

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480026226.3

[51] Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01)
C08F 232/00 (2006.01)
C08F 2/32 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 11 月 1 日

[11] 公开号 CN 1856741A

[22] 申请日 2004.9.22

[21] 申请号 200480026226.3

[30] 优先权

[32] 2003.9.23 [33] US [31] 60/505,077

[86] 国际申请 PCT/US2004/031247 2004.9.22

[87] 国际公布 WO2005/031462 英 2005.4.7

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.13

[71] 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 A·E·费林 M·菲德

F·L·查特三世

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 6 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

低多分散性可光成像的聚合物、光致抗蚀剂和
微版印刷术

[57] 摘要

本发明涉及可用于光成像的低多分散性共聚物和光致抗蚀剂组合物，还涉及使用这些组合物的光成像法。本发明的低多分散性共聚物使用 RAFT (可逆加成裂解链转移) 聚合之类的受控自由基聚合 (CRP) 技术制备。

1. 一种低多分散性共聚物，该共聚物包含：

- a. 源自丙烯酸类单体的重复单元；
- b. 源自不饱和多环单体的重复单元；
- c. 选自氟代醇、保护的氟代醇和保护的酸基的官能团；

其中所述低多分散性共聚物中至少40摩尔%的重复单元源自丙烯酸类单体。

2. 如权利要求1所述的低多分散性共聚物，其特征在于，所述丙烯酸类单体是 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ ；

R' 是H、F、含有1-5个碳原子的烷基或者含有1-5个碳原子的氟代烷基；

R'' 是 C_1 - C_{20} 无环脂族基；任选包含至少一个羟基官能团的 C_5 - C_{50} 多环烷基；或化学式为 $-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-[\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-\text{OH}$ 的官能团；

$m=0, 1, 2, 3, 4$ 或 5 ；

R^1 和 R^2 独立地为 C_1 - C_6 烷基；醚氧取代的 C_1 - C_6 烷基；或 R^1 和 R^2 结合起来形成任选地被醚氧取代的3元至8元的环，条件是与 R^1 和 R^2 相连的碳原子不在桥头位置；

R^3 和 R^4 独立地为氢、 C_1 - C_6 烷基；醚氧取代的 C_1 - C_6 烷基；或 R^3 和 R^4 结合起来形成任选地被醚氧取代的3元至8元的环；

R^5 和 R^6 独立地为氢、 C_1 - C_6 烷基；醚氧取代的 C_1 - C_6 烷基；或 R^5 和 R^6 结合起来形成任选地被醚氧取代的3元至8元的环；或者

当与 R^1 和 R^2 相连的碳原子不在桥头位置时， R^1 和 R^5 结合起来与 $-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m-$ 形成4元至8元的环。

3. 如权利要求1所述的低多分散性共聚物，其特征在于，所述丙烯酸类单体是 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}'''$ ， R''' 是 C_1 - C_{25} 烷基，可以任选地被一个或多个羟基、卤素、醚氧、酯或酮羰基取代。

4. 如权利要求1所述的低多分散性共聚物，其特征在于，所述丙烯酸类单体选自MAdA、HAdA、PinAc和PinMAc。

5. 如权利要求1所述的低多分散性共聚物，其特征在于，所述源自不饱和多环单体的重复单元包含氟代醇官能团或保护的氟代醇官能团。

6. 如权利要求1所述的低多分散性共聚物，其特征在于，所述源自不饱和多环

单体的重复单元包含氟代醇官能团 $-X_r(\text{CH}_2)_q\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OH}$ ，或保护的氟代醇官能团 $-X_r(\text{CH}_2)_q\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}_a$ ，式中， R_f 和 R_f' 相同或不同，为1-10个碳原子的氟代烷基，或者连接在一起为 $(\text{CF}_2)_n$ ；

n 是2-10的整数；

X 选自S、O、N和P；

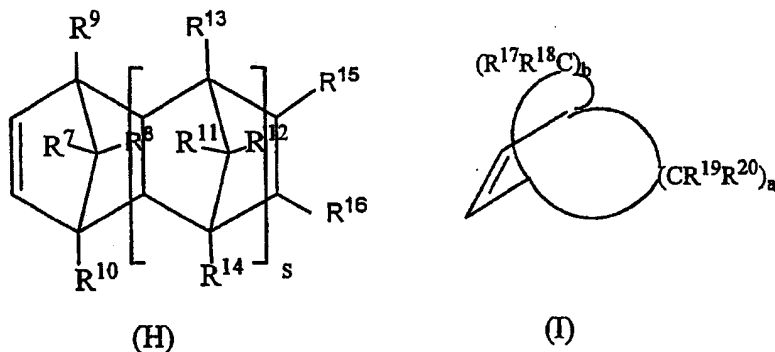
$q=0$ 且 $r=0$ ，或者 $q=1$ 且 $r=0$ 或1。

7. 如权利要求1所述的低多分散性共聚物，其特征在于，所述不饱和多环单体是NB-F-OH。

8. 如权利要求1所述的低多分散性共聚物，该共聚物还包含氟代烯烃。

9. 如权利要求7所述的低多分散性共聚物，其特征在于，所述氟代烯烃是四氟乙烯。

10. 如权利要求1所述的低多分散性共聚物，其特征在于，所述不饱和多环单体选自(H)和(I)，



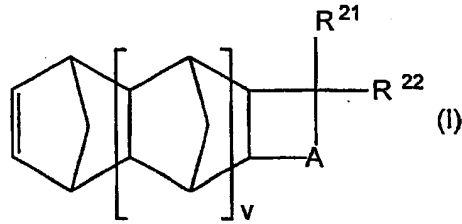
式中：

s 是0、1或2；

a 和 b 各自为1、2或3，只是当 b 为2时， a 不为1，或者反之亦然；

R^7 - R^{16} 和 R^{17} - R^{20} 相同或不同，各自表示氢原子、卤原子、羧基、羧酸 C_3 - C_{14} 仲烷基酯或叔烷基酯、烃基或取代的烃基。

11. 如权利要求1所述的低多分散性共聚物，其特征在于，所述不饱和多环单体由结构I表示：



$v=0, 1, \text{或} 2$;

A是O(氧)或 NR^{27} ;

R^{27} 选自H; $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基或烷氧基, 这些基团任选地被卤素或醚氧取代; $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基; Y; $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^{28}$; R^{29}Y ; 和 OR^{29}Y ;

R^{28} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基;

R^{29} 是任选被卤素或醚氧取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 亚烷基;

Y是 COZ' 或 $\text{SO}_2\text{Z}'$;

Z'是OH, 卤素, R^{30} 或 OR^{30} ;

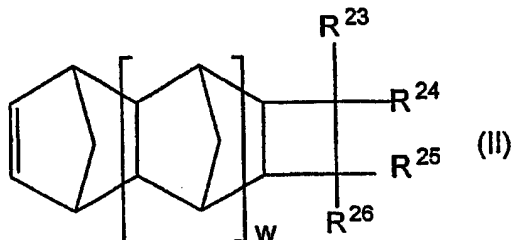
R^{30} 是任选地被卤素或醚氧取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基; 或 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基;

R_f 和 R_f' 是相同的或不同的1-10个碳原子的氟代烷基, 或者结合起来为 $(\text{CF}_2)_n$, 式中n为2-10;

R^{21} 和 R^{22} 独立地选自H; 卤素; 任选地被卤素或醚氧取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基或烷氧基; $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基; Y; $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^{28}$; R^{29}Y ; 和 OR^{29}Y ; 或者

R^{21} 和 R^{22} 结合起来为 $=\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')$ 或 $\text{C}_2\text{-C}_9$ 亚烷基, 它们任选地被卤素取代或结合醚氧。

12. 如权利要求1所述的低多分散性共聚物, 其特征在于, 所述不饱和多环单体由结构II表示:



$w=0, 1 \text{或} 2$;

R^{23} , R^{24} 和 R^{25} 独立选自H; 卤素; 任选地被卤素或醚氧取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基或烷氧基; $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基; Y; $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^{28}$; R^{29}Y ; 和 OR^{29}Y ; 或

R^{24} 和 R^{25} 结合起来为双键部分;

R^{26} 为氢或对酸不稳定的保护基;

R^{28} 是 C_1 - C_{10} 烷基;

R^{29} 是任选地被卤素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 亚烷基;

Y是 COZ' 或 SO_2Z' ;

Z'是OH, 卤素, R^{30} 或 OR^{30} ;

R^{30} 是任选地被卤素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 烷基; 或 C_6 - C_{20} 芳基;

R_f 和 R_f' 是相同或不同的1-10个碳原子的氟代烷基, 或者结合起来为 $(CF_2)_n$, 其中 $n=2-10$ 。

13. 一种光致抗蚀剂, 该光致抗蚀剂包含:

a. 光活性组分;

b. 包含以下组分的低多分散性共聚物:

i. 源自丙烯酸类单体的重复单元;

ii. 源自不饱和多环单体的重复单元;

iii. 选自氟代醇、保护的氟代醇基和保护的酸基的官能团;

其中所述低多分散性共聚物中至少40摩尔%的重复单元源自丙烯酸类单体。

14. 如权利要求13所述的光致抗蚀剂, 其特征在于, 所述低多分散性共聚物还包含氟代烯烃。

15. 如权利要求14所述的光致抗蚀剂, 其特征在于, 所述氟代烯烃是四氟乙烯。

16. 一种形成涂布的基片的方法, 该方法包括:

A. 用包含以下组分的混合物涂布基片:

1. 低多分散性共聚物, 该共聚物包含:

a. 源自丙烯酸类单体的重复单元;

b. 源自不饱和多环单体的重复单元;

c. 选自氟代醇、保护的氟代醇基和保护的酸基的官能团;

其中所述低多分散性共聚物中至少40摩尔%的重复单元源自丙烯酸类单体;

2. 光活性组分;

3. 溶剂;

B. 蒸发溶剂。

17. 如权利要求16所述的方法，其特征在于，所述低多分散性共聚物还包含氟代烯烃。

18. 如权利要求17所述的方法，其特征在于，所述氟代烯烃是四氟乙烯。

19. 一种在基片上形成光致抗蚀剂图像的方法，该方法包括：

A. 在基片上形成光致抗蚀剂层，该光致抗蚀剂包含：

1. 光活性组分；

2. 包含以下组分的低多分散性共聚物：

a. 源自丙烯酸类单体的重复单元；

b. 源自不饱和多环单体的重复单元；

c. 选自氟代醇、保护的氟代醇基和保护的酸基的官能团；

其中所述低多分散性共聚物中至少40摩尔%的重复单元源自丙烯酸类单体；

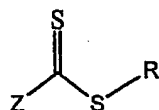
B. 使光致抗蚀剂层以图像方式受到光化辐射，形成成像的区域和未成像的区域；

C. 对曝过光的具有成像的区域和未成像区域的光致抗蚀剂层进行显影，在基片上形成光致抗蚀剂图像。

20. 如权利要求19所述的方法，其特征在于，所述低多分散性共聚物还包含氟代烯烃。

21. 如权利要求20所述的方法，其特征在于，所述氟代烯烃是四氟乙烯。

22. 一种制备低多分散性聚合物的方法，该方法包括在自由基源和链转移剂的存在下，使包含至少一种丙烯酸类单体、至少一种不饱和多环单体的单体混合物聚合，来制备其中至少40摩尔%的重复单元源自丙烯酸类单体的共聚物，其中所述单体混合物中至少一种单体包含氟代醇、保护的氟代醇或保护的酸基，所述链转移剂的传递常数为0.1-5000，所述链转移剂具有以下结构：



式中：R=烷基、链烯基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基、碳环或杂环、烷硫基、烷氧基或二烷基氨基；Z=H、烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基、碳环或杂环、烷硫基、芳硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、羧基、酰氧基、氨基甲酰基、

氰基、二烷基-或二芳基膦酸基，或二烷基-或二芳基-次膦酸基。

23. 如权利要求22所述的方法，其特征在于，所述单体混合物还包含氟代烯烃。

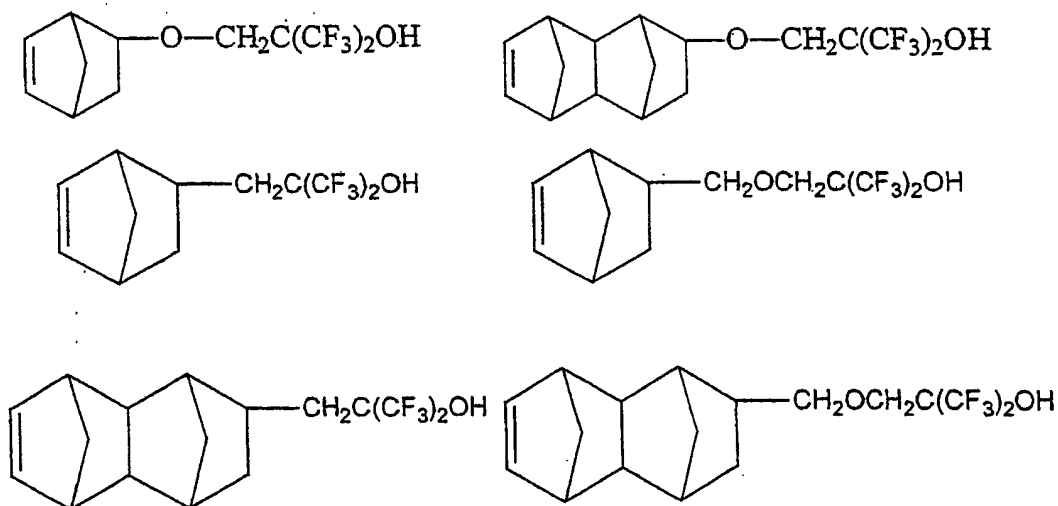
24. 如权利要求23所述的方法，其特征在于，所述氟代烯烃是四氟乙烯。

25. 如权利要求22所述的方法，其特征在于，Z是烷硫基。

26. 如权利要求22所述的方法，其特征在于，所述链转移剂是S-氰基甲基-S-十二烷基三硫代碳酸酯或4-氰基-4-(十二烷基硫基硫代羰基)硫基戊酸。

27. 如权利要求22所述的方法，其特征在于，所述丙烯酸类单体选自MAdA、HAdA、PinAc和PinMAc。

28. 如权利要求22所述的方法，其特征在于，所述不饱和多环单体选自：



29. 如权利要求22所述的方法，其特征在于，所述不饱和多环单体是NB-F-OH。

30. 一种低多分散性共聚物，其用权利要求22所述的方法制得。

31. 一种涂布的基片，其用权利要求16所述的方法制得。

32. 一种基片上的光致抗蚀剂图像，其由权利要求19所述的方法制得。

低多分散性可光成像的聚合物、光致抗蚀剂和微版印刷术

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及可用于光成像的低多分散性共聚物和光致抗蚀剂组合物，还涉及使用这些组合物的光成像法。本发明的低多分散性共聚物使用RAFT(可逆加成裂解链转移)聚合之类的受控自由基聚合(CRP)技术制备。

2. 相关技术说明

聚合物产物可以用作成像和光敏体系，尤其是光成像体系中的组分。在这种体系中，紫外光(UV)或其它电磁辐射照射在包含光活性组分的材料上，在所述材料中引起物理或化学变化。由此形成有用的图像或潜像，它们可加工成用于半导体器件制造的有用的图像。

为了在半导体器件中以亚微米级使细部成像，需要使用远紫外或极远紫外(UV)的电磁辐射。在248nm曝光的光刻法是目前商业采用的方法，目前正在将使用193nm曝光的光刻法引入设计标准等于和小于0.13微米的微电子制造中。0.07微米或以下设计标准可能需要使用157nm曝光的光刻法。

在WO 00/67072中已经揭示了包含具有氟代醇官能团的共聚物的光致抗蚀剂。

在U.S.3,444,148和JP62186907A2中已经报道了氟代醇单体和其它共聚单体的共聚物。这些专利涉及膜或者其它非光敏薄膜或纤维，并未讲述氟代醇共聚单体在光敏层(例如，抗蚀剂)中的应用。

对开发可预计地控制制备具有所需特定结构和分子量的聚合物的聚合方法的关注也在增大。达到这种结果的一种方法是通过“活性聚合”法。与常规聚合方法制得的聚合物相比，这种方法能够更高程度地控制合成具有可预计的清晰的结构、而且分子量具有窄分散性的聚合物。

已经揭示了使用RAFT(可逆加成裂解链转移)聚合法，由丙烯酸类单体、苯乙烯类单体和选择的其它乙烯基单体制备低多分散性聚合物(WO 98/01478、WO

99/31144和EP 0910,587)。这些由RAFT得到的聚合物的应用领域包括成像和电子方面(例如光致抗蚀剂)。

T. Y. Lee等(Advances in Resist Technology and Processing XX, Theodore H. Fedynyshyn编, Proceedings of SPIE, 2003年第5039卷(2003), 第548-557页)揭示了使用RAFT法制备丙烯酸酯三元共聚物。他们还揭示了使用受控自由基聚合(CRP)法使氟化降冰片烯与降冰片烯共聚, 以及将降冰片烯与丙烯酸酯的共聚用于157nm光致抗蚀剂。除去一个例子以外, 其它所有的例子中聚合物的收率都很低, 而且其分子量都很低($M_n < 3700$)。

仍然需要由在157-248 nm具有高透明度, 而且具有高分辨率、能够制造特征尺寸越来越小的电子部件的光致抗蚀剂。

发明概述

本发明提供一种包含以下组分的低多分散性共聚物:

- a. 源自丙烯酸类单体的重复单元;
- b. 源自不饱和多环单体的重复单元;
- c. 选自氟代醇、保护的氟代醇基和保护的酸基的官能团; 以及任选的
- d. 源自氟代烯烃的重复单元,

其中所述低多分散性共聚物中至少40摩尔%的重复单元源自丙烯酸类单体。

在第二方面, 本发明还提供了一种包含以下组分的光致抗蚀剂:

- a. 光活性组分;
- b. 包含以下组分的低多分散性共聚物:
 - i. 源自丙烯酸类单体的重复单元;
 - ii. 源自不饱和多环单体的重复单元;
 - iii. 选自氟代醇、保护的氟代醇基和保护的酸基的官能团; 以及任选的
 - iv. 源自氟代烯烃的重复单元,

其中所述低多分散性共聚物中至少40摩尔%的重复单元源自丙烯酸类单体。

在第三方面, 本发明提供一种形成涂布的基片的方法, 该方法包括:

- A. 用包含以下组分的混合物涂布基片:
 1. 低多分散性共聚物, 该共聚物包含:

- a. 源自丙烯酸类单体的重复单元；
- b. 源自不饱和多环单体的重复单元；
- c. 选自氟代醇、保护的氟代醇基和保护的酸基的官能团；以及任选的
- d. 源自氟代烯烃的重复单元，

