

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95103181

※申請日期：95年01月26日

※IPC分類：

C08F 220/24 (2006.01)

220/28 (2006.01)

232/68 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

7/039 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 聚合物、光阻組合物及形成圖案之方法

(英) Polymer, resist composition and patterning process

二、申請人：(共 3 人)1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司
(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

2. 姓名：(中) 松下電器產業股份有限公司

(英) PANASONIC CORPORATION

代表人：(中) 1. 大坪 文雄

(英) 1. OHTSUBO, FUMIO

地址：(中) 日本國大阪府門真市大字門真一〇〇六番地

(英) 1006, Oaza Kadoma, Kadoma-shi, Osaka 571-8501, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

3. 姓名：(中) 中央硝子股份有限公司
(英) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 中村禎良

(英) 1. NAKAMURA, SADAYOSHI

地址：(中) 日本國山口縣宇部市大字沖宇部五二五三番地

(英) 5253, Oaza Okiube, Ube-shi, Yamaguchi-ken, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 8 人)1. 姓名：(中) 原田裕次
(英) HARADA, YUJI

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 畠山潤
(英) HATAKEYAMA, JUN

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 河合義夫
(英) KAWAI, YOSHIO

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 笹子勝
(英) SASAGO, MASARU

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 遠藤政孝
(英) ENDO, MASAYUKI

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓 名：(中) 前田一彦
(英) MAEDA, KAZUHIKO

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

7. 姓 名：(中) 小森谷治彦
(英) KOMORIYA, HARUHIKO

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

8. 姓 名：(中) 大谷充孝
(英) OOTANI, MICHITAKA

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

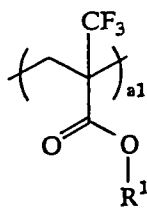
◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

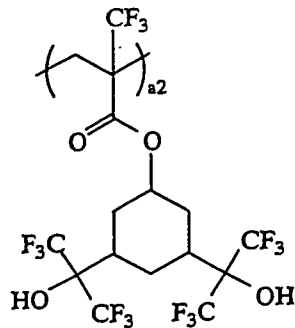
1. 日本 ; 2005/02/04 ; 2005-028618 有主張優先權

五、中文發明摘要

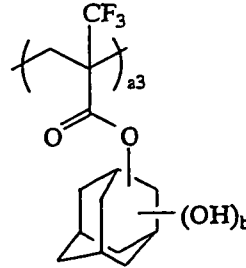
發明之名稱：聚合物、光阻組合物及形成圖案之方法
 在此提供一種內含式(1a)至(1d)重複單元的氟化聚合物，其 Mw 在 1,000-500,000。R¹ 為對酸不穩定的基團，R² 為單鍵或亞甲基，a₁、a₂、a₃、及 a₄ 為從大於 0 至小於 1 的數字，且 $0 < a_1 + a_2 + a_3 + a_4 \leq 1$ ，b 為 1 或 2，且 c 為 0 或 1。一種包含此聚合物的光阻組合物，當經由包含 ArF 曝光的微影技術加工，可具有許多優點，包括解析度、線緣粗糙度、蝕刻抗性。



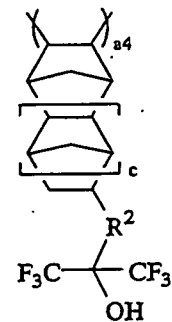
(1a)



(1b)



(1c)



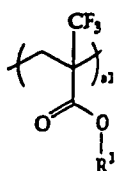
(1d)

六、英文發明摘要

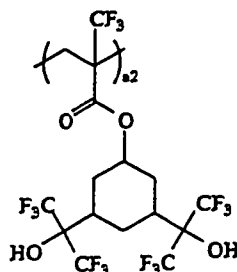
發明之名稱：

Polymer, Resist Composition and Patterning Process

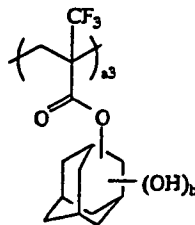
A fluorinated polymer comprising recurring units of formulae (1a) to (1d) and having a Mw of 1,000-500,000 is provided. R¹ is an acid labile group, R² is a single bond or methylene, a₁, a₂, a₃, and a₄ are numbers from more than 0 to less than 1, and $0 < a_1 + a_2 + a_3 + a_4 \leq 1$, b is 1 or 2, and c is 0 or 1. A resist composition comprising the polymer, when processed by the lithography involving ArF exposure, has many advantages including resolution, line edge roughness, etch resistance.



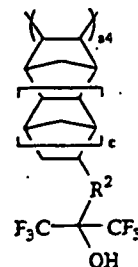
(1a)



(1b)



(1c)



(1d)

- 七、 (一)、本案指定代表圖為：無
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明關於光阻組合物，尤其是用於微影微圖案化技術的化學放大正型光阻組合物。其也關於在該光阻組合物中用作為基本樹脂的聚合物，及關於圖案化之方法。

【先前技術】

近來對於 LSI 裝置較高整合及操作速度的要求，圖案尺規更是大幅精細化。向更精細圖案尺規的快速進展，奠基於較短波長光源的發展、具有提高數孔徑 (NA) 的投射鏡頭、及具有改良性能的光阻材料。

關於曝光的光源，由 i-線 (365 nm) 轉換到較短波長的 KrF 雷射 (248 nm)，使能量產製作具有 64 MB 整合程度之 DRAM (加工特徵尺寸 $\leq 0.25 \mu\text{m}$)。為建立製造具有 256 MB 與 1 GB 或更高整合程度之 DRAM 所必須的微圖案化技藝 (加工特徵尺寸 $\leq 0.2 \mu\text{m}$)，使用 ArF 準分子雷射 (193 nm) 的微影技術正在積極的研究調查之中。雖然 F₂ 雷射 (157 nm) 也考量為較短波長的一個候選光源，延後使用 F₂ 雷射是因為許多顯著的問題，包括較昂貴掃描器。

關於提高 NA，不僅尋找求鏡頭性能的改良，也高度關注可經由在鏡頭與晶圓之間填充高折射率液體而建立 1.00 或更高之 NA 的浸沒微影技術。例如參見 Proc. SPIE, Vol. 5376, p44 (2004)。針對目前正在研究中的 ArF 浸沒微影技術，有人提出經由將折射率 1.44 的去離子水填充

(2)

在介於鏡頭與晶圓之間的空間以應用到 45-nm 節點。例如參見 Proc. SPIE, Vol. 5040, p724(2003)。

關於光阻材料，因為揭示於 USP 4,491,628 及 USP 5,310,619(JP-B 2-27660 及 JP-A 63-27829) 之酸催化化學放大正性作用光阻材料之發展，已變得可能達成較高的解析度及敏感性。彼目前變為適合於深 UV 微影技術的主要光阻材料。在此等之中，KrF 光阻材料能夠較早使用 0.3 微米製程，通過 0.25 微米尺規，且目前進入 0.18 微米尺規之量產階段。工程師們已開始研究 0.15 微米尺規。預期 ArF 光阻可將設計尺規微小化到 0.13 μm 或更低的程度。

在該化學放大光阻組合物中，有各種鹼可溶的樹脂作為基本樹脂。取決於針對曝光所選擇的光源，可使用不同骨架的基本樹脂。針對 KrF 光阻，以具有酚系羥基基團作為鹼可溶的基團的聚羥基苯乙烯樹脂，目前為標準基本樹脂。

針對 ArF 光阻材料，因為聚羥基苯乙烯樹脂及酚醛清漆樹脂在 193 nm 附近的波長具有非常強吸收，已有研究在聚(甲基)丙烯酸酯樹脂及內含環脂肪族烯烴類如原冰片烯作為聚合單元的樹脂，兩者使用羧基基團作為鹼可溶的基團(參見 JP-A 9-73173、JP-A 10-10739、JP-A 9-230595 及 WO 97/33198)。在此等之中，聚(甲基)丙烯酸酯樹脂因為易於聚合而預期可達到實用水準。其中一項目前提出的聚(甲基)丙烯酸酯樹脂，為具有甲基金剛烷基基團作為對

(3)

酸不穩定的基團及內酯環作為黏合劑基團之聚(甲基)丙烯酸酯樹脂，如揭示於 JP-A 9-90637。原冰片基內酯也被提出作為具有增強抗蝕性的黏合劑基團，如揭示於 JP-A 2000-26446 及 JP-A 2000-159758。

針對 ArF 光阻材料尚未解決的嚴重問題在於降低線緣粗糙度與增進抗蝕性。一般而言，較高的光對比會導致較低的線緣粗糙度。例如增加鏡頭的 NA，使用改良的照明或相位移光罩，或降低波長將允許光對比增加，造成降低的線緣粗糙度。如此將波長由 KrF 降至 ArF 準分子雷射預期可降低線緣粗糙度。然而，有報導指出，ArF 光阻實際上具有比 KrF 光阻為大的線緣粗糙度，且影像對比係反比於線緣粗糙度。此可歸因於 ArF 與 KrF 光阻之間性能的差異。例如參見 Proc. SPIE, Vol. 3999, p264(2000)。

已提出使用交替共聚物作為基底，作為一種於顯影之後將圖案邊緣粗糙度最小化的方式。例如參見 Proc. SPIE, Vol. 5039, p672(2003)。交替共聚物在聚合物鏈中具有規則性排列的重複單元，其特徵為相較於隨機共聚物與嵌段共聚物可將邊緣粗糙度降至最低的能力。

可作為 ArF 光阻之交替共聚物的一項候選者為原冰片烯與順丁烯二酸酐之共聚物，如敘述於 JP-A 10-10739。然而，使用此共聚物的光阻有著貯存不穩定及其類似的缺點，且無法預期此光阻何時可以付諸商業實施。另一候選者為原冰片烯與 α -三氟甲基丙烯酸酯之共聚物，其為針對 F₂ 光阻的基材聚合物候選者。例如參見 Proc. SPIE,

(4)

Vol. 4345, p273(2001)。

【發明內容】

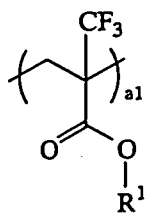
本發明目的在提供一種新穎的氟化聚合物，其可用於配製對波長至高達 300 nm，尤其是至高達 200 nm 的雷射光具有透明度、具有乾燥蝕刻抗性、及鹼顯影易受控制度的光阻組合物；提供一種包含此氟化聚合物作為基本樹脂的光阻組合物，尤其是化學放大正型光阻組合物；及提供一種使用彼之圖案化方法。

本案發明人已發現內含如下通式(1a)至(1d)所示的重複單元之氟化聚合物，可經由自由基聚合反應與可輕易地以工業基礎實施的類似技藝所製備，且使用由此聚合反應所得之樹脂以配製在至高達 200 nm 之波長具有透明度、蝕刻抗性、鹼顯影易受控制度、及最小線緣粗糙度的化學放大光阻組合物。

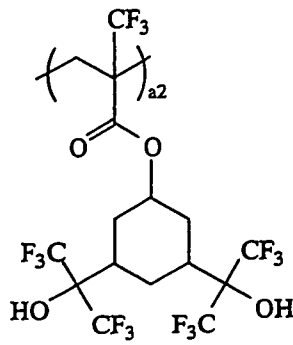
本發明的具體實施體系包括聚合物，光阻組合物，化學放大正型光阻組合物，及圖案化之方法。

在第一方面，本發明提供具有通式(1a)至(1d)重複單元的聚合物：

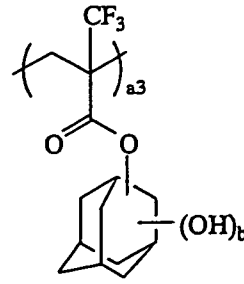
(5)



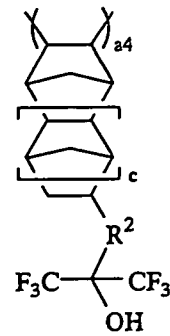
(1a)



(1b)



(1c)



(1d)

其中 R^1 為對酸不穩定的基團， R^2 為單鍵或亞甲基基團， a_1 、 a_2 、 a_3 、及 a_4 為如下範圍的數字： $0 < a_1 < 1$ ， $0 < a_2 < 1$ ， $0 < a_3 < 1$ ， $0 < a_4 < 1$ ，且 $0 < a_1 + a_2 + a_3 + a_4 \leq 1$ ， b 為 1 或 2，且 c 為 0 或 1，此聚合物的重量平均分子量為 1,000 至 500,000。

在第二方面，本發明提供一種內含此聚合物的光阻組合物。一較佳的實施體系係關於一種化學放大正型光阻組合物，其包含 (A) 該聚合物 (B) 有機溶劑，及 (C) 光酸產生劑。此光阻組合物可進一步包含 (D) 鹼性化合物及 / 或 (E) 溶解抑制劑。

在第三方面，本發明提供用以形成圖案的方法，包含以下步驟 (1) 施用光阻組合物在基材上以形成塗層，(2) 熱處理該塗層及透過光罩將此塗層曝光於波長至高達 200 nm 的高能量輻射，及 (3) 選擇性地熱處理此曝光過的塗層且用顯影劑將其顯影。通常，高能量輻射為 ArF 準分子雷射。

本發明的利益

包含本發明聚合物的光阻組合物，當以涉及 ArF 曝光

(6)

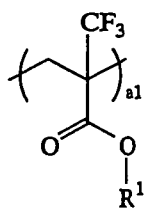
的微影技術加工時，可具有許多優點，包括改良的解析度，最小的線緣粗糙度，改良的蝕刻抗性，且特別是蝕刻之後的最小表面粗糙度。當以 ArF 浸沒微影技術加工並且在投射鏡頭與晶圓之間插入液體時，彼可展現相似的較佳性能。

【實施方式】

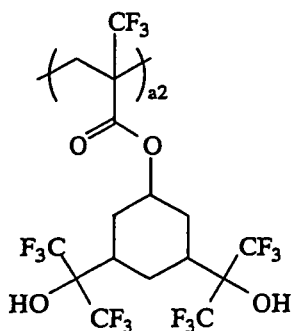
如在此使用者，記號 (C_n-C_m) 意指在每基團中含有 n 至 m 個碳原子的基團。

聚合物

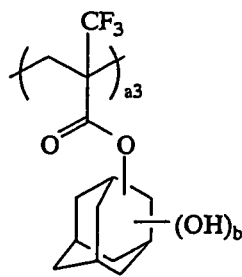
本發明的聚合物或高分子量化合物定義為內含通式 (1a) 至 (1d) 重複單元者。



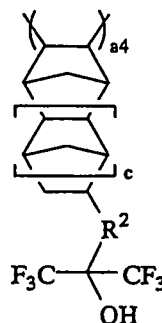
(1a)



(1b)



(1c)



(1d)

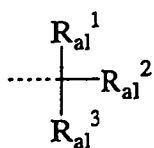
在此 R¹ 為對酸不穩定的基團，R² 為單鍵或亞甲基基團，a₁、a₂、a₃、及 a₄ 為如下範圍的數字：0 < a₁ < 1，0 < a₂ < 1，0 < a₃ < 1，0 < a₄ < 1，且 0 < a₁+a₂+a₃+a₄ ≤ 1

(7)

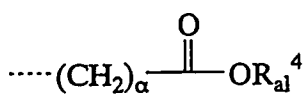
， b 為 1 或 2， 且 c 為 0 或 1。

在內含重複單元 a_1 、 a_2 、 a_3 及 a_4 的聚合物之中， $a_1+a_2+a_3+a_4 = 1$ 意指重複單元 a_1 、 a_2 、 a_3 及 a_4 之總量相對於整體重複單元的總量為 100 mol%；且 $a_1+a_2+a_3+a_4 < 1$ 意指重複單元 a_1 、 a_2 、 a_3 及 a_4 之總量相對於整體重複單元的總量少於 100 莫耳%，而允許包含額外的重複單元。

