I541592

(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 I541592 B**

(45)公告日： 中華民國 105 (2016) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：100141553 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 11 月 15 日

(51)Int. Cl.： *G03F7/004 (2006.01)* *G03F7/038 (2006.01)*
G03F7/039 (2006.01) *G03F7/20 (2006.01)*

(30)優先權：2010/11/15 美國 61/413,835

(71)申請人：羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC (US)
美國
陶氏全球科技責任有限公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國

(72)發明人：王大洋 WANG, DEYAN (US) ；劉琮 LIU, CONG (CN) ；李銘啟 LI, MINGQI (CN) ；吳俊析 OH, JOON SEOK (KR) ；徐承柏 XU, CHENG-BAI (US) ；康 多瑞姿H KANG, DORIS H. (US) ；柯敏斯 克拉克H CUMMINS, CLARK H. (US) ；歐柏 馬提亞S OBER, MATTHIAS S. (DE)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201027244A TW 201030475A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

用於光微影之包含鹼反應性組分之組成物及過程

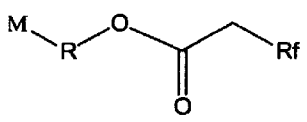
COMPOSITIONS COMPRISING BASE-REACTIVE COMPONENT AND PROCESSES FOR PHOTOLITHOGRAPHY

(57)摘要

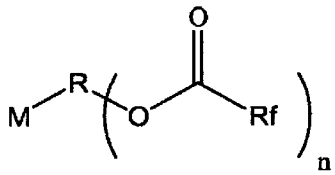
提供一種新穎光阻劑組成物，其係有用於浸潤式微影。本發明較佳之光阻劑組成物係包括一或多種材料，該一或多種材料係包含一或多種鹼反應性基團，及(i)有別於該鹼反應性基團之一或多種極性基團，及/或(ii)該鹼反應性基團之至少一者為非-全氟化之鹼反應性基團。本發明特佳之光阻劑係在浸潤式微影加工期間，可具有減少之光阻劑材料淋溶進入接觸該阻劑層之浸潤溶液中。

New photoresist compositions are provided that are useful for immersion lithography. Preferred photoresist compositions of the invention comprise one or more materials that comprise one or more base reactive groups and (i) one or more polar groups distinct from the base reactive groups, and/or (ii) at least one of the base reactive groups is a non-perfluorinated base reactive group. Particularly preferred photoresists of the invention can exhibit reduced leaching of resist materials into an immersion fluid contacting the resist layer during immersion lithography processing.

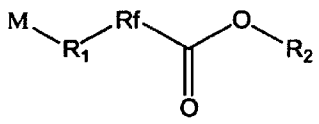
特徵化學式：



(I)



II



III

發明專利說明書

公告本

（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：100141553

※申請日：100.11.15　※IPC分類：G03F 7/004 (2006.01)
7/038 (2006.01)
7/039 (2006.01)
7/20 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

用於光微影之包含鹼反應性組分之組成物及過程
COMPOSITIONS COMPRISING BASE-REACTIVE COMPONENT AND PROCESSES FOR PHOTOLITHOGRAPHY

二、中文發明摘要：

提供一種新穎光阻劑組成物，其係有用於浸潤式微影。本發明較佳之光阻劑組成物係包括一或多種材料，該一或多種材料係包含一或多種鹼反應性基團，及(i)有別於該鹼反應性基團之一或多種極性基團，及/或(ii)該鹼反應性基團之至少一者為非-全氟化之鹼反應性基團。本發明特佳之光阻劑係在浸潤式微影加工期間，可具有減少之光阻劑材料淋溶進入接觸該阻劑層之浸潤溶液中。

三、英文發明摘要：

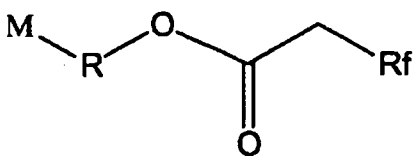
New photoresist compositions are provided that are useful for immersion lithography. Preferred photoresist compositions of the invention comprise one or more materials that comprise one or more base reactive groups and (i) one or more polar groups distinct from the base reactive groups, and/or (ii) at least one of the base reactive groups is a non-perfluorinated base reactive group. Particularly preferred photoresists of the invention can exhibit reduced leaching of resist materials into an immersion fluid contacting the resist layer during immersion lithography processing.

四、指定代表圖：

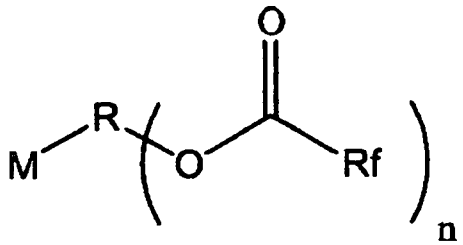
(一)本案指定代表圖為：本案無圖式。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

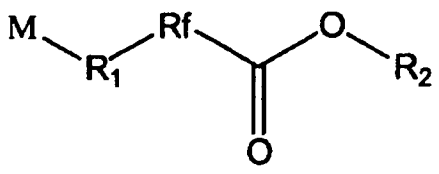
五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)



II



III

六、發明說明：

本發明申請案依 USC §119(e)規定，主張享有 2010 年 11 月 15 日向美國申請之專利臨時申請案第 61/413,835 號之優先權，並將該案全文納入本案為參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於新穎光阻劑組成物，其特別適用於浸潤式微影過程。本發明較佳之光阻劑組成物係包括具鹼反應性基團之一或多種材料，該鹼反應性基團亦即在阻劑顯影步驟期間可在水性鹼性光阻劑顯影存在下進行裂解反應之官能基團。

【先前技術】

光阻係為用以將圖像(image)轉移到基板之光敏薄膜。在基板上形成一層光阻劑塗層，之後，光阻劑塗層經由光罩曝露於活化輻射源。該光罩有對活化輻射不通透區域，及對活化輻射可通透之其他區域。曝露在活化輻射下，將提供光阻劑塗層進行光誘導化學轉化，從而轉移光罩圖案到塗佈有光阻劑的基板上。曝光後，光阻劑被顯影以提供浮雕圖像，其允許對基板進行選擇性加工。參見美國專利申請案公開第 2006/0246373 及 2009/0197204 號案；

半導體工業的成長係受到摩爾定律(Moore's law)所驅動，該定律述及 IC 裝置的複雜性係平均每兩年增加一倍。這使得微影式轉移具有尺寸不斷下降之特徵的圖案及結構之須求變得必須。

雖然目前可得的光阻劑可適合多種應用，惟目前的阻

劑仍有許多顯著缺點，特別是在高性能應用上。

舉例言之，許多光阻劑會得到稱為「斑點缺陷(Blob Defect)」之顯影後缺陷，於其中光阻劑材料的碎片留在原意欲在顯影後保持潔淨之基板區域上(亦即，在正型阻劑例子中之曝光阻劑區域)。該等光阻劑碎片將影響後續之微影加工，例如，蝕刻、離子植入等。參見諸如，美國專利案6,420,101 號、美國第 2006/0246373、20090197204、20090311627 號；及美國臨時申請案第 61/285754 號。

因此，所欲為能有新的光阻劑，包含具有減少之缺陷，如斑點缺陷，之光阻劑。

【發明內容】

本發明提供新的光阻劑組成物及過程。光阻劑組成物包括著包括一或多種鹼反應性基團之材料。

更特別者，本發明較佳之光阻劑可包括：

(i)一或多種樹脂，

(ii)光活性組分，其可適當地包括一或多種光酸產生劑化合物，以及

(iii)一或多種材料，其包括一或多種鹼反應性基團，其中鹼反應性基團係在曝光後或曝光後微影加工步驟後具反應性者。較佳地，鹼反應性基團將在以水性鹼性顯影劑組成物(如 0.26 N 四甲基氫氧化銨水溶性顯影劑組成物)處理後反應。較佳地，該包括鹼反應性基團之材料係實質上與該一或多種樹脂不可相混。

在一方面，較佳之鹼反應性材料將包括多個極性基

團，其中該多個極性基團之至少一者為鹼反應性基團，且該多個極性基團之至少一者可為非鹼反應性(亦即，在鹼的存在下不會進行鍵裂解反應)，例如酸(如，羧基(-COOH)；磺酸(-SO_3H))；羥基(-OH)；鹵素，特別是氟以外者，如溴(Br)，氯(Cl)或碘(I)；氰基；硝基；碸基(sulfono)；亞碸基(sulfoxide)；酯類及縮醛基，其包括光酸不穩定之酯及縮醛基；與其類似物。

