



(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 I542951 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：101128804

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 09 日

(51)Int. Cl. : G03F7/16 (2006.01)

C11D1/00 (2006.01)

C11D11/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/08/10 美國

61/522,057

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國(72)發明人：奇瑞恩 傑森 麥克 KEHREN, JASON MICHAEL (US)；沙維 派翠西亞 瑪莉
SAVU, PATRICIA MARIE (US)；皮諾 馬修 詹姆士 PINNOW, MATTHEW
JAMES (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 2008/0299487A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 17 頁

(54)名稱

用於光阻淋洗溶液之全氟烷基磺醯胺界面活性劑

PERFLUOROALKYL SULFONAMIDES SURFACTANTS FOR PHOTORESIST RINSE SOLUTIONS

(57)摘要

本發明提供一種改質光阻材料之表面之方法，該方法包括將光阻材料曝露於水性離子型界面活性劑溶液，及改變該水性離子型界面活性劑溶液之 pH 值直至在該光阻材料中或在該光阻材料上形成氟化物層。該水性離子型界面活性劑溶液包括式 R_fSO_2NH-R' 之全氟烷基磺醯胺，其中 $R_f=C_nF_{2n+1}-$ 且 $n=1$ 至 6 ， $R'=-H$ 、 $-CH_3$ 及 $-CH_2CH_2OH$ 。該水性離子型界面活性劑溶液具有該全氟烷基磺醯胺之 pK_a 之約 3 個 pH 單位內的 pH 值。

A method of modifying a surface of a photoresist material including exposing the photoresist material to an aqueous ionic surfactant solution and varying the pH of the aqueous ionic surfactant solution until a fluorochemical layer is formed in or on the photoresist material. The aqueous ionic surfactant solution includes a perfluoroalkyl sulfonamide the formula: R_fSO_2NH-R' where $R_f=C_nF_{2n+1}-$ and $n=1$ to 6 , $R'=-H$, $-CH_3$, and $-CH_2CH_2OH$. The aqueous ionic surfactant solution has a pH of within about 3 pH units of a pK_a of the perfluoroalkyl sulfonamide.

特徵化學式：

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101128804

※申請日：101.8.9

※IPC 分類：~~E07C~~ G03F7/16 (2006.01)

C11D1/00 (2006.01)

11/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於光阻淋洗溶液之全氟烷基磺醯胺界面活性劑

PERFLUOROALKYL SULFONAMIDES SURFACTANTS FOR
PHOTORESIST RINSE SOLUTIONS

二、中文發明摘要：

本發明提供一種改質光阻材料之表面之方法，該方法包括將光阻材料曝露於水性離子型界面活性劑溶液，及改變該水性離子型界面活性劑溶液之pH值直至在該光阻材料中或在該光阻材料上形成氟化物層。該水性離子型界面活性劑溶液包括式 R_fSO_2NH-R' 之全氟烷基磺醯胺，其中 $R_f=C_nF_{2n+1}-$ 且 $n=1$ 至 6 ， $R'=-H$ 、 $-CH_3$ 及 $-CH_2CH_2OH$ 。該水性離子型界面活性劑溶液具有該全氟烷基磺醯胺之 pK_a 之約3個pH單位內的pH值。

三、英文發明摘要：

A method of modifying a surface of a photoresist material including exposing the photoresist material to an aqueous ionic surfactant solution and varying the pH of the aqueous ionic surfactant solution until a fluorochemical layer is formed in or on the photoresist material. The aqueous ionic surfactant solution includes a perfluoroalkyl sulfonamide the formula: R_fSO_2NH-R' where $R_f=C_nF_{2n+1}-$ and $n=1$ to 6 , $R'=-H$, $-CH_3$, and $-CH_2CH_2OH$. The aqueous ionic surfactant solution has a pH of within about 3 pH units of a pK_a of the perfluoroalkyl sulfonamide.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上係關於全氟烷基磺醯胺界面活性劑。詳言之，本發明為一種藉由改變水性全氟烷基磺醯胺溶液之pH值來控制光阻表面之改質的方法。

