



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103261137 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 21

(21) 申请号 201180060130. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 11. 21

*C07C 39/367* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*G03F 7/004* (2006. 01)

12/971, 292 2010. 12. 17 US

*G03F 7/038* (2006. 01)

*G03F 7/039* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 06. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/070579 2011. 11. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02012/079919 EN 2012. 06. 21

(71) 申请人 国际商业机器公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 E·A·德希尔瓦 L·K·桑德伯格

R·苏里亚库马兰 G·布雷塔

L·D·玻加诺 W·辛斯伯格

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 林柏楠

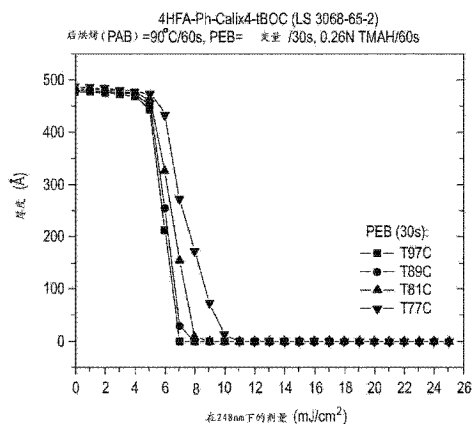
权利要求书2页 说明书12页 附图6页

(54) 发明名称

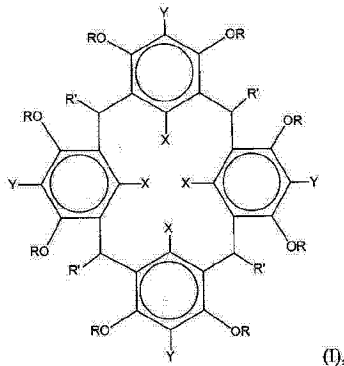
含有氟代醇的分子光致抗蚀剂材料及其使用方法

(57) 摘要

酚醛分子玻璃如杯芳烃包含至少一种含氟代醇的单元,该含氟代醇的分子玻璃可用于光致抗蚀剂组合物。本发明还公开了利用该光致抗蚀剂组合物在基质上产生光致防蚀影像的方法。

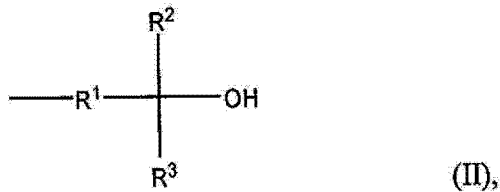


1. 一种酚醛分子玻璃,其具有至少一种含氟代醇的单元。
2. 根据权利要求 1 的酚醛分子玻璃,其中所述酚醛分子玻璃为杯芳烃。
3. 根据权利要求 1 或 2 的酚醛分子玻璃,其中所述酚醛分子玻璃为结构式 (I) 的间苯二酚杯 [4] 芳烃:



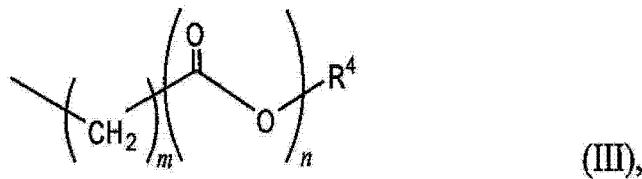
其中 R' 包含至少一种含氟代醇的单元, R 独立地选自氢和酸不稳定官能团, 且 X 和 Y 各自独立地选自氢、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、芳基、芳烷基、烷芳基、卤素、氰基、硝基和羧基。

4. 根据前述权利要求中任一项的酚醛分子玻璃,其中所述至少一种含氟代醇的单元具有结构式 (II):



其中 R<sup>1</sup> 为线性或支化的亚烷基、取代或未取代的脂环基、取代或未取代的亚芳基、取代或未取代的杂亚芳基、取代或未取代的杂环基; R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 各自独立地为氟化烷基。

5. 根据前述权利要求中任一项的酚醛分子玻璃,其中 R 为酸不稳定官能团,其具有结构式 (III):



其中 m 为 0 至 4, n 为 0 或 1, 且 R<sup>4</sup> 为 CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup> 或 SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, 其中 R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基或芳氧基, 或者键合形成环烷基、环氧烷基环, 且 R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 各自为烷基取代基。

6. 根据前述权利要求中任一项的酚醛分子玻璃,其中 R 为氢。
7. 一种光致抗蚀剂组合物,其包含根据前述权利要求中任一项所述的具有至少一种含氟代醇的单元的酚醛分子玻璃和光酸产生剂。
8. 根据权利要求 7 的光致抗蚀剂组合物,其中 R 为氢,且所述光致抗蚀剂组合物进一步包含交联剂。

9. 根据权利要求7或8的光致抗蚀剂组合物,其进一步包含颜料、敏化剂、防腐剂、酸扩散控制剂、粘合增进剂、涂布助剂、增塑剂、表面改性剂和 / 或溶解抑制剂。

10. 一种在基质上产生光致防蚀影像的方法,其包括:

用包含光致抗蚀剂组合物的膜涂布基质,所述光致抗蚀剂组合物包含根据权利要求1-6中任一项所述的具有至少一种氟代醇官能团的酚醛分子玻璃、光酸产生剂和溶剂;

将所述膜成像曝光于辐射以在其中形成潜在影像;和

将所述光致防蚀影像用碱性含水显影剂显影。

11. 根据权利要求10的方法,其中R为氢,且所述光致抗蚀剂组合物进一步包含交联剂。

12. 根据权利要求10或11的方法,其中将所述膜成像曝光于辐射之后且显影之前,将膜加热至25-150°C的温度。

13. 根据权利要求10-12中任一项的方法,其中所述辐射为紫外线辐射、X-射线、远紫外线或电子束。

14. 根据权利要求10-13中任一项的方法,其进一步包含颜料、敏化剂、防腐剂、酸扩散控制剂、粘合增进剂、涂布助剂、增塑剂、表面改性剂和 / 或溶解抑制剂。

## 含有氟代醇的分子光致抗蚀剂材料及其使用方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及分子玻璃光致抗蚀剂。

[0002] 发明背景

[0003] 随着最小临界尺寸持续缩小至小于 50nm,要同时满足临界性能标准、敏感性、分辨率及线边粗糙度 (line edge roughness,LER) 的困难增加。在一般使用于化学放大光致抗蚀剂的聚合物大小开始影响这些尺寸的性能。例如,可以相信的是线边粗糙度的大小直接与光致抗蚀剂中基本聚合物的分子量相关,因此,一些基于低分子量聚合物或非聚合物的光致抗蚀剂已经被提出以解决这些先进的设计规则所需要的性能问题。

[0004] 分子玻璃抗蚀剂已得到关注,可作为下一代抗蚀剂材料有潜力的候选者。尽管其尺寸不太大,这种被称为“分子玻璃”(molecular glasses, MG) 的小分子具有抑制结晶和显示相对高的玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>) 的结构特征。MG 结合小分子的特性,如高纯度以及完善界定的结构,与对聚合物有益的方面,如高热稳定性及薄膜形成特性。由于缩小基本影像单元的“像素”尺寸的可能性,预期 1 至 2nm 的小分子尺寸可促进高分辨率图像。

[0005] 该新型的抗蚀剂材料显示分辨率、灵敏度及 LER 的发展,然而,虽然 MG 提供在分子大小上聚合性抗蚀剂的潜在优势,在合成及处理这些材料仍有许多挑战。这些材料其中最主要之一问题为在铸模溶剂中的溶解度相当差,而妨碍形成质量好的膜。另一挑战为合成单分散性材料的能力。在之前公布的系统中,分子玻璃抗蚀剂由具有以酸不稳定保护基团的平均数官能化的核心结构的基体构成,这些抗蚀剂材料具有保护基团分布。利用基于色谱法的纯化方法来得到单分散性单元,与分散性基质相比,其显示出较好的性能。为了得到显示出改良性能的单分散性材料,需要非常冗长的合成及纯化方法。另一个问题是由于其高溶解率,数个 MG 系统需要稀释的显影剂,也因此与传统显影剂 0.26N 氢氧化四甲基铵 (TMAH) 不相容。

[0006] 因此,为了促进此抗蚀剂平台,需要发展单分散性、在铸模溶剂中易于溶解、与 0.26N 氢氧化四甲基铵 (TMAH) 显影剂兼容且易于合成的分子玻璃材料。

