



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202315858 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：111136712

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl.：

C07C69/90 (2006.01)

C07C69/92 (2006.01)

C08F212/14 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

C08F220/28 (2006.01)

C08F220/30 (2006.01)

C08F220/32 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

G03F7/38 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2021/09/30

美國

17/490,923

(71)申請人：美商羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC

MATERIALS LLC (US)

美國

(72)發明人：阿克德 伊馬德 AQAD, EMAD (US)；朴 鍾根 PARK, JONG KEUN (US)；波佩

爾 布烏宣 C POPERE, BHOOSHAN C. (IN)；崔莉 CUI, LI (CN)；岑寅杰 CEN,

YINJIE (CN)；李忠奉 LEE, CHOONG-BONG (KR)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 69 頁

(54)名稱

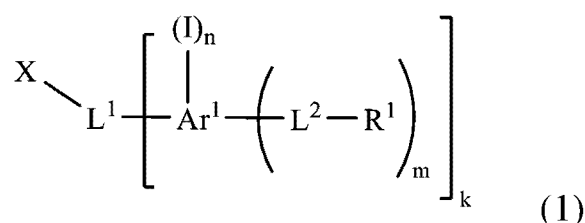
含碘的酸可裂解化合物、由其衍生的聚合物及光阻劑組成物

(57)摘要

公開了一種包含芳香族基團或雜芳香族基團的化合物，其中該芳香族基團或該雜芳香族基團包括包含烯鍵式不飽和雙鍵的第一取代基、為碘原子的第二取代基和包含酸不穩定基團的第三取代基，其中該第一取代基、該第二取代基和該第三取代基各自鍵合到芳香族基團或雜芳香族基團的不同碳原子上。

A compound comprising an aromatic group or a heteroaromatic group, wherein the aromatic group or the heteroaromatic group comprises a first substituent group comprising an ethylenically unsaturated double bond, a second substituent group that is an iodine atom, and a third substituent group comprising an acid-labile group, wherein the first substituent group, the second substituent group, and the third substituent group are each bonded to a different carbon atom of the aromatic group or the heteroaromatic group.

特徵化學式：



【發明摘要】

【中文發明名稱】 含碘的酸可裂解化合物、由其衍生的聚合物及光阻劑組成物

【英文發明名稱】 IODINE-CONTAINING ACID CLEAVABLE

COMPOUNDS, POLYMERS DERIVED THEREFROM, AND PHOTORESIST COMPOSITIONS

【中文】

公開了一種包含芳香族基團或雜芳香族基團的化合物，其中該芳香族基團或該雜芳香族基團包括包含烯鍵式不飽和雙鍵的第一取代基、為碘原子的第二取代基和包含酸不穩定基團的第三取代基，其中該第一取代基、該第二取代基和該第三取代基各自鍵合到芳香族基團或雜芳香族基團的不同碳原子上。

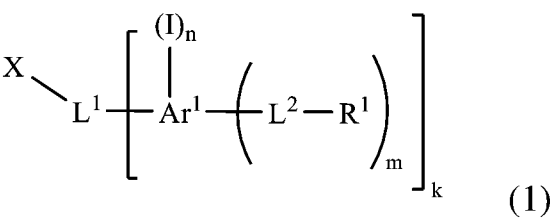
【英文】

A compound comprising an aromatic group or a heteroaromatic group, wherein the aromatic group or the heteroaromatic group comprises a first substituent group comprising an ethylenically unsaturated double bond, a second substituent group that is an iodine atom, and a third substituent group comprising an acid-labile group, wherein the first substituent group, the second substituent group, and the third substituent group are each bonded to a different carbon atom of the aromatic group or the heteroaromatic group.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 含碘的酸可裂解化合物、由其衍生的聚合物及光阻劑組成物

【英文發明名稱】 IODINE-CONTAINING ACID CLEAVABLE
COMPOUNDS, POLYMERS DERIVED THEREFROM, AND PHOTORESIST
COMPOSITIONS

【技術領域】

【0001】 本發明關於含碘的酸可裂解化合物、衍生自該等化合物的聚合物、包含該等聚合物的光阻劑組成物以及使用該等光阻劑組成物之圖案形成方法。本發明在半導體製造工業中在光刻應用中找到了特定可用性。

【先前技術】

【0002】 光阻劑組成物係用於將圖像轉移到佈置在基底上的一個或多個下層（如金屬、半導體或介電層）上的光敏感材料。正性化學增強的光阻劑組成物通常用於高解析度處理。此類抗蝕劑組成物典型地包括具有酸不穩定基團的聚合物和光酸產生劑（PAG）。使光阻劑組成物的層以圖案方式暴露於活化輻射並且PAG在暴露的區域內產生酸。曝光後烘烤期間，該酸使聚合物的酸不穩定基團裂解。這在顯影劑溶液中光阻劑層的暴露區域與未暴露區域之間產生了溶解度特性的差異。在正性顯影（PTD）過程中，光阻劑層的暴露區域變得可溶於顯影劑（典型地水性的鹼顯影劑）中並且從基底表面除去。不溶於顯影劑的未暴露區域在顯影後保留以形成正浮雕圖像。所得浮雕圖像允許基底的選擇性處理。

【0003】 為了增加半導體裝置的集成密度並且允許形成具有在奈米（nm）範圍內的尺寸的結構，已經並且繼續開發具有高解析度能力的光阻劑和光刻處理工具。在半導體裝置中實現nm級特徵尺寸的一種方法係使用具有短波長（例如193 nm或更短）的活化輻射來曝光光阻劑層。為了進一步改善光刻性能，已經開發了浸入式光刻工具以有效地增加成像裝置的鏡頭的數值孔徑（NA）。藉由在成像裝置的最後的表面和半導體晶圓的上表面之間使用較高折射率的流體（典型地水）可實現這一點。

【0004】 藉由使用多重（二重、三重或更多重）圖案化技術，深紫外線氟化氬（ArF）準分子雷射器浸入式工具目前正在將光刻處理的邊界推至16 nm和14 nm的裝置節點。然而，使用多重圖案化可能在增加材料使用和所需的製程步驟數目方面（相比於單步、直接成像的圖案）係昂貴的。因此，對於先進的裝置節點來說，對用於下一代（例如，極紫外，EUV）光刻的光阻劑組成物的需求變得越來越重要，該組成物使用具有13.5 nm的極短波長的活化輻射。在與該等節點相關的極端特徵尺寸下，光阻劑組成物的性能要求變得越來越更嚴格。所需的性能特性包括，例如，對活化輻射的高靈敏度、低未曝光膜厚度損失（UFTL）、良好的對比度、高分辨能力和良好的線寬粗糙度（LWR）。

【0005】 增加EUV光阻劑靈敏度的一種方法係藉由增加13.5 nm處的吸收截面。材料在13.5 nm處的吸收係原子特性，並且可以使用已知的原子吸收進行理論計算。構成抗蝕劑材料的典型原子（如碳、氧、氫和氮）具有很弱的EUV吸收。氟原子具有稍高的吸收，並且已被用於尋找高EUV吸收的光阻劑。碘在EUV輻射下具有非常高的吸收截面。JP 2015-161823；US 10,095,109 B1；和US 10,495,968 B2描述了可用於光刻處理的含碘單體和相應的聚合物。此外，JP 2018-

95851 A描述了具有羧酸基團的含碘單體。然而，連接高度鹼溶性羧酸基團可能導致未曝光的膜厚度損失，並因此導致差的解析度。

【0006】 因此，本領域仍然持續需要酸不穩定的化合物來提供具有在13.5 nm下良好的吸收、降低的未曝光膜厚度損失（UFTL）、改善的LWR或其組合的EUV光阻劑聚合物。

【發明內容】

【0007】 提供了一種包含芳香族基團或雜芳香族基團的化合物，其中該芳香族基團或該雜芳香族基團包括包含烯鍵式不飽和雙鍵的第一取代基、為碘原子的第二取代基和包含酸不穩定基團的第三取代基，其中該第一取代基、該第二取代基和該第三取代基各自鍵合到芳香族基團或雜芳香族基團的不同碳原子上。

【0008】 還提供了一種聚合物，其包含衍生自本發明之化合物的第一重複單元。另一方面提供了一種光阻劑組成物，其包含本發明之聚合物、光酸產生劑（PAG）以及溶劑。

【0009】 又另一方面提供了一種用於形成圖案之方法，該方法包括將本發明之光阻劑組成物的層施加在基底上以提供光阻劑組成物層；將該光阻劑組成物層以圖案方式暴露於活化輻射，以提供暴露的光阻劑組成物層；並且使該暴露的光阻劑組成物層顯影，以提供光阻劑圖案。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 現在將詳細參考示例性實施方式，其實例在本說明書中展示。就這一點而言，本示例性實施方式可以具有不同的形式並且不應該被解釋為限制於本文所示的描述。因此，下面僅藉由參考附圖來描述示例性實施方式，以解釋本說明書的多個方面。如本文使用的，術語「和/或」包括相關列出項中的一個或多個的任何和全部組合。當如「.....中的至少一個/種」的表述在元件列表之前時，其修飾整個元件列表並且不修飾列表中的單個元件。

【0011】 如本文使用的，術語「一個/種 (a/an)」和「該」不表示數量的限制，並且除非在本文中以其他方式指出或與上下文明顯矛盾，否則被解釋為包括單數和複數二者。除非另外明確指出，否則「或」意指「和/或」。與數量結合使用的修飾詞「約」包括所述值，並具有上下文所指定的含義（例如包括與特定數量的測量相關的誤差程度）。本文所揭露的全部範圍包括端點，並且該等端點彼此可獨立組合。後綴「(s)」旨在包括其修飾的術語的單數和複數二者，由此包括至少一個所述術語。「視需要的」或「視需要」意指隨後描述的事件或情況可能發生或可能不發生，並且該描述包括該事件發生的例子以及其沒有發生的例子。術語「第一」、「第二」和類似術語在本文不表示順序、數量、或重要性，而是用於將一個元件與另一個進行區分。當一個元件被稱為係「在」另一個元件「之上」時，它可以與該另一個元件直接接觸或插入元件可能存在於其間。相比之下，當一個元件被稱為係「直接在」另一個元件「之上」時，不存在插入元件。應當理解，可以在各方面中以任何合適的方式來組合所描述的方面的組分、要素、限制和/或特徵。

【0012】 除非另有定義，否則本文使用的所有術語（包括技術和科學術語）均具有與本發明所屬領域普通技術人員所通常理解的相同含義。進一步將理解，術語（如常用詞典中定義的那些）應被解釋為具有與其在相關領域和本揭露的上下文中的含義一致的含義，並且除非本文明確如此定義，否則將不會被解釋為理想化或過於正式的意義。

【0013】 如本文使用的，「光化射線」或「輻射」意指例如汞燈的明線光譜，由準分子雷射所代表的遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X射線、粒子射線（如電子束和離子束）等。另外，在本發明中，「光」意指光化射線或輻射。氟化氬雷射器（KrF雷射器）係特殊類型的準分子雷射器，有時稱為激基錯合物雷射器。「準分子」係「激發二聚體」的縮寫，而「激基錯合物」係「激發錯合物」的縮寫。準分子雷射器使用稀有氣體（氬氣、氬氣或氬氣）和鹵素氣體（氟氣或氯氣）的混合物，它們在適當的電刺激和高壓條件下會在紫外線範圍中發射相干的受激輻射（雷射）。此外，除非另有說明，否則本說明書中的「曝光」不僅包括藉由汞燈的曝光、由準分子雷射代表的遠紫外線、X射線、極紫外線（EUV光）等，而且還包括用粒子射線（如電子束和離子束）進行書寫（writing）。

【0014】 如本文使用的，術語「烴」係指具有至少一個碳原子和至少一個氫原子的有機化合物或基團；「烷基」係指直鏈或支鏈的飽和的烴基團，其具有指定的碳原子數並且具有為1的化合價；「伸烷基」係指具有為2的化合價的烷基；「羧烷基」係指被至少一個羧基（-OH）取代的烷基；「烷氧基」係指「烷基-O-」；「羧基」和「羧酸基團」係指具有式「-C(=O)-OH」的基團；「環烷基」係指具有其中全部環成員係碳的一個或多個飽和環的單價基團；「伸環烷基」係指具有為2的化合價的環烷基；「烯基」係指具有至少一個碳碳雙鍵的直鏈或支

鏈的單價烴基團；「烯氧基」係指「烯基-O-」；「伸烯基」係指具有為2的化合價的烯基；「環烯基」係指具有至少三個碳原子、具有至少一個碳碳雙鍵的非芳香族環狀的二價烴基團；「炔基」係指具有至少一個碳碳三鍵的單價烴基團；術語「芳香族基團」係指滿足休克爾規則（ $4n+2 \pi$ 電子）且環中包括碳原子的單環或多環芳香族環系統；術語「雜芳香族基團」係指包括一個或多個代替環中碳原子的選自N、O和S的雜原子（例如1-4個雜原子）的芳香族基團；「芳基」係指單價單環或多環芳香族環系統，其中每一個環成員皆為碳，並且可以包括具有稠合到至少一個環烷基或雜環烷基環上的芳香族環的基團；「伸芳基」係指具有為2的化合價的芳基；「烷基芳基」係指已被烷基取代的芳基；「芳基烷基」係指已被芳基取代的烷基；「芳氧基」係指「芳基-O-」；並且「芳硫基」係指「芳基-S-」。

【0015】 前綴「雜」意指該化合物或基團包括作為代替碳原子的雜原子的至少一個成員（例如，1、2、3、或4、或更多個雜原子），其中該等雜原子各自獨立地是N、O、S、Si、或P；「含雜原子的基團」係指包括至少一個雜原子的取代基；「雜烷基」係指具有代替碳的至少一個雜原子的烷基。

【0016】 術語「雜環烷基」係指具有作為代替碳的環成員的獨立地選自N、O或S的至少一個雜原子的環烷基；「伸雜環烷基」係指具有為2的化合價的雜環烷基。含有1個雜原子的示例性3員雜環烷基包括吡環丙烷基、環氧乙烷基和硫雜環丙烷基。含有1個雜原子的示例性4員雜環烷基包括氮雜環丁烷基、環氧丙烷基和硫雜環丁烷基。含有1個雜原子的示例性5員雜環烷基包括四氫呋喃基、二氫呋喃基、四氫噻吩基、二氫噻吩基、吡咯啉基、二氫吡咯基和吡咯基-2,5-二酮。含有2個雜原子的示例性5員雜環烷基包括二氧戊環基、氧硫雜環戊基和二硫戊環

基。含有3個雜原子的示例性5員雜環烷基包括三唑啉基、噁二唑啉基和噻二唑啉基。含有1個雜原子的示例性6員雜環烷基包括哌啶基、四氫哌喃基、二氫吡啶基和噻吡基。含有2個雜原子的示例性6員雜環烷基包括哌嗪基、咪啉基、二噻吡基和二噁吡基。含有3個雜原子的示例性6員雜環烷基包括三吡啶基。含有1個雜原子的示例性7員雜環烷基包括氮雜環庚烷基、氧雜環庚基和硫雜環庚烷基。含有1個雜原子的示例性8員雜環烷基包括氮雜環辛烷基、氧雜環辛烷基和硫雜環辛烷基。示例性的二環雜環烷基包括二氫吡啶基、異二氫吡啶基、二氫苯并呋喃基、二氫苯并噻吩基、四氫苯并噻吩基、四氫苯并呋喃基、四氫吡啶基、四氫喹啉基、四氫異喹啉基、十氫喹啉基、十氫異喹啉基、八氫[克]烯基、八氫異[克]烯基、十氫[奈]啶基、十氫-1,8-[奈]啶基、八氫吡咯并[3,2-b]吡咯、二氫吡啶基、鄰苯二甲醯亞胺基、萘二甲醯亞胺基、[克]基、[克]烯基、1H-苯并[e][1,4]二氮呋基、1,4,5,7-四氫哌喃并[3,4-b]吡咯基、5,6-二氫-4H-呋喃并[3,2-b]吡咯基、6,7-二氫-5H-呋喃并[3,2-b]哌喃基、5,7-二氫-4H-噻吩并[2,3-c]哌喃基、2,3-二氫-1H-吡咯并[2,3-b]吡啶基、2,3-二氫呋喃并[2,3-b]吡啶基、4,5,6,7-四氫-1H-吡咯并[2,3-b]吡啶基、4,5,6,7-四氫呋喃并[3,2-c]吡啶基、4,5,6,7-四氫噻吩并[3,2-b]吡啶基和1,2,3,4-四氫-1,6-[奈]啶基。

【0017】 術語「雜芳基」意指具有1-4個雜原子（如果係單環的話）、1-6個雜原子（如果係雙環的話）、或1-9個雜原子（如果係三環的話）的4-8員單環、8-12員雙環、或11-14員三環芳香族環系統，該等雜原子各自獨立地選自N、O、或S（例如，如果係單環、雙環、或三環的話，則分別為碳原子和1-3、1-6、或1-9個獨立地選自N、O、或S的雜原子）。含有1個雜原子的示例性5員雜芳基包括吡咯基、呋喃基和噻吩基。含有2個雜原子的示例性5員雜芳基包括咪唑基、吡唑

基、噁唑基、異噁唑基、噻唑基和異噻唑基。含有3個雜原子的示例性5員雜芳基包括三唑基、噁二唑基和噻二唑基。含有4個雜原子的示例性5員雜芳基包括四唑基。含有1個雜原子的示例性6員雜芳基包括吡啶基。含有2個雜原子的示例性6員雜芳基包括嗒吡基、嘧啶基和吡嗪基。含有3或4個雜原子的示例性6員雜芳基分別包括三吡基和四吡基。含有1個雜原子的示例性7員雜芳基包括氮呋基、氧雜卓基和硫雜卓基。示例性的5,6-雙環雜芳基包括吡啶基、異吡啶基、吡唑基、苯并三唑基、苯并噻吩基、異苯并噻吩基、苯并呋喃基、苯并異呋喃基、苯并咪唑基、苯并噁唑基、苯并異噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噻唑基、苯并異噻唑基、苯并噻二唑基、吡嗪基和嘌呤基。示例性的6,6-雙環雜芳基包括喹啉基、喹啉基、喹啉基、異喹啉基、吡啶基、喹啉基、酞嗪基和喹啉基。示例性三環雜芳基包括但不限於啡啶基、二苯并呋喃基、呋喃基、吡啶基、吩噻嗪基、吩噻嗪基和吩噻嗪基。

【0018】 術語「鹵素」意指氟（氟代）、氯（氯代）、溴（溴代）、或碘（碘代）的單價取代基。前綴「鹵代」意指包含代替氫原子的氟、氯、溴、或碘取代基中一個或多個的基團。可以存在鹵基（例如溴和氟）的組合或僅氟基團。例如，術語「鹵代烷基」係指被一個或多個鹵素取代的烷基。如本文使用的，「取代的C₁₋₈鹵代烷基」係指被至少一個鹵素取代的C₁₋₈烷基，並且進一步被一個或多個不是鹵素的其他取代基團取代。應當理解，用鹵素原子進行的基團的取代不應被認為係含雜原子的基團，因為鹵素原子不是替代碳原子。

【0019】 術語「氟化的」意指具有代替氫併入基團的一個或多個氟原子。例如，當指示C₁₋₁₈氟烷基時，該氟烷基能包括一個或多個氟原子，例如單個氟原子、兩個氟原子（例如，1,1-二氟乙基）、三個氟原子（例如，2,2,2-三氟乙基）、

或氟原子在碳的每個價上（例如，全氟化基團如，-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇或-C₄F₉）。

「取代的氟烷基」應該理解為意指進一步被至少一個另外的不含氟原子的取代基取代的氟烷基。

【0020】 除非另外明確提供，否則前述取代基團中的每一者可以是視需要取代的。術語「視需要取代的」係指係取代或未取代的。「取代的」意指化學結構或基團的至少一個氫原子被另一個典型地為單價的末端取代基團取代，前提係不超過所指定的原子的正常價。當取代基係側氧基（即，O）時，則碳原子上的兩個孿位氫原子被末端側氧基團替代。進一步注意，側氧基團經由雙鍵鍵合至碳以形成羰基（C=O），其中該羰基在本文中表示為-C(O)-。取代基或變數的組合係可允許的。在「取代的」位置上可存在的示例性取代基基團包括但不限於硝基（-NO₂）、氰基（-CN）、羥基（-OH）、側氧基（O）、胺基（-NH₂）、單-或二-(C₁₋₆)烷基胺基、烷醯基（如C₂₋₆烷醯基如醯基）、甲醯基（-C(O)H）、羧酸或其鹼金屬或銨鹽；酯（包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和內酯）如C₂₋₆烷基酯（-C(O)O-烷基或-OC(O)-烷基）和C₇₋₁₃芳基酯（-C(O)O-芳基或-OC(O)-芳基）；醯胺基（-C(O)NR₂，其中R係氫或C₁₋₆烷基）、甲醯胺基（-CH₂C(O)NR₂，其中R係氫或C₁₋₆烷基）、鹵素、巯基（-SH）、C₁₋₆烷硫基（-S-烷基）、硫氰基（-SCN）、C₁₋₆烷基、C₂₋₆烯基、C₂₋₆炔基、C₁₋₆鹵代烷基、C₁₋₉烷氧基、C₁₋₆鹵代烷氧基、C₃₋₁₂環烷基、C₅₋₁₈環烯基、C₂₋₁₈雜環烯基、具有至少一個芳香族環的C₆₋₁₂芳基（例如，苯基、聯苯基、萘基等，每個環係取代或未取代的芳香族的）、具有1至3個單獨或稠合環以及6至18個環碳原子的C₇₋₁₉芳基烷基、具有1至3個單獨或稠合環以及6至18個環碳原子的芳基烷氧基、C₇₋₁₂烷基芳基、C₃₋₁₂雜環烷基、C₃₋₁₂雜芳基、C₁₋₆烷基磺醯基（-S(O)₂-烷基）、C₆₋₁₂芳基磺醯基（-S(O)₂-芳基）、或甲苯磺醯基

($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2-$)。當基團係取代的時，指示的碳原子數係基團中的碳原子的總數，不包括任何取代基的那些。例如，基團- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 係氰基取代的 C_2 烷基。