【先前技術】

積體電路係由一系列圖案化功能層(絕緣體、金屬線等)組成。每一層之結構經由光微影，隨後藉由蝕刻或離子植入自光罩轉移。在光微影製程中，用光阻薄膜覆蓋功能層。電路圖案係用由具有酸不穩定性側位保護基之聚合物、光酸產生劑(photoacid generator, PAG)及其他添加劑組成之化學增幅型光阻製造。一旦通過圖案化光罩曝露於紫外輻射，PAG即分解，產生低濃度酸。在曝露後之烘烤中，酸擴散並催化脫除保護基之反應，該反應分解不溶性聚合物之側基，導致形成在顯影劑溶液中可溶的聚合物。

通常使用包括氫氧化四甲銨之水溶液，藉由溶解在顯影劑溶液中移除正型光阻之曝露區域，留下未曝露光阻線之圖案。為滿足最小化特徵尺寸之要求，光阻結構之寬度必須充分縮減。因為必須保留蝕刻電阻，所以其高度不能以相同方式降低。隨著縱橫比增加，光阻線之機械強度降低，導致該等結構在顯影製程期間崩塌。此圖案崩塌係由顯影後及乾燥步驟期間作用於該等線之間的不平衡毛細管力造成。

已開發出許多方法以實現減小特徵尺寸同時防止圖案崩

塌。用於防止圖案崩塌之淋洗流體之關鍵參數為該淋洗流體之表面張力及該淋洗流體在光阻上之接觸角(Tanaka, T.; Morigami, M.; Atoda, N.; (1993) *Jpn. J. Appl. Phys.*; 第32卷; 第6059-6064頁)。在淋洗步驟期間控制表面張力及接觸角的有前景的方法為在光微影製程之顯影及/或淋洗步驟中併入界面活性劑溶液。添加界面活性劑至淋洗液中已在若干研究中顯示減少圖案崩塌。其他益處包括減少缺陷及降低線邊緣粗糙度(line edge roughness, LER)與線寬粗糙度(line width roughness, LWR)。界面活性劑淋洗液已用於控制水性流體在光阻上之接觸角(美國專利第7,741,260號)及減少水印(美國專利申請公開案第2008/0280230號及第2008/0299487號)。

若干研究已論述界面活性劑在光阻表面上之吸附的重要性(Tanaka, K., 等人; (2003); *Proc. of SPIE* 5039, 第1366-1381頁)。特定言之, 亦已論述表面調整溶液之用途, 該溶液與抗蝕劑表面相互作用以使輪廓平滑(Zhang, P.等人; (2006); *Proc. of SPIE* 6153; 61533Y)。此等研究表明經由界面活性劑吸附至光阻上或至光阻中, 界面活性劑與光阻之相互作用對於降低LER、水缺陷為關鍵的且可能另外有益於界面活性劑淋洗。

然而, 高濃度之烴類界面活性劑可熔融光阻且擴大圖案崩塌(Watanbe, M.; Tomo, Y.; Yamabe, M.; Kiba, Y.; Tanaka, K.; Wakakizu, S.; Kitano, J.; Yamada, Y.; (2004) *Proc SPIE* 5376:830)。另外, 界面活性劑淋洗之作用視光阻而定

(Pret, A.V; Gronheid, R.; Foubert, P.; (2010) *J. Micro/Nanolith. MEMS and MOEMS*; 第9卷 ; 041203)。添加界面活性劑至淋洗液中具有許多潛在益處，但鑑別針對特定光阻之最佳界面活性劑可為複雜過程。除界面活性劑濃度之外，已知候選者並未提供任何用於調整界面活性劑與光阻之相互作用的製程操作。

此外，所述界面活性劑在淋洗溶液(例如水)中必須充分可溶至完全溶解，否則可能在光阻之表面上引入非吾人所樂見的缺陷。

【發明內容】

在一個實施例中，本發明為一種改質光阻材料之表面的方法。該方法包括將光阻材料曝露於水性離子型界面活性劑溶液及改變該水性離子型界面活性劑溶液之pH值直至在該光阻材料中或在該光阻材料上形成氟化物層。該水性離子型界面活性劑溶液包括式 R_fSO_2NH-R' 之全氟烷基磺醯胺，其中 $R_f=C_nF_{2n+1}-$ 且 $n=1$ 至 6 ， $R'=-H$ 、 $-CH_3$ 及 $-CH_2CH_2OH$ 。該水性離子型界面活性劑溶液具有該全氟烷基磺醯胺之pKa之約3個pH單位內的pH值。