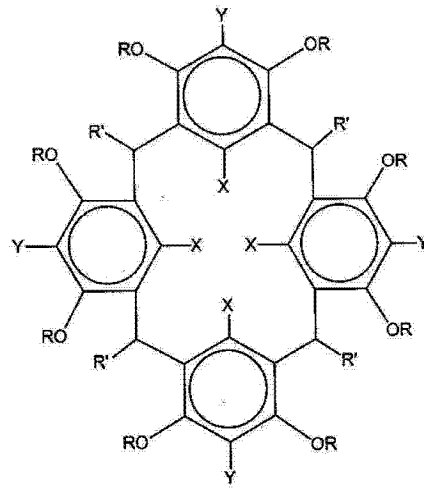
### 发明内容

[0007] 在此揭示一种酚醛分子玻璃,其具有至少一种含氟代醇的单元,一种光致抗蚀剂组合物,其包含该具有至少一种含氟代醇的单元的酚醛分子玻璃和光酸产生剂,以及在基质上产生抗蚀剂影像的方法。

[0008] 因此,从第一方面来看,本发明提供一种具有至少一种含氟代醇的单元的酚醛分子玻璃。

[0009] 该酚醛分子玻璃优选为杯芳烃,优选结构式 (I) 的间苯二酚杯 [4] 芳烃:

[0010]

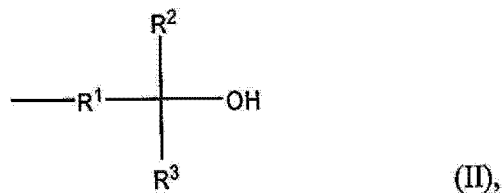


[0011] 其中 R' 包含至少一种含氟代醇的单元, R 独立地选自氢和酸不稳定官能团。

[0012] X 和 Y 结构部分可为相同或不同, 且优选选自氢、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、芳基、芳烷基、烷芳基、卤素、氰基、硝基和羧基。

[0013] 优选地, 该酚醛分子玻璃包含至少一种结构式 (II) 的含氟代醇的单元:

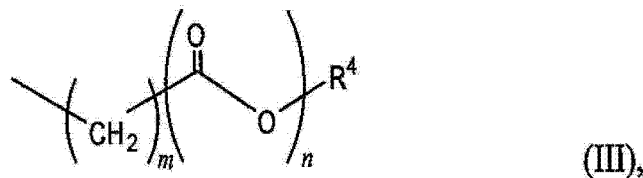
[0014]



[0015] 其中 R<sup>1</sup> 为线性或支化的亚烷基、取代或未取代的脂环基、取代或未取代的亚芳基、取代或未取代的杂亚芳基、取代或未取代的杂环基; R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 各自独立地为氟化烷基。

[0016] 优选地, 在酚醛分子玻璃中, R 为酸不稳定官能团, 其具有结构式 (III):

[0017]



[0018] 其中 m 为 0 至 4, n 为 0 或 1, 且 R<sup>4</sup> 为 CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup> 或 SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, 其中 R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基或芳氧基, 或者键合形成环烷基、环氧烷基环, 且 R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 各自为烷基取代基。

[0019] 优选地, 在酚醛分子玻璃中, R 为氢。

[0020] 本发明的第二方面提供一种光致抗蚀剂组合物, 其包含具有第一方面的至少一种含氟代醇的单元的酚醛分子玻璃和光酸产生剂。

[0021] 优选地, 在光致抗蚀剂组合物中, R 为氢, 且所述光致抗蚀剂组合物进一步包含交联剂。

[0022] 优选地, 光致抗蚀剂组合物进一步包含颜料、敏化剂、防腐剂、酸扩散控制剂、粘合增进剂、涂布助剂、增塑剂、表面改性剂和 / 或溶解抑制剂。

[0023] 本发明的第三方面提供一种在基质上产生防蚀影像的方法,其包括:

[0024] 用包含光致抗蚀剂组合物的膜涂布基质,所述光致抗蚀剂组合物包含第一方面的具有至少一种氟代醇官能团的酚醛分子玻璃、光酸产生剂和溶剂;将所述膜成像曝光于辐射以在其中形成潜在影像;和将所述防蚀影像用碱性含水显影剂显影。

[0025] 优选地,在该方法中,R为氢,且所述光致抗蚀剂组合物进一步包含交联剂。

[0026] 优选地,在该方法中,将所述膜成像曝光于辐射之后且显影之前,将膜加热至25-150°C的温度。

[0027] 优选地,在该方法中,所述辐射为紫外线辐射、X-射线、远紫外线(EUV)或电子束。

[0028] 优选地,该方法进一步包含颜料、敏化剂、防腐剂、酸扩散控制剂、粘合增进剂、涂布助剂、增塑剂、表面改性剂和/或溶解抑制剂。

[0029] 另外的特征及优点通过本发明的技术来理解。本发明的其它实施方案和方面已于文中详细描述,且视为本发明的一部分。可参考本发明的描述和附图,以便更好地了解本发明的特征及优点。

[0030] 附图简述

[0031] 本发明的目的如在说明书结论中所提出的权利要求中,其已被具体地指出并明确地主张。本发明前面所述及其它特征与优点由下面详细的描述结合随后的附图为显而易见:

[0032] 图1示意性地说明在248nm的对比曲线,作为根据本发明优选实施方案的含六氟代醇的分子玻璃抗蚀剂在0.26N的TMAH显影剂下后曝光烘烤(PEB)温度的函数。

[0033] 图2示意性地说明电子束对比曲线,作为根据本发明优选实施方案的含六氟代醇的分子玻璃抗蚀剂在0.26N的TMAH显影剂下后曝光烘烤(PEB)温度的函数。

[0034] 图3描绘性地说明130nm在1:1线空间图形的扫描电子显微镜图像,其由本发明优选实施方案的含六氟代醇的分子玻璃抗蚀剂在0.6NA248nm步进机上印刷。

[0035] 图4描绘性地说明60nm在1:1线空间图形的扫描电子显微镜图像,其由本发明优选实施方案的含六氟代醇的分子玻璃光致抗蚀剂在100KeV电子束曝光工具上印刷。

[0036] 图5描绘性地说明30/45nm线空间图形的扫描电子显微镜图像,其由本发明优选实施方案的含六氟代醇的分子玻璃光致抗蚀剂在100KeV电子束曝光工具上印刷。

[0037] 图6描绘性地说明50nm线空间图形的扫描电子显微镜图像,其由本发明优选实施方案的含六氟代醇的分子玻璃光致抗蚀剂在远紫外线(EUV)微曝光工具上印刷。

[0038] 优选实施方案的详细描述

[0039] 本发明涉及用于高分辨率石印应用的含氟代醇的分子玻璃光致抗蚀剂材料。该含氟代醇的分子玻璃抗蚀剂材料为单分散性、在铸模溶剂中易于溶解、与0.26N氢氧化四甲基铵(TMAH)显影剂兼容且易于合成。

[0040] 在本发明的描述及权利范围中,下面的术语将根据下面定义来使用。

[0041] 在此所使用的“烷基”术语指有1至24个碳原子的支化或未支化的饱和烃基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、辛基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基及其相似物,以及环烷基例如环戊基、环己基及其相似物。“低级烷基”术语意指具有1至6个碳原子,优选1至4个碳原子的烷基,以及“低级烷基酯”术语指酯官能团-C(O)O-R,其中R为低级烷基。

[0042] 在此所使用的“链烯基”术语指有至少一个双键的 2 至 24 个碳原子的支化或未支化的烃基,一般含有 1 至 6 个双键,更一般地为 1 或 2 个双键,如乙烯基、n- 丙烯基、n- 丁烯基、辛烯基、癸烯基及其相似物,以及环烯基例如环戊烯基、环己烯基及其相似物。“低级链烯基”术语意指具有 2 至 6 个碳原子,优选 2 至 4 个碳原子的链烯基。

[0043] 在此所使用的“炔基”术语指含有至少一个叁键的 2 至 24 个碳原子的支化或未支化的烃基,如乙炔基、n- 丙炔基、n- 丁炔基、辛炔基、癸炔基及其相似物,以及环炔基例如及其相似物。“低级炔基”术语意指具有 2 至 6 个碳原子,优选 2 至 4 个碳原子的炔基。

[0044] 在此所使用的“烷氧基”术语指取代基  $-O-R$ , 其中 R 为如上定义的烷基。“低级烷氧基”术语意指 R 为低级烷基的取代基。

[0045] 除非另有规定,在此所使用的“芳基”术语指含有 1 至 5 个芳族环的芳族结构部分。对含有大于一个芳族环的芳基而言,此环可稠合或连接。优选的单环芳族取代基为苯基和取代的苯基,任选地以 1 至 5 个,通常 1 至 4 个卤基、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、硝基或其它取代基来取代。

[0046] 在此所使用的“卤素”术语习惯上意思指氯、溴、氟或碘取代基。“卤代烷基”或“卤代芳基”(或“卤化烷基”或“卤化芳基”)分别指在取代基中至少一个氢原子被卤素原子替代的烷基或芳基。

