

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/039 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02824118.5

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1310091C

[22] 申请日 2002.11.29 [21] 申请号 02824118.5

[30] 优先权

[32] 2001.12.3 [33] JP [31] 369339/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/012525 2002.11.29

[87] 国际公布 WO2003/048862 日 2003.6.12

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.1

[73] 专利权人 东京应化工业株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 岩井武 久保田尚孝 藤村悟史

羽田英夫

[56] 参考文献

JP2001-240625A 2001.9.4

JP2001-131232A 2001.5.15

JP2001-48933A 2001.2.20

JP2001-109154A 2001.4.20

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 王旭

权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

正型光刻胶组合物及光刻胶图案形成方法

[57] 摘要

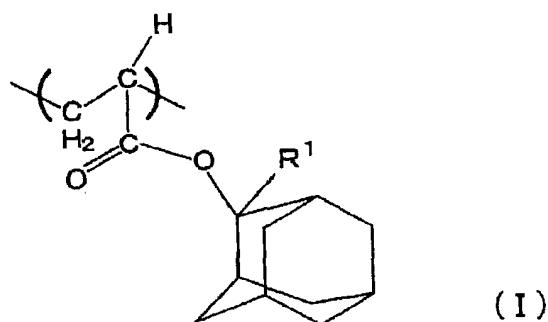
本发明提供一种正型光刻胶组合物，其包含：

(A) 一种在主链中含有仅衍生自丙烯酸酯的单元的树脂组分，对于该树脂组分，其在碱中的溶解度在酸的作用下增大，和 (B) 一种通过曝光生成酸的酸生成剂组分，(C) 一种有机溶剂组分，其中所述的树脂组分 (A) 是一种共聚物，所述共聚物包含 (a1) 一种衍生自丙烯酸酯的结构单元，其包含一种比 2-甲基-2-金刚烷基更容易消除的多环溶解抑制基团作为侧链上的可酸离解的溶解抑制基团，(a2) 一种衍生自丙烯酸酯的结构单元，其在侧链中包含一种含内酯的多环基团，和 (a3) 一种衍生自丙烯酸酯的结构单元，其在侧链中包含一种含羟基的多环基团；以及使用这种组合的光刻胶图案形成方法。

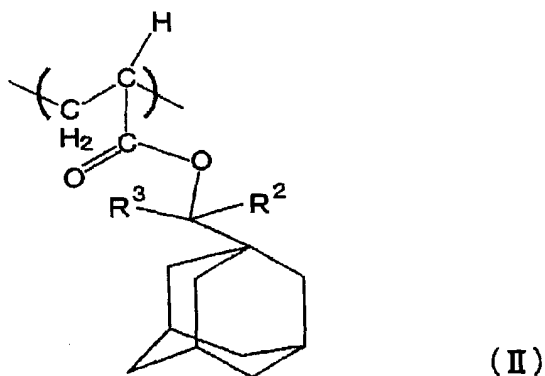
1. 一种正型光刻胶组合物，其包含：(A)一种在主链中含有仅衍生自丙烯酸酯的单元的树脂组分，对于该树脂组分，其在碱中的溶解度在酸的作用下增大，(B)一种通过曝光生成酸的酸生成剂组分，和(C)一种有机溶剂组分，

其中所述的树脂组分(A)是一种共聚物，所述共聚物包含(a1) 一种衍生自丙烯酸酯的结构单元，其包含一种比2-甲基-2-金刚烷基更容易消除的多环溶解抑制基团作为可酸离解的溶解抑制基团，(a2) 一种衍生自丙烯酸酯的结构单元，其包含一种含内酯的降冰片烷基，和(a3) 一种衍生自丙烯酸酯的结构单元，其包含一种含羟基的多环基团，

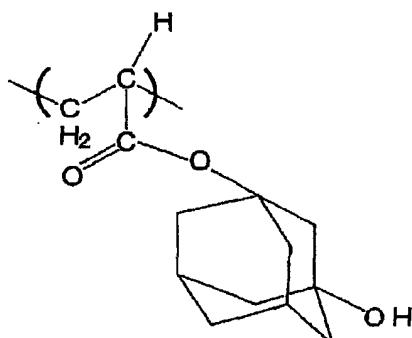
其中所述的结构单元(a1)是至少一个选自由下面所示的通式(I)和通式(II)组成的组的单元：



其中R¹表示具有2-5个碳原子的低级烷基，



其中 R^2 和 R^3 每个独立地表示1—5个碳原子的低级烷基，
所述结构单元(a3)由下面所示的化学式表示

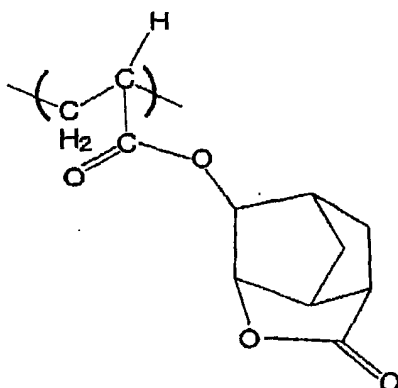


;

