【19】中華民國　　【12】專利公報　（B）

【11】證書號數：I939795

【45】公告日： 中華民國 115 (2026) 年 09 月 21 日

【51】Int. Cl.：　*C08F212/14 (2006.01)*　*C08F220/18 (2006.01)*
C08F220/38 (2006.01)　*C08F220/40 (2006.01)*
G03F7/004 (2006.01)　*H10P76/00 (2026.01)*

發明　　全 16 頁

【54】名　稱：光阻組成物

【21】申請案號：113129833　【22】申請日： 中華民國 113 (2024) 年 08 月 08 日

【11】公開編號：202528377　【43】公開日期： 中華民國 114 (2025) 年 07 月 16 日

【30】優 先 權： 2023/10/09　美國　63/588,880
2024/03/11　美國　18/601,835

【72】發 明 人： 楊立柏 (TW) YANG, LI-PO；賴韋翰 (TW) LAI, WEI-HAN；羅冠昕 (TW) LO, KUAN-HSIN；張慶裕 (TW) CHANG, CHING-YU

【71】申 請 人： 台灣積體電路製造股份有限公司 TAIWAN SEMICONDUCTOR MANUFACTURING COMPANY, LTD.
新竹市新竹科學工業園區力行六路八號

【74】代 理 人： 李世章；秦建譜

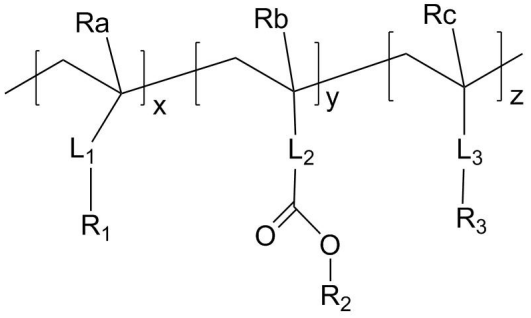
【56】參考文獻：

TW　200426510A　TW　202022492A
TW　202136913A　TW　202138449A
TW　202309995A　TW　202326814A
TW　202334748A

審查人員：曾俊豪

【57】申請專利範圍

1. 一種光阻組成物，包括：
一光活性化合物；以及
一含硫醇聚合物，具有以下結構(I)；



(I)
其中：
L_1、L_2 和 L_3 在每次出現時獨立地為一直接鍵或複數個連接鏈，該些連接鏈為氧代基(—O—)、羰基(—C(═O)—)、羰基氧基(—C(═O)—O—)、氧基羰基(—O—C(═O)—)、碳酸基(—O—C(═O)—O—)、C1 至 C20 伸烷基、C1 至 C20 雜伸烷基、C4 至 C20 環伸烷基、C4 至 C20 雜環伸烷基、C6 至 C20 伸芳基或 C5 至 C20 雜伸芳基；

R_1 在每次出現時獨立地為 C6 至 C20 的一芳基，其中該芳基係未經取代或經一鹵素、一羥基或 R_{s1} 取代；

R_2 在每次出現時獨立地為一酸不穩定基，其中該酸不穩定基係未經取代或經 R_{s1} 取代；

R_3 在每次出現時獨立地為 C1 至 C20 烷基、C1 至 C20 雜烷基、C4 至 C20 環伸烷基、C2 至 C30 雜環伸烷基、C6 至 C20 芳基、C5 至 C20 雜芳基或 R_{s1} 基；

R_{s1} 是 SH、C1 至 C20 硫代烷基、C3 至 C20 硫代環烷基、C1 至 C20 硫代羥基烷基、C2 至 C20 硫代烷氧基、C3 至 C20 硫代烷氧基烷基、硫代羧基、C2 至 C20 硫代烷基羧基、C4 至 C20 硫代環烷基羧基、C3 至 C20 硫代碳環基或 C3 至 C20 硫代雜環基；

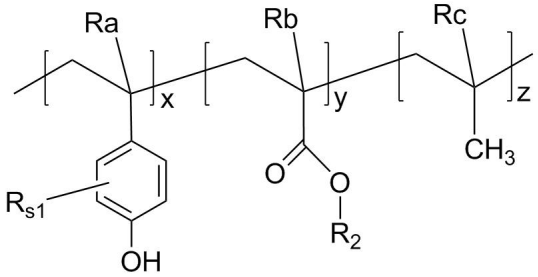
R_a、R_b 和 R_c 在每次出現時獨立地為 H 或一 C1 至 C3 烷基；以及

$0 < x < 1$、$0 < y < 1$ 和 $0 \quad z < 1$，前提是 R_1、R_2 和 R_3 中的一或多個包括 R_{s1}，使得該結構(I)的化合物包括至少一 R_{s1}。

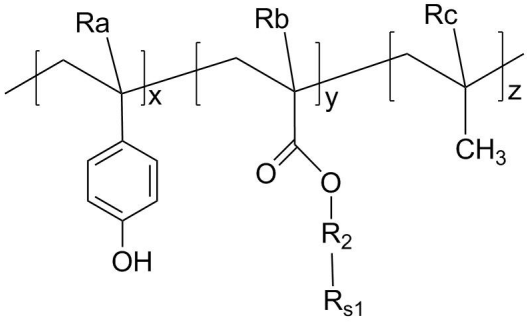
2. 如請求項 1 所述之光阻組成物，其中 R_1 是未經取代或經 R_{s1} 取代的羥苯基、未經取代或經 R_{s1} 取代的羥萘基、未經取代或經 R_{s1} 取代的羥蒽基、未經取代或經 R_{s1} 取代的苯基、未經取代或經 R_{s1} 取代的萘基或未經取代或經 R_{s1} 取代的蒽基。

