

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G03F 7/039

H01L 21/027



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02132225.2

[43] 公开日 2003 年 4 月 2 日

[11] 公开号 CN 1407405A

[22] 申请日 2002.9.4 [21] 申请号 02132225.2

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 6 [33] JP [31] 2001 - 269960

[32] 2002. 2. 27 [33] JP [31] 2002 - 051036

[71] 申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 末次益实 山田爱理 上谷保则

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公  
司

代理人 陈长会

权利要求书 2 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 化学放大型正性抗蚀剂组合物

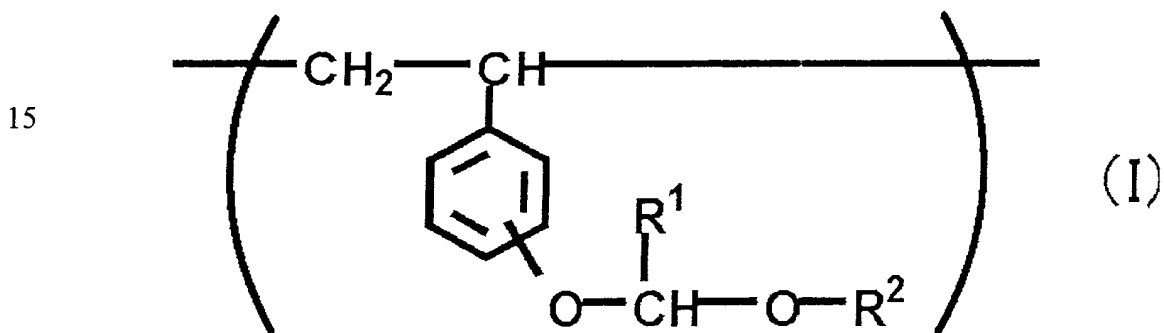
[57] 摘要

一种化学放大型正性抗蚀剂组合物，包括酚醛清漆树脂、在碱性水溶液中本身不可溶或可溶性差但是在碱性水溶液中通过酸的作用而变得可溶的树脂，和酸生成剂，其中当酚醛清漆树脂通过凝胶渗透色谱(GPC)利用 254nm UV 检测器、以聚苯乙烯作标准物进行测试时，基于除了未反应单体之外的总图案面积计，分子量为 1000 或更小的组分的面积比为 25%或更小。该化学放大型正性抗蚀剂组合物在不恶化基本性能例如灵敏度、分辨率等的情况下能够降低费用，并且由于驻波引起的不均匀性小，能够改善图案轮廓、特别是线边缘粗糙度。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种化学放大型正性抗蚀剂组合物，包括酚醛清漆树脂、在碱性水溶液中本身不可溶或可溶性差但是在碱性水溶液中通过酸的作用而变得可溶的树脂，和酸生成剂，其中当酚醛清漆树脂通过凝胶渗透色谱(GPC)利用 254nm UV 检测器、以聚苯乙烯作标准物进行测试时，基于除了未反应单体之外的总图案面积计，分子量为 1000 或更小的组分的面积比为 25%或更小。

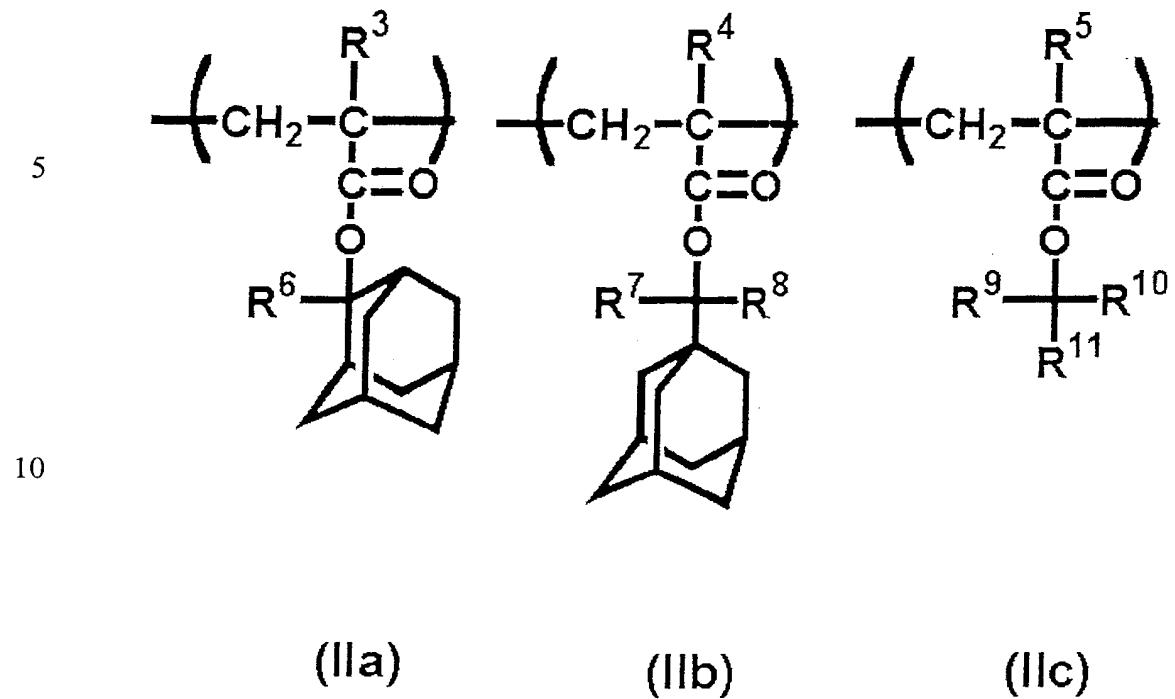
2. 根据权利要求 1 的抗蚀剂组合物，其中碱性水溶液中本身不可溶或可溶性差但在碱性水溶液中通过酸的作用而变得可溶的树脂具有下面通式 (I) 的结构单元：



20 其中，R<sup>1</sup>表示具有 1-4 个碳原子的烷基，R<sup>2</sup>表示具有 1-6 个碳原子的烷基或具有 5-7 个碳原子的环烷基，条件是 R<sup>1</sup>和 R<sup>2</sup>可以一起形成三亚甲基链或四亚甲基链。

3. 根据权利要求 1 的抗蚀剂组合物，其中在碱性水溶液中本身不可溶或可溶性差但在碱性水溶液中通过酸的作用而变得可溶的树脂具有至少一种选自下述通式 (IIa)、(IIb)和 (IIc)的结构单元：

25



15        其中， $R^3-R^5$  分别独立地表示氢或甲基，和  $R^6-R^{11}$  分别独立地表示具有 1-8 个碳原子的烷基。

4. 根据权利要求 3 的抗蚀剂组合物，其中在碱性水溶液中通过酸的作用变得可溶的树脂还具有衍生自对羟基苯乙烯的结构单元。

20        5. 根据权利要求 3 或 4 的抗蚀剂组合物，其中在碱性水溶液中通过酸的作用变得可溶的树脂还至少具有一种衍生自选自 3-羟基-1-金刚烷基甲基丙烯酸酯和（甲基）丙烯腈的单体的结构单元。

6. 根据权利要求 1 的抗蚀剂组合物，其中酚醛清漆树脂是苯酚酚醛清漆树脂。

## 化学放大型正性抗蚀剂组合物

5

## 发明领域

本发明涉及适用于平版印刷术等的抗蚀剂组合物，该组合物通过照射高能射线例如远紫外线（包括激态基态复合物激光（excimer laser）等）、电子束、X射线或照射光等激活。

10

## 发明背景

最近，随着集成电路在更高集成度中的发展，存在着形成亚微米图案的需求。特别是，利用激态基态复合物激光由氟化氩或氟化氙的平版印刷术由于能够制成 64M DRAM 到 1G DRAM 而倍受关注。由于抗蚀剂适合例如激态基态复合物激光平版印刷术方法，因此一种倾向是采用利用化学放大作用的所谓化学放大型抗蚀剂。对于化学放大型抗蚀剂，在照射位置处，由酸生成剂产生的酸由于随后的热处理（暴露后烘焙：下文中简称为 PEB（post exposure bake））而扩散，碱性显影剂中，照射部分的溶解性在利用这种酸作催化剂的反应中变化，通过这种方法，提供了正性图案。

