



(10) 授权公告号 CN 110526841 B

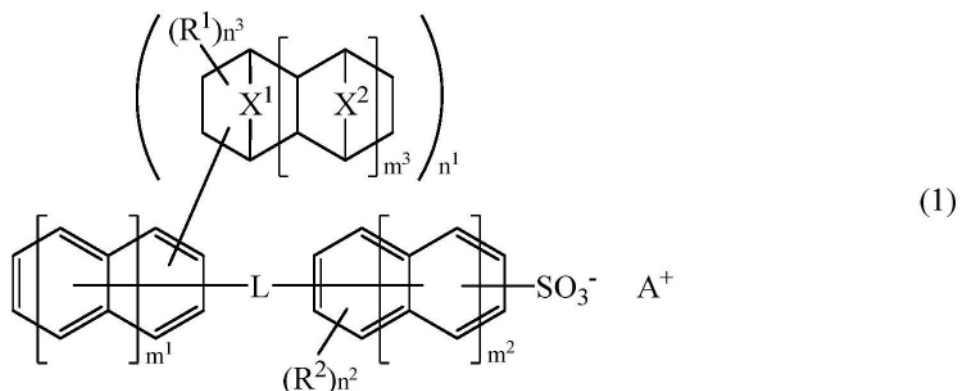
(45) 授权公告日 2023. 06. 13

(21) 申请号 201910438807.6	C07C 381/12 (2006.01)
(22) 申请日 2019.05.24	C07C 51/41 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C07C 63/04 (2006.01)
申请公布号 CN 110526841 A	C07C 309/31 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.12.03	C07D 279/20 (2006.01)
(30) 优先权数据	C07D 327/08 (2006.01)
2018-100517 2018.05.25 JP	C07D 519/00 (2006.01)
(73) 专利权人 信越化学工业株式会社	C07D 215/48 (2006.01)
地址 日本东京	G03F 7/004 (2006.01)
(72) 发明人 井上直也 渡边聪 土门大将	G03F 7/039 (2006.01)
(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所	(56) 对比文件
有限公司 11038	US 2016090355 A1,2016.03.31
专利代理师 杜丽利	US 2016090355 A1,2016.03.31
(51) Int.Cl.	CN 106054530 A,2016.10.26
C07C 309/73 (2006.01)	WO 2011102546 A1,2011.08.25
C07C 303/32 (2006.01)	EP 1077391 A1,2001.02.21
	审查员 王一婷
	权利要求书6页 说明书44页

(54) 发明名称
 镆盐、化学增幅正型抗蚀剂组合物及抗蚀剂
 图案形成方法

(57) 摘要
 具有含桥接环的基团的芳烃磺酸的镆盐产生
 了具有适当强度和受控的扩散的大体积酸。当
 包含该镆盐和基础聚合物的正型抗蚀剂组合物
 通过光刻法加工时,形成了具有高分辨率和降低
 的LER的矩形轮廓的图案。

1. 具有式(1)的鎔盐:



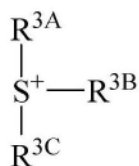
其中

L为磺酸酯键,

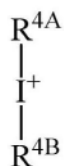
R^2 各自独立地为可含有杂原子的 C_1-C_{20} 一价烃基团,

m^2 各自独立地为0至2的整数, n^2 为满足 $0 \leq n^2 \leq 4+2m^2$ 的整数,

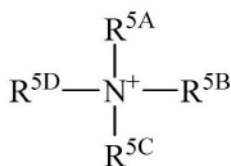
A^+ 为具有式(2)的铈阳离子,具有式(3)的碘鎔阳离子,或具有式(4)的铵阳离子:



(2)

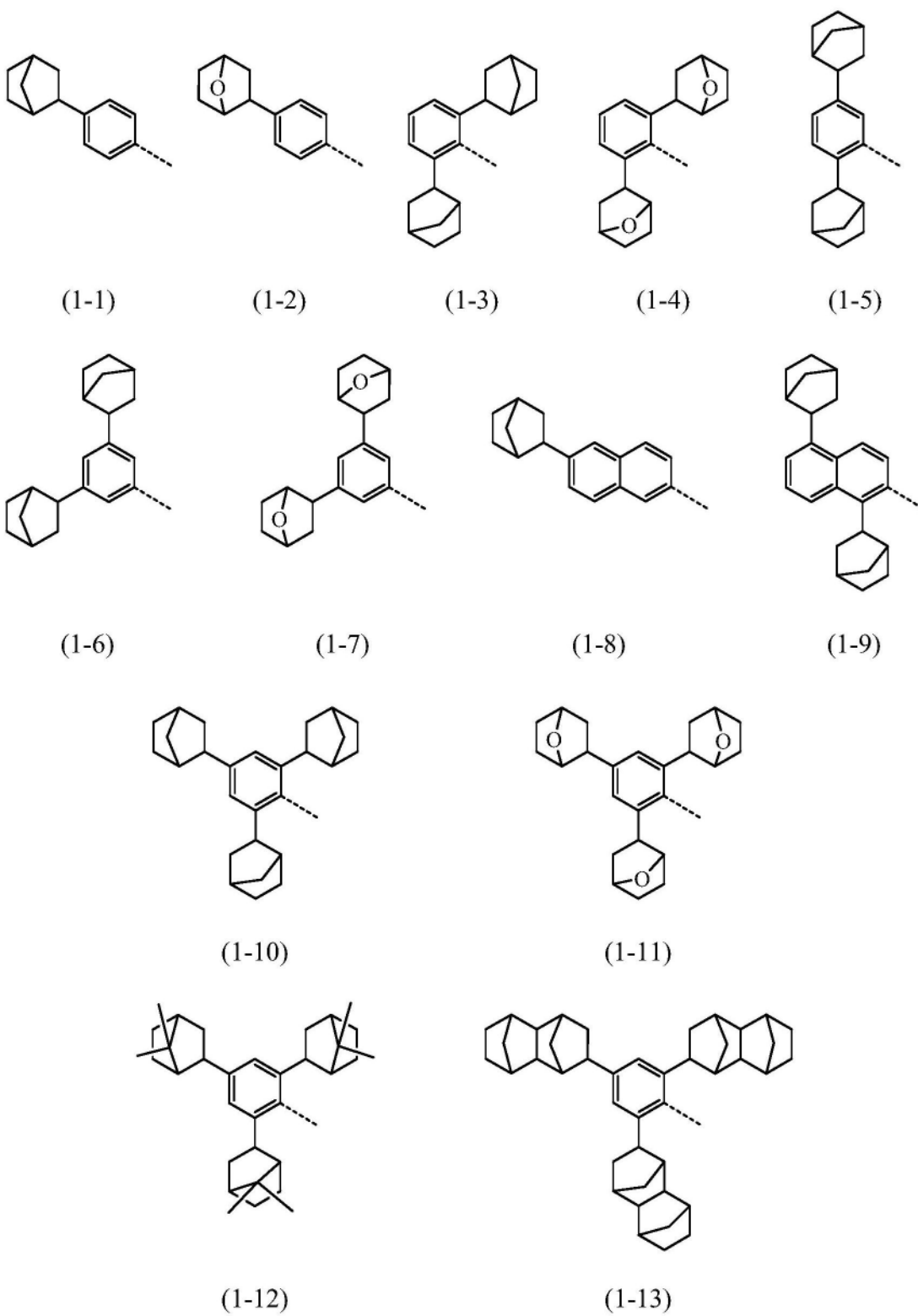


(3)



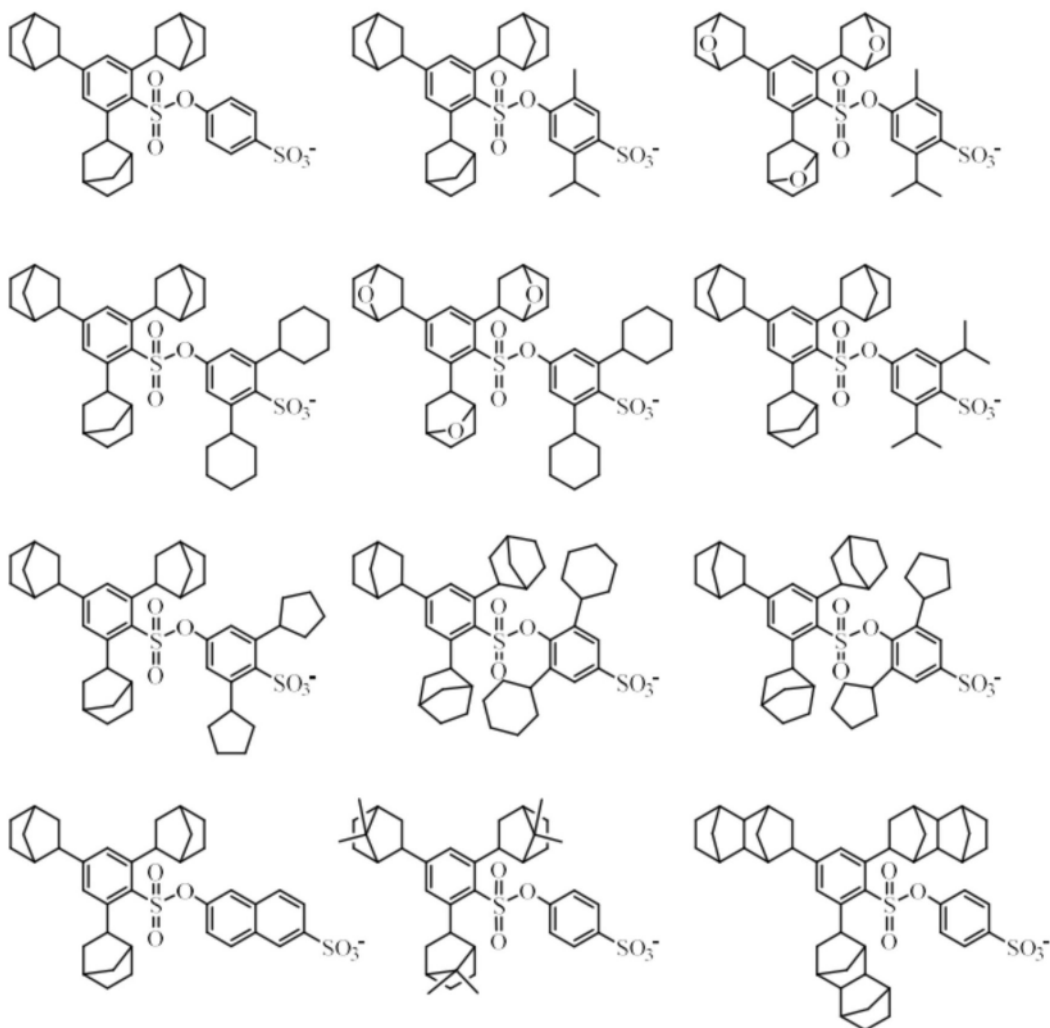
(4)

其中 R^{3A} 、 R^{3B} 、 R^{3C} 、 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 、 R^{5B} 和 R^{5C} 各自独立地为可含有杂原子的 C_1-C_{20} 一价烃基团, R^{5D} 为氢或可含有杂原子的 C_1-C_{20} 一价烃基团, R^{3A} 、 R^{3B} 和 R^{3C} 中的任意两个或 R^{5A} 、 R^{5B} 、 R^{5C} 和 R^{5D} 中的任意两个可键合在一起以与它们连接的硫或氮原子形成环,其中含桥接环的基团和L所连接的结构是具有式(1-1)至(1-13)的结构:



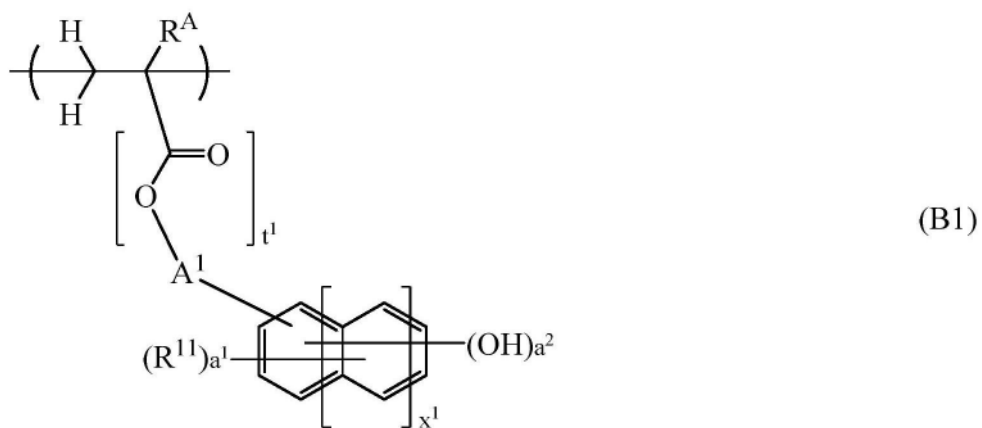
其中虚线表示连至L的价键。

2. 根据权利要求1所述的鎓盐, 其中具有式(1)的鎓盐的阴离子选自下式组成的组:



3. 化学增幅正型抗蚀剂组合物,其包含(A)含有根据权利要求1所述的鎘盐的产酸剂和(B)含有适于在酸的作用下分解以提高其在碱性显影剂中的溶解度的聚合物的基础聚合物。

4. 根据权利要求3所述的抗蚀剂组合物,其中该聚合物包含具有式(B1)的重复单元:



其中 R^A 为氢、氟、甲基或三氟甲基,

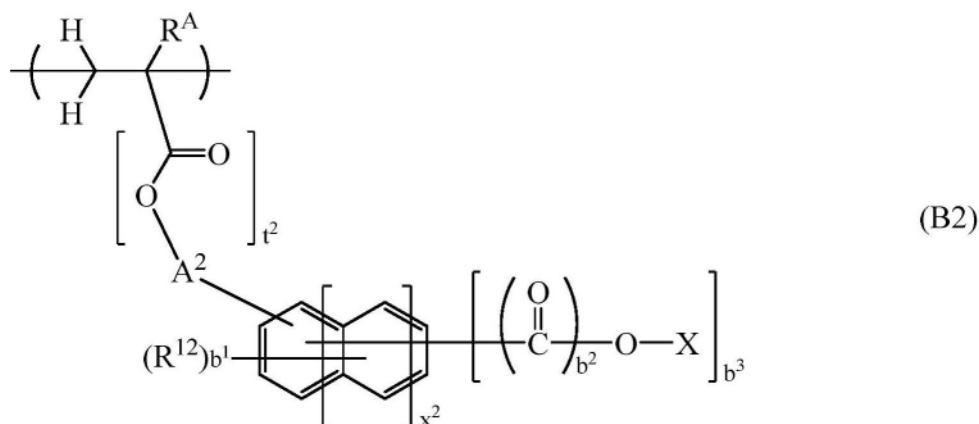
R^{11} 各自独立地为卤素,任选卤化的 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 酰氧基基团,任选卤化的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基基团,或任

选卤化的C₁-C₆烷氧基基团,

A¹为单键或可在碳-碳键中插入醚键的C₁-C₁₀烷烃二基基团,

t¹为0或1, x¹为0至2的整数, a¹为满足0 ≤ a¹ ≤ 5+2x¹-a²的整数, a²为1至3的整数。

5. 根据权利要求3所述的抗蚀剂组合物, 其中该聚合物包含具有式(B2)的重复单元:



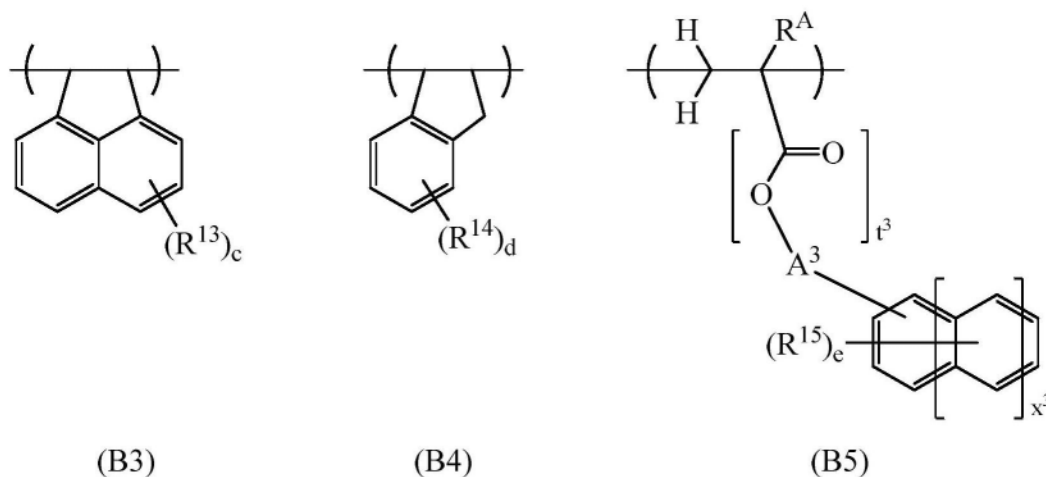
其中R^A为氢、氟、甲基或三氟甲基,

R¹²各自独立地为卤素, 任选卤化的C₂-C₈酰氧基基团, 任选卤化的C₁-C₆烷基基团, 或任选卤化的C₁-C₆烷氧基基团,

A²为单键或可在碳-碳键中插入醚键的C₁-C₁₀烷烃二基基团,

t²为0或1, x²为0至2的整数, b¹为满足0 ≤ b¹ ≤ 5+2x²-b³的整数, b²为0或1, b³为1至3的整数, 在b³=1的情况下X为酸不稳定基团, 在b³=2或3的情况下X各自独立地为氢或酸不稳定基团, 至少一个X为酸不稳定基团。

6. 根据权利要求3所述的抗蚀剂组合物, 其中该聚合物包含选自具有式(B3)、(B4)和(B5)的单元中的至少一种类型的重复单元:



其中R^A为氢、氟、甲基或三氟甲基,

R¹³和R¹⁴各自独立地为羟基基团, 卤素原子, 乙酰氧基基团, 任选卤化的C₁-C₆烷基基团, 任选卤化的C₁-C₆伯烷氧基基团, 任选卤化的C₂-C₆仲烷氧基基团, 任选卤化的C₂-C₈酰氧基基团, 或任选卤化的C₂-C₈烷基羰氧基基团,

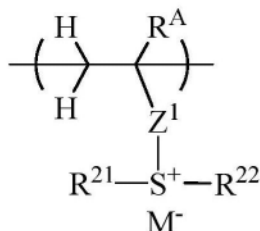
R¹⁵为乙酰基基团, 乙酰氧基基团, C₁-C₂₀烷基基团, C₁-C₂₀伯烷氧基基团, C₂-C₂₀仲烷氧基基团, C₂-C₂₀酰氧基基团, C₂-C₂₀烷氧基烷基基团, C₂-C₂₀烷硫基烷基基团, 卤素原子, 硝基基

团,或氰基基团,

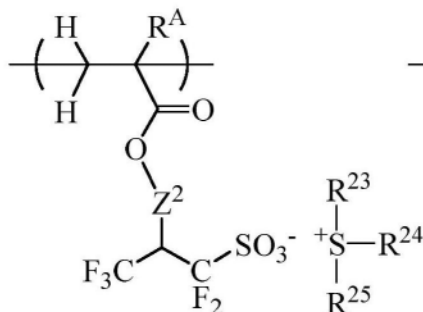
A^3 为单键或可在碳-碳键中插入醚键的 C_1-C_{10} 烷烃二基基团,

c 为0至6的整数, d 为0至4的整数, e 为0至5的整数, t^3 为0或1, x^3 为0至2的整数。

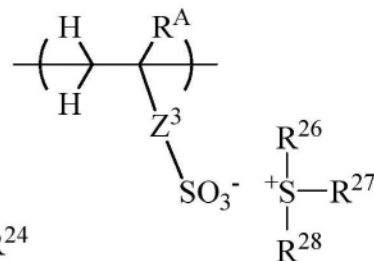
7. 根据权利要求3所述的抗蚀剂组合物,其中该聚合物进一步包含选自具有式(B6)至(B11)的单元中的至少一种类型的重复单元:



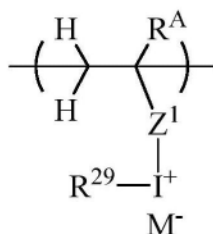
(B6)



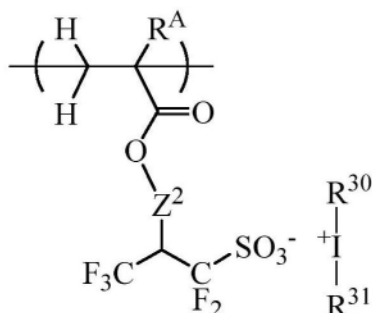
(B7)



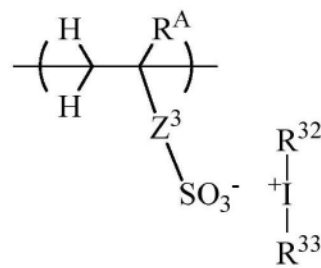
(B8)



(B9)



(B10)



(B11)

其中 R^A 为氢、氟、甲基或三氟甲基,

Z^1 为单键、亚苯基基团、 $-O-Z^{11}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{11}-$, Z^{11} 为 C_1-C_6 烷烃二基, C_2-C_6 烯烃二基或亚苯基基团, Z^1 可含有羰基、酯键、醚键或羟基结构部分,

Z^2 为单键或 $-Z^{21}-C(=O)-O-$, Z^{21} 为可含有杂原子的 C_1-C_{20} 二价烃基团,

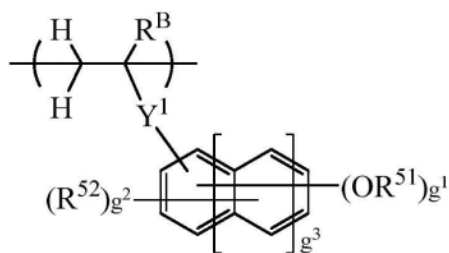
Z^3 各自独立地为单键、亚甲基、亚乙基、亚苯基、氟化亚苯基、 $-O-Z^{31}-$ 、 $-C(=O)-O-Z^{31}-$ 或 $-C(=O)-NH-Z^{31}-$, Z^{31} 为 C_1-C_6 烷烃二基、 C_2-C_6 烯烃二基或亚苯基基团, Z^{31} 可含有羰基、酯键、醚键或羟基结构部分,

R^{21} 至 R^{33} 各自独立地为可含有杂原子的 C_1-C_{20} 一价烃基团,或 R^{21} 和 R^{22} 可键合在一起以与它们连接的硫原子形成环,或 R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 中的任意两个可键合在一起以与它们连接的硫原子形成环, R^{26} 、 R^{27} 和 R^{28} 中的任意两个可键合在一起以与它们连接的硫原子形成环,

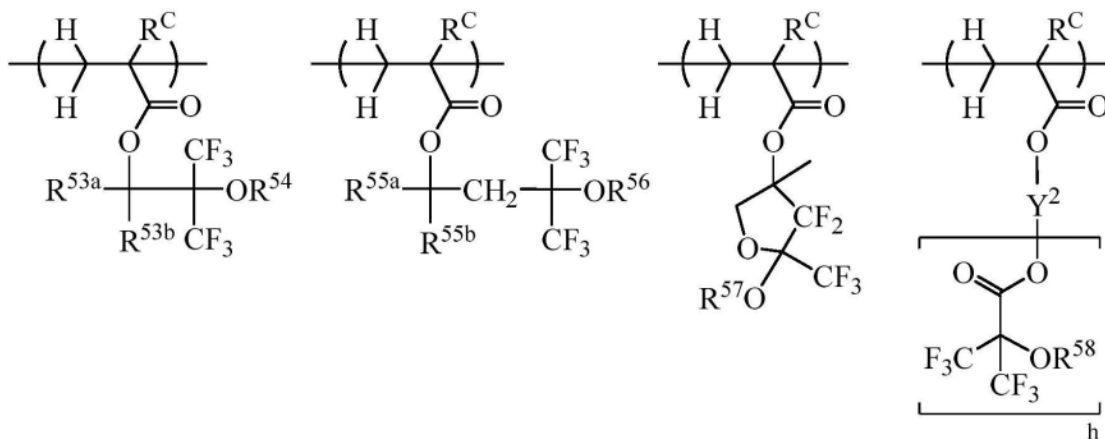
M^- 为非亲核反离子。

8. 根据权利要求3所述的抗蚀剂组合物,进一步包含(C)有机溶剂。

9. 根据权利要求3所述的抗蚀剂组合物,进一步包含(D)氟化聚合物,其包含具有式(D1)的重复单元和选自具有式(D2)、(D3)、(D4)和(D5)的单元中的至少一种类型的重复单元:



(D1)



(D2)

(D3)

(D4)

(D5)

其中 R^B 为氢或甲基，

R^C 各自独立地为氢、氟、甲基或三氟甲基，

R^{51} 为氢或可在碳-碳键中插入含杂原子的结构部分的 C_1 - C_5 直链或支化的一价烃基团，

R^{52} 为 C_1 - C_5 直链或支化的一价烃基团，其中可在碳-碳键中插入含杂原子的结构部分，

R^{53a} 、 R^{53b} 、 R^{55a} 和 R^{55b} 各自独立地为氢或 C_1 - C_{10} 烷基基团，

R^{54} 、 R^{56} 、 R^{57} 和 R^{58} 各自独立地为氢， C_1 - C_{15} 一价烃基团， C_1 - C_{15} 一价氟化烃基团，或酸不稳定基团，条件是可在由 R^{54} 、 R^{56} 、 R^{57} 和 R^{58} 表示的一价烃基团或一价氟化烃基团中的碳-碳键中插入醚键或羰基结构部分，

Y^1 为单键、 $-C(=O)-O-$ 或 $-C(=O)-NH-$ ，

Y^2 为 C_1 - C_{20} ($h+1$) 价烃基团或 C_1 - C_{20} ($h+1$) 价氟化烃基团，

g^1 为1至3的整数， g^2 为满足 $0 \leq g^2 \leq 5+2g^3$ 的整数， g^3 为0或1，且 h 为1至3的整数。

10. 抗蚀剂图案形成方法，包括如下步骤：

将根据权利要求3所述的抗蚀剂组合物施加到基底上以在其上形成抗蚀剂膜，

将该抗蚀剂膜图案化曝光于高能辐射，以及

将曝光的抗蚀剂膜用碱性显影剂显影以形成抗蚀剂图案。

11. 根据权利要求10所述的方法，其中该高能辐射为EUV或EB。

12. 根据权利要求10所述的方法，其中该基底具有含铬材料的最外表面。

13. 根据权利要求10所述的方法，其中该基底为光掩模坯。

鎔盐、化学增幅正型抗蚀剂组合物及抗蚀剂图案形成方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本非临时申请根据35U.S.C§119(a)要求于2018年5月25日在日本提交的专利申请No.2018-100517的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及鎔盐、化学增幅正型抗蚀剂组合物及抗蚀剂图案形成方法。