其中如果将所述的结构单元(a1)，所述的结构单元(a2)和所述的结构单元(a3)结合在一起的总和认定为100摩尔%，那么，所述的结构单元(a1)为30至60摩尔%，所述的结构单元(a2)为20至60摩尔%，和所述的结构单元(a3)为10至50摩尔%；

酸生成剂组分(B)的量在0.5—30质量份/100份质量的树脂组分(A)。

2. 根据权利要求1所述的正型光刻胶组合物，其中所述 R^1 是乙基。
3. 根据权利要求1所述的正型光刻胶组合物，其中 R^2 和 R^3 都是甲基。
4. 根据权利要求1所述的正型光刻胶组合物，其中所述的结构单元(a2)由下面所示的化学式表示



5. 根据权利要求1所述的正型光刻胶组合物，其中所述的酸生成剂组分(B)是一种具有氟化的烷基磺酸根离子作为阴离子的鎓盐。

- 6 根据权利要求1所述的正型光刻胶组合物，其中除了加入所述的树

脂组分(A)，所述的酸生成剂组分(B)和所述的有机溶剂(C)之外，还提供一种低级脂族仲或叔胺(D)，其用量相对于所述树脂组分(A)的量为0.01至0.2质量%。

7. 一种光刻胶图案形成方法，其包含下面的步骤：在基材上提供根据权利要求1至6任何一项所述的正型光刻胶组合物，于100至120°C下进行预烘烤，进行选择性地曝光，然后于90至110°C下进行曝光后烘烤，并且进行碱性显影。

正型光刻胶组合物及光刻胶图案形成方法

技术领域

本发明涉及一种正型光刻胶组合物及光刻胶图案形成方法，并且更具体而言，涉及一种化学放大型正型光刻胶组合物，其适于在使用不超过200 nm的波长，特别是使用ArF准分子激光器作为光源的方法中使用，以及使用这种组合物的光刻胶图案形成方法。

背景技术

直到最近，其中羟基用可酸离解的、溶解抑制基团保护的聚羟基苯乙烯或其衍生物，其显示对于KrF准分子激光(248 nm)具有高的透光度，被用作化学放大光刻胶的树脂组分。

但是，目前，半导体元件的微型化取得了更大的进步，并且正在极力地追求开发使用ArF准分子激光(193 nm)的工艺。

对于使用ArF准分子激光器作为光源的方法，包含苯环的树脂如聚羟基苯乙烯相对于ArF准分子激光(193 nm)具有不足够的透光度。

因而，为了解决此问题，下面的树脂引起相当多的兴趣，所述的树脂不包含苯环，但取而代之的是，在主链内包含衍生自结合金刚烷环的(甲基)丙烯酸酯的单元，并且已经提出了许多材料(日本专利(授权)公开号2881969，日本未审查专利申请，第一次公开号Hei 5-346668，日本未审查专利申请，第一次公开号Hei 7-234511，日本未审查专利申请，第一次公开号Hei 9-73173，日本未审查专利申请，第一次公开号Hei 9-90637，日本未审查专利申请，第一次公开号Hei 10-161313，日本未审查专利申请，第一次公开号Hei 10-319595和日本未审查专利申请，第一次公开号Hei 11-12326)。术语(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

在这些公开中，如可以从日本未审查专利申请，第一次公开号2001-131232和日本未审查专利申请，第一次公开号2001-142212中看出，

但对上述的现有技术而言是正确的，提出了包含在主链中衍生自(甲基)丙烯酸酯的单元，在丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之间没有任何区别，尽管在实施例中使用的是用甲基丙烯酸作为主链的材料，并且在实际应用中也在主链中含有甲基丙烯酸的材料。

此观察的原因在于，如在上述公开中所公开的，用常规丙烯酸作为主链的树脂(以下，简称为丙烯酸酯树脂)，比用甲基丙烯酸作为主链的树脂(以下，简称为甲基丙烯酸酯树脂)显示更低的T_g值。更具体而言，与在化学放大光刻胶组合物中用于蒸发溶剂和用于形成光刻胶薄膜，并且使用酸生成剂产生酸以消除可酸离解的、溶解抑制基团所需要的常规的120至140℃的预烘烤温度和120至130℃的PEB(曝光后烘烤)温度相比，该T_g值低得多，并且在这些方法中，或者即使在具有较低的温度要求，例如约20℃以下，不能形成光刻胶图案。

