

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98801377.0

G03F 7/039 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01)
C08L 25/18 (2006.01)
C09D 125/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年9月13日

[11] 授权公告号 CN 1275095C

[22] 申请日 1998.8.26 [21] 申请号 98801377.0

[30] 优先权

[32] 1997.9.22 [33] JP [31] 275185/97

[86] 国际申请 PCT/JP1998/003788 1998.8.26

[87] 国际公布 WO1999/015935 日 1999.4.1

[85] 进入国家阶段日期 1999.5.21

[71] 专利权人 AZ 电子材料(日本)株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 冈崎博 格奥尔格·帕沃夫斯基

船户觉 木下义章 山口优子

审查员 李 彬

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

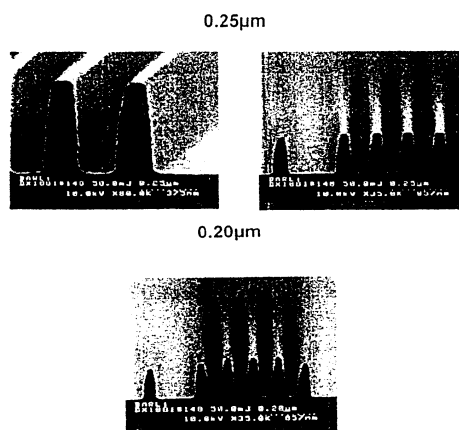
权利要求书 3 页 说明书 31 页 附图 5 页

[54] 发明名称

用于制备抗蚀剂的方法

[57] 摘要

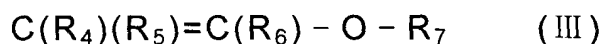
制备一种抗蚀剂组合物，它包括在一种非质子传递溶剂例如乙酸丙二醇单甲基醚酯中，在一种酸催化剂存在的条件下，将具有酚羟基或羧基基团的碱性聚合物与乙烯基醚化合物反应，通过加入一种碱停止反应，和直接在反应溶液中加入一种光敏酸发生剂。当使用一种二碳酸二烷基酯代替乙烯基醚化合物时，通过在一种碱性催化剂存在的条件下进行反应和直接在反应中加入一种光敏酸发生剂制备抗蚀剂组合物。因此，可以通过催化反应制备抗蚀剂组合物，而不分离和提纯被取代的碱性聚合物。



1.一种制备抗蚀剂组合物的方法，该方法不需分离和提纯反应形成的抗蚀剂材料，该方法包括，通过使用酸催化剂，在反应体系中水的含量是700ppm或更少的条件下，将具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物与乙烯基醚化合物在溶剂中反应后，通过加入碱化合物以停止反应，接着在这样形成的反应溶液中至少加入光敏酸发生剂，其中，

所述碱溶性聚合物为从丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚物或共聚物、聚羟基苯乙烯、聚羟基- α -甲基苯乙烯、聚羟基甲基苯乙烯和酚树脂中选出的至少一种具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物，

所述乙烯基醚化合物为从通式(III)表示的乙烯基醚化合物、3,4-二氢-2H-吡喃、丁二醇-1,4-二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚和三甘醇二乙烯基醚中选出的的一种或两种乙烯基醚化合物，



式中 R_4 、 R_5 和 R_6 各自独立地表示氢原子或含有1~6个碳原子的直链、支链、环状或杂环的烷基， R_7 表示可以被氯原子或氟原子取代的含有1~10个碳原子的直链、支链、环状或杂环的烷基或芳烷基，

所述酸催化剂为从甲磺酸、樟脑磺酸、三氟乙酸和三氯乙酸中选出的酸催化剂，

所述溶剂为从不带羟基或酮基基团的乙二醇醚和乙酸乙二醇醚酯中选出的至少一种溶剂，

所述碱化合物为从氨、三乙胺、二环己基甲胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化三苯铯、氢氧化二苯碘铯、三苯铯乙酸盐、三苯铯苄烷酸盐和三苯铯樟脑酸盐中选出的至少一种碱化合物。

2.一种制备抗蚀剂组合物的方法，该方法不需分离和提纯反应形成的抗蚀剂材料，该方法包括，通过使用碱催化剂，在反应体系中水的含量是700ppm或更少的条件下，将具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物与二碳酸二叔丁酯在溶剂中反应后，接着在这样形成的反应溶液中至少加入光敏酸发生剂，其中，

所述碱溶性聚合物为从丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚物或共聚物、聚羟基苯乙烯、聚羟基- α -甲基苯乙烯、聚羟基甲基苯乙烯和酚树脂中选出的至少一种具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物，

所述碱催化剂为从氨、三乙胺、二环己基甲胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化三苯铈、氢氧化二苯碘铈、三苯铈乙酸盐、三苯铈苄烷酸盐和三苯铈樟脑酸盐中选出的至少一种碱化合物，

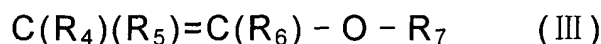
所述溶剂为从不带羟基或酮基基团的乙二醇醚和乙酸乙二醇醚酯中选出的至少一种溶剂。

3.一种制备抗蚀剂组合物的方法，该方法不需分离和提纯反应形成的抗蚀剂材料，该方法包括，在酸催化剂的存在下，在反应体系中水的含量是700ppm或更少的条件下，将具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物与乙烯基醚化合物在溶剂中反应后，通过加入碱化合物以停止反应，在停止反应的溶液中加入二碳酸二叔丁酯，以上述碱化合物作为催化剂进行反应，接着在这样形成的反应溶液中至少加入光敏酸发生剂，其中，

所述碱溶性聚合物为从丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚物或共聚物、聚羟基苯乙烯、聚羟基- α -甲基苯乙烯、聚羟基甲基苯乙烯和酚树脂中选出的至少一种具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物，

所述乙烯基醚化合物为从通式(III)表示的乙烯基醚化合物、3,4-二氢-2H-吡喃、丁二醇-1,4-二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚和三甘

醇二乙烯基醚中选出的一种或两种乙烯基醚化合物，



式中 R_4 、 R_5 和 R_6 各自独立地表示氢原子或含有1~6个碳原子的直链、支链、环状或杂环的烷基， R_7 表示可以被氯原子或氟原子取代的含有1~10个碳原子的直链、支链、环状或杂环的烷基或芳烷基，

所述酸催化剂为从甲磺酸、樟脑磺酸、三氟乙酸和三氯乙酸中选出的酸催化剂，

所述溶剂为从不带羟基或酮基基团的乙二醇醚和乙酸乙二醇醚酯中选出的至少一种溶剂，

所述碱化合物为从氨、三乙胺、二环己基甲胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化三苯铈、氢氧化二苯碘铈、三苯铈乙酸盐、三苯铈苄烷酸盐和三苯铈樟脑酸盐中选出的至少一种碱化合物。

4.按照权利要求1~3中任一项的制备抗蚀剂组合物的方法，其中具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物的数均分子量是1,000~30,000。

5.按照权利要求1~3中任一项的制备抗蚀剂组合物的方法，其中相对于所述具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物中的酚羟基或羧基基团，使用0.1~0.7摩尔当量比例的乙烯基醚化合物或二碳酸二叔丁酯。

6.按照权利要求1或3的制备抗蚀剂组合物的方法，其中除二乙烯基醚化合物外还使用低分子多羟基芳族化合物。

7.通过权利要求1~3中任一项所述方法制备的抗蚀剂组合物。

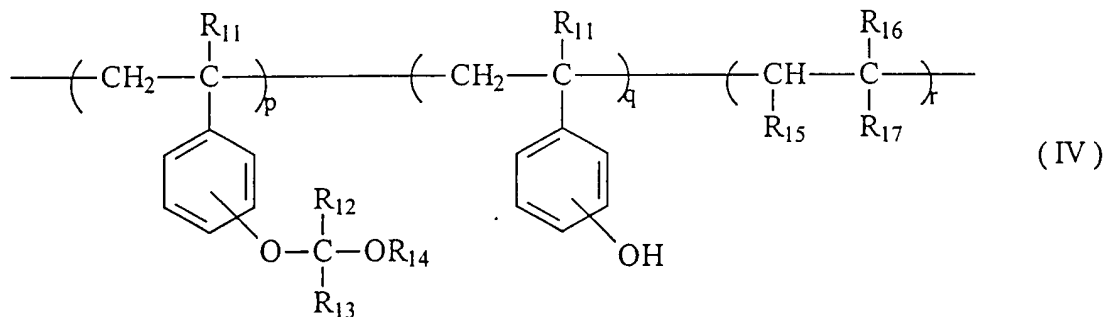
用于制备抗蚀剂的方法

技术领域

本发明涉及一种在半导体元件等的制造中使用的抗蚀剂组合物的制备方法和一种通过该方法制备的抗蚀剂组合物，特别是涉及一种对光化照射敏感的阳图制版化学增益抗蚀剂组合物的制备方法和一种通过该方法制备的阳图制版化学增益抗蚀剂组合物。

背景技术

最近几年，由于制造高度集成半导体设备需要精密的加工方法，在用于照相平版法的光照射装置中人们逐渐使用较短波长的光源以获得高度集成。到现在为止，已经建立了使用KrF准分子激光器辐射线(248.4nm)的技术，并且人们已经发现适用于该波长的种类繁多的抗蚀剂材料。在日本公开专利申请Nos. H9-6002, H9-6003, H5-249682, H4-219757, H2-209977等中，已经报导了适用于KrF准分子激光器照射曝光的各种抗蚀剂材料。这些公知的抗蚀剂材料包括具有至少一个由例如下列通式(IV)表示的重复单位和多羟基苯乙烯的聚合物类或具有叔丁氧基羰基基团的酚树脂。



其中R₁₁表示一个氢原子或一个甲基，R₁₂和R₁₃任意表示一个氢原子

或一个含有1~6个碳原子的直链、支链或环状烷基，在此 R_{12} 和 R_{13} 不同时是氢原子，或 R_{12} 和 R_{13} 可以结合形成一个含有2~5个碳原子的亚甲基链， R_{14} 表示一个含有1~10个碳原子的直链、支链或环状烷基，一个含有1~6个碳原子的直链、支链或环状卤代烷基或一个芳烷基， R_{15} 表示一个氢原子或一个氟基， R_{16} 表示一个氢原子或一个甲基， R_{17} 表示一个氢原子，一个氟基或 $-COOY$ ，在此 Y 表示一个含有1~6个碳原子的直链、支链或环状烷基，或 R_{15} 和 R_{17} 可以相互键合形成 $-CO-O-CO-$ ， p 和 q 任意表示具备条件 $0.1 \leq p / (p + q) \leq 0.9$ 的自然数，和 r 表示0或自然数，条件是当 r 是自然数时具备条件 $0.05 \leq r / (p + q + r) \leq 0.50$ 。