背景技术

[0004] 为了满足近来对集成电路中较高集成度的需求,要求将图案形成成为具有较精细的特征尺寸。酸催化化学增幅型抗蚀剂组合物最常用于形成具有0.2 μm 或更小的特征尺寸的抗蚀剂图案。将高能辐照例如UV、深UV或电子束(EB)用作这些抗蚀剂组合物的曝光的能量源。特别地,将EB光刻法用作超精细微制造技术时,其在加工光掩模坯以形成用于半导体设备制造的光掩模也是必不可少的。

[0005] 用于光刻法的抗蚀剂组合物包括其中图案在曝光区域溶解后形成的正型组合物,和其中曝光区域保留以形成图案的负型组合物。可根据期望的抗蚀剂图案结构进行选择。

[0006] 通常,EB光刻法不使用掩模而用EB写入图像,。在正型抗蚀剂的情况下,用具有微小面积的EB相继照射抗蚀剂膜的除将被保留的区域以外的那些区域。在负型抗蚀剂的情况下,用EB相继照射抗蚀剂膜的将被保留的那些区域。相继扫描加工表面上所有细分区域的操作与通过光掩模的整个晶片曝光相比花费很长的时间。为了避免产率的任何下降,抗蚀剂膜必须是高度感光的。由于长的图像写入时间,最初的写入部分和后面的写入部分之间可能存在差异。因此,曝光区域在真空中的历时稳定性是重要的性能要求之一。化学增幅的抗蚀剂材料的重要应用之一在于光掩模坯的加工。一些光掩模坯具有其能对上覆的化学增幅抗蚀剂膜的图案轮廓产生影响的表面材料,例如铬化合物层,典型地为沉积在光掩模基材上的氧化铬。对于蚀刻后的高分辨率和轮廓保持来说,独立于基材的类型保持抗蚀剂膜的图案轮廓为矩形是一个重要性能因素。

[0007] 上述对抗蚀剂感光度和图案轮廓的控制已通过抗蚀剂材料构成组分和加工条件的适当选择和组合而得到改进。一项出色的改进涉及大幅影响化学增幅的抗蚀剂膜的分辨率的酸扩散。在光掩模的加工中,需要如上形成的抗蚀剂图案轮廓从曝光结束到PEB不会随时间流逝而改变。这种随时间的改变的主要原因是曝光时产生的酸的扩散。酸扩散问题不仅在光掩模加工领域、而且还在一般的抗蚀剂膜领域被广泛研究,因为它对感光度和分辨率有显著影响。

[0008] 专利文献1和2记载了能够产生大体积酸的产酸剂,以由此控制酸扩散并且减小粗糙度。由于这些产酸剂在控制酸扩散上仍不足,因此希望具有扩散进一步受控的产酸剂。

[0009] 专利文献3公开了包含基础树脂的抗蚀剂组合物,曝光时产生的磺酸结合到该树脂从而控制了酸扩散。这种通过将曝光时能够产生酸的重复单元结合到基础聚合物中来控制酸扩散的方法在形成具有最小的LER的图案上有效。但是,取决于该重复单元的结构和比

例,在其中结合有曝光时能够产生酸的重复单元的基础聚合物在有机溶剂中的溶解性方面产生问题。

[0010] 包含大部分比例的具有酸性侧链的芳族结构的聚合物,例如,聚羟基苯乙烯已广泛地用于KrF准分子激光光刻法用抗蚀剂材料。这些聚合物没有被用于ArF准分子激光光刻法用抗蚀剂材料,因为它们200nm左右的波长下显示强吸收。但是,预期这些聚合物形成有用的EB和EUV光刻法用抗蚀剂材料以形成比ArF光刻法的加工极限更精细的尺寸的图案,因为它们提供高的耐蚀刻性。

[0011] 在用于EB和EUV光刻法的正型抗蚀剂组合物中经常用作基础聚合物的是具有在苯酚侧链上的被酸不稳定(保护性)基团掩护的酸官能基团的聚合物,其中该酸不稳定(保护性)基团通过曝光于高能辐射时由光致产酸剂产生的酸的催化而脱保护,从而该聚合物变得可在碱性显影剂中可溶。典型的酸不稳定基团为叔烷基、叔丁氧基羰基,以及缩醛基团。使用需要较低水平的活化能来脱保护的的保护性基团,例如缩醛基团时,能有利地获得具有高感光度的抗蚀剂膜。然而,如果产生的酸的扩散得不到完全控制,脱保护反应甚至能在抗蚀剂膜的未曝光区域发生,产生诸如LER劣化和图案线宽度的面内均匀度(或CDU)下降的问题。

[0012] 专利文献4记载了抗蚀剂组合物,其包括包含具有缩醛基的重复单元的树脂和能够产生具有高pKa的酸例如氟代烷烃磺酸的鎓盐。遗憾地是,由其得到的图案具有显著的LER。这是因为氟代烷烃磺酸的酸强度对于需要较低水平的脱保护活化能的缩醛基的脱保护而言太高。因此,即使酸扩散受到控制,在未曝光的区域中也可能与少量的已扩散到其中的酸发生脱保护反应。

[0013] 引用列表

[0014] 专利文献1:JP-A 2009-053518

[0015] 专利文献2:JP-A 2010-100604

[0016] 专利文献3:JP-A 2011-022564

[0017] 专利文献4:JP 5083528

[0018] 专利文献5:JP 6248882

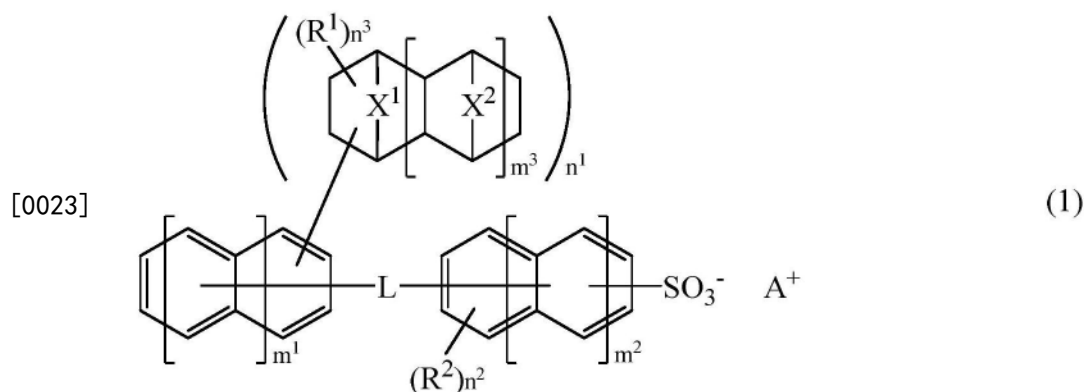
发明内容

[0019] 近来,需要不仅能形成具有令人满意的轮廓的线-间隙(LS)、孤立的线(IL)和孤立的间隙(IS)图案,而且还能形成具有令人满意的轮廓的孔图案的抗蚀剂组合物。专利文献5记载了能产生扩散受控的大体积酸的产酸剂,由其能获得具有令人满意的分辨率和粗糙度的图案,但孔图案的形成伴随着方角圆化(corner rounding)。

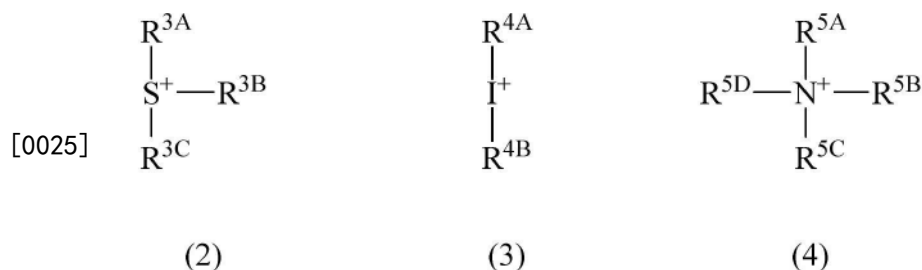
[0020] 本发明的目的是提供能产生具有适当强度和扩散受控的酸的鎓盐,化学增幅正型抗蚀剂组合物,以及使用该抗蚀剂组合物的抗蚀剂图案形成方法。

[0021] 发明人已发现,具有含桥接环的基团的芳烃磺酸的鎓盐产生扩散受控的大体积酸,由包含该鎓盐的抗蚀剂组合物能获得具有高分辨率和最小LER的图案,以及特别地,通过适当抑制的溶解能获得矩形轮廓的孔图案。

[0022] 在一方面,本发明提供具有式(1)的鎓盐。



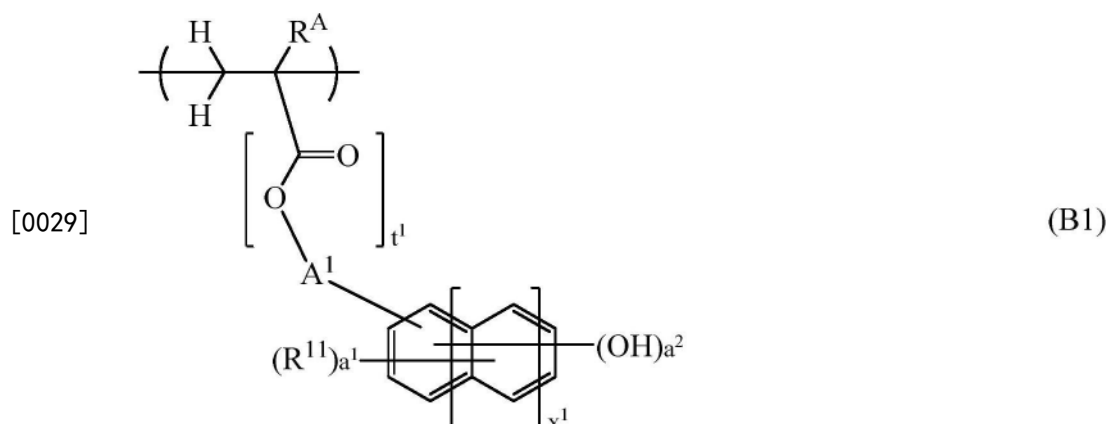
[0024] 其中 X^1 和 X^2 各自独立地为亚甲基、丙烷-2,2-二基或醚键;L为单键、酯键、磺酸酯键,碳酸酯键或氨基甲酸酯键; R^1 和 R^2 各自独立地为可含有杂原子的 C_1 - C_{20} 一价烃基团; m^1 和 m^2 各自独立地为0至2的整数, m^3 为0或1, n^1 为满足 $1 \leq n^1 \leq 5+2m^1$ 的整数, n^2 为满足 $0 \leq n^2 \leq 4+2m^2$ 的整数, n^3 为满足 $0 \leq n^3 \leq 8+4m^3$ 的整数; A^+ 为具有式(2)的铈阳离子,具有式(3)的碘鎓阳离子,或具有式(4)的铵阳离子:



[0026] 其中 R^{3A} , R^{3B} , R^{3C} , R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} , R^{5B} 和 R^{5C} 各自独立地为可含有杂原子的 C_1 - C_{20} 一价烃基团, R^{5D} 为氢或可含有杂原子的 C_1 - C_{20} 一价烃基团, R^{3A} , R^{3B} 和 R^{3C} 中的任意两个,或 R^{5A} , R^{5B} , R^{5C} 和 R^{5D} 中的任意两个可键合在一起以与它们连接的硫或氮原子形成环。

[0027] 在另一方面,本发明提供化学增幅正型抗蚀剂组合物,其包含(A)含有以上定义的鎓盐的产酸剂和(B)含有适于在酸的作用下分解以提高其在碱性显影剂中的溶解度的聚合物的基础聚合物。

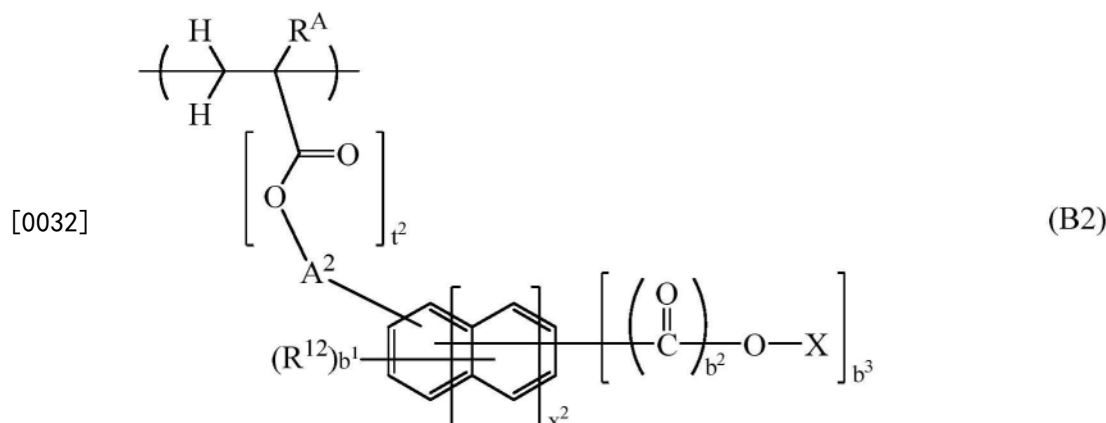
[0028] 典型地,该聚合物包含具有式(B1)的重复单元。



[0030] 其中 R^A 为氢、氟、甲基或三氟甲基; R^{11} 各自独立地为卤素,任选卤化的 C_2 - C_8 酰氧基基团,任选卤化的 C_1 - C_6 烷基基团,或任选卤化的 C_1 - C_6 烷氧基基团; A^1 为单键或 C_1 - C_{10} 烷烃二基基团,其中可在碳-碳键中插入醚键; t^1 为0或1, x^1 为0至2的整数, a^1 为满足 $0 \leq a^1 \leq 5+2x^1$ -

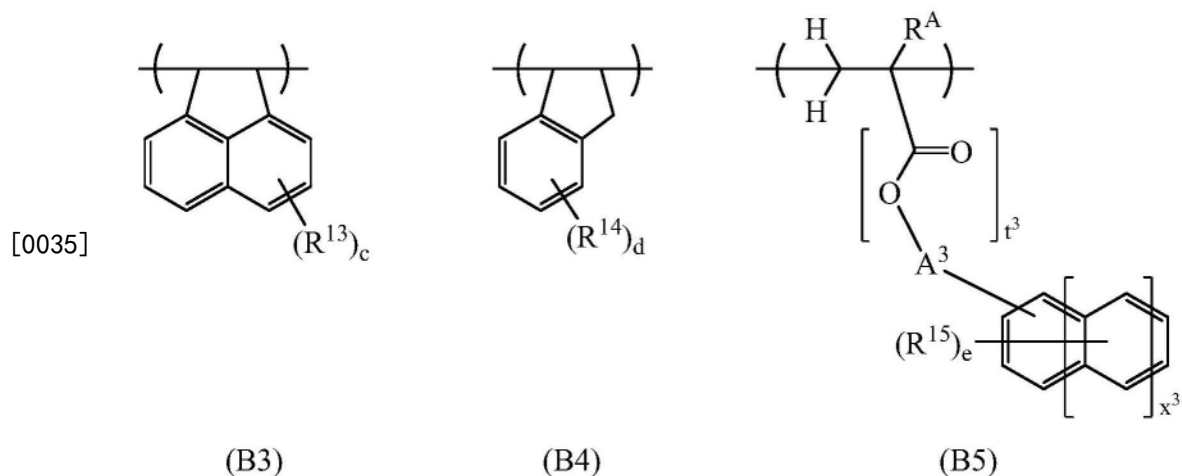
a^2 的整数,以及 a^2 为1至3的整数。

[0031] 在优选的实施方案中,该聚合物包含具有式(B2)的重复单元。



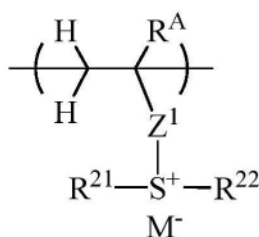
[0033] 其中 R^A 为氢、氟、甲基或三氟甲基; R^{12} 各自独立地为卤素,任选卤化的 C_2-C_8 酰氧基基团,任选卤化的 C_1-C_6 烷基基团,或任选卤化的 C_1-C_6 烷氧基基团; A^2 为单键或 C_1-C_{10} 烷烃二基基团,其中可在碳-碳键中插入醚键; t^2 为0或1, x^2 为0至2的整数, b^1 为满足 $0 \leq b^1 \leq 5+2x^2-b^3$ 的整数, b^2 为0或1, b^3 为1至3的整数,X在 $b^3=1$ 的情况下为酸不稳定基团,以及X在 $b^3=2$ 或3的情况下各自独立地为氢或酸不稳定基团,至少一个X为酸不稳定基团。

[0034] 在优选的实施方案中,该聚合物包含选自具有式(B3)、(B4)和(B5)的单元中的至少一种类型的重复单元。

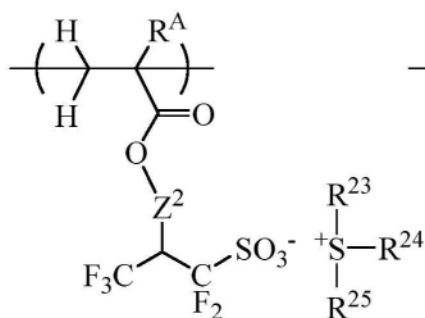


[0036] 其中 R^A 为氢、氟、甲基或三氟甲基; R^{13} 和 R^{14} 各自独立地为羟基基团,卤素原子,乙酰氧基基团,任选卤化的 C_1-C_6 烷基基团,任选卤化的 C_1-C_6 伯烷氧基基团,任选卤化的 C_2-C_6 仲烷氧基基团,任选卤化的 C_2-C_8 酰氧基基团,或任选卤化的 C_2-C_8 烷基羰氧基基团; R^{15} 为乙酰基基团,乙酰氧基基团, C_1-C_{20} 烷基基团, C_1-C_{20} 伯烷氧基基团, C_2-C_{20} 仲烷氧基基团, C_2-C_{20} 酰氧基基团, C_2-C_{20} 烷氧基烷基基团, C_2-C_{20} 烷硫基烷基基团,卤素原子,硝基基团,或氰基基团; A^3 为单键或 C_1-C_{10} 烷烃二基基团,其中可在碳-碳键中插入醚键; c 为0至6的整数, d 为0至4的整数, e 为0至5的整数, t^3 为0或1,以及 x^3 为0至2的整数。

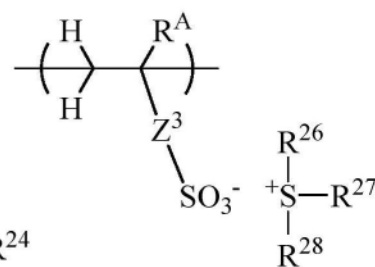
[0037] 在优选的实施方案中,该聚合物进一步包含选自具有式(B6)至(B11)的单元中的至少一种类型的重复单元。



(B6)

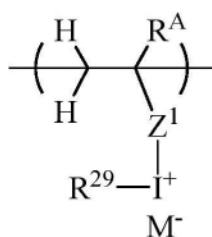


(B7)

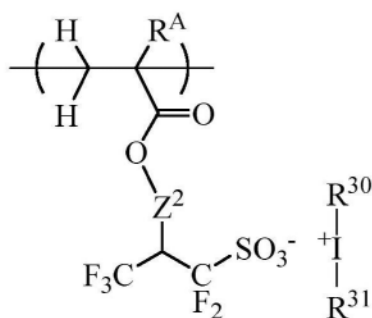


(B8)

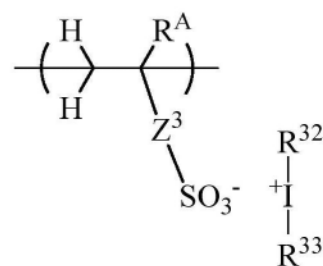
[0038]



(B9)



(B10)

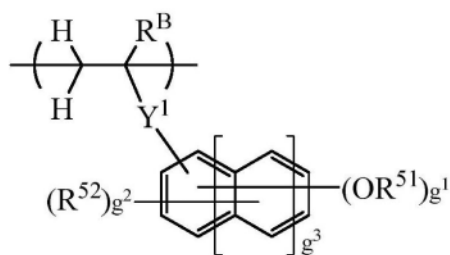


(B11)

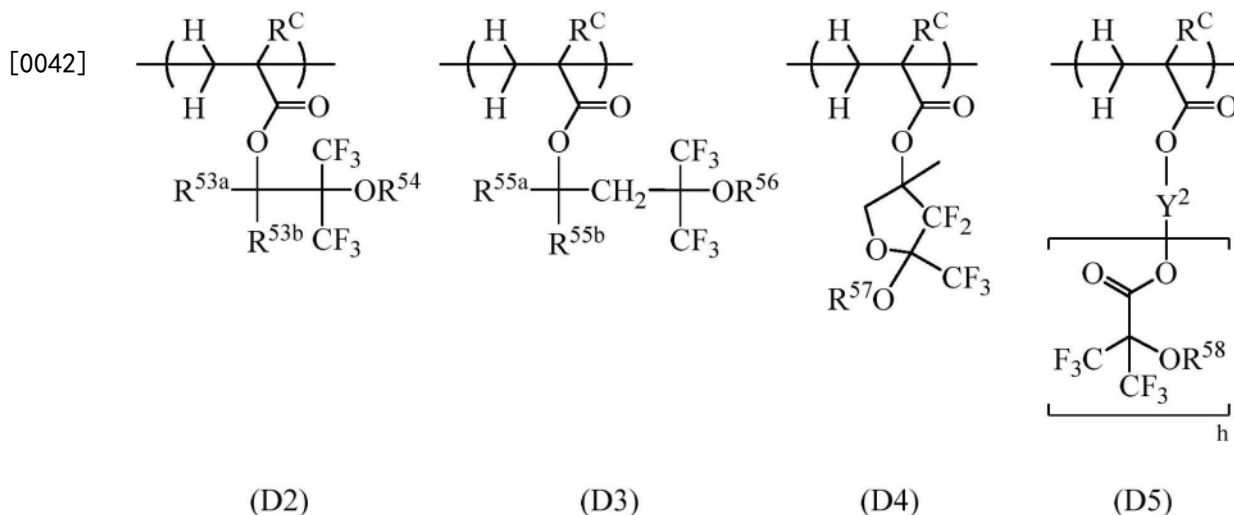
[0039] 其中 R^A 为氢、氟、甲基或三氟甲基; Z^1 为单键,亚苯基基团, $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{11}-$, Z^{11} 为 C_1-C_6 烷烃二基, C_2-C_6 烯烃二基或亚苯基基团,其可含有羰基、酯键、醚键或羟基结构部分; Z^2 为单键或 $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, Z^{21} 为可含有杂原子的 C_1-C_{20} 二价烃基团; Z^3 各自独立地为单键,亚甲基,亚乙基,亚苯基,氟化亚苯基, $-\text{O}-\text{Z}^{31}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{31}-$,或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{31}-$, Z^{31} 为 C_1-C_6 烷烃二基, C_2-C_6 烯烃二基或亚苯基基团,其可含有羰基、酯键、醚键或羟基结构部分; R^{21} 至 R^{33} 各自独立地为可含有杂原子的 C_1-C_{20} 一价烃基团,或 R^{21} 和 R^{22} 可键合在一起以与它们连接的硫原子形成环,或 R^{23} , R^{24} 和 R^{25} 中的任意两个可键合在一起以与它们连接的硫原子形成环, R^{26} , R^{27} 和 R^{28} 中的任意两个可键合在一起以与它们连接的硫原子形成环;和 M^- 为非亲核反离子。

[0040] 该抗蚀剂组合物可进一步包含(C)有机溶剂。

[0041] 该抗蚀剂组合物可进一步包含(D)包含具有式(D1)的重复单元和选自具有式(D2)、(D3)、(D4)和(D5)的单元中的至少一种类型的重复单元的氟化聚合物。



(D1)



[0043] 其中 R^B 为氢或甲基; R^C 各自独立地为氢、氟、甲基或三氟甲基; R^{51} 为氢或 C_1-C_5 直链或支化一价烃基团,其中可在碳-碳键中插入含杂原子的结构部分; R^{52} 为 C_1-C_5 直链或支化一价烃基团,其中可在碳-碳键中插入含杂原子的结构部分; R^{53a} , R^{53b} , R^{55a} 和 R^{55b} 各自独立地为氢或 C_1-C_{10} 烷基基团; R^{54} 、 R^{56} 、 R^{57} 和 R^{58} 各自独立地为氢, C_1-C_{15} 一价烃基团, C_1-C_{15} 一价氟化烃基团,或酸不稳定基团,条件是可在由 R^{54} 、 R^{56} 、 R^{57} 和 R^{58} 表示的一价烃基团或一价氟化烃基团中的碳-碳键中插入醚键或羰基结构部分; Y^1 为单键, $-C(=O)-O-$ 或 $-C(=O)-NH-$; Y^2 为 $C_1-C_{20}(h+1)$ 价烃基团或 $C_1-C_{20}(h+1)$ 价氟化烃基团; g^1 为1至3的整数, g^2 为满足 $0 \leq g^2 \leq 5+2g^3-g^1$ 的整数, g^3 为0或1,且 h 为1至3的整数。

[0044] 在另一方面中,本发明提供抗蚀剂图案形成方法,其包括如下步骤:将如上定义的抗蚀剂组合物施加到基材上以在其上形成抗蚀剂膜,将该抗蚀剂膜图案化曝光于高能辐射,以及将曝光的抗蚀剂膜用碱性显影剂显影以形成抗蚀剂图案。

[0045] 典型地,该高能辐射为EUV或EB。

[0046] 在一种实施方案中,该基材具有含铬材料的最外表面。典型地,该基材为光掩模坯。

[0047] 发明的有利效果

[0048] 当通过微图案化光刻法,特别是EB和EUV光刻法加工时,包含作为PAG的本文定义的鎘盐的化学增幅正型抗蚀剂组合物表现出非常高的分辨率。能由其获得具有最小LER的图案。能获得矩形轮廓的孔图案。

