

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

美國 1999年11月17日 60/166,035 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

1. 發明領域

本發明係有關光學造像(photoimaging)且特別者，有關光阻(正型操作性及/或負型操作性)對於在半導體裝置製造中進行造像之用途。本發明也有關含聚合物組成物的光阻劑，該聚合物組成物具有高UV穿透性(特別是在短波長，如157奈米或193奈米)且可用於阻層中及潛在地許多其他應用中作為基礎樹脂。

2. 背景

聚合物業經用於造像與感光系統中且特別者用於光造像系統中例如在 Introduction to Microlithography, Second Edition by L. F. Thompson, C. G. Willson, and M. J. Bowden, American Chemical Society, Washington, DC, 1994之中者。於彼等系統中，係將紫外(UV)光或其他電磁輻射衝擊到含有光活性成分的材料上以在該材料中誘發物理或化學變化。由是產生一隱像其可經處理成為有用的影像供半導體裝置製作所用。

雖然聚合物產物本身可為光活性者，不過通常感光組成物中除了聚合物產物之外還含有一或多種光活性成分。於暴露到電磁輻射(如，UV光)之下，該等光活性成分會發生作用而改變該感光組成物所具以的流變學狀態，溶解性，表面特性，折射率，顏色，電磁特性及/或其他彼等物理或化學特性，模在上面Thompson等人的著作中所述及者。

要在半導體裝置中造出次微米水平的非常細微的特件(features)時，需要用到遠或極紫外(UV)區的電磁輻射。對

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

於半導體的製作，通常係採用正型操作性光阻劑。使用酚醛清漆聚合物和二氮雜萘醌(diazonaphthoquinones)作為溶解抑制劑再365奈米UV(I-線)下進行的石印術為現行已確立的晶片技術其解析限制為約0.35-0.30微米。使用對-羥基苯乙烯聚合物在248奈米的遠UV下進行的石印術係以之者且具有0.35-0.18奈米之解析度。由於隨著遞減波長而遞減的較低解析限制，因此對於未來在甚至更短波長下的石印術有強烈的推動力(亦即，對於193奈米造像為0.18-0.12微米的解析限制和對157奈米造像為約0.07微米的解析限制)。使用193奈米曝光波長(得自氬氟(ArF)激生分子雷射者)的石印術為未來使用0.18和0.13微米設計法則的微電子製作之首選。使用157奈米曝光波長(得自氟激生分子雷射者)的照相石印術為更遠時限的未來微石印術之首選(超過193奈米者)。對於在這些非常短波長下具有足夠透光性和其他必需性質之光阻劑材料有強烈的需求存在著。傳統近UV和遠UV有機光阻劑在193奈米或更短波長下的不透光性排除掉彼等在這些種短波長下進行的單層程序中之用途。

光阻劑組成物於本文中稱爲"阻劑"(resists)，如今尚未知悉有適合於在157奈米下造像者。157奈米阻劑的這種現行狀態之主要理由為所有習用阻劑在這種波長下都會吸光到一明顯的程度而排除掉彼等作為157奈米阻劑成分之用途。

對於在193奈米，且特別者157奈米，或更短波長下使用的在這些短波長下不僅具有高透光性，而且具有其他關鍵性質，包括良好的電漿蝕刻抗性，顯像特性，和黏著性質

五、發明說明(3)

之適當新穎阻劑組成物有重大需求存在著。

發明概述

於一具體實例中，本發明為一種光阻劑，其包括：

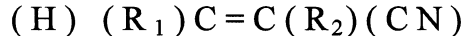
(a) 一種聚合物，其包括：

(i) 一由至少一種含有下示構造氟醇官能基的乙烯型不飽和化合物所衍生之重複單位：



其中 R_f 和 $R_{f'}$ 為相同或相異的有 1 至約 10 個碳原子的氟烷基或兩者一起為 $(CF_2)_n$ 其中 n 為 2 至約 10；及

(ii) 一由至少一種有下示構造的乙烯型不飽和化合物所衍生之重複單位：



其中 R_1 為氫原子或 CN 基； R_2 為 C_1-C_8 烷基，氫原子，或 CO_2R_3 基，此處 R_3 為 C_1-C_8 烷基或氫原子；

和

(b) 至少一種光活性成分。

於另一具體實例中，本發明提出一種在一基板上製備光阻劑影像之方法，其依序包括：

(A) 在一基板上施加一光阻劑組成物以形成光阻劑層，其中該光阻劑組成物包括：

(i) 一種聚合物，其包括：

(a) 一由至少一種含有下示構造氟醇官能

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

阻劑與相關方法中的該光活性成分為光酸產生劑。於其他某些具體實例中，該光阻劑與相關方法更包括溶解抑制劑。

發明之詳細說明

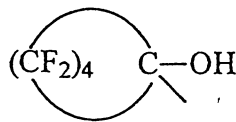
本發明聚合物(及包括該聚合物的光阻劑)的一項關鍵特性為在該聚合物中該含氟醇官能基的重複單位與該含氰基(CN)的重複單位之協合組合。該聚合物的另一項特性為其缺少其量足以促成該聚合物在極端UV與遠UV中的有害吸收之官能基。該含氟醇官能基重複單位的存在係合宜者，使得聚合物足夠酸而可在鹼性水介質中顯像，同時減低對於具有可顯像性所需替代官能基例如，羧酸之需要，彼等替代官能基可能導致對要用於彼等低造像波長(如，157奈米或193奈米)下的阻劑中之彼等材料而言，於深UV中太過於高的吸收。該含氰基(CN)重複單位於彼等聚合物中的存在係合宜者，使得該聚合物擁有高透光性，亦即，在極端UV和深UV中具有低吸光性，及改良的抗蝕刻性，同時提供極性官能基以顯著地賦予該聚合物增加的可顯像性及於比非如此情況中所常需者較為低的氟醇官能基水平之下給予適當的顯像特性。該聚合物所含重複單位中在極端紫外光中有吸收的官能基，例如，芳族基的減少係適宜者，以使彼等聚合物擁有高透光性。

含腈/氟醇聚合物

本發明所提出包括一由至少一種含有氟醇官能基的乙烯型不飽和化合物所衍生的重複單位之含腈/氟醇聚合物具有氟烷基作為其氟醇官能基的一部份。

五、發明說明(6)

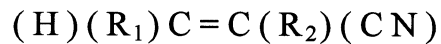
彼等氟烷基係以 R_f 和 $R_{f'}$ 表之，彼等可以為部份氟化烷基或完全氟化烷基(亦即，全氟烷基)。 R_f 和 $R_{f'}$ 所表的基相同或相異的有 1 至約 10 個碳原子的氟烷基，或兩者一起為 $(CF_2)_n$ 其中 n 為 2 至約 10。"兩者一起為"一詞意指 R_f 和 $R_{f'}$ 不為分開的個別氟化烷基，而相反地，彼等一起形成為一環構造如下面 5-員環所示者：



本發明 R_f 和 $R_{f'}$ 可為沒有限制的部份氟化烷基，不過彼等必需含有足夠的氟化度以賦予酸性給該氟醇官能基所含羥基使得該羥基的質子可在鹼性介質中實質地脫除掉，例如在氫氧化鈉水溶液或氫氧化四烷基銨水溶液中。根據本發明，該氟醇官能基所含氟化烷基中常有足夠的氟取代使得該羥基具有小於或等於約 11 的 pK_a 值。於本發明較佳例子中，該氟醇官能基所含氟化烷基中有足夠的氟取代使得該羥基具有介於約 4 至約 11 的 pK_a 值。更佳者， R_f 和 $R_{f'}$ 獨立地各為有 1 至 5 個碳原子的全氟烷基，且最佳者， R_f 和 $R_{f'}$ 兩者皆為三氟甲基 (CF_3) 。

下面列出一些落於上示一般構造式中含有氟醇官能基的範例性但非限制性例子：

五、發明說明(8)



其中 R_1 為 H 或 CN； R_2 為 C_1-C_8 烷基，H，或 CO_2R_3 基，此處 R_3 為 C_1-C_8 烷基或 H。CN 表氰基(腈基)。較佳者為丙烯腈、甲基丙烯腈、反-丁烯二腈(反-1,2-二氰基乙烯)、和順-丁烯二腈(順-1,2-二氰基乙烯)。丙烯腈為最佳者。

該腈/氟醇聚合物較佳的特徵在於其具有一由至少一種含有氟醇官能基的乙烯型不飽和化合物所衍生之重複單位，其含量為該腈/氟醇聚合物的約 10 至約 60 莫耳% 及由至少一種有至少一個腈基的乙烯型不飽和化合物所衍生之重複單位，其含量為該聚合物的約 20 至約 80 莫耳%。就達到低吸收係數值而言更佳的該腈/氟醇聚合物之特徵在於其具有一由至少一種含有氟醇官能基的乙烯型不飽和化合物所衍生之重複單位，其在該聚合物中的含量為低於或等於 45 莫耳%，且甚至更佳者，低於或等於 30 莫耳% 而有相當少量構成該聚合物餘量的至少一部份之含腈基重複單位。

不過一般認為該聚合物中要有最低水平的氟醇官能基以使該聚合物達到可顯像性所需的可溶於及/或可分散於鹼性水溶液(如，標準 0.262N TMAH 溶液)之中。該最低水平可能隨著載有氟醇官能基的部份體所具構造及共單體的選擇和其在該聚合物中的水平以及該聚合物的其他參數例如分子量等而變異。經察在鹼性水介質中具有太低的溶解度之含氟醇聚合物的某些特殊範例為 AN/IBFA(76/24) 和 AN/IBFA/NB(61/21/18)。諳於此技者可以輕易地定出一所予聚合物是否可溶/可分散於鹼性水溶液中。聚合物中要有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

適當最低水平的氟醇官能基以賦予該聚合物基礎水溶性/可顯像性之要求通常要針對將該水平保持僅可能地低來協調以使該聚合物在電磁譜的遠/極端UV範圍中之透光性達到最大。

於本發明一具體實例中，該光阻劑包括至少一經保護的官能基。該有至少一經保護的官能基之官能基典型地為選自酸性官能基和鹼性官能基所構成的組合之中者。該有經保護的官能基之非限制性例子為羧酸和氟醇。該聚合物的至少一氟醇基或該聚合物的其他官能基(例如羧酸基)都可以保護起來。於另一具體實例中，可以在該光阻劑組成物中摻入含有經保護官能基的添加劑組成物。若有包括入此種添加劑時，可將該聚合物所含官能基不予以保護或將其中一些或全部保護起來。因此，該光阻劑組成物可包括至少一種選自下列所成組合中之一員：羧酸、氟醇(來自該腈/氟醇聚合物者或可為添加者)、經保護的氟醇，與經保護的羧酸。

