



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1821875 B

(45) 授权公告日 2010.10.27

(21) 申请号 200610067361.3

JP 2001-192569 A, 2001.07.17, 全文.

(22) 申请日 2006.02.15

审查员 申红胜

(30) 优先权数据

2005-038855 2005.02.16 JP

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 原田由香子 武元一树 户石好治

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 温宏艳 李连涛

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1245910 A, 2000.03.01, 全文.

JP 2004-4561 A, 2004.01.08, 全文.

US 2003/0194639 A1, 2003.10.16, 全文.

CN 1268680 A, 2000.10.04, 全文.

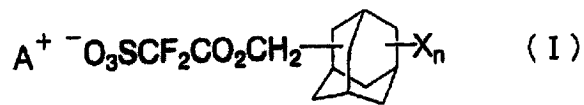
权利要求书 7 页 说明书 25 页

(54) 发明名称

一种适合于酸产生剂的盐及含有它的化学放大大型抗蚀剂组合物

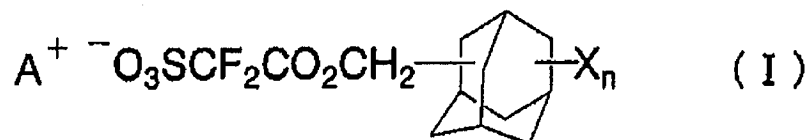
(57) 摘要

本发明提供了一种式(I)的盐



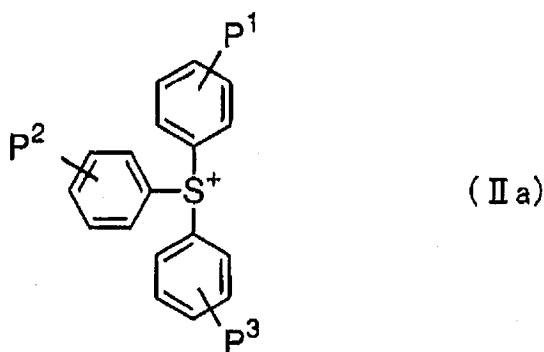
其中 X 代表 -OH 或 -Y-OH, n 表示 1 到 9 的整数, A⁺ 代表有机抗衡离子, Y 代表具有 1 到 6 个碳原子的二价饱和脂肪烃基。本发明还提供了一种含有式 (I) 盐的化学放大大型抗蚀剂组合物。

1. 一种式 (I) 的盐



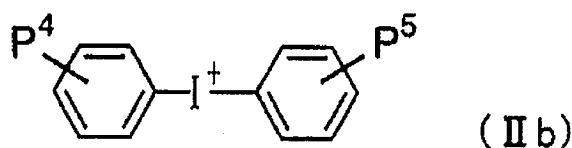
其中 X 代表 -OH 或 -Y-OH, n 表示 1 到 9 的整数, Y 代表具有 1 到 6 个碳原子的二价饱和和脂肪烃基, A⁺ 是至少一种选自式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的阳离子,

式 (IIa) 的阳离子



其中 P¹ 到 P³ 各自独立地代表氢原子、羟基、具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基,

式 (IIb) 的阳离子



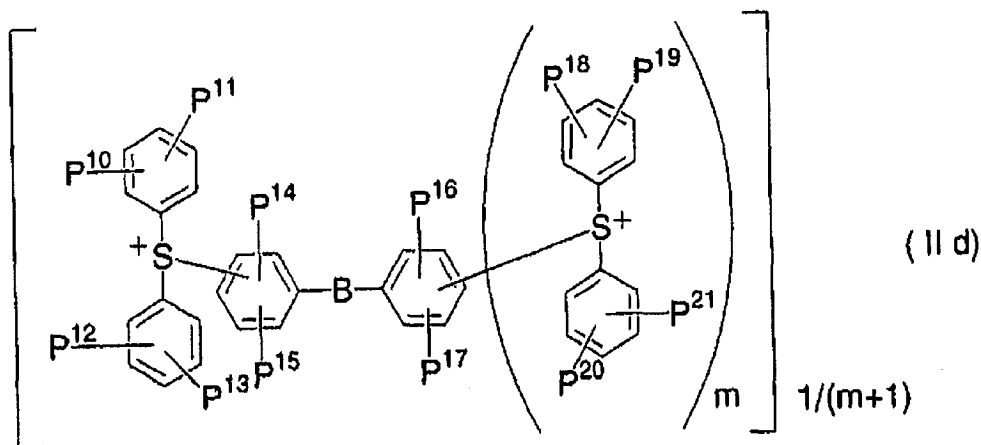
其中 P⁴ 和 P⁵ 各自独立地代表氢原子、羟基、具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基,

式 (IIc) 的阳离子



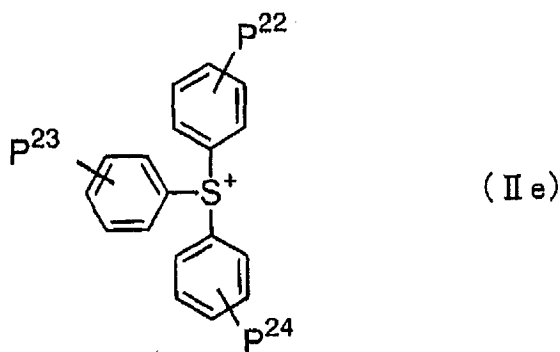
其中 P⁶ 和 P⁷ 各自独立地代表具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 3 到 12 个碳原子的环烷基, 或 P⁶ 和 P⁷ 键合形成具有 3 到 12 个碳原子的二价无环式烃基, 其与相邻的 S⁺ 一起形成环, 并且在该二价无环式烃基上至少一个 -CH₂- 被 -CO-, -O- 或 -S- 任选取代, P⁸ 代表氢, P⁹ 代表具有 1 到 12 个碳原子的烷基、具有 3 到 12 个碳原子的环烷基或苯基、甲苯基、二甲苯基或萘基, 或 P⁸ 和 P⁹ 键合形成二价无环式烃基, 其与相邻的 -CHCO- 一起形成 2- 氧代环烷基, 并且在该二价无环式烃基上至少一个 -CH₂- 被 -CO-, -O- 或 -S- 任选取代,

式 (IId) 的阳离子



其中 P¹⁰、P¹¹、P¹²、P¹³、P¹⁴、P¹⁵、P¹⁶、P¹⁷、P¹⁸、P¹⁹、P²⁰ 和 P²¹ 各自独立地代表氢原子、羟基、具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基，B 代表硫原子或氧原子，并且 m 代表 0 或 1。

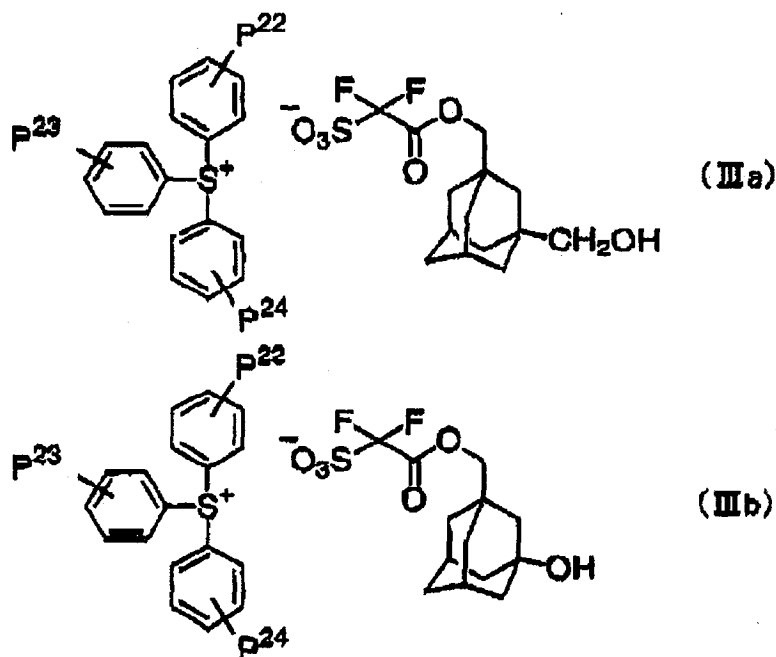
2. 根据权利要求 1 的盐，其中 A⁺ 是式 (IIe) 的抗衡离子



其中 P²²、P²³ 和 P²⁴ 各自独立地代表氢原子或具有 1 到 4 个碳原子的烷基。

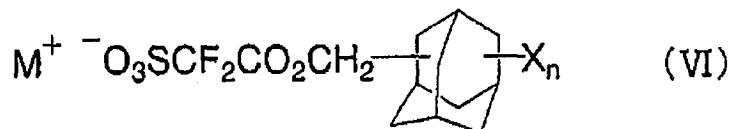
3. 根据权利要求 1 的盐，其中 X 代表 -OH 基团或 -CH₂OH 基团，并且 n 表示 1 或 2。

4. 根据权利要求 1 的盐，其中该盐是式 (IIIa) 或 (IIIb) 的盐



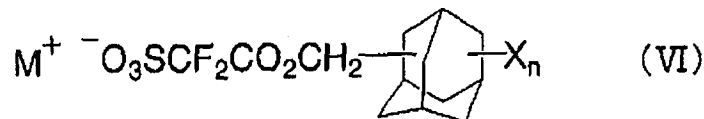
其中 P²²、P²³ 和 P²⁴ 各自独立地代表氢原子或具有 1 到 4 个碳原子的烷基。

5. 一种式 (VI) 的酯



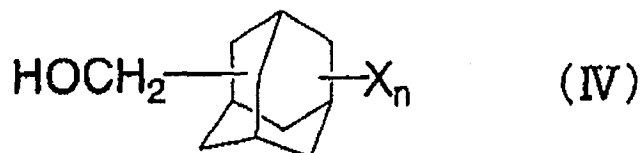
其中 X 代表 -OH 或 -Y-OH, n 为 1-9 的整数, Y 代表具有 1-6 个碳原子的二价饱和脂肪烃基, M 代表 Li、Na、K 或 Ag。

6. 一种制备式 (VI) 酯的方法,



其中 X 代表 -OH 或 -Y-OH, n 为 1-9 的整数, Y 代表具有 1-6 个碳原子的二价饱和脂肪烃基, M 代表 Li、Na、K 或 Ag,

该方法包括使式 (IV) 的醇



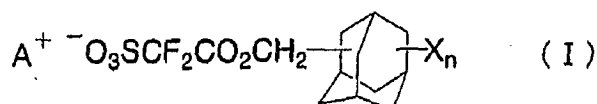
其中 X 和 n 具有与上述相同的定义,

与式 (V) 的羧酸的反应



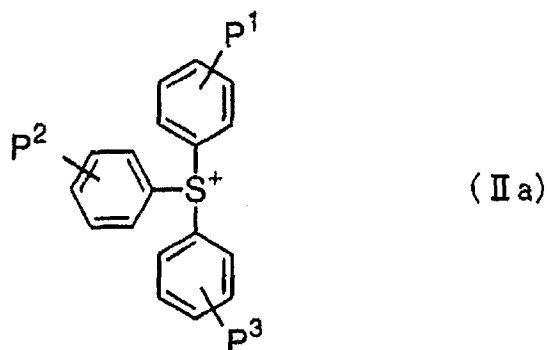
其中 M 具有与上述相同的定义。

7. 一种制备式 (I) 的盐的方法,



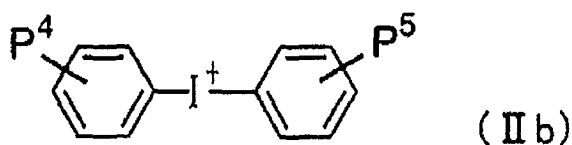
其中 X 代表 -OH 或 -Y-OH, n 表示 1 到 9 的整数, Y 代表具有 1 到 6 个碳原子的二价饱和脂肪烃基, A⁺ 是至少一种选自式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的阳离子,

式 (IIa) 的阳离子



其中 P¹ 到 P³ 各自独立地代表氢原子、羟基、具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基,

式 (IIb) 的阳离子



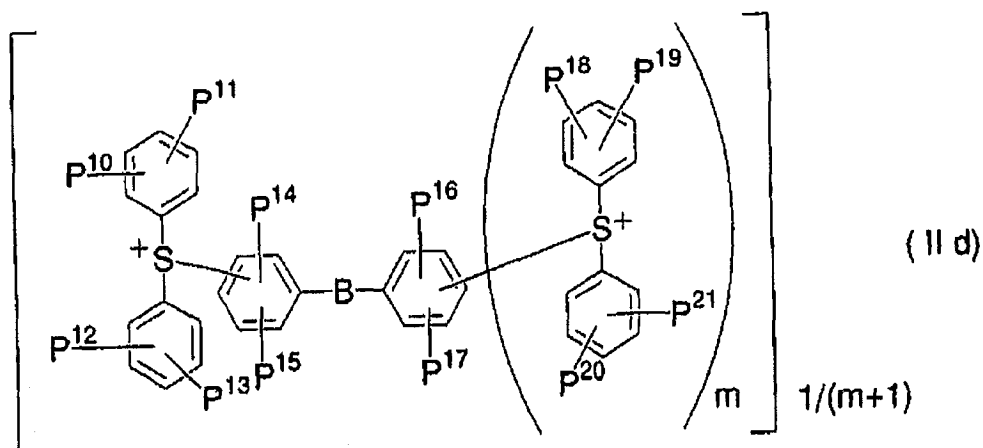
其中P⁴和P⁵各自独立地代表氢原子、羟基、具有1到12个碳原子的烷基或具有1到12个碳原子的烷氧基，

式(IIc)的阳离子



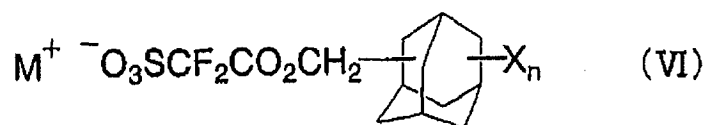
其中P⁶和P⁷各自独立地代表具有1到12个碳原子的烷基或具有3到12个碳原子的环烷基，或P⁶和P⁷键合形成具有3到12个碳原子的二价无环式烃基，其与相邻的S⁺一起形成环，并且在该二价无环式烃基上至少一个-CH₂-被-CO-、-O-或-S-任选取代，P⁸代表氢，P⁹代表具有1到12个碳原子的烷基、具有3到12个碳原子的环烷基或苯基、甲苯基、二甲苯基或萘基，或P⁸和P⁹键合形成二价无环式烃基，其与相邻的-CHCO-一起形成2-氧代环烷基，并且在该二价无环式烃基上至少一个-CH₂-被-CO-、-O-或-S-任选取代，

