



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201250382 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：101113157

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 13 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/012 (2006.01)**
H01L21/312 (2006.01)

G03F7/021 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/14 美國

61/475,661

(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：王大洋 WANG, DEYAN (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 42 頁

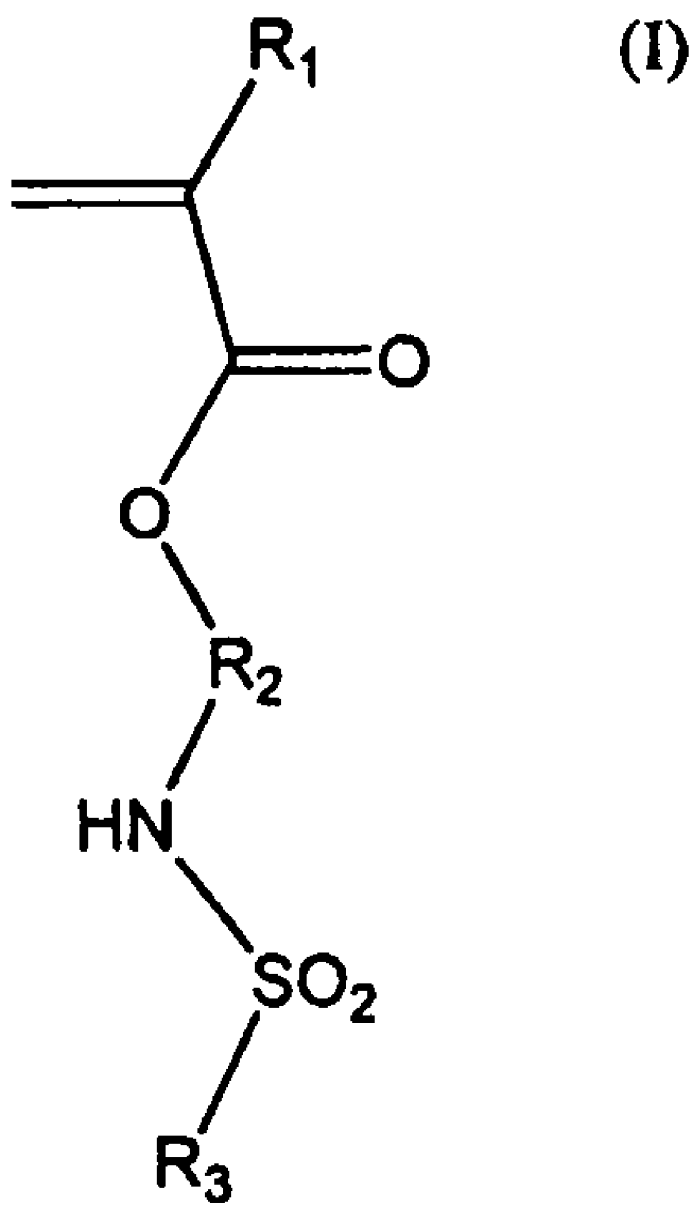
(54)名稱

光微影組成物及製程

COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR PHOTOLITHOGRAPHY

(57)摘要

本發明係提供施用於光阻劑組成物上之頂塗層組成物。發現該組成物於浸潤微影製程中尤其具有應用性。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201250382 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：101113157

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 13 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/012 (2006.01)**
H01L21/312 (2006.01)

G03F7/021 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/14 美國

61/475,661

(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：王大洋 WANG, DEYAN (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

光微影組成物及製程

COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR PHOTOLITHOGRAPHY

(57)摘要

本發明係提供施用於光阻劑組成物上之頂塗層組成物。發現該組成物於浸潤微影製程中尤其具有應用性。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可施用於光阻劑組成物上之頂塗層組成物。本發明發現該組成物尤其可於形成半導體自浸潤微影製程中用作頂塗層。

【先前技術】

光阻劑為用於將影像轉移至基板之光敏膜。光阻劑之塗層係形成於基板上，隨後該光阻劑層係通過光罩曝光於活化輻射源。該光罩具有該活化輻射不可穿透之區域以及該活化輻射可穿透之其他區域。曝光於活化輻射係使該光阻劑塗層發生光誘導之化學轉變，藉以將該光罩之圖案轉移至塗佈有該光阻劑之基板上。曝光之後，藉由與顯影劑接觸使該光阻劑顯影，以提供允許該基板之選擇性加工的浮雕影像。

於半導體裝置中達成奈米(nm)規格之特徵尺寸的一種途徑係使用較短波長之光。惟，難以找到於低於 193 nm 波長時係透明之材料，導致該浸潤微影製程使用液體，從而增加透鏡之數值孔徑(numerical aperture)以將更多之光聚焦至該膜。浸潤微影於成像裝置(如，KrF 或 ArF 光源)之最後表面與該基板如半導體晶圓之第一表面之間採用具有相對高折射率的流體。

於浸潤微影中，該浸潤流體與光阻劑層之間的直接接觸能造成光阻劑之組分淋洗進入該浸潤流體中。此淋洗可造成光學透鏡之污染，並引起該浸潤流體之有效折射率及

透射特性的改變。於用以解決此問題的嘗試中，業經建議使用位於該光阻劑層之上之頂塗層作為界於該浸潤流體與下方光阻劑層之間的阻擋層。惟，於浸潤微影中使用頂塗層存在多種挑戰。依據特徵如頂塗層折射率、厚度、酸度、與該阻劑之化學反應性及浸泡時間，頂塗層之使用可影響，舉例而言，製程窗、臨界維度(CD)變化及阻劑輪廓。此外，由於例如微橋接(micro bridging)缺陷防止適宜之阻劑圖案形成，頂塗層之使用能對裝置良率產生負面影響。

為了改善頂塗材料之效能，業經建議使用自分離(self-segregating)頂塗組成物以形成梯度頂塗層，舉例而言，Daniel P. Sanders 等人 (Self-segregating Materials for Immersion Lithography, Advances in Resist Materials and Processing Technology XXV, Proceedings of the SPIE, Vol. 6923, pp. 692309-1-692309-12 (2008)。理論上，自分離頂塗層將容許於該浸潤流體介面及光阻劑介面皆具有所欲之特性(如於浸潤流體介面之高水後退接觸角及於光阻劑介面之良好顯影劑溶解度)的定制材料。

對於給定之掃描速度顯現低後退接觸角之頂塗層，可導致水痕缺陷。當水滴隨著曝光頭橫跨晶圓移動時而被留在後面，即產生此等缺陷。結果，由於阻劑成份淋洗進入該等水滴中，阻劑敏感度被改變，且水可能滲入下方之阻劑中。具有高後退接觸角之頂塗層將因此為所欲者，以容許浸潤掃描儀以更高掃描速度操作，從而獲得增加之製程

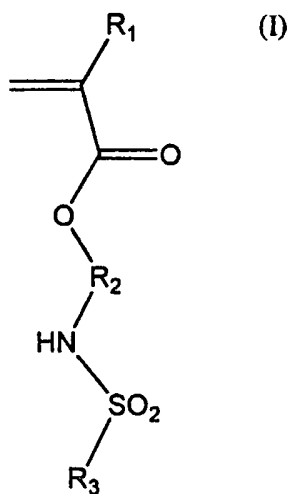
通量。

於該技術領域中，對於用於浸潤微影之改善之自分離頂塗組成物及其使用方法存在持續需求。

【發明內容】

本發明係提供新頂塗組成物及浸潤光微影製程。本發明亦提供可於非浸潤成像製程中使用之用作光阻劑層上之上塗層的新組成物。

根據本發明之第一態樣，係提供適用於在光阻劑層上形成頂塗層的組成物。該組成物係包含：基質聚合物，其係鹼可溶；第一添加劑聚合物，其係水性鹼可溶且包含下述通式(I)之單體的聚合單元：



其中， R_1 係氫、C1至C6烷基或C1至C6氟烷基； R_2 係C3至C8分支鏈伸烷基；以及 R_3 係C1至C4氟烷基；以及，其中，該第一添加劑聚合物係以少於該基質聚合物之量存在於該組成物中，且該第一添加劑聚合物之表面能低於該基質聚合物之表面能；其中，乾燥狀態之該頂塗組成物之層的水後退接觸角為自75至85°。

根據本發明之又一態樣，係提供經塗佈之基板。該經塗佈之基板係包含：在基板上之光阻劑層；以及，在該光阻劑層上之包含如本文揭示之組成物的頂塗層。

根據本發明之再一態樣，係提供加工光阻劑組成物之方法。該方法係包含：(a)將光阻劑組成物施用至基板上以形成光阻劑層；(b)將如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之組成物施用至該光阻劑層上，以形成頂塗層；以及(c)將該頂塗層及光阻劑層曝光於光化輻射。