其中所述低多分散性共聚物中至少40摩尔%的重复单元源自丙烯酸类单体；

2.光活性组分；

3. 溶剂；

B. 蒸发溶剂。

在第四方面，本发明提供一种在基片上形成光致抗蚀剂图像的方法，该方法包括：

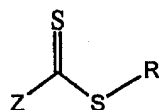
a. 在基片上形成光致抗蚀剂层，该光致抗蚀剂包含本发明的低多分散性共聚物和光活性组分；

b. 使光致抗蚀剂层以图像方式受到光化辐射，形成成像的区域和未成像的区域；

c. 对曝过光的具有成像的区域和未成像区域的光致抗蚀剂层进行显影，在基片上形成光致抗蚀剂图像。

本发明还提供通过本发明涂布和成像方法制造的涂布的和/或成像的基片。

本发明还提供一种制备低多分散性聚合物的方法，该方法包括在自由基源和链转移剂的存在下，使包含至少一种丙烯酸类单体、至少一种不饱和多环单体以及任选的一种或多种氟代烯烃的单体混合物聚合，来制备其中至少40摩尔%的重复单元源自丙烯酸类单体的共聚物，其中所述单体混合物中至少一种单体包含氟代醇、保护的氟代醇或保护的酸基，所述链转移剂的传递常数（transfer constant）为0.1-500，所述链转移剂具有以下结构：



式中：R=烷基、链烯基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基、碳环或杂环、烷硫基、烷氧基或二烷基氨基；Z=H、烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基、碳环或杂环、烷硫基、芳硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、羧基、酰氧基、氨基甲酰基、

氰基、二烷基或二芳基膦酸基，或二烷基或二芳基次膦酸基。

本发明还涉及由本发明聚合方法制备的聚合物。

发明详述

在本发明中，低多分散性聚合物是指多分散性明显小于常规自由基聚合制备的聚合物的聚合物。在常规的自由基聚合中，在低单体转化率(即转化率为0.1%至10%)下形成的聚合物的多分散性通常为1.5-2.0，在较高转化率(即转化率为10-100%)下基本上更大(2-10)。优选的是聚合物在大于10%的转化率下多分散性为1.05-2.0；更优选在高转化率下多分散性为1.05-1.3。

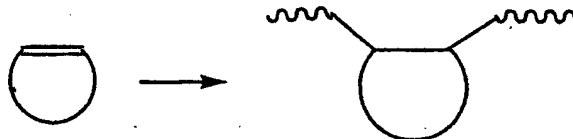
该聚合体系的一个优点在于，通过控制反应化学计量比和单体转化为聚合物的转化程度，该方法能够在各种单体和反应条件下制得预定分子量和窄分子量分布的聚合物。

氟代烯烃共聚单体

本发明的低分散性共聚物任选地包含至少一种源自氟代烯烃的重复单元。合适的氟代烯烃包含2-20个碳原子，还包含至少一个与烯键式不饱和碳相连的氟原子。代表性的氟代烯烃包括，但不限于四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、全氟-(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)、全氟-(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$ ，式中 $t=1$ 或 2 ，和 $\text{R}_f'\text{OCF}=\text{CF}_2$ ，式中 R_f' 是1-10个碳原子的氟代烷基。优选的氟代烯烃是四氟乙烯。

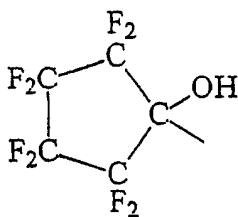
多环共聚单体

本发明的共聚物包含源自至少一种多环烯键式不饱和化合物的重复单元。该多环化合物包含至少一种如下所示的能够(通过聚合)结合在所述共聚物中的烯键式不饱和碳环或杂环。



所述多环不饱和化合物任选地包含源自氟代醇、保护的氟代醇、或保护的酸官能团的官能团。这种氟代醇基团包含氟代烷基(标为 R_f 和 R_f')，它们可以是部分或完全氟化的烷基。 R_f 和 R_f' 相同或不同，为1-10个碳原子的氟代烷基，或者连接在一起为 $(\text{CF}_2)_n$ ，其中， n 是2-10。术语“连接在一起”表示 R_f 和 R_f' 并不是分

开的不连接的氟化烷基，而是连接在一起形成环状结构，当为5元环时如下所示：



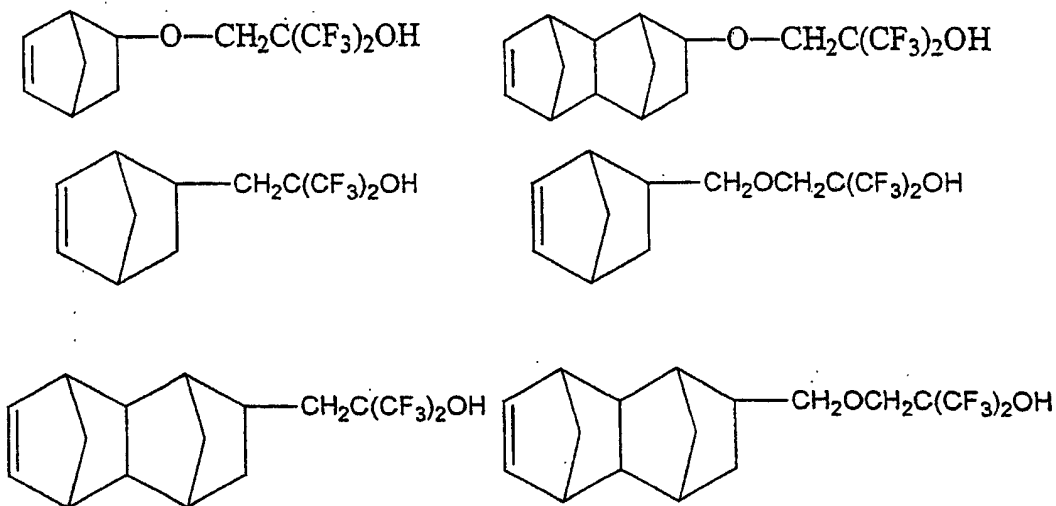
R_f 和 R_f' 必须充分氟化，使相应氟代醇官能团的羟基(-OH)具有酸性，使得在碱性介质(例如，氢氧化钠水溶液或氢氧化四烷基铵水溶液)中基本上可除去羟基质子。在氟代醇官能团中较好具有足够的氟，使羟基的pKa值为5-11。 R_f 和 R_f' 较好分别为1-5个碳原子的全氟烷基，最好是三氟甲基(CF_3)。对给定组合物而言，氟代醇基团的数量通过优化碱性显影剂水溶液中良好显影效果所需的量来确定。

较佳的是，所述低多分散性共聚物包含源自至少一种烯键式不饱和多环化合物的重复单元，所述烯键式不饱和多环化合物包含具有如下结构的氟代醇官能团：



式中， R_f 和 R_f' 相同或不同，为1-10个碳原子的氟代烷基，或者连接在一起为 $(\text{CF}_2)_n$ ； n 是2-10的整数； X 选自S、O、N和P； $q=0$ 且 $r=0$ ，或者 $q=1$ 且 $r=0$ 或1。优选的是 $r=0$ 。当 $r=1$ 时， X 较好为O(氧)。

以下列出了一些本发明范围内包含氟代醇官能团的典型多环共聚单体的说明性但是非限制性的实例：



在一个优选实施方式中，该多环氟代醇是氟代醇取代的降冰片烯，具体来说是六氟异丙醇取代的降冰片烯。NB-F-OH是最优选的多环氟代醇。

丙烯酸类单体

所述低多分散性共聚物还包含源自丙烯酸类单体、 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ 或 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}'''$ 的重复单元。

当所述丙烯酸类单体是 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}'''$ 时， R''' 是 C_1 - C_{25} 烷基，可以任选地被一个或多个羟基、卤素、醚氧、酯或酮羰基取代。 R''' 较好含有1-20个碳原子。 R''' 较好是对酸不稳定的烷基。对酸不稳定的烷基的例子包括，但不限于叔丁基和2-甲基-2-金刚烷基之类的叔烷基以及2-四氢吡喃基和2-四氢呋喃基之类的 α -取代环醚。源自烷基取代的羟甲基丙烯酸酯共聚单体的最优选重复单元是羟甲基丙烯酸叔丁酯，即 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2^t\text{Bu}$ 。

当所述的丙烯酸类单体是 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ 时， R' 是H、F、含有1-5个碳原子的烷基或者含有1-5个碳原子的氟代烷基。 R'' 是 C_1 - C_{20} 无环脂族基；或任选包含至少一个羟基的 C_5 - C_{50} 环烷基或 C_7 - C_{50} 环烷基多环烷基，或化学式为 $-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-[\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-\text{OH}$ 的官能团。优选 R' 为H。

当上述的丙烯酸类的单体是 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ 时，优选的实施方式中 R'' 为含有5-50，优选5-30个碳原子和至少一个羟基取代基的多环基。 R'' 也可以任选地被一个或多个卤素、醚氧、酯或酮羰基取代。优选的多环丙烯酸类单体包括丙烯酸羟基金刚烷酯、即 R'' 为羟基金刚烷基的 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}''$ 和丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷酯。 R'' 可以有一个或多个氟取代基。

或者， R'' 可以是具有以下化学式的官能团：



式中

$m=0, 1, 2, 3, 4$ 或 5 ；

R^1 和 R^2 独立地为 C_1 - C_6 烷基，或醚氧取代的 C_1 - C_6 烷基，或 R^1 和 R^2 结合起来形成任选地被醚氧取代的3元至8元的环，条件是与 R^1 和 R^2 相连的碳原子不在桥头位置；

