



(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 202124471 A

(43) 公開日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：109139575

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 12 日

(51) Int. Cl. :

*C08F212/08 (2006.01)**C08F220/06 (2006.01)**C08F220/18 (2006.01)**C08F220/28 (2006.01)**C08G8/10 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/023 (2006.01)**G03F7/039 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**G03F7/32 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30) 優先權：2019/11/14 美國

62/935,352

(71) 申請人：德商馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72) 發明人：劉 衛宏 LIU, WEIHONG (US) ; 盧 炳宏 LU, PING-HUNG (US) ; 陳 春偉

CHEN, CHUNWEI (US) ; 桃奇 麥德哈特 A TOUKHY, MEDHAT A. (US)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：35 項 圖式數：3 共 67 頁

(54) 名稱

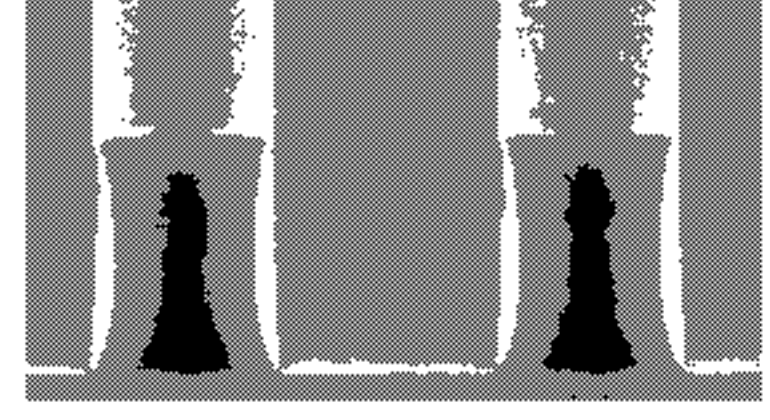
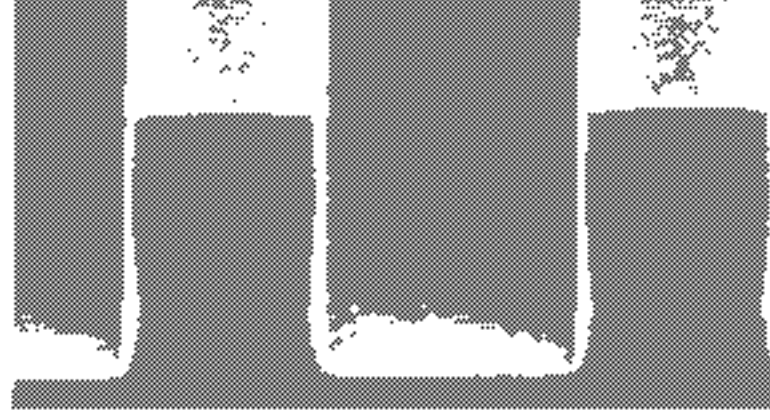
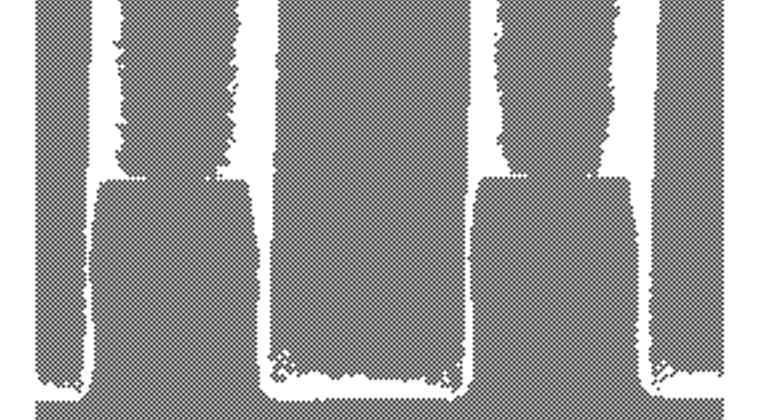
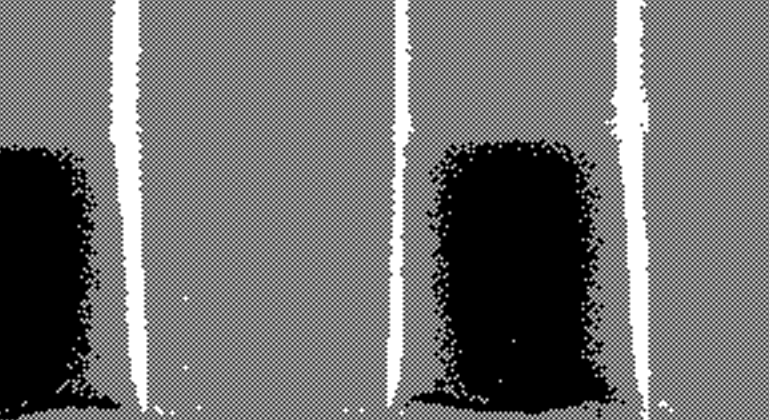
含鹼可溶之丙烯酸系樹脂的重氮萘醌(DNQ)型光阻組合物

(57) 摘要

本文描述一種組合物，其包含：丙烯酸系聚合物，其包含選自具有結構(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)及(7)者之重複單元，其中此等重複單元係以如本文所述的莫耳%範圍存在於該丙烯酸系聚合物中；酚醛樹脂(Novolak resin)，其在 0.26 N TMAH 水溶液中具有至少 50 Å/秒之溶解速率；重氮萘醌(DNQ)光活性化合物(PAC)；及有機旋轉澆鑄溶劑，以及一種使用該組合物作為可在鹼水溶液中顯影之正型光阻劑之方法。

Describe herein is a composition comprising: an acrylic polymer comprising repeat units selected from ones having structure (1), (2), (3), (4), (5), (6), and (7) wherein these repeat units are present in said acrylic polymer in the mole% ranges as described herein; a Novolak resin having a dissolution rate in 0.26 N aqueous TMAH of at least 50 Å/sec; a diazonaphthoquinone (DNQ) photoactive compound (PAC); and an organic spin casting solvent, and a process of using said composition as a positive photoresist developable in aqueous base.

指定代表圖：

Cu載調 配物實例23	Cu載調 配物實例22	Cu載調 配物實例16	Cu載調配物 實例15 (無丙烯酸 酯比較例)
NK280 : 8重量%固體 CL23F : 83.6重量%固體 P4 : 8.28重量%固體	NK280 : 10重量%固體 CL23F : 81.6重量%固體 P4 : 8.28重量%固體	NK280 : 17.4重量%固體 CL23F : 74.2重量%固體 P4 : 8.28重量%固體	NK280 : 6.1重量%固體 CL23F : 82.59重量%固體
380 mJ/cm ²	400 mJ/cm ²	560 mJ/cm ²	300 mJ/cm ²
			
L/S 1/1: 4 μm	LS 1/1: 4 μm	LS 1/1: 4 μm	LS 1/1: 4 μm
FT=5 μm- SB=110 °C /120秒 PEB : 無 顯影300MIF : 3X60秒	FT=5 μm SB=100°C/120秒 PEB : 無 顯影300MIF : 3X65秒	FT=5 μm SB=110 °C/120秒 PEB : 100°C/60秒 顯影 300MIF : 3X60秒	FT=5 μm SB=110 °C/60秒 PEB : 110 °C/60秒 顯影300MIF : 3X60秒

【圖1】



202124471

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

含鹼可溶之丙烯酸系樹脂的重氮萘醌(DNQ)型光阻組合物

【英文發明名稱】

DNQ-TYPE PHOTORESIST COMPOSITION INCLUDING
ALKALI-SOLUBLE ACRYLIC RESINS

【中文】

本文描述一種組合物，其包含：丙烯酸系聚合物，其包含選自具有結構(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)及(7)者之重複單元，其中此等重複單元係以如本文所述的莫耳%範圍存在於該丙烯酸系聚合物中；酚醛樹脂(Novolak resin)，其在0.26 N TMAH水溶液中具有至少50 Å/秒之溶解速率；重氮萘醌(DNQ)光活性化合物(PAC)；及有機旋轉澆鑄溶劑，以及一種使用該組合物作為可在鹼水溶液中顯影之正型光阻劑之方法。

【英文】

Describe herein is a composition comprising: an acrylic polymer comprising repeat units selected from ones having structure (1), (2), (3), (4), (5), (6), and (7) wherein these repeat units are present in said acrylic polymer in the mole% ranges as described herein; a Novolak resin having a dissolution rate in 0.26 N aqueous TMAH of at least 50 Å/sec; a diazonaphthoquinone (DNQ) photoactive compound (PAC); and an organic spin casting solvent, and a process of using said composition as a positive photoresist developable in aqueous base.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含鹼可溶之丙烯酸系樹脂的重氮萘醌(DNQ)型光阻組合物

【英文發明名稱】

DNQ-TYPE PHOTORESIST COMPOSITION INCLUDING
ALKALI-SOLUBLE ACRYLIC RESINS

【技術領域】

【0001】 所揭示之標的係關於於光阻劑成像領域中使用之材料。更具體言之，所揭示之標的係關於一種正性光敏材料，其包括具有高溶解速率之丙烯酸系樹脂，其展現改良之感光速度(photospeed)、顯影時間、再水合時間及解析。尤其地，所揭示的光阻劑可用於連接端子(諸如用於LED應用之金屬柱、凸塊及佈線圖案)、晶片尺寸封裝(CSP)及微電子機器系統(MEMS)。

【先前技術】

【0002】 光阻組合物用於微影方法中以製造微型化電子組件(例如，在積體電路裝置之製造中)。一般而言，在此等方法中，將光阻組合物之經塗佈膜施覆至用於製造積體電路、電路板及平板顯示器之基板，諸如矽晶圓。然後將經塗佈之基板烘烤以蒸發光阻組合物中之任何溶劑且將塗層固定至基板上。然後使基板之經烘烤之經塗佈表面經受光化輻射之成影像暴露。各種類型之光化輻射通常用於微影方法中，包括可見光、紫外(UV)光、極端紫外(EUV)光、電子束及X射線輻射能。

【0003】 暴露於光化輻射導致經塗佈表面之經暴露區域中發生化學轉化。暴露後，用顯影劑溶液處理經塗佈之基板以溶解及移除基板之經塗

佈表面之輻射暴露區域(對於正型光阻劑)或未暴露區域(對於負型光阻劑)。

【0004】 在前述顯影操作之後，可用基板蝕刻劑溶液、電漿氣體或反應性離子處理當前局部未保護之基板，或將金屬/金屬複合物沉積於基板之在顯影期間移除光阻劑塗層之空間中。基板之未移除光阻劑塗層之區域仍受保護。之後，可在剝離操作期間移除光阻劑塗層之剩餘區域，留下圖案化基板表面。在一些情況下，希望在顯影步驟之後且在蝕刻步驟之前熱處理剩餘光阻劑層以增加其對底層基板之黏著。

【0005】 已知使用藉由鹼水溶液可顯影之正性敏感光阻組合物。此等組合物一般係關於(i)基於酚系或(甲基)丙烯酸酯樹脂之化學增幅光阻劑或(ii)基於酚醛樹脂及重氮萘醌(DNQ)之非化學增幅光阻劑。在酚醛樹脂/DNQ光阻劑中，透過光分解DNQ化合物(或光活性化合物—PAC)形成正像，此在經暴露之光阻區域中導致酚醛樹脂更快地溶解於鹼水溶液中。此等類型之光阻劑係在較長UV波長(諸如利用i線(365 nm))下採用且多年來已為製造積體電路(IC)中之「主力(workhorse)」光阻劑。

【0006】 在標準化學增幅(CA)正型光阻劑中，鹼可溶樹脂(通常為4-羥基苯乙烯酚系樹脂或(甲基)丙烯酸酯樹脂)會在光阻暴露於輻射之區域中釋放。樹脂可在酸催化裂解此等樹脂上之保護基(其最初掩蓋鹼可溶之部分)後藉由鹼水溶液顯影。在此等化學增幅光阻劑中，催化酸係藉由光分解光酸產生劑(PAG)組分而形成。此等類型之光阻通常在較短波長下採用以尋求製造IC中之更高解析。一些標準化學增幅光阻可發生產出量問題，其中掩蓋該鹼可溶部分之保護基需要高活化能酸用於其裂解以便去掩蓋該鹼可溶部分。因此，儘管此等高活化能基團可藉由酸催化移除，但此

移除需要後暴露烘烤步驟，此係耗時的。同樣，在高活化能正型化學增幅光阻中，存在對氣載鹼污染之潛在敏感性。此敏感性出現是因為利用此等光阻獲得良好解析需要在高活化能基團之裂解程度與經暴露之光阻膜之溶解程度之間具有高非線性度。因此，在暴露後，甚至是在表面處之酸之少量耗盡，在暴露與烘烤之間的時間延遲的情況下，將使在表面處之此等基團之脫除保護基程度較低，此將使其本身表現為不可溶光阻表面層。此後暴露延遲作用稱為「T型頂」，因為所形成的所得正像具有較大且非所欲之T形形狀，此導致製造缺陷及較低裝置產率。

【0007】對於厚膜應用，習知酚醛樹脂/DNQ光阻劑產生傾斜輪廓，特別是在膜由於其高膜吸收而變更厚時。另一方面，正型化學增幅光阻可在5至10 μm 膜厚度內提供足夠性能。然而，習知上用於此等CA光阻之聚合物(諸如基於4-羥基苯乙烯之聚合物)比習知酚醛樹脂昂貴許多。同樣，需要後暴露烘烤之正型CA光阻之某些設計可能會對IC裝置產出量具有負作用。對於與製造顯示器有關之應用，成本及裝置產出量亦成問題，即使在此類應用中對光阻之厚度要求通常較低(例如1 μm 至3 μm)。此外，習知酚醛樹脂/重氮萘醌光活性化合物(DNQ-PAC)型光阻劑通常顯示慢UV感光速度及長顯影時間及長再水合時間。解析差於標準化學增幅光阻劑。與標準CA型光阻劑相比，側壁輪廓為傾斜的。溶解於習知旋轉澆鑄溶劑(諸如丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA；乙酸1-甲氧基-2-丙醇酯)或丙二醇甲基醚(PGME；1-甲氧基-2-丙醇))中之正性型酚醛樹脂/DNQ光阻劑為已知。酚醛樹脂聚合物亦可與醌二疊氮化物反應且與聚合物組合。已發現，僅基於酚醛樹脂/二疊氮化物之光阻劑不具有某些類型之方法，尤其針對極厚膜所必需的光敏性或側壁陡度。此外，經常觀測到顯影劑中高暗

膜損失且此種塗層可具有差的塗層均勻性。

【0008】 與以上所述的習知酚醛樹脂/重氮萘醌光活性化合物(DNQ-PAC)型光阻劑及標準CA光阻劑相反，如下所述之本發明組合物驚人地不需要任何後暴露烘烤，產生直壁L/S特徵，同時不需要長再水合時間及亦具有良好UV光敏性。

【發明內容】

【0009】 在一個態樣中，本發明係關於包含組分a)、b)、c)及d)之組合物，其中

組分a)為丙烯酸系聚合物，其包含選自具有結構(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)及(7)之重複單元之重複單元，其中此等重複單元以以下基於存在的所有不同重複單元之總莫耳數計之莫耳%範圍存在於該丙烯酸系聚合物中，且此外其中存在於該聚合物中之所有重複單元之個別莫耳%值之總和必須等於100莫耳%，

結構(1)之重複單元在約10莫耳%至約35莫耳%範圍內，

結構(2)之重複單元在0莫耳%至約20莫耳%範圍內，

結構(3)之重複單元在約0莫耳%至約55莫耳%範圍內，

結構(4)之重複單元在約0莫耳%至約30莫耳%範圍內，

結構(5)之重複單元在約15莫耳%至約55莫耳%範圍內，

結構(6)之重複單元在約0莫耳%至約40莫耳%範圍內，

結構(7)之重複單元在約0莫耳%至約25莫耳%範圍內，及

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 個別地選自H、F、C-1至C-4全氟烷基或C-1至C-4烷基，

R_8 及 R_9 個別地選自H、C-1至C-4烷基、C-1至C-4烷氧基烷基及鹵

素，

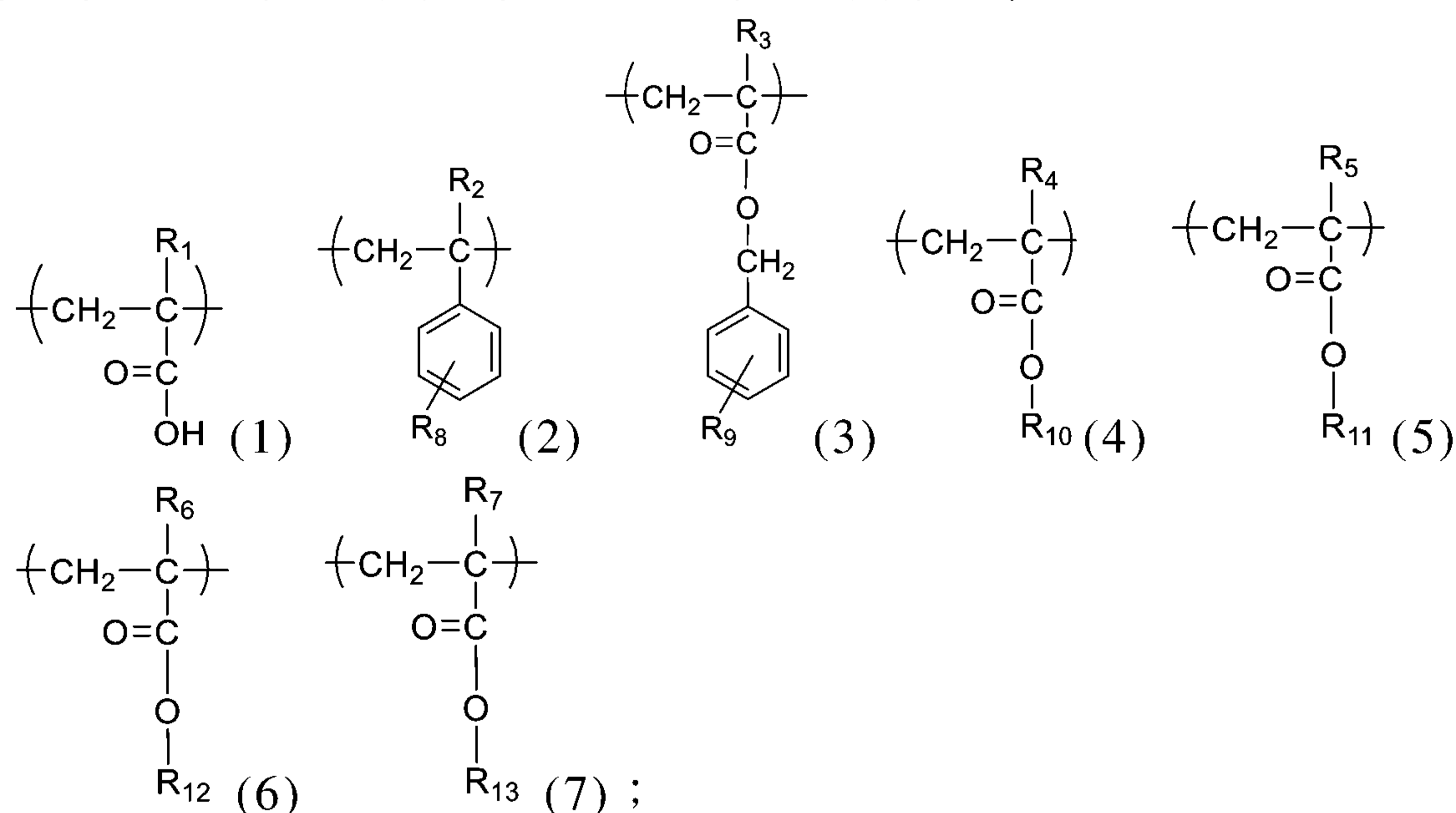
R_{10} 為C-3至C-8環狀烷基或C-7至C-14脂環族烷基，

R_{11} 為C-2至C-8 (經基)伸烷基部分，

R_{12} 為酸可裂解基團，

R_{13} 為C-3至C-12(烷氧基)伸烷基部分，及

其中該丙烯酸系聚合物在0.26N氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液中具有至少約100 Å/秒且小於約13000 Å/秒之溶解速率，



組分b)為在0.26N TMAH水溶液中具有至少50 Å/秒之溶解速率之酚醛樹脂；

組分c)為重氮萘醌(DNQ)光活性化化合物(PAC)；及

組分d)為有機旋轉澆鑄溶劑，且此外其中

該丙烯酸系聚合物包含約0.5重量%至約70重量%固體，及

該DNQ PAC占該組合物之約5重量%固體至約20重量%固體，及

此外其中該組合物之經塗佈之膜在0.26N氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液中具有小於10 Å/秒之暗侵蝕。

【0010】 本發明之另一態樣為使用該組合物作為可利用UV輻射成

第5頁(發明說明書)

像之正型光阻劑之方法。

【圖式簡單說明】

【0011】 附圖，其經包括以可進一步理解所揭示之標的且併入本說明書中並構成本說明書之一部分，說明所揭示之標的之實施例及連同描述一起來解釋所揭示之標的之原理。

【0012】 圖1為銅載調配物實例23、銅載調配物實例22、銅載調配物實例16及銅載調配物實例15之4 μm 1/1 L/S特徵之SEM比較。

【0013】 圖2為矽載調配物實例26、矽載調配物實例25及矽載調配物實例24之4 μm 1/1 L/S特徵之SEM比較。

【0014】 圖3為具有不同含量之DNQ-PAC之銅載調配物實例25、銅載調配物實例27之2 μm 1/1 L/S特徵之SEM比較，如SEM影像中所示。

【實施方式】

【0015】 定義

【0016】 除非另作敘述，否則用於本說明書及申請專利範圍中之以下術語應具有針對本申請案之目的之以下含義。

【0017】 在本申請案中，除非另作明確敘述，否則單數之使用包括複數，及字詞「一」、「一個」及「該」意指「至少一個」。此外，術語「包括(including)」以及其他形式(諸如「包括(includes)」及「包括(included)」)之使用係非限制性地。此外，除非另作明確敘述，否則術語諸如「元件」或「組件」涵蓋包括一個單元之元件或組件及包括超過一個單元之元件或組件二者。如本文所用，除非另作指示，否則連接詞「及」意欲為包括性及連接詞「或」並非意欲為排他性。例如，片語「或，或者」意欲為排他性。如本文所用，術語「及/或」係指前述元件之任何組

合，包括使用單個元件。

【0018】 術語「約」或「近似」當與可測量之數值變數結合使用時係指該變數之指示值及在該指示值之實驗誤差範圍內(例如在針對平均值之95%置信限度內)或在該指示值之 $\pm 10\%$ 內(以較大者為準)之所有變數值。

【0019】 如本文所用，「C-X至C-Y」表示鏈中碳原子之數目。例如，C-1至C-6烷基係指具有在1至6個碳之間的鏈之烷基鏈(例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基)。除非另作明確敘述，否則該鏈可為直鏈、分支鏈或環狀。因此，C-1至C-6烷基之一般命名亦包括C-1至C-6直鏈烷基、C-3至C-6分支鏈烷基及C-3至C-6環狀烷基。

【0020】 本文所使用的章節標題係出於組織目的而不應被解釋或以其他方式解讀為限制所描述之標的。引述於本申請案中之所有文件或文件之一部分(包括(但不限於)專利、專利申請案、文章、書籍及專著)之全文係出於任何目的以引用之方式明確併入本文中。如果所併入文獻及類似材料中之一者或多者以與本申請案中術語之定義相衝突之方式定義該術語，則以本申請案為準。

【0021】 應明瞭，前述一般描述及以下詳細描述均係例示性及說明性，且並不限制如所主張之標的。熟習此項技術者自提供於本說明書中之描述當可明瞭所揭示之標的之目標、特徵、優點及觀念，及熟習此項技術者將可在本文出現之描述的基礎上容易地實踐所揭示之標的。顯示用於實踐所揭示之標的之較佳模式之任何「較佳實施例」及/或實例之描述係針對於所揭示之標的及解釋之目的而包括且並不意欲限制申請專利範圍之範疇。

【0022】 熟習此項技術者應明瞭，可在如何基於本說明書中所述態樣實踐所揭示之標的上作出各種修改而不脫離本文所揭示之所揭示標的之精神及範疇。

【0023】 本發明之一個態樣係包含組分 a)、b)、c)及d)之本發明組合物，其中**組分 a)**為丙烯酸系聚合物，其包含選自具有結構(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)及(7)之重複單元之重複單元，其中此等重複單元以以下基於存在的所有不同重複單元之總莫耳數計之莫耳%範圍存在於該丙烯酸系聚合物中，且此外其中存在於該聚合物中之所有重複單元之個別莫耳%值之總和必須等於100莫耳%，

結構(1)之重複單元在約10莫耳%至約35莫耳%範圍內，

結構(2)之重複單元在0莫耳%至約20莫耳%範圍內，

結構(3)之重複單元在約0莫耳%至約55莫耳%範圍內，

結構(4)之重複單元在約0莫耳%至約30莫耳%範圍內，

結構(5)之重複單元在約15莫耳%至約55莫耳%範圍內，

結構(6)之重複單元在約0莫耳%至約40莫耳%範圍內，

結構(7)之重複單元在約0莫耳%至約25莫耳%範圍內，及

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 個別地選自H、F、C-1至C-4全氟烷基或C-1至C-4烷基，

R_8 及 R_9 個別地選自H、C-1至C-4烷基、C-1至C-4烷氧基烷基及鹵素，

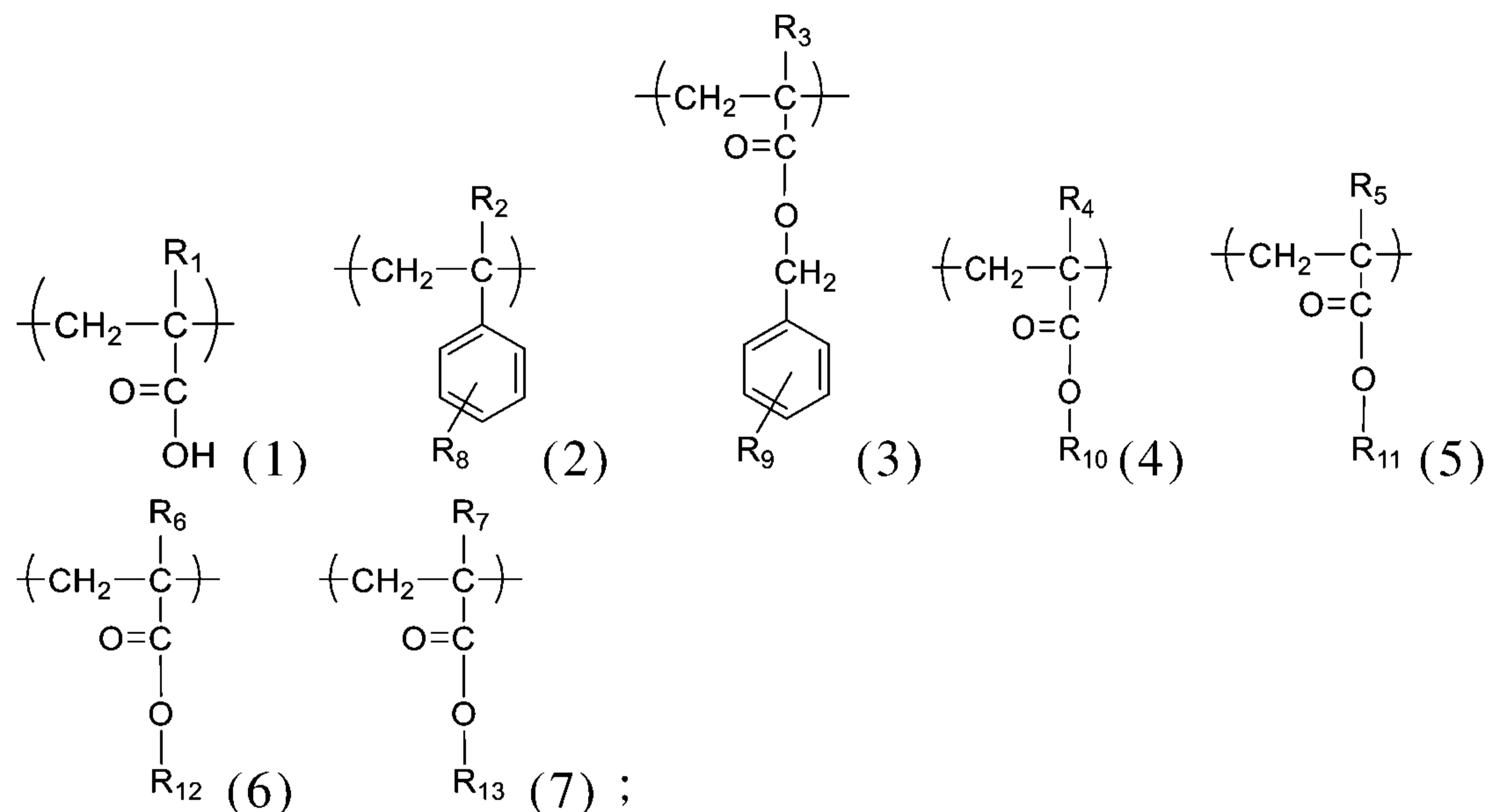
R_{10} 為C-3至C-8環狀烷基或C-7至C-14脂環族烷基，

R_{11} 為C-2至C-8(羥基)伸烷基部分，

R_{12} 為酸可裂解基團，

R_{13} 為C-3至C-12(烷氧基)伸烷基部分，及

其中該丙烯酸系聚合物在0.26N氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液中具有至少約100 Å/秒且小於約13000 Å/秒之溶解速率，



組分b)為在0.26N TMAH水溶液中具有至少50 Å/秒之溶解速率之酚醛樹脂；

組分c)為重氮萘醌(DNQ)光活性化化合物(PAC) (又稱DNQ-PAC)；及

組分d)為有機旋轉澆鑄溶劑，且

在該組合物中，該丙烯酸系聚合物包含約0.5重量%固體至約70重量%固體及該DNQ PAC包含約5重量%固體至約20重量%固體，且此外其中該組合物之經塗佈之膜在0.26N TMAH水溶液中具有小於10 Å/秒之暗侵蝕。

組分a)，丙烯酸系/聚合物

【0024】在以上本發明組合物之一個實施例中，組分a)為丙烯酸系聚合物，其包含選自具有結構(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)及(7)之重複單元之重複單元，其中

結構(1)之重複單元在約10莫耳%至約35莫耳%範圍內，

結構(2)之重複單元在0莫耳%至約20莫耳%範圍內，
結構(3)之重複單元在約10莫耳%至約55莫耳%範圍內，
結構(4)之重複單元在約0莫耳%至約30莫耳%範圍內，
結構(5)之重複單元在約15莫耳%至約55莫耳%範圍內，
結構(6)之重複單元在約0莫耳%至約40莫耳%範圍內，
結構(7)之重複單元在約0莫耳%至約25莫耳%範圍內。

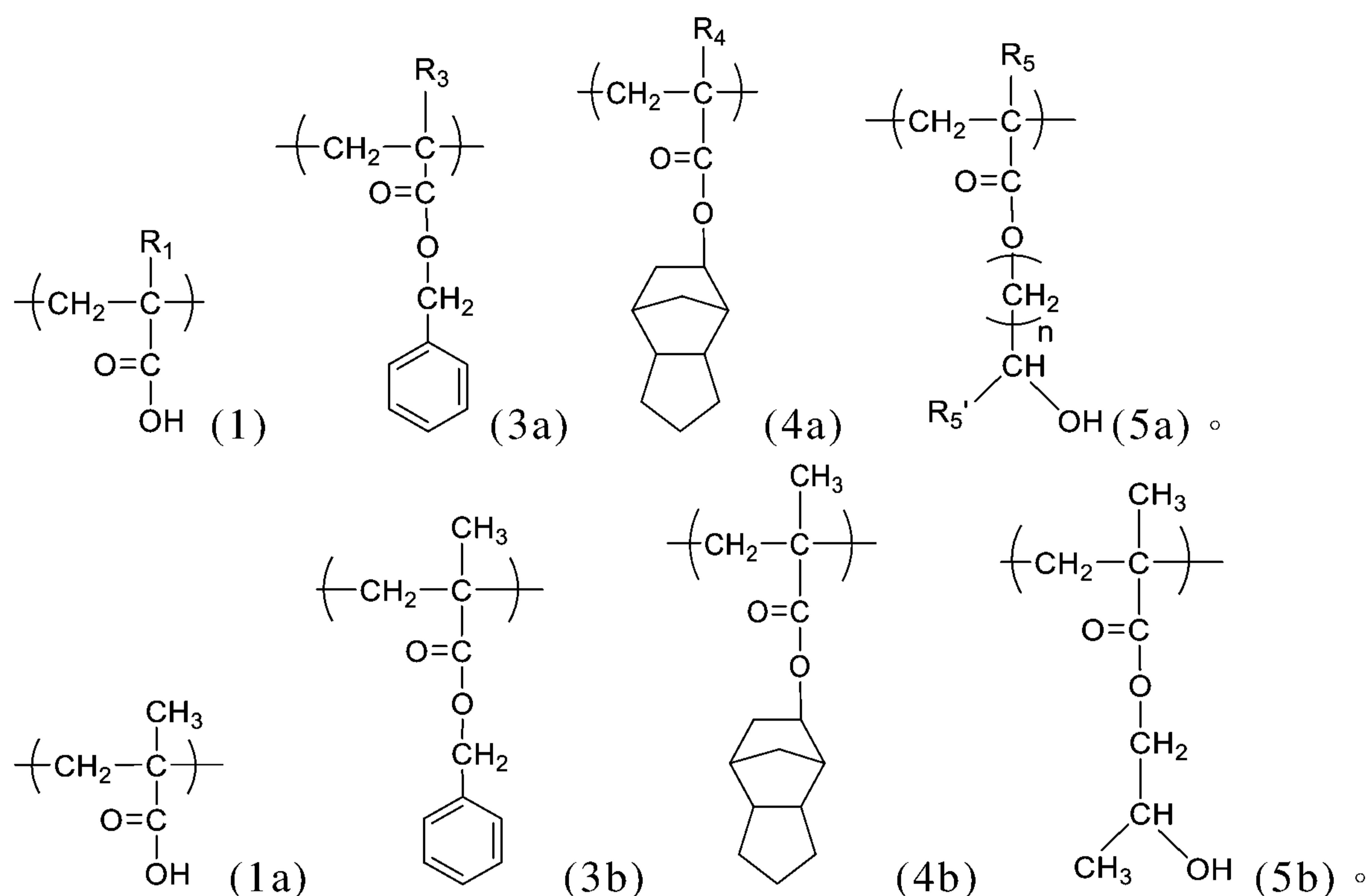
【0025】 在以上本發明組合物之另一個實施例中，組分a)為丙烯酸系聚合物，其包含選自具有結構(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)及(7)之重複單元之重複單元，其中此等重複單元以以下基於存在的所有不同重複單元之總莫耳數計之莫耳%範圍存在於該丙烯酸系聚合物中，且此外其中存在於該聚合物中之所有重複單元之個別莫耳%值之總和必須等於100莫耳%，

結構(1)之重複單元在約10莫耳%至約35莫耳%範圍內，
結構(2)之重複單元在10莫耳%至約20莫耳%範圍內，
結構(3)之重複單元在約0莫耳%至約55莫耳%範圍內，
結構(4)之重複單元在約0莫耳%至約30莫耳%範圍內，
結構(5)之重複單元在約15莫耳%至約55莫耳%範圍內，
結構(6)之重複單元在約0莫耳%至約40莫耳%範圍內，
結構(7)之重複單元在約0莫耳%至約25莫耳%範圍內。