式(II d)的阳离子



其中P¹⁰、P¹¹、P¹²、P¹³、P¹⁴、P¹⁵、P¹⁶、P¹⁷、P¹⁸、P¹⁹、P²⁰和P²¹各自独立地代表氢原子、羟基、具有1到12个碳原子的烷基或具有1到12个碳原子的烷氧基，B代表硫原子或氧原子，并且m代表0或1。

该方法包括使式(VI)的酯



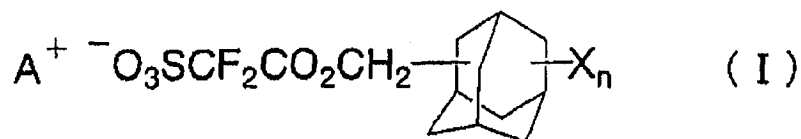
其中X和n具有与上述相同的定义，M代表Li、Na、K或Ag，与式(VII)的鎓盐反应



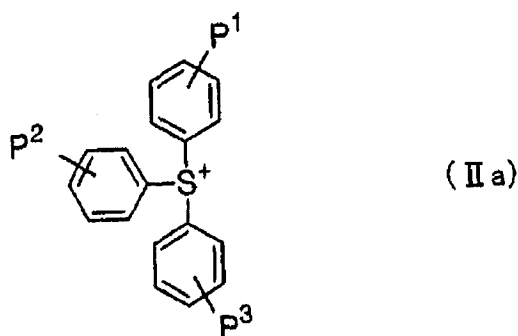
其中A⁺具有与上述相同的定义，并且Z⁻代表F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、BF₄⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、PF₆⁻或ClO₄⁻。

8. 一种化学放大型抗蚀剂组合物，其包括：

式 (I) 的盐

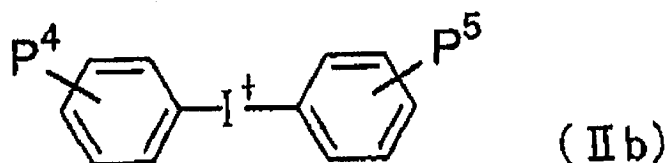


其中 X 代表 -OH 或 -Y-OH, n 表示 1 到 9 的整数, Y 代表具有 1 到 6 个碳原子的二价饱和脂肪烃基, A⁺ 是至少一种选自式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的阳离子, 式 (IIa) 的阳离子



其中 P¹ 到 P³ 各自独立地代表氢原子、羟基、具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基,

式 (IIb) 的阳离子



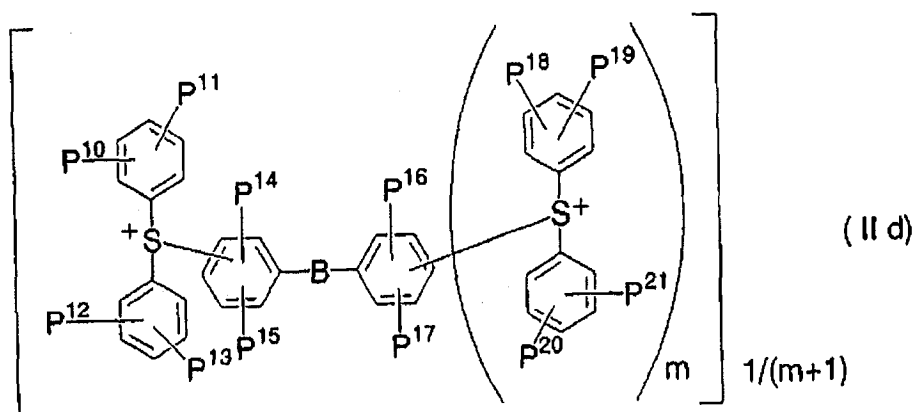
其中 P⁴ 和 P⁵ 各自独立地代表氢原子、羟基、具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基,

式 (IIc) 的阳离子



其中 P⁶ 和 P⁷ 各自独立地代表具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 3 到 12 个碳原子的环烷基, 或 P⁶ 和 P⁷ 键合形成具有 3 到 12 个碳原子的二价无环式烃基, 其与相邻的 S⁺ 一起形成环, 并且在该二价无环式烃基上至少一个 -CH₂- 被 -CO-、-O- 或 -S- 任选取代, P⁸ 代表氢, P⁹ 代表具有 1 到 12 个碳原子的烷基、具有 3 到 12 个碳原子的环烷基或苯基、甲苯基、二甲苯基或萘基, 或 P⁸ 和 P⁹ 键合形成二价无环式烃基, 其与相邻的 -CHCO- 一起形成 2-氧代环烷基, 并且在该二价无环式烃基上至少一个 -CH₂- 被 -CO-、-O- 或 -S- 任选取代,

式 (IId) 的阳离子



其中 P¹⁰、P¹¹、P¹²、P¹³、P¹⁴、P¹⁵、P¹⁶、P¹⁷、P¹⁸、P¹⁹、P²⁰ 和 P²¹ 各自独立地代表氢原子、羟基、具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基, B 代表硫原子或氧原子, 并且 m 代表 0 或 1;

和

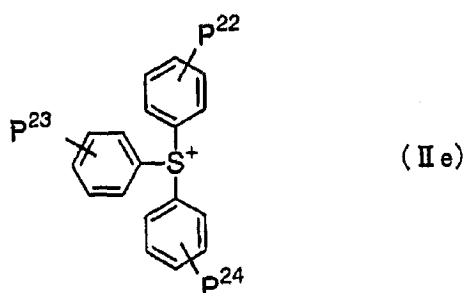
含有具有酸不稳定基团的结构单元且其本身不溶或难溶于碱性水溶液但在酸的作用下变得可溶于碱性水溶液中的树脂。

9. 根据权利要求 8 的组合物, 其中该树脂含有衍生自具有 2- 烷基 -2- 金刚烷基或 1-(1- 金刚烷基)-1- 烷基烷基的单体结构单元。

10. 根据权利要求 9 的组合物, 其中具有 2- 烷基 -2- 金刚烷基或 1-(1- 金刚烷基)-1- 烷基烷基的单体是 (甲基) 丙烯酸 2- 烷基 -2- 金刚烷基酯、(甲基) 丙烯酸 1-(1- 金刚烷基)-1- 烷基烷基酯、5- 降冰片烯 -2- 羧酸 2- 烷基 -2- 金刚烷基酯、5- 降冰片烯 -2- 羧酸 1-(1- 金刚烷基)-1- 烷基烷基酯、 α - 氯丙烯酸 2- 烷基 -2- 金刚烷基酯或 α - 氯丙烯酸 1-(1- 金刚烷基)-1- 烷基烷基酯。

11. 根据权利要求 8 的组合物, 其中该组合物还包括含氮碱性有机化合物。

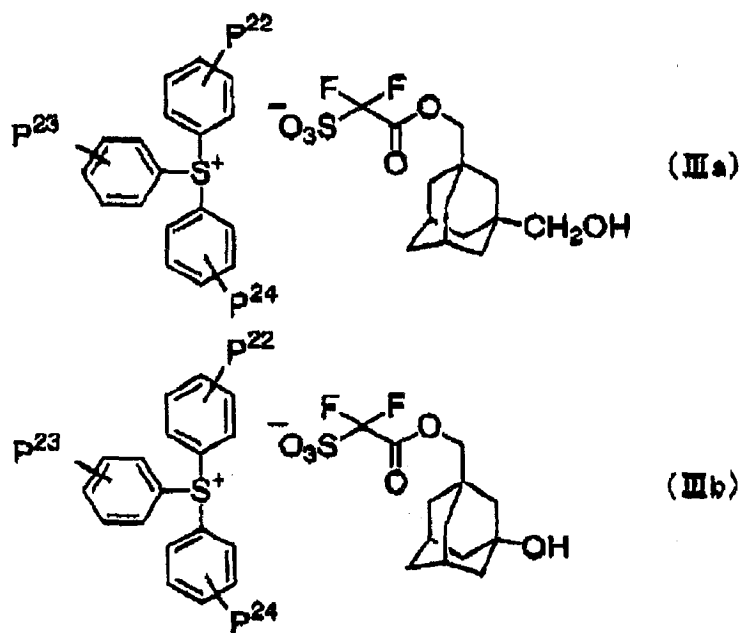
12. 根据权利要求 8 的盐, 其中 A⁺ 是式 (IIe) 的抗衡离子



其中 P²²、P²³ 和 P²⁴ 各自独立地代表氢原子或具有 1 到 4 个碳原子的烷基。

13. 根据权利要求 8 的盐, 其中 X 代表 -OH 基团或 -CH₂OH 基团, 并且 n 表示 1 或 2。

14. 根据权利要求 8 的盐, 其中该盐是式 (IIIa) 或 (IIIb) 的盐,



其中 P^{22} 、 P^{23} 和 P^{24} 各自独立地代表氢原子或具有 1 到 4 个碳原子的烷基。

一种适合于酸产生剂的盐及含有它的化学放大型抗蚀剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种适合于用于化学放大型抗蚀剂的酸产生剂的盐,所述抗蚀剂用于半导体的精细加工,以及涉及含有该盐的化学放大型抗蚀剂组合物。

背景技术

[0002] 半导体微加工通常采用使用了一种含有(甲基)丙烯酸树脂组分的抗蚀剂组合物的光刻蚀技术来实现,该(甲基)丙烯酸树脂组分含有脂环烃的骨架结构如金刚烷基基团(例如, JPH04-39665-A、JPH05-346668-A、JPH07-234511-A、JPH10-319595-A等)。

[0003] 在光刻蚀技术中,理论上,根据瑞利(Rayleigh)衍射极限公式,曝光的波长越短,则分辨率就越高。近年来,半导体器件生产所采用的光刻蚀技术,其曝光光源的波长已经逐年变短,如g线的波长为436nm,i线的波长为365nm,KrF受激准分子激光器的波长为248nm并且ArF受激准分子激光器的波长为193nm。波长为157nm的F₂受激准分子激光器将是下一代曝光光源。而且,作为下一代曝光光源,具有13nm或更短波长的软X射线(EUV)被认为是继157nm波长的F₂受激准分子激光器之后的曝光光源。

[0004] 当使用KrF受激准分子激光器所用的光源或那些具有更短波长的光源时,必须要加强抗蚀剂的敏感度,因此,化学放大型抗蚀剂利用感光条件下产生的酸的催化作用,并且引入具有被酸离解的基团的树脂。

[0005] 在应用这种更短波长的光刻蚀技术中,随着线宽的变窄,图案形状的改进已经变成重要的主题(如Proc. of SPIE第5038卷(2003),689-698)。

[0006] 最近,已经报道了具有高透明度、良好灵敏度和高分辨率的抗蚀剂组合物,该组合物通过使用1-金刚烷基甲基氧基羰基二氟甲磺酸三苯基铈、全氟代辛磺酸对甲苯基二苯基铈等作为酸产生剂时来得到(如JP2004-4561-A)。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种适合于酸产生剂的盐,所述酸产生剂能够提供比常规的抗蚀剂具有更好分辨率并且具有改进的图案形状的抗蚀剂,并且还提供了含有该盐的酸产生剂。

[0008] 本发明的另一个目的是提供上述盐的合成中间体并且提供该合成中间体或该盐的制备方法。

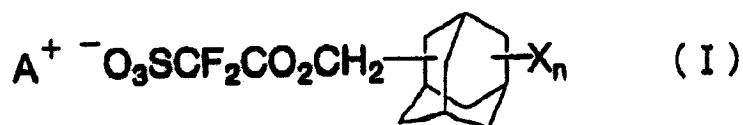
[0009] 本发明的另一个目的是提供一种含有上述盐的聚合物组合物并且提供含有上述盐的化学放大型抗蚀剂聚合物组合物。

[0010] 通过下面的描述使本发明的这些和其它目的变得清楚。

[0011] 本发明涉及如下:

[0012] <1>式(I)的盐

[0013]

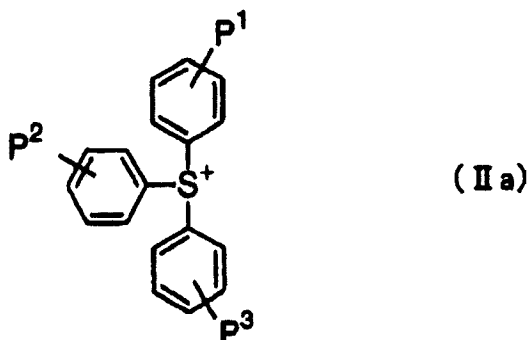


[0014] 其中 X 代表 -OH 或 -Y-OH, n 表示 1 到 9 的整数, A⁺ 代表有机抗衡离子, Y 代表具有 1 到 6 个碳原子的二价饱和脂肪烃基。在下文中, 式 (I) 的盐也被称为盐 (I)。

[0015] <2> 根据 <1> 的盐, 其中 A⁺ 是至少一种选自式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的阳离子。

[0016] 式 (IIa) 的阳离子

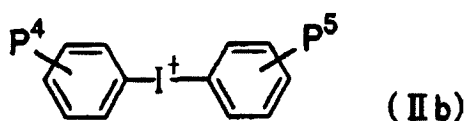
[0017]



[0018] 其中 P¹ 到 P³ 各自独立地代表氢原子、羟基、具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基。

[0019] 式 (IIb) 的阳离子

[0020]



[0021] 其中 P⁴ 和 P⁵ 各自独立地代表氢原子、羟基、具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基。

[0022] 式 (IIc) 的阳离子

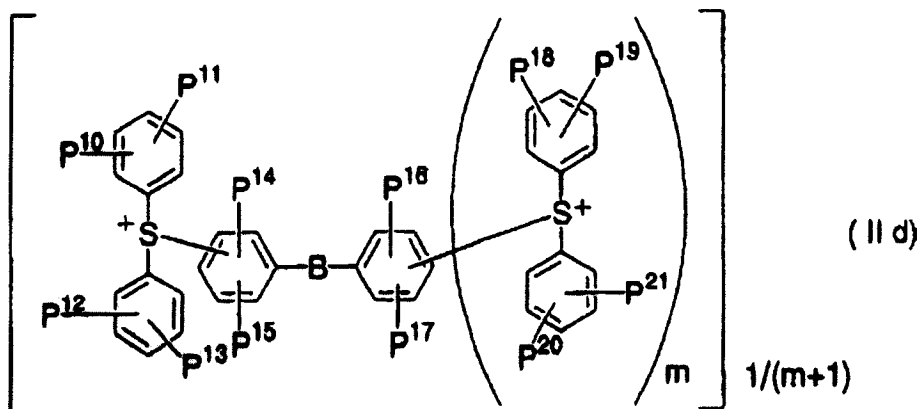
[0023]