【0021】 如本文使用的，當未另外提供定義時，「二價連接基團」係指包括-O-、-S-、-Te-、-Se-、-C(O)-、C(O)O-、-N(R')-、-C(O)N(R')-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(S)-、-C(Te)-、-C(Se)-、取代或未取代的 C_{1-30} 伸烷基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸環烷基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-30} 伸芳基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜芳基、或其組合中的一個或多個的二價基團，其中每個R'獨立地是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{1-20} 雜烷基、取代或未取代的 C_{6-30} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-30} 雜芳基。典型地，二價連接基團包括-O-、-S-、-C(O)-、-N(R')-、-S(O)-、-S(O)₂-、取代或未取代的 C_{1-30} 伸烷基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸環烷基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-30} 伸芳基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜芳基、或其組合中的一個或多個，其中R'係氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{1-20} 雜烷基、取代或未取代的 C_{6-30} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-30} 雜芳基。更典型地，二價連接基團包括-O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N(R')-、-C(O)N(R')-、取代或未取代的 C_{1-10} 伸烷基、取代或未取代的 C_{3-10} 伸環烷基、取代或未取代的 C_{3-10} 伸雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-10} 伸芳基、取代或未取代的 C_{3-10} 伸雜芳基、或其組合中的一個或多個，其中R'係氫、取代或未取代的 C_{1-10} 烷基、取代或未取代的 C_{1-10} 雜烷基、取代或未取代的 C_{6-10} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-10} 雜芳基。

【0022】 如本文使用的，「酸不穩定基團」係指以下基團，其中藉由酸的作用（視需要並且典型地與熱處理一起）使鍵斷裂，導致形成極性基團（如羧酸或醇基，在聚合物上形成）以及視需要並且典型地，與斷裂的鍵連接的部分從聚

合物斷開。在其他系統中，非聚合的化合物可以包括酸不穩定基團，其可以藉由酸的作用裂解，導致在該非聚合的化合物的裂解部分上形成極性基團，如羧酸或醇基團。此種酸典型地是在曝光後烘烤期間發生鍵裂解情況下的光生酸(PEB)；然而，實施方式不限於此，並且例如，此種酸可以是熱產生的。合適的酸不穩定基團包括，例如：三級烷基酯基團、二級或三級芳基酯基團、具有烷基和芳基的組合的二級或三級酯基團、三級烷氧基基團、縮醛基團或縮酮基團。酸不穩定基團通常在本領域中也稱為「酸可裂解基團」、「酸可裂解保護基團」、「酸不穩定保護基團」、「酸脫離基」、「可酸分解基團」以及「酸敏感基團」。

【0023】 術語「不飽和鍵」係指雙鍵或三鍵。術語「不飽和的」或「部分不飽和的」係指包括至少一個雙鍵或三鍵的部分。術語「飽和的」係指不包含雙鍵或三鍵的部分，即該部分僅包含單鍵。

【0024】 如本文使用的，術語「(甲基)丙烯酸」包括丙烯酸和甲基丙烯酸兩種物質(即丙烯酸和甲基丙烯酸單體)，並且術語「(甲基)丙烯酸酯」包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯兩種物質(即丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯單體)。

【0025】 碘對EUV輻射具有非常高的吸收截面(即13.5 nm)。然而，用碘官能化增加了有機分子的疏水性。例如，曝光後烘烤步驟後產生的富含碘的副產物可能不允許鹼性顯影劑對曝光區域進行完全或乾淨的顯影。為了克服該等困難，本發明提供了一種酸不穩定化合物，其包含一個或多個碘取代基和被酸不穩定基團保護的一個或多個羧酸官能基。酸不穩定可用於提供在EUV曝光波長下具有增加的抗蝕劑吸收的光阻劑聚合物，而不損害未曝光的膜厚度。衍生自酸不穩定化合物的重複單元的酸催化去保護產生含碘的結構單元，該結構單元係親

水的並可溶於鹼性顯影劑。此外，在去保護時，含碘的結構單元保持連接到聚合物的骨架上，並且因此曝光後烘烤後剩餘的去保護產物不含碘。

【0026】 本發明之含碘化合物包括芳香族基團或雜芳香族基團，其中該芳香族基團或該雜芳香族基團包括包含烯鍵式不飽和雙鍵的第一取代基、為碘原子的第二取代基和包含酸不穩定基團的第三取代基。該第一取代基、該第二取代基和該第三取代基各自鍵合到芳香族基團或雜芳香族基團的不同碳原子上。

【0027】 如本文使用的，「芳香族基團或雜芳香族基團」係指單環或多環 C_{6-60} 芳香族基團或單環或多環 C_{3-60} 雜芳香族基團。當 C_{6-60} 芳香族基團係多環的時，一個或多個環基團可以是稠合的（如萘基等）、或直接連接的（如聯芳基、聯苯基等）。在實施方式中，多環芳香族基團可以包括稠合的和直接連接的環或環基團的組合（如聯萘基等）。當 C_{3-60} 雜芳香族基團係多環的時，環或環基團可以是稠合的、直接連接的、或稠合的和直接連接的環或環基團的組合。

【0028】 芳香族基團或雜芳香族基團的第一取代基包括烯鍵式不飽和雙鍵。如本文使用的，「烯鍵式不飽和雙鍵」係指含乙烯基的可聚合基團，並且典型地可以選自取代或未取代的 C_{2-20} 烯基、取代或未取代的降莖基、取代或未取代的（甲基）丙烯酸基團、取代或未取代的乙烯基醚基團、取代或未取代的乙烯基酮基團、取代或未取代的乙烯基酯基團、或取代或未取代的乙烯基芳香族基團。

【0029】 芳香族基團或雜芳香族基團的第二取代基係碘原子（-I）。應當理解，第二取代基可以包括一個或多個碘原子。在一些方面，第二取代基可以包括1至9個碘原子、或1至5個碘原子、或1至3個碘原子、或1或2個碘原子。換句話說，含碘化合物可以包括1至9個碘原子、或1至5個碘原子、或1至3個碘原子、或1或2個碘原子。

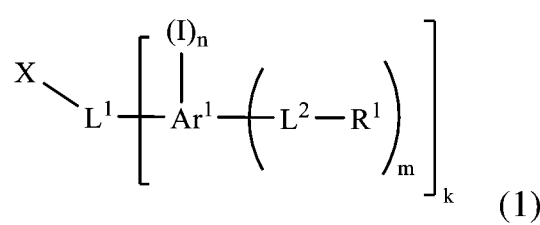
【0030】 芳香族基團或雜芳香族基團的第三取代基包括酸不穩定基團。應當理解，第三取代基可以包括一個酸不穩定基團，或者可以包括2個或更多個彼此相同或不同的酸不穩定基團。在一些方面，第三取代基可以含有1至5個不同的酸不穩定基團，或1至3個不同的酸不穩定基團，或2個不同的酸不穩定基團，或單個酸不穩定基團（即一個酸不穩定基團）。換句話說，含碘化合物可以包括1至5個不同的酸不穩定基團，或1至3個不同的酸不穩定基團，或2個不同的酸不穩定基團，或單個酸不穩定基團（即一個酸不穩定基團）。

【0031】 第三取代基的合適的酸不穩定基團包括，例如，以下中的一種或多種：三級烷基酯基、二級或三級芳基酯基、具有烷基和芳基的組合的二級或三級酯基、三級烷氧基、縮醛基或縮酮基。

【0032】 在一些實施方式中，當第二取代基的數目和第三取代基的數目組合時等於10或更小，或者係2至6，或者係2至4。換句話說，含碘化合物可以包括總共10個或更少的碘原子和酸不穩定基團組合，或者，例如，碘原子和酸不穩定基團的總數係2至6，更典型地是2至4。

【0033】 在一些方面，第一取代基不包含酸不穩定基團或酸脫離基。換句話說，在一些方面，含碘化合物包括不是三級烷基酯基、二級或三級芳基酯基、具有烷基和芳基組合的二級或三級酯基、三級烷氧基、縮醛基或縮酮基的可聚合基團（即烯鍵式不飽和雙鍵）。例如，本發明化合物的第一取代基可以是（甲基）丙烯酸或乙烯基（例如，取代或未取代的C₂₋₁₂烯基）。

【0034】 在一些方面，化合物可由式 (I) 表示：



【0035】 在式 (1) 中，Ar¹係芳香族基團或雜芳香族基團，第一取代基由-L¹-X表示，第二取代基由-I表示，並且第三取代基由-L²-R¹表示。

【0036】 Ar¹係C₆₋₃₀芳基或C₃₋₃₀雜芳基，並且各自視需要可以進一步被以下中的一個或多個取代：取代或未取代的C₁₋₃₀烷基、取代或未取代的C₁₋₃₀雜烷基、取代或未取代的C₃₋₃₀環烷基、取代或未取代的C₁₋₃₀雜環烷基、取代或未取代的C₂₋₃₀烯基、取代或未取代的C₂₋₃₀炔基、取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、取代或未取代的C₇₋₃₀芳基烷基、取代或未取代的C₇₋₃₀烷基芳基、取代或未取代的C₃₋₃₀雜芳基、取代或未取代的C₄₋₃₀烷基雜芳基、或取代或未取代的C₄₋₃₀雜芳基烷基。

【0037】 應當理解，「進一步取代」意指C₆₋₃₀芳基或C₃₋₃₀雜芳基根據式 (1) 的要求被至少第一取代基（-L¹-X）、第二取代基 (I)_n和第三取代基（-L²-R¹）取代，並且C₆₋₃₀芳基或C₃₋₃₀雜芳基視需要可以進一步被不同於第一取代基、第二取代基和第三取代基的一個或多個其他取代基取代。典型地，Ar¹係C₆₋₃₀芳基，並且視需要進一步被以下中的一個或多個取代：取代或未取代的C₁₋₃₀烷基、取代或未取代的C₁₋₃₀雜烷基、取代或未取代的C₃₋₃₀環烷基、取代或未取代的C₁₋₃₀雜環烷基、或其組合。

【0038】 在式 (1) 中，X係包含該烯鍵式不飽和雙鍵的可聚合的基團。較佳的是，X係（甲基）丙烯酸或取代或未取代的C₂₋₁₂烯基。

【0039】 在式 (1) 中，L¹係單鍵或二價連接基團。例如，L¹可以是包括以下中的一種或多種的二價連接基團：取代或未取代的C₁₋₃₀伸烷基、取代或未取代的

C_{3-30} 伸環烷基、取代或未取代的 C_{1-30} 伸雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-30} 伸芳基、取代或未取代的 C_{1-30} 伸雜芳基、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-C(O)NR^{1a}-$ 、或 $-N(R^{1b})-$ ，其中 R^{1a} 和 R^{1b} 各自獨立地是氫或 C_{1-6} 烷基。

【0040】在式 (1) 中，第一取代基可以由 $-L^1-X$ 部分定義，其中 L^1 係單鍵或二價連接基團，並且 X 係包含烯鍵式不飽和雙鍵的可聚合基團。典型地， X 係取代或未取代的 C_{2-20} 烯基、取代或未取代的降莖基、或取代或未取代的（甲基）丙烯酸。例如，當第一取代基包括取代或未取代的乙烯基芳香族基團時，在第一取代基 $-L^1-X$ 中， L^1 係取代或未取代的二價 C_7 烷基芳基（或 C_7 芳基烷基），並且 X 係 C_2 烯基。

【0041】在式 (1) 中， n 表示直接鍵合到芳香族基團或雜芳香族基團的碘原子的數目，並且 n 係大於或等於1的整數。在一些方面， n 係1至9的整數，或1至7的整數，或1至5的整數，或1至4的整數，或1至3的整數，或1或2。較佳的是， n 係1或2。

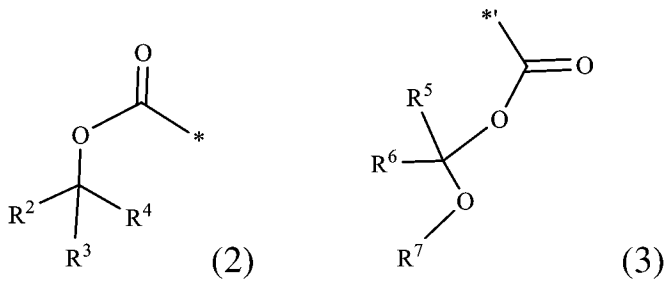
【0042】在式 (1) 中， m 表示第三取代基的數目，其中第三取代基可以由 $-L^2-R^1$ 部分定義，並且 m 係大於或等於1的整數。在一些方面， m 較佳的是係1至5的整數，或1至4的整數，或1至3的整數，或1或2。較佳的是， m 係1至3的整數。

【0043】在式 (1) 中， n 和 m 的總和（ $n + m$ ）係10或更小的整數。例如， n 和 m 的總和（ $n + m$ ）可以是2至8、或2至6、或2或4的整數。較佳的是， n 和 m 的總和（ $n + m$ ）係2至4的整數。

【0044】在式 (1) 中， k 係1至5的整數。典型地， k 係1。

【0045】 在式 (1) 中， R^1 包括酸不穩定基團。示例性酸不穩定基團包括三級烷基酯基團、二級或三級芳基酯基團、具有烷基和芳基的組合的二級或三級酯基團、三級烷氧基基團、縮醛基團或縮酮基團。

【0046】 在一些方面， R^1 可以具有由式 (2) 或式 (3) 之一表示的結構：



【0047】 在式 (2) 中， R^2 至 R^4 各自獨立地是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{2-20} 烯基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烯基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烯基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{2-20} 雜芳基，其前提係選自 R^2 至 R^4 的不超過一個係氫，並且其前提係如果 R^2 至 R^4 之一係氫，則 R^2 至 R^4 中的其他至少一個係取代或未取代的 C_{6-20} 芳基或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基。 R^2 至 R^4 中的每個可以視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團。例如， R^2 至 R^4 中的每個可以進一步包括作為其結構的一部分的選自 -O-、-C(O)-、-C(O)O-、-S-、-S(O)₂-、-N(R^{2a})-或-C(O)N(R^{2b})-的一個或多個基團，其中 R^{2a} 和 R^{2b} 各自獨立地是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基。典型地， R^2 至 R^4 各自獨立地是氫、取代或未取代的 C_{1-10} 烷基、取代或未取代的 C_{3-8} 環烷基、或取代或未取代的 C_{6-14} 芳基。

【0048】 在式 (3) 中， R^5 和 R^6 各自獨立地是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{2-20} 雜芳基，其前提係選自 R^5 至 R^6 的不超過一個係氫，並且其前提係如果 R^5 至 R^6 之一係氫，則 R^5 至 R^6 中的其他至少一個係取代或未取代的 C_{6-20} 芳基或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基。 R^5 至 R^6 中的每個可以視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團。例如， R^5 至 R^6 中的每個可以進一步包括作為其結構的一部分的選自 -O-、-C(O)-、-C(O)O-、-S-、-S(O)₂-、-N(R^{5a})-或-C(O)N(R^{5b})-的一個或多個基團，其中 R^{5a} 和 R^{5b} 各自獨立地是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基。典型地， R^5 至 R^6 各自獨立地是氫、取代或未取代的 C_{1-10} 烷基、取代或未取代的 C_{3-8} 環烷基、或取代或未取代的 C_{6-14} 芳基。

₂₀芳基、或取代或未取代的C₂₋₂₀雜芳基。R⁵和R⁶中的每個可以視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團。例如，R⁵和R⁶中的每個可以進一步包括作為其結構的一部分的選自 -O-、-C(O)-、-C(O)O-、-S-、-S(O)₂-、-N(R^{3a})-或-C(O)N(R^{3b})-的一個或多個基團，其中R^{3a}和R^{3b}各自獨立地是氫、取代或未取代的C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀環烷基、或取代或未取代的C₃₋₂₀雜環烷基。典型地，R⁵和R⁶各自獨立地是氫、或取代或未取代的C₁₋₁₀烷基。

【0049】 在式 (3) 中，R⁷係取代或未取代的C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀環烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀雜環烷基、取代或未取代的C₆₋₂₀芳基、或取代或未取代的C₃₋₂₀雜芳基。R⁷視需要可以進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團。典型地，R⁷可以是取代或未取代的C₁₋₁₀烷基、取代或未取代的C₃₋₈環烷基、或取代或未取代的C₆₋₁₄芳基。

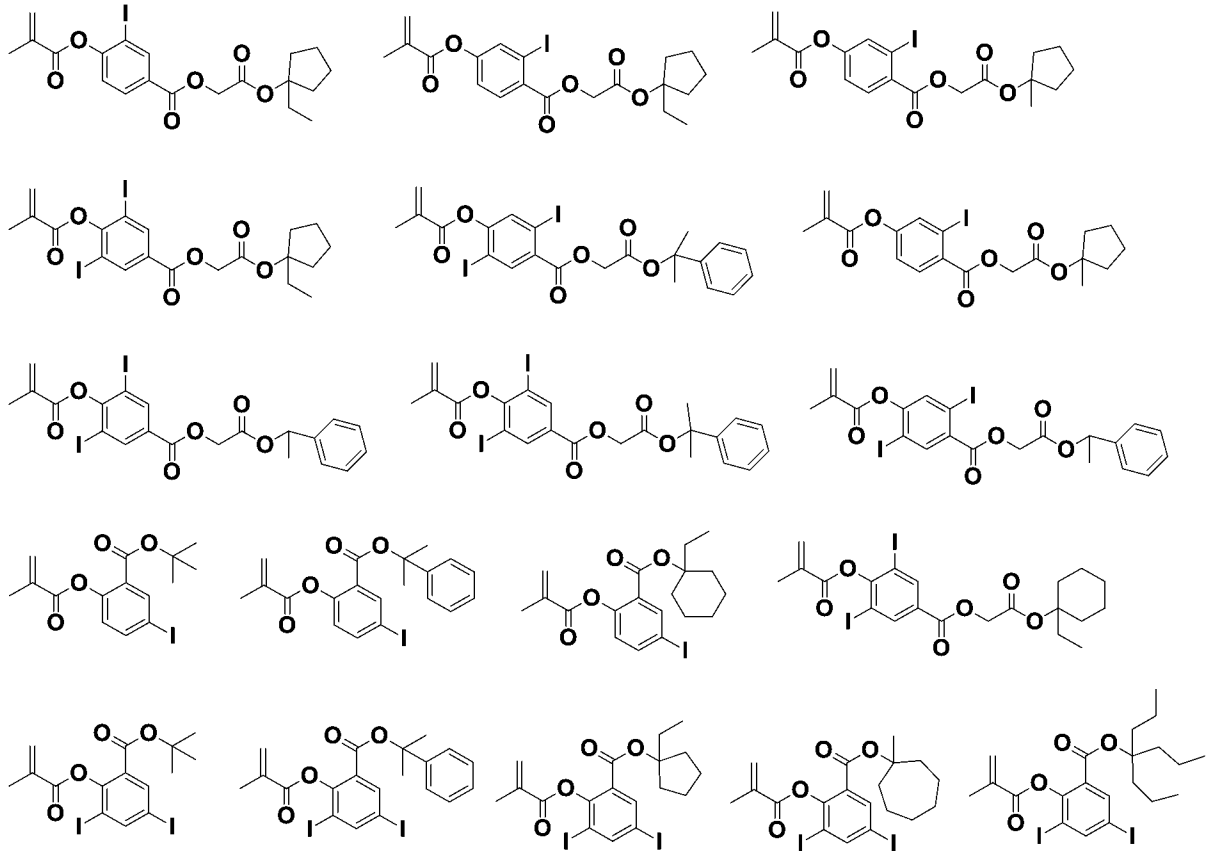
【0050】 在式 (2) 中，R²、R³或R⁴中的任何兩個一起視需要可以經由單鍵或二價連接基團形成環，其中該環係取代或未取代的。在式 (3) 中，R⁵和R⁶一起視需要可以經由單鍵或二價連接基團形成環，其中該環係取代或未取代的。在式 (3) 中，R⁵或R⁶中的任何一個或多個與R⁷一起視需要可以經由單鍵或二價連接基團形成環，其中該環係取代或未取代的。

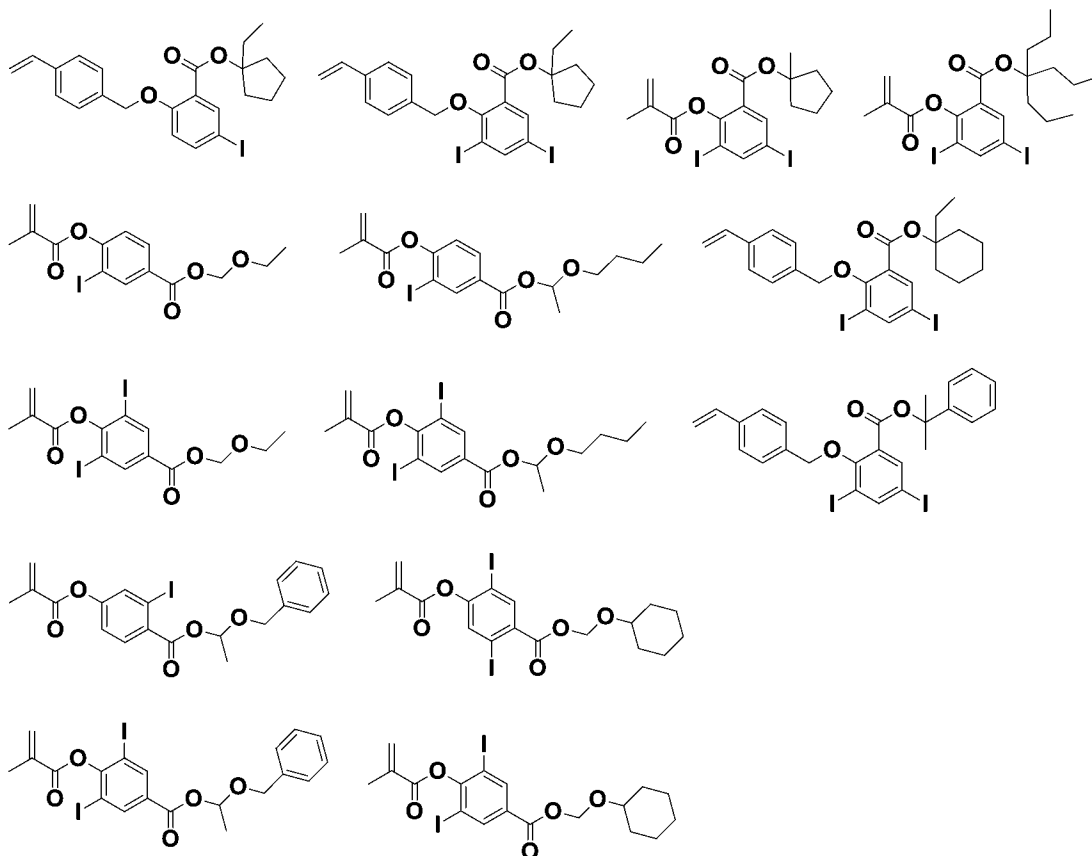
【0051】 在式 (2) 和 (3) 中，*和*'各自表示與L²的結合位點。應當理解，當L²係單鍵時，相應的*或*'表示與Ar¹的結合位點。

【0052】 在一個或多個實施方式中，在式 (1)、(2) 和 (3) 中，n係1或2；X係（甲基）丙烯酸或取代或未取代的C₂₋₁₂烯基；L¹係單鍵；L²係單鍵或-C(O)OC(X¹X²)-，其中X¹和X²各自獨立地是氫、氟、未取代的C₁₋₆烷基、C₁₋₆氟烷基、未取代的C₃₋₆環烷基、或C₃₋₆氟環烷基，並且典型地，X¹和X²係氫；並且Ar¹