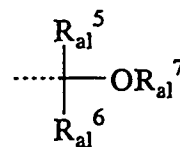
R^1 為對酸不穩定的基團或在氟化的化合物上之羥基基團的保護基，其係選自各種這類基團。保護基之例子包括以下通式 (AL-1) 至 (AL-3) 的基團、各烷基部分帶有 1 至 6 個碳原子的三烷基甲矽烷基基團、及 4 至 20 個碳原子的酮基烷基基團。



(AL-1)



(AL-2)



(AL-3)

在此等式中及整份說明書中，虛線表示價鍵。

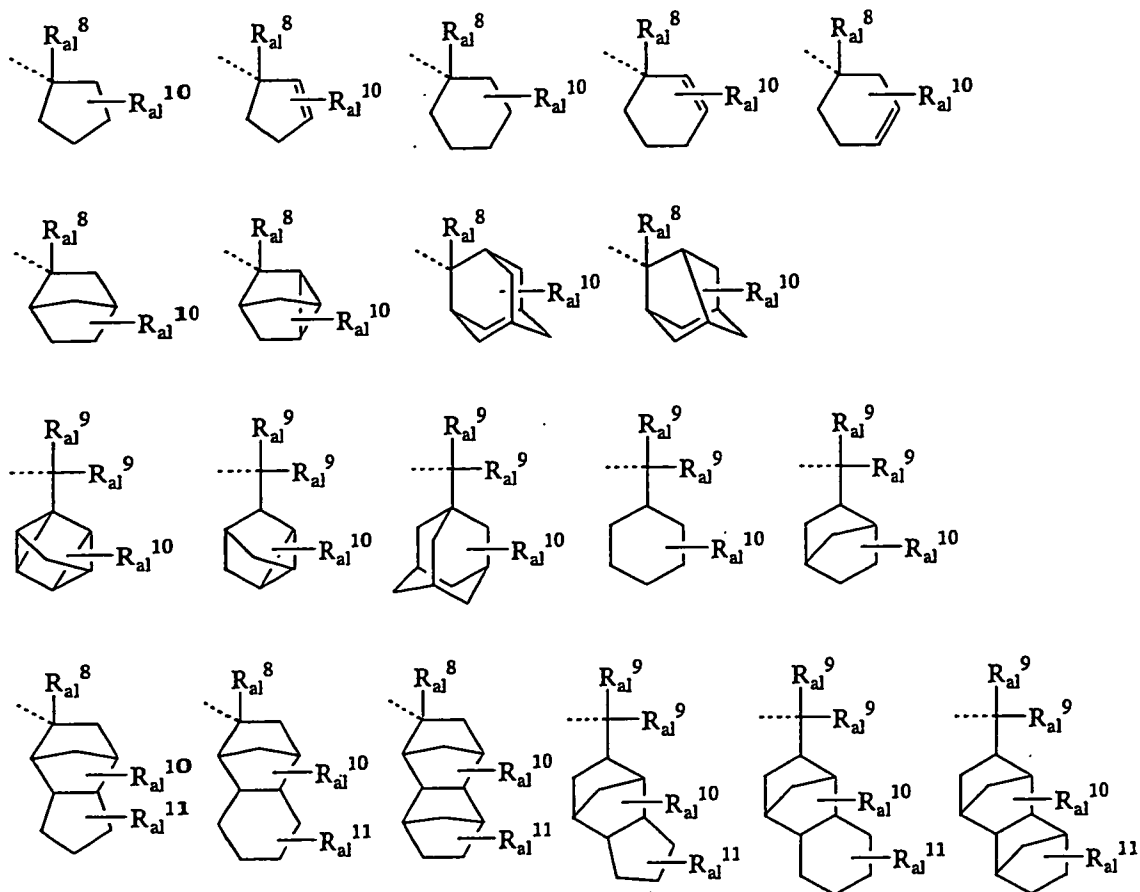
$R_{a_1}^1$ 、 $R_{a_1}^2$ 及 $R_{a_1}^3$ 可相同或不同且代表直鏈、分枝或環狀的 C_1 - C_{10} 烴基團，其可包含雜原子如氧、硫或氮，或為橋聯環狀烴基團。或者，一對的 $R_{a_1}^1$ 與 $R_{a_1}^2$ 、 $R_{a_1}^1$ 與 $R_{a_1}^3$ 、與 $R_{a_1}^2$ 與 $R_{a_1}^3$ 連同與彼所鍵結的碳原子一起形成環。當其形成環時，各個 $R_{a_1}^1$ 、 $R_{a_1}^2$ 及 $R_{a_1}^3$ 為直鏈或分枝 C_1 - C_{20} 伸烷基基團。 $R_{a_1}^4$ 與 $R_{a_1}^7$ 代表直鏈、分枝或環狀的

(8)

C_1-C_{20} 烷基基團，其可包含雜原子如氧、硫、氮或氟，例如有些氫原子被羥基、烷氧基、酮基、胺基、烷胺基或其它基團所替代的烷基基團。 R_{a1}^5 與 R_{a1}^6 代表氫或直鏈、分枝或環狀的 C_1-C_{20} 烷基基團，其可包含雜原子如氧、硫、氮或氟。或者，一對的 R_{a1}^5 與 R_{a1}^6 、 R_{a1}^5 與 R_{a1}^7 、及 R_{a1}^6 與 R_{a1}^7 連同與彼所鍵結的碳或碳及氧原子一起形成環。當其形成環，各個 R_{a1}^5 、 R_{a1}^6 及 R_{a1}^7 為直鏈或分枝 C_1-C_{20} 伸烷基基團。下標 α 為 0 至 6 之整數。

在式 (AL-1) 中， R_{a1}^1 、 R_{a1}^2 及 R_{a1}^3 說明性實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、環己基、環戊基、原冰片基、金剛烷基、及薄荷基。式 (AL-1) 的對酸不穩定的基團可由如下所示的取代基例示。

(9)



在此， R_{a1}^8 及 R_{a1}^9 代表直鏈、分枝或環狀的帶有 1 至 10 個碳原子之烷基基團，較佳為帶有 1 至 6 個碳原子者。

R_{a1}^{10} 及 R_{a1}^{11} 代表氫或帶有 1 至 6 個碳原子的單價烴基團，其可包含雜原子且其可為直鏈、分枝或環狀的。

R_{a1}^8 及 R_{a1}^9 的說明性實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、正戊基、正己基、環丙基、環丙基甲基、環丁基、環戊基、及環己基。 R_{a1}^{10} 與 R_{a1}^{11} 的說明性實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、正戊基、正己基、羥甲基、羥乙基、甲氧基、甲氧基甲氧基、乙氧基、及第三丁氧基。當 R_{a1}^{10} 與 R_{a1}^{11} 含有雜原子如氧、硫或氮時，這些雜原子可呈下列的形式

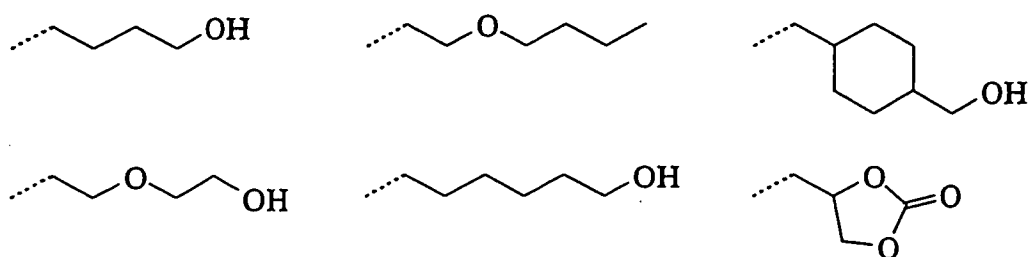
(9)

(10)

: $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}_{a1}^{12}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}_{a1}^{12}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{a1}^{12})_2$ 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{NR}_{a1}^{12}-$ ，其中 R_{a1}^{12} 為 C_1 - C_5 烷基基團。選擇性地，雜原子可插入烷基鏈中。

式 (AL-2) 對酸不穩定的基團之說明性實施例包括第三丁氧基羰基、第三丁氧基羰基甲基、第三戊基氧基羰基、第三戊基氧基羰基甲基、1,1-二乙基丙基氧基羰基、1,1-二乙基丙基氧基羰基甲基、1-乙基環戊氧基羰基、1-乙基環戊氧基羰基甲基、1-乙基-2-環戊烯基氧基羰基、1-乙基-2-環戊烯基氧基羰基甲基、1-乙氧基乙氧基羰基甲基、2-四氫呋喃基氧基羰基甲基、及 2-四氫呋喃氧基羰基甲基。

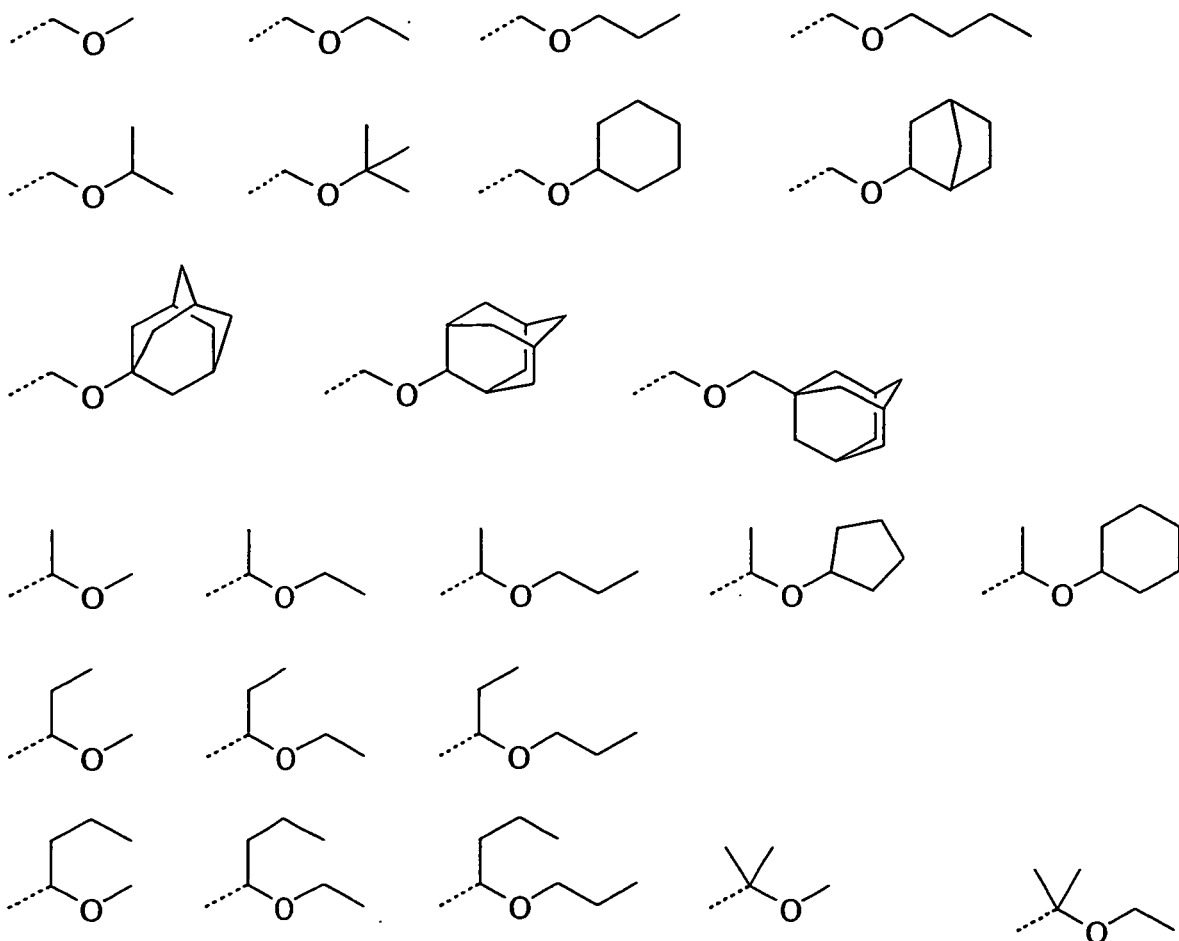
在式 (AL-3) 中，由 R_{a1}^5 及 R_{a1}^6 代表的直鏈、分枝或環狀的 C_1 - C_{20} 烷基基團之實施例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、及正辛基。適合的由 R_{a1}^7 代表的烴基團之實施例包括如下所示經取代的烷基基團。



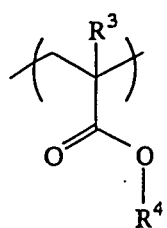
在具有式 (AL-3) 的對酸不穩定的基團中，環基團之實施例包括四氫呋喃-2-基、2-甲基四氫呋喃-2-基、四氫呋喃-2-基、及 2-甲基四氫呋喃-2-基。直鏈與分枝基團之實施例舉例為如下基團，其中較佳為乙氧基乙基、丁氧基乙

(11)

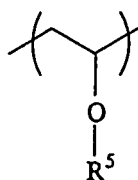
基及乙氧基丙基。



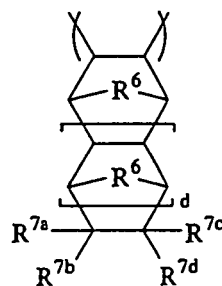
雖然本發明的聚合物即使當由式(1a)至(1d)的重複單元組成時仍可執行良好，其可進一步包含一或更多的以下通式(2a)至(2c)的重複單元。



(2a)



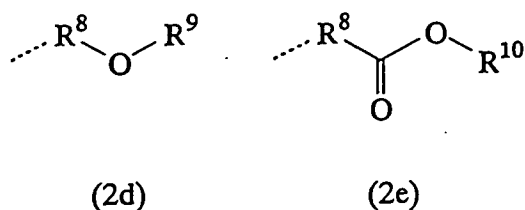
(2b)



(2c)

(12)

在此 R^3 為氫原子、氟原子，或 C_1-C_4 烷基或氟烷基基團。 R^4 及 R^5 各為氫原子、對酸不穩定的基團、黏合性基團、或直鏈、分枝或環狀的 C_1-C_{20} 烷基或氟烷基基團。 R^6 為亞甲基基團、氧原子或硫原子。 R^{7a} 至 R^{7d} 各為氫原子、氟原子、直鏈、分枝或環狀的 C_1-C_{20} 烷基或氟烷基基團、或如下所示通式 (2d) 或 (2e) 的取代基。 R^{7a} 至 R^{7d} 中至少一個應包含通式 (2d) 或 (2e) 的取代基團。下標 d 為 0 或 1。



R^8 為單鍵或直鏈、分枝或環狀的 C_1-C_{20} 伸烷基或氟伸烷基基團。 R^9 及 R^{10} 各為氫原子、對酸不穩定的基團、黏合性基團、或直鏈、分枝或環狀的 C_1-C_{20} 烷基或氟烷基基團。

由 R^3 代表的 C_1-C_4 烷基之實施例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、及第三丁基。適合的 C_1-C_4 氟烷基基團包括前述烷基基團的取代形式，其中一或更多氫原子被取代為氟原子，例如三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟異丙基、及 1,1,2,2,3,3,3-七氟正丙基。