施用至光阻劑組成物層上之本發明之頂塗層組成物係自分離組成物，其至少可幫助抑制、並且較佳最小化或防止該光阻劑層之組分遷移進入浸潤微影製程中採用的浸潤流體中。此外，於浸潤流體介面處之水動態接觸角特徵，如水後退角，可得以改善。又再者，該頂塗層組成物係提供頂塗層，該頂塗層對於該層之經曝光區域及未經曝光區域兩者皆具有優異之顯影劑溶解度，舉例而言，於水性鹼顯影劑中。

【實施方式】

如本文中所使用者，術語「浸潤流體」係意指插置於曝光工具之透鏡與塗覆有光阻劑之基板之間之用以施行浸潤微影的流體(如，水)。

亦如本文中所使用者，若使用一頂塗組成物時，該浸潤流體中偵檢出之酸或有機材料的量比使用以相同方式加工但不含該頂塗組成物層的相同光阻劑系統降低，則該頂塗層將被認為抑制光阻劑材料遷移進入浸潤流體中。可於

曝光該光阻劑(具有及不具有上塗之頂塗組成物層)之前，及於隨後之將該光阻劑層(具有及不具有上塗之頂塗組成物層)透過浸潤流體曝光的微影加工之後，透過該浸潤流體之質譜分析施行該浸潤流體中光阻劑材料的偵檢。較佳地，相對於不採用任何頂塗層(亦即，該浸潤流體直接接觸該光阻劑層)之相同之光阻劑，該頂塗組成物將停留於該浸潤流體中之光阻劑材料(如，藉由質譜偵檢之酸或有機質)減少至少 10%，更佳地，相對於不採用頂塗層之相同光阻劑，該頂塗組成物將停留於該浸潤流體中之光阻劑材料減少至少 20%、50%或 100%。

於某些態樣中，該頂塗組成物之一種或多種聚合物將具有兩種截然不同之重複單元(共聚物)、三種截然不同之重複單元(三元共聚物)、四種截然不同之重複單元(四元共聚物)、五種截然不同之重複單元(五元共聚物)、甚或升高階聚合物。

本發明之頂塗組成物的聚合物典型可含有各種重複單元，包括具有諸如下述之一者或多者之重複單元：疏水基；弱酸基；強酸基；視需要經取代之分支鏈烷基或環烷基；氟烷基；或極性基，如酯基、醚基、羧基或磺基。

於某些態樣中，該塗覆組成物之一種或多種聚合物將包含一種或多種於微影加工過程中有反應性之基團如，一種或多種可於酸及熱之存在下進行裂解反應之光酸不穩定基，如酸不穩定酯基(如，第三丁酯基如藉由丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯之聚合所提供者、丙烯酸金剛烷

酯)，及/或縮醛基如藉由乙烯基醚化合物之聚合所提供者。

本發明之頂塗組成物可包含各種材料，且該組成物之聚合物典型係具有較高分子量之材料，如具有超過約 3000、4000 或 4500 道爾頓之分子量的材料。該組成物之一種或多種聚合物可具有超過 6000、7000、8000 或 9000 道爾頓之分子量。

本發明之頂塗組成物除了包含該等聚合物組分外，亦可包含一種或多種視需要之組分，例如：一種或多種酸產生劑化合物如一種或多種熱酸產生劑(TAG)化合物及/或一種或多種光酸產生劑(PAG)化合物；以及一種或多種界面活性劑化合物。

本發明之方法及組成物可於各種成像波長下使用，如具有低於 300 奈米(nm)如 248 nm 或低於 200 nm 如 193 nm 奈米之波長的輻射。

頂塗組成物

本發明之頂塗組成物可顯現有利之靜態及動態水接觸角。本發明之頂塗組成物係包括兩種或更多種，較佳係三種或更多種，不同之聚合物。可用於本發明之聚合物可為均聚物，但更典型係包括複數種截然不同之重複單元，且典型係具有兩種或三種截然不同之單元，亦即，共聚物或三元共聚物。該等聚合物係水性鹼可溶者，故自該組成物形成之頂塗層可於使用水性鹼性顯影劑之阻劑顯影步驟中移除，該顯影劑係諸如氫氧化四級銨溶液，如氫氧化四甲基銨(TMAH)。

本發明之頂塗組成物中可採用各種聚合物，包括包含經聚合之丙烯酸酯基、聚酯、及其他重複單元及/或諸如藉由聚環氧烷、聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸醯胺類、經聚合之(甲基)丙烯酸芳族酯類、及經聚合之乙烯基芳族單體所提供之聚合物骨架結構的聚合物。典型地，該等聚合物係個別包括至少兩種不同之重複單元，更佳地，第一聚合物、第二聚合物及第三聚合物之至少兩者係包括至少三種不同之重複單元。該等不同之聚合物可適宜地以可變之相對量存在。

本發明之頂塗組成物之聚合物可含有各種重複單元，包括具有諸如下列之一者或多者之重複單元：疏水基；弱酸基；強酸基；視需要經取代之分支鏈烷基或環烷基；氟烷基；或極性基，如酯基、醚基、羧基或磺醯基。該等聚合物之重複單元上特定之官能基的存在將取決於諸如所欲之該聚合物的功能。

於某些較佳態樣中，該塗覆組成物之一種或多種聚合物將包含一種或多種於微影加工過程中有反應性之基如，一種或多種可於酸及熱之存在下進行裂解反應之光酸不穩定基，如酸不穩定酯基(如，第三丁酯基如藉由丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯之聚合所提供者、丙烯酸金剛烷酯)，及/或縮醛基如藉由乙烯基醚化合物之聚合所提供者。此等基之存在可使得相應之聚合物更易溶於顯影劑溶液中，從而有助於該頂塗層於顯影製程過程中的顯影能力及去除。

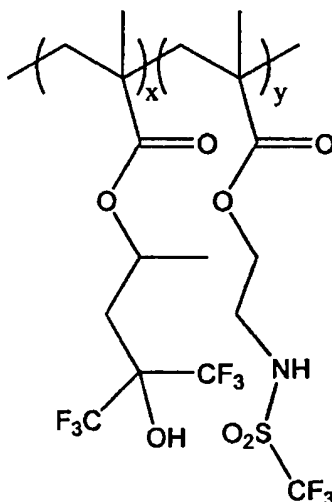
該等頂塗組成物之聚合物典型係具有相對高之分子量，如超過約 3000、4000 或 4500 道爾頓。該等組成物之一種或多種聚合物可具有超過 6000、7000、8000 或 9000 道爾頓之分子量。

本發明之頂塗組成物的聚合物系統係包括三種或更多種截然不同之聚合物。該等聚合物較佳係經選擇以調節該頂塗層之特徵，且係個別服務於特定之目標或功能。此等功能係包括，舉例而言，光阻劑輪廓調節、頂塗層表面調節、降低缺陷及降低該頂塗層與光阻劑層間之介面混合的一者或多者。本發明之聚合物系統較佳係包括基質聚合物及兩種或多種添加劑聚合物，通常，該基質聚合物係基於個體以最大比例存在於該組成物中，且典型係形成該頂塗膜之主要部份。至少一種添加劑聚合物係存在以用於表面調節目標，如改善浸潤流體接觸角特徵。第二添加劑聚合物係存在以用於調整該阻劑特點輪廓及控制阻劑頂部流失。

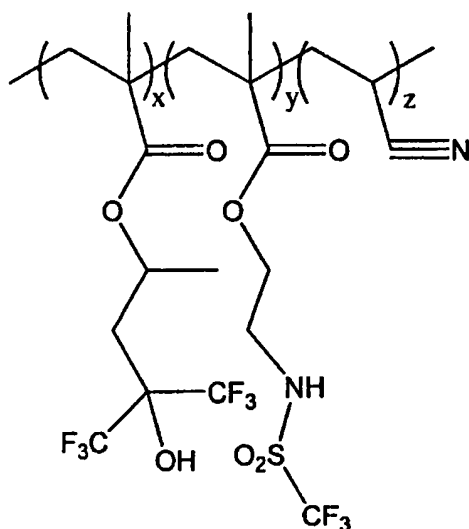
現將揭示可用於本發明之例示性此等聚合物。該基質聚合物可包括，舉例而言，一種或多種重複單元，且典型係具有兩種重複單元。該基質聚合物應提供足夠高之顯影劑溶解速率，以降低由於諸如微橋接造成之整體缺陷性。該基質聚合物可包括，舉例而言，用於提升該聚合物之顯影劑溶解速率的含磺醯胺之單體。對於該基質聚合物，顯影劑溶解速率典型係大於 500 nm/秒。該等基質聚合物典型係經氟化，以降低或最小化該頂塗層與下方光阻劑之間

