



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109134263 A

(43)申请公布日 2019.01.04

(21)申请号 201810553627.8

G03F 7/20(2006.01)

(22)申请日 2018.05.31

G02F 1/1335(2006.01)

(30)优先权数据

15/623892 2017.06.15 US

(71)申请人 罗门哈斯电子材料有限责任公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 E·阿卡德 J·W·萨克莱

J·F·卡梅伦

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈哲锋 胡嘉倩

(51)Int.Cl.

C07C 69/78(2006.01)

C07C 69/84(2006.01)

G03F 7/004(2006.01)

权利要求书5页 说明书20页

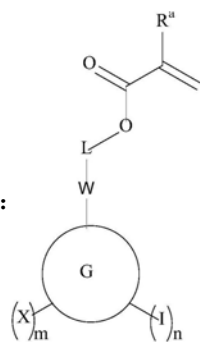
(54)发明名称

用于化学增幅抗蚀剂组合物的含碘聚合物

(57)摘要

用于化学增幅抗蚀剂组合物的含碘聚合物。

一种单体,具有式(I):

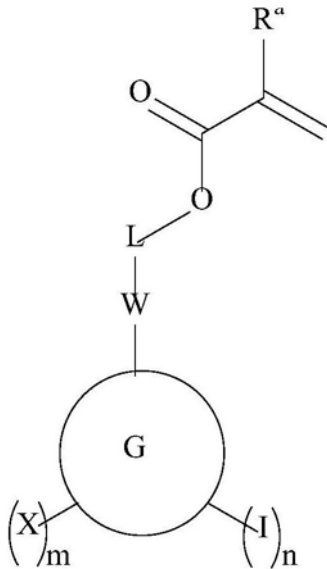


其中在式

(I)

(I)中,基团和变量与本说明书中所述的相同。

1. 一种单体, 具有式 (I):

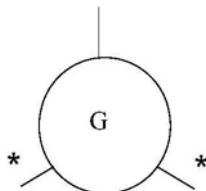


其中在式 (I) 中:

W 是  $-(C=O)O-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-O(SO_2)-$ 、 $-(SO_2)O-$ 、 $-NH(SO_2)-$ 、 $-(SO_2)NH-$ 、 $-NH(CO)-$ 、 $-(CO)NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ ,

$R^a$  是 H、F、 $-CN$ 、 $C_{1-10}$  烷基或  $C_{1-10}$  氟烷基;

L 是选自以下的连接基团: 未经取代或经取代的  $C_{1-20}$  亚烷基、未经取代或经取代的  $C_{3-20}$  亚环烷基、未经取代或经取代的  $C_{6-20}$  亚芳基和未经取代或经取代的  $C_{7-20}$  亚芳烷基;



表示单环或多环未经取代或经取代的  $C_{6-30}$  亚芳基或单环或多环未经取

代或经取代的  $C_{3-30}$  亚杂芳基, 其中 “\*” 表示与相邻基团或原子的连接点;

“I” 表示碘;

X 选自  $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、胍基、脞基、羧酸基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、未经取代或经取代的  $C_{1-30}$  烷基、未经取代或经取代的  $C_{2-30}$  烯基、未经取代或经取代的  $C_{2-30}$  炔基、未经取代或经取代的  $C_{1-30}$  烷氧基、未经取代或经取代的  $C_{3-30}$  环烷基、未经取代或经取代的  $C_{1-30}$  杂环烷基、未经取代或经取代的  $C_{3-30}$  环烯基、未经取代或经取代的  $C_{1-30}$  杂环烯基、未经取代或经取代的  $C_{6-30}$  芳基、未经取代或经取代的  $C_{6-30}$  芳氧基、未经取代或经取代的  $C_{6-30}$  芳硫基、未经取代或经取代的  $C_{7-30}$  芳烷基、未经取代或经取代的  $C_{1-30}$  杂芳基、未经取代或经取代的  $C_{2-30}$  杂芳氧基、未经取代或经取代的  $C_{2-30}$  杂芳硫基或未经取代或经取代的  $C_{3-30}$  杂芳烷基,

其中 X 任选地包含酯基或  $-C(CF_3)_2OH$ ;

m 是 0 或更大的整数, 其限制条件为当 m 是 2 或更大的整数时, 两个相邻的基团 X 任选地形成环; 并且

n 是 1 或更大的整数。

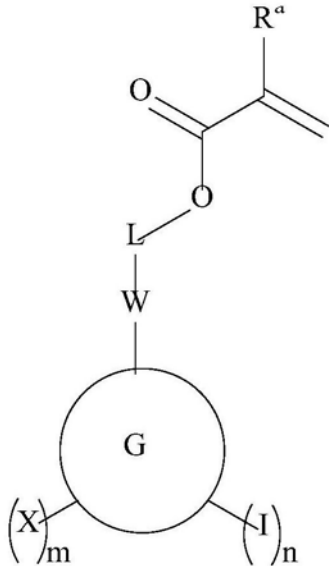
2. 根据权利要求1所述的单体, 其中

L是未经取代的C<sub>1-20</sub>亚烷基或经-F取代的C<sub>1-20</sub>亚烷基、羟基或C<sub>1-10</sub>烷基;

X是羟基; 并且

n是1、2或3。

3. 一种共聚物, 包含酸可脱保护单体和具有式 (I) 的单体的聚合产物:

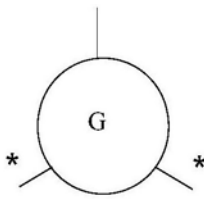


其中在式 (I) 中:

W是  $-(C=O)O-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-O(SO_2)-$ 、 $-(SO_2)O-$ 、 $-NH(SO_2)-$ 、 $-(SO_2)NH-$ 、 $-NH(CO)-$ 、 $-(CO)NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ ,

R<sup>a</sup>是H、F、-CN、C<sub>1-10</sub>烷基或C<sub>1-10</sub>氟烷基;

L是选自以下的连接基团: 未经取代或经取代的C<sub>1-20</sub>亚烷基、未经取代或经取代的C<sub>3-20</sub>亚环烷基、未经取代或经取代的C<sub>6-20</sub>亚芳基和未经取代或经取代的C<sub>7-20</sub>亚芳烷基;



表示单环或多环未经取代或经取代的C<sub>6-30</sub>亚芳基或单环或多环未经取

代或经取代的C<sub>3-30</sub>亚杂芳基, 其中“\*”表示与相邻基团或原子的连接点;

“I”表示碘;

X选自-F、-Cl、-Br、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、胍基、脞基、羧酸基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、未经取代或经取代的C<sub>1-30</sub>烷基、未经取代或经取代的C<sub>2-30</sub>烯基、未经取代或经取代的C<sub>2-30</sub>炔基、未经取代或经取代的C<sub>1-30</sub>烷氧基、未经取代或经取代的C<sub>3-30</sub>环烷基、未经取代或经取代的C<sub>1-30</sub>杂环烷基、未经取代或经取代的C<sub>3-30</sub>环烯基、未经取代或经取代的C<sub>1-30</sub>杂环烯基、未经取代或经取代的C<sub>6-30</sub>芳基、未经取代或经取代的C<sub>6-30</sub>芳氧基、未经取代或经取代的C<sub>6-30</sub>芳硫基、未经取代或经取代的C<sub>7-30</sub>芳烷基、未经取代或经取代的C<sub>1-30</sub>杂芳基、未经取代或经取代的C<sub>2-30</sub>杂芳氧基、未经取代或经取代的C<sub>2-30</sub>杂芳硫基或未经取代或经取代的C<sub>3-30</sub>杂芳烷基,

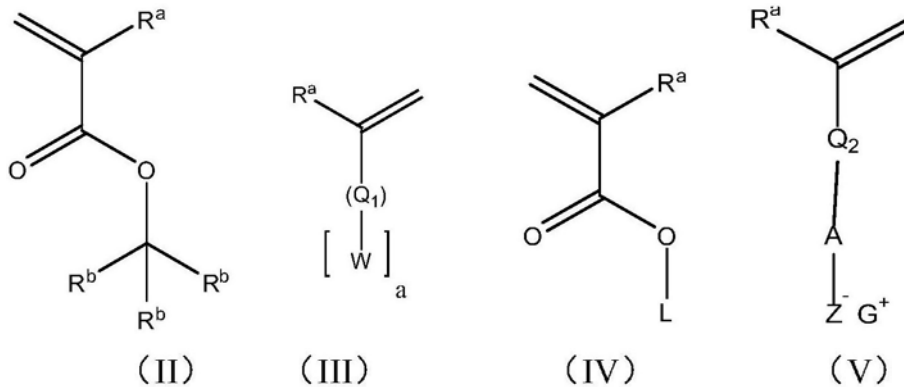
其中X任选地包含酯基或 $-C(CF_3)_2OH$ ;

m是0或更大的整数,其限制条件为当m是2或更大的整数时,两个相邻的基团X任选地形成环;并且

n是1或更大的整数。

4. 根据权利要求3所述的共聚物,进一步包含碱溶性单体、含内酯单体、光酸产生剂或其组合的聚合产物。

5. 根据权利要求4所述的共聚物,其中所述酸可脱保护单体由式(II)表示,所述碱溶性单体由式(III)表示,所述含内酯单体由式(IV)表示,并且所述光酸产生剂由式(V)表示:



其中

各 $R^a$ 独立地是H、F、 $C_{1-10}$ 烷基或 $C_{1-10}$ 氟烷基;

各 $R^b$ 独立地是H、未经取代或经取代的 $C_{1-20}$ 烷基、未经取代或经取代的 $C_{3-20}$ 环烷基、未经取代或经取代的 $C_{6-20}$ 芳基或未经取代或经取代的 $C_{7-20}$ 芳烷基,并且各 $R^b$ 是分开的或至少一个 $R^b$ 键结到相邻的 $R^b$ 以形成环状结构;

$Q_1$ 是选自以下的含酯或不含酯基团:未经取代或经取代的 $C_{1-20}$ 烷基、未经取代或经取代的 $C_{3-20}$ 环烷基、未经取代或经取代的 $C_{6-20}$ 芳基和未经取代或经取代的 $C_{7-20}$ 芳烷基;

W是包含选自以下中的至少一个的碱反应性基团: $-C(=O)-OH$ ;  $-C(CF_3)_2OH$ ;  $-NH-SO_2-Y^1$ , 其中 $Y^1$ 是F或 $C_{1-4}$ 全氟烷基;芳香族-OH;和任何前述物质与乙烯基醚的加合物,

a是1到3的整数;

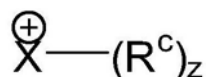
L是单环、多环或稠合多环 $C_{4-20}$ 含内酯基团;

$Q_2$ 是单键或选自 $C_{1-20}$ 亚烷基、 $C_{3-20}$ 亚环烷基、 $C_{6-20}$ 亚芳基和 $C_{7-20}$ 亚芳烷基的含酯或不含酯、氟化或未氟化基团;

A是选自 $C_{1-20}$ 亚烷基、 $C_{3-20}$ 亚环烷基、 $C_{6-20}$ 亚芳基和 $C_{7-20}$ 亚芳烷基的含酯或不含酯、氟化或未氟化基团;

Z是包含磺酸根的阴离子部分、磺酰胺的阴离子或磺酰亚胺的阴离子;并且

$G^+$ 具有式(VI):



(VI)