一所予本發明腈/氟醇聚合物可更包括經保護酸性基。於彼等具體實例中，該腈/氟醇聚合物所含的含經保護酸性基之重複單位所佔百分比可廣闊地為約1至約70莫耳%；較佳者為5至55莫耳%；且更佳者10至45莫耳%。

於另一具體實例中，本發明腈/氟醇聚合物可包括脂族多環官能基。於此具體實例中，該腈/氟醇聚合物所含的含脂族多環官能基之重複單位所佔百分比可廣闊地為約1至約70莫耳%；較佳者為約10至約55莫耳%；且更佳者約20至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

約45莫耳%。

本發明腈/氟醇聚合物可包含本文所特定地提出者以外的其他官能基，但其限制條件為，較佳者，該腈/氟醇聚合物中不含芳族基。芳族基在彼等聚合物中的存在業經證明會減損彼等的透光性且導致彼等在深/極端UV區中有太強的吸收使彼等不適合用於在彼等波長下造像的光阻劑之中。

於本發明許多具體實例中，一所予腈/氟醇聚合物在157奈米波長下較佳者具有小於5.0/微米⁻¹，更佳者在此波長下小於4.0/微米⁻¹，甚至更佳者此波長下小於3.5/微米⁻¹，且最佳者在此波長下小於3.00/微米⁻¹之吸收係數。

本發明聚合物可用實施例中所報告的溶液聚合程序予以合成。諳於此技者所知悉的任何常用有機溶劑都可用為該聚合所用的溶劑。該聚合所用的溶劑決定於該聚合物的組成。若該聚合係在大氣壓和回流條件下進行時，聚合所用的溫度可為聚合反應混合物的回流溫度或為更低者。若該聚合係在壓力下進行時，聚合溫度可在約20至約150°C範圍之內。另外，該聚合物可經(a)乳液聚合或(b)懸浮(珠粒)聚合等程序予以合成。

支鏈型聚合物

於本發明某些具體實例中，該聚合物為支鏈型聚合物包括一或多條沿著線型主鏈段經化學地聯結之支鏈段。該支鏈型聚合物可以在至少一種乙烯型不飽和巨體(macromer)成分與至少一種乙烯型不飽和共單體的自由基加成聚合之中形成。該乙烯型不飽和巨體成分具有在數百與約40,000

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

之間的數平均分子量(Mn)且該聚合所得線型主鏈段具有在約2,000與約500,000之間的數平均分子量(Mn)。線型主鏈段對支鏈段的重量比係在約50/1至約1/10的範圍內，且較佳者在約80/20至約60/40的範圍內。較佳者該巨體成分具有在約500至約40,000且更佳者約1,000至約15,000的數平均分子量(Mn)。典型地此種乙烯型不飽和巨體成分所具數平均分子量(Mn)可為約2至約500個行程該巨體成分所用單體單位，較佳者約30至約200單體單位，且最佳者約10至約50單體單位。

於一較佳實施例中，該支鏈型聚合物含有約25重量%至約100重量%的相容性基，亦即，可增加與光酸產生劑的相容性之官能基，較佳者約50重量%至約100重量%，且更佳者約75重量%至約100重量%。對離子型光酸產生劑的適當相容性基包括，但不限於，非親水性極性基和親水性極性基兩者。適當的非親水性極性基包括，但不限於，氰基(-CN)和硝基(-NO₂)。適當的親水性極性基包括，但不限於，質子型基例如羥基(OH)、胺基(NH₂)、銨基、醯胺基、醯亞胺基、胺基甲酸酯基、醯脲基或氫硫基；或羧酸(CO₂H)、磺酸、亞磺酸、磷酸、或彼等的鹽。較佳者，該等相容性基係存在於支鏈段中。

較佳者，存在於支鏈型聚合物中的該等經保護酸性基可在曝光於UV或其他光化輻射即隨後的後-曝光烘烤之後(亦即，解保護基之過程中)產生羧醇基及/或羧酸基。本發明感光組成物中所含的支鏈型聚合物典型地含有約3重量%至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

約40重量%，較佳者約5重量%至約50重量%且更佳者約5重量%至約20重量%含經保護酸性基的單體單位。彼等較佳支鏈型聚合物所含支鏈段典型地含有35%至100%所含經保護酸性基。彼等支鏈型聚合物於經完全解保護基(所有經保護酸性基都經轉換為自由酸基)時，具有約20至約500，較佳者約30至約330且更佳者約30至約130的酸價，且類似者，該乙烯型不飽和巨體較佳者具有約20至約650，更佳者約90至約300的酸價且大部份的自由酸性基都存在於支鏈段中。

於特殊具體實例中，該支鏈型聚合物包括一或多條沿著線型主鏈段經化學地聯結之支鏈段，其中該支鏈型聚合物具有在約500與約40,000之間的數平均分子量(Mn)。該支鏈型聚合物含有至少約0.5重量%的支鏈段。該等支鏈段也稱為聚合物臂且典型地為沿著線型主鏈段無規地分布者。"聚合物臂"或支鏈段為有至少兩種重複性單體單位的聚合物或低聚物，其係經由共價鍵接著到該線型主鏈段。該支鏈段或聚合物臂可在該巨體與共單體的加成聚合程序中以巨體成分形式摻加到該支鏈型聚合物中。本發明目的所用的"巨體"為具有在數百至約40,000之間的數平均分子量且含有末端乙烯型不飽和可聚合基之聚合物、共聚物或低聚物。較佳者該巨體為經乙烯基封端的線型聚合物或共聚物。典型地，該支鏈型聚合物為載有一或更多聚合物臂且較佳者至少兩條聚合物臂之共聚物，且其特徵在於在該聚合程序所用的單體型成分中有約0.5重量%至約80重量%，較佳者約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

5重量%至約50重量%為巨體。典型地，於聚合程序中與該巨體一起使用的共單體成分同樣地含有可與該乙烯型不飽和巨體聚合之單一乙烯基。

該乙烯型不飽和巨體和所得該支鏈型聚合物的支鏈段，及/或該支鏈型聚合物的主鏈段可於其上鍵結一或更多個經保護酸性基。為本發明目的，"經保護酸性基"意指一官能基，其在解保護基之後可提供自由酸性官能基而增進其所鍵結的具體及/或支鏈型聚合物在水性環境中的溶解性、膨脹性或分散性者。該經保護酸性基可於該乙烯型不飽和巨體和所得該支鏈型聚合物的支鏈段，及/或該支鏈型聚合物的主鏈段之形成中或形成後摻加到彼等之中。

雖然使用巨體和至少一種乙烯型不飽和單體的加成聚合反應對於形成支鏈型聚合物係較佳者，不過所有已知的使用加成或縮合反應的製備支鏈型聚合物之方法都可用於本發明中。再者，使用預形成的主鏈段和支鏈段或使用經原位(in situ)聚合成的截段者也可以應用於本發明中。

接著到線型主鏈段的支鏈段可以衍生自經由技藝中熟知的方法所製備成的末端乙烯型不飽和巨體，例如在美國專利4,680,352和美國專利4,694,054的一般說明中所提出者。

該支鏈型聚合物可以用任何習用的加成聚合方法予以製備。該支鏈型聚合物，或梳狀(comb)聚合物，可以用一或多種相容性乙烯型不飽和巨體成分與一或多種相容性習用的乙烯型不飽和巨體成分和一或多種相容性習用的乙烯型不飽和單體成分製備成。較佳的可加成聚合性乙烯型不飽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

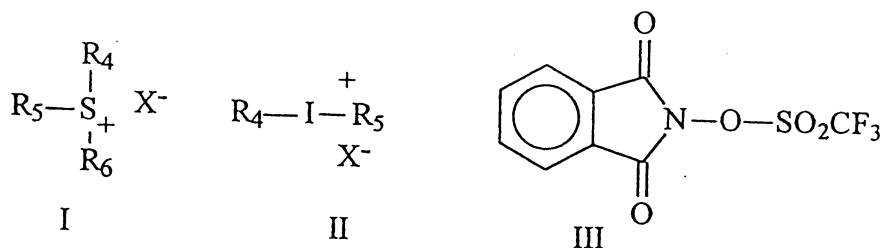
五、發明說明(14)

和單體成分為丙烯腈、甲基丙烯腈、反-丁烯二腈、和順-丁烯二腈、經保護及/或未經保護的不飽和氟醇、和經保護及/或未經保護的不飽和羧酸。

光活性成分(PAC)

本發明組成物含有至少一種光活性成分(PAC)，其常為在暴露到光化輻射後會提供酸或鹼的化合物。若在暴露到光化輻射後產生酸，則該PAC稱為光酸產生劑(PAG)。若在暴露到光化輻射後產生鹼，則該PAC稱為光鹼產生劑(PBG)。

適用於本發明的光酸產生劑包括，但不限於，1) 鎊鹽(構造I)、2) 鎂鹽(構造II)、和3) 氧肟酸酯，例如構造III。



於構造I-II中， R_4-R_6 獨立地為經取代或未經取代芳基或為經取代或未經取代 C_1-C_{20} 烷基芳基(芳烷基)。代表性芳基包括，但不限於，苯基和萘基。適當的取代基包括，但不限於，羥基(-OH)和 C_1-C_{20} 烷氧基(如 $C_{10}H_{21}O$)。構造I-II中的陰離子 X^- 可為，但不限於， SbF_6^- (六氟銻酸根)、 $CF_3SO_3^-$ (三氟甲基磺酸根=triflate)、和 $C_4F_9SO_3^-$ (全氟丁基磺酸根)。

經由PAC催化脫除所用的保護基

五、發明說明 (15)