但是，近年来，由于不同蚀刻薄膜的开发，现在可以使用各种蚀刻气体，结果是，出现了新的问题，即在蚀刻后的光刻胶薄膜上出现表面粗糙。

表面粗糙不同于常规的耐干式蚀刻性，并且在使用光刻胶图案作为掩模的蚀刻薄膜中，作为在接触孔图案中的孔图案周围的变形出现，或作为在线和空间图案的线边缘粗糙度出现。线边缘粗糙度是指在线侧壁中的非均匀性凸凹不平。

此外，除了蚀刻后产生的表面粗糙度外，在显影后的光刻胶图案中也出现线边缘粗糙度。该显影后的线边缘粗糙度也作为在接触孔图案中的孔图案周围的变形出现，或作为在线和空间图案的线侧壁中的非均匀性凸凹不平出现。

此外，对于现代半导体元件生产所要求的设计原则日益变得更加严厉，并且在不超过150 nm和100 nm附近的分辨率是必须的，并且强烈地寻求分辨率的进一步改善。在需要这种高分辨率的光刻胶图案中，如上所述的孔图案周围的变形或线边缘粗糙度比在常规的图案中的问题更大。

此外，解决线苗条(line slimming)是也所期望的。线苗条是一种使用扫描电子显微镜(SEM)观察光刻胶图案期间，形成的光刻胶图案收缩和变窄的现象。据报道，线苗条的原因是由于在用SEM中使用的电子束曝光所形成的光刻胶图案时，发生交联反应，导致苗条[Journal of Photopolymer

Science Technology, Vol. 13, No. 4, 第497页(2000)]。

由于设计原则变得更严格，此种线苗条的问题对于半导体元件的生产具有增加的影响，因而渴望寻求改进。

发明内容

本发明的目的在于提供一种化学放大正型光刻胶组合物，其显示优异的敏感性和分辨率，并且可以形成具有通过蚀刻低水平表面粗糙度、线边缘粗糙度和线苗条的细微清晰的光刻胶图案。

本发明的发明人发现，尽管就T_g值高而言，甲基丙烯酸酯树脂对于光刻胶图案的形成是理想的，但上述类型的表面粗糙度在使用甲基丙烯酸酯树脂形成的光刻胶中是普遍的，并且甲基丙烯酸酯树脂是表面粗糙的原因。

换言之，本发明提供了一种正型光刻胶组合物，其包含：(A)一种在主链中含有仅衍生自丙烯酸酯的单元的树脂组分，对于该树脂组分，其在碱中的溶解度在酸的作用下增大，(B)一种通过曝光生成酸的酸生成剂组分，和(C)一种有机溶剂组分，其中所述的树脂组分(A)是一种共聚物，所述共聚物包含(a1)一种衍生自丙烯酸酯的结构单元，其包含一种比2-甲基-2-金刚烷基更容易消除的多环溶解抑制基团作为可酸离解的溶解抑制基团，(a2)一种衍生自丙烯酸酯的结构单元，其包含一种含内酯的多环基团，和(a3)一种衍生自丙烯酸酯的结构单元，其包含一种含羟基的多环基团。

此外，本发明还提供一种光刻胶图案形成方法，该方法包含下面的步骤：在基材上提供上面所述的正型光刻胶组合物，于100至120℃下进行预烘烤40至120秒，进行选择性地曝光，然后于90至110℃下进行PEB(曝光后烘烤)40至120秒，并且进行碱性显影。

实施本发明的最佳方式

在本发明的正型光刻胶组合物中，树脂组分(A)必须是这样一种树脂组分，其主链中不包含任何导致光刻胶表面粗糙度的衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元，但仅包含衍生自丙烯酸酯的结构单元，并且对于该树脂，其在碱中的溶解度在酸的作用下增大。此外，由于本发明的组合物是一种正

型光刻胶组合物，树脂组分(A)必须含有可酸离解的、溶解抑制基团，并且这些基团必须在由酸生成剂生成的酸存在下而进行消除，将其从碱不溶状态改变为碱溶状态，或换言之，提高碱溶解性。

此外，在本发明的正型光刻胶组合物中，该树脂组分(A)必须是一种共聚物，其包含(a1)一种衍生自丙烯酸酯的结构单元，其包含一种比2-甲基-2-金刚烷基更容易消除的多环溶解抑制基团作为可酸离解的溶解抑制基团，(a2)一种衍生自丙烯酸酯的结构单元，其包含一种含内酯的多环基团，和(a3)一种衍生自丙烯酸酯的结构单元，其包含一种含羟基的多环基团。

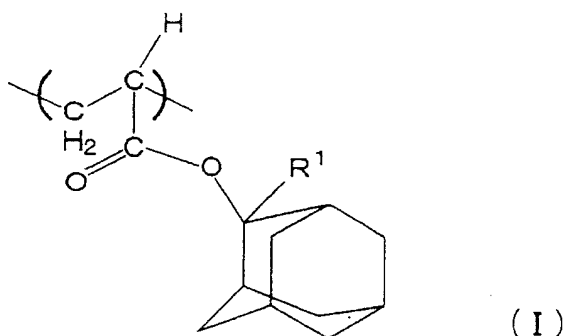
如此，通过向所有的基本结构单元中引入多环基团，提高了T_g值，可以改善与涉及丙烯酸酯树脂的低T_g值的问题，并且可以稍低于常规方法的温度下，即对于预烘烤的100至120°C和对于PEB的为90至110°C，实现光刻胶图案的形成。

