



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I683801 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：107141626

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 22 日

(51)Int. Cl. : C07C395/00 (2006.01)

C07D345/00 (2006.01)

G03F7/027 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2017/11/30 美國

62/593240

(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) ; 卡麥隆 詹姆士 F CAMERON, JAMES F. (US) ; 薩克雷 詹姆士 W THACKERAY, JAMES W. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

Synthesis and characterization of rare zwitterionic species containing tellurium(II); 39a Reuniao Anual da Sociedade Brasileira de Quimica : Criar e Empreender; Goiania-2016。

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

兩性離子化合物及包括其之光阻

(57)摘要

提供新型 Te-兩性離子化合物，包含可用於極紫外微影之光活性碲鹽化合物。

New Te-zwitterion compounds are provided, including photoactive tellurium salt compounds useful for Extreme Ultraviolet Lithography.

【發明說明書】

【中文發明名稱】兩性離子化合物及包括其之光阻

【英文發明名稱】 ZWITTERION COMPOUNDS AND PHOTORESISTS
COMPRISING SAME

【技術領域】

【0001】本發明係關於兩性離子化合物。在一個較佳態樣中，提供光活性碲鹽化合物，其可用於極紫外微影。

【先前技術】

【0002】極紫外微影術（「EUVL」）為替代光學微影術的主要技術選擇之一，用於特徵尺寸< 20 nm 之大批量半導體製造。極短的波長（13.4 nm）為多代技術所需高解析度之關鍵促進因素。此外，整個系統概念-掃描曝光、投影光學、遮罩格式及抗蝕技術-與當前光學技術所使用的極其相似。像以前的各代微影術一樣，EUVL 由抗蝕技術、曝光工具技術及遮罩技術組成。主要挑戰為 EUV 源功率及吞吐量。EUV 電源之任何改良均將直接影響目前嚴格的抗蝕劑敏感度規格。事實上，EUVL 成像中之一個主要問題為抗蝕劑敏感度，敏感度愈低，需要的源功率愈大或者需要完全曝光抗蝕劑之曝光時間愈長。功率水平愈低，雜訊對印刷線之線邊緣粗糙度（「LER」）的影響愈大。

【0003】已進行各種嘗試來改變 EUV 光阻組合物之構成，以改良功能特性的性能。除其他之外，已報導多種光活性化合物。參見美國專利 8039194 及 8652712。亦參見 US20150021289；US20150177613；及 Fukunaga 等人,《光聚合物科學與技術雜誌（*J. Photo Polymer Sci.*）》, 2017, 30(1), 103-3-107。

【0004】電子裝置製造商致力於不斷提高圖案化光阻圖像之解析度。希望有可提供增強成像能力之新型光阻組合物，包含可用於 EUVL 之新型光阻組合物。

【發明內容】

【0005】吾人現提供新型兩性離子化合物及包括此類兩性離子之光阻。在較佳態樣中，兩性離子可充當酸產生劑，包含光酸產生劑，且可尤其適用於極紫外微影應用。

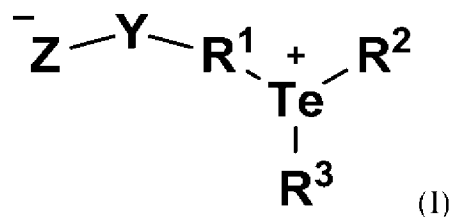
【0006】更特定言之，在第一實施例中，本發明兩性離子，其包括一或多個 Te 原子。

【0007】本發明兩性離子包含以下彼等，其包括 1) 一或多個碲 (Te) 原子；及 2) 陰離子及陽離子基團，所述基團均與單一化合物組分共價鍵結。

【0008】在某些較佳之本發明化合物中，Te 原子形成兩性離子之陽離子部分。

【0009】某些較佳之兩性離子將具有相同數目之陽離子及陰離子部分，亦即若化合物上經由共價鍵僅存在一個陽離子基團，則兩性離子經由共價鍵僅含有一個陰離子部分。若經由共價鍵存在總共兩個陽離子基團，則兩性離子經由共價鍵含有總共兩個陰離子部分。

【0010】在一更特定態樣中，較佳之兩性離子包含下式 (I) 之彼等：



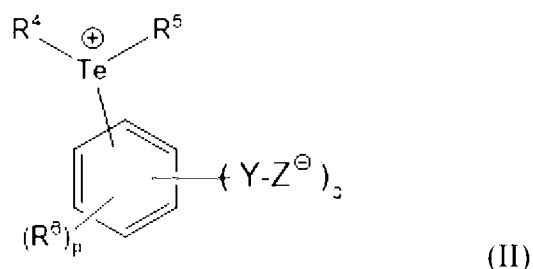
其中 R^1 、 R^2 及 R^3 各自為相同或不同的非氫取代基，諸如 C_{6-60} 芳基、 C_{6-20} 氟芳基、 C_{1-20} 雜芳基、 C_{7-20} 芳烷基、 C_{7-20} 氟芳烷基、 C_{2-20} 雜芳烷基或 C_{2-20} 氟雜

芳烷基、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 氟烷基、 C_{3-20} 環烷基、 C_{3-20} 氟環烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 氟烯基，其中之每一者經取代或未經取代，且 R^1 、 R^2 及 R^3 中之兩者或更多者視情況可結合在一起以形成環，

Y 不存在或為連接基團；且

Z 為陰離子基團（可包括負電荷），諸如羧酸根、磺酸根、胺基磺酸根、磺醯胺陰離子或磺醯亞胺陰離子或氫氧根（例如 SO_3^- 、 COO^- 、 $NHSO_3^-$ 或 HO^- ）。

【0011】在某些較佳態樣中，兩性離子可包括一或多個視情況經取代之苯基取代基，諸如下式（II）之兩性離子：



其中在式（II）中：

R^4 及 R^5 為相同或不同的非氫取代基，諸如 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 氟烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{1-10} 氟烷氧基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{3-10} 氟環烷基、 C_{3-10} 環烷氧基或 C_{3-10} 氟環烷氧基，其中之每一者可經取代或未經取代，且 R^4 或 R^5 可視情況包括陰離子基團（可包括負電荷），諸如 SO_3^- 、 COO^- 、 $NHSO_3^-$ 或 HO^- ；

各 R^6 為相同或不同的非氫取代基，諸如鹵素、-CN、-OH、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 氟烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{1-10} 氟烷氧基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{3-10} 氟環烷基、 C_{3-10} 環烷氧基或 C_{3-10} 氟環烷氧基，其中除鹵素、-CN 及 -OH 外之每一者可經取代或未經取代；

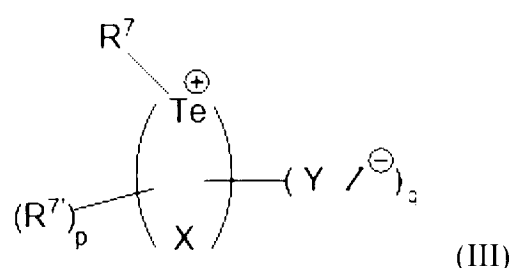
Y 不存在或為連接基團，諸如視情況經取代之 C_{1-10} 伸烷基或 C_{1-10} 雜(N、O 或 S)伸烷基；

p 為 0（其中不存在 R^6 基團）至 4 之整數；且

Z 為陰離子基團（可包括負電荷），諸如羧酸根、磷酸根、胺基磷酸根、磺醯胺陰離子或磺醯亞胺陰離子或氫氧根（例如 SO_3^- 、 COO^- 、 $NHSO_3^-$ 或 HO^- ）。

q 為 0 或 1，且 p 及 q 之總和不超過 5，且若 q 為 0，則 R^4 及/或 R^5 包括陰離子基團。

【0012】較佳之兩性離子亦包含碲原子為環成員之彼等，諸如下式（III）之化合物：



其中：

X 為單鍵或連接基團，諸如 S 、 O 、 $C=O$ 、 $S=O$ 、 SO_2 及 $O-C=O$ （內酯）；碳、氮、氧，其與所描繪之 Te 原子一起形成單環基團或多稠環或聯環結構；

R^7 為非氫取代基，諸如視情況經取代之烷基、視情況經取代之烷氧基或視情況經取代之碳環芳基，且 R^7 可視情況包括陰離子基團（可包括負電荷），諸如 SO_3^- 、 COO^- 、 $NHSO_3^-$ 或 HO^- ；