3. 如請求項 1 所述之光阻組成物，其中 R_2 在每次出現時獨立地為未經取代或經 R_{s1} 取代的 C4 至 C12 烷基、未經取代或經 R_{s1} 取代的 C4 至 C12 環烷基、未經取代或經 R_{s1} 取代的 C4 至 C12 羥烷基、未經取代或經 R_{s1} 取代的 C4 至 C12 烷氧基、未經取代或經 R_{s1} 取代的 C4 至 C12 烷氧烷基或一未經取代或經 R_{s1} 取代的三維環狀結構。

4. 如請求項 1 所述之光阻組成物，其中該含硫醇聚合物具有複數個以下結構(Ia)、(Ib)、(Ic)和(Id)中的一種：

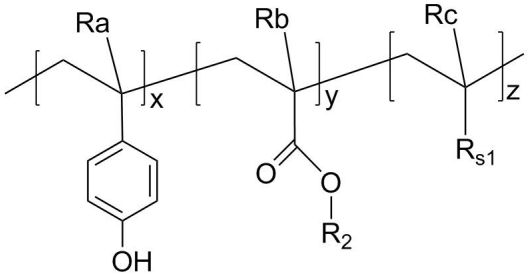


(Ia)、

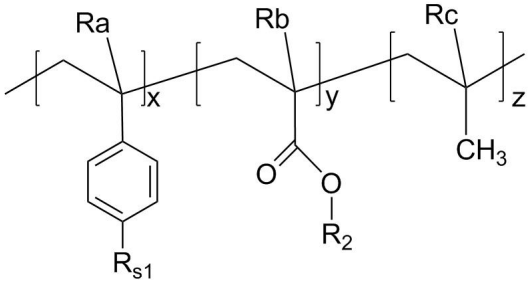


(Ib)、

(3)



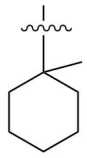
(Ic)或



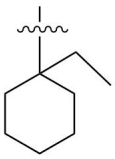
(Id),

其中 R_2 在每次出現時獨立地為 C4 至 C12 烷基、C4 至 C12 環烷基、C4 至 C12 羥烷基、C4 至 C12 烷氧基、C4 至 C12 烷氧烷基或一三維環狀結構。

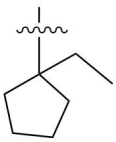
5. 如請求項 4 所述之光阻組成物，其中 R_2 具有以下結構中的一種：



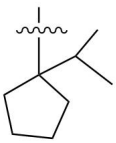
、



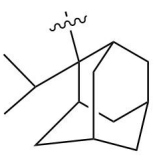
、



、

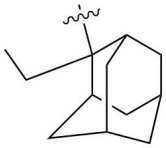


、

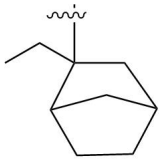


、

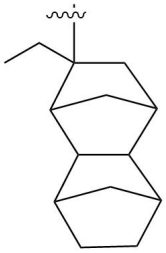
(4)



、



或



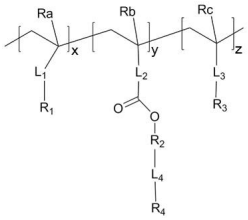
。

6. 一種光阻組成物，包括：

一起始劑；

一光酸產生劑；以及

一含硫醇聚合物，具有以下結構(II)；



(II)

其中：

L_1、L_2、L_3 和 L_4 在每次出現時獨立地為一直接鍵或複數個連接鏈，該些連接鏈為氧代基(—O—)、羰基(—C(═O)—)、羰基氧基(—C(═O)—O—)、氧基羰基(—O—C(═O)—)、碳酸基(—O—C(═O)—O—)、C1 至 C20 伸烷基、C1 至 C20 雜伸烷基、C4 至 C20 環伸烷基、C4 至 C20 雜環伸烷基、C6 至 C20 伸芳基或 C5 至 C20 雜伸芳基；

R_1 在每次出現時獨立地為 C6 至 C20 的一芳基，其中該芳基係未經取代或經一鹵素、一羥基或 R_{s1} 取代；

R_2 在每次出現時獨立地為一酸不穩定基；

R_3 在每次出現時獨立地為 C1 至 C20 烷基、C1 至 C20 雜烷基、C4 至 C20 環伸烷基、C2 至 C30 雜環伸烷基、C6 至 C20 芳基、C5 至 C20 雜芳基或 R_{s1} 基；