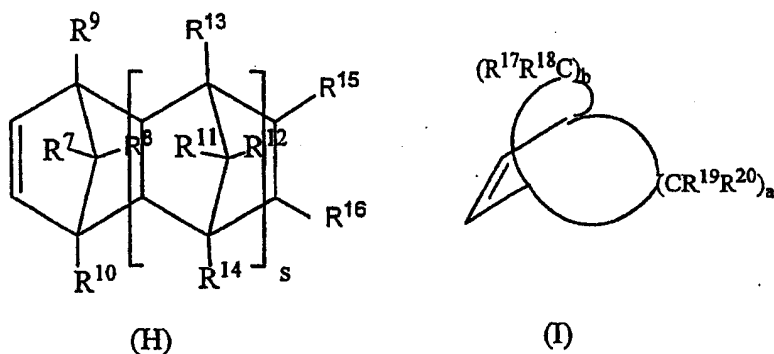
R^3 和 R^4 独立地为氢、 C_1 - C_6 烷基，或醚氧取代的 C_1 - C_6 烷基，或 R^3 和 R^4 结合起来形成任选地被醚氧取代的3元至8元的环；

R^5 和 R^6 独立地为氢、 C_1 - C_6 烷基，或醚氧取代的 C_1 - C_6 烷基，或 R^5 和 R^6 结合起来形成任选地被醚氧取代的3元至8元的环；或者

当与 R^1 和 R^2 相连的碳原子不在桥头位置时， R^1 和 R^5 结合起来与 $-[C(R^3)(R^4)]_m-$ 形成4元至8元的环。

PinAc(2-丙烯酸、2-羟基-1,1,2-三甲基丙基酯)和甲基丙烯酸酯类似物，PinMAc是优选的无环丙烯酸类单体。

所述低多分散性聚合物还可包含源自环状或多环不饱和化合物的重复单元，这些化合物包括，但不限于例如用结构式(H)和(I)表示的化合物：



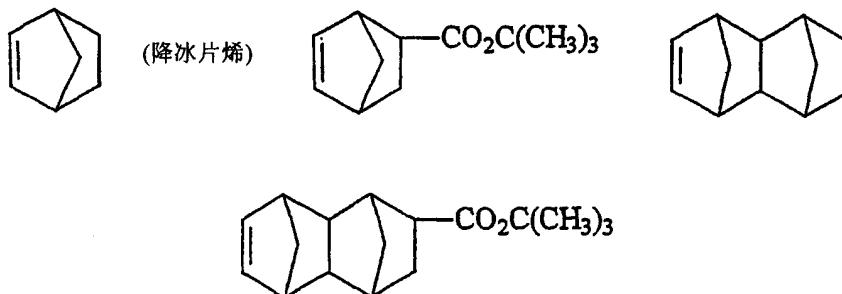
式中：

s 是0、1或2；

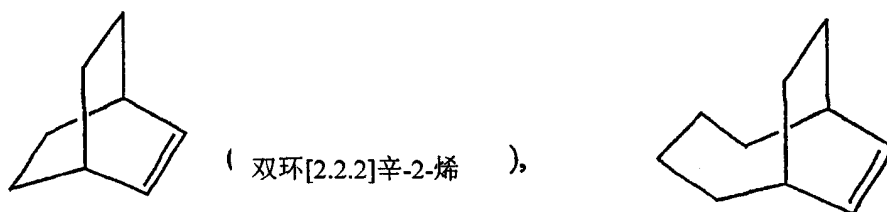
a 和 b 各自为1、2或3，只是当 b 为2时， a 不为1，当 a 为2时， b 不为1；

R^7 - R^{16} 和 R^{17} - R^{20} 相同或不同，各自表示氢原子、卤原子、羧基、羧酸 C_3 - C_{14} 仲烷基酯或叔烷基酯、烃基或取代的烃基。

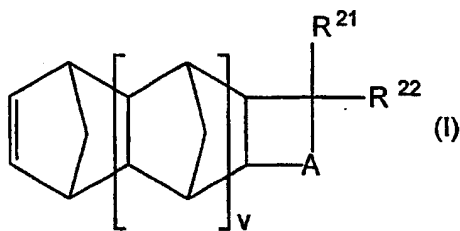
具有结构H的代表性共聚单体包括，但不限于：



用结构式I表示的代表性共聚单体包括，但不限于：



其它合适的单体包括具有结构I或II的烯键式不饱和环状化合物。结构I进一步限定为



$v=0, 1, \text{或} 2$;

A是O(氧)或 NR^{27} ;

R^{27} 选自H; $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基或烷氧基, 这些基团任选地被卤素或醚氧取代; $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基; Y; $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^{28}$; R^{29}Y ; 和 OR^{29}Y ;

R^{28} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基;

R^{29} 是任选被卤素或醚氧取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 亚烷基;

Y是 COZ' 或 $\text{SO}_2\text{Z}'$;

Z'是OH, 卤素, R^{30} 或 OR^{30} ;

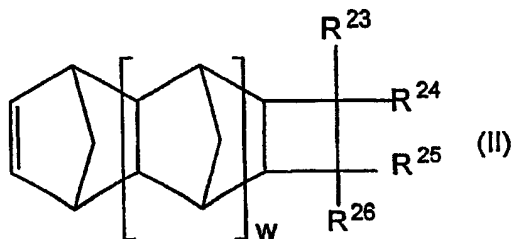
R^{30} 是任选地被卤素或醚氧取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基; 或 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基;

R_f 和 R_f' 是相同的或不同的1-10个碳原子的氟代烷基, 或者结合起来为 $(\text{CF}_2)_n$, 式中n为2-10;

R^{21} 和 R^{22} 独立地选自H; 卤素; 任选地被卤素或醚氧取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基或烷氧基; $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基; Y; $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^{28}$; R^{29}Y ; 和 OR^{29}Y ; 或者

R^{21} 和 R^{22} 结合起来为 $=\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')$ 或 $\text{C}_2\text{-C}_9$ 亚烷基, 它们任选地被卤素取代或结合醚氧。

结构II进一步限定为



$w=0, 1$ 或 2 ;

R^{23} , R^{24} 和 R^{25} 独立选自H; 卤素; 任选地被卤素或醚氧取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基; C_6 - C_{20} 芳基; Y; $C(R_f)(R'_f)OR^{28}$; $R^{29}Y$; 和 $OR^{29}Y$; 或

R^{24} 和 R^{25} 结合起来为双键部分;

R^{26} 为氢或对酸不稳定的保护基;

R^{28} 是 C_1 - C_{10} 烷基;

R^{29} 是任选地被卤素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 亚烷基;

Y是 COZ' 或 SO_2Z' ;

Z'是OH, 卤素, R^{30} 或 OR^{30} ;

R^{30} 是任选地被卤素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 烷基; 或 C_6 - C_{20} 芳基;

R_f 和 R'_f 是相同或不同的1-10个碳原子的氟代烷基, 或者结合起来为 $(CF_2)_n$, 其中 $n=2-10$ 。

起初能够提供交联, 然后可发生裂解(例如当处于强酸中时)的双官能化合物也可用作本发明共聚物中的共聚单体。加入了包含这些双官能单体的共聚物的光致抗蚀剂组合物, 可具有改进的显影性质和成像性质, 这是由于在曝光时会光化学反应产生强酸或碱, 使双官能团裂解。这使得分子量显著下降, 这可能显著改进显影和成像性质(例如改进对比度)。

RAFT聚合法

我们发现了一种新颖的自由基聚合法以及该方法制备的新颖的聚合物。该方法涉及在自由基源和至少一种特定的硫基链转移剂(CTA)的存在下使单体混合物聚合, 其中对所述CTA进行选择使聚合具有活性性质。使用这些CTA可制得具有控制的分子量和低多分散性的聚合物。

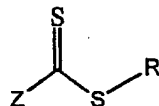
适用于本发明的硫基CTA的链传递常数为0.1-5000, 优选为1-2000, 更优选为10-500。如果CTA的链传递常数超过该范围的上限, 基本不会发生聚合; 如果低于下限, 不可能制得具有低多分散性的聚合物。

"链传递常数"表示在单体和CTA零转化率的情况下,链转移速率常数与链增长速率常数之比。如果链转移是通过加成-裂解进行的,链传递常数(k_{tr})定义如下:

$$k_{tr} = k_{add} \times \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}}$$

式中 k_{add} 是对CTA的加成速率常数, k_{-add} 和 k_{β} 分别是逆向和正向的裂解速率常数。

合适的链转移剂具有以下结构:



式中: R=烷基、链烯基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基、碳环或杂环、烷硫基、烷氧基或二烷基氨基; Z=H、烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基、碳环或杂环、烷硫基、芳硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、羧基、酰氧基、氨基甲酰基、氰基、二烷基-或二芳基膦酸基, 或二烷基-或二芳基-次膦酸基。