与用于在光化辐射线辐照下产生酸的光敏酸发生剂一起，如有必要，将该种抗蚀剂材料和一种用于稳定图案线宽的有机基质和用于改进如光学或机械性能、成膜性、对基质的粘合力等特征的添加剂溶解于适于形成抗蚀剂材料涂层的一种有机溶剂中以形成通常所说的“化学增益抗蚀剂组合物”。将组合物涂敷在基质(如片等)上，形成抗蚀图像。

例如用上述通式等表示的抗蚀剂材料等可以通过下列方法合成：

(1)(a)羟基苯乙烯类的一种均聚物，其与其它单体的共聚物，或酚树脂和(b)一种乙烯基醚化合物或二碳酸二叔丁酯的反应；(2)由羟基苯乙烯和一种乙烯基醚化合物或二碳酸二叔丁酯的反应产物的均聚反应，或它们与其它单体的共聚反应；或(3)如有必要，在这些均聚物或共聚物中引入具有酸的部分官能团的消去反应。为了进行该反应，常常使用吸收曝光照射的材料(例如芳族化合物)作为反应引发剂的酸催化剂。但是，除去这类催化剂通常需要聚合物分离和纯化步骤或以除去该催化剂的步骤，和在这些步骤之后，将反应产物作为抗蚀剂材料。在反应之后通过一定的方法除去酸催化剂的必要原因在于该反应

是一个平衡反应，这样剩余的酸使逆反应显著地降低了所得到的抗光蚀剂的性能和储藏稳定性。此外，如果使用未分离和纯化的聚合物直接制备抗蚀剂组合物，酸催化剂吸收曝光照射而引起不良的现象例如显影后残留抗蚀剂膜。通常将反应后含有聚合物的有机溶剂放入水中并搅拌以结晶聚合物，使通过上述(1)、(2)和(3)的任何一种制备方法得到的聚合物分离和纯化，并且在通常条件下用水洗涤和过滤来回收沉淀的催化剂。并且如有必要，将该聚合物再次溶解在适当的有机溶剂中，将聚合物溶液放入水中，并重复如上所述的同样步骤，接着在减压条件下干燥沉淀的催化剂，从而得到适于做抗蚀剂材料(光敏材料)的聚合物。但是从聚合物中完全除去酸催化剂实际上是困难的，因此在聚合物中允许残留部分酸催化剂。它能引起了保护度的降低。

在如上所述的分离和纯化聚合物的步骤中，生产约1 Kg 的抗蚀剂材料最少需要约5 L有机溶剂和约150 L水用于搅拌结晶聚合物，和约75 L 的水用于洗涤。因此，由于废有机溶剂和废水的处理问题，实际上达100 Kg批料或更大批料的大规模生产是困难的，并且从环境保护的观点来看这也是一个大问题。并且，由于在到目前为止的反应体系中控制各种原料的含水量是困难的，因此导致了聚合物的保护度的许多变化。为了达到所希望的保护度，所以在分离和纯化聚合物后必需测量保护度，或测量反应体系中的含水量以估算导入反应体系中的乙烯基醚化合物的量。

此外，与通常的聚合物相比部分具有酚羟基或羧基保护基结构的聚合物是自身化学性质不稳定的，并且在痕量酸存在下或由于加热发生分解反应。通过该分解反应形成的分解产物对得到的抗光蚀剂的性能具有显著的不利影响。在常规分离和提纯方法中，保护基的消去和分解反应的发生取决于处理过程，和归因于聚合物保护度的变化，

在批量生产中无法预知的不良再现性。特别是Uday Kumar, SPIE, Vol. 3049/135 (1997)报导了有关作为保护基的具有醛缩醇的聚合物稳定性的问题, 该保护基是在分离和提纯步骤中通过与异丙烯基甲基醚的反应形成的。

如上所述虽然人们已经发现适用于KrF 准分子激光器辐射曝光的高度实用的抗蚀剂材料, 但是在制备抗蚀剂材料的普通方法中存在上述的大量问题。因此, 非常需要解决这些问题的抗蚀剂材料的制备方法, 即其适用于大规模生产, 具有简化的步骤, 能经济有效的实施并且时间短, 不污染环境, 和在抗蚀性性能上得到极好的实用抗蚀剂材料; 和通过该方法得到用于抗蚀剂材料的抗蚀剂组合物的制备方法。

作为研究和试验的结果, 本发明者发现可以将聚合物的保护度控制在一个狭小的范围内而在不分离和提纯使用特殊物质作为反应催化剂、溶剂和反应阻聚剂的聚合物的情况下制备抗蚀剂材料, 例如在制备抗蚀剂材料等的过程中使用的酸催化剂中没有芳香化合物并将反应体系中的含水量控制在低水平上。由于这样, 现有技术中的问题即环境, 成本, 复杂的生产过程, 批量生产中的质量变化, 和作为抗蚀剂材料使用的不稳定聚合物等问题都可以立即解决, 并使本发明得以完成。

也就是说, 本发明的一个目的是提供一种用于制备抗蚀剂组合物的方法, 特别是化学增益抗蚀剂组合物的实用方法, 该化学增益抗蚀剂组合物不仅适用于使用深紫外线, KrF 或ArF准分子激光器辐射线曝光, 而且也适用于使用电子束, X-射线, i-线和g-线辐射曝光。

本发明的另一个目的是提供一种用于制备抗蚀剂组合物的方法, 在该方法中不需分离和提纯抗蚀剂材料就可得到抗蚀剂组合物以及用该方法制备的抗蚀剂组合物。

本发明的其它目的是提供一种不使用大量溶剂和水的经济有效的制备抗蚀剂组合物的方法以及用该方法制备的抗蚀剂组合物。

本发明的另外的目的是提供一种不污染环境的制备抗蚀剂组合物的方法。

发明详述

实现上述目的本发明的组成部分包括：

1.一种不需分离和提纯反应形成的抗蚀剂材料制备抗蚀剂组合物的方法，它包括在一种适用于作为抗蚀剂涂敷溶剂的非质子传递溶剂中存在催化剂的条件下，将具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物与乙烯基醚化合物和/或二碳酸二烷基酯反应，在抗蚀剂涂敷溶剂中这些物质可以溶解，接着在溶液中加入至少一种光敏酸发生剂。

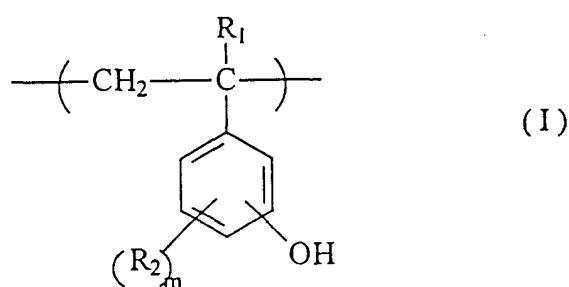
2.按照上述条目1的制备抗蚀剂组合物的方法，其中与具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物反应的化合物是乙烯基醚化合物，并且在酸催化剂存在的条件下将它们反应，接着向其中加入一种碱以停止反应，然后在由此形成的反应溶液中加入至少一种光敏酸发生剂。

3.按照上述条目1的制备抗蚀剂组合物的方法，其中与具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物反应的化合物是二碳酸二烷基酯化合物，并且在存在碱催化剂的条件下将它们反应，接着在由此形成的反应溶液中加入至少一种光敏酸发生剂。

4.按照上述条目1的制备抗蚀剂组合物的方法，其中在存在一种酸催化剂的条件下将具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物与作为反应化合物的乙烯基醚化合物反应，接着向其中加入一种碱以停止反应，然后在存在一种碱催化剂的条件下将二碳酸二烷基酯加入到溶液中反应，和在由此形成的反应溶液中加入至少一种光敏酸发生剂。

5.按照上述条目1，3或4的制备抗蚀剂组合物的方法，其中二碳酸烷基酯是二碳酸二叔丁酯。

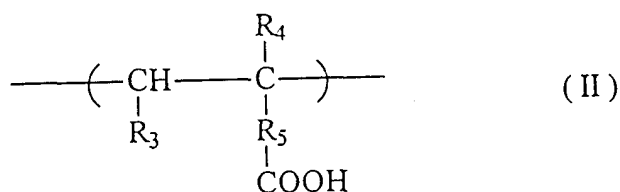
6.按照上述条目1~4中任何一个条目的制备抗蚀剂组合物的方法,其中具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物是一种乙烯基聚合物,该聚合物具有至少一个表示为通式(I)的重复单元:



其中 R_1 表示一个氢原子或一个烷基基团, R_2 表示一个烷基基团和 m 是0或一个1~4的整数。

7.按照上述条目6的制备抗蚀剂组合物的方法,其中具有至少一个表示为通式(I)的重复单元的乙烯基聚合物至少是选自聚羟基苯乙炔,聚羟基- α -甲基苯乙炔和聚羟基甲基苯乙炔中的一种。

8.按照上述条目1~4中任何一个条目的制备抗蚀剂组合物的方法,其中具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物是一种乙烯基聚合物,其具有至少一个表示为通式(II)的重复单元:



其中 R_3 表示一个氢原子或一个烷基基团。

9.按照上述条目8的制备抗蚀剂组合物的方法,其中具有至少一个表示为通式(II)的重复单元的乙烯基聚合物是一种丙烯酸或甲基丙

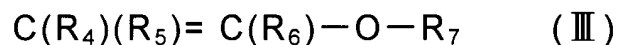
烯酸的均聚物或共聚物。

10.按照上述条目1~4中任何一个条目的制备抗蚀剂组合物的方法,其中具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物是一种酚树脂。

11.按照上述条目9的制备抗蚀剂组合物的方法,其中酚树脂是一种酚醛清漆树脂。

12.按照上述条目1~11中任何一个条目的制备抗蚀剂组合物的方法,其中具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物的数均分子量是1,000~30,000。

13.按照上述条目1,2或4的制备抗蚀剂组合物的方法,其中乙烯基醚化合物是一种表示为通式(Ⅲ)的化合物:



其中 R_4 , R_5 和 R_6 任意表示一个氢原子或含有1~6个碳原子的直链,支链,环状或杂环的烷基,和 R_7 表示一个含有1~10个碳原子的直链,支链,环状或杂环的烷基或芳烷基,其可以被卤素原子,烷氧基,芳烷基氧羰基基团和/或烷羰基氨基团取代。

14.按照上述条目13的制备抗蚀剂组合物的方法,其中乙烯基醚化合物是异丙烯基甲基醚。

15.按照上述条目1,2或4的制备抗蚀剂组合物的方法,其中乙烯基醚化合物是一种环状乙烯基醚化合物。

16.按照上述条目15的制备抗蚀剂组合物的方法,其中环状乙烯基醚化合物是3,4-二氢-2H-吡喃。

17.按照上述条目1,2或4的制备抗蚀剂组合物的方法,其中乙烯基醚化合物是一种二乙烯基醚化合物。

18.按照上述条目17的制备抗蚀剂组合物的方法,其中二乙烯基醚化合物是丁二醇-1,4-二乙烯基醚,乙二醇二乙烯基醚或三甘醇二乙烯基醚。

19.按照上述条目1, 2或4的制备抗蚀剂组合物的方法, 其中乙烯基醚化合物包括2种或多种乙烯基醚化合物的混合物。

20.按照上述条目1~19中任何一个条目的制备抗蚀剂组合物的方法, 其中相对于具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物的酚羟基或羧基基团使用0.1~0.7 摩尔当量比例的乙烯基醚化合物或二碳酸二烷基酯。

21.按照上述条目2或4的制备抗蚀剂组合物的方法, 其中酸催化剂是与化学增益抗蚀剂中光敏酸发生剂产生的非芳香酸种类相同的酸, 和相对于具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物的酚羟基或羧基基团, 酸催化剂的量是0.1~10 毫摩尔当量。

22.按照上述条目21的制备抗蚀剂组合物的方法, 其中非芳香酸至少一种选自无机酸, 有机磺酸和卤代碳酸(halocarbonic acid)。

23.按照上述条目22的制备抗蚀剂组合物的方法, 其中无机酸, 有机磺酸和/或卤代碳酸至少一种选自盐酸, 硫酸, 甲磺酸, 樟脑磺酸, 三氟乙酸和三氯乙酸。

24.按照上述条目2, 3或4的制备抗蚀剂组合物的方法, 其中碱(即反应终止剂)或碱催化剂至少一种选自氨, 有机胺, 有机镧氢氧化物和它们的共轭盐类。

25.按照上述条目24的制备抗蚀剂组合物的方法, 其中碱(即反应终止剂)或碱催化剂至少一种选自氨, 三乙胺, 二环己基甲胺, 氢氧化四甲基铵, 氢氧化三苯铈, 氢氧化二苯碘铈, 三苯铈乙酸盐, 三苯铈苈烷酸盐(triphenylsulfonium camphanate)和三苯铈樟脑酸盐(triphenylsulfonium camphorate)。

26.按照上述条目1~25中任何一个条目的制备抗蚀剂组合物的方法, 其中溶剂至少一种选自乙二醇醚类, 乙酸乙二醇醚酯类和不带羟基或酮基基团的脂族酯类。

27.按照上述条目26的制备抗蚀剂组合物的方法,其中溶剂是乙酸丙二醇单甲基醚酯。

28.按照上述条目1~27中任何一个条目的制备抗蚀剂组合物的方法,其中在反应体系中水的含量是700 ppm或更少。

29.按照上述条目17的制备抗蚀剂组合物的方法,其中除二乙烯基醚化合物外还使用低分子多羟基芳族化合物。

30.通过上述条目1~29中的任何一个条目所描述的方法制备抗蚀剂组合物。

在下文中将详细描述本发明的抗蚀剂组合物和抗蚀剂材料的制备方法,和在它们的制备中所使用的原料。

抗蚀剂材料的制备

如上所述,在一种适用于作为抗蚀剂涂敷溶剂(能溶解这些反应物质)的非质子传递溶剂中,在催化剂存在的条件下,通过将具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物与乙烯基醚化合物和/或二碳酸二烷基酯反应合成抗蚀剂材料。因此,在本发明中不能将如醇类和酮类溶剂用于抗蚀剂材料的合成。特别是,当在合成中使用乙烯基醚化合物时,使用一种酸催化剂,并通过加入一种碱使反应停止,而当使用二碳酸二烷基酯时,使用一种碱催化剂,和然后通过反应溶液中直接加入一种光敏酸发生剂和必需的添加剂而不需要分离和提纯抗蚀剂材料将合成后的反应溶液制成抗蚀剂组合物。因此,必需使用下列特定的材料作为催化剂,反应阻聚剂和溶剂。此外,在抗蚀剂材料的合成反应中,除乙烯基醚化合物外还使用低分子多羟基芳族化合物从而进一步改进抗蚀剂材料的性能。在本发明中用于制备抗蚀剂材料的原料等是(1)具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物,(2)乙烯基醚化合物和二碳酸二烷基酯,(3)低分子多羟基芳族化合物,(4)反应酸催化剂,(5)反应碱催化剂,(6)反应阻聚剂,(7)反应溶剂,和(8)在下文中将进一步描述的反应条件。

(1)具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物

用于本发明中的具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物可以是公知的制备化学增益抗蚀剂材料所使用的任何含有酚羟基或羧基基团的聚合物。

具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物的例子包括具有至少一个表示为上述通式(I)或(II)的重复单元的聚合物或缩聚树脂例如酚树脂。

优选具有至少一个表示为通式(I)的重复单元的聚合物包括羟基苯乙烯、羟基- α -甲基苯乙烯、或羟基甲基苯乙烯的一种均聚物，使用这些乙烯基单体类的共聚物，或至少一种这些乙烯基单体类与其它单体类的共聚物。此外，优选具有至少一个表示为通式(II)的重复单元的聚合物包括丙烯酸或甲基丙烯酸的一种均聚物，使用这些乙烯基单体类的共聚物，或至少一种这些乙烯基单体类与其它单体类的共聚物。该缩聚树脂的例子包括酚树脂例如酚醛清漆树脂。这些聚合物或缩聚物树脂的数均分子量优选是1,000~30,000。此外，也可以使用具有酚羟基的碱溶性聚合物和具有羧基的碱溶性聚合物的混合物，或既具有酚羟基也具有羧基的碱溶性聚合物。

在所述的乙烯基聚合物中作为共单体成份使用的乙烯基单体包括表示为通式(V)的乙烯基单体：



其中 R_8 表示一个氢原子或一个氟基， R_9 表示一个氢原子或一个甲基， R_{10} 表示一个氢原子、一个氟基或一个任意取代的苯基或

-COOY, 在此Y表示一个含有1~6个碳原子的直链、支链或环状烷基, 或R₈和R₁₀可以相互键合形成 -CO-O-CO-。这些乙烯基单体的例子包括苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸叔丁酯, 富马腈(fumaronitrile)等。

(2) 乙烯基醚化合物和二碳酸二烷基酯

由上面描述的通式(III)表示的乙烯基醚化合物包括乙烯基醚类例如甲基乙烯基醚, 乙基乙烯基醚, 正丁基乙烯基醚, 叔丁基乙烯基醚, 2-氯乙基乙烯基醚, 1-甲氧基乙基乙烯基醚, 1-苄氧基乙基乙烯基醚等; 和异丙烯基醚类例如异丙烯基甲基醚, 异丙烯基乙基醚等。

优选的环状乙烯基醚类的例子包括3,4-二氢-2H-吡喃等, 和优选的二乙烯基醚类的例子包括丁二醇-1,4-二乙烯基醚, 乙二醇二乙烯基醚, 三甘醇二乙烯基醚等。

这些乙烯基醚化合物可以单独或以其混合物的形式使用。相对于具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物的酚羟基或羧基基团, 优选使用0.1~0.7摩尔当量比例的乙烯基醚化合物。

优选用于本发明中的二碳酸二烷基酯的例子包括二碳酸二叔丁酯。如同乙烯基醚化合物一样, 相对于具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物的酚羟基或羧基基团, 优选使用的二碳酸二烷基酯的量是0.1~0.7摩尔当量。

在本发明中, 为了保护在前面(1)中所描述的单一碱溶性聚合物可以同时使用至少一种乙烯基醚化合物和至少一种二碳酸二烷基酯。

(3) 低分子多羟基芳族化合物

具有3个或更多个酚羟基基团的低分子多羟基芳族化合物可以通过与二乙烯基醚化合物的反应提高多羟基苯乙烯的交联度。例如, 就用三羟基苯乙烷表示的具有3个或更多个酚羟基基团的低分子多酚而论, 通过二乙烯基醚化合物和三羟基苯乙烷的反应产物可以将3分子

的多羟基苯乙烯交联，而通过1分子的二乙烯基醚化合物可以将2分子的多羟基苯乙烯交联。这种交联度的增加使抗蚀剂对照物得到改进，因此改进了抗蚀剂的性能。此外三羟基苯乙烷自身可以作为溶解促进剂以进一步改进对照物。具有3个或更多个酚羟基基团的单核的三羟基苯类，多核的酚类等证明了同样的结果。

(4)反应酸催化剂

如果将合成的抗蚀剂材料作为例如用KrF 准分子激光器辐射线曝光的抗蚀剂组合物中的一个成份，优选使用的催化剂在248nm 即KrF 准分子激光器的曝光波长没有吸收。因此，当使用酸作为反应催化剂时，优选的酸没有苯环。在本发明中作为反应催化剂所使用的酸的例子包括无机酸类例如盐酸、硫酸等，有机磺酸类例如甲磺酸，樟脑磺酸等或卤代碳酸例如三氟乙酸和三氯乙酸等。相对于具有酚羟基或羧基基团的聚合物的酚羟基或羧基基团，使用的酸量优选是0.1~10毫摩尔当量。

在乙酸丙二醇单甲基醚酯中以其溶液的形式使用(+/-)樟脑磺酸作为反应催化剂的情况下，如果将所述的溶液加热或长时间储藏，乙酸丙二醇单甲基醚酯水解产生丙二醇单甲基醚(PGME)，由此反应被显著地抑制。因此，仅在使用前制备(+/-)樟脑磺酸的乙酸丙二醇单甲基醚酯溶液。

