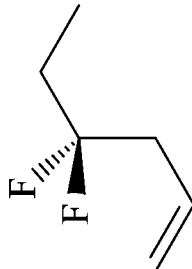
第8D圖



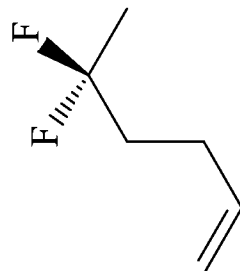
第8E圖



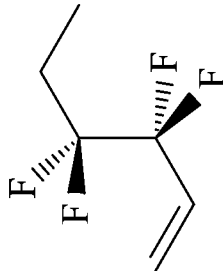
第8F圖



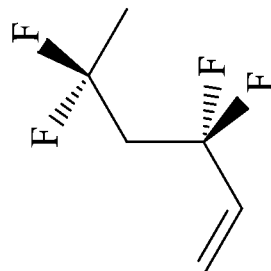
第8G圖



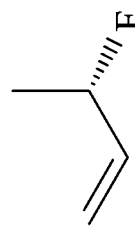
第8H圖



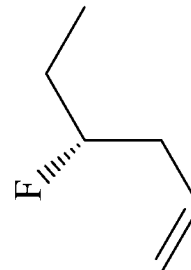
第8I圖



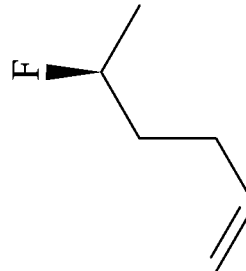
第8J圖



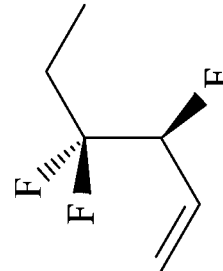
第8K圖



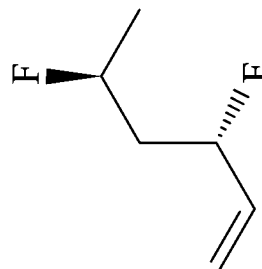
第8L圖



第8M圖



第8N圖



第8O圖

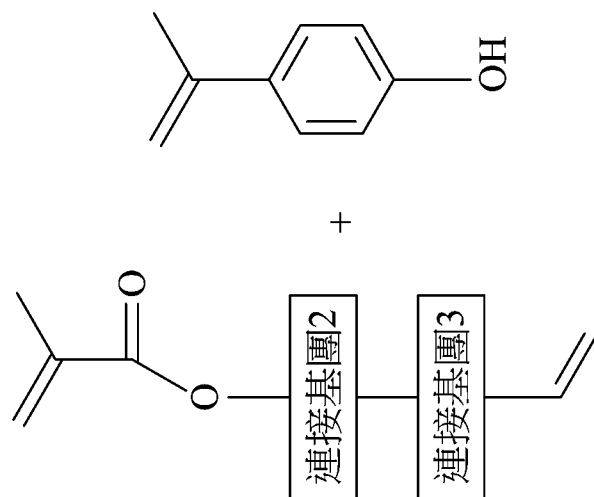


圖 9A

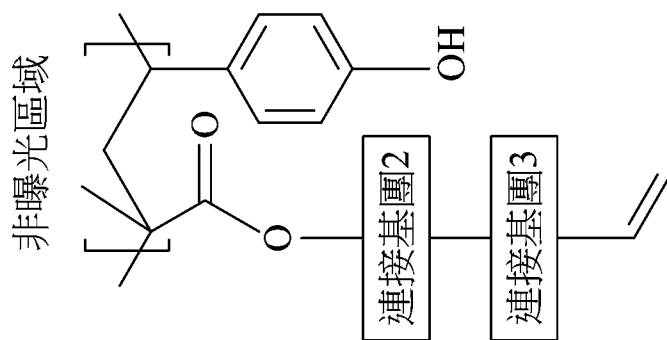


圖  
第9B

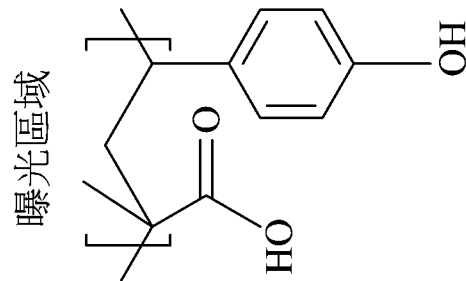
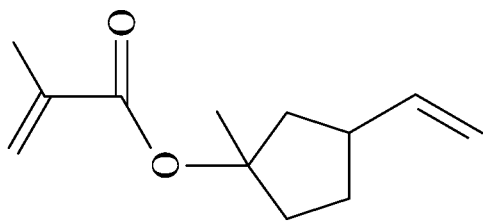
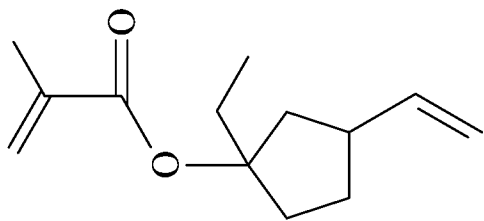