结合在每种结构单元内的多环基团的实例包括双环烷烃，三环烷烃，和四环烷烃基，包括其中一个氢原子从多环烷烃如金刚烷，降冰片烷，异冰片烷，三环癸烷和四环十二烷除去的基团，并且这些基团可以适宜地选自建议用于ArF光刻胶的大量基团。在上面所述的基团中，尽管可以根据每种结构单元的目的进行适宜的选择，但是，优选的是金刚烷基和降冰片烷基。

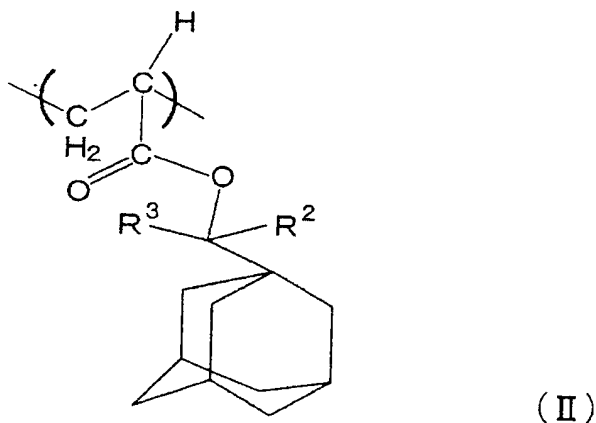
如下是树脂组分(A)的每一种结构单元的描述。

结构单元(a1)是一种衍生自丙烯酸酯的结构单元，其包含一种比2-甲基-2-金刚烷基更容易消除的多环溶解抑制基团作为可酸离解的溶解抑制基团。明显的是，多环基团的引入对于提高树脂组分(A)的T_g值是成功的，并且为了确保在尽可能低的温度形成光刻胶图案，必须增加酸离解性。结果，结构单元(a1)的可酸离解的、溶解抑制基团必须比ArF正型光刻胶用的代表性可酸离解基团的2-甲基-2-金刚烷基更容易消除。

只要结构单元(a1)具有这些类型的性能，对于结构单元就没有特别限制，尽管其具体实例包括至少一种选自下面所示的通式(I)和(II)中的结构单元。



(其中R¹表示至少2个碳原子的低级烷基)



(其中R²和R³各自独立地表示低级烷基)

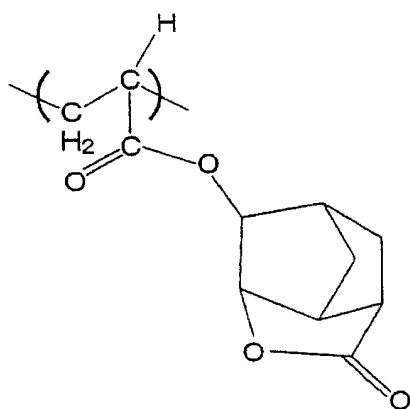
此处，优选上面所述的低级烷基是不多于5个碳原子的烷基。

在由通式(I)表示的结构单元中，通过确保R¹是至少2个碳原子的低级烷基，与其中R¹是甲基的情况相比，改善了酸离解性。R¹的适宜实例包括直链或支链烷基如乙基，丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基，戊基，异戊基和新戊基，尽管从工业观点出发，乙基是优选的。

此外，在由通式(II)表示的结构单元中，通过确保R²和R³各自独立地表示1至5个碳原子的低级烷基，可以增加其酸离解性，超过2-甲基-2-金刚烷基的酸离解性。R²和R³基的适宜实例包括甲基，或与上面涉及R¹所述的低级烷基相同的烷基，并且在这些当中，工业上优选R²和R³都是甲基的结构单元。

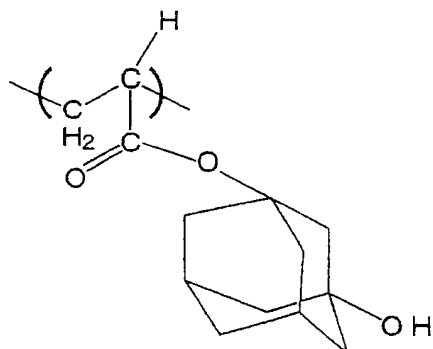
接着，结构单元(a2)是一种衍生自包含一种含内酯的多环基团的丙烯酸酯的结构单元。含内酯的多环基团对于提高光刻胶层与基材之间的粘合

