

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200480022460.9

[51] Int. Cl.

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/30 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100549051C

[22] 申请日 2004.6.25

[21] 申请号 200480022460.9

[30] 优先权

[32] 2003.6.26 [33] US [31] 60/483,310

[86] 国际申请 PCT/US2004/020351 2004.6.25

[87] 国际公布 WO2005/003198 英 2005.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.5

[73] 专利权人 捷时雅株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 D·伯努瓦 A·萨菲尔

H·-T·常 D·查莫特 西村功

征矢野晃雅 岡本健司 王 勇

[56] 参考文献

US6440636B1 2002.8.27

CN1316675A 2001.10.10

CN1312489A 2001.9.12

US2003180662A1 2003.9.25

审查员 谢志赟

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 5 页 说明书 55 页

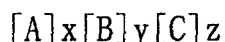
[54] 发明名称

光刻胶聚合物组合物

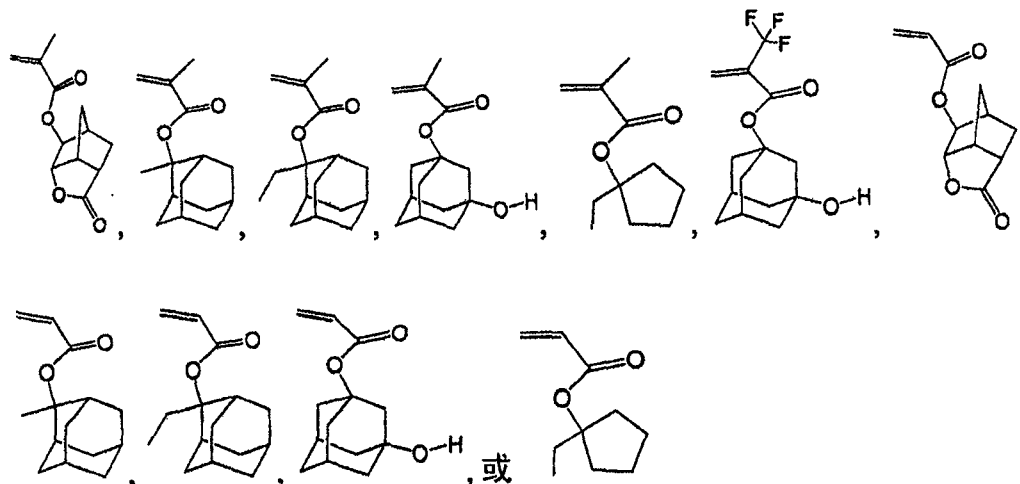
[57] 摘要

本发明涉及通过活性自由基聚合方法制备光刻胶聚合物。使用位阻大的酯单体作为聚合组分。聚合加工条件包括使用链转移剂。描述了包含杂原子的聚合物端基的解离。

1. 一种光刻胶组合物，包含光致产酸剂和包含下式的聚合物树脂：

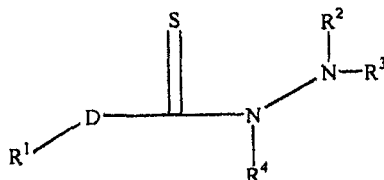


式中，A、B和C各自独立地是以下结构式之一：



其中，x为0-200，包括端点，y为1-200，包括端点，z为1-200，包括端点，条件是 $B \neq C$ ；

所述聚合物通过在具有以下结构式的链转移剂存在下的活性自由基方法制备，



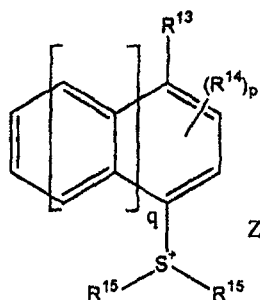
式中， R^1 是在加成-裂解反应中能以自由基形式除去的任何基团；

R^2 和 R^3 各自独立地选自：氢、烃基、取代的烃基、含杂原子烃基和取代的含杂原子烃基，以及它们的组合， R^2 和 R^3 任选地一起形成双键上任选带有取代基的烯基部分；

R^4 选自：氢、烃基、取代的烃基、含杂原子烃基和取代的含杂原子烃基，以及它们的组合；任选地， R^4 与 R^2 和/或 R^3 组合形成环结构，所述环有3-50个非氢原子；

D是硫、硒或碲，

所述聚合物的多分散性指数小于 1.7，重均分子量为 3,000-20,000，
所述光致产酸剂包括下面结构式所示的那些化合物：



式中， R^{13} 表示氢原子、羟基、有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基、有 1-10 个碳原子的直链或支链烷氧基、或有 2-11 个碳原子的直链或支链烷氧基羰基， R^{14} 表示氢原子或有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基， p 是 0-3 的整数， R^{15} 各自独立表示有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基、有一个或多个取代基的苯基或萘基或两个 R^{15} 基团一起形成有 2-10 个碳原子的取代的或未取代的二价基团， q 是 0-2 的整数， Z 表示阴离子；

以及鎧盐化合物，

上述“取代的”是指在基团中的烃基、亚烃基、烷基、烯基或其它部分中连接到碳原子的至少一个氢原子被一个或多个以下基团取代：羟基、烷氧基、硫代、磷基、氨基、卤代、甲硅烷基。

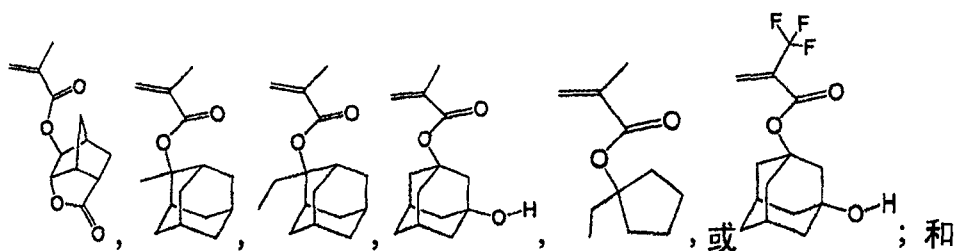
相对于 100 重量份聚合物树脂，产酸剂的用量为 0.1-20 重量份。

2. 如权利要求 1 所述的光刻胶组合物，其特征在于， x 至少为 1。

3. 如权利要求 1 所述的光刻胶组合物，其特征在于，所述聚合物的多分散性指数为 1.2-1.4。

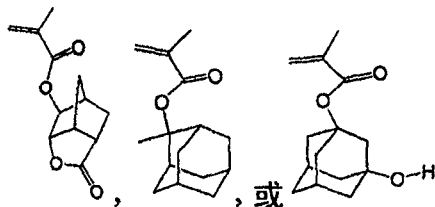
4. 如权利要求 1 所述的光刻胶组合物，其特征在于，所述聚合物的重均分子量为 3,000-10,000。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的光刻胶组合物，其特征在于，A、B 和 C 各自独立地是以下结构式之一：



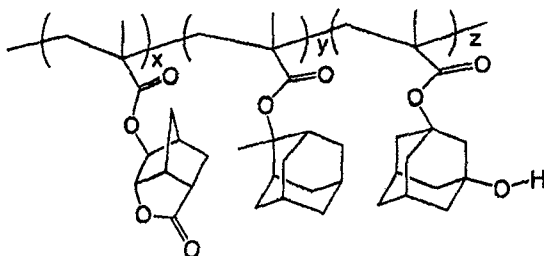
X 至少为 1。

6. 如权利要求 1-4 中任一项所述的光刻胶组合物，其特征在于，A、B 和 C 各自独立地是以下结构式之一：



X 至少为 1。

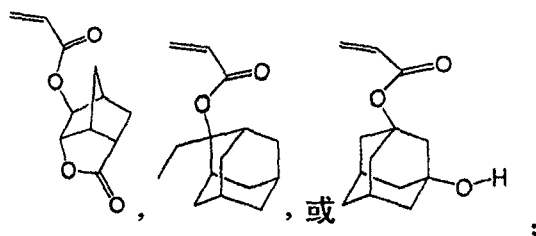
7. 如权利要求 6 所述的光刻胶组合物，其特征在于，结构式是以下结构式



8. 如权利要求 7 所述的光刻胶组合物，其特征在于，所述聚合物的重均分子量为 3,000-10,000。

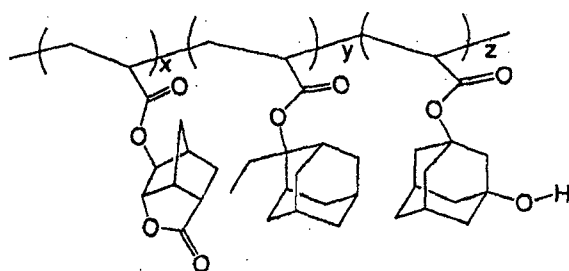
9. 如权利要求 7 所述的光刻胶组合物，其特征在于，所述聚合物的多分散性指数为 1.3。

10. 如权利要求 1-4 中任一项所述的光刻胶组合物，其特征在于，A、B 和 C 各自独立地是以下结构式之一：



X 至少为 1。

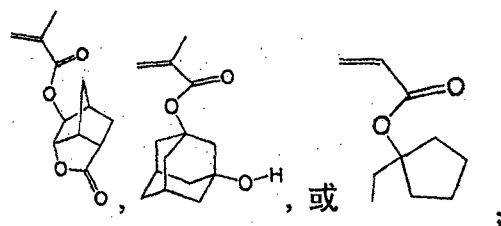
11. 如权利要求 10 所述的光刻胶组合物，其特征在于，所述结构式是以下结构式之一：



12. 如权利要求 11 所述的光刻胶组合物, 其特征在于, 所述聚合物的重均分子量为 3,000-12,000。

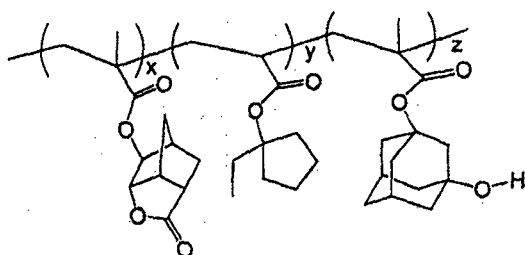
13. 如权利要求 11 所述的光刻胶组合物, 其特征在于, 所述聚合物的多分散性指数为 1.1-1.2。

14. 如权利要求 1-4 中任一项所述的光刻胶组合物, 其特征在于, A、B 和 C 各自独立地是以下结构式之一:



X 至少为 1。

15. 如权利要求 14 所述的光刻胶组合物, 其特征在于, 结构式是以下结构式



16. 如权利要求 15 所述的光刻胶组合物, 其特征在于, 所述聚合物的重均分子量为 3,000-12,000。

17. 如权利要求 15 所述的光刻胶组合物, 其特征在于, 所述聚合物的多分散性指数为 1.1-1.2。

18. 如权利要求 1-4 中任一项所述的光刻胶组合物, 其特征在于, 所述聚合物的末端位包含硫代羰基硫代部分。

19. 如权利要求 1-4 中任一项所述的光刻胶组合物, 其特征在于, 所述聚

合物的末端位包含具有以下结构式的端基



其中 R' 是 CN 或 COOMe,  表示该键合碳键直接连接到酯氧上。

光刻胶聚合物组合物

发明背景

在以制造集成电路器件为代表的微细加工领域，需要能微细加工线路宽小于或等于 $0.20\mu\text{m}$ 的光刻技术，以提高集成的程度。

常规光刻方法利用近紫外线如 i-谱线辐射。但是，很难用近紫外线进行低于 $1/4$ 微米线路宽度的微细加工。

因此，为能微细加工宽度小于或等于 $0.20\mu\text{m}$ 的线路，已经研究利用更短波长的辐射。由汞灯和准分子激光器的明线光谱为代表的远紫外线，X-射线，电子束等可以短波长辐射得到。其中，引起人们注意的是 KrF 准分子激光器(波长: 248 nm)和 ArF 准分子激光器(波长: 193 nm)。

对作为能应用于准分子激光器辐射的抗蚀剂，已经提出许多种利用具有酸离解性官能团的组分与能在辐射(下面称作“曝光”)时产生酸的产酸组分(下面称作“光致产酸剂(photoacid generator)”)之间的化学放大作用的抗蚀剂。这样的抗蚀剂下面称作化学放大的抗蚀剂。

日本专利公报 No. 2-27660 公开一种含聚合物的化学放大的抗蚀剂，该聚合物具有羧酸叔丁酯基或苯酚的碳酸叔丁基酯基以及光致产酸剂。聚合物中的叔丁酯基或碳酸叔丁酯基通过曝光时产生的酸的作用离解，使该聚合物具有酸性基团如羧基或酚羟基。结果，抗蚀剂膜的曝光后区域变得容易溶解在碱性显影剂中。

通常，常用的 KrF 化学放大抗蚀剂含有酚树脂作为基本树脂。但是，酚树脂由于其芳环对 ArF 激光光线的强吸收而不适于用在 ArF 光刻胶中，使得没有足量的 ArF 激光光线有效到达抗蚀剂膜的下部，因此辐照剂量在抗蚀剂膜上部增加，而在下部减小。结果，显影后抗蚀剂图案是梯形(trapezoidol)，产生的抗蚀剂图案在上部较细，下部较粗。一般不能获得足够的分辨率。如果显影后的抗蚀剂图案的形状是梯形，在随后的步骤如蚀刻步骤或离子注入步骤不能达到所需的尺寸精度。而且，如果抗蚀剂图案的上部形状不是矩形，干蚀刻除去抗蚀剂的速率增加，从而难以控制蚀刻条件。

通过提高抗蚀剂膜的辐射透射率可改进抗蚀剂图案的形状。例如，从辐射

透射率考虑，(甲基)丙烯酸酯树脂，如聚甲基丙烯酸甲酯是优选的树脂，因为(甲基)丙烯酸酯树脂具有高的远紫外线的穿透性。例如日本专利申请公开 No. 4-226461 揭示一种使用甲基丙烯酸酯树脂的化学放大抗蚀剂。然而，这种组合物因为不存在芳环而不具有充分的耐干蚀刻性，尽管该组合物具有良好的微细加工性能。这使得很难以高精度进行干蚀刻。因此，以这种方式不能提供具有辐射穿透性和耐干蚀刻性的组合物。

对提高化学放大抗蚀剂的耐干蚀刻性又不损害辐射穿透性的方法，已研究了一种在抗蚀剂聚合物的树脂组分中引入脂环来替代芳环的方法。例如，日本专利申请公开 No. 7-234511 揭示一种使用有脂环的(甲基)丙烯酸酯树脂的化学放大抗蚀剂。

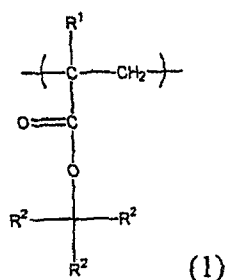
为进一步提高 ArF 光刻胶的性能，可在上述树脂中引入一种或多种重复单元。例如，日本专利 3042618 公开一种使用引入具有内酯骨架的重复单元的树脂的化学放大抗蚀剂。日本专利申请公开 No. 2002-296783A 揭示一种引入不是上述的重复单元的树脂的化学放大抗蚀剂。

然而，迄今讨论的基于(甲基)丙烯酸酯的光刻胶树脂是采用常规的自由基聚合反应方法制备的。由于其中单体在它们的化学结构方面在分子尺寸以及极性上都完全不同，通过常规自由基聚合反应进行共聚，树脂的分子特性方面产生以下一些缺点：(1)宽的多分散性；(2)在聚合物链之间的单体偏差(monomer drift)；(3)难以控制聚合反应的再现性。

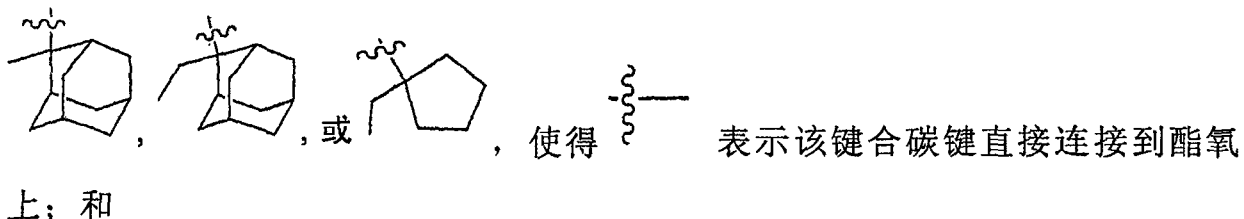
因此，需要一种解决目前可得的光刻胶聚合物树脂的一个或多个上述缺点的聚合物树脂。

发明概述

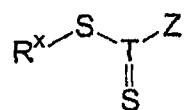
一方面，本发明涉及一种光刻胶组合物，该组合物包含：(B)光致产酸剂，(A)具有结构式(1)的聚合物树脂：



式中, R^1 表示氢原子或甲基, 各 R^2 分别表示直链或支链的, 未取代或取代的有 1-4 个碳原子的烷基, 或桥连或未桥连的, 未取代或取代的有 4-20 个碳原子的单价脂环烃基, 条件是至少一个 R^2 是直链或支链的有 1-4 个碳原子的烷基, 或任何两个 R^2 组合并与这两个 R^2 基团连接的碳原子一起形成桥连或未桥连的, 未取代或取代的有 4-20 个碳原子的二价脂环烃基, 其余 R^2 为直链或支链, 未取代或取代的有 1-4 个碳原子的烷基, 或 $-C(R^2)_3$, 是以下的中一种:



聚合物通过在具有以下结构式的链转移剂(CTA)存在下的活性自由基方法制备:

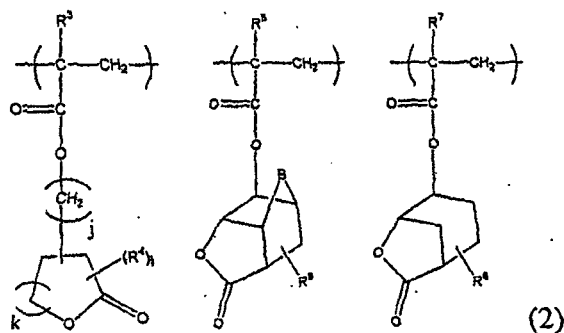


式中, R^x 是容易以其自由基形式被排除的基团, T 是碳或磷, Z 是能活化 C=S 双键, 有助于可逆自由基加成裂解反应的任何基团。

某些实施方式中, Z 选自: 烃基、取代的烃基、含杂原子烃基、取代的含杂原子烃基, 以及它们的组合。

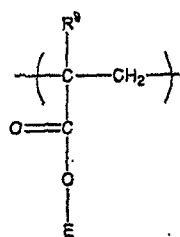
其它实施方式中, Z 选自: 氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基、任选取代的烯基、任选取代的酰基、任选取代的芳酰基、任选取代的烷氧基、任选取代的杂芳基、任选取代的杂环基、任选取代的烷基磺酰基、任选取代的烷基亚磺酰基、任选取代的烷基磷酰基、任选取代的芳基亚磺酰基和任选取代的芳基磷酰基。

