

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/039 (2006.01)

C08F 290/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580039939.8

[43] 公开日 2007年10月24日

[11] 公开号 CN 101061434A

[22] 申请日 2005.11.21

[21] 申请号 200580039939.8

[30] 优先权

[32] 2004.11.22 [33] US [31] 10/994,745

[86] 国际申请 PCT/IB2005/003517 2005.11.21

[87] 国际公布 WO2006/054173 英 2006.5.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.5.22

[71] 申请人 AZ 电子材料美国公司

地址 美国新泽西

[72] 发明人 F·M·胡里汉 R·R·达米尔

A·R·罗马诺 M·帕德马纳班

D·M·拉曼

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 王 健

权利要求书 6 页 说明书 32 页

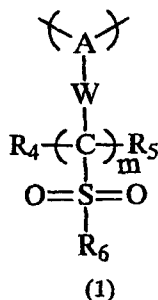
[54] 发明名称

深 UV 用光致抗蚀剂组合物及其方法

[57] 摘要

本发明涉及新型化学放大的光致抗蚀剂，其对 300nm - 100nm 的波长敏感，并且包含：a) 包含从聚合物骨架悬吊下的砷基团的新型聚合物，该聚合物不溶于碱性水溶液并且包含至少一个被酸不稳定基团保护的酸性结构部分，和 b) 在辐射下能够产生酸的化合物。本发明还涉及新型正性光致抗蚀剂组合物的成像方法。

1. 光致抗蚀剂组合物, 包含: 光酸产生剂和包含至少一个由结构1描述的单元的聚合物,



其中,

A是非芳族聚合物骨架;

W是单键或非芳族连接基;

$m=0-10$;

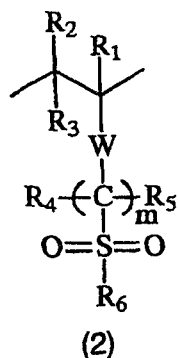
R_4 和 R_5 独立地是氢、 (C_1-C_{18}) 烷基、 SO_2R_7 、 $C(O)R_7$ 、 $(CH_2)_nSO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCOR_7$ 、 $(CH_2)_nOR_7$ 、 $CO_2(CH_2)_nCO_2R_7$ 、 $O(CH_2)_nCO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCO_2R_7$ 、被酸不稳定基团保护的酸性结构部分, R_4 和 R_5 连接起来形成未取代或取代的烷基环状结构, R_4 和 R_5 连接起来形成未取代或取代的其内部包含砷、醚、羰基、羧基和其它杂性结构部分的烷基环状结构, 其中 R_7 选自 $(CH_2)_nCN$, 氢, (C_1-C_{18}) 线性、支化或环状烷基, 和被酸不稳定基团保护的酸性结构部分;

R_6 独立地是 (C_1-C_{18}) 线性、支化或环状烷基, 酸不稳定基团, $(CH_2)_nSO_2R_7$, $(CH_2)_nCOR_7$, $(CH_2)_nOR_7$, $(CH_2)_nCO_2R_7$, 其中 R_7 选自 $(CH_2)_nCN$, 氢, (C_1-C_{18}) 线性、支化或环状烷基, 和酸不稳定基团; 和, 任选地,

R_5 和 R_6 连接起来形成未取代或取代的含砷基团的环状烷基单元; 和 $n=1-18$ 。

2. 根据权利要求1的组合物, 其中A是选自脂族多环单元和脂族单环单元的环状单元。

3. 根据权利要求1或2的组合物, 其中所述结构1的单元进一步由结构2描述,



其中，

R_1 - R_3 独立地选自氢、氟基和 (C_1-C_{10}) 烷基，

A是非芳族聚合物骨架；

W是单键或非芳族连接基；

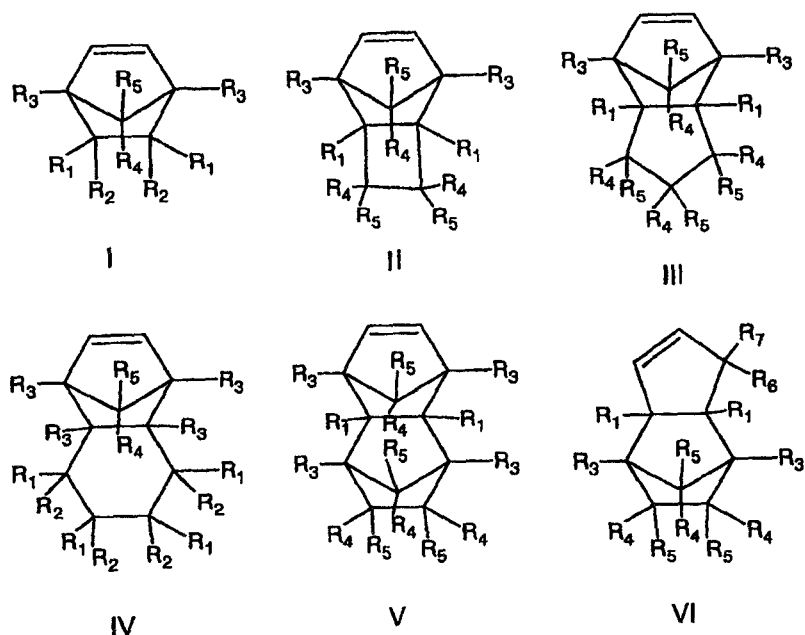
$m=0-10$ ；

R_4 和 R_5 独立地是氢、 (C_1-C_{18}) 烷基、 SO_2R_7 、 $C(O)R_7$ 、 $(CH_2)_nSO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCOR_7$ 、 $(CH_2)_nOR_7$ 、 $CO_2(CH_2)_nCO_2R_7$ 、 $O(CH_2)_nCO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCO_2R_7$ 、被酸不稳定基团保护的酸性结构部分， R_4 和 R_5 连接起来形成未取代或取代的烷基环状结构， R_4 和 R_5 连接起来形成未取代或取代的其内部包含砷、醚、羰基、羧基和其它杂性结构部分的烷基环状结构，其中 R_7 选自 $(CH_2)_nCN$ ，氢， (C_1-C_{18}) 线性、支化或环状烷基，和酸不稳定基团；

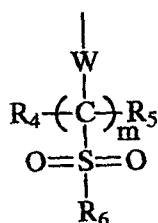
R_6 独立地是 (C_1-C_{18}) 线性、支化或环状烷基，酸不稳定基团， $(CH_2)_nSO_2R_7$ ， $(CH_2)_nCOR_7$ ， $(CH_2)_nOR_7$ ， $(CH_2)_nCO_2R_7$ ；其中 R_7 选自 $(CH_2)_nCN$ ，氢， (C_1-C_{18}) 线性、支化或环状烷基，和被酸不稳定基团保护的酸性结构部分；和，任选地，

R_5 和 R_6 连接起来形成未取代或取代的含砷基团的环状烷基单元；和
 $n=1-18$ 。

4. 根据权利要求1-3中一项的组合物，其中所述结构1的单元选自衍生自以下单体的那些，



其中，在上述结构中， R_1 - R_7 独立地是H、 (C_1-C_8) 烷基、 (C_1-C_8) 氟代烷基，并且 R_1 - R_6 中至少一个形成结构3的单元，



其中，

W是单键或非芳族连接基；

$m=0-5$ ；

R_4 和 R_5 独立地是氢、 (C_1-C_{18}) 烷基、 SO_2R_7 、 $C(O)R_7$ 、 $(CH_2)_nSO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCOR_7$ 、 $(CH_2)_nOR_7$ 、被酸不稳定基团保护的酸性结构部分， R_4 和 R_5 连接起来形成未取代或取代的烷基环状结构， R_4 和 R_5 连接起来形成未取代或取代的其内部包含砷、醚、羰基、羧基和其它杂性结构部分的烷基环状结构，其中 R_7 选自 $(CH_2)_nCN$ ，氢， (C_1-C_{18}) 线性、支化或环状烷基，和酸不稳定基团；

R_6 独立地是 (C_1-C_{18}) 线性、支化或环状烷基，被酸不稳定基团保护的酸性结构部分， $(CH_2)_nSO_2R_7$ ， $(CH_2)_nCOR_7$ ， $(CH_2)_nOR_7$ ；其中 R_7 选自 $(CH_2)_nCN$ ，氢， (C_1-C_{18}) 线性、支化或环状烷基，和酸不稳定基团；和，任选地，

R_5 和 R_6 连接起来形成未取代或取代的含砷基团的环状烷基单元；和
 $n=1-18$ 。

5. 根据权利要求1-4中一项的组合物，其中W选自脂族环状烷基、脂族线性或支化烷基、羰基(CO)、羧基(C(O)-O)、氧羰基(O-C(O))、碳酸酯(O-C(O)-O)、砷(SO₂)、亚砷(SO)、氧(O)和硫(S)，和含悬挂基团的脂族环状烷基，所述悬挂基团选自羰基(CO)、羧基(C(O)-O)、氧羰基(O-C(O))、碳酸酯(O-C(O)-O)、砷(SO₂)、亚砷(SO)、氧(O)和硫(S)。

6. 根据权利要求1-5中一项的组合物，其中W选自(C₁-C₈)线性烷基、(C₁-C₈)支化烷基、取代的一环烷基、未取代的一环烷基、取代的多环烷基和未取代的多环烷基。

7. 根据权利要求1-6中一项的组合物，其中所述聚合物是均聚物。

8. 根据权利要求1-7中一项的组合物，其中结构1没有氟化。

9. 根据权利要求1-6中一项或8的组合物，其中所述聚合物还包含至少一个共聚单体单元。

10. 根据权利要求9的组合物，其中所述共聚单体单元衍生自选自环酸酐、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基缩醛和环状烯烃的单体。

11. 正性光致抗蚀剂组合物的成像方法，包括以下步骤：

a) 用权利要求1-10中一项的光致抗蚀剂组合物的薄膜涂覆基材；

b) 焙烧所述基材至基本上除去溶剂；

c) 将所述光致抗蚀剂薄膜成像辐射；

d) 焙烧所述光致抗蚀剂薄膜；和

e) 使用碱性显影剂将所述经辐射的光致抗蚀剂薄膜显影。

12. 根据权利要求11的方法，还包括在涂覆所述光致抗蚀剂之前在所述基材上涂覆抗反射性薄膜。

13. 根据权利要求12的方法，其中所述抗反射性涂层在193nm下是敏感的。

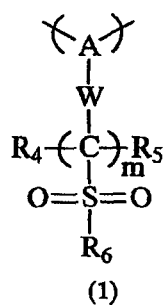
14. 根据权利要求11-13中一项的方法，其中使用浸渍光刻将所述光致抗蚀剂薄膜成像辐射。

15. 根据权利要求11-14中一项的方法，其中用具有100nm-300nm波长的光将所述光致抗蚀剂薄膜成像辐射。

16. 根据权利要求11-15中一项的方法，其中步骤d)中的加热是在热板上在大约90℃-大约150℃的温度下加热大约30秒-大约180秒。

17. 根据权利要求11-16中一项的方法，其中所述碱性显影剂包含氢氧化四甲基铵的水溶液。

18. 权利要求1-10中一项所述的聚合物，包含至少一个由结构1描述的单元，



其中，

A是非芳族聚合物骨架；

W是单键或非芳族连接基；

m=0-10；

R₄和R₅独立地是氢、(C₁-C₆)烷基、SO₂R₇、C(O)R₇、(CH₂)_nSO₂R₇、(CH₂)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇、被酸不稳定基团保护的酸性结构部分，R₄和R₅连接起来形成未取代或取代的烷基环状结构，R₄和R₅连接起来形成未取代或取代的其内部包含砘、醚、羰基、羧基和其它杂性结构部分的烷基环状结构，其中R₇选自(CH₂)_nCN，氢，(C₁-C₁₀)线性、支化或环状烷基，和酸不稳定基团；

R₆独立地是(C₁-C₁₀)线性、支化或环状烷基，被酸不稳定基团保护的酸性结构部分，(CH₂)_nSO₂R₇，(CH₂)_nCOR₇，(CH₂)_nOR₇；其中R₇选自(CH₂)_nCN，氢，(C₁-C₁₀)线性、支化或环状烷基，和酸不稳定基团；和，任选地，

