I461442

(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 I461442 B**

(45)公告日： 中華民國 103 (2014) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：100141551 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 11 月 15 日

(51)Int. Cl.： *C08F212/14 (2006.01)* *C08F212/08 (2006.01)*
C08F220/18 (2006.01) *G03F7/004 (2006.01)*
H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/17 美國 61/414,528

(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

(72)發明人：賽可瑞 詹姆士W THACKERAY, JAMES W. (US)；阿葵德 恩媚德 AQAD, EMAD (IL)；姜守鎮 KANG, SU JIN (KR)；安格宜 歐文帝 ONGAYI, OWENDI (KE)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP 2008-65114A US 2004/0175654A1

審查人員：丁玫珊

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 44 頁

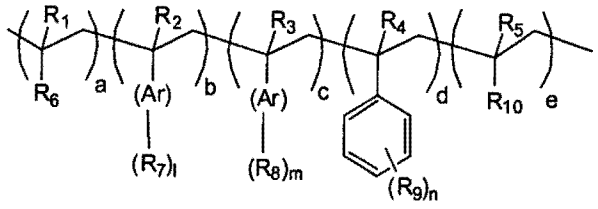
(54)名稱

光敏共聚物及光阻劑組成物

PHOTOSENSITIVE COPOLYMER AND PHOTORESIST COMPOSITION

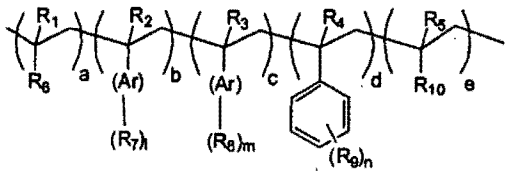
(57)摘要

一種共聚物，具有下式：

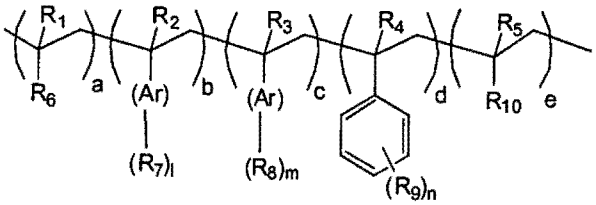


其中，R_1 至 R_5 各獨立為 H、C_{1-6} 烷基、或 C_{4-6} 芳基；R_6 為氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基；各 Ar 係獨立為單環、多環或稠合多環之 C_{6-20} 芳基；R_7 與 R_8 之各者係獨立為-OR_{11} 或-$C(CF_3)_2OR_{11}$，其中每次出現時，R_{11} 係獨立為 H、氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基、或其組合；各 R_9 係獨立為 F、C_{1-10} 烷基、C_{1-10} 氟烷基、C_{1-10} 烷氧基、或 C_{1-10} 氟烷氧基；R_{10} 為陽離子-鍵結之 C_{10-40} 含光酸產生劑之基；莫耳分率 a、b 與 d 係獨立為 0 至 0.80，莫耳分率 c 為 0.01 至 0.80，e 為 0 至 0.50；限制條件為，當 a、b 與 d 為 0 時，e 係大於 0；莫耳分率之和 a+b+c+d+e 為 1；l 與 m 係獨立為整數 1 至 4；以及 n 為整數 0 至 5。一種光阻劑以及經塗覆基板，各亦包含該共聚物。

A copolymer has the formula:



wherein R_1 -R_5 are each independently H, C_{1-6} alkyl, or C_{4-6} aryl, R_6 is a fluorinated or non-fluorinated C_{5-30} acid decomposable group; each Ar is independently a monocyclic, polycyclic, or fused polycyclic C_{6-20} aryl group; each of R_7 and R_8 is independently-OR_{11} or a-$C(CF_3)_2OR_{11}$ group where each occurrence of R_{11} is independently H, a fluorinated or non-fluorinated C_{5-30} acid decomposable group, or a combination of these; each R_9 is independently F, a C_{1-10} alkyl, C_{1-10} fluoroalkyl, C_{1-10} alkoxy, or a C_{1-10} fluoroalkoxy group; R_{10} is a cation-bound C_{10-40} photoacid generator-containing goup, mole fractions a, b, and d are independently 0 to 0.80, mole fraction c is 0.01 to 0.80, e is 0 to 0.50 provided that where a, b, and d are 0, e is greater than 0, the sum of the mole fractions a+b+c+d+e is 1, l and m are independently integers of 1 to 4, and n is an integer of 0 to 5. A photoresist, and a coated substrate, each also include the copolymer.



I461442

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：100141551

※申請日：100.11.15 ※IPC分類：

C08F 212/14 (2006.01)
212/08 (2006.01)
220/18 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

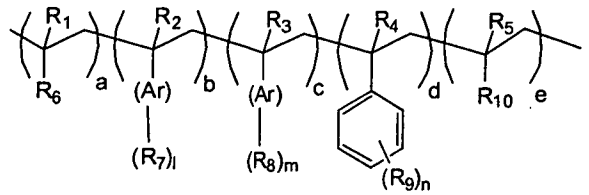
一、發明名稱：（中文/英文）

光敏共聚物及光阻劑組成物

PHOTOSENSITIVE COPOLYMER AND PHOTORESIST COMPOSITION

二、中文發明摘要：

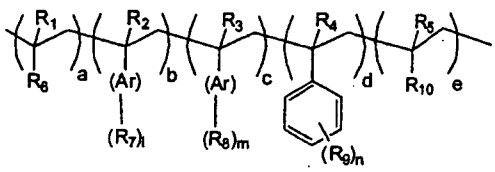
一種共聚物，具有下式：



其中，R_1至R_5各獨立為H、C_{1-6}烷基、或C_{4-6}芳基；R_6為氟化或未氟化之C_{5-30}酸可分解基；各Ar係獨立為單環、多環或稠合多環之C_{6-20}芳基；R_7與R_8之各者係獨立為$-OR_{11}$或$-C(CF_3)_2OR_{11}$，其中每次出現時，R_{11}係獨立為H、氟化或未氟化之C_{5-30}酸可分解基、或其組合；各R_9係獨立為F、C_{1-10}烷基、C_{1-10}氟烷基、C_{1-10}烷氧基、或C_{1-10}氟烷氧基；R_{10}為陽離子-鍵結之C_{10-40}含光酸產生劑之基；莫耳分率a、b與d係獨立為0至0.80，莫耳分率c為0.01至0.80，e為0至0.50；限制條件為，當a、b與d為0時，e係大於0；莫耳分率之和a+b+c+d+e為1；l與m係獨立為整數1至4；以及n為整數0至5。一種光阻劑以及經塗覆基板，各亦包含該共聚物。

三、英文發明摘要：

A copolymer has the formula:



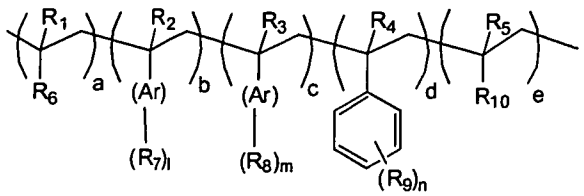
wherein R_1-R_5 are each independently H, C_{1-6} alkyl, or C_{4-6} aryl, R_6 is a fluorinated or non-fluorinated C_{5-30} acid decomposable group; each Ar is independently a monocyclic, polycyclic, or fused polycyclic C_{6-20} aryl group; each of R_7 and R_8 is independently $-OR_{11}$ or a $-C(CF_3)_2OR_{11}$ group where each occurrence of R_{11} is independently H, a fluorinated or non-fluorinated C_{5-30} acid decomposable group, or a combination of these; each R_9 is independently F, a C_{1-10} alkyl, C_{1-10} fluoroalkyl, C_{1-10} alkoxy, or a C_{1-10} fluoroalkoxy group; R_{10} is a cation-bound C_{10-40} photoacid generator-containing group, mole fractions a, b, and d are independently 0 to 0.80, mole fraction c is 0.01 to 0.80, e is 0 to 0.50 provided that where a, b, and d are 0, e is greater than 0, the sum of the mole fractions a+b+c+d+e is 1, l and m are independently integers of 1 to 4, and n is an integer of 0 to 5. A photoresist, and a coated substrate, each also include the copolymer.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　）圖。(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：



六、發明說明：

交叉參考相關申請案

本申請為2010年11月17日申請之U.S.臨時申請案第61/414,528號之非臨時申請案，該臨時申請案之全文併入本案參考。

【發明所屬之技術領域】

本文揭露光敏共聚物與包含該共聚物之光阻劑組成物。

【先前技術】

先進世代微微影(亦即，超過193nm浸潤式微影以及進入下一代光學件，例如在13.5nm非常短波長操作之電子束、X光及極紫外光(EUV)微影)之設計規則的潮流為朝越來越小微度前進，例如30nm及更低。通常，聚焦深度(DOF)必然隨著更高解析度(由於較高之數值孔徑(NA))而降低，並因此使得阻劑厚度也相應於越來越小的特徵尺寸而降低。隨著較窄線寬及較薄阻劑膜，諸如線寬粗糙度(LWR)及解析度之一致性問題，係對於限制光阻劑之表現與有用性有漸增之重要性。於半導體裝置之製造中，會對這些現象感興趣；例如過量LWR可導致於例如電晶體與閘極架構的不良蝕刻及缺乏線寬控制，而潛在地導致短路電路與信號延遲。

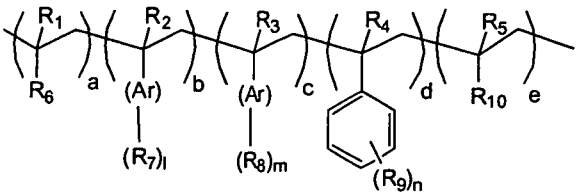
U.S.專利申請案公開第2009/0202946號揭露用於光阻劑之聚合物，其係基於具有低活化能(亦即縮醛及/或縮酮)酸敏基之含羥基苯乙烯共聚物，或是具有巨大環烷基酸敏基之基於(甲基)丙烯酸酯之共聚物，其復包含官能性(諸

如脂族羥基或內酯部份），以提供表面黏著性質(surface adhesion property)。對於某些縮醛基，含有該揭露於'946申請中之例示共聚物的光阻劑具有精細圖案成像；所欲敏感度與曝光寬容值(exposure latitude)；以及老化安定性；然而，未揭示 LWR 表現或在 LWR 有改善。

具有鍵結至其上之 PAG 的聚合物係提供所欲成像性質。然而，與聚合物鍵結 PAG 的存在也可能引入非常高的極性於該光阻劑中並溶脹之，這可能導致引入低機械強度及在 30nm 或更少之非常窄線寬之臨界維度(CD)圖案倒塌所致光阻劑失效。

【發明內容】

於一具體實施例中，可藉由一種具下式之共聚物克服本技術領域先前技術之一種或多種上述或其他缺失，



其中，R_1 至 R_5 各獨立為 H、C_{1-6} 烷基、或 C_{4-6} 芳基；R_6 為氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基；各 Ar 係獨立為單環、多環或稠合多環之 C_{6-20} 芳基；R_7 與 R_8 之各者係獨立為 $-OR_{11}$ 或 $-C(CF_3)_2OR_{11}$，其中每次出現時，R_{11} 係獨立為 H、氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基、或其組合；各 R_9 係獨立為 F、C_{1-10} 烷基、C_{1-10} 氟烷基、C_{1-10} 烷氧基、或 C_{1-10} 氟烷氧基；R_{10} 為陽離子-鍵結之 C_{10-40} 含光酸產生劑之基；莫耳分率 a、b 與 d 係獨立為 0 至 0.80，莫耳分率 c 為 0.01 至 0.80，e 為

0至0.50；限制條件為，當a、b與d為0時，e係大於0；莫耳分率之和a+b+c+d+e為1；l與m係獨立為整數1至4；以及n為整數0至5。

於另一具體實施例中，一種光阻劑組成物包含前述之共聚物；光可破壞鹼；溶劑；以及視需要之非與聚合物鍵結之光酸產生劑。

於另一具體實施例中，一種經塗覆基板包含前述之共聚物；光可破壞鹼；以及視需要之非與聚合物鍵結之光酸產生劑；其中，該光阻劑層係與基板之表面接觸。

【實施方式】

本文揭露用於具有13.5nm發射波長之高能量微影(諸如極紫外光(EUV)微影)之共聚物，該共聚物包括鍵結至聚合物之離子性光酸產生劑(PAG)，較佳該鍵結係經由該陽離子透過系鏈基(tethering group)以及酯、基於縮醛-或縮酮之酸敏保護基，有時於本文中稱為“離去基”，其遮蔽鹼反應性官能基，例如羧酸基、酚基(phenolic group)或六氟異丙醇基。該共聚物可包括具窄的多分散度(亦即，Mw/Mn ≤ 1.5)之含有下述者的多分散聚合物：芳基(例如，苯乙烯)、作為酸敏離去基之大(例如，≥10碳原子)縮醛基，以及鍵結至該共聚物之酸可剪切或非可剪切之陽離子-鍵結PAG。

