



(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 I708760 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：107142202 (22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 27 日

(51)Int. Cl. : C07C381/12 (2006.01) C07F11/00 (2006.01)
G03F7/004 (2006.01) G03F7/039 (2006.01)
G03F7/20 (2006.01) H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2017/11/30 美國 62/593,229

(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：
JP 2005-128049A

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 27 頁

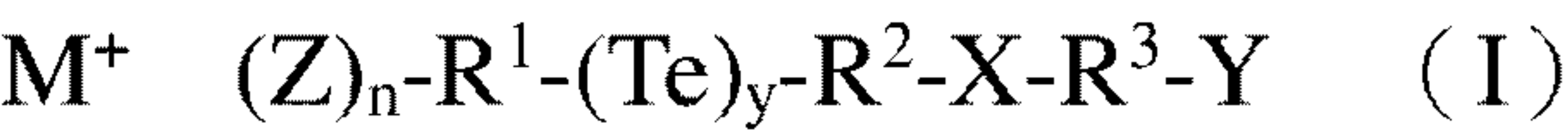
(54)名稱
鹽及包括其之光阻劑

(57)摘要

提供新型 Te 鹽，其包含適用於極紫外微影術之光活性碲鹽化合物。

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

特徵化學式：





I708760

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鹽及包括其之光阻劑

【英文發明名稱】 SALTS AND PHOTORESISTS COMPRISING SAME

【中文】

提供新型 Te 鹽，其包含適用於極紫外微影術之光活性碲鹽化合物。

【英文】

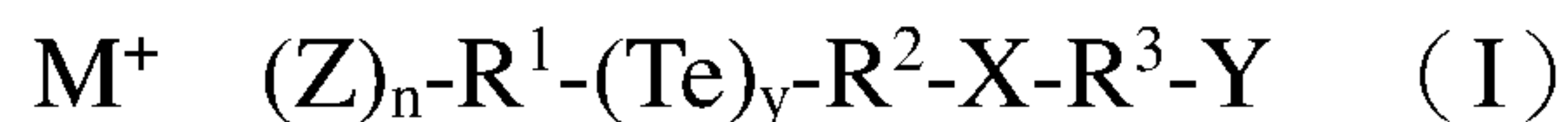
New Te-salts are provided, including photoactive tellurium salt compounds useful for Extreme Ultraviolet Lithography.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】鹽及包括其之光阻劑

【英文發明名稱】SALTS AND PHOTORESISTS COMPRISING SAME

【技術領域】

【0001】本發明涉及包括一個或多個 Te 原子之新型鹽化合物。在一個較佳態樣中，提供了光活性碲鹽化合物，其可用於極紫外微影術。

【先前技術】

【0002】極紫外微影技術（「EUVL」）為替代光學微影技術的主要技術選擇之一，用於特徵尺寸 $< 20\text{ nm}$ 之大批量半導體製造。極短的波長（ 13.4 nm ）為多代技術所需高分辨率之關鍵促進因素。此外，整個系統概念，亦即掃描曝光、投影光學、遮罩形式及抗蝕技術，與當前光學技術所用非常相似。像先前微影技術代一樣，EUVL 由抗蝕技術、曝光工具技術及遮罩技術組成。關鍵性挑戰為 EUV 源功率及處理量。EUV 動力源的任何改良都將直接影響目前嚴格之抗蝕劑靈敏度規格。事實上，EUVL 成像中之一個主要問題為抗蝕劑靈敏度，靈敏度愈低，需要之源功率愈大或需要完全曝光抗蝕劑之曝光時間愈長。功率水平愈低，噪音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，以改良功能特性之效能。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分辨率。希望

有一種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】 吾人現提供新型鹽及包括此類鹽之光阻劑。在較佳態樣中，鹽可用作酸產生劑，包含光酸產生劑，且可尤其適用於極紫外微影應用。

【0006】 較佳之鹽包含包括一個或多個 Te 原子之有機鹽化合物。

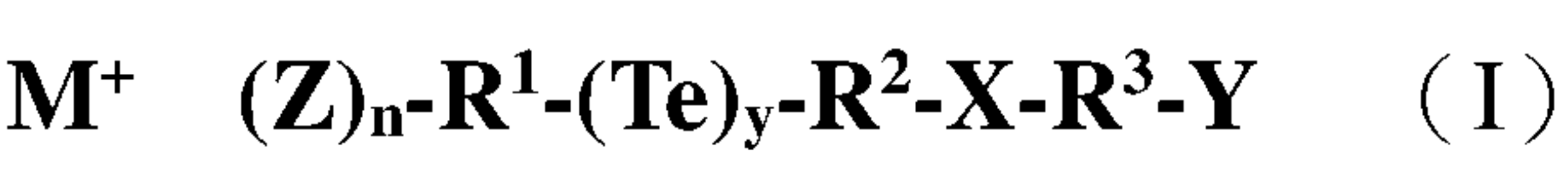
【0007】 更具體地，在第一實施例中，本發明之酸鹽包括陰離子組分，所述陰離子組分包括一個或多個碲（Te）原子。

【0008】 在一個態樣中，較佳之鹽包含包括陰離子組分之彼等鹽，所述陰離子組分含有一個或多個二價 Te 原子。

【0009】 在另一態樣中，較佳之鹽包含包括陰離子組分之彼等鹽，所述陰離子組分含有一個或多個四價 Te 原子。

【0010】 在又一態樣中，較佳之鹽包含包括陰離子組分之彼等鹽，所述陰離子組分含有 1）一個或多個二價 Te 原子及 2）一個或多個四價 Te 原子。

【0011】 在更具體之態樣中，較佳之鹽包括一個或多個二價 Te 原子，包含下式（I）之彼等鹽：



其中，R¹ 為非氫取代基，諸如 C₆-C₃₀ 芳基、C₆-C₃₀ 雜芳基、C₁-C₃₀ 烷基、含雜原子之 C₁-C₃₀ 烷基及氟 C₁-C₃₀ 烷基，其中之每一者均可為經取代或未經取代的；

R² 為化學鍵或非氫取代基，諸如 C₆-C₃₀ 芳基、C₆-C₃₀ 雜芳基、C₁-C₃₀ 烷基及含雜原子之 C₁-C₃₀ 烷基，其中之每一者均可為經取代或未經取代的；且視情況，

R^2 及 R^1 可連接在一起形成通常具有 5 個至約 20 個環成員之單環、多環或稠環結構；

X 為化學鍵或二價連接基團；

R^3 為連接基，諸如 C_1 - C_{10} 二價直鏈或支鏈烷基鏈，其可經氟化；

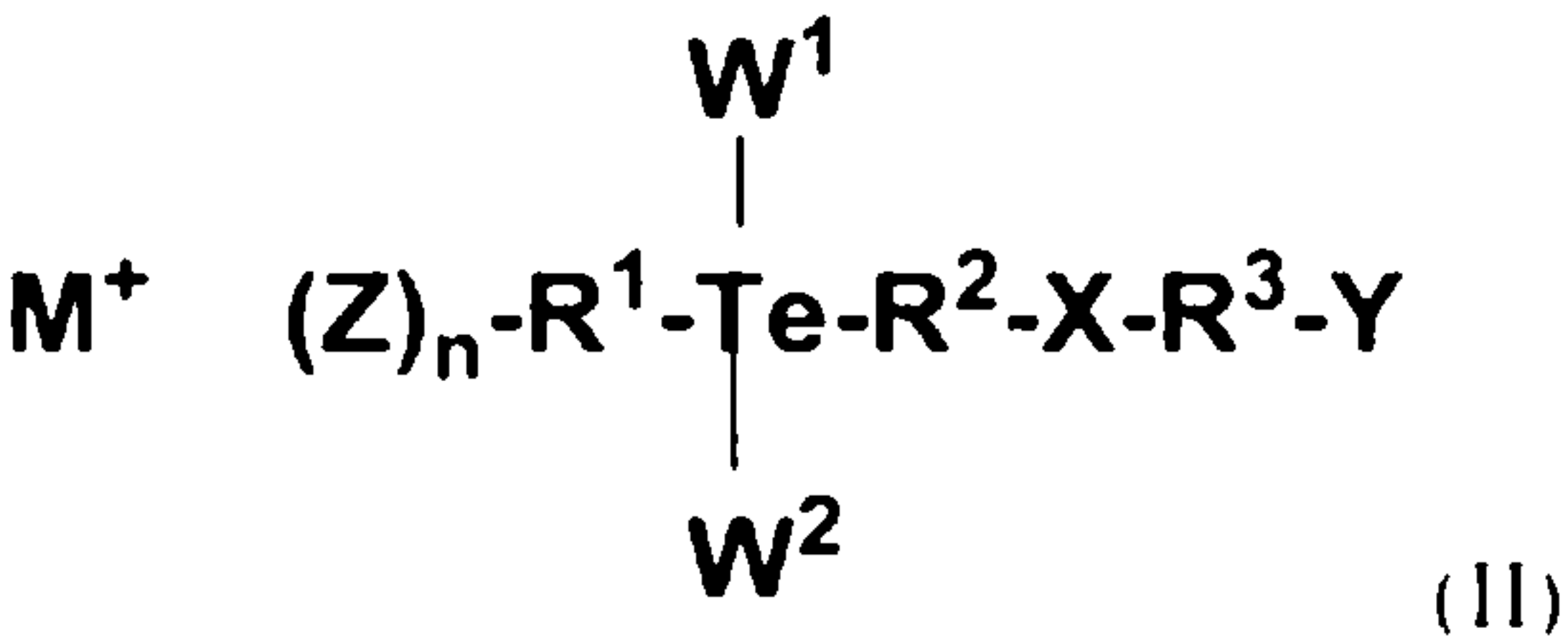
Z 不存在或為選自單原子、諸如羥基之極性基團、 C_6 - C_{30} 芳基、 C_6 - C_{30} 雜芳基、 C_1 - C_{30} 烷基及含雜原子之 C_1 - C_{30} 烷基的取代基。 Z 可視情況包括酸可裂解之基團或可聚合基團；

Y 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、磺醯胺的陰離子、或磺醯亞胺的陰離子或氫氧根（例如 SO_3^- 、 COO^- 、 $NHSO_3^-$ 或 HO^- ）。

n 為等於或大於 0 之整數；且 y 為等於或大於 1 之整數；且

M^+ 為陽離子組分。

【0012】 較佳之鹽包括一個或多個四價 Te 原子，包含下式 (II) 之彼等鹽：



其中 W^1 及 W^2 各自為相同或不同之非氫取代基，諸如鹵素、視情況經取代之 C_1 - C_{10} 烷基磺酸酯（ RSO_3 ，其中 R 為視情況經取代之 C_{1-10} 烷基）、視情況經取代之 C_1 - C_{10} 氟烷基磺酸酯（ R_fSO_3 ，其中 R_f 為視情況經取代的具有一個或多個 F 原子之 C_{1-10} 烷基）、視情況經取代之 C_1 - C_{10} 氟烷基羧酸酯（ R_fCO_2 ，其中 R_f 為視情況經取代之具有一個或多個 F 原子的 C_{1-10} 烷基）、視情況經取代之 C_1 - C_{10} 烷基羧酸酯（ RCO_2 ），其中 R 視情況為 C_{1-10} 烷基）； R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 、 Y 、 Z 及 n 與以上式 (I) 中所定義的相同；且

M^+ 為陽離子組分。

【0013】 在本發明之化合物（包含以上式（I）及（II）之化合物）中，陽離子 M^+ 可適合地為可含有一個或多個陽離子基團（例如 I^+ 、 S^+ 、 Se^+ 、 Te^+ ）的無機或有機基團且更通常為有機基團。適合之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，諸如可適當地含有一個或多個陽離子基團（例如 I^+ 、 S^+ 、 Se^+ 、 Te^+ ）之 C_{1-30} 烷基。

【0014】 在某些較佳態樣中，在式（I）或（II）中之陽離子組分 M^+ 對應於式 $(R^5)M^+(R^6)(R^7)_r$ ，其中 R^5 、 R^6 及 R^7 為相同或不同之非氫取代基，諸如 C_6-C_{30} 芳基、 C_6-C_{30} 雜芳基、 C_1-C_{30} 烷基、含雜原子之 C_1-C_{30} 烷基及 C_1-C_{30} 氟烷基，其中之每一者均可為經取代或未經取代的，且視情況 R^5 、 R^6 及 R^7 中之兩者可連在一起以形成環； r 為 0 或 1；且 M^+ 為 S 、 Se 、 Te 或 I 。在某些較佳態樣中，在所述式中，當 $r=1$ 時， M 為 S 、 Se 或 Te ，且當 $r=0$ 時， M 為 I 。