又一方面, 光刻胶聚合物组合物的聚合物树脂还可以包含至少一个选自以下的第二重复单元:



式中, R^3 表示氢原子或甲基, R^4 是有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基, 或被一个或多个烷氧基、烷基羰氧基或桥氧基(oxo group)取代的有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基, 存在两个或多个 R^4 基团时, 它们可以相同或不同, i 是 0 至 $(3+k)$ 的整数, j 是 0 或 1, k 是 1-3 的整数, R^5 表示氢原子或甲基, B 是亚甲基、氧原子或硫原子, R^6 表示氢原子、有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基、或被一个或多个烷氧基、烷基羰氧基或桥氧基取代的有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基, R^7 表示氢原子或甲基, R^8 表示氢原子、有 1-6 个碳原子的烷基、或被一个或多个烷氧基、烷基羰氧基或桥氧基取代的有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基。

光刻胶组合物的聚合物树脂还可以包含至少一个具有以下结构式的其它重复单元,



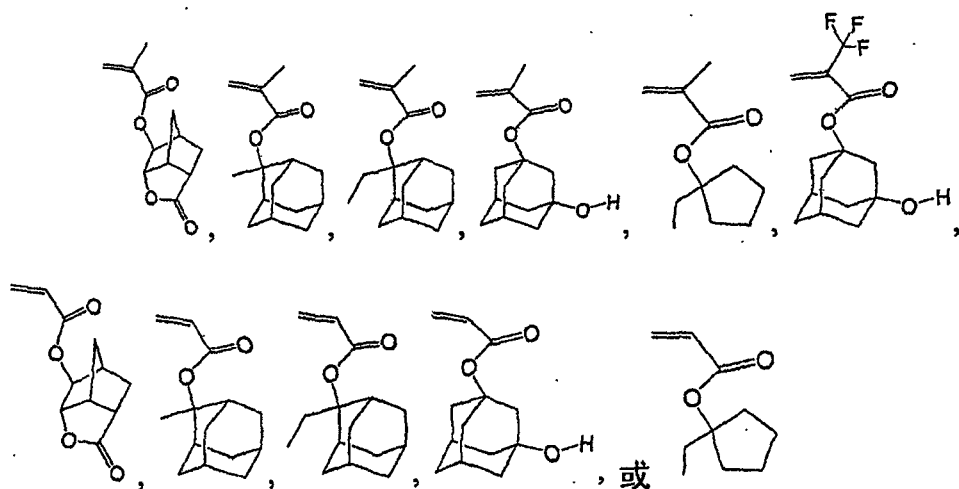
式中, E 表示一个来自未桥连或桥连的, 未取代或取代的脂环烃的基团, R^9 是氢原子、三氟甲基或甲基。

光刻胶组合物的聚合物树脂的分子量一般约为 2,000-30,000。此外, 聚合物树脂的多分散性一般小于或等于约 1.5。最后, 采用本发明方法制备的聚合物树脂通常包含通过本说明书披露的方法解离的 CTA 片段。

另一方面, 本发明涉及一种光刻胶组合物, 该组合物包含光致产酸剂和具有以下通式的聚合物树脂,



式中, A、B 和 C 各自独立地是以下中的一个

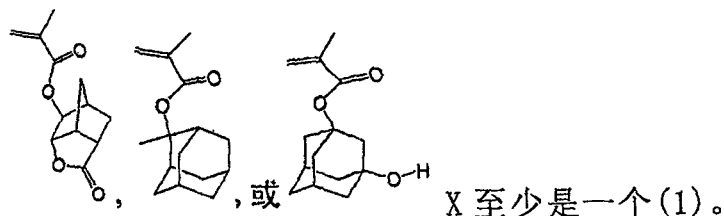


更具体地, “x” 约为 0-200(包括端点), “y” 约为 1-200(包括端点), “z” 约为 1-200(包括端点)。一般而言, 本发明聚合物是无规共聚物, 能以间歇法或半连续聚合反应条件下制备。

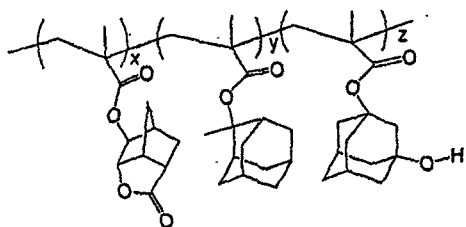
在本发明聚合物的某些方面, x 至少为 1。

本发明的其它方面, 光刻胶组合物的聚合物的多分散性指数小于约 1.7, 更具体地, 约为 1.2-1.4。本发明聚合物的分子量(Mw)约为 2,000-30,000。

在一个实施方式中, A、B 和 C 各自分别选自以下

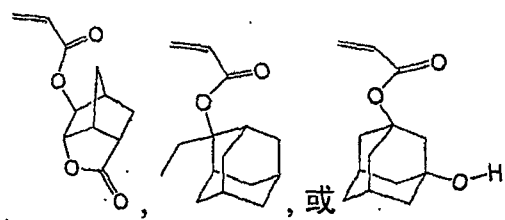


在一个特定实施方式中, A、B 和 C 彼此不同 ($A \neq B \neq C$)。例如, 以三种不同甲基丙烯酸类单体(A、B 和 C)制备的一个聚合物例子是

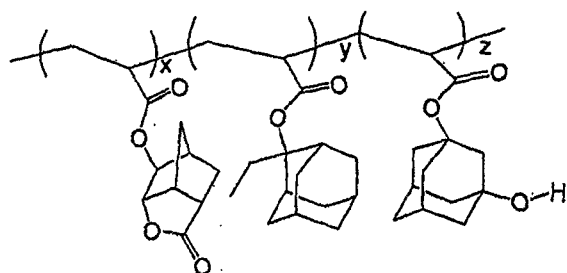


(II)。本领域技术人员应理解, 在聚合物通式 $[A]_x [B]_y [C]_z$ 中, A、B 和 C 的单体亚单元已通过它们各自的不饱和烯烃部分聚合成产物聚合物树脂。

另一个实施方式中, A、B 和 C 各自分别选自以下

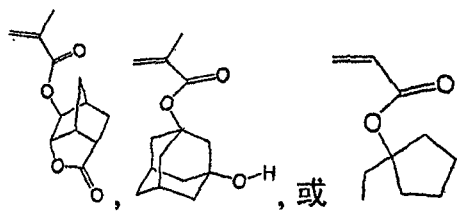


，其中，x 至少是一个(1)。例如，以三种不同丙烯酸类单体(A、B和C)制备的聚合物可由

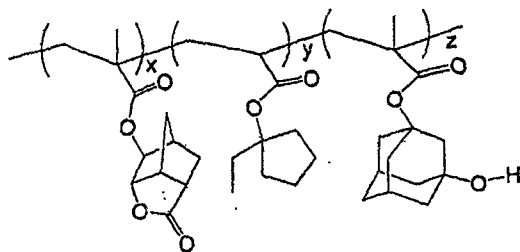


(III) 聚合物树脂表示。

在又一个实施方式中，A、B和C各自分别选自以下



，其中，x 至少是一个(1)。例如，以三种不同丙



(IV)

烯酸类单体(A、B和C)制备的聚合物可由

聚合物树脂表示。因此，制备了具有位阻大的酯基(sterically bulky ester group)的丙烯酸和甲基丙烯酸类的酯以及它们的混合物，它们包括在本发明之内并可用于例如，涂层应用，如光刻胶材料。

本发明某些方面，光刻胶组合物的聚合物树脂不溶于或很少溶于碱，但通过一种酸的作用可成为碱溶的。

本发明的其它方面，光刻胶组合物的聚合物树脂(丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物)的末端位置包含硫代羰基硫代(thiocarbonylthio)部分。硫代羰基硫代部分还可以处于解离条件，在一个实施方式中，聚合物的末端位包含具有式



的端基，其中的 R' 是 CN 或 COOMe。或者，依据选择的条件，端位可被

氢原子、单体单元或被 RAFT 基团封端(capped)。

虽然公开了多个实施方式，由下面的详细说明，本发明的其它一些实施方式对本领域技术人员而言将是显而易见的，该详细说明表明并描述了本发明的说明性的实施方式。在不偏离本发明的精神和范围下，能在许多显而易见方面对本发明进行修改。因此，附图和详细说明被认为实质上是说明性，不构成限制。

详细说明

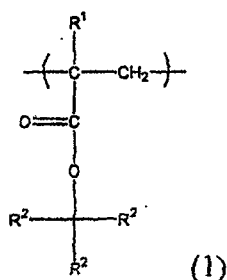
在 193 或 157 nm 的高吸收限制了光穿透到抗蚀剂中，并且不能使抗蚀剂在其底部完全曝光。未完全曝光的抗蚀剂不能完全成像。如果使抗蚀剂足够薄来确保完全曝光，则其厚度不足以承受随后的加工步骤如等离子体蚀刻或离子注入。为校正这一问题，抗蚀剂的设计者常采取多层抗蚀剂的方式，将足够薄的抗蚀剂沉积在光反应性更大的第二抗蚀剂上面。虽然这些复合抗蚀剂是有效的，但是在显影期间分辨率受到曝光区的蚀刻不足(undercutting)和变宽的不利作用。本发明提供的材料和方法能制造单层或多层的薄抗蚀剂，它们足够薄，使光能穿透到抗蚀剂的底部，而其厚度又足以能承受蚀刻和/或后曝光的其它加工步骤。可以使用常用的水性显影剂，在曝光于辐射能源后除去曝光后可碱溶的聚合物。

用 Rayleigh 公式定义形成光刻图案的能力，式中的 R 代表光学系统的分辨率或线宽。Rayleigh 公式如下：

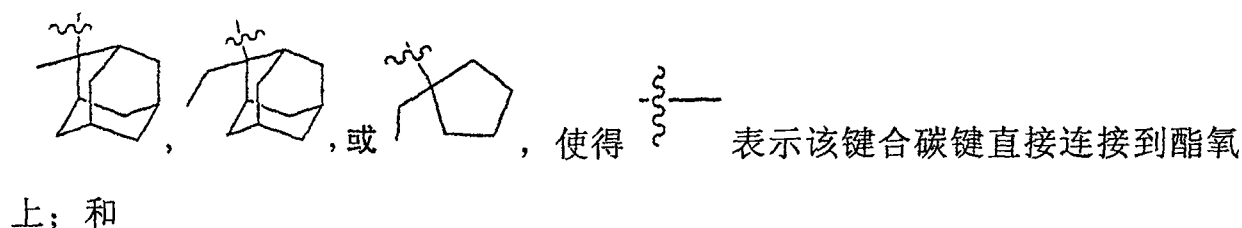
$$R=k\lambda/NA$$

式中， λ 代表曝光的光波长，NA 是透镜的数值孔径，k 是工艺因数(process factor)。由 Rayleigh 公式可以理解，曝光的光波长 λ 值必须减小，以达到较高分辨率或较小 R。例如，众所周知高压汞蒸气灯发射波长为 365 nm 的确定谱带辐射(“i-谱线”)。汞蒸气灯一直被用作光源，用来制造积分小于或等于 64M 比特的动态随机存取存储器(DRAM)。类似地，KrF 准分子激光器发射波长 248nm 的辐射能，这种激光器通常用于大规模生产 256 比特 DRAM 器件。这种制造方法要求的加工尺寸小于 0.25 微米。为制造积分大于 1G 比特的 DRAM，需要甚至更短的波长。这些器件要求加工尺寸小于 0.2 微米。为此，目前正在研究其它准分子激光器，如波长 222nm 的 KrCl 激光器、波长 193nm 的 ArF 激光器、波长 157nm 的 F2 激光器。

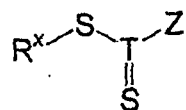
本发明一方面提供光刻胶组合物，该组合物包含光致产酸剂和具有下面结构式(1)聚合物树脂，



式中， R^1 表示氢原子或甲基，各 R^2 独立地表示直链或支链，未取代或取代的有1-4个碳原子的烷基，或桥连或未桥连的，未取代或取代的有4-20个碳原子的单价脂环烃基，条件是至少一个 R^2 基团是直链或支链的有1-4个碳原子的烷基，或任何两个 R^2 基团组合并与这两个 R^2 基团连接的碳原子一起形成桥连或未桥连的，未取代或取代的有4-20个碳原子的二价脂环烃基，其余 R^2 为直链或支链，未取代或取代的有1-4个碳原子的烷基，或 $-\text{C}(\text{R}^2)_3$ ，是以下中的一种：



聚合物通过在具有以下结构式的链转移剂(CTA)存在下的活性自由基方法制备：



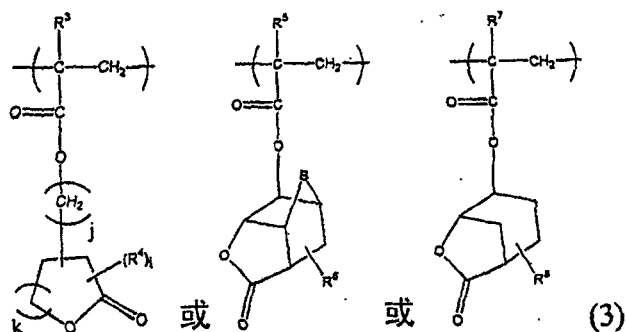
式中， R^x 是容易以其自由基形式被排除的基团， T 是碳或磷， Z 是能活化 $\text{C}=\text{S}$ 双键，有助于可逆自由基加成裂解反应的任何基团。

某些实施方式中， Z 选自：烃基、取代的烃基、含杂原子烃基、取代的含杂原子烃基、以及它们的组合。

其它实施方式中， Z 选自：氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基、任选取代的烯基、任选取代的酰基、任选取代的芳酰基、任选取代的烷氧基、任选取代的杂芳基、任选取代的杂环基、任选取代的烷基磺酰基、任选取代的烷基亚磺酰基、任选取代的烷基磷酰基、任选取代的芳基亚磺酰基、和任选取代的

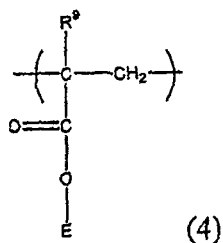
芳基膦酰基。

在另一个方面，光刻胶组合物包含光致产酸剂和聚合物树脂，所述聚合物树脂还可包含至少一个以下结构式的第二重复单元



式中， R^3 表示氢原子或甲基， R^4 是有1-6个碳原子的直链或支链烷基，或被一个或多个烷氧基、烷基羰氧基或桥氧基取代的有1-6个碳原子的直链或支链烷基，存在两个或多个 R^4 基团时，它们可以相同或不同， i 是0至 $(3+k)$ 的整数， j 是0或1， k 是1-3的整数， R^5 表示氢原子或甲基， B 是亚甲基、氧原子、或硫原子， R^6 表示氢原子、有1-6个碳原子的直链或支链烷基、或被一个或多个烷氧基、烷基羰氧基或桥氧基取代的有1-6个碳原子的直链或支链烷基， R^7 表示氢原子或甲基， R^8 表示氢原子、有1-6个碳原子的直链或支链烷基、或被一个或多个烷氧基、烷基羰氧基或桥氧基取代的有1-6个碳原子的直链或支链烷基。

光刻胶组合物的聚合物树脂还可以包含至少一个具有下面结构式(4)的其它重复单元，



式中 E 表示来自未桥连或桥连的，未取代或取代的脂环烃的基团， R^9 是氢原子、三氟甲基或甲基。

光刻胶组合物的聚合物树脂的分子量一般约为2,000-30,000。此外，聚合物树脂的多分散性一般小于或等于约1.5。最后，采用本发明方法制备的聚合物树脂包括通过本说明书披露的方法解离的CTA片段。

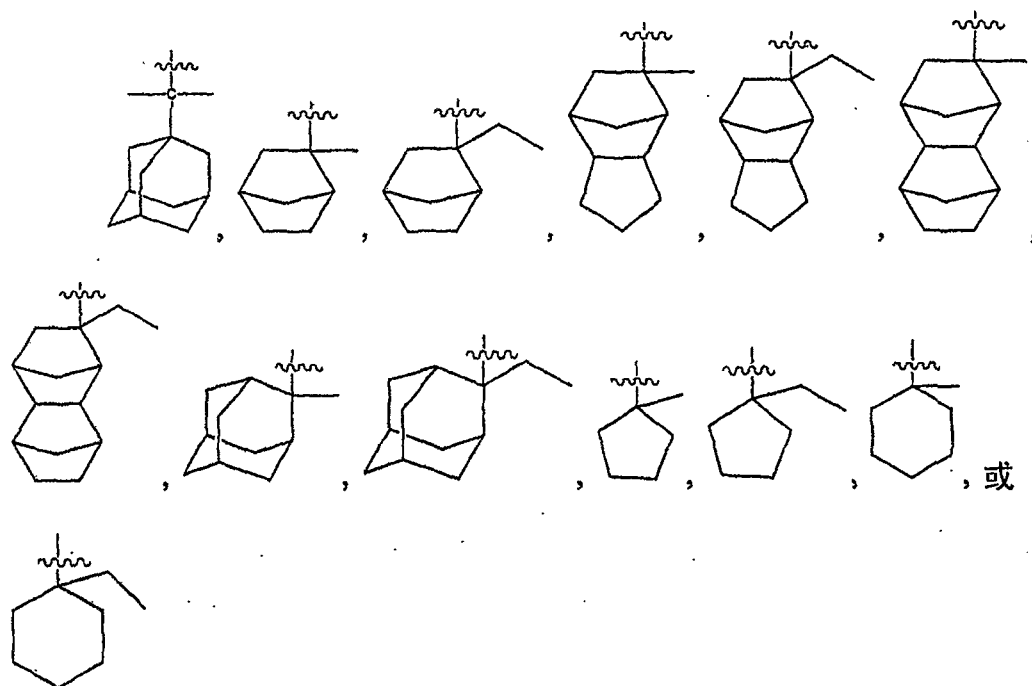
应理解所有单体(和来自本文述及的聚合物的单体单元)的组合均在本发明范围之内。

在光刻胶组合物的一个方面, 聚合物树脂不溶于或几乎不溶于碱, 但通过酸的作用可成为碱溶的。如上所述的具有通式(1)的聚合物树脂可在 CTA 存在下由 LFRP 制备, 如本说明书中所述。下面, 这种聚合物树脂被称作“聚合物树脂(A)”。

