



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102796223 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201210242995. 3

G03F 7/09 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 05. 28

(30) 优先权数据

61/490, 883 2011. 05. 27 US

(71) 申请人 罗门哈斯电子材料有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 G·P·普洛科泊维兹 G·波勒斯

李明琦 C·吴 刘骢 C·徐

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 江磊

(51) Int. Cl.

C08F 222/14 (2006. 01)

C08F 222/20 (2006. 01)

G03F 7/004 (2006. 01)

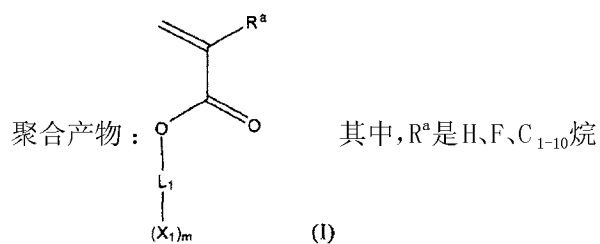
权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 1 页

(54) 发明名称

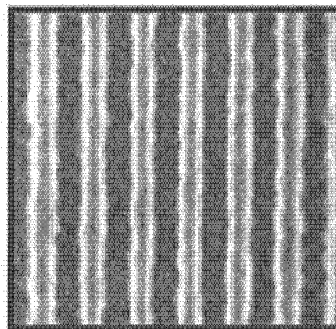
聚合物组合物以及包含所述聚合物的光刻胶

(57) 摘要

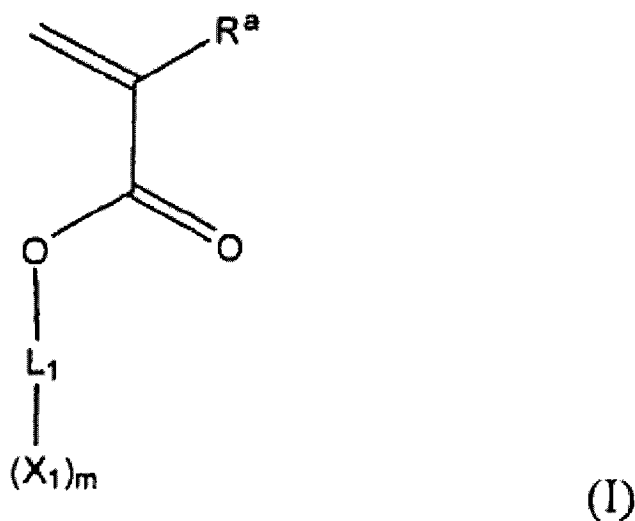
一种聚合物组合物以及包含所述聚合物的光刻胶。一种共聚物,其包含式 (I) 所示碱溶性单体和可与式 (I) 所示碱溶性单体共聚的其他单体的



基、或 C_{1-10} 氟烷基, L_1 是 m 价的 C_{2-30} 亚烷基、 C_{3-30} 亚环烷基、 C_{6-30} 亚芳基、 C_{7-30} 亚芳烷基基团, X_1 独立地是碱溶性有机基团,其包含 β -二酮、 β -酯-酮、 β -二酯或包含上述至少一种的组合。



1. 一种共聚物,其包含式(I)所示的碱溶性单体和可与式(I)所示碱溶性单体共聚的其他单体的聚合产物:

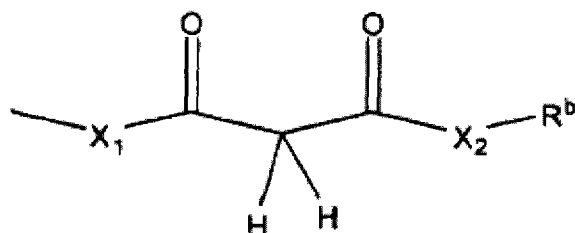


其中:

R^a 是 H、F、 C_{1-10} 烷基、或 C_{1-10} 氟烷基,

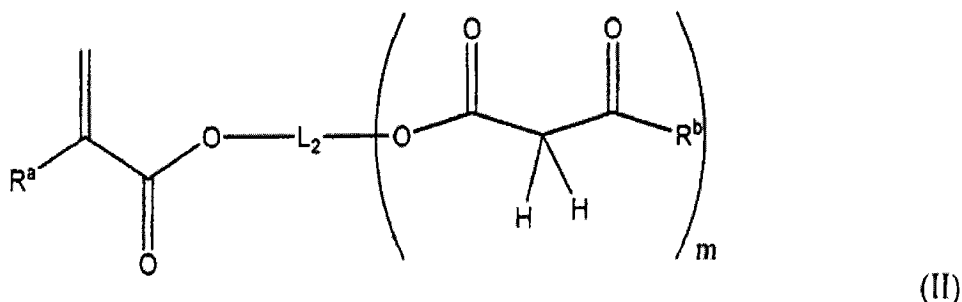
L_1 是 m 价的 C_{2-30} 亚烷基、 C_{3-30} 亚环烷基、 C_{6-30} 亚芳基、 C_{7-30} 亚芳烷基基团; X_1 独立地是一种碱溶性有机基团,其包含 β -二酮、 β -酯-酮、 β -二酯或包含上述至少一种的组合。

2. 如权利要求 1 所述的共聚物,其特征在于,每个 X_1 独立地是:



其中, X_2 是 O 或单键,并且 R^b 是 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 氟烷基、 C_{3-20} 环烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 芳烷基,或包含上述至少一种的组合。

3. 如权利要求 1 所述的共聚物,其特征在于,所述碱溶性单体为式(II)所示单体:



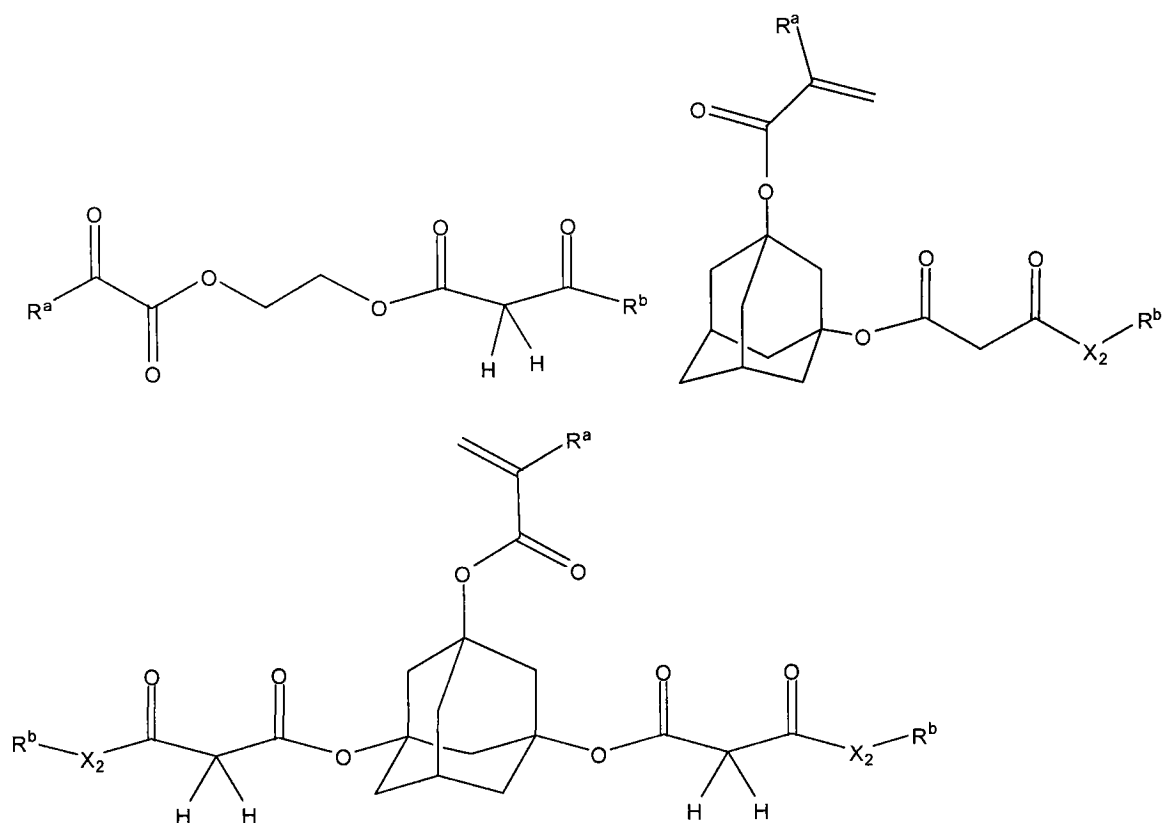
R^a 是 H、F、 C_{1-6} 烷基,或 CF_3 ;

L_2 是 m 价的 C_{2-30} 亚烷基、 C_{3-30} 亚环烷基、 C_{6-30} 亚芳基、 C_{7-30} 亚芳烷基基团,

n 是 1 或 2,并且

R^b 是 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 氟烷基、 C_{3-20} 环烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 芳烷基,或包含上述至少一种的组合。

4. 如权利要求 1 所述的共聚物,其特征在于,所述碱溶性单体是:



或包含上述至少一种的组合,其中

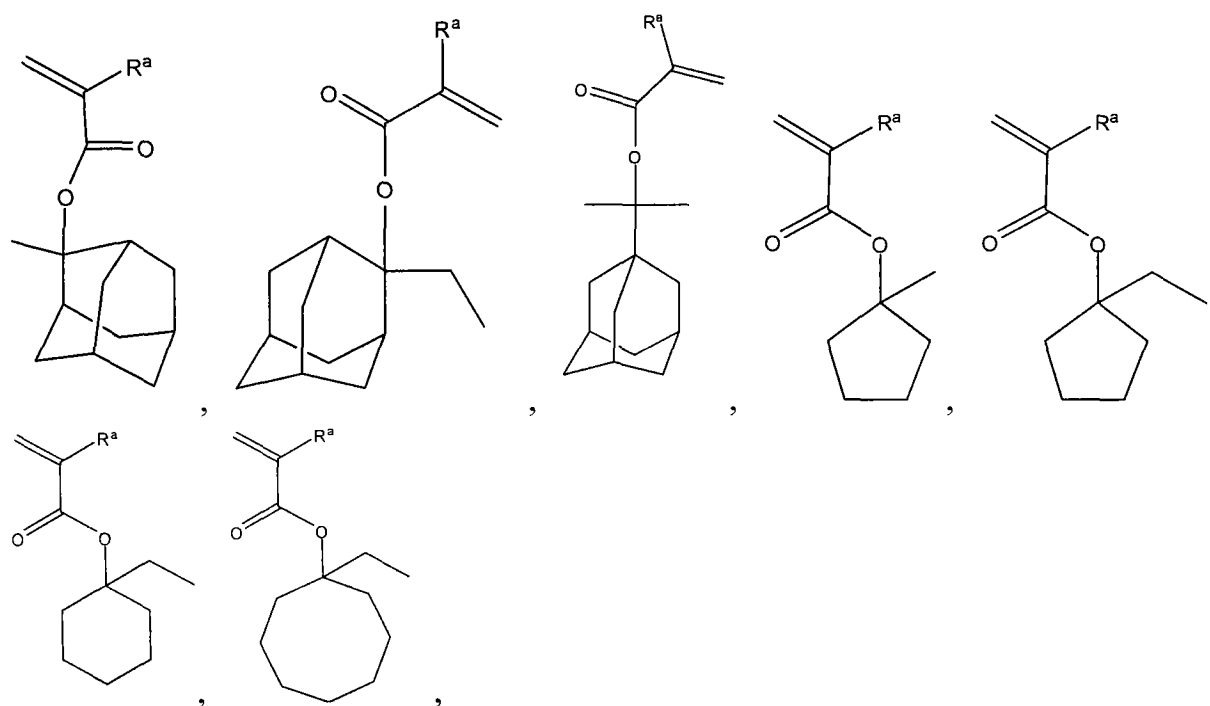
R^a 是 H、F、 C_{1-6} 烷基,或 CF_3 ;