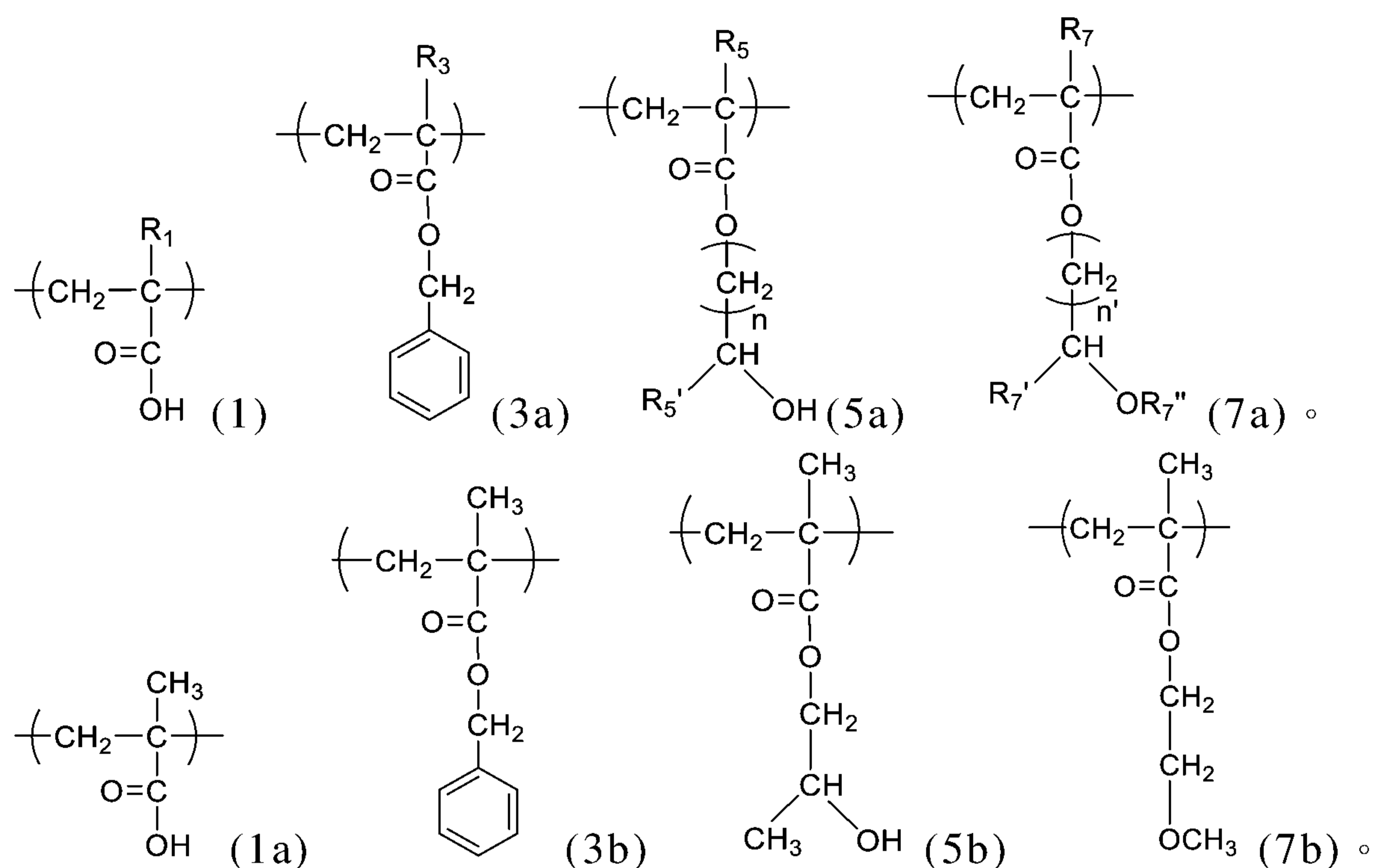
【0026】 在本文所述的本發明組合物之一個實施例中，丙烯酸系聚合物包含約4至約50重量%固體。在此實施例之另一個態樣中，該丙烯酸系聚合物包含約8至約30重量%固體；在另一個態樣中為約10至約30重量%固體。

【0027】 在本文所述的本發明組合物之一個實施例中，該丙烯酸系聚合物之該溶解速率在約100至約6000 Å/秒範圍內。在此實施例之另一個態樣中，該丙烯酸系聚合物之該溶解速率在約120至約3000 Å/秒範圍內。在又另一個實施例中，其為約120至2000 Å/秒。在另一個實施例中，其為約120至1000 Å/秒。

【0028】 在本文所述的本發明組合物之一個實施例中，該丙烯酸酯聚合物為其重複單元由具有結構(1)、(3)、(4)及(5)之重複單元組成之丙烯酸酯聚合物。在此實施例之另一個態樣中，結構(1)在約20至約35莫耳%範圍內，結構(3)在約30至約50莫耳%範圍內；結構(4)在約5至約20莫耳%範圍內；及結構(5)在約5至約20莫耳%範圍內。在此實施例之另一個態樣中，結構(1)在約25至約35莫耳%範圍內，結構(3)在約40至約50莫耳%範圍內；結構(4)在約7至約15莫耳%範圍內；及結構(5)在約10至約20莫耳%範圍內。在此實施例之又另一個態樣中，結構(1)為約30莫耳%，結構(3)為約45莫耳%，結構(4)為約10莫耳%及結構(5)為約15莫耳%。在此實施例之另一個態樣中，該丙烯酸酯聚合物為其中R₉為H，且R₁₀為C-7至C-14脂環族烷基之丙烯酸酯聚合物。在此實施例之另一個態樣中，該丙烯酸酯聚合物為更具體地由具有結構(1)、(3a)、(4a)及(5a)之重複單元組成之丙烯酸酯聚合物，其中n為亞甲基間隔基部分之數目且在1至4之整數之範圍內，R₁、R₃、R₄及R₅個別地選自C-1至C-4烷基，及R₅係選自H及C-1至C-4烷基。在此實施例之另一個更具體實例中，該丙烯酸系聚合物為更具體地由具有結構(1a)、(3b)、(4b)及(5b)之重複單元組成之丙烯酸系聚合物。

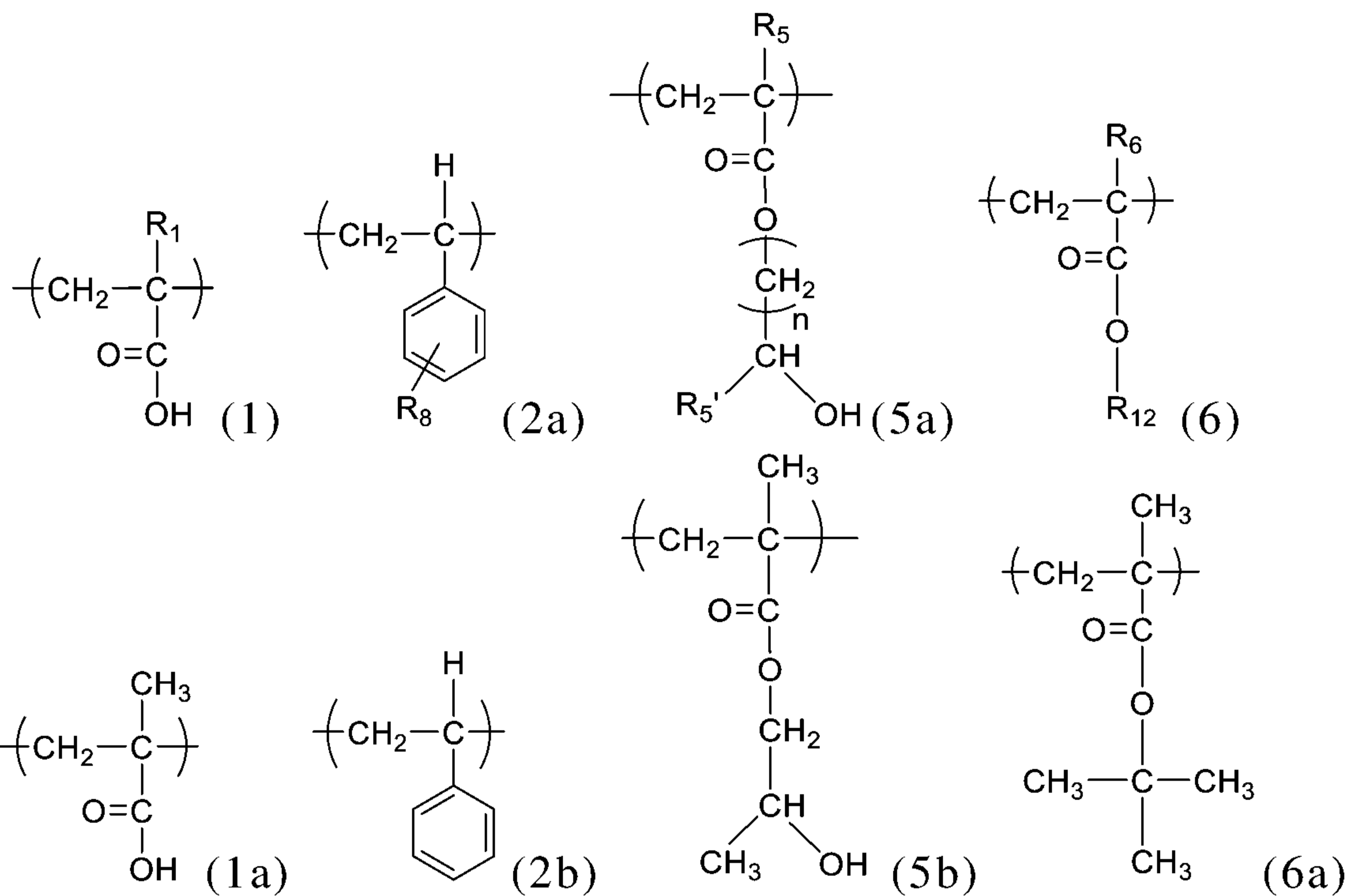


【0029】 在本文所述的本發明組合物之一個實施例中，該丙烯酸酯聚合物為其重複單元由具有結構(1)、(3)、(5)及(7)之重複單元組成之丙烯酸酯聚合物。在此實施例之一個態樣中，結構(1)在約16至約32莫耳%範圍內，結構(3)在約18至約35莫耳%範圍內，結構(5)在約30至約40莫耳%範圍內及結構(7)在約10至約20莫耳%範圍內。在此實施例之另一個態樣中，該丙烯酸酯為其中 R_9 為H之丙烯酸酯。在此實施例之另一個態樣中，該丙烯酸酯聚合物為更具體地由具有結構(1)、(3a)、(5a)及(7a)之重複單元組成之丙烯酸酯聚合物，其中n及n'為亞甲基間隔基部分之數目且獨立地在1至4之範圍內， R_1 、 R_3 、 R_5 及 R_7 個別地選自C-1至C-4烷基， R_5 及 R_7 個別地選自H或C-1至C-4烷基，且 R_7 為C-1至C-4烷基。在此實施例之另一個更具體實例中，該丙烯酸系聚合物為更具體地由具有結構(1a)、(3b)、(5b)及(7b)之重複單元組成之丙烯酸系聚合物。



【0030】 在本文所述的本發明組合物之一個實施例中，該丙烯酸酯聚合物為其重複單元由具有結構(1)、(2)、(5)及(6)之重複單元組成之丙烯酸酯聚合物。在此實施例之一個態樣中，結構(1)在約18至約30莫耳%範圍內，結構(2)在約11至約15莫耳%範圍內，結構(5)在約25至約35莫耳%範圍內，結構(6)在約25至約35莫耳%範圍內。在此實施例之另一個態樣中，該丙烯酸酯聚合物係更具體地由具有結構(1)、(2a)、(5a)及(6)之重複單元組成，其中n為亞甲基間隔基部分之整數數目且在1至4之範圍內，R₁、R₅及R₆個別地選自C-1至C-4烷基，R_{5'}係選自H及C-1至C-4烷基，R₈個別地選自H、C-1至C-4烷基，R₁₂為選自具有至少一個β氫之C-4至C-12三級烷基部分、縮醛部分及縮酮部分之酸可裂解保護基。在此實施例之另一個更具體實例中，該丙烯酸系聚合物為更具體地由具有結構(1a)、(2b)、(5b)及(6)之重複單元組成之丙烯酸系聚合物，R₁₂為具有至少一個存在之β氫之C-4至C-12三級烷基。在此實施例之另一個更具體實例中，該丙烯酸系聚合物為更具體地由具有結構(1a)、(2b)、(5b)及(6a)之重複

單元組成之丙烯酸系聚合物。

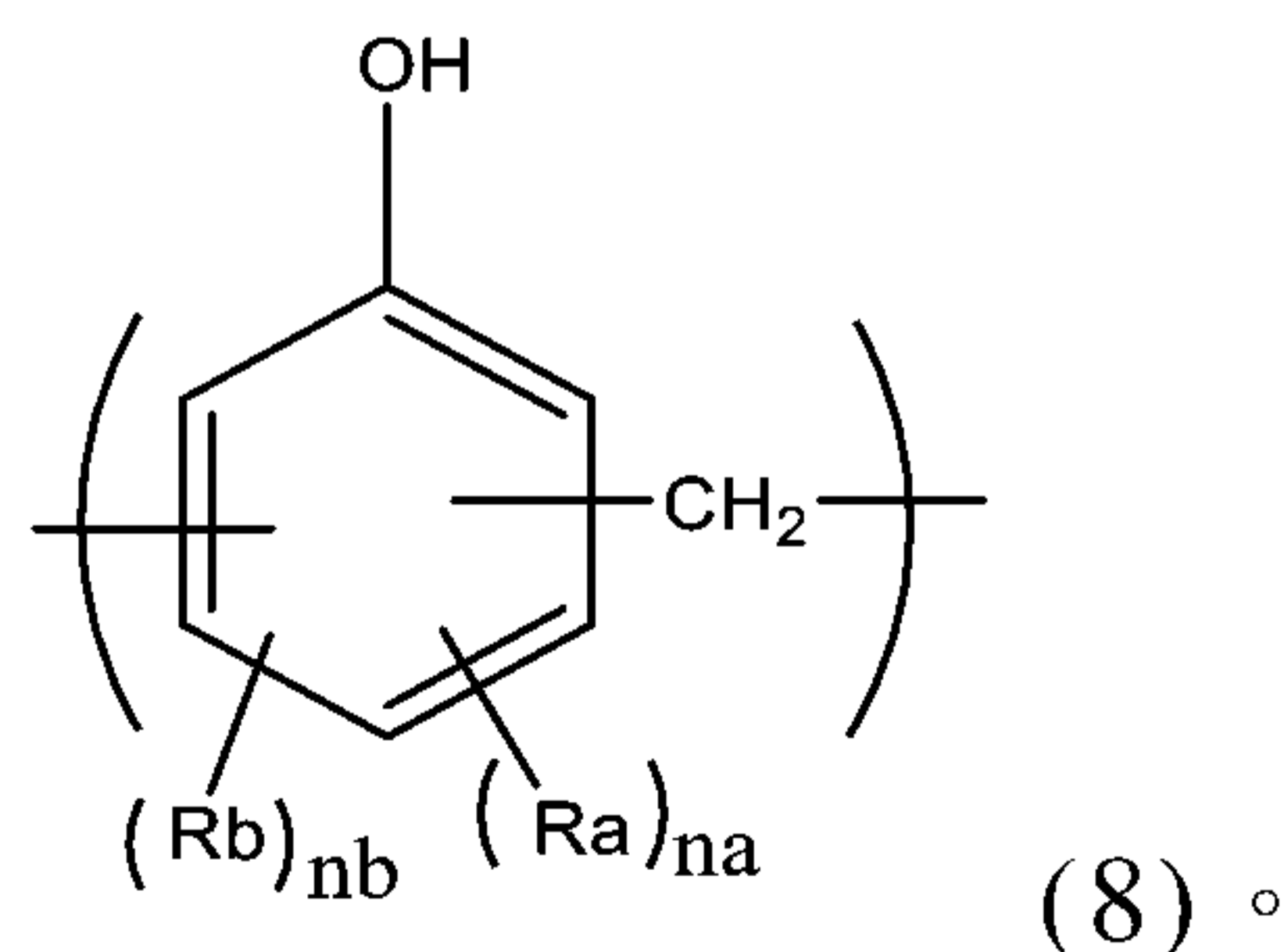


組分b)

酚醛樹脂

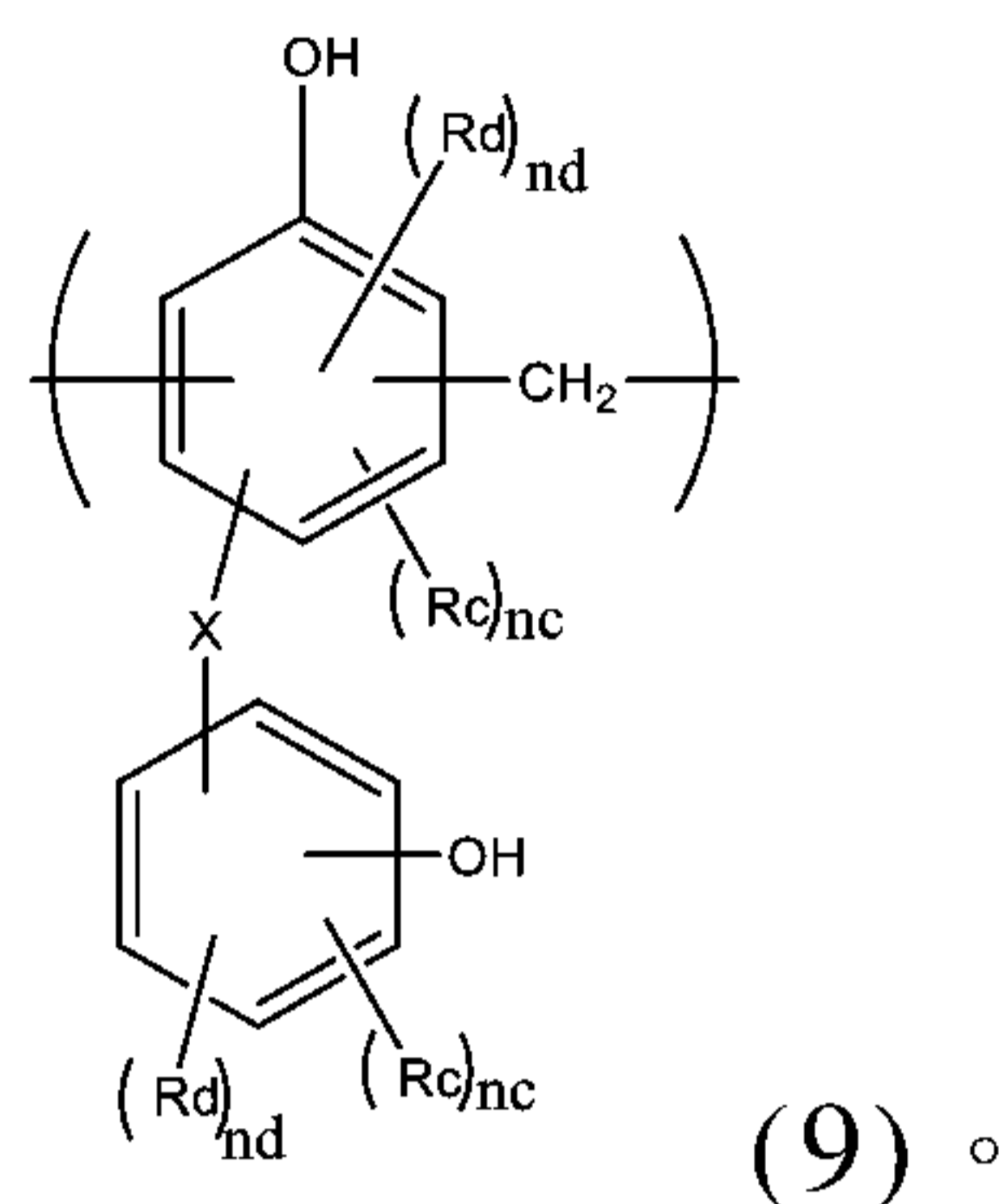
【0031】 在本文所述的本發明組合物之一個實施例中，該酚醛樹脂組分包含約10至約90重量%固體。在此實施例之另一個態樣中，該酚醛樹脂在約40至約90重量%固體範圍內。

【0032】 在本文所述的本發明組合物之一個實施例中，該酚醛樹脂組分為包含結構(8)之重複單元之酚醛樹脂組分，其中，**Ra**及**Rb**獨立地為C-1至C-4烷基，**na**為0至3，**nb**為0或1。在此實施例之一個態樣中，其可包含結構(8)之兩個或更多個不同重複單元。

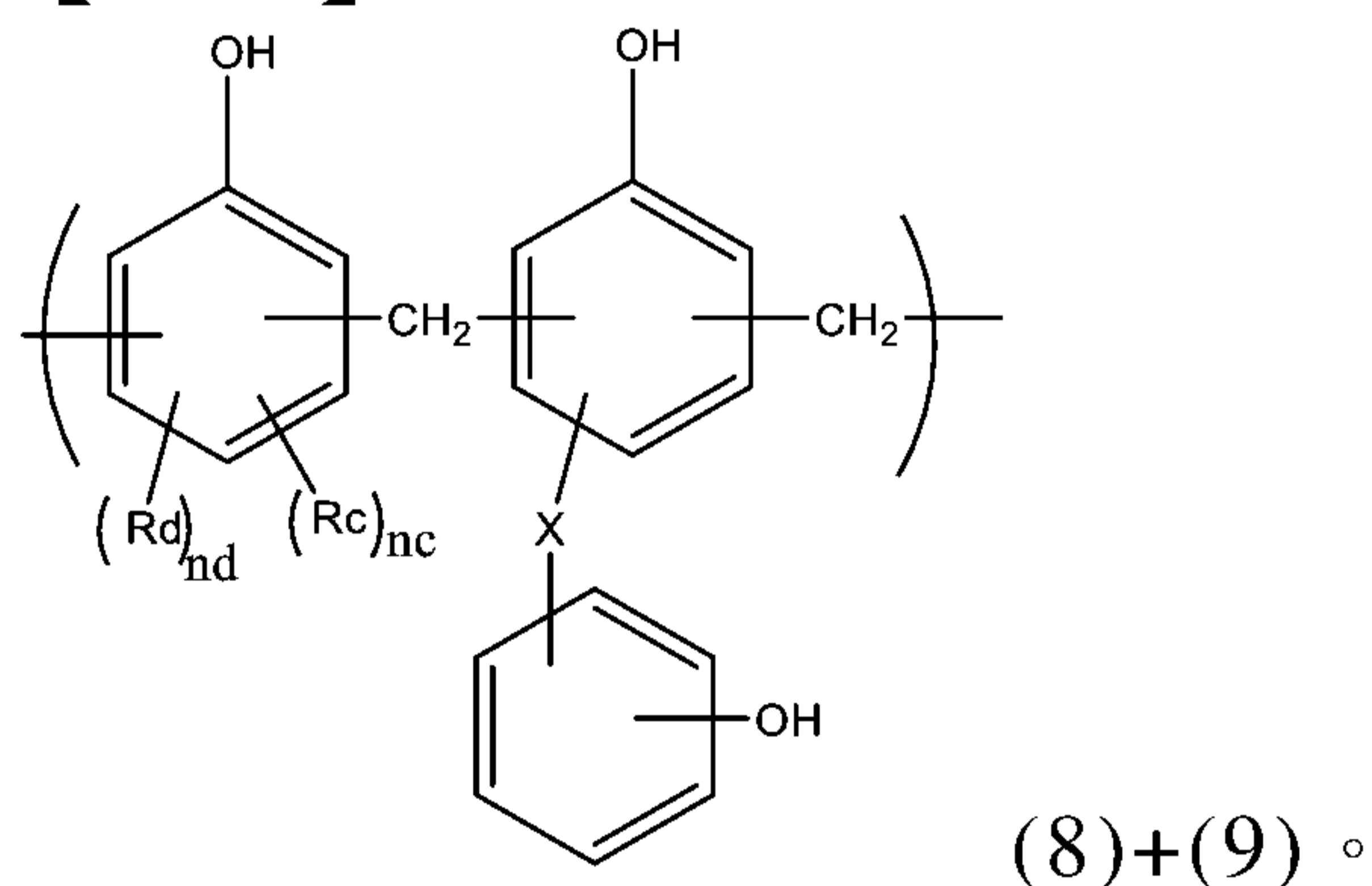


【0033】 在本文所述的本發明組合物之另一個實施例中，該酚醛樹

脂組分為包含結構(9)之重複單元之酚醛樹脂組分，其中， R_c 為C-1至C-4烷基， R_d 為C-1至C-4烷基， X 為-O-、 $C(CH_3)_2$ -、 $-(C=O)-$ 或 $-SO_2-$ ， n_c 為0至3， n_d 為0或1。



【0034】



【0035】 在本文所述的本發明組合物之另一個實施例中，該酚醛樹脂組分為包含結構(8)及(9)之重複單元之酚醛樹脂組分。在此實施例之一個態樣中，其可包含結構(8)之兩個或更多個不同重複單元。在此實施例之另一個態樣中，其可包含結構(9)之兩個或更多個重複單元。

【0036】 在本文所述的本發明組合物之一個實施例中，該酚醛樹脂組分為間甲酚及甲醛酚醛樹脂。

【0037】 以下為於所揭示的本發明組合物中用作組分b)該酚醛樹脂之適宜市售酚醛樹脂之非限制性實例：

Novolak Alnovol® SPN-560系列產品為間甲酚/甲醛酚醛樹脂，由Allnex USA Inc供應。此等產品可以在AZ® 300MIF顯影劑(又稱0.26N

TMAH水溶液)中以約700至約1,600 Å/秒之不同溶解速率範圍可得。

CKS-670© by Novolak為雙酚-A/間甲酚-甲醛酚醛樹脂，由Aica Kogyo Company, Limited銷售。此等產品在AZ 300MIF顯影劑(又稱0.26N TMAH水溶液)中之溶解速率可高至9000 Å/秒。

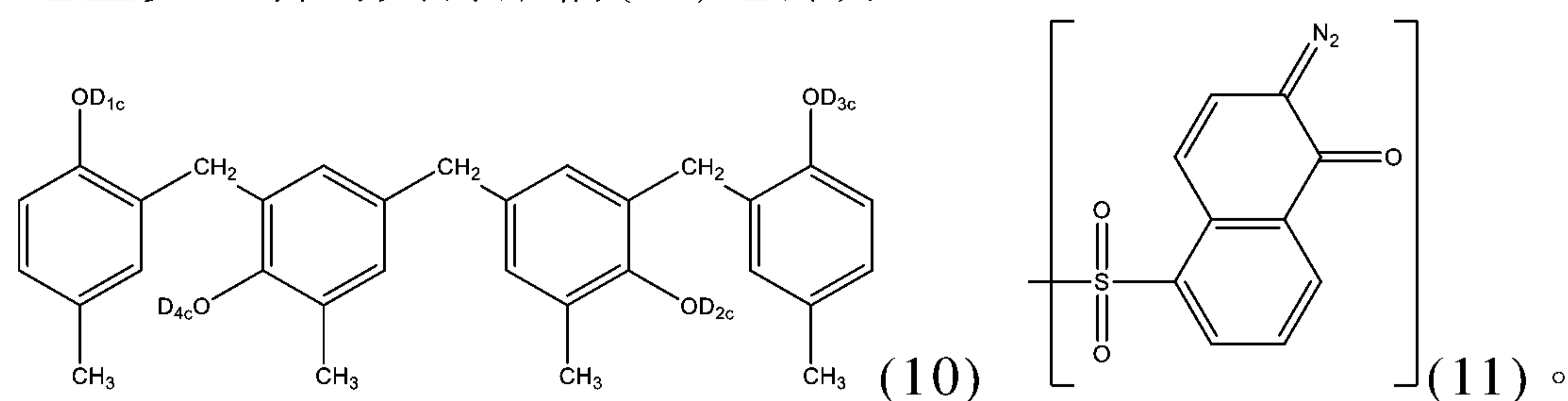
CL23型酚醛樹脂聚合物，由Asahi Yukizai Corporation銷售；例如，包括50%間甲酚、20%對甲酚、30% 2,5-二甲酚，甲醛之酚醛樹脂，其中 $M_w = 4,000$ 及157.5 Å/秒之溶解速率(在AZ 300MIF顯影劑(又稱0.26N TMAH水溶液)中)。

組分c)

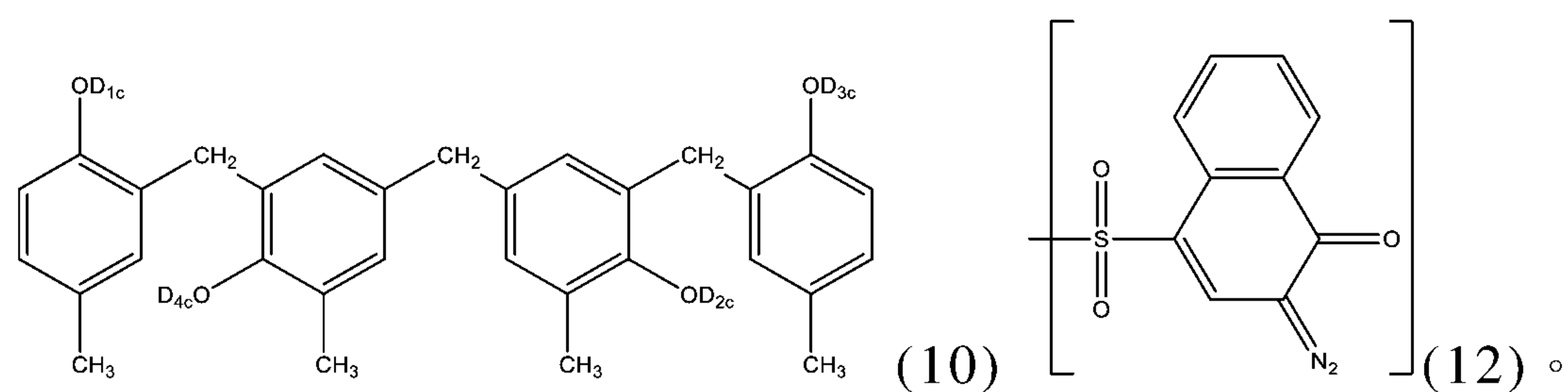
DNQ PAC

【0038】在本文所述的本發明組合物之另一個實施例中，該DNQ PAC在約5至約20重量%固體範圍內。

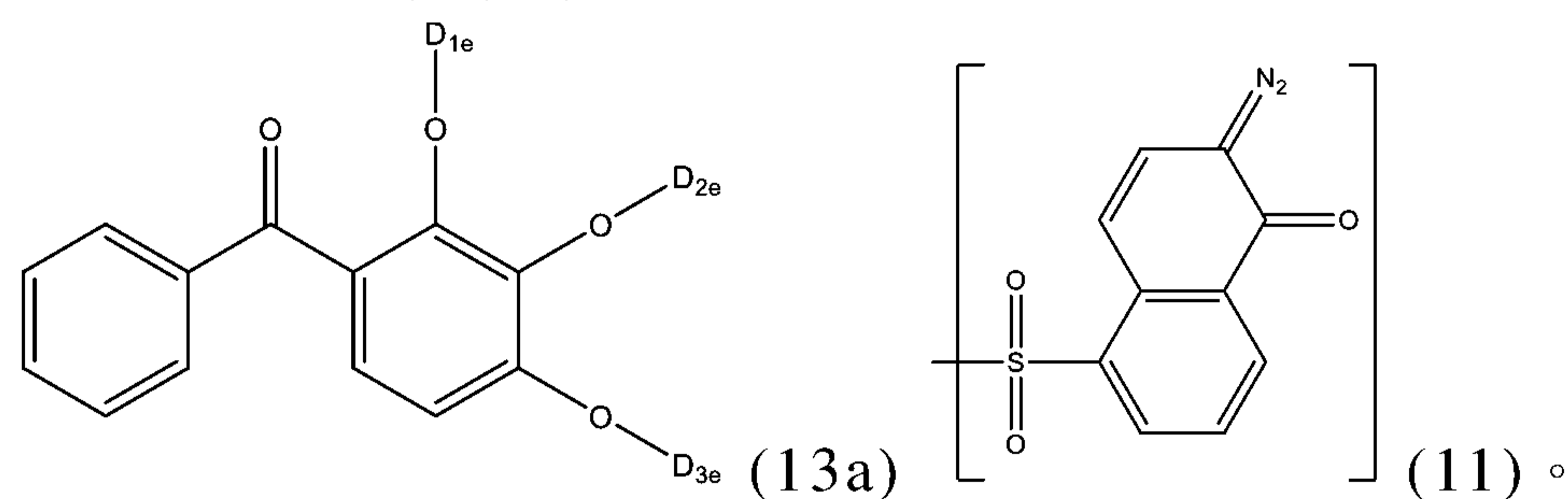
【0039】在本文所述的本發明組合物之另一個實施例中，該DNQ PAC組分為具有通式(10)之單一材料或材料之混合物，其中 D_{1c} 、 D_{2c} 、 D_{3c} 及 D_{4c} 個別地選自H或具有結構(11)之部分，且此外其中 D_{1c} 、 D_{2c} 、 D_{3c} 或 D_{4c} 中之至少一者為具有結構(11)之部分。



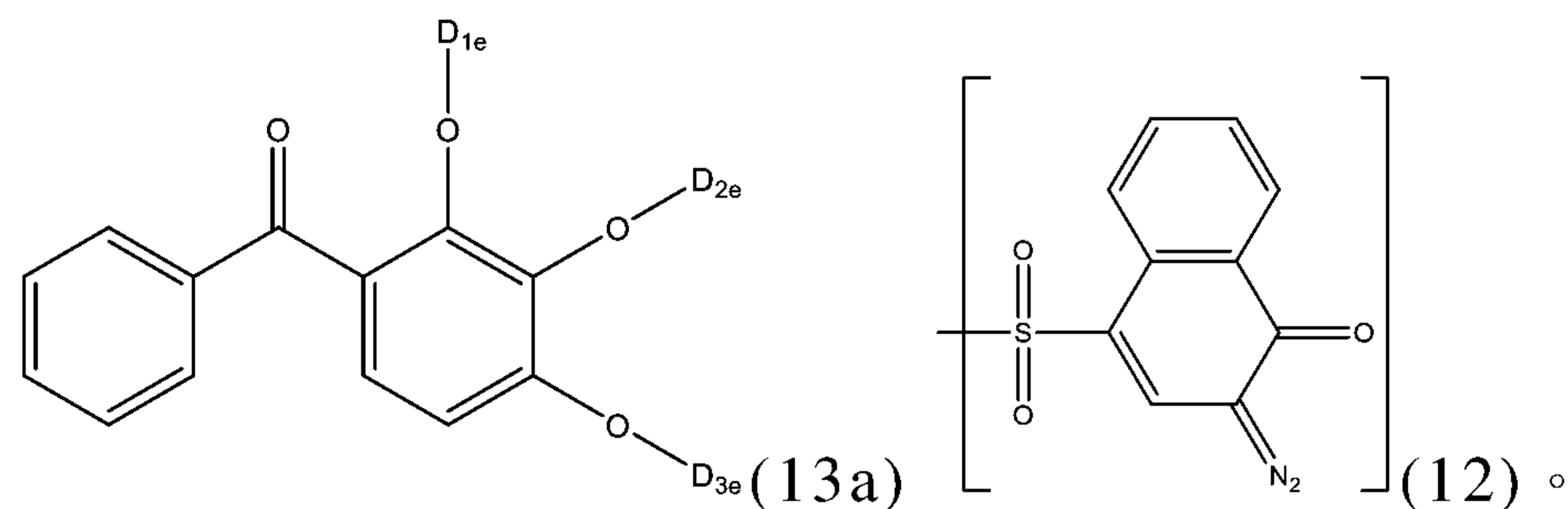
【0040】在本文所述的本發明組合物之另一個實施例中，該DNQ PAC組分為具有通式(10)之單一材料或材料之混合物，其中 D_{1c} 、 D_{2c} 、 D_{3c} 及 D_{4c} 個別地選自H或具有結構(12)之部分，且此外其中 D_{1c} 、 D_{2c} 、 D_{3c} 或 D_{4c} 中之至少一者為具有結構(12)之部分。