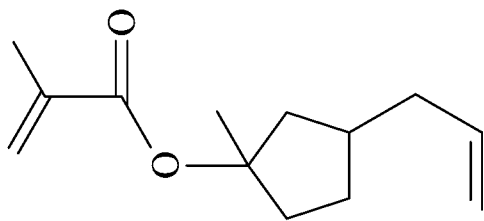
圖 9C 第



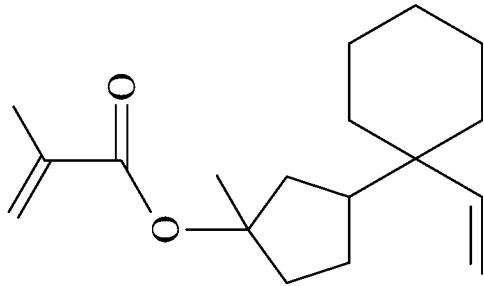
第9D圖



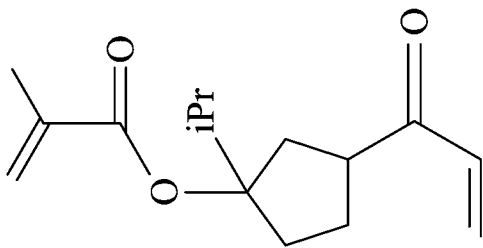
第9E圖



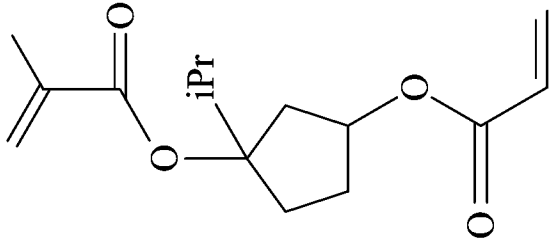
第9F圖



