



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102822746 A

(43) 申请公布日 2012.12.12

(21) 申请号 201180015598.6

代理人 臧建明

(22) 申请日 2011.03.25

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2010-069670 2010.03.25 JP

2011-056712 2011.03.15 JP

G03F 7/038 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/32 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012.09.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/058376 2011.03.25

(87) PCT申请的公布数据

W02011/118855 EN 2011.09.29

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京港区西麻布二丁目26番30号

(72) 发明人 加藤启太 樽谷晋司 土桥彻

上村聪 榎本雄一郎 藤井佳奈

岩户薰 片冈祥平 水谷一良

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

权利要求书 2 页 说明书 102 页

(54) 发明名称

图案形成方法及光阻组成物

(57) 摘要

本发明提供一种形成图案以确保优良的曝光宽容度 (EL) 以及聚焦宽容度 (聚焦深度 DOF) 的方法。所述图案形成方法包含 (A) 由光阻组成物形成膜,所述光阻组成物;(B) 使所述膜曝光;以及 (C) 使用含有有机溶剂的显影剂使经曝光的膜显影,藉此形成负像图案。所述光阻组成物含有 (a) 在受酸作用时使其分解且其由下式 (1) 表示的 ΔSP 为 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上的树脂, (b) 当曝露于光化射线或辐射时组成产生酸的化合物, 以及 (c) 溶剂。 $\Delta SP = SP_F - SP_I(1)$ 。

1. 一种图案形成方法,其包括:

(A) 由光阻组成物形成膜,所述光阻组成物包括:

(a) 在受酸作用时使其分解且其由下式 (1) 表示的 ΔSP 为 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上的树脂;

(b) 当曝露于光化射线或辐射时组成产生酸的化合物;以及

(c) 溶剂;

(B) 将所述膜曝光;以及

(C) 使用含有有机溶剂的显影剂使所述经曝光的膜显影,藉此形成负像图案;

$$\Delta SP = SP_F - SP_I \quad (1)$$

在所述式 (1) 中,

SP_I 表示所述树脂的分解前溶解度参数;且

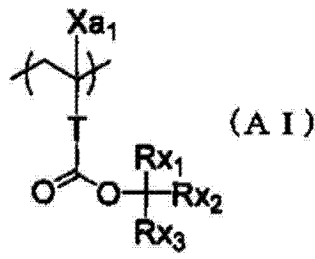
SP_F 表示所述树脂的分解后溶解度参数。

2. 根据权利要求 1 所述的图案形成方法,其中 SP_F 为 $24.2(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $24.2(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的图案形成方法,其中 SP_I 为 $23.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $23.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 以下。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的图案形成方法,其中所述显影剂的溶解度参数等于或大于 $15.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 且小于 $23.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的图案形成方法,其中所述树脂含有由以下通式 (AI) 表示的重复单元:



在所述式 (AI) 中,

Xa_1 表示氢原子、甲基或由 $-\text{CH}_2-\text{R}_9$ 表示的基团, R_9 表示羟基或单价有机基团;

T 表示单键或二价连接基团;

Rx_1 至 Rx_3 各自独立地表示烷基或环烷基,且 Rx_1 至 Rx_3 中至少两个可彼此键结,藉此形成环烷基。

6. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的图案形成方法,其中所述树脂包括含有在受酸作用时分解藉此产生醇羟基的基团的重复单元。

7. 一种光阻组成物,其可用于如权利要求 1 至 6 中任一项所述的图案形成方法,所述光阻组成物包括:

(a) 在受酸作用时使其分解且其由下式 (1) 表示的 ΔSP 为 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上的树脂;

(b) 当曝露于光化射线或辐射时组成产生酸的化合物;以及

(c) 溶剂;

$$\Delta SP = SP_F - SP_I \quad (1)$$

在所述式 (1) 中,

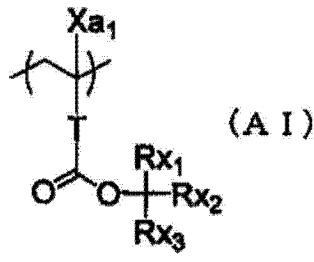
SP_I 表示所述树脂的分解前溶解度参数;且

SP_F 表示所述树脂的分解后溶解度参数。

8. 根据权利要求 7 所述的光阻组成物,其中 SP_F 为 $24.2(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $24.2(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的光阻组成物,其中 SP_I 为 $23.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $23.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 以下。

10. 根据权利要求 7 至 9 中任一项所述的光阻组成物,其中所述树脂含有由以下通式 (AI) 表示的重复单元:



在所述式 (AI) 中,

Xa_1 表示氢原子、甲基或由 $-\text{CH}_2-\text{R}_9$ 表示的基团, R_9 表示羟基或单价有机基团;

T 表示单键或二价连接基团;

Rx_1 至 Rx_3 各自独立地表示烷基或环烷基,且 Rx_1 至 Rx_3 中至少两个可彼此键结,藉此形成环烷基。

11. 根据权利要求 7 至 9 中任一项所述的光阻组成物,其中所述树脂包括含有在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团的重复单元。

12. 一种光阻图案,其由如权利要求 7 至 11 中任一项所述的组成物形成。

13. 一种制造半导体装置的方法,其包括如权利要求 1 至 6 中任一项所述的图案形成方法。

14. 一种半导体装置,其由如权利要求 13 所述的方法制造。

图案形成方法及光阻组成物

[0001] 相关申请案

[0002] 本申请案基于并主张 2010 年 3 月 25 日所申请的先前日本专利申请案第 2010-069670 号, 及 2011 年 3 月 15 日所申请的先前日本专利申请案第 2011-056712 号的优先权, 其全文以参考的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明是有关于一种图案形成方法以及光阻组成物。更特定言之, 本发明是有关于一种形成负像图案的方法, 所述负像图案适用于集成电路 (IC) 或其类似物的半导体制造制程、制造用于液晶、感热头或其类似物的电路板以及其他感光蚀刻加工中所采用的微影操作, 而且有关于用于所述方法中的组成物。更特定言之, 本发明是有关于一种形成适用于使用采用波长为 300 纳米或更短的远紫外光作为光源的 ArF 曝光装置、ArF 液体浸渍投影曝光装置或 EUV 曝光装置曝光的负像图案的方法, 而且有关于用于所述方法中的组成物。

[0004] 在本发明中, 术语“光化射线”以及“辐射”指例如汞灯明线光谱、准分子雷射所代表的远紫外线、极紫外线、X 射线、电子束以及其类似物。在本发明中, 术语“光”指光化射线或辐射。

[0005] 除非另外说明, 否则本文所使用的表述“曝光”不仅指使用汞灯、远紫外线、X 射线、极紫外 (EUV) 光等进行的光照射, 而且指使用粒子束 (诸如电子束以及离子束) 进行的微影。

背景技术

[0006] 自从出现用于 KrF 准分子雷射 (248 纳米) 的光阻后, 采用利用化学放大以便补偿光吸收所致的任何感亮度降低的图案形成方法已成为普遍惯例。例如, 在正型化学放大法中, 首先, 藉由光照射分解曝光区域中所含的光酸产生剂藉此产生酸。接着, 在例如曝光后的烘烤 (曝光后烘烤: PEB) 的阶段中, 所产生的酸发挥催化作用以使感旋光性组成物中所含的碱不溶性基团转化为碱溶性基团。此后, 使用例如碱溶液来进行显影。从而, 移除曝光区域以获得所要图案。

[0007] 为在上述方法中使用, 已提出各种碱性显影剂。例如, 一般使用含有 2.38 质量% TMAH 的碱性显影剂水溶液 (氢氧化四甲基铵的水溶液)。

[0008] 缩短曝光光源的波长以及实现投影仪透镜的高数值孔径 (高 NA) 已取得进展, 以便应对半导体组件的小型化。迄今, 已研发出使用 193 纳米波长的 ArF 准分子雷射作为光源的曝光单元。此外, 已提出在投影仪透镜与样品之间的空间中填充高折射率液体 (下文亦称为“浸渍液”) 的方法, 亦即液体浸渍法, 作为增强解析力的技术。此外, 已提出使用具有更短波长 (13.5 纳米) 的紫外线进行曝光的 EUV 微影。

[0009] 然而, 在当前情形下, 极难发现形成实现全面优良效能的图案所需的光阻组成物、显影剂、冲洗液等的适当组合。详言之, 为降低光阻的解析线宽度, 需要增强线图案粗糙度效能以及增强图案尺寸平面内均一性。

[0010] 在此当前情形下,近年来已提出各种调配物作为正型光阻组成物(参看例如专利参考文献 1 至 4)。此外,用于藉由碱性显影形成图案的负型光阻组成物的研发正在取得进展(参看例如专利参考文献 5 至 8)。这些反映如下情形:在半导体组件以及其类似物的制造中,虽然需要形成具有各种组态的图案(诸如线、沟槽以及孔),但存在难以使用当前正型光阻形成的图案。

[0011] 近年来,亦在采用使用负型显影剂(亦即含有有机溶剂的显影剂)的图案形成方法(参看例如专利参考文献 9 至 11)。例如,专利参考文献 11 揭示一种图案形成方法,其包括以下操作:将正型光阻组成物涂覆至基板上,其中所述正型光阻组成物在曝露于光化射线或辐射时增加其在正型显影剂中的溶解度且降低其在负型显影剂中的溶解度;将涂覆的光阻组成物曝光;以及使用负型显影剂使经曝光的光阻组成物显影。此方法实现了稳定形成高精度精细图案。

[0012] 然而,在使用含有有机溶剂的显影剂进行显影时,仍需要进一步增强曝光宽容度(EL)以及聚焦宽容度(聚焦深度 DOF)。

[0013] 【现有技术参考文献】

[0014] 【专利参考文献】

[0015] 专利参考文献 1:日本专利申请公开案第(下文中称为 JP-A-)2008-203639 号;

[0016] 专利参考文献 2:JP-A-2007-114613;

[0017] 专利参考文献 3:JP-A-2006-131739;

[0018] 专利参考文献 4:JP-A-2000-122295;

[0019] 专利参考文献 5:JP-A-2006-317803;

[0020] 专利参考文献 6:JP-A-2006-259582;

[0021] 专利参考文献 7:JP-A-2006-195050;

[0022] 专利参考文献 8:JP-A-2000-206694;

[0023] 专利参考文献 9:JP-A-2008-281974;

[0024] 专利参考文献 10:JP-A-2008-281975;以及

[0025] 专利参考文献 11:JP-A-2008-292975。

发明内容

[0026] 本发明的一个目标在于提供一种图案形成方法以及一种光阻组成物,从而确保优良的曝光宽容度(EL)以及聚焦宽容度(聚焦深度 DOF)。

[0027] 本发明的一些态样如下。应注意:本文所述的“溶解度参数”指根据韩森(Hansen)的溶解度参数(计算值)。

[0028] [1] 一种图案形成方法,包括:(A)由光阻组成物形成膜,所述光阻组成物包括:(a)在受酸作用时使其分解且其由下式(1)表示的 ΔSP 为 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上的树脂,(b)当曝露于光化射线或辐射时组成产生酸的化合物,以及(c)溶剂;(B)将所述膜曝光;以及(C)使用含有有机溶剂的显影剂使经曝光的膜显影,藉此形成负像图案;

[0029]
$$\Delta SP = SP_F - SP_I \quad (1)$$

[0030] 在式(1)中,

[0031] SP_I 表示所述树脂的分解前溶解度参数;且

[0032] SP_F 表示所述树脂的分解后溶解度参数。

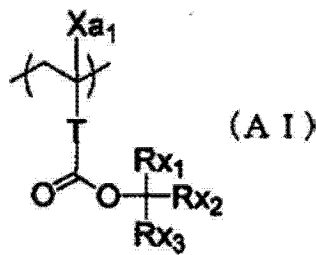
[0033] [2] 如 [1] 所述的图案形成方法,其中 SP_F 为 $24.2(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $24.2(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上。

[0034] [3] 如 [1] 或 [2] 所述的图案形成方法,其中 SP_I 为 $23.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $23.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 以下。

[0035] [4] 如 [1] 至 [3] 中任一项所述的图案形成方法,其中所述显影剂的溶解度参数等于或大于 $15.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 且小于 $23.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 。

[0036] [5] 如 [1] 至 [4] 中任一项所述的图案形成方法,其中所述树脂含有由以下通式 (AI) 表示的重复单元:

[0037]



[0038] 在式 (AI) 中,

[0039] Xa_1 表示氢原子、甲基或由 $-CH_2-R_9$ 表示的基团, R_9 表示羟基或单价有机基团;

[0040] T 表示单键或二价连接基团;

[0041] Rx_1 至 Rx_3 各自独立地表示烷基或环烷基,且 Rx_1 至 Rx_3 中至少两个可彼此键结,藉此形成环烷基。

[0042] [6] 如 [1] 至 [4] 中任一项所述的图案形成方法,其中所述树脂含有包含在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团的重复单元。

[0043] [7] 一种光阻组成物,其可用于如 [1] 至 [6] 中任一项所述的图案形成方法,所述光阻组成物包括:(a) 在受酸作用时使其分解且其由下式 (1) 表示的 ΔSP 为 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上的树脂,(b) 当暴露于光化射线或辐射时组成产生酸的化合物,以及 (c) 溶剂,

$$[0044] \quad \Delta SP = SP_F - SP_I \quad (1)$$

[0045] 在式 (1) 中,

[0046] SP_I 表示所述树脂的分解前溶解度参数;且

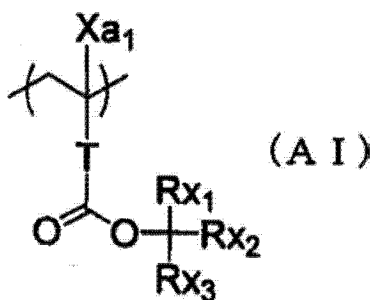
[0047] SP_F 表示所述树脂的分解后溶解度参数。

[0048] [8] 如 [7] 所述的光阻组成物,其中 SP_F 为 $24.2(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $24.2(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上。

[0049] [9] 如 [7] 或 [8] 所述的光阻组成物,其中 SP_I 为 $23.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $23.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 以下。

[0050] [10] 如 [7] 至 [9] 中任一项所述的光阻组成物,其中所述树脂含有由以下通式 (AI) 表示的重复单元:

[0051]



[0052] 在式 (A I) 中,

[0053] Xa_1 表示氢原子、甲基或由 $-CH_2-R_9$ 表示的基团, R_9 表示羟基或单价有机基团;

[0054] T 表示单键或二价连接基团;

[0055] Rx_1 至 Rx_3 各自独立地表示烷基或环烷基, 且 Rx_1 至 Rx_3 中至少两个可彼此键结, 藉此形成环烷基。

[0056] [11] 如 [7] 至 [9] 中任一项所述的光阻组成物, 其中所述树脂含有包含在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团的重复单元。

[0057] [12] 一种光阻图案, 其由如 [7] 至 [11] 中任一项所述的组成物形成。

[0058] [13] 一种制造半导体装置的方法, 所述方法包括如 [1] 至 [6] 中任一项所述的图案形成方法。

[0059] [14] 一种半导体装置, 其由如 [13] 所述的方法制造。

[0060] 本发明使得有可能提供一种图案形成方法以及一种光阻组成物, 从而确保优良曝光宽容度 (EL) 以及聚焦宽容度 (聚焦深度 DOF)。

具体实施方式

[0061] 下文将描述本发明。

[0062] 应注意: 关于本说明书中所使用的基团 (或原子团) 的表述, 在未明确提及所述基团是经取代抑或未经取代时, 所述表述不仅涵盖不具有取代基的基团, 而且亦涵盖具有一或多个取代基的基团。例如, 表述“烷基”不仅涵盖不具有取代基的烷基 (亦即未经取代的烷基), 而且亦涵盖具有一或多个取代基的烷基 (亦即经取代的烷基)。

[0063] < 光阻组成物 >

[0064] 首先, 将描述本发明的光阻组成物。此光阻组成物通常用于负型显影, 亦即, 用于使用含有有机溶剂的显影剂进行显影。亦即本发明的光阻组成物通常为负型光阻组成物。

[0065] 本发明的光阻组成物含有 (a) 在受酸作用时降低其在含有有机溶剂的显影剂中的溶解度的树脂 (下文中亦称为酸可分解树脂); (b) 在曝露于光化射线或辐射时产生酸的化合物 (下文中亦称为酸产生剂); 以及 (c) 溶剂。所述光阻组成物可进一步含有 (d) 碱性化合物、(e) 疏水性树脂、(f) 界面活性剂以及 (g) 其他添加剂中的至少一个。下文将依序描述这些组分中的每一个。

[0066] (a) 酸可分解树脂

[0067] 本发明的光阻组成物包括酸可分解树脂。所述酸可分解树脂为在受酸作用时降低其在含有有机溶剂的显影剂中的溶解度的树脂。

[0068] 酸可分解树脂通常含有包含在受酸作用时即分解藉此产生极性基团的基团的重复单元。应注意所述基团亦将称为酸可分解基团。重复单元可在主链或侧链或主链与侧链

两个中含有酸可分解基团。

[0069] 酸可分解基团较佳具有极性基团受到在受酸作用时即分解藉此裂解的基团保护的结构。关于极性基团,可提及例如酚羟基、羧基、磺酸酯基、磺酰胺基、磺酰亚胺基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)亚甲基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)亚胺基、双(烷基羰基)亚甲基、双(烷基羰基)亚胺基、双(烷基磺酰基)亚甲基、双(烷基磺酰基)亚胺基、三(烷基羰基)亚甲基、三(烷基磺酰基)亚甲基或其类似基团。

[0070] 关于较佳极性基团,可提及羧基、醇羟基、氟醇基(较佳为六氟异丙醇基)以及磺酸酯基。

[0071] 酸可分解基团较佳为藉由用在酸作用下裂解的基团取代这些极性基团中任一个的氢原子而获得的基团。

[0072] 关于在酸作用下裂解的基团,可提及例如由 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 或 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 表示的基团。在所述式中, R_{36} 至 R_{39} 各自独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R_{36} 以及 R_{37} 可彼此键结形成环。 R_{01} 以及 R_{02} 各自独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0073] 酸可分解基团较佳为异丙苯酯基、烯醇酯基、缩醛酯基、第三烷酯基、醇羟基或其类似基团。第三烷酯基或醇羟基尤其较佳。

[0074] 酸可分解树脂在受酸作用分解时改变其溶解度参数。更特定言之,由下式(1)表示的酸可分解树脂的 ΔSP 为 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上。

$$[0075] \quad \Delta SP = SP_F - SP_I \quad (1)$$

[0076] 在式(1)中,

[0077] SP_I 表示所述树脂的分解前溶解度参数;且

[0078] SP_F 表示所述树脂的分解后溶解度参数。

[0079] 树脂的溶解度参数指由构成树脂的重复单元的溶解度参数计算得到的质量平均值,所述质量平均值基于重复单元的组成比(质量比)。树脂分解后的溶解度参数(SP_F)为当树脂受酸作用时的分解反应以 100% 产率进行时的值。此外,当显影剂含有多种溶剂时,显影剂的溶解度参数(下文中亦表示为 SP_D)为由构成显影剂的溶剂的溶解度参数计算得到的质量平均值,所述质量平均值基于溶剂的混合比(质量比)。

[0080] 溶解度参数可用作预测溶质在溶剂中的溶解度的指引。亦即,凭经验已知溶质与溶剂的溶解度参数差异愈小,溶质在溶剂中的溶解度愈大。

[0081] 由式(1)表示的 ΔSP 为 SP_F 与 SP_I 之间的差。因而,可预计 ΔSP 值愈大,受酸作用分解时树脂的极性变化愈大。亦即,可预计 ΔSP 值愈大,树脂在含有有机溶剂的显影剂中的溶解度下降愈大。换言之,可预计 ΔSP 值愈大,酸可分解树脂相对于含有有机溶剂的显影剂的溶解对比度愈大。

[0082] 如所提及, ΔSP 为 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上。若 ΔSP 小于 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$, 则曝光宽容度(EL)以及聚焦宽容度(聚焦深度 DOF)可能变得不足。

[0083] ΔSP 较佳为 $3.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $3.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上,更佳为 $4.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $4.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上,且更佳为 $5.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $5.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上。采用这些实施例可进一步改良曝光宽容度(EL)和/或聚焦宽容度(聚焦深度 DOF)。

[0084] 不特别限制 ΔSP 的上限。然而, ΔSP 通常为 $18.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $18.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 以

下,且通常为 $12.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $12.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 以下。

[0085] 藉由以下各式,使用下表 1 中所示的数值计算溶解度参数 (SP)。若表 1 中未显示,则可使用以下文献中所述的数值:布兰鲁普 (J. Brandrup),因默格 (E. H. Immergut),以及固鲁克 (E. A. Grulke)(编)的“聚合物手册 (Polymer Handbook) 第 4 版”威力科学出版社 (A Wiley-interscience publication),威力约翰及其子出版公司 (John Wiley & Sons, Inc), (1999) 的 VII/ 第 685-686 页 (表 3 以及表 4);费得 (R. F. Fedors),高分子. 工程. 科学 (Polym. Eng. Sci.), 14(2), 第 147 页,第 472 页 (1974);以及凡克里芙兰 (D. W. van Krevelen),“聚合物的性能 (Properties of Polymers)”,第 3 版,爱思唯尔 (Elsevier),纽约 (New York),1990,第 7 章。

$$[0086] \quad SP = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \dots (2)$$

$$[0087] \quad \delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V}$$

$$[0088] \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad (3)$$

$$[0089] \quad \delta_h = \frac{\sqrt{\sum F_{hi}}}{V}$$

[0090] 在所述式中, F_{di} 为第 i 个结构单元的分散度项, F_{pi} 为第 i 个结构单元的极性项, F_{hi} 为第 i 个结构单元的氢键项,且 V 为各结构单元的摩尔体积的总和。在此,“分散度项”、“极性项”、“氢键项”以及“摩尔体积”如下表 1 中所示。

[0091] 表 1

[0092]

结构单元	分散度项 F_{di} [焦 ^{1/2} 厘米 ^{3/2} /摩尔]	极性项 F_{pi} [焦 ^{1/2} 厘米 ^{3/2} /摩尔]	氢键项 E_{hi} [焦/摩尔]	摩尔体积 V [厘米 ³ /摩尔]
CH ₃	420	0	0	33.5
CH ₂	270	0	0	16.1
CH	80	0	0	-1
C	-70	0	0	-19.2
CH ₂ =	400	0	0	28.5
=CH-	200	0	0	13.5
=C<	70	0	0	-5.5
tBu	1190	0	0	81.3
CyHex	1620	0	0	95.5
Ph1	1430	110	0	71.4
Ph2	1270	110	0	52.4
F	220	0	0	18
Cl	450	550	400	24
Br	550	0	0	30

[0093] (待续)

[0094] 表 1

[0095]

结构单元	分散度项 F_{di} [焦 ^{1/2} 厘米 ^{3/2} /摩尔]	极性项 F_{pi} [焦 ^{1/2} 厘米 ^{3/2} /摩尔]	氢键项 E_{hi} [焦/摩尔]	摩尔体积 V [厘米 ³ /摩尔]
NH ₂	280	0	8400	19.2
NH	160	210	3100	4.5
N<	20	800	5000	-9
CN	430	1100	2500	24
OH	210	500	20000	10
CHO	470	800	4500	22.3
COOH	530	420	10000	28.5
NO ₂	500	1070	1500	32
HCOO	530	0	0	32.5
-O-	100	400	3000	3.8
CO	290	770	2000	10.8
COO	390	490	7000	18
环 ≥ 5	190	0	0	16

[0096] 在表 1 中,“CyHex”表示环己基结构。“Ph1”表示未经取代的苯基。“Ph2”表示经单取代的苯基。“环 ≥ 5 ”表示具有 5 元或 5 元以上环的脂环族结构。

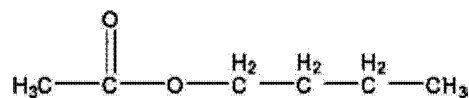
[0097] 下文将展示计算溶解度参数的实例。

[0098] 首先,将说明计算显影剂的溶解度参数的实例。

[0099] (实例 1-1:显影剂)

[0100] 举例而言,考虑使用乙酸丁酯作为显影剂的情况。在此情况下,可如下计算显影剂的溶解度参数 (SP_D)。

[0101]



[0102] 根据表 1 以及式 (3),

$$V/(\text{厘米}^3/\text{摩尔}) = 33.5 \times 2 + 16.1 \times 3 + 18 \times 1 = 133.3$$

$$\delta_d/(\text{兆帕}^{1/2}) = (420 \times 2 + 270 \times 3 + 390 \times 1) / (133.3) = 15.3$$

$$\delta_p/(\text{兆帕}^{1/2}) = \sqrt{(0^2 \times 2 + 0^2 \times 3 + 490^2 \times 1) / (133.3)} = 3.68$$

$$\delta_h/(\text{兆帕}^{1/2}) = \sqrt{[(0 \times 2 + 0 \times 3 + 7000 \times 1) / 133.3]} = \sqrt{52.5}.$$

[0107] 根据式 (2),

$$SP/(\text{兆帕}^{1/2}) = \sqrt{\{(15.3)^2 + (3.68)^2 + (\sqrt{52.5})^2\}} = \sqrt{(234 + 13.5 + 52.5)} = 17.3.$$

[0109] 因而,当使用乙酸丁酯作为显影剂时,其溶解度参数为: $SP_D = 17.3(\text{兆帕})^{1/2}$ 。

[0110] (实例 1-2:显影剂)

[0111] 作为另一实例,考虑使用乙酸丁酯与丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 的混合溶剂

(质量比 = 60 : 40) 作为显影剂的情况。在此情况下,可如下计算显影剂的溶解度参数 (SP_D)。

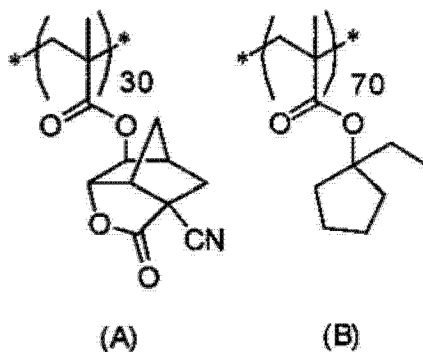
[0112] 如上文所示,乙酸丁酯的溶解度参数为 17.3。可藉由与实例 1-1 相同的方式计算 PGMEA 的溶解度参数,且其等于 18.1。因此,当使用上述混合溶剂作为显影剂时,其溶解度参数为: $SP_D = 17.3(\text{兆帕})^{1/2} \times (60/100) + 18.1(\text{兆帕})^{1/2} \times (40/100) = 17.6(\text{兆帕})^{1/2}$ 。

[0113] 接着,将说明计算树脂的溶解度参数的实例。

[0114] (实例 2:树脂)

[0115] 考虑使用由下式表示的聚合物作为酸可分解树脂的情况。此聚合物含有重复单元 (A) ($M_w:247.3$) 以及重复单元 (B) ($M_w:182.3$),摩尔比为 30 : 70。

[0116]



[0117] 注意:在此情况下,可如下计算重复单元 (A) 与重复单元 (B) 的质量比。

[0118] $wt. = (247.3 \times 30/100 + 182.3 \times 70/100) = 201.8$

[0119] $wt. (A) = 247.3 \times 0.3/201.8 = 0.368$

[0120] $wt. (B) = 182.3 \times 0.7/201.8 = 0.632$ 。

[0121] 在以上情况下,如下计算酸可分解树脂的分解前溶解度参数 (SP_I)。

[0122] 首先,分别用与说明实例 1-1 相同的方式计算重复单元的溶解度参数。当计算 F_d 、 F_p 、 F_h 以及 V 时,由“*”表示的部分不以任何原子,诸如氢原子补偿。

[0123] 重复单元 (A) 的溶解度参数 [$SP_I(A)$] 以及重复单元 (B) 的溶解度参数 [$SP_I(B)$] 如下文所示:

[0124] $SP_I(A) = 25.7(\text{兆帕})^{1/2}$;

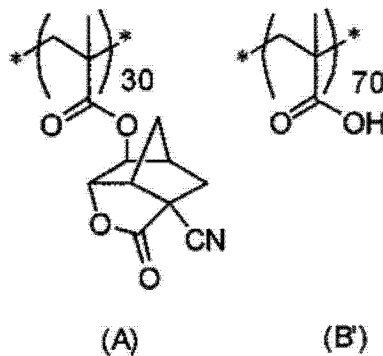
[0125] $SP_I(B) = 19.6(\text{兆帕})^{1/2}$ 。

[0126] 接着,根据重复单元的质量比计算这些值的质量平均值,获得溶解度参数 SP_I :

[0127] $SP_I = SP_I(A) \times 0.368 + SP_I(B) \times 0.632 = 21.8(\text{兆帕})^{1/2}$ 。

[0128] 此外,在以上情况下,如下计算酸可分解树脂的分解后溶解度参数 (SP_F)。树脂分解后的结构如下文所示。亦即,树脂的分解反应使重复单元 (B) 转化成重复单元 (B') ($M_w:86.1$)。

[0129]



[0130] 可如下计算重复单元 (A) 与重复单元 (B') 的质量比。

[0131] wt. = 134.4

[0132] wt. (A) = 0.55

[0133] wt. (B) = 0.45。

[0134] 重复单元 (A) 的溶解度参数 $[SP_F(A)]$ 以及重复单元 (B') 的溶解度参数 $[SP_F(B')]$ 如下文所示：

[0135] $SP_F(A) = 25.7(\text{兆帕})^{1/2}$ ；

[0136] $SP_F(B) = 24.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 。

[0137] 因此，溶解度参数 SP_F 如下。

[0138] $SP_F = SP_F(A) \times 0.55 + SP_F(B') \times 0.45 = 25.1(\text{兆帕})^{1/2}$ 。

[0139] 因此，根据式 (1)，可如下计算 ΔSP 。

[0140] $\Delta SP = SP_2 - SP_1 = (SP_F - SP_D) - (SP_I - SP_D) = SP_F - SP_I = 25.1(\text{兆帕})^{1/2} - 21.8(\text{兆帕})^{1/2} = 3.3(\text{兆帕})^{1/2}$ 。

[0141] 因而，在此情况下，实际上满足关系 $\Delta SP \geq 2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 。

[0142] 如以上说明所阐明，可用于使 ΔSP 增大的设计原则的实例包含以下：

[0143] (1) 促使受酸作用时裂解的结构单元的溶解度参数变得较低（亦即使 SP_I 减小）；

[0144] (2) 采用在受酸作用时形成对溶解度参数贡献较大的结构单元的结构（亦即使 SP_F 增大）；和 / 或

[0145] (3) 使在受酸作用时即改变其结构的重复单元的量变得较大。

[0146] 溶解度参数 SP_I 较佳为 $23.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $23.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 以下，更佳为 $22.7(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $22.7(\text{兆帕})^{1/2}$ 以下，且更佳为 $22.3(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $22.3(\text{兆帕})^{1/2}$ 以下。溶解度参数 SP_I 较佳比溶解度参数 SP_D 大。

[0147] 溶解度参数 SP_F 较佳为 $24.2(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $24.2(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上，更佳为 $25.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $25.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上，且更佳为 $25.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $25.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上。溶解度参数 SP_F 较佳比溶解度参数 SP_D 大。不特别限制 SP_F 的上限。然而， SP_F 通常为 $35(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $35(\text{兆帕})^{1/2}$ 以下。

[0148] 溶解度参数为例如等于或大于 $15.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 且小于 $23.0(\text{兆帕})^{1/2}$ 。此较佳实施例可例如确保在使用以上树脂时溶解对比度能够成像。

[0149] 如上文所述，本发明的发明人已发现，采用 ΔSP 为 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 或 $2.5(\text{兆帕})^{1/2}$ 以上的酸可分解树脂可进一步增强曝光宽容度 (EL) 以及聚焦宽容度（聚焦深度 DOF）。

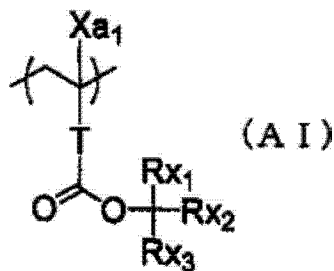
[0150] 关于这些酸可分解树脂，例如，可例示含有至少一个以下重复单元 (R1) 以及 (R2)

的树脂。

[0151] <重复单元 (R1)>

[0152] 重复单元 (R1) 含有第三烷基酯基。重复单元 (R1) 由例如以下通式 (AI) 表示。

[0153]



[0154] 在式 (AI) 中,

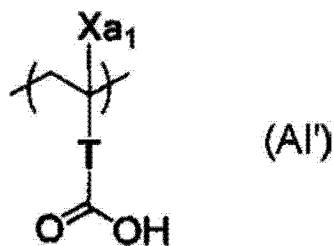
[0155] X_{a1} 表示氢原子、甲基或由 $-CH_2-R_9$ 表示的基团, R_9 表示羟基或单价有机基团;

[0156] T 表示单键或二价连接基团;

[0157] R_{x1} 至 R_{x3} 各自独立地表示烷基 (直链或分支链) 或环烷基 (单环或多环), 且 R_{x1} 至 R_{x3} 中至少两个可彼此键结, 藉此形成环烷基 (单环或多环)。

[0158] 藉由在酸作用下分解将由通式 (AI) 表示的重复单元转化成由以下通式 (AI') 表示的重复单元。

[0159]



[0160] 在式 (AI') 中, X_{a1} 以及 T 均表示与式 (AI) 中相同的基团。

[0161] 藉由将由通式 (AI) 表示的重复单元转化成由通式 (AI') 表示的重复单元来改变树脂的溶解度参数。改变的量视例如通式 (AI) 中各基团的结构 (尤其由 R_{x1} 至 R_{x3} 表示的基团) 以及由通式 (AI) 表示的重复单元的含量 (以树脂的所有重复单元计) 而定。

[0162] 通式 (AI) 中的 X_{a1} 以及 T 通常不会因分解反应而改变其结构。因此, 可基于由式 (AI) 表示的重复单元的所要效能以及出于精细调节 ΔSP 的缘故来选择这些基团。

[0163] X_{a1} 表示氢原子、视情况经取代的甲基或由 $-CH_2-R_9$ 表示的基团。 R_9 表示羟基或单价有机基团。 R_9 较佳表示具有 5 个或 5 个以下碳原子的烷基或酰基, 更佳为具有 3 个或 3 个以下碳原子的烷基, 且更佳为甲基。 X_{a1} 较佳表示氢原子、甲基、三氟甲基或羟基甲基。

[0164] 关于由 T 表示的二价连接基团, 可提及例如亚烷基、式 $-(COO-R_t)-$ 的基团或式 $-(O-R_t)-$ 的基团。在所述式中, R_t 表示亚烷基或亚环烷基。

[0165] T 较佳为单键或式 $-(COO-R_t)-$ 的基团。 R_t 较佳为具有 1 至 5 个碳原子的亚烷基, 更佳为 $-CH_2-$ 基团或 $-(CH_2)_3-$ 基团。

[0166] 为使树脂的 ΔSP 增大, 较佳使由 R_{x1} 至 R_{x3} 表示的基团对溶解度参数 SP_1 的贡献较小。亦即, 由 R_{x1} 至 R_{x3} 表示的基团较佳具有较小分散度项、极性项以及氢键项, 以及较大摩尔体积。

[0167] 由 R_{x_1} 至 R_{x_3} 各自表示的烷基较佳为具有 1 至 4 个碳原子的烷基, 诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或第三丁基。

[0168] 由 R_{x_1} 至 R_{x_3} 各自表示的环烷基较佳为单环烷基, 诸如环戊基或环己基; 或多环烷基, 诸如降茛基、四环癸基、四环十二烷基或金刚烷基。

[0169] R_{x_1} 至 R_{x_3} 中至少两个键结所形成的环烷基较佳为单环烷基, 诸如环戊基或环己基; 或多环烷基, 诸如降茛基、四环癸基、四环十二烷基或金刚烷基。

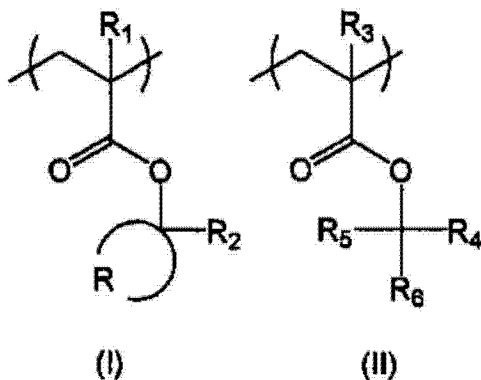
[0170] 在这些基团中, 具有 5 或 6 个碳原子的环烷基尤其较佳。

[0171] 在一尤其较佳的模式中, R_{x_1} 为甲基或乙基, 且 R_{x_2} 以及 R_{x_3} 彼此键结, 藉此形成任何上文所提及的环烷基。

[0172] 以上各基团中可进一步引入一或多个取代基。关于所述取代基, 可提及例如烷基 (较佳具有 1 至 4 个碳原子)、卤素原子、羟基、烷氧基 (较佳具有 1 至 4 个碳原子)、羧基、烷氧基羰基 (较佳具有 2 至 6 个碳原子)。各取代基较佳具有 8 个或 8 个以下碳原子。

[0173] 酸可分解树脂更佳含有具有以下通式 (I) 的任何重复单元和 / 或具有以下通式 (II) 的任何重复单元作为具有通式 (AI) 的重复单元。

[0174]



[0175] 在通式 (I) 以及 (II) 中,

[0176] R_1 以及 R_3 各自独立地表示氢原子、视情况经取代的甲基或具有式 $-\text{CH}_2-\text{R}_9$ 的任何基团。 R_9 表示单价有机基团。

[0177] R_2 、 R_4 、 R_5 以及 R_6 各自独立地表示烷基或环烷基。

[0178] R 表示与连接至 R_2 的碳原子协同形成脂环族结构所需的原子团。

[0179] R_1 较佳表示氢原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。

[0180] 由 R_2 表示的烷基可为直链或分支链, 且其中可引入一或多个取代基。

[0181] 由 R_2 表示的环烷基可为单环或多环, 且其中可引入取代基。

[0182] R_2 较佳表示烷基, 更佳为具有 1 至 10 个碳原子、更佳 1 至 5 个碳原子的烷基。关于其实例, 可提及甲基以及乙基。

[0183] R 表示与碳原子协同形成脂环族结构所需的原子团。由 R 形成的脂环族结构较佳为单环脂环族结构, 且较佳具有 3 至 7 个碳原子, 更佳具有 5 或 6 个碳原子。

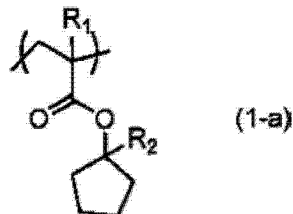
[0184] R_3 较佳表示氢原子或甲基, 更佳为甲基。

[0185] 由 R_4 、 R_5 以及 R_6 表示的各烷基可为直链或分支链, 且其中可引入一或多个取代基。烷基较佳为各自具有 1 至 4 个碳原子的烷基, 诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基以及第三丁基。

[0186] 由 R_4 、 R_5 以及 R_6 表示的各环烷基可为单环或多环,且其中可引入取代基。环烷基较佳为单环烷基,诸如环戊基或环己基;以及多环烷基,诸如降莰基、四环癸基、四环十二烷基或金刚烷基。

[0187] 关于具有通式 (I) 的重复单元,可提及例如具有以下通式 (I-a) 的重复单元。

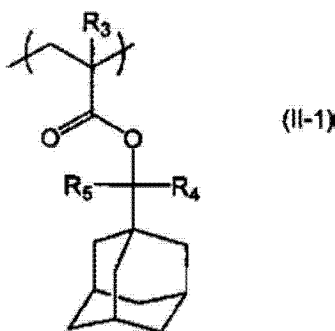
[0188]



[0189] 在所述式中, R_1 以及 R_2 具有与通式 (I) 中相同的含义。

[0190] 具有通式 (II) 的重复单元较佳为具有以下通式 (II-1) 的重复单元。

[0191]



[0192] 在通式 (II-1) 中,

[0193] R_3 至 R_5 具有与通式 (II) 中相同的含义。

[0194] 酸可分解树脂可含有两种或两种以上重复单元 (R1)。例如,酸可分解树脂可含有至少两种由式 (I) 表示的重复单元作为由通式 (AI) 表示的重复单元。

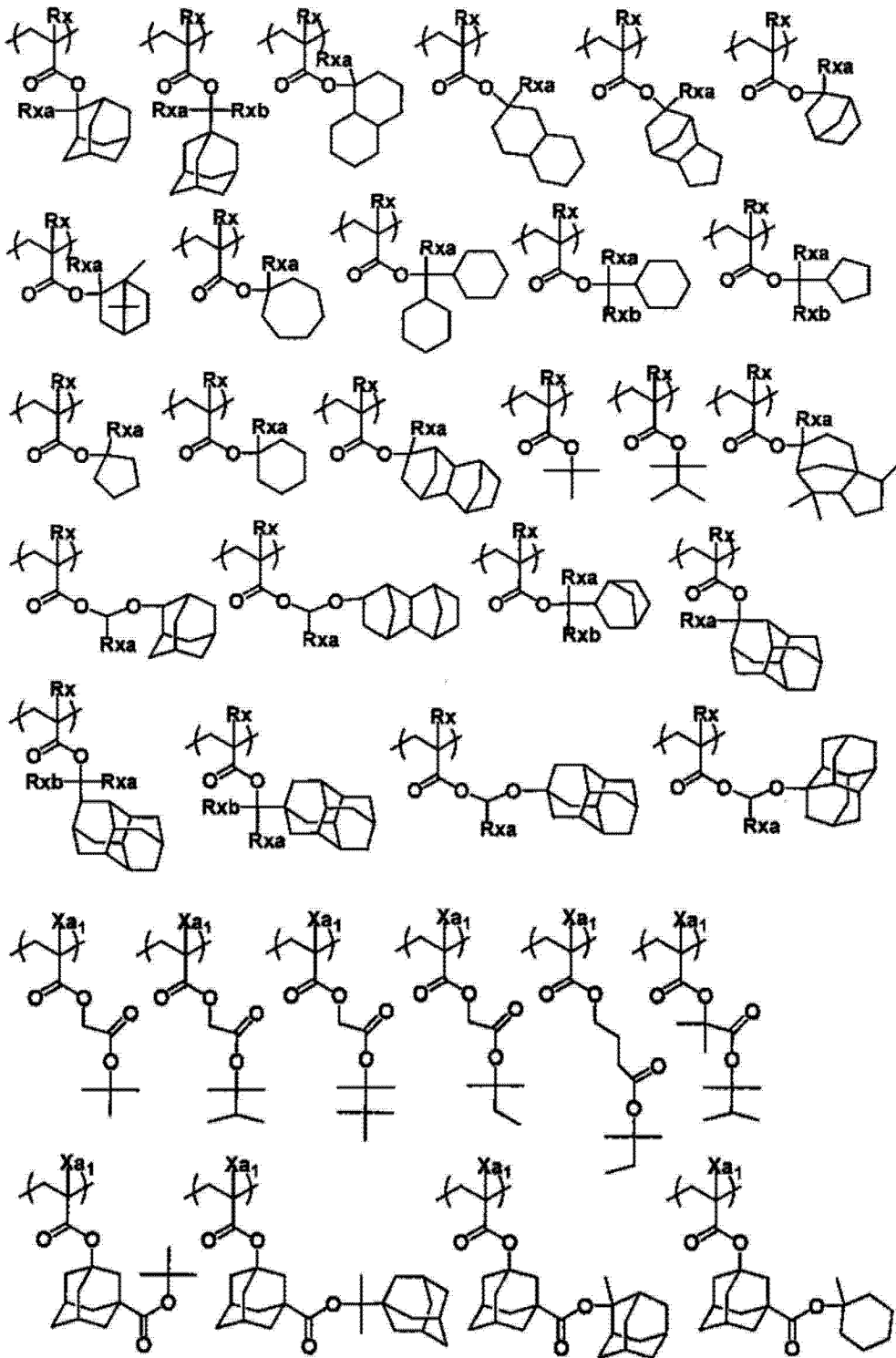
[0195] 当酸可分解树脂含有重复单元 (R1) 时,其总体含量以树脂中的所有重复单元计较佳为 10 摩尔%至 100 摩尔%,更佳为 20 摩尔%至 90 摩尔%,更佳为 30 摩尔%至 85 摩尔%,且尤其较佳为 30 摩尔%至 80 摩尔%。