R_4 在每次出現時獨立地為包括一烯基或炔基的一自由基活性官能基；

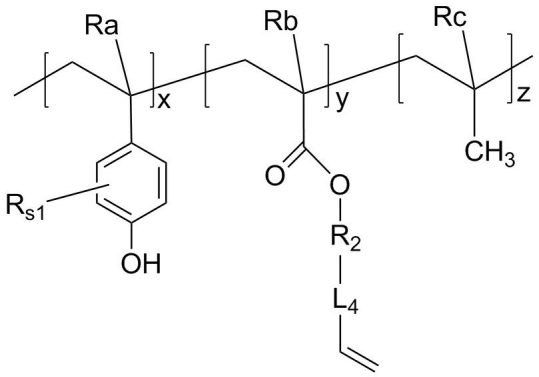
R_{s1} 是 SH、C1 至 C20 硫代烷基、C3 至 C20 硫代環烷基、C1 至 C20 硫代羥基烷基、C2 至 C20 硫代烷氧基、C3 至 C20 硫代烷氧基烷基、硫代羧基、C2 至 C20 硫代烷基羧基、C4 至 C20 硫代環烷基羧基、C3 至 C20 硫代碳環基或 C3 至 C20 硫代雜環基；

R_a、R_b 和 R_c 在每次出現時獨立地為 H 或一 C1 至 C3 烷基；以及

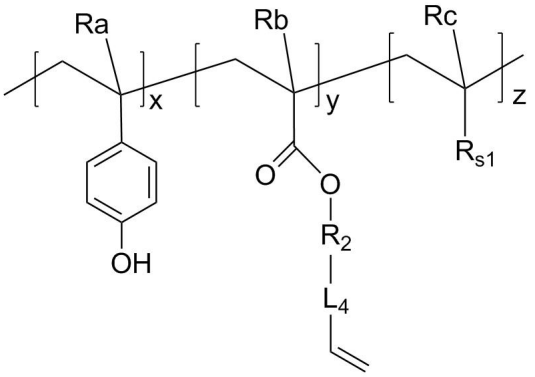
$0 < x < 1$、$0 < y < 1$ 和 $0 \quad z < 1$，前提是 R_1、R_3 或兩者都包括 R_{s1}，使得該結構(II)的化合物包括至少一 R_{s1}。

7. 如請求項 6 所述之光阻組成物，其中 R_2 在每次出現時獨立地為未經取代或經 R_{s1} 取代的 C4 至 C12 烷基、未經取代或經 R_{s1} 取代的 C4 至 C12 環烷基、未經取代或經 R_{s1} 取代的 C4 至 C12 羥烷基、未經取代或經 R_{s1} 取代的 C4 至 C12 烷氧基、未經取代或經 R_{s1} 取代的 C4 至 C12 烷氧烷基或一未經取代或經 R_{s1} 取代的三維環狀結構。

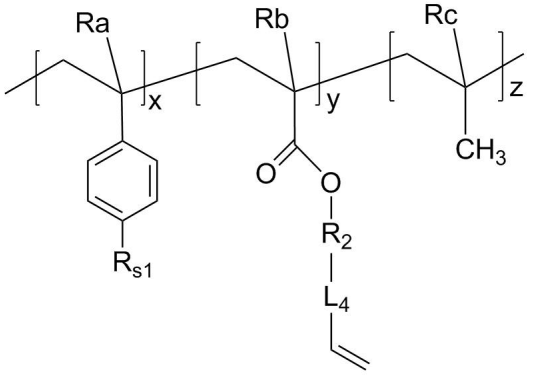
8. 如請求項 6 所述之光阻組成物，其中該含硫醇聚合物具有複數個以下結構(IIa)、(IIb)和(IIc)中的一種：



(IIa)、



(IIb)或



(IIc)，

其中 R_2 在每次出現時獨立地為 C4 至 C12 烷基、C4 至 C12 環烷基、C4 至 C12 羥烷基、C4 至 C12 烷氧基、C4 至 C12 烷氧烷基或一三維環狀結構。

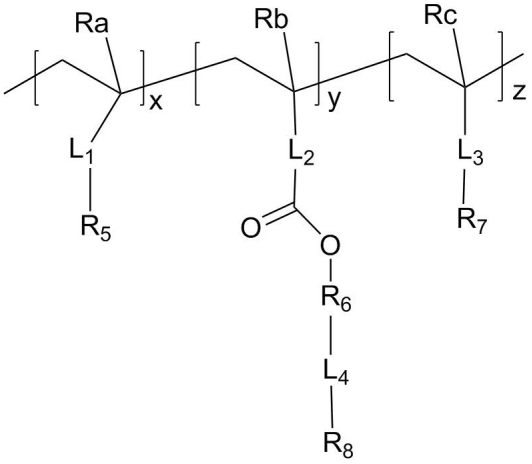
9. 一種光阻組成物，包括：

一起始劑；

一光酸產生劑；

一含硫醇交聯劑，包括二或多個硫醇基；以及

一無硫醇聚合物，具有以下結構(III)：



(III)

其中：

L_1、L_2、L_3 和 L_4 在每次出現時獨立地為一直接鍵或複數個連接鏈，該些連接鏈為氧代基(—O—)、羰基(—C(═O)—)、羰基氧基(—C(═O)—O—)、氧基羰基(—O—C(═O)—)、碳酸基(—O—C(═O)—O—)、C1 至 C20 伸烷基、C1 至 C20 雜伸烷基、C4 至 C20 環伸烷基、C4 至 C20 雜環伸烷基、C6 至 C20 伸芳基或 C5 至 C20 雜伸芳基；