係C₆₋₁₀芳基，視需要進一步被以下中的一個或多個取代：取代或未取代的C₁₋₁₀烷基、取代或未取代的C₁₋₁₀雜烷基、取代或未取代的C₃₋₁₀環烷基、或取代或未取代的C₃₋₁₀雜環烷基。在該實施方式中，R²至R⁴各自獨立地是氫、取代或未取代的C₁₋₁₀烷基、取代或未取代的C₃₋₈環烷基、或取代或未取代的C₆₋₁₄芳基，其前提係選自R²至R⁴的不超過一個係氫，並且其前提係如果R²至R⁴之一係氫，則R²至R⁴中的其他至少一個係取代或未取代的C₆₋₁₄芳基；R²至R⁴中的任何兩個一起視需要經由單鍵或二價連接基團形成環，其中該環係取代或未取代的；R⁵和R⁶各自獨立地是氫、或取代或未取代的C₁₋₁₀烷基；並且R⁷係取代或未取代的C₁₋₁₀烷基、取代或未取代的C₃₋₈環烷基、或取代或未取代的C₆₋₁₄芳基。

【0053】 示例性含碘化合物可以包括以下：





【0054】 還提供了一種聚合物，其包含衍生自本文中描述的本發明化合物的第一重複單元。如本領域將理解的，本發明化合物可以用作用於製備聚合物的單體，其中所得聚合物包含衍生自本發明化合物的第一重複單元。為方便起見，本發明化合物在本文中也稱為本發明單體化合物，或簡稱為「單體化合物」。本發明化合物在本文也可以稱作「第一單體」。

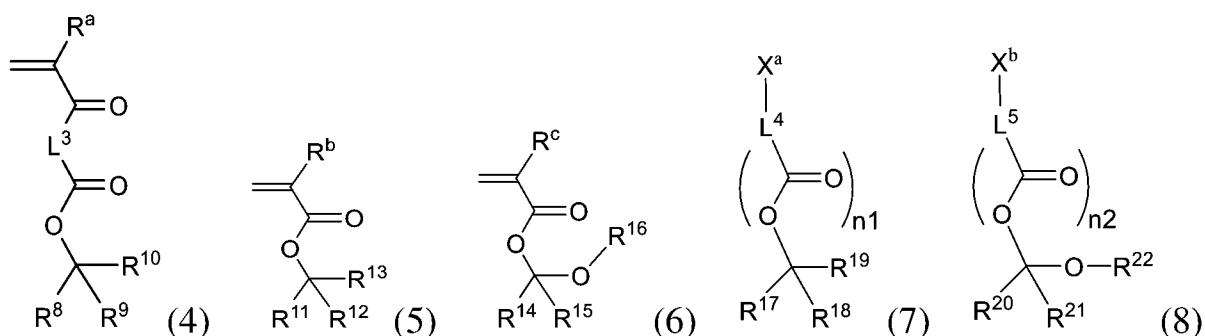
【0055】 衍生自本發明單體化合物的第一重複單元典型地以基於聚合物中的總重複單元0.1至50莫耳百分比（mol%）、更典型地1至25 mol%、還更典型地5至15 mol%的量存在於該聚合物中。

【0056】 當聚合物包含衍生自本發明單體化合物的第一重複單元時，該結構單元包含不可從聚合物骨架酸裂解的含碘芳香族或雜芳香族基團部分。本發明人已出人意料地發現，當包含第一重複單元的聚合物曝光於輻射（和隨後的

PEB) 時，碘取代的芳香族基團保持連接到聚合物骨架上，並且因此增強了 EUV 吸收。

【0057】 在一些方面，聚合物可以進一步包括包含酸不穩定基團的重複單元，換句話說，聚合物可以包含衍生自本發明單體化合物的包括第一酸不穩定基團（例如，第三取代基）的第一重複單元和包含第二酸不穩定基團的第二重複單元，其中該第二酸不穩定基團不同於該第一酸不穩定基團。

【0058】 在一個或多個實施方式中，聚合物可以包括衍生自由式 (4)、(5)、(6)、(7) 或 (8) 中的一種或多種表示的單體的酸不穩定重複單元：



【0059】 在式 (4)、(5) 和 (6) 中， R^a 、 R^b 和 R^c 各自獨立地可以是氫、氟、氰基、或取代或未取代的 C_{1-10} 烷基。較佳的是， R^a 、 R^b 和 R^c 各自獨立地可以是氫、氟、或取代或未取代的 C_{1-5} 烷基，典型地甲基。

【0060】 在式 (4) 中， L^3 係二價連接基團。例如， L^3 可以包括 1 至 10 個碳原子和至少一個雜原子。在典型的實例中， L^1 可以是 $-OCH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、或 $N(R^{4a})-$ ，其中 R^{4a} 係氫或 C_{1-6} 烷基。

【0061】 在式 (4) 和 (5) 中， R^8 至 R^{13} 各自獨立地是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{2-20} 烯基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烯基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烯基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基，其前提係 R^8 至 R^{10} 中不

超過一個可以是氫並且 R^{11} 至 R^{13} 中不超過一個可以是氫，並且其前提係如果 R^8 至 R^{10} 中之一係氫，則 R^8 至 R^{10} 中的其他中的至少一個係取代或未取代的 C_{6-20} 芳基或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基，並且如果 R^{11} 至 R^{13} 中之一係氫，則 R^{11} 至 R^{13} 中的其他中的至少一個係取代或未取代的 C_{6-20} 芳基或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基。較佳的是， R^8 至 R^{13} 各自獨立地是取代或未取代的 C_{1-6} 烷基或取代或未取代的 C_{3-10} 環烷基。 R^8 至 R^{13} 中的每個可以視需要進一步包含作為其結構的一部分的二價連接基團。

【0062】例如， R^8 至 R^{13} 中的任一個或多個可以獨立地是具有式- $CH_2C(O)CH_{(3-n)}Y_n$ 或- $CH_2C(O)OCH_{(3-n)}Y_n$ 的基團，其中每個 Y 獨立地是取代或未取代的 C_{3-10} 雜環烷基，並且 n 係1或2。例如，每個 Y 可以獨立地是取代或未取代的包括式- $O(C^{a1})(C^{a2})O$ -的基團的 C_{3-10} 雜環烷基，其中 C^{a1} 和 C^{a2} 各自獨立地是氫或取代或未取代的烷基，並且其中 C^{a1} 和 C^{a2} 一起視需要形成環。

【0063】在式(4)中， R^8 至 R^{10} 中的任何兩個一起視需要可以形成環，其中該環可以進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，並且其中該環可以是取代或未取代的。在式(5)中， R^{11} 至 R^{13} 中的任何兩個一起視需要可以形成環，其中該環可以進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，其中該環基團可以是取代或未取代的。

【0064】在式(6)和(8)中， R^{14} 、 R^{15} 、 R^{20} 和 R^{21} 各自獨立地可以是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基；並且 R^{16} 和 R^{22} 各自獨立地是取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基。較佳的是， R^{14} 、 R^{15} 、 R^{20} 和 R^{21} 各自獨立地可以是氫、取代

或未取代的C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀環烷基、或取代或未取代的C₃₋₂₀雜環烷基。R¹⁴、R¹⁵、R²⁰和R²¹中的每個可以視需要進一步包含作為其結構的一部分的二價連接基團。

【0065】 在式 (4) 中，R¹⁴至R¹⁶中的任何兩個一起視需要可以形成環，其中該環可以進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，其中該環基團可以是取代或未取代的。

【0066】 在式 (7) 中，R¹⁷至R¹⁹各自獨立地可以是取代或未取代的C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀環烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀雜環烷基、取代或未取代的C₆₋₂₀芳基、或取代或未取代的C₃₋₂₀雜芳基，其前提係R¹⁷至R¹⁹中不超過一個可以是氫，並且其前提係如果R¹⁷至R¹⁹之一係氫，則R¹⁷至R¹⁹中的其他至少一個係取代或未取代的C₆₋₂₀芳基或取代或未取代的C₃₋₂₀雜芳基。R¹⁷至R¹⁹中的每個可以視需要進一步包含作為其結構的一部分的二價連接基團。

【0067】 例如，R¹⁷至R¹⁹中的任一個或多個可以獨立地是具有式-CH₂C(O)CH_(3-n)Y_n或-CH₂C(O)OCH_(3-n)Y_n的基團，其中每個Y獨立地是取代或未取代的C₃₋₁₀雜環烷基，並且n係1或2。例如，每個Y可以獨立地是取代或未取代的包括式-O(C^{a1})(C^{a2})O-的基團的C₃₋₁₀雜環烷基，其中C^{a1}和C^{a2}各自獨立地是氫或取代或未取代的烷基，並且其中C^{a1}和C^{a2}一起視需要形成環。

【0068】 在式 (7) 中，R¹⁷至R¹⁹中的任何兩個一起視需要可以形成環，其中該環可以進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，其中該環基團可以是取代或未取代的。

【0069】 在式 (7) 和 (8) 中，X^a和X^b各自獨立地是包含烯鍵式不飽和雙鍵的可聚合基團，較佳的是（甲基）丙烯酸酯或C₂烯基。

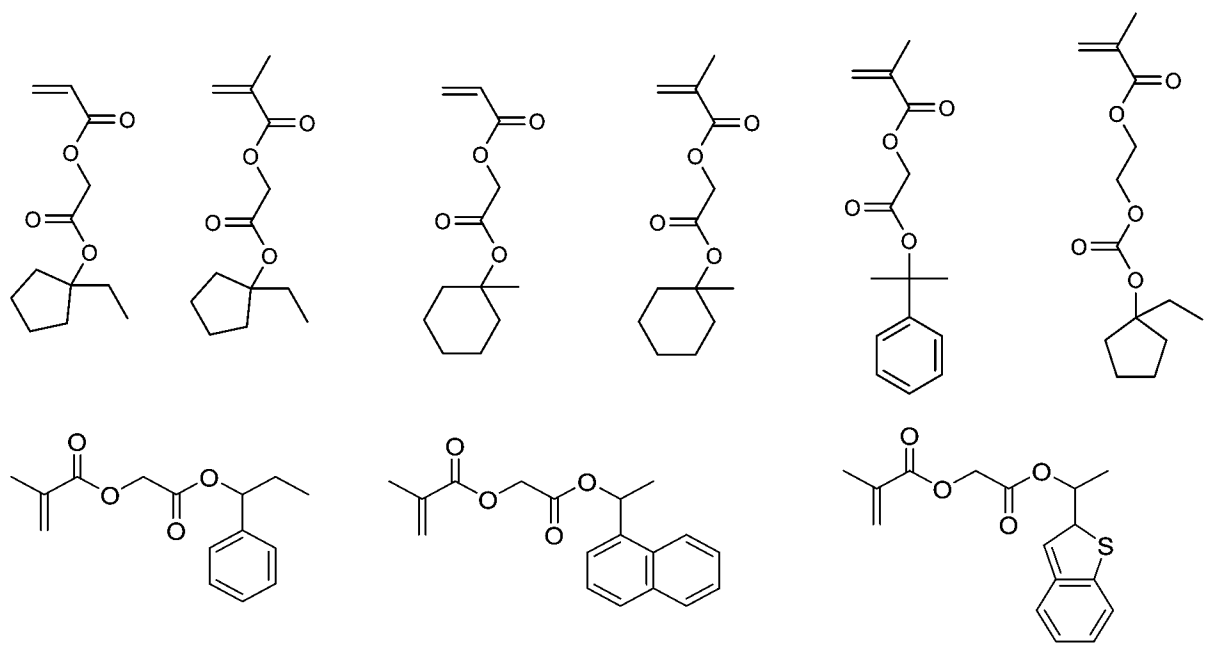
【0070】 在式 (7) 和 (8) 中， L^4 和 L^5 各自獨立地是單鍵或二價連接基團，其前提係當 X^a 係 C_2 烯基時， L^4 不是單鍵，並且當 X^b 係 C_2 烯基時， L^5 不是單鍵。較佳的是， L^4 和 L^5 各自獨立地是取代或未取代的 C_{6-30} 伸芳基或取代或未取代的 C_{6-30} 伸環烷基。在式 (7) 和 (8) 中， $n1$ 係 0 或 1，並且 $n2$ 係 0 或 1。應當理解，當 $n1$ 係 0 時， L^4 基團直接連接至氧原子。應當理解，當 $n2$ 係 0 時， L^5 基團直接連接至氧原子。

【0071】 在式 (8) 中， R^{18} 至 R^{20} 中的任何兩個一起視需要可以形成環，其中該環可以進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團，其中該環基團可以是取代或未取代的。

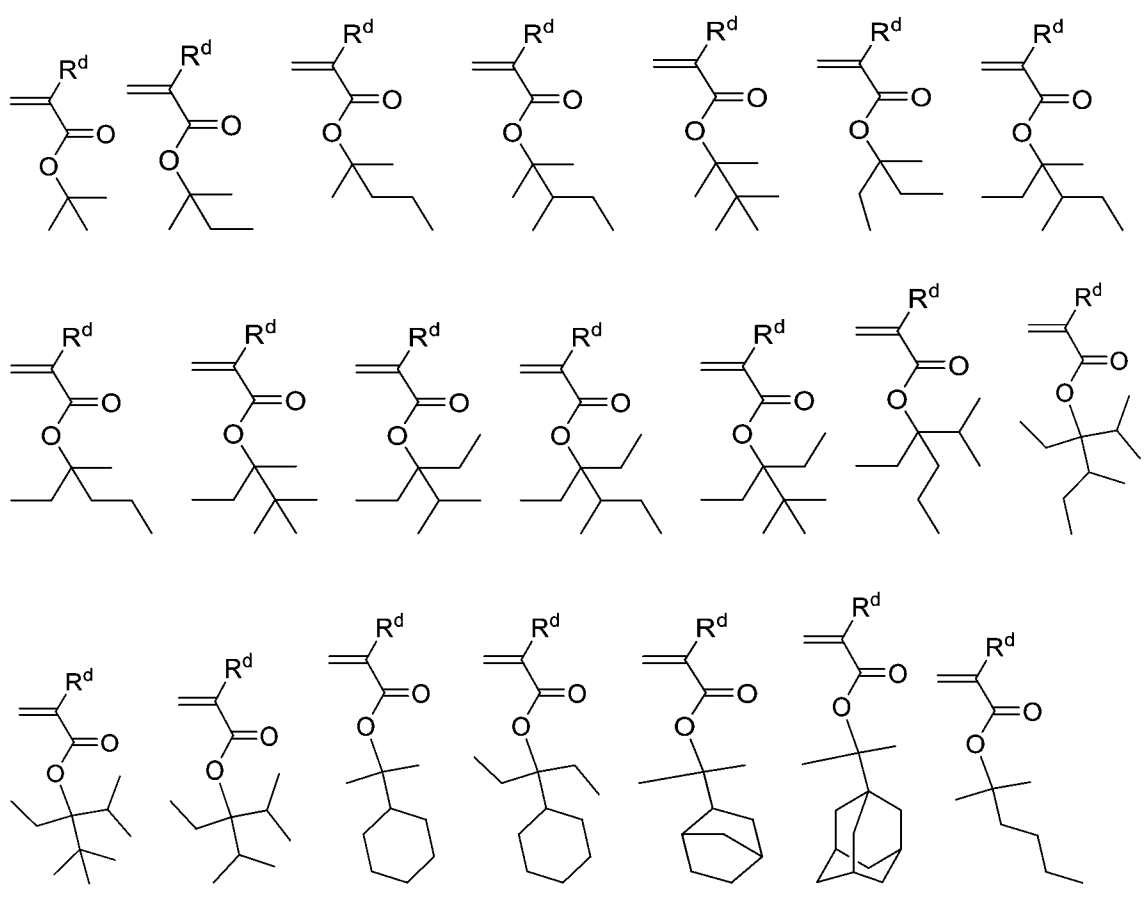
【0072】 在一些方面， R^8 至 R^{22} 中的每個視需要可以進一步包括作為其結構的一部分的選自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-N(R')$ 、或 $-C(O)N(R')$ 的一個或多個二價連接基團，其中 R' 可以是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基。

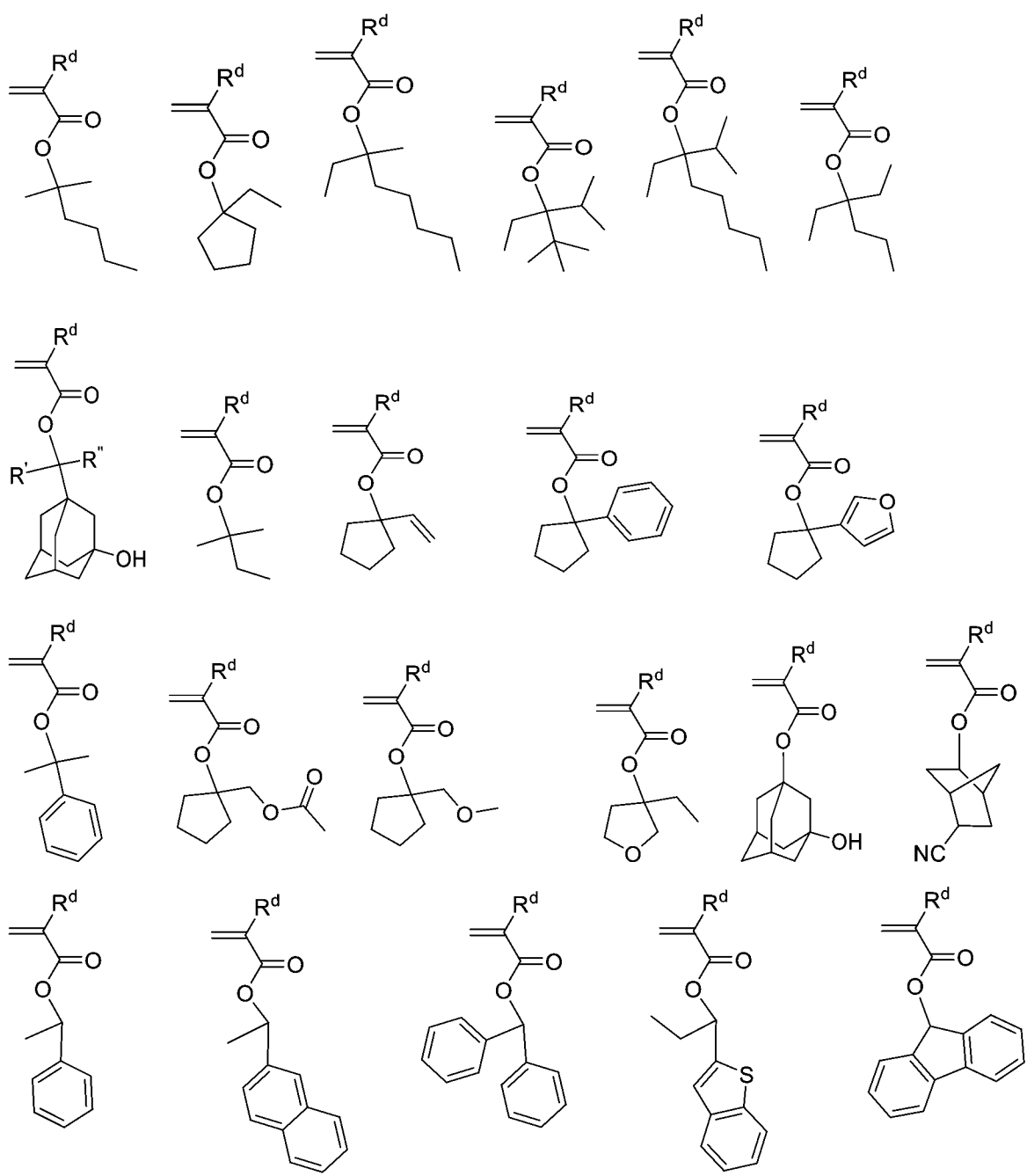
【0073】 在一些方面，在包含酸不穩定基團的重複單元中，該酸不穩定基團可以是三級烷基酯。例如，包含三級烷基酯基團的重複單元可以衍生自具有式 (4)、(5)、或 (7) 的一種或多種單體，其中 R^8 至 R^{13} 或 R^{17} 至 R^{19} 均不是氫，並且 $n1$ 係 1。在一個或多個實施方式中，聚合物進一步包括包含三級烷基酯基團的第二重複單元。

【0074】 示例性的具有式 (4) 的單體包括以下中的一種或多種：



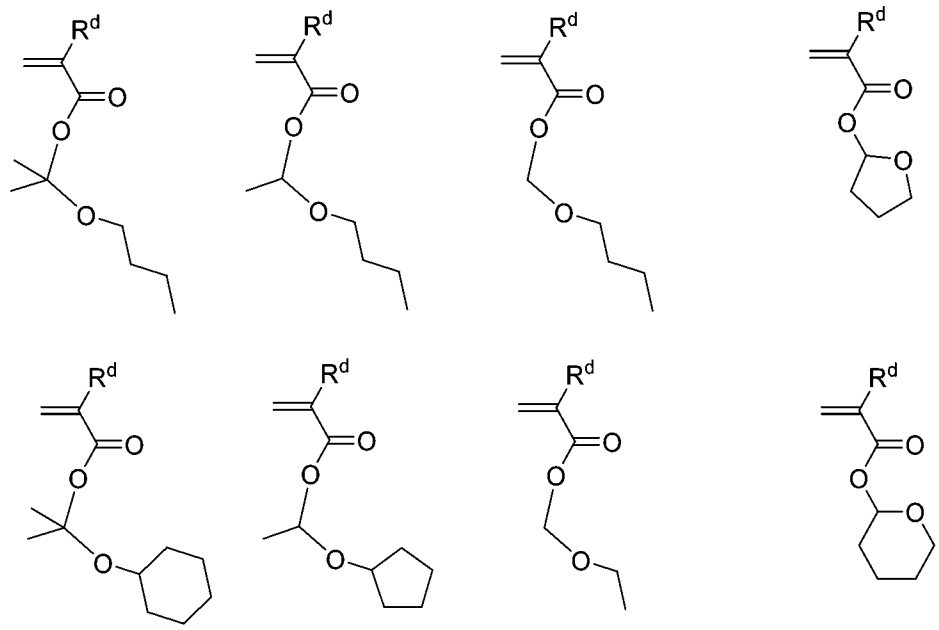
【0075】 示例性的具有式 (5) 的單體包括以下中的一種或多種：





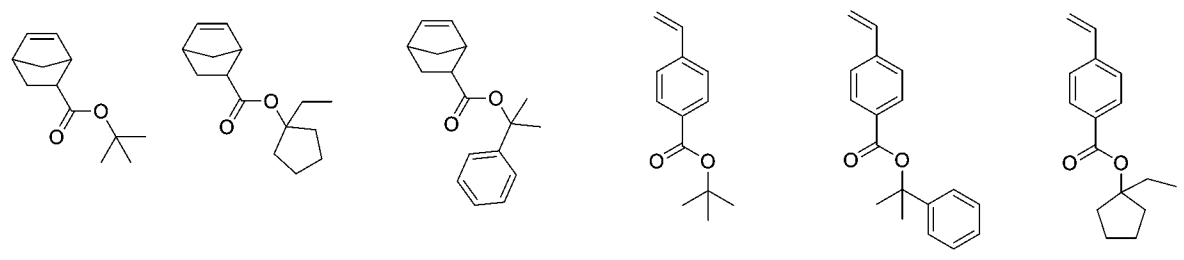
其中 R^d 係如本文對於式 (3) 中的 R^b 所定義的；並且 R' 和 R'' 各自獨立地是取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{2-20} 烯基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烯基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烯基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{3-20} 雜芳基。

