

發明專利說明書200416491

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92134384

※申請日期：92.12.5

※IPC 分類：G03F 7/16

壹、發明名稱：(中文/英文)

用於光阻劑之外塗層組合物及使用該組合物形成光阻劑圖案之方法
OVERCOATING COMPOSITION FOR PHOTORESIST AND
METHOD FOR FORMING PHOTORESIST PATTERN USING THE
SAME

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

韓商海力士半導體股份有限公司

HYNIX SEMICONDUCTOR INC.

代表人：(中文/英文)

鄭東洙

CHUNG, DONG-SOO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1

SAN 136-1, AMI-RI, BUBAL-EUP, ICHEON-SI, GYEONGGI-DO

467-701, KOREA

國籍：(中文/英文)

南韓

KOREA

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 卜喆圭
BOK, CHEOL KYU
2. 文承燦
MOON, SEUNG CHAN
3. 申起秀
SHIN, KI SOO
4. 鄭載昌
JUNG, JAE CHANG

住居所地址：(中文/英文)

1. 大韓民國京畿道利川市增浦洞新韓公寓109-1103室
#109-1103 SINHAN APT., JEUNGPO-DONG, ICHEON-SI,
GYEONGGI-DO 467-110, KOREA
2. 大韓民國京畿道龍仁市水枝邑豐德川洞水枝二地區林光公寓
301-401室
#301-401 IMGWANG APT., PUNGDEOKCHEON-DONG,
SUJI-EUP, YONGIN-SI, GYEONGGI-DO 449-846, KOREA
3. 大韓民國京畿道城南市盆唐區野塔二洞起森公寓307-1301室
#307-1301 GISAN APT., YATAP 2-DONG, BUNDANG-GU,
SEONGNAM-SI, GYEONGGI-DO 463-070, KOREA
4. 大韓民國漢城市江東區上一洞上一住公公寓七團地724-303室
#724-303 SANGIL JUGONG 7-DANJI, SANGIL-DONG,
GANGDONG-GU, SEOUL 134-797, KOREA

國 籍：(中文/英文)

1. 南韓 KOREA
2. 南韓 KOREA
3. 南韓 KOREA
4. 南韓 KOREA

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.南韓；2002年12月30日；2002-87205

2.南韓；2003年06月24日；2003-41167

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.南韓；2002年12月30日；2002-87205

2.南韓；2003年06月24日；2003-41167

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明揭示光阻劑之外塗層組合物及降低該光阻劑圖案線寬之方法。更詳言之，在由一般微影蝕刻製程所形成之光阻劑圖案全體表面上塗佈含酸之外塗層組合物而使酸擴散入光阻劑圖案中。其中擴散有酸之該部分光阻劑以鹼性溶液顯影而移除。結果，可降低正型光阻劑圖案之線寬，且可避免負型光阻劑圖案之線寬在隨後之使用SEM之線寬測量方法中變得更細。

【先前技術】

傳統上，已增加曝光能量以降低光阻劑圖案之線寬。

然而，雖然上述方法極有效地降低光阻劑圖案之線寬，但依據能量增加所繞射之光量變得太大，如圖1所示。結果，移除部分光阻劑圖案(10)，且光阻劑圖案20轉變為三角形。又，光阻劑圖案20之厚度降低。

該三角形輪廓及降低阻劑之厚度使隨後之蝕刻製程退化。特定言之，當測量圖案線寬時，該三角形圖案使再製性劣化，且轉騰成底膜而使隨後之蝕刻圖案轉變成三角形。結果，增加阻抗。

阻劑厚度降低無法在蝕刻底膜之製程中對電漿發揮掩蔽功能。結果，蝕刻圖案轉變並破裂。

當形成負型光阻劑圖案時，藉由設定臨界尺寸(後文稱'CD')標的而進行SEM測量。該SEM測量隨後之立即CD幾乎與該標的相同。然而，在SEM測量後10分鐘內，該圖案CD

減小，因測量製程期間光阻劑組合物中產生之高能量電子束之故。

由於在超微細高積體之半導體製造中遠紫外線光源如 ArF (193 nm) 及 VUV (157 nm) 而使該圖案 CD 更減小。

滿足各種物理性質如低光吸收度、高蝕刻、優異基材黏著性、對光源之透明性及於鹼性顯影劑中之顯影能力之 193 nm 及 157 nm 之大部分光阻劑組合物並未包含芳族材料，其可減緩自 SEM 測量製程中產生之高能量電子束。結果，圖案 CD 減小。