US 6,512,081、WO 98/01478、WO 99/31144、EP 0825,247和EP 0910,587揭示了合适的CTA的制备例子, 这些专利参考结合于本文中。合适的CTA包括二硫酯、硫代羰基硫代化合物、(1,2-苯二酰亚氨基(dicarboximido))二硫代羧酸苄酯(carbodithioate)、1-吡咯二硫代羧酸2-氰基丙-2-基酯、1-吡咯二硫代羧酸2-氰基丁-2-基酯、1-咪唑二硫代羧酸苄酯、黄原酸酯衍生物, 例如: 黄原酸O-乙基S-(1-苯基乙基)酯、黄原酸O-乙基S-(2-乙氧羰基丙-2-基酯)和黄原酸O-乙基S-(2-氰基异丙基)酯。优选的CTA包括二硫酯和三硫代碳酸酯, 特别是三硫代碳酸S-氰基甲基-S-十二烷基酯以及4-氰基-4-(十二烷基硫基(sulfanyl)硫代羰基)硫基戊酸。

适用于本发明的自由基源包括提供能够与单体加成生成增长基的自由基的化合物。增长基是能够与一个或多个单体单元加成, 并能够与其它单体单元加成的自由基。

应当对所用的自由基引发剂的量进行选择, 使自由基保持低浓度。自由基引发剂与RAFT链转移剂的摩尔比应约为0.05-10, 优选0.1-2, 最优选0.2-1。

应当指出, 共聚物的分子量由RAFT链转移剂与单体的摩尔比所决定。基本上各聚合物链将具有RAFT端基, 因此RAFT分子的数量将决定共聚物链的数量, 从而决定分子量。

产生自由基的来源可以是任何能够产生与单体加成生成增长基的自由基的合

适方法。这些来源包括如对一种或多种合适的化合物(例如过氧化物、过氧化酯、氢过氧化物、过硫酸盐、过硼酸盐或偶氮化合物)进行热诱导均裂,由单体自发生成,氧化还原引发体系,光化学引发体系或电子束、X辐射或 γ 辐射之类的高能辐射。对引发体系进行选择,使得在试验反应条件下,引发剂或引发自由基与转移剂之间没有不利反应。所述引发剂在反应介质或单体混合物中应具有必需的溶解度。

适用于该方法的自由基源的例子包括偶氮化合物和过氧化物,例如:2,2'-偶氮二(异丁腈)、2,2'-偶氮双(2-氰基-2-丁烷)、二甲基2,2'-偶氮双(甲基异丁酸酯)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、4,4'-偶氮双(4-氰基-戊-1-醇)、1,1'-偶氮双(环己腈)、2-(叔丁基偶氮)-2-氰基丙烷、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(1,1)-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-羟基乙基]-丙酰胺、二盐酸2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁脒)、二盐酸2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)、2,2'-偶氮双-(N,N'-二亚甲基异丁胺)、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-[1,1-双-(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺)、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)乙基]丙酰胺)、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、二水合2,2'-偶氮双(异丁酰胺)、2,2'-偶氮双(2,2,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷)、过氧乙酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧辛酸叔丁酯、过氧新癸酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧新戊酸叔戊酯、过氧新戊酸叔丁酯、过氧二碳酸二异丙酯、过氧二碳酸二环己酯、过氧化二异丙苯、过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过硫酸钾、过硫酸铵、连二次硝酸二叔丁酯或连二次硝酸二异丙苯酯。

对光化学引发剂体系进行选择,使其在反应介质或单体混合物中具有必需的溶解度,并且在聚合反应条件下自由基的产生具有合适的量子产率。其例子包括苯偶姻衍生物、二苯酮、酰基氧化磷和光-氧化还原体系。

对氧化还原引发剂体系进行选择,使其在反应介质或单体混合物中具有必需的溶解度,并且在聚合反应条件下自由基的产生具有合适的速率。这些引发剂体系可包括氧化剂(例如过硫酸钾、过氧化氢、叔丁基过氧化氢)和还原剂(例如铁(II)、钛(III)、硫代亚硫酸钾、亚硫酸氢钾)的组合。

最近的教科书描述了其它合适的引发体系。例如参见Moad和Solomon 1995年出版的"自由基聚合化学(The Chemistry of Free Radical Polymerization)", Pergamon, London, 第53-95页。

单体混合物的单体或共聚单体通常包括一种或多种丙烯酸酯和甲基丙烯酸

酯、不饱和多环氟代醇、以及任选的氟代烯烃、乙烯基醚和这些单体的混合物。

应当理解，如果需要，也可以通过在本发明聚合法的过程中有控制地加入CTA，制得具有宽的但是是受控的多分散性或多峰分子量分布的聚合物。

可通过本发明使聚合反应中形成的聚合物的多分散性变窄，如果采用其它方法，这些聚合物的多分散性会很宽或非常宽。在此情况下优选的多分散性小于无CTA情况下所形成的多分散性。

通过以下一种或多种手段控制本发明方法制得的聚合物的分子量和多分散性：对聚合条件进行选择，使由引发剂得到的自由基形成的链的数量尽可能小到能够达到可接受的聚合速率的范围。自由基-自由基反应造成的聚合终止会产生不含活性基团、因而不能被再活化的链。自由基-自由基终止的速率与自由基浓度的平方成正比。另外，在合成嵌段聚合物、星形聚合物或支化聚合物时，由引发剂得到的自由基形成的链将形成最终产物中的直链均聚物杂质。因此需要对引发剂浓度的反应条件进行细心选择，如果合适的话，还要细心选择引发剂加入的速率。

还需要对聚合介质的其它组分(例如溶剂、表面活性剂、添加剂和引发剂)进行选择，使得它们对增长基具有低传递常数。向这些物质的链转移将导致形成不含活性基团的链。

作为选择窄多分散性聚合物的聚合条件的一般性指导，应当对一种或多种引发剂的浓度和其它反应条件[一种或多种溶剂(如果有的话)、反应温度、反应压力、表面活性剂(如果有的话)、其它添加剂]进行选择，使得不存在CTA时制得的聚合物的分子量至少是存在CTA时制得的聚合物分子量的2倍。在自由基-自由基终止仅是由于歧化作用造成的聚合反应中，这相当于对引发剂浓度进行选择，使得聚合过程中形成的引发自由基的总摩尔数是CTA总摩尔数的 10^{-6} 倍至1.0倍。

因此，通过改变CTA总摩尔数与加入聚合介质的自由基引发剂总摩尔数之比，控制所得聚合物的多分散性。因此，通过减小上述比例可制得较低多分散性的聚合物，通过增大该比例可制得具有较高多分散性的聚合物。

在这些条件下，根据本发明的聚合过程在典型的常规自由基聚合反应条件下进行。在反应过程中，适合在30-120℃、优选60-100℃的温度范围内进行使用本发明的CTA的聚合反应。

本发明的方法可通过乳液聚合、溶液聚合或悬浮聚合，以间歇、半间歇、连

续或进料方式进行。可使用其它方法常规步骤制备窄多分散性聚合物。对于最低多分散性的聚合物，在聚合反应开始之前加入CTA。例如，当在溶液中以间歇方式进行时，通常在反应器内加入CTA和单体或介质加单体。然后向混合物中加入所需量的引发剂，对该混合物加热一定时间，加热时间是由所需的转化率和分子量决定的。

在乳液聚合或悬浮聚合中，聚合介质经常主要是水。也可包含常规的稳定剂、分散剂和其它添加剂。

对于溶液聚合，聚合介质可选自各种介质，以适应所用的一种或多种单体。合适的聚合介质包括芳烃，例如石脑油或二甲苯；碳氟化合物，例如1,1,1,3,3-五氟丁烷；酮，例如甲基戊基酮、甲基异丁基酮、甲基乙基酮和丙酮；酯，例如乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸己酯；以及二醇醚酯，例如丙二醇单甲醚乙酸酯。

如上所述，使用进料聚合条件使得能够使用较低传递常数的CTA，能够合成以间歇聚合法不易制得的聚合物。如果以进料体系的形式进行聚合，该反应可如下进行。向反应器加入所选的聚合介质、CTA和任选的一部分单体混合物。向一独立的容器中加入剩下的单体混合物。将自由基引发剂溶解或悬浮在另一独立的容器内的聚合介质中。对反应器中的介质进行加热搅拌，同时使用例如注射泵或其它泵送装置加入单体混合物+介质和引发剂+介质。进料的速率和持续时间主要由溶液的量、所需单体/CTA/引发剂之比和聚合速率决定。进料完成之后，可再持续加热一段时间。顺序加入不同单体将制得嵌段共聚物或梯度共聚物。

优选的CTA是二硫酯和三硫代碳酸酯，例如S-氰基甲基-S-十二烷基三硫代碳酸酯和4-氰基-4-(十二烷基硫基硫代羰基)硫基戊酸。聚合压力可为0至约10,000psig，优选约150-1,000psig。较佳的是，对单体混合物进行选择，使得制得的聚合物中至少40%的重复单元源自一种或多种丙烯酸酯单体。更佳的是，对单体混合物进行选择，使得所得聚合物中至少60%的重复单元源自一种或多种丙烯酸酯单体。

本发明方法的一个优点是，通过向反应混合物中依次加入不同的单体，可制得具有低多分散性和所需分子量的嵌段聚合物。

聚合反应完成之后，可通过除去介质和一种或多种未反应的单体、或通过非溶剂沉淀来分离聚合物。或者，如果聚合物溶液/乳液适用于其应用的话，可直接使用。

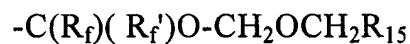
本发明的方法可用于各种反应条件来制备具有低多分散性的聚合物。通过改

变单体加入速率或改变向聚合介质加入单体的顺序,本发明方法可用来制备嵌段聚合物、多嵌段聚合物和梯度聚合物。通过选择所需的官能度,可容易地制备具有特定端官能度的端官能聚合物。