如本文所使用，“共聚物”包含具有二種或更多種不同單體單元之聚合物，並包含具有二種單體單元之共聚物、具有三種單體單元之三聚物、具有四種單體單元之四聚物、

具有五種單體單元之五聚物等。亦企盼，本文所揭露之共聚物可為隨機共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物、或包含這些結構模體(motif)之二者或更多者之組合。較佳，該共聚物為隨機共聚物，其中該式子並未暗示任何特定單體順序。如本文所使用，“芳基”為芳族基並可為單環例如苯基；多環例如聯苯基；或稠合多環例如萘基，且將可理解“芳基”包含所有芳族結構，包含具少於 6 個碳原子者，諸如雜芳族化合物(包括吡唑、噻吩、噁唑、吡啶等)。亦如本文所使用，“烷基”為含 sp^3 混成碳之基，且可為直鏈或分枝鏈，且可包含環烷基(除非具體另行指明)。再者，“陽離子-鍵結”意指有機系鏈基(例如，烷基、芳基、烷氧基、聚烷氧基、含縮醛或縮酮之基或其他適當基)於該 PAG 之陽離子與該聚合物間形成共價鍵結結構，其中，係認知該 PAG 之陽離子為含有正價雜原子(諸如硫鎓(硫)或碘鎓(碘))之有機分子。亦如本文所使用，“經取代”意指包含有取代基，諸如鹵素(亦即，F、Cl、Br、I)、羥基、胺基、硫醇基、羧基、羧酸酯基、醯胺基、腈基、硫醇基、硫化物(sulfide)、二硫化物(disulfide)、硝基、C_{1-10} 烷基、C_{1-10} 烷氧基、C_{6-10} 芳基、C_{6-10} 芳氧基、C_{7-10} 烷基芳基、C_{7-10} 烷基芳基氧基、或包含前述至少一者之組合。係理解關於本文式子所揭露之任何基或結構也可如是經取代，除非具體另行指明，或其中該取代將顯著負面影響所得結構之所欲性質。

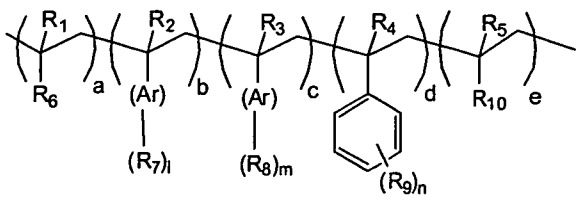
於某些具體實施例，僅將縮醛基用作酸敏離去基；於其他具體實施例，縮醛基與高活化能離去基(例如，三級烷

基酯)之組合係包含於該共聚物中。較佳，該共聚物在該縮醛離去基及/或構成該共聚物之骨架之單體上，係含有氟化取代基。併入陽離子-鍵結 PAG 與低活化能縮醛聚合物兩者之該共聚物可提供一種或多種改善之解析度、LWR 與倒塌邊限(collapse margin)以及所欲蝕刻抗性、良好聚合物，並進而提供光阻劑不同批次間的一致性、快速感光速度(例如，<10 每平方公分微焦耳(mJ/cm^2))，尤其是使用短波長/高能量微影(諸如電子束、極紫外光(EUV)與 X 光)所得者以及改善之解析度。

使用該共聚物製備之光阻劑係包括溶劑與添加劑，包括光鹼與界面活性劑。視需要地，可包含不鍵結至該共聚物之額外光酸產生劑。

該光阻劑含有具酸敏離去基之共聚物，該酸敏離去基位在該共聚物之單體部分(moiety)，並保護官能基，其中，一旦移除酸敏離去基，該官能基會變成鹼反應性官能基，例如酚系羥基、羧酸基、或羥基六氟亞異丙基。

於一具體實施例中，該共聚物具式(1)：



(1)

式(1)中，骨架取代基 R_1 至 R_5 各獨立為 H、C_{1-6} 烷基、或 C_{4-6} 芳基。較佳，R_1 至 R_5 各獨立為 H 或 CH_3。

亦，式(1)中，R_6 為氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基，

其中酸可分解基可為基於高活化能離去基，亦即，一種其中該離去基之分解係因暴露於強酸(pKa > 1)與在高於環境溫度之溫度(例如大於或等於 70℃)加熱聚合物之組合所致者；或其中該酸可分解基可基於低活化能離去基，亦即，一種其中該離去基之分解係因在環境溫度暴露於強酸(pKa >1)所致者。於一具體實施例中，可使用三級烷基酯基，其中 R_6 之該氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基為高活化能基。

各 Ar 係獨立為單環、多環或稠合多環之 C_{6-20} 芳基。例示性 Ar 基包括苯基、聯苯基、三苯基(triphenyl)、萘基、蒽基、菲基及烷基-芳基，諸如烷基苯基及環己基苯基。較佳，Ar 為苯基或萘基。係企盼各 Ar 可為未經取代或可為經取代基 R_7 與 R_8 取代，R_7 與 R_8 各獨立為 $-OR_{11}$ 或 $-C(CF_3)_2OR_{11}$，其中，每次出現時 R_{11} 係獨立為 H、氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基、或其組合。較佳，R_{11} 為 H 或包含下述基團之酸可分解縮醛基：氟化或未氟化之 C_{6-25} 芳基或氟化或未氟化之 C_{6-25} 環烷基。如本文所使用，“環烷基”意指單環、多環(其中“多”意指二個或更多個)、或稠合多環之烷基，包括雙環、三環等基。更佳，其中基團 R_7 及/或 R_8 為 $-C(CF_3)_2OR_{11}$ 基，R_{11} 更佳為 H 或包含下述基團之酸可分解亞甲基縮醛基：氟化或未氟化之 $-CH_2-$(C_{6-25} 芳基)、或氟化或未氟化之 $-CH_2-$(C_{6-25} 環烷基)。

各 R_9 係獨立為 F、C_{1-10} 烷基、C_{1-10} 氟烷基、C_{1-10} 烷氧基、或 C_{1-10} 氟烷氧基、或包含前述至少一者之組合。例示性 R_9 包括 $-F$、$-CH_3$、$-CF_3$、$-OCH_3$、$-OCF_3$、$-CH_2CF_3$、$-OCH_2CF_3$、

或包含前述至少一者之組合。

R_{10}為陽離子-鍵結之 C_{10-40}含光酸產生劑之基。於一具體實施例中，R_{10}係衍生自透過該陽離子衍生之光酸產生劑之(甲基)丙烯酸酯酯。如本文所使用，“(甲基)丙烯酸酯”意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，該等詞除非另行指明，可視為相應加成-可聚合物基之可互換同源物(亦即，可藉由自由基起始反應、陰離子性聚合反應、陽離子性聚合反應、過渡金屬中介之加成聚合反應、或經調控自由基聚合反應技術聚合)。於另一具體實施例中，R_{10}係衍生自透過該陽離子衍生之光酸產生劑之乙烯基醚的聚合物-鍵結反應產物，以羥基苯基作為附接至聚合物鏈之附接點。此(甲基)丙烯酸酯或乙烯基醚衍生之光酸產生劑可為酸可剪切，亦即，可藉由酸而自聚合物鏈裂解，並因此也可兼作酸敏離去基。這些含光酸產生劑之基將於下面更詳細描述。

亦，式(1)中，莫耳分率 a、b 與 d 係獨立為 0 至 0.80，莫耳分率 c 為 0.01 至 0.80，e 為 0 至 0.50，莫耳分率之和 a+b+c+d+e 為 1；l 與 m 係獨立為整數 1 至 4；以及 n 為整數 0 至 5。於一具體實施例中，e 為 0，且該共聚物不包括陽離子-鍵結光酸產生劑。於另一具體實施例中，e 係大於 0，且該共聚物含有陽離子-鍵結光酸產生劑。於一特定具體實施例中，e 為 0.01 至 0.50。較佳，其中，a 為 0，R_7與 R_8各包括不同-OR_{11}或-$C(CF_3)_2OR_{11}$，其中每次出現時，R_{11}係獨立為 H、氟化或未氟化之 C_{5-30}酸可分解基。亦，其中莫耳分率 a、b 與 d 為 0，e 係大於 0。於此情況，R_{10}包

含酸可剪切陽離子-鍵結光酸產生劑，較佳衍生自乙烯基醚者。

再者，係理解可含有多於一種 R_7，R_8 及/或 R_9，而使得莫耳分率 b、c 與 d 可包括多於一種單體單元。作為此之例示，舉例來說，R_7 可表示-OH 與經酸可分解縮醛離去基保護之-OH 二者(該酸可分解縮醛離去基例如，具有通式結構 $-O-CH(R_a)-O-R_b$，其中 R_a 可為甲基、乙基、或其他烷基，而 R_b 為氟化或未氟化之環烷基、或氟化或未氟化之芳基)。於此情況，整數 l 將為 1，且莫耳分率 b 因此可表示二種不同單體單元(以其取代基 R_7 不同)，其中這些單體之和等於莫耳分率 b。關於莫耳分率 b、c 與 d 及整數 l、m 與 n，相同的取代方案可應用於 R_7，R_8 與 R_9。

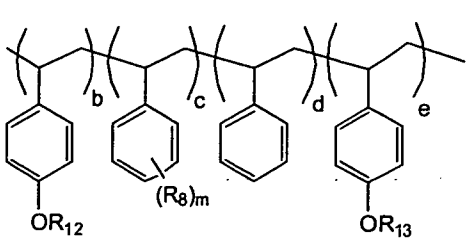
較佳，其中 R_7 與 R_8 各表示兩種基團，R_7 與 R_8 可各為-OH 及/或經縮醛離去基(例如，具有通式結構 $-O-CH(R_a)-O-R_b$，其中 R_a 可為甲基、乙基、部份環狀基(諸如連接 R_a 至 R_b 之 5 或 6-員雜環)、或其他烷基，而 R_b 為氟化或未氟化之環烷基、或氟化或未氟化之芳基)保護之-OH 之組合，或其中 R_7 與 R_8 之 R_b 不相同。更佳，R_7 中的 R_b 可為含氟化或未氟化之 C_{5-25} 環烷基之基團與含氟化或未氟化之 C_{6-25} 芳基之基團的組合，而 R_8 中的 R_b 可為-OH 或 $-C(CF_3)_2OH$。

於一具體實施例(當式(1)中之 a 不為 0)中，R_6 之該氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基為三級烷基酯基、三級環烷基酯基、經芳基取代之三級烷基酯基、或含苯甲基系芳基之基團。R_6 可較佳為下列者之羧酸酯：氟化或未氟化之 C_{4-20}

烷基、含氟化或未氟化之 C_{4-20} 環烷基之基團或含氟化或未氟化之 C_{6-20} 芳基-烷基之基團。如本文所使用，“芳基烷基”意指含有芳基部分與烷基部分二者之基團，其中該芳基抑或該烷基為附接至酯基之附接點。其中係使用烷基或環烷基，該酯的氧附接至三級烷基中心，但其非橋頭碳中心(例如，1-金剛烷基)。較佳，其中係使用芳基烷基，該烷基部分為附接至該酯的氧的附接點，並中介於該芳基部分與羧酸酯間。更佳，其中係使用含氟化或未氟化之 C_{6-20} 芳基烷基之基團，該酯的氧附接至三級烷基碳或至苯甲基系碳(亦即，相對於該芳基為 α 位碳原子)。例示性含烷基之基團包括第三丁基、2-甲基-2-丁基、2-甲基-2-戊基及 3-甲基-3-戊基。例示性含環烷基之基團包括 1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、1-(1-金剛烷基)乙基及 2-甲基金剛烷基。

於另一具體實施例(其中，a 係大於或等於 0)中，式(1)中之 R_{11}(基於官能基 R_7 與 R_8)可為自乙烯基醚基衍生之氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基。

於一特定具體實施例(其中，a 為 0)中，該共聚物可具式(2)：

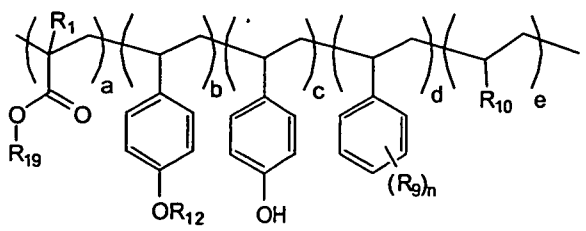


(2)

其中，R_{12} 為包含下列基團之酸可分解縮醛基：氟化或未氟

化之 C_{6-25} 芳基、氟化或未氟化之 C_{6-25} 環烷基、或包含前述至少一者之組合；R_8 為 -OH 或 $-C(CF_3)_2OH$；R_{13} 為陽離子-鍵結之 C_{10-35} 縮醛鍵結-或縮酮-鍵結之含光酸產生劑之基(其中係理解縮醛或縮酮鍵結基係中介於聚合物骨架與陽離子間)，莫耳分率 b 為 0 至 0.50，莫耳分率 c 為 0.50 至 0.80，莫耳分率 d 為 0 至 0.50，莫耳分率 e 為 0 至 0.50，莫耳分率之和 b+c+d+e 為 1。於較佳之式(2)共聚物中，莫耳分率 b 為 0.10 至 0.50，莫耳分率 c 為 0.50 至 0.80，莫耳分率 d 為 0.05 至 0.30，莫耳分率 e 為 0 至 0.40；莫耳分率之和 b+c+d+e 為 1。於另一較佳之式(2)共聚物中，莫耳分率 b 為 0.10 至 0.50，莫耳分率 c 為 0.50 至 0.80，莫耳分率 d 為 0.05 至 0.30，莫耳分率 e 為 0.01 至 0.40，莫耳分率之和 b+c+d+e 為 1。於又另一較佳之式(2)共聚物中，莫耳分率 b 為 0 至 0.50，莫耳分率 c 為 0.50 至 0.80，莫耳分率 d 為 0 至 0.30，莫耳分率 e 為 0.20 至 0.50，莫耳分率之和 b+c+d+e 為 1。

於另一特定具體實施例(其中，a 係大於 0)中，該共聚物可具式(3)：

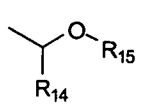
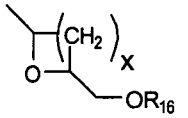
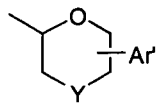
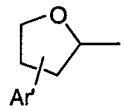