由於電子束加速電壓及使圖案變得更小之曝光時間而使圖案 CD 進一步減小，其導致製程產量劣化。

【發明內容】

本發明揭示可降低光阻劑圖案線寬之外塗層組合物。

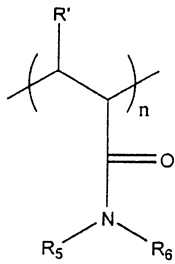
本發明揭示使用該所揭示之外塗層組合物形成光阻劑圖案之方法。

【實施方式】

揭示一種光阻劑之外塗層組合物，包括水可溶聚合物、酸性化合物及水。

較好該水可溶聚合物為式 1 之化合物或聚乙烯基吡咯烷酮：

式 1



其中

R' 為 H 或 CH_3 ；

R_5 及 R_6 獨立為 H 或 C_1 - C_3 烷基 ； 及

n 為重複單元數。

該 n 為 50 至 150 之整數且式 1 化合物之分子量範圍自 5000 至 15000。

式 1 化合物較好為聚(N,N-二甲基丙烯醯胺)。

該酸性化合物可為有機磺酸例如對-甲苯磺酸單水合物。該酸性化合物存在量為水可溶聚合物量之 2 至 20 重量%之範圍，較好為 5 至 10 重量%之範圍。

蒸餾水可作為組合物之溶劑之水。水存在量為存在之水可溶聚合物量之 500 至 4000 重量%之範圍，較好在 500 至 2000 重量%之範圍。

一種形成光阻劑圖案之方法，包括：

- (a) 藉微影蝕刻製程形成光阻劑圖案；
- (b) 在該光阻劑圖案整個表面上塗佈上述外塗層組合物而形成外塗層；
- (c) 烘烤該外塗層；及
- (d) 以鹼性顯影溶液使該外塗層顯影。

其中藉微影蝕刻製程形成光阻劑圖案之步驟(a)包括：

- (a-1) 在半導體基材上塗佈化學增大之光阻劑組合物並烘烤該基材形成光阻劑薄膜；
- (a-2) 使光阻劑薄膜曝光；
- (a-3) 烘烤該光阻劑薄膜；及
- (a-4) 使光阻劑薄膜顯影。

較好，步驟(a)所得之光阻劑圖案在步驟(a-1)中塗佈之高度範圍自2000至3000埃，且步驟(b)中外塗層厚度範圍在200至5000埃，均從步驟(a)之光阻劑圖案之上表面計算。

步驟(c)之烘烤製程為酸擴散烘烤製程且較好在50至150℃之溫度範圍進行30至90秒。

進行該烘烤製程以使自外塗層跑出之酸擴散入該光阻劑圖案中。結果，具有酸之光阻劑圖案區域增加且其可藉鹼性顯影溶液移除。此處，因酸擴散烘烤製程溫度變高且外塗層厚度變厚，該酸擴散距離變長。據此，圖案寬度可使用上述理論予以調節。

步驟(d)之鹼性顯影溶液可為TMAH、KOH或NaOH水溶液。

傳統上，外塗層組合物係在形成光阻劑圖案之前塗佈在光阻劑薄膜上，接著進行隨後之光微影蝕刻製程。

但，藉一般微影蝕刻製程形成光阻劑圖案之後，將所揭示之外塗層組合物塗佈在該光阻劑圖案之整個表面上。接著，進行該烘烤製程以獲得微細圖案。

亦即，在光阻劑圖案整個表面上形成所揭示之組合物，且接著進行該烘烤製程以使酸擴散入該光阻劑圖案中。接

著，已擴散入酸之光阻劑圖案區域藉鹼性顯影溶液移除。結果，可降低圖案之線寬。

形成負型圖案之後，於其上塗佈所揭示之外塗層組合物。接著在所得結構上進行烘烤製程。結果，包含在組合物中之酸吸收入圖案之上面部分且使圖案硬化。進行SEM製程以測量線寬，因而避免圖案變得更細。

此方式中，所揭示之外塗層組合物為外塗佈在預先形成之光阻劑圖案上之組合物。

依據較佳具體例之形成圖案之方法將參考附圖更詳細加以說明。

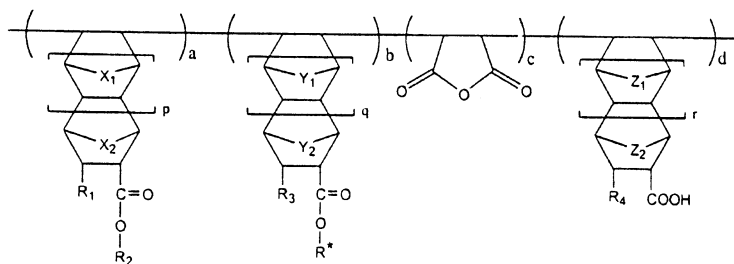
參考圖2a，化學增大之光阻劑組合物(未圖示)塗佈在半導體基材(未圖示)上，並烘烤形成光阻劑薄膜(未圖示)。

光阻劑薄膜曝光、烘烤及顯影形成光阻劑圖案100。

步驟(a-1)中塗佈之光阻劑圖案100高度較好自2000至3000埃之範圍。

任何一般化學增大之光阻劑可用於該光阻劑組合物。較好，該光阻劑組合物包括具有式2之重複單元之光阻劑聚合物：

式 2



其中 X_1 、 X_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Z_1 及 Z_2 獨立為 CH_2 或 CH_2CH_2 ；