本文所用术语“不溶于或几乎不溶于碱”表示这样的特性, 在用包含光刻胶组合物的树脂(A)的辐射敏感树脂组合物形成的抗蚀剂膜来形成抗蚀剂图案时采用的碱显影条件下对只由光刻胶组合物的树脂(A)组成的抗蚀剂膜进行显影的情况, 显影后保留了最初膜厚度的 50% 或更多。

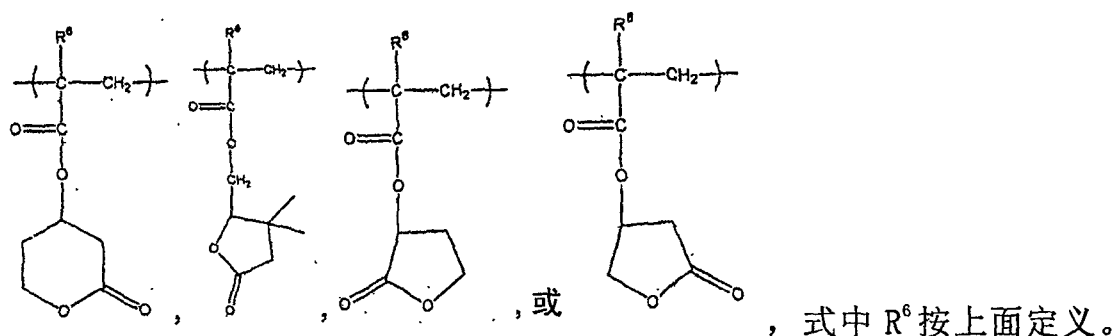
光刻胶组合物的聚合物树脂(A)可包含一种或多种在本说明书中所述的其它重复单体单元。例如, 这些重复单元包括上面所述具有上述结构式(3)的那些单体单元。光刻胶组合物的聚合物树脂(A)还可以包含具有上述结构式(4)的重复单元。

重复单元(1)中 $-C(R^2)_3$ 所示基团的具体例子有, 叔丁基和以下结构式的基团或它们的取代形式:

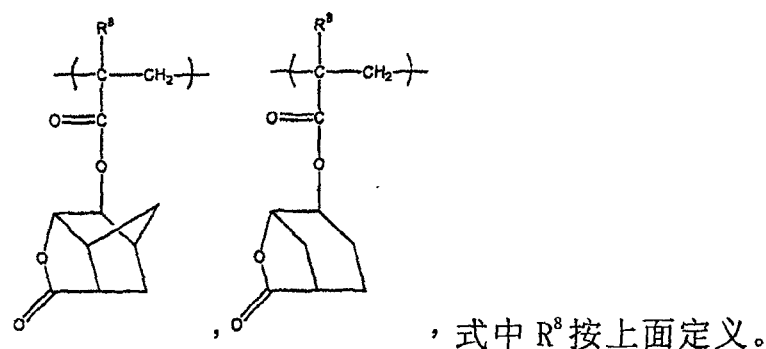


应理解, 上面所示的 $-C(R^2)_3$ 基团可以单独存在或与光刻胶组合物的聚合物树脂(A)中的一个或多个其它单体组合存在。

具有结构式(3)的重复单元的具体例子包括以下结构式的重复单元:



或者, 具有结构式(3)的重复单元的具体例子包括以下结构式的重复单元:



结构式(4)中的 E 是来自未桥连或桥连的脂环烃的基团, 更好地来自: 环己烷、降冰片烷、三环癸烷、金刚烷, 这些基团中的一个或多个氢被甲基取代的化合物。

结构式(4)中 E 结构的合适例子包括: 羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、1-羟基正丙基、2-羟基正丙基、3-羟基正丙基、1-羟基正丁基、2-羟基正丁基、3-羟基正丁基、4-羟基正丁基、3-羟基环戊基、4-羟基环己基、5-羟基-2-降冰片烷基(norbornyl group), 8-羟基-3-三环癸基、8-羟基-3-四环十二烷基、3-羟基-1-金刚烷基(adamantly group)、3-氧代环戊基、4-氧代环己基、5-氧代-2-降冰片烷基、8-氧代-3-环癸基、8-氧代-3-四环十二烷基、4-氧代-1-金刚烷基、氰基甲基、2-氰基乙基、3-氰基正丙基、4-氰基正丁基、3-氰基环戊基、4-氰基环己基、5-氰基-2-降冰片烷基、8-氰基-3-三环癸基、8-氰基-3-四环十二烷基、3-氰基-1-金刚烷基、2-羟基-2,2-二(三氟甲基)乙基、3-羟基-3,3-二(三氟甲基)正丙基、4-羟基-4,4-二(三氟甲基)正丁基、5-[2-羟基-2,2-二(三氟甲基)乙基]-2-降冰片烷基、8-[2-羟基-2,2-二(三氟甲基)乙基]-3-三环癸基、8-[2-羟基-2,2-二(三氟甲基)乙基]-3-四环十二烷基和3-[2-羟基-2,2-二(三氟甲基)乙基]-1-金刚烷基。

上面所示的 E 基团中, 特别优选 5-羟基-2-降冰片烷基、8-羟基-3-三环癸基、3-羟基-1-金刚烷基、5-氰基-2-降冰片烷基、8-氰基-3-三环癸基、3-氰基-1-金刚烷基、5-[2-羟基-2, 2-二(三氟甲基)乙基]-2-降冰片烷基、8-[2-羟基-2, 2-二(三氟甲基)乙基]-3-三环癸基。

光刻胶组合物的树脂(A)中重复单元(1)的百分数约为重复单元总含量的约 10-80 摩尔%, 优选约 20-70 摩尔%, 更优选约 20-60 摩尔%。光刻胶组合物的树脂(A)中重复单元(3)或(4)的总百分数约为重复单元总含量的 20-80 摩尔%, 优选约 20-60 摩尔%, 更优选约 30-60 摩尔%。本说明书中所述可加到光刻胶组合物的树脂(A)的其它重复单元的含量一般约为重复单元总含量的 50 摩尔%或更小, 优选小于或等于 30 摩尔%。

光刻胶组合物的树脂(A)可由 LFRP 制备。

如本说明书中所述, 不饱和单体的聚合反应可以在合适溶剂中, 在链转移剂(CTA)存在下, 和在自由基聚合反应引发剂如氢过氧化物, 二烷基过氧化物, 二酰基过氧化物或偶氮化合物存在下进行。

由凝胶渗透色谱法(GPC)测定的树脂(A)的聚苯乙烯降低的重均分子量(下面称作“ M_w ”)一般约为 1,000-100,000, 优选约 1,000-50,000, 更优选约 2,000-30,000, 最优选 4,000-12,000。

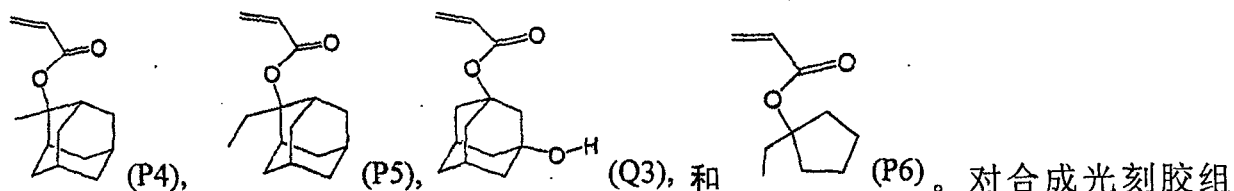
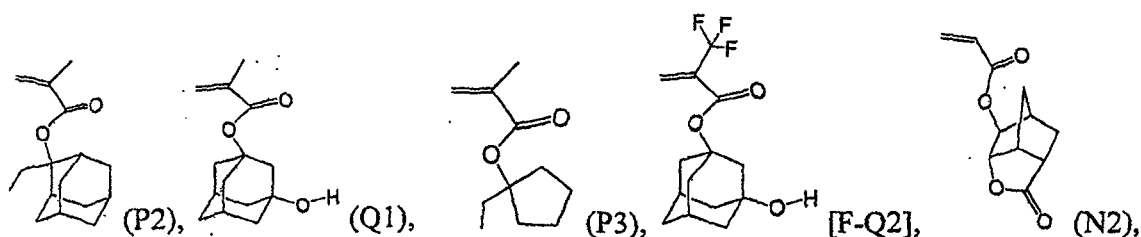
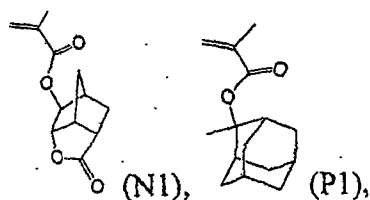
光刻胶组合物的聚合物树脂(A)的凝胶渗透色谱法(GPC)测定的 M_w 与聚苯乙烯降低的数均分子量(下面称作“ M_n ”)的比值(M_w/M_n)一般约为 1-1.8, 优选约 1-1.5, 如约 1.6。

光刻胶组合物的树脂(A)较好几乎不含杂质如卤素或金属。这类杂质量越小, 聚合物树脂用于涂层如在光刻胶中的光敏度、分辨率、加工稳定性、图案形状等越好。光刻胶组合物的树脂(A)可采用化学提纯方法进行纯化, 如再沉淀, 用水洗涤, 液-液萃取, 或一种化学提纯方法与一种物理提纯方法如超滤或离心结合。

本发明还至少部分基于发现能在小于 248nm, 即 193nm 或 157nm 波长下应用的光敏组合物, 这种组合物可通过混合光致产酸剂和光刻胶组合物的丙烯酸或甲基丙烯酸基的聚合物树脂配制, 所述光刻胶组合物包含位阻大的酯基团。一方面, 酯部分是有 5 个或更多碳原子的单环、双环、三环或四环的非芳环, 并且环结构内还可包含内酯。在光刻胶组合物中通过光解产生酸引发了聚合物树脂中酯基分解。这样产生聚合物羧酸, 可以用碱处理来除去这种酸。

合适的位阻大的酯基包括在本说明书中所述的那些, 有例如, 环戊烷、环己烷、金刚烷和降冰片烷。用来制备光刻胶组合物的聚合物树脂的化学式为

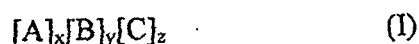
$[A]_x[B]_y[C]_z$ 的单体例子包括以下单体:



对合成光刻胶组合物的聚合物树脂有用的单体例如可通过使相应羟基金刚烷或降冰片烷与甲基丙烯酸或丙烯酸或丙烯酸衍生物如酰氯或乙酸酐反应来制备。

通常, 两种或多种上述单体以间歇、连续或半连续进料法进行聚合反应。

又一个方面, 光刻胶组合物的聚合物树脂具有通式



式中, A、B 和 C 各自独立地是本说明书所述单体之一。

在本发明一个方面, “x” 约为 0-200 (包括端点), “y” 约为 1-200 (包括端点), “z” 约为 1-200 (包括端点)。另一方面, “x”、“y” 和 “z” 在约 5-90 范围, 约为 10-75, 约为 25-50。光刻胶组合物的聚合物树脂的某些方面, x 的值至少为 1。

在本发明的另一个方面, “y” 和 “z” 为零, 而 “x” 是非零整数, 一般大于约 10, 因此形成本申请所示的单体的均聚物。

某些方面, 均聚物采用本发明方法制备。其它方面, 均聚物不包括 N1 或 N2 的均聚物。如本说明书讨论的, 均聚物的重均分子量约为 2,000-30,000。

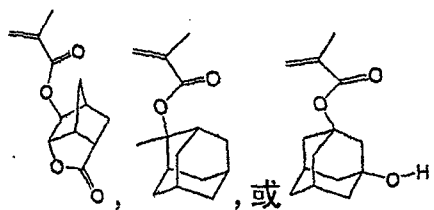
因此, “x” 约为 $10^{-15}0$ 。本发明的这类均聚物的多分散性小于约 2, 优选小于约 1.7, 更优选约 1.1-1.4。

本发明又一方面中, “x” 至少是 1, $x+y+z$ 总和至少为 10。在另一方面, “x”、“y” 和 “z” 各自分别约在 5-90 范围, 约为 10-75, 或约为 25-50。通常, $x+y+z$ 至少为 10, 优选至少 20, 共优选至少 25。

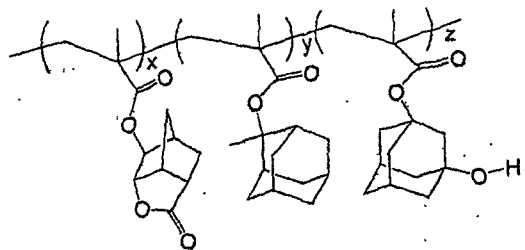
一般, 本发明聚合物树脂的重均分子量 (M_w) 约为 2,000-30,000。本发明的某些方面, 聚合物树脂的分子量约为 2,000-20,000, 约为 3,000-12,000, 约为 3,000-8,000。

本发明范围内的新颖聚合物的另一个重要特性是其窄的多分散性。本领域公认术语“多分散性”和“多分散性指数”(PDI), 指重均分子量与数均分子量的比值。光刻胶组合物的聚合物树脂的 PDI 值通常低于约 2, 一般小于约 1.7, 特别约为 1.2-1.4。在某些情况, PDI 值约为 1.1-1.2, 或更小。

在一个实施方式中, A、B 和 C 各自分别选自以下,

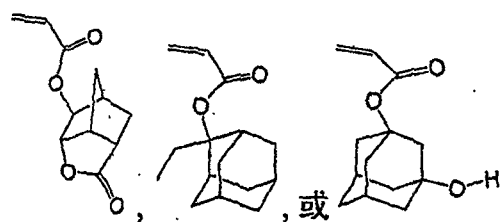


且 x 至少为 1 个(1)。在一个特定实施方式中, A、B 和 C 各自不同 ($A \neq B \neq C$)。在一个方面, 单体 A、B 和 C 的比例以重量百分数为基准可配制成分别为 50、35 和 15。更具体地, 一个示例的聚合物树脂利用前面列出的三种不同甲基丙烯酸类单体 (A、B 和 C) 中的每一种, 并具有结构式

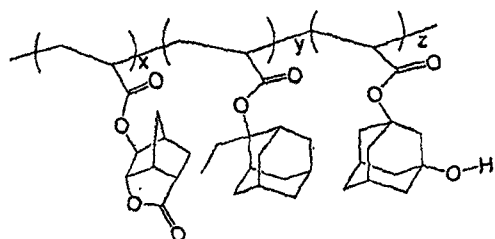


(II)。本领域技术人员还应理解, 在聚合物通式 $[A]_x[B]_y[C]_z$ 中, A、B 和 C 的单体亚单元已经通过它们各自不饱和烯烃部分聚合成为反应产物的聚合物树脂。涉及结构式 (II) 的聚合物树脂的 M_w 一般约为 3,000-12,000, PDI 约为 1.1-1.2。

另一方面, A、B 和 C 各自分别选自以下

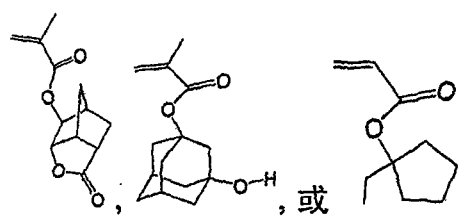


, 其中 x 至少为 1 个(1)。在一个特定的实施方式中, A、B 和 C 各自不同 ($A \neq B \neq C$)。一方面, 单体 A、B 和 C 的比例以重量为基准可配制成分别为 55、35 和 10。例如, 一种由前面的三种不同丙烯酸类单体 (A、B 和 C) 制成的聚合物可表示为具有结构式

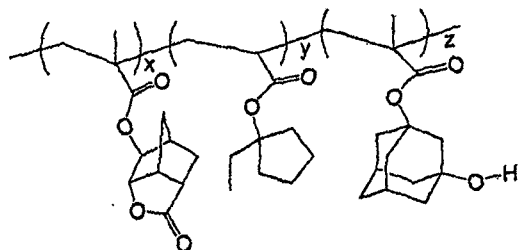


(III) 的聚合物树脂。涉及结构式 (III) 的光刻胶组合物的聚合物树脂的 M_w 一般约为 3,000-10,000, PDI 约为 1.3。

在另一个实施方式中, A、B 和 C 各自分别选自以下



, 其中 x 至少为 1 个(1)。在一个特定的实施方式中, A、B 和 C 各自不同 ($A \neq B \neq C$)。一方面, 单体 A、B 和 C 的比例以重量百分数为基准可配制成分别为 55、35 和 10。例如, 一种由丙烯酸类单体和甲基丙烯酸类单体 (A、B 和 C) 制成的聚合物可表示为具有结构式



(IV) 的聚合物树脂。

因此, 具有位阻大的酯基的丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯以及它们的混合物已采用本发明的方法聚合, 并包括在本发明范围之内, 它们对例如, 涂层应用如光刻胶材料有用。

本发明提供化学放大型的光敏聚合物树脂。这种聚合物树脂适用于采用准

分子激光光刻的光刻胶系统，如 ArF 激光光刻，KrF 激光光刻等。光刻胶组合物的聚合物树脂当用于光刻胶时提供优良性能如分辨率，截面，光敏度，耐干蚀刻性，粘合性等。

单体(如 A、B 和 C)的聚合反应可按照常规方法如本体聚合或通过半连续聚合反应进行。例如，聚合物树脂(I)可通过以下方法制备，将需要的单体溶于有机溶剂，然后在聚合反应引发剂如偶氮化合物存在下进行聚合反应。在聚合反应过程中宜使用链转移剂(CTA)。

适合于本发明聚合反应的有机溶剂包括，例如，酮类，醚类，极性非质子溶剂，酯类，芳族溶剂和脂族烃(直链烃和环烃)。酮类溶剂例子包括甲基乙基酮(2-丁酮)(MEK)，丙酮等。醚类溶剂的例子包括烷氧基烷基醚类，如甲氧基甲基醚或乙醚，四氢呋喃，1,4-二噁烷等。极性非质子溶剂包括二甲基甲酰胺，二甲基亚砷等。合适的酯类溶剂包括乙酸烷基酯，如乙酸乙酯，乙酸甲酯等。芳族溶剂包括烷基芳基溶剂，如甲苯，二甲苯等以及卤代芳烃如氯苯等。烃类溶剂包括，例如，己烷，环己烷等。