力且对于提高与显影液的亲合力是有效的。对于所述的基团没有特别限制，前提条件是结构单元(a2)的含内酯的多环基团是一种含内酯的多环基团，尽管具体而言，含内酯的二环烷基，并且特别是由下面所示的化学式表示的结构单元，在提高树脂组分(A)效果的T_g值和光刻胶的平版印刷特性之间提供良好平衡，因而是优选的。



单元(a3)是一种衍生自包含一种含羟基的多环基团的丙烯酸酯的结构单元。此结构单元含有极性基团如羟基，因而提高了树脂组分(A)与显影液的总亲合力，并且提高了曝光部分的碱溶解性。因此，此结构单元的贡献在于改善分辨率。

对所述的基团没有特别限制，前提条件是结构单元(a3)的含羟基的多环基团是一种含有羟基的多环基团，尽管具体而言，含有羟基的金刚烷基，并且特别是由下面所示的化学式表示的结构单元，在提高树脂组分(A)效果的T_g值和光刻胶的平版印刷特性之间提供良好平衡，因而是优选的。



在本发明所述的正型光刻胶组合物的树脂组分(A)中,其中如果将所述的结构单元(a1),所述的结构单元(a2)和所述的结构单元(a3)的合在一起的总和认定为100摩尔%,那么,就改善蚀刻期间表面粗糙度的降低、线边缘粗糙度以及线苗条,和分辨率之间的平衡而言,那么其中所述的结构单元(a1)的树脂为30至60摩尔%,优选为35至45摩尔%,所述的单元(a2)的树脂为20至60摩尔%,优选为25至35摩尔%和所述的单元(a3)的树脂为10至50摩尔%的树脂,优选为20至30摩尔%。

尽管由结构单元(a1),所述的结构单元(a2)和所述的结构单元(a3)形成的树脂是优选的,但树脂组分(A)还可以含有其它的结构单元,前提条件是这种含有不削弱本发明的效果。

此外,对于树脂组分(A)的重均分子量没有特别限制,尽管5,000至30,000的值是优选的,并且8,000至20,000的值是更适宜的。如果重均分子量高于此范围,那么对于光刻胶溶剂的溶解性恶化,反之如果其低于上述范围,则光刻胶图案的形状恶化,这也是不适宜的。

可以容易地由下面已知的方法制备树脂组分(A):使用自由基聚合引发剂如偶氮二异丁腈(AIBN),自由基聚合相应的丙烯酸酯单体。

另一方面,本发明正型光刻胶组合物的酸生成剂组分(B),其通过曝光生成酸,可以适宜地选自己知在常规的化学放大光刻胶中用作酸生成剂的物质。酸生成剂的实例包括:鎓盐如三氟甲烷磷酸二苯碘鎓盐,三氟甲烷磺酸(4-甲氧苯基)苯碘鎓盐,三氟甲烷磺酸二(对-叔丁基苯基)碘鎓盐,三氟甲烷磺酸三苯基铈,三氟甲烷磺酸(4-甲氧苯基)二苯基铈,三氟甲烷磺酸(对-叔丁基苯基)二苯基铈,九氟丁烷磺酸二苯碘鎓盐,九氟丁烷磺酸二

(对-叔丁基苯基)碘鎓盐和九氟丁烷磺酸三苯基钨。这些当中，具有氟化的烷基磺酸根离子作为阴离子的鎓盐是优选的。

该自由羧酸生成剂组分(B)可以使用单种化合物，或两种或多种化合物组合使用。优选每100质量份树脂组分(A)，典型地在0.5至30质量份，并且更优选在1至10质量份的范围内选择酸生成剂组分(B)的量。如果该量低于0.5质量份，那么图案形成不能充分地进行，而如果该量超过30质量份，那么难以得到均匀的溶液，导致存在贮藏稳定性恶化。

通过在有机溶剂(C)中溶解上述的树脂组分(A)和酸生成剂组分(B)，得到作为溶液的本发明的正型光刻胶组合物。只要有机溶剂(C)可以溶解这两种组分形成均匀溶液，那么所使用的溶剂可以是一种，或两种或多种选自用于常规化学放大光刻胶的已知溶剂中的溶剂。

这种类型的有机溶剂(C)的实例包括酮如丙酮，甲基乙基酮，环己酮，甲基异戊基酮和2-庚酮；多元醇及其衍生物如乙二醇，乙二醇单乙酸酯，二甘醇，二甘醇单乙酸酯，丙二醇，丙二醇单乙酸酯，二丙二醇，或二丙二醇单乙酸酯的单甲醚，单乙醚，单丙醚，单丁醚或单苯醚；环醚如二噁烷；和酯如乳酸甲酯，乳酸乙酯，乙酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸丁酯，丙酮酸甲酯，丙酮酸乙酯，甲氧基丙酸甲酯和乙氧基丙酸乙酯。可以单独地，或作为两种或多种不同溶剂的混合溶剂使用这些有机溶剂。至于混合溶剂，优选丙二醇单甲醚乙酸酯和乳酸酯的混合溶剂。优选地混合比率为8:2至2:8的质量比率。