【實施方式】

本發明描述一種改質光阻材料之表面的方法，其係藉由使該光阻材料之表面與水性離子型界面活性劑溶液(例如，水性全氟烷基磺醯胺溶液)接觸，及改變該水性離子型界面活性劑溶液之pH值以得到所要結果。表面改質係經由界面活性劑在光阻表面層上或在光阻表面層中之吸附而

實現，且吸附量與pH值相關。在一個實施例中，該水性離子型界面活性劑溶液為離子型界面活性劑淋洗溶液。該水性離子型界面活性劑溶液具有與光阻材料之可調的相互作用，且允許視光阻材料及半導體製造要求而定按需要調整。

在一個實施例中，該水性離子型界面活性劑溶液為式I之水性全氟烷基磺醯胺溶液。



其中 $R_f = C_nF_{2n+1}$ 且 $n=1$ 至 6 ，且 $R' = -H$ 、 $-CH_3$ 及 $-CH_2CH_2OH$ 。

高級同系物(其中 R' 為包括超過2個碳原子之烴烷基(諸如 $-C_3H_7$))在較寬pH值範圍內的淋洗溶液中不具有足夠的溶解度，以致不適於使用本發明之pH值調節方法將無缺陷吸附之氟化物層賦予至光阻表面上。

在一個實施例中，該水性全氟烷基磺醯胺溶液具有介於約10 ppm與約10,000 ppm之間且特定言之約50 ppm與約5000 ppm之間的濃度。在一個實施例中，該水性全氟烷基磺醯胺溶液具有在全氟烷基磺醯胺之pKa的約3個pH單位內，且特定言之在全氟烷基磺醯胺之pKa的約2個pH單位內之pH值。舉例而言，若全氟烷基磺醯胺之pKa為6.5，則該水性全氟烷基磺醯胺溶液之pH值範圍將在約3.5與約9.5之間。在一個實施例中，該水性全氟烷基磺醯胺溶液具有約99.9:0.1至0.1:99.9，且特定言之約99:1至1:99之中性磺醯胺與磺醯胺鹽之比率。合適水性全氟烷基磺醯胺溶液之

實例包括(但不限於) $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (N-HFBSE)、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$ (N-MeFBSA)及 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}_2$ (N-HFBSA)之稀氨水溶液。雖然本說明書之剩餘部分將該水性離子型界面活性劑溶液描述為水性全氟烷基磺醯胺溶液，但水性離子型界面活性劑溶液可包括不偏離本發明之期望範疇的任何離子型界面活性劑。

光阻材料之表面藉由控制水性全氟烷基磺醯胺溶液在該光阻材料之表面上之吸附量來改質。在一個實施例中，光阻材料為圖案化光阻。水性全氟烷基磺醯胺溶液在光阻材料中或在光阻材料上之表面張力及吸附均可藉由改變該水性全氟烷基磺醯胺水溶液之pH值來控制。藉由減小該溶液之pH值，表面張力隨全氟烷基磺醯胺與全氟烷基磺醯胺鹽之比率的增加而顯著減小。對於N-HFBSE及N-HFBSA，在大於pKa時，表面張力隨pH值減小而線性減小。表面張力可例如用Krüss K12表面張力計用平板法量測。

光阻材料之表面改質或至該光阻材料之吸附可藉由量測該光阻材料之質量變化而測定。質量變化可例如用Q-Sense E4 QCM-D(耗散型石英晶體微天平(quartz crystal microbalance-dissipative))量測。QCM-D量測頻移，其與水性全氟烷基磺醯胺溶液在光阻材料上之質量吸附量成正比。藉由QCM-D量測之增加的(負性)頻移表明質量吸附量增加，其係隨水性全氟烷基磺醯胺溶液之pH值減小而觀察到。