X_2 是 O 或单键,并且

R^b 是 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 氟烷基, C_{3-20} 环烷基, C_{6-20} 芳基, C_{7-20} 芳烷基,或包含上述至少一种的组合。

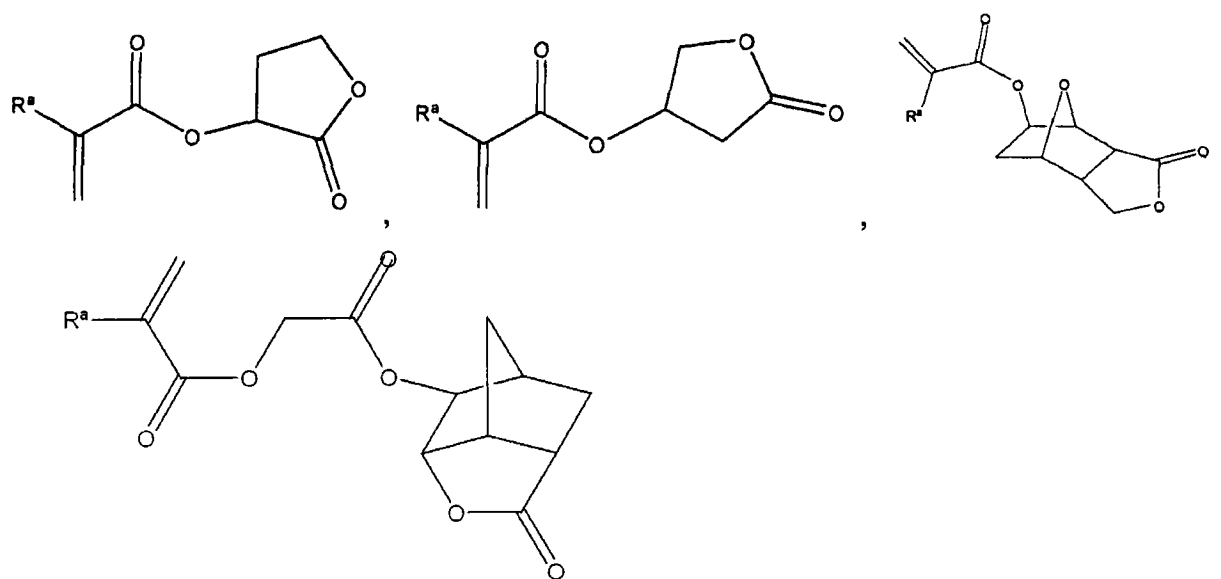
5. 如权利要求 1 所述的共聚物,其特征在于,所述其他单体是含有可酸脱保护的碱溶性基团的(甲基)丙烯酸酯单体、含有内酯官能团的(甲基)丙烯酸酯单体、含有不同于式(I)中碱溶性基团的碱溶性基团的(甲基)丙烯酸酯单体,或包含至少一种上述单体的组合。

6. 如权利要求 5 所述的共聚物,其特征在于,所述可酸脱保护的单体包括:



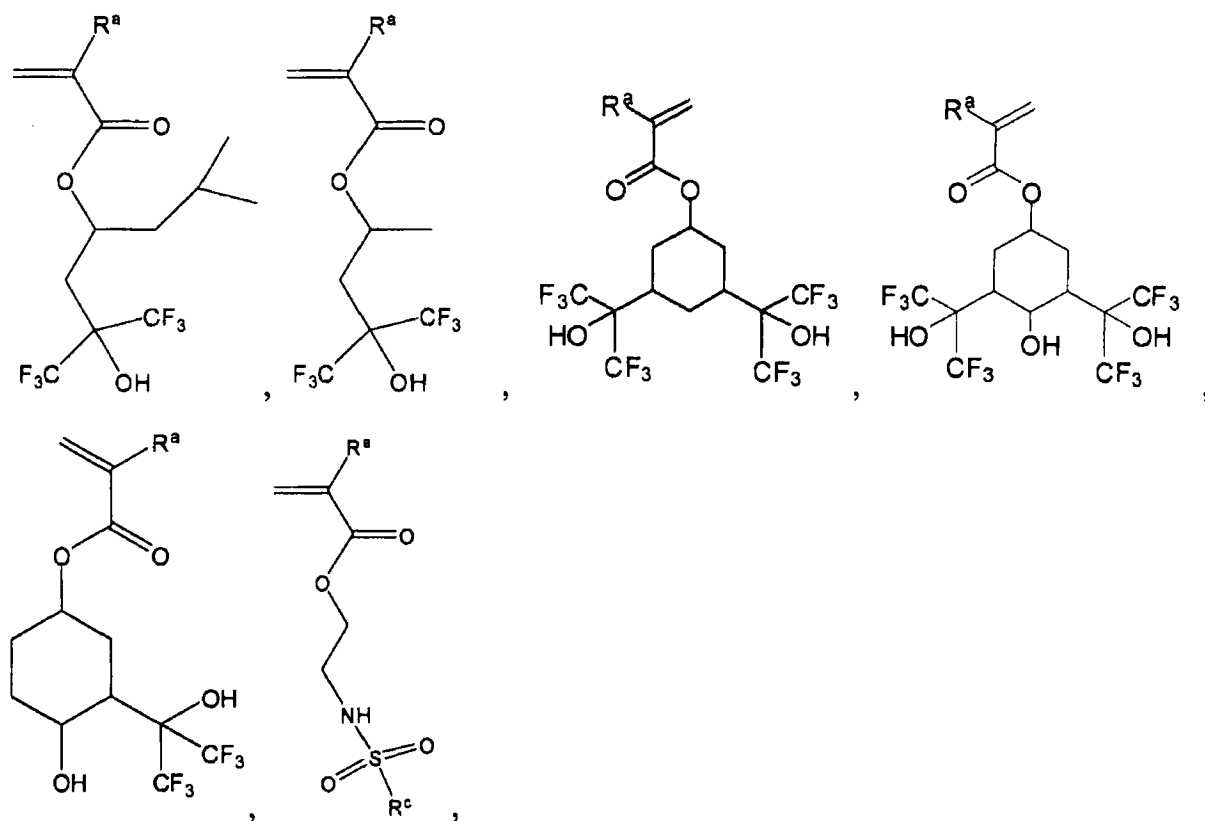
或包含至少一种上述单体的组合,其中 R^a 是 H、F、 C_{1-10} 烷基,或 C_{1-10} 氟烷基。

7. 如权利要求 5 所述的共聚物,其特征在于,所述含有内酯的单体包含:



或包含至少一种上述单体的组合,其中 R^a 是 H、F、 C_{1-10} 烷基,或 C_{1-10} 氟烷基。

8. 如权利要求 5 所述的共聚物,其特征在于,所述其他碱溶性(甲基)丙烯酸酯单体包括:



或包含至少一种上述单体的组合，

其中 R^a 是 H、F、 C_{1-10} 烷基，或 C_{1-10} 氟烷基，并且 R^c 是 C_{1-4} 全氟化烷基基团。

9. 一种光刻胶，其包含：

一种共聚物，该共聚物包含权利要求 1-8 中任一项所述的聚合产物；

光产酸剂；和

任选的第二种酸敏聚合物，以及胺或酰胺添加剂。

10. 一种包含如权利要求 9 所述光刻胶的涂膜。

聚合物组合物以及包含所述聚合物的光刻胶

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是 2011 年 5 月 27 日提交的申请号为 61/490,883 的美国临时申请的正式申请,要求该临时申请的优先权,其全部内容在此引入作为参考。

背景技术

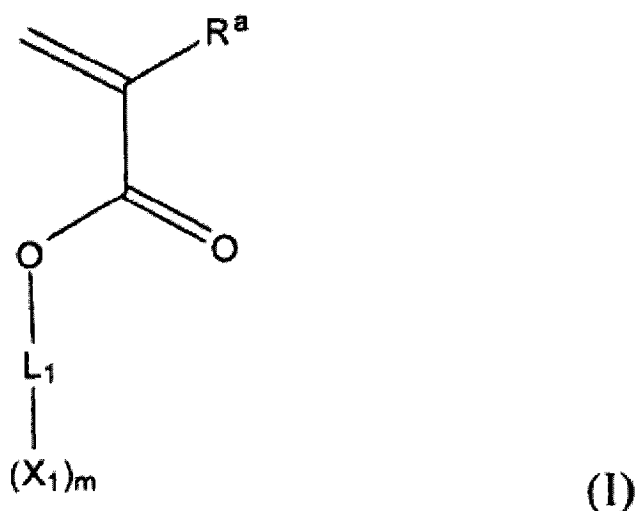
[0003] 光刻胶,特别是为 193nm 光刻配制的那些光刻胶,倾向于具有极低的未曝光溶解速率。不同于在 248nm 曝光波长下使用的深紫外 (DUV) 光刻胶聚合物,其主要基于能使聚合物在碱性显影剂中溶解的碱溶性 4-羟基苯乙烯单体 (HSM) 衍生单元,193nm 光刻胶聚合物不能包含最常用的芳族单体,例如在 193nm 具有高吸收率的 HSM。作为替代,已使用包含其它碱溶性基团的单体单元,或在 193nm 具有相对低吸收率的那些芳族单体,例如较少吸收性的 2-羟基-6-乙烯基-萘或包含六氟醇基 (HFA) 单元的单体。然而迄今为止,包含基于这些碱溶性基团的聚合物的光刻胶显示出低线宽粗糙度 (LWR)。另外,相对于非-氟化单体例如 HSM,就 HFA 基单体而言,由于氟的存在,包含这些基团的聚合物不利地降低了抗蚀刻性。

[0004] 已记载有具有碱溶性和高透明性的其它官能团,例如在日本专利 JP63-127237、JP 1998-060056 和 JP 1999-1065953,以及欧洲专利 EP 0875496 A1 中发现的那些官能团。然而,仍然需要用于 193nm 的、显示出改善 LWR 和蚀刻控制的光刻胶聚合物。

发明内容

[0005] 现有技术的上述缺陷及其它不足可通过下述实施方案克服。在一个实施方案中,提供了一种共聚物,其包含式 (I) 所示碱溶性单体和可与式 (I) 所示碱溶性单体共聚的其他单体的聚合产物:

[0006]