R_5 在每次出現時獨立地為 C6 至 C20 的一芳基，其中該芳基係未經取代或經一鹵素或一羥基取代；

R_6 在每次出現時獨立地為一酸不穩定基；

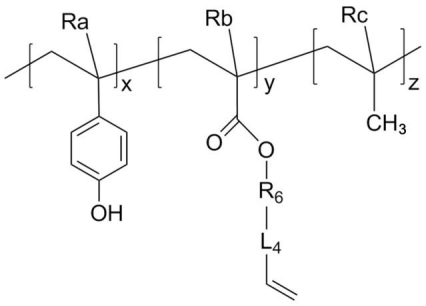
R_7 在每次出現時獨立地為 C1 至 C20 烷基、C1 至 C20 雜烷基、C4 至 C20 環伸烷基、C2 至 C30 雜環伸烷基、C6 至 C20 芳基或 C5 至 C20 雜芳基；

R_8 在每次出現時獨立地為選自一烯基或炔基的一自由基活性官能基；

R_a、R_b 和 R_c 在每次出現時獨立地為 H 或一 C1 至 C3 烷基；以及

$0 < x < 1$、$0 < y < 1$ 和 $0 \quad z < 1$。

10. 如請求項 9 所述的光阻組成物，其中該無硫醇聚合物具有以下結構(IIIa)：



(IIIa)

其中 R_6 為 C4 至 C12 烷基、C4 至 C12 環烷基、C4 至 C12 羥烷基、C4 至 C12 烷氧基、C4 至 C12 烷氧烷基或一三維環狀結構。

圖式簡單說明

本揭示內容之態樣在與隨附圖式一起研讀時自以下詳細描述內容來最佳地理解。請注意，根據行業標準慣例，各種特徵未按比例繪製。實際上，各種特徵之尺寸可為了論述清楚經任意地增大或減小。

第 1 圖是根據本揭示內容的一些實施方式的用於製造半導體裝置的方法的流程圖。

第 2A 圖至第 2G 圖是根據本揭示內容的一些實施方式的使用第 1 圖的方法製造的半導體裝置的剖面圖。

第 3A 圖示出根據本揭示內容的一些實施方式的透過氧化二硫化物的形成來交聯含硫醇聚合物的第一示例性圖示。

第 3B 圖示出根據本揭示內容的一些實施方式的使用交聯劑來用於交聯含硫醇聚合物的第二示例性圖示。

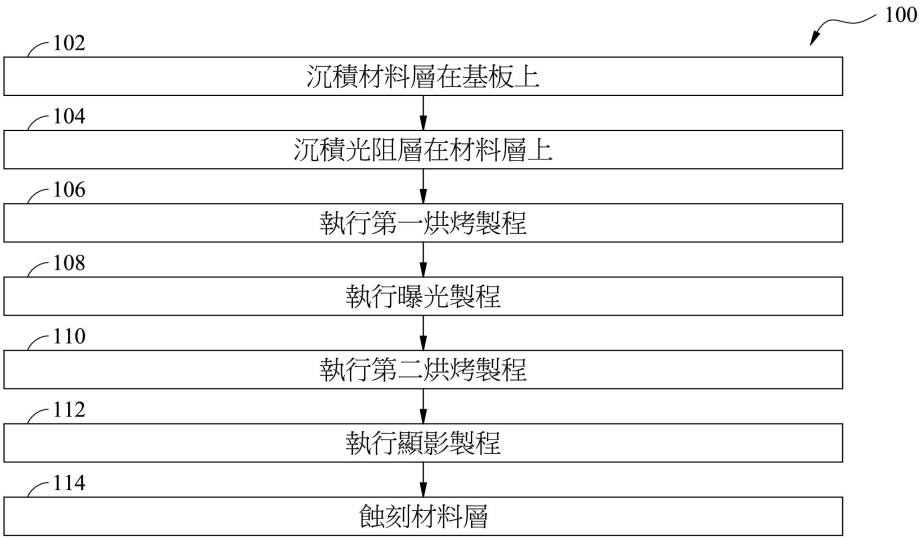
第 3C 圖示出根據本揭示內容的一些實施方式的用於交聯硫醇烯聚合物的第三示例性圖示。

第 4 圖示出根據本揭示內容的一些實施方式的示例性交聯劑。

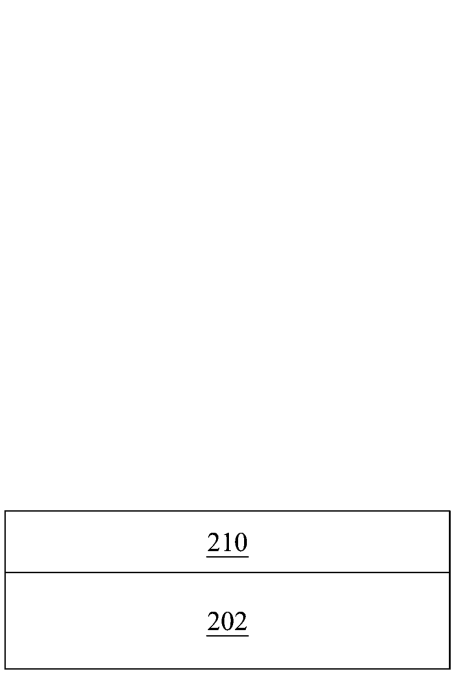
第 5 圖示出根據本揭示內容的一些實施方式的透過硫醇烯反應來用於交聯無硫醇聚合物的示例性圖示。