(3)

其中，R_1 與 R_{14} 係獨立為 H 或 C_{1-4} 烷基；R_{12} 為包含下述基團之酸可分解縮醛基：氟化或未氟化之 C_{6-25} 芳基、氟化或未

氟化之 C_{6-25} 環烷基、或包含前述至少一者之組合；R_{19} 為氟化或未氟化之 C_{4-20} 三級烷基、氟化或未氟化之 C_{4-20} 三級環烷基、氟化或未氟化之三級或苯甲基系 C_{6-20} 芳基烷基；各 R_9 係獨立為 F、C_{1-10} 烷基、C_{1-10} 氟烷基、C_{1-10} 烷氧基、或 C_{1-10} 氟烷氧基；R_{10} 為陽離子-鍵結之 C_{10-40} 含光酸產生劑之基；莫耳分率 a 與 c 係獨立為 0.01 至 0.80，b 與 d 係獨立為 0 至 0.80，e 為 0.01 至 0.50，莫耳分率之和 a+b+c+d+e 為 1；以及 n 為整數 0 至 5。

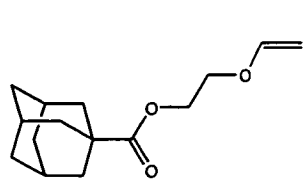
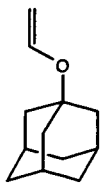
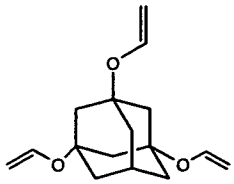
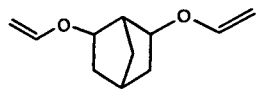
於式(2)與(3)中，R_{12} 為具下式之縮醛基：

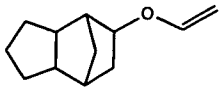
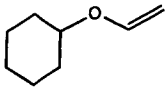
$R_{12}=$  ,  ,  或  ,

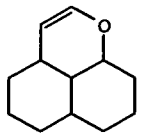
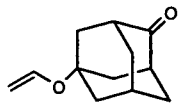
其中，R_{14} 為 H 或 C_{1-4} 烷基；R_{15} 與 R_{16} 係獨立為 C_{2-20} 烷基、C_{2-20} 氟烷基、C_{5-20} 環烷基、C_{5-20} 氟環烷基、C_{6-20} 芳基、或 C_{6-20} 氟芳基；Ar' 為 C_{6-20} 芳基，其中該 Ar' 為側基或係稠合至含縮醛之環；以及 Y 為-O-、$-CH_2-$、或-C(=O)-。式(2)中(當式(1)中之 e 為 0)，莫耳分率 b 之該單體單元包含具有二種或更多種不同 R_{12} 之單體的組合。

亦企盼，式(2)與(3)中之 R_{12} 可藉由乙烯基醚與酚系 -OH 之交聯反應而自相應乙烯基醚衍生而得。氟化或未氟化之 C_{6-25} 環烷基之乙烯基醚的例示性實例包含下列結構。

10年9月24日修正替換頁

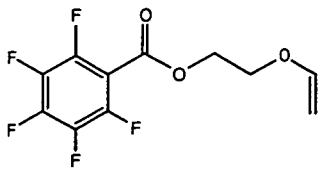
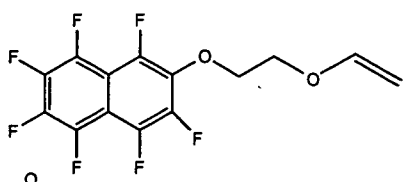
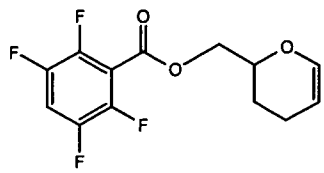





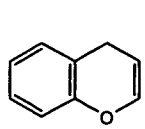
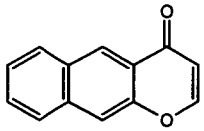
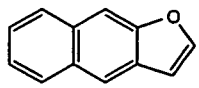
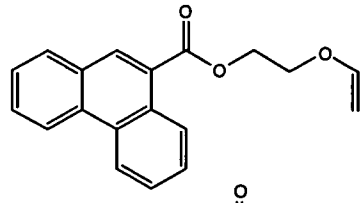



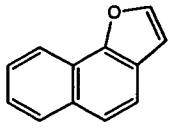
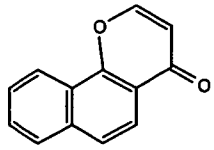
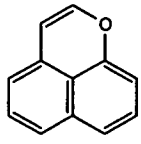
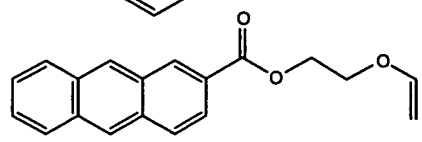



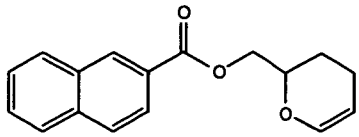
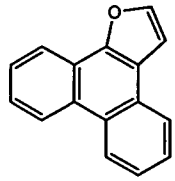
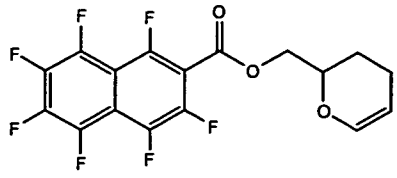
較佳，有用之環烷基包括自金剛烷衍生之多環烷基。例示性環烷基乙烯基醚為 1-金剛烷羧酸的 2-乙烯基氧基乙基酯。也可包含交聯(例如，含雙-或參-乙烯基醚)多環脂族基。

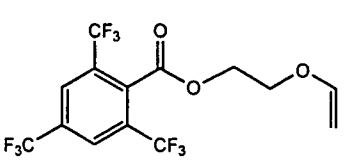
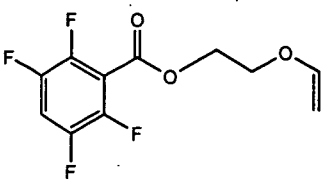
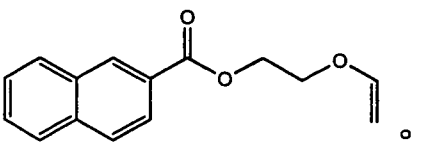
有用於本發明之富含電子芳族單元的例示性但非限制性實例包括下述：

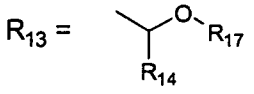




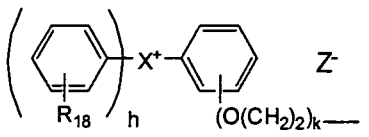
於一具體實施例中，該共聚物包含共價鍵結至聚合物骨架之陽離子-鍵結光酸產生劑基。該陽離子-鍵結光酸產生劑可藉由附接至 PAG 陽離子的乙烯基醚官能基而附接至酚系-OH，或可藉由含酯鍵結基而附接至共聚至骨架中之(甲基)丙烯酸酯單體。較佳，當使用乙烯基醚，亦即，當式(1)或(3)中之 e 不為 0，R_{10} 可具下列通式：

$$R_{10}=-(Ar")-O-R_{13}$$

其中，Ar"為 C_{6-20} 單環、多環或稠合多環之芳基；R_{13} 為：

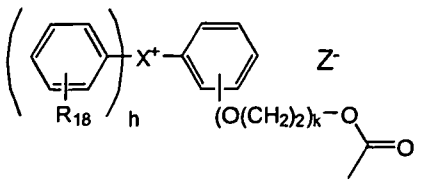

,

其中，R_{14} 為 H 或 C_{1-4} 烷基；以及 R_{17} 為：


;

其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基；X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或且當 X 為 I 時，h 為 1；以及 k 為 1 至 4；以及 Z 為陰離子。

或者，當式(1)或(3)中之 e 不為 0 且不使用乙烯基醚系鍵基時，R_{10} 可為具下式之酯(為對應(甲基)丙烯酸酯之聚合產物)：



R_{10} =

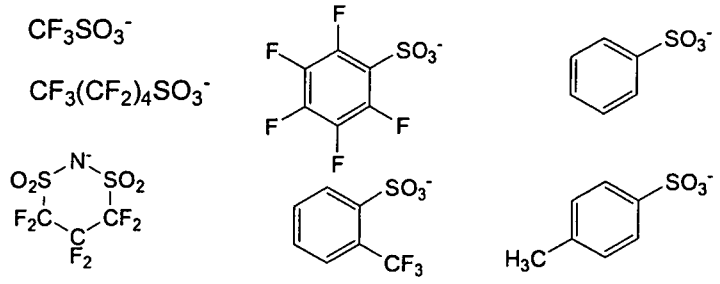
其中，R_{18}為 H 或 C_{1-10}有機基；X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或且當 X 為 I 時，h 為 1；以及 k 為 1 至 4；以及 Z 為陰離子。

於上述結構中，較佳之與聚合物鍵結之陽離子包括硫鎓陽離子，諸如自乙烯基醚衍生者，包括二苯基(4-(乙烯基氧基-乙氧基)苯基)硫鎓陽離子。

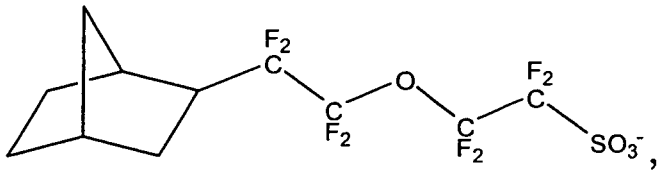
於上述結構中，陰離子 Z 可為能夠在光酸產生劑進行光分解後，提供相應酸(具有 pKa < 2 以及具有足夠酸度以催化任何高或低活化能保護之分解)之任何適當陰離子。較佳，Z 為含有磺酸鹽(sulfonate)基、磺醯胺基或磺醯亞胺基之陰離子。該陰離子可為含有磺酸鹽基、磺醯胺基或磺醯亞胺基之 C_{1-30}有機基，以及更佳為可經氟化，以進一步降低該相應 PAG 之分解所產生之酸的 pKa。

較佳，Z 為 C_{1-30}烷磺酸、C_{3-30}環烷磺酸、C_{1-30}氟化烷磺酸、C_{3-30}氟化環烷磺酸、C_{6-30}芳基磺酸、C_{6-30}氟化芳基磺酸、C_{7-30}烷基芳基磺酸、C_{7-30}氟化烷基芳基磺酸、C_{1-30}氟化烷磺醯亞胺、C_{2-30}氟化環烷磺醯亞胺、C_{6-30}氟化芳基磺醯亞胺、C_{7-30}烷基芳基磺醯亞胺、C_{7-30}氟化烷基芳基磺醯亞胺、或包含前述至少一者之組合陰離子。

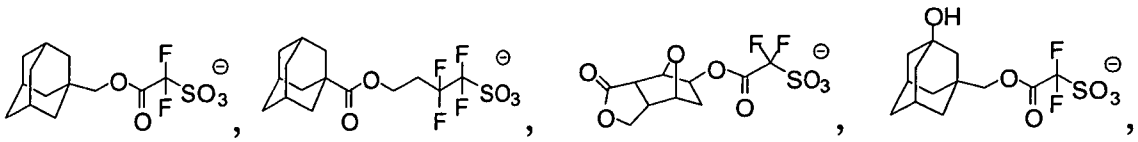
適用於該光阻劑之較佳例示性陰離子 Z 包含：



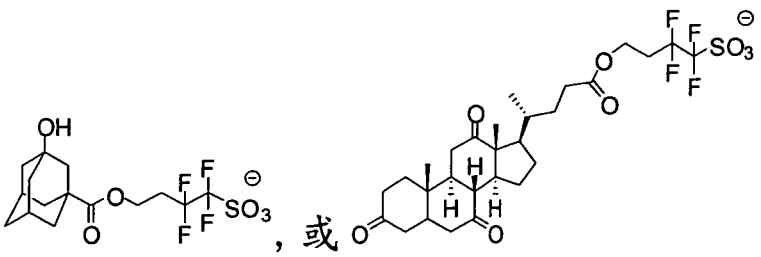
，



，



，

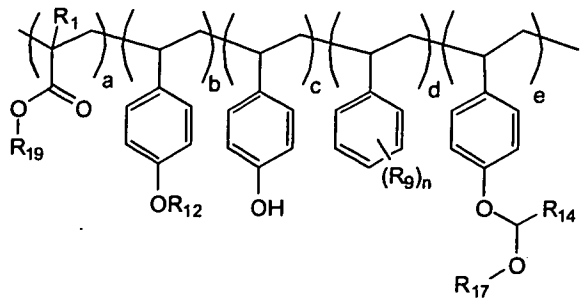


，或

。

因此，例示性用於聚合物-鍵結 PAG 之乙烯基醚包括陽離子鍵結鹽，諸如二苯基(4-(乙烯基氧基-乙氧基)苯基)硫鎓之鹽類與二苯基(4-((甲基)丙烯醯氧基-乙氧基)苯基)硫鎓陽離子之鹽類。有用之酸可剪切之陽離子-鍵結 PAG 係包括 1,3-六氟三亞甲基雙(磺醯亞胺)二苯基(4-(乙烯基氧基-乙氧基)苯基)硫鎓鹽與全氟丁烷磺酸二苯基(4-(乙烯基氧基-乙氧基)苯基)硫鎓鹽。