20

化学放大型正性抗蚀剂的特征在于含有一种树脂和一种酸生成剂，其中所述树脂是一种碱性水溶液中不可溶的树脂或本身可溶性差的树脂，但是在碱性水溶液中通过酸的反应而变得可溶。然而，这种树脂价格昂贵。

25

当树脂中对酸不稳定的基团的保护比增加时，通常分辨率提高，其中所述树脂是一种在碱性水溶液中不可溶或本身可溶性差，但是在碱性水溶液中通过酸的作用变得可溶的树脂。然而，缺点是，由于图案的驻波而引起的不均匀性增加，并且图案轮廓、特别是线边缘粗糙度变差，加工尺寸的不规则性增加。

30

如果降低光致抗蚀剂的渗透性以减小由于图案驻波和线边缘粗糙度

而引起的不均匀性，那么分辨率将变差。

## 发明内容

### 发明概述

- 5 本发明的目的是提供化学放大型正性抗蚀剂组合物，它在不降低基本性能例如灵敏度、分辨率等的情况下降低了费用，由驻波引起的不均匀性小，并且改善了图案轮廓，特别是改善了线边缘粗糙度。

10 本发明人经过深入地研究达到了该目的，结果发现，在不明显降低抗蚀剂基本性能的情况下，除了碱性水溶液中本身不可溶或可溶性差但是通过酸的作用而变得在碱性水溶液中可溶的树脂之外，通过混合含有低含量低分子量组分的特定酚醛清漆树脂作为化学放大型正性抗蚀剂的树脂组分，能够大大地降低费用。由此完成本发明。

15 换句话说，本发明提供了一种化学放大型正性抗蚀剂组合物，该组合物包括酚醛清漆树脂、碱性水溶液中本身不可溶或可溶性差但是在碱性水溶液中通过酸的作用而变得可溶的树脂，和酸生成剂，其中当酚醛清漆树脂通过凝胶渗透色谱(GPC)利用 254nm UV 检测器、以聚苯乙烯作标准物进行测试时，基于除了未反应单体之外的总图案面积计，分子量为 1000 或更小的组分的面积比为 25% 或更小。

### 20 优选实施方式的详细描述

在本发明的抗蚀剂组合物中，树脂在碱性水溶液中本身不可溶或可溶性差但是在碱性水溶液中通过酸的作用而变得可溶。对于这种树脂，特别可以提及的是具有带有一个对酸不稳定的基团的结构单元，并且在碱性水溶液中通过酸的作用而离解对酸不稳定的基团后而变得可溶的树脂。

25 作为这种树脂的实例，可以提及的是通过引入保护性基团而得到的那些树脂，其通过酸的作用能够离解成碱可溶树脂例如具有苯酚骨架的树脂和具有(甲基)丙烯酸骨架的树脂。

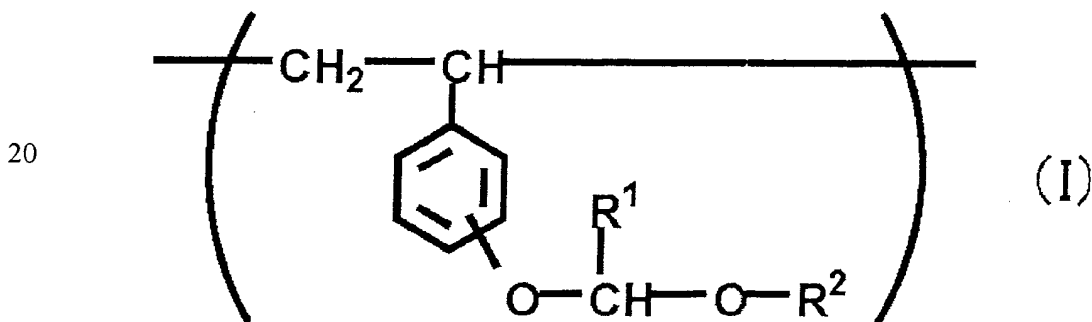
30 对于这种具有抑制溶解进入碱性显影剂能力但对酸不稳定的基团，可以例举的是其中季碳键接到氧原子上的基团、乙缩醛型基团、非芳族

环形化合物的残基和类似基团。

5 这些保护性基团能够通过公知的保护性基团引入反应引入到具有酚羟基或羧基的碱可溶树脂中。这些基团取代了酚羟基上的氢或羧基上的氢。上述树脂也可以通过利用含有该基团的不饱和化合物作为一种单体进行共聚来得到。

10 保护性基团的实例包括其中季碳键接到氧原子上的基团，例如叔丁基、叔丁氧基羰基或叔丁氧基羰基甲基；乙缩醛型基团例如 1-乙氧基乙基、1-(2-甲基丙氧基)乙基、1-(2-甲氧基乙氧基)乙基、1-(2-乙酰氧基乙氧基)乙基、1-[2-(1-金刚烷氧基)乙氧基]乙基、1-[2-(1-金刚烷羰基氧基)乙氧基]乙基、四氢-2-吡喃基、四氢-2-呋喃基；非芳族  
10 环形化合物的残基例如 3-氧代环己基、4-甲基四氢-2-吡喃酮-4-基(衍生自甲羟戊酸内酯)或 2-甲基-2-金刚烷基、2-乙基-2-金刚烷基。

15 具体地说，作为本发明中这种碱性水溶液中本身不可溶或可溶性差但在碱性水溶液中通过酸的作用而变得可溶的树脂，列出的有具有下面通式(I)的结构单元的树脂，其中在具有苯酚主链的树脂中，酚羟基上的氢被乙缩醛型基团取代：

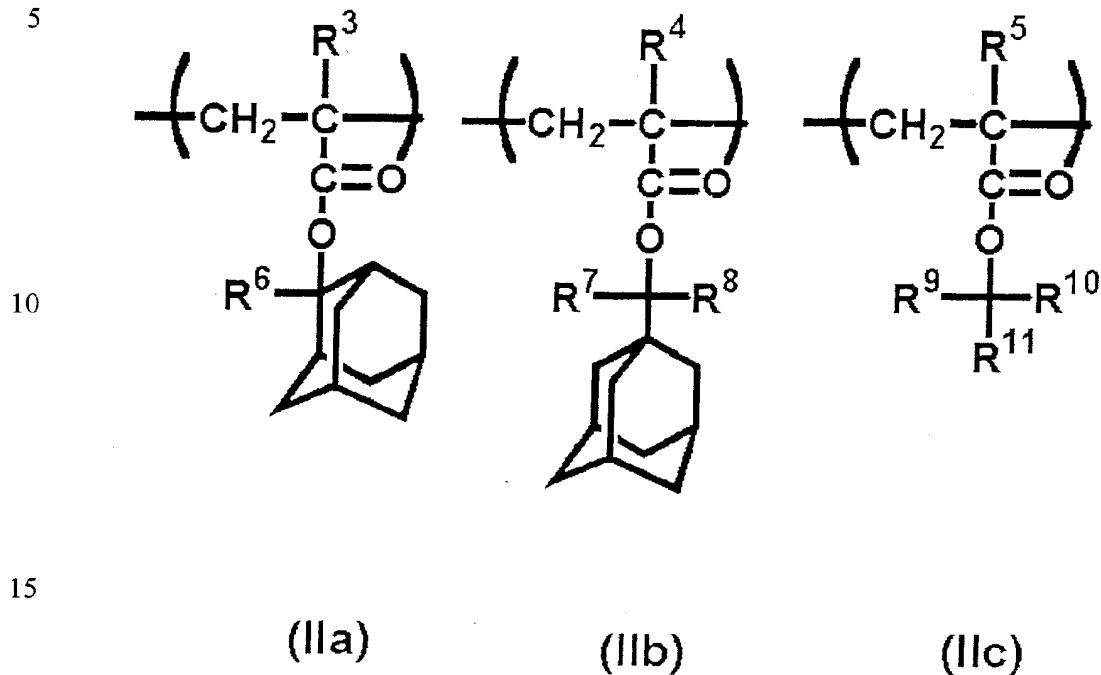


25 其中，R<sup>1</sup>表示具有1-4个碳原子的烷基，R<sup>2</sup>表示具有1-6个碳原子的烷基或5-7个碳原子的环烷基，条件是R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以一起形成三亚甲基链或四亚甲基链。