的介面混合。可使用，舉例而言，氟烷基如 C1 至 C4 氟烷基，典型係氟甲基，將該基質聚合物之一個或多個重複單元氟化。

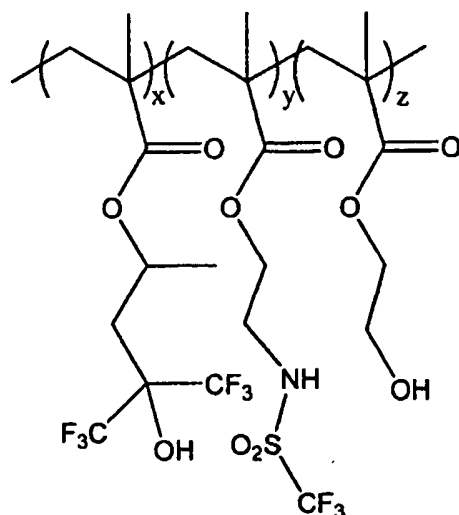
根據本發明之例示性基質聚合物係包括下列者：



其中，基於以該聚合物之重量為基準計，x 係自 0 至 90 wt% (重量百分比)，以及，y 係自 10 至 100 wt%。於例示性之第一基質聚合物中，x/y 係 90/10 wt%；



其中，以該聚合物之重量為基準計，x 係自 0 至 85 wt%，y 係自 10 至 80 wt%，以及，z 係自 5 至 20 wt%。於例示性之基質聚合物中，x/y/z 係 40/45/15 wt%；以及



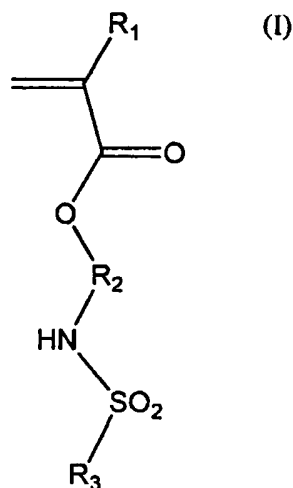
其中，以該聚合物之重量為基準計，x 係自 0 至 85 wt%，y 係自 10 至 80 wt%，以及，z 係自 5 至 20 wt%。於例示性基質聚合物中，x/y/z 係 40/45/15 wt%。

第一添加劑聚合物係提供於該頂塗組成物中，以改善頂塗/浸潤流體介面之表面特性。特別地，該第一添加劑聚合物有益地提供增加之頂塗/浸潤流體介面之浸潤流體後退接觸角，從而容許更快之掃描速度。乾燥狀態之頂塗組成物層所具有之水後退接觸角係自 75 至 85°。詞組「乾燥狀態」係意指，以整個組成物為基準計，係含有 8 wt% 或更少之溶劑。

該第一添加劑聚合物應具有比該系統中存在之基質聚合物及其他添加劑聚合物明顯低的表面能，且本質上不與該系統中存在之基質聚合物及其他添加劑聚合物互溶。如是，該頂塗層可自分離，其中，於塗覆過程中，該第一添加劑聚合物遷移至該頂塗層之表面，與其他聚合物分離開來。所得頂塗層因此於頂塗/浸潤流體介面富含該第一添加劑聚合物。該聚合物典型係於光微影處理之前及之後皆具

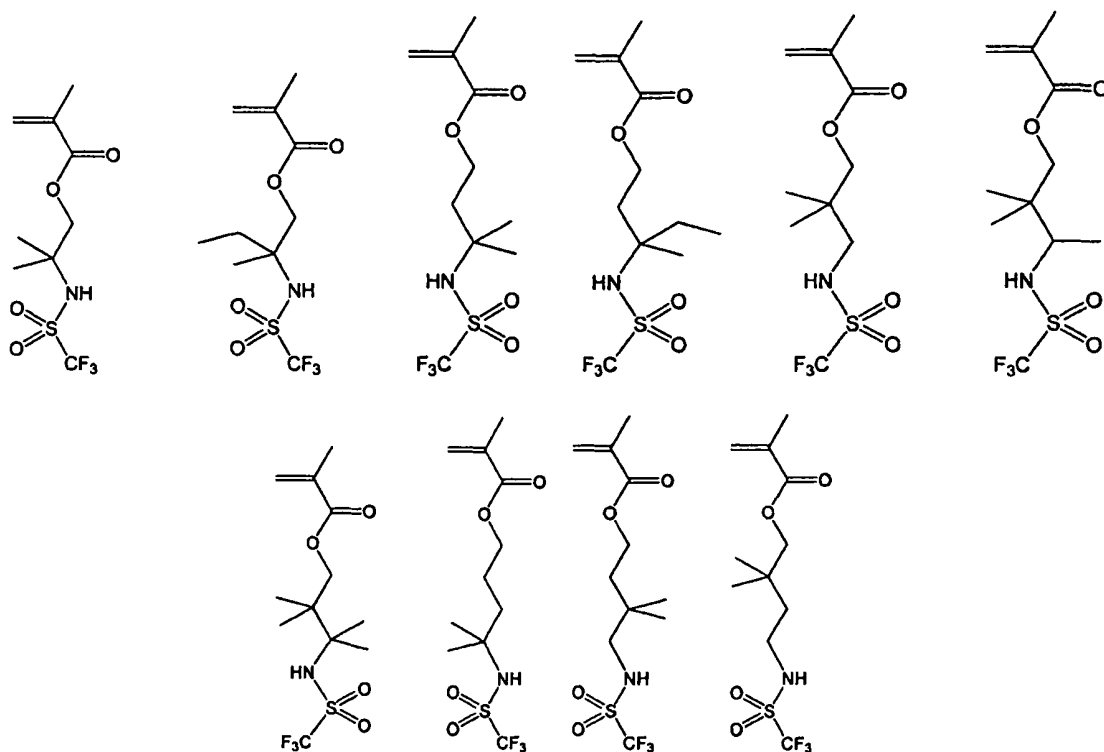
有優異之顯影性，且典型係顯現諸如 1 埃(A)/秒或更高之暗域顯影劑溶解速率。

該第一添加劑聚合物係水性鹼可溶，且包含下述通式(I)之單體的聚合單元：

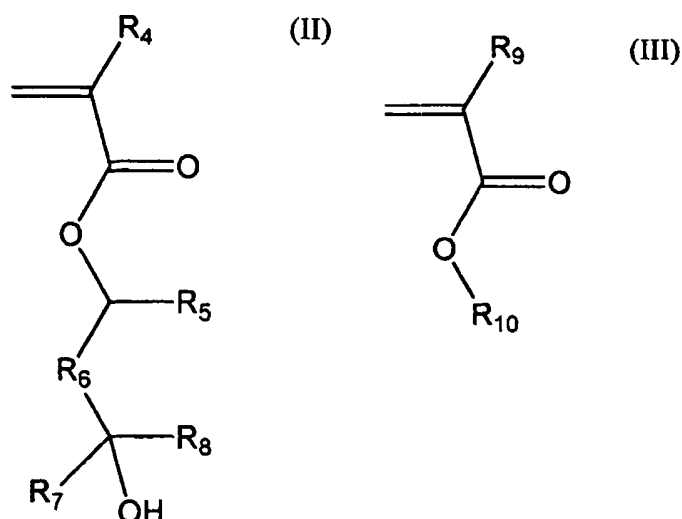


其中， R_1 係氫、C1 至 C6 烷基(較佳係甲基)或 C1 至 C6 氟烷基； R_2 係 C3 至 C8 分支鏈伸烷基，較佳係具有兩個或更多個分支鏈碳原子；以及， R_3 係 C1 至 C4 氟烷基如氟甲基或氟乙基。

咸信，通式(I)之單體可提供改善之暗域顯影劑溶解速率，同時保持高後退接觸角。適宜之通式(I)之單體係包括，舉例而言，

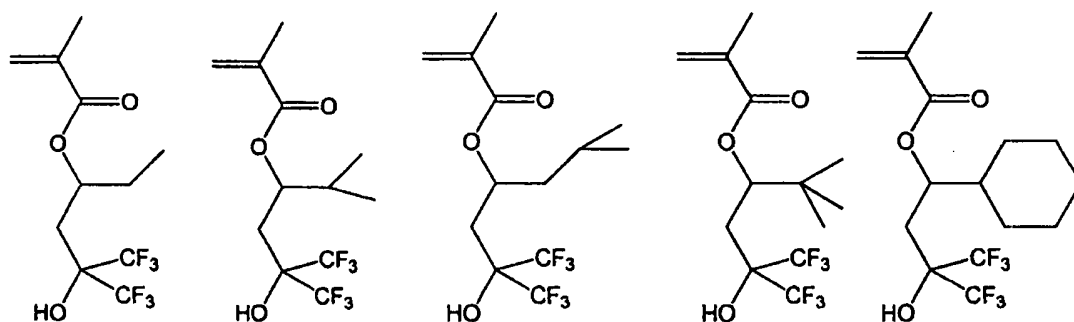


該第一添加劑聚合物可復包括一種或多種額外之單元，舉例而言，用於提升顯影劑溶解度的含氟醇基之單元，及/或具有一種或多種酸不穩定官能基以於加工該光阻之後(如於曝光於活化輻射並進行曝光後烘焙之後)提升其於顯影劑溶液中之溶解度的單元。用於根據本發明之第一添加劑聚合物中的例示性額外之單元係包括下述通式(II)之單體及/或下述通式(III)之單體的聚合單元：

