

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480004743.0

[43] 公开日 2006年7月26日

[11] 公开号 CN 1809789A

[22] 申请日 2004.2.10

[21] 申请号 200480004743.0

[30] 优先权

[32] 2003. 2. 21 [33] US [31] 10/371,262

[32] 2003. 9. 9 [33] US [31] 10/658,840

[86] 国际申请 PCT/EP2004/001194 2004. 2. 10

[87] 国际公布 WO2004/074928 英 2004. 9. 2

[85] 进入国家阶段日期 2005. 8. 19

[71] 申请人 AZ 电子材料美国公司

地址 美国新泽西

[72] 发明人 R·R·达默 R·萨卡穆里

F·M·霍利亨

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所  
代理人 刘明海

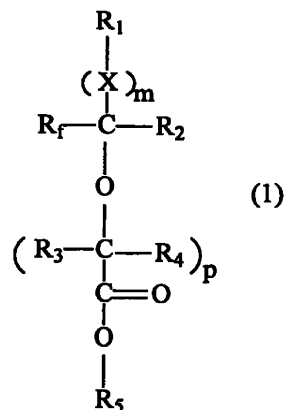
权利要求书 6 页 说明书 42 页

## [54] 发明名称

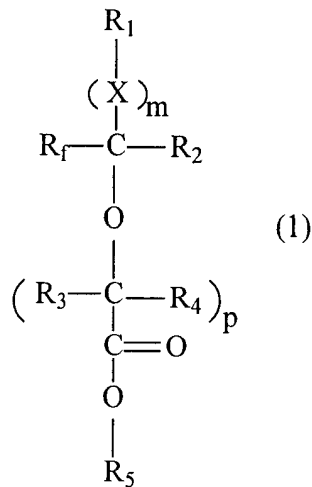
用于远紫外光刻的光致抗蚀剂组合物

## [57] 摘要

本发明涉及一种光致抗蚀剂组合物，包括一种光酸生成剂和至少一种包含至少一种由结构 1 描述的单元的聚合物。本发明还涉及本发明的光致抗蚀剂组合物的成像方法，和涉及在有机碱存在条件下制备该聚合物的方法。



1. 一种光致抗蚀剂组合物，包括一种光酸生成剂和至少一种包含至少一种由结构 1 描述的单元的新的聚合物，



其中，

(i)  $R_1$  是聚合物的脂肪族环状单元， $R_2$  选自 H, F,  $(C_1-C_8)$  烷基,  $(C_1-C_8)$  氟烷基, 环烷基, 环氟烷基, 和  $(CR_3R_4)_p(CO)OR_5$ ,  $R_f$  选自 F, H,  $(C_1-C_8)$  烷基, 或全部或部分氟化的烷基, 和环氟烷基, 或

(ii)  $R_1$  和  $R_2$  结合形成聚合物的脂肪族环状单元,  $R_f$  选自 F, H,  $(C_1-C_8)$  烷基和全部或部分氟化的烷基, 和环氟烷基, 或

(ii)  $R_1$  和  $R_f$  结合形成聚合物的脂肪族环状单元, 和  $R_2$  选自 H, F,  $(C_1-C_8)$  烷基,  $(C_1-C_8)$  氟烷基, 环烷基, 环氟烷基和  $(CR_3R_4)_p(CO)OR_5$ ; 和

$R_3$  和  $R_4$  独立地是 H, F,  $(C_1-C_8)$  烷基,  $(C_1-C_8)$  氟烷基, 环烷基, 环氟烷基,  $(CR_3R_4)_p(CO)OR_5$ ,  $R_3$  和  $R_4$  可以结合形成烷基螺环或氟烷基螺环基团,

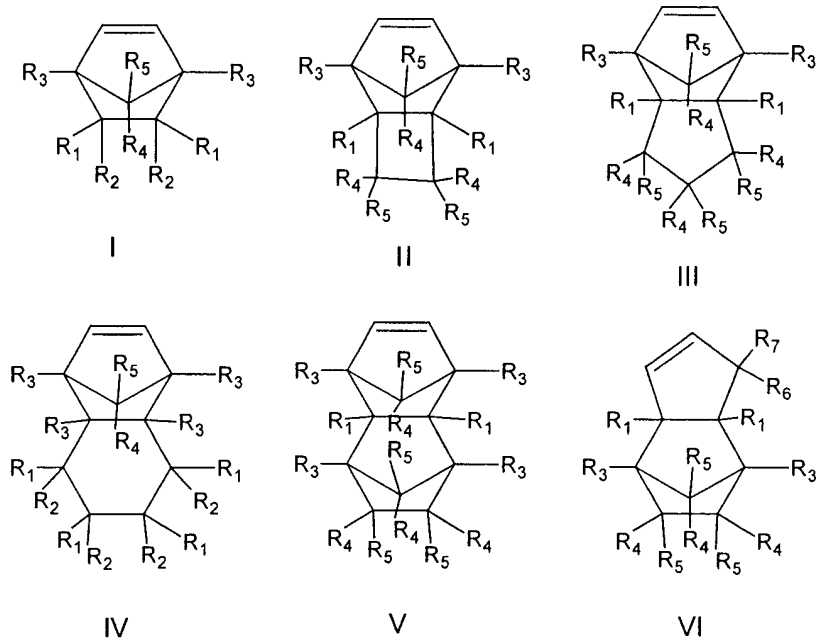
$X$  选自  $(C_1-C_8)$  亚烷基,  $(C_1-C_8)$  氟亚烷基,  $O(C_1-C_8)$  亚烷基,  $O(C_1-C_8)$  氟亚烷基, 环烷基和氟化环烷基,

$R_5$  是 H 或一个酸不稳定基团,  $m=0-1$ , 和  $p=1-4$ 。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中含有结构 1 的单元的聚合物是含脂肪族环状氟代醇单元的聚合物与能够用烷氧基羰基烷基基团官能化氟代醇单元的化合物的反应产物。

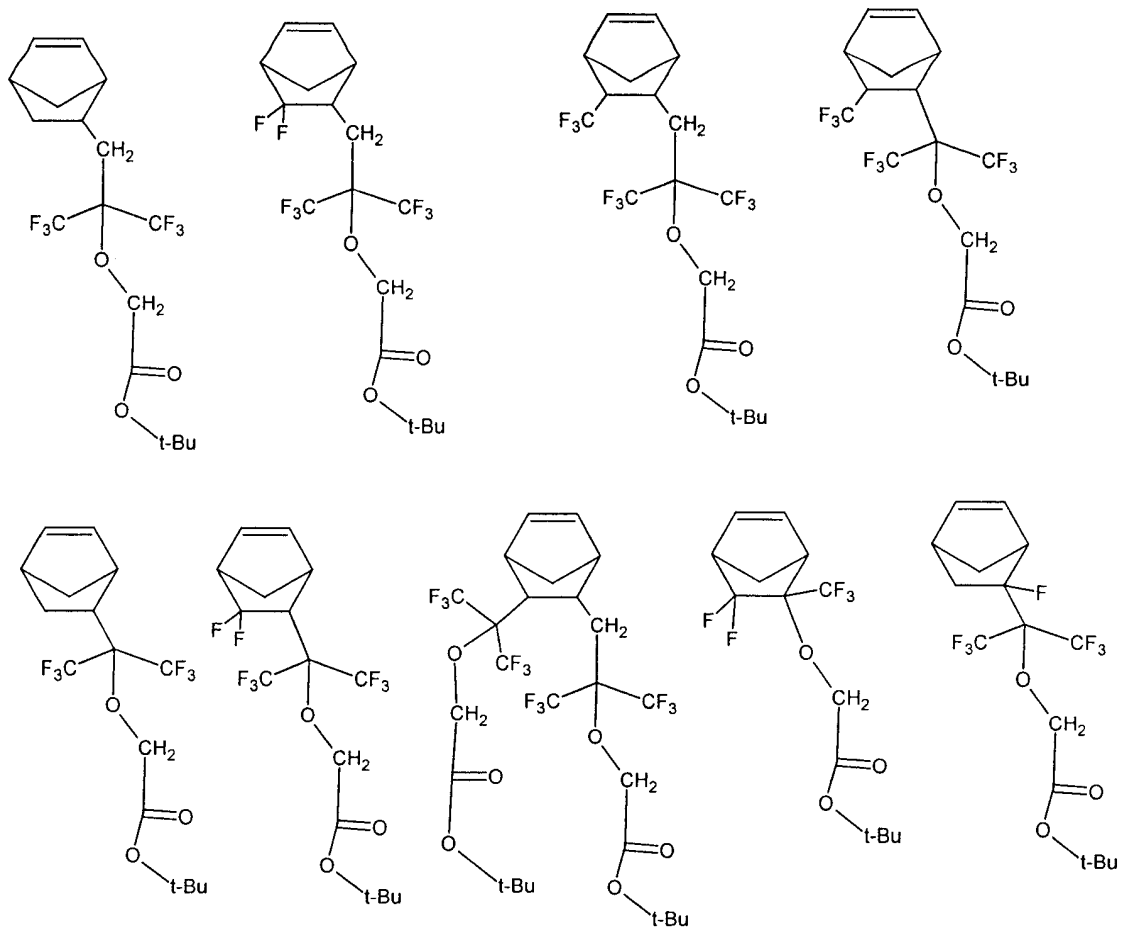
3. 权利要求 1 的组合物，其中环状单元是脂肪族多环单元或脂肪族单环单元。

4. 权利要求 1 的组合物，其中结构 1 的单元选自由下面单体衍生的那些：



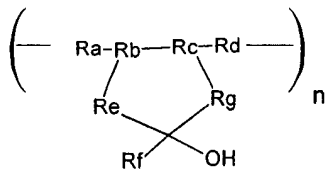
其中，在上述结构中， $R_1$ - $R_7$  独立地是 H, F,  $(C_1-C_8)$  烷基,  $(C_1-C_8)$  氟烷基和至少  $R_1$ - $R_6$  之一形成结构 1 所述的单元。

5. 权利要求 1 的组合物，其中结构 1 的单元选自由下面的单体衍生的基团：

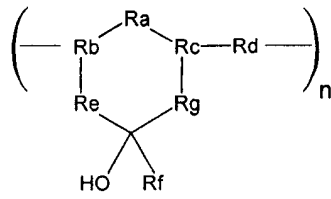


6. 权利要求 1 的组合物，其中脂肪族环状单元是单环单元。

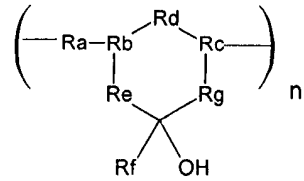
7. 权利要求 1 的组合物，其中含有结构 1 的单元的聚合物是含脂肪族单环氟代醇单元的聚合物与能够用烷氧基羰基烷基基团官能化氟代醇单元的化合物的反应产物，另外其中单环氟代醇聚合物选自：



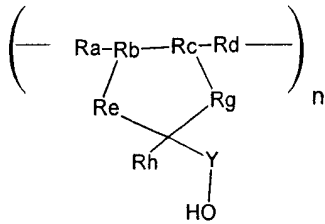
I



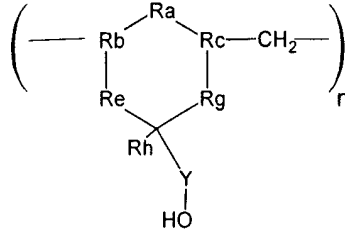
II



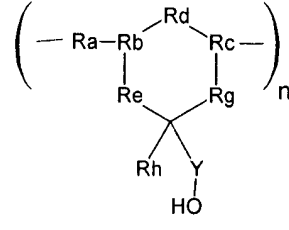
III



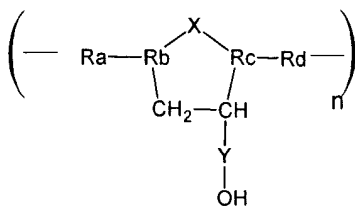
IV



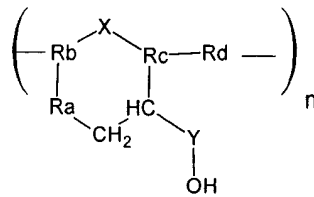
V



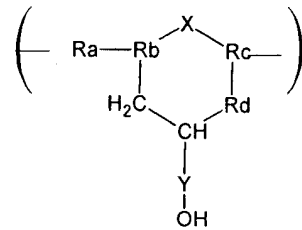
VI



VII



VIII



VIII

Rf 是氟烷基 (C1-C8)

Y 独立地是烷基或氟烷基间隔基 (C1-C8)

Ra, Rb, Rc, Rd, Re, Rg, Rh  
独立地是烷基、氟烷基、  
氟环烷基，和 Ra-Re 和 Rg  
可以独立地被烷基、氟烷基、环烷基、  
氟环烷基或被螺氟烷基  
或螺烷基取代基取代。

X 独立地是  $CF_2$  和 O

8. 权利要求 2 的组合物，其中烷氧基羰基烷基选自叔丁氧基羰基甲基，甲基-金刚烷基氧基羰基甲基，叔戊基氧基羰基甲基，甲基-降冰片基氧基羰基甲基，叔丁氧基羰基丙基和叔丁氧基羰基二氟丁基。