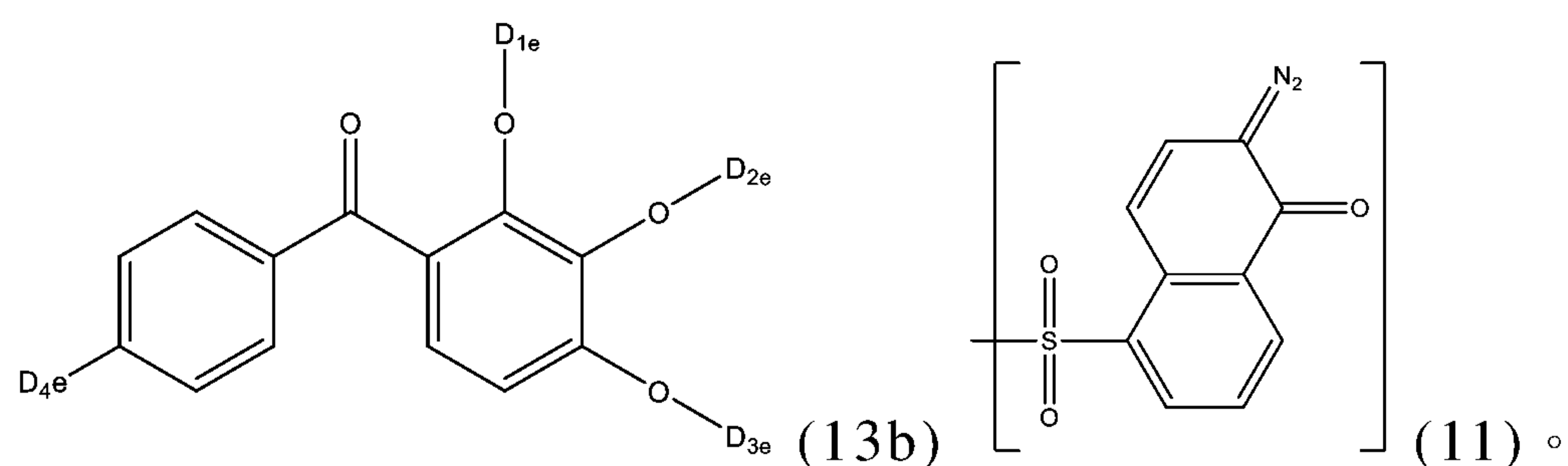
【0041】 在本文所述的本發明組合物之另一個實施例中，該DNQ PAC組分為具有通式(13a)之單一材料或材料之混合物，其中 D_{1e} 、 D_{2e} 及 D_{3e} 個別地選自H或具有結構(11)之部分，且此外其中 D_{1e} 、 D_{2e} 或 D_{3e} 中之至少一者為具有結構(11)之部分，



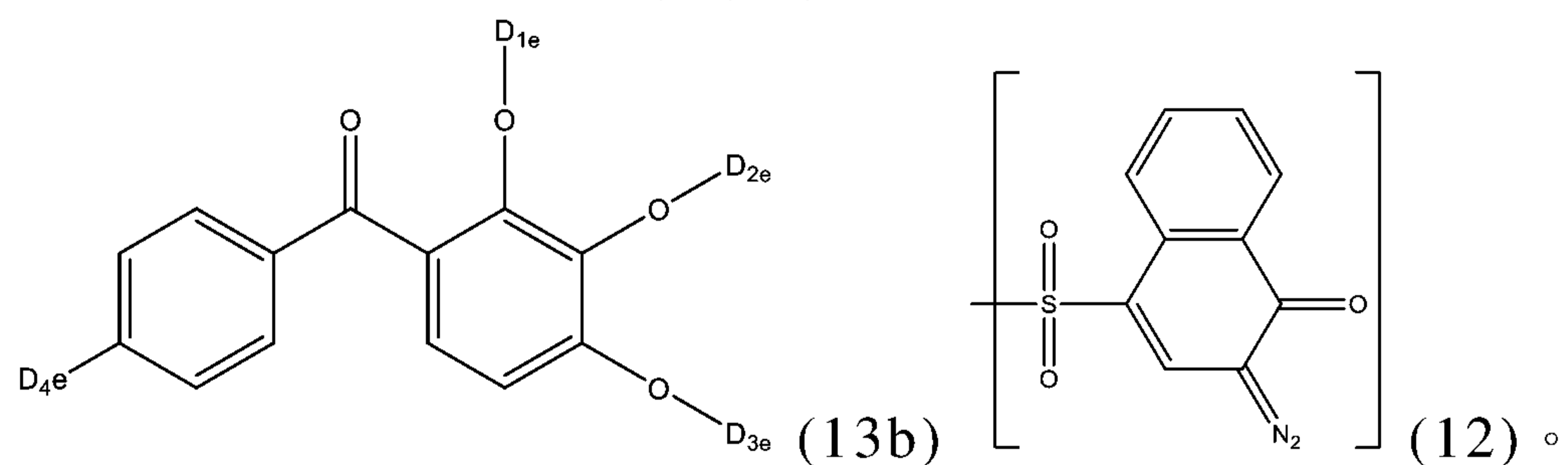
【0042】 在本文所述的本發明組合物之另一個實施例中，該DNQ PAC組分為具有通式(13a)之單一材料或材料之混合物，其中 D_{1e} 、 D_{2e} 及 D_{3e} 個別地選自H或具有結構(12)之部分，且此外其中 D_{1e} 、 D_{2e} 或 D_{3e} 中之至少一者為具有結構(12)之部分，



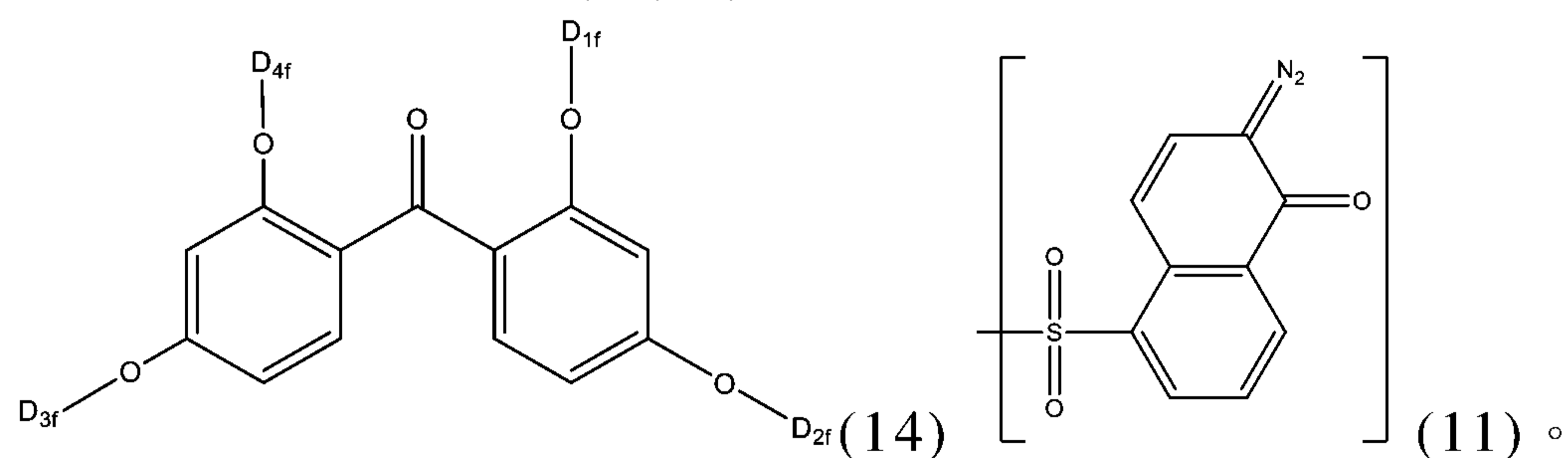
【0043】 在本文所述的本發明組合物之另一個實施例中，該DNQ PAC組分為具有通式(13b)之單一材料或材料之混合物，其中 D_{1e} 、 D_{2e} 、 D_{3e} 及 D_{4e} 個別地選自H或具有結構(11)之部分，且此外其中 D_{1e} 、 D_{2e} 、 D_{3e} 及 D_{4e} 中之至少一者為具有結構(11)之部分。



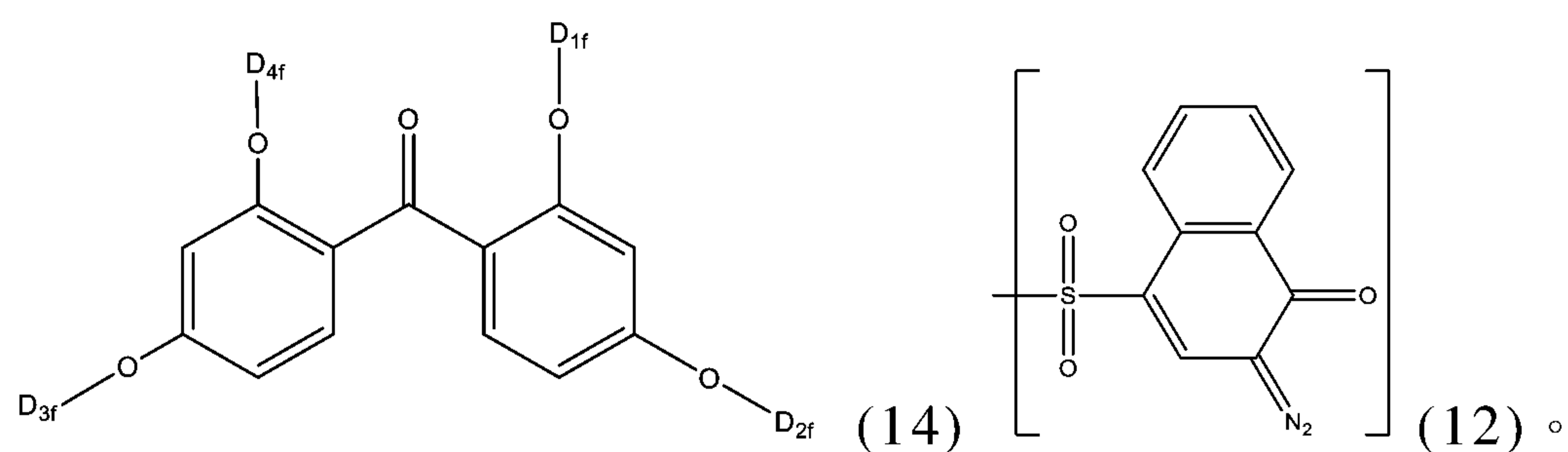
【0044】 在本文所述的本發明組合物之另一個實施例中，該DNQ PAC組分為具有通式(13b)之單一材料或材料之混合物，其中 D_{1e} 、 D_{2e} 、 D_{3e} 及 D_{4e} 個別地選自H或具有結構(12)之部分，且此外其中 D_{1e} 、 D_{2e} 、 D_{3e} 及 D_{4e} 中之至少一者為具有結構(12)之部分。



【0045】 在本文所述的本發明組合物之另一個實施例中，該DNQ PAC組分為具有通式(14)之單一材料或材料之混合物，其中 D_{1f} 、 D_{2f} 、 D_{3f} 及 D_{4f} 個別地選自H或具有結構(11)之部分，且此外其中 D_{1f} 、 D_{2f} 、 D_{3f} 或 D_{4f} 中之至少一者為具有結構(11)之部分，



【0046】 在本文所述的本發明組合物之另一個實施例中，該DNQ PAC組分為具有通式(14)之單一材料或材料之混合物，其中 D_{1f} 、 D_{2f} 、 D_{3f} 及 D_{4f} 個別地選自H或具有結構(12)之部分，且此外其中 D_{1f} 、 D_{2f} 、 D_{3f} 或 D_{4f} 中之至少一者為具有結構(12)之部分，

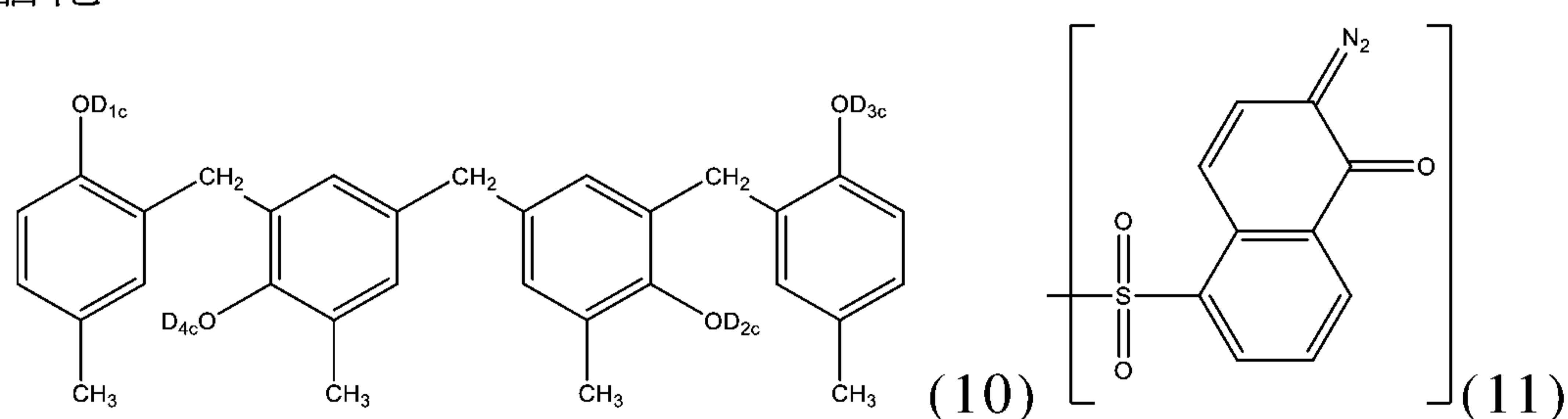


【0047】 在本文所述的本發明組合物之另一個實施例中，該DNQ PAC組分為以上所述的DNQ PAC材料之混合物。

【0048】 以下為於所揭示的本發明組合物中用作組分c)該DNQ PAC組分之適宜DNQ PAC之非限制性實例：

【0049】 PW898 (CAS 107761-81-9)為2,2'-4,4'-四羥基-DNQ PAC (6-重氮基-5,6-二氫-5-側氧基-1-萘磺酸酯與(4-羥基苯基)-(2,3,4-三羥基苯基)，甲酮)，可獲自Accel Pharmtech LLC (East Brunswick, NJ)。其為具有通式(13b)之材料之混合物，其中D_{1e}、D_{2e}、D_{3e}及D_{4e}個別地選自H或具有結構(11)之部分，且此外其中D_{1e}、D_{2e}、D_{3e}或D_{4e}中之至少一者為具有結構(11)之部分。

【0050】 NK-280為由TOYO GOSEI., LTD以此名稱銷售的DNQ-PC。其為具有通式(10)之材料之混合物，其中D_{1c}、D_{2c}、D_{3c}及D_{4c}個別地選自H或具有結構(11)之部分，其中D_{1c}、D_{2c}、D_{3c}或D_{4c}中之至少一者為具有結構(11)之部分且平均約2.8個酚位置D_{1c}、D_{2c}、D_{3c}及D_{4c}基團係經(11)酯化。



組分d)

有機旋轉澆鑄溶劑

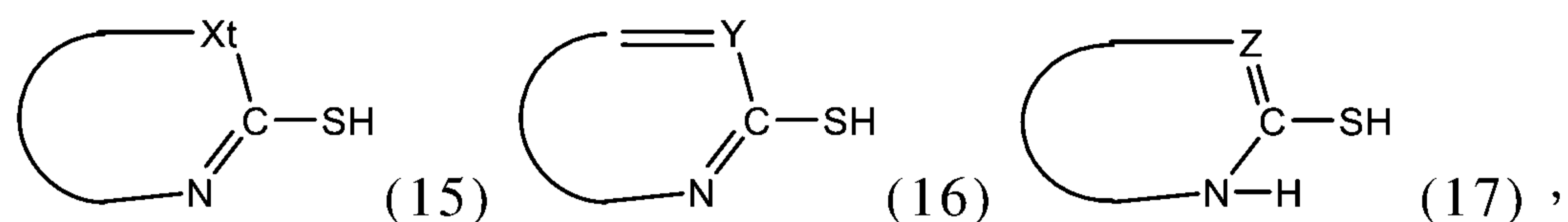
【0051】 有機旋轉澆鑄溶劑組分為適於在基板上旋轉澆鑄均勻膜之有機溶劑。此種溶劑在室溫下應能夠同時賦予光阻組分良好溶解性，且具有揮發性(蒸氣壓)，其不會過高從而導致其蒸發過快而形成不均勻膜，或揮發性不會過低使得乾燥時間超過幾分鐘，此會增加顆粒將沉積導致缺陷之可能性。適宜有機溶劑之實例包括(但不限於)乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸環己酯、乙酸3-甲氧基丁酯、甲基乙基酮、甲基戊基酮、環己酮、環戊酮、乙基-3-乙氧基丙酸酯、甲基-3-乙氧基丙酸酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、雙丙酮醇、特戊酸甲酯、特戊酸乙酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚丙酸酯、丙二醇單乙基醚丙酸酯、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、N-甲基吡咯啉酮、二甲基亞砷、 γ -丁內酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、四亞甲基砷、丙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、乙二醇二甲基醚或二乙二醇二甲基醚、 γ 丁內酯。此等溶劑可單獨使用或以兩者或更多者之混合物使用。在一個實施例中，溶劑組分為PGMEA (乙酸1-甲氧基-2-丙酯)。

可選組分

【0052】 在任何上述正性光敏性組合物之另一個實施例中，根據需要與本文所揭示且主張之本發明光阻組合物相容且可添加至本文所揭示且主張之本發明光阻組合物之其他可選組分包括雜環硫醇化合物、表面整平劑、穩定劑、輔助樹脂、塑化劑及類似物以改良光阻層之性質。

雜環硫醇

【0053】 在以上所述的本發明組合物之一個實施例中，其進一步包含至少一種可選雜環硫醇組分。在此實施例之一個態樣中，該雜環硫醇組分為至少一種包含選自一般結構(15)、(16)或(17)之環結構之雜環硫醇化合物或其互變異構體；及



其中，

該環結構為具有4至8個原子之單環結構或具有5至20個原子之多環結構；且其中該單環結構或該多環結構包含芳族、非芳族或雜芳族環，及

在該結構(15)中，Xt係選自由C(Rt₁)(Rt₂)、O、S、Se及Te組成之群；

在該結構(16)中，Y係選自由C(Rt₃)及N組成之群；

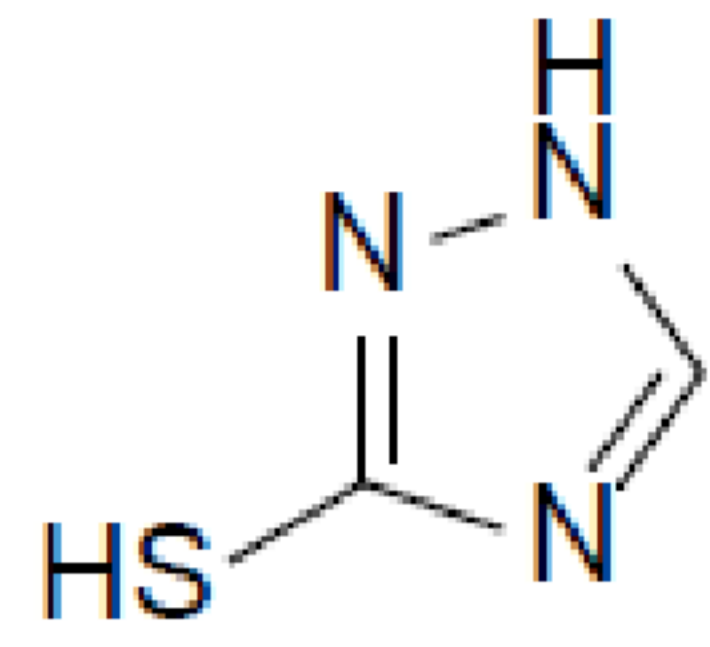
在該結構(17)中，Z係選自由C(Rt₃)及N組成之群；及

Rt₁、Rt₂及Rt₃係獨立地選自由H、具有1至8個碳原子之經取代之烷基、具有1至8個碳原子之未經取代之烷基、具有2至8個碳原子之經取代之烯基、具有2至8個碳原子之未經取代之烯基、具有2至8個碳原子之經取代之炔基、具有2至8個碳原子之未經取代之炔基、具有6至20個碳原子之經取代之芳族基團、具有3至20個碳原子之經取代之雜芳族基團、具有6至20個碳原子之未經取代之芳族基團及具有3至20個碳原子之未經取代之雜芳族基團組成之群。

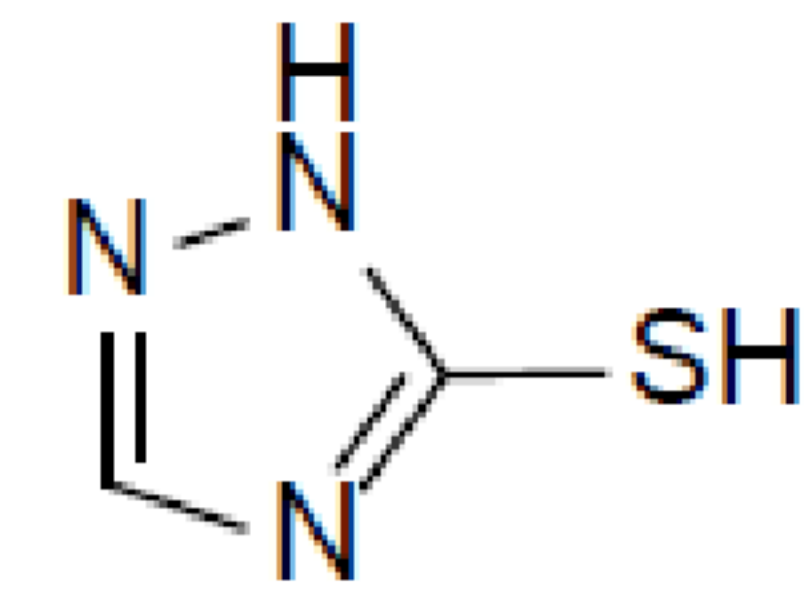
【0054】 在另一個實施例中，其中該本發明組合物包含至少一種選自以上一般結構(15)、(16)或(17)之雜環硫醇或其互變異構體，其可選自(但不限於)經取代或未經取代之三唑硫醇、經取代或未經取代之咪唑硫

醇、經取代或未經取代之三嗪硫醇、經取代或未經取代之巯基嘧啶、經取代或未經取代之噻二唑硫醇、經取代或未經取代之吡啶硫醇、其互變異構體或其組合。取代基可包括(但不限於)飽和或不飽和烴基、經取代或未經取代之芳族環、脂族、芳族或雜芳族醇、胺、醯胺、醯亞胺羧酸、酯、醚、鹵化物及類似物。此類取代基可與雜環硫醇合作使用以改良溶解性，修改與基板之相互作用，增強暴露於光或用作抗暈光染料(antihalation dye)。

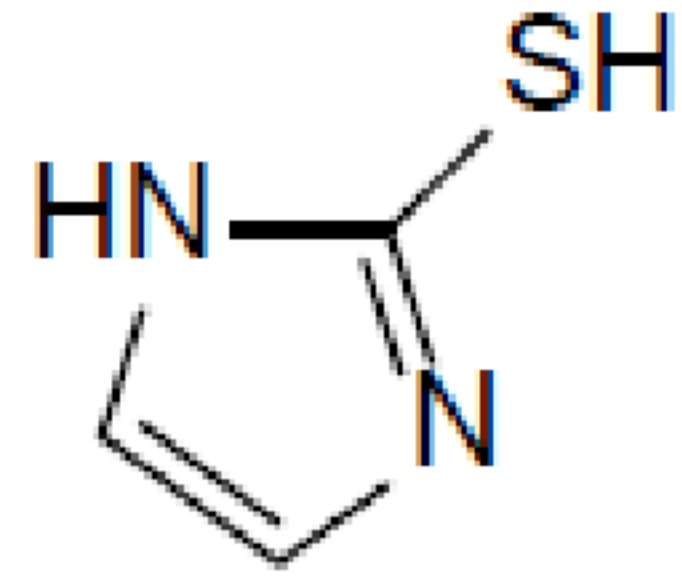
【0055】 在另一個實施例中，其中該本發明組合物包含至少一種選自以上一般結構(15)、(16)或(17)之雜環硫醇或其互變異構體，此類雜環硫醇可選自(但不限於)呈未經取代或經取代之形式之以下化合物(18)至(34)：



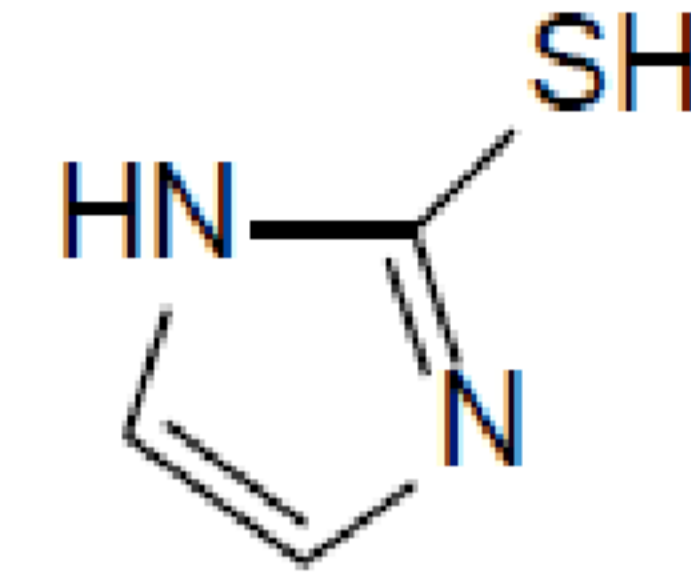
1H-1,2,4- 三唑 -3- 硫醇 (18)



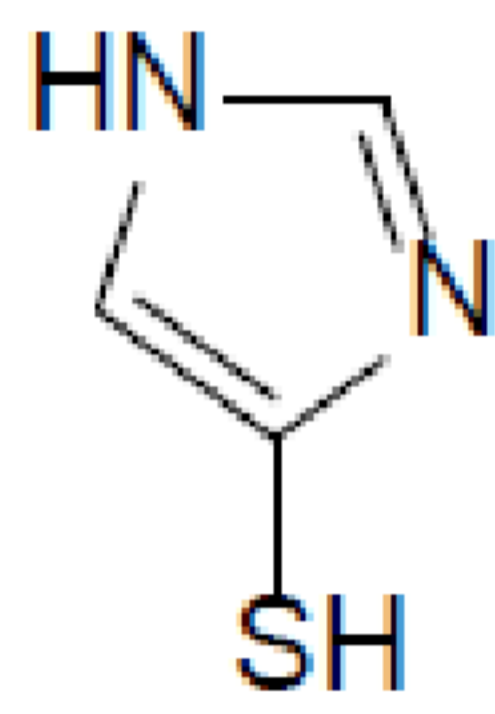
1H-1,2,4- 三唑 -5- 硫醇 (19)



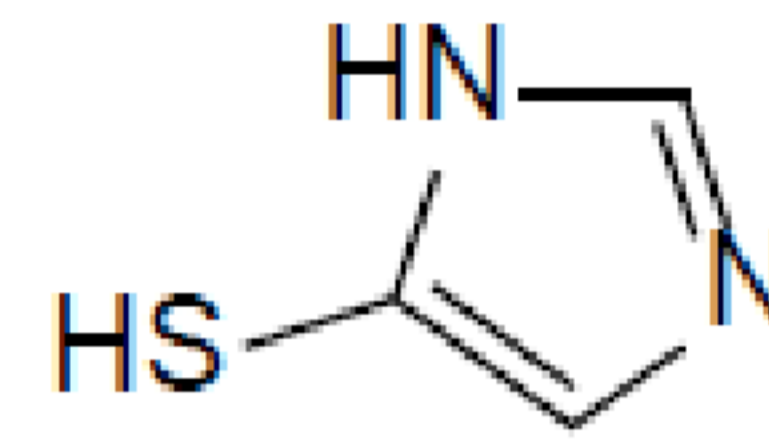
1H- 咪唑 -2- 硫醇 (20)



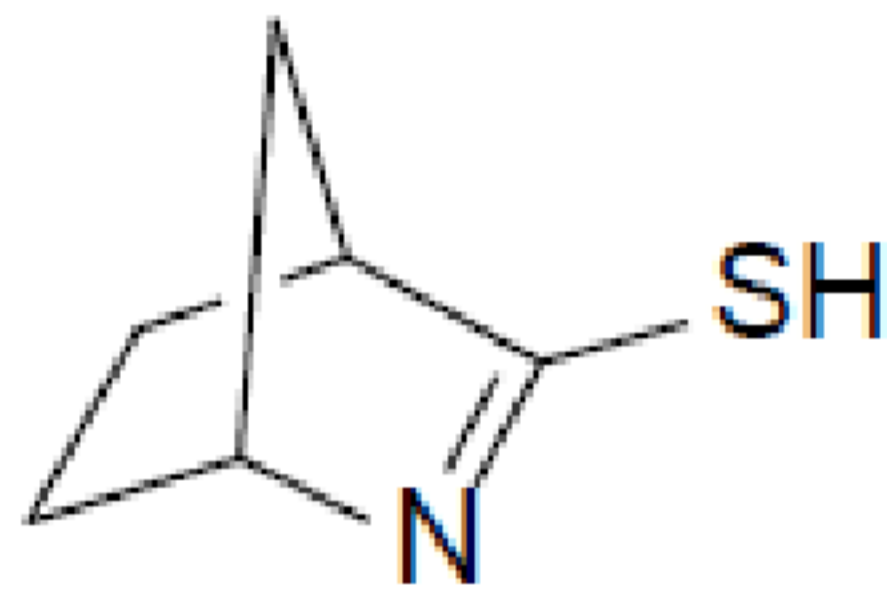
1H- 咪唑 -2- 硫醇 (21)



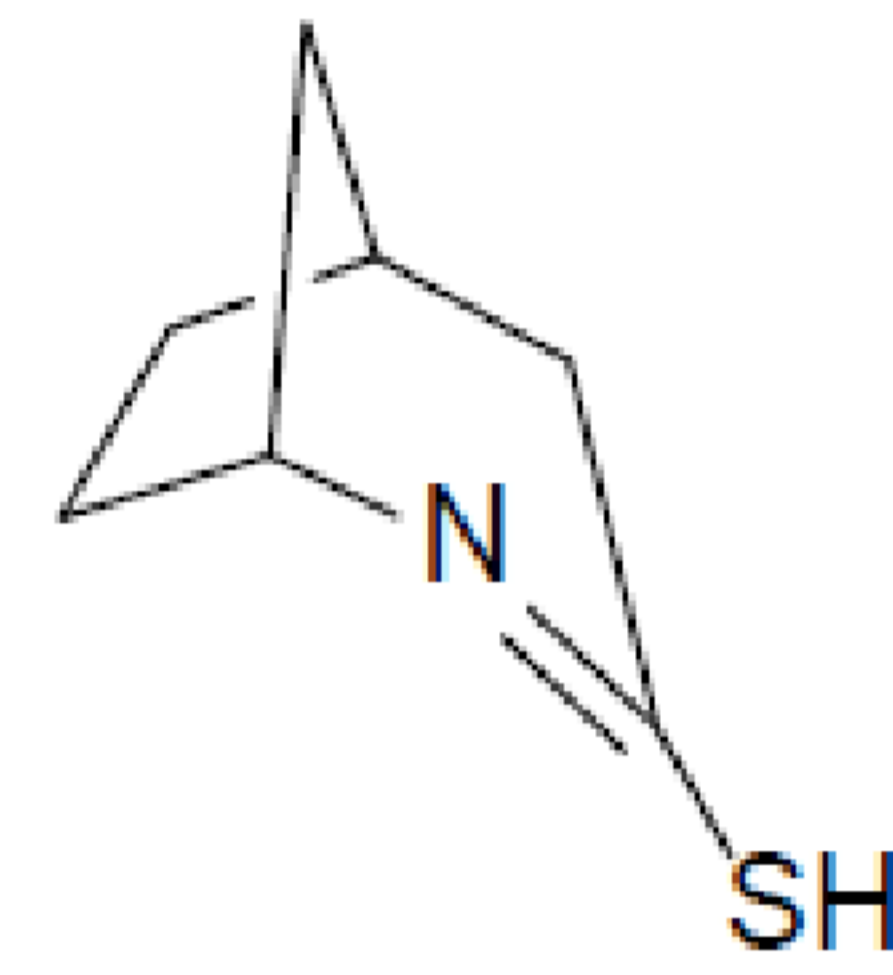
1H- 咪唑 -4- 硫醇 (22)



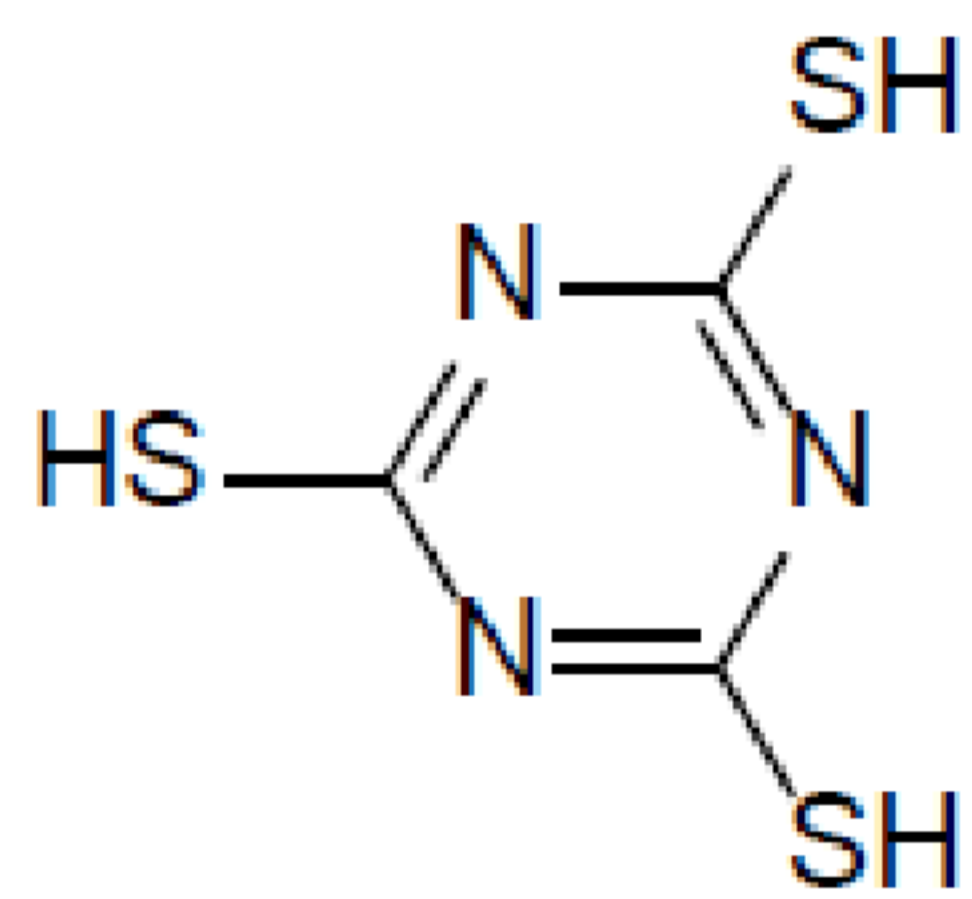
1H- 咪唑 -5- 硫醇 (23)