R₅和R₆连接起来形成未取代或取代的含砘基团的环状烷基单元；和n=1-10。

19. 如权利要求18所述的聚合物作为光致抗蚀剂组合物的组分的用途。

20. 如权利要求1-10中一项所述的光致抗蚀剂组合物在用于制造小型化电子元件的微光刻方法中的用途。

深UV用光致抗蚀剂组合物及其方法

技术领域

本发明涉及新型聚合物和包含所述新型聚合物的对深紫外线中的辐射敏感的光致抗蚀剂组合物,尤其是在100-300纳米内敏感的正作用光致抗蚀剂。本发明还涉及本发明光致抗蚀剂组合物的成像方法。

背景技术

光致抗蚀剂组合物用于缩微平版印刷方法中,这些方法例如在计算机芯片和集成电路的制造中用于制造小型化电子元件。通常,在这些方法中,首先将光致抗蚀剂组合物的薄涂膜施涂于基底材料上,例如用于制造集成电路的硅圆片。然后焙烧该已涂覆的基材以蒸发该光致抗蚀剂组合物中的任何溶剂并将该涂层固定到该基材上。该涂覆在基材上的光致抗蚀剂接下来经历暴露在辐射下的成像曝光。

辐射曝光导致该涂覆表面的曝光区域中发生化学转变。目前,可见光、紫外(UV)光、电子束和X射线辐射能量是微光刻方法中常用的辐射类型。在这一成像曝光之后,用显影剂溶液处理该已涂覆的基材以溶解和除去该光致抗蚀剂已辐射曝光的或未曝光的区域。

半导体装置小型化的趋势已经引起使用对越来越低的辐射波长敏感的新的光致抗蚀剂,并且还引起使用尖端多级系统来克服与此类小型化有关的困难。存在两类光致抗蚀剂组合物,负作用和正作用型。当负作用光致抗蚀剂组合物在辐射下成像曝光时,抗蚀剂组合物的暴露在辐射下的区域变得不太溶于显影剂溶液(例如发生交联反应),然而光致抗蚀剂涂层的未曝光区域保持相对可溶于此种溶液。因此,用显影剂对曝光过的负作用抗蚀剂的处理使得光致抗蚀剂涂层的未曝光区域被除去并在该涂层中产生负像,从而不会覆盖其上沉积了光致抗蚀剂组合物的底层基材表面的所需部分。

另一方面，当正作用光致抗蚀剂组合物在辐射下成像曝光时，该光致抗蚀剂组合物暴露在辐射下的那些区域变得更加溶于显影剂溶液（例如发生重排反应），然而没有曝光的那些区域保持相对不溶于该显影剂溶液。因此，用显影剂对曝光过的正作用光致抗蚀剂的处理使得涂层的曝光区域被除去并在光致抗蚀涂层中产生正像。同样，暴露出底层表面的所需部分。

光致抗蚀剂分辨率定义为在曝光和显影之后该抗蚀剂组合物在高像边缘锐度下能从光掩膜转移到基材的最小特征。在目前的许多制造应用中，数量级小于一微米的抗蚀剂分辨率是必要的。此外，几乎总是希望已显影的光致抗蚀剂壁面轮廓近似垂直于基材。抗蚀剂涂层已显影和未显影区域之间的这些划界转化成掩模图像到基材上的精确图案转移。随着朝着小型化的努力降低了设备的临界尺寸，这甚至变得更加重要。

当需要亚半微米几何结构时，也可以使用对短波长（大约100nm-大约300nm）敏感的光致抗蚀剂。包含非芳族聚合物、光酸产生剂、任选地，溶解性抑制剂、和溶剂的光致抗蚀剂是尤其优选的。

高分辨率、化学放大的、深紫外线（100-300nm）正和负色性光致抗蚀剂可用来将具有小于四分之一微米几何结构的图像形成图案。将化学放大的抗蚀剂用于适用于亚四分之一微米设计规则的光刻，在该化学放大抗蚀剂中，一个光产生的质子将数个酸不稳定基团催化分解。与常规的酚醛清漆二偶氮萘醌抗蚀剂相比，由于所述催化反应，所得抗蚀剂的敏感度相当高。迄今为止，存在三种主要的在小型化中提供显著进步的深紫外线（uv）曝光技术，这些技术是在248nm、193nm和157nm下发射辐射的激光器。此类光致抗蚀剂的实例在以下专利中给出并将它们在此引入作为参考，US 4,491,628、US 5,843,624和US 5,350,660。用于248nm的光致抗蚀剂通常基于取代的多羟基苯乙烯及其共聚物。另一方面，用于193nm曝光的光致抗蚀剂需要非芳族聚合物，因为芳族化合物在该波长下是不透明的。通常，将脂环烃引入该聚合物以补充由于缺少芳族化合物损失的耐蚀刻性。

基于化学放大机理的光致抗蚀剂用于248和193nm应用。然而，可应用于248nm的光致抗蚀剂材料不可以在193nm下使用，这归因于用于248nm应用的聚(4-羟基苯乙烯)基聚合物的高吸收性。193nm应用通常需要非芳族化合物。不可以使用开链脂族树脂，这归因于这些材料的非常高的蚀刻速率。侧链中具有成环结构如三环十二烷基和主链中具有金刚烷或环烯的聚合物显示提供近似于聚(4-羟基苯乙烯)聚合物的耐刻蚀性[Nakano等人的Proc. SPIE 3333, 43 (1998), Nozaki等人、Wallow等人的Proc. SPIE 3333, 92 (1998), 和J.C. Jung等人的Proc. SPIE 3333, 11, (1998)]。

Houlihan等人(US 5,843,624)公开了用于光致抗蚀剂应用的聚合物，该聚合物是由环状烯烃、马来酸酐和取代或未取代的丙烯酸酯制成的聚合物。

含内酯基团的共聚单体在US 6,447,980和US 2001/0044070中进行了公开。本申请人已经发现在该光致抗蚀剂的加工条件过程中，内酯基团具有开环的倾向，这引起该聚合物的交联。因此，仍需要用更适合的基团代替内酯基团。本申请人还发现，用砜基团替换内酯基团可以为聚合物提供稳定性和改进的亲水性，从而改进光致抗蚀剂的光刻性能。US 2003/02196678公开了氟化的砜和磺化的聚合物用作157nm光致抗蚀剂。

在含砜聚合物的另一个应用中，已经发现，此类聚合物的涂层还具有高的折射指数，为了进一步改进光致抗蚀剂的分辨率和焦深，浸渍光刻是最近已经用来扩展深uv光刻成像的分辨率限制的技术。在干式光刻成像的传统方法中，让空气或某些其它低折射指数气体位于透镜和晶片平面之间。这种折射指数方面的急剧变化导致在镜头边缘的射线经历全内反射而不会传输到晶片。在浸渍光刻中，流体存在于该物镜和该晶片之间使得高阶光能够参与在该晶片平面成象。用这样的方式，该光学透镜的有效数值孔径(NA)可以增加到大于一，其中 $NA_{wet} = n_i \sin \theta$ ，其中 NA_{wet} 是采用浸渍光刻的数值孔径， n_i 是浸渍液体的折射指数和 $\sin \theta$ 是该镜头的角孔径。增加该镜头和该光致抗蚀剂之间

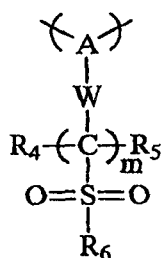
的介质的折射指数允许获得更大的分辨能力和焦深。这又会在IC装置的制造中产生更大的工艺宽容度。浸渍光刻方法在Switkes等人的“Immersion liquids for lithography in deep ultraviolet”第5040卷, 690-699页, Proceedings of SPIE中进行了描述, 并在此引入作为参考。在浸渍光刻中有用的光致抗蚀剂具有高的折射指数也是合乎需要的。本发明人已经发现, 含有从聚合物骨架悬吊下的砷基团的光致抗蚀剂聚合物为聚合物提供高的折射指数。聚合物的折射指数与该聚合物中的砷含量成正比。

本发明涉及化学放大的体系, 其对300nm-100nm的波长敏感, 并且包含: a) 不溶于碱性水溶液并且包含至少一个酸不稳定基团的新型聚合物, 和b) 在辐射下能够产生酸的化合物。当配制成光致抗蚀剂时本发明的新型聚合物为光致抗蚀剂提供优异的光刻性能。本发明还涉及包含碱溶性聚合物、溶解抑制剂和在辐射下能够产生酸的化合物的光致抗蚀剂。

发明概述

本发明涉及新型化学放大的光致抗蚀剂, 其对300nm-100nm的波长敏感, 并且包含: a) 包含从聚合物骨架悬吊下的砷基团的新型聚合物, 该聚合物不溶于碱性水溶液并且包含至少一个被酸不稳定基团保护的酸性结构部分, 和b) 在辐射下能够产生酸的化合物。本发明还涉及所述光致抗蚀剂在微光刻方法中用于制造小型化电子元件的用途。本发明还涉及新型正性光致抗蚀剂组合物的成像方法。本发明进一步涉及光致抗蚀剂的成像方法, 其中所述光致抗蚀剂具有包含本发明聚合物的涂层, 该方法尤其用于浸渍光刻。本发明还涉及包含从聚合物骨架上悬吊下的砷基团的新型聚合物。本发明还涉及所述聚合物用作光致抗蚀剂组合物的组分的用途。本发明进一步涉及光致抗蚀剂组合物, 其包含: 包含从聚合物骨架上悬吊下的砷基团的碱溶性新型聚合物、溶解抑制剂和光酸产生剂。

本发明的聚合物进一步如结构1所述。



结构1

其中，

A是非芳族聚合物骨架；

W是单键或非芳族连接基；

m=0-10；

R₄和R₅独立地是氢、(C₁-C₁₈) 烷基、SO₂R₇、C(O)R₇、(CH₂)_nSO₂R₇、(CH₂)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇、CO₂(CH₂)_nCO₂R₇、O(CH₂)_nCO₂R₇、(CH₂)_nCO₂R₇、被酸不稳定基团保护的酸性结构部分，R₄和R₅连接起来形成未取代或取代的烷基环状结构，R₄和R₅连接起来形成未取代或取代的烷基环状结构，该环状结构在其内部包含砷、醚、羰基、羧基和其它杂性结构部分，其中R₇选自(CH₂)_nCN，氢，(C₁-C₁₈) 线性、支化或环状烷基，和酸不稳定基团；

R₆独立地是(C₁-C₁₈) 线性、支化或环状烷基，被酸不稳定基团保护的酸性结构部分，(CH₂)_nSO₂R₇，(CH₂)_nCOR₇，(CH₂)_nOR₇，(CH₂)_nCO₂R₇，其中R₇选自(CH₂)_nCN，氢，(C₁-C₁₈) 线性、支化或环状烷基，和酸不稳定基团；和，任选地，

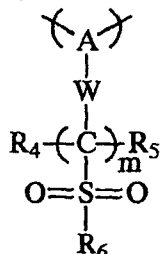
R₅和R₆连接起来形成未取代或取代的含砷基团的环状烷基单元；和n=1-18。

发明详述

本发明涉及新型化学放大的光致抗蚀剂，其对300nm-100nm的波长敏感，并且包含：a) 包含砷基的新型聚合物，该聚合物不溶于碱性水溶液并且包含至少一个被酸不稳定基团保护的酸结构部分，和b) 在辐射下能够产生酸的化合物。本发明的新型聚合物包含至少一个具有从聚合物骨架上悬吊下的砷基团的单元。本发明还涉及新型正性光致抗蚀剂组合物

的成像方法。本发明进一步涉及光致抗蚀剂的成像方法，其中所述光致抗蚀剂具有包含本发明聚合物的涂层，该方法尤其用于浸渍光刻。

本发明的聚合物可以进一步如结构1所述，



结构1

其中，

A是非芳族聚合物骨架；

W是单键或非芳族连接基；

m=0-10，优选m=0-5；

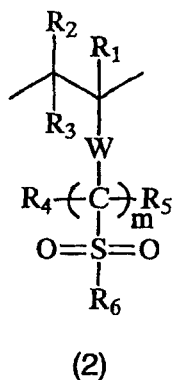
R₄和R₅独立地是氢、(C₁-C₁₈，优选C₁-C₁₀)烷基、SO₂R₇、C(O)R₇、(CH₂)_nSO₂R₇、CO₂(CH₂)_nCO₂R₇、O(CH₂)_nCO₂R₇、(CH₂)_nCO₂R₇、(CH₂)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇、被酸不稳定基团保护的酸性结构部分，R₄和R₅连接起来形成未取代或取代的烷基环状结构，R₄和R₅连接起来形成未取代或取代的烷基环状结构，该环状结构在其内部包含砜、醚、羰基、羧基和其它杂性结构部分，其中R₇选自(CH₂)_nCN，氢，(C₁-C₁₈，优选C₁-C₁₀)线性、支化或环状烷基，和酸不稳定基团；