具体实施方式

[0049] 除非上下文清楚地另有说明,否则本文中使用的单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数形式的指示物。“任选的”或“任选地”意指随后所述的事件或情况可能发生或者可能不发生,并且该记载包括该事件或情况发生的情形和其不发生的情形。标记(Cn-Cm)意指每个基团含有n至m个碳原子的基团。

[0050] 缩写和首字母缩略词具有下述含义。

[0051] PAG:光致产酸剂

[0052] Mw:重均分子量

[0053] Mn:数均分子量

[0054] Mw/Mn:分子量分布或分散性

[0055] GPC:凝胶渗透色谱

[0056] PEB:曝光后烘焙

[0057] PED:曝光后延迟

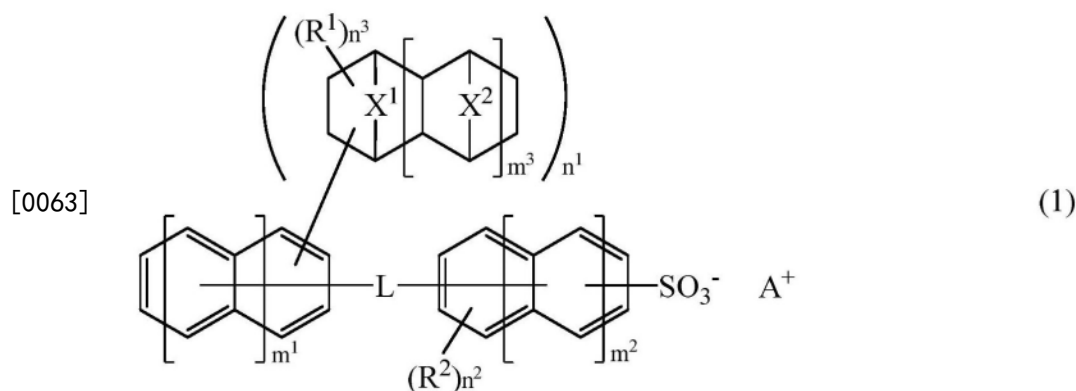
[0058] LER:线边缘粗糙度

[0059] CDU:临界尺寸均匀度

[0060] 可理解对于由化学式表示的一些结构,由于非对称碳原子的存在,能够存在对映异构体和非对映异构体。这样的情况下,单一的式子统一表示所有这样的异构体。该异构体可单独或混合使用。在化学式中,虚线表示价键。

[0061] 鎇盐

[0062] 本发明的一种实施方案为由式(1)表示的具有含桥接环基团的芳烃磺酸的鎇盐。



[0064] 在式(1)中, X^1 和 X^2 各自独立地为亚甲基基团,丙烷-2,2-二基基团或醚键。

[0065] L为单键、酯键、磺酸酯键,碳酸酯键或氨基甲酸酯键,其中酯键或磺酸酯键是优选的。

[0066] R^1 和 R^2 各自独立地为可含有杂原子的 C_1 - C_{20} 一价烃基团。一价烃基团可为直链,支化或环状的。实例包括烷基基团例如甲基,乙基,丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,叔丁基,正戊基,叔戊基,正己基,正辛基,正壬基,正癸基;和一价饱和的环脂族烃基团例如环戊基,环己基,2-乙基己基,环戊基甲基,环戊基乙基,环戊基丁基,环己基甲基,环己基乙基,环己基丁基,降冰片基,氧杂降冰片基,三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷基,以及金刚烷基。

[0067] 优选地, R^2 位于相对于 $-SO_3^-$ 基团的邻位。这意味着,作为酸官能位的 $-SO_3^-$ 基团被空间大体积阻挡。能发挥明显的控制酸扩散的效果。

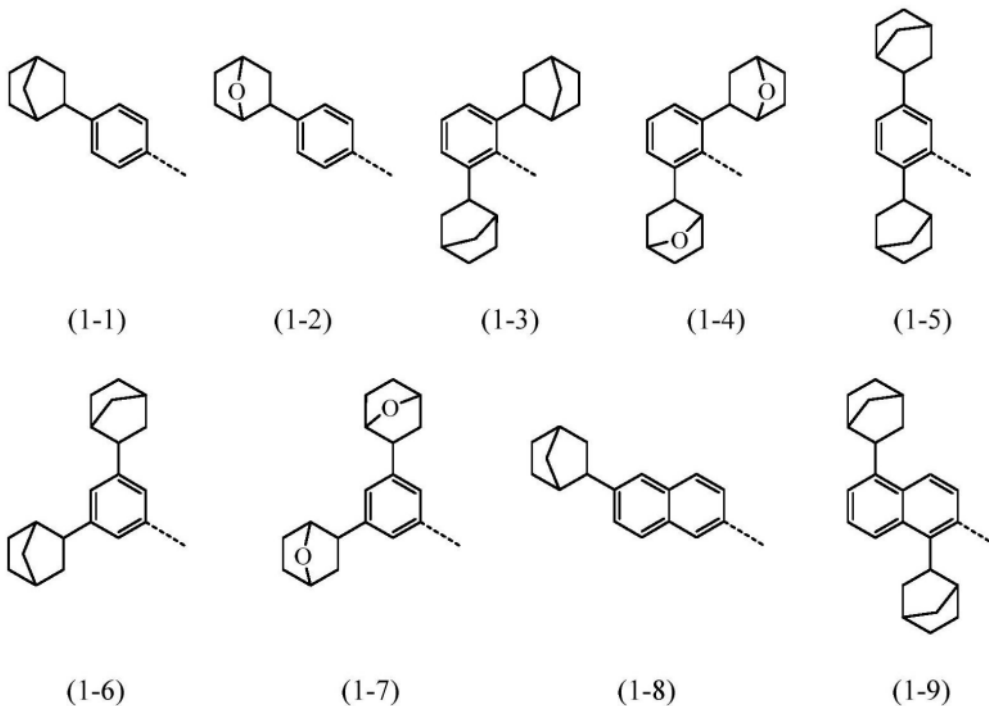
[0068] 在式(1)中, m^1 为0至2的整数,以及 n^1 为满足 $1 \leq n^1 \leq 5+2m^1$ 的整数。从显影期间的溶解控制方面来看, m^1 优选地为0或1,特别是0。为了将取代基基团引入盐以赋予曝光时由其

产生的酸以适当的大体积, n^1 优选地为1-5的整数, 更优选1-3的整数。

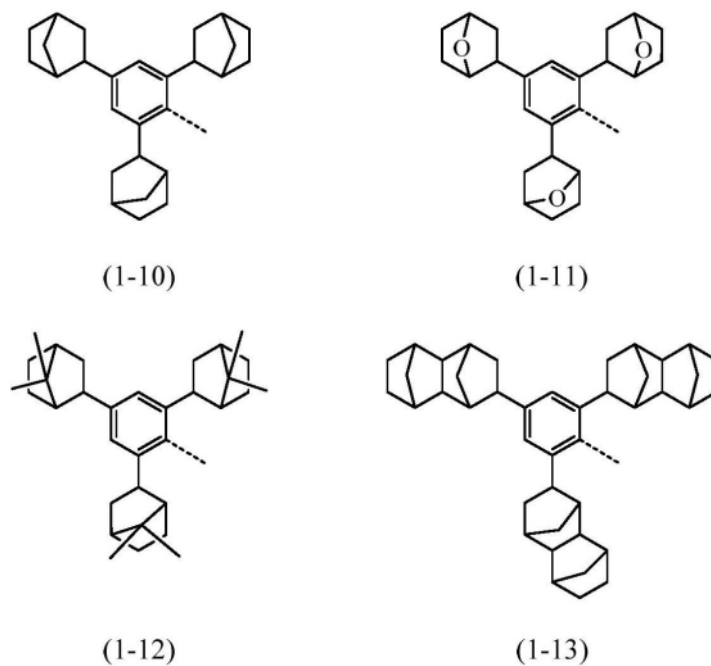
[0069] 在式(1)中, m^2 为0至2的整数, 以及 n^2 为满足 $0 \leq n^2 \leq 4+2m^2$ 的整数。优选地, m^2 为0或1, 特别是0。为了将取代基基团引入盐以控制曝光时由其产生的酸的扩散, n^2 优选地为0至4的整数, 更优选2或3的整数。

[0070] 在式(1)中, m^3 为0或1, 以及 n^3 为满足 $0 \leq n^3 \leq 8+4m^3$ 的整数。从显影期间的溶解控制方面来看, m^3 优选地为0。从显影期间的溶解控制方面来看, n^3 优选地为0至3的整数, 特别是0或1的整数。

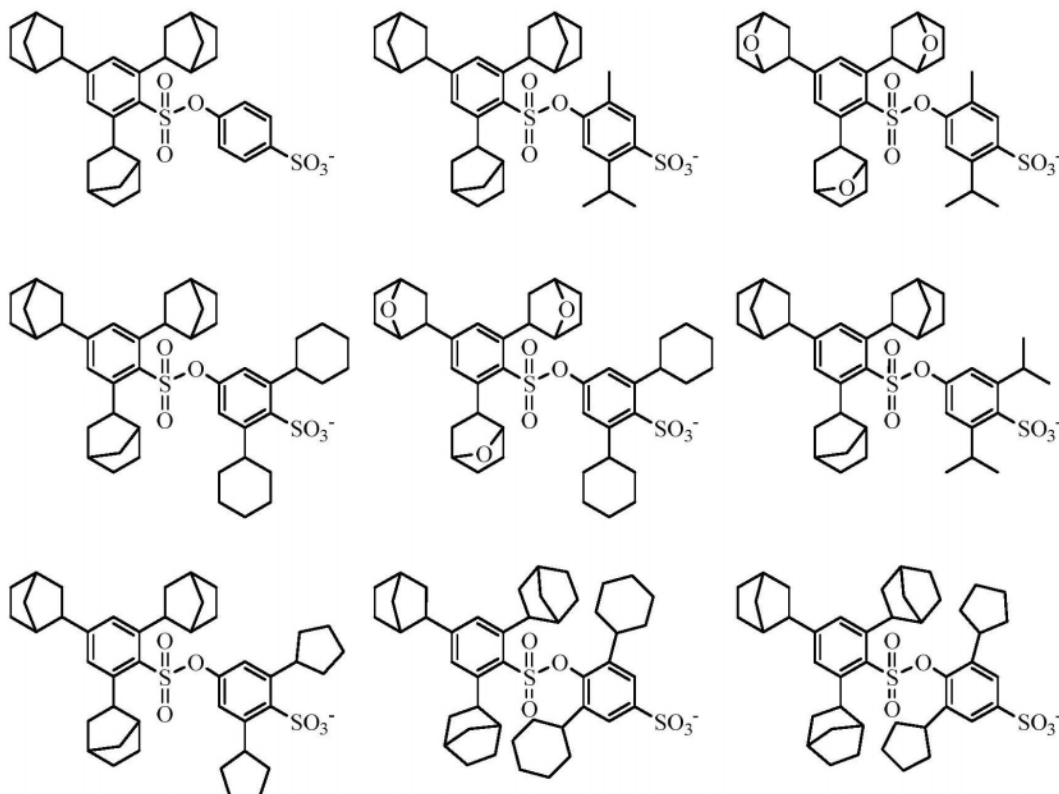
[0071] 在式(1)中, 含桥接环的基团和L连接的芳族环结构的实例包括具有式(1-1)至(1-13)的结构, 但不限于此。其中, 虚线代表到L的价键。



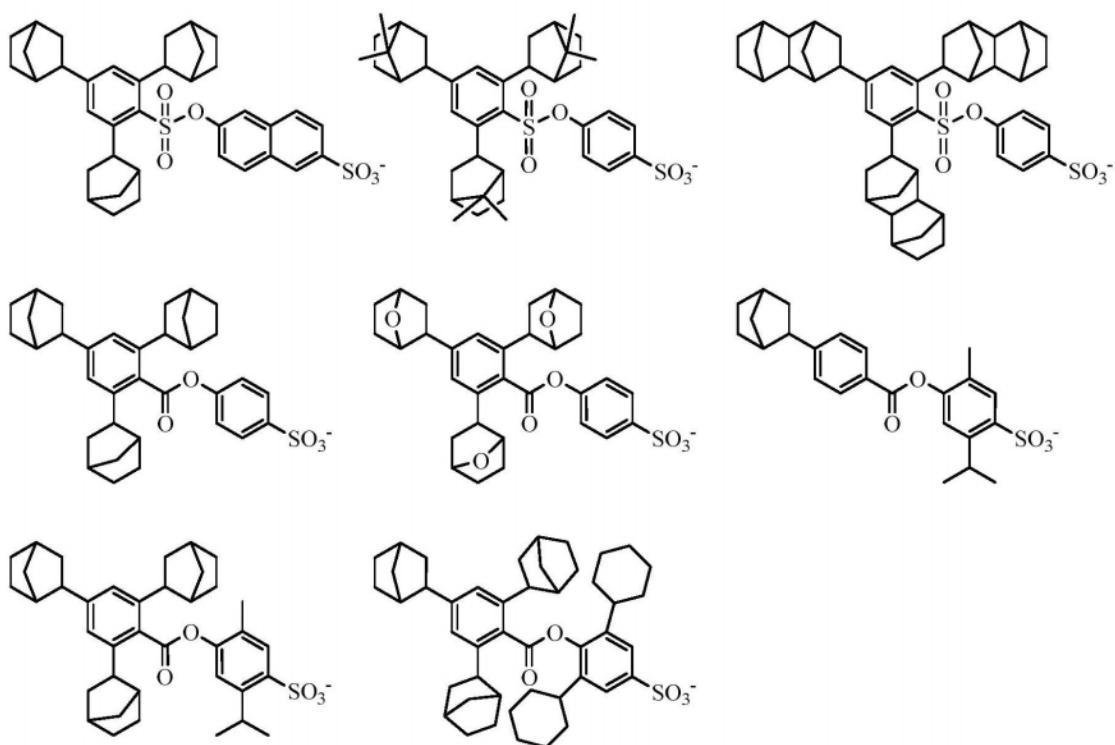
[0072]



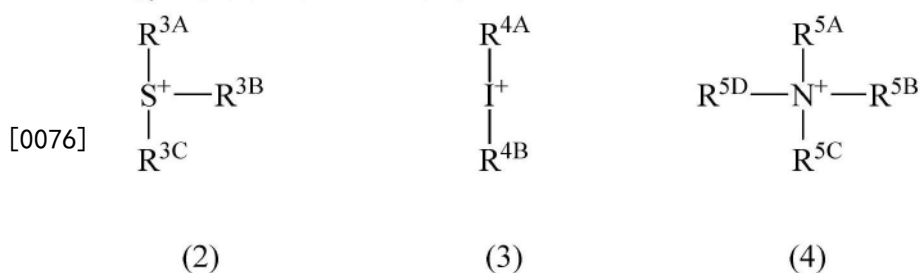
[0073] 具有式(1)的鎘盐的阴离子的优选结构示于如下,但不限于此。



[0074]



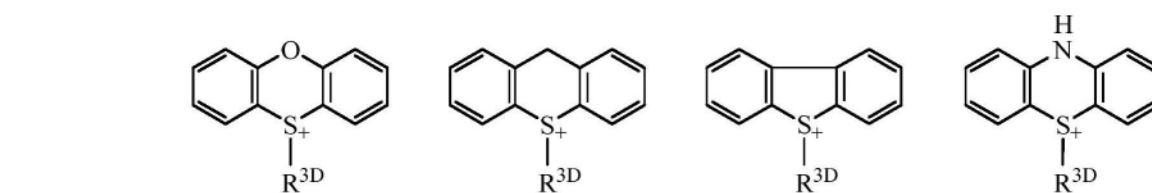
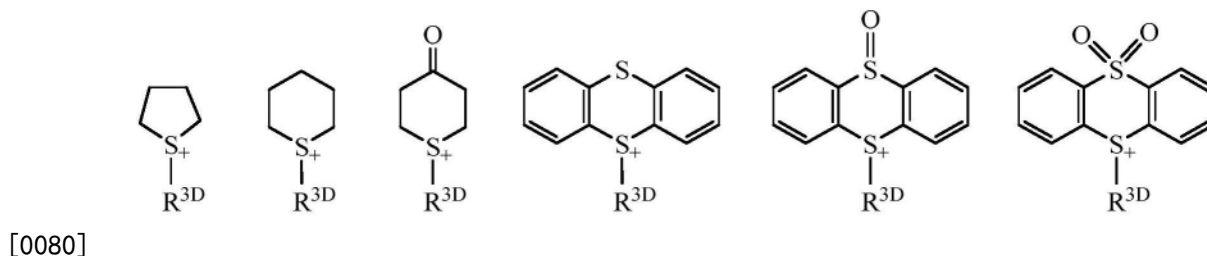
[0075] 在式(1)中, A^+ 为具有式(2)的铈阳离子,具有式(3)的碘鎘阳离子,或具有式(4)的铵阳离子。



[0077] 在式(2)至(4)中, R^{3A} , R^{3B} , R^{3C} , R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} , R^{5B} 和 R^{5C} 各自独立地为可含有杂原子的 C_1 - C_{20} 一价烃基团。 R^{5D} 为氢或可含有杂原子的 C_1 - C_{20} 一价烃基团。 R^{3A} , R^{3B} 和 R^{3C} 中的任意两个, 或 R^{5A} , R^{5B} , R^{5C} 和 R^{5D} 中的任意两个可键合在一起以与它们连接的硫或氮原子形成环。

[0078] 一价烃基团可为直链, 支化或环状的。实例包括烷基基团例如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 以及叔丁基, 一价饱和的环脂族烃基团例如环丙基, 环戊基, 环己基, 环丙基甲基, 4-甲基环己基, 环己基甲基, 降冰片基, 以及金刚烷基, 烯基基团例如乙烯基, 烯丙基, 丙烯基, 丁烯基, 和己烯基, 一价不饱和的环脂族烃基团例如环己烯基, 芳基基团例如苯基和萘基, 杂芳基基团例如噻吩基, 以及芳烷基基团例如苄基, 1-苯基乙基和2-苯基乙基。尤其是, 芳基基团是优选的。在这些烃基团中, 部分氢可被含有杂原子例如氧、硫、氮或卤素的结构部分取代, 以及部分碳可被含有杂原子例如氧、硫或氮的结构部分替换, 从而该基团可含有羟基结构部分, 氰基结构部分, 羰基结构部分, 醚键、酯键、磺酸酯键, 碳酸酯键, 内酯环, 磺内酯环, 羧酸酐 ($-C(=O)-O-C(=O)-$) 或卤代烷基结构部分。

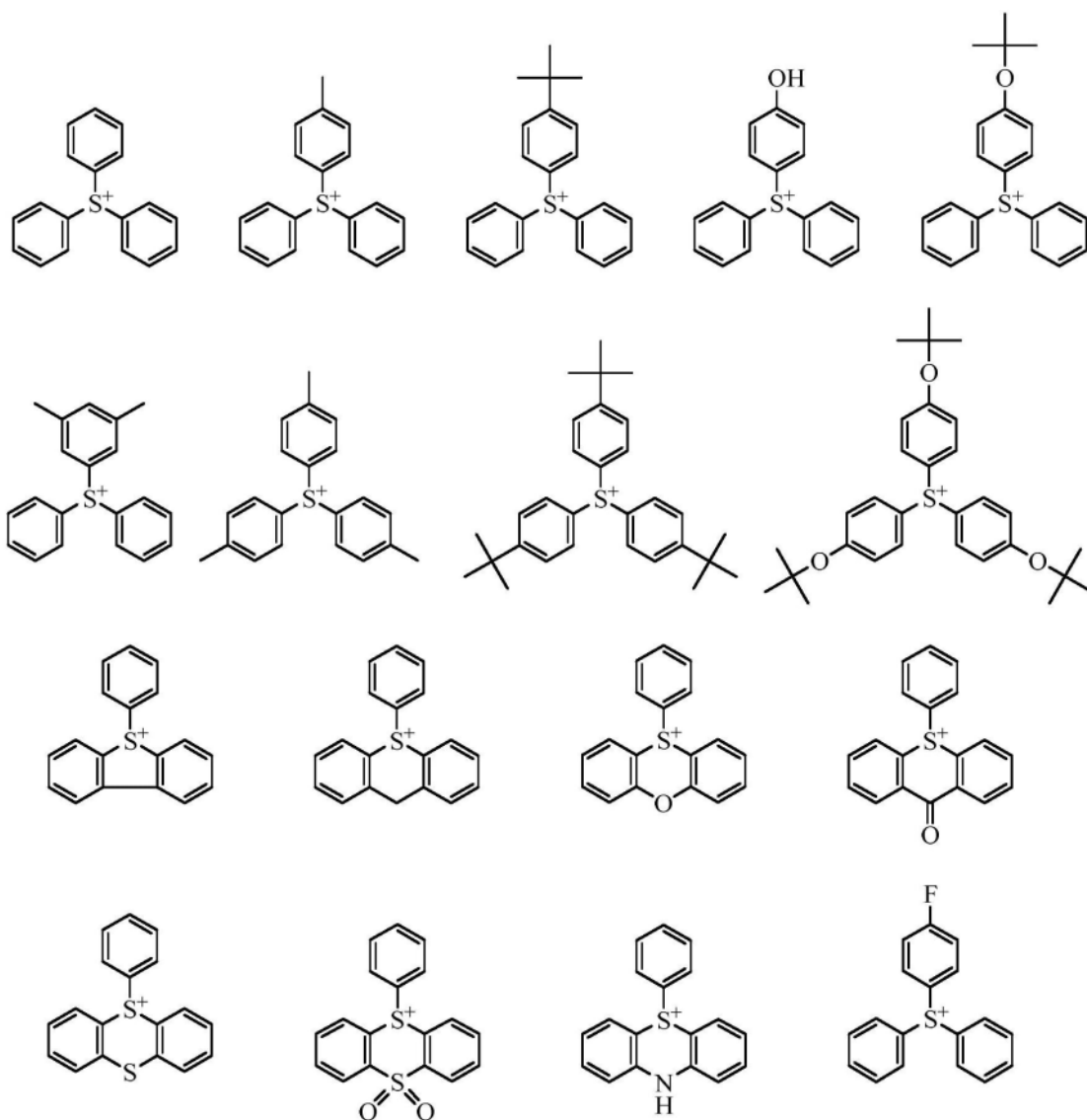
[0079] 在式(2)中, R^{3A} , R^{3B} 和 R^{3C} 中的任意两个可键合在一起以与它们连接的硫原子形成环。该实施方案中的硫阳离子的实例示于如下, 但不限于此。



[0081] 其中 R^{3D} 为与对 R^{3A} - R^{3C} 定义和示例的相同。

[0082] 具有式(2)的硫阳离子的实例示于如下, 但不限于此。

[0083]



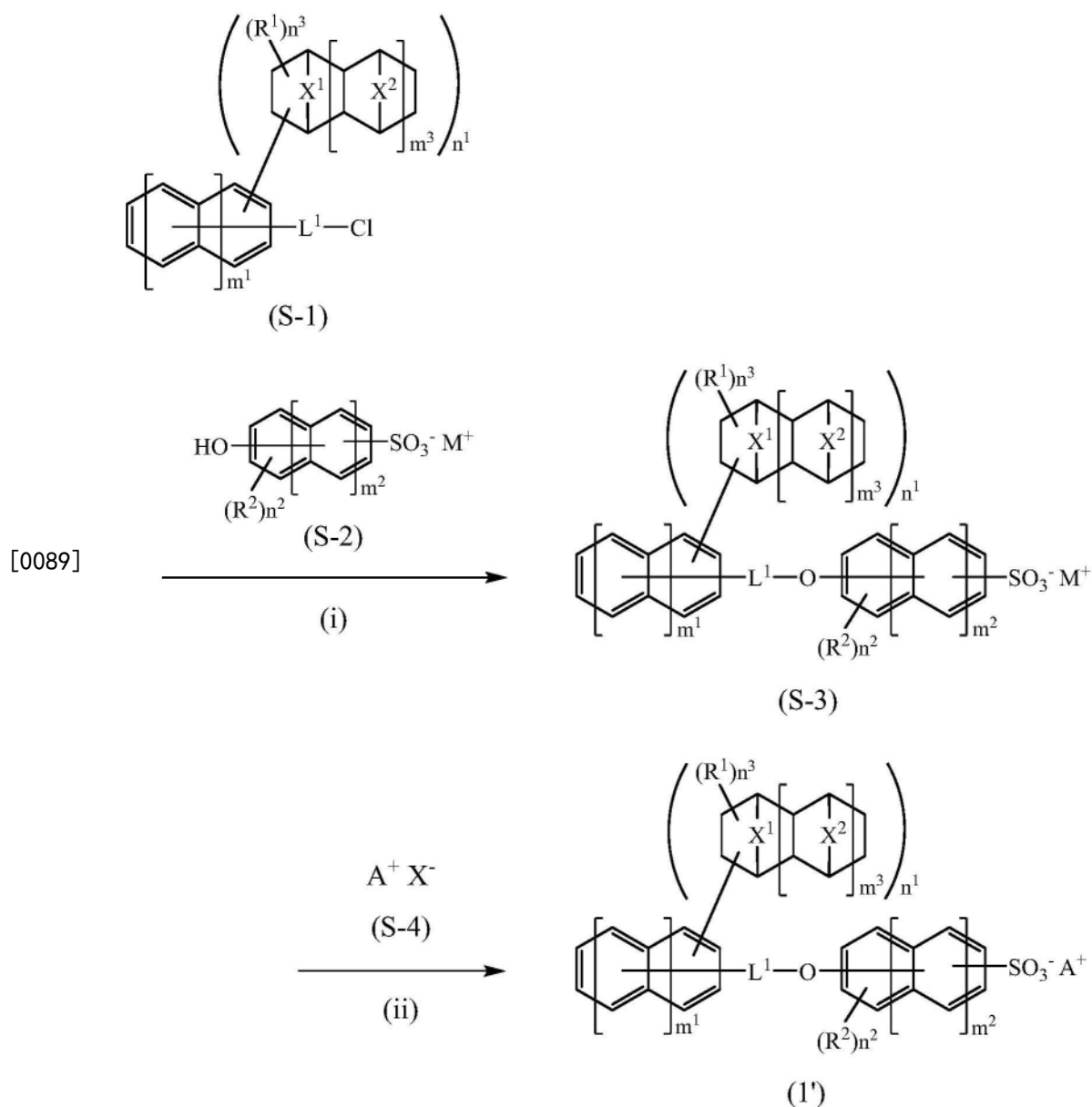
[0084] 具有式(3)的碘鎓阳离子的实例包括二苯基碘鎓, 双(4-甲基苯基)碘鎓, 双(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)碘鎓, 双(4-(1,1-二甲基丙基)苯基)碘鎓, 以及(4-(1,1-二甲基乙氧基)苯基)苯基碘鎓阳离子。