用PAC催化除去的保护基团

本发明抗蚀剂组合物中的共聚物可以包含一种或多种具有保护的酸性氟代醇基团(例如, $-C(R_f)(R_f')OR_a$, 式中 R_a 不是H)或其它可通过和光活性化合物(PAC)光解所得的酸或碱反应产生亲水基的酸基的组分。给定的保护含氟代醇基包含保护基,当呈该保护形式时,它保护氟代醇基团使之不会呈酸性。通常根据其对酸的不稳定性来选择给定的保护酸基(R_a),使得当在成像曝光中产生酸时,它将催化所述保护的酸性氟代醇基团脱保护,并产生在含水条件下显影所需的亲水酸基。

用于氟代醇基团,以使光致抗蚀剂组合物保持高透明度的优选保护基是 α -烷氧基烷基醚基(即, $R_a=OCH_2R_b$, $R_b=C_1-C_{11}$ 烷基)。有效地用作保护基的 α -烷氧基烷基醚基的示例性、非限制性例子是甲氧基甲醚(MOM)。用这种具体保护基保护的氟代醇可以通过使氯甲基甲醚和氟代醇反应来制得。尤其优选的保护氟代醇基团具有如下结构:



式中, R_f 和 R_f' 相同或不同,为1-10个碳原子的氟代烷基,或者连接在一起为 $(CF_2)_n$,其中, n 是2-10; R_{15} 是H、1-10个碳原子的直链烷基或者3-10个碳原子的支链烷基。

由氟代醇和脂族叔醇形成的碳酸酯可以用作保护的酸性氟代醇基团。

本发明共聚物也包含其它类型的保护的酸基,该保护的酸基与酸接触时会产生酸基。这种保护的酸基例子包括,但不限于A)能形成或重排成叔阳离子的酯; B)内酯; C) 缩醛酯; D) β -环酮酯; E) α -环醚酯; 和F) 因邻位促进作用而易于水解的酯,如MEEMA(甲基丙烯酸甲氧基乙氧基乙酯)。

A)类中的一些具体例子是叔丁酯、2-甲基-2-金刚烷酯以及异冰片酯。

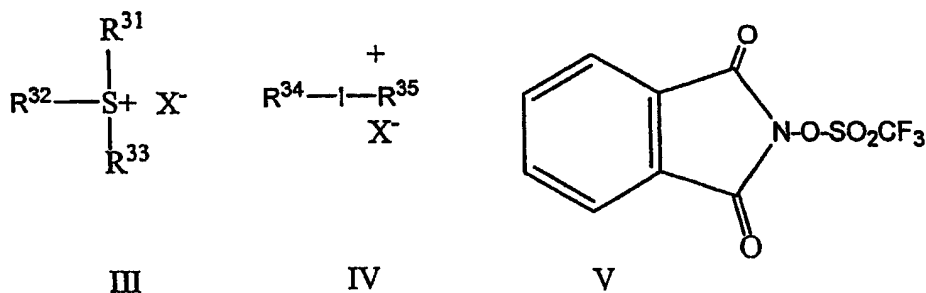
在本发明中,具有保护基的组分通常是已经结合到组合物共聚物基础树脂中的具有保护酸基的重复单元,但是并不总是这样(如上所述)。所述保护酸基通常存在于一种或多种能够聚合形成本发明给定共聚物基础树脂的共聚单体中。或者在本发明中,共聚物基础树脂可以通过如下步骤形成:与包含酸的共

聚单体共聚，然后通过合适的方法将所得包含酸的共聚物中的酸官能团部分或完全转化成具有保护的酸基的衍生物。

光活性组分(PAC)

通过将共聚物和至少一种光活性组分(PAC)混合，本发明共聚物可以用于制备光致抗蚀剂。上述的光活性组分是一种当受到光化辐射时能够产生酸或碱的化合物。若受到光化辐射时产生酸，则PAC称为光致酸形成剂(PAG)。若受到光化辐射时产生碱，则PAC称为光致碱形成剂(PBG)。在WO 00/66575中公开了几种合适的光致酸形成剂。

适用于本发明的光致酸形成剂包括，但不限于：1) 铈盐(结构式III)，2) 碘鎓盐(结构式IV)、和异羟肟酸酯(如结构式V)。



在结构式III-V中， R^{31} - R^{35} 各自为取代或未取代的芳基或者取代或未取代的 C_7 - C_{20} 烷芳基(芳烷基)。代表性的芳基包括，但不限于苯基和萘基。合适的取代基包括，但不限于羟基(-OH)和 C_1 - C_{20} 烷氧基(如- $\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$)。结构式III-V中的阴离子 X^- 可以是，但不限于 SbF_6^- (六氟锑酸根)、 CF_3SO_3^- (三氟甲磺酸根)和 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ (全氟丁磺酸根)。

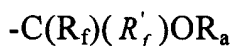
溶解抑制剂和添加剂

可以向由本发明共聚物制成的光致抗蚀剂中加入各种溶解抑制剂。理想地是，应设计/选择用于远紫外和极远紫外抗蚀剂(例如，193nm抗蚀剂)的溶解抑制剂(DI)来满足多种材料的要求，包括溶解抑制、抗等离子体蚀刻性以及包含给定DI添加剂的抗蚀剂组合物的粘合性。一些溶解抑制化合物在抗蚀剂组合中也起到增塑剂的作用。在WO 00/66575中公开了几种合适的溶解抑制剂。

正性和负性光致抗蚀剂

本发明的光致抗蚀剂可以是正性或负性的光致抗蚀剂，这取决于含氟聚合物中组分的选择、任选溶解抑制剂和交联剂的存在与否以及显影剂(显影时所用

的溶剂)的选择。在正性光致抗蚀剂中,抗蚀剂聚合物在成像或辐射区中更容易溶解和/或分散在显影所用的溶剂中,而在负性光致抗蚀剂中,抗蚀剂聚合物在成像或辐射区中溶解性和/或分散性较小。在本发明的一个优选实施方式中,辐射使得通过上述的光活性组分产生酸或碱。这种酸或碱可以催化从聚合物中存在的氟代醇和其它任选的酸性基团上除去保护基团,所述的聚合物含有来自至少一种烯键式不饱和化合物的重复单元,所述烯键式不饱和化合物包含具有以下结构的氟代醇官能团或保护的氟代醇官能团:



式中, R_f 和 R'_f 相同或不同,为1-10个碳原子的氟代烷基,或者连接在一起为 $(\text{CF}_2)_n$,其中, n 是2-10, R_a 是氢或保护的官能团。在氢氧化四甲铵之类的碱水溶液中进行显影会形成正像,而在有机溶剂或临界流体(中到低的极性)中进行显影会产生负性的体系,其中曝光区保留,而未曝光区被除去。正性光致抗蚀剂是优选的。根据需要,各种不同的交联剂或任选的一种或多种光活性组分可用于本发明的负性模式中。(在由于交联而导致在显影剂溶液中不溶解的实施方式中需要交联剂,而在由于曝光区中形成不溶解于有机溶剂和中/低极性临界流体的极性基团而导致在显影剂溶液中不溶解的优选实施方式中,交联剂是任选的)。合适的交联剂包括,但不限于各种双-叠氮化物,如4,4'-二叠氮基二苯硫醚和3,3'-二叠氮基二苯砜。含有交联剂的负性抗蚀剂组合物较好也含有可与紫光曝光时产生的活性物质(如氮宾)反应的合适官能团(如不饱和的C=C双键),以生成在显影剂溶液中不溶解、不分散或基本上不溶胀的交联聚合物,从而赋予该组合物负性。

其它组分

本发明的光致抗蚀剂可以包含其它任选的组分。任选组分的例子包括,但不限于分辨率增强剂、增粘剂、残渣减少剂(residue reducer)、涂布助剂、增塑剂和T_g(玻璃化转变温度)调节剂。

加工步骤

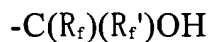
以图象方式曝光

本发明的光致抗蚀剂组合物在电磁光谱的紫外区域,特别是波长小于等于365纳米的紫外区域是敏感的。本发明抗蚀剂组合物的以图象方式曝光可在许多不同的UV波长下进行,这些UV波长包括,但不限于365 nm、248 nm、193 nm、

157 nm和更低的波长。以图象方式曝光优选在248 nm、193 nm、157 nm或更低的波长的紫外光下进行，最优选在193 nm、157 nm或更低波长的紫外光下进行。以图象方式曝光可用激光或等同设备以数字方式进行，或使用光掩模以非数字方式进行。激光也可与光掩模一起使用。优选的是用激光数字成像。用于使本发明组合物数字成像的合适激光器包括，但不限于具有193纳米UV输出的氩-氟准分子激光器、具有248纳米UV输出的氩-氟准分子激光器、或具有157纳米紫外输出的氟(F2)激光器。由于使用较低波长的UV光以图象方式曝光对应于较高的分辨率(较低的分辩限值)，所以使用较低波长(如193纳米或157纳米或更低)通常比使用较高波长(如248纳米或更高)的更好。

显影

以图象方式紫外曝光后，本发明的抗蚀剂组合物中的共聚物必须含有足够的显影官能团。这些官能团较好是酸或保护的酸，从而可以在氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或氢氧化铵溶液之类的碱性显影剂中进行水性显影。本发明抗蚀剂组合物中的一些优选共聚物是含酸的共聚物，或这些共聚物由至少一种如下结构单元的含氟代醇的单体组成：