R_1 、 R_3 及 R_4 獨立選自H、經取代之 C_1 - C_{10} 烷基及未經取代之 C_1 - C_{10} 烷基所組成之組群；

R_2 為 C_1 - C_{10} 羥基烷基；

R^* 為酸不安定之保護基；

p 、 q 及 r 獨立為0至2之整數；及

a ： b ： c ： d 之相對比例在5至90莫耳%：5至90莫耳%：0至90莫耳%：0至90莫耳%之範圍。

可藉酸脫離之該酸不安定保護基決定PR材料之鹼性顯影劑溶液之溶液。亦即，該酸不安定之保護基可避免化合物溶於鹼性顯影劑溶液中。若該酸不安定之保護基藉曝光所產生之酸而脫離時，該PR材料可溶於顯影劑溶液中。有些習知之酸不安定之保護基揭示於美國專利號5,212,043 (1993年5月18日)、WO 97/33198 (1997年9月12日)、WO 96/37526 (1996年11月28日)、EP 0 794 458 (1997年9月10日)、EP 0 789 278 (1997年8月13日)、美國專利號5,750,680 (1998年5月12日)、美國專利號6,051,678 (2000年4月18日)、GB 2,345,286 A (2000年7月5日)、美國專利號6,132,926 (2000年10月17日)、美國專利號6,143,463 (2000年11月7日)、美國專利號6,150,069 (2000年11月21日)、美國專利號6,180,316 B1 (2001年1月30日)、美國專利號6,225,020 B1 (2001年5月1日)、美國專利號6,235,448 B1 (2001年5月22日)及美國專利號6,235,447 B1 (2001年5月22日)。較好，該酸不安定之保護基係選自第三丁基、四氫吡喃-2-基、2-甲基-四氫吡喃-2-基、四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基

、1-甲氧基丙基、1-甲氧基-1-甲基乙基、1-乙氧基丙基、1-乙氧基-1-甲基乙基、1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、第三丁氧基乙基及1-異丁基乙基所組成之組群。

該光阻劑聚合物包括含具有上式2所示之環-烯烴主鏈之重複單元之第一聚合物及具有重複單元丙烯酸酯主鏈之第二聚合物。

較好，該丙烯酸酯主鏈包括聚甲基丙烯酸{4-[2-(4-羥基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙基]苯基酯/甲基丙烯酸(1,1,1,3,3,3-六氟-2-第三丁基羧酸酯)異丙基酯}、聚[N-全氟丙基順丁烯二醯亞胺/第三丁基-5-原冰片烯-2-羧酸酯/甲基丙烯酸2-(全氟-辛基)乙基酯]或聚(順丁烯二酸酐/六氟丁基-5-原冰片烯-2-羧酸酯/丙烯酸2,6-二氟甲基苄基酯)。

步驟(a-2)之曝光源係選自ArF (193 nm)、KrF (248 nm)、F₂ (157 nm)及EUV (13 nm)所成之組群。步驟(a-2)之曝光能量範圍自10至30 mJ/cm²。

如圖2b所示，外塗層組合物102塗佈在圖2a之上述方法所形成之光阻劑圖案100上。

外塗層組合物之厚度從光阻劑圖案上表面計算，為200至5000埃之範圍。

如圖2c所示，在圖2b中形成之外塗層組合物102上進行酸擴散烘烤製程以使外塗層上之酸擴散入該光阻劑圖案中。結果，產生酸已浸入該光阻劑圖案中之區域104。

當形成之圖案為負型圖案時，包含在組合物中之酸擴散入圖案上端部分。結果，圖案之上端部分硬化(未圖示)。

該烘烤製程較好在50至150°C之溫度範圍進行30至90秒。

藉圖2c之烘烤製程增加光阻劑圖案中具有酸之區域後，具有酸之區域104以鹼性顯影溶液移除而形成其線寬降低至如圖2d所示或其表面已硬化之光阻劑圖案106。

較好，該鹼性顯影溶液可為TMAH、KOH或NaOH水溶液。

由於圖案線寬與鹼處理時間成比例地變小，所需之線寬可藉由調節處理時間而獲得。若鹼性顯影溶液濃度變高，則阻劑材料之移除速率變快。結果，可改善生產量。本文中，具有酸之區域較好以2.38重量%之TMAH水溶液處理30至60秒。

所揭示之外塗層組合物將參考下列實例更詳細加以說明，但其不用以限制本發明之範圍。

I. 外塗層組合物之製備

實例1.外塗層組合物(1)之製備

步驟1.聚(N,N-二甲基丙烯醯胺)之合成

於四氫呋喃溶劑(300克)中添加N,N-二甲基丙烯醯胺(100克)及AIBN (5克)。所得混合物在66°C反應9小時。隨後，所得混合物於乙醚中沉澱，並脫水因而獲得純的聚(N,N-二甲基丙烯醯胺)(分子量約12,700，產率約88%)。合成之化合物之NMR光譜示於圖3。

步驟2.較佳具體例1

於蒸餾水(300克)中添加製備例1所得之聚(N,N-二甲基丙烯醯胺)聚合物(30克)及對-甲苯磺酸(0.5克)。接著，以0.2微米濾紙過濾所得混合物，因而獲得所揭示之外塗層組合

物。

實例 2. 外塗層組合物(2)之製備

於蒸餾水(300克)中添加聚乙烯吡咯烷酮(分子量10,000)(30克)(Aldrich公司)及對-甲苯磺酸(0.5克)。接著，以0.2微米濾紙過濾所得混合物，因而獲得所揭示之外塗層組合物。

II. 形成正型光阻劑圖案

實例 3.