[0085] 具有式(4)的铵阳离子的实例包括叔铵阳离子, 例如三甲铵, 三乙铵, 三丁铵和N,N-二甲基苯铵阳离子, 和季铵阳离子例如四甲铵、四乙铵和四丁铵阳离子。

[0086] 该鎓盐的示例性结构包括以上示例的阴离子与阳离子的任意组合。

[0087] 合成具有式(1)例如、L为酯键或磺酸酯键的式(1)的鎓化合物的方法, 由以下反应方案A示例, 但不限于此。

[0088] 方案A



[0090] 其中 R^1 至 R^5 , X^1 , X^2 , A^+ , m^1 至 m^3 , n^1 至 n^3 如上定义, L^1 为羰基或磺酰基基团, M^+ 为锂、钠或钾离子, 以及 X^- 为卤离子或甲基硫酸根离子。

[0091] 步骤(i)为酰氯(S-1)与羟基芳烃磺酸盐(S-2)形成磺酸盐(S-3)的亲核取代反应。该反应可通过标准技术进行, 具体来说, 依次或同时将酰氯(S-1)、羟基芳烃磺酸盐(S-2)和碱添加至溶剂并使反应进行, 同时根据需要进行冷却或加热。

[0092] 可以用于步骤(i)的合适的溶剂包括水; 醚, 例如四氢呋喃(THF), 乙醚, 二异丙基醚, 二正丁基醚和1,4-二噁烷; 烃, 例如正己烷, 正庚烷, 苯, 甲苯, 以及二甲苯; 非质子极性溶剂例如乙腈, 二甲亚砜(DMSO)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF); 和氯化溶剂例如二氯甲烷, 氯仿和四氯化碳。溶剂可根据反应条件选择, 其可单独或混合使用。

[0093] 可以用于步骤(i)的合适的碱包括胺例如氨、三乙胺、吡啶, 二甲基吡啶, 三甲基吡啶, 以及N,N-二甲基苯胺; 氢氧化物, 例如氢氧化钠, 氢氧化钾和四甲基氢氧化铵; 和碳酸盐例如碳酸钾和碳酸氢钠, 其可单独或混合使用。

[0094] 步骤(ii)为磺酸盐(S-3)和鎗盐(S-4)之间的离子交换反应以形成鎗盐(1')。作为

磺酸盐 (S-3), 得自步骤 (i) 的反应产物可以粗品形式使用 (反应终止后, 没有后处理) 或在通过常规水系处理分离后使用。

[0095] 当使用分离形式的磺酸盐 (S-3) 时, 反应混合物通过将盐 (S-3) 溶于溶剂中, 与鎔盐 (S-4) 混合和任选地冷却或加热来获得。其中使用的溶剂的实例包括水; 醚例如 THF, 乙醚, 二异丙基醚, 二正丁基醚和 1,4-二噁烷; 烃例如正己烷, 正庚烷, 苯, 甲苯, 以及二甲苯; 非质子极性溶剂例如乙腈, DMSO 和 DMF; 和氯化溶剂例如二氯甲烷, 氯仿和四氯化碳。鎔盐 (1') 可通过常规水系处理从该反应混合物回收。如需要, 可通过标准技术例如蒸馏、重结晶和色谱法来纯化该盐。

[0096] 当使用粗品形式的磺酸盐 (S-3) 时, 鎔盐 (1') 通过在磺酸盐 (S-3) 的合成反应 (步骤 i) 结束时将鎔盐 (S-4) 添加到反应混合物并任选地冷却或加热来获得。如需要, 可将溶剂加入反应混合物。溶剂的实例包括水; 醚例如 THF, 乙醚, 二异丙基醚, 二正丁基醚和 1,4-二噁烷; 烃例如正己烷, 正庚烷, 苯, 甲苯, 以及二甲苯; 非质子极性溶剂例如乙腈, DMSO 和 DMF; 和氯化溶剂例如二氯甲烷, 氯仿和四氯化碳。鎔盐 (1') 可通过常规水系处理从该反应混合物回收。如需要, 可通过标准技术例如蒸馏、重结晶和色谱法来纯化该盐。

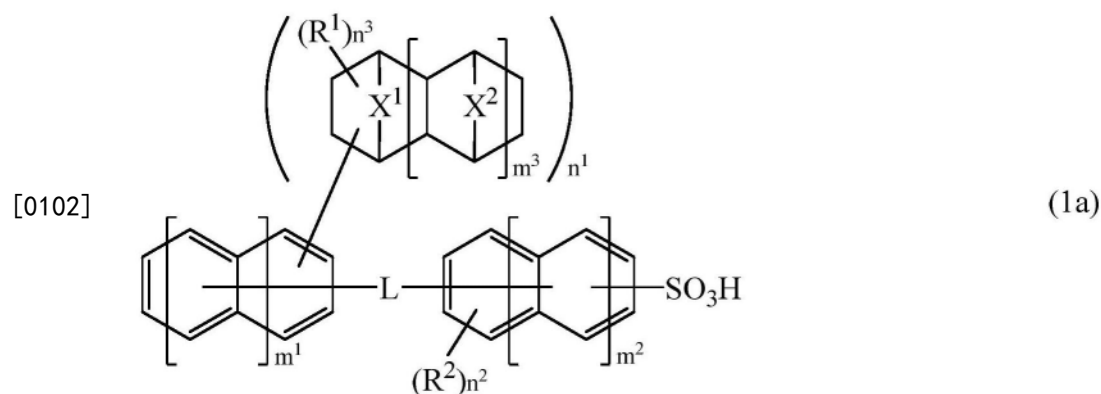
[0097] 由于式 (1) 的鎔盐具有非氟化磺酸的鎔盐结构, 其在曝光于高能辐射时产生具有适当强度的酸。由于该鎔盐具有大体积取代基基团例如降冰片基或氧杂降冰片基, 产生的酸的移动和扩散可以被适当地控制, 这有助于粗糙度改进。尤其是, 能获得矩形轮廓的孔图案。由于该鎔盐为完全亲脂的, 其易于制备和处置。

[0098] 抗蚀剂组合物

[0099] 本发明的另一实施方案为化学增幅正型抗蚀剂组合物, 其包含 (A) 含有式 (1) 的鎔盐的产酸剂和 (B) 含有适于在酸的作用下分解以提高其在碱性显影剂中的溶解度的聚合物的基础聚合物。

[0100] (A) 产酸剂

[0101] 具有式 (1) 的鎔盐响应于高能辐射或热而产生具有以下式 (1a) 的磺酸。



[0103] 其中 $R^1, R^2, X^1, X^2, L, m^1$ 至 m^3, n^1 至 n^3 如上定义。

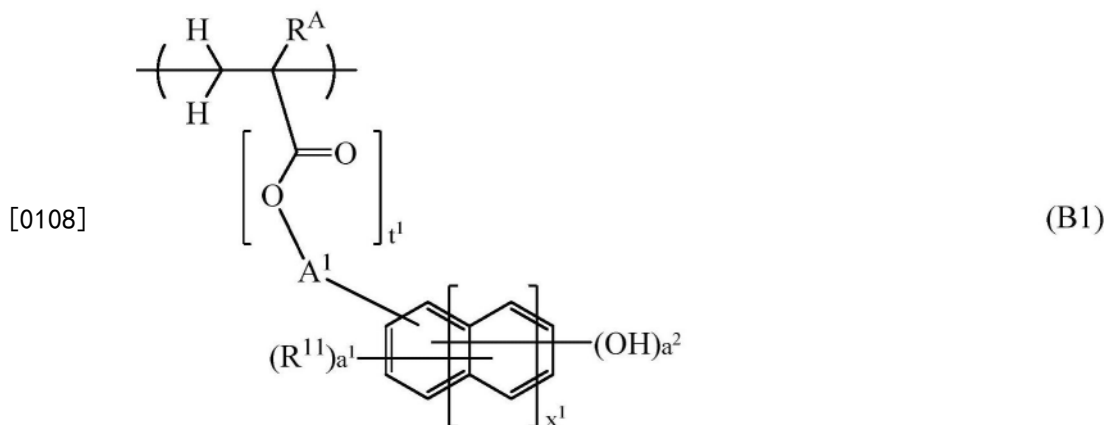
[0104] 产酸剂 (A) 可含有除了式 (1) 的鎔盐之外的其他产酸剂。其他产酸剂可为选自现有技术公知的产酸剂, 典型地为能响应于光化光或辐射产生酸的化合物, 也被称为光致产酸剂 (PAG)。PAG 为能在暴露于高能辐射时产生酸的任何化合物。合适的 PAG 包括鎔盐, 碘鎔盐, 磺酰基重氮甲烷, N-磺酰氧基亚胺, 以及肟-O-磺酸酯产酸剂。这些 PAG 可单独或混合使用。

[0105] 在该抗蚀剂组合物中, 产酸剂 (A) 优选地相对于 100 重量份基础聚合物 (B) 以 0.1-

40重量份,更优选1-20重量份的量存在。当产酸剂的量落入该范围时,产生足量的使酸不稳定基团脱保护的酸,并且储存稳定性令人满意。

[0106] (B) 基础聚合物

[0107] 正型抗蚀剂组合物还包含(B)含有适于在酸的作用下分解以提高其在碱性显影剂中的溶解度的聚合物的基础聚合物。优选的聚合物为包含具有式(B1)的重复单元的聚合物。注意,具有式(B1)的重复单元被简称为重复单元(B1)。



[0109] 在式(B1)中, R^A 为氢、氟、甲基或三氟甲基,其中氢或甲基是优选的。 R^{11} 各自独立地为卤素,任选卤化的 C_2-C_8 酰氧基基团,任选卤化的 C_1-C_6 烷基基团,或任选卤化的 C_1-C_6 烷氧基基团。 A^1 为单键或 C_1-C_{10} 烷烃二基基团,其中可在碳-碳键中插入醚键, t^1 为0或1, x^1 为0至2的整数, a^1 为满足 $0 \leq a^1 \leq 5+2x^1-a^2$ 的整数,以及 a^2 为1至3的整数。

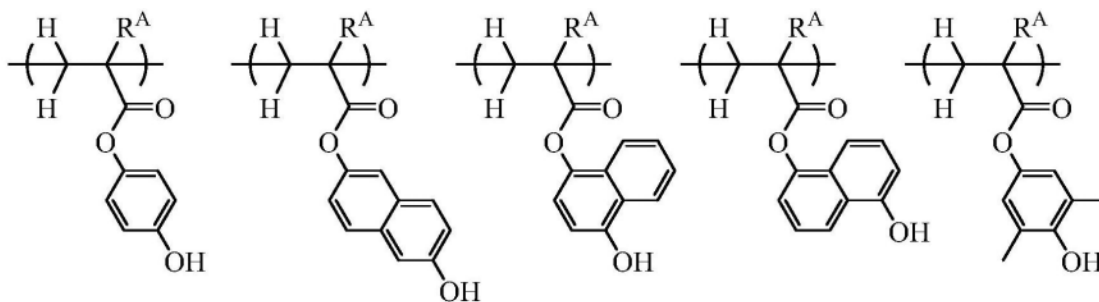
[0110] 烷烃二基基团 A^1 的实例包括亚甲基,亚乙基,亚丙基,亚丁基,亚戊基,亚己基,以及具有支化或环状结构的碳骨架的结构异构体。当烷烃二基基团含有醚键时,在式(B1)中 $t^1=1$ 的情况下,醚键可取任何位置,除了相对于酯氧的 α -碳和 β -碳之间的位置。在 $t^1=0$ 的情况下,与骨架键合的原子变成了醚氧原子,第二醚键可取任何位置,除了相对于该醚氧原子的 α -碳和 β -碳之间的位置。只要烷烃二基基团的碳数为10或更少,就可获得碱性显影剂中足够的溶解度。

[0111] 由 R^{11} 表示的酰氧基,烷基和烷氧基基团中的烃结构部分的优选的实例包括甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,戊基,己基和具有支化或环状结构的碳骨架的结构异构体。只要该基团的碳数不超过上限,就可获得足够的碱性显影剂中的溶解度。

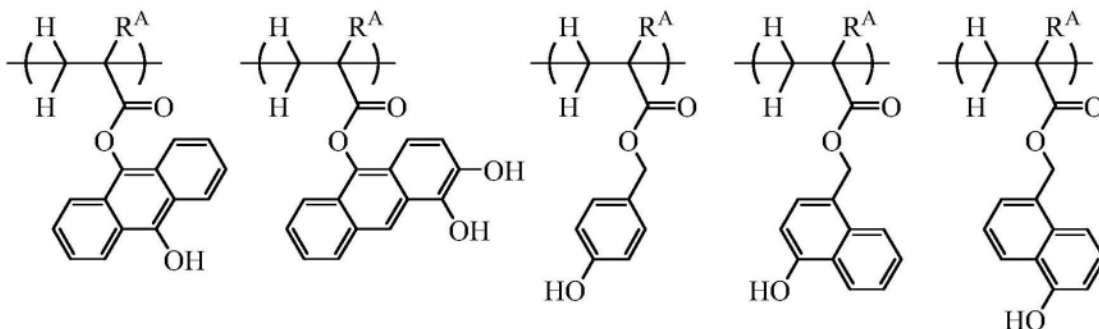
[0112] 在式(B1)中, x^1 为0至2的整数。相关的骨架在 $x^1=0$ 的情况下为苯骨架,在 $x^1=1$ 的情况下为萘骨架,以及在 $x^1=2$ 的情况下为蒽骨架。下标 a^1 为满足 $0 \leq a^1 \leq 5+2x^1-a^2$ 的整数。在 $x^1=0$ 的情况下,优选地 a^1 为0至3的整数和 a^2 为1至3的整数。在 $x^1=1$ 或2的情况下,优选地 a^1 为0至4的整数和 a^2 为1至3的整数。

[0113] 当重复单元(B1)不含连接基($-CO-O-A^1-$)、即具有其中 $t^1=0$ 和 A^1 为单键的式(B1)时,合适的重复单元(B1)包括衍生自3-羟基苯乙烯,4-羟基苯乙烯,5-羟基-2-乙烯基萘,以及6-羟基-2-乙烯基萘的那些。

[0114] 当重复单元(B1)具有连接基($-CO-O-A^1-$)、即具有其中 $t^1=1$ 的式(B1)时,如下给出重复单元(B1)的优选的实例,但不限于此。其中 R^A 为如上定义。



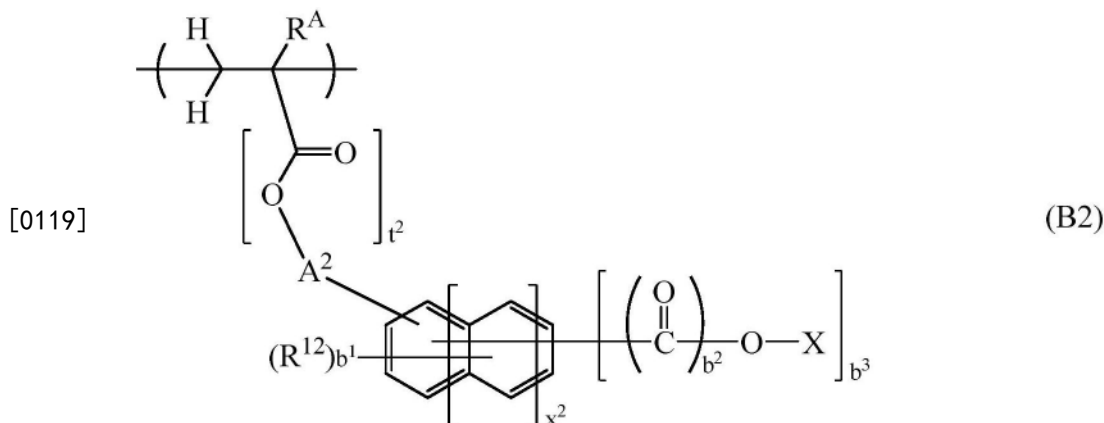
[0115]



[0116] 重复单元(B1)可为一种类型或两种或更多种类型的混合物。重复单元(B1)以优选地5至95mol%，更优选20至80mol%的量引入，基于聚合物的全部重复单元。

[0117] 为了使该抗蚀剂组合物起到将抗蚀剂膜的曝光区域溶解于碱性水溶液的正型抗蚀剂组合物的作用，该聚合物应优选地还包含具有用酸不稳定基团保护的酸性官能团的单元，即，用酸不稳定基团保护但在酸的作用下变为碱可溶性的单元，下文称为重复单元(B2)。

[0118] 重复单元(B2)中，具有式(B2)的重复单元是最优选的。



[0120] 在式(B2)中， R^A 为如上定义。 R^{12} 各自独立地为卤素，任选卤化的 C_2-C_8 酰氧基基团，任选卤化的 C_1-C_6 烷基基团，或任选卤化的 C_1-C_6 烷氧基基团。 A^2 为单键或 C_1-C_{10} 烷烃二基基团，其中可在碳-碳键中插入醚键， t^2 为0或1， x^2 为0至2的整数， b^1 为满足 $0 \leq b^1 \leq 5 + 2x^2 - b^3$ 的整数， b^2 为0或1，以及 b^3 为1至3的整数。当 b^3 为1时，X为酸不稳定基团。当 b^3 为2或3时，X各自独立地为氢或酸不稳定基团，至少一个X为酸不稳定基团。

[0121] 烷烃二基基团 A^2 的实例包括亚甲基，亚乙基，亚丙基，亚丁基，亚戊基，亚己基，以及具有支化或环状的结构碳骨架的结构异构体。当烷烃二基基团含有醚键时，在式(B2)

中在 $t^2=1$ 的情况下,醚键可取任何位置,除了相对于酯氧的 α -碳和 β -碳之间的位置。在 $t^2=0$ 的情况下,与骨架键合的原子变成了醚氧原子,第二醚键可取任何位置,除了相对于该醚氧原子的 α -碳和 β -碳之间的位置。只要烷烃二基基团的碳数为10或更少,就可获得碱性显影剂中足够的溶解度。

[0122] 由 R^{12} 表示的酰氧基,烷基和烷氧基基团中的烃结构部分的优选的实例包括甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,戊基,己基和具有支化或环状的结构碳骨架的结构异构体。只要该基团的碳数不超过上限,就可获得碱性显影剂中足够的溶解度。

[0123] 在式(B2)中, x^2 为0至2的整数。相关的骨架在 $x^2=0$ 的情况下为苯骨架,在 $x^2=1$ 的情况下为萘骨架,以及在 $x^2=2$ 的情况下为蒽骨架。下标 b^1 为满足 $0 \leq b^1 \leq 5+2x^2-b^3$ 的整数。在 $x^2=0$ 的情况下,优选地 b^1 为0至3的整数。在 $x^2=1$ 或2的情况下,优选地 b^1 为0至4的整数。

[0124] 重复单元(B2)为这样的单元,其中至少一个连接到芳族环的酚羟基基团受酸不稳定基团保护,或连接到芳族环的羧基基团受酸不稳定基团保护。对本文中使用的酸不稳定基团并无特别限制。其可以是在许多公知的化学增幅型抗蚀剂组合物中通常使用的任何酸不稳定基团,只要用酸将其消除以提供酸性基团。

[0125] 酸不稳定基团为典型地选自叔烷基基团和缩醛基团。叔烷基基团中,优选4-18个碳原子的叔烷基,原因在于通过蒸馏可将待进行聚合的对应单体回收。

[0126] 在叔烷基基团中,叔碳上合适的烷基取代基是 C_1 - C_{15} 烷基基团。 C_1 - C_{15} 烷基基团可为直链,支化或环状的,可在碳原子之间插入含氧官能基团,例如醚键或羰基。此外,叔碳上的烷基取代基可键合在一起以与该叔碳形成环。

[0127] 烷基取代基的实例包括甲基,乙基,丙基,金刚烷基,降冰片基,四氢呋喃-2-基,7-氧杂降冰片烷-2-基,环戊基,2-四氢呋喃基,三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基,8-乙基-8-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基,3-甲基-3-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基,四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基,以及3-氧代-1-环己基。

[0128] 合适的叔烷基基团包括,但不限于,叔丁基,叔戊基,1-乙基-1-甲基丙基,1,1-二乙基丙基,1,1,2-三甲基丙基,1-金刚烷基-1-甲基乙基,1-甲基-1-(2-降冰片基)乙基,1-甲基-1-(四氢呋喃-2-基)乙基,1-甲基-1-(7-氧杂降冰片烷-2-基)乙基,1-甲基环戊基,1-乙基环戊基,1-丙基环戊基,1-环戊基环戊基,1-环己基环戊基,1-(2-四氢呋喃基)环戊基,1-(7-氧杂降冰片烷-2-基)环戊基,1-甲基环己基,1-乙基环己基,1-环戊基环己基,1-环己基环己基,2-甲基-2-降冰片基,2-乙基-2-降冰片基,8-甲基-8-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基,8-乙基-8-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基,3-甲基-3-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基,3-乙基-3-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷基,2-甲基-2-金刚烷基,2-乙基-2-金刚烷基,1-甲基-3-氧代-1-环己基,1-甲基-1-(四氢呋喃-2-基)乙基,5-羟基-2-甲基-2-金刚烷基,以及5-羟基-2-乙基-2-金刚烷基。

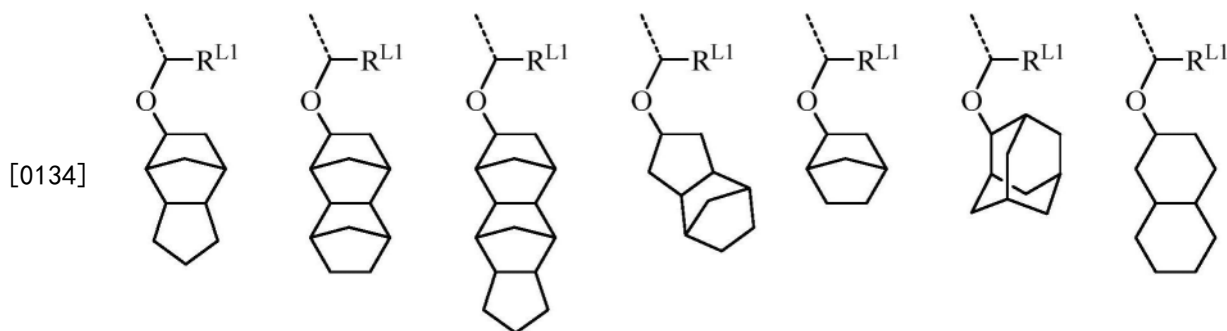
[0129] 此外,式(B2-1)的基团经常用作酸不稳定基团。确保以一致的方式形成具有基本上矩形的图案-基底界面的图案是酸不稳定基团的良好选择。当X为式(B2-1)的基团时,形成缩醛结构。



[0131] 在式 (B2-1) 中, R^{L1} 为氢或 C_1-C_{10} 一价饱和的脂族烃基团, 其可为直链, 支化或环状的。 R^{L1} 的选择可取决于所设计的酸不稳定基团对于酸的敏感性。例如, 将酸不稳定基团设计为确保较高的稳定性并且用强酸使其分解时, 选择氢。将酸不稳定基团设计为具有较高的反应性和对于 pH 变化的高敏感性时, 选择直链的烷基。尽管该选择随着抗蚀剂组合物中产酸剂和猝灭剂的具体组合而变化, 当 R^{L2} 为在末端被取代的相对较大的烷基基团并且酸不稳定基团被设计为由于分解而发生溶解度的显著改变时, R^{L1} 优选为其中与缩醛碳键合的碳为仲碳的基团。经由仲碳与缩醛碳键合的 R^{L1} 的实例包括异丙基, 仲丁基, 环戊基和环己基。

[0132] 在式 (B2-1) 中, R^{L2} 为 C_1-C_{30} 一价饱和的脂族烃基团。为了更高的分辨率, R^{L2} 优选地为 C_7-C_{30} 多环一价饱和的脂族烃基团。当 R^{L2} 为多环一价饱和的脂族烃时, 优选在多环结构上的仲碳与缩醛氧之间形成键。与和环状结构上的叔碳键合的缩醛氧相比, 与环状结构上的仲碳键合的缩醛氧确保对应的聚合物成为稳定的化合物, 表明该抗蚀剂组合物具有较好的贮存稳定性并且分辨率不会降低。与经由至少一个碳原子的直链烷烃二基基团与伯碳键合的 R^{L2} 相比, 所述缩醛氧确保对应的聚合物具有较高的玻璃化转变温度 (T_g), 表明通过烘焙不会使显影后的抗蚀剂图案变形。

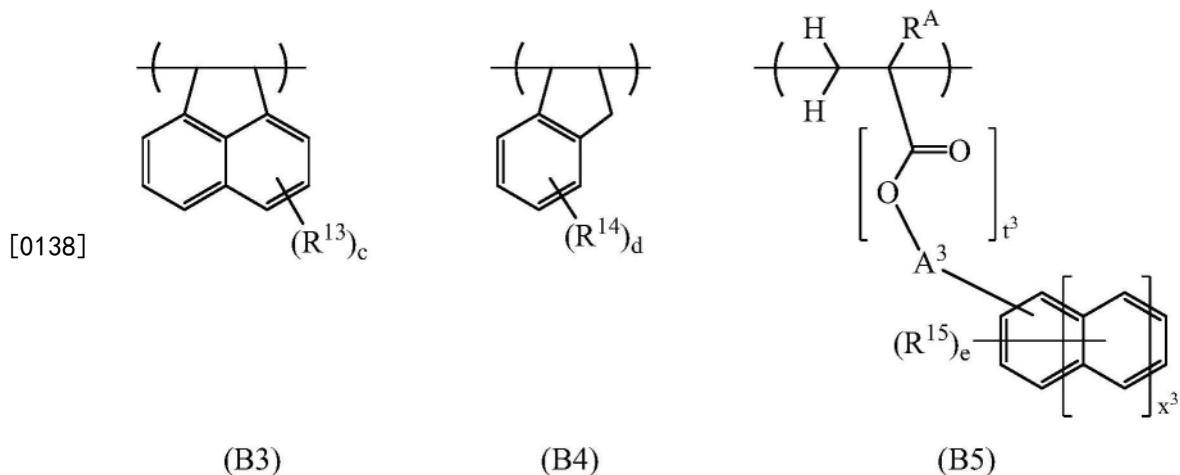
[0133] 如下给出具有式 (B2-1) 的基团的优选的实例, 但不限于此。其中 R^{L1} 为如上定义。