其中

X是S或I,

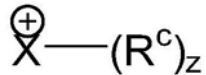
各R<sup>c</sup>未经取代或经取代、经卤化或未经卤化,并且独立地是C<sub>1-30</sub>烷基;多环或单环C<sub>3-30</sub>环烷基;多环或单环C<sub>4-30</sub>芳基,其中当X是S时,所述R<sup>c</sup>中的一个任选地通过单键连接到一个相邻R<sup>c</sup>,并且

z是2或3,其中当X是I时,z是2,或当X是S时,z是3。

6. 一种光致抗蚀剂组合物,包含根据权利要求3到5中任一项所述的共聚物。

7. 根据权利要求6所述的光致抗蚀剂组合物,进一步包含具有式G<sup>+</sup>A<sup>-</sup>的不可聚合光酸产生剂,

其中G<sup>+</sup>具有式(VI):



(VI)

其中

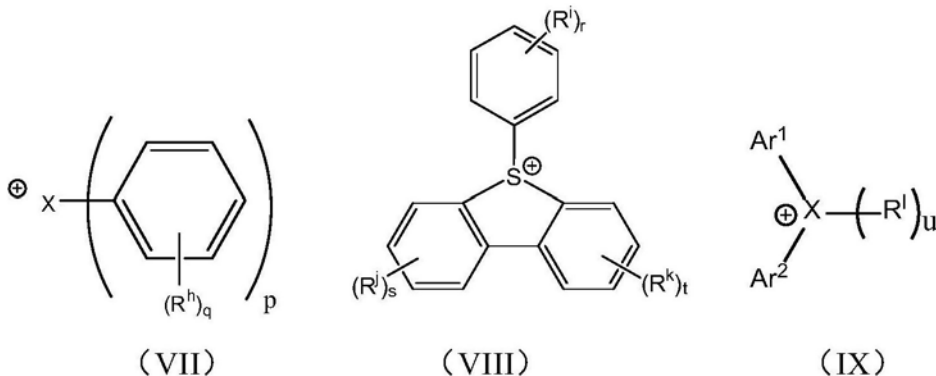
X是S或I,

各R<sup>c</sup>未经取代或经取代、经卤化或未经卤化,并且独立地是C<sub>1-30</sub>烷基;多环或单环C<sub>3-30</sub>环烷基;多环或单环C<sub>4-30</sub>芳基,其中当X是S时,所述R<sup>c</sup>中的一个任选地通过单键连接到一个相邻R<sup>c</sup>,并且

z是2或3,其中当X是I时,z是2,或当X是S时,z是3;并且

其中A<sup>-</sup>是不可聚合的有机阴离子。

8. 根据权利要求7所述的光致抗蚀剂组合物,其中G<sup>+</sup>具有式(VII)、(VIII)或(IX):



其中

X是I或S,

R<sup>h</sup>、R<sup>i</sup>、R<sup>j</sup>和R<sup>k</sup>未经取代或经取代,并且各自独立地是羟基、腈、卤素、C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>1-30</sub>氟烷基、C<sub>3-30</sub>环烷基、C<sub>1-30</sub>氟环烷基、C<sub>1-30</sub>烷氧基、C<sub>3-30</sub>烷氧基羰基烷基、C<sub>3-30</sub>烷氧基羰基烷氧基、C<sub>3-30</sub>环烷氧基、C<sub>5-30</sub>环烷氧基羰基烷基、C<sub>5-30</sub>环烷氧基羰基烷氧基、C<sub>1-30</sub>氟烷氧基、C<sub>3-30</sub>氟烷氧基羰基烷基、C<sub>3-30</sub>氟烷氧基羰基烷氧基、C<sub>3-30</sub>氟环烷氧基、C<sub>5-30</sub>氟环烷氧基羰基烷基、C<sub>5-30</sub>氟环烷氧基羰基烷氧基、C<sub>6-30</sub>芳基、C<sub>6-30</sub>氟芳基、C<sub>6-30</sub>芳氧基、C<sub>6-30</sub>氟芳氧基或包含-O-C(R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>)-O-的C<sub>2-30</sub>缩醛基(其中R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>各自独立地是氢或C<sub>1-30</sub>烷基),其各自未经取代或经取代;

Ar<sup>1</sup>和Ar<sup>2</sup>独立地是C<sub>10-30</sub>稠合或单键键结的多环芳基;

其中X是S或I,

P是2或3的整数；

其中当X是I时，p是2，并且其中当X是S时，p是3，

q和r各自独立地是0到5的整数，

u是从0到1的整数，其中当u是0时，X是I，并且其中当u是1时，X是S，并且

s和t各自独立地是0到4的整数。

9. 一种经涂布的衬底，包含：(a) 在其表面上具有一个或多个待图案化的层的衬底；和  
(b) 在所述一个或多个待图案化的层上方的根据权利要求6到8中任一项所述的光致抗蚀剂组合物的层。

10. 一种形成电子装置的方法，包含：

(a) 在所述衬底的表面上涂覆根据权利要求6到8中任一项所述的光致抗蚀剂组合物的层；

(b) 将所述光致抗蚀剂组合物层逐图案地暴露于活化辐射中；并且

(c) 使所述暴露的光致抗蚀剂组合物层显影，以提供抗蚀剂凸纹图像。

## 用于化学增幅抗蚀剂组合物的含碘聚合物

### 技术领域

[0001] 本公开总体上涉及包括光酸产生剂的聚合物组合物。具体来说,本公开提供衍生自含碘单体的共聚物。

### 背景技术

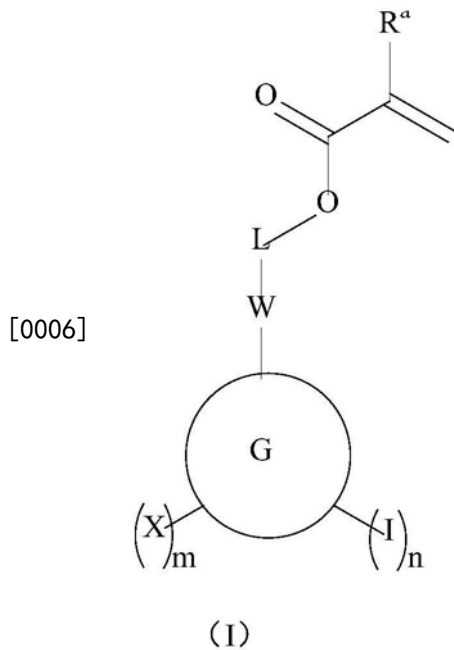
[0002] 极紫外光刻技术(“EUVL”)是替代光学光刻技术的主要技术选择之一以用于特征尺寸<20nm的体积半导体制造。极短的波长(13.4nm)是多代技术所需高分辨率的关键促进因素。此外,整个系统概念-扫描曝光、投影光学、掩模格式和抗蚀技术-与当前光学技术所使用的非常相似。像以前的光刻技术代一样,EUVL由抗蚀技术、曝光工具技术和掩膜技术组成。主要挑战是EUV源功率和吞吐量。EUV电源的任何改进都将直接影响目前严格的抗蚀剂灵敏度规格。事实上,EUVL成像中的一个主要问题是抗蚀剂灵敏度,灵敏度越低,需要的源功率越大或者需要完全曝光抗蚀剂的曝光时间越长。功率水平越低,噪音越多影响印刷线的线边缘粗糙度(“LER”)。

[0003] 提高极紫外(“EUV”)的灵敏度是关键促进因素。已经表明,EUV光吸收截面和二次电子产生率是EUV灵敏度的关键因素。增加EUV光致抗蚀剂灵敏度的一种方法是增加其在13.5nm下的吸收截面,所述吸收截面是可以使用已知原子吸收在理论上计算的材料的原子特性。构成抗蚀剂材料的典型原子(如碳、氧、氢和氮)在13.5nm下具有非常弱的吸收。氟原子的吸收稍高,并且已用于寻找高EUV吸收光致抗蚀剂。

[0004] 碘在EUV辐射下具有非常高的吸收截面。最近的专利申请JP 2015-161823公开了可用于光刻加工的含碘单体和相应的聚合物。然而,这些单体都没有考虑延伸链来改善含碘单体的结合。仍然需要富含碘的单体和相应的聚合物,其具有良好的溶解性并且在EUV曝光下赋予改善的灵敏度。

### 发明内容

[0005] 一个实施例提供具有式(I)的单体:

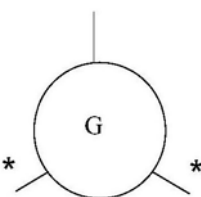


[0007] 其中在式 (I) 中：

[0008] W 是  $-(C=O)O-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-O(SO_2)-$ 、 $-(SO_2)O-$ 、 $-NH(SO_2)-$ 、 $-(SO_2)NH-$ 、 $-NH(CO)-$ 、 $-(CO)NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ ，

[0009]  $R^a$  是 H、F、 $-CN$ 、 $C_{1-10}$  烷基或  $C_{1-10}$  氟烷基；

[0010] L 为选自以下的连接基团：未经取代或经取代的  $C_{1-20}$  亚烷基、未经取代或经取代的  $C_{3-20}$  亚环烷基、未经取代或经取代的  $C_{6-20}$  亚芳基和未经取代或经取代的  $C_{7-20}$  亚芳烷基；

[0011]  表示单环或多环未经取代或经取代的  $C_{6-30}$  亚芳基或单环或多环未

经取代或经取代的  $C_{3-30}$  亚杂芳基，其中“\*”表示与相邻基团或原子的连接点；

[0012] “I”表示碘；

[0013] X 选自  $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、胍基、脞基、脞基、脞基、羧酸基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、未经取代或经取代的  $C_{1-30}$  烷基、未经取代或经取代的  $C_{2-30}$  烯基、未经取代或经取代的  $C_{2-30}$  炔基、未经取代或经取代的  $C_{1-30}$  烷氧基、未经取代或经取代的  $C_{3-30}$  环烷基、未经取代或经取代的  $C_{1-30}$  杂环烷基、未经取代或经取代的  $C_{3-30}$  环烯基、未经取代或经取代的  $C_{1-30}$  杂环烯基、未经取代或经取代的  $C_{6-30}$  芳基、未经取代或经取代的  $C_{6-30}$  芳氧基、未经取代或经取代的  $C_{6-30}$  芳硫基、未经取代或经取代的  $C_{7-30}$  芳烷基、未经取代或经取代的  $C_{1-30}$  杂芳基、未经取代或经取代的  $C_{2-30}$  杂芳氧基、未经取代或经取代的  $C_{2-30}$  杂芳硫基或未经取代或经取代的  $C_{3-30}$  杂芳烷基，

[0014] 其中 X 任选地包括酯基或  $-C(CF_3)_2OH$ ；

[0015] m 是 0 或更大的整数，其限制条件为当 m 是 2 或更大的整数时，两个相邻的基团 X 任选地形成环；并且

[0016] n 是 1 或更大的整数。

[0017] 另一实施例提供包括上述单体和酸可脱保护单体的聚合产物的共聚物。

[0018] 又一实施例提供包括上述聚合物的光致抗蚀剂组合物和包括光致抗蚀剂组合物层的涂覆基底。

[0019] 又一实施例提供一种形成电子装置的方法,包括:

[0020] 在衬底表面上涂覆根据技术方案11到13中任一项所述的光致抗蚀剂组合物的层;