在晶圓上塗佈厚度為330埃之ArF抗反射塗層(後文稱為"BARC")薄膜(DHRC-A20)(Dongjin SemiChem股份有限公司)。在其上塗佈厚度為2400埃之正型ArF光阻劑(DHA-H150)(Dongjin SemiChem股份有限公司)。所得結構使用ArF曝光機(ASML股份有限公司)曝光並顯影，因而獲得圖4a之正型光阻劑圖案(線寬約112奈米)。

實例1步驟2所得之外塗層組合物在圖4a之圖案上塗佈3000埃之厚度。所得結構在150℃烘烤30秒。烘烤製程後，所得結構以2.38重量%之TMAH溶液顯影，因而獲得圖4b之圖案(線寬約86奈米)。

圖4b之圖案線寬顯示比圖4a之圖案線寬減小26奈米。據此，藉所揭示之方法可增加圖案之解析力。

實例 4.

在晶圓上塗佈厚度330埃之ArF BARC薄膜(DHRC-A20)。在其上塗佈厚度為2400埃之正型ArF光阻劑(DHA-H150)。所得結構使用ArF曝光機曝光並顯影，因而獲得圖5a之正型光阻劑圖案(線寬約111奈米)。

實例 2 所得之外塗層組合物在圖 5a 之圖案上塗佈 3000 埃之厚度。所得結構在 150°C 烘烤 30 秒。烘烤製程後，所得結構以 2.38 重量 % 之 TMAH 溶液顯影，因而獲得圖 5b 之圖案（線寬約 88 奈米）。

圖 5b 之圖案線寬顯示比圖 5a 之圖案線寬減小 23 奈米。據此，藉所揭示之方法可增加圖案之解析力。

實例 5.

在晶圓上塗佈光阻劑 (AX1020P) (Clariant 股份有限公司)。所得結構在 120°C 烘烤 90 秒形成光阻劑薄膜。該光阻劑薄膜使用 ArF 曝光機曝光，並在 120°C 烘烤 90 秒。所得結構以 2.38 重量 % TMAH 水溶液顯影，因而獲得圖 6a 之正型光阻劑圖案（線寬約 100 奈米）。

實例 2 所得之外塗層組合物在圖 6a 之圖案上塗佈 2400 埃之厚度。所得結構在 120°C 烘烤 90 秒以擴散酸。接著所得結構以 2.38 重量 % 之 TMAH 溶液顯影 40 秒，因而獲得線寬 80 奈米之圖案（參見圖 6b）。

圖 6b 之圖案線寬顯示比圖 6a 之圖案線寬減小 20 奈米。據此，藉所揭示之方法可增加圖案之解析力。

III. 形成負型光阻劑圖案

實例 6.

在晶圓上塗佈厚度為 330 埃之 ArF 抗反射塗層薄膜 (DHRC-A20) (Dongjin SemiChem 股份有限公司)。在其上塗佈厚度為 2400 埃之負型 ArF 光阻劑 (GX02) (Dongjin SemiChem 股份有限公司)。所得結構使用 ArF 曝光機 (ASML 股份有限公司)

曝光並顯影，因而獲得負型光阻劑圖案(線寬約112奈米)。

實例1步驟2所得之外塗層組合物在該負型圖案上塗佈3000埃之厚度。所得結構在150℃烘烤2分鐘。烘烤製程後，所得結構以蒸餾水顯影，因而獲得圖7a之圖案(線寬約103奈米)。

雖然上述負型光阻劑圖案使用SEM儀器在800V之加速電壓及120K放大之下暴露至電子束中30秒，但測量該圖案之線寬減小。參見圖7b，103奈米之圖案中未觀察到變細現象。

比較例1.

在晶圓上塗佈厚度330埃之ArF抗反射塗層薄膜(DHRC-A20)(Dongjin SemiChem股份有限公司)。在其上塗佈ArF光阻劑(GX02)。

所得結構使用ArF曝光機(ASML股份有限公司)曝光並顯影，因而獲得圖8a之正型光阻劑圖案(線寬約112奈米)。

雖然上述負型光阻劑圖案使用SEM儀器在800V之加速電壓及120K放大之下暴露至電子束中30秒，但測量該圖案之線寬減小。

參見圖8a，91奈米之圖案中顯示變細現象。

如先前所述，圖案之線寬可容易地藉簡單濕式顯影製程而減小，且不須新穎設備，因而可降低成本。此外，可降低DRAM或MPU之電晶體線寬，因而改良半導體速度之操作速度，且DRAM之磁頭線線寬可減小，因而改良容量。在負型光阻劑之例中，在使用SEM之隨後線寬測量製程中

可避免線寬變細現象，因而改良所得光阻劑圖案之再製性及可靠性。

【圖式簡單說明】

圖1為顯示依據增加曝光能量而使光阻劑圖案線寬及輪廓改變之製程示意圖。

圖2a至圖2d為說明形成光阻劑圖案之所揭示方法之示意圖。

圖3為聚(N,N-二甲基丙烯醯胺)之NMR光譜圖。

圖4a及圖4b為實例3所得之光阻劑圖案之SEM照片。

圖5a及圖5b為實例4所得之光阻劑圖案之SEM照片。

圖6a及圖6b為實例5所得之光阻劑圖案之SEM照片。

圖7a及圖7b為實例6所得之光阻劑圖案之SEM照片。

圖8a及圖8b為比較例1所得之光阻劑圖案之SEM照片。

【圖式代表符號說明】

- 10 顯影後移除之光阻劑材料
- 20 顯影後留下之光阻劑圖案
- 100 光阻劑圖案
- 102 外塗層
- 104 酸擴散區域
- 106 減小之光阻劑圖案