[0135] 酸不稳定基团的另一选择是氢被 $-CH_2COO-$ (叔烷基) 取代的酚羟基基团。此处使用的叔烷基可以与上述用于酚性羟基的保护的叔烷基相同。

[0136] 重复单元 (B2) 可为一种类型或两种或更多种类型的混合物。在该聚合物中, 重复单元 (B2) 优选地以 5 至 95 mol %, 更优选 20 至 80 mol % 的范围并入, 基于全部重复单元。

[0137] 在优选的实施方案中, 该聚合物进一步包含至少一种类型的选自式 (B3)、(B4) 和 (B5) 的单元的重复单元。这些重复单元被分别简称为重复单元 (B3)、(B4) 和 (B5)。



[0139] 其中 R^A 为如上定义。 R^{13} 和 R^{14} 各自独立地为羟基基团,卤素原子,乙酰氧基基团,任选卤化的 C_1-C_6 烷基基团,任选卤化的 C_1-C_6 伯烷氧基基团,任选卤化的 C_2-C_6 仲烷氧基基团,任选卤化的 C_2-C_8 酰氧基基团,或任选卤化的 C_2-C_8 烷基羰氧基基团。 R^{15} 为乙酰基基团,乙酰氧基基团, C_1-C_{20} 烷基基团, C_1-C_{20} 伯烷氧基基团, C_2-C_{20} 仲烷氧基基团, C_2-C_{20} 酰氧基基团, C_2-C_{20} 烷氧基烷基基团, C_2-C_{20} 烷硫基烷基基团,卤素原子,硝基基团,或氰基基团。 A^3 为单键或 C_1-C_{10} 烷烃二基基团,其中可在碳-碳键中插入醚键, c 为0至6的整数, d 为0至4的整数, e 为0至5的整数, t^3 为0或1,以及 x^3 为0至2的整数。

[0140] 烷烃二基基团 A^3 的实例包括亚甲基,亚乙基,亚丙基,亚丁基,亚戊基,亚己基,以及具有支化或环状的结构碳骨架的结构异构体。当烷烃二基基团含有醚键时,在式(B5)中在 $t^3=1$ 的情况下,醚键可取任何位置,除了相对于酯氧的 α -碳和 β -碳之间的位置。在 $t^3=0$ 的情况下,与骨架键合的原子变成了醚氧原子,以及第二醚键可取任何位置,除了相对于该醚氧原子的 α -碳和 β -碳之间的位置。只要烷烃二基基团的碳数为10或更少,就可获得碱性显影剂中足够的溶解度。

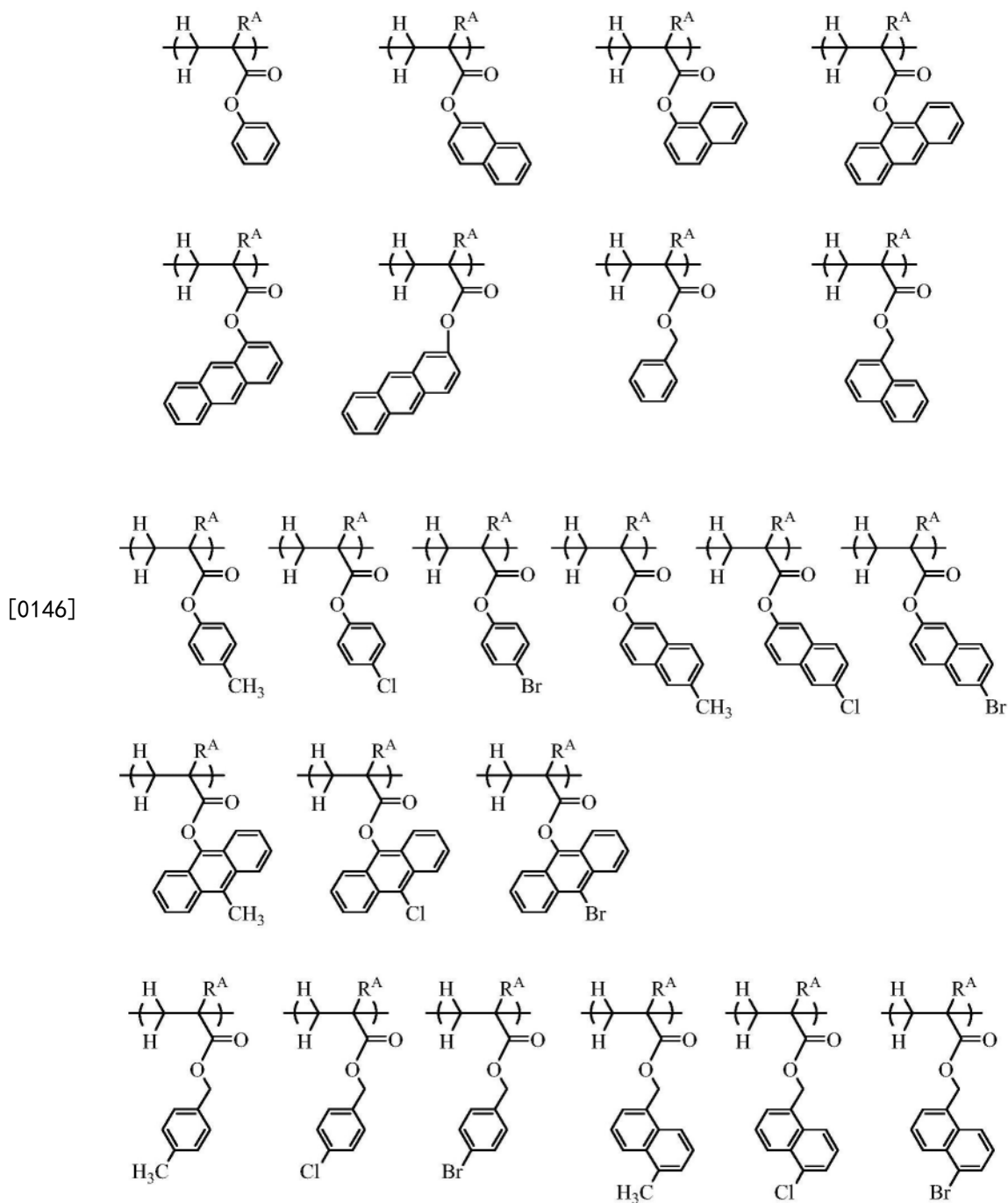
[0141] 由 R^{13} 和 R^{14} 表示的烷基,烷氧基,酰氧基,以及烷基羰氧基基团中的烃结构部分的优选的实例包括甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,戊基,己基和具有支化或环状的结构碳骨架的结构异构体。只要该基团的碳数不超过上限,就可获得碱性显影剂中足够的溶解度。

[0142] R^{15} 优选地选自氯,溴,碘,甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基和它们的结构异构体,环戊基,环己基,甲氧基,乙氧基,丙氧基,丁氧基,戊氧基,己氧基和它们的烃结构部分的结构异构体,环戊氧基,以及环己氧基。尤其是,甲氧基和乙氧基是有用的。此外,酰氧基基团可通过化学改性方法引入聚合物,甚至在聚合结束时,并因此有利地用于精细调节基础聚合物在碱性显影剂中的溶解度。合适的酰氧基基团包括甲基羰氧基,乙基羰氧基,丙基羰氧基,丁基羰氧基,戊基羰氧基,己基羰氧基和它们的结构异构体,环戊基羰氧基,环己基羰氧基,以及苯甲酰氧基基团。只要碳数不超过20,该基团就能有效地适当控制和调节(典型地降低)基础聚合物在碱性显影剂中的溶解度和防止浮渣或显影缺陷形成。在上述优选的取代基基团中,氯,溴,碘,甲基,乙基,以及甲氧基特别有用,因为相应的单体容易获得。

[0143] 在式(B5)中, x^3 为0至2的整数。相关的骨架为在 $x^3=0$ 的情况下苯骨架,在 $x^3=1$ 的情况下为萘骨架,以及在 $x^3=2$ 的情况下为蒽骨架。在 $x^3=0$ 的情况下,优选地 e 为0至3的整数。在 $x^3=1$ 或2的情况下,优选地 e 为0至4的整数。

[0144] 当重复单元(B5)不含连接基($-CO-O-A^3-$),即具有其中 $t^3=0$ 和 A^3 为单键的式(B5)时,合适的重复单元(B5)包括衍生自苯乙烯,4-氯苯乙烯,4-甲基苯乙烯,4-甲氧基苯乙烯,4-溴苯乙烯,4-乙酰氧基苯乙烯,2-羟基丙基苯乙烯,2-乙烯基萘,以及3-乙烯基萘的那些。

[0145] 当重复单元(B5)具有连接基($-CO-O-A^3-$),即具有其中 $t^3=1$ 的式(B5)时,如下给出重复单元(B5)的优选的实例,但不限于此。其中 R^A 为如上定义。

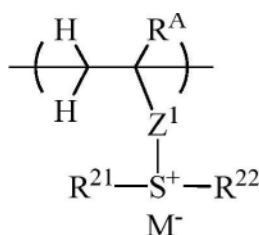


[0147] 当将选自重复单元(B3)至(B5)的至少一种类型的重复单元引入时,获得了更好的性能,因为不仅芳族环具备耐蚀刻性,而且引入主链中的环状的结构也在蚀刻和图案检查步骤期间发挥了改进对EB辐照耐受性的效果。

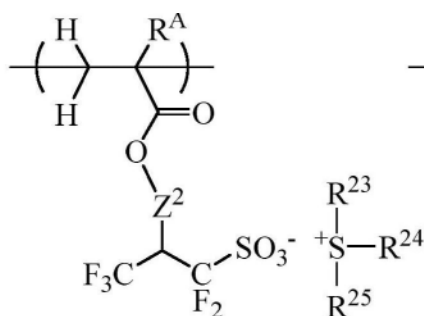
[0148] 重复单元(B3)至(B5)可为一种类型或多种类型的组合。重复单元(B3)至(B5)的合计含量为0至45mol%,基于该聚合物的全部重复单元。从改进耐蚀刻性方面来看,该合计含量优选地为2至45mol%,更优选5至35mol%,基于该聚合物的全部重复单元。

[0149] 优选的聚合物含有重复单元(B1),重复单元(B2)和选自重复单元(B3)至(B5)中的至少一种类型的重复单元,因为耐蚀刻性和分辨率都得到改进。这些重复单元优选地以至少60mol%,更优选地至少70mol%,甚至更优选地至少80mol%的量引入,基于该聚合物的全部重复单元。

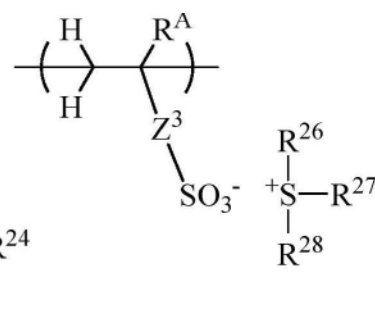
[0150] 该聚合物可进一步包含选自具有式 (B6) 至 (B11) 的重复单元中的至少一种类型的重复单元。注意, 这些重复单元也被称为重复单元 (B6) 至 (B11)。



(B6)

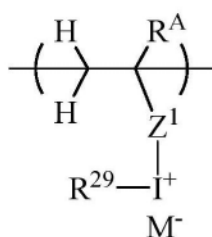


(B7)

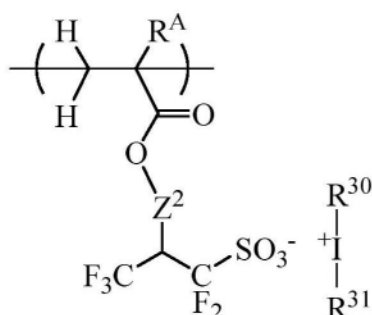


(B8)

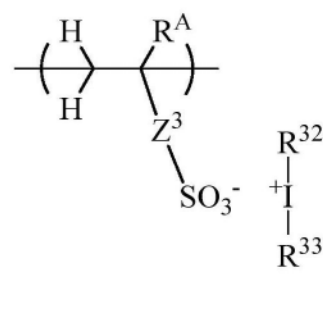
[0151]



(B9)



(B10)

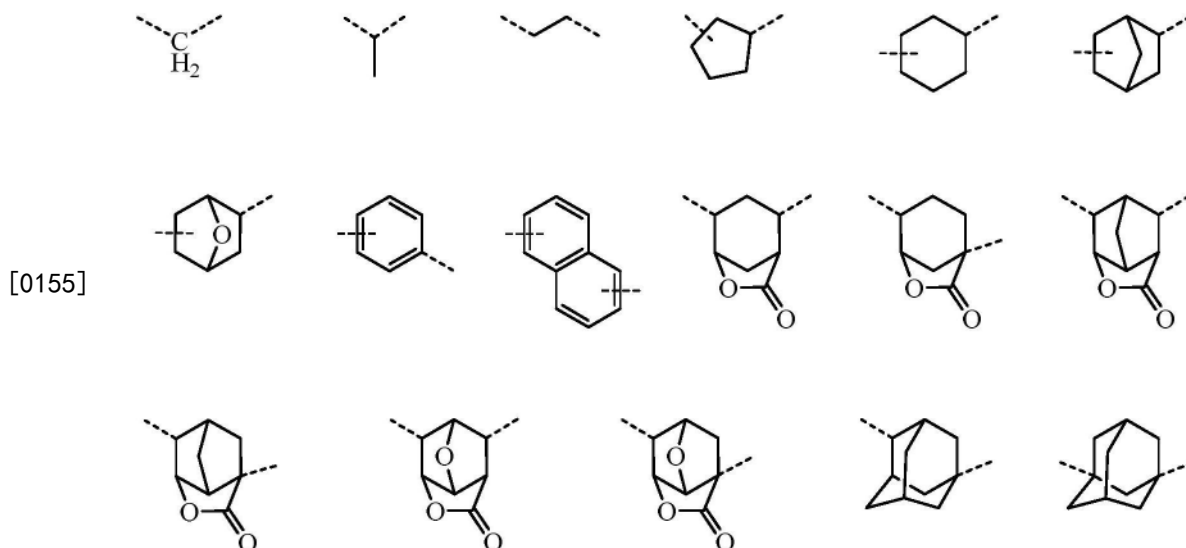


(B11)

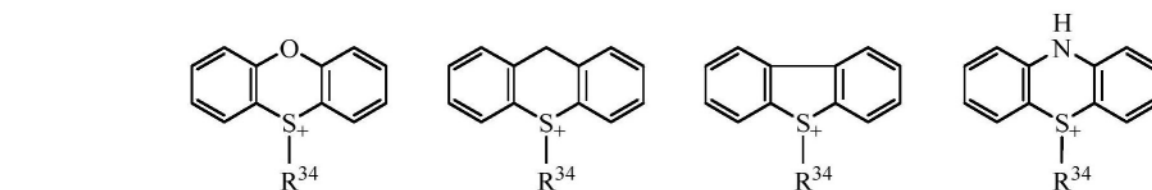
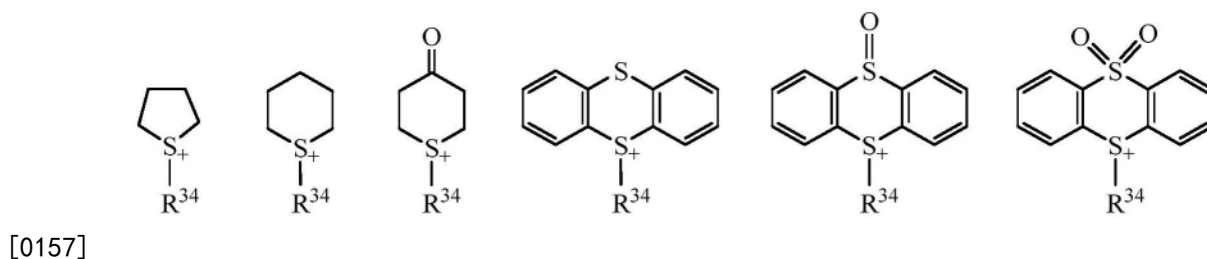
[0152] 在式 (B6) 至 (B11) 中, R^A 为如上定义。 Z^1 各自独立地为单键, 亚苯基基团, $-\text{O}-\text{Z}^{11}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{11}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{11}-$, 其中 Z^{11} 为 C_1-C_6 烷烃二基, C_2-C_6 烯烃二基或亚苯基基团, 其可含有羰基、酯键、醚键或羟基结构部分。 Z^2 各自独立地为单键或 $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, 其中 Z^{21} 为可含有杂原子的 C_1-C_{20} 二价烃基团。 Z^3 各自独立地为单键, 亚甲基, 亚乙基, 亚苯基, 氟化亚苯基, $-\text{O}-\text{Z}^{31}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Z}^{31}-$, 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Z}^{31}-$, 其中 Z^{31} 为 C_1-C_6 烷烃二基, C_2-C_6 烯烃二基或亚苯基基团, 其可含有羰基、酯键、醚键或羟基结构部分。

[0153] R^{21} 至 R^{33} 各自独立地为可含有杂原子的 C_1-C_{20} 一价烃基团。在烃基团中, 部分氢可被含有杂原子例如氧、硫、氮或卤素的结构部分取代, 以及部分碳可被含有杂原子例如氧、硫或氮的结构部分替换, 从而该基团可含有羟基结构部分, 氰基结构部分, 羰基结构部分, 醚键、酯键、磺酸酯键, 碳酸酯键, 内酯环, 磺内酯环, 羧酸酐 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$) 或卤代烷基结构部分。 R^{21} 和 R^{22} 可键合在一起以与它们连接的硫原子形成环, R^{23} , R^{24} 和 R^{25} 中的任意两个可键合在一起以与它们连接的硫原子形成环, 以及 R^{26} , R^{27} 和 R^{28} 中的任意两个可键合在一起以与它们连接的硫原子形成环。 M^- 为非亲核反离子。

[0154] 在其中 Z^2 为 $-\text{Z}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 的式 (B7) 和 (B10) 中, Z^{21} 为可含有含杂原子的结构部分的二价烃基团。烃基团 Z^{21} 的说明性、非限制性实例如下给出。



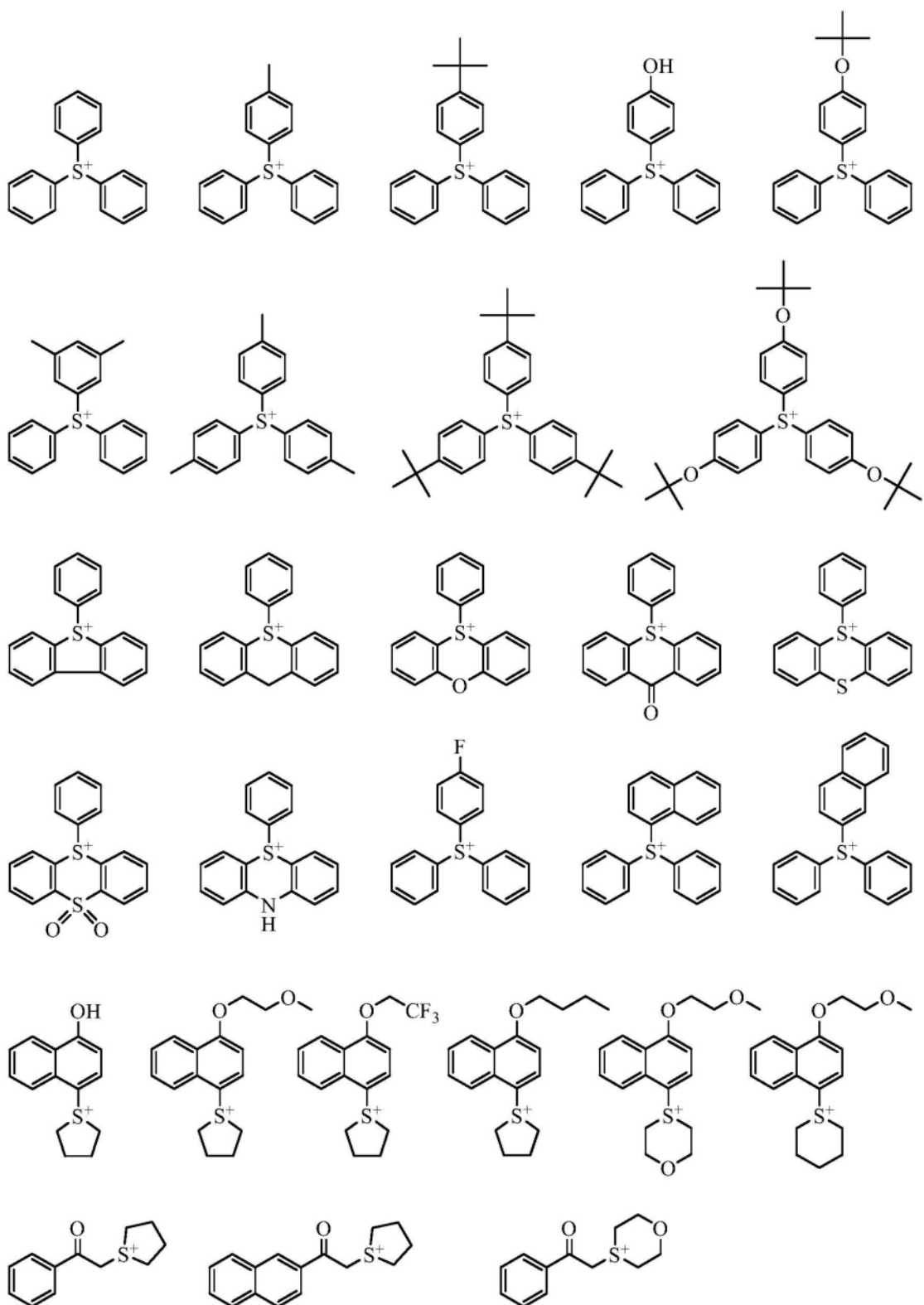
[0156] 式(B7)和(B8)中铕阳离子的说明性、非限制性实例如下所示,其中 R^{23} , R^{24} 和 R^{25} 中的任意两个,或 R^{26} , R^{27} 和 R^{28} 中的任意两个键合在一起以与它们连接的硫原子形成环。



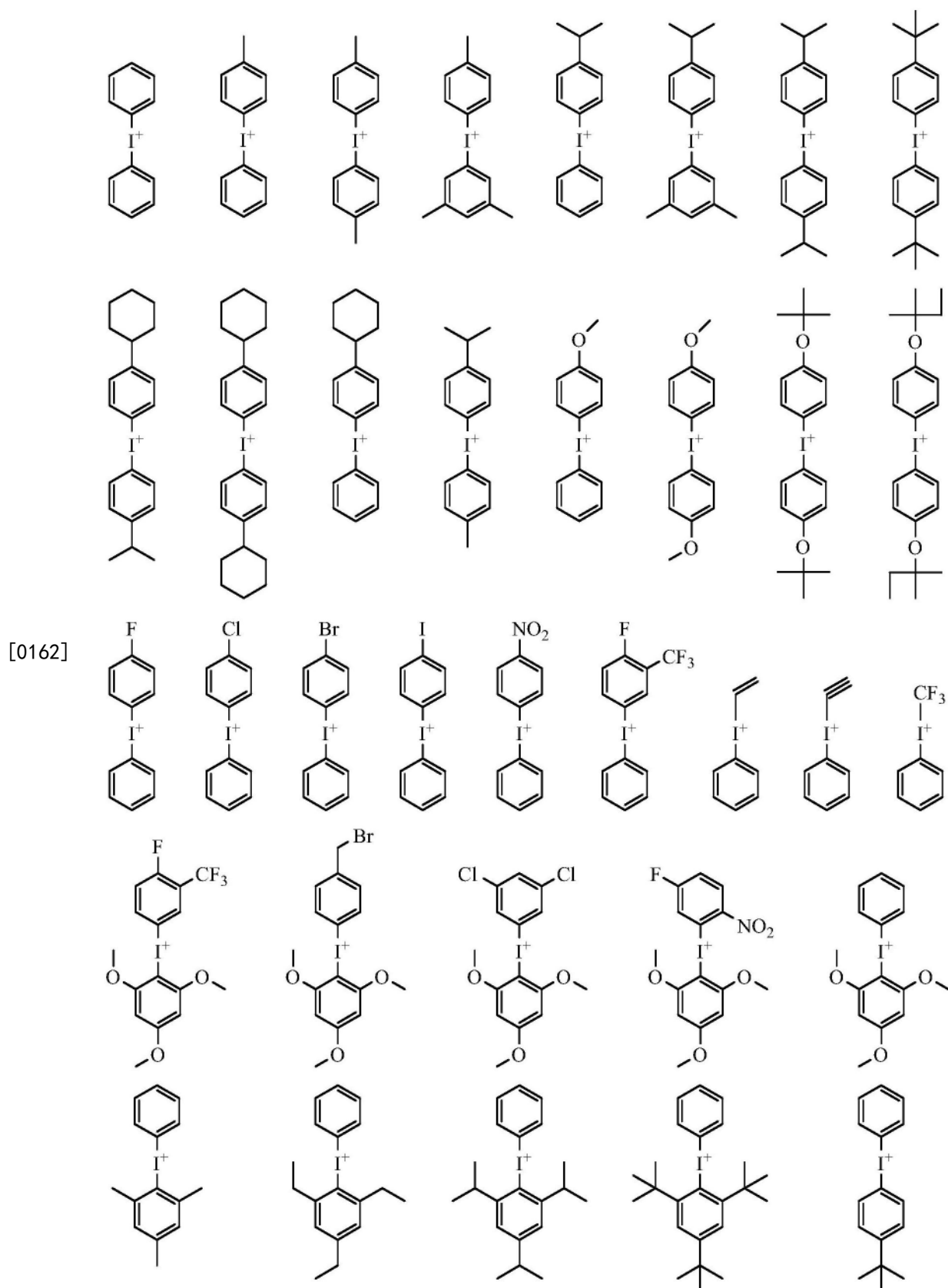
[0158] 注意, R^{34} 为与对 R^{21} 至 R^{33} 定义和示例的相同。