[0047] 在此所使用的“烷芳基”术语指具有烷基取代基的芳基,其中“芳基”及“烷基”如上定义。

[0048] 在此所使用的“芳烷基”术语指具有芳基取代基的烷基,其中“烷基”及“芳基”如上定义。

[0049] 在此所使用的“氟化”术语指在分子或分子片段中氢原子被氟原子替代,而且包含全氟化结构部分。在此所使用的“全氟化”术语习惯上意思指在分子或分子片段中所有氢原子皆被氟原子替代,因此,“氟化”甲基包含  $-CH_2F$  和  $-CHF_2$ , 以及“全氟化”甲基,即  $-CF_3$  (三氟甲基)。“氟代烷基”术语指氟化烷基,“氟代亚烷基”术语指氟化亚烷基键结,“氟代脂环基”术语指氟化的脂环族结构部分以及其相似物。

[0050] 在此可替换使用的“光产生的酸”和“光酸”术语指当本发明组合物暴露于辐射时产生的酸,即在组合物中辐射敏感酸产生剂的结果。

[0051] 在此可替换使用的“酸不稳定 (acid-labile)”及“酸裂性 (acid-cleavable)”术语指当与强酸接触时在结构中发生改变的分子结构部分,如羧酸酯,其与磺酸接触转换成羧酸,碳酸酯,其与酸接触转换成羟基或其相似物。在本发明上下文中的“酸不稳定”或“酸裂性”基团也可指“酸不稳定官能团”。

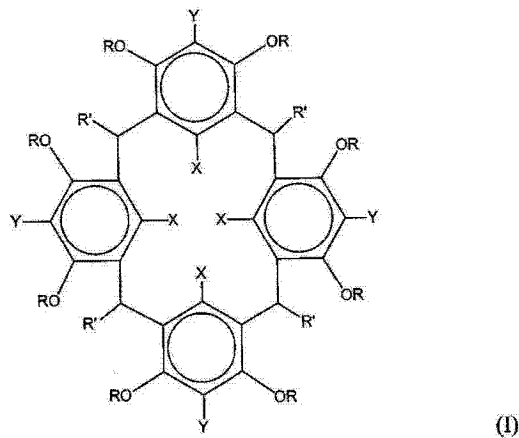
[0052] “任选”或“任选地”意指随后描述的情况可能会或可能不会发生,如此这种描述包含这种情况发生的例子以及没有发生的例子。例如,“任选地取代”术语意指非氢取代基可能会或可能不会出现,因此这描述包括非氢取代基存在的结构或非氢取代基不存在的结构。

[0053] 关于用在石印技术及石印组合物用语的附加信息,可参考石印术介绍 (Introduction to Microlithography), 第二版, L. Thompson 等人所编 (华盛顿 D. C: 美国化学学会, 1994)。

[0054] 在一个实施方案中,含氟代醇的分子玻璃抗蚀剂材料为杯芳烃。通过举例的方式,

该杯芳烃可为具有下面结构式 (I) 的含氟代醇的间苯二酚杯 [4] 芳烃。

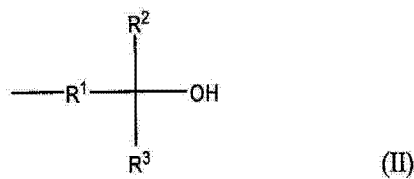
[0055]



[0056] 在一各实施方案中,至少一个 R' 结构部分含有氟代醇官能团,且 R 结构部分表示氢和/或酸不稳定官能团。各种含氟代醇的间苯二酚杯 [4] 芳烃为间苯二酚 (resorcinols) 与含氟代醇的醛的缩合产物。可了解结构式 (I) 的间苯二酚杯 [4] 芳烃的 -OR 结构部分的对称位置相应于用来制备这些化合物的间苯二酚起始物的 -OR 结构部分的位置。

[0057] 含有氟代醇官能的 R' 结构部分一般为结构式 (II) :

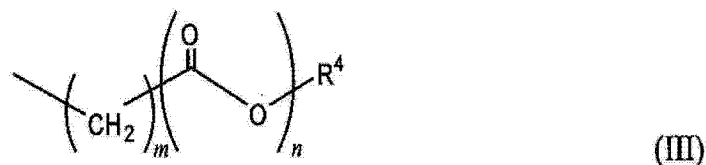
[0058]



[0059] 其中 R<sup>1</sup> 为线性或支化的烷基、取代或未取代的脂环基、取代或未取代的亚芳基、取代或未取代的杂亚芳基、取代或未取代的杂环基 ;R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 各自独立地为氟化烷基,其中氟化烷基可为相同或不同。

[0060] 适当的酸不稳定官能团包含具有结构式 (III) 的结构部分,但不限于此 :

[0061]



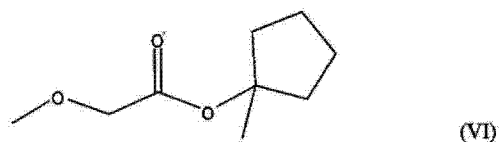
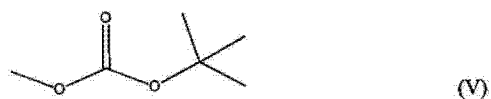
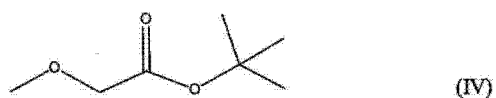
[0062] 其中 m 为 0 至 4, n 为 0 或 1, 且 R<sup>4</sup> 为 CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup> 或 SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, 其中 R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 及 R<sup>7</sup> 独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基或芳氧基,通常为氢、低级烷基或低级烷氧基,或者键合形成环烷基、环氧烷基环,通常为 5 至 12 元环,以及 R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 可为相同或不同,且各自为烷基取代基,通常为低级烷基。

[0063] 因此, R<sup>4</sup> 可以为例如,甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙氧基甲基、苄氧基甲基、环丙基甲基、二苯甲基、三苯甲基、1-甲氧基乙基、1,1-二甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、1-乙基硫代乙基、1,1-二乙氧基乙基、1-苯氧基乙基、1,1-二苯氧基乙基、1-环丙基乙基、1-苯基乙基、1,1-二苯基乙基、叔丁基、1,1-二甲基丙基、1-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、甲基环戊基、乙基环戊基、甲基环己基、乙基环己基、甲基环辛基、乙基环辛基、甲基金刚烷基、乙基

金刚烷基、三甲基甲硅烷基、乙基二甲基甲硅烷基、二乙基甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、二甲基异丙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、二叔丁基甲基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、甲基二苯基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三甲基甲锆烷基、乙基二甲基甲锆烷基、二乙基甲基甲锆烷基、三乙基甲锆烷基、二甲基异丙基甲锆烷基、甲基二异丙基甲锆烷基、三异丙基甲锆烷基、叔丁基二甲基甲锆烷基、二叔丁基甲基甲锆烷基、三叔丁基甲锆烷基、二甲基苯基甲锆烷基、甲基二苯基甲锆烷基、三苯基甲锆烷基以及其相似物。其它适合的酸不稳定保护基可在相关文献及书籍中找到（如 Greene 等人, 有机合成的保护基 (Protective Groups in Organic Synthesis), 第二版, John Wiley&Sons, 1991)。

[0064] 代表性的一OR 结构部分可由下面式 (IV)-(IX) 说明。

[0065]

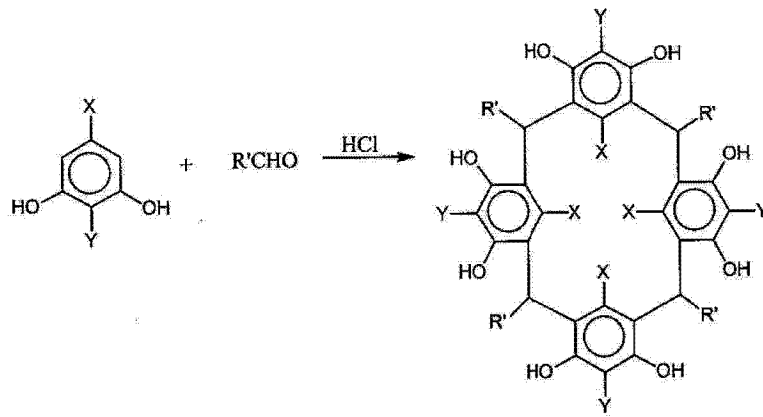


[0066] X 与 Y 结构部分可为相同或不同, 且选自氢、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、芳基、芳烷基、烷芳基、卤素、氰基、硝基和羧基。在某些实施方案中, X 结构部分均为氢, 且 Y 结构部分选自氢和低级烷基。