更具體地說，本發明在此方面的一個具體實施例中，較佳之鹼反應性材料可包括(i)一或多種鹼反應性基團及(ii)一或多種酸基團，例如，一或多個羧酸(-COOH)基；一或多個磺酸(-SO_3H)基或其他酸基；或其他極性基團，例如，羥基(-OH)；鹵素，特別是氟以外者，如Br，Cl或I；氰基；硝基；碸基；亞碸基；等。在其中鹼反應性材料係聚合物之例中，適當地，鹼反應性部分及非鹼反應性之進一步極性基團均可存在在相同聚合物重複單元中(例如，兩種基團均可存在於被聚合而形成鹼反應性樹脂之單一單體中)，或者鹼反應性部分及非鹼反應性之進一步極性基團可存在於區別(distinct)的聚合物單元中(例如，該區別基團可存在被聚合而形成樹脂之區別單體中)。

本發明在此方面的再一個實施例中，較佳地，鹼反應性材料可包括(i)一或多種鹼反應性基團及(ii)一或多種酸不穩定基團，例如，一或多種光酸不穩定酯部分(例如，第三丁基酯)或光酸不穩定縮醛基。在其中鹼反應性材料為聚合物之例中，適當地，鹼反應性部分及光酸不穩定基團

均可存在於相同聚合物單元中(例如，此兩種基團均可存在於被聚合而形成鹼反應性樹脂之單一單體中)，或者該鹼反應性部分及該光酸不穩定基團可存在於區別聚合物重複單元中(例如，該區別基團可存在被聚合而形成樹脂之區別單體中)。

本發明之其他方面中，較佳之鹼反應性材料將包括至少一種氟化鹼反應性基團，惟其中該基團非為全氟化者。更具體而言，該等鹼反應性基團將同時包括(i)一或多個具氟取代之碳原子，及(ii)一或多個不含氟取代且適當地為不含其他拉電子原子(例如，其他鹵素(氯、溴)、硝基、氰基等)之碳原子。較佳者，鹼反應性基團之氟化部份，將為鹼反應性基團與鹼(特別是水性鹼性顯影劑)起反應後之一個裂解產物。

如本說明書所述，在包含鹼反應性基團之光阻劑之顯影步驟前，鹼反應性基團將不會顯著反應，例如將不會進行鍵斷裂反應。因此，例如，在曝光前軟烤(soft-bake)、曝光及曝光後烘烤期間，鹼反應性基團將實質上是惰性。就本說明書所述，鹼反應性基團典型地將在光阻劑典型顯影條件方為反應性，例如，以0.26N四丁基氫氧化銨顯影劑組成物進行單攪煉(single puddle)顯影。

本發明特佳之光阻劑可具有減少之與從光阻劑組成物所形成之阻劑浮雕圖像相關之缺陷。

在不欲受縛於任何理論下，咸信本發明之光阻劑藉著因為在顯影步驟期間之鹼反應性基團之反應及更極性(親

水性)基團之產生，而提供光阻浮雕圖像之更親水性表面，從而得以具有減少之缺陷。經由提供更親水性之表面，在顯影及後續之去離子沖洗步驟期間，將可消除在阻浮雕圖像上面及周邊形成水珠。而藉著減少水珠形成順勢就可減少缺陷發生，包含斑點缺陷(其中阻片段可能集中在水珠內並沉積在非所欲地點，如，因顯影而裸露之基板區域)。

就這點而言，本發明特佳之光阻劑在顯影後將表現出(阻劑之塗層)低於約 40°之與水接觸之後退角，更佳者為低於 30°，又更佳者為低於 25°或 20°者。至於本說明書所指之水接觸角度，包含後退角，係依由 Burnett 等人 *J. Vac. Sci. Techn. B,* 23(6)：2721-2727 (Nov/Dec 2005)所揭示之方法定義及予以決定。

就本說明書提及，實質上與一或多種光阻劑樹脂不可相混之一或多種材料，可為加到光阻劑中導致減少水性鹼性顯影時的缺陷的任一種材料。

用於本發明光阻劑中之合適的實質上不可相混之材料，包含除了包含一或多種鹼反應性基團外，還包含矽和/或氟取代之組成物。

亦較佳為，包括光酸不穩定基團(例如，光酸不穩定酯或縮醛基團)之實質上不可相混之材料，包含如本說明書提及之使用於化學放大型光阻劑之樹脂組分。

用於本發明光阻劑之較佳實質上不可相混之材料，亦將可溶於用以配製光阻劑組成物之相同有機溶劑中。

用於本發明光阻劑之尤佳實質上不可相混之材料，比

第100141553號專利申請案
103年4月18日修正替換頁

起光阻劑之樹脂組分中的一或多種樹脂，亦將有較低的表面能和/或更小的流體力學體積。該較低的表面能可促進該實質上不可相混之材料分離或遷移到所施加光阻劑塗層的頂部或上方部分。再者，相對較小的流體力學體積亦將較佳者，因為其可促進有效地將一或多種實質上不可相混之材料遷移(較高的擴散係數)到所施加之光阻劑塗層的上方部分。

用於本發明光阻劑之較佳實質上不可相混之材料，亦將可溶於光阻劑顯影劑組成物(例如 0.26 N 水性鹼性溶液)。因此，除了上述之光酸不穩定基團外，其它水性鹼可溶之基團亦可包含在實質上不可相混之材料中，例如羥基，氟醇基(如$-C(OH)(CF_3)_2$)，羧基等。

用於本發明光阻劑之合適實質上不可相混之材料，亦可為粒子形態，該等粒子可包含聚合物，其係聚合成離散粒子形式的聚合物，如呈分開和區別的粒子。該等聚合物粒子通常具有一或多個與線性或梯狀聚合物(如線性或梯狀矽聚合物)不同之特點。例如，該等聚合物粒子可具有定義之尺寸及低分子量分佈。更特別者，在一較佳方面，可使用複數之聚合物粒子於本發明之光阻劑中，平均粒徑(維度)界於約 5 至 3000 埃，更佳者界於約 5 至 2000 埃，又更佳界於約 5 至 1000 埃，再較佳界於約 10 至約 500 埃，甚至更佳界於 10 至 50 或 200 埃。在多數應用上，特佳之粒子具有之平均粒徑係小於約 200 或 100 埃者。

用於本發明光阻劑之額外合適之實質上不可相混材

料，亦可含有矽成分，其包含矽倍半氧烷(silsesquioxane)材料，含 SiO_2 基團材料等，較佳之含矽之實質上不可相混材料，亦包含多面體寡聚矽倍半氧烷。

本發明微影系統之較佳成像波長包含，次 300(sub-300)奈米波長，如 248 奈米，及次 200 奈米波長，如 193 奈米。除了一或多種實質上不可相混之材料外，本發明特佳之光阻劑可含有光活性組分(例如，一或多種光酸產生劑化合物)，和一或多種選自下列之樹脂：

1) 含酸不穩定基團之酚樹脂(phenolic resin)，可用以提供特別適合於 248 奈米成像之化學放大型正阻劑。特佳之此類樹脂包含：i)含有乙烯基酚及丙烯酸烷基酯之聚合單元之聚合物，其中已聚合之丙烯酸烷基酯單元在光酸存在下可進行去封阻反應(deblocking reaction)。例示性之可進行光酸誘導的去封阻反應的丙烯酸烷基酯類係包含，如丙烯酸第三丁基酯，甲基丙烯酸第三丁基酯，丙烯酸甲基金剛烷基酯，甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯，和可進行光酸誘導反應之丙烯酸的其他非環狀烷基酯及脂環族酯，例如美國專利案第 6,042,997 及 5,492,793 號之聚合物，已將該等案納入本案為參考；ii)含有乙烯基酚、不含羥基或羧基環取代之視需要經取代之乙烯基苯基(如苯乙烯)、及丙烯酸烷基酯(如上述聚合物 i)中述及之去封阻基團)之聚合單元之聚合物，諸如美國專利案第 6,042,997 號述及之聚合物，已將該案納入本案為參考；以及 iii)含有下列重複單元之聚合物：包含將與光酸起反應之縮醛或縮

酮部分之重複單元，和視需要經取代之芳族重複單元(諸如苯基或酚基團)，該聚合物例如美國專利案第 5,929,176 及 6,090,526 號案述及之聚合物，已將該等案納入本案為參考，以及 i)和/或 ii)和/或 iii)之混摻物；

2) 不含酸不穩定基團之酚樹脂，如聚(乙烯基酚)及酚醛樹脂，其可連同重氮萘醌光敏化合物使用於 I-光源及 G-光源光阻劑且已揭示於美國專利第 4983492；5130410；5216111；及 5529880 號案。

