



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106933030 B

(45) 授权公告日 2024.08.16

(21) 申请号 201611196014.0

(22) 申请日 2016.12.21

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106933030 A

(43) 申请公布日 2017.07.07

(30) 优先权数据

62/273523 2015.12.31 US

(73) 专利权人 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 W·威廉姆斯三世

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

专利代理人 陈哲锋 胡嘉倩

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/09 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104130172 A, 2014.11.05

JP 2012032671 A, 2012.02.16

US 2766243 A, 1956.10.09

Sofia Telite et al. 1,3-bis

(dicyanomethylidene) indane skeleton as a (photo) initiator in thermal ring opening polymerization at RT and radical or cationic photopolymerization.《RSC Advances》.2014,

JAMES V. CRIVELLO. The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators..《Polymer Chemistry》.1999,

韩元利.高效光生酸剂的设计合成及性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库(工程科技I辑)》.2007,

王美丽等.新型锍盐类光生酸剂的合成及产酸性能研究.《影像科学与光化学》.2008,

审查员 胡欢

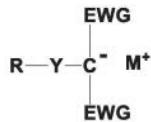
权利要求书3页 说明书16页

(54) 发明名称

光致抗蚀剂组合物、包括光致抗蚀剂组合物的经涂布衬底和形成电子装置的方法

(57) 摘要

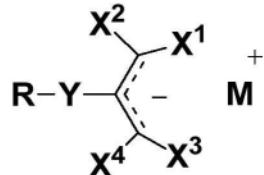
一种光致抗蚀剂组合物，其包括酸敏性聚合物和具有式(I)的光酸产生剂化合物：

其中，EWG、Y、R和M<sup>+</sup>与说明书中所描

(1)

述相同。

1. 一种光致抗蚀剂组合物，其包括：  
酸敏性聚合物，  
溶剂，和  
具有式(II)的光酸产生剂化合物：



(II)

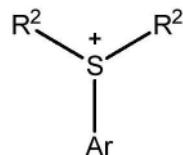
其中：

 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 和 $X^4$ 各自独立地为吸电子基团；R为直链或分支链C<sub>1-20</sub>烷基、直链或分支链C<sub>2-20</sub>烯基、单环或多环C<sub>3-20</sub>环烷基、单环或多环C<sub>3-20</sub>环烯基、单环或多环C<sub>3-20</sub>杂环烷基、单环或多环C<sub>3-20</sub>杂环烯基、单环或多环C<sub>6-20</sub>芳基、或者单环或多环C<sub>1-20</sub>杂芳基，其中的每一个经取代或未经取代，其中当R包含可聚合基团时，所述光酸产生剂为酸敏性聚合物的聚合单元；Y是单键、C<sub>1-30</sub>键联基团、醚基或胺基，或者前述中的至少两个的组合；且

M是有机阳离子；且

每个“—”表示部分双键。

2. 根据权利要求1所述的光致抗蚀剂组合物，其中在式(II)中：

 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 和 $X^4$ 分别独立地是选自下组的吸电子基团：-F、-CN、-C(=O)R<sup>24</sup>、-C(=O)OR<sup>25</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>26</sup>和CR<sub>f</sub>，其中，R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>和R<sup>26</sup>分别独立地是C<sub>1-30</sub>脂族有机基团、C<sub>6-30</sub>芳族有机基团或者C<sub>1-30</sub>杂芳族有机基团，以及R<sub>f</sub>是C<sub>1-C<sub>30</sub></sub>氟烷基基团；R为多环C<sub>3-20</sub>环烷基；Y为单键、-C(R<sup>30</sup>)<sub>2</sub>-、-N(R<sup>31</sup>)<sup>-</sup>、-O-、或其组合，其中每个R<sup>30</sup>和R<sup>31</sup>独立地为氢或C<sub>1-6</sub>烷基；且M<sup>+</sup>为有机锍阳离子或有机碘阳离子。3. 根据权利要求1到2中任一项所述的光致抗蚀剂组合物，其中M<sup>+</sup>为具有式(V)的有机阳离子：

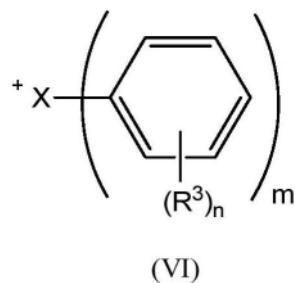
(V)

其中，

每个R<sup>2</sup>独立地为C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>1-20</sub>氟烷基、C<sub>3-20</sub>环烷基、C<sub>3-20</sub>氟环烷基、C<sub>2-20</sub>烯基、C<sub>2-20</sub>氟烯基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>6-20</sub>氟芳基、C<sub>1-20</sub>杂芳基、C<sub>7-20</sub>芳烷基、C<sub>7-20</sub>氟芳烷基、C<sub>2-20</sub>杂芳烷基或C<sub>2-20</sub>氟杂芳烷基，其中的每一个均为经取代或未经取代的，其中每个R<sup>2</sup>为独立的或经由单键或键联基团连接至另一基团R<sup>2</sup>，且

Ar为经取代或未经取代的C<sub>6-30</sub>芳族有机基团。

4. 根据权利要求1到2中任一项所述的光致抗蚀剂组合物,其中M<sup>+</sup>为具有式(VI)的有机阳离子:



其中

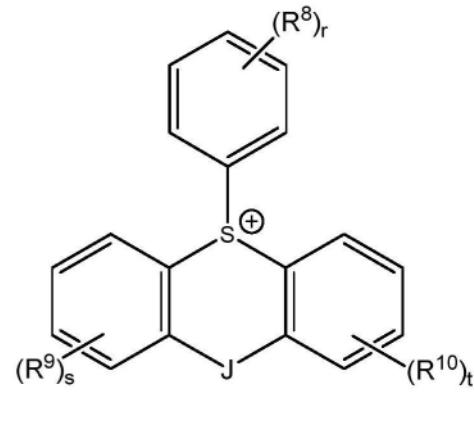
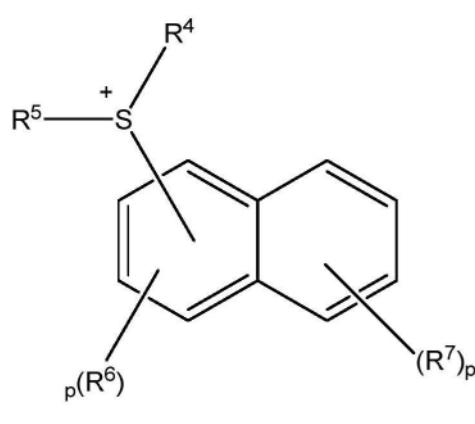
X为I或S;

每个R<sup>3</sup>独立地为卤素、C<sub>1-10</sub>烷基、C<sub>1-10</sub>氟烷基、C<sub>1-10</sub>烷氧基、C<sub>1-10</sub>氟烷氧基、C<sub>3-10</sub>环烷基、C<sub>3-10</sub>氟环烷基、C<sub>3-10</sub>环烷氧基、C<sub>3-10</sub>氟环烷氧基或C<sub>6-10</sub>烷氧基羰基亚烷基氧基;

每个n为0、1、2、3、4或5的整数;且

m为2或3的整数,限制条件为当X为I时,m为2,且在X为S的情况下,m为3。

5. 根据权利要求1到2中任一项所述的光致抗蚀剂组合物,其中M<sup>+</sup>为具有式(VII)或(VIII)的有机阳离子:



其中

R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>和R<sup>10</sup>各自独立地为卤素、-CN、-OH、C<sub>1-10</sub>烷基、C<sub>1-10</sub>氟烷基、C<sub>1-10</sub>烷氧基、C<sub>1-10</sub>氟烷氧基、C<sub>3-10</sub>环烷基、C<sub>3-10</sub>氟环烷基、C<sub>3-10</sub>环烷氧基或C<sub>3-10</sub>氟环烷氧基,除了卤素、-CN和-OH以外,其中的每一个均为经取代或未经取代的;

J为单键或选自S、O和C=O的连接基团,

p各自独立地为0、1、2、3或4的整数;

r为0、1、2、3、4或5的整数,且

s和t各自独立地为0、1、2、3或4的整数。

6. 根据权利要求1到2中任一项所述的光致抗蚀剂组合物,其中R包含可聚合基团,且其中所述光酸产生剂为所述酸敏性聚合物的聚合单元。

7. 一种经涂布衬底,其包含:(a) 在表面上具有一或多个待图案化的层的衬底;和(b) 在所述一或多个待图案化的层上方的根据权利要求1到6中任一项所述的光致抗蚀剂组合物