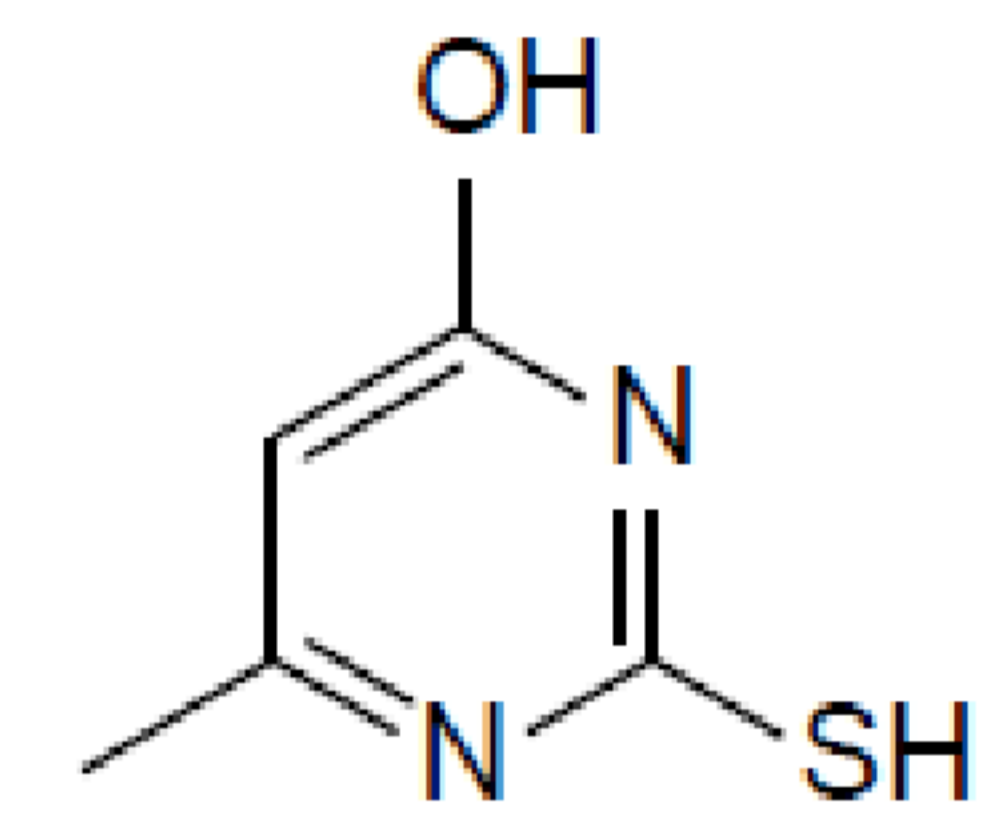
2- 氮雜雙環 [2.2.1] 庚 -2- 烯 -3- 硫醇 (24)



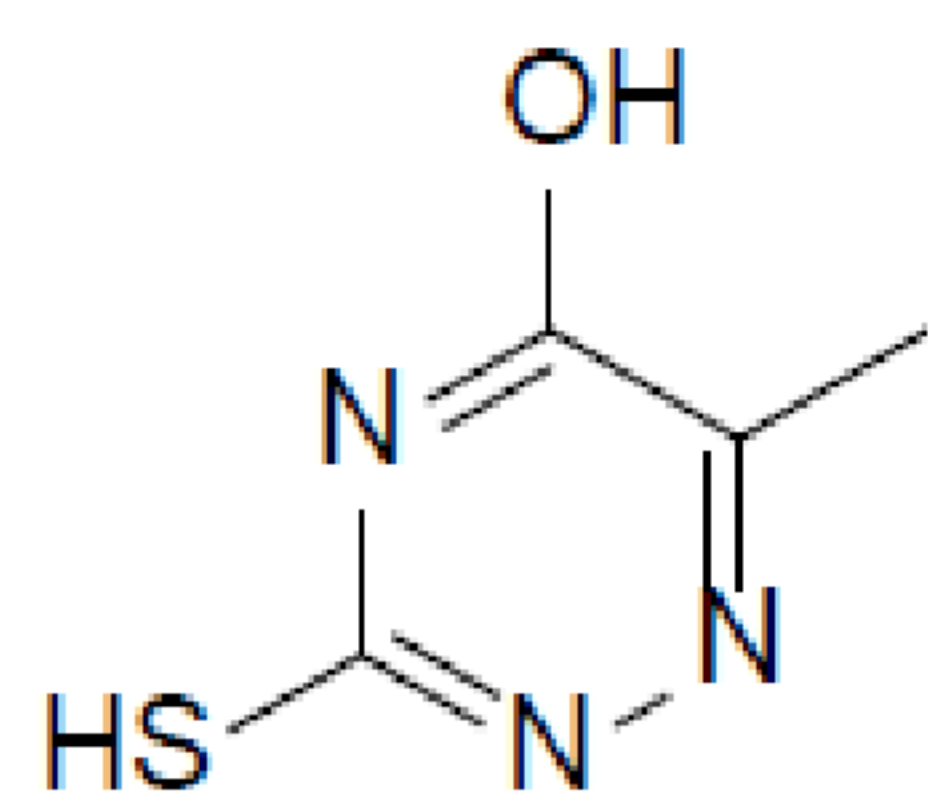
2- 氮雜雙環 [3.2.1] 辛 -2- 烯 -3- 硫醇 (25)



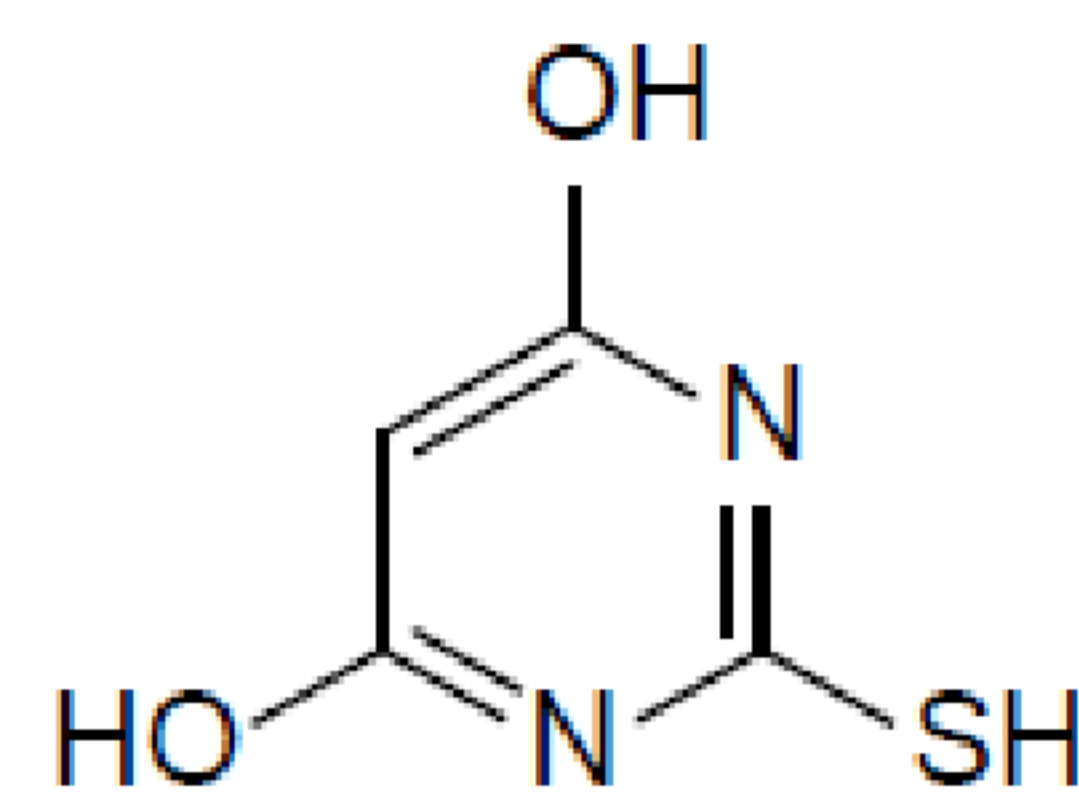
1,3,5- 三嗪 -2,4,6- 三硫醇 (26)



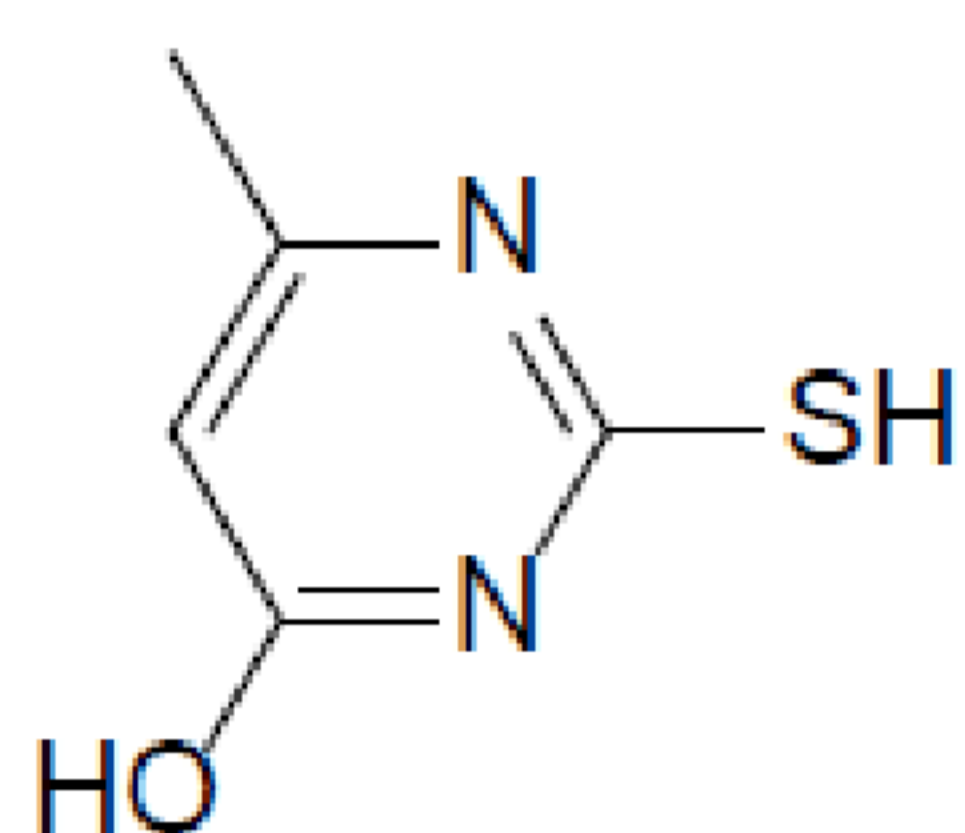
2- 巯基 -6- 甲基嘧啶 -4- 醇 (27)



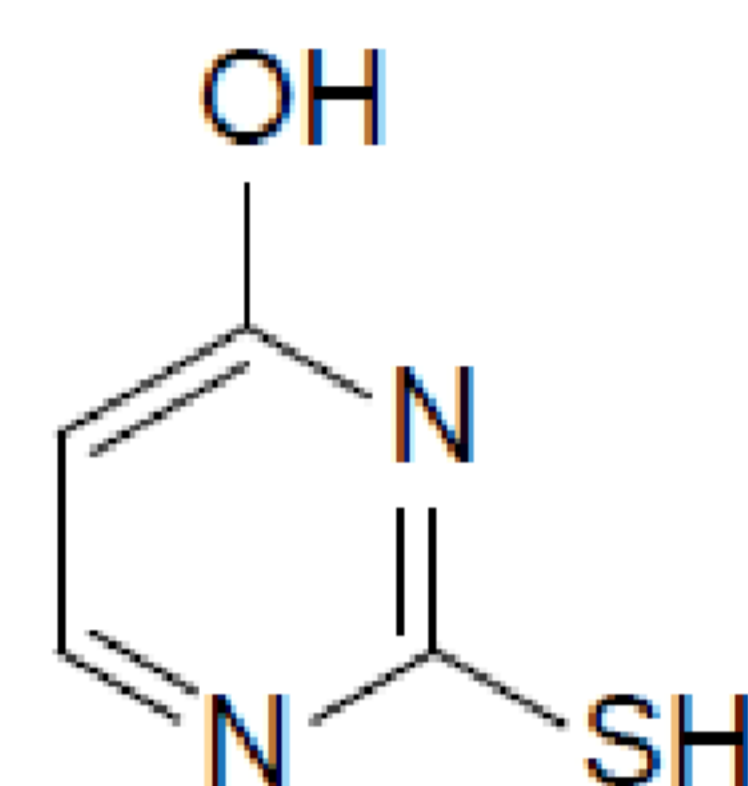
3- 巯基 -6- 甲基 -1,2,4- 三嗪 -5- 醇
(28)



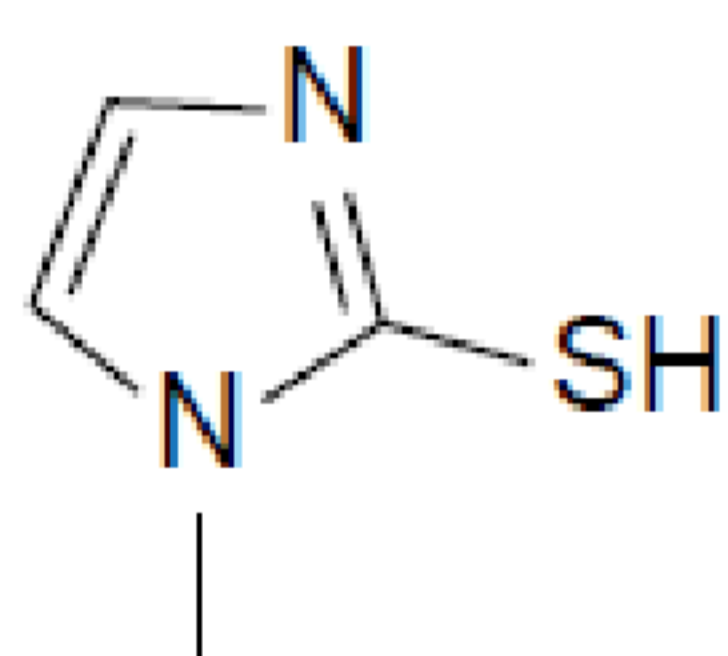
2- 巯基嘧啶 -4,6- 二醇 (29)



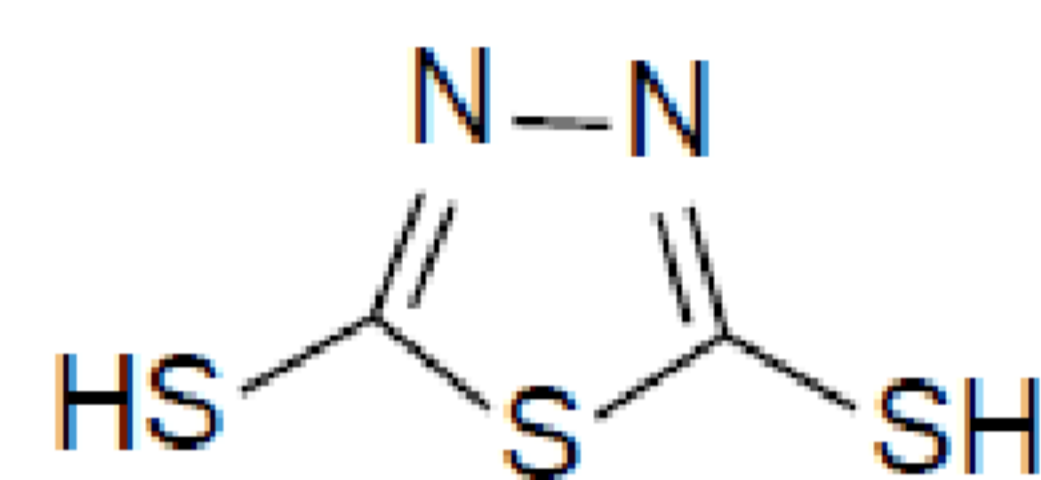
2- 巯基 -6- 甲基嘧啶 -4- 醇
(30)



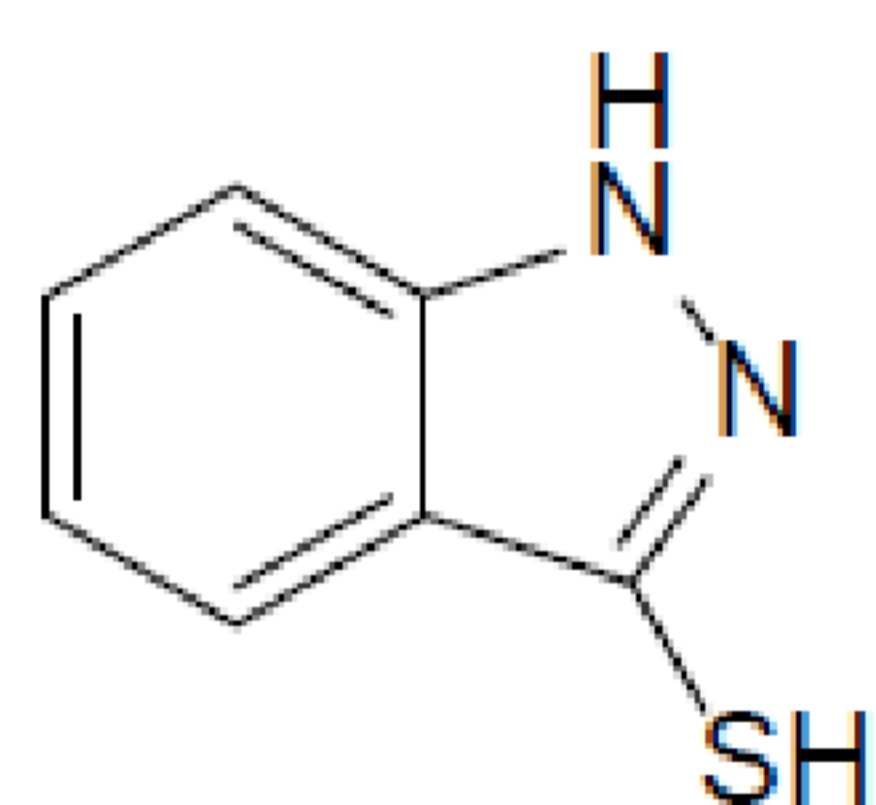
2- 巯基嘧啶 -4- 醇 (31)



1- 甲基 -1H- 咪唑 -2- 硫醇
(32)



1,3,4- 噻二唑 -2,5- 二硫醇 (33)



1H- 吡啶 -3- 硫醇
(34)

【0056】 在另一個實施例中，其中該本發明組合物包含至少一種選自以上一般結構(15)、(16)或(17)之雜環硫醇或其互變異構體，此類雜環硫醇可選自硫尿嘧啶衍生物，諸如2-硫尿嘧啶為另外實例。其包括(但不限於) 5-甲基-2-硫尿嘧啶、5,6-二甲基-2-硫尿嘧啶、6-乙基-5-甲基-2-硫尿嘧啶、6-甲基-5-正丙基-2-硫尿嘧啶、5-乙基-2-硫尿嘧啶、5-正丙基-2-硫尿嘧啶、5-正丁基-2-硫尿嘧啶、5-正己基-2-硫尿嘧啶、5-正丁基-6-乙基-2-硫尿嘧啶、5-羥基-2-硫尿嘧啶、5,6-二羥基-2-硫尿嘧啶、5-羥基-6-

正丙基-2-硫尿嘧啶、5-甲氧基-2-硫尿嘧啶、5-正丁氧基-2-硫尿嘧啶、5-甲氧基-6-正丙基-2-硫尿嘧啶、5-溴-2-硫尿嘧啶、5-氯-2-硫尿嘧啶、5-氟-2-硫尿嘧啶、5-胺基-2-硫尿嘧啶、5-胺基-6-甲基-2-硫尿嘧啶、5-胺基-6-苯基-2-硫尿嘧啶、5,6-二胺基-2-硫尿嘧啶、5-烯丙基-2-硫尿嘧啶、5-烯丙基-3-乙基-2-硫尿嘧啶、5-烯丙基-6-苯基-2-硫尿嘧啶、5-苄基-2-硫尿嘧啶、5-苄基-6-甲基-2-硫尿嘧啶、5-乙醯胺基-2-硫尿嘧啶、6-甲基-5-硝基-2-硫尿嘧啶、6-胺基-2-硫尿嘧啶、6-胺基-5-甲基-2-硫尿嘧啶、6-胺基-5-正丙基-2-硫尿嘧啶、6-溴-2-硫尿嘧啶、6-氯-2-硫尿嘧啶、6-氟-2-硫尿嘧啶、6-溴-5-甲基-2-硫尿嘧啶、6-羥基-2-硫尿嘧啶、6-乙醯胺基-2-硫尿嘧啶、6-正辛基-2-硫尿嘧啶、6-十二烷基-2-硫尿嘧啶、6-十四胺基-2-硫尿嘧啶、6-十六烷基-2-硫尿嘧啶、6-(2-羥基乙基)-2-硫尿嘧啶、6-(3-異丙基辛基)-5-甲基-2-硫尿嘧啶、6-(間硝基苯基)-2-硫尿嘧啶、6-(間硝基苯基)-5-正丙基-2-硫尿嘧啶、6- α -萘基-2-硫尿嘧啶、6- α -萘基-5-第三丁基-2-硫尿嘧啶、6-(對氯苯基)-2-硫尿嘧啶、6-(對氯苯基)-2-乙基-2-硫尿嘧啶、5-乙基-6-二十烷基-2-硫尿嘧啶、6-乙醯胺基-5-乙基-2-硫尿嘧啶、6-二十烷基-5-烯丙基-2-硫尿嘧啶、5-胺基-6-苯基-2-硫尿嘧啶、5-胺基-6-(對氯苯基)-2-硫尿嘧啶、5-甲氧基-6-苯基-2-硫尿嘧啶、5-乙基-6-(3,3-二甲基辛基)-2-硫尿嘧啶、6-(2-溴乙基)-2-硫尿嘧啶。

【0057】 在另一個實施例中，其中該本發明組合物包含至少一種選自以上一般結構(15)、(16)或(17)之雜環硫醇或其互變異構體，此類雜環硫醇可選自由未經取代之三唑硫醇、經取代之三唑硫醇、未經取代之咪唑硫醇、經取代之咪唑硫醇、經取代之三嗪硫醇、未經取代之三嗪硫醇、經取代之巯基嘧啶、未經取代之巯基嘧啶、經取代之噻二唑硫醇、未經取代

之噻二唑硫醇、經取代之吡唑硫醇、未經取代之吡唑硫醇、其互變異構體及其組合組成之群。

【0058】 在另一個實施例中，其中該本發明組合物包含至少一種選自以上一般結構(15)、(16)或(17)之雜環硫醇或其互變異構體，此類雜環硫醇可選自由1,3,5-三嗪-2,4,6-三硫醇、2-巰基-6-甲基嘧啶-4-醇、3-巰基-6-甲基-1,2,4-三嗪-5-醇、2-巰基嘧啶-4,6-二醇、1H-1,2,4-三唑-3-硫醇、1H-1,2,4-三唑-5-硫醇、1H-咪唑-2-硫醇、1H-咪唑-5-硫醇、1H-咪唑-4-硫醇、2-氮雜雙環[3.2.1]辛-2-烯-3-硫醇、2-氮雜雙環[2.2.1]庚-2-烯-3-硫醇、1H-苯并[d]咪唑-2-硫醇、2-巰基-6-甲基嘧啶-4-醇、2-巰基嘧啶-4-醇、1-甲基-1H-咪唑-2-硫醇、1,3,4-噻二唑-2,5-二硫醇、1H-吡唑-3-硫醇、其互變異構體及其組合組成之群。

表面整平劑

【0059】 在上述本發明組合物之一個實施例中，其進一步包含至少一種可選表面整平劑，可包括表面活性劑。在此實施例中，關於表面活性劑並無特別限制，及其之實例包括聚氧乙烯烷基醚，諸如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鯨臘基醚及聚氧乙烯三油酸甘油酯醚；聚氧乙烯烷基芳基醚，諸如聚氧乙烯辛基酚醚及聚氧乙烯壬基酚醚；聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物；脫水山梨糖醇脂肪酸酯，諸如脫水山梨糖醇單月桂酸酯、脫水山梨糖醇單棕櫚酸酯及脫水山梨糖醇單硬脂酸酯；聚氧乙烯脫水山梨糖醇脂肪酸酯之非離子表面活性劑，諸如聚氧乙烯脫水山梨糖醇單月桂酸酯、聚氧乙烯脫水山梨糖醇單棕櫚酸酯、聚氧乙烯脫水山梨糖醇單硬脂酸酯、聚氧乙烯脫水山梨糖醇三油酸酯及聚氧乙烯脫水山梨糖醇三硬脂酸酯；氟化表面活性劑，諸如F-Top EF301、EF303及EF352（由

Jemco Inc.製造)、Megafac F171、F172、F173、R08、R30、R90及R94 (由Dainippon Ink & Chemicals, Inc.製造)、Florad FC-430、FC-431、FC-4430及FC-4432 (由Sumitomo 3M Ltd.製造)、Asahi Guard AG710、Surflon S-381、S-382、S-386、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106、Surfinol E1004、KH-10、KH-20、KH-30及KH-40 (由Asahi Glass Co., Ltd.製造)；有機矽氧烷聚合物，諸如KP-341、X-70-092及X-70-093 (由Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造)；及丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物，諸如Polyflow No. 75及No. 95 (由Kyoisha Chemical Co. Ltd.製造)。

【0060】 本發明之另一個態樣係一種任何上述本發明組合物作為水性可顯影UV光阻劑，較佳在以下所述之方法中之用途。本發明之又另一個態樣係一種方法，該方法包含步驟i)至iv)，

i)將任何一種上述本發明組合物塗佈於基板上以形成塗層，

ii)烘烤該塗層以形成經烘烤之塗層，

iii)透過遮罩使該經烘烤之塗層暴露於輻射，較佳係UV輻射，從而形成經暴露之圖案化塗層，

iv)利用水基顯影劑顯影該經暴露之圖案化塗層，移除該圖案之暴露於該輻射之區域，從而形成光阻劑正像。

實例

【0061】 現將參考本發明之更具體實施例及為此類實施例提供支持之實驗結果。然而，申請人注意到，以下揭示內容僅用於例示性目的而非意欲以任何方式限制所主張標的之範疇。

材料

化學品

【0062】 MTA：添加劑，(1H-1,2,4-三唑-3-硫醇)；TEA：(三乙胺)；PGME (1-甲氧基-2-丙醇)；PGMEA (乙酸1-甲氧基-2-丙酯)及任何其他化學品，除非另有指示，否則均購自Merck KGaA (Darmstadt, Germany)的Sigma Aldrich子公司。NIT PAG，三氟甲磺酸N-羥基萘二甲醯亞胺係以名稱(NIT PAG, 100%, Tech, pdr)銷售，由Heraeus PM NA Daychem LLC銷售。APS-437為表面活性劑：來自Shinetsu, (Tokyo, Japan)。

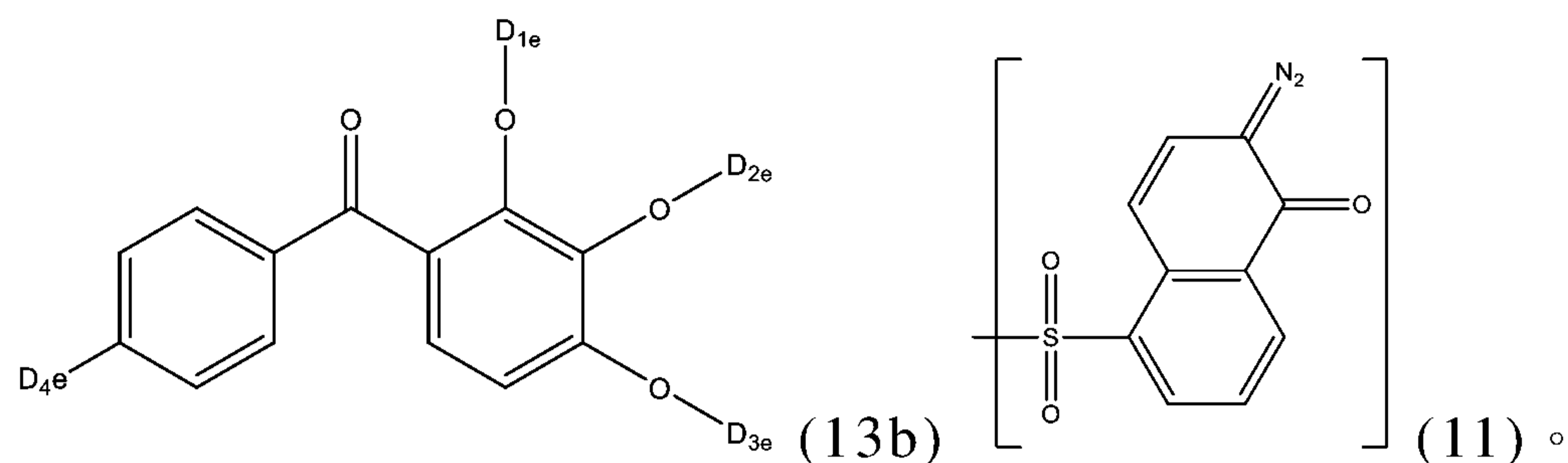
酚醛樹脂聚合物

【0063】 對於以下調配物實例，使用三種酚醛樹脂聚合物：

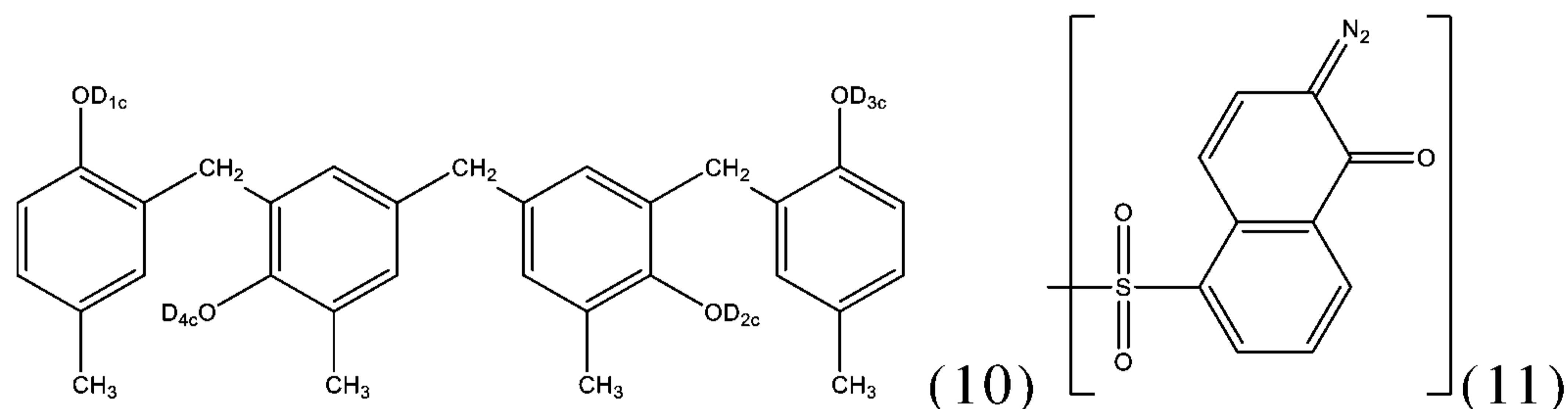
【0064】 酚醛樹脂-1為間甲酚及甲醛酚醛樹脂及係以名稱「ALNOVOL™ SPN 560/47MPAC SLOW」獲自Allnex (Alpharetta, Ga)，M_w 24010，D：7.3且在0.26N TMAH顯影劑水溶液中具有700 Å/秒之整體溶解速率。酚醛樹脂-2為間甲酚及甲醛酚醛樹脂及係以名稱「ALNOVOL™ SPN 560/47MPAC FAST」獲自Allnex (Alpharetta, Ga)，M_w 7,245，D：4.8且在0.26N TMAH顯影劑水溶液中具有1,600 Å/秒之整體溶解速率。酚醛樹脂-3為酚醛樹脂-1及酚醛樹脂-2之1/1 wt/wt摻合物，在0.26N TMAH顯影劑水溶液中具有1,000 Å/秒之整體溶解速率。酚醛樹脂CL23為酚醛樹脂聚合物(以名稱CL23F10G由Asahi Yukizai Corporation銷售)，其包括50%間甲酚、20%對甲酚、30% 2,5-二甲酚，甲醛，其中M_w = 4,000及在0.26N TMAH水溶液中之溶解速率為157.5 Å/秒。

PW898 (CAS 107761-81-9)為可獲自Accel Pharmtech LLC (East

Brunswick, NJ)的2,2'-4,4-四羥基-DNQ PAC (6-重氮基-5,6-二氫-5-側氧基-1-萘磺酸酯與(4-羥基苯基)-(2,3,4-三羥基苯基), 甲酮)。其為具有通式(13b)之材料之混合物, 其中 D_{1e} 、 D_{2e} 、 D_{3e} 及 D_{4e} 個別地選自H或具有結構(11)之部分, 且此外其中 D_{1e} 、 D_{2e} 、 D_{3e} 或 D_{4e} 中之至少一者為具有結構(11)之部分。



【0065】NK-280為由TOYO GOSEI., LTD以此名稱銷售的DNQ-PC。其為具有通式(10)之材料之混合物, 其中 D_{1c} 、 D_{2c} 、 D_{3c} 及 D_{4c} 個別地選自H或具有結構(11)之部分, 其中 D_{1c} 、 D_{2c} 、 D_{3c} 或 D_{4c} 中之至少一者為具有結構(11)之部分且平均約2.8個酚位置 D_{1c} 、 D_{2c} 、 D_{3c} 及 D_{4c} 基團係經(11)酯化。

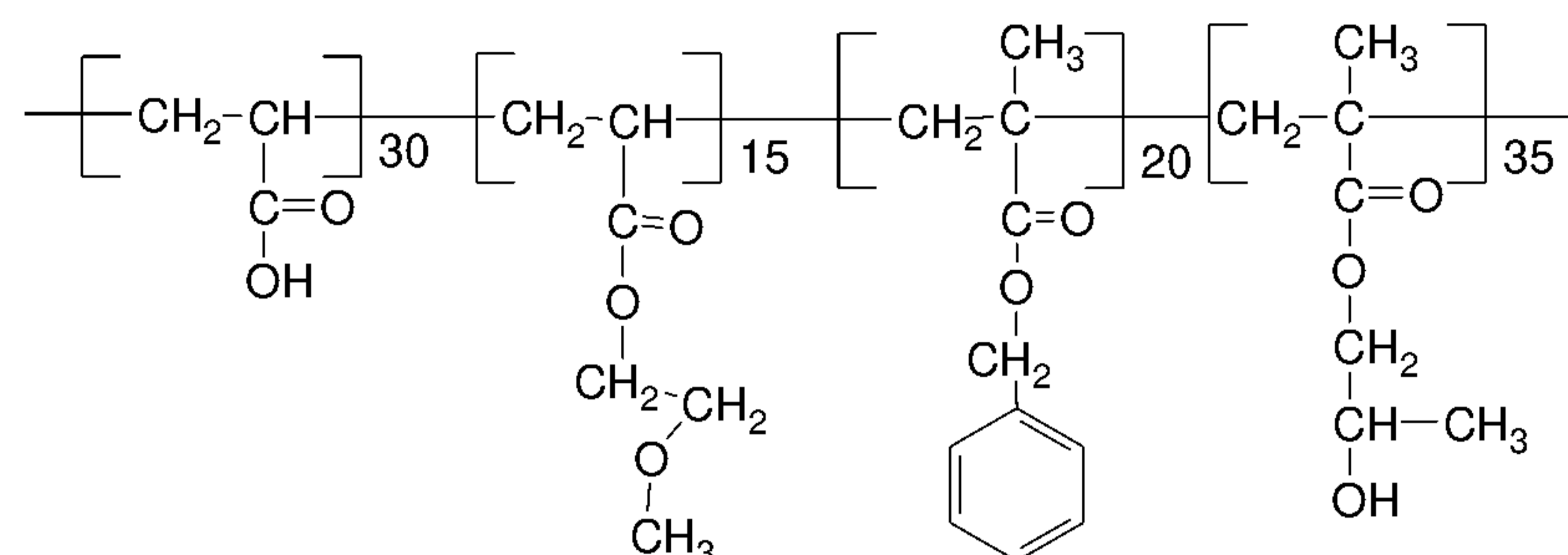


溶解實驗

【0066】在23°C下用AZ 300 MIF顯影劑(又稱0.26N TMAH水溶液)進行溶解實驗以測量丙烯酸酯聚合物塗料或未暴露之光阻調配物塗料(又稱暗侵蝕)之膜之溶解速率。藉由測量顯影之前及之後之膜厚度來獲得溶解速率。藉由將膜厚度差除以顯影時間來獲得溶解速率。