[0021] 将所述光致抗蚀剂组合物层逐图案地暴露于活化辐射中;并且

[0022] 使所述暴露的光致抗蚀剂组合物层显影,以提供抗蚀剂凸纹图像。

### 具体实施方式

[0023] 现在将详细参考示例性实施例。就这一点而言,本示例性实施例可以具有不同的形式,并且不应该被解释为限于本文阐述的描述。因此,下面描述示例性实施例,以解释本说明书的各个方面。如本文所使用的,术语“和/或”包括一个或多个相关所列项目的任何和所有组合。如“……中的至少一者”的表述当在元件列表之前时修饰元件的整个列表而不是修饰列表的个别元件。

[0024] 将理解,当元件称为在另一元件“上”时,其可以直接与其它元件接触或中间元件可以存在于其之间。相比之下,当元件称为“直接在”另一元件“上”时,不存在插入元件。

[0025] 将理解,虽然本文中可以使用术语第一、第二、第三等来描述各种元件、组件、区域、层和/或部分,但这些元件、组件、区域、层和/或部分不应受这些术语限制。这些术语仅用以区分一个元件、组件、区域、层或部分与另一个元件、组件、区域、层、部分或部分。因此,在不脱离本发明实施例的教导内容的情况下,下文所论述的第一元件、组件、区域、层或部分可以称为第二元件、组件、区域、层或部分。

[0026] 本文中所使用的术语仅出于描述特定实施例的目的,并且不意欲是限制性的。如本文中所使用,除非上下文另外清楚地指示,否则单数形式“一(a/an)”和“所述”意欲还包括复数形式。

[0027] 将进一步理解,术语“包含(comprises/comprising)”或“包括(includes/including)”当用于本说明书中时指定所陈述特征、区域、整数、步骤、操作、元件和/或组件的存在,但并不排除一个或多个其它特征、区域、整数、步骤、操作、元件、组件和/或其群组的存在或添加。

[0028] 如本文所使用,“约”或“大致”包括所陈述值并且意谓在偏差的可接受范围内,对于特定值,如由本领域的普通技术人员所确定,考虑相关测量和与特定数量的测量相关的误差(即测量系统的局限性)。举例来说,“约”可以意谓在一种或多种标准差内,或在所陈述值的 $\pm 30\%$ 、 $20\%$ 、 $10\%$ 、 $5\%$ 内。

[0029] 除非另外定义,否则本文所用的所有术语(包括技术和科学术语)具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。将进一步理解,术语(如在常用词典中所定义的那些术语)应解释为具有与其在相关技术和本发明的上下文中的含义一致的含义,并且除非本文中明确地定义,否则将不会以理想化或过分正式意义进行解释。

[0030] 如本文中所使用,当未另外提供定义时,术语“烷基”是指衍生自具有指定碳原子数目并且具有至少一种价态的直链或支链饱和脂肪族烃的基团。

[0031] 如本文中所使用,当未另外提供定义时,术语“氟烷基”是指一个或多个氢原子经氟原子置换的烷基。

[0032] 如本文中所使用,当未另外提供定义时,术语“烷氧基”是指“烷基-O-”,其中术语“烷基”具有与上文所描述之含义相同的含义。

[0033] 如本文中所使用,当未另外提供定义时,术语“氟烷氧基”是指一个或多个氢原子经氟原子置换的烷氧基。

[0034] 如本文中所使用,当未另外提供定义时,术语“环烷基”是指具有一个或多个饱和环(其中所有环成员是碳)的单价基团。

[0035] 如本文所用,当没有另外提供定义时,术语“烯基”是指具有至少一个碳-碳双键的直链或支链的一价烃基。

[0036] 如本文所用,当没有另外提供定义时,术语“链烯基烷基”是指“链烯基-烷基-”,其中术语“链烯基”和“烷基”具有与上述相同的含义。

[0037] 如本文所用,当没有另外提供定义时,术语“炔基”是指具有至少一个碳-碳三键的直链或支链,一价烃基。

[0038] 如本文所用,当没有另外提供定义时,术语“炔基烷基”是指“炔基-烷基-”,其中术语“炔基”和“烷基”具有与上述相同的含义。

[0039] 如本文中所使用,当未另外提供定义时,单独或以组合形式使用的术语“芳基”是指含有至少一个环并且具有规定碳原子数目的芳香族烃或杂芳香族烃。术语“芳基”可以解释为包括具有稠合到至少一个环烷基环或杂环烷基环的芳环或杂芳环的基团。“芳基”基团可以包括一个或多个独立地选自氮(N)、氧(O)、P(磷)和硫(S)的杂原子。

[0040] 如本文中所使用,当未另外提供定义时,术语“芳氧基”是指“芳基-O-”,其中术语“芳基”具有与上文所描述的含义相同的含义。

[0041] 如本文中所使用,当未另外提供定义时,术语“芳烷基”是指共价连接到烷基(连接到化合物)的经取代或未经取代的芳基。

[0042] 如本文中所使用,当未另外提供定义时,术语“亚烷基”是指直链或支链饱和脂肪族烃基,其具有至少两种价态,任选地经一个或多个所指示取代基取代,其限制条件为不超过亚烷基的价态。

[0043] 如本文中所使用,当未另外提供定义时,术语“亚环烷基”是指环烃基,其具有至少两种价态,任选地经一个或多个所指示取代基取代,其限制条件为不超过亚环烷基的价态。

[0044] 如本文中所使用,当未另外提供定义时,术语“亚芳基”是指官能团,其具有至少两种价态,通过去除芳环中的两个氢得到,任选地经一个或多个所指示取代基取代,其限制条件为不超过亚芳基的价态。

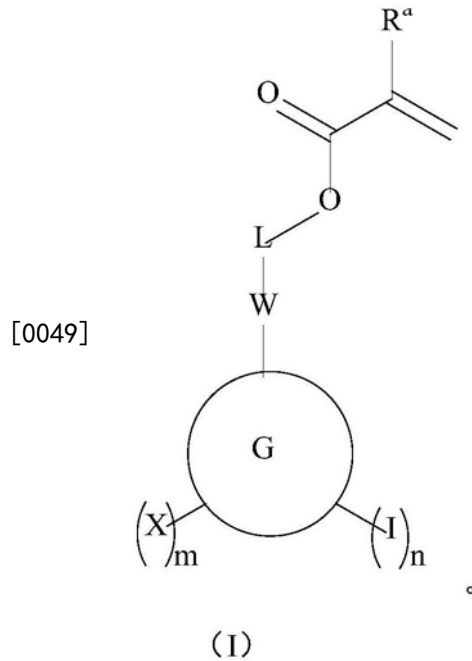
[0045] 如本文中所使用,当未另外提供定义时,术语“亚芳烷基”是指官能团,其具有至少两种价态,通过从经烷基取代的芳香族化合物中去除两个氢得到,任选地经一个或多个所指示取代基取代,其限制条件为不超过亚芳烷基的价态。

[0046] 如本文中所使用,当未另外提供定义时,术语“亚杂芳基”是指官能团,其具有至少两种价态,通过去除杂芳环中的两个氢得到,任选地经一个或多个所指示取代基取代,其限制条件为不超过亚杂芳基的价态。

[0047] 如上所述,提高EUV光刻技术灵敏度的一种方法是增大抗蚀剂组合物在13.5nm下的吸收截面。在EUV波长下增强化学增幅抗蚀剂吸收需要结合高度吸收元素。在元素的EUV

下的原子吸收截面在文献中是已知的(参见例如: Fallica R. 等人《SPIE先进光刻技术(SPIE Advanced Lithography)》, 977612, 2016)以及其中引用的参考文献)。用于有机化学增幅抗蚀剂的分子和聚合物的元素组成主要限于碳、氢、氧和氮。这些元素在13.5nm下的吸收特别低。与氧原子相比, 氟原子在13.5nm下的吸收稍高。Christianson 等人探索将氟原子结合到聚合物主链上(参见Christianson等人, 《SPIE先进光刻技术》868216, 2013)。碘原子在EUV下具有显著更高的吸收截面。本申请的发明人发现了含碘树脂和相应的抗蚀剂组合物, 其在EUV下具有改善的光致抗蚀剂灵敏度。通过将碘原子结合到抗蚀剂树脂上来实现灵敏度的提高, 而含碘单体的延伸链改善了它们在树脂中的结合。

[0048] 本公开的一实施例提供具有式(I)的单体:



[0050] 在式(I)中:

[0051] W是 $-(C=O)O-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-O(SO_2)-$ 、 $-(SO_2)O-$ 、 $-NH(SO_2)-$ 、 $-(SO_2)NH-$ 、 $-NH(CO)-$ 、 $-(CO)NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ ,

[0052]  $R^a$ 可以是H、F、 $-CN$ 、 $C_{1-10}$ 烷基或 $C_{1-10}$ 氟烷基;

[0053] L可以是选自未经取代或经取代的 $C_{1-20}$ 亚烷基, 未经取代或经取代的 $C_{3-20}$ 亚环烷基, 未经取代或经取代的 $C_{6-20}$ 亚芳基和未经取代或经取代的 $C_{7-20}$ 亚芳烷基的连接基团;

[0054]

表示单环或多环未经取代或经取代的 $C_{6-30}$ 亚芳基或单环或多环未

经取代或经取代的 $C_{3-30}$ 亚杂芳基, 其中“\*”表示与相邻基团或原子的连接点;

[0055] “I”表示碘;

[0056] X可以选自 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、羟基, 氰基, 硝基, 氨基, 脒基, 胍基, 脞基, 羧酸基或其盐, 磺酸基或其盐, 磷酸基或其盐, 未经取代或经取代的 $C_{1-30}$ 烷基, 未经取代或经取代的 $C_{2-30}$ 烯基, 未经取代或经取代的 $C_{2-30}$ 炔基, 未经取代或经取代的 $C_{1-30}$ 烷氧基, 未经取代或经取代的

C<sub>3-30</sub>环烷基, 未经取代或经取代的C<sub>1-30</sub>杂环烷基, 未经取代或经取代的C<sub>3-30</sub>环烯基, 未经取代或经取代的C<sub>1-30</sub>杂环烯基, 未经取代或经取代的C<sub>6-30</sub>芳基, 未经取代或经取代的C<sub>6-30</sub>芳氧基, 未经取代或经取代的C<sub>6-30</sub>芳硫基, 未经取代或经取代的C<sub>7-30</sub>芳基烷基, 未经取代或经取代的C<sub>1-30</sub>杂芳基, 未经取代或经取代的C<sub>2-30</sub>杂芳基氧基, 未经取代或经取代的C<sub>2-30</sub>杂芳基硫基或未经取代或经取代的C<sub>3-30</sub>杂芳基烷基,

[0057] 其中X任选地包括酯基或-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH;