9. 权利要求 1 的组合物，其中酸不稳定基团选自仲和叔烷基，缩醛和缩酮，三甲基甲硅烷基， $\beta$ -三烷基甲硅烷基取代的烷基，四氢

呋喃基，四氢吡喃基，取代或未取代的甲氧基甲氧基羰基和  $\beta$ -三烷基甲硅烷基烷基。

10. 权利要求 1 的组合物，其中聚合物包含另外的含有非酸不稳定基团和/或酸不稳定基团的单元。

11. 权利要求 1 的组合物，其中聚合物选自聚(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙烷-2-醇)，聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯和聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟烷基-4-羟基-1,6-庚二烯)。

12. 权利要求 1 的组合物，其中聚合物包含一种含有单环单元的聚合物和含有多环单元的聚合物的混合物。

13. 权利要求 12 的组合物，其中聚合物混合物是聚(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙烷-2-醇)与聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)。

14. 权利要求 1 的组合物，其中组合物进一步包含溶解抑制剂。

15. 权利要求 1 的组合物，其中组合物进一步包含一种碱或一种光碱。

16. 权利要求 1 的组合物，进一步包含第二种聚合物。

17. 权利要求 1 的组合物，其中光酸生成剂选自重氮盐，碘鎓盐，硫鎓盐，三嗪，噁唑，噁二唑，噻唑，取代的 2-吡喃酮，酚磺酸酯和它们的混合物。

18. 光致抗蚀剂组合物成像的方法，包括如下步骤：

a) 由权利要求 1 的光致抗蚀剂组合物在基体上形成光致抗蚀剂涂层；

b) 图像式曝光光致抗蚀剂涂层；

c) 后曝光烘烤光致抗蚀剂涂层；和

d) 用碱的水溶液显影光致抗蚀剂涂层。

19. 权利要求 18 的方法，其中图像式曝光波长在 200 nm 以下。

20. 权利要求 18 的方法，其中碱的水溶液包含四甲基氢氧化铵。

21. 权利要求 18 的方法，其中碱的水溶液进一步包含一种表面活性剂。

22. 一种制备权利要求 1 的聚合物的方法，其中含有脂肪族环状氟代醇单元的聚合物在含有至少一种有机碱的混合物存在的条件下与能够用烷氧基羰基烷基基团官能化氟代醇单元的化合物反应。

23. 权利要求 22 的方法，其中有机碱选自铵碱，磷鎓碱和硫鎓碱。

24. 权利要求 22 的方法，其中有机碱是  $(R_1')(R_2')(R_3')(R_4')NOH$ ，和其中  $R_1'$ ， $R_2'$ ， $R_3'$  和  $R_4'$  独立地是  $(C_1-C_{20})$  烷基。

25. 权利要求 22 的方法，其中混合物进一步含有选自铵盐，磷鎓盐和硫鎓盐的一种盐。

26. 权利要求 22 的方法，其中有机碱选自四甲基氢氧化铵，四丁基氢氧化铵和它们的混合物。

26. 权利要求 22 的方法，其中环状单元是脂肪族多环单元或脂肪族单环单元。

27. 权利要求 22 的方法，其中烷氧基羰基烷基选自叔丁氧基羰基甲基，甲基-金刚烷基氧基羰基甲基，叔戊基氧基羰基甲基，甲基-降冰片基氧基羰基甲基，叔丁氧基羰基丙基和叔丁氧基羰基二氟丁基。

## 用于远紫外光刻的光致抗蚀剂组合物

本申请是于2003年2月21日提交的序列号10/371,262的部分继续，其内容在此引入作为参考。

### 技术领域

本发明涉及一种新的光致抗蚀剂组合物，它特别地可用于微光刻技术领域，和尤其可用于在半导体器件制造中成像正性图案。这种光致抗蚀剂树脂组合物包括一种聚合物或聚合物混合物、一种光活性组分和任选地一种碱添加剂，在该聚合物中在脂肪族环状氟化聚合物上的氟代醇部分全部或部分地被烷基羰基烷基(AOCA)保护基所保护。这种新的光致抗蚀剂的树脂在远紫外(UV)区域有高透明性，和这种组合物特别地用于在193纳米(nm)和157 nm处曝光。本发明进一步涉及成像这种新的光致抗蚀剂的方法。本发明还涉及制备本发明的聚合物的方法。

### 发明背景

光致抗蚀剂组合物在微光刻工艺中用于制造小型化电子部件，例如制造计算机芯片和集成电路。通常，在这些工艺中，光致抗蚀剂组合物的薄膜涂层首先施涂于一个基体材料上，例如用于制造集成电路的硅片。涂覆的基体接着焙烧以蒸发光致抗蚀剂组合物中的任何溶剂和将涂层固定到基体上。涂覆在基体上的光致抗蚀剂随后图像式曝光于辐射。

辐射曝光引起涂覆表面的曝光区域中的化学转换。可见光、紫外(UV)光、电子束和X射线辐射能是今天在微光刻工艺中常见的辐射



类型。在这种图像式曝光之后，涂覆的基体用显影剂溶液处理以溶解和去除光致抗蚀剂的辐射曝光区域或未曝光的区域。

半导体器件小型化的趋势已经导致使用在越来越低波长的辐射下敏感的新的光致抗蚀剂和还导致使用高级的多级系统以克服和这种小型化有关的困难。

本光致抗蚀剂组合物是正性工作的光致抗蚀剂，即，当它们图像式曝光于辐射时，光致抗蚀剂组合物的曝光于辐射的那些区域变得对显影剂溶液更可溶（例如发生重排反应），而没有曝光的那些区域保持对显影剂溶液相对不可溶。因此，用显影剂处理曝光的正性工作光致抗蚀剂引起涂层的曝光区域的去除和在光致抗蚀剂涂层中形成正像。再次地，底层表面的所希望的部分露出来。

光致抗蚀剂分辨率定义为光致抗蚀剂组合物能够在曝光和显影后以高度图像边缘精度从光掩模转移到基体的最小特征。在今天的许多前沿制造应用中，需要小于 100nm 数量级的光致抗蚀剂组合物。此外，几乎总是希望显影的光致抗蚀剂壁轮廓是相对于基体接近垂直。在光致抗蚀剂涂层的显影区域和未显影区域之间的这种分界线翻译为掩模图像向基体上的精确图案转移。当向小型化的推进降低了器件上的临界尺寸时，这变得甚至更加重要。

对约 100nm - 约 300nm 之间的短波长敏感的光致抗蚀剂经常用在要求亚半微米几何尺寸の場合。特别优选的是包含非芳族聚合物、光酸生成剂、任选地溶解抑制剂和溶剂的光致抗蚀剂。

高分辨率的、化学放大的、远紫外(100-300nm)的正性和负性色调光致抗蚀剂可获得用于构图具有小于四分之一微米几何尺寸的图像。直到今天，有三种主要的远紫外(uv)曝光技术已经提供了在小型化中的显著进步，和这些使用了在 248 nm, 193 nm 和 157 nm 处发射辐射的激光器。用于 248nm 的光致抗蚀剂典型地基于取代的聚羟基苯乙烯和其共聚物，例如描述于 US 4,491,628 和 US 5,350,660 的那些。另一方面，用于在 200nm 以下曝光的光致抗蚀剂要求非芳族聚合物，因为芳族化合物在此波长下是不透明的。US 5,843,624 和 GB 2320718

公开了可用于 193nm 曝光的光致抗蚀剂。通常，含有脂环族烃的聚合物用于在 200nm 以下曝光的光致抗蚀剂。脂环族烃由于许多原因而引入到聚合物中，主要是因为它们具有相对高的改善耐刻蚀性的碳氢比，它们也提供了在低波长处的透明性和它们具有较高的玻璃化转变温度。US 5,843,624 公开了用于光致抗蚀剂的聚合物，通过马来酸酐和不饱和环状单体的自由基聚合得到，但马来酸酐的存在使得这些聚合物在 157nm 处的透明性不足。

在 157nm 处敏感的和基于含有侧挂氟代醇基团的氟化聚合物的两种基本种类的光致抗蚀剂已知是在该波长处基本透明的。一类 157nm 氟代醇光致抗蚀剂来自含有基团例如氟代降冰片烯的聚合物，并使用金属催化的或自由基聚合反应进行均聚或与其他透明单体例如四氟乙烯共聚 (Hoang V. Tran 等 *Macromolecules* 35, 6539, 2002, WO 00/67072, WO 00/17712)。通常，这些材料由于它们的高脂环族含量而产生较高的吸收性，但具有好的耐等离子刻蚀性。近来，描述了一类 157nm 氟代醇聚合物，其中聚合物主链来自不对称二烯例如 1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯的环聚反应 (Shun-ichi Kodama 等 *Advances in Resist Technology and Processing XIX, Proceedings of SPIE Vol. 4690 p76 2002; WO 02/065212*) 或氟代二烯与烯烃的共聚合反应 (WO 01/98834-A1)。这些材料在 157nm 处产生可接受的吸收性，但由于它们相比于氟代降冰片烯较低的脂环族含量而具有较低的耐等离子刻蚀性。这两类聚合物经常可共混以提供在第一种聚合物类型的高耐刻蚀性和第二种聚合物类型在 157nm 处的高透明性之间的平衡。

然而，任何这些途径的重要限制是用于氟代醇的合适保护基的获得性。在几乎所有的这些途径中，用于氟代醇部分的酸不稳定保护基团在范围上已经主要地限制到缩醛型 (例如 MOM (甲氧基甲基))，或四烷氧基羰基 (例如 t-BOC (叔丁氧基羰基) 或叔烷基保护基。在该全氟代醇部分上的这些保护基团相对不稳定和在聚合反应期间经常发生部分或完全的脱保护。

保护氟代醇官能度的困难和产生的未曝光光致抗蚀剂膜损失已经意味着酸不稳定官能度经常仅仅可以连接到甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、或降冰片烯羧酸重复单元（它们对 157nm 处的透明性是有害的）或溶解抑制剂添加剂（WO 00/67072, WO 00/17712 Hoang V. Tran 等 *Macromolecules* 35, 6539, 2002）。本发明的目的是提供一种保护基，它将给予在 157nm 处的美好透明性和将会具有对合成条件和光致抗蚀剂加工条件两者的高热稳定性。

该申请的发明人已经发现，令人意外地，脂肪族环状聚合物可具有容易用烷氧基羰基烷基（AOCA）基团官能化的氟代醇部分，和该基团提供给这些类型的树脂意外的用于光致抗蚀剂用途的优点。

AOC 基团，特别是叔丁氧基羰基甲基（BOCME）基团，已经在制药用途中有一些作为取代基的在先使用（WO9533753, DE 2460537）。它也已经用在光致抗蚀剂应用中，其中 BOCME 基团连接到树脂中的酚部分或作为小分子溶解抑制剂，并与辐射在 i- 线（JP09211865），248nm（JP 20011312065, US 6333436B1, US6369276, JP 08193055）或电子束和 X 射线（JP2000-376059）使用。此外，在 248nm 处它还用于保护酚醛树脂（JP 08176051）。此外，BOCME 基团还已经用于保护一些用于 157nm 光致抗蚀剂的具体单体。US 2002/090572 A1 和 US2002/0081520 A1 讨论了在倍半硅氧烷基聚合物和共聚物中使用 BOCME 保护的六氟双酚 - A，然而它们在 157nm 处有非常的吸收性。另外，使用 BOCME 基团保护连接到环状或脂环族聚合物重复单元的氟代醇部分公开于 WO 02/44811 A2 和 EP 1,275,666。在 WO 01/74916A1 中其摘要披露了具有一个含酸可分解的基团的片段、一个来自氟代丙烯酸酯的片段和另一个来自其他可共聚单体的片段的聚合物，和该专利申请公开了各种的可能聚合物。在 WO 02/44811 A2 中，BOCME 基团用于保护降冰片烯氟代醇基团，然而该聚合物以与四氟乙烯共聚物的共混物使用。

BOCME 的氟化同系物（例如 -FC(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>t-Bu）已经被描述为在应用例如除草剂中作为苯酚部分的取代基（EP0044979）。US

2002/0061466 披露了 BOCME 的氟化同系物的官能化，但是是在丙烯酸酯单体上。

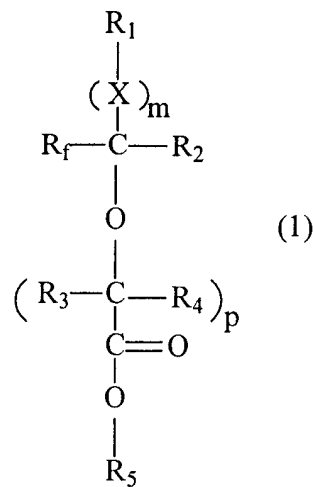
本申请的发明人已经发现，当 AOCA 基团用于保护氟代醇部分时，意想不到地发现具有比 t-BOC 基团或 MOM 保护基高的对热裂解的稳定性。通常，从光致抗蚀剂的观点看，通过使用 AOCA 基团，特别 BOCME 基团赋予的受保护氟代醇这种热稳定性的增加是所希望的，因为它增加了热加工范围和贮存寿命。还有，从合成的观点看，热稳定性的这种增加是所希望的，因为它有助于增加受保护氟代醇聚合物的收率，无论它们是通过保护预形成的氟代醇聚合物制成的还是通过含有被 AOCA 基团保护的带氟代醇聚合物的单体进行聚合反应制成的。令人意外地，尽管其有高热稳定性，特别是 BOCME 保护基可以被曝光的光致抗蚀剂区域中的光释放酸而容易地去除，要求标准的后曝光焙烧温度进行裂解(110°C-130°C)。申请人还发现全氟醇用 AOCA 基团的官能化导致比使用含有降冰片烯-5-羧酸重复单元的光致抗蚀剂树脂的羧酸叔丁基酯高对比度的光致抗蚀剂系统。