伍、中文發明摘要：

本發明揭示光阻劑之外塗層組合物及降低該光阻劑圖案線寬之方法。更詳言之，在由一般微影蝕刻製程所形成之光阻劑圖案全體表面上塗佈含酸之外塗層組合物而使酸擴散入光阻劑圖案中。其中擴散有酸之該部分光阻劑以鹼性溶液顯影而移除。結果，可降低正型光阻劑圖案之線寬，且可避免負型光阻劑圖案之線寬在隨後之使用SEM之線寬測量方法中變得更細。

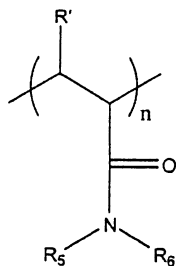
陸、英文發明摘要：

Overcoating compositions for photoresist and methods for reducing linewidth of the photoresist patterns are disclosed. More specifically, an overcoating composition containing acids is coated on a whole surface of a photoresist pattern formed by a common lithography process to diffuse the acids into the photoresist pattern. The photoresist in the portion where the acids are diffused is developed with an alkali solution to be removed. As a result, the linewidth of positive photoresist patterns can be reduced, and the linewidth of negative photoresist patterns can be prevented from slimming in a subsequent linewidth measurement process using SEM.

拾、申請專利範圍：

1. 一種光阻劑之外塗層組合物，包括：
水可溶聚合物，
酸性化合物；及
水。
2. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該水可溶聚合物為式1之化合物或聚乙烷基吡咯烷酮：

式 1



其中

R' 為 H 或 CH₃；

R₅ 及 R₆ 獨立為 H 或 C₁-C₃ 烷基；及

n 為重複單元數。

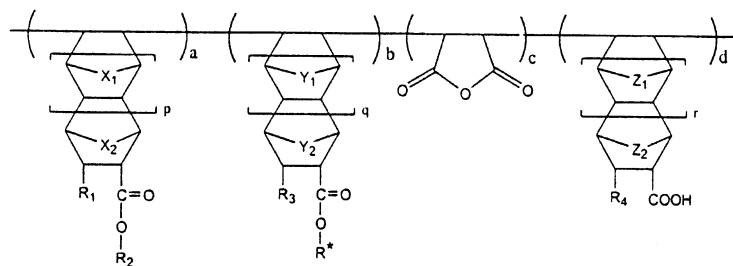
3. 如申請專利範圍第2項之組合物，其中該 n 為 50 至 150 之整數。
4. 如申請專利範圍第2項之組合物，其中該式1化合物之分子量範圍自 5000 至 15000。
5. 如申請專利範圍第2項之組合物，其中該式1所示之水可溶聚合物為聚(N,N-二甲基丙烯醯胺)。
6. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該酸性化合物為

有機磺酸。

7. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該酸性化合物為對-甲苯磺酸單水合物。
8. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該酸性化合物存在量為水可溶聚合物量之2至20重量%之範圍。
9. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該水存在量為水可溶聚合物量之500至4000重量%之範圍。
10. 一種形成光阻劑圖案之方法，包括：
 - (a) 藉微影蝕刻製程形成光阻劑圖案；
 - (b) 在該光阻劑圖案整個表面上塗佈上述外塗層組合物而形成外塗層；
 - (c) 烘烤該外塗層；及
 - (d) 以鹼性顯影溶液使該外塗層顯影。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中步驟(a)包括：
 - (a-1) 在半導體基材上塗佈化學增大之光阻劑組合物並烘烤該基材形成光阻劑薄膜；
 - (a-2) 使光阻劑薄膜曝光；
 - (a-3) 烘烤該光阻劑薄膜；及
 - (a-4) 使光阻劑薄膜顯影。
12. 如申請專利範圍第10項之方法，其中步驟(a)所得之光阻劑圖案高度為2000至3000埃之範圍。
13. 如申請專利範圍第10項之方法，其中步驟(b)中該外塗層厚度從步驟(a)之光阻劑圖案之上表面計算在200至5000埃之範圍。

14. 如申請專利範圍第10項之方法，其中步驟(c)之烘烤製程係在50至150°C之溫度範圍進行30至90秒。
15. 如申請專利範圍第10項之方法，其中步驟(d)之鹼性顯影溶液為TMAH、KOH或NaOH水溶液。
16. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該化學增大之光阻劑組合物包括具有式2之重複單元之光阻劑聚合物：

式 2



其中 X_1 、 X_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Z_1 及 Z_2 獨立為 CH_2 或 CH_2CH_2 ；

R_1 、 R_3 及 R_4 獨立選自 H、經取代之 C_1 - C_{10} 烷基及未經取代之 C_1 - C_{10} 烷基所組成之組群；

R_2 為 C_1 - C_{10} 羥基烷基；

R^* 為酸不安定之保護基；

p 、 q 及 r 獨立為 0 至 2 之整數；及

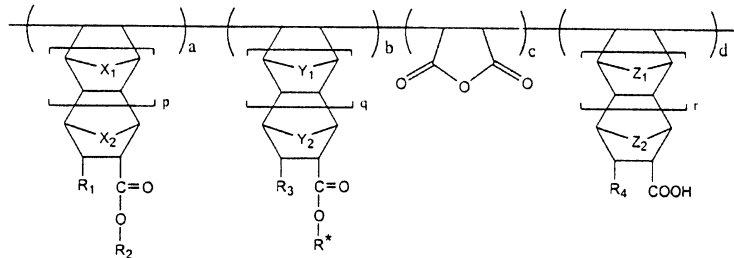
a ： b ： c ： d 之相對比例在 5 至 90 莫耳%：5 至 90 莫耳%：0 至 90 莫耳%：0 至 90 莫耳%之範圍。

17. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該光阻劑聚合物為包括含具有環-烯烴主鏈之重複單元之第一聚合物及具有丙烯酸酯主鏈重複單元之第二聚合物之混雜型共聚物。

18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該第一聚合物之重

複單元係由下式2所示者：

式2



其中 X_1 、 X_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Z_1 及 Z_2 獨立為 CH_2 或 CH_2CH_2 ；

R_1 、 R_3 及 R_4 獨立選自 H、經取代之 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基及未經取代之 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基所組成之組群；

R_2 為 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 羥基烷基；

R^* 為酸不安定之保護基；

p 、 q 及 r 獨立為 0 至 2 之整數；及

$a : b : c : d$ 之相對比例在 5 至 90 莫耳%：5 至 90 莫耳%：0 至 90 莫耳%：0 至 90 莫耳%之範圍。

19. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該第二聚合物之重複單元為聚甲基丙烯酸 {4-[2-(4-羥基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙基]苯基酯/甲基丙烯酸(1,1,1,3,3,3-六氟-2-第三丁基羧酸酯)異丙基酯}、聚[N-全氟丙基順丁烯二醯亞胺/第三丁基-5-原冰片烯-2-羧酸酯/甲基丙烯酸2-(全氟-辛基)乙基酯]或聚(順丁烯二酸酐/六氟丁基-5-原冰片烯-2-羧酸酯/丙烯酸2,6-二氟甲基苄基酯)。

20. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該步驟(a-2)之曝光源係選自 ArF (193 nm)、KrF (248 nm)、F2 (157 nm) 及 EUV (13 nm) 所成之組群。

21. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該步驟(a-2)之曝光能量範圍自10至30 mJ/cm²。

拾壹、圖式：

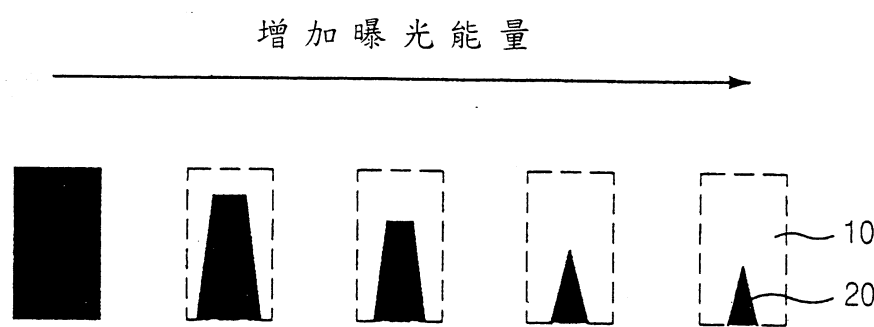


圖 1
(先前技藝)