[0067] 基本的间苯二酚杯 [4] 芳烃 (calix[4]resorcinarene) 分子可以两种异构形式的任一种存在, 通常被称为  $C_{2v}$  及  $C_{4v}$  结构 (在此有时也分别称为“ctt”及“ccc”异构体)。这些异构体可利用传统技术的分级结晶来分离。在本发明上下文中, 间苯二酚杯 [4] 芳烃可以是  $C_{2v}$  或是  $C_{4v}$  结构, 以提供结构单一形式。另一方面, 在混合物中, 也可使用异构体的共混物。

[0068] 间苯二酚杯 [4] 芳烃通常可根据下面方案通过间苯二酚与含氟醛利用盐酸为催化剂进行缩合反应而制备:

[0069]



[0070] 然后通过使所需结构部分与未保护间苯二酚杯 [4] 芳烃反应将酸不稳定结构部分引入间苯二酚杯 [4] 芳烃上, 其中所述所需结构部分会在八个羟基上提供酸不稳定官能团。该反应可利用本领域技术人员所知的传统手段来进行。例如, 为了提供具有叔丁氧基羰基甲基 ( $t\text{-BuOOCCH}_2$ ) 的间苯二酚杯 [4] 芳烃, 间苯二酚杯 [4] 芳烃可与 8 当量或稍过量的溴乙酸叔丁酯及碳酸钾反应。同样地, 为了提供完全用叔丁氧基羰基 ( $t\text{-BuOOC}$ ) 保护的间苯二酚杯 [4] 芳烃, 间苯二酚杯 [4] 芳烃可与 8 当量或稍过量的二碳酸二叔丁酯反应。各种制备间苯二酚杯 [4] 芳烃的反应方案在本领域中是已知的, 且并不意欲限于上述这些。例如, 间苯二酚杯 [4] 芳烃可根据 Ito 等人间苯二酚杯 [4] 芳烃衍生物的特征及石印应用 (Characterization and Lithographic Application of Calix[4]resorcinarene Derivatives), Chem. Mater. 20:341-356 (2008) 来制备。

[0071] 对于正型的应用, 在此的光致抗蚀剂组合物包括含氟代醇的间苯二酚杯 [4] 芳烃、光酸产生剂和溶剂。对负型的应用, 该光致抗蚀剂可进一步包含交联剂。

[0072] 暴露于辐射后, 光酸产生剂会产生酸, 其可在正型抗蚀剂的情况下, 用来将酸不稳定基切断, 或是在负型抗蚀剂的情况下, 进行交联反应。本发明组合物也可使用各种光酸产生剂 (在此也称为“PAG”)。一般而言, 适合的酸产生剂具有高热稳定性 (优选温度高于  $140^\circ\text{C}$ ), 因而不会在预曝光的过程中降解。任何适合的光酸产生剂都可以用在本发明的光致抗蚀剂组合物中。一般的光酸产生剂包含但不限于: 铈盐, 例如三苯基铈全氟甲烷磺酸盐 (三苯基铈三氟甲烷磺酸盐)、三苯基铈全氟丁烷磺酸盐、三苯基铈全氟戊烷磺酸盐、三苯基铈全氟辛烷磺酸盐、三苯基铈六氟铋酸盐、三苯基铈六氟砷酸盐、三苯基铈六氟磷酸盐、溴化三苯基铈盐、氯化三苯基铈盐、碘化三苯基铈盐、2, 4, 6-三甲基苯基二苯基铈全氟丁烷磺酸盐、2, 4, 6-三甲基苯基二苯基铈苯磺酸盐、三 (叔丁基苯基) 铈全氟辛烷磺酸盐、氯化二苯基乙基铈盐以及氯化苯甲酰甲基二甲基铈盐; 卤铈盐, 尤其是碘铈盐, 包含: 二苯基碘铈全氟甲烷磺酸盐 (二苯基碘铈三氟甲烷磺酸盐)、二苯基碘铈全氟丁烷磺酸盐、二苯基碘铈全氟戊烷磺酸盐、二苯基碘铈全氟辛烷磺酸盐、二苯基碘铈六氟铋酸盐、二苯基碘铈六氟砷酸盐、二苯基碘铈双-(叔丁基苯基) 碘铈三氟甲烷磺酸盐以及双-(二-叔丁基苯基) 碘铈苄基磺酸盐;  $\alpha, \alpha'$ -双-硫酰基重氮甲烷, 如双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、甲基硫酰基对甲苯磺酰基重氮甲烷、1-环己基硫酰基-1-(1, 1-二甲基乙基硫酰基)重氮甲烷以及双(环己基硫酰基)重氮甲烷; 酰亚胺的三氟甲磺酸酯类以及羟基酰亚胺类,

如  $\alpha$ -(三氟甲基磺酰氧基)-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺(MDT);磺酸硝苄酯类,如对甲苯磺酸 2-硝苄酯、对甲苯磺酸 2,6-二硝苄酯以及 *p*-三氟甲基苯磺酸 2,4-二硝苄酯,磺酰氧基萘酰亚胺,如 *N*-樟脑磺酰氧基萘酰亚胺以及 *N*-五氟苯基磺酰氧基萘酰亚胺,连苯三酚衍生物(如连苯三酚的三甲磺酸酯),萘醌-4-迭氮,烷基二砷;如美国专利第 4,189,323 号所述 *s*-三嗪衍生物;以及其它磺酸起始剂,包含叔丁基苯基- $\alpha$ -(对甲苯磺酰氧基)乙酸酯、叔丁基- $\alpha$ -(对甲苯磺酰氧基)乙酸酯以及 *N*-羟基-萘酰亚胺十二烷磺酸酯(DDSN)以及安息香对甲苯磺酸酯。

[0073] 其它适合的光酸产生剂已揭示于 Reichmanis 等人(1991)所著的材料化学(Chemistry of Materials3:395),以及美国专利号 5,679,495 号(Yamachika et al)中,其它与在此所提供的组合物及方法有关的适合酸产生剂已为本领域技术人员所熟知,而且/或已描述于相关文献中。

[0074] 此文的光致抗蚀剂组合物优选包含约 0.5-10wt% 的光酸产生剂,以及最多约 94.5 重量%的含氟代醇的间苯二酚杯[4]芳烃。若有交联剂存在,其通常会在总固体的约 1 重量%至 40 重量%的范围,优选约 5 重量%至 30 重量%。

[0075] 本发明光致抗蚀剂组合物所使用的交联剂可以是在负型光致抗蚀剂领域中任何适合的交联剂,其可与其它光致抗蚀剂组合物选出的组分兼容。交联剂优选在已产生的酸存在下作为将聚合物组分交联之用。优选的交联剂为甘脲化合物,例如四甲氧基甲基甘脲、甲基丙基四甲氧基甲基甘脲以及甲基苯基四甲氧基甲基甘脲,可购于美国氰胺公司,商标名 POWDERLINK。其它适合的交联剂也可在日本专利公开(Kokai)号 1-293339 找到,以及醚化胺基树脂(例如,甲基化或丁基化的三聚氰胺树脂(分别为 *N*-甲氧甲基-或 *N*-丁氧甲基三聚氰胺)),或甲基化/丁基化甘脲(例如,可在加拿大专利号 1204547 中找到),也可用交联剂的组合。

[0076] 其它惯用的添加剂也可存在于光致抗蚀剂组合物中,尤其是包含:颜料、敏化剂、防腐剂、酸扩散控制剂、涂布助剂如表面活性剂或消泡剂、粘合增进剂、增塑剂及溶解抑制剂、表面改性剂。通常,这些惯用添加剂的总和小于光致抗蚀剂配方中所含固体的 20%,优选小于 5%。

[0077] 颜料可用来调整配制的光致抗蚀剂的光学密度,以及敏化剂,其可利用吸收辐射且将其转换至光酸产生剂来促进光酸产生剂的活性。实例包含芳香族,例如官能化苯、吡啶、嘧啶、亚联苯基类、茛、萘、香豆素、葱醌以及其它芳香酮类。

[0078] 具有多样碱度的各种化合物都可用来作为防腐剂和酸扩散控制添加剂,它们可包含含氮化合物,例如脂肪族伯、仲及叔胺类,环胺类,如哌啶、嘧啶、吗啉,芳香族杂环如吡啶、嘧啶、嘌呤,亚胺如二氮杂双环十一烯(DBU)、胍、亚酰胺、酰胺以及其它。也可使用碱性阴离子的铵盐,包括铵、醇盐(包含氢氧化物)、酚盐、羧酸盐、芳基以及烷基磺酸盐、磺酰胺及其它的伯、仲、叔和季烷基-和芳基铵盐。也可使用其它阳离子的含氮化合物,包含吡啶鎓盐类以及其它具有阴离子的杂环含氮化合物的盐类,如醇盐(包含氢氧化物)、酚盐、羧酸盐、芳基以及烷基磺酸盐、磺胺及其它相似物。表面活性剂可用来增加涂布的均匀性,且包含各种离子及非离子、单体、低聚物及聚和物种。同样的,各种消泡剂也可用来抑制涂布的缺陷。也可使用粘合增进剂,同样的,有各种化合物可用来提供这种功能。如果需要的话,各种的单体、低聚物及聚合物增塑剂,如低-及聚乙二醇醚、环脂肪酸酯及非酸反应性的类