[0196] 详言之,根据使 ΔSP 增大的观点,由通式 (AI) 表示的重复单元的含量较佳为 50 摩尔%或 50 摩尔%以上,更佳为 60 摩尔%或 60 摩尔%以上,更佳为 65 摩尔%或 65 摩尔%以上,且尤其较佳为 70 摩尔%或 70 摩尔%以上。在这些情况下,不特定限制所述含量的上限。然而,上限较佳为 90 摩尔%,更佳为 85 摩尔%,且更佳为 80 摩尔%。

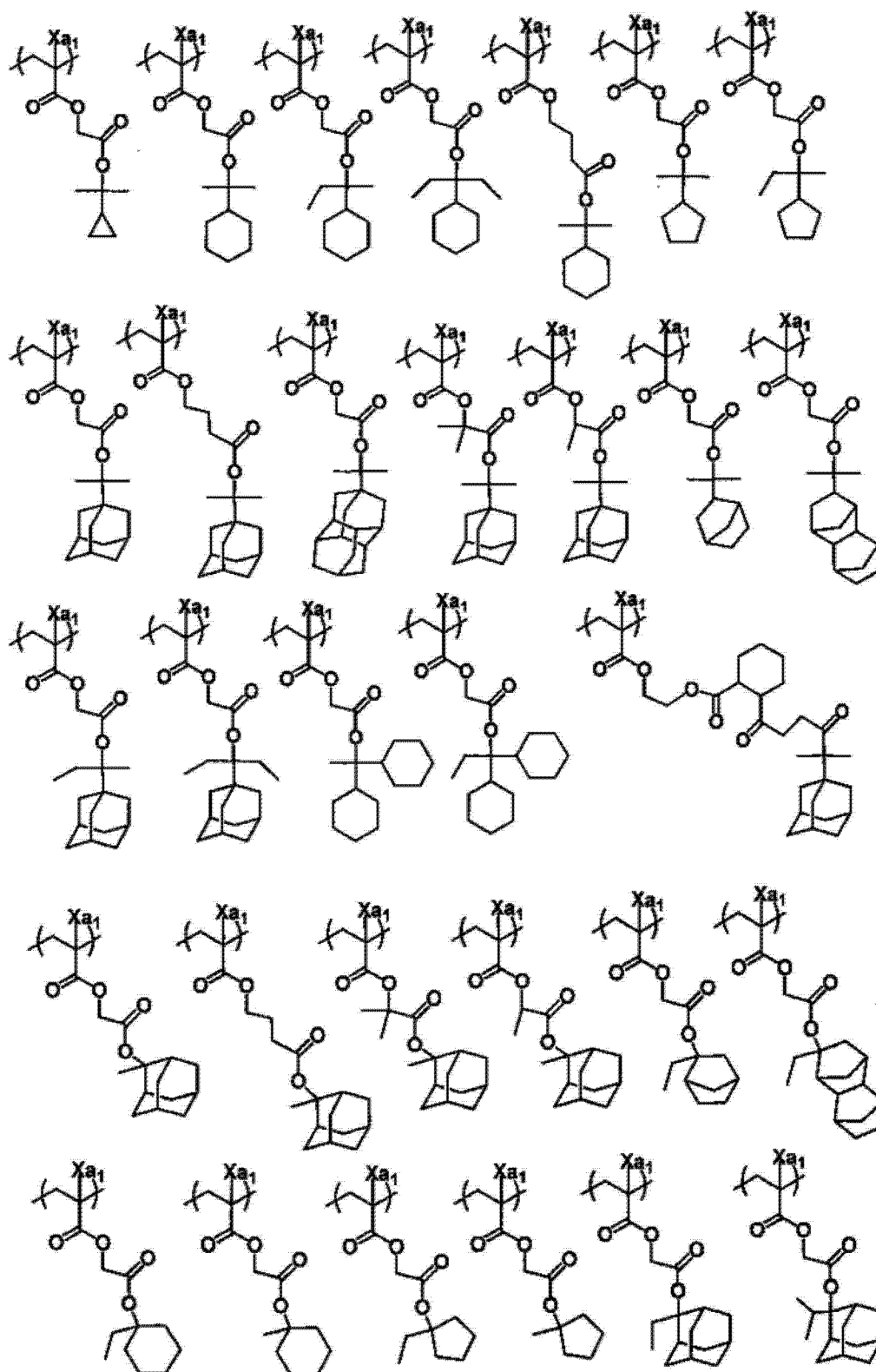
[0197] 当重复单元 (R1) 的含量较大时,较佳采用脱保护基部分具有相比较小数目的碳原子的结构,同时维持 ΔSP 处于上述范围内。更特定言之,例如,对应于通式 (AI) 中的 $-C(R_{X_1})(R_{X_2})(R_{X_3})$ 的部分较佳具有 4 至 8 个碳原子且更佳具有 4 至 7 个碳原子。采用脱保护基部分具有相比较小数目的碳原子的结构可在曝光至显影期间进一步抑制膜收缩。

[0198] 提供重复单元 (R1) 的特定实例,然而不以任何方式限制本发明的范畴。在所述特定实例中, R_x 以及 X_{a_1} 各自表示氢原子、 CH_3 、 CF_3 或 CH_2OH 。 R_{xa} 以及 R_{xb} 各自表示具有 1 至 4 个碳原子的烷基。

[0199]

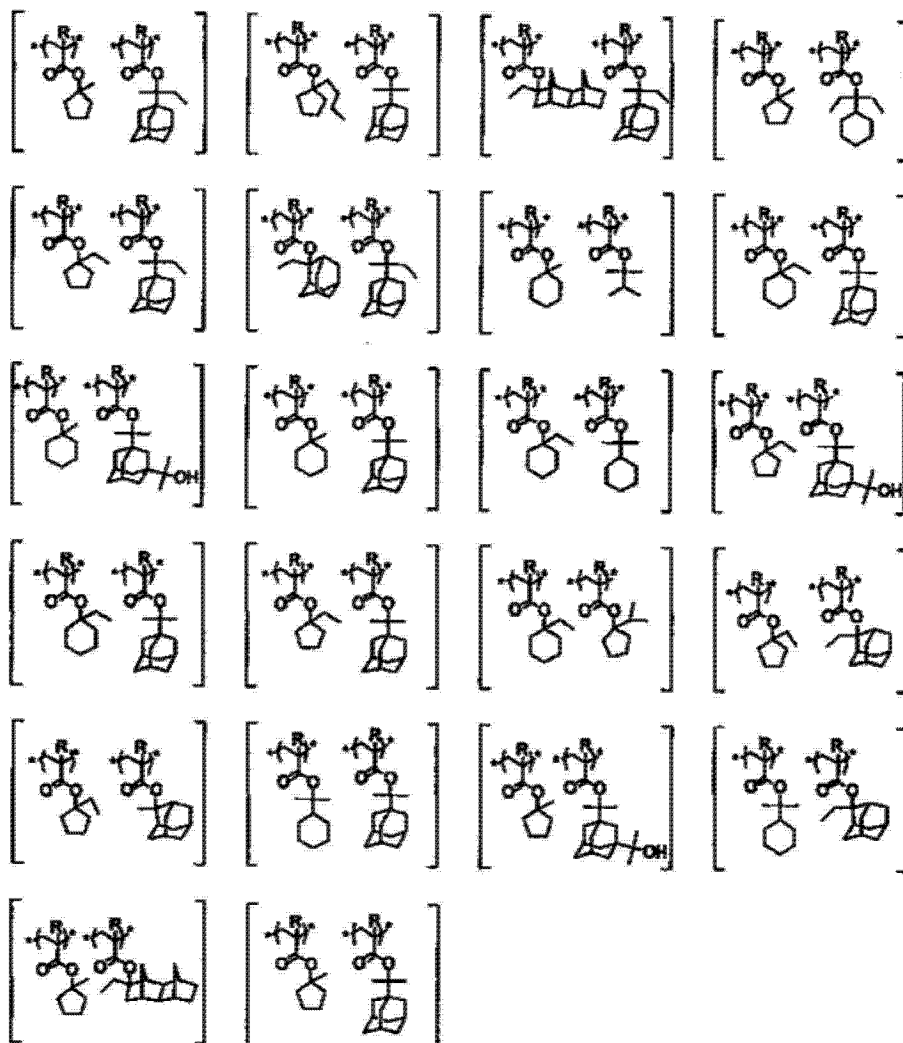


[0200]



[0201] 当酸可分解树脂含有多个重复单元 (R1) 时,以下组合较佳。在以下各式中, R 各自独立地表示氢原子或甲基。

[0202]



[0203] < 重复单元 (R2) >

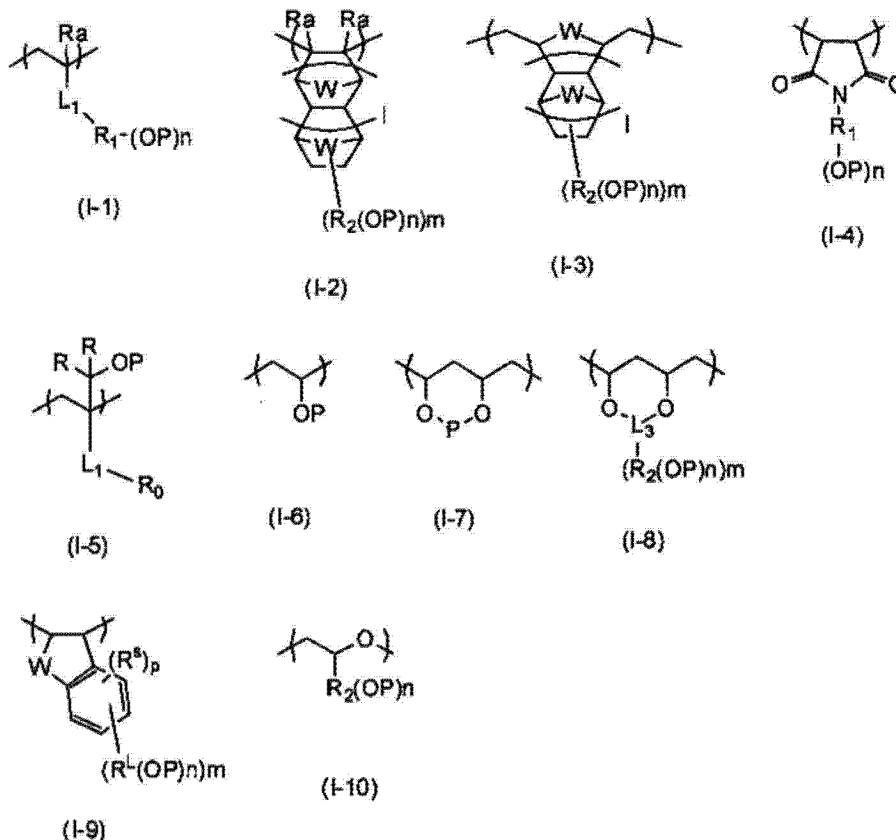
[0204] 重复单元 (R2) 为含有在受酸作用时分解藉此产生醇羟基的基团的重复单元。当树脂含有这些重复单元时,可能增强树脂的反应性并使 ΔSP 变得较大。亦即,在此情况下,酸可分解基团分解所致的极性变化变得较高,且可更增强相对于含有有机溶剂的显影剂的溶解对比度。此外,在此情况下,可更有效地抑制曝光后烘烤 (PEB) 所致的膜厚度的降低。

[0205] 上述基团在酸作用下分解所产生的醇羟基的 pK_a 值为例如 12 或大于 12,且通常在 12 至 20 的范围内。当 pK_a 值极小时,含有酸可分解树脂的组成物的稳定性趋向于降低且光阻效能随时间的变化趋向于较大。本文中术语“ pK_a ”指使用可自富士通公司 (Fujitsu Limited) 获得的“ACD/ pK_a DB”在非定制初始设置下计算得到的值。

[0206] 重复单元 (R2) 较佳含有两个或两个以上在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团。由此可使 ΔSP 更大,且可更增加相对于含有有机溶剂的显影剂的溶解度常数。

[0207] 重复单元 (R2) 较佳为具有至少一个由以下通式 (I-1) 至 (I-10) 构成的族群中选出的通式的任何重复单元。此重复单元更佳为具有至少一个由以下通式 (I-1) 至 (I-3) 构成的族群中选出的通式的任何重复单元,更佳为具有以下通式 (I-1) 的任何重复单元:

[0208]



[0209] 在所述式中，

[0210] Ra 或各 Ra 独立地表示氢原子、烷基或具有式 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ra}_2$ 的任何基团，其中 Ra_2 表示氢原子、烷基或酰基。

[0211] R_1 表示 $(n+1)$ 价有机基团。

[0212] R_2 ，当 $m \geq 2$ 时，各 R_2 独立地表示单键或 $(n+1)$ 价有机基团。

[0213] OP 或各 OP 独立地表示当受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团，其限制条件为当 $n \geq 2$ 和 / 或 $m \geq 2$ 时，两个或两个以上 OP 可彼此键结，藉此形成环。

[0214] W 表示亚甲基、氧原子或硫原子。

[0215] n 以及 m 各自为 1 或大于 1 的整数，其限制条件为在通式 (I-2)、(I-3) 以及 (I-8) 中，当 R_2 表示单键时， n 为 1。

[0216] l 为 0 或大于 0 的整数。

[0217] L_1 表示具有式 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 或 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 的连接基团， Ar 表示二价芳族环基团。

[0218] 各 R 独立地表示氢原子或烷基。

[0219] R_0 表示氢原子或有机基团；

[0220] L_3 表示 $(m+2)$ 价连接基团。

[0221] R^L ，当 $m \geq 2$ 时，各 R^L 独立地表示 $(n+1)$ 价连接基团。

[0222] R^S ，当 $p \geq 2$ 时，各 R^S 独立地表示取代基，其限制条件为当 $p \geq 2$ 时，两个或两个以上 R^S 可彼此键结，藉此形成环；且

[0223] p 为 0 至 3 的整数。

[0224] Ra 表示氢原子、烷基或具有式 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ra}_2$ 的任何基团。 Ra 较佳为氢原子或具有 1

至 10 个碳原子的烷基,更佳为氢原子或甲基。

[0225] W 表示亚甲基、氧原子或硫原子。W 更佳为亚甲基或氧原子。

[0226] R_1 表示 $(n+1)$ 价有机基团。 R_1 更佳为非芳族烃基。详言之, R_1 可为链烃基或脂环族烃基。 R_1 更佳为脂环族烃基。

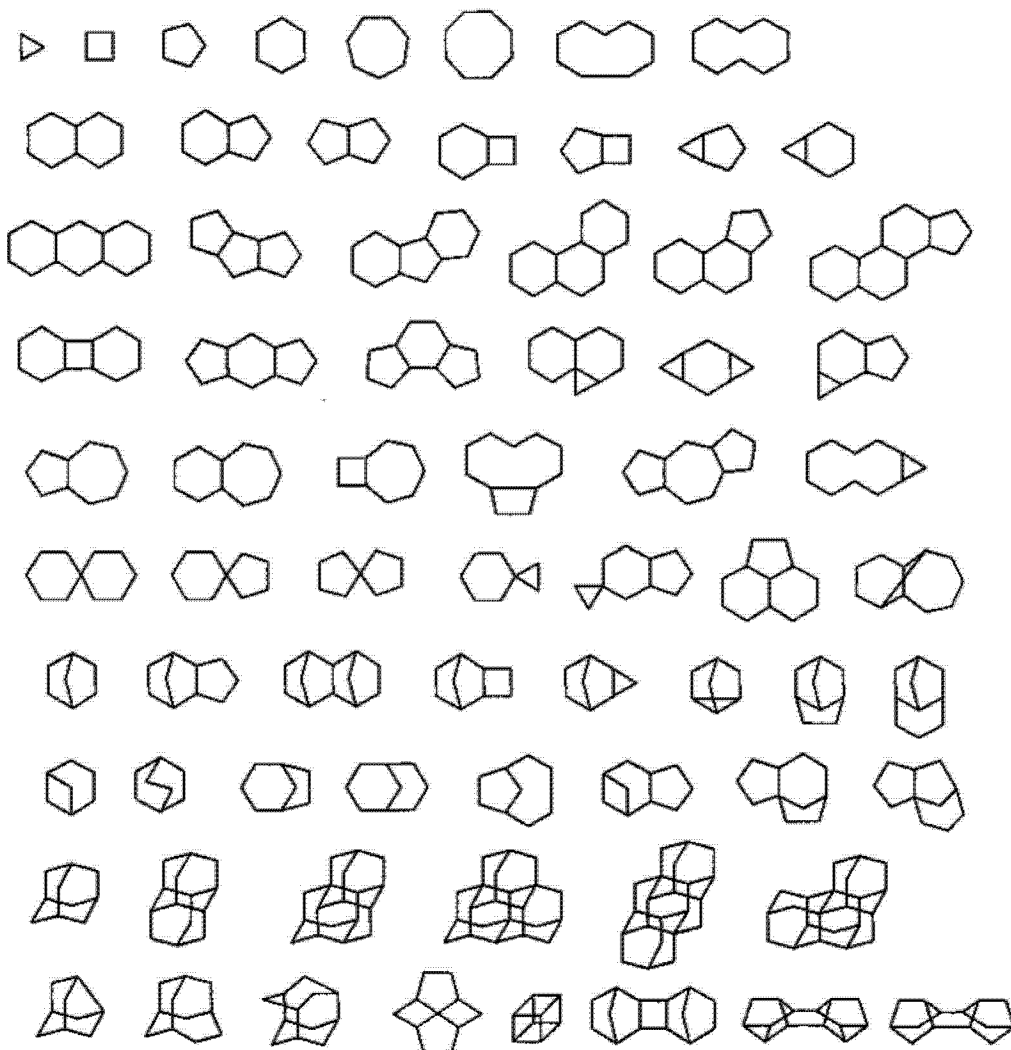
[0227] R_2 为单键或 $(n+1)$ 价有机基团。 R_2 更佳为单键或非芳族烃基。详言之, R_2 可为链烃基或脂环族烃基。

[0228] 当 R_1 和 / 或 R_2 为链烃基时,所述链烃基可呈直链或分支链形式。链烃基更佳具有 1 至 8 个碳原子。当 R_1 和 / 或 R_2 为例如亚烷基时, R_1 和 / 或 R_2 更佳为亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚异丁基或亚第二丁基。

[0229] 当 R_1 和 / 或 R_2 为脂环族烃基时,所述脂环族烃基可为单环或多环。所述脂环族烃基具有例如单环、双环、三环或四环结构。脂环族烃基一般具有 5 个或 5 个以上碳原子,更佳具有 6 至 30 个碳原子且更佳具有 7 至 25 个碳原子。

[0230] 关于脂环族烃基,可提及例如具有下文所示的一系列部分结构的基团。这些部分结构中的每一个中均可引入取代基。在这些部分结构中的每一个中,亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 可经氧原子 ($-\text{O}-$)、硫原子 ($-\text{S}-$)、羰基 [$-(=\text{O})-$]、磺酰基 [$-\text{S}(=\text{O})_2-$]、亚磺酰基 [$-\text{S}(=\text{O})-$] 或亚胺基 [$-\text{N}(\text{R})-$] (R 为氢原子或烷基) 置换。

[0231]



[0232] 当 R_1 和 / 或 R_2 为例如亚环烷基时, R_1 和 / 或 R_2 较佳为亚金刚烷基、亚降金刚烷基、亚十氢萘基、亚三环癸基、亚四环癸基、亚降蒎基、亚环戊基、亚环己基、亚环庚基、亚环辛基、亚环癸基或亚环十二烷基。在这些基团中, 亚金刚烷基、亚降蒎基、亚环己基、亚环戊基、亚四环癸基以及亚三环癸基更佳。

[0233] 由 R_1 和 / 或 R_2 表示的非芳族烃基中可引入一或多个取代基。关于所述取代基, 可提及例如具有 1 至 4 个碳原子的烷基、卤素原子、羟基、具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基、羧基或具有 2 至 6 个碳原子的烷氧基羰基。烷基、烷氧基以及烷氧基羰基中可进一步引入取代基。关于此种取代基, 可提及例如羟基、卤素原子或烷氧基。

[0234] L_1 表示具有式 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_3-$ 或 $-SO_2NH-$ 的连接基团。在本文中, Ar 表示二价芳族环基团。 L_1 较佳为具有式 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 或 $-Ar-$ 的连接基团, 更佳为具有式 $-COO-$ 或 $-CONH-$ 的连接基团。

[0235] R 表示氢原子或烷基。烷基可呈直链或分支链形式。烷基较佳具有 1 至 6 个碳原子, 更佳具有 1 至 3 个碳原子。 R 较佳为氢原子或甲基, 尤其为氢原子。

[0236] R_0 表示氢原子或有机基团。关于所述有机基团, 可提及例如烷基、环烷基、芳基、炔基或烯基。 R_0 较佳为氢原子或烷基, 尤其为氢原子或甲基。

[0237] L_3 表示 $(m+2)$ 价连接基团。亦即, L_3 表示三价或更高价连接基团。关于此种连接基团, 可提及例如下文所示的各特定实例中所含的相应基团。

[0238] R^l 表示 $(n+1)$ 价连接基团。亦即, R^l 表示二价或更高价连接基团。关于此种连接基团, 可提及例如亚烷基、亚环烷基或下文所示的各特定实例中所含的相应基团。 R^l 、或 R^l 与 R^s 可彼此键结, 藉此形成环结构。

[0239] R^s 表示取代基。关于所述取代基, 可提及例如烷基、烯基、炔基、芳基、烷氧基、酰氧基、烷氧基羰基或卤素原子。

[0240] 在所述式中, n 为 1 或大于 1 的整数, 较佳为 1 至 3 的整数, 且更佳为 1 或 2。当 n 为 2 或大于 2 时, 可增强相对于含有有机溶剂的显影剂的溶解对比度。相应地, 若如此, 则可增强限制解析力以及粗糙度特性。

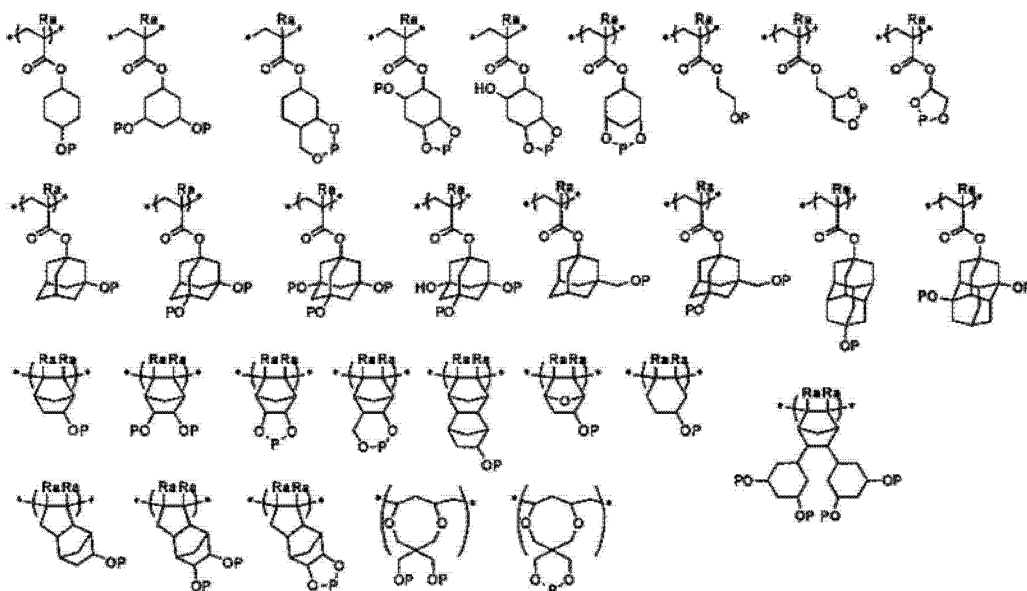
[0241] 在所述式中, m 为 1 或大于 1 的整数, 较佳为 1 至 3 的整数, 且更佳为 1 或 2;

[0242] l 为 0 或大于 0 的整数, 较佳为 0 或 1; 且

[0243] p 为 0 至 3 的整数。

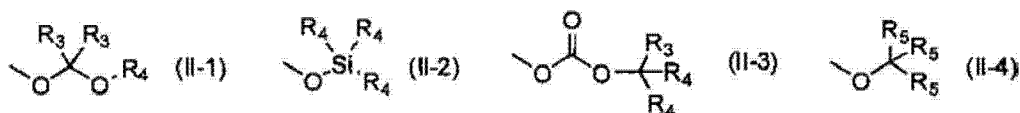
[0244] 下文将展示各自含有在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团的重复单元的特定实例。在特定实例中, R_a 以及 OP 如通式 (I-1) 至 (I-3) 中所定义。当多个 OP 彼此键结藉此形成环时, 为便利起见将相应环结构表述为“O-P-O”。

[0245]



[0246] 在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团较佳为具有至少一个由以下通式 (II-1) 至 (II-4) 构成的族群中选出的通式的任何基团。

[0247]



[0248] 在所述式中,

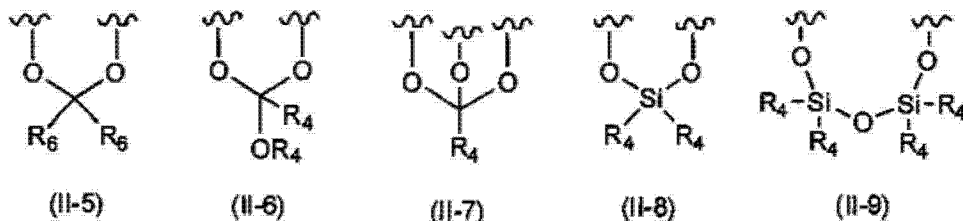
[0249] R_3 或各 R_3 独立地表示氢原子或单价有机基团,其限制条件为 R_3 可彼此键结,藉此形成环。

[0250] R_4 或各 R_4 独立地表示单价有机基团,其限制条件为 R_4 可彼此键结藉此形成环,且 R_3 与 R_4 可彼此键结藉此形成环。

[0251] 各 R_5 独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、烯基或炔基,其限制条件为至少两个 R_5 可彼此键结藉此形成环,且当三个 R_5 中的一或两个为氢原子时,其余 R_5 中的至少一个表示芳基、烯基或炔基。

[0252] 在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团较佳为具有至少一个由以下通式 (II-5) 至 (II-9) 构成的族群中选出的通式的任何基团。

[0253]



[0254] 在所述式中,

[0255] R_4 如以上通式 (II-1) 至 (II-3) 中所定义。

[0256] 各 R_6 独立地表示氢原子或单价有机基团,其限制条件为 R_6 可彼此键结,藉此形成环。

[0257] 在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团更佳为具有至少一个自通式 (II-1)

至 (II-3) 选出的通式的任何基团,更佳为具有通式 (II-1) 或 (II-3) 的任何基团,且最佳为具有通式 (II-1) 的任何基团。

[0258] 如上文所提及, R_3 表示氢原子或单价有机基团。 R_3 较佳为氢原子、烷基或环烷基,更佳为氢原子或烷基。

[0259] 由 R_3 表示的烷基可呈直链或分支链形式。由 R_3 表示的烷基较佳具有 1 至 10 个碳原子,更佳具有 1 至 3 个碳原子。关于由 R_3 表示的烷基,可提及例如甲基、乙基、正丙基、异丙基或正丁基。

[0260] 由 R_3 表示的环烷基可为单环或多环。由 R_3 表示的环烷基较佳具有 3 至 10 个碳原子,更佳具有 4 至 8 个碳原子。关于由 R_3 表示的环烷基,可提及例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、降烷基或金刚烷基。

[0261] 在通式 (II-1) 中,较佳至少一个 R_3 为单价有机基团。若如此,则可获得特别高的感亮度。

[0262] R_4 表示单价有机基团。 R_4 较佳为烷基或环烷基,更佳为烷基。所述烷基以及环烷基中可引入一或多个取代基。

[0263] 由 R_4 表示的烷基较佳未经取代,或其中引入一或多个芳基和 / 或一或多个硅烷基作为取代基。未经取代的烷基较佳具有 1 至 20 个碳原子。经一或多个芳基取代的烷基的烷基部分较佳具有 1 至 25 个碳原子。经一或多个硅烷基取代的烷基的烷基部分较佳具有 1 至 30 个碳原子。当由 R_4 表示的环烷基未经取代时,其碳原子数较佳在 3 至 20 的范围内。

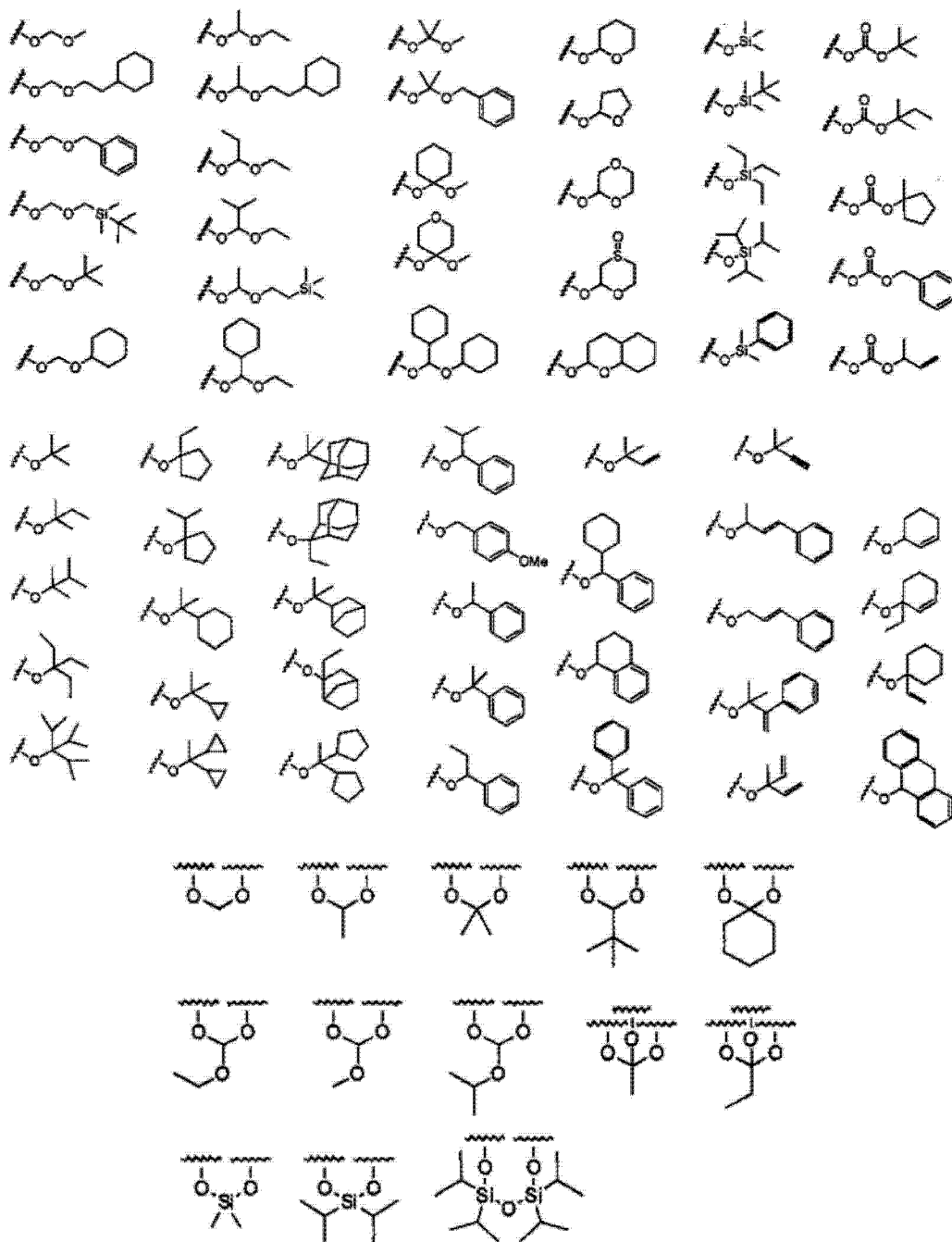
[0264] R_5 表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、烯基或炔基,其限制条件为当三个 R_5 中的一或两个为氢原子时,其余 R_5 中的至少一个表示芳基、烯基或炔基。 R_5 较佳为氢原子或烷基。烷基可经取代或未经取代。当烷基未经取代时,其较佳具有 1 至 6 个碳原子,更佳具有 1 至 3 个碳原子。

[0265] 如上文所提及, R_6 表示氢原子或单价有机基团。 R_6 较佳为氢原子、烷基或环烷基,更佳为氢原子或烷基,且更佳为氢原子或未经取代的烷基。详言之, R_6 较佳为氢原子或具有 1 至 10 个碳原子的烷基,更佳为氢原子或具有 1 至 10 个碳原子的未经取代的烷基。

[0266] 关于由 R_4 、 R_5 以及 R_6 表示的烷基以及环烷基,可提及例如上文关于 R_3 所述的烷基以及环烷基。

[0267] 下文将展示在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团的特定实例。

[0268]



[0269] 酸可分解树脂可含有两种或两种以上类型的重复单元 (R2), 各自含有在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团。若如此, 则可实现反应性和 / 或显影性的精细调节, 藉此促进各种效能的优化。

[0270] 当酸可分解基团含有重复单元 (R2) 时, 其总体含量以树脂中所有重复单元计较为 10 摩尔%至 100 摩尔%, 更佳为 30 摩尔%至 90 摩尔%, 且更佳为 50 摩尔%至 80 摩尔%。

[0271] 酸可分解树脂可含有两种或两种以上含有酸可分解基团的重复单元。例如, 酸可分解树脂可含有重复单元 (R1) 以及重复单元 (R2)。

[0272] 含有酸可分解基团的重复单元的总含量以树脂中所有重复单元计较为 10 摩尔%至 100 摩尔%, 更佳为 20 摩尔%至 90 摩尔%, 更佳为 30 摩尔%至 80 摩尔%, 且尤其较为 50 摩尔%至 80 摩尔%。

[0273] 在满足关系 $\Delta SP \geq 2.5$ (兆帕)^{1/2} 的条件下,酸可分解树脂可还包括其他重复单元。其他重复单元的实例包含以下 (A)、(B) 以及 (C)。

[0274] (A) 含有极性基团的重复单元

[0275] 酸可分解树脂可还包括含有极性基团的重复单元 (A)。若如此,例如则可增强包括所述酸可分解树脂的组成物的感亮度。

[0276] 应注意:根据使 ΔSP 较高的观点,重复单元 (A) 的含量较佳不宜过大。然而,含有一定量的重复单元 (A) 以调节树脂与显影剂的亲和力亦较佳。

[0277] 关于重复单元 (A) 中可含有的“极性基团”,可提及例如以下官能基 (1) 至 (4)。在下文中,“电负性”指根据 Pauling 的值。

[0278] (1) 含有氧原子经由单键键结于电负性与所述氧原子相差 1.1 或 1.1 以上的原子的结构的官能基

[0279] 关于此极性基团,可提及例如含有结构 O-H 的基团,诸如羟基。

[0280] (2) 含有氮原子经由单键键结于电负性与所述氮原子相差 0.6 或 0.6 以上的原子的结构的官能基

[0281] 关于此极性基团,可提及例如含有结构 N-H 的基团,诸如胺基。

[0282] (3) 含有电负性值相差 0.5 或 0.5 以上的两个原子经由双键或参键彼此键结的结构的官能基

[0283] 关于此极性基团,可提及例如含有结构 C = N、C = O、N = O、S = O 或 C = N 的基团。

[0284] (4) 含有离子部分的官能基

[0285] 关于此极性基团,可提及例如含有 N⁺ 或 S⁺ 部分的基团。

[0286] 重复单元 (A) 中可含有的“极性基团”为例如至少一个由 (I) 羟基、(II) 氰基、(III) 内酯基、(IV) 羧酸酯基或磺酸酯基、(V) 酰胺基、磺酰胺基或对应于其衍生物的基团、(VI) 胺基或脬基以及其两个或两个以上组合所形成的基团构成的族群中选出的基团。

[0287] 极性基团尤其较佳为醇羟基、氰基、内酯基或含有氰基内酯结构的基团。

[0288] 可藉由使酸可分解树脂还包括含有醇羟基的重复单元来增强包括酸可分解树脂的组成物的曝光宽容度 (EL)。

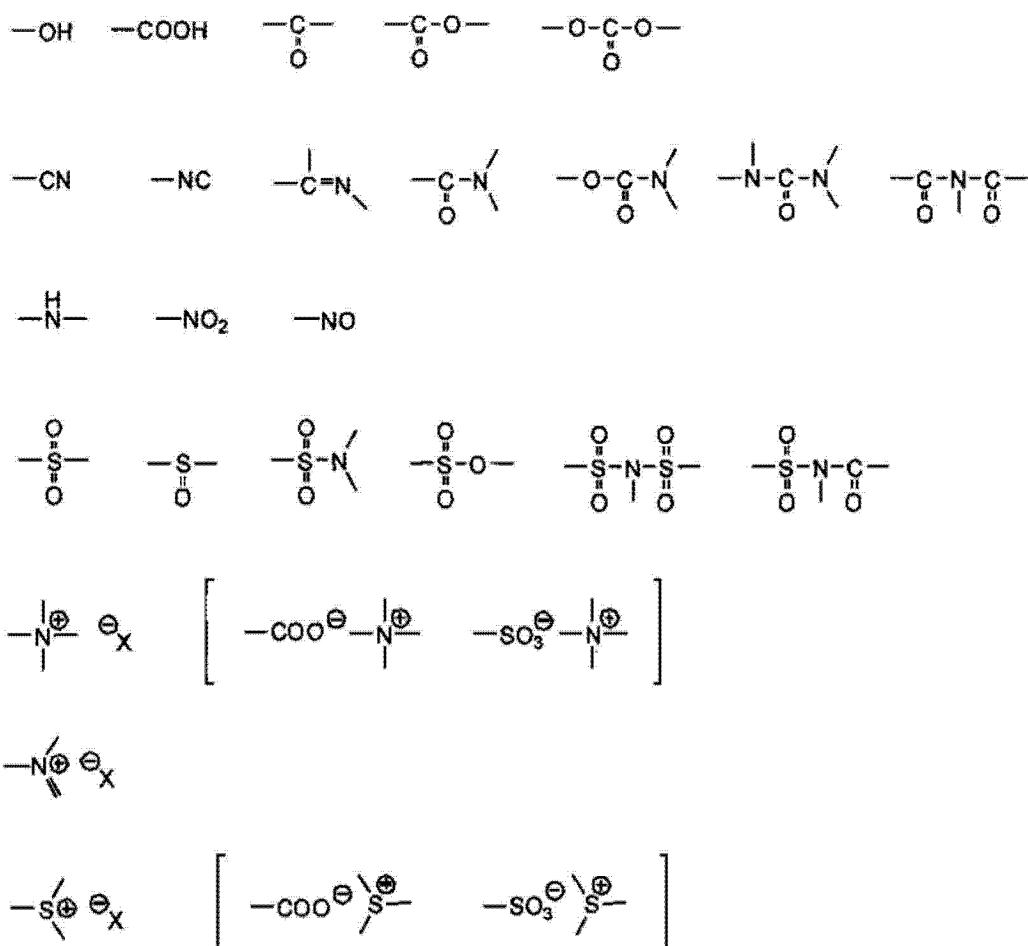
[0289] 可藉由使酸可分解树脂还包括含有氰基的重复单元来增强可分解树脂。

[0290] 可藉由使酸可分解树脂还包括含有内酯基的重复单元来增强组成物相对于含有有机溶剂的显影剂的溶解对比度。此外,若如此,则亦可增强包括酸可分解树脂的组成物的干式蚀刻抗性、可涂覆性以及与基板的黏着。

[0291] 可藉由使酸可分解树脂还包括含有具有含有氰基的内酯结构的基团的重复单元来增强组成物相对于含有有机溶剂的显影剂的溶解对比度。此外,若如此,则亦可增强包括酸可分解树脂的组成物的感亮度、干式蚀刻抗性、可涂覆性以及与基板的黏着。此外,若如此,则可在单一重复单元中引入分别由氰基以及内酯基产生的功能,以便可增加酸可分解树脂的设计自由度。

[0292] 下文将展示“极性基团”中可含有的结构的特定实例。

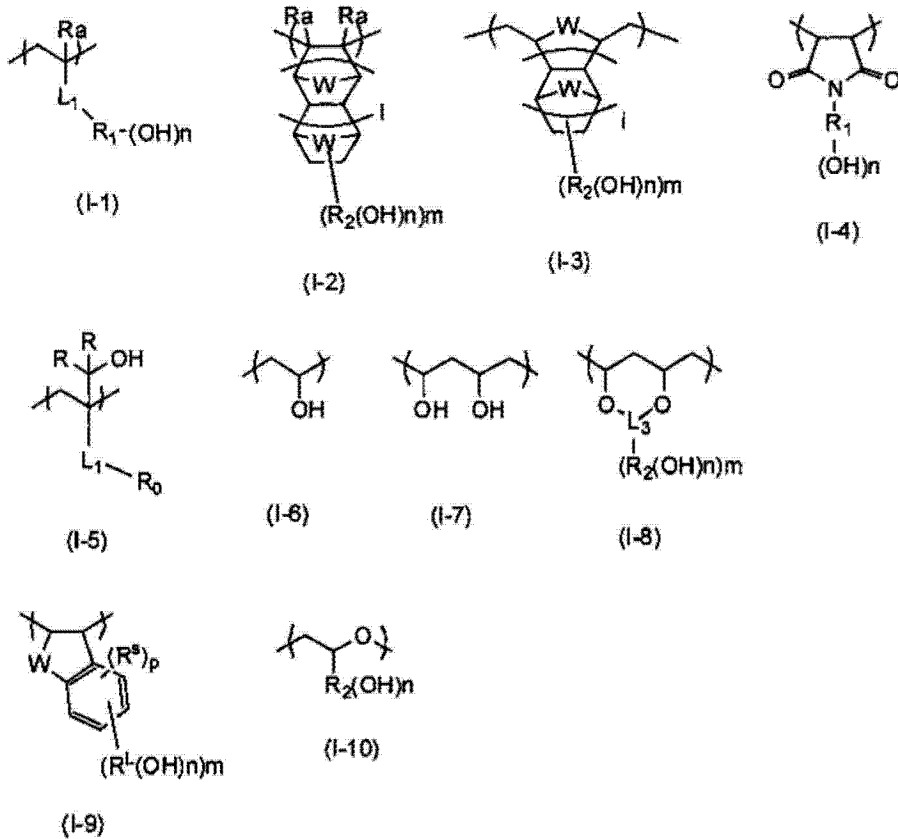
[0293]



[0294] 关于较佳重复单元 (A), 可提及例如如上文所提及的重复单元 (R2), 其中“能够产生在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团的基团”经“醇羟基”置换。