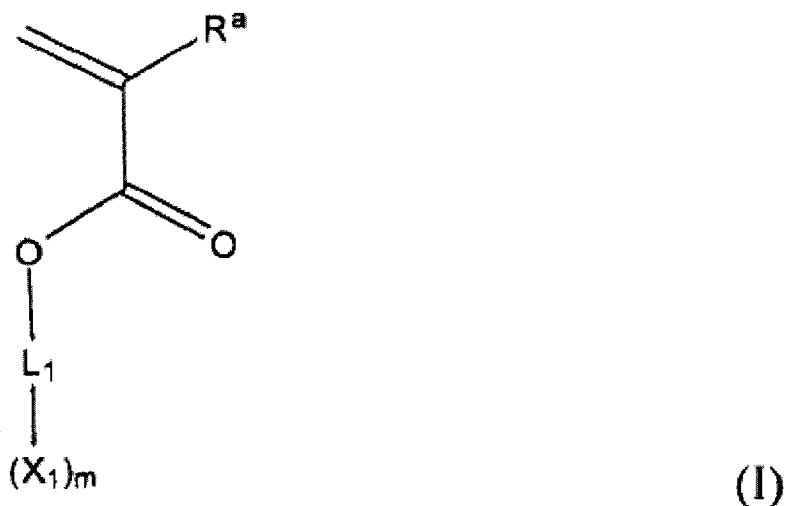
[0007] 其中, R^a 是 H、F、 C_{1-10} 烷基、或 C_{1-10} 氟烷基, L_1 是 m 价的 C_{2-30} 亚烷基、 C_{3-30} 亚环烷基、 C_{6-30} 亚芳基、 C_{7-30} 亚芳烷基基团, X_1 独立地是包含 β -二酮、 β -酯-酮、 β -二酯或包

含上述至少一种的組合的碱溶性有机基团。

[0008] 在另一个实施方案中,提供了一种光刻胶,其包含:

[0009] 一种共聚物,该共聚物包含式(I)所示的碱溶性单体和可与式(I)所示碱溶性单体共聚的其他单体的聚合产物:

[0010]



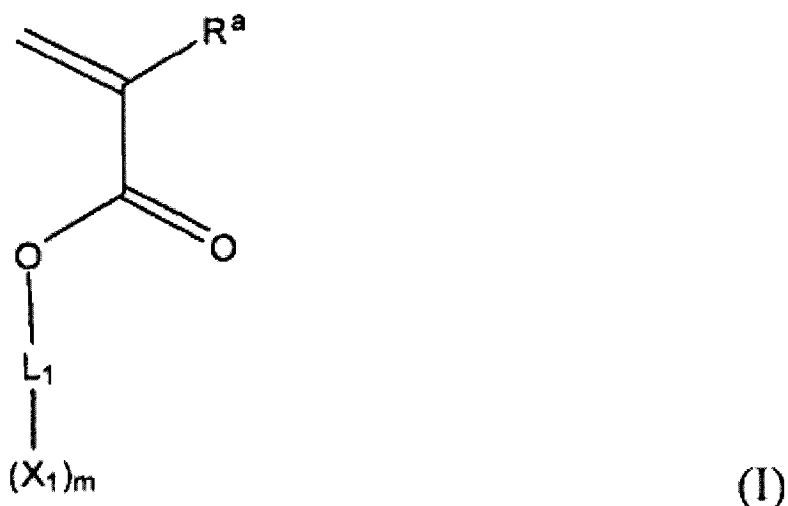
[0011] 其中, R^a 是 H、F、 C_{1-10} 烷基、或 C_{1-10} 氟烷基, L_1 是 m 价的 C_{2-30} 亚烷基、 C_{3-30} 亚环烷基、 C_{6-30} 亚芳基、 C_{7-30} 亚芳烷基基团, X_1 独立地是包含 β -二酮、 β -酯-酮、 β -二酯或包含上述至少一种的組合的碱溶性有机基团;

[0012] 光产酸剂 (photoacid generator); 和

[0013] 任选第二酸敏聚合物以及胺或酰胺添加剂。

[0014] 在另一个实施方案中,提供了一种包含光刻胶的涂膜,所述光刻胶包含:一种共聚物,所述共聚物包含式(I)所示的碱溶性单体和可与式(I)所示碱溶性单体共聚的其他单体的聚合产物:

[0015]



[0016] 其中, R^a 是 H、F、 C_{1-10} 烷基、或 C_{1-10} 氟烷基, L_1 是 m 价的 C_{2-30} 亚烷基、 C_{3-30} 亚环烷基、 C_{6-30} 亚芳基、 C_{7-30} 亚芳烷基基团, X_1 独立地是包含 β -二酮、 β -酯-酮、 β -二酯或包含上述至少一种的組合的碱溶性有机基团;光产酸剂;和任选的第二酸敏聚合物以及胺或酰胺添加剂。

附图说明

[0017] 从结合附图的下述详细说明可明显看出本发明的上述及其它的目标、特点和优点,其中:

[0018] 图 1A 和 1B 为示范性光刻胶的自上而下的扫描电镜 (SEM) 图像,其包括:(A) 包括具有 β -二羰基化合物的聚合物,和 (B) 不包括所述含有 β -二羰基的聚合物的对照样;以及

[0019] 图 2A 和 2B 为示范性光刻胶的横截面的扫描电镜 (SEM) 图像,其包括:(A) 包括具有所述 β -二羰基化合物的示例性聚合物,和 (B) 不包括所述含有 β -二羰基的聚合物的对照样。

[0020] 详细说明

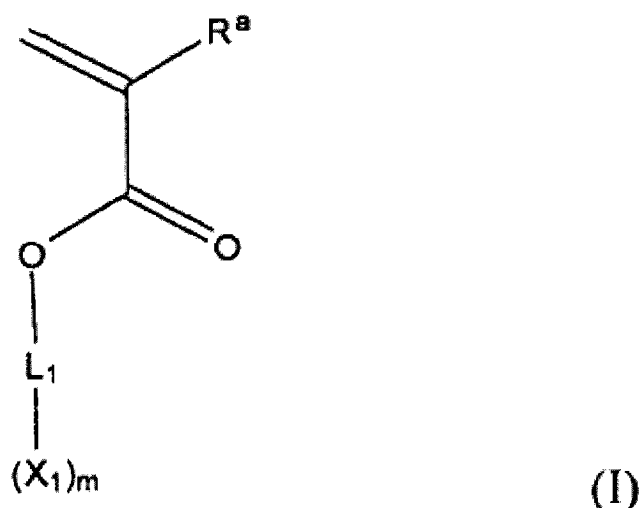
[0021] 在此公开的是一种光刻胶聚合物,其包含基于 β -二羰基结构, $-C(=O)-CH_2-C(=O)-$, 的碱溶性单元。该 β -二羰基结构的变体可以包括: β -二酮 ($-R-C(=O)-CH_2-C(=O)-R'$), β -二酯类 ($-O-C(=O)-CH_2-C(=O)-O-$) 或 β -酯-酮 ($-O-C(=O)-CH_2-C(=O)-R$)。

[0022] 此类基团的显影剂溶解度衍生自亚甲基间隔基团的酸性质子。非-氟化 β -二羰基中 $-CH_2-$ 间隔基团的 pKa 约为 10-11,其稍微弱于来自酚结构或来自六氟醇基团 (HFA) (例如六氟异丙醇) 的 OH 的 pKa。在 β -二羰基结构中包括的氟化基团,例如在氟化基团例如 CF_3 连接在羰基或亚甲基上的 β -二酮或 β -酯-酮中,其显示出进一步降低的 pKa,以及更大的碱溶解度,但可能不具有好的抗蚀刻性。因此, β -二羰基基团的使用提供了碱溶解性,且没有过度吸收率和不存在会降低聚合物的抗蚀刻性的过高的氟含量。

[0023] 具有能够在碱性显影剂中溶解的 β -二羰基基团的此类聚合物,甚至在恶劣的成像条件下,通常被称作为低归一化影像对数斜率 (NILS) 条件,应该能改善光刻线的洁净性,特别是在底部界面上。底部界面更洁净的二次效应是改善了 LWR。光刻胶底层通常表示底部界面上的底脚 (footing),将对线宽度的测量做出贡献。另外,含有 β -二羰基基团的碱溶性单体的使用提供了改善的粘附性能,减少了显影线条特征件 (developed line features) 的底切,由此提高了显影后的光刻胶中图案对崩塌的抵抗性,并改善了整个横截面的特征件轮廓。

[0024] 含有碱溶性 β -二羰基基团的共聚物包含式 (I) 所示的碱溶性单体的聚合产物。

[0025]

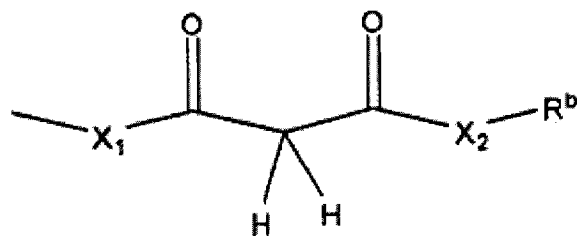


[0026] 在式 (I) 中, R^a 是 H、F、 C_{1-10} 烷基、或 C_{1-10} 氟烷基。优选, R^a 是 H、 C_{1-6} 烷基、或 CF_3 。整个本说明书中使用的前缀“氟”是指一个或多个连接到相关基团的氟基团。例如, 根据这个定义, 除非另有说明, “氟烷基”包括单氟烷基、二氟烷基等等, 以及基本上全部烷基基团的碳原子被氟原子取代的全氟烷基。在本文中, “基本上全部”是指连接到碳原子的全部原子中大于或等于 90%, 优选大于或等于 95%, 并且更具体地大于或等于 98% 的原子是氟原子。

[0027] 在式 (I) 中, L_1 是 m 价的 C_{2-30} 亚烷基、 C_{3-30} 亚环烷基、 C_{6-30} 亚芳基、 C_{7-30} 亚芳烷基基团, 或包含上述至少一种的组合。连接基团优选是非-芳族, 并且可以是线性或支化的亚烷基, 或包括单环、多环或稠合多环 (有时称为“笼 (caged)”) 结构的亚环烷基。描述为与可聚合部分和一个或多个碱性基团的附着点的 L_1 的 m 价可以是任何化合价。优选, m 是 2 到 5。示范性的连接基团 L_1 可以是取代的或未被取代的, 可以包括亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、2-甲基-1,4-亚丁基、2,2-二甲基-1,3-亚丙基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,8-亚辛基、1,4-亚环己基、1,3,5-亚环己基、1,4-亚环己基二亚甲基、亚降冰片基、1,1-亚金刚烷基、1,2-亚金刚烷基、1,3-亚金刚烷基、三取代的亚金刚烷基 (例如 1,3,5-亚金刚烷基)、包括全氟化型的上述基团的氟化形式等等, 以及包含上述至少一种的组合。

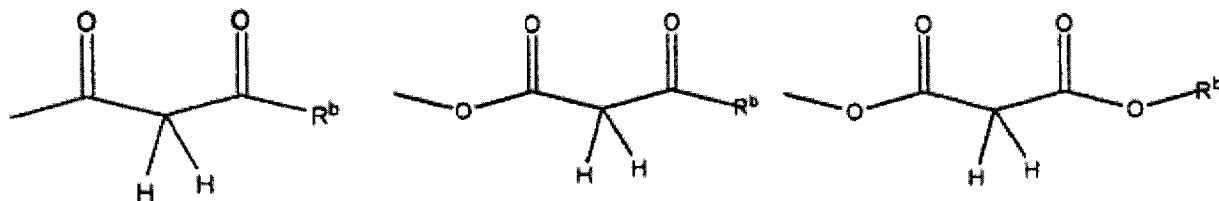
[0028] 同样, 在式 (I) 中, X_1 独立地是一种碱性有机基团, 其包含 β -二酮、 β -酯-酮、 β -二酯或包含上述至少一种的组合。该结构可以包括包含 β -二羰基基团的非环基团或环状基团。优选, 每个 X_1 独立地是:

[0029]



[0030] 其中, X_2 是 O 或单键, 并且 R^b 是 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 氟烷基、 C_{3-20} 环烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 芳烷基, 或包含上述至少一种的组合。此类基团可以包括, 更具体地说, 含有下列结构的那些基团:

[0031]