固醇衍生材料可用来作为增塑剂。然而,上述的化合物种类及特定化合物并非全面和/或作为限制。本领域技术人员可理解有广泛的市售产品可用来执行惯用添加剂可完成的功能。

[0079] 光致抗蚀剂组合物剩余的部份由溶剂组成。溶剂的选择由许多因素决定,并不限于溶解度及光致抗蚀剂组合物的可溶混性、涂布过程以及安全性与环境法规。另外,与其它光致抗蚀剂组合物的惰性也是需要的,溶剂也需要具备适当的挥发性以允许膜均匀涂布,可在后烘烤过程中使残余溶剂明显减少或完全移除。如见前面所引用的石印介绍(Introduction to Microlithography), Eds. Thompson 等人所编。溶剂通常选自含醚基、酯基、羟基及酮基化合物或这些化合物的混合物。适当的溶剂实例包含环戊酮、环己酮、乳酸酯如乳酸乙酯、亚烷基二醇烷基醚酯,如丙二醇甲醚乙酸酯、烯烴二醇单烷基酯如甲基溶纤剂、乙酸丁酯、2-乙氧基乙醇以及3-乙氧基丙酸乙酯。优选的溶剂包含乳酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯以及乳酸乙酯与3-乙氧基丙酸乙酯的混合物。上述所列的溶剂仅供参考,不应视为是完整的或是视为本发明溶剂选择的限制。本领域技术人员应可理解任何溶剂或溶剂混合物均可使用。

[0080] 大于50%总质量的光致抗蚀剂配制剂通常由溶剂组成,优选大于80%。

[0081] 本发明还涉及一种在基质上产生光致防蚀影像的方法,包含以下步骤:(a)用包含本发明抗蚀剂组合物的膜涂布基质;(b)将膜暴露于辐射而成像;和(c)将影像显影。第一步骤将含有已溶于适当溶剂中的抗蚀剂组合物的膜涂布于基质上。适合的基质为含硅的,包含如二氧化硅、氮化硅、氮氧化硅,以及涂布铬的石英或玻璃。在沉积抗蚀剂组合物之前,基质可能会或可能不会涂布有机抗反射层。优选,基质表面在膜沉积其上之前,以标准程序清洁。适合组合物的溶剂已如前面所述,且包含如:环己酮、乳酸乙酯及丙二醇甲醚乙酸酯。该膜可利用已知的技术涂布于基质上,例如旋转或喷洒涂布,或刮刀涂布。优选,在膜暴露于辐射之前,将膜在温度约25-150°C加热一段短时间,通常大约1分钟。干燥的膜厚度为约20-5000nm,优选约50-1200nm。

[0082] 在此方法的第二步骤,将膜暴露于活化能量中如x-光、电子束(e-束)、紫外线或远紫外线(EUV)(13.4nm)使之成影像。该辐射被辐射光敏酸产生剂吸收而产生游离酸,其在正型抗蚀剂的情况下利用热而导致酸可切断酯类取代基断裂,并形成对应的酸,或在负型抗蚀剂的情况下导致交联。优选,在膜暴露于辐射后,将膜再次在温度约25-150°C加热一段短时间,约1分钟。

[0083] 第三步骤涉及以适合的溶剂将影像显影。适合的溶剂包含碱性水溶液,优选为无金属离子的碱性水溶液,如工业用标准显影剂四甲基氢氧化铵或胆碱。本发明抗蚀剂组合物对辐射有高敏感性,且可提供展现出高对比以及直壁面的影像。该组合物也可快速地在工业标准显影剂中显影。显影无不可接受的变薄或膨胀。该抗蚀剂具有合适的热特性(Tg)、优异的附着力以及平坦化。另外,氟代醇官能团的存在明显改善本发明组合物的溶解度特征。

[0084] 本发明组合物可用来制备集成电路封装,如集成电路芯片、多芯片模块、电路板、石英光罩或压印模版。该集成电路封装包含形成于基质上的电路,步骤包括(a)用包含本发明抗蚀剂组合物的膜涂布基质;(b)将膜暴露于辐射成像,以在其中形成潜在影像;以及(c)将影像显影以将基质暴露出来;以及(d)利用已知的技术,在基质上已显影的膜上形成

电路。在基质曝露后,将基质利用已知的干燥技术如蒸发、溅镀、电镀、化学气相沉积或激光诱发沉积,涂布导电材料如导电金属而在曝露区域可形成电路图案。可研磨膜表面以移除多余的导电材料。在制备电路时,介电材料也可利用相似的手段沉积。无机离子如硼、磷或砷在方法中可植入到基质,以制备 p 型 (p-doped) 或 n 型 (n-doped) 的电路晶体管。形成电路的其它手段已为本领域技术人员所熟知,本发明组合物也可用来制备光罩、压印模版以及相似物。

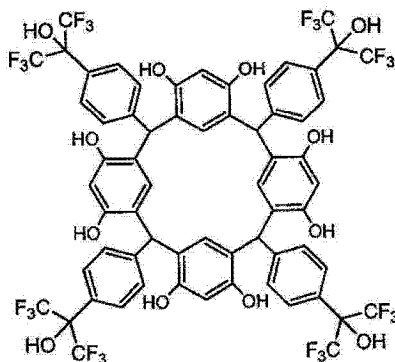
[0085] 可以理解的是当本发明以其优选特定实施方案描述时,前面的描述及之后的实施例用以说明,而非意欲限制本发明的范围。在本发明范围内的其它方面、优点及修改对本发明相关的本领域技术人员是显而易见的。

## 实施例

[0086] 实施例 1:在此实施例中,在含六氟代醇的醛和间苯二酚之间,通过酸催化缩合反应合成 4-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羟基-2-丙基)苯基间苯二酚杯 [4] 芳烃(如下所示的结构 1)。

[0087] 结构 1

[0088]

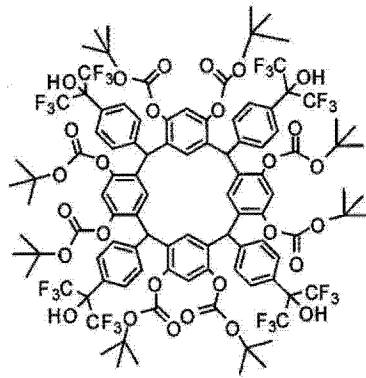


[0089] 将 4-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羟基-2-丙基)苯甲醛(5克,0.018摩尔)、间苯二酚(2克,0.018摩尔)以及甲醇(20ml)置入一装有搅拌器的圆底烧瓶中。在室温下,加入 5ml 浓盐酸于混合物中,之后,该反应混合物在 70°C 下回流 18 小时。反应完成利用 NMR 或 IR 光谱,由醛起始物质的羰基吸收峰消失来决定。反应溶剂甲醇利用旋转蒸发器蒸发,而所得物质用去离子水沉淀数次,利用 NMR 光谱确定该产物,产率为 4.5 克(68%)。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>):(ppm) 5.62(s, CH, 4H), 6.16(s, ArH, 4H), 6.21(宽 s, ArH, 2H), 6.69(宽 s, ArH, 2H), 6.81(d, ArH, 8H), 7.39(d, ArH, 8H), 8.38(s, HFA-OH, 4H), 8.74(d, Ar-OH, 8H)。

[0090] 实施例 2:在此实施例中,实施例 1 的 4-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羟基-2-丙基)苯基间苯二酚杯 [4] 芳烃在酚羟基单元用叔丁氧羰基(t-BOC)通过碱催化反应选择性官能化,以产生用 t-BOC 保护的 4-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羟基-2-丙基)苯基间苯二酚杯 [4] 芳烃(如下所示的结构 2)。

[0091] 结构 2

[0092]