采用的聚合反应条件包括聚合反应温度，通常在约 20-110℃范围，优选约 50-90℃，更优选约 60-80℃。可以用惰性气氛如氮气或氩气来控制反应气氛较有利。聚合物的分子量可通过调节单体与 CTA 的比例来控制。通常，单体与 CTA 的摩尔比在约 5:1 至 200:1 范围，优选约为 10:1 至 100:1，更优选 10:1 至 50:1。

在聚合反应混合物中提供自由基源，自由基源可产生自加热时自发产生的自由基或由自由基引发剂(自由基源产生剂)产生。在后一情况，在聚合反应混合物中加入足以达到可接受的聚合反应速度(如，在一定时间内达到工业上显著的转化率，如下面列出的)浓度的引发剂。相反，自由基引发剂与 CTA 的过高比值将有利于通过自由基-自由基偶联反应而形成不希望有的无活性聚合物，导致具有不能控制的特性的聚合物材料。对聚合反应，自由基引发剂与 CTA 的摩尔比值通常约为 0.5:1 至 0.02:1，如 0.2:1。

本发明内容中词语“自由基源”一般指在适当操作条件(热活化，辐照，氧化还原条件等)能导致形成自由基的所有化合物或这些化合物的混合物。

聚合反应条件还包括反应时间，一般约为 0.5-72 小时，优选约 1-24 小时，更优选约 2-12 时。单体转变为聚合物的转化率至少约为 50%，优选至少约 75%，更优选至少 90%或更高。

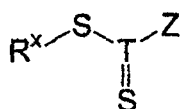
本发明所用的引发剂可以是市售的自由基引发剂。但是，通常特别采用在聚合反应温度下半衰期短的引发剂。使用这类引发剂的原因是引发过程的速度能影响产生的聚合物的多分散性指数。即，受控的活性聚合的动力学应在所有链基本上同时引发时，制备的多分散性较低的聚合物。具体而言，合适的自由基引发剂包括所有热引发剂、氧化还原引发剂或光引发剂，包括例如，烷基过氧化物，取代的烷基过氧化物，芳基过氧化物，取代的芳基过氧化物，酰基过氧化物，烷基氢过氧化物，取代的烷基氢过氧化物，芳基氢过氧化物，取代的芳基氢过氧化物，杂烷基过氧化物，取代的杂烷基过氧化物，杂烷基氢过氧化物，取代的杂烷基氢过氧化物，杂芳基过氧化物，取代的杂芳基过氧化物，杂芳基氢过氧化物，取代的杂芳基氢过氧化物，烷基过酸酯类，取代的烷基过酸酯类，芳基过酸酯类，取代的芳基过酸酯类，偶氮化合物和卤化物。引发剂例子包括：氢过氧化枯烯(CHP)、氢过氧化叔丁基(TBHP)、过苯甲酸叔丁酯(TBPP)、过碳酸钠、过氧化苯甲酰(BPO)、过氧化月桂酰(LPO)、过氧化甲基乙基酮 45%、过硫酸钾、过硫酸铵、2,2-偶氮二(2,4-二甲基-戊腈)(VAZO®-65)，1,1-偶氮二(环己腈)(VAZO®-40)，二盐酸 2,2-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁腈)(VAZO®-044)，二盐酸 2,2-偶氮二(2-脒基-丙烷)(VAZO®-50)和二盐酸 2,2-偶氮二(2-酰氨基-丙烷)。氧化还原对如过硫酸盐/亚硫酸盐和 Fe(2+)/过氧化物也是有用的。如本领域公知的，也可以通过加热或 UV 光进行引发，取决于实施的实施方式(如，UV 光可用于改性引发剂或本文讨论的 RAFT 或 MADIX 技术)。本领域的技术人员可以在本范围内选择合适的引发剂。

链转移剂(CTA)为本领域公知，并有助于控制自由基聚合反应。最后，许多不同类型的 CTA 可结合到聚合物的末端，这将在下面进一步说明。适用于本发明的 CTA 例子包括在美国专利 No. 6,512,021, W098/01478, W099/35177, W099/31144, W099/05099 和 W098/58974 中所述的那些，这些专利被参考结合于本文中。

其它例子包括在美国专利 No. 6,395,850, 6,518,364, 2003 年 4 月 3 日提交的美国专利申请 No. 10/407,405, 标题“从由自由基聚合反应制得的聚合物上解离和取代的硫代控制剂(Cleaving and Replacing Thio Control Agent Moieties from Polymers made by Living-Type Free Radical Polymerization)”(代理案卷号 2000-089CIP3)和 2002 年 3 月 22 日提交的美国专利申请 No. 10/104,740 中所述的 CTA, 这些文献被全文参考结合于本文中。

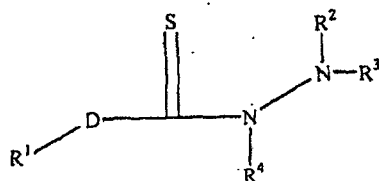
目前对用于自由基聚合反应的可逆控制剂的用途和其机理仅一般了解，新创词为 RAFT（可逆加成裂解转移），参见例如，美国专利 No. 6, 153, 705, W0 98/01478, W0 99/35177, W0 99/31144 和 W0 98/58974, 这些文献各自参考结合于本文中。最近公开的新试剂能方便用于工业可接受条件下聚合要求的单体，这些条件包括在尽可能短的反应时间和较低温度下达到高转化率，参见例如美国专利 6, 380, 335, 6, 395, 850 和 6, 518, 364, 这些专利各自参考结合于本文中。

一般，对本发明有用的 CTA 具有下面通式：



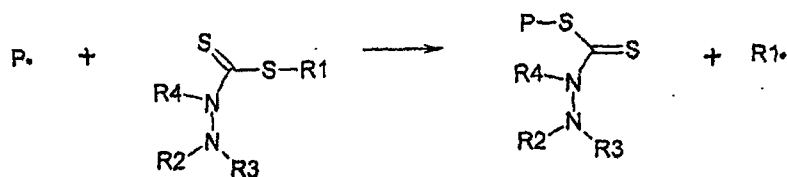
式中， R^x 通常是容易以其自由基形式被排除的任何基团， T 是碳或磷， Z 是能活化 $\text{C}=\text{S}$ 双键，有助于可逆自由基加成裂解反应的任何基团，并可选自氨基和烷氧基。其它实施方式中， Z 通过碳原子(二硫酯)，氮原子(二硫代氨基甲酸酯)，硫原子(三硫代碳酸酯)或氧原子(二硫代碳酸酯)连接到 $\text{C}=\text{S}$ 上。 Z 的具体例子可参见 W098/01478, W099/35177, W099/31144 和 W098/58974, 这些文献各自参考结合于本文中。在某些实施方式中， Z 选自：烃基、取代的烃基、含杂原子烃基、取代的含杂原子烃基、以及它们的组合。更具体而言， Z 可选自：氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基、任选取代的烯基、任选取代的酰基、任选取代的芳酰基、任选取代的烷氧基、任选取代的杂芳基、任选取代的杂环基、任选取代的烷基磺酰基、任选取代的烷基亚磺酰基、任选取代的烷基磷酰基、任选取代的芳基亚磺酰基和任选取代的芳基磷酰基。

具体地，适用于本发明的 CTA 包括在美国专利 No. 6, 380, 335 中列举的那些，该专利内容被参考结合于本文。更具体而言，特别适合与本说明书中采用的单体组合的 CTA 的特征是具有下面通式：



式中， D 是 S 、 Te 或 Se 。一个方面， D 是硫。 R^1 通常是在加成-裂解反应时容易以其自由基形式($\text{R}^1\bullet$)被排除的任何基团，如下面反应式 A 所示(显示 D 为

S):



反应式 A

在反应式 A 中, $P\cdot$ 是自由基, 通常是大自由基, 如聚合物链。具体地, R^1 选自: 烃基、取代的烃基、含杂原子烃基和取代的含杂原子烃基, 以及它们的组合。更具体地, R^1 选自: 任选取代的烷基、任选取代的芳基、任选取代的烯基、任选取代的烷氧基、任选取代的杂环基、任选取代的烷硫基、任选取代的氨基和任选取代的聚合物链。更具体地, R^1 选自: $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ 、 $-\text{CH}(\text{Ph})\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{R}$ (烷基、芳基等) 和 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ 。

CTA 的 R^2 和 R^3 各自独立地选自: 氢、烃基、取代的烃基、含杂原子烃基和取代的含杂原子烃基, 以及它们的组合。具体地, R^2 和 R^3 各自独立地选自: 氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基、任选取代的烯基、任选取代的酰基、任选取代的芳酰基、任选取代的烷氧基、任选取代的杂芳基、任选取代的杂环基、任选取代的烷基磺酰基、任选取代的烷基亚磺酰基、任选取代的烷基磷酰基、任选取代的芳基亚磺酰基和任选取代的芳基磷酰基。在上面的定义中列出 R^2 和/或 R^3 的具体例子, 此外还包括全氟化芳环, 如全氟苯基。 R^2 和 R^3 还可任选一起形成除氮原子之外的双键烯基部分, 在这种情况下, R^2 和 R^3 一起是任选取代的烯基部分。

最后, CTA 的 R^4 选自: 氢、烃基、取代的烃基、含杂原子烃基和取代的含杂原子烃基, 以及它们的组合; R^4 可任选与 R^2 和/或 R^3 组合, 形成环结构, 所述环有 3-50 个非氢原子。具体地, R^4 选自: 氢、任选取代的烷基、任选取代的芳基、任选取代的烯基、任选取代的酰基、任选取代的芳基、氨基、硫代、任选取代的芳氧基和任选取代的烷氧基。具体的 R^4 基团包括甲基和苯基。

本文中, 词语“具有结构”并不意在限制, 可以和通常使用的术语“包括”相同的方式使用。术语“独立地选自”在本文中表示所列出的部分如 R 基团等可以相同或不同(如, 在结构式(1)中的 R^2 和 R^3 可以都是取代的烷基, R^2 是 hydrido, R^3 可以是甲基等)。

“任选的”或“任选地”指随后描述的事件或事项可发生或不发生, 其描

述包括所述事件或事项发生的情况和不发生的情况。例如，词语“任选取代的烃基”指烃基部分可被取代或不被取代，其描述包括未取代的烃基和取代的烃基。

术语“烷基”在本文中指支链或未支链的饱和烃基，通常但不是一定，含有约 1-24 个碳原子，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、辛基、癸基等，以及环烷基如环戊基、环己基等。一般，虽然不是必须，本文中烷基含有 1-12 个碳原子。术语“低级烷基”意指 1-6 个碳原子，较好是 1-4 个碳原子的烷基。“取代的烷基”指被一个或多个取代基取代的烷基，术语“含杂原子烷基”和“杂烷基”指其中至少一个碳原子被杂原子取代的烷基。

术语“烯基”在本文中指支链或未支链的烃基，通常但不是一定，含有 2-约 24 个碳原子和至少一个双键，如乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正丁烯基、异丁烯基、辛烯基、癸烯基等。一般，虽然不是必须，本文中烯基包含 2-约 12 个碳原子。术语“低级烯基”意指 2-6 个碳原子，较好 2-4 个碳原子的烯基。“取代的烯基”指一个或多个取代基取代的烯基，术语“含杂原子烯基”和“杂烯基”指其中至少一个碳原子被杂原子取代的烯基。

术语“炔基”在本文中指支链或未支链的烃基，通常但不是一定，含有 2-约 24 个碳原子和至少一个三键，如乙炔基、正丙炔基、异丙炔基、正丁炔基、异丁炔基、辛炔基、癸炔基等。一般，虽然不是必须，本文中炔基包含 2-约 12 个碳原子。术语“低级炔基”意指 2-6 个碳原子，较好 3-4 个碳原子的炔基。“取代的炔基”指一个或多个取代基取代的炔基，术语“含杂原子炔基”和“杂炔基”指其中至少一个碳原子被杂原子取代的炔基。

术语“烷氧基”在本文中意指通过末端醚单键结合的烷基；即“烷氧基”可表示为-O-烷基，其中烷基如上面所定义的。“低级烷氧基”意指含 1-6 个碳原子，较好 1-4 个碳原子的烷氧基。以同样方式使用术语“芳氧基”，其芳基如下定义。

类似地，术语“烷硫基”在本文中意指通过末端硫醚单键结合的烷基；即“烷硫基”可表示为-S-烷基，其中烷基如上面所定义的。“低级烷硫基”意指含 1-6 个碳原子，较好 1-4 个碳原子的烷硫基。

术语“丙二烯基”在本文中通常指具有结构式 -CH=C=CH_2 的分子片段。“丙二烯基”可以是未取代的，或被一个或多个非氢取代基取代。

术语“芳基”除非另外说明，在本文中指包含一个芳环或多个芳环的芳族取代基，该多个芳环稠合在一起，共价连接或连接到如亚甲基或亚乙基部分的一个共同基团上。共同连接基团还可以是如在二苯酮中的羰基，如在二苯醚中的氧原子，或在二苯胺中的氮原子。优选的芳基含有一个芳环，或两个稠环或连接的芳环，如，苯基、萘基、二苯基、二苯醚、二苯胺、二苯酮等。在特定的实施方式中，芳基取代基有1-约200个碳原子，通常为1-约50个碳原子，优选1-约20个碳原子。“取代的芳基”指被一个或多个取代基取代的芳基，(如，甲苯基，苄基和全氟苯基)，术语“含杂原子芳基”和“杂芳基”指其中至少一个碳原子被杂原子取代的芳基。

术语“芳烷基”指有芳基取代基的烷基，术语“芳基亚烷基”指有芳基取代基的亚烷基；术语“烷芳基”指有烷基取代基的芳基，术语“烷基亚芳基”指有烷基取代基的亚芳基。

术语“卤代”和“卤素”按常规含义指氯、溴、氟或碘的取代基。术语“卤代烷基”、“卤代烯基”或“卤代炔基”(或“卤化烷基”、“卤化烯基”或“卤化炔基”)分别指基团中至少一个氢原子被卤原子取代的烷基、烯基或炔基。

如在“含杂原子烃基”中的术语“含杂原子”指其中一个或多个碳原子被碳以外的原子如氮、氧、硫、磷或硅取代的分子或分子片段。类似地，术语“杂烷基”指含杂原子的烷基取代基，术语“杂环基”指含杂原子的环状取代基，术语“杂芳基”指含杂原子的芳基取代基，等等。当术语“含杂原子”出现在一组可能的含杂原子基团前面时，意指该术语可应用于该组的每一个基团。即，词语“含杂原子烷基、烯基和炔基”可解释为“含杂原子烷基、含杂原子烯基和含杂原子炔基”。

“烃基”指含1-约30个碳原子，较好1-约24个碳原子，更好1-约12个碳原子的一价烃基，包括支链或未支链的，饱和或不饱和的基团，如烷基、烯基、芳基等。术语“低级烃基”意指1-6个碳原子，较好1-4个碳原子的烃基。“取代的烃基”指被一个或多个取代基取代的烃基，术语“含杂原子烃基”和“杂烃基”指至少一个碳原子被杂原子取代的烃基。

如上述某些定义中所暗指的“取代的烃基”、“取代的芳基”、“取代的烷基”、“取代的烯基”等中的“取代的”意指在烃基、亚烃基、烷基、烯基或其它部分中连接到碳原子的至少一个氢原子被一个或多个如以下基团取代：

羟基、烷氧基、硫代、膦基、氨基、卤代、甲硅烷基等。当术语“取代的”出现在一组可能的取代基前面时，意指该术语可应用于该组的每一个取代基。即词语“取代的烷基、烯基和炔基”被解释为“取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基”。类似地，“任选取代的烷基、烯基和炔基”被解释为“任选取代的烷基、任选取代的烯基和任选取代的炔基”。

本文中术语“甲硅烷基”指-SiZ₁Z₂Z₃基团，其中 Z₁、Z₂ 和 Z₃ 各自独立地选自 hydrido 和任选取代的烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基、烷芳基、杂环基、烷氧基、芳氧基和氨基。

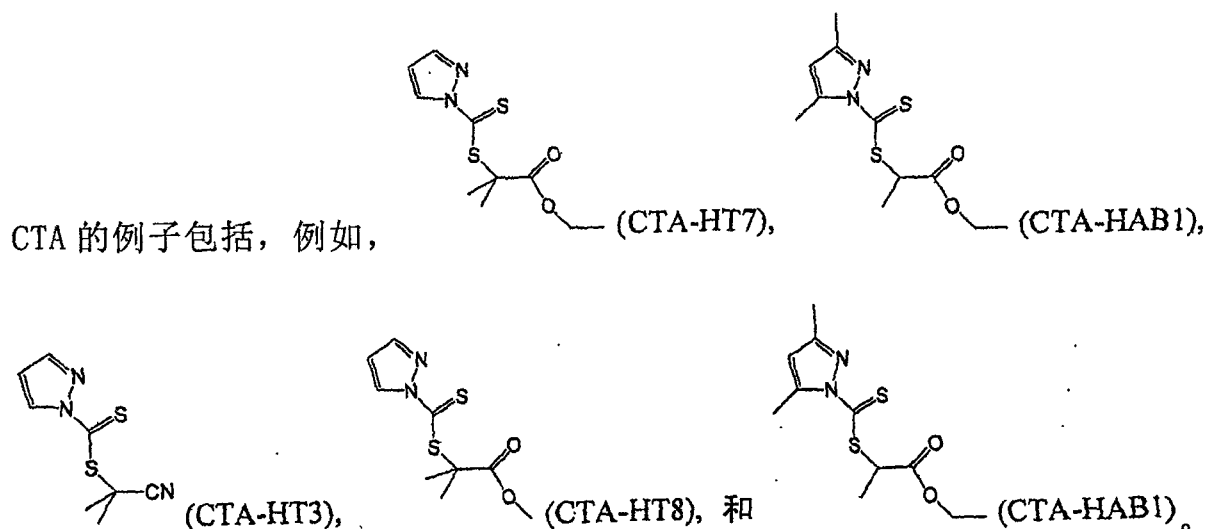
本文中，术语“膦基”指-PZ₁Z₂基团，其中 Z₁ 和 Z₂ 各自独立地选自 hydrido 和任选取代的烷基、烯基、炔基，芳基、芳烷基、烷芳基、杂环基和氨基。

术语“氨基”在本文中指-NZ₁Z₂基团，其中 Z₁ 和 Z₂ 各自独立地选自 hydrido 和任选取代的烷基、烯基、炔基，芳基、芳烷基、烷芳基和杂环基。

术语“硫代”在本文中指-SZ₁，Z₁ 选自：hydrido 和任选取代的烷基、烯基、炔基，芳基、芳烷基、烷芳基和杂环基。

本文中对元素周期表的元素和族的所有参考是参见由 Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 1995 出版的元素周期表的版本，该周期表列出了对族编号的新的 IUPAC 方法。