【0076】 示例性的具有式 (6) 的單體包括以下中的一種或多種：

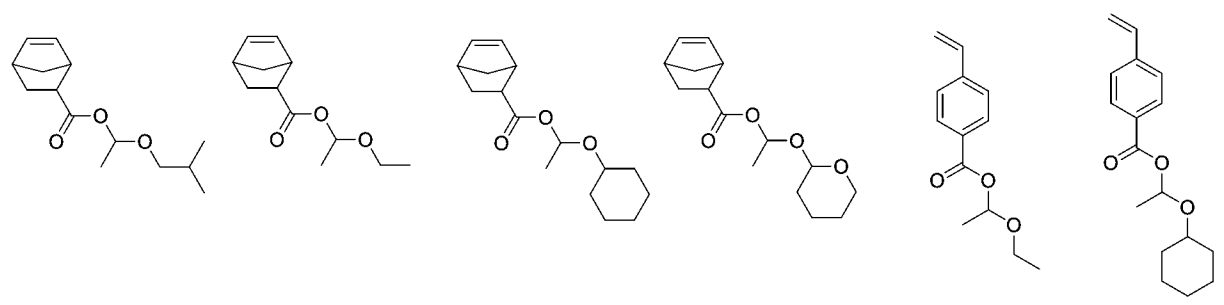


其中 R^d 係如以上定義的 R^c 。

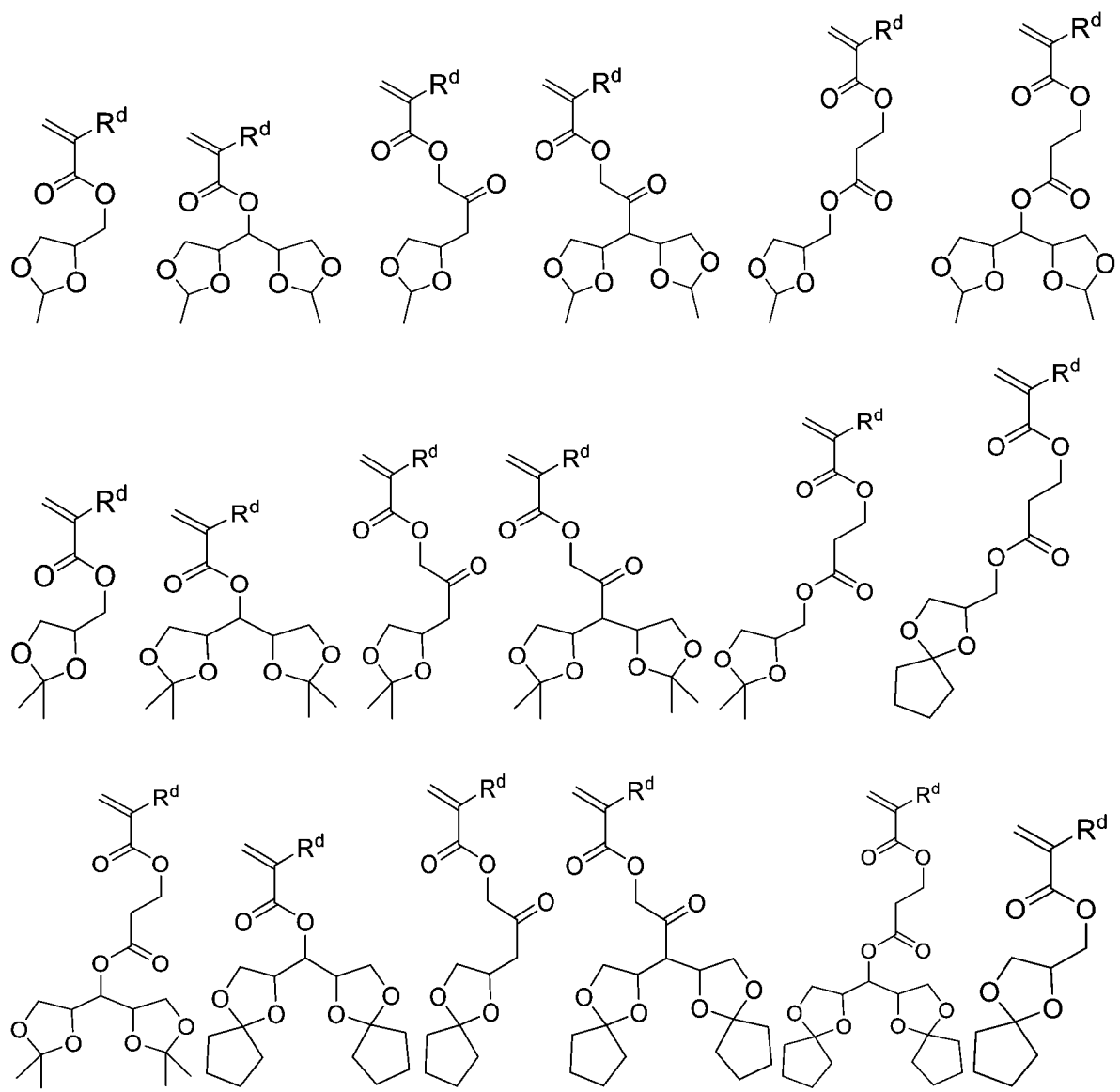
【0077】 示例性的具有式 (7) 的單體包括以下中的一種或多種：



【0078】 示例性的具有式 (8) 的單體包括以下中的一種或多種：

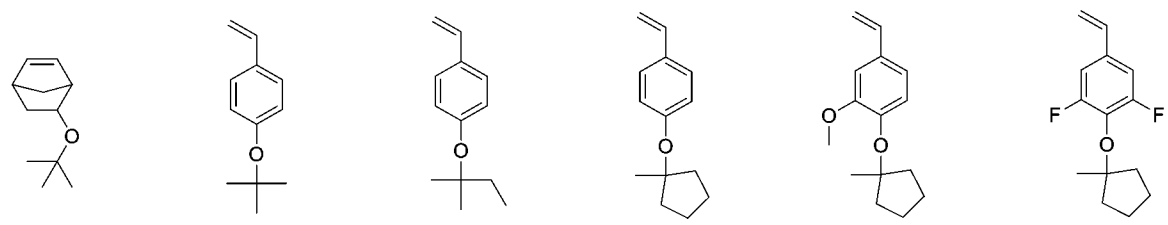


【0079】 在一些方面，聚合物可以具有酸不穩定重複單元，該酸不穩定重複單元衍生自一種或多種具有環狀縮醛或環狀縮酮基團的單體，例如具有以下結構中的一種或多種：



其中 R^d 係如以上定義的 R^a 。

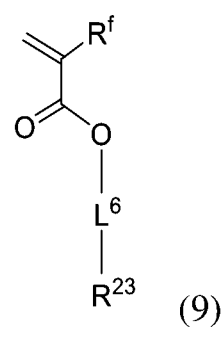
【0080】 在一些方面，聚合物可以具有含有酸不穩定基團（包含三級烷氧基）的重複單元，例如以下中的一種或多種單體：



【0081】 具有酸不穩定基團並且不同於第一重複單元的第二重複單元典型地以基於聚合物中的總重複單元25至65 mol%、更典型地30至50 mol%、還更典型地30至45 mol%的量存在於聚合物中。

【0082】 在一些方面，聚合物可以進一步包括包含極性基團的重複單元（即「第三重複單元」），其中該極性基團側接至該聚合物的骨架。例如，極性基團可以是內酯基、經基芳基、氟代醇基或其組合。

【0083】 在一個或多個實施方式中，聚合物可以進一步包含衍生自一種或多種具有式 (9) 的含內酯單體的第三重複單元：



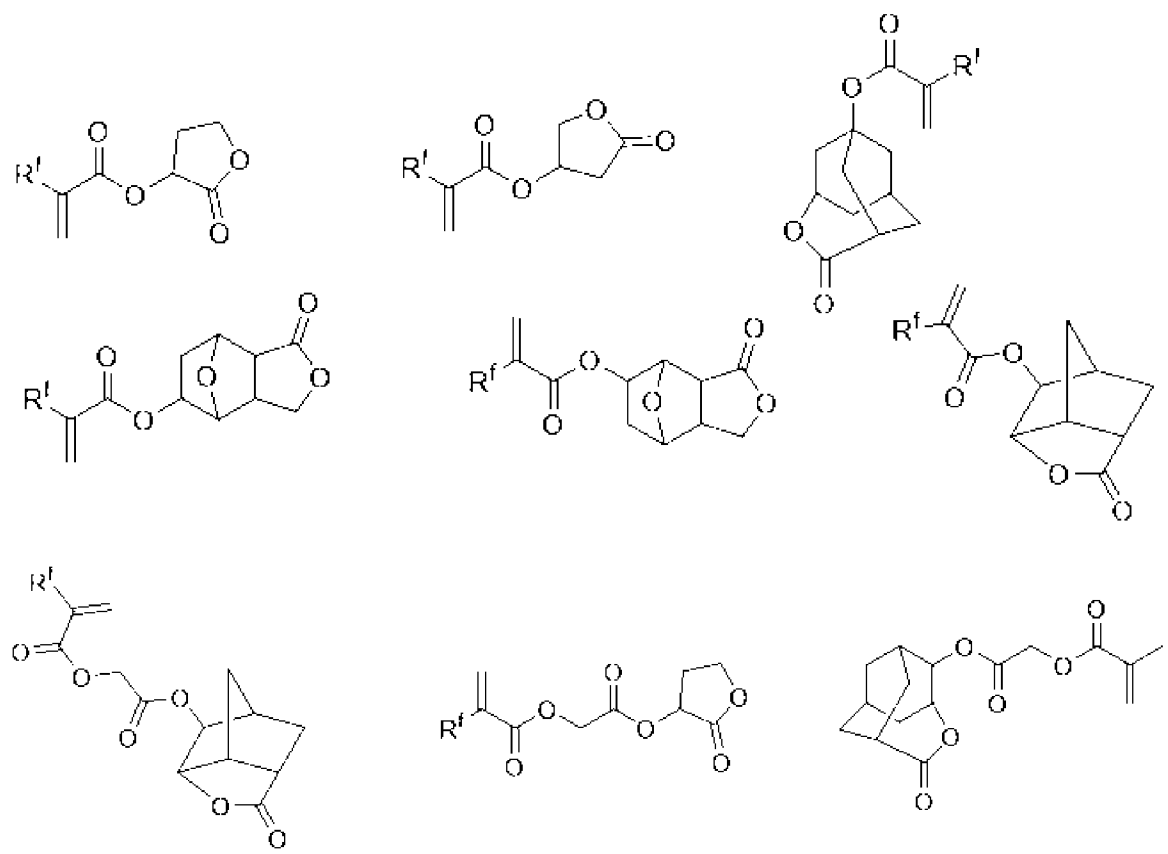
其中R^f係氫、氟、氰基、或取代或未取代的C₁₋₁₀烷基。

【0084】 在式 (9) 中，L⁶係單鍵或二價連接基團。L⁶的示例性二價連接基團包括取代或未取代的C₁₋₃₀伸烷基、取代或未取代的C₁₋₃₀伸雜烷基、取代或未取代的C₃₋₃₀伸環烷基、取代或未取代的C₃₋₃₀伸雜環烷基、取代或未取代的C₆₋₃₀伸芳基、取代或未取代的C₃₋₃₀伸雜芳基、-O-、-C(O)-、-C(O)O-、-S-、-S(O)₂-、-N(R^{9a})-、或-C(O)N(R^{9b})-中的一種或多種，其中R^{9a}和R^{9b}各自獨立地可以是氫、取代或未取代的C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀環烷基、或取代或未取代的C₃₋₂₀雜環烷基。

【0085】 應當理解，當L⁶係單鍵時，-R²³部分直接連接到與羰基相鄰的氧原子上（即-C(O)O-R²³）。

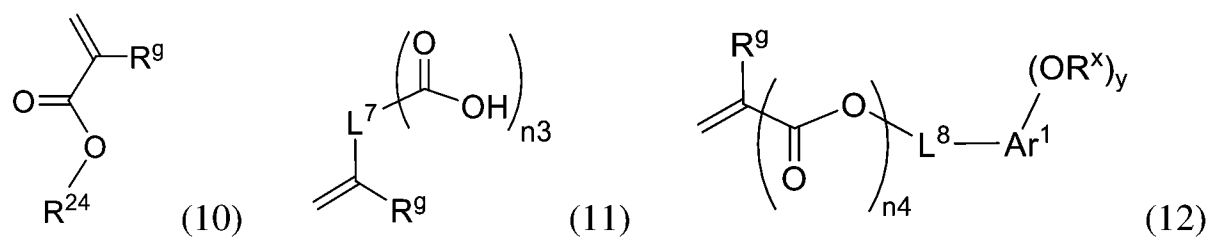
【0086】 在式 (9) 中， R^{23} 係含取代或未取代的 C_{4-20} 內酯的基團或含取代或未取代的 C_{4-20} 磺內酯的基團。含 C_{4-20} 內酯的基團和含 C_{4-20} 磺內酯的基團可以是單環、多環或稠合多環。

【0087】 示例性的具有式 (9) 的單體可以包括以下中的一種或多種：



其中 R^f 係如對於式 (9) 所定義的。

【0088】 聚合物可以包括鹼溶性和/或具有小於或等於12的pKa的重複單元。例如，包含側接至聚合物骨架上的極性基團的重複單元可以衍生自具有式 (10)、(11) 或 (12) 的一種或多種單體：



其中每個 R^g 可以是氫、氟、氰基、或取代或未取代的 C_{1-10} 烷基。較佳的是， R^g 可以是氫、氟、或取代或未取代的 C_{1-5} 烷基，典型地是甲基。

【0089】 在式 (10) 中， R^{24} 可以是取代或未取代的 C_{1-100} 或 C_{1-20} 烷基、典型地 C_{1-12} 烷基；取代或未取代的 C_{3-30} 或 C_{3-20} 環烷基；或取代或未取代的聚(C_{1-3} 環氧烷)。較佳的是，取代的 C_{1-100} 或 C_{1-20} 烷基、取代的 C_{3-30} 或 C_{3-20} 環烷基、和取代的聚(C_{1-3} 環氧烷)被以下中的一種或多種取代：鹵素、氟烷基如 C_{1-4} 氟烷基(典型地氟甲基)、磺醯胺基團-NH-S(O)₂-Y¹，其中Y¹係F或 C_{1-4} 全氟烷基(例如-NHSO₂CF₃)或氟代醇基團(如-C(CF₃)₂OH)。

【0090】 在式 (11) 中， L^7 表示單鍵或選自以下的多價連接基團：例如，視需要取代的脂肪族基團(如 C_{1-6} 伸烷基或 C_{3-20} 伸環烷基)、以及芳香族烴、及其組合，視需要具有選自-O-、-C(O)-、-C(O)O-、-S-、-S(O)₂-、-NR¹⁰²-、或-C(O)N(R¹⁰²)-的一個或多個連接部分，其中 R^{102} 選自氫和視需要取代的 C_{1-10} 烷基。例如，聚合物可以進一步包括衍生自具有式 (10) 的一種或多種單體的重複單元，其中 L^7 係單鍵或選自以下的多價連接基團：取代或未取代的 C_{1-20} 伸烷基、典型地 C_{1-6} 伸烷基；取代或未取代的 C_{3-20} 伸環烷基；典型地 C_{3-10} 伸環烷基；和取代或未取代的 C_{6-24} 伸芳基。

【0091】 在式 (11) 中， n_3 係1至5的整數，典型地是1。應當理解，當 n_3 係1時，基團 L^7 係二價連接基團。應當理解，當 n_3 係2時，基團 L^7 係三價連接基團。類似地，應當理解，當 n_3 係3時，基團 L^7 係四價連接基團；當 n_3 係4時，基團 L^7 係五價連接基團；並且當 n_3 係5時，基團 L^7 係六價連接基團。因此，在式 (10) 的上下文中，術語「多價連接基團」係指二價、三價、四價、五價和/或六價連接基團中的任一種。在一些方面，當 n 係2或更大時，羧酸基團(-C(O)OH)可以連接

到連接基團 L^7 的相同原子上。在其他方面，當 n 係2或更大時，羧酸基團($-C(O)OH$)可以連接到連接基團 L^7 的不同原子上。

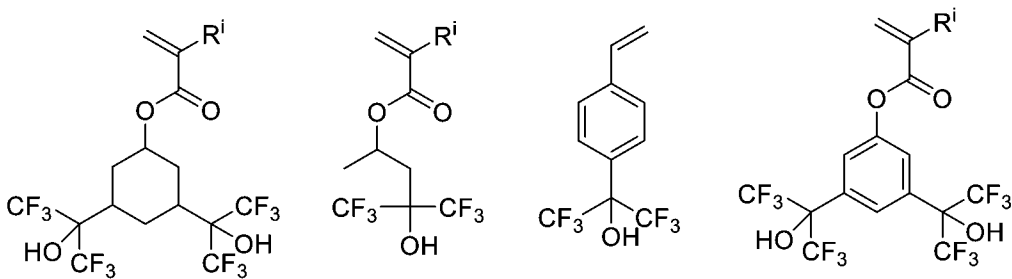
【0092】 在式(12)中， L^8 表示單鍵或二價連接基團。較佳的是， L^8 可以是單鍵、取代或未取代的 C_{6-30} 伸芳基、或取代或未取代的 C_{6-30} 伸環烷基。

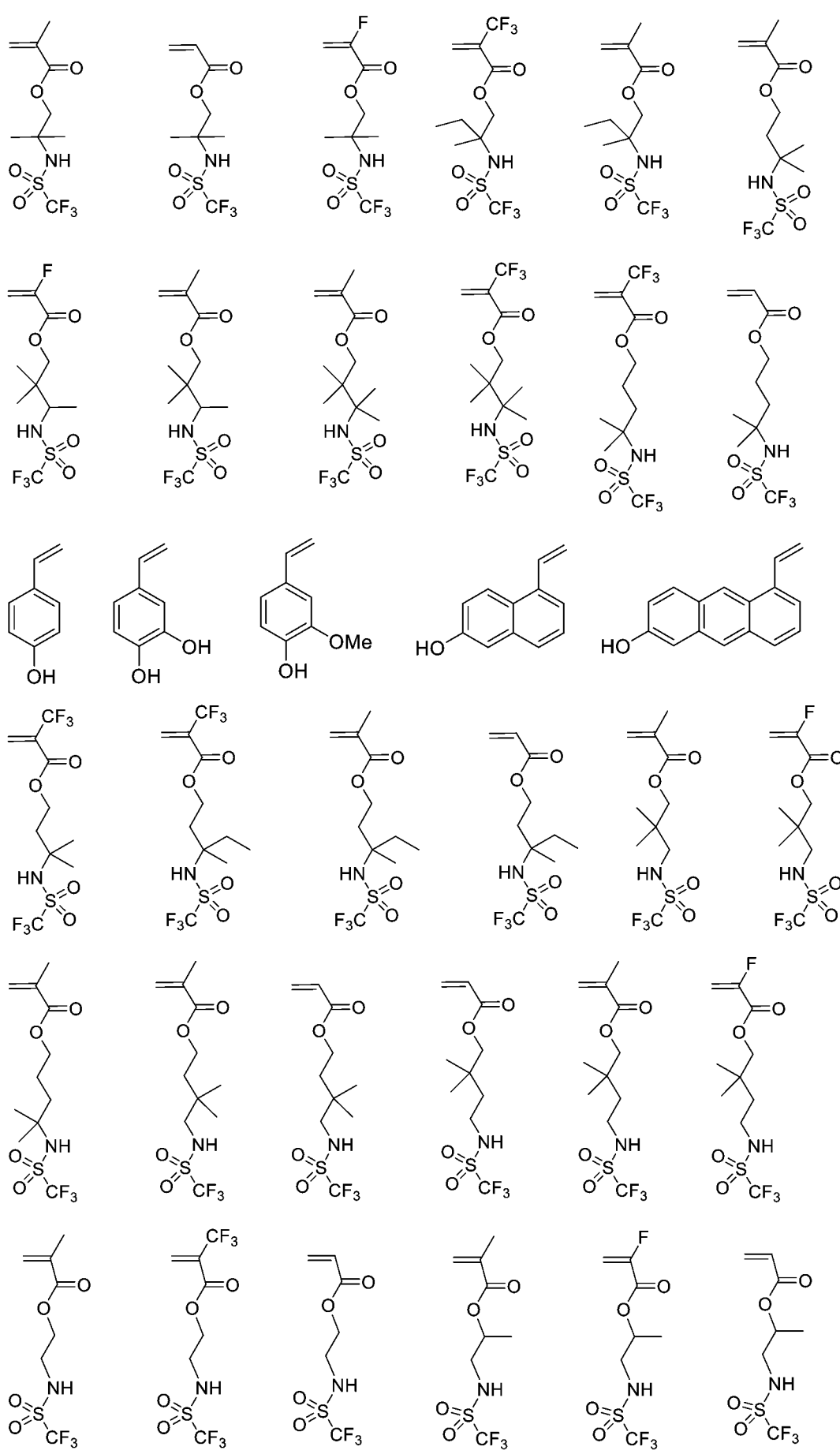
【0093】 在式(12)中， n_4 係0或1。應當理解，當 n_4 係0時，由 $-OC(O)-$ 表示的部分係單鍵，使得 L^8 直接連接到烯基（乙烯基）碳原子上。

