(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105308146 A
(43)申请公布日 2016.02.03

(21)申请号 201480027633.X
(22)申请日 2014.05.13
(30)优先权数据
61/822,603 2013.05.13 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.11.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/002531 2014.05.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/185065 EN 2014.11.20
(71)申请人 东洋合成工业株式会社
地址 日本千叶县
(72)发明人 榎本智至
(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限责任公司 11287
代理人 路勇
(51)Int.Cl.
C09K 3/00(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)

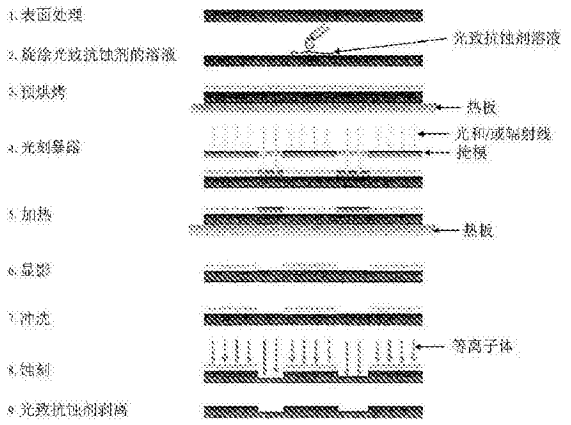
权利要求书3页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

试剂和抗蚀剂组合物

(57)摘要

本发明描述了一种增强光酸产生剂的酸产生的试剂和含有此类试剂的组合物。



CN 105308146 A

1. 一种试剂，其特征在于：

向所述试剂提供能量或向接受所述能量的受体提供能量由所述试剂产生中间物；并且

所述中间物增进酸从前驱体的产生。

2. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述中间物具有还原特性。

3. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述中间物是自由基。

4. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述中间物释放具有还原特性的氢原子和氢离子中的至少一者。

5. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述中间物是羰游基自由基。

6. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述能量的提供通过用光辐照而进行。

7. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述能量的提供通过用波长等于或短于 15nm 的光以及电子束中的至少一者辐照所述试剂而进行。

8. 一种组合物，其包含：

根据权利要求 1 所述的试剂；和

充当酸的产生源的第一化合物。

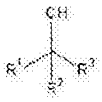
9. 根据权利要求 8 所述的组合物，其进一步包含：

具有可通过酸裂解的键的第二化合物。

10. 一种组合物，其包含：

由式 (I) 表示的试剂；和

充当酸的产生源的第一化合物，



(I)

其中：

R^1 是氢原子；

R^2 是氢原子、烷基羰基、芳基羰基、烷基、烯基、芳烷基、炔基、含有环状或多环状部分的烷基或含有至少一个除碳原子和氢原子以外的原子的取代基；并且

R^3 是氢原子、烷基羰基、芳基羰基、烷基、烯基、芳烷基、炔基、含有环状或多环状部分的烷基或含有至少一个除碳原子和氢原子以外的原子的取代基。

11. 一种组合物，其包含：

试剂；和

通过接受能量或至少一个氢原子产生酸的第一化合物，所述试剂包括：

羟基；和

含有键结到所述羟基以及氢原子的碳原子的第一环状部分。

12. 根据权利要求 11 所述的组合物，其中：

所述试剂进一步包括第二环状部分，并且

所述第一环状部分含有至少两个还含于所述第二环状部分中的原子。

13. 根据权利要求 12 所述的组合物，其中：

所述试剂进一步包括第二环状部分，并且

所述第一环状部分含有至少两个还含于所述第三环状部分中的原子。

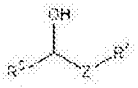
14. 根据权利要求 11 所述的组合物，其中所述第一环状部分是六元环或五元环。

15. 根据权利要求 11 所述的组合物，其中所述第二环状部分是芳香族基团。

16. 一种组合物，其包含：

由式 (II) 表示的试剂；和

通过接受能量或至少一个氢原子产生酸的第一化合物，



(II)