[0024] 其中 P⁶ 和 P⁷ 各自独立地代表具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 3 到 12 个碳原子的环烷基, 或 P⁶ 和 P⁷ 键合形成具有 3 到 12 个碳原子的二价无环式烃基, 其与相邻的 S⁺ 一起形成环, 并且在该二价无环式烃基上至少一个 -CH₂- 被 -CO-、-O- 或 -S- 任选取代, P⁸ 代表氢, P⁹ 代表具有 1 到 12 个碳原子的烷基、具有 3 到 12 个碳原子的环烷基或任选被取代的芳环基团, 或 P⁸ 和 P⁹ 键合形成二价无环式烃基, 其与相邻的 -CHCO- 一起形成 2-氧代环烷基, 并且在该二价无环式烃基上至少一个 -CH₂- 被 -CO-、-O- 或 -S- 任选取代。

[0025] 式 (IId) 的阳离子

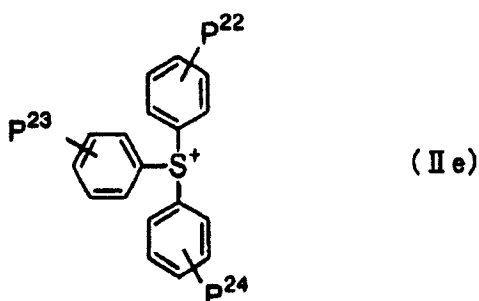
[0026]



[0027] 其中 P¹⁰、P¹¹、P¹²、P¹³、P¹⁴、P¹⁵、P¹⁶、P¹⁷、P¹⁸、P¹⁹、P²⁰ 和 P²¹ 各自独立地代表氢原子、羟基、具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基, B 代表硫原子或氧原子, 并且 m 代表 0 或 1。

[0028] <3> 根据 <1> 的盐, 其中 A⁺ 是式 (IIe) 的抗衡离子,

[0029]

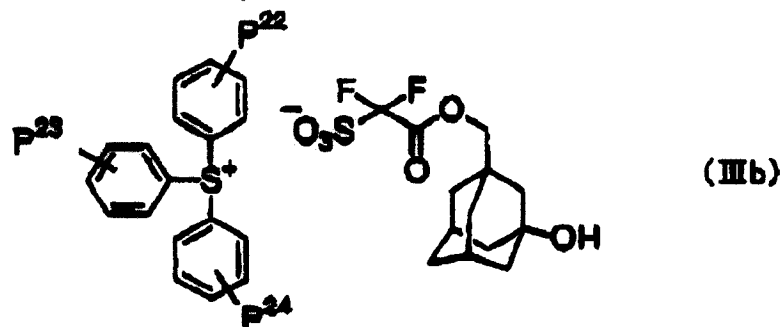
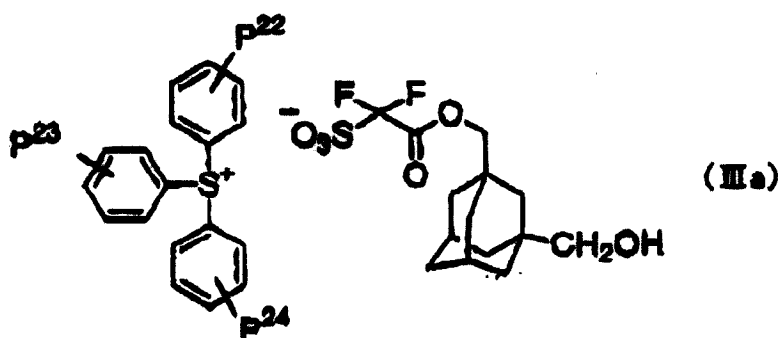


[0030] 其中 P²²、P²³ 和 P²⁴ 各自独立地代表氢原子或具有 1 到 4 个原子的烷基。

[0031] <4> 根据 <1> 到 <3> 中任一项的盐, 其中 X 代表 -OH 基团或 -CH₂OH 基团, 并且 n 表示 1 或 2。

[0032] <5> 根据 <1> 的盐, 其中该盐是式 (IIIa) 或 (IIIb) 的盐。

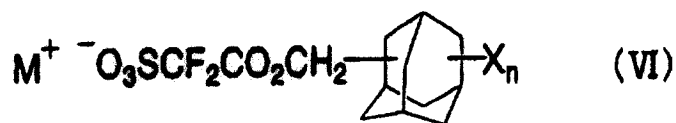
[0033]



[0034] 其中, P^{22} 、 P^{23} 和 P^{24} 各自独立地代表氢原子或具有 1-4 个原子的烷基。

[0035] <6> 式 (VI) 的酯

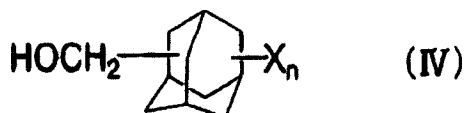
[0036]



[0037] 其中 X 和 n 具有与上述相同的定义, M 代表 Li、Na、K 或 Ag。

[0038] <7> 制备式 (VI) 的酯的方法, 其包括使式 (IV) 的醇

[0039]



[0040] 其中 X 和 n 具有与上述相同的定义,

[0041] 与式 (V) 的羧酸的反应

[0042] $M^+ \text{ } ^-O_3SCF_2COOH \quad (\text{V})$

[0043] 其中 M 具有与上述相同的定义。

[0044] <8> 制备盐 (I) 的方法, 其包括使式 (VI) 的酯和式 (VII) 的鎓盐的反应

[0045] $A^+Z^- \quad (\text{VII})$

[0046] 其中 A^+ 具有与上述相同的定义, 并且 Z^- 代表 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 或 ClO_4^- 。

[0047] <9> 一种化学放大型抗蚀剂组合物, 其包括

[0048] 盐 (I), 和

[0049] 含有具有酸不稳定基团的结构单元且其本身不溶或难溶于碱性水溶液但在酸的作用下变得可溶于碱性水溶液中的树脂。

[0050] <10> 根据 <9> 的组合物, 其中该树脂含有衍生自具有大 (bulky) 且酸不稳定基团的单体的结构单元。

[0051] <11> 根据 <10> 的组合物, 其中大且酸不稳定基团是 2- 烷基 -2- 金刚烷基基团或 1-(1- 金刚烷基)-1- 烷基烷基。

[0052] <12> 根据 <10> 的组合物, 其中具有大且酸不稳定基团的单体是 (甲基) 丙烯酸 2- 烷基 -2- 金刚烷基酯、(甲基) 丙烯酸 1-(1- 金刚烷基)-1- 烷基烷基酯、5- 降冰片烯 -2- 羧酸 2- 烷基 -2- 金刚烷基酯、5- 降冰片烯 -2- 羧酸 1-(1- 金刚烷基)-1- 烷基烷基酯、 α - 氯丙烯酸 2- 烷基 -2- 金刚烷基酯或 α - 氯丙烯酸 1-(1- 金刚烷基)-1- 烷基烷基酯。

[0053] <13> 根据 <9> 到 <12> 中任一项的组合物, 其中组合物还含有碱性化合物。

[0054] <14> 根据 <9> 到 <13> 中任一项的盐, 其中 A^+ 是至少一种选自式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的阳离子。

[0055] <15> 根据 <9> 到 <13> 中任一项的盐, 其中 A^+ 是式 (IIe) 的抗衡离子。

[0056] <16> 根据 <9> 到 <15> 中任一项的盐, 其中 X 代表 -OH 基团或 -CH₂OH 基团, 并且 n 表示 1 或 2。

[0057] <17> 根据 <9> 到 <13> 中任一项的盐, 其中盐是式 (IIIa) 或 (IIIb) 的盐。

具体实施方式

[0058] 在盐 (I) 中, X 代表 -OH 基团或 -Y-OH 基团。Y 代表具有 1 到 6 个碳原子的二价饱和脂肪烃基。该脂肪烃基可以是直链或支链的。

[0059] Y 的实例包括下面式 (Y-1) 到 (Y-12), 并且由于制备的容易性, 式 (Y-1) 和 (Y-2) 是优选的。

[0060] $-\text{CH}_2-$ (Y-1)

[0061] $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (Y-2)

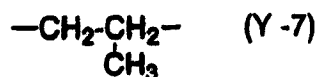
[0062] $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (Y-3)

[0063] $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (Y-4)

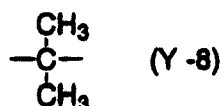
[0064] $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (Y-5)

[0065] $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (Y-6)

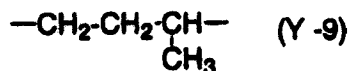
[0066]



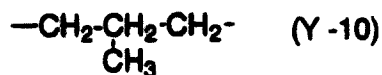
[0067]



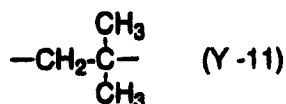
[0068]



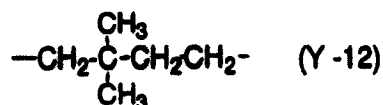
[0069]



[0070]



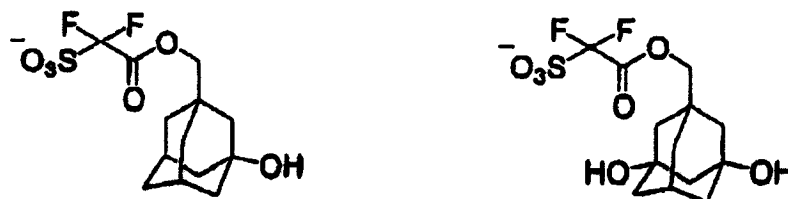
[0071]



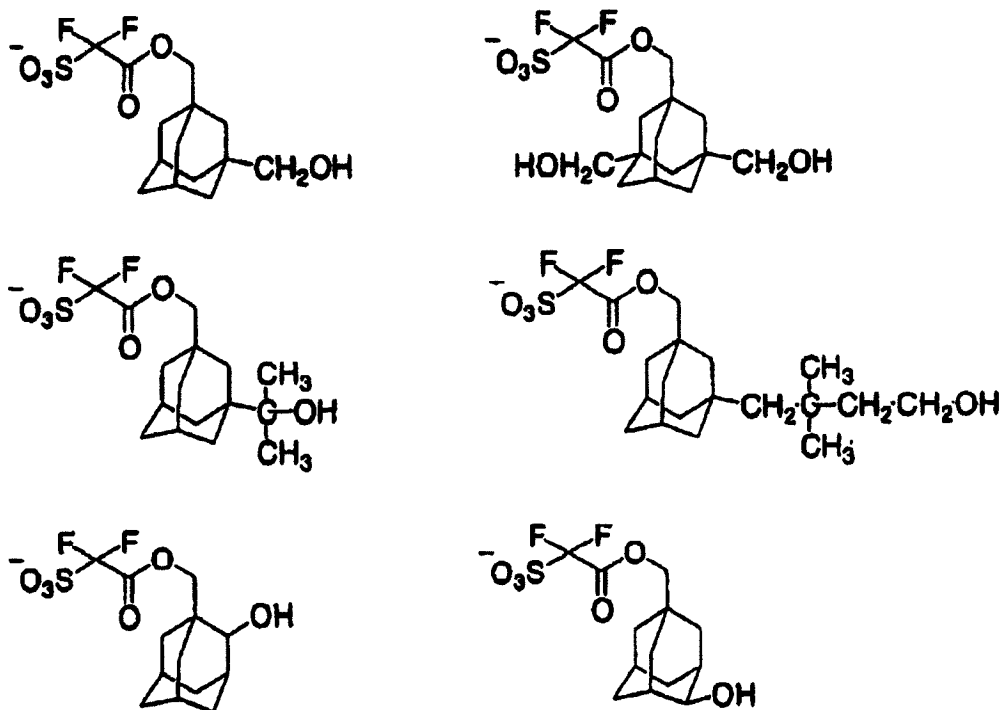
[0072] 盐 (I) 中 X 的数目 n 是 1 到 9, 并且由于制备的容易性, 1 到 2 是优选的。

[0073] 盐 (I) 中阴离子部分的具体实例包括以下阴离子。

[0074]



[0075]



[0076] 盐 (I) 中的 A^+ 代表有机抗衡离子。其实例包括下列式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的阳离子。

[0077] 在式 (IIa) 的阳离子中, P^1 、 P^2 和 P^3 各自独立地代表氢原子、羟基、具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基。

[0078] 式 (IIa) 中的烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、2-乙基己基等, 并且烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、辛氧基、2-乙基己氧基等。

[0079] 在式 (IIa) 的阳离子中, 由于制备的容易性, 优选如上式 (IIe) 中的一种。

[0080] 在式 (IIb) 的阳离子中, P^4 和 P^5 各自独立地代表氢原子、羟基、具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基。烷基和烷氧基的实例包括如上述在式 (IIa) 中提到的相同基团。

[0081] 在式 (IIc) 的阳离子中, P^6 和 P^7 各自独立地代表具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 3 到 12 个碳原子的环烷基, 或 P^6 和 P^7 键合形成具有 3 到 12 个碳原子的二价无环式烃基, 其与相邻的 S^+ 一起形成环, 并且在该二价无环式烃基上至少一个 $-CH_2-$ 可被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代。

[0082] P^8 代表氢, P^9 代表具有 1 到 12 个碳原子的烷基、具有 3 到 12 个碳原子的环烷基或任选被取代的芳环基团, 或 P^8 和 P^9 键合形成二价无环式烃基, 其与相邻的 $-CHCO-$ 一起形成 2-氧代环烷基, 并且在该二价无环式烃基上至少一个 $-CH_2-$ 可被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代。