某些实施方式中，R⁴ 与 R² 或 R³ 组合，形成取代的或未取代的吡唑部分。



某些实施方式中，形成的上述光刻胶组合物的聚合物具有一个或多个具有例如硫代基(来自 CTA)的末端。根据该聚合物预定的应用，可不需要该硫代基。因此，本发明还提供已在聚合物树脂末端消除 CTA 的聚合物树脂。

本说明书中所述的某些实施方式中,形成的聚合物在一个末端含有 CTA 部分(CTA 的一部分,如二硫代羰基部分),而无论该末端是否在主链端部、星形臂上、梳形端部、支链端部或接枝(graft)上。采用下面所述的几种方法可以达到除去 CTA。机理(mechanistically)上,认为自由基链转移反应通过外自由基源的加入而从聚合物端部使残基,如二硫代 CTA 部分去偶合(decouple)。

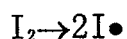
在一个实施方式中,在某些情况下,宜通过从聚合物末端裂解 CTA 部分(如,硫代羰基硫代部分,硫代基),从聚合物末端(如果存在)除去至少一个 CTA 的含硫部分。在一个实施方式中,这可以用自由基引发剂和具有不稳定氢原子的化合物进行二硫代羰基或二硫代磷酸基的自由基还原来完成。这种方法基本上从聚合物链末端除去了不需要的基团,并用氢原子取代。参见例如,WO 02/090397,该文献全文参考结合于本文中。

在另一个方面,使用过量引发剂可取代 CTA,从而该引发剂的裂解产物取代了在聚合物末端的 CTA,如 2003 年 4 月 3 日提交的美国专利申请 No. 10/407,405,标题“Cleaving and Replacing Thio Control Agent Moieties from Polymers made by Living-Type Free Radical Polymerization”(代理案卷号 2000-089CIP3),中所述,该专利申请内容全文参考结合于本文中。

又一方面,组合使用引发剂与 RAFT 剂可取代 CTA,如 2003 年 4 月 3 日提交的美国专利申请 10/407,405,标题“Cleaving and Replacing Thio Control Agent Moieties from Polymers made by Living-Type Free Radical Polymerization”,(代理案卷号 2000-089CIP3)中所述,该专利申请内容全文参考结合于本文中。

还有一方面,CTA 可以被通过自由基源引入的可非均聚单体取代,如 2003 年 6 月 26 日提交的美国专利申请 No. 10/609,255,标题“聚合物的硫代羰基或硫代磷酸基硫代端基的方法及其官能作用(Removal of the Thiocarbonylthio or Thiophosphorylthio End Group of Polymers and Further Functionalization Thereof)”(代理案卷 2003-042)中所述,该专利申请内容全文参考结合于本文中。

希望不受任何特定理论的限制,但认为硫代基从聚合物上裂解是通过下面反应式 1 和 2 所述的一组反应进行的:



反应式 1



反应式 2

其中，P 表示聚合物，T 是碳或磷，S 是硫， I_2 是自由基源， $I\bullet$ 是由 I_2 分解产生的自由基，Z 按照上面定义。过程 1 代表了自由基引发剂活化产生自由基 $I\bullet$ ；而过程 2 代表在二硫代末端的聚合物上的加成-裂解，产生聚合物自由基 $P\bullet$ 。

某些实施方式中，外自由基源是一种普通的自由基引发剂，如上面列出的任何引发剂。与自由基源的确切种类无关，在裂解反应条件下使用按本发明方法实施的自由基源能够产生自由基，在一个实施方式中，这可以通过热活化来完成，即升高反应介质温度至通常在室温(约 20℃)至约 200℃范围，具体约 40-180℃，更优选约 50-120℃。其它实施方式中，通过光活化产生自由基。这包括由 UV 光活化的自由基源，如苯偶姻醚类和二苯酮。已知高能辐射如 γ 射线和电子束也能产生自由基。

将所用自由基源以单一增量加入反应介质中。然而，也可以通过分批或连续方式逐渐加入。

可采用的裂解反应条件包括例如温度、压力、反应时间和反应组分比例。可采用的温度在室温(约 20℃)至约 200℃范围，优选约为 40-180℃，更优选约 50-120℃。某些实施方式中，用所用惰性气氛如氮气或氩气来控制反应气氛。其它实施方式中，采用环境气氛。裂解反应条件还包括开放气氛和封闭气氛以及在环境条件的压力。在封闭气氛进行裂解反应，并且温度高于室温的实施方式中，压力会因为任何加热的溶剂而升高。在某些实施方式中，还需要控制光。具体而言，该反应可以在可见光中，或 UV 光下进行。

自由基源的量取决于其效力，加入自由基源的方式以及所需的最终产品。所用自由基源的加入量应使该自由基源释放的自由基量为聚合物需要裂解的基团总量的约 1-800 摩尔%，优选约为 50-400 摩尔%，更优选约 100-300 摩尔%，最优选约 200-300%。在某些实施方式中，要求完全除去或尽可能接近完全除去自由基，而在那些实施方式中，加入过量自由基源。

过量自由基源造成自由基反应过程中皆知的副反应，如下面所述的副反应(如反应式 5)，以及笼效应引起的可能的自由基损失。当可利用时，自由基源的效率因子 f，定义为活性自由基与自由基源分解时产生的自由基总量的比值，该效率因子可用来调节 I_2 的浓度。

可以使用大多数已知的自由基源，只要半衰期(定义为自由基源已消耗一半后的时间)为约 10 分钟至 20 小时。

可用作自由基源的典型引发剂选自以下：烷基过氧化物、取代的烷基过氧化物、芳基过氧化物、取代的芳基过氧化物、酰基过氧化物、烷基氢过氧化物、取代的烷基氢过氧化物、芳基氢过氧化物、取代的芳基氢过氧化物、杂烷基过氧化物、取代的杂烷基过氧化物、杂烷基氢过氧化物、取代的杂烷基氢过氧化物、杂芳基过氧化物、取代的杂芳基过氧化物、杂芳基氢过氧化物、取代的杂芳基氢过氧化物、烷基过酸酯类、取代的烷基过酸酯类、芳基过酸酯类、取代的芳基过酸酯类、过二碳酸二烷基酯、无机过氧化物、连二次硝酸盐(hyponitrite)和偶氮化合物。具体的引发剂包括：过氧化月桂酰和苯甲酰(BPO)和 AIBN。一些偶氮化合物包括：1, 1'-偶氮二(环己烷-1-腈)、2, 2'-偶氮二(4-甲氧基-2, 4-二甲基 戊腈)、2, 2'-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯、1-[(氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺、2, 2'-偶氮二(N-环己基-2-甲基丙酰胺)、2, 2'-偶氮二(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2, 2'-偶氮二[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺]、二盐酸 2, 2'-偶氮二(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2, 2'-偶氮二[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]、二水合二硫酸 2, 2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、四水合 2, 2'-偶氮二[N-(2-羧乙基)-2-甲基丙脒]、二盐酸 2, 2'-偶氮二{2-[1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}、2, 2'-偶氮二{2-甲基 N-[1, 1-二(羟甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺}、2, 2'-偶氮二[2-甲基 N-(2-羟乙基)丙酰胺]、二盐酸 2, 2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、二盐酸 2, 2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺)、二盐酸 2, 2'-偶氮二[2-(3, 4, 5, 6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]、2, 2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]和 2, 2'-偶氮二{2-甲基 N-[2-(1-羟丁基)]丙酰胺}。这包括可由 UV 活化的引发剂，如苯偶姻醚类和二苯酮。其它引发剂可由高能如 γ 射线和电子束活化。通过将反应温度设定在所需范围来调节半衰期。反应温度由与引发剂分解速率相关的温度决定，可从供应商产品说明或文献(如“自由基聚合反应化学(The Chemistry of Free Radical Polymerization)”，G. Moad, D. H. Salomon, Eds. Pergamon Pub. 1995)获知。因此产生自由基的分解速率也可以通过加入还原剂来调节，特别当引发剂具有氧化特性时，例如过氧化物：如焦亚硫酸氢盐、抗坏血酸、亚硫酸盐-甲醛加合物、胺类和低氧化态金属等可以和过氧化物型引发剂一起使用，以加速自由基不断变化。

裂解反应条件还包括反应时间,反应时间约为 0.5-72 小时,优选约为 1-24 小时,更优选约 2-12 小时。例如从聚合物裂解的硫代基至少约 50%,优选至少约 75%,更优选至少约 85%,最优选至少约 95%。

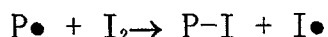
硫代基的取代至少约 50%,特别至少约 75%,更特别为至少约 85%,最特别为至少约 95%。

硫代基可以用各种 RAFT 剂等被如上面详细说明的各种不同部分取代。在一个实施方式中,如 WO 02/090397(转让给 Rhodia Chimie)中所述,CTA 的硫代部分可被氢原子取代。另一个实施方式中,硫代基可被非均聚单体单元取代。在又一个实施方式中,只引入自由基源,来封端聚合物末端。

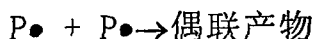
裂解反应混合物可使用通常为溶剂的反应介质。裂解反应条件还包括搅拌或回流反应介质。形成的聚合物自由基 P•可采用下面反应式 3、4 和 5 三种方式之一进行封端:



反应式 3



反应式 4



反应式 5

反应式 3 代表在反应式 2 产生的聚合物自由基和反应式 1 产生的自由基的自由基偶联,该偶联形成封端的聚合物 P-I。反应式 4 代表反应式 2 产生的自由基与产生裂解聚合物以及新自由基源的自由基引发剂之间的转移反应。反应式 5 代表两个聚合物自由基之间的偶联反应。

在一个实施方式中,反应式 3 和 4 是所需要的反应。反应式 5 是一个副反应,导致本体聚合物样品的分子量增加和宽的分子量分布加宽。已经发现所述裂解反应条件导致定量的二硫代化合物的裂解,例如,在分子量表征(Mw 和多分散性指数)方面发生了很少变化或不变化。

在一个实施方式中,聚合物在裂解反应条件下用自由基源如引发剂处理,使得反应 3 和 4 有利。这些反应条件包括加入一定量的自由基源,使该自由基源产生的自由基量为聚合物中要求裂解的基团总摩尔量的约 200-500 摩尔%,特别为约 200-300 摩尔%。

产生的聚合物在其末端具有新基团,使聚合物更适合特定应用。例如,上

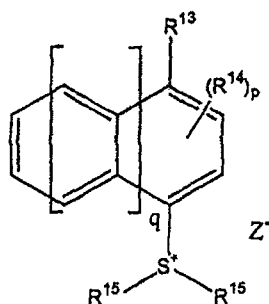
述聚合物更适合不允许硫以改性前聚合物中存在的量存在的应用，如气味会成为问题的家用产品和个人护理产品。

有利的是有 CTA 端基或没有 CTA 端基的反应产物可在完成聚合反应后采用再沉淀等进行纯化。典型的沉淀剂包括低分子量醇类，如异丙醇、甲醇、乙醇和丁醇。

本发明是一种包含在暴露于能源时能产生酸的光致产酸剂(下面称作“光致产酸剂(B)”)的光刻胶聚合物组合物。

光致产酸剂(B)通过曝光时产生的酸的作用使树脂(A)中的酸离解性基团离解。结果，抗蚀剂膜的曝光区域变得容易溶解在碱显影剂中，从而形成正色调抗蚀剂图案。

本发明有用的光致产酸剂(B)包括下面结构式(5)所示的那些化合物：



式中， R^{13} 表示氢原子、羟基、有1-10个碳原子的直链或支链烷基、有1-10个碳原子的直链或支链烷氧基、或有2-11个碳原子的直链或支链烷氧基羰基， R^{14} 表示氢原子或有1-10个碳原子的直链或支链烷基， p 是0-3的整数， R^{15} 各自独立表示有1-10个碳原子的直链或支链烷基、有一个或多个取代基的苯基或萘基或两个 R^{15} 基团一起形成有2-10个碳原子的取代的或未取代的二价基团， q 是0-2的整数， Z 表示阴离子，例如，具有结构 $C_aP_{2a+1}SO_3^-$ ，其中 a 是1-10的整数。

结构式(5)中 R^{13} 、 R^{14} 或 R^{15} 表示的约有1-10个碳原子的直链或支链烷基的例子中代表性的是，甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基和正癸基。

结构式(5)的 R^{13} 表示的约有1-10个碳原子的直链或支链烷氧基例子包括：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、叔丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、2-

乙基己氧基、正壬氧基和正癸氧基。

结构式(5)的 R^{13} 表示的约有 2-11 个碳原子的直链或支链烷氧基羰基例子包括：：甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、2-甲基丙氧基羰基、1-甲基丙氧基羰基、叔丁氧基羰基、正戊氧基羰基、新戊氧基羰基、正己氧基羰基、正庚氧基羰基、正辛氧基羰基、2-乙基己氧基羰基、正壬氧基羰基和正癸氧基羰基。

结构式(5)的 R^{13} 的具体基团包括氢原子、羟基、甲氧基、乙氧基、正丁氧基等。

作为结构式(5)中的 R^{14} ，列举有氢原子和甲基。

某些实施方式中， p 是 0 或 1。

结构式(5)中的 R^{15} 表示的取代或未取代的苯基的例子如下：苯基或烷基取代的苯基，可被一个或多个有 1-10 个碳原子的直链、支链或环状烷基取代，如邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基和 4-乙基苯基；以及用一个或多个基团如羟基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基和烷氧基羰氧基取代苯基或烷基取代的苯基获得的基团。

可用作苯基或烷基取代的苯基的取代基的烷氧基的例子有，有 1-20 个碳原子的直链、支链或环状烷氧基，如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、叔丁氧基、环戊氧基和环己氧基。

烷氧基烷基的例子有，约有 2-21 个碳原子的直链、支链或环状烷氧基烷基如甲氧基甲基、乙氧基甲基、1-甲氧基乙基、2-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基和 2-乙氧基乙基。

烷氧基羰基的例子是约有 2-21 个碳原子的直链、支链或环状烷氧基羰基，如甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、2-甲基丙氧基羰基、1-甲基丙氧基羰基、叔丁氧基羰基、环戊氧基羰基和环己氧基羰基。

烷氧基羰氧基的例子包括约有 2-21 个碳原子的直链、支链或环状烷氧基羰氧基，如甲氧基羰氧基、乙氧基羰氧基、正丙氧基羰氧基、异丙氧基羰氧基、正丁氧基羰氧基、叔丁氧基羰氧基、环戊氧基羰氧基和环己氧基羰氧基。

R^{15} 表示的取代的或未取代的萘基的例子包括萘基和萘基中氢原子被约有

1-10 个碳原子的直链、支链或环烷基取代获得的萘基衍生物：如 1-萘基、2-甲基-1-萘基、3-甲基-1-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-萘基、5-甲基-1-萘基、6-甲基-1-萘基、7-甲基-1-萘基、8-甲基-1-萘基、2,3-二甲基-1-萘基、2,4-二甲基-1-萘基、2,5-二甲基-1-萘基、2,6-二甲基-1-萘基、2,7-二甲基-1-萘基、2,8-二甲基-1-萘基、3,4-二甲基-1-萘基、3,5-二甲基-1-萘基、3,6-二甲基-1-萘基、3,7-二甲基-1-萘基、3,8-二甲基-1-萘基、4,5-二甲基-1-萘基、5,8-二甲基-1-萘基、4-乙基-1-萘基、2-萘基、1-甲基-2-萘基、3-甲基-2-萘基和 4-甲基-2-萘基，以及萘基或烷基取代的萘基中的一个或多个氢原子再被羟基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基或烷氧基羰氧基取代所获得的基团。

为萘基或烷基取代的萘基的取代基的烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基和烷氧基羰氧基的例子可以是对苯基和烷基取代的苯基所述的那些基团。

约有 2-10 个碳原子的二价基团可由两个 R^{15} 基团形成，可以是与结构式中硫原子一起形成五元或六元环状结构的基团，尤其是形成五元环结构(具体地，四氢噻吩环结构)的基团。

对上面列举的二价基团适合的取代基的例子如对苯基和烷基取代的苯基所述的合适取代基，如羟基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基和烷氧基羰氧基。

具体地，结构式(5)中的 R^{15} 可以是甲基、乙基或苯基。具有由两个 R^{15} 基团形成的四氢噻吩环结构的二价基团包含硫原子。

结构式(5)中的“q”可以是 0 或 1。

由结构式(5)中 Z^- 代表的 $F_{2a+1}SO_3^-$ 中的 C_aF_{2a+1} 基团是有数字“a”个碳原子的全氟烷基，可以是直链或支链的。

“a”可以约为 4-8。

产酸剂(5)的具体例子包括：

三氟甲磺酸三苯基铈、九氟正丁磺酸三苯基铈、全氟-正辛磺酸三苯基铈、三氟甲磺酸 1-萘基二甲基铈、九氟正丁磺酸 1-萘基二甲基铈、全氟-正辛磺酸 1-萘基二甲基铈、三氟甲磺酸 1-萘基二乙基铈、九氟正丁磺酸 1-萘基二乙基铈、全氟-正辛磺酸 1-萘基二乙基铈、三氟甲磺酸 4-羟基-1-萘基二甲基铈、九氟正丁磺酸 4-羟基-1-萘基二甲基铈、全氟-正辛磺酸 4-羟基-1-萘基二甲基铈、三氟甲磺酸 4-羟基-1-萘基二乙基铈、九氟正丁磺酸 4-羟基-1-萘基二乙