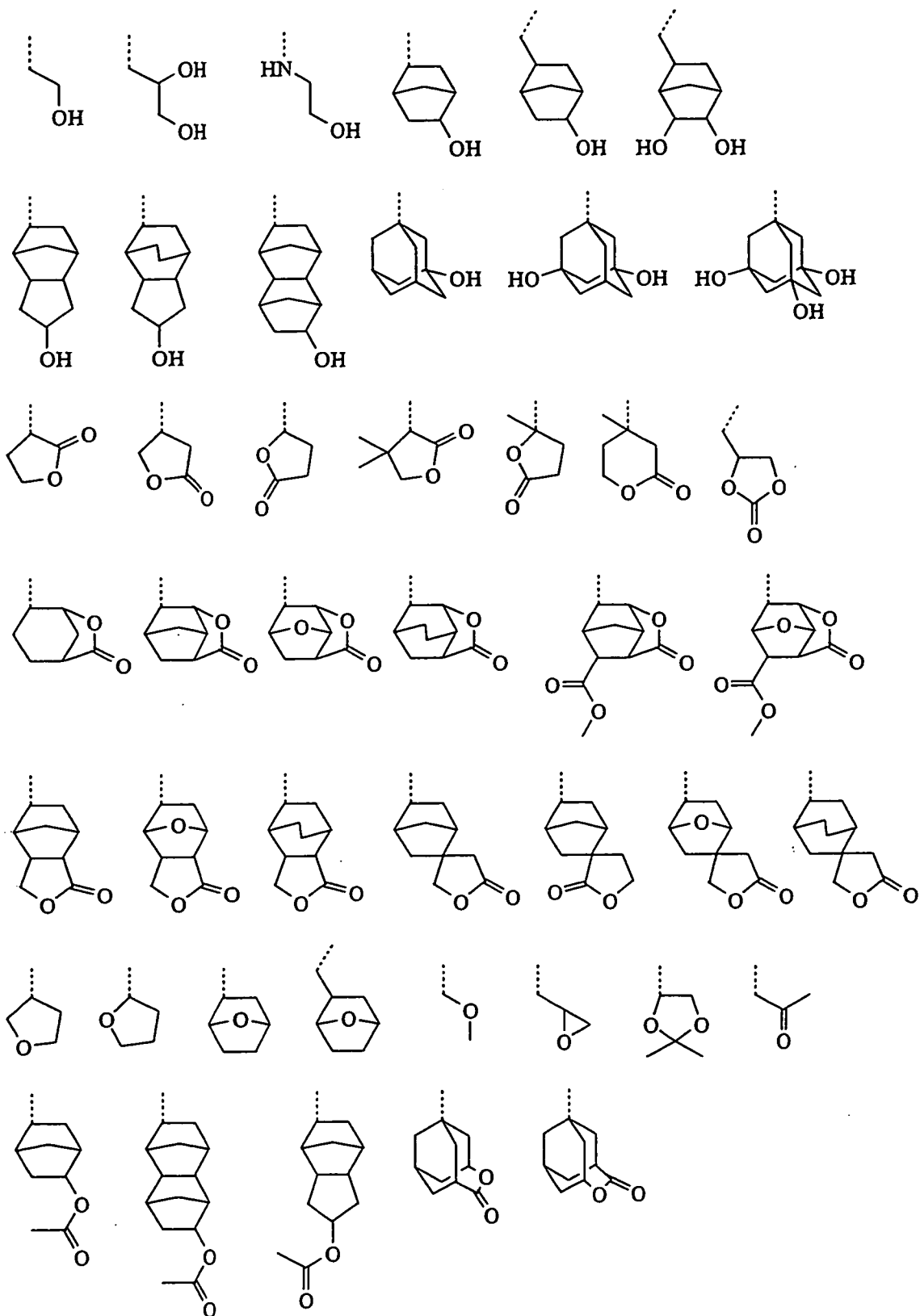
由 R^4 、 R^5 、 R^9 、及 R^{10} 代表的對酸不穩定的基團相同

(13)

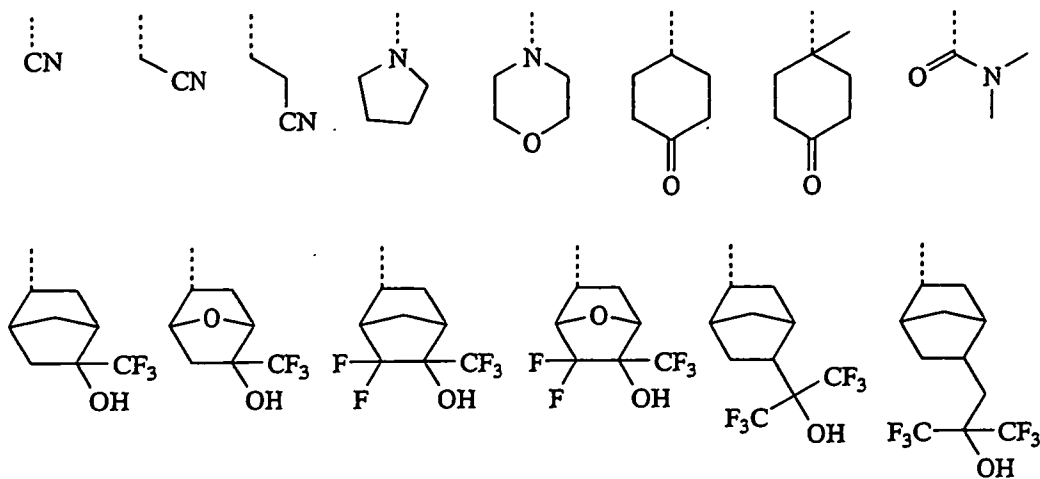
於上述針對 R^1 描述之保護基。

由 R^4 、 R^5 、 R^9 、及 R^{10} 代表的黏合性基團選自各種該基團，較佳為那些如下式所示的基團。

(14)



(15)

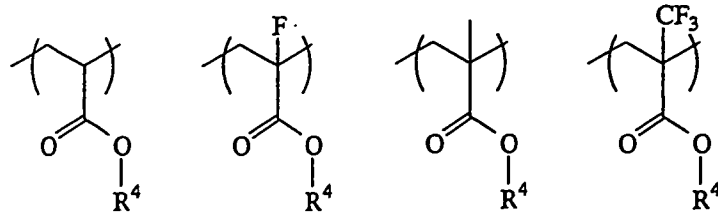


由 R^4 、 R^5 、 R^{7a} 至 R^{7b} 、及 R^9 及 R^{10} 代表的直鏈、分枝或環狀的 C_1 - C_{20} 烷基基團之實施例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、及環己基丁基。適合的直鏈、分枝或環狀的 C_1 - C_{20} 氟烷基基團包括經取代形式的前述的烷基基團，其中一或更多氫原子被取代為氟原子，例如三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟異丙基、及 1,1,2,2,3,3,3-七氟-正丙基。

適合的由基團 R^8 代表的直鏈、分枝或環狀的 C_1 - C_{20} 伸烷基為前述的烷基基團，其中排除一個氫原子。適合的直鏈、分枝或環狀的 C_1 - C_{20} 氟伸烷基基團包括經取代形式的前述的伸烷基基團，其中一些或所有氫原子被取代為氟原子。

具有式 (2a) 的重複單元之說明性、非限制性實施例提供如下。

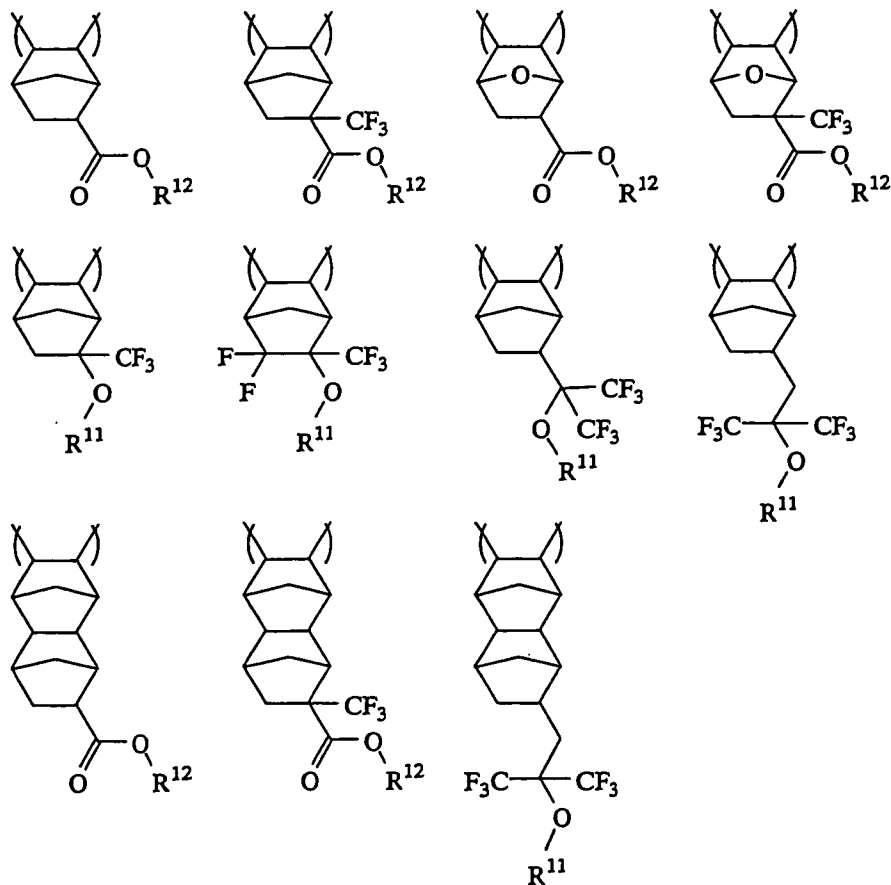
(16)



在此，R⁴ 為氫原子、對酸不穩定的基團、黏合性基團或直鏈、分枝或環狀的 C₁-C₂₀ 烷基或氟烷基基團。

具有式 (2c) 的重複單元之說明性、非限制性實施例提

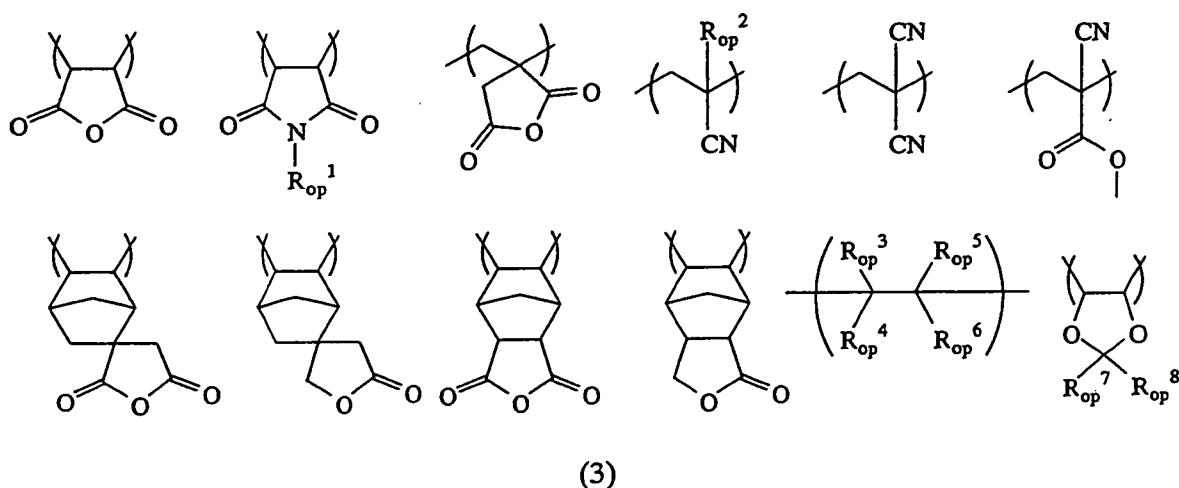
供如下。



在此，R¹¹ 與 R¹² 各為氫原子、對酸不穩定的基團、黏合性基團或直鏈、分枝或環狀的 C₁-C₂₀ 烷基或氟烷基基團，其中對酸不穩定的基團及黏合性基團之定義同上。

(17)

為改進樹脂黏合性及/或透明度之目的，在內含重複單元(1a)至(1d)與(2a)至(2c)的本發明聚合物中，可進一步加入一或更多型態如下所示的重複單元(3)。



(3)

在此， R_{op}^1 及 R_{op}^2 各自為氫原子或直鏈、分枝或環狀的 C_1-C_{20} 烷基或氟烷基基團。 R_{op}^3 至 R_{op}^6 各自為氫原子、氟原子或 C_1-C_4 氟烷基基團，且 R_{op}^3 至 R_{op}^6 中至少一個含有氟原子。 R_{op}^7 與 R_{op}^8 各自為氫、甲基或三氟甲基。

合成本發明的聚合物，一般經由在一溶劑之中溶解對應於具有式(1a)至(1d)與(2a)至(2c)之單元的單體，與對應於黏合或透明度改進單元(3)的單體，於其中加入觸媒，及進行聚合反應，同時視需要加熱或冷卻該系統。聚合反應也取決於起始劑或觸媒的種類，引發方式(包括光、熱、輻射線及電漿)、及聚合條件(包含溫度、壓力、濃度、溶劑、及添加劑)。通常用於製備本發明聚合物者，為採用2,2'-偶氮基雙異丁腈(AIBN)或其類似物之自由基啟動聚合反應的自由基共聚合，及離子聚合(陰離子聚合)，且在烷

(18)

基鋰與相似的觸媒的存在下。此等聚合反應可採用習用的方法進行。

用於自由基聚合的起始劑並非關鍵性的。舉例的起始劑包括偶氮基化合物如 AIBN、2,2'-偶氮基雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮基雙(2,4-二甲基戊腈)、及2,2'-偶氮基雙(2,4,4-三甲基戊烷)；及過氧化物化合物如過氧三甲基乙酸第三丁酯、月桂醯基過氧化物、過氧化苯甲醯及過氧月桂酸第三丁酯。水溶性起始劑包括過硫酸鹽類如過硫酸鉀，及過硫酸鉀或過氧化物如過氧化氫與還原劑如亞硫酸鈉之氧化還原組合。決定合適的聚合起始劑用量，係依據一些因素如起始劑之種類與聚合條件，雖然通常的用量範圍約 0.001 至 5 重量%，尤其是約 0.01 至 2 重量%，此係以所要聚合的單體總重為基準。

爲了聚合反應，可使用溶劑。在此使用的聚合溶劑較佳爲不會干擾聚合反應者。典型的溶劑包括酯溶劑如乙酸乙酯及乙酸正丁酯，酮溶劑如丙酮、甲基乙基酮及甲基異丁基酮，脂肪族或芳族烴溶劑如甲苯、二甲苯及環己烷，醇溶劑如異丙醇及乙二醇單甲基醚，及醚溶劑如乙醚、二噁烷、及四氫呋喃(THF)。此等溶劑可單獨使用或以二或更多者之摻合物使用。此外，於聚合系統中可使用任何習知的分子量改良劑如十二烷硫基醇。

聚合反應之溫度可依據聚合起始劑之種類及溶劑的沸點而變化，雖然其經常較佳的範圍約 20 至 200°C，且特別約 50 至 140°C。任何所需要的反應器或容器可用於聚合反

(19)

應中。

從如此得到的聚合物溶液或分散液中，可經由任何的習知的技藝而移除作為反應介質的有機溶劑或水。適合的技藝包括例如再沈澱隨後過濾，與在真空下加熱蒸餾。

聚合物的重量平均分子量 (M_w) 宜約 1,000 至約 500,000，且特別地約 2,000 至約 100,000。注意此 M_w 係經凝膠滲透層析法 (GPC) 使用聚苯乙烯標準而測定。