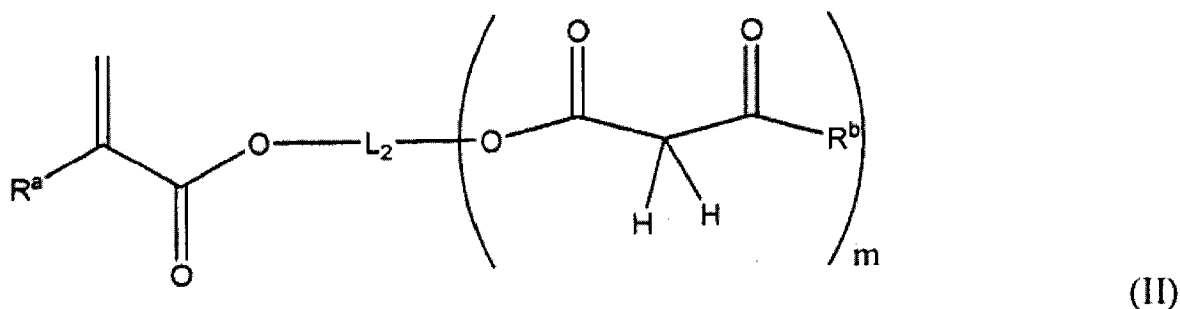


[0032] 其中 R^b 如上所定义。示范性的 R^b 基团包括甲基、乙基、丁基、环己基、三氟甲基、全氟乙基等等。

[0033] L_1 以及 X_1 可以是取代的或未被取代的。除非另作说明,整个本说明书中使用的“取代的”是指含有取代基团,该取代基团包括 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-CN$ 、包括 F 、 Cl 、 Br 或 I 的卤素,甲酸、羧酸盐(或酯)、 C_{1-10} 烷基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{7-10} 芳烷基、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 氟烷基、 C_{3-10} 氟环烷基、 C_{6-10} 氟芳基、 C_{7-10} 氟芳烷基、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{3-10} 环烷氧基、 C_{6-10} 芳氧基、 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 含酯的基团、 C_{1-10} 含酰胺的基团、 C_{2-10} 含酰亚胺的基团、 C_{3-10} 含内酯的基团、 C_{3-10} 含内酰胺的基团、 C_{2-10} 含酸酐的基团,或包含上述至少一种的组合。

[0034] 在一个实施方案中,该碱溶性单体具有式(II)所示结构:

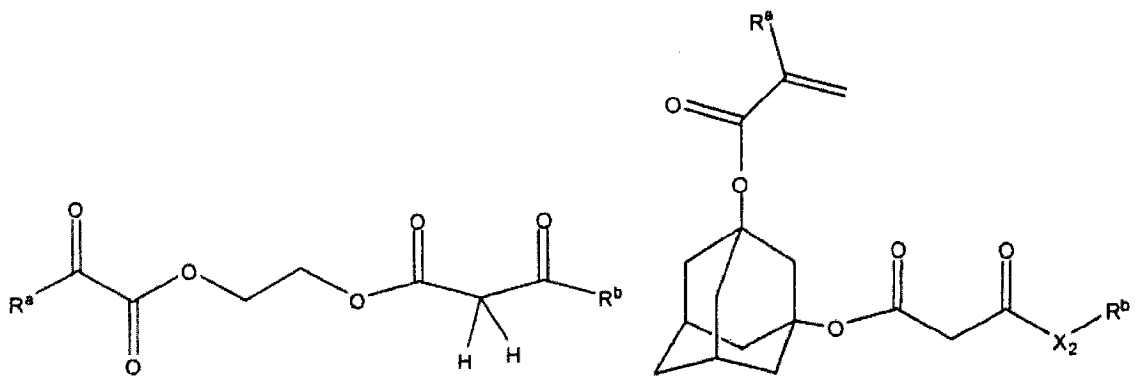
[0035]



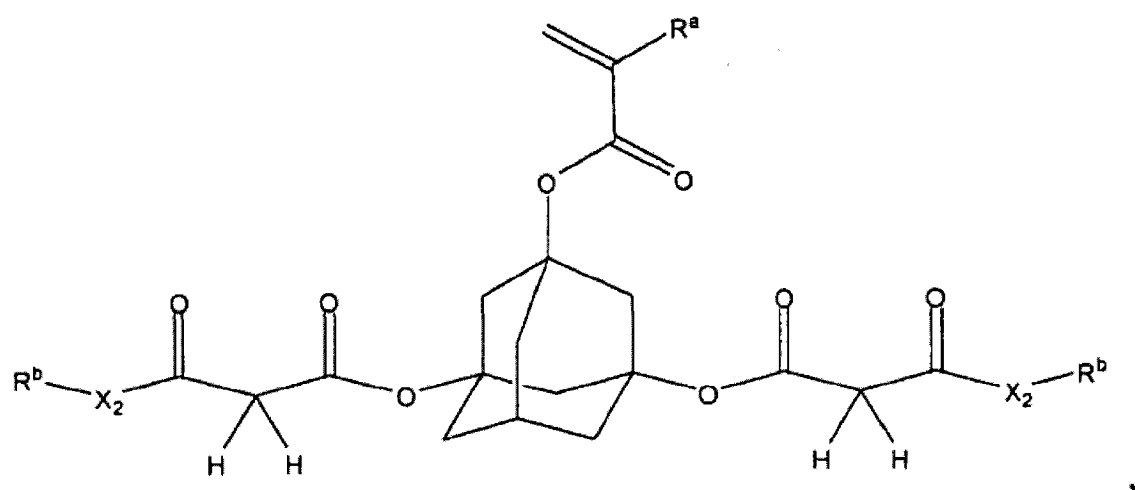
[0036] 其中, R^a 是 H 、 F 、 C_{1-6} 烷基,或 CF_3 ; L_2 是 m 价的 C_{2-30} 亚烷基、 C_{3-30} 亚环烷基、 C_{6-30} 亚芳基、 C_{7-30} 亚芳烷基基团, m 是 1 或 2, 并且 R^b 是 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 氟烷基、 C_{3-20} 环烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 芳烷基,或包含上述至少一种的组合。

[0037] 示范性的碱溶性单体包括:

[0038]



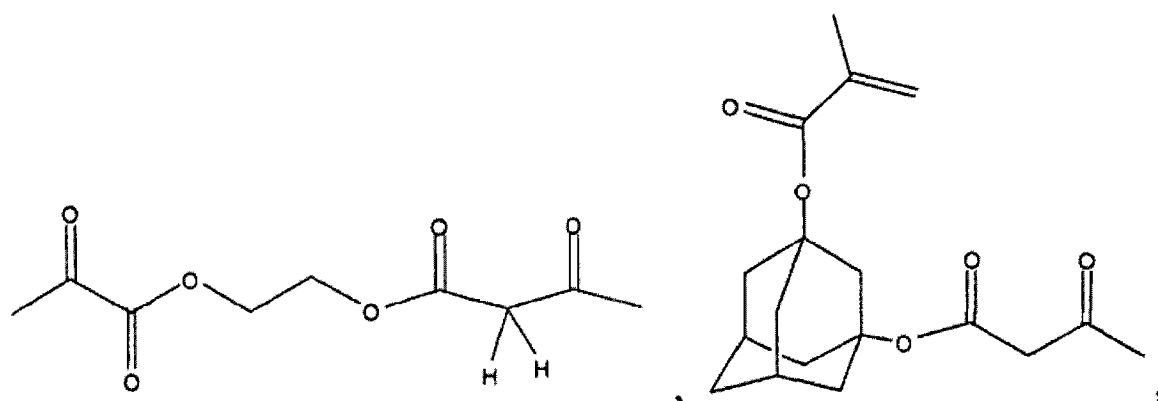
[0039]



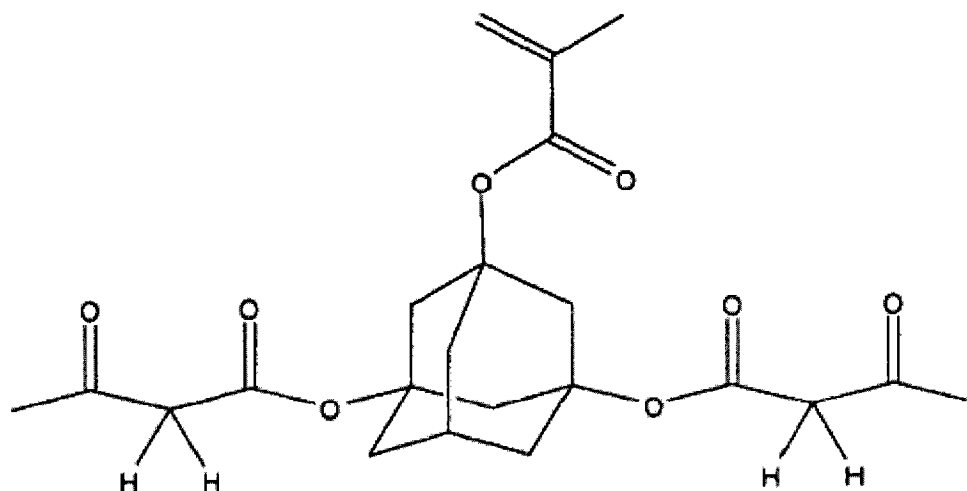
[0040] 或包含上述至少一种的组合,其中 R^a 是 H、F、 C_{1-6} 烷基,或 CF_3 ; X_2 是 O 或单键,并且 R^b 是 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 氟烷基、 C_{3-20} 环烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 芳烷基,或包含上述至少一种的组合。

[0041] 在此公开的具体示范性的碱溶性单体包括下列甲基丙烯酸酯单体:甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰基)乙酯(AAEM)、甲基丙烯酸 3-(乙酰乙酰基)金刚烷基酯(AAHAMA)和甲基丙烯酸 3,5-二(乙酰乙酰基)金刚烷基酯(Di-AAHAMA),分别如下所示:

[0042]



[0043]