[0093] 将4-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羟基-2-丙基)苯基间苯二酚杯[4]芳烃(2克,0.0014摩尔)以及4-二甲基氨基吡啶(0.06克,0.0005摩尔)在装有搅拌器的圆底烧瓶中溶于25ml丙酮。利用滴液漏斗慢慢加入二碳酸二叔丁酯(2.39克,0.011摩尔),然后平稳的搅拌。立即释出的CO<sub>2</sub>气体指示出反应的进展,且将反应混合物在室温下搅拌8小时。利用蒸发减少溶剂,再利用柱层析用丙酮为洗涤液来将产物纯化,而得到黄色固体。利用NMR光谱确定该产物,产率为2.4克(80%)。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>):(ppm)1.14(s,CH<sub>3</sub>,36H),1.42(s,CH<sub>3</sub>,36H),5.56(s,CH,4H),6.33(s,ArH,4H),6.78(宽s,ArH,8H),7.07(d,ArH,2H),7.12(d,ArH,2H),7.25(d,ArH,8H),8.6(s,HFA-OH,4H)。多分散性:1.02。

[0094] 实施例3:在此实施例中,对包含实施例2的用t-BOC保护的4-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羟基-2-丙基)苯基间苯二酚杯[4]芳烃的光致抗蚀剂组合物作石印评估。该光致抗蚀剂以溶于5g丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)的0.25克的t-BOC保护的4-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羟基-2-丙基)苯基间苯二酚杯[4]芳烃(结构2)、25mg的三苯基硫全氟-1-丁烷磺酸盐(光酸产生剂)、以及0.75mg的有机碱配制。该溶液用0.2微米的针筒过滤器过滤。

[0095] 将该光致抗蚀剂组合物旋转涂布于空白的硅晶圆,以温度90°C后烘烤60秒形成厚度约500埃(50nm)。图1图示地说明在0.26N的TMAH显影剂中248nm下的对比曲线,作为利用ASML步进机产生的30秒后曝光烘烤(post exposure bake)温度的函数。如图所示,当在77°C或更高温下做后曝光烘烤时,该抗蚀剂展现出优异的对比。

[0096] 图2图示地说明利用100keV的莱卡(Leica)电子束曝光系统在0.26N的TMAH显影剂的电子束(e-beam)对比曲线,作为30秒后曝光烘烤温度的函数。在此实施例中,利用在温度94°C下后烘烤60秒将该抗蚀剂涂布为厚度约750埃(75nm)。

[0097] 图3显示以实施例2的光致抗蚀剂在ASML248nm0.6NA步进机上印刷的130nm线/空间(line/space)图形的扫描电子显微镜图像(scanning electron micrograph,SEM)。该曝光条件包含90°C下60秒的后烘烤、曝光剂量14mJ/cm<sup>2</sup>以及90°C下30秒的后曝光烘烤。

[0098] 图4显示以实施例2的光致抗蚀剂在100keV的莱卡电子束曝光系统上印刷的60nm线/空间图形的扫描电子显微镜图像(SEM)。该曝光条件包含90°C下60秒的后烘烤、曝光剂量75μC/cm<sup>2</sup>以及90°C下30秒的后曝光烘烤。

[0099] 图5显示以实施例2的光致抗蚀剂在100keV的莱卡电子束曝光系统上印刷的30/45nm线/空间图形的扫描电子显微镜图像(SEM)。该曝光条件包含90°C下60秒的后烘

烤、曝光剂量  $95 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  以及  $90^\circ\text{C}$  下 30 秒的后曝光烘烤。

[0100] 图 5 显示以实施例 2 的光致抗蚀剂在远紫外线微曝光工具 (EUV Micro Exposure Tool (MET)) 上印刷的 50nm 线 / 空间图形的扫描电子显微镜图像 (SEM)。该曝光条件包含  $90^\circ\text{C}$  下 60 秒的后烘烤、曝光剂量  $6\text{mJ}/\text{cm}^2$  以及  $90^\circ\text{C}$  下 30 秒的后曝光烘烤。

[0101] 在此所使用的术语仅为描述特定实施方案之用,而非意欲用来限制本发明。除非文中另外清楚的指出,在此所使用的单数“一个或一种”以及“该”意图包含复数形式。可进一步理解的是,当用在说明书中时,“包含”和 / 或“包括”术语说明陈述的特征、整数、步骤、操作、组件和 / 或组分的存在,但并不排除有另外一个或多个其它特征、整数、步骤、操作、组件、组分和 / 或其群组的存在或添加。

[0102] 在下面权利要求书中,对应的结构、材料及所有手段或步骤加上功能组件的等同物意欲包含任何结构、材料或结合特定要求的其它组件来执行该功能。本发明描述用于图示地说明及描述之用,并非以此形式详尽陈述或限制本发明。在不背离本发明的范围及精神的情况下所做的许多修改及变化,对本领域技术人员都是显而易见的。

[0103] 当描述本发明的优选实施方案时,可以理解的是,现在及未来的本领域技术人员所做的各种改良及改进仍会落入下面的权利要求中,这些权利要求应解释为对于本发明首先揭露者维持适当的保护。