(5)反应碱催化剂和(6)反应阻聚剂

当使用一种二碳酸二烷基酯作为与具有酚羟基或羧基的碱溶性聚合物反应的化合物时，使用碱作为反应催化剂，而当使用一种乙烯基醚化合物作为与具有酚羟基或羧基的碱溶性聚合物反应的化合物时，使用碱作为反应阻聚剂。作为碱，优选使用光可分解或不可分解的普通碱类和在化学增益抗蚀剂中用常规添加剂的碱类。这些碱类的例子包括氨；有机胺类如三乙胺，二环己基甲胺等；以氢氧化四甲基铵

(TMAH)为代表的氢氧化铵类，以氢氧化三苯铊为代表的氢氧化铊类，以氢氧化二苯碘铊为代表的氢氧化碘铊类和这些氢氧化铊类的共轭盐类例如三苯铊乙酸盐，三苯铊苄酸盐，三苯铊樟脑酸盐等。当制成抗蚀剂组合物时，优选这些反应碱催化剂和反应阻聚剂对抗蚀剂感光性没有影响，和特别优选光学可分解碱类。当在抗蚀剂组合物中存在胺时，必需注意由此感光性被降低了。此外，不优选无机碱类是由于许多无机碱含有污染基质例如硅薄膜等的金属离子。按照用于制备本发明的抗蚀剂组合物的方法，既不分离也不提纯聚合物，可以消除在聚合物的分离和提纯步骤中引起聚合物不稳定的主要原因。如果使用碱作为反应阻聚剂，进一步改进了聚合物的稳定性，和甚至就具有醛缩醇作为保护基的聚合物来说，已经证实在室温它的稳定性为2个月或更长。

在如上描述的本发明中，通过使用碱使酸催化剂失去活性的步骤是一个重要的步骤。即，将反应完成后，加入碱例如三苯铊乙酸盐或类似物，由此中和酸催化剂和使之失去活性以停止反应，因此得到具有储藏稳定性的聚合物溶液。理论上，相对于酸加入的等当量碱足够使酸失去活性，但是因为通过加入约10%的过量碱可以使储藏稳定性进一步得到保证，所以优选相对于1当量的酸加入约1.1当量的碱。为了确定用于制备抗蚀剂所加入的其它碱(作为添加剂)的量，也应该考虑这些过量的碱。

(7)溶剂

用于合成抗蚀剂材料的溶剂是一种可以溶解含有酚羟基或羧基的碱溶性聚合物，乙烯基醚化合物，二碳酸二烷基酯，反应催化剂，反应阻聚剂和接着形成的抗蚀剂材料的溶剂，并且该溶剂不抑制反应。在本发明中，由于在反应停止后将光敏酸发生剂和其它用于形成抗蚀剂组合物所必需的添加剂加入到反应溶液中，所以必需使用能溶解这

些添加剂的溶剂。由于将得到的抗蚀剂组合物涂敷到基质例如薄膜等上以形成抗蚀剂膜，所以溶剂应是一种给抗蚀剂组合物赋予良好应用性能的溶剂。主要是由于抑制反应，不优选含有一OH基团或酮基基团的溶剂。

溶剂的例子包括乙酸乙二醇醚酯类例如乙酸乙二醇单乙基醚酯和乙酸丙二醇单甲基醚酯(PGMEA)和酯类如乙基-3-乙氧基丙酸酯，甲基-3-甲氧基丙酸酯，其中优选乙酸丙二醇单甲基醚酯。可以将这些溶剂单独使用或以它们的混合物的形式使用。

(8)反应条件

具有酚羟基或羧基基团的碱溶性聚合物与乙烯基醚化合物或二碳酸二烷基酯的反应条件可以与现有技术中的条件相同，并且在与现有技术相同的条件下进行反应。在该反应中如果在反应体系中存在水，那么乙烯基醚分解成醛和醇，用乙烯基醚化合物的保护度变得低于设定值。由于聚合程度的降低严重影响在展开剂中的抗蚀膜厚度损耗，优选在反应体系中减少含水量。也就是，与常规的反应相比在反应体系中控制含水量尽可能的低，保护度可以在一定的窄范围内，以极大地降低保护度的变化。因此，在反应前用卡尔费休方法测量反应溶液的含水量以确保含水量在例如500~700 ppm的范围内。例如，如果含水量大于700 ppm，应该注意保护度在设定值范围内，例如通过增加一定量的所需乙烯基醚化合物来实现。反应温度和反应时间例如分别是25℃和6小时，但是如果保护基团是缩酮，则分别是例如0℃和2小时。

如果不但用乙烯基醚化合物而且用二碳酸二烷基酯保护单个碱溶性聚合物，那么通常在酸催化剂的存在下使聚合物与乙烯基醚进行保护反应，和然后在碱催化剂的存在下使聚合物与二碳酸二烷基酯进行保护反应。

抗蚀剂组合物的制备

通过往按照上述方法制备的抗蚀材料溶液中直接加入一种在光化辐射线辐照下能产生酸的产生光敏酸化合物(光敏酸发生剂), 如有必要, 加入一种碱和用于改进如光学或机械性能、成膜性、对基质的粘合力等特性的添加剂, 而不需要分离和提纯抗蚀剂材料制备抗蚀剂组合物, 也可以任意选择溶液形式。如果需要, 可以通过加入溶剂调节组合物的粘度。在制备抗蚀剂组合物中所用的溶剂不限于合成抗蚀剂材料过程中已用的溶剂类型, 可以使用在制备抗蚀剂组合物中常用的任何溶剂。此外, 还可以使用通常用于化学增益抗蚀剂的任何产生光敏酸化合物和其它添加剂。相对于溶剂, 在抗蚀剂组合物中优选总的固含量是10~50重量%, 优选15~25重量%。

下文更详细说明在本发明的抗蚀剂组合物中所使用的光敏酸发生剂(9), 碱(10)和添加剂(11)。

(9)光敏酸发生剂

可以使用通过光化辐射照射使抗蚀剂曝光产生酸的任何化合物。优选下面说明的光敏酸发生剂, 但是这些光敏酸发生剂是为了达到示范性的目的, 能用于本发明的抗蚀剂组合物的光敏酸发生剂不限于下面这些:

- (a) 二磺酰重氮甲烷如二(异丙基磺酰)重氮甲烷;
- (b) 二磺酰甲烷如甲基磺酰基对甲苯磺酰基甲烷;
- (c) 磺酰基羰基重氮甲烷如环己基磺酰基环己基羰基重氮甲烷;
- (d) 磺酰基羰基链烃类如2-甲基-2-(4-甲基苯基磺酰基)苯基·乙基酮;
- (e) 硝基苄基磺酸酯类如2-硝基苄基对甲苯磺酸酯;
- (f) 烷基和芳基磺酸酯类如1,2,3-三羟基苯三甲烷磺酸酯;
- (g) 安息香磺酸酯如安息香甲苯磺酸酯;
- (h) N-磺酰氧酰亚胺类如N-(三氟甲基磺酰氧)邻苯二甲酰亚胺;

- (i) 吡啶酮类如(4-氟苯磺酰氧)-3,4,6-三甲基-2-吡啶酮;
- (j) 磺酸酯类如2,2,2-三氟-1-三氟甲基-1-(3-乙烯基苯基)-乙基-4-氟苯磺酸酯; 和
- (k) 镧盐类如三苯铈甲烷磺酸盐和二苯基碘镧三氟甲烷磺酸盐。

这些化合物可以单独或以其混合物的形式使用。另外, 虽然根据包括合成抗蚀剂原料的化学特性和物理特性、量子产额和光敏酸发生剂的吸收参数的各种因素有各种变化, 但是通常所使用的光敏酸发生剂是0.1~10.0重量%, 优选0.5~5.0重量%(相对于合成的抗蚀剂材料), 以获得满足平版印刷的最佳性能, 如高分辨率, 深源浓度(depth)和稳定性。

(10)碱

可适用的碱包括光敏碱或对辐射不敏感的常规碱。这些碱不是抗蚀剂配方所必需的, 但是由于加入这些碱, 即使在延迟处理的情况下也可以防止图案性能变坏, 所以优选加入这些碱。另外, 加入这些碱还可以改进清晰对比度。

在适用的光敏碱化合物中, 特别优选的例子包括例如氢氧化三苯铈, 三苯铈乙酸盐, 三苯铈酚盐, 氢氧化三-(4-甲基苯)铈, 氢氧化三-(4-甲基苯)铈乙酸盐, 氢氧化三-(4-甲基苯)铈酚盐, 氢氧化二苯碘镧, 二苯碘镧乙酸盐, 二苯碘镧酚盐, 氢氧化二-(4-叔丁基苯)碘镧, 二-(4-叔丁基苯)碘镧乙酸盐, 二苯碘镧酚盐等。

此外, 对辐射不敏感的碱化合物包括例如(a)铵盐如氢氧化四甲基铵, 氢氧化四丁基铵等, (b)胺类如正己基胺, 十二烷基胺, 苯胺, 二甲基苯胺, 二苯基胺, 三苯基胺, 重氮二环辛烷, 重氮二环十一烷等, 和(c)碱性杂环化合物如3-苯基吡啶, 4-苯基吡啶, 二甲基吡啶和2,6-二-叔丁基吡啶。

这些碱化合物可以单独或以其混合物的形式使用。按照产生光敏

酸化合物的量和光敏酸发生剂产生光敏酸的能力决定所加入碱化合物的量。通常相对于产生光敏酸化合物的量所使用的碱化合物的比例是10~110 mol%，优选25~95 mol%。

(11)其它添加剂

其它添加剂包括公知的添加剂如光吸收剂，染料，有机羧酸，均化剂，稳定剂，低分子化合物，增塑剂等以改进抗蚀剂组合物或抗蚀剂膜的光学性和机械性，成膜性等，或改进对基质的粘合性。

形成抗蚀图像

将用本发明的方法生产的抗蚀剂组合物用于形成抗蚀图像，用现有技术已知的方法形成抗蚀图像。也就是，将用本发明的方法制备的抗蚀剂组合物直接或在调节其粘度后涂敷到常规基质如(晶)片上，然后预烘烤，用辐射曝光，如果需要的话，使之进行曝光后烘烤，接着用碱性显影剂显影，如23.8重量%的含水氢氧化四甲基铵(TMAH)以形成抗蚀图像。