通式(I)中，R<sup>1</sup>优选表示甲基，R<sup>2</sup>优选表示乙基、丙基，更优选乙基。

30 作为这种树脂，除了通式(I)的树脂之外，列举的还有至少具有一

种选自下述通式(IIa)、(IIb)和(IIc)的结构单元的树脂,其中具有(甲基)丙烯酸骨架的树脂中羧基上的氢被非芳族环形化合物的残基或其中季碳键接到氧原子上的基团所取代。



其中,  $R^3-R^5$  分别独立地表示氢或甲基, 和  $R^6-R^{11}$  分别独立地表示具有 1-8 个碳原子的烷基。

通式(IIa)、(IIb)和(IIc)中,  $R^6$  优选表示甲基或乙基,  $R^7$  和  $R^8$  分别独立地表示甲基或乙基, 和  $R^9-R^{11}$  优选表示丁基。

作为该树脂, 还可以提及的是具有衍生自上述(甲基)丙烯酸骨架的结构单元和衍生自对羟基苯乙烯结构单元的树脂。

25 作为该树脂, 还可以提及的是至少具有一种衍生自选自 3-羟基-1-金刚烷基甲基丙烯酸酯和(甲基)丙烯腈单体的结构单元的树脂。

在本发明的抗蚀剂组合物中, 当酚醛清漆树脂通过凝胶渗透色谱(GPC)利用 254nm UV 检测器、以聚苯乙烯作标准物进行测试时, 基于除了未反应单体之外的总图案面积计, 分子量为 1000 或更小的组分的面积比(后文中, 有时称作简单面积比)为 25%或更小, 优选 20%或更

30

小。酚醛清漆树脂对于降低抗蚀剂的价格极为有效，这是由于与通常用于化学放大型抗蚀剂的树脂相比，酚醛清漆树脂极为便宜。当面积比超过 25% 时，抗蚀剂的分辨率将明显变差。

酚醛清漆树脂通常是在酸催化剂存在下通过缩聚酚化合物和醛来制备的。用于制备酚醛清漆树脂的酚基化合物的实例包括苯酚、邻、间或对甲酚、2,3-, 2,5-, 3,4-或 3,5-二甲苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、2-, 3-或 4-叔丁基苯酚、2-叔丁基-4-或 5-甲基苯酚、2-, 4-或 5-甲基间苯二酚、2-, 3-, 4-甲氧基苯酚、2,3-, 2,5-或 3,5-二甲氧基苯酚、2-甲氧基间苯二酚、4-叔丁基儿茶酚、2-, 3-或 4-乙基苯酚、2,5-或 3,5-二乙基苯酚、2,3,5-三乙基苯酚、2-萘酚、1,3-, 1,5-或 1,7-二羟基萘、二甲苯酚和羟基苯甲醛缩聚得到的多羟基三苯基甲烷基化合物，等。这些酚化合物能够单独使用或者两种或多种结合使用。

制备酚醛清漆树脂中使用的醛的实例包括脂肪族醛例如甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、异丁醛、丙烯醛或巴豆醛；脂环族醛例如环己醛、环戊醛、糠醛或呋喃基丙烯醛；芳族醛例如苯甲醛、邻、间、或对甲基苯甲醛、对乙基苯甲醛、2,4-, 2,5-, 3,4-或 3,5-二甲基苯甲醛或邻、间或对羟基苯甲醛；芳基脂肪基醛例如苯基乙醛或肉桂醛；等等。这些醛可以单独使用或者两种或多种结合使用。这些醛中，甲醛由于其工业易得，因此是优选使用的。

用于缩聚酚基化合物和醛的酸催化剂的实例包括无机酸例如氢氯酸、硫酸、高氯酸或磷酸；有机酸例如甲酸、乙酸、草酸、三氯乙酸或对甲苯磺酸；二价金属盐例如乙酸锌、氯化锌或乙酸镁。这些酸催化剂也可以单独使用或者两种或多种结合使用。缩聚反应能够根据常规方法进行，例如在 60-120°C 下反应大约 2-30 小时。

这样，通过缩聚得到的酚醛清漆树脂能够进行例如分级等操作，得到本发明的面积比为 25% 或更小的酚醛清漆树脂。

当射线例如光、电子束等作用在本发明抗蚀剂组合物或含有该物质的抗蚀剂组合物中的酸生成剂本身上时，该物质分解生成酸。由酸生成剂生成的酸作用在树脂上，分离出树脂中存在的对酸不稳定的基团，所述树脂是在碱性溶液中本身不可溶或可溶性差但是在碱性水溶液中通过

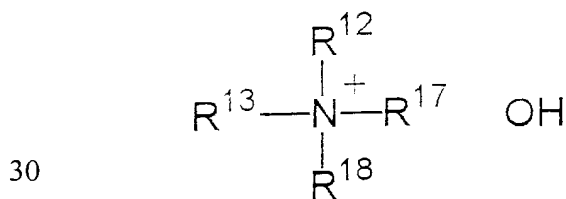
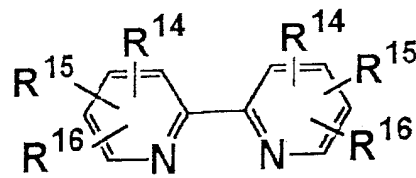
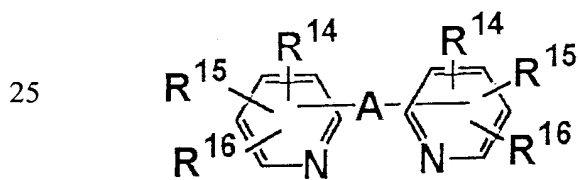
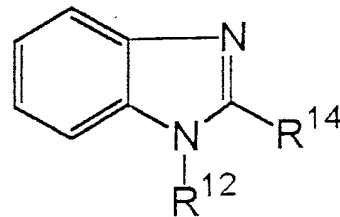
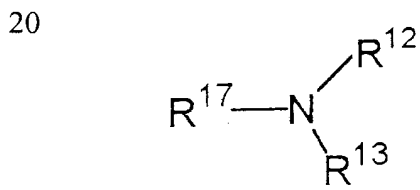
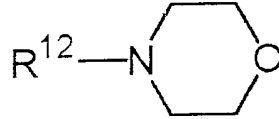
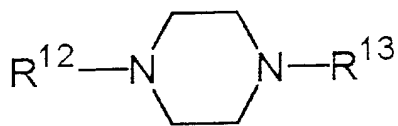
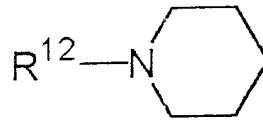
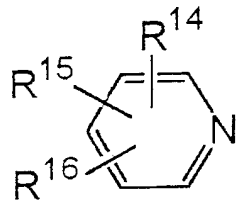
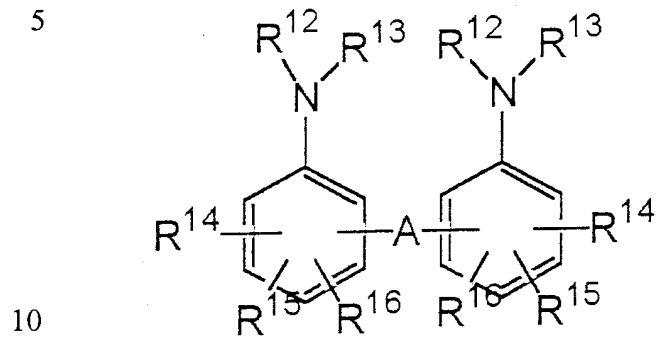
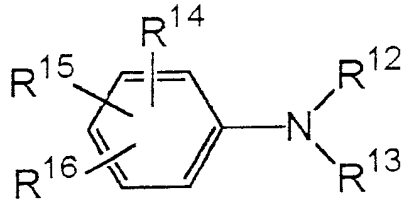