的层。

8.一种形成电子装置的方法,其包含: (a) 将根据权利要求1到6中任一项所述的光致抗蚀剂组合物的层涂覆在衬底上; (b) 逐图案地将所述光致抗蚀剂组合物层曝光于活化辐射; 以及 (c) 使所曝光的光致抗蚀剂组合物层显影以提供抗蚀剂浮雕图像。

## 光致抗蚀剂组合物、包括光致抗蚀剂组合物的经涂布衬底和形成电子装置的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种包括含甲基化物的光酸产生剂(PAG)化合物的光致抗蚀剂组合物和形成电子装置的方法。

### 背景技术

[0002] 已知光致抗蚀剂可提供分辨率和尺寸足以用于许多现有商业应用的特征。然而，对于许多其它应用，需要可提供亚微米级尺寸的高分辨率图像的新光致抗蚀剂。

[0003] 已经进行各种尝试来改变光致抗蚀剂组合物的构成以改进功能特性的性能。除其它之外，已经报导用于光致抗蚀剂组合物中的多种光敏性化合物。参见例如美国专利第7,304,175号和美国专利申请公开案第2007/0027336号。确切地说，酸扩散可控且与聚合物的混溶性得到改进的经调试的光酸产生剂(PAG)对于满足因高分辨率光刻而升高的抗蚀剂材料的挑战极重要。举例来说，如果PAG未均匀分布在抗蚀剂膜内，那么在成像的光致抗蚀剂膜中可能产生如T型顶、底脚形成和凹口的某些缺陷。相信PAG阴离子的结构通过影响光酸产生剂与其它光致抗蚀剂组分的相互作用而在光致抗蚀剂的总体性能方面起关键作用。这些相互作用转而对光生酸的扩散特征具有显著作用。PAG结构和尺寸极大地影响光致抗蚀剂膜中的PAG的均匀分布。

[0004] 在本领域中，已广泛研究离子光酸产生剂化合物(PAG)，其含有氟化烷基磺酸酯基团。在光化分解后，这些PAG产生格外强的磺酸(超强酸)。已公开替代性有机阴离子，如经吸电子基团取代的酰亚胺阴离子或甲基化物阴离子的制造。参见例如美国专利第5,874,616号、第5,273,840号和第5,554,664号。确切地说，已使用具有式 $(R_fSO_2)_2N^-$ 或 $(R_fSO_2)_3C^-$ (其中 $R_f$ 为氟化烷基链)的有机阴离子作为PAG抗衡阴离子。举例来说，高度氟化酰亚胺或甲基化物阴离子的锍盐或碘盐用作193nm抗蚀剂调配物中的PAG组分(参见例如M.Padmanaban等人，《国际光学工程学会(SPIE)》，2003，第5039卷，第723页)。然而，上述甲基化物阴离子的高氟含量归因于其有限生物降解性而赋予非所需的环境影响。另外，疏水性氟化链赋予低表面能，其可导致贯穿光致抗蚀剂膜的深度的PAG的不均匀分布。随后PAG非均匀分布可能严重影响光刻成像结果。已尝试在光致抗蚀剂组合物中实现使用无氟PAG。参见例如美国专利第7,655,379号和美国专利申请公开案第2009/0176175号、第2009/0181319号以及第2009/0181320号。然而，这些尝试并未解决关键的PAG结构特征和物理特性。确切地说，所制备的PAG阴离子不具有缩短光刻处理期间的酸扩散长度所必需的结构特征，如易于与其它光致抗蚀剂组分非键合相互作用的庞大基团或官能团的并入。另外，这些PAG阴离子包含稠合芳族或杂芳族基团，其1)特征在于在深紫外辐射下的较强吸收且2)使得PAG难溶于典型的调配物溶剂中，尤其为如丙二醇单甲基醚(PGME)或丙二醇乙酸单甲酯(PGMEA)的极性溶剂中。

[0005] 因此，仍需要不含磺酸全氟烷基酯的PAG阴离子，其具有某些结构、化学和物理特征以限制光酸扩散率，提供与其它光致抗蚀剂组分的较好混溶性且在光分解后产生超强

酸。

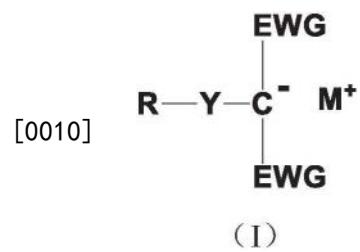
## 发明内容

[0006] 一个实施例提供光致抗蚀剂组合物,其包括:

[0007] 酸敏性聚合物,

[0008] 溶剂,和

[0009] 具有式(I)的光酸产生剂化合物:



[0011] 其中:

[0012] EWG为吸电子基团;

[0013] Y为单键或键联基团;

[0014] R为氢、直链或分支链C<sub>1-20</sub>烷基、直链或分支链C<sub>2-20</sub>烯基、单环或多环C<sub>3-20</sub>环烷基、单环或多环C<sub>3-20</sub>环烯基、单环或多环C<sub>3-20</sub>杂环烷基、单环或多环C<sub>3-20</sub>杂环烯基、单环或多环C<sub>6-20</sub>芳基、单环或多环C<sub>1-20</sub>杂芳基,除了氢以外的其中的每一个经取代或未经取代,其中当R包含可聚合基团时,光酸产生剂为酸敏性聚合物的聚合单元;且

[0015] M<sup>+</sup>为有机阳离子。

[0016] 另一实施例提供包括酸敏性聚合物(其为光酸产生剂化合物的聚合产物)和溶剂的光致抗蚀剂组合物。

[0017] 另一实施例提供一种经涂布衬底,其包括:(a)在表面上具有一或多个待图案化的层的衬底;和(b)在所述一或多个待图案化的层上方的光致抗蚀剂组合物的层。

[0018] 另一实施例提供一种形成电子装置的方法,其包括:(a)将光致抗蚀剂组合物的层涂覆在衬底上;(b)逐图案地将所述光致抗蚀剂组合物层曝光于活化辐射;和(c)使所曝光的光致抗蚀剂组合物层显影以提供抗蚀剂浮雕图像。

## 具体实施方式

[0019] 现在将详细参考例示性实施例,所述实施例的实例在附图中说明,其中相同的参考数字始终指代相同的元件。在这点上,本例示性实施例可具有不同形式并且不应被解释为限于本文中所阐述的描述。因此,例示性实施例仅通过参看图式在下文中进行描述以解释本发明概念的各方面。如本文所使用,术语“和/或”包括相关所列项目中的一或多个的任何和所有组合。如“中的至少一者”等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。

[0020] 将理解,当元件称为在另一元件“上”时,其可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,当元件被称作“直接在”另一元件“上”时,不存在插入元件。

[0021] 应了解,虽然本文中可使用术语第一、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。这些术语仅用于

将一个元件、组件、区域、层或部分与另一元件、组件、区域、层或部分加以区分。因此，在不脱离本发明实施例的教示内容的情况下，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。

[0022] 本文所使用的术语仅出于描述特定实施例的目的，并且并不打算为限制性的。除非上下文另外清楚地指示，否则如本文所用，单数形式“一”和“所述”意图同样包括复数形式。

[0023] 另外应了解，术语“包含 (comprises/comprising)”或“包括 (includes/including)”在本说明书中使用时，意指所述特征、区域、整数、步骤、操作、元件和/或组件的存在，但是不排除一或多个其它特征、区域、整数、步骤、操作、元件、组件和/或其群组的存在或加入。

[0024] 除非另外界定，否则本文中所使用的所有术语（包括技术和科技术语）具有本发明所属领域的技术人员的通常所理解的相同意义。另外应理解，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。

[0025] 如本文所用，当未另外提供定义时，术语“烷基”是指衍生自直链或分支链饱和脂肪族烃的基团具有指定碳原子数目并且具有至少一种价态。

[0026] 如本文所用，当未另外提供定义时，术语“氟烷基”是指至少一个氢原子经氟原子置换的烷基。

[0027] 如本文所用，当未另外提供定义时，术语“烷氧基”是指“烷基-0-”，其中术语“烷基”具有与上文所描述相同的意义。

[0028] 如本文所用，当未另外提供定义时，术语“氟烷氧基”是指至少一个氢原子经氟原子置换的烷氧基。

[0029] 如本文所用，当未另外提供定义时，术语“烯基”是指衍生自具有指定碳原子数目且具有至少一的价态的直链或分支链不饱和脂族烃的基团。

[0030] 如本文所用，当未另外提供定义时，术语“亚氟烷基”是指至少一个氢原子经氟原子置换的亚烷基。

[0031] 如本文所用，当未另外提供定义时，术语“环烷基”是指具有一或多个饱和环（其中所有环成员为碳）的单价基团。

[0032] 如本文所用，当未另外提供定义时，术语“氟环烷基”是指至少一个氢原子经氟原子置换的环烷基。

[0033] 如本文所用，当未另外提供定义时，术语“杂环烷基”是指具有至少两种不同元素原子作为其环成员（其中一个为碳）的单价饱和环基。

[0034] 如本文所用，当未另外提供定义时，术语“杂环烷基”是指具有至少两种不同元素原子作为其环成员（其中一个为碳）的单价不饱和环基。

[0035] 如本文所用，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且具有指定碳原子数目的芳族烃。术语“芳基”可解释为包括具有稠合到至少一个环烷基环的芳族环的基团。