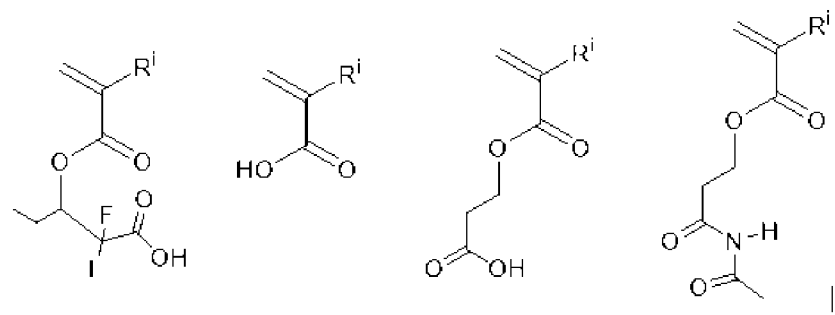
【0094】 在式(12)中， Ar^1 係取代的 C_{5-60} 芳香族基團，其視需要包括一個或多個選自N、O、S、或其組合的芳香族環雜原子，其中該芳香族基團可以是單環、非稠合多環、或稠合多環。當 C_{5-60} 芳香族基團係多環時，環或環基團可以是稠合的（如萘基等）、非稠合的、或其組合。當多環 C_{5-60} 芳香族基團係非稠合的時，環或環基團可以直接連接（如聯芳基、聯苯基等）或者可以藉由雜原子橋接（如三苯基胺基或二伸苯基醚）。在一些方面，多環 C_{5-60} 芳香族基團可以包括稠合環和直接連接的環（如聯萘基等）的組合。

【0095】 在式(12)中， y 可以是1至12、較佳的是1至6、並且典型地1至3的整數。每個 R^x 可以獨立地是氫或甲基。

【0096】 具有式(10)、(11)或(12)的單體的非限制性實例包括以下中的一種或多種：



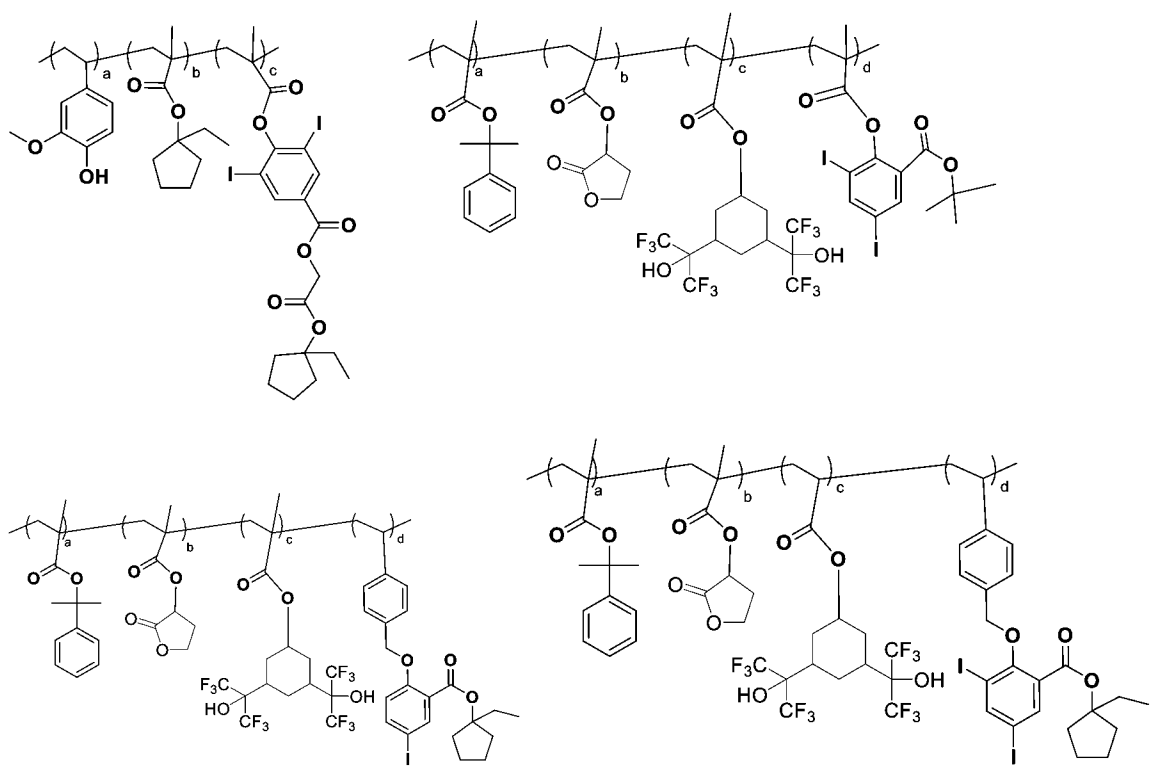




其中Y¹如以上所描述，並且Rⁱ如對於式 (10)-(12) 中的R^g所定義。

【0097】 當存在時，聚合物典型地包含以基於聚合物中的總重複單元1至60 mol%、典型地5至50 mol%、更典型地5至40 mol%的量的包含極性基團（側接至聚合物的骨架）的重複單元。

【0098】 本發明之非限制性示例性聚合物包括以下中的一種或多種：



其中a、b和c或a、b、c和d表示聚合物的各個重複單元的莫耳分數。

【0099】 聚合物典型地具有1,000至50,000道耳頓（Da）、較佳的是2,000至30,000 Da、更較佳的是4,000至25,000 Da、並且仍更較佳的是5,000至25,000 Da的重量平均分子量（M_w）。第一聚合物的多分散性指數（PDI）（其係M_w與數目

平均分子量 (M_n) 之比) 典型地是1.1至3, 並且更典型地1.1至2。使用聚苯乙烯標準物藉由凝膠滲透層析法 (GPC) 確定分子量值。

【0100】 聚合物可以使用本領域中任何合適的一種或多種方法製備。例如, 可以使用合適的一種或多種溶劑和引發劑將對應於本文所述重複單元的一種或多種單體合併或分開進料, 並在反應器中聚合。例如, 聚合物可以藉由相應的單體在任何合適的條件下的聚合來獲得, 如藉由在有效的溫度下加熱、用有效的波長下的光化輻射進行輻射或其組合。

【0101】 還提供了光阻劑組成物, 其包含本發明之聚合物、光酸產生劑 (PAG) 以及溶劑。

【0102】 合適的PAG能產生酸, 該酸在曝光後烘烤 (PEB) 過程中造成該光阻劑組成物的聚合物上存在的酸不穩定基團裂解。PAG可以呈非聚合形式或呈聚合形式, 例如, 存在於如以上所描述的聚合物的聚合的重複單元中, 或作為不同聚合物的一部分。在一些實施方式中, 在組成物中可以作為非聚合的PAG化合物、作為衍生自可聚合PAG單體的具有PAG部分的聚合物的重複單元、或作為其組合來包括PAG。

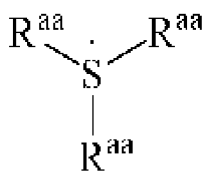
【0103】 合適的非聚合PAG化合物可以具有式 G^+A^- , 其中 G^+ 係有機陽離子, 其選自被兩個烷基、兩個芳基、或烷基和芳基的組合取代的鎢陽離子; 和被三個烷基、三個芳基、或烷基和芳基的組合取代的銻陽離子; 並且 A^- 係不可聚合的有機陰離子。特別合適的非聚合的有機陰離子包括其共軛酸具有-15至1的pKa的那些。特別較佳的陰離子係氟化的烷基磺酸根和氟化的磺醯亞胺。

【0104】 有用的非聚合的PAG化合物在化學增強的光阻劑領域中是已知的並且包括例如: 鎢鹽, 例如三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、(對三級丁氧基苯基)二

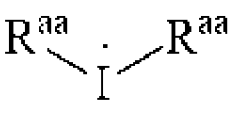
苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、三(對三級丁氧基苯基)銻三氟甲烷磺酸鹽、三苯基銻對
甲苯磺酸鹽；二三級丁基苯基碘鎗全氟丁烷磺酸鹽和二三級丁基苯基碘鎗樟腦
磺酸鹽。還已知的是非離子磺酸鹽和磺醯基化合物充當光酸產生劑，例如硝基苄
基衍生物，例如2-硝基苄基-對甲苯磺酸鹽、2,6-二硝基苄基對甲苯磺酸鹽和2,4-
二硝基苄基對甲苯磺酸鹽；磺酸酯，例如1,2,3-三(甲磺醯基氧基)苯、1,2,3-三(三
氟甲烷磺醯基氧基)苯、和1,2,3-三(對甲苯磺醯基氧基)苯；重氮甲烷衍生物，例
如雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷；乙二醇衍生物，例如雙-
O-(對甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二醇、和雙-O-(正丁烷磺醯基)- α -二甲基乙二醇；
N-羥基醯亞胺化合物的磺酸酯衍生物，例如N-羥基琥珀醯亞胺甲磺酸酯、N-
羥基琥珀醯亞胺三氟甲烷磺酸酯；以及含鹵素的三吡化合物，例如2-(4-甲氧基苯
基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡、和2-(4-甲氧基萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三
吡。合適的非聚合的光酸產生劑在Hashimoto等人的美國專利號8,431,325中，在
第37欄11-47行和41-91欄進一步描述。其他合適的磺酸鹽PAG包括磺化酯和磺醯
基氧基酮、硝基苄基酯、s-三吡衍生物、安息香甲磺酸酯、 α -(對甲苯磺醯基氧
基)乙酸三級丁基苯基酯和 α -(對甲苯磺醯基氧基)乙酸三級丁酯；如美國專利號
4,189,323和8,431,325中所描述的。

【0105】 典型地，當光阻劑組成物包括非聚合的光酸產生劑時，其以基於
光阻劑組成物的總固體0.3至65 wt%、更典型地1至20 wt%的量存在於光阻劑組
成物中。

【0106】 在一些實施方式中，G⁺可以是具有式 (13) 的銻陽離子或具有式
(14) 的碘鎗陽離子：



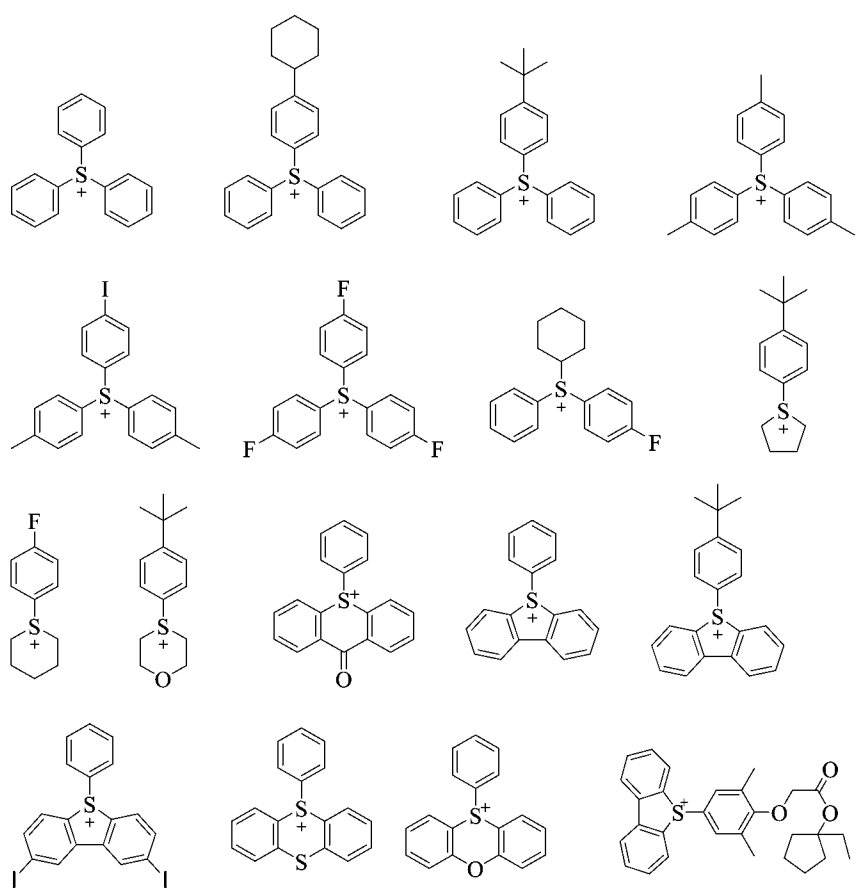
(13)

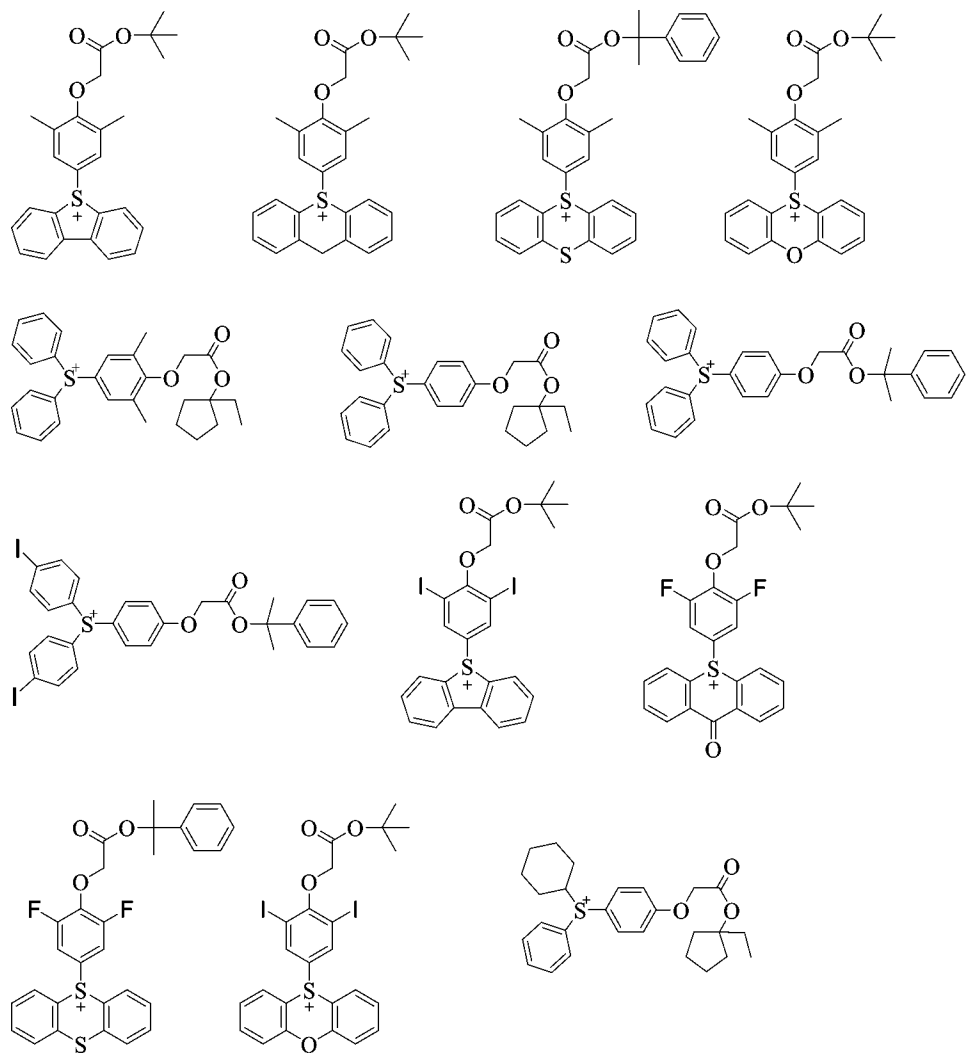


(14)

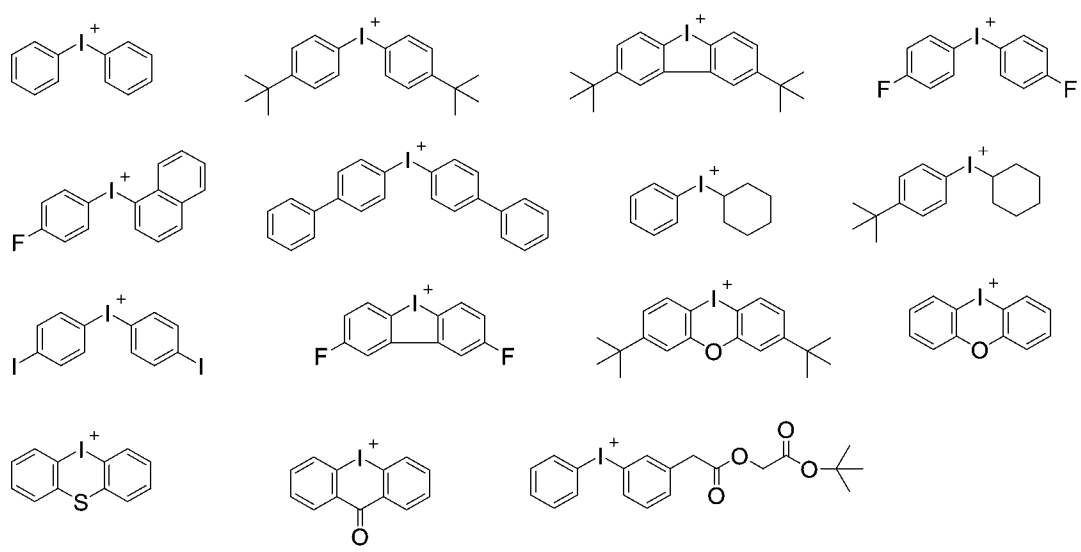
【0107】 在式 (13) 和 (14) 中，每個R^{aa}獨立地是取代或未取代的C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀環烷基、取代或未取代的C₂₋₂₀烯基、取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、取代或未取代的C₃₋₃₀雜芳基、取代或未取代的C₇₋₂₀芳基烷基、或取代或未取代的C₄₋₂₀雜芳基烷基。每個R^{aa}可以是單獨的或經由單鍵或二價連接基團連接至另一基團R^{aa}以形成環。每個R^{aa}視需要可以包括作為其結構的一部分的二價連接基團。每個R^{aa}獨立地可以視需要包含選自例如以下的酸不穩定基團：三級烷基酯基團、二級或三級芳基酯基團、具有烷基和芳基的組合的二級或三級酯基團、三級烷氧基、縮醛基團或縮酮基團。

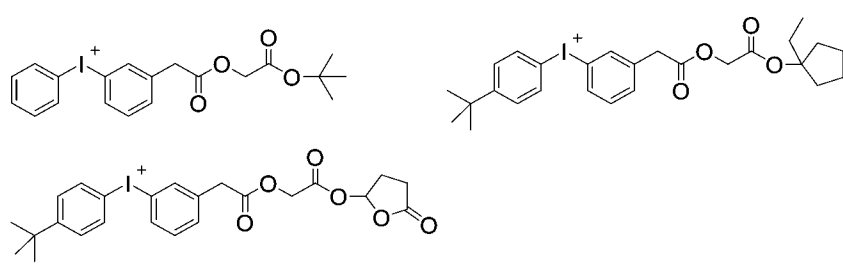
【0108】 示例性的具有式 (13) 的鎢陽離子可以包括以下中的一種或多種：





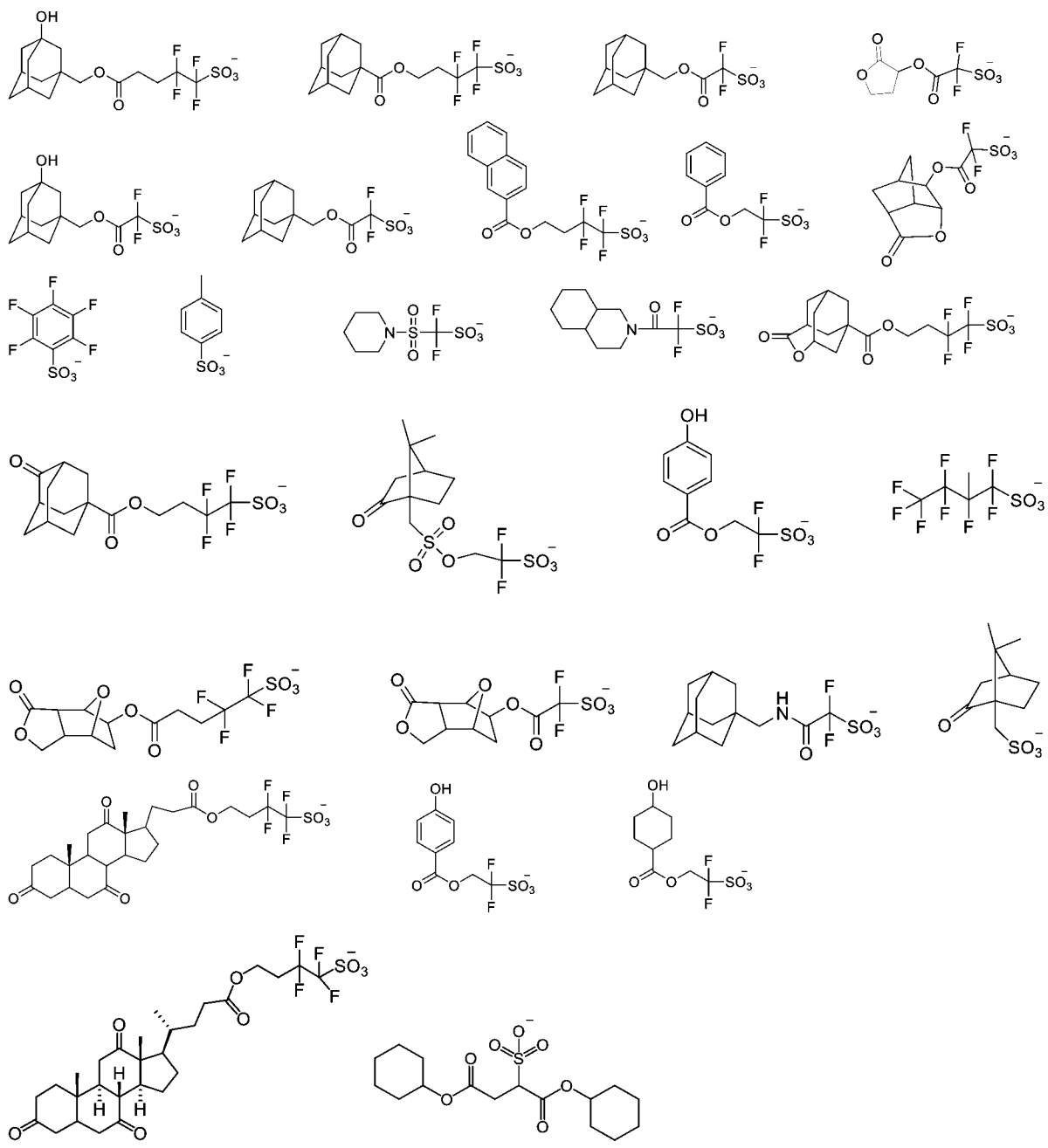
【0109】 示例性的具有式 (14) 的碘鎗陽離子可以包括以下中的一種或多
種：