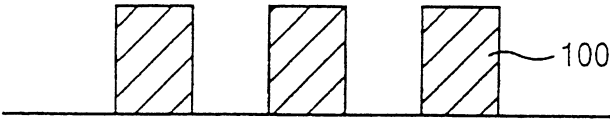


圖 2a

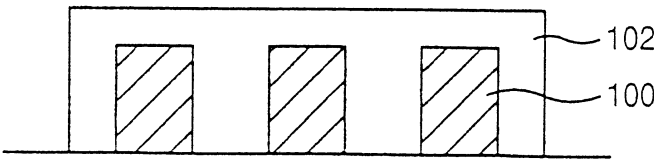


圖 2b

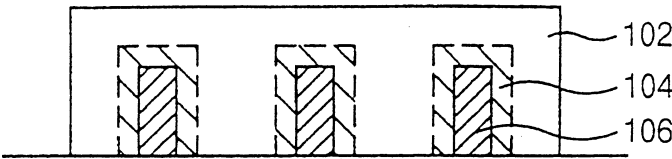


圖 2c

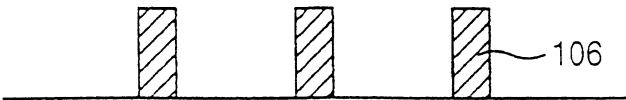


圖 2d

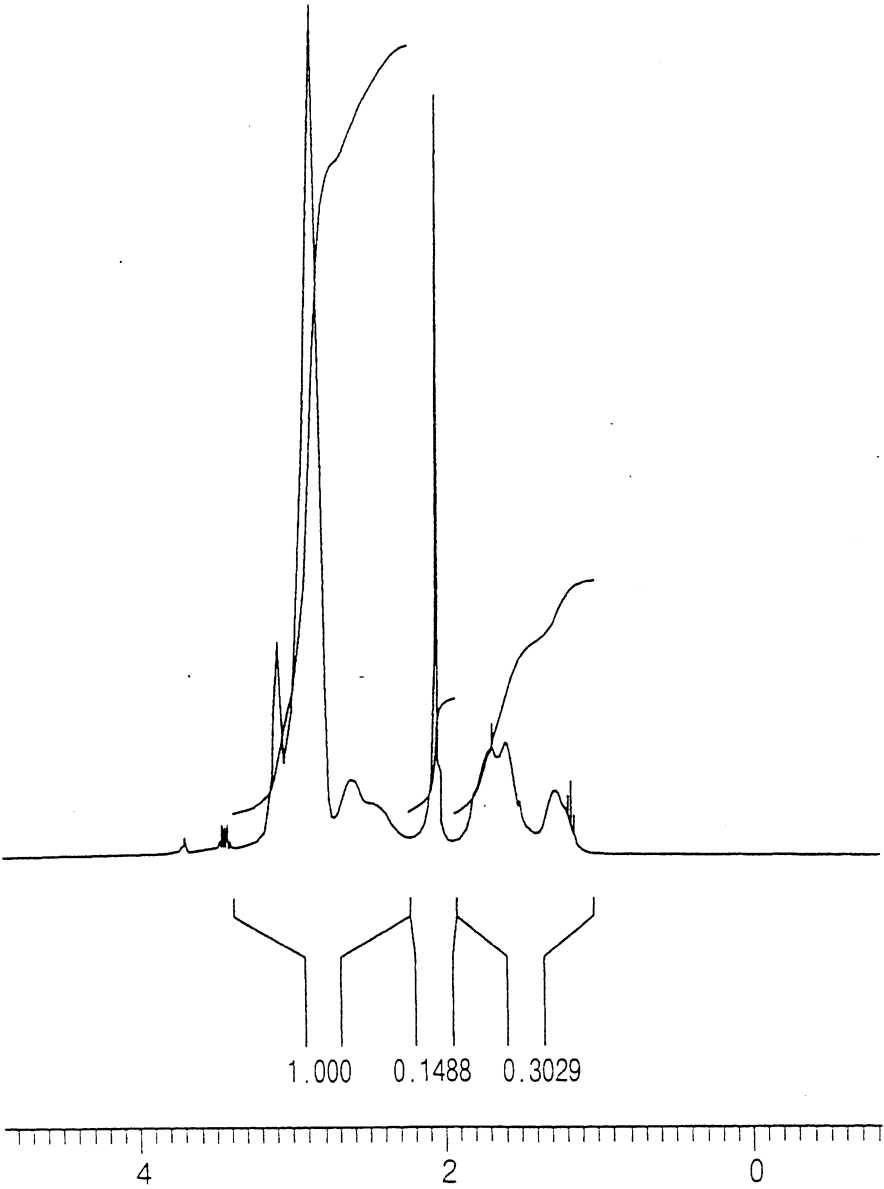


圖 3

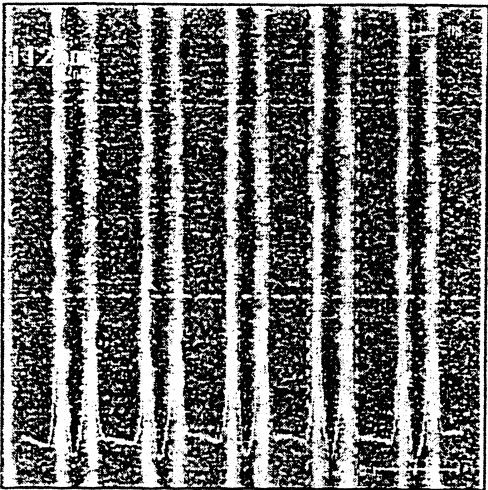


圖 4a

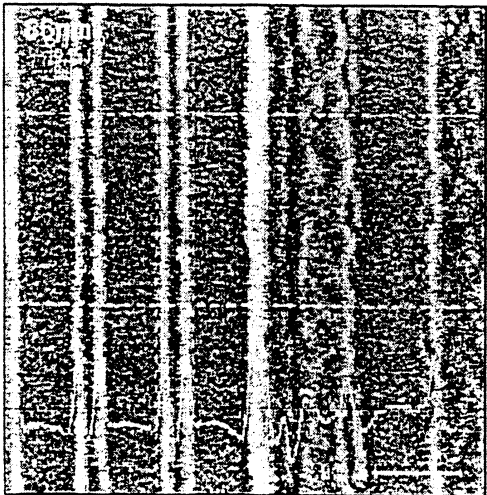


圖 4b

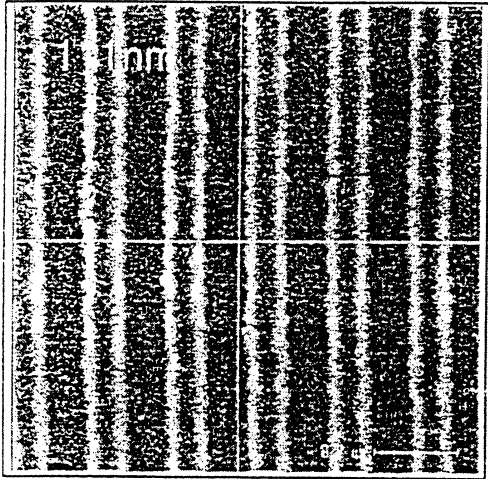


圖 5a

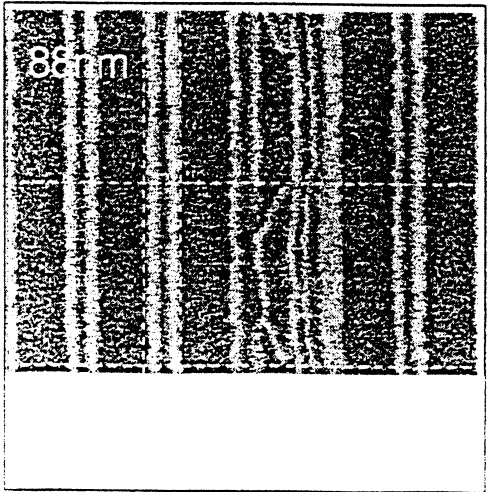


圖 5b