各 R^7 為相同或不同的非氫環取代基，諸如鹵素、 $-CN$ 、 $-OH$ ，諸如視情況經取代之烷基、視情況經取代之烷氧基或視情況經取代之碳環芳基；

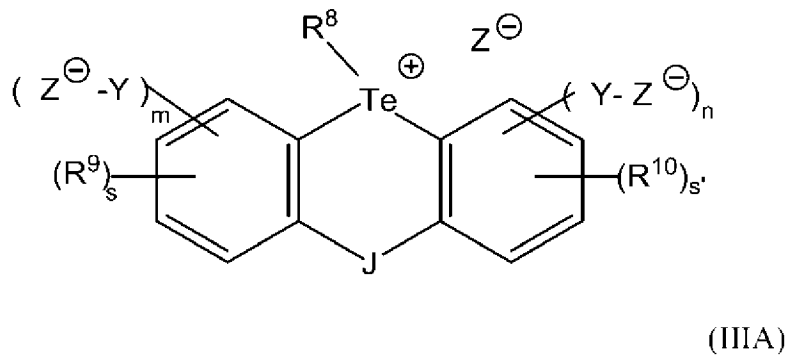
Y 不存在或為連接基團，諸如視情況經取代之 C_{1-10} 伸烷基或 C_{1-10} 雜(N 、 O 或 S)伸烷基；且

Z 為陰離子基團（可包括負電荷），諸如羧酸根、磷酸根、胺基磷酸根、磺醯胺陰離子或磺醯亞胺陰離子或氫氧根（例如 SO_3^- 、 COO^- 、 $NHSO_3^-$ 或 HO^- ）。

p 為等於 0（其中不存在 R^7 基團）至環成員所允許之最高價的整數；且

q 為 0 或正整數，且若 q 為 0，則 R⁷ 包括陰離子基團。

【0013】尤其較佳之兩性離子包含稠環化合物，諸如下式 (IIIA) 之彼等：



其中：

R⁸ 為非氫取代基，諸如視情況經取代之烷基、視情況經取代之烷氧基或視情況經取代之碳環芳基，且 R⁸ 可視情況包括陰離子基團（可包括負電荷），諸如 SO₃⁻、COO⁻、NHSO₃⁻ 或 HO⁻；

R⁹ 及 R¹⁰ 為相同或不同的非氫環取代基，諸如鹵素、-CN、-OH、C₁₋₁₀ 烷基、C₁₋₁₀ 氟烷基、C₁₋₁₀ 烷氧基、C₁₋₁₀ 氟烷氧基、C₃₋₁₀ 環烷基、C₃₋₁₀ 氟環烷基、C₃₋₁₀ 環烷氧基或 C₃₋₁₀ 氟環烷氧基，其中除鹵素、-CN 及 -OH 外之每一者可經取代或未經取代；

J 單鍵或適合地選自 S、O、C=O、S=O、SO₂ 及 O-C=O（內酯）之連接基團；

s 及 s' 各自獨立地為 0（其中不存在 R⁹ 或 R¹⁰ 取代基）、1、2、3 及 4 之整數；

Y 不存在或為連接基團；

Z 為陰離子基團（可包括負電荷），諸如羧酸根、磺酸根、胺基磺酸根、磺醯胺陰離子或磺醯亞胺陰離子或氫氧根（例如 SO₃⁻、COO⁻、NHSO₃⁻ 或 HO⁻）；
且

各 m 及 n 為 0 或 1，且 m 及 n 之總和不超過 1（亦即其中存在單個 Z 基團），

且若 m 及 n 中之每一者為 0，則 R^8 包括陰離子基團。

【0014】在某些較佳實施例中，兩性離子將包括一或多個酸不穩定基團，諸如光酸不穩定酯或縮醛基。

【0015】在本發明化合物（包含以上式（I）、（II）、（III）及（IIIA）中的任一式之化合物）中，陰離子 Z 適合地可為無機或有機基團。適合的無機基團包含例如鹵素，諸如 I^- 、 Br^- 、 SbF_6^- 及 BF_4^- 。適合的有機化合物可包含芳族及非芳族基團，包含含苯基之陰離子及脂族陰離子，諸如 C_{1-30} 烷基，其可適合地含有一或多個酸基（ $-COO^-$ 、 SO_3^- ）及其類似物。較佳之有機陰離子具有一或多個吸電子基團，諸如氟。

【0016】在某些較佳態樣中，本發明之兩性離子可與聚合物共價連接，例如兩性離子的陰離子或陽離子組分之一可與聚合物共價連接，或兩性離子的陰離子及陽離子組分中之每一者可與聚合物共價連接。

【0017】在某些較佳態樣中，本發明之兩性離子可包括可聚合基團，諸如不飽和基團，例如碳-碳不飽和基團，包含活化的乙烯基，諸如丙烯酸酯部分。此類可聚合基團可反應以使兩性離子與其他組合物組分（諸如抗蝕劑樹脂）共價連接。

【0018】較佳之本發明光阻可包括成像有效量的一或多種如本文所揭示之兩性離子化合物及適合聚合物組分。在一個態樣中，一或多種兩性離子適合地可充當光阻組合物中之酸產生劑組分。在此實施例中，本發明之光阻亦可包括不同兩性離子之混合物，通常 2 種或 3 種不同兩性離子化合物之混合物，更通常由總共 2 種不同兩性離子化合物組成之混合物。

【0019】 Te -兩性離子亦可用作光分解型猝滅劑（PDQ），諸如在光阻組合物中與另一不同的酸產生劑一起使用，所述酸產生劑在光活化時產生比含 Te 之 PDQ 更強的酸。

【0020】對於用作 PDQ·Te-兩性離子適合地可具備具有相對高 pKa 之陰離子組分（例如 pKa 大於 0 之胺基磺酸根或 pKa 大於 3 之羧酸根）。如本文所提及，pKa 值為在 23°C 下之水溶液中，而且可藉由實驗量測或例如使用高級化學開發（ACD）實驗室軟體版本 11.02 計算。

【0021】用作 PDQ 的較佳之本發明兩性離子產生比相同或相鄰組合物（諸如相同光阻組合物）中存在之不同光酸產生劑化合物所產生更弱的酸。因此，不受理論束縛，由於在曝光之光阻區域中由不同的光酸產生劑產生之強酸遷移至未曝光之光阻區域，因此在未曝光區域中的具有較高 pKa 之光可破壞的猝滅劑猝滅自曝光區域擴散之強酸。此可導致未曝光區域中強酸之中和，且從而改良微影結果。

【0022】因此，在某些較佳態樣中，抗蝕劑組合物的含 Te 之 PDQ 的酸性組分與同一光阻組合物中存在的不同光酸產生劑化合物之酸性組分的 pKa 之差異為 0.5、1、2、3 或 4 或更大。

【0023】亦提供形成本發明光阻組合物之浮雕圖像（包括尺寸小於 50 nm 或小於 20 nm 之圖案線）的方法。此類方法可包括例如：a）在基板上塗覆本發明之光阻之塗層；b）使光阻組合物層曝露於活化輻射，包括 EUV；以及 c）使曝光之光阻組合物塗層顯影。

【0024】亦提供上面塗佈有本發明光阻組合物之基板，諸如微電子晶圓。亦提供由所揭示之方法形成的電子裝置，

【0025】本發明之其他態樣論述於下文中。

【實施方式】

【0026】如本文所提及，酸產生劑化合物當曝露於活化輻射時可產生酸，

所述活化輻射諸如 EUV 輻射、電子束輻射或其他輻射源，諸如 193 nm 波長輻射。如本文所提及之酸產生劑化合物亦可稱為光酸產生劑化合物。

【0027】術語 Te-兩性離子係指包括一或多個 Te 原子的如本文所揭示之兩性離子化合物。

【0028】亦如所論述，較佳之 Te-兩性離子可為光活性的且對光微影輻射（諸如 193 nm 及 EUV 輻射）具有反應性。此類較佳之 Te-兩性離子中之一或更多者可用作光阻之光活性組分。然而，在其他態樣中，本發明亦包含可能不具有光活性（包含關於此類輻射）或至少不能直接用作光活性抗蝕劑組分之 Te-兩性離子。