R₆独立地是(C₁-C₁₈，优选C₁-C₁₀)线性、支化或环状烷基，被酸不稳定基团保护的酸性结构部分，(CH₂)_nSO₂R₇，(CH₂)_nCO₂R₇，(CH₂)_nCOR₇，(CH₂)_nOR₇，其中R₇选自(CH₂)_nCN，氢，(C₁-C₁₈，优选C₁-C₁₀)线性、支化或环状烷基，和被酸不稳定基团保护的酸性结构部分；和，任选地，

R₅和R₆连接起来形成未取代或取代的含砜基团的环状烷基单元；和n=1-18，优选1-10。

本发明的聚合物包含至少一个结构1的单元。聚合物的骨架(结构1中的单元A)衍生自脂族不饱和或烯属单体，所述单体可以是线性或环状的。可以形成聚合骨架的单体的实例是取代或未取代的不饱和化合物，它们可以是环状或线性的。

聚合物骨架可以是取代或未取代的衍生自不饱和单体的乙烯链，其中骨架单元与砷基团直接地连接或者可以通过另一个连接用脂族结构部分进行连接。一般而言，在一个实施方案中，结构1的聚合单元可以进一步由结构2定义。



其中，

R_1 - R_3 独立地选自氢、氰基和 (C_1 - C_{10}) 烷基，

W是单键或非芳族连接基；

$m=0-10$ ；

R_4 和 R_5 独立地是氢、(C_1 - C_{18} ，优选 C_1 - C_{10}) 烷基、 SO_2R_7 、 $C(O)R_7$ 、 $(CH_2)_nSO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCOR_7$ 、 $(CH_2)_nOR_7$ 、 $CO_2(CH_2)_nCO_2R_7$ 、 $O(CH_2)_nCO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCO_2R_7$ 、被酸不稳定基团保护的酸性结构部分， R_4 和 R_5 连接起来形成未取代或取代的烷基环状结构， R_4 和 R_5 连接起来形成未取代或取代的烷基环状结构，该环状结构在其内部包含砷、醚、羰基、羧基和其它杂性结构部分，其中 R_7 选自 $(CH_2)_nCN$ ，氢，(C_1 - C_{18} ，优选 C_1 - C_{10}) 线性、支化或环状烷基，和酸不稳定基团；

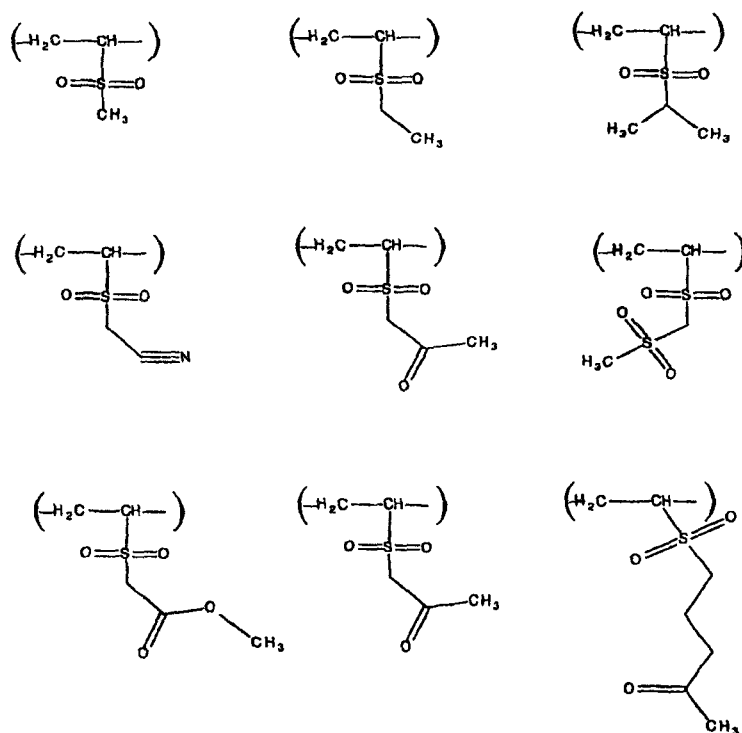
R_6 独立地是(C_1 - C_{18} ，优选 C_1 - C_{10}) 线性，支化或环状烷基，被酸不稳定基团保护的酸性结构部分， $(CH_2)_nSO_2R_7$ ， $(CH_2)_nCOR_7$ ， $(CH_2)_nOR_7$ ， $(CH_2)_nCO_2R_7$ ；其中 R_7 选自 $(CH_2)_nCN$ ，氢，(C_1 - C_{18} ，优选 C_1 - C_{10}) 线性、支化或环状烷基，和酸不稳定基团；和，任选地，

R_5 和 R_6 连接起来形成未取代或取代的含砷基团的环状烷基单元；和 $n=1-18$ ，优选 $1-10$ 。

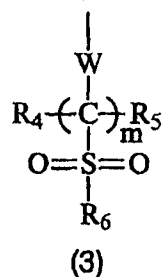
在一些实施方案中，优选聚合骨架单元A衍生自包含不饱和环脂族结构部分的单体，所述不饱和环脂族结构部分可以是单环或多环的。

单环基的实例是 5-8元的取代或未取代的碳环,多环的实例是二环基,包括取代的二环[2.2.1]庚烷、二环[2.2.1]辛烷、二环[2.2.2]辛烷、二环[3.2.1]辛烷、二环[3.2.2]壬烷和二环[3.3.2]癸烷等。三环烷基的实例包括三环[5.4.0.0.^{2,9}]十一烷、三环[4.2.1.2.^{7,9}]十一烷、三环[5.3.2.0.^{4,9}]十二烷和三环[5.2.1.0.^{2,6}]癸烷。通常,多环基是衍生自环状烯烃,尤其是降冰片烯基单体的那些,可用来形成本发明的聚合物的此类多环单体的实例如表1所述。

表1: 降冰片烯基单体的一般结构



在表1中, R_1-R_7 独立地是H, (C_1-C_{12})烷基, 取代或未取代的醚、酯和酸基, 表1中的 R_1-R_6 中至少一个具有结构3中描述的悬吊官能团。



其中,

R_4-R_6 如结构1中所定义。

在上述定义中以及整个说明书中，烷基是指具有希望的碳原子数和化合价的线性和支化烷基。另外，烷基还包括脂族环状基，其可以是单环、二环、三环和诸如此类的。适合的线性烷基包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等；支化烷基包括异丙基、异或叔丁基、支化戊基、己基、辛基等；单环烷基包括环戊基、环己基和环庚基；二环烷基包括取代的二环[2.2.1]庚烷、二环[2.2.1]辛烷、二环[2.2.2]辛烷、二环[3.2.1]辛烷、二环[3.2.2]壬烷和二环[3.3.2]癸烷等。三环烷基的实例包括三环[5.4.0.0.^{2,9}]十一烷、三环[4.2.1.2.^{7,9}]十一烷、三环[5.3.2.0.^{4,9}]十二烷和三环[5.2.1.0.^{2,6}]癸烷。在此所提及的环状烷基可以具有任何烷基烷氧基、酯、羟基、羰基或卤基作为取代基。

预计在本发明范围内的其它烷基取代基或亚烷基是二价基团如亚甲基，1,1-或1,2-亚乙基，1,1-、1,2-、或1,3-亚丙基等；二价环状烷基可以是1,2-或1,3-亚环戊基，1,2-、1,3-或1,4-亚环己基等。二价三环烷基可以本文上面提及的任何三环烷基。

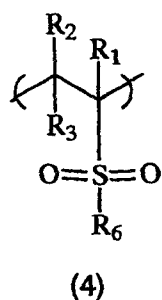
非芳族连接基(W)将聚合物骨架与悬吊下的砜基团连接，并且可以独立地选自直接的价键、脂族环状烷基、酯基、羧基、SO₂；脂族线性或支化烷基、具有悬吊酯基的脂族环状烷基、羧基，SO₂、CO、SO、O和S。更具体地说，W的实例是烷基（线性或支化）C₁-C₁₈基团，优选C₁-C₁₀，环烷基C₅-C₁₈基团，优选C₅-C₁₂。在另一种情形下，当m不是0时，W选自羰基(CO)、羧基(C(O)-O)、氧羰基(O-C(O))、碳酸酯(O-C(O)-O)、砜(SO₂)、亚砜(SO)、氧(O)和硫(S)。

聚合物中的取代基R₄和R₅独立地是氢、(C₁-C₁₈，优选C₁-C₁₀)烷基、SO₂R₇、C(O)R₇、(CH₂)_nSO₂R₇、(CH₂)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇、CO₂(CH₂)_nCO₂R₇、O(CH₂)_nCO₂R₇、(CH₂)_nCO₂R₇、被酸不稳定基团保护的酸性结构部分，R₄和R₅连接起来形成未取代或取代的烷基环状结构，R₄和R₅连接起来形成未取代或取代的烷基环状结构，该环状结构在其内部包含砜、醚、羰基、羧基和其它杂性结构部分，其中R₇选自(CH₂)_nCN，氢，(C₁-C₁₈，优选C₁-C₁₀)线性、支化或环状烷基，和酸不稳定基团。通过将R₄和R₅连接形成的环状结构可以具有悬吊的取代基，所述悬吊取代基的实例

是 SO_2R_7 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_7$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{R}_7$ 、 $\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{R}_7$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{R}_7$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{R}_7$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{COR}_7$ 、 $(\text{CH}_2)_n\text{OR}_7$ 等，其中 R_7 选自 $(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ 、氢、 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ ，优选 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ）线性、支化或环状烷基和酸不稳定基团。

砒基团本身可以通过烷基 R_4 ($\text{C})_m\text{R}_5$ 与所述非芳族连接基 W 连接，其中 $m=0\text{-}10$ ，优选 $m=0\text{-}5$ 。当 $m=0$ 时，砒基团直接地与 W 连接。