[0036] 如本文所用，当未另外提供定义时，术语“氟芳基”是指至少一个氢原子经氟原子置换的芳基。

[0037] 如本文所用,当未另外提供定义时,术语“芳烷基”是指共价连接到与化合物连接的烷基的经取代或未经取代的芳基,其中术语“芳基”和“烷基”具有与上文所描述相同的意义。

[0038] 如本文所用,当未另外提供定义时,术语“氟芳烷基”是指至少一个氢原子经氟原子置换的芳烷基。

[0039] 如本文所用,当未另外提供定义时,单独或以组合形式使用的术语“杂芳基”是指含有至少一个环(其具有至少两种不同元素原子作为其环成员,其中一个为碳)且具有指定碳原子数目的芳族烃。

[0040] 如本文所用,当未另外提供定义时,术语“氟杂芳基”是指至少一个氢原子经氟原子置换的氟杂芳基。

[0041] 如本文所用,当未另外提供定义时,术语“经取代”意指包含至少一个取代基,如卤素(F、Cl、Br、I)、羟基、氨基、巯基、羧基、羧酸酯、酯(包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和内酯)、酰胺、腈、硫基、二硫基、硝基、C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>1-20</sub>环烷基(包括金刚烷基)、C<sub>1-20</sub>烯基(包括降冰片烯基)、C<sub>1-20</sub>烷氧基、C<sub>2-20</sub>烯氧基(包括乙烯基醚)、C<sub>6-30</sub>芳基、C<sub>6-30</sub>芳氧基、C<sub>7-30</sub>烷芳基或C<sub>7-30</sub>烷基芳氧基。

[0042] 当含有指定数目碳原子的基团经前述段落中所列的基团中的任一个取代时,所得“经取代的”基团中的碳原子数目定义为初始(未经取代的)基团中所含有的碳原子和取代基中所含有的碳原子(如果存在)的总和。举例来说,当术语“经取代的C<sub>1-C<sub>20</sub></sub>烷基”是指经C<sub>6-C<sub>30</sub></sub>芳基取代的C<sub>1-C<sub>20</sub></sub>烷基时,所得经芳基取代的烷基中的碳原子总数为C<sub>7-C<sub>50</sub></sub>。

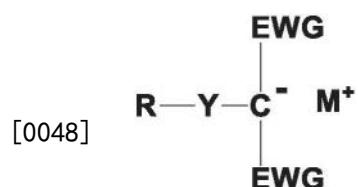
[0043] 如本文所用,当未另外提供定义时,术语“混合物”是指构成掺合物或混合物的成分的任何组合,而不考虑物理形式。

[0044] 本文中公开一种光致抗蚀剂组合物,其包括

[0045] 酸敏性聚合物,

[0046] 溶剂,和

[0047] 具有式(I)的光酸产生剂化合物:



[0049] 在式(I)中,EWG可为吸电子基团,所述基团通过共振效应、感应效应、超共轭效应或其组合从朝向自身的相邻原子抽取电子密度.EWG可为弱吸电子基团,如卤素;中度吸电子基团,如醛(-CHO)、酮(-COR)、羧酸(-CO<sub>2</sub>H)、酯(-CO<sub>2</sub>R)或酰胺(-CONH<sub>2</sub>) ;或强钝化基团,如三卤化物(-CF<sub>3</sub>、CCl<sub>3</sub>)、氰基(-CN)、砜(-SO<sub>2</sub>R)、磺酸酯(-SO<sub>3</sub>H)或硝基(-NO<sub>2</sub>)。举例来说,EWG可为吸电子基团,其选自-CN、-NO<sub>2</sub>、-C(=O)R<sup>21</sup>、-C(=O)OR<sup>22</sup>和-SO<sub>2</sub>R<sup>23</sup>,其中R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>或R<sup>23</sup>各自独立地为C<sub>1-30</sub>脂族有机基团、C<sub>6-30</sub>芳族有机基团或C<sub>1-30</sub>杂芳族有机基团。在一个实施例中,EWG可为氰基。

[0050] 在式(I)中,Y可为连接基团R与阴离子中心的连接子。Y可为单键或键联基团。键联基团可包括碳,且可任选地包括一或多个杂原子。在一个实例中,Y可为单键、C<sub>1-30</sub>键联基

### 团、酰基、竣基

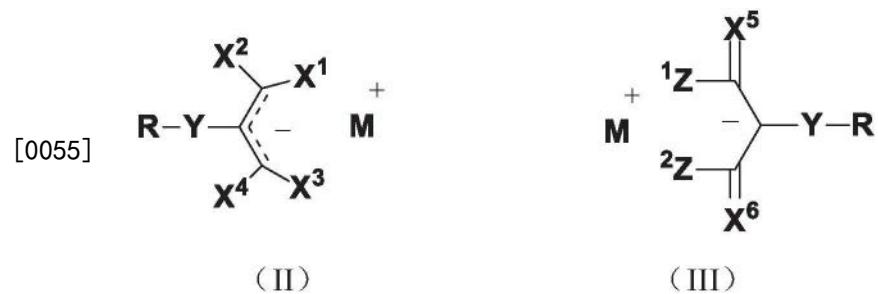
团、醚基、羰基、酯基、碳酸酯基、氨基、酰胺基、脲基、硫酸酯基、砜基、亚砜基、N-氧化物基团、磺酸酯基、磺酰胺基或前述中的至少两个的组合。在另一实例中，Y可为任选地包括含有O、S、N、F的杂原子或前述杂原子中的至少一个的组合的C<sub>1-30</sub>键联基团。在另一实例中，Y可分为单键、-C(R<sup>30</sup>)<sub>2</sub>-、-N(R<sup>31</sup>)<sup>-</sup>、-O-、-S-、-S(=O)<sub>2</sub>-、-C(=O)-或其组合，其中每个R<sup>30</sup>和R<sup>31</sup>独立地为氢或C<sub>1-6</sub>烷基。

[0051] 在式(I)中, R可为氢、直链或分支链C<sub>1-20</sub>烷基、直链或分支链C<sub>2-20</sub>烯基、单环或多环C<sub>3-20</sub>环烷基、单环或多环C<sub>3-20</sub>环烯基、单环或多环C<sub>3-20</sub>杂环烷基、单环或多环C<sub>3-20</sub>杂环烯基、单环或多环C<sub>6-20</sub>芳基或单环或多环C<sub>1-20</sub>杂芳基,除了氢以外,其中的每一个均可为经取代或未经取代的。在一个实施例中, R可为庞大烃基,如经取代或未经取代的多环C<sub>3-20</sub>环烷基。

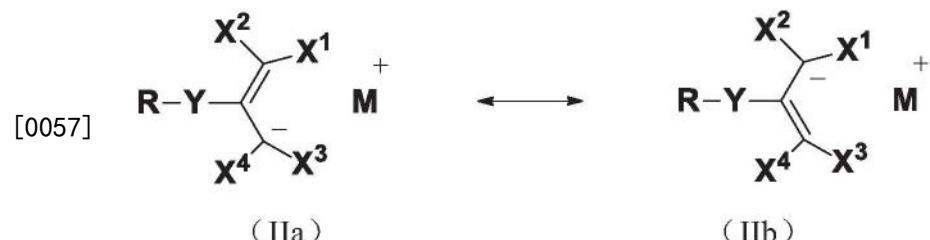
[0052] 当R包含可聚合基团,例如直链或分支链C<sub>2-20</sub>烯基、单环或多环C<sub>3-20</sub>环烯基或单环或多环C<sub>3-20</sub>杂环烯基时,光酸产生剂可为酸敏性聚合物的聚合单元。

[0053] 在式(I)中,  $M^+$ 可为有机阳离子, 例如有机锍阳离子或有机碘阳离子。

[0054] 在一个实施例中,光酸产生剂化合物可由式(II)和(III)表示:



[0056] 式(II)可由以下共振式(IIa)和(IIb)表示:



[0058] 尽管不希望受理论束缚,但应理解,式(II)的阴离子中的负电荷通过双键稳定且分别在带有基团 $X^1$ 、 $X^2$ 与 $X^3$ 、 $X^4$ 的碳原子之间离域。