在本发明的光刻胶组合物中，使用含有丙二醇单甲醚乙酸酯和乳酸乙酯中的至少一种与 γ -丁内酯的混合溶剂作为所述的有机溶剂是有利的。在此情况下，在70:30至95:5的范围内选择混合溶剂中前一组分与后一组分的质量比。

在本发明的光刻胶组合物中，为了改善光刻胶图案的形状和长期稳定性(由光刻胶层的成图像地曝光(pattern-wise exposure)而形成的潜像的曝光后稳定性)，还可以作为单独的组分加入低级脂族仲胺或低级脂族叔胺(D)。此处，低级脂肪胺是指不超过5个碳原子的烷基胺或烷基醇胺，并且这些低级脂族仲胺或低级脂族叔胺的实例包括三甲胺，二乙胺，三乙胺，二正丙胺，三正丙胺，三戊胺，二乙醇胺和三乙醇胺，并且特别优选三链烷醇

胺。

这些可以单独使用，或者两种或多种化合物组合使用。

相对于树脂组分(A)的量，这些胺典型地以0.01至0.2质量%的量加入。

根据需要，还可以向本发明的正型光刻胶组合物中加入易混合的添加剂，包括用于改善光刻胶薄膜性能的添加剂树脂，用于改善涂布容易性的表面活性剂，溶解抑制剂，增塑剂，稳定剂，着色剂和防晕影剂。

在本发明的图案形成方法中，由于本发明的正型光刻胶组合物中的树脂组分(A)在结构单元(a1)中使用一种容易消除的、可酸离解的、溶解抑制基团，所以可以在比常规光刻胶图案形成方法所使用的温度更低的温度下进行图案形成。换言之，首先使用旋转器向基片如硅晶片的表面上涂布光刻胶组合物，在100至120°C进行预烘烤40至120秒，且优选进行60至90秒，然后，使用例如ArF曝光装置，通过所需的掩模图案进行ArF准分子激光的选择性曝光，在90至110°C进行PEB(曝光后烘烤)40至120秒，且优选进行60至90秒。接着，使用碱性显影溶液例如0.1至10质量%的氢氧化四甲铵的水溶液进行显影。如此，可以得到忠实于掩模图案的光刻胶图案。

此外，尽管本发明的组合物特别适宜于ArF准分子激光器，但是它对于其它类型的更短波长的辐射，如F₂激光，EUV(远紫外辐射)，VUV(真空紫外辐射)，电子束，X射线和软X-射线也是有效的。

实施例

以下，使用一系列实施例更详细地描述本发明。

在每一个实施例中，使用下面所述的方法测量蚀刻后的表面粗糙度和线宽条。

(1)蚀刻后的表面粗糙度：使用四氟甲烷(CF₄)、三氟甲烷(CHF₃)和氦(流量比30:30:100)作为蚀刻气体，使用一种使用输出为600 W的400kHz RF(射频)的蚀刻仪器((TCE-7612X，商品名，由Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.制造)将通过在0.3托的压力和20°C的温度下向基片涂布光刻组合物，预烘烤，在不使用掩模的条件下曝光组合物，然后进行PEB而形成光刻的胶薄膜(以下，将此光刻胶薄膜描述为未形成图案的光刻胶薄膜)处理2分钟，并且用AFM(原子力显微镜)数字测量此干式蚀刻后的表面，然后评估Rms值(表面

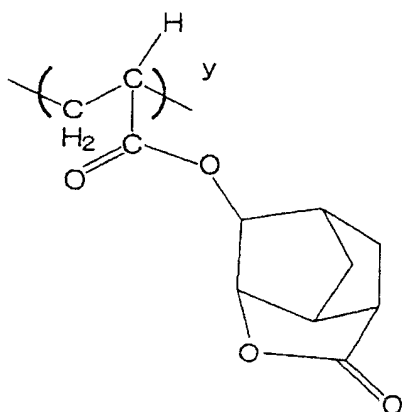
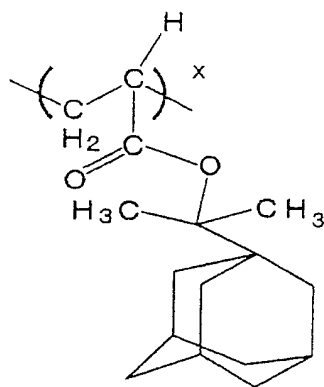
粗糙度的均方根), 其是一个表示表面粗糙度的值。