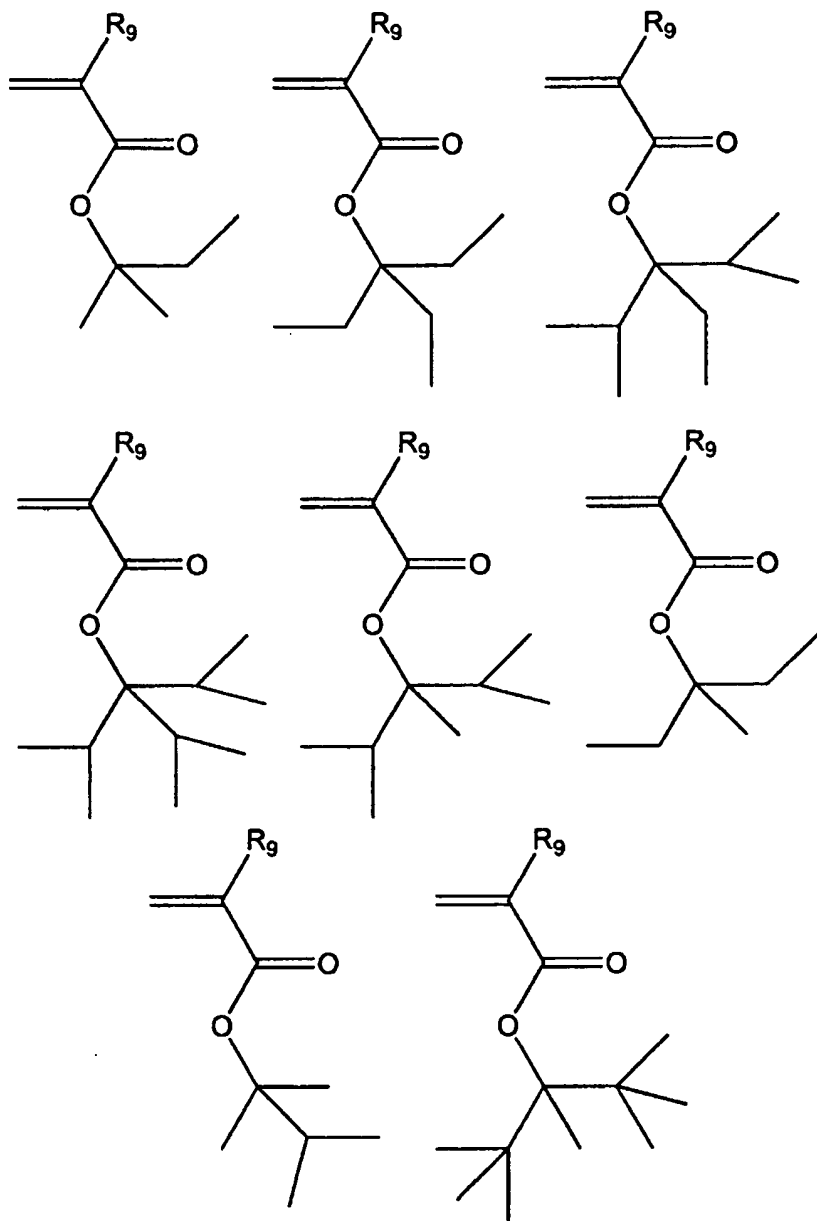


其中， R_4 與 R_9 係獨立為氫、C1至C6烷基或C1至C6氟烷基； R_5 係視需要經取代之C3至C10環烷基如環己基，或C3至C10分支鏈烷基，舉例而言，異烷基如異丙基或異丁基； R_6 係視需要經取代之C1至C6伸烷基，較佳係亞甲基或伸乙基； R_7 與 R_8 係各獨立為C1至C4氟烷基，較佳係三氟甲基；以及， R_{10} 係酸不穩定離去基，較佳係具有低活化能，例如彼等具有分支鏈烷基結構者。較佳地，該第一添加劑聚合物係包括通式(II)及(III)兩者之單體的聚合單元。

咸信，通式(II)之單體容許提升之動態接觸角，舉例而言，增加之後退角及降低之滑動角，且容許改善顯影劑親和性及溶解性。適宜之通式(II)之單體係包括，舉例而言，下列者：

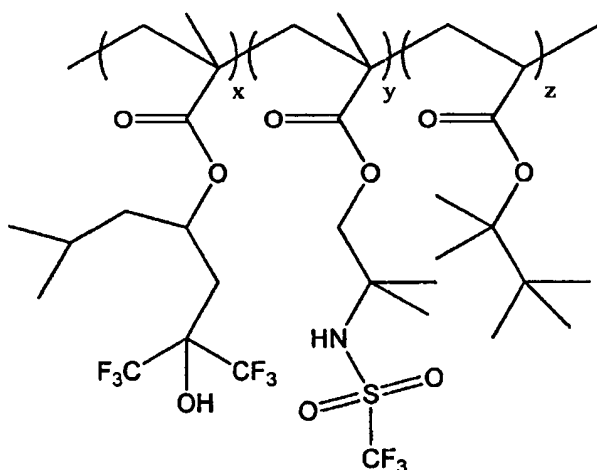


咸信，通式(III)之單體由於該等酸不穩定基而提供提升之曝光區域之顯影劑溶解，以及提供改善之動態接觸角。適宜之通式(III)之單體係包括，舉例而言，下列者：



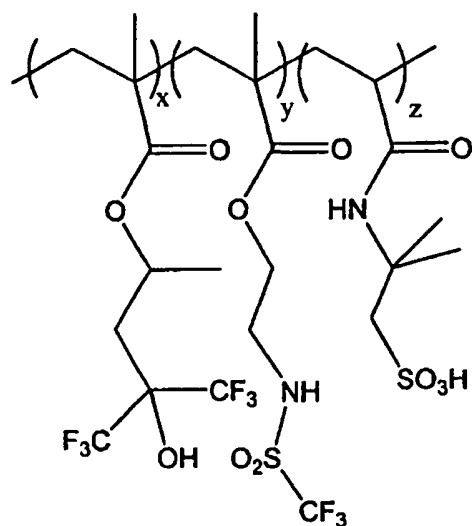
其中， R_9 係如上揭通式(I)之單體般定義者。

可於本發明中用作該第一添加劑聚合物之例示性聚合物係包括下列者：

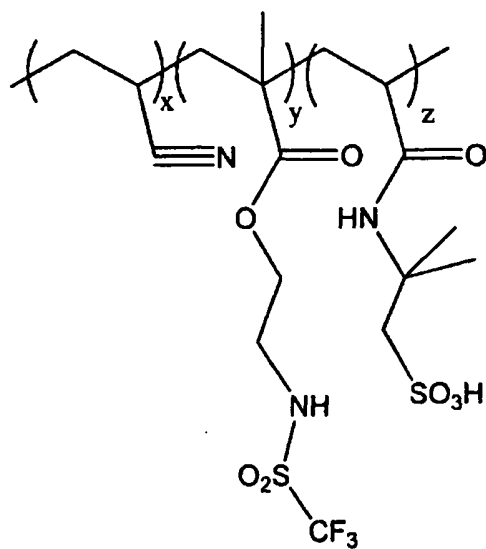


其中，以該聚合物之重量為基準計，x 係自 0 至 89 wt%，y 係自 10 至 80 wt%，以及，z 係自 5 至 30 wt%。於例示性聚合物中，x/y/z 係 50/25/25、55/25/20 及 65/25/10 wt%。除了該基質聚合物及第一添加劑聚合物外，較佳係提供第二添加劑聚合物，其典型係用於調整該阻劑特徵輪廓及控制阻劑頂部流失。該第二添加劑聚合物典型係包括一種或多種強酸官能基，舉例而言，磺酸基。該第二添加劑聚合物應與該基質聚合物可互混，同時，如上述者，通常與該第一添加劑聚合物不可互混。