一種製備該水性全氟烷基磺醯胺溶液之方法包括首先添

加氨水至水中以形成溶液。市售合適氨之一個實例包括(但不限於)產品編號 3265-45, 28%-30% 氨 / 水, 購自 Mallinkrodt Chemicals。在一個實施例中, 水為 18.2 MΩ 水。隨後向該溶液中饋入熔融全氟烷基磺醯胺以製備水性全氟烷基磺醯胺溶液。混合溶液持續約一小時且使其靜置隔夜。隨後過濾該溶液以移除不溶性材料及粒子。在一個實施例中, 過濾膜為聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯(PE)、聚醚砜(PES)或玻璃纖維。在一個實施例中, 過濾器為至少 1 μm 等級且特定言之至少 0.2 μm 等級。

光阻材料之表面例如在微影製程中藉由首先將該光阻材料曝露於水性全氟烷基磺醯胺溶液來改質。在一個實施例中, 在將光阻材料曝露於水性全氟烷基磺醯胺溶液淋洗液之前用去離子(DI)水淋洗液淋洗該光阻材料。在另一實施例中, 在將光阻材料曝露於水性全氟烷基磺醯胺溶液之後用去離子水淋洗液淋洗該光阻材料。

可改變水性全氟烷基磺醯胺溶液之 pH 值直至光阻材料上形成氟化物層。亦可改變 pH 值直至圖案化光阻材料之 LER 或 LWR 已降低至少約 10% 且特定言之至少約 25%。亦可改變 pH 值直至光阻材料上之水缺陷量已降低至少約 25% 且特定言之至少約 50%。在所有情況下, 必須監控該光阻材料以確保在圖案化表面上不出現熔融、變形或其他缺陷。可(例如藉由 SEM)在圖案化光阻材料之表面上進行資料成像以量測對光阻效能關鍵之各種參數, 諸如是否形成任何變形或水印或粒子缺陷或特徵之任何熔融或圖案崩

塌。亦可測定界面活性劑淋洗液對製程窗、臨界線尺寸(CD)、LER及LWR之影響。

在光阻材料已依照要求改質之後，乾燥該光阻材料以自光阻材料表面移除水性全氟烷基磺醯胺溶液。在一個實施例中，藉由離心乾燥來乾燥該光阻材料。在曝露於在受控pH值下之全氟烷基磺醯胺水溶液之後，光阻材料pH值之乾燥時間可減少至少約10%且特定言之至少約25%。

實例

在以下實例中更特定地描述本發明，該等實例僅欲作為說明用，乃因熟習此項技術者當顯而易見在本發明範疇內的大量修改及變化。除非另有註釋，否則在以下實例中所報告之所有份數、百分比及比率係以重量計。

利用 Krüss K12 表面張力計(購自 Kreuss Optronics, Hamburg, Germany)使用平板法量測此等溶液之表面張力。

利用 Q-Sense E4 QCM-D 微天平(購自 Bolin Scientific, Västra Frölunda, SWEDEN)量測界面活性劑對光阻材料(購自 Dow Chemical Co., Midland, MI 之 EPIC 2135 193 nm 光阻)之吸附。此儀器分析石英晶體感測器之耗散及頻移以表徵塗佈在該感測器上之薄膜。此允許量測吸附在該薄膜上之材料的質量及該薄膜之黏彈特性。詳言之，其允許量測在曝露於界面活性劑溶液期間吸附在光阻材料上之質量。

藉由旋塗用光阻(EPIC 2135 193 nm)單側塗佈鍍金石英

晶體感測器(QSX 301, Biolin Scientific, Sweden)。將一至三滴抗蝕劑材料施加至乾淨的感測器上。感測器隨後在1500 rpm下旋轉27秒。藉由將感測器置放在120°C之熱板上烘烤抗蝕劑60秒。

隨後經三個階段測試經塗佈之感測器。在所有階段期間，在多重帶上監控耗散及頻移。在第一階段，18兆歐姆水在感測器上運作四至五分鐘以建立基線。在此階段期間未觀測到頻移或耗散。一旦建立基線，即藉由改變至界面活性劑溶液之液流(150 $\mu\text{L}/\text{min}$)起始第二階段。持續此液流直至頻移及耗散穩定(10至15分鐘)。此時量測頻移之報告值。在第三階段，液流轉回至18兆歐姆水。再次監控頻移及耗散5至10分鐘以確定吸附量是否為可逆的。