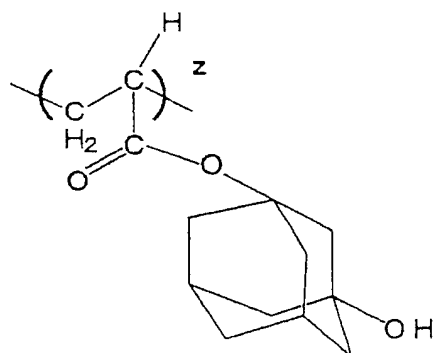
使用未形成图案的光刻胶薄膜进行评估的原因在于可以比形成图案的光刻胶薄膜的情况更容易地测量。

(2)线苗条: 形成隔离图案, 然后使用SEM (S-8820, 商品名, 由Hitachi, Ltd.制造), 测量和比较照射前后的光刻胶图案的宽度。(电子束起作用的时间: 约30秒)

(实施例1)

树脂组分(A), 100质量份的由下面所示的结构式表示的结构单元形成的共聚物(结构单元(a1)的比例 $x = 40$ 摩尔%, 结构单元(a2)的比例 $y = 30$ 摩尔%和结构单元(a3)的比例 $z = 30$ 摩尔, 重均分子量: 14,000),





酸生成剂组分(B): 3质量份的九氟丁烷磺酸三苯基铈和组分(D): 0.1质量份的三乙醇胺溶解于包含450质量份的丙二醇单甲醚乙酸酯和300质量份的乳酸乙酯的混合溶剂的有机溶剂(C)中, 得到均匀的正型光刻胶组合溶液。

使用旋转器, 将此液涂布到硅晶片的表面上, 然后在热板上于110°C预烘烤90秒, 并且形成了薄膜厚度为400 nm的光刻胶层。使用ArF曝光装置(Micro Step, 商品名称, 由ISI公司制造, $NA = 0.60$, $\sigma = 0.75$), 用Ar准分子激光选择性地照射该薄膜, 在100°C进行曝光后烘烤(PEB)处理90秒, 然后, 在2.38质量%的氢氧化四甲铵的水溶液中将该薄膜进行搅拌显影60秒, 然后用水清洗30秒, 并且干燥。

由上述操作形成的孔光刻胶图案提供孔直径为130 nm并且在孔的周围没有变形的光滑环形形状, 并且显示没有线边缘粗糙。

此外, 当以 mJ/cm^2 (能量的量)为单位测量曝光时间(敏感度)时, 结果为 $21 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。

此130 nm的孔光刻胶图案的聚焦范围深度为300 nm。

此蚀刻后的光刻胶薄膜的表面粗糙度为 $R_{\text{rms}} 1.1 \text{ nm}$, 并且对于线苗条, 几乎没有变化, 其中100 nm的光刻胶图案的原始宽度在电子束照射后变为96 nm。

(实施例2)

除了使用其中x、y和z的比例分别为30摩尔%、50摩尔%和20摩尔%的共聚物之外, 以与实施例1相同的方法制备正型光刻胶组合物溶液。

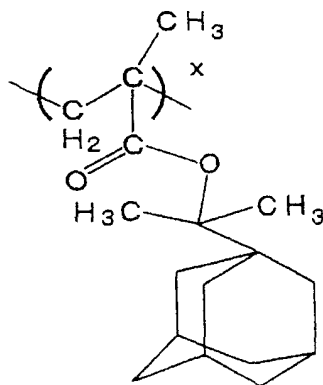
使用此溶液，在实施例1相同的平版印刷条件下形成线和间距图案。

结果，形成了具有良好矩形横截面和良好分辨率的130 nm的线和间距图案。敏感度为11 mJ/cm²。此外，通过使用SEM (S-9220, 商品名, 由Hitachi, Ltd.制造), 在32处位置测量样品的光刻胶图案宽度, 测定线边缘粗糙度, 并且从这些测量结果中, 计算3乘以标准偏差的值(3 σ)。此3 σ 值越小, 粗糙度的水平越低, 表示光刻胶图案具有均匀的宽度。3 σ 值为4.2 nm。

Rms值, 其是光刻胶图案的表面粗糙度的量度, 为1.6 nm, 并且对于线苗条, 几乎没有变化, 其中100 nm的在照射后变为96 nm。

(比较例1)

除了使用其中实施例1中的树脂组分(A)的结构单元(a1)的丙烯酸酯被包含相同结构的溶解抑制基团的甲基丙烯酸酯代替的树脂组分(A)外, 以与实施例1相同的方式进行制备, 或者, 换言之, 除了设置下面所示的结构式的结构单元的比例x为40摩尔%外, 以与实施例1相同的方式制备正型光刻胶组合物溶液。



接着, 使用此溶液, 但除了其中将平版印刷条件改变为于130°C预烘烤90秒并且于120°C进行PEB 90秒之外, 以与实施例1类似的方式形成光刻胶图案。

如此形成的孔光刻胶图案提供孔直径为130 nm并且在孔的周围变形的环形形状, 并且显示线边缘粗糙。此外, 敏感度为16 mJ/cm²。此130 nm的孔光刻胶图案的聚焦范围深度为300 nm。