AOCA 基团官能化到聚合物的方法包括将一种含羟基的聚合物与一种能够提供 AOCA 基团的反应物反应，和反应在碱存在下进行。典型地，金属碱，特别是碱金属和碱土金属，已经被用于这种反应，这种碱的例子是氯化钠、叔丁醇锂、叔丁醇钾等。US 6,210,859 披露了聚羟基苯乙烯与溴乙酸叔丁酯和溴乙酸吗啉代酯在 25%的四甲基氢氧化铵水溶液存在下的反应。

本申请的发明人发现，对于本发明的脂肪族聚合物的合成，有机碱，特别是铵碱，比金属碱有优势。来自金属碱的金属比有机碱更难于从最终的光致抗蚀剂中去除，和金属碱可能留下痕量的金属，对于最终产物有害。

## 发明概述

本发明涉及一种光致抗蚀剂组合物，包括一种光酸生成剂和至少一种包含至少一种由结构 1 描述的单元的新的聚合物，



其中：

(i)  $R_1$  是聚合物的脂肪族环状单元， $R_2$  选自 H, F,  $(C_1-C_8)$  烷基， $(C_1-C_8)$  氟烷基，环烷基，环氟烷基，和  $(CR_3R_4)_p(CO)OR_5$ ， $R_f$  选自 F, H,  $(C_1-C_8)$  烷基，或全部或部分氟化的烷基，和环氟烷基，或

(ii)  $R_1$  和  $R_2$  结合形成聚合物的脂肪族环状单元， $R_f$  选自 F, H,  $(C_1-C_8)$  烷基和全部或部分氟化的烷基，和环氟烷基，或

(ii)  $R_1$  和  $R_f$  结合形成聚合物的脂肪族环状单元，和  $R_2$  选自 H, F,  $(C_1-C_8)$  烷基， $(C_1-C_8)$  氟烷基，环烷基，环氟烷基和  $(CR_3R_4)_p(CO)OR_5$ ；和

$R_3$  和  $R_4$  独立地是 H, F,  $(C_1-C_8)$  烷基， $(C_1-C_8)$  氟烷基，环烷基，环氟烷基， $(CR_3R_4)_p(CO)OR_5$ ， $R_3$  和  $R_4$  可以结合形成烷基螺环或氟烷基螺环基团，

X 选自  $(C_1-C_8)$  亚烷基， $(C_1-C_8)$  氟亚烷基， $O(C_1-C_8)$  亚烷基， $O(C_1-C_8)$  氟亚烷基，环烷基和氟化环烷基，

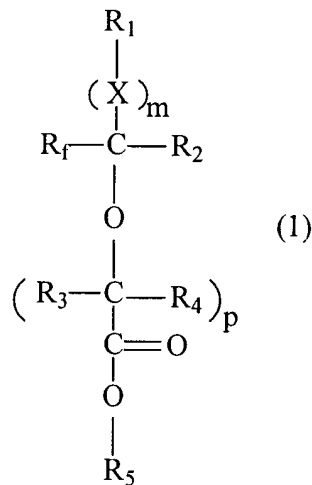
$R_5$  是 H 或一个酸不稳定基团， $m=0-1$ ，和  $p=1-4$ 。

本发明还涉及本发明的光致抗蚀剂组合物的成像方法，尤其在 157nm 处。

本发明进一步涉及使用有机碱，特别是铵碱，制备本发明的聚合物的方法。

发明详述

本发明涉及一种新的光致抗蚀剂组合物，包括一种光酸生成剂和至少一种包含至少一种由结构 1 描述的、用烷氧基羰基烷基官能化的脂肪族环状氟代醇基团的单元的新的聚合物，



其中：

(i)  $R_1$  是聚合物的脂肪族环状单元， $R_2$  选自 H, F,  $(C_1-C_8)$  烷基， $(C_1-C_8)$  氟烷基，环烷基，环氟烷基，和  $(CR_3R_4)_p(CO)OR_5$ ， $R_f$  选自 F, H,  $(C_1-C_8)$  烷基，或全部或部分氟化的烷基，和环氟烷基，或

(ii)  $R_1$  和  $R_2$  结合形成聚合物的脂肪族环状单元， $R_f$  选自 F, H,  $(C_1-C_8)$  烷基和全部或部分氟化的烷基，和环氟烷基，或

(iii)  $R_1$  和  $R_f$  结合形成聚合物的脂肪族环状单元，和  $R_2$  选自 H, F,  $(C_1-C_8)$  烷基， $(C_1-C_8)$  氟烷基，环烷基，环氟烷基和  $(CR_3R_4)_p(CO)OR_5$ ；和

$R_3$  和  $R_4$  独立地是 H, F,  $(C_1-C_8)$  烷基， $(C_1-C_8)$  氟烷基，环烷基，环氟烷基， $(CR_3R_4)_p(CO)OR_5$ ， $R_3$  和  $R_4$  可以结合形成烷基螺环或氟烷基螺环基团，

X 选自  $(C_1-C_8)$  亚烷基， $(C_1-C_8)$  氟亚烷基， $O(C_1-C_8)$  亚烷基， $O(C_1-C_8)$  氟亚烷基，环烷基和氟化环烷基，

$R_5$  是 H 或一个酸不稳定基团， $m=0-1$ ，和  $p=1-4$ 。

该组合物特别地可用于在 100 - 300nm 范围内成像，和更特别地用于 157 nm 和 193 nm，和甚至更特别用于 157nm 成像。本发明进一步涉及成像新的光致抗蚀剂的方法，特别是在 100 nm-200 nm 范围内

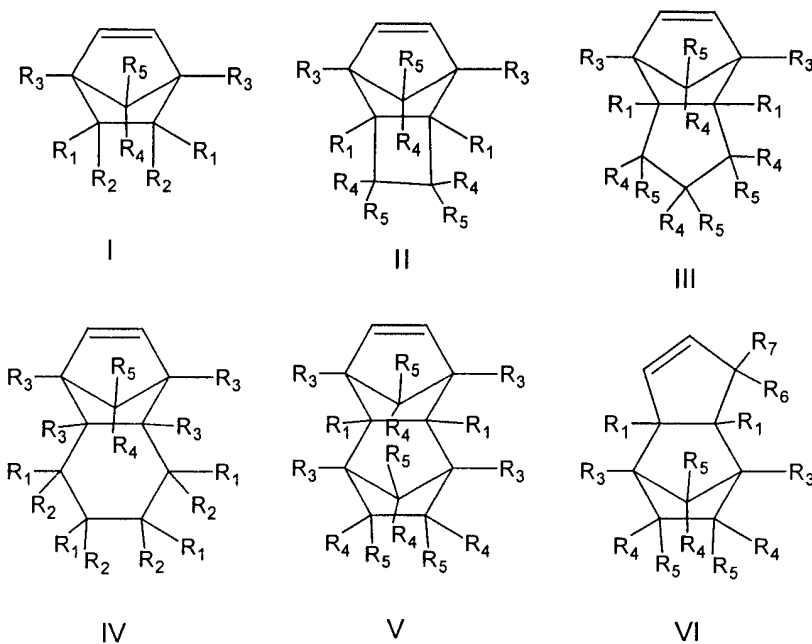
的波长，和更特别用于在 193 nm 和 157 nm 成像的方法。

在本申请中，官能度烷氧基羰基烷基 (AOCA) 以  $-(\text{CR}_3\text{R}_4)_p(\text{CO})\text{OR}_5$  表示，指代脂肪族环状氟代醇的官能度以  $\text{R}_1(\text{X})_n\text{C}(\text{RfR}_2)\text{O}-\text{H}$  表示，如结构 1 中所示。典型地，脂肪族环状氟代醇与能够提供 AOCA 基团的化合物反应，形成包括至少一种结构 1 的单元的新的聚合物。

本发明的聚合物可以是碱不溶性的或实质上碱不溶性的，即当  $\text{R}_5$  是酸不稳定基团时。或者，本发明的聚合物可以是碱溶性的，即当  $\text{R}_5$  是氢时。当聚合物碱溶性的时，要求一种溶解抑制剂以使未曝光的区域对显影剂是不溶性的。然而，当聚合物具有一个酸不稳定基团时，则在曝光期间光酸生成剂形成酸，它通过酸解或水解进一步裂解  $\text{R}_5$  基团得到现在是实质上碱不溶性的聚合物。酸不稳定基团的例子没有限制地是具有至少一个  $\beta$  氢的仲和叔烷基（最高到 20 个碳原子），缩醛和缩酮，三甲基甲硅烷基，和  $\beta$ -三烷基甲硅烷基取代的烷基。酸不稳定基团的代表性例子是叔丁基、叔戊基、异冰片基、1-烷基环己基、1-烷基环戊基、环己基、2-烷基-2-金刚烷基、2-烷基-2-降冰片基。酸不稳定基团的其他例子是四氢呋喃基、四氢吡喃基、取代或未取代的甲氧基羰基， $\beta$ -三烷基甲硅烷基烷基（例如  $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ， $\text{CH}(-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ， $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  等。

本发明的聚合物包括至少一种结构 1 的单元，其中该单元包含至少一种非芳族脂肪族环状基团，它是聚合物主链的一部分和可以是单环或多环的。脂肪族环状基团是重要的，因为它们对光致抗蚀剂提供了必要的耐干刻蚀性。AOCA 基团从可以是多环或单环的脂肪族环状基团上侧挂。在本发明的一个实施方案中， $\text{R}_1$  是作为聚合物主链一部分的多环或单环单元。在另一个实施方案中， $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  或  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_f$  结合形成作为聚合物主链一部分的多环或单环单元。

典型地，多环基团是来自基于降冰片烯的单体的那些，和可以用于形成本发明聚合物的这种多环单体的例子由图 1 表示。



其中，在图 1 中， $R_1$ - $R_7$  独立地是 H, F, (C1-C8) 烷基, (C1-C8 氟烷基等，但  $R_1$ - $R_6$  的至少一个具有在结构 1 中描述的侧挂的氧 AOCA 官能度，或可被封端得到结构 1 的单元的醇官能度。

图 1: 基于降冰片烯的单体的一般性结构

图 1 的多环单体是多环单体的一般性结构，它们单独聚合或与其他单体聚合，直接得到本发明的聚合物或聚合得到带有自由氟代醇的多环聚合物，该聚合物接着可以用 AOCA 基团封端。

典型地，这种多环单体用一种活性金属催化剂，钯或镍配合物，例如在 Hoang V. Tran 等 *Macromolecules* 35 6539, 2002 中描述的那些聚合，其在此作为参考引用。对于氟代醇基团的封端，可提供 AOCA 基团的化合物的例子没有限制地是溴乙酸叔丁酯、氯乙酸叔丁酯、甲磺酰氧基乙酸叔丁酯、溴乙酸叔戊酯、溴乙酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、溴乙酸 2-甲基-2-降冰片基酯、3-溴丙酸叔丁酯、2-溴-2,2-二氟丁酸叔丁酯。

图 1 的多环单元被取代使得在聚合物内至少一个单元具有结构 1，但环状基团也可以具有其他取代基。典型的取代基是 H、F、烷基、氟烷基、环烷基、氟环烷基和氟基。此外，如在图 1 中所示的， $R_1$  和  $R_2$  或  $R_5$  和  $R_4$  或  $R_6$  和  $R_7$  取代基可以一起是螺烷基或氟螺烷基取代基的一