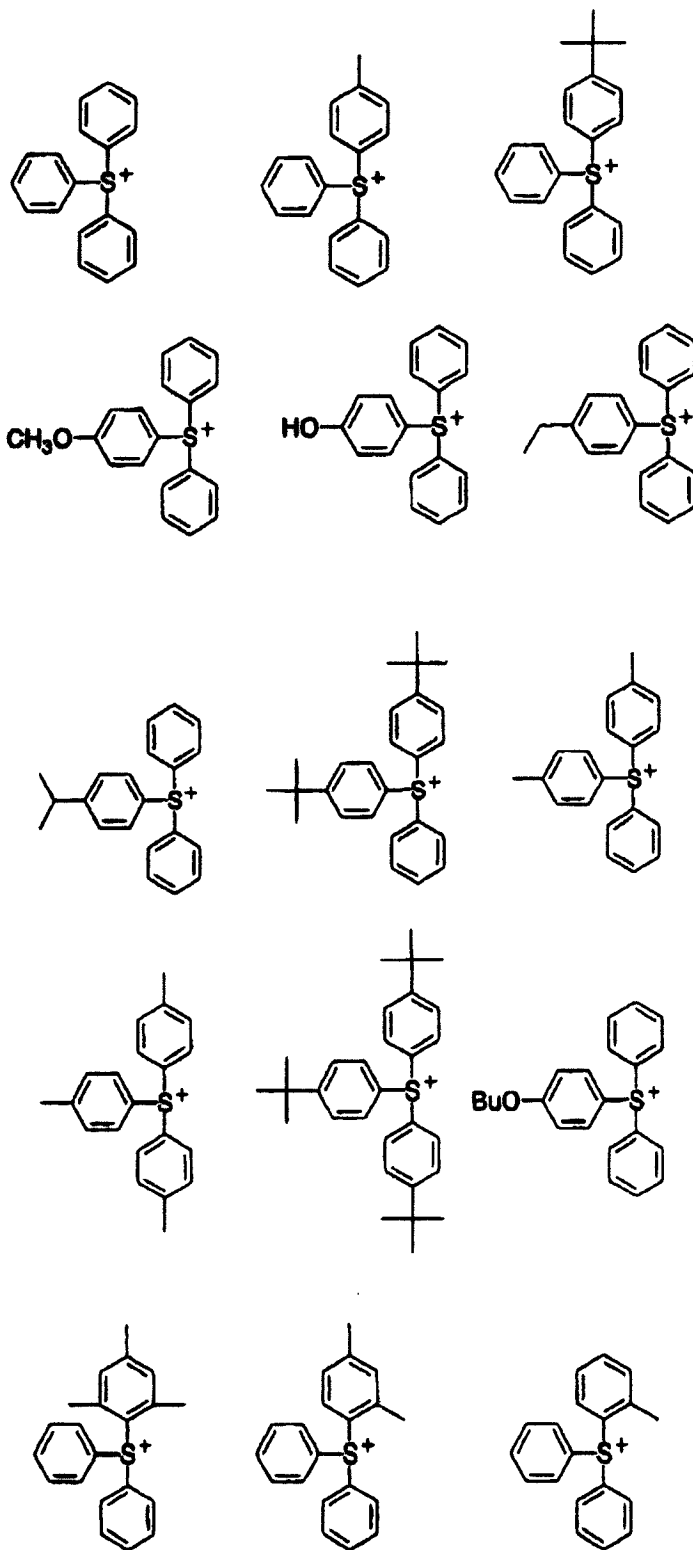
[0083] 在 P^6 、 P^7 和 P^9 中, 烷基的具体实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基等, 并且环烷基的具体实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环癸基等。 P^6 和 P^7 键合而成的具有 3 到 12 个碳原子的二价无环式烃基的具体实例包括亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基等, 并且由相邻的 S^+ 与由 P^6 和 P^7 键合而成的二价无环式烃基所形成的环基团的具体实例包括五亚甲基磺基 (sulfonio)、四亚甲基磺基、氧双亚乙基磺基等。在 P^9 中, 芳环基团的具体实例包括苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等。 P^8 和

P⁹ 键合而成的二价无环式烃基的具体实例包括亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基等,由 P⁸ 和 P⁹ 与相邻的 -CHCO- 形成的 2-氧代环烷基的具体实例包括 2-氧代环己基、2-氧代环戊基等。

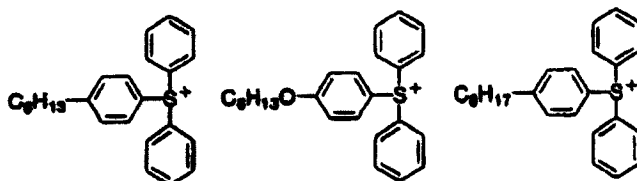
[0084] 在 (II d) 的阳离子中, P¹⁰、P¹¹、P¹²、P¹³、P¹⁴、P¹⁵、P¹⁶、P¹⁷、P¹⁸、P¹⁹、P²⁰ 和 P²¹ 各自独立地代表氢原子、羟基、具有 1 到 12 个碳原子的烷基或具有 1 到 12 个碳原子的烷氧基, B 代表硫原子或氧原子, 并且 m 代表 0 或 1。烷基和烷氧基的实例包括如在上述式 (II a) 中提到的相同基团。

[0085] 式 (II a) 的阳离子的具体实例包括以下:

[0086]

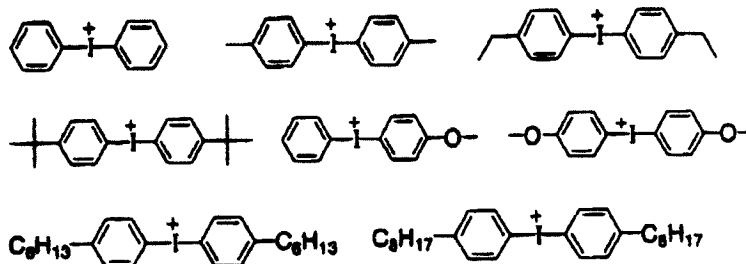


[0087]



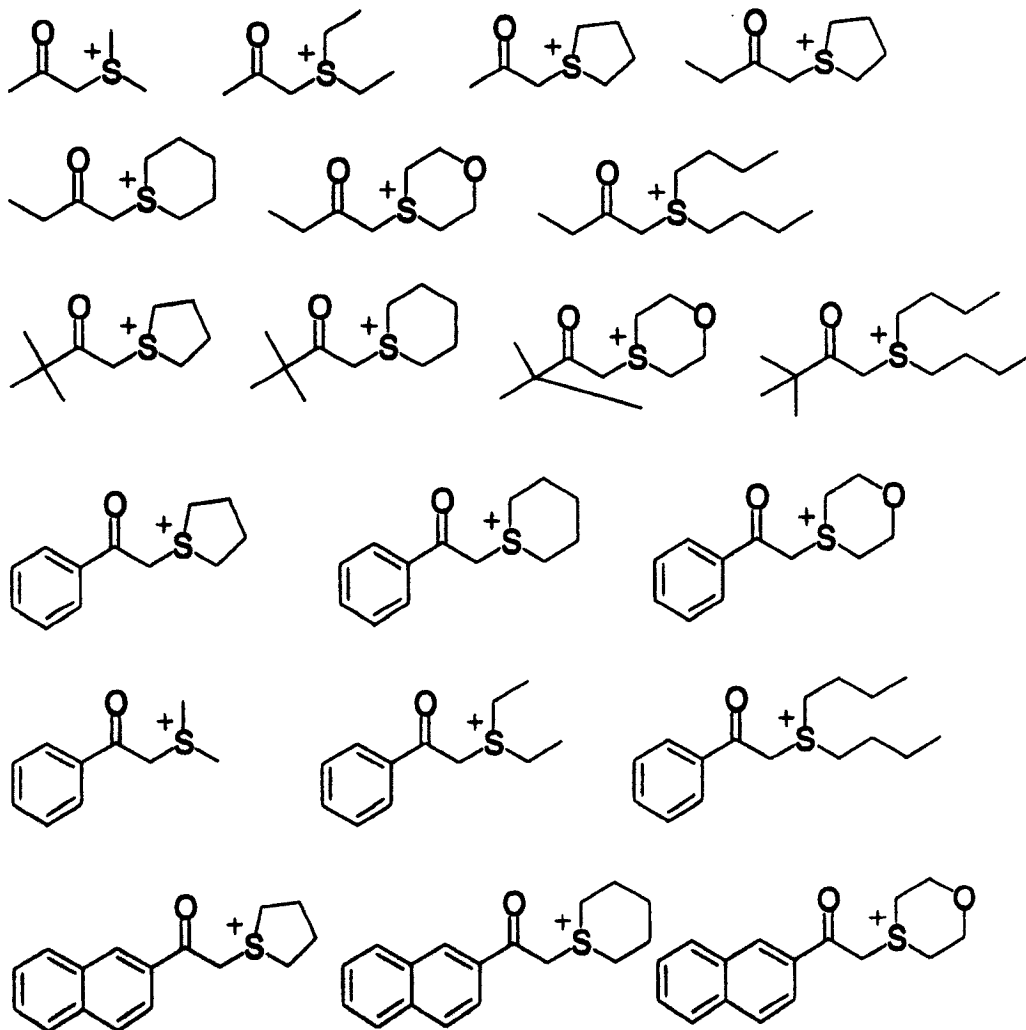
[0088] 式 (I Ib) 的具体实例包括以下：

[0089]

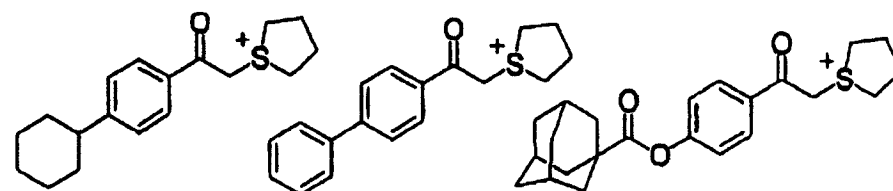
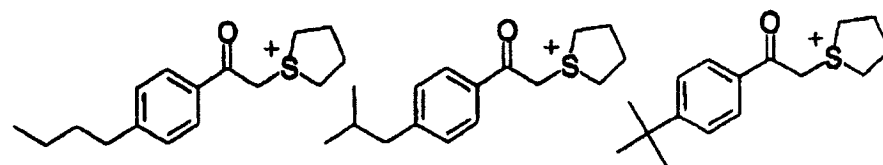
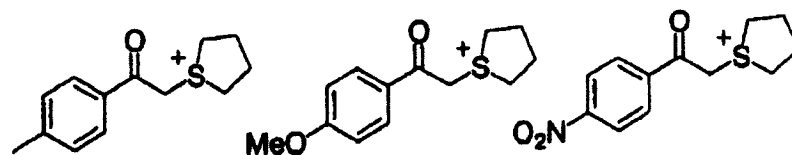
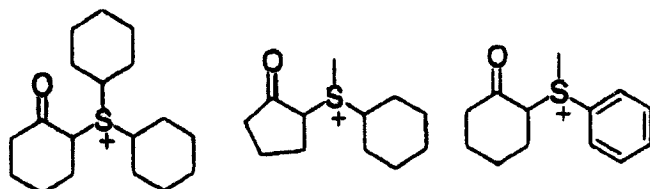
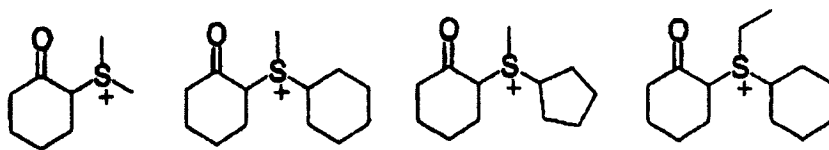
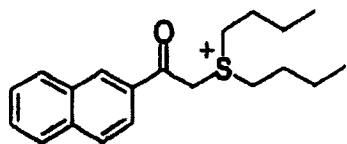


[0090] 式 (IIc) 的具体实例包括以下：

[0091]

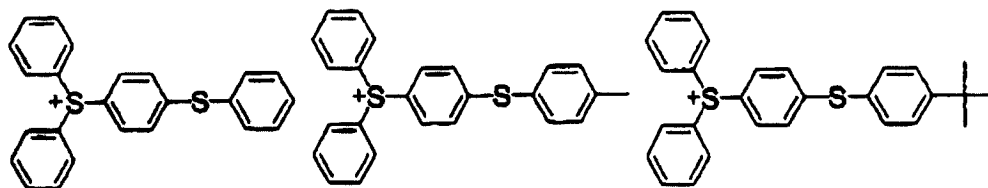


[0092]