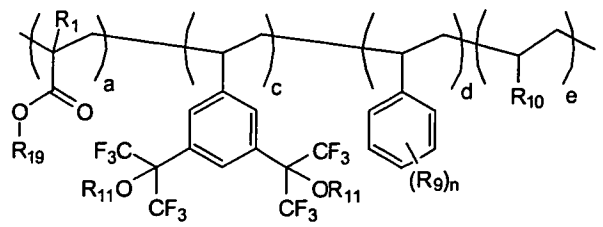
於另一特定具體實施例(其中，a 不為 0)中，該共聚物可具有式(4)結構(亦即，式(1)中之 R_{10} 含有酚系部分)：



(4)

其中，R_1、R_9、R_{12}、R_{19}、莫耳分率 a 至 e 以及 n 係如式(3)中般定義，以及其中，R_{14}與 R_{17}係如式(2)中般定義。

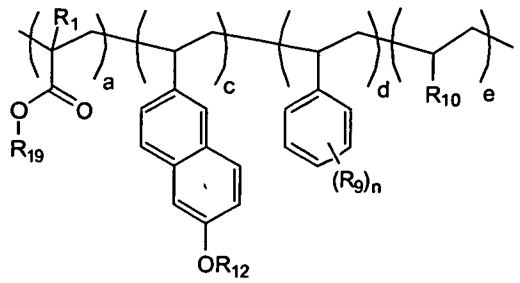
於另一特定具體實施例(其中，a 不為 0 且 b 為 0)中，該共聚物可具下述式(5)：



(5)

其中，R_9、R_{10}、R_{19}、a、c、d、e 以及 n 係如式(3)中般定義，b 為 0 且 R_{11}係如式(1)中般定義。

於另一特定具體實施例(其中，a 不為 0 且 b 為 0)中，該共聚物可具下述式(6)：



(6)

其中，R_1、R_9、R_{10}、R_{12}、R_{19}、a、c、d、e 以及 n 係如式(3)中般定義，式(1)中定義之 Ar 為萘基(C_{10}稠合芳基)，以及 b 為 0。

本文所揭露之共聚物具有之重量平均分子量(Mw)可為1,000至100,000，更具體為1,500至50,000，又更具體為2,000至20,000，再更具體為2,500至10,000。本文所揭露之共聚物也可具有數目平均分子量(Mw)為1,000至100,000，更具體為1,500至50,000，又更具體為2,000至20,000，再更具體為2,500至10,000。該共聚物可復具有少於或等於4之多分散度，具體為少於或等於3，再更具體為少於或等於2。較佳，該共聚物具有少於2之窄的多分散度，具體為少於或等於1.5，更具體為少於或等於1.4，再更具體為少於或等於1.3。分子量可使用膠體滲透層析法(GPC)(使用交聯之苯乙烯-二乙烯基苯管柱，以及使用四氫呋喃、二氯甲烷或甲苯作為溶析液，以約1ml/分鐘之流速，在樣本濃度為約1mg/ml情況下)測定。該GPC係經以聚苯乙烯標準品之泛用校正法校正。

該共聚物以及未經衍生之開始聚合物(從該開始聚合物可藉由以乙烯基醚基進行衍生反應而製備某些具體實施例之共聚物)可自行藉由任何適當本領域已知之溶液聚合反應方法(包括在有或沒有經調控饋料下使用過氧化起始劑或偶氮起始劑之自由基聚合反應、經調控自由基聚合反應(CFRP)、陰離子性聚合反應、或其他適當方法)而製備。係企盼，較佳為提供窄的多分散度聚合物之方法，諸如使用CFRP或離子性聚合反應之聚合反應、或自由基聚合反應接續聚合反應後之分餾以提供窄的多分散度聚合物餾份(fraction)。使用自由基聚合反應所製備之共聚物可自相

應乙烯基芳族或(甲基)丙烯酸酯單體製備。有用於製備該共聚物之例示性單體包括用於式(1)中莫耳分率 a 之(甲基)丙烯酸酯：諸如(甲基)丙烯酸第三丁基酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基環戊基酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基環戊基酯以及(甲基)丙烯酸 2-甲基金剛烷基酯；用於莫耳分率 b、c 與 e 之單體(其中 e 不為 0，且其中 R_{10} 併入乙烯基醚部分)：鄰-、間-或對-羥基苯乙烯(直接反應或自相應第三丁基醚或乙醯基酯衍生)；鄰-、間-或對-(羥基雙六氟異丙基)乙烯基苯；2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、或 3,5-雙(羥基雙六氟異丙基)乙烯基苯；羥基乙烯基萘之 1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、2,4-、2,5-、2,6-、2,7-、或 2,8-異構物(直接反應或自相應第三丁基醚或乙醯基酯衍生)；以及用於莫耳分率 e(其中 e 不為 0，且式(1)中之 R_{10} 包含酯基)之單體：可官能化(甲基)丙烯酸酯，諸如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙基酯以及(甲基)丙烯酸 4-羥基苯甲基酯。可使用包含前述之任一種或多種之組合。較佳之單體包括(甲基)丙烯酸第三丁基酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基環戊基酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基金剛烷基酯、4-羥基苯乙烯、3,5-雙(羥基雙六氟異丙基)乙烯基苯、以及 6-羥基-2-乙烯基萘。可使用這些之組合。

可使用其他(甲基)丙烯酸酯單體來替換相應於莫耳分率 b 與 c 之乙烯基單體，以賦予額外性質，諸如增進之鹼可溶性、蝕刻抗性、溶脹抗性與黏著性。該類單體可包

含例如(甲基)丙烯酸 1-(γ-丁內酯)酯、(甲基)丙烯酸 2-(γ-丁內酯)酯、(甲基)丙烯酸 3,5-雙(羥基六氟異丙基)環己基酯、(甲基)丙烯酸 3-(羥基六氟異丙基)-4-羥基環己基酯、(甲基)丙烯酸 6-羥基-2-萘基甲基酯，以及 1,4-二(甲基)丙烯酸 1,4-雙(環戊基)丁基酯。

乙烯基醚-衍生基 R_{11}(來自 R_7 與 R_8)、R_{12} 及與聚合物鍵結之光酸產生劑基 R_{13} 可藉由適當地以乙烯基醚官能化之脂族或芳族部分與聚合物之羥基間的反應而製備。例如 4-羥基苯乙烯與苯乙烯之共聚物、或丙烯酸第三丁基酯、4-羥基苯乙烯與苯乙烯之共聚物、或甲基丙烯酸 2-甲基金剛烷基酯、4-羥基苯乙烯與苯乙烯之共聚物，係可在低水分含量(<0.1% w/w)與催化量之酸(例如，三氟乙酸)的存在下，於包含醚類之溶劑中(諸如四氫呋喃、二噁烷或乙酸 1-甲氧基-2-丙基酯)，經乙烯基醚(例如金剛烷羧酸 2-(2-乙烯基氧基)乙基酯、萘-2-羧酸 2-(2-乙烯基氧基)乙基酯、萘-2-羧酸 2-(2-乙烯基氧基)乙基酯、萘-2-羧酸 4,5-二氫吡喃-5-甲基酯)、及/或經乙烯基醚官能化之光酸產生劑(諸如 2-(2-乙烯基氧基)乙基-4-苯磺醯亞胺基甲烷三苯基硫鎓鹽)或包含前述之至少一者的組合處理。該乙烯基醚衍生之聚合物可呈於有用於製備光阻劑組成物之適當溶劑中之溶液使用，或可藉由沉澱噴灑乾燥單離成固體而使用。

係從該共聚物製備一種光阻劑。該光阻劑除了包含該共聚物外，可包含溶劑、光可破壞鹼、界面活性劑及添加

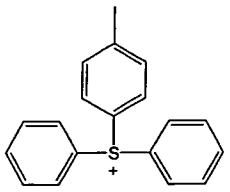
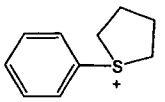
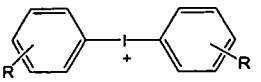
劑，包括額外光酸產生劑、溶解速率抑制劑與敏化劑。

溶劑包括適用於光阻劑者。例示性溶劑包括苯甲醚、醇類(包括乳酸乙酯、1-甲氧基-2-丙醇與 1-乙氧基-2 丙醇)、酯類(包括乙酸正丁酯、乙酸 1-甲氧基-2-丙基酯、丙酸甲氧基乙氧基酯、丙酸乙氧基乙氧基酯)、酮類(包括環己酮與 2-庚酮)、及包含前述溶劑之至少一者之組合。

界面活性劑包括氟化或未氟化界面活性劑，且較佳為非離子性。例示性氟化之非離子性界面活性劑包括全氟 C4 界面活性劑，諸如 FC-4430 與 FC-4432 界面活性劑，可購自 3M Corporation；以及氟二醇類，諸如購自 Omnova 之 POLYFOX PF-636、PF-6320、PF-656 與 PF-6520 氟界面活性劑。

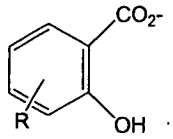
該光阻劑可復包括光可破壞鹼。納入鹼材料(較佳為光可分解陽離子之羧酸鹽)係提供用於中和來自酸可分解基之酸的機制，並限制光產生酸的擴散，而因此提供該光阻劑之改善對比度。

例示性光可破壞鹼包括光可分解陽離子，以及較佳有用於製備 PAG 者，係與弱酸(pKa>2)(例如 C_{1-20} 羧酸)之陰離子配對。例示性此類羧酸包括甲酸、乙酸、丙酸、酒石酸、丁二酸、環己基甲酸、苯甲酸、水楊酸及其他此類羧酸。例示性光可破壞鹼包括組合下列結構之陽離子與陰離子者，其中該陽離子為三苯基硫鎓或下述之一者：

，或，

其中，R 係獨立為 H、C_{1-20}烷基、C_{6-20}芳基、或 C_{6-20}烷基芳基；而該陰離子為：



、RC(=O)-O⁻、或⁻OH，

其中，R 係獨立為 H、C_{1-20}烷基、C_{1-20}烷氧基、C_{6-20}芳基、或 C_{6-20}烷基芳基。其他光可破壞鹼包括基於非離子性光可分解發色基(例如 2-硝基苯甲基與安息香基)者。例示性此類光產生鹼為胺甲酸鄰硝基苄酯。

或者，或此外，其他添加劑可包括為非光可破壞鹼之淬熄劑，例如基於氫氧化物、羧酸酯類、胺類、亞胺類及醯胺類者。較佳，此類淬熄劑包括 C_{1-30}有機胺類、亞胺類或醯胺類；或可為強鹼(例如，氫氧化物或烷氧化物)或弱鹼(例如，羧酸酯)之 C_{1-30}四級銨鹽。例示性淬熄劑包括胺類，諸如朝格爾氏鹼(Troger's base)；受阻胺，諸如二氮雜雙環十一烯(DBU)或二氮雜雙環壬烯(DBM)；或離子性淬熄劑，包括四級烷基銨鹽，諸如四丁基氫氧化銨(TBAH)或四丁基乳酸銨。

本文所揭露之該光阻劑組成物可包含含量為 50 至 99 wt%，具體為 55 至 95wt%，更具體為 60 至 90wt%，再更具體為 65 至 90(以固體總重為基礎計)之該共聚物。亦理解，光阻劑成分之內容物中所用之"共聚物"可意指僅本文所揭

露之該共聚物、或該共聚物與有用於光阻劑之其他聚合物之組合。該光可破壞鹼可以下述含量存在於該光阻劑：0.01至5wt%，具體為0.1至4wt%，再更具體為0.2至3wt%(以固體總重為基礎計)。可包含下述含量之界面活性劑：0.01至5wt%，具體為0.1至4wt%，再更具體為0.2至3wt%(以固體總重為基礎計)。可以相對小量包含淬熄劑，例如0.03至5wt%(以固體總重為基礎計)。其他添加劑可以少於或等於30 wt%，具體為少於或等於20%，或更具體為少於或等於10%(以固體總重為基礎計)之含量被包含。該光阻劑組成物之總固體含量可為0.5至50wt%，具體為1至45wt%，更具體為2至40wt%，再更具體為5至35wt%(以固體與溶劑總重為基礎計)。亦理解，該固體包含共聚物、光可破壞鹼、淬熄劑、界面活性劑、任何添加PAG及任何視需要之添加劑，排除溶劑。

該光阻劑組成物可經模鑄，以於基板上形成層。於一具體實施例，接觸基板表面之光阻劑層因此包含該共聚物、光可破壞鹼及界面活性劑。基板可為任何維度及形狀，較佳為有用於光微影者，諸如矽、二氧化矽、應變矽、砷化鎵、經塗覆基板，包括塗覆有氮化矽、氧氮化矽、氮化鈦、氮化鉭、超薄閘極氧化物(諸如氧化鉿)者、金屬或塗覆有金屬之基板，包括塗覆有鈦、鉭、銅、鋁、鎢，其合金及其組合。較佳，本文之基板表面包括待圖案化之臨界維度層，包括例如一種或多種閘極-水平層或在用於半導體製造之基板之其他臨界維度層。此類基板可較佳包括被做成具

有例如 20cm、30cm、或更大直徑之維度或有用於晶圓製造生產之其他維度之圓形晶圓之矽、SOI、應變矽及其他此類基板材料。

又，一種形成電子裝置之方法包括(a)將包含該 PAG 之光阻劑組成物施加至基板表面;(b)將該光阻劑組成物層圖案式曝光於活化輻射;以及(c)顯影該經曝光之光阻劑組成物層以提供阻劑浮凸影像。

施加可藉由任何適當方法完成，包括旋塗、噴塗、浸塗、手術刀塗或類似方法。該光阻劑層之施加係較佳為使用塗覆軌道旋塗在溶劑中之該光阻劑而完成，其中該光阻劑被分注至旋轉晶圓。於分注期間，該晶圓可以高達 4,000 rpm，較佳約 500 至 3,000 rpm，及更佳 1,000 至 2,500 rpm 之速度旋轉。將經塗覆晶圓旋轉，以移除溶劑，並於熱板上一般性烘烤，以進一步移除殘餘溶劑並移除膜中之空洞而使其具均勻緻密。