3) 實質上或完全不含苯基或可提供特別適合於次200奈米波長，如 193 奈米之成像之化學放大型正光阻劑之其他芳族基之樹脂。此類特佳之樹脂包含：i)含有非芳族環烯烴(環內雙鍵)(如視需要經取代之降莰烯)為聚合單元之聚合物，例如，美國專利案第 5,843,624 及 6,048,664 號案述及之聚合物，已將該等案納入本案為參考；ii)包含丙烯酸烷基酯單元(如丙烯酸第三丁基酯，甲基丙烯酸第三丁基酯，丙烯酸甲基金剛烷基酯，甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯，和丙烯酸的其他非環狀烷基酯及脂環族酯)之聚合物，該聚合物例如美國專利案第 6,057,083；歐洲專利申請案公開 EP 01008913A1 及 EP00930542A1；以及美國專利案第 A6,136,501 等號案述及之聚合物，已將其全部納入本案為參考，以及 iii)包含酸酐聚合單元，特別是馬來酸酐和/或伊康酸酐之聚合單元之聚合物，該聚合物例如已揭示於歐洲專利申請案公開 EP 01008913A1 及美國專利案第 6,048,662 號案述及者，已將兩者全部納入本案為參考，

以及 i)和/或 ii)和/或 iii)之混摻物；

4) 含有下述重複單元之樹脂:含有雜原子，特別如氧和/或硫之重複單元(但酸酐除外，亦即，該單元不含酮環原子)，且較佳該樹脂為實質上或完全不含任何芳族單元。較佳者，雜脂環族單元稠合至樹脂主鏈中，更佳者，為其中該樹脂包含稠合碳脂環族單元，例如，由降莰烯基團和/或酸酐單元聚合提供者，例如由馬來酸酐或伊康酸酐聚合提供者。該等樹脂已揭示於 PCT/US01/14914 及美國專利 6,306,554 號案。

5) 含有矽取代之樹脂包含聚(矽倍半氧烷)等，其可以與底塗層併用。該等樹脂已揭示於，如美國專利 6803171 號。

6) 含有氟取代物之樹脂(氟聚合物)，如可由聚合下述者所提供者：四氟乙烯，氟化的芳族基如氟-苯乙烯化合物，含有六氟醇部分之化合物等。該等樹脂實施例已揭示於，如 PCT/US99/21912 號。

本發明較佳之光阻劑包含化學放大型正作用及負作用光阻劑。典型較佳化學放大型正光阻劑，包含含有光酸不穩定基團(如光酸不穩定酯或縮醛基團)之一或多種樹脂。

本發明更提供用以形成光阻劑浮雕圖像之方法及使用本發明之光阻劑以製造電子元件的方法。本發明亦提供一種新穎製造物件，其包括經本發明所述光阻劑組成物塗佈之基板。

本發明的其他方面茲披露如下。

【實施方式】

如上所述，本發明特佳之光阻劑，在水性鹼性顯影後可顯示降低的缺陷。

如上述，在顯影後，本發明特佳之光阻劑將具有(阻劑之塗層)低於約40°，更佳者低於30°，又更佳者為低於25°或20°之水接觸後退角。於本發明之某些方面，在顯影前(包含曝光後)，本發明之光阻劑組成物之塗層可具有超過30°，如40°或更大、50°或更大、甚至60°或更大之水接觸後退角。

在本發明較佳之光阻劑中，在以水性鹼性顯影劑組成物(如0.26N四甲基氫氧化銨單攪鍊模式)處理後，該光阻劑組成物塗層之水接觸後退角將減少至少10、15、20、30、50、60、70或80%。

對於本發明光阻劑之組成物，包含一或多種鹼反應性基團之較佳材料係包含一或多種重複單元之樹脂，其中該一或多種重複單元含有鹼反應性基團。該等樹脂可含廣泛範圍的鹼反應性基團，例如，樹脂重複單元總數之約1至90%可含有鹼反應性基團，更典型者為樹脂重複單元總數之約1至高達約20、30、40、50或60%可含有鹼反應性基團。

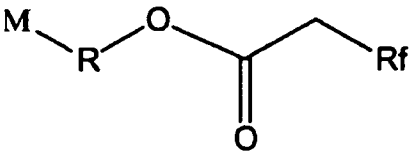
在以鹼(如水性鹼性顯影劑)處理時，本發明阻劑之組分之較佳鹼反應性基團可提供一或多個羥基、一或多個羧酸基、一或多個磺酸基、和/或將使得阻劑塗層更具親水性之一或多個其他極性基團。

更特別者，較佳之鹼反應性基團及含有該等基團之單

體將包含下述者。如同應可理解者者，該等單體可經聚合以提供包含鹼反應性基團之樹脂。又如前述，在下述化學結構中，具有鹼反應性基團之單體記述於左側，而該單體與鹼反應後(如提供羥基)係記述於右側。

單一個羥基團

較佳之鹼反應性基團包含在以鹼(如水性鹼性顯影劑組成物)處理時可提供單一個羥基之部分。更具體言之，具有該等鹼反應性基團之合適單體包含具如下述之化學式(I)者：

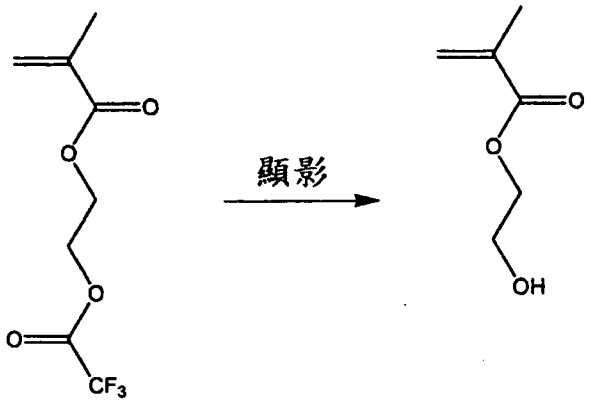


(I)

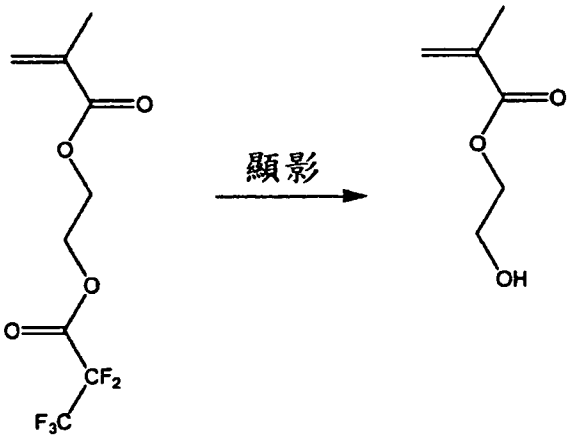
其中，M係可聚合之官能基，包含乙烯基和丙烯酸系基；R為烷基間隔基(例如 C_{1-20} 直鏈，支鏈或環狀)，係具有或不具有羧基鏈結者。Rf 為氟烷基或全氟烷基(例如含有 1 至 8 個氟原子之 C_{1-20} 烷基)，且至少 α 碳(羰基碳旁的碳)係經氟化者。

上述化學式(I)之例示單體，包含下列單體 1 至 6。如前所述，在該下述化學結構中，具有鹼反應性基團之單體記述於左側，而該單體與鹼反應後提供一個羥基係記述於右側。