附图的简单说明

图1说明用凝胶渗透色谱(GPC)测定实施例1所得到反应产物的结果。

图2说明在扫描电镜下观察到的用实施例1中的光致抗蚀剂组合物形成的抗蚀图像的形状。

图3说明用凝胶渗透色谱(GPC)测定对比实施例1所得到反应产物的结果。

图4说明用凝胶渗透色谱(GPC)测定实施例3所得到反应产物的结果。

图5说明用凝胶渗透色谱(GPC)测定实施例4所得到反应产物的结果。

完成本发明的最好方式

下文将参照实施例更详细地说明本发明，但是不限制本发明的保护范围。

实施例1

聚{对-[1-(2-氯乙氧基)乙氧基]苯乙烯-对羟基苯乙烯}的制备1

在100°C干燥箱中加热3升圆底烧瓶，用干燥的氮气对其进行干燥并回到室温，往烧瓶中加入已经加热并干燥(在0.1mmHg，75°C处理2天或几天，并通过通入干燥的氮气回到1大气压)的400g多羟基苯乙烯(PHS15E01，数均分子量是8,000由Hoechst Celanese Co.生产)。往其中加入2500g乙酸丙二醇单甲基醚酯(PGMEA)后，为了除湿用氮气吹洗各成份，并在25°C用磁力搅拌器搅拌溶解混合物。溶解过程需要约30分钟。在该步骤中，用卡尔费休方法测量溶液的含水量以确保含水量在500~700ppm之间。然后，立刻往该溶液中加入112.6g 2-氯乙基乙烯基醚(相对于多羟基苯乙烯的羟基0.317当量)。然后，在室温将0.774g(+/-)樟脑磺酸(酐)溶于20g PGMEA中并立即加入到上述溶液中。于25°C，在封闭体系反应6小时。反应体系为了防止湿气，通过连接干燥氮气管线等调节压力，以使内压>外压。通过立即加入33.3g在PGMEA中的0.1mmol/g三苯基铊乙酸盐(TPSA)溶液(相对于樟脑磺酸是1当量)中止反应。由于在该步骤中加入TPSA溶液，反应溶液变得不透明以逐渐形成针状结晶，约1小时后，针状结晶溶解。得到的溶液含有约16.27重量%聚{对-[1-(2-氯乙氧基)乙氧基]苯乙烯-对羟基苯乙烯}。在下列条件下用凝胶渗透色谱(GPC)测定所得到的聚合物的数均分子量是约14,000(参见图1)。

GPC测量条件(在下面所述的所有测试中使用相同的条件)

色谱柱： 2×PLge 15µm MIXED-C

样品浓度： 0.1%(w/v)，条件是在注射前通过0.2µm过滤器过滤样品。

注射体积: 100 μ L

流动相: THF (不加入稳定剂)

流速: 0.6ml/min

测量温度: 40 $^{\circ}$ C

检测器: UV(λ =254nm)

用聚苯乙烯作标准测量分子量。

此外, 通过用热重分析法(TGA)测量确认除了部分2-氯乙基乙烯基醚与反应体系中的痕量水反应被分解外, 多羟基苯乙烯和2-氯乙基乙烯基醚几乎等当量反应。

制备光致抗蚀剂组合物

往30g用上述方法所制备的溶液中加入0.063g三苯基铊三氟甲烷磺酸(ZK 9302;由Dainippon Pharmaceutical Co.,Ltd.生产)(酸发生剂), 0.918g在PGMEA中的0.1mmol/g三苯基铊乙酸盐(TPSA)溶液, 0.153g 0.2%的Megafuck 溶液(商标, 一种改进旋转涂敷抗蚀剂的基质亲合力和成膜性的试剂), 用PGMEA调节固含量为15.5%以得到光致抗蚀剂溶液。

形成抗蚀图像

将上述光致抗蚀剂旋转涂敷到半导体基质等上, 并在110 $^{\circ}$ C的热板上预烘烤60秒以形成具有厚度0.750 μ m的光致抗蚀剂膜。通过用KrF 准分子激光器辐射线(248.4 nm)的光致抗蚀剂膜选择性地辐射光致抗蚀剂膜, 使之在70 $^{\circ}$ C的热板上曝光后烘烤90秒, 并在碱性显影剂(23.8重量%的含水氢氧化四甲基铵(TMAH))中显影60秒, 由此得到具有0.2 μ m或更低的线和分布分辨率(line and space resolution)的正像(图2)。该光致抗蚀剂的性能相当于用常规方法得到的聚合物制成的光致抗蚀剂的性能。

实施例2

聚{对-[1-(2-氯乙氧基)乙氧基]苯乙烯-对羟基苯乙烯}的制备2

按照实施例1重复相同的操作。但是，当中止反应时，用相当于1当量(十/一)樟脑磺酸的TMAH溶液代替33.3g在PGMEA中的0.1mmol/g三苯基铊乙酸盐(TPSA)溶液。所的溶液中含有约16.27重量%的聚{对-[1-(2-氯乙氧基)乙氧基]苯乙烯-对羟基苯乙烯}。按照与实施例1相同的方式用凝胶渗透色谱(GPC)测定所得到的聚合物的数均分子量是约14,000。按照与实施例1相同的方式用热重分析法(TGA)测量确认除了部分2-氯乙基乙烯基醚与反应体系中的痕量水反应被分解外，多羟基苯乙烯和2-氯乙基乙烯基醚几乎等当量反应。

在与实施例1相同的条件下，对按照实施例1相同方式用产品制备的光致抗蚀剂溶液曝光和显影，由此得到具有0.2 μ m或更低的线和分布分辨率的正像。该光致抗蚀剂的性能相当于用常规方法得到的聚合物制成的光致抗蚀剂的性能。

对比实施例1

制备聚{对-[1-(2-氯乙氧基)乙氧基]苯乙烯-对羟基苯乙烯}(分离和纯化聚合物的常规方法)

在100 $^{\circ}$ C干燥箱中加热10升圆底烧瓶，用干燥的氮气对其进行干燥并回到室温，往烧瓶中加入已经加热并干燥(在0.1mmHg, 75 $^{\circ}$ C处理2天或几天，并通过通入干燥的氮气回到1大气压)的1.6Kg多羟基苯乙烯(PHS15E01)。往其中加入8升四氢呋喃(酞)后，为了除湿用氮气吹洗各成份，并在25 $^{\circ}$ C用磁力搅拌器搅拌溶解混合物。然后，立刻往多羟基苯乙烯溶液中加入447.3g 2-氯乙基乙烯基醚，然后，在室温将2.4g对-甲苯磺酸溶于30g四氢呋喃(酞)中并立即加入到上述溶液中。于25 $^{\circ}$ C，在封闭体系反应6小时。立即往反应溶液中加入TMAH水溶液中止反应，其中TMAH溶液是用30ml水稀释4.6ml 25%含水TMAH溶液(相对于对-甲苯磺酸是1当量)制成的。在剧烈搅

拌的条件下，用1小时将240升10%含水甲醇滴加到得到的溶液中以沉淀聚合物。用30升水洗涤得到的聚合物3次，然后用捣碎器磨碎晶体，另外用30升水洗涤得到的聚合物3次，并在减压的条件下，于75°C对其进行干燥以得到约1.9Kg白色粉末。得到的聚{对-[1-(2-氯乙氧基)乙氧基]苯乙烯-对羟基苯乙烯}的数均分子量是约15,000(用GPC测定，参见图3)，保护度是约19.0%(重量，用TGA测量)。

制备光致抗蚀剂组合物

将3.1g用上述方法制备的聚合物溶于16.2g PGMEA，按照与实施例1相同的比例往其中加入三苯基铊三氟甲烷磺酸，三苯基铊乙酸盐，Megafuck以得到固含量为17.0重量%的光致抗蚀剂溶液。

形成抗蚀图像

按照与实施例1相同的方式将上述制成的光致抗蚀剂用于形成抗蚀图像，由此得到具有0.2 μ m或更低的线和分布分辨率的正像。

实施例3

制备聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-对(四氢吡喃)苯乙烯-对-羟基苯乙烯]

在100°C干燥箱中加热300ml圆底烧瓶，用干燥的氮气对其进行干燥并回到室温，往烧瓶中加入已经加热并干燥(在0.1mmHg，75°C处理2天或几天，并通过通入干燥的氮气回到1大气压)的16g多羟基苯乙烯(PHS15E01)。往其中加入80g乙酸丙二醇单甲基醚酯(PGMEA)后，为了除湿用氮气吹洗各成份，并在25°C用磁力搅拌器搅拌溶解混合物。然后，立刻往多羟基苯乙烯溶液中加入4.33 g乙基乙烯基醚和1.0g 3,4-二氢-2H-吡喃。然后，在室温将0.0278g(+/-)樟脑磺酸(酐)溶于1.2g PGMEA中并立即加入到上述溶液中。于25°C，在封闭体系反应6小时。通过立即加入1.2g在PGMEA中的0.1mmol/g三苯基铊乙酸盐(TPSA)溶液(相对于(+/-)樟脑磺酸是1

当量)中止反应。由于在该步骤中加入TPSA 溶液, 反应溶液变得不透明以逐渐形成针状结晶, 约1小时后, 针状结晶溶解。得到的溶液含有约20.63重量%聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-对(四氢吡喃)苯乙烯-对-羟基苯乙烯]。按照与实施例1相同的方式用凝胶渗透色谱(GPC)测定所得到的聚合物的数均分子量是约15,000(参见图4)。

在与实施例1相同的条件下, 对用产品制备的光致抗蚀剂溶液曝光和显影, 由此得到类似于实施例1中得到的具有0.2 μm 或更低的线和分布分辨率的正像。通过热重分析法(TGA)测量确认除了部分乙基乙烯基醚和3,4-二氢-2H-吡喃与反应体系中的痕量水反应被分解外, 乙基乙烯基醚和3,4-二氢-2H-吡喃与多羟基苯乙烯几乎等当量反应。

实施例4

制备用三甘醇二乙烯基醚交联的聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-对-羟基苯乙烯]和使用其作为抗蚀剂材料