[0159] 式(B7)和(B8)中铕阳离子的示例性结构示于如下,但不限于此。

[0160]



[0161] 式(B10)和(B11)中碘鎗阳离子的示例性结构示于如下,但不限于此。



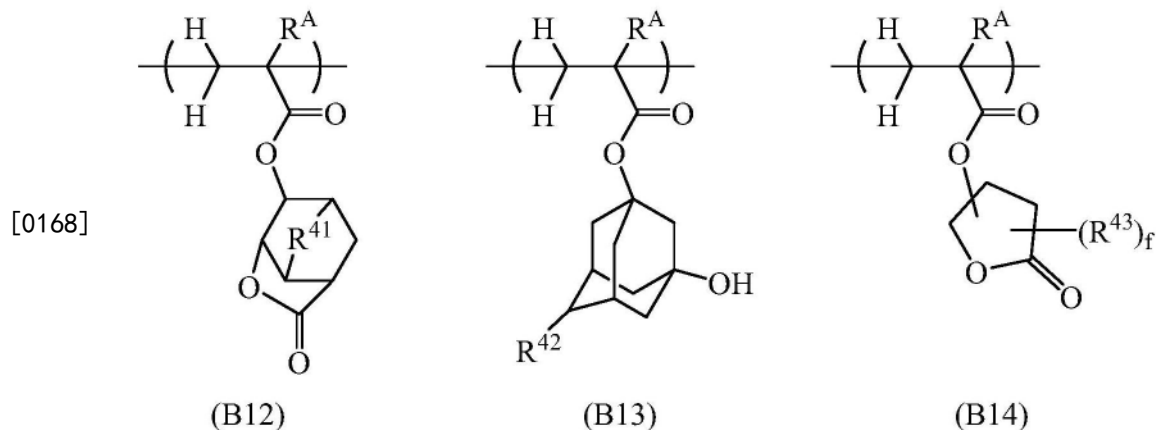
积的化学闪光现象被抑制。这对于降低LER和在未曝光区域中抑制不需要的正型反应是有效的,从而减少了缺陷。

[0164] 重复单元 (B6) 至 (B11) 的合计含量为0至30mol%, 以及如果引入, 优选地0.5-30mol%, 更优选1-25mol%, 基于该聚合物的全部重复单元。

[0165] 当该聚合物含有重复单元 (B1)、重复单元 (B2) 和选自重复单元 (B3) 至 (B5) 和重复单元 (B6) 至 (B11) 的至少一种类型的重复单元时, 这些重复单元的合计含量为优选地至少60mol%, 更优选地至少70mol%, 甚至更优选地至少85mol%, 基于该聚合物的全部重复单元。该范围确保了该抗蚀剂组合物适当地发挥作用。

[0166] 该聚合物可进一步含有受常用酸不稳定基团保护的 (甲基) 丙烯酸酯单元, 和/或具有粘结基团例如内酯结构的 (甲基) 丙烯酸酯单元。这些单元可被引入以精细调节抗蚀剂膜的性能, 但它们是任选的。当引入时, 这些重复单元以优选地该聚合物的全部重复单元的0至30mol%, 更优选0至20mol%的量使用。

[0167] 具有粘结基团的 (甲基) 丙烯酸酯单元的实例包括具有式 (B12) 至 (B14) 的单元:



[0169] 其中R^A为如上定义, R⁴¹为-O-或亚甲基, R⁴²为氢或羟基, R⁴³为C₁-C₄烷基基团, 以及f为0至3的整数。这些单元不表现出酸性并且可用作辅助单元以赋予基底粘合力或调节溶解度。

[0170] 该聚合物可通过组合任选地受保护性基团保护的合适的单体、以标准方式使其共聚、以及如需要进行脱保护反应来合成。共聚反应优选地为自由基聚合或阴离子聚合, 但不限于此。对于该聚合反应, 可参考JP-A 2004-115630。

[0171] 该聚合物应优选地具有2,000至50,000, 以及更优选3,000至20,000的重均分子量 (Mw)。至少2,000的Mw消除了图案特征在它们的顶部圆化、以及分辨率和LER变差的风险。至多50,000的Mw消除了LER增大的风险。Mw优选地被控制等于或低于20,000, 尤其是当形成线宽度为至多100nm的图案时。本文使用的Mw通过GPC相对聚苯乙烯标准物使用四氢呋喃 (THF) 溶剂而测得。

[0172] 该聚合物优选地具有1.0至2.0, 更优选1.0至1.8的窄分子量分布或分散性 (Mw/Mn)。具有这样的窄分散性的聚合物消除显影后图案的轮廓劣化或留在图案上的任何异物粒子。

[0173] 作为组分 (B) 的基础聚合物可含有除了以上限定的聚合物之外的其他聚合物。其他聚合物可选自现有技术公知的用于抗蚀剂材料的聚合物。其他聚合物的量没有特别限

制,只要本发明的益处不被损害。

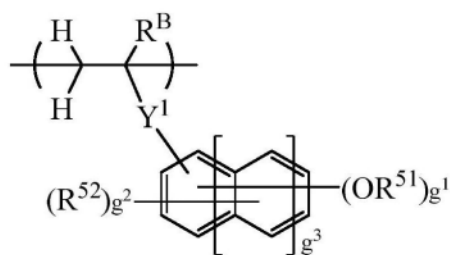
[0174] (C)有机溶剂

[0175] 该抗蚀剂组合物可进一步包含(C)有机溶剂。本文使用的有机溶剂没有特别限制,只要组分可溶于其中。有机溶剂的实例描述于JP-A2008-111103,第[0144]-[0145]段(USP 7,537,880)。具体来说,示例性溶剂包括酮例如环己酮和甲基-2-正戊基酮;醇例如3-甲氧基丁醇,3-甲基-3-甲氧基丁醇,1-甲氧基-2-丙醇,1-乙氧基-2-丙醇,以及双丙酮醇;醚例如丙二醇单甲基醚,乙二醇单甲基醚,丙二醇单乙基醚,乙二醇单乙基醚,丙二醇二甲基醚,以及二乙二醇二甲基醚;酯例如丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA),丙二醇单乙基醚乙酸酯,乳酸乙基酯,丙酮酸乙基酯,乙酸丁基酯,3-甲氧基丙酸甲基酯,3-乙氧基丙酸乙基酯,乙酸叔丁基酯,丙酸叔丁基酯,以及丙二醇单-叔丁基醚乙酸酯;和内酯例如 γ -丁内酯,以及它们的混合物。当使用缩醛形式的酸不稳定基团时,可加入高沸点醇溶剂例如二乙二醇,丙二醇,甘油,1,4-丁二醇或1,3-丁二醇来加速缩醛的脱保护反应。在上述有机溶剂中,推荐使用1-乙氧基-2-丙醇,PGMEA,丙二醇单甲基醚,环己酮,乳酸乙基酯, γ -丁内酯,以及它们的混合物。

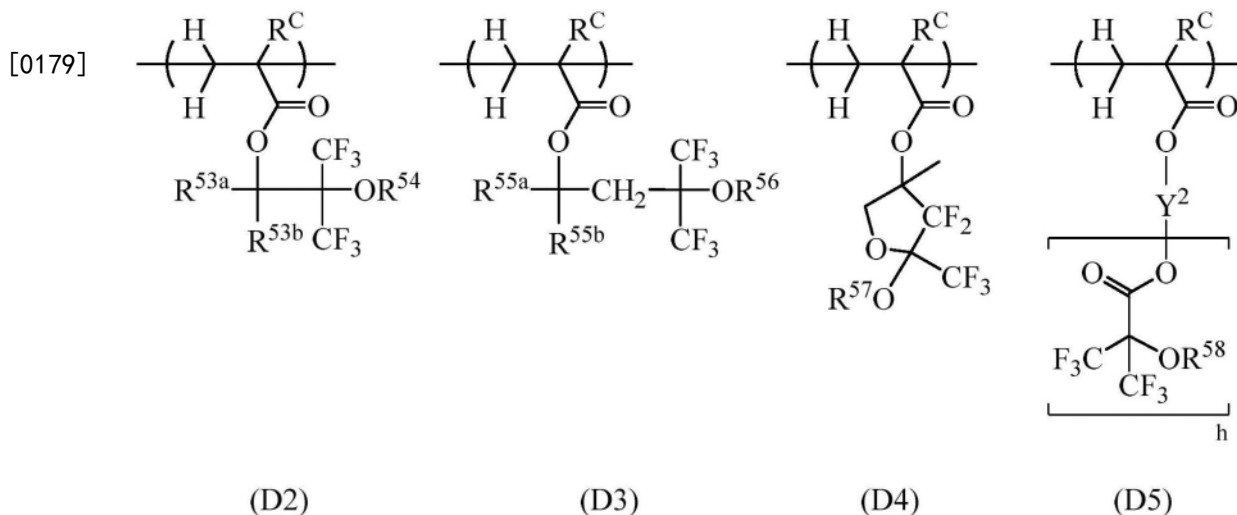
[0176] 有机溶剂(C)的适当用量相对于100重量份基础聚合物(B),为200至10,000重量份,更优选400至5,000重量份。

[0177] (D)氟化聚合物

[0178] 为了增强对比度,防止曝光于高能辐射时酸的化学闪光(chemical flare),防止在抗蚀剂膜上涂覆抗静电膜形成用材料的步骤中来自抗静电膜的酸的混合,以及抑制意外的不必要的图案劣化,该抗蚀剂组合物可进一步包含含有具有式(D1)的重复单元和选自具有式(D2)、(D3)、(D4)和(D5)的重复单元中的至少一种类型的重复单元的(D)氟化聚合物。注意,具有式(D1)、(D2)、(D3)、(D4)和(D5)的重复单元分别被简称为重复单元(D1)、(D2)、(D3)、(D4)和(D5)。由于氟化聚合物还具有表面活性功能,它可以防止不溶性残余物在显影步骤期间再沉积到基底上,因此有效地防止显影缺陷。



(D1)



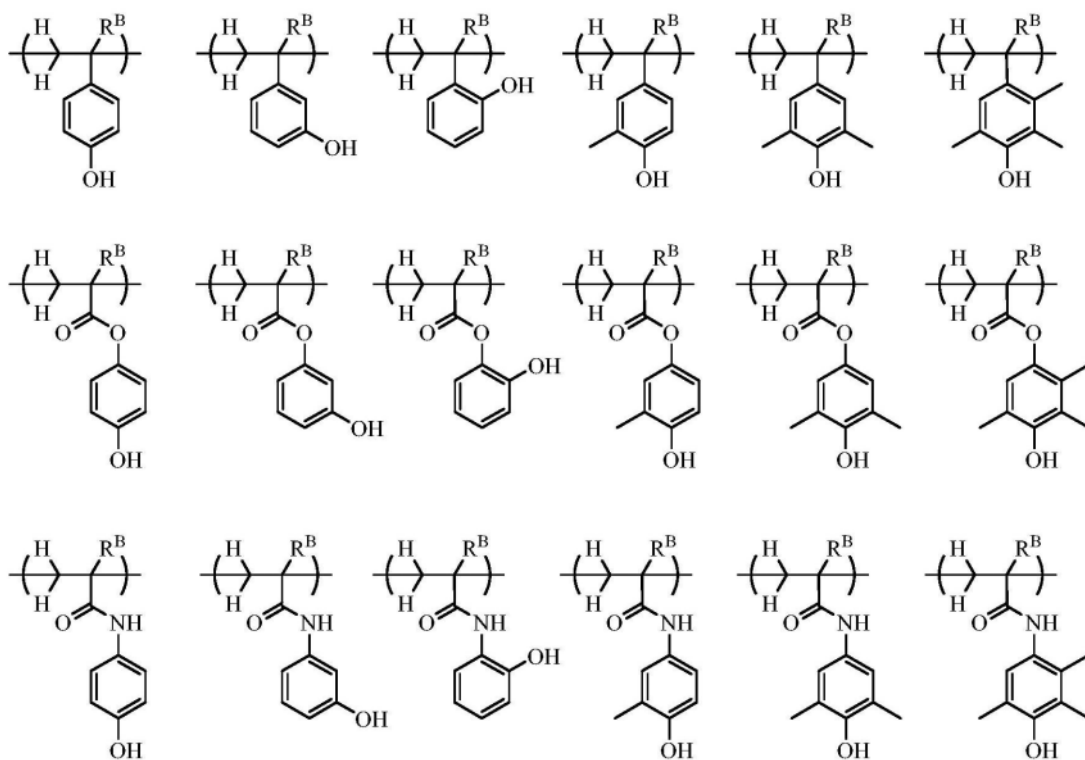
[0180] 其中 R^B 为氢或甲基。 R^C 各自独立地为氢、氟、甲基或三氟甲基。 R^{51} 为氢或 C_1-C_5 直链或支化一价烃基团,其中可在碳-碳键中插入含杂原子的结构部分。 R^{52} 为 C_1-C_5 直链或支化一价烃基团,其中可在碳-碳键中插入含杂原子的结构部分。 R^{53a} , R^{53b} , R^{55a} 和 R^{55b} 各自独立地为氢或 C_1-C_{10} 烷基基团。 R^{54} 、 R^{56} 、 R^{57} 和 R^{58} 各自独立地为氢, C_1-C_{15} 一价烃基团, C_1-C_{15} 一价氟化烃基团,或酸不稳定基团,条件是可在由 R^{54} 、 R^{56} 、 R^{57} 和 R^{58} 表示的一价烃基团或一价氟化烃基团中的碳-碳键中插入醚键或羰基结构部分。 Y^1 为单键, $-C(=O)-O-$ 或 $-C(=O)-NH-$ 。 Y^2 为 C_1-C_{20} ($h+1$) 价烃基团或 C_1-C_{20} ($h+1$) 价氟化烃基团。下标 g^1 为1至3的整数, g^2 为满足 $0 \leq g^2 \leq 5 + 2g^3 - g^1$ 的整数, g^3 为0或1,且 h 为1至3的整数。

[0181] 一价烃基团可为直链,支化或环状的。实例包括烷基,烯基和炔基基团,其中烷基基团是优选的。合适的烷基基团包括甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,仲丁基,以及正戊基。在这些基团中,可在碳-碳键中插入含有杂原子例如氧、硫或氮的结构部分。

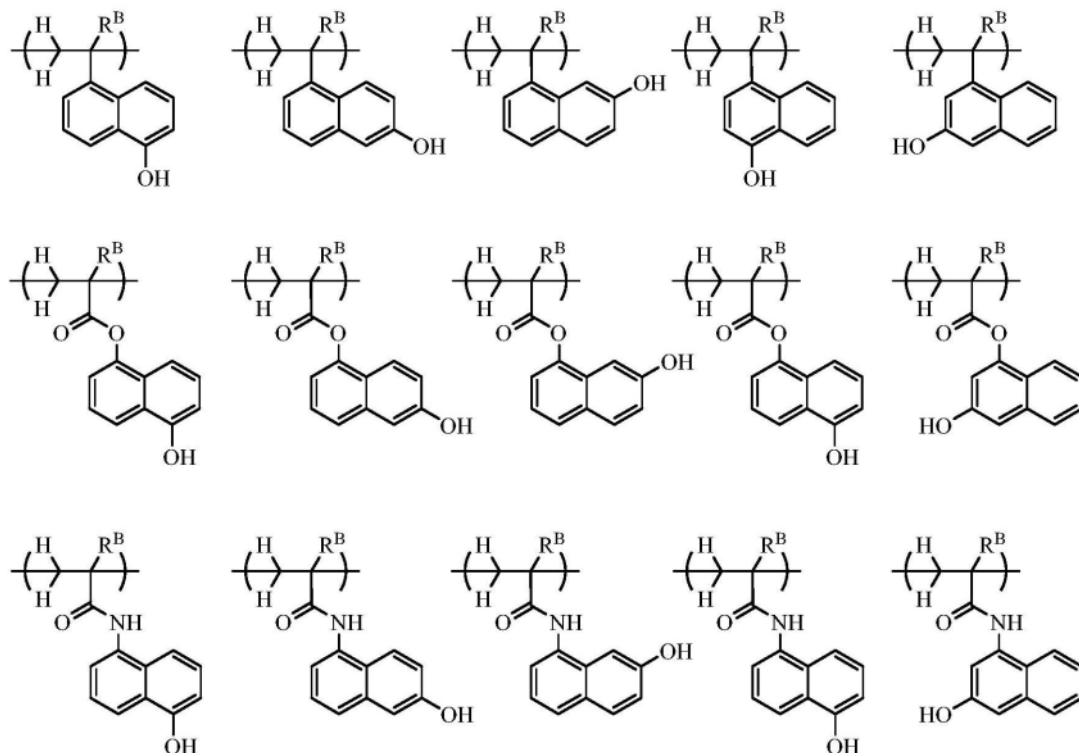
[0182] 在式(D1)中, $-OR^{51}$ 优选地为亲水性基团。在这样的情况下, R^{51} 优选地为氢或 C_1-C_5 烷基基团,其中在碳-碳键中插入氧(醚键)。

[0183] 在式(D1)中, Y^1 优选地为 $-C(=O)-O-$ 或 $-C(=O)-NH-$ 。还优选地 R^B 为甲基。羰基在 Y^1 中的含有使捕获源自抗静电膜的酸的能力增强。其中 R^B 为甲基的聚合物为具有高玻璃化转变温度(T_g)的刚性聚合物,其有效地抑制酸扩散。因此,抗蚀剂膜随时间的稳定性得到改进,并且分辨率和图案轮廓都不会劣化。

[0184] 如下给出重复单元(D1)的实例,但不限于此。其中 R^B 为如上定义。



[0185]



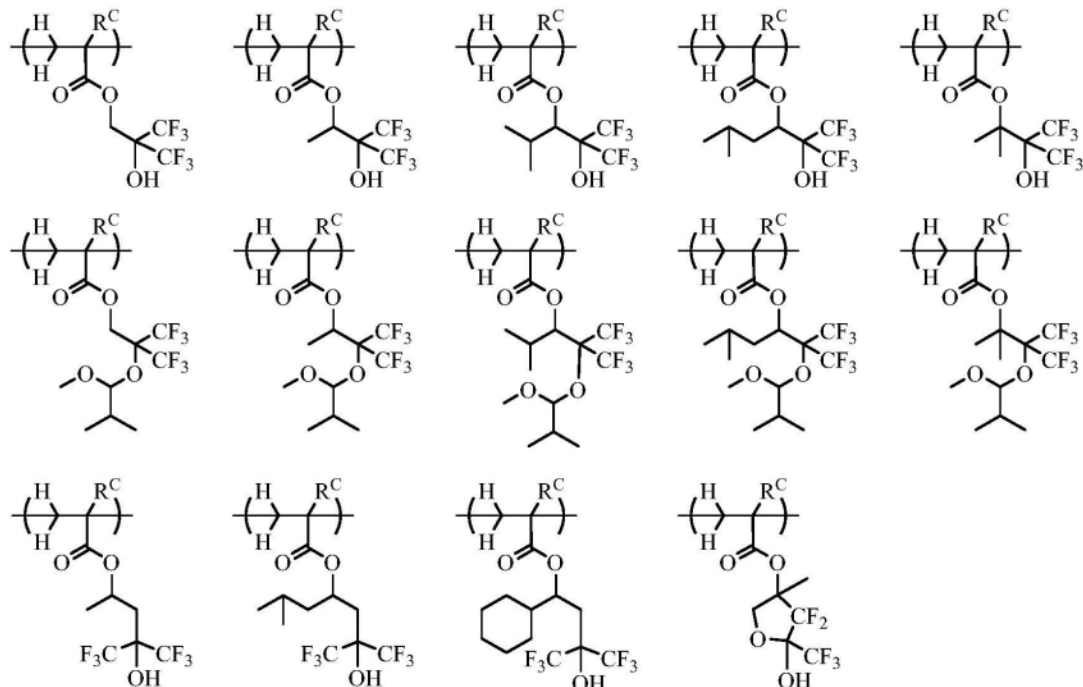
[0186] 在式 (D2) 和 (D3) 中, 由 R^{53a} , R^{53b} , R^{55a} 和 R^{55b} 表示的烷基基团的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、环戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、金刚烷基、以及降冰片基。尤其是, C_1 - C_6 直链、支化或环状的烷基基团是优选的。

[0187] 在式 (D2) 至 (D5) 中, 由 R^{54} 、 R^{56} 、 R^{57} 和 R^{58} 表示的一价烃基团的实例包括烷基, 烯基和炔基基团、其中烷基基团是优选的。合适的烷基基团包括正十一烷基、正十二烷基、十三烷

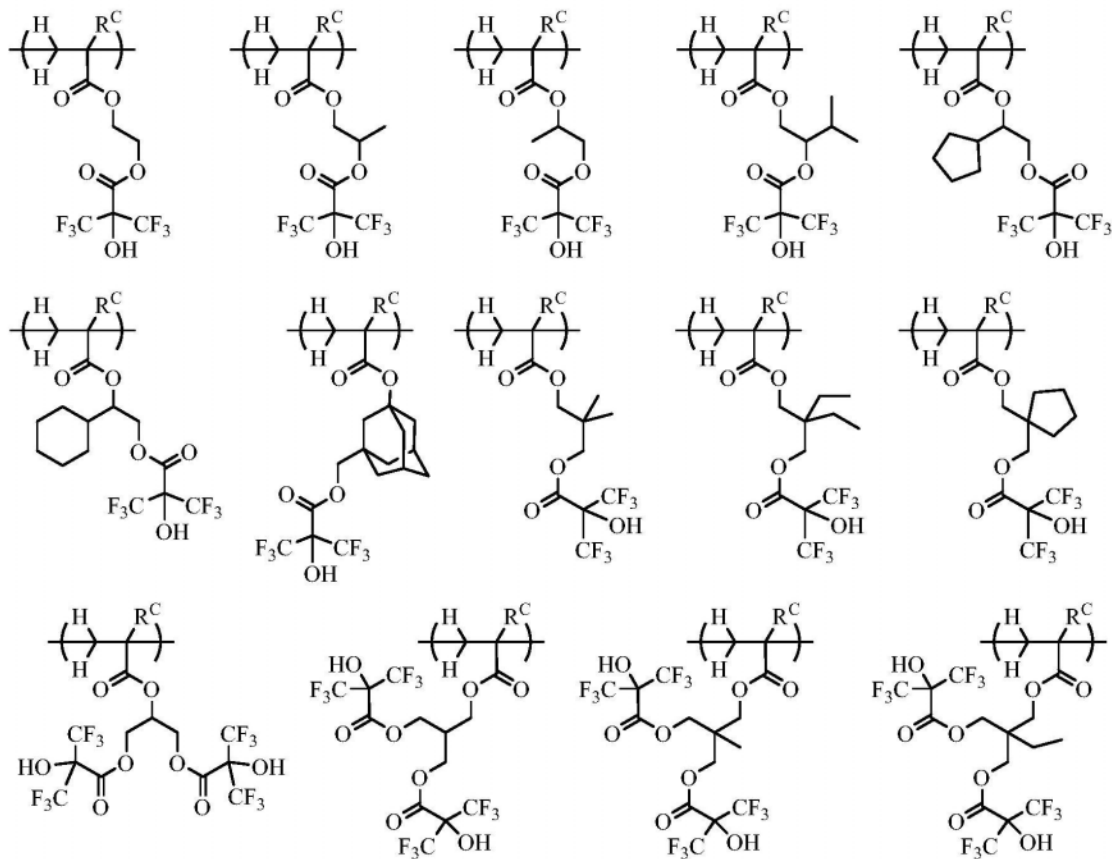
基、十四烷基和十五烷基以及以上示例的那些。一价氟化烃基团对应于前述一价烃基团，其中碳键合的氢原子的部分或全部被氟取代。

[0188] C_1 - C_{20} (h+1) 价烃或氟化烃基团的实例包括其中多个(h个)氢原子被消去的前述一价烃基团和一价氟化烃基团。

[0189] 如下给出重复单元(D2)至(D5)的实例，但不限于此。其中 R^C 为如上定义。



[0190]



[0191] 重复单元(D1)优选地以5至85mol%，更优选15至80mol%的量引入，基于氟化聚合物(D)的全部重复单元。重复单元(D2)至(D5)可单独或混合使用，优选地以15至95mol%，更优选20至85mol%的量引入，基于氟化聚合物(D)的全部重复单元。

[0192] 氟化聚合物(D)可包含另外的重复单元以及重复单元(D1)至(D5)。合适的另外的重复单元包括描述于USP 9,091,918(JP-A 2014-177407,第[0046]-[0078]段)的那些。当氟化聚合物(D)包含另外的重复单元时，它们的含量优选地为至多50mol%，基于全部重复单元。

[0193] 氟化聚合物(D)可通过组合任选地受保护性基团保护的合适的单体，以标准方式使它们共聚，以及如需要进行脱保护反应来合成。共聚反应优选地为自由基聚合或阴离子聚合，但不限于此。对于该聚合反应，可参考JP-A 2004-115630。

[0194] 氟化聚合物(D)应优选地具有2,000至50,000，以及更优选3,000至20,000的重均分子量(Mw)。具有低于2,000的Mw的氟化聚合物有助于酸扩散，使分辨率劣化和减损熟化稳定性。具有太高Mw的聚合物具有在溶剂中降低的溶解度，导致涂覆缺陷。氟化聚合物优选地具有1.0至2.2，更优选1.0至1.7的分散性(Mw/Mn)。

[0195] 氟化聚合物(D)相对于100重量份基础聚合物(B)优选地以0.01至30重量份，更优选0.1至20重量份的量使用。

[0196] (E)猝灭剂

[0197] 如需要，该抗蚀剂组合物可进一步含有(E)猝灭剂。猝灭剂为具有捕获产酸剂产生的酸的功能的化合物。猝灭剂有效地降低在抗蚀剂膜中(产酸剂产生的)酸的扩散速度。甚至当最外表面由含铬材料制成的基底用作可加工的基底时，猝灭剂仍对抑制(抗蚀剂膜中产生的)酸对于含铬材料的影响有效。