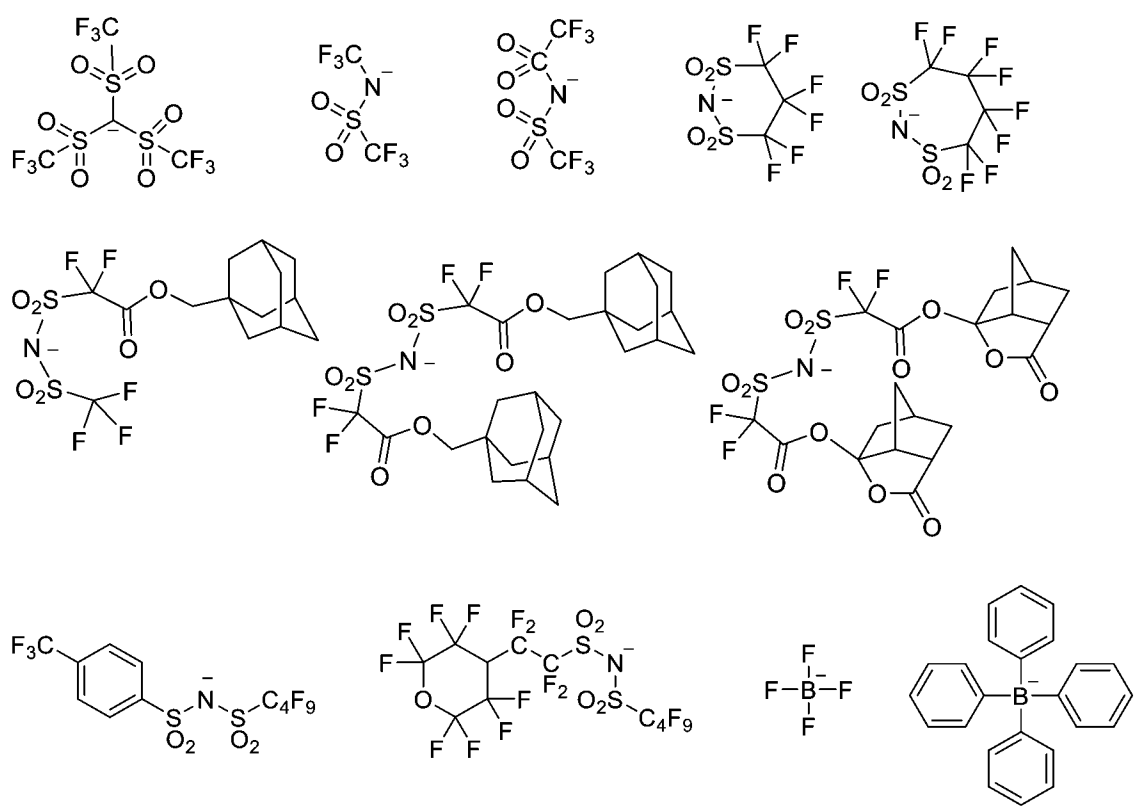


【0110】 為鎘鹽的PAG典型地包含具有磺酸根基團或非磺酸根類基團，如磺醯胺化物（sulfonamidate）、磺醯亞胺化物（sulfonimidate）、甲基化物、或硼酸根的有機陰離子。

【0111】 具有磺酸根基團的示例性有機陰離子包括以下中的一種或多種：



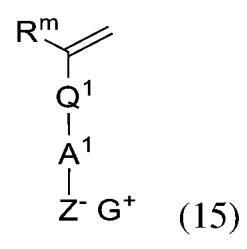
【0112】 示例性的非磺化陰離子包括以下中的一種或多種：



【0113】 該光阻劑組成物可以視需要包含多種PAG。多種PAG可以是聚合的、非聚合的、或可以包括聚合的和非聚合的PAG。較佳的是，多種PAG中的每種PAG皆為非聚合的。

【0114】 在一個或多個方面，光阻劑組成物可包括第一光酸產生劑，其包括在陰離子上的磺酸根基團，並且光阻劑組成物可包括非聚合的第二光酸產生劑，其中該第二光酸產生劑可包括不含磺酸根基的陰離子。

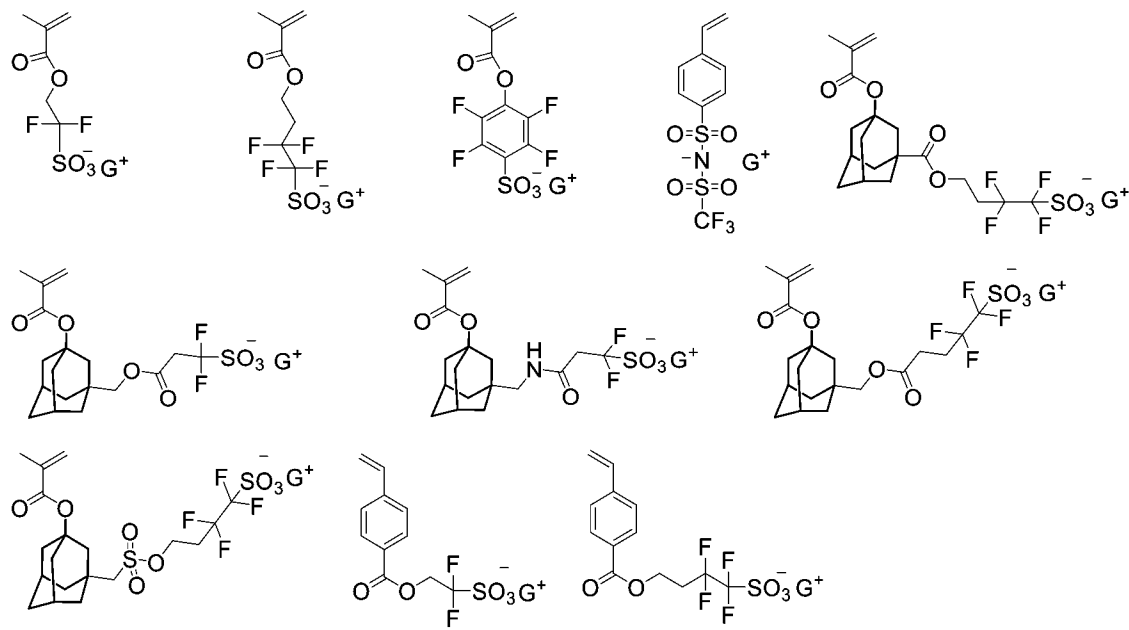
【0115】 在一些方面，聚合物視需要可以進一步包含含有含PAG部分的重複單元，例如衍生自具有式 (15) 的一種或多種單體的重複單元：



其中 R^m 可以是氫、氟、氰基、或取代或未取代的 C_{1-10} 烷基。較佳的是， R^m 係氫、氟、或取代或未取代的 C_{1-5} 烷基，典型地甲基。

【0116】 在式 (15) 中， Q^1 可以是單鍵或二價連接基團。例如， Q^1 可以包括 1 至 10 個碳原子和至少一個雜原子，更較佳的是 $-C(O)-O-$ 。 A^1 可以是以下中的一個或多個：取代或未取代的 C_{1-30} 伸烷基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸環烷基、取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-30} 伸芳基、或取代或未取代的 C_{3-30} 伸雜芳基。較佳的是， A^1 可以是視需要取代的二價 C_{1-30} 全氟伸烷基。 Z 係陰離子部分，其共軛酸典型地具有 -15 至 1 的 pK_a 。例如， Z 可以是磺酸根、羧酸根、磺醯胺的陰離子、磺醯亞胺的陰離子、或甲基化物陰離子。特別較佳的陰離子部分係氟化的烷基磺酸根和氟化的磺醯亞胺。 G^+ 係如以上所定義的有機陽離子。在一些實施方式中， G^+ 係被兩個烷基、兩個芳基、或烷基和芳基的組合取代的鎢陽離子；或被三個烷基、三個芳基、或烷基和芳基的組合取代的鎢陽離子。

【0117】 示例性的具有式 (15) 的單體可以包括以下中的一種或多種：



其中 G^+ 係如本文所定義的有機陽離子。

【0118】 當使用時，包含PAG部分的重複單元可以以基於聚合物中的總重複單元1至15 mol%、典型地1至8 mol%、更典型地2至6 mol%的量包含在聚合物中。

【0119】 光阻劑組成物進一步包含用於溶解組成物的組分並且促進其在基底上塗覆的溶劑。較佳的是，該溶劑係在電子裝置製造中常規使用的有機溶劑。合適的溶劑包括例如：脂肪族烴，如己烷和庚烷；芳香族烴，如甲苯和二甲苯；鹵代烴，如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷和1-氯己烷；醇，如甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、三級丁醇、2-甲基-2-丁醇、4-甲基-2-戊醇和二丙酮醇（4-羥基-4-甲基-2-戊酮）；丙二醇單甲基醚（PGME）；醚，如二乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁呋和茴香醚；酮，如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、2-庚酮和環己酮（CHO）；酯，如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、乳酸乙酯（EL）、羥基異丁酸甲酯（HBM）和乙醯乙酸乙酯；內酯，如 γ -丁內酯（GBL）和 ϵ -己內酯；內醯胺，如N-甲基吡咯啉酮；腈，如乙腈和丙腈；環狀或非環狀碳酸酯，如碳酸仲丙酯、碳酸二甲基酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二苯基酯和碳酸仲丙酯；極性非質子溶劑如二甲基亞砷和二甲基甲醯胺；水；及其組合。在該等中，較佳的溶劑係PGME、PGMEA、EL、GBL、HBM、CHO、及其組合。

【0120】 光阻劑組成物中的總溶劑含量（即，所有溶劑的累積溶劑含量）係基於光阻劑組成物的總固體典型地40至99 wt%、例如60至99 wt%、或85至99 wt%。所希望的溶劑含量將取決於例如所塗覆的光阻劑層的希望厚度和塗覆條件。

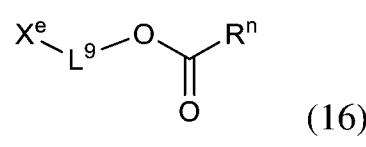
【0121】 聚合物典型地以基於光阻劑組成物的總固體10至99.9 wt%、典型地25至99 wt%、並且更典型地40至95 wt%的量存在於光阻劑組成物中。將理解，「總固體」包括聚合物、PAG、添加劑和其他非溶劑組分。

【0122】 在一些方面，光阻劑組成物可以進一步包括包含一個或多個鹼不穩定基團的材料（「鹼不穩定材料」）。如本文提及的，鹼不穩定基團係可以在曝光步驟和曝光後烘烤步驟之後在水性的鹼顯影劑的存在下進行裂解反應以提供極性基團（如羥基、羧酸、磺酸等）的官能基。鹼不穩定基團將不會在包含鹼不穩定基團的光阻劑組成物的顯影步驟之前進行顯著反應（例如，將不會經歷鍵斷裂反應）。因此，例如，鹼不穩定基團將在曝光前軟烘烤步驟、曝光步驟以及曝光後烘烤步驟期間基本上惰性。「基本上惰性」意指在曝光前軟烘烤步驟、曝光步驟、以及曝光後烘烤步驟期間 $\leq 5\%$ 、典型地 $\leq 1\%$ 的鹼不穩定基團（或部分）將分解、裂解、或反應。鹼不穩定基團在典型的使用例如水性的鹼光阻劑顯影劑（如0.26標準（N）的四甲基氫氧化銨（TMAH）水溶液）的光阻劑顯影條件下是反應性的。例如，TMAH的0.26 N水溶液可用於單浸置式顯影或動態顯影，例如，其中將0.26 N的TMAH顯影劑分配到成像的光阻劑層上持續合適的時間（如10至120秒（s））。示例性的鹼不穩定基團係酯基，典型地是氟化的酯基。較佳的是，鹼不穩定材料係基本上不與光阻劑組成物的聚合物和其他固體組分混溶的並且具有比它們更低的表面能。從而當塗覆在基底上時，鹼不穩定材料可以與光阻劑組成物的其他固體組分分離到達形成的光阻劑層的頂表面。

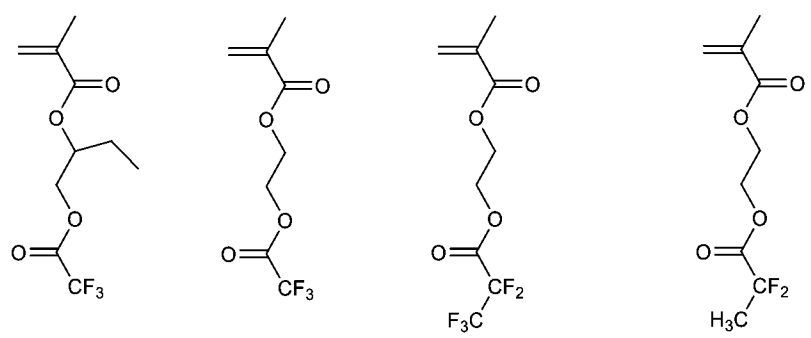
【0123】 在一些方面，鹼不穩定材料可以是包含一種或多種鹼不穩定基團的一種或多種重複單元的聚合材料（在本文中也稱為鹼不穩定聚合物）。例如，鹼不穩定聚合物可以包含含有2個或更多個相同或不同的鹼不穩定

基團的重複單元。較佳的鹼不穩定聚合物包括包含2個或更多個鹼不穩定基團的至少一個重複單元，例如包含2個或3個鹼不穩定基團的重複單元。

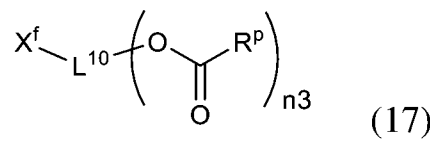
【0124】 鹼不穩定聚合物可以是包含衍生自具有式 (16) 的一種或多種單體的重複單元的聚合物：



其中X^e係選自C₂烯基和（甲基）丙烯酸的可聚合基團，L⁹係二價連接基團；並且Rⁿ係取代或未取代的C₁₋₂₀氟烷基，其前提係鍵合至式 (16) 中的羰基（-C(O)-）的碳原子被至少一個氟原子取代。示例性的具有式 (16) 的單體可以包括以下中的一種或多種：

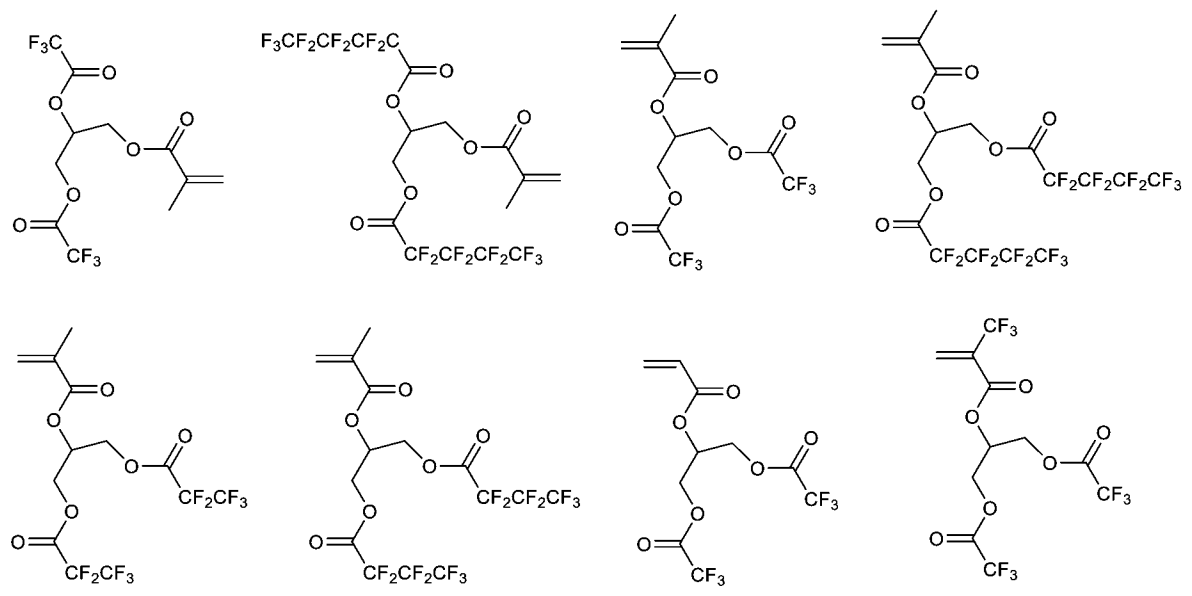


【0125】 鹼不穩定聚合物可包含包括兩個或更多個鹼不穩定基團的重複單元。例如，鹼不穩定聚合物可以包括衍生自具有式 (17) 的一種或多種單體的重複單元：

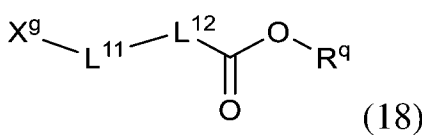


其中X^f和R^p分別如式 (16) 中對於X^e和Rⁿ所定義；L¹⁰係包括取代或未取代的C₁₋₂₀伸烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀伸環烷基、-C(O)-、或-C(O)O-中的一個或多個

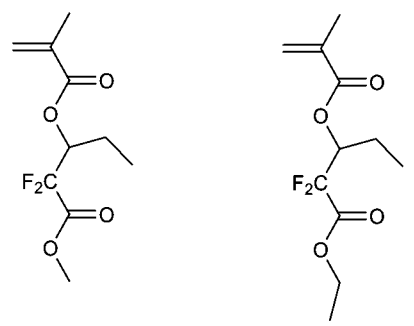
的多價連接基團；並且n3可以是2或更大的整數，例如2或3。示例性的具有式 (17) 的單體可以包括以下中的一種或多種：



【0126】 鹼不穩定聚合物可以包含包括一個或多個鹼不穩定基團的重複單元。例如，鹼不穩定聚合物可以包括衍生自具有式 (18) 的一種或多種單體的重複單元：



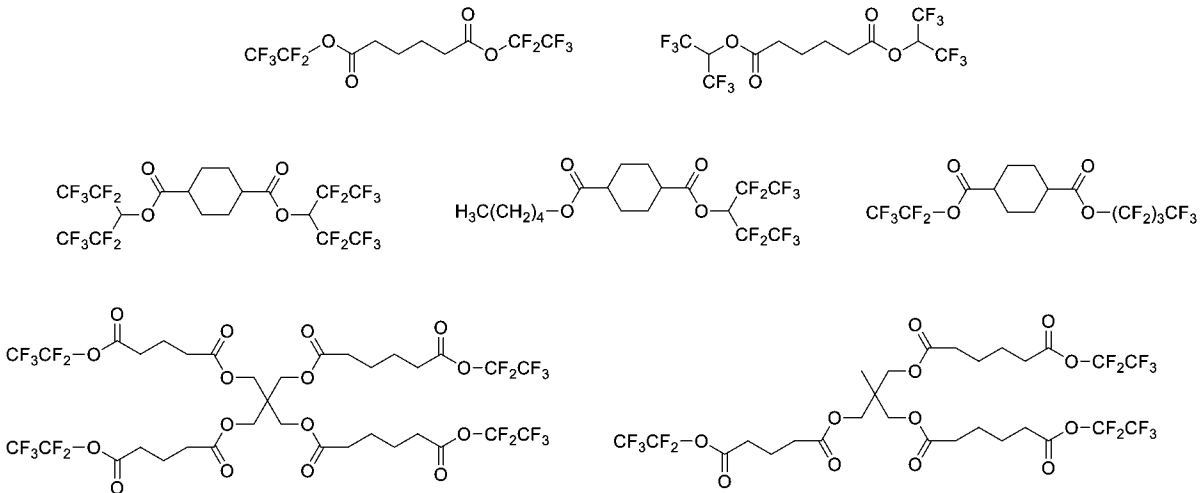
其中X^g和R^q分別如式 (16) 中對於X^e和Rⁿ所定義；L¹¹係二價連接基團；並且L¹²係取代或未取代的C₁₋₂₀伸氟烷基，其中鍵合至式 (18) 中的羰基 (-C(O)-) 的碳原子被至少一個氟原子取代。示例性的具有式 (18) 的單體可以包括以下中的一種或多種：



【0127】 在一些方面，鹼不穩定聚合物可以包含一個或多個鹼不穩定基團和一個或多個酸不穩定基團，如一個或多個酸不穩定酯部分（例如三級丁基酯）或酸不穩定縮醛基團。例如，鹼不穩定聚合物可以包含包括鹼不穩定基團和酸不穩定基團的重複單元，即，其中鹼不穩定基團和酸不穩定基團兩者都存在於同一重複單元上。在另一個實例中，鹼不穩定聚合物可以包含含有鹼不穩定基團的第一重複單元和含有酸不穩定基團的第二重複單元。本發明之較佳的光阻劑可以展現出減少的與由光阻劑組成物形成的抗蝕劑浮雕圖像有關的缺陷。

【0128】 可以使用本領域任何合適之方法製備鹼不穩定聚合物，包括本文針對第一和第二聚合物描述的那些。例如，鹼不穩定聚合物可以藉由相應的單體在任何合適的條件下的聚合來獲得，如藉由在有效的溫度下加熱、用有效的波長下的光化輻射進行輻照或其組合。此外或可替代地，可使用合適之方法將一個或多個鹼不穩定基團接枝到聚合物的骨架上。

【0129】 在一些方面，鹼不穩定材料係包含一個或多個鹼不穩定酯基、較佳的是一個或多個氟化的酯基的單一分子。係單一分子的鹼不穩定材料典型地具有在50至1,500Da範圍內的 M_w 。示例性的鹼不穩定材料包括以下中的一種或多種：



【0130】 當存在時，鹼不穩定材料典型地以基於光阻劑組成物的總固體0.01至10 wt%、典型地1至5 wt%的量存在於光阻劑組成物中。

【0131】 此外，或可替代地，除了鹼不穩定聚合物，光阻劑組成物可以進一步包括除了以及不同於以上所描述的光阻劑聚合物的一種或多種聚合物。例如，光阻劑組成物可以包含如上所述之但組成不同的另外的聚合物，或者類似於上述的那些但是不包含必需重複單元中的每一種的聚合物。此外或可替代地，該一種或多種另外的聚合物可以包括在光阻劑領域中眾所周知的那些，例如，選自以下項的那些：聚丙烯酸酯、聚乙烯醚、聚酯、聚降冰烯、聚縮醛、聚乙二醇、聚醯胺、聚丙烯醯胺、多酚、酚醛清漆、苯乙烯類聚合物、聚乙烯醇或其組合。

【0132】 光阻劑組成物可以進一步包括一種或多種另外的視需要的添加劑。例如，視需要的添加劑可以包括光化染料和對比染料、抗條紋劑、增塑劑、增速劑、敏化劑、可光分解的淬滅劑（PDQ）（並且也稱為可光分解的鹼）、鹼性淬滅劑、熱酸產生劑、表面活性劑等、或其組合。如果存在，視需要的添加劑典型地以基於光阻劑組成物的總固體0.01至10 wt%的量存在於光阻劑組成物中。