【0029】如上文所論述，較佳之 Te-兩性離子包含如上文所定義的式 (I)、(II)、(III) 及 (IIIA) 之彼等。

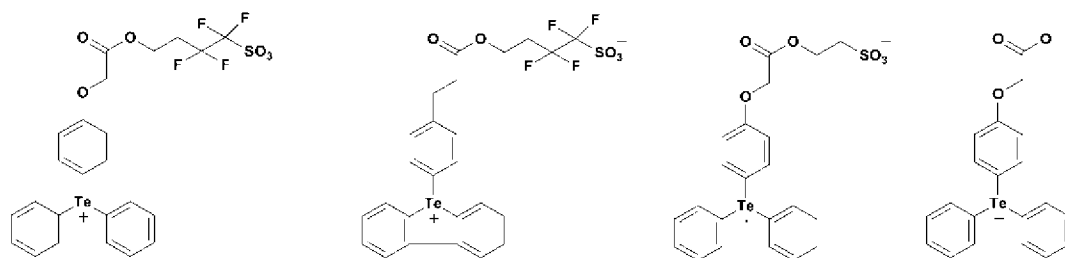
【0030】在彼等以上式 (I)、(II)、(III) 及 (IIIA) 中，適合的非氫取代基可為例如鹵基 (F、Cl、Br 或 I)；氰基；硝基；羥基；視情況經取代之 C1-20 烷基、視情況經取代之 C1-20 烷氧基，諸如視情況經取代之烷基（例如視情況經取代之 C1-10 烷基）；視情況經取代之較佳地具有 2 至約 20 個碳原子的烯基或炔基，諸如烯丙基；視情況經取代之較佳地具有 1 至約 20 個碳原子的酮；視情況經取代之較佳地具有 1 至約 20 個碳原子的烷基硫基；視情況經取代之較佳地具有 1 至約 20 個碳原子的烷基亞磺醯基；視情況經取代之較佳地具有 1 至約 20 個碳原子的烷基磺醯基；視情況經取代之較佳地具有 1 至約 20 個碳原子的羧基（其包含諸如—COOR'之基團，其中 R'為 H 或 C₁₋₈ 烷基，包含與光酸基本上不反應之酯）；視情況經取代之烷芳基，諸如視情況經取代之苯甲基；視情況經取代之碳環芳基，諸如視情況經取代之苯基、萘基、蒽基；或視情況經取代之雜脂環基或雜芳族基，諸如吡啶基、呋喃基、吡咯、噻吩、呋喃、咪唑、吡唑、噁唑、異噁唑、噻唑、異噻唑、三唑、呋咱 (furanan)、噁二唑、噻二

唑、二噻唑、四唑、哌喃、硫代哌喃、二噻吩、噁噻吩、噻吩、二氧雜環己烯、二噻烷及三噻吩，以及含有此類部分中之一或多者的多芳族基。

【0031】如所論述，上式之 Te-兩性離子可適合地在可用位置處經一或多個酸不穩定基團取代。適合的酸不穩定基團可為多種部分，包含酸不穩定酯及縮醛，諸如視情況經取代之乙基環戊基酯、甲基金剛烷基酯、乙基金剛烷基酯、第三丁基酯、苯基酯、萘基酯等。在某些較佳態樣中，本發明之兩性離子將含有 1 或 2 個共價連接之酸不穩定基團。如本文所提及，在典型的微影加工（包含任何輻射曝露後的熱曝露）期間，酸不穩定部分或基團（包含酸不穩定酯及縮醛）在產生之酸（來自抗蝕劑中之酸產生劑化合物）存在下進行反應。本文提及之酸不穩定基團亦可稱為光酸不穩定基團。

【0032】本發明 Te-兩性離子可容易製備。參見例如以下的實例中闡述之合成。

【0033】尤其較佳之本發明化合物包含以下：



光阻組合物

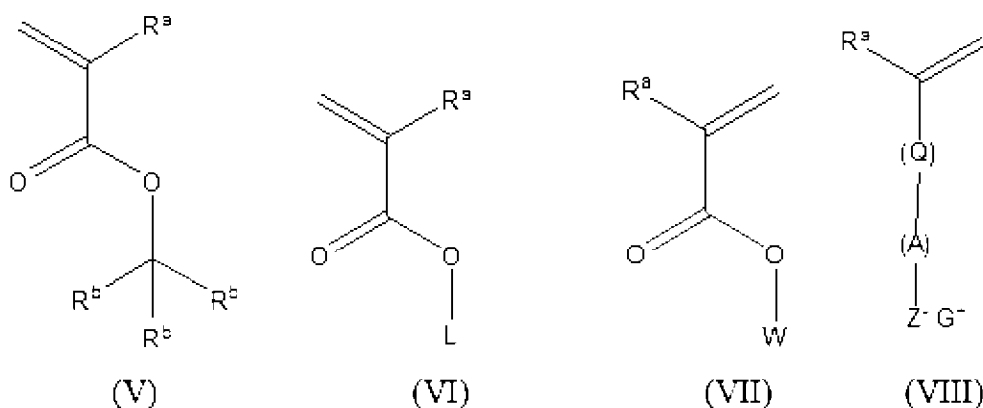
【0034】如上文所論述，如本文所揭示之 Te 兩性離子酸產生劑化合物適用作光阻組合物（包含正性作用及負性作用化學增幅型抗蝕劑組合物）中之輻射敏感組分。

【0035】本發明之光阻通常包括聚合物及一或多種如本文所揭示之可充當酸產生劑化合物的 Te-兩性離子。較佳地，聚合物具有為抗蝕劑組合物賦予鹼性水性顯影性之官能基。舉例而言，較佳的為包括極性官能基（諸如羟基或羧酸

酯基)或在微影加工後可釋放此類極性部分之酸不穩定基團的聚合物。較佳地，聚合物以足以使得抗蝕劑可用鹼性水溶液顯影之量用於抗蝕劑組合物中。

【0036】本發明之Te-兩性離子亦適合地與包括含有芳族基團之重複單元的聚合物一起使用，所述芳族基團諸如視情況經取代之苯基（包含苯酚）、視情況經取代之萘基及視情況經取代之蒽。含有視情況經取代之苯基（包含苯酚）的聚合物尤其適用於多種抗蝕劑系統，包含用 EUV 及電子束輻射成像之抗蝕劑系統。對於正性作用抗蝕劑，聚合物較佳地亦含有一或多個包括酸不穩定基團之重複單元。舉例而言，在含有視情況經取代之苯基或其他芳族基團的聚合物之情況下，聚合物可包括含有一或多個酸不穩定部分之重複單元，諸如藉由使丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物之單體與酸不穩定酯（例如丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯）聚合而形成的聚合物。此類單體可與一或多種包括芳族基團（諸如視情況苯基）之其他單體（例如苯乙烯或乙烯基苯酚單體）共聚。