在100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中加热300ml圆底烧瓶, 用干燥的氮气对其进行干燥并回到室温, 往烧瓶中加入已经加热并干燥(在0.1mmHg, 75 $^{\circ}\text{C}$ 处理2天或几天, 并通过通入干燥的氮气回到1大气压)的16g多羟基苯乙烯(VP 2500, 数均分子量 $M_n=3000$, 由Nippon Soda Co. Ltd. 生产), 另外往其中加入80g乙酸丙二醇单甲基醚酯(PGMEA), 为了除湿用氮气吹洗各成份, 并在25 $^{\circ}\text{C}$ 用磁力搅拌器搅拌溶解混合物。然后, 立刻往多羟基苯乙烯溶液中加入4.33 g乙基乙烯基醚和0.87g三甘醇二乙烯基醚。然后, 在室温将0.0278g(+/-)樟脑磺酸(酐)溶于1.2g PGMEA中并立即加入到上述溶液中。于25 $^{\circ}\text{C}$, 在封闭体系反应6小时。通过立即加入1.2g 在PGMEA中的0.1mmol/g三苯基铈乙酸盐(TPSA)溶液(相对于(+/-)樟脑磺酸是1当量)中止反应。由于在该步骤中加入TPSA 溶液, 反应溶液变得不透明以逐渐形成针状结晶, 约1小时后, 针状结晶溶解。得到的溶液含有约20.46重量%

聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-对-羟基苯乙烯]，用三甘醇二乙氧基醚对其进行交联。用凝胶渗透色谱(GPC)测定所得到的聚合物的数均分子量是约4,700(参见图5)。通过热重分析法(TGA)测量确认除了部分乙基乙氧基醚和三甘醇二乙氧基醚与反应体系中的痕量水反应被分解外，乙基乙氧基醚和三甘醇二乙氧基醚与多羟基苯乙烯几乎等当量反应。

在与实施例1相同的条件下，对按照实施例1相同方式用产品制备的光致抗蚀剂溶液曝光和显影，由此得到具有0.2 μm 或更低的线和分布分辨率的正像。没有按照本方法实施例3和4中所说明的两种或几种乙氧基醚化合物与多羟基苯乙烯类反应的现有技术，人们已经发现能改进抗蚀剂图像特性如对比度。

实施例5

制备聚[对-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯-对-羟基苯乙烯]和使用其作为抗蚀剂材料

在100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中加热300ml圆底烧瓶，用干燥的氮气对其进行干燥并回到室温，往烧瓶中加入已经加热并干燥(在0.1mmHg, 75 $^{\circ}\text{C}$ 处理2天或几天，并通过通入干燥的氮气回到1大气压)的16g多羟基苯乙烯(PHS15E01)。往其中加入80g乙酸丙二醇单甲基醚酯(PGMEA)后，为了除湿用氮气吹洗各成份，并在25 $^{\circ}\text{C}$ 用磁力搅拌器搅拌溶解混合物。然后，立刻往多羟基苯乙烯溶液中加入4.33 g异丙烯基甲基醚。然后，在室温将0.0278g(+/-)樟脑磺酸(酐)溶于1.2g PGMEA中并立即加入到上述溶液中。于0 $^{\circ}\text{C}$ ，在封闭体系反应2小时。通过立即加入1.2g在PGMEA中的0.1mmol/g三苯基铈乙酸盐(TPSA)溶液(相对于(+/-)樟脑磺酸是1当量)中止反应。由于在该步骤中加入TPSA溶液，反应溶液变得不透明以逐渐形成针状结晶，约1小时后，针状结晶溶解。得到的溶液含有约20.46重量%聚

[对-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯-对-羟基苯乙烯]。用凝胶渗透色谱(GPC)测定所得到的聚合物的数均分子量是约15,000。通过热重分析法(TGA)测量确认除了部分异丙烯基甲基醚与反应体系中的痕量水反应被分解外,多羟基苯乙烯与异丙烯基甲基醚几乎等当量反应。按照抗蚀剂特性的评估方法,与分离和纯化的聚合物相比即使不去掉或分解聚合物中的保护基聚合物也是极稳定的。

在与实施例1相同的条件下,对按照实施例1相同方式用产品制备的光致抗蚀剂溶液曝光和显影,由此得到具有0.20 μm 或更低的线和分布分辨率的正像。

实施例6

制备聚{对-[1-(2-氯乙氧基)乙氧基]苯乙烯-对羟基苯乙烯-苯乙烯}和使用其作为抗蚀剂材料

在100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中加热3升圆底烧瓶,用干燥的氮气对其进行干燥并恢复到室温,往烧瓶中加入已经加热并干燥(在0.1mmHg, 75 $^{\circ}\text{C}$ 处理2天或几天,并通过通入干燥的氮气恢复到1大气压)的400g聚(苯乙烯-对-羟基苯乙烯)(共聚反应比1:9,数均分子量是15,000,由Hoechst Celanese Co.生产)。往其中加入2500g乙酸丙二醇单甲基醚酯(PGMEA)后,为了除湿用氮气吹洗各成份,并在25 $^{\circ}\text{C}$ 用磁力搅拌器搅拌溶解混合物。溶解过程需要约30分钟。然后,立刻往聚(苯乙烯-对-羟基苯乙烯)溶液中加入101.3 g 2-氯乙基乙烯基醚,然后,在室温将0.774g(+/-)樟脑磺酸(酐)溶于20g PGMEA中并立即加入到上述溶液中。于25 $^{\circ}\text{C}$,在封闭体系反应6小时。通过立即往溶液中加入33.3g在PGMEA中的0.1mmol/g三苯基铊乙酸盐(TPSA)溶液(相对于(+/-)樟脑磺酸是1当量)中止反应。由于在该步骤中加入TPSA溶液,反应溶液变得不透明以逐渐形成针状结晶,约1小时

后，针状结晶溶解。得到的溶液含有约16.27重量%聚{对-[1-(2-氯乙氧基)乙氧基]苯乙烯-对羟基苯乙烯-苯乙烯}。用凝胶渗透色谱(GPC)测定所得到的聚合物的数均分子量是约15,000。通过热重分析法(TGA)测量确认除了部分2-氯乙基乙烯基醚与反应体系中的痕量水反应被分解外，聚[苯乙烯-对-羟基苯乙烯(1:9)]与2-氯乙基乙烯基醚几乎等当量反应。

在与实施例1相同的条件下，对按照实施例1相同方式用产品制备的光致抗蚀剂溶液曝光和显影，由此得到具有0.2 μm 或更低的线和分布分辨率的正像。

实施例7

制备聚{对-[1-(2-氯乙氧基)乙氧基]甲基丙烯酸酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸}和使用其作为抗蚀剂材料

在100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中加热3升圆底烧瓶，用干燥的氮气对其进行干燥并恢复到室温，往烧瓶中加入已经加热并干燥(在0.1mmHg，75 $^{\circ}\text{C}$ 处理2天或几天，并通过通入干燥的氮气恢复到1大气压)的400g聚(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸)(分子量是9000；酸值111KOH mg/g)。往其中加入2500g乙酸丙二醇单甲基醚酯(PGMEA)后，为了除湿用氮气吹洗各成份，并在25 $^{\circ}\text{C}$ 用磁力搅拌器搅拌溶解混合物。溶解过程需要约30分钟。然后，立刻往聚(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸)溶液中加入42.19g 2-氯乙基乙烯基醚，在室温将0.774g (十/一)樟脑磺酸(酐)溶于20g PGMEA中并立即加入到上述溶液中。于25 $^{\circ}\text{C}$ ，在封闭体系反应6小时。通过立即往反应溶液中加入33.3g在PGMEA中的0.1mmol/g三苯基铈乙酸盐(TPSA)溶液(相对于(十/一)樟脑磺酸是1当量)中止反应。由于在该步骤中加入TPSA溶液，

反应溶液变得不透明以逐渐形成针状结晶，约1小时后，针状结晶溶解。得到的溶液含有约16.27重量%聚{对-[1-(2-氯乙氧基)乙氧基]甲基丙烯酸酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸}。用凝胶渗透色谱(GPC)测定所得到的聚合物的数均分子量是约16,000。通过热重分析法(TGA)测量确认除了部分2-氯乙基乙烯基醚与反应体系中的痕量水反应被分解外，聚合物中的甲基丙烯酸与2-氯乙基乙烯基醚几乎等当量反应。

在与实施例1相同的条件下，对按照实施例1相同方式用产品制备的光致抗蚀剂溶液曝光和显影，由此得到具有0.2 μm 或更低的线和分布分辨率的正像。

实施例8

制备用聚[对-(叔-丁氧基羰基氧)苯乙烯-对-羟基苯乙烯]和使用其作为抗蚀剂材料

按照与实施例1相同的方式，往100ml圆底烧瓶中加入8g多羟基苯乙烯(VP 8000,数均分子量 $M_n=8000$,由Nippon Soda Co.Ltd.生产)。往烧瓶中加入40g乙酸丙二醇单甲基醚酯(PGMEA)后，按照与实施例1相同的方式为了除湿用氮气吹洗各成份，并在25 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌溶解混合物。然后将5.38g二碳酸二叔丁酯加入到该溶液中。接着将2.5g三乙胺(相对于二碳酸酯1当量)加入到该溶液中，在23 $^{\circ}\text{C}$ ，使混合物反应10小时。得到的溶液含有约20.10重量%聚[对-(叔-丁氧基羰基氧)苯乙烯-对-羟基苯乙烯]。

在与实施例1相同的条件下，对按照实施例1相同方式用产品制备的光致抗蚀剂溶液曝光和显影，由此得到良好的图像。所得光致抗蚀剂的灵敏度是39.5 mJ/cm^2 并且分辨率是0.25 μm 。

实施例9

制备用聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-对-(叔-丁氧基羰基氧)苯乙烯-对-羟基苯乙烯]和使用其作为抗蚀剂材料

按照与实施例1相同的方式，往100ml圆底烧瓶中加入8g多羟基苯乙烯(VP 8000)。往烧瓶中加入40g乙酸丙二醇单甲基醚酯(PGMEA)后，按照与实施例1相同的方式为了除湿用氮气吹洗各成份，并在25℃搅拌溶解混合物。然后将1.56g乙基乙烯基醚加入到该溶液中。接着将0.6g在PGMEA中的0.1mmol/g樟脑磺酸(CSA)加入到该溶液中，在25℃，使混合物反应6小时。通过加入0.6g在PGMEA中的0.1mmol/g三苯基铊乙酸盐(TPSA)中止反应。然后往其中加入0.98g三乙胺和2.11g二碳酸二叔丁酯，并在23℃反应10小时。得到的溶液含有约20.11重量%聚[对-(1-乙氧基乙氧基)-对-(叔-丁氧基羰基氧)苯乙烯-对-羟基苯乙烯]。