在一个实施方案中，砒基团可以与聚合物骨架直接地连接，这是当 m 为零且 W 是单个价键时的情况，如结构4示例。



其中，

$\text{R}_1\text{-R}_3$ 和 R_6 如结构1和2中所定义。结构4的更具体的实例在表2、3和4中给出。

表2: 砒单体的实例

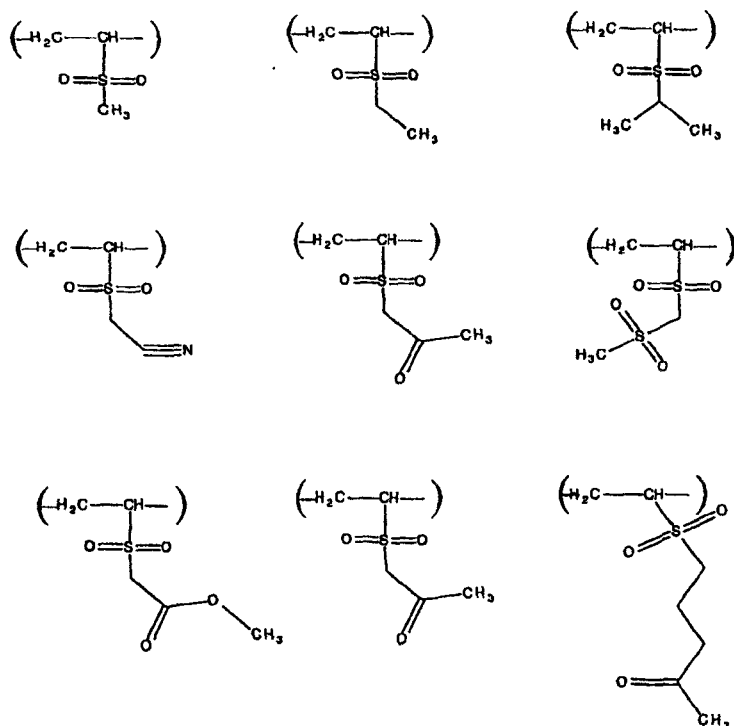


表3: 砒单体的实例

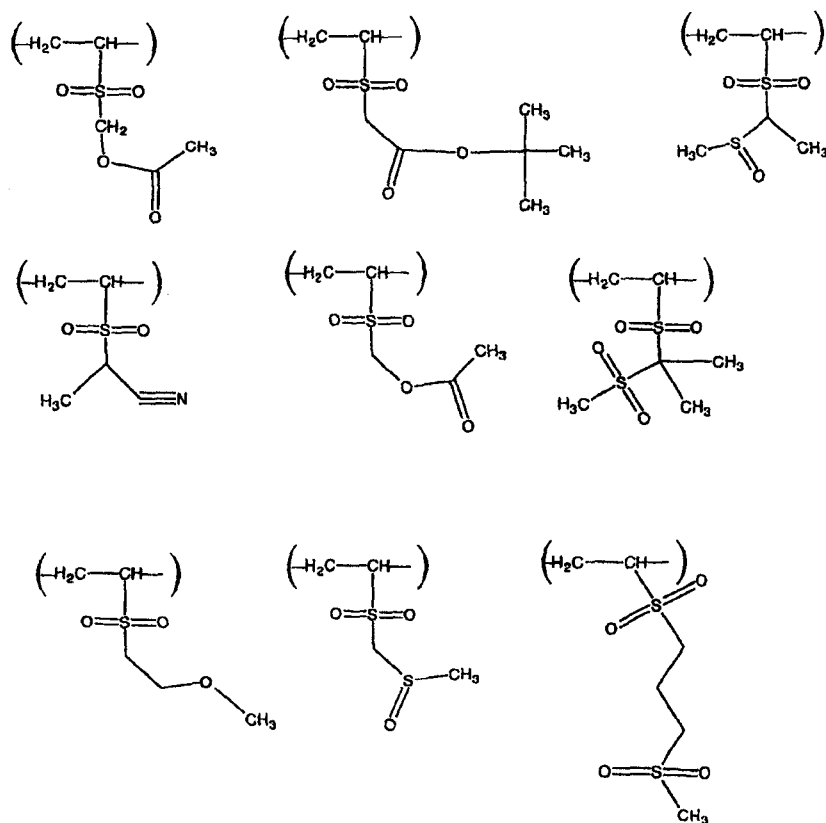
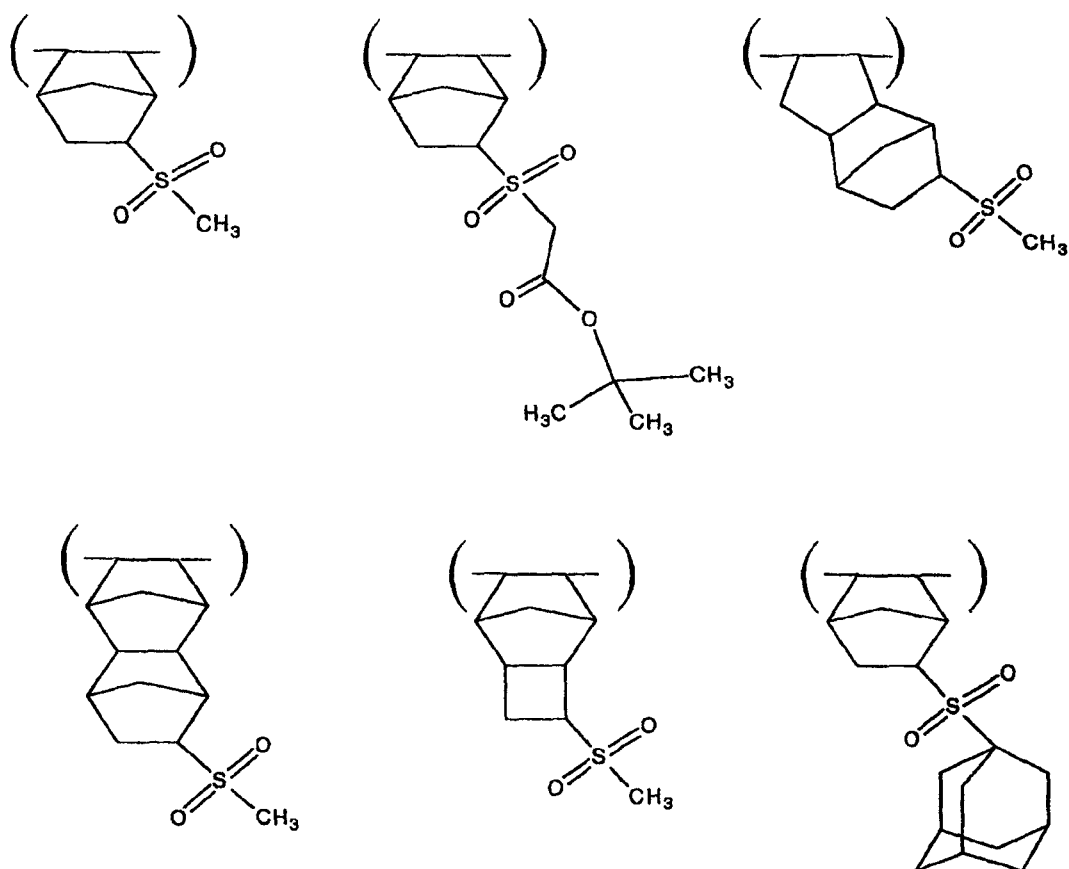


表4: 具有砒基团的多环单元的实例



在结构1单元的另一个实施方案中, 砜基团是脂族环状结构的一部分。R₅和R₆可以结合起来形成包含砜基团的环状单元, 例如单环或多环单元, 如金刚烷或降冰片烯基团, 其中所述砜基团是所述环状结构的骨架。多于一个砜基团可以形成环状单元的骨架。此外, 除了砜, 还可以存在其它形成骨架或从环状结构上悬吊下的基团, 如O、CO、C(O)O等。包含砜基团的聚合物的单元的附加非限制性实例在表5和6中给出。

表5: 具有环状砜基团的单元的实例

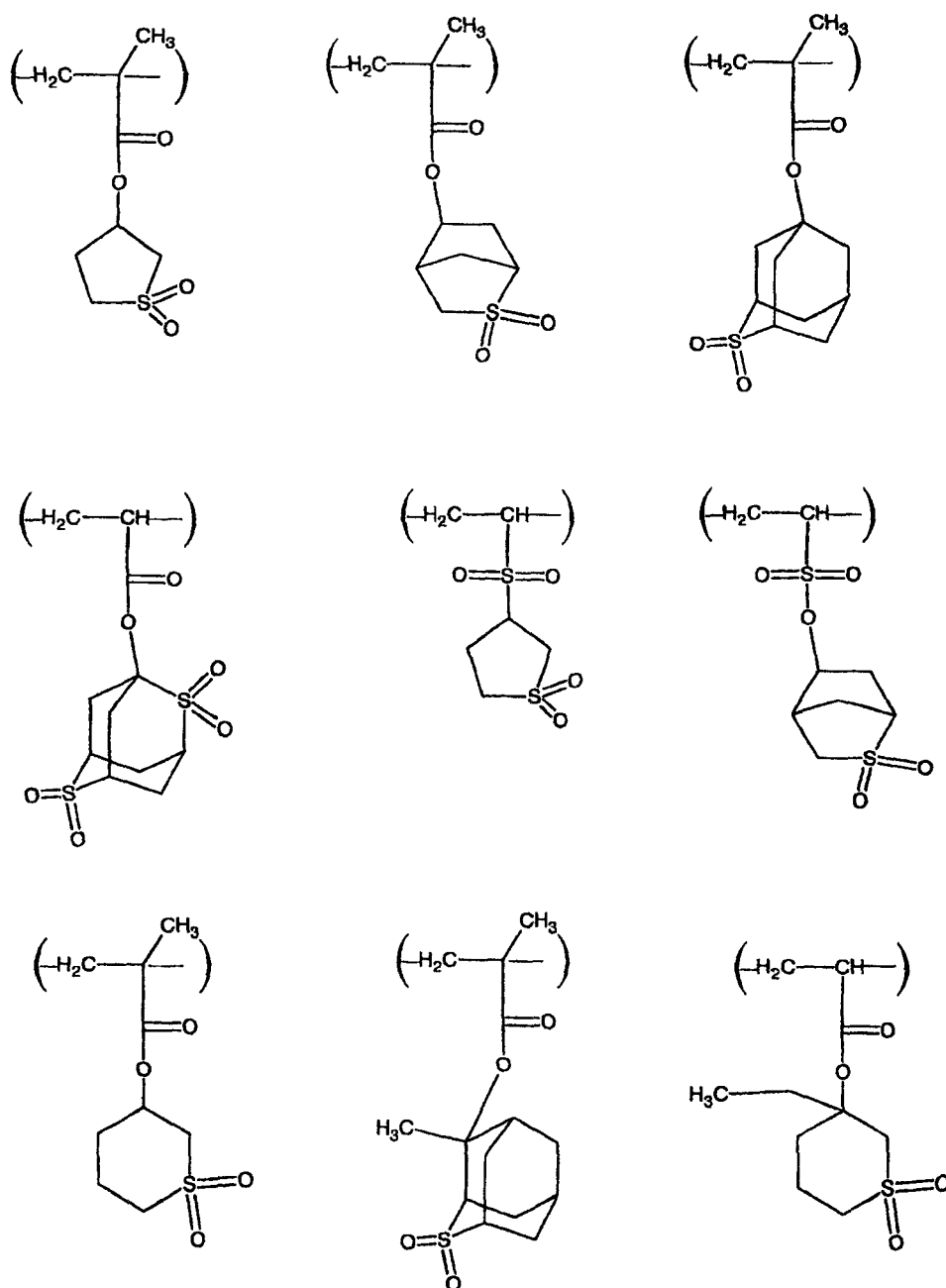
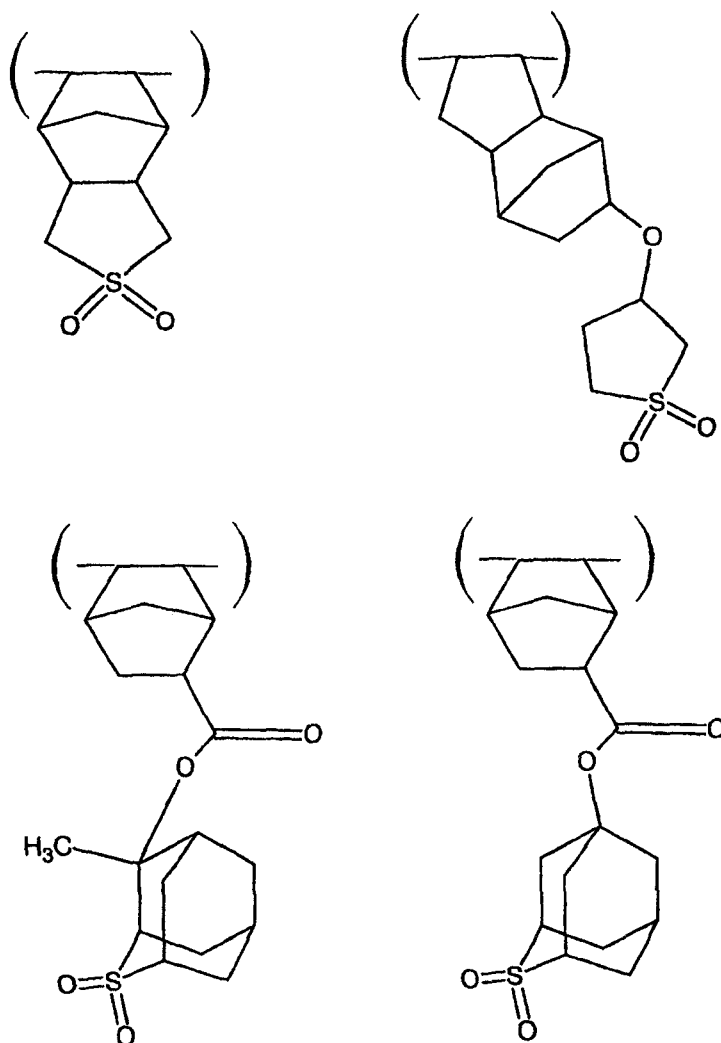


表6: 具有环状砷基团的多环单元的实例



在另一个实施方案中，结构1-4的单元不含氟取代基和氟化基团，因为这些基团往往使得聚合物呈疏水性。

申请人已经发现含砷官能团的共聚物与含内酯官能团的聚合物相比在光酸影响下对酸诱导的开环较不敏感。在正型化学放大抗蚀剂体系中的此类开环是不希望的，因为它可能引起负型色调行为，这种行为可能引起降低正型色调分辨力。此外，砷官能团比内酯官能团更亲水，其中更大的亲水性赋予光致抗蚀剂改进的性能。亲水性，或相反地，疏水性，可以通过log P测量，其中P是水和正辛醇之间的分配系数。Log P可以试验性地测量，或者它可以使用商业程序包如可以从www.acdlabs.com获得的ACD Log P进行计算。因此，含砷基团的聚合物比含内酯基团的聚合物相对更亲水。给定重复单元的亲水性的改进