[0058] m可以是0或更大的整数, 其限制条件为当m是2或更大的整数时, 两个相邻的基团X可以任选地形成环; 并且

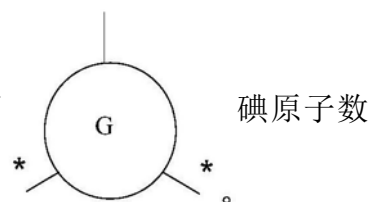
[0059] n可以是1或更大的整数。

[0060] 在上述单体中, C<sub>6-30</sub>亚芳基可以是单环C<sub>6-30</sub>亚芳基、稠合双环C<sub>6-30</sub>亚芳基或单键键结的C<sub>6-30</sub>亚芳基。C<sub>6-30</sub>亚芳基可以是1,2-亚苯基, 例如1,2-亚苯基、1,3-亚苯基和1,4-亚苯基。稠合的双环C<sub>6-30</sub>亚芳基可以是二取代的萘基、二取代的蒽基或二取代的菲基。单键键结的C<sub>6-30</sub>亚芳基可以是二取代的亚联苯基或二取代的亚三联苯基。C<sub>3-30</sub>亚杂芳基可以是单环C<sub>3-30</sub>亚杂芳基、稠合双环C<sub>3-30</sub>亚杂芳基或单键键结的C<sub>3-30</sub>亚杂芳基。

[0061] 连接基团L可以是未经取代的C<sub>1-20</sub>亚烷基或经-F取代的C<sub>1-20</sub>亚烷基、羟基或C<sub>1-10</sub>烷基。

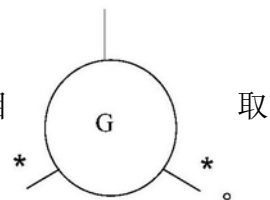
[0062] 在一实施例中, X可以是羟基。X也可以是未经取代或经取代的C<sub>1-30</sub>烷基、未经取代或经取代的C<sub>2-30</sub>烯基、未经取代或经取代的C<sub>2-30</sub>炔基、未经取代或经取代的C<sub>1-30</sub>烷氧基、未经取代或经取代的C<sub>3-30</sub>环烷基、未经取代或经取代的C<sub>1-30</sub>杂环烷基、未经取代或经取代的C<sub>3-30</sub>环烯基、未经取代或经取代的C<sub>1-30</sub>杂环烯基、未经取代或经取代的C<sub>6-30</sub>芳基、未经取代或经取代的C<sub>6-30</sub>芳氧基、未经取代或经取代的C<sub>6-30</sub>芳硫基、未经取代或经取代的C<sub>7-30</sub>芳基烷基、未经取代或经取代的C<sub>1-30</sub>杂芳基、未经取代或经取代的C<sub>2-30</sub>杂芳氧基、未经取代或经取代的C<sub>2-30</sub>杂芳硫基或未经取代或经取代的C<sub>3-30</sub>杂芳基烷基。这些基团中的每一个可以任选地包括酸可切割的基团, 如叔酯基或缩醛基。

[0063] 在式(I)中, 变量n表示与三价基团连接的碘原子数目



目可以视所述基团的性质而变, 并且可以是1或更大的整数, 例如1、2、3、4、5、6、7、8或9。在一个实施例中, n可以是1、2或3。

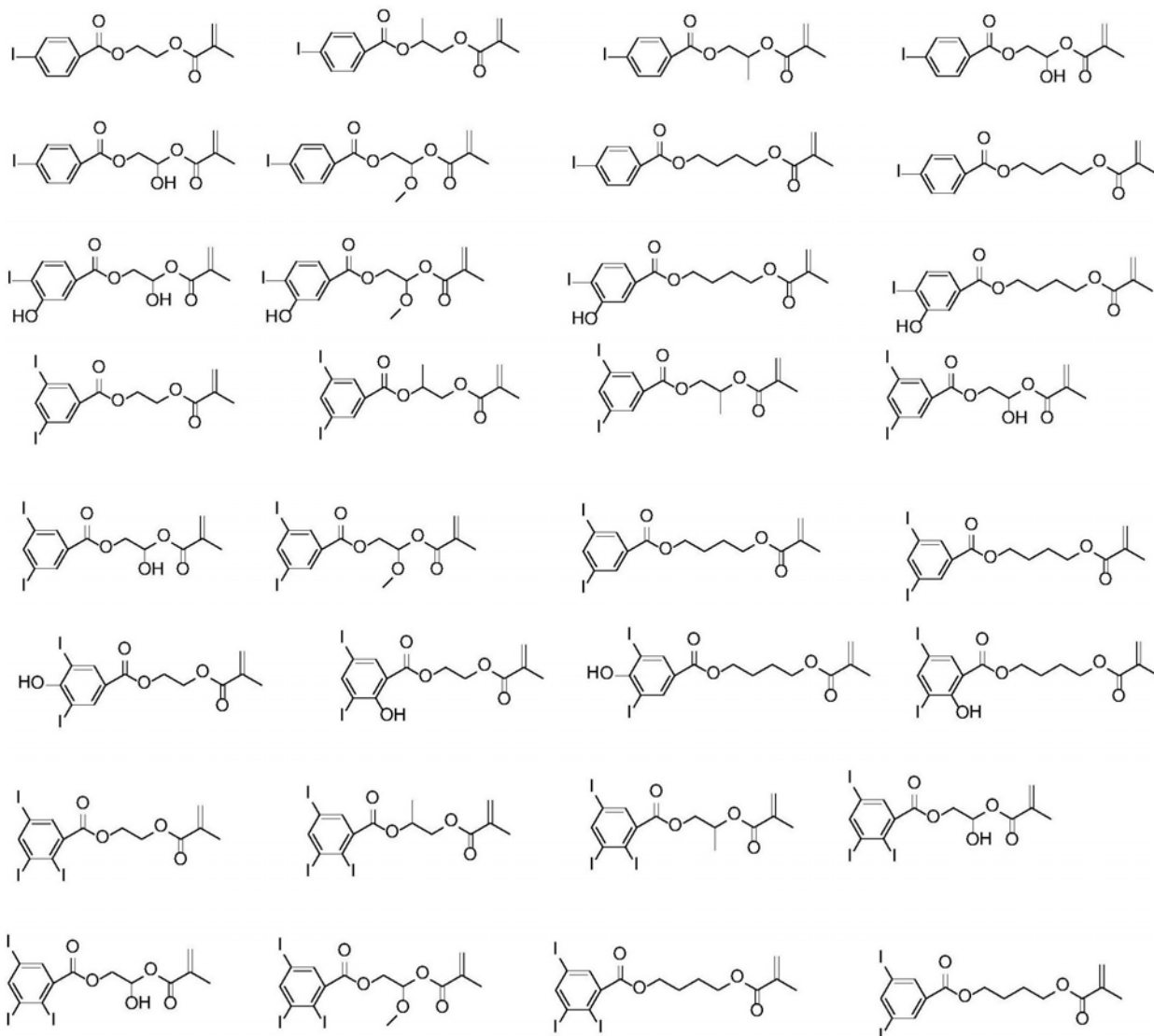
[0064] 另外, 在式(I)中, 变量m表示连接至三价基团的取代基X的数目



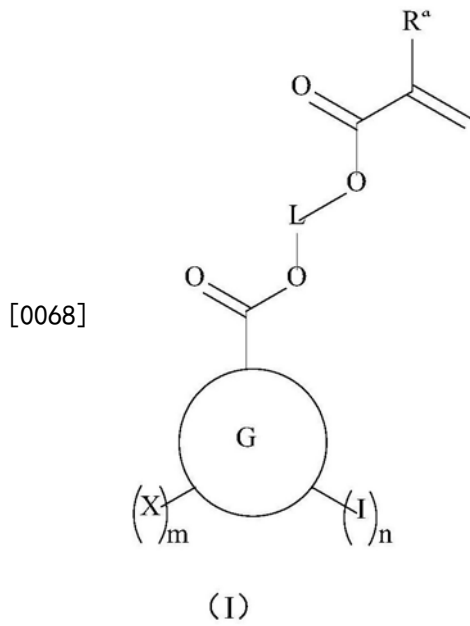
取代基X的数目可以视所述基团的性质而变, 并且可以是1或更大的整数, 例如1、2、3、4、5、6、7、8或9。在一个实施例中, m可以是1、2或3。当m是2或更大的整数时, 两个相邻的基团X可以任选地形成环。

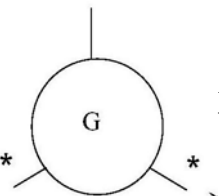
[0065] 具有式(I)的单体的具体实例可以由以下化学式表示:

[0066]

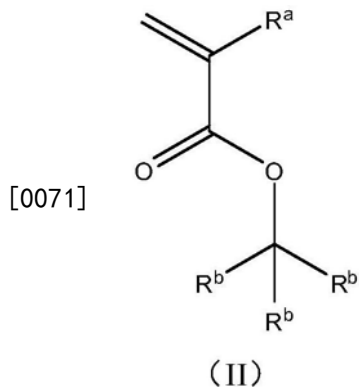


[0067] 另一实施例提供一种共聚物,其包括具有式(I)的单体和酸可脱保护单体的聚合产物:



[0069] 在式 (I) 中,  $R^a$ 、L、 X、“I”、m和n与上述相同。

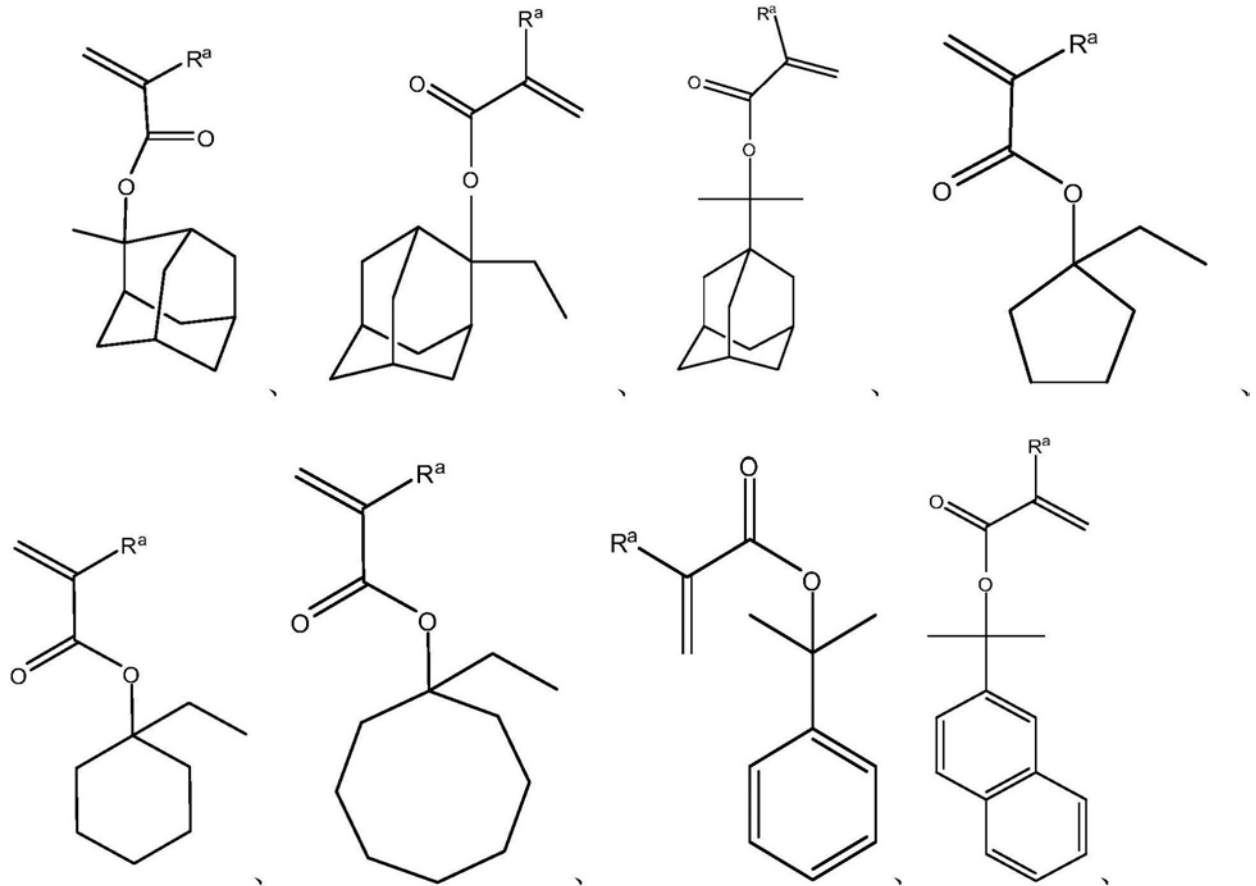
[0070] 酸可脱保护单体可以由式 (II) 表示:



[0072] 在式 (II) 中,  $R^b$  可以独立地为 H、未经取代或经取代的  $C_{1-20}$  烷基、未经取代或经取代的  $C_{3-20}$  环烷基、未经取代或经取代的  $C_{6-20}$  芳基或未经取代或经取代的  $C_{7-20}$  芳烷基, 并且每个  $R^b$  可以是分开的, 或者至少一个  $R^b$  可以与相邻的  $R^b$  键结以形成环状结构。在一实施例中, 式 (IV) 中包括  $R^b$  的叔基团可以是叔丁基。在另一个实施例中, 式 (IV) 可以包括环烷基结构, 其结合两个或更多个  $R^b$  基团, 如 1-甲基环戊基、1-乙基环戊基和 1-甲基环己基等。

[0073] 式 (II) 的示例性酸可脱保护单体可以包括:

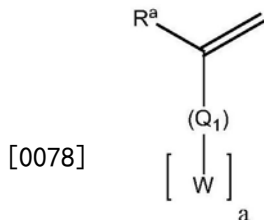
[0074]



[0075] 或包含至少一种前述单体的组合,其中 $R^a$ 是H、F、 $C_{1-6}$ 烷基或 $C_{1-6}$ 氟烷基。

[0076] 聚合产物还可以包括衍生自碱溶性单体、含内酯的单体或其组合的重复单元。

[0077] 碱溶性单体可以由式(III)表示:



### (III)

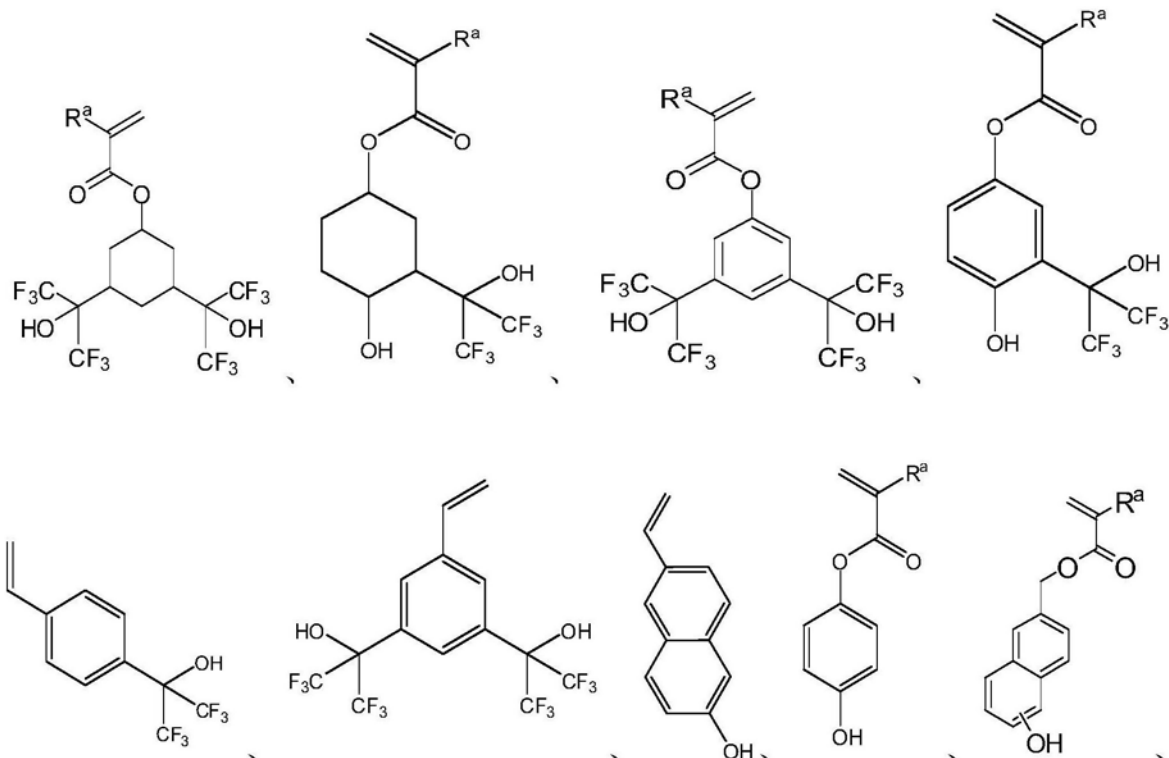
[0079] 在式(III)中, $Q_1$ 可以是选自以下的含酯或不含酯基团:未经取代或经取代的 $C_{1-20}$ 烷基、未经取代或经取代的 $C_{3-20}$ 环烷基、未经取代或经取代的 $C_{6-20}$ 芳基和未经取代或经取代的 $C_{7-20}$ 芳烷基。在一实施例中,当包括酯时,酯在 $Q_1$ 与双键的连接点之间形成连接键。以这种方式,当 $Q_1$ 是酯基时,式(III)可以是(甲基)丙烯酸酯单体。在另一个实施例中,当不包括酯时, $Q_1$ 可以是芳香族的,从而使得式(III)可以是例如苯乙烯类单体或乙烯基萘甲酸单体。 $Q_1$ 可以经氟化或未经氟化。此外,在式(III)中, $a$ 可以是1到3的整数,例如, $a$ 可以是1或2。

[0080] 同样在式(III)中, $W$ 可以是包含选自以下中的至少一者的碱反应性基团: $-C(=O)-OH$ ;  $-C(CF_3)_2OH$ ;  $NH-SO_2-Y^1$ ,其中 $Y^1$ 可以是F或 $C_{1-4}$ 全氟烷基; $-OH$ ;以及任何前述物质与乙

烯基醚的加合物。在一实施例中,当Q是非芳香族时(例如,当式(II)包括具有酯连接的烷基或环烷基Q的(甲基)丙烯酸酯结构时),W可以是-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH。在另一实施例中,当Q是芳香族时(例如,当Q是酯连接的或非酯连接的并且是芳香族基团(如苯基或萘基)时),W可以是OH或-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH。预期任何碱反应性基团可进一步受酸可分解缩醛离去基团(例如,具有通用结构-O-CH(R')-O-R",其中R'可为甲基、乙基或其它烷基)保护。这类基团是乙烯基醚(例如乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、1-金刚烷羧酸的2-乙烯氧基乙基酯、2-萘甲酰基乙基乙烯基醚或其它这类的乙烯基醚)的加合物。

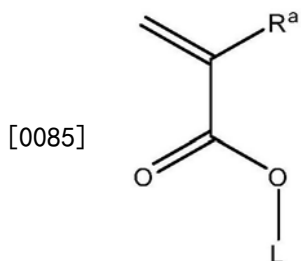
[0081] 具有式(III)的示例性碱溶性单体可以包括:

[0082]



[0083] 或包含至少一种前述单体的组合,其中R<sup>a</sup>可以是H、F、C<sub>1-6</sub>烷基或C<sub>1-6</sub>氟烷基。

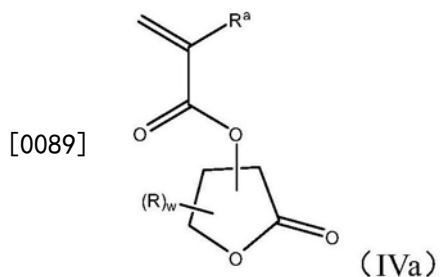
[0084] 含内酯单体可以由式(IV)表示:



[0086] (IV)

[0087] 在式(IV)中,L可以是单环、多环或稠合多环C<sub>4-20</sub>含内酯基团。可以包括这类内酯基团以不仅改善聚合物对衬底的粘着性,而且调节聚合物在碱显影剂中的溶解。在一实施例中,L可以是经由单环碳连接到(甲基)丙烯酸酯部分的单环C<sub>4-6</sub>内酯;或L可以是基于降茛烷型结构的C<sub>6-10</sub>稠合多环内酯。

[0088] 在一实施例中,含内酯的单体可以具有式(IVa):



[0090] 其中

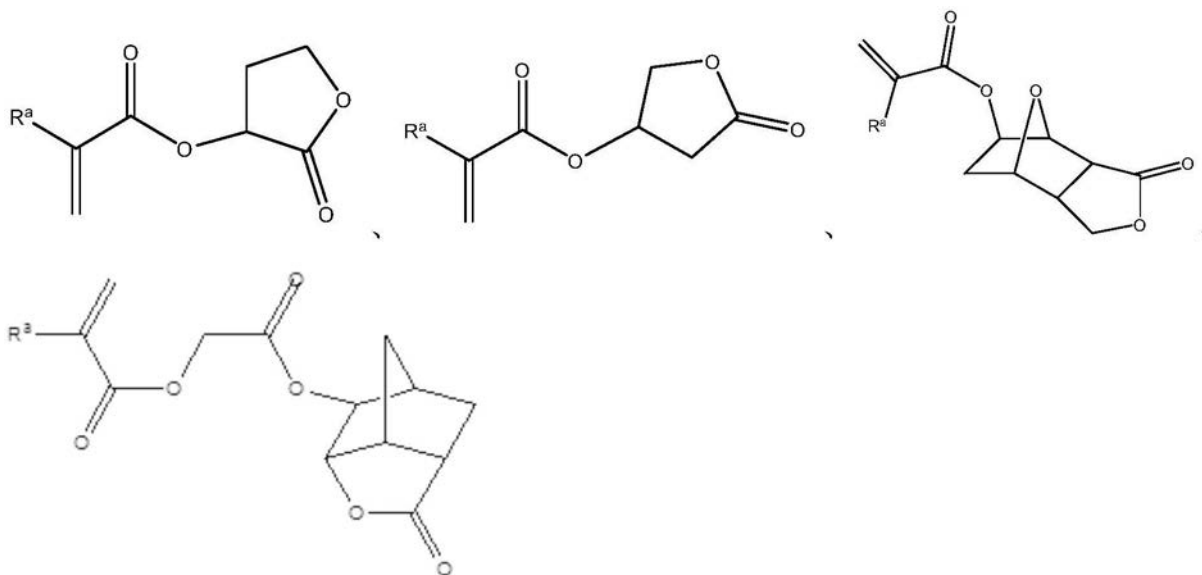
[0091]  $R^a$ 可以是H、F、 $C_{1-6}$ 烷基或 $C_{1-6}$ 氟烷基，R是 $C_{1-10}$ 烷基、环烷基或杂环烷基，并且