[0059] 在式(II)中,  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 和 $X^4$ 可各自独立地为选自-F、-CN、-NO<sub>2</sub>、-C(=O)R<sup>24</sup>、-C(=O)OR<sup>25</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>26</sup>和CR<sub>f</sub>的吸电子基团, 其中R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>和R<sup>26</sup>可各自独立地为C<sub>1-30</sub>脂族有机基团、C<sub>6-30</sub>芳族有机基团或C<sub>1-30</sub>杂芳族有机基团, 且R<sub>f</sub>可为C<sub>1-C<sub>30</sub></sub>氟烷基。

[0060] 在式 (II) 中, R 可为氢、直链或分支链  $C_{1-20}$  烷基、直链或分支链  $C_{2-20}$  烯基、单环或多环  $C_{3-20}$  环烷基、单环或多环  $C_{3-20}$  环烯基、单环或多环  $C_{3-20}$  杂环烷基、单环或多环  $C_{3-20}$  杂环烯基、单环或多环  $C_{6-20}$  芳基或单环或多环  $C_{1-20}$  杂芳基,除了氢以外,其中的每一个均可为经取代或未经取代的。在一个实施例中, R 可为庞大烃基,如经取代或未经取代的多环  $C_{3-20}$  环烷基,其可含有或可不含稠合环状环。当多环  $C_{3-20}$  环烷基含有稠合环状环时,多环  $C_{3-20}$  环烷基可衍生自笼状烃,如金刚烷。因此,在一个实施例中,  $R^1$  可为经取代或未经取代的金刚烷基,例如羟基金刚烷基。

[0061] 在另一实施例中，R可为可聚合基团，如C<sub>2-20</sub>烯基。当连接子Y包括氨基羰基-C(=O)-NH-

0)0-时,光酸产生剂可含有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯部分。

[0062] 在式(II)中,Y可为连接基团R与阴离子中心的连接子。Y可为单键或键联基团。键联基团可包括碳,且可任选地包括一或多个杂原子。在一个实例中,Y可为单键、C<sub>1-30</sub>键联基团、醚基、羰基、酯基、碳酸酯基、氨基、酰胺基、脲基、硫酸酯基、砜基、亚砜基、N-氧化物基团、磺酸酯基、磺酰胺基或前述中的至少两个的组合。在另一实例中,Y可为任选地包括含有O、S、N、F的杂原子或前述杂原子中的至少一个的组合的C<sub>1-30</sub>键联基团。在另一实例中,Y可为单键、-C(R<sup>30</sup>)<sub>2</sub><sup>-</sup>、-N(R<sup>31</sup>)<sup>-</sup>、-O-、-S-、-S(=O)<sub>2</sub><sup>-</sup>、-C(=O)-或其组合,其中每个R<sup>30</sup>和R<sup>31</sup>独立地为氢或C<sub>1-6</sub>烷基。

[0063] 每个“—”表示部分双键。

[0064] 在式(I)中,M<sup>+</sup>可为有机阳离子。举例来说,M<sup>+</sup>可为有机锍阳离子或有机碘阳离子。

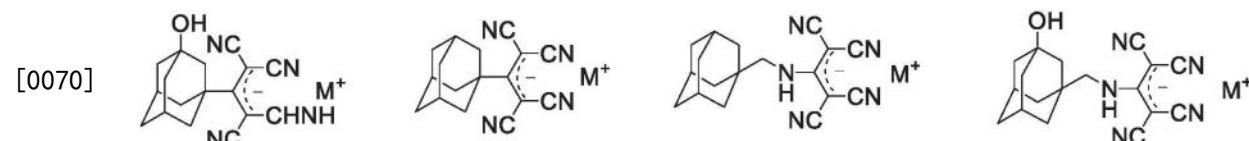
[0065] 具有式(I)的光酸产生剂可具有以下结构:



[0067] 其中L为有机取代基且M<sup>+</sup>为有机阳离子。

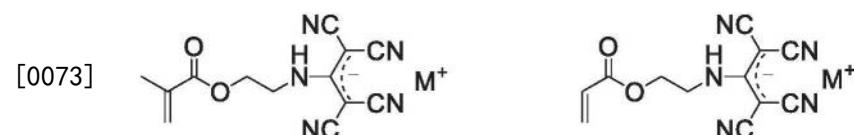
[0068] 具有式(I)的光酸产生剂可不包括卤素原子。

[0069] 下文展示具有式(II)的PAG的特定实例:

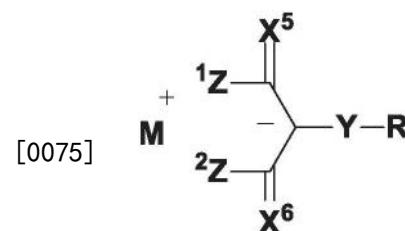


[0071] 本发明的光酸产生剂可共价结合至聚合物,其中所述聚合物含有一或多个酸敏性结构单元。因此,一个实施例提供酸敏性聚合物,其为光酸产生剂化合物的聚合产物。对于离子酸产生剂,阳离子或阴离子组分可共价连接至聚合物。或者,阳离子和阴离子组分均可共价结合至聚合物。

[0072] 举例来说,光酸产生剂阴离子组分可包括可聚合基团(如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚),其可与预先形成的聚合物或其它单体反应以提供聚合物结合的酸产生剂。例示性可聚合光酸产生剂阴离子组分包括以下结构:



[0074] 在另一实施例中,光酸产生剂可由式(III)表示:



(III)

[0076] 在式(III)中,X<sup>5</sup>和X<sup>6</sup>可各自独立地为氧原子或选自二价基团C(CN)<sub>2</sub>、C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、C(COR<sup>27</sup>)<sub>2</sub>、C(CO<sub>2</sub>R<sup>28</sup>)<sub>2</sub>、C(SO<sub>2</sub>R<sup>29</sup>)<sub>2</sub>和C(R<sub>f</sub>)<sub>2</sub>的吸电子基团,其中R<sub>f</sub>为C<sub>1-C</sub>30氟烷基。

[0077] Y、R和M可与以上式(I)中相同。

[0078] Z<sup>1</sup>和Z<sup>2</sup>可各自独立地为氢、直链或分支链C<sub>1-50</sub>烷基、单环或多环C<sub>3-50</sub>环烷基、单环或多环C<sub>3-50</sub>杂环烷基、单环或多环C<sub>6-50</sub>芳基、单环或多环C<sub>5-20</sub>杂芳基或其组合。基团Z<sup>1</sup>和Z<sup>2</sup>可任选地彼此连接以形成环。

[0079] 在式(III)中,

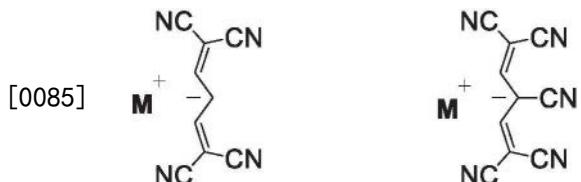
[0080] X<sup>5</sup>和X<sup>6</sup>可各自为C(CN)<sub>2</sub>;

[0081] R可为氢;且

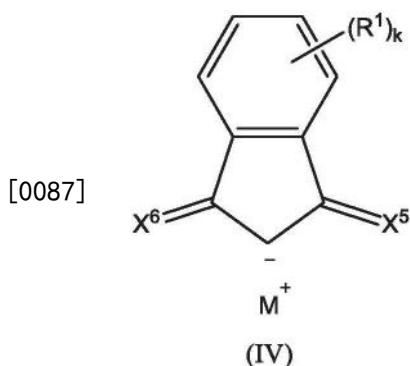
[0082] Y可为单键。

[0083] R、Z<sup>1</sup>和Z<sup>2</sup>中的至少一个可包括可聚合基团,如C<sub>2-20</sub>烯基。当连接子Y包括氨基羰基-C(=O)O-时,光酸产生剂可含有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯部分。

[0084] 由式(III)表示的光酸产生剂的实例可包括以下化合物:

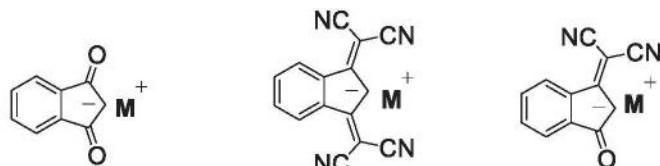


[0086] 在式(III)中,当R为氢时,Y为单键,Z<sup>1</sup>和Z<sup>2</sup>连接在一起形成C<sub>5-20</sub>单环或多环脂族或芳族基,具有式(III)的光酸产生剂可由式(IV)表示:

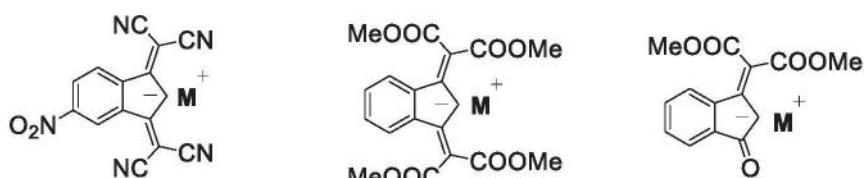


[0088] 在式(IV)中,X<sup>5</sup>和X<sup>6</sup>可与式(III)中相同且R<sup>1</sup>可为卤素;吸电子基团,如硝基、氰基、磺酰基或氟原子、C<sub>1-10</sub>烷基、C<sub>1-10</sub>氟烷基、C<sub>1-10</sub>烷氧基、C<sub>1-10</sub>氟烷氧基、C<sub>3-10</sub>环烷基、C<sub>3-10</sub>氟环烷基、C<sub>3-10</sub>环烷氧基、C<sub>3-10</sub>氟环烷氧基;或吸电子基团,其选自NO<sub>2</sub>、CN、C(RF)<sub>3</sub>或CO<sub>2</sub>R,其中R<sub>f</sub>为C<sub>1-C30</sub>氟烷基;且k可为0、1、2、3或4的整数。

[0089] 下文展示由式(IV)表示的光酸产生剂的实例:

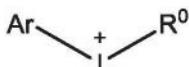


[0090]



[0091] 式(I)、(II)、(III)和(IV)均包含阳离子M<sup>+</sup>,其可为有机阳离子。举例来说,M<sup>+</sup>可为有机锍阳离子或有机碘阳离子。

[0092] 在一个实施例中,M<sup>+</sup>可为具有式(VII)的有机阳离子:



[0093]

(VII)

[0094] 在式(VII)中,

[0095] R<sup>0</sup>可为C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>1-20</sub>氟烷基、C<sub>3-20</sub>环烷基、C<sub>3-20</sub>氟环烷基、C<sub>2-20</sub>烯基、C<sub>2-20</sub>氟烯基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>6-20</sub>氟芳基、C<sub>1-20</sub>杂芳基、C<sub>7-20</sub>芳烷基、C<sub>7-20</sub>氟芳烷基、C<sub>2-20</sub>杂芳烷基或C<sub>2-20</sub>氟杂芳烷基,其中的每一个均为经取代或未经取代的,且

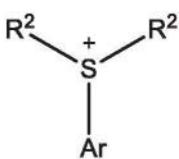
[0096] Ar为经取代或未经取代的C<sub>6-30</sub>芳族有机基团,

[0097] 其中Ar任选地连接至R<sup>0</sup>。

[0098] 有机碘阳离子的特定实例可为:



[0100] 在一个实施例中,M<sup>+</sup>可为具有式(V)的有机阳离子:



[0101]

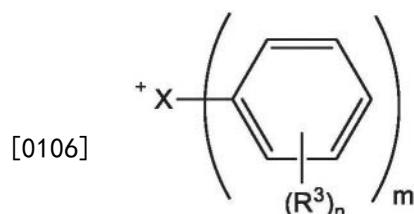
(V)

[0102] 其中,每个R<sup>2</sup>独立地为C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>1-20</sub>氟烷基、C<sub>3-20</sub>环烷基、C<sub>3-20</sub>氟环烷基、C<sub>2-20</sub>烯基、C<sub>2-20</sub>氟烯基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>6-20</sub>氟芳基、C<sub>1-20</sub>杂芳基、C<sub>7-20</sub>芳烷基、C<sub>7-20</sub>氟芳烷基、C<sub>2-20</sub>杂芳烷基或C<sub>2-20</sub>氟杂芳烷基,其中的每一个均为经取代或未经取代的,

[0103] 其中每个R<sup>2</sup>为独立的或经由单键或键联基团连接至另一基团R<sup>2</sup>以形成环,且

[0104] Ar为经取代或未经取代的C<sub>6-30</sub>芳族有机基团。

[0105] 在另一实施例中,M<sup>+</sup>可为具有式(VI)的有机阳离子:



(VI)

[0107] 其中

[0108] X为I或S;

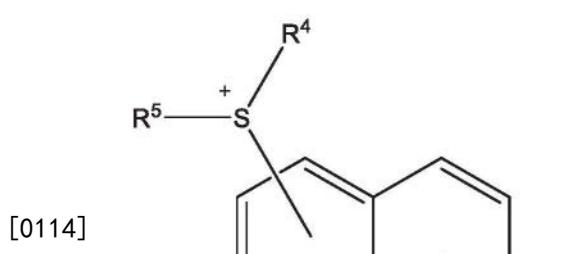
[0109] 每个R<sup>3</sup>独立地为卤素、-CN、-OH、C<sub>1-10</sub>烷基、C<sub>1-10</sub>氟烷基、C<sub>1-10</sub>烷氧基、C<sub>1-10</sub>氟烷氧基、C<sub>3-10</sub>环烷基、C<sub>3-10</sub>氟环烷基、C<sub>3-10</sub>环烷氧基、C<sub>3-10</sub>氟环烷氧基或C<sub>6-10</sub>烷氧基羧基亚烷基氧基;

[0110] 每个n为0、1、2、3、4和5的整数;且

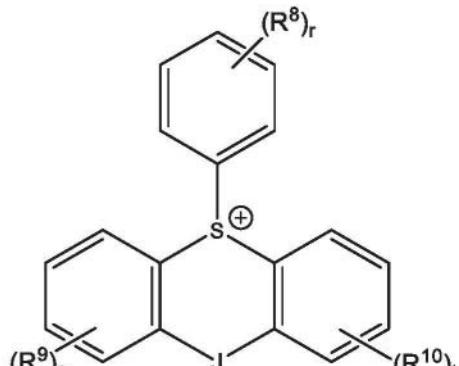
[0111] m为2或3的整数,限制条件为当X为I时,m为2,且在X为S的情况下,m为3。

[0112] 在另一实施例中,X可为碘(I)且至少一个n可能不为0。在此实施例中,碘阳离子需要至少一个取代基存在于芳环处。

[0113] 在另一实施例中,M<sup>+</sup>可为具有式(VII)或(VIII)的有机阳离子:



(VII)



(VIII)

[0115] 其中

[0116] R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>和R<sup>10</sup>各自独立地为卤素、-CN、-OH、C<sub>1-10</sub>烷基、C<sub>1-10</sub>氟烷基、C<sub>1-10</sub>烷氧基、C<sub>1-10</sub>氟烷氧基、C<sub>3-10</sub>环烷基、C<sub>3-10</sub>氟环烷基、C<sub>3-10</sub>环烷氧基或C<sub>3-10</sub>氟环烷氧基,除了卤素、-CN和-OH以外,其中的每一个均可为经取代或未经取代的;

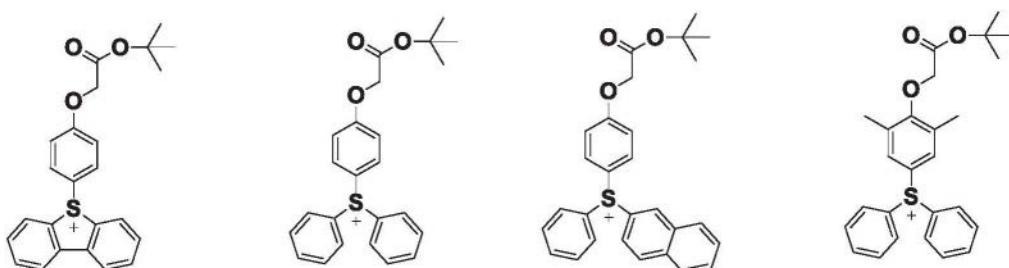
[0117] J为单键或选自S、O和C=O的连接基团,

[0118] p各自独立地为0、1、2、3或4的整数;

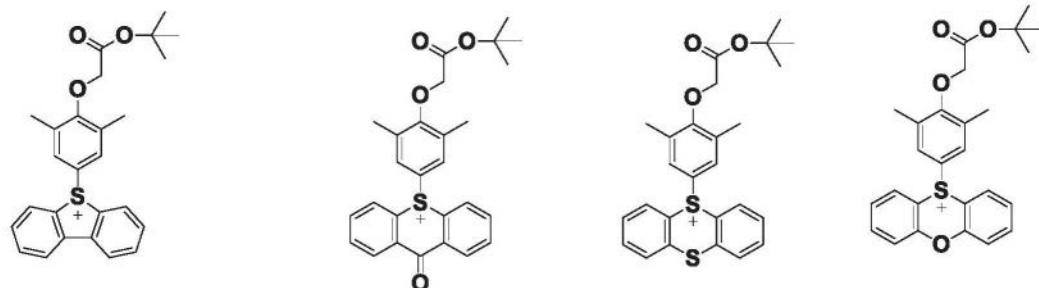
[0119] r为0、1、2、3、4和5的整数,且

[0120] s和t各自独立地为0、1、2、3和4的整数。

[0121] 式(VI)中的R<sup>3</sup>、式(VII)中的R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>以及式(VIII)中的R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>和R<sup>10</sup>可任选地包含酸可裂解基团,例如C<sub>6-10</sub>烷氧基羰基亚烷基氧基。C<sub>6-10</sub>烷氧基羰基亚烷基氧基的一个实例为如以下化合物中所示的叔丁基氧基羰基甲氧基:



[0122]



[0123] 本发明概念提供包括新甲基化物型阴离子的光酸产生剂。不同于经三个吸电子全氟磺酰基取代的已知甲基化物阴离子,本发明的甲基化物包括一或多个吸电子取代基和至

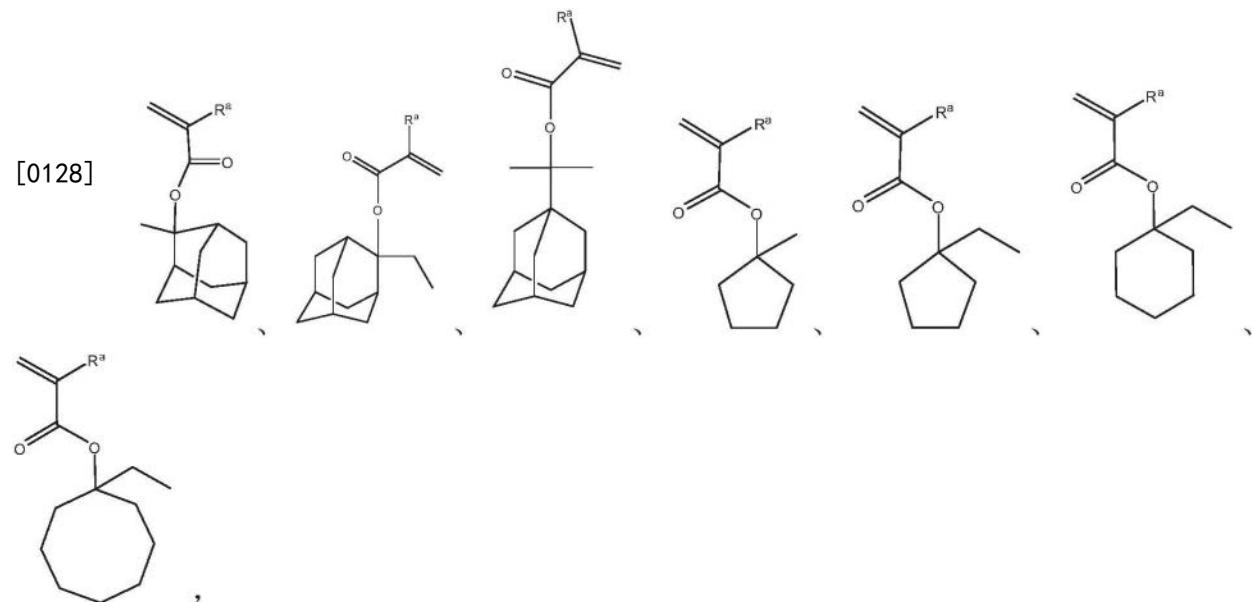
少一个官能取代基。官能取代基经设计以赋予已知甲基化物结构中不存在的特定结构和物理特征。举例来说,新设计允许用193纳米(nm)透明且庞大的环脂族基团取代甲基化物阴离子,如金刚烷基(adamantanyl/adamantyl)或经取代的金刚烷基(例如羟基金刚烷基)。在PAG阴离子中并入庞大的环脂族基团增强对应的PAG与193nm类型聚合物基质的混溶性且导致在光刻处理期间的较慢扩散。本发明概念允许用可聚合基团使甲基化物阴离子官能化。值得注意的是,在本领域中的已知甲基化物阴离子限于 $(R_fSO_2)_3C^-$ 吸电子取代基(其中R<sub>f</sub>为氟烷基)。本发明概念允许用广泛范围的吸电子,包括无氟吸电子基团的取代。

[0124] 归因于光酸官能团与其它光致抗蚀剂组分的较强非键合相互作用,预期所产生的光酸在光刻处理期间具有较高扩散活化能。举例来说,吸电子氰基的氮原子倾向于与光致抗蚀剂基质上存在的多种氢键供体基团发生氢键结。

[0125] 光酸产生剂可用共聚物和溶剂调配或与其组合以形成光致抗蚀剂组合物。在组合为聚合物结合光酸产生剂的情况下,适当官能化的光酸产生剂可与一或多种单体共聚以形成共聚物,或光酸产生剂可接枝到共聚物上。

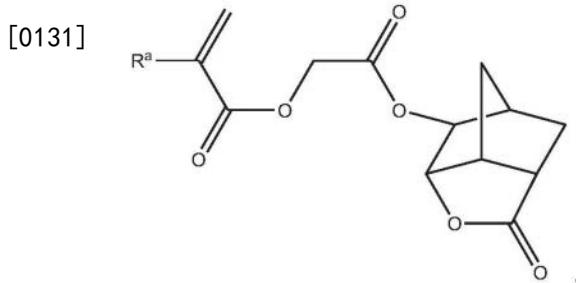
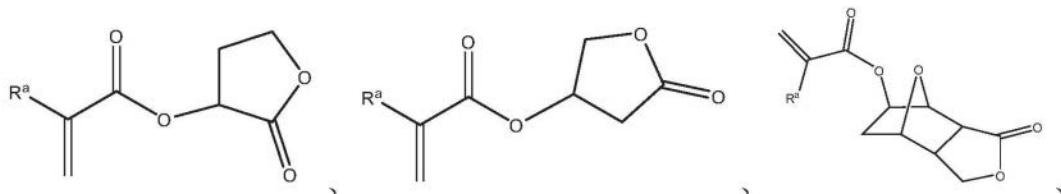
[0126] 适用于形成与本文所公开的光酸产生剂组合的光致抗蚀剂的共聚物可包括酸可脱保护(酸敏性)单体、碱可溶性单体、溶解速率改变单体和耐蚀刻单体。任何此类单体或单体组合适用于形成例如193nm光致抗蚀剂聚合物。在一个实施例中,可使用单体组合,其包括具有酸可脱保护碱可溶性基团的(甲基)丙烯酸酯单体、具有内酯官能团的(甲基)丙烯酸酯单体、具有碱可溶性基团的(甲基)丙烯酸酯单体或包括前述单体中的至少一种的组合。也可包括其它单体,如用于改进粘附性、耐蚀刻性等的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0127] 可使用适用于形成193nm光致抗蚀剂聚合物的任何酸可脱保护单体。例示性酸可脱保护单体包括(但不限于)：



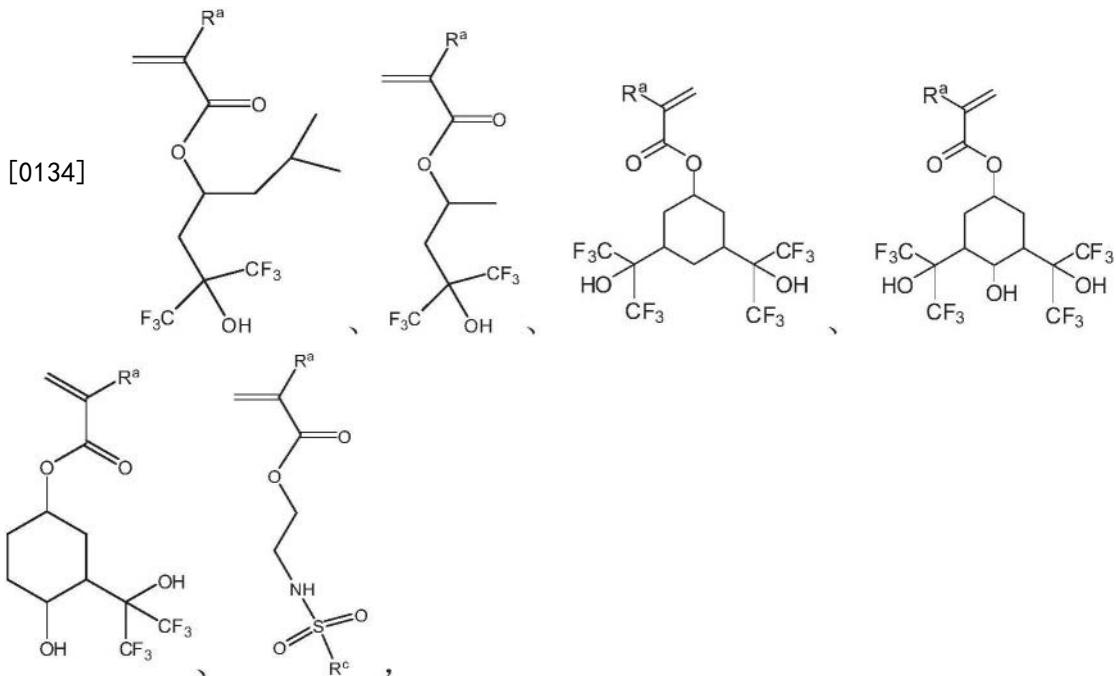
[0129] 或包含至少一种前述单体的组合,其中R<sup>a</sup>为H、F、CN、C<sub>1-10</sub>烷基或C<sub>1-10</sub>氟烷基。