[0295] 重复单元 (A) 较佳具有以上通式 (I-1) 至 (I-10) 的任何结构, 其中“OP”经“OH”置换。亦即, 重复单元 (A) 较佳为具有至少一个由以下通式 (I-1H) 至 (I-10H) 构成的族群中选出的通式的任何重复单元。重复单元 (A) 尤其较佳为具有至少一个由以下通式 (I-1H) 至 (I-3H) 构成的族群中选出的通式的任何重复单元。具有以下通式 (I-1H) 的重复单元更佳。

[0296]



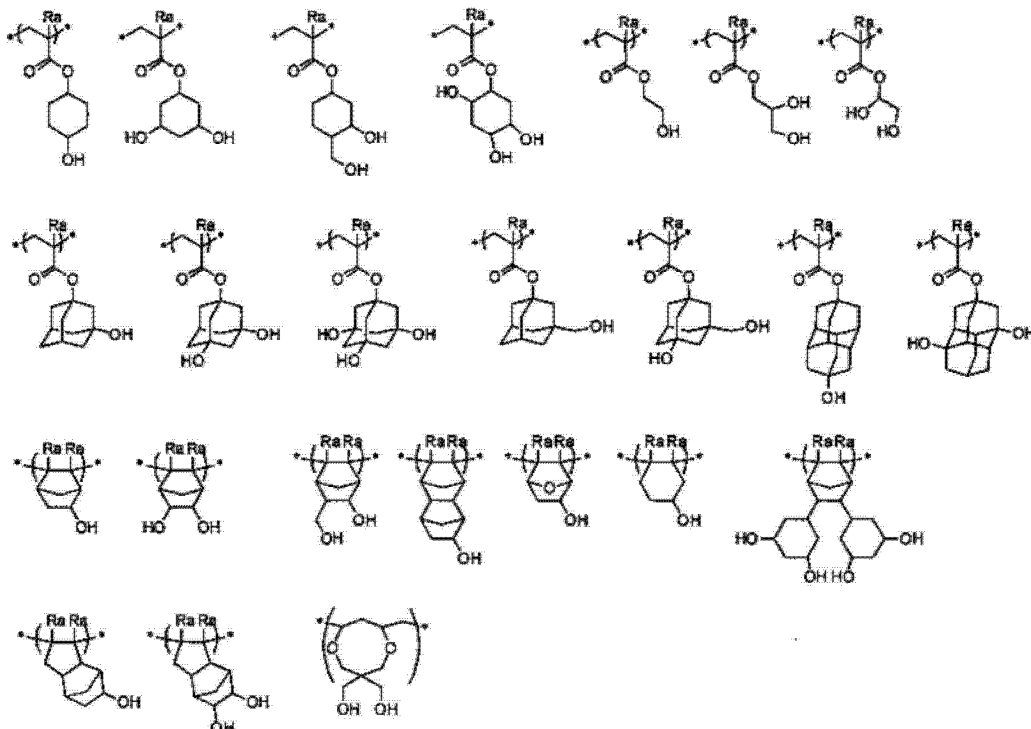
[0297] 在所述式中, Ra 、 R_1 、 R_2 、 OP 、 W 、 n 、 m 、 I 、 L_1 、 R 、 R_0 、 L_3 、 R^L 、 R^S 以及 p 如上文通式 (I-1) 至 (I-10) 中所定义。

[0298] 当含有在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团的重复单元与具有至少一个由以上通式 (I-1H) 至 (I-10H) 构成的族群中选出的通式的任何重复单元组合使用时, 例如, 醇羟基对酸扩散的抑制与在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团所致的感亮度增加协同作用, 藉此实现在不损害其他效能下增强曝光宽容度 (EL)。

[0299] 藉由在以上重复单元 (R2) 中以“醇羟基”置换“能够产生在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团的基团”所产生的重复单元 (A) 的含量以酸可分解树脂的所有重复单元计较佳在 5 摩尔%至 100 摩尔%范围内, 更佳为 10 摩尔%至 90 摩尔%, 且更佳为 20 摩尔%至 80 摩尔%。

[0300] 下文将展示由通式 (I-1H) 至 (I-10H) 中任一个表示的重复单元 (A) 的特定实例。在所述特定实例中, Ra 如以上通式 (I-1H) 至 (I-10H) 中所定义。

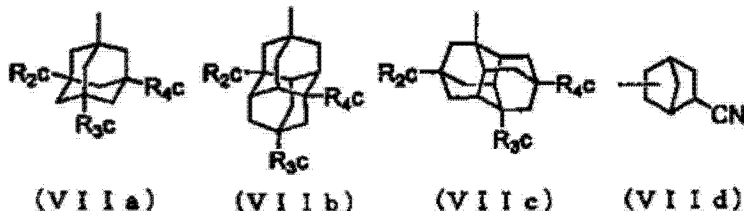
[0301]



[0302] 关于其他较佳重复单元 (A), 可提及例如含有羟基或氰基的重复单元。引入此重复单元会增强与基板的黏着性以及显示剂的亲和力。

[0303] 含有羟基或氰基的重复单元较佳为具有经羟基或氰基取代的脂环族烃结构的重复单元。此外, 重复单元较佳不含酸可分解基团。在经羟基或氰基取代的脂环族烃结构中, 脂环族烃结构较佳由金刚烷基、双金刚烷基或降茛烷基组成。关于经羟基或氰基取代的较佳脂环族烃结构, 可例示由以下通式 (VIIa) 至 (VIId) 表示的部分结构。

[0304]

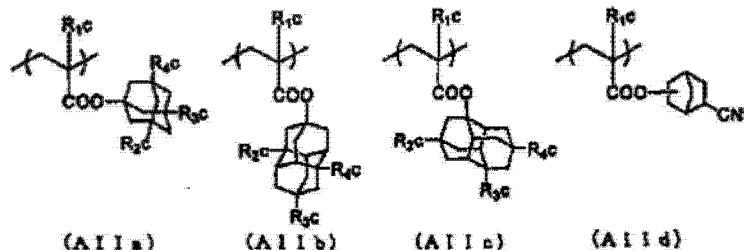


[0305] 在通式 (VIIa) 至 (VIIc) 中,

[0306] R_{2c} 至 R_{4c} 各自独立地表示氢原子、羟基或氰基, 其限制条件为 R_{2c} 至 R_{4c} 中至少一个表示羟基或氰基。 R_{2c} 至 R_{4c} 中一或两个为羟基且其余为氢原子较佳。在通式 (VIIa) 中, R_{2c} 至 R_{4c} 中两个为羟基且其余为氢原子更佳。

[0307] 关于具有由通式 (VIIa) 至 (VIId) 表示的任何部分结构的重复单元, 可例示具有以下通式 (AIIa) 至 (AII d) 的重复单元。

[0308]



[0309] 在通式 (AIIa) 至 (AIIId) 中,

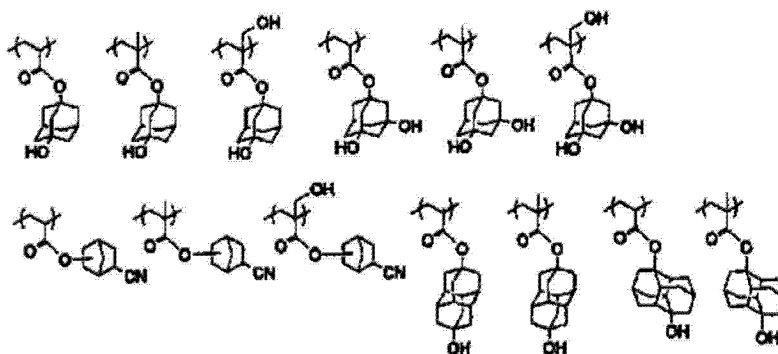
[0310] R_{1c} 表示氢原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。

[0311] R_{2c} 至 R_{4c} 具有与通式 (VIIa) 至 (VIIc) 中相同的含义。

[0312] 含有羟基或氰基的重复单元的含量以酸可分解树脂的所有重复单元计较佳在 5 摩尔%至 70 摩尔%范围内,更佳为 5 摩尔%至 60 摩尔%,且更佳为 10 摩尔%至 50 摩尔%。

[0313] 下文将展示含有羟基或氰基的重复单元的特定实例,然而所述实例不以任何方式限制本发明的范畴。

[0314]

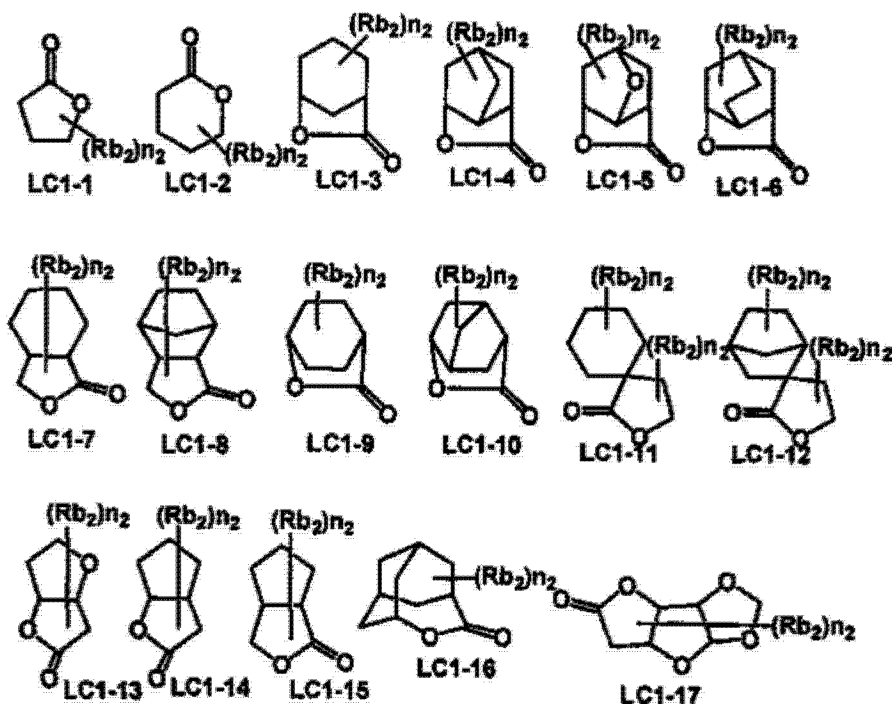


[0315] 关于其他较佳重复单元 (A),可提及例如含有内酯结构的重复单元。

[0316] 含有内酯结构的重复单元较佳含有具有 5 至 7 元环的内酯结构。另一环状结构以形成双环结构或螺结构的方式与此具有 5 至 7 元环的内酯结构缩合的内酯结构更佳。

[0317] 更特定言之,可例示由以下通式 (LC1-1) 至 (LC1-17) 中任一个表示的内酯结构。在这些内酯结构中,具有式 (LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14) 以及 (LC1-17) 的内酯结构更佳。使用这些指定内酯结构将会实现线边缘粗糙度以及显影缺陷的改良。

[0318]



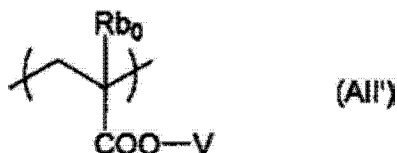
[0319] 在所述式中, Rb_2 表示取代基且 n_2 表示 0 至 4 的整数。 n_2 较佳为 0 至 2 的整数。

[0320] 关于较佳 Rb_2 , 可提及具有 1 至 8 个碳原子的烷基、具有 4 至 7 个碳原子的环烷基、具有 1 至 8 个碳原子的烷氧基、具有 1 至 8 个碳原子的烷氧基羰基、羧基、卤素原子、羟基、氰基、下文将描述的酸可分解基团, 以及其类似基团。在这些基团中, 具有 1 至 4 个碳原子的烷基、氰基或酸可分解基团尤其较佳。

[0321] 当 $n_2 \geq 2$ 时, 多个 Rb_2 可彼此相同或不同。此外, 多个 Rb_2 可彼此键结, 藉此形成环。

[0322] 关于含有内酯结构的重复单元, 可例示例如由以下通式 (AII') 表示的重复单元。

[0323]



[0324] 在通式 (AII') 中,

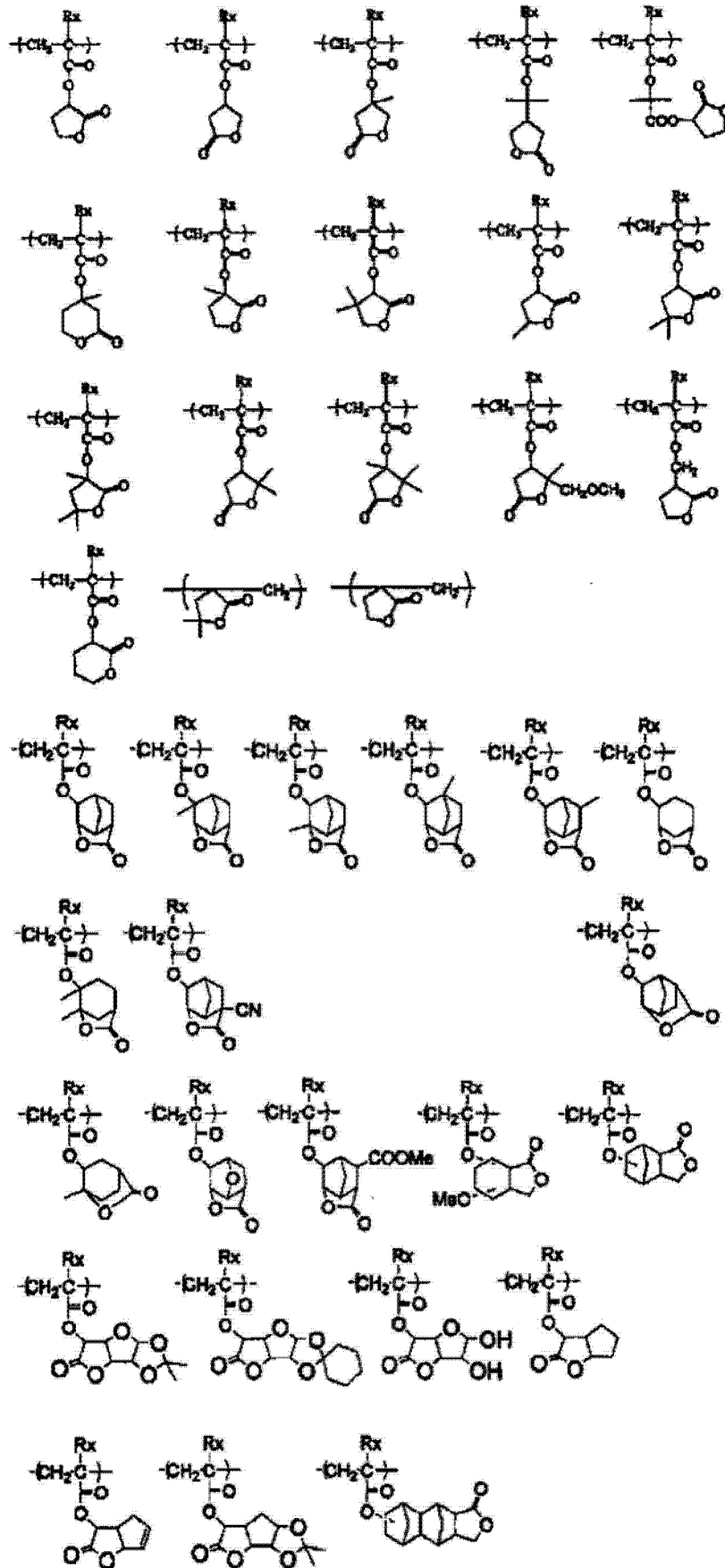
[0325] Rb_0 表示氢原子、卤素原子或具有 1 至 4 个碳原子的烷基。关于可引入由 Rb_0 表示的烷基中的较佳取代基, 可提及羟基以及卤素原子。关于卤素原子, 可提及氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。 Rb_0 较佳表示氢原子、甲基、羟甲基或三氟甲基, 且更佳为氢原子或甲基。

[0326] V 表示具有通式 (LC1-1) 至 (LC1-17) 的任何基团。

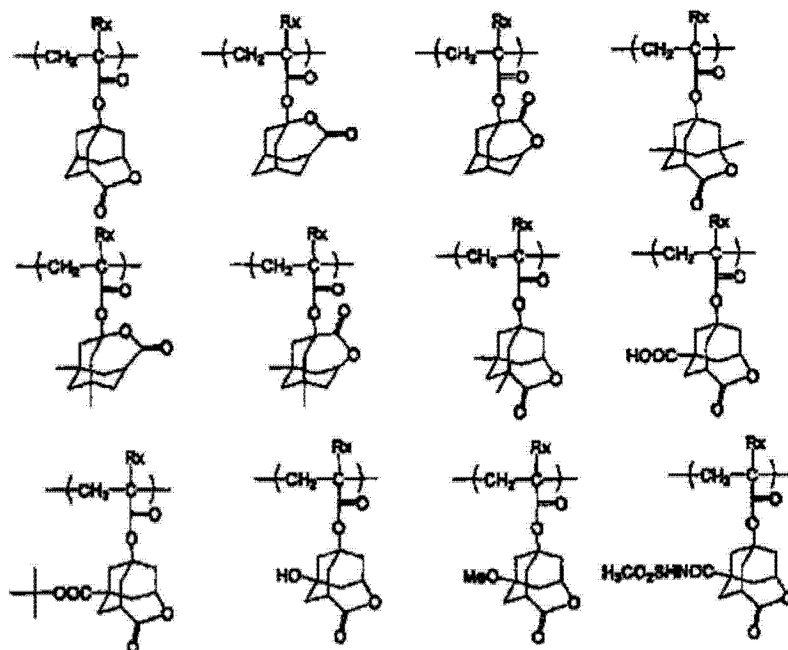
[0327] 下文将展示含有内酯结构的重复单元的特定实例, 所述实例不以任何方式限制本发明的范畴。

[0328] 在所述式中, R_x 表示 H 、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3 。

[0329]

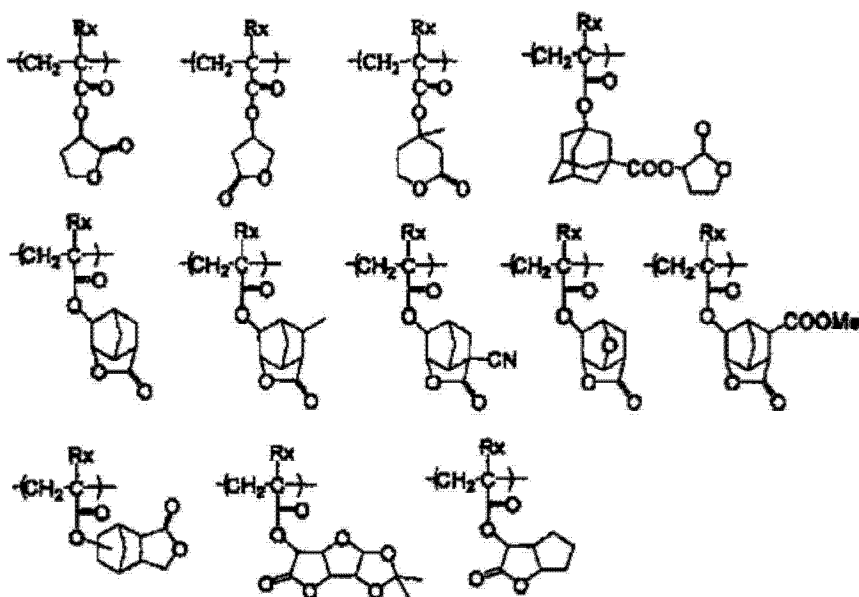


[0330]



[0331] 下文展示具有内酯结构的重复单元的较佳实例。例如,可藉由选择最适当的内酯基团来优化图案轮廓和/或疏密偏差(iso/dense bias)。在所述式中,Rx表示H、CH₃、CH₂OH或CF₃。

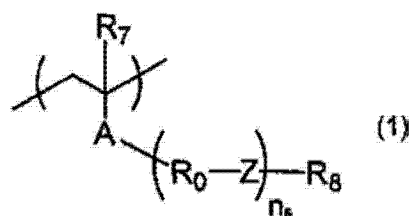
[0332]



[0333] 含有内酯结构的重复单元一般以光学异构体形式存在。可使用任何光学异构体。单独使用单一类型光学异构体以及使用呈混合物形式的多种光学异构体均适当。当主要使用单一类型的光学异构体时,其光学纯度较佳为90%对映异构体过量或90%以上对映异构体过量,更佳为95%对映异构体过量或95%以上对映异构体过量。

[0334] 含有内酯基团的重复单元可为具有以下通式(1)的任何重复单元。

[0335]



[0336] 在通式 (1) 中,

[0337] A 表示酯键或酰胺键。

[0338] R_0 , 当 $n_s \geq 2$ 时, 各 R_0 独立地表示亚烷基、亚环烷基或其组合。

[0339] Z, 当 $n_s \geq 2$ 时, 各 Z 独立地表示醚键、酯键、酰胺键、具有下式的任何氨基甲酸酯键:

[0340]



[0341] 或具有下式的任何脲键:

[0342]



[0343] 其中 R 表示例如氢原子、烷基、环烷基或芳基。

[0344] R_8 表示具有内酯结构的单价有机基团。

[0345] 在所述通式中, n_s 为 1 至 5 的整数, 较佳为 1。

[0346] R_7 表示氢原子、烷基或卤素原子。所述烷基中可引入一或多个取代基。 R_7 较佳为氢原子、甲基、羟甲基或乙酰氧基甲基。

[0347] 如上文所提及, R_0 表示亚烷基、亚环烷基或其组合。

[0348] 由 R_0 表示的亚烷基可呈直链或分支链形式。亚烷基较佳具有 1 至 6 个碳原子, 更佳具有 1 至 3 个碳原子。关于亚烷基, 可提及例如亚甲基、亚乙基或亚丙基。

[0349] 由 R_0 表示的亚环烷基较佳具有 3 至 10 个碳原子, 更佳具有 5 至 7 个碳原子。关于亚环烷基, 可提及例如亚环丙基、亚环丁基、亚环戊基或亚环己基。

[0350] 这些亚烷基以及亚环烷基中可引入一或多个取代基。关于这些取代基, 可提及例如卤素原子, 诸如氟原子、氯原子或溴原子; 巯基; 羟基; 烷氧基, 诸如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、第三丁氧基或苯甲氧基; 环烷基, 诸如环丙基、环丁基、环戊基、环己基或环庚基; 氰基; 硝基; 磺酰基; 硅烷基; 酯基; 酰基; 乙烯基; 以及芳基。

[0351] 如上文所提及, Z 表示醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键或脲键。Z 较佳为醚键或酯键。酯键尤其较佳。

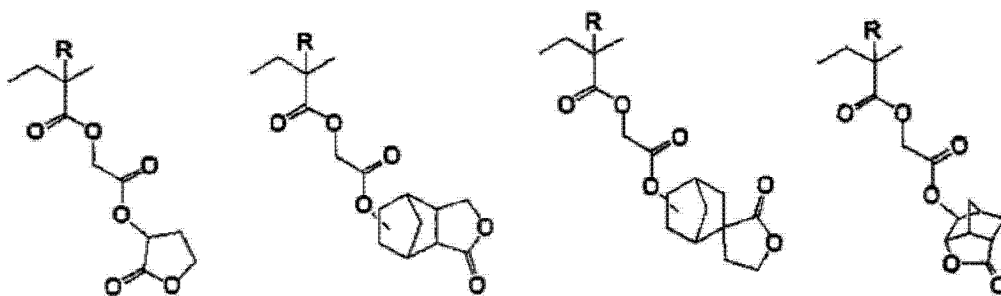
[0352] 如上文所提及, R_8 为具有内酯结构的单价有机基团。此有机基团具有例如以上通式 (LC1-1) 至 (LC1-17) 的任何内酯结构。在这些结构中, 通式 (LC1-4)、(LC1-5) 以及 (LC1-17) 的结构较佳。通式 (LC1-4) 的结构尤其较佳。

[0353] R_8 较佳具有未经取代的内酯结构或者引入甲基、氰基或烷氧基羰基作为取代基的内酯结构。 R_8 最佳为具有引入一或多个氰基作为取代基的内酯结构 (亦即氰基内酯结构) 的单价有机基团。

[0354] 下文将展示具有通式 (1) 的重复单元的特定实例。在特定实例中, R 表示氢原子、

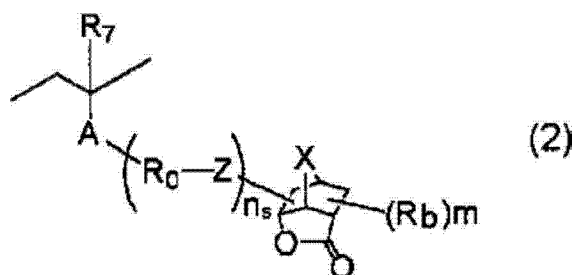
烷基或卤素原子。所述烷基中可引入取代基。R 较佳为氢原子、甲基、羟甲基或乙酰氧基甲基。

[0355]



[0356] 具有通式 (1) 的重复单元较佳为具有以下通式 (2) 的重复单元。

[0357]



[0358] 在通式 (2) 中,

[0359] R_7 、A、 R_0 、Z 以及 n_s 如以上通式 (1) 中所定义。

[0360] R_b , 当 $m \geq 2$ 时, 各 R_b 独立地表示烷基、环烷基、烷氧基羰基、氰基、羟基或烷氧基。当 $m \geq 2$ 时, 两个或两个以上 R_b 可彼此键结, 藉此形成环。

[0361] X 表示亚烷基、氧原子或硫原子; 且

[0362] m 为 0 至 5 的整数。 m 较佳为 0 或 1。

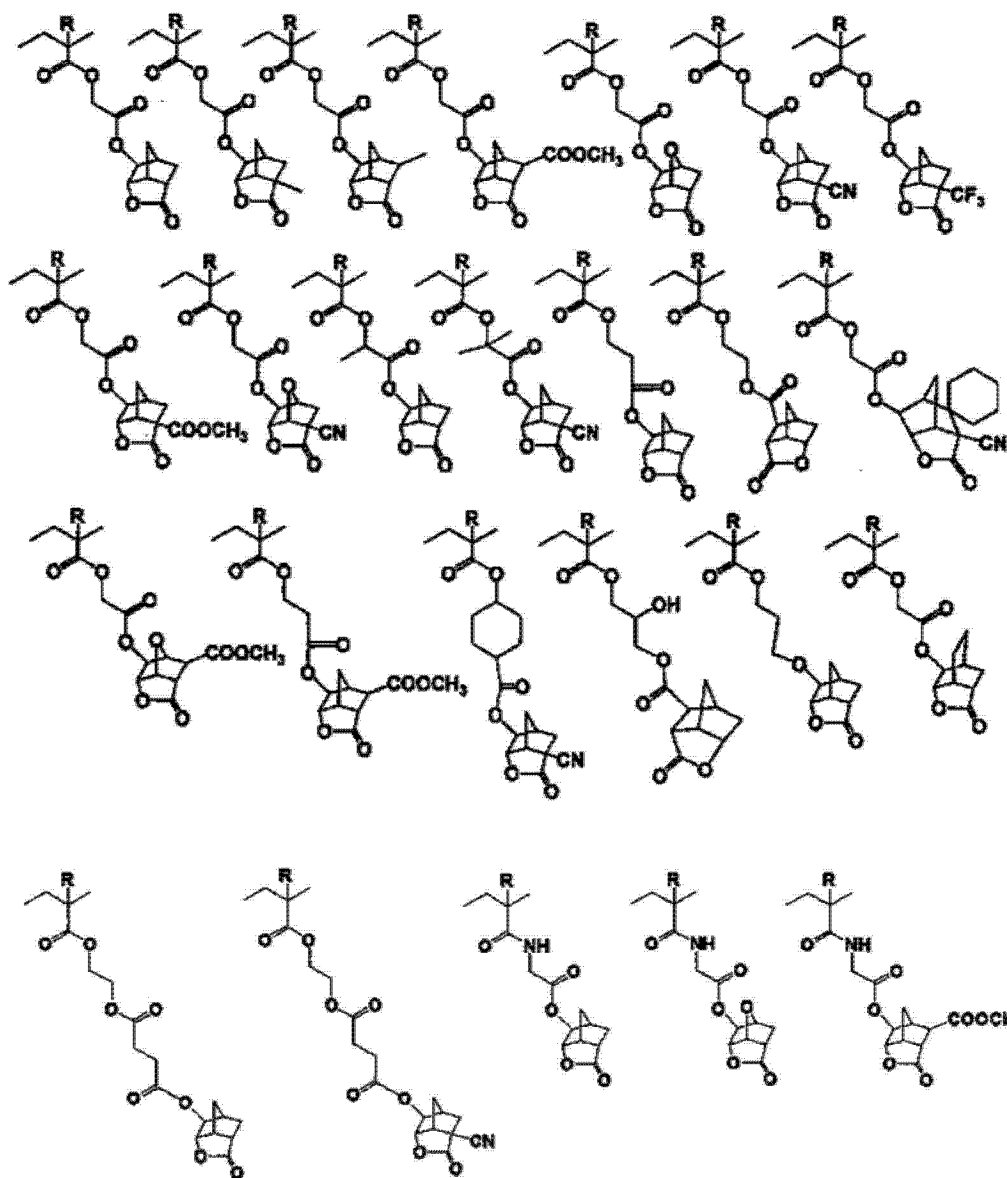
[0363] 由 R_b 表示的烷基较佳为具有 1 至 4 个碳原子的烷基, 更佳为甲基或乙基, 且最佳为甲基。关于环烷基, 可提及例如环丙基、环丁基、环戊基或环己基。关于烷氧基羰基, 可提及例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丁氧基羰基或第三丁氧基羰基。关于烷氧基, 可提及例如甲氧基、乙氧基、正丁氧基或第三丁氧基。由 R_b 表示的烷基、环烷基、烷氧基羰基以及烷氧基中可引入一或多个取代基。关于这些取代基, 可提及例如羟基; 烷氧基, 诸如甲氧基或乙氧基; 氰基; 以及卤素原子, 诸如氟原子。 R_b 更佳为甲基、氰基或烷氧基羰基, 更佳为氰基。

[0364] 当 $m \geq 1$ 时, 经至少一个 R_b 取代较佳在内酯的羰基的 α 或 β 位置进行。在内酯的羰基的 α 位置经 R_b 取代尤其较佳。

[0365] 关于由 X 表示的亚烷基, 可提及例如亚甲基或亚乙基。X 较佳为氧原子或亚甲基, 更佳为亚甲基。

[0366] 下文将展示具有通式 (2) 的重复单元的特定实例。在特定实例中, R 表示氢原子、烷基或卤素原子。所述烷基中可引入取代基。R 较佳为氢原子、甲基、羟甲基或乙酰氧基甲基。

[0367]



[0368] 可同时使用两种或两种以上类型的自通式 (1) 中选出的内酯重复单元以便增加本发明的效果。在同时使用时, 较佳自通式 (1) (其中 n_s 为 1) 中选择两种或两种以上类型的重复单元且同时使用所选重复单元。

[0369] 含有内酯结构的重复单元的含量以树脂的所有重复单元计较佳在 10 摩尔%至 80 摩尔%范围内, 更佳为 15 摩尔%至 70 摩尔%, 且更佳为 20 摩尔%至 60 摩尔%。

[0370] 关于其他较佳重复单元 (A), 可提及例如含有羧基、磺酰胺基、磺酰亚胺基、双磺酰亚胺基以及在 α 位置经吸电子基团 (例如六氟异丙醇基) 取代的脂族醇基中的任一个的重复单元。在这些重复单元中, 含有羧基的重复单元 (A) 更佳。

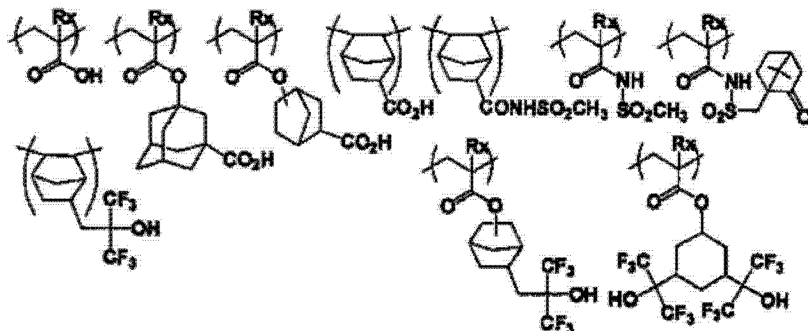
[0371] 并入含有这些基团中的任一个的重复单元会增加在接触孔用途中的分辨率。重复单元 (A) 较佳为任何以下重复单元: 这些基团中的任一个直接键结于树脂的主链的重复单元, 诸如丙烯酸或甲基丙烯酸的重复单元; 这些基团中的任一个经由连接基团键结于树脂的主链的重复单元; 以及在聚合反应阶段中藉由使用含有这些基团中的任一个的链转移剂或聚合起始剂将这些基团中的任一个引入聚合物链的末端的重复单元。连接基团可具有单环或多环烃结构。丙烯酸或甲基丙烯酸的重复单元尤其较佳。

[0372] 含有以上基团的重复单元 (A) 的含量以酸可分解树脂的所有重复单元计较佳在 0 至 20 摩尔%范围内,更佳为 3 摩尔%至 15 摩尔%,且更佳为 5 摩尔%至 10 摩尔%。

[0373] 下文将展示含有以上基团的重复单元 (A) 的特定实例,然而所述实例不以任何方式限制本发明的范畴。

[0374] 在所述特定实例中, Rx 表示 H、CH₃、CH₂OH 或 CF₃。

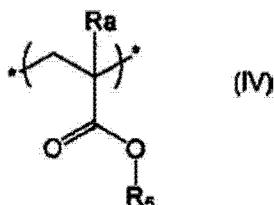
[0375]



[0376] (B) 具有不含极性基团的脂环族烃结构的重复单元,所述重复单元展示不具有酸可分解性

[0377] 酸可分解树脂可还包括具有不含极性基团的脂环族烃结构的重复单元 (B),所述重复单元展现不具有酸可分解性。关于重复单元 (B),可提及例如具有以下通式 (IV) 的任何重复单元。

[0378]



[0379] 在通式 (IV) 中, R₅ 表示具有至少一个既不含羟基亦不含氰基的环状结构的烃基。

[0380] Ra 表示氢原子、烷基或式 -CH₂-O-Ra₂ 的基团,其中 Ra₂ 表示氢原子、烷基或酰基。Ra 较佳为氢原子、甲基、羟甲基或三氟甲基,更佳为氢原子或甲基。

[0381] R₅ 中所含的环状结构包含单环烃基以及多环烃基。关于单环烃基,可例示具有 3 至 12 个碳原子的环烷基以及具有 3 至 12 个碳原子的环烯基。单环烃基较佳为具有 3 至 7 个碳原子的单环烃基。因此,可例示环戊基以及环己基。

[0382] 多环烃基包括组合环烃基以及交联环烃基。

[0383] 关于组合环烃基,可例示例如双环己基以及全氢萘基。

[0384] 关于交联环烃基,可提及例如双环烃基,诸如蒎烷、蒎烷、降蒎烷、降蒎烷以及双环辛烷环(例如双环 [2.2.2] 辛烷环或双环 [3.2.1] 辛烷环);三环烃基,诸如 homobledane、金刚烷、三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷以及三环 [4.3.1.1^{2,5}] 十一烷环;以及四环烃基,诸如四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二烷以及全氢 -1,4- 甲桥 -5,8- 甲桥萘环。

[0385] 此外,交联环烃基包括缩合环烃基,例如由多个 5 至 8 元环烷烃基缩合产生的缩合环,诸如全氢萘(十氢萘)、全氢蒎、全氢菲、全氢乙烷合萘(perhydroacenaphthene)、全氢菲、全氢茛以及全氢丙烯合萘(perhydrophenalene) 环。

[0386] 关于较佳交联环烃基,可提及降蒎基、金刚烷基、双环辛基、三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸基

以及其类似基团。关于更佳交联环烃环,可提及降茛基以及金刚烷基。

[0387] 这些脂环族烃基可具有一或多个取代基。关于更佳取代基,可例示卤素原子、烷基、经保护基保护的羟基,以及经保护基保护的胺基。卤素原子更佳为溴、氯或氟原子。

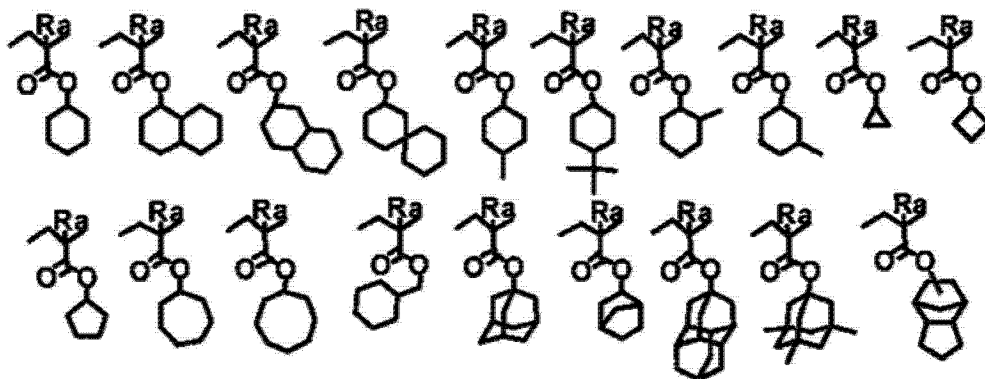
[0388] 烷基更佳为甲基、乙基、丁基或第三丁基。烷基可进一步具有一或多个取代基。关于视情况选用的取代基,可例示卤素原子、烷基、经保护基保护的羟基,以及经保护基保护的胺基。

[0389] 关于保护基,可例示烷基、环烷基、芳烷基、经取代的甲基、经取代的乙基、烷氧基羰基以及芳烷基氧基羰基。更佳烷基包括具有 1 至 4 个碳原子的烷基。更佳经取代甲基包括甲氧基甲基、甲氧基硫甲基、苯甲氧基甲基、第三丁氧基甲基以及 2-甲氧基乙氧基甲基。更佳经取代乙基包括 1-乙氧基乙基以及 1-甲基-1-甲氧基乙基。更佳酰基包括具有 1 至 6 个碳原子的脂族酰基,诸如甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基以及特戊酰基。更佳烷氧基羰基包括具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基羰基及其类似基团。

[0390] 当酸可分解树脂含有重复单元 (B) 时,其含量以酸可分解树脂的所有重复单元计更佳在 1 摩尔%至 40 摩尔%范围内,更佳为 1 摩尔%至 20 摩尔%。

[0391] 下文将展示重复单元 (B) 的特定实例,然而所述实例不以任何方式限制本发明的范畴。在所述式中,Ra 表示 H、CH₃、CH₂OH 或 CF₃。

[0392]



[0393] (C) 其他重复单元

[0394] 酸可分解树脂中可引入除上文所提及的重复单元以外的各种重复结构单元,以便调节干式蚀刻抗性、标准显影剂适应性、与基板的黏着性、光阻特征以及光阻的一般所需性质,诸如解析力、耐热性、感亮度以及其类似性质。

[0395] 关于这些其他重复结构单元,可例示对应于以下单体的重复结构单元,然而所述实例不具限制性。

[0396] 这些其他重复结构单元将允许对本发明组成物中所使用的树脂所具有的所需性质进行精细调节,尤其 (1) 在所应用溶剂中的溶解度、(2) 膜形成容易性 (玻璃转移温度)、(3) 碱显影性、(4) 膜薄化 (亲水性 / 疏水性以及极性基团的选择)、(5) 未曝光区域与基板的黏着,以及 (6) 干式蚀刻抗性等。

[0397] 关于上文提及的单体,可例示自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、烯丙基化合物、乙烯醚、乙烯酯以及其类似物选出的具有能够进行加成聚合反应的不饱和键的化合物。

[0398] 单体不限于以上单体,且共聚中可使用能够进行加成聚合反应且可与对应于以上

各种重复结构单元的单体共聚合的不饱和化合物。

[0399] 本发明组成物中所使用的树脂中所含的个别重复结构单元的摩尔比不仅根据调节光阻干式蚀刻抗性而且亦根据调制标准显影剂适应性、基板黏着、光阻特征以及光阻的一般所需性质（诸如解析力、耐热性以及感亮度）的观点来适当地确定。

[0400] 根据对 ArF 光的透明度的观点，当本发明组成物用于 ArF 曝光时，酸可分解树脂较佳不含芳族基。酸可分解树脂尤其较佳含有单环或多环脂环族烃结构。

[0401] 此外，根据与下文将描述的疏水性树脂的兼容性的观点，酸可分解树脂较佳既不含氟原子亦不含硅原子。

[0402] 较佳酸可分解树脂为重复单元由（甲基）丙烯酸酯重复单元组成的树脂。在该情况下，可使用任何以下树脂：所有重复单元均由甲基丙烯酸酯重复单元组成的树脂、所有重复单元均由丙烯酸酯重复单元组成的树脂，以及所有重复单元均由甲基丙烯酸酯重复单元以及丙烯酸酯重复单元组成的树脂。然而，丙烯酸酯重复单元较佳占有所有重复单元的 50 摩尔%或 50 摩尔%以下。

[0403] 倘若本发明的光化射线或辐射敏感性树脂组成物曝露于 KrF 准分子激光束、电子束、X 射线或波长为 50 纳米或 50 纳米以下的高能光线（EUV 等），则酸可分解树脂较佳进一步具有羟基苯乙烯重复单元。酸可分解树脂更佳具有羟基苯乙烯重复单元、经酸可分解基团保护的羟基苯乙烯重复单元，以及（甲基）丙烯酸第三烷基酯的酸可分解重复单元等。

[0404] 关于具有酸可分解基团的较佳羟基苯乙烯重复单元，可提及例如衍生自第三丁氧基羰氧基苯乙烯、1-烷氧基乙氧基苯乙烯以及（甲基）丙烯酸第三烷基酯的重复单元。衍生自（甲基）丙烯酸 2-烷基-2-金刚烷酯以及（甲基）丙烯酸二烷基（1-金刚烷基）甲酯的重复单元更佳。

[0405] 本发明的酸可分解树脂可藉由现有技术（例如自由基聚合）合成。关于一般合成方法，可提及例如分批聚合法，其中将单体物质与起始剂溶解于溶剂中并加热以完成聚合反应；以及滴加聚合法，其中藉由经 1 至 10 小时的时段将单体物质与起始剂的溶液滴加至已加热的溶剂中来添加的。滴加聚合法较佳。关于反应溶剂，可提及例如醚，诸如四氢呋喃、1,4-二恶烷或二异丙醚；酮，诸如甲基乙基酮或甲基异丁酮；酯溶剂，诸如乙酸乙酯；酰胺溶剂，诸如二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺；或能够溶解本发明组成物的溶剂，诸如丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚或环己酮，将在下文中加以描述。较佳使用与本发明的光化射线或辐射敏感性树脂组成物中所采用的溶剂相同的溶剂来执行聚合反应。此举将抑制在储存期间产生任何粒子。

[0406] 聚合反应较佳在惰性气体氛围中进行，诸如氮气或氩气。藉由使用市售自由基起始剂（偶氮起始剂、过氧化物等）作为聚合起始剂来起始聚合反应。在自由基起始剂中，偶氮起始剂较佳。具有酯基、氰基或羧基的偶氮起始剂较佳。关于较佳起始剂，可提及偶氮二异丁腈、偶氮双二甲基戊腈、2,2'-偶氮双（2-甲基丙酸）二甲酯以及其类似物。

[0407] 根据必要性，可增补起始剂或分次添加起始剂。反应完毕后，将反应混合物倾入溶剂中。藉由用于粉末或固体回收等的方法来回收所要聚合物。反应期间浓度在 5 质量%至 50 质量%范围内，较佳为 10 质量%至 30 质量%。反应温度一般在 10℃至 150℃范围内，较佳为 30℃至 120℃，且更佳为 60℃至 100℃。