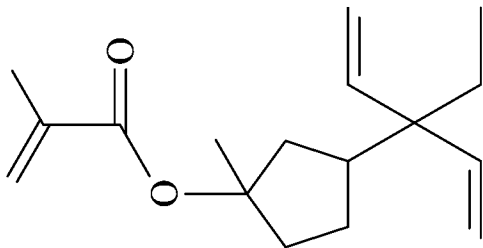
第9G圖



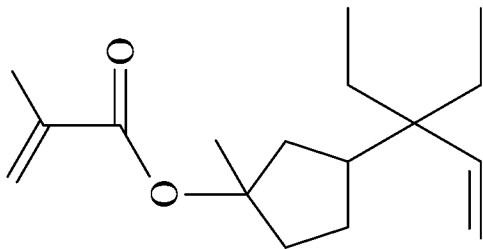
第9H圖



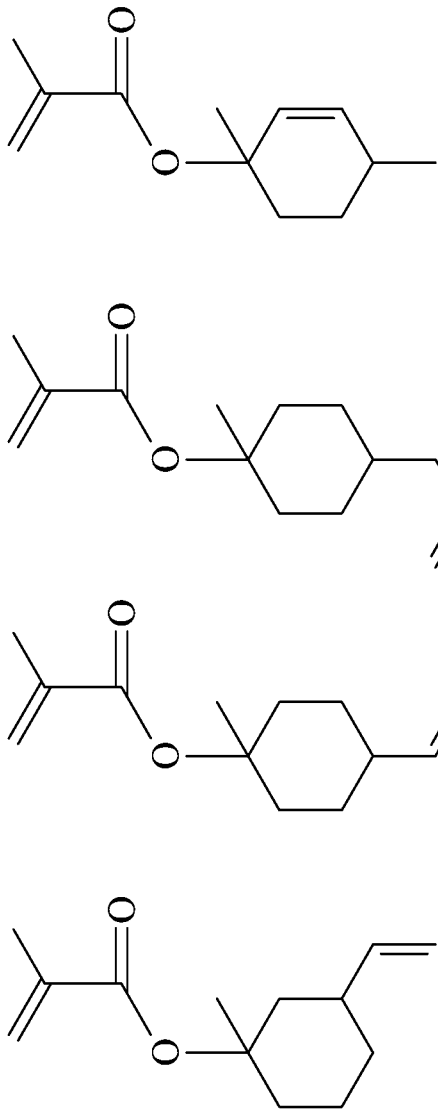
第9I圖



第9J圖



第9K圖

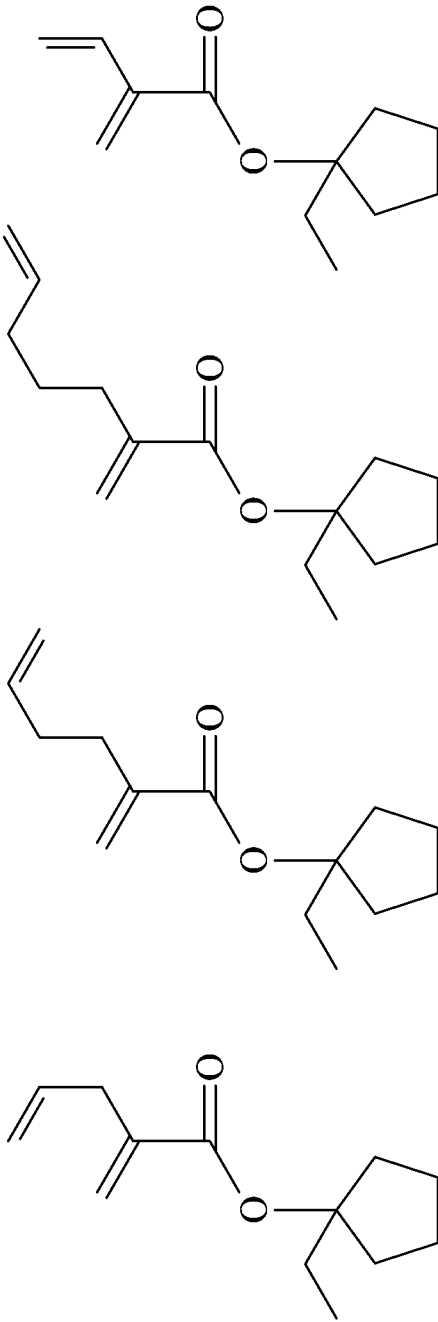


第 9L 圖

第 9M 圖