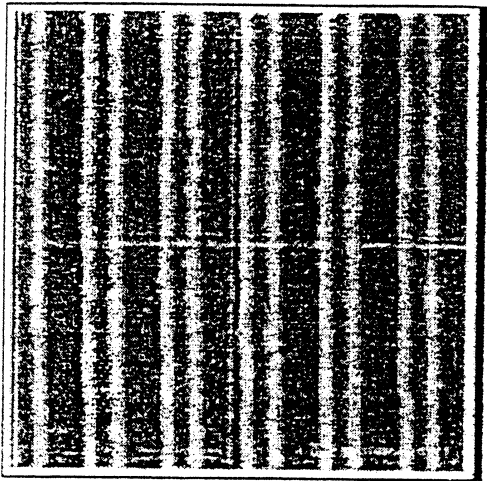


圖 6a

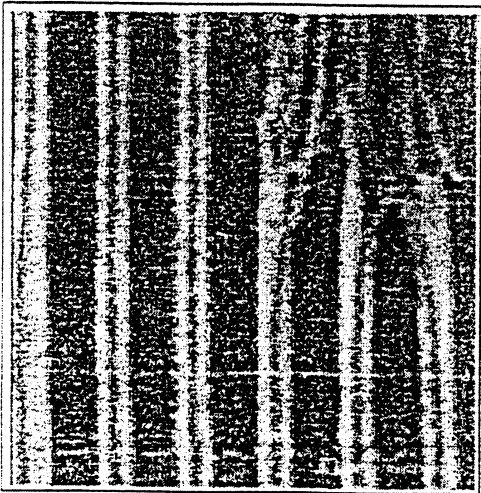


圖 6b

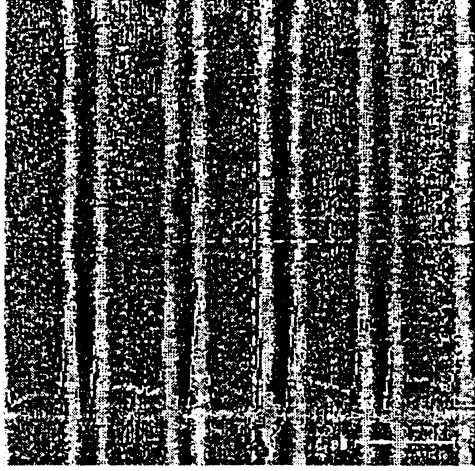


圖 7a

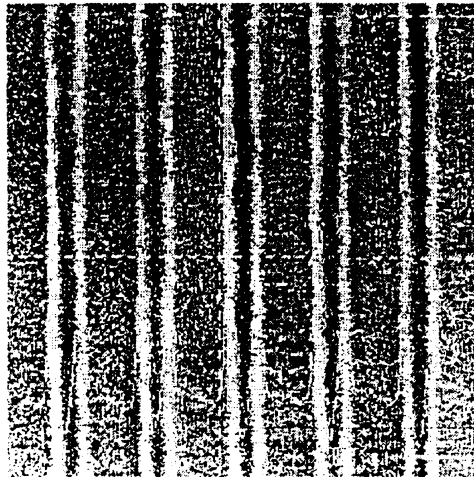


圖 7b

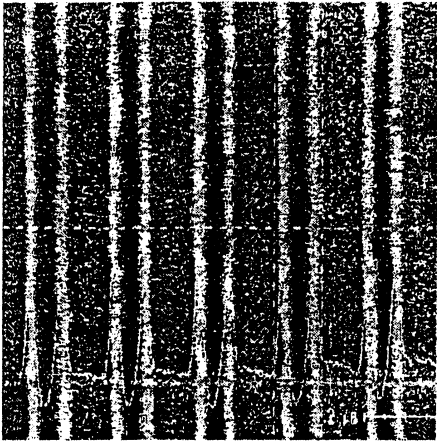


圖 8a

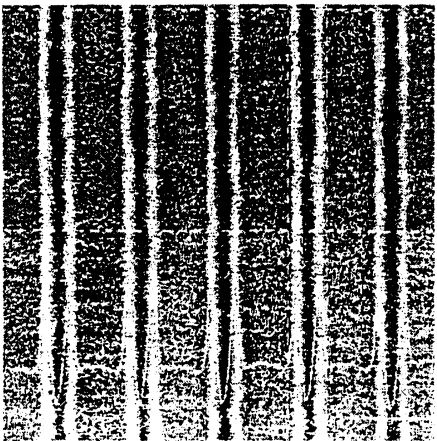


圖 8b

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2d) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

106 減小之光阻劑圖案

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：