其中：

Z 是羰基、亚甲基、烷氧基亚甲基、芳氧基亚甲基或羟基亚甲基；

R^4是芳基、或含有芳香族基团并且在所述芳香族基团上具有含有至少一个除碳原子和氢原子以外的原子的取代基的芳基；并且

R^5是氢原子、烷基羰基、芳基羰基、烷基、烯基、芳烷基、炔基、含有环状或多环状部分的烷基或含有至少一个除碳原子和氢原子以外的原子的取代基。

17. 根据权利要求 10 所述的组合物，其中所述第一化合物是含有鎓离子或锍离子的有机盐。

18. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述中间物通过从所述试剂提取氢原子而产生。

19. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述中间物的基态的第一氧化电位和激发态的第二氧化电位中的至少一者与所述前驱体的基态的第一还原电位和激发态的第二还原电位中的至少一者之间的差值等于或大于 0.10eV。

20. 根据权利要求 19 所述的试剂，其中所述第一还原电位低于所述第一氧化电位和所述第二氧化电位中的至少一者。

21. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述中间物具有还原特性。

22. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述中间物是自由基。

23. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述中间物释放是具有还原特性的氢原子和氢离子中的至少一者。

24. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述中间物是羰游基自由基。

25. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述能量的提供通过用光辐照所述试剂而进行。

26. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述能量的提供通过用波长等于或小于 15nm 的光以及电子束中的至少一者辐照所述试剂而进行。

27. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述中间物通过使所述试剂的氢原子被提取而产生。

28. 一种制造装置的方法，所述方法包含：

涂覆根据权利要求 9 所述的组合物的溶液到衬底，使得包括所述组合物的膜形成于所述衬底上；和

用电磁射线和粒子射线中的至少一者辐照所述膜，使得所述膜的第一部分经所述电磁射线和所述粒子射线中的所述至少一者辐照而所述膜的第二部分未经所述电磁射线和所述粒子射线中的所述至少一者辐照。

29. 根据权利要求 28 所述的方法，其进一步包含：

去除所述第一部分。

30. 根据权利要求 29 所述的方法，其进一步包含：

蚀刻所述衬底，使得所述衬底的在上面已经存在所述第一部分的第三部分经蚀刻。

31. 根据权利要求 28 所述的方法，其中辐照所述膜是使用 EUV 光和电子束中的至少一者进行。

32. 每种在本文公开的新颖特征、化合物或方法。

33. 一种试剂，其特征在于：

当向所述试剂直接或间接施加能量时，从所述试剂产生中间物；其中所述中间物增强酸从前驱体的产生。

34. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述中间物具有还原特性。

35. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述中间物是自由基。

36. 根据权利要求 35 所述的试剂，其中所述中间物是羰游基自由基。

37. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述中间物释放具有还原特性的氢原子和氢离子中的至少一者。

38. 根据权利要求 1 所述的试剂，其中所述能量包含用光辐照。

39. 根据权利要求 36 所述的试剂，其中所述光的波长小于或等于 15nm。

试剂和抗蚀剂组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据35U.S.C.章节119(e)要求2013年5月13日提交的美国临时专利申请第61/822,603号的权益,其公开内容特此以全文引用的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明的几个方面涉及化学领域和增强酸产生的试剂并且还涉及抗蚀剂组合物。

背景技术

[0004] 现行高分辨率平版过程是基于化学放大型抗蚀剂(CAR)并且用以图案化尺寸小于100nm的特征。特征尺寸收缩到小于50nm。

[0005] 形成尺寸小于100nm的图案特征的方法公开于US 7851252(2009年2月17日提交)中,其全文的内容以引用的方式并入本文中。

发明内容

[0006] 描述了增强酸产生剂的酸产生的试剂和光阻剂的组合物。典型地,这种试剂有助于产生布朗斯台德酸(Bronsted acid)。此外,这种试剂可以适用于产生路易斯酸(Lewis acid)。典型地,这种试剂产生具有还原特性的中间物。

[0007] 此类试剂的实例是双芳基酮、芳烷基酮、双芳甲基卤化物、苯偶姻、咔唑、烷氧基(或芳氧基)二苯甲酮、烷氧基(或芳氧基)甲基萘和含有至少一个苯甲基的试剂。

[0008] 在某些实施例中,所述试剂特征在于:当向除所述试剂以外的受体直接或间接施加能量时,所述试剂通过从所述经激发的受体接受能量或与所述经激发的受体或由所述受体产生的反应性化学物质反应而产生中间物;并且所述中间物增进酸从前驱体产生。