【0015】 在某些較佳態樣中，本發明之鹽可與聚合物共價連接，例如酸產生劑之陰離子或陽離子組分中的一者可與聚合物共價連接，或鹽之陰離子及陽離子組分中的每一者均可與聚合物共價連接。

【0016】 在某些較佳態樣中，本發明之鹽可包括可聚合基團，諸如不飽和基團，例如碳-碳不飽和基團，包含活化之乙烯基，諸如丙烯酸酯部分。此類可聚合基團可進行反應以將鹽共價連接至其他組合物組分，諸如抗蝕劑樹脂。

【0017】 本發明之較佳光阻劑可包括成像有效量的如本文所揭示之一種或多種鹽及適合之聚合物組分。一種或多種鹽可適合地用作光阻組合物中之酸產生劑組分。在此實施例中，抗蝕劑可包括不同鹽化合物之混合物，通常為 2 種或 3 種不同鹽化合物之混合物，更通常為由總共 2 種不同鹽化合物組成之混合物。

【0018】 如本文所揭示之 Te 鹽亦可用作光可分解性淬滅劑（PDQ），諸如在光阻組合物中與另一種不同之酸產生劑一起使用，所述酸產生劑在光活化

時產生比含 Te 之 PDQ 更強的酸。

【0019】 對於用作 PDQ，Te 鹽為具有相對高 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，且可以實驗方式測定或例如使用高級化學開發（ACD）實驗室軟件版本 11.02 計算。

【0020】 用作 PDQ 的本發明之較佳鹽產生的酸比由相同或相近組合物，諸如相同之光阻組合物中存在的不同光酸產生劑化合物產生的酸弱。因此，不受理論束縛，由於在曝光之光阻區中由不同之光酸產生劑產生的強酸遷移至未曝光之光阻區，因此在未曝光區中的具有較高 pKa 之光可破壞性淬滅劑使自曝光區擴散之強酸淬滅。這可導致未曝光區中之強酸的中和，且從而改善微影結果。

【0021】 因此，在某些較佳態樣中，抗蝕劑組合物的含有 Te 之 PDQ 的酸性組分與同一光阻組合物中存在之不同光酸產生劑化合物的酸性組分的 pKa 差異為 0.5、1、2、3 或 4 或更高。

【0022】 亦提供用於形成本發明光阻組合物之浮雕圖像（包含尺寸小於 50 nm 或小於 20 nm 之圖案線）的方法。此類方法可包括例如：a）將本發明之光阻塗層塗覆在基板上；b）將光阻組合物層曝露於包含 EUV 之活化輻射，；以及 c）使曝光之光阻組合物塗層顯影。

【0023】 亦提供上面塗覆有本發明光阻組合物之基板，諸如微電子晶圓。亦提供了由所揭示之方法形成的電子裝置，

【0024】 本發明之其他態樣論述於下文中。

【實施方式】

【0025】如本文所提及，酸產生劑化合物當曝露於活化輻射，諸如 EUV 輻射、電子束輻射或其他輻射源，諸如 193 nm 波長輻射下時可產生酸。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。

【0026】術語 Te 鹽係指如本文所揭示之鹽化合物，其包括一個或多個 Te 原子。

【0027】亦如所討論的，較佳之 Te 鹽可為光活性的且對微影輻射（諸如 193 nm 及 EUV 輻射）具有反應性。此類較佳之 Te 鹽中的一種或多種可用作光阻劑之光活性組分。然而，本發明之其他態樣亦包含對此類輻射可能不具有光活性，或至少不能直接或以其他方式用作光活性抗蝕劑組分的 Te 鹽。

【0028】較佳之 Te 鹽化合物包含如上文所定義的式 (I) 及 (II) 之彼等 Te 鹽化合物。

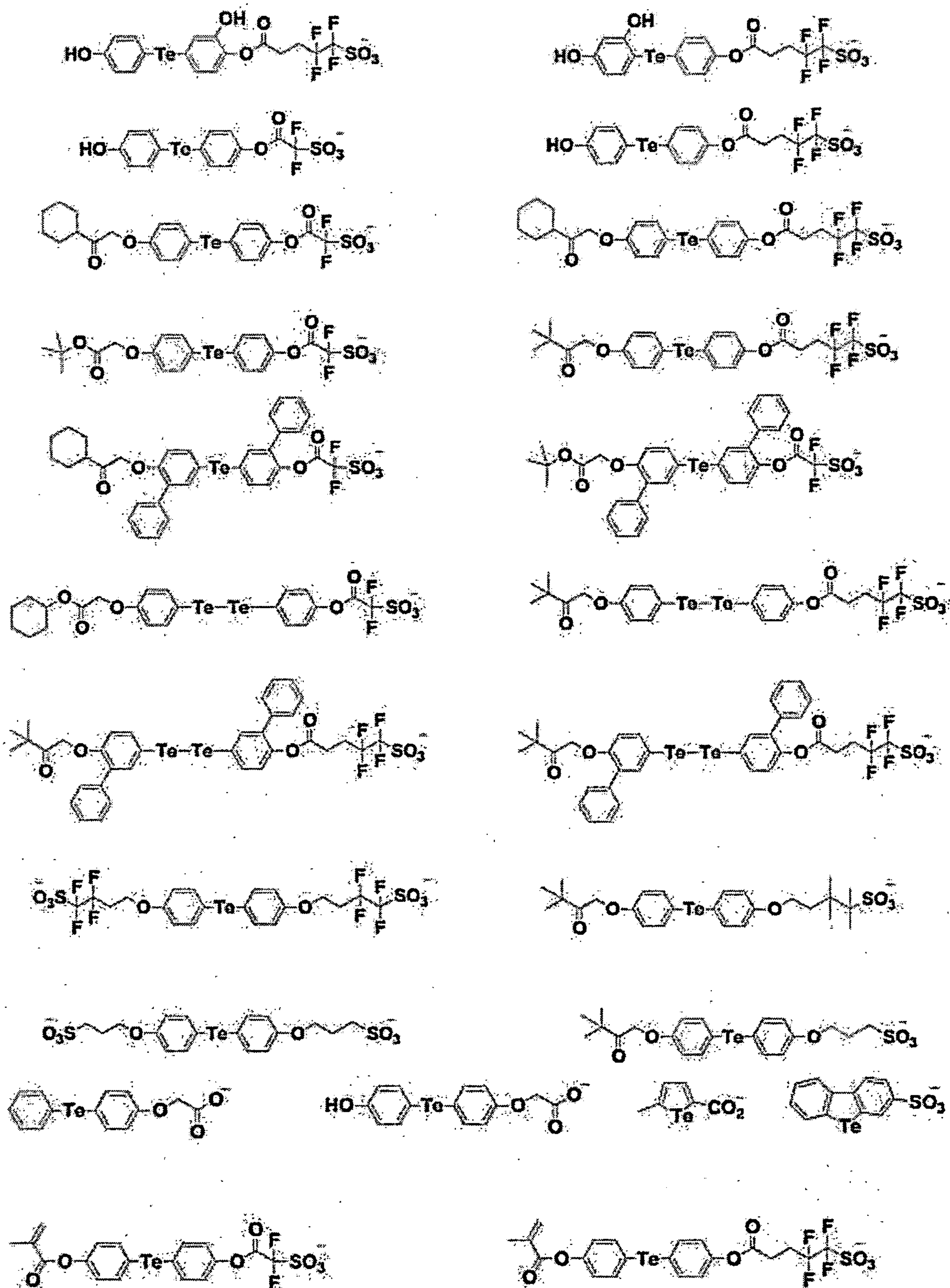
【0029】在以上式 (I) 及 (II) 中，適合之非氫取代基可為例如鹵基 (F、Cl、Br 或 I)；氰基；硝基；羥基；視情況經取代之 C1-20 烷基、視情況經取代之 C1-20 烷氧基，諸如視情況經取代之烷基（例如視情況經取代之 C1-10 烷基）；視情況經取代之較佳地具有 2 至約 20 個碳原子的烯基或炔基，諸如烯丙基；視情況經取代之較佳地具有 1 至約 20 個碳原子的酮；視情況經取代之較佳地具有 1 至約 20 個碳原子的烷基硫基；視情況經取代之較佳地具有 1 至約 20 個碳原子的烷基亞磺基；視情況經取代之較佳地具有 1 至約 20 個碳原子的烷基磺基；視情況經取代之較佳地具有 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、茚基；或視情況經取代之雜脂環基或雜芳基，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 (furanzan)、噁二唑、噻二唑、二噻唑、四唑、吡喃、硫

代吡喃、二嗪、噁嗪、噻嗪、二氧雜環己二烯、二噻烷及三嗪，以及含有此類部分中之一者或多者的多芳基。

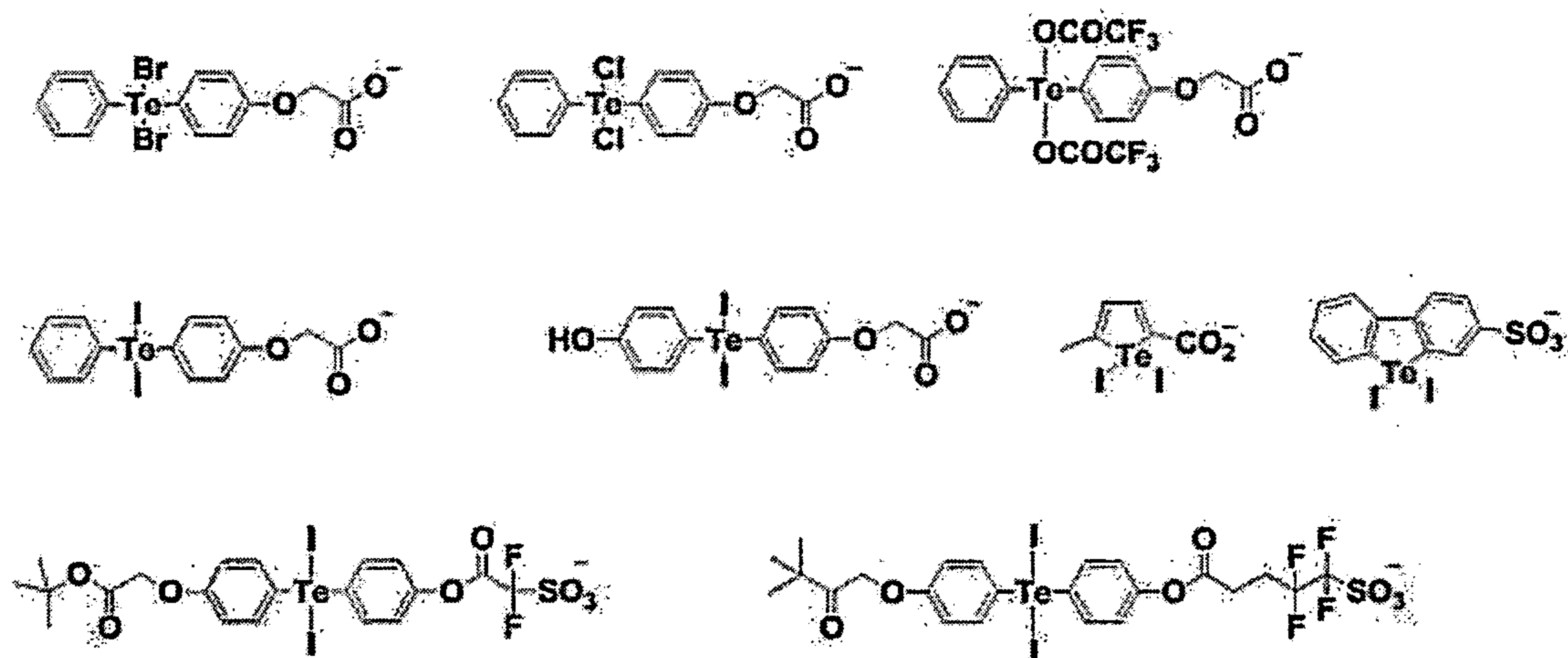
【0030】如所論述，上式之 Te 鹽可在可供使用之位置處由一個或多個酸不穩定基團適當地取代。適合之酸不穩定基團可為多種部分，包含酸不穩定酯及縮醛，諸如視情況經取代之乙基環戊基酯、甲基金剛烷基酯、乙基金剛烷基酯、叔丁基酯、苯基酯、萘基酯、乙氧基乙基醚及酯等。在某些較佳態樣中，本發明之 Te 鹽化合物將含有 1 或 2 個共價連接之酸不穩定基團。如本文所提及，在典型微影處理，包含任何輻射曝露後熱暴露期間，酸不穩定部分或基團（包含酸不穩定酯及縮醛）在產生之酸（來自抗蝕劑中之酸產生劑化合物）存在下進行反應。如本文所提及之酸不穩定基團亦可稱為光酸不穩定基團。