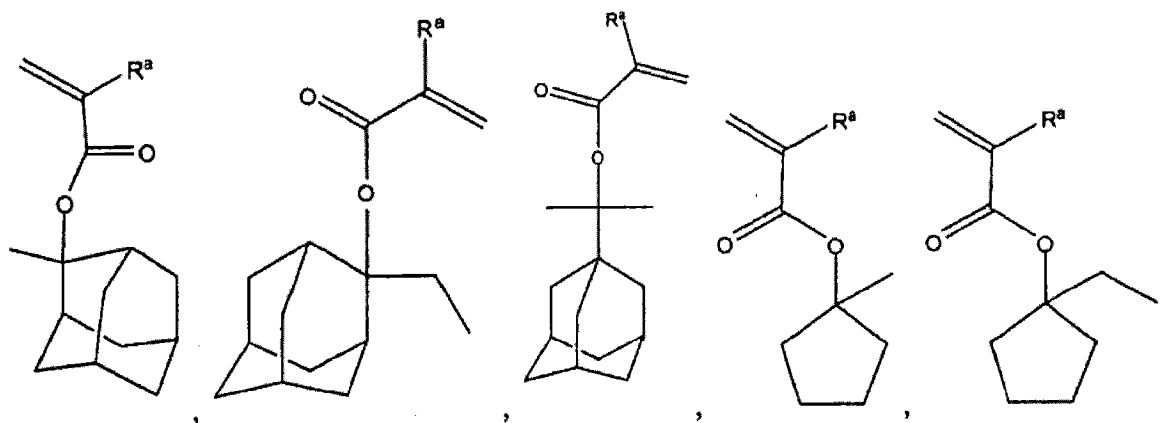
和

[0044] 所述共聚物进一步包含可与式(I)所示的碱溶性单体共聚的其他单体。可以使用

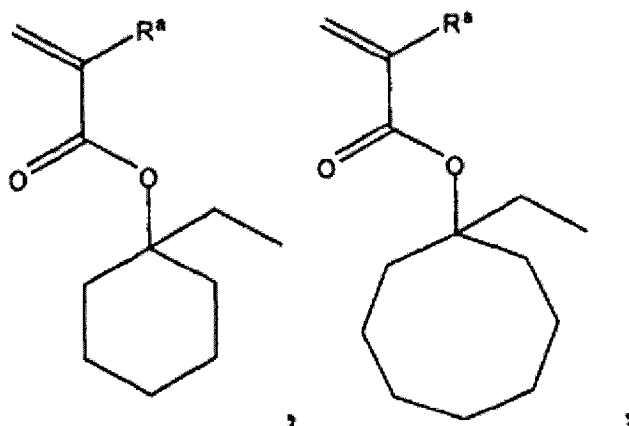
任意的适合于生成 193nm 光刻胶聚合物的其他单体,只要所述可酸脱保护的单体是可与在此描述的所述碱性单体共聚的,并且不会显著不利地影响所述碱性单体的期望性能即可。优选,所述其他单体是含有可酸脱保护的碱性基团的(甲基)丙烯酸酯单体、含有内酯官能团的(甲基)丙烯酸酯单体、含有不同于式(I)中碱性基团的碱性基团的(甲基)丙烯酸酯单体,或包含至少一种上述单体的组合。在此使用的“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或包含至少一种这些可聚合基团的组合。还可以包括其它单体,例如用于改善粘合性、抗蚀刻性等的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0045] 可用于生成 193nm 光刻胶聚合物的任何可酸脱保护的单体均可以使用。示范性的可与式(I)的 β -二羰基单体共聚的可酸脱保护的单体可以包括,但不限于:

[0046]



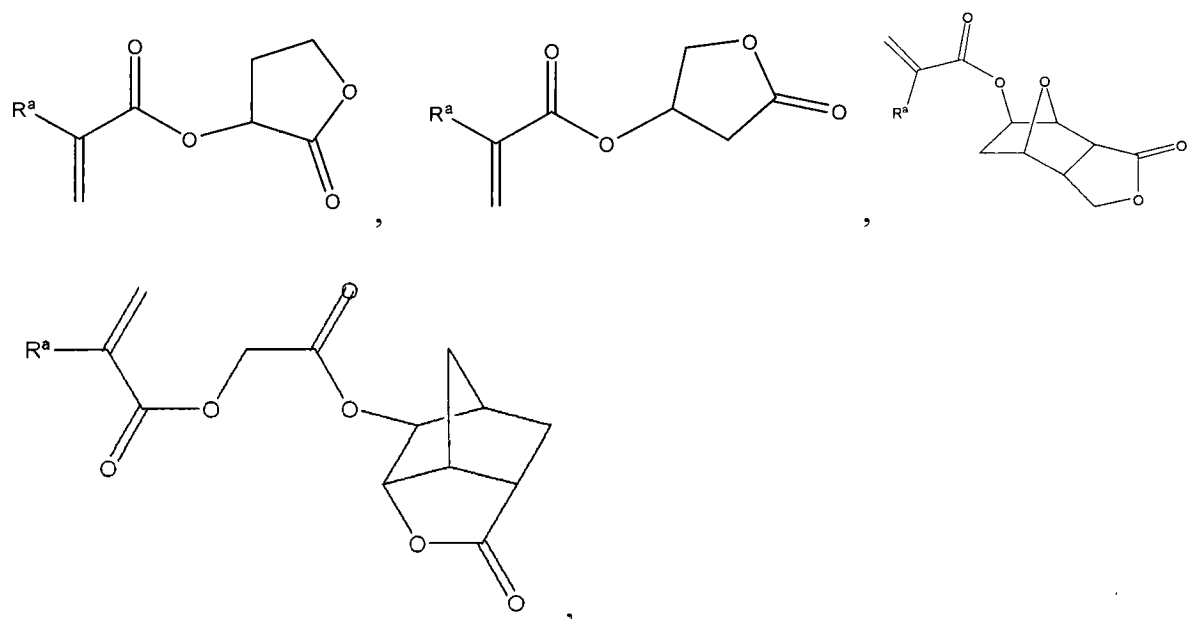
[0047]



[0048] 或包含至少一种上述单体的组合,其中 R^a 是 H、F、 C_{1-10} 烷基,或 C_{1-10} 氟烷基。

[0049] 任何可用于生成 193nm 光刻胶聚合物的含内酯的单体均可以使用。示范性的此类可与式(I)的 β -二羰基单体共聚的含内酯的单体可以包括,但不限于:

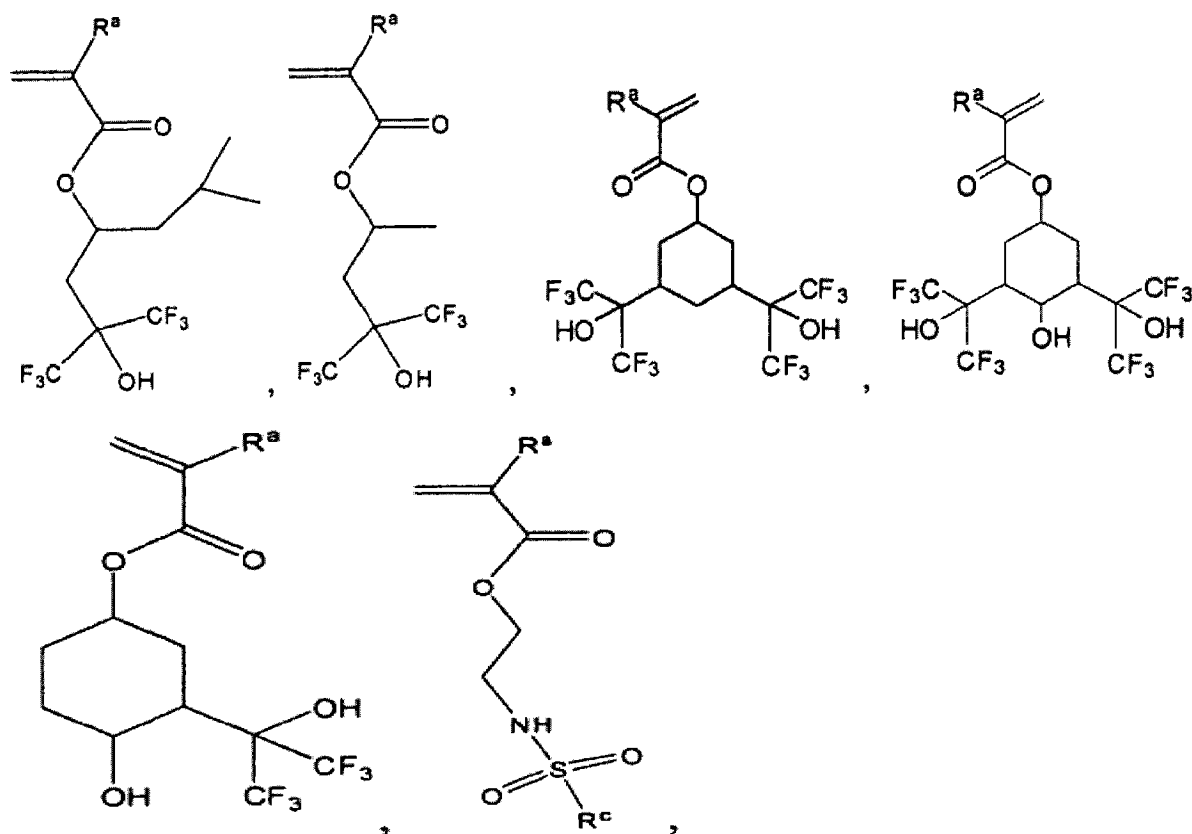
[0050]



[0051] 或包含至少一种上述单体的组合,其中 R^a 是 H、F、 C_{1-10} 烷基,或 C_{1-10} 氟烷基。

[0052] 任何与式 (I) 不相同的并可用于生成 193nm 光刻胶聚合物的其他碱溶性单体均可以使用。示范性的其他碱溶性(甲基)丙烯酸酯单体可以包括,但不限于:

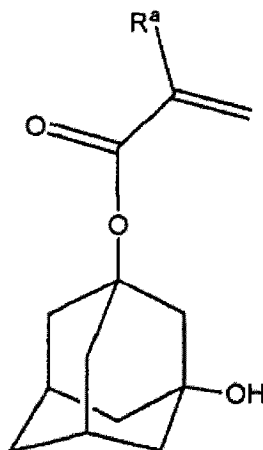
[0053]



[0054] 或包含至少一种上述单体的组合,其中 R^a 是 H、F、 C_{1-10} 烷基,或 C_{1-10} 氟烷基,并且 R^c 是 C_{1-4} 全氟化烷基基团。

[0055] 所述聚合物还可以包括其它单体,所述其他单体包括用于增强抗蚀刻性的笼状-结构单体、具有用于改善粘合性的官能团,或者没有该官能团。示范性的其他单体可以包括:

[0056]



[0057] 或包含上述单体和至少一种其他单体的组合,其中 R^a 是 H、 C_{1-6} 烷基,或 CF_3 。

[0058] 在另一个实施方案中,公开了一种光刻胶,其包含:一种共聚物,该共聚物包含式 (I) 所示碱溶性单体和在本文中描述的可与式 (I) 所示碱溶性单体共聚的其他单体的聚合产物;光产酸剂;以及任选第二酸敏聚合物,以及胺或酰胺添加剂。

[0059] 所述第二酸敏聚合物可以是适合于配制 193nm 下使用的光刻胶的任何聚合物。此类酸敏聚合物包括包含酸敏基团和含内酯的基团的酸敏聚合物,其中该酸敏基团遇酸时则使碱溶性基团脱保护。

[0060] 所述光刻胶组合物可以进一步包含胺或酰胺化合物,这里被称作猝灭剂。猝灭剂可以更广泛包括,例如,基于氢氧化物、羧酸盐(或酯)、胺、亚胺和酰胺的那些猝灭剂。在一个实施方案中,有用的猝灭剂是胺、酰胺,或包含上述至少一种的组合。优选,此类猝灭剂包括 C_{1-30} 有机胺、亚胺、或酰胺,或可以是强碱(例如氢氧化物或醇盐)或弱碱(例如羧酸盐(或酯))的 C_{1-30} 季铵盐。示范性的猝灭剂包括胺,例如朝格尔(Troger's)碱、位阻胺例如二氮杂双环十一烯(DBU)或二氮杂双环壬烯(DBN)、N-保护的胺例如 N-叔丁基羰基-1,1-双(羟甲基)-2-羟基乙胺(TBOC-TRIS),或离子猝灭剂包括烷基季铵盐例如四丁基氢氧化铵(TBAH)或四丁基乳酸铵。

[0061] 所述光刻胶的其它组分可以包括溶剂和表面活性剂。

[0062] 通常适合于溶解、分配和涂布所述组分的溶剂包括茴香醚、包括乳酸乙酯、1-甲氧基-2-丙醇和 1-乙氧基-2-丙醇的醇,包括乙酸正丁酯、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的酯,包括环己酮和 2-庚酮的酮,以及包含至少一种上述溶剂的组合。