丙烯酸酯合成

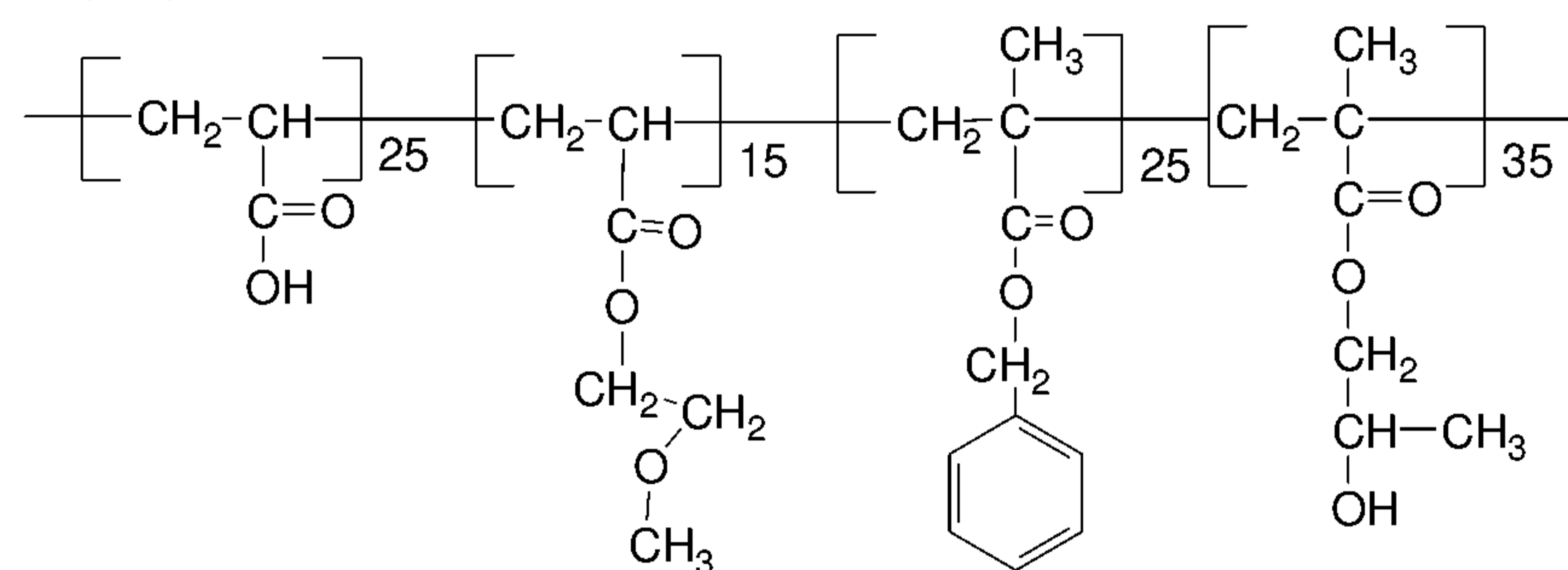
合成實例1：(結構P1)



結構P1

【0067】 將10.81 g丙烯酸、9.76 g丙烯酸甲氧基乙酯、17.62 g甲基丙烯酸苄酯、25.23 g甲基丙烯酸羥基丙酯在95.2 g丙二醇單甲基醚(PGME)溶劑中進行混合。聚合反應在1.35 g AIBN存在下在90°C於氮氣下進行18小時。冷卻降至室溫後，將反應混合物在DI水中沉澱。白色聚合物固體經洗滌且在真空於50°C下乾燥。得到63.0 g (產率99.3%)，重量平均分子量為25003。因此，獲得丙烯酸系樹脂P1，其在0.26N TMAH水溶液中具有12000 Å/秒之溶解速率。

合成實例2：(結構P2)

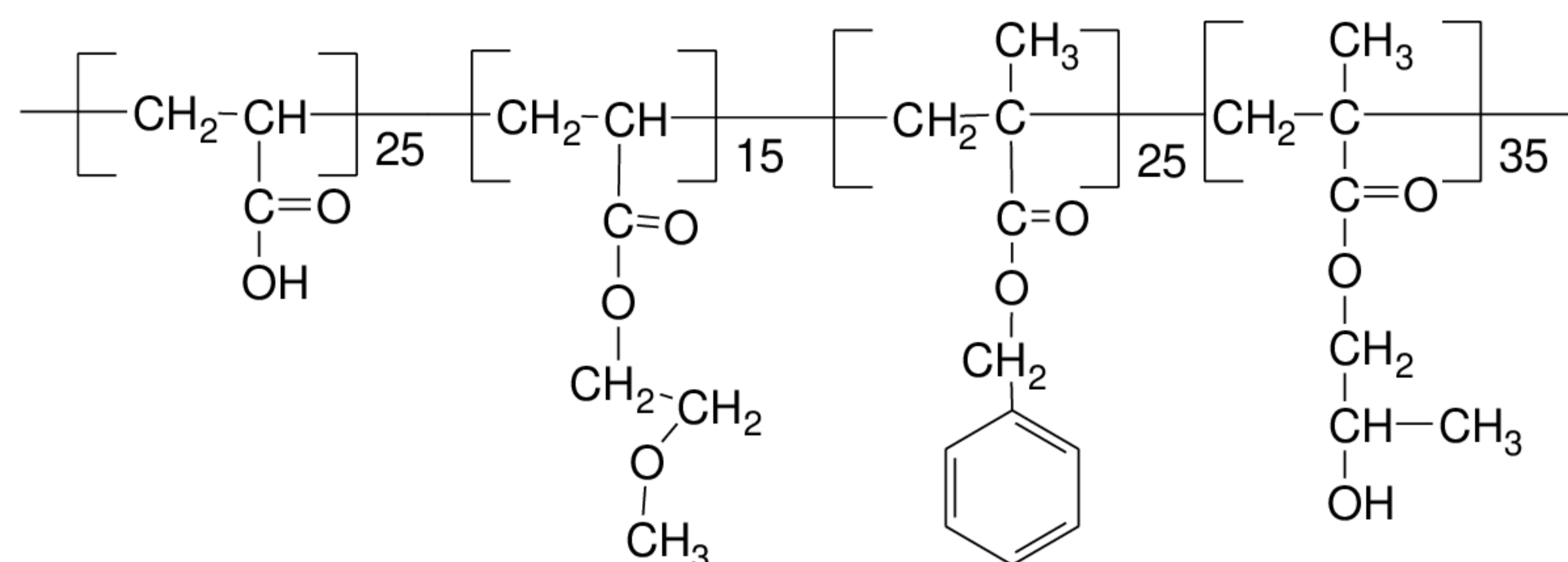


結構P2

【0068】 將9.00 g丙烯酸、9.76 g丙烯酸甲氧基乙酯、22.03 g甲基丙烯酸苄酯、25.23 g甲基丙烯酸羥基丙酯在101 g丙二醇單甲基醚(PGME)溶劑中進行混合。聚合反應在1.35 g AIBN存在下在90°C於氮氣下進行18小時。冷卻降至室溫後，將反應混合物在DI水中沉澱。白色聚合物固體經洗滌且在真空於50°C下乾燥。得到66.0 g (產率99.3%)，重量

平均分子量為30035。因此，獲得丙烯酸系樹脂P2，其在0.26N TMAH水溶液中具有8600 Å/秒之溶解速率。

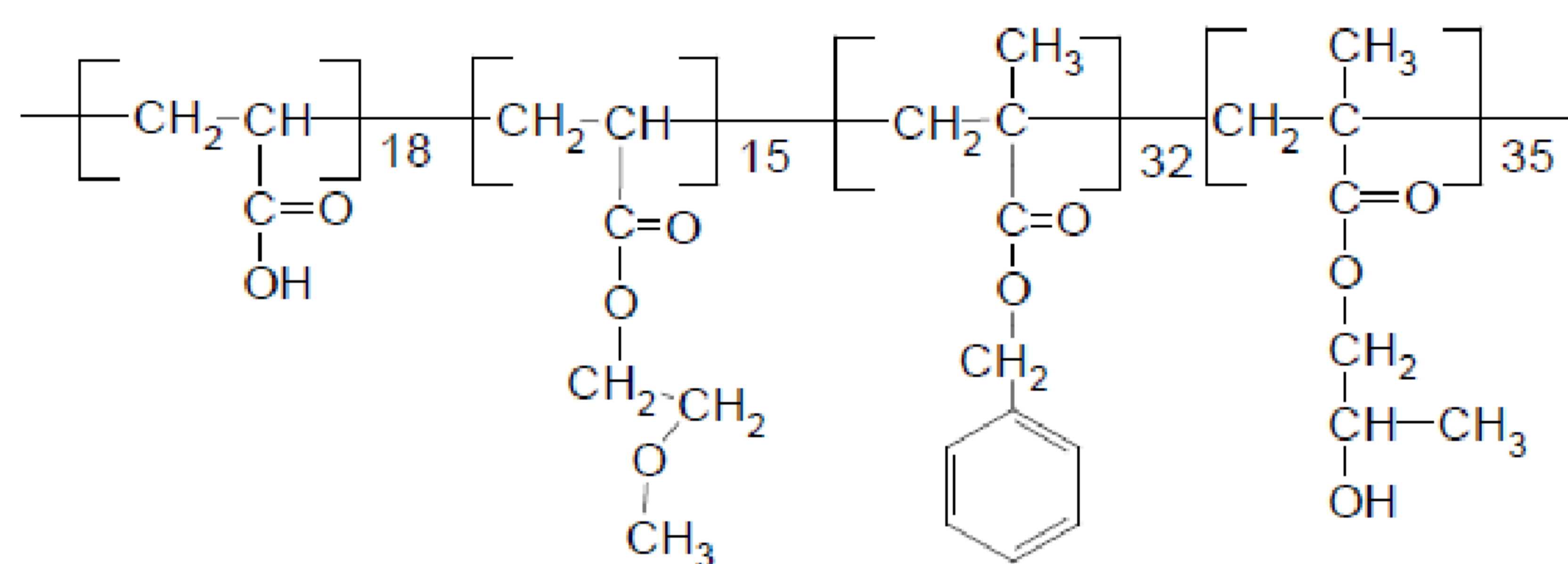
合成實例3 (結構P3)



結構P3

【0069】 將28.82 g丙烯酸、39.04 g丙烯酸甲氧基乙酯、105.73 g甲基丙烯酸苄酯、100.92 g甲基丙烯酸羥基丙酯在419.9 g丙二醇單甲基醚(PGME)溶劑中進行混合。聚合反應在5.42 g AIBN存在下在80°C於氮氣下進行18小時。冷卻降至室溫後，將反應混合物在DI水中沉澱。白色聚合物固體經洗滌且在真空於50°C下乾燥。得到277.0 (產率99.0%)，重量平均分子量為21305。因此，獲得丙烯酸系樹脂P3，其具有溶解速率：6600 Å/秒之溶解速率。

合成實例4 (結構P4)

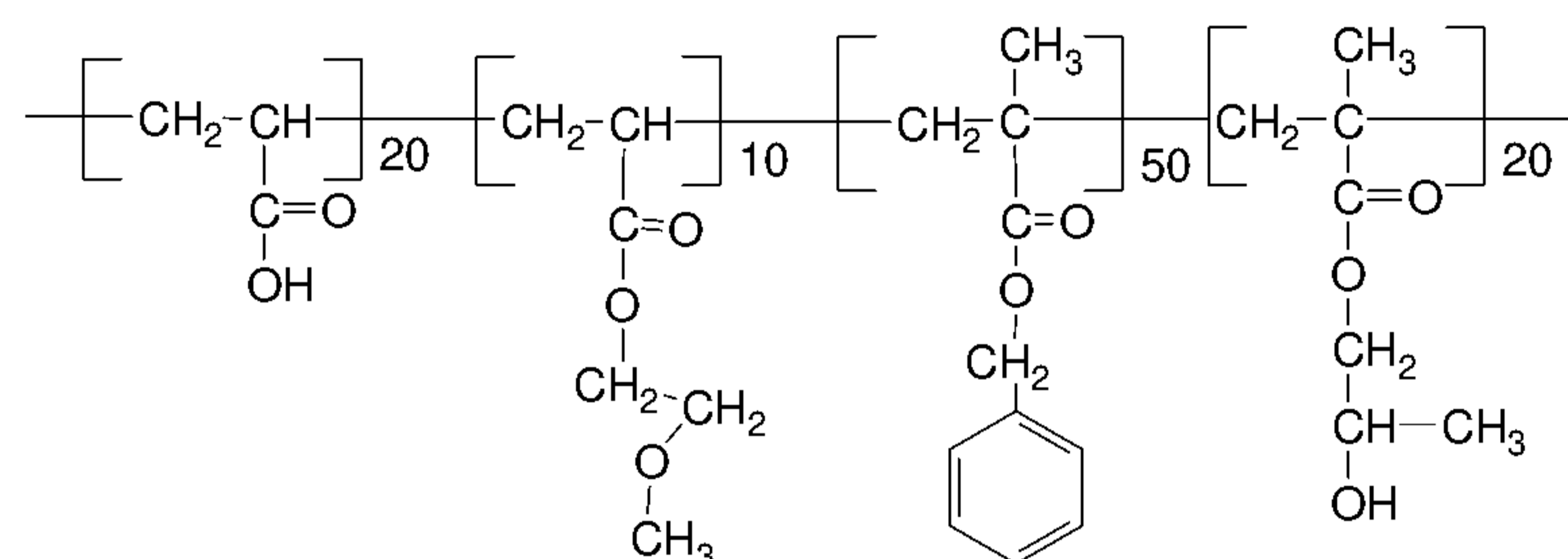


結構P4

【0070】 將25.94 g丙烯酸、39.04g丙烯酸甲氧基乙酯、112.77 g甲基丙烯酸苄酯、100.92 g甲基丙烯酸羥基丙酯在426.1 g丙二醇單甲基醚(PGME)溶劑中進行混合。聚合反應在5.42 g AIBN存在下在80°C於氮氣

下進行18小時。冷卻降至室溫後，將反應混合物在DI水中沉澱。白色聚合物固體經洗滌且在真空於50°C下乾燥。得到281.5 (產率99.1%)，重量平均分子量為19415。因此，獲得丙烯酸系樹脂P4，其在0.26N TMAH水溶液中具有5500 Å/秒之溶解速率。

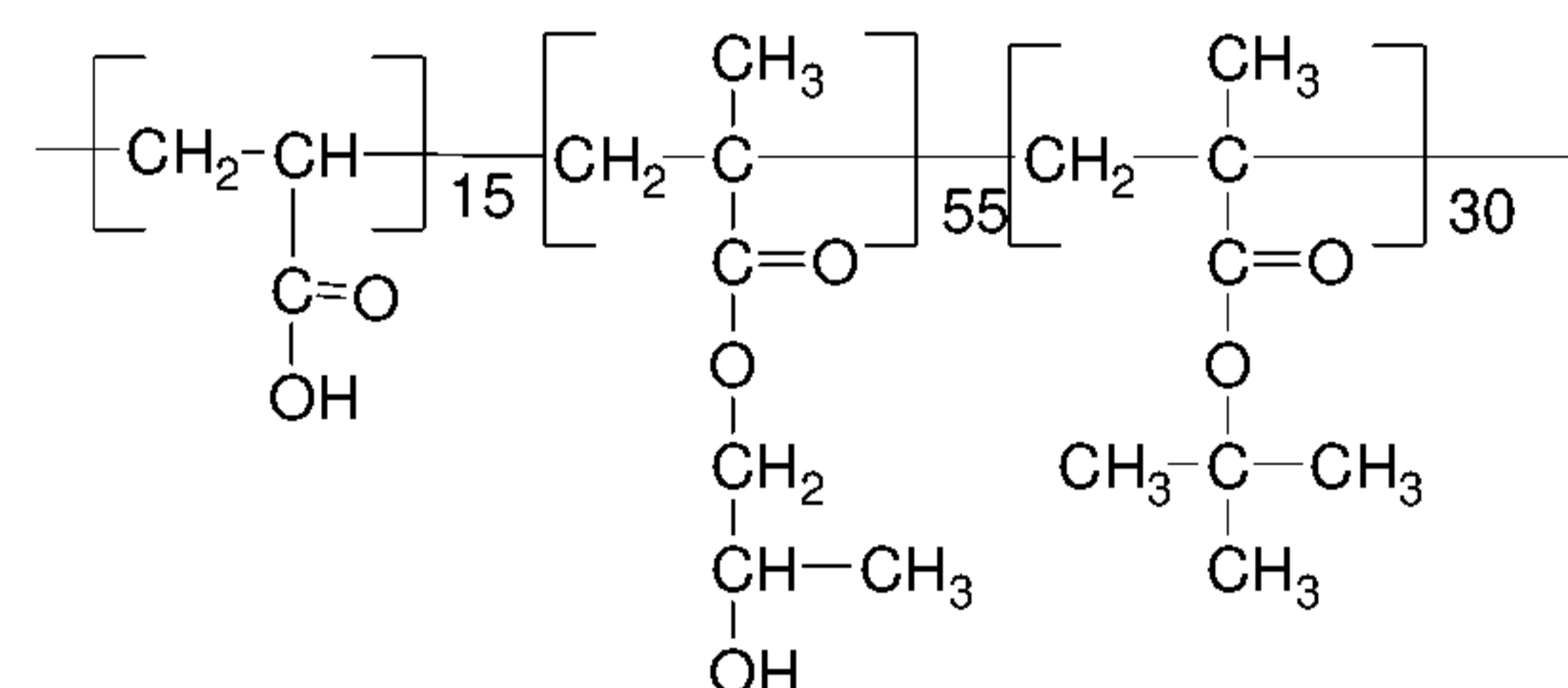
合成實例5 (結構P5)



結構P5

【0071】 將7.21g 丙烯酸、6.51 g 丙烯酸甲氧基乙酯、44.05 g 甲基丙烯酸苄酯、14.42 g 甲基丙烯酸羥基丙酯在295.3 g 丙二醇單甲基醚 (PGME) 溶劑中進行混合。聚合反應在1.64 g AIBN存在下在80°C於氮氣下進行18小時。冷卻降至室溫後，將反應混合物在DI水中沉澱。白色聚合物固體經洗滌且在真空於50°C下乾燥。得到66.68 g (產率90.3%)，重量平均分子量為19109。因此，獲得丙烯酸系樹脂P5，其在0.26N TMAH水溶液中具有35 Å/秒之溶解速率。

合成實例6 (結構P6)

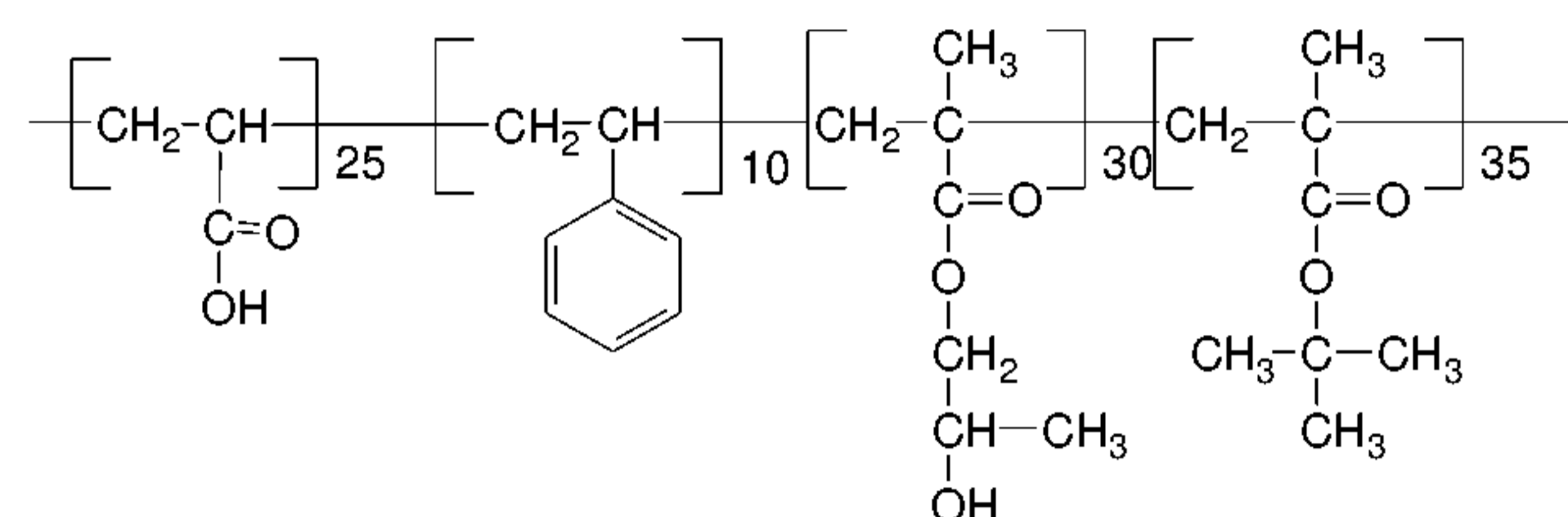


結構P6

【0072】 將5.40 g 丙烯酸、39.65 g 甲基丙烯酸羥基丙酯、21.33 g 甲基丙烯酸第三丁酯在126.3 g PGME溶劑中進行混合。聚合反應在1.64 g

AIBN存在下在90°C於氮氣下進行18小時。冷卻降至室溫後，將反應混合物在DI水中沉澱。白色聚合物固體經洗滌且在真空於50°C下乾燥。得到64.58 g (產率97%)，重量平均分子量為18734。因此，獲得丙烯酸系樹脂P6，其在0.26 N TMAH水溶液中具有1090 Å/秒之溶解速率。

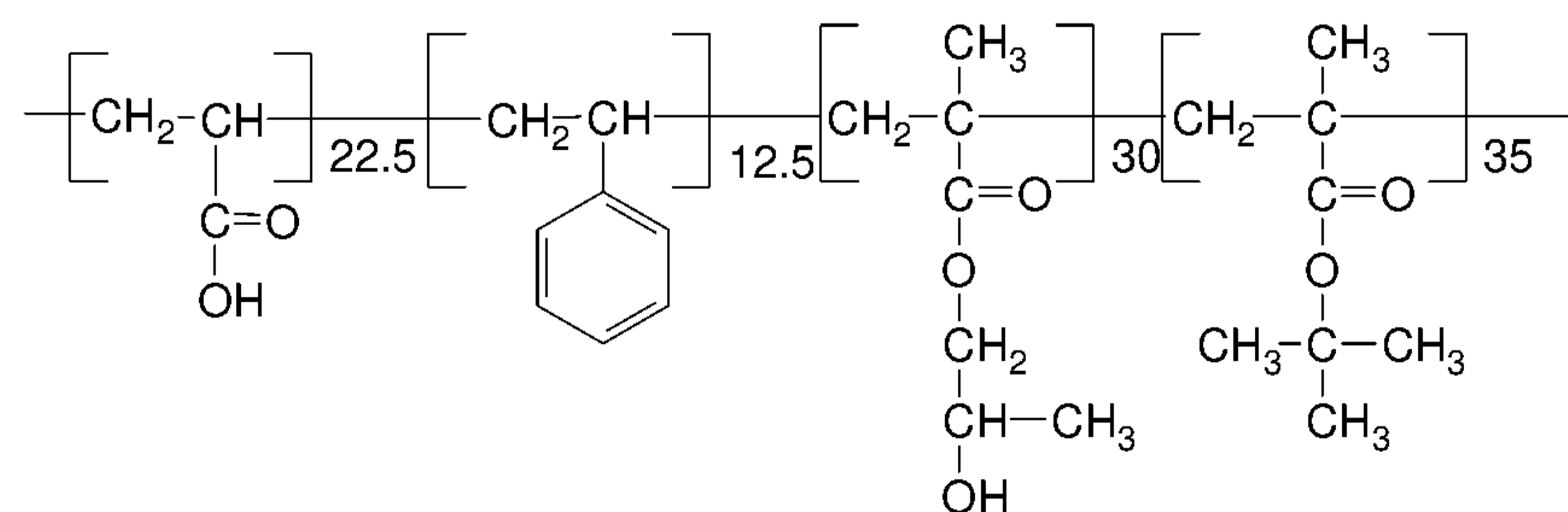
合成實例7 (結構P7)



結構P7

【0073】 將9.01 g 丙烯酸、5.28 g 苯乙烯、21.62 g 甲基丙烯酸羥基丙酯、24.89 g 甲基丙烯酸第三丁酯在115.8 g PGME溶劑中進行混合。聚合反應在1.64 g AIBN存在下在80°C於氮氣下進行18小時。冷卻降至室溫後，將反應混合物在DI水中沉澱。白色聚合物固體經洗滌且在真空於50°C下乾燥。得到59.67 g (產率98%)，重量平均分子量為214 57。因此，獲得丙烯酸系樹脂P7，其在0.26N TMAH水溶液中具有840 Å/秒之溶解速率。

合成實例8 (結構P8)

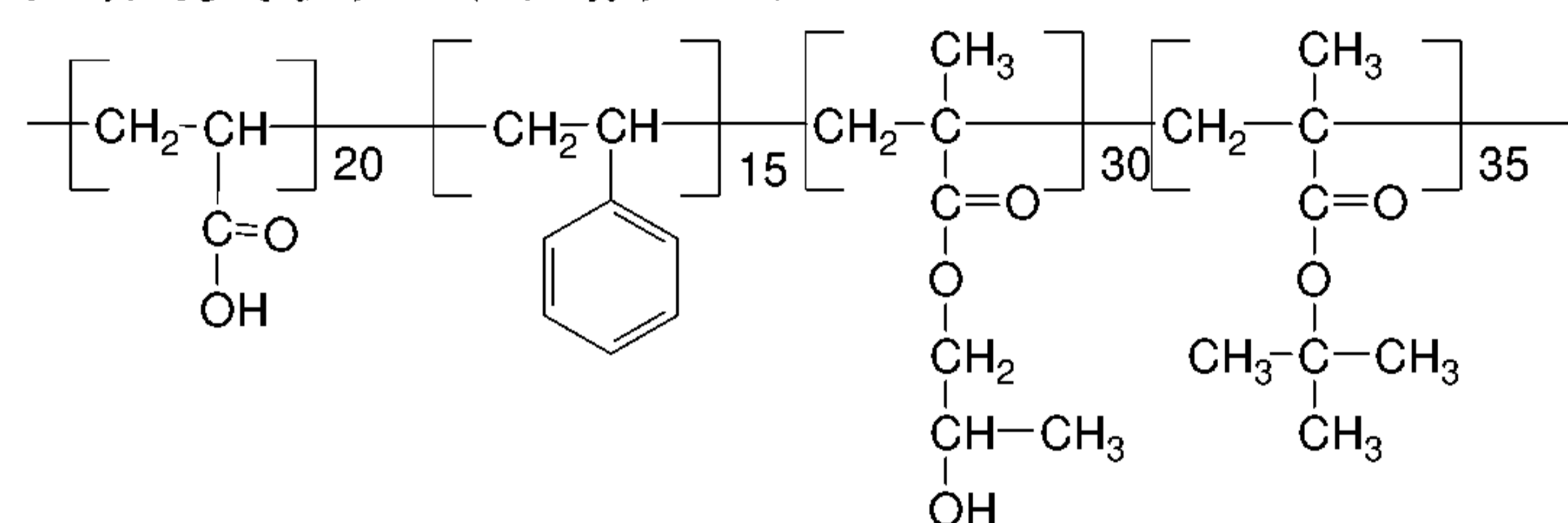


結構P8

【0074】 將8.11 g 丙烯酸、6.51 g 苯乙烯、21.62 g 甲基丙烯酸羥基丙酯、24.89 g 甲基丙烯酸第三丁酯在76.2 g PGME溶劑中進行混合。聚

合反應在1.23 g AIBN存在下在90°C於氮氣下進行18小時。冷卻降至室溫後，將反應混合物在DI水中沉澱。白色聚合物固體經洗滌且在真空於50°C下乾燥。得到60.50 g (產率99%)，重量平均分子量為18672。因此，獲得丙烯酸系樹脂P8，其在0.26N TMAH水溶液中具有580 Å/秒之溶解速率。

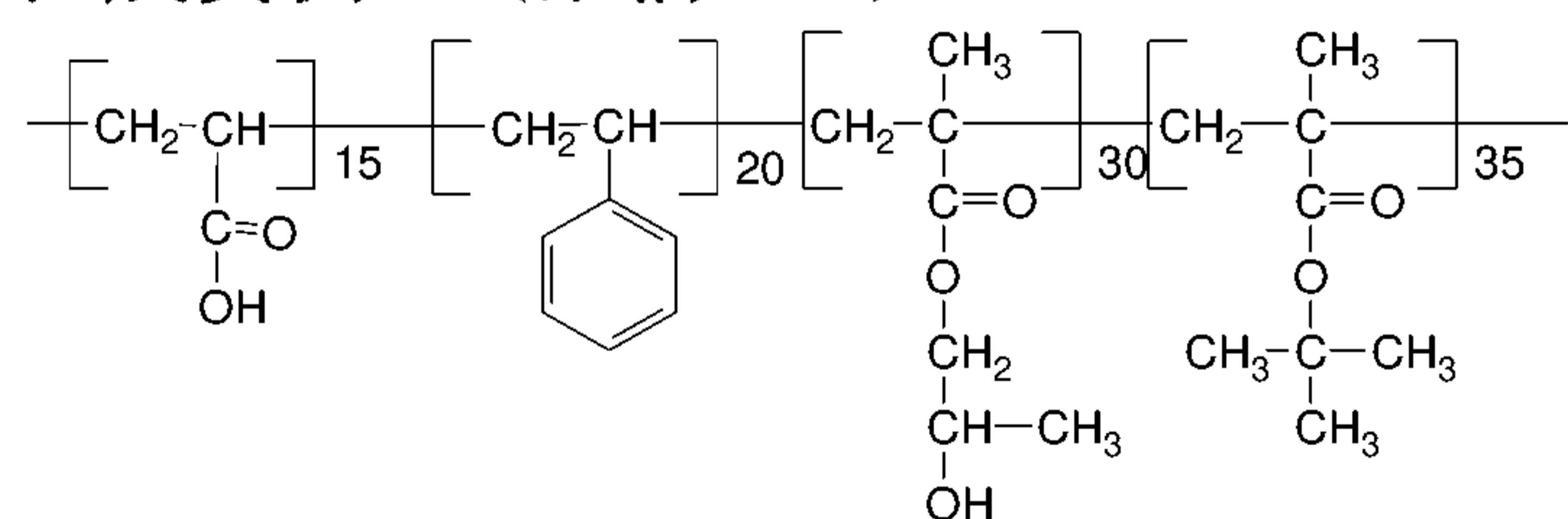
合成實例9 (結構P9)



結構P9

【0075】 將7.20 g 丙烯酸、7.81 g 苯乙烯、21.62 g 甲基丙烯酸羥基丙酯、24.89 g 甲基丙烯酸第三丁酯在117.3 g PGME溶劑中進行混合。聚合反應在1.64 g AIBN存在下在90°C於氮氣下進行18小時。冷卻降至室溫後，將反應混合物在DI水中沉澱。白色聚合物固體經洗滌且在真空於50°C下乾燥。得到60.80 g (產率99%)，重量平均分子量為15542。因此，獲得丙烯酸系樹脂P9，其在0.26N TMAH水溶液中具有400 Å/秒之溶解速率。

合成實例10 (結構P10)

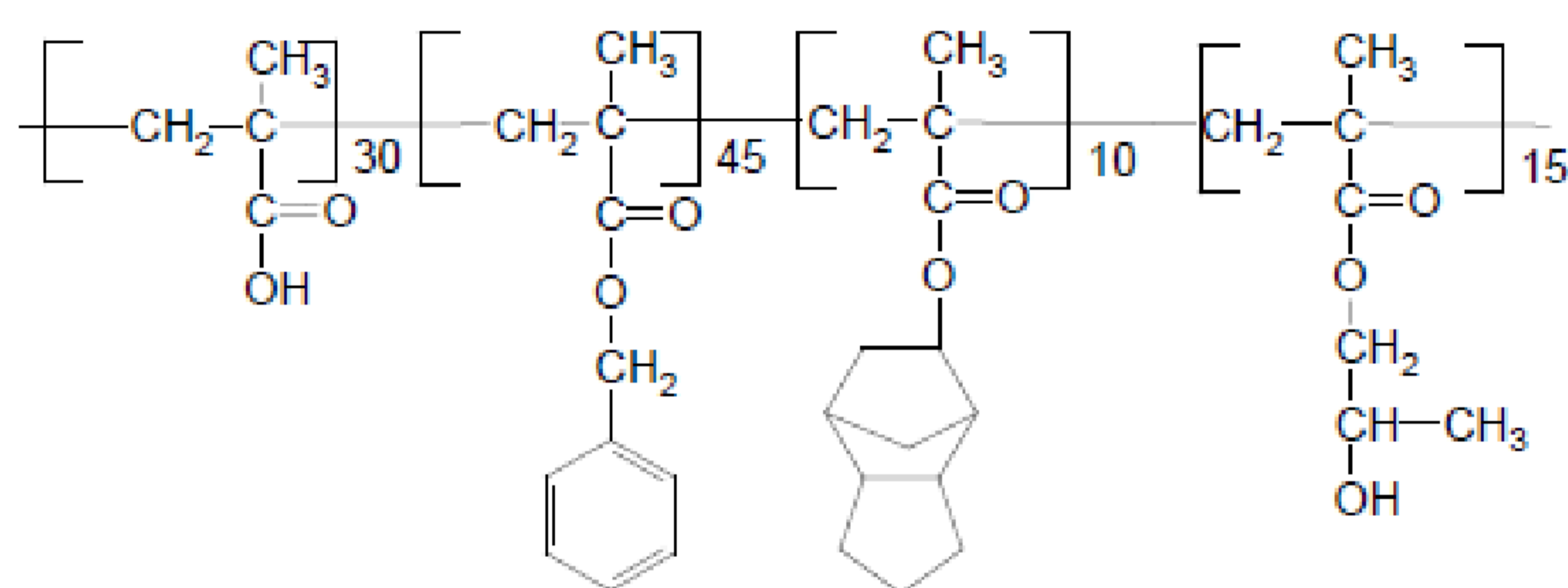


結構P10

【0076】 將5.40 g 丙烯酸、10.42 g 苯乙烯、21.62 g 甲基丙烯酸羥基丙酯、24.89 g 甲基丙烯酸第三丁酯在118.7 g PGME溶劑中進行混合。聚