基硫、全氟-正辛磺酸 4-羟基-1-萘基二乙基硫、三氟甲磺酸 4-氰基-1-萘基二甲基硫、九氟正丁磺酸 4-氰基-1-萘基二甲基硫、全氟-正辛磺酸 4-氰基-1-萘基二甲基硫、三氟甲磺酸 4-氰基-1-萘基二乙基硫、九氟正丁磺酸 4-氰基-1-萘基二乙基硫、全氟-正辛磺酸 4-氰基-1-萘基二乙基硫、三氟甲磺酸 4-硝基-1-萘基二甲基硫、九氟正丁磺酸 4-硝基-1-萘基二甲基硫、全氟-正辛磺酸 4-硝基-1-萘基二甲基硫、三氟甲磺酸 4-硝基-1-萘基二乙基硫、九氟正丁磺酸 4-硝基-1-萘基二乙基硫、全氟-正辛磺酸 4-硝基-1-萘基二乙基硫、三氟甲磺酸 4-甲基-1-萘基二甲基硫、九氟正丁磺酸 4-甲基-1-萘基二甲基硫、全氟-正辛磺酸 4-甲基-1-萘基二甲基硫、三氟甲磺酸 4-甲基-1-萘基二乙基硫、九氟正丁磺酸 4-甲基-1-萘基二乙基硫、全氟-正辛磺酸 4-甲基-1-萘基二乙基硫、三氟甲磺酸 1-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-(4-正丁氧基苯基)四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-正丁氧基苯基)四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-正丁氧基苯基)四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-(4-羟基萘(naphthalen)-1-基)四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-羟基萘-1-基)四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-羟基萘-1-基)四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-(4-甲氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-甲氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-甲氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-(4-乙氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-乙氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-乙氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-(4-甲氧基甲氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-甲氧基甲氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-甲氧基甲氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-(4-乙氧基甲氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-乙氧基甲氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-乙氧基甲氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-[4-(1-甲氧基乙氧基)萘-1-基]-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-[4-(1-甲氧基乙氧基)萘-1-基]-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-[4-(1-甲氧基乙氧基)萘-1-基]-四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-[4-(2-甲氧基乙氧基)萘-1-基]-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-[4-(2-甲氧基乙氧基)萘-1-基]-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-[4-(2-甲氧基乙氧基)萘-1-基]-四氢噻吩鎓、三

氟甲磺酸 1-(4-甲氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-甲氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-甲氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-(4-乙氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-乙氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-乙氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-(4-正丙氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-正丙氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-正丙氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-(4-异丙氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-异丙氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-异丙氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-(4-正丁氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-正丁氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-正丁氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-(4-叔丁氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-叔丁氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-叔丁氧基羰氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-(4-苄氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-苄氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-苄氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-(2-萘-1-基-2-氧代乙基)-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(2-萘-1-基-2-氧代乙基)-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(2-萘-1-基-2-氧代乙基)-四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-[4-(2-四氢呋喃氧基)萘-1-基]-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-[4-(2-四氢呋喃氧基)萘-1-基]-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-[4-(2-四氢呋喃氧基)萘-1-基]-四氢噻吩鎓、三氟甲磺酸 1-[4-(2-四氢吡喃氧基)萘-1-基]-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-[4-(2-四氢吡喃氧基)萘-1-基]-四氢噻吩鎓和全氟-正辛磺酸 1-[4-(2-四氢吡喃氧基)萘-1-基]-四氢噻吩鎓。

尤其，光致产酸剂(5)包括：九氟正丁磺酸三苯基硫、全氟-正辛磺酸三苯基硫、九氟正丁磺酸 1-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-羟基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-羟基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(4-正丁氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(4-正丁氧基萘-1-基)-四氢噻吩鎓、九氟正丁磺酸 1-(2-萘-1-基-2-氧代乙基)-四氢噻吩鎓、全氟-正辛磺酸 1-(2-萘-1-基-2-氧代乙基)-四氢噻吩鎓等。

不具有结构式(5)的其它产酸剂(下面称作“其它产酸剂”)包括鎓盐化合

物、含卤素化合物，重氮酮化合物、砜化合物、磺酸酯化合物等。

这些其它产酸剂的例子如下：

鎔盐：

鎔盐的例子包括：碘鎔盐、铊盐、镓盐、重氮鎔盐和吡啶鎔盐。

鎔盐的具体例子包括：三氟甲磺酸二苯基碘鎔、九氟正丁磺酸二苯基碘鎔、全氟-正辛磺酸联苯基碘鎔、三氟甲磺酸二(4-叔丁基苯基)碘鎔、九氟正丁磺酸二(4-叔丁基苯基)碘鎔、全氟-正辛磺酸二(4-叔丁基苯基)碘鎔、三氟甲磺酸环己基-2-氧代环己基-甲基铊、三氟甲磺酸二环己基-2-氧代环己基铊和三氟甲磺酸 2-氧代环己基二甲基铊。

含卤素化合物：

含卤素化合物的例子包括：含卤代烷基烃化合物和含卤代烷基的杂环基化合物。

含卤素化合物的具体例子包括：(三氯甲基)-s-三嗪衍生物，如苯基二(三氯甲基)-s-三嗪、4-甲氧基苯基二(三氯甲基)-s-三嗪，以及 1-萘基二(三氯甲基)-s-三嗪和 1,1-二(4-氯苯基)-2,2,2-三氯乙烷。

重氮酮化合物：

重氮酮化合物例子包括：1,3-二酮-2-重氮化合物、重氮苯醌化合物和重氮萘醌化合物。

重氮酮化合物的例子包括：1,2-萘醌二叠氮基-4-磺酰氯、1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酰氯、2,3,4,4'-四羟基二苯酮的 1,2-萘醌二叠氮基-4-磺酸盐或 1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酸盐以及 1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷的 1,2-萘醌二叠氮基-4-磺酸盐和 1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酸盐。

砜化合物：

砜化合物的例子包括：酮砜(ketosulfone)、磺酰基砜，以及这些化合物的重氮化合物。

砜化合物的具体例子包括：4-三苯甲酰甲基砜、苄基苯甲酰甲基砜、二(苯基磺酰基)甲烷等。

磺酸酯化合物：

磺酸酯化合物的例子包括：磺酸烷基酯、基磺酸烷酰亚胺、卤代烷基磺酸酯、芳基磺酸酯和亚氨基磺酸酯。

砜化合物的具体例子包括：苯偶姻甲苯磺酸酯、连苯三酚的三(三氟甲磺酸酯)、9,10-二乙氧基蒽-2-磺酸硝基苄酯、三氟甲烷磺酰基二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺(carboxyimide)、九氟正丁磺酰基二环[2.2.1]-庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、全氟正辛磺酰基二环[2.2.1]-庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、三氟甲磺酸 N-羟基琥珀酰亚胺、九氟正丁磺酸 N-羟基琥珀酰亚胺、全氟正辛磺酸 N-羟基琥珀酰亚胺、三氟甲磺酸 1,8-萘二羧酸酰亚胺、九氟正丁磺酸 1,8-萘二羧酸酰亚胺和全氟正辛磺酸 1,8-萘二羧酸酰亚胺。

这些产酸剂中，特别优选以下化合物：三氟甲磺酸二苯基碘鎓、九氟正丁磺酸二苯基碘鎓、全氟正辛磺酸二苯基碘鎓、三氟甲磺酸二(4-叔丁基苯基)碘鎓、九氟正丁磺酸二(4-叔丁基苯基)碘鎓、全氟正辛磺酸二(4-叔丁基苯基)碘鎓、三氟甲磺酸环己基-2-氧代环己基·甲基鎓、三氟甲磺酸二环己基-2-氧代环己基鎓、三氟甲磺酸 2-氧代环己基二甲基鎓、三氟甲烷磺酰基二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、九氟正丁磺酰基二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、全氟正辛磺酰基二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、三氟甲磺酸 N-羟基琥珀酰亚胺、九氟正丁磺酸 N-羟基琥珀酰亚胺、全氟正辛磺酸 N-羟基琥珀酰亚胺和三氟甲磺酸 1,8-萘二羧酸酰亚胺。

光刻胶组合物中，产酸剂(B)可以单独使用或与两种或多种产酸剂组合使用。

本发明的光刻胶组合物中，对 100 重量份聚合物树脂(A)或 100 重量份树脂(A1)和树脂(A2)的混合物，产酸剂(B)的量通常约为 0.1-20 重量份，更优选约为 0.5-10 重量份，以确保光刻胶的光敏度和显影性。如果产酸剂(B)量小于 0.1 重量份，可降低制成的抗蚀剂的光敏度和显影性。如果产酸剂量超过 20 重量份，由于光刻胶组合物对辐射的穿透性下降，难以获得矩形的抗蚀剂图案。

添加剂

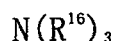
本发明的辐射敏感的聚合物树脂光刻胶组合物中可任选加入各种类型的添加剂，如酸扩散控制剂、有酸离解基团的脂环族添加剂、表面活性剂和敏化剂。

酸扩散控制剂控制曝光时光刻胶膜组合物中的产酸剂(B)产生的酸的扩散现象,从而阻滞未曝光区域中的不希望有的化学反应。

加入酸扩散控制剂还提高了制成的辐射敏感树脂的光刻胶组合物的储存稳定性以及抗蚀剂的分辨率。此外,加入酸扩散控制剂有助于防止光刻胶图案的线路宽度由于在曝光和显影之间的后曝光延迟(PED)的变化而发生变化,从而获得具有优良加工稳定性的组合物。

作为酸扩散控制剂,优选含氮有机化合物,这种化合物的碱性在曝光或加热以形成抗蚀剂图案期间不发生变化。

这类含氮有机化合物的例子包括下面结构式(6)的那些化合物(下面称作“含氮化合物(a)”):



其中,各 R^{16} 独立地是氢原子、取代或未取代的,直链、支链或环烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的芳烷基、分子中具有两个氮原子的化合物(下面称作“含氮化合物(b)”);多氨基化合物和分子中有3个或更多个氮原子的聚合物(下面统称为“含氮化合物(c)”);以及含酰胺基化合物、脲化合物和其它含氮杂环基化合物。

含氮化合物(a)的例子包括单(环)烷基胺,如正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺和环己胺;二(环)烷基胺,如二正丁基胺、二正戊胺、二正己胺、二正庚胺、二正辛胺、二正壬胺、二正癸胺、环己基甲胺和二环己胺;三(环)烷基胺,如三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三正戊胺、三正己胺、三正庚胺、三正辛胺、三正壬胺、三正癸胺、环己基二甲胺、甲基二环己基胺和三环己胺;以及芳族胺,如苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、二苯基胺、三苯胺和蔡胺。

含氮化合物(b)的例子包括:乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷,4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯酮,4,4'-二氨基二苯基胺、2,2-二(4-氨基苯基)丙烷、2-(3-氨基苯基)-2-(4-氨基苯基)丙烷、2-(4-氨基苯基)-2-(3-羟基苯基)丙烷、2-(4-氨基苯基)-2-(4-羟基苯基)丙烷、1,4-二[1-(4-氨基苯基)-1-甲基乙基]苯、1,3-二[1-(4-氨基苯基)-1-甲基乙基]苯、二(2-二甲基氨基乙基)醚和二(2-二乙基氨基乙基)醚。

含氮化合物(c)的例子包括:聚乙烯亚胺、聚烯丙基胺和2-二甲基氨基乙

基丙烯酰胺的聚合物。

含酰胺基化合物的例子包括：含 N-叔丁氧基羰基的氨基化合物，如 N-叔丁氧基羰基二正辛基胺、N-叔丁氧基羰基二正壬基胺、N-叔丁氧基羰基二正癸基胺、N-叔丁氧基羰基二环己基胺、N-叔丁氧基羰基-1-金刚烷基胺、N-叔丁氧基羰基正甲基-1-金刚烷基胺、N,N-二叔丁氧基羰基-1-金刚烷基胺、N,N-二叔丁氧基羰基正甲基-1-金刚烷基胺、N-叔丁氧基羰基-4,4'-二氨基联苯基甲烷、N,N'-二叔丁氧基羰基六亚甲基二胺、N,N,N',N'-四-叔丁氧基羰基六亚甲基二胺、N,N'-二叔丁氧基羰基-1,7-二氨基庚烷、N,N'-二叔丁氧基羰基-1,8-二氨基辛烷、N,N'-二叔丁氧基羰基-1,9-二氨基壬烷、N,N'-二叔丁氧基羰基-1,10-二氨基癸烷、N,N'-二叔丁氧基羰基-1,12-二氨基十二烷、N,N'-二叔丁氧基羰基-4,4'-二氨基联苯基甲烷、N-叔丁氧基羰基苯并咪唑、N-叔丁氧基羰基-2-甲基苯并咪唑、N-叔丁氧基羰基-2-苯基苯并咪唑、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、丙酰胺、苯甲酰胺、吡咯烷酮和 N-甲基吡咯烷酮。

脲化合物的例子包括：脲、甲脲、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲、1,1,3,3-四甲基脲、1,3-二苯基脲和三正丁基硫脲。

含氮杂环基化合物的例子包括：咪唑类，如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、苯并咪唑和 2-苯基苯并咪唑；吡啶类，如吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、2-甲基-4-苯基吡啶、烟碱、烟酸、烟酰胺、喹啉、4-羟基喹啉、8-羟基喹啉和吡啶；哌啶类，如哌啶和 1-(2-羟乙基)哌啶；吡嗪、吡唑、哒嗪、喹啉、嘌呤、吡咯烷、哌啶、3-哌啶子基-1,2-丙二醇、吗啉、4-甲基吗啉、1,4-二甲基哌啶和 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷。

含氮有机化合物中，特别优选含氮化合物(a)，含酰胺基化合物，含氮杂环基化合物。

酸扩散控制剂可以单独使用，或以两种或多种的混合物使用。

具有酸离解基团的脂环族添加剂提高了耐干蚀刻性、图案形状和与基材的粘合性。

这种脂环族添加剂的例子包括：金刚烷衍生物，如 1-金刚烷羧酸叔丁酯、1-金刚烷羧酸叔丁氧基羰基甲酯、1,3-金刚烷二羧酸二叔丁酯、1-金刚烷乙酸叔丁酯、1-金刚烷乙酸叔丁氧基羰基甲酯和 1,3-金刚烷二乙酸二叔丁酯；脱氧

胆酸酯,如脱氧胆酸叔丁酯、脱氧胆酸叔丁氧基羰基甲酯、脱氧胆酸 2-乙氧基乙酯、脱氧胆酸 2-环己氧基乙酯、脱氧胆酸 3-氧代环己酯、四氢吡喃基脱氧胆酸酯和脱氧胆酸 3-甲基-3,5-二羟基戊内酯 (mevalonolactone deoxycholate); 和石胆酸酯,如石胆酸叔丁酯,石胆酸叔丁氧基羰基甲酯、石胆酸 2-乙氧基乙酯、石胆酸 2-环己氧基乙酯、石胆酸 3-氧代环己酯、四氢吡喃基石胆酸酯和石胆酸 3-甲基-3,5-二羟基戊内酯 (mevalonolactone lithocholate)。

脂环族添加剂可以单独使用或作为两种或多种的混合物使用。

表面活性剂通常能改善适用性、条纹(striation)、显影性等。

表面活性剂的合适例子包括非离子表面活性剂,如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯正辛基苯醚、聚氧乙烯正壬基苯醚、聚乙二醇二月桂酸酯和聚乙二醇二硬脂酸酯;和市售的产品,如 KP341(由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造), POLYFLOW No. 75、No. 95(由 Kyo-eisha Chemical Co., Ltd. 制造), FTOP EF301、EF303、EF352(由 Tohkem Products Corporation 制造), MEGAFAC F171、F173(由 Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 制造), Fluorad FC430、FC431(由 Sumitomo 3M Ltd. 制造), Asahi Guard AG710 和 Surflon S-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(由 Asahi Glass Co., Ltd. 制造)。

表面活性剂可以单独使用,或以两种或多种的混合物。

敏化剂吸收辐射能量,并将该能量传送给产酸剂(B),从而增加曝光时产生的酸量。因此,敏化剂改善了辐射敏感树脂的组合物的表观灵敏度。

敏化剂例子包括:苯乙酮、二苯酮、蔡、联乙醚、Eosine、Rose Bengal、比类、蒽和吩噻嗪等。

所述敏化剂可以单独使用,或以两种或多种的混合物使用。

加入染料或颜料有助于在曝光区显现潜在的图像,从而降低曝光时的晕光作用。使用粘合促进剂能提高与基材的粘合性。

下面所述的可碱溶树脂、含酸离解保护剂基团的低分子量碱溶性控制剂、防光晕剂、保存稳定剂、消泡剂等作为其它添加剂被认为在本发明范围之内。

制备组合物溶液:

本发明的辐射敏感光刻胶树脂组合物可采用将所述光刻胶组合物溶解在

溶剂中使固体总含量为约 5-50 重量%，较好为约 10-25 重量%，并用例如孔径为 0.2 μ m 的过滤器过滤该溶液，制成组合物溶液。

能用来制备光刻胶组合物溶液的溶剂的例子包括：直链或支链酮类，如 2-丁酮、2-戊酮、3-甲基-2-丁酮、2-己酮、4-甲基-2-戊酮、3-甲基-2-戊酮、3,3-二甲基-2-丁酮、2-庚酮和 2-辛酮；环酮类，如环戊酮、3-甲基环戊酮、环己酮、2-甲基环己酮、2,6-二甲基环己酮和异佛尔酮；丙二醇单烷基醚乙酸酯、如丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单正丙基醚乙酸酯、丙二醇单异丙基醚乙酸酯、丙二醇单正丁基醚乙酸酯、丙二醇单异丁基醚乙酸酯、丙二醇单仲丁基醚乙酸酯和丙二醇单叔丁基醚乙酸酯；2-羟基丙酸烷基酯，如 2-羟基丙酸甲酯、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基丙酸正丙酯、2-羟基丙酸异丙酯、2-羟基丙酸正丁酯、2-羟基丙酸异丁酯、2-羟基丙酸仲丁基酯和 2-羟基丙酸叔丁酯；3-烷氧基丙酸烷基酯，如 3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯和 3-乙氧基丙酸乙酯；以及其它溶剂、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、环己醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丙醚、乙二醇单正丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二正丙基醚、二乙二醇二正丁基醚、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单正丙醚乙酸酯、丙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丙基醚、甲苯、二甲苯、丙酸 2-羟基-2-甲基乙基酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸乙酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、丙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、丁酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、苄基乙醚、二正己基醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、己酸、辛酸、1-辛醇、1-壬醇、苯甲醇、乙酸苄酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、马来酸二乙酯、 γ -丁内酯、碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯。

这些溶剂可以单独使用，或以两种或更多种的混合物使用。

特别适合使用直链或支链酮，环酮，丙二醇单烷基醚乙酸酯，2-羟基丙酸烷基酯，3-烷氧基丙酸烷基酯， γ -丁内酯等。

形成抗蚀剂图案

本发明的辐射敏感光刻胶树脂组合物能用作化学放大抗蚀剂。

在化学放大抗蚀剂中，树脂(A)中的酸离解性基团通过暴露于能量时产酸剂(B)产生酸的作用来离解，此而产生羧基。结果，提高了树脂曝光部分在碱显影剂中的溶解度，从而使曝光部分溶解在碱显影剂中并除去，产生正色调抗蚀剂图案。