[0063] 表面活性剂包括氟化和非-氟化表面活性剂,并且优选是非离子型的。示范性的氟化非离子型表面活性剂包括全氟代 C_4 表面活性剂,例如可从 3M 公司获得的 FC-4430 和 FC-4432 表面活性剂、和含氟二醇例如来自欧诺公司(Omnova)的 POLYFOX PF-636、PF-6320、PF-656 和 PF-6520 氟表面活性剂。

[0064] 在此公开的所述光刻胶组合物可以包括含量为 50-99wt%、具体地 55-95wt%、更具体地 60-90wt%、和更具体地 65-90 的聚合物,所述含量是基于固体的总重量计。应理解,在本文中使用的所述光刻胶中的组分“聚合物”可以仅仅指在此公开的所述共聚物,或所述聚合物与应用于光刻胶的另一聚合物的组合。所述光产酸剂可以以 0.01-20wt%、具体地 0.1-15wt%、和更具体地 0.2-10wt% 的量存在于所述光刻胶中,所述含量是基于固体

的总重量计。可以包括含量为 0.01-5wt%、具体地 0.1-4wt%、和更具体地 0.2-3wt% 的表面活性剂,所述含量是基于固体的总重量计。可以包括相对小的量例如 0.03-5wt% 的猝灭剂,所述含量是基于固体的总重量计。可以包括含量小于或等于 30wt%、具体地小于或等于 20%、或更具体地小于或等于 10% 的其它添加剂,所述含量是基于固体的总重量计。所述光刻胶组合物的总固体含量可以是 0.5-50wt%、具体地 1-45wt%、更具体地 2-40wt%、更具体地 5-35wt%,所述含量是基于固体和溶剂的总重量计。应理解为,固体包括共聚物、光产酸剂、猝灭剂、表面活性剂,和任何任选的添加剂,不包括溶剂。

[0065] 在本文中公开的所述光刻胶可以用于生成包含所述光刻胶的膜,其中在所述基材上的膜构成涂敷基材。此类涂敷基材包括:(a) 在其表面上含有一个或多个待图案化的层的基材;和(b) 在所述一个或多个待图案化的层之上的所述光刻胶组合物的层。优选,使用小于 248nm 波长,特别是 193nm 波长的紫外线辐射进行图案化。在一个实施方案中,一种可图案化的膜包含一种共聚物,该共聚物包含式(I)所示碱溶性单体。

[0066] 基材可以具有任何尺寸和形状,优选是可用于光刻法的那些,例如硅、二氧化硅、绝缘体上硅(SOI)、应变硅、砷化镓、包括那些涂有氮化硅、氮氧化硅、氮化钛、氮化钽、超薄栅氧化层例如二氧化硅的涂敷基材,包括那些涂敷有钛、钽、铜、铝、钨、或这些金属合金的金属或金属镀层基材,以及它们的组合。优选,本文中基材的表面包括待图案化的临界尺寸层,所述临界尺寸层包括,例如,用于半导体制造的基材上的一个或多个栅级层或其它临界尺寸层。此类基材可以优选包含硅、SOI、应变硅及其他此类基材材料,形成尺寸为例如 200mm 直径、300mm 直径、或更大直径、或可用于晶片制造生产的其他尺寸的圆形晶片。

[0067] 根据下列实施例进一步阐明本发明。在此使用的全部化合物和试剂均是市场上可买到的,除非在下面提供的制备方法中制备的那些。甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酸盐)乙酯(AAEM) 是从伊思曼化学公司(Eastman Chemical)商购得到的。

[0068] 根据下述方法制备甲基丙烯酸 3-(乙酰乙酸盐)金刚烷基酯(AAHAMA)。在 400ml 甲苯中混合 65.6g 的 3-羟基金刚烷-1-基甲基丙烯酸酯(HAMA) (277.6mmol)、42.1g 的纯度 95% 的 2,2,6-三甲基-4H-1,3-二噁烷-4-酮 (277.6mmol) 和 0.2g 的CYANOX® 1790 抑制剂。在回流(110℃)4 小时之后,冷却所述反应,加入 10g 的活性炭和 400ml 的甲苯,搅拌所述混合物过夜。过滤之后,再加入 10g 的活性炭,再搅拌所述混合物 12 小时,然后过滤。浓缩滤液,使用乙酸乙酯作为洗脱液的硅胶快速柱进行层析。然后去除溶剂,得到 80g(90%) 的 3-乙酰乙酸金刚烷-1-基甲基丙烯酸酯。

[0069] 根据类似于下述操作步骤的方法制备示范性的 AAEM 基光刻胶聚合物(聚合物 1)。将 1-异丙基金刚烷基甲基丙烯酸酯(IPAMA) (20mmol)、1-甲基环戊基甲基丙烯酸酯(MCPMA) (20mmol)、2-氧代-四氢-呋喃-3-基甲基丙烯酸酯(α -GBLMA) (30mmol)、3-氧代-4,10-二氧杂-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基甲基丙烯酸酯(ODOTMA) (20mmol) 和甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酸盐)乙酯(AAEM) (10mmol) 溶于 30g 的四氢呋喃(THF),得到的溶液,通过氮气鼓泡脱气,再将所述溶液与另外 10g 脱气的 THF 一起投入到装有冷凝器、氮气导入管和机械搅拌器的 500ml 烧瓶中。使所述溶液回流,将 5g 的 2,2-偶氮二异丁酸二甲酯溶于 5g THF,再加入到所述烧瓶中。然后在回流条件下搅拌该聚合混合物约 4 小时,之后,用 5g THF 稀释所述反应物,再将所述聚合混合物冷却到室温。将所述聚合物加入到 1.0L 异丙醇中来进行沉淀,通过过滤收集,溶于 50g THF,再加入到另一 1.0L 异丙醇中再沉淀,

收集,在 45℃下真空干燥 48 小时。得到聚合物聚(IAMA/MCPMA/ α -GBLMA/ODOTMA/AAEM)(20/20/30/20/10), $M_w = 10,400$, $M_w/M_n = 1.53$ 。

[0070] 根据类似下述方法的方法制备对照光刻胶聚合物(聚合物 2)。将 1-异丙基-金刚烷基甲基丙烯酸酯(IPAMA)(20mmol)、1-甲基环戊基甲基丙烯酸酯(MCPMA)(20mmol)、2-氧代-四氢-呋喃-3-基甲基丙烯酸酯(α -GBLMA)(30mmol)、3-氧代-4,10-二氧杂-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基甲基丙烯酸酯(ODOTMA)(20mmol)和 3-羟基-金刚烷基甲基丙烯酸酯(HAMA)(10mmol)溶于 30g 的四氢呋喃(THF),得到的溶液通过氮气鼓泡脱气,再将所述溶液与另外 10g 脱气的 THF 一起投入到装有冷凝器、氮气导入管和机械搅拌器的 500ml 烧瓶中。使所述溶液回流,将 5g 的 2,2-偶氮二异丁酸二甲酯溶于 5g THF,再进料到所述烧瓶中。然后在回流条件下搅拌所述聚合混合物约 4 小时,之后,用 5g THF 稀释所述反应,再将所得聚合混合物冷却到室温。将所述聚合物加入到 1.0L 的异丙醇中使其沉淀,通过过滤收集,溶于 50g THF,再加入到另外 1.0L 异丙醇中再沉淀,收集,然后在 45℃下真空干燥 48 小时。得到聚合物聚(IAMA/MCPMA/ α -GBLMA/ODOTMA/HAMA)(20/20/30/20/10), $M_w = 9,000$ 。

[0071] 根据下述方法制备示范性的 AAHAMA 基光刻胶聚合物(聚合物 3)。将 1-乙基环戊基甲基丙烯酸酯(ECPMA)(38.7g,147.3mmol)、2-氧代-四氢-呋喃-3-基甲基丙烯酸酯(α -GBLMA)(63g,369.3mmol)、摩尔比为 1 : 1 的 3-氧代八氢-4,7-环氧异苯并呋喃-5-基甲基丙烯酸酯/1-氧代八氢-4,7-环氧异苯并呋喃-5-基甲基丙烯酸酯的混合物(ODOTMA)(11.7g,49.11mmol)和甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰基)金刚烷基酯(AAHAMA)(7.9g,24.6mmol)溶于 60g 的丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、 γ -丁内酯(GBL)和乳酸乙酯(EL)(重量比为 60/20/20)的混合溶剂,得到的溶液,通过氮气鼓泡脱气,再投入到装有冷凝器、氮气导入管和机械搅拌器的 1L 烧瓶中,然后升温到 70℃。将 2,2-偶氮(二)二异丁酸二甲酯(VAZO V-601 引发剂,杜邦(DuPont))(6.3g,27.0mmol)溶于 10g 所述混合溶剂(PGMEA/GBL/EL,60/20/20),得到的溶液脱气,然后在 3.5 小时的时间内加入所述引发剂溶液,再在该温度下保持 30 分钟,之后用 25g 的所述混合溶剂进一步稀释所述反应,冷却到室温,再在 20 倍体积的甲醇中沉淀。通过过滤收集所述聚合物产物,在混合溶剂中再溶解至 30% 固体,然后在 20 倍体积的甲醇中再沉淀,收集并在 45℃下真空干燥 12 小时。得到聚合物聚(IAMA/MCPMA/ α -GBLMA/ODOTMA/AAHAMA)(40/30/20/10)。

[0072] 根据类似于下述方法的方法制备对照光刻胶聚合物(聚合物 4)。将 1-乙基环戊基甲基丙烯酸酯(ECPMA)(38.7g,147.3mmol)、2-氧代-四氢-呋喃-3-基甲基丙烯酸酯(α -GBLMA)(63g,369.3mmol)、摩尔比为 1 : 1 的 3-氧代八氢-4,7-环氧异苯并呋喃-5-基甲基丙烯酸酯/1-氧代八氢-4,7-环氧异苯并呋喃-5-基甲基丙烯酸酯的混合物(ODOTMA)(11.7g,49.11mmol)和甲基丙烯酸 2-(乙酰乙酰基)金刚烷基酯(HAMA)(24.5mmol)溶于 60g 的丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、 γ -丁内酯(GBL)和乳酸乙酯(EL)(重量比为 60/20/20)的混合溶剂,得到的溶液,通过氮气鼓泡脱气,再投入到装有冷凝器、氮气导入管和机械搅拌器的 1L 烧瓶中,然后升温到 70℃。将 2,2-偶氮(二)二异丁酸二甲酯(VAZO V-601 引发剂,杜邦)(6.3g,27.0mmol)溶于 10g 所述混合溶剂(PGMEA/GBL/EL,60/20/20),得到的溶液脱气,然后在 3.5 小时的时间内加入所述引发剂溶液,再在该温度下保持 30 分钟,之后用 25g 的所述混合溶剂进一步稀释所述反应,冷却到室温,再在 20 倍体积的甲醇中沉淀。通过过滤收集所述聚合物产物,在混合溶剂中再溶解至 30% 固体,然后在 20 倍

体积的甲醇中再沉淀,收集并在 45℃下真空干燥 12 小时。得到聚合物聚(IAMA/MCPMA/ α -GBLMA/ODOTMA/HAMA)(40/30/20/10)。M_w = 11,000 ;M_w/M_n = 1.61。

[0073] 用于光刻评价的光产酸剂,叔丁基苯基四亚甲基铈 4-金刚烷羧基-1,1,2,2-四氟丁烷磺酸盐(TBPTMS Ad-TFBS)是根据下述五步法制备的。