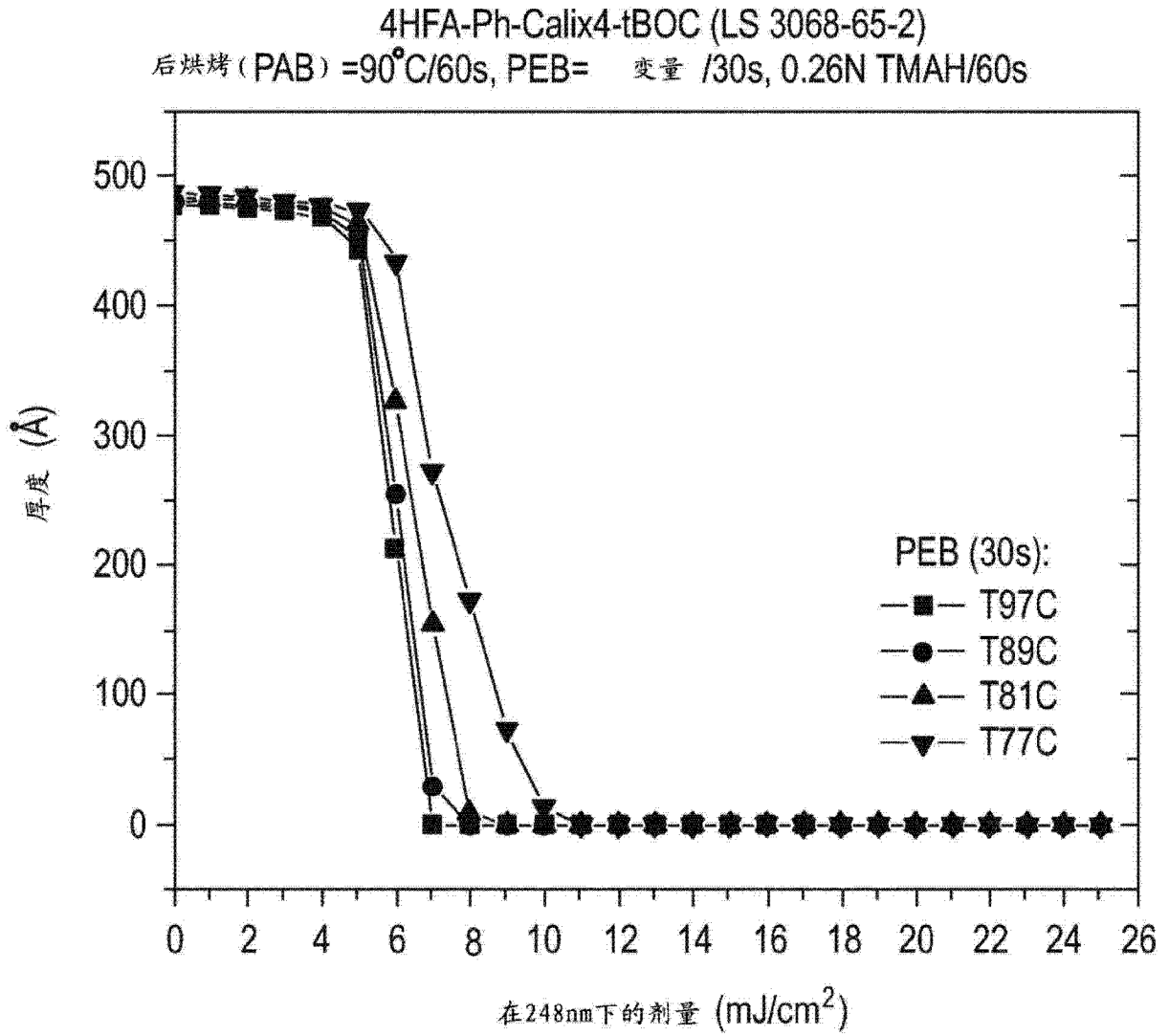


图 1

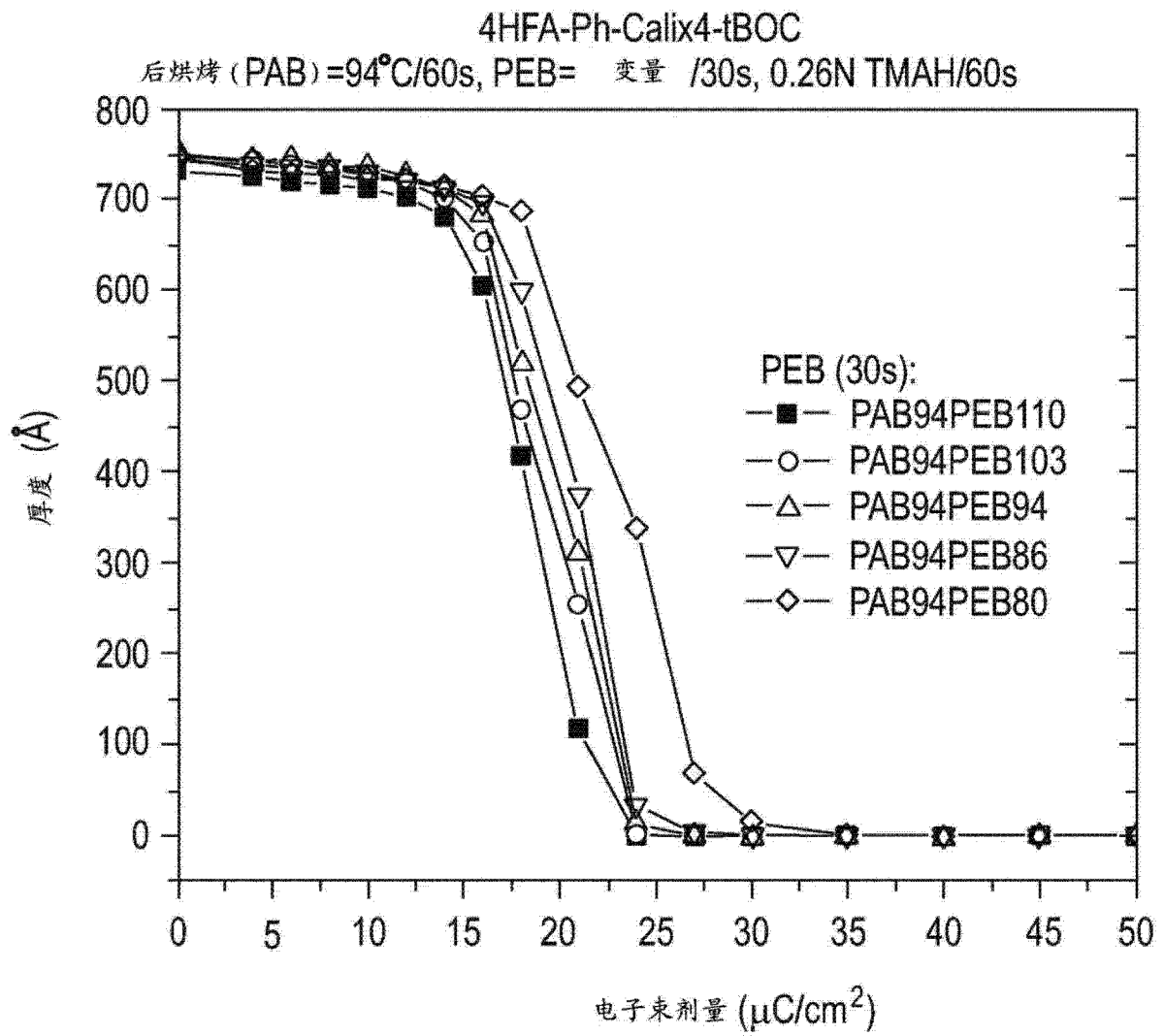


图 2

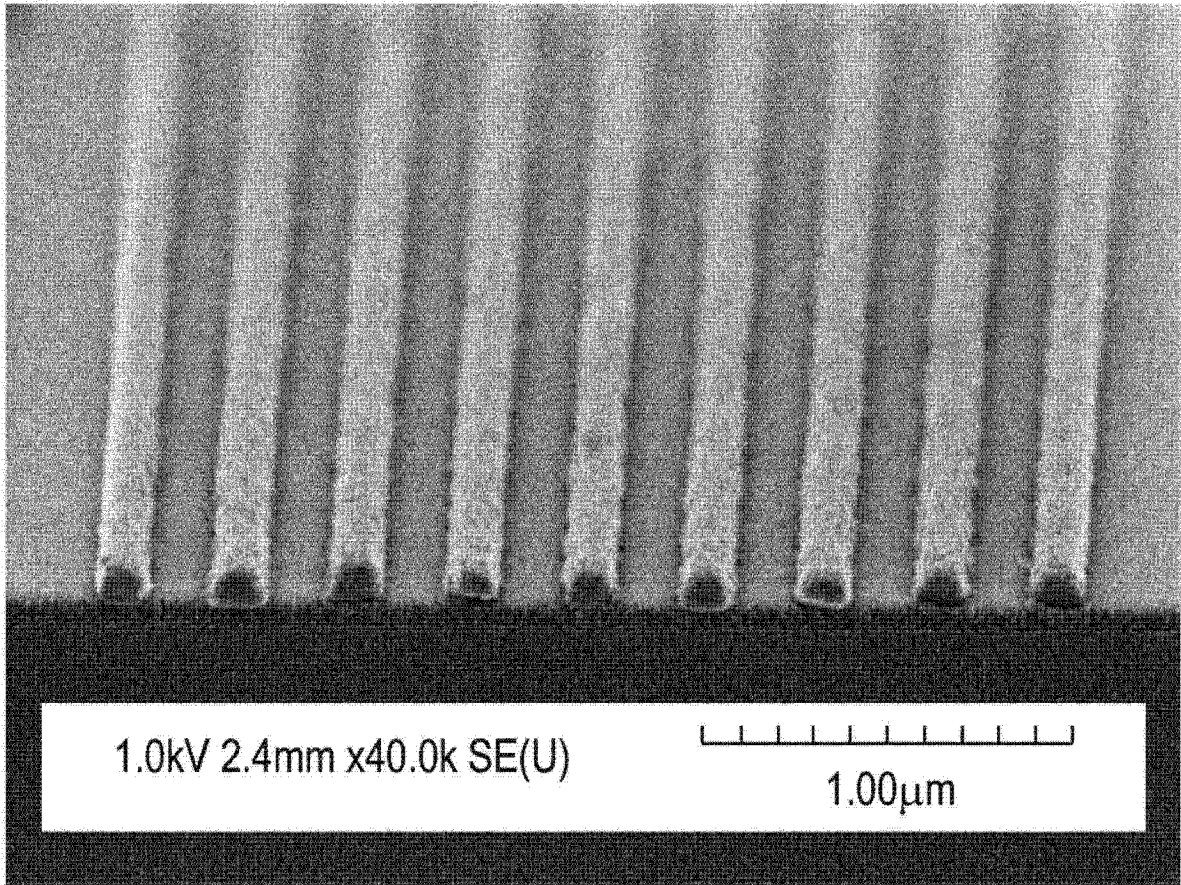


图 3