● 在本發明的聚合物中， U_1 代表具有式 (1a) 至 (1d) 的單元， U_2 代表具有式 (2a) 至 (2d) 的單元，且 U_3 代表改良黏合及透明度的單元，宜決定 U_1 至 U_3 之莫耳比例 (其限制條件為 $U_1+U_2+U_3=1$) 以使符合下列各項：

$$0 < U_1 \leq 1, \text{ 更佳為 } 0.7 \leq U_1 \leq 1,$$

$$0 \leq U_2 \leq 0.4, \text{ 更佳為 } 0 \leq U_2 \leq 0.2, \text{ 及}$$

$$0 \leq U_3 \leq 0.3, \text{ 更佳為 } 0 \leq U_3 \leq 0.1.$$

● 至於式 (1a) 至 (1d) 之單元，下標 a_1 、 a_2 、 a_3 、及 a_4 為如下範圍的數字： $0 < a_1 < 1$ ， $0 < a_2 < 1$ ， $0 < a_3 < 1$ ， $0 < a_4 < 1$ ，且 $0 < a_1+a_2+a_3+a_4 \leq 1$ ，且較佳的範圍在：

$$0 < a_1/a \leq 0.6, \text{ 更佳為 } 0.2 \leq a_1/a \leq 0.5,$$

$$0 < a_2/a \leq 0.4, \text{ 更佳為 } 0 < a_2/a \leq 0.3,$$

$$0 < a_3/a \leq 0.4, \text{ 更佳為 } 0 < a_3/a \leq 0.3, \text{ 且}$$

$$0 < a_4/a \leq 0.5, \text{ 更佳為 } 0.2 \leq a_4/a \leq 0.5, \text{ 但}$$

$$a_1+a_2+a_3+a_4 = a.$$

本發明的聚合物可用作光阻組合物 (通常為化學放大光阻組合物，且更通常為化學放大正型作用光阻組合物)

(20)

中的基本樹脂，且作為光阻保護膜的基本樹脂。據瞭解本發明的聚合物可混合另一聚合物，以改變聚合物膜之動態性質、熱性質、鹼溶解度及其它物理性質。可混合的其它聚合物之類型並非關鍵性的。任何已知可用於光阻用途的聚合物可以任何所需要之比例混入。

光阻組合物

● 只要本發明的聚合物用作基本樹脂，本發明光阻組合物可使用習知的成分製備。在一項較佳的具體實施例之中，化學放大正型光阻組合物包含(A)以上定義的聚合物作為基本樹脂，(B)有機溶劑，及(C)光酸產生劑。在此光阻組合物中，可進一步調製(D)鹼性化合物及/或(E)溶解抑制劑。

成分(B)

● 在本發明中作為成分(B)的有機溶劑可為任何有機溶劑，於其中可溶解基本樹脂(本發明的聚合物)、光酸產生劑、或其它成分。有機溶劑之說明性、非限制實施例包括酮如環己酮及甲基-2-正戊基酮；醇如 3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇及 1-乙氧基-2-丙醇；醚如丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙醚、及二甘醇二甲醚；及酯如丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯

(21)

、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、及丙二醇單-第三丁基醚乙酸酯。

此等溶劑可單獨使用或以其二或更多者之組合使用。在上述有機溶劑中，較佳為最可溶解光酸產生劑的二甘醇二甲醚及1-乙氧基-2-丙醇，與安全的丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)，或彼等之混合物。

溶劑用量宜約300至10,000重量份，更佳約500至5,000重量份，以每100重量份的基本樹脂計。

成分(C)

在此使用的光酸產生劑包括

(i)式(P1a-1)、(P1a-2)或(P1b)之鎊鹽，

(ii)式(P2)之重氮基甲烷衍生物，

(iii)式(P3)之乙二肼衍生物，

(iv)式(P4)之雙碘衍生物，

(v)式(P5)之N-羥基醯亞胺化合物的磺酸酯，

(vi)β-酮磺酸衍生物，

(vii)二碘衍生物，

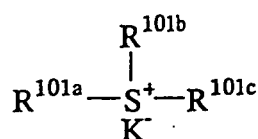
(viii)硝基苄基磺酸鹽衍生物、及

(ix)磺酸鹽衍生物。

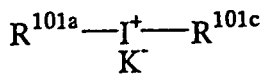
如下詳細敘述此等酸產生劑。

(i)式(P1a-1)、(P1a-2)或(P1b)之鎊鹽：

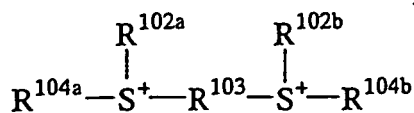
(22)



(P1a-1)



(P1a-2)



(P1b)

在此， R^{101a} 、 R^{101b} 及 R^{101c} 係獨立代表帶有 1 至 12 個碳原子的直鏈、分枝或環形的烷基、烯基、酮基烷基或酮基烯基基團、帶有 6 至 20 個碳原子的芳基的基團、或帶有 7 至 12 個碳原子的芳烷基或芳基酮基烷基基團，其中一些或所有氫原子可取代為烷氧基或其它基團。同時， R^{101b} 與 R^{101c} 聯在一起可形成環。 R^{101b} 與 R^{101c} 當形成環時為帶有 1 至 6 個碳原子的伸烷基基團。 R^{102a} 與 R^{102b} 係獨立代表帶有 1 至 8 個碳原子的直鏈、分枝或環狀的烷基基團。 R^{103} 代表帶有 1 至 10 個碳原子之直鏈、分枝或環狀的伸烷基基團。 R^{104a} 與 R^{104b} 係獨立代表帶有 3 至 7 個碳原子的 2-酮基烷基。K⁻ 為非親核性反離子。

R^{101a} 、 R^{101b} 、及 R^{101c} 可相同或不同，且說明如下。舉例的烷基基團包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、原冰片基、及金剛烷基。舉例的烯基基團包括乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、及環己烯基。舉例的酮基烷基基團包括 2-酮基環戊基及 2-酮基環己基與 2-酮基丙基、2-環戊基-2-酮基乙基、2-環己基-2-酮基乙基、及 2-(4-甲基環己基)-2-酮基乙基。舉例的芳基基團包括

(23)

苯基及萘基；烷氧基苯基基團如對甲氧基苯基、間甲氧基苯基、鄰-甲氧基苯基、乙氧基苯基、對-第三丁氧基苯基、及間第三丁氧基苯基；烷基苯基基團如 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-丁基苯基、及二甲基苯基；烷基萘基基團如甲基萘基及乙基萘基；烷氧基萘基基團如甲氧基萘基及乙氧基萘基；二烷基萘基基團如二甲基萘基及二乙基萘基；及二烷氧基萘基基團如二甲氧基萘基及二乙氧基萘基。舉例的芳烷基基團包括苄基、苯基乙基、及苯乙基。舉例的芳基酮基烷基基團為 2-芳基-2-酮基乙基基團如 2-苯基-2-酮基乙基、2-(1-萘基)-2-酮基乙基、及 2-(2-萘基)-2-酮基乙基。

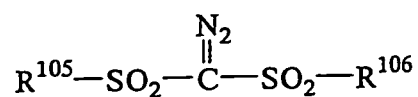
由 R^{102a} 及 R^{102b} 代表的基團之說明例有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環丙基甲基、4-甲基環己基、及環己基甲基。由 R^{103} 代表的基團之說明例有亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、1,4-伸環己基、1,2-伸環己基、1,3-環伸戊基、1,4-環伸辛基、及 1,4-環己烷二亞甲基。由 R^{104a} 與 R^{104b} 代表的基團之說明例有 2-酮基丙基、2-酮基環戊基、2-酮基環己基、及 2-酮基環庚基。

由 K^- 代表之非親核性反離子的實施例包括鹵離子如氯離子及溴離子，氟烷基磺酸根離子如三氟甲磺酸根、1,1,1-三氟乙烷磺酸根、及九氟丁烷磺酸根，芳基磺酸根離子如甲苯磺醯根、苯磺酸根、4-氟苯磺酸根、及

(24)

1,2,3,4,5-五氟苯磺酸根，及烷基磺酸根離子如甲磺酸根及丁烷磺酸根。

(ii)式(P2)的重氮基甲烷衍生物



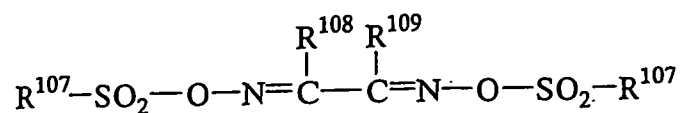
(P2)

在此， R^{105} 與 R^{106} 係獨立代表帶有 1 至 12 個碳原子的直鏈、分枝或環形的烷基或鹵化烷基基團，帶有 6 至 20 個碳原子的芳基或鹵化芳基的基團，或帶有 7 至 12 個碳原子的芳烷基基團。

在由 R^{105} 與 R^{106} 代表的基團中，舉例的烷基基團包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、環戊基、環己基、環庚基、原冰片基、及金剛烷基。舉例的鹵化烷基基團包括三氟甲基、1,1,1-三氟乙基、1,1,1-三氯乙基、及九氟丁基。舉例的芳基基團包括苯基；烷氧基苯基基團如對甲氧基苯基、間甲氧基苯基、鄰-甲氧基苯基、乙氧基苯基、對-第三丁氧基苯基、及間第三丁氧基苯基；及烷基苯基基團如 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-丁基苯基、及二甲基苯基。舉例的鹵化芳基基團包括氟苯基、氯苯基、及 1,2,3,4,5-五氟苯基。舉例的芳烷基基團包括苄基及苯乙基。

(iii)式(P3)的乙二肼衍生物

(25)



(P3)

在此， R^{107} 、 R^{108} 、及 R^{109} 係獨立代表帶有 1 至 12 個碳原子的直鏈、分枝或環形的烷基或鹵化烷基基團、帶有 6 至 20 個碳原子的芳基或鹵化芳基的基團，或帶有 7 至 12 個碳原子的芳烷基基團。同時， R^{108} 與 R^{109} 連在一起可形成環。當其形成環時， R^{108} 與 R^{109} 為帶有 1 至 6 個碳原子的直鏈或分枝伸烷基基團。

由 R^{107} 、 R^{108} 、及 R^{109} 代表的烷基、鹵化烷基、芳基、鹵化芳基、及芳烷基基團之說明性實施例相同於針對 R^{105} 與 R^{106} 所舉例者。由 R^{108} 與 R^{109} 代表的伸烷基基團之實施例包括亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、及伸己基。

(iv)式 (P4)的雙磺衍生物



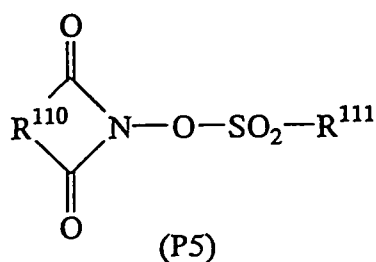
(P4)

在此， R^{101a} 與 R^{101b} 獨立地為帶有 1 至 12 個碳原子的直鏈、分枝或環形的烷基、烯基、酮基烷基或酮基烯基基團、帶有 6 至 20 個碳原子的芳基的基團，或帶有 7 至 12 個碳原子的芳烷基或芳基酮基烷基基團，其中一些或所

(26)

有氫原子可取代為烷氧基或其它基團。R^{101a}與R^{101b}之實施例如上述針對銻鹽(i)之實施例。

(V)式(P5)之N-羥基醯亞胺化合物的磺酸酯



在此，R¹¹⁰為帶有6至10個碳原子的伸芳基基團、帶有1至6個碳原子的伸烷基基團、或帶有2至6個碳原子的伸烯基基團，其中一些或所有氫原子可取代為團帶有1至4個碳原子的直鏈或分枝的烷基或烷氧基基團、硝基、乙醯基、或苯基基團。R¹¹¹為帶有1至8個碳原子的直鏈、分枝或環狀的烷基基團、烯基、烷氧基烷基、苯基或萘基基團，其中一些或所有氫原子可取代為帶有1至4個碳原子的烷基或烷氧基基團、苯基基團(其上可經取代有帶有1至4個碳原子的烷基或烷氧基、硝基、或乙醯基基團)、帶有3至5個碳原子雜芳族的基團、或氫或氟原子。

在由R¹¹⁰代表的基團中，舉例的伸芳基基團包括1,2-伸苯基及1,8-伸萘基；舉例的伸烷基基團包括亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、苯基伸乙基、及原冰片烷-2,3-二基；且舉例的伸烯基基團包括1,2-伸乙烯基、1-苯基-1,2-伸乙烯基、及5-原冰片烯-2,3-二基。在由R¹¹¹代

(27)

表的基團中，舉例的烷基基團為如針對 R^{101a} 至 R^{101c} 所舉者；舉例的烯基基團包括乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、異戊二烯基、1-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、二甲烯丙基、1-己烯基、3-己烯基、5-己烯基、1-庚烯基、3-庚烯基、6-庚烯基、及 7-辛烯基；且舉例的烷氧基烷基基團包括甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基、戊氧基甲基、己氧基甲基、庚基氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、丙氧基乙基、丁氧基乙基、戊氧基乙基、己氧基乙基、甲氧基丙基、乙氧基丙基、丙氧基丙基、丁氧基丙基、甲氧基丁基、乙氧基丁基、丙氧基丁基、甲氧基戊基、乙氧基戊基、甲氧基己基、及甲氧基庚基。

在此等基團上的取代基中：帶有 1 至 4 個碳原子的烷基基團包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基；帶有 1 至 4 個碳原子的烷氧基基團包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、及第三丁氧基；可被帶有 1 至 4 個碳原子的烷基或烷氧基、硝基、或乙醯基基團取代的苯基基團包括苯基、甲苯基、對-第三丁氧基苯基、對乙醯基苯基及對硝基苯基；帶有 3 至 5 個碳原子的雜芳族基團包括吡啶基及呋喃基。

酸產生劑 (i) 至 (ix) 的說明性實施例包括：

鎊鹽如二苯基碘鎊三氟甲烷磺酸鹽、(對-第三丁氧基苯基)苯基碘鎊三氟甲烷磺酸鹽、二苯基碘鎊對-甲苯磺酸鹽、(對-第三丁氧基苯基)苯基碘鎊對-甲苯磺酸鹽、三苯

(28)

基銦三氟甲烷磺酸鹽、(對-第三丁氧基苯基)二苯基銦三氟甲烷磺酸鹽、雙(對-第三丁氧基苯基)苯基銦三氟甲烷磺酸鹽、三(對-第三丁氧基苯基)銦三氟甲烷磺酸鹽、三苯基銦對-甲苯磺酸鹽、(對-第三丁氧基苯基)二苯基銦對-甲苯磺酸鹽、雙(對-第三丁氧基苯基)苯基銦對-甲苯磺酸鹽、三(對-第三丁氧基苯基)銦對-甲苯磺酸鹽、三苯基銦九氟丁烷磺酸鹽、三苯基銦丁烷磺酸鹽、三甲基銦三氟甲烷磺酸鹽、三甲基銦對-甲苯磺酸鹽、環己基甲基(2-酮基環己基)銦三氟甲烷-磺酸鹽、環己基甲基(2-酮基環己基)銦對-甲苯磺酸鹽、二甲基苯基銦三氟甲烷磺酸鹽、二甲基苯基銦對-甲苯磺酸鹽、二環己基苯基銦三氟甲烷磺酸鹽、二環己基苯基銦對-甲苯磺酸鹽、三萘基銦三氟甲烷磺酸鹽、環己基甲基(2-酮基環己基)銦三氟甲烷-磺酸鹽、(2-原冰片基)甲基(2-酮基環己基)銦三氟甲烷磺酸鹽、伸乙基雙[甲基(2-酮基環戊基)銦三氟甲烷磺酸鹽)、及 1,2'-萘基羰基甲基四氫噁吩鎂三氟甲磺酸鹽；