[0130] 可使用适用于形成193nm光致抗蚀剂聚合物的任何含内酯单体。例示性含内酯单体包括(但不限于)：



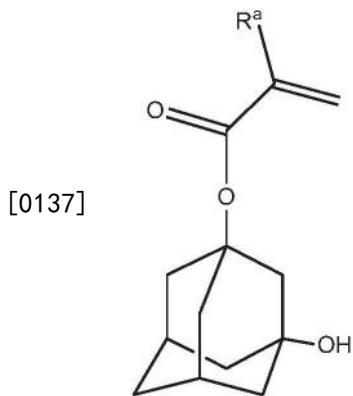
[0132] 或包括至少一种前述单体的组合,其中R<sup>a</sup>为H、F、CN、C<sub>1-10</sub>烷基或C<sub>1-10</sub>氟烷基。

[0133] 可使用适用于形成193nm光致抗蚀剂聚合物的任何碱可溶性单体。例示性额外碱可溶性(甲基)丙烯酸酯单体包括(但不限于)：



[0135] 或包括至少一种前述单体的组合,其中R<sup>a</sup>为H、F、CN、C<sub>1-10</sub>烷基或C<sub>1-10</sub>氟烷基,且R<sup>c</sup>为C<sub>1-4</sub>全氟烷基。

[0136] 在具有或不具有用于改进粘附性的官能团的情况下,聚合物也可包括其它单体,包括用于增强耐蚀刻性的笼状结构化单体。例示性粘附性改进单体可包括:



[0138] 或包含前述和至少一种额外单体的组合,其中R<sup>a</sup>为H、C<sub>1-6</sub>烷基或CF<sub>3</sub>。

[0139] 光酸产生剂可以混杂形式、通过共聚或这两者与共聚物组合以形成光致抗蚀剂。光致抗蚀剂可任选地进一步包括第二酸敏性聚合物和/或光酸产生剂、用以调节感光速度和/或酸扩散的胺或酰胺添加剂、溶剂和表面活性剂。

[0140] 第二酸敏性聚合物可为适合用于在193nm处调配光致抗蚀剂的任何聚合物。此类酸敏性聚合物可包括:包括酸敏性基团和含内酯基团的酸敏性聚合物,其中酸敏性基团在曝露于酸时的脱除保护基释放碱可溶性基团。酸敏性聚合物可为聚合物结合的光酸产生剂(PBP),其中光酸产生剂重复单元为阴离子或阳离子。

[0141] 光致抗蚀剂组合物可进一步包括胺或酰胺化合物,在本文中被称作淬灭剂。淬灭剂可更广泛地包括例如为氢氧化物、羧酸酯、胺、亚胺和酰胺的化合物。在一个实施例中,适用的淬灭剂为胺、酰胺或包括前述中的至少一种的组合。举例来说,此类淬灭剂可包括C<sub>1-30</sub>有机胺、亚胺或酰胺,或可为强碱(例如氢氧化物或醇盐)或弱碱(例如羧酸盐)的C<sub>1-30</sub>季铵盐。示例性淬灭剂可包括胺,如特罗格尔碱(Troger's base);受阻胺,如二氮杂双环十一烯(DBU)或二氮杂二环壬烯(DBN);N保护胺,如N-叔丁基羰基-1,1-双(羟基甲基)-2-羟乙胺(TBOC-TRIS);或离子淬灭剂,包括烷基季胺盐,如氢氧化四丁铵(TBAH)或乳酸四丁铵。

[0142] 光致抗蚀剂的其它组分可包括溶剂和表面活性剂。

[0143] 一般适用于溶解、分配和涂布组分的溶剂可包括苯甲醚;醇,包括乳酸乙酯、2-羟基丁酸甲酯(HBM)、1-甲氧基-2-丙醇(也称为丙二醇甲基醚,PGME)和1-乙氧基-2丙醇;酯,包括乙酸正丁酯、乙酸1-甲氧基-2-丙酯(也称为丙二醇甲醚乙酸酯,PGMEA)、甲氧基乙氧基丙酸酯、乙氧基乙氧基丙酸酯和γ-丁内酯;酮,包括环己酮和2-庚酮,和包含前述溶剂中的至少一种的组合。

[0144] 表面活性剂可包括氟化和非氟化表面活性剂,且可例如为非离子的。示例性氟化非离子表面活性剂包括全氟C4表面活性剂,如可自3M Corporation购得的FC-4430和FC-4432表面活性剂;和氟二醇,如来自Omnova的POLYFOX PF-636、PF-6320、PF-656和PF-6520氟表面活性剂。

[0145] 光酸产生剂可以按固体的总重量计0.01至20重量百分比(wt %),例如0.1至15wt %的量存在于光致抗蚀剂中。在使用聚合物结合的光酸产生剂的情况下,作为对应单体的聚合物结合的光酸产生剂以相同量存在。按固体的总重量计,共聚物可以50至99wt %,例如55至95wt %,在另一个实例中60至90wt %且在另一实例中65至90wt %的量存在。应理解,在光致抗蚀剂中的组分的此情形下使用的术语“聚合物”可仅意指本文所公开的共聚

物,或聚合物与适用于光致抗蚀剂中的另一聚合物的组合。按固体的总重量计,表面活性剂可以0.01至5wt %,例如0.1至4wt %,且在另一个实例中0.2至3wt %的量包括在内。淬灭剂可以例如按固体总重量计0.03至5wt %的相对较小量包含在内。按固体的总重量计,如用于浸没式光刻应用的嵌入阻挡层(EBL)材料的其它添加剂可以小于或等于30wt %,例如小于或等于20%,或在另一个实例中小于或等于10%的量包括在内。按固体和溶剂的总重量计,光致抗蚀剂组合物的总固体含量可为0.5至50wt %,例如1至45wt %,且在另一实例中为2至40wt %,且在另一实例中为5至35wt %。应理解,除了溶剂,固体可包括共聚物、光酸产生剂、淬灭剂、表面活性剂和任何任选的添加剂。

[0146] 本文所公开的光致抗蚀剂组合物可用于形成包含光致抗蚀剂组合物的膜,其中衬底上的膜构成经涂布衬底。此类经涂布衬底可包括:(a)在表面上具有一或多个待图案化的层的衬底;和(b)在所述一或多个待图案化的层上方的光致抗蚀剂组合物的层。举例来说,可使用波长小于248nm且尤其为193nm的紫外辐射进行图案化。可图案化膜因此包括式(I)的光酸产生剂。

[0147] 一种形成电子装置的方法因此包括:(a)将光致抗蚀剂组合物的层涂覆在衬底上;(b)逐图案地将所述光致抗蚀剂组合物层曝光于活化辐射;和(c)使所曝光的光致抗蚀剂组合物层显影以提供抗蚀剂浮雕图像。举例来说,辐射为193nm或248nm辐射。

[0148] 衬底可为任何尺寸和形状,且可例如为适用于光刻的衬底,如硅、二氧化硅、绝缘体上硅(silicon-on-insulator,SOI)、应变硅、砷化镓;经涂布衬底,包括用氮化硅、氮氧化硅、氮化钛、氮化钽涂布的衬底;超薄栅极氧化物,如二氧化铪;金属或经金属涂布的衬底,包括用钛、钽、铜、铝、钨、其合金涂布的衬底;和其组合。举例来说,本文中的衬底表面包括待图案化的临界尺寸层,包括例如一或多个栅极层或用于半导体制造的衬底上的其它临界尺寸层。此类衬底可例如包括硅、SOI、应变硅和其它此类衬底材料,形成为具有例如200mm、300mm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。

[0149] 本发明概念通过以下实例进一步说明。除下文提供程序外,本文所使用的所有化合物和试剂均可商购。

#### [0150] 实例

[0151] 实例1:根据合成流程1中所概述的合成流程制备光酸产生剂PAG 1。

#### [0152] 合成流程1



[0153]