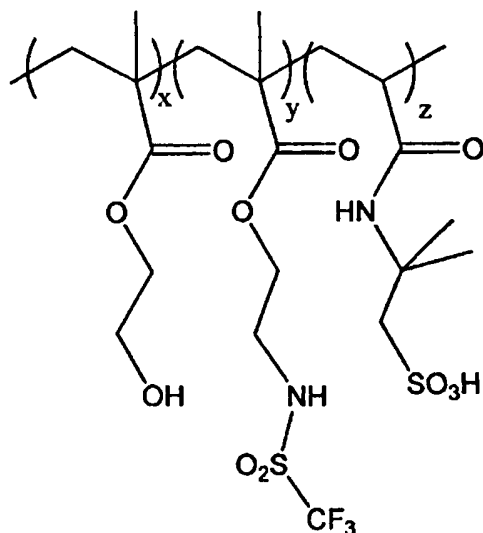
可於本發明中用作該第二添加劑聚合物之例示性聚合物係包括下列者：



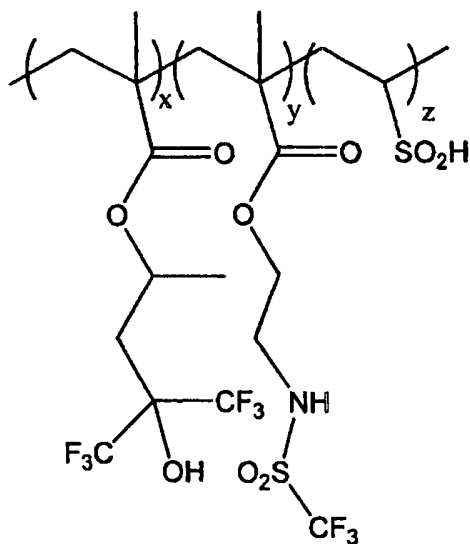
其中，以該聚合物之重量為基準計，x 係自 0 至 89 wt%，y 係自 10 至 99 wt%，以及，z 係自 1 至 5 wt%。於例示性聚合物中，x/y/z 係 10/85/5 wt%；



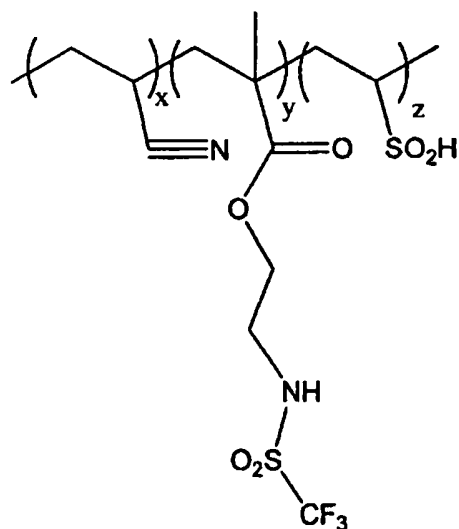
其中，以該聚合物之重量為基準計，x 係自 5 至 20 wt%，y 係自 75 至 94 wt%，以及，z 係自 1 至 5 wt%。於例示性聚合物中，x/y/z 係 15/80/5 wt%；



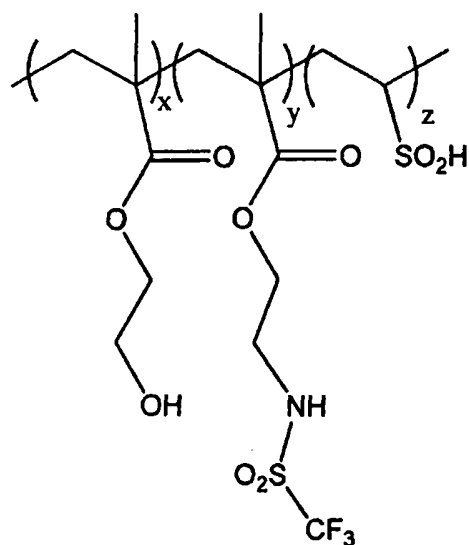
其中，以該聚合物之重量為基準計，x 係自 5 至 20 wt%，y 係自 75 至 94 wt%，以及，z 係自 1 至 5 wt%；



其中，以該聚合物之重量為基準計，x 係自 0 至 89 wt%，y 係自 10 至 99 wt%，以及，z 係自 1 至 5 wt%。於例示性聚合物中，x/y/z 係 10/87/3 wt%；



其中，以該聚合物之重量為基準計，x 係自 5 至 20 wt%，y 係自 75 至 94 wt%，以及，z 係自 1 至 5 wt%。於例示性聚合物中，x/y/z 係 15/82/3 wt%；以及



其中，以該聚合物之重量為基準計，x 係自 5 至 20 wt%，y 係自 75 至 94 wt%，以及，z 係自 1 至 5 wt%。於例示性聚合物中，x/y/z 係 10/87/3 wt%。

如上所述，該頂塗組成物可含有一種或多種酸產生劑化合物，舉例而言，一種或多種熱酸產生劑化合物及/或一種或多種光酸產生劑化合物。視需要，該頂塗組成物可不

含此等酸產生劑化合物。在這點上，酸產生劑化合物可藉由在加工過程中自該下方光阻劑遷移進入該頂塗層，使得他們不必作為頂塗組成物之一部份而分開加入。適宜之熱酸產生劑係包括離子性或實質上中性熱酸產生劑，舉例而言，芳烴磺酸銨鹽。適宜之 PAG 係化學增幅型光阻劑技術領域中已知者，且包括，舉例而言，鎔鹽如三苯基鎔鹽、硝基苄基衍生物、磺酸酯、重氮甲烷衍生物、乙二肟(glyoxime)衍生物、N-羥基醯亞胺化合物之磺酸酯衍生物以及含鹵三吡化合物。若採用該一種或多種酸產生劑，則該酸產生劑可以相對小量用於頂塗組成物中，舉例而言，為該組成物之乾燥組分(除了溶劑載劑之外的全部組分)總量之 0.1 至 8 wt%，如為該乾燥組分之總量的約 2 wt%。一種或多種酸產生劑化合物之該用途可有益地影響微影效能，尤其是圖案化於下方阻劑層中經顯影之影像的解析度。

較佳之頂塗組成物層於 193 nm 將具有約 1.4 或更高之折射率，包括於 193 nm 係約 1.47 或更高之折射率。此外，對於任何特定之系統，可藉由改變該頂塗組成物中一種或多種聚合物的組成，包括變更聚合物摻合物組分之比率，或藉由改變頂塗組成物之任何聚合物的組成，而調整該折射率。例如，增加頂塗層組成物中有機物的量可對該層提供增加之折射率。

較佳之頂塗層組成物於目標曝光波長如 193 nm 或 248 nm 將具有之折射率將界於該浸潤流體之折射率與該光阻劑之折射率之間。

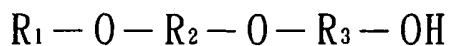
用以配製及澆鑄頂塗組成物之典型溶劑材料係能溶解或分散該頂塗層組成物之組分但不明顯溶解下方光阻層之任何溶劑。更特別地，用以配製頂塗組成物之適宜溶劑係包括下列之一種或多種：醇類如正丁醇、伸烷基二醇類如丙二醇，但並不限於此。或者，可使用非極性溶劑如脂肪族及芳香族烴類，及烷基醚類如十二烷基醚、異丁烷基醚及異戊基醚。該溶劑系統中之一種或多種溶劑可個別地為實質純形式，意指於該溶劑中存在之該溶劑分子之異構物的量係低於 5 wt%，舉例而言，低於 2 wt%或低於 1 wt%。視需要，該溶劑可包括該溶劑分子之異構物的混合物，其中，存在之該等異構物的量係大於 5 wt%，舉例而言，大於 10 wt%，大於 20 wt%，大於 40 wt%，大於 60 wt%，大於 80 wt%或大於 90 wt%。較佳係使用不同溶劑(如兩種、三種或更多種溶劑)之混合物，以達成將第一添加劑聚合物與於組成物中之一種或多種其他聚合物分離之有效相分隔，以及降低配方之黏度，使得分注體積下降。

於一例示性態樣，可於本發明之頂塗組成物中使用三溶劑系統。該溶劑系統可包括，舉例而言，主要溶劑、稀釋劑溶劑及添加劑溶劑。該主要溶劑典型係顯現對於該頂塗組成物之非溶劑組分之優異的溶解性特徵。雖然該主要溶劑之所欲之沸點將取決於該溶劑系統之其他組分，該所欲之沸點典型係低於該添加劑溶劑，且典型係自 120 至 140 °C 如約 130°C。適宜之主要溶劑係包括，舉例而言，C4 至 C8 正醇類如正丁醇、異丁醇、2-甲基-1-丁醇、異戊醇、