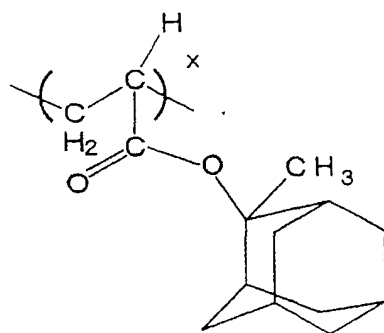
还在一次单独的制备中形成130 nm的线和间距图案, 并且也与实施例

2相同的方式测定 3σ 值作为线边缘粗糙的量度时，此值为8.8 nm。

此外，对于线苗条，电子束照射前100 nm的值在照射后降低为92 nm。

(比较例2)

除了使用其中实施例1中的树脂组分(A)的结构单元(a1)被丙烯酸(2-甲基-2-金刚烷基)酯代替的树脂组分(A)外，以与实施例1相同的方式进行制备，或者，换言之，除了设置下面所示的结构式的结构单元的比例x为40摩尔%外，以与实施例1相同的方式制备正型光刻胶组合物溶液。



接着，使用此溶液，在实施例1相同的平版印刷条件下形成孔光刻胶图案，并且与实施例2相同的方式形成130 nm线和间距图案。

尽管如此形成的孔光刻胶图案的孔直径为130 nm，但是敏感度超过100 mJ/cm²，此外，130 nm线和间距图案的横截面形状是锥形，并且敏感度是不令人满意的60 mJ/cm²。

此外，使用一种单独的溶液，并且除了将平版印刷条件改变为于130°C预烘烤90秒并且于120°C进行PEB 90秒之外，以与实施例1类似的方式形成光刻胶图案。并且与实施例2相同的方式形成130 nm线和间距图案。

尽管如此形成的孔光刻胶图案的孔直径为130 nm，但是其侧壁显示有标记的锥形，并且此130 nm线和间距图案的聚焦范围深度为0 nm。

此外，此130 nm线和间距图案具有三角形横截面并且是不令人满意的。

此外，Rms值，其是光刻胶图案的表面粗糙度的量度，为1.3 nm。

(比较例3)

除了使用其中与实施例1相同的结构单元(a1)的比例x为50摩尔%且与实施例1相同的结构单元(a2)的比例y为50摩尔%，并且其中没有结构单元(a3)的共聚物来代替实施例1的树脂组分(A)外，以与实施例1相同的方式进行制备正型光刻胶溶液，接着，使用此溶液，在以实施例1相同的平版印刷条件下形成孔光刻胶图案，并且与实施例2类似的方式形成130 nm线和间距图案。

尽管如此形成的孔光刻胶图案的孔直径为130 nm，但是此130 nm孔光刻胶图案的聚焦范围深度为100 nm。

此外，此130 nm线和间距图案出现倾斜，并且是不令人满意的。

此外，Rms值，其是光刻胶图案的表面粗糙度的量度，为0.9 nm。

从上面的结果清楚表明，使用本发明的正型光刻胶组合物的光刻胶薄膜的孔光刻胶图案提供在孔的周围没有变形并且没有线边缘粗糙的光滑环形形状，并且线和间距图案还提供具有良好分辨率，低粗糙度和低Rms值(显示表面粗糙度)的良好矩形横截面。此外，在这些图案形成的敏感度也良好。线苗条也几乎不共存。

相反，由使用包含相同结构的溶解抑制基团的甲基丙烯酸酯代替结构单元(a1)的丙烯酸酯的光刻胶组合物，孔光刻胶图案显示在孔的周围没有变形并且还显示没有线边缘粗糙。此外，也可以明显的是，线和间距图案的粗糙度大，并且发生线苗条。

此外，在其中将丙烯酸(2-甲基-2-金刚烷基)酯用作结构单元(a1)的情况下，敏感度不够，线和间距图案的横截面形状是锥形或三角形，并且其Rms值大于用本发明材料的Rms值。

在其中没有使用结构单元(a3)的共聚物的情况下，线和间距图案出现倾斜，并且是不令人满意的。

工业适用性

本发明组合物是一种化学放大型组合物，并且相对于低于200 nm的激活光，特别是Ar准分子激光显示良好的透明度，高水平的敏感度和高分辨

率，并且还制备了一种蚀刻后的光刻胶薄膜，其具有低的表面粗糙度，并且在线和间距图案中具有低线边缘粗糙。此外，还可以提供一种清晰的光刻胶图案，其在用扫描电子显微镜观察时，具有低的线宽。因而，作为使用Ar准分子激光器作为光源的化学放大正型光刻胶，本发明的组合物可以容易地用于要求超微细加工的半导体元件等的生产。因此，本发明的组合物对于工业应用特别有用。