抗蚀剂图案采用下面方法由本发明的辐射敏感光刻胶树脂组合物形成，即采用适当的施涂方法，如旋涂、浇注涂布、辊涂将光刻胶组合物溶液施涂到例如基片上，如硅片或涂有铝的晶片上，形成抗蚀剂膜。然后抗蚀剂膜任选进行预焙烘(下面称作“PB”)，并曝光形成预定的抗蚀剂图案。根据产酸剂(B)的类型，适当选择可见光、紫外线、远紫外线、X-射线、电子束等作为曝光用的辐射。特别优选使用远紫外线，如ArF准分子激光器(波长：193 nm)，KrF准分子激光器(波长：248 nm)和F₂准分子激光器(波长：¹⁵7 nm)。

本发明中，优选进行后曝光焙烘(下面称作“PEB”)。PEB能平稳离解可酸离解性基团。PEB的加热温度通常约为30-200℃，优选约50-170℃，尽管加热条件可依据辐射敏感树脂组合物的组成而改变。

为达到本发明辐射敏感树脂组合物的最大潜力，在基片上形成有机或无机的减反射膜，如日本专利公报No.1994-12452揭示的。此外，在抗蚀剂膜上可形成一保护层，如日本专利公报No.1993-188598等揭示的，以防止环境气氛中的基本杂质等的作用。这些方法可以结合使用。

然后，曝光后的抗蚀剂膜用碱显影剂进行显影，形成预定的抗蚀剂图案。

用来显影的碱显影剂的例子包括：碱水溶液，通过将至少一种碱化合物如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、原硅酸钠、硅酸钠、氨水、乙胺、正丙基胺、二乙胺、二正丙基胺、三乙胺、甲基二乙胺、乙基二甲基胺、三乙醇胺、氢氧化四甲铵、吡咯、哌啶、胆碱、1,8-二氮杂双环-[5.4.0]-7-十一碳烯或1,5-二氮杂双环-[4.3.0]-5-壬烯溶于水制备。

碱水溶液的浓度通常约为10重量%或更低。如果碱水溶液浓度超过10重量%，未曝光的部分可能溶解在该显影剂中。

在碱水溶液中可加入有机溶剂。

适用于显影溶液的有机溶剂的例子包括：酮类，如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、3-甲基环戊酮和2,6-二甲基环己酮；醇类，如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、环戊醇、环己醇、1,4-己二醇和1,4-己烷二甲醇；醚类，如四氢呋喃和二噁烷；酯类，如乙酸乙酯、乙酸

正丁酯和乙酸异戊酯；芳烃，如甲苯和二甲苯；苯酚、丙酮基丙酮和二甲基甲酰胺。

这些有机溶剂可以单独使用，或以两种或多种的混合物使用。

有机溶剂用量较好为等于或小于 100 体积%碱水溶液。如果有有机溶剂量超过 100 体积%，曝光后部分由于显影性降低而保持不显影。

在碱水溶液中可加入表面活性剂。

抗蚀剂膜显影后一般用碱水溶液洗涤。

实施例：合成聚合物

本发明包括的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯单体的活性聚合的方法

下面是使用 CTA(参见表 1, C 列)来聚合单体的通用方法，形成具有所需标称组成(nominal composition)(表 1, H 列)和目标是 100%转化率的不同分子量(Mw)的聚合物。在有机溶剂中进行聚合反应，即，使用 MEK(2-丁酮)(经过三个冷冻-抽吸-融化周期脱气)和引发剂 MAIB(来自 WAKO 的 V601, 2, 2'-二甲基偶氮二(甲基丙酸酯))来维持反应。原料溶液采用下面方法制备，称取单体、CTA 和引发剂，随后真空下转移(cycle)至无氧箱中，在该箱其中加入纯的 MEK。

对其它共聚单体混合物和其它 CTA 采用类似的条件。以单体与 CTA 的摩尔比值设定目标分子量。还可以改变进料时间(表 1, G 列)。进料时间会影响目标分子量、聚合物组成(由于反应活性比值和随后的单体偏差)以及 PDI。

例如，对 CTA H-AB-1 和丙烯酸酯的反应条件通常需要 3 小时进料时间，随后 6 小时在 65℃持续加热。相反地，对 CTA H-T-3 和甲基丙烯酸酯的反应条件通常需要 6 小时进料时间，随后在 80℃持续加热 2 小时。

用 CTA-HT3 作为控制剂，制备标称组成为 N1/P1/Q1(50/35/¹⁵)以及 100%转化率下目标 Mw 为 6000 g/mol 的聚合物的实施例

原料溶液(ss)为：

1) “单体混合物”：17.830 g N1 + 16.708 g P1 + 6.3¹⁵ g Q1 + 145 mL MEK

2) “MAIB 溶液”：1.271 g MAIB + 30mL MEK

3) “CTA 溶液”：1.417 g CTA-H-T-3 + 7.044 mL MEK，得到 8.804mL 原料溶液

4) “MEK”(纯)：29.¹⁵0mL MEK

反应：

1) 将配有磁力搅拌棒和回流冷凝器的 500 mL 玻璃反应烧瓶转移到手套箱中。

2) 将全部“CTA 溶液”(8.804mL)和全部“MEK”，以及 1.918 mL “MAIB 溶液”和 19.285 mL “单体混合物”(这些溶液的各 10%)加到该反应烧瓶中。

3) 然后，从手套箱中取出反应烧瓶，混合物通过三次冷冻-抽吸-融化周期进行脱气，随后该系统再充入高纯度氮气或氩气(并且将该反应烧瓶放在惰性气体鼓泡器下面)。

4) 然后，在连接到该反应烧瓶的两个进料泵上灌注“单体混合物”和“MAIB 溶液”。(将两个原料溶液的密封瓶置于惰性气体鼓泡器下面)。

5) 将烧瓶浸没在 85℃油浴中，搅拌设定在 400rpm。

6) 反应混合物达到 85℃后立刻开始以半连续方式加入 173.57 mL “单体混合物”和 17.27 mL “MAIB 溶液”，在 6 小时内，以一系列 100 份相等体积注入的方式加入上述两者，同时保持内部温度为 85℃。

7) 进料结束后，85℃再加热反应混合物 2 小时。

8) 然后，该反应器冷却至室温(约 45-50 分钟)。除去一半溶剂(MEK)来浓缩该反应混合物。将该混合物缓慢沉淀到 2L 异丙醇中，再用 500 mL 异丙醇洗涤，45℃真空干燥 2 天。

9) 离析出 35.2 g 干聚合物，其 $M_w = 6200 \text{ g/mol}$, $PDI = 1.30$ (样品 11693911)。其它样品按照类似的方式来制备，沉淀后分离出 0.5-50 g 聚合物。

用 CTA-HAB1 作为控制剂，制备标称组成为 N2/P5/Q3 (55/35/10) 以及 100 % 转化率下目标 M_w 为 $^{15}000 \text{ g/mol}$ 的聚合物的实施例

原料溶液(ss)是：

1) “单体混合物”：20.95 g N2 + 18.86 g P5 + 4.47 g Q3 + 110 mL MEK

2) “MAIB 溶液”：0.636 g MAIB + 15 mL MEK

3) “CTA 溶液”：0.763 g CTA-H-AB-1 + 3.79 mL MEK

4) “MEK”(纯)：91 mL MEK

反应：

5) 将配有磁力搅拌棒和回流冷凝器的 500 mL 玻璃反应烧瓶转移到手套箱中。

6) 将全部“CTA 溶液”和全部“MEK”，以及 0.461 mL “MAIB 溶液”和 ¹⁵.0 mL “单体混合物”（这些溶液的各 10%）加到该反应烧瓶中。

7) 然后，从手套箱中取出反应烧瓶，混合物通过三次冷冻-抽吸-融化周期进行脱气，随后该系统再充入高纯度氮气或氩气（并且将该反应烧瓶放在惰性气体鼓泡器下面）。

8) 然后，在连接到该反应烧瓶的两个进料泵上灌注“单体混合物”和“MAIB 溶液”。（将两个原料溶液的密封瓶置于惰性气体鼓泡器下面）。

9) 将烧瓶浸没在 70℃ 油浴中，搅拌设定在 400rpm。

10) 反应混合物达到 65℃ 后立刻开始以半连续方式加入 135 mL “单体混合物”和 4.145 mL “MAIB 溶液”，在 3 小时内，以一系列 100 份相等体积注入的方式加入上述两者，同时保持内部温度为 65℃。

11) 进料结束后，65℃ 再加热反应混合物 3 小时。

12) 然后，该反应器冷却至室温（约 45-50 分钟）。将该混合物缓慢沉淀到 2L 异丙醇中，再用 500 mL 异丙醇洗涤，45℃ 真空干燥 2 天。

13) 离析出 26 g 干聚合物，其 $M_w = 6900$ ， $PDI = 1.35$ （样品 11692711 (A4)）。其它样品按照类似的方式来制备，沉淀后分离出 0.5-50 g 聚合物。

以库形式(116959)，用 CTA-HT3 作为控制剂，制备标称组成为 N1/P1/ Q1 (50/35/¹⁵)、不同分子量的聚合物的实施例

在惰性气氛中制备原料溶液(ss)，通常是：

1) “单体混合物”：17.2¹⁵ g N1 + 16.13 g P1 + 6.097 g Q1 + 140 mL MEK

2) “MAIB 溶液”：1.896 g MAIB + 50mL MEK

3) “CTA 溶液”：1.242 g CTA-H-T-3 + 3.6 mL MEK，得到 5.143 mL 原料溶液

4) “MEK”（纯）：29.¹⁵0 mL MEK

反应：

5) 全部“CTA 溶液”（ss-CTA-HT3）预先等量加到 24 个半连续平行加压反应器的每一个中（表 3，“ss-CTA-HTs”）。

6) 密封这些反应器之前，三根管道（2、3 和 4）各自分别灌注溶剂（MEK）、ss-MAIB 和单体溶液。

7) 反应器通过加压、泄压和在惰性循环中再充入高纯度氩气进行脱气。

8) 表 3 中列出分送在 24 个反应器中的各溶液(μL)。将全部“MEK”(管道 2), 以及 10% “ss-MAIB 溶液”(管道 3)和“ss-单体混合物”(管道 4)加到反应烧瓶中。

9) 温度设定在 80°C , 搅拌设定为 400 rpm。

10) 反应混合物达到 79°C 后立刻开始以半连续方式加入其余“单体混合物”(管道 4)和“MAIB 溶液”(管道 3), 在 6 小时内, 以一系列 100 份相等体积注入的方式加入上述两者, 同时保持内部温度为 80°C 。

11) 进料结束后, 80°C 再加热反应混合物 2 小时。

12) 反应器冷却至室温, 打开该反应器收集溶液。除去一半溶剂(MEK)来浓缩该反应混合物。

以库形式(116964), 用 CTA-HT3 作为控制剂, 制备标称组成为 N1/P1/Q1 (50/35/¹⁵)、不同电阻率的聚合物的实施例

在惰性气氛中制备原料溶液, 该溶液是:

- 1) “单体混合物”: 16.506 g N1 + ¹⁵.466 g P1 + 5.846 g Q1 + 80 mL MEK
- 2) “MAIB 溶液”: 2.388 g MAIB + 30mL MEK, 得到 32.967 mL 原料溶液。
- 3) “CTA 溶液”: 1.300 g CTA-H-T-3 + 3 mL MEK, 得到 4.6¹⁵ mL 原料溶液。

4) “MEK”(纯): 11.776 mL MEK

反应:

5) 全部“CTA 溶液”(ss-CTA-HT3)预先加到 8 个半连续平行加压反应器的每一个中(表 5, ss-CTA-HT3)。

6) 密封这些反应器之前, 三根管道(2、3 和 4)各自分别灌注溶剂(MEK)、ss-MAIB 和甲基丙烯酸酯原料溶液(ss-甲基丙烯酸酯)。

7) 反应器通过加压、泄压和在惰性循环中再充入高纯度氩气进行脱气。

8) 表 5 中列出分送在 8 个反应器中的各溶液(μL)。将全部“MEK”(管道 2), 以及 10% “ss-MAIB 溶液”(管道 3)和“ss-甲基丙烯酸酯”(管道 4)加到反应器中。

9) 温度设定在 80°C , 搅拌设定为 400 rpm。

10) 反应混合物达到 79°C 后立刻开始以半连续方式加入其余“单体混合物”(管道 4)和“MAIB 溶液”(管道 3), 在 6 小时内, 以一系列 100 份相等体积注

入的方式加入上述两者，同时保持内部温度为 80℃。

11) 80℃持续加热反应混合物，直到反应结束。

12) 反应器冷却至室温，打开该反应器收集溶液。除去一半溶剂(MEK)来浓缩该反应混合物。对 116964，分离的聚合物的物理结果列于表 5 和 6。

以库形式，用 CTA-HAB 1 作为控制剂，制备标称组成为 N1/Q1/P6 (45/¹⁵/40)，以及 100%转化率下目标 Mw 为 8500 g/mol 的样品 B¹⁵ (11695004) 的实施例

对整个库 116950 制备的原料溶液涉及 B¹⁵

1) 单体混合物 “ss-B¹⁵”：在 30 mL MEK 中的 3.82963 g N1 + 1.357287 g Q1 + 2.576706g P6。

2) “MAIB 溶液”：1.906579 g MAIB + 45mL MEK

3) “CTA 溶液”：284.118mg CTA-H-AB-1 + 2 mL MEK

4) “MEK” (纯)：55.559 mL MEK

对小瓶 11695004，分送的体积如下：

1) “ss-B¹⁵”：6577.054μL

2) “MAIB 溶液”：433.4494μL

3) “CTA-HAB 1”：341.8227μL

4) “MEK”：647.6735 μL

反应条件：

1) 将 CTA 溶液(小瓶 4 中 341.8μL “CTA-HAB1”)预先加到 Symyx 半连续平行聚合反应器(SCPPR)中。

2) 密封之前，在反应器管道中分别灌注溶剂、MAIB 和甲基丙烯酸酯溶液。

3) 小瓶通过加压、泄压和在惰性循环中再充入高纯度氩气进行脱气。

4) 分布溶液，合成如上面确定的 11695004。将全部 “MEK” (647.6735uL)，以及 10% “MAIB 溶液” (43.34μL) 和 10% “单体混合物” (657.70μL) 加到反应烧瓶中。

5) 温度设定在 80℃，搅拌设定为 400 rpm，反应器加压到 120 psi。

6) 反应混合物达到 79℃后立刻开始以半连续方式加入其余 “单体混合物” (管道 4) 和 “MAIB 溶液” (管道 3)，加料时间为 6 小时，同时保持内部温度为 80℃。

7) 加料结束后, 80℃再加热反应混合物 2 小时。

8) 反应器冷却至室温, 打开该反应器收集溶液。

9) 沉淀到异丙醇中后, 收集约 880 mg 聚合物(沉淀后产率为 70%)。窄标准 GPC 给出 M_w # 7,000g/mol 和 PDI # 1.17。常规 GPC 给出 M_w # 7,000 g/mol 和 PDI # 1.29。

对表 1, 2, 3, 4, 5 和 6 的聚合方法(G):

1: 最初加入 10% 自由基源(ss-MAIB, V601, MAIB)和 10% 单体, 加料 3 小时(100 次注入), 随后反应 6 小时

2: 最初加入 10%自由基源(ss-MAIB, V601)和 10%单体, 加料 6 小时(100 次注入), 随后反应 2 小时

3: 最初加入 10%自由基源(ss-MAIB, V601)和 10%单体, 随后只有加料 5 小时(100 次注入)

4: 最初加入 10%自由基源(ss-MAB, V601)和 10 %单体, 随后只有加料 12 小时(100 次注入)

5: 最初加入 10%自由基源(ss-MAIB, V601)和 10 %单体, 加料 3 小时(100 次注入), 随后反应 2 小时

6: 在 4 当量自由基源(AIBN, 过氧化月桂酰或 MAIB)存在下将聚合物溶于 MEK(20% w/w), 85℃加热 1 小时。然后, 聚合物通过沉淀到异丙醇中进行纯化。

7: 80℃间歇法聚合 3 小时

8: 加料 7 小时, 随后再反应 1 小时

9: 80℃间歇法聚合 8 小时

10: 加料 8 小时

11: 最初加入 10%自由基源(ss-MAIB)和 10 %单体, 加料 9 小时(100 次注入), 随后反应 3 小时

12: 最初加入 10%自由基源(ss-MAIB)和 10 %单体, 随后连续加料 8 小时(100 次注入)

13: 最初加入 10%自由基源(ss-MAIB)和 10 %单体, 加料 ¹⁵小时(100 次注入), 随后反应 5 小时

14: 最初加入 10%自由基源(ss-MAIB)和 10 %单体, 随后连续加料 20 小时(100 次注入)

15:最初加入 10% 自由基源 (ss-MAIB) 和 10% 单体, 加料 3 小时 (100 次注入), 随后反应 1 小时

表 1: 聚合反应过程条件

参考 (A)	样品# (B)	CTA (C)	MAIB/CTA (D)	解离 (E)	温度 (F°)	100%转化率 的目标 Mw	过程 (G)	目标组 成(H)
11692711	A4	HT7	0.3	-	60	7000	1	N2:55 P5:35 Q3:10
11692712	A5	HT7	-	过氧化 月桂酰	80	7000	6	N2:55 P5:35 Q3:10
11693911	A1	HT3	0.5	-	80	6000	2	N1:50 P1:35 Q1:15
11694211	A2	HT3	-	过氧化 月桂酰	80	6000	6	N1:50 P1:35 Q1:15
11342201	A2b	HT3	-	MAIB	65	6000	6	N1:50 P1:35 Q1:15
11342202	A2c	HT3	-	AIBN	80	6000	6	N1:50 P1:35 Q1:15
11693316	B4	HAB1	0.3	-	80	12000	3	N2:55 P5:35 Q3:10
11692003	B6	HT7	-	过氧化 月桂酰	65	20000	6	N2:55 P5:35 Q3:10
11693320	B6b	HAB1	0.3	-	65	20000	1	N2:55 P5:35 Q3:10
11694001	B1	HT3	0.3	-	80	3000	4	N1:50 P1:35 Q1:15
11693012	B3	HT7	-	过氧化 月桂酰	80	9000	6	N1:50 P1:35 Q1:15
11691323	B3b	HT3	0.5	-	80	10000	2	N1:50 P1:35 Q1:15
11691305	B3c	HT3	0.1	-	80	10000	5	N1:50 P1:35 Q1:15
11694501	B7	HT3	0.5	-	80	2400	2	N1:60 P1:40
11694507	B8	HT3	0.5	-	80	6700	2	N1:60 P1:40