可以为6-9 Log P单位。因此，具有砜结构部分的单体重复单元将具有此种Log P，其通常比具有相同的结构但是具有CH₂结构部分而不是SO₂的单体的Log P小6-9个Log P单位。因此，在具有砜基团的较小重复单元中，这些往往将是非常亲水性的，具有是负数的Log P值。在较大重复单元中，这些可以具有大于0但仍实质上较小的Log P值，因此，比烃类似物更亲水6-9个Log P单位。

含砜聚合物的涂层的折射指数可以通过提高砜结构部分在该聚合物中的浓度来提高。例如，包括含多个非相邻砜结构部分的重复单元（即2或更多不同类型的结构1的单元或在一个单元中更高数目的砜基团）的共聚物可用来获得高折射指数涂层。此外，这些含砜重复单元（含有高含量的砜结构部分）的均聚物还可以独立地用作光致抗蚀剂聚合物，只要这一重复单元在其结构中还包括被酸不稳定基团保护的酸性结构部分。申请人发现，含砜共聚物的涂层产生比含内酯单元的那些更高的折射指数。包含具有高折射指数的聚合物和光活性化合物的光致抗蚀剂对形成光致抗蚀剂的涂层是尤其有用的，然后使用浸渍光刻使所述光致抗蚀剂的涂层成像。

作为光致抗蚀剂有用的聚合物可以进一步包含除结构1所述那些以外的单体单元，只要该聚合物中的至少一个单元包含酸不稳定单元。该光致抗蚀剂聚合物不溶于或基本上不溶于碱性显影剂水溶液，但是在曝光后变得可溶于该显影剂。所述共聚单体单元可以是为该聚合物和衍生自所述聚合物的光致抗蚀剂赋予适合性能的任何单元。可用来形成所述光致抗蚀剂聚合物的不同类型的共聚单体的实例是，但不限于，环酸酐、（甲基）丙烯酸酯，非芳族环烯烃和乙烯基缩醛。一些共聚单体如下所述。

含一定量的多环脂族环的共聚物是优选的聚合物，尤其是用于在193nm下成像的聚合物，因为这些环比单环更耐干蚀刻。通常，多环基团是衍生自环状烯烃，尤其是降冰片烯基单体的那些，可用来形成本发明聚合物的此类多环单体的实例如表1所述，其中，在表1中，R₁-R₇独立地是H、F、（C₁-C₈）烷基、（C₁-C₈）氟代烷基、取代或未取代的

醚基团、酯基或酸基、被酸不稳定基团保护的酸性结构部分、和酸酐。酸不稳定基团可以是多环基团上悬吊下的。对本发明共聚物有用的共聚单体的实例是2-降冰片烯、2-羟基-5降冰片烯、5-亚降冰片基-2-羧酸、5-亚降冰片基-2-羧酸甲酯、5-亚降冰片基-2-羧酸叔丁酯、1-环己基-1-甲基乙基-5-亚降冰片基-2-羧酸酯、1-(4-甲基环己基)-1-甲基乙基-5-亚降冰片基-2-羧酸酯、1-(4-羟基环己基)-1-甲基乙基-5-亚降冰片基-2-羧酸酯、1-甲基-1-(4-氧代环己基)-乙基-5-亚降冰片基-2-羧酸酯、1-(1-金刚烷基)-1-甲基乙基-5-亚降冰片基-2-羧酸酯、1-甲基环己基-5-亚降冰片基-2-羧酸酯、2-甲基-2-金刚烷基-5-亚降冰片基-2-羧酸酯、2-乙基-2-金刚烷基-5-亚降冰片基-2-羧酸酯、2-羟基-1-乙基-5-亚降冰片基-2-羧酸酯、5-亚降冰片基-2-甲醇和5-亚降冰片基-2,3-二羧酸酐。

在共聚单体单元的另一个实例中，环状单元可以是丙烯酸酯聚合物骨架上悬吊下的。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的实例是丙烯酸和甲基丙烯酸的酯，其中从羧酸酯上悬吊下的基团是取代或未取代的金刚烷基基团，被酸不稳定基团保护的酸性结构部分等。此类共聚单体的实例是丙烯酸3-羟基-1-金刚烷基酯、甲基丙烯酸3-羟基-1-金刚烷基酯、丙烯酸3,5-二羟基-1-金刚烷基酯和甲基丙烯酸3,5-二羟基-1-金刚烷基酯。也可以使用不含悬吊下的环状基团的丙烯酸酯单体，其中所述丙烯酸酯具有选自烷基、被酸不稳定基团保护的酸性结构部分、氢、烷氧基烷基、醚酯等的悬吊基团。

环酸酐的更具体的实例是马来酸酐和衣康酸酐。

乙烯基缩醛的实例是丙烯醛二乙基缩醛、丙烯醛二甲基缩醛、2-乙烯基-1,3-二氧戊环(dioxalane)和丙烯醛亚乙基缩醛。

本发明的聚合物包含被酸不稳定基团保护的酸性结构部分。可以使用任何酸性结构部分，但是可以由以下基团举例说明，其中这些结构部分对 R_4 和 R_5 是尤其有用的：

1) 羧酸 (pK_a 6或更低，例如 CO_2H , (C_1-C_{10}) 烷基- CO_2H , (C_3-C_{18}) 环烷基- CO_2H , $-CO_2-O-(CH_2)_nCO_2H$ ($n=1-20$), 烷基- $CO_2-O-(CH_2)_nCO_2H$

($n=1-20$) , $-O-(C_3-C_{18})$ 环烷基 $-CO_2H$, $-O-(C_1-C_{10})$ 烷基 $-CO_2-O-(CH_2)_nCO_2H$ ($n=1-20$) , $-C$ (氟代烷基) $_2-O-(CH_2)_n-CO_2H$ ($n=1-20$) ;

2) 其中醇被吸电子基团取代以使其 $pK_a < 10$ 的酸性醇, 例如, (C_1-C_{10}) 烷基 $-C$ (氟代烷基) $_2-O-(CH_2)_n-CO_2H$ ($n=1-20$) 酸性醇 (pK_a 10 或更低, 例如 $-C$ (氟代烷基) $_2OH$, (C_1-C_{10}) 烷基 $-C$ (氟代烷基) $_2OH$ 和其中氟代烷基是线性或环状氟代烷基 C_1-C_{10} 的其它 β -氟化氟醇, 或被其它吸电子基团而不是氟代烷基基团例如 CN 、 SO_3R 、 CO_2R 等活化的其它酸醇 ($pK_a < 10$), 其中 R 是烷基 (C_1-C_{10}); 和

3) 磺酰胺 (pK_a 10 或更低例如 (C_1-C_{10}) 烷基 $-SO_2NH_2$ 、 SO_2NH (C_1-C_{10}) 烷基、 $(SO_2)_2NH$ 、(烷基 SO_2) $_2NH$ 、 (C_1-C_{10}) 氟代烷基 $(-SO_2NH_2)$ 等。

对 R_6 尤其有用的酸性结构部分可以由以下基团举例说明:

1) 羧酸 (pK_a 6 或更低, 例如 (C_1-C_{10}) 烷基 $-CO_2H$, (C_3-C_{10}) 环烷基 $-CO_2H$, $-(C_1-C_{10})$ 烷基 $-CO_2-O-(CH_2)_nCO_2H$ ($n=1-20$), (C_3-C_{18}) 环烷基 $-CO_2H$, ($n=1-20$), $-C$ (氟代烷基) $_2-O-(CH_2)_n-CO_2H$ ($n=1-20$);

2) 其中醇被吸电子基团取代以使其 $pK_a < 10$ 的酸性醇, 例如, (C_1-C_{10}) 烷基 $-C$ (氟代烷基) $_2-O-(CH_2)_n-CO_2H$ ($n=1-20$), 酸性醇 (pK_a 10 或更低, 例如 $-(C_1-C_{10})C$ (氟代烷基) $_2OH$, (C_1-C_{10}) 烷基 $-C$ (氟代烷基) $_2OH$ 和其中氟代烷基是线性或环状氟代烷基 C_1-C_{10} 的其它 β -氟化氟醇, 或被其它吸电子基团而不是氟代烷基基团例如 CN 、 SO_2R 、 CO_2R 等活化的其它酸醇 ($pK_a < 10$), 其中 R 是烷基 (C_1-C_{10}); 和

3) pK_a 10 或更低的磺酰胺, 例如 (C_1-C_{10}) 烷基 $-SO_2NH_2$ 、 (C_1-C_{10}) (烷基 SO_2) $_2NH$ 、 (C_1-C_{10}) 氟代烷基 $-SO_2NH_2$ 等。

酸结构部分可以受到任何能够被酸引起分解的基团保护。在本发明中有用的酸不稳定基团的实例可以是缩醛保护基如烷氧基烷基, 如甲氧基甲基、金刚烷基甲氧基甲基、双环己氧基甲基、乙氧基甲基、薄荷氧基甲基和环戊氧基甲基。可以使用缩醛型酯的酸不稳定基团, 如乙氧基甲基酯, 1-乙氧基乙基酯, 1-异丁氧基乙基酯, 1-异丙氧基乙基酯, 1-乙氧基丙基酯, 1-(2-甲氧基乙氧基)乙基酯, 1-(2-乙酰氧基乙氧基)乙基酯, 1-[2-(1-金刚烷氧基)乙氧基]乙基酯, 1-[2-

(1-金刚烷羧氧基)乙氧基]乙基酯,四氢-2-咪喃基酯和四氢-2-吡喃基酯,2-烷基-2-金刚烷基、1-金刚烷基-1-烷基烷基和脂环族酯如异冰片基酯,或酸可分解的烷氧基羰基(例如叔丁氧基羰基、t-BOC)、亚烷氧基烷基、三烷基甲硅烷基和2-(三烷基甲硅烷基)乙基。可以将酸不稳定基团引入聚合物的任何单体单元中。

衍生自取代的丙烯酸酯、取代的降冰片烯、环酸酐和衍生自结构1的共聚单体的聚合的杂化聚合物是一个实施方案。聚合物的具体实例是包含结构1和至少一个衍生自选自马来酸酐、降冰片烯衍生物和(甲基)丙烯酸酯的单体单元的那些,只要至少一个单体包含酸不稳定基团。

许多共聚单体可用来获得所需的光刻性能。典型的共聚单体在US 5,843,624和US 6,447,980中进行了描述并引入供参考,只要至少一个结构1的单元存在于该聚合物中。