第 6A 圖示出根據本揭示內容的一些實施方式的光阻層的曝光區域中的聚合物的結構。

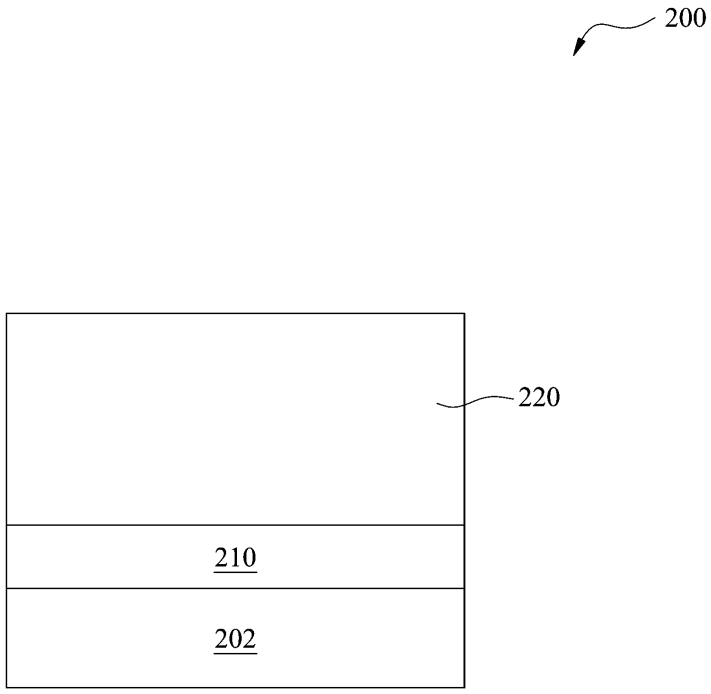
第 6B 圖示出根據本揭示內容的一些實施方式的第 6A 圖的光阻層的未曝光區域中的聚合物的結構。