【0031】本發明之 Te 鹽化合物可容易地製備。參見例如下文實例中闡述之合成。

【0032】包括一個或多個二價碲原子的適合之 Te 鹽陰離子組分包含以下：



【0033】適合之 Te 鹽陰離子組分，一個或多個四價碲原子包含以下：



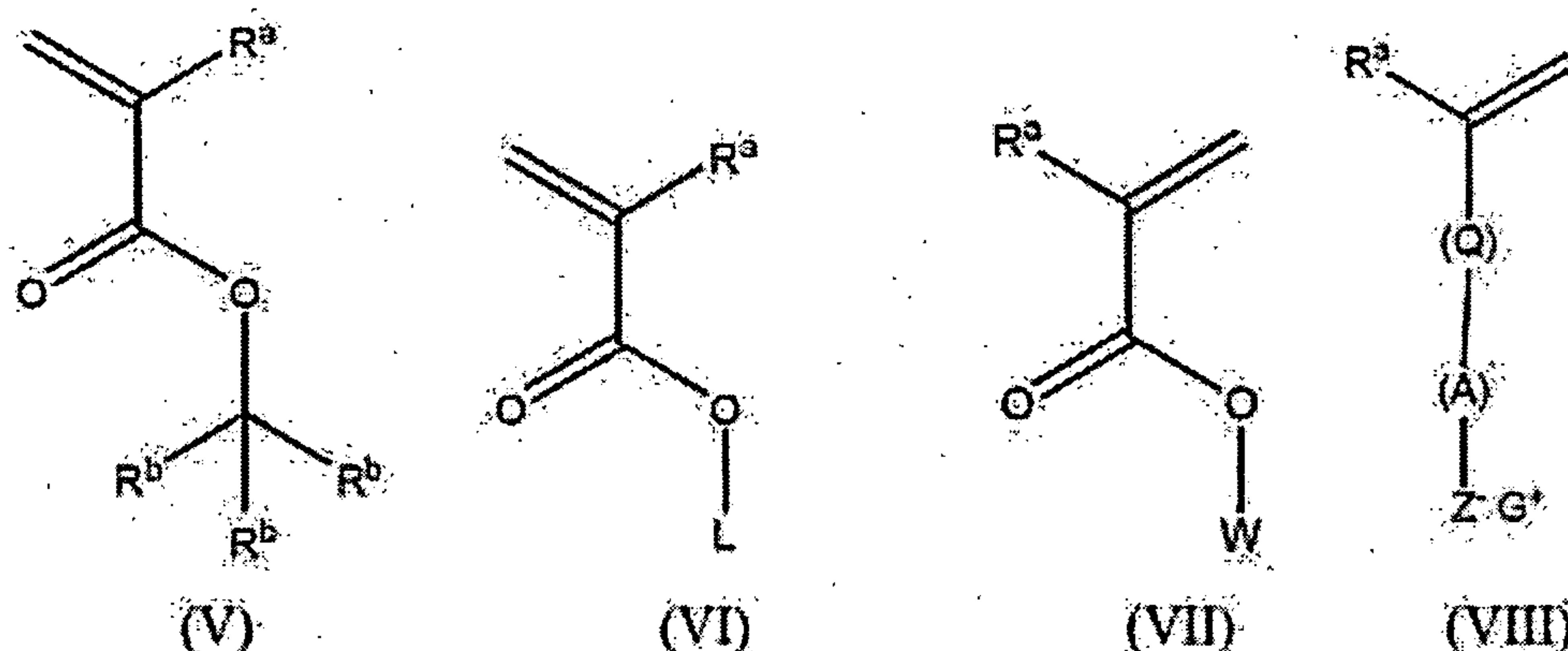
光阻組合物

【0034】如上文所論述，如本文所揭示之 Te 鹽適用作光阻組合物（包含正性作用及負性作用化學增幅型抗蝕劑組合物兩者）中的輻射敏感性組分。

【0035】本發明之光阻劑通常包括聚合物及如本文所揭示之一種或多種 Te 鹽。較佳地，聚合物具有為抗蝕劑組合物賦予鹼性水性顯影性的官能團。舉例而言，較佳的為包括極性官能團（諸如羥基或羧酸酯基）或在微影處理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的量用於抗蝕劑組合物中。

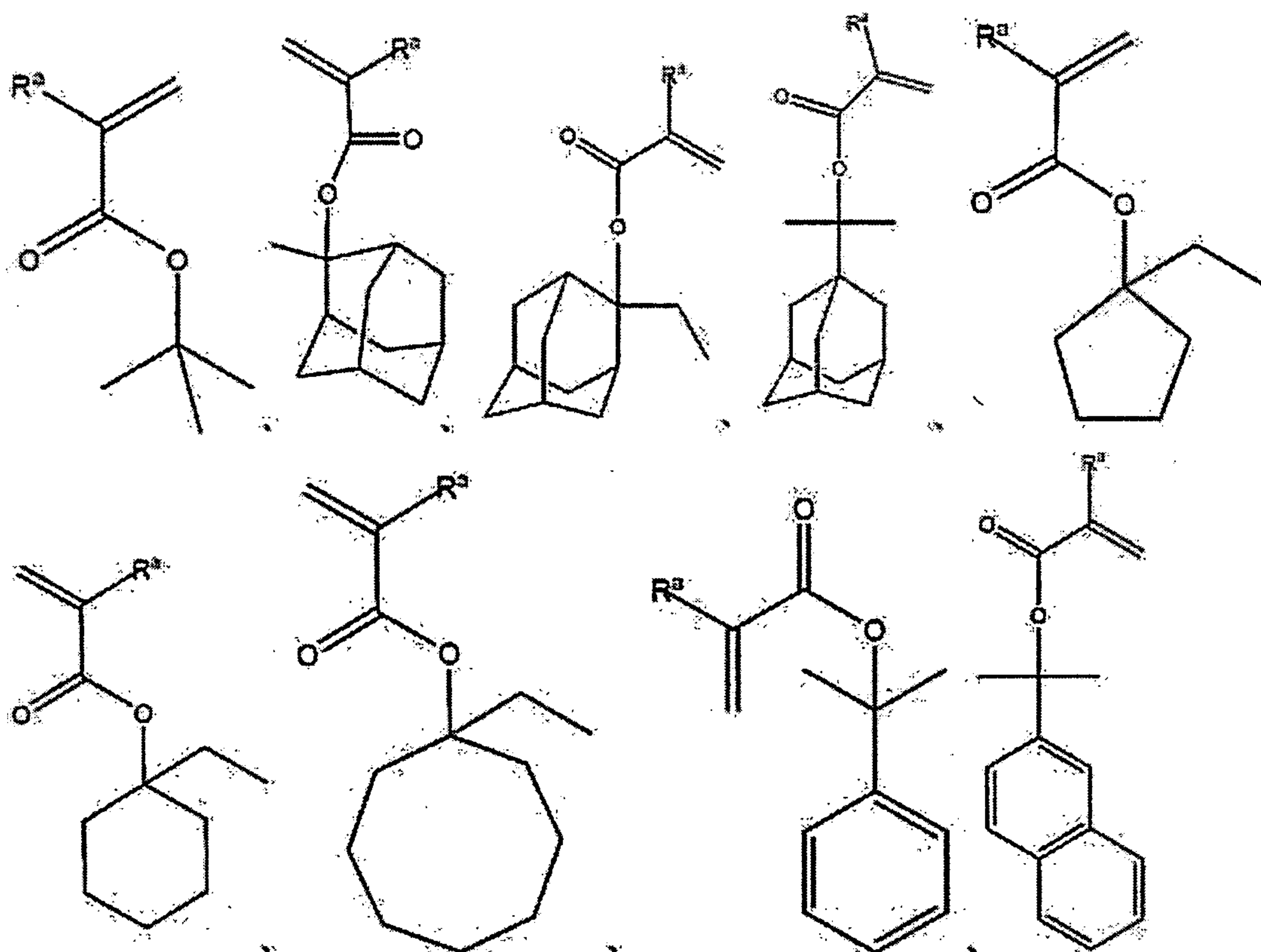
【0036】本發明之 Te 鹽亦適合地與包括含有芳族基團之重複單元的聚合物一起使用，所述芳族基團諸如視情況經取代之苯基（包含苯酚）、視情況經取代之萘基及視情況經取代之蒽。含有視情況經取代之苯基（包含苯酚）的聚合物尤其適用於多種抗蝕劑系統，包含用 EUV 及電子束輻射成像之彼等抗蝕劑系統。對於正性作用抗蝕劑，聚合物較佳地亦含有一個或多個包括酸不穩定基團之重複單元。舉例而言，在含有視情況經取代之苯基或其他芳族基團的聚合物的情況下，聚合物可包括含有一個或多個酸不穩定部分之重複單元，諸如藉由使丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物的單體與酸不穩定酯（例如丙烯酸叔丁酯或甲基丙烯酸叔丁酯）聚合而形成的聚合物。此類單體可與一種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的溶解速率）及式 (VIII) 之光酸產生單體或包括至少一種前述單體的組合：



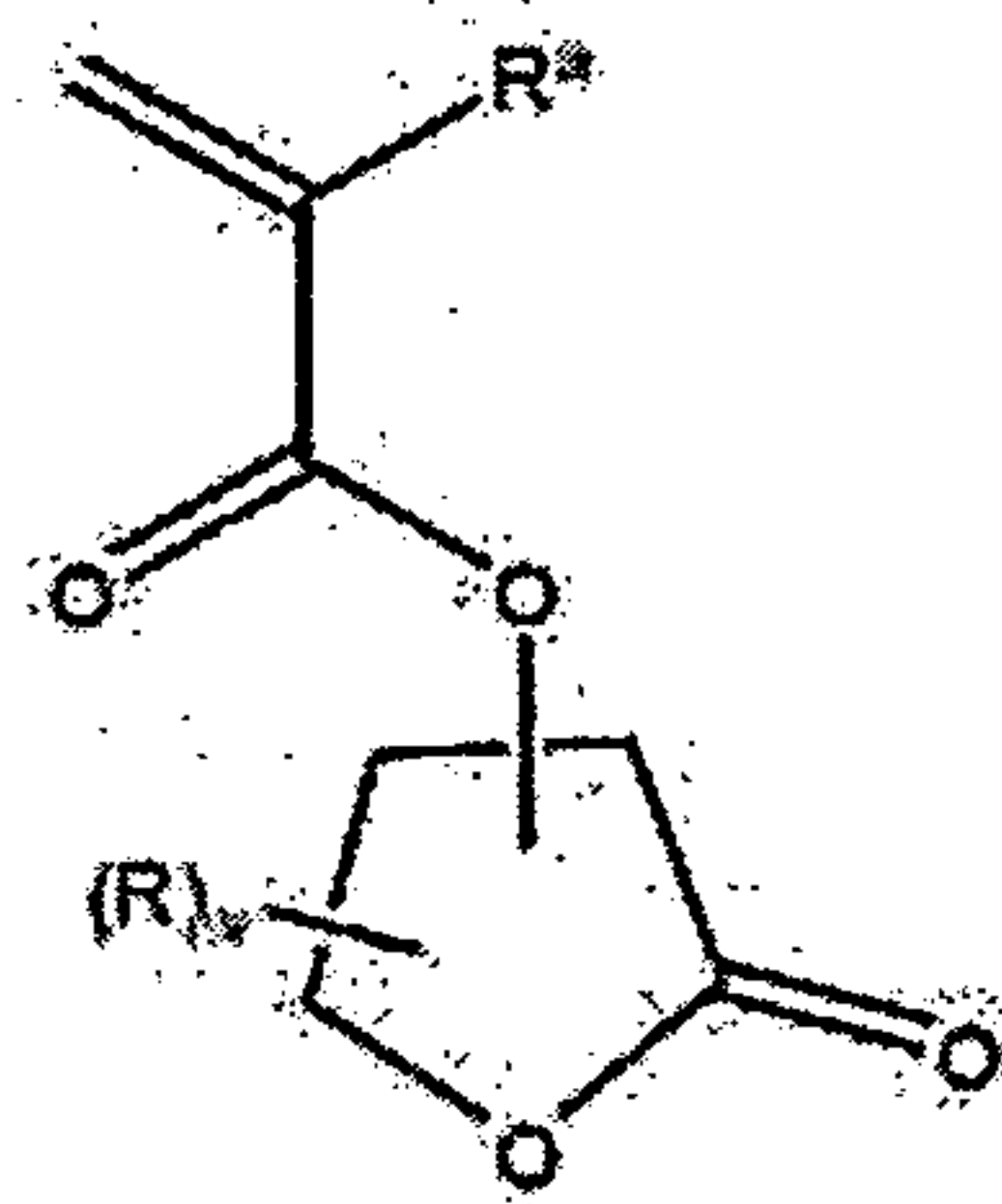
其中各 R^a 獨立地為 H、F、-CN、C₁₋₁₀ 烷基或 C₁₋₁₀ 氟烷基。在式 (V) 之酸可脫保護單體中，R^b 獨立地為 C₁₋₂₀ 烷基、C₃₋₂₀ 環烷基、C₆₋₂₀ 芳基或 C₇₋₂₀ 芳烷基，且各 R^b 為獨立的或至少一個 R^b 鍵結至相鄰 R^b 以形成環狀結構。在式 (VI) 之含內酯單體中，L 為單環、多環或稠合多環 C₄₋₂₀ 含內酯基團。在式 (VII) 之鹼可溶性單體中，W 為鹵代或非鹵代、芳族或非芳族 C₂₋₅₀ 含羥基有機基團，其具有小於或等於 12 之 pK_a。在式 (VIII) 之光酸產生劑單體中，Q 為含酯或不含酯的且為氟化或非氟化的，且為 C₁₋₂₀ 烷基、C₃₋₂₀ 環烷基、C₆₋₂₀ 芳基或 C₇₋₂₀ 芳烷基；A 為含酯或非含酯的且為氟化或非氟化的，且為 C₁₋₂₀ 烷基、C₃₋₂₀ 環烷基、C₆₋₂₀ 芳基或 C₇₋₂₀ 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⁺ 為銻或碘陽離子。