重氮基甲烷衍生物如雙(苯磺醯基)重氮基甲烷、雙(對-甲苯磺醯基)重氮基甲烷、雙(二甲苯磺醯基)重氮基甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮基甲烷、雙(環戊基磺醯基)重氮基甲烷、雙(正丁基磺醯基)重氮基甲烷、雙(異丁基磺醯基)重氮基甲烷、雙(第二丁基磺醯基)重氮基甲烷、雙(正丙基磺醯基)重氮基甲烷、雙(異丙基磺醯基)重氮基甲烷、雙(第三丁基磺醯基)重氮基甲烷、雙(正戊基磺醯基)重氮基甲烷、雙(異戊基磺醯基)重氮基甲烷、雙(第二戊基磺醯

(29)

基)重氮基甲烷、雙(第三戊基磺醯基)重氮基甲烷、1-環己基磺醯基-1-(第三丁基磺醯基)重氮基甲烷、1-環己基磺醯基-1-(第三戊基磺醯基)重氮基甲烷，及 1-第三戊基磺醯基-1-(第三丁基磺醯基)重氮基甲烷；

乙二肟衍生物如雙-O-(對-甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-O-(對-甲苯磺醯基)- α -二苯基乙二肟、雙-O-(對-甲苯磺醯基)- α -二環己基乙二肟，雙-O-(對-甲苯磺醯基)-2,3-戊烷二酮乙二肟、雙-O-(對-甲苯磺醯基)-2-甲基-3,4-戊烷二酮乙二肟、雙-O-(正丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-O-(正丁烷磺醯基)- α -二苯基乙二肟、雙-O-(正丁烷磺醯基)- α -二環己基乙二肟、雙-O-(正丁烷磺醯基)-2,3-戊烷二酮乙二肟，雙-O-(正丁烷磺醯基)-2-甲基-3,4-戊烷二酮乙二肟、雙-O-(甲烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-O-(三氟甲烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-O-(1,1,1-三氟乙烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-O-(第三丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-O-(全氟辛烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-O-(環己烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-O-(苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-O-(對-氟苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-O-(對-第三丁基苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟、雙-O-(二甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟，及雙-O-(樟腦磺醯基)- α -二甲基乙二肟；

雙磺衍生物如雙萘基磺醯基甲烷、雙三氟甲基磺醯基甲烷、雙甲基磺醯基甲烷、雙乙基磺醯基甲烷、雙丙基磺醯基甲烷、雙異丙基磺醯基甲烷、雙-對-甲苯磺醯基甲烷

(30)

，及雙苯磺醯基甲烷；

β -酮磺衍生物如 2-環己基羰基-2-(對-甲苯磺醯基)丙烷及 2-異丙基羰基-2-(對-甲苯磺醯基)丙烷；硝基苄基磺酸酯衍生物如 2,6-二硝基苄基對-甲苯磺酸酯及 2,4-二硝基苄基對-甲苯磺酸酯；

磺酸酯衍生物如 1,2,3-三(甲烷磺醯氧基)苯、1,2,3-三(三氟甲烷磺醯氧基)苯、及 1,2,3-三(對-甲苯磺醯基氧基)苯；及

N-羥基醯亞胺之磺酸酯如 N-羥基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺乙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-戊烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-辛烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺對-甲苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺對甲基酚磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-氯乙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2,4,6-三甲基苯磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-萘磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-萘磺酸酯、N-羥基-2-苯基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基順丁烯二醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基順丁烯二醯亞胺乙烷磺酸酯、N-羥基-2-苯基順丁烯二醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基羧酸醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基羧酸醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺苯磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基酞醯亞胺對-甲苯磺酸酯、N-羥基萘醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基萘醯亞胺

(31)

苯磺酸酯、N-羥基-5-原冰片烯-2,3-二羧基醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基-5-原冰片烯-2,3-二羧基醯亞胺三氟甲烷-磺酸酯、及 N-羥基-5-原冰片烯-2,3-二羧基醯亞胺對-甲苯磺酸鹽。

在此等酸產生劑中較佳者為鎊鹽如三苯基鎊三氟甲烷磺酸鹽、(對-第三丁氧基苯基)二苯基鎊三氟甲烷-磺酸鹽、三(對-第三丁氧基苯基)鎊三氟甲烷磺酸鹽、三苯基鎊對-甲苯磺酸鹽、(對-第三丁氧基苯基)二苯基鎊對-甲苯磺酸鹽、三(對-第三丁氧基苯基)鎊對-甲苯磺酸鹽、三萘基鎊三氟甲烷磺酸鹽、環己基甲基(2-酮基環己基)鎊三氟甲烷磺酸鹽、(2-原冰片基)甲基(2-酮基環己基)鎊三氟甲烷磺酸鹽、及 1,2'-萘基羧基甲基四氫噁吩鎊三氟甲磺酸鹽；重氮基甲烷衍生物如雙(苯磺醯基)重氮基甲烷、雙(對-甲苯磺醯基)重氮基甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮基甲烷、雙(正丁基磺醯基)重氮基甲烷、雙(異丁基磺醯基)重氮基甲烷、雙(第二丁基磺醯基)重氮基甲烷、雙(正丙基磺醯基)重氮基甲烷、雙(異丙基磺醯基)重氮基甲烷，及雙(第三丁基磺醯基)重氮基甲烷；乙二肟衍生物如雙-O-(對-甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二肟及雙-O-(正丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二肟；雙磺衍生物如雙萘基磺醯基甲烷；及 N-羥基醯亞胺之磺酸酯化合物如 N-羥基琥珀醯亞胺甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 2-丙烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺 1-戊烷磺酸酯、N-羥基琥珀醯亞胺對-甲苯磺酸

(32)

酯、N-羥基萘醌亞胺甲烷磺酸酯，及 N-羥基萘醌亞胺苯磺酸酯。

此等光酸產生劑可單獨使用或以其二或更多者之組合物使用。鎘鹽可有效改進長方形性，而重氮基甲烷衍生物及乙二肼衍生物可有效降低駐波。鎘鹽與重氮基甲烷或乙二肼衍生物之組合將允許細微調整此曲線。

光酸產生劑加入的用量宜在 0.1 至 50 重量份，且特別在 0.5 至 40 重量份，以每 100 重量份的基本樹脂(A)計。少於 0.1 pbw 的酸產生劑，於曝光下會產生不充分量的酸，造成低的敏感性及解析度。多於 50 pbw 的酸產生劑，可能會降低光阻的透明度且造成不良的解析度。

成分(D)

鹼性化合物(D)宜為在經由光酸產生劑產生酸時能在光阻膜之中抑制酸擴散速率之化合物。含有此類型可抑制酸在光阻膜中擴散速率的鹼性化合物，可造成較佳解析度。此外，其可抑制在曝光後的敏感性改變，如此可降低基材與環境從屬性，且改進曝光範圍及圖案曲線。

適合的鹼性化合物之實施例包括氨、一級、二級、及第三脂肪族胺、混合胺、芳族胺、雜環胺、具有羧基基團的含氮化合物、帶有磺醌基基團的含氮化合物、帶有羥基基團的含氮化合物、帶有羥基苯基基團的含氮化合物、醇系的內含氮的化合物、醌胺衍生物、及醌亞胺衍生物。

適合的一級脂肪族胺之實施例包括甲胺、乙胺、正丙

(33)

胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、第二丁胺、第三丁胺、戊胺、第三戊胺、環戊胺、己胺、環己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十二胺、鯨蠟基胺、亞甲基二胺、乙二胺、及四伸乙基五胺。

適合的二級脂肪族胺之實施例包括二甲胺、二乙胺、二-正丙胺、二異丙胺、二-正丁胺、二異丁胺、二-第二丁胺、二戊胺、二環戊胺、二己胺、二環己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、雙十二胺、二鯨蠟基胺、N,N-二甲基亞甲基二胺、N,N-二甲基乙二胺、及 N,N-二甲基四伸乙基五胺。

適合的第三脂肪族胺之實施例包括三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三異丁胺、三-第二丁胺、三戊胺、三環戊胺、三己胺、三環己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、十三烷胺、三(十二)胺、三鯨蠟基胺、N,N,N',N'-四甲基亞甲基二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、及 N,N,N',N'-四甲基四伸乙基五胺。

適合的混合胺之實施例包括二甲基乙胺、甲基乙基丙胺、苳胺、苳乙基胺、及苳二甲胺。

適合的芳族及雜環胺之實施例包括苯胺衍生物(例如苯胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二硝基苯胺、3,5-二硝基苯胺、及 N,N-二甲基甲苳胺)、二苳基(對-甲苳基)胺、

(34)

甲基二苯基胺、苯基胺、仲苯基二胺、萘基胺、及二胺基萘；及吡咯衍生物(例如吡咯、2H-吡咯、1-甲基吡咯、2,4-二甲基吡咯、2,5-二甲基吡咯、及 N-甲基吡咯)、噁唑衍生物(例如噁唑及異噁唑)、噻唑衍生物(例如噻唑及異噻唑)、咪唑衍生物(例如咪唑、4-甲基咪唑、及 4-甲基-2-苯基咪唑)、吡啶衍生物、呋咕衍生物、吡咯啉衍生物(例如吡咯啉及 2-甲基-1-吡咯啉)、吡咯啉衍生物(例如吡咯啉、N-甲基吡咯啉、吡咯烷酮、及 N-甲基吡咯烷酮)、咪唑啉衍生物、咪唑啉衍生物、吡啶衍生物(例如吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、4-(1-丁基戊基)吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基吡啶、苯基吡啶、3-甲基-2-苯基吡啶、4-第三丁基吡啶、二苯基吡啶、苄基吡啶、甲氧基吡啶、丁氧基吡啶、二甲氧基吡啶、4-吡咯啉基吡啶、1-甲基-4-苯基吡啶、2-(1-乙基丙基)吡啶、胺基吡啶，及二甲基胺基吡啶)、噻嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡嗪衍生物、吡啶啉衍生物、嘧啶衍生物、嘧嗪衍生物、嗎福啉衍生物、引哚衍生物、異引哚衍生物、¹H-引哚衍生物、引哚滿衍生物、喹啉衍生物(例如喹啉及 3-喹啉脒)、異喹啉衍生物、吡啶衍生物、喹啶啉衍生物、喹茗啉衍生物、酞吡嗪衍生物、嘧啶衍生物、嘧啶衍生物、咪唑衍生物、啡啶衍生物、吡啶衍生物，吩嗪衍生物、1,10-啡啉衍生物、腺嘧啶衍生物、腺嘧啶核苷衍生物、鳥糞嘧啶衍生物、鳥糞嘧啶核苷衍生物、尿嘧啶衍生物、及尿苷衍生物。

(35)

適合的具有羧基基團的含氮化合物之實施例包括胺基苯甲酸、吡啶羧酸、及胺基酸衍生物(例如菸鹼酸、丙氨酸、藻膠酸、天門冬氨酸、麩氨酸、甘氨酸、組織氨酸、異白氨酸、甘胺醯基白氨酸、白氨酸、甲硫氨酸、苯基丙氨酸、蘇氨酸、離氨酸、3-胺基吡嗪-2-羧酸、及甲氧基丙氨酸)。

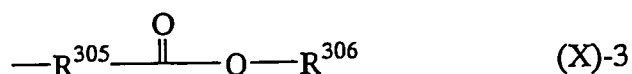
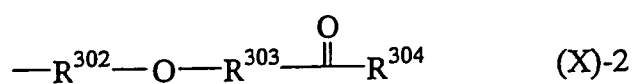
適合的帶有磺醯基基團的含氮化合物之實施例包括 3-吡啶磺酸及吡啶對-甲苯磺酸鹽。

適合的帶有羥基基團的含氮化合物、帶有羥基苯基基團的含氮化合物、及醇系的內含氮的化合物之實施例包括 2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡啶甲醇水合物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2,2'-亞胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥乙基)嗎福啉、2-(2-羥乙基)吡啶、1-(2-羥乙基)吡嗪、1-[2-(2-羥乙氧基)乙基]吡嗪、六氫吡啶乙醇、1-(2-羥乙基)吡咯啶、1-(2-羥乙基)-2-吡咯烷酮、3-N-六氫吡啶基-1,2-丙二醇、3-吡咯啶-1,2-丙二醇、8-羥基久洛尼定、3-喹寧環醇、3-原托醇、1-甲基-2-吡咯啶乙醇、1-氮丙啶乙醇、N-(2-羥乙基)酞醯亞胺、及 N-(2-羥乙基)異菸鹼醯胺。

適合的醯胺衍生物之實施例包括甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、及苯甲醯胺。適合的醯亞胺衍生物包括酞醯亞胺、琥珀醯亞胺、及順丁烯二醯亞胺。

(36)

此外，以下通式 (B)-1 鹼性化合物也可單獨包含或包含在摻合物中。



在各式中， n 為 1、2 或 3。側鏈 X 可相同或不同且由式 (X)-1，(X)-2 或 (X)-3 所代表。側鏈 Y 可相同或不同且代表氫或帶有 1 至 20 個碳原子的直鏈、分枝或環狀的烷基基團，其可包含醚或羥基基團。二或三個 X 可鍵結在一起而形成環。 R^{300} 、 R^{302} 及 R^{305} 獨立地為帶有 1 至 4 個碳原子的直鏈或分枝伸烷基基團； R^{301} 與 R^{304} 獨立地為氫或帶有 1 至 20 個碳原子的直鏈、分枝或環狀的烷基基團，其可含有至少一個羥基基團、醚基團、酯基團或內酯環； R^{303} 為單鍵或帶有 1 至 4 個碳原子的直鏈或分枝伸烷基基團；及 R^{306} 為氫或帶有 1 至 20 個碳原子的直鏈、分枝或環狀的烷基基團，其可含有至少一個羥基基團、醚基團、酯基團或內酯環。

式 (B)-1 化合物之說明性、非限制性實施例包括三(2-甲氧基甲氧基乙基)胺、三{2-(2-甲氧基乙氧基)乙基}胺、

(37)

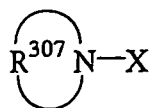
三{2-(2-甲氧基乙氧基甲氧基)乙基}胺、三{2-(1-甲氧基乙氧基)乙基}胺、三{2-(1-乙氧基乙氧基)乙基}胺、三{2-(1-乙氧基丙氧基)乙基}胺、三[2-{2-(2-羥乙氧基)乙氧基)乙基}胺、4,7,13,16,21,24-六氧雜-1,10-重氮雙環[8.8.8]正廿六烷、4,7,13,18-四氧-1,10-重氮雙環[8.5.5]廿碳烷、1,4,10,13-四氧-7,16-重氮雙環十八烷、1-氮-12-冠-4、1-氮-15-冠-5、1-氮-18-冠-6、三(2-甲醯氧基乙基)胺、三(2-乙醯氧基乙基)胺、三(2-丙醯氧基乙基)胺、三(2-丁醯基氧基乙基)胺、三(2-異丁醯基氧基乙基)胺、三(2-戊醯基氧基乙基)胺、三(2-三甲基乙醯基氧基乙基)胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-2-(乙醯氧基乙醯氧基)乙胺、三(2-甲氧羰基氧基乙基)胺、三(2-第三丁氧基羰基氧基乙基)胺、三[2-(2-酮基丙氧基)乙基]胺、三[2-(甲氧羰基甲基)氧基乙基]胺、三[2-(第三丁氧基羰基甲基氧基)乙基]胺、三[2-(環己氧基羰基甲基氧基)乙基]胺、三(2-甲氧羰基乙基)胺、三(2-乙氧羰基乙基)胺、N,N-雙(2-羥乙基)-2-(甲氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-2-(甲氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)-2-(乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-2-(乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)-2-(2-甲氧基乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-2-(2-甲氧基乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)-2-(2-羥乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-2-(2-乙醯氧基乙氧羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)-2-[(甲氧羰基)甲氧羰基]-乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-2-[(甲氧羰基)甲氧羰基]-乙胺、N,N-雙(2-羥