11694515	B9	HT3	0.5	-	80	11000	2	N1:60 P1:40
11695307	B9b	HT3	0.5	-	80	13000	2	N1:60 P1:40
11695308	B9c	HT3	0.5	-	80	¹⁵ 000	2	N1:60 P1:40
11695706	B10	HT3	0.5	-	80	12000	2	N1:60 P1:40
11695010	B11	HT3	0.5	-	80	5500	2	N1:50 P2:13 P1:37
11695012	B12	HT3	0.5	-	80	8500	2	N1:50 P2:13 P1:37
11695701	B12b	HT3	0.5	-	80	9000	2	N1:50 P2:13 P1:37
11695014	B13	HT3	0.5	-	80	5500	2	N1:60 P2:10 P1:30
11695015	B14	HT3	0.5	-	80	5000	2	N1:50 P2:40 Q1:10
11695004	B ¹⁵	HAB1	0.4	-	80	7000	2	N1:50 P2:40 Q1:10
11639564		HT7	0.2	-	65	10000	7	N2:55 P5:35 Q3:10
11690741		HT7	0.2	-	65	10000	8	N2:55 P5:35 Q3:10
11639561		HT7	0.2	-	65	10000	7	N1:50 P1:35 Q1:15

表 2: 表 1 聚合物树脂的物理性质

	常规 GPC		快速校准 GPC		¹ H NMR 组成
	Mw	PDI	Mw	PDI	
11692711	6900	1.35	7000	1.30	N2 : 51 P5: 37 Q3: 12
11692712	7800	1.34	7500	1.25	N2 : 51 P5: 38 Q3: 11
11693911	6200	1.5	6300	1.32	N1 : 46 P1: nd Q1: nd
11694211	7400	1.29	7600	1.18	N1 : 46 P1: nd Q1: nd
11342201	6800	1.35	7404	1.23	N1 : 46 P1: nd Q1: nd
11342202	6500	1.36	7156	1.23	N1 : 46 P1: nd Q1: nd
11693316	4300	1.22	4500	1.16	N2 : 50 P5: 38 Q3: 12
11692003	12500	1.45	12400	1.28	N2 : 49 P5: 38 Q3: 13
11693320	10500	1.53	11000	1.24	N2 : 49 P5: 38 Q3: 13
11694001	3500	1.25	3600	1.31	N1 : 50 P1: nd Q1: nd
11693012	8700	1.4	8700	1.22	N1 : 48 P1: nd Q1: nd
11691323	7800	1.4	7800	1.28	N1 : 47 P1: nd Q1: nd
11691305	10300	1.51	10500	1.27	N1 : 46 P1: nd Q1: nd
11694501	3100	1.3	3500	1.27	N1 : 58 P1: 42

	常规 GPC		快速校准 GPC		¹ H NMR 组成
	Mw	PDI	Mw	PDI	
11694507	6500	1.57	6300	1.31	N1 : 59 P1: 41
11694515	9100	1.67	9100	1.39	N1 : 59 P1: 41
11695307	8900	1.35	9000	1.31	N1 : 58 P1: 42
11695308	10100	1.44	10000	1.28	N1 : 59 P1: 41
11695703	11700	1.75	12300	1.39	N1 : 59 P1: 41
11695010	5000	1.4	5500	1.19	N1 : nd P2: nd P1:nd
11695012	7200	1.47	7200	1.29	N1 : nd P2: nd P1:nd
11695701	8800	1.6	9000	1.31	N1 : nd P2: nd P1:nd
11695014	5300	1.45	5500	1.28	N1 : nd P2: nd P1:nd
11695015	4500	1.39	5300	1.25	N1 : nd P2: nd Q1:nd
11695004	7000	1.29	7000	1.17	N1 : 43 P6: nd Q1:nd
11692005	nd	nd	8100	1.14	N1 : 46 P1: nd Q1: nd
11691705	6500	1.26	7100	1.14	N2 : 49 P5: 38 Q3: 13
10639564	nd	nd	3500	1.27	N2 : 59 P5: 32 Q3: 9
11690741	nd	nd	4600	1.13	N2 : 52 P5: 36 Q3: 13
10699561	nd	nd	36000	1.6	N1 : nd P1: nd Q1: nd

nd = 未测定

采用自动化快速 GPC 系统进行尺寸排阻色谱法 1ai 快速筛选(参见 WO 99/51980, 参考结合于本文)。采用自动化常规 GPC 系统进行二次筛选。目前设置中, 用含 0.1 % 三氟乙酸的 N,N-二甲基甲酰胺作为快速 GPC 系统的洗脱液, 而 THF 用于常规系统和聚苯乙烯基柱。获得的所有分子量结果是相对于线性聚苯乙烯标准的。用 Bruker 分光仪(300 MHz)以 CDCl_3 (氯仿-*d*)为溶剂进行 NMR。

快速校准 GPC 使用 3 根柱(PLgel, 5 μm Mixed D 300 $\times$ 7.5 mm)THF 1.0 mL/min; 检测器 RI, UV 220 和 290 nm; 校准标准: EsiCal PS-2。

常规校准 GPC 使用 3 根柱(PLgel, 10 μm Mixed-B 300 x 7.5 mm)THF 1.0 mL/min; 检测器 RI, UV 280 nm; 校准标准: EsiCal PS-1。

表 3: 原料溶液体积(ss) (μL) 以阵列形式分送: 通过半连续平行聚合反应 (SCPPR) 制备聚合物树脂

小瓶	2-丁酮	ss-MAIB	ss-甲基丙烯酸酯	ss-CTA-HT3
	Line 2	Line 3	Line 4	
1	88.36388	1364.563	6171.411	375.6622
2	958.4765	682.2815	6171.411	187.8311
3	1248.514	454.8543	6171.411	125.2207
4	1426.999	314.8991	6171.411	86.69128
5	88.36388	1364.563	6171.411	375.6622
6	958.4765	682.2815	6171.411	187.8311
7	1248.514	454.8543	6171.411	125.2207
8	1426.999	314.8991	6171.411	86.69128
9	88.36388	1364.563	6171.411	375.6622
10	958.4765	682.2815	6171.411	187.8311
11	1248.514	454.8543	6171.411	125.2207
12	1426.999	314.8991	6171.411	86.69128
13	88.36388	1364.563	6171.411	375.6622
14	958.4765	682.2815	6171.411	187.8311
15	1248.514	454.8543	6171.411	125.2207
16	1426.999	314.8991	6171.411	86.69128
17	88.36388	1364.563	6171.411	375.6622
18	958.4765	682.2815	6171.411	187.8311
19	1248.514	454.8543	6171.411	125.2207
20	1426.999	314.8991	6171.411	86.69128
21	88.36388	1364.563	6171.411	375.6622
22	958.4765	682.2815	6171.411	187.8311
23	1248.514	454.8543	6171.411	125.2207
24	1426.999	314.8991	6171.411	86.69128

表 4: 80°C 库 116959 的聚合反应结果

在 80°C 进行所述聚合反应, 最初摩尔比 MAIB/CTA = 0.5, CTA-H-T-3 作为控制剂, 其目标摩尔百分组成为 50% N1、35% P1 和 ¹⁵% Q1。

按间歇方法, 在 schlenk 管中进行 11698401 和 11698402。

转化率用 Raman 光谱测定(测定在 1600 cm⁻¹ 振动峰的消失), 对 11698401 和 11698402 采用 ¹H NMR(NML%)测定。

参考 (A)	方法 (G)	目标 Mw	转化率 (%)	Mw	PDI
11698401	9	3,000	90 *	4400	1.62
11698402	9	9,000	85 *	8800	1.57
11695901	2	3,000	86	3800	1.34
11695902	2	6,000	85	6000	1.35
11695903	2	9,000	81	7800	1.33
11695904	2	12,000	70	10500	1.3
11695905	10	3,000	92	3600	1.36
11695906	10	6,000	85	5700	1.32
11695907	10	9,000	75	7100	1.34
11695908	10	12,000	82	9700	1.27
11695909	11	3,000	94	3900	1.59
11695910	*				
11695911	*				
11695912	*				
11695913	4	3,000	90	4670	1.61
11695914	*				
11695915	*				
11695916	4	12,000	43	10720	1.41
11695917	13	3,000	97	3500	1.33
11695918	13	6,000	97	6100	1.35
11695919	13	9,000	97	8000	1.39
11695920	13	12,000	92	10800	1.38
11695921	14	3,000	95	4300	1.4
11695922	14	6,000	93	5700	1.35
11695923	14	9,000	83	7200	1.36
11695924	*				

机械故障, 没有结果

以间歇方法制备 11698401 和 11698402

表 5: 原料溶液体积(以 μL 表示, 用 SCPPR, 以阵列形式分送

小瓶	带	MEK	ss-MAIB	ss-甲基 丙烯酸酯	ss-CTA-HT3
		管道 2	管道 3	管道 4	
1	1	6.904158	1023.422	6486.679	482.9943
2		760.1124	511.7111	6486.679	241.4971
3		1011.182	341.1407	6486.679	160.9981
4		1165.686	236.1744	6486.679	111.4602
17	3	6.904158	1023.422	6486.679	482.9943
18		760.1124	511.7111	6486.679	241.4971
19		1011.182	341.1407	6486.679	160.9981
20		1165.686	236.1744	6486.679	111.4602

表 6: 80°C 库 116964 的聚合反应结果

全都在 80°C 进行聚合反应, 最初摩尔比 MAIB/CTA = 0.5, CTA-H-T-3 作为控制剂, 其目标摩尔百分组成为 50% N1、35% P1 和 15% Q1。

转化率用 Raman 光谱测定(测定在 1600 cm^{-1} 振动峰的消失)。

Symyx 参考 (A)	方法 (G)	目标 Mw	转化率 (%)	Mw	PDI
11695901	15	3,000	86	3800	1.33
11695902	15	6,000	87	6100	1.35
11695903	15	9,000	85	8400	1.37
11695904	15	13,000	80	10500	1.37
11695917	2	3,000	97	3740	1.29
11695918	2	6,000	97	6200	1.30
11695919	2	9,000	97	8200	1.31
11695920	2	13,000	95	11200	1.33

对于采用半连续聚合反应器(SCPPR)的通用合成的更多资料, 可参见例如, 2001 年 6 月 1 日提交的美国专利申请 No. 09/873,176, 标题为“平行半连续或连续反应器”(代理人案卷号 1998-014), 其内容全文参考结合于本文。

光刻胶实施例

由下面的实施例更详细描述本发明。

但是, 这些实施例不应构成对本发明的限制。除非另有说明, 这些实施例

中“份”指“重量份”。

按照下面方法对实施例和比较例进行测量和评价。

Mw:

采用凝胶渗透色谱法(GPC)，使用GPC柱(Tosoh Corp. 制造，G2000HXL×2，G3000HXL×1，G4000HXL×1)，在下面条件下测定Mw。流量：1.0 ml/分钟，洗脱液：四氢呋喃，柱温：40℃，标准参考物：单分散聚苯乙烯。

制备对照聚合物的实施例：

制备对照聚合物 R-1 的实施例：2L 三口烧瓶配有回流冷凝器和机械搅拌器并含有 200 g MEK，在氮气流中，80℃恒定搅拌下，4 小时内在该烧瓶中加入含 85.18g P5、20.2g Q3、94.62g N2、8.37g MAIB 和 400g MEK 的溶液。80℃再加热形成的聚合溶液 2 小时，然后冷却至室温，慢慢沉淀到 4000g 异丙醇中，再用 800g 异丙醇洗涤两遍，60℃真空干燥 2 天。离析得 ¹⁵8 g 干聚合物(R-1)，其 Mw = 7300g/mol，PDI = 1.76，P5 (38.5%)Q3(11.9%)N2(49.6%) (由 ¹³CNMR 测定)。

制备对照聚合物 R-2 的实施例：

2L 三口烧瓶配有回流冷凝器和机械搅拌器并含有 19.2 g MEK，在氮气流中，80℃恒定搅拌下，3 小时内在该烧瓶中加入含 6.54g P1、2.47g Q1、6.98g N1、1.29g MAIB 和 26g MEK 的溶液。然后加入 0.32 g MEK 中的 0.32g MAIB，80℃再加热形成的聚合溶液 2 小时，然后冷却聚合溶液至室温，将该聚合溶液慢慢沉淀到 260g 异丙醇中，再用 52g 异丙醇洗涤两遍，60℃真空干燥 2 天。离析得 13 g 干聚合物(R-2)，其 Mw = 6100g/mol，PDI = 2.01，P1(35.5%)Q1(15.6%)N1(48.9%) (由 ¹³CNMR 测定)。

光致产酸剂(B)

B-1: 九氟正丁磺酸三苯基硫

酸扩散控制剂

C-1: 三羟基乙胺

C-2: N-羟乙基哌啶(pyperidine)

溶剂

D-1: 丙二醇单甲醚乙酸酯

D-2: 乳酸乙酯

测定图案尺寸: 采用扫描电子显微镜(HITACHI, S-4200)测定图案尺寸。对线条和间隔图案, 取线条-和-间隔(1L1S)图案的正方形截面的线条中间的长度为线条的尺寸。对孔和间隔图案, 取孔-和-间隔(1H1S)图案的最大正方形截面的中间的长度为孔的直径。

灵敏度:

采用旋涂, 将溶液组合物施涂到表面涂布有 820Å 厚的 ARC25 膜(由 Brewer Science Corp. 制造)的硅片上, 并在表 8 所列条件下, 在热板上后焙烘, 获得 0.34μm 厚的抗蚀剂涂层。用 ArF 准分子激光器曝光装置(由 Nikon Corp. 制造, 透镜数值孔径: 0.55, 波长: 193 nm), 使该涂层通过掩模图案暴露于辐射。在表 8 所列条件下进行 PEB 后, 抗蚀剂膜于 25℃ 在 2.38 重量% 氢氧化四甲铵水溶液中显影 60 秒, 用水洗涤, 干燥形成正色调抗蚀剂图案。对线条和间隔图案, 取能用 1:1 线条宽度(掩模偏差: 0 nm)的 0.14μm 线条-和-间隔图案(1L1S)的最佳剂量为灵敏度。对孔和间隔图案, 取能用 0.20μm 孔和间隔图案掩模(掩模偏差: -40nm)形成 0.16μm 孔图案(1H1S)的最佳剂量为灵敏度。

分辨率:

取最佳剂量时能分辨的抗蚀剂图案的最小尺寸为分辨率。

曝光范围(EL)

对线条和间隔图案, EL 定义为 $(E_{-10} - E_{+10}) / E_{op}$, 其中 E_{op} 代表最佳剂量(光敏度), E_{-10} 和 E_{+10} 代表分别以 0.126 μm (=0.14 × 90%) 和 0.154 μm (=0.14 × 110%) 的线条宽度形成线条-和-间隔图案(1L1S)的剂量。对孔-和-间隔图案, EL 定义为 $(E_{+10} - E_{-10}) / E_{op}$, 其中 E_{op} 代表最佳剂量(灵敏度), E_{-10} 和 E_{+10} 代表分别以 0.144 μm (=0.16 × 90%) 和 0.176 μm (=0.16 × 110%) 的孔直径形成孔-和-间隔图案的剂量。

图案形状:

对线条和间隔图案,用扫描电子显微镜测定线条宽度为 $0.14\mu\text{m}$ 的线条和间隔图案(1L1S)的正方形截面的底长度(Lb)和顶长度(La)。对孔-和-间隔图案,用扫描电子显微镜测定直径为 $0.16\mu\text{m}$ 的孔-和-间隔(1H1S)图案的最大正方形截面的底直径(Lb)和顶直径(La)。用 La/Lb 来评价图案的结构, $\text{La/Lb}=1$ 表示理想的图案形状。 La/Lb 越接近 1, 对该图案的评价越好。

光刻胶配方:

表 7 中列出光刻胶的配方。

光刻性能评价条件:

光刻性能评价条件列于表 8。

光刻性能评价结果:

光刻性能评价结果列于表 9。

表 7 括号中单位(重量份)

	树脂	光致产酸剂	酸扩散控制剂	溶剂
比较例 1	R-1(100)	B-1(2)	C-1(0.15)	D-1(477) D-2(204)
实施例 1-1	No11692711(100)	B-1(2)	C-1(0.15)	D-1(477) D-2(204)
实施例 1-2	No11692711(100)	B-1(2)	C-1(0.122)	D-1(477) D-2(204)
比较例 2	R-2(100)	B-1(2.5)	C-2(0.212)	D-1(646) D-2(276)
实施例 2-1	No11694211(100)	B-1(2.5)	C-2(0.212)	D-1(646) D-2(276)
实施例 2-2	No11694211(100)	B-1(2.5)	C-2(0.108)	D-1(646) D-2(276)
实施例 2-3	No11342201(100)	B-1(2.5)	C-2(0.212)	D-1(646) D-2(276)
实施例 2-4	No11342201(100)	B-1(2.5)	C-2(0.15 2)	D-1(646) D-2(276)

表 8

	抗蚀剂膜 厚度 (μm)	基片	图案	PB		PEB	
				温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (秒)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (秒)
比较例 1	0.34	ARC25	孔和间隔	100	90	100	90
实施例 1-1	0.34	ARC25	孔和间隔	100	90	100	90
实施例 1-2	0.34	ARC25	孔和间隔	100	90	100	90
比较例 2	0.34	ARC25	线条和间隔	130	90	130	90
实施例 2-1	0.34	ARC25	线条和间隔	130	90	130	90
实施例 2-2	0.34	ARC25	线条和间隔	130	90	130	90
实施例 2-3	0.34	ARC25	线条和间隔	130	90	130	90
实施例 2-4	0.34	ARC25	线条和间隔	130	90	130	90

表 9

	光敏度 (mJ/cm^2)	分辨率 (μm)	曝光范围 (%)	图案形状
比较例 1	28	0.125	11	1.22
实施例 1-1	30	0.11	14.5	1.14
实施例 1-2	26	0.11	14	1.12
比较例 2	25	0.1 ¹⁵	10.5	0.84
实施例 2-1	42	0.105	13	0.91
实施例 2-2	25	0.105	12.5	0.90
实施例 2-3	30	0.100	13.5	0.93
实施例 2-4	25	0.100	13.5	0.94

本发明的辐射敏感树脂组合物用作对有源辐射如由 ArF 准分子激光器(波长: 193 nm)代表的远紫外线敏感的化学放大抗蚀剂时显示优良的分辨率。这种树脂组合物的具有优良的图案形状和曝光范围。树脂组合物能适用于制造期望能更小型化的集成电路器件。

虽然参照优选实施方式描述了本发明, 本领域技术人员能认识到在不偏离本发明精神和范围下可以对形式和细节进行修改。