【0133】 PDQ在輻照後產生弱酸。由可光分解的淬滅劑產生的酸不夠強到與抗蝕劑基質中存在的酸不穩定基團迅速反應。示例性的可光分解的淬滅劑包括例如，可光分解的陽離子、並且較佳的是還可用於製備強酸產生劑化合物，與弱酸（ $pK_a > 1$ ）的陰離子（例如， C_{1-20} 羧酸或 C_{1-20} 磺酸的陰離子）配對的那些。示例性的羧酸包括甲酸、乙酸、丙酸、酒石酸、琥珀酸、環己烷甲酸、苯甲酸、水楊酸等。示例性的羧酸包括對甲苯磺酸、樟腦磺酸等。在較佳的實施方式中，可光分解的淬滅劑係可光分解的有機兩性離子化合物，如二苯基碘鎗-2-羧酸酯。

【0134】 可光分解的淬滅劑可以呈非聚合或聚合物結合的形式。當呈聚合的形式時，可光分解的淬滅劑在第一聚合物或第二聚合物上的聚合單元中存在。包含可光分解的淬滅劑的聚合單元典型地以基於聚合物中總重複單元0.1至30 mol%、典型地1至10 mol%、更典型地1至2 mol%的量存在。

【0135】 示例性的鹼性淬滅劑包括，例如，直鏈脂肪族胺，如三丁胺、三辛胺、三異丙醇胺、四(2-羥丙基)乙二胺：正三級丁基二乙醇胺、三(2-乙醯氧基-乙基)胺、2,2',2'',2'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四乙醇、2-(二丁基胺基)乙醇、和2,2',2''-次氨基三乙醇；環狀的脂肪族胺，如1-(三級丁氧基羰基)-4-羥基哌啶、1-吡咯啶甲酸三級丁酯、2-乙基-1H-咪唑-1-甲酸三級丁酯、哌啶-1,4-二甲酸二三級丁酯以及N-(2-乙醯氧基-乙基)咪啉；芳香族胺，如吡啶、二三級丁基吡啶和吡啶鎊；直鏈和環狀的醯胺及其衍生物，如N,N-雙(2-羥乙基)棕櫚醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N¹,N¹,N³,N³-四丁基丙二醯胺、1-甲基氮雜環庚-2-酮、1-烯丙基氮雜環庚-2-酮和1,3-二羥基-2-(羥甲基)丙-2-基胺基甲酸三級丁酯；銨鹽，如磺酸鹽、胺基磺酸鹽、羧酸鹽和膦酸鹽的季銨鹽；亞胺，如一級和二級醛亞胺和酮亞胺；二吡啶，如視需要取代的吡啶、哌啶、和吩吡啶；二咪唑，如視需要取代的咪唑、噻二咪唑和咪唑；以及視需要取代的吡咯啶酮，如2-吡咯啶酮和環己基吡咯啶。

【0136】 鹼性淬滅劑可以呈非聚合或聚合物結合的形式。當呈聚合形式時，淬滅劑可以存在於聚合物的重複單元中。含有淬滅劑的重複單元典型地以基於聚合物中總重複單元0.1至30莫耳%、較佳的是1至10莫耳%並且更較佳的是1至2莫耳%的量存在。

【0137】 示例性的表面活性劑包括氟化的和非氟化的表面活性劑並且可以是離子或非離子的，其中非離子表面活性劑係較佳的。示例性的氟化的非離子

表面活性劑包括全氟C₄表面活性劑，如可從3M公司(3M Corporation)獲得的FC-4430和FC-4432表面活性劑；以及氟二醇，如來自歐諾法公司(Omnova)的POLYFOX PF-636、PF-6320、PF-656、和PF-6520含氟表面活性劑。在方面中，光阻劑組成物進一步包括含有含氟重複單元的表面活性劑聚合物。

【0138】 現將描述使用本發明之光阻劑組成物的圖案化方法。可以在其上塗覆光阻劑組成物的合適的基底包括電子裝置基底。多種多樣的電子裝置基底可以在本發明中使用，如：半導體晶圓；多晶矽基底；封裝基底，如多晶片模組；平板顯示器基底；用於包括有機發光二極體(OLED)的發光二極體(LED)的基底；等，其中半導體晶圓係典型的。此類基底典型地由矽、多晶矽、氧化矽、氮化矽、氮氧化矽、鍺化矽、砷化鎵、鋁、藍寶石、鎢、鈦、鈦-鎢、鎳、銅和金中的一種或多種構成。合適的基底可以呈晶圓的形式，如用於製造積體電路、光學感測器、平板顯示器、集成光學電路、和LED的那些。此類基底可以是任何合適的尺寸。典型的晶圓基底直徑係200至300毫米(mm)，儘管根據本發明可以適當地使用具有更小和更大直徑的晶圓。基底可以包括一個或多個層或結構，該等層或結構可以視需要包括形成的裝置的活動或可操作部分。

【0139】 典型地，在塗覆本發明之光阻劑組成物之前，在基底的上表面上提供一個或多個光刻層，如硬掩模層(例如旋塗碳(SOC)、無定形碳或金屬硬掩模層)、CVD層(如氮化矽(SiN)、氧化矽(SiO)或氮氧化矽(SiON)層)、有機或無機底層、或其組合。此類層與外塗覆的光阻劑層一起形成光刻材料疊層。

【0140】 視需要，可以在塗覆光阻劑組成物之前，將黏合促進劑層施加到基底表面。如果黏合促進劑係希望的，可以使用用於聚合物膜的任何合適的黏合

促進劑，如矽烷，典型地有機矽烷如三甲氧基乙烯基矽烷、三乙氧基乙烯基矽烷、六甲基二矽氮烷，或胺基矽烷偶合劑如 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷。特別合適的黏合促進劑包括從杜邦電子與成像公司（DuPont Electronics & Imaging）（麻塞諸塞州瑪律堡（Marlborough, Massachusetts））可獲得的以AP 3000、AP 8000、和AP 9000S名稱出售的那些。

【0141】 可以藉由任何合適之方法，包括旋塗、噴塗、浸塗、刮片等將光阻劑組成物塗覆在基底上。例如，施加光阻劑層可以藉由使用塗覆軌道在溶劑中旋塗光阻劑來完成，其中光阻劑被分配在旋轉的晶圓上。在分配期間，晶圓典型地以最高達4,000轉/分鐘（rpm）、例如200至3,000 rpm、例如1,000至2,500 rpm的速度旋轉15至120秒的時間段以在基底上獲得光阻劑組成物層。熟悉該項技術者將理解的是，所塗覆的層的厚度可以藉由改變旋轉速度和/或組成物的總固體來調節。由本發明之組成物形成的光阻劑組成物層典型地具有3至30微米（ μm ）、較佳的是大於5至30 μm 、並且更較佳的是6至25 μm 的乾層厚度。

【0142】 接下來，典型地將光阻劑組成物軟烘烤以使該層中的溶劑含量最小化，從而形成無黏性塗層並改善該層對基底的黏附性。軟烘烤例如在加熱板上或在烘箱中進行，其中加熱板係典型的。軟烘烤溫度和時間將取決於例如光阻劑組成物和厚度。軟烘烤溫度典型地是80°C至170°C、並且更典型地90°C至150°C。軟烘烤時間典型地是10秒至20分鐘、更典型1分鐘至10分鐘、並且仍更典型地1分鐘至2分鐘。熟悉該項技術者可以基於組成物的成分容易地確定加熱時間。

【0143】 接下來，將光阻劑層以圖案方式暴露於活化輻射，以在暴露區域與未暴露區域之間產生溶解度差異。本文提及的將光阻劑組成物暴露於對組成物有活化作用的輻射表明輻射可以在光阻劑組成物中形成潛像。曝光典型地藉

由圖案化的光掩模進行，該光掩模具有分別對應於待曝光的抗蝕劑層區域和未曝光的抗蝕劑層區域的光學透明區域和光學不透明區域。可替代地，此種曝光可以在直寫方法中在沒有光掩模下進行，直寫方法典型地用於電子束光刻。活化輻射典型地具有小於400 nm、小於300 nm或小於200 nm的波長，其中248 nm (KrF)、193 nm (ArF)、13.5 nm (EUV) 的波長或電子束光刻係較佳的。較佳的是，活化輻射係248 nm輻射。該方法可用於浸沒式或乾燥式（非浸沒式）光刻技術中。曝光的能量典型地是1至200毫焦耳/平方釐米 (mJ/cm^2)、較佳的是10至100 mJ/cm^2 、並且更較佳的是20至50 mJ/cm^2 ，這取決於曝光工具和光阻劑面漆組成物的組分。

【0144】 在曝光光阻劑層之後，進行曝光的光阻劑層的曝光後烘烤(PEB)。PEB可以例如在加熱板上或在烘箱中進行，其中加熱板係典型的。PEB的條件將取決於例如光阻劑組成物和層厚度。PEB典型地在70°C至150°C、較佳的是75°C至120°C的溫度下以及30至120秒的時間進行。由極性轉換區域（暴露區域）和極性未轉換區域（未暴露區域）定義的潛像在光阻劑中形成。

【0145】 然後，用合適的顯影劑使暴露的光阻劑層顯影以選擇性地除去層的那些可溶於顯影劑的區域同時保留不可溶的區域，以形成所得的光阻劑圖案浮雕圖像。在正性顯影（PTD）製程的情況下，在顯影期間除去光阻劑層的暴露區域並且保留未暴露區域。相反地，在負性顯影（NTD）製程中，在顯影期間保留光阻劑層的暴露區域並且除去未暴露區域。顯影劑的施加可以藉由任何合適之方法完成，如以上關於光阻劑組成物的施加所述之，其中旋塗係典型的。顯影時間係有效除去光阻劑的可溶解區域的時間段，其中典型的是5至60秒的時間。顯影典型地在室溫下進行。

【0146】 用於PTD製程的合適的顯影劑包括水性的鹼顯影劑，例如季銨氫氧化物溶液，如四甲基氫氧化銨（TMAH）（較佳的是0.26標準（N）TMAH）、四乙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀等。用於NTD製程的合適的顯影劑係基於有機溶劑的，意指顯影劑中的有機溶劑的累積含量基於顯影劑的總重量為50 wt%或更多、典型地或更多95 wt%或更多、98 wt%或更多或100 wt%。用於NTD顯影劑的合適的有機溶劑包括例如選自酮、酯、醚、烴及其混合物的那些。顯影劑典型地是2-庚酮或乙酸正丁酯。

【0147】 經塗覆的基底可以由本發明之光阻劑組成物形成。此種經塗覆的基底包括：(a) 基底，在其表面具有一個或多個待圖案化的層；和 (b) 在該一個或多個待圖案化的層之上的光阻劑組成物層。

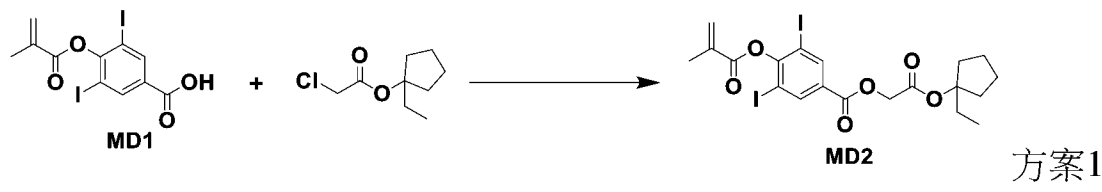
【0148】 光阻劑圖案可以用作例如蝕刻掩模，從而藉由已知的蝕刻技術、典型地乾法蝕刻（如反應離子蝕刻）使得圖案轉移到一個或多個循序排列的下層。光阻劑圖案可以例如用於將圖案轉移到下面的硬掩模層，硬掩模層進而用作蝕刻掩模，用於將圖案轉移到硬掩模層下面的一個或多個層。如果在圖案轉移期間，光阻劑圖案沒有損耗，則可以藉由已知的技術（例如氧電漿灰化）將其從基底上除去。當用於一種或多種此類圖案化製程時，光阻劑組成物可以用於製造半導體裝置，如存儲裝置、處理器晶片（CPU）、圖形晶片、光電晶片、LED、OLED以及其他電子裝置。

【0149】 藉由以下非限制性實例進一步說明本發明。

實例

實例1

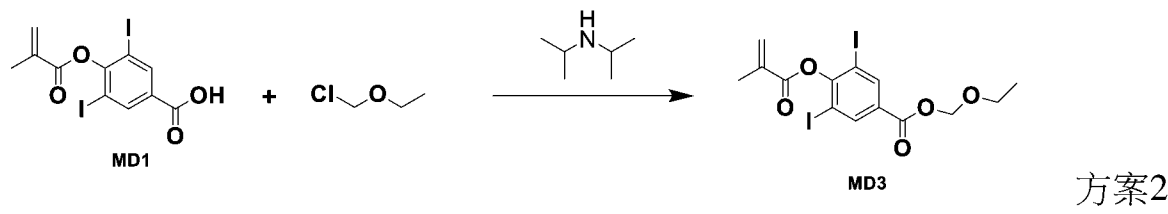
【0150】 標示為MD2的單體的合成方案如方案1所示。



【0151】 在氮氣氛下，向3,5-二碘-4-(甲基丙烯醯氧基)苯甲酸 (MD1，20克 (g)，43.66毫莫耳 (mmol)) 和1-乙基環戊基2-氯乙酸酯 (13 g，68.18 mmol) 在150毫升 (mL) 的N,N-二甲基甲醯胺 (DMF) 中的混合物中一次性添加碳酸鉀 (15 g，77.75 mmol)。將反應混合物在室溫下攪拌24小時。將所得混合物過濾以除去不溶的無機物，並且將濾液倒入200 mL去離子 (DI) 水中，以生產呈油狀殘餘物的粗產物。將粗產物通過矽膠短塞 (使用體積比為10:1的庚烷/乙酸乙酯作為洗脫劑) 過濾純化。向純產物的合併的餾分中添加100 mg抑制劑二丁基羥基甲苯 (BHT)，並且在減壓下除去溶劑，以生產13.0 g (49%) 的呈無色固體的單體MD2。¹H NMR (丙酮-d₆), δ: 8.52 (s, 2H, 2ArH), 6.49 (s, 1H, CH=CH), 6.06 (s, 1H, CH=CH), 4.86 (s, 2H, CH₂), 2.15 (m, 4H, 2CH₂), 2.08 (m, 4H, 2CH₂) 1.63 (m, 2H, CH₂), 0.88 (t, 3H, CH)。

實例2

【0152】 標示為MD3的單體的合成方案如方案2所示。

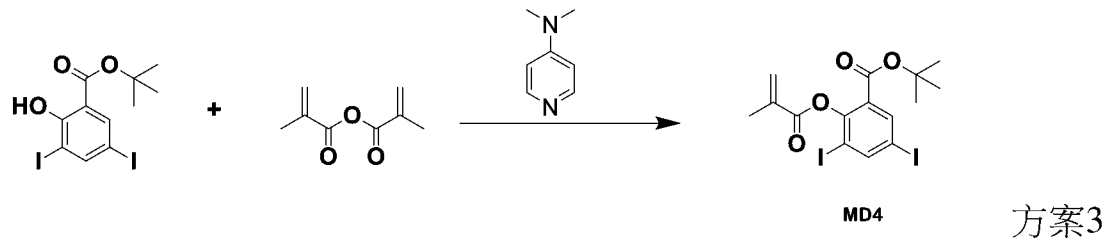


【0153】 向3,5-二碘-4-(甲基丙烯醯氧基)苯甲酸 (5 g，10.91 mmol) 在50 mL四氫呋喃 (THF) 中的混合物中添加氯甲基乙醚 (1.0 g，10.57 mmol)。然後向其中緩慢添加二碘丙胺 (1.11 g，10.96 mmol)，並且將混合物在室溫下攪拌

過夜。藉由過濾除去所得的銨鹽，並且在減壓下除去THF。將所得殘留物溶解在50 mL二氯甲烷（DCM）中，並且用0.1莫耳（M）氯化銨的水溶液（50 mL）洗滌。然後通過矽膠短墊過濾DCM溶液。將溶劑在減壓下除去以生產呈白色固體的產物MD3。產率3.3 g。¹H NMR (丙酮-d₆), δ: 8.51 (s, 2H, ArH), 6.51 (s, 1H, CH=CH), 5.87 (s, 1H, CH=CH), 5.60 (s, 2H, CH₂), 3.79 (t, 2H, CH₂), 2.17 (s, 3h, CH₃) 1.23 (q, 2H, CH₃)。

實例3

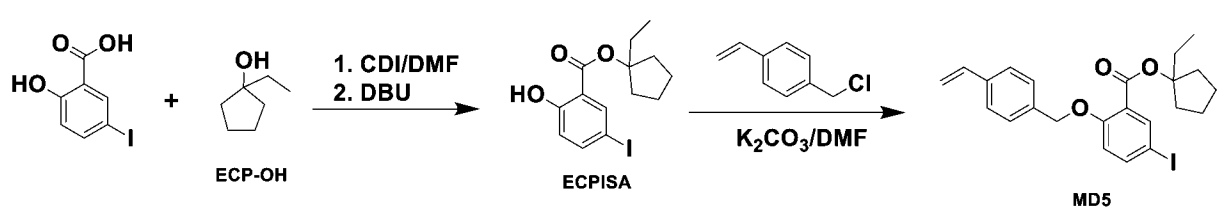
【0154】 標示為MD4的單體的合成方案如方案3所示。



【0155】 向2-羥基-3,5-二碘苯甲酸三級丁酯（TBDISA）（16.0 g，35.67 mmol）在150 mL的THF中的溶液中添加N,N-二甲基胺基吡啶在5 mL的DCM中的溶液。向混合物中添加甲基丙烯酸酐（6.47 g，41.88 mmol）。將內容物在室溫下攪拌24小時，並且然後將反應混合物濃縮，以產生淡黃色油狀物（23.7 g）。將粗產物溶解在30 mL的DCM中，並且通過矽膠短塞過濾純化。向純產物的合併的餾分中添加100 mg抑制劑二丁基羥基甲苯（BHT），並且在減壓下除去溶劑，以生產16.0 g（86.7 %）的呈淡黃色固體的單體MD4。¹H NMR (丙酮-d₆), δ: 8.45 (s, 1H, ArH), 8.25 (s, 1H, ArH), 6.48 (s, 1H, CH=CH), 5.90 (s, 1H, CH=CH), 2.50 (s, 3H, CH₃), 1.50 (s, 9H, C(CH₃)₃)。

實例4

【0156】 標示為MD5的單體的合成方案如方案4所示。



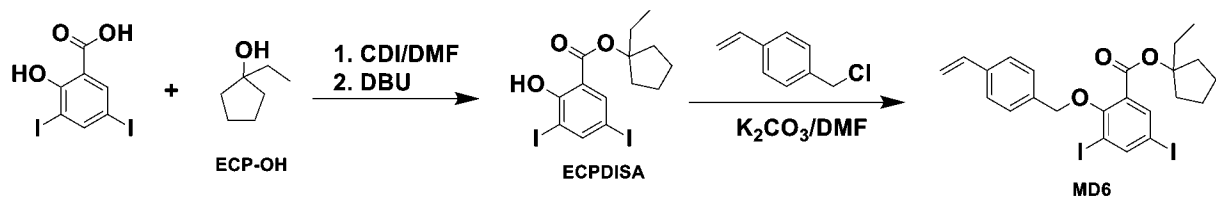
方案4

【0157】 將2-羥基-5-碘-苯甲酸(30.7 g , 116.28 mmol)和羰基二咪唑(CDI , 28.28 g , 174.42 mmol)溶解在DMF (150 mL) 中。將所得溶液加熱至50°C , 攪拌持續2.5 h , 並且然後冷卻至室溫。然後添加1,8-二氮雜二環(5.4.0)十一碳-7-烯 (DBU , 7.08 g , 151.16 mmol) 和ECP-OH (17.26 g , 151.16 mmol) 並將反應混合物在室溫下攪拌48 h。將反應混合物用庚烷洗滌以萃取產物並濃縮以產生24.5 g粗ECPIA , 將其不經進一步純化而用於下一步驟。

【0158】 在氮氣氛下 , 向粗ECPIA (15.0 g , 41.64 mmol) 和4-乙炔基苄基氯 (7.63 g , 49.97 mmol) 在150 mL的DMF中的混合物中添加碳酸鉀 (8.63 g , 62.47 mmol)。將反應混合物在室溫下攪拌24小時。將混合物用200 mL乙酸乙酯稀釋並用250 mL的DI水洗滌兩次。將水層用另外200 mL乙酸乙酯洗滌。然後將合併的有機層用400 mL的DI水洗滌兩次並經硫酸鈉乾燥 , 過濾 , 並且在減壓下除去溶劑 , 以生產呈淡黃色液體的粗產物。將粗產物通過矽膠短塞 (使用體積比為10 : 1的庚烷/乙酸乙酯作為洗脫劑) 過濾純化。向純產物的合併的餾分中添加100 mg的BHT , 並且在減壓下除去溶劑 , 以產生13 g (86.7 %) 的呈無色固體的單體MD5。 ¹H NMR (丙酮-d₆), δ: 7.81 (s, 1H, ArH), 7.73 (d, 2H, ArH), 7.46 (d, 2H, ArH), 7.39 (d, 2H, ArH), 7.01 (d, 1H, ArH), 6.74 (d, 1H, -CH=CH), 5.83 (d, 1H, CH=CH), 5.25 (d, 1H, CH=CH), 5.23 (s, 2H, CH₂), 2.08 (m, 2H, CH₂), 1.95 (m, 2H, CH₂) 1.63-1.44 (m, 6H, 3CH₂), 0.80 (t, 3H, CH)。