(38)

乙基)-2-(2-酮基丙氧基羰基)乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-2-(2-酮基丙氧基羰基)乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)-2-(四氫呋喃甲基氧基羰基)-乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-2-(四氫呋喃甲基氧基羰基)-乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)-2-[(2-酮基四氫呋喃-3-基)氧基-羰基]乙胺、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-2-[(2-酮基四氫呋喃-3-基)氧基-羰基]乙胺、N,N-雙(2-羥乙基)-2-(4-羥基丁氧基羰基)乙胺、N,N-雙(2-甲醯氧基乙基)-2-(4-甲醯氧基丁氧基羰基)-乙胺、N,N-雙(2-甲醯氧基乙基)-2-(2-甲醯氧基乙氧羰基)-乙胺、N,N-雙(2-甲氧基乙基)-2-(甲氧羰基)乙胺、N-(2-羥乙基)-雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(2-乙醯氧基乙基)-雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(2-羥乙基)-雙[2-(乙氧羰基)乙基]胺、N-(2-乙醯氧基乙基)-雙[2-(乙氧羰基)乙基]胺、N-(3-羥基-1-丙基)-雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(3-乙醯氧基-1-丙基)-雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-(2-甲氧基乙基)-雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-丁基-雙[2-(甲氧羰基)乙基]胺、N-丁基-雙[2-(2-甲氧基乙氧羰基)乙基]胺、N-甲基-雙(2-乙醯氧基乙基)胺、N-乙基-雙(2-乙醯氧基乙基)胺、N-甲基-雙(2-三甲基乙醯基氧基乙基)胺、N-乙基-雙[2-(甲氧羰基氧基)乙基]胺、N-乙基-雙[2-(第三丁氧基羰基氧基)乙基]胺、三(甲氧羰基甲基)胺、三(乙氧羰基甲基)胺、N-丁基-雙(甲氧羰基甲基)胺、N-己基-雙(甲氧羰基甲基)胺、及 β -(二乙胺基)- δ -戊內酯。

也可使用一或更多的具有以下通式(B)-2 之鹼性化合物環結構。

(39)



(B)-2

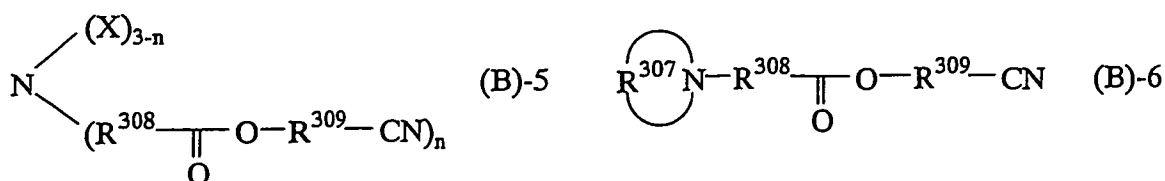
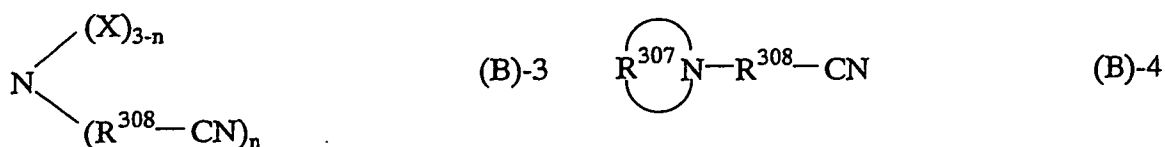
在此 X 為 (X)-1 至 (X)-3 的取代基，如以上所示，且 R³⁰⁷ 為可含有一或更多羰基、醚、酯或硫化物基團的直鏈或分枝 C₂-C₂₀ 伸烷基基團。

具有式 (B)-2 的化合物之說明性實施例包括 1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]吡咯啉、1-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]六氫吡啶、4-[2-(甲氧基甲氧基)乙基]嗎福啉、1-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]吡咯啉、1-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]六氫吡啶、4-[2-[(2-甲氧基乙氧基)甲氧基]乙基]嗎福啉、2-(1-吡咯啉基)乙酸乙酯、2-N-六氫吡啶基乙酸乙酯、2-嗎福啉基乙酸乙酯、2-(1-吡咯啉基)甲酸乙酯、2-N-六氫吡啶基丙酸乙酯、2-嗎福啉基乙基乙醯氧基乙酸酯、2-(1-吡咯啉基)甲氧基乙酸乙酯、4-[2-(甲氧羰基氧基)乙基]嗎福啉、1-[2-(第三丁氧基羰基氧基)乙基]六氫吡啶、4-[2-(2-甲氧基乙氧基羰基氧基)乙基]嗎福啉、3-(1-吡咯啉基)丙酸甲酯、3-N-六氫吡啶基丙酸甲酯、3-嗎福啉基丙酸甲酯、3-(硫嗎福啉基)丙酸甲酯、2-甲基-3-(1-吡咯啉基)丙酸甲酯、3-嗎福啉基丙酸乙酯、3-N-六氫吡啶基丙酸甲氧羰基甲酯、3-(1-吡咯啉基)丙酸 2-羥乙酯、3-嗎福啉基丙酸 2-乙醯氧基乙酯、3-(1-吡咯啉基)丙酸 2-酮基四氫呋喃-3-酯、3-嗎福啉基丙酸四氫呋喃甲酯、3-N-六氫吡啶基丙酸甘油酯、3-嗎福啉基丙酸 2-甲氧基乙酯、3-(1-吡咯啉基)丙酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、3-嗎福啉基丙酸丁酯

(40)

、3-N-六氫吡啶基丙酸環己酯、 α -(1-吡咯啶基)甲基- γ -丁內酯、 β -N-六氫吡啶基- γ -丁內酯、 β -嗎福啉基- δ -戊內酯、1-吡咯啶基乙酸甲酯、N-六氫吡啶基乙酸甲酯、嗎福啉基乙酸甲酯、硫嗎福啉基乙酸甲酯、1-吡咯啶基乙酸乙酯、及嗎福啉基乙酸 2-甲氧基乙酯。

同時，可摻合一或更多的具有以下通式(B)-3 至(B)-6 之內含氰基的鹼性化合物。



在此，X 為(X)-1 至(X)-3 的取代基，如以上所示， R^{307} 之定義同上，n 為 1、2 或 3，且 R^{308} 與 R^{309} 各自獨立地為帶有 1 至 4 個碳原子的直鏈或分枝伸烷基基團。

如由式(B)-3 至(B)-6 代表的具有氰基基團的鹼性化合物之說明性實施例包括 3-(二乙胺基)丙腈、N,N-雙(2-羥乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲醯氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙腈、N,N-雙[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙腈、甲基 N-(2-氰基乙基)-N-(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸酯、甲基 N-(2-氰基乙基)-N-(2-羥乙基)-3-胺基丙酸酯

(41)

、 甲 基 N-(2-乙 醯 氧 基 乙 基)-N-(2-氰 基 乙 基)-3-胺 基 丙 酸 酯、 N-(2-氰 基 乙 基)-N-乙 基-3-胺 基 丙 腈、 N-(2-氰 基 乙 基)-N-(2-羥 乙 基)-3-胺 基 丙 腈、 N-(2-乙 醯 氧 基 乙 基)-N-(2-氰 基 乙 基)-3-胺 基 丙 腈、 N-(2-乙 醯 氧 基 乙 基)-N-(2-甲 醯 氧 基 乙 基)-3-胺 基 丙 腈、 N-(2-氰 基 乙 基)-N-(2-甲 氧 基 乙 基)-3-胺 基 丙 腈、 N-(2-氰 基 乙 基)-N-[2-(甲 氧 基 甲 氧 基)乙 基]-3-胺 基 丙 腈、 N-(2-氰 基 乙 基)-N-(3-羥 基-1-丙 基)-3-胺 基 丙 腈、

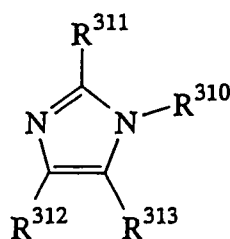
● N-(3-乙 醯 氧 基-1-丙 基)-N-(2-氰 基 乙 基)-3-胺 基 丙 腈、 N-(2-氰 基 乙 基)-N-(3-甲 醯 氧 基-1-丙 基)-3-胺 基 丙 腈、 N-(2-氰 基 乙 基)-N-四 氫 吡 喃 甲 基-3-胺 基 丙 腈、 N,N-雙 (2-氰 基 乙 基)-3-胺 基 丙 腈、 二 乙 胺 基 乙 腈、 N,N-雙 (2-羥 乙 基)胺 基 乙 腈、 N,N-雙 (2-乙 醯 氧 基 乙 基)胺 基 乙 腈、 N,N-雙 (2-甲 醯 氧 基 乙 基)胺 基 乙 腈、 N,N-雙 (2-甲 氧 基 乙 基)胺 基 乙 腈、 N,N-雙 [2-(甲 氧 基 甲 氧 基)乙 基]胺 基 乙 腈、 甲 基 N-氰 基 甲 基-N-(2-甲 氧 基 乙 基)-3-胺 基 丙 酸 酯、 甲 基 N-氰 基 甲 基-N-

● (2-羥 乙 基)-3-胺 基 丙 酸 酯、 甲 基 N-(2-乙 醯 氧 基 乙 基)-N-氰 基 甲 基-3-胺 基 丙 酸 酯、 N-氰 基 甲 基-N-(2-羥 乙 基)胺 基 乙 腈、 N-(2-乙 醯 氧 基 乙 基)-N-(氰 基 甲 基)胺 基 乙 腈、 N-氰 基 甲 基-N-(2-甲 醯 氧 基 乙 基)胺 基 乙 腈、 N-氰 基 甲 基-N-(2-甲 氧 基 乙 基)胺 基 乙 腈、 N-氰 基 甲 基-N-[2-(甲 氧 基 甲 氧 基)乙 基]胺 基 乙 腈、 N-氰 基 甲 基-N-(3-羥 基-1-丙 基)胺 基 乙 腈、 N-(3-乙 醯 氧 基-1-丙 基)-N-(氰 基 甲 基)胺 基 乙 腈、 N-氰 基 甲 基-N-(3-甲 醯 氧 基-1-丙 基)胺 基 乙 腈、 N,N-雙 (氰 基 甲 基)胺 基 乙 腈、 1-吡 咯 啉 丙 腈、 1-六 氫 吡 啶 丙 腈、 4-嗎 福 啉 丙

(42)

脞、1-吡咯啉乙脞、1-六氫吡啉乙脞、4-嗎福啉乙脞、3-二乙胺基丙酸氰基甲酯、N,N-雙(2-羥乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-雙(2-甲醯氧基乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-雙(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸氰基甲酯、N,N-雙[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙酸氰基甲酯、3-二乙胺基丙酸 2-氰基乙酯、N,N-雙(2-羥乙基)-3-胺基丙酸 2-氰基乙酯、N,N-雙(2-乙醯氧基乙基)-3-胺基丙酸 2-氰基乙酯、N,N-雙(2-甲醯氧基乙基)-3-胺基丙酸 2-氰基乙酯、N,N-雙(2-甲氧基乙基)-3-胺基丙酸 2-氰基乙酯、N,N-雙[2-(甲氧基甲氧基)乙基]-3-胺基丙酸 2-氰基乙酯、1-吡咯啉丙酸氰基甲酯、1-六氫吡啉丙酸氰基甲酯、4-嗎福啉丙酸氰基甲酯、1-吡咯啉丙酸 2-氰基乙酯、1-六氫吡啉丙酸 2-氰基乙酯、及 4-嗎福啉丙酸 2-氰基乙酯。

也可包含由通式 (B)-7 代表的具有咪唑骨架及極性官能基團之鹼性化合物。



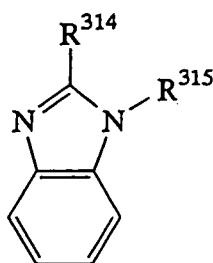
(B)-7

在此，帶有 2 至 20 個碳原子的 R³⁰¹ 為直鏈、分枝或環狀的烷基的基團，其中帶有至少一個選自羥基、羰基、

(43)

酯、醚、硫化物、碳酸脂、氰基及乙縮醛基團的極性官能基團； R^{311} 、 R^{312} 及 R^{313} 各自獨立地為氫原子、帶有 1 至 10 個碳原子的直鏈、分枝或環狀的烷基基團、芳基基團或芳烷基基團。

也包含由通式 (B)-8 代表的帶有苯咪唑骨架與極性官能基團的鹼性化合物。

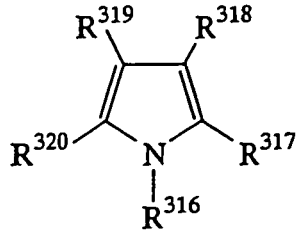


(B)-8

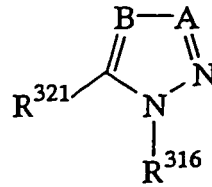
在此， R^{314} 為氫原子、帶有 1 至 10 個碳原子的直鏈、分枝或環狀的烷基基團、芳基基團或芳烷基基團。 R^{315} 為具有極性官能基團的帶有 1 至 20 個碳原子的直鏈、分枝或環狀的烷基基團，且此烷基基團含有至少一個選自酯、乙縮醛及氰基基團的基團作為極性官能基團，且可額外含有至少一個選自羥基、羰基、醚、硫化物及碳酸脂團的基團。

可進一步包含具有極性官能基團的內含雜環氮的化合物，由通式 (B)-9 及 (3)-10 所代表。

(44)



(B)-9



(B)-10

在此，A 為氮原子或 $\equiv \text{C}-\text{R}^{322}$ ，B 為氮原子或 $\equiv \text{C}-\text{R}^{323}$ ， R^{316} 為帶有 2 至 20 個碳原子的直鏈、分枝或環狀的烷基的基團，其中帶有至少一個選自羥基、羰基、酯、醚、硫化物、碳酸脂、氰基及乙縮醛基團的極性官能基團； R^{317} 、 R^{318} 、 R^{319} 及 R^{320} 各自獨立地為氫原子、帶有 1 至 10 個碳原子的直鏈、分枝或環狀的烷基基團或芳基基團，或一對的 R^{317} 與 R^{318} 及一對的 R^{319} 與 R^{320} 連在一起與彼所附著的碳原子可形成苯、萘或吡啶環彼所附著的碳原子； R^{321} 為氫原子，或帶有 1 至 10 個碳原子的直鏈、分枝或環狀的烷基基團或芳基基團； R^{322} 及 R^{323} 各自為氫原子，或帶有 1 至 10 個碳原子的直鏈、分枝或環狀的烷基基團或芳基基團，或一對的 R^{321} 及 R^{323} 連在一起與彼所附著的碳原子可形成苯或萘環。

鹼性化合物或內含雜環氮的化合物可單獨使用或以中二或更多者之摻合物使用。鹼性化合物(D)較佳的調製含量在 0.001 至 2 份，且特別在 0.01 至 1 重量份，以每 100 重量份的基本樹脂(A)計。少於 0.001 份的鹼性化合物將不可達成或僅達成微小的加入效應，而大於 2 份可能造成太的低敏感性。

(45)

成分 (E)