2,3-二甲基-1-丁醇、4-甲基-2-戊醇、異己醇及異庚醇，其異構物及其混合物。基於該溶劑系統，該主要溶劑典型係以自 30 至 80 wt%之量而存在。

該稀釋劑溶劑係存在以降低黏度並改善於較低分注體積之塗覆覆蓋率。對於該組成物之非溶劑組分，相對於該主要溶劑，該稀釋劑溶劑典型係較差之溶劑。雖然該稀釋劑溶劑之所欲之沸點將取決於該溶劑系統之其他組分，其典型係自 140 至 180°C 如約 170°C。適宜之稀釋劑溶劑係包括，舉例而言，烷烴類如 C8 至 C12 正烷類，舉例而言，正辛烷、正癸烷及十二烷，其異構物及其異構物之混合物；及/或烷基醚類如彼等式 R_1-O-R_2 者，其中， R_1 與 R_2 係獨立選自 C2 至 C8 烷基、C2 至 C6 烷基及 C2 至 C4 烷基。該烷基醚基可係線性或分支鏈，且可為對稱或非對稱。特別適宜之烷基醚類係包括，舉例而言，異丁基醚、異戊基醚、異丁基異己基醚、其異構物及其混合物。基於該溶劑系統，該稀釋劑溶劑典型係以自 10 至 70 wt%之量而存在。

該添加劑溶劑係存在以促進該頂塗組成物中相分離聚合物與一種或多種其他聚合物之間的相分隔，以促進自分離頂塗結構。此外，更高沸點之添加劑溶劑可降低塗覆過程中之尖端乾燥效應(tip drying effect)。對於該添加劑溶劑，典型係具有比該溶劑系統之其他組分更高的沸點。雖然該添加劑溶劑之所欲之沸點將取決於該溶劑系統之其他組分，其典型係自 170 至 200°C 如約 190°C。適宜之添加劑溶劑係包括，舉例而言，羥基烷基醚類，如下式之彼等：



其中， R_1 係視需要經取代之 C1 至 C2 烷基，以及， R_2 與 R_3 係獨立選自視需要經取代之 C2 至 C4 烷基，及此等羥基烷基醚類(包括異構物)之混合物。例示性羥基烷基醚類係包括二烷基二醇單烷基醚類及其異構物，舉例而言，二乙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、其異構物及其混合物。以該溶劑系統為基準計，該添加劑溶劑係以自 3 至 15 wt%之量而存在。

特別適宜之三溶劑系統係包括重量比為 49/45/6 之 4-甲基-2-戊醇/異戊基醚/二丙二醇單甲醚。雖然業經揭示關於三組分系統之例示性溶劑系統，應明瞭，可使用額外之溶劑。舉例而言，可採用一種或多種額外之主要溶劑、稀釋劑溶劑、添加劑溶劑及/或其他溶劑。

可藉由將該等聚合物混合入一種或多種極性溶劑如彼等上揭指出者或一種或多種非極性溶劑如上揭指出之脂肪族基芳香族烴類中，而適宜地製備頂塗或組成物。整體組成物之黏度典型係自 1.5 至 2 厘泊(cp)。

下述實例係提供本發明之頂塗組成物的例示性製備。

光阻劑

多種光阻劑組成物可與本發明之頂塗層組成物及製程組合使用。

如上所述，根據本發明使用之典型光阻劑係包括正作用或負作用化學增幅型光阻劑，亦即，正作用阻劑組成物，其進行一種或多種組成物組分之酸不穩定基的光酸促進去

保護反應，以使得該阻劑之塗層的經曝光區域比未曝光區域更易溶於水性顯影劑中；以及負作用阻劑組成物，其進行光酸促進之交聯反應，以使得該阻劑之塗層的經曝光區域比未曝光區域更難溶於顯影劑溶液中。其中，典型係正作用材料。含有共價鏈結至該酯之羧基氧之三級非環狀烷基碳(如，第三丁基)或三級脂環族碳(如，甲基金剛烷基)的酯基，一般係本發明之微影系統之光阻劑中所採用之聚合物的較佳光酸不穩定基。縮醛類光酸不穩定基亦可係較佳者。

可根據本發明使用之光阻劑典型係包含聚合物組分及光活性(photoactive)組分。典型地，該聚合物係具有賦予該阻劑組成物鹼性顯影性之官能基。舉例而言，典型係包含極性官能基如羥基或羧酸根(carboxylate)之樹脂黏合劑。典型地，聚合物組分係以足以使該阻劑能使用水性鹼性溶液顯影的量用於阻劑組成物中。

對於在超過 200 nm 如 248 nm 之波長成像，酚樹脂(phenolic resins)係典型者。典型之酚樹脂係可藉由相應單體於催化劑之存在下嵌段聚合、乳液聚合或溶液聚合所形成的聚(乙烯基酚)。可用於聚乙烯基酚樹脂之製造的乙烯基酚可藉由，舉例而言，將可商購之香豆素或經取代之香豆素水解，隨後藉由將所得羥基肉桂酸脫羧基而製備之。可用之乙烯基酚亦可藉由相應之羥基烷基酚之脫氫反應製備之，或藉由自經取代或非取代之羥基苯甲醛與丙二酸之反應所得之羥基肉桂酸的脫羧反應而製備之。自此等

乙烯基酚製備之聚乙烯基酚樹脂較佳係具有約 2,000 至約 60,000 道爾頓的分子量範圍。

其他具有酸不穩定去封阻(deblocking)基之用於本發明之正作用化學增幅型光阻劑的典型樹脂業經揭露於第 0829766A2 號歐洲專利申請案(具有縮醛之樹脂及縮酮樹脂)及第 0783136A2 號歐洲專利申請案(包括下列單元之三元聚合物及其他共聚物：1) 苯乙烯；2) 羥基苯乙烯；以及 3) 酸不穩定基，尤指丙烯酸烷基酯酸不穩定基如丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯)。通常，具有各種酸不穩定基之樹脂將係適宜者，如酸敏感之酯類、碳酸酯類、醚類、鹽亞胺等。該等光酸不穩定基更典型係為聚合物骨架之側鏈，即便亦可採用具有與該聚合物骨架呈一體之酸不穩定基的樹脂。

對於在低於 200 nm(sub-200 nm)之波長如 193 nm 成像，典型之光阻劑係含有一種或多種實質上、本質上或完全不含苯基或其他芳族基的聚合物。舉例而言，對於在低於 200 nm 成像，典型之光阻劑聚合物係含有低於約 5 莫耳百分比(mole%)之芳族基，更典型低於約 1 或 2 mole%之芳族基，更典型低於約 0.1、0.02、0.04 及 0.08 mole%之芳族基，以及再更典型低於約 0.01 mole%之芳族基。特別有用之聚合物係完全不含芳族基。芳族基可高度吸收低於 200 nm 之輻射，並因此通常係不欲用於在此等短波長輻射下成像之光阻劑的聚合物中。

實質上或完全不含芳族基且可與 PAG 配製於一起以提

供在次 200 nm 成像之光阻劑的適宜聚合物係揭露於第 930542A1 號歐洲專利申請案、第 6,692,888 號美國專利及第 6,680,159 號美國專利中。

實質上或完全不含芳族基之適宜之聚合物係適當地含有丙烯酸酯單元，如光酸不穩定丙烯酸酯單元，如藉由丙烯酸甲基金剛烷酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷酯、丙烯酸乙基葑酯(ethylfenchylacrylate)、甲基丙烯酸乙基葑酯(ethylfenchylmethacrylate)等之聚合反應而提供者；稠合之非芳族脂環族基，如可藉由降莖烯化合物或其他具有環內碳-碳雙鍵之脂環族化合物的聚合反應而提供者；酸酐，如可係藉由馬來酸酐及/或伊康酸酐之聚合反應而提供者等。

可用於本發明之負作用光阻劑組成物係包含在曝露於酸時將固化、交聯或硬化之材料的混合物及本發明之光活性組分。特別有用之負作用組成物係包含樹脂黏合劑，如酚樹脂、交聯劑組分及光活性組分。此等組成物及其用途業經揭露於第 0164248B1 號歐洲專利、第 0232972B1 號歐洲專利及第 5,128,232 號美國專利中。用作該樹脂黏合劑組分之典型酚樹脂係包括直鏈酚醛樹脂(novolaks)及聚(乙烯基酚)，如上揭之彼等。典型之交聯劑係包括胺系材料，包括三聚氫胺、甘脲(glycoluril)、苯胍胺(benzoguanamine)系材料及脲系材料。三聚氫胺-甲醛樹脂通常係最典型者。此等交聯劑係可商購者，舉例而言，氰特公司(Cytec Industries)以商品名 Cymel 300、301 及

303 販售之三聚氫胺樹脂；氰特公司以商品名 Cymel 1170、1171 及 1172 販售之甘脲；特諾爾艾佩斯公司(Teknor Apex Company)以商品名 Beetle 60、65 及 80 販售之脲系樹脂；以及氰特公司以商品名 Cymel 1123 及 1125 販售之苯脲胺樹脂。

對於在低於 200 nm 之波長如 193 nm 成像，典型之負作用光阻劑係揭露於第 03077029 號世界專利中。

可用於本發明之阻劑的樹脂組分典型係以足以使得該阻劑之經曝光之塗層能以諸如水性鹼性溶液顯影的量而使用。更特別地，樹脂黏合劑將適當地佔該阻劑之總固體的 50 至約 90 wt%。該光活性組分應以足以能於該阻劑之塗層中產生潛像的量而存在。更具體言之，該光活性組分將適當地以阻劑之總固體之約 1 至 40 wt% 的量而存在。典型地，較少量之光活性組分將適用於化學增幅型阻劑。