在与实施例1相同的条件下，对按照实施例1相同方式用产品制备的光致抗蚀剂溶液曝光和显影，由此得到良好的图像。所得光致抗蚀剂的灵敏度是38.0 mJ/cm²并且分辨率是0.19μm。

实施例10

制备用三甘醇二乙烯基醚交联的聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-对-(叔-丁氧基羰基氧)苯乙烯-对-羟基苯乙烯]和使用其作为抗蚀剂材料

按照与实施例1相同的方式，往100ml圆底烧瓶中加入8g多羟基苯乙烯(VP 8000)。往烧瓶中加入40g乙酸丙二醇单甲基醚酯(PGMEA)后，按照与实施例1相同的方式为了除湿用氮气吹洗各成份，并在25℃搅拌溶解混合物。然后将1.93g乙基乙烯基醚和0.16g

三甘醇二乙烯基醚加入到该溶液中。接着将0.6g在PGMEA中的0.1mmol/g樟脑磺酸(CSA)加入到上述溶液中,在25°C,使混合物反应6小时。然后,往其中加入1.2g在PGMEA中的0.1mmol/g三苯基膦乙酸盐(TPSA)和往该溶液中加入0.95g二碳酸二叔丁酯,并在23°C使混合物反应10小时。得到的溶液含有约19.97重量%用三甘醇二乙烯基醚交联的聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-对-(叔-丁氧基羰基氧)苯乙烯-对-羟基苯乙烯]。

在与实施例1相同的条件下,对按照实施例1相同方式用产品制备的光致抗蚀剂溶液曝光和显影,由此得到良好的图像。所得光致抗蚀剂的灵敏度是38.0 mJ/cm²并且分辨率是0.18μm。

实施例11

重复与实施例10相同的方法,不同的是用多羟基苯乙烯(VP 2500)代替多羟基苯乙烯(VP 8000),并且所用的三甘醇二乙烯基醚的量是0.52g。

所得光致抗蚀剂的灵敏度是36.0 mJ/cm²并且分辨率是0.18μm。

实施例12

重复与实施例10相同的方法,不同的是除了用乙基乙烯基醚和三甘醇二乙烯基醚外,还用0.082g三羟基苯基乙烷。

所得光致抗蚀剂的灵敏度是36.0 mJ/cm²并且分辨率是0.18μm。

实施例13

重复与实施例11相同的方法,不同的是除了用乙基乙烯基醚和三甘醇二乙烯基醚外,还用0.26g三羟基苯基乙烷。

所得光致抗蚀剂的灵敏度是32.0 mJ/cm²并且分辨率是0.18μm。

实施例14

制备聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-对-羟基苯乙烯-苯乙烯-叔丁基甲基丙烯酸酯]和使用其作为抗蚀剂材料

按照与实施例1相同的方式, 往100ml圆底烧瓶中加入8g聚(羟基苯乙烯-苯乙烯-叔丁基甲基丙烯酸酯(71:19:10))共聚物(Poly Tz, 数均分子量是12,100, 由Hoechst Celanese Co.生产)。往其中加入40g乙酸丙二醇单甲基醚酯(PGMEA)后, 按照与实施例1相同的方式为了除湿用氮气吹洗各成份, 并在25℃搅拌溶解混合物。然后将0.81g乙基乙烯基醚和0.6g在PGMEA中的0.1mmol/g樟脑磺酸(CSA)依次加入到上述溶液中, 在25℃, 使混合物反应6小时。然后, 通过加入0.6g在PGMEA中的0.1mmol/g三苯基铈乙酸盐(TPSA)中止反应。得到的溶液含有约17.62重量%聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-对-羟基苯乙烯-苯乙烯-叔丁基甲基丙烯酸酯]。

在与实施例1相同的条件下, 对按照实施例1相同方式用产品制备的光致抗蚀剂溶液曝光和显影, 由此得到良好的图像。所得光致抗蚀剂膜在显影剂中的厚度损失是3.3nm/min。所得光致抗蚀剂的灵敏度是39.5 mJ/cm²并且分辨率是0.19μm。

实施例15~17

重复与实施例14相同的方法, 不同的是用1.2g 2-氯乙基乙烯基醚(实施例15), 1.43g环己基乙烯基醚(实施例16)和0.67g乙二醇二乙烯基醚(实施例17)代替0.81g乙基乙烯基醚, 由此得到由用这3种乙烯基醚化合物保护的含有Poly Tz的聚合物。

按照实施例1相同方式对用产品制备的光致抗蚀剂溶液曝光和显影, 由此得到良好的图像。表1列出了在实施例15~17中除其起始原料以外的每种光致抗蚀剂组合物的各个性能。

表1

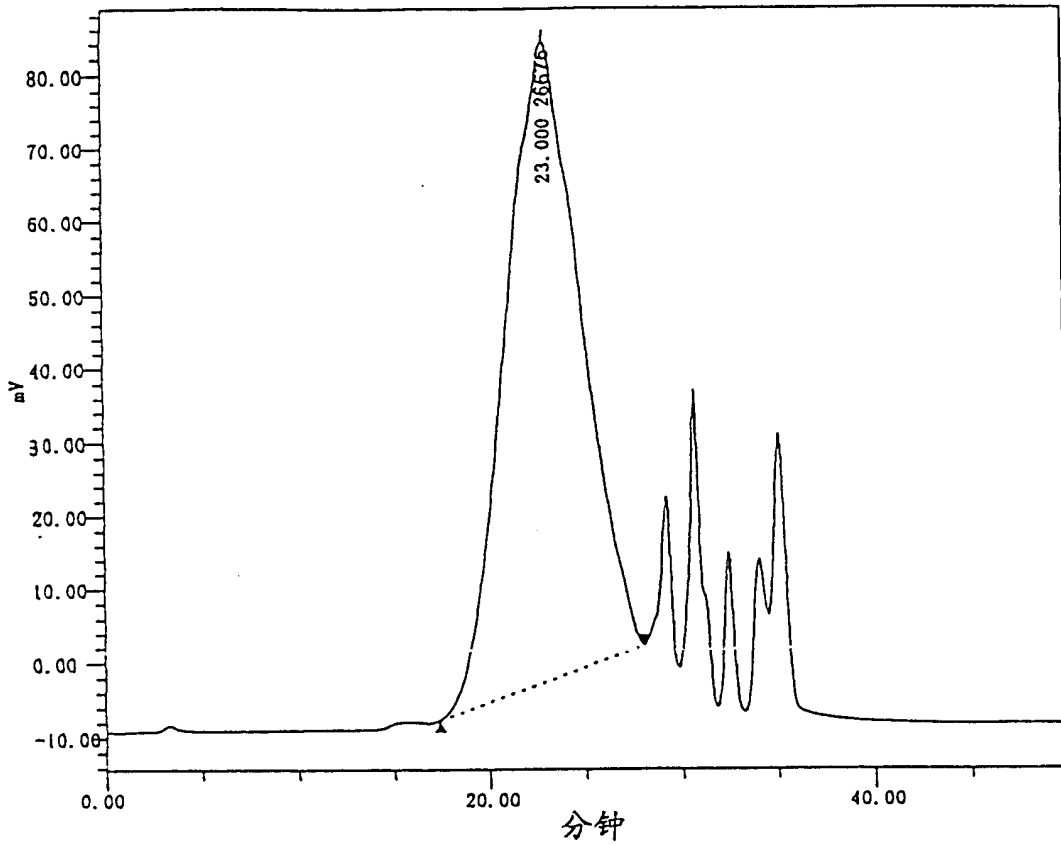
	实施例15	实施例16	实施例17
PolyTz	8g	8g	8g
PGMEA	40g	40g	40g
2-氯乙基乙烯基醚	1.2g		
环己基乙烯基醚		1.43g	
乙二醇二乙烯基醚			0.64g
CSA(0.1mmol/g)	0.6g	0.6g	0.6g
TPSA(0.1mmol/g)	0.6g	0.6g	0.6g
在显影剂中的厚度损失 (nm/min)	11.58	13.71	22.06
灵敏度(mJ/cm ²)	48.0	42.0	50.0
分辨率(μm)	0.18	0.19	0.18

发明效果

用本发明的制备抗蚀剂材料的方法合成的聚合物材料作为抗蚀剂组合物的光敏材料，而不需要从反应溶液中分离和纯化。因此，与现有的生产方法相比，可以以较低的成本制备抗蚀剂组合物而不需要任何复杂工艺并且时间短。此外，在生产的大量聚合物中保护度没有变化；另外，在分离和纯化步骤中不稳定的聚合物也可以作为抗蚀剂材料使用；不需要在现有技术中为了分离和纯化聚合物所需要的大量溶剂和水，所以不会产生由废有机溶剂和废水引起的环境破坏。因此，本发明可以高效、低成本而不污染环境地生产基本满足在半导体工业等领域形成极精细的图像的抗蚀剂组合物，由此对工业作出重大贡献。