合反應在1.64 g AIBN存在下在90°C於氮氣下進行18小時。冷卻降至室溫後，將反應混合物在DI水中沉澱。白色聚合物固體經洗滌且在真空於50°C下乾燥。得到63.0 g (產率99%)，重量平均分子量為14503。因此，獲得丙烯酸系樹脂P10，其在0.26 N TMAH水溶液中具有溶解速率：0 Å/秒之溶解速率。

丙烯酸系聚合物P11 (結構P11) (CPR215)



結構P11

【0077】 聚[甲基丙烯酸-共聚-甲基丙烯酸苄酯-共聚-甲基丙烯酸三環(5.2.1.0/2.6)癸酯-共聚-甲基丙烯酸2-羥基丙酯係獲自 Miwon Commercial Co.,Ltd. (Miwon Bldg、464 Anyang-ro、Manan-gu、Anyang-si、Gyeonggi-do、430-806，Korea)，此聚合物在0.26N TMAH水溶液中具有溶解速率：135 Å/秒。

塗料及調配物

【0078】 所有調配物均在8”直徑Si及Cu晶圓上進行測試。將Si晶圓再水合烘烤且用六甲基二矽氮烷(HMDS)進行蒸汽打底。以SUSS MA200 CC光罩對準曝光機(Mask Aligner)或在ASML 250 i-線步進機上進行暴露

【0079】 藉由旋塗光阻樣品且在130°C下於標準晶圓跟蹤熱板上以接觸模式施加軟烘烤300秒來製備光阻塗層。調整旋轉速度以獲得60微米厚光阻膜。所有膜厚度測量均使用光學測量在Si晶圓上實施。

調配物實例

調配物實例1：

【0080】 將7.8 g合成實例1之聚合物、27.2 g 酚醛樹脂-3、4.0 g DNQ PAC PW898、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於61 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例1a

【0081】 將3.9 g合成實例1之聚合物、30.6 g 酚醛樹脂-3、4.5 g DNQ PAC PW898、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於61 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例2

【0082】 將11.7 g合成實例1之聚合物、23.8 g 酚醛樹脂-3、3.5 g 重氮萘醌磺酸酯[亦稱為PW898]、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於61 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例3

【0083】 將19.5 g合成實例1之聚合物、17.0 g 酚醛樹脂-3、2.5 g 重氮萘醌磺酸酯[亦稱為PW898]、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於61 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例4

【0084】 將27.3 g合成實例1之聚合物、10.2 g 酚醛樹脂-3、1.5 g DNQ PAC PW898、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-

三唑]及0.023 g APS-437溶解於61 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例5

【0085】 將7.8 g合成實例2之聚合物、27.2 g 酚醛樹脂-3、4.0 g DNQ PAC PW898、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g PS-437溶解於61 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例5a

【0086】 將3.9 g合成實例2之聚合物、30.6 g 酚醛樹脂-3、4.5 g DNQ PAC PW898、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於61 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例6

【0087】 將11.7 g合成實例2之聚合物、23.8 g 酚醛樹脂-3、3.5 g DNQ PAC PW898、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於61 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例7

【0088】 將5.56 g合成實例2之聚合物、23.0 g 酚醛樹脂CL23F樹脂、4.81 g DNQ PAC NK280、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於66.58 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例8

【0089】 將10.3 g合成實例2之聚合物、19.8 g 酚醛樹脂(CL23F樹脂)、4.15 g重氮萘醌磺酸酯[亦稱為NK280]、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於65.7 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例9

【0090】 將7.8 g合成實例8之聚合物、27.2 g 酚醛樹脂-3、4.0 g重氮萘醌磺酸酯[亦稱為PW898]、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於61 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例10

【0091】 將11.7 g合成實例8之聚合物、23.8g 酚醛樹脂-3、3.5 g重氮萘醌磺酸酯[亦稱為PW898]、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於61 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例11

【0092】 將15.6 g合成實例8之聚合物、20.4 g 酚醛樹脂-3、3.0 g重氮萘醌磺酸酯[亦稱為PW898]、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於61 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例12

【0093】 將19.5 g合成實例8之聚合物、17.0 g 酚醛樹脂-3、2.5 g重氮萘醌磺酸酯[亦稱為PW898]、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於61 g PGMEA溶劑中以製成溶液。

液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例13

【0094】 將27.3 g合成實例8之聚合物、10.2 g 酚醛樹脂-3、1.5 g 重氮萘醌磺酸酯[亦稱為PW898]、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於61 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例14 (不含丙烯酸酯聚合物之比較例)：

【0095】 將34.3 g 酚醛樹脂-3、4.7 g 重氮萘醌磺酸酯[亦稱為PW898]、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於61 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例15 (不含丙烯酸酯聚合物之比較例)：

【0096】 將27.6 g 酚醛樹脂CL23F樹脂、5.77 g 重氮萘醌磺酸酯[亦稱為NK280]、0.025 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於66.58 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物之塗佈：

【0097】 所有調配物均在6或8”直徑Si及Cu晶圓上進行測試。將Si晶圓再水合烘烤且用六甲基二矽氮烷(HMDS)進行蒸汽打底。Cu晶圓為塗佈有5,000埃二氧化矽、250埃氮化鈮及3,500埃Cu (經PVD沉積)之矽晶圓。

【0098】 藉由旋塗光阻樣品且在110°C下於標準晶圓跟蹤熱板上以接觸模式施加軟烘烤120秒來製備光阻塗層。調整旋轉速度以獲得5至10

微米厚光阻膜。所有膜厚度測量均使用光學測量在Si晶圓上實施。

成像：

【0099】 將晶圓在SUSS MA200 CC光罩對準曝光機(Mask Aligner)上或在ASML 250 i-線步進機上進行暴露。讓光阻劑等待10至60分鐘而不進行後暴露烘烤且然後在23°C下在AZ 300 MIF (0.26N氫氧化四甲基銨=TMAH水溶液)中浸置式顯影120至360秒。使用Hitachi S4700或AMRAY 4200L電子顯微鏡來檢查經顯影之光阻影像。

成像結果

【0100】 出人意料的是，發現藉由添加DNQ-PAC及酚醛樹脂之組合至此等塗料(表1至3)中，寬範圍之鹼水溶液可溶丙烯酸系樹脂被完全抑制溶解，此等塗料在0.26 TMAH水溶液中之塗層膜之溶解速率在100至12,000Å/秒範圍內。此外，此等經完全抑制之膜在暴露於UV光及DNQ-PAC之光分解後可充分溶解且在利用針對L/S (線及空間)特徵之光罩暴露時顯示，此等L/S特徵未顯示T型頂(T-Topping)或頂部侵蝕或顯示略微T型頂及頂部侵蝕(表4)。

【0101】 具體而言，例如，丙烯酸酯聚合物P1 (該樹脂具有極高鹼水溶液溶解速率(12,000 Å/秒))在負載有78.4重量%固體之酚醛樹脂3及11.5重量%固體之DNQ PAC PW898時提供0 Å/秒之溶解速率。類似地，丙烯酸酯聚合物P2 (溶解速率8,600 Å/秒)在負載有78.4重量%固體之酚醛樹脂3及11.5重量%固體之DNQ PAC PW898時提供0 Å/秒之溶解速率。類似地，丙烯酸酯聚合物P8 (溶解速率580 Å/秒)在負載有78.4重量%固體之酚醛樹脂3及11.5重量%固體之DNQ PAC PW898時提供0 Å/秒之溶解速率。因此，發現藉由使用酚醛樹脂及DNQ-PAC之組合，溶解速率為高達

最後12,000 Å/秒之丙烯酸酯聚合物被有效抑制溶解。當丙烯酸系樹脂相對於總固體含量以6.4% PAC負載，膜損失為高達2060 Å/秒。然而，對於聚合物8，當負載係50%固體含量之丙烯酸系樹脂相對於總固體以相同PAC負載(6.4%)，膜損失為至0 Å/秒。

調配物實例16

【0102】 將2.83 g合成實例4之聚合物、25.35 g 酚醛樹脂CL23F樹脂、5.94 g 重氮萘醌磺酸酯[亦稱為NK280]、0.024 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於65.83 g PGMEA 溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例17

【0103】 將5.63 g合成實例4之聚合物、22.55 g 酚醛樹脂CL23F樹脂、5.94g重氮萘醌磺酸酯[亦稱為NK280]、0.024 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於65.83 g PGMEA 溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例18

【0104】 將8.46 g合成實例4之聚合物、19.72 g 酚醛樹脂CL23F樹脂、5.94g重氮萘醌磺酸酯[亦稱為NK280]、0.024 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於65.83 g PGMEA 溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例19

【0105】 將14.09 g合成實例4之聚合物、14.09 g 酚醛樹脂CL23F樹脂、5.94 g重氮萘醌磺酸酯[亦稱為NK280]、0.024 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於65.83 g PGMEA

溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例20

【0106】 將22.55 g合成實例4之聚合物、5.66 g 酚醛樹脂CL23F樹脂、5.94 g 重氮萘醌磺酸酯[亦稱為NK280]、0.024 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於65.83 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例21

【0107】 將28.18 g合成實例4之聚合物、5.94 g 重氮萘醌磺酸酯[亦稱為NK280]、0.024 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於65.83 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例22

【0108】 將2.83 g合成實例4之聚合物、27.88 g 酚醛樹脂CL23F樹脂、3.41g 重氮萘醌磺酸酯[亦稱為NK280]、0.024 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於65.83 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例23

【0109】 將2.83 g合成實例4之聚合物、28.56 g 酚醛樹脂CL23F樹脂、2.73 g 重氮萘醌磺酸酯[亦稱為NK280]、0.024 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於65.83 g PGMEA溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例24

【0110】 將1.71 g CPR215之聚合物、26.85 g 酚醛樹脂CL23F樹

脂、5.56 g 重氮萘醌磺酸酯[亦稱為NK280]、0.024 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於65.83 g PGMEA 溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例25

【0111】 將1.71 g CPR215之聚合物、27.77 g 酚醛樹脂CL23F樹脂、4.64 g 重氮萘醌磺酸酯[亦稱為NK280]、0.024 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於65.83 g PGMEA 溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例26

【0112】 將1.71 g CPR215之聚合物、29.68 g 酚醛樹脂CL23F樹脂、2.73 g 重氮萘醌磺酸酯[亦稱為NK280]、0.024 g 1H-1,2,4-三唑-3-硫醇[亦稱為3-巰基-1,2,4-三唑]及0.023 g APS-437溶解於65.83 g PGMEA 溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

調配物實例27 (CPR215 P11)：

【0113】 將1.71 g CPR215之聚合物、27.77 g 酚醛樹脂CL23F樹脂、4.64 g 重氮萘醌磺酸酯[亦稱為NK280]及0.023 g APS-437溶解於65.83 g PGMEA 溶劑中以製成溶液。過濾該溶液以用於測試。

【0114】 表1. 具有改變之PAC負載之調配物之溶解速率

調配物 實例	酚醛樹脂3 (重量%固體) (類型)	PAC (重量%固體) (類型)	丙烯酸系樹脂 (聚合物編號： 重量%固體)	溶解速率* (Å/秒)
1	69.7 (酚醛樹脂3)	10.3 (Pw898)	P1 : 20.0	20
1a	78.4 (酚醛樹脂3)	11.5 (Pw898)	P1 : 10.0	0
2	61.0 (酚醛樹脂3)	9.0 (Pw898)	P1 : 30.0	62
3	43.6 (酚醛樹脂3)	6.4 (Pw898)	P1 : 50.0	2060

4	26.2 (酚醛樹脂3)	3.8 (Pw898)	P1 : 70.0	3750
5	69.7 (酚醛樹脂3)	10.3 (Pw898)	P2 : 20.0	6
5a	78.4 (酚醛樹脂3)	11.5 (Pw898)	P2 : 10	0
6	61.0 (酚醛樹脂3)	9.0 (Pw898)	P2 : 30.0	30
7	68.9 (酚醛樹脂3)	14.4 (NK280)	P2 : 16.7	0
8	57.8 (酚醛樹脂3)	12.1 (NK280)	P8 : 30.0	19
9	69.7 (酚醛樹脂3)	10.3(Pw898)	P8 : 20.0	0
10	61.0 (酚醛樹脂3)	9.0(Pw898)	P8 : 30.0	0
11	52.3 (酚醛樹脂3)	7.7(Pw898)	P8 : 40.0	0
12	43.6 (酚醛樹脂3)	6.4 (Pw898)	P8 : 50.0	0
13	26.2 (酚醛樹脂3)	3.8 (Pw898)	P8 : 70.0	484
14**	87.9 (酚醛樹脂3)	12.1(Pw898)	0	0
15**	82.7 (CL23F)	17.3(NK280)	0	0

*溶解速率係藉由在AZ 300MIF (又稱0.26N TMAH水溶液顯影劑)中60秒顯影後的膜厚度變化來測量；**不含丙烯酸酯聚合物之比較例。

【0115】 表2. 具有P4丙烯酸酯聚合物及NK280 PAC之調配物之溶解速率

調配物 實例	酚醛樹脂 (重量%固體)	PAC NK280 (重量%固體)	丙烯酸系樹脂 (聚合物P4： 重量%固體)	溶解速率* (Å/秒)
16	74.3	17.4	8.3	0
17	66.1	17.4	16.5	0
18	57.8	17.4	24.8	0
19	41.3	17.4	41.3	0

20	16.6	17.4	66.1	7
21**	0	17.4	82.6	1090
22	81.59	9.98	8.28	0
23	83.58	7.99	8.28	0

*溶解速率係藉由在AZ 300MIF顯影劑(又稱0.26N TMAH水溶液)中60秒顯影後的膜厚度變化來測量；**不含酚醛樹脂之比較例。

【0116】 表3. 具有P11負載之調配物之溶解速率

調配物 實例	酚醛樹脂 (重量%固體)	PAC NK280 (重量%固體)	丙烯酸系樹脂 (聚合物P11： 重量%固體)	溶解速率* (Å/秒)
24	78.58	5.56	5.00	0
25	81.27	4.64	5.00	0
26	86.87	2.73	5.00	0
27**	81.33	4.64	5.00	0

*溶解速率係藉由在AZ 300MIF顯影劑(又稱0.26N TMAH水溶液)中60秒顯影後的膜厚度變化來測量。 **調配物不含MTA。

【0117】 表4. 具有不同酚醛樹脂/DNQ-PAC及丙烯酸酯聚合物負載之調配物之CD輪廓

調配物 實例	酚醛樹脂 重量%固體 (酚醛樹脂)	PAC 重量%固體 (DNQ-PAC)	丙烯酸系樹脂 丙烯酸酯聚合 物：重量%固體	CD輪廓4 μm L/S	解析劑量 mJ/cm ²
1	69.7 (酚醛 樹脂3)	10.2 (PW898)	P1 : 20	直壁輪廓，Cu 或Si上沒有顯 著T形頂部(T- Top)或頂部損 失	100
5	69.7 (酚醛 樹脂3)	20(PW898)	P2 : 10	直壁輪廓，Cu 或Si上沒有顯 著T形頂部或	30

				頂部損失	
11	52.2 (酚醛樹脂3)	7.68(PW898)	P8 : 40	直壁輪廓，Cu或Si上沒有顯著T形頂部或頂部損失	400
14**	87.8 (酚醛樹脂3)	(PW898)	0	極傾斜輪廓	1000
16	74.4 (CL23F)	17.4 (NK208)	P4 : 8.3	直壁輪廓，Cu或Si上略微頂部損失	560
22	81.7 (CL23F)	17.4 (NK208)	P4 : 8.3	直壁輪廓，Cu或Si上沒有顯著T形頂部或頂部損失	400
23	83.7 (CL23F)	17.4 (NK208)	P4 : 8.3	直壁輪廓，Cu或Si上略微T型頂部	380
24	78.7 (CL23F)	17.4 (NK208)	P11 : 5.0	直壁輪廓，Cu或Si上略微頂部損失	500
25	81.4 (CL23F)	17.4 (NK208)	P11 : 5.0	直壁輪廓，Cu或Si上沒有顯著T形頂部或頂部損失	360
26	87.0 (CL23F)	17.4 (NK208)	P11 : 5.0	直壁輪廓，Cu或Si上略微T型頂部	200
27*	81.4 (CL23F)	17.4 (NK208)	P11 : 5.0	直壁輪廓，沒有顯著T型頂部或頂部損失	360
15**	82.7 (CL23F)	17.4 (NK208)	0	極傾斜輪廓	300

*調配物不含MTA；***不含丙烯酸酯聚合物之比較調配物

【0118】如表1中可見，若用69.7重量%固體之酚醛樹脂3及10.3重

量%固體之PAC PW898 (調配物實例1a)調配，則可使得在TMAH中具有極高溶解速率(12000 Å/秒)之丙烯酸酯聚合物P1不具有暗侵蝕。類似地，若用68.9重量%固體之酚醛樹脂3及16.7重量%固體之PAC PW898 (調配物實例5a)調配，則可使得丙烯酸酯聚合物P2 (溶解速率8600 Å/秒)不具有暗侵蝕。僅利用69.7重量%固體之酚醛樹脂3及10.3重量%固體之PAC PW898 (調配物實例9)，具有580 Å/秒之溶解速率之丙烯酸酯聚合物P8不具有暗侵蝕。利用DNQ PAC NK280，觀測到相似結果。

【0119】 表2顯示對於含有具有不同含量之DNQ PAC及酚醛樹脂之丙烯酸酯聚合物P4的調配物實例獲得的暗侵蝕結果。樹脂P4具有5500 Å/秒之初始暗侵蝕速率。在含有P4之調配物實例中，將DNQ PAC保持恆定在17.4重量%固體且使得丙烯酸酯聚合物含量增加至高達66.1重量%固體僅給出7 Å/秒之極輕微暗侵蝕。在不存在酚醛樹脂下，如比較調配物21中所見，甚至利用17.4重量%固體之DNQ PAC，觀測到1090 Å/秒之大程度暗侵蝕。此證實當將DNQ-PAC及酚醛樹脂二者一起加入本發明組合物之丙烯酸酯聚合物中時，其在抑制在0.26N TMAH水溶液中具有極高暗侵蝕速率之丙烯酸酯聚合物(諸如P4)上之暗侵蝕中具有出乎意料的協同作用。類似地，酚醛樹脂組分可增加至極高程度高達至少83.58重量%固體且維持含有具有高暗侵蝕速率之丙烯酸酯聚合物(諸如P4)之調配物實例之此針對暗侵蝕之協同抗性。

【0120】 表3顯示含有丙烯酸酯聚合物P11 (其具有135 Å/秒之初始溶解速率)之調配物實例之溶解速率。當加入各種含量之DNQ PAC及酚醛樹脂時，亦沒有觀測到此樹脂之暗侵蝕。另外，在暴露此等調配物實例之塗層時，利用此等調配物實例獲得的L/S影像給出直壁輪廓，此不同於含

有酚醛樹脂及DNQ組分但不含任何丙烯酸酯聚合物之調配物實例。表1亦顯示僅含有酚醛樹脂及DNQ-PAC之調配物實例亦給出無暗侵蝕(調配物實例14及15)。然而，不同於本發明調配物，調配物14及15在相同條件下UV暴露時給出極度傾斜的L/S特徵。

【0121】 表4顯示不同1/1 L/S特徵之解析劑量及各種本發明調配物之特性。所有此等調配物給出極度傾斜側壁L/S特徵，此不同於不含有丙烯酸酯聚合物組分之標準酚醛樹脂調配物(調配物實例14及15)，其在相似條件下暴露時給出極度傾斜的L/S特徵。

【0122】 圖1顯示利用UV暴露之由調配物實例23、22、16及15形成於銅基板上之光阻膜UV成像的4 μm 線及空間(L/S) 1/1特徵之SEM比較。利用調配物實例23、22及16之此等結果顯示，在DNQ-PAC (NK280)及酚醛樹脂(CL23F)含量改變時，維持丙烯酸酯聚合物添加劑P4恆定，會維持所有此等本發明調配物之步進L/S側壁。相反地，以相同方式處理的不含有丙烯酸酯聚合物組分之比較例(調配物實例15)顯示具有極度傾斜輪廓之L/S特徵。調配物實例14 (其為利用不同酚醛樹脂，但亦不包括丙烯酸酯組分的另一調配物)亦給出極度傾斜的L/S特徵。用於調配物實例23、22及16中之丙烯酸酯聚合物添加劑P4為具有5500 Å/秒之極高溶解速率之丙烯酸酯聚合物添加劑。

【0123】 圖2顯示利用UV暴露之由調配物實例26、25及24形成於矽基板上之光阻膜UV成像的4 μm 線及空間(L/S) 1/1特徵之SEM比較。調配物實例26、25及24再次顯示，當DNQ-PAC (NK280)及酚醛樹脂(CL23F)之含量改變時，維持丙烯酸酯聚合物添加劑P11恆定，會維持所有此等調配物之陡峭L/S側壁。用於調配物實例26、25及24中之丙烯酸酯聚合物添

加劑P11為具有135 Å/秒之適度溶解速率之丙烯酸酯聚合物添加劑。

【0124】 因此，圖1及22顯示具有不同溶解速率之各種丙烯酸酯聚合物添加劑可用於本發明組合物中以達成陡峭L/S側壁，此無法利用不含丙烯酸酯聚合物組分之標準酚醛樹脂調配物(諸如調配物實例14及15)達成。

【0125】 圖3顯示利用UV暴露之由調配物實例25及27(含有丙烯酸酯聚合物組分P11)形成於銅基板上之光阻膜成像的2 μm線及空間(L/S) 1/1特徵之SEM比較。此兩種調配物相同，不同之處在於其中一者(調配物實例25)含有可選雜環硫醇化合物MTA：添加劑(1H-1,2,4-三唑-3-硫醇)，而另一調配物(調配物實例27)不含。在銅基板上，此種雜環硫醇化合物抑制對於L/S特徵中之輕微基腳，這針對利用調配物實例27獲得的L/S特徵所見。當將調配物27成像於另一基板Si上時，未觀測到基腳。

【0126】 正如標準酚醛樹脂-DNQ光阻劑，所揭示的含有丙烯酸酯聚合物組分之本發明組合物不需要後暴露烘烤(PEB)，且據發現係對暴露與顯影間的延遲為環境穩定的。然而，發現本發明組合物不需要長時間再水合，此係不含有丙烯酸酯聚合物組分之標準酚醛樹脂光阻[10至15 μm厚(20至30分鐘)，約5 μm厚(10分鐘)]通常所需，如在本文所述的本發明組合物中。此外，發現該等新穎組合物能夠以5至6之長寬比成像至少L/S特徵，此與可利用比較酚醛樹脂光阻所獲得者相比更佳，該比較酚醛樹脂光阻僅可以3至4之長寬比成像L/S特徵。具體而言，例如，膜厚度為4 μm之新穎經塗佈之組合物可解析0.65 μm L/S特徵(長寬比：6.15/1)。最後，亦發現本發明組合物一般具有等於或優於不含有丙烯酸酯聚合物組分之比較標準酚醛樹脂光阻調配物之UV敏感性。

【發明申請專利範圍】**【請求項1】**

一種包含組分a)、b)、c)及d)之組合物；其中

組分a)為丙烯酸系聚合物，其包含選自具有結構(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)及(7)者之重複單元，其中此等重複單元以以下基於存在的所有不同重複單元之總莫耳數計之莫耳%範圍存在於該丙烯酸系聚合物中，且此外其中存在於該聚合物中之所有重複單元之個別莫耳%值之總和必須等於100莫耳%，

結構(1)之重複單元在約10莫耳%至約35莫耳%範圍內，

結構(2)之重複單元在0莫耳%至約20莫耳%範圍內，

結構(3)之重複單元在約0莫耳%至約55莫耳%範圍內，

結構(4)之重複單元在約0莫耳%至約30莫耳%範圍內，

結構(5)之重複單元在約15莫耳%至約55莫耳%範圍內，

結構(6)之重複單元在約0莫耳%至約40莫耳%範圍內，

結構(7)之重複單元在約0莫耳%至約25莫耳%範圍內，

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 個別地選自H、F、C-1至C-4全氟烷基或C-1至C-4烷基，

R_8 及 R_9 個別地選自H、C-1至C-4烷基、C-1至C-4烷氧基烷基及鹵素，

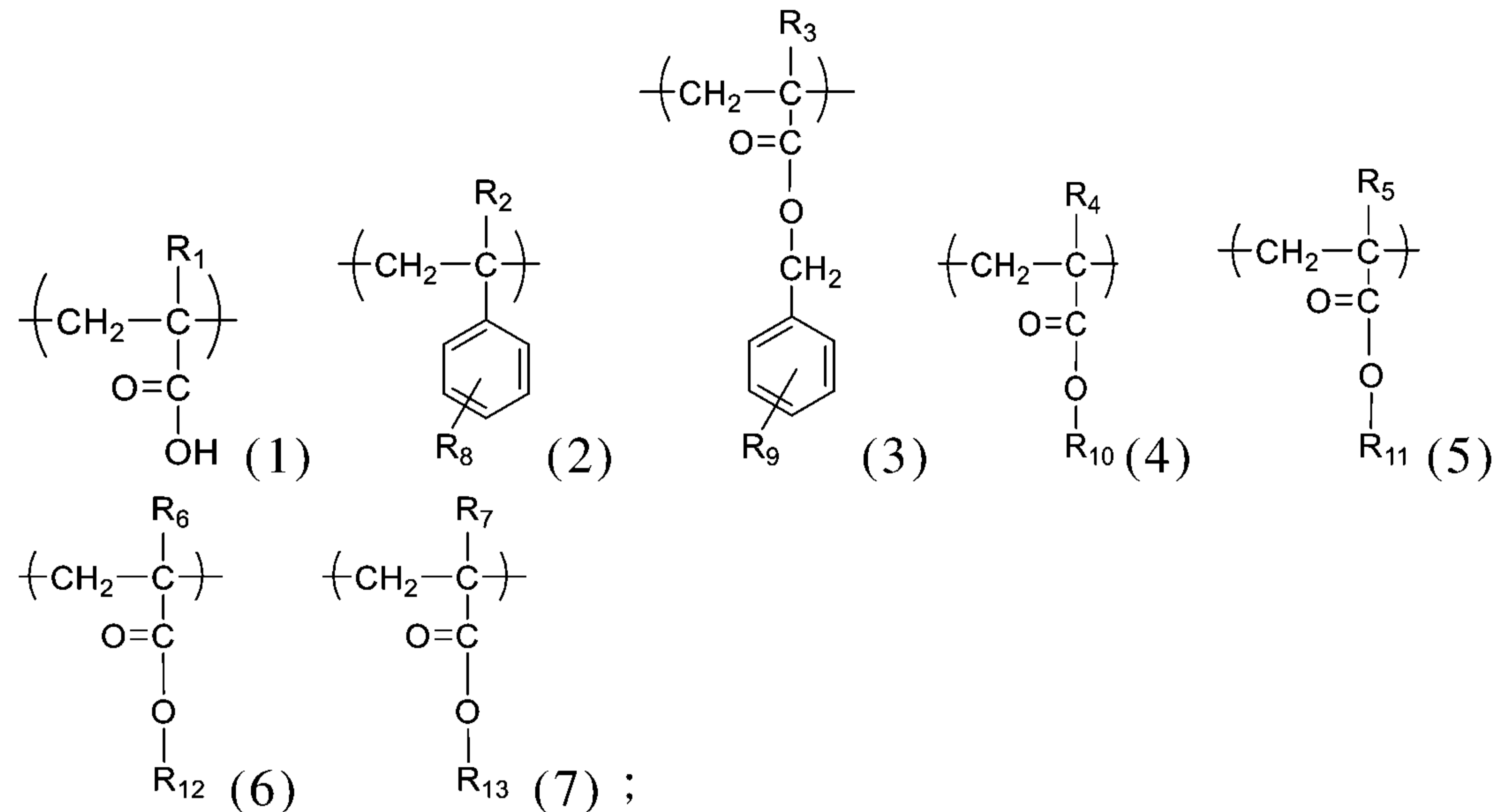
R_{10} 為C-3至C-8環狀烷基或C-7至C-14脂環族烷基，

R_{11} 為C-2至C-8(羥基)伸烷基部分，

R_{12} 為酸可裂解基團，

R_{13} 為C-3至C-12(烷氧基)伸烷基部分，及

其中該丙烯酸系聚合物在0.26 N氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液中具有至少約100 Å/秒且小於約13000 Å/秒之溶解速率，



組分b)為在0.26 N TMAH水溶液中具有至少50 Å/秒之溶解速率之酚醛樹脂；

組分c)為重氮萘醌(DNQ)光活性化化合物(PAC)；及

組分d)為有機旋轉澆鑄溶劑，及

該丙烯酸系聚合物包含約0.5重量%固體至約70重量%固體，及

該DNQ PAC占該組合物中之約5重量%固體至約20重量%固體，且

此外其中該組合物之經塗佈之膜在0.26 N TMAH水溶液中具有小於10 Å/秒之暗侵蝕。

【請求項2】

如請求項1之組合物，其中組分a)為丙烯酸系聚合物，其包含選自具有結構(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)及(7)者之重複單元，其中

結構(1)之重複單元在約10莫耳%至約35莫耳%範圍內，

結構(2)之重複單元在0莫耳%至約20莫耳%範圍內，

結構(3)之重複單元在約10莫耳%至約55莫耳%範圍內，

結構(4)之重複單元在約0莫耳%至約30莫耳%範圍內，
結構(5)之重複單元在約15莫耳%至約55莫耳%範圍內，
結構(6)之重複單元在約0莫耳%至約40莫耳%範圍內，
結構(7)之重複單元在約0莫耳%至約25莫耳%範圍內。

【請求項3】

如請求項1之組合物，其中組分a)為丙烯酸系聚合物，其包含選自具有結構(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)及(7)者之重複單元，其中此等重複單元以以下基於存在的所有不同重複單元之總莫耳數計之莫耳%範圍存在於該丙烯酸系聚合物中，且此外其中存在於該聚合物中之所有重複單元之個別莫耳%值之總和必須等於100莫耳%，

結構(1)之重複單元在約10莫耳%至約35莫耳%範圍內，
結構(2)之重複單元在10莫耳%至約20莫耳%範圍內，
結構(3)之重複單元在約0莫耳%至約55莫耳%範圍內，
結構(4)之重複單元在約0莫耳%至約30莫耳%範圍內，
結構(5)之重複單元在約15莫耳%至約55莫耳%範圍內，
結構(6)之重複單元在約0莫耳%至約40莫耳%範圍內，
結構(7)之重複單元在約0莫耳%至約25莫耳%範圍內。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之組合物，其中該丙烯酸系聚合物包含約4重量%固體至約50重量%固體。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之組合物，其中該丙烯酸系聚合物包含約10至約30重量%固體。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項之光阻組合物，其中該丙烯酸系聚合物之該溶解速率在約100至約6000 Å/秒範圍內。

【請求項7】

如請求項1至6中任一項之組合物，其中該丙烯酸系聚合物之該溶解速率在約120至約3000 Å/秒範圍內。

【請求項8】

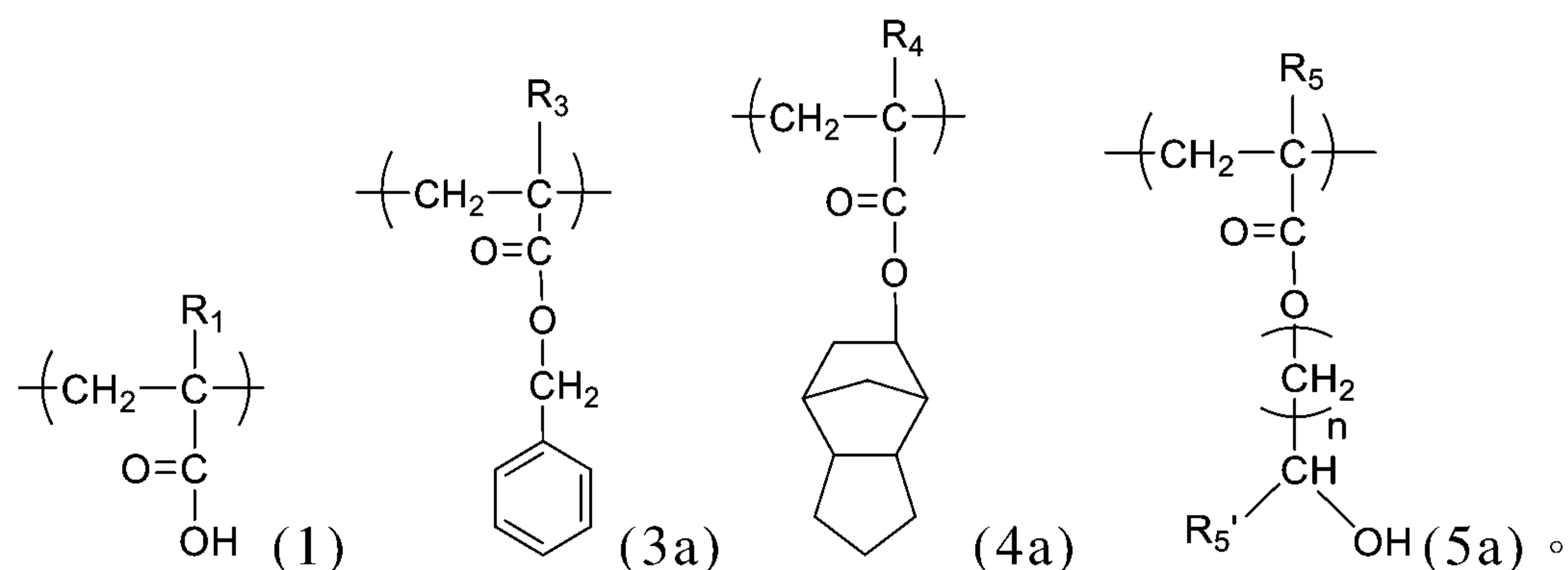
如請求項1、2及4至7中任一項之組合物，其中該丙烯酸系聚合物為其重複單元為具有結構(1)、(3)、(4)及(5)者之丙烯酸系聚合物。

【請求項9】

如請求項1、2及4至8中任一項之組合物，其中該丙烯酸系聚合物為其重複單元為具有結構(1)、(3)、(4)及(5)者之丙烯酸系聚合物，其中R₉為H，R₁₀為C-7至C-14脂環族烷基。

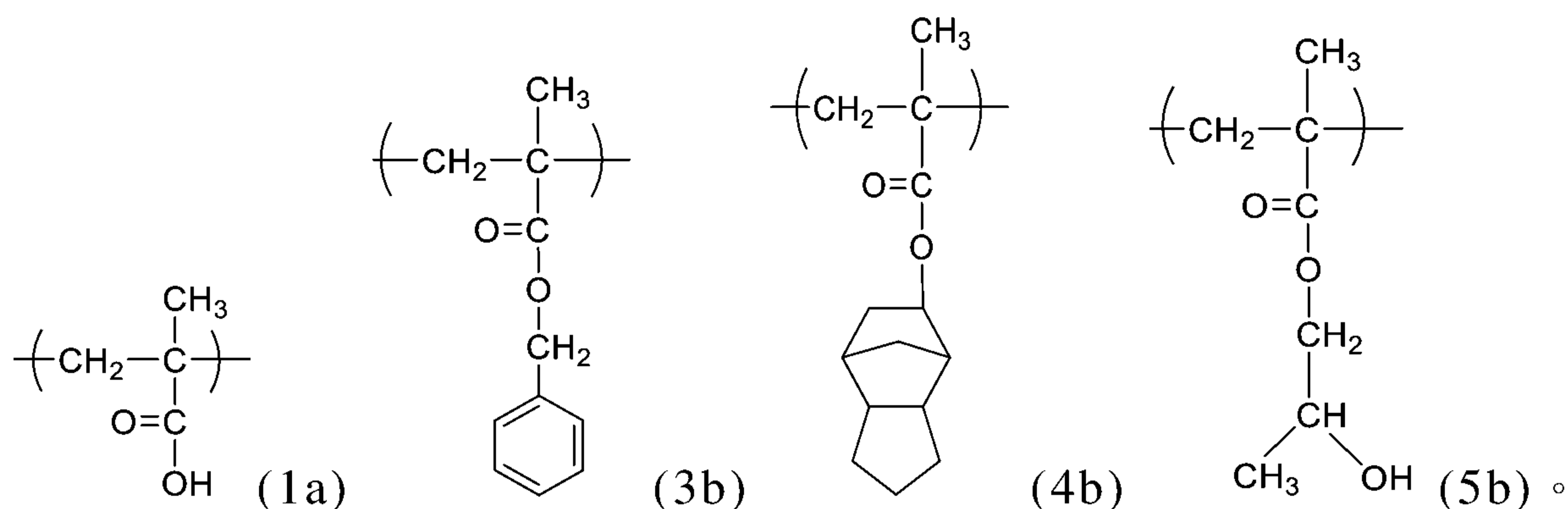
【請求項10】

如請求項1、2、4至9中任一項之組合物，其中該丙烯酸系聚合物為其重複單元為具有結構(1)、(3a)、(4a)及(5a)者之丙烯酸系聚合物，其中n為亞甲基間隔基部分之數目且在整數1至4之範圍內，R₁、R₃、R₄及R₅個別地選自C-1至C-4烷基，且R_{5'}係選自H及C-1至C-4烷基，