[0009] 在某些实施例中,所述试剂特征在于:当向所述试剂直接或间接施加能量时,由所述试剂产生中间物;并且所述中间物增进酸从前驱体产生。

[0010] 在某些实施例中,所述中间物可以具有还原特性。在某些实施例中,所述中间物可以是自由基,例如羰游基自由基。

[0011] 在某些实施例中,所述中间物释放具有还原特征的氢原子和氢离子中的至少一者。

[0012] 在某些实施例中,所述能量包括用光(例如远紫外光或波长小于或等于15nm的光)辐照。所述能量可以包括暴露于粒子射线,例如电子束。

[0013] 作为一个实例,所述光致抗蚀剂组合物可以应用于制造电子装置,例如半导体装置和电光学装置。

[0014] 在某些实施例中关于本发明的一个方面的试剂特征在于:向所述试剂提供能量或向接受所述能量的受体提供能量,由所述试剂产生中间物;并且所述中间物增进酸和碱等化学物质酸从前驱体产生。

[0015] 优选的是所述中间物具有还原特性或电子供体特性。光酸产生剂可以通过由所述

中间物接受电子而容易地产生酸或碱。

[0016] 优选的是所述中间物是反应性中间物，例如自由基。

[0017] 优选的是所述中间物释放具有还原特征的氢原子和氢离子中的至少一者。

[0018] 优选的是所述中间物是羰游基自由基。此类羰游基自由基可以由芳基使其稳定化，且具有至少一个芳基的所述试剂可以容易地形成此类羰游基自由基。

[0019] 优选的是所述能量的提供通过用光辐照或暴露于粒子射线而进行。

[0020] 优选的是所述能量的提供通过用波长等于或短于 15nm 的光以及电子束中的至少一者辐照所述试剂而进行。通过用此类光或电子束辐照而进行的能量提供实现了形成具有超精细结构的图案。

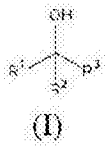
[0021] 在某些实施例中关于本发明的一个方面的组合物包括：以上试剂中任一者；和充当酸的产生源的第一化合物。

[0022] 优选的是所述组合物进一步包括：具有可通过化学物质（例如酸和碱）裂解的键的第二化合物。

[0023] 在某些实施例中关于本发明的一个方面的组合物包括：由式 (I) 表示的试剂；和充当酸的产生源的第一化合物。

[0024] 化学式 1

[0025]



(I)

[0026] 优选的是 R^1是氢原子；R^2是氢原子、烷基羰基、芳基羰基、烷基、烯基、芳烷基、炔基、含有环状或多环状部分的烷基或含有至少一个除碳原子和氢原子以外的原子的取代基；并且 R^3是氢原子、烷基羰基、芳基羰基、烷基、烯基、芳烷基、炔基、含有环状或多环状部分的烷基或含有至少一个除碳原子和氢原子以外的原子的取代基。

[0027] 在某些实施例中关于本发明的一个方面的组合物包括：试剂；和通过接受能量、或是接受电子或至少一个氢原子而产生酸的第一化合物。

[0028] 关于所述组合物，优选的是所述试剂包括：羟基；和含有键结到所述羟基以及氢原子的碳原子的第一环状部分。

[0029] 关于所述组合物，优选的是所述试剂进一步包括第二环状部分，并且所述第一环状部分含有至少两个还含于所述第二环状部分中的原子。

[0030] 关于所述组合物，优选的是所述试剂进一步包括第三环状部分，并且所述第一环状部分含有至少两个还含于所述第三环状部分中的原子。

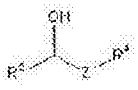
[0031] 关于所述组合物，优选的是所述第一环状部分是六元环或五元环。

[0032] 关于所述组合物，优选的是所述第二环状部分是芳香族基团。

[0033] 在某些实施例中关于本发明的一个方面的组合物包括：由式 (II) 表示的试剂；和通过接受能量、或是接受电子或至少一个氢原子而产生酸的第一化合物。

[0034] 化学式 2

[0035]



(II)

[0036] 关于所述组合物，优选的是：Z 是羰基、亚甲基、烷氧基亚甲基、芳氧基亚甲基或羟基亚甲基；R^4是芳基，或含有芳香族基团并且在所述芳香族基团上具有含有至少一个除碳原子和氢原子以外的原子的取代基的芳基；并且 R^5是氢原子、烷基羰基、芳基羰基、烷基、烯基、芳烷基、炔基、含有环状或多环状部分的烷基或含有至少一个除碳原子和氢原子以外的原子的取代基。