第 9N 圖

第 9O 圖

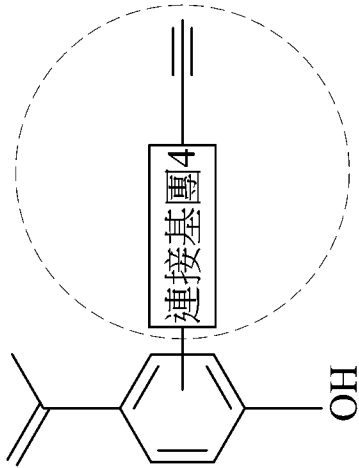


第 9P 圖

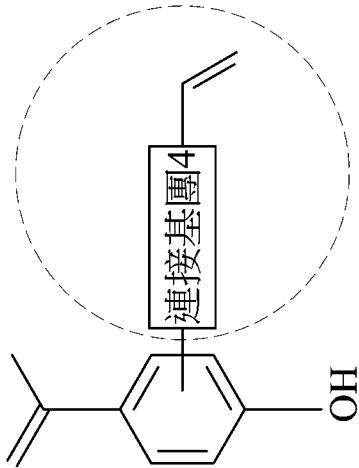
第 9Q 圖

第 9R 圖

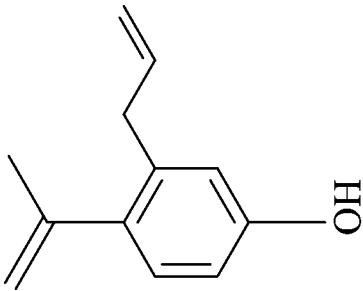
第 9S 圖



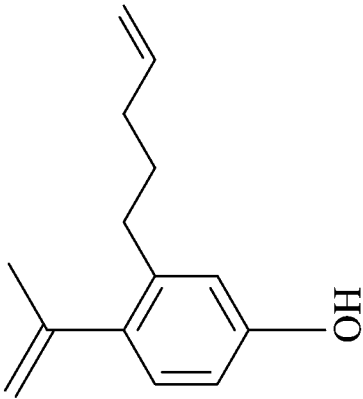