[0198] 猝灭剂的一个优选的实例为具有式(Q-A)的羧酸鎓盐。

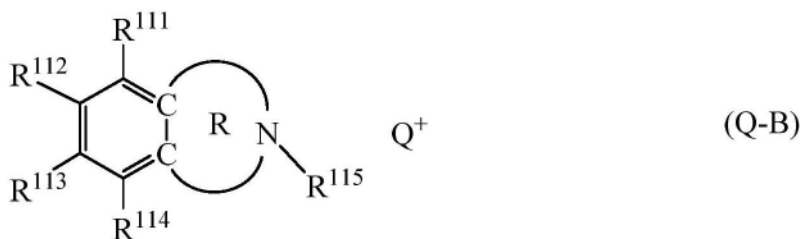
[0199] $R^{101}-CO_2^-Q^+(Q-A)$

[0200] 在式(Q-A)中， R^{101} 为可含有杂原子的 C_1-C_{40} 一价烃基团。一价烃基团可为直链，支化或环状的。实例包括 C_1-C_{40} 烷基基团， C_2-C_{40} 烯基基团， C_2-C_{40} 炔基基团， C_6-C_{40} 芳基基团，以及 C_7-C_{40} 芳烷基基团。在这些烃基团中，部分或全部氢可被羟基，羧基，卤素，氰基，酰胺，硝基，巯基，磺内酯，砜或含铈盐的结构部分取代，以及部分碳可被醚键、酯键、羰基结构部分，碳酸酯结构部分或磺酸酯键替换。

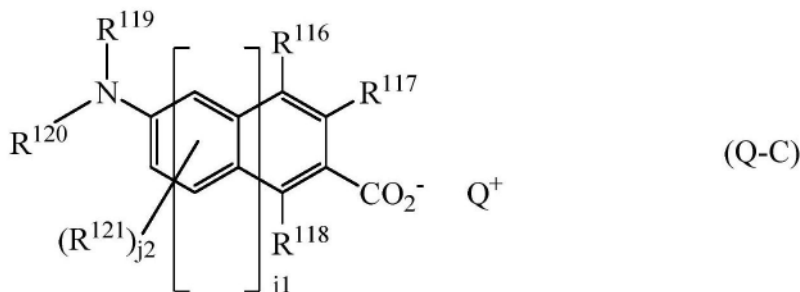
[0201] 在式(Q-A)中， Q^+ 为鎓阳离子。合适的鎓阳离子包括铈，碘鎓和铵阳离子，其中铈阳离子是优选的。优选的铈阳离子是以上对具有式(2)的铈阳离子示例的。

[0202] 当含有具有式(Q-A)的羧酸鎓盐作为猝灭剂时，其含量相对于100重量份基础聚合物(B)优选地为0.1至40重量份，更优选0.1至20重量份。

[0203] 猝灭剂的另一优选的实例为具有式(Q-B)或(Q-C)的羧酸的鎓盐。



[0204]

[0205] 其中, Q^+ 为如上定义。

[0206] 在式 (Q-B) 中, R^{111} 至 R^{114} 各自独立地为氢, $-L^A-CO_2^-$, 或可含有杂原子的 C_1-C_{20} 一价烃基团。 R^{111} 和 R^{112} , R^{112} 和 R^{113} , 或 R^{113} 和 R^{114} 一对可键合在一起以与它们连接的碳原子形成环。 L^A 为单键或可含有杂原子的 C_1-C_{20} 二价烃基团。 R^{115} 为氢或可含有杂原子的 C_1-C_{20} 一价烃基团。

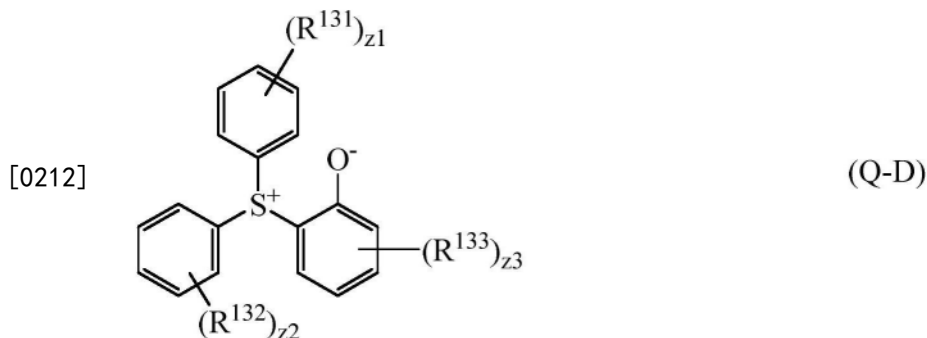
[0207] 在式 (Q-B) 中, 环 R 为包括式中表示的碳和氮原子的 2-6 个碳原子的环, 其中碳键合的氢原子的部分或全部可被 C_1-C_{20} 一价烃结构部分或 $-L^A-CO_2^-$ 取代, 或部分碳可被硫、氧或氮替换。该环可为脂环族的或芳族的, 并且优选地为 5 或 6 元环。实例包括吡啶环、吡咯环、吡咯烷环、哌啶环、吡嗪环、咪唑啉环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、咪唑啉环、噁唑环、噻唑环、吗啉环、噻吩环、以及三唑环。

[0208] 具有式 (Q-B) 的羧酸鎓盐具有至少一个 $-L^A-CO_2^-$ 基团。

[0209] 在式 (Q-C) 中, R^{116} - R^{121} 各自独立地为氢或可含有杂原子的 C_1-C_{20} 一价烃基团。 R^{116} 和 R^{117} , 或 R^{118} 和 R^{121} 一对可键合在一起以与它们连接的碳原子形成环, 以及 R^{119} 和 R^{120} 一对可键合在一起以与它们连接的氮原子形成环。下标 j_1 为 0 或 1, 并且在 $j_1=0$ 的情况下 j_2 为 0 或 1, 以及在 $j_1=1$ 的情况下 j_2 为 0 至 3 的整数。

[0210] 当含有具有式 (Q-B) 或 (Q-C) 的羧酸鎓盐作为猝灭剂时, 其含量相对于 100 重量份基础聚合物 (B) 优选地为 0.1 至 50 重量份, 更优选 0.5 至 30 重量份。

[0211] 猝灭剂的进一步优选的实例为具有式 (Q-D) 的硫化合物。



[0213] 在式 (Q-D) 中, R^{131} , R^{132} 和 R^{133} 各自独立地为可含有杂原子的 C_1-C_{20} 一价烃基团。在

烃基团中,部分氢可被含有杂原子例如氧、硫、氮或卤素的结构部分取代,或部分碳可被含有杂原子例如氧、硫或氮的结构部分替换,或键合到苯环的碳原子(在烃基团中)可被含有杂原子例如氧、硫或氮的结构部分替换,从而该基团可含有羟基结构部分,氰基结构部分,羰基结构部分,醚键,硫醚键、酯键、磺酸酯键,碳酸酯键,氨基甲酸酯键,内酯环,磺内酯环,羧酸酐或卤代烷基结构部分。

[0214] 在式(Q-D)中, z_1 和 z_2 各自独立地为0至5的整数,以及 z_3 为0至4的整数。从易于合成和反应物的可获得性的角度来看, z_1 、 z_2 和 z_3 各自优选地为0、1或2。

[0215] 当 z_1 为2至5时,两个相邻的 R^{131} 可键合在一起以与它们连接的碳原子形成环。当 z_2 为2至5时,两个相邻的 R^{132} 可键合在一起以与它们连接的碳原子形成环。当 z_3 为2至4,两个相邻的 R^{133} 可键合在一起以与它们连接的碳原子形成环。

[0216] 当含有具有式(Q-D)的硫化合物作为猝灭剂,其含量相对于100重量份基础聚合物(B)优选地为0.1至40重量份,更优选1至20重量份。

[0217] 与上述鎘盐化合物组合,如需要,可光分解的具有含氮取代基基团的鎘盐可用作猝灭剂。该化合物在未曝光区域中起到猝灭剂的作用,但在曝光区域中起到所谓的光可降解的碱的作用,因为它在曝光区域中由于其与其本身产生的酸中和而丧失猝灭剂功能。使用光可降解的碱,曝光区域与未曝光区域之间的对比度可以进一步增强。关于光可降解的碱,可参考例如JP-A 2009-109595、2012-046501和JP-A2013-209360。

[0218] 当含有光可降解的碱作为猝灭剂时,其含量相对于100重量份基础聚合物(B)优选地为0.1至40重量份,更优选0.1至20重量份。

[0219] 此外,胺化合物可用作猝灭剂。合适的胺化合物包括伯、仲和叔胺化合物,如描述于JP-A 2008-111103,第[0146]-[0164]段(USP7,537,880),特别是具有羟基基团,醚键、酯键、内酯环,氰基基团或磺酸酯键的胺化合物。还有用的是伯或仲胺受氨基甲酸酯基团保护的化合物,如JP 3790649中所述。当含有胺化合物作为猝灭剂时,其含量相对于100重量份基础聚合物(B)优选地为0.001至12重量份,更优选0.1至8重量份。

[0220] 其它组分

[0221] 任选地,该抗蚀剂组合物可进一步包含通常用于促进涂覆操作的表面活性剂。它可选自许多公知的表面活性剂,如W0 2006/121096,JP-A 2008-102383,JP-A 2008-304590,JP-A 2004-115630,以及JP-A 2005-008766中所述并依据其教导。表面活性剂可以相对于100重量份基础聚合物(B)优选地以至多2重量份,更优选0.01至1重量份的量加入。

[0222] 图案化方法

[0223] 本发明的进一步实施方案为抗蚀剂图案形成方法,包括如下步骤:将该抗蚀剂组合物施加到基底上以在其上形成抗蚀剂膜,将该抗蚀剂膜图案化曝光于高能辐射,以及用碱性显影剂显影该抗蚀剂膜以形成抗蚀剂图案。

[0224] 对于由该抗蚀剂组合物的图案形成,可使用任何公知的光刻法方法。通常,通过合适的涂覆技术、典型地为旋涂将该抗蚀剂组合物施加到其上将形成集成电路的基底(例如Si, SiO, SiO₂, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG或有机减反射涂层)上或将形成掩模电路的基底(例如Cr, CrO, CrON, MoSi₂, Si, SiO或SiO₂)上。将涂层在60至150℃的温度下在热板上预烘焙1至20分钟,优选地在80至140℃下预烘焙1至10分钟。所得抗蚀剂膜典型地为0.03至2μm厚。

[0225] 然后将该抗蚀剂膜图案化曝光于高能辐射例如UV, 深UV, EUV, 准分子激光 (KrF, ArF), x-射线, γ -射线, 同步加速器辐射或EB。使用UV, 深UV, EUV, 准分子激光或x-射线作为高能辐射时, 该抗蚀剂膜通过具有期望的图案的掩模曝光, 优选地以1至300mJ/cm², 更优选10至200mJ/cm²的剂量。或者, 图案可直接用EB写入, 优选地以1至300 μ C/cm², 更优选10至200 μ C/cm²的剂量。本发明的化学增幅的抗蚀剂组合物在EUV或EB光刻法中是特别有利的。曝光可通过常规光刻法方法进行, 或在一些情况中, 通过在掩模和该抗蚀剂膜之间提供液体浸没、典型地为水的浸没光刻法方法进行。在浸没光刻法的情况下, 可使用不可溶于水的保护性膜。

[0226] 将该抗蚀剂膜在热板上在60至150℃进一步烘焙 (PEB) 1至20分钟, 优选地在80至140℃为1至10分钟。之后通过常规技术例如浸渍 (dip)、旋覆浸没显影或喷淋技术将该抗蚀剂膜用碱性水溶液形式的显影剂, 例如, 0.1至5wt%, 优选地2至3wt%的四甲基氢氧化铵 (TMAH) 的水溶液来显影0.1至3分钟, 优选地0.5至2分钟。这样, 在基底上形成期望的正型抗蚀剂图案。

[0227] 本发明的抗蚀剂组合物有利地在需要高耐蚀刻性, 以及图案线宽度的最小改变和最小LER, 甚至当从曝光到PEB的时间段被延长时的情况下使用。该抗蚀剂组合物还有利于在下述的基底上的图案形成, 所述基底具有抗蚀剂图案对其具有较差的粘合性、具有图案剥离或图案坍塌的可能的材料表面层, 具体地是具有溅射沉积于其上的金属铬层或含有一种或更多种轻元素例如氧、氮和碳的铬化合物层的基底。该抗蚀剂组合物在使用光掩模坯作为基底的图案形成中是特别有利的。

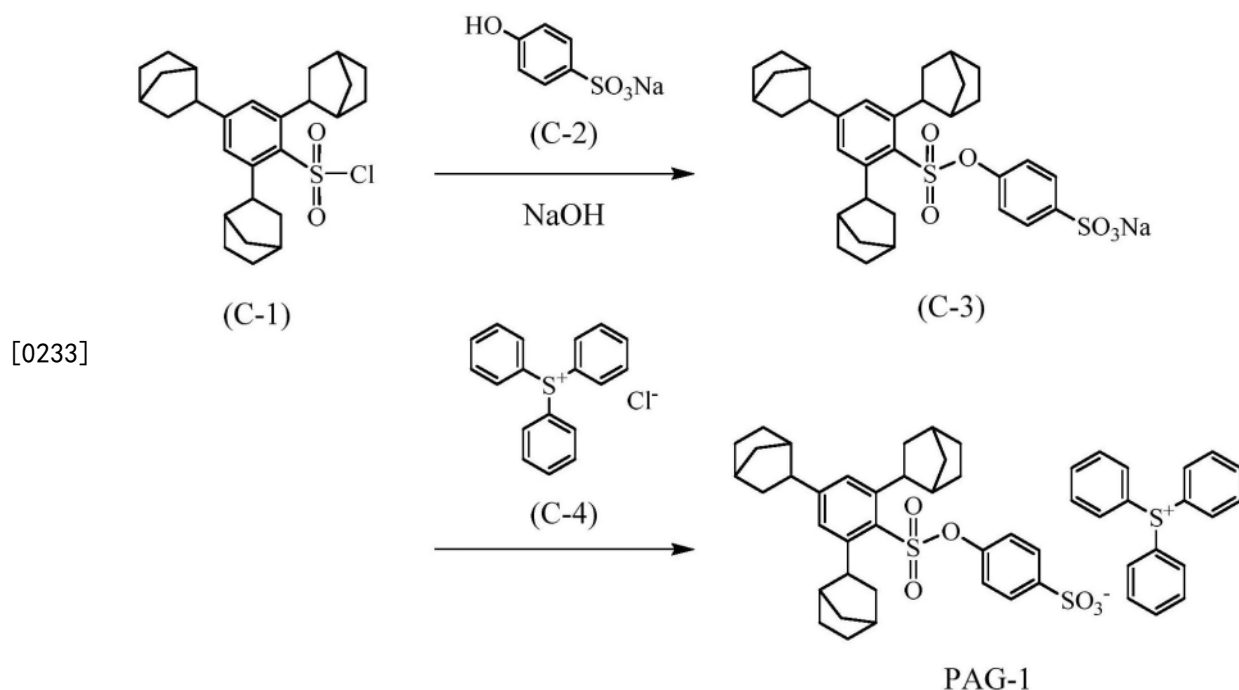
[0228] 实施例

[0229] 以说明而非限制的方式如下给出实施例和比较例。所有份数都是按重量计 (pbw); THF代表四氢呋喃; Mw为重均分子量, 通过GPC相对于聚苯乙烯标准物使用THF溶剂测得。共聚物组成比为摩尔比。

[0230] [1] 铈盐的合成

[0231] 实施例1-1

[0232] 三苯基铈4-(2,4,6-三降冰片基苯磺酰氧基)苯磺酸盐 (PAG-1) 的合成



[0234] 在20g THF和15g H₂O的混合物中悬浮4.32g 4-羟基苯磺酸钠(C-2)。在冰冷却下,将3.20g 25wt%NaOH滴加至悬浮液,并搅拌1小时。将4.59g 2,4,6-三降冰片基苯磺酰基氯化物(C-1)在25gTHF中的溶液滴加至该溶液,并在室温搅拌3小时,直到获得4-(2,4,6-三降冰片基苯磺酰氧基)苯磺酸钠(C-3)。接着,50g的三苯基氯化铊(C-4)的5wt%水溶液和50g的二氯甲烷加入反应溶液。搅拌30分钟后,取出有机层,用水洗涤,并在减压下浓缩。将10mL甲基异丁基酮加入浓缩液,然后再浓缩。将沉淀固体用二异丙基醚洗涤并在真空中干燥。获得目标化合物,即4.04g三苯基铊4-(2,4,6-三降冰片基苯磺酰氧基)苯磺酸盐,称为PAG-1,呈白色晶体(收率47%)。

[0235] 实施例1-2

[0236] 三苯基铊2-异丙基-5-甲基-4-(2,4,6-三降冰片基苯磺酰氧基)苯磺酸盐(PAG-2)的合成

[0237] 除了使用2-异丙基-5-甲基-4-羟基苯磺酸钠代替4-羟基苯磺酸钠(C-2)之外,按实施例1-1中进行合成。获得了3.94g的PAG-2(收率43%)。

[0238] 实施例1-3

[0239] 10-苯基吩噻噻鎓(phenoxathiinium)2-异丙基-5-甲基-4-(2,4,6-三降冰片基苯磺酰氧基)苯磺酸盐(PAG-3)的合成

[0240] 除了使用10-苯基吩噻噻鎓氯化物的水溶液代替三苯基氯化铊(C-4)的水溶液,按实施例1-1中进行合成。获得了4.72g的PAG-3(收率51%)。

[0241] 实施例1-4

[0242] 10-苯基吩噻噻鎓2-异丙基-5-甲基-4-(2,4,6-三氧杂降冰片基苯磺酰氧基)苯磺酸盐(PAG-4)的合成

[0243] 使用2,4,6-三氧杂降冰片基苯磺酰基氯化物代替2,4,6-三降冰片基苯磺酰基氯化物(C-1),使用2-异丙基-5-甲基-4-羟基苯磺酸钠代替4-羟基苯磺酸钠(C-2),以及使用10-苯基吩噻噻鎓氯化物的水溶液代替三苯基氯化铊(C-4)的水溶液,除此以外,按实施例

1-1中进行合成。获得了4.40g的PAG-4(收率47%)。

[0244] 实施例1-5

[0245] 10-苯基吩噻噻鎓2,6-二异丙基-4-(2,4,6-三降冰片基苯磺酰氧基)苯磺酸盐(PAG-5)的合成

[0246] 使用2,6-二异丙基-4-羟基苯磺酸钠代替4-羟基苯磺酸钠(C-2),以及10-苯基吩噻噻鎓氯化物的水溶液代替三苯基氯化铊(C-4)的水溶液,除此以外,按实施例1-1中进行合成。获得了5.27g的PAG-5(收率55%)。

[0247] 实施例1-6

[0248] 10-苯基吩噻噻鎓4-{2,4,6-三(7,7-二甲基降冰片基)苯磺酰氧基}苯磺酸盐(PAG-6)的合成

[0249] 使用2,4,6-三(7,7-二甲基降冰片基)苯磺酰基氯化物代替2,4,6-三降冰片基苯磺酰基氯化物(C-1)以及10-苯基吩噻噻鎓氯化物的水溶液代替三苯基氯化铊(C-4)的水溶液,除此以外,按实施例1-1中进行合成。获得了4.83g的PAG-6(收率51%)。

[0250] [2]基础聚合物的合成

[0251] 合成例1-1

[0252] 聚合物A1的合成

[0253] 在3-L烧瓶中装入407.5g的乙酰氧基苯乙烯、42.5g的苡和1,275g的作为溶剂的甲苯。在氮气氛围中将该反应器在-70℃下冷却,然后将抽真空和氮流入反复进行三次。将该反应器加热到室温,此时添加34.7g的2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(V-65,由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造)。将该反应器在55℃下加热,此时将反应进行40小时。反应完成后,在搅拌下,将970g的甲醇和180g的水的混合物滴加到该反应溶液中。静置30分钟后,在减压下将下层(聚合物层)浓缩。将聚合物层浓缩物再次溶解于0.45L的甲醇和0.54L的THF中,向其中添加160g的三乙胺和30g的水。将该反应混合物在60℃下加热40小时以进行脱保护反应。在减压下将该反应溶液浓缩。向浓缩物中添加548g的甲醇和112g的丙酮以溶解。在搅拌下,将990g的己烷滴加到该溶液中。静置30分钟后,取出下层(聚合物层)并将300g的THF添加到其中。在搅拌下,将1,030g的己烷滴加到其中。静置30分钟后,在减压下将下层(聚合物层)浓缩。用82g的醋酸将浓缩的聚合物溶液中和。将该反应溶液浓缩,溶解于0.3L的丙酮中,并且倒入10L的水中以沉淀。将沉淀物过滤并干燥,得到280g的白色聚合物。通过¹H-NMR和GPC对该聚合物进行了分析,以下示出结果。

[0254] 共聚物组成比

[0255] 羟基苯乙烯:苡=89.3:10.7

[0256] $M_w=5,000$

[0257] $M_w/M_n=1.63$

[0258] 在酸性条件下,使100g的该聚合物与47.5g(2-甲基-1-丙烯基)-8-(三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷基醚)反应。然后进行中和,分离操作,以及结晶,获得130g聚合物A1,示于表1。

[0259] 合成例1-2至1-9

[0260] 聚合物A2、A3、A5至A10的合成

[0261] 除了改变单体的类型和量之外,通过与合成例1-1中相同的工序合成示于表1的聚

合物A2、A3、A5至A10。

[0262] 合成例1-10

[0263] 聚合物A4的合成

[0264] 在氮气氛围中,将65.0g的4-乙酰氧基苯乙烯,8.9g的苄,25.3g的甲基环己氧基苯乙烯,9.0g的二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)(V-601,来自Wako Pure Chemical Industries,Ltd.)和180g的甲基乙基酮(MEK)加入滴液量筒以形成单体溶液。在氮气氛围中向烧瓶加入120g的MEK,并在80℃在搅拌下加热。在搅拌下,历经4小时将单体溶液滴加至该烧瓶。滴加完成后,将聚合溶液连续搅拌18小时,同时将温度保持在80℃。将该聚合溶液冷却至室温,此时将其滴加至1.5kg己烷。过滤收集沉淀的共聚物并用300g的己烷洗涤两次。将共聚物溶于180g的THF和60g的甲醇的混合物,向其中加入20.6g的乙醇胺。在回流下将溶液搅拌3小时,之后在减压下浓缩。将浓缩液溶于乙酸乙酯。之后进行中和,分离操作,以及结晶,获得82g聚合物A4,示于表1。

[0265] 合成例1-11至1-14

[0266] 聚合物A11至A14的合成

[0267] 除了改变单体的类型和量之外,通过与合成例1-10中相同的工序合成示于表1的聚合物A11至A14。

[0268] 合成例1-15

[0269] 聚合物A15的合成

[0270] 在氮气氛围中,将24.2g的4-羟基苯乙烯,53.0g的提供单元(b-6)的单体,44.2g的提供单元(c-6)的单体,89.0g的提供单元(d-1)的单体,17.0g的二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)(V-601,来自Wako Pure Chemical Industries,Ltd.)和96g的 γ -丁内酯加入滴液量筒以形成单体溶液。在氮气氛围中向烧瓶加入156g的 γ -丁内酯,并在80℃在搅拌下加热。在搅拌下,历经4小时将单体溶液滴加至该烧瓶。滴加完成后,将聚合溶液连续搅拌18小时,同时将温度保持在80℃。将该聚合溶液冷却至室温,之后将其滴加至6kg二异丙基醚。过滤收集沉淀的共聚物,用1.2kg二异丙基醚洗涤两次,以及真空干燥,获得聚合物A15。

[0271] 合成例1-16至1-21

[0272] 聚合物A16至A21的合成

[0273] 示于表1的聚合物A16至A21通过与合成例1-15中相同的工序合成,除了改变单体的类型和量之外。

[0274] 表1显示了引入这些聚合物的重复单元的类型和比例(以摩尔比)。表2至5示出重复单元的结构。

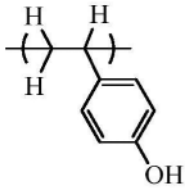
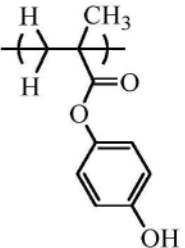
[0275] 表1

[0276]

	单元 1	比例 (mol%)	单元 2	比例 (mol%)	单元 3	比例 (mol%)	单元 4	比例 (mol%)	Mw	Mw/Mn
聚合物 A1	a-1	76.0	b-1	12.0	c-1	12.0	—	—	5,500	1.63
聚合物 A2	a-1	76.0	b-1	13.0	c-2	11.0	—	—	5,800	1.71
聚合物 A3	a-1	78.0	b-2	11.0	c-1	11.0	—	—	5,500	1.65
聚合物 A4	a-1	69.0	b-3	21.0	c-1	10.0	—	—	4,000	1.58
聚合物 A5	a-1	73.0	b-2	15.0	c-3	12.0	—	—	5,700	1.65
聚合物 A6	a-1	73.0	b-2	14.0	c-4	13.0	—	—	5,400	1.70
聚合物 A7	a-1	72.0	b-1	16.0	c-3	12.0	—	—	5,800	1.60
聚合物 A8	a-1	72.0	b-1	16.0	c-4	12.0	—	—	5,900	1.63
聚合物 A9	a-1	73.0	b-2	15.0	c-5	12.0	—	—	5,700	1.80
聚合物 A10	a-1	72.0	b-1	16.0	c-5	12.0	—	—	5,700	1.72
聚合物 A11	a-1	67.0	b-4	23.0	c-1	10.0	—	—	4,100	1.66
聚合物 A12	a-1	64.0	b-4	24.0	c-5	12.0	—	—	5,400	1.65
聚合物 A13	a-1	68.0	b-5	20.0	c-1	12.0	—	—	4,200	1.70
聚合物 A14	a-1	68.0	b-5	21.0	c-5	11.0	—	—	4,000	1.80
聚合物 A15	a-2	20.0	b-6	30.0	c-6	30.0	d-1	20.0	14,500	1.51
聚合物 A16	a-1	55.0	b-4	25.0	c-1	10.0	d-2	10.0	7,200	1.57
聚合物 A17	a-1	58.0	b-5	20.0	c-1	9.0	d-2	13.0	7,300	1.62
聚合物 A18	a-1	55.0	b-5	20.0	c-5	12.0	d-2	13.0	7,100	1.63
聚合物 A19	a-2	46.0	b-7	19.0	c-6	35.0	—	—	5,500	1.56
聚合物 A20	a-2	50.0	b-8	15.0	c-6	35.0	—	—	5,300	1.70
聚合物 A21	a-2	67.0	b-9	23.0	c-6	10.0	—	—	6,100	1.60