[0408] 如藉由 GPC 所量测，根据聚苯乙烯分子量的酸可分解树脂的重量平均分子量较佳

在 1000 至 200,000 范围内,更佳为 2000 至 20,000,更佳为 3000 至 15,000,且更佳为 5000 至 13,000。重量平均分子量调节至 1000 至 200,000 将防止损害耐热性以及干式蚀刻抗性,而且亦防止损害显影性并增加黏度,以免造成成膜性质不良。

[0409] 使用分散度(分子量分布)通常在 1 至 3 范围内、较佳为 1 至 2.6、更佳为 1 至 2 且最佳为 1.4 至 2.0 的树脂。分子量分布愈低,解析力以及光阻特征愈优良,而且光阻图案的侧壁愈平滑,藉此获得优良粗糙度。

[0410] 在本发明中,酸可分解树脂的含量比率以全部组成物的总固体含量计较佳在 30 质量%至 99 质量%范围内,且更佳为 60 质量%至 95 质量%。

[0411] 酸可分解树脂可个别使用或组合使用。亦即,本发明的光阻组成物可含有两种或两种以上 ΔSP 为 2.5(兆帕)^{1/2} 或 2.5(兆帕)^{1/2} 以上的树脂。

[0412] 应注意:在此情况下,组成物中较佳仅含有一种重量平均分子量为 7,000 或 7,000 以上的树脂。在此,“重量平均分子量”指藉由凝胶渗透层析法(GPC)根据聚苯乙烯量测的分子量。

[0413] 此外,可组合使用除上述酸可分解树脂以外的树脂。例如,SP 小于 2.5(兆帕)^{1/2} 的树脂可与 ΔSP 为 2.5(兆帕)^{1/2} 或 2.5(兆帕)^{1/2} 以上的树脂一起使用。在此情况下, ΔSP 为 2.5(兆帕)^{1/2} 或 2.5(兆帕)^{1/2} 以上的树脂的含量与 ΔSP 小于 2.5(兆帕)^{1/2} 的树脂的含量的摩尔比较佳为 50/50 或 50/50 以上,且更佳为 70/30 或 70/30 以上。

[0414] (b) 酸产生剂

[0415] 本发明的光阻组成物可含有酸产生剂。关于酸产生剂,可使用自光阳离子聚合反应的光起始剂、光自由基聚合反应的光起始剂、染料的光消色剂以及光脱色剂、在曝露于微光阻中所采用的光化射线或辐射时会产生酸的任何公众已知的化合物等以及其混合物中适当选出的成员。

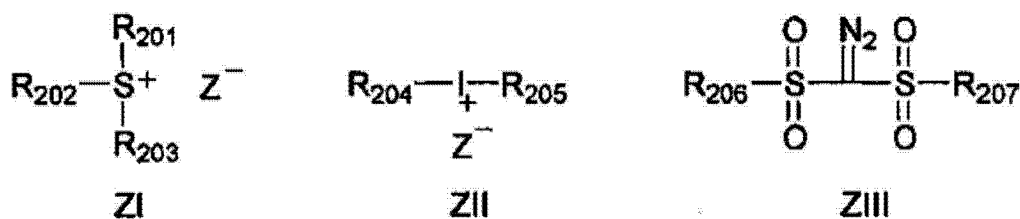
[0416] 关于酸产生剂,可例示重氮盐、磷盐、铈盐、钽盐、酰亚胺磺酸盐、胍磺酸盐、重氮砷、二砷以及磺酸邻硝基苯甲酯。

[0417] 此外,可使用藉由在聚合物主链或侧链中引入任何以上基团或在曝露于光化射线或辐射时将产生酸的化合物而获得的化合物,例如,USP 3,849,137、DE 3914407、JP-A-63-26653、JP-A-55-164824、JP-A-62-69263、JP-A-63-146038、JP-A-63-163452、JP-A-62-153853、JP-A-63-146029 等所述的化合物。

[0418] 此外,可使用 USP 3,779,778、EP 126,712 等所述的在曝露于光时产生酸的化合物。

[0419] 关于酸产生剂中的较佳化合物,可例示由以下通式(ZI)、(ZII)以及(ZIII)表示的化合物。

[0420]



[0421] 在以上通式(ZI)中, R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 各自独立地表示有机基团。

[0422] 由 R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 表示的有机基团中的碳原子数目一般在 1 至 30 个范围内,较

佳为 1 至 20 个。

[0423] R_{201} 至 R_{203} 中两个可经由单键或连接基团彼此键结,藉此形成环结构。关于连接基团,可提及例如醚键、硫醚键、酯键、酰胺键、羰基、亚甲基或亚乙基。关于 R_{201} 至 R_{203} 中两个相互键结所形成的基团,可提及例如亚烷基,诸如亚丁基或亚戊基。

[0424] Z^- 表示非亲核性阴离子。

[0425] 关于由 Z^- 表示的非亲核性阴离子,可例示磺酸根阴离子、羧酸根阴离子、磺酰亚胺基阴离子、双(烷基磺酰基)亚胺基阴离子以及参(烷基磺酰基)甲基阴离子。

[0426] 非亲核性阴离子指诱导亲核性反应的能力极低的阴离子。可使用此阴离子来抑制因分子内亲核性反应导致的任何随时间的分解。因此,当使用此阴离子时,可增强相关组成物以及由其形成的膜随时间的稳定性。

[0427] 关于磺酸根阴离子,可例示脂族磺酸根阴离子、芳族磺酸根阴离子以及樟脑磺酸根阴离子。

[0428] 关于羧酸根阴离子,可例示脂族羧酸根阴离子、芳族羧酸根阴离子以及芳烷基羧酸根阴离子。

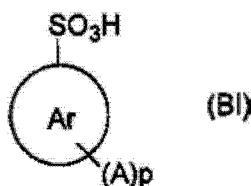
[0429] 脂族磺酸根阴离子的脂族部分可为烷基或环烷基,较佳为具有 1 至 30 个碳原子的烷基或具有 3 至 30 个碳原子的环烷基。关于这些基团,可例示甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、第二丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、环丙基、环戊基、环己基、金刚烷基、降烷基以及烷基。

[0430] 关于芳族磺酸根阴离子的较佳芳族基,可例示具有 6 至 14 个碳原子的芳基,诸如苯基、甲苯基以及萘基。

[0431] 脂族磺酸根阴离子以及芳族磺酸根阴离子的烷基、环烷基以及芳基可具有一或多个取代基。关于脂族磺酸根阴离子以及芳族磺酸根阴离子的烷基、环烷基以及芳基的取代基,可例示硝基、卤素原子(氟原子、氯原子、溴原子或碘原子)、羧基、羟基、胺基、氰基、烷氧基(较佳具有 1 至 15 个碳原子)、环烷基(较佳具有 3 至 15 个碳原子)、芳基(较佳具有 6 至 14 个碳原子)、烷氧基羰基(较佳具有 2 至 7 个碳原子)、酰基(较佳具有 2 至 12 个碳原子)、烷氧基羰氧基(较佳具有 2 至 7 个碳原子)、烷基硫基(较佳具有 1 至 15 个碳原子)、烷基磺酰基(较佳具有 1 至 15 个碳原子)、烷基亚胺基磺酰基(较佳具有 2 至 15 个碳原子)、芳氧基磺酰基(较佳具有 6 至 20 个碳原子)、烷基芳氧基磺酰基(较佳具有 7 至 20 个碳原子)、环烷基芳氧基磺酰基(较佳具有 10 至 20 个碳原子)、烷氧基烷氧基(较佳具有 5 至 20 个碳原子)以及环烷基烷氧基烷氧基(较佳具有 8 至 20 个碳原子)。这些基团的芳基或环结构可进一步具有烷基(较佳具有 1 至 15 个碳原子)作为其取代基。

[0432] 关于较佳芳族磺酸根阴离子,可例示对应于由下式 (BI) 表示的酸的芳基磺酸根阴离子。

[0433]



- [0434] 在式 (BI) 中,
- [0435] Ar 表示视情况具有除由 A 表示的基团以外的其他取代基的芳族环。
- [0436] p 为 0 或大于 0 的整数。
- [0437] A 表示含有一或多个各自具有 3 个或 3 个以上碳原子的烃基的基团。
- [0438] 当 p 为 2 或大于 2 时, 各 A 可彼此相同或不同。
- [0439] 将进一步说明通式 (BI)。
- [0440] 由 Ar 表示的芳族环较佳为具有 6 至 30 个碳原子的芳族环。
- [0441] 关于芳族环, 可提及例如苯环 (benzene ring)、萘环 (naphthalene ring)、并环戊二烯环 (pentalene ring)、茛环 (indene ring)、甘菊环 (azulene ring)、并庚间三烯环 (heptalene ring)、吲丹烯 (indecene) 环、茈环 (perylene ring)、并五苯环 (pentacene ring)、茛烯环 (acenaphthalene ring)、菲环 (phenanthrene ring)、葱环 (anthracene ring)、并四苯环 (naphthacene ring)、屈环 (chrysene ring)、联亚三苯环 (triphenylene ring)、茱环 (fluorene ring)、联苯环 (biphenyl ring)、吡咯环 (pyrrole ring)、呋喃环 (furan ring)、噻吩环 (thiophene ring)、咪唑环 (imidazole ring)、恶唑环 (oxazole ring)、噻唑环 (thiazole ring)、吡啶环 (pyridine ring)、吡嗪环 (pyrazine ring)、嘧啶环 (pyrimidine ring)、哒嗪环 (pyridazine ring)、吲哚环 (indolizine ring)、吲哚环 (indole ring)、苯并呋喃环 (benzofuran ring)、苯并噻吩环 (benzothiophene ring)、异苯并呋喃环 (isobenzofuran ring)、喹啉环 (quinolizine ring)、喹啉环 (quinoline ring)、酞嗪环 (phthalazine ring)、萘啶环 (naphthyridine ring)、喹喏啉环 (quinoxaline ring)、喹恶唑啉环 (quinoxazoline ring)、异喹啉环 (isoquinoline ring)、咔唑环 (carbazole ring)、啡啶环 (phenanthridine ring)、吡啶环 (acridine ring)、啡啉环 (phenanthroline ring)、噻噁环 (thianthrene ring)、色烯环 (chromene ring)、咕吨环 (xanthene ring)、氧硫杂葱环 (phenoxathiin ring)、啡噻嗪环 (phenothiazine ring)、啡嗪环 (phenazine ring) 或其类似物。在这些环中, 苯环、萘环以及葱环较佳, 且苯环更佳。
- [0442] 关于除由 A 表示的基团以外的取代基, 可例示含有一或多个各自具有 1 或多个碳原子的烃基的基团、卤素原子 (诸如氟原子、氯原子、溴原子以及碘原子)、羟基、氰基、硝基以及羧基。关于含有一或多个各自具有 1 或多个碳原子的烃基的基团, 可提及例如烷氧基, 诸如甲氧基、乙氧基、第三丁基; 芳氧基, 诸如苯氧基以及对甲苯基氧基; 烷基硫氧基, 诸如甲基硫氧基、乙基硫氧基以及第三丁基硫氧基; 芳基硫氧基, 诸如苯基硫氧基以及对甲苯基硫氧基; 烷氧基羰基, 诸如甲氧基羰基、丁氧基羰基以及苯氧基羰基; 乙酰氧基; 直链或分支链烷基, 诸如甲基、乙基、丙基、丁基、庚基、己基、十二烷基、2-乙基己基; 烯基, 诸如乙烯基、丙烯基以及己烯基; 炔基, 诸如乙炔基、丙炔基以及己炔基; 芳基, 诸如苯基以及甲苯基; 以及酰基, 诸如苯甲酰基、乙酰基以及甲苯甲酰基。当存在两个或两个以上取代基时, 至少两个取代基可彼此键结形成环。
- [0443] 关于由 A 表示的含有一或多个各自具有 3 个或 3 个以上碳原子的烃基的基团中的烃基, 可例示非环状烃基以及环状脂族基。
- [0444] 关于由 A 表示的基团, 与 Ar 相邻的原子的基团为三级或四级碳原子。
- [0445] 关于由 A 表示的非环状烃基, 可例示异丙基、第三丁基、第三戊基、新戊基、第二丁

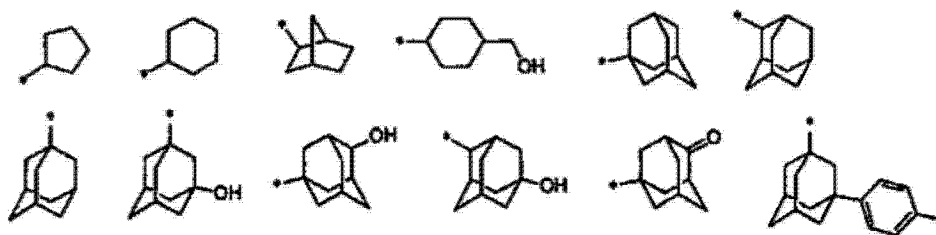
基、异丁基、异己基、3,3-二甲基戊基以及2-乙基己基。非环状烃基较佳具有12个或12个以下、更佳10个或10个以下碳原子。

[0446] 关于环状脂族基,可例示环烷基,诸如环丁基、环戊基、环己基、环庚基以及环辛基;金刚烷基、降茛基、茛基、茛烯基(camphenyl group)、十氢萘基、三环癸基、四环癸基、樟脑二酰基(camphoroyl group)、双环己基以及蒈烯基。这些基团各自可具有一或多个取代基。环状脂族基较佳具有15个或15个以下、更佳12个或12个以下碳原子。

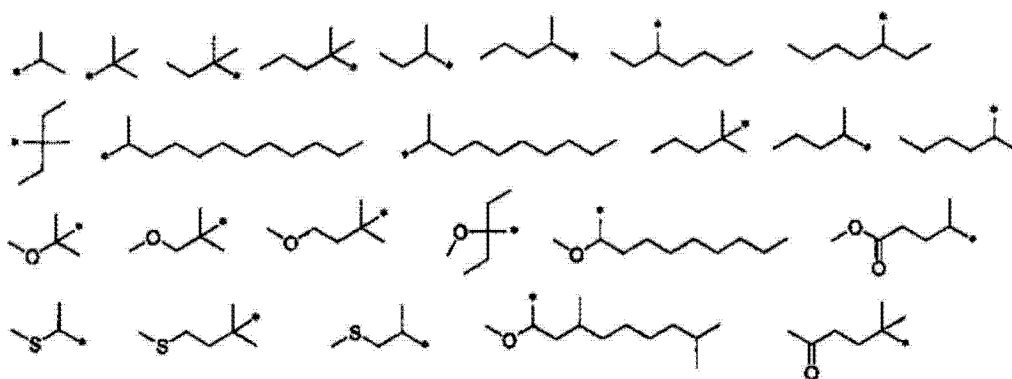
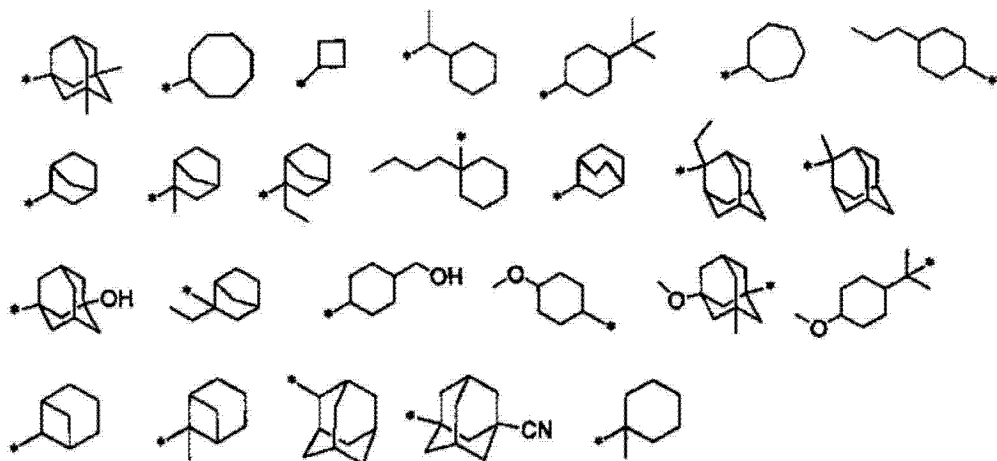
[0447] 当非环状烃基或环状脂族基具有一或多个取代基时,可例示以下取代基。亦即,关于所述取代基,可例示卤素原子,诸如氟原子、氯原子、溴原子或碘原子;烷氧基,诸如甲氧基、乙氧基或第三丁基;芳氧基,诸如苯氧基或对甲苯基氧基;烷基硫氧基,诸如甲基硫氧基、乙基硫氧基或第三丁基硫氧基;芳基硫氧基,诸如苯基硫氧基或对甲苯基硫氧基;烷氧基羰基,诸如甲氧基羰基、丁氧基羰基或苯氧基羰基;乙酰氧基;直链或分支链烷基,诸如甲基、乙基、丙基、丁基、庚基、己基、十二烷基或2-乙基己基;环烷基,诸如环己基;烯基,诸如乙烯基、丙烯基或己烯基;芳基,诸如苯基或甲苯基;羟基;羧基;磺酰基;羰基;以及氰基。

[0448] 下文将展示由A表示的非环状烃基或环状脂族基的特定实例。

[0449]

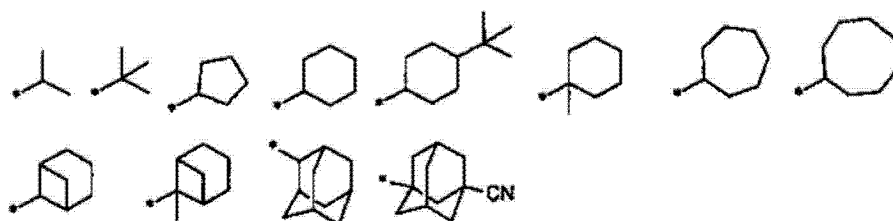


[0450]



[0451] 根据抑制酸扩散的观点,在以上结构中,以下所示的结构较佳。

[0452]

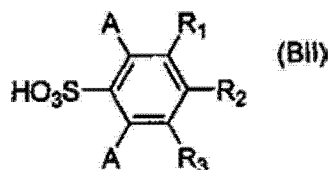


[0453] 在所述式中, p 为 0 或大于 0 的整数。其不存在特定上限,只要数值在化学上可实行即可。根据抑制酸扩散的观点, p 通常在 0 至 5 范围内,较佳为 1 至 4,更佳为 2 或 3,且最佳为 3。

[0454] 根据抑制酸扩散的观点,经 A 所表示的基团取代较佳发生在磺酸根基团的至少一个邻位处。在更佳结构中,经 A 所表示的基团取代发生在两个邻位处。

[0455] 呈其中一个形式的酸产生剂为能够产生具有以下通式 (BII) 的酸的任何化合物。

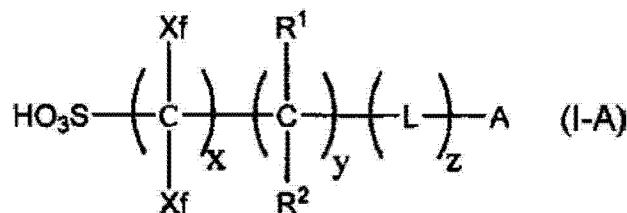
[0456]



[0457] 在所述式中,由 A 表示的基团具有与通式 (BI) 相同的含义。两个 A 可彼此相同或不同。 R_1 至 R_3 各自独立地表示氢原子、含有具有 1 或多个碳原子的烃基的基团、卤素原子、羟基、氰基或硝基。各自具有 1 或多个碳原子的烃基的实例与上文所述相同。

[0458] 此外,关于较佳磺酸根阴离子,可例示使其产生由以下通式 (I-A) 表示的酸的阴离子。

[0459]



[0460] 在所述式中,各 Xf 独立地表示氟原子或至少一个氢原子经一或多个氟原子取代的烷基。R¹ 以及 R² 各自独立地表示氢原子、氟原子、烷基或至少一个氢原子经一或多个氟原子取代的烷基。当 y ≥ 2 时,多个 R¹ 可彼此相同或不同以及多个 R² 可彼此相同或不同。L 表示单键或二价连接基团。当 z ≥ 2 时,多个 L 可彼此相同或不同。在所述式中,x 为 1 至 20 的整数,y 为 0 至 10 的整数,且 z 为 0 至 10 的整数。

[0461] 下文将更详细地描述通式 (I-A)。

[0462] Xf 中的烷基较佳具有 1 至 10 个碳原子,且更佳具有 1 至 4 个碳原子。至少一个氢原子经一或多个氟原子取代的烷基较佳为全氟烷基。

[0463] Xf 较佳为氟原子或具有 1 至 4 个碳原子的全氟烷基。更特定言之,氟原子或 CF₃ 尤其较佳。

[0464] 关于烷基或构成至少一个氢原子经一或多个氟原子取代的烷基的烷基,具有 1 至 4 个碳原子者较佳。具有 1 至 4 个碳原子的全氟烷基更佳。特定言之,CF₃ 尤其较佳。

[0465] 在所述式中,y 较佳为 0 至 4,更佳为 0;x 较佳为 1 至 8,更佳为 1 至 4;且 z 较佳为 0 至 8,更佳为 0 至 4。关于由 L 表示的二价连接基团,可提及例如 -COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、亚烷基、亚环烷基或亚烯基。在这些基团中,-COO-、-OCO-、-CO-、-O- 以及 -SO₂- 较佳。-COO-、-OCO- 以及 -SO₂- 更佳。

[0466] 关于具有由 A 表示的环状结构的基团,可提及例如脂环基、芳基或具有杂环结构的基团(其中芳香度视情况而定)。这些基团可具有由环状结构组成的基团与二价连接基团连接的结构。在此情况下,二价基团较佳为亚烷基,且更佳为亚甲基。

[0467] 由 A 表示的脂环基可为单环或多环。关于单环脂环基,单环环烷基较佳,诸如环戊基、环己基或环辛基。关于多环脂环基,多环环烷基较佳,诸如降蒎基、三环癸基、四环癸基、四环十二烷基或金刚烷基。详言之,采用具有含 7 个或 7 个以上碳原子的环的大型脂环基(诸如降蒎基、三环癸基、四环癸基、四环十二烷基以及金刚烷基)作为基团 A 可减少 PEB(曝光后烘烤)阶段中的膜中扩散,藉此增强 MEEF(光罩误差增进因子(Mask Error Enhancement Factor))。

[0468] 由 A 表示的芳基为例如苯基、萘基、菲基或蒽基。在这些基团中,尤其较佳使用对 193 纳米波长的光展现低吸亮度的萘基。

[0469] 关于具有杂环结构的基团,可例示具有呋喃环、噻吩环、苯并呋喃环、苯并噻吩环、二苯并呋喃环、二苯并噻吩环、吡啶环以及哌啶环的基团。在这些基团中,具有呋喃环、噻吩环、吡啶环或哌啶环的基团尤其较佳。此外,具有内酯单元的环状结构亦可用作具有杂环结构的基团。

[0470] 具有环状结构的基团可具有一或多个取代基。关于取代基,可例示烷基(可为直

链、分支链或环状, 较佳具有 1 至 12 个碳原子)、芳基 (较佳具有 6 至 14 个碳原子)、羟基、烷氧基、酯基、胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺酰胺基以及磺酸酯基。

[0471] 关于脂族羧酸根阴离子的脂族部分, 可例示与关于脂族磺酸根阴离子所提及相同的烷基以及环烷基。

[0472] 关于芳族羧酸根阴离子的芳族基, 可例示与关于芳族磺酸根阴离子所提及相同的芳基。

[0473] 关于芳烷基羧酸根阴离子的较佳芳烷基, 可例示具有 6 至 12 个碳原子的芳烷基, 诸如苯甲基、苯乙基、萘甲基、萘乙基以及萘丁基。

[0474] 脂族羧酸根阴离子、芳族羧酸根阴离子以及芳烷基羧酸根阴离子的烷基、环烷基、芳基以及芳烷基可具有一或多个取代基。关于脂族羧酸根阴离子、芳族羧酸根阴离子以及芳烷基羧酸根阴离子的烷基、环烷基、芳基以及芳烷基的取代基, 可例示与关于芳族磺酸根阴离子所提及相同的卤素原子、烷基、环烷基、烷氧基以及烷基硫基。

[0475] 关于磺酰亚胺基阴离子, 可例示糖精阴离子。

[0476] 双(烷基磺酰基)亚胺基阴离子以及三(烷基磺酰基)甲基阴离子的烷基较佳为具有 1 至 5 个碳原子的烷基。因此, 可例示甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、第二丁基、戊基以及新戊基。关于这些烷基的取代基, 可例示卤素原子、经卤素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基以及环烷基芳氧基磺酰基。经一或多个氟原子取代的烷基较佳。

[0477] 关于其他非亲核性阴离子, 可例示 BF_4^- 、 PF_6^- 以及 SbF_6^- 。

[0478] 关于由 R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 表示的有机基团, 可提及例如下文所述的化合物 (ZI-1)、(ZI-2)、(ZI-3) 或 (ZI-4) 的相应基团。

[0479] 具有两个或两个以上通式 (ZI) 的结构化合物可用作酸产生剂。例如, 可使用具有如下结构的化合物: 一种具有通式 (ZI) 的化合物的 R_{201} 至 R_{203} 中的至少一个键结于另一种具有通式 (ZI) 的化合物的 R_{201} 至 R_{203} 中的至少一个。

[0480] 关于较佳 (ZI) 组分, 可例示以下化合物 (ZI-1) 至 (ZI-4)。

[0481] 化合物 (ZI-1) 为具有通式 (ZI) 的芳基铈化合物, 其中 R_{201} 至 R_{203} 中的至少一个为芳基, 亦即含有芳基铈作为阳离子的化合物。

[0482] 在芳基铈化合物中, 所有 R_{201} 至 R_{203} 均为芳基。 R_{201} 至 R_{203} 部分为芳基且其余为烷基或环烷基亦适当。

[0483] 关于芳基磺酰基化合物, 可提及例如三芳基铈化合物、二芳基烷基铈化合物、芳基二烷基铈化合物、二芳基环烷基铈化合物以及芳基二环烷基铈化合物。

[0484] 芳基铈化合物的芳基较佳为苯基或萘基, 更佳为苯基。芳基可为具有含有氧原子、氮原子、硫原子或其类似物的杂环结构的芳基。关于具有杂环结构的芳基, 可例示吡咯残基、呋喃残基、噻吩残基、吡啶残基、苯并呋喃残基以及苯并噻吩残基。当芳基铈化合物具有两个或两个以上芳基时, 两个或两个以上芳基可彼此相同或不同。

[0485] 根据必要性, 芳基铈化合物中所含的烷基或环烷基较佳为具有 1 至 15 个碳原子的直链或分支链烷基或具有 3 至 15 个碳原子的环烷基。因此, 可例示甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、环丙基、环丁基以及环己基。

[0486] 由 R_{201} 至 R_{203} 表示的芳基、烷基或环烷基可具有一或多个取代基。关于取代基, 可

例示烷基（例如 1 至 15 个碳原子）、环烷基（例如 3 至 15 个碳原子）、芳基（例如 6 至 14 个碳原子）、烷氧基（例如 1 至 15 个碳原子）、卤素原子、羟基以及苯硫基。较佳取代基为具有 1 至 12 个碳原子的直链或分支链烷基、具有 3 至 12 个碳原子的环烷基、以及具有 1 至 12 个碳原子的直链、分支链或环状烷氧基。更佳取代基为具有 1 至 6 个碳原子的烷基以及具有 1 至 6 个碳原子的烷氧基。 R_{201} 至 R_{203} 三个中的任一个中均可含有取代基，或者 R_{201} 至 R_{203} 所有三个均含有取代基。当 R_{201} 至 R_{203} 表示苯基时，取代基较佳位于苯基的对位。

[0487] 现将描述化合物 (ZI-2)。

[0488] 化合物 (ZI-2) 为由式 (ZI) 表示的化合物，其中 R_{201} 至 R_{203} 各自独立地表示不具有芳族环的有机基团。芳族环包括具有杂原子的芳族环。

[0489] 由 R_{201} 至 R_{203} 表示的不具有芳族环的有机基团一般具有 1 至 30 个碳原子，较佳具有 1 至 20 个碳原子。

[0490] R_{201} 至 R_{203} 较佳各自独立地表示烷基、2-侧氧基烷基、烷氧基羰基甲基、烯丙基以及乙烯基。更佳基团包括直链或分支链 2-侧氧基烷基以及烷氧基羰基甲基。直链或分支链 2-侧氧基烷基尤其较佳。

[0491] 关于由 R_{201} 至 R_{203} 表示的较佳烷基以及环烷基，可例示具有 1 至 10 个碳原子的直链或分支链烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基或戊基）以及具有 3 至 10 个碳原子的环烷基（例如环戊基、环己基或降莰基）。关于更佳烷基，可例示 2-侧氧基烷基以及烷氧基羰基甲基。关于更佳环烷基，可例示 2-侧氧基环烷基。

[0492] 2-侧氧基烷基可为直链或分支链。较佳可例示在上述烷基的 2 位具有 $>C=O$ 的基团。

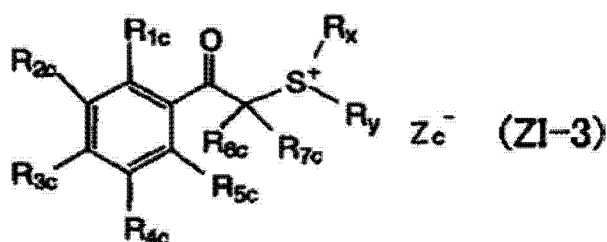
[0493] 2-侧氧基环烷基较佳为在上述环烷基的 2 位具有 $>C=O$ 的基团。

[0494] 关于烷氧基羰基甲基的较佳烷氧基，可例示具有 1 至 5 个碳原子的烷氧基。因此，可提及例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基以及戊氧基。

[0495] 由 R_{201} 至 R_{203} 表示的不含芳族环的有机基团可进一步具有一或多个取代基。关于取代基，可例示卤素原子、烷氧基（具有例如 1 至 5 个碳原子）、羟基、氰基以及硝基。

[0496] 现将描述化合物 (ZI-3)。化合物 (ZI-3) 为由以下通式 (ZI-3) 表示的具有苯甲酰甲基铈盐结构的化合物。

[0497]



[0498] 在式 (ZI-3) 中， R_{1c} 至 R_{5c} 各自独立地表示氢原子、烷基、环烷基、烷氧基、卤素原子或苯硫基。

[0499] R_{6c} 以及 R_{7c} 各自独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤素原子、氰基或芳基。

[0500] R_x 以及 R_y 各自独立地表示烷基、环烷基、2-侧氧基烷基、2-侧氧基环烷基、烷氧基羰基烷基、烯丙基或乙烯基。

[0501] R_{1c} 至 R_{5c} 中的任何两个或两个以上、以及 R_{6c} 与 R_{7c} 、以及 R_x 与 R_y 可彼此键结，藉此

形成环结构。此环结构可含有氧原子、硫原子、酯键或酰胺键。关于 R_{1C} 至 R_{5C} 中的任何两个或两个以上、以及 R_{6C} 与 R_{7C} 、以及 R_x 与 R_y 键结所形成的基团,可提及亚丁基、亚戊基或其类似基团。

[0502] Zc^- 表示非亲核性阴离子。可提及与关于通式 (ZI) 的 Z^- 所提及相同的非亲核性阴离子。

[0503] 由 R_{1C} 至 R_{7C} 表示的烷基可为直链或分支链。因此,可提及例如具有 1 至 20 个碳原子的烷基,较佳为具有 1 至 12 个碳原子的直链或分支链烷基(例如甲基、乙基、直链或分支链丙基、直链或分支链丁基或者直链或分支链戊基)。关于环烷基,可提及例如具有 3 至 8 个碳原子的环烷基(例如环戊基或环己基)。

[0504] 由 R_{1C} 至 R_{5C} 表示的烷氧基可为直链或分支链或环状。因此,可提及例如具有 1 至 10 个碳原子的烷氧基,较佳为具有 1 至 5 个碳原子的直链或分支链烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、直链或分支链丙氧基、直链或分支链丁氧基或者直链或分支链戊氧基)以及具有 3 至 8 个碳原子的环烷氧基(例如环戊氧基或环己氧基)。

[0505] R_{1C} 至 R_{5C} 中的任一个较佳为直链或分支链烷基、环烷基,或者直链、分支链或环状烷氧基。 R_{1C} 至 R_{5C} 的碳原子总和更佳在 2 至 15 范围内。因此,可在储存期间增强溶剂溶解度并抑制粒子产生。

[0506] 由 R_{6C} 以及 R_{7C} 表示的芳基较佳各自具有 5 至 15 个碳原子。因此,可提及例如苯基或萘基。

[0507] 当 R_{6C} 以及 R_{7C} 彼此键结藉此形成环时,由 R_{6C} 与 R_{7C} 键结形成的基团较佳为具有 2 至 10 个碳原子的亚烷基。因此,可提及例如亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基或其类似基团。此外,由 R_{6C} 与 R_{7C} 键结形成的环可在环中具有杂原子,诸如氧原子。

[0508] 关于由 R_x 以及 R_y 表示的烷基以及环烷基,可提及与上文关于 R_{1C} 至 R_{7C} 所述相同的烷基以及环烷基。

[0509] 关于 2-侧氧基烷基以及 2-侧氧基环烷基,可提及由 R_{1C} 至 R_{7C} 表示的在其 2 位具有 $>C=O$ 的烷基以及环烷基。

[0510] 关于烷氧基羰基烷基的烷氧基,可提及与上文关于 R_{1C} 至 R_{5C} 所提及相同的烷氧基。关于其烷基,可提及例如具有 1 至 12 个碳原子的烷基,较佳具有 1 至 5 个碳原子的直链烷基(例如甲基或乙基)。

[0511] 对烯丙基无特别限制。然而,较佳使用未经取代的烯丙基或者经单环或多环环烷基取代的烯丙基。

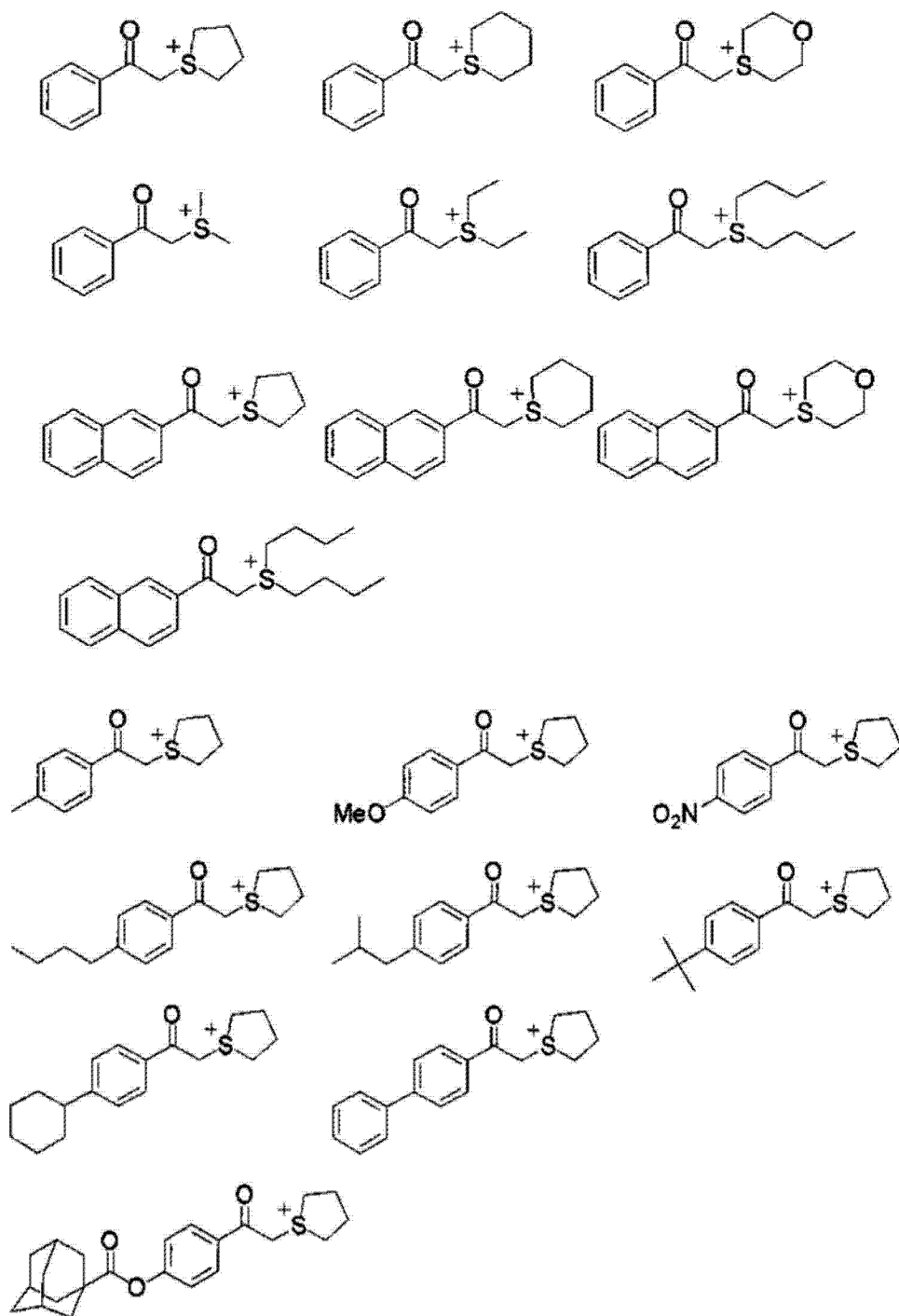
[0512] 对乙烯基无特别限制。然而,较佳使用未经取代的乙烯基或者经单环或多环环烷基取代的乙烯基。

[0513] 关于可由 R_x 与 R_y 相互键结形成的环结构,可提及由二价 R_x 以及 R_y (例如亚甲基、亚乙基、亚丙基或其类似基团)协同通式 (ZI-3) 的硫原子一起形成的 5 元或 6 元环,5 元环(亦即四氢噻吩环)尤其较佳。

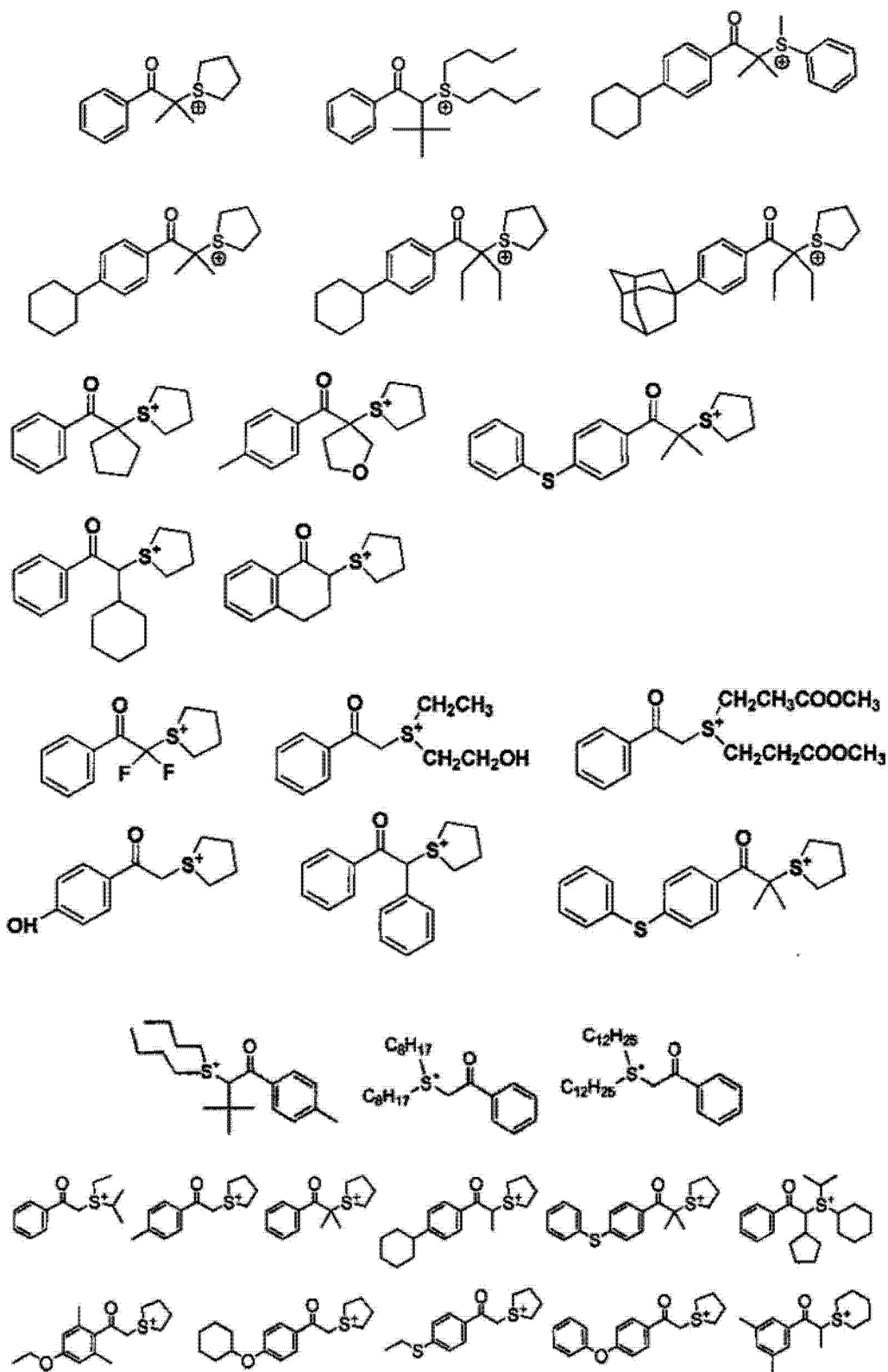
[0514] R_x 以及 R_y 各自较佳为较佳具有 4 个或 4 个以上碳原子的烷基或环烷基。烷基或环烷基更佳具有 6 个或 6 个以上碳原子,且更佳具有 8 个或 8 个以上碳原子。

[0515] 下文将描述化合物 (ZI-3) 中的阳离子部分的特定实例。

[0516]

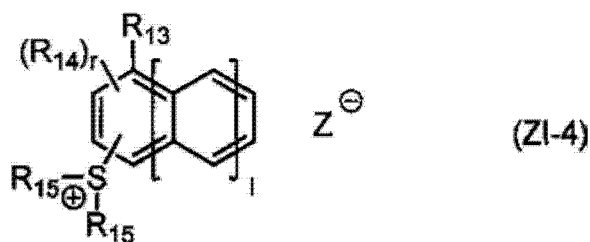


[0517]



[0518] 化合物 (ZI-4) 为具有以下通式 (ZI-4) 的化合物。

[0519]



[0520] 在通式 (ZI-4) 中,

[0521] R_{13} 表示氢原子、氟原子、羟基、烷基、环烷基、烷氧基、烷氧基羰基以及具有单环或多环烷基骨架的基团中的任一个。这些基团可具有一或多个取代基。

[0522] 在多个 R_{14} 的情况下, R_{14} 各自独立地表示烷基、环烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺酰基、环烷基磺酰基以及具有单环或多环烷基骨架的基团中的任一个。这些基团可具有一或多个取代基。