[0074] 在第一步中,向装有温度计、压力平衡滴液漏斗、和带有氮气进口的冷凝装置的 1L 三口烧瓶中加入 100g(503mmol) 金刚烷酰氯、113.2g(503mmol) 羟基四氟溴丁烷和 400ml 二氯甲烷。冷却反应混合物到 5℃,然后用 90-120 分钟加入 91.76 克(603mmol) 二氮杂双环十一烯(DBU)溶于 100mlCH₂Cl₂的溶液。所述加入完成之后,使该反应混合物升温至回流并保持回流 20 小时。用 500ml 20% (重量比)的 HCl 水溶液洗涤该反应混合物 4 次,再用去离子水洗涤至 pH 值为 6。收集溶剂层,并在 60℃和高真空下浓缩得到 165g(85%)的中间产物纯金刚烷-1-甲酸 4-溴-3,3,4,4-四氟-丁酯。

[0075] 在第二步中,在装有温度计、顶置式搅拌器、和带有氮气进口的冷凝装置的 3L 三口圆底烧瓶中,将 150g(387mmol) 的第一步的氟溴丁烷金刚烷基酯(adamantyl fluorobromobutane ester)加入到含有 155g(891mmol) 连二亚硫酸钠和 97.6g 碳酸氢钠的脱气乙腈水溶液(750ml H₂O 和 750ml 乙腈)中。加热该反应混合物至 50℃,保持约 18h,然后冷却到室温。分离所述水层,并用 200ml 乙腈洗涤。用 MgSO₄ 干燥该合并的乙腈溶液,去除溶剂,剩下约 200g 的蜡状固体中间体,用二异丙醚(IPE)研磨两次(分别为 600 和 400ml)持续 1 小时,收集并在 50℃下真空干燥 18 小时。得到 149g 中间体 1-金刚烷基-3,3,4,4-四氟丁烷亚磺酸钠(产率为 97.6%)。

[0076] 在第三步中,在装有温度计、顶置式搅拌器和带有氮气进口的冷凝装置的 2L 三口圆底烧瓶中,将 140g(355mmol) 的来自第二步的金刚烷基氟代丁烷亚磺酸盐、92.5 克(816mmol) 的 30wt% 过氧化氢水溶液、0.28g(0.85mmol) 的二水合钨酸钠和 1,400ml 去离子水混合。在室温下搅拌该反应混合物 1.5 小时,再用 1.5 当量(1.5eq.) 的亚硫酸钠(Na₂SO₃)除去过量的过氧化氢。将该混合物与 2L 的乙酸乙酯混合,让其分离成水层和有机层。分离中间的有机层,用 1.5L 乙酸乙酯萃取 2 次,该萃取液与底部油层合并,再浓缩获得约 157g 的蜡状固体。将固体溶于 260ml 的丙酮,再在 2,600ml 的二异丙醚(IPE)中沉淀。通过过滤收集所得到的化合物,用 200ml 的 IPE 洗涤得到的白色固体,并在 50℃下真空干燥 16 小时。得到 87g(60%)的中间体 1-金刚烷基-3,3,4,4-四氟丁烷磺酸钠。

[0077] 在第四步中,在装有温度计、顶置式搅拌器和带有氮气进口的冷凝装置的 2L 三口圆底烧瓶中,将 50g(121.9mmol) 的来自第二步的金刚烷基氟代丁烷磺酸盐、50.1g(110.8mmol) 的双(叔丁基苯基)碘鎓乙酸盐和 400ml 的二氯甲烷、400ml 的去离子水混合。在室温下搅拌该反应混合物 64 小时。将所述混合物加入到 2L 分液漏斗中,分层。用 100ml 的二氯甲烷洗涤该水层 2 次,将其合并,并用 500ml 的 1% (重量比) 氢氧化铵水溶液洗涤,然后用 500ml 去离子水洗涤 6 次。用硫酸镁干燥该二氯甲烷溶液,浓缩到总重量为 200g,在 4L 庚烷中沉淀,通过过滤收集该沉淀,再用 200ml 的庚烷洗涤 2 次,在真空下干燥后得到 86g(90%)的中间体双(叔丁基苯基)碘鎓 1-金刚烷基-3,3,4,4-四氟丁烷磺酸盐。

[0078] 在第五步中,在装有温度计、顶置式搅拌器和带有氮气进口的冷凝装置的 1 L 三口圆底烧瓶中,将 85g(108.9mmol) 双(叔丁基苯基)碘鎓 1-金刚烷基-3,3,4,4-四氟丁烷磺

酸盐、10.6g(119.8mmol) 四氢噻吩、2.84g 苯甲酸铜与 400ml 无水氯苯混合。加热该反应混合物至 125℃保持 5 小时,然后冷却过夜。通过常压蒸馏减少溶剂至 200ml 的最终体积,再在 2.5L 二异丙醚(IPE)中沉淀该产物,得到干燥后为浅灰色的固体。将该固体溶于 500ml 二氯甲烷,用 250ml

[0079] 10wt%氢氧化铵水溶液洗涤 2 次,再用 500ml 去离子水洗涤 6 次。用硫酸镁干燥该琥珀色有机层,与 10g 脱色炭一起搅拌 2 小时,然后过滤得到一种接近无色的溶液。浓缩该二氯甲烷溶液到 100ml,再用约 50-100ml 的 IPE 稀释,在 2LIPE 中沉淀。将所获得的固体沉淀空气干燥 3 小时,再在 50℃下真空干燥得到粗产物,用乙酸乙酯重结晶,收集并在真空下干燥,得到 44g(79%) 白色固体叔丁基苯基四亚甲基硫 4-(3-羟基金刚烷甲酰基)-1,1,2,2-四氟丁烷磺酸盐(TBPTMS Ad-TFB S)。

[0080] 根据如下所述的三步合成制备叔丁基苯基四亚甲基硫 4-(3-羟基金刚烷甲酰基)-1,1,2,2-四氟丁烷磺酸盐(TBPTMS 3OH-Ad TFBS)。

[0081] 在步骤 1 中,在氮气吹扫下向 250ml 烧瓶中加入 15g 的 3-羟基金刚烷-1-甲酸和 150ml 无水四氢呋喃(THF)。向该混合物中,用 30 分钟以每份 4-5g 的方式分多份添加 1',1'-羰基二咪唑(CDI,13.65g),在室温下搅拌 3 小时。然后将该混合物加热至回流,在 5 分钟时间内加入 4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁醇(18g),保持回流 15 小时。冷却该反应到 25℃,用 4-5 倍体积的水稀释,分离。收集底层(琥珀色油状物),并用 300ml 乙酸乙酯洗涤该顶层。将该琥珀色油状物和乙酸乙酯溶液合并,用去离子水洗涤(4×200ml)至 pH 为 6.5,使用 MgSO_4 干燥该乙酸乙酯层,然后在减压下除去溶剂得到中间产物,其为油状物,其不经进一步纯化直接使用。

[0082] 将该中间产物油(假定 100%产率)与 26.6g 硫代亚硫酸钠、19.3g 碳酸氢钠、150ml 乙腈以及 150ml 去离子水混合,在 60℃下搅拌过夜(16 小时),然后冷却到室温。分离该乙腈层,向其中加入 100ml 去离子水,再加入 13g 的 30%(重量比)过氧化氢和 60mg 催化剂($\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。在室温下搅拌该反应溶液 2-3 小时,完成之后,慢慢地加入 13g 亚硫酸氢钠中和所有的残留 H_2O_2 。向该浅黄色单相溶液中加入 30g 氯化钠,形成两相溶液。收集该上层(相),用 MgSO_4 干燥,再在 1.4L 甲基叔丁基醚中沉淀,收集该浅黄色固体并干燥,得到 13.5g(42%)的分析纯 4-(3-羟基金刚烷甲酰基)-1,1,2,2-四氟丁烷磺酸钠(3OH-Ad TFBSNa)。

[0083] 在步骤 2 中,在氮气保护气氛下,向 500ml 烧瓶中加入 19g 三乙胺、65g 1,4-二溴丁烷和 255ml 甲基叔丁基醚。在 7 小时内向该混合物中加入 25g 叔丁基苯硫酚和 70ml 甲基叔丁基醚的溶液,搅拌过夜。然后过滤该混合物,用 1.2N HCl(2×100ml)洗涤,再用去离子水洗涤(4×100ml)。用 MgSO_4 干燥该甲基叔丁基醚层,再去除溶剂。减压(大约 35-40℃,1.5 托)蒸馏出多余的 1,4-二溴丁烷。 $^1\text{H-NMR}$ 表明该材料具有约 95%的纯度和 84%的原位产率。进一步蒸馏(在 150℃下大约 1.5 托)该材料以得到纯净产物,得到最终产率为 56%的纯 1-(4-溴-丁基磺酰基)-4-叔丁基-苯。

[0084] 在步骤 3 中,向装有温度计、顶置式搅拌器和带有氮气进口的冷凝装置的 3L 圆底烧瓶中,加入 1-(4-溴-丁基磺酰基)-4-叔丁基-苯(204g,677mmol,来自步骤 2)、3OH-Ad TFBSNa(144g,338.5mmol,来自步骤 1)和 2 升乙腈。加热该反应混合物至回流并保持 16 小时,然后冷却到室温。滤出副产物,在减压下除去乙腈,得到粗产物,其为橙黄色的油状物。

将该油状物溶于 1L 乙酸乙酯,用去离子水洗涤 ($4 \times 1\text{L}$),再用 MgSO_4 干燥,然后加入 5g 脱色炭。搅拌该溶液 2-3 小时,过滤得到极浅黄色溶液,减压下减少体积 (400-500ml),然后加入 5L 甲基叔丁基醚中沉淀,接着使所得到的粗产物 (油状材料) 溶于 400ml 乙酸乙酯,然后加入 4L 甲基叔丁基醚中再沉淀,得到接近无色油状物。倾滗除去溶剂乙酸乙酯 / 甲基叔丁基醚溶液,将该油再溶于乙酸乙酯 (1L),转入纯净的烧瓶中,在真空下慢慢地去除溶剂,得到 127.5g 的分析纯 TBPTMS30H-Ad TFBS (60% 产率)。

[0085] 通过下述方法制备三苯基硫六氢化 -4,7- 环氧异苯并呋喃 -1 (3H) - 酮, 6-(2, 2' - 二氟 -2- 磺酸基乙酸酯 (TPS ODOT-DFMS)。将二氟磺基乙酸钠 (5g)、9- 羟基 -4,10- 二氧杂 - 三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸 -3- 酮) (4.21g) 和对甲苯磺酸一水合物 (9.5g) 溶于甲苯 (50ml) 的混合物回流 3 天。冷却该反应混合物到室温,过滤。用乙腈 ($2 \times 50\text{mL}$) 萃取该固体,过滤。浓缩该乙腈滤液至干,将该残留物在水 (50ml) 和二氯甲烷 (30ml) 之间分配,然后相分离。用二氯甲烷 ($2 \times 30\text{mL}$) 洗涤该水相,再用三苯基溴化硫 (8.6g) 和二氯甲烷 (50ml) 处理。在室温下搅拌该混合物 24 小时,然后相分离。用水 ($3 \times 30\text{mL}$) 洗涤该有机相,用硫酸钠干燥,浓缩。通过柱色谱法 (硅石、3% 溶于二氯甲烷的甲醇作为洗脱液) 纯化该残留物,得到 (7.5g) 白色固体 TPS-ODOT-DFMS PAG。