實例1： $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 與氫氧化銨

根據US3734962中之實例9製備 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (N-HFBSE)。藉由將熔融的N-HFBSE溶解在已用18.2兆歐姆水稀釋之氨水(29%氨/水，購自Mallinkrodt Chemicals, St. Louis, MO)中製備25%之N-HFBSE溶液。混合溶液一小時，使其靜置隔夜，接著經0.2 μm 聚四氟乙烯(PTFE)針筒過濾器過濾。根據以下表1製備實例1至實例7。

表1. N-HFBSE/ NH_4OH 之樣品製備

實例	NH_4OH Wt%	水之質量(g)	29% NH_3 之質量(g)	N-HFBSE之質量(g)
1	1.0% NH_4OH	14.66	0.34	5.01
2	1.5% NH_4OH	14.49	0.53	5.04
3	2.0% NH_4OH	14.32	0.70	5.01
4	2.5% NH_4OH	14.13	0.86	5.01
5	3.0% NH_4OH	13.97	1.02	5.08
6	4.0% NH_4OH	13.62	1.39	4.99
7	5.0% NH_4OH	13.28	1.73	5.02

此等溶液用水進一步稀釋成 2500 ppm 界面活性劑 (N-HFBSE) 用於表面張力及吸附測試。

在界面活性劑溶液流動期間實例 1 至實例 7 之 N-HFBSE 之表面張力及穩態頻移吸附量記錄在以下表 2 中。

表 2. 2500 ppm N-HFBSE/NH₄OH

實例	樣品	pH 值	表面張力 (dyn/cm)	頻移
1	1.0% NH ₄ OH	6.8	19.6	13
2	1.5% NH ₄ OH	7.3	23.6	8
3	2.0% NH ₄ OH	7.7	29.7	5
4	2.5% NH ₄ OH	8.2	37.1	2
5	3.0% NH ₄ OH	8.7	48.8	0
6	4.0% NH ₄ OH	9.2	53.0	0
7	5.0% NH ₄ OH	9.4	55.2	0

實例 2-C₄F₉SO₂N(H)CH₂CH₂OH 與 氫氧化四甲銨

藉由將熔融的 N-HFBSE 溶解在已用 18.2 兆歐姆水稀釋之水性四甲銨 (25% TMAH/水，購自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 中製備 25% N-HFBSE 溶液。混合溶液一小時，使其靜置隔夜，接著經 0.45 μm 聚四氟乙烯 (PTFE) 針筒過濾器過濾。根據以下表 3 製備實例 8 至實例 14。

表 3. N-HFBSE/TMAH 之樣品製備

實例	TMAH Wt%	水之質量(g)	25% TMAH 之質量(g)	N-HFBSE 之質量(g)
8	2.1% TMAH	13.31	1.69	4.99
9	3.2% TMAH	12.46	2.58	5.02
10	4.2% TMAH	11.22	3.37	5.15
11	5.3% TMAH	10.77	4.21	5.05
12	6.3% TMAH	9.93	5.08	4.99
13	8.5% TMAH	8.23	6.76	5.02
14	10.6% TMAH	6.54	8.47	5.01

此等溶液用水進一步稀釋成 2000 ppm 界面活性劑 (N-HFBSE) 用於表面張力及吸附測試。實例 8 至實例 14 之表面張力及頻移報告在以下表 4 中。

表 4. 2000 ppm N-HFBSE/TMAH

實例	樣品	pH值	表面張力(dyn/cm)	頻移
8	2.1% TMAH	6.7	20.3	12
9	3.2% TMAH	7.0	22.5	9
10	4.2% TMAH	7.2	25.5	8
11	5.3% TMAH	7.6	30.8	
12	6.3% TMAH	8.3	40.5	4
13	8.5% TMAH	11.2	58.1	3
14	10.6% TMAH	11.5	56.8	3