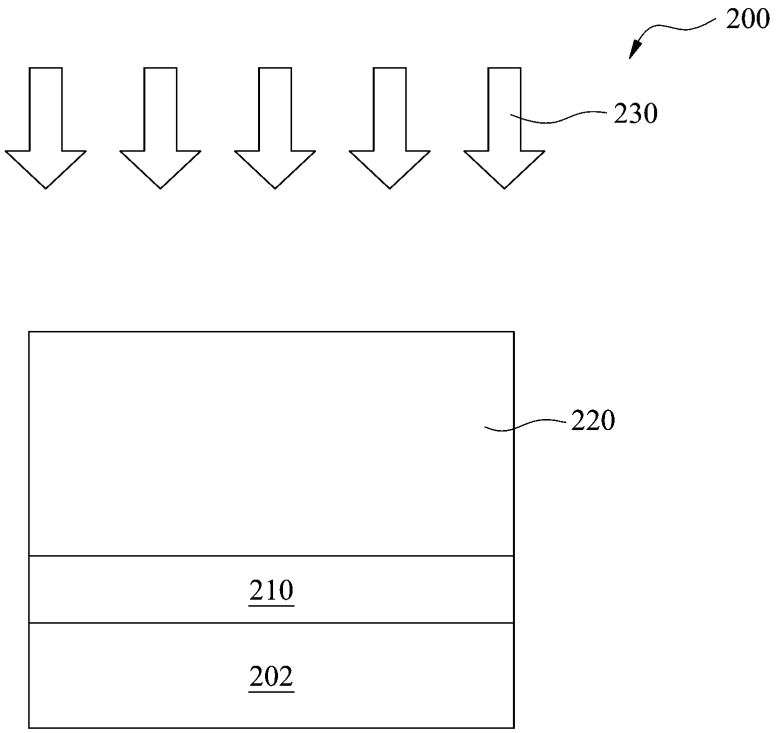
第 1 圖



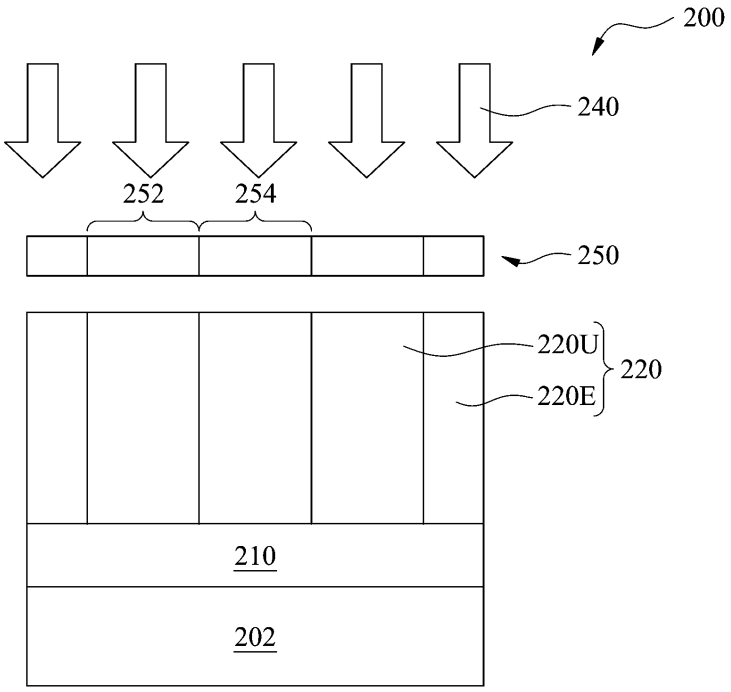
第 2A 圖



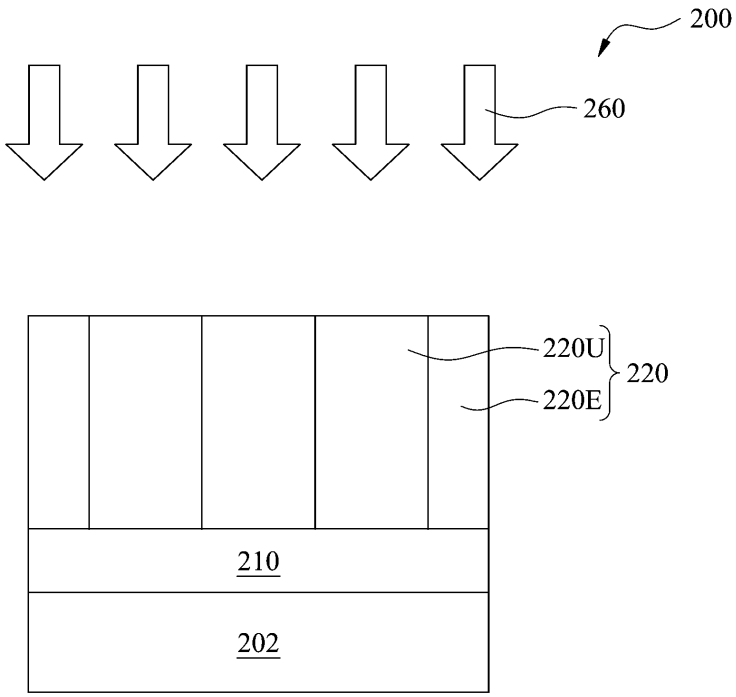
第 2B 圖



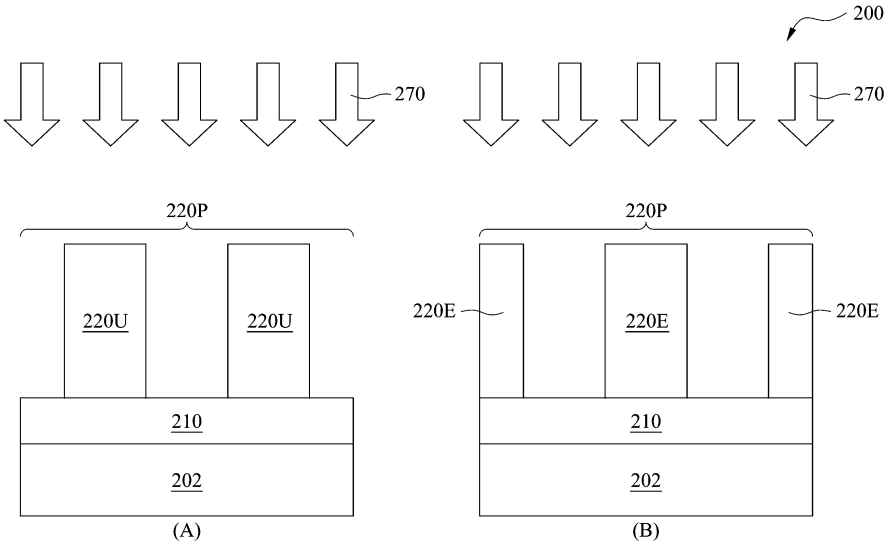
第 2C 圖



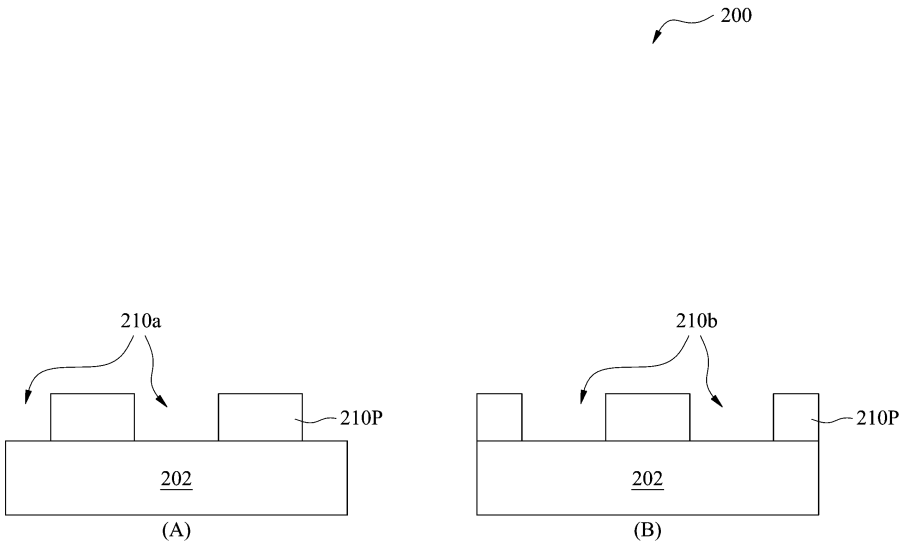