共聚物(1)-(15)的一些非限制性实例在表7、8、9和10中示出。

表7: 含各种共聚单体单元的聚合物(1)-(4)的实例

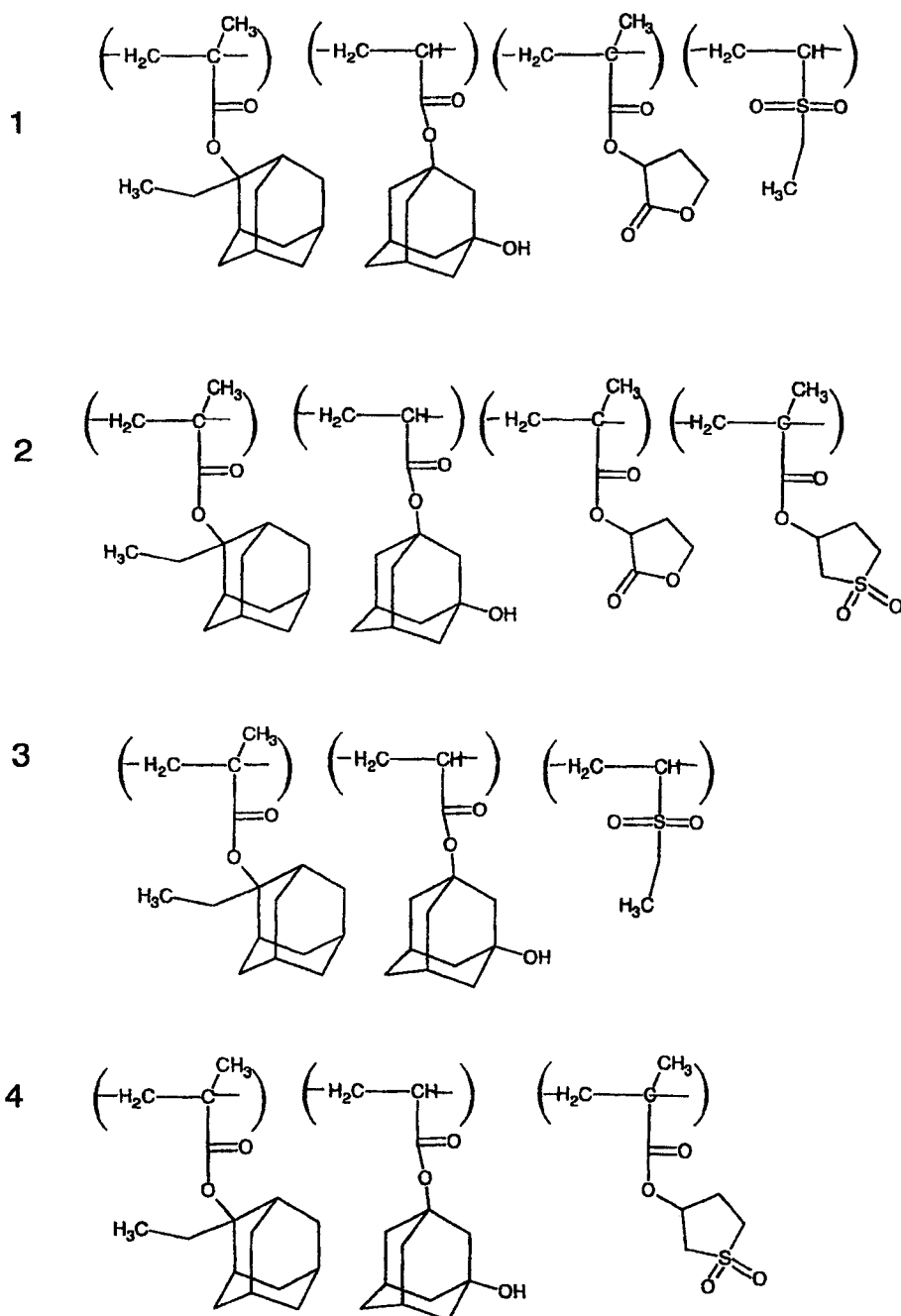


表8: 含各种单体单元的聚合物(5)-(8)的实例

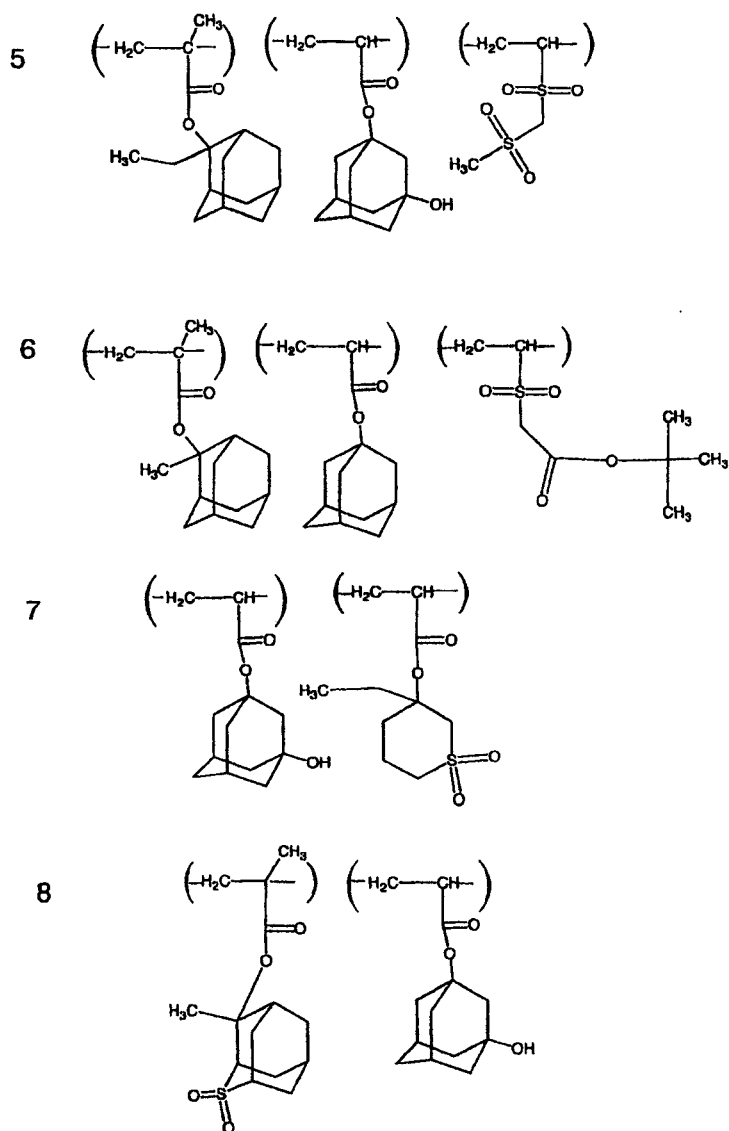


表9: 含各种单体单元的聚合物(9)-(12)的实例

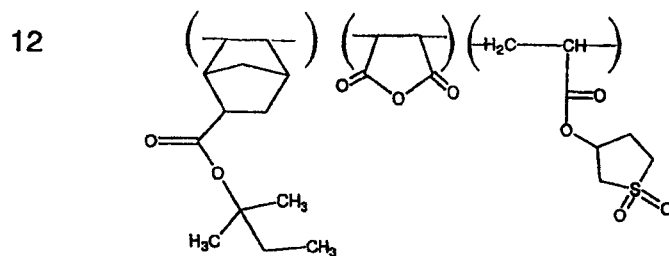
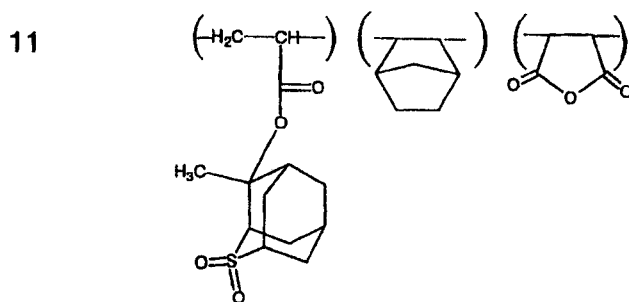
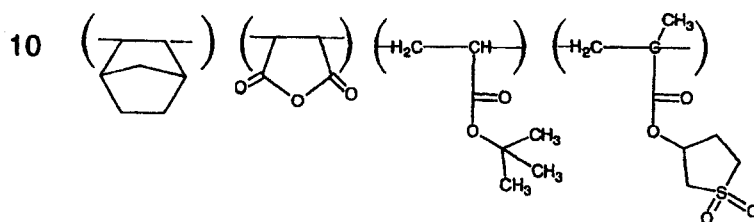
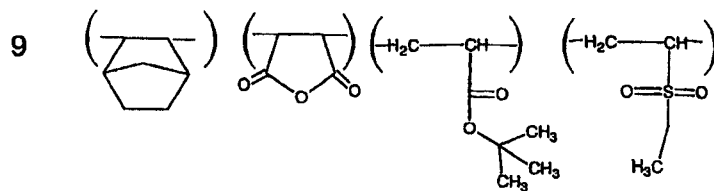
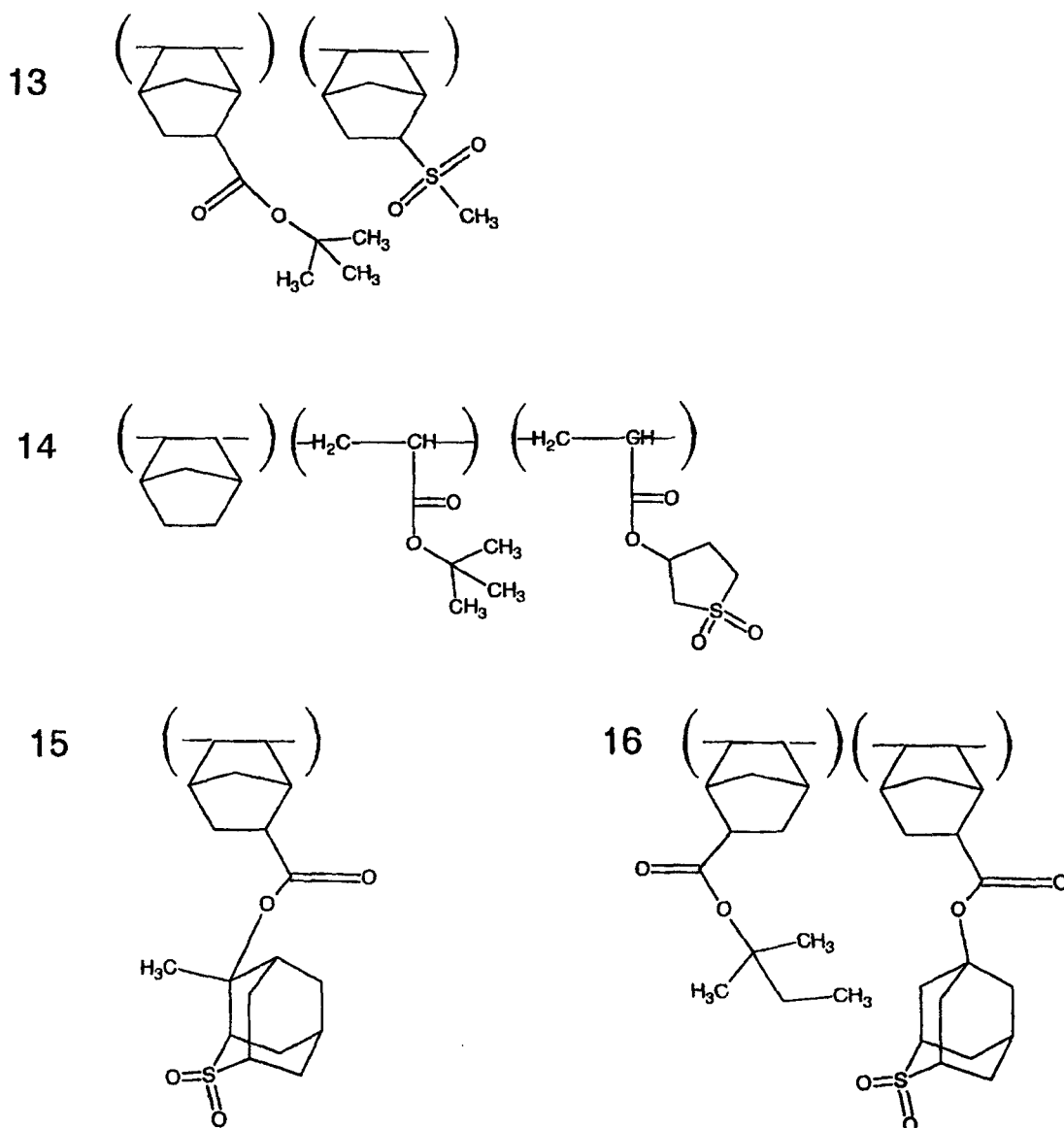


表10: 含各种单体单元的聚合物 (13) - (16) 的实例



新型聚合物可以是结构1的均聚物或结构1的共聚物，其中其它单体单元为该聚合物赋予各种希望的性能。该聚合物还可以包括是结构1的变体的不同单体。

在其中光致抗蚀剂包含碱溶性聚合物、溶解抑制剂和光酸产生剂的实施方案中，该聚合物包含结构1的单元和使得该聚合物变得碱可溶的其它共聚单体单元。共聚单体的实例是(甲基)丙烯酸、马来酸酐、衣康酸酐、5-(2-三氟甲基-3,3,3-三氟-2-羟基)降冰片烯、降冰片烯羧酸、富马酸等。该聚合物还可以包含此前描述的共聚单体、此类降冰片烯衍生物和(甲基)丙烯酸酯。

本发明的聚合物可以使用本领域中已知的技术合成。本发明的聚

合物，尤其是可以通过自由基聚合技术合成的那些，可以使用例如2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)作为引发剂。将单体的混合物或结构1的单体与溶剂(例如四氢呋喃)一起添加到反应容器中，并添加AIBN。在适合的温度下进行反应适合量的时间以获得具有所需性能的聚合物。也可以在没有溶剂的情况下进行反应。温度可以为大约35°C-大约150°C，优选地50°C-90°C，保持大约5-25小时。可以在大气压或高压下进行反应。已经发现，在大约48,000帕斯卡-大约250,000帕斯卡的压力下进行的反应产生性能更一致的聚合物，其中这些所希望的性能的实例是分子量、暗膜损失、产率等。暗膜损失是未经曝光的光致抗蚀剂薄膜在显影液中的溶解性的量度，并且最小的膜损失是优选的。可以由任何适合的溶剂，如二乙醚、己烷或己烷和醚两者的混合物将聚合物分离。其它聚合技术可用来获得具有所需化学及物理特性的聚合物。