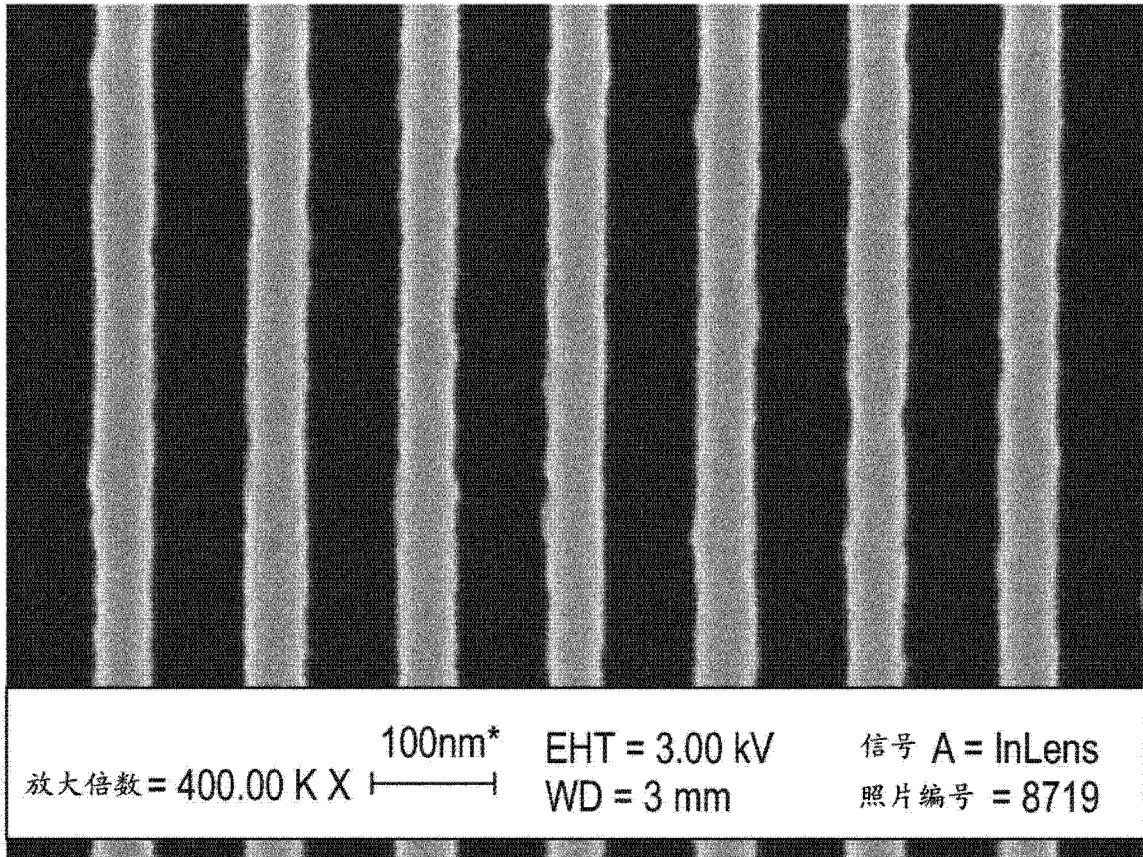


图 4

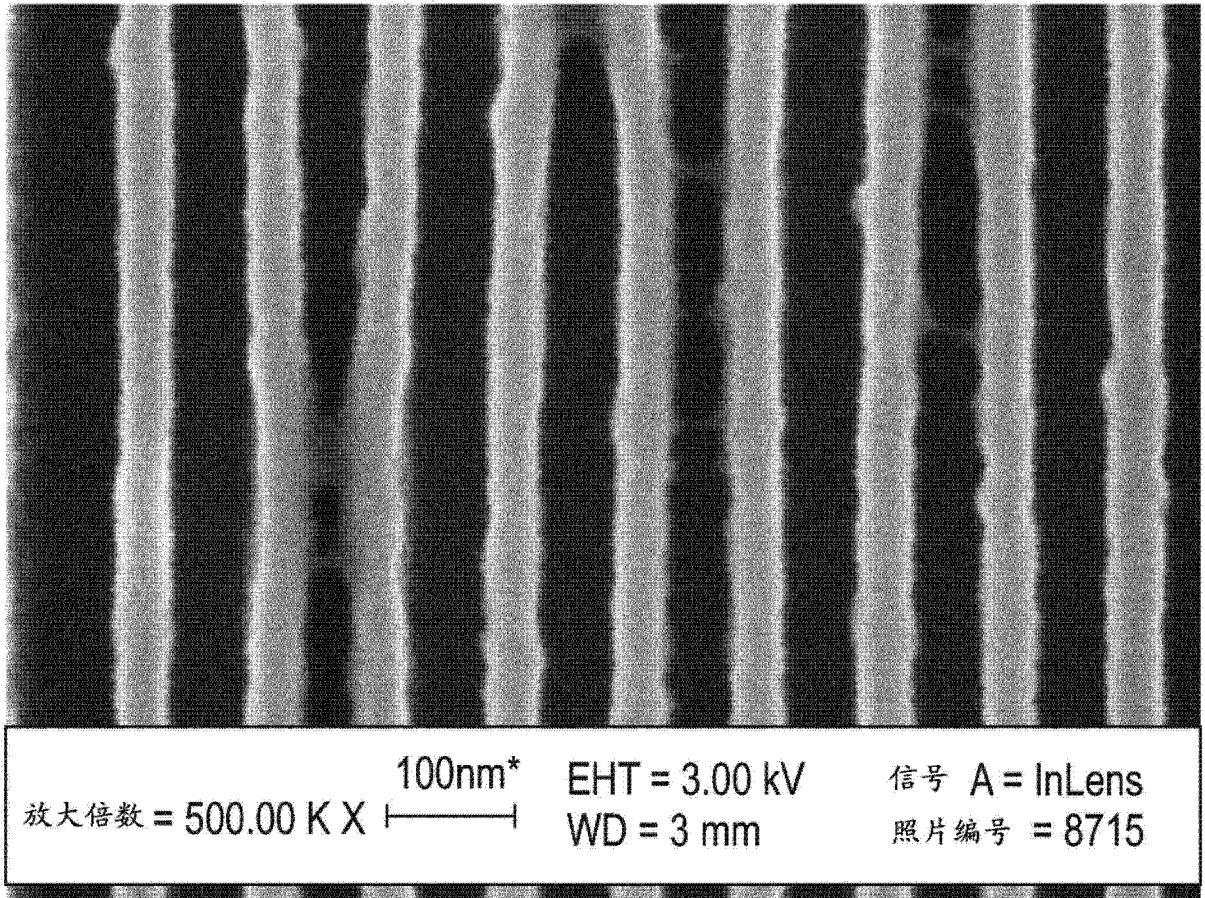


图 5

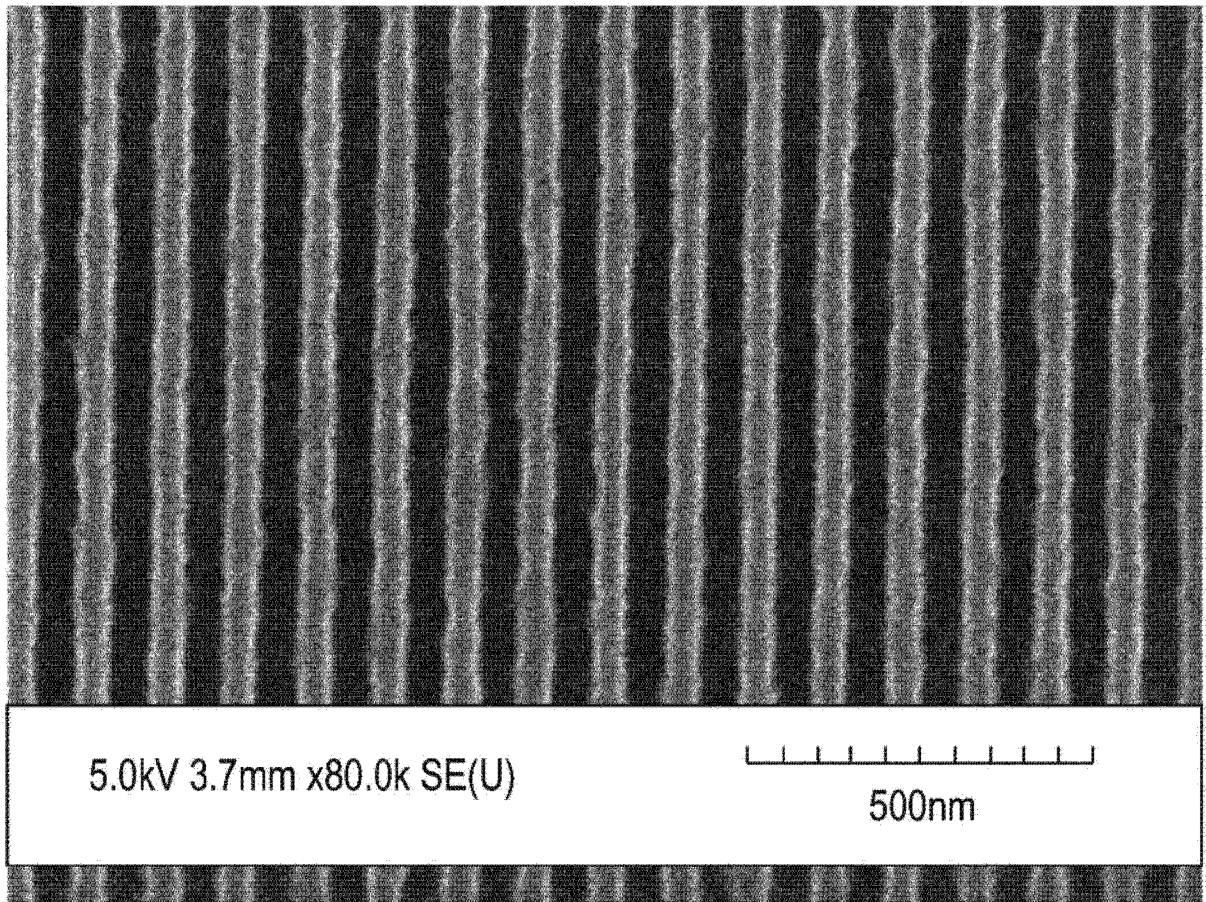


图 6