[0092] w可以是0到6的整数。

[0093] 应了解在式(IVa)中，R可以是分开的或可以连接到内酯环和/或一个或多个R基团，并且甲基丙烯酸酯部分可以直接或间接经由R连接到内酯环。

[0094] 式(IV)和(IVa)的示例性含内酯单体可以包括：

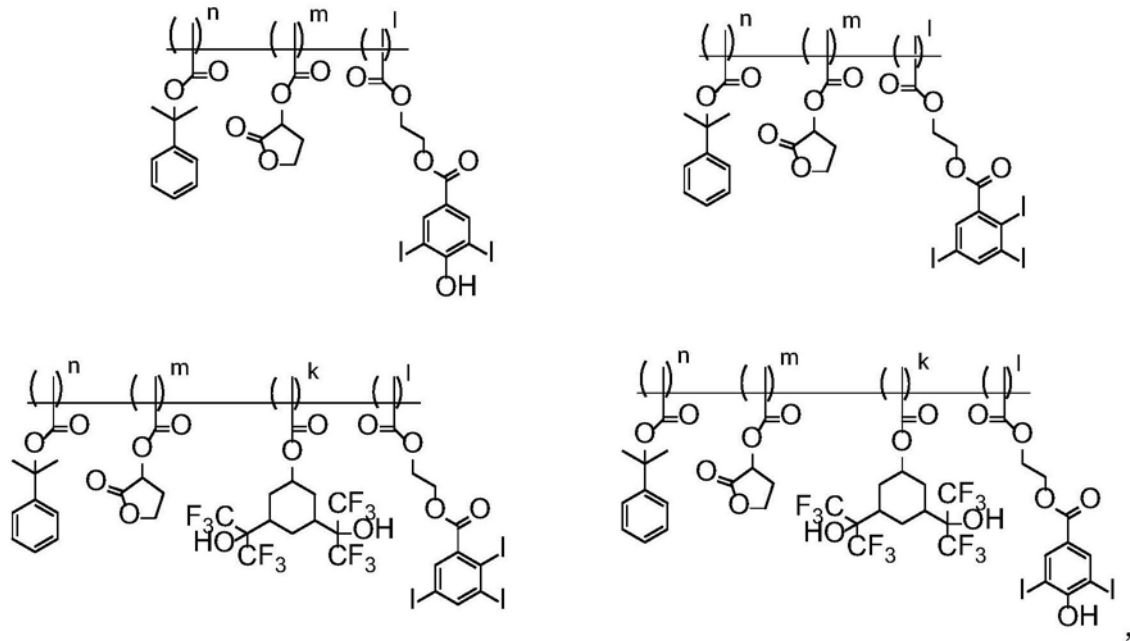
[0095]



[0096] 或包括至少一种前述单体的组合，其中 $R^a$ 可以是H、F、 $C_{1-6}$ 烷基或 $C_{1-6}$ 氟烷基。

[0097] 在一实施例中，共聚物可以包括具有以下结构的聚合产物：

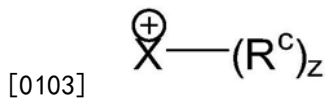
[0098]



[0099] 其中

[0100] k、l、m和n表示相应重复单元的摩尔分数，并且

[0101] “I”是碘。

[0102] 另一实施例进一步提供包括上述共聚物和具有式G<sup>+</sup>A<sup>-</sup>的非可聚合光酸产生剂的光致抗蚀剂组合物，其中A<sup>-</sup>是不可聚合的有机阴离子并且G<sup>+</sup>具有式(VI)：

(VI)

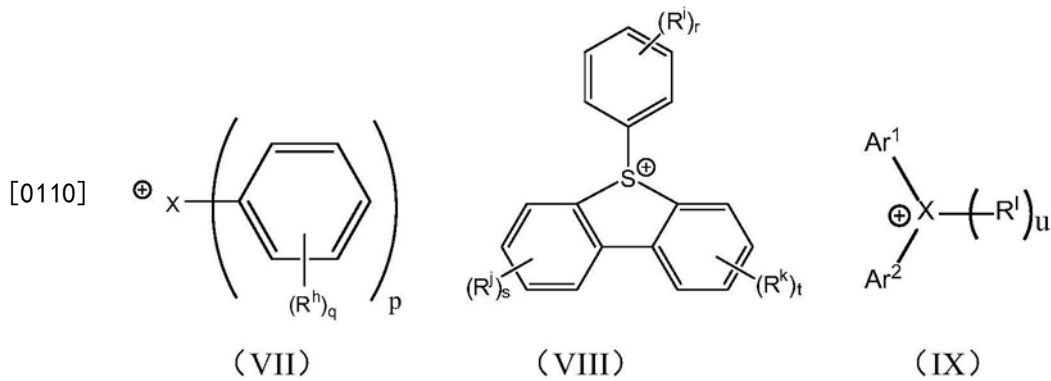
[0104] 在式(VI)中，

[0105] X可以是S或I，

[0106] 每一个R<sup>c</sup>可以卤代或非卤代的，并且独立地为C<sub>1-30</sub>烷基；多环或单环C<sub>3-30</sub>环烷基；多环或单环C<sub>4-30</sub>芳基，[0107] 其中当X是S时，R<sup>c</sup>基团中的一个任选地通过单键连接到一个相邻R<sup>c</sup>基团，并且 z是2或3，并且

[0108] 其中当X是I时，z是2，或当X是S时，z是3。

[0109] 例如，阳离子G<sup>+</sup>可具有式(VII)、(VIII)或(IX)：



[0111] 其中

[0112] X是I或S,

[0113]  $R^h$ 、 $R^i$ 、 $R^j$ 和 $R^k$ 未经取代或经取代,并且各自独立地为羟基、腈、卤素、 $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{1-30}$ 氟烷基、 $C_{3-30}$ 环烷基、 $C_{1-30}$ 氟环烷基、 $C_{1-30}$ 烷氧基、 $C_{3-30}$ 烷氧基羰基烷基、 $C_{3-30}$ 烷氧基羰基烷基烷氧基、 $C_{3-30}$ 环烷氧基、 $C_{5-30}$ 环烷氧基羰基烷基、 $C_{5-30}$ 环烷氧基羰基烷氧基、 $C_{1-30}$ 氟烷氧基、 $C_{3-30}$ 氟烷氧基羰基烷基、 $C_{3-30}$ 氟烷氧基羰基烷氧基、 $C_{3-30}$ 氟环烷氧基、 $C_{5-30}$ 氟环烷氧基羰基烷基、 $C_{5-30}$ 氟环烷氧基羰基烷氧基、 $C_{6-30}$ 芳基、 $C_{6-30}$ 氟芳基、 $C_{6-30}$ 芳氧基或 $C_{6-30}$ 氟芳氧基,其各自未经取代或经取代;

[0114]  $Ar^1$ 和 $Ar^2$ 独立地为 $C_{10-30}$ 稠合或单键键结的多环芳基;

[0115] 其中X是S或I,

[0116] p是2或3的整数;

[0117] 其中当X是I时,p是2,并且其中当X是S时,p是3,

[0118] q和r各自独立地为0到5的整数,

[0119] u是从0到1的整数,其中当u是0时,X是I,并且其中当u是1时,X是S,并且

[0120] s和t各自独立地为0到4的整数。

[0121] 在式(VII)、(VIII)或(IX)中, $R^h$ 、 $R^i$ 、 $R^j$ 和 $R^k$ 中的至少一个可以是酸可切割基团。在一实施例中、酸可切割基团可以是(i)叔 $C_{1-30}$ 烷氧基(例如叔丁氧基)、叔 $C_{3-30}$ 环烷氧基、叔 $C_{1-30}$ 氟烷氧基,(ii)叔 $C_{3-30}$ 烷氧基羰基烷基、叔 $C_{5-30}$ 环烷氧基羰基烷基、叔 $C_{3-30}$ 氟烷氧基羰基烷基,(iii)叔 $C_{3-30}$ 烷氧基羰基烷氧基、叔 $C_{5-30}$ 环烷氧基羰基烷氧基、叔 $C_{3-30}$ 氟烷氧基羰基烷氧基,或(iv)包括 $-O-C(R^{11}R^{12})-O-$ 部分的 $C_{2-30}$ 缩醛基(其中 $R^{11}R^{12}$ 各自独立地为氢或 $C_{1-30}$ 烷基)。

[0122] 包括本文公开的共聚物和不可聚合的光酸产生剂的光致抗蚀剂组合物可用于提供包括光致抗蚀剂的层。经过涂布的衬底可以由光致抗蚀剂组合物形成。这类经过涂布的衬底包括:(a)在其表面上具有一个或多个待图案化的层的衬底;和(b)在一个或多个待图案化的层上方的光致抗蚀剂组合物的层。

[0123] 衬底可以是任何尺寸和形状,并且优选地是适用于光刻的那些衬底,如硅、二氧化硅、绝缘体上硅(silicon-on-insulator,SOI)、应变硅、砷化镓;经过涂布的衬底,包括用氮化硅、氮氧化硅、氮化钛、氮化钽涂布的那些衬底;超薄栅极氧化物,如氧化钪;金属或经金属涂布的衬底,包括用钛、钽、铜、铝、钨、其合金涂布的那些衬底;以及其组合。优选地,本文中的衬底表面包括待图案化的临界尺寸层,包括例如一个或多个栅极层或衬底上用于半导体制造的其它临界尺寸层。这类衬底优选地可以包括硅、SOI、应变硅和其它这类衬

底材料,形成为具有例如20cm、30cm或更大直径的尺寸或适用于晶片制造生产的其它尺寸的圆形晶片。

[0124] 另外,一种形成电子装置的方法包括(a)将以上光致抗蚀剂组合物层涂覆(铸造)于衬底表面上;(b)将光致抗蚀剂组合物层逐图案地暴露于活化辐射;和(c)使暴露的光致抗蚀剂组合物层显影,从而得到抗蚀剂凸纹图像。

[0125] 涂覆可以通过任何合适的方法来实现,包括旋涂、喷涂、浸涂、刀片刮抹等。涂覆光致抗蚀剂层优选地通过使用涂布轨旋涂含光致抗蚀剂的溶剂来实现,其中光致抗蚀剂施配于旋转晶片上。在施配期间,晶片可以高达4,000rpm、优选约200到3,000rpm并且更优选1,000到2,500rpm的速度旋转。旋转所涂布的晶圆以去除溶剂,并且在加热板上烘烤以从膜中去除残余溶剂和自由体积来使其密度均匀。

[0126] 铸造溶剂可以是所属领域的一般技术人员已知的任何合适的溶剂。举例来说,铸造溶剂可以是脂肪族烃(如己烷、庚烷等)、芳香族烃(如甲苯、萘等)、卤代烃(如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1-氯己烷等)、醇(如甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、叔丁醇、2-甲基-2-丁醇、4-甲基-2-戊醇等)、水、醚(如乙醚、四氢呋喃、1,4-二恶烷、茴香醚等)、酮(如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、2-庚酮、环己酮等)、酯(如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯(“PGMEA”)、乳酸乙酯、乙酰乙酸乙酯等)、内酯(如 $\gamma$ -丁内酯、 $\epsilon$ -己内酯等)、腈(如乙腈、丙腈等)、非质子双极性溶剂(如二甲亚砜、二甲基甲酰胺等),或其组合。铸造溶剂的选择取决于特定光致抗蚀剂组合物并且可以由所属领域的一般技术人员基于知识和经验来容易地制得。