[0037] 关于所述组合物，优选的是所述第一化合物是含有鎓离子或锍离子的有机盐。

[0038] 关于所述试剂，优选的是所述中间物通过从所述试剂提取氢原子而产生。

[0039] 关于所述试剂，优选的是所述中间物的基态的第一氧化电位和激发态的第二氧化电位中的至少一者与所述前驱体的基态的第一还原电位和激发态的第二还原电位中的至少一者之间的差值等于或大于 0.10eV。

[0040] 关于所述试剂，优选的是所述第一还原电位低于所述第一氧化电位和所述第二氧化电位中的至少一者。

[0041] 关于所述试剂，优选的是所述中间物具有还原特性。

[0042] 关于所述试剂，优选的是所述中间物是自由基。

[0043] 关于所述试剂，优选的是所述中间物释放具有还原特性的氢原子和氢离子中的至少一者。

[0044] 关于所述试剂，优选的是所述中间物是羰游基自由基。

[0045] 关于所述试剂，优选的是所述能量的提供通过用光辐照所述试剂而进行。

[0046] 关于所述试剂，优选的是所述能量的提供通过用波长等于或小于 15nm 的光以及电子束中的至少一者辐照所述试剂而进行。

[0047] 关于所述试剂，优选的是所述中间物通过使所述试剂的氢原子被提取而产生。

[0048] 一种在某些实施例中关于本发明的一个方面的制造装置的方法，所述方法包括：涂覆所述组合物中任一者的溶液到衬底，使得包括所述组合物的膜形成于所述衬底上；和用电磁射线和粒子射线中的至少一者辐照所述膜，使得所述膜的第一部分经所述电磁射线和所述粒子射线中的所述至少一者辐照而所述膜的第二部分未经所述电磁射线和所述粒子射线中的所述至少一者辐照。

[0049] 关于所述方法，优选的是所述方法进一步包括：去除所述第一部分。

[0050] 关于所述方法，优选的是所述方法进一步包括：蚀刻所述衬底，使得已经存在了所述第一部分的衬底的第三部分被蚀刻。

[0051] 关于所述方法，优选的是辐照所述膜是使用 EUV 光和电子束中的至少一者进行。

[0052] 在某些实施例中关于本发明的一个方面的试剂的特征在于：当向所述试剂直接或间接施加能量时，从所述试剂产生中间物；并且所述中间物增进酸从前驱体的产生。

[0053] 关于所述试剂，优选的是所述中间物具有还原特性。

[0054] 关于所述试剂，优选的是所述中间物是自由基。

[0055] 关于所述试剂，优选的是所述中间物是羰游基自由基。

[0056] 关于所述试剂，优选的是所述中间物释放具有还原特性的氢原子和氢离子中的至

少一者。

[0057] 关于所述试剂，优选的是所述能量包括用光辐照。

[0058] 关于所述试剂，优选的是所述光的波长小于或等于 15nm。

附图说明

[0059] 在图中，说明了当前视为实施发明的最佳方式的内容。

[0060] [图 1] 图 1 展示了利用包括酸产生增强剂的光致抗蚀剂制造装置（例如集成电路 (IC)）的过程。

具体实施方式

[0061] 本发明借助于以下说明性实例进一步描述。

[0062] 实验程序：

[0063] 合成 4- 氢吡喃基苯乙酮 .

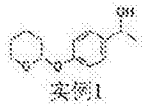
[0064] 将 10.0g 4- 羟基苯乙酮和 9.89g 2H- 二氢吡喃溶解于 80.0g 二氯甲烷中。添加 0.74g 对甲苯磺酸吡啶鎓到含有 4- 羟基苯乙酮和 2H- 二氢吡喃的二氯甲烷溶液中。将混合物在 25 摄氏度下搅拌 3 小时。然后，在添加 1％氢氧化钠水溶液之后，进一步搅拌混合物。将有机相通过借助液体萃取进行分离而收集。通过从收集的有机相蒸发溶剂获得 14.4g4- 氢吡喃基苯乙酮。

[0065] 合成 1-(4- 四氢吡喃基苯基）乙醇（实例 1).