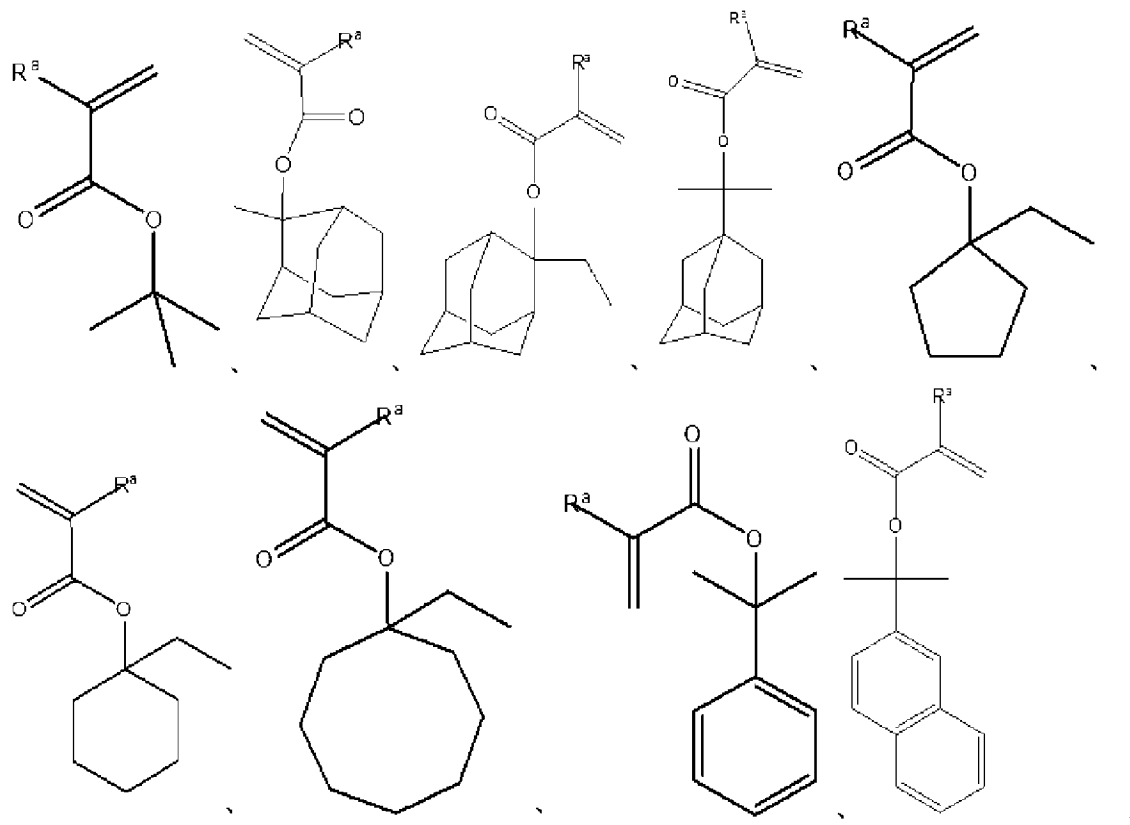
【0037】用於形成此類聚合物之較佳單體包含：具有下式（V）之酸不穩定單體、式（VI）之含內酯單體、式（VII）之鹼可溶性單體（用於調節鹼性顯影劑中之溶解速率）及式（VIII）之光酸產生單體或包括至少一種前述單體之組合：



其中各 R^a 獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基。在式（V）之酸可脫保護單體中， R^b 獨立地為 C_{1-20} 烷基、 C_{3-20} 環烷基、 C_{6-20} 芳基或 C_{7-20} 芳烷基，

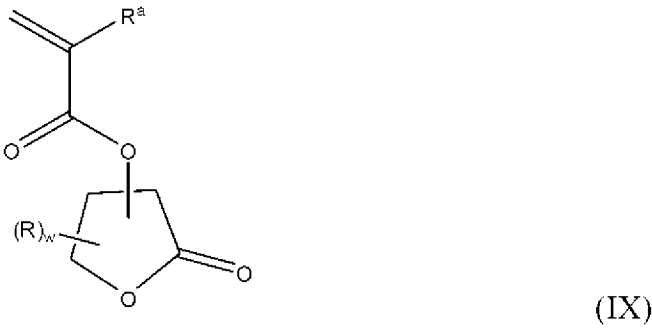
且各 R^b 為獨立的或至少一個 R^b 鍵結至相鄰 R^b 以形成環狀結構。在式 (VI) 之含內酯單體中，L 為單環、多環或稠合多環 C_{4-20} 含內酯基團。在式 (VII) 之鹼可溶性單體中，W 為鹵代或非鹵代、芳族或非芳族 C_{2-50} 含羥基有機基團，其具有小於或等於 12 之 pK_a 。在式 (VIII) 之光酸產生劑單體中，Q 為含酯或不含酯的且為氟化或非氟化的，且為 C_{1-20} 烷基、 C_{3-20} 環烷基、 C_{6-20} 芳基或 C_{7-20} 芳烷基；A 為含酯或非含酯的且為氟化或非氟化的，且為 C_{1-20} 烷基、 C_{3-20} 環烷基、 C_{6-20} 芳基或 C_{7-20} 芳烷基；Z 為陰離子部分，其包括羧酸根、磺酸根、磺醯胺陰離子或磺醯亞胺陰離子；且 G^+ 為銻或銨陽離子。

【0038】例示性酸不穩定單體包含但不限於：



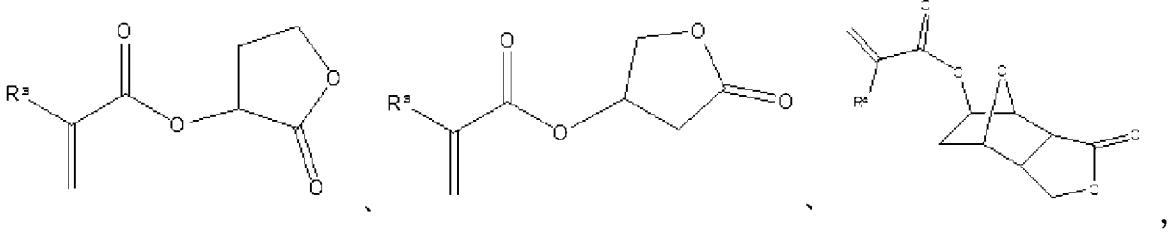
或包括至少一種前述單體之組合，其中 R^a 為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基。

【0039】適合的內酯單體可為下式 (IX) 之單體：



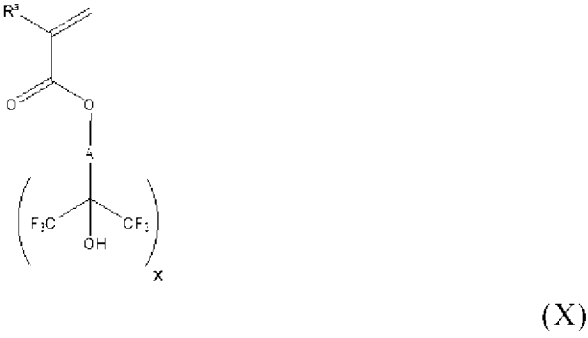
其中 R^a 為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基，R 為 C_{1-10} 烷基、環烷基或雜環烷基，且 w 為 0 至 5 之整數。在式 (IX) 中，R 直接連接至內酯環或通常連接至內酯環及/或一或多個 R 基團上，且酯部分直接連接或經 R 間接連接至內酯環。

【0040】 例示性的含內酯單體包含：



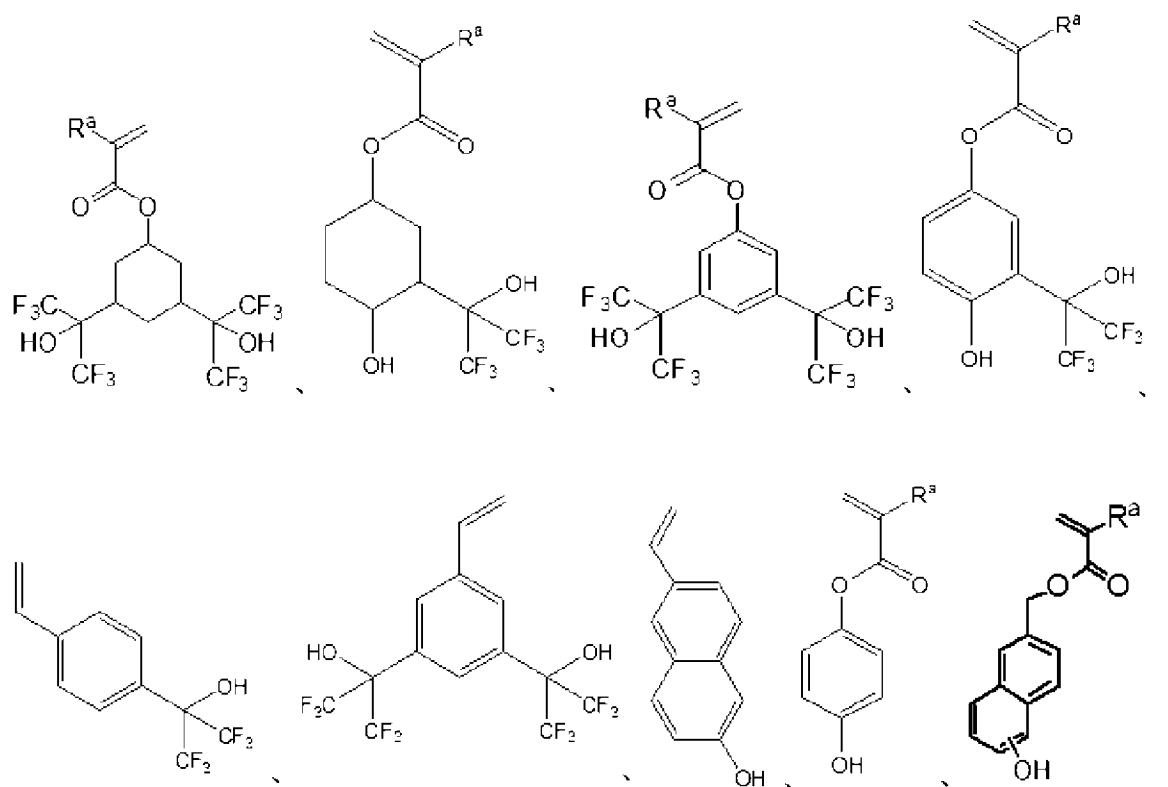
或包括至少一種前述單體之組合，其中 R^a 為 H、F、-CN、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基。