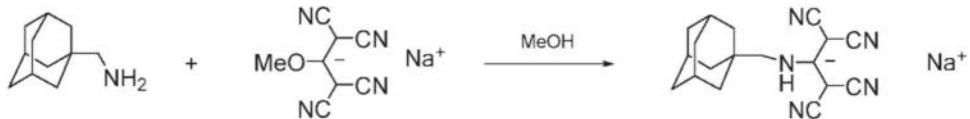
PAG 1

[0154] 在回流下加热丙二腈(10.00克(g)、151毫摩尔(mmol))、1-(三甲氧基甲基)金刚烷(18.19g,76mmol)和吡啶(5.99g,76mmol)的溶液20分钟(min)。使反应混合物冷却至室温。在搅动下,向反应混合物中装入二氯甲烷(200毫升(mL))、溴化三苯基锍(23.38g,68mmol)

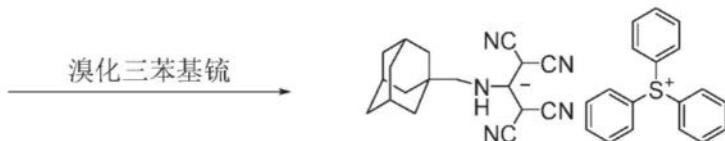
和去离子水(100mL)。在室温下搅拌混合物16小时。分离有机相且用三个100mL体积的去离子水洗涤。在真空下去除溶剂产生2-金刚烷基-1,1,3,3-四氰基丙烯化三苯基锍(PAG 1)(36.70g,100%产率)。

[0155] 实例2:根据合成流程2中所概述的合成流程制备光酸产生剂PAG-2。

[0156] 合成流程2



[0157]



**PAG 2**

[0158] 起始物质2-甲氧基-1,1,3,3-四氰基丙烯化物的合成描述于《美国化学学会杂志(J.Am.Chem.Soc.)》1958,80,2795中。2-甲氧基-1,1,3,3-四氰基丙烯化钠(10.00g,51.5mmol)溶解于甲醇(100mL)中且将金刚烷基甲基胺(8.51g,51.5mmol)添加至其中。在回流下加热反应混合物两小时且冷却至环境温度。在真空下去除溶剂。向残余固体溴化三苯基锍(15.91g,46.4mmol)中添加二氯甲烷(150mL)和去离子水(75mL)。搅拌混合物16小时。分离有机相且用三个75mL体积的去离子水洗涤。在真空下去除溶剂,得到2-金刚烷基甲基氨基-1,1,3,3-四氰基丙烯化三苯基锍(PAG 2)(26.34g,100%产率)。

[0159] 实例3:通过流程3中所概述的合成流程制备光酸产生剂PAG 3。

[0160] 合成流程3

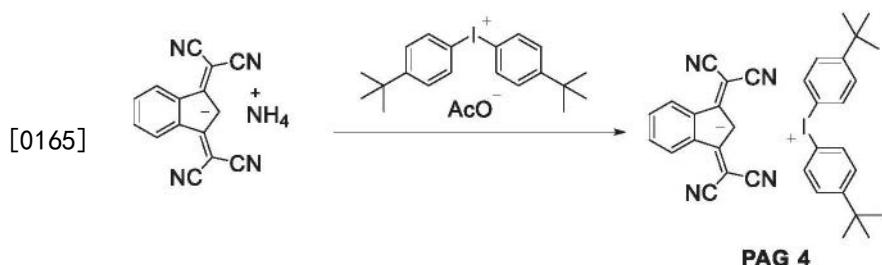


**PAG 3**

[0162] 根据文献程序(《有机化学杂志(J.Org.Chem.)》,2013,78(3),1014)制备起始物质1,3-双(二氰基亚甲基)-2,3-二氢-1H-茚-2-化铵且将其与等摩尔量的溴化三苯基锍在水/二氯甲烷1/1体积的混合物中混合。搅拌混合物16小时。分离有机相且用去离子水洗涤三次。在真空下去除溶剂,得到PAG 3。

[0163] 实例4:通过流程4中所概述的合成流程制备光酸产生剂PAG 4。

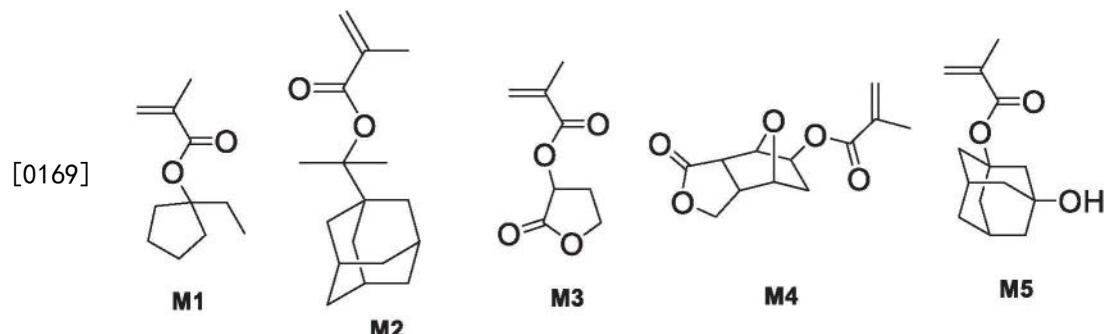
[0164] 合成流程4



[0166] 根据文献程序(《有机化学杂志》,2013,78(3),1014)制备起始物质1,3-双(二氰基亚甲基)-2,3-二氢-1H-茚-2-化物铵且与等摩尔量的二-(4-叔丁基苯基)乙酸鉕在水/二氯甲烷1/1体积的混合物中混合。搅拌混合物16小时。分离有机相且用去离子水洗涤三次。在真空下去除溶剂,得到PAG 4。

[0167] 实例5:光刻评估

[0168] 根据以下程序对光酸产生剂进行光刻评估。光致抗蚀剂使用表1中所示的组分和比例进行调配。在所有实例中使用商购光致抗蚀剂聚合物A2。聚合物A2为掺入下文所示的单体M1、M2、M3、M4和M5的五聚合物,其中对于总共100摩尔百分比的单体,M1/M2/M3/M4/M5的摩尔百分比为20/20/30/20/10。聚合物的分子量(Mw)为8,000克/摩尔(g/mol)。PAG、碱(叔丁氧基羰基-4-羟基吡啶,TBOC-4HP)和可购自Omnova的表面调平剂(表面活性剂)PF 656以按100%固体含量计的重量百分比计,余下固体为聚合物。这些调配物中所用的溶剂是PGMEA(S1)和HBM(S2)。两个实例中的固体的最终含量均为4重量百分比(wt %)。最终调配物中溶剂的重量比S1:S2是1:1。比较实例和实例A、B和C的光致抗蚀剂调配物组成显示于以下表1中:



[0170] 表1

[0171]

样品	PAG	PAG(wt %)	碱(wt %)	SLA(wt %)
比较实例	全氟丁烷-磺酸三苯基锍	9.56	1.03	0.1
实例A	PAG 1	9.18	1.03	0.1
实例B	PAG 2	9.68	1.03	0.1
实例C	PAG 3	8.56	1.03	0.1

[0172] 如下对上文光致抗蚀剂进行光刻加工。将光致抗蚀剂旋涂到具有84nm有机抗反射涂层(AR<sup>TM</sup>77,陶氏电子材料(Dow Electronic Materials))的200毫米(mm)硅晶片上且在110°C下烘烤60秒,以形成厚度为100nm的抗蚀剂膜。使用ArF曝光设备ASML-1100(由ASML制造)、NA(数值孔径)=0.75在外部/内部σ为0.89/0.64并且焦点偏移/步长为0.10/0.05的环形照明下,用ArF准分子激光(193nm)经由以线宽90nm并且节距180nm的线与空间图案(L/S图案)为目标的掩模图案使光致抗蚀剂曝光。在100°C下对晶圆进行曝光后烘烤(PEB)60秒,继而用0.26正常(N)水性氢氧化四甲基铵(TMAH)显影剂显影,且随后水洗。

[0173] 在每个实例中,形成线宽90nm且间距180nm的L/S图案。通过使用Hitachi 9380CD-SEM处理由自上而下扫描电子显微术(SEM)捕获的图像测定掩蔽误差因子(MEF)和曝光宽容度(EL),Hitachi 9380 CD-SEM在800伏特(V)的加速电压、8.0微微安(pA)的探针电流下操作,使用200Kx放大率。曝光宽容度(EL)被定义为由尺寸能量归一化的印刷目标直径+/-

10%的曝光能量差异。掩蔽误差因子 (MEF) 被定义为所分辨抗蚀剂图案上CD变化与掩模图案上相对尺寸变化的比率。

[0174] 上述光致抗蚀剂调配物的光刻评估结果显示,分别利用PAG 1、PAG 2和PAG 3的实例B,C和D显示更大曝光宽容度的改良的光刻性能和改良的掩蔽误差因子。

[0175] 尽管已结合目前视为实用的例示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围内的各种修改和等效安排。