接著使用曝光工具(諸如步進器)進行圖案式曝光，其中該膜透過圖案遮罩輻射並因此被圖案式曝光。該方法較佳使用產生活化照射(波長為能提供高解析度者，如極-紫外光(EUV)或電子束照射)之曝光工具。亦企盼該使用活化照射之曝光會分解於曝光區域中之該 PAG 並產生酸與分解副產物，且該酸接著於聚合物中產生化學變化效果(去封阻該酸敏基，以產生鹼可溶基；或者催化曝光區域中之交聯反應)。此類曝光工具之解析度可少於 30nm。

接著係藉由以能夠選擇性移除膜之曝光部分(其中該

光阻劑為正調)或移除膜之未曝光部分(其中該光阻劑為負調)的適當顯影劑處理而完成顯影該曝光光阻劑層。較佳，該光阻劑係基於具有酸敏(可去保護)基之聚合物而為正調光阻劑，而顯影劑較佳為無金屬離子之四烷基氫氧化銨溶液，例如水性 0.26 N 四甲基氫氧化銨。於顯影後形成圖案。

該光阻劑可用於製造電子及光電子裝置，諸如記憶體裝置、處理器晶片(CPU 的晶片)、顯示卡(graphics chip)及其他此類裝置。

本發明復藉由下列實例例示說明。

所有藉由核磁共振光譜法所測定之特徵係使用具 Omni-Probe 之 Varian Anova 500 MHz NMR 光譜儀進行。聚合物組成物係於 125 MHz 使用 NOE 抑制技術(脈衝延遲>5 秒)藉由定量 ^{13}C NMR 測定。分子量(Mw)與多分散度(PD)係藉由膠體滲透層析法(GPC)(在樣本濃度為約 1mg/ml 情況下，使用具有以聚苯乙烯標準品校正過之泛用校正曲線的交聯之苯乙烯-二乙烯基苯管柱，並使用四氫呋喃以約 1 ml/分鐘之流速溶析)測定。

2-萘甲醯乙基乙烯基醚(VE2)之合成

在經烘箱乾燥之裝配有磁力攪拌器的 300mL 三頸圓底燒瓶中，將 25g(0.145mol)之 2-萘甲酸與 24.07g(0.17mol)之碳酸鉀(K_2CO_3)懸浮於 100ml 之二噁烷中，並使該混合物於室溫攪拌 1 小時，形成濃稠漿液。使用滴液漏斗，以 1 小時的時間將溶解於 10ml 二噁烷中之 18.53g(0.17mol)的 2-氯乙基乙烯基醚緩慢加入反應混合物中，並使反應另回

流過夜 12 小時直到以薄層層析法(TLC)分析(氧化矽板;溶析液：1%(v/v)甲醇之氯仿溶液)確認完全反應。該反應藉由緩慢地將該混合物倒入 400ml 的 0.01%(v/v)氫氯酸(HCl)溶液而淬熄，粗產物以乙酸乙酯萃取，且該乙酸乙酯萃取液依序以水及食鹽水清洗到呈中性 pH。接著，該乙酸乙酯萃取液以硫酸鈉乾燥、過濾並藉由旋轉蒸發器濃縮，而提供 32g(92%產率)琥珀色油，其於靜置後固化。該產物未經進一步純化而使用。^{1}H NMR (500 MHz, Acetone-d_6)：δ 8.64 (s, 1H), 8.08 (d, 2H, 8Hz), 7.89 (d, 2H, 8.5Hz), 7.64 - 7.59 (q, 2H), 6.56-6.52 (d/d, 1H, 7Hz), 5.58 (s, 1H), 4.60 (m, 2H), 4.49 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 1.90 (s, 3H). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$)：δ 166.6, 151.5, 135.6, 132.4, 131.3, 129.4, 128.3, 128.1, 127.7, 127.0, 126.6, 125.2, 87.1, 65.9, 63.3。

聚合物 1(聚(羥基苯乙烯/苯乙烯/金剛烷基羧酸酯乙烯基醚)之合成。

將 15g 的聚羥基苯乙烯/苯乙烯"P(HS/Sty)90/10(mol/mol)"樹脂(Mw:5,444，1.28 多分散度(PD)；購自 Nisso Co.)溶解於 100g 的 1,3-二氧雜環戊烷。將該溶液冷卻，並加入 9.38g(0.0375mol)的羧酸三-2-(乙烯基氧基)乙基-1-金剛烷基酯(ACVE;後示結構 VE1，購自 ENF Technology Co.)及 0.14g(1.25mmol)的三氟乙酸(TFA)。所得混合物於室溫攪拌 8 小時。完成後(以氣體層析法確定)，殘餘酸藉由添加 1.25mmol 的 4-N,N-二甲基胺基吡啶(DMAP)而中和。所

得聚合物係藉由下述獲得：將該反應混合物以四氫呋喃(THF)稀釋成15%固體，並藉由將該二氧雜環戊烷/THF溶液以非溶劑(庚烷)稀釋而沉澱，以提供具有且以 ^{13}C NMR (丙酮-d_6)測得之定量產率組成比例(分別為62/11/27)之共聚物"*P*(HS/Sty/ACVE)"(>99%)。該 P(HS/Sty/ACVE)具有 Mw 為5,774，且PD為1.22。

聚合物2(聚(羥基苯乙烯/苯乙烯/金剛烷基羧酸酯乙烯基醚/萘基乙烯基醚)之合成。

將30g的聚羥基苯乙烯/苯乙烯"P(HS/Sty)90/10(mol/mol)"樹脂(Mw:5,444，1.28多分散度(PD)；購自Nisso Co.)溶解於100g的1,3-二氧雜環戊烷。在減壓下蒸餾掉約20g該二氧雜環戊烷溶劑，以自該溶液移除為共沸物之殘餘水。將該溶液冷卻，並加入3.8g(0.016mol)的2-萘甲醯乙基乙烯基醚(NCVE；後示結構VE2)、12.51(0.05 mol)的羧酸三-2-(乙烯基氧基)乙基-1-金剛烷基酯(ACVE； 後示結構VE1，購自ENF Technology Co.)及0.28g的三氟乙酸(TFA)。所得混合物於室溫攪拌8小時。完成反應後(以氣體層析法確定)，殘餘酸藉由添加0.24g(2.5mmol)的三乙胺而中和。所得聚合物係藉由下述獲得：將該反應混合物以二噁烷稀釋成15%固體，並藉由將該二氧雜環戊烷/二噁烷溶液以非溶劑(庚烷)稀釋而沉澱，以提供具有以 ^{13}C NMR(丙酮-d_6)測得之定量產率莫耳組成比例(分別為65/11/19/5)之共聚物"P(HS/Sty/ACVE/NCVE)"。該P(HS/Sty/ACVE/NCVE)具有Mw為5,700，且PD為1.3。

聚合物 3(聚(羥基苯乙烯/苯乙烯/萘基乙烯基醚/環(1,3-全氟丙烷二磺)醯亞胺基 4-乙烯基氧基乙氧基苯基二苯基硫鎓鹽)之合成。

將 10g 的聚羥基苯乙烯/苯乙烯"P(HS/Sty)90/10(mol/mol)"樹脂(Mw:5,444,1.28 多分散度(PD);購自 Nisso Co.)溶解於 100g 的四氫呋喃(THF)。在減壓下蒸餾掉約 20g 該 THF 溶劑，以自該溶液移除為共沸物之殘餘水。將該溶液於冰浴中冷卻，並加入 4.0g(0.016mol)之 2-萘甲醯乙基乙烯基醚(NCVE；後示結構 VE2)、5.34g(0.0083mol)的環(1,3-全氟丙烷二磺)醯亞胺基 4-乙烯基氧基乙氧基苯基二苯基硫鎓鹽(Cy6VE;後示結構 VE3,可購自 Toyo Gosei Co. 或根據詳述於美國專利第 7,396,960 B2 號之方法製備)及 0.093g 的三氟乙酸(TFA)。該混合物於 40℃ 攪拌 12 小時。完成反應後(以氣體層析法確定)，殘餘酸藉由添加 0.08g (0.79mmol)的三乙胺而中和。所得聚合物係藉由下述獲得：將該反應混合物以 THF 稀釋成 15%固體，並藉由將該 THF 溶液以非溶劑(庚烷)稀釋而沉澱，以提供具有以 ^{13}C NMR 測得之定量產率莫耳組成比例(分別為 60/11/20/9)之共聚物"P(HS/Sty/NCVE/Cy6VE)"。該 P(HS/Sty/NCVE/Cy6VE)具有 Mw 為 5,800，且 PD 為 1.3。

聚合物 4(聚(羥基苯乙烯/苯乙烯/萘基乙烯基醚/環(1,3-全氟丙烷二磺)醯亞胺基 4-乙烯基氧基乙氧基苯基二苯基硫鎓鹽)之合成。

將 14g 的聚羥基苯乙烯"P(HS)"樹脂(Mw：5,444，1.28

多分散度(PD)；購自 Nisso Co.)溶解於 100g 的 1,3-二氧雜環戊烷。在減壓下蒸餾掉約 50g 該二氧雜環戊烷溶劑，以自該溶液移除為共沸物之殘餘水。將該溶液於冰浴中冷卻，22.32(0.0348mol)的環(1,3-全氟丙烷二磺)醯亞胺基 4-乙烯基氧基乙氧基苯基二苯基硫鎓鹽(Cy6VE；後示結構 VE3，可購自 Toyo Gosei Co.或根據詳述於 U.S.專利第 7,396,960 B2 號之方法製備)及 0.06g 的三氟乙酸(TFA)。該混合物於 50℃攪拌 12 小時。完成反應後(以氣體層析法確定)，殘餘酸藉由添加 0.06g(0.59mmol)的三乙胺而中和。所得聚合物係藉由下述獲得：將該反應混合物以 THF 稀釋成 15%固體，並藉由將該 THF 溶液以非溶劑(庚烷)稀釋而沉澱，以提供具有以 ^{13}C NMR 測得之定量產率莫耳組成比例(分別為 80/20)之共聚物“*P*(HS/Cy6VE)”。該 P(HS/Cy6VE)具有 Mw 為 5,500，且 PD 為 1.3。

聚合物 5(聚(羥基苯乙烯/苯乙烯/萘基乙烯基醚/環(1,3-全氟丙烷二磺)醯亞胺基 4-乙烯基氧基乙氧基苯基二苯基硫鎓鹽)之合成。

將 10g 的聚羥基苯乙烯/苯乙烯“P(HS/Sty)90/10(mol/mol)”樹脂(Mw:5,444，1.28 多分散度(PD)；購自 Nisso Co.)溶解於 100g 的 1,3-二氧雜環戊烷。在減壓下蒸餾掉約 50g 該二氧雜環戊烷溶劑，以自該溶液移除為共沸物之殘餘水。將該溶液於冰浴中冷卻，並加入 2g(0.083mol)之 2-萘甲醯乙基乙烯基醚(NCVE；後示結構 VE2)、5.34g(0.0083mol)的環(1,3-全氟丙烷二磺)醯亞胺基 4-乙烯基氧基乙氧基

苯基二苯基硫鎓鹽(Cy6VE；後示結構 VE3，可購自 Toyo Gosei Co.或根據詳述於 U.S.專利第 7,396,960 B2 號之方法製備)及 0.093g 的三氟乙酸(TFA)。該混合物於 50℃攪拌 12 小時。完成反應後(以氣體層析法確定)，殘餘酸藉由添加 0.06g(0.6mmol)的三乙胺而中和。所得聚合物係藉由下述獲得：將該反應混合物以 THF 稀釋成 15%固體，並藉由將該 THF 溶液以非溶劑(庚烷)稀釋而沉澱，以提供具有以 ^{13}C NMR 測得之定量產率莫耳組成比例(分別為 70/11/10/9)之共聚物"P(HS/Sty/NCVE/Cy6VE)"。該 P(HS/Sty/NCVE/Cy6VE)具有 Mw 為 5,800，且 PD 為 1.2。

係使用上述聚合物 1 至 3 製備正調光阻劑組成物，以評估各聚合物之微影表現。該光阻劑之配方描述於後續段落中。如下述般微影加工與評估各光阻劑。使用 TEL ACT-8 (Tokyo Electron)塗覆軌道將該光阻劑旋塗至具有有機抗反射塗層之 200mm 矽晶圓(AR™ 9，Rohm and Haas Electronic Materials LLC)，並在 100℃烘烤 60 或 90 秒，以形成約 60nm 厚之阻劑膜。將所得光阻劑層圖案式曝光於 KrF 準分子雷射照射(248nm)或 EUV 照射(eMET, 13.5nm)，在 90℃進行曝光後烘烤 60 秒，並以 0.26 N 四甲基氫氧化銨顯影劑水溶液顯影，以形成正調光阻劑圖案。提供 90nm 線與間隔(line-and-space)圖案於頂部與底部有 1:1 解析度所需之曝光劑量(90nm L:S 之 $E_{大小}$)係顯示於表 3 中。線寬與線寬粗糙度(LWR)藉由使用 Hitachi 9380 CD-SEM 上至下型(top-down)掃瞄式電子顯微鏡(SEM)測定(該 SEM 在

800伏特(V)加速電壓操作；8.0微微安培(pA)探頭電流；使用200Kx倍率於1.0數位變焦；框數設在64)。LWR係以40nm步進於2μm線長測量並以所測區域之平均LWR報告。