- 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、  
 2-(4-甲氧基-1-萘基)-4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、  
 2-(苯并[d][1,3]二氧戊环-5-基)-4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三  
 嗪、  
 5 2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、  
 2-(3,4,5-三甲氧基苯乙烯基)-4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、  
 2-(3,4-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、  
 2-(2,4-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、  
 2-(2-甲氧基苯乙烯基)-4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、  
 10 2-(4-丁氧基苯乙烯基)-4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、  
 2-(4-戊氧基苯乙烯基)-4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、  
 1-苯甲酰基-1-苯基甲基对甲苯磺酸盐(通常称作安息香甲苯磺酸  
 盐)、  
 2-苯甲酰基-2-羟基-2-苯基乙基对甲苯磺酸盐(通常称作 $\alpha$ -甲羟基  
 15 安息香甲苯磺酸盐)、  
 1,2,3-苯甲苯基三甲烷磺酸盐、  
 2,6-二硝基苯甲基对甲苯磺酸盐、  
 2-硝基苯甲基对甲苯磺酸盐、  
 4-硝基苯甲基对甲苯磺酸盐、  
 20 二苯基二砒、  
 二对甲苯基二砒、  
 二(苯基磺酰基)重氮甲烷、  
 二(4-氯苯基磺酰基)重氮甲烷、  
 二(对甲苯基磺酰基)重氮甲烷、  
 25 二(4-叔丁基苯基磺酰基)重氮甲烷、  
 二(2,4-二甲苯基磺酰基)重氮甲烷、  
 二(环己基磺酰基)重氮甲烷、  
 苯甲酰基苯基磺酰基重氮甲烷、  
 N-(苯基磺酰氧基)琥珀酰亚胺、  
 30 N-(三氟甲基磺酰氧基)琥珀酰亚胺、

酸的作用变得可溶的树脂。该酸生成剂的实例包括鎔盐化合物、均三嗪基有机卤化合物、砒化合物、磺酸盐化合物等。特别是下面列举的化合物。

- 二苯基碘鎔三氟甲烷磺酸盐、
- 5 4-甲氧基苯基苯基碘鎔六氟铋酸盐、  
4-甲氧基苯基苯基碘鎔三氟甲烷磺酸盐、  
二(4-叔丁基苯基)碘鎔四氟硼酸盐、  
二(4-叔丁基苯基)碘鎔六氟磷酸盐、  
二(4-叔丁基苯基)碘鎔六氟铋酸盐、
- 10 二(4-叔丁基苯基)碘鎔三氟甲烷磺酸盐、  
三苯基铊六氟磺酸盐、  
三苯基铊六氟铋酸盐、  
三苯基铊三氟甲烷磺酸盐、  
4-甲基苯基二苯基铊全氟丁烷磺酸盐、
- 15 4-甲基苯基二苯基铊全氟辛烷磺酸盐、  
4-甲氧基苯基二苯基铊六氟铋酸盐、  
4-甲氧基苯基二苯基铊三氟甲烷磺酸盐、  
对甲苯基二苯基铊三氟甲烷磺酸盐、  
2,4,6-三甲基苯基二苯基铊三氟甲烷磺酸盐、
- 20 4-叔丁基苯基二苯基铊三氟甲烷磺酸盐、  
4-苯基硫苯基二苯基铊六氟磷酸盐、  
4-苯基硫苯基二苯基铊六氟铋酸盐、  
1-(2-萘羟基甲基)thiolanium 六氟铋酸盐、  
1-(2-萘羟基甲基)thiolanium 三氟甲烷磺酸盐、
- 25 4-羟基-1-萘基二甲基铊六氟铋酸盐、  
4-羟基-1-萘基二甲基铊三氟甲烷磺酸盐、  
2-甲基-2,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、  
2,4,6-三(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、  
2-苯基-4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、
- 30 2-(4-氯苯基)-4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、

- N-(三氟甲基磺酰氧基)-5-降冰片烯-2,3-二羧酰亚胺、  
N-(三氟甲基磺酰氧基)萘酰亚胺、  
N-(10-樟脑磺酰氧基)萘酰亚胺等、  
5 腈、  
(5-正丙基磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-叉基)-(2-甲基苯基)乙腈、  
(5-正丁基磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-叉基)-(2-甲基苯基)乙腈、  
10 (5-正辛基磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-叉基)-(2-甲基苯基)乙腈、  
[5-(2,4,6-三甲基苯基磺酰氧基)亚氨基-5H-噻吩-2-亚基]-(2-甲基苯基)乙腈、  
[5-(2,4,6-三异丙基苯基磺酰氧基)亚氨基-5H-噻吩-2-亚基]-(2-  
15 甲基苯基)乙腈、  
[5-(4-癸基苯基磺酰氧基)亚氨基-5H-噻吩-2-亚基]-(2-甲基苯基)乙腈、  
[5-(4-甲氧基苯基磺酰氧基)亚氨基-5H-噻吩-2-亚基]-(2-甲基苯基)乙腈、  
20 [5-(2-萘基磺酰氧基)亚氨基-5H-噻吩-2-亚基]-(2-甲基苯基)乙腈、  
(5-苯甲基磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-亚基)-(2-甲基苯基)乙腈、  
(5-樟脑磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-亚基)-(2-甲基苯基)乙腈。  
25 通过加入一种碱性化合物，特别是碱性含氮有机化合物例如胺作为猝灭剂，本发明的抗蚀剂组合物能够提高由于酸暴露后失活而引起的性能恶化。用作猝灭剂的所述碱性化合物的具体实例包括下述通式的化合物。



$R^{12}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{18}$  分别独立地表示氢、烷基、环烷基或芳基。该烷基、环烷基或芳基可以任选地被羟基、氨基或具有 1-6 个碳原子的烷氧基取代。氨基可以被具有 1-4 个碳原子的烷基取代。该烷基优选具有大约 1-6 个碳原子，该环烷基优选具有大约 5-10 个碳原子，该芳基优选具有大约 6-10 个碳原子。

$R^{14}$ 、 $R^{15}$  和  $R^{16}$  分别独立地选自氢、烷基、环烷基、芳基或烷氧基。该烷基、环烷基、芳基或烷氧基可以任选地被羟基、氨基或具有 1-6 个碳原子的烷氧基取代。所述氨基可以被具有 1-4 个碳原子的烷基取代。所述烷基优选具有大约 1-6 个碳原子，所述环烷基优选具有大约 5-10 个碳原子，所述芳基优选具有大约 6-10 个碳原子，以及所述烷氧基优选具有大约 1-6 个碳原子。

$R^{17}$  表示烷基或环烷基。该烷基或环烷基可以任选地被羟基、氨基或具有 1-6 个碳原子的烷氧基取代。该氨基可以被 1-4 个碳原子的烷基取代。该烷基优选具有大约 1-6 个碳原子，该环烷基优选具有大约 5-10 个碳原子。

A 表示亚烷基、羰基、亚氨基、硫化物或二硫化物。该亚烷基优选具有大约 2-6 个碳原子。

$R^{12}$  至  $R^{18}$  可以具有线性结构和支化结构中的任何一种，前提是它们能够采用这两种结构。

这些化合物的具体实例包括己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、苯胺、2-, 3-或 4-甲苯胺、4-硝基苯胺、1-或 2-萘胺、乙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、4, 4'-二氨基-1, 2-二苯基乙烷、4, 4'-二氨基-3, 3'-二甲基二苯基甲烷、4, 4'-二氨基-3, 4'-二乙基二苯基甲烷、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、N-甲基苯胺、哌啶、二苯胺、三乙胺、三甲胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、甲基二丁胺、甲基二苯胺、甲基二己胺、甲基二环己胺、甲基二庚胺、甲基二辛胺、甲基二壬胺、甲基二癸胺、乙基二丁胺、乙基二戊胺、乙基二己胺、乙基二庚胺、乙基二辛胺、乙基二壬胺、乙基二癸胺、二环己基甲胺、三[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺、三异丙羟基胺、N,N-二甲基苯胺、2,6-异丙基苯胺、咪唑、吡