第 10B 圖



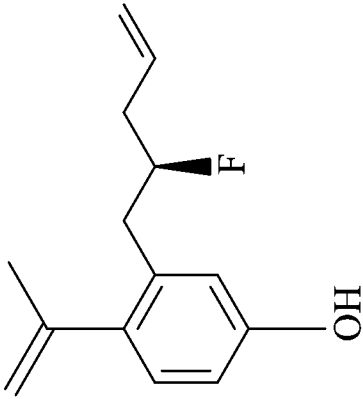
第 10A 圖



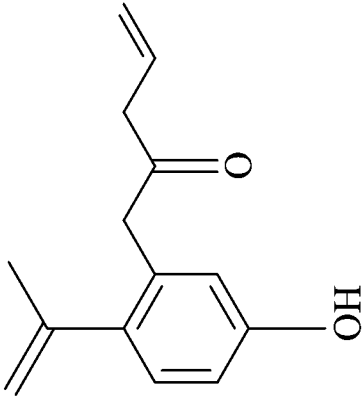
第 10C 圖



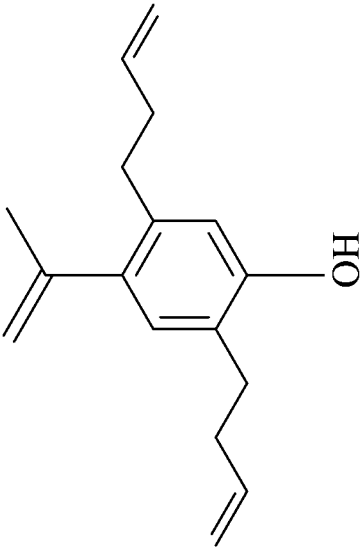
第 10D 圖



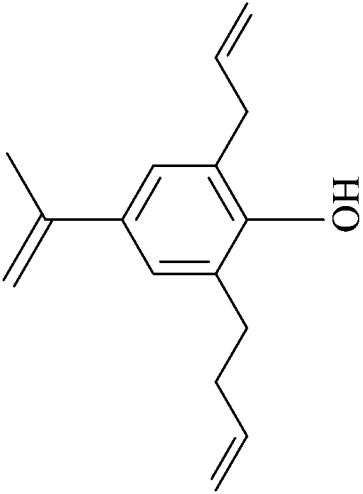