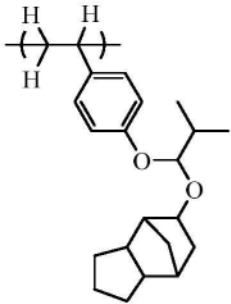
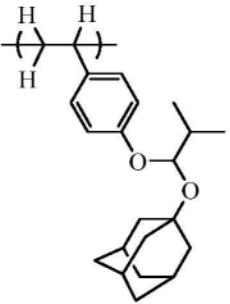
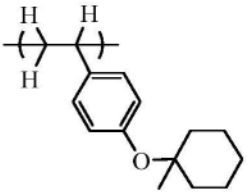
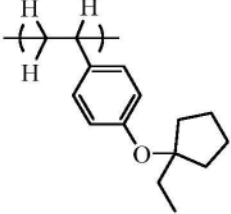
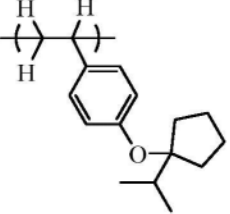
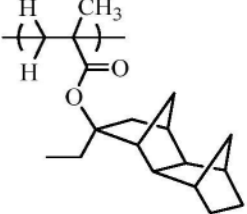
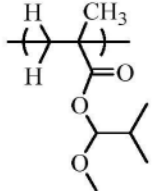
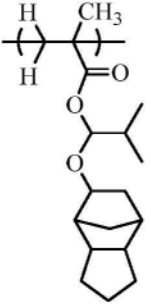
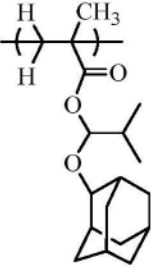
[0277] 表2

[0278]

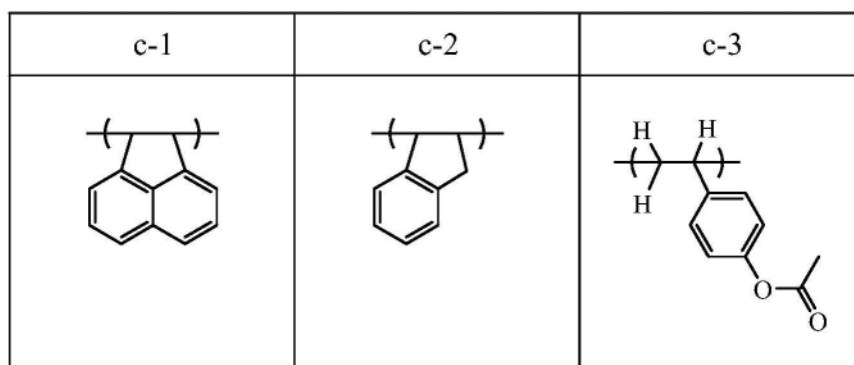
a-1	a-2
	

[0279] 表3

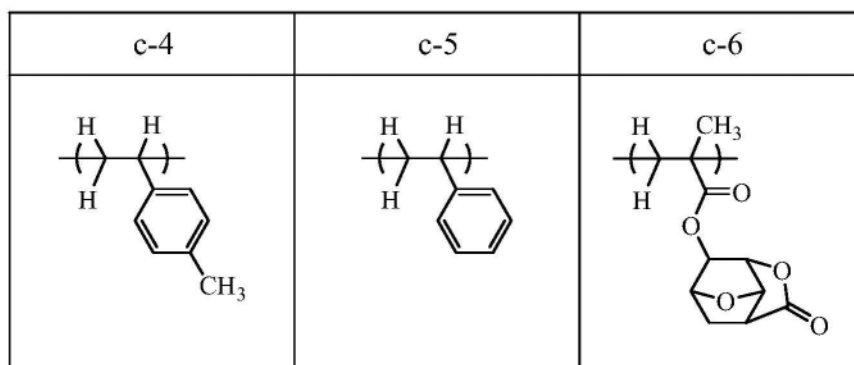
[0280]

b-1	b-2	b-3
		
b-4	b-5	b-6
		
b-7	b-8	b-9
		

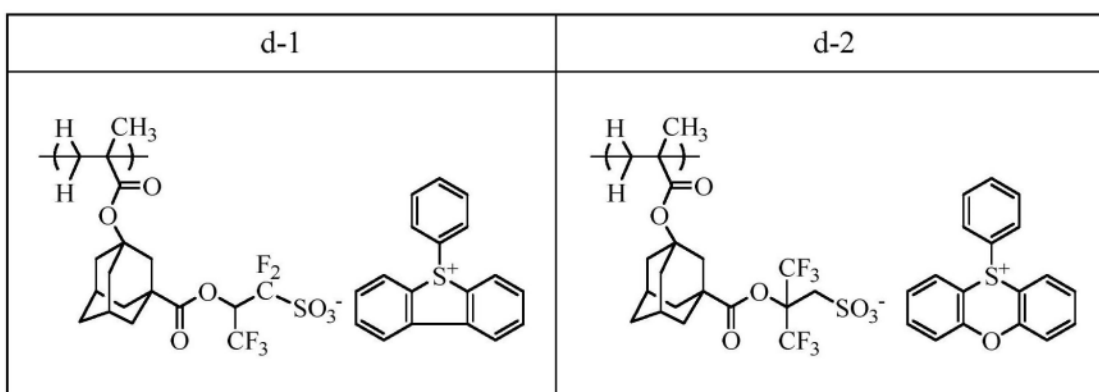
[0281] 表4



[0282]



[0283] 表5



[0285] [3] 正型抗蚀剂组合物的制备

[0286] 实施例2-1至2-37和比较例1-1至1-6

[0287] 溶液形式的正型抗蚀剂组合物通过如下来制备,将依照表6至8中所示的配方将基础聚合物(聚合物A1至A21)、产酸剂(PAG-1至PAG-6、c-PAG-1至c-PAG-5、PAG-A、PAG-B)、猝灭剂(Q-1至Q-3)和氟化聚合物(聚合物D1至D3)溶于有机溶剂,并通过孔尺寸为0.02μm的UPE过滤器进行过滤。

[0288] 在表6-8中,有机溶剂为PGMEA(丙二醇单甲基醚乙酸酯)、EL(乳酸乙酯)、PGME(丙二醇单甲基醚)和CyH(环己酮)。该组合物相对于100重量份固体含有0.075重量份的表面活性剂PF-636(Omnova Solutions Inc.)。

[0289] 表6

[0290]

		抗蚀剂组合物	聚合物 1 (pbw)	聚合物 2 (pbw)	产酸剂 (pbw)	猝灭剂 (pbw)	氟化聚合物 (pbw)	溶剂 1 (pbw)	溶剂 2 (pbw)	溶剂 3 (pbw)
实施例	2-1	R-1	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-2	R-2	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	聚合物 D1 (3)	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-3	R-3	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2 (7) PAG-A (2)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-4	R-4	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2 (7) PAG-B (2)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-5	R-5	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2 (12)	Q-1 (5.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-6	R-6	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2 (18)	Q-1 (6.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-7	R-7	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-2 (3.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-8	R-8	聚合物 A1 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-3 (2.2)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-9	R-9	聚合物 A1 (80)	-	PAG-1 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-10	R-10	聚合物 A1 (80)	-	PAG-3 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-11	R-11	聚合物 A1 (80)	-	PAG-4 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-12	R-12	聚合物 A1 (80)	-	PAG-5 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-13	R-13	聚合物 A1 (80)	-	PAG-6 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-14	R-14	聚合物 A2 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-15	R-15	聚合物 A3 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-16	R-16	聚合物 A4 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-17	R-17	聚合物 A5 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-18	R-18	聚合物 A6 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-19	R-19	聚合物 A7 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-
	2-20	R-20	聚合物 A8 (80)	-	PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	-	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	-

[0291] 表7

[0292]

		抗蚀剂组合物	聚合物 1 (pbw)	聚合物 2 (pbw)	产酸剂 (pbw)	猝灭剂 (pbw)	氟化聚合物 (pbw)	溶剂 1 (pbw)	溶剂 2 (pbw)	溶剂 3 (pbw)
实施例	2-21	R-21	聚合物 A9 (80)	—	PAG-2 (9)	Q-1 (4. 0)	—	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	—
	2-22	R-22	聚合物 A10 (80)	—	PAG-2 (9)	Q-1 (4. 0)	—	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	—
	2-23	R-23	聚合物 A10 (80)	—	PAG-3 (9)	Q-3 (2. 2)	聚合物 D1 (3)	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	—
	2-24	R-24	聚合物 A10 (80)	—	PAG-3 (9)	Q-3 (2. 2)	聚合物 D2 (3)	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	—
	2-25	R-25	聚合物 A10 (80)	—	PAG-3 (9)	Q-3 (2. 2)	聚合物 D3 (3)	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	—
	2-26	R-26	聚合物 A11 (80)	—	PAG-2 (9)	Q-1 (4. 0)	—	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	—
	2-27	R-27	聚合物 A12 (80)	—	PAG-2 (9)	Q-1 (4. 0)	—	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	—
	2-28	R-28	聚合物 A13 (80)	—	PAG-2 (9)	Q-1 (4. 0)	—	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	—
	2-29	R-29	聚合物 A14 (80)	—	PAG-2 (9)	Q-1 (4. 0)	—	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	—
	2-30	R-30	聚合物 A15 (40)	聚合物 A1 (40)	PAG-3 (5)	Q-3 (2. 2)	—	PGMEA (386)	EL (1, 932)	PGME (1, 546)
	2-31	R-31	聚合物 A16 (80)	聚合物 A11 (40)	PAG-3 (5)	Q-3 (2. 0)	—	PGMEA (386)	EL (1, 932)	PGME (1, 546)
	2-32	R-32	聚合物 A17 (80)	聚合物 A13 (40)	PAG-3 (5)	Q-3 (2. 0)	—	PGMEA (386)	EL (1, 932)	PGME (1, 546)
	2-33	R-33	聚合物 A17 (80)	聚合物 A13 (40)	PAG-3 (5)	Q-3 (2. 0)	聚合物 D1 (3)	PGMEA (386)	EL (1, 932)	PGME (1, 546)
	2-34	R-34	聚合物 A18 (80)	聚合物 A14 (40)	PAG-3 (5)	Q-3 (2. 0)	—	PGMEA (386)	EL (1, 932)	PGME (1, 546)
	2-35	R-35	聚合物 A19 (80)	—	PAG-2 (9)	Q-1 (4. 0)	—	PGMEA (1, 104)	CyH (2, 208)	PGME (552)
	2-36	R-36	聚合物 A20 (80)	—	PAG-2 (9)	Q-1 (4. 0)	—	PGMEA (1, 104)	CyH (2, 208)	PGME (552)
	2-37	R-37	聚合物 A21 (80)	—	PAG-2 (9)	Q-1 (4. 0)	—	PGMEA (1, 104)	CyH (2, 208)	PGME (552)

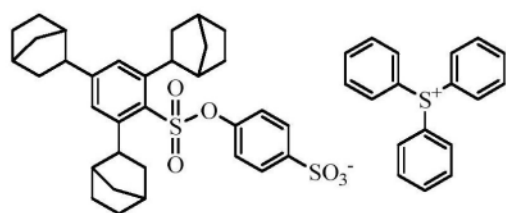
[0293]

表8

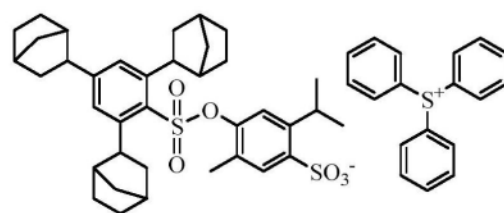
		抗蚀剂组成	聚合物 1 (pbw)	聚合物 2 (pbw)	产酸剂 (pbw)	猝灭剂 (pbw)	氟化聚合物 (pbw)	溶剂 1 (pbw)	溶剂 2 (pbw)	溶剂 3 (pbw)
比较例	1-1	CR-1	聚合物 A1 (80)	—	c-PAG-1 (9)	Q-1 (4.0)	—	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	—
	1-2	CR-2	聚合物 A1 (80)	—	c-PAG-2 (9)	Q-1 (4.0)	—	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	—
	1-3	CR-3	聚合物 A1 (80)	—	c-PAG-3 (9)	Q-1 (4.0)	—	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	—
	1-4	CR-4	聚合物 A1 (80)	—	c-PAG-4 (9)	Q-1 (4.0)	—	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	—
	1-5	CR-5	聚合物 A1 (80)	—	c-PAG-5 (9)	Q-1 (4.0)	—	PGMEA (1, 160)	EL (2, 706)	—
	1-6	CR-6	聚合物 A19 (80)	—	c-PAG-1 (9)	Q-1 (4.0)	—	PGMEA (1, 160)	EL (2, 208)	PGME (552)

[0294]

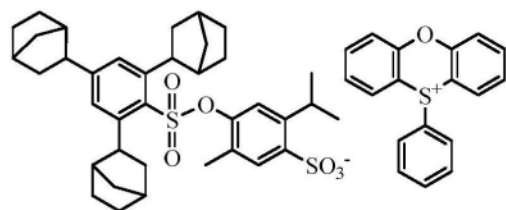
[0295] 表6-8中的产酸剂(PAG-1至PAG-6、c-PAG-1至c-PAG-5、PAG-A、PAG-B),猝灭剂(Q-1至Q-3),以及氟化聚合物(聚合物D1至D3)如下所示。



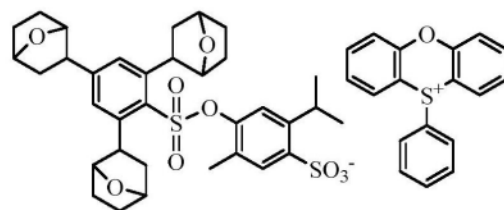
PAG-1



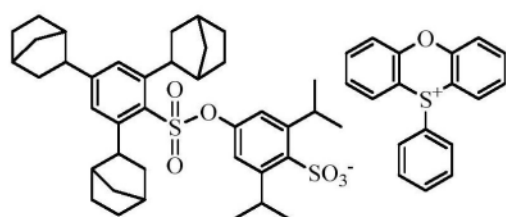
PAG-2



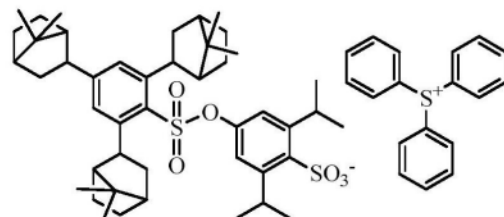
PAG-3



PAG-4

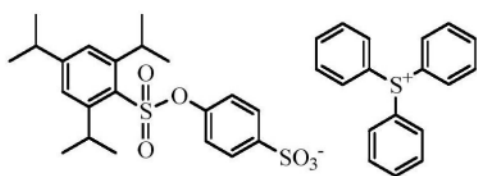


PAG-5

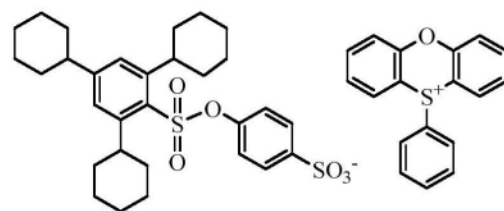


PAG-6

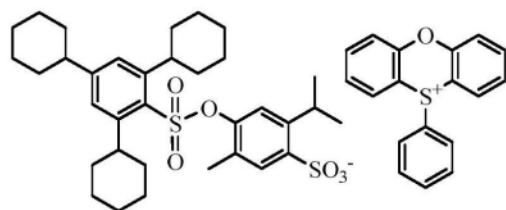
[0296]



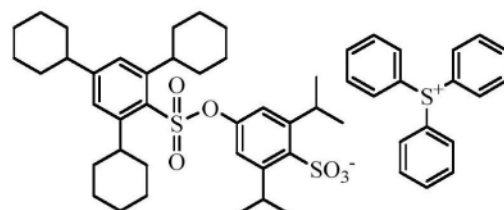
c-PAG-1



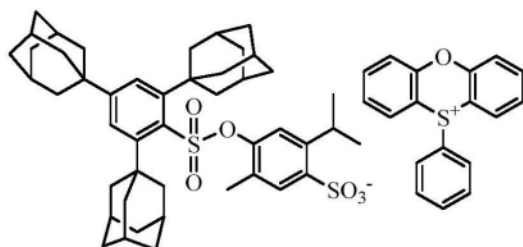
c-PAG-2



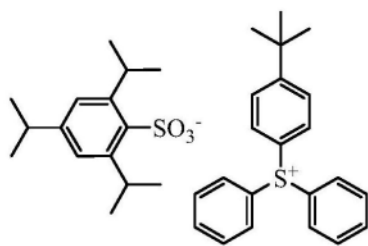
c-PAG-3



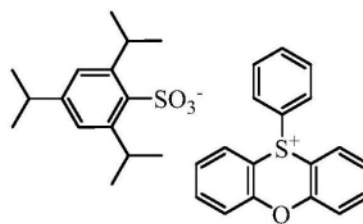
c-PAG-4



c-PAG-5

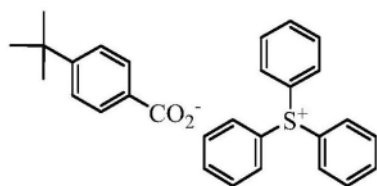


PAG-A

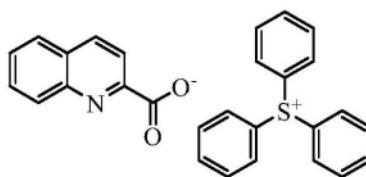


PAG-B

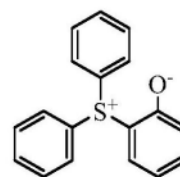
[0297]



Q-1



Q-2



Q-3

聚合物 D1

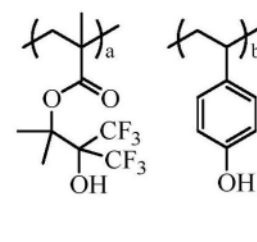
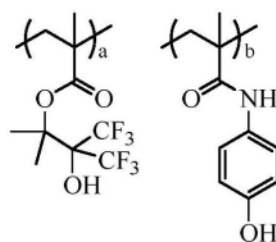
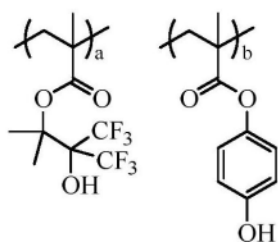
(a = 0.80, b = 0.20, Mw = 6,000)

聚合物 D2

(a = 0.80, b = 0.20, Mw = 6,400)

聚合物 D3

(a = 0.80, b = 0.20, Mw = 6,500)



[0298] [4]EB写入测试

[0299] 实施例3-1至3-34和比较例2-1至2-5

[0300] 使用涂布器/显影剂系统ACT-M(Tokyo Electron Ltd.),将每个正型抗蚀剂组合物(R-1至R-34和CR-1至CR-5)旋涂到具有铬最外表面的152mm见方的掩模坯上并且在110℃下在热板上预烘焙600秒以形成80nm厚的抗蚀剂膜。通过光学膜厚度测定系统Nanospec(Nanometrics Inc.)测定抗蚀剂膜的厚度。在不包括从坯周边向内延伸10mm的周围带的坯基底的平面中的81个点进行测定,由其计算平均膜厚和膜厚范围。

[0301] 使用EB写入系统EBM-5000Plus(NuFlare Technology Inc.,加速电压50kV)将涂布的掩模坯曝光于电子束,然后在110℃下烘焙(PEB)600秒,并且在2.38wt%氢氧化四甲基铵(TMAH)水溶液中显影,由此得到正型图案。

[0302] 在上下扫描电子显微镜(TDSEM,top-down scanning electron micrograph)下观察形成了图案的掩模坯。最佳曝光(Eop)定义为在200-nm 1:1线-间隙(LS:line-and-space)图案的顶部和底部提供1:1分辨率的曝光剂量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)。抗蚀剂的最大分辨率定义为能够在最佳曝光下分辨的LS图案的最小线宽。在SEM下测量200-nm LS图案的LER。在提供200nm见方图案的方形分辨率的曝光剂量下打印具有100nm见方的孔的孔图案后,在SEM下

测量孔图案方角处的面积损失(面积损失,%)。在SEM下观察抗蚀剂图案的截面,目视判断图案轮廓是否为矩形。结果示于表9和10。

[0303] 表9

		抗蚀剂组合物	Eop, $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	最大分辨率, nm	LER, nm	面积损失, %	孔图案轮廓
[0304] 实施例	3-1	R-1	50	35	4.8	13.0	矩形
	3-2	R-2	51	35	4.8	13.4	矩形
	3-3	R-3	52	35	4.7	12.5	矩形
	3-4	R-4	51	35	4.7	12.5	矩形
	3-5	R-5	48	35	4.6	13.1	矩形
	3-6	R-6	47	35	4.5	13.2	矩形
	3-7	R-7	50	35	4.6	12.8	矩形
	3-8	R-8	50	35	4.5	13.1	矩形
	3-9	R-9	47	40	4.7	13.3	矩形
	3-10	R-10	51	35	4.7	12.5	矩形
	3-11	R-11	50	35	4.6	12.7	矩形
	3-12	R-12	51	35	4.5	12.0	矩形
	3-13	R-13	51	40	4.9	13.5	矩形
	3-14	R-14	50	35	4.7	13.0	矩形
	3-15	R-15	52	40	4.8	13.1	矩形
	3-16	R-16	52	40	4.7	13.3	矩形
	3-17	R-17	50	35	4.7	13.1	矩形
	3-18	R-18	52	40	4.8	13.2	矩形
	3-19	R-19	51	35	4.7	13.1	矩形

[0305]

	3-20	R-20	49	35	4.5	13.1	矩形
	3-21	R-21	50	35	4.5	13.0	矩形
	3-22	R-22	51	35	4.5	13.2	矩形
	3-23	R-23	51	35	4.6	13.2	矩形
	3-24	R-24	51	35	4.6	13.1	矩形
	3-25	R-25	53	40	4.8	12.9	矩形
	3-26	R-26	53	40	4.7	13.2	矩形
	3-27	R-27	52	40	4.8	12.9	矩形
	3-28	R-28	52	40	4.7	13.1	矩形
	3-29	R-29	51	35	4.7	12.8	矩形
	3-30	R-30	52	35	4.6	12.7	矩形
	3-31	R-31	50	35	4.5	12.6	矩形
	3-32	R-32	51	35	4.5	12.8	矩形
	3-33	R-33	51	35	4.5	12.9	矩形
	3-34	R-34	50	35	4.6	13.1	矩形

[0306] 表10

		抗蚀剂组成	Eop, $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	最大分辨率, nm	LER, nm	面积损失, %	孔图案轮廓
[0307]	2-1	CR-1	48	45	5.2	22.1	方角圆化
	2-2	CR-2	48	45	5.0	19.3	方角圆化
	2-3	CR-3	49	40	4.9	18.8	方角圆化
	2-4	CR-4	50	40	4.8	18.4	方角圆化
	2-5	CR-5	52	50	5.3	—	抗蚀剂残余物

[0308] [5]EUV曝光测试

[0309] 实施例4-1至4-3和比较例3-1

[0310] 将正型抗蚀剂组合物(R-35至R-37和CR-6)各自旋涂到硅基底(直径4英寸,用六甲基二硅氮烷(HMDS)蒸气打底)上,并在热板上在105℃预烘焙60秒以形成50nm厚的抗蚀剂膜。通过在NA为0.3下的偶极子照明进行EUV曝光。曝光后,立即将该抗蚀剂膜在热板上烘焙(PEB)60秒并在2.38wt% TMAH水溶液中旋覆浸没显影30秒以形成正型图案。

[0311] 最佳曝光(Eop)定义为提供1:1分辨率的35-nm线-间隙图案的曝光剂量。最大分辨率为可以Eop分辨的最小尺寸。在SEM下测量35-nm LS图案的LER。在SEM下对抗蚀剂图案的横截面观察时,目视判断图案轮廓是否为矩形。结果示于表11。

[0312] 表11

		抗蚀剂组合物	Eop, mJ/cm^2	最大分辨率, nm	LER, nm	图案轮廓
[0313]	4-1	R-35	14	26	4.1	矩形
	4-2	R-36	14	28	4.0	矩形
	4-3	R-37	15	26	4.1	矩形
比较例	3-1	CR-6	14	30	4.5	矩形

[0314] 讨论表9至11中的结果。实施例3-1至3-34、实施例4-1至4-3的抗蚀剂组合物,含有本发明范围内的式(1)的鎔盐,表现出高分辨率,令人满意的图案矩形,以及可接受的LER值。相比之下,比较例2-1至2-4的抗蚀剂组合物形成具有多少较差的LER的图案,并在孔图案形成中显示出方角圆化。比较例3-1的LER差于实施例。这可能是因为图像化曝光时产生的酸扩散到未曝光区域,引起不想要的反应,使基础聚合物中的一些保护性基团脱保护。在比较例2-5中,当使用的产酸剂过度亲脂时,在试图形成具有精细至100nm的孔的孔图案时溶解(显影)后留下了抗蚀剂残余物,不符合分辨率要求,并且测量困难。

[0315] 含有式(1)的鎔盐的抗蚀剂组合物不易发生不想要的反应,因为与含有对比性产酸剂的比较例2-1至2-4的抗蚀剂组合物相比酸扩散降低。使用本发明的抗蚀剂组合物,形成了令人满意的轮廓的孔图案。

[0316] 已证实,通过使用本发明的范围内的抗蚀剂组合物,形成了令人满意的矩形轮廓的图案,其具有良好的最大分辨率、低LER以及降低的面积损失。使用本发明的范围内的抗蚀剂组合物的图案形成方法在用于半导体设备制造和光掩模坯加工的光刻法中有利。

[0317] 通过引用将日本专利申请No.2018-100517并入本文。

[0318] 尽管已对一些优选的实施方案进行了说明,但根据上述教导可对其进行许多变形和改变。因此,应理解在不脱离所附权利要求的范围内,可在具体说明之外实施本发明。