部分。

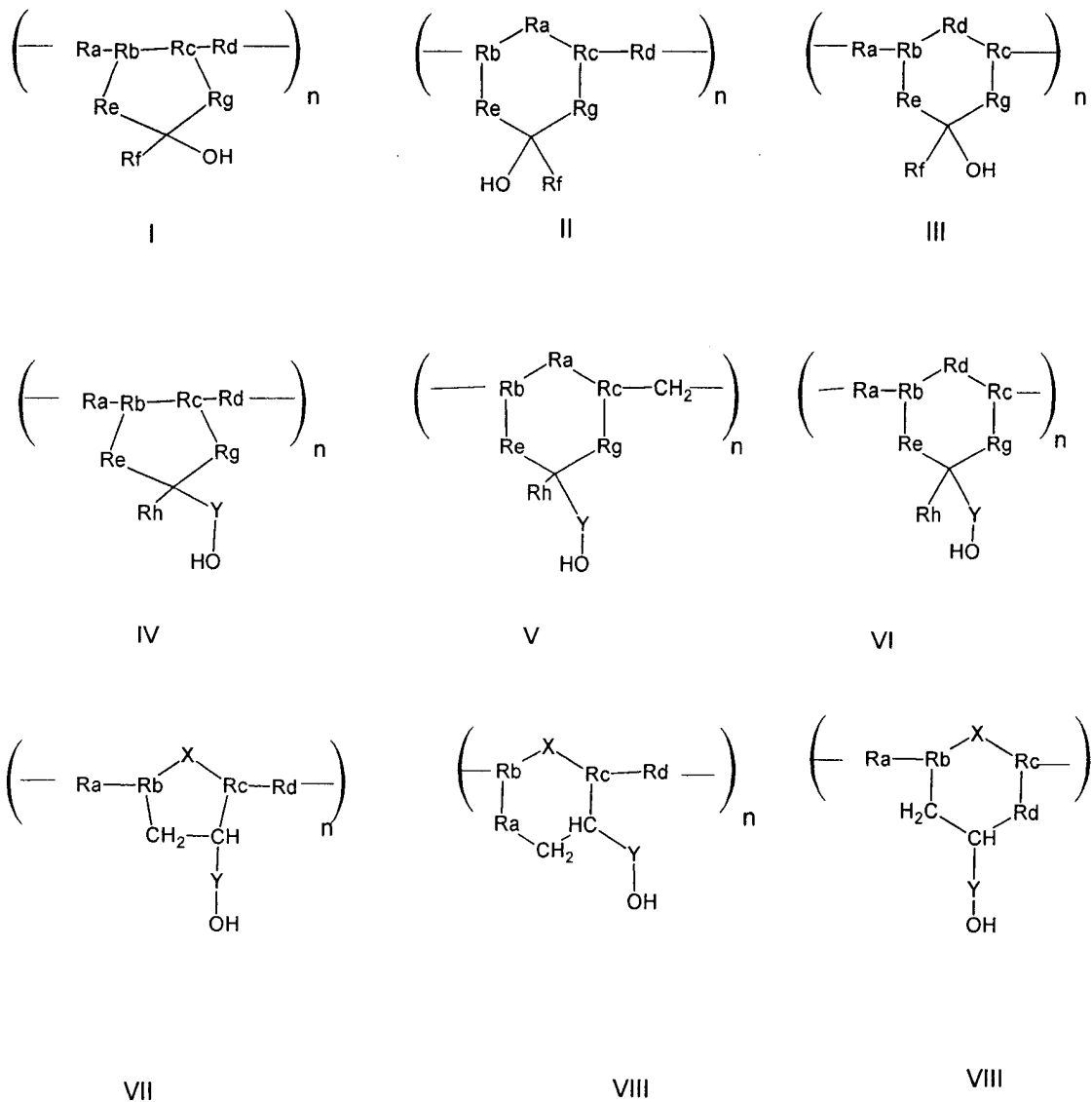
在上述定义和整个说明书中，烷基是指具有所需数目的碳原子和化合价的直链或支链烷基。合适的直链烷基包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等；支链烷基包括异丙基、异丁基、仲丁基或叔丁基、支链戊基等。氟烷基是指全部或部分被氟取代的烷基，其例子是三氟甲基、五氟乙基、全氟异丙基、2, 2, 2-三氟乙基和1, 1-二氟丙基。亚烷基是指亚甲基、亚乙基、亚丙基等。烷基螺环或氟烷基螺环是连接到同一碳原子上的环状亚烷基结构，优选其中环含有4-8个碳原子，和进一步地其中环可以具有取代基，例如F、烷基、和氟烷基。环烷基或环氟烷基定义为含有碳原子并连接到一个碳原子上的脂肪族单或多环，优选是环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、降冰片基、金刚烷基等，其中环可以进一步被氟、烷基取代基或氟烷基取代基取代。

更具体地，含有叔丁氧基羰基甲基(BOCME)保护基与叔丁基酸不稳定基团的优选的降冰片烯单体的例子示于下面的图2中，尽管也可以使用其他酸不稳定基团或其中来自结构1的R<sub>5</sub>是氢。



第 2, 3 和 4 章)。这种技术可用于形成带有具有连接到主链或作为侧挂基团一部分的醇官能度的单环主链的聚合物, 如图 3 所示。环状结构上的可能的取代基可以选自氟、烷基、氟烷基、环烷基、环氟烷基、脂环族或氟化脂环族基团。

更具体地, 本发明的单环聚合物可以通过非共轭非对称的部分氟化二烯的自由基均聚合反应或通过氟化非共轭二烯与烯烃的共聚合反应, 使用自由基引发基在本体中或在溶液中制得。(这种聚合方法的例子可参见 Shun-ichi Kodama et al *Advances in Resist Technology and Processing XIX*, Proceedings of SPIE Vol. 4690 第 76 页 2002; WO 02/065212, 或 WO 01/98834-A1)。以这种方式, 所希望的材料可以直接或通过带有氟代醇的聚合物的中间体制得, 该聚合物接着可用 AOCA 基团封端。



Rf = 氧烷基 C1-C8

Y = 烷基或氟烷基间隔基团 (C1-C8)

Ra, Rb, Rc, Rd, Re, Rg, Rh = 烷基,  
氟烷基或氟环烷基

X = CF<sub>2</sub>, O

Ra-Re 和 Rg 还可用烷基、氟烷基、  
环烷基、氟环烷基或用螺氟烷基  
或螺烷基取代基取代。

图 3: 具有侧挂羟基的一般性单环聚合物

醇或氟代醇取代基或含有从环状部分侧挂并被 AOCA 基团保护的  
部分的取代基例如没有限制地是: R<sub>1</sub>OH, R<sub>1</sub>OCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH (n=1-8),  
R<sub>1</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH (n=1-8), R<sub>1</sub>C(C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>OH (n=1-8), R<sub>1</sub>OCH<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>OH  
(n=1-8), R<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>OH (n=1-8)。



有 AOCA 基团的化合物进一步反应，尽管在本发明的范围内 AOCA 封端的单体可以聚合得到本发明的聚合物。

在本发明范围内并优选的是，含有氟代醇基团的聚合物（含有多环或单环重复单元的均聚物或共聚物）仅仅部分被 AOCA 基团封端，从而留下一些醇基团是自由的和/或一些羟基被不是酸不稳定的基团封端，例如直链或支链烷基、氟烷基、部分氟化的烷基、酰基、尤其是含有高达 20 个碳原子的基团或烷基磺酸酯（三氟甲磺酸酯、甲磺酸酯或它们的高级同系物）。具体地，羟基可以用基团例如甲基或高级烷基 ( $C_1-C_{12}$ )，部分或全部氟化的烷基 ( $C_1-C_{20}$ )，烷基磺酰基 ( $SO_2C_nH_{2n+1}$ ,  $n=1-20$ )，和氟烷基磺酰基（高达  $C_{20}$ ）封端。更具体地，羟基可以用基团例如  $CF_3-CH_2-$ ， $(CF_3)_2-CH-$ ， $CF_3-CF_2-CH_2-$ ， $CF_3-SO_2-$ ， $CH_3-SO_2-$ ，和  $CH_3-CO-$ 封端。

聚合物可以是均聚物或也可以是共聚物，其中其他单体也可以引入聚合物中。具有多环重复单元的其他单体的例子是降冰片烯、用叔丁氧基羰基或烷氧基羰基封端的降冰片烯衍生物、其他非芳族脂肪族环状单体和它们的衍生物、环状氟代醇等。另外，对于具有多环重复单元的聚合物，也可以存在来自氟化或部分氟化烯烃的其他单元。包括至少一种结构 1 的单元的单环聚合物也可以含有来自取代的非共轭二烯和/或全部或部分氟化的取代烯烃的其他重复单元。

在另一个实施方案中，共聚物包括结构 1 的单元、来自其中羟基被一个非酸不稳定基团封端的不饱和单环醇的单元和/或来自其中羟基被一个除 AOCA 基团外的酸不稳定基团封端的不饱和单环醇的单元。不受限制地，除 AOCA 基团外的酸不稳定基团的例子是 t-BOC、亚烷基氧基烷基、三烷基甲硅烷基、2-(三烷基甲硅烷基)乙基。这些酸不稳定基团的具体例子是甲氧基甲基、金刚烷基甲氧基甲基、双环己基氧基甲基、乙氧基甲基、苄基氧基甲基和环戊氧基甲基。

优选的多环聚合物是来自在图 1 的结构 I 或 II 中说明的类型的单体的那些，其中氟代醇部分被 2-100% AOCA 基团所保护。优选的单环聚合物是如图 4 描述的聚合物，和更优选地被 2-100% AOCA 基团保护

的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-氟烷基-4-羟基-1,6-庚二烯)(如图4(I))。光致抗蚀剂组合物可以包括本发明的各种实施方案的聚合物的混合物。

还在本发明范围内的是本发明的聚合物以与其他次要聚合物的共混物存在。含有封端基团,包括AOCA基团,和/或自由羟基的混合物的共聚物也可以与次要聚合物共混。这些次要聚合物可以是不含酸不稳定基团的聚合物、含其他酸不稳定基团的聚合物,其中这种其他酸不稳定基团不是AOCA但可以含有缩醛保护基例如MOM或酸可裂解的烷基羰基(例如叔丁氧基羰基,t-BOC),亚烷基氧基烷基,三烷基甲硅烷基,2-(三烷基甲硅烷基)乙基,这些酸不稳定基团的具体例子是甲氧基甲基、金刚烷基甲氧基甲基、双环己基氧基甲基、乙氧基甲基、苄基氧基甲基和环戊基氧基甲基,或者其他聚合物或共聚物。次要聚合物可以包括一种仅仅含有侧羟基的单环聚合物。另外,次要聚合物可以包括一种含有侧羟基、带有除AOCA外的封端的酸不稳定基团的侧羟基和/或部分氟化C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基的单环聚合物。优选的次要聚合物的例子是具有用非酸不稳定基团和/或除AOCA外的酸不稳定基团部分封端的图4结构的聚合物。在某些情况下,可能优选的是,本发明的聚合物在没有次要聚合物的情况下使用。

优选的多环聚合物共混物是由在图1的结构I或II中所示的类型的单体制成的那些聚合物,其中聚合物共混物之一的氟代醇部分以2-98%的量存在和含有高达40%的AOCA总保护,和其他组分以2-98%的量存在和由高达40%的AOCA基团构成,但两种聚合物有不同百分比的AOCA封端和/或AOCA基团的不同同系物。优选的单环聚合物共混物是如在图4中描述的那些聚合物,和更优选聚(1,1,2,3,3-五氟-4-氟烷基-4-羟基-1,6-庚二烯)(如在图4(I)中),其中聚合物共混物之一以2-98%的量存在和含有高达40%的AOCA总保护的氟代醇基团,和其他组分以2-98%的量存在和具有高达40%的AOCA基团保护,但两种聚合物有不同百分比的AOCA封端和/或AOCA基团的不同同系物。含有两种以上组分的共混物也是被预期的。

在一个优选的实施方案中，本发明的组合物包括一种光酸生成剂和一种本发明的脂肪族单环聚合物与本发明的脂肪族多环聚合物的聚合物混合物，优选地用 AOCA 基团保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)和用 AOCA 基团保护的聚(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙烷-2-醇)的共混物，和更优选其中聚合物用 AOCA 基团的封端在 2-40%范围内，和甚至更优选其中 AOCA 基团是 BOCME 基团。

在另一优选的实施方案，聚合物混合物仅仅包含本发明的多环聚合物或单环聚合物。

在本发明范围内一种以上的 AOCA 基团能够存在于相同脂肪族环状单元上，或 AOCA 和另一种酸不稳定基团的混合物存在于相同脂肪族环状单元上。可想到的是两个 BOCME 或 AOCA 基团能够存在于相同碳原子上（即  $C(OC(R'))_2CO_2-t-Bu_2$ ）。

树脂组合物的优选实施方案如下：用 5-100% BOCME 基团保护的聚(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙烷-2-醇)，用 5-100% BOCME 基团保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)和 5-100% BOCME 基团保护的(5-95 重量%)聚(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙烷-2-醇)与用 5-100% BOCME 基团保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)的混合物。更优选地，聚合物被 BOCME 基团保护的程度是在约 9% - 约 40% 的范围。

带有 AOCA 基团的聚合物的官能化程度或与其他聚合物共混的程度由光致抗蚀剂的光刻性能，特别是显影剂中未曝光光致抗蚀剂膜可接受的损失水平（暗膜损失）、相的相容性等决定。典型地官能化度可在约 1mol% - 约 100mol% 范围内，优选约 9mol% - 约 40% mol。

本发明的聚合物包含一种或多种含有 AOCA 保护基团的单元。曝光时 AOCA 保护基团经受酸解或水解形成游离羧酸，从而使得聚合物可溶解于正性光致抗蚀剂的碱显影剂中。在聚合反应之后聚合物可以用保护基封端或单体可以用保护基封端和然后聚合。聚合物也可以用溶解



抑制剂抑止，和当曝光时光致抗蚀剂接着变得可溶于显影剂中。典型地溶解抑制剂加入到光致抗蚀剂以降低未曝光光致抗蚀剂在显影剂中的溶解率。当与溶解抑制剂和光酸生成剂混合时，本发明的聚合物，其中  $R_5$  是氢，如结构 1 所示，将是碱可溶的和有用的。可以使用的已知溶解抑制剂的例子是单体的或低聚的氯酸盐、也可以用作溶解抑制剂的光活性化合物，例如强酸的二芳基碘鎓或三苯基硫鎓盐，其中一个或多个芳基具有用对通过释放光酸酸解敏感的基团保护的羟基取代基、羧酸取代基或全氟异丙醇取代基。

光致抗蚀剂中聚合物的透明性是重要的要求。因此，树脂膜的吸收系数在曝光波长，典型地 157nm 下小于 4/微米，优选 3/微米和更优选地小于 2/微米和甚至更优选地 1/微米。

优选的是在这种配方中使用的聚合物具有重均分子为约 1,000 - 约 200,000, 优选约 4,000 - 约 20,000, 更优选约 6,000 约 14,000。