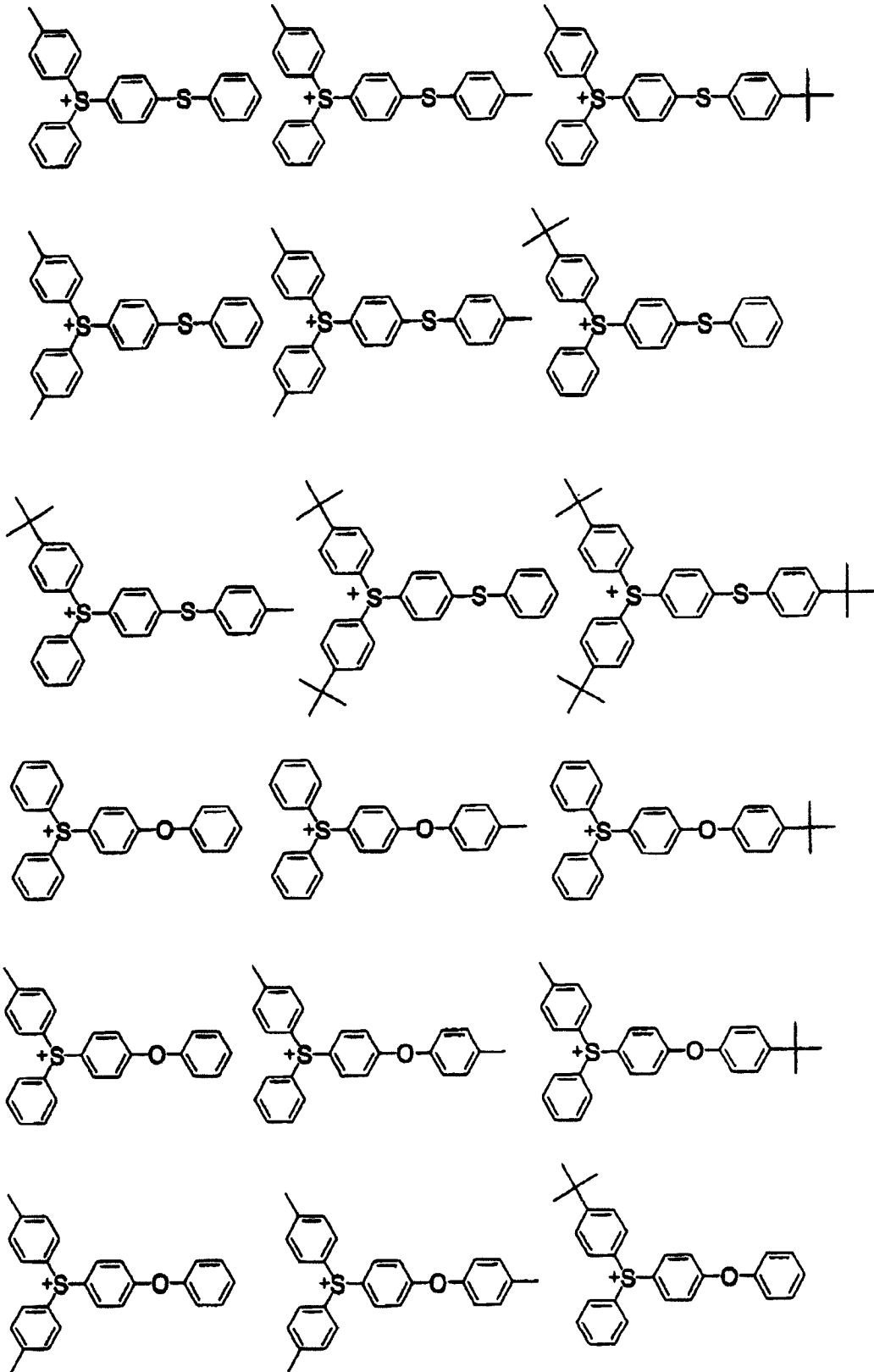


[0093] 式 (IIId) 的阳离子的具体实例包括以下：

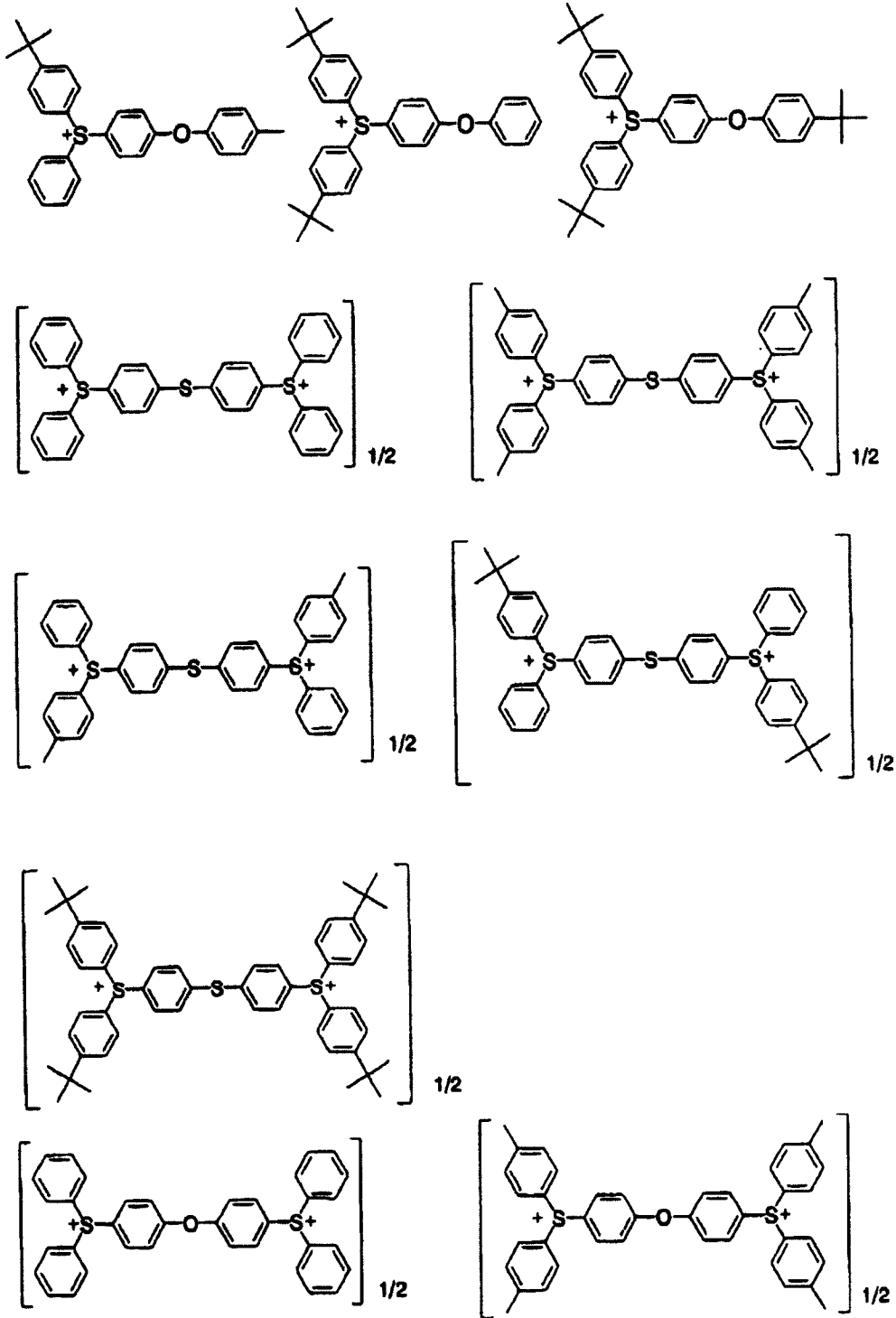
[0094]



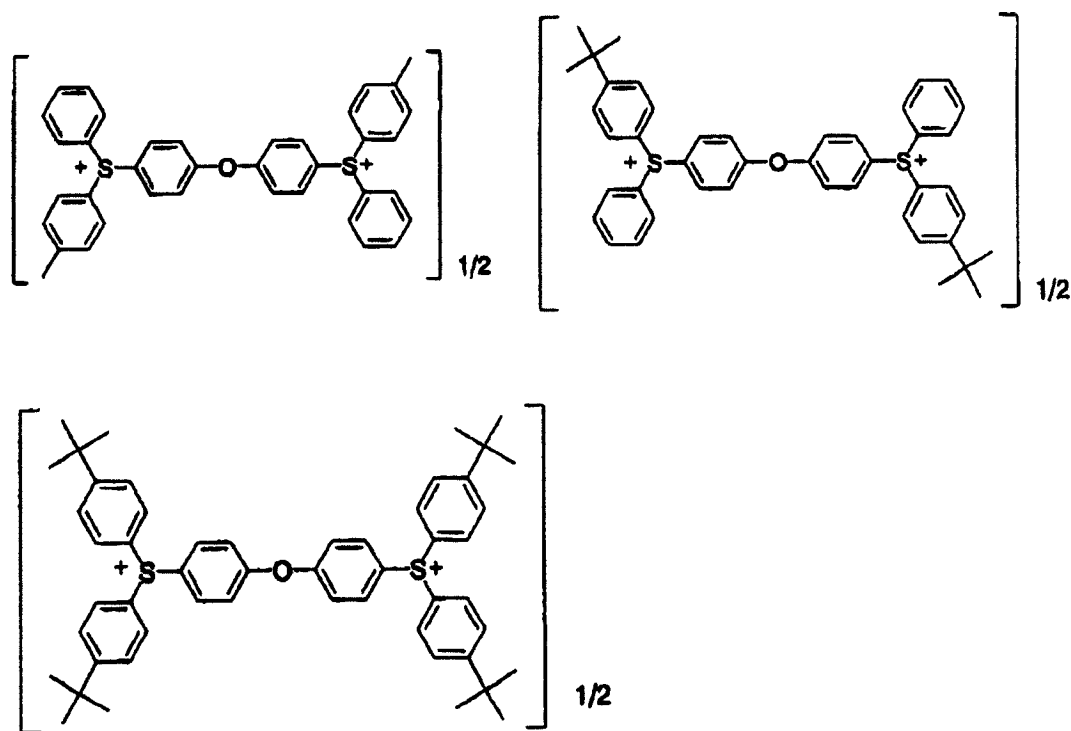
[0095]



[0096]

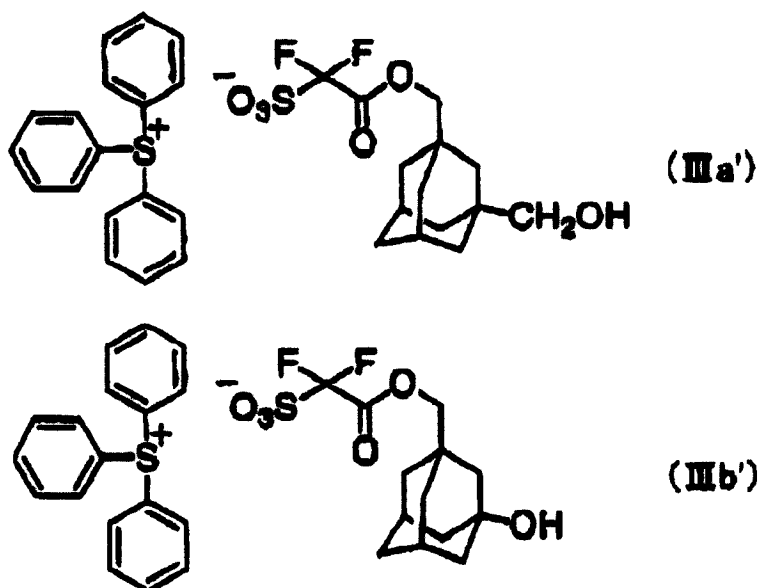


[0097]



[0098] 作为盐 (I), 由于良好的分辨率和图案形状, 式 (IIIa) 和 (IIIb) 的盐是优选的, 并且下式 (IIIa') 和 (IIIb') 是更优选的。

[0099]



[0100] 制备盐 (I) 的方法的实例包括含以下步骤的方法: 在惰性溶剂如乙腈、水、甲醇、氯仿和二氯甲烷中, 在温度为 0 到 150°C, 优选 0 到 100°C, 使式 (VI) 的酯和式 (VII) 的鎓盐反应。对于每 1 摩尔式 (VI) 的酯, 式 (VII) 的鎓盐的量通常为 0.5 到 20 摩尔。当得到的盐 (I) 是晶体形式时, 可以通过重结晶取出得到的盐 (I), 或当得到的盐 (I) 是油状时, 可以通过溶剂萃取和浓缩取出得到的盐 (I)。

[0101] 制备式 (VI) 酯的方法的实例包括使式 (IV) 的醇与式 (V) 的羧酸反应的方法。

[0102] 酯化反应通常可以通过在 20 到 200°C, 优选 50 到 150°C 在非质子溶剂中如二氯乙烷、甲苯、乙苯、一氯代苯、乙腈、N, N-二甲基甲酰胺等中混合原料来进行。在酯化反应中,

通常加入酸催化剂或脱水剂,并且酸催化剂的实例包括有机酸如对甲苯磺酸,和无机酸如硫酸等。脱水剂的实例包括 1,1'-羰基二咪唑、N,N'-二环己基碳二亚胺等。

[0103] 酯化反应优选可以在脱水的情况下进行,例如,由 Dean 和 Stark 方法以致反应时间往往缩短。

[0104] 对于每 1 摩尔式 (IV) 的醇,式 (V) 的羧酸的量通常为 0.2 到 3 摩尔,优选 0.5 到 2 摩尔。酸催化剂的量可以是催化量或与溶剂的量相当,并且对于每 1 摩尔式 (IV) 的醇,它的量通常为 0.001 到 5 摩尔。对于每 1 摩尔式 (IV) 的醇,脱水剂的量通常为 0.2 到 5mol,优选 0.5 到 3mol。

[0105] 本发明的化学放大型抗蚀剂组合物包括盐 (I) 和含有具有酸不稳定基团的结构单元且其本身不溶或难溶于碱性水溶液但在酸的作用下变得可溶于碱性水溶液中的树脂。

[0106] 盐 (I) 通常被用作酸产生剂,并且通过向盐 (I) 进行照射而产生的该酸在树脂中对酸不稳定基团产生催化作用,使酸不稳定基团裂解,并且该树脂变得可溶解于碱性水溶液中。上述组合物适合化学放大型正性抗蚀剂组合物。

[0107] 用于本发明组合物的树脂含有具有酸不稳定基团的结构单元,并且树脂本身不溶或难溶于碱性水溶液中,但对酸不稳定的基团可以被酸所裂解。裂解之后的树脂含有羧酸残基,并且结果该树脂变得可溶解于碱性水溶液中。

[0108] 在本说明书中,“-COOR”可以被描述为“具有羧酸酯的结构”,并且也可以被简称为“酯基团”。具体地,“-COOC(CH₃)₃”可以被描述为“具有羧酸叔丁基酯的结构”,并且可以被简称为“叔丁基酯基团”。

[0109] 酸不稳定基团的实例包括具有羧酸酯的结构如其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的烷基酯基团,和其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的脂环族酯基团等,其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的内酯环基团等。

[0110] “季碳原子”的意思是“与四个非氢取代基连接的碳原子”。作为酸不稳定基团的有具有与三个碳原子和一个 OR' 相连接的季碳原子的基团,其中 R' 代表烷基。

[0111] 酸不稳定基团的实例包括其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的烷基酯基团如叔丁基酯基团;缩醛型酯基团如甲氧基甲基酯基团、乙氧基甲基酯基团、1-乙氧基乙基酯基团、1-异丁氧基乙基酯基团、1-异丙氧基乙基酯基团、1-乙氧基丙氧基酯基团、1-(2-甲氧基乙氧基)乙基酯、1-(2-乙酰氧基乙氧基)乙基酯基团、1-[2-(1-金刚烷氧基)乙氧基]乙基酯基团、1-[2-(1-金刚烷氧基)乙氧基]乙基酯基团、四氢-2-呋喃基酯和四氢-2-吡喃基酯基团;其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的脂环族酯基团,如异冰片基酯基团、1-烷基环烷基酯基团、2-烷基-2-金刚烷基酯基团、1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯基团等。

[0112] 包括有酯基团的结构实例包括(甲基)丙烯酸酯的结构、降冰片烯羧酸酯的结构、三环癸烯羧酸酯的结构、四环癸烯羧酸酯的结构等。在上述金刚烷基基团中至少一个氢原子可被羟基取代。

[0113] 用于本发明组合物的树脂可以通过具有酸不稳定基团和烯双键的一种或多种单体加聚而得到。

[0114] 在这些单体中,优选使用那些具有大基团如脂环基团(如 2-烷基-2-金刚烷基和 1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基)的单体,作为由酸的作用所离解的基团,这是因为在用于本

发明组合物时可以得到良好的分辨率。

[0115] 上述含有大基团的单体的实例包括(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸 1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸 2-烷基-2-金刚烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸 1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、 α -氯丙烯酸 2-烷基-2-金刚烷基酯、 α -氯丙烯酸 1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯等。

[0116] 特别地,当用(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金刚烷基酯或 α -氯丙烯酸 2-烷基-2-金刚烷基酯作为本组合物的树脂组分的单体时,往往得到具有良好分辨率的树脂组合物。上述(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金刚烷基酯和 α -氯丙烯酸 2-烷基-2-金刚烷基酯的典型实例包括丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、丙烯酸 2-乙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸 2-乙基-2-金刚烷基酯、丙烯酸 2-正丁基-2-金刚烷基酯、 α -氯丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、 α -氯丙烯酸 2-乙基-2-金刚烷基酯等。特别是当(甲基)丙烯酸 2-乙基-2-金刚烷基酯或(甲基)丙烯酸 2-异丙基-2-金刚烷基酯用于本组合物时,往往得到具有极好灵敏度和耐热性的组合物。在本发明中,如果需要,可以一起使用两种或更多种具有被酸作用离解的基团的单体。

[0117] 通常可以通过使 2-烷基-2-金刚烷醇或其金属盐与丙烯酰卤或甲基丙烯酰卤反应来制备(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金刚烷基酯。