實例 3- $C_4F_9SO_2NH_2$ 與氫氧化銨

根據 US6890452 製備 $C_4F_9SO_2NH_2$ (N-HFBSA)。藉由將熔融的 N-HFBSA 溶解在已用 18.2 兆歐姆水稀釋之氨水中製備 25% 之 N-HFBSA 溶液。混合溶液一小時，使其靜置隔夜，接著經 0.45 μm 聚四氟乙烯 (PTFE) 針筒過濾器過濾。根據以下表 5 製備實例 15 至實例 20。

表 5：N-HFBSA/ NH_4OH 之樣品製備

實例	NH_4OH Wt%	水之質量(g)	29% NH_3 之質量(g)	N-HFBSA之質量(g)
15	1.5% NH_4OH	14.50	0.50	5.01
16	2.0% NH_4OH	14.33	0.68	5.04
17	2.5% NH_4OH	14.16	0.84	5.00
18	3.0% NH_4OH	14.00	1.01	5.00
19	4.0% NH_4OH	13.65	1.34	5.00
20	5.0% NH_4OH	13.32	1.68	5.01

此等溶液用水進一步稀釋成 2000 ppm 界面活性劑 (N-HFBSA) 用於表面張力及吸附測試。表面張力及頻移報告在以下表 6 中。

表 6：2000 ppm N-HFBSA/ NH_4OH

實例	樣品	pH值	表面張力(dyn/cm)	頻移
15	1.5% NH_4OH	6.1	36.4	6
16	2.0% NH_4OH	6.4	39.5	4
17	2.5% NH_4OH	6.8	43.3	4
18	3.0% NH_4OH	7.3	49.6	3
19	4.0% NH_4OH	8.6	59.2	3
20	5.0% NH_4OH	8.9	58.3	3

實例 4- $C_4F_9SO_2NH_2$ 與氫氧化四甲銨

藉由將 2.50 g 熔融的 N-HFBSA 溶解在 6.086 g 四甲銨及 1.412 g 18.2 兆歐姆水中製備 25% 之 N-HFBSA 溶液。混合溶液一小時，使其靜置隔夜，接著經 0.45 μm 聚四氟乙烯 (PTFE) 針筒過濾器過濾。

藉由添加 0.62 g 70% 硝酸至 60.41 g 18.2 兆歐姆水中製備稀硝酸溶液。用水稀釋 N-HFBSA/TMAH 溶液成具有 18.2 兆歐姆水及稀硝酸之 2000 ppm 界面活性劑 (N-HFBSA) 以改變所得溶液之 pH 值。分析此等溶液用於表面張力及吸附測試。表面張力及頻移在以下表 7 中報告。

表 7：2000 ppm N-HFBSA/TMAH

實例	pH 值	表面張力 (dyn/cm)	頻移
21	5.7	32.9	7
22	6.2	36.8	5
23	6.9	44.5	3
24	11.0	65.0	2
25	11.4	65.1	2
26	11.7	65.2	3

實例 5- $C_4F_9SO_2N(H)CH_3$ 與氫氧化四甲銨

根據 WO2001/30873 製備 $C_4F_9SO_2N(H)CH_3$ 。藉由將熔融的 $C_4F_9SO_2N(H)CH_3$ 溶解在已用 18.2 兆歐姆水稀釋之水性四甲銨中製備 25% 之 $C_4F_9SO_2N(H)CH_3$ 溶液。混合溶液一小時，使其靜置隔夜，接著經 0.45 μm 聚四氟乙烯 (PTFE) 針筒過濾器過濾。根據以下表 8 製備實例 27 至實例 30。

表 8：C₄F₉SO₂N(H)CH₃/TMAH之樣品製備

實例	TMAH Wt%	水之質量(g)	25% TMAH之質量(g)	C ₄ F ₉ SO ₂ N(H)CH ₃ 之質量(g)
27	5.8% TMAH	2.070	0.925	1.011
28	6.9% TMAH	1.889	1.118	0.998
29	9.3% TMAH	1.522	1.491	0.994
30	11.6% TMAH	1.147	1.857	1.003

此等溶液用水進一步稀釋成 2000 ppm 界面活性劑 (C₄F₉SO₂N(H)CH₃) 用於表面張力及吸附測試。表面張力及頻移在以下表 9 中報告。

表 9：2000 ppm C₄F₉SO₂N(H)CH₃/TMAH

實例	樣品	pH值	表面張力(dyn/cm)	頻移
27	5.8% TMAH	8.1	30.7	17
28	6.9% TMAH	8.9	39.7	3
29	9.3% TMAH	11.2	47.0	3
30	11.6% TMAH	11.5	45.1	3