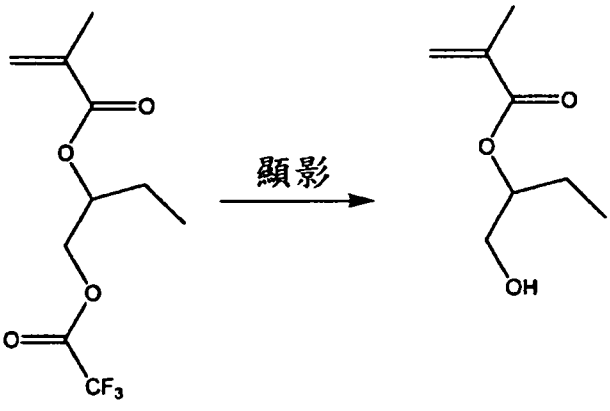
單體-1



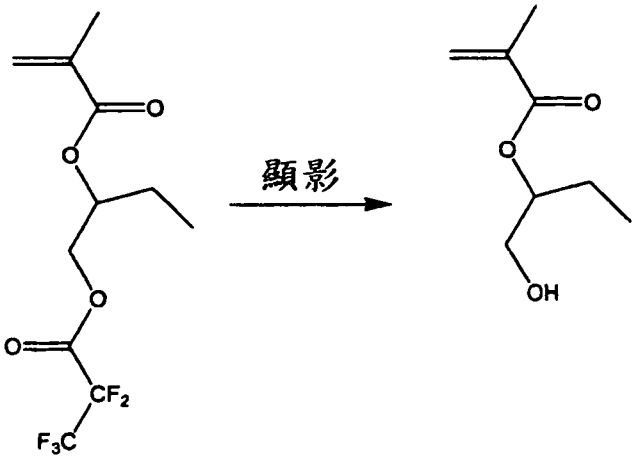
單體-2



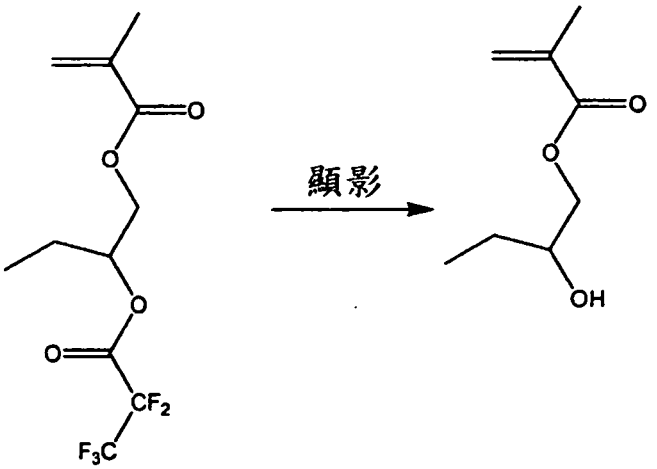
單體-3



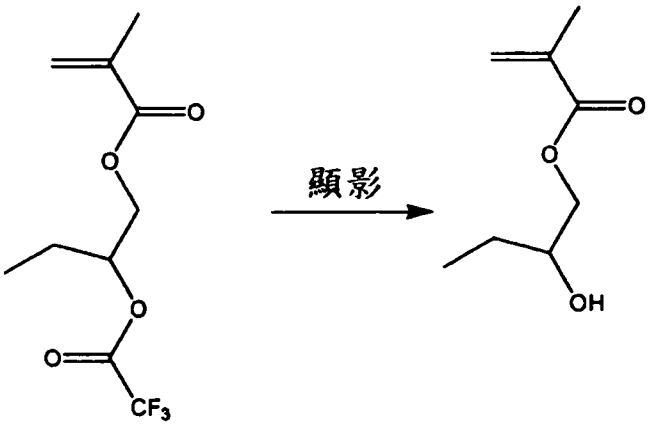
單體-4



單體-5



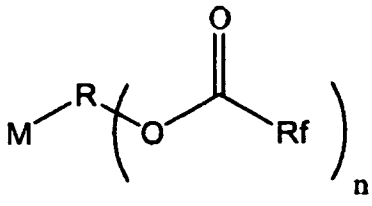
單體-6



多個羥基團

另外較佳之鹼反應性基團係包含在以鹼(如水性鹼性顯影劑組成物)處理時可提供多個羥基之部分。更具體言

之，具有該等鹼反應性基團之合適單體包含具如下述之化學式(II)者：

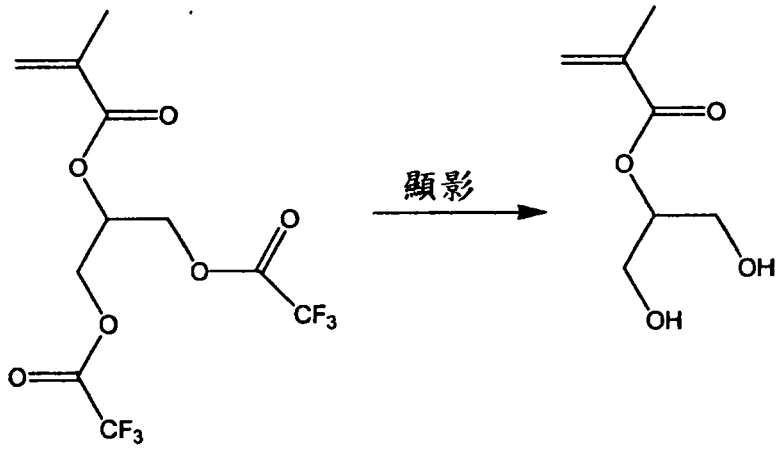


II

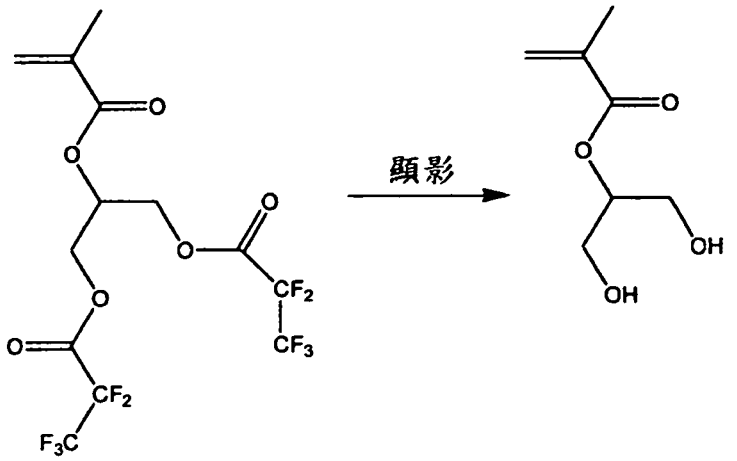
其中，M係可聚合之官能基，包含乙烯基和丙烯酸系基；R為烷基間隔基(例如 C_{1-20} 直鏈，支鏈或環狀)，係具有或不具有羧基鏈結。Rf 為氟烷基或全氟烷基(例如含有 1 至 8 個氟之 C_{1-20} 烷基)，且至少 α 碳(羰基碳旁的碳)係經氟化，而 n 係等於或大於 2 之整數。

上述化學式(II)之例示單體包含下列單體 7 至 9。在該下述化學結構中，具有鹼反應性基團之單體記述於左側，而該單體與鹼反應後提供一個羥基係記述於右側。

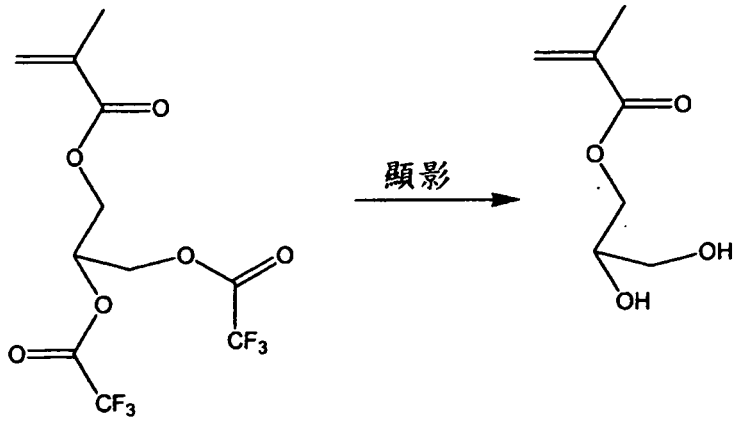
單體-7



單體-8

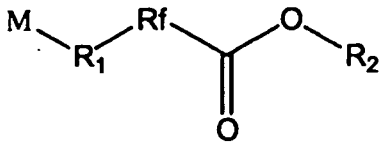


單體-9



轉換成羧酸基團

另外較佳之鹼反應性基團包含在以鹼(如水性鹼性顯影劑組成物)處理時可提供一或多個羧酸基團之部分。更具體言之，具有該等鹼反應性基團之合適單體，包含具如下述之化學式(III)者：



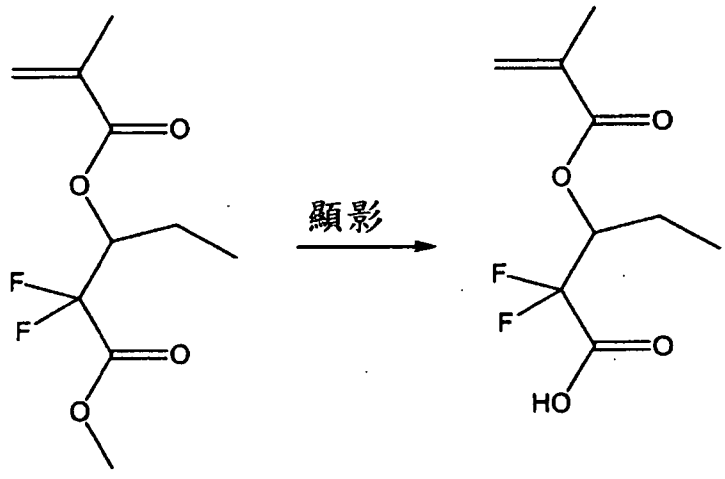
III

其中，M 係可聚合之官能基，包含乙烯基和丙烯酸系基；R_1 為烷基間隔基(例如 C_{1-20} 直鏈，支鏈或環狀)，係具有或不具有羧基鍵結。Rf 為氟烷基或全氟烷基(例如含有 1 至 8