【請求項11】

如請求項1、2、4至10中任一項之組合物，其中該丙烯酸系聚合物為其重複單元為具有結構(1a)、(3b)、(4b)及(5b)者之丙烯酸系聚合物，



【請求項12】

如請求項1、2、4至7中任一項之組合物，其中該丙烯酸系聚合物為其重複單元為具有結構(1)、(3)、(5)及(7)者之丙烯酸系聚合物。

【請求項13】

如請求項1、2、4至7及12中任一項之組合物，其中該丙烯酸系聚合物為其重複單元為具有結構(1)、(3)、(5)及(7)者之丙烯酸系聚合物，其中 R_9 為H。

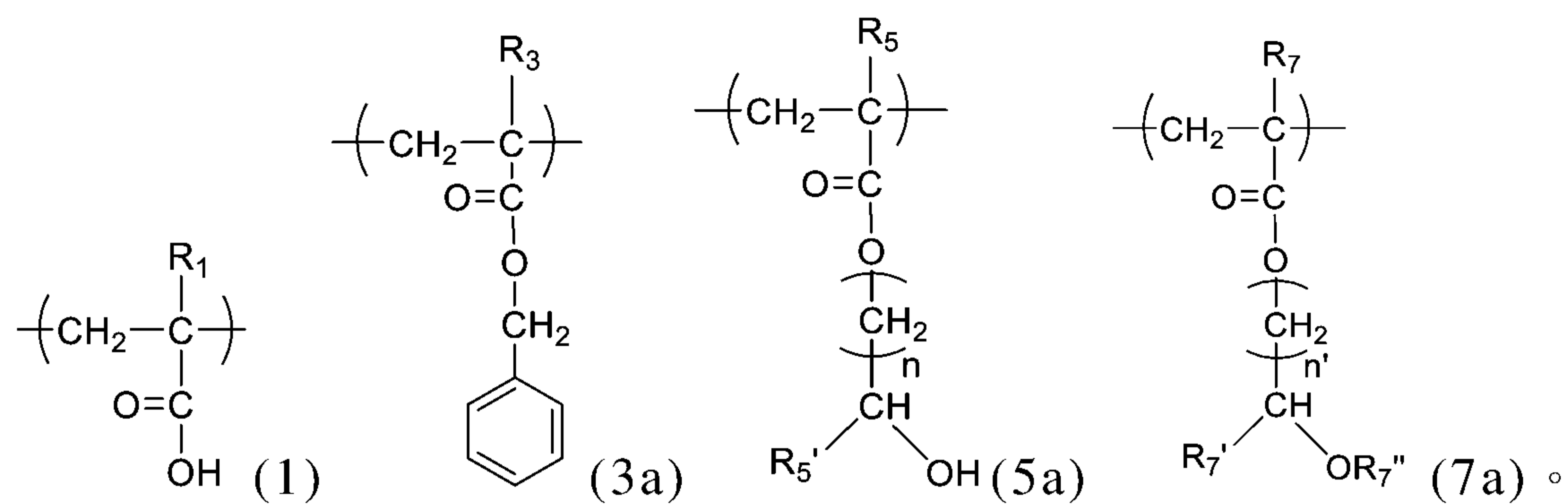
【請求項14】

如請求項1、2、4至7及12至13中任一項之組合物，其中該丙烯酸系聚合物為其重複單元為具有結構(1)、(3a)、(5a)及(7a)者之丙烯酸系聚合物，其中 n 及 n' 為亞甲基間隔基部分之數目且獨立地在1至4範圍內，

R_1 、 R_3 、 R_5 及 R_7 個別地選自C-1至C-4烷基，

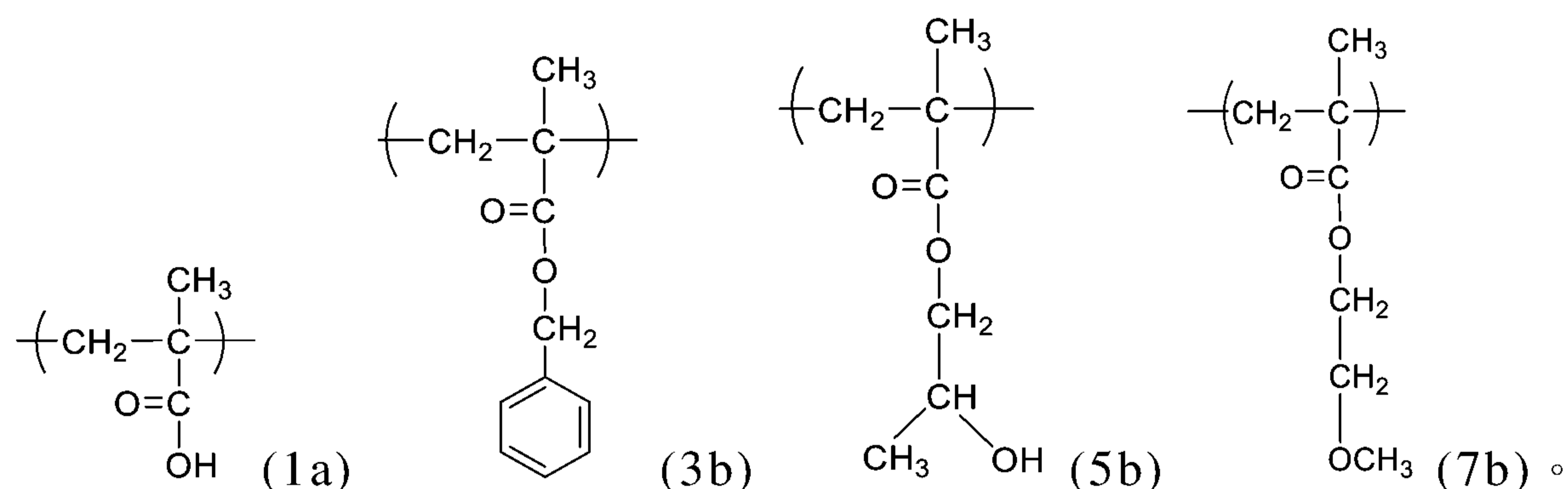
R_5 及 R_7 個別地選自H或C-1至C-4烷基，及

R_7 為C-1至C-4烷基，



【請求項15】

如請求項1、2、4至7及12至14中任一項之組合物，其中該丙烯酸系聚合物為其重複單元為具有結構(1a)、(3b)、(5b)及(7b)者之丙烯酸系聚合物，



【請求項16】

如請求項1及3至7中任一項之組合物，其中該丙烯酸系聚合物為其重複單元為具有結構(1)、(2)、(5)及(6)者之丙烯酸系聚合物。

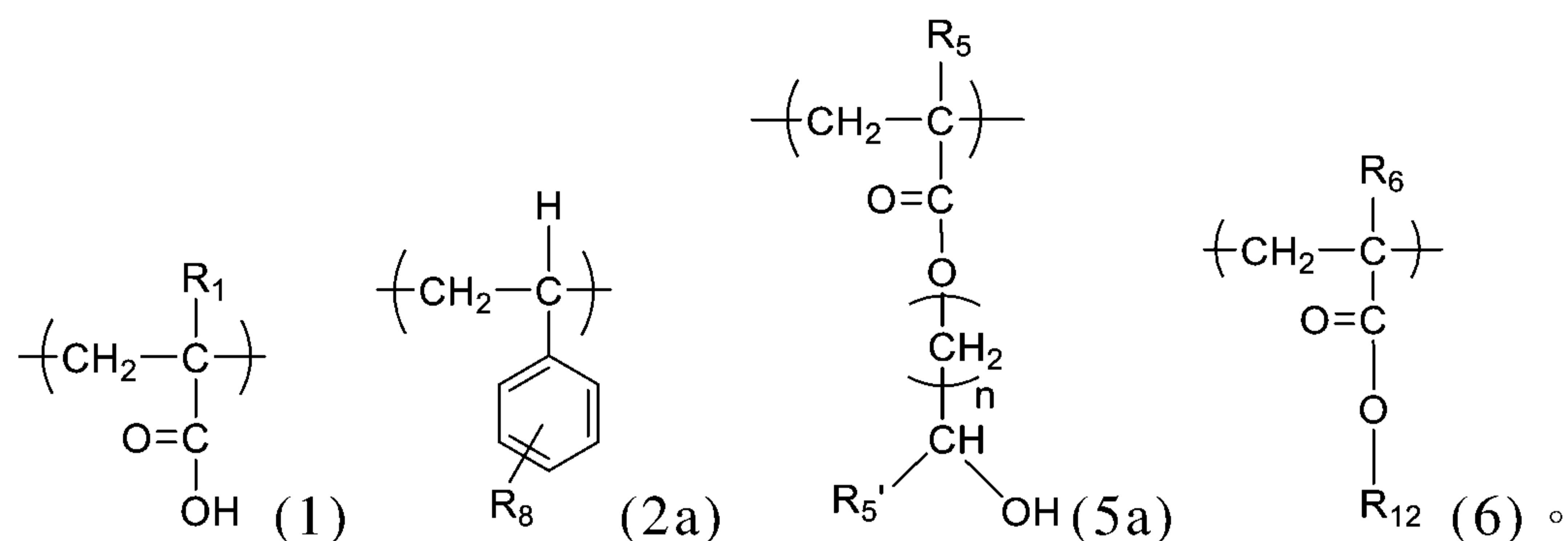
【請求項17】

如請求項1、3至7及16中任一項之組合物，其中該丙烯酸系聚合物為其重複單元為具有結構(1)、(2a)、(5a)及(6)者之丙烯酸系聚合物，其中n為亞甲基間隔基部分之整數數目且在1至4範圍內，R₁、R₅及R₆個別地選自C-1至C-4烷基，

R₅係選自H及C-1至C-4烷基，

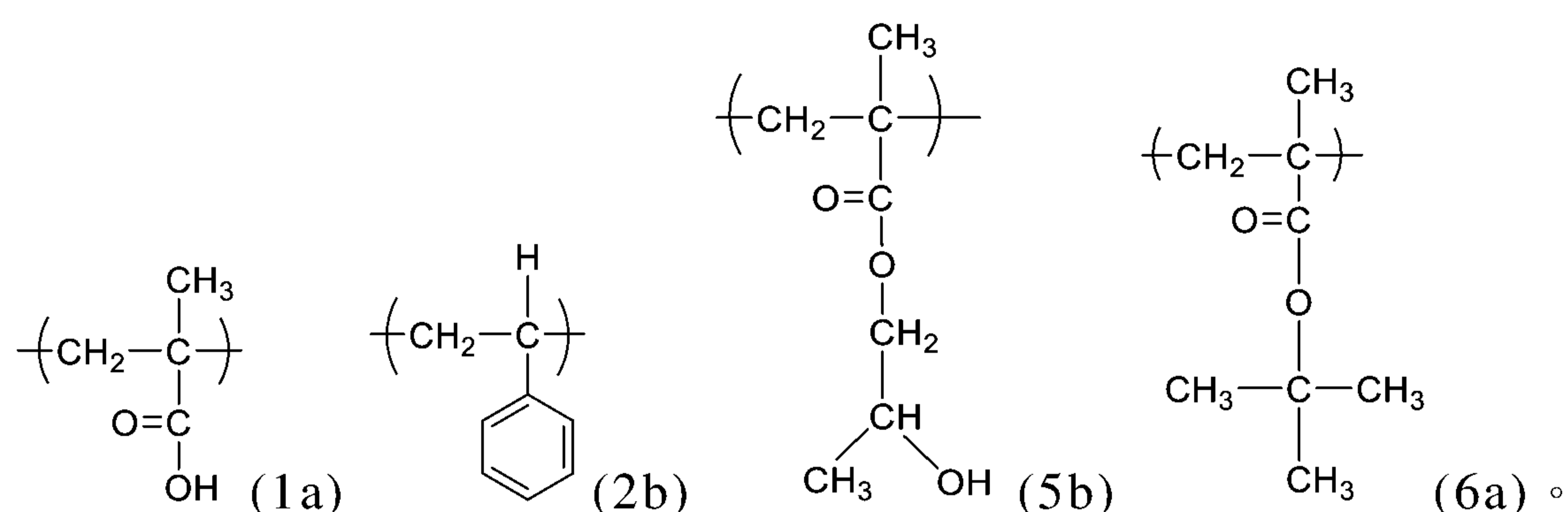
R₈個別地選自H、C-1至C-4烷基，

R_{12} 為酸可裂解保護基，其選自具有至少一個 β 氫之C-4至C-12三級烷基部分、縮醛部分及縮酮部分，



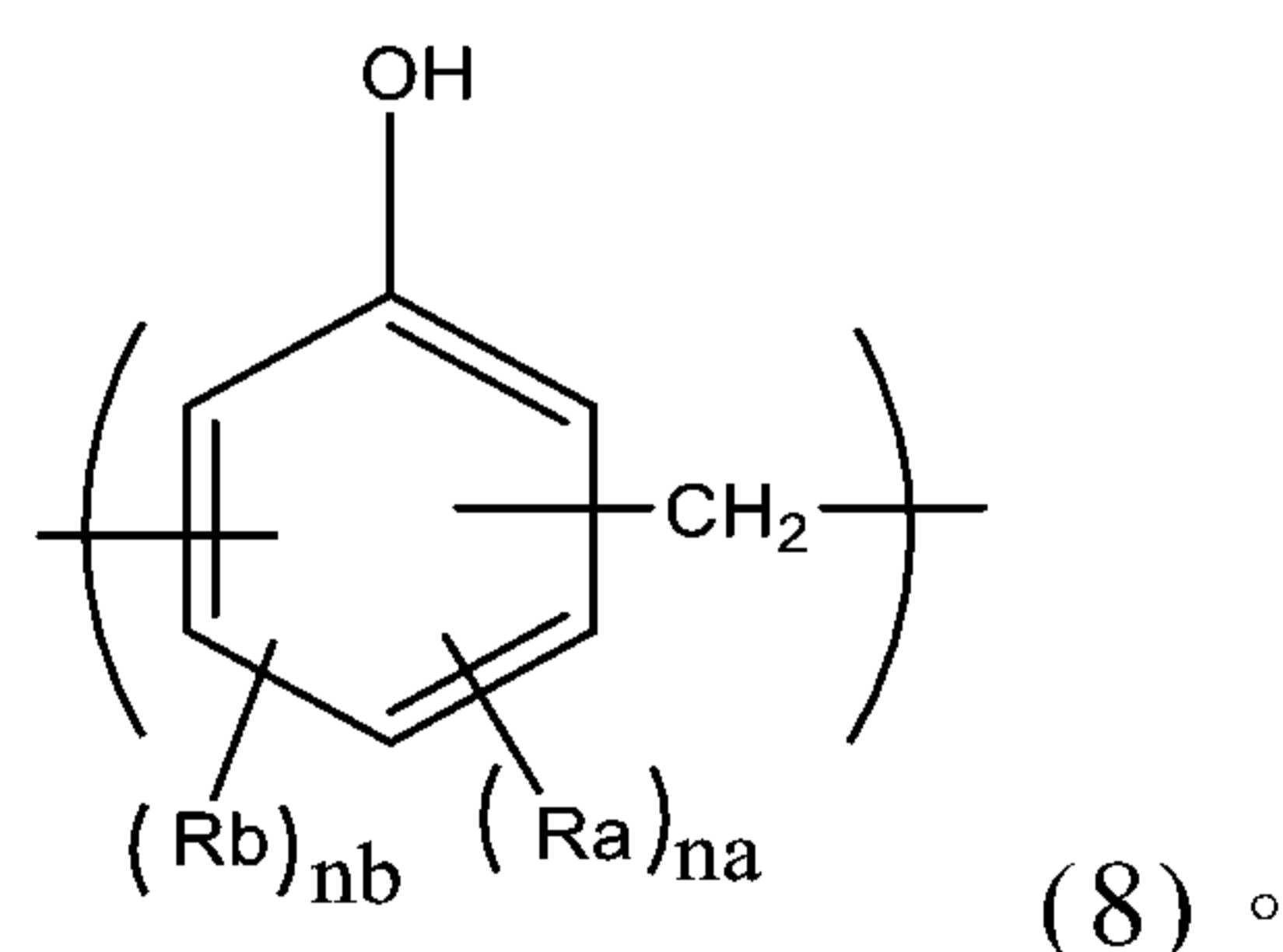
【請求項18】

如請求項1、3至7、16及17中任一項之組合物，其中該丙烯酸系聚合物為其重複單元為具有結構(1a)、(2b)、(5b)及(6a)者之丙烯酸系聚合物，



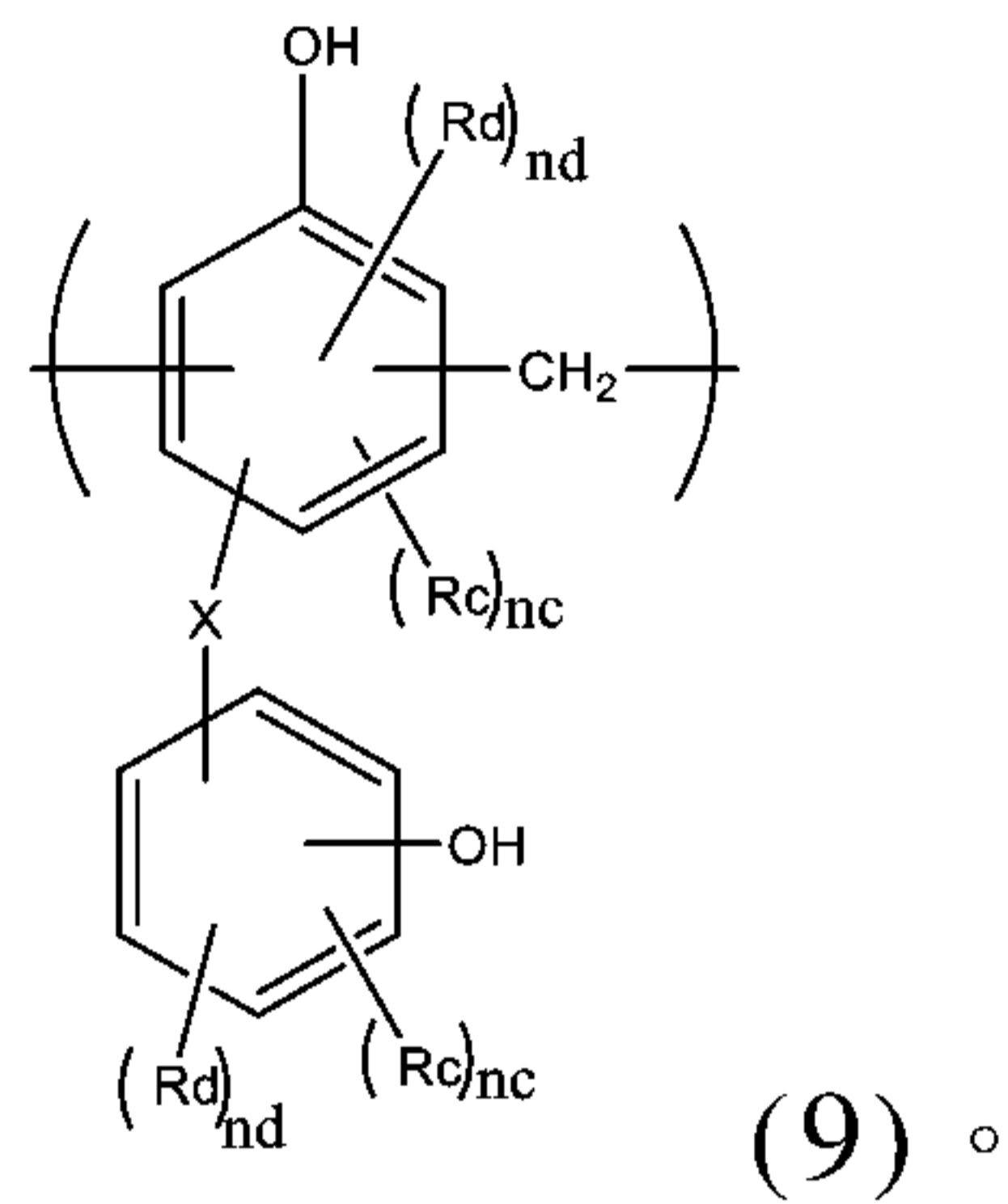
【請求項19】

如請求項1至18中任一項之組合物，其中該酚醛樹脂包含結構(8)之重複單元，其中， R_a 及 R_b 獨立地為C-1至C-4烷基， n_a 為0至3， n_b 為0或1，



【請求項20】

如請求項1至19中任一項之組合物，其中該酚醛樹脂包含結構(9)之重複單元，其中，Rc為C-1至C-4烷基，Rd為C-1至C-4烷基，X為-O-、C(CH₃)₂-、-(C=O)-或-SO₂-，nc為0至3，nd為0或1，



【請求項21】

如請求項1至20中任一項之組合物，其中該酚醛樹脂包含該重複單元(8)及(9)。

【請求項22】

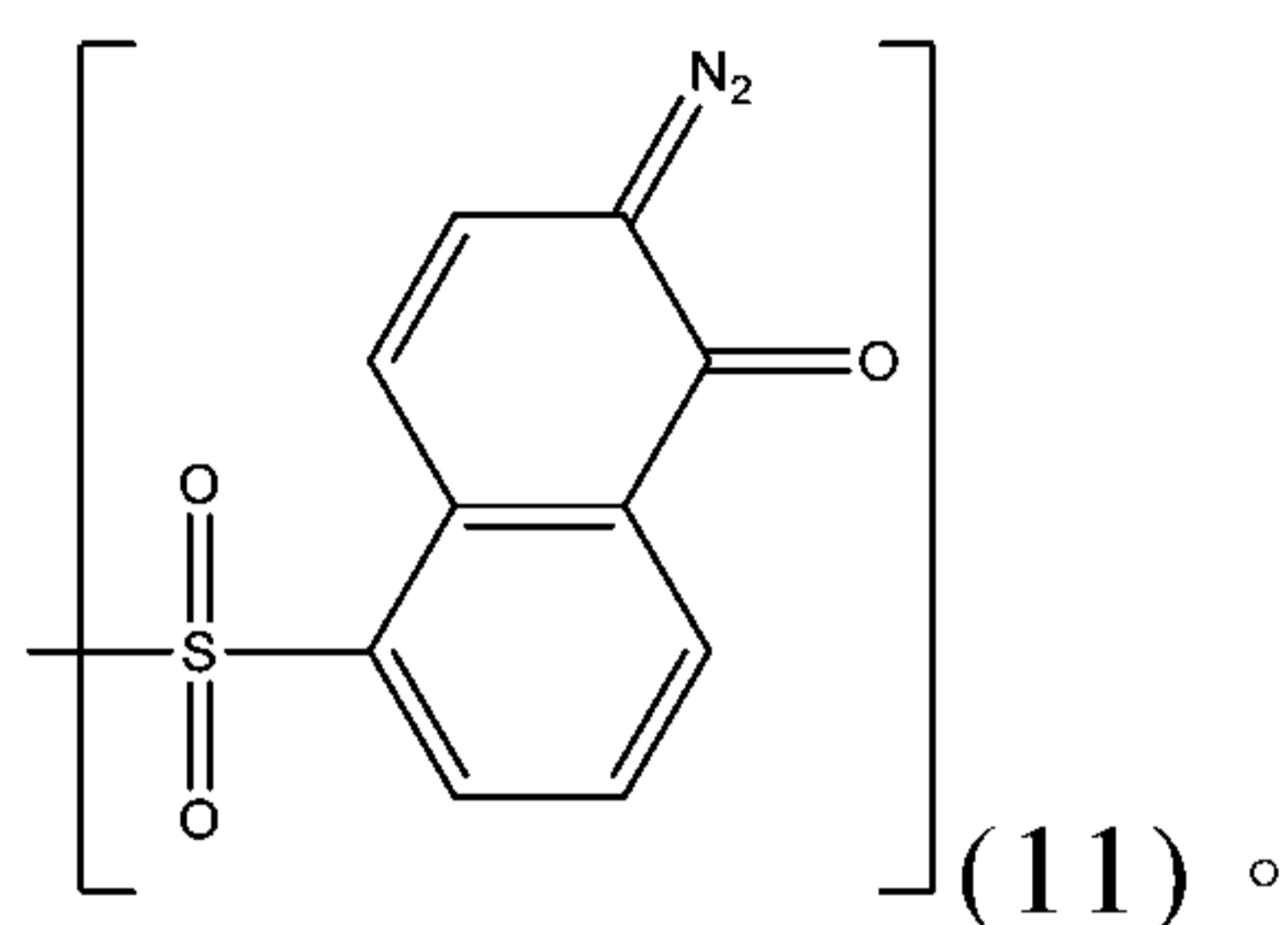
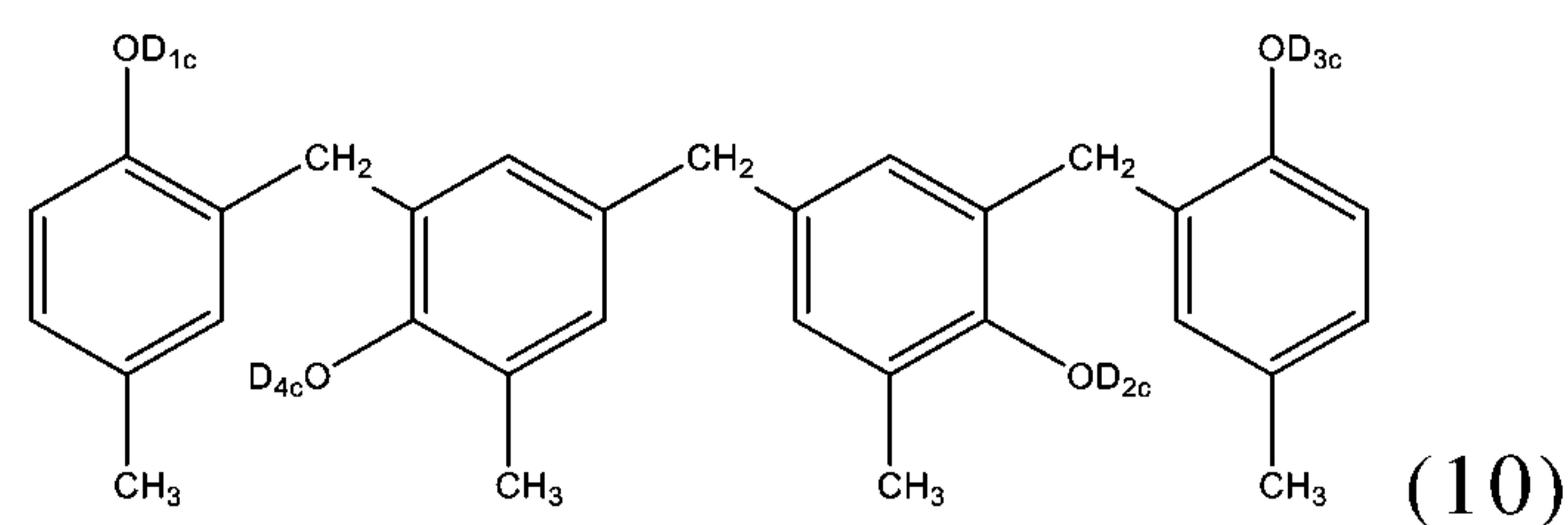
如請求項1至21中任一項之組合物，其中該酚醛樹脂為間甲酚及甲醛酚醛樹脂。

【請求項23】

如請求項1至22中任一項之組合物，其中該酚醛樹脂包含約10至約90重量%固體。

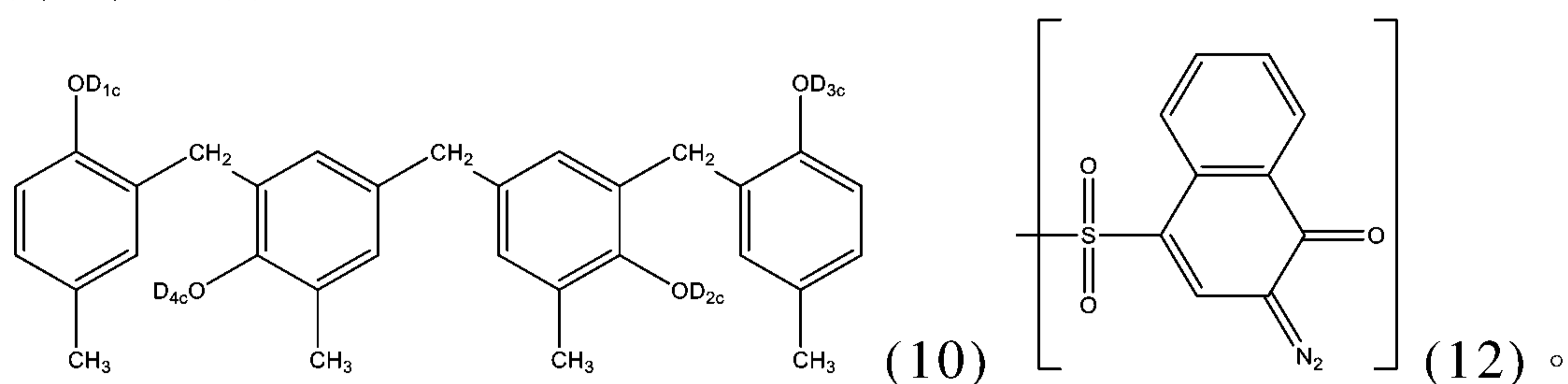
【請求項24】

如請求項1至23中任一項之組合物，其中該DNQ PAC為具有通式(10)之單一材料或材料之混合物，其中D_{1c}、D_{2c}、D_{3c}及D_{4c}個別地選自H或具有結構(11)之部分，且此外其中D_{1c}、D_{2c}、D_{3c}或D_{4c}中之至少一者為具有結構(11)之部分，



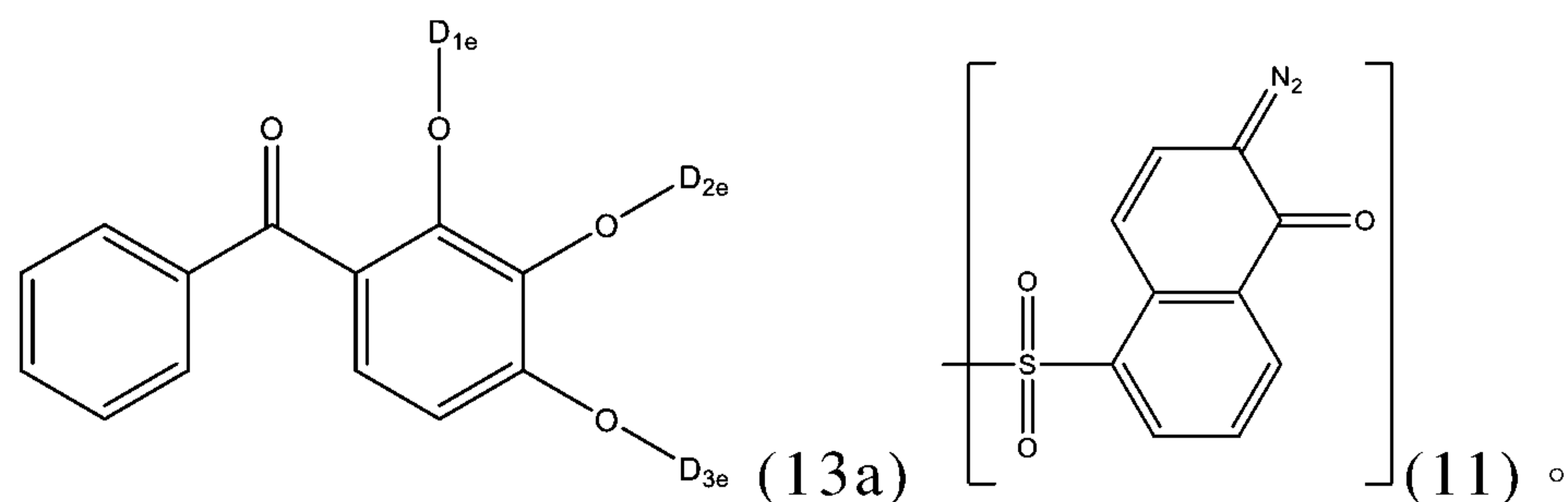
【請求項25】

如請求項1至23中任一項之組合物，其中該DNQ PAC為具有通式(10)之單一材料或材料之混合物，其中 D_{1c} 、 D_{2c} 、 D_{3c} 及 D_{4c} 個別地選自H或具有結構(12)之部分，且此外其中 D_{1c} 、 D_{2c} 、 D_{3c} 或 D_{4c} 中之至少一者為具有結構(12)之部分，



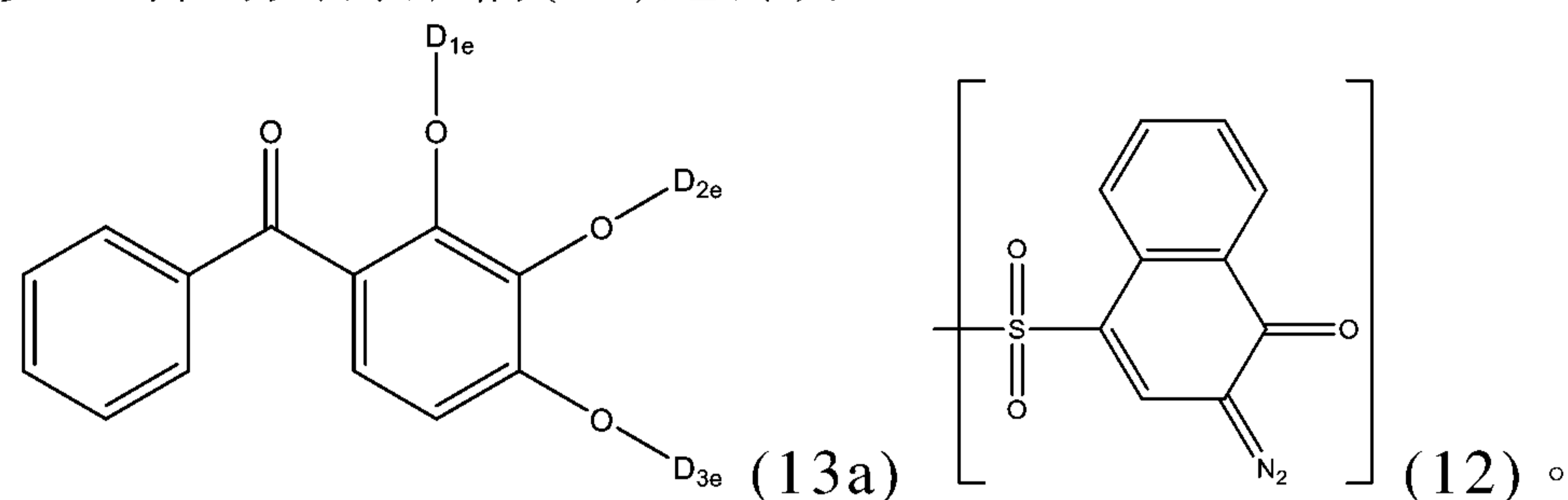
【請求項26】

如請求項1至23中任一項之組合物，其中該DNQ PAC為具有結構(13)之單一PAC化合物或PAC化合物之混合物，其中 D_{1e} 、 D_{2e} 及 D_{3e} 個別地選自H或具有結構(11)之部分，且此外其中 D_{1e} 、 D_{2e} 或 D_{3e} 中之至少一者為具有結構(11)之部分，