第 10E 圖



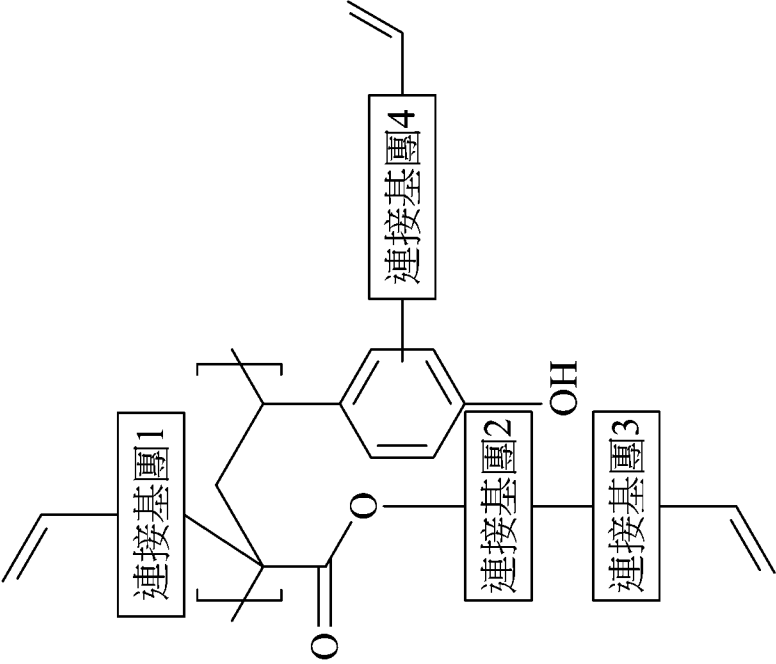
第 10F 圖



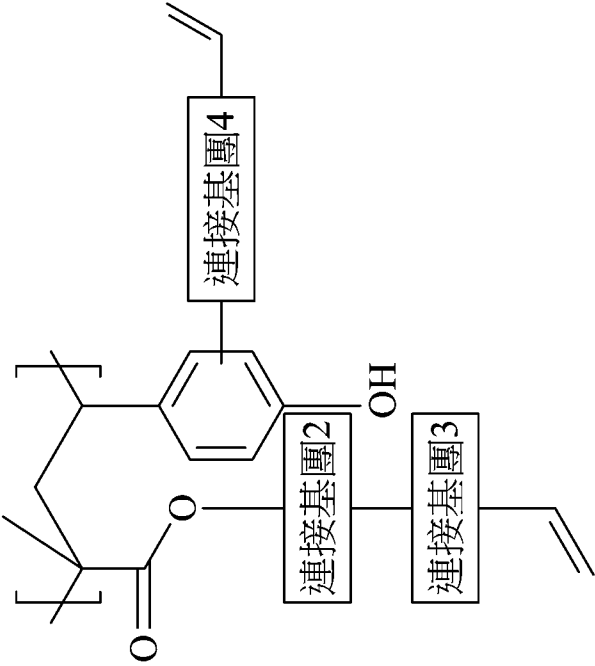
第 10G 圖



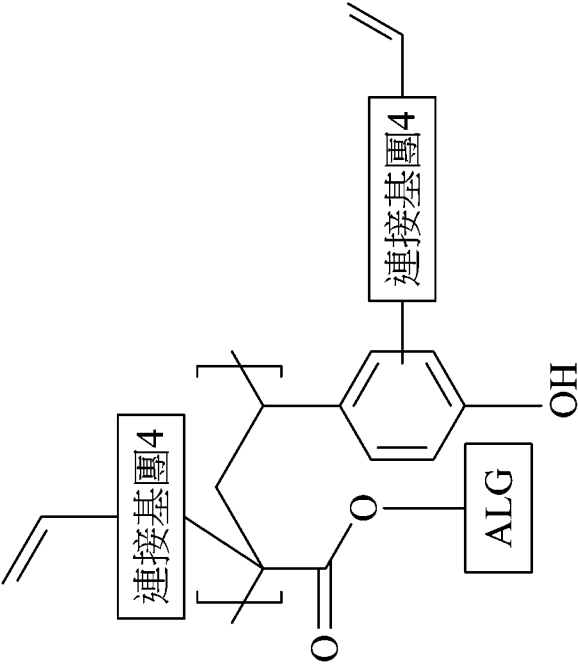
第 10H 圖



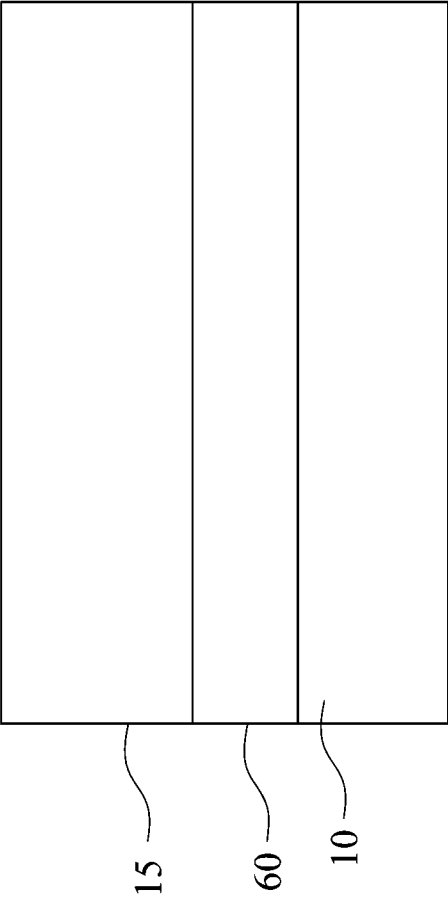