[0523] 各 R_{15} 独立地表示烷基、环烷基或萘基, 其限制条件为两个 R_{15} 可彼此键结, 藉此形成环。这些基团可具有一或多个取代基。

[0524] 在所述式中, l 为 0 至 2 的整数, 且 r 为 0 至 8 的整数。

[0525] Z^- 表示非亲核性阴离子。因此, 可提及与关于通式 (ZI) 的 Z^- 所提及相同的非亲核性阴离子。

[0526] 在通式 (ZI-4) 中, 由 R_{13} 、 R_{14} 以及 R_{15} 表示的烷基可为直链或分支链, 且较佳各自具有 1 至 10 个碳原子。因此, 可提及甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2- 甲基丙基、1- 甲基丙基、第三丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、2- 乙基己基、正壬基、正癸基以及其类似基团。在这些烷基中, 甲基、乙基、正丁基、第三丁基以及其类似基团较佳。

[0527] 关于由 R_{13} 、 R_{14} 以及 R_{15} 表示的环烷基, 可提及环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环十二烷基、环戊烯基、环己烯基、环辛二烯基、降茛基、三环癸基、四环癸基、金刚烷基以及其类似基团。环丙基、环戊基、环己基以及环辛基尤其较佳。

[0528] 由 R_{13} 以及 R_{14} 表示的烷氧基可为直链或分支链且较佳各自具有 1 至 10 个碳原子。因此, 可提及例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、2- 甲基丙氧基、1- 甲基丙氧基、第三丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、2- 乙基己氧基、正壬氧基、正癸氧基以及其类似基团。在这些烷氧基中, 甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基以及其类似基团较佳。

[0529] 由 R_{13} 以及 R_{14} 表示的烷氧基羰基可为直链或分支链且较佳各自具有 2 至 11 个碳原子。因此, 可提及例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、2- 甲基丙氧基羰基、1- 甲基丙氧基羰基、第三丁氧基羰基、正戊氧基羰基、新戊氧基羰基、正己氧基羰基、正庚氧基羰基、正辛氧基羰基、2- 乙基己氧基羰基、正壬氧基羰基、正癸氧基羰基以及其类似基团。在这些烷氧基羰基中, 甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丁氧基羰基以及其类似基团较佳。

[0530] 关于由 R_{13} 以及 R_{14} 表示的具有单环或多环烷基骨架的基团, 可提及例如单环或多环烷氧基以及具有单环或多环烷基的烷氧基。这些基团可进一步具有一或多个取代基。

[0531] 关于由 R_{13} 以及 R_{14} 表示的各单环或多环烷氧基, 其碳原子总和较佳为 7 或大于 7, 更佳在 7 至 15 范围内。此外, 具有单环烷基骨架较佳。碳原子总和为 7 或大于 7 的单

环烷氧基为由环烷氧基（诸如环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基或环十二烷氧基）构成的基团，视情况具有自以下中选出的取代基：烷基（诸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、十二烷基、2-乙基己基、异丙基、第二丁基、第三丁基或异戊基）、羟基、卤素原子（氟、氯、溴或碘）、硝基、氰基、酰胺基、磺酰胺基、烷氧基（诸如甲氧基、乙氧基、羟基乙氧基、丙氧基、羟基丙氧基或丁氧基）、烷氧基羰基（诸如甲氧基羰基或乙氧基羰基）、酰基（甲酰基、乙酰基或苯甲酰基）、酰氧基（诸如乙酰氧基或丁酰氧基）、羧基以及其类似基团，其限制条件为其碳原子总和（包括引入环烷基中的任何视情况选用的取代基的碳原子）为 7 或大于 7。

[0532] 关于碳原子总和为 7 或大于 7 的多环环烷氧基，可提及降苧基氧基、三环癸烷氧基、四环癸烷氧基、金刚烷基氧基或其类似基团。

[0533] 关于由 R_{13} 以及 R_{14} 表示的具有单环或多环环烷基骨架的各烷氧基，其碳原子总和及较佳为 7 或大于 7，更佳在 7 至 15 范围内。此外，具有单环环烷基骨架的烷氧基较佳。碳原子总和为 7 或大于 7 的具有单环环烷基骨架的烷氧基为由烷氧基（诸如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、十二烷氧基、2-乙基己氧基、异丙氧基、第二丁氧基、第三丁氧基或异戊氧基）构成的经以上视情况经取代的单环环烷基取代的基团，其限制条件为其碳原子总和（包括取代基的碳原子）为 7 或大于 7。例如，可提及环己基甲氧基、环戊基乙氧基、环己基乙氧基或其类似基团。环己基甲氧基较佳。

[0534] 关于碳原子总和为 7 或大于 7 的具有多环环烷基骨架的烷氧基，可提及降苧基甲氧基、降苧基乙氧基、三环癸基甲氧基、三环癸基乙氧基、四环癸基甲氧基、四环癸基乙氧基、金刚烷基甲氧基、金刚烷基乙氧基以及其类似基团。这些基团中，降苧基甲氧基、降苧基乙氧基以及其类似基团较佳。

[0535] 关于由 R_{14} 表示的烷基羰基的烷基，可提及与上文关于由 R_{13} 至 R_{15} 表示的烷基所提及相同的特定实例。

[0536] 由 R_{14} 表示的烷基磺酰基以及环烷基磺酰基可为直链、分支链或环状，且较佳各自具有 1 至 10 个碳原子。因此，可提及例如甲烷磺酰基、乙烷磺酰基、正丙烷磺酰基、正丁烷磺酰基、第三丁烷磺酰基、正戊烷磺酰基、新戊烷磺酰基、正己烷磺酰基、正庚烷磺酰基、正辛烷磺酰基、2-乙基己烷磺酰基、正壬烷磺酰基、正癸烷磺酰基、环戊烷磺酰基、环己烷磺酰基以及其类似基团。在这些烷基磺酰基以及环烷基磺酰基中，甲烷磺酰基、乙烷磺酰基、正丙烷磺酰基、正丁烷磺酰基、环戊烷磺酰基、环己烷磺酰基以及其类似基团较佳。

[0537] 各基团可具有一或多个取代基。关于这些取代基，可提及例如卤素原子（例如氟原子）、羟基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基、烷氧基羰氧基或其类似基团。

[0538] 关于烷氧基，可提及例如具有 1 至 20 个碳原子的直链、分支链或环状烷氧基，诸如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、第三丁氧基、环戊氧基或环己氧基。

[0539] 关于烷氧基烷基，可提及例如具有 2 至 21 个碳原子的直链、分支链或环状烷氧基烷基，诸如甲氧基甲基、乙氧基甲基、1-甲氧基乙基、2-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基或 2-乙氧基乙基。

[0540] 关于烷氧基羰基，可提及例如具有 2 至 21 个碳原子的直链、分支链或环状烷氧基

羰基, 诸如甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、2- 甲基丙氧基羰基、1- 甲基丙氧基羰基、第三丁氧基羰基、环戊氧基羰基或环己氧基羰基。

[0541] 关于烷氧基羰氧基, 可提及例如具有 2 至 21 个碳原子的直链、分支链或环状烷氧基羰氧基, 诸如甲氧基羰氧基、乙氧基羰氧基、正丙氧基羰氧基、异丙氧基羰氧基、正丁氧基羰氧基、第三丁氧基羰氧基、环戊氧基羰氧基或环己氧基羰氧基。

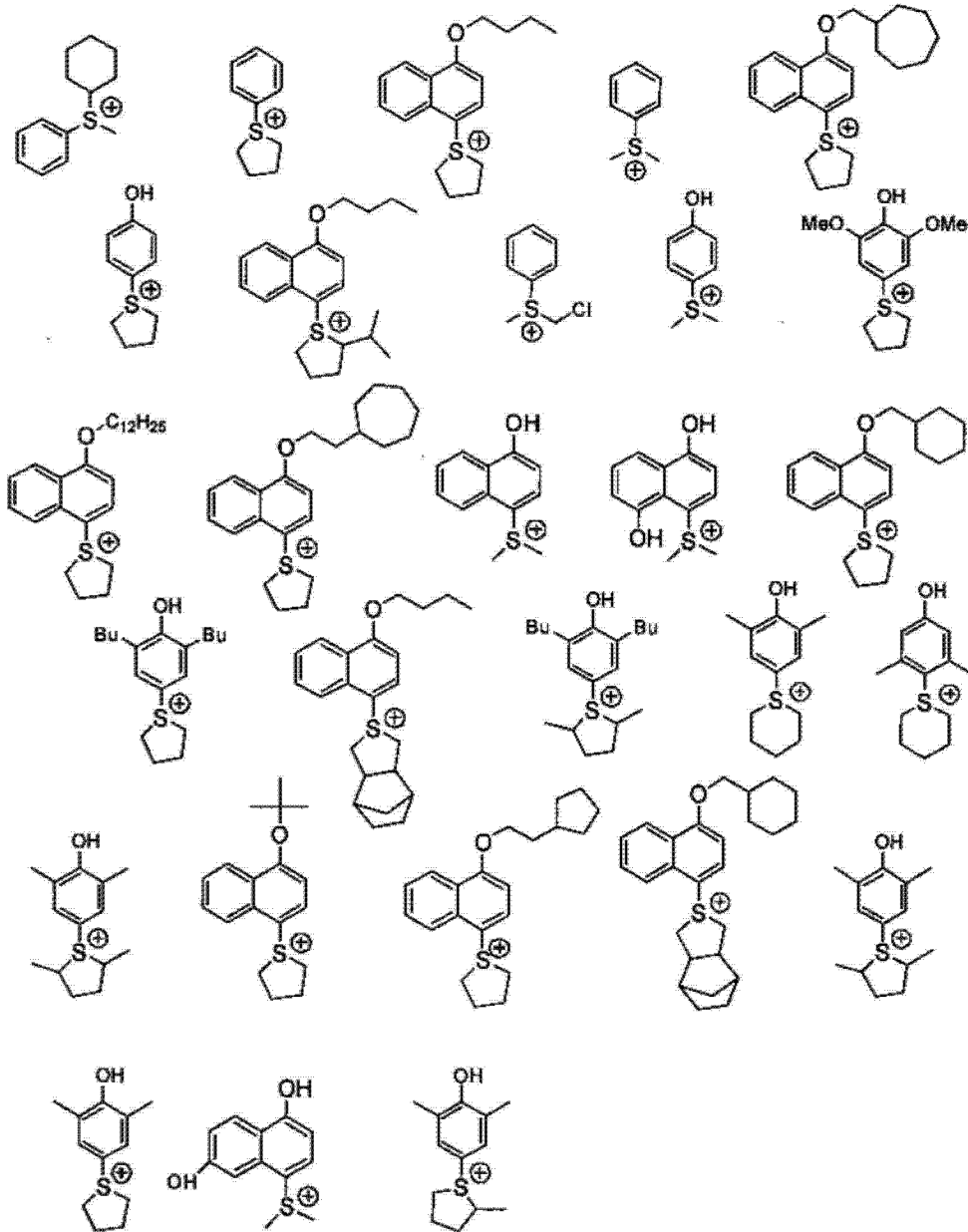
[0542] 可由两个 R_{15} 彼此键结形成的环状结构较佳为由两个二价 R_{15} 协同通式 (ZI-4) 的硫原子一起形成的 5 或 6 元环, 尤其 5 元环 (亦即四氢噻吩环)。环状结构可与芳基或环烷基缩合。二价 R_{15} 可具有取代基。关于这些取代基, 可提及例如羟基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基、烷氧基羰氧基以及上文所提及的类似基团。通式 (ZI-4) 的 R_{15} 为甲基、乙基、上文提及的允许两个 R_{15} 彼此键结以便协同通式 (ZI-4) 的硫原子一起形成四氢噻吩环结构的二价基团或其类似基团尤其较佳。

[0543] R_{13} 以及 R_{14} 各自可具有一或多个取代基。关于这些取代基, 可提及例如羟基、烷氧基、烷氧基羰基、卤素原子 (尤其氟原子) 或其类似基团。

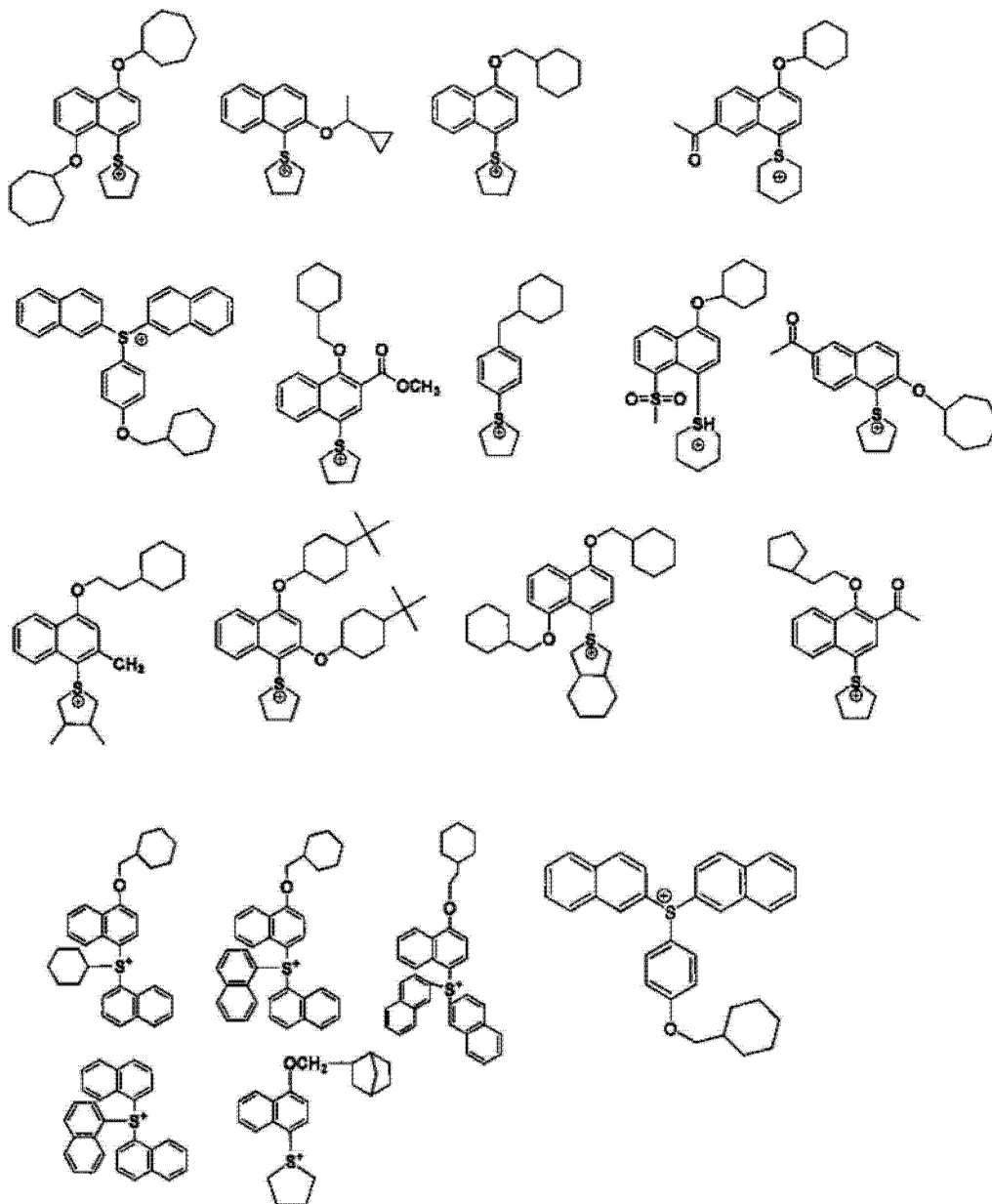
[0544] 在所述式中, l 较佳为 0 或 1, 更佳为 1, 且 r 较佳为 0 至 2。

[0545] 下文将展示化合物 (ZI-4) 中的阳离子部分的特定实例。

[0546]



[0547]



[0548] 现将描述通式 (ZII) 以及 (ZIII)。

[0549] 在通式 (ZII) 以及 (ZIII) 中，

[0550] R_{204} 至 R_{207} 各自独立地表示芳基、烷基或环烷基。

[0551] 由 R_{204} 至 R_{207} 各自表示的芳基较佳为苯基或萘基，更佳为苯基。芳基可为具有含有氧原子、氮原子、硫原子等的杂环结构的基团。关于具有杂环结构的芳基，可例示吡咯残基（由吡咯失去一个氢原子形成的基团）、呋喃残基（由呋喃失去一个氢原子形成的基团）、噻吩残基（由噻吩失去一个氢原子形成的基团）、吡啶残基（由吡啶失去一个氢原子形成的基团）、苯并呋喃残基（由苯并呋喃失去一个氢原子形成的基团）以及苯并噻吩残基（由苯并噻吩失去一个氢原子形成的基团）。

[0552] 关于由 R_{204} 至 R_{207} 表示的较佳烷基以及环烷基，可例示具有 1 至 10 个碳原子的直链或分支链烷基以及具有 3 至 10 个碳原子的环烷基。关于所述烷基，可例示例如甲基、乙基、丙基、丁基以及戊基。关于所述环烷基，可例示例如环戊基、环己基以及降莰基。

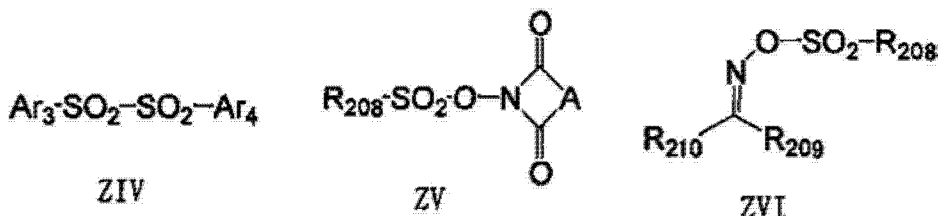
[0553] 由 R_{204} 至 R_{207} 表示的芳基、烷基以及环烷基可具有一或多个取代基。关于由 R_{204}

至 R₂₀₇ 表示的芳基、烷基以及环烷基上的可能取代基,可例示烷基(具有例如 1 至 15 个碳原子)、环烷基(具有例如 3 至 15 个碳原子)、芳基(具有例如 6 至 15 个碳原子)、烷氧基(具有例如 1 至 15 个碳原子)、卤素原子、羟基以及苯硫基。

[0554] Z 表示非亲核性阴离子。因此,可例示与关于通式 (ZI) 的 Z 所提及相同的非亲核性阴离子。

[0555] 关于酸产生剂,可进一步例示由以下通式 (ZIV)、(ZV) 以及 (ZVI) 表示的化合物。

[0556]



[0557] 在通式 (ZIV) 至 (ZVI) 中,

[0558] Ar₃ 以及 Ar₄ 各自独立地表示芳基。

[0559] R₂₀₈、R₂₀₉ 以及 R₂₁₀ 各自独立地表示烷基、环烷基或芳基。

[0560] A 表示亚烷基、亚烯基或亚芳基。

[0561] 在酸产生剂中,由通式 (ZI) 至 (ZIII) 表示的化合物更佳。

[0562] 关于较佳酸产生剂,可例示产生具有一个磺根基或酰亚胺基的酸的化合物。关于更佳酸产生剂,可例示产生单价全氟烷磺酸的化合物、产生经一或多个氟原子或含氟原子的基团取代的单价芳族磺酸的化合物、以及产生经一或多个氟原子或含氟原子的基团取代的单价亚胺酸的化合物。关于更佳酸产生剂,可例示氟化烷磺酸、氟化苯磺酸、氟化亚胺酸以及氟化甲基化物酸的铈盐中的任一个。关于酸产生剂,所产生的酸为氟化烷磺酸、氟化苯磺酸或氟化亚胺酸尤其较佳,这些酸各自具有 -1 或低于 -1 的 pKa 以便改良感亮度。

[0563] 关于酸产生剂,可使用羧酸铈盐。当含有羧酸铈盐时,可确保对波长 220 纳米或较短的光的透明度,并且可增强感亮度以及解析力。此外,可藉由含有羧酸铈盐来增强疏密偏差以及曝光范围。

[0564] 羧酸铈盐较佳为铈盐或铈盐。关于其阴离子,较佳使用例如 C₁ 至 C₃₀ 直链或分支链烷基,或者单环或多环烷基羧酸根阴离子。烷基或环烷基的氢原子部分或完全经氟原子置换的羧酸根阴离子(下文中亦称为氟化羧酸根阴离子)尤其较佳。烷基或环烷基链中可引入氧原子。

[0565] 关于氟化羧酸根阴离子,可提及例如氟乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸、五氟丙酸、七氟丁酸、九氟戊酸、全氟十二酸、全氟十三酸、全氟环己烷甲酸以及 2,2-双三氟甲基丙酸的阴离子中的任一个。

[0566] 若光阻组成物含有羧酸铈盐,则其含量比率以全部组成物的总固体含量计通常在 0.1 质量%至 20 质量%范围内,较佳在 0.5 质量%至 10 质量%范围内,且更佳为 1 质量%至 7 质量%。

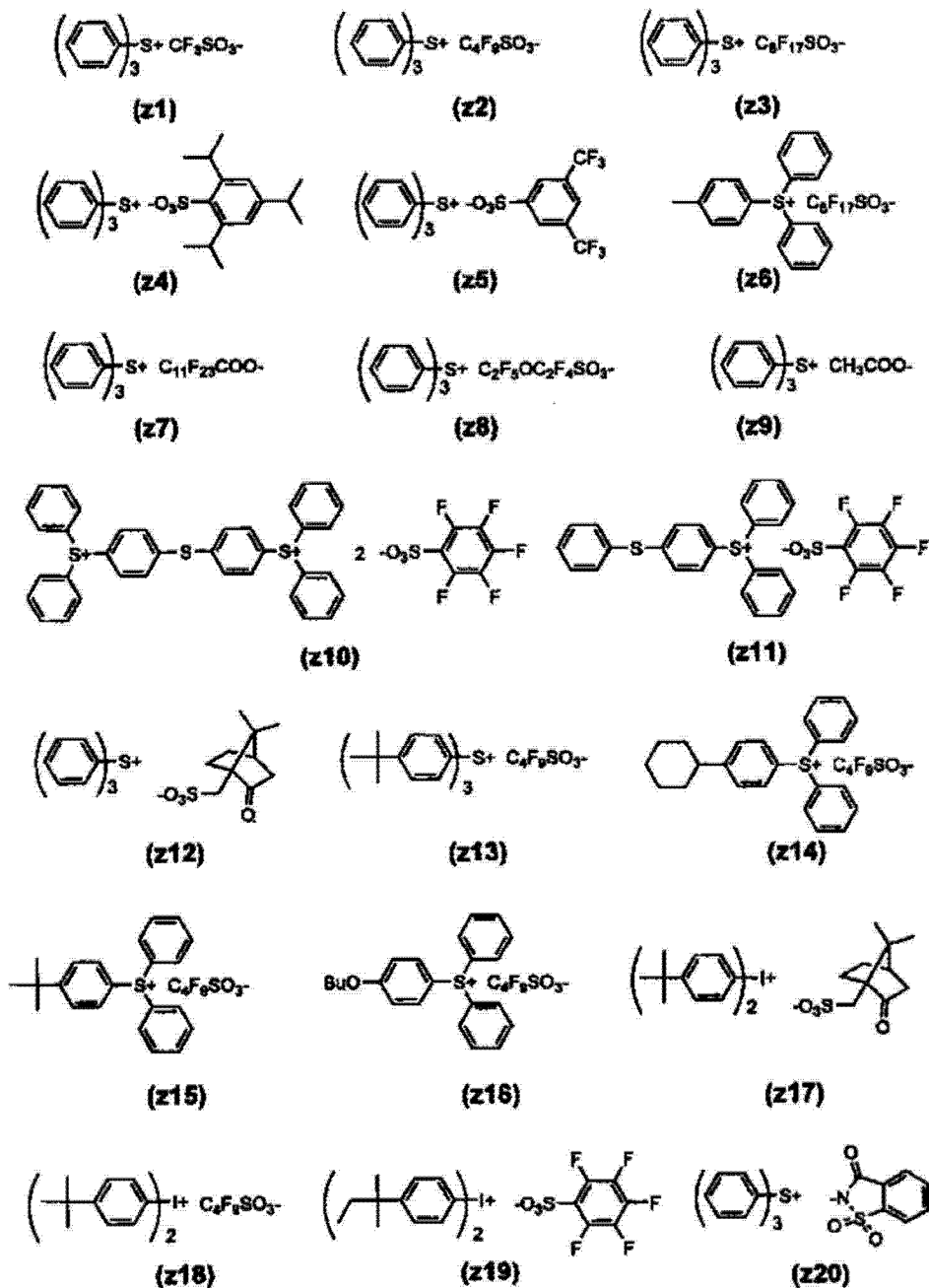
[0567] 当本发明的光阻组成物含有酸产生剂时,可由酸产生剂产生的酸视情况含有氟原子。例如,当酸产生剂含有阴离子时,阴离子视情况含有氟原子。

[0568] 如上文所述,本发明的光阻组成物包括含有重复单元的树脂,其中所述重复单元

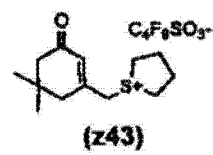
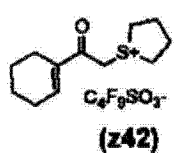
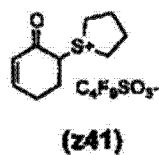
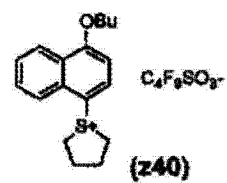
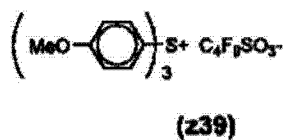
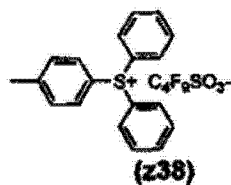
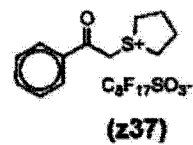
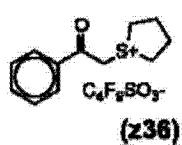
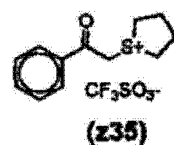
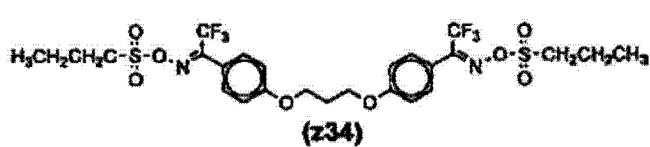
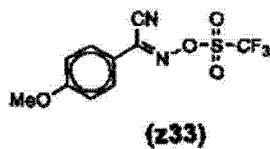
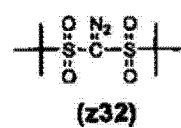
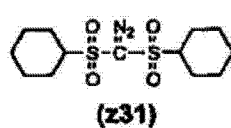
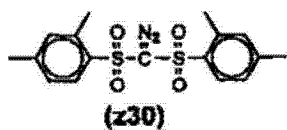
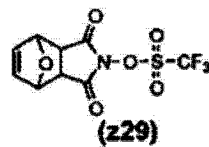
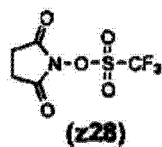
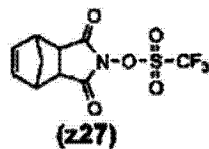
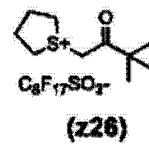
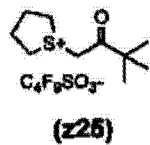
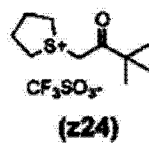
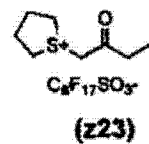
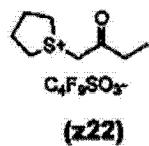
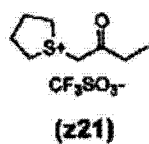
含有在受酸作用时即分解藉此产生醇羟基的基团。与仅含有含有在受酸作用时即分解藉此产生羧基的基团的重复单元作为含有酸可分解基团的重复单元的树脂相比,此树脂在树脂与酸的反应中展现较低活化能。因此,即使在使用产生具有相对较低酸强度的酸(例如不含氟原子的酸)的酸产生剂时,亦可完全实现本发明的效果。

[0569] 下文将展示酸产生剂的尤其较佳的实例。

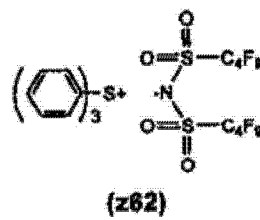
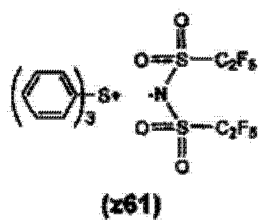
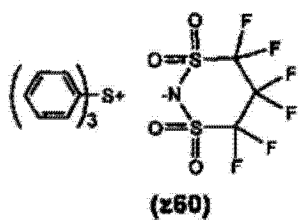
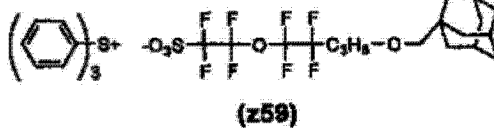
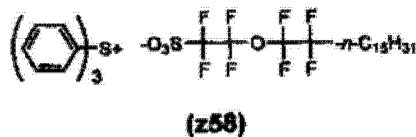
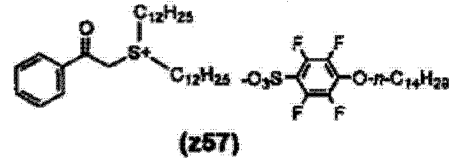
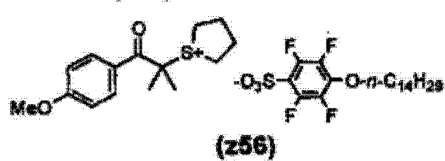
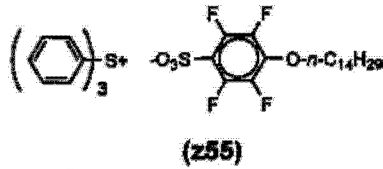
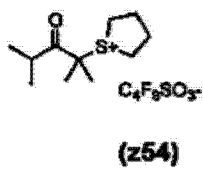
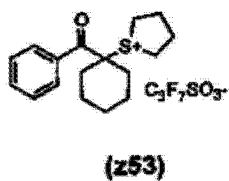
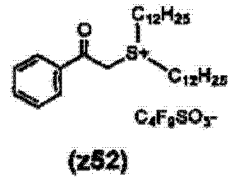
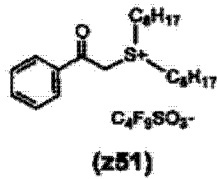
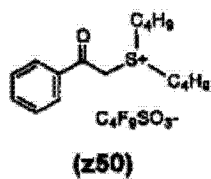
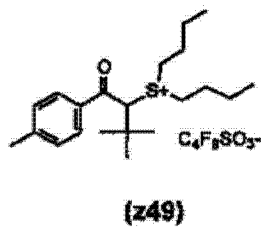
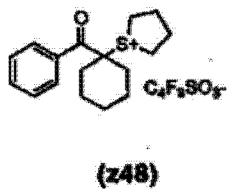
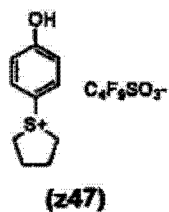
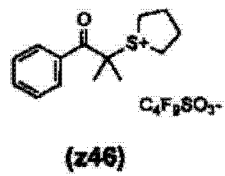
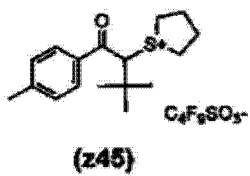
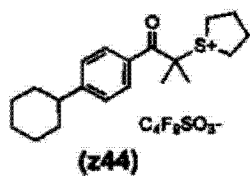
[0570]



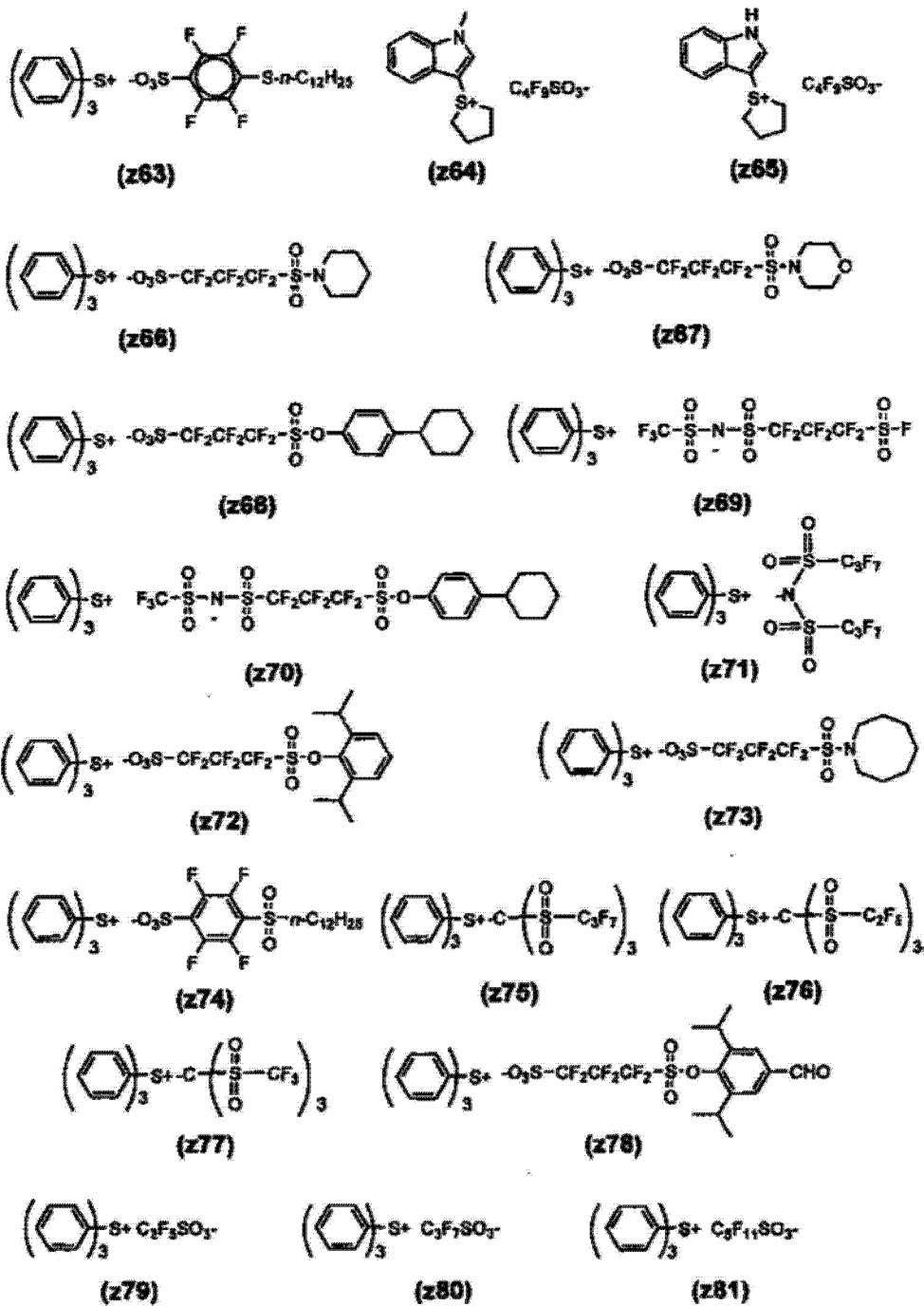
[0571]



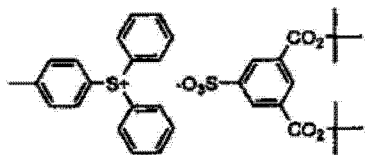
[0572]



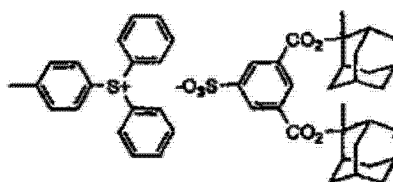
[0573]



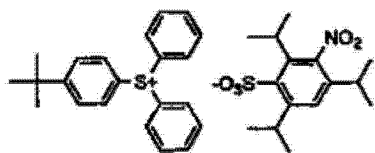
[0574]



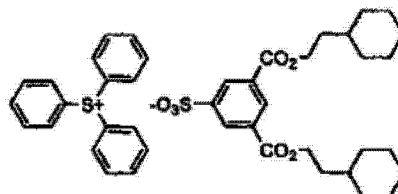
(z82)



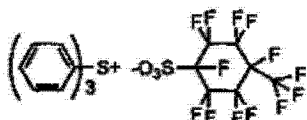
(z83)



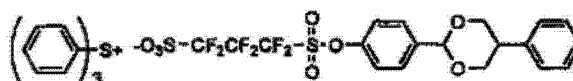
(z84)



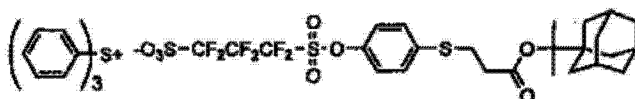
(z85)



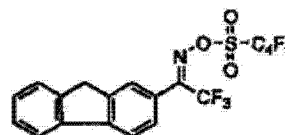
(z86)



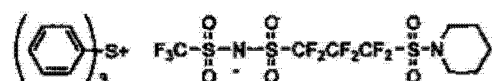
(z87)



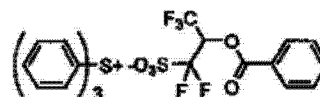
(z88)



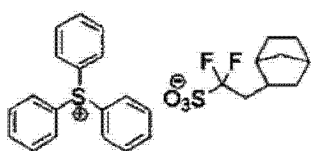
(z89)



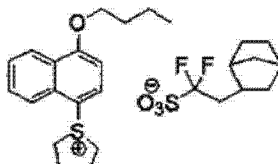
(z90)



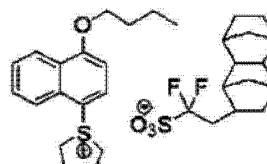
(z91)



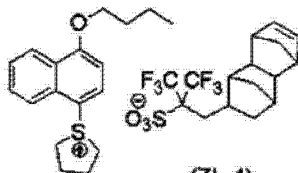
(ZL-1)



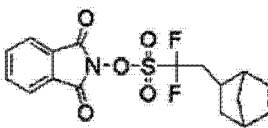
(ZL-2)



(ZL-3)

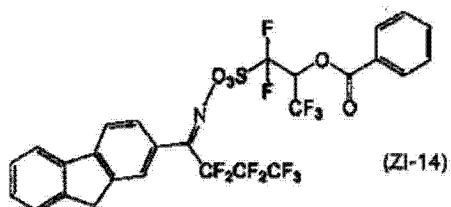
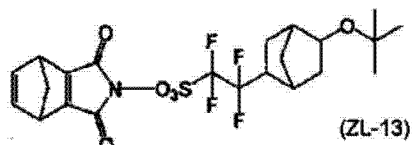
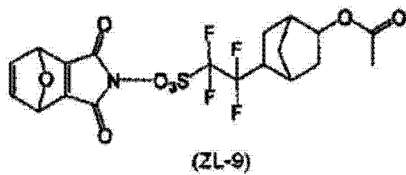
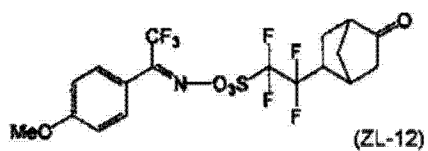
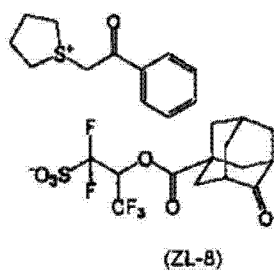
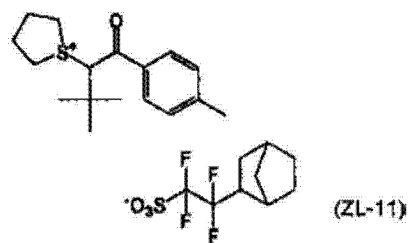
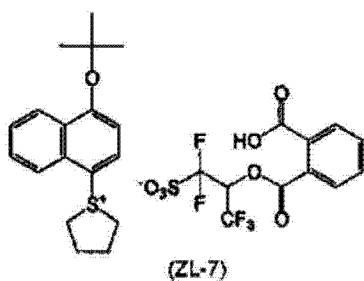
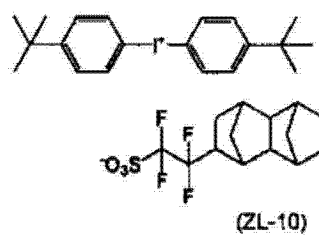
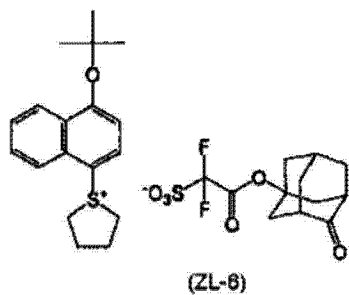


(ZL-4)

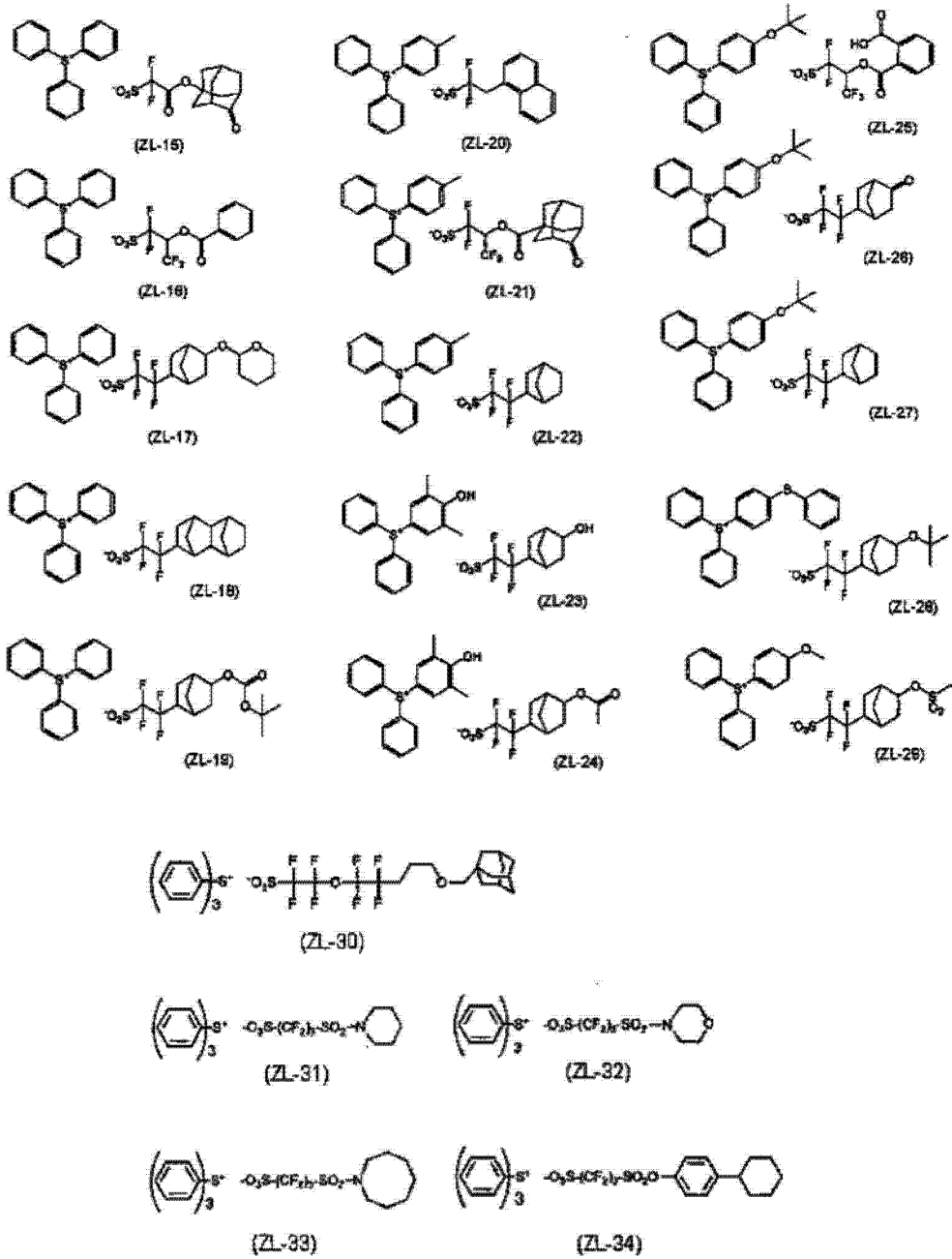


(ZL-5)