【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的組合，其中 R^a 為 H、F、-CN、C₁₋₆ 烷基或 C₁₋₆ 氟烷基。

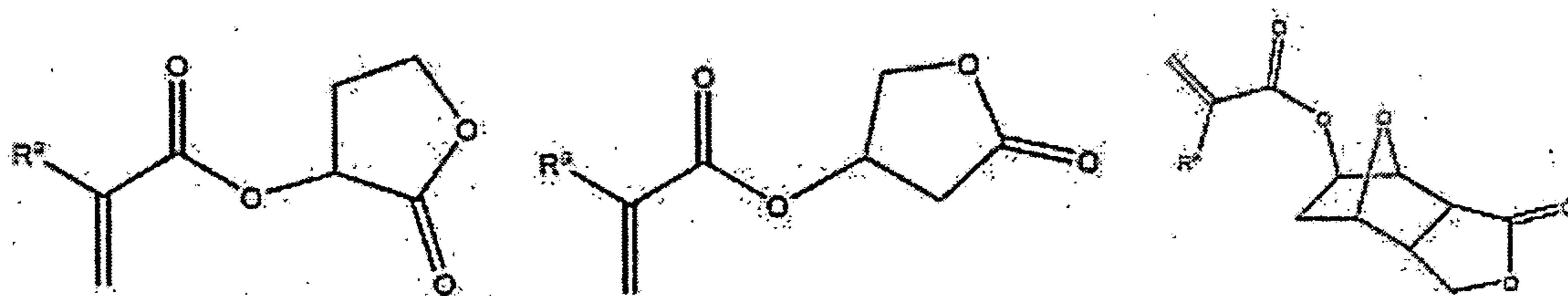
【0039】 適合之內酯單體可為下式 (IX) 之單體：



(IX)

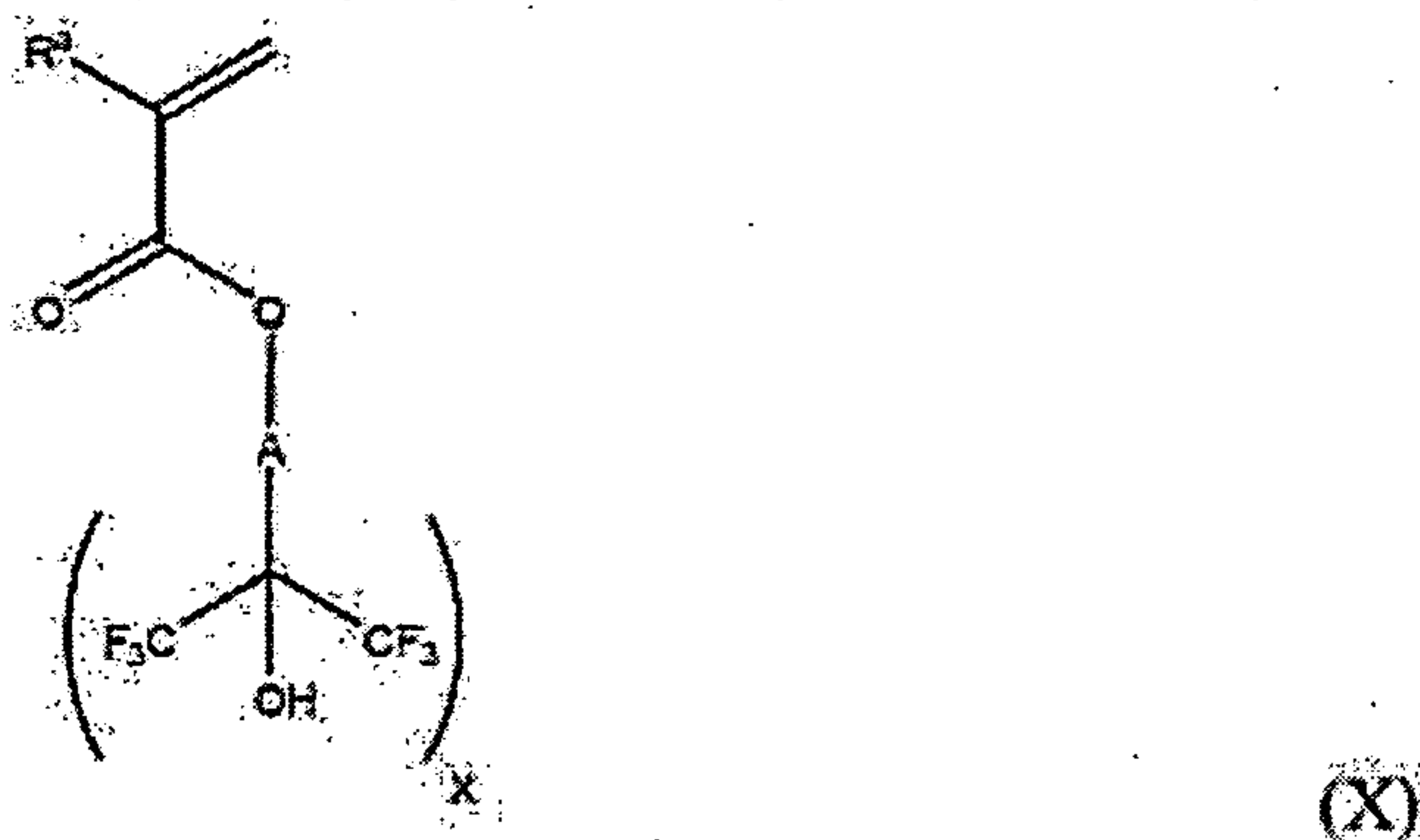
其中 R^a 為 H、F、-CN、C₁₋₆ 烷基或 C₁₋₆ 氟烷基，R 為 C₁₋₁₀ 烷基、環烷基或雜環烷基，且 w 為 0 至 5 之整數。在式 (IX) 中，R 直接連接至內酯環上或通常連接至內酯環及/或一個或多個 R 基團上，且酯部分直接連接或經 R 間接連接至內酯環上。

【0040】 例示性之含內酯單體包含：



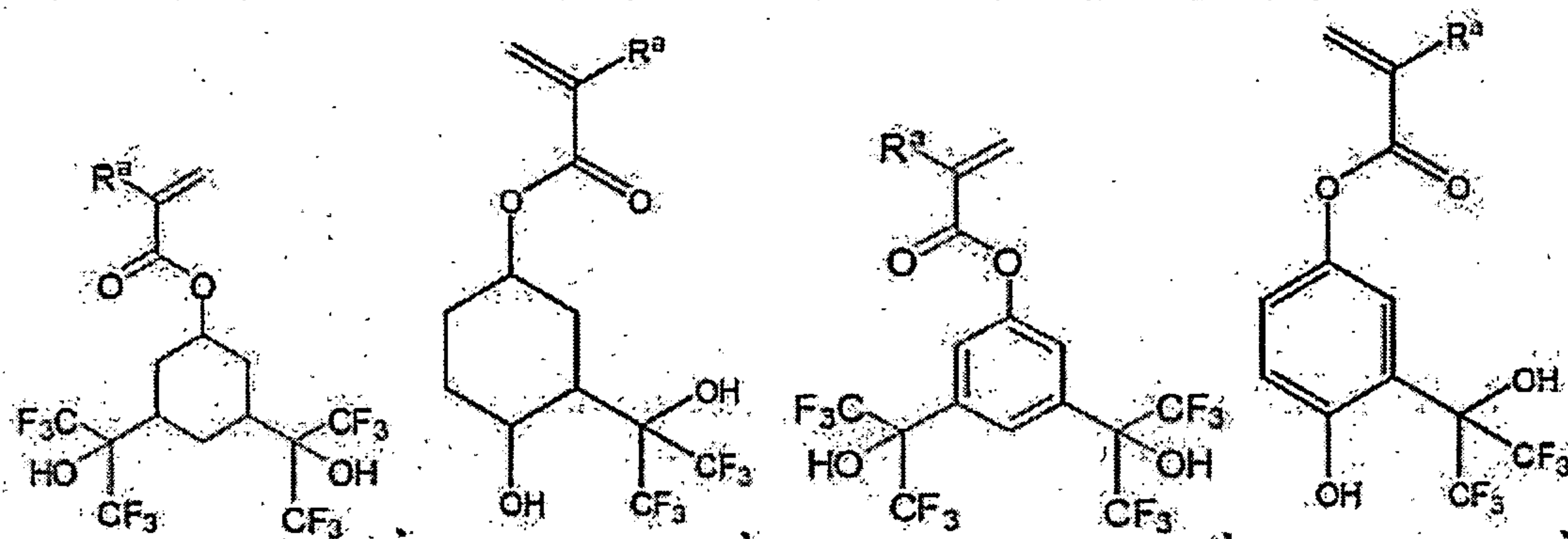
或包括至少一種前述單體的組合，其中 R^a 為 H、F、-CN、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基。

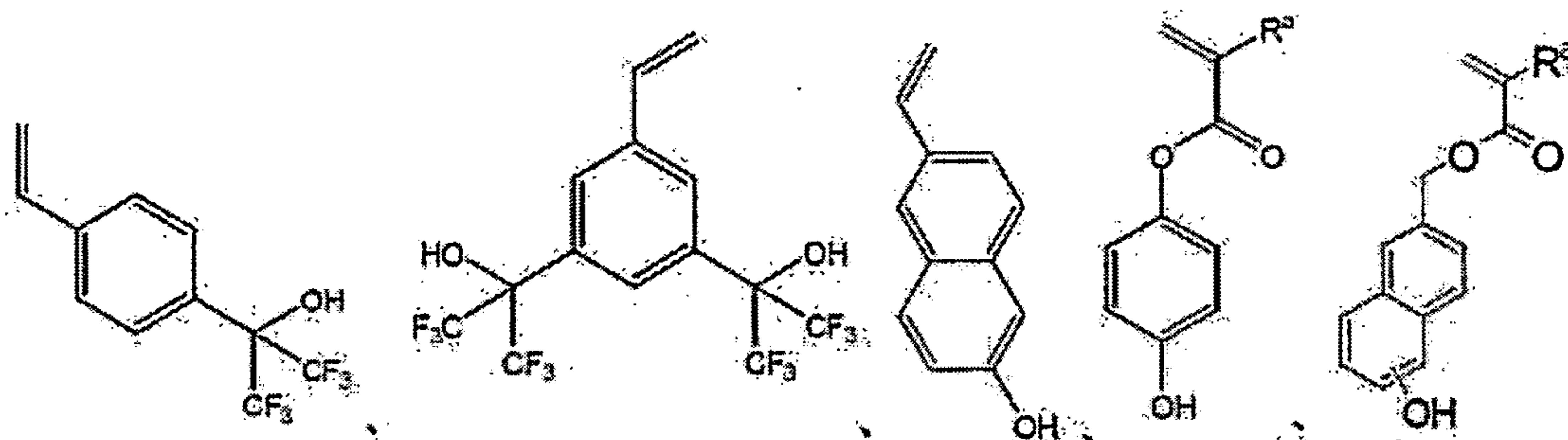
【0041】適合之鹼可溶性單體可為下式 (X) 之單體：



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 為含羥基或不含羥基、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 為含羥基之 C_{6-20} 伸芳基。