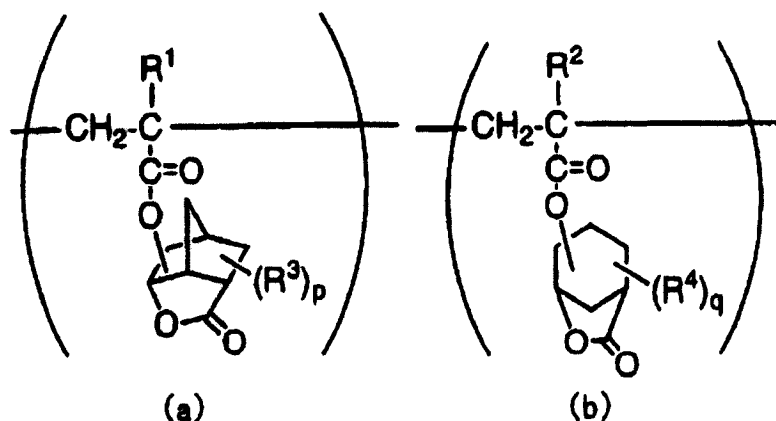
[0118] 用于本组合物的树脂除了含有上述具有酸不稳定基团的结构单元外,还可以含有其它衍生自酸稳定单体的结构单元。本文中,“衍生自酸稳定单体的结构单元”的意思是“不会被由盐(I)产生的酸而离解的结构单元”。

[0119] 可以含有的上述其它结构单元的实例包括衍生自具有游离羧基的单体例如丙烯酸和甲基丙烯酸的结构单元、衍生自脂肪族不饱和二羧酸酐如马来酸酐和衣康酸酐的结构单元、衍生自 2-降冰片烯的结构单元、衍生自(甲基)丙烯腈的结构单元、衍生自其中与氧原子相邻的碳原子是仲或叔碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元、衍生自(甲基)丙烯酸 1-金刚烷基酯的结构单元、衍生自苯乙烯类如对-或间-羟基苯乙烯的结构单元、衍生自具有被烷基任选取代的内酯环的(甲基)丙烯酰氧基- γ -丁内酯的结构单元等。本文中,尽管和氧相邻的碳原子是季碳原子,1-金刚烷基酯基团是酸稳定基团,并且 1-金刚烷基酯基团上至少一个氢原子可以被羟基取代。

[0120] 衍生自酸稳定单体的结构单元的具体实例包括衍生自(甲基)丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯的结构单元、衍生自(甲基)丙烯酸 3,5-二羟基-1-金刚烷基酯的结构单元、衍生自 α -(甲基)丙烯酰氧基- γ -丁内酯的结构单元、衍生自 β -(甲基)丙烯酰氧基- γ -丁内酯的结构单元、下式(a)的结构单元、衍生自下式(b)的结构单元、衍生自具有烯双键的脂环族化合物的结构单元如下式(c)的结构单元、衍生自脂肪族不饱和二羧酸酐的结构单元如式(d)的结构单元、式(e)的结构单元等。

[0121] 特别地,从抗蚀剂与基底的粘合性及抗蚀剂的分辨率的角度考虑,在本组合物中的树脂中除了含有具有酸不稳定基团的结构单元,还优选含有至少一种选自以下的结构单元:衍生自对羟基苯乙烯的结构单元、衍生自间羟基苯乙烯的结构单元、衍生自(甲基)丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯的结构单元、衍生自(甲基)丙烯酸 3,5-二羟基-1-金刚烷基酯的结构单元、下式(a)的结构单元和下式(b)的结构单元。

[0122]



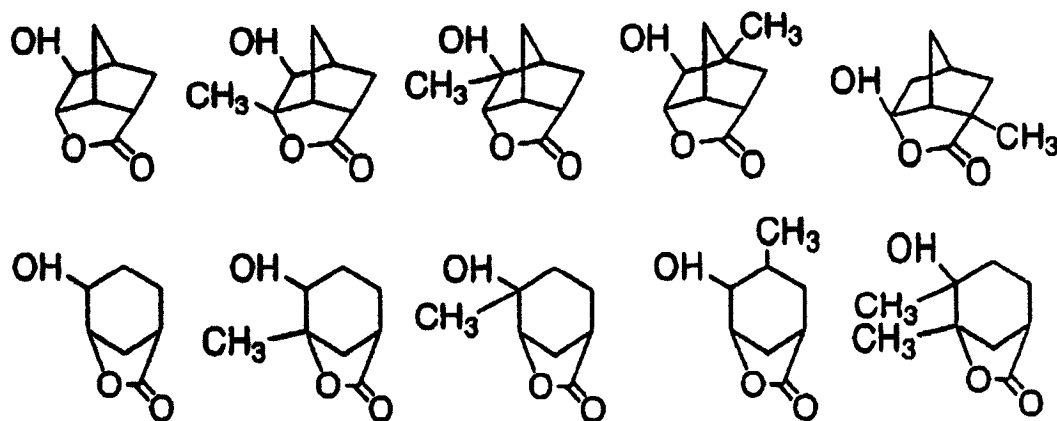
[0123] 在式 (a) 和 (b) 中, R^1 和 R^2 各自独立地代表氢原子、甲基或三氟甲基并且 R^3 和 R^4 各自独立地代表甲基、三氟甲基或卤原子, 并且 p 和 q 各自独立地代表 0 到 3 的整数。当 p 代表 2 或 3 时, 各 R^3 可以相同或不同, 并且当 q 代表 2 或 3 时, 各 R^4 可以相同或不同。

[0124] (甲基)丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯和(甲基)丙烯酸 3,5-二羟基-1-金刚烷基酯可以通过例如将相应的羟基金刚烷与(甲基)丙烯酸或其酰卤反应得到, 并且它们也可通过商业途径获得。

[0125] 另外, 具有任选被烷基取代的内酯环的(甲基)丙烯酰氧基- γ -丁内酯可以通过将相应的 α -或 β -溴- γ -丁内酯与丙烯酸或甲基丙烯酸反应来得到, 或将相应的 α -或 β -羟基- γ -丁内酯与丙烯酰卤或甲基丙烯酰卤反应来得到。

[0126] 作为提供式 (a) 和 (b) 结构单元的单体, 具体列出的是例如下述具有羟基的脂环族内酯的(甲基)丙烯酸酯, 和其混合物等。这些酯可以通过例如将相应的具有羟基的脂环族内酯与(甲基)丙烯酸反应来得到, 并且其制备方法在如 JP2000-26446-A 中有所描述。

[0127]



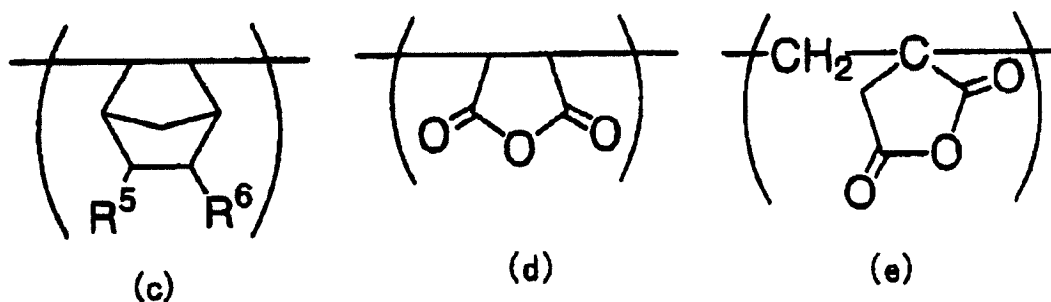
[0128] 具有任选被烷基取代的内酯环的(甲基)丙烯酰氧基- γ -丁内酯的实例包括 α -丙烯酰氧基- γ -丁内酯、 α -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯、 α -丙烯酰氧基- β 、 β -二甲基- γ -丁内酯、 α -甲基丙烯酰氧基- β 、 β -二甲基- γ -丁内酯、 α -丙烯酰氧基- α -甲基- γ -丁内酯、 α -甲基丙烯酰氧基- α -甲基- γ -丁内酯、 β -丙烯酰氧基- γ -丁内酯、 β -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯、 β -甲基丙烯酰氧基- α -甲基- γ -丁内酯等。

[0129] 在 KrF 光刻蚀技术的情况中, 甚至在使用了衍生自羟基苯乙烯如对或间羟基苯乙烯的结构单元作为树脂组分之一时, 也可以获得具有充分透明度的抗蚀剂组合物。为了获

得这种共聚树脂,可以将相应的(甲基)丙烯酸酯单体与乙酰氧基苯乙烯和苯乙烯进行游离基聚合反应,然后将衍生自乙酰氧基苯乙烯的结构单元中的乙酰氧基用酸进行脱乙酰化。

[0130] 因为脂环族基团是直接出现在其主链上的,因此含有衍生自 2-降冰片烯的结构单元的树脂显示出牢固的结构,并且其显示出良好的抗干蚀性能。可以通过将例如除了相应的 2-降冰片烯以外的脂肪族不饱和二羧酸酐如马来酸酐和衣康酸酐一起进行游离基聚合反应来将衍生自 2-降冰片烯的结构单元引入到主链中。衍生自 2-降冰片烯的结构单元是通过打开其双键而形成的,并且可以用式 (c) 表示。衍生自马来酸酐的结构单元和衍生自衣康酸酐的结构单元是衍生自脂肪族不饱和二羧酸酐的结构单元,是通过打开其双键形成的,并且可以分别用式 (d) 和式 (e) 表示。

[0131]



[0132] 其中,式 (c) 中的 R^5 和 R^6 各自独立地代表氢、具有 1 到 3 个碳原子的烷基、具有 1 到 3 个碳原子的羟基烷基、羧基、氰基或 $-COOU$ 基团,其中 U 代表醇残基,或 R^5 和 R^6 可相键合而形成由 $-C(=O)OC(=O)-$ 所表示的羧酸酐残基。

[0133] 在 R^5 和 R^6 中,烷基的实例包括甲基、乙基、丙基和异丙基,羟基烷基的具体实例包括羟基甲基、2-羟基乙基等。

[0134] 在 R^5 和 R^6 中, $-COOU$ 基团是由羧基形成的酯,而作为相应于 U 的醇残基,例如列举任选取代的具有约 1 到 8 个碳原子的烷基、2-氧代氧杂环戊烷-3-或-4-基(2-oxoxolan-3-或-4-y1)等,并且,作为烷基上的取代基,列举羟基、脂环族烃残基等。

[0135] 用于提供式 (c) 代表的结构单元的单体的具体实例可以包括以下:

[0136] 2-降冰片烯、

[0137] 2-羟基-5-降冰片烯、

[0138] 5-降冰片烯-2-羧酸、

[0139] 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯、

[0140] 5-降冰片烯-2-羧酸 2-羟基乙基酯、

[0141] 5-降冰片烯-2-甲醇、

[0142] 5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐等。

[0143] 当 $-COOU$ 中的 U 是酸不稳定基团时,即使式 (c) 的结构单元具有降冰片烯结构,它也是具有酸不稳定基团的结构单元。提供具有酸不稳定基团的结构单元的实例包括 5-降冰片烯-2-羧酸叔丁酯、5-降冰片烯-2-羧酸 1-环己基-1-甲基乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸 1-甲基环己酯、5-降冰片烯-2-羧酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸 2-乙基-2-金刚烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸 1-(4-甲基环己基)-1-甲基乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸 1-(4-羟基环己基)-1-甲基乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸 1-甲

基-1-(4-氧代环己基)乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸 1-(1-金刚烷基)-1-甲基乙酯等。

[0144] 本发明组合中所用的树脂优选含有在树脂的所有结构单元中摩尔比通常为 10 至 80% 的酸不稳定基团, 尽管该比例会随着用于图案感光照射的种类、酸不稳定基团的种类等而变化。

[0145] 当特别是衍生自(甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯或(甲基)丙烯酸 1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯的结构单元用作酸不稳定基团时, 在树脂的所有结构单元中上述结构单元的摩尔比是 15% 或更多是有利的。

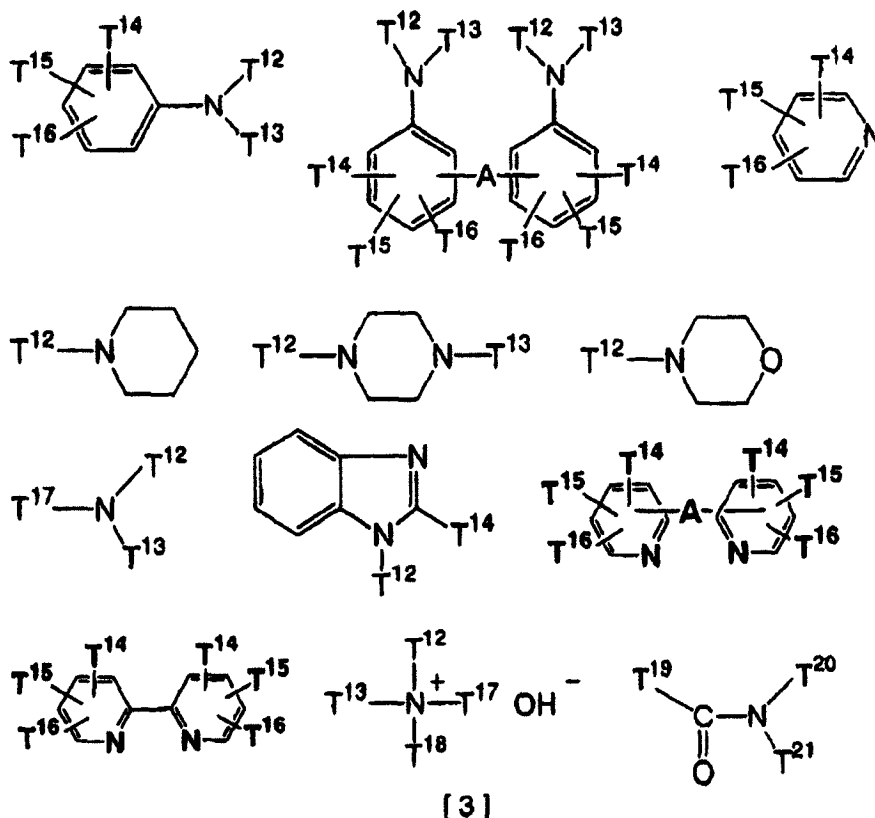
[0146] 除了具有酸不稳定基团的结构单元之外, 当还含有其它具有酸稳定基团的结构单元时, 优选这些结构单元的总和为 20 到 90% 摩尔百分比, 基于树脂中的所有结构单元计。

[0147] 当具有烯双键的脂环族化合物和脂肪族不饱和二羧酸酐用作共聚单体时, 由于它们有不易聚合的倾向, 因而优选使用过量的上述单体。

[0148] 在本发明组合中, 由于后曝光延迟 (post exposure delay) 而发生的酸的失活所引发的性能劣化可以通过添加碱性化合物, 特别是含氮碱性有机化合物如胺用作猝灭剂而消除。