式中， R_f 和 R_f' 相同或不同，为1-10个碳原子的氟代烷基，或者连接在一起为 $(CF_2)_n$ ，其中， n 是2-10。对特定组合物而言，通过优化碱性显影剂水溶液中良好显影效果所需的量来确定酸性氟代醇基团的含量。

当将可水处理的抗蚀剂涂布在或以其它方法施用在基片上并以图象方式紫外曝光时，该光致抗蚀剂组合物的显影可以要求该粘合剂材料含有足够的酸基(如氟代醇基团)和/或保护的酸基，这些保护的酸基在曝光时至少部分被脱保护，从而可以在碱性显影剂水溶液中处理光致抗蚀剂(或其它可光成像的涂料组合物)。在正性的光致抗蚀剂的情况下，显影过程中已紫外辐射曝光的部分中的光致抗蚀剂层会被除去，而未曝光部分中的光致抗蚀剂层基本上不受影响。正性抗蚀剂的显影一般是在25°C用碱性水溶液体系(如含有0.262N氢氧化四甲基铵的水溶液)处理2分钟或以下。在负性的光致抗蚀剂的情况下，显影过程中未紫外辐射曝光的部分中的光致抗蚀剂层会被除去，而曝光部分中的光致抗蚀剂层基本上不受影响。负性抗蚀剂的显影一般是用临界流体或有机溶剂进行处理。

本发明中所用的临界流体是加热到接近或超过其临界温度和压缩到接近或超过其临界压力的物质。本发明中临界流体的温度比它的临界温度高15°C，压力比其临界压力高5个大气压。二氧化碳也可用作本发明中的临界流体。各种有机溶剂也可用作本发明中的显影剂。这些有机溶剂包括，但不限于卤化溶剂或非卤化溶剂。优选卤化溶剂，更优选氟化溶剂。临界流体可含有一种或多种化合物。

基片

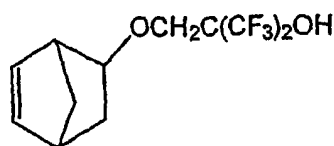
用于本发明的基片底可为硅、氧化硅、氧氮化硅、氮化硅或用于半导体制造的各种其它材料。

实施例

除非另外说明，所有的组成均以摩尔%计。

化学物质/单体

HAdA	丙烯酸羟基金刚烷酯
MAdA	丙烯酸2-甲基-2-金刚烷酯(2-丙烯酸,2-甲基三环[3.3.1.1 ^{3,7}]癸-2-基酯) [CAS登录号249562-06-9]
MEK	2-丁酮，威斯康星州，密尔沃基，Sigma-Aldrich Chemical Co.
NB-F-OH	



PGMEA	丙二醇甲醚乙酸酯，威斯康星州，密尔沃基，Sigma-Aldrich Chemical Co.
PinAc	2-丙烯酸,2-羟基-1,1,2-三甲基丙酯[CAS登录号97325-36-5]
Solkane 365 mfc	1,1,1,3,3-五氟丁烷，德国，Hannover, Solvay Fluor,
t-BuAc	丙烯酸叔丁酯，威斯康星州，密尔沃基，Sigma-Aldrich Chemical Co.
TCB	三氯苯 威斯康星州，密尔沃基，Sigma-Aldrich Chemical Co.
TFE	四氟乙烯，德国，Wilmington, E. I. du Pont de Nemours and Company

THF	四氢呋喃，威斯康星州，密尔沃基，Sigma-Aldrich Chemical Co.
Vazo [®] 67	2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) [CAS登录号13472-08-7]，德国，Wilmington, E. I. du Pont de Nemours and Company
Vazo [®] 88	1, 1'-偶氮双(环己腈)[CAS登录号2094-98-6]，德国，Wilmington, E. I. du Pont de Nemours and Company

实施例

实施例1

TFE、NB-F-OH、HAdA、PinAc四元共聚物的合成

在约270毫升容量的金属压力容器内加入52.2克NB-F-OH、12.38克PinAc、10.66克HAdA、3.18克S-氰基甲基-S-十二烷基三硫代碳酸酯和15毫升乙酸乙酯。封闭该容器，冷却至约-15°C，用氮气加压至400psi，排气几次。在约常压下将反应器内的物质加热至75°C。将TFE加至总压为180psi，设定压力调节器，通过在整个聚合过程中根据需要加入TFE将压力保持在180psi。将24.17克NB-F-OH、34.4克PinAc和29.6克HAdA混合在乙酸乙酯中制得100毫升单体进料溶液。以0.10毫升/分钟的速率将制得的溶液泵入反应器12小时。同时，用乙酸乙酯将2.89克Vazo[®]67稀释至100毫升，将该制得的溶液以2.0毫升/分钟的速率泵入6分钟，然后以0.1毫升/分钟的速率泵入8小时。反应16小时后，将容器冷却至室温，并排气至1大气压。在搅拌下将回收的聚合物溶液缓慢加入过量的庚烷中，使聚合物沉淀。将由此形成的沉淀过滤、用庚烷洗涤并风干。将制得的固体溶解在约135毫升THF和203毫升 Solkane 365 mfc的混合溶液中，然后将其缓慢加入到过量庚烷中。形成的沉淀过滤、用庚烷洗涤并在真空烘箱中干燥过夜，制得72.21克白色聚合物。GPC分析显示Mn=7600，Mw=13400，Mw/Mn=1.76。分析结果为：C, 60.14; H, 7.76; F, 9.83。由该聚合物组成的¹³C NMR谱测得，该组成为2%TFE、20%NB-F-OH和78%的PinAc与HAdA的混合物。

对比例A

TFE、NB-F-OH、HAdA、PinAc四元共聚物的合成

按照实施例1的步骤进行合成，只是不向反应器中加入S-氰基甲基-S-十二烷基

三硫代碳酸酯。分离得到82.3克聚合物。GPC分析显示 $M_n=13600$, $M_w=56000$, $M_w/M_n=4.12$ 。分析结果为: C, 58.69; H, 7.32; F, 13.28。由该聚合物组成的 ^{13}C NMR谱测得, 该组成为4%TFE、24%NB-F-OH、48%的PinAc和24%HAdA。

实施例2

TFE, NB-F-OH, HAdA, PinAc四元共聚物的合成

按照实施例1的步骤进行反应, 只是用3.87克4-氰基-4-(十二烷基硫基硫代羰基)硫基戊酸代替3.18克S-氰基甲基-S-十二烷基三硫代碳酸酯。分离得到82.1克聚合物。GPC分析显示 $M_n = 6700$, $M_w = 13400$, $M_w/M_n = 2.00$ 。分析值: C, 58.95 ; H, 7.78 ; F, 10.82。

实施例3

TFE, NB-F-OH, HAdA, PinAc四元共聚物的合成

依照实施例1的步骤进行合成, 只是将S-氰基甲基-S-十二烷基三硫代碳酸酯的量增至4.77克, 将Vazo[®]67的量增至4.40克。分离得到80.5克聚合物。GPC分析显示 $M_n = 6200$, $M_w = 11100$, $M_w/M_n = 1.80$ 。分析值: C, 59.83 ; H, 7.71 ; F, 10.33。由该聚合物组成的 ^{13}C NMR谱测得, 该组成为3%TFE, 21%NB-F-OH, 45% PinAc和27% HAdA。

对比例B

TFE, NB-F-OH, HAdA, PinAc四元共聚物的合成

依照实施例3的步骤进行合成, 只是用14.4克THF代替S-氰基甲基-S-十二烷基三硫代碳酸酯作为链转移剂。分离得到84.2克聚合物。GPC分析显示 $M_n=7300$, $M_w=26700$, $M_w/M_n=3.68$ 。分析值: C, 58.43 ; H, 7.35 ; F, 13.26。由该聚合物组成的 ^{13}C NMR谱测得, 该组成为5%TFE, 25 % NB-F-OH和71%的PinAc和HAdA的混合物。

对比例C

TFE, NB-F-OH, HAdA, PinAc四元共聚物的合成

依照实施例3的步骤进行合成, 只是用2.02克十二烷硫醇代替S-氰基甲基-S-十二烷基三硫代碳酸酯作为链转移剂。分离得到85.3克聚合物。GPC分析显示 $M_n=7300$, $M_w=43200$, $M_w/M_n=5.93$ 。分析值: C, 57.69; H, 7.18; F, 14.68。通过聚合物组成的 ^{13}C NMR谱测得, 该组成为4 % TFE, 25%NB-F-OH, 44%PinAc和27%HAdA。

实施例3以及对比例B和C说明使用三硫代碳酸酯链转移剂能够比更常规的醚

或硫醇链转移剂更好地进行分子量控制(较低的Mw/Mn)。

实施例4

TFE, NB-F-OH, PinAc, MAdA, HAdA五元共聚物的合成

向容量约270毫升的金属压力容器中加入52.2克NB-F-OH、6.19克PinAc、2.64克MAdA、15.98克HAdA、4.77克S-氰基甲基-S-十二烷基三硫代碳酸酯和15毫升乙酸乙酯。封闭容器。冷却至约-15°C, 用氮气加压至400psi, 并排气几次。在约大气压下将反应容器中的物质加热至75°C。将TFE加至总压为180psi, 设定压力调节器, 在整个聚合过程中通过根据需要加入TFE将压力保持在180psi。将24.17克NB-F-OH, 17.2克PinAc, 7.33克 MAdA和44.4克HAdA混入乙酸乙酯制得100毫升单体进料溶液。以0.10毫升/分钟的速率将制得的溶液泵入反应器12小时。同时, 用乙酸乙酯将2.31克Vazo[®]67稀释至100毫升, 将该制得的溶液以2.0毫升/分钟的速率泵入6分钟, 然后以0.1毫升/分钟的速率泵入8小时。反应16小时后, 将容器冷却至室温, 并排气至1大气压。依照实施例1所述对回收的聚合物溶液进行处理, 制得76.0克白色聚合物。GPC分析显示Mn = 5400, Mw = 9300, Mw/Mn = 1.74。分析值: C, 62.94 ; H, 7.83 ; F, 8.07。所得聚合物的二氯甲烷溶液的紫外光谱表明在311纳米具有 $\epsilon=6800$ 的吸收峰, 证实聚合物链上具有硫代碳酸酯端基。由聚合物组成的¹³C NMR谱测得, 该组成为2%TFE, 18%NB-F-OH以及80%的PinAc, MAdA和HAdA的混合物。