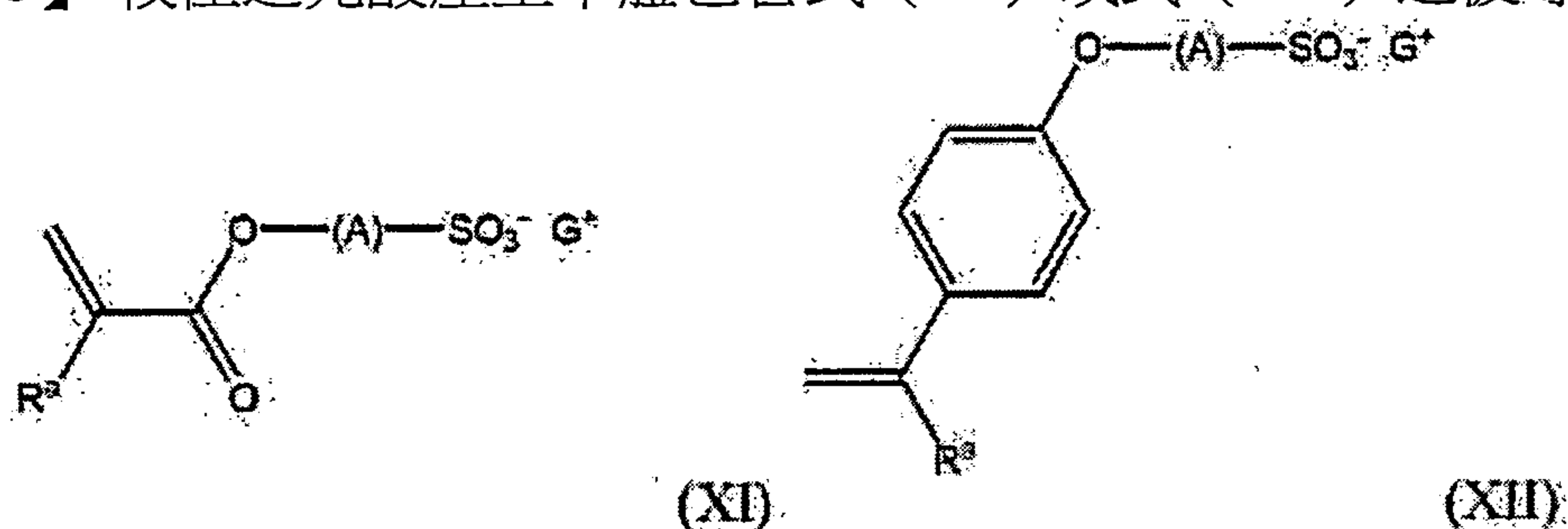
【0042】例示性鹼可溶性單體包含具有以下結構之彼等單體：





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

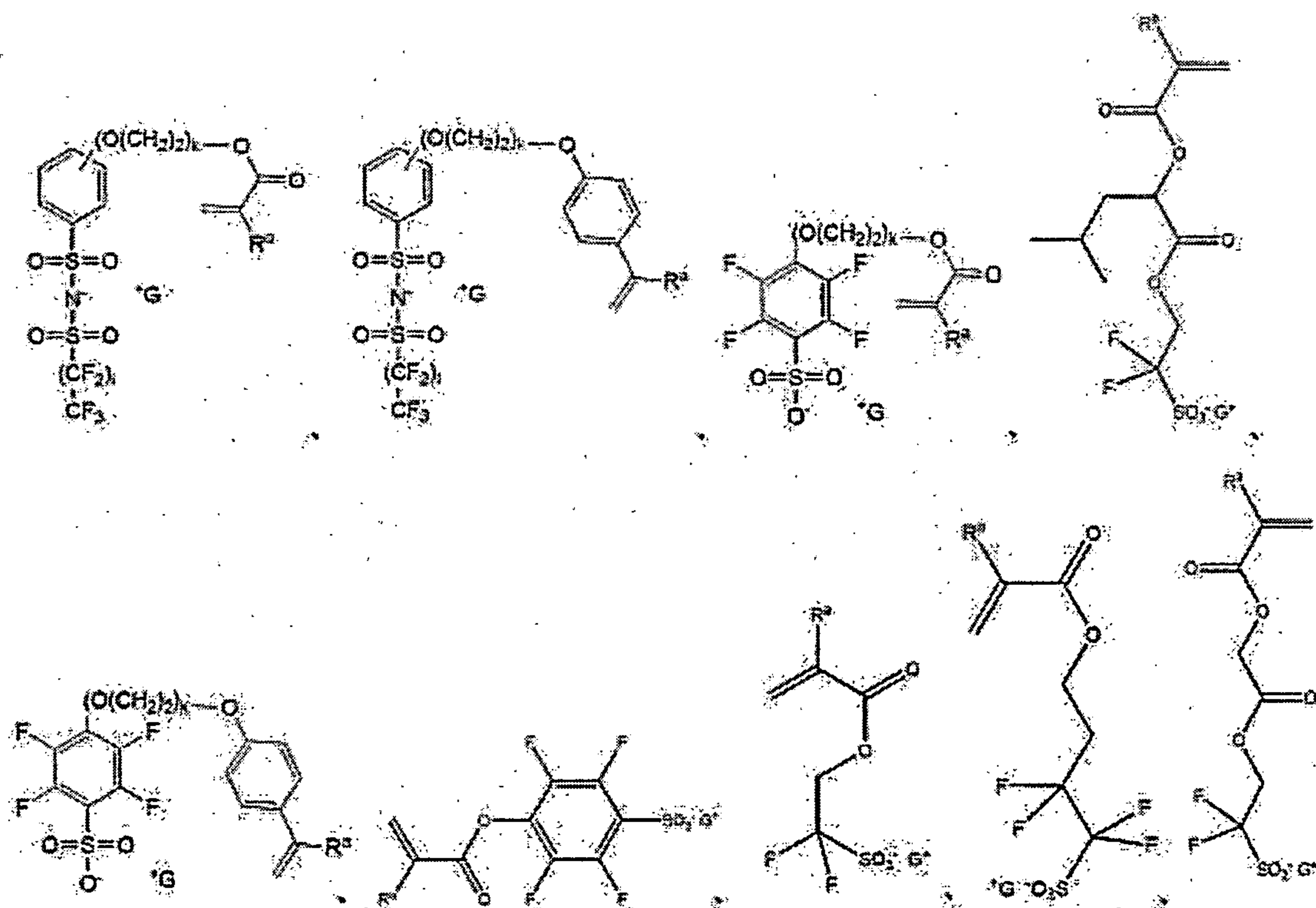
【0043】較佳之光酸產生單體包含式 (XI) 或式 (XII) 之彼等單體：



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^+ 為銻或碘陽離子。

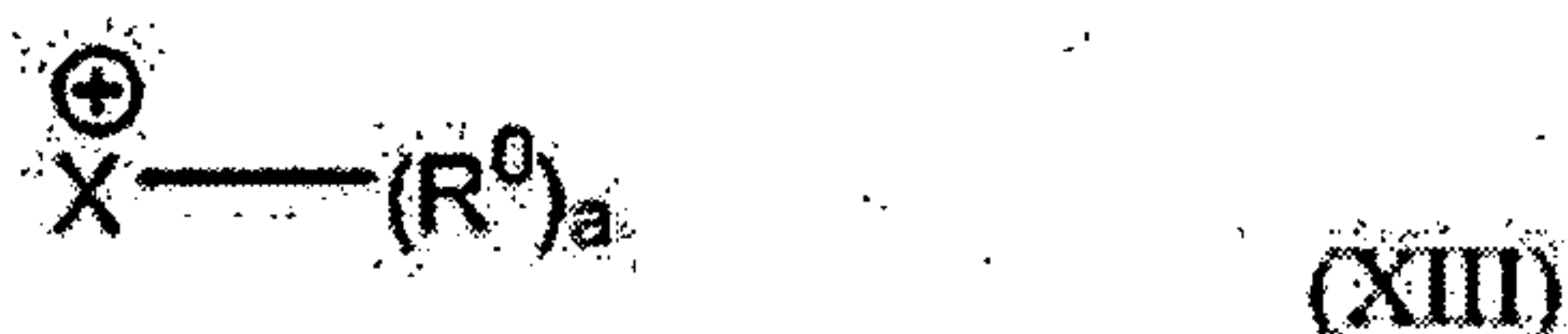
【0044】較佳地，在式 (XI) 及式 (XII) 中，A 為 $-[(C(R^1)_2)_x C(=O)O]_b - C((R^2)_2)_y (CF_2)_z$ -基團或鄰位、間位或對位取代之- C_6F_4 -基團，其中各 R^1 及 R^2 各自獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-6} 氟烷基或 C_{1-6} 烷基，b 為 0 或 1，x 為 1 至 10 之整數，y 及 z 獨立地為 0 至 10 之整數，且 $y+z$ 的總和為至少 1。

【0045】例示性較佳之光酸產生單體包含：



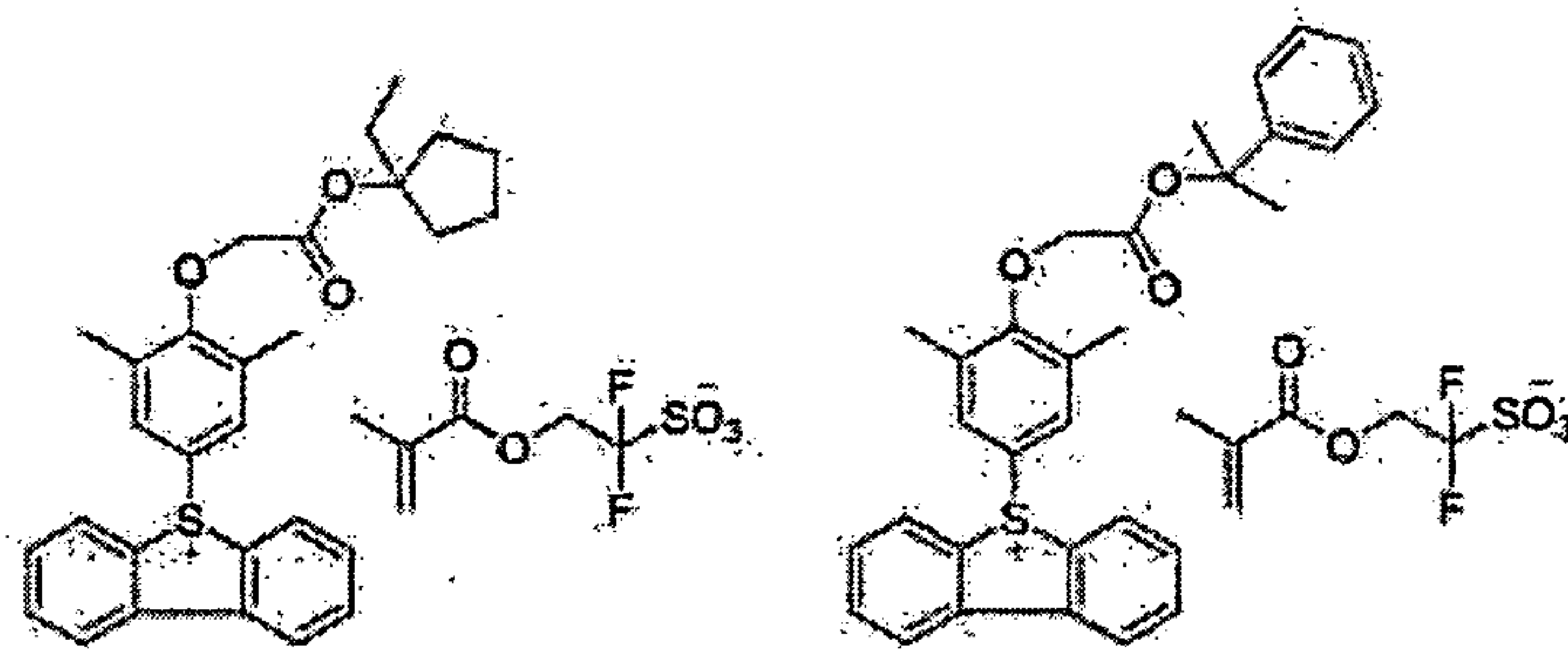
或包括前述中至少一者的組合，其中各 R^a 獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基， k 適合地為 0 至 5 之整數；且 G^+ 為銦或碘陽離子。

【0046】較佳之光酸產生單體可包含銦或碘陽離子。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個的組合，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彼等單體：



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

【0048】特別適用於本發明正性作用化學放大光阻劑中的具有酸不穩定解封端基團之聚合物已揭示於歐洲專利申請 0829766A2（具有縮醛之聚合物及縮酮聚合物）及歐洲專利申請 EP0783136A2（包含 1）苯乙烯；2）經基苯乙烯；及 3）酸不穩定基團（特定言之丙烯酸酯酸不穩定基團）之單元的三元共聚物及其他共聚物中。

【0049】用於本發明光阻劑中之聚合物的分子量及多分散性可適合地大幅變化。適合之聚合物包含 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 或更小的彼等聚合物。