第 11 圖



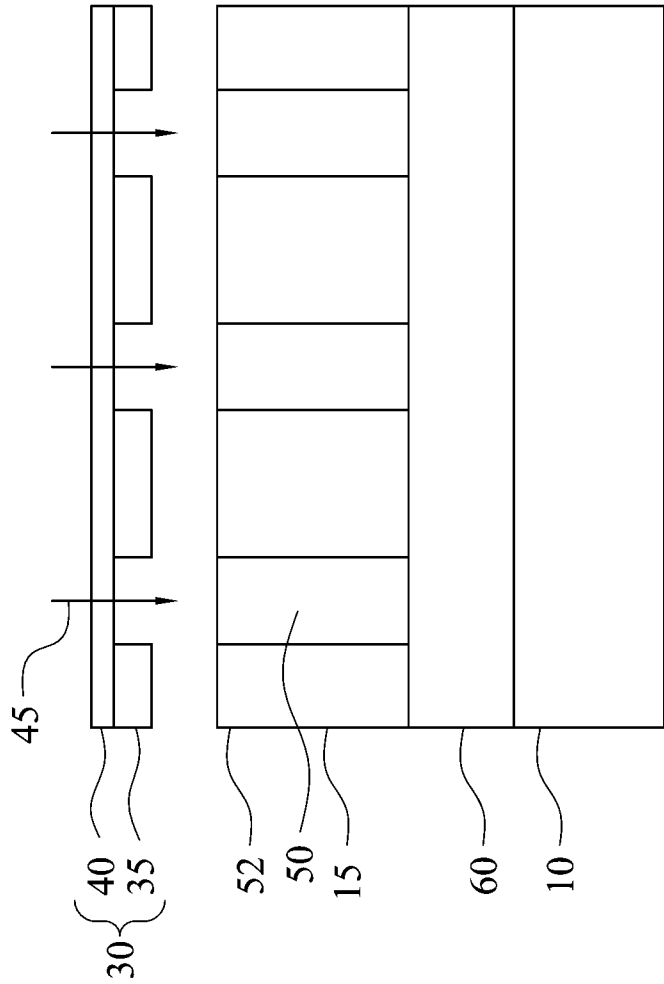
第 12 圖



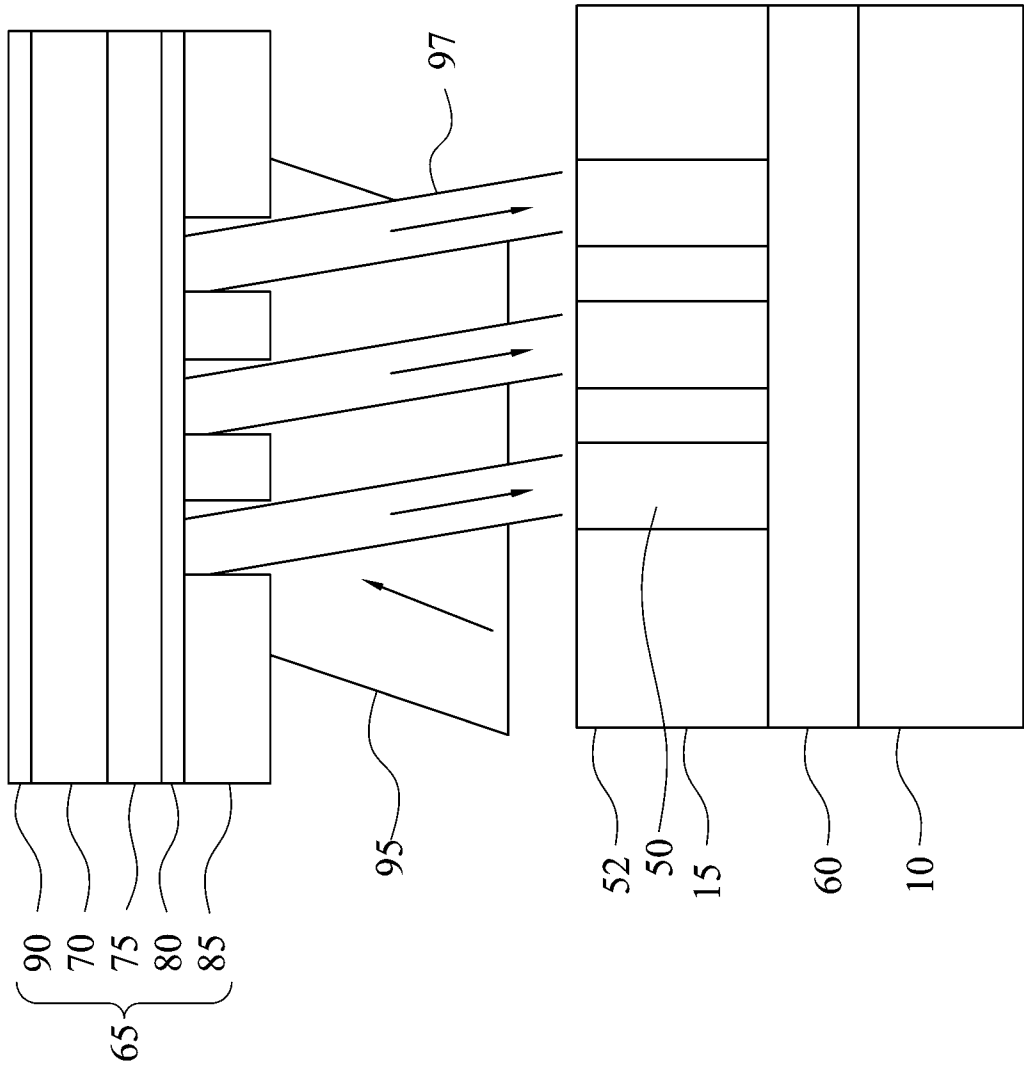
第 13 圖



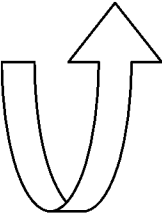
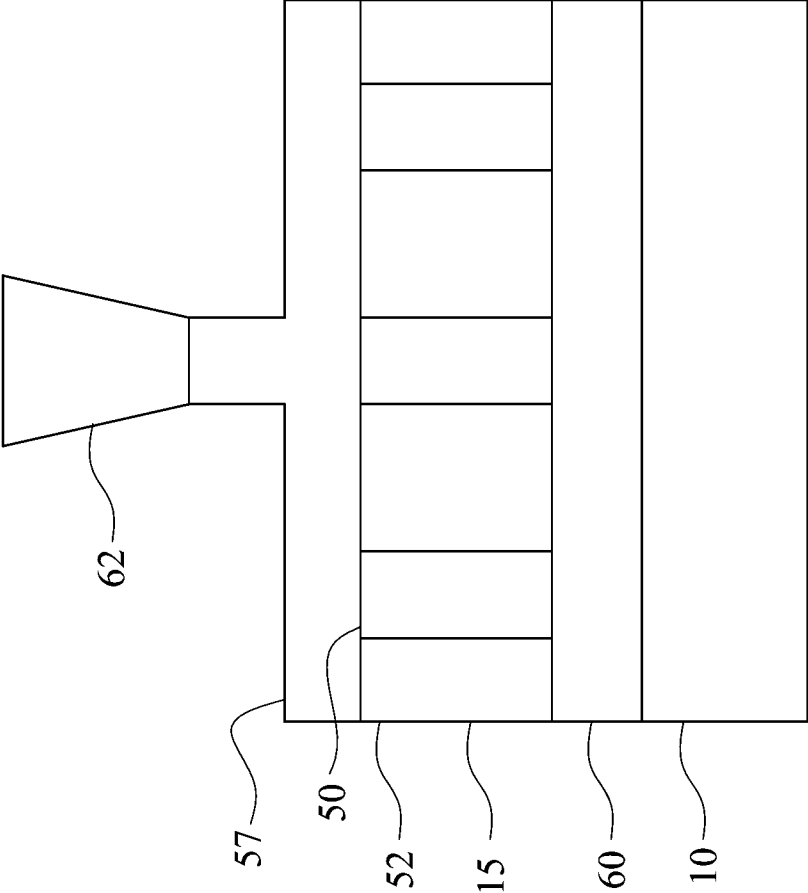
第14圖