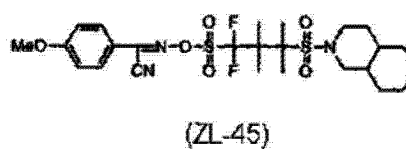
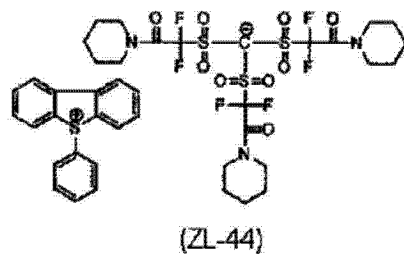
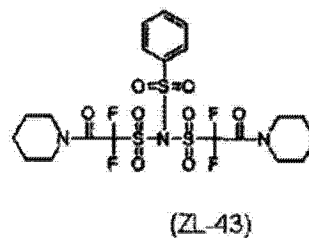
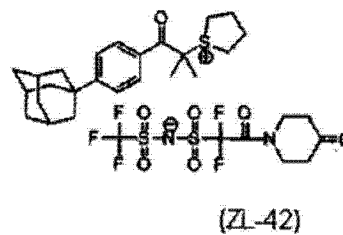
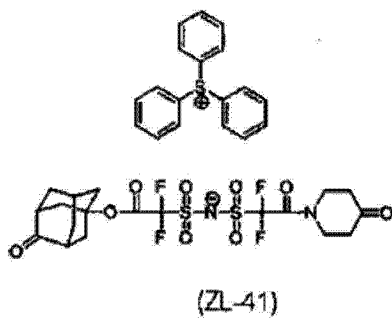
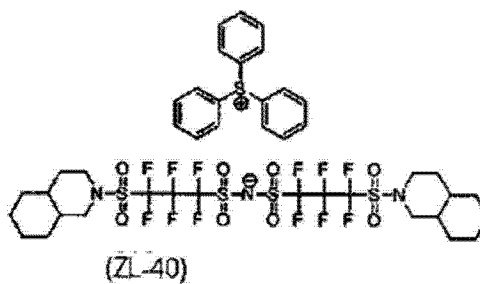
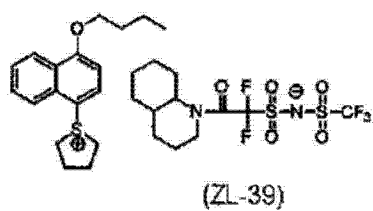
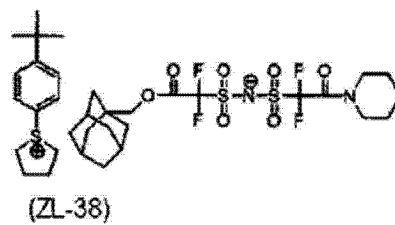
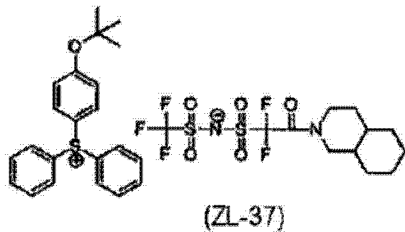
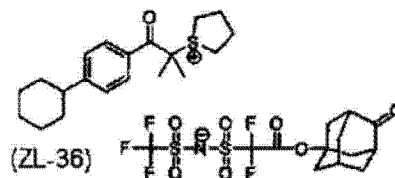
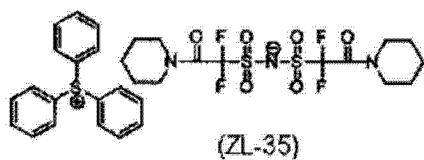
[0575]



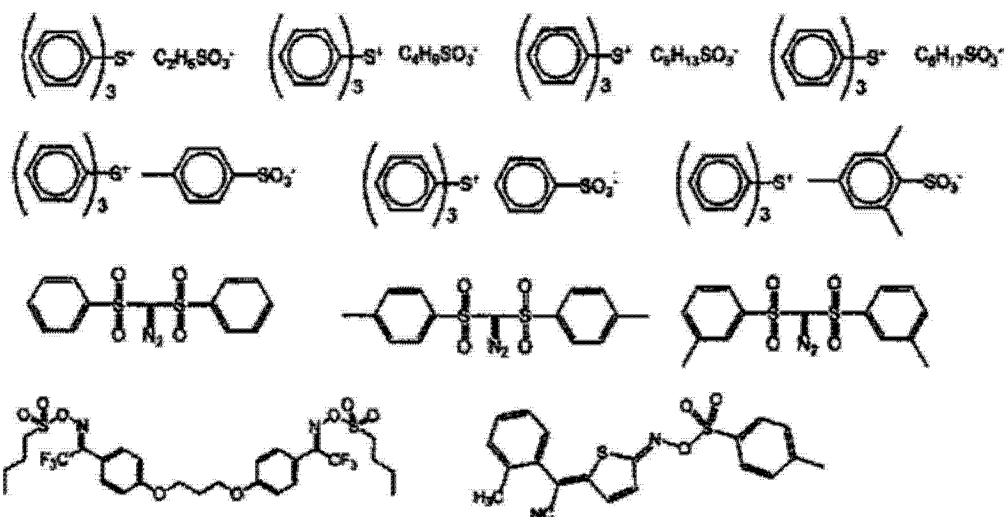
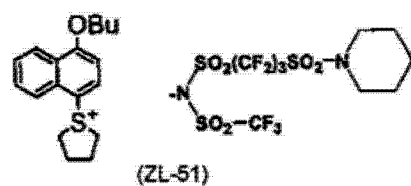
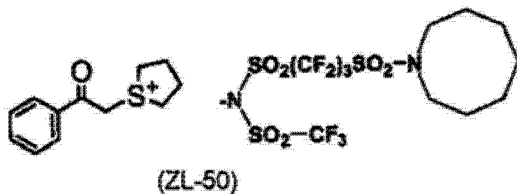
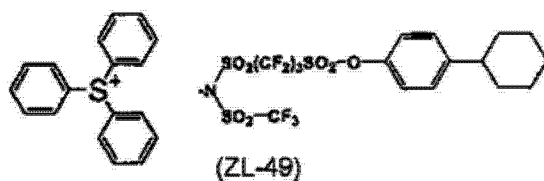
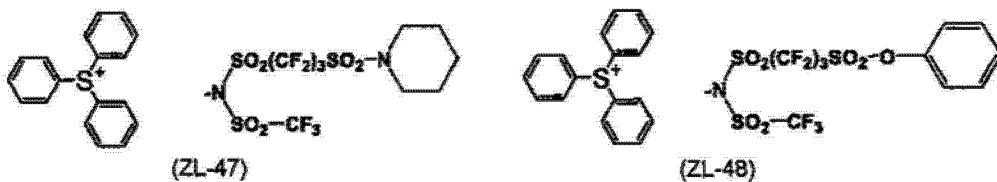
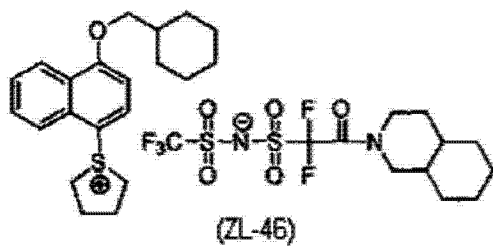
[0576]



[0577]



[0578]



[0579] 酸产生剂可个别使用或两种或两种以上组合使用。

[0580] 当本发明组成物含有酸产生剂时,其含量以组成物的总固体计较佳在 0.1 质量%至 20 质量%范围内,更佳为 0.5 质量%至 17.5 质量%,且更佳为 1 质量%至 15 质量%。

[0581] (c) 溶剂

[0582] 本发明的光阻组成物含有溶剂。关于溶剂,可例示有机溶剂,诸如烷二醇单烷基醚羧酸酯、烷二醇单烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、环内酯(较佳具有4至10个碳原子)、视情况环化的一元酮化合物(较佳具有4至10个碳原子)、碳酸烷二酯、烷氧基乙酸烷基酯以及丙酮酸烷基酯。

[0583] 关于烷二醇单烷基醚羧酸酯,可例示丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚丙酸酯、丙二醇单乙醚丙酸酯、乙二醇单甲醚乙酸酯以及乙二醇单乙醚乙酸酯。

[0584] 关于烷二醇单烷基醚,可例示丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、乙二醇单甲醚以及乙二醇单乙醚。

[0585] 关于乳酸烷基酯,可例示乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯以及乳酸丁酯。

[0586] 关于烷氧基丙酸烷基酯,可例示3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯以及3-甲氧基丙酸乙酯。

[0587] 关于环内酯,可例示 β -丙内酯、 β -丁内酯、 γ -丁内酯、 α -甲基- γ -丁内酯、 β -甲基- γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯、 γ -辛内酯以及 α -羟基- γ -丁内酯。

[0588] 关于视情况环化的一元酮化合物,可例示2-丁酮、3-甲基丁酮、频哪酮(pinacolone)、2-戊酮、3-戊酮、3-甲基-2-戊酮、4-甲基-2-戊酮、2-甲基-3-戊酮、4,4-二甲基-2-戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2,2,4,4-四甲基-3-戊酮、2-己酮、3-己酮、5-甲基-3-己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-甲基-3-庚酮、5-甲基-3-庚酮、2,6-二甲基-4-庚酮、2-辛酮、3-辛酮、2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、3-癸酮、4-癸酮、5-己烯-2-酮、3-戊烯-2-酮、环戊酮、2-甲基环戊酮、3-甲基环戊酮、2,2-二甲基环戊酮、2,4,4-三甲基环戊酮、环己酮、3-甲基环己酮、4-甲基环己酮、4-乙基环己酮、2,2-二甲基环己酮、2,6-二甲基环己酮、2,2,6-三甲基环己酮、环庚酮、2-甲基环庚酮以及3-甲基环庚酮。

[0589] 关于碳酸烷二酯,可例示碳酸丙二酯、碳酸乙烯二酯、碳酸乙二酯以及碳酸丁二酯。

[0590] 关于烷氧基乙酸烷基酯,可例示乙酸2-甲氧基乙酯、乙酸2-乙氧基乙酯、乙酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、乙酸3-甲氧基-3-甲基丁酯以及乙酸1-甲氧基-2-丙酯。

[0591] 关于丙酮酸烷基酯,可例示丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯以及丙酮酸丙酯。

[0592] 关于较佳可用溶剂,可提及在常温常压下量测时沸点为130°C或高于130°C的溶剂。关于所述溶剂,可例示环戊酮、 γ -丁内酯、环己酮、乳酸乙酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸2-乙氧基乙酯、乙酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯以及碳酸丙二酯。

[0593] 这些溶剂可个别使用或组合使用。当组合使用时,可使用由结构中具有羟基的溶剂与不具有羟基的溶剂的混合物组成的混合溶剂作为有机溶剂。

[0594] 关于具有羟基的溶剂,可例示烷二醇单烷基醚以及乳酸乙酯。在这些溶剂中,丙二醇单甲醚以及乳酸乙酯尤其较佳。

[0595] 关于不具有羟基的溶剂,可例示烷二醇单烷基醚乙酸酯、烷氧基丙酸烷基酯、视情况具有环结构的一元酮化合物、环内酯以及乙酸烷基酯。在这些溶剂中,丙二醇单甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、 γ -丁内酯、环己酮或乙酸丁酯更佳,且丙二醇单甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯或2-庚酮尤其较佳。

[0596] 当采用由结构中具有羟基的溶剂与不具有羟基的溶剂的混合物组成的混合溶剂时,其间的质量比较佳在 1/99 至 99/1 范围内,更佳为 10/90 至 90/10,且更佳为 20/80 至 60/40。

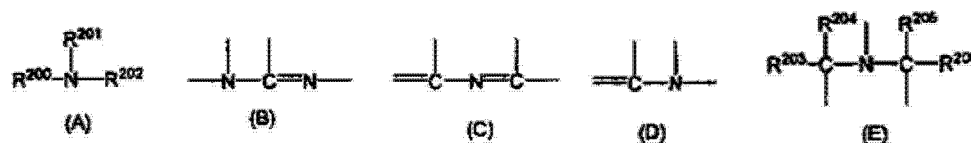
[0597] 根据均一涂覆性的观点,含有 50 质量%或 50 质量%以上不具有羟基的溶剂的混合溶剂尤其较佳。

[0598] 溶剂较佳为由两种或两种以上溶剂组成的混合溶剂且含有丙二醇单甲醚乙酸酯。

[0599] (d) 碱性化合物

[0600] 本发明的光阻组成物可还包括一或多种碱性化合物。关于较佳碱性化合物,可例示具有由以下式 (A) 至 (E) 表示的结构的化合物。

[0601]



[0602] 在通式 (A) 以及 (E) 中,

[0603] R^{200} 、 R^{201} 以及 R^{202} 各自独立地表示氢原子、烷基 (较佳具有 1 至 20 个碳原子)、环烷基 (较佳具有 3 至 20 个碳原子) 或芳基 (具有 6 至 20 个碳原子)。 R^{201} 以及 R^{202} 可彼此键结形成环。

[0604] R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 以及 R^{206} 各自独立地表示具有 1 至 20 个碳原子的烷基。

[0605] 关于以上烷基,关于较佳的经取代的烷基,可例示具有 1 至 20 个碳原子的胺基烷基、具有 1 至 20 个碳原子的羟烷基、以及具有 1 至 20 个碳原子的氰基烷基。烷基未经取代更佳。

[0606] 关于较佳碱性化合物,可例示胍、胺基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、哌嗪、胺基吗啉、胺基烷基吗啉以及哌啶。关于更佳化合物,可例示具有咪唑结构的化合物、具有二氮双环结构的化合物、具有氢氧化镧结构的化合物、具有羧酸镧盐结构的化合物、具有三烷基胺结构的化合物、具有苯胺结构的化合物或具有吡啶结构的化合物、具有羟基和 / 或醚键的烷基胺衍生物、以及具有羟基和 / 或醚键的苯胺衍生物。

[0607] 关于具有咪唑结构的化合物,可例示咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、苯并咪唑以及 2-苯基苯并咪唑。

[0608] 关于具有二氮双环结构的化合物,可例示 1,4-二氮双环 [2,2,2] 辛烷、1,5-二氮双环 [4,3,0] 壬-5-烯以及 1,8-二氮双环 [5,4,0] 十一碳-7-烯。

[0609] 关于具有氢氧化镧结构的化合物,可例示氢氧化四丁基铵、氢氧化三芳基铯、氢氧化苯甲酰甲基铯以及具有 2-侧氧基烷基的氢氧化铯,诸如氢氧化三苯基铯、氢氧化三(第三丁基苯基)铯、氢氧化双(第三丁基苯基)铯、氢氧化苯甲酰甲基噻吩铯以及氢氧化 2-侧氧基丙基噻吩铯。

[0610] 关于具有羧酸镧盐结构的化合物,可例示在具有氢氧化镧结构的化合物的阴离子部分具有羧酸根的化合物,诸如乙酸盐、金刚烷-1-甲酸盐以及全氟烷基羧酸盐。

[0611] 关于具有三烷基胺结构的化合物,可例示三(正丁基)胺以及三(正辛基)胺。

[0612] 关于苯胺化合物,可例示 2,6-二异丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺以及 N,N-二己基苯胺。

[0613] 关于具有羟基和 / 或醚键的烷基胺衍生物,可例示乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N- 苯基二乙醇胺以及三(甲氧基乙氧基乙基)胺。

[0614] 关于具有羟基和 / 或醚键的苯胺衍生物,可例示 N, N- 双(羟乙基)苯胺。

[0615] 关于较佳碱性化合物,可进一步例示具有苯氧基的胺化合物、具有苯氧基的铵盐化合物、具有磺酸酯基的胺化合物、以及具有磺酸酯基的铵盐化合物。

[0616] 在这些化合物中,较佳至少一个烷基键结于氮原子。烷基链中含有氧原子藉此形成氧基亚烷基更佳。关于各分子中氧基亚烷基的数目,一或多个较佳,3 至 9 个更佳,且 4 至 6 个更佳。在这些氧基亚烷基中,式 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 以及 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 的基团尤其较佳。

[0617] 关于这些化合物的特定实例,可提及例如美国专利申请公开案第 2007/0224539 A 号的 [0066] 部分中以实例方式提供的化合物 (C1-1) 至 (C3-3)。

[0618] 所用碱性化合物的总量以光化射线敏感性或辐射敏感性树脂组成物的固体含量计一般在 0.001 质量%至 10 质量%范围内,较佳为 0.01 质量%至 5 质量%。

[0619] 酸产生剂总量与碱性化合物总量的摩尔比较佳在 2.5 至 300 范围内,更佳为 5.0 至 200,且更佳为 7.0 至 150。当此摩尔比极低时,可能损害感亮度和 / 或分辨率。另一方面,当摩尔比极高时,在曝光与后烘烤之间的时段中可能发生任何图案增厚。

[0620] (e) 疏水性树脂

[0621] 本发明的光阻组成物可还包括疏水性树脂。当含有疏水性树脂时,疏水性树脂位于光阻膜的表面层中,以便在使用水作为浸渍介质时,可增加膜与浸渍液的后退接触角,藉此增强膜的浸渍液追踪性质 (immersion liquid tracking property)。

[0622] 如在温度 $23 \pm 3^\circ\text{C}$ 以及湿度 $45 \pm 5\%$ 的条件下所量测,烘烤后以及曝光前膜的后退接触角较佳在 60° 至 90° 范围内,更佳为 65° 或 65° 以上,更佳为 70° 或 70° 以上,且尤其较佳为 75° 或 75° 以上。

[0623] 虽然疏水性树脂是不均衡地处于任何界面上(与界面活性剂不同),但疏水性树脂分子中不必必须具有亲水性基团且不需要有助于均一混合极性 / 非极性物质。

[0624] 在操作液体浸渍曝光时,需要将用于液体浸渍的液体移动至晶圆上,同时追踪曝光头的移动,包括在晶圆上高速扫描,且如此形成曝光图案。因此,用于液体浸渍的液体关于膜的接触角在动态条件下较为重要,且光化射线敏感性或辐射敏感性树脂组成物需要能够追踪曝光头的高速扫描而不留下小液滴。

[0625] 疏水性树脂 (HR) 较佳为含有氟原子以及硅原子中至少一个的树脂。疏水性树脂 (HR) 中的氟原子或硅原子可存在于主链或侧链中。可藉由在疏水性树脂中纳入氟原子或硅原子来增加膜表面的疏水性(水跟随性质 (water following property)) 以及减少显影残余物(浮渣)的量。

[0626] 当疏水性树脂 (HR) 含有氟原子时,树脂较佳具有含有一或多个氟原子的烷基、含有一或多个氟原子的环烷基或含有一或多个氟原子的芳基作为含有一或多个氟原子的部分结构。

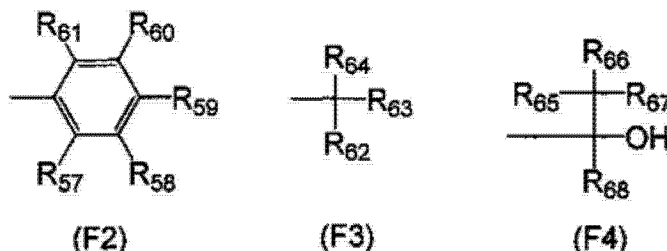
[0627] 含有一或多个氟原子的烷基为至少一个氢原子经一或多个氟原子取代的直链或分支链烷基。所述基团较佳具有 1 至 10 个碳原子,更佳具有 1 至 4 个碳原子。此外,亦可含有除氟原子以外的其他取代基。

[0628] 含有一或多个氟原子的环烷基为至少一个氢原子经一或多个氟原子取代的单环或多环烷基。此外,亦可含有除氟原子以外的其他取代基。

[0629] 含有一或多个氟原子的芳基为芳基的至少一个氢原子经一或多个氟原子取代的芳基。关于芳基,可例示苯基或萘基。此外,亦可含有除氟原子以外的其他取代基。

[0630] 关于较佳的含有一或多个氟原子的烷基、含有一或多个氟原子的环烷基以及含有一或多个氟原子的芳基,可例示具有以下通式 (F2) 至 (F4) 的基团。

[0631]



[0632] 在通式 (F2) 至 (F4) 中,

[0633] 在以下条件下, R_{57} 至 R_{68} 各自独立地表示氢原子、氟原子或烷基; R_{57} 至 R_{61} 中至少一个表示氟原子或至少一个氢原子经一或多个氟原子取代的烷基; R_{62} 至 R_{64} 中至少一个表示氟原子或至少一个氢原子经一或多个氟原子取代的烷基; 以及 R_{65} 至 R_{68} 中至少一个表示氟原子或至少一个氢原子经一或多个氟原子取代的烷基。这些烷基较佳为具有 1 至 4 个碳原子的烷基。较佳 R_{57} 至 R_{61} 以及 R_{65} 至 R_{67} 均表示氟原子。 R_{62} 、 R_{63} 以及 R_{68} 较佳各自表示至少一个氢原子经一或多个氟原子取代的烷基,更佳为具有 1 至 4 个碳原子的全氟烷基。 R_{62} 以及 R_{63} 可彼此键结形成环。

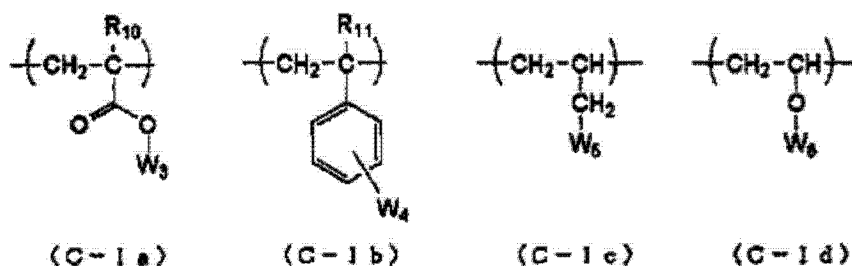
[0634] 由通式 (F2) 表示的基团的特定实例包括对氟苯基、五氟苯基以及 3,5-二(三氟甲基)苯基。

[0635] 由通式 (F3) 表示的基团的特定实例包括三氟甲基、五氟丙基、五氟乙基、七氟丁基、六氟异丙基、七氟异丙基、六氟(2-甲基)异丙基、九氟丁基、八氟异丁基、九氟己基、九氟第三丁基、全氟异戊基、全氟辛基、全氟(三甲基)己基、2,2,3,3-四氟环丁基以及全氟环己基。在这些基团中,六氟异丙基、七氟异丙基、六氟(2-甲基)异丙基、八氟异丁基、九氟第三丁基以及全氟异戊基较佳。六氟异丙基以及七氟异丙基更佳。

[0636] 由通式 (F4) 表示的基团的特定实例包括 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-C(C_2F_5)_2OH$ 、 $-C(CF_3)(CH_3)OH$ 、 $-CH(CF_3)OH$ 以及其类似基团。在这些基团中, $-C(CF_3)_2OH$ 尤其较佳。

[0637] 含有一或多个氟原子的较佳重复单元如下。

[0638]



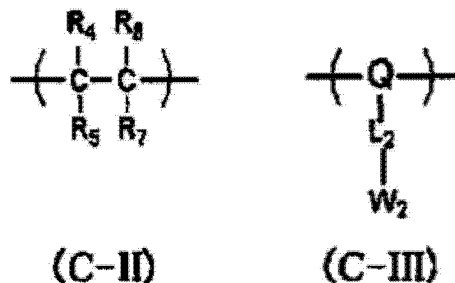
[0639] 在所述式中, R_{10} 以及 R_{11} 各自独立地表示氢原子、氟原子以及烷基。关于烷基,具有 1 至 4 个碳原子的直链或分支链烷基较佳。关于具有一或多个取代基的烷基,尤其可例

示氟化烷基。

[0640] W_3 至 W_6 各自独立地表示含有一或多个氟原子的有机基团。特定言之,可例示由通式 (F2) 至 (F4) 表示的基团。

[0641] 以下单元亦可用作含有一或多个氟原子的重复单元。

[0642]



[0643] 在所述式中, R_4 至 R_7 各自独立地表示氢原子、氟原子以及烷基,其限制条件为 R_4 至 R_7 中至少一个表示氟原子且 R_4 以及 R_5 或 R_6 以及 R_7 可形成环。关于烷基,具有 1 至 4 个碳原子的直链或分支链烷基较佳。关于具有一或多个取代基的烷基,尤其可例示氟化烷基。

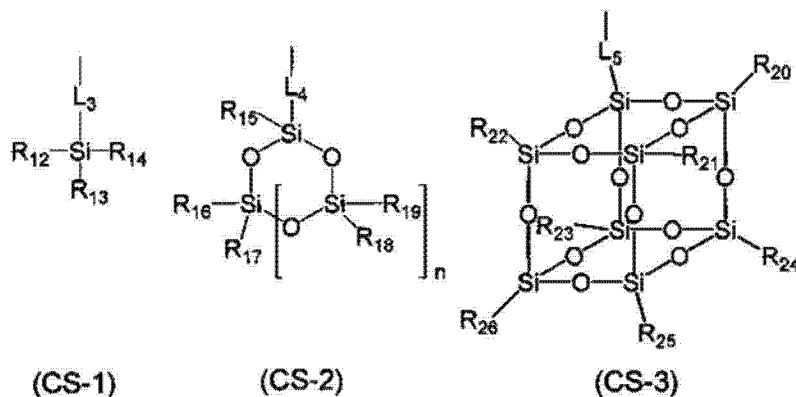
[0644] Q 表示脂环族结构。脂环族结构可含有一或多个取代基,且可为单环或多环。当脂环族结构含有多环结构时,其可为桥联类型。关于单环结构,具有 3 至 8 个碳原子的环烷基,诸如环戊基、环己基、环丁基或环丁基较佳。关于多环结构,可例示含有双环、三环或四环结构且具有 5 个或 5 个以上碳原子的基团。多环结构较佳为具有 6 至 20 个碳原子的环烷基,诸如金刚烷基、降茛基、双环戊基、三环癸基或四环十二烷基。环烷基中的至少一部分碳原子可经一或多个杂原子(诸如氧原子)取代。

[0645] L_2 表示单键或二价连接基团。关于二价连接基团,可例示经取代或未经取代的亚芳基、经取代或未经取代的亚烷基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R)-$ (R 表示氢原子或烷基)、 $-NHSO_2-$ 或者两个或两个以上这些基团的组合。

[0646] 疏水性树脂(HR)可含有一或多个硅原子。关于含有一或多个硅原子的部分结构,可例示烷基硅烷基结构或环硅氧烷结构。较佳烷基硅烷基结构为含有一或多个三烷基硅烷基的结构。

[0647] 关于烷基硅烷基结构以及环硅氧烷结构,可例示由以下通式 (CS-1) 至 (CS-3) 表示的任何基团。

[0648]



[0649] 在通式 (CS-1) 至 (CS-3) 中,

[0650] R_{12} 至 R_{26} 各自独立地表示直链或分支链烷基或者环烷基。烷基较佳具有 1 至 20 个

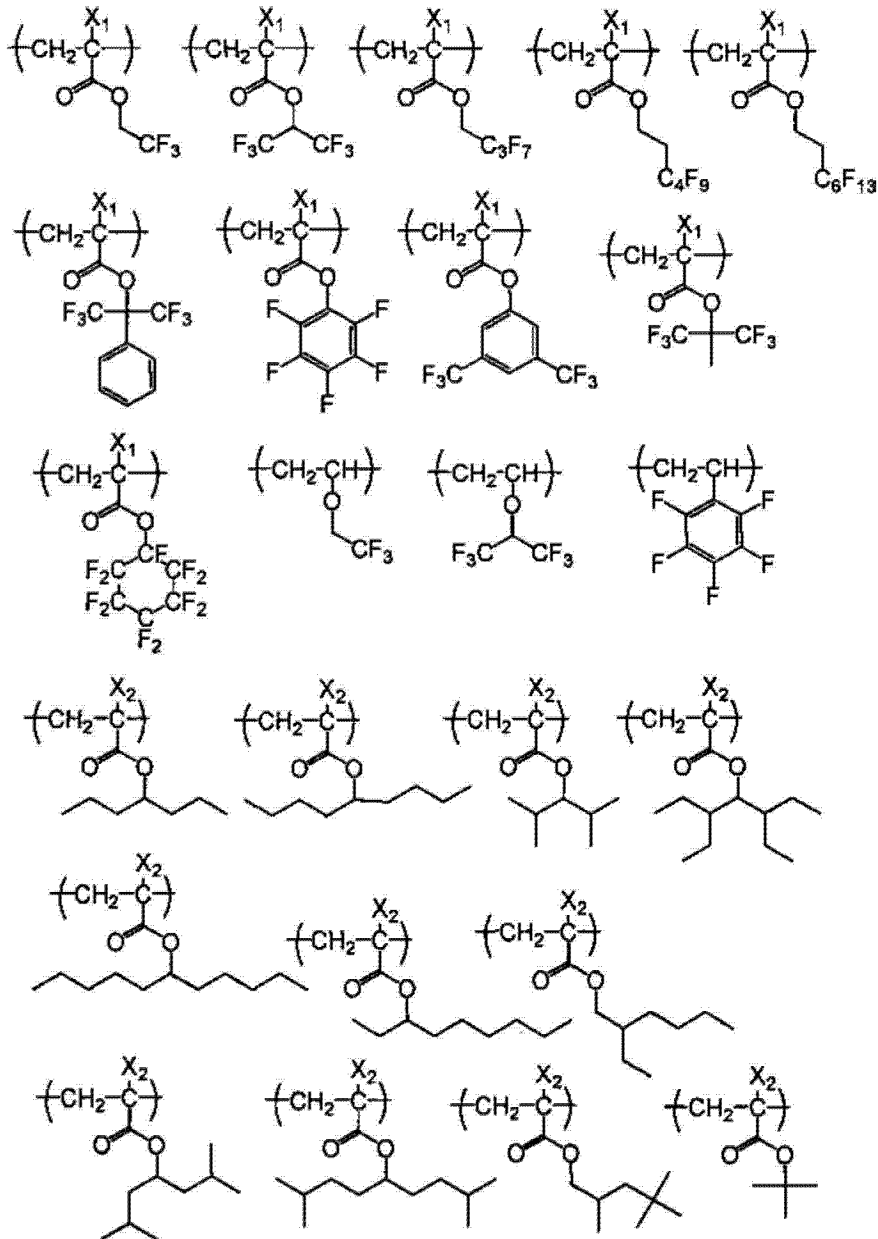
碳原子。环烷基较佳具有 3 至 20 个碳原子。

[0651] L_3 至 L_5 各自表示单键或二价连接基团。关于二价连接基团,可例示由亚烷基、亚苯基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、酰胺基、胺基甲酸酯基以及脲基构成的族群中选出的基团中的任一个,或两个或两个以上的组合。

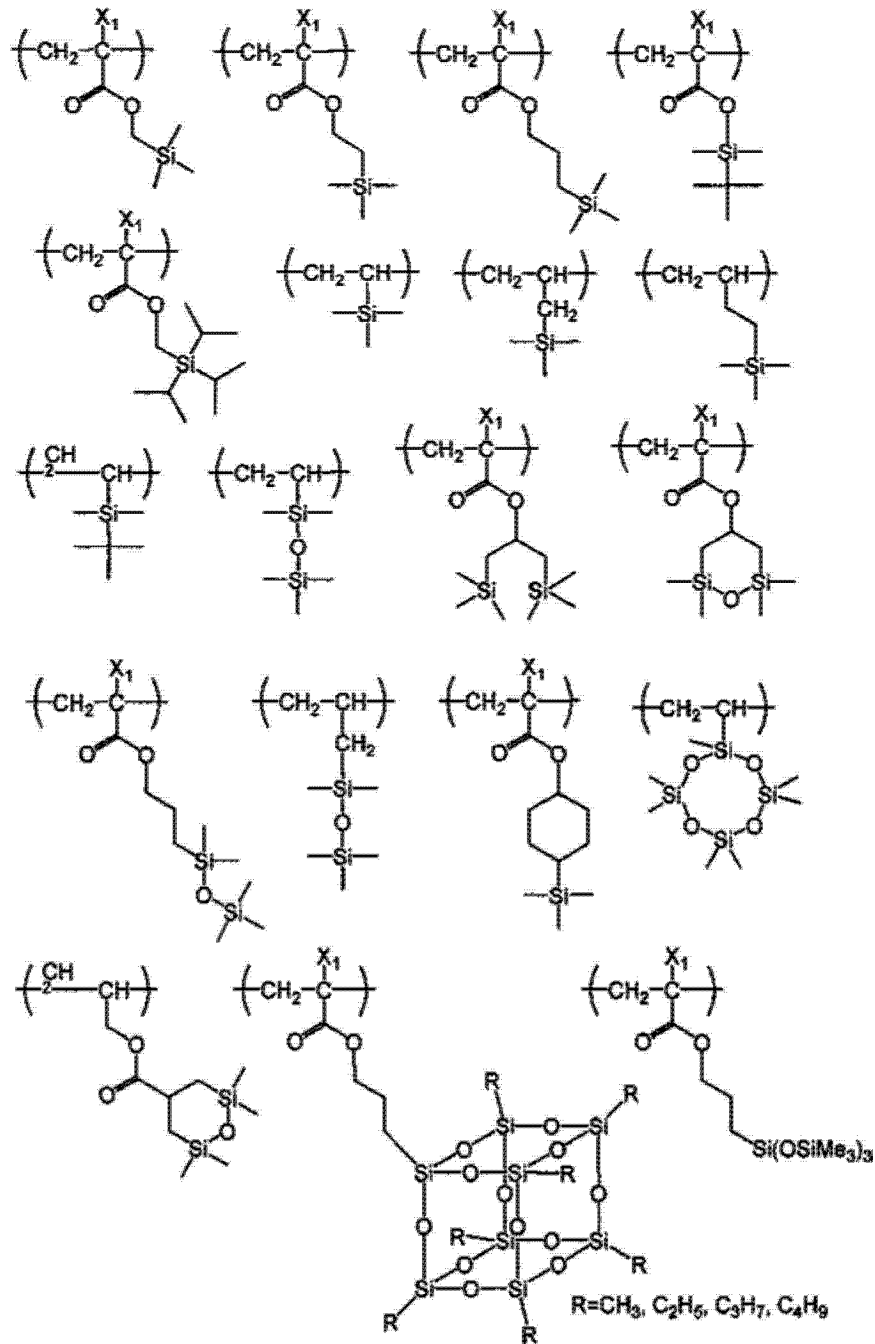
[0652] 在所述式中, n 为 1 至 5 的整数,且较佳为 2 至 4 的整数。

[0653] 下文将展示含有氟原子或硅原子的重复单元的特定实例。在特定实例中, X_1 表示氢原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 或 $-CF_3$, 且 X_2 表示 $-F$ 或 $-CF_3$ 。

[0654]



[0655]



[0657] 此外,疏水性树脂 (HR) 可含有至少一个自以下基团 (x) 以及 (z) 中选出的基团:

[0658] (x) 极性基团;

[0659] (z) 在酸作用下分解的基团。

[0660] 关于极性基团 (x),可例示酚羟基、羧酸酯基、氟醇基、磺酸酯基、磺酰胺基、磺酰亚胺基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)亚甲基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)亚胺基、双(烷基羰基)亚甲基、双(烷基羰基)亚胺基、双(烷基磺酰基)亚甲基、双(烷基磺酰基)亚胺基、三(烷基羰基)亚甲基以及三(烷基磺酰基)亚甲基。

[0661] 关于较佳极性基团,可例示氟醇基、磺酰亚胺基以及双(羰基)亚甲基。关于较佳氟醇基,可例示六氟异丙醇基。

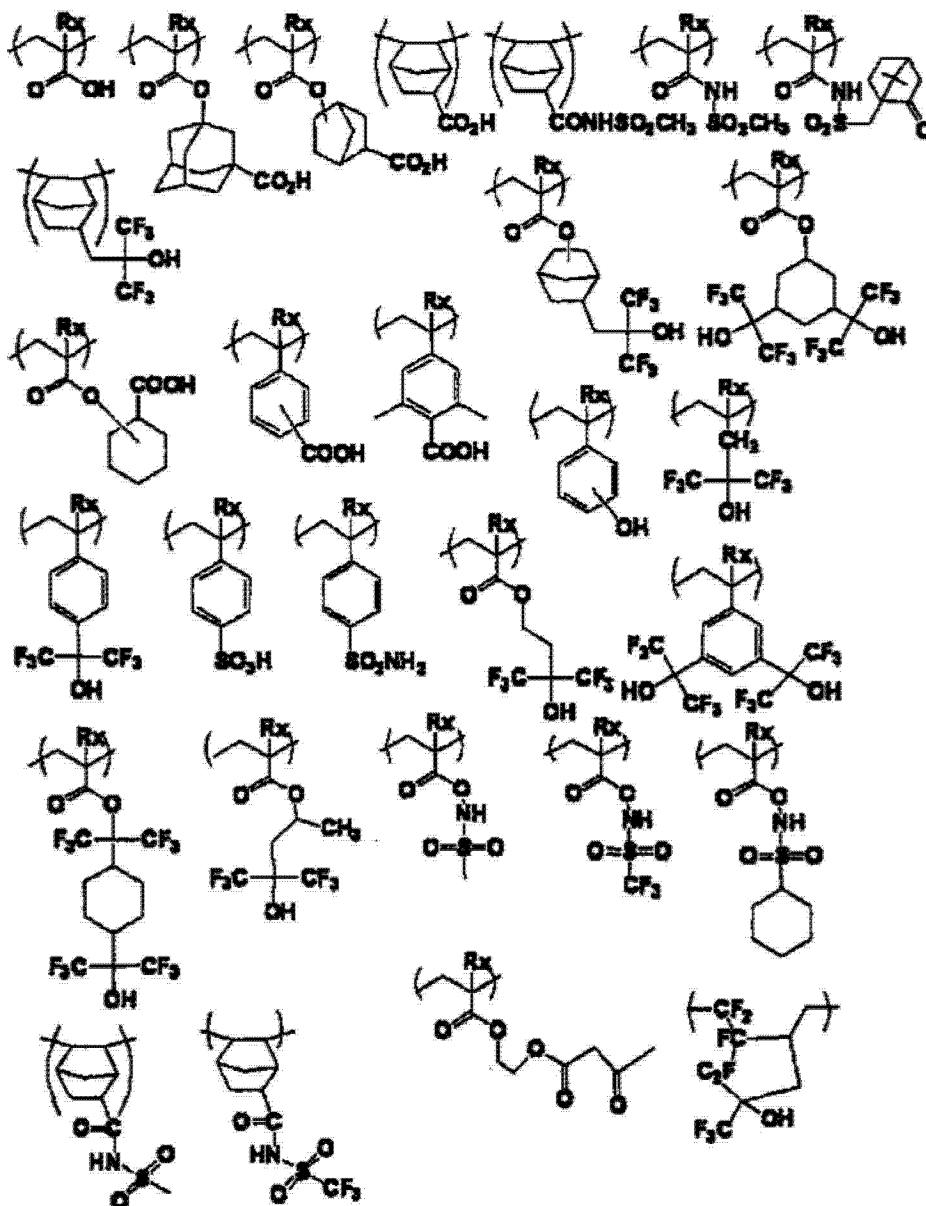
[0662] 关于含有极性基团 (x) 的重复单元,可使用任何由极性基团直接键结于树脂的主链而产生的重复单元,如丙烯酸或甲基丙烯酸重复单元;由极性基团经由连接基团键结于

树脂的主链而产生的重复单元；以及藉由使用具有极性基团的链转移剂或聚合起始剂进行聚合反应以便将极性基团引入聚合物链末端而产生的重复单元。

[0663] 含有极性基团 (x) 的重复单元的含量以聚合物的所有重复单元计较佳在 1 摩尔% 至 50 摩尔% 范围内, 更佳为 3 摩尔% 至 35 摩尔%, 且更佳为 5 摩尔% 至 20 摩尔%。

[0664] 下文将展示含有极性基团 (x) 的重复单元的特定实例。在所述式中, Rx 表示 H、CH₃、CH₂OH 或 CF₃。

[0665]

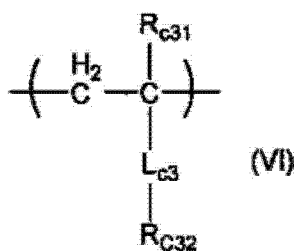


[0666] 关于含有在酸作用下分解的基团 (z) 的重复单元, 可例示例如结合酸可分解树脂说明的重复单元。

[0667] 含有此种基团 (z) 的重复单元的含量以疏水性树脂的所有重复单元计较佳在 1 摩尔% 至 80 摩尔% 范围内, 更佳为 10 摩尔% 至 80 摩尔%, 且更佳为 20 摩尔% 至 60 摩尔%。

[0668] 疏水性树脂 (HR) 可进一步具有任何由以下通式 (VI) 表示的重复单元。

[0669]



[0670] 在式 (VI) 中,

[0671] $\text{R}_{\text{C}31}$ 表示氢原子、烷基、视情况经一或多个氟原子取代的烷基、氰基或具有式 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{\text{ac}2}$ 的基团, 其中 $\text{R}_{\text{ac}2}$ 表示氢原子、烷基或酰基。 $\text{R}_{\text{C}31}$ 较佳为氢原子、甲基、羟甲基或三氟甲基, 更佳为氢原子或甲基。

[0672] $\text{R}_{\text{C}32}$ 表示含有烷基、环烷基、烯基、环烯基或芳基的基团。这些基团可经氟原子和/或硅原子取代。

[0673] $\text{L}_{\text{C}3}$ 表示单键或二价连接基团。

[0674] 由 $\text{R}_{\text{C}32}$ 表示的烷基较佳为具有 3 至 20 个碳原子的直链或分支链烷基。

[0675] 环烷基较佳为具有 3 至 20 个碳原子的环烷基。

[0676] 烯基较佳为具有 3 至 20 个碳原子的烯基。

[0677] 环烯基较佳为具有 3 至 20 个碳原子的环烯基。

[0678] 芳基较佳为具有 6 至 20 个碳原子的芳基, 诸如苯基或萘基。

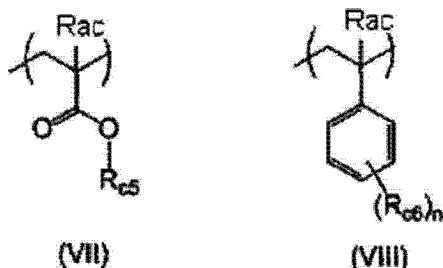
[0679] 这些基团可具有一或多个取代基。

[0680] $\text{R}_{\text{C}32}$ 较佳表示未经取代的烷基或经一或多个氟原子取代的烷基。

[0681] $\text{L}_{\text{C}3}$ 表示单键或二价连接基团。关于由 $\text{L}_{\text{C}3}$ 表示的二价连接基团, 可例示亚烷基 (较佳具有 1 至 5 个碳原子)、氧基、亚苯基或酯键 (由 $-\text{COO}-$ 表示的基团)。