【0041】 適合的鹼可溶性單體可為下式 (X) 之單體：



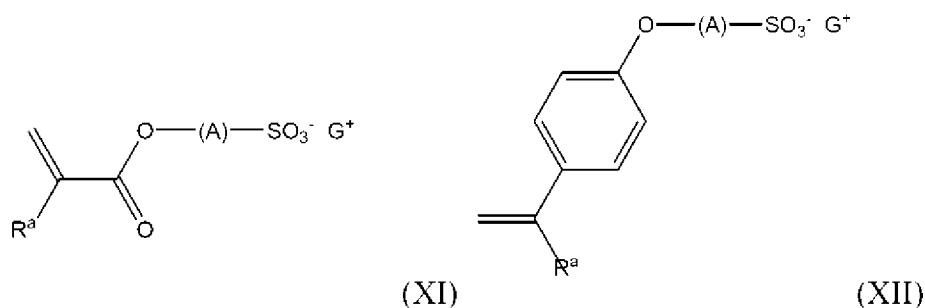
其中各 R^a 獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基，A 為含羟基或不含羟基、含酯或不含酯、氟化或非氟化的 C_{1-20} 伸烷基、 C_{3-20} 伸環烷基、 C_{6-20} 伸芳基或 C_{7-20} 伸芳烷基，且 x 為 0 至 4 之整數，其中當 x 為 0 時，A 為含羟基之 C_{6-20} 伸芳基。

【0042】例示性鹼可溶性單體包含具有以下結構之單體：



或包括至少一種前述單體之組合，其中 R^a 為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基。

【0043】較佳之光酸產生單體包含式 (XI) 或 (XII) 之單體：

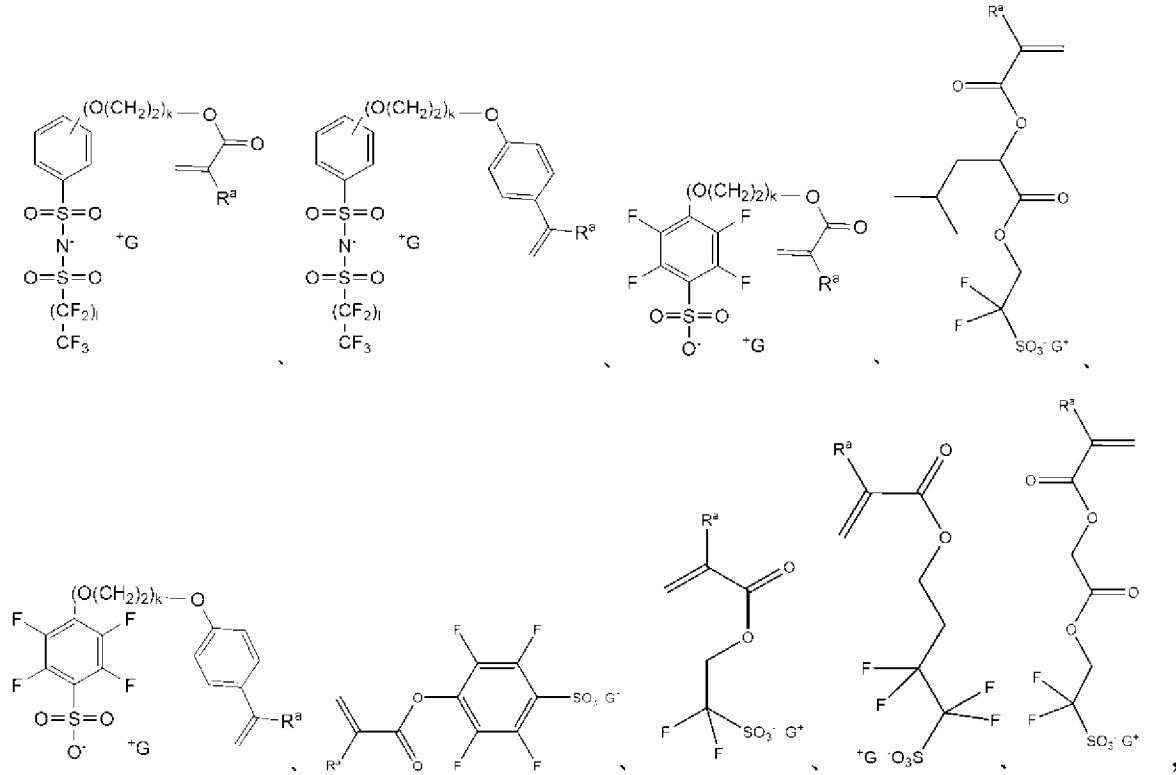


其中各 R^a 獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基，A 為經氟取代之 C_{1-30} 伸烷基、經氟取代之 C_{3-30} 伸環烷基、經氟取代之 C_{6-30} 伸芳基或經氟取代之 C_{7-30} 伸烷基-伸芳基，且 G^+ 為銦或銨陽離子。

【0044】較佳地，在式 (XI) 及 (XII) 中，A 為 $-\text{[(C(R}^1\text{))}_x\text{C(=O)O)]}_b\text{-C((R}^2\text{))}_y\text{(CF}_2\text{))}_z\text{-}$ 基團或鄰位、間位或對位取代之- C_6F_4 -基團，

其中各 R^1 及 R^2 各自獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-6} 氟烷基或 C_{1-6} 烷基， b 為 0 或 1， x 為 1 至 10 之整數， y 及 z 獨立地為 0 至 10 之整數，且 $y+z$ 之總和為至少 1。

【0045】例示性較佳之光酸產生單體包含：



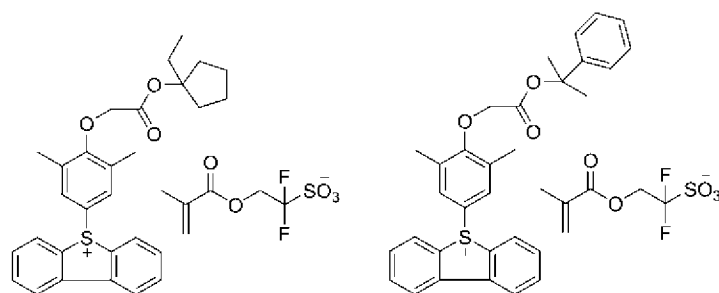
或包括至少一種前述單體之組合，其中各 R^a 獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基， k 適合地為 0 至 5 之整數；且 G^+ 為銦或銦陽離子。

【0046】較佳之光酸產生單體可包含銦或銦陽離子。較佳地，在式 (IV) 中， G^+ 具有式 (XIII)：



其中 X 為 S 或 I；各 R^0 為鹵代或非鹵代的且獨立地為 C_{1-30} 烷基、多環或單環 C_{3-30} 環烷基、多環或單環 C_{4-30} 芳基或包括前述中至少一者之組合，其中當 X 為 S 時， R^0 基團中之一者視情況藉由單鍵連接至一個相鄰 R^0 基團，且 a 為 2 或 3，其中當 X 為 I 時， a 為 2，或當 X 為 S 時， a 為 3。