可用於本發明之阻劑組成物亦包含 PAG，其用量足以在曝光於活化輻射時於該阻劑自塗層中產生潛像。適宜之 PAG 係如上述頂塗組成物中揭示者。

該阻劑之視需要之添加劑典型係添加之鹼，特別是氫氧化四丁基銨(TBAH)，或乳酸四丁基銨，其能提升經顯影之阻劑浮雕影像的解析度。對於在 193 nm 成像之阻劑，典型之添加之鹼係受阻胺(hindered amine)如二氮雜雙環十一烯或二氮雜雙環壬烯。相對於總固體，該添加之鹼係適當地以相對小量使用，舉例而言，約 0.03 至 5 wt%。

根據本發明使用之光阻劑亦可含有其他視需要之材

料。舉例而言，其他視需要之添加劑，包括抗條紋劑 (anti-striation agent)、塑化劑及增速劑。此等視需要之添加劑典型將以小濃度存在於光阻劑組成物中，但填料及染料可以相對大濃度存在，舉例而言，以阻劑之乾組分之總重為基準計，填料及染料之量係自約 5 至 30 wt%。

可用於本發明之光阻劑通常系藉由下述習知過程製備之。舉例而言，本發明之阻劑可藉由將該光阻劑之組分溶解於適宜之溶劑中而將其製備為塗覆組成物，該溶劑係，舉例而言，二醇醚如 2-甲氧基乙醚(二甘醇二甲醚)、乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚；丙二醇單甲醚醋酸酯；乳酸酯類，如乳酸乙酯或乳酸甲酯，且較佳係乳酸乙酯；丙酸酯類，特別是丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸乙氧基丙酸乙酯；賽璐蘇酯類，如甲基賽璐蘇醋酸酯；芳族烴類，如甲苯或二甲苯；或酮類，如甲基乙基酮、環己酮及 2-庚酮。該光阻劑之固體含量典型係，以該光阻劑組成物之總重為基準計，於 5 wt%與 35 wt%之間變動。此等溶劑之摻合物亦係適宜者。

微影加工

可藉由諸如旋塗、浸塗、輥塗或其他傳統塗覆技術將液體光阻劑組成物施用至基板，典型係旋塗。當旋塗時，可基於所使用之具體旋塗設備、該溶液之黏度、旋塗頭之速度及旋塗所需之時間量來調節該塗覆溶液之固體含量，以提供所欲之膜厚。

根據本發明使用之光阻劑組成物係適宜地施用至涉及

塗覆光阻劑之傳統製程中使用的基板上。舉例而言，可將該組成物施用至用於製造微處理器及其他積體電路元件之矽晶圓上或覆蓋有氧化矽之矽晶圓上。亦可適當地採用鋁-氧化鋁、砷化鎵、陶瓷、石英、銅、玻璃基板等。光阻劑亦可適當地施用於抗反射層，特別是有機抗反射層上。

可藉由任何適宜之方法(典型係藉由旋塗)，將本發明之頂塗組成物(如上述關於光阻劑組成物中揭示者)施用至該光阻劑組成物上。

將該光阻劑塗覆至表面上之後，可藉由加熱以移除溶劑而乾燥，典型係直至該光阻劑塗層無黏性；或者，如上所述，可於業經施用該頂塗層組成物之後，乾燥該光阻劑層，於單一熱處理步驟中實質上移除來自該光阻劑組成物層及頂塗組成物層兩者之溶劑。

隨後，將具有頂塗組成物層之光阻劑層曝露於圖案化之輻射，該輻射係用以活化該光阻劑之光活性組分。

於浸潤微影系統中，界於曝光工具(特別是投影透鏡)與塗有光阻劑之基板之間的空間係由浸潤流體如水、或水與一種或多種添加劑之混合物所佔據，該添加劑係諸如硫酸銻，其可對流體提供提升之折射率。典型地，該浸潤流體(如，水)係業經處理以避免氣泡，舉例而言，將水脫氣以避免奈米氣泡。

本文中，「浸潤曝光」或其他類似術語之意義係表示，曝光係以插置於曝光工具與經塗覆之光阻劑組成物層之間的流體層(如：水，或水與添加劑)予以施行。

於曝光步驟(無論插置流體之浸潤曝光或不插置此流體之非浸潤曝光)過程中，該光阻劑組成物層係曝光於經圖案化之活化輻射，曝光能量典型係約 1 至 100 毫焦耳(mJ)/平方公分(cm²)之範圍，取決於該曝光工具及該光阻劑組成物之組成。本文中，將光阻劑組成物曝光於活化該光阻劑之輻射的意義表示，該輻射係能夠藉由諸如造成光活性組分之反應，如自光酸產生劑化合物製造光酸，而於該光阻劑內形成潛像。

如上所述，光阻劑組成物可藉由短曝光波長，特別是低於 300nm 及低於 200 nm 之曝光波長予以光活化，且特佳之曝光波長係 248 nm 及 193 nm，以及 EUV 及 157 nm。曝光之後，該組成物之膜層典型係於自約 70°C 至約 160°C 之溫度範圍予以烘烤。

之後，典型係藉由使用水性鹼顯影劑處理而顯影該膜，該顯影劑係選自：氫氧化四級銨溶液，如氫氧化四烷基銨溶液，典型係 0.26 N 氫氧化四甲基銨；胺溶液，如乙胺、二乙胺、正丙胺、二正丙胺、三乙胺、或甲基二乙基胺；醇胺類，如二乙醇胺或三乙醇胺；以及環狀胺類，如吡咯或吡啶。通常，顯影係根據該技術領域中所認知之過程予以施行。

將塗覆於基板上之光阻劑顯影之後，可選擇性地加工該經顯影之基板之不具有阻劑的區域，舉例而言，根據該技術領域中習知之過程化學蝕刻或鍍覆基板之不具有阻劑的區域。對於微電子基板之製造，舉例而言，二氧化矽晶

圓之製造，適宜之蝕刻劑係包括其他蝕刻劑如鹵素電漿蝕刻劑，如氯系蝕刻劑或氟系蝕刻劑，如作為電漿流施用之 Cl_2 或 CF_4/CHF_3 蝕刻劑。於該等加工之後，可施用習知之剝離過程將阻劑自經處理之基板移除。

下列非限制性實施例係例示性說明本發明。

[實施例]

聚合物合成

如下揭者合成下列聚合物：

基質聚合物	添加劑聚合物 1	添加劑聚合物 2

實施例 1：基質聚合物合成

單體 A = 2-甲基丙烯酸 4,4,4-三氟-3-羥基-1-甲基-3-(三氟甲基)丁基酯

單體 B = 2-甲基丙烯酸 2{[(三氟甲基)磺基]胺基}乙基酯

將 9.0 公克(g)單體 A、1.0 g 單體 B 及 17.0 g 4-甲基-2-戊醇(MIBC)添加至容器中。搖動該容器以溶解兩種單體。然後，將該容器置入冰浴中，以與該浴達到溫度平衡。

將 0.3 g Vazo™ 52 起始劑(杜邦公司(DuPont))添加至該容器中，搖動該容器以溶解該起始劑，再將該容器放回冰浴中。將 30 g 4-甲基-2-戊醇充填入具有磁力攪拌棒及加熱控制熱電偶之 100 毫升(mL)三頸圓底燒瓶中，於攪拌下加熱至 85°C。將該單體/起始劑溶液以 4.17 微升(μL)/秒(約 90 分鐘之饋入時間)之饋入速度饋入該反應器中。饋料之後，令反應器之溫度於 85°C 再維持 2 小時，隨後，令該反應器自然冷卻至室溫。測得該聚合物溶液之濃度為 10.9 wt%，且獲得約 10 g 基質聚合物。

實施例 2：第一添加劑聚合物之合成

單體 C = 甲基丙烯酸 1,1,1-三氟-2-羥基-6-甲基-2-(三氟甲基)庚烷-4-基酯

單體 D = 甲基丙烯酸 2-三氟甲基磺醯基胺基-2-甲基丙酯

單體 E = 丙烯酸 2,3,3-三甲基丁酯

將 33.0 g 單體 C、15.0 g 單體 D、12.0 g 單體 E 及 30.0 g 丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA)添加至容器中。搖動該容器以溶解單體。然後，將該容器置入冰浴中，以與該浴達到溫度平衡。將 1.80 g Vazo™ 67 起始劑(DuPont)添加至該容器中，搖動該容器以溶解該起始劑，再將該容器放回冰浴中。將 30 g PGMEA 充填入具有磁力攪拌棒及加熱控制熱電偶之 250 mL 三頸圓底燒瓶中，於攪拌下加熱至 97°C。將該單體/起始劑溶液以 19.2 μL /秒(約 70 分鐘之饋入時間)之饋入速度饋入該反應器中。饋料之後，令反應器