[0066] 将 5.0g 4- 氢吡喃基苯乙酮和 0.10g 氢氧化钾溶解于乙醇中。添加 1.04g 硼氢化钠到含有 4- 氢吡喃基苯乙酮和氢氧化钾的乙醇溶液中。在 25 摄氏度下添加混合物 3 小时。然后，将混合物中的碱通过 10％盐酸水溶液中和。将有机相通过借助液体萃取使用 100g 二氯甲烷进行分离而收集。通过从有机相蒸发溶剂获得 4.52g 1-(4- 四氢吡喃基苯基）乙醇。

[0067] 化学式 3

[0068]



[0069] 合成树脂 A.

[0070] 制备含有 5.0g α - 甲基丙烯酰氧基 - γ - 丁内酯、6.03g 2- 甲基金刚烷 -2- 甲基丙烯酸酯和 4.34g 3- 羟基金刚烷 -1- 甲基丙烯酸酯、0.51g 二甲基 -2,2' - 偶氮双 (2- 甲基丙酸酯）和 26.1g 四氢呋喃的溶液。在搅拌和沸腾下持续 4 小时添加制备的溶液到放置在烧瓶中的 20.0g 四氢呋喃中。在添加制备的溶液之后，将混合物加热到回流后持续 2 小时，并且冷却到室温。逐滴添加混合物到含有 160g 己烷和 18g 四氢呋喃的混合液体中（在剧烈搅拌下）使共聚物沉淀。通过过滤来分离共聚物。通过在用 70g 己烷洗涤两次之后真空干燥进行共聚物纯化。由此，获得 8.5g 共聚物的白色粉末。

[0071] 化学式 4

[0072]

树脂A

[0073] 制备用于评估的样品 .

[0074] 通过将 300mg 树脂 A、36.7mg 4,4'- 二 -(叔丁基苯基) 九氟丁磺酸鎓作为光酸产生剂和 15.0mg 香豆素 6 作为指示剂溶解于 2000mg 环己酮中,制备样品 1。

[0075] 通过将 6.0mg 1-(4- 四氢吡喃基苯基) 乙醇、300mg 树脂 A、36.7mg 4,4'- 二 -(叔丁基苯基) 九氟丁磺酸鎓作为光酸产生剂和 15.0mg 香豆素 6 作为指示剂溶解于 2000mg 环己烷中,制备样品 2。

[0076] 评估酸产生的效率 .

[0077] 通过旋涂样品 1 和 2 在 4 英寸石英晶片上形成膜。通过电子束平版设备用量是 0、10、20、30 和 40myC/cm^2输出的电子束辐照每个膜。在电子束暴露之后,通过绘制 534nm 下的吸光度获得对膜的效率,其中该吸光度对应每个膜通过电子束的各分量产生的质子化香豆素 6 的量。

[0078] 表 1 展示了样品 1 和 2 的相对酸产生效率。在表 1 中,样品 1 的酸产生效率用作基准。表 1 中所示的结果表明,酸产生效率通过由从 1-(4- 四氢吡喃基苯基) 乙醇形成的羰游基自由基还原光酸产生剂而改良。换句话说,1-(4- 四氢吡喃基苯基) 乙醇充当酸产生增强剂 (AGE)。

[0079] [表 1] 样品 1 和 2 的相对酸产生效率 .

[0080]

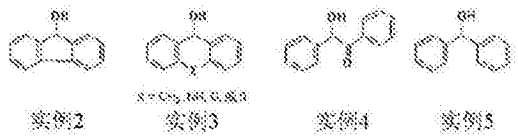
	相对酸产生效率
样品 1	1.0
样品 2	1.2

[0081] 基于结果,具有还原特性的反应性中间物视为增强酸产生的效率。

[0082] 实例 2、3、4 和 5 中的每一者也可以用作 AGE。

[0083] 化学式 5

[0084]



实例2 实例3 实例4 实例5

[0085] 优选的是键结到羟基或作为自由基中心的碳原子键结到至少一个芳基,因为此类芳基可以稳定产生的自由基。

[0086] 图 1 展示了使用包括酸产生增强剂 (AGE) 的光致抗蚀剂制造装置 (例如集成电路 (IC)) 的过程,所述酸产生增强剂通过所述过程通过以上程序获得。