溶解抑制劑 (E) 為具有重量平均分子量高達 3,000 的化合物，其於酸的作用之下可改變其在鹼性顯影劑之中的溶解度，且通常選自酚與羧酸衍生物，其中一些或所有羥基基團被取代為對酸不穩定的基團 (如上述者)，且其重量平均分子量高達 2,500。

重量平均分子量高達 2,500 的酚或羧酸衍生物之實施例包括 4,4'-(1-甲基亞乙基)雙酚、(1,1'-聯苯-4,4'-二醇)-2,2'-亞甲基雙(4-甲基酚)、4,4'-雙(4'-羥基苯基)戊酸、三(4'-羥基苯基)甲烷、1,1,1-三(4'-羥基苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-羥基苯基)乙烷、酚酞、百里酚酞(thimolphthalein)、3,3'-二氟[(1,1'-聯苯)-4,4'-二醇]、3,3',5,5'-四氟[(1,1'-聯苯)-4,4'-二醇]、4,4'-[2,2,2-三氟 1-(三氟甲基)亞乙基]雙酚、4,4'-亞甲基雙(2-氟酚)、2,2'-亞甲基雙(4-氟酚)、4,4'-亞異丙基雙(2-氟酚)、環亞己基雙(2-氟酚)、4,4'-[(4-氟苯基)亞甲基]雙(2-氟酚)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二氟酚)、4,4'-(4-氟苯基)亞甲基雙(2,6-二氟酚)、2,6-雙[(2-羥基-5-氟苯基)甲基]-4-氟酚、2,6-雙[(4-羥基-3-氟苯基)甲基]-4-氟酚、及 2,4-雙[(3-羥基-4-羥基苯基)甲基]-6-甲基酚。對酸不穩定的基團相同於上述之式 (AL-1) 至 (AL-3)。

在此可用的溶解抑制劑之說明性非限制實施例包括 3,3',5,5'-四氟[(1,1'-聯苯)-4,4'-二-第三丁氧基羰基]、4,4'-[2,2,2-三氟 1-(三氟甲基)亞乙基]雙酚-4,4'-二-第三丁氧基羰基、雙(4-(2'-四氫吡喃基氧基)苯基)甲烷、雙(4-(2'-四

(46)

氫呋喃甲醯基氧基)苯基)甲烷、雙(4-第三丁氧基苯基)甲烷、雙(4-第三丁氧基羰基氧基苯基)甲烷、雙(4-第三丁氧基羰基甲基氧基苯基)甲烷、雙(4-(1'-乙氧基乙氧基)苯基)甲烷、雙(4-(1'-乙氧基丙基氧基)苯基)甲烷、2,2-雙(4'-(2"-四氫呋喃基氧基))丙烷、2,2-雙(4'-(2"-四氫呋喃甲醯基氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4'-第三丁氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4'-第三丁氧基羰基氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-第三丁氧基羰基甲基氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4'-(1"-乙氧基乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4'-(1"-乙氧基丙基氧基)苯基)丙烷、4,4-雙(4'-(2"-四氫呋喃基氧基)苯基)-戊酸第三丁酯、4,4-雙(4'-(2"-四氫呋喃甲基氧基)苯基)-戊酸第三丁酯、4,4-雙(4'-第三丁氧基苯基)戊酸第三丁酯、4,4-雙(4-第三丁氧基羰基氧基苯基)戊酸第三丁酯、4,4-雙(4'-第三丁氧基羰基甲基氧基苯基)戊酸第三丁酯、4,4-雙(4'-(1"-乙氧基乙氧基)苯基)戊酸第三丁酯、4,4-雙(4'-(1"-乙氧基丙基氧基)苯基)戊酸第三丁酯、三(4-(2'-四氫呋喃基氧基)苯基)甲烷、三(4-(2'-四氫呋喃甲醯基氧基)苯基)甲烷、三(4-第三丁氧基苯基)甲烷、三(4-第三丁氧基羰基氧基苯基)甲烷、三(4-第三丁氧基羰基氧基甲基苯基)甲烷、三(4-(1'-乙氧基乙氧基)苯基)甲烷、三(4-(1'-乙氧基丙基氧基)苯基)甲烷、1,1,2-三(4'-(2"-四氫呋喃基氧基)苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-(2"-四氫呋喃甲醯基氧基)苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-第三丁氧基苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-第三丁氧基羰基氧基苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-第三丁氧基羰基甲基氧基苯基)乙烷、

(47)

1,1,2-三(4'-(1'-乙氧基乙氧基)苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-(1'-乙氧基丙基氧基)苯基)乙烷、2-三氟甲基苯羧酸第三丁酯、2-三氟甲基環己烷羧酸第三丁酯、十氫萘-2,6-二羧酸第三丁酯、膽酸三丁酯、去氧膽酸第三丁酯、金剛烷羧酸第三丁酯、金剛烷乙酸第三丁酯、及1,1'-雙環己基-3,3',4,4'-四羧酸四第三丁酯。

在本發明光阻組合物中，合適量的溶解抑制劑(E)高達約20份，且特別地高達約15重量份，以每100重量份的基本樹脂(A)計。多於20份的溶解抑制劑，由於提高單體含量，會導致光阻組合物具有不良的耐熱性。

除前述的成分之外，本發明光阻組合物可包含任意的成份，典型為通常用於改進塗層特性的界面活性劑。可採用慣常的量加入此任意的成份，只要如此不會犧牲本發明目標。

以非離子型界面活性劑為較佳的，其實施例包括全氟烷基聚氧伸乙基乙醇、氟化的烷酯、全氟烷胺氧化物、全氟烷基EO-加成產物、及氟化的有機矽氧烷化合物。其說明實施例包括產自Sumitomo 3M公司的Fluorad FC-430及FC-431，產自Asahi Glass公司的Surflon 5-141及5-145，產自Daikin Industries公司的Unidyne DS-401、DS-403、及產自Dainippon Ink & Chemicals公司DS-451、Megaface F-8151，及產自Shin-Etsu Chemical公司的X-70-092及X-70-093。較佳的界面活性劑包括產自Sumitomo 3M公司Fluorad FC-430，產自Shin-Etsu

(48)

Chemical 公司的 X-70-093。

可經由已知的微影技術技藝，使用本發明光阻組合物進行圖案形成。例如可經由旋轉塗覆或其類似者，將光阻組合物施用在基材如矽晶圓之上，以形成厚度在 0.1 至 1.0 μm 的光阻膜，且然後在熱板上於 60 至 200°C 預烘烤 10 秒至 10 分鐘，且較佳在 80 至 150°C 預烘烤 1/2 至 5 分鐘。然後可將具有所需要的圖案之光罩放在光阻膜上，且透過光罩將膜曝光於電子束或高能量輻射如深 UV 射線、準分子雷射光、或 X-射線，採用約 1 至 200 mJ/cm^2 的劑量，且較佳約 10 至 100 mJ/cm^2 ，然後在熱板上於 60 至 150°C 作曝光後烘烤 (PEE) 10 秒至 5 分鐘，且較佳在 80 至 130°C 曝光後烘烤 1/2 至 3 分鐘。最後，可用氫氧化四甲基銨 (TMAH) 的水溶性鹼溶液的顯影劑進行顯影，其濃度如 0.1 至 5 wt%，且宜在 2 至 3 wt%，此顯影可經由慣常的技藝如浸泡、攪動 (puddle)、或噴灑技藝而完成，顯影期間為 10 秒至 3 分鐘，且宜在 30 秒至 2 分鐘。此等步驟可造成在基材上形成所需要之圖案。

在使用本發明光阻組合物形成圖案中，可使用另一方法已知的浸沒微影技術，包括經由如上述相同步驟施用光阻組合物，將液體進料在晶圓與投射鏡頭之間，且透過光罩將此光阻塗覆曝光於高能量輻射。注入晶圓與投射鏡頭之間的液體應具有高折射率及高透明度。在 ArF 浸沒微影技術中，經常使用於波長 193 nm 下折射率在 1.44 之水。可預期液體的折射率愈高，解析度將變得愈佳。如此建議

(49)

使用折射率 1.6 或更高之液體，如磷酸、乙二醇及三烷氧基鋁。

在可使用的各種類型高能量輻射中，最適合於微圖案形成的本發明光阻組合物尤其是使用波長 254 至 120 nm 的深 UV 射線、準分子雷射且尤其是 ArF 準分子雷射 (193 nm)、KrAr 準分子雷射 (134 nm)、F₂ 雷射 (157 nm)、KR₂ 雷射 (146 nm) 或 Ar₂ 雷射 (126 nm)、X-射線、或電子束。

在上述的上限與下限範圍之外，將不能得到在此所需要之圖案。

實施例

如下經由說明性且非限制之方式提供本發明之實施例。在此使用的縮寫，NMR 是指核磁共振，M_w 是指重量平均分子量，且 M_n 針對數目平均分子量。M_w 與 M_n 係經由凝膠滲透層析法 (GPC) 使用聚苯乙烯標準而測定。

聚合物合成實施例 1

單體 1、2、3 及 4(45/15/10/30) 之共聚合

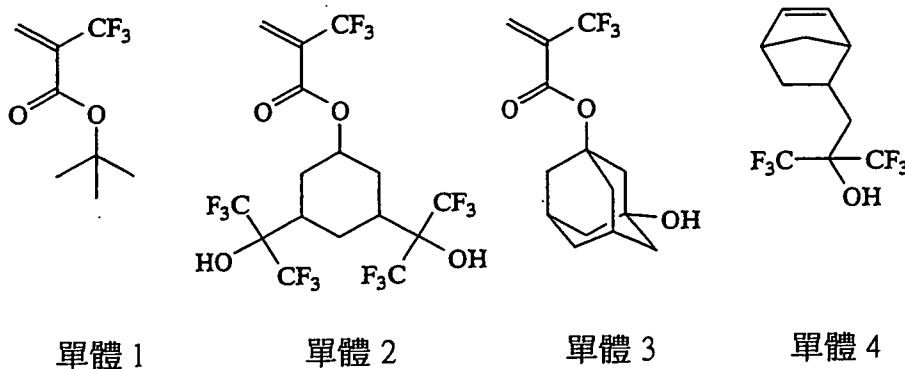
在 100-毫升燒瓶中注入 6.25 g 之單體 1，5.88 g 之單體 2，2.05 g 之單體 3，5.82 g 之單體 4，及 5.0 g 的甲苯。用氧清洗此系統，之後在氮氣下將 0.23 g 的 AIBN 加入混合物中。於 60°C 將此內容物攪拌 24 小時。使反應混合物冷卻至室溫且加入 400 g 的正己烷中，於其中將聚合物沈澱。使用正己烷清洗此聚合物，分離且在真空下於 40°C

(50)

乾燥 20 小時。得到 12.2 g 的白色聚合物，稱為聚合物 1，其 M_w 為 8,300 且分散度 (M_w/M_n) 為 1.5，彼係經由 GPC 所測定。

由其 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的積分比例，發現聚合物 1 的共聚物組成物比例(莫耳比)為 45.4 : 14.6 : 10.1 : 29.9。

單體 1、2、3 及 4 展示如下。



聚合物合成實施例 2

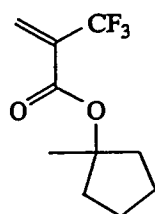
單體 5、2、3 及 4(45/15/10/30)之共聚合

在 100-毫升燒瓶中注入 6.79 g 單體之 5，5.65 g 之單體 2，1.97 g 之單體 3，5.59 g 之單體 4，及 5.0 g 的甲苯。用氧清洗此系統，之後在氮氣下將 0.22 g 的 AIBN 加入混合物中。於 60°C 將此內容物攪拌 24 小時。使反應混合物冷卻至室溫且加入 400 g 的正己烷中，於其中將聚合物沈澱。使用正己烷清洗此聚合物，分離且在真空下於 40°C 乾燥 20 小時。得到 13.2 g 的白色聚合物，稱為聚合物 2，其 M_w 為 8,500 且分散度 (M_w/M_n) 為 1.5，彼係經由 GPC 所測定。

(51)

由其 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的積分比例，發現聚合物 2 的共聚物組成物比例(莫耳比)為 45.0 : 15.0 : 9.8 : 30.2。

單體 5 展示如下。



單體5

聚合物合成實施例 3

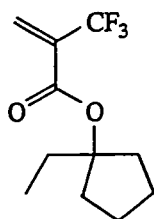
單體 6、2、3 及 4(45/15/10/30)之共聚合

在 100-毫升燒瓶中注入 7.07 g 單體之 6，5.53 g 之單體 2，1.93 g 之單體 3，5.47 g 之單體 4，及 5.0 g 的甲苯。用氧清洗此系統，之後在氮氣下將 0.22 g 的 AIBN 加入混合物中。於 60°C 將此內容物攪拌 24 小時。使反應混合物冷卻至室溫且加入 400 g 的正己烷中，於其中將聚合物沈澱。使用正己烷清洗此聚合物，分離且在真空下於 40°C 乾燥 20 小時。得到 13.9 g 的白色聚合物，稱為聚合物 3，其 M_w 為 8,100 且分散度 (M_w/M_n) 為 1.5，彼係經由 GPC 所測定。

由其 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的積分比例，發現聚合物 3 的共聚物組成物比例(莫耳比)為 44.8 : 15.2 : 9.8 : 30.2。

單體 6 展示如下。

(52)



單體6

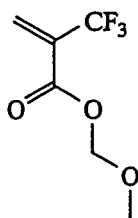
聚合物合成實施例 4

單體 7、2、3 及 4(45/15/10/30)之共聚合

在 100-毫升燒瓶中注入 5.98 g 單體之 7，6.00 g 之單體 2，2.09 g 之單體 3，5.93 g 之單體 4，及 5.0 g 的甲苯。用氧清洗此系統，在氮氣下之後將 0.24 g 的 AIBN 加入混合物中。於 60°C 將此內容物攪拌 24 小時。使反應混合物冷卻至室溫且加入 400 g 的正己烷中，於其中將聚合物沈澱。使用正己烷清洗此聚合物，分離且在真空下於 40°C 乾燥 20 小時。得到 12.9 g 的白色聚合物，稱為聚合物 4，其 M_w 為 8,300 且分散度 (M_w/M_n) 為 1.5，彼係經由 GPC 所測定。

由其 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的積分比例，發現聚合物 4 的共聚合物組成物比例(莫耳比)為 44.7 : 15.3 : 9.9 : 30.1。

單體 7 展示如下。



單體7

(53)

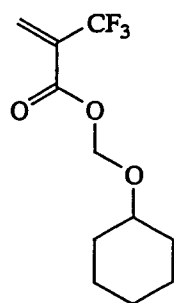
聚合物合成實施例 5

單體 8、2、3 及 4(45/15/10/30)之共聚合

在 100-毫升燒瓶中注入 7.37 g 單體之 8，5.40 g 之單體 2，1.89 g 之單體 3，5.34 g 之單體 4，及 5.0 g 的甲苯。用氧清洗此系統，之後在氮氣下將 0.21 g 的 AIBN 加入混合物中。於 60°C 將此內容物攪拌 24 小時。使反應混合物冷卻至室溫且加入 400 g 的正己烷中，於其中將聚合物沈澱。使用正己烷清洗此聚合物，分離且在真空下於 40°C 乾燥 20 小時。得到 11.9 g 的白色聚合物，稱為聚合物 5，其 M_w 為 8,500 且分散度 (M_w/M_n) 為 1.5，彼係經由 GPC 所測定。

由其 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的積分比例，發現的聚合物 5 的共聚合物組成物比例(莫耳比)為 44.9 : 15.1 : 9.9 : 30.1。