工业适用性

如上所述，本发明的抗蚀剂组合物用于在半导体工业等领域形成极精细的图像，并且按照本发明制备抗蚀剂组合物的方法，可以高效、低成本而不污染环境地生产这些抗蚀剂组合物。



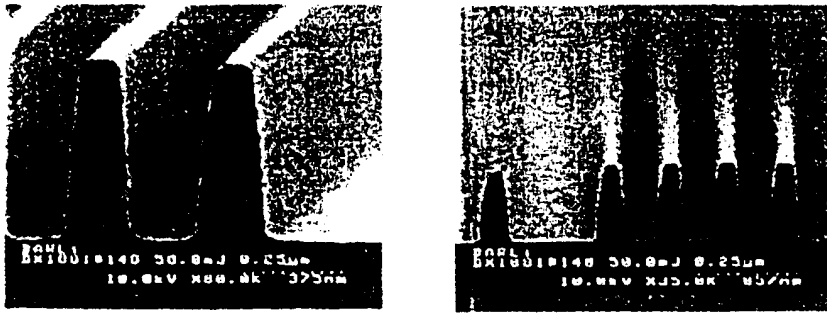
GPC结果

#	名称	保留时间 (分钟)	面积 (%)	Mn	MP	Mw	Mz
1		23.000	100.00	13626	26676	48235	132397

#	Mz+1	Mz+1/Mw	Mz/Mw	分散度
1	251673	5.217587	2.744815	3.539893

图1

0.25 μ m



0.20 μ m

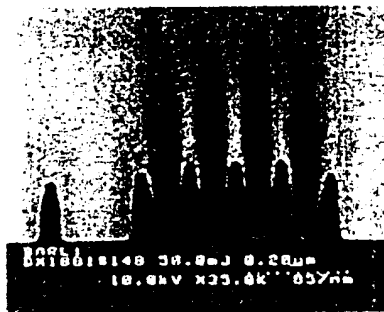
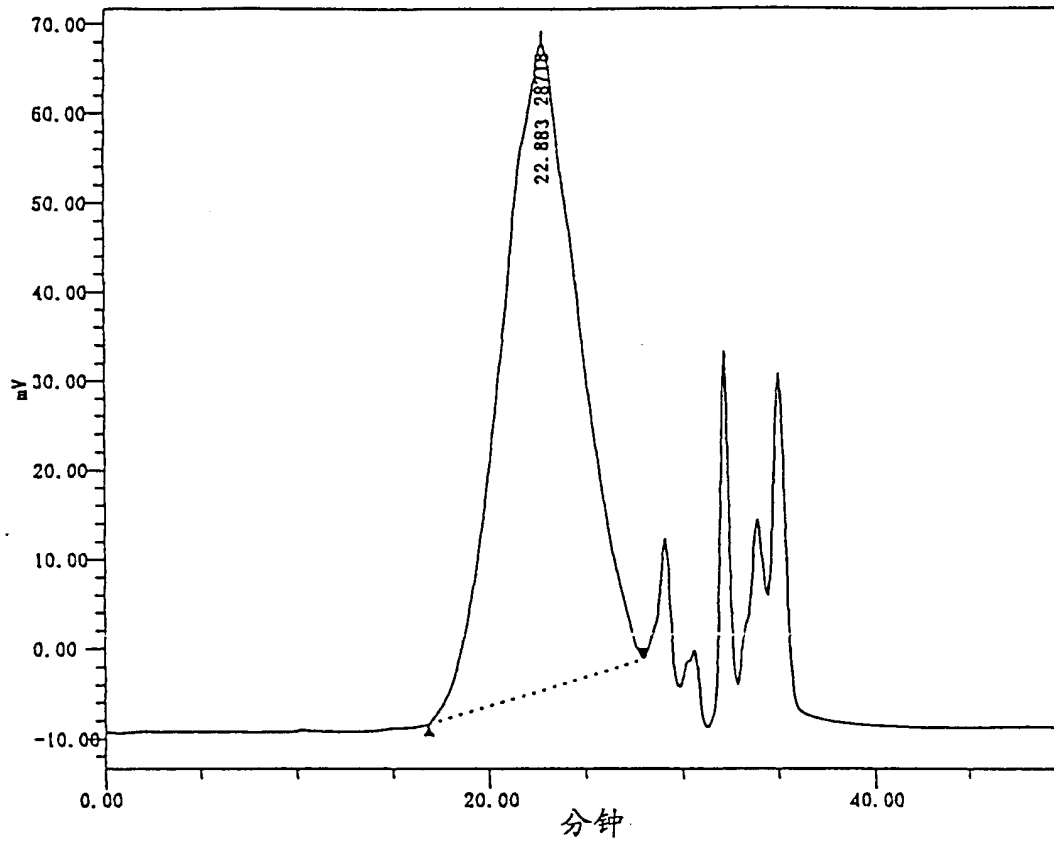


图2

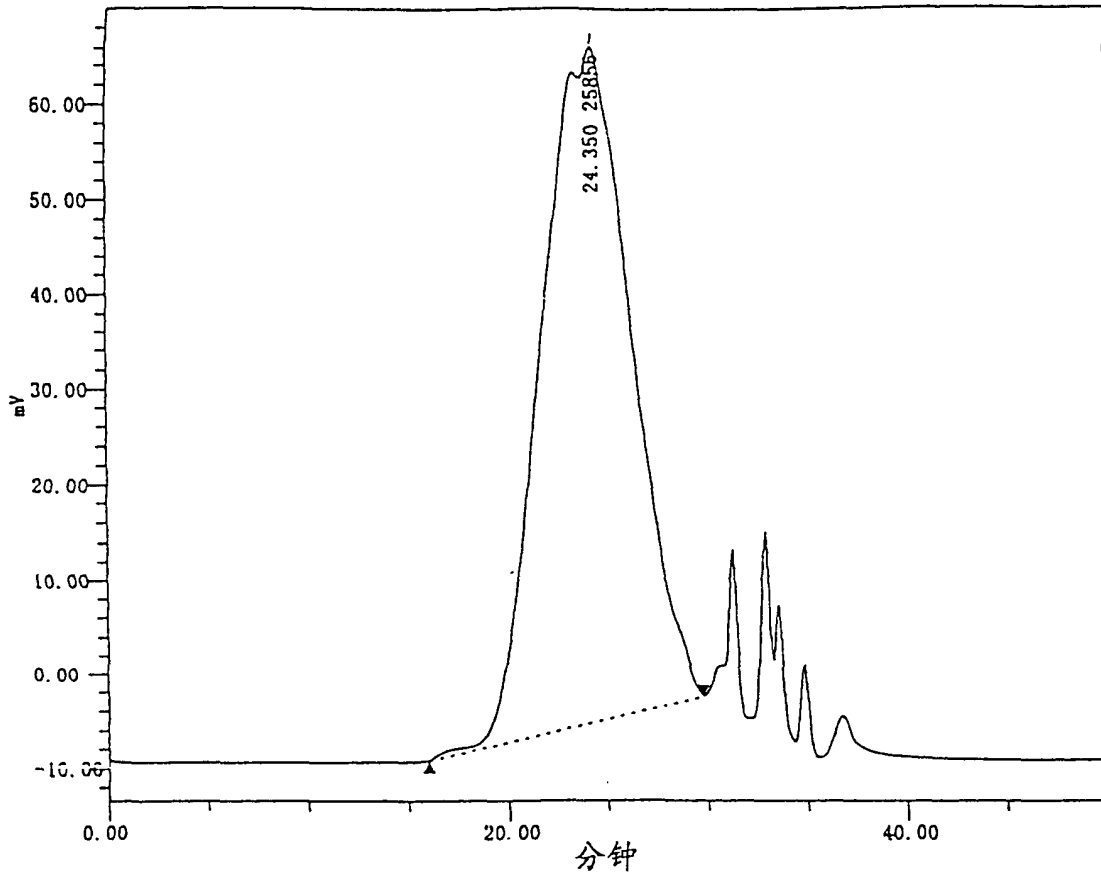


GPC结果

#	名称	保留时间 (分钟)	面积 (%)	Mn	MP	Mw	Mz
1		22.883	100.00	15065	28718	60824	195687

#	Mz+1	Mz+1/Mw	Mz/Mw	分散度
1	403767	6.638282	3.217266	4.037568

图 3

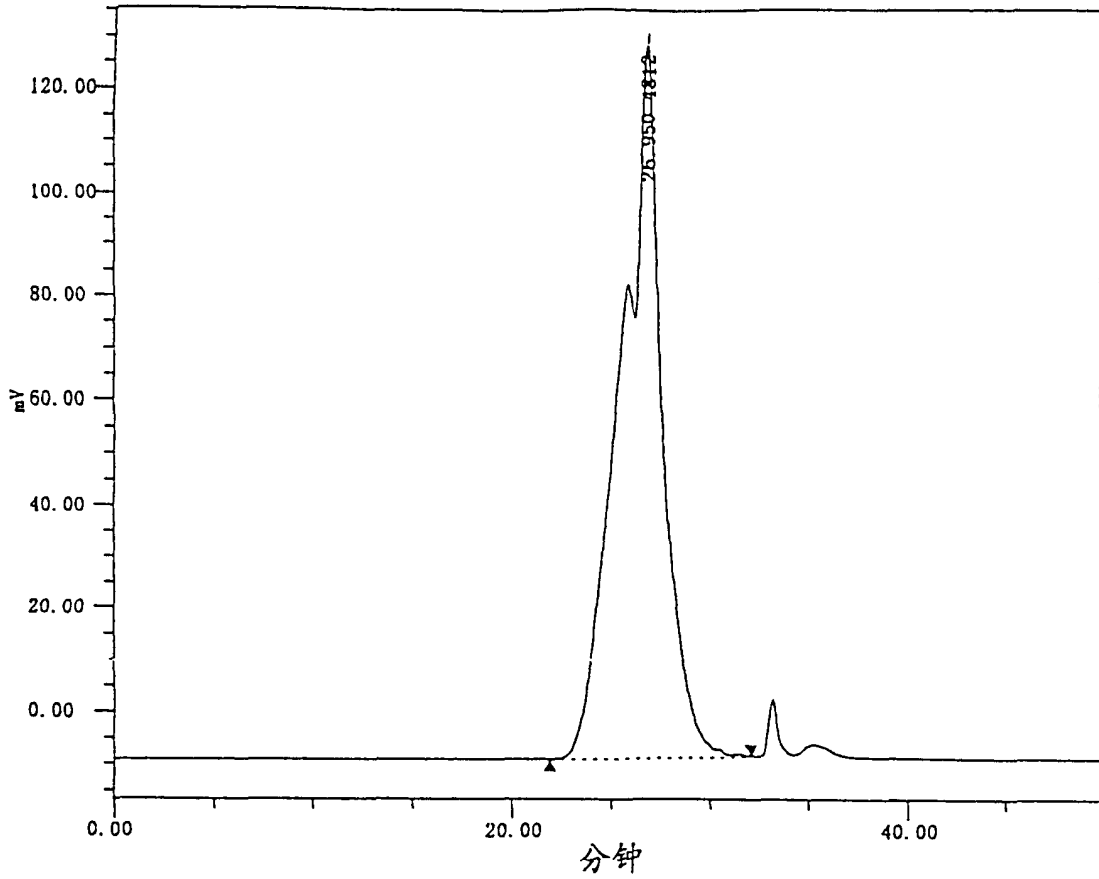


GPC结果

#	名称	保留时间 (分钟)	面积 (%)	Mn	MP	Mw	Mz
1		24.350	100.00	15078	25856	67880	647051

#	Mz+1	Mz+1/Mw	Mz/Mw	分散度
1	3396998	50.043996	9.532241	4.501997

图4



GPC结果

#	名称	保留时间 (分钟)	面积 (%)	Mn	MP	Mw	Mz
1		26.950	100.00	4699	4812	8460	14207

#	Mz+1	Mz+1/Mw	Mz/Mw	分散度
1	21385	2.527610	1.679192	1.800381

图5