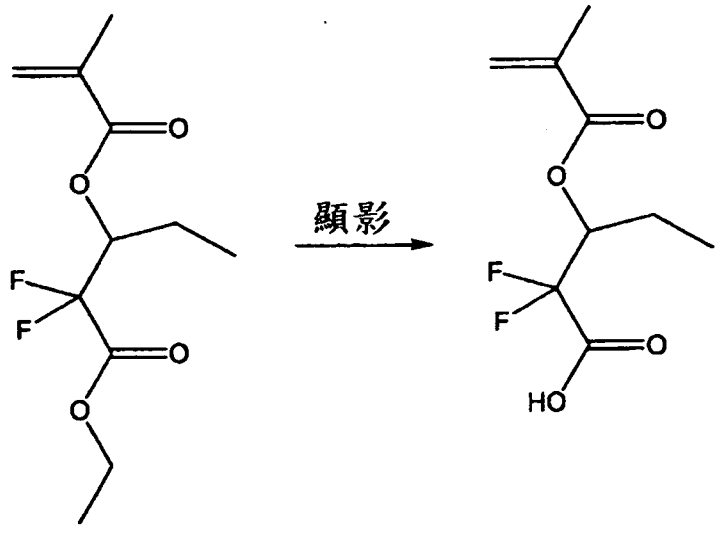
個氟之 C_{1-20} 烷基），且至少 α 碳（羰基碳旁的碳）係經氟化而 R_2 為烷基（例如 $C_{1至20}$ 直鏈，支鏈或環狀）。

上述化學式（III）之例示單體包含下列單體 10 與 11。在下述化學結構中，具有鹼反應性基團之單體記述於左側，而該單體與鹼反應後提供一個羥基係記述於右側。

單體-10



單體-11



如上所討論者，本發明光阻劑合適之實質上與阻劑樹脂組份不可相混之材料，係能以簡單試驗輕易識別。特別是，相較於與經加工成相同方式的相同光阻劑但不含本發明候選之實質上不可相混之材料者所具者，如本文所提及

的較佳之實質上不可相混之材料將在水性鹼性顯影時提供缺陷的發生或數量的減少。缺陷(或無缺陷存在)可藉由掃描式電子顯微照相加以評估。在該浸潤流體內之光阻劑材料的檢測，可依美國專利案公開第 2006/02463733 號之實施例 2 所述者進行，並包含將光阻劑曝光前後之該浸潤流體作質譜分析。於該等分析中，於曝光期間將該浸潤流體直接與該受測光阻劑組成物接觸約 60 秒。較佳地，相較於不使用一或多種實質上不可相混之材料之相同光阻劑而言，添加該實質上不可相混之材料，將提供至少減少 10% 留滯在該浸潤流體中之光阻材料(再次，以質譜檢測之酸或有機物)，更佳地，該一或多種實質上不可相混之材料，相較於相同光阻劑不含該實質上不可相混之材料，將提供至少減少 20、50、或 100、200、500、或 1000% 留滯在該浸潤液體中之光阻材料(再次，酸及/或有機物)。

特佳之實質上不可相混之材料，包含較高階聚合物例如共聚物，三元聚物，四元聚物及五元聚物。特佳者為除羧基取代外尚含有氟取代之該種聚合物。而較佳之氟取代包含全氟基，如 F_3C-，F_3CCF_2-及氟化醇例如$(F_3C)_2C(OH)$-。

如上所述，合適之實質上不可相混之材料包含含矽材料。特佳之實質上不可相混之材料包含奈米結構組成物，其係可商購者，例如自 Hybrid Plastics(噴泉谷，加州)，SIGMA/Aldrich 等。該等材料可包含分子二氧化矽，其有一個被有機基團包裹之 Si-O 蕊心者；矽烷醇(silanols)；及包括有矽倍半氧烷籠狀結構化合物之聚合物及樹脂，其

可以為矽樹脂，苯乙烯系，丙烯酸系，脂環族如降莰烯等。

有用於作為實質上不可相混之材料之粒子(包含有機粒子)包含具有羧基取代之含矽及氟化材料。該等粒子係可商購者，或可輕易合成者，例如將一或多種單體與交聯劑及起始劑化合物(如有需要)一起反應得之。所反應之單體可具有所欲之取代，諸如氟，矽基團，光酸不穩定基團如光酸不穩定酯或縮醛，其他鹼可溶基團如醇等。參閱美國專利案公開第 2006/02463733 號之實施例 1，為以多個區別單體製造這種粒子的合成範例。該等單體中之一者提供了所得聚合物粒子之光酸不穩定基團。

該等實質上不可相混之材料，可以相對少量存在於光阻劑組成物中，而仍提供有效性的結果。例如，該一或多種實質上不可相混之材料可能之合適量為基於流體光阻劑組成物之總重量約 0.1 至 20 重量百分比存在。在下述實施例中亦將提供合適的含量。

如上所述，根據本發明中使用的較佳光阻劑，包含正作用或負作用化學放大型光阻劑，亦即，負作用阻劑組成物其歷經光酸促進交聯反應，而使得阻塗層之曝光區對顯影劑之可溶性較未曝光區者為低；而正作用阻劑組成物，其歷經一或多個組成物組分之酸不穩定基團之光酸促進去保護反應，而使得阻塗層曝光區對水性顯影劑之可溶性較未曝光區者高。含有共價鍵結至酯之羧基氧的三級非環狀烷基碳(如第三丁基)或三級脂環族碳(如甲基金剛烷基)之酯基團，經常為使用於本發明光阻劑中之樹脂的較佳光酸

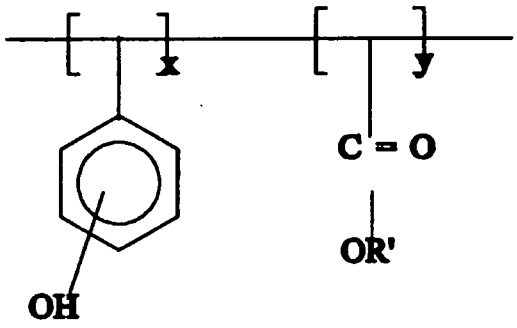
不穩定基團。而縮醛光酸不穩定基團亦為較佳者。

本發明之較佳光阻劑典型上包含樹脂組分及光活性組分。較佳者為該等樹脂具有賦予該光阻劑組成物鹼性水性可顯影性之官能基。例如，較佳者係含極性官能基(如羥基或羧酸酯基)之樹脂黏合劑。較佳，用於光阻劑組成物之樹脂組分之量為足以使阻劑得以可使用水性鹼性溶液顯影。

為了於波長大於 200 奈米，如 248 奈米成像，典型較佳者為酚樹脂。較佳之酚樹脂為聚(乙烯基酚)，其可在催化劑存在下，將相應的單體經由嵌段聚合，乳化聚合，或溶液聚合形成。有用於製造聚乙烯基酚樹脂的乙烯基酚係可依，例如，將市售之香豆素或經取代之香豆素水解，接著將產生之羥基肉桂酸進行脫羧反應而製造。有用的乙烯基酚亦可將相應的羥基烷基酚進行脫水反應，或將經取代或無取代之羥基苯甲醛與丙二酸反應所產生之羥基肉桂酸進行脫羧反應而製造。由該等乙烯基酚製得之較佳聚乙烯基酚樹脂具有之分子量界於約 2,000 至約 60,000 道耳吞間。

亦較佳為於成像波長大於 200 奈米，如 248 奈米者，係下述化學放大型光阻劑：包括光活性組分和樹脂組分之混合物，其中該樹脂組分包括含有酚和非苯酚單元之共聚物。例如，該共聚物的較佳基團具有實質上、基本上或完全只在該共聚物之非酚單元上之酸不穩定基團，特別是丙烯酸烷基酯之酸不穩定基團，亦即，酚-丙烯酸烷基酯共聚物。而特佳之共聚物黏著劑具有如下述化學式之重複單元

x 及 y：



其中，在整個共聚物中之羥基為鄰位，間位或對位者，而 R' 則為具有 1 至約 18 個碳原子之經取代或未經取代之烷基，而更典型者為 1 至約 6 至 8 個碳原子。第三丁基係一般較佳之 R' 基團。該 R' 基團，可視需要經例如一或多個鹵素(特別是氟、氯或溴)，C_{1-8} 烷氧基，C_{2-8} 烯基等取代。而 x 及 y 單元可在共聚物中規律地交替出現，或可隨機地散置在整個聚合物中。該等共聚物極容易合成，例如，就上述化學式之樹脂而言，乙烯基酚及經取代或未經取代之丙烯酸烷基酯，如丙烯酸第三丁基酯等，在依技術領域已知之自由基條件下可經縮合得之。該經取代之酯部分，亦即 R'-O-C(=O)-、丙烯酸酯單元之部分作為樹脂之酸不穩定基團，而在含有該樹脂的光阻劑塗層曝光後將進行光酸誘導裂解。較佳者，該共聚物之分子量將為自約 8,000 至約 50,000，更佳者，為自約 15,000 至約 30,000，且分子量分佈為約 3 或更低，更佳者，分子量分佈為約 2 或更低。非酚樹脂，例如，丙烯酸烷基酯(如丙烯酸第三丁基酯，或甲基丙烯酸第三丁基酯)與乙烯基脂環族(如乙烯基降莰烯基或乙烯基環己醇化合物)之共聚物亦可作為本發明組成

物之樹脂黏著劑。該等共聚物亦可由該等自由基聚合反應，或其他已知程序製備之，而其合適分子量 Mw 將為自約 8,000 至約 50,000，且分子量分佈為約 3 或更低。