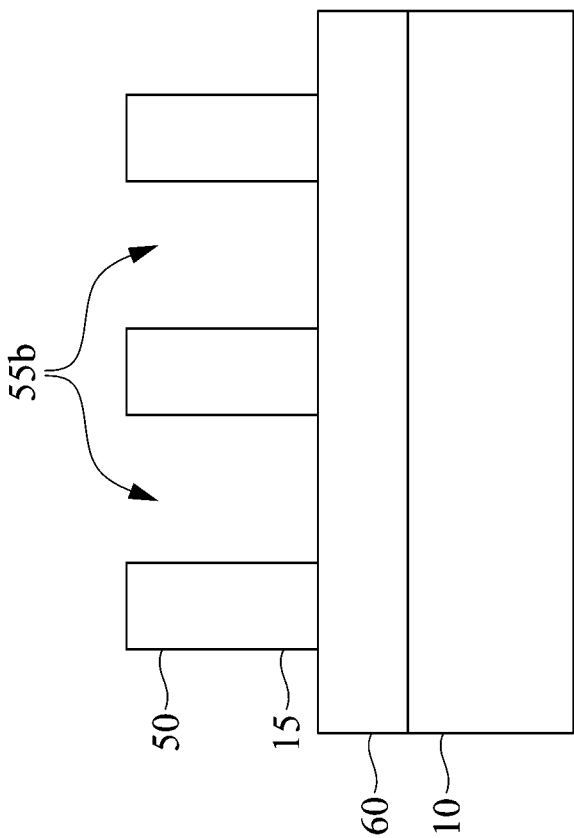
第 15A 圖



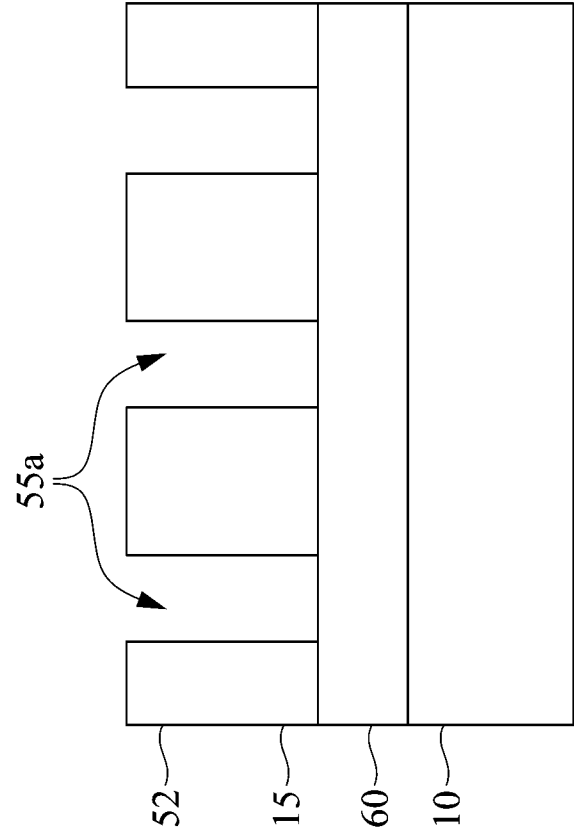
第 15B 圖



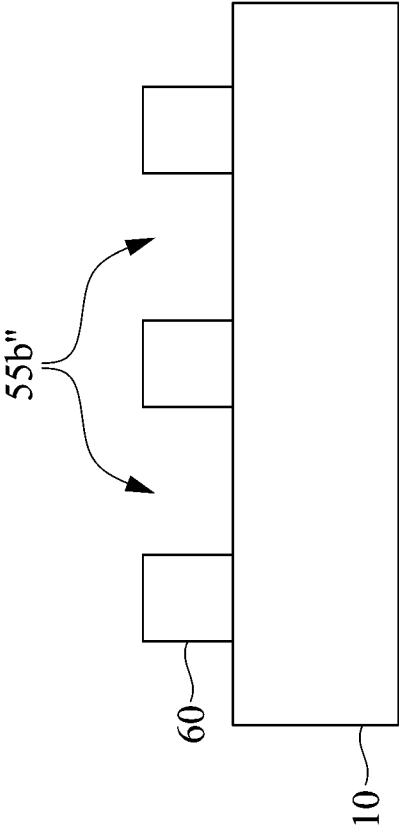
第 16 圖



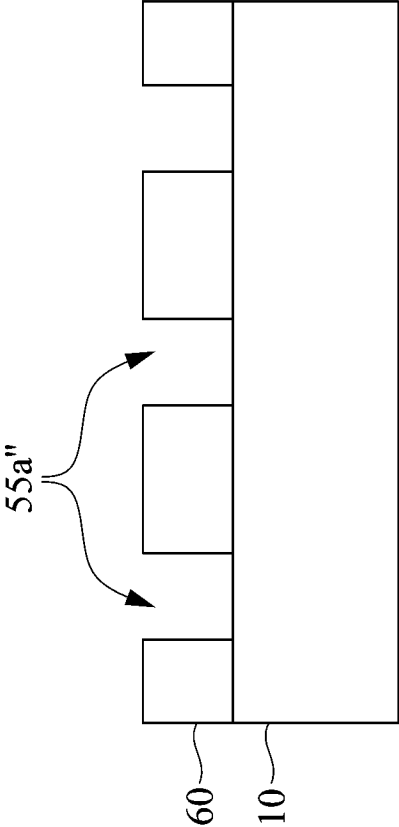
第 17B 圖



第 17A 圖



第 18B 圖



第 18A 圖