本发明的聚合物可以通过含有脂肪族环状氟代醇基团的聚合物与含有 AOCA 官能度的化合物反应合成，作为例子，含有羟基的环状单体被聚合，如图 1 所示，或如图 3 和 4 所示的聚合物可以与溴乙酸叔丁酯或溴乙酸 2-甲基-2-金刚烷基酯反应。该反应在碱存在下进行。在本发明中，已经发现有机碱，特别是铵碱、磷鎓碱和硫鎓碱，提供了优异的结果。优选地，碱被烷基化。典型地，优选  $(R_1')(R_2')(R_3')(R_4')NOH$ ，其中  $R_1'$ ， $R_2'$ ， $R_3'$  和  $R_4'$  独立地是  $(C_1-C_{20})$  烷基；这种烷基的例子是直链或支链烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基等。优选的碱是四甲基氢氧化铵和四丁基氢氧化铵。碱可以作为水合物、水溶液或甲醇溶液存在，尽管优选的是水溶液。可以使用有机碱的混合物。反应混合物可以另外包括铵盐、磷鎓盐或硫鎓盐，它们可以用作反应的相转移催化剂。该类盐的例子是烷基化的铵盐，如  $(R_1'R_2'R_3'R_4')NX$ ，和烷基化的磷鎓盐如  $(R_1')(R_2')(R_3')(R_4')PX$ ，其中  $R_1'$ ， $R_2'$ ， $R_3'$  和  $R_4'$  独立地为  $(C_1-C_{20})$  烷基和  $X$  是任意的阴离子，如氯，溴和硫酸氢根 (hydrogensulfate)。尽管讨论的是烷基化的碱，但是芳族的或混合

芳族和烷基化的碱和盐也可以使用。反应组分在适当的溶剂中混合，典型地是乙腈，二氯甲烷，二噁烷，丙酮/水，四氢呋喃等。反应使用合适的反应时间和温度条件进行。典型地，反应在约 $-30^{\circ}\text{C}$  - 约 $80^{\circ}\text{C}$ ，和更典型地在约 $0^{\circ}\text{C}$  - 约 $25^{\circ}\text{C}$ 之间的范围内进行。反应时间在约30分钟 - 约72小时范围内，优选约5小时 - 约24小时，更优选约10小时 - 约18小时。聚合物用标准技术沉淀出来并纯化。得到高纯度和良好收率的聚合物，典型地具有收率超过80%，优选大于85%和更优选大于90%。通过酸如乙酸，甲酸，盐酸等除去有机碱。

另外，使用具有至少一个C4烷基（或更高）部分的四烷基铵盐得到更平和的反应，反应需要的反应时间更少和/或使用更少过量的AOCA试剂（如溴乙酸叔丁酯）。具有至少一个C4烷基（或更高可达C20）部分的四烷基铵碱可作为纯的氢氧化物碱使用或者与另一种氢氧化物碱如四丁基氢氧化铵或氢氧化钠一起使用。具有至少一个C4烷基（或更高可达C20）部分的四烷基铵盐也可加入与一种氢氧化物碱例如四甲基铵盐一起使用以提高反应速度和/或收率。当用作辅助氢氧化物碱或用作盐添加剂时，具有至少一个C4烷基（或更高可达C20）的四烷基铵衍生物的用量可以在起始氢氧化物碱量的5%重量 - 50%重量范围内。可以想到碱和盐的烷基可被芳基部分（如苄基等）取代。还可进一步想到其他鎓盐可用作添加剂以提高反应性（如磷鎓，硫鎓等）。

新组合物的光酸生成剂（PAG）选自在所希望的曝光波长下，优选193nm和157nm吸收的那些。酸生成光敏化合物适合的例子包括，并非限制，离子光酸生成剂（PAG），如重氮盐，碘鎓盐，硫鎓盐，或非离子PAG如重氮磺酰基化合物，磺酰氧基酰亚胺和硝基苄基磺酸酯，但是受到辐射产生酸的任何光敏化合物都可以使用。鎓盐通常以溶于有机溶剂中的形式使用，多数是作为碘鎓或硫鎓盐，其例子是二苯基碘鎓三氟甲烷磺酸盐，二苯基碘鎓九氟丁烷磺酸盐，三苯基硫鎓三氟甲烷磺酸盐，三苯基硫鎓九氟丁烷磺酸盐等。可以使用的受到辐射形成酸的其他化合物是三嗪，噁唑，噁二唑，噻唑，取代的2-吡喃酮，

酚磺酸酯，双-磺酰基甲烷，双-磺酰基甲烷或双磺酰基重氮甲烷，三苯基硫鎓三(三氟甲基磺酰基)甲基化物，三苯基硫鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺，二苯基碘鎓三(三氟甲基磺酰基)甲基化物，二苯基碘鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺 和它们的同系物也可作为可能的选择。也可以使用光活性化合物的混合物。

图 5 显示了 PAG 结构的例子，如有用的鎓盐和羟基酰胺 (hydroxyamic) 衍生物。

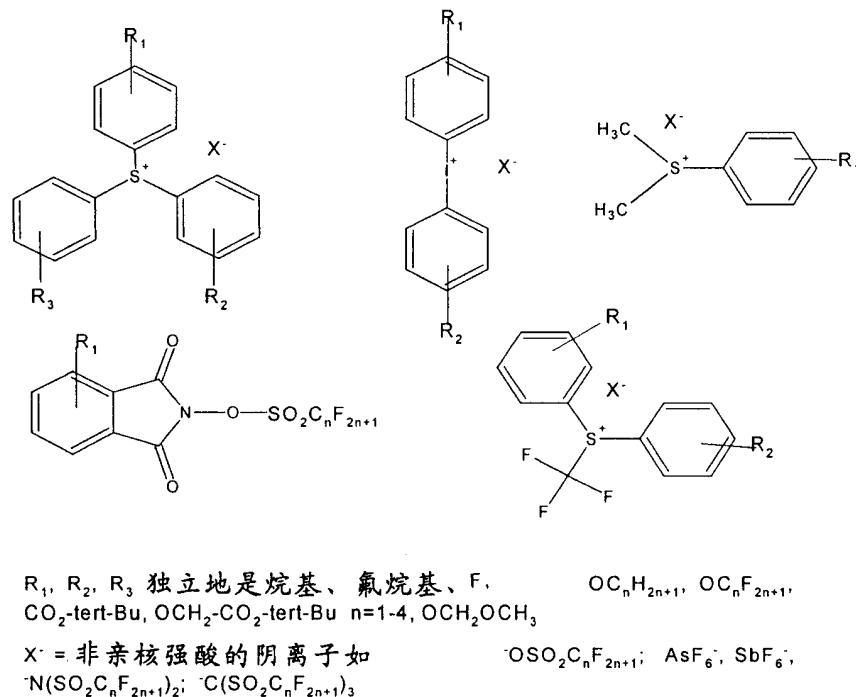


图 5 光活性化合物的例子

本发明的光致抗蚀剂包含所述新的聚合物，光酸生成剂和任选地一种碱添加剂。在一些情况下，碱或光活性碱加入到光致抗蚀剂中以控制成像的光致抗蚀剂的轮廓和防止表面抑制效应，例如 T 形顶。优选含氮的碱，其具体例子有胺，例如三乙胺、三乙醇胺、苯胺、乙二胺、吡啶、四烷基氢氧化铵或其盐。光敏性碱的例子有二苯基碘鎓氢氧化物、二烷基碘鎓氢氧化物、三烷基硫鎓氢氧化物等。碱可以以相对于光酸生成剂最高到 100mol% 的水平加入。尽管使用了术语碱添加剂，但去除酸的其他机理也是可能的，例如使用挥发性酸的四烷基铵

盐(例如  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ )或亲核酸(例如  $\text{Br}^-$ ), 它们分别在后曝光焙烧期间通过从膜中挥发或通过亲核部分与酸前体碳阳离子反应(例如叔丁基碳阳离子与溴化物反应形成叔丁基溴)而去除酸。

图 5 显示了可用作碱的铵衍生物的结构。

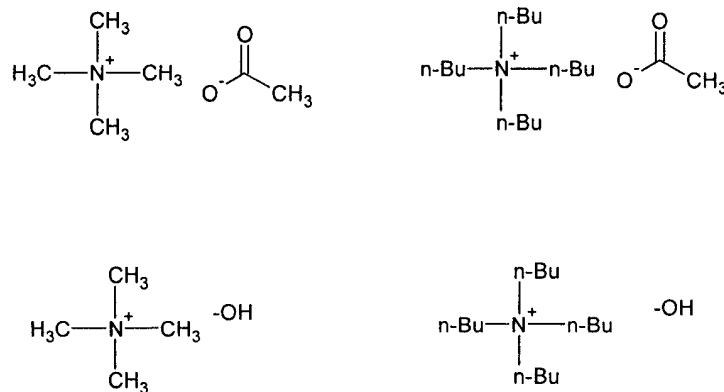


图 5 合适的铵碱的例子

也可以使用非挥发的胺添加剂。优选的胺具有空间位阻结构以阻碍亲核反应性同时保持碱性, 低挥发性和在光致抗蚀剂配方中的溶解性, 如质子海绵, 1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯, 1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯, 环状烷基胺或带有胺的聚醚, 如 US 6,274,286 所述。

另外, 在本发明范围内的是光致抗蚀剂进一步包含溶解抑制剂。这样, BOCME 或 AOCA 基团可以在没有其中 R5 是氢的保护性酸不稳定部分(如  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ )的情况下使用。在一个实施方案中, 羧酸可以与另一带有 AOCA 保护基团的单元共同存在和用于调节光致抗蚀剂的溶解速率。在此概念上含有 AOCA 的单元的量由保持低的暗蚀同时提高曝光区域的溶解速率的需要来决定。典型地, 向光致抗蚀剂中加入溶解抑制剂以降低未曝光的光致抗蚀剂在显影剂中的溶解速率。

光致抗蚀剂组合物通过在适合的光致抗蚀剂溶剂中混合各成分而形成。在优选的实施方案中, 光致抗蚀剂中聚合物的量优选在 90% - 约 99.5% 范围, 和更优选约 95% - 约 99%, 以固体即非溶剂光致

抗蚀剂组分的重量为基础。在优选的实施方案中，光致抗蚀剂中存在的光活性化合物的量约 0.5% - 约 10%，优选约 4% - 约 6%，以固体光致抗蚀剂组分的重量为基础。在制备光致抗蚀剂组合物时，光致抗蚀剂的固体组分与溶剂或溶剂混合物混合，溶剂例如丙二醇单烷基醚、丙二醇烷基醚乙酸酯、乙酸丁酯、二甲苯、1,3-二(三氟甲基)苯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、2-庚酮、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、和乳酸乙酯与 3-乙氧基丙酸乙酯的混合物。

制备的光致抗蚀剂组合物溶液可以通过光致抗蚀剂领域中使用的任何常规方法施涂到基体上，包括浸涂、喷涂、涡旋 (whirling) 和旋涂。例如当旋涂时，光致抗蚀剂溶液可以对固体含量的百分比进行调整，以便提供所希望厚度的涂层，只要使用的旋涂设备类型和时间量允许用于旋涂方法。合适的基体包括硅、铝、聚合物树脂、二氧化硅、掺杂的二氧化硅、氮化硅、钽、铜、多硅、陶瓷、铝/铜混合物；砷化镓和其他该族 III/V 化合物。光致抗蚀剂也可以涂覆在抗反射涂层上。

光致抗蚀剂组合物接着涂覆在基体上，和基体在约 70°C - 约 150°C 的温度在热板上处理约 30 秒 - 约 180 秒或在对流炉中处理约 15 - 约 90 分钟。选择该温度处理以便降低光致抗蚀剂中残余溶剂的浓度，同时不引起固体组分的显著热降解。通常，人们希望使溶剂浓度最小化和该第一温度处理进行到基本上所有的溶剂已经蒸发和厚度为半微米数量级的光致抗蚀剂组合物薄涂层保留在基体上。在优选的实施方案中，温度为约 95°C - 约 160°C，和更优选约 95°C - 约 135°C。进行处理直到溶剂去除的变化速率变得相对不明显。温度和时间选择取决于用户所希望的光致抗蚀剂性质以及使用的设备和商业上所需的涂覆时间。涂覆基体可以接着图像式曝光于光化辐射，例如紫外线辐射、在波长约 100 nm (纳米) - 约 300 nm 下、x-射线、电子束、粒子束或激光辐射，以通过使用合适掩模、底片 (negatives)、镂空模板、样板等产生的任何所希望的图案。

光致抗蚀剂接着在显影之前进行后曝光第二次焙烧或热处理。加

热温度可以在约 90°C - 约 160°C, 更优选约 100°C - 约 130°C 的范围内。加热可以在热板上进行约 30 秒 - 约 5 分钟, 更优选约 60 秒 - 约 90 秒, 或通过对流炉进行约 15 - 45 分钟。

曝光的光致抗蚀剂涂覆的基体通过浸入显影溶液中显影以去除图像式曝光的区域或通过喷涂、搅炼 (puddle) 或喷涂 - 搅炼显影方法而显影。溶液优选被搅拌, 例如通过氮爆裂搅拌。使基体保持在显影剂中直到所有或基本上所有的光致抗蚀剂涂层已经从曝光区域溶解。显影剂包括氢氧化铵或碱金属氢氧化物或超临界二氧化碳的水溶液。一种优选的显影剂是四甲基氢氧化铵的水溶液。表面活性剂也可加到显影剂组合物中。从显影溶液中去除涂覆的晶片后, 人们可以进行任意的后显影热处理或焙烧以增加涂层的粘结性和对刻蚀条件和其他物质的耐化学性。后显影热处理可以包括在涂层的软化点以下焙烧涂层和基体或 UV 硬化过程。在工业应用中, 特别是在硅/二氧化硅型基体上的微电路单元的制造中, 显影的基体可以用缓冲的、氢氟酸刻蚀溶液或优选干刻蚀处理。在一些情况下, 金属沉积在成像的光致抗蚀剂上。