[0682] 疏水性树脂 (HR) 可含有由通式 (VII) 或 (VIII) 表示的重复单元作为由通式 (VI) 表示的重复单元。

[0683]



[0684] 在通式 (VII) 中, $\text{R}_{\text{C}5}$ 表示具有至少一个既不含羟基亦不含氰基的环状结构的烃基。

[0685] Rac 表示氢原子、烷基、可经氟原子取代的烷基、氰基或具有式 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Rac}_2$ 的基团, 其中 Rac_2 表示氢原子、烷基或酰基。 Rac 较佳为氢原子、甲基、羟甲基或三氟甲基, 尤其较佳为氢原子或甲基。

[0686] $\text{R}_{\text{C}5}$ 中所含的环状结构包括单环烃基以及多环烃基。关于单环烃基, 可提及例如具有 3 至 12 个碳原子的环烷基或具有 3 至 12 个碳原子的环烯基。单环烃基较佳为具有 3 至 7 个碳原子的单环烃基。

[0687] 多环烃基包括组合环烃基以及交联环烃基。关于交联环烃基, 可提及例如双环烃

环、三环烃环以及四环烃环。此外，交联环烃环包括缩合环烃环，例如由多个 5 至 8 元环烷环缩合所产生的缩合环。关于较佳交联环烃环，可提及例如降烷基以及金刚烷基。

[0688] 这些脂环族烃基可具有取代基。关于较佳取代基，可提及例如卤素原子、烷基、经保护基保护的羟基，以及经保护基保护的胺基。卤素原子较佳为溴、氯或氟原子，且烷基较佳为甲基、乙基、丁基或第三丁基。烷基可进一步具有取代基。关于视情况选用的进一步取代基，可提及例如卤素原子、烷基、经保护基保护的羟基，或经保护基保护的胺基。

[0689] 关于保护基，可提及例如烷基、环烷基、芳烷基、经取代的甲基、经取代的乙基、烷氧基羰基或芳烷氧基羰基。烷基较佳为具有 1 至 4 个碳原子的烷基。经取代的甲基较佳为甲氧基甲基、甲氧基硫甲基、苯甲氧基甲基、第三丁氧基甲基或 2-甲氧基乙氧基甲基。经取代的乙基较佳为 1-乙氧基乙基或 1-甲基-1-甲氧基乙基。酰基较佳为具有 1 至 6 个碳原子的脂族酰基，诸如甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基或特戊酰基。烷氧基羰基为例如具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基羰基。

[0690] 在通式 (VIII) 中， R_{c6} 表示烷基、环烷基、烯基、环烯基、烷氧基羰基或烷基羰氧基。这些基团可经氟原子或硅原子取代。

[0691] 由 R_{c6} 表示的烷基较佳为具有 1 至 20 个碳原子的直链或分支链烷基。

[0692] 环烷基较佳为具有 3 至 20 个碳原子的环烷基。

[0693] 烯基较佳为具有 3 至 20 个碳原子的烯基。

[0694] 环烯基较佳为具有 3 至 20 个碳原子的环烯基。

[0695] 烷氧基羰基较佳为具有 2 至 20 个碳原子的烷氧基羰基。

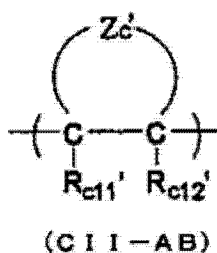
[0696] 烷基羰氧基较佳为具有 2 至 20 个碳原子的烷基羰氧基。

[0697] 在所述式中， n 为 0 至 5 的整数。当 n 为 2 或大于 2 时，多个 R_{c6} 可彼此相同或不同。

[0698] R_{c6} 较佳表示未经取代的烷基或经氟原子取代的烷基。三氟甲基以及第三丁基尤其较佳。

[0699] 疏水性树脂可还包括任何由以下通式 (CII-AB) 表示的重复单元。

[0700]



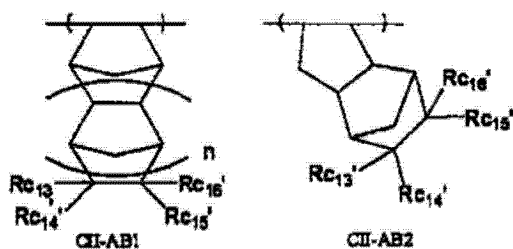
[0701] 在式 (CII-AB) 中，

[0702] R_{c11}' 以及 R_{c12}' 各自独立地表示氢原子、氰基、卤素原子或烷基。

[0703] Zc' 表示协同 R_{c11}' 以及 R_{c12}' 分别键结的两个碳原子 (C-C) 一起形成脂环族结构所需的原子团。

[0704] 此外，通式 (CII-AB) 较佳为以下式 (CII-AB1) 或 (CII-AB2) 的一。

[0705]



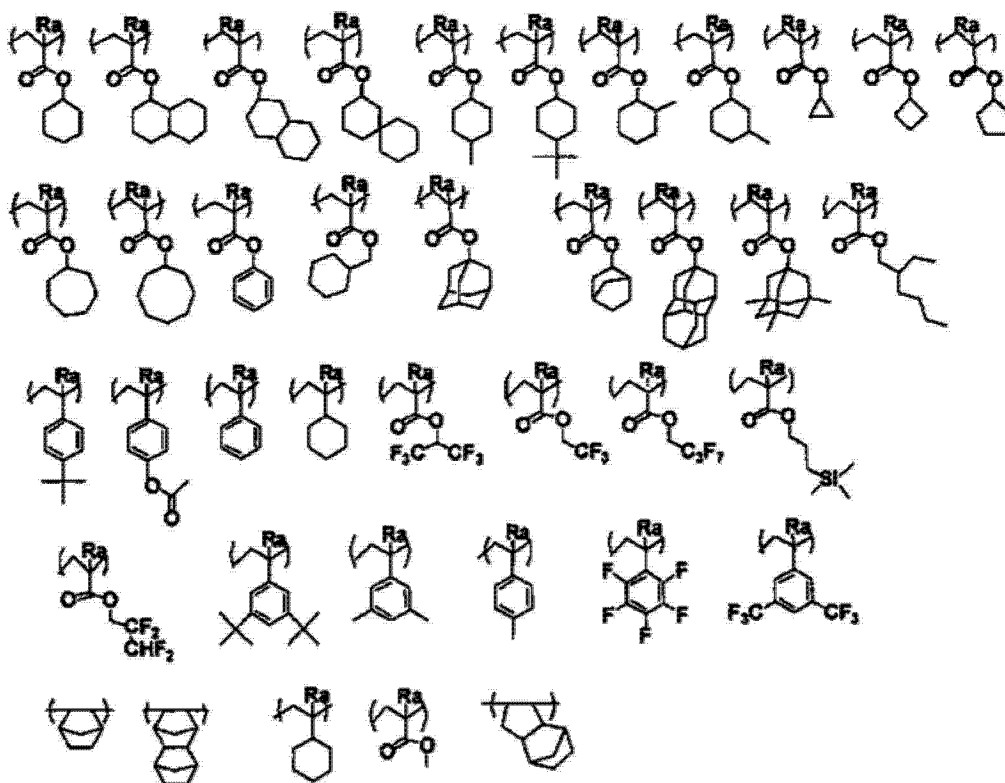
[0706] 在式 (CII-AB1) 以及 (CII-AB2) 中, R_{c13}' 至 R_{c16}' 各自独立地表示氢原子、卤素原子、烷基或环烷基。

[0707] R_{c13}' 至 R_{c16}' 中至少两个可彼此键结形成环。

[0708] 在式 (CII-AB) 中, n 表示 0 或 1。

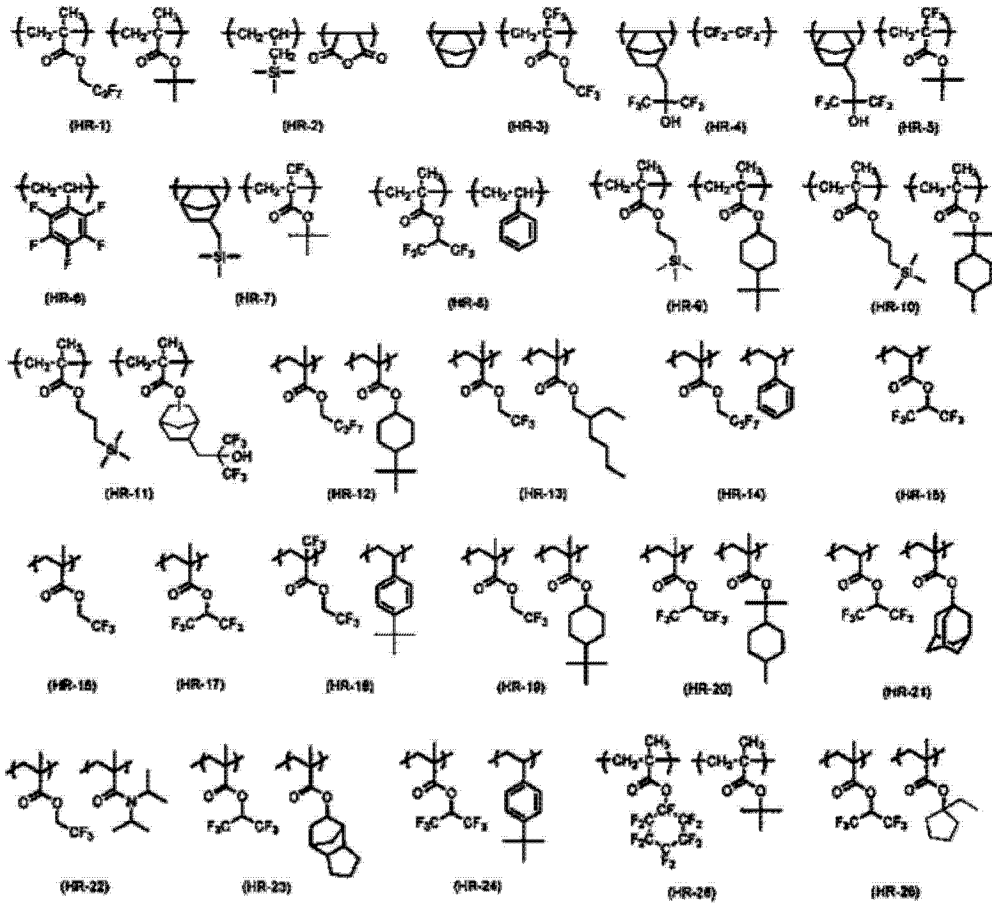
[0709] 下文将展示由通式 (VI) 或 (CII-AB) 表示的重复单元的特定实例。在所述式中, R_a 表示 H、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 或 CN。

[0710]

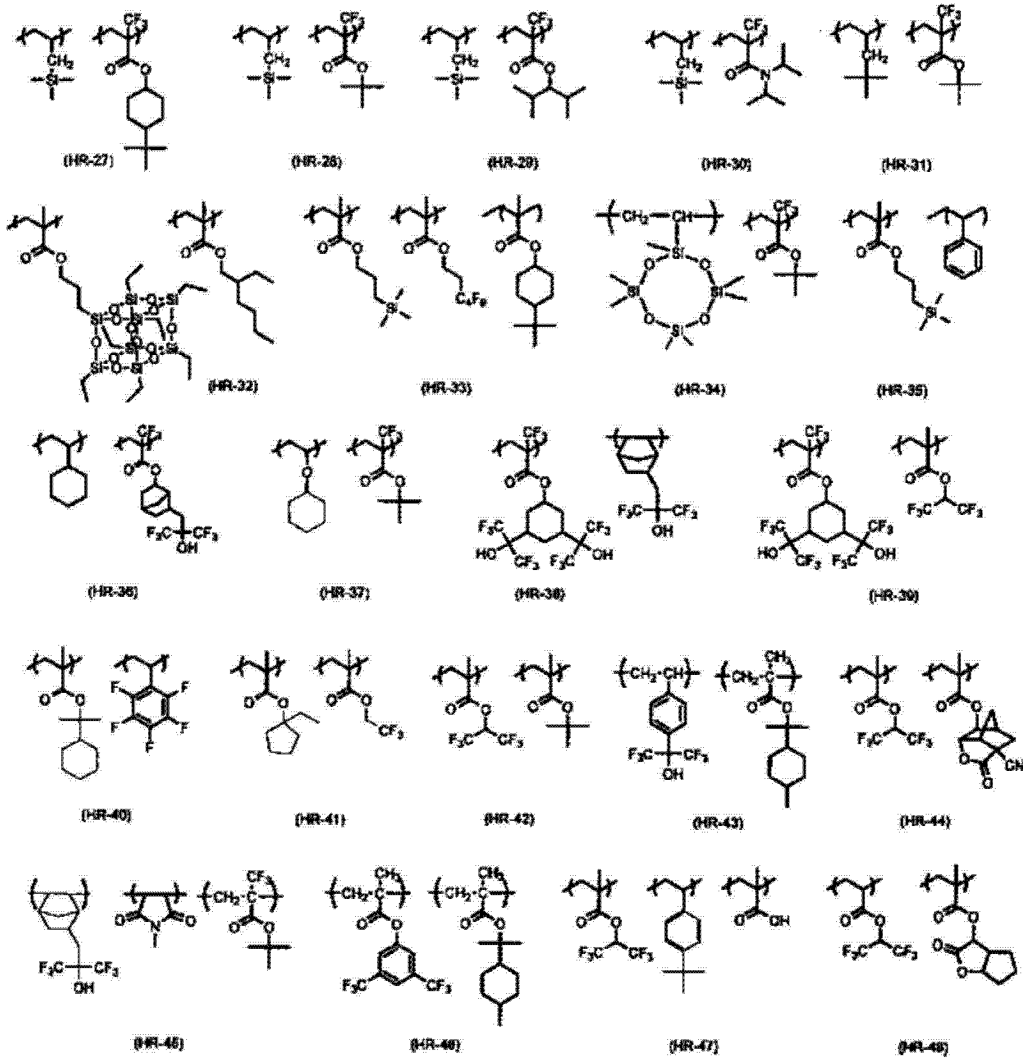


[0711] 下文将展示疏水性树脂 (HR) 的特定实例。下表 2 展示关于各树脂的个别重复单元的摩尔比 (以自左至右的顺序对应于个别重复单元)、重量平均分子量以及分散度。

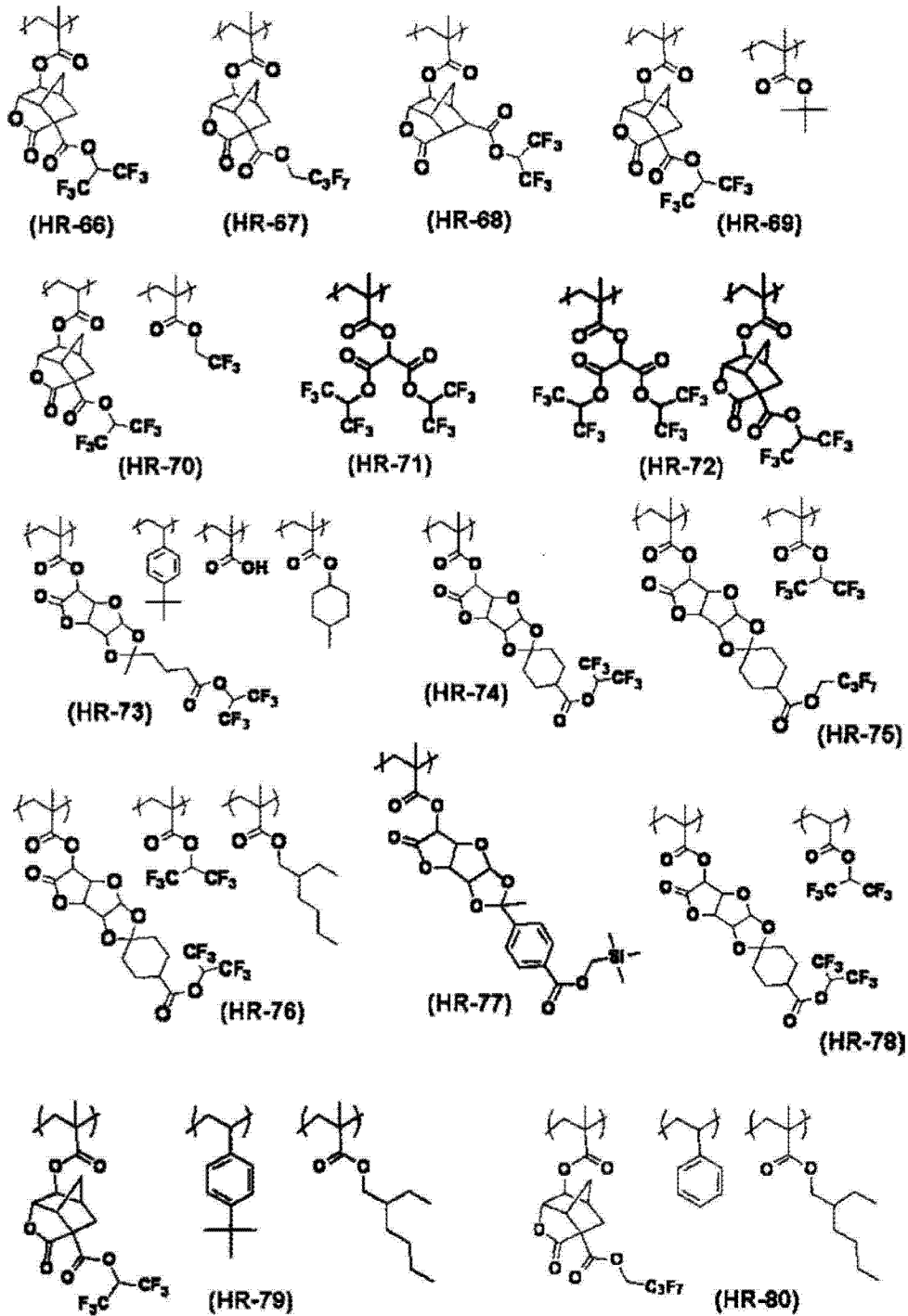
[0712]



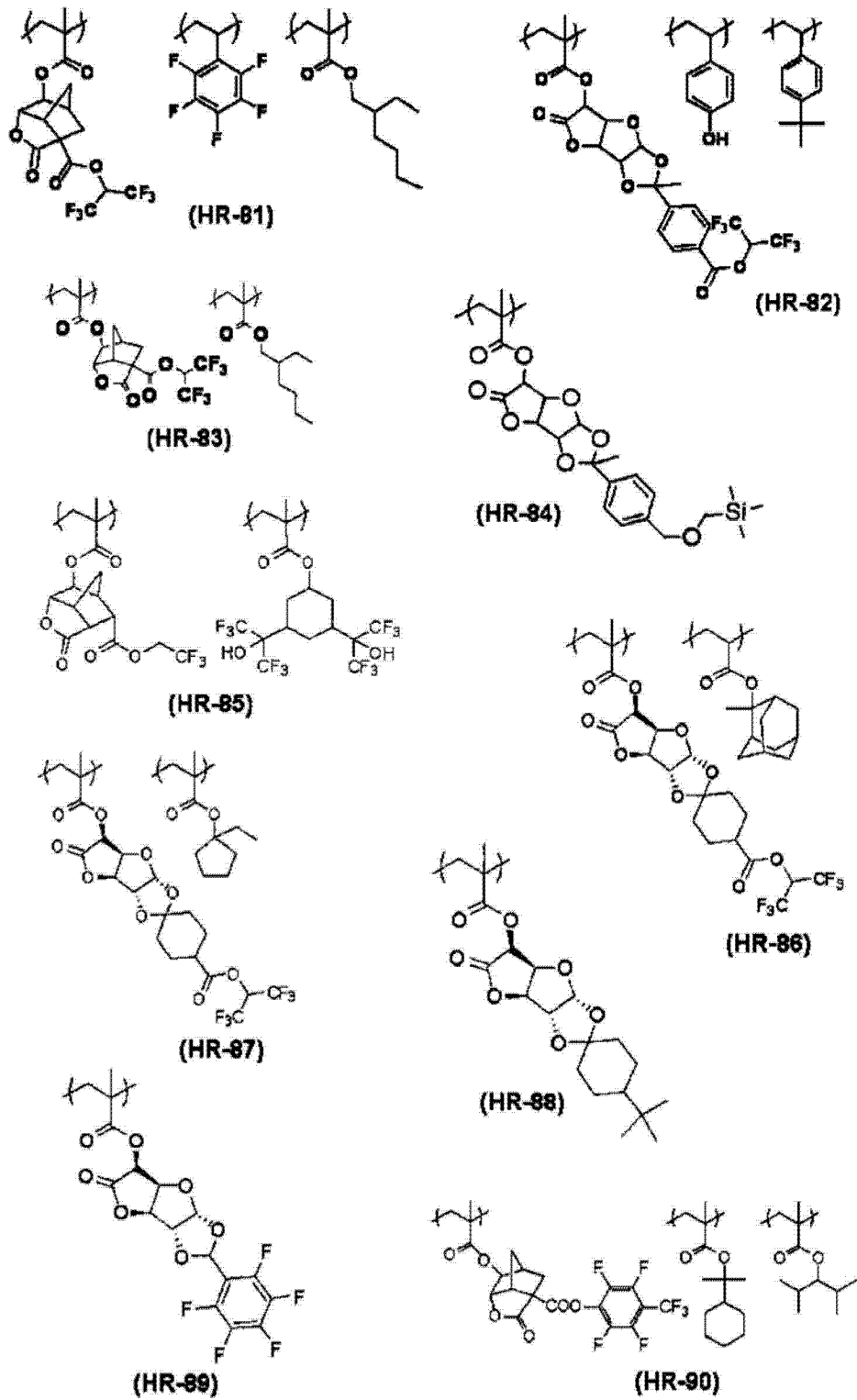
[0713]



[0714]



[0716]



[0717] 表 2

[0718]

树脂	组成	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	4900	1.4
HR-2	50/50	5100	1.6
HR-3	50/50	4800	1.5
HR-4	50/50	5300	1.6
KR-5	50/50	4500	1.4
HR-6	100	5500	1.6
HR-7	50/50	5800	1.9
HR-8	50/50	4200	1.3
HR-9	50/50	5500	1.8
HR-10	40/60	7500	1.6
HR-11	70/30	6600	1.8
HR-12	40/60	3900	1.3
HR-13	50/50	9500	1.8
HR-14	50/50	5300	1.6
HR-15	100	6200	1.2
HR-16	100	5600	1.6
HR-17	100	4400	1.3
HR-18	50/50	4300	1.3
HR-19	50/50	6500	1.6
HR-20	30/70	6500	1.5
HR-21	50/50	6000	1.6
HR-22	50/50	3000	1.2
HR-23	50/50	5000	1.5
HR-24	50/50	4500	1.4
HR-25	30/70	5000	1.4
HR-26	50/50	5500	1.6
HR-27	50/50	3500	1.3
HR-28	50/50	6200	1.4
HR-29	50/50	6500	1.6

树脂	组成	Mw	Mw/Mn
HR-36	50/50	6000	1.5
HR-37	50/50	5000	1.6
HR-38	50/50	4000	1.4
HR-39	20/80	6000	1.4
HR-40	50/50	7000	1.4
HR-41	50/50	6500	1.6
HR-42	50/50	5200	1.6
HR-43	50/50	6000	1.4
HR-44	70/30	5500	1.6
HR-45	50/20/30	4200	1.4
HR-46	30/70	7500	1.6
HR-47	40/58/2	4300	1.4
HR-48	50/50	6800	1.6
HR-49	100	6500	1.5
HR-50	50/50	6600	1.6
HR-51	30/20/50	6800	1.7
HR-52	95/5	5900	1.6
HR-53	40/30/30	4500	1.3
HR-54	50/30/20	6500	1.8
HR-55	30/40/30	7000	1.5
HR-56	60/40	5500	1.7
HR-57	40/40/20	4000	1.3
HR-58	60/40	3800	1.4
HR-59	80/20	7400	1.6
HR-60	40/40/15/5	4800	1.5
HR-61	60/40	5600	1.5
HR-62	50/50	5900	2.1
HR-63	80/20	7000	1.7
HR-64	100	5500	1.8

[0719]

HR-30	50/50	6500	1.6
HR-31	50/50	4500	1.4
HR-32	30/70	5000	1.6
HR-33	30/30/40	6500	1.8
HR-34	50/50	4000	1.3
HR-35	50/50	6500	1.7

HR-65	50/50	9500	1.9
-------	-------	------	-----

[0720] (待续)

[0721] 表 2

[0722]

树脂	组成	Mw	Mw/Mn
HR-66	100	6000	1.5
HR-67	100	6000	1.4
HR-68	100	9000	1.5
HR-69	60/40	8000	1.3
HR-70	80/20	5000	1.4
HR-71	100	9500	1.5
HR-72	40/60	8000	1.4
HR-73	55/30/5/10	8000	1.3
HR-74	100	13000	1.4
HR-75	70/30	8000	1.3
HR-76	50/40/10	9500	1.5
HR-77	100	9000	1.6
HR-78	80/20	3500	1.4
HR-79	90/8/2	13000	1.5
HR-80	85/10/5	5000	1.5

树脂	组成	Mw	Mw/Mn
HR-81	80/18/2	6000	1.5
HR-82	50/20/30	5000	1.3
HR-83	90/10	8000	1.4
HR-84	100	9000	1.6
HR-85	80/20	15000	1.6
HR-66	70/30	4000	1.42
HR-67	60/40	8000	1.32
HR-68	100	3800	1.29
HR-69	100	6300	1.35
HR-90	50/40/10	8500	1.51

[0723] 当疏水性树脂 (HR) 含有氟原子时, 氟原子的含量以疏水性树脂 (HR) 的分子量计较佳在 5 质量%至 80 质量%范围内, 且更佳为 10 质量%至 80 质量%。含有氟原子的重复单元较佳以 10 质量%至 100 质量%、更佳 30 质量%至 100 质量%的量存在于疏水性树脂 (HR) 中。

[0724] 当疏水性树脂 (HR) 含有硅原子时, 硅原子的含量以疏水性树脂 (HR) 的分子量计较佳在 2 质量%至 50 质量%范围内, 更佳为 2 质量%至 30 质量%。含有硅原子的重复单元较佳以 10 质量%至 90 质量%、更佳 20 质量%至 80 质量%的量存在于疏水性树脂 (HR) 中。

[0725] 根据标准聚苯乙烯分子量的疏水性树脂 (HR) 的重量平均分子量较佳在 1,000 至

100,000 范围内,更佳为 1,000 至 50,000,且更佳为 2,000 至 15,000。

[0726] 疏水性树脂可个别使用或组合使用。可对光阻组成物中以其总固体计疏水性树脂 (HR) 的含量加以调节以使后退接触角处于上述范围内,但较佳在 0.01 质量%至 10 质量%范围内,更佳为 0.1 质量%至 9 质量%,且最佳为 0.5 质量%至 8 质量%。

[0727] 当疏水性树脂 (HR) 中的杂质 (诸如金属) 在酸可分解树脂中时,其理应具有低含量。残余单体以及寡聚物组分的含量较佳在 0 至 10 质量%范围内,更佳为 0 至 5 质量%,且更佳为 0 至 1 质量%。因此,可获得不含液体外来物质且感亮度等不随时间变化的组成物。根据解析力、抗蚀剂轮廓、光阻图案的侧壁、粗糙度等观点,分子量分布 (Mw/Mn, 亦称为分散度) 较佳在 1 至 3 范围内,更佳为 1 至 2,更佳为 1 至 1.8,且最佳为 1 至 1.5。

[0728] 多种市售产品可用作疏水性树脂 (HR),且亦可根据现有方法 (例如自由基聚合) 合成树脂。关于一般合成方法,可例示分批聚合法,其中将单体物质与起始剂溶解于溶剂中并加热以进行聚合反应;以及滴加聚合法,其中经 1 至 10 小时的时段将单体物质与起始剂的溶液滴加至热溶剂中。在这些方法中,滴加聚合法较佳。

[0729] 关于反应溶剂,可例示醚,诸如四氢呋喃、1,4-二恶烷或二异丙醚;酮,诸如甲基乙基酮或甲基异丁酮;酯溶剂,诸如乙酸乙酯;酰胺溶剂,诸如二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺;以及能够溶解本发明组成物的上述溶剂,诸如丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚或环己酮。较佳使用与本发明组成物中所使用的溶剂相同的溶剂来进行聚合反应。此举将抑制在储存期间产生粒子。

[0730] 聚合反应较佳在由诸如氮气或氩气的惰性气体组成的氛围中进行。在起始聚合反应时,使用市售自由基起始剂 (偶氮起始剂、过氧化物等) 作为聚合起始剂。在自由基起始剂中,偶氮起始剂较佳,且具有酯基、氰基以及羧基的偶氮起始剂更佳。关于特定较佳引发剂,可例示偶氮二异丁腈、偶氮双二甲基戊腈以及 2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯。反应浓度在 5 质量%至 50 质量%范围内,较佳为 30 质量%至 50 质量%。反应温度一般在 10°C 至 150°C 范围内,较佳为 30°C 至 120°C,且更佳为 60°C 至 100°C。

[0731] 反应完成后,使混合物静置以冷却至室温,并进行纯化。在纯化时,使用常规方法,诸如液-液萃取法,其中藉由水洗涤或藉由使用适当溶剂的组合来移除残余单体以及寡聚物组分;溶液形式的纯化方法,诸如能够萃取移除仅具有指定分子量或低于指定分子量的组分的超滤法;再沉淀法,其中将树脂溶液滴入不良溶剂中以使树脂在所述不良溶剂中凝结且从而移除剩余单体等;以及固体形式的纯化方法,诸如使用不良溶剂洗涤藉由过滤所获得的树脂浆液。例如,使反应溶液与总计为反应溶液体积的 10 倍或 10 倍以下、较佳 10 至 5 倍的溶剂接触,以使树脂呈固体状沉淀,其中树脂在所述溶剂中溶解不良或不可溶 (不良溶剂)。

[0732] 对用于操作自聚合物溶液沉淀或再沉淀的溶剂 (沉淀溶剂或再沉淀溶剂) 无限制,只要所述溶剂为聚合物的不良溶剂即可。根据聚合物类型,可使用自烃、卤化烃、硝基化合物、醚、酮、酯、碳酸酯、醇、羧酸、水、含有这些溶剂的混合溶剂以及其类似物适当选择的任何溶剂。在这些溶剂中,采用含有至少一种醇 (尤其甲醇或其类似物) 或水的溶剂作为沉淀或再沉淀溶剂较佳。

[0733] 所用沉淀或再沉淀溶剂的量可根据预定效率、产率等来确定,且一般在每 100 质量份聚合物溶液为 100 至 10,000 质量份范围内,较佳为每 100 质量份聚合物溶液为 200 至

2,000 质量份,且更佳为每 100 质量份聚合物溶液为 300 至 1,000 质量份。

[0734] 进行沉淀或再沉淀的温度可根据效率以及操作容易性来确定,且一般在约 0°C 至 50°C 范围内,且较佳为约室温(例如约 20°C 至 35°C)。沉淀或再沉淀操作可藉由已知方法(诸如分批法或连续法),使用常用混合容器(诸如搅拌容器)来进行。

[0735] 藉由沉淀或再沉淀所获得的聚合物一般进行常见固体/液体分离,诸如过滤或离心分离,并且在使用前干燥。较佳在压力下使用过滤介质进行过滤以确保耐溶剂性。在约 30°C 至 100°C、较佳约 30°C 至 50°C 下,在常压或减压下(较佳在减压下)执行干燥。

[0736] 或者,在树脂沉淀以及分离后,可将所获得的树脂再次溶解于溶剂中并且使其与树脂溶解不良或不可溶于其中的溶剂接触。特定言之,所述方法可包括以下步骤:自由基聚合反应完成后,使聚合物与聚合物溶解不良或不可溶于其中的溶剂接触,藉此使树脂沉淀(步骤 a);自溶液分离树脂(步骤 b);将树脂再溶解于溶剂中藉此获得树脂溶液(A)(步骤 c);接着使树脂溶液(A)与树脂溶解不良或不可溶于其中的溶剂接触,溶剂总计小于树脂溶液(A)体积的 10 倍(较佳 5 倍或 5 倍以下),藉此使树脂固体沉淀(步骤 d);以及分离沉淀的树脂(步骤 e)。

[0737] 可对由本发明组成物产生的膜进行液体浸渍曝光。亦即,膜可在膜与透镜之间的空间中填充折射率高于空气的液体的条件下曝露于光化射线或辐射。折射率高于空气的任何液体均可用作浸渍液。然而,纯水尤其较佳。

[0738] 现将描述用于液体浸渍曝光的液体浸渍的液体。

[0739] 用于液体浸渍的液体较佳由在曝光波长中透明的液体组成,其折射率的温度系数尽可能低以确保使投影于光阻膜上的光学影像的任何变形最小。然而,不仅根据以上观点,而且亦根据易采购以及易处理的观点,尤其在使用 ArF 准分子雷射(波长:193 纳米)作为曝光光源时,使用水更佳。

[0740] 为了进一步缩短波长,可使用折射率为 1.5 或高于 1.5 的介质。此种介质可为水溶液或有机溶剂。

[0741] 在使用水作为液体浸渍的液体时,可添加不会溶解晶圆上的光阻膜且其对透镜组件下表面的光学涂层的影响可忽略的微小比例添加剂(液体),以便不仅降低水的表面张力而且亦增加表面活化力。

[0742] 添加剂较佳为折射率约等于水的脂族醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇等。添加折射率约等于水的醇的有利的处在于,即使在醇组分自水蒸发从而导致含量浓度变化时,亦可将液体折射率的整体变化降至最小。另一方面,当在其中混合在 193 纳米射线中不透明的物质或折射率极不同于水的杂质时,混合将引起投影于光阻膜上的光学影像变形。因此,较佳使用蒸馏水作为液体浸渍水。此外,可使用已经由例如离子交换过滤器过滤的纯水。

[0743] 合意的是,水的电阻为 18.3MQcm 或高于 18.3MQcm,且其 TOC(有机物浓度)为 20ppb 或低于 20ppb。亦需要对水进行预先脱气。

[0744] 提高用于液体浸渍的液体的折射率将能够增强微影效能。根据此观点,可向水中添加适于增加折射率的添加剂。或者,可使用重水(D₂O)替代水。

[0745] 为了防止膜与用于液体浸渍的液体直接接触,可在由本发明组成物形成的膜与用于液体浸渍的液体之间提供高度不溶于用于液体浸渍的液体的膜(下文中亦称为“面涂层(top coat)”)。面涂层所实现的功能为可涂覆至膜的上层部分、在尤其 193 纳米的辐射中

透明、以及高度不溶于用于液体浸渍的液体。面涂层较佳不与膜混合，且可均一地涂覆至膜的上层。

[0746] 根据在 193 纳米的辐射中透明的观点，面涂层较佳由不富含芳族部分的聚合物组成。因此，可例示烃聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚乙烯醚、硅化聚合物以及氟聚合物。前述疏水性树脂 (HR) 亦可适当地应用于面涂层中。根据面涂层中的杂质浸出至用于液体浸渍的液体中会污染光学透镜的观点，较佳降低面涂层中所含的聚合物的残余单体组分的量。

[0747] 在剥离面涂层时，可使用显影剂或可使用单独剥离剂。剥离剂较佳由对膜具有低渗透的溶剂组成。根据同时达成光阻膜的剥离步骤与显影处理步骤的观点，可利用含有有机溶剂的显影剂进行剥离较佳。

[0748] 面涂层与用于液体浸渍的液体的折射率差异较佳为 0 或微小差异。若如此，则可增强解析力。当曝光光源为 ArF 准分子雷射 (波长:193 纳米) 时，较佳使用水作为用于液体浸渍的液体。根据使折射率接近于浸渍液的观点，面涂层较佳含有氟原子。此外，根据透明度以及折射率的观点，面涂层较佳为薄膜。

[0749] 面涂层较佳不与膜混合，且亦不与用于液体浸渍的液体混合。根据此观点，当用于液体浸渍的液体为水时，用于面涂层中的溶剂较佳高度不溶于光化射线敏感性或辐射敏感性树脂组成物中所使用的溶剂，且较佳为非水溶性介质。当用于液体浸渍的液体为有机溶剂时，面涂层可能可溶或不溶于水。

[0750] (f) 界面活性剂

[0751] 本发明的光阻组成物可还包括一或多种界面活性剂。在使用 250 纳米或 250 纳米以下、尤其 220 纳米或 220 纳米以下的曝光光源时，本发明的组成物在含有以上界面活性剂时会实现有利的感亮度以及解析力，并且产生具有较少黏着以及显影缺陷的光阻图案。

[0752] 尤其较佳使用氟化和 / 或硅化界面活性剂作为界面活性剂。

[0753] 关于氟化和 / 或硅化界面活性剂，可提及例如美国专利申请公开案第 2008/0248425 号 [0276] 部分中所述的界面活性剂。此外，关于适用市售界面活性剂，可例示氟化界面活性剂或硅化界面活性剂，诸如 Eftop EF301 以及 EF303 (由新秋田化成 (Shin-Akita Kasei) 有限公司生产) ;Florad FC 430、431 以及 4430 (由住友 (Sumitomo) 3M 有限公司生产) ;Megafac F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120 以及 R08 (由大日本油墨化学 (Dainippon Ink & Chemicals) 公司生产) ;Surflon S-382、SC101、102、103、104、105 以及 106 (由朝日玻璃 (Asahi Glass) 有限公司生产) ;Troy Sol S-366 (由特洛伊化学 (Troy Chemical) 有限公司生产) ;GF-300 以及 GF-150 (由东亚合成 (TOAGOSEI) 有限公司生产) ;Sarfron S-393 (由清美化工 (SEIMI CHEMICAL) 有限公司生产) ;Eftop EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802 以及 EF601 (由日本电材化成 (JEMCO) 公司生产) ;PF636、PF656、PF6320 以及 PF6520 (由欧诺法 (OMNOVA) 生产) ;以及 FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D 以及 222D (由本新日东化学 (NEOS) 生产)。此外，聚硅氧烷聚合物 KP-341 (由信越化学 (Shin-Etsu Chemical) 有限公司生产) 可用作硅化界面活性剂。

[0754] 关于界面活性剂，除以上公众已知的界面活性剂以外，亦可使用藉由调节聚合技术 (亦称为调聚物制程) 或寡聚合技术 (亦称为寡聚物制程) 产生的基于具有衍生自氟化

脂族化合物的氟化脂族基的聚合物的界面活性剂。详言之,各自具有衍生自此种氟脂族化合物的氟脂族基团的聚合物可用作界面活性剂。可藉由 JP-A-2002-90991 中所述的制程合成氟化脂族化合物。

[0755] 具有氟化脂族基的聚合物较佳为具有氟化脂族基的单体与聚(氧亚烷基)丙烯酸酯和/或聚(氧亚烷基)甲基丙烯酸酯的共聚物,其中共聚物可具有不规则分布或可由嵌段共聚产生。

[0756] 关于聚(氧亚烷基)基团,可例示聚(氧亚乙基)基团、聚(氧亚丙基)基团以及聚(氧亚丁基)基团。此外,可使用单链中具有不同链长度的亚烷基的单元,诸如聚(氧亚乙基-氧亚丙基-氧亚乙基嵌段串联)或聚(氧亚乙基-氧亚丙基嵌段串联)。

[0757] 此外,具有氟化脂族基的单体与聚(氧亚烷基)丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物不限于二单体共聚物,且可为藉由两种或两种以上具有氟化脂族基的不同单体、两种或两种以上不同聚(氧亚烷基)丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)等同时共聚而获得的三种或三种以上单体的共聚物。

[0758] 例如,关于市售界面活性剂,可提及 Megafac F178、F-470、F-473、F-475、F-476 或 F-472(由大日本油墨化学(Dainippon Ink & Chemicals)公司生产)。此外,可提及具有 C_6F_{13} 基团的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与聚(氧亚烷基)丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物;具有 C_6F_{13} 基团的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)、聚(氧亚乙基)丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与聚(氧亚丙基)丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物;具有 C_8F_{17} 基团的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与聚(氧亚烷基)丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物;具有 C_8F_{17} 基团的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)、聚(氧亚乙基)丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与聚(氧亚丙基)丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物;或其类似物。

[0759] 此外,可使用除美国专利申请公开案第 2008/0248425 号 [0280] 部分中所述的氟化和/或硅化界面活性剂以外的界面活性剂。

[0760] 这些界面活性剂可个别使用或组合使用。

[0761] 当本发明的光阻组成物含有界面活性剂时,其总使用量以组成物的总固体计较佳在 0.0001 质量%至 2 质量%范围内,更佳为 0.0001 质量%至 1.5 质量%,且最佳为 0.0005 质量%至 1 质量%。

[0762] (g) 其他添加剂

[0763] 本发明的光阻组成物可还包括溶解抑制化合物、染料、塑化剂、光敏剂、吸光剂、能够增加在显影剂中的溶解度的化合物(例如具有 1000 或 1000 以下分子量的酚系化合物或具有 1000 或 1000 以下分子量的羧化脂环族或脂族化合物)等。

[0764] 本发明的光阻组成物可还包括溶解抑制化合物。此处“溶解抑制化合物”指具有 3000 或 3000 以下分子量且在酸作用下分解从而增加在碱性显影剂中的溶解度的化合物。

[0765] 根据防止降低 220 纳米或 220 纳米以下的波长的透射率的观点,溶解抑制化合物较佳为具有酸可分解基团的脂环族或脂族化合物,诸如 Proceeding of SPIE, 2724, 355(1996)中所述的具有酸可分解基团的任何胆酸衍生物。酸可分解基团以及脂环族结构可与先前所述相同。

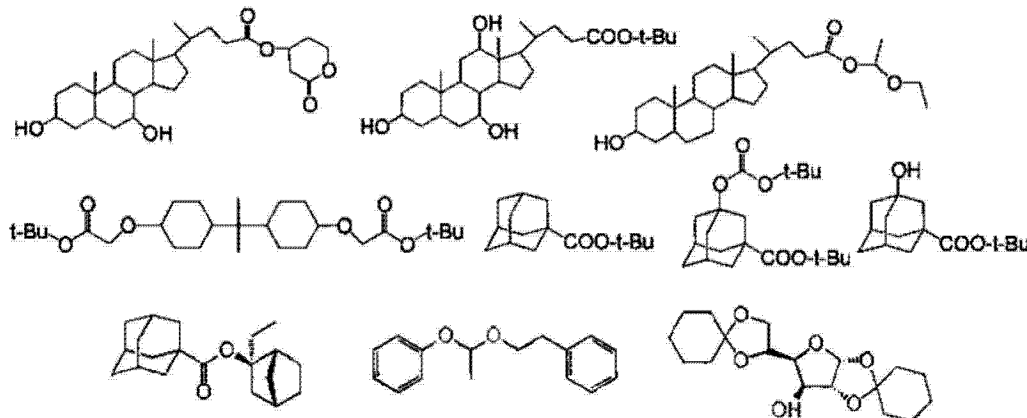
[0766] 当本发明的组成物曝露于 KrF 准分子雷射或用电子束照射时,较佳使用具有由用酸可分解基团取代酚系化合物的酚羟基而产生的结构的化合物。酚系化合物较佳含有 1 至

9 个酚骨架,更佳含有 2 至 6 个酚骨架。

[0767] 当本发明的光阻组成物含有溶解抑制化合物时,其总使用量以组成物的总固体计较佳在 3 质量%至 50 质量%范围内,且更佳为 5 质量%至 40 质量%。

[0768] 下文将展示溶解抑制化合物的特定实例。

[0769]



[0770] 熟习此项技术者可藉由参考例如 JP-A-4-122938 以及 JP-A-2-28531、USP4, 916, 210 以及 EP 219294 中所述的制程容易地合成以上具有 1000 或 1000 以下分子量的酚系化合物。