具有酸不穩定去封阻基團以用於本發明之化學放大型正作用光阻劑之其他較佳樹脂，已揭示於頒與希普利公司之歐洲專利申請案第 0829766A2 號(縮醛及縮酮樹脂)，和歐洲專利申請案第 EP 0783136A2 號(三元聚物及其他共聚物，其包含單元為 1)苯乙烯；2)羥基苯乙烯；及 3)酸不穩定基團，特別是丙烯酸烷基酯酸不穩定基團，如丙烯酸第三丁基酯，或甲基丙烯酸第三丁基酯)。一般言之，具有各式酸不穩定基團之樹脂將為合適者，例如，酸敏性酯類，碳酸酯類，醚類，醯亞胺類等。雖然具有就聚合物主鏈來說為一體之酸不穩定基團之樹脂亦可使用，然而較典型的是在聚合物主鏈的側鏈具有光酸不穩定基團之樹脂。

如上所論述，為了於波長次 200 奈米波長(如 193 奈米)成像，較佳使用含有一或多個聚合物之光阻劑，其中該聚合物為實質上、基本上或完全不含苯基或其他芳族基團。例如，用於次 200 奈米成像，較佳之光阻劑聚合物為含有低於約 5 莫耳百分比之芳族基團者，更佳者為低於約 1 或 2 莫耳百分比之芳族基團，更佳者為低於約 0.1、0.02、0.04 及 0.08 莫耳百分比之芳族基團，又更佳者為低於約 0.01 莫耳百分比之芳族基團。特佳的聚合物為完全不含芳族基團者。芳族基團會高程度吸收次 200 奈米輻射，因而對於用於以此短波長輻射成像之光阻劑的聚合物而言係非所

欲。

實質上或完全不含芳族基團且可以與本發明的 PAG 共同配製以提供光阻劑於次 200 奈米成像之適當聚合物，係已揭示於歐洲專利申請案第 EP 930542A1 號，及希普利公司之美國專利第 6,692,888 及 6,680,159 號。

合適之實質上或完全不含芳族基團之聚合物，係適當地含有丙烯酸單元(例如，光酸不穩定丙烯酸酯單元，例如可由丙烯酸甲基金剛烷基酯，甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯，和丙烯酸乙基葑基酯，丙烯酸乙基葑基甲基酯等聚合後提供)；稠合之非芳族脂環族基團(例如，可由降莰烯化合物或其他具有內環碳-碳雙鍵之脂環族化合物聚合後提供)；酸酐(例如，可由馬來酸酐和/或伊康酸酐等聚合後提供者)。

本發明較佳之負作用組成物，包括在暴露於酸時將會固化、交聯或硬化之一或多種材料(諸如交聯劑組成，例如以胺為基礎之材料，如三聚氰胺樹脂)及本發明之光活性組分。特佳之負作用組成物包括樹脂黏著劑(諸如酚樹脂)，交聯劑組分，及本發明之光活性組分。該組成物及其用途已揭示於歐洲專利申請案第 0164248 及 0232972 號，及之美國專利第 5,128,232 號(授予 Thackeray 等人)。用為樹脂黏著劑組分之較佳酚樹脂，包含諸如前已述及之酚醛樹脂及聚(乙烯基酚)。較佳之交聯劑包含以胺為基礎之材料，包含三聚氰胺，甘脲(glycoluril)，苯并胍胺(benzoguanamine)為基礎之材料及尿素為基礎之材料。而

通常以三聚氰胺-甲醛樹脂為最佳。該等交聯劑係可商購而得者，例如，美國氰胺公司出售之商品名為 Cymel 300、301 及 303 之三聚氰胺樹脂。美國氰胺公司出售之商品名為 Cymel 1170、1171 及 1172 之甘脲樹脂。商品名為 Beetle 60、65 及 80 之尿素為基礎之材料。商品名為 Cymel 1123 及 1125 之苯并胍胺樹脂。

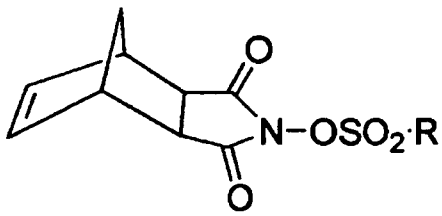
為了於在次 200 奈米波長，如 193 奈米，較佳之負作用光阻劑，係已揭示於希普利公司之 WO03077029 中。

本發明之光阻劑尚可含有其他材料。例如，其他視需要之添加劑包含，光化性和對比性染料，抗條紋劑，塑化劑，加速劑，敏化劑(如，於更長的波長，諸如 I 射線(即 365 奈米)或 G 射線波長使用本發明的 PAG)等。除填料及染料可能使用相對高濃度外，該等視需要添加劑於光阻劑組成物通常呈較小濃度，例如其用量為阻劑乾組分總重之 5 至 30 重量%。

本發明阻劑之一種較佳視需要添加劑為添加鹼，如己內醯胺，其可增強已顯影阻劑浮雕像顯影的解像度。添加鹼適當地以相對地少量使用，例如，相對於 PAG 為約 1 至 10 重量%，較典型者為 1 至約 5 重量%。其他合適之添加鹼，包含磺酸銨鹽類，諸如對甲苯磺酸哌啶鎓鹽(piperidinium p-toluenesulfonate)及對甲苯磺酸二環己銨鹽；烷基胺類，諸如三丙基胺及十二基胺；芳基胺類，諸如二苯胺，三苯基胺，胺基酚，2-(4-胺苯基)-2-(4-羥苯基)丙烷等。

本發明阻劑之樹脂組分典型上以足夠使該阻劑曝光之塗層可顯影(例如使用水性鹼性溶液)之使用量使用。尤其是，樹脂黏著劑合適含量為阻劑總固體之 50 至約 90 重量%。而光活性組分需以足夠於阻劑塗層中產生潛影(latent image)之含量使用。更具體地說，該光活性組分宜合適地以阻劑總固體之約 1 至 40 重量%存在。通常，較低量的光活性組分較合適於化學放大型阻劑。

本發明使用之光阻劑也含有光酸產生劑(亦即“PAG”)，宜合適地以足夠在阻劑曝光於活化輻射時於阻劑的塗層中產生潛影之量使用。在 193 奈米成像及 248 奈米成像之較佳 PAG，包含醯亞胺基磺酸酯(imidosulfonate)，諸如具有下列化學結構之化合物：



其中之 R 為樟腦基，金剛烷基，烷基(如 C_{1-12}烷基)，及氟烷基諸如氟(如 C_{1-18}烷基)例如 RCF_2-，其中 R 是視需要經取代之金剛烷基。

另一較佳者為與陰離子(諸如前述之磺酸鹽)錯合之三苯基銃(triphenyl sulfonium)PAG，特別是全氟烷基磺酸鹽諸如全氟丁基磺酸鹽。

其他習知之 PAG 亦可用於本發明之光阻劑。特別對使用於 193 奈米成像而言，較佳者為不含芳族基團之 PAG，

諸如前述之醯亞胺基磺酸酯，用以提供增強之透明度。

本光阻劑中其他適用之光酸產生劑包含例如：鎓鹽(onium salt)，例如，三氟甲烷磺酸三苯基銃鹽、三氟甲烷磺酸(對第三丁氧基苯基)二苯基銃鹽、三氟甲烷磺酸參(對第三丁氧基苯基)銃鹽、對甲苯磺酸三苯基銃鹽；硝基苯甲基衍生物，例如，2-硝基苯甲基對甲苯磺酸酯、2,6-二硝基苯甲基對甲苯磺酸酯、及2,4-二硝基苯甲基對甲苯磺酸酯；磺酸酯類，例如，1,2,3-參(甲磺醯氧基)苯、1,2,3-參(三氟甲磺醯氧基)苯、及1,2,3-參(對甲苯磺醯基氧基)苯；重氮甲烷衍生物，例如，雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷；乙二醛肟(glyoxime)衍生物，例如，雙-O-(對甲苯磺醯基)-α-二甲基乙二醛肟、及雙-O-(正丁烷磺醯基)-α-二甲基乙二醛肟；N-羥基醯亞胺化合物之磺酸酯衍生物，例如，N-羥基丁二醯亞胺甲磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺三氟甲磺酸酯；以及含鹵素之三吡化合物，例如，2-(4-甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、及2-(4-甲氧基萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡。可使用一種或多種此等PAG。

根據本發明使用之阻劑的視需要之添加劑較佳為添加鹼(added base)，特別是四甲基氫氧化銨(TBAH)，或四甲基乳酸銨，其可增加經顯影之阻劑浮雕影像的解析度。對於在193 nm成像之阻劑而言，較佳之添加鹼為為四甲基氫氧化銨之乳酸鹽以及多種其他胺類如三異丙醇胺、二氮雜雙環十一烯或二氮雜雙環壬烯。該添加鹼係適當地以相對