比較實例 1-C₃F₇CO₂H 與氫氧化銨

根據 US2567011 製備 C₃F₇CO₂H。藉由將 C₃F₇CO₂H 溶解在已用 18.2 兆歐姆水稀釋之氨水中製備 25% 之 C₃F₇CO₂H 溶液。混合溶液一小時，使其靜置隔夜，接著經 0.45 μm 聚四氟乙烯 (PTFE) 針筒過濾器過濾。根據以下表 10 製備實例 31 至實例 34。

表 10：C₃F₇CO₂H/NH₄OH 之樣品製備

實例	NH ₄ OH Wgt. %	水之質量(g)	29% NH ₃ 之質量(g)	C ₃ F ₇ CO ₂ H之質量(g)
31	2.1% NH ₄ OH	7.159	0.347	2.499
32	4.1% NH ₄ OH	6.820	0.678	2.499
33	7.6% NH ₄ OH	6.471	1.032	2.498
34	8.2% NH ₄ OH	6.132	1.371	2.500

此等溶液用水進一步稀釋成 2000 ppm 界面活性劑 (C₃F₇CO₂H) 用於表面張力及吸附測試。表面張力及頻移在以下表 11 中報告。

表 11：2000 ppm $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}/\text{NH}_4\text{OH}$

實例	樣品	pH值	表面張力(dyn/cm)	頻移
31	2.1% NH_4OH	2.4	70.5	3
32	4.1% NH_4OH	3.2	70.7	1
33	7.6% NH_4OH	9.0	69.9	1
34	8.2% NH_4OH	9.3	70.5	1

儘管本發明已參考較佳實施例進行描述，但熟習此項技術者將認識到，在不背離本發明之精神及範疇之情形下可在形式及細節上作出改變。

七、申請專利範圍：

1. 一種改質光阻材料之表面之方法，其包含：

使該光阻材料曝露於包含具有式I之全氟烷基磺醯胺之水性離子型界面活性劑溶液：



其中 $R_f = C_nF_{2n+1}$ - 且 $n=1$ 至 6 ， $R' = -H$ 、 $-CH_3$ 或 $-CH_2CH_2OH$ ；及

改變該水性離子型界面活性劑溶液之pH值直至在該光阻材料中或在該光阻材料上形成氟化物層；

其中該水性離子型界面活性劑溶液具有在該全氟烷基磺醯胺之pKa之3個pH單位內的pH值。

2. 如請求項1之方法，其中該水性離子型界面活性劑溶液具有在該全氟烷基磺醯胺之pKa之2個pH單位內之pH值。
3. 如請求項1之方法，其中改變該水性離子型界面活性劑溶液之pH值實質上不包含熔融該光阻材料。
4. 如請求項1之方法，其中改變該水性離子型界面活性劑溶液之pH值包含實質上不在該光阻材料上形成變形。
5. 如請求項1之方法，其中該水性離子型界面活性劑溶液具有介於10 ppm與10,000 ppm之間之濃度。
6. 如請求項5之方法，其中該水性離子型界面活性劑溶液具有介於50 ppm與5,000 ppm之間之濃度。
7. 如請求項1之方法，其中該水性離子型界面活性劑溶液具有介於99.9:0.1與0.1:99.9之間之中性磺醯胺與磺醯胺鹽之比率。

8. 如請求項1之方法，其進一步包含乾燥該光阻材料以移除該水性離子型界面活性劑溶液。
9. 如請求項1之方法，其進一步包含用去離子水淋洗該光阻材料。
10. 如請求項1之方法，其中 $n=4$ 。
11. 如請求項1之方法，其中該水性離子型界面活性劑溶液係選自由 $C_4F_9SO_2N(H)CH_2CH_2OH$ 、 $C_4F_9SO_2NH_2$ 及 $C_4F_9SO_2N(H)CH_3$ 組成之群。
12. 如請求項1之方法，其中該光阻為圖案化光阻。