[0087] 提供硅晶片。通过在氧气存在下加热硅晶片而氧化硅晶片的表面。

[0088] 通过旋涂来涂覆含有 AGE、树脂 A 和光酸产生剂的溶液到硅晶片的表面。在硅晶片的表面上形成含有 AGE、树脂 A 和光酸产生剂的膜。

[0089] 在预烘烤硅晶片之后用 EUV 光通过掩模辐照膜。通过由 AGE 辅助光酸产生剂的光反应，引发树脂 A 的脱除保护基反应。

[0090] 在预烘烤之后对经辐照的膜进行显影。

[0091] 将经辐照的膜和硅晶片暴露于等离子体。其后，去除剩余膜。

[0092] 利用图 1 中所示的过程制造电子装置，例如集成电路。与现有光致抗蚀剂相比，因为辐照膜的时间缩短了，因此光辐照导致的装置劣化得到遏制。

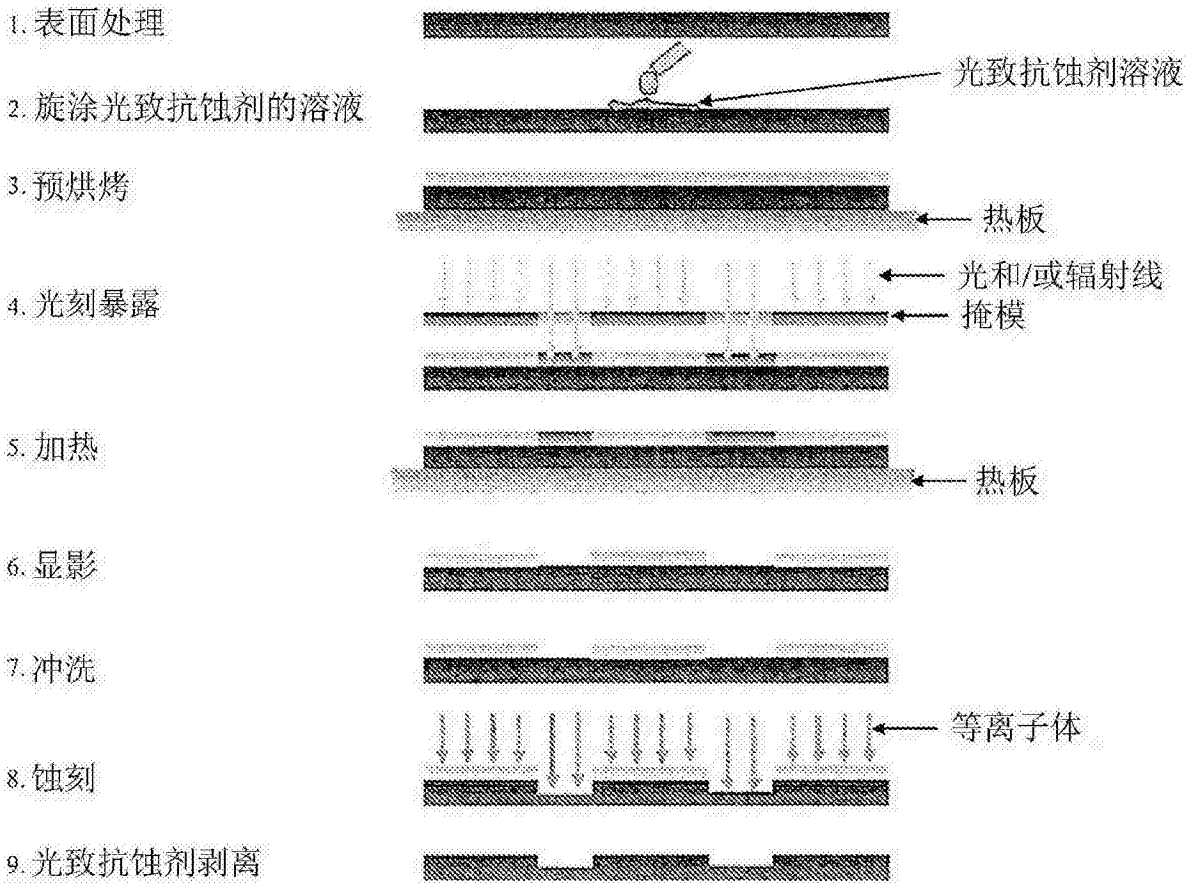

1. 表面处理
2. 旋涂光致抗蚀剂的溶液
光致抗蚀剂溶液
3. 预烘烤
热板
4. 光刻暴露
光和/或辐射线
掩模
5. 加热
热板
6. 显影
7. 冲洗
等离子体
8. 蚀刻
9. 光致抗蚀剂剥离

图 1