啉、4-甲基吡啉、4-甲基咪唑、双吡啉、2,2'-二吡啉胺、二-2-吡啉酮、1,2-二(2-吡啉基)乙烷、1,2-二(4-吡啉基)乙烷、1,3-二(4-吡啉基)丙烷、1,2-二(2-吡啉基)乙烯、1,2-二(4-吡啉基)乙烯、1,2-二(4-吡啉氧基)乙烷、4,4'-二吡啉基硫醚、4,4'-二吡啉基二硫醚、1,2-二(4-吡啉基)乙烯、2,2'-二吡啉甲基胺、3,3'-二吡啉甲基胺、四甲基氢氧化铵、四异丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四正己基氢氧化铵、四正辛基氢氧化铵、苯基三甲基氢氧化铵、3-(三氟甲基)苯基三甲基氢氧化铵、可淋和 N-甲基吡咯烷酮等。

此外，JP-A-11-52575 中公开的具有哌啉结构的受阻胺化合物也可以用作猝灭剂。

基于总固含量计，优选的是，本发明的抗蚀剂组合中含有 30—89.9%重量的在碱性水溶液中本身不可溶或可溶性差但是在碱性水溶液中通过酸的作用而变得可溶的树脂组分、10—69.9%重量的面积比为 25%或更小的酚醛清漆树脂，和 0.1-20%重量的酸生成剂。

当使用含氮碱性有机化合物作为猝灭剂时，同样是基于总固含量计，该化合物的用量优选为 10%重量或更少。此外，该组合还可以含有少量各种添加剂例如敏化剂、溶解抑制剂、其它树脂、表面活性剂、稳定剂、染料等。

该抗蚀剂组合通常采取一种将组分溶解在溶剂中的抗蚀剂液体组合物的形式，并且通过常规方法涂覆在一种基质例如硅片等之上。在此使用的溶剂可以是溶解组分、具有合适的干燥速度、并且在蒸发掉溶剂之后形成均匀、光滑的涂覆膜的溶剂。通常用于该领域的那些都可以使用。其实例包括二醇醚酯例如乙基乙酸溶纤剂、甲基乙酸溶纤剂和丙二醇单甲基醚乙酸酯；酯例如乳酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯和丙酮酸乙酯；酮例如丙酮、甲基异丁基酮、2-庚酮和环己酮；环酯例如 $\gamma$ -丁内酯；酮例如 3-甲氧基-1-丁醇等。这些溶剂可以单独使用或者两种或多种结合使用。

将涂覆在基质上并干燥了的抗蚀剂膜为形成图案进行曝光处理，然后为了提高保护性基团的移除反应而进行热处理 (PEB)，然后用碱性显影剂显影。在此使用的碱性显影剂可以选自各种碱性水溶液，通常使

用的是四甲基氢氧化铵的水溶液和(2-羟乙基)三甲基氢氧化铵(通常称作可淋)的水溶液。

### 实施例

5 上面已经解释了本发明的实施方式,但是上面描述的本发明的这些实施方式仅仅是实施例,并不限定本发明的范围。本发明的范围通过权利要求来限定,并且包括范围和含义与权利要求中的描述等价的多种变化形式。下面的实施例将更加详细地说明本发明,但是决不限定本发明的范围。

10 实施例中,除非另外说明,表示含量或用量的%和份数是重量%或重量份。重均分子量(Mw)和多分散系数(Mw/Mn)是通过凝胶渗透色谱、以苯乙烯作标准物测试的数值。

合成实施例 1: 聚羟基苯乙烯的部分 1-乙氧基乙基化化合物的制备  
向 1L 卵形设备制烧瓶中,加入 40g 聚(对羟基苯乙烯)(333mmol  
15 对羟基苯乙烯单元)和 47mg(0.25mmol)对甲苯磺酸一水合物,并溶解在 720g 丙二醇单甲基醚乙酸酯中。将该溶液在 60°C 下减压蒸馏,压力为 10torr,并在共沸物下脱水。蒸馏后溶剂的重量为 337g。将该溶液转移到氮气吹扫下的 500ml 四颈烧瓶中,然后向其中滴加 12.0g(166mmol)  
20 乙基乙烯基醚,随后使之在 25°C 下反应 5 小时。向该反应溶液中加入 62.3g 丙二醇单甲基醚乙酸酯和 320g 甲基异丁基酮,此外,还加入 240ml 去离子水,并搅拌该混合物。然后,将该混合物静置,除去有机层部分。再次向该有机溶液中加入 240ml 去离子水,搅拌该混合物,然后静置使之分离,这样进行洗涤。再次用去离子水洗涤并分离。然后除去有机层并在减压下蒸馏以引起含有丙二醇单甲基醚乙酸酯的水和甲基异丁基酮  
25 的共沸蒸馏作用,得到丙二醇单甲基醚乙酸酯溶液。

所得液体是树脂的溶液,其中聚(对羟基苯乙烯)的羟基被部分 1-乙氧基乙基醚化,将该树脂用  $^1\text{H-NMR}$  进行分析,发现 36% 的羟基被 1-乙氧基乙基醚化了。将该树脂称作树脂 A1。

### 合成实施例 2:

30 2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯和对乙酰氧基苯乙烯共聚物的制

备(30:70)

向烧瓶中加入 59.6g(0.24mol) 2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、90.8g(0.56mol) 对乙酰氧基苯乙烯和 279g 异丙醇，并且烧瓶中的气氛用氮气吹扫，将该混合物加热到 75℃。向该溶液中，滴加通过将  
5 11.05g(0.048mol) 二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)溶解在 22.11g 异丙醇中制备的溶液。将该混合物在 75℃下陈化大约 0.3 小时，并回流大约 12 小时，然后用丙酮稀释，并加入甲醇引起结晶，通过过滤除去晶体。

所得 2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯和对乙酰氧基苯乙烯共聚物的粗晶体的重量为 250g。  
10

合成实施例 3:

2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯和对羟基苯乙烯共聚物的合成(30:70)

向烧瓶中加入 250g 合成实施例 2 得到的 2-乙基-2-金刚烷基甲基  
15 丙烯酸酯和对乙酰氧基苯乙烯共聚物(30:70)的粗晶体，10.8g(0.088mol) 4-二甲基氨基吡啶和 239g 甲醇，并在回流下陈化 20 小时。冷却后，将混合物用 8.0g(0.133mol) 冰醋酸中和，并加入水中以引起结晶，通过过滤分离该晶体。随后，将晶体溶解在丙酮中，加入水中引起结晶，通过过滤分离晶体，并将该操作重复三次，然后干燥所得晶体。

20 所得 2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯和对羟基苯乙烯共聚物的晶体重量为 102.8g。重均分子量大约为 8200，分散度为 1.68(GPC 方法:用聚苯乙烯校正)，用核磁共振色谱(<sup>13</sup>C-NMR)分析的共聚比大约为 30:70。将该树脂称作树脂 A2。

合成实施例 4:

25 2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯和对乙酰氧基苯乙烯共聚物的合成(20:80)

向烧瓶中加入 39.7g(0.16mol) 2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、103.8g(0.64mol) 对乙酰氧基苯乙烯和 265g 异丙醇，并将该混合物在氮气气氛下加热到 75℃。向该溶液中，滴加通过将 11.05g(0.048mol)  
30 二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)溶解在 22.11g 异丙醇中制备的溶



液。将该混合物在 75℃下陈化大约 0.3 小时，并回流大约 12 小时，然后用丙酮稀释，将该反应溶液倒入大量甲醇中沉淀聚合物，并将该聚合物过滤出来。

所得 2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯和对乙酰氧基苯乙烯共聚物的重量为 250g（含有甲醇的湿滤饼重量）。

合成实施例 5:

2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯和对羟基苯乙烯共聚物的制备 (20:80)

向烧瓶中加入 250g 合成实施例 4 得到的 2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯和对乙酰氧基苯乙烯共聚物 (20:80)，10.4g (0.084mol) 4-甲基氨基吡啶和 202g 甲醇，并在回流下陈化 20 小时。冷却后，将反应液体用 7.6g (0.126mol) 冰醋酸中和，并倒入大量水中沉淀聚合物。随后，将沉淀的聚合物过滤出来，溶解在丙酮中，然后倒入大量水中引起沉淀，并将该操作总共进行三次来纯化。