下表1顯示用於製備縮醛保護基之不同乙烯基醚。

表1

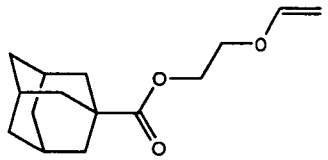
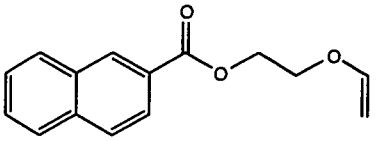
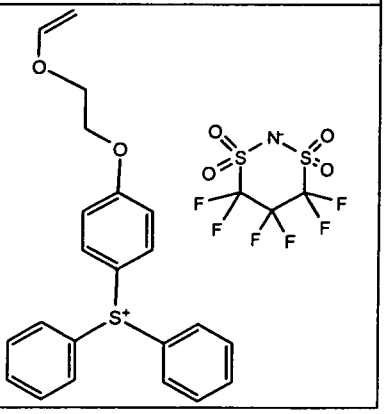
VE1	VE2	VE3
		

表2顯示用於形成聚合物1至3之在聚(羥基苯乙烯-苯乙烯)共聚物的不同乙烯基醚封阻基的莫耳百分比總整理。

表2

實施例	聚合物	VE1封阻比(單體莫耳%)	VE2封阻比(單體莫耳%)	VE3封阻比(單體莫耳%)
比較例1	1	27%	0	0
實施例1	2	19%	5%	0
實施例2	3	0	20%	9%
實施例3	4	0	0	31%
實施例4	5	0	10%	10%

比較例1與實施例1的正調光阻劑組成物係藉由組合2.22g聚合物1或2(分別)、0.33g的1wt% OMNOVA PF656

界面活性劑之聚丙二醇單甲醚乙酸酯溶液、3.9g 的 1wt% 鹼添加劑溶液(朝格爾氏鹼)、0.98g 的環(1,3-全氟丙烷二磺)醯亞胺基 4-羥基苯基二苯基硫鎓鹽、19.35g 的環己酮，與作為溶劑之 73.5g 的乳酸乙酯之混合物而製備。

實施例 2 至 4(分別對應聚合物 3 至 5)的正調光阻劑組成物各係使用 2.97g 的該聚合物、0.6g 的 0.5wt% OMNOVA PF656 界面活性劑之丙二醇單甲醚乙酸酯溶液、2.4g 的 1 wt%鹼添加劑溶液(朝格爾氏鹼)、29.1 的環己酮，與作為溶劑之 64.93g 的乳酸乙酯而製備。

比較例之光阻劑係如下述般微影加工。將調配好的阻劑旋塗在矽晶圓上(以六甲基二矽胺烷(hexamethyldisilazane, HMDS)打底或塗覆底部抗反射塗層)，並在 100℃軟烘烤 60 秒。透過光罩以 DUV 或 EUV 照射曝光該光阻劑層，將曝光層在約 90℃進行曝光後烘烤(PEB) 60 秒。接著，該曝光晶圓使用無金屬離子鹼顯影劑(0.26 N 四甲基氫氧化銨水溶液)顯影，以形成浮凸圖案於該正調阻劑層中。

表 3 顯示於各自對應調配物中之上述聚合物 1 至 5 各自的微影結果(劑量對大小)。附註，90nm 特徵為使用 DUV 照射成像者，而 27nm 特徵為使用 EUV 照射成像者。線寬粗糙度(LWR)結果也有顯示 27nm L：S 結構的數據。

表 3

實施例	聚合物	90nm L:S 之 $E_{大小}$(mJ/cm^2)[a]	27nm L:S 之 $E_{大小}$(mJ/cm^2)[b]	27nm L:S 之 LWR(nm)[b]
比較例 1	1	6.2	6.0	7.4
實施例 1	2	5.2	5.6	6.2
實施例 2	3	6.4	6.3	4.8
實施例 3	4	4.8	3.8	3.8
實施例 4	5	4.0	3.4	4.2

[a] 248nm(DUV)曝光。

[b] 13.5nm(EUV)曝光。

如上表 3 所示，在曝光於 248nm，尺寸化 90nm L:S 特徵時，比較例就劑量對大小(為 6.2mJ/cm^2)的感光速度較慢於具有 ACVE 與 NCVE(烷基與芳族基)封阻基之組合之實施例 1(為 5.2mJ/cm^2)所具者，但卻微快於具有 NCVE 及與聚合物鍵結之 PAG(Cy6VE)的組合的實施例 2(為 6.4mJ/cm^2)所具者。這樣的模式亦見於以 EUV 於 27nm 曝光，尺寸化 27nm L:S 特徵時之比較例(為 6.0mJ/cm^2)與實施例 1 與 2(分別為 5.6 與 6.3mJ/cm^2)；以 DUV 與 EUV 曝光，都觀察到實施例 3(對 DUV 與 EUV 曝光，分別為 4.8 與 3.8mJ/cm^2)與實施 4(對 DUV 與 EUV 曝光，分別為 4.0 與 3.4mJ/cm^2)劑量對大小有下降。實施例 3 與實施例 4 兩者都具有較高含量(>9mol%)的聚合物-鍵結 PAG VE3，特別是相對於實施例 2 而言，但相較於都不含聚合物性 PAG(polymeric PAG)之比較例與實施例 1 時，也是如此。因此，較高之 VE3 負載量(相對於 VE2 而言)於 DUV 與 EUV 這兩種測試條件下都

提供改善之感光速度。

亦有測定使用 EUV 曝光之線寬粗糙度。可觀察到最高的 LWR(7.2nm)係得自僅具有金剛烷-系之乙烯基醚封阻基 VE1 之聚合物；然而，納入芳族封阻基 VE2 會進一步降低所觀測到的 LWR(6.2nm)。又，以實施例 2(聚合物 3，具有 9mol% VE3 且 LWR 為 4.8nm)，實施例 4（聚合物 5，具有 10mol% VE3 且 LWR 為 4.2nm)及實施例 3（聚合物 4，具有 31mol% VE3 且 LWR 為 3.8nm)的順序，可觀察到 LWR 有下降趨勢。在這些實施例中，LWR 的下降獨立地相關於在兩個實施例中都增加之聚合物-鍵結 PAG VE3 負載量，以及較少程度相關於使用芳族乙烯基醚離去基(VE2)，其中聚合物中具最高 VE3 負載量者展現最小的 LWR。

本文所揭露的所有範圍係包含端點值，且端點值可獨立地互相組合。本文所用之尾綴字母“(s)”意欲包括該名詞之單數與其修飾之複數型兩者，因此包含至少一個該名詞。“視需要之”或“視需要地”意指其後接續之事件或狀況可發生或不發生，且這類描述包括其中該事件發生之情況以及其中該事件不發生之情況兩種。如本文所使用，“組合”包含摻合物、混合物、合金或反應產物。所有參考文件係併入本文中參考。

當文中使用之下列名詞“一(a)”與“一(an)”與“該”及類似指代詞來描述發明時(尤其是用於下列申請專利範圍之內文時)，意欲被解讀成涵蓋單數與複數型，除非於文中有另行指明或明顯與文意衝突時。又，應復注意，文中所

109年5月23日修正劃線頁(本)

用之下列名詞：“第一”、“第二”等並非用以表示任何順序、量或重要性，而是用來使一個元件與另一個元件區別。

【圖式簡單說明】

無

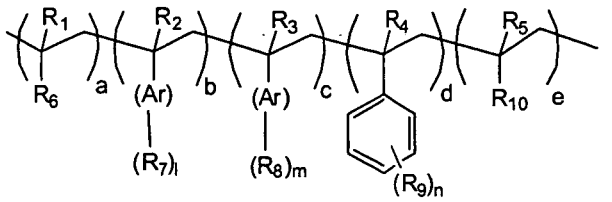
【主要元件符號說明】

無

第 100141551 號專利申請案
103 年 5 月 23 日修正替換頁

七、申請專利範圍：

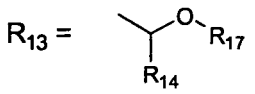
1. 一種具下式之共聚物，



其中，R_1 至 R_5 各獨立為 H、C_{1-6} 烷基、或 C_{4-6} 芳基；R_6 為氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基；各 Ar 係獨立為單環、多環或稠合多環之 C_{6-20} 芳基；每次出現時，R_7 為 $-OR_{11}$，其中，R_{11} 為包含氟化或未氟化之 C_{6-25} 芳基的氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解縮醛基；每次出現時，R_8 係獨立為 $-OR_{11}$ 或 $-C(CF_3)_2OR_{11}$，其中每次出現時，R_{11} 係獨立為 H 或氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基；每次出現時，R_9 係獨立為 F、C_{1-10} 氟烷基、或 C_{1-10} 氟烷氧基；R_{10} 為下式所示之陽離子-鍵結之 C_{10-40} 含光酸產生劑之基：

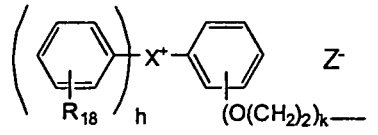
$-(Ar'')-O-R_{13}$，

其中，Ar" 為 C_{6-20} 單環、多環或稠合多環之芳基；以及



；

其中，R_{14} 為 H 或 C_{1-4} 烷基；以及 R_{17} 為：

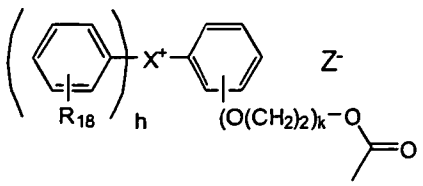


；

其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基；X 為 S 或 I，且當 X 為 S

第 100141551 號專利申請案
103 年 5 月 23 日修正替換頁

時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1；以及 k 為 1 至 4，且 Z^- 為陰離子；或 R_{10} 為：

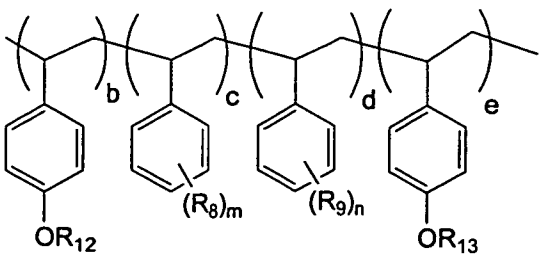


；

其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基，X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1； k 為 1 至 4，且 Z^- 為陰離子；莫耳分率 a 為 0 至 0.80；莫耳分率 b 為大於 0 且小於或等於 0.80；莫耳分率 c 為 0.01 至 0.80；莫耳分率 d 為大於 0 且小於或等於 0.80；以及莫耳分率 e 為大於 0 且小於或等於 0.50；莫耳分率之和 a+b+c+d+e 為 1；l 與 m 係獨立為整數 1 至 4；以及 n 為整數 1 至 5。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之共聚物，其中，莫耳分率 a 為大於 0，且 R_6 之該氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基為三級烷基酯基。

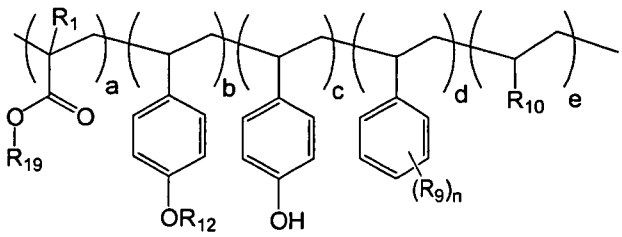
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之共聚物，其中，該共聚物具有下式：



其中，R_{12} 為包含氟化或未氟化之 C_{6-25} 芳基之酸可分解縮醛基；每次出現時，R_8 係獨立為為-OH 或-$C(CF_3)_2OH$；

每次出現時，R_9係獨立為 F、C_{1-10}氟烷基、或 C_{1-10}氟烷氧基；m 為整數 1 至 4；n 為整數 1 至 5；莫耳分率 b 為 0.10 至 0.50，莫耳分率 c 為 0.50 至 0.80，莫耳分率 d 為 0.05 至 0.30，莫耳分率 e 為 0.01 至 0.40；莫耳分率之和 b+c+d+e 為 1。

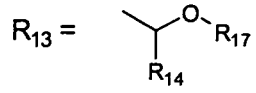
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之共聚物，其中，該共聚物為下式：



其中，R_1為 H 或 C_{1-4}烷基；R_{12}為包含氟化或未氟化之 C_{6-25}芳基之酸可分解縮醛基；R_{19}為氟化或未氟化之 C_{4-20}三級烷基、氟化或未氟化之 C_{4-20}三級環烷基或氟化或未氟化之三級或苯甲基系 C_{6-20}芳基烷基；每次出現時，R_9係獨立為 F、C_{1-10}氟烷基、或 C_{1-10}氟烷氧基；R_{10}為下式所示之陽離子-鍵結之 C_{10-40}含光酸產生劑之基：