第 2D 圖


200
260
220U
220
220E
210
202

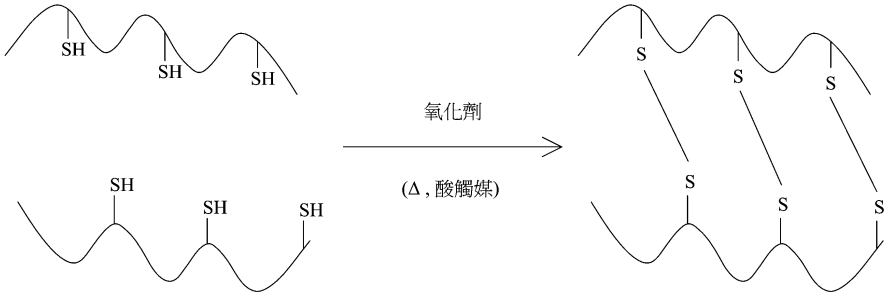
第 2E 圖


200
270
270
220P
220P
220U
220U
220E
220E
220E
210
210
202
202
(A)
(B)

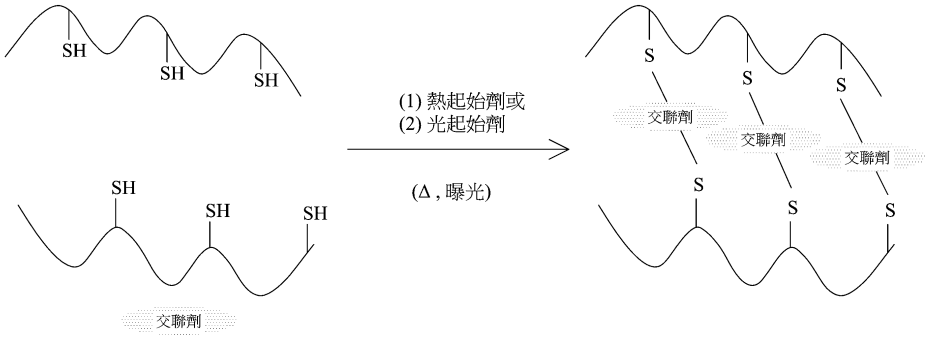
第 2F 圖


200
210a
210P
202
(A)
210b
210P
202
(B)