在此每一个上述参考文献在所有的场合都全部引入参考。下面的具体实施例将提供详细的本发明组合物生产和利用的方法的说明。但是这些实施例并非要以任何方式限制或限定本发明的范围并不被认为是提供为了实践本发明必须唯一地使用的条件, 参数或数值。

## 实施例

## 术语表

TGA 热重分析

UV 紫外

MOM 甲氧基甲基

MeOH 甲醇

mmol 毫摩尔即  $10^{-3}$  mol

BOCME (叔-丁氧基羰基) 甲基

t-BOC 叔-丁氧基羰基

THP 四氢吡喃

PAG 光酸生成剂

IPA 异丙醇

THF 四氢呋喃

TMAH 四甲基氢氧化铵

t-BuOK 叔丁醇钾

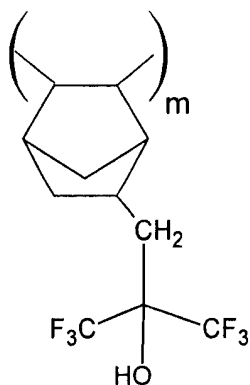
BHHTTP 3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙烷-2-醇,

CMA<sub>DOM</sub> 碳-2-甲基-2-金刚烷基氧基甲基,

BCHOM 双环己基氧基甲基,

AdMOM 金刚烷基甲氧基甲基,

PBHTTP 聚(3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙烷-2-醇), 购自 Promerus LLC, 9921 Brecksville Road, Bldg B, Brecksville OH 44141

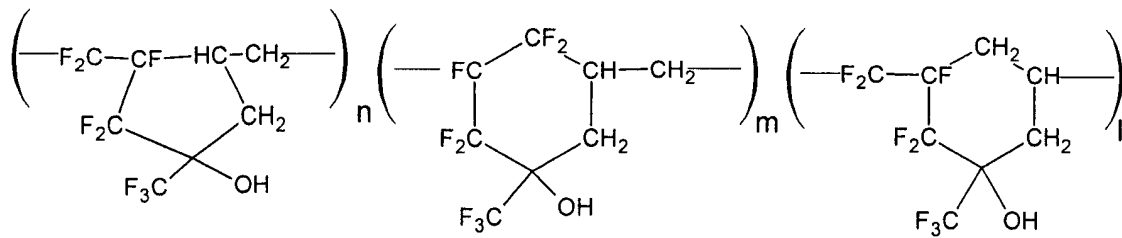


PTHH 1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯

PPTHH 聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)

是 5 元和 6 元环的混合物, 购自 Asahi Glass Co, LTD, 2-1-2

Marunouchi, Chiyoda-ku Tokyo 100-8305 Japan,



### 实施例 1

表 1 显示了在属于前述的两类带有环氟代醇的聚合物的聚合物（图 6）的代表性例子上进行的与用 BOCME 基团脱保护所发现的相比 MOM 和 t-boc 脱保护的 TGA 开始（onset）。

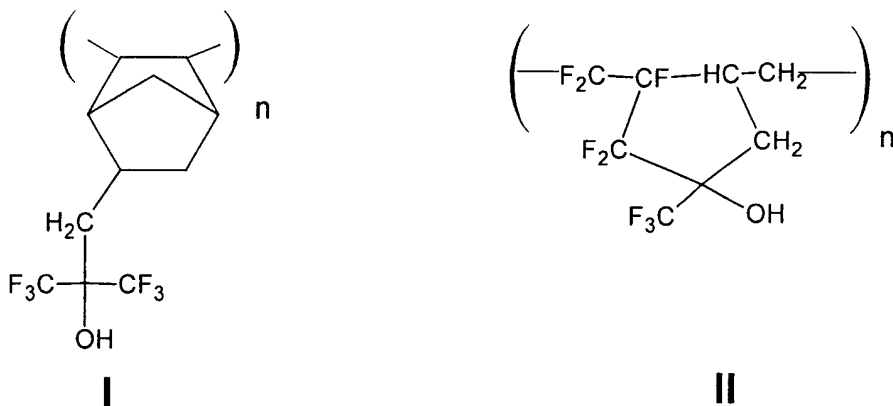


图 6 由脂环族部分 (I) 或氟化二烯 (II) 聚合制备的氟代醇聚合物

表 1 带有不同保护基团的聚合物 I 和 II 的脱保护开始\*

保护基团	聚合物 (保护%)	脱保护开始 (°C)
BOCME	II (30%)	174
BOCME	I (30%)	206
T-BOC	I (30%)	120
MOM	II (20%)	<100

\*在 20°C/min 加热速率下采集的数据



表 1 清楚地显示带有 BOCME 基团的聚合物比带有 t-boc 和 MOM 基团的相同聚合物在较高的温度热脱保护。

### 实施例 2

测定光致抗蚀剂的对比度，是通过将其以 1350Å (埃) 的厚度涂覆，并在用开口框架光罩 (reticle) 曝光后烘烤和将膜显影，然后测定作为剂量的函数的标准化厚度。对比度取自标准化厚度对  $\log$  (剂量) 作图的斜率。处理条件如下：

在 Austin 的 International SEMATECH 用开口框架曝光光罩对 Exitech 157nm 小场 (1.5mmX1.5mm) 迷你步进仪 (0.6NA) 进行曝光。FSI Polaris 2000 轨道用于涂覆，烘烤和显影光致抗蚀剂膜。Prometrix 干涉仪用于测量光致抗蚀剂厚度。

光致抗蚀剂配方制备和所得对比度如下：

用不同的后涂覆烘烤 (PAB) (135-150°C) 或 PEB (115-150°C) 和用 0.26N 的四甲基氢氧化铵显影 30 秒时间，将下面的干燥成分混合为 10% 的丙二醇甲基醚乙酸酯溶液：聚(双环 [2.2.1] 庚-5-烯-2-羧酸叔丁基酯-共-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基) 戊-4-烯-2-3-(双环 [2.2.1] 庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基) 丙烷-2-醇) (75.3%) 聚(3-(三氟甲基) 三环 [4.2.1.0<sup>2,5</sup>] 壬-7-烯-3-羧酸叔丁基酯-共-一氧化碳 (18.8%)，三苯基硫鎓九氟丁磺酸盐 (nonaflate) (5.6%) 和四甲基乙酸铵 (0.3%)，得到 6-7 的对比度，而含有下面干燥成分的类似的配方：用 BOCME 官能化的 93% 聚(1,1,1-三氟-2-(三氟甲基) 戊-4-烯-2-3-(双环 [2.2.1] 庚-5-烯-2-基) (20% 保护) (93% 固体)，三苯基硫鎓九氟丁磺酸盐 (5.6%) 和四丁基乙酸铵 (0.5%)，典型地得到 ~12-25 的对比度。

### 实施例 3

用 t-BuOK 合成 BOCME 保护的聚(3-(双环 [2.2.1] 庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基) 丙烷-2-醇)

聚(3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙烷-2-醇) (PBHTTP) (4.0 g, 14.59 mmol) 溶解于 15 ml 四氢呋喃 (THF), 和搅拌同时加入固体 t-BuOK (0.491 g, 4.38 mmol)。30 分钟后, 向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯 (1.71 g, 8.76 mmol), 该溶液在 25° C 搅拌 16 小时。用旋转蒸发器除去溶剂后, 所得残余物溶解在含 1.0 g 浓 HCl 的 20 ml 甲醇 (MeOH) 中。然后此溶液在 180 ml 水-甲醇 (8:1) 中沉淀。过滤分离聚合物并通过将其溶解在 MeOH 中和在水-甲醇混合物中再沉淀而进一步纯化。然后将最终的沉淀过滤、用水冲洗并在 55° C 真空干燥过夜 (25" Hg)。聚合物的分离收率为 91%。叔丁基和亚甲基的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR (ppm, 丙酮-d<sub>6</sub>) δ 1.48 (9H, 叔丁基) 和 δ 4.27 (2H, -CH<sub>2</sub>-COO-) 被确定。发现用 BOCME 基团的保护程度是 24 mol %。

#### 实施例 4

用 TMAH·5H<sub>2</sub>O 合成 BOCME 保护的聚(3-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)丙烷-2-醇)

PBHTTP (4.0 g, 14.59 mmol) 溶解于 15 ml THF 和搅拌同时加入固体 TMAH·5H<sub>2</sub>O (0.793 g, 4.38 mmol)。30 分钟后, 向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯 (1.71 g, 8.76 mmol), 该溶液在 25° C 另外搅拌 16 小时。反应混合物中形成的沉淀过滤除去。所得滤液在旋转蒸发器中汽提出溶剂。所得残余物再溶解在含 1.0 g 浓 HCl 的 20 ml 甲醇 (MeOH) 中。此溶液在 180 ml 水-甲醇 (8:1) 混合物中沉淀。过滤分离聚合物并通过将其溶解在 MeOH 中和在水-甲醇混合物中再沉淀而进一步纯化。然后将最终的沉淀过滤、用水冲洗并在 55° C 真空干燥过夜 (25" Hg)。聚合物的分离收率为 91%。叔丁基 (1.48 ppm) 和亚甲基 (4.27 ppm) 的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。发现用 BOCME 基团的保护程度是 28 mol %。

### 实施例 5

用 25% TMAH 水溶液合成 BOCME 保护的 PBHTTP

PBHTTP (4.0 g, 14.59 mmol) 溶解于 15 ml THF 和搅拌同时加入 25%四甲基氢氧化铵水溶液 (TMAH) (1.6 g, 4.38 mmol)。30 分钟后, 向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯 (1.71 g, 8.76 mmol), 该溶液在 25° C 搅拌 16 小时。用旋转蒸发器除去溶剂后, 所得残余物溶解在含 1.0 g 浓 HCl 的 20 ml 甲醇 (MeOH) 中。此溶液在 180 ml 水 - 甲醇 (8:1) 混合物中沉淀。过滤分离聚合物并通过将其溶解在 MeOH 中和在水 - 甲醇混合物中再沉淀而进一步纯化。然后将最终的沉淀过滤、用水冲洗并在 55° C 真空干燥过夜 (25" Hg)。聚合物的分离收率为 92%。叔丁基 (1.48 ppm) 和亚甲基基团 (4.27 ppm) 的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。发现用 BOCME 基团的保护程度是 21mol %。

### 实施例 6

用 MeOH 中的 25% TMAH 合成 BOCME 保护的 PBHTTP

PBHTTP (4.0 g, 14.59 mmol) 溶解于 15 ml THF 和搅拌同时加入在甲醇中的 25%的 TMAH (1.6 g, 4.38 mmol)。30 分钟后, 向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯 (1.71 g, 8.76 mmol), 该溶液在 25° C 搅拌 16 小时。用旋转蒸发器除去溶剂后, 所得残余物溶解在含 1.0 g 浓 HCl 的 20 ml 甲醇 (MeOH) 中。此溶液在 180 ml 水 - 甲醇 (8:1) 中沉淀。过滤分离聚合物并通过将其溶解在 MeOH 中和在水 - 甲醇混合物中再沉淀而进一步纯化。然后将最终的沉淀过滤、用水冲洗并在 55° C 真空干燥过夜 (25" Hg)。聚合物的分离收率为 90%。叔丁基 (1.48 ppm) 和亚甲基基团 (4.27 ppm) 的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。发现用 BOCME 基团的保护程度是 22mol %。

### 实施例 7

### 用 $K_2CO_3$ 和 18-冠-6 醚合成 BOCME 保护的 PBHTTP

在配有回流柱、磁力搅拌棒和加热套的小圆底烧瓶中在氮气下制备由 PBHTTP (2.0 g, 7.29 mmol)、溴乙酸叔丁酯 (1.42 g, 7.29 mmol) 和溶解在 6ml 干燥的 THF 中的 18-冠-6 醚 (0.19 g, 0.73 mmol) 构成的溶液。向此溶液中加入无水  $K_2CO_3$  (1.26 g) 和溶液在回流下剧烈搅拌过夜。之后, 过滤反应混合物并将滤液在旋转蒸发器中汽提出溶剂。然后滤液再溶解到 40ml 乙酸乙酯中并用几份 10ml 等分的蒸馏水冲洗直到水洗涤物中检测到中性 pH。冲洗的乙酸乙酯溶液在旋转蒸发器中汽提出溶剂并在 35°C 在 1 托 (torr) 真空下进一步干燥 1 小时制得硬泡沫。此泡沫再溶解到 30 ml THF 中和在 300 ml 蒸馏水中沉淀。将此材料过滤, 用蒸馏水冲洗和空气干燥 1 小时。回收的材料以同样的方式再沉淀两次。最终的沉淀然后在 55°C 真空干燥过夜。聚合物的分离收率为 62%。叔丁基 (1.48 ppm) 和亚甲基 (4.27 ppm) 基团的存在通过  $^1H$  NMR 确定。发现聚合物用 BOCME 基团的保护程度是 100 mol%。

### 实施例 8

由其甲氧基甲基衍生物合成聚(1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)

10g 用 20% MOM 基团保护的聚(1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯) 溶解于 30ml THF 并与 10 ml 三氟乙酸和 7.5 ml 水混合。此均匀的溶液在室温搅拌过夜。反应后在旋转蒸发器中在 50°C 汽提出溶剂。残余物溶解于 30 ml IPA 并在 750 ml 冷水中沉淀。将沉淀过滤, 冲洗并在 55°C 真空干燥 (25" Hg)。聚合物的分离收率为 98%。NMR 分析确定了不存在 MOM 基团。