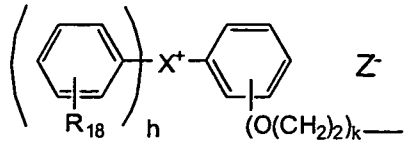
$-(Ar'')-O-R_{13}$，

其中，Ar" 為 C_{6-20}單環、多環或稠合多環之芳基；以及



；

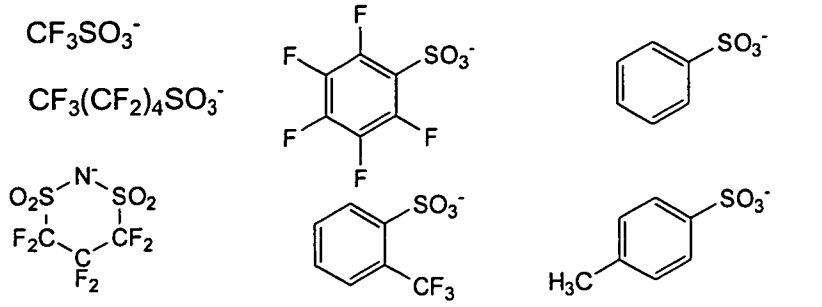
其中，R_{14}為 H 或 C_{1-4}烷基；以及 R_{17}為：



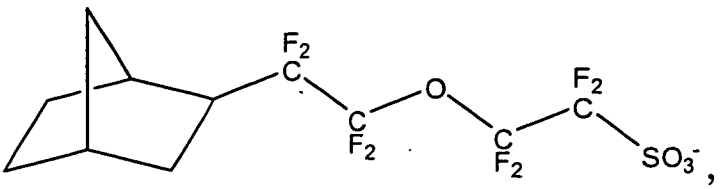
；

第 100141551 號專利申請案
103 年 5 月 23 日修正替換頁

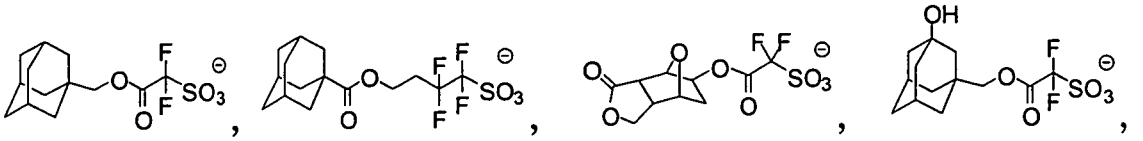
其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基；X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1；k 為 1 至 4，以及 Z^- 為：



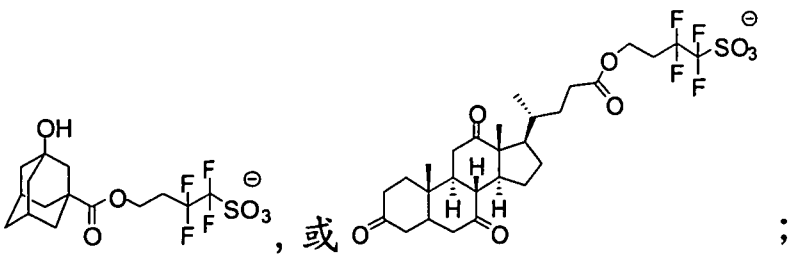
，



，

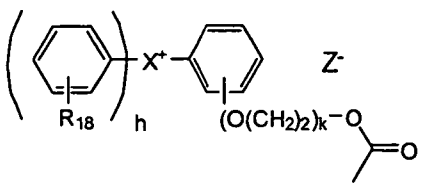


，



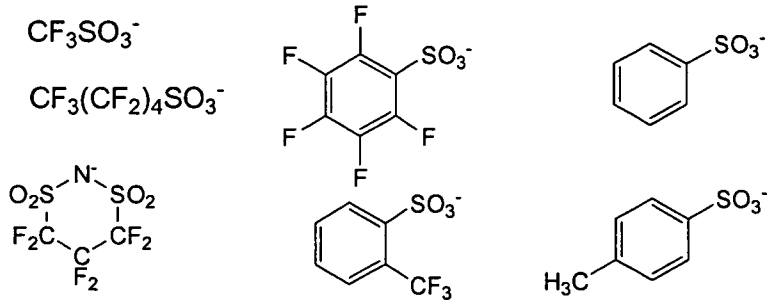
；

或 R_{10} 為：

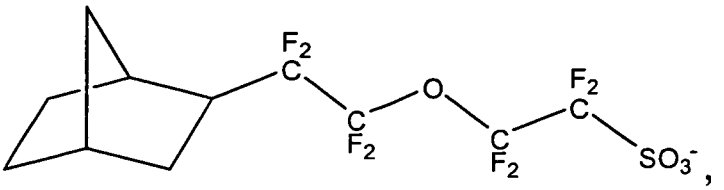


；

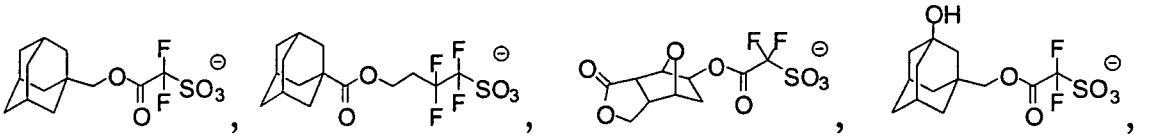
其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基，X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1； k 為 1 至 4，以及 Z^- 為：



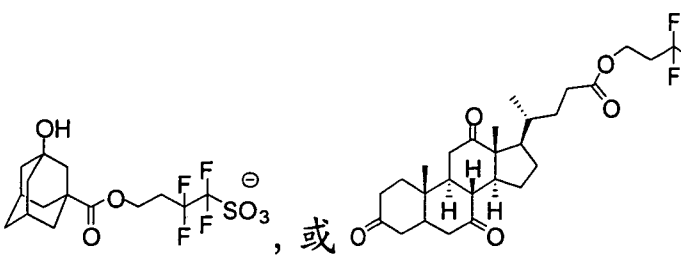
，



，



，



，或

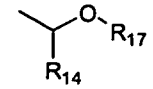
；

莫耳分率 a 為 0 至 0.80；莫耳分率 b 為大於 0 且小於或等於 0.80；莫耳分率 c 為 0.01 至 0.80；莫耳分率 d 為大於 0 且小於或等於 0.80；以及莫耳分率 e 為大於 0 且小於或等於 0.50；莫耳分率之和 a+b+c+d+e 為 1；以及 n 為整數 1 至 5。

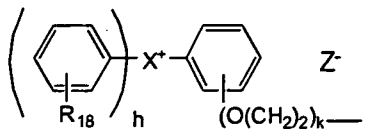
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之共聚物，其中，R_{10} 為下式所示之陽離子-鍵結之 C_{10-40} 含光酸產生劑之基：

$-(Ar'')-O-R_{13}$，

其中，Ar" 為 C_{6-20} 單環、多環或稠合多環之芳基；以及

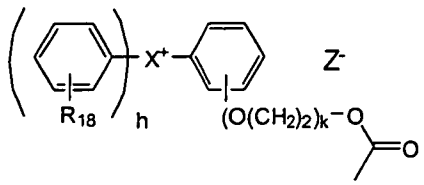
R_{13} =  ;

其中，R_{14} 為 H 或 C_{1-4} 烷基；以及 R_{17} 為：

 ;

其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基；X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1；以及 k 為 1 至 4，且 Z^- 為陰離子。

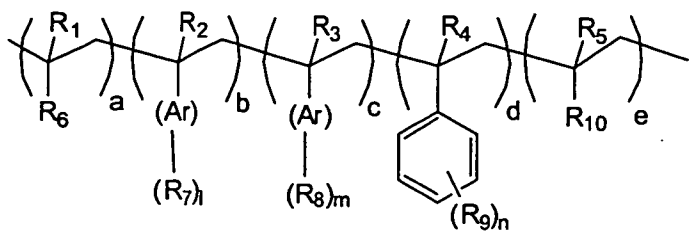
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之共聚物，其中，R_{10} 為：

 ;

其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基，X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1； k 為 1 至 4，且 Z^- 為陰離子。

7. 一種光阻劑組成物，包含：

具下式之共聚物：

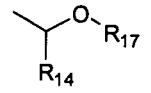
 ;

其中，R_1 至 R_5 各獨立為 H、C_{1-6} 烷基、或 C_{4-6} 芳基；R_6 為氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基；各 Ar 係獨立為單

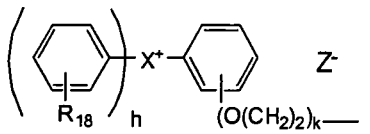
環、多環或稠合多環之 C_{6-20} 芳基；每次出現時，R_7 為 $-OR_{11}$，其中，R_{11} 立為包含氟化或未氟化之 C_{6-25} 芳基的氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解縮醛基；每次出現時，R_8 係獨立為 $-OR_{11}$ 或 $-C(CF_3)_2OR_{11}$，其中每次出現時，R_{11} 係獨立為 H 或氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基；每次出現時，R_9 係獨立為 F、C_{1-10} 氟烷基、或 C_{1-10} 氟烷氧基；R_{10} 為下式所示之陽離子-鍵結之 C_{10-40} 含光酸產生劑之基：

$R_{10}=-(Ar'')-O-R_{13}$，

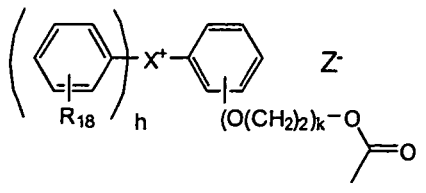
其中，Ar" 為 C_{6-20} 單環、多環或稠合多環之芳基；以及

$R_{13}=$  ；

其中，R_{14} 為 H 或 C_{1-4} 烷基；以及 R_{17} 為：

 ；

其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基；X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1；以及 k 為 1 至 4，且 Z^- 為陰離子；或 R_{10} 為：

 ；

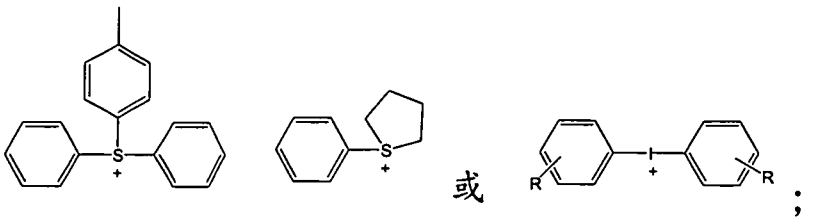
其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基，X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1； k 為 1 至 4，且 Z^-

為陰離子；莫耳分率 a 為 0 至 0.80；莫耳分率 b 為大於 0 且小於或等於 0.80；莫耳分率 c 為 0.01 至 0.80；莫耳分率 d 為大於 0 且小於或等於 0.80；以及莫耳分率 e 為大於 0 且小於或等於 0.50；莫耳分率之和 a+b+c+d+e 為 1；l 與 m 係獨立為整數 1 至 4；以及 n 為整數 1 至 5；光可破壞鹼；

溶劑；以及

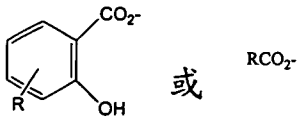
視需要之非與聚合物鍵結之光酸產生劑。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之光阻劑組成物，其中，該光可破壞鹼包含陽離子與陰離子，該陽離子包含：



；

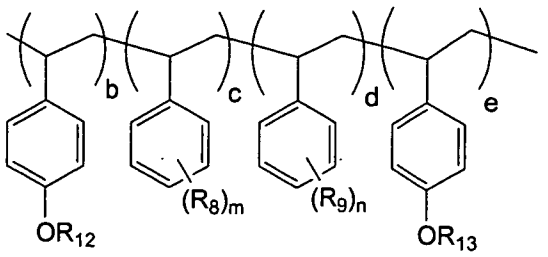
該陰離子包含：



其中，該陽離子或該陰離子中之各 R 係獨立為 H、C_{1-20} 烷基、C_{1-20} 烷氧基、C_{6-20} 芳基、或 C_{6-20} 烷基芳基。

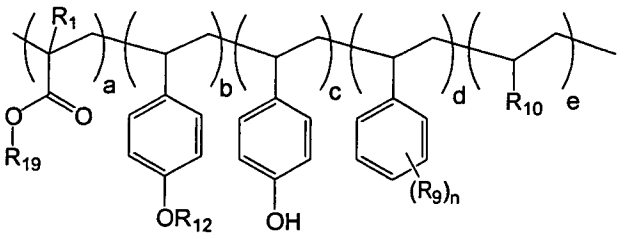
9. 如申請專利範圍第 7 項所述之光阻劑組成物，其中，莫耳分率 a 為大於 0，且 R_6 之該氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基為三級烷基酯基。

10. 如申請專利範圍第 7 項所述之光阻劑組成物，其中，該共聚物具有下式：



其中，R_{12} 為包含氟化或未氟化之 C_{6-25} 芳基之酸可分解縮醛基；每次出現時，R_8 係獨立為為 -OH 或 $-C(CF_3)_2OH$；每次出現時，R_9 係獨立為 F、C_{1-10} 氟烷基、或 C_{1-10} 氟烷氧基；m 為整數 1 至 4；n 為整數 1 至 5；莫耳分率 b 為 0.10 至 0.50，莫耳分率 c 為 0.50 至 0.80，莫耳分率 d 為 0.05 至 0.30，莫耳分率 e 為 0.01 至 0.40；莫耳分率之和 b+c+d+e 為 1。

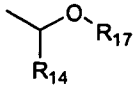
11. 如申請專利範圍第 7 項所述之光阻劑組成物，其中，該共聚物為下式：



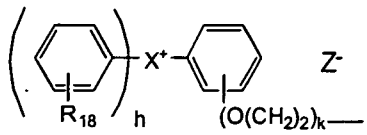
其中，R_1 為 H 或 C_{1-4} 烷基；R_{12} 為包含氟化或未氟化之 C_{6-25} 芳基之酸可分解縮醛基；R_{19} 為氟化或未氟化之 C_{4-20} 三級烷基、氟化或未氟化之 C_{4-20} 三級環烷基或氟化或未氟化之三級或苯甲基系 C_{6-20} 芳基烷基；每次出現時，R_9 係獨立為 F、C_{1-10} 氟烷基、或 C_{1-10} 氟烷氧基；R_{10} 為下式所示之陽離子-鍵結之 C_{10-40} 含光酸產生劑之基：