[0149] 这类含氮碱性有机化合物的具体实例包括下面这些通式所代表的化合物:

[0150]



[0151] 在这些通式中, T^{12} 和 T^{13} 各自独立地代表氢原子、烷基、环烷基或芳基。烷基优选具有约 1 到 6 个碳原子, 环烷基优选具有约 5 到 10 个碳原子, 并且芳基优选具有约 6 到 10 个碳原子。而且, 在烷基、环烷基或芳基上至少一个氢原子可各自独立地被羟基、氨基或具有 1 到 6 个碳原子的烷氧基所取代。氨基上至少一个氢原子可以各自独立地被具有 1 到 4 个碳原子的烷基所取代。

[0152] T^{14} 、 T^{15} 和 T^{16} 各自独立地代表氢原子、烷基、环烷基、芳基或烷氧基。烷基优选具

有约 1 到 6 个碳原子,环烷基优选具有约 5 到 10 个碳原子,芳基优选具有约 6 到 10 个碳原子,并且烷氧基优选具有约 1 到 6 个碳原子。而且,在烷基、环烷基、芳基或烷氧基上至少一个氢原子可各自独立地被羟基、氨基或具有 1 到 6 个碳原子的烷氧基所取代。氨基上至少一个氢原子可以被具有 1 到 4 个碳原子的烷基所取代。

[0153] T^{17} 代表烷基或环烷基。烷基优选具有约 1 到 6 个碳原子,并且环烷基优选具有约 5 到 10 个碳原子。而且,在烷基或环烷基上至少一个氢原子可各自独立地被羟基、氨基或具有 1 到 6 个碳原子的烷氧基所取代。氨基上至少一个氢原子可以被具有 1 到 4 个碳原子的烷基所取代。

[0154] 在这些通式中, T^{18} 代表烷基、环烷基或芳基。烷基优选具有约 1 到 6 个碳原子,环烷基优选具有约 5 到 10 个碳原子,并且芳基优选具有约 6 到 10 个碳原子。而且,在烷基、环烷基或芳基上至少一个氢原子可各自独立地被羟基、氨基或具有 1 到 6 个碳原子的烷氧基所取代。氨基上至少一个氢原子可以各自独立地被具有 1 到 4 个碳原子的烷基所取代。

[0155] 然而,上式 [3] 代表的化合物中的 T^{12} 和 T^{13} 都不为氢原子。

[0156] A 代表亚烷基、羰基、亚氨基、硫化物基团 (sulfide group) 或二硫化物基团 (disulfide group)。亚烷基优选具有约 2 到 6 个碳原子。

[0157] 而且,在 T^{12} - T^{18} 中,就那些能够是直链或支链的而言,直链或支链都是允许的。

[0158] T^{19} 、 T^{20} 和 T^{21} 各自独立地代表氢原子、具有 1 到 6 个碳原子的烷基、具有 1 到 6 个碳原子的氨基烷基、具有 1 到 6 个碳原子的羟基烷基或具有 6 到 20 个碳原子的取代或未取代的芳基,或 T^{19} 和 T^{20} 键合形成亚烷基,该亚烷基与相邻的 $-CO-N-$ 一起形成内酰胺环。

[0159] 上述化合物的实例包括己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、苯胺、2-、3- 或 4- 甲基苯胺、乙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、4,4'-二氨基-1,2-二苯基乙烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、N-甲基苯胺、哌啶、二苯胺、三乙胺、三甲胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、甲基二丁胺、甲基二戊胺、甲基二己胺、甲基二环己胺、甲基二庚胺、甲基二辛胺、甲基二壬胺、甲基二癸胺、乙基二丁胺、乙基二戊胺、乙基二己胺、乙基二庚胺、乙基二辛胺、乙基二壬胺、乙基二癸胺、二环己基甲胺、三[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺、三异丙醇胺、N,N-二甲基苯胺、2,6-异丙基苯胺、吡啶、4-甲基吡啶、联吡啶、2,2'-二吡啶基胺、二-2-吡啶基酮、1,2-二(2-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,3-二(4-吡啶基)丙烷、1,2-二(2-吡啶基)乙烯、1,2-二(4-吡啶基)乙烯、4,4'-二吡啶基硫化物、4,4'-二吡啶二硫化物、1,2-二(4-吡啶基)乙烯、2,2'-二甲基吡啶基胺、3,3'-二甲基吡啶基胺、四甲基氢氧化铵、四异丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四正己基氢氧化铵、四正辛基氢氧化铵、苯基三甲基氢氧化铵、3-三氟甲基苯基三甲基氢氧化铵、(2-羟乙基)三甲基氢氧化铵(被称为“胆碱”)、N-甲基吡咯烷酮等。

[0160] 而且,可以将如在 JP-A-H11-52575 中所公开的具有哌啶骨架的受阻胺化合物用作猝灭剂。

[0161] 本发明组合物优选含有占树脂组分和盐 (I) 总量约 80 到 99.9% 重量百分比的树脂组分和约 0.1 到 20% 重量百分比的盐 (I)。

[0162] 当使用碱性化合物作为猝灭剂时,所含的碱性化合物的量优选为每 100 重量份树

脂组分和盐 (I) 的总量中约 0.01 到 1 重量份的碱性化合物。

[0163] 如果需要,本发明组合物可以含有少量的各种添加剂,如感光剂、阻溶剂、其它聚合物、表面活性剂、稳定剂和染料等,只要不妨碍本发明的效果就可以。

[0164] 本组合物通常以抗蚀剂液体组合物的形式存在,其中,前述成分溶解在溶剂中,采用常规的方法如旋涂来将抗蚀剂液体组合物涂在基底如硅晶片上。在此所用的溶剂要足以溶解上述成分,具有足够的干燥速度,并且在溶剂蒸发之后提供均一和光滑的涂层,因此可以选择本领域通常使用的溶剂。在本发明中,固体总含量指的是除溶剂以外的总含量。

[0165] 其实例包括二元醇 (glycol) 醚酯类如乙基溶纤剂乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯和丙二醇单甲醚乙酸酯;二元醇醚类如丙二醇单甲醚、二(乙二醇)二甲醚;酯类如乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸戊酯和丙酮酸乙酯等;酮类如丙酮、甲基异丙酮、2-庚酮和环己酮;环酯类如 γ -丁内酯等。这些溶剂可以单独使用或两种或更多种结合使用。

[0166] 将被涂在基底上并然后干燥的抗蚀剂薄膜经曝光构图,然后通过热处理来促进解封反应,随后用碱性显影剂显影。在此所用的碱性显影剂可以是本领域中使用的各种碱性水溶液中的任何一种,并且通常经常使用的是四甲基氢氧化铵或(2-羟乙基)三甲基氢氧化铵(通常称作“胆碱”)的水溶液。

[0167] 应该理解,在此公开的实施方案是所有方面的实例而不是限制。本发明的范围不是由上述描述所确定的,而是由所附的权利要求确定的,并且本发明范围包括与权利要求等价含义和范围的所有变化。

[0168] 本发明可以通过实施例更具体地进行描述,但应理解为该实施例不是为了限制本发明的范围。除非另有说明,用于表示以下实施例和对比例中所用的任何组分的含量和任何材料的数量的“%”和“份”都是以重量为基础。以下实施例中所用的任何材料的重均分子量是使用苯乙烯作为标准参照物通过凝胶渗透色谱法 [HLC-8120GPC 型,柱(三柱): TSKgel 多孔 HXL-M,溶剂:四氢呋喃,由 TOSOH CORPORATION 制造] 来测定得到的值。化合物的结构是用 NMR(GX-270 型,或 EX-270 型,由 JEOL LTD 制造)和质谱(液相色谱:1100 型,由 AGILENT TECHNOLOGIES LTD. 制造,质谱:LC/MSD 型或 LC/MSD TOF 型,由 AGILENT TECHNOLOGIES LTD. 制造)来确定的。

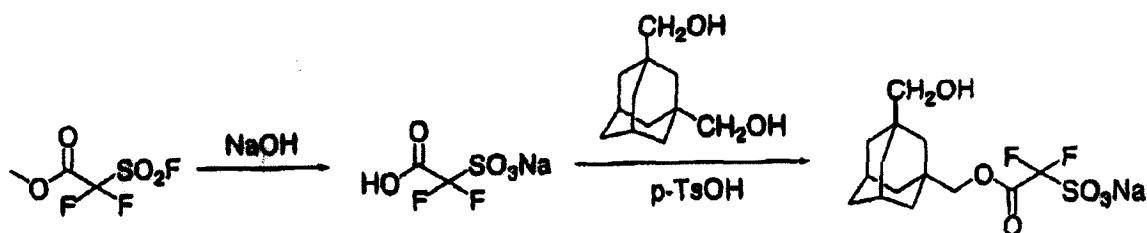
[0169] 实施例 1

[0170] (1-((3-羟基甲基金刚烷基)甲氧基羰基)-二氟甲磺酸三苯基砵的合成)

[0171] (1) 在冰浴中,将 230 份 30% 的氢氧化钠水溶液加到 100 份二氟(氟代磺酰)乙酸甲酯和 250 份离子交换水的混合物中。将该添加过的混合物加热并在 100°C 下回流 3 个小时。冷却之后,用 88 份浓盐酸中和冷却了的混合物并且浓缩得到 164.8 份二氟磺基乙酸钠 (sodium difluorosulfoacetate) (含有无机盐,纯度:62.6%)。

[0172] (2) 将 2.5 份二氟磺基乙酸钠(纯度:62.6%)、3.1 份 1,3-金刚烷二甲醇和 62 份二氯乙烷装入容器中,向其中加入 1.5 份对甲苯磺酸 (p-TsOH),并且将该混合物回流 5 个小时。浓缩该混合物除去二氯乙烷之后,向其中加入 100 份乙腈,并且搅拌该添加过的混合物。将搅拌后的混合物过滤并且浓缩得到 3.5 份二氟磺基乙酸 3-羟基甲基-1-金刚烷基甲酯的钠盐。

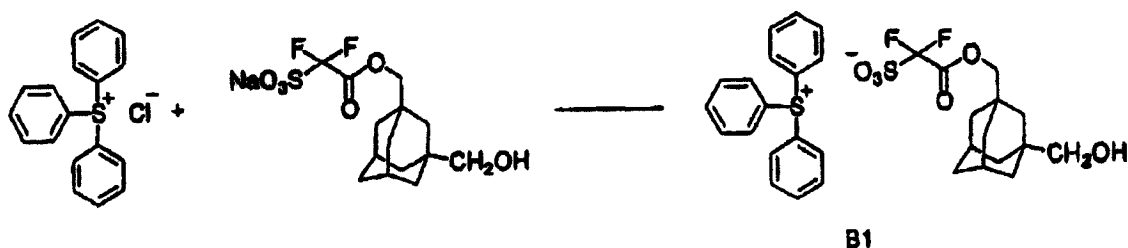
[0173]



[0174] 二氟磺基乙酸 3-羟甲基-1-金刚烷基甲基酯的钠盐的 $^1\text{H-NMR}$ 数据 (二甲基亚砷 $-d_6$, 内标: 四甲基硅烷): δ (ppm) 1.22-1.53(m, 12H); 1.98(s, 2H); 2.98(d, 2H); 3.82(s, 2H); 4.35(t, 1H)

[0175] (3) 将 3.5 份在 (2) 中得到的二氟磺基乙酸 3-羟甲基-1-金刚烷基甲基酯的钠盐溶解在 35 份乙腈中。将 2.8 份氯化三苯基铈和 28 份离子交换水加到该溶液中。搅拌 15 个小时之后, 浓缩搅拌后的混合物并且用 100 份氯仿萃取 2 次。混合有机层并用离子交换水洗涤。将得到的有机层进行浓缩。用各 50 份叔丁基甲基醚和 50 份乙酸乙酯洗涤该浓缩物, 并且将各溶剂倾出。然后将 200 份乙酸乙酯加入到洗涤后的浓缩物中, 搅拌混合物得到一种溶液, 并且过滤该溶液。浓缩过滤后的溶液得到 0.5 份浅黄色油状形式的 1-((3-羟基金刚烷基)甲氧基羰基)-二氟甲磺酸三苯基铈, 称其为酸产生剂 B1。

[0176]



[0177] B1 的 $^1\text{H-NMR}$ 数据 (二甲基亚砷 $-d_6$, 内标: 四甲基硅烷): δ (ppm) 1.22-1.53(m, 12H); 1.98(s, 2H); 2.98(d, 2H); 3.82(s, 2H); 4.35(t, 1H); 7.74-7.88(m, 15H)

[0178] MS(ESI(+)) 谱): $M+263.0$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+$ = 263.09)

[0179] MS(ESI(-)) 谱): $M-353.0$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_2\text{O}_6\text{S}^-$ = 353.09)

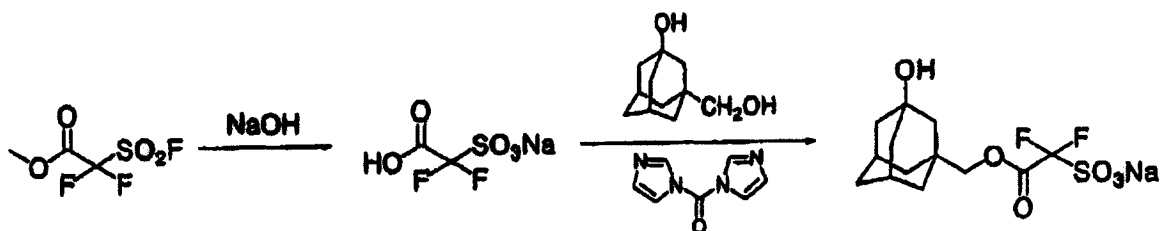
[0180] 实施例 2

[0181] (1-((3-羟基金刚烷基)甲氧基羰基)-二氟甲磺酸三苯基铈的合成)

[0182] (1) 在冰浴中, 将 230 份 30% 的氢氧化钠水溶液加到 100 份二氟(氟代磺酰)乙酸甲酯和 250 份离子交换水的混合物中。将该添加过的混合物加热并在 100°C 下回流 3 个小时。冷却之后, 用 88 份浓盐酸中和冷却了的混合物并浓缩得到 164.4 份二氟磺基乙酸钠 (含有无机盐, 纯度: 62.7%)。