【0047】例示性酸產生單體包含具有下式之單體：



其中 R^a 為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基。

【0048】尤其適用於本發明正性作用化學增幅型光阻中的具有酸不穩定解封基團之聚合物已揭示於歐洲專利申請案 0829766A2（具有縮醛之聚合物及縮酮聚合物）及歐洲專利申請案 EP0783136A2（包含 1）苯乙烯；2）羥基苯乙烯；及 3）酸不穩定基團（特定言之丙烯酸烷酯酸不穩定基團）之單元的三元共聚物及其他共聚物）中。

【0049】用於本發明光阻中之聚合物的分子量及多分散性可適合地大幅變化。適合的聚合物包含 M_w 為約 1,000 至約 50,000、更通常約 2,000 至約 30,000 且分子量分佈為約 3 或更小、更通常分子量分佈為約 2 或更小之聚合物。

【0050】本發明之光阻亦可含有其他材料。舉例而言，其他視情況選用之添加劑包含光化及對比染料、抗條紋劑、增塑劑、增速劑、敏化劑、光可破壞的鹼等。此類視情況選用之添加劑通常在光阻組合物中以較小之濃度存在。

【0051】包括鹼材料、較佳光可分解陽離子之羧酸鹽或磺酸鹽提供中和來自酸可分解基團之酸的機制，且限制光生酸之擴散，從而在光阻中提供改良的對比度。

【0052】光可破壞的鹼包含與弱（ $pK_a > 2$ ）酸（諸如 C_{1-20} 羧酸）之陰離子配對之光可分解的陽離子，以及較佳地亦適用於製備酸產生劑化合物之彼等。例示性的此類羧酸包含甲酸、乙酸、丙酸、酒石酸、丁二酸、環己基羧酸、苯甲酸、水楊酸及其他此類羧酸。

【0053】或者或另外，其他添加劑可包含猝滅劑，其為非光可破壞鹼，諸

如基於氫氧化物、羧酸鹽、胺、亞胺及醯胺之鹼。較佳地，此類猝滅劑包含 C_{1-30} 有機胺、亞胺或醯胺，或可為強鹼（例如氫氧化物或醇鹽）或弱鹼（例如羧酸鹽）之 C_{1-30} 四級銨鹽。例示性猝滅劑包含胺，諸如三丙胺、十二烷胺、1,1',1''-氨基三丙-2-醇、1,1',1'',1'''-(乙-1,2-二基雙(氮三基))四丙-2-醇；芳基胺，諸如二苯胺、三苯胺、胺基苯酚及 2-(4-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷；朝格爾鹼 (Troger's base)、受阻胺，諸如二氮雜雙環十一烯 (DBU) 或二氮雜雙環壬烯 (DBN)；或離子猝滅劑，包含四級烷基銨鹽，諸如氫氧化四丁銨 (TBAH) 或乳酸四丁銨。

【0054】界面活性劑包含氟化及非氟化的界面活性劑，且較佳為非離子的。例示性氟化非離子界面活性劑包含全氟 C_4 界面活性劑，諸如可自 3M 公司購得之 FC-4430 及 FC-4432 界面活性劑；及氟二醇，諸如來自歐諾法 (Omnova) 之 POLYFOX PF-636、PF-6320、PF-656 及 PF-6520 氟界面活性劑。

【0055】光阻進一步包含一般適用於溶解、施配及塗佈光阻中所用組分之溶劑。例示性溶劑包含苯甲醚；醇，包含乳酸乙酯、1-甲氧基-2-丙醇及 1-乙氧基-2-丙醇；酯，包含乙酸正丁酯、乙酸 1-甲氧基-2-丙酯、甲氧基乙氧基丙酸酯、乙氧基乙氧基丙酸酯；酮，包含環己酮及 2-庚酮；以及包括前述溶劑中之至少一者的組合。

【0056】此類光阻可包含按固體之總重量計呈 50 至 99 wt%、特定言之 55 至 95 wt%、更特定言之 60 至 90 wt% 且再更特定言之 65 至 90 wt% 之量的共聚物。光可破壞鹼（若使用）可按固體之總重量計以 0.01 至 5 wt%、特定言之 0.1 至 4 wt% 且再更特定言之 0.2 至 3 wt% 之量存在於光阻中。界面活性劑可按固體之總重量計以 0.01 至 5 wt%、特定言之 0.1 至 4 wt% 且再更特定言之 0.2 至 3 wt% 之量包含在內。猝滅劑可按固體之總重量計以例如 0.03 至 5 wt% 之相對較少量包含在內。其他添加劑可按固體之總重量計以小於或等於 30 wt%、特定言之小於或等於 20% 或更特定言之小於或等於 10% 之量包含在內。光阻組合物之總固體

含量可為按固體及溶劑之總重量計 0.5 至 50 wt%、特定言之 1 至 45 wt%、更特定言之 2 至 40 wt% 且再更特定言之 5 至 30 wt%。酸產生劑化合物應以足以能夠在抗蝕劑塗層中產生潛像之量存在。更特定言之，一或多種酸產生劑化合物將適合地以抗蝕劑總固體的約 1 至 50 重量%之量存在。應理解，固體包含共聚物、光可破壞鹼、猝滅劑、界面活性劑、任何添加之 PAG 以及任何視情況選用之添加劑，不包括溶劑。

【0057】經塗佈之基板可由含酸產生劑化合物之光阻形成，其應以足以能夠在抗蝕劑及酸產生劑化合物塗層中產生潛像之量存在。此類經塗佈之基板包含：(a) 在其表面上具有一或多個待圖案化之層的基板；及 (b) 在所述一或多個待圖案化之層上方的包含酸產生劑化合物之光阻組合物層。對於 EUV 或電子束成像，光阻可適合地具有相對較高之酸產生劑化合物含量，例如其中一或多種酸產生劑化合物佔抗蝕劑總固體的 5 至 10 至約 65 重量%。通常，較小量之光活性組分將適合於化學增幅型抗蝕劑。

【0058】本發明之光阻一般按照已知程序製備，不同之處在於用一或多種如本文所揭示之 Te-兩性離子取代此類光阻調配物中所用之先前光活性化合物。本發明之光阻可根據已知程序來使用。

【0059】基板可為任何尺寸及形狀，且較佳地為適用於光微影之基板，諸如矽、二氧化矽、絕緣體上矽 (silicon-on-insulator, SOI)、應變矽、砷化鎵；經塗佈之基板，包含用氮化矽、氮氧化矽、氮化鈦、氮化鉭塗佈之基板；超薄柵極氧化物，諸如氧化鉛；金屬或金屬塗佈之基板，包含用鈦、鉭、銅、鋁、鎢、其合金塗佈之基板；以及其組合。較佳地，本文之基板表面包含待圖案化之臨界尺寸層，包含例如一或多個柵極層或基板上用於半導體製造之其他臨界尺寸層。此類基板較佳地可包含矽、SOI、應變矽及其他此類基板材料，形成為具有諸如 20 cm、30 cm 或更大直徑之尺寸或適用於晶圓製造生產之其他尺寸的

圓形晶圓。

【0060】此外，形成電子裝置之方法包含（a）在基板表面上塗覆光阻組合物層；（b）使光阻組合物層逐圖案曝露於活化輻射；以及（c）使曝光之光阻組合物層顯影以提供抗蝕劑浮雕圖像。

【0061】塗覆可藉由任何適合方法來實現，包括旋塗、噴塗、浸塗、刀片刮抹或其類似方法。塗覆光阻層較佳地藉由使用塗佈軌旋塗含光阻之溶劑來實現，其中光阻施配於旋轉晶圓上。在施配期間，晶圓可以高達 4,000 rpm、較佳地約 500 至 3,000 rpm 且更佳地 1,000 至 2,500 rpm 之速度旋轉。旋轉所塗佈之晶圓以移除溶劑，且在熱板上烘烤以自膜中移除殘餘溶劑及自由體積來使其密度均勻。

【0062】隨後使用曝光工具（諸如步進器）來進行逐圖案曝光，其中膜通過圖案遮罩照射且由此逐圖案曝光。所述方法較佳地使用在能夠有高解析度之波長下產生活化輻射，包含極紫外（EUV）或電子束輻射的先進曝光工具。應瞭解，使用活化輻射曝光使曝光區域中之 PAG 分解且產生酸及分解副產物，且所述酸隨後在聚合物中實現化學變化（使酸敏感基團解封以產生鹼可溶性基團，或替代性地，在曝光區域中催化交聯反應）。此類曝光工具之解析度可小於 30 nm。

【0063】隨後，曝光之光阻層的顯影藉由用能夠選擇性地移除曝光膜部分（其中光阻為正型）或移除未曝光膜部分（其中光阻在曝光區域中可交聯，亦即為負型）之適合顯影劑處理曝光層來實現。較佳地，光阻為基於具有酸敏感性（可脫保護）基團之聚合物的正型，且顯影劑較佳地為無金屬離子之氫氧化四烷基銨溶液，諸如 0.26 N 氫氧化四甲基銨水溶液。圖案藉由顯影形成。

【0064】另外，對於正性抗蝕劑，未曝光區域可藉由用適合於負型顯影之非極性溶劑處理來選擇性地移除。適用於正性光阻之負型顯影的程序參見 U.S.