用于光致抗蚀剂的碱不溶性共聚物可以以5摩尔%-50摩尔%，优选地10摩尔%-40摩尔%，更优选10摩尔%-30摩尔%的水平包含结构1的单元。

用于高折射指数光致抗蚀剂的聚合物可以以5wt%-100wt%，优选5wt%-100wt%的水平包含结构1的单元。

在光致抗蚀剂中聚合物的透明性是重要的要求。因此，树脂薄膜的吸光系数在曝光波长(通常是193nm)下小于4/微米，优选3/微米，更优选小于2/微米，甚至更优选小于1/微米。

如果在此类配制剂中采用的聚合物具有大约1,000-大约200,000，优选大约4,000-大约20,000，更优选大约6,000-大约14,000的重均分子量，则是优选的。

根据本发明的聚合物可以用作光致抗蚀剂组合物的组分。

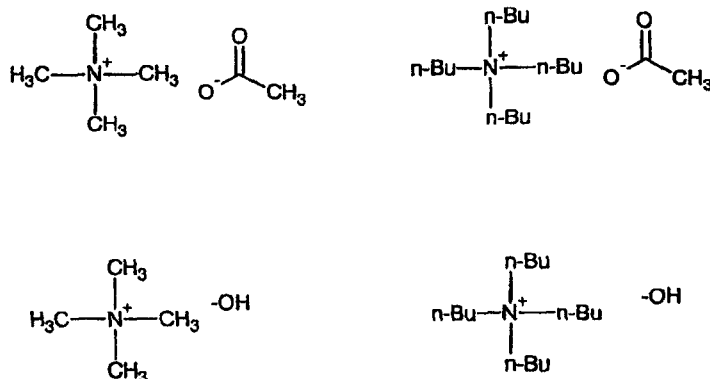
新型组合物的在辐射下能够产生酸的化合物，光酸产生剂(PAG)选自在所需曝光波长，优选193nm和157nm下吸收的那些。产生酸的光敏化合物的适合的实例包括，但不限于：离子型光酸产生剂(PAG)，例如重氮盐、碘鎓盐、铈盐，或非离子型PAG，例如重氮磺酰基化合物、

磺酰氧基酰亚胺和硝基苄基磺酸酯，尽管也可以使用在辐射下产生酸的任何光敏化合物。该镱盐通常以可溶于有机溶剂中的形式使用，多数情况下作为碘镱或铊盐形式，它们的实例是三氟甲烷磺酸二苄基碘镱盐、九氟丁烷磺酸二苄基碘镱盐、三氟甲烷磺酸三苄基铊、九氟丁烷磺酸三苄基铊等。可以使用的在辐射下形成酸的其它的化合物是三嗪、噁唑、噁二唑、噻唑、取代的2-吡喃酮。酚类磺酸酯、双-磺酰基甲烷、双磺酰基甲烷或双磺酰基重氮甲烷、三苄基铊三（三氟甲基磺酰基）甲基化物、三苄基铊双（三氟甲基磺酰基）酰亚胺、二苄基碘镱三（三氟甲基磺酰基）甲基化物、二苄基碘镱双（三氟甲基磺酰基）酰亚胺和它们的同系物也是可能的候选物。也可以使用光活性化合物的混合物。

本发明的光致抗蚀剂包含所述新型聚合物、光酸产生剂、和任选地，碱添加剂。有时，将碱或光活性碱添加到光致抗蚀剂中以控制已成像光致抗蚀剂的轮廓并防止表面抑制作用，如T型顶。含氮碱是优选的，它们的具体实例是胺，如三乙胺、三乙醇胺、苯胺、乙二胺、吡啶，氢氧化四烷基铵或其盐。光敏性碱的实例是氢氧化二苄基碘、氢氧化二烷基碘、氢氧化三烷基铊等。相对于光酸产生剂，可以以至多100摩尔%的水平添加该碱。虽然采用所述的碱添加剂，但是将酸除去的其它机理也是可能的，例如通过使用挥发性酸（例如 CF_3CO_2^- ）或亲核性酸（例如 Br^- ）的四烷基铵盐，它们分别通过在后曝光焙烧过程中从薄膜中挥发或者通过亲核结构部分与酸前体碳阳离子的反应（例如叔丁基碳阳离子与溴化物反应以形式叔丁基溴）将酸除去。

表11示出了可能用作碱的铵衍生物的结构实例。

表11: 适合的铵碱的实例



使用不挥发性胺添加剂也是可能的。优选的胺将是这样的胺，其具有空间受阻结构以阻碍亲核反应性而维持碱性、低的挥发性和在抗蚀剂配制剂中的溶解性，例如质子海绵、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯、环状烷基胺或带有胺的聚醚如US 6,274,286中描述的那样。

另外，光致抗蚀剂进一步包含溶解抑制剂在本发明的范围之内。通常，将溶解抑制剂添加到光致抗蚀剂中以降低未经曝光的光致抗蚀剂在显影剂中的溶解速率。溶解抑制剂可以是胆酸酯、含部分或完全被酸不稳定基团封端的酚基的分子、或其它。更具体的实例是胆酸叔丁酯、双(4-(2'-四氢吡喃氧基)苯基)甲烷、双(4-(2'-四氢呋喃氧基)苯基)甲烷、双(4-叔丁氧基苯基)甲烷、双(4-叔丁氧基羰氧基苯基)甲烷、双(4-叔丁氧基羰基甲氧基苯基)甲烷、双(4-(1'-乙氧基乙氧基)苯基)甲烷、双(4-(1'-乙氧基丙氧基)苯基)甲烷、2,2-双(4'-(2''-四氢吡喃氧基))丙烷、2,2-双(4'-(2''-四氢呋喃氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4'-叔丁氧基苯基)丙烷、2,2-双(4'-叔丁氧基羰氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-叔丁氧基羰基甲氧基苯基)丙烷、2,2-双(4'-(1''-乙氧基乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4'-(1''-乙氧基丙氧基)苯基)丙烷、叔丁基-4,4-双(4'-(2''-四氢吡喃氧基)苯基)戊酸酯、叔丁基-4,4-双(4'-(2''-四氢呋喃氧基)苯基)戊酸酯、叔丁基-4,4-双(4'-叔丁氧基苯基)戊酸酯、叔丁基-4,4-双(4-叔丁氧基羰氧基苯基)戊酸酯、叔丁基-4,4-双(4'-叔丁氧基羰基甲氧基苯基)戊酸酯、叔丁基-4,4-双(4'-(1''-乙氧基

基乙氧基)苯基)戊酸酯、叔丁基-4,4-双(4'-(1''-乙氧基丙氧基)苯基)戊酸酯、三(4-(2'-四氢吡喃氧基)苯基)甲烷、三(4-(2'-四氢呋喃氧基)苯基)甲烷、三(4-叔丁氧基苯基)甲烷、三(4-叔丁氧基羰氧基苯基)甲烷、三(4-叔丁氧基羰氧基甲基苯基)甲烷、三(4-(1'-乙氧基乙氧基)苯基)甲烷、三(4-(1'-乙氧基丙氧基)苯基)甲烷、1,1,2-三(4'-(2''-四氢吡喃氧基)苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-(2''-四氢呋喃氧基)苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-叔丁氧基苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-叔丁氧基羰氧基苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-叔丁氧基羰基甲氧基苯基)乙烷、1,1,2-三(4'-(1'-乙氧基乙氧基)苯基)乙烷、和1,1,2-三(4'-(1'-乙氧基丙氧基)苯基)乙烷。溶解抑制剂可以以0wt%至大约50wt%的水平存在于光致抗蚀剂溶液中。在其中聚合物是碱溶性的实施方案中,溶解抑制剂以5wt%-大约40wt%的水平存在。

本发明的光致抗蚀剂可以包含其它组分作为添加剂,如表面活性剂、染料和其它副聚合物。

通过在适合的光致抗蚀剂溶剂中将成分共混形成光致抗蚀剂组合物,在优选的实施方案中,基于固体(即非溶剂型光致抗蚀剂组分)的重量,光致抗蚀剂中的聚合物的量优选为90%-大约99.5%,更优选大约95%-大约99%。光致抗蚀剂可以包含本发明的单一聚合物或包含不同类型的结构1的单元的本发明聚合物的混合物。在该配制剂中还可能不存在不包含结构1的单元的其他副聚合物,并且可能以该聚合物组合物的大约1wt%到大约75wt%的量存在。在优选的实施方案中,基于固体光致抗蚀剂组分的重量,光活性化合物以大约0.5%-大约10%,优选大约4%-大约6%的量存在于光致抗蚀剂中。在制备光致抗蚀剂组合物中,让光致抗蚀剂的固体组分与溶剂或溶剂的混合物,例如丙二醇一烷基醚、丙二醇烷基醚乙酸酯、乙酸丁酯、二甲苯、1,3-二(三氟甲基)苯、乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、2-庚酮、乳酸乙酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯和乳酸乙酯和乙基-3-乙氧基丙酸酯的混合物等混合。

根据本发明的光致抗蚀剂组合物可以在用于制造小型化电子元件的微光刻方法中使用。

可以通过光致抗蚀剂领域中使用的任何常规方法将制备好的光致抗蚀剂组合物溶液涂覆到基材上,包括浸涂、喷涂、涡旋涂布和旋涂。当旋涂时,例如,在给定所使用的旋涂设备的类型和该旋涂工艺所允许的时间量下,为了提供具有所需厚度的涂层,可能针对固体含量的百分率来调节该光致抗蚀剂溶液。适合的基材包括硅、铝、聚合物树脂、二氧化硅、掺杂的二氧化硅、氮化硅、钽、铜、多晶硅、陶瓷、铝/铜混合物;砷化镓和其它这样的第III/V族化合物。光致抗蚀剂也可以涂覆在抗反射涂层上。

然后将光致抗蚀剂组合物溶液涂覆到基材上,并在大约70℃-大约150℃的温度下,在热板上处理该基材大约30秒-大约180秒或在对流烘箱中处理大约15-大约90分钟。选择这一温度处理以降低光致抗蚀剂中的残留溶剂的浓度,同时不引起该固体组分的显著热降解。一般而言,希望将溶剂的浓度最小化并且实施该第一温度处理直到基本上所有的溶剂已蒸发和光致抗蚀剂组合物的薄涂层(厚度的数量级为半微米(测微计))保留在该基材上。在一个优选实施方案中,该温度为大约95℃-大约160℃,更优选为大约95℃-大约135℃。一直进行该处理直到溶剂除去的变化速率变得相对不显著。温度和时间选择取决于用户需要的光致抗蚀剂性能,以及所使用的设备和商业上所需的涂覆次数。然后可在光化辐射下将涂布基材成像曝光,例如在波长为大约100nm(纳米)-大约300nm的紫外辐射、X射线、电子束、离子束或激光辐射下,以通过使用适合的掩模、底片、模版、模板等产生的任何所需的图案形式成像曝光。

然后,光致抗蚀剂在显影之前经受后曝光的第二焙烧或热处理。加热温度可以为大约90℃-大约160℃,更优选为大约100℃-大约130℃。所述加热可以在热板上进行大约30秒-大约5分钟,更加优选大约60秒-大约90秒或者通过对流烘箱进行大约15-大约45分钟。

通过在显影液中浸渍或通过喷雾、搅炼或喷雾-搅炼显影方法将经

曝光的光致抗蚀剂涂覆的基材显影以除去成像曝光区域。例如，优选通过氮脉冲搅动 (burst agitation) 将该溶液搅拌。允许该基材保持在显影剂中直到全部，或基本上全部光致抗蚀剂涂层已从该曝光区域溶解出来。显影剂包括铵或碱金属氢氧化物的水溶液或超临界二氧化碳。一种优选的显影剂是氢氧化四甲基铵的水溶液。也可以将表面活性剂添加到显影剂组合物中。在从显影液中取出涂覆的晶片之后，可以进行任意的后显影热处理或焙烧以增加涂层的粘合性和对蚀刻条件和其它物质的化学耐性。后显影热处理可以包括在涂层的软化点之下焙烧该涂层和基材或UV硬化工艺。在工业应用中，尤其是在硅/二氧化硅型基材上制造微型电路装置中，经显影的基材可以用缓冲的氢氟酸蚀刻溶液或干蚀刻（优选情形）进行处理。有时，将金属沉积于成像的光致抗蚀剂上。