实施例5

TFE, NB-F-OH, PinAc, MAdA, HAdA五元共聚物的合成

依照实施例4的过程进行合成, 只是将Vazo[®]67引发剂的量减少到1.45克。分离得到78.8克聚合物。GPC分析显示Mn = 4400, Mw=7800, Mw/Mn = 1.75。制得的聚合物的THF溶液的UV光谱表明在311纳米具有 $\epsilon=7080$ 的吸收峰, 证实聚合物链上具有硫代碳酸酯端基。分析值: C, 62.54 ; H, 7.74 ; F, 8.81。

实施例6

NB-F-OH, PinAc, MAdA, HAdA四元共聚物的合成

向容量约270毫升的金属压力容器中加入52.2克NB-F-OH、6.19克PinAc、2.64克MAdA、15.98克HAdA、3.18克S-氰基甲基-S-十二烷基三硫代碳酸酯和15毫升乙酸乙酯。封闭容器, 冷却至约-15°C, 用氮气加压至400psi, 并排气几次。在约大气压下将反应容器中的物质加热至75°C。将24.17克NB-F-OH, 17.2克PinAc, 7.33

MAdA和44.4克HAdA混入乙酸乙酯制得100毫升单体进料溶液。以0.10毫升/分钟的速率将制得的溶液泵入反应器12小时。同时，用乙酸乙酯将2.89克Vazo[®]67稀释至100毫升，将该制得的溶液以2.0毫升/分钟的速率泵入6分钟，然后以0.1毫升/分钟的速率泵入8小时。反应16小时后，将容器冷却至室温，并排气至1大气压。依照实施例1所述对回收的聚合物溶液进行处理，制得74.1克白色聚合物。GPC分析显示 $M_n = 6300$, $M_w = 11500$, $M_w/M_n = 1.82$ 。分析值: C, 62.68 ; H, 7.84 ; F, 8.51。由聚合物组成的¹³C NMR谱测得，该组成为21% NB-F-OH以及79%的PinAc、MAdA和HAdA的混合物。

对比例D

NB-F-OH, PinAc, MAdA, HAdA四元共聚物的合成

依照实施例6的步骤进行合成，只是不向反应器内加入S-氰基甲基-S-十二烷基三硫代碳酸酯。分离得到81.1克聚合物。GPC分析显示 $M_n = 14,900$; $M_w = 96,200$; $M_w/M_n = 6.46$ 。分析值: C, 61.11 ; H, 7.45 ; F, 13.12。由聚合物组成的¹³C NMR谱测得，该组成为28 %NB-F-OH以及72%的PinAc、MAdA和HAdA的混合物。

实施例7

TFE, NB-F-OH, PinAc, MAdA和HAdA五元共聚物的合成

向容量约270毫升的金属压力容器中加入52.2克NB-F-OH、6.19克PinAc、2.64克MAdA、15.98克HAdA、3.18克S-氰基甲基-S-十二烷基三硫代碳酸酯和15毫升乙酸乙酯。封闭容器，冷却至约-15°C，用氮气加压至400psi，并排气几次。在约大气压下将反应容器中的物质加热至75°C。将TFE加至总压为180psi，设定压力调节器，在整个聚合过程中通过根据需要加入TFE将压力保持在180psi。将24.17克NB-F-OH, 17.2克PinAc, 7.33克 MAdA和44.4克HAdA混入乙酸乙酯制得100毫升单体进料溶液。以0.10毫升/分钟的速率将制得的溶液泵入反应器12小时。同时，用乙酸乙酯将2.89克Vazo[®]67稀释至100毫升，将该制得的溶液以2.0毫升/分钟的速率泵入6分钟，然后以0.1毫升/分钟的速率泵入8小时。反应16小时后，将容器冷却至室温，并排气至1大气压。依照实施例1所述对回收的聚合物溶液进行处理，制得78.6克白色聚合物。GPC分析显示 $M_n = 6800$, $M_w = 13400$, $M_w/M_n = 1.97$ 。分析值: C, 62.66 ; H, 7.75; F, 9.29。由聚合物组成的¹³C NMR谱测得，该组成为3 %TFE, 20 %NB-F-OH以及77 %的PinAc、MAdA和HAdA的混合物。

实施例8

TFE, NB-F-OH, PinAc, MAdA和HAdA五元共聚物的合成

向容量约270毫升的金属压力容器中加入71.34克NB-F-OH、3.10克PinAc、1.98克MAdA、5.99克HAdA、3.18克S-氰基甲基-S-十二烷基三硫代碳酸酯和15毫升乙酸乙酯。封闭容器，冷却至约-15°C，用氮气加压至400psi，并排气几次。在约大气压下将反应容器中的物质加热至75°C。将TFE加至总压为240psi，设定压力调节器，在整个聚合过程中通过根据需要加入TFE将压力保持在240psi。将41.08克NB-F-OH，15.77克PinAc，10.08克MAdA和30.53克HAdA混入乙酸乙酯制得100毫升单体进料溶液。以0.10毫升/分钟的速率将制得的溶液泵入反应器12小时。同时，用乙酸乙酯将2.89克Vazo[®]67稀释至100毫升，将该制得的溶液以2.0毫升/分钟的速率泵入6分钟，然后以0.1毫升/分钟的速率泵入8小时。反应16小时后，将容器冷却至室温，并排气至1大气压。依照实施例1所述对回收的聚合物溶液进行处理，制得52.2克白色聚合物。GPC分析显示Mn =5100, Mw=10100, Mw/Mn=1.98。分析值: C, 61.02; H, 7.47; F, 12.07。由聚合物组成的¹³C NMR谱测得，该组成为3%TFE, 23% NB-F-OH以及73%的PinAc, MAdA和HAdA的混合物。

对比例E

TFE, NB-F-OH, PinAc, MAdA和HAdA五元共聚物的合成

依照实施例8的步骤进行合成，只是不向反应器中加入S-氰基甲基-S-十二烷基三硫代碳酸酯。分离得到69.9克聚合物。GPC分析显示Mn=7400, Mw=18300, Mw/Mn=2.48。分析值: C, 57.73; H, 6.84; F, 17.68。由聚合物组成的¹³C NMR谱测得发现，该组成为6% TFE, 32% NB-F-OH以及63%的PinAc, MAdA和HAdA的混合物。

实施例9

制备以下溶液并用磁力搅拌过夜。

组分	重量(克)
实施例1中的TFE/NB-F-OH/HAdA/PinAc聚合物	2.940
2-庚酮	20.460

依照如下步骤制备的乳酸四丁铵的2-庚酮溶液：

将2.5克含水氢氧化四丁铵(40%, Sigma-Aldrich)溶于

97.5克乳酸乙酯(Sigma-Aldrich)。然后将9.5克该溶液
溶于9.5克2-庚酮。 0.72

使用0.45微米的PTFE注射过滤器过滤过的
6.82重量%的三苯基铈nonaflate的2-庚酮溶液 0.880

用YES-3气相底涂炉涂覆HMDS(六甲基二硅氮烷)底涂层来制备晶片。使用
购自Arch Chemical有限公司的100%的HMDS增粘剂。设定上述底涂炉的程序,在
150-300℃底涂160秒。

使用Brewer Science有限公司生产的100CB型组合旋涂机/电热板将样品旋涂
在直径4英寸的"P"型<100>取向的硅晶片。为制备涂层,在使用0.45微米的PTFE注
射过滤器过滤之后,沉积2毫升上述溶液,然后以2500rpm的转速旋转60秒,然后
在150℃烘烤60秒。

将涂覆的晶片曝光于由使来自ORIEL型号-82421日光模拟器(1000瓦特)
的宽带UV光通过248纳米干涉滤光片(使约30%的248纳米处的能量通过)得到的
光进行248纳米成像。曝光时间是30秒,提供45mJ/cm²的未衰减剂量。通过用
有不同中性光密度的18个位置的掩膜得到各种曝光剂量。曝光后,曝光晶片在
150℃下烘60秒。

在Litho Tech Japan有限公司生产的抗蚀剂显影分析仪(790型)上进行显影。晶
片在氢氧化四甲铵(TMAH)水溶液(Shipley LDD-026w, 2.38%的TMAH溶液)中显影
60秒。

该测试形成了清除剂量约为15.7毫焦/平方厘米的正像。

实施例10

如实施例9所述制备溶液并将其磁力搅拌过夜,只是在此实施例中用实施例7
的 TFE/NB-F-OH/PinAc/MAdA/HAdA 聚合物代替实施例 1 的 TFE/NB-F-OH/
HAdA/PinAc 聚合物。

按照实施例9的步骤制造晶片并对其进行处理。该测试形成了清除剂量为13.5
毫焦/平方厘米的正像。