小量使用，例如相對於總固體為約 0.03 至 5 重量%。

根據本發明使用之光阻劑亦可含有其他視需要之材料。舉例而言，其他視需要之添加劑包括抗條紋劑、塑化劑及加速劑等。除了填料及染料可以相對較大濃度(例如，為阻劑乾燥組分之總重量的約 5 至 30 重量%)存在外，此等視需要之添加劑典型係以較小濃度存在於光阻劑組成物中。

根據本發明使用之光阻劑通常係藉由下列已知方法製備。舉例而言，本發明之阻劑可藉由將光阻劑之組分溶解於適當溶劑中而製備為塗覆組成物，該溶劑為諸如二醇醚如 2-甲氧基乙基醚(二乙二醇二甲醚)、乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚；丙二醇單甲醚乙酸酯；乳酸酯如乳酸乙酯或乳酸甲酯，其中乳酸乙酯為較佳者；丙酸酯，尤其是丙酸甲酯、丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯；賽路蘇酯(Cellosolve ester)如乙酸甲賽路蘇(methyl Cellosolve acetate)；芳香族烴如甲苯或二甲苯；或酮如甲基乙基酮、環己酮及 2-庚酮。該光阻劑之固體含量典型係於該光阻劑組成物之總重量的 5 至 35 重量%間變化。此等溶劑之摻合物亦為適當者。

液體光阻劑組成物可藉由諸如旋塗、浸塗、輥塗或其他習知塗覆技術施加至基板。當旋塗時，可基於所使用之特定旋塗設備、溶液之黏度、旋塗器之速度以及允許旋塗之時間量來調整該塗覆溶液之固體含量，以提供所欲之膜厚度。

根據本發明使用之光阻劑組成物係適當地施加於與塗覆光阻劑有關之製程所習用的基板。舉例而言，該組成物可施加於用以生產微處理器及其他積體電路組件之矽晶圓或塗覆有二氧化矽之矽晶圓上。亦可適當地使用鋁-氧化鋁、砷化鎵、陶瓷、石英、銅、玻璃基板等。光阻劑亦可適當地施加於抗反射層上，尤其是有機抗反射層。

將光阻劑塗覆於表面上之後，其可藉由加熱移除溶劑而予以乾燥，較佳係加熱至該光阻劑塗層無黏性為止。

之後，將該光阻劑層(與上塗阻障層，若存在的話)曝光於浸潤式微影系統(亦即，在曝光器具(尤其是投影透鏡)和經光阻劑塗覆之基板之間的空間被該浸潤流體佔有，諸如水或水混以一或多種添加劑如硫酸銫，其可提供增強折射率之流體)。較佳，浸潤流體(例如，水)係經處理過以防含氣泡，例如，水可經脫氣以避免奈米氣泡。

本文所提及之“浸潤式曝光”或其他類似術語意指曝光係以插置於曝光工具與該經塗覆之光阻劑組成物層之間的流體層(如水或具有添加劑之水)進行。

該光阻劑組成物層係適當地圖案化曝光於活化輻射，且曝光能量係取決於該曝光工具及該光阻劑組成物之組分，典型地介於約 1 至 100 mJ/cm^2 之範圍內。本文所提及以活化該光阻劑之輻射曝光光阻劑組成物係意指該輻射可藉由諸如引發該光活性組分之反應(如由光酸產生劑化合物產生光酸)而於該光阻劑中形成潛影。

如上所述，光阻劑組成物較佳係藉由短曝光波長(尤其

是次-400 nm、次-300 nm及次-200 nm之曝光波長)予以光活化，其中，特佳之曝光波長為I-線(365 nm)、248 nm與193 nm以及EUV。

曝光之後，該組成物之膜層較佳係於約70℃至約160℃之溫度範圍烘烤。之後，較佳係藉由使用水性鹼性顯影劑處理而使該膜顯影，該水性鹼性顯影劑為諸如諸如，氫氧化四級銨鹽溶液如四烷基氫氧化銨溶液；各種胺溶液，較佳者為0.26 N四甲基氫氧化銨，例如，乙胺，正丙胺，二乙胺，二正丙基胺，三乙胺，或甲基二乙基胺；醇胺類諸如，二乙醇胺或三乙醇胺；環胺類諸如，吡咯，吡啶等。一般而言，顯影係依據該技術領域所認知之製程進行之。

於基板上之光阻劑塗層顯影後，可以選擇加工已完成顯影之基板的不覆蓋阻劑區，例如，按照在該技術領域中習知的程序，對基板之不覆蓋阻劑區進行化學蝕刻或鍍覆處理。對於微電子基板的製造，例如，製造二氧化矽晶圓，合適之蝕刻劑包含氣體蝕刻劑，例如，鹵素電漿蝕刻劑，諸如，氯-基礎或氟-基礎之電漿蝕刻劑，以氯氣(Cl_2)或四氟化碳/三氟甲烷(CF_4/CHF_3)蝕刻劑呈電漿流施加。在該程序後，使用已知的剝離(stripping)程序，阻劑可從加工過的基板上去除。

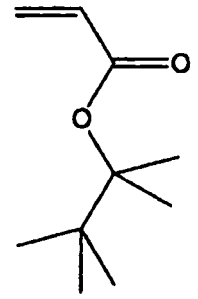
此處提及之所有文獻，均納入作為參考。下述實施例將更詳細地說明本發明，而無意對本發明範圍構成侷限。此處提及之所有文獻，全部均納入作為參考。

實施例總評：

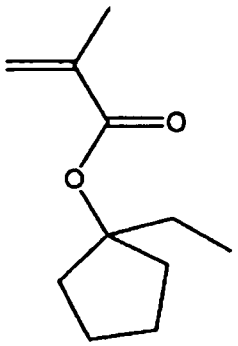
在下列實施例中，參照至單體 1 到 11 之任何一個(包含上述指定單體結構的受保護形式，亦即，在被鹼性顯影劑進行後處理之前的結構)。

在下列實施例中，參照下示結構之單體 2233tMBA，3,5-HFA 及 ECPMA：

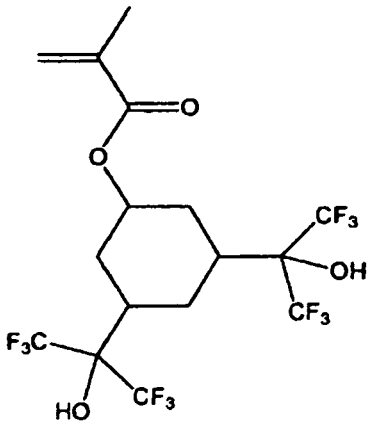
233tMBA



ECPMA

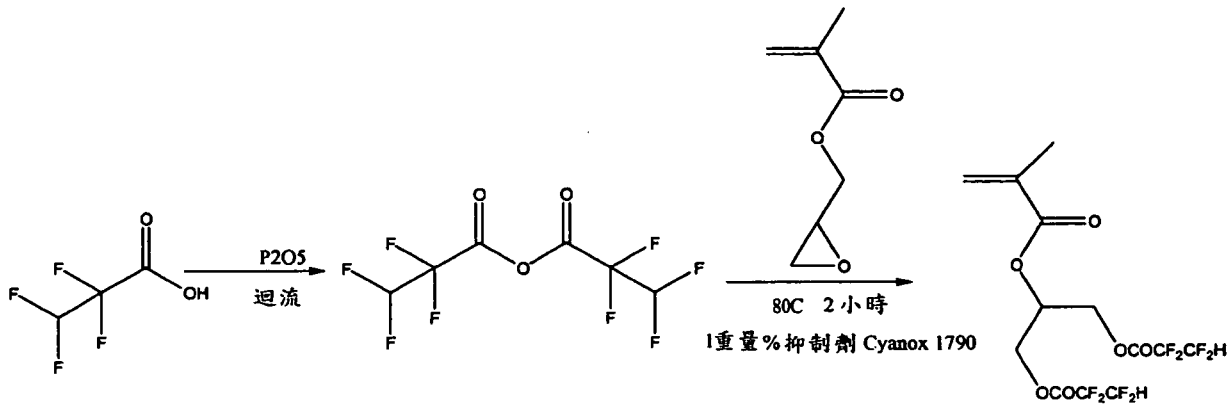


3,5-HFA



在下列實施例 3 之表中，水接觸角：Θs-靜態接觸角；Θr-後退角；及Θa-前進角。這些水接觸角度係 Burnett 等人, *J. Vac. Sci. Techn. B,* 23(6)：2721-2727 (Nov/Dec 2005)所揭示之方法定義及決定之。

實施例 1：單體合成



步驟一

組分	分子量(Mw)(克)	克數	毫莫耳(mmol)	莫耳比
TFPA(2,2,3,3-四氟丙酸)	146	10	68.50	1
五氧化二磷	141.94	7.00	49.32	0.72