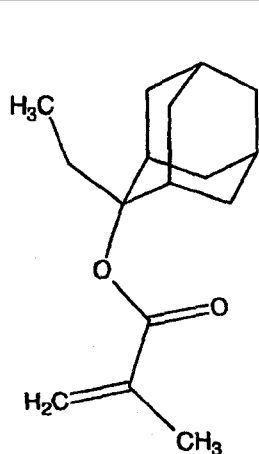
在其中使用浸渍光刻将光致抗蚀剂曝光的实施方案中，光致抗蚀剂涂层可以任意地具有面涂层以防止污染问题。然后可在光化辐射下通过浸渍光刻将涂覆基材成像曝光，例如在波长为大约100nm（纳米）-大约450nm的紫外辐射、X射线、电子束、离子束或激光辐射下，通过使用适合的掩模、底片、模版、模板等产生的任何所需的图案形式成像曝光。所使用的典型浸渍液包含水。其它的添加剂也可以存在于所述浸渍液中。

为了所有目的，上面涉及的每篇文献在此以其全文引入作为参考。以下具体实施例将详细说明本发明组合物的制备和使用方法。然而，这些实施例不意于以任何方式限制或约束本发明的范围并且不应该看作是在提供为了实践本发明所必须唯一使用的条件、参量或数值。

实施例

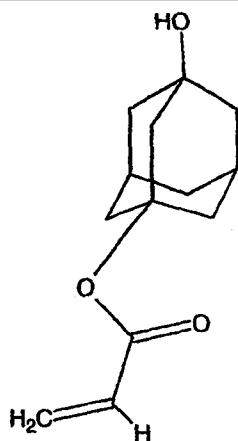
实施例中涉及的化合物在表12中示出。

表12: 实施例部分中所使用的单体的结构



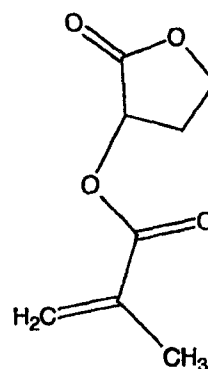
EAdMA

FW: 248.4



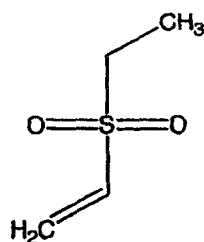
HAdA

F W: 222.3



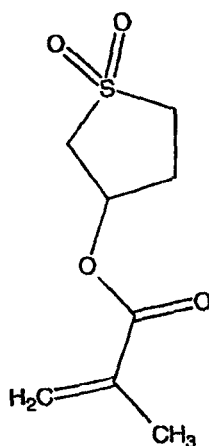
α-GBLMA

F W: 170.2



EVS

F W: 120.2



MA-THTDO

F W: 204.24

化合物的简称是:

MA	甲基丙烯酰氯
THTDO	3-羟基-1,1-二氧化物-四氢噻吩
EAdMA	2-乙基-金刚烷-2-基甲基丙烯酸酯
HADA	3-羟基-金刚烷-1-基丙烯酸酯
GBLMA	γ-丁内酯甲基丙烯酸酯
EVS	乙烯基砜

实施例1: MA-THTDO的合成

将9.2g甲基丙烯酰氯(1)溶于50g四氢呋喃(THF)中。将10g 3-羟基-1,1-二氧化物-四氢噻吩(2)和15g三乙胺(3)溶于150g THF

中。在冰/水浴中在强烈搅拌下，逐滴将(1)的溶液添加到(2)和(3)的溶液混合物中。在该添加完成之后经过2小时，通过将该混合物倒入800ml水中使反应终止。使用200ml CH_2Cl_2 萃取产物。用200ml去离子水(DI)洗涤该 CH_2Cl_2 溶液两次。然后使用无水 Na_2SO_4 将该 CH_2Cl_2 溶液干燥。将40mg 4-甲氧基苯酚添加到该 CH_2Cl_2 溶液中。通过在40℃以下旋转蒸发将溶剂除去之后，获得暗橙色产物(MA-THTDO)。单体的产率是65%。

实施例2: 聚合物合成聚(EAdMA/HADA/GBLMA/MA-THTDO)

将21.86g EAdMA、13.04g HADA、19.97g a-GBLMA、5.99g MA-THTDO和9.13g AIBN溶于130g THF中。将温度提高到70℃并混合反应物5小时。将该聚合物在MeOH中沉淀两次，在己烷中沉淀一次。聚合物的产率是52%。重均分子量(Mw)是10,989，多分散度(PD)是1.55，玻璃化转变温度(Tg)是162℃。

实施例3: 聚合物合成聚(EAdMA/HADA/GBLMA/MA-EVS)

将21.86g EAdMA、13.04g HADA、19.97g a-GBLMA、3.53g EVS和9.13g AIBN溶于130g THF中。将温度提高到70℃并进行反应5小时。将该聚合物在MeOH中沉淀两次，在己烷中沉淀一次。产率是48%。Mw = 10,907, PD = 1.48, Tg = 138℃。

实施例4: 聚合物合成聚(乙基乙烯基砜)

将10.00克乙基乙烯基砜(0.082摩尔)与0.8068g AIBN(0.0133摩尔)加入具有Teflon阀的压力管中(还将微电磁搅拌棒与所述组分一起放入该管中)。使用液氮将该管的内容物冷冻，在真空下将该混合物冷冻/解冻三次以除去氧气。在最后一个冷冻/解冻循环之后，用氮气填充该管，将该Teflon阀密封并将该管放入60℃的浴中并搅拌4小时。在这个时间段中，液体变得越来越粘，形成硬的树脂。

将这一树脂溶于10ml二甲基甲酰胺(DMF)中并在400ml甲醇中沉淀。将该沉淀物过滤并在真空中干燥1.5小时。然后将第一沉淀物溶于丙酮(20ml)中并在400ml甲醇中再沉淀。将第二沉淀物过滤并风干1.5小时然后在真空下在40℃干燥一整夜。这样，回收到5.69g白色粉末聚

合物 (产率56.90%)，其中 $M_w = 4245$ 、 $PD = 1.41$ 、 $T_g = 123^\circ\text{C}$ 。

实施例5: 旋涂溶液的制备和形成用于Ellipsometry测量的薄膜

将实施例4的聚合物溶解到环己酮中以制备7wt%的溶液，让该溶液通过0.2微米PTFE过滤器进行过滤并在500rpm下将其旋涂到4" 硅晶片上并在130℃下焙烧1分钟。这样，形成了厚度为286nm的薄膜，在Spectroscopic Ellipsometer (VUV-Vase VU-302) 上对该薄膜进行测量。发现这一材料在193nm下具有1.71的折射指数。

如下制备光致抗蚀剂：在PGMEA (18.7849g)、PGME (8.4600)、2,6-二异丙基苯胺在PGMEA中的1wt%溶液 (0.4258g)、九氟丁磺酸三苯基铈 (TPSNf) 在PGMEA中的10wt%溶液 (0.2927g)、九氟丁磺酸 (4-甲氧基-3,5-二甲基苯基) 二甲基铈MPMSNf在PGMEA中的10wt%溶液 (0.2592g)和FC-4430 (3M公司的产品)在PGMEA中的10%溶液 (0.036g) 中混合实施例4的聚合物 (1.74g)。在辊子上混合4小时之后，用0.2微米PTFE过滤器将样品过滤。

对比实施例6: 旋涂溶液和用于Spectroscopic Ellipsometry测量的薄膜的制备。

将聚(甲基丙烯酸叔丁酯) (可以从Polysciences Inc., USA获得) 溶于PGMEA中形成7wt%溶液并通过0.2微米PTFE过滤器进行过滤并在1700rpm (60℃) 下旋涂到硅晶片上并在100℃下焙烧1分钟。这样，形成了厚度为278nm的薄膜，在Spectroscopic Ellipsometer (VUV-Vase VU-302) 上对该薄膜进行测量。发现这一材料在193nm下具有1.61的折射指数。因此，实施例4的含砷聚合物比实施例6的聚合物 (它不含任何砷) 产生更高的折射指数。

实施例7: 具有聚 (EAdMA/HAdA/GBLMA/MA-THTDO) 的光致抗蚀剂配制剂

如下制备光致抗蚀剂：

将聚 (EAdMA/HAdA/GBLMA/MA-THTDO) (实施例2) (1.74g) 添加到60ml聚乙烯瓶子中，并向这一固体添加PGMEA (18.7849g)、PGME (8.4600)、2,6-二异丙基苯胺在PGMEA中的1wt%溶液 (0.4258g)、

九氟丁磺酸三苯基铈 (TPSNf) 在PGMEA中的10wt%溶液 (0.2927g)、九氟丁磺酸 (4-甲氧基-3,5-二甲基苯基) 二甲基铈MPMSNf在PGMEA中的10wt%溶液 (0.2592g) 和FC-4430 (3M公司的产品) 在PGMEA中的10%溶液 (0.036g)。在辊子上混合4小时之后, 用0.2微米PTFE过滤器将样品过滤。

实施例8: 具有聚 (EAdMA/HAdA/GBLMA/MA-EVS) 的光致抗蚀剂配制剂

如下制备光致抗蚀剂:

将聚 (EAdMA/HAdA/GBLMA/MA-EVS) (实施例3) (1.2570g) 添加到60ml聚乙烯瓶子中, 并向其中添加PGMEA (12.7515g)、PGME (5.61g)、2,6-二异丙基苯胺在PGMEA中的1wt%溶液 (0.3075g)、固体九氟丁磺酸三苯基铈 (TPSNf) (0.0212g)、固体九氟丁磺酸 (4-甲氧基-3,5-二甲基苯基) 二甲基铈MPMSNf (0.0187g) 和FC-4430 (由3M公司, St. Paul Minnesota供应的氟代脂族聚合物酯) 在PGMEA中的10%溶液 (0.036g)。在辊子上混合4小时之后, 用0.2微米PTFE过滤器将样品过滤。

光刻实施例

用于涂覆和图案化曝光和分析的设备

在193nm下的曝光用Nikon 193nm扫描器 (采用环形照明灯) 进行; (NA=0.75 A0.50)。在与该Nikon工具连接的TEL® ACT 12轨道上进行涂覆、焙烧和显影工艺。用KLA8100 CD-SEM获得自顶向下 (Top Down) 的SEM照片: 每个数据点是两个测定值的平均值。在50%的阈值下采用20nm的补偿 (offset) 测量临界尺寸。

实施例9: 得自实施例7的光致抗蚀剂的加工

将薄膜厚度为37nm的底部防反射涂层AZ® ArF™ 1C5D (得自Clariant Corp. Somerville, NJ的产品) 涂覆到硅基材上, 并在175℃下焙烧60秒。将得自实施例7的光致抗蚀剂涂覆在所述底部防反射涂层上 (旋转速度1923rpm), 在115℃下焙烧60秒以获得210nm的薄膜厚度。在193nm下成像曝光之后, 在110℃下焙烧该薄膜60秒, 接着在AZ®

300 MIF显影剂 (0.26 N 氢氧化四甲基铵 (TMAH)) 中在23℃下显影30秒。

这样,对于松弛间距(1:1.2和1:1.5)线/空间(L/S)特征,看到在28mJ/cm²下的明场图像,具有从所维持的0.1微米开始一直到0.07微米的分辨率。类似地,从0.12微米开始直到0.085微米,对于1:1L/S特征,看到在36mJ/cm²下的明场图像。最后,在36mJ/cm²下,可以将分离的沟渠1:5(间距)成像直到0.12微米,这些特征中局部打开到0.1微米。

实施例10: 得自实施例8的光致抗蚀剂的加工

将薄膜厚度为37nm的底部防反射涂层AZ® ArF™ 1C5D(得自Clariant Corp. Somerville, NJ的产品)涂覆到硅基材上,并在175℃下焙烧60秒。将实施例8的抗蚀剂涂覆在底部防反射涂层上(旋转速度1697rpm,在110℃下焙烧60秒)以获得210nm的薄膜厚度。在193nm下成像曝光之后,在110℃下焙烧该薄膜60秒,接着在AZ® 300 MIF显影剂(0.26 N TMAH)中在23℃下显影60秒。这样,对于松弛间距(1:1.2和1:1.5)线/空间(L/S)特征,看到在17.5mJ/cm²下的明场图像,具有从0.1微米开始一直维持到0.075微米的分辨率。类似地,从0.120微米开始直到0.08微米,对于1:1L/S特征,看到在25mJ/cm²下的明场图像。最后,在25mJ/cm²下,可将分离的沟渠1:5成像直到0.110微米,其中在0.1微米下局部打开。