2011/0294069。用於負型顯影之典型非極性溶劑為有機顯影劑，諸如選自酮、酯、烴及其混合物之溶劑，例如丙酮、2-己酮、乙酸甲酯、乙酸丁酯以及四氫呋喃。

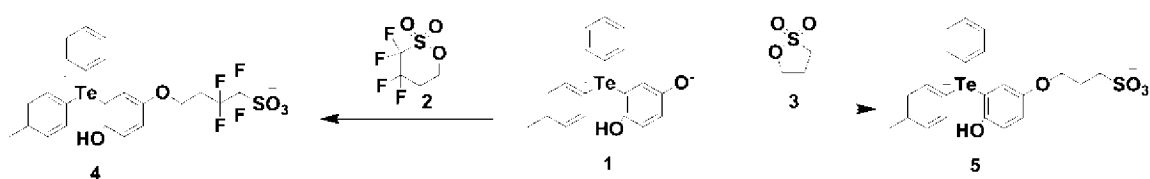
【0065】當用於一或多種此類圖案形成製程中時，光阻可用於製造電子及光電子裝置，諸如記憶體裝置、處理器晶片（CPU）、圖形晶圓以及其他此類裝置。

【0066】以下實例為對本發明之說明。

實例 1：Te-兩性離子合成：

【0067】實例 1A：描述命名為 **DTTe-HPTFBS (4)** 之兩性離子化合物之合成的反應展示於以下流程 1（在實例 1B 之後）中。化合物 **1** 之合成描述於 Naddaka, V.I.等人 Zhurnal Organicheskoi Khimii, 23(4), 887-8; 1987 中。化合物 **2** 之合成描述於 Coley 等人之美國專利申請公開案第 US20120172555A1 號,中。將由化合物 **1**（3.0 g，7.17 mmol）及化合物 **2**（1.50 g，7.20 mmol）於 20 mL 乙腈中製成之溶液在室溫下攪拌 16 小時。將反應混合物濃縮且傾入庚烷中，得到產物，命名為 **DTTe-HPTFBS (4)**。此兩性離子（4）可用作光阻組合物中之光酸產生劑。

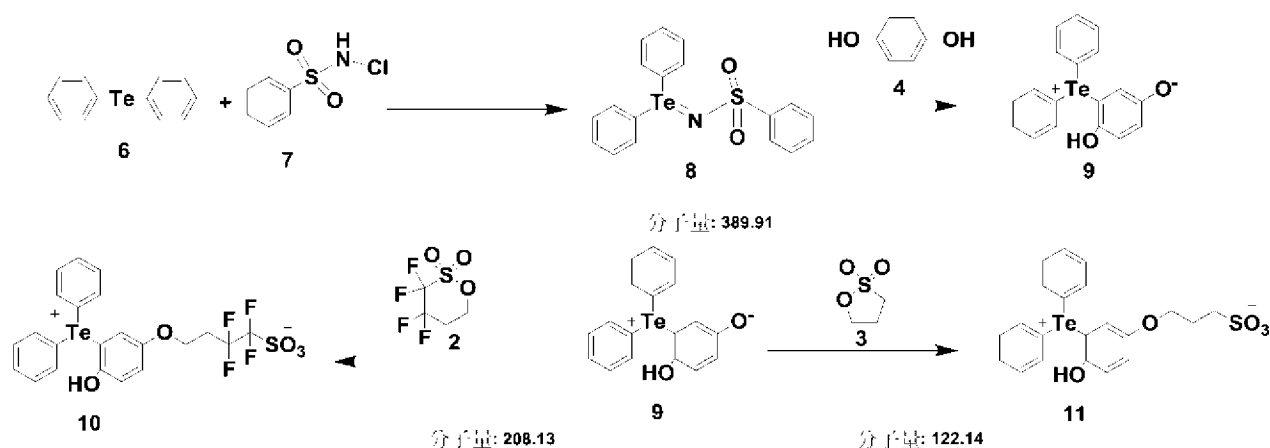
【0068】實例 1B：描述命名為 **DTTe-HPPrS (5)** 之兩性離子化合物之合成的反應展示於以下流程 1 中。化合物 **1** 之合成描述於 Naddaka, V.I.等人 Zhurnal Organicheskoi Khimii, 23(4), 887-8; 1987 中。將由化合物 **1**（3.0 g，7.17 mmol）及化合物 **3**（0.87 g，7.17 mmol）於 20 mL 乙腈中製成之溶液在室溫下攪拌 16 小時。將反應混合物濃縮且傾入庚烷中，得到 **DTTe-HPPrS (5)**。此兩性離子（5）可用作光阻組合物中之光酸產生劑。



流程 1

【0069】實例 1C：描述命名為 **DPTe-HPTFBS (10)** 之兩性離子化合物之合成的反應步驟展示於流程 2 中。化合物 **8** 的合成如 Naddaka, V.I.等人 Zhurnal Organicheskoi Khimii, 25(2), 367-72; 1989 中所描述而實現。化合物 **9** 藉由改編 Naddaka, V.I.等人 Zhurnal Organicheskoi Khimii, 23(4), 887-8; 1987 所報導之程序而製備。將由化合物 **9** (5.0 g, 12.82 mmol) 及化合物 **2** (2.66 g, 12.82 mmol) 於 25 mL 乙腈中製成之溶液在室溫下攪拌 16 小時。將反應混合物濃縮且傾入庚烷中，得到產物，命名為 **DPTe-HPTFBS (10)**。此兩性離子 (10) 可用作光阻組合物中之光酸產生劑。

【0070】實例 1D：描述命名為 **DPTe-HPPrS (11)** 之兩性離子化合物之合成的反應展示於以下流程 2 中。將由化合物 **1** (5.0 g, 12.82 mmol) 及化合物 **3** (1.56 g, 12.82 mmol) 於 20 mL 乙腈中製成之溶液在室溫下攪拌 16 小時。將反應混合物濃縮且傾入庚烷中，得到產物 **DPTe-HPPrS (11)**。此兩性離子 (11) 可用作光阻組合物中之光酸產生劑。



流程 2

實例 2：EUV 透射計算

【0071】藉由透射計算資料，例示使用新型含碲兩性離子對膜在 EUV 輻射下之吸收的影響。由組合物實例製成之膜在 EUV 曝光 (13.5 nm) 下的透射由

Lawrence Berkeley National Laboratory 網站之 the Center for X-Ray Optics 藉由輸入計算之組成分子式而計算得到。

【0072】假定膜密度為 1 g/cm^3 ，關於 60 nm 膜厚度計算由兩性離子化合物（展示於圖 2 中）製成之膜的計算透射%。使用此等參數，由含銻兩性離子（DPS-PTFBS）製成之膜的透射率為 76.30% ，且由含碲兩性離子 DPTe-PTFB 製成之膜的透射%為 69.20% 。此表明，相比於硫類似物，含碲兩性離子化合物之透射率更小或吸收率更大。

【0073】假定膜密度為 1.2 g/cm^3 ，關於 60 nm 膜厚度計算由包括聚合物及光活性兩性離子之組合物製成的膜之計算透射%。表 1 展示包括基質聚合物 P1（展示於圖 2 中）及兩性離子光酸產生劑化合物之組合物的計算透射%。比較組合物 C1 至 C3 包括聚合物 P1 及分別為 5 、 10 或 $15\text{ mol\%}$ 之含銻兩性離子（DPS-PTFBS）。本發明組合物 I1 至 I3 包括聚合物 P1 及分別為 5 、 10 及 $15\text{ mol\%}$ 之含碲兩性離子 DPTe-PTFB。