【0050】本發明之光阻劑亦可含有其他材料。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、光可破壞性鹼等。此類視情況選用之添加劑通常在光阻組合物中以較小的濃度存在。

【0051】包含鹼性材料（較佳地光可分解性陽離子之羧酸鹽或磺酸鹽）提供用於中和來自酸可分解性基團之酸的機制，且限制光生酸之擴散，由此在光阻劑中提供改良之對比度。

【0052】光可破壞性鹼包含光可分解性陽離子，且較佳地為亦適用於製備酸產生劑化合物之彼等鹼，其與弱（ $pK_a > 2$ ）酸（諸如 C_{1-20} 羧酸）之陰離子配對。例示性之此類羧酸包含甲酸、乙酸、丙酸、酒石酸、琥珀酸、環己基甲酸、苯甲酸、水楊酸及其他此類羧酸。

【0053】替代性地或另外，其他添加劑可包含淬滅劑，其為非光可破壞性

鹼，諸如基於氫氧化物、羧酸鹽、胺、亞胺及醯胺之彼等鹼。較佳地，此類淬滅劑包含 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）的 C_{1-30} 季銨鹽。例示性淬滅劑包含胺，諸如三丙胺、十二烷胺、1,1',1''-氨基三丙-2-醇、1,1',1'',1'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))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；特羅格氏鹼（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）；或離子淬滅劑，包含季烷基銨鹽，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之界面活性劑，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（3M Corporation）購得之 FC-4430 及 FC-4432 界面活性劑；及氟二醇，諸如來自歐諾法公司（Omnova）之 POLYFOX PF-636、PF-6320、PF-656 及 PF-6520 氟界面活性劑。

【0055】光阻劑進一步包含一般適用於溶解、施配及塗佈光阻劑中所用之組分的溶劑。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】此類光阻劑可包含按固體總重量計呈 50 wt% 至 99 wt%、具體言之 55 wt% 至 95 wt%、更具體言之 60 wt% 至 90 wt% 且再更具體言之 65 wt% 至 90 wt% 之量的共聚物。光可破壞性鹼（若使用）可以按固體總重量計以 0.01 wt% 至 5 wt%、特定言之 0.1 wt% 至 4 wt% 且再更特定言之 0.2 wt% 至 3 wt% 之量存在於光阻劑中。界面活性劑可以按固體總重量計 0.01 wt% 至 5 wt%、具體言之 0.1 wt% 至 4 wt% 且再更具體言之 0.2 wt% 至 3 wt% 之量包含在內。淬滅劑可以按固

體總重量計相對較少量，例如 0.03 wt%至 5 wt%包含在內。其他添加劑可以按固體總重量計小於或等於 30 wt%、具體言之小於或等於 20%或更具體言之小於或等於 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 wt%至 50 wt%、具體言之 1 wt%至 45 wt%、更具體言之 2 wt%至 40 wt%且再更具體言之 5 wt%至 30 wt%。若用作光酸產生劑，則 Te 鹽化合物應以足以能夠在抗蝕劑塗層中產生潛像之量存在。更具體言之，一種或多種 Te 鹽化合物將適合地以抗蝕劑總固體之約 1 重量%至 50 重量%的量存在。應理解，固體包含共聚物、光可破壞性鹼、淬滅劑、界面活性劑、任何添加之 PAG 以及任何視情況選用之添加劑，不包含溶劑。

【0057】經塗佈之基板可由含酸產生劑化合物（其可為如本文所揭示的 Te 鹽）之光阻劑形成，其應以足以能夠在抗蝕劑塗層中產生潛像之量存在。此類經塗佈之基板包含：（a）在其表面上具有一個或多個待圖案化之層的基板；及（b）在所述一個或多個待圖案化之層上方的包含一種或多種 Te 鹽之光阻組合物的一層。對於 EUV 或電子束成像，光阻劑可適合地具有相對較高之 Te 鹽含量，例如其中可充當酸產生劑化合物的一種或多種 Te 鹽占抗蝕劑總固體之 5 重量%至 10 重量%至約 65 重量%。通常，較少量之光活性組分將適合於化學增幅型抗蝕劑。

【0058】本發明之光阻劑一般遵照已知程序來進行製備，不同之處在於光阻劑中包含一種或多種本發明之 Te 鹽且在某些態樣，代替此類光阻調配物中所用的先前光活性化合物。本發明之光阻劑可以根據已知程序來使用。

【0059】基板可為任何尺寸及形狀，且較佳地為適用於微影術之彼等基板，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、氮化鉭超薄柵極氧化物（諸如氧化鉛）塗佈之彼等基板；金屬或金屬塗佈之基板，包含用鈦、鉭、

銅、鋁、鎢、其合金塗佈之彼等基板；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，包含例如一個或多個柵極層或基板上用於半導體製造的其他臨界尺寸層。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) 將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，包含旋塗、噴塗、浸塗、刀片刮抹等。塗覆光阻層較佳地藉由使用塗佈軌旋塗含光阻劑之溶劑來實現，其中光阻劑施配於旋轉晶圓上。在施配期間，晶圓可以高達 4,000 rpm、較佳地約 500 rpm 至 3,000 rpm 且更較佳地 1,000 rpm 至 2,500 rpm 之速度旋轉。旋轉所塗佈之晶圓以移除溶劑，且在加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，其中膜經由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分辨率的波長下產生活化輻射，包含極紫外線（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（使酸敏感基團解封端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）。此類曝光工具之分辨率可小於 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（其中光阻劑為正型）或移除未曝光膜部分（其中光阻劑在曝光區中可交聯，即為負型）的適合之顯影劑處理曝光層來實現。較佳地，光阻劑為基於具有酸敏

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。適於顯影正性光阻劑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、烴及其混合物的溶劑，例如丙酮、2-己酮、乙酸甲酯、乙酸丁酯以及四氫呋喃。

【0065】當用於一種或多種此類圖案形成製程中時，光阻劑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）、圖形晶片以及其他此類裝置。

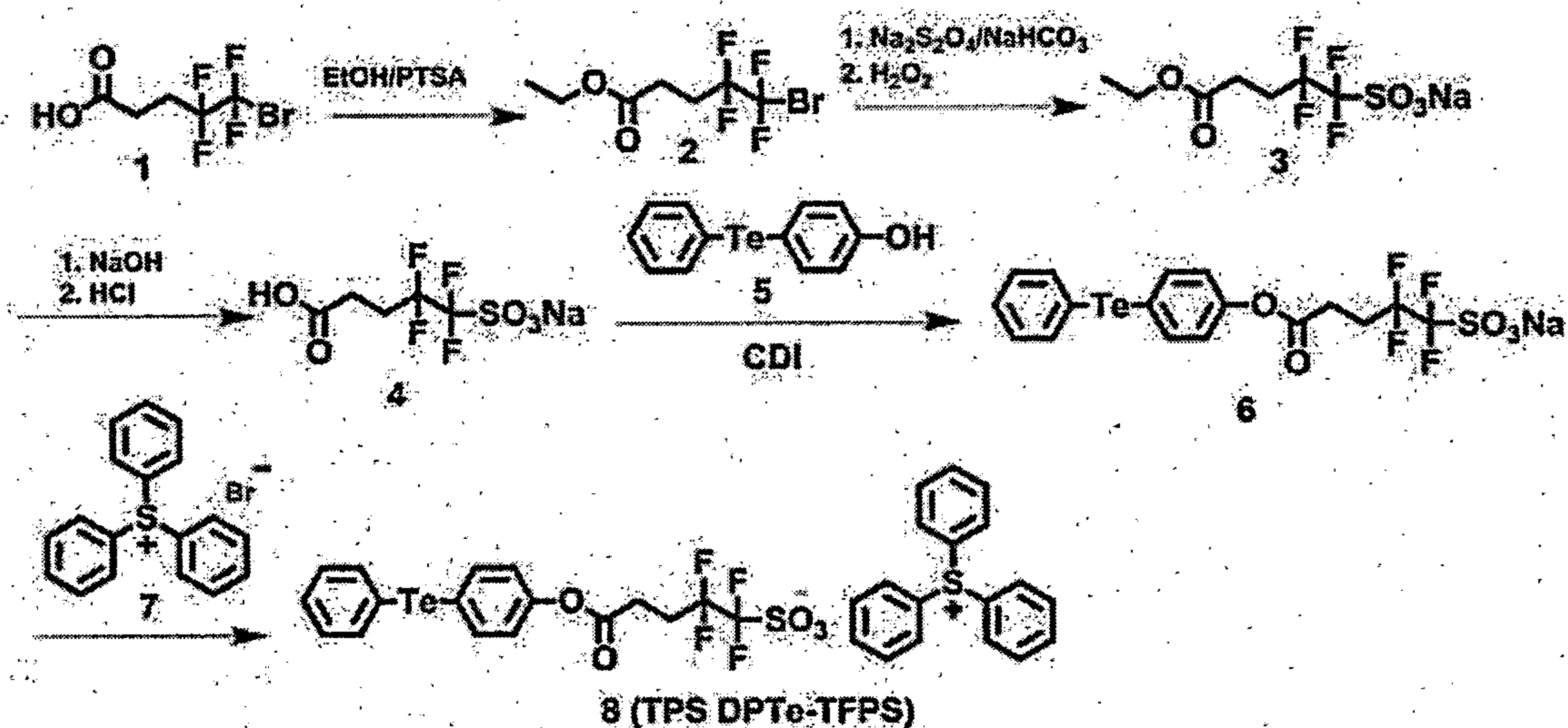
【0066】以下實例為對本發明之說明。

實例 1：Te 鹽合成

【0067】實例 1A：用於合成命名為 **TPS DPTe-TFPS (8)** 之 Te 鹽（光酸產生劑）化合物的反應步驟示於流程 1 中。4-(苯基碲基)苯酚(**5**)之合成由 C.Prasad 等人,《有機化學雜誌 (Journal of Organic Chemistry)》, 78(4), 1434-1443; 2013 描述。鹽 **4** 如下製備：向 5-溴-4,4,5,5-四氟戊酸 (35 g) 於 200 mL 乙醇中之溶液中添加對甲苯磺酸 (0.3 g) 且將混合物在回流下加熱 6 小時。使混合物冷卻至室溫，且完全移除溶劑，產生 5-溴-4,4,5,5-四氟戊酸乙酯 (**2**)，其在不進一步純化的情況下用於下一步驟。向化合物 **2** 於 150 mL 乙腈中之溶液中加入由 48.0 g 連二硫酸鈉、34.0 g 碳酸氫鈉及 150 mL 水製成之溶液。將所得混合物在 70°C 下攪拌 16 小時，且隨後冷卻至室溫。靜置後，將混合物分成兩相，水相及有機（乙腈）相。分離有機相，與 20 g 30% 過氧化氫水溶液混合，且將混合物在室溫下攪拌 48 小時。藉由添加亞硫酸鈉中和過量過氧化氫。隨後在減壓下移除溶劑乙腈，產生鹽 **3**。向鹽 **3** 於 100 mL 水中之溶液中添加 5 g 氫氧化鈉，且將混合物回流 4 小時，冷卻至室溫，用 1N HCl 水溶液酸化直至 pH=2。在減壓下完全移

除水。將所得殘餘物懸浮在乙腈中，過濾移除無機物，且在減壓下完全移除乙腈，產生最終產物 **4**（產量：13.5 g）。

【0068】向鹽 **4**（5.0 g，16.8 mmol）於 50 mL 乙腈中之溶液中添加 2.93 g（18.1 mmol）1,1'-羰基二咪唑（CDI）。在室溫下攪拌混合物 1 小時。一次性添加 4-(苯基碲基)苯酚（5.40 g，18.13 mmol）。將混合物在 70°C 下攪拌 6 小時，冷卻至室溫且過濾以移除不溶性鹽。濃縮濾液，產生粗鹽 **6**。將鹽 **6** 及溴化三苯基銻（6.20 g，18.10）與 100 mL 二氯甲烷及 100 mL 水混合，且將混合物在室溫下攪拌 16 小時。將有機相分離且用 100 mL 去離子水洗滌兩次。在還原下完全移除來自有機相之溶劑，產生 Te 鹽（光酸產生劑）化合物 **TPS DPTe-TFPS** (**8**)。