[0086] 如下进行光刻评价。利用 TEL Lithius 涂敷轨 (coating track) (TEL) 将配制好的光刻胶旋转涂敷到 300mm 硅晶片上,每个硅晶片均具有 76nm 的底部防反射涂层 (BARC) ARTM 26N 和 20nm 的防反射上层 (BARC) ARTM 124 (罗姆哈斯电子材料 (Rohm and Haas Electronic Materials LLC)), 在 205°C 下处理 60 秒,再在 950°C 下温和烘烤 60 秒以形成约 110nm 厚的抗蚀膜,然后涂覆面漆 (OCTM 2000)。该光刻胶层的曝光使用 ASML 1900i 193nm 浸没式扫描仪,在 193nm 下,采用 1.35NA 的 CQUAD 40° 照射 (0.98/0.81s (内部 / 外部) 和 XY 偏振),通过具有 40nm 间距、线 / 沟槽比为 1 : 1 的光掩膜来进行,然后在 85-95°C 下进行曝光后烘焙 (PEB) 60 秒。采用 0.26N 氢氧化四甲铵水溶液 (CD-26, 罗姆哈斯电子材料, Rohm and Haas Electronic Materials, LLC), 对该曝光的晶片显影以使得光刻胶层显影。采用日立 9380CD-SEM, 通过自上而下的扫描电子显微镜法 (SEM) 测定线宽和线边缘粗糙度 (LWR), 使用 200K 倍放大倍数和 1.0 数码变焦,帧数设定为 64,在 800 伏特 (V) 加速电压和 8.0 皮安 (pA) 探测电流下进行上述测定。以每步 40nm 的方式在 2 微米线长上测定 LWR,记录该测量区域的平均值。

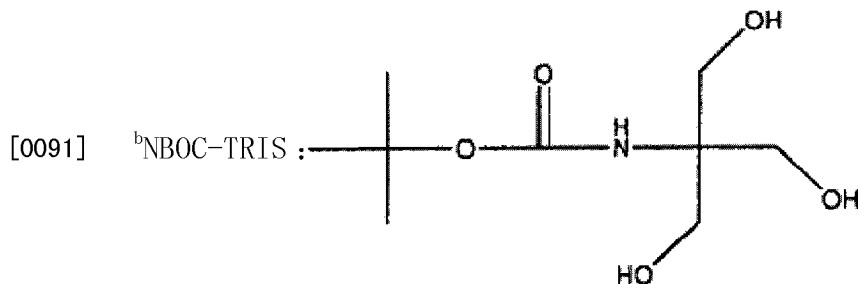
[0087] 根据上述光刻条件,评价用于光刻实施例 1 和 2 (对照) 的光刻胶,所述光刻胶是根据下表 1 中的比例,通过将组分 AAEM 聚合物 1、光刻胶聚合物 2、PAGs (TPS ODOT DFMS, 用于光刻实施例 1 的是 TBPTMS 30H-Ad TFBS,或用于光刻实施例 2 (对照) 的是 TBPTMS Ad TFBS)、碱 (NBOC-TRIS) 和溶剂 (丙二醇单甲醚乙酸酯 PGMEA、甲基 2- 羟基丁酸酯 HBM 和环己酮 CH) 混合,再用 0.1 微米的过滤器过滤制得的 (3.510% 的固体总量)。

[0088] 表 1

[0089]

光刻实施例	AAEM 聚合物(聚合物 1)	光刻胶聚合物(聚合物 2)	PAG ^a	碱 ^b	SLA	溶剂
1	0.520 g	1.213 g	0.346 g (16.4wt%)	0.025 g	2.0 mg	PGMEA (17.37 g) HBM (28.95 g) CH(11.58g)
2 (对照)	--	1.357 g	0.205 g (13.0wt%)	0.015 g	2.0 mg	PGMEA (13.03 g) HBM (21.71 g) CH (8.68 g)

[0090] ^a 光刻实施例 1-TBPTMS 3OH-Ad TFBS ;光刻实施例 2(对照)-TBPTMS AdTFBS ;



[0092] 如上所讨论,对光刻实施例 1 和 2(对照)的光刻工艺进行评定。光刻实施例 1 包含 70wt%的聚合物 1(聚(IPAMA/MCPMA/ α -GBLMA/ODOTMA/AAEM(20/20/30/20/10)))和 30wt%的聚合物 2(聚(IPAMA/MCPMA/ α -GBLMA/ODOTMA/HAMA(20/20/30/20/10))),基于聚合物的总重量,而光刻实施例 2(对照)基于 100wt%聚合物 2。采用 40nm 间距(1 : 1)的线和沟槽,评价该光刻胶的性能。

[0093] 制备的光刻实施例 1 中包含略高含量(16.4wt%,基于固体计)的低扩散 PAG 阴离子(即,3OHAd TFBS),采用相对低的 PEB 温度 85℃处理 60 秒,其中该配比(formulation space)的选择有利于低掩模边缘增强因子(MEEF)和低 LWR。配制的光刻实施例 2 包括较低含量(13.0wt%,基于固体)的含有高扩散 Ad TFBS 阴离子的 PAG,在较高 PEB 温度下处理(90℃/60 秒)。

[0094] 如图 1A 所示,相对于图 1B 中光刻实施例 2(对照,6.1nm),光刻实施例 1 显示出降低的 LWR(5.3nm)。另外,横截面的扫描电子显微镜图像参见图 2A 和 2B。相对于在图 2B 中看到的光刻实施例 2,在图 2A 中,具有包含 AAEM 的聚合物的光刻实施例 1 具有更清洁的沟槽和更方正的轮廓。

[0095] 我们认为是 AAEM 单体赋予所述共聚物(聚合物 1)较低的玻璃化转变温度(Tg),由此赋予改善的图案崩塌边缘(pattern collapse margin)。对于较高 PAG 填充量、较高 PEB 或使用更多扩散性酸阴离子例如 AdTFBS,虽然观察到类似的图案崩塌边缘改善,但会导致光刻胶顶部损失和/或 MEEF 和/或 LWR 的升高。因此,AAEM 单体的使用允许使用较低的 PEBs 和 3OH AdTFBS PAG,从而在没有图案崩塌的情况下得到了改善的 LWR/MEEF。因而,对于光刻实施例 1,由于减小了 AAEM 聚合物的位阻效应并降低了其 Tg,使用低扩散 TMS3OHAdTFBS PAG 和较低的曝光后烘焙(PEB)温度 85℃,也可以得到改善的 LWR。

[0096] 用于光刻实施例 3 和 4(对照)的光刻胶的制备如下:根据在下表 2 中所示比例,将组分 AAHAMA 聚合物 3、光刻胶聚合物 4、PAG(TPS ODOT DFMS 和 TBPTMS AdTFBS)、碱(NBOC-TRIS)和溶剂(丙二醇单甲醚乙酸酯 PGMEA、甲基 2-羟基丁酸酯 HBM、环己酮 CH)混

合,再用 0.1 微米的过滤器过滤 (3.700% 的固体总量)。

[0097] 表 2

[0098]

光刻实施 例	AAHAMA 聚合物 (聚合物 3)	光刻胶聚 合物 (聚 合物 4)	PAG1 ^a	PAG2 ^b	碱 ^c	溶剂
3	2.42 g	—	0.193 g	0.299 g	0.053 g	PGMEA(23.11g) HBM (42.37g) CH(11.56g)
4 (对照)	—	2.41 g	0.193 g	0.299 g	0.053 g	PGMEA(23.11g) HBM (42.37g) CH(11.56g)

[0099] ^aTPS ODOT DFMS.

[0100] ^bTBPTMS AdTFBS.

[0101] ^cNBOC-TRIS

[0102] 在三个不同的 PEB 温度 (95、90、85℃) 下,评价光刻实施例 3 和 4 的 40nm 宽度的沟槽。结果如下表 3 所示。

[0103] 表 3

[0104]

	PEB			PEBS
光刻实施例	95°C (mJ/cm ²)	90°C (mJ/cm ²)	85°C (mJ/cm ²)	(nm/°C)
3	24.4	25.2	27.6	0.44
4 (对照)	22.4	22.9	22.9	0.09

[0105] 如表 3 中上述数据所示,包含 AAHAMA 的聚合物 (光刻实施例 3) 的 PEB 温度敏感性 (0.09nm/°C) 显著低于包含 HAMA 的聚合物 (光刻实施例 4 ;0.44nm/°C)。通过在聚合物中引入 AAHAMA 获得的降低的 PEB 敏感性,允许在较低的处理温度下处理高活化能 (Ea) 离去基团例如叔丁基甲基丙烯酸酯。

[0106] 本申请中公开的全部范围均包括端点,并且所述端点可独立地彼此结合。在本申请中使用的词尾“(S)”意图是包括单个和两个以上的所述变形的术语,从而包括至少一个那些术语。“任选的”或“任选”是指所述随后叙述的事件或情形可能或不可能发生,而且本说明书包括该事件发生和不发生的情形。在本申请中使用的“组合”包括共混物、混合物、合金、或反应产物。全部参考文献通过引用结合到本申请中。

[0107] 在描述本发明的范围中 (特别是下述权利要求的范围中),术语“一个”、“一种”、“该”以及类似的表述的使用,将视作包括单个和两个以上的,除非本申请中另有说明或明显与上下文矛盾。进一步,需要进一步注意,本申请中的“第一”、“第二”等等术语,并不意味着任何顺序、数量和重要性,而是用来将一个物质与另一个区别开。

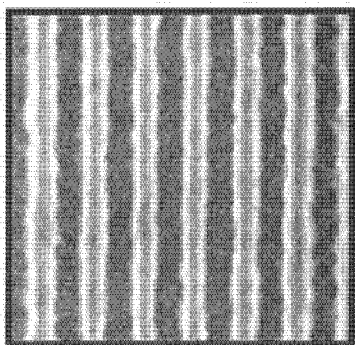


图 1A

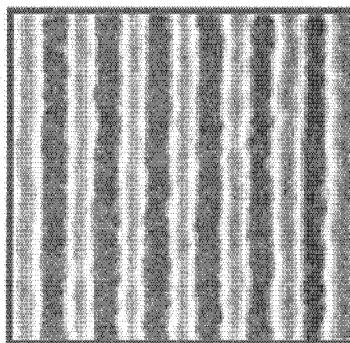


图 1B

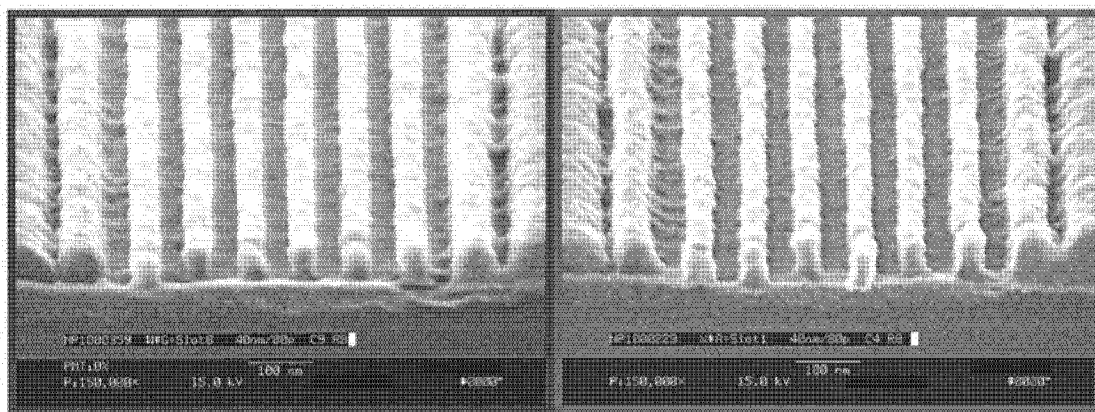


图 2A

图 2B