所得 2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯和对羟基苯乙烯共聚物的重量为 95.9g。其重均分子量大约为 8600，分散度为 1.65 (GPC 方法：用聚苯乙烯校正)，用核磁共振色谱 ( $^{13}\text{C}$ -NMR) 分析的它的共聚比大约为 20:80。将该树脂称作树脂 A3。

合成实施例 6: 2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、3-羟基-1-金刚烷基甲基丙烯酸酯和 $\alpha$ -甲基丙烯酰氧基- $\gamma$ -丁内酯共聚物的合成

将 2-乙基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、3-羟基-1-金刚烷基甲基丙烯酸酯和 $\alpha$ -甲基丙烯酰氧基- $\gamma$ -丁内酯按照摩尔比为 5:2.5:2.5 (20.0g:9.5g:7.3g) 加入，并向该溶液中加入总单体重量两倍的甲基异丁基酮。向其中加入基于总单体重量的 2mol% 的偶氮二异丁腈作为引发剂，并将该混合物加热到 80℃，持续大约 8 小时。然后，将反应液体倒入大量庚烷中产生沉淀，将该操作进行三次来纯化。结果，所得共聚物的重均分子量大约为 9200。将该共聚物称作树脂 A4。

合成实施例 7: 排除了低分子量的间甲酚酚醛清漆树脂的合成

向安装有回流管、搅拌器和温度计的 1L 四颈烧瓶中加入 218.3g 间甲酚、10.2g 草酸二水合物、68.7g 90% 的乙酸和 203g 甲基异丁基酮，

并将该混合物加热到 80℃，在 1 小时内向其中滴加 143.2g 37% 的甲醛水溶液。随后，将混合物加热到回流温度并保持在相同温度下 12 小时。

将所得反应溶液用甲基异丁基酮稀释，并用水洗涤并脱水，得到 5 36.8% 的酚醛清漆树脂的甲基异丁基酮溶液。将 612g 该树脂溶液加入到 5L 底部出料型烧瓶中，用 1119g 甲基异丁基酮稀释，并加入 1232g 正庚烷，并将混合物在 60℃ 下搅拌并静置。然后分离得到底层中的酚醛清漆树脂溶液。将该酚醛清漆树脂溶液用丙二醇甲基醚乙酸酯稀释，然后浓缩，得到酚醛清漆树脂的丙二醇甲基醚乙酸酯溶液。将该树脂称 10 作 A5。

将该树脂通过凝胶渗透色谱（GPC）、利用聚苯乙烯作标准物进行测试，发现分子量为 1000 或更少的组分的面积比为除了未反应单体之外的总图案面积的 4.8%。该树脂的重均分子量为 8699。

合成实施例 8：除了低分子量部分的间甲酚/对甲酚酚醛清漆树脂 15 （=40/60）的合成

向安装有回流管、搅拌器和温度计的 1L 四颈烧瓶中加入 87.3g 间甲酚、131.0g 对甲酚、6.1g 草酸二水合物、59.3g 90% 的乙酸和 203g 甲基异丁基酮，并将该混合物加热到 80℃。在 1 小时内向其中加入 94.2g 37% 的甲醛水溶液。随后，将混合物加热到回流温度并保持在 20 相同温度下 12 小时。将所得反应溶液用甲基异丁基酮稀释，并用水洗涤并脱水，得到 38.0% 的酚醛清漆树脂的甲基异丁基酮溶液。将 384g 该树脂溶液加入到 5L 底部出料型烧瓶中，用 574g 甲基异丁基酮稀释，并加入 764g 正庚烷，并将混合物在 60℃ 下搅拌并静置。然后分离得到底层中的酚醛清漆树脂溶液。将该酚醛清漆树脂溶液用丙二醇甲基醚乙 25 酸酯稀释，然后浓缩，得到酚醛清漆树脂的丙二醇甲基醚乙酸酯溶液。将该树脂称作 A6。

将该树脂通过凝胶渗透色谱（GPC）、利用聚苯乙烯作标准物进行测试，发现分子量为 1000 或更少的组分的面积比为除了未反应单体之外的总图案面积的 5.3%。该树脂的重均分子量为 9846。

30 合成实施例 9：除了低分子量部分的间甲酚/2,5-二甲苯酚(=100/40)

### 酚醛清漆树脂的合成

向安装有回流管、搅拌器和温度计的 1L 四颈烧瓶中加入 150.4g 间甲酚、67.9g 2,5-二甲苯酚、10.0g 草酸二水合物、66.3g 90%的乙酸和 218g 甲基异丁基酮，并将该混合物加热到 80℃。在 1 小时内向其中滴入 142.2g 37%的甲醛水溶液。随后，将混合物加热到回流温度并保持在相同温度下 12 小时。将所得反应溶液用甲基异丁基酮稀释，并用水洗涤并脱水，得到 38.0%的酚醛清漆树脂的甲基异丁基酮溶液。将 644g 该树脂溶液加入到 5L 底部出料型烧瓶中，用 411g 甲基异丁基酮稀释。向其中加入 715g 正庚烷，并将混合物在 60℃下搅拌并静置。然后分离得到底层中的酚醛清漆树脂溶液。将该酚醛清漆树脂溶液用丙二醇甲基醚乙酸酯稀释，然后浓缩，得到酚醛清漆树脂的丙二醇甲基醚乙酸酯溶液。将该树脂称作 A7。

将该树脂通过凝胶渗透色谱（GPC）、利用聚苯乙烯作标准物进行测试，发现分子量为 1000 或更少的组分的面积比为除了未反应单体之外的总图案面积的 11.9%。该树脂的重均分子量为 6119。

### 合成实施例 10：除了低分子量部分的间甲酚酚醛清漆树脂的合成

向安装有回流管、搅拌器和温度计的 1L 四颈烧瓶中加入 218.3g 间甲酚和 0.51g 草酸二水合物，并将该混合物加热到 60℃。在 1.5 小时内向其中滴加 49.2g 37%的甲醛水溶液。随后，将混合物加热到回流温度并保持在相同温度下 3 小时。将所得反应物溶液通过蒸馏脱水并除去间甲酚，得到 116g 浓缩物。随后向该浓缩物中加入甲基异丁基酮，并将该混合物用水洗涤并浓缩。然后，向浓缩物中加入丙二醇甲基醚乙酸酯进行稀释，然后将混合物浓缩得到酚醛清漆树脂的丙二醇甲基醚乙酸酯溶液。将该树脂称作 A8。

将该树脂通过凝胶渗透色谱（GPC）、利用聚苯乙烯作标准物进行测试，发现分子量为 1000 或更少的组分的面积比为除了未反应单体之外的总图案面积的 96.9%。该树脂的重均分子量为 685。

树脂 A9：除了低分子量部分的间甲酚/对甲酚(=60/40)酚醛清漆树

脂

将 Asahi 有机化学工业株式会社制备的间甲酚/对甲酚(=60/40)酚醛清漆树脂称作树脂 A9。将该树脂通过凝胶渗透色谱(GPC)、利用聚苯乙烯作标准物进行测试,发现分子量为 1000 或更少的组分的面积比为除了未反应单体之外的总图案面积的 26.3%。该树脂的重均分子量为 4375。

#### 合成实施例 11: 部分 1-乙氧基乙基化的聚羟基苯乙烯的制备

向烧瓶中加入 20g 聚对乙烯基苯酚[“Linker M S-2P”, Maruzen Petrochemical Co., Ltd. 制备,重均分子量为 6700,分散度为 3.37] (乙烯基苯酚单元为 167mmol) 和 120g 甲基异丁基酮,通过搅拌使之溶解,然后,加入 3.2mg (0.0167mmol) 对甲苯磺酸一水合物。向该树脂溶液中滴加 16.2g (225mmol) 乙基乙烯基醚,然后,室温下反应 3 小时。向该反应溶液中加入 46.7ml 去离子水并搅拌该混合物。然后,使之静置并分离除去有机层部分。将去离子水洗涤的操作再重复 4 次,意味着总共 5 次。随后,分离有机层并在减压下蒸馏浓缩。然后,通过共沸物蒸馏除去水和甲基异丁基酮,加入丙二醇单甲基醚乙酸酯,并将混合物在减压下蒸馏得到浓缩物,得到 55.4g 树脂溶液。