本發明光阻劑組成物所含的含腈/氟醇聚合物可含有一或多種具有經保護氟化醇基及/或其他酸性或鹼性基之成分，彼等可經由從光活性化合物(PACs)光解地產生之酸或鹼所造成的催化作用產生親水性酸性基或鹼性基因而促成阻型塗覆層之顯像。一所以予經保護酸性基或鹼性基為通常係根據其為酸不安定性或鹼不安定性而選定者使得在影像式曝光之下產生光酸或光鹼，而該酸或鹼可催化解保護反應及在水性條件下顯像所需的該親水性酸性基或鹼性基之產生。此外，該含腈/氟醇聚合物也可含有未經保護的酸性或鹼性官能基。該含腈/氟醇聚合物可含有至少一個，多於一個，或全部都是經保護的氟醇基。包括本發明含腈/氟醇聚合物的光阻劑可經加熱以促進影像形成所需的解保護反應。經解保護後的官能基可以提供酸官能性以促進該官能基所鍵結的聚合物在水性環境中的溶解性、膨脹性或分散性。

具有經保護酸性基而於曝露於光產生酸下產生親水基形式的酸性基之成分的非限制性例子包括 a) 酯類，其能夠形成，或重排成第三陽離子， b) 內酯的酯， c) 縮醛酯， d) β -環酮酯， e) α -環醚酯， f) MEEMA(甲基丙烯酸甲氧基乙氧基乙基酯)及因為非交移輔助可以容易地水解之其他酯類， g) 碳酸酯，係由氟化醇與第三脂族醇所形成者。於類項 a) 中的某些特定例子為第三丁基酯、2-甲基-2-金剛烷基酯和異冰片烷基酯(isobornyl ester)。於類項 b) 中的某些特定例子為 γ -丁內酯-3-基、 γ -丁內酯-2-基、mavalonic 內酯、3-甲基- γ -丁內酯-3-基、3-四氫呋喃基和3-酮基環己基。

五、發明說明 (16)

於類項c)中的某些特定例子為2-四氫吡喃基、2-四氫呋喃基和2,3-仲丙基碳酸酯-1-基。類項c)中的其他例子包括乙烯基醚加成所得酯，例如乙氧基乙基乙烯基醚、甲氧基乙氧基乙基乙烯基醚、和乙醯氧基乙氧基乙基乙烯基醚。

具有經保護酸性基而於曝露於光產生酸或鹼下產生親水基形式的氟化醇之成分的例子包括，但不限於，第三丁氧羰基(t-BOC)，第三丁基醚、和3-環己烯基醚。每一種彼等經保護酸性基都可與本發明氟醇官能基組合而提供經保護酸性氟醇官能基。本發明氟醇官能基(經保護者或未經保護者)可以單獨使用或可與一或多種其他酸基例如，羧酸官能基(未保護者)和羧酸官能基的第三丁基酯(經保護者)組合地使用。

於本發明中，時常地，但非總是地，具有經保護基的成分為業經參加在該組成物的基礎聚合物樹脂內具有經保護酸基的重複單位(如上文所討論者)。該等經保護酸基常包含於一或多種單體內其經聚合形成本發明聚合物型基礎樹脂。另外，於本發明中，可經由與一含酸單體聚合形成聚合物型基礎樹脂，然後將所得含酸聚合物中的酸官能基以恰當的方法部份地或完全地轉化為具有經保護酸基的衍生物。一特殊例子為AN/IBFA/tBA聚合物(含有丙烯腈、1,1,1-三氟-4-甲基-2-(三氟甲基)-4-戊烯-2-醇和丙烯酸第三丁基酯之聚合物)，其為在本發明範圍內具有第三丁基酯作為經保護酸基的聚合物型基礎樹脂。

溶解抑制劑和添加劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

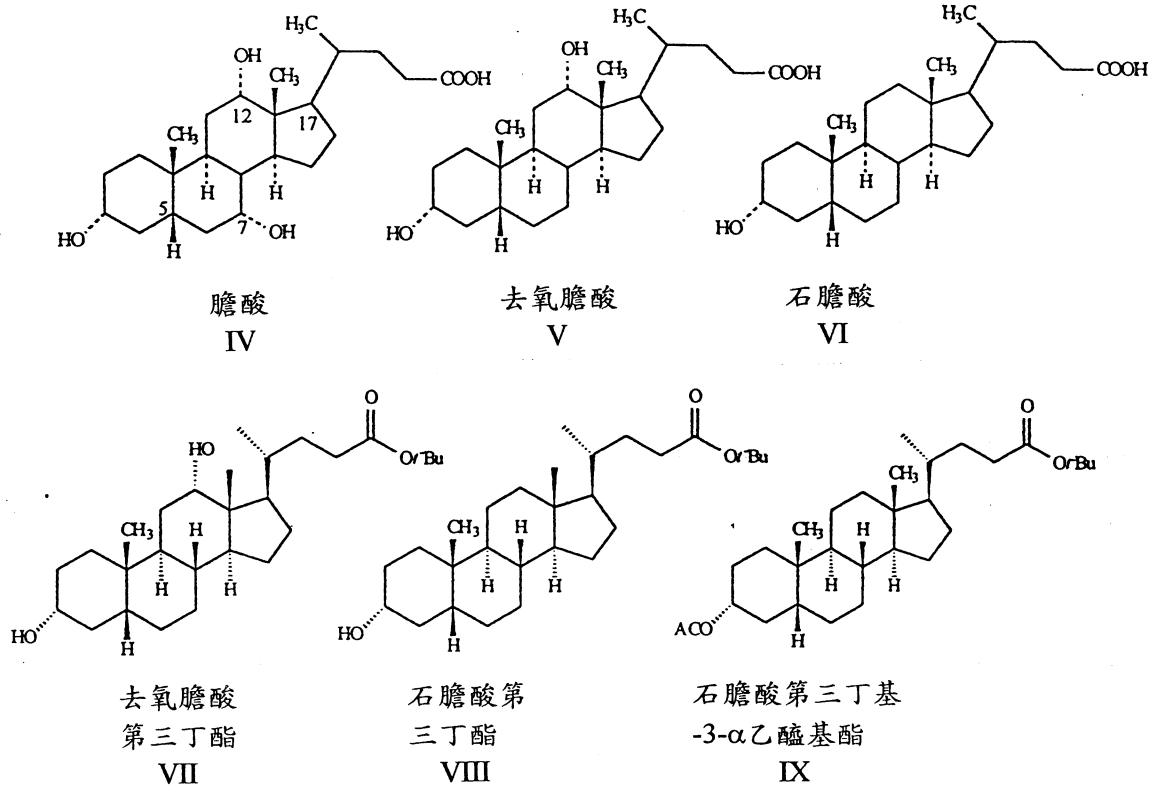
五、發明說明 (17)

有多種溶解抑制劑可用於本發明中。理想地，用於遠和極端UV阻劑(如193奈米阻劑)的溶解抑制劑(DIs)應該經設計/選擇成可以滿足多種需求者，包括對含有所給DI添加劑的阻劑組成物之溶解抑制、電漿蝕刻抗性、黏著行為。某些溶解抑制性化合物也在阻劑組成物中用為增塑劑。

有多種膽鹽酯(亦即，膽酸酯)特別可用於本發明組成物中作為DIs。膽鹽酯係已知為深UV阻劑的有效溶解抑制劑，其為Reichmanis et al, 在1983年開始研究者(E. Reichmanis et al., " The Effect of Substituents on the Photosensitivity of 2-Nitrobenzyl Ester Deep UV Resists", J. Electrochem. Soc. 1983, 130, 1433-1437)。膽鹽為特具吸引性的作為DIs之選擇，其理由有數項，包括彼等從天然來源的可取得性，彼等擁有高度脂環族碳含量，及特別者，彼等在電磁譜的深和真空UV區(其基本上也是遠和極端UV區)內的透光性(例如，典型地彼等在193奈米為高度透光者)。再者，膽鹽酯也為具吸引性的作為DI之選擇，因為彼等可經設計以具有廣範圍的疏水性至親水性之相容性，按羥基取代與官能化而定。

適用於本發明中作為添加劑及/或溶解抑制劑的代表性膽酸和膽酸衍生物包括，但不限於下面所列出者：膽酸(IV)、去氧膽酸(V)、石膽酸(VI)、去氧膽酸第三丁酯(VII)、石膽酸第三丁酯(VIII)和石膽酸第三丁基-3- α -乙醯基酯(IX)。膽酸酯，包括化合物VII-IX，皆為本發明中較佳的溶解抑制劑。

五、發明說明 (18)



負型操作光阻劑實例所含成分

本發明的某些具體實例為負型操作光阻劑。彼等負型操作光阻劑包括至少一種含有酸不安定基的黏合劑聚合物和至少一種可提供光產生酸的光活性成分。該阻劑的影像式曝光可提供光產生酸，此酸將該酸不安定性基轉化成極性官能基(如將酯官能性(較不極性者)轉化成酸性官能性(較極性者))。然後在有機溶劑或臨界流體(具有中度至低度極性者)中進行顯像，導致負型操作系統其中曝光部位保留下來而未曝光部位則脫除掉。

有多種不同的交聯劑可在本發明負型操作組成物中視需

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(19)

要採用或作為選用的光活性成分。(在包括於顯像劑溶液中因交聯所致的不溶解化之實施例中需要採用交聯劑，而在包括於顯像劑溶液中因為在具有中度至低度極性有機溶劑或臨界流體中不溶的經曝光部份內形成極性基所致的不溶解化之較佳實施例中係選用者)。

其他成分

本發明組成物可含有選用的額外成分。可以加入的額外成分之例子包括，但不限於，解析增進劑、黏著促進劑、殘渣減少劑、塗覆助劑、界面活性劑、增塑劑，及Tg(玻璃轉換溫度)調節劑。

程序步驟

影像式曝光

本發明光阻劑組成物係在電磁譜的紫外區中具有敏感性且特別是對於波長 ≤ 365 奈米者。本發明光阻劑組成物的影像式曝光可在許多不同的UV波長下完成，包括，但不限於，365奈米、248奈米、193奈米、157奈米和更低波長者。該影像式曝光較佳者係用248奈米、193奈米、157奈米和更低波長的紫外光來完成，更加者其係用193奈米、157奈米和更低波長的紫外光來完成，且最佳者其係用157奈米和更低波長的紫外光來完成。影像式曝光可以用雷射或同等裝置數位方式地完成或使用光罩非數位地完成。供本發明組成物數位造像所用的適當雷射裝置包括，但不限於，在193奈米有UV輸出的氬-氟激生分子雷射，在248奈米有UV輸出的氬-氟激生分子雷射，及在157奈米有輸出的氟(F₂)雷

五、發明說明(20)

射。由於，如上文所討論者，使用較低波長的UV光進行影像式曝光會對應於較高的解析度(較低的解析限值)，因此使用較低波長(如，193奈米或157奈米或更低者)者通常係比使用較高波長(如248奈米或更高)者較為佳。