$-(Ar'')-O-R_{13}$，

其中，Ar" 為 C_{6-20} 單環、多環或稠合多環之芳基；以及

R_{13} =  ;

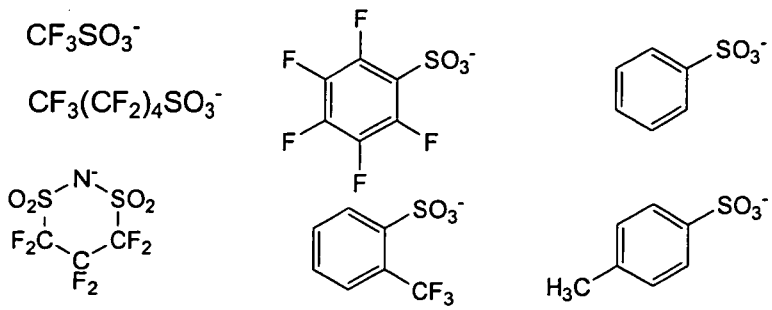
其中，R_{14} 為 H 或 C_{1-4} 烷基；以及 R_{17} 為：

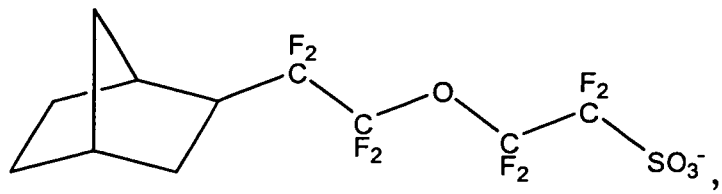
 ;

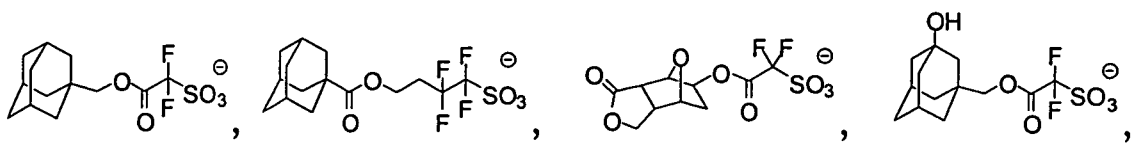
其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基；X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1；以及 k 為 1 至 4，以及 Z^- 為：

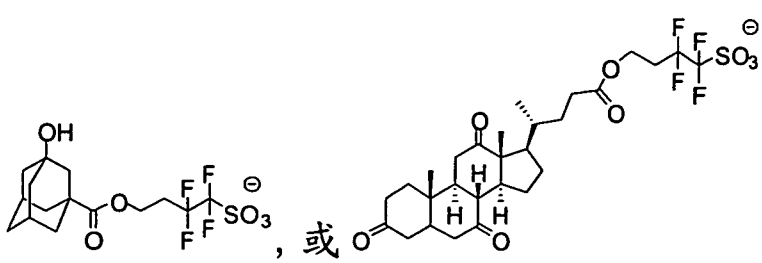
$CF_3SO_3^-$

$CF_3(CF_2)_4SO_3^-$

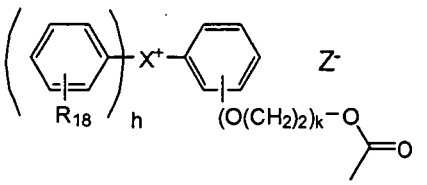






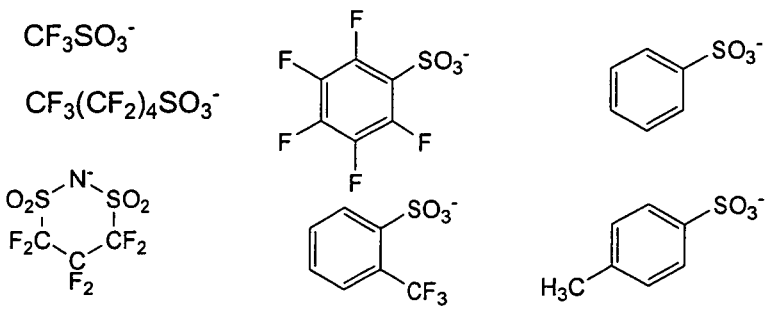
 ;

或 R_{10} 為：

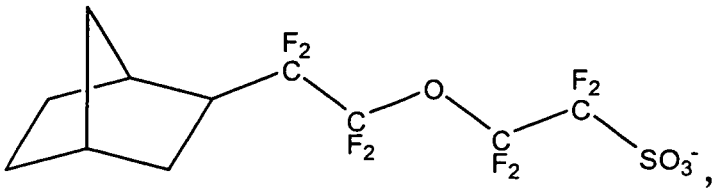


；

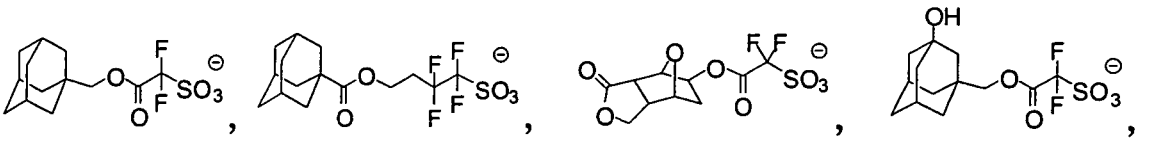
其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基，X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1； k 為 1 至 4，以及 Z^- 為：



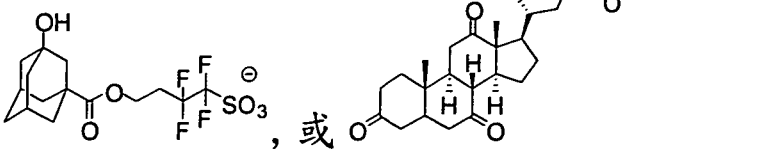
，



，



，



；

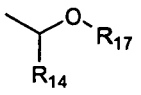
莫耳分率 a 為 0 至 0.80；莫耳分率 b 為大於 0 且小於或等於 0.80；莫耳分率 c 為 0.01 至 0.80；莫耳分率 d 為大於 0 且小於或等於 0.80；以及莫耳分率 e 為大於 0 且小於或等於 0.50；莫耳分率之和 a+b+c+d+e 為 1；以

及 n 為整數 1 至 5。

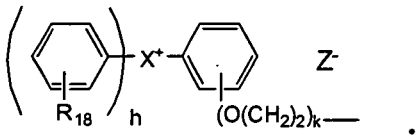
12. 如申請專利範圍第 7 項所述之光阻劑組成物，其中，R_{10} 為下式所示之陽離子-鍵結之 C_{10-40} 含光酸產生劑之基：

$-(Ar'')-O-R_{13}$，

其中，Ar" 為 C_{6-20} 單環、多環或稠合多環之芳基；以及

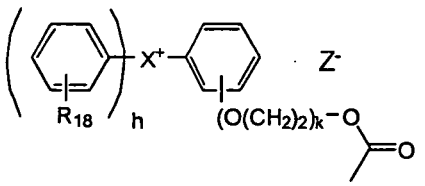
R_{13} =  ；

其中，R_{14} 為 H 或 C_{1-4} 烷基；以及 R_{17} 為：

 ；

其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基；X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1；以及 k 為 1 至 4，且 Z^- 為陰離子。

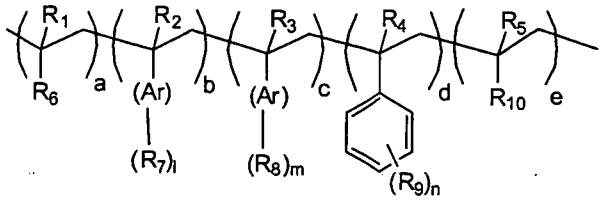
13. 如申請專利範圍第 7 項所述之光阻劑組成物，其中，R_{10} 為：

 ；

其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基，X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1； k 為 1 至 4，且 Z^- 為陰離子。

14. 一種經塗覆基板，包含：

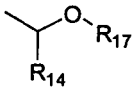
光阻劑層，其包含具下式之共聚物的光阻劑組成物：



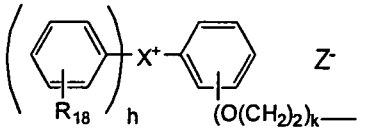
其中，R_1 至 R_5 各獨立為 H、C_{1-6} 烷基、或 C_{4-6} 芳基；R_6 為氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基；各 Ar 係獨立為單環、多環或稠合多環之 C_{6-20} 芳基；每次出現時，R_7 為 $-OR_{11}$，其中，R_{11} 為包含氟化或未氟化之 C_{6-25} 芳基的氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解縮醛基；每次出現時，R_8 係獨立為 $-OR_{11}$ 或 $-C(CF_3)_2OR_{11}$，其中每次出現時，R_{11} 係獨立為 H 或氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基；每次出現時，各 R_9 係獨立為 F、C_{1-10} 氟烷基、或 C_{1-10} 氟烷氧基；R_{10} 為下式所示之陽離子-鍵結之 C_{10-40} 含光酸產生劑之基：

$R_{10}=-(Ar'')-O-R_{13}$，

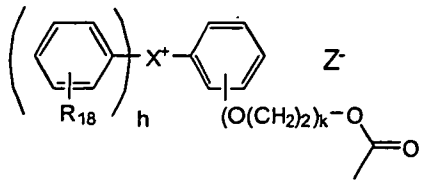
其中，Ar" 為 C_{6-20} 單環、多環或稠合多環之芳基；以及

$R_{13}=$  ；

其中，R_{14} 為 H 或 C_{1-4} 烷基；以及 R_{17} 為：

 ；

其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基；X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1；以及 k 為 1 至 4，且 Z^- 為陰離子；或 R_{10} 為：



；

其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基，X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1；k 為 1 至 4，且 Z^- 為陰離子；莫耳分率 a 為 0 至 0.80；莫耳分率 b 為大於 0 且小於或等於 0.80；莫耳分率 c 為 0.01 至 0.80；莫耳分率 d 為大於 0 且小於或等於 0.80；以及莫耳分率 e 為大於 0 且小於或等於 0.50；莫耳分率之和 a+b+c+d+e 為 1；l 與 m 係獨立為整數 1 至 4；以及 n 為整數 1 至 5；

光可破壞鹼；以及

視需要之非與聚合物鍵結之光酸產生劑；

其中，該光阻劑層係與基板之表面接觸。

15. 一種形成電子裝置之方法，包含：

(a)將申請專利範圍第 7 項所述之光阻劑組成物施加至基板；

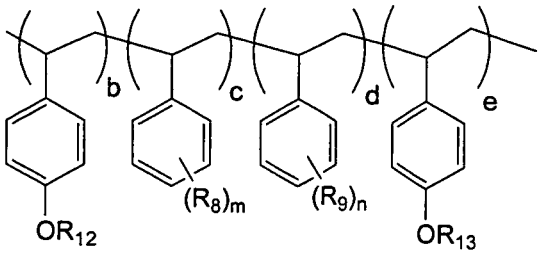
(b)將該光阻劑組成物層圖案式曝光於活化輻射；以及

(c)顯影該經曝光之光阻劑組成物層以提供阻劑浮凸影像。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述之方法，其中，莫耳分率 a 為大於 0，且 R_6 之該氟化或未氟化之 C_{5-30} 酸可分解基為三級烷基酯基。

17. 如申請專利範圍第 15 項所述之方法，其中，該共聚物

具有下式：

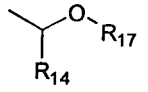


其中，R_{12} 為包含氟化或未氟化之 C_{6-25} 芳基之酸可分解縮醛基；每次出現時，R_8 係獨立為為-OH 或-$C(CF_3)_2OH$；每次出現時，R_9 係獨立為 F、C_{1-10} 氟烷基、或 C_{1-10} 氟烷氧基；m 為整數 1 至 4；n 為整數 1 至 5；莫耳分率 b 為 0.10 至 0.50，莫耳分率 c 為 0.50 至 0.80，莫耳分率 d 為 0.05 至 0.30，莫耳分率 e 為 0.01 至 0.40；莫耳分率之和 b+c+d+e 為 1。

18. 如申請專利範圍第 15 項所述之方法，其中，R_{10} 為下式所示之陽離子-鍵結之 C_{10-40} 含光酸產生劑之基：

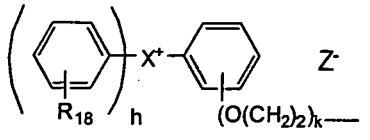
$-(Ar'')-O-R_{13}$，

其中，Ar" 為 C_{6-20} 單環、多環或稠合多環之芳基；以及

R_{13} = 

；

其中，R_{14} 為 H 或 C_{1-4} 烷基；以及 R_{17} 為：

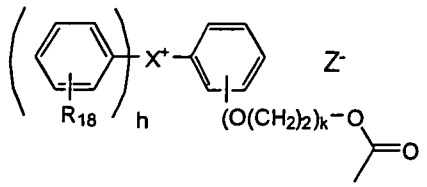


；

其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基；X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1；以及 k 為 1 至 4，

且 Z^- 為陰離子。

19. 如申請專利範圍第 15 項所述之方法，其中，R_{10} 為：



；

其中，R_{18} 為 H 或 C_{1-10} 有機基，X 為 S 或 I，且當 X 為 S 時，h 為 2；或當 X 為 I 時，h 為 1； k 為 1 至 4，且 Z^- 為陰離子。

20. 如申請專利範圍第 15 項所述之方法，其中，該活化輻射係選自電子束及極-紫外光。