之溫度於 97°C 再維持 2 小時，隨後，令該反應器自然冷卻至室溫。測得該聚合物溶液之濃度為 50.3 wt%，且獲得約 60 g 第一添加劑聚合物。

實施例 3：第二添加劑聚合物之合成

單體 B = 2-甲基丙烯酸 2{[(三氟甲基)磺醯基]胺基}乙基酯

單體 F = 2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸

將 9.5 g 單體 B 及 10.0 g PGMEA 添加至容器中。搖動該容器以溶解單體。將 2.0 g 單體 F 之 25 wt% 水溶液添加至該容器中。搖動該容器以獲得均勻溶液，然後，將該容器置入冰浴中，以與該浴達到溫度平衡。將 0.15 g Vazo™ 67 起始劑(DuPont)添加至該容器中，搖動該容器以溶解該起始劑，再將該容器放回冰浴中。將 20 g PGMEA 充填入具有磁力攪拌棒及加熱控制熱電偶之 100 mL 三頸圓底燒瓶中，於攪拌下加熱至 97°C。將該單體/起始劑溶液以 4.17 μ L/秒(約 90 分鐘之饋入時間)之饋入速度饋入該反應器中。饋料之後，將反應器之溫度於 85°C 再維持 1.5 小時，隨後，於攪拌下令該反應器自然冷卻至室溫。隨後，透過旋轉蒸發濃縮該聚合物溶液，並於去離子水中沉澱。收集沉澱之聚合物，於 45°C 真空乾燥。隨後，將乾燥之聚合物溶解於 MIBC 中。獲得約 10 g 第二添加劑聚合物。

頂塗組成物之製備

實施例 4

藉由以下述之量混合下述組分而製備本發明之頂塗組

成物：

組分	濃度	質量(g)
基質聚合物	10.9%，MIBC 溶液	4.19
添加劑聚合物 1	30.3%，MIBC 溶液	1.50
添加劑聚合物 2	50.3%，PGMEA 溶液	0.206
PAG*	1%，MIBC 溶液	0.433
MIBC	100%	20.67
異戊醚	100%	20.0
二丙二醇甲醚	100%	3.0

* PAG = 九氟正丁烷磺酸(4-(2-(第三丁氧基)-2-側氧基乙氧基)苯基)二苯基鎂

實施例 5：塗覆及水接觸角之評估

將實施例 4 之組成物旋塗於置於矽晶圓基板上之乾燥光阻劑層(Epic™ 2096 光阻劑，羅門哈斯電子材料公司(Rohm and Haas Electronic Materials))層上。測量靜態接觸角(θ_{Static})、後退接觸角(θ_{Receding})、前進接觸角($\theta_{\text{Advancing}}$)及滑動接觸角(θ_{Sliding})。於水滴滑動之第一幀中，分別測量後退(亦即，拖尾)滑動及前進滑動時切線與晶圓表面間的夾角，作為後退接觸角及前進接觸角。使用 50 μL 水滴並以 1 單位/秒之檯面傾斜速率於 KRUSS DSA 100 Goniomer 上施行該測量。將 50 μL 去離子水分配於測試晶圓表面上之後，以 1 單位/秒之速率傾斜該晶圓臺。於傾斜過程中，以至少 5 幀每秒之速率沿著傾斜軸攝取視頻影

像。將對應於該液滴之第一次移動的傾斜檯面之角度定義為「滑動角」。結果係詳述於下表 1 中。

表 1

實施例	接觸角 θ (°)			
	θ_{Static}	θ_{Receding}	$\theta_{\text{Advancing}}$	θ_{Sliding}
實施例 5	91.5	77.5	95.4	19.2

浸潤微影

將實施例 5 之組成物旋塗於具有 Epic™ 2096 光阻劑 (Rohm and Haas Electronic Materials) 塗層之個別矽晶圓上。使用波長為 193 nm 的經圖案化之輻射於浸潤微影系統中對塗覆有頂塗層之光阻劑層成像。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

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：101113157

※申請日：101.4.13

※IPC 分類：G03F 7/012 (2006.01)

G03F 7/021 (2006.01)

H01L 21/312 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

光微影組成物及製程

COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR PHOTOLITHOGRAPHY

二、中文發明摘要：

本發明係提供施用於光阻劑組成物上之頂塗層組成物。發現該組成物於浸潤微影製程中尤其具有應用性。

三、英文發明摘要：

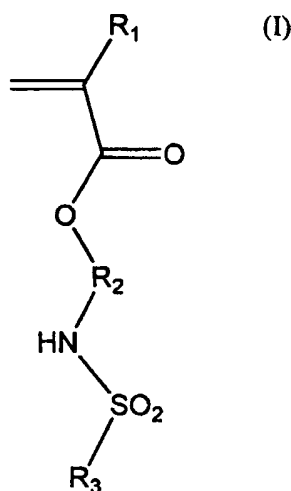
Topcoat layer compositions are provided that are applied above a photoresist composition. The compositions find particular applicability to immersion lithography processing.

七、申請專利範圍：

1. 一種適用於在光阻劑層上形成頂塗層之組成物，該組成物係包含：

基質聚合物，係水性鹼可溶；

第一添加劑聚合物，其係水性鹼可溶且包含下述通式(I)之單體的聚合單元：

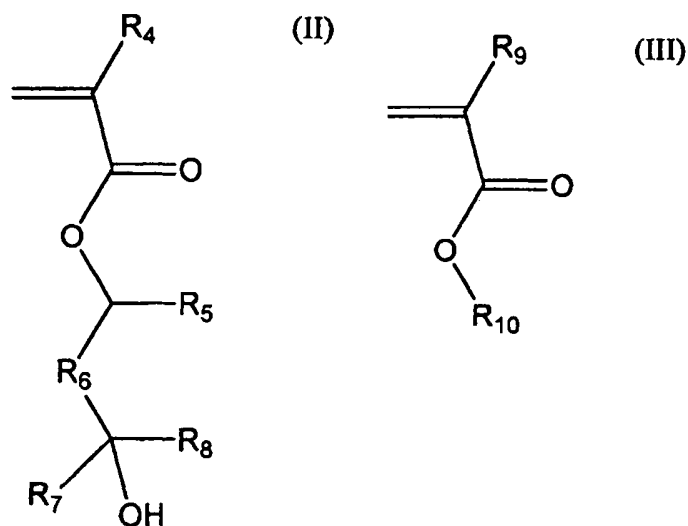


其中， R_1 係氫、C1 至 C6 烷基或 C1 至 C6 氟烷基； R_2 係 C3 至 C8 分支鏈伸烷基；以及 R_3 係 C1 至 C4 氟烷基；以及

其中，該第一添加劑聚合物係以少於該基質聚合物之量存在於該組成物中，且該第一添加劑聚合物之表面能低於該基質聚合物之表面能；

其中，乾燥狀態之該頂塗組成物之層的水後退接觸角為自 75 至 85°。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中，該第一添加劑聚合物復包含下述通式(II)之單體及/或下述通式(III)之單體的聚合單元：



其中， R_4 與 R_9 係獨立為氫、C1 至 C6 烷基或 C1 至 C6 氟烷基； R_5 係視需要經取代之 C3 至 C10 環烷基或 C3 至 C10 分支鏈烷基； R_6 係視需要經取代之 C1 至 C6 伸烷基； R_7 與 R_8 係各獨立為 C1 至 C4 氟烷基；以及， R_{10} 係酸不穩定離去基。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之組成物，其中，該第一添加劑聚合物係包含通式(II)及(III)之單體的聚合單元。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之組成物，其中，該基質聚合物係包含一種或多種經氟化之基團。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之組成物，復包含第二添加劑聚合物，該第二添加劑聚合物係包含一種或多種強酸基。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之組成物，復包含溶劑系統，該溶劑系統係包含下述之混合物：醇；烷基醚及/或烷烴；以及二烷基二醇單烷基醚。
7. 一種經塗佈之基板，係包含：

在基板上之光阻劑層；以及

在該光阻劑層上之包含如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之組成物的頂塗層。

8. 一種加工光阻劑組成物之方法，係包含：
 - (a) 將光阻劑組成物施用至基板上以形成光阻劑層；
 - (b) 將如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之組成物施用至該光阻劑層上，以形成頂塗層；以及
 - (c) 將該頂塗層及該光阻劑層曝光於光化輻射。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中，該曝光係浸潤曝光，且該基板係半導體晶圓。
10. 如申請專利範圍第 8 或 9 項所述之方法，其中，該頂塗層係經自分離。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：本案無圖式。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