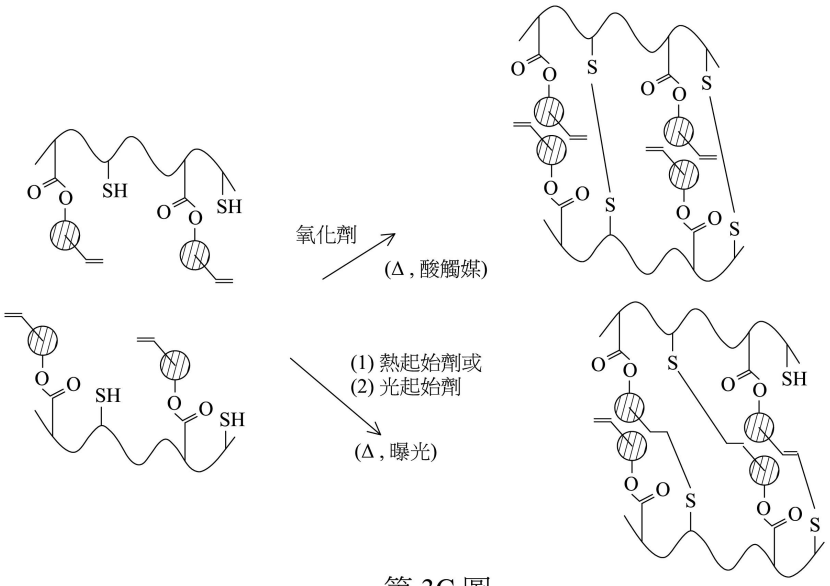
第 2G 圖


SH
SH
SH
SH
SH
SH
氧化劑
(Δ , 酸觸媒)
S
S
S
S
S
S

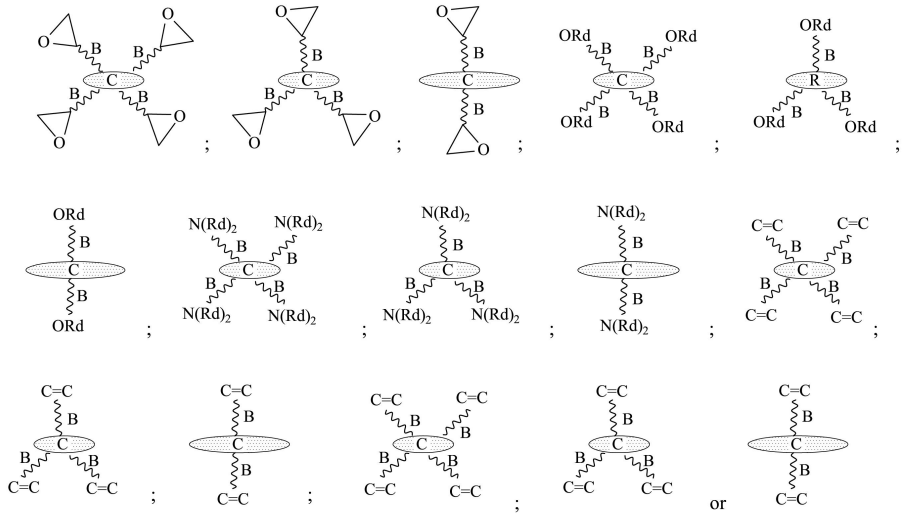
第 3A 圖


SH
SH
SH
SH
SH
SH
交聯劑
(1) 熱起始劑或
(2) 光起始劑
(Δ , 曝光)
S
S
S
交聯劑
交聯劑
交聯劑
S
S
S

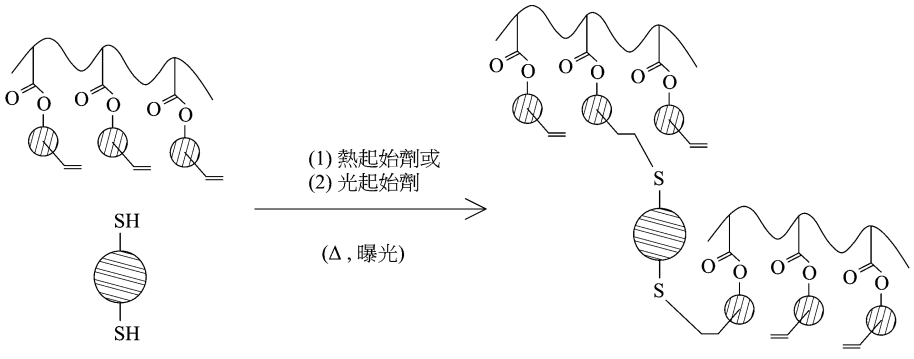
第 3B 圖


O
O
SH
O
O
SH
氧化劑
(Δ , 酸觸媒)
(1) 熱起始劑或
(2) 光起始劑
(Δ , 曝光)
S
SH

第 3C 圖

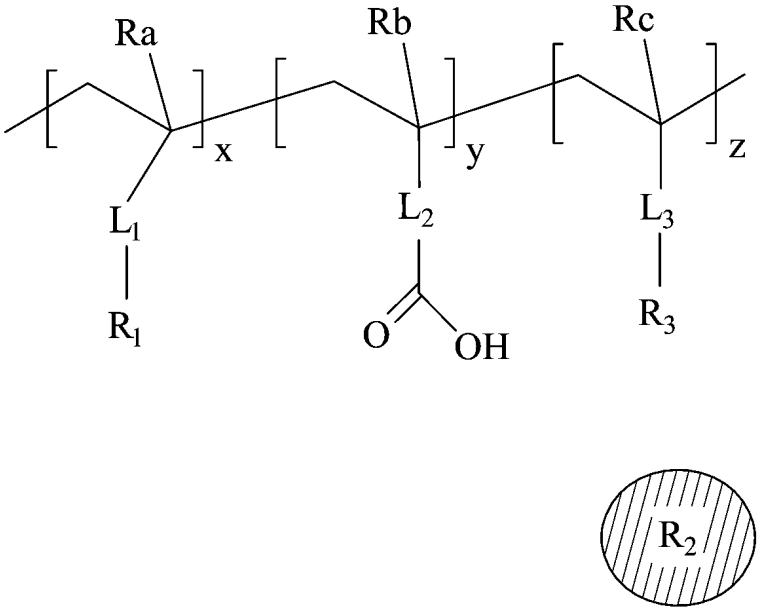


第 4 圖



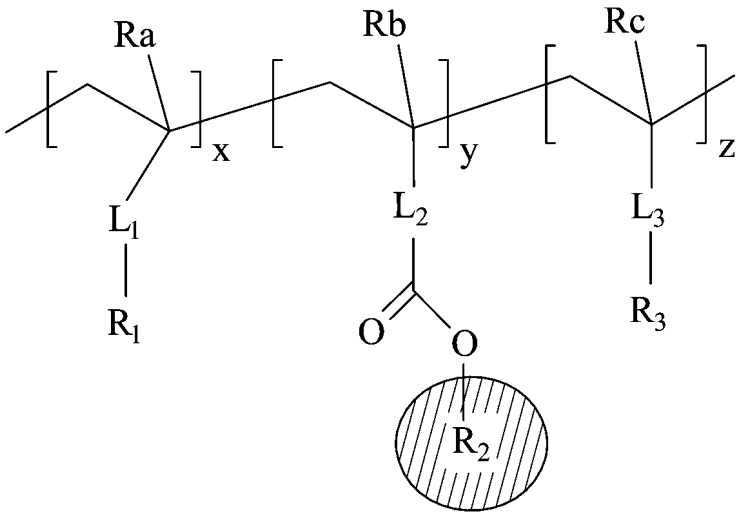
第 5 圖

曝光區域



第 6A 圖

未曝光區域



第 6B 圖