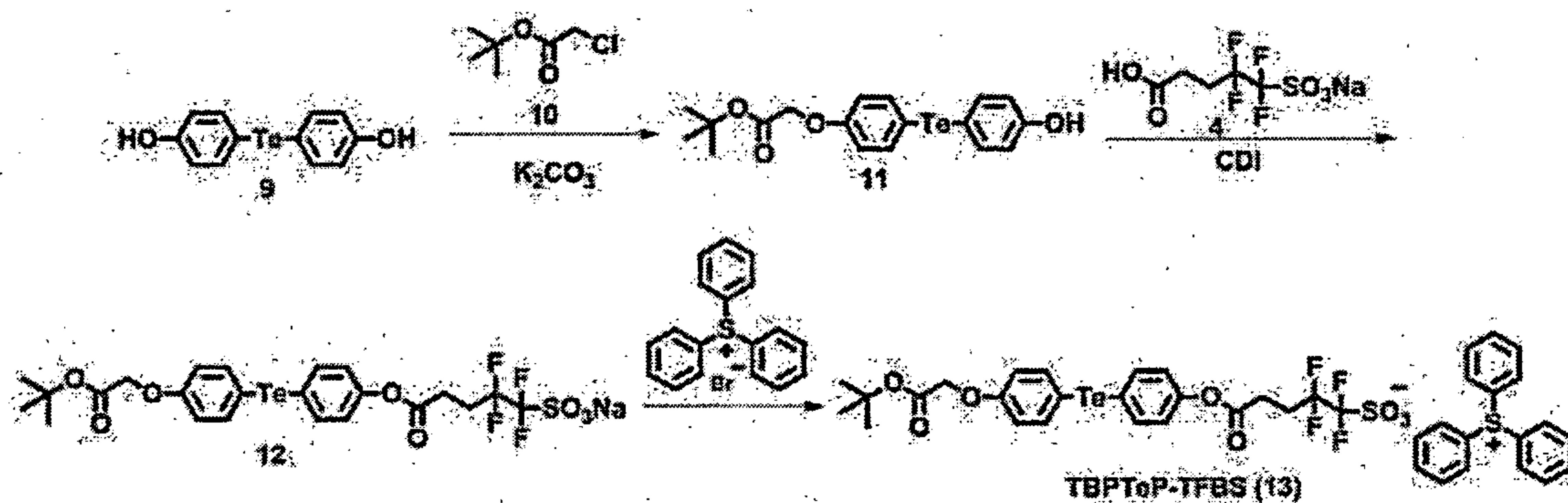


流程 1

【0069】實例 1B：用於合成命名為 **TPS TBPTeP-TFBS** (**13**)之 Te 鹽（光酸產生劑化合物）的反應步驟示於以下流程 2 中。雙(4-羥基苯基)碲化物（**9**）之合成由 S.Zhang 等人,《四面體通訊 (Tetrahedron Letters)》, 54(20), 2452-2454; 2013 描述。向化合物 **9**（10.0 g，31.80 mmol）於 75 mL N,N-二甲基甲醯胺中之溶液中添加氯乙酸叔丁酯（4.80 g，3.90 mmol）及 4.40 g 碳酸鉀。將混合物在 80°C 下於惰性氣氛下攪拌 6 小時，冷卻至室溫且傾入 150 mL 水中以產生殘餘物，其包括所需產物 **11** 及其他有機組分之混合物。藉由柱層析法將產物 **11** 與其

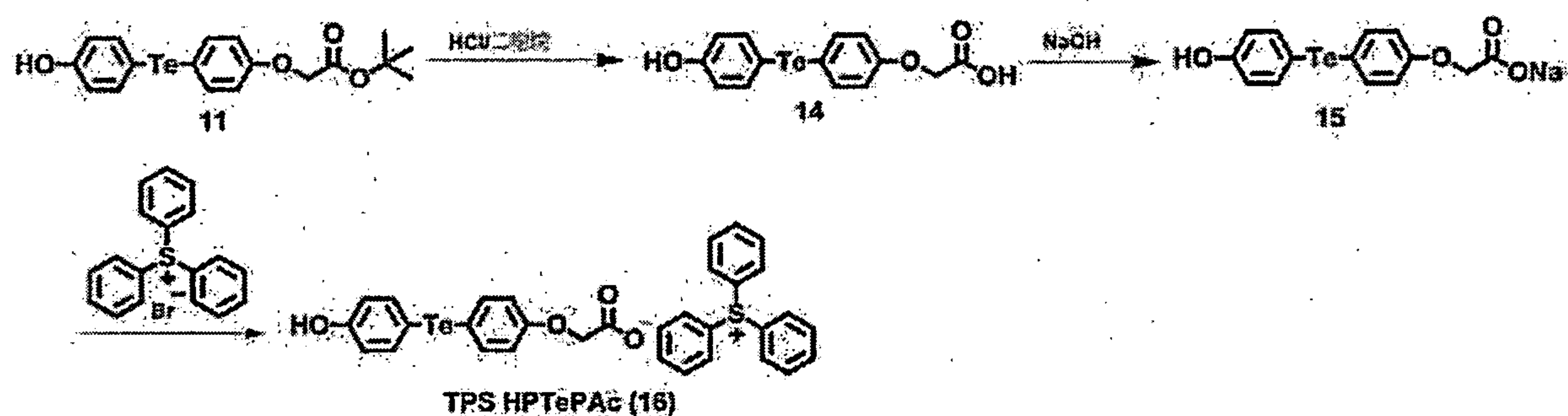
他組分分離。

【0070】向鹽 **4** (2.50 g, 8.4 mmol) 於 50 mL 乙腈中之溶液中添加 1.47 g (9.0 mmol) 1,1'-羰基二咪唑 (CDI)。將混合物在室溫下攪拌 1 小時，且隨後一次性添加化合物 **11** (3.80 g, 9.05 mmol)。將混合物在 70°C 下攪拌 6 小時，冷卻至室溫且過濾以移除不溶性鹽。濃縮濾液，產生粗鹽 **12**。將鹽 **12** 及溴化三苯基鎢 (3.09 g, 9.0) 與 100 mL 二氯甲烷及 100 mL 水混合，且將混合物在室溫下攪拌 16 小時。分離有機相，且用 100 mL 去離子水洗滌兩次。在還原下完全移除來自有機相之溶劑，產生 **Te** 鹽 (光酸產生劑化合物) **TPS TBPTeP-TFBS (13)**。



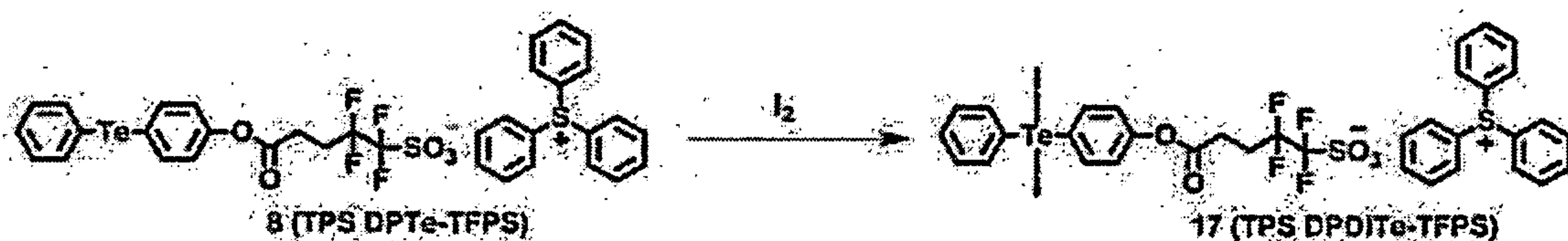
流程 2

【0071】實例 1C：用於合成命名為 **TPS HPTePAc (16)** 之 **Te** 鹽 (光酸產生劑化合物) 的反應步驟示於以下流程 3 中。化合物 **11** 之合成描述於以上實例 1B 中。向 10 g 化合物 **11** (23.4 mmol) 於 100 mL 二氯甲烷中之溶液中添加，且用 10 mL 4M HCl 之二噁烷溶液處理。在室溫下攪拌混合物 16 小時。自反應混合物中移除溶劑，產生化合物 **14**。將化合物 **14** 於 50 mL 水及 50 mL 甲醇中之懸浮液用 1N 氫氧化鈉水溶液處理直至 pH = 11，以產生鹽 **15** 之水溶液。將溴化三苯基鎢 (8.0 g, 23.3 mmol) 添加至 **15** 之溶液中，且將混合物在室溫下攪拌 16 小時。在減壓下完全移除溶劑以產生粗光活性化合物 **TPS HPTePAc (16)**。經由穿過矽膠柱實現 **16** 之純化。



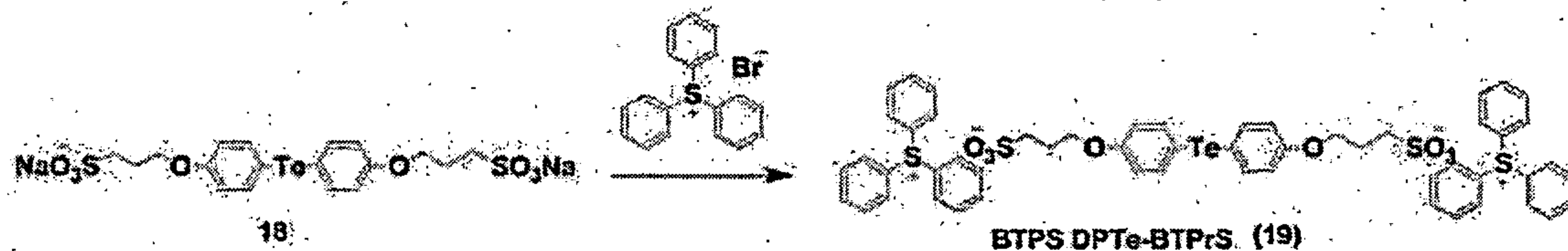
流程 3：

【0072】 實例 1D：命名為 TPS DPDITe-TFPS (16)之碲鹽（光酸產生劑化合物）的合成示於以下流程 4。在攪拌下將碘（2.0 g，7.9 mmol）於二乙醚（10 mL）中之溶液添加至化合物 8（6.3 g; 7.9 mmol）於乙醇（25 mL）中之溶液中。將產物分離且乾燥。



流程 4

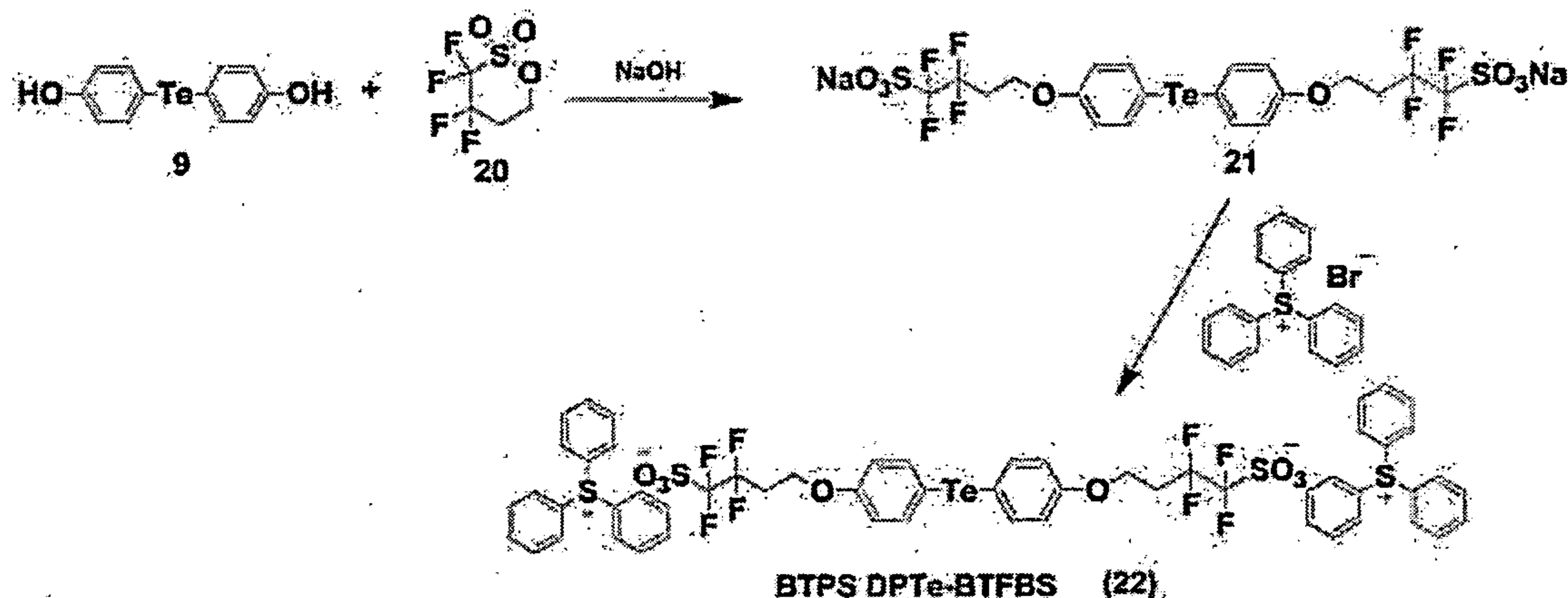
【0073】 實例 1E：命名為 BTPS DPTe-BTPrS (19)之 Te 鹽（光活性化合物）的合成示於以下流程 5。鹽 18 之合成由 KandaT.等人在《有機化學雜誌 (J.Org.Chem.)》1999, 64, 8161-8169 中描述。將由鹽 18（1.0 g，1.66 mmol）及溴化三苯基銻（1.14 g，3.32 mmol）於 30 mL 二氯甲烷及 30 mL 水之混合物中製成的溶液在室溫下攪拌 16 小時。將有機相分離，用 25 mL 去離子水洗滌五次，濃縮且傾入庚烷中，得到化合物 BTPS DPTe-BTPrS (19)。