1) 在 25 毫升三頸圓底燒瓶中加入 10 克 2,2,3,3-四氟丙酸，及 5 克五氧化二磷。將混合物加熱迴流 2 小時(133℃油浴)。

2) 以 F-NMR 檢測酸轉化至酸酐之轉化率達 90%＋後(酸酐具吸濕性，在 NMR 溶劑中與水反應會降低轉化率)，將反應燒瓶冷卻。

3) 再將 2 克五氧化二磷加入混合物中，然後以真空蒸餾收集 54 至 56°C/28Torr 分餾區段，由 NMR 檢測指出得到有 6.55 克純的產物，產出率為 63%。

步驟二

組分	分子量（克）	克數	毫莫耳	莫耳比
TFPAA(2,2,3,3-四氟丙酸酐)，經 F-NMR 檢測達 90%純度	274.07	6.55	21.50	1.1
GMA(甲基丙烯酸缩水甘油酯)	142.25	2.78	19.60	1
Cyanox 1790 抑制劑	699	0.06	0.009	0.004

1）在 25 毫升三頸圓底燒瓶中加入 6.55 克 2,2,3,3-四氟丙酸酸酐，2.78 克甲基丙烯酸縮水甘油酯，及 30 毫克(mg)Cyanox1790 抑制劑。

2）反應燒瓶在 80℃下攪拌 2 小時。以 H-NMR 檢測到無 GMA 峰殘存後，將反應混合物冷卻。

3）再另加 30 毫克 Cyanox 1790 抑制劑入混合物，直接以真空蒸餾純化，收集 96 至 97°C/0.7 Torr 分餾區段共 7.2 克。

實施例 2：聚合物合成：94/6GMA-2233TFP/ECPMA

下列為製造 60 克批量的標題聚合物之實施例。

1）準備反應器

在裝置有磁攪拌子及加熱控制熱電耦之 250 毫升三頸圓底燒瓶中填入 30 克丙二醇單甲醚。將該溶液在攪拌下加熱至 97℃。

2）製備單體/起始劑溶液

在合適容器中，加入 56.4 克 GMA-2233TFP 單體，3.6 克 ECPMA 單體及 30 克 SURF。搖盪使全部組分混合後置於

冰浴中。

秤 1.8 克起始劑(Vazo 67)加入容器中。搖盪使起始劑溶解後置回冰浴中。

3) 餵入單體/起始劑溶液

將單體/起始劑溶液以 250 微升(μl)/13 秒(或 19.2 微升/秒) 餵入速率餵入反應器中。餵入後，將反應器在 97℃下再繼續保溫 2 至 3 小時，然後使反應器自然冷卻至室溫。

實施例 3：光阻劑之製備與加工

光阻劑組成物係將下列材料以指定含量進行混和製備之：

1. 樹脂組分：三元聚物(甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷基酯/甲基丙烯酸 β-羥基-γ-丁內酯/甲基丙烯酸氰基-降莰烯酯)，含量為該光阻劑組成物總重量之 6.79 重量%者；

2. 光酸產生劑化合物：全氟丁烷磺酸第三丁基苯基四亞甲基銃鹽，含量為基於該光阻劑組成物總重量之 0.284 重量%者；

3. 鹼添加劑：N-烷基己內醯胺，含量為基於該光阻劑組成物總重量之 0.017 重量%者；

4. 實質上不可相混之添加劑：依上述實施例 1 製備得到之實施例 2 聚合物，含量為基於該光阻劑組成物總重量之 0.213 重量%者；

5. 溶劑組分：丙二醇單甲醚乙酸酯，其提供約 90%流體組成物。

將該光阻劑組成物以旋塗方式塗佈在矽晶圓上，在真空熱板加熱除去軟板，然後再於浸潤式微影程序中進行曝光(搭配水性浸潤流體直接與乾的光阻劑層接觸)。在該浸潤式系統中，光阻劑層經 24.1 毫焦耳/平方厘米劑量之圖案化 193 奈米輻射曝光。

光阻劑層接著進行後曝光烘烤(如約 120℃)及以 0.26 N 鹼性水性顯影液顯影。

為了評估後曝光後烘烤與顯影前光阻劑組分之淋溶，使用液相層析(LC)/質譜(測試經 60 秒淋溶時間)，評估該浸潤液體中之阻劑光酸，及其光降解之副產品。

實施例 4：含有鹼可裂解基團之額外樹脂之合成

A. 單體與起始劑混合物：秤取 7.00 克之 $CH_3(CH=CH)C(=O)O(CH_2)_2)O(C=O)CF_3$(第一單體) 及 4.80 克之 $(CH_2=CH)C(=O)OC(CH(CH_3))_2C(CH_3)_3$(第二單體)、0.42 克之 Trignox-23(起始劑)及 17.0 克之 PGMEA (溶劑)至餵入瓶中。

B. 反應器：在反應器中含 30 克之 PGMEA，並保持在 85℃。

C. A 餵入 B：在 120 分鐘內，以一定速率將 A 餵入 B。

D. 保持溫度：在將 A 餵入 B 後，將反應器溫度保持在 85℃，又再保溫 2 小時，然後使之自然冷卻至室溫。

從反應器所得之具有鹼可裂解基團之樹脂，不需進一步純化即可用於光阻劑組成物中。

【圖式簡單說明】　無。

【主要元件符號說明】　無。

第100141553號專利申請案
104年6月5日修正替換頁

七、申請專利範圍：

1. 一種加工光阻劑組成物之方法，其包含：

(a)將光阻劑組成物施加至基板上，該光阻劑組成物包含：

(i) 一或多種樹脂；

(ii) 光活性組分；以及

(iii)有別於該一或多種樹脂(i)之一或多種樹脂，且其包含(A)一或多種鹼反應性基團及(B)一或多種有別於該鹼反應性基團之極性基團；以及

(b)以活化該光阻劑組成物之輻射浸潤式曝光該施加之光阻劑層，其中該(A)一或多種鹼反應性基團及該(B)一或多種有別於該鹼反應性基團之極性基團係存在於相同樹脂重複單元中，以及其中該(B)一種或多種極性基團係各為選自由羥基、氟以外之鹵素、氰基、硝基、碸基或亞碸基所組成群組者。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該鹼反應性基團之至少一者為非-全氟化之鹼反應性基團。

3. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中該一或多種材料(iii)除了該一或多種鹼反應性基團外，尚包含有別於該一或多種鹼反應性基團之一或多種酸基團。

4. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中該一或多種材料(iii)除了該一或多種鹼反應性基團外，尚包含有別於該一或多種鹼反應性基團之一或多種光酸不穩

第100141553號專利申請案
104年6月5日修正替換頁

定基團。

5. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中該一或多種材料(iii)係在施加期間朝該光阻劑組成物層之上方部分遷移。

6. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中該一或多種材料(iii)係包含與水性鹼性顯影劑反應以提供羥基，羧基或磺酸基之基團，及/或其中該一或多種材料(iii)係包含一或多個氟基或氟-取代之基團。

7. 如申請專利範圍第1或2項所述之方法，復包括以水性鹼性顯影劑顯影該曝光之光阻劑層，藉此該一或多種鹼反應性基團進行鍵斷裂反應以提供一或多種極性基團。

8. 如申請專利範圍第7項所述之方法，其中該光阻劑層在顯影前之水接觸後退角為超過40°，而該光阻劑層在顯影後之水接觸後退角為低於30°。

9. 一種經塗佈基板系統，其包含：

基板，該基板上具有：

光阻劑組成物之塗層，該光阻劑組成物包含：

(i) 一或多種樹脂；

(ii) 光活性組分；以及

(iii)有別於該一或多種樹脂(i)之一或多種樹脂，且其包含(A)一或多種鹼反應性基團及(B)有別於該鹼反應性基團之一或多種極性基團，其中該(A)一或多種鹼反應性基團及該(B)有別於該鹼反應性基團之一或多種極

第100141553號專利申請案
104年6月5日修正替換頁

性基團係存在於相同樹脂重複單元中，以及其中該(B)一種或多種極性基團係各為選自由羥基、氟以外之鹵素、氰基、硝基、碸基或亞碸基所組成群組者。

10. 如申請專利範圍第9項所述之系統，其中1)浸潤式微影流體接觸該光阻劑塗層之頂部表面，及/或2)該系統復包括浸潤式光微影曝光器具。

11. 一種光阻劑組成物，其包括：

(i) 一或多種樹脂；

(ii) 光活性組分；及

(iii)有別於該一或多種樹脂(i)之一或多種樹脂，且其包含(A)一或多種鹼反應性基團及(B)有別於該鹼反應性基團之一或多種極性基團，其中該(A)一或多種鹼反應性基團及該(B)有別於該鹼反應性基團之一或多種極性基團係存在於相同樹脂重複單元中，以及其中該(B)一種或多種極性基團係各為選自由羥基、氟以外之鹵素、氰基、硝基、碸基或亞碸基所組成群組者。