顯像

本發明阻劑組成物中的含腈/氟醇聚合物必需含有足夠的官能度供影像式UV曝光後的顯像所用。較佳者該官能度為酸性或經保護的酸性使得可以使用鹼性顯像劑例如氫氧化鈉溶液，氫氧化鉀溶液或氫氧化四甲基銨溶液進行水性顯像。於本發明中，使用中的水性處理性(水顯像)所用之含酸性黏合劑聚合物為含有至少一個氟醇官能基之含氟醇共聚物(曝光後者)。對於一所給組成物的氟醇基水平係經由將在水性鹼性顯像劑中得到良好顯像所需的量最適化而決定的。

當將水可處理性光阻劑塗覆或以其他方式施加到一基板上並施以影像式UV曝光時，該光阻劑的聚合物必須具有足夠的經保護及/或未保護酸性基使得經UV曝光之後，經曝光的光阻劑即變成可在鹼性溶液中顯像。於正型操作光阻劑層的情況中，經UV曝光部份的光阻劑層會在顯像中脫除掉但其未曝光部份則在用水性鹼性液體例如含有0.262N氫氧化四甲銨的完全水溶液(在25°C下顯像通常短於或等於120秒鐘)或1重量%碳酸鈉溶液(在30°C溫度下顯像通常短於2或等於2分鐘)進行顯像的過程中實質地不受影響。於負型操作光阻劑層的情況中，未經UV曝光部份的光阻劑層會

五、發明說明(21)

在顯像中脫除掉但其經曝光部份則在用臨界流體或有機溶劑進行顯像的過程中實質地不受影響。

"臨界流體"一詞如本文所用者為一或多種物質，其係經加熱到接近或超出其臨界溫度的溫度且經壓縮到接近或高於其臨界壓力之壓力者。本發明中的臨界流體為處於低於該流體所具臨界溫度至少 15°C 以上的溫度及處於低於該流體所具臨界壓力至少超出5大氣壓的壓力之下者。二氧化碳可在本發明中用為臨界流體。有多種有機溶劑也可以在本發明中用為顯像劑。彼等包括，但不限於，鹵化溶劑和非鹵化溶劑。鹵化溶劑為較佳者且氟化溶劑為更佳者。

詞彙

分析/測量

δ	在所示溶劑中測量的NMR化學位移
g	克
NMR	核磁共振
^1H NMR	質子NMR
^{13}C NMR	碳-13 NMR
s	獨線
m	多重線
ml	毫升
mm	毫米
Tg	玻璃轉變溫度
Mn	經由膠透層析術使用聚苯乙烯標準測定的 一所給聚合物的數平均分子量

五、發明說明(22)

Mw	經由膠透層析術使用聚苯乙烯標準測定的一所給聚合物的重量平均分子量
$P = Mw / Mn$	一所給聚合物的聚合分散度(polydispersity)
吸收係數	$AC = A/b$ ，此處A，吸光度， $= \text{Log}_{10}(1/T)$ 且b=膜厚度，單位微米，其中T=下面所定義的透光度
透光度	透光度，T=透射過一樣品的輻射功率對照射在該樣品的輻射功率之比且係針對一特定波長 λ (如，奈米)而測量者。

化學品/單體

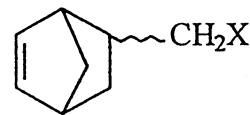
AA	丙烯酸，Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
AIBN	2,2'-偶氮二異丁腈，Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
CFC-113	1,1,2-三氯三氟乙烷，(E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)
IBFA	1,1,1-三氟-4-甲基-2-(三氟甲基)-4-戊烯-2-醇
MAA	甲基丙烯酸，Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
MEK	2-丁酮，Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
NB	原冰片烯=雙環[2.2.1]庚-2-烯，Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI

五、發明說明 (23)

NBFA	3-[(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)甲氧基]- 1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)-2-丙醇
THF	四氫呋喃
tBA	丙烯酸第三丁基酯
TCB	三氯苯, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
Vazo®52	2,4-二甲基-2,2'-偶氮雙(戊腈), (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)
Vazo®67	2,2'-偶氮雙(2-甲基-丁腈), (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)
PGMEA	丙二醇甲基醚乙酸酯, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI

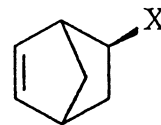
NB-Me-OH
NB-Me-F-OH
NB-Me-F-OMOM

X=OH
X=OCH₂C(CF₃)₂OH
X=OCH₂C(CF₃)₂OCH₂OCH₃



NB-OAc
NB-OH
NB-F-OH
NB-F-OMOM

X=OCOCH₃
X=OH
X=OCH₂C(CF₃)₂OH
X=OCH₂C(CF₃)₂OCH₂OCH₃



VE-F-OH
VE-F-OMOM

CH₂=CHOCH₂CH₂OCH₂C(CF₃)₂OH
CH₂=CHOCH₂CH₂OCH₂C(CF₃)₂OCH₂OCH₃

紫外

UV

電磁譜的紫外區從10奈米至390奈米

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

極端 UV	電磁譜的紫外區中從 10 奈米至 200 奈米的區
遠 UV	電磁譜的紫外區中從 200 奈米至 300 奈米的區
近 UV	電磁譜的紫外區中從 300 奈米至 390 奈米的區

聚合物

P(A/B/C)X/Y/Z 由 A, B 和 C 共聚合所得含有 X 莫耳%的 A, Y 莫耳%的 B 和 Z 莫耳%的 C 之聚合物

P(AN/IBFA/
NBFA)

聚(丙烯腈-共-1,1,1-三氟-4-甲基-2-(三氟甲基)-4-戊烯-2-醇-共-3-[(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)甲氧基]-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)-2-丙醇)(由丙烯腈, 共單體 3 和共單體 2 共聚合所得之聚合物)

P(AN/NBFA)

聚(丙烯腈-共-3-[(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)甲氧基]-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)-2-丙醇)(由丙烯腈和共單體 2 共聚合所得之聚合物)

P(AN/IBFA/
NBFA/tBA)

聚(丙烯腈-共-1,1,1-三氟-4-甲基-2-(三氟甲基)-4-戊烯-2-醇-共-3-[(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)甲氧基]-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)-2-丙醇-共-丙烯酸第三丁基酯)(由丙烯腈, 共單體 3, 丙烯酸第三

五、發明說明(25)

丁基酯和共單體2共聚合所得之聚合物)

P(AN/NB-F-

OMOM/MAA) 聚(丙烯腈-共-甲氧基甲基伸原冰片基六氟醇醚加成物-共-甲基丙烯酸)(由丙烯腈，NB-F-OMOM，和甲基丙烯酸共聚合所得之聚合物)

P(AN/NB-F-

OH/tBMA)

聚(丙烯腈-共-伸原冰片基六氟醇醚加成物-共-甲基丙烯酸第三丁基酯)(由丙烯腈，NB-F-OH，和甲基丙烯酸第三丁基酯共聚合所得之聚合物)

P(AN/NB-F-

OMOM/MAA/

tBMA)

聚(丙烯腈-共-甲氧基甲基伸原冰片基六氟醇醚加成物-共-甲基丙烯酸-共-甲基丙烯酸第三丁基酯)(由丙烯腈，NB-F-OMOM，甲基丙烯酸和甲基丙烯酸第三丁基酯共聚合所得之聚合物)

實施例

除非另外指明，否則所有的溫度都是攝氏度數，所有的質量測量都是以克為單位，且所有的百分比，除了共單體百分比之外，都是重量%。除非另外指明，否則本發明聚合物中所含所有單體的百分比都是以莫耳%表出。所有分子量測定都是以GPC用聚苯乙烯標準完成的。諸實施例中

五、發明說明 (26)

所用聚合物中的共單體百分比係準確到 5-10% 且都是用 C-13 NMR 光譜術測定的。

"澄清劑量"(clearing dose)一詞如本文所用者係指能使所予光阻劑膜在曝光後進行顯像所需的最低曝光能量密度(如,以毫焦/平方公分(mJ/cm^2)為單位者)。

透光率測量

用所給聚合物製成有不同厚度的兩膜樣品,測定彼等的厚度,及使用下述一般程序測定在 157 奈米的吸收係數值:

- a) 將二或四片矽晶圓在施加少量(數毫升)聚合物溶液之後,以不同的速度(如, 2000, 3000, 4000, 6000 rpm)予以旋轉得到具有不同厚度的膜,並隨後在 120°C 下烘烤 30 分鐘以脫除掉殘留溶劑。然後用 Gaertner Scientific (Chicago, IL) 的 L116A Ellipsometer 測量乾膜的厚度。(400 至 1200 埃(\AA)範圍)。
- b) 選出兩 CaF_2 基板(1"(2.54公分)直徑 \times 0.80"(2.03公分)厚度)並分別測量以取得參比數據檔。使用 McPherson Spectrometer (Chemsford, MA) 進行測量,其包括一 234/302 單色光器,一 632 氬光源,和一 658 光電倍增管偵檢器其輸出係用 Keithley 485 微微安培計測量的。
- c) 然後從矽晶圓數據(a)選出兩種速度(如 2000 和 4000 rpm)將樣品材料旋塗在該等參比 CaF_2 基板上到合意的膜厚度。之後將每一膜和基板至於 120°C 下烘烤 30 分鐘,再用 McPherson Spectrometer 收集每一樣品的透射率數據檔。接著用參比 CaF_2 檔調整(亦即,除)諸樣品

五、發明說明(27)

檔而得透射率檔(亦即CaF₂上的樣品膜除以CaF₂空白樣)
)。然後將透射率檔使用GRAMS386和KALEIDAGRAPH
軟體轉換成吸光度檔。

d) 最後用c)所得吸光度檔和膜厚度值定出吸光度每微米
膜厚度(AC)如後文某些實施例中所報導者。

實施例1

氧化1,1-二-(三氟甲基)乙烯之製備

將六氟異丁烯CH₂=C(CH₃)₂(25毫升, 40克)凝結在一裝
有NaOC1溶液(其係在-5至-3°C下經由泡通15克氯氣到50
毫升的50重量% NaOH/100毫升水溶液中而製成者)的燒
瓶內並於-2至+2°C激烈攪拌下加入0.5克相轉移觸媒-氯化
甲基三辛基銨。將反應混合物保持在此溫度下1-1.5小時。