流程 5

【0074】 實例 1F：命名為 BTPS DPTe-BTFBS (22)之 Te 鹽（光活性化合物）的合成示於以下流程 6。化合物 20 之合成在 Coley 等人之美國專利申請公

開案第 US20120172555A1 號中描述。與 **18** 之製備程序類似的程序用於鹽 **21** 之製備。將由鹽 **21** (1.0 g, 1.29 mmol) 及溴化三苯基銻 (0.88 g, 2.58 mmol) 於 15 mL 二氯甲烷及 15 mL 水之混合物中製成的溶液在室溫下攪拌 16 小時。將有機相分離，用 20 mL 去離子水洗滌五次，濃縮且傾入庚烷中，得到化合物 **BTPS DPTe-BTFB (22)**。



流程 6

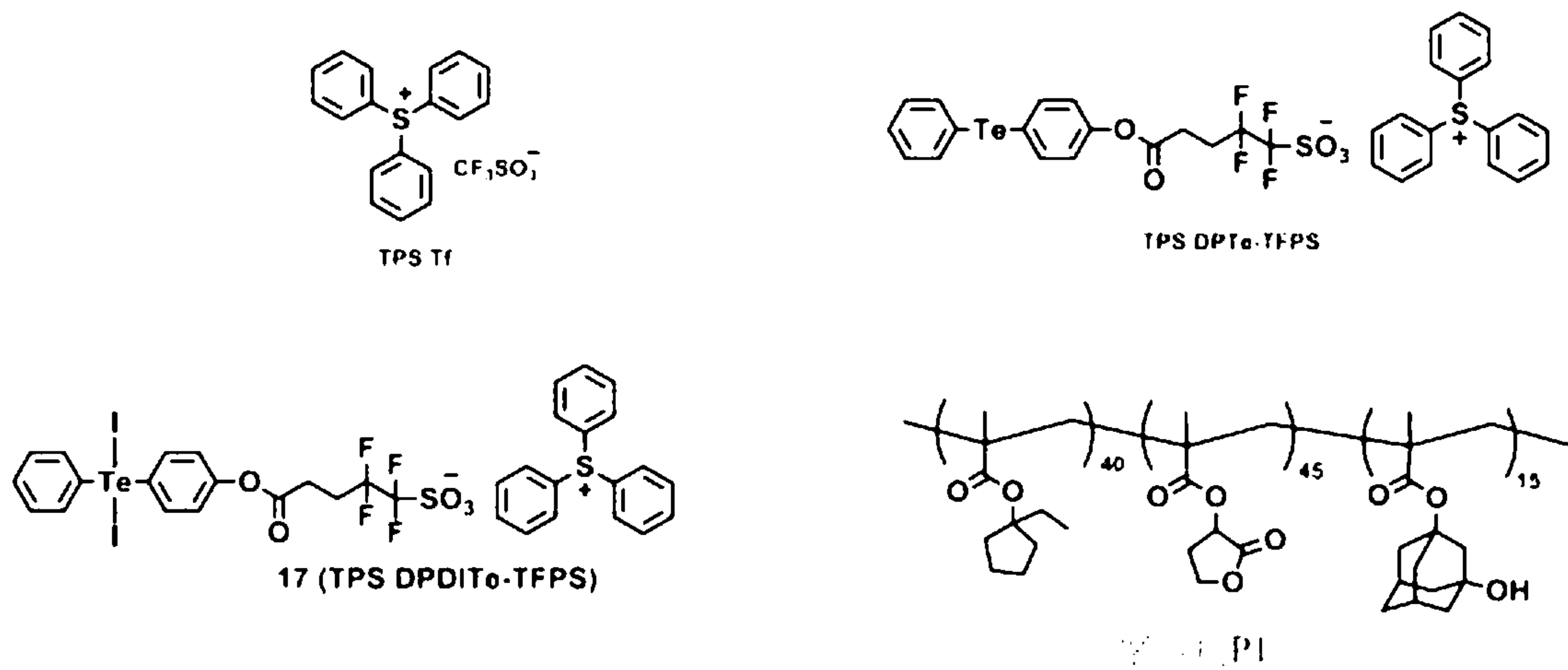
實例 2：EUV 透射計算

【0075】藉由透射計算結果，例示了使用新型鹽對膜在 EUV 輻射下之吸光度的影響。由組合物實例製備之膜在 EUV 曝光 (13.5 nm) 下的透射為由 X 射線光學器件中心在勞倫斯伯克利國家實驗室 (Lawrence Berkeley National Laboratory) 網站，藉由輸入所計算之組合物分子式且假定膜密度為 1.20 g/cm³ 且膜厚度為 60 nm 來計算。

【0076】對於 60 nm 之膜厚度，假定膜密度為 1 g/cm³ 計算由 PAG 化合物 TPS TF、TPS DPTe-TFPS 及 TPS DPDITe-TFPS (在構造式 2 中所展示) 中之每一者製成的膜的透射%計算值。由 TPS TF 製成之膜的透射率為 77.4%，由 TPS DPTe-TFPS 製成之膜的透射率為 72.70 % 且由 TPS DPDITe-TFPS 製成之膜的透射率為 67.0% %。此等數據證實了含碲 PAG 化合物之 PAG 吸收顯著增加

【0077】下表 1 展示包括基礎聚合物 P1 (構造式 2 中所示) 及 Te 鹽之組

合物的透射%計算值。比較組合物 C1 至 C3 分別包括聚合物 P1 及 5 mol%、10 mol%或 15 mol%之光酸產生劑三氟甲磺酸三苯基銻（TPS Tf）。本發明組合物 I1 至 I3 分別包括聚合物 P1 及 5 mol%、10 mol%或 15 mol%之光酸產生劑 TPS DPTe-TFPS。本發明組合物 I4 至 I6 分別包括聚合物 P1 及 5 10 mol%或 15 mol%之光酸產生劑 TPS DPDITe-TFPS。自表 1 中可見，對於包括本發明實例的調配物，能獲得較少之透射及按照定義增加之吸光度。引起關注地，包括 PAG TPS Tf 之比較調配物的透射不受 PAG 負載量的影響。然而，包括本發明 PAG 的透射調配物 I1 至 I6 隨 PAG 負載之增加而降低。



構造式 2

表 1

組合物	聚合物	PAG	組合物中之 PAG mol%	FT = 60nm 時 13.5 nm 之透射%
C1 (比較)	P1	TPS Tf	5	74.63
C2 (比較)	P1	TPS Tf	10	74.13
C3 (比較)	P1	TPS Tf	15	74.27
I1	P1	TPS DPTe-TFPS	5	73.35
I2	P1	TPS DPTe-TFPS	10	72.46
I3	P1	TPS DPTe-TFPS	15	71.77
I4	P1	TPS DPDITe-TFPS	5	71.40
I5	P1	TPS DPDITe-TFPS	10	69.32
I6	P1	TPS DPDITe-TFPS	15	67.80

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種鹽，其中所述鹽對應於下式（I）：



其中 R^1 為非氫取代基；

R^2 為化學鍵或非氫取代基；

X 為化學鍵或二價連接基團；

R^3 為連接基；

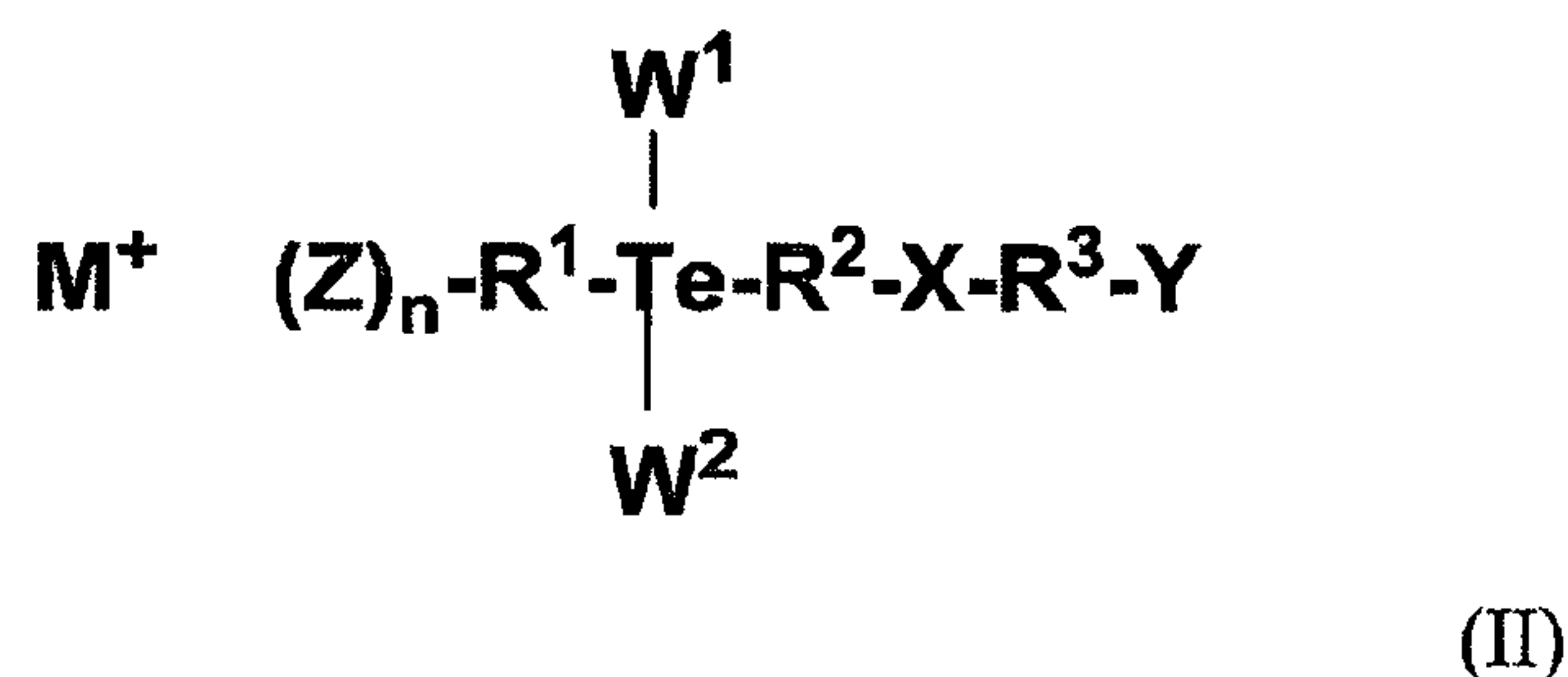
Z 不存在或為非氫取代基；

Y 為陰離子基團；

n 為等於或大於 0 之整數；且 y 為等於或大於 1 之整數；且

M^{+} 為陽離子組分，或

其中所述鹽對應於下式（II）：



其中 W^1 及 W^2 各自為相同或不同之非氫取代基；

R^1 為非氫取代基；

R^2 為化學鍵或非氫取代基；

X 為化學鍵或二價連接基團；

R^3 為連接基；

Z 不存在或為非氫取代基；

Y 為陰離子基團；

n 為等於或大於 0 之整數；且 y 為等於或大於 1 之整數；且

M^+ 為陽離子組分。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的鹽，其中所述鹽包括陽離子組分，所述陽離子組分包括一個或多個 I^+ 、 S^+ 、 Se^+ 及/或 Te^+ 。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的鹽，其中所述鹽包括可聚合基團。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的鹽，其中所述鹽包括一種或多種酸不穩定基團。

【第5項】一種光阻組合物，其包括樹脂及如申請專利範圍第 1 至 4 中任一項所述的一種或多種鹽。

【第6項】如申請專利範圍第 5 項所述的光阻組合物，其中所述光阻組合物包括與所述一種或多種鹽不同之一種或多種酸產生劑化合物。

【第7項】一種用於提供光阻浮雕圖像之方法，其包括：

a) 在基板上塗覆如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述的光阻組合物的塗層；及

b) 使所述光阻組合物層曝露於活化輻射且使所述曝露之光阻組合物塗層顯影。