所得液体是一种树脂的溶液,其中聚对羟基苯乙烯中的羟基被部分 1-乙氧基乙基醚化,将该树脂用  $^1\text{H-NMR}$  分子发现,有 51.7%的羟基被 1-乙氧基乙基醚化。通过干重量减少法测试该树脂液体的浓度为 37.2%。将该树脂称作树脂 A10。

#### 合成实施例 12: 部分 1-乙氧基乙基化的聚羟基苯乙烯的制备

向烧瓶中加入 20g 聚对乙烯基苯酚[“Linker M S-2P”, Maruzen Sekiyu Kagaku K. K., 制备,重均分子量为 6700,分散度为 3.37] (乙烯基苯酚单元为 167mmol) 和 120g 甲基异丁基酮,通过搅拌使它们溶解,然后,加入 3.2mg (0.0167mmol) 对甲苯磺酸一水合物。向该树脂溶液中滴加 11.8g (163mmol) 乙基乙烯基醚,然后,室温下反应 3 小时。向该反应溶液中加入 46.7ml 去离子水并搅拌该混合物。然后,使之静

乙基醚化，将该树脂用  $^1\text{H-NMR}$  进行分析，发现 50% 的羟基被 1-乙氧基乙基醚化了。将该树脂称作树脂 A13。

#### 5 合成实施例 14：聚羟基苯乙烯的部分 1-乙氧基乙基化的化合物的制备

向 1L 的卵形设备制烧瓶中，加入 40g 聚（对羟基苯乙烯）（333mmol 对羟基苯乙烯单元）和 47mg（0.25mmol）对甲苯磺酸一水合物，并溶解在 720g 丙二醇单甲基醚乙酸酯中。将该溶液在 60°C 下减压蒸馏，压力为 10torr，并在共沸物下脱水。蒸馏后溶剂的重量为 337g。将该溶液转移到氮气吹扫下的 500ml 四颈烧瓶中，然后向其中滴加 10.0g（138mmol）乙基乙烯基醚，随后使它们在 25°C 下反应 5 小时。向该反应溶液中加入 62.3g 丙二醇单甲基醚乙酸酯和 320g 甲基异丁基酮，此外，还加入 240ml 去离子水，并搅拌该混合物。然后，将该混合物静置，分离有机层部分。再次向该有机溶液中加入 240ml 去离子水，搅拌该混合物，然后静置使之分离，这样进行洗涤。再次用去离子水洗涤并分离。然后分离有机层并在减压下蒸馏以引起含有丙二醇单甲基醚乙酸酯的水和甲基异丁基酮的共沸物蒸馏，得到丙二醇单甲基醚乙酸酯溶液。所得溶液是树脂的溶液，其中聚（对羟基苯乙烯）的羟基被部分 1-乙氧基乙基醚化，将该树脂用  $^1\text{H-NMR}$  进行分析，发现 30% 的羟基被 1-乙氧基乙基醚化了。将该树脂称作树脂 A14。

#### 合成实施例 15：化学分离苯酚酚醛清漆树脂

将 50g 重均分子量为 5360 的苯酚酚醛清漆树脂（PSM-4326, Gunei 化学工业株式会社制备）加入到 1L 的底部出料型烧瓶中，并用 335g 甲基异丁基酮稀释，加入 273g 正庚烷并在 60°C 下搅拌该混合物并使之静置。然后分离得到下层的酚醛清漆树脂溶液。将该酚醛清漆树脂用丙二醇甲基醚乙酸酯稀释并浓缩，得到酚醛清漆的丙二醇甲基醚乙酸酯溶液。将该树脂称作树脂 A15。

将该树脂通过凝胶渗透色谱（GPC）、利用聚苯乙烯作标准物进行测试，发现分子量为 1000 或更少的组分的面积比为除了未反应单体之

置并分离除去有机层部分。将去离子水洗涤的操作再重复 4 次，意味着总共 5 次。随后，分离有机层并在减压下蒸馏浓缩。然后，通过共沸物蒸馏除去水和甲基异丁基酮，加入丙二醇单甲基醚乙酸酯，并将混合物在减压下蒸馏得到浓缩物，得到 53.8g 树脂溶液。

- 5 所得液体是一种树脂的溶液，其中聚对羟基苯乙烯中的羟基被部分 1-乙氧基乙基醚化，将该树脂用  $^1\text{H-NMR}$  分子发现，有 33.9% 的羟基被 1-乙氧基乙基醚化。通过干重量减少法测试该树脂液体的浓度为 37.8%。将该树脂称作树脂 A11。

- 10 树脂 A12：未排除低分子量部分的间甲酚酚醛清漆树脂

将 Asahi 有机化学工业株式会社制备的间甲酚酚醛清漆树脂称作树脂 A12。将该树脂通过凝胶渗透色谱（GPC）、利用聚苯乙烯作标准物进行测试，发现分子量为 1000 或更少的组分的面积比为除了未反应单体之外的总图案面积的 26.5%。该树脂的重均分子量为 3835。

15

合成实施例 13：聚羟基苯乙烯的部分 1-乙氧基乙基化化合物的制备

- 向 1L 的卵形设备制烧瓶中，加入 40g 聚（对羟基苯乙烯）（333mmol 对羟基苯乙烯单元）和 47mg（0.25mmol）对甲苯磺酸一水合物，并溶解在 720g 丙二醇单甲基醚乙酸酯中。将该溶液在 60°C 和 10 torr 压力下减压蒸馏，并在共沸物下脱水。蒸馏后溶剂的重量为 337g。将该溶液转移到氮气吹扫下的 500ml 四颈烧瓶中，然后向其中滴加 16.6g（230mmol）乙基乙烯基醚，随后使它们在 25°C 下反应 5 小时。向该反应溶液中加入 62.3g 丙二醇单甲基醚乙酸酯和 320g 甲基异丁基酮，此外，还加入 240ml 去离子水，并搅拌该混合物。然后，将该混合物静置，分离有机层部分。再次向该有机溶液中加入 240ml 去离子水，搅拌该混合物，然后静置使之分离，这样进行洗涤。再次用去离子水洗涤并分离。然后分离有机层并在减压下蒸馏以引起含有丙二醇单甲基醚乙酸酯的水和甲基异丁基酮的共沸物蒸馏，得到丙二醇单甲基醚乙酸酯溶液。所得溶液是树脂的溶液，其中聚（对羟基苯乙烯）的羟基被部分 1-乙氧基
- 20
- 25
- 30

外的总图案面积的 6.7%。该树脂的重均分子量为 10945。

酸生成剂 B1: 二(环己基磺酰基)重氮甲烷 (“DAM-301”, 由 Midori Kagaku Co., Ltd 制备)

5 酸生成剂 B2: 三苯基硫 2,4,6-三异丙基苯磺酸盐

酸生成剂 B3: (5-甲苯磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-亚基)-(2-甲基苯基)乙腈

猝灭剂 C1: 2,6-二异丙基苯胺

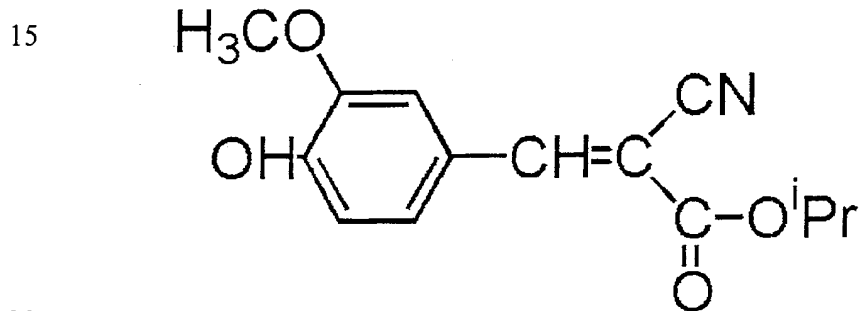
猝灭剂 C2: 二环己基甲胺

10 猝灭剂 C3: 三甲基苯基氢氧化铵

猝灭剂 C4: 四正丁基氢氧化铵

猝灭剂 C5: 三[2-甲氧基(2-乙氧基乙基)]胺

染料 D1:



实施例 1-6 和对比实施例 1-2

将树脂(总共 13.5 份,折合成固含量)按照表 1 中所示比例(折合成固含量)和表 1 中所示的猝灭剂重量和含量进行混合,并且在实施例 1-5 和对比实施例 1-2 中,将 0.6 份酸生成剂 B1 和 0.45 份酸生成剂 B2,在实施例 6 中将 0.15 份酸生成剂 B2,用丙二醇单甲基醚乙酸酯溶解作为任何情况下的稀释溶剂进行稀释。此外,将该溶液利用孔直径为 0.2 $\mu\text{m}$  的氟树脂过滤器过滤来制备抗蚀剂溶液。

25

将该抗蚀剂溶液利用旋涂器涂覆在用六甲基二硅氮烷或硅氧烷水处理的硅氧烷晶片上,其中该晶片上已涂覆了有机反射保护膜(BARC),使之干燥后膜厚度如表 2 所示为 0.42 $\mu\text{m}$  或 0.70 $\mu\text{m}$ 。该有机反射保护膜

30

是通过涂覆“DUV-42”(Brewer 生产)形成的,这样,其厚度在温度为 215℃、时间为 60 秒的烘焙条件下为 600Å。涂覆抗蚀剂溶液后的预烘焙是在表 2 所示的温度下的热板上进行 60 秒。

将其上已如此形成了抗蚀剂膜的晶片利用 KrF 激态基态复合物激光  
5 曝光机[NSR S203B,由尼康公司(Nikon Corp.)制备,NA=0.68,σ=0.75, 2/3 圆形照明曝光]通过线和空间图案进行曝光。然后,在表 2 所示的温度下在热板上进行曝光后烘焙 60 秒,此外,利用 2.38%的四甲基氢氧化铵水溶液进行 60 秒的桨式显影。显影后的图案用扫描电子显微镜观察,并利用下述方法检测有效灵敏度、分辨率和侧面图,结果表示在  
10 表 2 中。

有效灵敏度:用 0.25μm 线和空间图案为 1:1 条件下的暴露量表示。

分辨率:用有效灵敏度下,通过曝光量分离的线和空间图案的最小尺寸表示。

15 表 1

实施例编号	树脂			猝灭剂
实施例 1	A2/75%		A7/25%	C1/0.049 份
实施例 2	A2/50%		A7/50%	C1/0.049 份
实施例 3	A2/50%		A5/50%	C1/0.049 份
实施例 4	A2/75%		A6/25%	C1/0.049 份
实施例 5	A4/50%		A5/50%	C1/0.049 份
实施例 6	A1/50%		A5/50%	C2/0.021 份
对比实施例 1	A2/25%	A3/25%	A9/50%	C1/0.049 份
对比实施例 2	A2/50%	A5/25%	A8/25%	C1/0.049 份

在对比实施例 2 中,由于酚醛清漆树脂 A5 和 A8 是按照 1:1 混合的,因此该混合的酚醛清漆树脂中,分子量为 1000 或更小的组分的面积比  
20 为除了未反应单体之外的总图案面积的 50.9%(=(4.8+96.9)/2)。



表 2

实施例编号	膜厚度 ( $\mu\text{m}$ )	PEB 温度 $^{\circ}\text{C}$	有效灵敏度 [ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ]	分辨率 [ $\mu\text{m}$ ]
实施例 1	0.42	110	33	0.12
实施例 2	0.42	110	27	0.13
实施例 3	0.42	110	27	0.13
实施例 4	0.42	110	33	0.12
实施例 5	0.42	130	33	0.15
实施例 6	0.70	100	12	0.22
对比实施例 1	0.42	110	-	>0.30
对比实施例 2	0.42	110	-	>0.30

#### 实施例 7-8 和对比实施例 3

5 将树脂（总共 13.5 份，按照固含量折合）按照表 3 中所示（折合成固含量）比例进行混合，并且 0.1 份酸生成剂 B3 和 0.005 份猝灭剂 C3 用丙二醇单甲基醚乙酸酯作为任何情况下的稀释溶剂溶解。此外，将该溶液利用孔直径为  $0.2\mu\text{m}$  的氟树脂过滤器过滤来制备抗蚀剂溶液。

10 将该抗蚀剂溶液利用旋涂器涂覆在用六甲基二硅氮烷处理的硅氧烷晶片上，使之干燥后膜厚度为  $1.49\mu\text{m}$ 。涂覆抗蚀剂溶液后的预烘焙是在  $90^{\circ}\text{C}$  的热板上进行 60 秒。将其上形成了抗蚀剂膜的晶片利用还原投影曝光机 [NSR-2005i9C, 由尼康公司 (Nikon Corp.) 制备,  $\text{NA}=0.56$ ,  $\sigma=0.8$ ]、在逐步改变曝光量的同时通过线和空间图案进行曝光，其中该曝光机的曝光波长为  $365\text{nm}$  (i 线)。然后，在  $110^{\circ}\text{C}$  下在热板上进行  
15 曝光后烘焙 60 秒，此外，利用 2.38% 的四甲基氢氧化铵水溶液进行 60 秒的桨式显影（显影剂 SOPD，由住友化学工业株式会社 (Sumitomo Chemical Co., Ltd) 制造）。显影后的图案用扫描电子显微镜观察，并利用下述方法检测有效灵敏度、分辨率和轮廓，结果表示在表 3 中。

有效灵敏度：用  $0.10\mu\text{m}$  线和空间图案为 1:1 条件下的暴露量表示。

20 分辨率：用有效灵敏度下，通过曝光量分离的线和空间图案的最小

尺寸表示。

表 3

实施例编号	树脂			有效灵敏度 [msec/cm <sup>2</sup> ]	分辨率 ( $\mu\text{m}$ )
实施例 7	A10/50%	A5/50%		46	0.30
实施例 8	A10/25%	A11/25%	A5/50%	36	0.38
对比 实施例 3	A10/25%	A11/25%	A12/50%	20	0.50

5 实施例 9

10 将树脂（总共 13.5 份，按照固含量折合）按照表 4 中所示比例（按照固含量折合）进行混合，并且 0.01 份酸生成剂 B3、0.00635 份猝灭剂 C4 和 0.25 份着色物质 D1 用丙二醇单甲基醚乙酸酯作为稀释溶剂进行溶解。此外，将该溶液利用孔直径为 0.2 $\mu\text{m}$  的氟树脂过滤器过滤来制备抗蚀剂溶液。

15 将该抗蚀剂溶液利用旋涂器涂覆在用六甲基二硅氮烷处理的硅氧烷晶片上，使之干燥后膜厚度如表 4 所示为 1.49 $\mu\text{m}$ 。涂覆抗蚀剂溶液后的预烘焙是在表 5 所示的温度下的热板上进行 60 秒。将其上已经如此形成了抗蚀剂膜的晶片按照与实施例 7 相同的方式、通过线和空间图案进行曝光。然后，在表 5 所示的温度下在热板上进行曝光后烘焙 60 秒，此外，利用 2.38% 的四甲基氢氧化铵水溶液进行 60 秒的桨式显影。显影后的图案用扫描电子显微镜观察，并按照与实施例 7 相同的方法检测有效灵敏度、分辨率和轮廓，结果表示在表 6 中。

20 表 4

实施例编号	树脂			猝灭剂
实施例 9	A13/50%	A5/40%	A15/10%	C4

表 5

实施例编号	预烘焙温度	曝光后的烘焙温度
实施例 9	90℃	110℃

表 6

实施例编号	膜厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	有效灵敏度 [ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ]	分辨率 [ $\mu\text{m}$ ]	粗糙度
实施例 9	1.49	33	0.35	○

5

粗糙度：该实施例中，从侧表面观察图案的截面，没有观察到由于驻波引起的不均匀。

本发明的化学放大型正性抗蚀剂组合物在不恶化基本性能例如灵敏度、分辨率等的情况下降低了费用，由于驻波引起的不均匀性小，并且

10 能够提高图案轮廓，特别是线边缘粗糙度。