將所得反應混合物從反應器真空轉移出, 收集到一冷阱
(-78°C)內並予以蒸餾而得37.5克(86%)液體, b.p. 42°C
/760 mm Hg, 其經鑑定為氧化1,1-二-(三氟甲基)乙烯(1)
。所得化合物(1)經根據下面所列分析數據而確定具有所示
構造。

¹H NMR : 3.28(s) ppm

¹⁹F NMR : 73.34(s) ppm

¹³C {H} NMR : 46.75(s), 54.99(七重線, 37 Hz), 126.76 (q, 275)

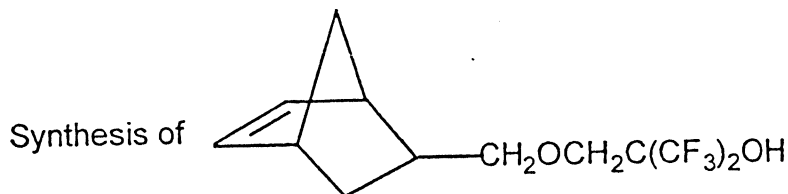
IR(氣體, 主峰) : 1404(s), 1388(s), 1220(s), 1083(s), 997(m),
871(m), 758(w), 690(m), 636(w) cm⁻¹

元素分析C₄H₂F₆O, 計算值 : C, 26.68, H1.12 ; 實測值 : C,
27.64, H, 1.10

五、發明說明 (28)

實施例 2

3-[(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)甲氧基]-1,1,1-三
 氟-2-(三氟甲基)-2-丙醇之合成



在一裝配有機械攪拌器和冷凝器的乾燥圓底燒瓶中於氮氣下給入 28.8 克 (1.2 莫耳) 的 95% 氫化鈉和 400 毫升的無水 DMF (N,N'-二甲基甲醯胺)。於室溫 0.5 小時期間滴加 5-原冰片烯-2-甲醇 (108.6 克, 0.875 莫耳)。攪拌所得混合物 3 小時。於 2 小時期間滴加實施例 1 中所得氧化 1,1-二-(三氟甲基)乙烯 (1, 環氧化六氟異丁烯) (173.2 克, 0.96 莫耳)。在室溫下攪拌所得混合物 72 小時。在旋轉蒸發器上於 45°C 和 1 mm 下蒸掉 DMF。剩餘物用 300 毫升含有 30 毫升冰醋酸的冰水予以稀釋。分離出下層並用 2 × 25 毫升的二氯甲烷萃取水層。將合併有機層用 3 × 100 毫升水萃洗, 以無水硫酸鎂脫水, 過濾並在 Kugelrohr 裝置內於 65-87°C 和 0.1 mm 下真空蒸餾。NMR 光譜顯示出該產物雜有少量的 DMF, 因次將其溶於 100 毫升己烷中, 用 4 × 200 毫升水萃洗, 以無水硫酸鎂脫水, 過濾並在 Kugelrohr 裝置內於 70-80°C 和 0.1 mm 下蒸餾而得 233.9 克 (88%) 標題產物 (3-[(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)甲氧基]-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)-2-丙醇, 共單

五、發明說明(29)

體2)。於另一製備中，該產物係用12" Vigreux塔蒸餾而指示出在0.1 mm下有52-53°C之沸點。¹H NMR(δ , CD₂C1₂): 0.5-4.3(複雜多重線, 12H), 5.90, 6.19, 和6.26(m, 2H)。¹⁹F NMR(δ , CD₂C1₂)-77.4(s)。

實施例3

CH₂=C(CH₃)CH₂C(CF₃)₂OH(1,1,1-三氟-4-甲基-2-(三氟甲基)-4-戊烯-2-醇, 共單體3, IBFA)之合成

將一800毫升壓力容器抽真空，冷卻到約-80°C並給入100克(0.6莫耳)六氟丙酮和68克(1.2莫耳)2-甲基丙烯。在室溫下攪拌該混合物72小時。將該容器冷卻到約10°C並慢慢地通氣到大氣壓力。取出液體剩餘物並用少量二氯甲烷洗清。透過12" Vigreux塔在約200 mm下快速蒸餾此混合物而得136克粗產物。將此與從另一在相同規模下反應所得產物合併並透過12" Vigreux塔蒸餾而得210克(79%)產物，其經鑑定為化合物3：沸點：於200 mm下為72°C。¹H NMR(δ , C₆D₆)1.51(s, 3H), 2.30 (s, 2H), 2.57(bs, 1H), 4.52(s, 1H), 4.70 (s, 1H)。¹⁹F NMR(δ , C₆D₆): -76.9(s)。

實施例4

P(AN/IBFA/NBFA)

(68/10/22)(莫耳%)

此聚合物係經由使用下述程序用丙烯腈，1,1,1-三氟-4-甲基-2-(三氟甲基)-4-戊烯-2-醇(IBFA, 共單體3)，和3-[(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)甲氧基]-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)-2-丙醇)(NBFA, 共單體2)以自由基共聚合反應合

五、發明說明 (30)

成的。於裝備有一熱電偶、攪拌器、滴液漏斗、回流冷凝器，丁-史塔克阱(Dean-Stark trap)和將氮氣泡通過反應所用的工具之100毫升燒瓶中給入下列成分。

重量份數	克
第1部份	
IBFA	11.1
NBFA	22.5
AN	6.63
2,2'-偶氮雙(2-甲基-丁腈) (Vazo® -67)	0.0839
MEK	10.0
第2部份	
MEK	17.0
2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基-戊腈) (Vazo® -52)	0.68
合計	40.23

將 Vazo® -67 起始劑(第1部份的部份)用2毫升MEK(第1部份的部份)予以溶解。將第1部份的所有剩餘成分除了2毫升MEK之外都加到100毫升反應燒瓶中，然後將所得混合物提升到其回流溫度。然後將起始劑溶液一注地加到反應燒瓶中。用剩餘的2毫升MEK清洗起始劑容器並將洗液加到反應燒瓶內。於 Vazo® -67 起始劑注入後立即地，將第2部份的 Vazo® -52 徹底地溶於MEK中並於回流溫度下在300分鐘期間給入。之後滌除溶劑以脫除掉未反應的丙烯腈。接著加入20毫升MEK並再度滌除以脫除掉殘留在聚合物中的微量丙烯腈。重複此滌除程序兩次每次都將20毫升MEK加到反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

燒瓶內。最後經由將聚合物溶液加到大幅超量(300毫升)的石油醚中沉澱出該聚合物。過濾出沉澱聚合物並用石油醚洗兩次。將濕的聚合物置於60°C真空烘箱中乾燥12小時。其產率為7.15克(17.8%)。所得聚合物經鑑定為具有2610之分子量(M_n)和1.37之聚合分散度。其C-13 NMR分析顯示出該共聚物的組成(莫耳基礎)為P(AN/IBFA/NBFA)(68/10/22m/m/m)。

用此聚合物製成具有不同厚度的兩膜樣品，測定其厚度，並使用上述通用程序測定在157奈米的吸收係數值。

第一膜樣品具有501Å之厚度且在157奈米展現出2.91之吸收係數。第二膜樣品具有833Å之厚度且在157奈米展現出3.18之吸收係數。

實施例5

P(AN/IBFA/NBFA/tBA)

(62/4/18/16)(莫耳%)

此聚合物係經由使用下述程序用丙烯腈，1,1,1-三氟-4-甲基-2-(三氟甲基)-4-戊烯-2-醇(共單體3)，3-[(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)甲氧基]-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)-2-丙醇(共單體2)和丙烯酸第三丁基酯以自由基共聚合反應合成的。於裝備有一熱電偶、攪拌器、滴液漏斗、回流冷凝器，丁-史塔克阱和將氮氣泡通過反應所用的工具之100毫升燒瓶中給入下列成分。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

重量份數	克
第1部份	
IBFA	11.1
NBFA	22.5
AN	5.3
tBA	3.2
2,2'-偶氮雙(2-甲基-丁腈) (Vazo [®] -67)	0.0839
MEK	10.0
第2部份	
MEK	17.0
2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基-戊腈) (Vazo [®] -52)	0.68
合計	40.23

將 Vazo[®]-67 起始劑(第1部份的部份)用2毫升 MEK(第1部份的部份)予以溶解。將第1部份的所有剩餘成分除了2毫升 MEK 之外都加到100毫升反應燒瓶中，然後將所得混合物提升到其回流溫度。然後將起始劑溶液一注地加到反應燒瓶中。用剩餘的2毫升 MEK 清洗起始劑容器並將洗液加到反應燒瓶內。於 Vazo[®]-67 起始劑注入後立即地，將第2部份的 Vazo[®]-52 徹底地溶於 MEK 中並於回流溫度下在300分鐘期間給入。之後滌除溶劑以脫除掉未反應的丙烯腈。接著加入20毫升 MEK 並再度滌除以脫除掉殘留在聚合物中的微量丙烯腈。重複此滌除程序兩次每次都將20毫升 MEK 加到反應燒瓶內。最後經由將聚合物溶液加到大幅超量(300毫升)

五、發明說明(33)

的石油醚中沉澱出該聚合物。過濾出沉澱聚合物並用石油醚洗兩次。將濕的聚合物置於60°C真空烘箱中乾燥12小時。其產率為10克(23.7%)。所得聚合物經鑑定為具有2,646之分子量(M_n)和1.44之聚合分散度。其C-13 nmR分析顯示出該共聚物的組成(莫耳基礎)為P(AN/IBFA/NBFA/tBA)(62/4/18/16m/m/m/m)。

使用上述程序對用此聚合物製成的具有不同厚度的兩膜樣品測定其在157奈米的吸收係數值。第一膜樣品具有579Å之厚度且在157奈米展現出3.98之吸收係數。第二膜樣品具有702Å之厚度且在157奈米展現出3.77之吸收係數。

實施例6

製備下列成分的溶液並予以磁攪拌整個晚上。

成分	重量(克)
實施例5所述丙烯腈/氟醇聚合物	1.16
P(AN/IBFA/NBFA/tBA)62/4/18/16 (按所示順序的各單體之莫耳%)	
丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)	8.1
三氟甲烷磺酸三苯基鎂鹽溶於環己酮中並濾經0.45微米PTFE注射筒型濾器之5重量%溶液	0.72

將上述溶液使用Brewer Science Inc. Model-100CB組合型旋塗器/電熱板旋塗在一4吋直徑的"P"型, 1.00 orient. 矽晶圓上。在Litho Tech Japan Co. Resist Development Analyzer