【0074】自表 1 可看出，對於包括本發明實例之調配物，獲得較小的透射率。

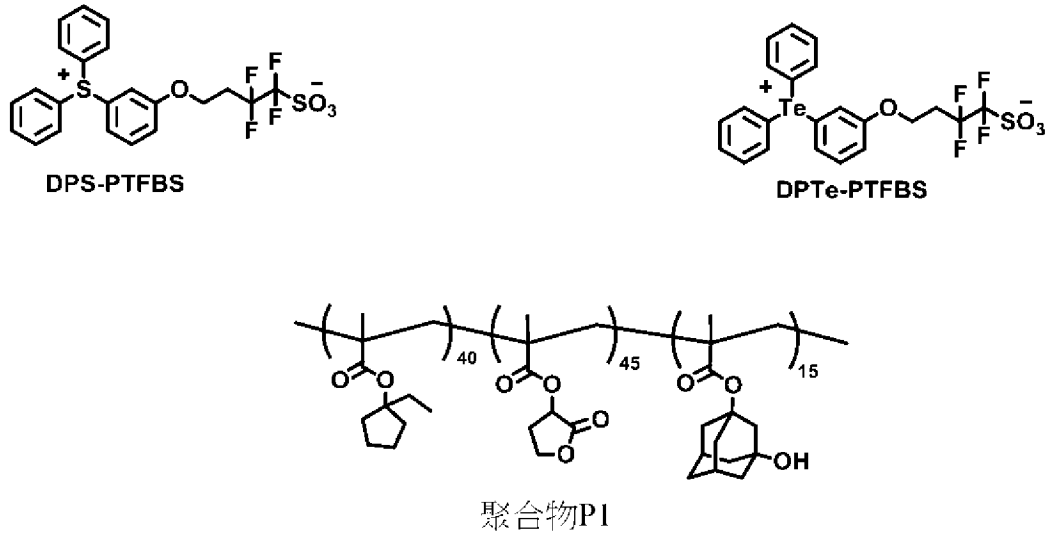


圖 2

表 1

組合物	聚合物	PAG	組合物中之 PAG mol%	FT = 60 nm 下之 13.5 nm T 透射率%
C1 (比較)	P1	DPS-PTFB	5	74.28
C2 (比較)	P1	DPS-PTFB	10	74.04
C3 (比較)	P1	DPS-PTFB	15	73.83
I1	P1	DPTe-PTFB	5	72.90
I2	P1	DPTe-PTFB	10	71.74
I3	P1	DPTe-PTFB	15	70.69



I683801

【發明摘要】

【中文發明名稱】兩性離子化合物及包括其之光阻

【英文發明名稱】ZWITTERION COMPOUNDS AND PHOTORESISTS

COMPRISING SAME

【中文】

提供新型 Te-兩性離子化合物，包含可用於極紫外微影之光活性碲鹽化合物。

【英文】

New Te-zwitterion compounds are provided, including photoactive tellurium salt compounds useful for Extreme Ultraviolet Lithography.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】

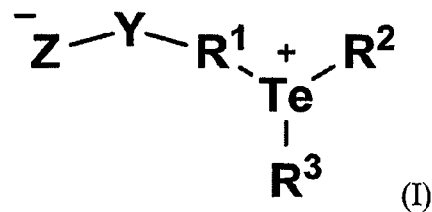
無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種兩性離子，其包括 1) 一或多個 Te 原子及 2) 陰離子及陽離子基團，所述基團均與單一化合物組分共價鍵結，其中所述一或多個 Te 原子之 Te 原子形成兩性離子之陽離子部分。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的兩性離子，其中所述兩性離子對應於以下

下式 (I)：

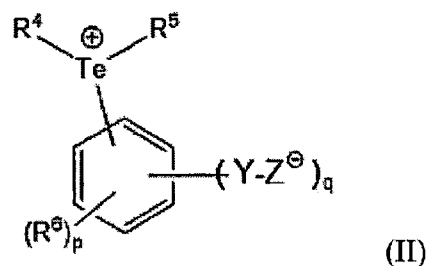


其中 R^1 、 R^2 及 R^3 各自為相同或不同的非氫取代基，且 R^1 、 R^2 及 R^3 中之兩者或更多者視情況可結合在一起以形成環；

Y 不存在或為連接基團；且

Z 為陰離子基團。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述的兩性離子，其中所述兩性離子對應於下式 (II)：



其中在式 (II) 中：

R^4 、 R^5 及各 R^6 為相同或不同的非氫取代基；

p 為 0 至 5 之整數；

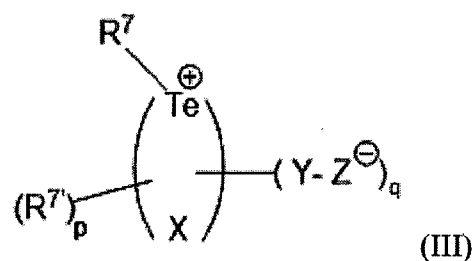
Y 不存在或為連接基團；

Z 為陰離子基團；且

q 為 0 或 1，且 p 及 q 之總和不超過 5，且若 q 為 0，則 R⁴ 及/或 R⁵ 包括陰離子基團。

【第4項】如申請專利範圍第 3 項所述的兩性離子，其中 R⁴ 及/或 R⁵ 包括陰離子基團。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項所述的兩性離子，其中所述兩性離子對應於下式 (III)：



其中：

X 為單鍵或連接基團，其與所描繪之 Te 原子一起形成單環基團或多稠環或聯環結構；

R⁷ 為非氫取代基；

各 R⁷ 為相同或不同的非氫環取代基；

Y 不存在或為連接基團；且

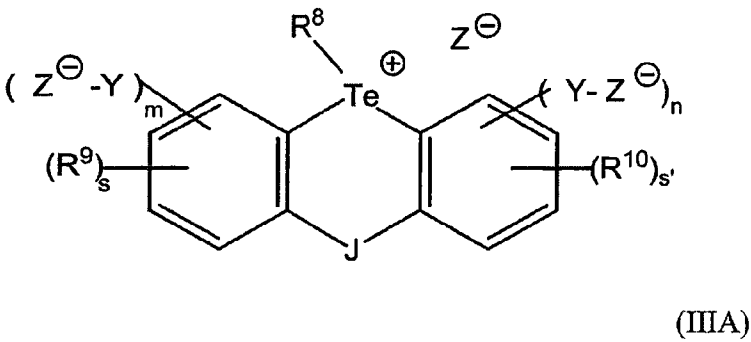
Z 為陰離子基團；

p 為等於 0（其中不存在 R⁷ 基團）至環成員所允許之最高價的整數；

q 為 0 或正整數，且若 q 為 0，則 R⁷ 包括陰離子基團。

【第6項】如申請專利範圍第 5 項所述的兩性離子，其中 R⁷ 包括陰離子基團。

【第7項】如申請專利範圍第 1 項所述的兩性離子，其中所述兩性離子對應於下式 (IIIA)：



其中：

R⁸ 為非氫取代基；

R⁹ 及 R¹⁰ 為相同或不同的非氫環取代基；

J 單鍵或連接基團；

s 及 s'各自獨立地為 0、1、2、3 及 4 之整數；

Y 不存在或為連接基團；

Z 為陰離子基團；且

各 m 及 n 為 0 或 1，且 m 及 n 之總和不超過 1；且若 m 及 n 中之每一者為 0，則 R⁸ 包括陰離子基團。

【第8項】 如申請專利範圍第 7 項所述的兩性離子，其中 R⁸ 包括陰離子基團。

【第9項】 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的兩性離子，其中所述兩性離子包括可聚合基團及/或一或多個酸不穩定基團。

【第10項】 一種光阻組合物，包括樹脂及一或多種如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所述的兩性離子。

【第11項】 如申請專利範圍第 10 項所述的光阻組合物，其中所述光阻組合物包括不同於所述一或多種兩性離子的一或多種酸產生劑化合物。

【第12項】 一種提供光阻浮雕圖像之方法，包括：

a) 在基板上塗覆如申請專利範圍第 10 項或第 11 項所述的光阻組合物之

塗層；及

b) 使所述光阻組合物層曝露於活化輻射且使所述曝光之光阻組合物塗層顯影。