### 实施例 9

用 t-BuOK 合成 BOCME 保护的聚(1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)

实施例 8 的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)(4.0 g, 14.81 mmol) (PPTHH) 溶解于 15 ml THF 并向此溶液加入固体 t-BuOK (0.5 g, 4.44 mmol) 同时搅拌。在 25°C 搅拌 30 分钟后, 向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯 1.74 g, 8.88 mmol), 并在 25°C 另外搅拌 16 小时。之后, 反应过程中形成的沉淀过滤除去。所得滤液然后在旋转蒸发器中汽提出溶剂。残余物再溶解于含 1.0 g 浓 HCl 的 20 ml MeOH。然后此溶液在 200 ml 15% MeOH 水溶液中沉淀。将沉淀过滤, 用蒸馏水冲洗并干燥。通过将聚合物再溶解在 MeOH 中并在水中再沉淀而进一步纯化。在 55°C 真空干燥 (25" Hg) 之后, 聚合物的收率为 92%。叔丁基 (1.48 ppm) 和亚甲基 (4.27 ppm) 的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。发现用 BOCME 基团的保护程度是 22 mol %。

### 实施例 10

用 TMAH·5H<sub>2</sub>O 合成 BOCME 保护的 PPTHH

实施例 8 的 PPTHH (4.0 g, 14.81 mmol) 溶解于 15 ml THF 并向此溶液中加入固体 TMAH·5H<sub>2</sub>O (0.81 g, 4.44 mmol) 同时搅拌。在 25°C 搅拌 30 分钟后, 向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯 (1.74 g, 8.88 mmol), 并在 25°C 另外搅拌 16 小时。之后, 反应过程中形成的沉淀过滤除去。所得滤液然后在旋转蒸发器中汽提出溶剂。残余物再溶解于含 1.0 g 浓 HCl 的 20 ml MeOH。然后此溶液在 200 ml 15% MeOH 水溶液中沉淀。将沉淀过滤, 用蒸馏水冲洗并干燥。通过将聚合物再溶解在 MeOH 中并在水中再沉淀而进一步纯化。在 55°C 真空干燥 (25" Hg) 之后, 聚合物的收率为 92%。叔丁基 (1.48 ppm) 和亚甲基 (4.27 ppm) 的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。发现用 BOCME 基团的保护程度是 23 mol %。

### 实施例 11

用溴乙酸 2-甲基-2-金刚烷基酯合成 CMAAdOM 保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)

实施例 8 的聚合物(2.0 g, 7.4 mmol)溶解于 12 ml THF 并加入 TMAH·5H<sub>2</sub>O (0.4 g, 2.22 mmol)同时搅拌。30 分钟后, 向此反应溶液中加入溴乙酸 2-甲基-2-金刚烷基酯(1.28 g, 4.44 mmol), 并在 25° C 搅拌 16 小时。反应混合物中形成的固体过滤分离。然后在旋转蒸发器中汽提出滤液中的溶剂并将残余物溶解于 20 ml 含 1.0 g 浓 HCl 的 MeOH。此溶液在 200 ml 15% 的 MeOH 水溶液中沉淀。将沉淀过滤, 用水冲洗并干燥。通过将聚合物溶解在 MeOH 中并在水中再沉淀而进一步纯化。聚合物在 55° C 真空干燥 (25" Hg), 聚合物的收率为 90%。2-甲基-2-金刚烷基(1.5 - 2.0 ppm)和亚甲基(4.27 ppm)的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。发现保护程度是 25 mol %。

#### 制备光致抗蚀剂溶液并在 157nm 成像

在 TX. 的 Austin 在 International SEMATECH 用 Exitech 157 nm 小场(1.5 - 1.5 mm<sup>2</sup>)迷你步进仪(0.6 NA)用相移掩模( $\sigma$  0.3)完成成像工作。JEOL JWS-7550 用于得到扫描电子显微图片。Hitachi 4500 显微镜用于得到横截面数据。FSI Polaris 2000 轨道用于涂覆, 烘烤和显影光致抗蚀剂膜。Prometrix 干涉仪用于测定光致抗蚀剂厚度。

#### 实施例 12

##### 含 PBTTP 的光致抗蚀剂溶液

由实施例 4 制备的 6.58%重量的 PBTTP, 0.39% 重量的三苯基硫鎇九氟丁磺酸盐, 0.03%重量的四丁基乙酸铵和 93%重量的丙二醇氮甲基醚乙酸酯(PGMEA)制备溶液。此溶液通过 0.2 微米的 PTFE 过滤器过滤。

#### 实施例 13

### 含 PPTHH 的光致抗蚀剂溶液

由实施例 10 制备的 6.58%重量的 PPTHH, 0.39% 重量的三苯基硫鎓九氟丁磺酸盐, 0.03%重量的四丁基乙酸铵和 93%重量的 PGMEA 制备溶液。此溶液通过 0.2 微米的 PTFE 过滤器过滤。

### 实施例 14

#### 含 PBTP 和 PPTHH 的 50/50 混合物的光致抗蚀剂溶液

由实施例 4 制备的 3.29%重量的 PBTP, 实施例 10 制备的 3.29%重量的 PPTHH, 0.39% 重量的三苯基硫鎓九氟丁磺酸盐, 0.03%重量四丁基乙酸铵和 93%重量的 PGMEA 制备溶液。此溶液通过 0.2 微米的 PTFE 过滤器过滤。

### 实施例 15

#### 成像含 PBTP 的光致抗蚀剂溶液

实施例 12 制备的光致抗蚀剂溶液以 1658 rpm 分别旋涂于裸露的硅片和用有机抗反射涂层涂覆的晶片上。130°C/60 秒后涂覆烘烤后, 得到 1350Å 的厚度。在 157nm 用开口框架光罩曝光后, 进行 115°C/90 秒的后曝光烘烤, 并在 0.26 N TMAH 中显影 30 秒。这样得到曝光响应曲线, 由它得到清晰的 7.2 mJ/cm<sup>2</sup> 的剂量和 12 的对比度。涂覆在抗反射涂层涂覆的硅片上的晶片用相移掩模和同样的处理条件曝光, 得到对于 1:1.5 线为 100nm 的分辨率和 108nm 线宽的间隔和曝光剂量是 51mJ/cm<sup>2</sup>。

### 实施例 16

#### 成像含 PPTHH 的光致抗蚀剂溶液

实施例 13 制备的光致抗蚀剂溶液以 2220 rpm 分别旋涂于裸露的硅片和用有机抗反射涂层涂覆的晶片上。150°C/60 秒的后涂覆烘烤

后,得到 1350Å 的厚度。在 157nm 用开口框架光罩曝光后,进行 135C/90 秒的后曝光烘烤,并在 0.26N TMAH 中显影 30 秒。这样得到曝光响应曲线,由它得到清晰的  $8.1 \text{ mJ/cm}^2$  的曝光剂量和 12 的对比度。涂覆在抗反射涂层涂覆的硅片上的晶片用相移掩模和同样的处理条件曝光,得到对于 1:1.5 线为 100nm 的分辨率和 73nm 线宽的间隔和曝光剂量是  $69 \text{ mJ/cm}^2$ 。

### 实施例 17

成像含 PBTP 和 PPTH 的 50/50 混合物的光致抗蚀剂溶液

实施例 14 制备的光致抗蚀剂溶液以 1801 rpm 分别旋涂于裸露的硅片和用有机抗反射涂层涂覆的晶片上。150°C/60 秒的后涂覆烘烤后,得到 1350Å 的厚度。在 157nm 用开口框架光罩曝光后,进行 135C/90 秒的后曝光烘烤,并在 0.26N 的 TMAH 中显影 30 秒。这样得到曝光响应曲线,由它得到  $10.2 \text{ mJ/cm}^2$  的曝光剂量和 10.2 的对比度。涂覆在抗反射涂层涂覆的硅片上的晶片用相移掩模和同样的处理条件曝光,得到对于 1:1.5 线为 100nm 的分辨率和 80nm 线宽的间隔和曝光剂量是  $81 \text{ mJ/cm}^2$ 。

### 实施例 18

由其甲氧基甲基 (MOM) 衍生物合成聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)

100g 用 20% MOM 基团保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)溶解于 200 ml THF 中并与 30 ml 三氟乙酸和 25 ml 水混合。此均匀的溶液在 80°C 搅拌 4 小时。反应混合物的溶剂在 50°C 真空下除去。残余物溶解在 200 ml 甲醇中并在 1L 水中沉淀。将沉淀过滤,冲洗和在 70°C 真空下干燥。干燥的产物聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)的收率为 96%。NMR 分析确定了聚合物中不存在甲氧基甲基基团。

### 实施例 19



用 25% TMAH 水溶液合成 BOCME 保护的聚(1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)

实施例 18 的聚合物(20 g, 74 mmol)溶解于 120 ml THF 并向此溶液中加入 25%的 TMAH(13.5 g, 37 mmol)水溶液同时搅拌。30 分钟后, 向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯(3.4 g, 17.4mmol)并在室温搅拌 3 天。用旋转蒸发器在 40° C 真空除去溶剂并将残余物溶解在 110ml MeOH 中。溶液在室温用 20ml 冰醋酸处理并在水-甲醇-乙酸(280+10+10 ml)混合物中沉淀。将沉淀过滤, 用水-甲醇(140+60 ml), 水(2 L)冲洗并干燥。通过溶解在 MeOH 和在水中沉淀将聚合物进一步纯化并在 70° C 真空干燥 16 小时。聚合物收率为 92%。叔丁基(1.48 ppm)和亚甲基(4.27 ppm)基团的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。引入 BOCME 基团的程度是 20mol %。

#### 实施例 20

用 25% TMAH 水溶液合成 BOCME 保护的聚(1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)

实施例 18 的聚合物(20 g, 74 mmol)溶解于 120 ml THF 并向此溶液中加入 25%的 TMAH(13.5 g, 37 mmol)水溶液同时搅拌。30 分钟后, 向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯(3.4 g, 17.4mmol)并在 10° C 搅拌 16 小时。用旋转蒸发器(rotavap)在 40° C 真空除去溶剂并将残余物溶解在 110ml MeOH 中。溶液在室温用 20ml 冰醋酸处理并在水-甲醇-乙酸(280+10+10 ml)的混合物中沉淀。将沉淀过滤, 用水-甲醇(140+60 ml), 水(2 L)冲洗并干燥。通过溶解在 MeOH 和在水中沉淀将聚合物进一步纯化并在 70° C 真空干燥 16 小时。聚合物收率为 91%。叔丁基(1.48 ppm)和亚甲基(4.27 ppm)基团的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。引入聚合物中的 BOCME 基团的程度是 23.5mol %。

#### 实施例 21

用 40% 四丁基氢氧化铵(TBAH)水溶液合成 BOCME 保护的聚

(1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)

实施例 18 的聚合物 (5g, 18.5 mmol) 溶解于 30 ml THF 并加入 40% 的 TBAH (6g, 9.26 mmol) 水溶液同时搅拌。向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯 (0.98 g, 5mmol) 并在室温搅拌 16 小时。用旋转蒸发器在 40° C 真空除去溶剂并将残余物溶解在 50ml MeOH 中。溶液在室温用 10ml 冰醋酸处理并在水-甲醇-乙酸 (140+10+5ml) 混合物中沉淀。将沉淀过滤, 用水-甲醇 (7+30 ml), 水 (1L) 冲洗并干燥。通过溶解在 MeOH 中和在水中沉淀将聚合物进一步纯化并在 70° C 真空干燥 16 小时。聚合物收率为 90%。叔丁基 (1.48 ppm) 和亚甲基 (4.27 ppm) 基团的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。引入聚合物中的 BOCME 基团的程度是 27mol %。

实施例 22

用 25% TMAH 水溶液和 40% TBAH 水溶液合成 BOCME 保护的聚

(1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)

实施例 18 的聚合物 (20 g, 74 mmol) 溶解于 120 ml THF 并向此溶液中加入 25% 的 TMAH (10.8g, 29.62mmol) 的水溶液和 40% 的 TBAH (4.8 g, 7.4 mmol) 的水溶液同时搅拌。然后向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯 (2.96 g, 15.2mmol) 并在室温搅拌 16 小时。用旋转蒸发器在 40° C 真空除去溶剂并将残余物溶解在 110ml MeOH 中。溶液在室温用 20ml 冰醋酸处理并在水-甲醇-乙酸 (280+10+10 ml) 混合物中沉淀。将沉淀过滤, 用水-甲醇 (140+60 ml), 水 (2 L) 冲洗并干燥。通过溶解在 MeOH 和在水中沉淀将聚合物进一步纯化并在 70° C 真空干燥 16 小时。聚合物收率为 93%。叔丁基 (1.48 ppm) 和亚甲基 (4.27 ppm) 基团的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。引入聚合物中的 BOCME 基团的程度是 18mol%。

实施例 23

用 25% 的 TMAH 水溶液由 MOM 保护的聚 (1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯) 起始合成 MOM 和 BOCME 保护的聚 (1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)