實例5

【0159】 標示為MD6的單體的合成方案如方案5所示。



方案5

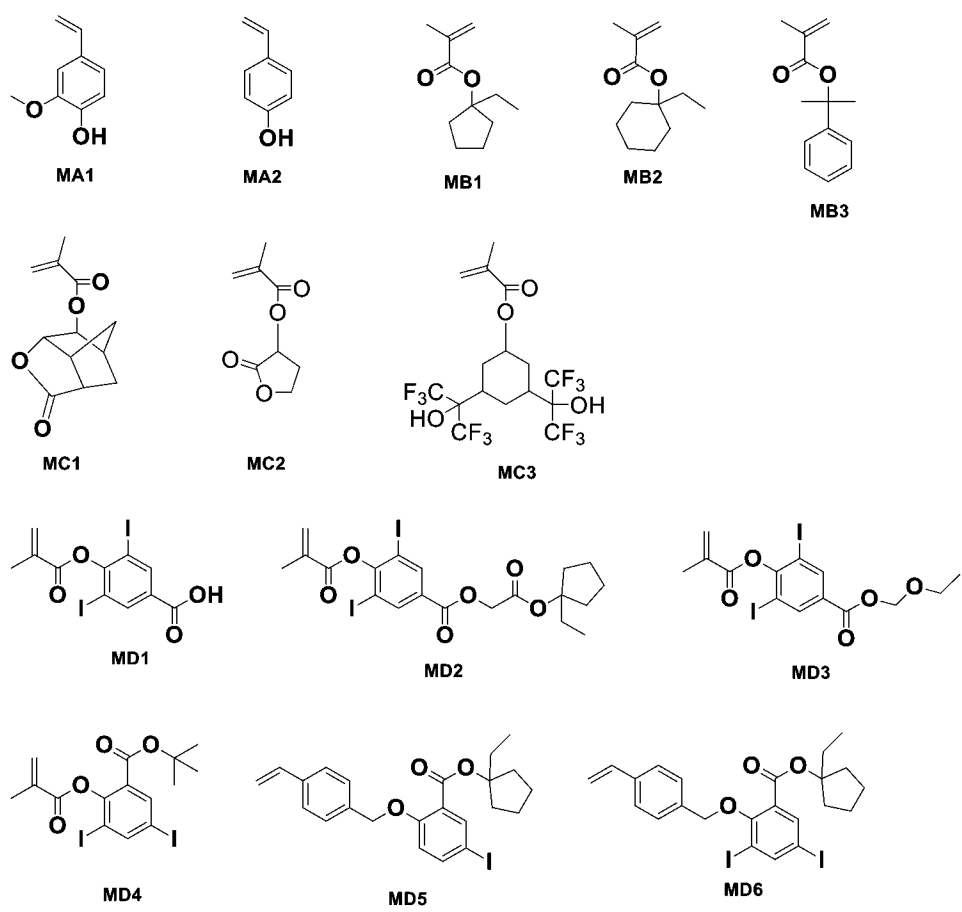
【0160】 將3,5-二碘水楊酸（25.0 g，64 mmol）和羰基二咪唑（CDI，15.59 g，96.17 mmol）的混合物溶解在DMF（150 mL）中。將所得溶液在氮氣氛下攪拌1 h。然後添加1,8-二氮雜二環(5.4.0)十一碳-7-烯（DBU，3.9 g，25.65 mmol）和ECP-OH（9.52 g，83.35 mmol），並將反應混合物在室溫下攪拌96 h。將反應混合物用庚烷（4 × 150 mL）洗滌以萃取產物，並將合併的萃取溶液用DI水（2 × 250 mL）洗滌。將有機層濃縮，以產生21.3 g粗產物ECPDISA，將其不經進一步純化而用於下一步驟。

【0161】 在氮氣氛下，向粗ECPDISA（12.0 g，24.69 mmol）和4-乙基基苄基氯(4.52 g，29.62 mmol)在150 mL的DMF中的混合物中一次性添加碳酸鉀(5.12 g，24.69 mmol)。將反應混合物在室溫下攪拌24小時。將混合物用200 mL乙酸乙酯稀釋並用250 mL的DI水洗滌兩次。將水層用另外200 mL乙酸乙酯洗滌。然後將合併的有機層用250 mL的DI水洗滌兩次，經硫酸鈉乾燥，過濾，並且在減壓下除去溶劑，以生產呈液體的粗產物。將粗產物通過矽膠短塞(使用含有5 wt% 乙酸乙酯的庚烷作為洗脫劑)過濾純化。向純產物的合併的餾分中添加100 mg的BHT，並且在減壓下除去溶劑，以生產11.2 g(75.3%)的呈無色固體的單體MD5。
¹H NMR (丙酮-d₆), δ: 8.35 (s, 1H, ArH), 7.89 (s, 1H, ArH), 7.52-7.43 (m, 4H, 4ArH),

6.78 (d, 1H, -CH=CH), 5.88 (d, 1H, CH=CH), 5.29 (d, 1H, CH=CH), 4.95 (s, 2H, CH₂), 2.05 (m, 2H, CH₂), 1.99 (m, 2H, CH₂) 1.72-1.55 (m, 6H, 3CH₂), 0.83 (t, 3H, CH)。

實例6

【0162】 該實例描述了對比聚合物P1、P2和P5以及本發明之聚合物P3、P4、P6、P7、P8和P9的合成。以下單體表示用於製備對比聚合物和本發明聚合物中的每個的一種或多種結構。



【0163】 對比聚合物P1由單體MA1、MB1和MC1以50/40/10的莫耳進料比製備。進料溶液係藉由將MA1（15.0 g，100 mmol）、MB1（14.561 g，80 mmol）和MC1（4.44 g，20 mmol）溶解在35 g的PGMEA中來製備。引發劑溶液係藉由將1.79 g偶氮引發劑2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)（以V-601從日本和光純藥工業株

式會社（Wako Pure Chemical Industries, Ltd.）獲得）溶解在6.43 g的PGMEA/四氫呋喃（按wt%計1：1）混合物中來單獨製備。

【0164】聚合在裝配有水冷凝器和溫度計以監控燒瓶中反應的3頸圓底燒瓶中進行。向反應器中裝入17.9 g的PGMEA並將該反應器加熱至75°C。使用注射泵在4小時內將進料溶液和引發劑溶液各自進給到反應器中。然後將內容物攪拌另外2小時。隨後將內容物冷卻至室溫，用20 g的THF稀釋，並沈澱到800 mL的庚烷和異丙醇的7：3（w/w）混合物中。將所得共聚物P1藉由過濾分離。藉由將粗聚合物溶解在50 g的THF中，並沈澱到800 mL的DI水/甲醇的7：3（w/w）混合物中，進行第二次沈澱。

【0165】除了使用表1中指定的單體和莫耳進料比之外，表1中的每種聚合物皆為使用與上述製備對比聚合物P1相似的程序製備的。

[表1]

聚合物	單體1 (mol%)	單體2 (mol%)	單體3 (mol%)	單體4 (mol%)
P1（對比）	MA1（50）	MB1（40）	MC1（10）	
P2（對比）	MA1（50）	MB1（40）	MD1（10）	
P3	MA1（50）	MB1（40）	MD2（10）	
P4	MA1（60）	MB2（40）	MD2（10）	
P5（對比）	MB3（45）	MC2（45）	MC3（10）	
P6	MB3（35）	MC2（45）	MC3（10）	MD4（10）
P7	MB3（35）	MC2（45）	MC3（10）	MD2（10）
P8	MB3（35）	MC2（45）	MC3（10）	MD5（10）
P9	MB3（35）	MC2（45）	MC3（10）	MD6（10）

光阻劑組成物和評價

【0166】 藉由組合表2中所示的組分製備光阻劑組成物，其中量以基於總非溶劑組分的100 wt%的重量百分比（wt%）表示。光阻劑組成物的總固體含量為3.3 wt%。光阻劑組成物係在重量比為1：1的丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）和2-羥基異丁酸甲酯的溶劑混合物中製備的。

【0167】 所得光阻劑組成物在機械震動器上震動並且然後通過孔徑為0.2 微米的PTFE盤形過濾器過濾。在TEL Clean Track ACT 8晶圓軌道上用相應光阻劑組成物旋塗每個用BARC堆疊（60 nm厚度的AR3抗反射劑在80 nm厚度的AR40A抗反射劑上，杜邦電子與工業公司（DuPont Electronics & Industrial））包覆的200 mm矽晶圓並且在110°C烘烤60秒以提供具有約100 nm的目標厚度的光阻劑層。用THERMA-WAVE OP7350測量抗蝕劑層厚度。在Canon FPA-5000 ES4掃描器上用248 nm輻射以3至53毫焦耳/平方釐米（mJ/cm²）的曝光劑量對晶圓進行曝光。將晶圓在100°C經受曝光後烘烤（PEB）持續60秒，用MF-CD26 TMAH顯影劑（杜邦電子與成像公司）顯影60秒，用DI水沖洗，並乾燥。在層的曝光和未曝光區域中進行光阻劑層厚度測量。藉由繪製曝光區域中剩下的光阻劑層厚度對比劑量來產生每個晶圓的對比曲線。清除劑量（dose-to-clear）（E₀）從對比曲線確定為剩下的光阻劑層厚度小於初始塗布的厚度的10%的曝光劑量。基於未曝光區域中的光阻劑層厚度測量來確定未曝光膜厚度損失（UFTL）。結果在表2中示出。

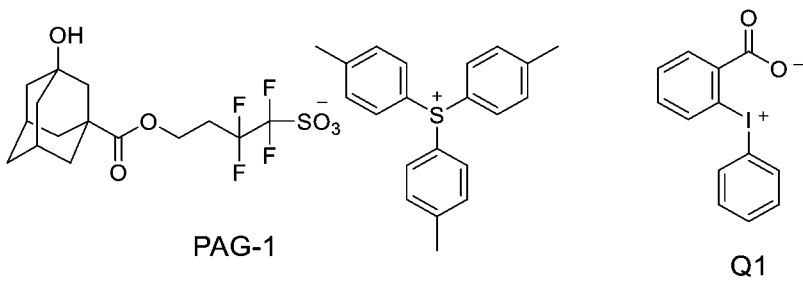
[表2]

光阻劑組成物	聚合物	PAG	添加劑	E ₀ (mJ/cm ²)	UFTL (Å)
PR-1*	P1 (79.53)	PAG-1 (17.69)	Q1 (2.78)	12.8	-32.0

PR-2*	P2 (79.53)	PAG-1 (17.69)	Q1 (2.78)	16.5	-398.0
PR-3	P3 (79.53)	PAG-1 (17.69)	Q1 (2.78)	17.9	-6.0
PR-4	P4 (79.53)	PAG-1 (17.69)	Q1 (2.78)	18.8	-21.0

*表示對比光阻劑組成物

【0168】 PAG (PAG-1) 和添加劑 (Q1) 的結構如下：



【0169】 如以上表2中所示，相對於包含不是衍生自本發明化合物的聚合物的對比光阻劑組成物PR-1和PR-2，包含衍生自本發明化合物的聚合物的光阻劑組成物PR-3和PR-4實現了改善的UFTL和改善的E₀。（增加的E₀）。

【0170】 針對在KrF曝光下的線/空間圖案化，評價光阻劑組成物PR-1、PR-2、PR-3和PR-4。在TEL Clean Track ACT 8晶圓軌道上用相應光阻劑組成物旋塗每個用BARC堆疊（60 nm厚度的AR3抗反射劑在80 nm厚度的AR40A抗反射劑上（杜邦電子與工業公司））包覆的200 mm矽晶圓並且在110°C烘烤60秒以提供具有約90 nm的厚度的光阻劑層。在CANNON FPA-5000 ES4掃描器（NA = 0.8，外西格瑪 = 0.85，內西格瑪 = 0.57）上，使用具有120 nm線/空間（1/s）圖案的掩模，用248 nm輻射對每個晶圓進行曝光。將晶圓在100°C進行曝光後烘烤持續60秒，用MF-CD26 TMAH顯影劑（杜邦電子與成像公司）顯影60秒，用DI水沖洗，並乾燥。使用Hitachi S-9380 CD SEM對形成的1/s圖案進行臨界尺寸（CD）測量。

基於該CD測量確定尺寸化能量（ $E_{尺寸}$ ）和線寬粗糙度（LWR）。尺寸化能量係目標120 nm l/s圖案被分辨時的輻射能量。

【0171】 表3顯示了結果。

[表3]

光阻劑組成物	$E_{尺寸}$ (mJ/cm ²)	LWR (nm)
PR-1*	61.7	7.35
PR-2*	印刷失敗	
PR-3	101.4	6.23
PR-4	101.5	6.90

*表示對比光阻劑組成物

【0172】 如以上表3中所示，相對於包含不是衍生自本發明化合物的聚合物的光阻劑組成物PR-1和PR-2，包含衍生自本發明化合物的聚合物的光阻劑組成物PR-3和PR-4實現了改善的LWR（即降低的LWR）和改善的 $E_{尺寸}$ （增加的 $E_{尺寸}$ ）。

【0173】 藉由使用表4中所述之材料和比例（以wt%表示，基於100 wt%總固體組分）將固體組分溶解在溶劑中達到3.5 wt%的總固體含量來製備光阻劑組成物。所得混合物在機械震動器上震動並隨後通過孔徑為0.2微米的PTFE盤形過濾器過濾。在TEL Clean Track ACT 8晶圓軌道上用相應光阻劑組成物旋塗每個用BARC堆疊（60 nm厚度的AR3抗反射劑在80 nm厚度的AR40A抗反射劑上（杜邦電子與成像公司））包覆的200 mm矽晶圓並且在110°C烘烤60秒以提供具有約100 nm的厚度的光阻劑層。在CANON FPA-5000 ES4掃描器（NA = 0.8，外西格瑪 = 0.85，內西格瑪 = 0.57）上，使用具有120 nm CD和240 nm間距溝槽圖案的掩模，用248 nm輻射對每個晶圓進行曝光。將晶圓在100°C進行曝光後烘烤持續

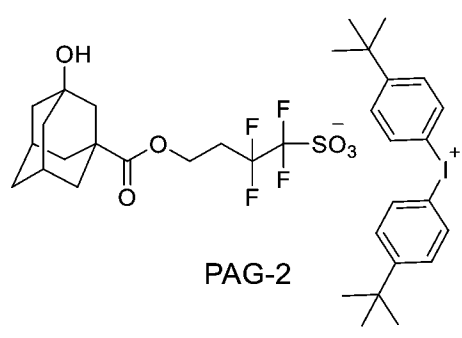
60秒，用MF-CD26 TMAH顯影劑（杜邦電子與成像公司）顯影60秒，用DI水沖洗，並乾燥。使用Hitachi S-9380 CD SEM對形成的l/s圖案進行臨界尺寸（CD）測量。基於該CD測量確定尺寸化能量（ $E_{尺寸}$ ）和線寬粗糙度（LWR）。尺寸化能量係目標120 nm l/s圖案被分辨時的輻射能量。結果在表4中示出。

[表4]

光阻劑組成物	聚合物	PAG	添加劑	$E_{尺寸}$ (mJ/cm ²)	LWR (nm)
PR-5*	P5 (78.45)	PAG-2 (19.614)	Q1 (1.930)	122.44	6.57
PR-6	P6 (78.45)	PAG-2 (19.614)	Q1 (1.930)	141.93	6.47
PR-7	P7 (78.45)	PAG-2 (19.614)	Q1 (1.930)	145.57	6.32
PR-8	P8 (78.45)	PAG-2 (19.614)	Q1 (1.930)	142.78	5.97
PR-9	P9 (78.45)	PAG-2 (19.614)	Q1 (1.930)	161.50	6.17

*表示對比光阻劑組成物

【0174】 PAG (PAG-2) 的結構如下：



【0175】 如以上所示，相對於包含不是衍生自本發明化合物的聚合物的光阻劑組成物，包含衍生自本發明化合物的聚合物的光阻劑組成物PR-6至PR-9實現了改善的LWR（即降低的LWR）和改善的 $E_{尺寸}$ （增加的 $E_{尺寸}$ ）。

EUV透射率計算

【0176】 以下的透射率計算結果示例了引入本發明化合物對在EUV輻射下的膜吸收的影響。使用勞倫斯伯克利國家實驗室的X射線光學中心（Center for X-Ray Optics at Lawrence Berkeley National Laboratory）網站的線上計算工具，藉由輸入計算的組成物分子式並假設膜密度為1.30 g/cm³且膜厚度為60 nm，來計算由組成物實例PR-5至PR-9製成的膜在EUV曝光（13.5 nm）下的透射率。結果在表5中以透射率百分比（%）示出。

[表5]

光阻劑組成物	透射率 (%)
PR-5*	77.53
PR-6	74.50
PR-7	75.16
PR-8	76.58
PR-9	75.50

*表示對比光阻劑組成物

【0177】 如表5中所示，經計算，與PR-5相比，本發明之光阻劑組成物PR-6至PR-9具有更大的13.5 nm輻射吸收。

【符號說明】

【0178】 無

【生物材料寄存】

【0179】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種化合物，其包含：

芳香族基團或雜芳香族基團，其中該芳香族基團或該雜芳香族基團包括：

包含烯鍵式不飽和雙鍵的第一取代基、

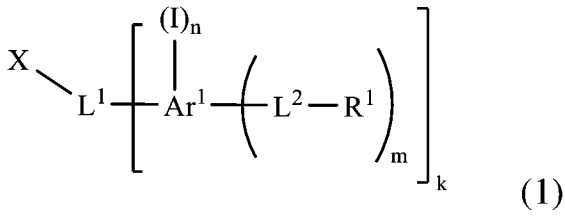
為碘原子的第二取代基和

包含酸不穩定基團的第三取代基，

其中該第一取代基、該第二取代基和該第三取代基各自鍵合到芳香族基團或雜芳香族基團的不同碳原子上。

【請求項2】 如請求項1所述之化合物，其中，該第一取代基不包含酸不穩定基團。

【請求項3】 如請求項1或2所述之化合物，其中，該化合物具有式 (1)：



其中，在式 (1) 中，

X係包含該烯鍵式不飽和雙鍵的可聚合的基團；

L¹和L²各自獨立地是單鍵或二價連接基團；

Ar¹係C₆₋₃₀芳基或C₃₋₃₀雜芳基，各自視需要進一步被以下中的一個或多個取代：取代或未取代的C₁₋₃₀烷基、取代或未取代的C₁₋₃₀雜烷基、取代或未取代的C₃₋₃₀環烷基、取代或未取代的C₁₋₃₀雜環烷基、取代或未取代的C₂₋₃₀烯基、取代或未取代的C₂₋₃₀炔基、取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、取代或未取代的C₇₋₃₀芳基烷基、取

代或未取代的C₇₋₃₀烷基芳基、取代或未取代的C₃₋₃₀雜芳基、取代或未取代的C₄₋₃₀烷基雜芳基、或取代或未取代的C₄₋₃₀雜芳基烷基；

R¹包括酸不穩定基團；並且

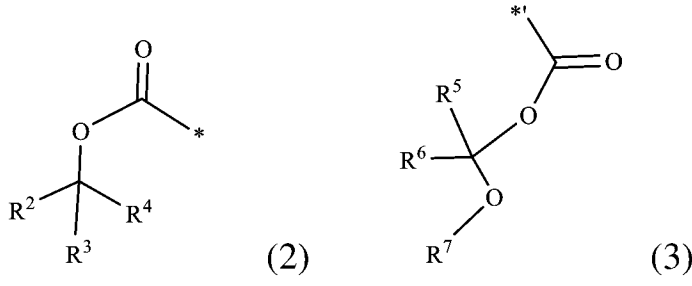
n係大於或等於1的整數；

m係大於或等於1的整數；

前提係n+m係10或更小的整數；並且

k係1至5的整數。

【請求項4】 如請求項3所述之化合物，其中，R¹係由式 (2) 或 (3) 之一表示：



其中，在式 (2) 和 (3) 中，

R²至R⁴各自獨立地是氫、取代或未取代的C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀環烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀雜環烷基、取代或未取代的C₂₋₂₀烯基、取代或未取代的C₃₋₂₀環烯基、取代或未取代的C₃₋₂₀雜環烯基、取代或未取代的C₆₋₂₀芳基、或取代或未取代的C₂₋₂₀雜芳基，其中R²至R⁴中的每個視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團；

其前提係選自R²至R⁴的不超過一個係氫，並且其前提係如果R²至R⁴中一個係氫時，則R²至R⁴中的其他至少一個係取代或未取代的C₆₋₂₀芳基或取代或未取代的C₃₋₂₀雜芳基；

R^2 至 R^4 中的任何兩個一起視需要經由單鍵或二價連接基團形成環，其中該環係取代或未取代的；

R^5 和 R^6 各自獨立地是氫、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{2-20} 雜芳基，其中 R^5 和 R^6 中的每個視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團；

R^5 和 R^6 一起視需要經由單鍵或二價連接基團形成環，其中該環係取代或未取代的；

R^7 係取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 環烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 雜環烷基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、或取代或未取代的 C_{2-20} 雜芳基，其中 R^7 視需要進一步包括作為其結構的一部分的二價連接基團；

R^5 或 R^6 中的任何一個或多個與 R^7 一起視需要經由單鍵或二價連接基團形成環，其中該環係取代或未取代的；

和'各自表示與 L^2 的結合位點。

【請求項5】 如請求項4所述之化合物，其中，

n 係1或2；

X 係（甲基）丙烯酸或取代或未取代的 C_{2-12} 烯基；

L^1 係單鍵；

L^2 係單鍵或 $-C(O)OC(X^1X^2)-$ ，其中 X^1 和 X^2 各自獨立地是氫、氟、未取代的 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 氟烷基、未取代的 C_{3-6} 環烷基、或 C_{3-6} 氟環烷基；

Ar^1 係 C_{6-10} 芳基，視需要進一步被以下中的一個或多個取代：取代或未取代的 C_{1-10} 烷基、取代或未取代的 C_{1-10} 雜烷基、取代或未取代的 C_{3-10} 環烷基、或取代或未取代的 C_{3-10} 雜環烷基；

R^2 至 R^4 各自獨立地是氫、取代或未取代的 C_{1-10} 烷基、取代或未取代的 C_{3-8} 環烷基、或取代或未取代的 C_{6-14} 芳基；

其前提係選自 R^2 至 R^4 的不超過一個係氫，並且其前提係如果 R^2 至 R^4 中一個係氫時，則 R^2 至 R^4 中的其他至少一個係取代或未取代的 C_{6-14} 芳基；

R^2 至 R^4 中的任何兩個一起視需要經由單鍵或二價連接基團形成環，其中該環係取代或未取代的；

R^5 和 R^6 各自獨立地是氫、或取代或未取代的 C_{1-10} 烷基；並且

R^7 係取代或未取代的 C_{1-10} 烷基、取代或未取代的 C_{3-8} 環烷基、或取代或未取代的 C_{6-14} 芳基。

【請求項6】 一種聚合物，其包含衍生自如請求項1至5中任一項所述之化合物的第一重複單元。

【請求項7】 如請求項6所述之聚合物，其中，該聚合物進一步包括包含三級烷基酯基團的第二重複單元。

【請求項8】 如請求項6或7所述之聚合物，其中，該聚合物進一步包含第三重複單元，該第三重複單元包含側接至聚合物骨架的極性基團，並且其中該極性基團係內酯、羥基芳基、或氟代醇基團。

【請求項9】 一種光阻劑組成物，其包含：

如請求項6至8中任一項所述之聚合物；

光酸產生劑；和

溶劑。

【請求項10】 如請求項7所述之光阻劑組成物，其進一步包含可光分解的淬滅劑或鹼性淬滅劑。

【請求項11】 一種用於形成圖案之方法，該方法包括：

將如請求項9或10所述之光阻劑組成物的層施加在基底上，以提供光阻劑組成物層；

將該光阻劑組成物層以圖案方式暴露於活化輻射，以提供暴露的光阻劑組成物層；以及

使該暴露的光阻劑組成物層顯影，以提供光阻劑圖案。