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (34)

(Model-790)(Litho Tech Japan Co., Kawaguchi, Saitama, Japan)

上實施顯像。

該晶圓的準備包括沉積6毫升的六甲基二矽胺烷(HMDS)底劑(primer)並以1000轉每分(rpm)旋轉5秒鐘接著以3500rpm旋轉10秒鐘。然後將4毫升濾經0.45微米PTFE(聚(四氟乙烯))注射筒型濾器後之上述溶液沉積其上並以3000rpm旋轉60秒鐘且在120°C下烘烤60秒鐘。將經塗覆的晶圓曝光到經由將來自ORIEL Model-82421 Solar Simulator (1000瓦)的寬頻帶紫外(UV)光通過使約30% 248奈米能量透過的248奈米干涉型濾光器所得之248奈米光。曝光時間為300秒，其中的劑量為205.0毫焦/平方公分，且其係透過有18個具有不同中性光密度的位置之光罩以造成不同的曝光劑量。將曝光過的晶圓置於100°C下烘烤120秒鐘。將該晶圓置於22°C的氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH溶液)中顯像共360秒鐘(60秒和300秒期間)。用Model-790 Resist Development Analyzer監測塗層表面證明有正影像形成：亦即，曝光部位於總共約120秒鐘內透明化而未曝光部位於總共約260-310秒中內透明化。

實施例7

製備下列成分的溶液並予以磁攪拌整個晚上。

<u>成分</u>	<u>重量(克)</u>
實施例4所述丙烯腈/氟醇聚合物	0.95
P(AN/IBFA/NBFA) 68/10/22(按所示順序的各單體之莫耳%)	

五、發明說明(35)

丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)	8.0
石膽酸第三丁基酯	0.21
三氟甲烷磺酸三苯基銻鹽溶於環己酮 中並濾經0.45微米PTFE注射筒型濾器 之5重量%溶液	0.81

將上述溶液使用 Brewer Science Inc. Model-100CB 組合型旋塗器/電熱板旋塗在一4吋直徑的"P"型, 1.00 orient. 矽晶圓上。在 Litho Tech Japan Co. Resist Development Analyzer (Model-790)(Litho Tech Japan Co., Kawaguchi, Saitama, Japan) 上實施顯像。

該晶圓的準備包括沉積6毫升的六甲基二矽胺烷(HMDS)底劑並以1000轉每分(rpm)旋轉5秒鐘接著以3500 rpm旋轉10秒鐘。然後將4毫升濾經0.45微米PTFE注射筒型濾器後之上述溶液沉積其上並以5000 rpm旋轉60秒鐘且在120°C下烘烤60秒鐘。將經塗覆的晶圓曝光到經由將來自ORIEL Model-82421 Solar Simulator (1000瓦)的寬頻帶UV光通過使約30% 248奈米能量透過的248奈米干涉型濾光器所得之248奈米光。曝光時間為30秒, 其中的劑量為20.5毫焦/平方公分, 且其係透過有18個具有不同中性光密度的位置之光罩以造成不同的曝光劑量。將曝光過的晶圓置於120°C下烘烤120秒鐘。將該晶圓置於22°C的氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH溶液)中顯像60秒鐘而得一正影像。

五、發明說明 (36)

實施例 8

NB-F-OH之合成

將一裝配有機械攪拌器，加液漏斗和氮氣輸入口的乾燥圓底燒瓶用氮氣沖滌並給入 19.7 克 (0.78 莫耳) 的 95% 氫化鈉和 500 毫升的無水 DMF。將經攪拌混合物冷卻到 5°C 並滴加 80.1 克 (0.728 莫耳) 外-5-原冰片烯-2-醇使溫度保持在低於 15°C。攪拌所得混合物 1/2 小時。於室溫下滴加 HFIBO (131 克, 0.728 莫耳)。在室溫下攪拌所得混合物整夜。加入甲醇 (40 毫升) 並在旋轉蒸發器上減壓脫除大部份的 DMF。剩餘物用 200 毫升水處理並加入冰醋酸直到 pH 為約 8.0 為止。用 3 × 150 毫升的乙醚萃取含水混合物。將合併乙醚萃取液用 3 × 150 毫升水和 150 毫升鹽水萃洗，以無水硫酸鈉脫水，過濾並在旋轉蒸發器上濃縮成油狀物。在 Kugelrohr 裝置內於 0.15-0.20 托 (torr) 和 30-60°C 鍋溫蒸餾而得 190.1 克 (90%) 產物。¹H NMR (δ, CD₂Cl₂) 1.10-1.30(m, 1H), 1.50(d, 1H), 1.55-1.65(m, 1H), 1.70(s, 1H), 1.75(d, 1H), 2.70(s, 1H), 2.85(s, 1H), 3.90(d, 1H), 5.95(s, 1H), 6.25(s, 1H)。將以相同方式製得之另一樣品施以元素分析。C₁₁H₁₂F₆O₂，計算值：C, 45.53；H, 4.17；F, 39.28。實測值：C, 44.98；H, 4.22；F, 38.25。

實施例 9

NB-F-OMOM之合成

在一裝配有磁攪拌器，加液漏斗，電偶和氮氣輸入口的乾燥圓底燒瓶中給入 5.05 克 (0.2 莫耳) 的 95% 氫化鈉和 200 毫升的無水 THF。將混合物冷卻到 0°C 並滴加 55.7 克 (0.192

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

莫耳)NB-F-OH導致H₂冒出及放溫到6°C。攪拌所得混合物2小時產生黃色均勻溶液。滴加氯甲基甲基醚(15.2毫升, 0.2莫耳)(Aldrich Chemical Company)。攪拌所得混合物整夜形成沉澱物。過濾混合物並預3×50毫升THF洗該固體。將合併的濾液和洗液在旋轉蒸發器上濃縮成黃色油狀物。在Kugelrohr裝置內於30-47°C和0.13托蒸餾該油狀物, 於少量初餾物之後, 得到47.1克(73%)產物。¹H NMR(δ, CDC1₃)1.40(m, 1H), 1.58(m, 2H), 1.68(m, 1H), 2.78(s, 1H), 2.90(s, 1H), 3.45(s, 1H), 3.50(m, 1H), 4.08(dd, 1H), 5.08(s, 2H), 5.96(m, 1H), 6.11(m, 1H)。¹⁹F NMR(δ, CDC1₃)-76.8(s)。將以相同方式製得之另一樣品施以元素分析。C₁₃H₁₆F₆O₃, 計算值: C, 46.71; H, 4.82; F, 34.10。實測值: C, 46.26; H, 5.03; F, 32.01。

實施例10

P(AN/NB-F-OMOM/MAA)

(50/28/22)(莫耳%)

丙烯腈(AN)/甲氧基甲基伸原冰片基六氟醇醚加成物(NB-F-OMOM)/甲基丙烯酸(MAA)共聚物係經由將下列成分給到裝備有一熱電偶、攪拌器、滴液漏斗、回流冷凝器, 丁-史塔克阱和將氮氣泡通過反應所用的工具之100毫升燒瓶中而製備成者。

五、發明說明 (38)

重量份數	克
第1部份	
甲氧基甲基伸原冰片基六氟醇醚加成物 (NB-F-OMOM)	24.079
AN	0.324
2,2'-偶氮雙(2-甲基-丁腈) (Vazo®-67)	0.150
丙酮	3.169
第2部份	
丙烯腈	2.917
2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基-戊腈) (Vazo®-52)	0.60
甲基丙烯酸(MAA)	0.941
丙酮	8.639
第3部份	
Vazo®-52	0.150
丙酮	2.85
合計	43.819

將 Vazo®-67 起始劑(第1部份的部份)用2克丙酮(第1部份的部份)予以溶解。將第1部份的所有剩餘成分都加到100毫升反應燒瓶中並加熱到其回流溫度。然後將起始劑溶液一注地加到燒瓶中。用剩餘的1.169克丙酮清洗起始劑容器並將洗液加到反應燒瓶內。於 Vazo®-67 起始劑注入後立即地，將第2部份的單體和起始劑溶於丙酮中並於回流溫度下在240分鐘期間給入。於進料完畢之後，將第3部份的起始劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂

五、發明說明 (39)

溶於丙酮中並一注地加到反應燒瓶中。繼續回流反應90分鐘。滌除溶劑以脫除掉未反應的丙烯腈。接著加入18毫升丙酮並再度滌除以脫除掉殘留在聚合物中的微量丙烯腈。重複此滌除程序三次每次都將18毫升丙酮加到反應燒瓶內。最後經由將聚合物溶液加到大幅超量(700克)的石油醚中沉澱出該聚合物。於傾出溶劑之後，用少量石油醚洗白色聚合物粉並傾析。將濕的聚合物置於40°C真空烘箱中乾燥12小時。其C-13 nmR分析顯示出該共聚物的組成(莫耳基礎)為P(AN/NB-F-OMOM/MAA) (50.6/27.9/21.6 m/m/m)。

使用上述程序對用此聚合物製成的具有不同厚度的兩膜樣品測定其在157奈米的吸收係數值。第一膜樣品具有505Å之厚度且在157奈米展現出3.33/微米⁻¹之吸收係數。第二膜樣品具有837Å之厚度且在157奈米展現出3.61/微米⁻¹之吸收係數。此兩值的平均為3.47/微米⁻¹。

實施例11

P(AN/NBFOH/tBMA)

(65/22/13)(莫耳%)

丙烯腈(AN)/伸原冰片基六氟醇醚加成物(NB-F-OH)/甲基丙烯酸第三丁基酯(t-BMA)共聚物係經由將下列成分給到裝備有一熱電偶、攪拌器、滴液漏斗、回流冷凝器，丁-史塔克阱和將氮氣泡通過反應所用的工具之100毫升燒瓶中而製備成者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明(40)

重量份數	克
第1部份	
伸原冰片基六氟醇醚加成物(NB-F-OH)	21.553
AN	0.324
2,2'-偶氮雙(2-甲基-丁腈)(Vazo®-67)	0.150
丙酮	3.169
第2部份	
丙烯腈	2.917
2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基-戊腈)(Vazo®-52)	0.60
甲基丙烯酸第三丁基酯(t-BMA)	1.554
丙酮	8.639
第3部份	
Vazo®-52	0.150
丙酮	2.85
合計	41.906