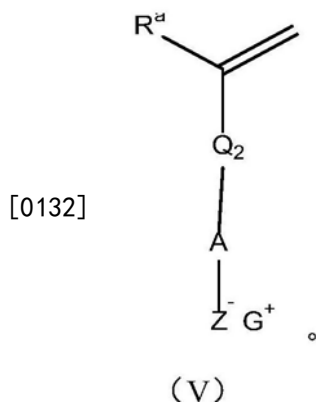
[0127] 接着使用曝光工具(例如步进器)来进行逐图案曝光,其中膜经由图案遮罩照射并且借此逐图案曝光。所述方法优选地使用先进曝光工具,其在能够有高分辨率的波长(包括EUV或电子束辐射)下产生活化辐射。应了解,使用活化辐射的曝光在曝光区中分解PAG,并且产生酸和分解副产物,并且随后酸或副产物实现聚合物和纳米粒子中的化学变化(使酸敏性基团去阻断来产生碱溶性基团,或替代地催化在曝光区中的交联反应)。这类曝光工具的分辨率可以小于30nm。

[0128] 随后,曝光的光致抗蚀剂层的显影通过用能够选择性地去除曝光膜部分(其中光致抗蚀剂是正型)或去除未曝光膜部分(其中光致抗蚀剂在曝光区域中可交联,即,是负型)的合适显影剂处理曝光层来实现。优选地,光致抗蚀剂是负型,基于具有侧挂和/或游离的酸基团或副产物的聚合物(衍生自照射后的结合或游离PAG)抑制纳米粒子的溶解,并且显影剂优选地是溶剂基的。图案通过显影形成。溶剂显影剂可以是所属领域中已知的任何合适的显影剂。举例来说,溶剂显影剂可以是脂肪族烃(如己烷、庚烷等)、芳香族烃(如甲苯、萘等)、卤代烃(如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1-氯己烷等)、醇(如甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、叔丁醇、2-甲基-2-丁醇、4-甲基-2-戊醇等)、水、醚(如乙醚、四氢呋喃、1,4-二恶烷、茴香醚等)、酮(如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、2-庚酮、环己酮等)、酯(如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯(“PGMEA”)、乳酸乙酯、乙酰乙酸乙酯等)、内酯(如 $\gamma$ -丁内酯、 $\epsilon$ -己内酯等)、腈(如乙腈、丙腈等)、非质子双极性溶剂(如二甲亚砜、二甲基甲酰胺等),或其组合。在一实施例中,溶剂显影剂可以是溶剂的可混溶混合物,例如醇(异丙醇)与酮(丙酮)的混合物。显影剂溶剂的选择取决于特定光致抗蚀剂组合物,并且可以由所属领域的一般技术人员基于知识和经验容易地制得。

[0129] 当用于一种或多种这类图案形成工艺中时,光致抗蚀剂可以用于制造电子和光电子装置,如存储器装置、处理器芯片(CPU)、图形芯片以及其它这类装置。

[0130] 聚合产物可以进一步包括衍生自包含光酸产生剂的单体的重复单元。

[0131] 包括可聚合基团的光酸产生剂可由式(V)表示:



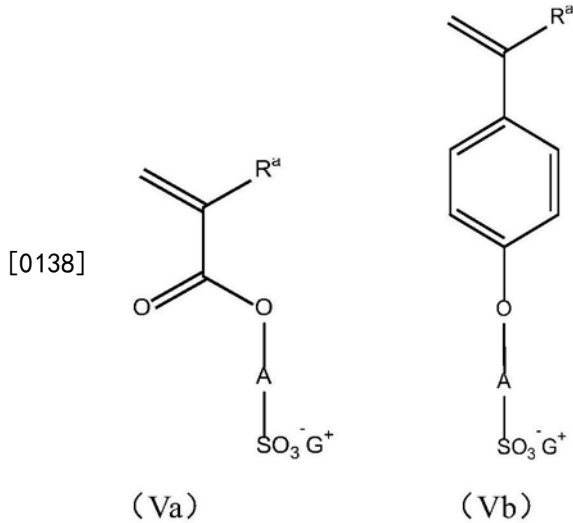
[0133] 在式(V)中,各 $R^a$ 可以独立地为H、F、 $C_{1-10}$ 烷基或 $C_{1-10}$ 氟烷基。如本说明书通篇所使用,“氟”或“氟化”意指一个或多个氟基团连接到缔合基团。举例来说,通过这一定义并且除非另外规定,否则“氟烷基”涵盖单氟烷基、二氟烷基等,以及基本上烷基的所有碳原子经氟原子取代的全氟烷基;类似地,“氟芳基”意指单氟芳基、全氟芳基等。在此上下文中,“基本上所有”意指连接到碳的大于或等于90%、优选大于或等于95%、并且更优选地大于或等于98%所有原子是氟原子。

[0134] 在式(V)中, $Q_2$ 是单键或含酯或不含酯的氟化或未氟化基团,其选自 $C_{1-20}$ 烷基、 $C_{3-20}$ 环烷基、 $C_{6-20}$ 芳基和 $C_{7-20}$ 芳烷基。举例来说,当包括酯时,酯可以在 $Q_2$ 与双键的连接点之间形成连接键。以这种方式,当 $Q_2$ 是酯基时,式(V)可以是(甲基)丙烯酸酯单体。当不包括酯时, $Q_2$ 可以是芳香族的,从而使得式(V)可以是例如苯乙烯类单体或乙烯基萘甲酸单体。

[0135] 同样,在式(V)中,A是选自 $C_{1-20}$ 烷基、 $C_{3-20}$ 环烷基、 $C_{6-20}$ 芳基或 $C_{7-20}$ 芳烷基的含酯或不含酯、氟化或未氟化的基团。适用的A基团可以包括氟化的芳香族部分、直链氟烷基或支链氟烷基酯。举例来说A可以是 $-(C(R^e)_2)_x(=O)O)_c-(C(R^f)_2)_y(CF_2)_z-$ 基团,或邻、间或对取代的 $-C_6R^g_4-$ 基团,其中各 $R^e$ 、 $R^f$ 和 $R^g$ 各自独立地为H、F、 $C_{1-6}$ 氟烷基或 $C_{1-6}$ 烷基,c可以是0或1,x可以是1到10的整数,y和z可以独立地为0到10的整数,并且 $y+z$ 的总和可以至少是1。

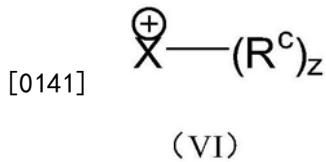
[0136] 同样,在式(V)中,Z<sup>-</sup>可以是包括磺酸根( $-SO_3^-$ )的阴离子基团、磺酰胺( $-SO_2(N^-)R'$ )的阴离子,其中 $R'$ 可以是 $C_{1-10}$ 烷基或 $C_{6-20}$ 芳基,或磺酰亚胺的阴离子。当Z<sup>-</sup>是磺酰亚胺时,磺酰亚胺可以是具有通式结构 $A-SO_2-(N^-)-SO_2-Y^2$ 的不对称磺酰亚胺,其中A如上文所述,并且 $Y^2$ 是直链或支链 $C_{1-10}$ 氟烷基。举例来说, $Y^2$ 基团可以是 $C_{1-4}$ 全氟烷基,其可以衍生自相对应的全氟烷磺酸,如三氟甲磺酸或全氟丁磺酸。

[0137] 在一实施例中,式(V)的单体可以具有式(Va)或(Vb)的结构:



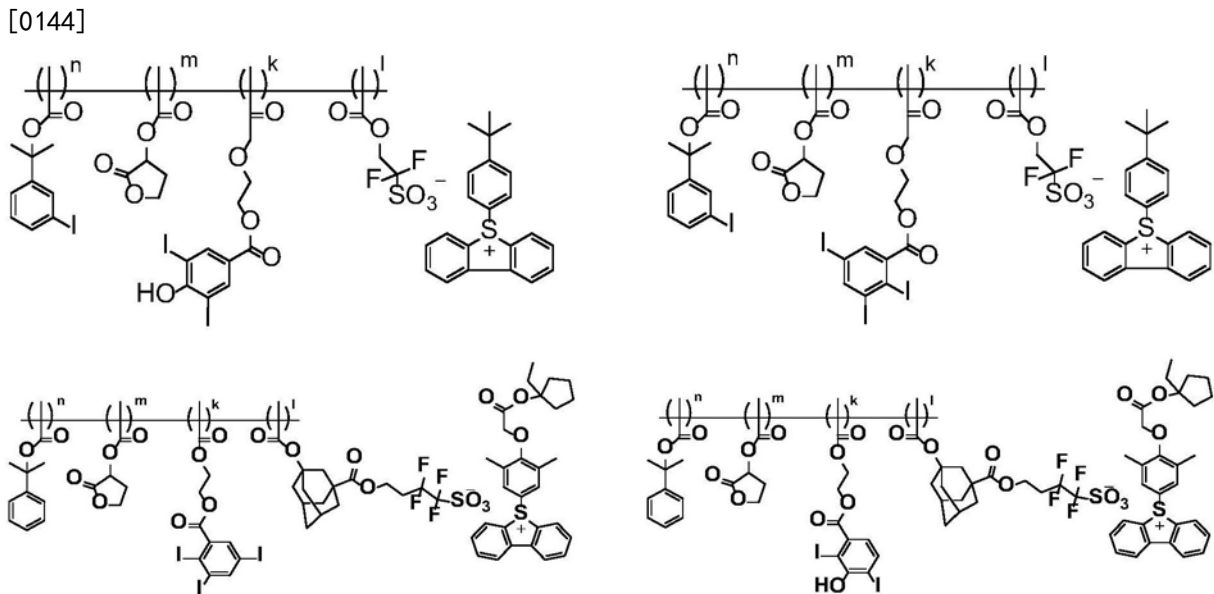
[0139] 其中,A和R<sup>a</sup>如关于式(V)所定义。

[0140] 在式(V)、(Va)和(Vb)中,G<sup>+</sup>可以具有式(VI):



[0142] 其中X、R<sup>c</sup>和z与上述实施例中所述的相同。

[0143] 在一实施例中,所述共聚物可以包括具有任何以下结构的聚合产物:



[0145] 其中

[0146] k、l、m和n表示相应重复单元的摩尔分数,并且

[0147] “I”是碘。

[0148] 另一实施例提供包括以上共聚物和经涂布的衬底的光致抗蚀剂组合物,所述经涂布的衬底包括:(a)在其表面上具有一个或多个待图案化的层的衬底;和(b)在一个或多个待图案化的层上方的上述光致抗蚀剂组合物的层。

[0149] 又一实施例提供一种形成电子装置的方法,包括:

[0150] (a) 在衬底表面上涂覆上文光致抗蚀剂组合物的层；

[0151] (b) 将所述光致抗蚀剂组合物层逐图案地暴露于活化辐射中；并且

[0152] (c) 使所述暴露的光致抗蚀剂组合物层显影，以提供抗蚀剂凸纹图像。

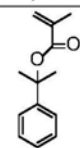
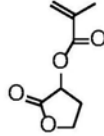
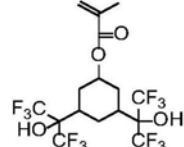
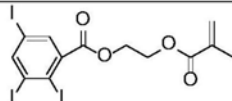
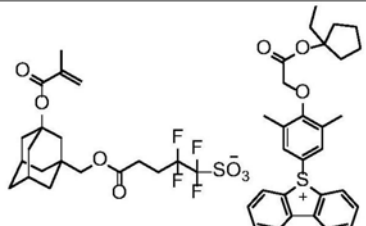
[0153] 在下文中，参考实例更详细地说明本公开。然而，这些实例是示例性的，并且本公开不限于此。

[0154] 实例

[0155] 这些实例中使用的单体的首字母缩略词和化学结构列于表1中。根据文献程序(《生物大分子(Biomacromolecules)》,4(3),793-798;2003)制备TIPEMA单体。PPMA单体购自ENF Co.,Ltd.,并且DiHFA单体购自Central Glass Co.,Ltd.。单体ECPPDBT ADMA-TFPS的合成描述于2016年4月18日提交的美国专利申请第15/131,135号。

[0156] 表1

[0157]

单体首字母缩略词	化学结构
PPMA	
$\alpha$ -GBLMA	
DiHFA	
TIPEMA	
ECPPDBT ADMA-TFPS	

[0158] 共聚物合成

[0159] 这一实例描述三种本发明和一种比较共聚物的合成。表2汇总每种聚合物合成中使用的单体和相应的摩尔比。

[0160] 共聚物1由单体PPMA、 $\alpha$ -GBLMA、TIPEMA以39/49/12的摩尔进料比制备。通过在16.38g茴香醚中溶解PPMA(5.52g,27.0mmol)、 $\alpha$ -GBLMA(6.03g,35.0mmol)和TIPEMA(4.31g,7.8mmol)制备进料溶液。通过在12.63g茴香醚中溶解2.10g偶氮引发剂二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)(由和光纯药工业株式会社(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)以V-601获得)制备引发剂溶液。聚合反应在装有水冷凝器和温度计的三颈圆底烧瓶中进行,以监测烧瓶中的反应。向反应器中加入PPMA(0.47g,1.42mmol)、 $\alpha$ -GBLMA(0.30g,

2.0mmol), TIPEMA (0.68g, 1.0mmol) 和 17.50g 茴香醚, 并且将内容物加热到 80°C。使用注射泵将进料溶液和引发剂溶液在 4 小时内加入反应器中。随后将内容物再搅拌 2 小时。将内容物冷却到室温, 用四氢呋喃 (“THF”) 稀释到 25 重量%, 并且沉淀成 10 倍 (重量) 的甲醇。过滤分离所得共聚物 1, 并且在 50°C 下真空干燥 24 小时。

[0161] 共聚物 2 由单体 PPMA、 $\alpha$ -GBLMA、DiHFA、TIPEMA 以 35/45/10/10 的摩尔进料比制备。通过在 17.5g 乙腈和 8.8g 四氢呋喃中溶解 PPMA (4.41g, 22.0mmol)、 $\alpha$ -GBLMA (4.73g, 28mmol)、DiHFA (3.09g, 6.0mmol) 和 TIPEMA (3.78g, 6.00mmol) 制备单体溶液。聚合反应在装有水冷凝器和温度计的三颈圆底烧瓶中进行, 以监测烧瓶中的反应。向烧瓶中加入 8.5g 单体溶液并且加热到 70°C。向剩余的单体溶液中添加 1.53g 引发剂 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈) (由和光纯药工业株式会社以 V-65 获得), 并且使用注射泵将混合物在 4 小时内加入反应烧瓶中, 同时将温度保持为 70°C。然后在相同的温度下再搅拌聚合反应混合物 2 小时。将内容物冷却到室温, 并且沉淀成 10 倍 (重量) 的甲基叔丁基醚。过滤分离所得共聚物 2, 并且在 50°C 下真空干燥 24 小时。

[0162] 除了使用表 2 中规定的单体类型和摩尔进料比外, 使用用于制备共聚物 2 的类似程序制备共聚物 3。

[0163] 除了使用表 2 中规定的单体类型和摩尔进料比外, 使用用于制备共聚物 1 的类似程序制备比较共聚物 4。

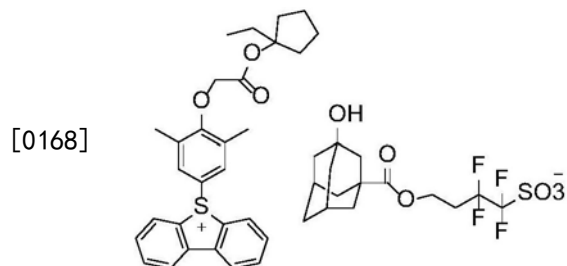
[0164] 表 2

[0165]

共聚物	单元 1 (摩尔%)	单元 2 (摩尔%)	单元 3 (摩尔%)	单元 4 (摩尔%)
1	PPMA (39.0)	$\alpha$ -GBLMA (49.0)	TIPEMA (12.0)	
2	PPMA (35)	$\alpha$ -GBLMA (48)	TIPEMA (10)	DiHFA (10)
3	PPMA (35.0)	$\alpha$ -GBLMA (45.0)	TIPEMA (15)	ECPPDBT ADMA-TFPS (5.0)
4 (比较)	PPMA (38.5)	$\alpha$ -GBLMA (49.5)	DiHFA (12)	

[0166] 光致抗蚀剂制备和加工

[0167] 含有共聚物 1 和比较聚合物 4 的光致抗蚀剂组合物各自独立配制, 如表 3 中所概述。表 3 中的组分量按总固体计, 不包括溶剂。非聚合物光酸产生剂是 ECPPDBT AdOH-TFBS, 其具有以下化学结构:



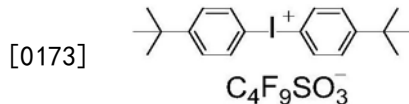
[0169] 猝灭剂是三辛胺 (TOA)。表面活性剂是以 POLYFOX™ PF-656 获得的氟化表面活性剂。

[0170] 表3

[0171]

光致抗蚀剂	共聚物	PAG	猝灭剂	表面活性剂
1	47%共聚物 1	47% ECPPDBT AdOH-TFBS	4%	0.1%
比较 2	47%共聚物 4	47% ECPPDBT AdOH-TFBS	4%	0.1%

[0172] 含有共聚物1和比较聚合物4的光致抗蚀剂组合物各自独立配制,如表4中所概述。表4中的组分量按总固体计,不包括溶剂。猝灭剂和表面活性剂与光致抗蚀剂1和2中的相同。非聚合物光酸产生剂是DTBPI PFBuS,其具有以下化学结构:



[0174] 本发明和比较光致抗蚀剂组合物的组成概述于表4中,其中组分量以不包括溶剂的按总固体计的重量百分比表示。

[0175] 表4

[0176]

光致抗蚀剂	共聚物	PAG	猝灭剂	表面活性剂
3	37.6%共聚物1	58.4%DTBPI PFBuS	4%	0.1%
比较4	37.6%共聚物4	58.4%DTBPI PFBuS	4%	0.1%

[0177] 表3和表4中的所有配制物使用丙二醇单甲醚乙酸酯作为溶剂。抗蚀剂在110°C的软烘烤下加工90秒并且在100°C的曝光后基础下加工60秒。通过在厚的有机抗反射层上涂覆抗蚀剂产生248纳米的对比曲线。佳能(Canon) TELACT工具上的抗蚀剂在248 纳米下曝光。曝光后烘烤后,使用0.26N四甲基氢氧化铵溶液将抗蚀剂显影60秒。使用KLA Tencore OPTIPROBE™7341热波工具测量膜厚度值。所述评估的结果展示于表 5中,其中“248nm E<sub>0</sub>”是以毫焦耳/厘米<sup>2</sup>为单位表示的248纳米曝光剂量清除。

[0178] 使用LithoTech日本EUVES-9000泛光曝光工具获得EUV曝光源(13.5nm)的对比曲线测量值。将抗蚀剂旋涂到有机底层或硅晶片上,并且在110°C下烘烤90秒以形成 40-50nm厚的光致抗蚀剂膜。抗蚀剂以逐步方式暴露于逐渐增加剂量的13.5nm辐射,在100°C下曝光后烘烤60秒,并且用0.26N氢氧化四甲基铵水溶液显影60秒,以形成 曝光区和未曝光区的凸纹图像图案。使用KLA Thermawave-7椭圆计测量每个曝光区的厚度并且对剂量绘图。在10%或更少残余的膜厚度下计算剂量清除值(E<sub>0</sub>)。所述评估的结果展示于表5中,其中“EUV E”是以毫焦耳/厘米<sup>2</sup>为单位表示的13.5纳米曝光剂量清除。可以看出,与包含无碘三元共聚物的比较光致抗蚀剂2相比,含有含碘TIPEMA 重复单元的三元共聚物的光致抗蚀剂1在EUV曝光下具有更高的感光速度。通过使用不同的光酸产生剂进一步验证了感光速度优势,因此,与包含无碘聚合物的光致抗蚀剂 4相比,含有含碘TIPEMA的三元共聚物的光致抗蚀剂3具有更快的EUV感光速度。

[0179] 表5

[0180]

光致抗蚀剂	248nm E <sub>0</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	EUV E <sub>0</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )
-------	--	--

1	6.0	1.1
2(比较)	7.2	2.1
3	4.0	0.7
4(比较)	2.8	0.9

[0181] 含有本发明共聚物2和3的光致抗蚀剂组合物各自独立地配制,如表6中所概述。使用LithoTech日本EUVES-9000泛光曝光工具获得EUV曝光源(13.5nm)的对比曲线测量值。将抗蚀剂旋涂到有机底层或硅晶片上,并且在110°C下烘烤90秒以形成40-50 nm厚的光致抗蚀剂膜。抗蚀剂以逐步方式暴露于逐渐增加剂量的13.5nm辐射,在100 °C下曝光后烘烤60秒,并且用0.26N氢氧化四甲基铵水溶液显影60秒,以形成曝光区和未曝光区的凸纹图像图案。使用KLA Thermawave-7椭圆计测量每个曝光区的厚度并且对剂量绘图。在10%或更少残余的膜厚度下计算剂量清除值( $E_0$ )。所述评估的结果展示于表6中,其中“EUV  $E_0$ ”是以毫焦耳/厘米<sup>2</sup>为单位表示的13.5纳米曝光剂量清除。光致抗蚀剂组合物5(其包含含碘四元共聚物)和光致抗蚀剂组合物6(其包含含碘聚合物结合的光酸产生剂)在EUV曝光下展示出优异的灵敏度,证明含碘聚合物在光刻图案化中的广泛范围和实用性。

[0182] 表6

[0183]

光致抗蚀剂	共聚物	PAG	猝灭剂	表面活性剂	EUV $E_0$ (mJ/cm <sup>2</sup> )
5	47%共聚物 2	49% ECPPDBT AdOH-TFBS	0.75%	0.1%	1.2
6	47%共聚物 3	49% ECPPDBT AdOH-TFBS	0.75%	0.1%	1.2

[0184] 尽管已结合目前视为实用的示例性实施例的内容来描述本发明,但应理解本发明不限于所公开的实施例,正相反,本发明打算涵盖包括在所附权利要求书的精神和范畴内的各种修改和等效安排。