[0771] 关于羧化脂环族或脂族化合物的非限制性实例,可例示类固醇结构的羧酸衍生物,诸如胆酸、脱氧胆酸或石胆酸、金刚烷甲酸衍生物、金刚烷二甲酸、环己烷甲酸以及环己烷二甲酸。

[0772] < 图案形成方法 >

[0773] 本发明的图案形成方法包括 (A) 将任何上述光阻组成物形成为膜 ;(B) 使所述膜暴露于光 ;以及 (C) 使用含有有机溶剂的显影剂使已曝光膜显影,藉此形成负像图案。此方法可还包括 (D) 使用冲洗液体冲洗负像图案。

[0774] 所述方法较佳包括在膜形成后但在曝光操作前进行预烘烤 (PB) 操作。所述方法较佳亦包括在曝光操作后但在显影操作前进行曝光后烘烤 (PEB) 操作。

[0775] 在 PB 操作以及 PEB 操作中,烘烤较佳在 40°C 至 130°C 下,更佳在 50°C 至 120°C 下且更佳在 60°C 至 110°C 下执行。藉由在 60°C 至 90°C 范围内的低温下进行 PEB 操作可显著增强曝光宽容度 (EL) 以及解析力。

[0776] 烘烤时间较佳在 30 秒至 300 秒范围内,更佳为 30 秒至 180 秒,且更佳为 30 秒至 90 秒。

[0777] 在本发明的图案形成方法中,在基板上形成组成物膜的操作、使所述膜暴露于光的操作、烘烤操作以及显影操作可使用一般已知的技术进行。

[0778] 对用于上述曝光的光源无限制。因此,可提及例如 KrF 准分子雷射 (波长 :248 纳米)、ArF 准分子雷射 (波长 :193 纳米)、F2 准分子雷射 (波长 :157 纳米)、EUV 曝光装置 (波长 :13 纳米) 以及电子束曝光装置。应注意,在本说明书中,“光”的实例包含电子束。

[0779] 在曝光由本发明组成物形成的膜时,可进行液体浸渍曝光。可藉由液体浸渍曝光增强分辨率。折射率高于空气的任何液体均可用作浸渍介质。较佳采用纯水。

[0780] 在液体浸渍曝光中,可提前将上述疏水性树脂添加至组成物中。或者,形成膜后,

可在所述膜上提供高度不溶于浸渍液体的膜（下文中亦称为“面涂层”）。面涂层的预期效能、其使用方法等描述于 CMC 出版 (CMC Publishing) 有限公司出版的“液浸光刻技术的制程及材料 (Process and Material of Liquid Immersion Lithography)”的第 7 章中。

[0781] 根据在 193 纳米波长的雷射中透明的观点，面涂层较佳由不富含芳族部分的聚合物形成。关于此种聚合物，可提及例如烃聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚乙烯醚、硅化聚合物或氟聚合物。任何上述疏水性树脂用作面涂层均适当，且使用市售面涂层材料亦适当。

[0782] 在曝光后剥离面涂层时，可使用显影剂。或者可使用单独剥离剂。剥离剂较佳为对膜展现较少渗透的溶剂。根据同时执行剥离操作以及膜显色处理操作的观点，可利用显影剂进行剥离较佳。

[0783] 对本发明中用于膜形成的基板无特别限制。可使用 IC 或其类似物的半导体生产制程、液晶、感热头或其类似物的电路板生产制程以及其他光应用微影制程中常用的基板。关于这些基板，可提及例如硅、SiN、SiO₂ 及其类似物的无机基板，以及经涂布的无机基板，诸如 SOG。此外，根据必要性，可在膜与基板之间提供有机抗反射膜。

[0784] 关于含有有机溶剂的显影剂，可提及例如含有极性溶剂的显影剂，诸如酮溶剂、酯溶剂、醇溶剂、酰胺溶剂或醚溶剂以及烃溶剂。

[0785] 关于酮溶剂，可提及例如 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、甲基戊基酮 (MAK ; 2-庚酮)、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二异丁酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁酮、乙酰基丙酮、丙酮基丙酮、紫罗兰酮 (ionone)、二丙酮基醇、乙酰基甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、异佛尔酮 (isophorone) 或碳酸丙二酯。

[0786] 关于酯溶剂，可提及例如乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯 (EEP)、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯或丙酸丙酯。详言之，乙酸烷酯（诸如乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯以及乙酸戊酯）以及丙酸烷酯（诸如丙酸甲酯、丙酸乙酯以及丙酸丙酯）较佳。

[0787] 关于醇溶剂，可提及例如醇，诸如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、异丁醇、正己醇、4-甲基-2-戊醇、正庚醇、正辛醇或正癸醇；二醇，诸如乙二醇、二乙二醇或三乙二醇；或二醇醚，诸如乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚或甲氧基甲基丁醇。

[0788] 关于醚溶剂，可不仅提及例如任何上述二醇醚，而且亦可提及二恶烷、四氢呋喃或其类似物。

[0789] 关于酰胺溶剂，可提及例如 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、六甲基磷三酰胺或 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

[0790] 关于烃溶剂，可提及例如芳族烃溶剂，诸如甲苯或二甲苯；或脂族烃溶剂，诸如戊烷、己烷、辛烷或癸烷。

[0791] 两种或两种以上这些溶剂可在使用前混合在一起。或者，各溶剂可与除上述溶剂以外的溶剂和 / 或水在不会有损于充分发挥效能的比例内混合使用。全部显影剂的水含量较佳低于 10 质量%。显影剂更佳实质上不含水。亦即，显影剂较佳实质上仅由有机溶剂组

成。即使如此,显影剂亦可含有下文将描述的任何界面活性剂。此外,即使如此,显影剂亦可含有来自氛围的不可避免的杂质。

[0792] 显影剂中所用的有机溶剂的量以显影剂的总量计较佳在 80 质量%至 100 质量%范围内,更佳为 90 质量%至 100 质量%,且更佳为 95 质量%至 100 质量%。

[0793] 显影剂中所含的有机溶剂尤其较佳为至少一个由酮溶剂、酯溶剂、醇溶剂、酰胺溶剂以及醚溶剂中选出的成员。

[0794] 含有有机溶剂的显影剂的蒸气压在 20℃下较佳为 5 千帕或 5 千帕以下,更佳为 3 千帕或 3 千帕以下,且最佳为 2 千帕或 2 千帕以下。当显影剂的蒸气压为 5 千帕或 5 千帕以下时,可抑制基板上或显影杯中显影剂的蒸发,从而可增强晶圆平面内的温度均一性,藉此改良晶圆平面内的尺寸均一性。

[0795] 关于显示蒸气压为 5 千帕或 5 千帕以下的显影剂的特定实例,可提及酮溶剂,诸如 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、甲基戊基酮(MAK;2-庚酮)、4-庚酮、2-己酮、二异丁酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮或甲基异丁酮;酯溶剂,诸如乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯或乳酸丙酯;醇溶剂,诸如正丙醇、异丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、异丁醇、正己醇、4-甲基-2-戊醇、正庚醇、正辛醇或正癸醇;二醇溶剂,诸如乙二醇、二乙二醇或三乙二醇;二醇醚溶剂,诸如乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚或甲氧基甲基丁醇;醚溶剂,诸如四氢呋喃;酰胺溶剂,诸如 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙酰胺或 N,N-二甲基甲酰胺;芳族烃溶剂,诸如甲苯或二甲苯;以及脂族烃溶剂,诸如辛烷或癸烷。

[0796] 关于显示蒸气压为 2 千帕或 2 千帕以下的显影剂的特定实例,可提及酮溶剂,诸如 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、甲基戊基酮(MAK;2-庚酮)、4-庚酮、2-己酮、二异丁酮、环己酮、甲基环己酮或苯基丙酮;酯溶剂,诸如乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯或乳酸丙酯;醇溶剂,诸如正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、异丁醇、正己醇、4-甲基-2-戊醇、正庚醇、正辛醇或正癸醇;二醇溶剂,诸如乙二醇、二乙二醇或三乙二醇;二醇醚溶剂,诸如乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚或甲氧基甲基丁醇;酰胺溶剂,诸如 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙酰胺或 N,N-二甲基甲酰胺;芳族烃溶剂,诸如二甲苯;以及脂族烃溶剂,诸如辛烷或癸烷。

[0797] 根据必要性,可向显影剂中添加适量界面活性剂。

[0798] 对界面活性剂无特别限制。例如,可使用任何离子型以及非离子型氟化和/或硅化界面活性剂。关于这些氟化和/或硅化界面活性剂,可提及例如 JP-A-S62-36663、S61-226746、S61-226745、S62-170950、S63-34540、H7-230165、H8-62834、H9-54432 以及 H9-5988 以及 USP 5405720、5360692、5529881、5296330、5436098、5576143、5294511 以及 5824451 中所述的界面活性剂。非离子型界面活性剂较佳。使用非离子型氟化界面活性剂或硅化界面活性剂更佳。

[0799] 界面活性剂的使用量以显影剂的总量计一般在 0.001 质量%至 5 质量%范围内,

较佳为 0.005 质量%至 2 质量%，且更佳为 0.01 质量%至 0.5 质量%。

[0800] 关于显影方法，可使用例如以下方法：将基板浸入填充有显影剂的贮槽中持续指定时段的方法（浸渍法）；在基板表面上藉由显影剂的表面张力搅炼显影剂，且静置指定时段藉此实现显影的方法（搅炼法）；将显影剂喷雾于基板表面上的方法（喷雾法）；或向以指定速度旋转的基板上连续排放显影剂，同时以指定速度扫描显影剂排放喷嘴的方法（动态分配法）。

[0801] 关于以上各种显影方法，当包含经由显影装置的显影喷嘴向光阻膜排放显影剂的操作时，所排放显影剂的排放压力（流速 / 排放显影剂面积）较佳为 2 毫升 / 秒 / 平方毫米或 2 毫升 / 秒 / 平方毫米以下，更佳为 1.5 毫升 / 秒 / 平方毫米或 1.5 毫升 / 秒 / 平方毫米以下，且更佳为 1 毫升 / 秒 / 平方毫米或 1 毫升 / 秒 / 平方毫米以下。流速不存在特定下限。然而根据吞吐量的观点，流速较佳为 0.2 毫升 / 秒 / 平方毫米或高于 0.2 毫升 / 秒 / 平方毫米。

[0802] 可藉由调节所排放显影剂的排放压力以使其处于以上范围内来显著减少显影后因任何光阻残余物导致的图案缺陷。

[0803] 其机制详情并不显而易见。然而，假设调节排放压力以使其处于以上范围内将降低光阻膜上的显影剂的压力，藉此抑制无意刮花或弄碎光阻膜和 / 或光阻图案。

[0804] 显影剂的排放压力（毫升 / 秒 / 平方毫米）是指显影装置的显影喷嘴的出口处的值。

[0805] 为了调节显影剂的排放压力，可采用例如以下方法：使用泵或其类似物调节排放压力的方法；或藉由自压力槽供应进行压力调节来改变排放压力的方法。

[0806] 显影操作后可藉由置换为不同溶剂来中止显影操作。

[0807] 本发明的图案形成方法较佳包含在显影操作后进行冲洗操作（用含有有机溶剂的冲洗液体冲洗膜的操作）。

[0808] 对用于冲洗操作的冲洗液体无特别限制，只要其在显影后不溶解图案即可，并且可使用含有常用有机溶剂的溶液。

[0809] 关于冲洗液体，可提及例如含有至少一种由烃溶剂、酮溶剂、酯溶剂、醇溶剂、酰胺溶剂以及醚溶剂中选出的有机溶剂的液体。冲洗液体较佳为含有至少一种由酮溶剂、酯溶剂、醇溶剂以及酰胺溶剂中选出的有机溶剂的液体。含有醇溶剂或酯溶剂的冲洗液体更佳。

[0810] 冲洗液体更佳含有一元醇，最佳含有具有 5 个或 5 个以上碳原子的一元醇。

[0811] 一元醇可呈直链、分支链或环形式。一元醇的特定实例包含 1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、环戊醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇以及 4-辛醇。各自具有 5 个或 5 个以上碳原子的一元醇的特定实例包含 1-己醇、2-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-戊醇以及 3-甲基-1-丁醇。

[0812] 两种或两种以上这些组分可在使用前混合在一起。此外，其可在使用前与其他有机溶剂混合。

[0813] 冲洗液体的水含量较佳低于 10 质量%，更佳低于 5 质量%且更佳低于 3 质量%。亦即，冲洗液体中所用有机溶剂的量以冲洗液体的总量计较佳在 90 质量%至 100 质量%范围内，更佳为 95 质量%至 100 质量%，且最佳为 97 质量%至 100 质量%。可藉由控制冲洗

液体的水含量低于 10 质量%来获得有利显影效能。

[0814] 冲洗液体在 20℃下的蒸气压较佳在 0.05 千帕至 5 千帕范围内,更佳为 0.1 千帕至 5 千帕,且更佳为 0.12 千帕至 3 千帕。当冲洗液体的蒸气压在 0.05 千帕至 5 千帕范围内时,不仅可增强晶圆平面内的温度均一性,而且亦可抑制因冲洗液体的渗透导致的膨胀,藉此改良晶圆平面内的尺寸均一性。

[0815] 可向冲洗液体中添加适量表面活性剂。

[0816] 在冲洗操作中,使用以上冲洗液体冲洗已进行显影的晶圆。对冲洗处理的方法无特别限制。例如,可使用任何以下方法:将冲洗液体连续涂覆至以指定速度旋转的基板上的方法(自旋涂覆法);将基板浸入填充有冲洗液体的贮槽中持续指定时段的方法(浸渍法);以及将冲洗液体喷雾于基板表面上的方法(喷雾法)。较佳根据自旋涂覆法进行冲洗处理,且此后使基板以 2000 至 4000 转/分钟的转速旋转,藉此自基板顶部移除冲洗液体。

[0817] 除了用含有有机溶剂的显影剂进行显影的操作以外,本发明的图案形成方法亦可包含用碱性显影剂进行显影的操作(正像图案形成操作)。对用碱性显影剂进行显影的操作与用含有有机溶剂的显影剂进行显影的操作的顺序无特别限制。然而,较佳在用含有有机溶剂的显影剂进行显影之前用碱性显影剂进行显影。较佳在各显影操作前进行烘烤操作。

[0818] 对碱性显影剂的类型无特别限制。然而,一般使用氢氧化四甲基铵水溶液。可向碱性显影剂中添加适量醇和/或表面活性剂。

[0819] 碱性显影剂的碱浓度一般在 0.1 质量%至 20 质量%范围内。碱性显影剂的 pH 值一般在 10.0 至 15.0 范围内。使用 2.38 质量%氢氧化四甲基铵水溶液作为碱性显影剂尤其较佳。

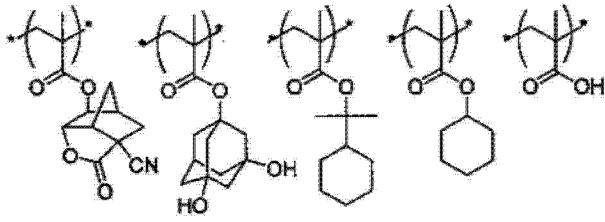
[0820] 当在使用碱性显影剂显影后进行冲洗处理时,通常使用纯水作为冲洗液体。可向冲洗液体中添加适量表面活性剂。

[0821] 实例

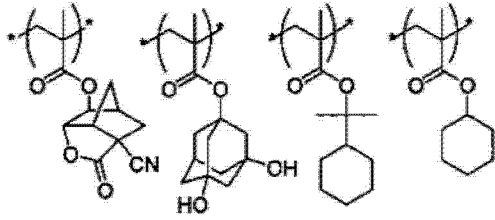
[0822] <树脂>

[0823] 用以下方式合成酸可分解树脂(1)至(22)。制备疏水性树脂(1b)至(3b)。

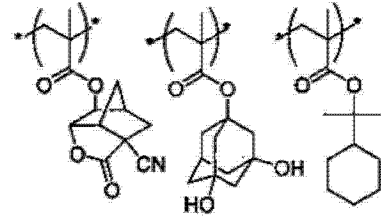
[0824]



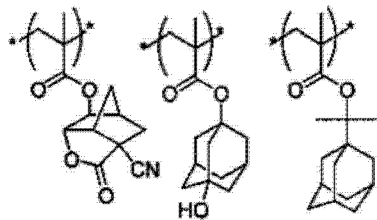
(1)



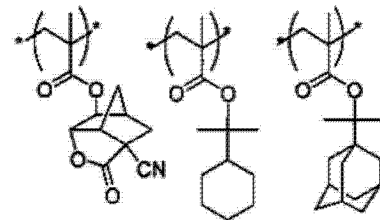
(2)



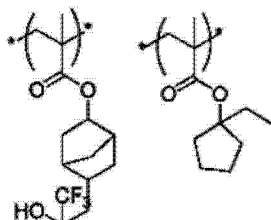
(3)



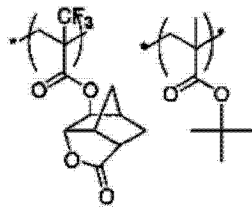
(4)



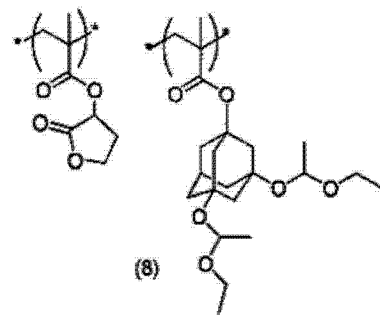
(5)



(6)

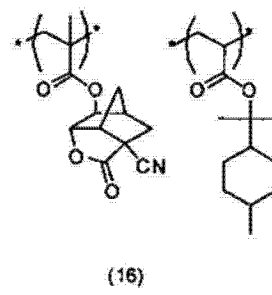
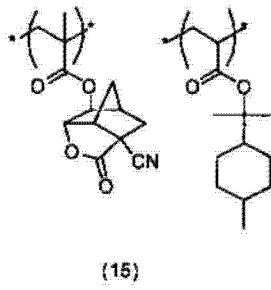
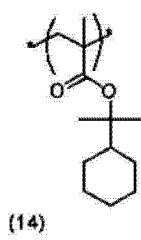
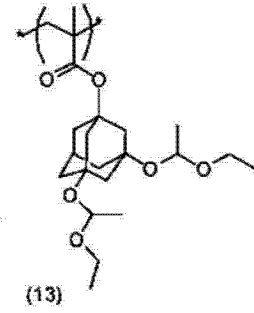
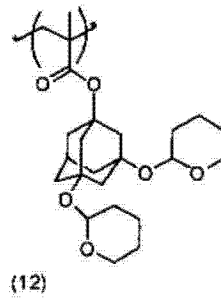
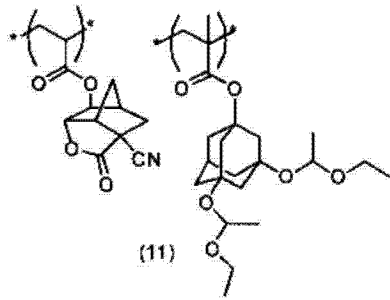
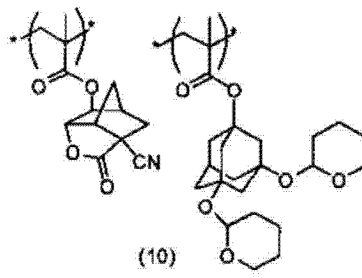
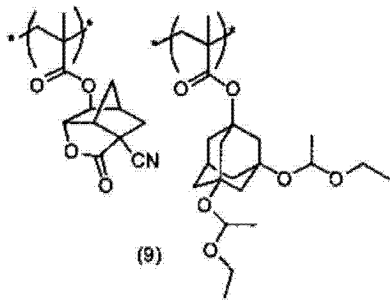


(7)

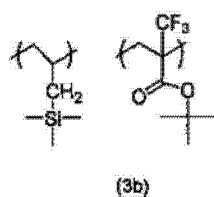
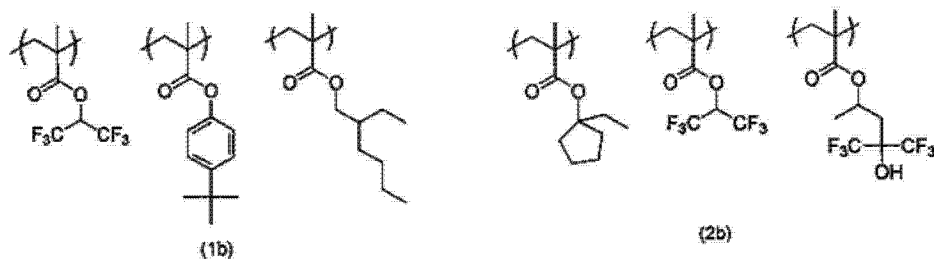
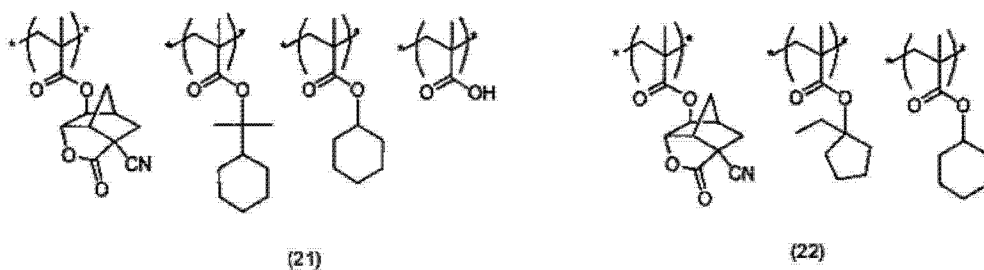
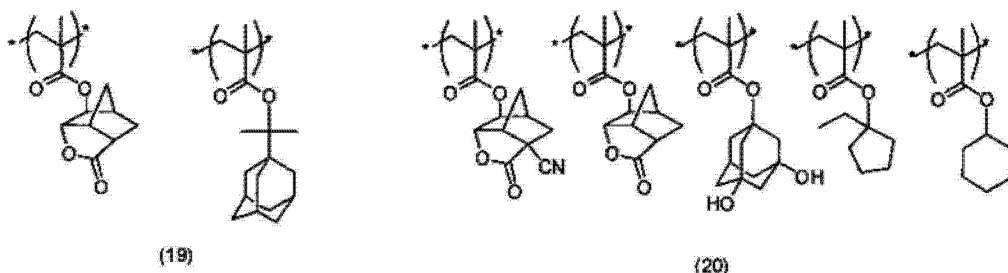
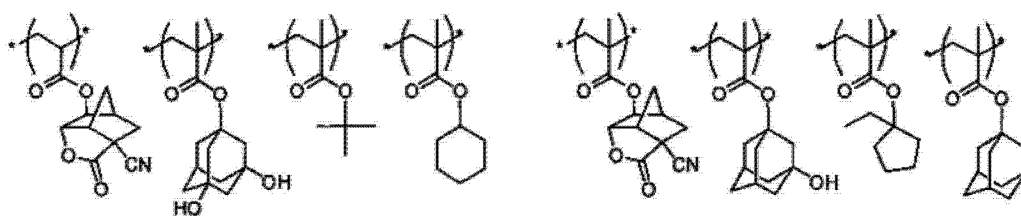


(8)

[0825]



[0826]



[0827] 关于这些树脂中的每一个,重量平均分子量、分子量分散度 (M_w/M_n) 以及组分比提供于下表 3 中。此外,树脂 (1) 至 (22) 的 SP_1 、 SP_F 以及 ΔSP 汇总于表 3 中。在表 3 中,溶解度参数的单位为 (兆帕)^{1/2}。

[0828] 表 3

[0829]

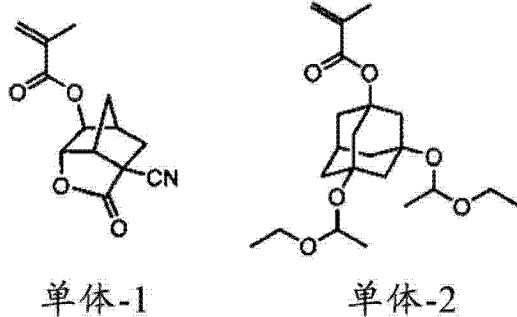
树脂	组成(摩尔比)	Mw	Mw/Mn	SP _I	SP _F	△SP
(1)	35/10/40/10/5	10500	1.6	22.73	25.17	2.44
(2)	40/10/40/10	9500	1.6	22.85	25.22	2.37
(3)	40/10/50	11200	1.7	22.70	25.76	3.06
(4)	40/10/50	9800	1.8	22.62	25.55	2.93
(5)	40/40/20	10300	1.7	21.77	25.21	3.44
(6)	20/80	9600	1.6	20.99	24.03	3.04
(7)	30/70	10400	1.7	21.43	24.24	2.81
(8)	20/80	8900	1.6	20.70	28.08	7.38
(9)	40/60	9800	1.8	21.85	27.53	5.68
(10)	40/60	9800	1.6	22.69	27.53	4.84
(11)	30/70	10400	1.8	21.68	28.14	6.46
(12)	100	9800	1.6	21.71	29.09	7.38
(13)	100	9500	1.6	20.42	29.09	8.67
(14)	100	9600	1.6	18.91	24.53	5.62
(15)	45/55	9800	2.1	21.67	25.27	3.60
(16)	50/50	9800	1.7	22.02	25.32	3.30
(17)	30/10/50/10	10500	1.7	23.31	25.60	2.29
(18)	40/10/40/10	9800	1.8	23.21	24.96	1.75
(19)	50/50	11200	1.8	21.49	23.59	2.10
(20)	20/20/10/40/10	11900	1.9	22.84	24.56	1.72
(21)	30/40/20/10	9900	1.8	21.64	23.92	2.28
(22)	40/50/10	8900	1.7	22.40	24.65	2.25
(1b)	30/60/10	5000	1.4			
(2b)	50/40/10	6500	1.5			
(3b)	50/50	4000	1.3			

[0830] [合成实例 1:树脂(9)]

[0831] 在氮气流中,将 200 克环己酮置于三颈烧瓶中,且在 80℃下加热。从而获得溶剂 1。将以下单体 1(29.7 克)以及单体 2(71.4 克)独立地溶解于环己酮(372 克)中,藉此获得单体溶液。此外,向溶液中添加以单体总量计为 6.6 摩尔%的量的聚合起始剂 V601(由和光

纯药工业 (Wako Pure Chemical Industries) 有限公司生产), 且使其溶解于溶液中。经 6 小时的时段将如此获得的溶液滴入溶剂 1 中。滴加完成后, 在 80°C 下继续反应 2 小时。使反应液体冷却, 且滴入 7736 克庚烷与 859 克乙酸乙酯的液体混合物中。藉由过滤收集如此沉淀的粉末且将其干燥。从而获得 73 克树脂 (9)。关于如此获得的树脂 (A-1), 重量平均分子量为 9800, 分子量分散度 (Mw/Mn) 为 1.76, 且藉由 ^{13}C -NMR 测定的组分为 40 : 60。

[0832]



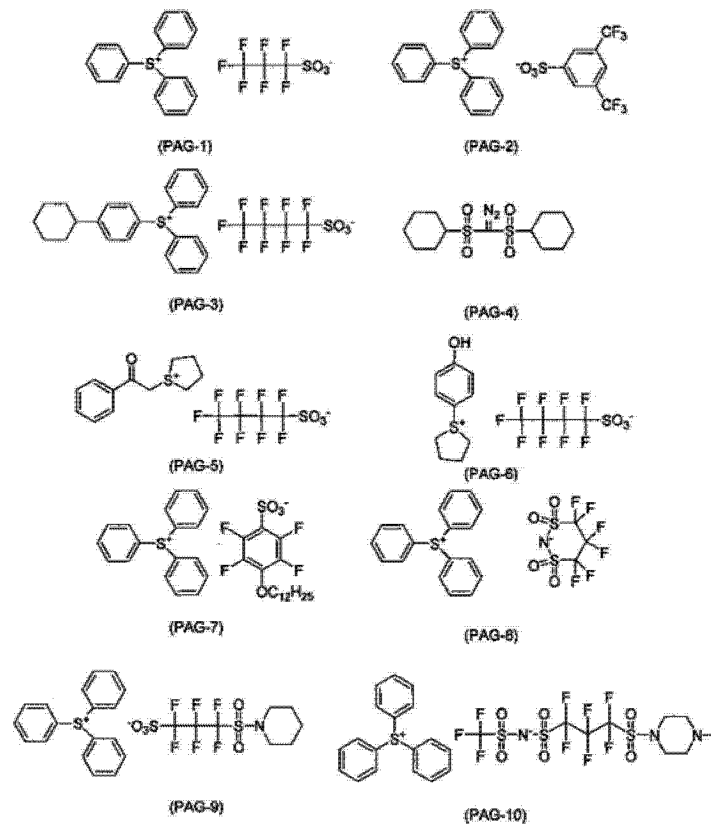
[0833] [合成实例 2 : 树脂 (1) 至 (8) 以及 (10) 至 (22)]

[0834] 以与合成实例 1 相同的方式合成树脂 (1) 至 (8) 以及 (10) 至 (22)。关于这些树脂中的每一个, 重量平均分子量、分子量分散度 (Mw/Mn) 以及组分为提供于上表 3 中。

[0835] < 酸产生剂 >

[0836] 提供以下化合物 (PAG-1) 至 (PAG-10) 作为酸产生剂。

[0837]



[0838] < 碱性化合物 >

[0839] 提供以下化合物作为碱性化合物。

[0840] TPI : 2,4,5- 三苯基咪唑 ;

- [0841] PEA :N- 苯基二乙醇胺 ;
- [0842] DPA :2,6- 二异丙基苯基醇 ;
- [0843] PBI :2- 苯基苯并咪唑 ;以及
- [0844] N-1 :二氮杂双环 (4,3,0) 壬烯。
- [0845] < 界面活性剂 >
- [0846] 提供以下界面活性剂。
- [0847] W-1 :Megafac F176 (由大日本油墨化学公司生产,经氟化) ;
- [0848] W-2 :Megafac R08 (由大日本油墨化学公司生产,经氟化且经硅化) ;以及
- [0849] W-3 :聚硅氧烷聚合物 KP-341 (由新秋田化成有限公司生产,经硅化)。
- [0850] < 溶剂 >
- [0851] 提供以下溶剂。
- [0852] A1 :丙二醇单甲醚乙酸酯 ;
- [0853] A2 : γ - 丁内酯 ;
- [0854] A3 :环己酮 ;
- [0855] B1 :丙二醇单甲醚 ;以及
- [0856] B2 :乳酸乙酯。
- [0857] < 制备光阻组成物 >
- [0858] 藉由将下表 4 中所示的个别组分溶解于所述表中所示的溶剂中以获得 4 质量%固体含量的溶液来制备光阻组成物。使如此获得的溶液通过 0.03 微米孔径的聚乙烯过滤器,藉此获得表 4 中所示的光阻组成物。
- [0859] 在表 4 中,列 (A) 描述酸可分解树脂的种类以及其质量 (克)。列 (B) 描述与列 (A) 中所述的树脂组合使用的酸可分解树脂的种类以及其质量 (克)。
- [0860] 列 (C) 描述酸产生剂的种类以及其质量 (克)。列 (D) 描述与列 (C) 中所述的酸产生剂组合使用的酸产生剂的种类以及其质量 (克)。
- [0861] 列 (E) 描述碱性化合物的种类以及其质量 (克)。列 (F) 描述与列 (E) 中所述的碱性化合物组合使用的碱性化合物的种类以及其质量 (克)。
- [0862] 列 (G) 描述界面活性剂的种类以及其质量 (克)。列 (H) 描述疏水性树脂的种类以及其质量 (克)。列 (I) 描述溶剂的种类以及其质量比。
- [0863] 表 4
- [0864]

光阻	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)
Ar-01	树脂(1) (10)		PAG-3 (0.5)		TPI (0.03)		W-2 (0.03)	3b (0.05)	A1/B1 (70/30)
Ar-02	树脂(2) (10)		PAG-3 (0.5)		PEA (0.03)		W-2 (0.03)	2b (0.05)	A1/B1 (70/30)
Ar-03	树脂(3) (10)		PAG-6 (0.5)		TPI (0.03)		W-1 (0.03)	1b (0.05)	A2/B1 (60/40)
Ar-04	树脂(4) (10)		PAG-4 (1.0)		PBI (0.03)		W-3 (0.03)	1b (0.05)	A3/B2 (80/20)

[0865] (待续)

[0866] 表 4

[0867]

光阻	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)
Ar-05	树脂 (5) (10)	/	PAG-5 (0.5)	PAG-1 (0.5)	DPA (0.03)	/	W-2 (0.03)	2b (0.05)	A1/B2 (60/40)
Ar-06	树脂 (6) (10)	/	PAG-8 (0.5)	/	TPI (0.02)	DPA (0.01)	W-1 (0.03)	2b (0.05)	A2/B1 (70/30)
Ar-07	树脂 (7) (10)	/	PAG-1 (0.5)	/	TPI (0.03)	/	W-1 (0.03)	3b (0.05)	A3/B1 (60/40)
Ar-08	树脂 (8) (10)	/	PAG-2 (0.5)	PAG-10 (0.1)	DPA (0.03)	/	W-2 (0.03)	1b (0.05)	A1/B1 (80/20)
Ar-09	树脂 (9) (10)	/	PAG-9 (0.5)	/	TBI (0.03)	/	W-3 (0.03)	1b (0.05)	A2/B2 (70/30)
Ar-10	树脂 (10) (10)	/	PAG-2 (0.5)	/	TBI (0.02)	PBI (0.01)	W-3 (0.03)	2b (0.05)	A1/B2 (60/40)
Ar-11	树脂 (11) (10)	/	PAG-3 (0.3)	PAG-1 (0.2)	DPA (0.03)	/	W-1 (0.03)	3b (0.05)	A3/B1 (60/40)
Ar-12	树脂 (12) (10)	/	PAG-3 (0.5)	/	TBI (0.03)	/	W-2 (0.03)	1b (0.05)	A2/B2 (70/30)
Ar-13	树脂 (13) (10)	/	PAG-8 (0.5)	/	TPI (0.03)	/	W-1 (0.03)	2b (0.05)	A1/B1 (60/40)
Ar-14	树脂 (14)	/	PAG-3 (0.5)	/	DPA (0.03)	/	W-3 (0.03)	1b (0.05)	A2/B2 (70/30)

[0868]

	(10)								
Ar-15	树脂 (15) (3.2)	树脂 (16) (6.8)	PAG-6 (0.5)		N-1 (0.03)		W-2 (0.03)	3b (0.05)	A1 (100)

[0869] (待续)

[0870] 表 4

[0871]

光阻	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)
Ar-16	树脂(17) (10)		PAG-1 (0.5)		TPI (0.03)		W-1 (0.03)	1b (0.05)	A1/B2 (60/40)
Ar-17	树脂(18) (10)		PAG-9 (0.5)		DPA (0.03)		W-2 (0.03)	3b (0.05)	A1/B1 (60/40)
Ar-18	树脂(19) (10)		PAG-9 (0.5)		PBI (0.03)		W-1 (0.03)	2b (0.05)	A2/B1 (80/20)
Ar-19	树脂(20) (10)		PAG-8 (0.5)		TPI (0.03)		W-3 (0.03)	2b (0.05)	A1 (100)
Ar-20	树脂(21) (10)		PAG-3 (0.5)		N-1 (0.03)		W-1 (0.03)	3b (0.05)	A1/B1 (80/20)
Ar-21	树脂(22) (10)		PAG-9 (0.5)		PEA (0.03)		W-1 (0.03)	1b (0.05)	A1/B1 (60/40)

[0872] < 形成光阻图案 >

[0873] 将有机抗反射膜 ARC29SR(由日产化学工业(Nissan Chemical Industries)有限公司生产)涂覆至硅晶圆上,且在 205℃下烘烤 60 秒,藉此形成 86 纳米厚的抗反射膜。将所制备的各光阻组成物涂覆至所述抗反射膜上,且根据下表 5 中所示的条件烘烤 (PB) 60 秒,藉此形成 100 纳米厚的光阻膜。

[0874] 利用 ArF 准分子雷射液体浸渍扫描仪(由 ASML 制造,XT1700i,NA 1.20,C-Quad,外部 Σ 0.981,内部 Σ 0.895,XY 偏转)使各所得晶圆经由曝光光罩(线/间距=1/1)逐图案(patternwise)曝光。使用超纯水作为浸渍液体。此后,根据下表 5 中所示的条件烘烤已曝光的晶圆 60 秒(PEB)。藉由下表 5 中所示的显影剂使经烘烤的晶圆显影。此后,藉由下表 5 中所示的冲洗液体冲洗已显影的晶圆。使经冲洗的晶圆以 4000 转/分钟的转速旋转 30 秒,以获得 75 纳米(1:1)线-间距光阻图案。

[0875] 在表 5 中,列(J)描述表 4 中所示的光阻组成物的种类。列(K)描述烘烤(PB)温度。列(L)描述显影剂的种类及其质量比。列(M)描述烘烤(PEB)温度。列(N)描述冲洗液体的种类及其质量比。在表 5 中,溶解度参数的单位为(兆帕)^{1/2}。

[0876] 表 5

[0877]

实例	(J)	(K)	(L)	SP _D	(M)	(N)
比较实例 1	Ar-01	100°C	乙酸丁酯	17.3	110°C	4-甲基-2-戊醇
比较实例 2	Ar-02	110°C	乙酸丁酯	17.3	110°C	4-甲基-2-戊醇
实例 1	Ar-03	100°C	乙酸丁酯	17.3	100°C	1-己醇
实例 2	Ar-04	100°C	乙酸异戊酯	19.3	110°C	癸烷
实例 3	Ar-05	100°C	乙酸戊酯	19.6	100°C	4-甲基-2-戊醇
实例 4	Ar-06	90°C	乙酸丁酯	17.3	100°C	1-辛醇
实例 5	Ar-07	95°C	乙酸戊酯	19.6	95°C	1-己醇
实例 6	Ar-08	100°C	乙酸异戊酯 /A1 (70/30)	19.1	85°C	4-甲基-2-戊醇/癸烷 (60/40)
实例 7	Ar-09	100°C	乙酸丁酯	17.3	90°C	1-辛醇
实例 8	Ar-10	100°C	乙酸丁酯/A1 (80/20)	17.5	65°C	4-甲基-2-戊醇
实例 9	Ar-11	95°C	乙酸异戊酯	19.3	100°C	1-己醇
实例 10	Ar-12	100°C	乙酸丁酯	17.3	90°C	4-甲基-2-戊醇
实例 11	Ar-13	110°C	乙酸异戊酯	19.3	95°C	1-辛醇
实例 12	Ar-14	100°C	乙酸丁酯	17.3	100°C	癸烷
实例 13	Ar-15	120°C	乙酸丁酯	17.3	120°C	1-己醇
比较实例 3	Ar-16	100°C	乙酸丁酯	17.3	105°C	4-甲基-2-戊醇
比较实例 4	Ar-17	95°C	乙酸丁酯	17.3	95°C	癸烷
比较实例 5	Ar-18	95°C	乙酸异戊酯	19.3	110°C	4-甲基-2-戊醇
比较实例 6	Ar-19	100°C	乙酸丁酯	17.3	110°C	4-甲基-2-戊醇
比较实例 7	Ar-20	110°C	乙酸戊酯	19.6	100°C	癸烷
比较实例 8	Ar-21	100°C	乙酸异戊酯	19.3	95°C	1-己醇

[0878]

[0879] < 评估 >

[0880] [溶解速率]

[0881] 使用 LTJ 制造的 RDA-Qz3 进行溶解速率 (R_{max}) 评估。将光阻组成物涂覆于由晶

体制成的基板上,膜厚度为 100 纳米。在 PB 温度下烘烤所获得的膜。随后,将经烘烤的膜浸入显影剂中。分析频率变化以便量测溶解速率。

[0882] 如下文所述进行溶解速率 (Rmin) 的评估。首先,将光阻组成物涂覆于晶圆上,膜厚度为 100 纳米,且在 PB 温度下烘烤所获得的膜。接着,将膜过度曝光,且在 PEB 温度下烘烤直至完成脱保护基反应。随后,将膜浸入显影剂中 30 秒。接着量测剩余的膜的厚度。因而计算 $R_{min} = (100 \text{ 纳米} - \text{剩余膜的厚度}) / (30 \text{ 秒})$ 。

[0883] [曝光宽容度 (EL)]

[0884] 最佳曝光量定义为形成 75 纳米 (1 : 1) 线 - 间距光阻图案的曝光量。量测当曝光量改变时,允许图案尺寸的变化为所述尺寸 $\pm 10\%$ 的曝光量宽度。曝光宽容度为曝光量宽度值除以最佳曝光量的商,所述商以百分比表述。曝光宽容度值愈大,曝光量变化所致的效能变化愈小,且曝光宽容度 (EL) 愈好。

[0885] [聚焦宽容度 (聚焦深度 DOF)]

[0886] 最佳曝光量以及最佳聚焦定义为形成 75 纳米 (1 : 1) 线 - 间距光阻图案的曝光量以及聚焦。在将曝光量以及聚焦固定为以上最佳值的条件下研究聚焦位移与线宽之间的关系。确定可使线宽处于目标 75 纳米 $\pm 10\%$ 范围内 (亦即 67.5 纳米至 82.5 纳米的范围) 的聚焦最大值以及最小值。计算最大值与最小值的差,且表示为“聚焦宽容度 (聚焦深度 DOF)”。所述值愈高,聚焦变化所致的效能变化愈小,且聚焦宽容度 (聚焦深度 DOF) 愈好。

[0887] 结果汇总于下表 6 中。

[0888] 表 6

[0889]

实例	光阻	树脂	溶解速率	溶解速率	EL (%)	DOF (微米)
			Rmax (纳米)	Rmin (纳		

[0890]

			/秒)	米/秒)		
比较实例 1	Ar-01	树脂(1)	22	0.19	6.1	0.31
比较实例 2	Ar-02	树脂(2)	18	0.18	6.0	0.30
实例 1	Ar-03	树脂(3)	46	0.11	7.1	0.36
实例 2	Ar-04	树脂(4)	51	0.13	6.5	0.34
实例 3	Ar-05	树脂(5)	93	0.14	7.3	0.40
实例 4	Ar-06	树脂(6)	121	0.19	7.4	0.38
实例 5	Ar-07	树脂(7)	80	0.20	7.0	0.37
实例 6	Ar-08	树脂(8)	159	0.06	9.3	0.51
实例 7	Ar-09	树脂(9)	90	0.08	8.1	0.48
实例 8	Ar-10	树脂(10)	49	0.09	8.2	0.44
实例 9	Ar-11	树脂(11)	61	0.05	9.0	0.50
实例 10	Ar-12	树脂(12)	147	0.01	9.2	0.52
实例 11	Ar-13	树脂(13)	181	0.01	9.5	0.53
实例 12	Ar-14	树脂(14)	162	0.17	7.8	0.41
实例 13	Ar-15	树脂(15) 树脂(16)	79	0.19	6.6	0.35
比较实例 3	Ar-16	树脂(17)	6	0.18	6.1	0.31
比较实例 4	Ar-17	树脂(18)	13	0.17	5.9	0.29
比较实例 5	Ar-18	树脂(19)	83	0.26	6.2	0.32
比较实例 6	Ar-19	树脂(20)	24	0.19	6.0	0.29
比较实例 7	Ar-20	树脂(21)	70	0.22	6.2	0.33
比较实例 8	Ar-21	树脂(22)	61	0.20	6.1	0.33

[0891] 由表 6 的结果显而易见,工作实例的组成物与比较实例相比具有极佳曝光宽容度 (EL) 及聚焦宽容度 (DOF)。

[0892] 如上文所述,本发明的图案形成方法使得获得极佳光阻图案成为可能。所述方法因而确保制造可显示极佳效能的半导体装置。