將 Vazo®-67 起始劑(第1部份的部份)用2克丙酮(第1部份的部份)予以溶解。將第1部份的所有剩餘成分都加到100毫升反應燒瓶中並加熱到其回流溫度。然後將起始劑溶液一注地加到燒瓶中。用剩餘的1.169克丙酮清洗起始劑容器並將洗液加到反應燒瓶內。於 Vazo®-67 起始劑注入後立即地，將第2部份的單體和起始劑溶於丙酮中並於回流溫度下在240分鐘期間給入。於進料完畢之後，將第3部份的起始劑溶於丙酮中並一注地加到反應燒瓶中。繼續回流反應90分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (41)

鐘。滌除溶劑以脫除掉未反應的丙烯腈。接著加入18毫升丙酮並再度滌除以脫除掉殘留在聚合物中的微量丙烯腈。重複此滌除程序三次每次都將18毫升丙酮加到反應燒瓶內。最後經由將聚合物溶液加到大幅超量(700克)的石油醚中沉澱出該聚合物。於傾出溶劑之後，用少量石油醚洗白色聚合物粉並傾析。將濕的聚合物置於50°C真空烘箱中乾燥12小時。其產率為7.86克(29.8%)。其C-13 nmR分析顯示出該共聚物的組成(莫耳基礎)為P(AN/NB-F-OH/t-BMA)(65.3/21.7/13.0 m/m/m)。

使用上述程序對用此聚合物製成的具有不同厚度的兩膜樣品測定其在157奈米的吸收係數值。第一膜樣品具有644Å之厚度且在157奈米展現出3.35/微米⁻¹之吸收係數。第二膜樣品具有605Å之厚度且在157奈米展現出3.38/微米⁻¹之吸收係數。此兩值的平均為3.37/微米⁻¹。

實施例12

P(AN/NB-F-OMOM/MAA/tBMA)

(52/18/15/15)(莫耳%)

丙烯腈(AN)/甲氧基甲基伸原冰片基六氟醇醚加成物(NB-F-OMOM)/甲基丙烯酸(MAA)/甲基丙烯酸第三丁基酯(tBMA)共聚物係經由將下列成分給到裝備有一熱電偶、攪拌器、滴液漏斗、回流冷凝器，丁-史塔克阱和將氮氣泡通過反應所用的工具之100毫升燒瓶中而製備成者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明(42)

重量份數	克
第1部份	
甲氧基甲基伸原冰片基六氟醇醚加成物 (NB-F-OMOM)	24.079
AN	0.285
甲基丙烯酸第三丁基酯(tBMA)	0.104
2,2'-偶氮雙(2-甲基-丁腈)(Vazo®-67)	0.150
丙酮	3.169
第2部份	
丙烯腈	2.566
2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基-戊腈)(Vazo®-52)	0.60
甲基丙烯酸(MAA)	0.941
甲基丙烯酸第三丁基酯(tBMA)	0.132
丙酮	8.639
第3部份	
Vazo®-52	0.150
丙酮	2.85
合計	43.665

將Vazo®-67起始劑(第1部份的部份)用2克丙酮(第1部份的部份)予以溶解。將第1部份的所有剩餘成分都加到100毫升反應燒瓶中並加熱到其回流溫度。然後將起始劑溶液一注地加到燒瓶中。用剩餘的1.169克丙酮清洗起始劑容器並將洗液加到反應燒瓶內。於Vazo®-67起始劑注入後立即地

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明 (43)

，將第2部份的單體和起始劑溶於丙酮中並於回流溫度下在240分鐘期間給入。於進料完畢之後，繼續回流反應45分鐘並將溶於丙酮中的第3部份起始劑一注地加到反應燒瓶中。繼續回流反應45分鐘。然後滌除溶劑以脫除掉未反應的丙烯腈。接著加入18毫升丙酮並再度滌除以脫除掉殘留在聚合物中的微量丙烯腈。重複此滌除程序三次每次都將18毫升丙酮加到反應燒瓶內。最後經由將聚合物溶液加到大幅超量(650毫升)的石油醚中沉澱出該聚合物。於傾出溶劑之後，用少量石油醚洗白色聚合物粉並傾析。將濕的聚合物置於45°C真空烘箱中乾燥12小時。其產率為6.19克(21.9%)。其C-13 nmR分析顯示出該共聚物的組成(莫耳基礎)為P(AN/NB-F-OMOM/MAA/tBMA)(52.0/18.7/15.4/14.0 m/m/m/m)。

使用上述程序對用此聚合物製成的具有不同厚度的兩膜樣品測定其在157奈米的吸收係數值。第一膜樣品具有683Å之厚度且在157奈米展現出3.88/微米⁻¹之吸收係數。第二膜樣品具有625Å之厚度且在157奈米展現出3.96/微米⁻¹之吸收係數。此兩值的平均為3.92/微米⁻¹。

實施例13

製備下列成分的溶液並予以磁攪拌整個晚上。

成分	重量(克)
P(AN/NB-F-OMOM/MAA) 50/28/22 (按所示順序的各單體之莫耳%) (實施例10所述共聚物)	0.580
2-庚酮	5.121

五、發明說明 (44)

石膽酸第三丁基酯 0.120

壬烷磺酸三苯基銻鹽溶於2-庚酮中並濾經

0.45微米PTFE注射筒型濾器之6.82重量%溶液 0.299

將上述溶液使用Brewer Science Inc. Model-100CB組合型旋塗器/電熱板旋塗在一4吋直徑的"P"型，1.00 orientation, 矽晶圓上。在Litho Tech Japan Co. Resist Development Analyzer (Model-790)上實施顯像。

該晶圓的準備包括沉積6毫升的六甲基二矽胺烷(HMDS)底劑並以5000 rpm旋轉10秒鐘。然後將約3毫升濾經0.45微米PTFE注射筒型濾器後之上述含共聚物溶液沉積其上並以3000 rpm旋轉60秒鐘且在120°C下烘烤60秒鐘。

248奈米造像係經由將經塗覆的晶圓曝光到經由將來自ORIEL Model- 82421 Solar Simulator (1000瓦)的寬頻帶紫外(UV)光通過使約30% 248奈米能量透過的248奈米干涉型濾光器所得之248奈米光。曝光時間為300秒，其提供205毫焦/平方公分的未經衰減劑量。使用有18個具有不同中性光密度的位置之光罩產生廣泛不同的曝光劑量。於曝光後將曝光過的晶圓置於120°C下烘烤120秒鐘。

將該晶圓置於氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液(OHKA nmD-3, 2.38% TMAH溶液)中顯像60秒鐘得到正影像。

實施例14

製備下列成分的溶液並予以磁攪拌整個晚上。

<u>成分</u>	<u>重量(克)</u>
P(AN/NB-F-OMOM/MAA/ tBMA)	0.460

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (45)

52/18/15/15(按所示順序的各單體之
莫耳%)(實施例12所述共聚物)

2-庚酮 5.121

石膽酸第三丁基酯 0.120

壬烷磺酸三苯基銻鹽溶於2-庚酮中並濾經

0.45微米PTFE注射筒型濾器之6.82重量%溶液 0.299

將上述溶液使用Brewer Science Inc. Model-100CB組合型旋塗器/電熱板旋塗在一4吋直徑的"P"型, 1.00 orientation, 矽晶圓上。在Litho Tech Japan Co. Resist Development Analyzer (Model-790)上實施顯像。

該晶圓的準備包括沉積6毫升的六甲基二矽胺烷(HMDS)底劑並以5000 rpm旋轉10秒鐘。然後將約3毫升濾經0.45微米PTFE注射筒型濾器後之上述溶液沉積其上並以3000 rpm旋轉60秒鐘且在120°C下烘烤60秒鐘。

248奈米造像係經由將經塗覆的晶圓曝光到經由將來自ORIEL Model- 82421 Solar Simulator (1000瓦)的寬頻帶紫外(UV)光通過使約30% 248奈米能量透過的248奈米干涉型濾光器所得之248奈米光。曝光時間為300秒, 其提供205毫焦/平方公分的未經衰減劑量。使用有18個具有不同中性光密度的位置之光罩產生廣泛不同的曝光劑量。於曝光後將曝光過的晶圓置於120°C下烘烤120秒鐘。

將該晶圓置於氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH溶液)中顯像60秒鐘得到正影像。

五、發明說明 (46)

實施例 15

製備下列成分的溶液並予以磁攪拌整個晚上。

<u>成分</u>	<u>重量(克)</u>
P(AN/NB-F-OH/ tBMA) 65/22/13 (按所示順序的各單體之莫耳%) (實施例 11 所述共聚物)	0.580
2-庚酮	5.121
石膽酸第三丁基酯	0.120
壬烷磺酸三苯基銻鹽溶於 2-庚酮中並濾經 0.45 微米 PTFE 注射筒型濾器之 6.82 重量% 溶液	0.299

將上述溶液使用 Brewer Science Inc. Model-100CB 組合型旋塗器/電熱板旋塗在一 4 吋直徑的 "P" 型，1.00 orientation, 矽晶圓上。在 Litho Tech Japan Co. Resist Development Analyzer (Model-790) 上實施顯像。

該晶圓的準備包括沉積 6 毫升的六甲基二矽胺烷 (HMDS) 底劑並以 5000 rpm 旋轉 10 秒鐘。然後將約 3 毫升濾經 0.45 微米 PTFE 注射筒型濾器後之上述溶液沉積其上並以 3000 rpm 旋轉 60 秒鐘且在 120°C 下烘烤 60 秒鐘。

248 奈米造像係經由將經塗覆的晶圓曝光到經由將來自 ORIEL Model- 82421 Solar Simulator (1000 瓦) 的寬頻帶紫外 (UV) 光通過使約 30% 248 奈米能量透過的 248 奈米干涉型濾光器所得之 248 奈米光。曝光時間為 300 秒，其提供 205 毫焦 / 平方公分的未經衰減劑量。使用有 18 個具有不同中性光密

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (47)

度的位置之光罩產生廣泛不同的曝光劑量。於曝光後將曝光過的晶圓置於110°C下烘烤100秒鐘。

將該晶圓置於氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液(OHKA NMD-3, 2.38% TMAH溶液)中顯像60秒鐘得到正影像。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 含腈/氟醇之光阻劑及於微石印術之相關方法)