15% MOM 保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)(10 g, 31.5 mmol)溶解于 60 ml THF 和加入 25% TMAH (5.74 g, 15.73 mmol)的水溶液同时搅拌。然后向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯(0.8 g, 4.1mmol)并在室温搅拌 3 天。用旋转蒸发器在 40° C 真空除去溶剂并将残余物溶解在 80ml MeOH 中。溶液在室温用 15ml 冰醋酸处理并在水-甲醇-乙酸(210+10+5ml)混合物中沉淀。将沉淀过滤,用水-甲醇(105+45ml),水(1.5L)冲洗并干燥。通过溶解在 MeOH 和在水中沉淀将聚合物进一步纯化并在 70° C 真空干燥 16 小时。聚合物收率为 92%。叔丁基(1.48 ppm)和亚甲基(4.27 ppm)基团的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。引入聚合物中的 BOCME 基团的程度是 11mol%。

#### 实施例 24

用 25%的 TMAH 水溶液由 MOM 保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)起始合成 MOM 和 BOCME 保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)

20% MOM 保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)(10 g, 29.6 mmol)溶解于 60 ml THF 和加入 25% TMAH (5.4 g, 14.8 mmol)的水溶液同时搅拌。然后向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯(1.04 g, 5.33mmol)并在室温搅拌 3 天。用旋转蒸发器在 40° C 真空除去溶剂并将残余物溶解在 80ml MeOH 中。溶液在室温用 15ml 冰醋酸处理并在水-甲醇-乙酸(210+10+5ml)混合物中沉淀。将沉淀过滤,用水-甲醇(105+45ml),水(1.5L)冲洗并干燥。通过溶解在 MeOH 和在水中沉淀将聚合物进一步纯化并在 70° C 真空干燥 16 小时。聚合物收率为 91%。叔丁基(1.48 ppm)和亚甲基(4.27 ppm)基团的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。引入聚合物中的 BOCME 基团的程度是 14mol%。

#### 实施例 25

用 25%TMAH 水溶液由 MOM 保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)起始合成 MOM 和 BOCME 保护的聚(1,1,2,3,3-五

### 氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)

20% MOM 保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)(10 g, 30 mmol)溶解于 60 ml THF 和加入 25% TMAH (5.47 g, 15mmol)的水溶液同时搅拌。然后向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯(0.71 g, 3.6mmol)并在 10° C 搅拌 16 小时。用旋转蒸发器在 40° C 真空除去溶剂并将残余物溶解在 80ml MeOH 中。溶液在室温用 15ml 冰醋酸处理并在水-甲醇-乙酸(210+10+5ml)混合物中沉淀。将沉淀过滤,用水-甲醇(105+45ml),水(1.5L)冲洗并干燥。通过溶解在 MeOH 和在水中沉淀将聚合物进一步纯化并在 70° C 真空干燥 16 小时。聚合物收率为 92%。叔丁基(1.48 ppm)和亚甲基(4.27 ppm)基团的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。引入聚合物中的 BOCME 基团的程度是 12mol%。

### 实施例 26

用 25%TMAH 水溶液由 BCHOM 保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)起始合成双环己氧基甲基(BCHOM)和 BOCME 保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)

8% BCHOM 保护的聚合物(5 g, 16 mmol)溶解于 30 ml THF 和加入 25% TMAH (2.91 g, 8 mmol)的水溶液同时搅拌。向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯(0.56g, 2.9mmol)并在室温搅拌 3 天。用旋转蒸发器在 40° C 真空除去溶剂并将残余物溶解在 50ml MeOH 中。溶液在室温用 15ml 冰醋酸处理并在水-甲醇-乙酸(140+10+5ml)混合物中沉淀。将沉淀过滤,用水-甲醇(70+30ml),水(1L)冲洗并干燥。通过溶解在 MeOH 和在水中沉淀将聚合物进一步纯化并在 70° C 真空干燥 16 小时。聚合物收率为 93%。叔丁基(1.48 ppm)和亚甲基(4.27 ppm)基团的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。引入聚合物中的 BOCME 基团的程度是 13mol%。

### 实施例 27

用 25%TMAH 水溶液由聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)起始合成金刚烷基甲氧基甲基(AdMOM)和 BOCME 保护的聚

(1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)

实施例 18 的聚合物 (5 g, 18.5 mmol) 溶解于 30 ml THF 并加入 25% 的 TMAH (3.37 g, 9.26 mmol) 的水溶液同时搅拌。然后向此反应溶液中加入金刚烷基甲氧基甲基氯化物 (0.32 g, 1.48 mmol) 和溴乙酸叔丁酯 (0.65 g, 3.33 mmol) 并在室温搅拌 3 天。用旋转蒸发器在 40° C 真空除去溶剂并将残余物溶解在 50ml MeOH 中。溶液在室温用 15ml 冰醋酸处理并在水-甲醇-乙酸 (140+10+5ml) 混合物中沉淀。将沉淀过滤, 用水-甲醇 (70+30 ml), 水 (1L) 冲洗并干燥。通过溶解在 MeOH 和在水中沉淀将聚合物进一步纯化并在 70° C 真空干燥 16 小时。聚合物收率为 92%。叔丁基 (1.48 ppm) 和亚甲基 (4.27 ppm) 基团的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。引入聚合物中的 AdMOM 和 BOCME 基团的程度分别是 6 和 14mol%。

### 实施例 28

用 25% TMAH 水溶液由 MOM 保护的聚 (1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯) 起始合成 MOM 和 CMAdOM 保护的聚 (1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)

15% MOM 保护的聚合物 (5 g, 15.73 mmol) 溶解于 30 ml THF 和加入 25% TMAH (2.87 g, 7.87 mmol) 的水溶液同时搅拌。然后向此反应溶液中加入溴乙酸 2-甲基-2-金刚烷基酯 (0.5 g, 1.73 mmol) 并在室温搅拌 3 天。用旋转蒸发器在 40° C 真空除去溶剂并将残余物溶解在 50ml MeOH 中。溶液在室温用 15ml 冰醋酸处理并在水-甲醇-乙酸 (140+10+5ml) 混合物中沉淀。将沉淀过滤, 用水-甲醇 (70+30ml), 水 (1L) 冲洗并干燥。通过溶解在 MeOH 和在水中沉淀将聚合物进一步纯化并在 70° C 真空干燥 16 小时。聚合物收率为 93%。亚甲基 (4.27 ppm) 基团的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。引入聚合物中的 CMAdOM 基团的程度是 7mol%。

### 实施例 29

用 25% TMAH 水溶液由 MOM 保护的聚(1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)起始合成 MOM 和 BOCME 保护的聚(1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)

19% MOM 保护的聚合物(10 g, 30 mmol)溶解于 60 ml THF 和加入 25% TMAH (5.47 g, 15mmol)的水溶液同时搅拌。然后向此反应溶液中加入溴乙酸叔丁酯(0.71 g, 3.6 mmol)并在室温搅拌 3 天。用旋转蒸发器(rotavap)在 40° C 真空除去溶剂并将残余物溶解在 80ml MeOH 中。溶液在室温用 15ml 冰醋酸处理并在水-甲醇-乙酸(210+10+5ml)混合物中沉淀。将沉淀过滤,用水-甲醇(105+45ml),水(1.5L)冲洗并干燥。通过溶解在 MeOH 和在水中沉淀将聚合物进一步纯化并在 70° C 真空干燥 16 小时。聚合物收率为 92%。叔丁基(1.48 ppm)和亚甲基(4.27 ppm)基团的存在通过 <sup>1</sup>H-NMR 被确定。引入的 BOCME 基团的程度是 9mol%。

### 实施例 30

评价含有聚合物混合物的光致抗蚀剂溶液的光刻性能。用 1.02 g 树脂, 30.5 mg 三苯基硫鎓九氟丁磺酸盐, 2.5 mg 四丁基乙酸铵和 13.95g PGMEA 制备 7%重量的光致抗蚀剂溶液。通过 0.2 微米的过滤器过滤光致抗蚀剂。树脂含有 MOM 保护的聚(1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)和 20% BOCME 保护的聚(1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)的混合物。表 1 显示了所用的各种不同的树脂共混物和其混合比。不同保护程度的 MOM 保护的聚(1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)用来比较。

用大约 2, 200rpm 的旋涂速度将光致抗蚀剂膜以 1350Å 的厚度涂覆在用带有有机底部抗反射涂层(900Å)的硅片涂覆的晶片上,接着在 135°C 烘烤 60 秒。用 157nm 的 Excitech 0.85 NA 曝光工具进行曝光。曝光后在 115°C 烘烤 90 秒接着在 0.26N 的 TMAH 显影剂中显影 30 秒。得到 70 nm 1:1.5 L/S 的曝光是用强的相移掩模以 0.3 的 sigma

设置进行的。

表 1  
由聚合物的共混物制备的光致抗蚀剂的光刻性能表

光致抗蚀剂实施例	聚合物 <sup>1</sup>	分辨剂量 mJ/cm <sup>2</sup> 70 nm 1:1.5 L/S	E <sub>0</sub> mJ/cm <sup>2</sup>	对比度	暗膜损失 %	在 157 nm 的吸收率
1	20F3MOM, 20F3BOCME 30/70	70.0	11.8	8.5	1.6	0.87
2	25F3MOM, 20F3BOCME 30/70	83.1	15.0	5.6	1.9	0.89
3	30F3MOM, 20F3BOCME 30/70	86.0	14.4	4.2	2.1	0.91
4	35F3MOM, 20F3BOCME 30/70	80.5	14.8	5.2	2.6	0.89
5	40F3MOM, 20F3BOCME 30/70	85.2	14.6	5.9	3.3	0.92
6	25F3MOM, 20F3BOCME 50/50	83.0	14.6	6.2	2.6	0.83
7	30F3MOM, 20F3BOCME 50/50	84.6	14.8	6.5	2.7	0.86
8	35F3MOM, 20F3BOCME 50/50	91.0	15.0	9.7	3.0	0.87
9	40F3MOM, 20F3BOCME 50/50	93.2	15.2	20	2.7	0.89
10	25F3MOM, 20F3BOCME 70/30	83.7	14.6	6.2	4.3	0.78
11	30F3MOM, 20F3BOCME 70/30	88.2	14.8	6.0	4.1	0.80
12	35F3MOM, 20F3BOCME 70/30	94.9	15.4	25	2.9	0.83
13	40F3MOM, 20F3BOCME 70/30	104.5	16.8	19.5	2.0	0.83
14	35F3MOM	不分辨	16.8	16	2.1	0.74
15	40F3MOM	不分辨	19.0	15	2.4	0.76

1 聚合物组合物的备注如下：例如 20F3MOM, 20F3BOCME (30/70)意思是分别由 20% 保护的 F3-MOM 聚合物与 20%保护的 F3 BOCME 以 30/70%重量的比率组成的混合物。对于纯的聚合物而言, 25MOMF3 表示用 25% 的 MOM 基团保护的 F3 制成的树脂。

F3 是聚(1, 1, 2, 3, 3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1, 6-庚二烯)

E<sub>0</sub> 是对开口大空间的曝光能量。

暗膜损失是在 0.26N TMAH 显影剂中 30 秒显影时间内膜损失的百分数。

吸收率是光致抗蚀剂膜的吸收率。

发现与带有单种仅仅用甲氧基甲基基团封端的聚合物的光致抗蚀剂相比，含有聚合物物理共混物的光致抗蚀剂组合物给出了优越的光刻性能。

### 实施例 31

评价含有各种不同的共聚物的光致抗蚀剂溶液。用 1.02 g 树脂，30.5 mg 三苯基硫鎓九氟丁磺酸盐，2.5 mg 四丁基乙酸铵和 13.95g PGMEA 制备 7%重量的光致抗蚀剂溶液。光致抗蚀剂用 0.2 微米过滤器过滤。每种溶液的树脂是用 BOCME 和如表 2 所示的其他酸不稳定基团保护的聚(1,1,2,3,3-五氟-4-三氟甲基-4-羟基-1,6-庚二烯)的不同共聚物。

用大约 2,200rpm 的旋涂速度将光致抗蚀剂膜以 1350Å 的厚度涂覆在用带有有机底部抗反射涂层(900Å)的硅片涂覆的晶片上，接着在 135°C 烘烤 60 秒。用 157nm 的 Excitech 0.85 NA 曝光工具进行曝光。曝光后在 115°C 烘烤 90 秒接着在 0.26N 的 TMAH 显影剂中显影 30 秒。得到 70 nm 1:1.5 L/S 的曝光是用强的相移掩模以 0.3 的 sigma 设置进行的。

表 2

由共聚物制备的光致抗蚀剂的光刻性能表

光致抗蚀剂实施例	聚合物 <sup>1</sup>	E <sub>0</sub> mJ/cm <sup>2</sup>	分辨剂量 1:1.5 L/S mJ/cm <sup>2</sup>	对比度	暗膜 损失 %	157 nm 的吸收 率
1	28 (19MOM, 9BOCME) 实施例 29 的聚合物	18.6	106.4	7.0	1.4	0.85
2	32 (20MOM, 12BOCME) 实施例 25 的聚合物	15.6	102.2	18	1.4	0.94
3	20.5 (7BCHOM, 13.5BOCME) 实施例 26 的聚合物	11.2	60.8	15.2	1.7	1.11
4	20.4 (6ADMOM, 14.4BOCME) 实施例 27 的聚合物	15.2	75.5	7.5	1.9	1.12

1 聚合物所指示如下：圆括号前的第一个数即 28 (19MOM, 9BOCME) 中的 28 表示材料的总的保护水平。圆括号中的备注表示聚合物中每一



类型的重复单元的%含量。

$E_0$  是对开口大空间的曝光能量。

暗膜损失是在 0.26N TMAH 显影剂中 30 秒显影时间的膜损失百分数。

吸收率是光致抗蚀剂膜的吸收率。