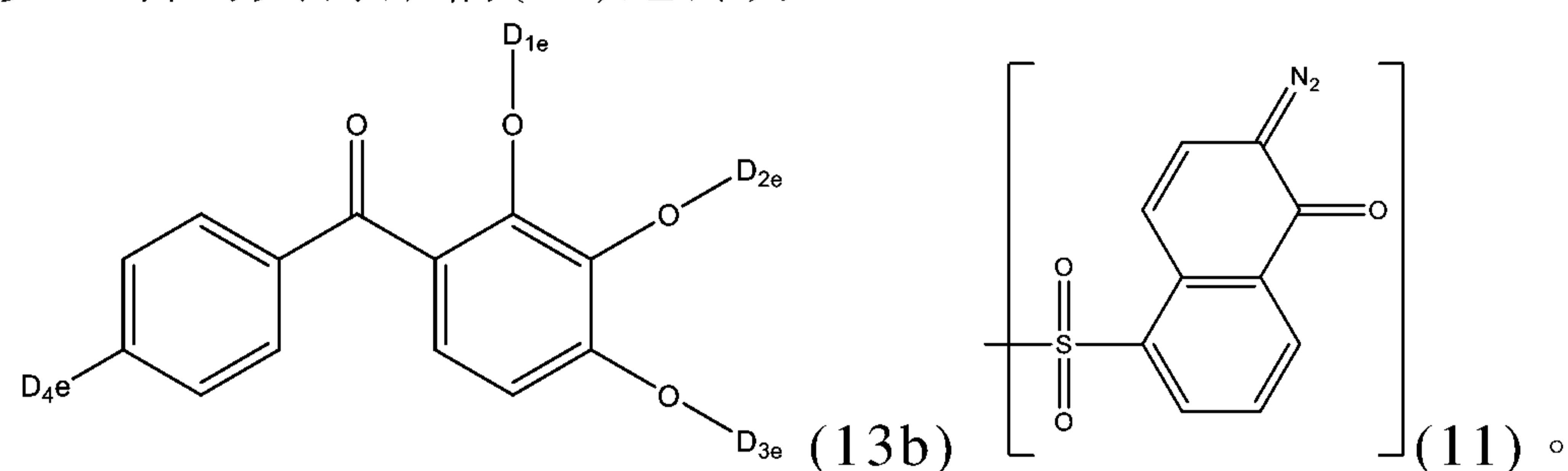
【請求項27】

如請求項1至23中任一項之組合物，其中該DNQ PAC為具有結構(13a)之單一PAC化合物或PAC化合物之混合物，其中 D_{1e} 、 D_{2e} 、 D_{3e} 及 D_{4e} 個別地選自H或具有結構(12)之部分，且此外其中 D_{1e} 、 D_{2e} 、 D_{3e} 或 D_{4e} 中之至少一者為具有結構(12)之部分，



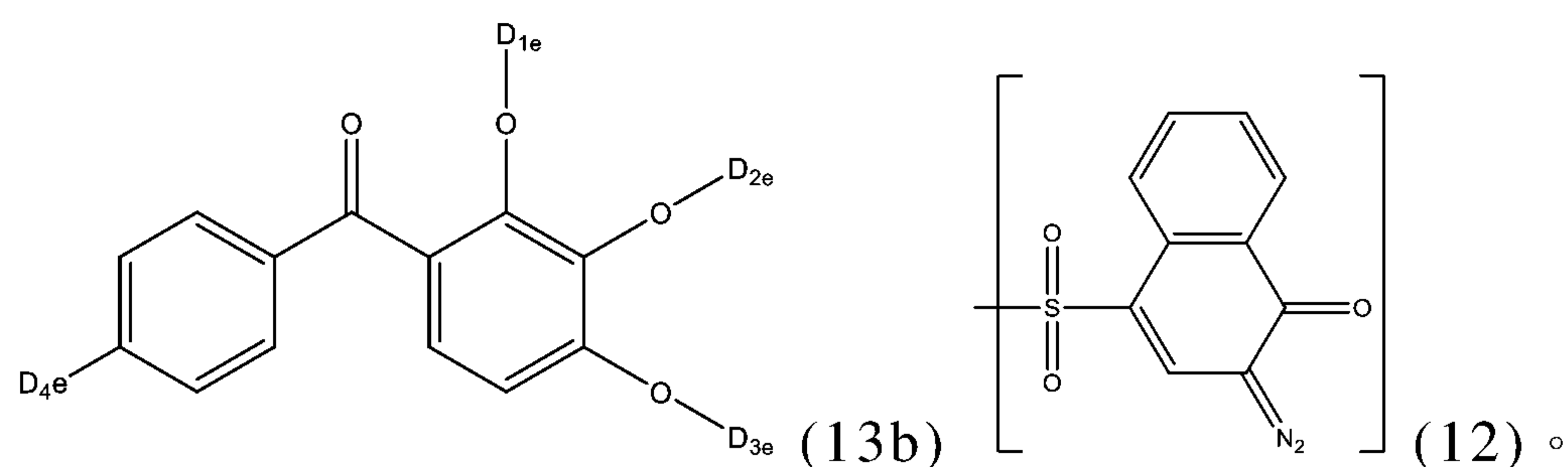
【請求項28】

如請求項1至23中任一項之組合物，其中該DNQ PAC為具有結構(13b)之單一PAC化合物或PAC化合物之混合物，其中 D_{1e} 、 D_{2e} 、 D_{3e} 及 D_{4e} 個別地選自H或具有結構(11)之部分，且此外其中 D_{1e} 、 D_{2e} 、 D_{3e} 或 D_{4e} 中之至少一者為具有結構(11)之部分，



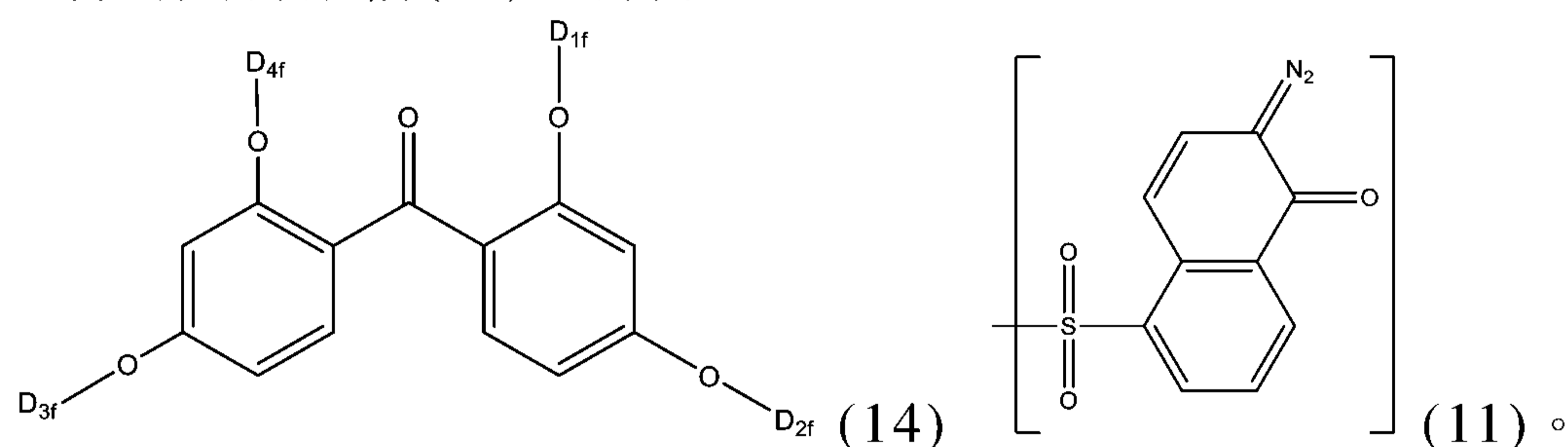
【請求項29】

如請求項1至23中任一項之組合物，其中該DNQ PAC為具有結構(13b)之單一PAC化合物或PAC化合物之混合物，其中 D_{1e} 、 D_{2e} 、 D_{3e} 及 D_{4e} 個別地選自H或具有結構(12)之部分，且此外其中 D_{1e} 、 D_{2e} 、 D_{3e} 或 D_{4e} 中之至少一者為具有結構(12)之部分，



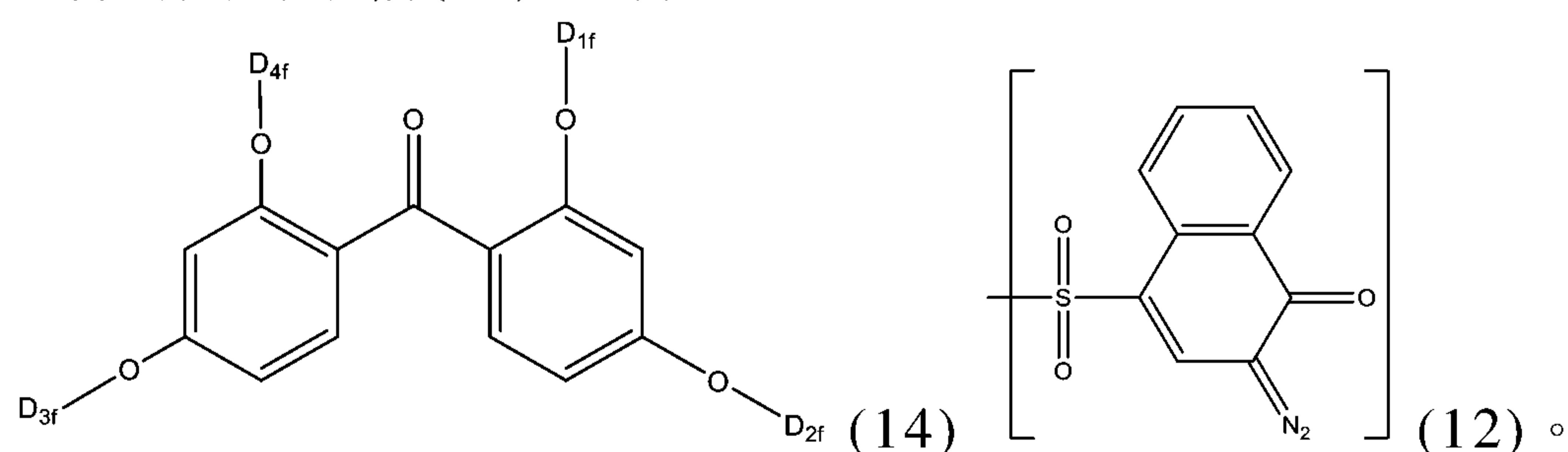
【請求項30】

如請求項1至23中任一項之組合物，其中該DNQ PAC為具有結構(14)之單一PAC化合物或PAC化合物之混合物，其中 D_{1f} 、 D_{2f} 、 D_{3f} 及 D_{4f} 個別地選自H或具有結構(11)之部分，且此外其中 D_{1f} 、 D_{2f} 、 D_{3f} 及 D_{4f} 中之至少一者為具有結構(11)之部分，



【請求項31】

如請求項1至23中任一項之組合物，其中該DNQ PAC為具有結構(14)之單一PAC化合物或PAC化合物之混合物，其中 D_{1f} 、 D_{2f} 、 D_{3f} 及 D_{4f} 個別地選自H或具有結構(12)之部分，且此外其中 D_{1f} 、 D_{2f} 、 D_{3f} 及 D_{4f} 中之至少一者為具有結構(12)之部分，



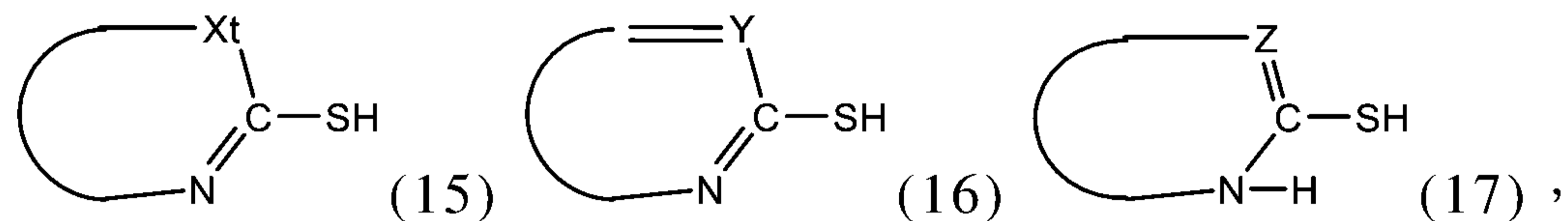
【請求項32】

如請求項1至29中任一項之組合物，其中該重氮萘醌(DNQ)光活性化

合物在光阻組合物之約5至約20重量%範圍內。

【請求項33】

如請求項1至30中任一項之組合物，其中該組合物進一步包含組分e)至少一種包含選自通式結構(15)、(16)或(17)之環結構之雜環硫醇化合物或其互變異構體；及



其中，

該環結構為具有4至8個原子之單環結構或具有5至20個原子之多環結構；且其中該單環結構或該多環結構包含芳族、非芳族或雜芳族環，及

在該結構(15)中，Xt係選自由C(Rt₁)(Rt₂)、O、S、Se及Te組成之群；

在該結構(16)中，Y係選自由C(Rt₃)及N組成之群；

在該結構(17)中，Z係選自由C(Rt₃)及N組成之群；及

Rt₁、Rt₂及Rt₃係獨立地選自由H、具有1至8個碳原子之經取代之烷基、具有1至8個碳原子之未經取代之烷基、具有2至8個碳原子之經取代之烯基、具有2至8個碳原子之未經取代之烯基、具有2至8個碳原子之經取代之炔基、具有2至8個碳原子之未經取代之炔基、具有6至20個碳原子之經取代之芳族基團、具有3至20個碳原子之經取代之雜芳族基團、具有6至20個碳原子之未經取代之芳族基團及具有3至20個碳原子之未經取代之雜芳族基團組成之群。

【請求項34】

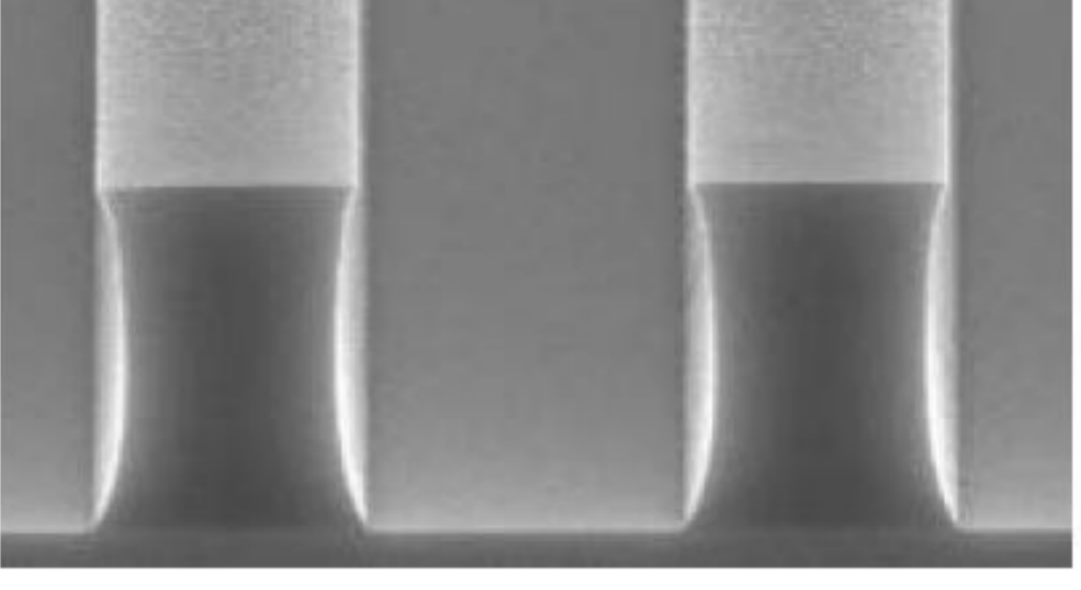
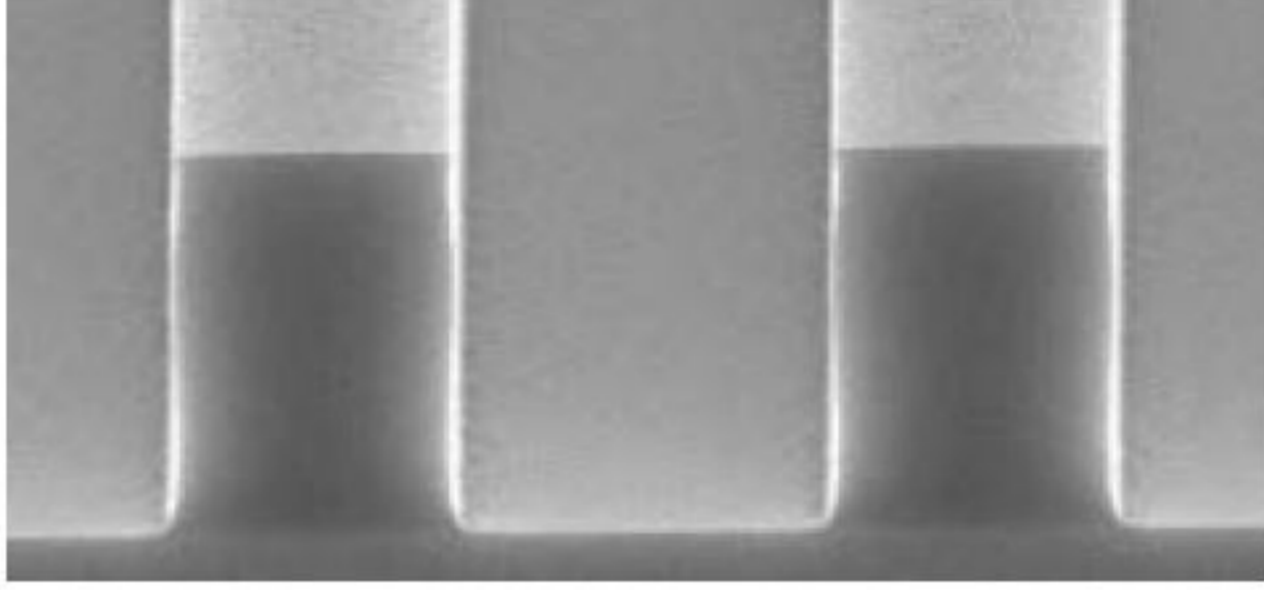
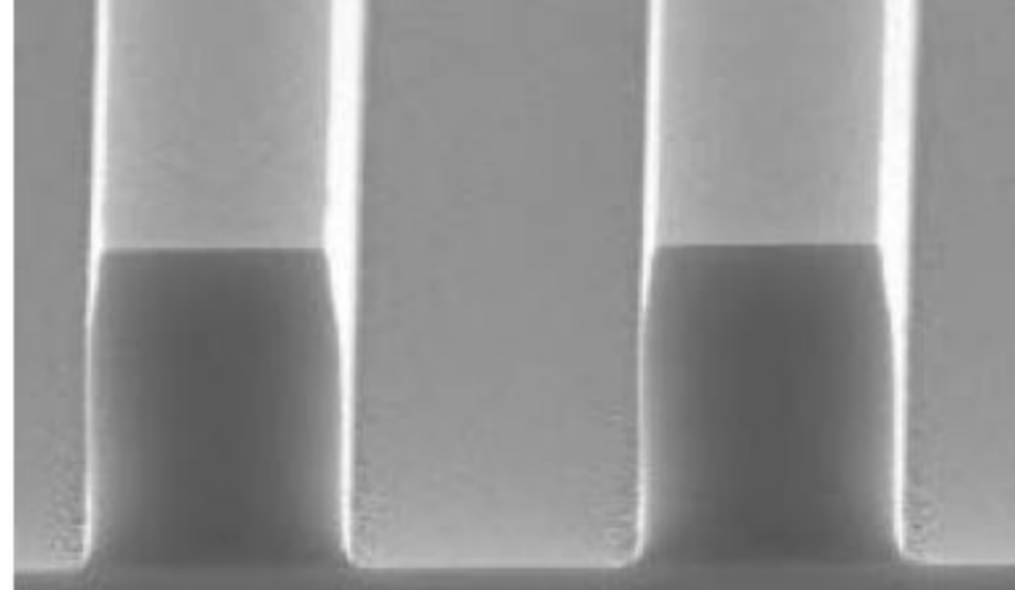
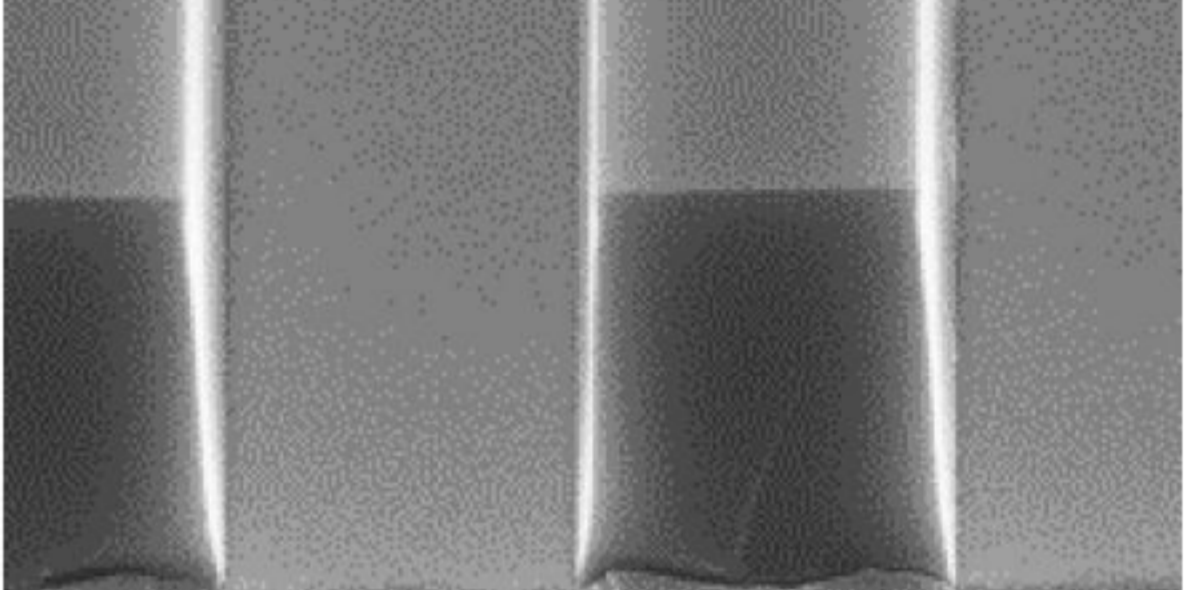
一種方法，其包括步驟i)至iv)，

- i)塗佈如請求項1至33中任一項之組合物以形成塗層，
- ii)烘烤該塗層以形成經烘烤之塗層，
- iii)透過遮罩將該經烘烤之塗層暴露於輻射，得到具有經暴露之圖案之塗層，
- iv)利用水基顯影劑顯影該經暴露之圖案，移除該圖案之暴露於該輻射之區域從而形成光阻劑正像。

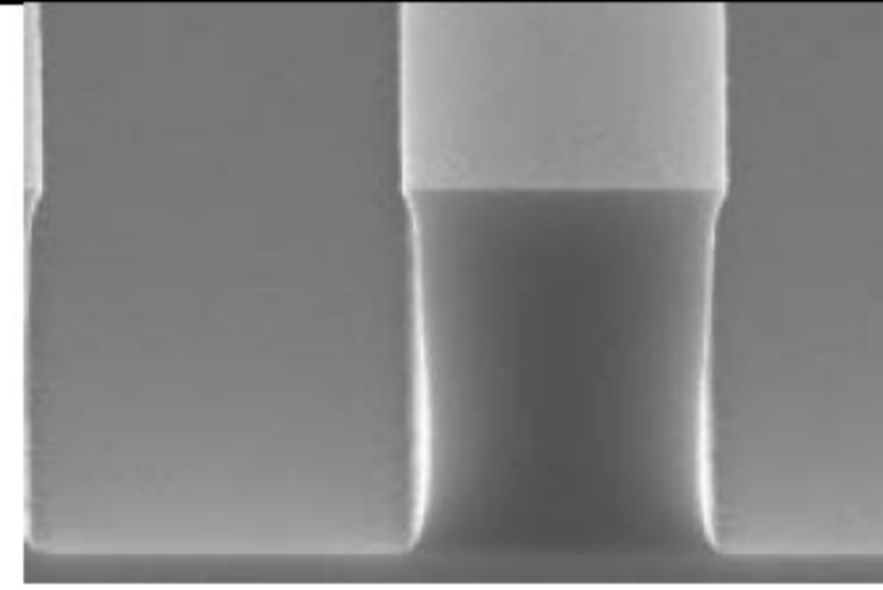
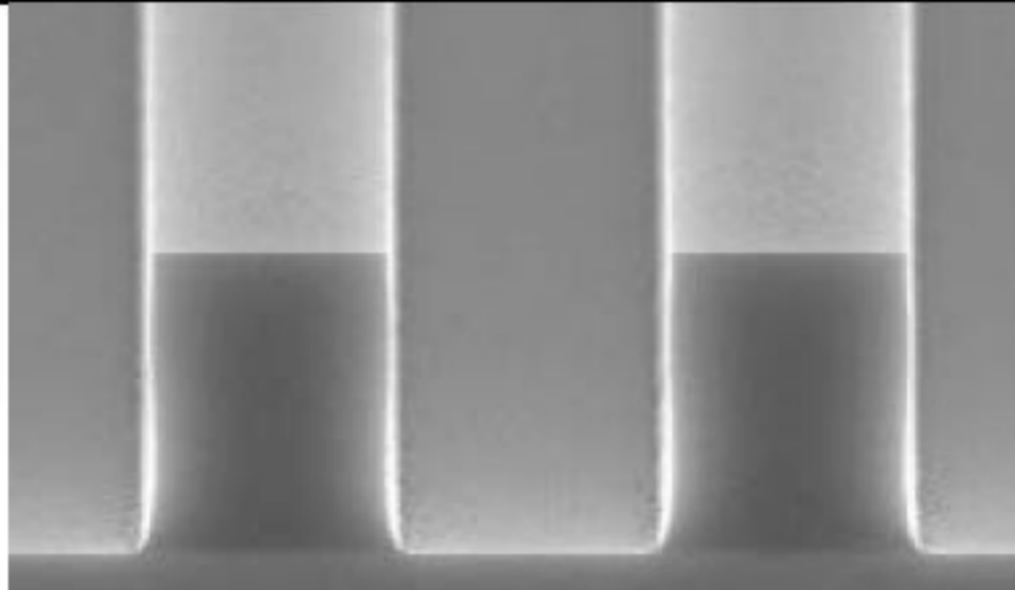
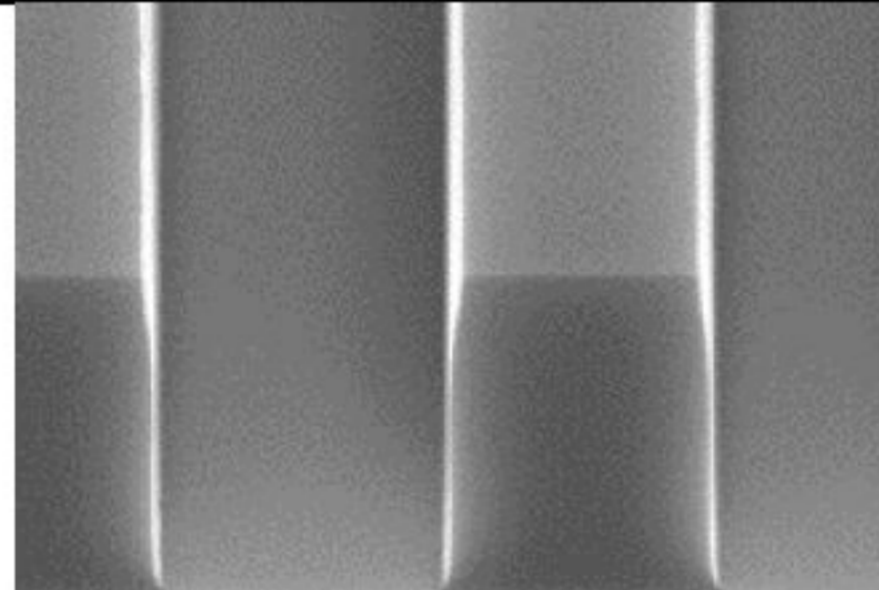
【請求項35】

一種如請求項1至33中任一項之組合物作為水性可顯影之UV光阻劑之用途。

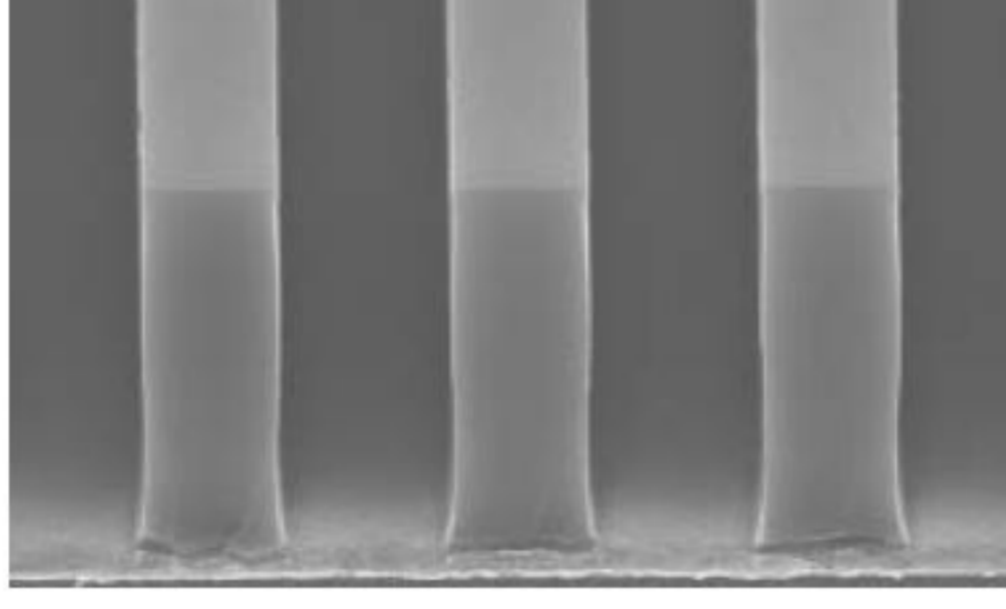
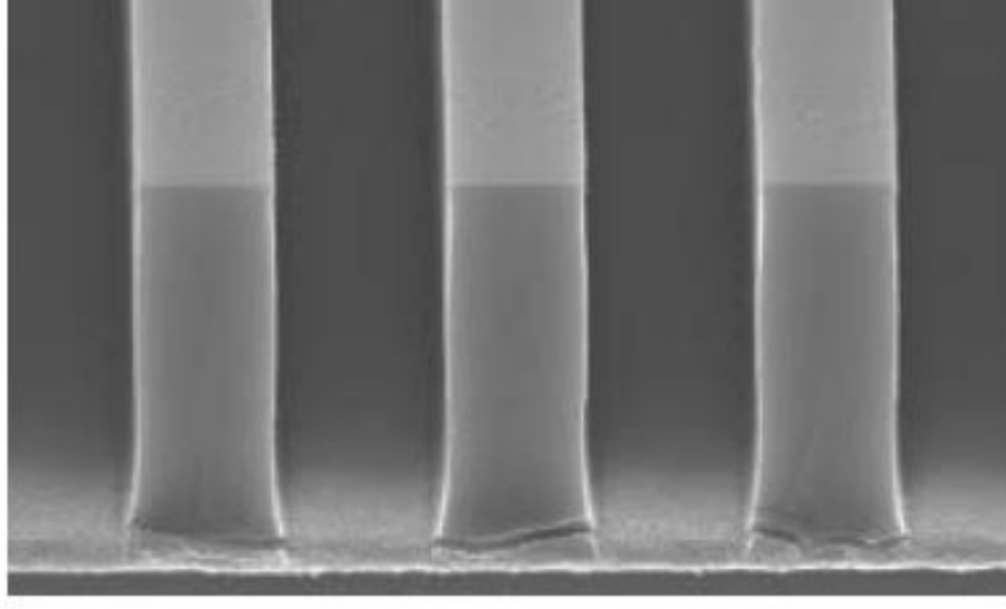
【發明圖式】

Cu載調 配物實例23	Cu載調 配物實例22	Cu載調 配物實例16	Cu載調配物 實例15 (無丙烯酸 酸酯比較例)
NK280 : 8重量%固體 CL23F : 83.6重量%固體 P4 : 8.28重量%固體	NK280 : 10重量%固體 CL23F : 81.6重量%固體 P4 : 8.28重量%固體	NK280 : 17.4重量%固體 CL23F : 74.2重量%固體 P4 : 8.28重量%固體	NK280 : 6.1重量%固體 CL23F : 82.59重量%固體
380 mJ/cm²	400 mJ/cm²	560 mJ/cm²	300 mJ/cm²
			
L/S 1/1: 4 μm	LS 1/1: 4 μm	LS 1/1: 4 μm	LS 1/1: 4 μm
FT=5 μm- SB=110 °C /120秒 PEB : 無 顯影300MIF : 3X60秒	FT=5 μm SB=100°C/120秒 PEB : 無 顯影300MIF : 3X65秒	FT=5 μm SB=110 °C/120秒 PEB : 100°C/60秒 顯影 300MIF : 3X60秒	FT=5 μm SB=110 °C/60秒 PEB : 110 °C/60秒 顯影300MIF : 3X60秒

【圖1】

Si載調配物 實例26	Si載調配物 實例25	Si載調配物 實例24
NK280：8重量%固體 CL23F：86.9重量%固體 P11：5重量%固體	NK280：13.6重量%固體 CL23F：81.3重量%固體 P11：5重量%固體	NK280：16.3重量%固體 CL23F：78.58重量%固體 P11：5重量%固體
200 mJ/cm²	400 mJ/cm²	500 mJ/cm²
		
LS 1/1: 4 μm	LS 1/1: 4 μm	LS 1/1: 4 μm
FT=5 μm - SB=100°C/120秒 PEB：無 顯影300MIF： 3X60秒	FT=5 μm SB=100°C/120秒 PEB：無 顯影300MIF： 3X60秒	FT=5 μm SB=100°C/120秒 PEB：無 顯影300MIF： 3X60秒

【圖2】

Cu載調配物實例25*	Cu載調配物實例27**
NK280：13.6重量%固體 CL23F：81.3重量%固體 P11：5重量%固體 MTA：0.027重量%固體	NK280：13.6重量%固體 CL23F：81.3重量%固體 P11：5重量%固體 MTA：不存在
360 mJ/cm ²	360 mJ/cm ²
	
LS 1/1: 2 μm	LS 1/1: 2 μm
FT=5 μm SB=100°C/120秒 PEB：無 顯影 300MIF：3X60秒	FT=5 μm SB=100°C/120秒 PEB：無 顯影 300MIF：3X60秒

【圖3】