單體 8 展示如下。



單體8

比較聚合物合成實施例 1

單體 9 與 10(50/50)之共聚合

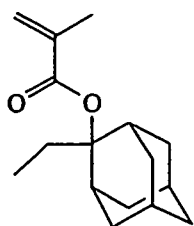
在 100-毫升燒瓶中注入 24.4 g 之單體 9，17.1 g 之單

(54)

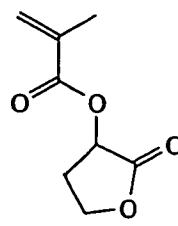
體 10，及 40 g 的四氫呋喃。用氧清洗此系統，之後在氮氣下將 0.2 g 的 AIBN 加入混合物中。於 60°C 將此內容物攪拌 15 小時。使反應混合物冷卻至室溫且加入 500 g 的異丙醇中，將聚合物沈澱。使用異丙醇清洗此聚合物，分離且在真空下於 60°C 乾燥 20 小時。得到 36.1 g 的白色聚合物，稱為比較聚合物 1，其 M_w 為 12,500 且分散度 (M_w/M_n) 為 1.9，彼係經由 GPC 所測定。

由其 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的積分比例，發現比較聚合物 1 的共聚物組成物比例(莫耳比)為 48.0 : 52.0。

單體 9 及 10 展示如下。



單體9



單體10

比較聚合物合成實施例 2

單體 1、11 及 4(45/25/30)之共聚合

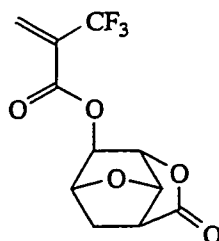
在 100-毫升燒瓶中注入 7.36 g 之單體 1，5.79 g 之單體 11，6.85 g 之單體 4，及 5.0 g 的甲苯。用氧清洗此系統，之後在氮氣下將 0.27 g 的 AIBN 加入混合物中。於 60°C 將此內容物攪拌 24 小時。使反應混合物冷卻至室溫且加入 400 g 的正己烷中，於其中將聚合物沈澱。使用正己烷清洗此聚合物，分離且在真空下於 40°C 乾燥 20 小時。

(55)

得到 12.9 g 的白色聚合物，稱為比較聚合物 2，其 M_w 為 8,100 且分散度 (M_w/M_n) 為 1.5，彼係經由 GPC 所測定。

由其 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的積分比例，發現比較聚合物 2 的共聚物組成物比例 (莫耳比) 為 44.5 : 25.5 : 30.0。

單體 11 展示如下。



單體11

比較聚合物合成實施例 3

單體 1、2 及 4(45/25/30)之共聚合

在 100-毫升燒瓶中注入 5.71 g 之單體 1，8.97 g 之單體 2，5.32 g 之單體 4，及 5.0 g 的甲苯。用氧清洗此系統，之後在氮氣下將 0.21 g 的 AIBN 加入混合物中。於 60°C 將此內容物攪拌 24 小時。使反應混合物冷卻至室溫且加入 400 g 的正己烷中，於其中將聚合物沈澱。使用正己烷清洗此聚合物，分離且在真空下於 40°C 乾燥 20 小時。得到 12.2 g 的白色聚合物，稱為比較聚合物 3，其 M_w 為 8,400 且分散度 (M_w/M_n) 為 1.5，彼係經由 GPC 所測定。

由其 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的積分比例，發現比較聚合物 4 的共聚物組成物比例 (莫耳比) 為 45.1 : 25.0 : 29.8。

(56)

比較聚合物合成實施例 4

單體 1、3 及 4(45/25/30)之共聚合

在 100-毫升燒瓶中注入 7.26 g 之單體 1，5.97 g 之單體 3，6.77 g 之單體 4，及 5.0 g 的甲苯。用氧清洗此系統，之後在氮氣下將 0.27 g 的 AIBN 加入混合物中。於 60°C 將此內容物攪拌 24 小時。使反應混合物冷卻至室溫且加入 400 g 的正己烷中，於其中將聚合物沈澱。使用正己烷清洗此聚合物，分離且在真空下於 40°C 乾燥 20 小時。得到 12.6 g 的白色聚合物，稱為比較聚合物 4，其 M_w 為 8,100 且分散度 (M_w/M_n) 為 1.5，彼係經由 GPC 所測定。

由其 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的積分比例，發現比較聚合物 4 的共聚物組成物比例(莫耳比)為 44.6 : 25.0 : 29.4。

光阻製備及曝光

可經由在一溶劑之中 (PGMEA)，依展示於表 1 的用量混合各聚合物(本發明聚合物 1 至 5，比較聚合物 1 至 4)、光酸產生劑、(PAG1 至 PAG3)、鹼性化合物 (TMMEA、AAA、及 AACN) 及溶解抑制劑 (DRI1)，且使用通常的方法加工，而製備光阻溶液。

在經塗覆有厚度 78 nm 的 ARC-29A 膜 (Nissan Chemicals Industries 公司) 之矽晶圓上，旋轉塗覆光阻溶液，然後在熱板上於 120°C 烘烤 90 秒，以生成厚度在 200 nm 的光阻膜。

經由 ArF 準分子雷射掃描模式 NSR-S305B (Nikon 公

(57)

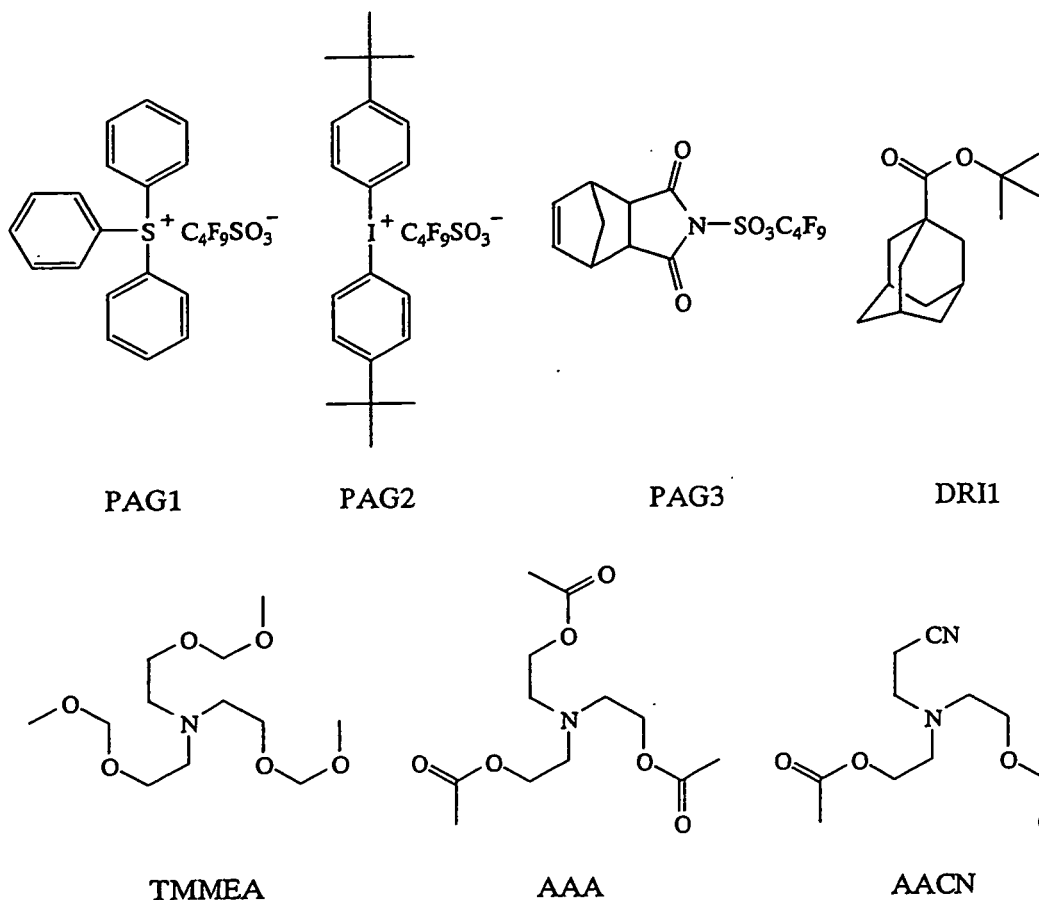
司，NA 0.68， σ 0.85，2/3 環狀照明，一般光罩)，並變化曝光劑用量，將光阻膜曝光。立即於曝光之後，於 110 °C 將光阻膜 (PEB) 烘烤 90 秒且然後 60 秒採用 2.38 wt% 的氫氧化四甲基銨之水溶液顯影，而得到正性圖案。

評估光阻圖案。在 0.12- μ m 線與空間 (1:1) 圖案的曝光劑量 (mJ/cm^2) 得到最佳劑量 E_{op} 。在劑量 E_{op} 下確定分隔的 L/S (1:1) 圖案的最小線寬 (nm) 為解析度。使用測量型 SEM 模式 S-9220 (Hitachi 公司)，測量 0.12- μ m L/S (1:1) 圖案的線緣粗糙度。其結果也展示於表 1。

表 1

聚合物 (pbw)	光酸產生劑 (pbw)	鹼性化合物 (pbw)	溶解抑制劑 (pbw)	溶劑 (pbw)	敏感性 (mJ/cm ²)	解析度 (nm)	線緣粗糙度 (nm)
聚合物 1 (100)	PAG1 (3)	TMMEA (0.4)	-	PGMEA (800)	35	110	6.8
聚合物 2 (100)	PAG1 (3)	TMMEA (0.4)	-	PGMEA (800)	31	110	6.5
聚合物 3 (100)	PAG1 (3)	TMMEA (0.2)	-	PGMEA (800)	28	110	6.3
聚合物 4 (100)	PAG1 (3)	TMMEA (0.2)	-	PGMEA (800)	26	110	6.9
聚合物 5 (100)	PAG1 (3)	TMMEA (0.2)	-	PGMEA (800)	24	110	7.2
聚合物 2 (100)	PAG2(4) PAG3(3)	TMMEA (0.4)	-	PGMEA (800)	33	110	7.6
聚合物 2 (100)	PAG1 (3)	AAA (0.4)	-	PGMEA (800)	35	110	6.5
聚合物 2 (100)	PAG1 (3)	AACN (0.4)	-	PGMEA (800)	35	105	6.6
聚合物 2 (100)	PAG1 (3)	TMMEA (0.4)	DRI1 (10)	PGMEA (800)	26	110	6.8
比較聚合物 1 (100)	PAG1 (3)	TMMEA (0.4)	-	PGMEA (800)	38	120	9.3
比較聚合物 2 (100)	PAG1 (3)	TMMEA (0.4)	-	PGMEA (800)	32	120	6.8
比較聚合物 3 (100)	PAG1 (3)	TMMEA (0.4)	-	PGMEA (800)	26	110	6.3
比較聚合物 4 (100)	PAG1 (3)	TMMEA (0.4)	-	PGMEA (800)	-	圖案倒塌	-

(59)



PGMEA：丙二醇單甲基醚乙酸酯

乾燥蝕刻測試

將各種聚合物各取 2 g 徹底溶於 10 g 的 PGMEA 中，且通過孔隙度 $0.2 \mu\text{m}$ 的濾膜，得到聚合物溶液。將此聚合物溶液旋轉塗覆在矽基材之上且烘烤，形成 300 nm 厚的聚合物膜。於如下二組條件下經由蝕刻，在聚合物膜上進行乾燥蝕刻試驗。在採用 CHF_3/CF_4 氣體的蝕刻測試之中，使用乾燥蝕刻儀器 TE-8500P (Tokyo Electron K.K.)。在一項蝕刻測試之中，採用 Cl_2/BCl_3 氣體乾燥蝕刻儀器 L-507D-L (Nichiden Anerba K.K.)。在各項測試中，測定聚合物膜厚度在蝕刻之前與在蝕刻之後的差異。蝕刻條件總

(60)

結於表 2。

表 2

	CHF ₃ /CF ₄ 氣體	Cl ₂ /BCl ₃ 氣體
艙壓 (Pa)	40.0	40.0
RF 功率 (W)	1000	300
Gap (mm)	9	9
氣流速率 (ml/min)	CHF ₃ : 30 CF ₄ : 30 Ar : 100	Cl ₂ : 30 BCl ₃ : 30 CHF ₃ : 100 O ₂ : 2
時間 (sec)	60	60

蝕刻試驗之結果展示於表 3。在此評估中，聚合物膜厚度差異愈低，即較少的膜損失意指更高的抗蝕性。可看出本發明光阻組合物具有比得上先前技術光阻組合物之抗蝕性。

(61)

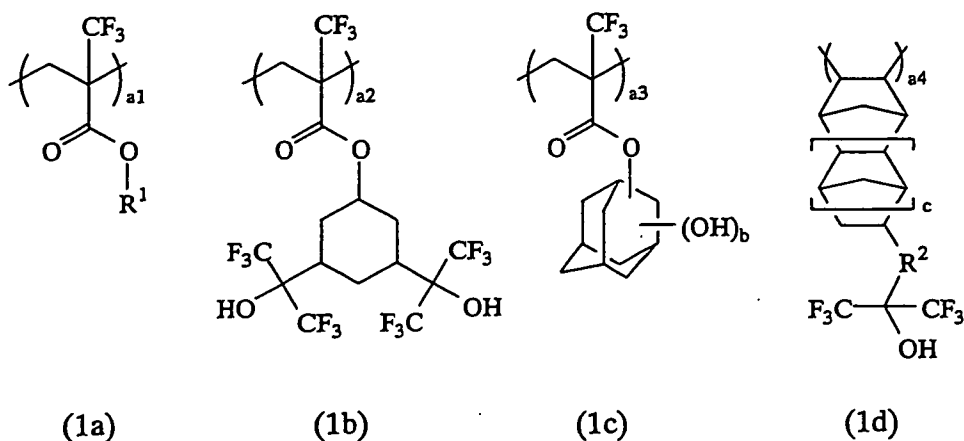
表 3

聚合物	CHF ₃ /CF ₄ 氣體蝕刻速率 (nm/min)	Cl ₂ /BCl ₃ 氣體蝕刻速率 (nm/min)
聚合物 1	150	170
聚合物 2	133	166
聚合物 3	132	162
聚合物 4	155	178
聚合物 5	140	166
比較聚合物 1	160	182
比較聚合物 2	160	188
比較聚合物 3	186	203
比較聚合物 4	135	168

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種具有通式(1a)至(1d)重複單元的聚合物，且其重量平均分子量為 1,000 至 500,000，



其中 R^1 為對酸不穩定的基團， R^2 為單鍵或亞甲基基團， a_1 、 a_2 、 a_3 、及 a_4 為如下範圍的數字： $0 < a_1 < 1$ ， $0 < a_2 < 1$ ， $0 < a_3 < 1$ ， $0 < a_4 < 1$ ，且 $0 < a_1 + a_2 + a_3 + a_4 \leq 1$ ， b 為 1 或 2，且 c 為 0 或 1。

2. 一種包含如申請專利範圍第 1 項之聚合物的光阻組合物。

3. 一種化學放大正型光阻組合物，包含(A)如申請專利範圍第 1 項之聚合物，(B)有機溶劑，及(C)光酸產生劑。

4. 如申請專利範圍第 3 項之光阻組合物，進一步包含(D)鹼性化合物。

5. 如申請專利範圍第 3 項之光阻組合物，進一步包含(E)溶解抑制劑。

(2)

6. 一種用以形成圖案的方法，其包含下列步驟：(1) 將申請專利範圍第 2 項的光阻組合物施用在基材上以形成塗層，(2)熱處理該塗層及透過光罩將此塗層曝光於波長至高達 200 nm 的高能量輻射，及(3)選擇性地熱處理此曝光過的塗層且用顯影劑將其顯影。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中高能量輻射為 ArF 準分子雷射。