本發明述及含腈/氟醇之光阻劑及於微石印術之相關方法。彼等光阻劑包括一氟醇官能基和含腈化合物，兩者一起同時賦予彼等材料高度的紫外光(UV)穿透性及在鹼性介質中的可顯像性。本發明材料具有高度的UV穿透性，特別是在短波長，如157奈米(nm)，此點使彼等高度可用於這種短波長下的石印術。

英文發明摘要 (發明之名稱： NITRILE/FLUOROALCOHOL-CONTAINING PHOTORESISTS AND ASSOCIATED PROCESSES FOR MICROLITHOGRAPHY)

Nitrile/fluoroalcohol-containing photoresists and associated processes for microlithography are described. These photoresists are comprised of a fluoroalcohol functional group and a nitrile-containing compound which together simultaneously impart high ultraviolet (UV) transparency and developability in basic media to these materials. The materials of this invention have high UV transparency, particularly at short wavelengths, e.g., 157 nm, which makes them highly useful for lithography at these short wavelengths.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

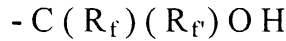
訂

線

五、發明說明(4)

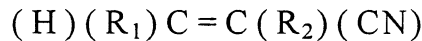
90. 6. 27 補充

基的乙烯型不飽和化合物所衍生之重複單位：



其中 R_f 和 $R_{f'}$ 為相同或相異的有 1 至約 10 個碳原子的氟烷基或兩者一起為 $(CF_2)_n$ 其中 n 為 2 至約 10；及

(b) 一由至少一種有下示構造的乙烯型不飽和化合物所衍生之重複單位：



其中 R_1 為氫原子或 CN 基； R_2 為 1 至約 8 個碳原子之烷基，氫原子，或 CO_2R_3 基，此處 R_3 為 1 至約 8 個碳原子之烷基或氫原子；

和

(ii) 至少一種光活性成分；

(B) 將該光阻劑層影像形式曝光以形成經造像部位和未造像部位；及

(C) 將經曝光而具有經造像部位和未造像部位的光阻劑層顯像以在該基板上形成光阻劑影像。

通常該光阻劑組合物進一步包括一溶劑，並且該方法(如上所述)在步驟(A)及(B)之間進一步包括將該光阻劑組合物乾燥以實質地脫除掉溶劑，且藉此在該基板上形成光阻劑層之步驟。

對於本發明光阻劑和相關方法的某些特定具體實例而言

五、發明說明 (490) 6.27

，包含在其中作為光阻劑成分的聚合物(含腈/氟醇聚合物)較佳者在157奈米波長下具有小於 5.0 微米^{-1} 的吸收係數。於其他某些具體實例中，該(含腈/氟醇)聚合物更包括經保護的酸基及/或脂族多環官能基。於某些具體實例中，該光

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

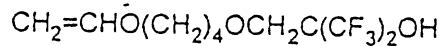
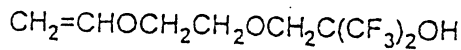
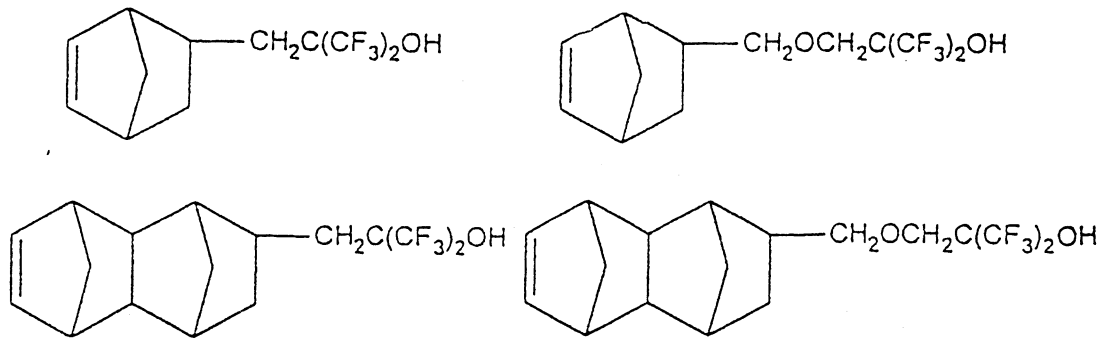
裝

訂

線

五、發明說明(7)

90. 6. 27

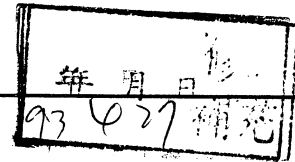


對於本發明一特殊具體實例，該氟醇官能基具有下示構造：



其中 R_f 和 $\text{R}_{f'}$ 為相同或相異的有 1 至約 10 個碳原子的氟烷基或兩者一起為 $(\text{CF}_2)_n$ 其中 n 為 2 至約 10； X 為選自下列所成組合之中者：氧原子、硫原子、氮原子、磷原子、其他 VA 族元素、和其他 VIA 族元素 (Sargent Welch Periodic Table, 1979, Sargent Welch Scientific Company, Skokie, IL.)。"其他 VA 族元素"和"其他 VIA 族元素"兩詞係指週期表中這些族中除了已引述的元素(亦即、氧、硫、氮、磷)以外的這些族中所含其他元素。氧為較佳的 X 基。

在本發明腈/氟醇聚合物中所含腈官能基中至少有一部份係經由摻加衍生自至少一種具有至少一腈基且具有下示構造之乙烯型不飽和化合物者：

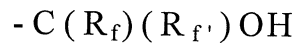


六、申請專利範圍

1. 一種光阻劑，其包括：

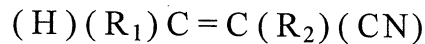
(a) 聚合物，其包括：

(i) 自10至45莫耳%之由至少一種含有以下結構之
氟醇官能基的乙烯型不飽和化合物所衍生之重
複單位：



其中 R_f 和 $R_{f'}$ 為相同或相異的有1至5個碳原子的
氟烷基；及

(ii) 自20至80莫耳%之由至少一種含有以下結構之
乙烯型不飽和化合物所衍生之重複單位：



其中 R_1 為氫原子； R_2 為氫原子；

和

(b) 至少一種光活性成分。

2. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其中該聚合物在157奈米(nm)波長下具有低於 $5.0/\mu m^{-1}$ 之吸收係數。
3. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其中該由至少一種含有氟醇官能基的乙烯型不飽和化合物所衍生之重複單位在該聚合物中的含量為低於或等於30莫耳%。
4. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其為正型操作性光阻劑。
5. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其更包括至少一個經保護官能基。
6. 如申請專利範圍第5項之光阻劑，其中該經保護官能基的官能基係選自羧酸和氟醇所組成之群組。

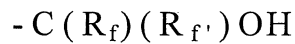
裝
訂

六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其中至少一個氟醇官能基係經保護者。
8. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其中該聚合物更包括脂族多環基。
9. 如申請專利範圍第8項之光阻劑，其中含該脂族多環基的聚合物重複單位所佔百分比為1至50莫耳%。
10. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其中該光活性成分為光酸產生劑。
11. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其中該光阻劑係可經顯像而使得在全影像曝光到具有 <365 奈米波長的紫外輻射之後產生浮雕像。
12. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其更包括至少一種選自下列所成群組之一者：羧酸，經保護氟醇和經保護羧酸。
13. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其更包括溶解抑制劑。
14. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其中該氟醇官能基具有低於或等於11之pKa。
15. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其中該聚合物為支鏈型聚合物。
16. 一種在基板上製備光阻劑影像之方法，其依序包括：
 - (A) 在基板上施加光阻劑組成物以形成光阻劑層，其中該光阻劑組成物包括：
 - (i) 聚合物，其包括：
 - (a) 聚合物，其包括：

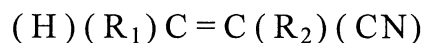
六、申請專利範圍

- (i) 自 10 至 45 莫耳 % 之由至少一種含有以下結構之氟醇官能基的乙烯型不飽和化合物所衍生之重複單位：



其中 R_f 和 $R_{f'}$ 為相同或相異的有 1 至 5 個碳原子的氟烷基；及

- (ii) 自 20 至 80 莫耳 % 之由至少一種含有以下結構之乙烯型不飽和化合物所衍生之重複單位：



其中 R_1 為氫原子； R_2 為氫原子；

和

- (b) 至少一種光活性成分；

(B) 將該光阻劑層予以全影像曝光，以形成經造像部位和未造像部位；及

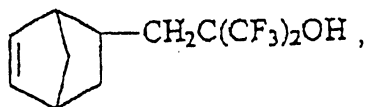
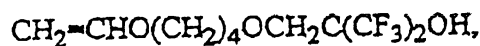
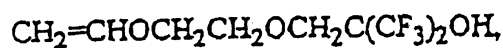
(C) 將經曝光而具有經造像部位和未造像部位的光阻劑層顯像，以在該基板上形成光阻劑影像。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其於步驟 (A) 與 (B) 之間更包括以下步驟：將該光阻劑組成物乾燥以實質地脫除掉溶劑，因而在該基板上形成光阻劑層，其中該光阻劑組成物更包括溶劑。

18. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其更包括以下步驟：於該光阻劑組成物中添加至少一種含有經保護官能基的添加劑，或將該聚合物的官能基保護住，接著加熱該光阻劑層以促進形成影像所用的解保護作用。

六、申請專利範圍

19. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該經曝光層係用鹼性水溶液顯像劑予以顯像。
20. 如申請專利範圍第16項之方法，其更包括將官能基加到該聚合物中，其中該官能基係選自下列所成之群組：羧酸，經保護氟醇和經保護羧酸。
21. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其進一步包括溶劑。
22. 如申請專利範圍第21項之光阻劑，其中該溶劑係選自環己酮、丙二醇甲基醚乙酸酯以及2-庚酮所組成之群組。
23. 如申請專利範圍第21項之光阻劑，其中該溶劑係環己酮以及丙二醇甲基醚乙酸酯之組合。
24. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該溶劑係選自環己酮、丙二醇甲基醚乙酸酯以及2-庚酮所組成之群組。
25. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該溶劑係環己酮以及丙二醇甲基醚乙酸酯之組合。
26. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其中該(a)重複單位具有結構式 $XCH_2C(R_f)(R_{f'})OH$ ，其中X係為氧、硫、氮或磷，且 R_f 和 $R_{f'}$ 為相同或相異的有1至4個碳原子的氟烷基。
27. 如申請專利範圍第1項之光阻劑，其中該(i)重複單位係衍生自具有以下結構式之單體：



六、申請專利範圍