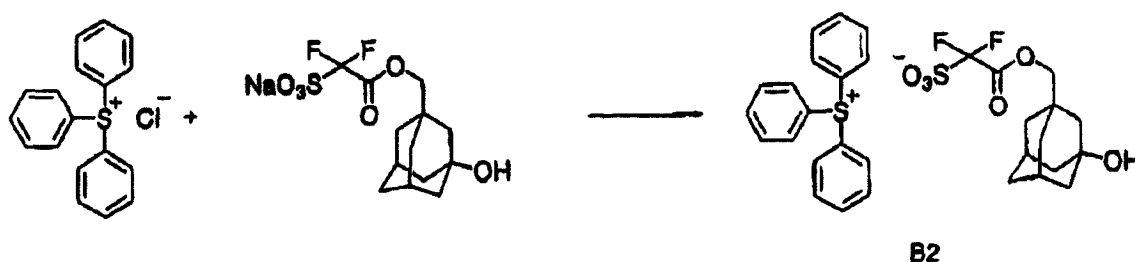
[0183] (2) 将 1.0 份 1,1'-羰基二咪唑加入到 1.9 份二氟磺基乙酸钠 (纯度: 62.7%) 和 9.5 份 N,N-二甲基甲酰胺的混合物中, 并将该添加过的混合物搅拌 2 个小时得到溶液 (称其为溶液 A)。将 0.2 份氢化钠加入到 1.1 份 3-羟基金刚烷基甲醇与 5.5 份 N,N-二甲基甲酰胺的混合物中, 并将该添加过的混合物搅拌 2 个小时得到溶液 (称其为溶液 B)。将溶液 A 加入到溶液 B 中, 搅拌混合物 15 个小时得到二氟磺基乙酸 3-羟基-1-金刚烷基甲基酯的钠盐溶液。将二氟磺基乙酸 3-羟基-1-金刚烷基甲基酯的钠盐溶液用于下个步骤而不需要进一步的分离或纯化。

[0184]



[0185] (3) 将 17.2 份氯仿和 2.9 份 14.8% 的氯化三苯基砷的水溶液加入到 (2) 中得到的二氟磺基乙酸 3-羟基-1-金刚烷基甲基酯的钠盐溶液中。搅拌 15 个小时后,将得到的反应混合物进行相分离,并且用 6.5 份氯仿萃取水层。合并有机层并用离子交换水洗涤。浓缩洗涤后的有机层。将 5.0 份叔丁基甲基醚加入到浓缩物中。搅拌混合物并且过滤得到 0.2 份白色固体形式的 1-((3-羟基金刚烷基)甲氧基羰基)-二氟甲磺酸三苯基砷,称其为酸产生剂 B2。

[0186]



B2

[0187] B2 的 $^1\text{H-NMR}$ 数据 (二甲基亚砷 $-d_6$, 内标:四甲基硅烷): δ (ppm) 1.38-1.51 (m, 12H); 2.07 (s, 2H); 3.85 (s, 2H); 4.41 (s, 1H); 7.75-7.89 (m, 15H)

[0188] MS (ESI(+)) 谱): $M+263.07$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+$ = 263.09)

[0189] MS (ESI(-)) 谱): $M-339.10$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_6\text{S}^-$ = 339.07)

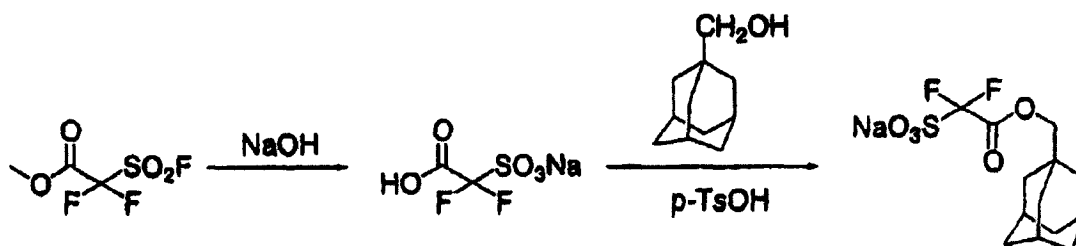
[0190] 参考例 1

[0191] (1-金刚烷基甲氧基羰基二氟甲磺酸三苯基砷的合成)

[0192] (1) 在冰浴中,将 230 份 30% 的氢氧化钠水溶液加到 100 份二氟(氟代磺酰)乙酸甲酯和 250 份离子交换水组成的混合物中。将该添加过的混合物加热并在 100°C 下回流 3 个小时。冷却之后,用 88 份浓盐酸中和冷却了的混合物并且浓缩得到 164.8 份二氟磺基乙酸钠(含有无机盐,纯度:62.6%)。

[0193] (2) 将 39.4 份二氟磺基乙酸钠(纯度:62.6%)、21.0 份 1-金刚烷甲醇和 200 份二氯乙烷装入容器中,向其中加入 24.0 份对甲苯磺酸,并且将混合物回流 7 个小时。将混合物浓缩除去二氯乙烷之后,向其中加入 250 份叔丁基甲基醚,并搅拌该添加过的混合物。将搅拌后的混合物过滤得到固体。将 250 份乙腈加入到该固体中。搅拌该混合物并过滤。浓缩滤液得到 32.8 份二氟磺基乙酸 1-金刚烷基甲基酯的钠盐。

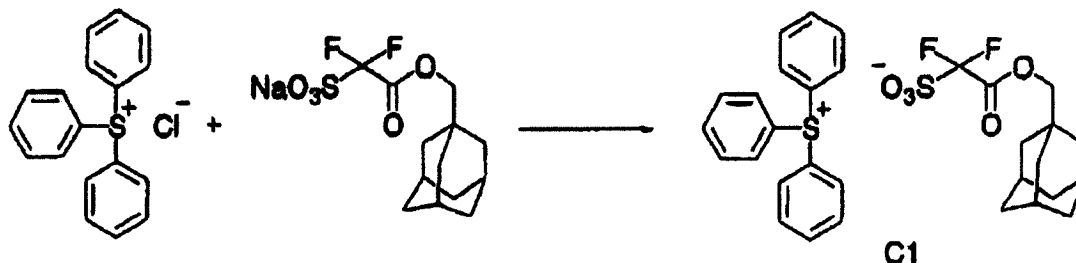
[0194]



[0195] (3) 将 32.8 份在 (2) 中得到的二氟磺基乙酸 1-金刚烷基甲基酯的钠盐溶解在 100

份离子交换水中。将 28.3 份氯化三苯基铈和 140 份甲醇加到该溶液中。搅拌 15 个小时之后，浓缩搅拌后的混合物并且用 200 份氯仿萃取 2 次。混合有机层并用离子交换水洗涤。浓缩得到的有机层。将 300 份叔丁基甲基醚加入到上述浓缩物中，搅拌该混合物并过滤得到固体。减压干燥固体得到 39.7 份白色结晶形式的 1-金刚烷基甲氧基羰基二氟甲磺酸三苯基铈，称其为酸产生剂 C1。

[0196]



[0197] $^1\text{H-NMR}$ (二甲基亚砜- d_6 , 内标:四甲基硅烷):d(ppm) 1.52(d,6H);1.63(dd,6H);1.93(s,3H);3.81(s,2H);7.76-7.90(m,15H)

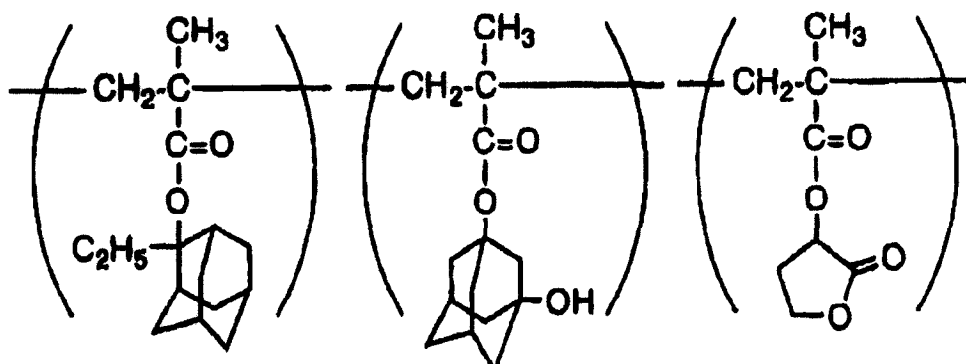
[0198] MS(ESI(+))谱):M+263.2($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+$ = 263.09)

[0199] C1 的 MS(ESI(-))谱):M-323.0($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^-$ = 323.08)

[0200] 树脂合成实施例 1(树脂 A1 的合成)

[0201] 以摩尔比为 5:2.5:2.5(20.0 份:9.5 份:7.3 份)加入甲基丙烯酸 2-乙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯和 α -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯以及加入基于所有单体重量两倍的甲基异丁基酮来制备溶液。向该溶液中加入基于所有单体摩尔量的 2 摩尔%比例的偶氮二异丁腈作为引发剂,并将该混合物在 80°C 下加热约 8 个小时。然后,将反应溶液倾倒在大量的庚烷中来生成沉淀,并且重复这个操作三次来进行纯化。结果,得到重均分子量约为 9,200 的共聚物。这称为树脂 A1。

[0202]



[0203] 实施例 1 至 2 和对比例 1 至 2

[0204] 将以下的组分混合并溶解,而且用孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 的氟树脂过滤器进行过滤来制备抗蚀剂液体。

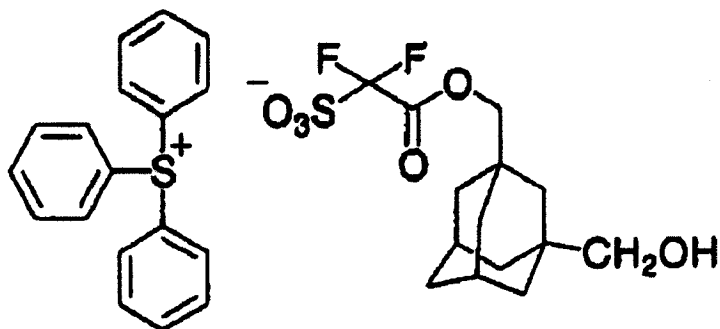
[0205] 〈树脂〉

[0206] 树脂 A1 :10 份

[0207] 〈酸产生剂〉

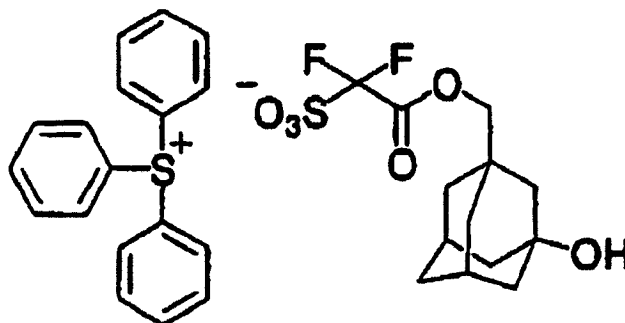
[0208] 酸产生剂 B1 :0.27 份

[0209]



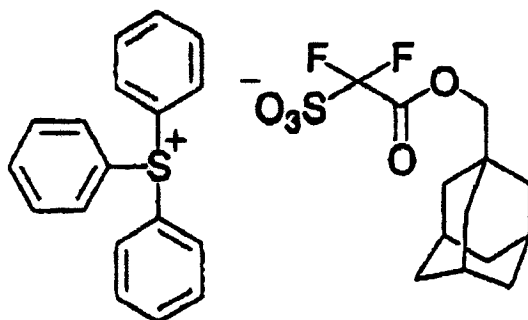
[0210] 酸产生剂 B2 :0.27 份

[0211]



[0212] 酸产生剂 C1 :0.26 份

[0213]



[0214] 酸产生剂 C2 :全氟代丁磺酸三苯基铈 0.25 份

[0215] 上述实施例中所用的种类列在表 1 中

[0216] 〈猝灭剂〉

[0217] 猝灭剂 Q1 :2,6-二异丙基苯胺 0.0325 份

[0218] 〈溶剂〉

[0219] 溶剂 Y1 :丙二醇单甲醚乙酸酯 51.5 份

[0220] 2-庚酮 35.0

[0221] γ -丁内酯 3.5 份

[0222] 在每个硅晶片上都涂敷上从 Brewer Co. 得到的有机抗反射涂层组合物“ARC-29A-8”,然后在 215°C 下烘焙 60 秒以形成厚度为 780 埃的有机抗反射涂层。将每个如上制备的抗蚀剂液体旋涂在抗反射涂层上,以使得到的薄膜干燥之后厚度为 0.25 μm 。在温度为 130°C 下将每一个这样涂敷有对应抗蚀剂液体的硅晶片在直接热平板上预烘焙 60 秒。用 ArF 受激准分子分档器(由 Nikon Corporation 制造的“NSR ArF”, NA = 0.55, 2/3 环形),将这样形成的每个具有相应抗蚀剂薄膜的晶片用逐步改变的曝光量来进行线条和

空隙图案 (line andspace pattern) 曝光。

[0223] 曝光之后,将每个硅晶片在 130℃ 温度下的热平板进行 60 秒的曝光后烘焙,然后用 2.38wt% 的四甲基氢氧化铵的水溶液进行搅拌显影 (paddleddevelopment) 60 秒。

[0224] 用扫描电子显微镜观察显影后在有机抗反射涂层基底上显影的每一个暗场图案,其结果显示在表 1 中。在此所用的术语“暗场图案”的含义是由穿过标线片曝光和显影得到的图案,所述标线片包括铬基表面(光屏蔽部分)和在铬表面上形成并彼此排列成行的线状玻璃层(光透过部分)。因此暗场图案使得在曝光和显影之后,围绕着线条和空隙图案的抗蚀剂层残留在基底上。

[0225] 分辨率

[0226] 它表示为空隙图案的最小尺寸,在有效灵敏度的曝光量下,它给出经线条图案分开的空隙图案。在此,有效灵敏度表示为通过 0.13 μm 的线条和空隙图案掩膜曝光并显影后,线条图案(光屏蔽部分)和空隙图案(光透射层)变为 1:1 的曝光量。

[0227] 轮廓 T/B

[0228] 它表示为在 0.13 μm 线条和空隙图案的线条部分中顶边长度(称其为 T)与底边长度(称其为 B)之间的比率。该比率越接近 1,抗蚀剂图案的轮廓越好。

[0229] 表 1

[0230]

编号	酸产生剂	分辨率 (μm)	轮廓 T/B
实施例 1	B1	0.12	1.00
实施例 2	B2	0.12	0.95
对比例 1	C1	0.13	0.83
对比例 2	C2	0.13	0.71

[0231] 从表 1 可以明显看出本发明组合物在分辨率和图案轮廓方面都提供了更好的抗蚀图。

[0232] 盐 (I) 适宜作为化学放大型正性抗蚀剂组合物的酸产生剂。本发明组合物在分辨率和图案轮廓方面都提供了极好的抗蚀图,并且尤其适宜于 ArF 受激准分子激光光刻蚀、KrF 受激准分子激光光刻蚀和 ArF 浸渍光刻蚀。